

蒸発防止剤に関する研究

鈴木正臣

工業技術院資源技術試験所

Studies on Evaporation-Suppressing Agents

By

M. Suzuki

Resources Research Institute, Kawaguchi

Abstract

It is about ten years since the evaporation-suppressing agents were put into practical use and mainly utilized for agricultural purposes in Japan. Meanwhile, the field of utilization of such agents was more and more expanded with years, and the methods of their utilization have been complicated, so that the application fields are now very wide beyond expectation in the beginning. Since several years ago, the techniques of environmental improvement by means of artificial fog have been adopted as a link of the chain of counter-measures for prevention of cool-summer damage, and the study of that problem has been assigned to the author of the present paper. The study was commenced with a view that the active agent at the evaporation-suppression surface should be used more delicately in regard to various temperatures than the agents hitherto used, and that, according to such consideration, an agent which would be adequate for comparatively high temperatures should be developed. In the present study, the manufacturing methods of alcohol higher than C_{26} and of its addition compound of ethylene oxide and the adaptability of this to temperatures are discussed. Alcohol higher than C_{26} and its addition compound of ethylene oxide have shown a remarkable effect of evaporation suppression at high temperatures, especially at those higher than $40^{\circ}C$.

1. はしがき

水表面から水の分子の蒸散を抑制しようとの試みは、かなり古くからおこなわれ、究極的には界面活性物質の単分子膜が有利であろうと云われて来た。我が国で水の蒸発抑制による付帯現象である水温上昇効果をねらって、蒸発抑制剤の研究がはじめられたのが昭和30年である。この研究に基づいて、水田の水温を上昇させて、水稻の生育を促進させることのできる蒸発抑制界面活性剤が誕生して今日にいたっている。この蒸発抑制界面活性剤は、いろいろの工夫を重ねられ、1)水の

蒸発効果を利用するもの、2)温度上昇効果を利用するもの、3)環境改善によるもの、という三つの効果の区別をした分野での利用面がひらかれている¹⁾。しかし、大部分は、当初に開発された蒸発抑制界面活性剤が、そのまま使用されている点では変りがなく、利用面に応じて、あるいは剤形がえられたり、添加物が加えられたり、使用の方法(撒布、噴霧、自然展開といった)が異なるにとどまっている。本研究では、蒸発抑制界面活性剤が温度(水温もしくは気温)の如何によって、大きくその効果に変動のおこることに注目し、温

1) 用水と廃水, 9, 335(1967)

度に応じて、異った化合物を用いることを考究した。

従来から用いられている蒸発抑制界面活性剤は、最も初期からの基本的なものは長鎖ノルマル一価アルコールで、天然産動植物油脂から比較的簡単な方法で製出できるものである。すなわち、鯨ロウから製取されるセチルアルコール $C_{16}H_{33}OH$ 、ステアリルアルコール $C_{18}H_{37}OH$ が主なものである。しかし、蒸発抑制の能力がこれ以上の物を得たいという希望から、アルキル基の長い、すなわち、炭素数が18以上のアルコールを利用しようとの考えに到達した。そこで天然産油脂の中で長鎖の直鎖骨格を含有するグリセリドのうち、油脂中に含有量の多いものとして、菜種油の中のエルカ酸トリセリドに焦点が合わされた。エルカ酸 $CH_3 \cdot (CH_2)_7 CH: CH(CH_2)_{11} COOH$ はグリセリドとして菜種油中に55%以上も含まれていて、 C_{22} の骨格を利用すればドコシルアルコール $C_{22}H_{45}OH$ がえられるわけである。

長鎖ノルマルアルコールが界面活性を有し、水表面に単分子膜を形成する能力を有するが、長鎖アルキル基の炭素数がふえるにつれて、単分子膜の厚さが増加して、蒸発抑制能力が向上する利点がある反面、単分子膜を形成する力、すなわち水表面での展開力が低減する。いかえれば、疎水基であるアルキル基の長さに対して、親水基である $-OH$ が弱く、親油基と親水基のバランスが悪くなる。そこで界面活性剤による単分子膜の厚さを増加させるためには、それに対応するに充分な親水性を賦与することが必要となってくる。親水基は $-OH$ のほかにいろいろあるが、水中での安定性、緻密に展開したときの占有面積の問題があるので、どんなものでもよいというわけにはいかない。したがって水酸基 $-OH$ で親水性が弱ければ、水酸基とアルキル基との間にオキシエチレン基を挿入した型が一番難点が少ない。現在実用に供されている長鎖の蒸発抑制界面活性剤はこの種の型のものである。

冒頭に示したごとく、気象条件、もしくは適用条件の如何によっては、上記の種類界面活性剤でも、なお長鎖のものが必要がありうるとして、従来の蒸発抑制界面活性剤に再検討を加えながら、さらにアルキル基の炭素数の多い界面活性剤の合成とその界面化学的な性状をしらべた。

2. 長鎖ノルマルアルコールの合成

蒸発抑制界面活性剤の主要原料となる長鎖ノル

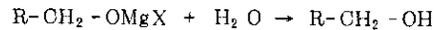
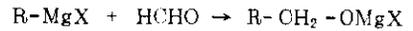
マルアルコールを得るには、市販の長鎖化合物で比較的純粋な形でえられるものを出発原料とし、実験室的手段で炭素数を増成していく方法(合成法と呼称する)と、天然産のロウを出発原料とし、これを分解し、化学的に加工をほどこして求めるアルコールを得る方法(製造法と呼称する)とがある。前者は目的とするアルコールを多量に得るには適しないが、界面化学的測定をおこなうために純粋試料を得るには適している。後者は、純粋試料を得るには適しないが、多量に製出するに適し、とくに工業化にまで拡大できる性格のものである。

2.1 長鎖ノルマルアルコールの合成法

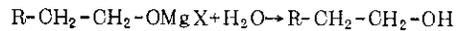
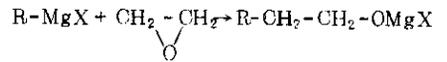
2.1.1 概説

アルキル基の炭素増成という条件での合成法を概観してみると、次のようにいろいろの方法が挙げられる。

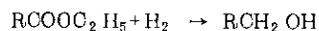
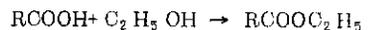
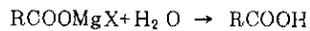
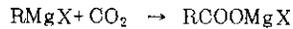
a) グリニヤール試薬とフォルムアルデヒド



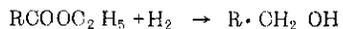
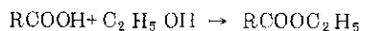
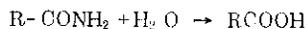
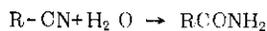
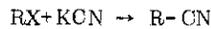
b) グリニヤール試薬と酸化エチレン



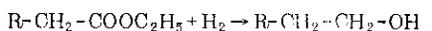
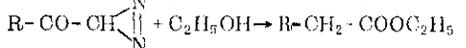
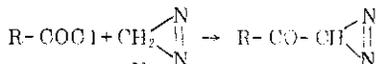
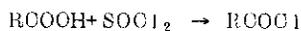
c) グリニヤール試薬と二酸化炭素



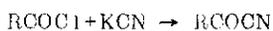
d) ハロゲンアルキルとシアン化カリ

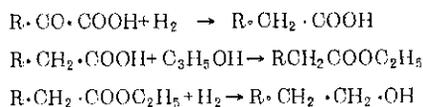


e) Arndt-Eistert 反応

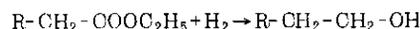
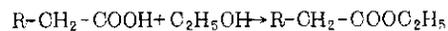
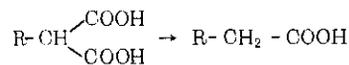
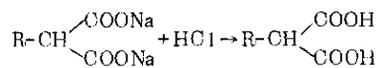
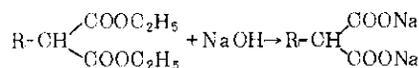
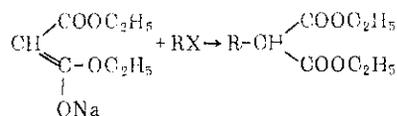
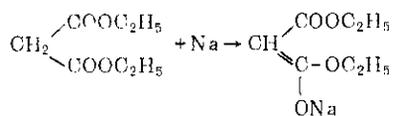


f) 酸塩化物とシアン化カリ





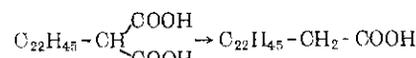
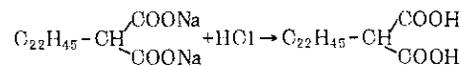
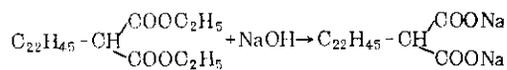
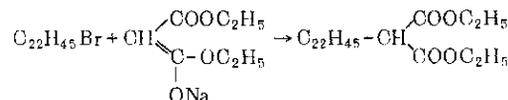
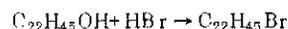
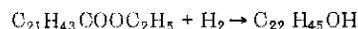
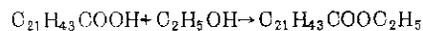
g) マロン酸エステル法



以上7つの方法についてのべたが、これらの方法はすべて同等におこないうるものでなく、それぞれ利害得失がある。勿論、これらの方法の外にも、いろいろの方法が考えられるが、本研究で採り上げたのは、比較的欠点が少ないと思われる、マロン酸エステル法である。

2.1.2 マロン酸エステル法による長鎖ノルマルアルコールの合成(増成反応)

現在市販されている蒸発抑制界面活性剤の母体をなしているアルコールはドコシルアルコール $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{OH}$ であるので、これより鎖長の上位のアルコールを合成する場合は、市販の試薬で比較的純度が高く、かつ安価なものを選ばなくてはならない。そこで本研究では市販のベーエン酸 $\text{C}_{21}\text{H}_{43}\text{COOH}$ を採り、次のような反応過程を経て炭素増成をおこなった。



この反応サイクルを1回くりかえす毎に、 $-(\text{CH}_2)_2-$ が増えていくことになる。アルコールをえるには、この反応サイクルの中にくまれているように、エステル化したのち、水素化をおこなえばよい。

2.1.2.1 合成実験

a) ベーエン酸のエステル化

ベーエン酸 85g に 290cc のエタノールを加えさらに 10cc の濃硫酸を加えたのち、 CaCl_2 管をつけた冷却器を用いて、5~6時間還流加熱する。加熱終了後、過剰のエタノールを蒸留によって大部分とりのぞく。温時、温水を用い洗浄をし、洗液が酸性を示さなくなるまでくりかえす。この場合補助溶媒としてリグロインを用いると便利である。洗浄を終了したリグロイン溶液を CaCl_2 粒で脱水したのち、リグロインを留去してベーエン酸エチルエステルを得る。融点: 47°C 、収率: ほぼ理論量。

b) ベーエン酸エチルエステルの水素化*

ベーエン酸エチルエステル 40~45g に 3~5g の銅-クロム触媒を加えて、内容積 200cc の高圧釜に入れ、 $250 \sim 300 \text{kg/cm}^2$ になるよう水素を圧入する。のち、かくはんしながら電気炉上で 250°C で 1~2時間加熱する。冷後、反応生成物を取り出し、熱エタノールにとかして、沈澱してくる触媒をとりのぞく。得られたドコシルアルコールはなお未反応物を含有していて、鹼化価 1~3 をしめすことがあるが、後述の方法で精製すれば、アルコールのみになる。*** 収率: ほぼ理論量、アセチル価: 161

c) ドコシルアルコールのブロム化

ドコシルアルコール 100g をナジ型コルベンにてとり、マントルヒーターを用いて 140°C に加熱しながら HBr ガス(乾燥したもの)を吹きこむ。ほぼ反応が終了したところを見計って、反応

* 防災科学技術総合研究速報第7号には Bouveault-Blanc 法と高圧水素添加法の2法が書いてあるが、能率の点および製品の純度の点で、本報では後者に限った。

** 2.2.2 参照

生成物を熱時分液ロートにとり、下層にたまった反応によって生成した水(HBrを含む)をとりのぞいたのち、濃硫酸を注意しながら加え、よく振とうして、未反応のドコシルアルコールを硫酸エステルに変じさせる。下層の硫酸層を取りのぞきこの操作を反覆する。この場合、補助溶媒としてリグロインを加える。次いで温水を用いて、洗液の酸性をみとめなくなるにいたるまで洗浄をくりかえす。リグロイン溶液をCaCl₂粒で脱水したのち、リグロインを留去する。収率：約80%、融点42°C。

d) マロン酸エステル法

ノルマルブタノール120ccを三つ口コルベンに入れ、はげしくかくはんしながら、粒状金属ナトリウム8grをすばやく加えて、反応させる。ナトリウムの存在をみとめなくなったらマロン酸ジエチルを分液ロートから滴下、かくはんしながら反応させる(レモン色を帯びる)。加え終ったならばドコシルブロミド51gを加温して液状のまま滴下させ、約2時間還流加熱する。次いで、20%NaOH水溶液120cc、エタノール120ccの混液を除々に加えて漸時かくはん還流加熱する。反応混合物からエタノール、水、ブタノールを蒸留によって注意しながら除去し、残留した固形物が焼げつかないようにする。これにHCl100cc、ベンゾール200ccかくはんしながら徐々に加えて還流し、ジカルボン酸に分解させる。反応生成物を分液ロートにとり、十分に水洗したのち、CaCl₂粒で脱水し、溶媒のベンゾールを留去する。この反応生成物を還流加熱して脱炭酸をおこさせると、リグロセリン酸がえられる。反応生成物は暗褐色を帯びているが、エタノールのような溶剤で再結晶するか、もしくはそのまま次のエステル化反応にまわし、水素化したのちに精製する。収率：56~59%。

ここにえられたカルボン酸はa) b)の反応操作を再びおこなうことによってさらに長鎖のアルコールに変じることができる。

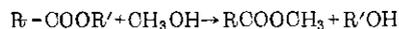
2.2 長鎖ノルマルアルコールの製造法

長鎖ノルマルアルコールを純合成的に製する2.1の方法は、任意の炭素数のものを得ることができる利点があるが、いずれにしても煩雑な実験操作を要し、高価な試薬を使用しなくてはならず、かつ、多量に製出することができない欠点がある。そこで、本研究では蒸発抑制の際の温度条件を考慮し、

かつ、在来の製品にとられないものをつくり出すために、炭素数26以上のものに焦点を合せた。炭素数26というとは、単分子膜が形成されたときの膜の厚さ30Åに相当し、在来の製品による単分子膜の厚さ最高25Åよりも5Å大きく、展開性さえ十分に賦与されれば、蒸発抑制の点ですぐれている筈である、というのが基礎的な考え方である。一方、原料方面からなると、炭素数26以上のアルキル乃至はアルケニルをもった成分は、動植物油脂にはごく希にしか存在しない。ただ、天然性ロウにだけ、豊富な供給源としてもとめることができる。とくに、イボタロウには、セロチン酸C₂₅H₅₁COOHが、セリルエステル、メリシル酸がC₂₉H₅₉COOHが、セリルエステル、もしくはメリシルエステルとして多量に含まれていることが知られている。天然ロウを原料にする場合、含有するアルキル乃至はアルケニルの炭素数に従ってロウの種類を選ばなくてはならないが、市販のロウには往々にして偽和物を混入したものも多いので、高級カルボン酸の高級アルキルもしくはアルケニルエステル以外のものが混在しないことも重要な選択の基準点になる。イボタロウのほかカルナウバロウなども原料として考えられるが、純度その他の理由から、本研究では、原料としてイボタロウに限った。

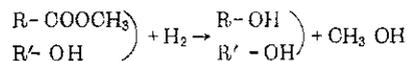
製造工程は次の2段階にわけられる：

1) イボタロウのエステル交換



(R, R'はセリル基またはメリシル基)

2) エステル交換生成物の高圧水素化



第1段のエステル交換反応は、通常の油脂のようにグリセリドの形ならば、アルカリもしくは酸の存在で、常圧で容易におこなうものであるが、イボタロウのように高級カルボン酸の高級アルキルエステルでは、高圧釜を用いないと、分解を円滑におこなうことができない。こゝでエステル交換反応をうけた生成物の半分はすでに目的とするセリルアルコールもしくはメリシルアルコールになっているわけであるが、こゝで、これを分離することは、厄介な工程をいれることになり、工業的にはなほだ困難であるばかりでなく、また意味もない。その理由は、混在するR'COOCH₃は次の段階でセリルアルコールもしくはメリシル

アルコールに変ずるからである。ただ第1段階から第2段階に至るまでは、過剰のメタノールを除去する操作をいれればよい。

2.2.1 イボタロウのエステル交換反応

市販のイボタロウ(融点: 83°) 30~70 g をとり、これに約0.1 g の NaOH を加えて、内容積 200 cc の高圧釜に入れる。これに 50~90 ccm のメタノールを加えたのち、 $250\sim 350^{\circ}\text{C}$ で 1~3 時間、かくはんしながら加熱する。反応終了後、反応釜を $70^{\circ}\sim 80^{\circ}\text{C}$ まで冷却したのち、開閉弁をひらき、反応釜中にガス状で存在するメタノールを排出する。冷後、反応生成物を取り出し、アルミ箔上にひろげて、なお残存するメタノールが蒸散するようにする。充分乾燥したのち、鹼化価とアセチル価を測定する。原料採取量、触媒量、メタノール量、反応条件、えられた生成物の鹼化価、アセチル価は一括して付表 I に示した*。表中、アセチル価の劣るものについては、あらためてメタノールを加えて、エステル交換反応をくりかえした。こゝでえられたエステル交換反応生成物は、そのまま次の段階、高圧水素化の工程にまわされる。

2.2.2 エステル交換反応生成物の高圧水素化

エステル交換反応の生成物のうち、鹼化価、アセチル価の近似した群をつくって、水素化の原料

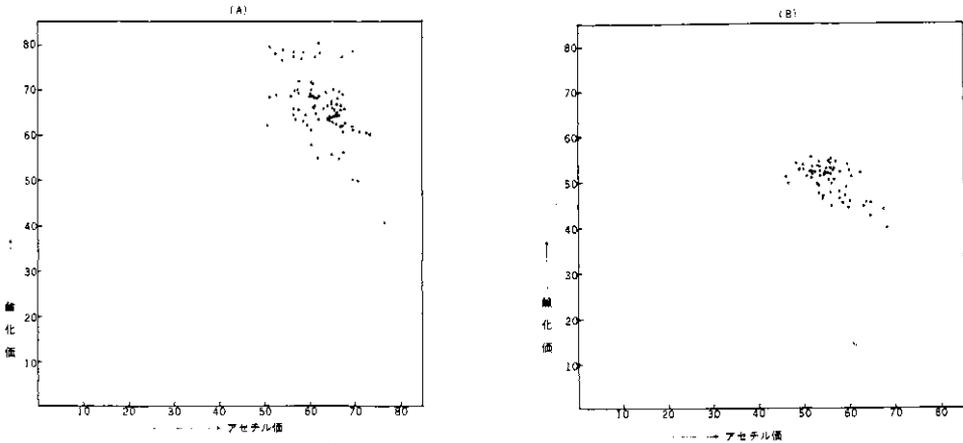


図1 エステル交換反応生成物の鹼化価—アセチル価

とし、反応の進行の仕方をしらべた。

原料 3.5~4.5 g を採り、銅クロム酸化物触媒** を 1~3 g 加えて、高圧釜に入れ、水素を $200\sim 300\text{ kg/cm}^2$ の圧力で圧入したのち、温度 $250\sim 265^{\circ}\text{C}$ で、かくはんしながら 1~4 時間加熱する。反応終了後、高圧釜を冷却し、余剰の水素を排出したのち、反応生成物を取り出す。反応生成物は触媒を含んでいるので、黒色に近い極暗緑色で、長鎖アルコールに特有の芳香を有している。この生成物から触媒を取り除くために、熱エタノールに溶解させ、熱時傾瀉をくりかえし、ほとんど無色透明になった熱エタノール溶液を得

る。この溶液から水素化生成物を得るためにエタノールを蒸留によつてのぞくと、ほぼ乳白色乃至は帯緑乳白色の固体がえられる。元来、長鎖アルコールは乳白色であるべきであるが、触媒に由来するクロムが水素化反応の途上で、系内のカルボン酸と結合し、クロム石鹸となって出てくるものである。このものは前記の傾瀉式再結晶法では取りのぞくことができない。これは、次のべる精製工程のときに一緒に除去されるので、後に支障を来たすことはない。

水素化反応における原料の調製、原料の鹼化価、アセチル価、採取量、触媒量、圧入水素の初圧、

* 元来ならば、原料イボタロウの鹼化価も正確に測定して掲げるべきであるが、分子量が大きく、溶剤への溶解性がきわめて悪いので、測定が困難である。測定をくりかえし試みた結果、大体 80~90 の間にあることが判った。

** 銅クロム酸化物触媒の調製法は実験化学講座(昭和31年発行)17巻、342-343頁によつた。

加熱温度、加熱時間、収量、生成物の鹼化価、アセチル価などは付表2に示すとおりである。

この水素化反応が完結すれば、水素化生成物の鹼化価は0になる筈であるが、実際には、付表2に見られるごとく、鹼化価は0とはならず、カルボン酸乃至はカルボン酸エステルが残存することを物語っている。水素化生成物の鹼化価があまり大きいのは別として、ある程度の値のものは、エタノールにとかし、鹼化価に当量に若干過剰のNaOHを加えて、還流加熱を1時間おこない、エタノールを留去したものを取り出し、Soxhlet抽出器に入れ、n-ヘキサンを溶媒としてアルコールを抽出する。抽出液から溶媒であるヘキサンを蒸留によって駆逐して精製長鎖アルコールを得る。この製品の鹼化価、アセチル価は、付表2の最右欄、精製後の鹼化価、アセチル価として掲げている。この欄をみると、アセチル価はほぼ一定の値となり、鹼化価も0に近い値となって、精製の効果があらわれていることが判る。図2は、この方法によってえられた長鎖アルコールのガスクロマトグラフである。

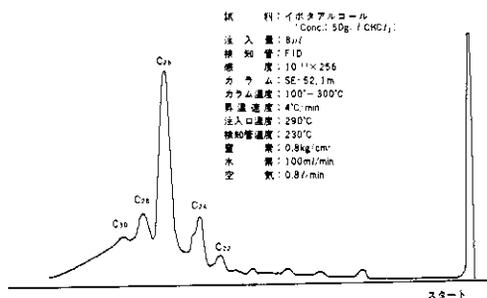


図2 イボタアルコールのガスクロマトグラフ

8. 長鎖ノルマルアルコールよりの蒸発抑制界面活性剤の製造

長鎖アルコールのうち、炭素数が16程度までの比較的分子量の低いものならば、分子内のアルキル基の撥水性と水酸基の親水性の均衡がとれていて、かなりの低温でも、みずから展開する力が強い。しかし、前述のように、アルキル基の長さが短かければ、それだけ蒸発抑制能力が劣るわけで、とくに水温が高くなればその傾向が強まる。蒸発抑制能力を強くするためには、アルキル基の長さが長ければよいが、末端にある水酸基との均衡がとれなくなり、水表面への展開力が急速におとろえることになる。水中に入る親水基は、できるだけ

簡単な構造のものがよいが、展開力増強のためには、ある程度親水基の大きさ、構造がふくらむのはやむをえない。本研究でも、炭素数26以上という長大なアルキル基のため、末端の水酸基1個では、分子の親水性は小さすぎ、常温での円滑な展開はのぞめない。そこで、末端の水酸基とアルキル基との間にエチレンオキシドを1~5モル付加し、その分子の親水性を増強することにした。

3.1 エチレンオキシドの付加

長鎖ノルマルアルコールにエチレンオキシドを付加させる場合に、長鎖アルコールを熔融状態にして、常温でガス状となっているエチレンオキシドを吹きこんでも反応は進行するが、反応に関与したエチレンオキシドのモル比が把握できないこと、反応の制御がおこない難いこと、などの理由により、密閉反応系を用いた。すなわち、原料アルコールを高圧釜にいれておき、これに、低温で液化したエチレンオキシドを相当モル数注入する。このような方法でおこなっても長鎖アルコールにエチレンオキシドが整数モル付加したものが一種類だけ生成するわけではなく、エチレンオキシドの付加モル数は、あくまでも平均付加モル数であるにすぎない。たとえば、長鎖アルコール1モルに対しエチレン1モル付加させた場合、付加生成物の中には全然エチレンオキシドが付加していないもの、1モル付加したもの、2モル付加したもの、あるいはそれ以上に付加したものが混在していて、これらを総合して、平均1モルのエチレンオキシドが付加したものであるということになる。この付加モル数の分布は、ポアソン分布をなしている。

[実験の部]

イボタロウから製造した長鎖アルコールの平均分子量を420とし、高圧釜に入れて反応させるに都合のよい分量、すなわち、10g(0.0238モルに相当)採った。これに液化したエチレンオキシド(沸点:10.7°C)を注射器に入れ、高圧釜の蓋に図3に示すような特殊な注

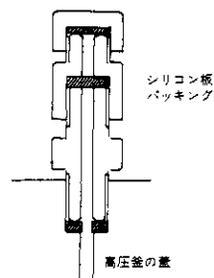


図3 エチレンオキシド注入口

入口から注入した。注入量は1cc（ほぼ0.0238モルに相当）、1.5cc、2.0cc、2.5cc、3.0cc、3.5cc、4.0cc、4.4cc、5.0ccで、9種のモル比の付加物を製するようにした。注入後、高圧釜をかくはんしながら、100～150°Cで1～2時間加熱した。無触媒で反応をおこなうと、エチレンオキシドの付加反応の進行はある程度のところで停止され、大部分のエチレンオキシドは反応せずに残る。エチレンオキシドを注入しただけ全部反応させるにはアルカリ触媒を用いなければならない。ここで用いられた触媒はナトリウムメチレートで、使用量は16～20mgである。また、エチレンオキシドの注入量が少いとき、すなわち、付加モル比が小さいときは、反応系内のエチレンオキシドの圧力が小さすぎるので、反応が円滑におこなわれない場合がある。この場合には、原料アルコールの採取量を2倍あるいは3倍にふやすと、エチレンオキシドの付加モル比は不変でも、エチレンオキシドの注入量が、これにともなって2倍あるいは3倍にふえるので、反応系内のエチレンオキシドの圧力が増加し、付加反応が円滑におこなわれるようになる。

製品は、無触媒でおこなったものは乳白色であるが、触媒を用いたものは帯黄白色である。この着色の原因は触媒であるナトリウムによるものと考えられる。エチレンオキシドの付加モル比の増加にしたがって、付加反応生成物はある程度のねばさをもつようになる。

なお、エチレンオキシドはポンベに入った市販品をもとめ、ポンベを加温しながら、一たんガス状にしたのち、傾斜した毛細ガラス管の中にみちびく。この毛細ガラス管はドライアイスのみたした容器の中を貫通しているので、ガラス管を下ってくる間に液化される。これを、上述のように冷却した注射器に受けて用いる。

4. 蒸発抑制界面活性剤の性能

蒸発抑制界面活性剤の性能として、第1に論じられなければならないのは、蒸発抑制能力である。蒸発抑制能力は、ほかの性質と関係なしにのべることができないことは論をまたない。すなわち、くり返しにのべる水面への展開性、水面での物理的、化学的安定性などが主なる関連要素である。このうえ水面での物理的、化学的安定性は、本研究の対象になっている界面活性剤の疎水基の部分については、在来の界面活性剤と本質的に異なることが

まずないと云ってよいが、親水基については、疎水基ほど簡単に割りきって了うわけにはいかない。すなわち、炭素数が26以上のアルキル基に釣り合う親水基の規模として、水酸基1個では到底足りないことは前にのべたとおりで、この親水性をおぎなう手段として、オキシエチレン基をインサートしているが、一体、何モルの付加を必要とするか、展開性とにらみ合せた上でないとわからない問題である。オキシエチレン基が1個増すごとに、エーテル結合の酸素原子1個がふえることになるから、この親水基が水中に存在すると、水との間に会合がおこる可能性が増大することになる。事実、本研究の実験を実施中、エチレンオキシドの付加モル数の多いものは会合による膨潤の現象をあきらかにみとめた。したがって、水表面での界面活性剤の安定性を考えれば、オキシエチレン基をもたないものの方がよいことは当然であるが、ここに展開性ととの間の矛盾が生じてくる。一方展開性の方は、水の温度に強く支配されるもので、このことはのちにのべる表面圧の項(4.3)で理解されるところである。

蒸発抑制能力の判定には蒸発抑制率の測定をおこなった。

4.1 蒸発抑制率の測定

蒸発抑制率(S)とは、界面活性剤で処理していない純水の表面からの一定時間の蒸発減量(e_f)から、界面活性剤で処理した水表面からの蒸発減量(e)を差し引いた値を、前の e_f の値と比較した百分比である、すなわち、

$$S = \left(1 - \frac{e}{e_f}\right) \times 100 (\%)$$

であらわされる。

本研究では、1)エバポリグラフ法、2)回転円盤法の二つの方法により、蒸発抑制能力の評価をおこなった。

4.1.1 エバポリグラフ法

エバポリグラフは本研究のために考案、試作したもので、原理は、乾燥した純窒素と測定容器内を通過して水蒸気を含んだ窒素の熱伝導度の差を電位差に変換して記録するもので、その概略の系統は、図4に示すとおりである。

測定容器は銅製で直径10cm、容器内に100ccの水をいれておく。蓋には、試料注入口をもうけ、ここから適切な溶剤にかした界面活性剤が随時、下の容器に注入できるようにしてある。

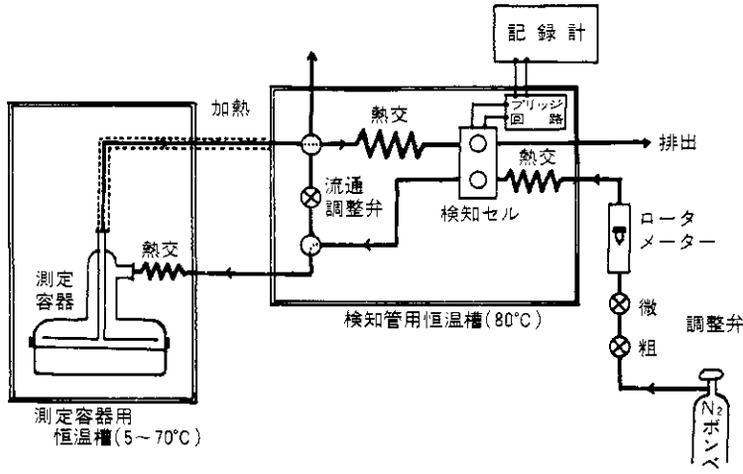


図4 エバポリグラフ系統図

乾燥した窒素は一定温度、一定速度で検知セルを通ったのち、恒温槽の中に入れてある測定容器内に導びかれる。この自由水面を円周側からなめた乾燥窒素は、再び検知セルを通過してから排出される。セル内の熱伝導度の変化をブリッジ回路に組み入れ、電位差として自記記録計に記録される。その測定例は図5に示すとうりである。Aは、界面活性剤を注入しない以前のピークで、Bは、界面活性剤を溶解するのに用いられた溶剤の揮散によるピーク、Cは、界面活性剤によって蒸発を抑制されたのちの、蒸発によるピークである。したがって、抑制率は $1 - C/A \times 100$ (%) であらわされる。

この方法の長所は、短時間で測定ができ、抑制

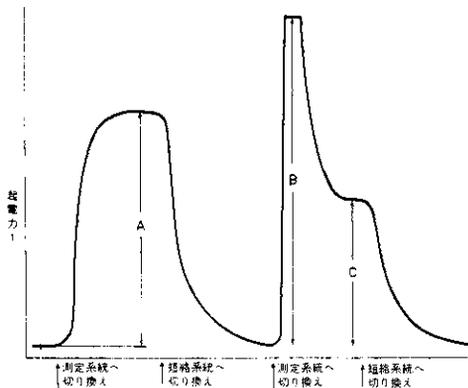


図5 エバポリグラフ測定例

率の計算がきわめて簡単なことである。短所としては、各所の温度の調節が厄介なこと、パイプに水蒸気が凝縮しても、判別できないから、測定が全く不正確になることがありうることなどである。現在までの段階では、なお改善の余地が残されている。たとえば、配管の各所の温度の制御を自動的におこなうなどがそれである。

4.1.2 回転円盤法

回転円盤法とは、直径600mm、厚さ10mmのアルミ板を、毎分1回転させ、その上に直径90mmのペトリシャーレ6~12個に水を50cc宛いれ、各シャーレにそれぞれ異なった界面活性剤を加えたものをおく。この中、1個だけは対照として純水だけにしておく。円盤の上方には180Wの赤外線ランプを1~4個設け、照射をおこなう。円盤を回転させるのは、局所別の微気象の差異を相殺するためである。また、シャーレには、蒸発抑制の結果あらわれる温度の上昇度を知るために、サーミスタを挿入し、刻々の温度変化を記録するようにしてある。

測定法は、50ccの水とそれぞれの界面活性

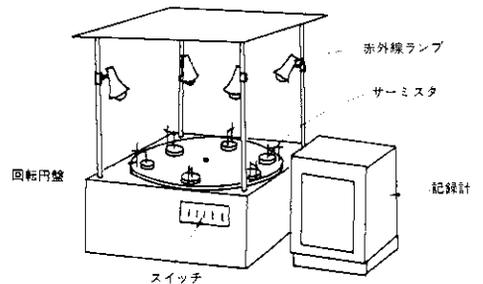


図6 回転円盤式蒸発抑制率測定器

剤試料をいれたベトリシャーレを化学天秤を用いて秤量しておき、円盤上にのせて、必要に応じて1個乃至4個の赤外線ランプを用いて3~6時間、円盤を一定速度で回転させながら照射をおこなう。照射後、シャーレの重量をはかり、それぞれの蒸発減量から、蒸発抑制率を4.1に記した式からもとめる。図7は、回転円盤法による測定の際に記録された、温度の上昇の経過の一例である。

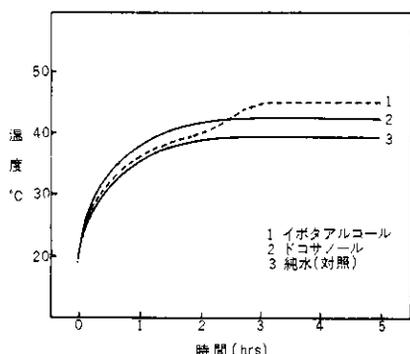


図7 回転円盤式蒸発抑制測定器による測定例

4.2 蒸発抑制率測定結果

2.1および2.2に記された方法で製せられた、各種の界面活性剤の蒸発抑制率をエボリグラフおよび回転円盤法で測定し、基本的な蒸発抑制界面活性剤とみられる、長鎖ノルマルアルコールと比較した。その測定の一例を表1に示した。またこの時の温度上昇の経過は図に示した通りである。回転円盤法で、イボタアルコール系の界面活性剤の蒸発抑制率が低いのは、これらがある一定の温度に到達するまでは、十分に展開することができないため、その温度に到達するまで水面に単分子膜の形成がほとんどおこなわれないか、あるいは欠損部分が大きいため、蒸発がかなりはげしくおこなわれて了うためである。

表1 高温用蒸発抑制剤の蒸発抑制率

	回転円盤法 蒸発抑制率(%)	エボリグラフ(45°C) 蒸発抑制率(%)
イボタアルコール	18.37	52.8
SCRC-8(4)*	30.43	31.5
SCRC-9(3)	6.36	30.7
SCRC-17(1)	5.19	55.3
SCRC-18(2)	22.36	56.0
ドコサノール	62.79	39.8

* カッコ内の数字はエチレンオキシド付加モル数

くおこなわれて了うためである。図は煩雑になることをさけるため、エチレンオキシド付加物の曲線を省略したが、ただ立ち上がりはやくおこなわれるだけで、イボタアルコールと同様の傾向をしめす。

蒸発抑制率の測定結果をみると、イボタアルコールから製せられた、界面活性剤はいずれも、40°Cをこえたところで、蒸発抑制の機能を発揮するので、それ以下の温度では、かならずしもすぐれているとは言い難い。したがって、疎水性のアルキル基が30Åという値は水温<30°Cの場合には必要でないと言ってもよいと考えられる。ただ、工業の発達にもなって、比較的高温の水の蒸発抑制という必要性がある個所も、充分考えられるので、その点では、本研究でえられたイボタアルコールを原料とする蒸発抑制剤も利用価値が大いにあると云ってよい。イボタアルコールの展開力を増加させるために、エチレンオキシドの付加モル数をふやせば、ある程度までは、予想通りの結果となるが、あまりにふやしすぎると、膨潤してゲル状のものとなって、水中にただようようになることを認めた。したがって、エチレンオキシド付加による展開力増強も限度があることが判った。

4.3 表面圧

水表面に単分子膜を形成する界面活性剤の展開力と表面の状態を知るパラメーターとして表面圧の概念が入れられるが、通常、水表面への分子の分布状態との関連のもとに、表面圧一面積曲線(F-A曲線)を測定する。イボタアルコールはエチレンオキシドを無触媒で付加させたもの、アルカリ触媒を用いて付加させたものおよび比較のために長鎖ノルマルアルコールのF-A曲線を図8から図18までに示した。イボタアルコールとそれから誘導されたエチレンオキシド付加体は、30°C以下では展開性がないので測定不能であった。これらの図を見て気付くことは、表面圧の温度による現れ方が、順序に従っていないことである。これは、これらの活性物質が前述のごとく全く純粋なものでなく温度の高低によって展開性に差異があるため、展開力によって一種のfractionationがおこったためと考えられる。試料の採取量はほぼ 1.5×10^{-7} モルにそろえてある。イボタアルコールの表面圧は、高温できわめて安定していることが判る。

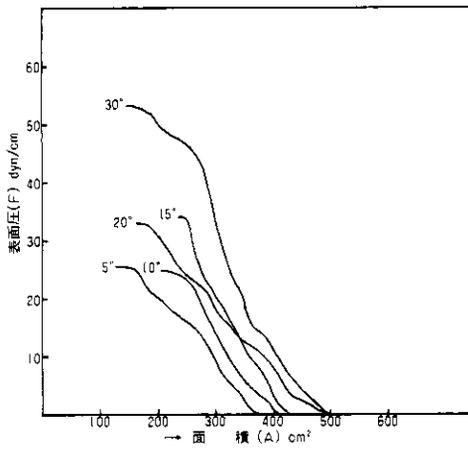


図8 F-A曲線(オクタデカノール)

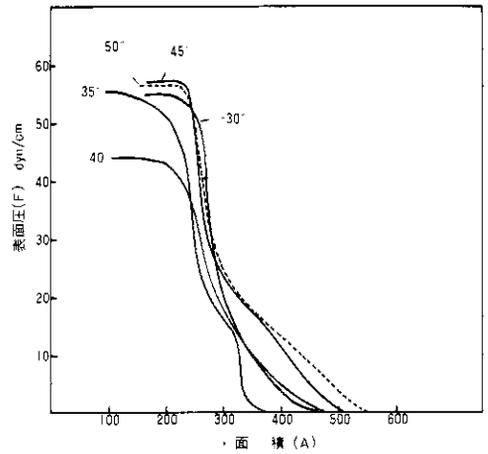


図11 F-A曲線(R-17, 無触媒3.0モル付加)

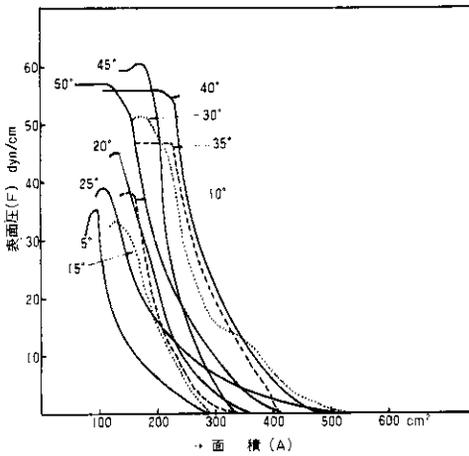


図9 F-A曲線(ドコシルアルコール)

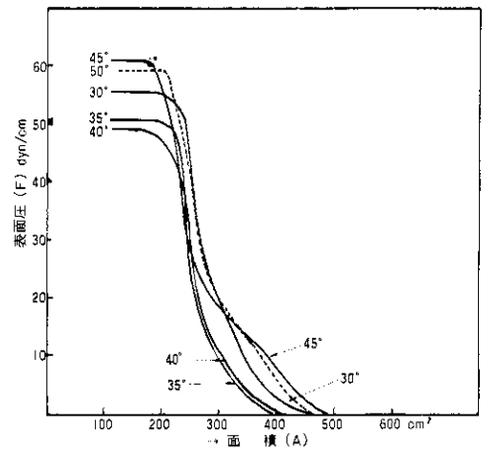


図12 F-A曲線(R-19, 無触媒3.5モル付加)

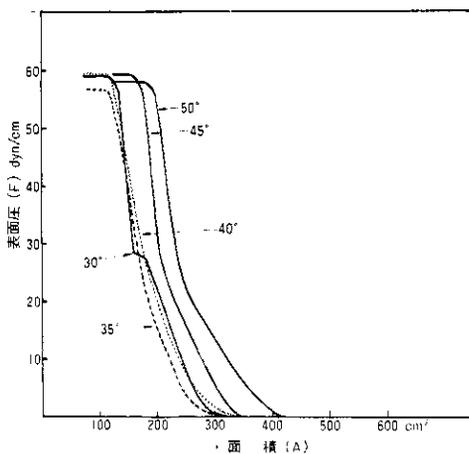
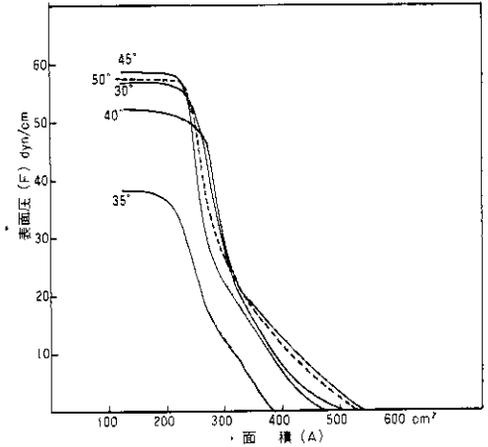


図10 F-A曲線(イボタアルコール)



第13 F-A曲線(R-16, 無触媒4モル付加)

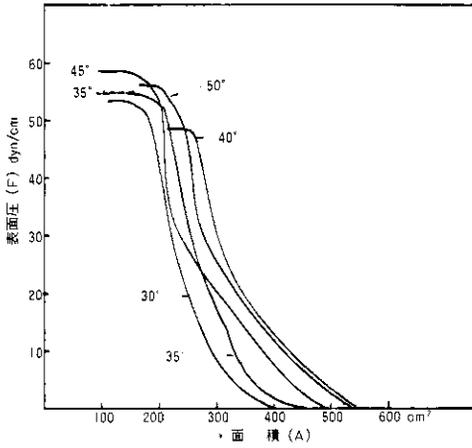


図 14 F-A 曲線 (RC-12, 1 モル付加)

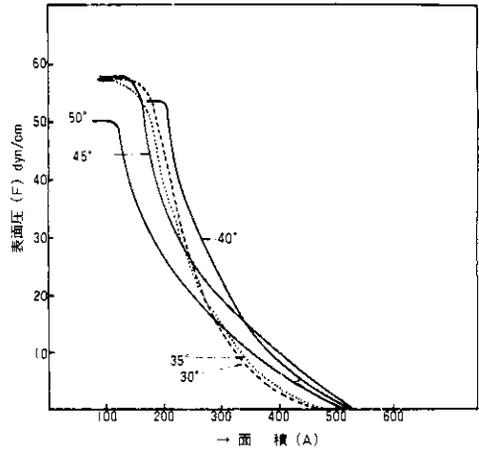


図 17 F-A 曲線 (RC-8, 4 モル付加)

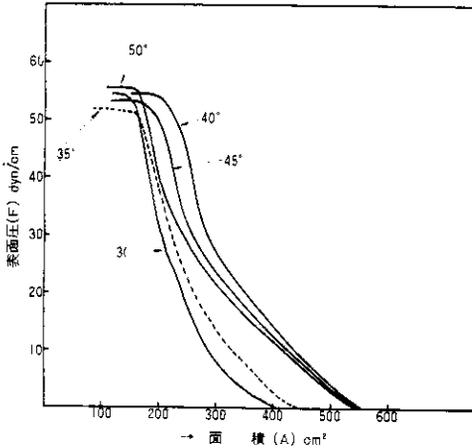


図 15 F-A 曲線 (RC-11, 2 モル付加)

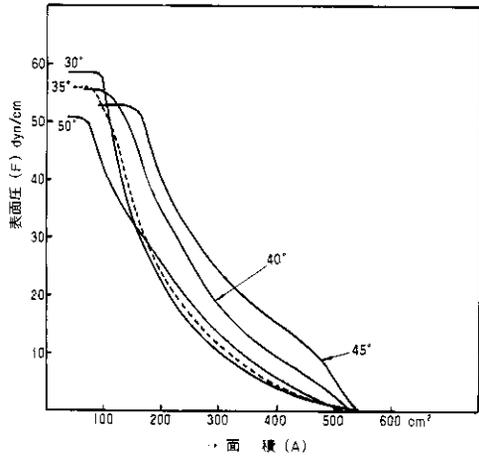


図 18 F-A 曲線 (RC-5, 5 モル付加)

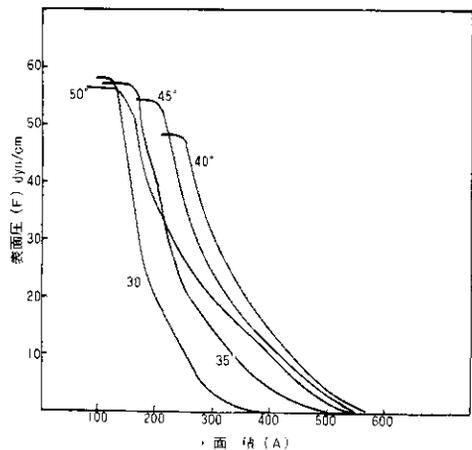


図 16 F-A 曲線 (RC-9, 3 モル付加)

5. あとがき

過去、3か年にわたって、高温用の蒸発抑制界面活性剤の開発研究をおこない、在来のものより高温で蒸発抑制効力を顕著にあらわす界面活性剤がえられた。これは、本研究の開始にあたって、基本的に考えたこと、すなわち、蒸発抑制の単分子膜の厚さを増大させれば、高温における蒸発抑制をおこないうる、という理論にもとづいておこなわれ、疎水性のアルキル基の鎖長を30 Å位を目標にした結果である。また、このアルキル基の長さ30 Åという目標は、一方では原料面での制約にも左右された結果であった。本研究の結果をみると、イボタアルコールから得られた界面活性剤は約40°Cで蒸発抑制効果を著しく示すが、そ

れ以下の温度では、展開力が不足して、単分子膜を形成しないという欠点がある。この欠点をおぎなうために、エチレンオキシド付加モル数をふやせばよいと考えたが、予想とは異って、付加モル数をあまりにふやすと、水中にゲルを形成して入りこんで了うという、好ましくない結果が生じた。鎖長とエチレンオキシド付加モル数との関係は、単に展開力を向上させたり低下させたりするものでないように思われる。

また、本研究では C_{26} というアルキル基を問題にしたが、以上のような理由で、 C_{26} がはたしてのぞましい鎖長であるかどうか疑問が残る。したがって、もっと自由に、温度の高低に応じて、鎖長に選択性をもたせることが肝要と考えられる。

近年、蛋白が石油から生化学的に合成されるようになったが、この原料は石油のうち、灯油の中にくまれるノルマルパラフィンである。すなわち、灯油の中にくまれるノルマルパラフィンを尿素アダクト法によってイソパラフィンから分離し、その $C_{10} \sim C_{16}$ 程度のものを、微生物を用いて蛋白に変ずるのである。この尿素アダクトの C_{17} 以上の留分は、蛋白合成には適さないので、これを利用することが考えられるべきである。ノ

ルマルパラフィンが空気酸化によってノルマルカルボン酸が生成することは、かなり古くから知られ、第2次世界大戦中はドイツで実用化され、さらにソ連では現在もこの方法によってノルマルカルボン酸を生産している。我国でも本法によるノルマルカルボン酸の製造が再認識され、生産計画があるように聞いている。このカルボン酸製造法ならば、炭素数はいかに及ばず、偶数のものでも奇数のものでも任意に得られるという利点がある。

このカルボン酸を原料として、長鎖ノルマルアルコールを得れば、適当な展開力と蒸発抑制力をもったアルコールおよびその誘導体がえられるわけである。

このように、石油化学工業の発展に伴って、いろいろの主製品あるいは副製品が出現してくるので、これを有効に利用すれば、合目的性の製品を得ることができるようになり、これまでのように、炭素数にしばられて、高価な、特定の天然物を利用するようなことをしないで済むようになる。これは、石油化学工業との結びつきの一例であるが、今後は、この方向に進むことにより、機能別の蒸発抑制剤が開発されることになることであろう。

付表1 エステル交換反応 (その1)

実験番号	原料	g	NaOH g	メタノール cc	加熱温度 °C	加熱時間 h	エステル交換反応生成物	
							酸 化 価	アセチル価
16	イボタ	50	0.06	50	250	3	77.7	52.6
17	"	50	0.06	50	300	2	76.4	54.1
18	"	100	0.06	100	250	-	—	-
19	"	50	0.06	50	300	2	68.5	62.4
20	18の残 イボタ	24 26	0.06	60	300	2	—	-
21	イボタ	50	0.06	60	300	1	77.2	60.1
22	"	50	0.06	60	300	1	78.0	56.7
23	"	50	0.06	60	300	2	69.4	66.6
24	"	50	0.06	60	300	2	64.1	66.5
25	カルナウバ	50	0.06	60	300	2	69.9	105.9
26	イボタ	50	0.06	60	300	2	78.7	54.3
27	"	70	0.06	60	300	2	78.3	69.7
28	"	70	0.06	65	270	2	61.5	69.5
29	"	50	0.06	70	300	1	66.2	61.5
30	"	70	0.06	70	300	1	68.0	60.1
31	"	70	0.06	70	350	1	78.2	58.8
31w	31 生成物	62.3	0	70	350	1	78.0	62.5
32	イボタ	70	0.06	70	330	1	68.5	60.2
33	"	70	0.06	70	350	1 カクバンなし	67.3	65.0
34	"	70	0.06	70	350	1	68.2	60.2
35	"	70	0.06	70	350	1	70.8	60.7
36	"	70	0.06	70	350	1	80.3	62.0
37	"	70	0.06	70	350	1	60.1	72.8
38	"	70	0.06	70	350	1	66.0	67.7
39	"	70	0.06	70	350	1	66.5	66.0
40	"	70	0.06	70	350	2	77.1	67.3
41	"	70	0.06	70	350	3	69.2	63.7
42	"	70	0.06	70	350	3	69.6	57.5
43	"	70	0.06	70	350	3	68.7	67.5
44	"	70	0.06	70	350	3	79.4	51.5
45	"	70	0.06	70	350	2	71.4	60.5
46	"	70	0.06	70	350	2	77.3	56.5
47	"	70	0.06	70	350	2	67.9	66.2
48	"	70	0.06	70	350	2	76.6	58.3
49	"	70	0.1	70	350	2	66.5	65.0
50	"	70	0.06	70	350	2 カクバンなし	60.0	73.3
51	"	70	0.06	60	350	2	62.8	65.2

付表1 エステル交換反応 (その2)

実験番号	原料	g	NaOH g	メタノール cc	加熱温度 °C	加熱時間 h	エステル交換反応生成物	
							酸 化 価	アセチル価
52	イボタ	60	0.06	60	350	2	62.1	68.0
53	"	60	0.06	60	350	2	60.4	71.2
54	"	60	0.06	60	350	2	62.2	66.0
55	"	60	0.06	60	350	2	63.8	65.5
56	"	60	0.06	60	350	2	69.8	65.5
57	"	60	0.06	60	350	2	63.6	65.1
58	"	60	0.06	60	350	2	65.7	66.9
59	"	60	0.06	60	350	2	71.6	58.0
60	"	60	0.06	60	350	2	64.1	65.9
61	"	60	0.06	60	350	2	69.8	60.5
62	"	60	0.1	60	350	2	65.3	67.0
63	"	60	0.1	60	350	2	64.6	66.2
64	"	60	0.1	60	350	3	69.5	56.9
65	"	60	0.1	60	350	2	61.3	69.7
66	"	60	0.1	60	350	2	66.3	66.9
67	"	60	0.1	60	350	2	69.1	57.7
68	"	60	0.1	60	350	2	55.7	67.6
69	"	60	0.1	60	350	2	63.3	62.2
70	"	60	0.1	60	350	2	65.7	63.3
71	"	58.5	0.1	60	350	2	68.0	61.6
72	26 生成物	45	0.1	60	350	2	64.2	66.6
73	イボタ	60	0.1	60	350	2	49.4	70.8
74	"	60	0.1	60	350	2	68.3	56.0
75	"	60	0.1	60	350	2	64.3	59.2
76	"	60	0.1	60	350	2	65.3	65.6
77	"	60	0.1	60	350	2	54.6	62.0
78	"	60	0.1	60	350	2	49.9	69.7
79	"	60	0.1	60	350	2	64.4	56.7
80	"	60	0.1	60	350	2	60.9	60.4
81	"	60	0.1	60	350	2	60.1	67.5
82	"	60	0.1	60	350	2	61.0	69.6
83	"	60	0.1	60	350	2	66.2	64.2
84	"	60	0.1	60	350	2	63.0	64.5
85	"	60	0.1	60	350	2	62.7	58.8
86	"	60	0.1	60	350	2	62.0	59.5
87	"	60	0.1	60	350	2	61.7	67.4
88	"	60	0.1	60	350	2	63.8	64.6
89	"	60	0.1	60	350	2	65.4	57.8

付表1 エステル交換反応 (その3)

実験番号	原料	g	NaOH	メタノール	加熱温度	加熱時間	エステル交換反応生成物	
							g	cc
90	イボタ	60	0.1	60	350	2	61.6	67.1
91	"	60	0.1	60	350	2	61.6	67.0
92	"	60	0.1	60	350	2	63.1	57.1
93	"	60	0.1	60	350	2	64.5	61.5
94	"	60	0.1	60	350	2	65.6	56.6
95	"	60	0.1	60	350	2	68.7	55.5
96	"	60	0.1	60	350	2	68.3	60.6
97	"	60	0.1	60	350	2	68.2	51.5
98	"	60	0.1	60	350	2	63.4	64.0
99	"	60	0.1	60	350	2	66.4	61.0
100	"	60	0.1	60	350	2	62.0	50.8
101	"	60	0.1	60	350	2	52.4	59.8
102	"	60	0.1	60	350	2	52.7	56.2
103	"	60	0.1	60	350	2	55.5	65.0
104	"	60	0.1	60	350	2	40.1	76.5
105	"	60	0.1	60	350	2	54.4	66.5
106	"	60	0.1	60	350	2	52.6	48.9
107	"	60	0.1	65	350	2	53.7	49.8
108	"	60	0.1	65	350	2	52.2	52.4
109	"	60	0.1	65	350	3	52.3	51.7
110	"	60	0.1	65	350	3	45.6	59.9
111	"	60	0.1	65	350	3	51.6	55.5
112	"	60	0.1	65	350	3	52.5	56.1
113	"	60	0.1	65	350	3	55.3	51.5
114	"	60	0.1	65	350	3	53.4	53.4
115	"	60	0.1	65	350	3	54.5	53.3
116	"	60	0.1	65	350	3	52.8	55.6
117	"	60	0.1	65	350	3	54.1	48.2
118	"	60	0.1	65	350	3	53.3	51.7
119	"	60	0.1	65	350	3	52.6	49.8
120	"	60	0.1	65	350	3	51.4	54.3
121	"	60	0.1	65	350	3	52.8	54.7
122	"	30	0.1	60	350	3	42.4	64.4
123	"	30	0.1	60	350	3	39.6	67.9
124	"	30	0.1	60	350	3	44.5	62.9
125	"	30	0.1	60	350	3	46.9	56.3
126	"	30	0.1	60	350	3	45.3	58.3
127	"	30	0.1	60	350	3	46.2	57.6

付表1 エステル交換反応 (その4)

実験番号	原料	g	NaOH	メタノール	加熱温度	加熱時間	エステル交換反応生成物	
			g	cc	°C	h	酸 化 価	アセチル価
128	イボタ	30	0.1	60	350	3	46.2	54.0
129	"	30	0.1	60	350	3	44.1	59.5
130	"	30	0.1	60	350	3	44.7	55.9
131	"	30	0.1	60	350	3	46.8	54.1
132	"	30	0.1	60	350	3	47.3	53.0
133	"	30	0.1	60	350	3	51.2	45.8
134	"	30	0.1	60	350	3	49.6	46.5
135	"	30	0.1	90	350	3	51.1	60.2
136	"	30	0.1	90	350	3	53.9	59.4
137	"	30	0.1	90	350	3	54.4	56.7
138	"	30	0.1	90	350	3	55.1	55.7
139	"	30	0.1	90	350	3	54.6	55.4
140	"	30	0.1	90	350	3	52.1	54.5
141	"	30	0.1	90	350	3	54.2	55.6
142	"	30	0.1	90	350	3	52.4	57.7
143	"	30	0.1	90	350	3	49.2	53.1
144	"	30	0.1	90	350	3	50.2	56.4
145	"	30	0.1	90	350	3	52.3	53.4
146	"	30	0.1	90	350	3	51.8	62.2
147	"	30	0.1	90	350	3	52.1	51.4
148	"	60	0.1	60	350	3	52.1	51.4
149	"	60	0.1	60	350	3	51.8	54.9
150	"	60	0.1	60	350	3	51.8	51.7
151	"	60	0.1	60	350	3	48.7	59.0
152	"	60	0.1	60	350	3	53.5	52.7
153	"	60	0.1	60	350	3	47.6	57.5
154	"	60	0.1	60	350	3	47.6	55.9
155	"	60	0.1	60	350	3	49.5	56.2
156	"	60	0.1	60	350	3	45.5	63.5
157	"	60	0.1	60	350	3	43.9	67.1
158	"	60	0.1	60	350	3	45.3	64.5
159	"	60	0.1	60	350	3	51.3	53.5
160	"	60	0.1	60	350	3	50.3	55.2
161	"	60	0.1	60	350	3	50.6	51.7
162	"	60	0.1	60	350	3	51.4	50.7
163	"	60	0.1	60	350	3	49.4	52.9
164	"	60	0.1	60	350	3	-	-
165	"	60	0.1	60	350	3	-	-

付表2 水素添加反応 (その1)

実験番号	原 料					触媒	水素圧入 初 庄 kg/cm ²	反応温度 °C	最高圧 kg/cm ²	反応時間 h	水 素 化 生 成 物			精 製 後	
	調製成分	採取量 g	酸価	アセチル価	g						収量 g	酸価	アセチル価	酸価	アセチル価
HYD 1	16	41.7	77.7	52.6	5	199	250	252	2	33.5	-	124.5	0.7	133.7	
2	17	36.2	76.4	54.1	3	260	250	349	1	25.3	27.6	97.9	1.7	132.5	
3	19	40.1	68.5	62.4	3	300	250	380	1	34.9	12.4	128.4	1.3	131.0	
4	20	41.2	-	-	1	300	250	415	1	32.7	54.9	64.9	1.8	129.8	
5	21	45.0	77.2	60.1	1	300	250	420	2	41.2	59.3	63.0	0.6	131.0	
6	22	45.0	78.0	56.7	5	301	250	449	2.5	42.5	38.5	90.7	-	-	
7	23	45.0	69.4	66.6	5	300	250	410	2.5	36.8	2.8	129.1	1.4	132.6	
8	24	45.0	64.1	66.5	5	300	250	428	2	33.4	5.1	115.7	1.1	129.0	
9	25	41.5	69.9	105.9	5	300	250	333	2	37.0	8.6	119.6	0.2	130.2	
10	31,36	38.5	79.3	60.4	5	300	250	384	4	38.5	4.0	117.2	1.3	130.0	
11	31,36	38.5	79.3	60.4	3	300	250	392	4	38.5	3.5	126.2	1.3	131.1	
12	31,36	38.5	79.3	60.4	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
13	60,63	36.0	64.3	66.1	1	300	250	420	2	36.0	22.0	84.0	-	-	
14	60,63	36.0	64.3	66.1	3	300	250	400	2	33.0	13.0	86.9	-	-	
15	60,63	36.0	64.3	66.1	5	300	250	390	2	31.9	1.5	125.9	1.4	128.2	
16	39,49	43.8	66.5	65.5	1	250	250	345	2	39.8	15.7	103.8	-	-	
17	39,49	43.8	66.5	65.5	3	250	250	335	2	36.5	9.4	27.4	-	-	
17A	34,71	43.8	68.1	60.9	3	250	250	330	2	35.3	1.0	119.3	1.3	131.3	
17B	34,71	43.8	68.1	60.9	3	250	250	335	2	37.4	0.9	115.5	1.3	131.3	
18	39,49	43.8	66.5	65.5	5	250	250	320	2	43.8	16.8	89.3	-	-	
19	33,38	41.0	66.6	66.8	1	250	250	345	3	39.5	20.7	67.2	-	-	
20	33,38	41.0	66.6	66.8	3	250	250	330	3	34.1	20.0	47.5	-	-	
20W	34,71	43.8	68.1	60.9	3	250	250	340	3	39.5	1.5	127.0	1.0	132.4	
21	33,38	41.0	66.6	66.8	5	250	250	320	3	37.5	21.6	108.5	0.8	129.9	
22	30,32	41.5	68.3	60.2	5	250	250	320	3	24.8	9.6	114.9	0.2	133.3	
23	30,32	41.5	68.3	60.2	3	250	250	330	3	31.5	4.4	129.1	1.1	134.2	
24	30,32	41.5	68.3	60.2	1	250	250	348	3	39.9	4.0	112.5	1.3	130.3	
25	87,90,91	35.0	61.6	67.2	5	250	250	320	3	36.2	2.1	113.1	1.3	130.6	
26	87,90,91	35.0	61.6	67.2	3	250	250	335	3	30.6	3.5	113.7	-	-	
27	87,90,91	35.0	61.6	67.2	1	250	250	350	3	34.5	13.6	94.3	0.7	129.7	
28	28,65,82	35.0	61.3	69.6	5	260	250	340	3	29.5	0.0	124.0	1.2	130.9	
29	28,65,82	35.0	61.3	69.6	3	260	250	350	3	34.5	2.5	117.9	0.6	132.2	
30	28,65,82	35.0	61.3	69.6	1	260	250	360	3	34.0	3.7	108.1	1.2	132.3	
31	52,57,88	35.0	63.6	64.6	5	270	250	360	3	31.5	3.3	112.1	1.7	131.0	
32	"	35.0	63.6	64.6	3	270	250	365	3	31.8	2.7	110.2	1.1	129.5	
33	"	35.0	63.6	64.6	1	270	250	375	3	32.0	2.4	113.2	1.4	133.0	
34	"	35.0	63.6	64.6	5	280	250	375	3	32.1	3.6	112.4	1.1	130.2	
35	"	35.0	63.6	64.6	3	280	250	380	3	31.8	2.7	118.8	1.5	131.2	
36	"	35.0	63.6	64.6	1	280	250	390	3	33.9	1.2	111.4	1.5	131.0	
37	53,57,88	35.0	65.7	66.6	5	290	250	390	3	31.8	0.7	106.6	1.4	131.0	
38	"	35.0	65.7	66.6	3	290	250	390	3	33.1	3.8	104.4	1.2	130.0	
39	"	35.0	65.7	66.6	1	290	250	400	3	32.7	0.7	116.5	1.7	131.1	
40	"	35.0	65.7	66.6	5	300	250	400	3	30.0	4.0	107.5	1.5	132.2	
41	"	35.0	65.7	66.6	3	300	250	395	3	31.6	3.9	112.5	1.7	133.5	
42	"	35.0	65.7	66.6	1	300	250	420	3	29.3	6.9	97.4	0.6	135.6	
43	37,50,53	35.0	60.2	72.4	5	300	250	385	3	31.2	2.3	111.1	1.0	134.2	
44	A	35.0	66.1	59.9	5	260	250	350	3	30.1	7.8	102.3	-	-	
45	A	35.0	66.1	59.9	3	260	250	355	3	31.8	1.9	115.4	1.6	132.8	
46	A	35.0	66.1	59.9	1	260	250	370	3	32.0	12.8	105.5	1.5	134.0	
47	A	35.0	66.1	59.9	5	270	250	355	3	31.2	2.7	110.6	1.8	131.9	
48	A	35.0	66.1	59.9	3	270	250	360	3	31.7	2.1	115.4	1.7	131.8	

付表2 水素添加反応 (その2)

実験番号	原		料		触媒	水素圧入 初圧 kg/cm ²	反応温度 °C	最高圧 kg/cm ²	反応時間 h	水素化生成物			精製後	
	調製成分	採取量 g	酸価	アセチル価						収量 g	酸価	アセチル価	酸価	アセチル価
HYD49	A	35.0	66.1	59.9	1	270	250	390	3	30.9	9.4	98.2	1.6	132.0
50	A	35.0	66.1	59.9	5	280	250	370	3	29.0	1.3	112.0	1.7	132.9
51	A	35.0	66.1	59.9	3	280	250	380	3	30.2	3.6	110.9	1.4	133.0
52	A	35.0	66.1	59.9	1	280	250	395	3	30.7	3.6	104.0	1.2	133.0
53	A	35.0	66.1	59.9	5	290	250	380	3	29.5	1.3	112.3	0.9	133.9
54	A	35.0	66.1	59.9	3	290	250	390	3	26.4	4.3	109.3	1.4	132.5
55	A	35.0	66.1	59.9	1	290	250	400	3	28.7	4.3	110.8	1.4	132.0
56	A	35.0	66.1	59.9	5	260	255	328	3	31.0	9.5	106.2	1.8	131.7
57	A	35.0	66.1	59.9	5	260	255	328	3	32.2	0.9	114.4	1.4	132.2
58	A	35.0	66.1	59.9	3	260	255	300	3	30.7	0.8	110.6	1.3	131.5
59	A	35.0	66.1	59.9	1	260	255	350	3	29.1	2.9	111.4	1.1	131.6
60	A	35.0	66.1	59.9	5	260	255	不 水素満れ	3	22.8	2.7	108.7	1.6	131.6
61	A	35.0	66.1	59.9	3	260	255	345	3	30.8	4.2	109.2	1.4	134.4
62	A	35.0	66.1	59.9	5	260	255	330	3	32.2	7.0	106.8	1.1	131.2
63	A	35.0	66.1	59.9	3	270	255	370	3	32.2	8.1	103.8	2.5	133.1
64	A	35.0	66.1	59.9	5	270	255	328	3	29.8	6.6	105.9	1.5	132.9
65	A	35.0	66.1	59.9	3	不 水素満れ	255	275	3	30.0	2.9	108.7	1.8	135.0
66	A	35.0	66.1	59.9	5	280	255	360	3	33.3	6.3	107.3	0.5	135.1
67	A	35.0	66.1	59.9	3	280	255	380	3	30.8	2.5	111.5	1.8	134.8
68	A	35.0	66.1	59.9	5	290	255	390	3	21.0	4.1	106.3	1.0	129.5
69	A	35.0	66.1	59.9	3	290	255	405	3	32.2	0.5	112.8	1.1	132.4
70	A	35.0	66.1	59.9	5	260	260	330	3	32.2	0.9	108.3	1.0	132.3
71	A	35.0	66.1	59.9	3	260	260	360	3	32.0	5.9	105.4	1.9	129.9
72	A	35.0	66.1	59.9	3	270	260	355	3	33.2	4.0	111.2	1.1	133.6
73	A	35.0	66.1	59.9	5	260	260	360	3	32.5	1.7	113.7	1.5	133.1
74	A	35.0	66.1	59.9	3	260	260	365	3	25.7	1.0	111.9	1.6	132.7
75	B	35.0	53.8	53.2	5	270	260	372	3	32.6	3.0	109.1	1.4	132.1
76	B	35.0	53.8	53.2	3	270	260	380	3	30.6	2.5	110.9	1.8	133.6
77	B	35.0	53.8	53.2	5	280	260	390	3	31.8	5.8	107.8	1.7	134.4
78	B	35.0	53.8	53.2	3	280	260	390	3	35.5	0.5	114.1	1.3	133.5
79	B	35.0	53.8	53.2	5	290	260	402	3	29.0	13.1	100.1	0.6	130.6
80	B	35.0	53.8	53.2	3	290	260	410	3	34.0	4.3	110.7	1.3	133.2
81	B	35.0	53.8	53.2	5	260	265	360	3	31.0	7.1	106.0	0.7	130.7
82	B	35.0	53.8	53.2	3	260	265	370	3	31.9	2.3	112.1	1.3	132.4
83	B	35.0	53.8	53.2	5	270	265	365	3	30.7	2.8	111.9	1.1	133.4
84	B	35.0	53.8	53.2	3	270	265	380	3	31.0	1.6	112.0	1.6	131.2
85	B	35.0	53.8	53.2	5	280	265	390	3	31.0	7.0	106.7	1.8	132.6
86	B	35.0	53.8	53.2	3	280	265	395	3	30.3	1.2	111.0	1.4	134.1
87	B	35.0	53.8	53.2	5	290	265	405	3	33.9	12.7	99.9	1.5	135.9
88	B	35.0	53.8	53.2	3	290	265	350	3	30.4	15.2	97.3	1.7	131.9
89	B	35.0	53.8	53.2	3	290	265	410	3	31.4	19.6	88.4	1.5	130.8
90	B	35.0	53.8	53.2	5	290	265	355	3	31.0	18.8	91.1	1.1	134.0

注1. 原料の調製成分番号は、エステル交換反応生成物の番号である。

注2. 調製成分のA及びBは、下記の通りの混合物である。

A: 29, 42, 51, 54, 59, 61, 64, 67, 69, 70, 75, 74, 79, 83, 85, 89, 92, 93, 94, 95, 96, 98, 99,

B: 35, 40, 41, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 52, 56, 58, 68, 72, 73, 77,