

カチオン及び両性活性剤の製造

大阪大学教授 小 森 三 郎

カチオン活性剤は長鎖アルキル基を含む原子団が陽イオン荷電をもつものであつて、極性基としてはアンモニウム、ピリジニウム、ホスホニウム、スルホニウム等を含んだものである。両性活性剤は長鎖アルキル基を含む原子団が陽イオン性と陰イオン性の二つの極性基を同一分子中に含んでいるものである。

I 脂肪酸とアンモニアからカチオン活性剤を合成する方法

カチオン活性剤を最も安価に量産するのに適する方法は第1式及び第2式のように脂肪酸とアンモニアからニトリルを作りこれを水素で接触還元してアミンとする方法である。



(1) 式の反応は気相又は液相で行われる。脂肪酸にアンモニアを作用させるときはまづアミドが生成し、さらに脱水されてニトリルとなる。アミド生成は2分子反応でその活性化エネルギーは 14.7Cal/mol である。ニトリル生成は 27.5Cal/mol の活性化エネルギーを必要とする1分子反応である。従つてニトリル生成が律速段階となる。米国では多段泡鐘式の反応塔に脂肪酸と過剰のアンモニアガスを送つて長鎖ニトリル蒸気を上部から取出し、之れをさらに燐酸アルミナの触媒層を通して反応を完結させる方法が採用されている。我国では之れを簡素化した方法が採用されている。花王石鹼喜多氏の報告ではニトリルを主成分とする反応罐に脂肪酸と過剰のアンモニアを送入して、反応罐中のニトリル含量を一定(80%)に保ちながら生成ニトリルを連続的に留出させることによつて装置を著るしく簡単にすることに成功した。

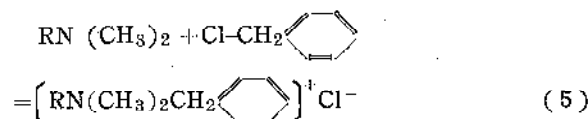
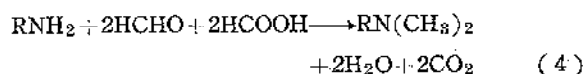
著者等は気相法の触媒の研究を行つて、モリブデンおよび燐酸を含むアルミナ触媒がよいことを認めた。(1)

ニトリルの水素還元は 150°C 以下の温度で水素及びアンモニアの加圧下に行われる。反応温度が高く、アンモニア又はアルカリが存在しないと第3式によつて第2級アミンが副成する。



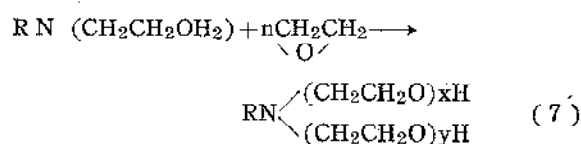
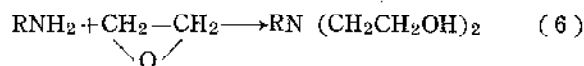
最近第2級アミンの用途も増しては来たが、第1級ア

ミンの方が著るしく需用が多い。触媒には、ラネーニツケルが最もよく使われるが著者等はニツケル珪藻土触媒でも好結果を得た。(2) この反応は収率がよく(ニトリル収量約95%、第1級アミン収量90~93%)原料も得やすいものばかりであつて、腐蝕性ガスを発生しないので最産に適している。得られたアミンはアンモニアより強いアルカリであるから塩酸又は酢酸で中和すると容易に造塩して、カチオン活性剤が得られる。この第1級アミン類は C₁₂ 以上の炭素数をもつものは水に難溶であるため、そのまま使用するよりも中間体となることが多い。例えばメチルクロリドを吹込んでトリメチルアルキルアンモニウム塩とすれば著るしくその溶解性が增大する。殺菌作用の強いジメチルベンジルラウリルアンモニウムクロリドを作るには第4式のようにアミンにギ酸とホルマリンを作用させてジメチルラウリルアミンとして後、ベンジルクロリドと縮合させる。(3)



第1の反応はギ酸を使用するのでガラス内張又は銅を含む特殊鋼が推奨されており、泡立ちのよい表面活性剤の反応液中で多量に発生する CO₂ の泡を如何にして消すかに問題がある。(5) 式の反応で使用する Cl-CH₂-C₆H₄ は腐蝕性が強いのでやはりガラス内張りの反応装置が必要とされている。

アルキルアミンに無触媒でエチレンオキシドを吹込むと第6式のようにアルキルジエタノールアミンが定量的に得られる。(4) 之れに水酸化ナトリウムのようなアルカリ性触媒を加えてさらにエチレンオキシドを吹込むと再び反応が進んで第7式のようなになる。



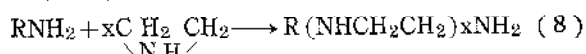
$$n = (x-1) + (y-1)$$

最初からアルカリ触媒を加えて反応を行うと x と y の

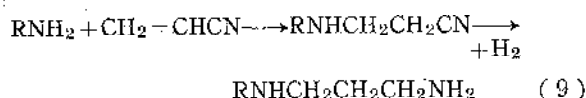
生産と技術

差の大きいものや重合分布の広い製品が得られる。アミンにエチレンオキシドの附加したものは水溶性もよく、合成繊維の帯電防止剤としても優れている。このものをアルコールにエチレンオキシドを附加させるとと比較すると、水溶性とするのに必要なエチレンオキシドの必要量が著しく少なくてよい。Rがオレイルのときアミンでは $x+y=6\sim 7$ でよいのにアルコールでは11モルのエチレンオキシドが必要である。

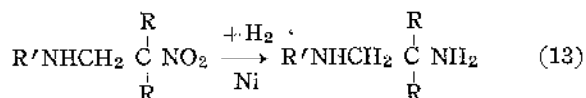
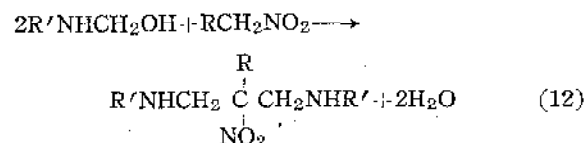
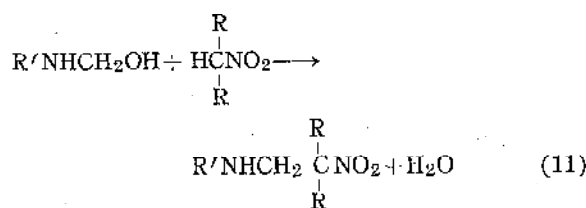
エチレンオキシドと同様、エチレンジイミンを作用させると第8式のように反応してポリアミンが得られる⁽⁵⁾。



ポリアミンはその構造から推定されるようにカチオン活性が強いので殺菌剤、防錆剤、染色助剤等特殊用途に賞用されている。ポリアミンはアミンにアクリロニトリルを作用させて後、水素還元しても第9式のようにして得られる。

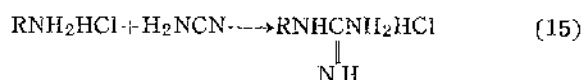
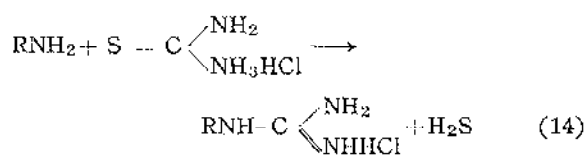


アルキルアミンにホルマリンを常温で反応させると容易にメチロールアミンが得られる。これにニトロパラフィンを混じり常温で放置すると、アルキルニトロアミンが得られる。このとき第2級のニトロパラフィンを使用すれば(11)式のように等モルで反応するが第1級のニトロパラフィンでは(12)式のようにニトロパラフィン1モルに対し、2モルのアミンが反応する。⁽⁶⁾



第2級のニトロパラフィンを使用すれば(11)式のように等モルで反応するが、第1級のニトロパラフィンでは(12)式のようにニトロパラフィン1モルに対し、2モルのアミンが反応する。これらの反応は80%前後の高収量で行われる。ニトロ基はラネーニッケル触媒で500 lb/in²の水素圧下30~50°Cで還元してジアミン又はトリアミンとすることが出来る。

-NH₂が一つの炭素に三つ附いた。Nアルキルグアニジン塩は、アルキルアミンにチオ尿素又はシアナミドを反応させて作ることが出来る。

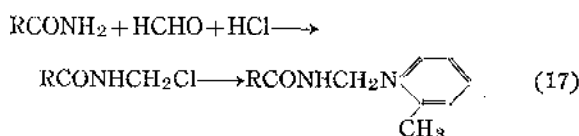
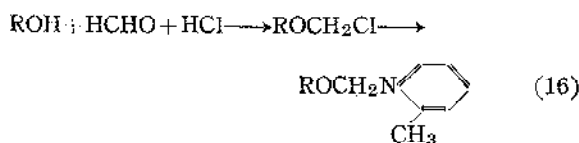


II ハロゲンアルキルとアミンからの合成

ハロゲンアルキルは高級アルコールと濃塩酸又は塩化水素ガスから作る。このときはハロゲンアルキルの製造が問題である。この製法には三つの方法がある。⁽⁷⁾

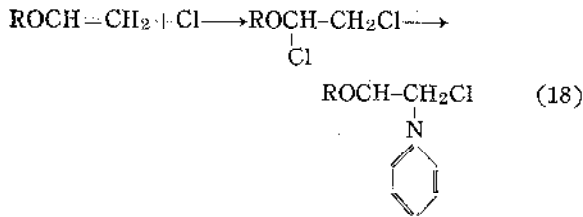
a) 高級アルコールと多量の塩化亜塩および濃塩酸とで反応させる方法。b) 高級アルコールに少量の塩化亜鉛を触媒として塩化水素ガスを吹込む方法。c) 高級アルコールと濃塩酸をガラス内張りの耐圧罐中で130~140°Cに加熱する方法である。

アルキルクロリドはピリジン又は5°Cピコリンと140~150°Cで縮合して、所謂 Ampychlo (Alkyl methyl pyridinium chloride) が高収量で得られる。Ampychlo はビスコースの紡糸浴添加剤として推奨されたものである。筆者の研究で殺菌剤としても良好なことが証明せられた。高級アルコール又は長鎖アミドにホルマリンと塩酸を作用させると第(16)式のようにクロロメチル化が行われる。



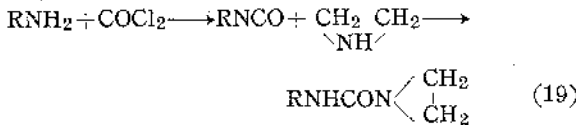
これらは前述のアルキルクロリドに比較して、アミンやピリジンと一層反応しやすく、 α -ピコリンと50°C附近に加熱すると縮合する。 α -ピコリンは前述のアルキルクロリドとは殆んど縮合させることが出来ない。これらの製品は Velan および Zelan と呼ばれる有名な繊維の永久防水剤である。

筆者⁽⁸⁾は(18)式のように長鎖アルキルビニルエーテルを塩素化した後、ピリジン等と縮合させて同様な永久防水剤を作った。この方法は

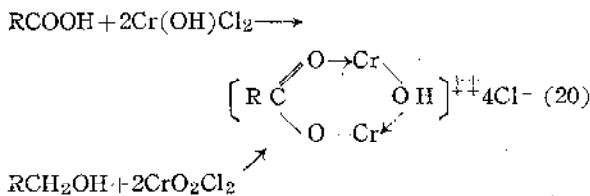


高級アルコールに水酸化カリウムを触媒として常圧下にアセチレンを 180~200°C で吹込めば、高収量で長鎖ビニルエーテルが生成する。ビニルエーテルを冷却しながら塩素ガスを吹込むと定量的に塩素化が行われる。反応中に塩化水素を使用せず、各工程とも収量がよいので実用性があると思う。

永久防水剤にはさらに第(19)式及び第(20)式によつて得られる二種の重要な製品がある。前者はアルキルアミンにホスゲンを作用させてアルキルイソシアナートとし、之れとエチレンジアミンを縮合させたものである。



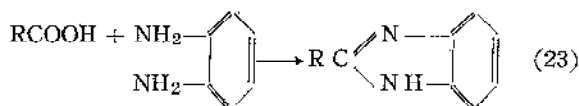
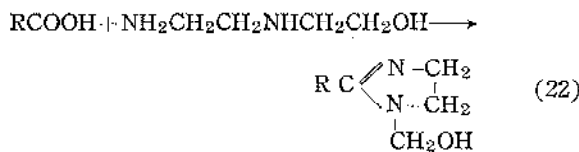
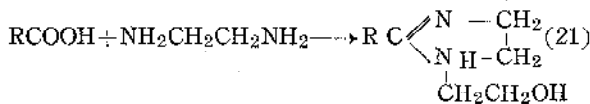
第2のものは、クロムを含む特殊なカチオン活性剤である。ステアリン酸と塩基性塩化クロムをメタノール中で煮沸させるか、オクタデシルアルコールとクロミルクロリドの四塩化炭素溶液を逆流加熱すると得られる。(9)



これは紙、織物、硝子の防水剤として非常によいばかりでなく、型離れ剤として粘着防止剤として種々の用途がある。

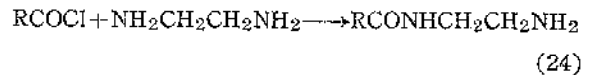
Ⅲ 脂肪酸の直接アミン化

脂肪酸とポリアミン類を作用させると容易にイミダズリン環を形成する。



第21式で得られるアルキルNエチロールイミダゾリンはカーバイドカーボン社の Amine 220であつて、繊維の柔軟剤、オイルガスタールのエマルジョン破壊剤等広く実用されている。エチレンクロリドのアンモノリシスで得られるポリエチレンポリアミンも同様なアミン原となる。この種のもはジアミン類を購入(輸入)すれば簡単に合成し得るので品質が優れている点をも考慮して小工場で製造するのによいと思う。

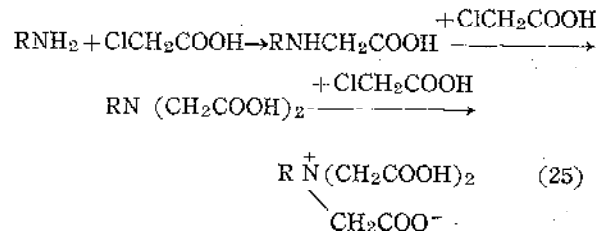
過剰のポリアミンは脂肪酸クロリドを混合すると直ちにアミド基を含んだアルキルアミンが得られる。



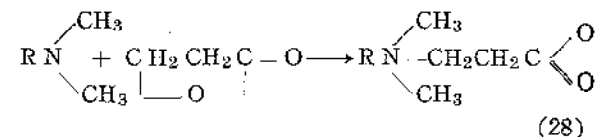
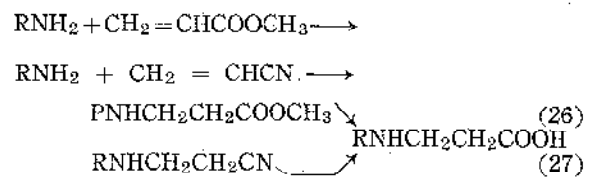
Ⅳ カルボン酸系両性活性剤の製法

両性表面活性剤はカチオンとなる基とアニオンになる基を同一分子中に含むものであり、金属イオン捕獲剤、無毒性消毒洗淨剤、繊維油剤等として特長のある優れた性質を示すので最近非常に重要性を増して来た。この種のもはアルキルアミンを原料として比較的容易に次のように合成することが出来る。

アルキルアミンにハロゲン化脂肪酸特にモノクロール酢酸を作用させる方法がよく用いられる。第25式で示されるこの反応は、アミンとモノクロール酢酸を水溶液又はアルコール溶液として、80~100°C に加熱すればよい。(10)



モノクロール酢酸の代わりにホルマリンと青酸を作用させるとまづアミノニトリルが第(26)式のように得られるから、之れを加水分解しても同一物質が得られる(10)(11)又はプロピオラクトンアルキルアミンにアクリル酸エステル、アクリロニトリルを作用させるとメチレン基の一つ多い、アルキルβアラニン類が得られる。

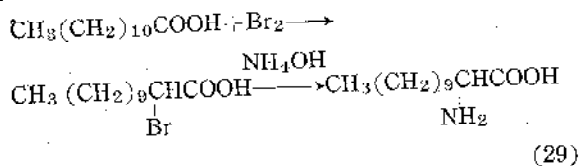


第(27)式では耐圧縮中で 70~80°C で反応させたの

生産と技術

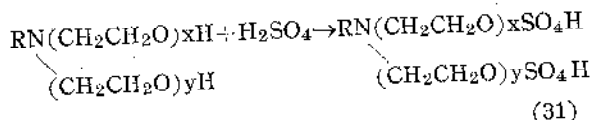
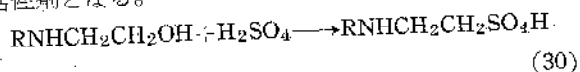
ち、メタノールにとかし NaOH で加水分解する⁽¹²⁾第(28)式ではエーテル又はアセトニトリル溶液中で25~30°C で放置すればベタインが品出する。⁽¹³⁾

脂肪酸を α -ハロゲン化した後アンモニア水を作用させると第1級アミノ基をもつ両性活性剤となる。

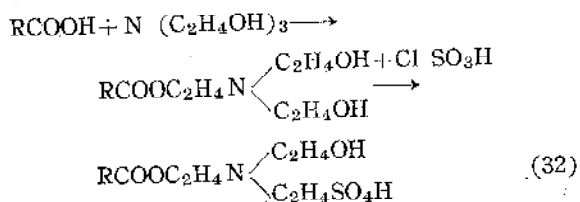


V 硫酸エステル型、スルホン酸型 両性表面活性剤

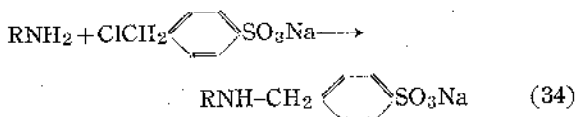
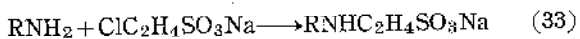
アルキルアミンにエチレンクロルヒドリン又はエチレンオキシドを作用させると、アミノアルコールとなる。之れを硫酸でエステル化すると硫酸エステル型両性活性剤となる。



脂肪酸とトリエタノールアミンのエステルをクロルスルホン酸で硫酸化する方法は小工場で作るのに適している。⁽¹⁴⁾

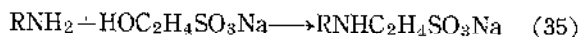


スルホン酸型のものの製造には、アミンにクロルアルキルスルホン酸ナトリウム又はクロルアルキルアールスルホン酸ナトリウムを作用させる方法が比較的古くから実施される。

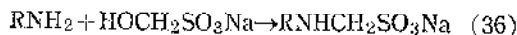


この場合副生する塩化水素が未反応のアミンを中和するので過剰のアミンを使用する必要があり、製品中にアミン塩酸塩が混つてきて品質が低下する。長鎖アルキルアミンにイセチオン酸を作用させると常圧下に無溶媒で

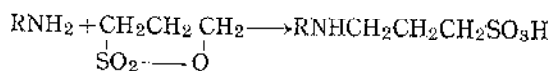
ほぼ定量的に反応する。このときの反応温度は 245°C である。⁽¹⁵⁾



アルキルアミンにエチレングリコールを溶媒として、酸性亜硫酸ナトリウムとホルマリンの縮合物を 100°C で反応させると第(36)式のように縮合する。この方法は原料が皆入手しやすいものであるため重要である。



近年工業試薬として注目されているサルトンを使用すれば第(37)式のように無触媒で 130°C 附近で反応する。⁽¹⁶⁾



以上カチオン活性剤と両性活性剤製造に用いられる基本反応を述べたがこれらの製品の種類は極めて多く、合成に使用し得る有機工業薬品類の工業生産が進むと共に益々増加している現状である。

文 献

- (1) 小森、上農、工化、**55**, 243 (1952)
- (2) 小森、浅野、原田、西村、日油化協、**3**, 261 (1954)
- (3) A.W. Ralston et al., J. Am. chem Soc., **69**, 2095 (1947)
- (4) 榊原、小森、日化、第9年会講演 (1956)
- (5) L.B. Clapp, J. Am. Chem. Soc., **184** (1948)
- (6) Murray Senkus, J. Am. Chem. Soc., **68**, 10, 12, 14 (1946)
- (7) 上野、小森等、工化、**52**, 86, 88 (1949); **54**, 555 (1951)
- (8) 小森、杉山、日化、第9年会講演 (1956)
- (9) R. K. Her. Ind. Eng. Chem., **46**, 766 (1954)
- (10) U. S. P. 2530147; Chem. Abst., 2243 (1951)
- (11) Brit. P. 460372, Chem. Abst., 4680 (1937)
- (12) L. L. McKinney et al., J. Am. Chem. Soc., **73**, 1641 (1951)
- (13) J. L. Gresham, et al., J. Am. Chem. Soc., **73**, 3168 (1951)
- (14) U. S. P. 2229307 Chem. Abst., 3008 (1941)
- (15) U. S. P. 2658072 (1953)
- (16) J. H. Helberger, Annalen, **562**, 23 (1949), **565**, 22 (1949) **586**, 147 (1954), **586**, 158 (1954) **588**, 71 (1954)