

# 石油を原料とする表面活性剤

大阪大学 教授 松 田 住 雄  
大阪大学 工学部 山 内 健 男

最近表面活性剤は長足の進歩を遂げ、洗浄剤、繊維助剤の他広汎な利用面が開拓されそれに伴い新しい表面活性剤が研究されている。その生産量および種類も年々増加の一途を辿っているが、原料面より見ると従来油脂のみでなく石油化学工業の発展に伴いペトロケミカルズを原料とするものがいわゆるソープレスソープをはじめとして急速に増加し、天然ガスおよび石油は表面活性剤原料として従来油脂類を圧倒しつつある状態である。例えばアメリカでは1952年全生産量33.6万t中67.4%、1953年には41.6万t中77%が石油系であり<sup>1)</sup>、他の国にもこの傾向が認められる。我国においても表面活性剤原料としてのペトロケミカルズに対する認識が漸次高まりつつある。

## 1. 表面活性剤原料としてのペトロケミカルズ

(a) エチレン……エチレンは非イオン表面活性剤の主要原料であるエチレンオキシド並びに各種表面活性剤原料のエチレンジアミン、エチレンクロロヒドリン、エタノールアミンの原料として重要なものである。エチレンは石油と相伴って発生する天然ガスに含有されているエタン、プロパン等の熱分解或は石油の熱分解により製造される。前者は主としてアメリカで行われ、他の国では後者によつて居り最近では軽質油のみならず重質油の熱分解が行われている。

(b) パラフィン性軽油分……塩素化し kerylchloride となしアルキルベンゼンの原料、アルキルスルホン酸原料となる。

(c) パラフィン蠟……熱分解してオレフィン、酸化して脂肪酸となるが何れも主要原料である。

(d) 芳香族炭化水素……ベンゼンを始めとして重要原料であるが、石油軽質留分中のナフテンの接触脱水素による芳香族化により大量に製造されるようになった。

(e) プロピレンおよびブチレン……石油接触分解ガス中に大量含有されており、プロピレンは重合し四量体となしアルキルベンゼンの重要原料となるのをはじめ非常に有効に用いられる。又プロピレンとベンゼンよりク

メンを合成しその酸化即ちクメン法によりアセトンとフェノールが得られるが、その他プロピレンオキシドをはじめとし種々の誘導体として多く用いられる。ブチレンは重合し二量体乃至四量体とし後述のオキソ法でアルコールとなし用いる他いろいろと用いられる。

以上主要なものにつき述べたが、石油精製において種々のペトロケミカルズが副生し又これらより誘導されるものは非常に多く、上述以外に表面活性剤として用いられるものも非常に多い。

## 2. 石油系表面活性剤

現在使用されているもの又最近の特許文献にあらわれた石油系表面活性剤中興味深いものを紹介する。

### (i) アニオン表面活性剤

#### (a) 合成脂肪酸石けん

第2次大戦中ドイツでは動植物油脂欠乏のためパラフィン酸化による合成脂肪酸が用いられていた。即ちC<sub>9</sub>~C<sub>22</sub>脂肪酸取得を目標として過マンガン酸カリ等を触媒としてフィツシャーパラフィンの酸化を行いC<sub>6</sub>~C<sub>28</sub>脂肪酸を75~85%収率で得ていた<sup>2)</sup>。この合成脂肪酸の石けんは Kowa Seife と称されたが品質悪く工業的に興味はないが、他の表面活性剤原料として用いられる。又アメリカでは液状炭化水素を原料としてマンガン、銅等の可溶性有機酸類と65%アルコール、ケトンを得ており、これは表面活性剤原料として用いられる<sup>3)</sup>。

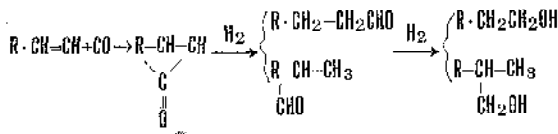
#### (b) 高級アルコール硫酸塩

表面活性剤進歩の一つの動機を与えたのが高級アルコール硫酸塩でありこれについては今更説明を要しない。しかし従来は油脂類を原料とする高級アルコールが主であつたが最近石油を原料とする高級アルコール製造が盛になつて来た。その主な製造法について述べる。

(イ) オキソ法<sup>4)</sup>……オレフィン、一酸化炭素及び水素をコバルト触媒の存在で高温高压で反応させアルデヒドとし、次に還元してアルコールを合成する方法で、戦時中ドイツでフィツシャーオレフィンをを用いて工業化されたものである。反応式を示すと次のようであり、2種

## 生産と技術

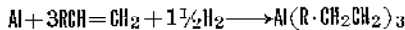
のアルコールが得られる。



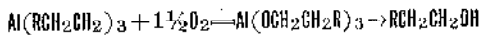
戦後アメリカでは石油化学の一環として石油系オレフィン原料としコバルトカーボニルを触媒としオキシ法を發展させているが、オキシアルコールは表面活性剤以外に可塑剤、合成潤滑油等の原料として重要である。

(ロ) オレフィンの水和……オレフィンを硫酸、リン酸触媒により水和しアルコールを得ることは古くから知られているが、最近  $WO_3$  等の触媒を用いオレフィンの接触水和を行いアルコールを得る方法が幾多発表されている<sup>6)</sup>。

(ハ) K. Ziegler 法<sup>6)</sup>……K. Ziegler らによれば従来合成が困難であつたトリアルキアルミニウムが次式の如く直接に合成される。



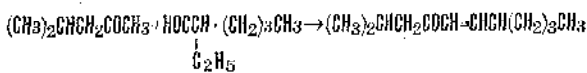
トリアルキアルミニウムに酸素又は空気を作用させるとトリアルコキシアルミニウムとなりこれを加水分解すると第1級アルコールが得られる。



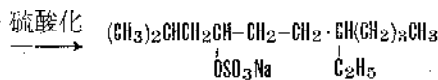
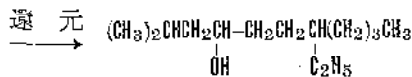
オキシアルコールは第2級アルコールを含み、オレフィン水和は第2級アルコールであるが、Ziegler 法によると Al と  $H_2$  は  $\alpha$ -オレフィンのみ反応するから生成アルコールは必ず第1級アルコールが得られる。

オキシアルコール硫酸化物として著名なものは Tergitol であり次のようなものがある。

### Tergitor 4



メチルイソブチルケトン      2-エチルヘキサノール



Sodium-7-ethyl-2-methylnonyl-4-sulfate

又 Tergitol 08 は 2-エチルヘキサノールの硫酸化で得られる。その他ブチレンテトラマーのオキシアルコール硫酸塩<sup>7)</sup>等オキシアルコール系には数多の特許<sup>8)</sup>が出て居り、オキシアルコールとスルホフタル酸のエステル<sup>9)</sup>も発表されている。

パラフィン酸化による合成脂肪酸をケトンとしこれを還元し第2級アルコールとし硫酸化したもの<sup>10)</sup>、パラフィン酸化低級脂肪酸の多価アルコールエステルの硫酸化物<sup>11)</sup>等もあり、少し変わったものとしてニトロパラフ

インとホルマリンから得られるニトロアルコールの硫酸塩<sup>12)</sup>が発表されている。

### (c) オレフィンの硫酸化

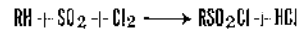
ヨーロッパでは Wax-Cracking 或は Shale distillation により得られるオレフィンを硫酸化した第2級アルキル硫酸塩即ち Teepol が用いられている。Teepol は chain の末端或はその近くに二重結合を有する  $C_{12} \sim C_{18}$  直鎖オレフィンより得られるもので石油を原料とする簡単かつ安価な洗剤である。Teepol の最大の市場は家庭用液体洗剤としてであり、最近フランスで 2,500 ton/year のプラントの設立を見たのをはじめとして近い将来ヨーロッパでは更に發展が期待されているものである<sup>13)</sup>。

Teepol の特徴は  $\begin{matrix} R_1 \\ | \\ R_2 \end{matrix} > CHOSO_3Na$  ( $R_1$ : 短アルキル基  $R_2$ , 長鎖アルキル基) で示される如く側鎖を有するので粘潤、分散性が強い。又溶解度、起泡性、洗浄性も良いが、木綿、羊毛製品には幾分効果がないといわれている。

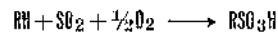
オレフィンとしてはワックス・オレフィンの他プロピレン、ブチレン等の重合物も用いられ<sup>14)</sup>、又硫酸の代りに酸性亜硫酸ソーダを付加させスルホン化物とする方法<sup>15)</sup>もある。

### (d) アルキルスルホン酸塩

Reed の反応により  $SO_2$  と  $Cl_2$  の作用で石油留分からつくられるものでドイツでは商品名 Mersolat という。Fischer-Tropsch 炭化水素の沸点  $230 \sim 320^\circ C$  留分 ( $C_{12} \sim C_{18}$ ) 即ちコガシンを接触還元して得られる Mepasin 油に触媒として紫外線を照射しつつ  $SO_2$  と  $Cl_2$  を作用させるるとアルキルスルホクロライドが得られ、これを苛性ソーダで中和するとアルキルスルホン酸ソーダが得られる。



この種のものについては最近でも数多く特許が出ているが、上式でもわかるように塩酸が生成し装置の腐食が甚しいので、飽和パラフィンに  $O_2 + SO_2$  混合ガスを作用させ直鎖スルホン酸を合成する Sulfoxidation が研究され<sup>16)</sup>この方法が最近発達して来ている。



### (e) アルキルアリルスルホン酸塩

圧倒的進出を示す石油系表面活性剤中いわゆるソープレスソープの名前で知られるアルキルアリルスルホン酸塩は最も重要なものであり、現在生産量も他の如何なるものよりも大きく今尚増加しつつある。 $RC_6H_4SO_3Na$  ( $R$ : アルキル基) で示され、ベンゼンの代りにトルエンを用いるのもあるがアルキル基の長さは凡そ  $C_{10} \sim C_{14}$  である。即ちアルキルベンゼンをスルホン化したものであるが、

アルキルベンゼンの合成法には  $C_{12} \sim C_{13}$  パラフィン塩化物(塩化ケリル)によるベンゼンのアルキル化(ケリルベンゼン法)とプロピレン四量体の如きオレフィンによるアルキル化(オレフィンアルキレーション)の2つがある<sup>17)</sup>。近年は後者がアルキルベンゼン全生産量の90%以上を占めている。プロピレン四量体の代りにブチレン三量体が用いられることもあるが品質はやや劣る。

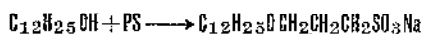
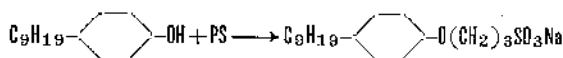
アルキルアリルスルホン酸塩については今尚研究が行なわれ、アルキル基の大きさ、ベンゼン環についている位置、スルホン化条件、脱色精製等につき発表され<sup>18)</sup>、又種々のアルキルアリルスルホン酸塩の特許<sup>19)</sup>も出ている。

又アルキルナフタリンスルホン酸ソーダは染色助剤として古くから知られているが、最近これを水添したアルキルテトラヒドロナフタリンスルホン酸ソーダが発表されている<sup>20)</sup>。

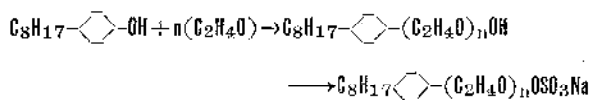
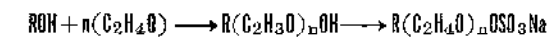
#### (f) その他

以上の他に石油系表面活性剤と日されるものは実に多いが、アニオン表面活性剤として古くから著名なものにオレイン酸クロリドと N-メチルタウリンの縮合によるイゲボン T  $C_{17}H_{33}ON(CH_3)CH_2CH_2SO_3Na$  がある。これは又エチレンオキシドと酸性亜硫酸ソーダより合成されるイセチオン酸ソーダ ( $H_3CCH_2CH_2SO_3Na$ ) と N-メチルオレイン酸アミドからも合成出来る。イセチオン酸ソーダは又アルコール、メルカプタンのスルホン化を行いそれぞれ  $ROCH_2CH_2SO_3Na$ ,  $RSCR_2CH_2SO_3Na$  を得る。

新しいスルホン化剤としてサルトンがある<sup>21)</sup>。例えばプロパンサルトン  $\left[ \begin{array}{c} (CH_2)_3 \\ | \\ \text{S} \\ | \\ SO_2 \end{array} \right]$  はプロピレンクロロヒドリンと亜硫酸ソーダを反応させ加熱脱水すると得られるが、これは次のようにスルホン化を行う。



非イオン活性剤で述べる高級アルコール又はアルキルフェノールにエチレンオキシドを付加重合させて得られるポリオキシエチレンアルコールを硫酸化したものもある。

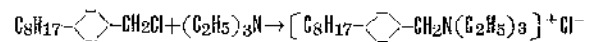
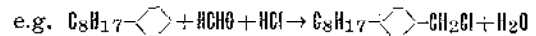


#### (ii) カチオン表面活性剤

カチオン表面活性剤は主として第4級アンモニウム塩でその他スルホニウム塩、ホスホニウム塩等も含まれる。

サバミン類、アンピクロ等のピリジニウム塩類、Velan Zelan 等は著名で説明を要しないので石油に関係深いものを若干挙げる。

オクチル或はドデシルベンゼンをクロルメチル化しアミン類と反応させるとカチオン表面活性剤が得られる。



ドデシルフェノール、エピクロロヒドリン及び  $(Et)_3N$  を混合加熱すると  $C_{12}H_{25}-\langle \rangle-OCH_2CH_2OHCH_2N(Et)_3$  が得ら

れる<sup>22)</sup>。ラウリルアルコールに10モル以下のエチレンオキシドを付加重合させたポリエチレングリコールラウリルエーテルを硫酸化しオートクレーブ中でジメチルアミン水溶液と加熱すると  $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2N(CH_3)_2$  が得られる<sup>23)</sup>。

その他2,4-ジグアニジノフェノールのアルキルエーテル塩<sup>24)</sup>、トリエタノールアミンモノソーダ塩にアルキルプロマイドを作用させ第4級アンモニウム塩としたもの<sup>25)</sup>、ベンジルクロライドとジエタノールアミンさらに低級脂肪酸、ジメチル硫酸と反応させた第4級アンモニウム塩<sup>26)</sup>、[N-2-di-methyl dodecylammonium ethyl] pyridium chloride の如き一般式  $[RN-(Me_2CH_2CH_2NR')_2]_2 \cdot 2X^-$  で示される2個の第4級窒素を含むもの<sup>27)</sup>、等数多く発表されている。

#### (iii) 非イオン表面活性剤

非イオン表面活性剤は水に溶解してイオンに解離しない系統の表面活性剤で分子中の一定の親水基と親油基との適当なバランスによつて効力を発揮するものである。親水基の性質は水酸基かエーテル結合基或はその組合せにより累積された極性の存在によつて得られる。非イオン表面活性剤の用途も拡張され最近 H. E. Bramston Cook の総説<sup>28)</sup>があるが非常な多方面に用いられる。

非イオン表面活性剤としては脂肪酸、高級アルコール、アルキルフェノール等にエチレンオキシドを付加重合させたものが今日では主として用いられており、その生産量も年々増加し石油系表面活性剤のうちでもより進展の期待されるものであるが、Bramston Cook からもアルキルベンゼンスルホン酸ソーダ塩の将来はこの非イオン活性剤が如何になるかということに左右されるとさえ述べている<sup>29)</sup>。

非イオン表面活性剤は決して新しいものでなく I.G. では既に1932年より生産且つ市販されていたもので例を次に示す。

生産と技術

商品名	構造式	用途
Emulphor STM	$R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	乳化剤
Igepal	$R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	浸透剤
L.asil	$\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{19}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	浸透剤
Soromin S.G.	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	繊維柔軟剤

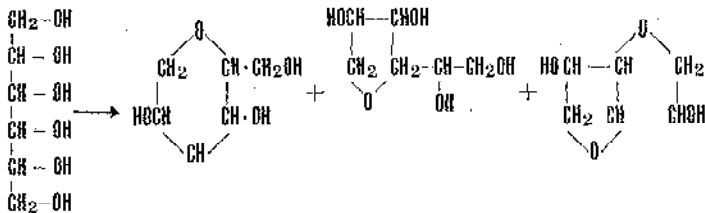
その後アメリカその他でも同様製品が大量に市販されている。

前述のごとくクメン法でフェノールが大量に生産されるようになりオクチル、ノニルフエノールの如きアルキルフエノールの量産可能と共にこれらのエチレンオキサイド付加物が相当市販されている。

フェノール、アルコールにエチレンオキサイドを付加したものは安定であり、脂肪酸を用いたものは加水分解され易い。又プロピレンテトラマーと  $\text{H}_2\text{S}$  の反応で合成される tert.-ドデシルメルカプタンとエチレンオキサイドの付加物は“Nonic 218”として市販されているが<sup>17)</sup>メルカプタン系のは酸化され易く酸性では臭のつく欠点がある。

エチレンオキサイドの代わりにプロピレンオキサイドも用いられるが、T. H. Vaughn らはプロピレンオキサイド重合物を疎水性原子団とし、これに 20~80% の割合にエチレンオキサイドを付加重合させ非イオン表面活性剤を合成<sup>30)</sup>している。又プロピレングリコールにプロピレンオキサイドを付加しポリオキシプロピレングリコールとしてこれにエチレンオキサイドを付加させたものも発表されている<sup>31)</sup>。

Atlas Powder Co. より出ている Span はソルビトールの脂肪酸モノエステルであるが、ソルビトールはエステル化の際次のように分子内エーテル生成閉環し実際はソルビタンのモノエステルである。



Span エチレンオキサイドを付加重合させたものが Tween である。

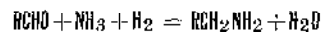
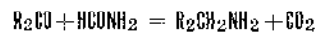
その他ドデシルアミンにエチレンオキサイドを付加させたもの<sup>32)</sup>、2-メルカプトベンゾチアゾールのエチレンオキサイド付加物<sup>33)</sup>、ベンジルクロライドと p-ヒドロキシビフェニールのフリーデルクラフト反応生成物にエチレンオキサイドを付加させたもの<sup>34)</sup>、脂肪酸とジエタノールアミンの縮合物<sup>35)</sup>、ジ-tert.-ブチル-m-クレゾ

ール<sup>35)</sup>、2-ブチルオクタノール<sup>37)</sup>、m-ペンタデシルフエノール<sup>38)</sup>、N-ケリルアルキレンジアミン<sup>39)</sup>等にエチレンオキサイドを付加させたもの、 $\text{BF}_3$  存在下アミノ置換脂肪酸アミドとエチレンオキサイドを反応させたもの<sup>40)</sup>等実に数多くの特許が出ている。

(iv) 両性表面活性剤

両性表面活性剤は水溶液中でアニオンになる基とカチオンになる基を同一分子中に含んでいるものをいう。厳密にいえばアニオンと非イオン、カチオンと非イオンを同一分子に含むものも含まれるが目下この種のものはない。両性表面活性剤については最近小森の綜説<sup>41)</sup>があるので詳しく述べないが石油系と目されるものを簡単に紹介しておく。

パラフィン蠟から得られるケトンとホルムアミド又はアルデヒド、ケトンとアンモニア及び水素を水の存在で反応させるとアミンを得るが、アルキルアミンは種々の両性表面活性剤原料となる。アルキルアミンはニトロアルカンの還元によつても得られる。

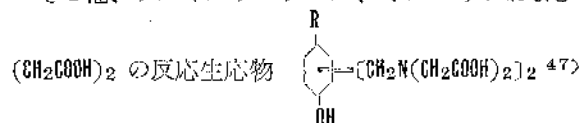


最近耐硬水性洗剤が注目され石けんに (EDTA (Ethylenediamine tetraacetic acid)) を加え  $\text{Ca}$  等のイオンを抑えることが行われているが、EDTA に類似したもので表面活性剤の性質を兼備した Sequestering agent が発表されている。一例を示すと次のごとくである。

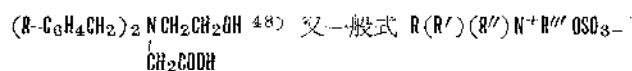
- i)  $\text{NaOOC}(\text{CH}_2)_{10}\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_{10}\text{COONa}$ <sup>42)</sup>  
 $\text{CH}_2\text{COONa} \quad \text{CH}_2\text{COONa}$
- ii)  $[\text{CH}_2\text{N}(\text{R})\text{CH}_2\text{COOH}]_2$  R:  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ -,  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ -,  $\text{C}_8\text{H}_{17}$ -<sup>43)</sup>
- iii)  $\text{R}(\text{CH}_2\text{COOH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ <sup>44)</sup>
- iv)  $\text{R}[\text{NR}'(\text{CH}_2)_n]_m\text{NR}_2'$  R:  $\text{C}_{16}\sim\text{C}_{18}$  vic-epoxy group<sup>45)</sup>  
n: 2~3  
m: 1~4  
R':  $\text{CH}_2\text{COOM}$  (M: H, Na)

これらに類似のものとして N-アルキルアルキレンジアミンにアルデヒド、ケトンと酸性亜硫酸ソーダの縮合物を反応させたもの例えば  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na})\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}(\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na})_2$  で示されるものが発表されている<sup>46)</sup>。

その他、アルキルフエノール、ホルマリンおよび NH-



アルキルベンゼンのクロルメチル化物にモノエタノールアミン更にモノクロル酢酸を反応させて得られる



[R, R', R'' は炭化水素で少くともその中の一つはアルキル基の長さ 1~24C 原子よりなるアリルメチル又はアルキルアリルメチル、R''' は 1~7C アルキレン] で示されるもの等が発表されている<sup>49)</sup>。

## むすび

石油系表面活性剤につき現在使われているもの又は興味深そうなものにつき概略を述べたが徒らに項目の羅列に終わった感がある。しかし今や表面活性剤は石油化学工業の進展に伴つて油脂系に代り石油系が主流となつてゐることは否めない。我国においては現在原料は輸入にまも石油系の占める位置は低い、漸く石油系表面活性剤に対する認識が高まりつつあるので、近い将来我国の石油化学工業の発展と共に石油系表面活性剤の生産および需要は伸張するものと思われる。

## 文 献

- 1) M. E. Chidex, *Petroleum Refiner*, **33** (7), (1954)
- 2) 渋谷, *油脂化学協会誌*, **3**, 63 (1954)
- 3) L. F. Hatch, *Petroleum Refiner*, **34**, [10], 121 (1955)
- 4) Groggins, "Unit Process in Organic Synthesis" P. 556 (1952)
- 5) e.g. *Brit.* 718, 723 (1954), *C.A.* **50**, 2649 (1956)
- 6) K. Ziegler et al, *Angew. Chem.*, **67**, 424-6 (1955)
- 7) *U.S. 2*, 633, 473 (1953)
- 8) e.g. *Ger.*, 914, 606 (1954), *Ger.*, 913, 419 (1954) *C.A.* **48**, 12433, 12434 (1954)
- 9) *Ger.*, 849, 106 (1952), *C.A.* **49**, 9299 (1955)
- 10) *Ger.*, 767, 428, 764, 950 (1952), 766, 25, 767, 812 (1953)
- 11) *Ger.*, 762, 967 (1954), *C.A.* **48**, 12432 (1954)
- 12) *Gers.*, 881, 509 1953, *C.A.* **48**, 12435 (1954)
- 13) *G.C. In, Reep, Ind, Eng. chem.*, **47**, 2 (1955)
- 14) *U.S. 2*, 653, 970 (1953), *C.A.* **48**, 7322 (1954)
- 15) P.H. Ravenscroft et al, *J. Am. Oil Chemist, Soc.*, **32**, 418 (1955)
- 16) R. Grab, *Ann.*, **57**, 746 (1952)
- 17) S.F. Birch, *J. Inst. Petroleum*, **38**, 72 (1952)
- 18) J.E. Kircher, *Ind.Eng. Chem.*, **46**, 1925 (1955)  
H.E. Bramston Cook, *ibid*, **46**, 1922 (1955)  
F.N. Baumgartner *ibid*, **46**, 1349 (1955)  
W. Griess, *Fette Seifen Anstrichmittel*, **57**, 24, 168, 236 (1955)  
L.M. Kogan, *Khim. Prom.* **1954**, 105, *C.A.* **49**, 1348 (1955)
- Ger.*, 762, 426 (1953), *C.A.* **48**, 12432 (1954)
- U.S. 2*, 703, 330 (1955), *C.A.* **49**, 4274 (1955)
- Ger.*, 825, 258 (1951), *C.A.* **49**, 7272 (1955)
- 19) *U.S. 2*, 688, 633 (1954), *U.S. 2*, 712, 530 (1955)  
*Ger.*, 834, 567 (1952)
- 20) *Ger.*, 744, 122 (1952), *C.A.* **49**, 7271 (1955)
- 21) *Ann.*, **562**, 23 (1949), **565**, 22 (1949), **586**, 147 (1949), **588**, 71 (1954)  
*Ger.*, 743, 570 1954, *C.A.* **48**, 12432 (1954)
- 22) *U.S. 2*, 547, 965, *C.A.* **46**, 135 (1952)
- 23) *Swiss.*, 258, 749, *C.A.* **47**, 11749 (1953)
- 24) *C.A.* **48**, 3049 (1954), *C.A.* **49**, 12863 (1955)
- 25) H. Sturm, *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 186 (1953)
- 26) *U.S. 2*, 653, 156 (1954), *C.A.* **49**, 7275 (1955)
- 27) *U.S. 2*, 617, 806 (1952)
- 28) H.E. Bramston Cook, *Soap*, **31**, 5, 47 (1955)
- 29) H.E. Bramston Cook, *Ind. Eng. Chem*, **46**, 1922 (1955)
- 30) T.H. Vaughn, *J. Am. Oil Chemist' Soc.*, **29**, 240 (1952)
- 31) *U.S. 2*, 674, 619 (1954), *C.A.* **48**, 9728 (1954)
- 32) 小田, *化学と工業*, **7**, 5 (1954)
- 33) *Brit.*, 692, 414 (1953), *C.A.* **48**, 1035 (1954)
- 34) *U.S. 2*, 629, 743 (1953), *C.A.* **48**, 1034 (1954)
- 35) *U.S. 2*, 679, 509 (1954), *C.A.* **48**, 9727 (1954)
- 36) *U.S. 2*, 709, 683 (1955), *C.A.* **49**, 13674 (1955)
- 37) *Swiss.* 291, 501 (1953), *C.A.* **48**, 7322 (1954)
- 38) *Swiss.* 288, 413 (1953), *C.A.* **48**, 6720 (1954)
- 39) *U.S. 2*, 695, 314 (1954), *C.A.* **49**, 2762 (1955)
- 40) *U.S. 2*, 681, 354 (1954), *C.A.* **48**, 9730 (1954)
- 41) 小森, *油化学* **5**, 189 (1956)
- 42) *Brit.* 721, 196 1955, *C.A.* **49**, 11304 (1955)
- 43) *Brit.* 723, 317 (1955), *C.A.* **50**, 5024 (1956)
- 44) A.J. Bruno et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2723 (1956)
- 45) *U.S. 2*, 712, 544 (1955), *C.A.* **50**, 6502 (1956)
- 46) *U.S. 2*, 688, 851 (1954), *C.A.* **48**, 9087 (1954)
- 47) *Swiss.* 288, 380, *C.A.* **48**, 6722, (1954)
- 48) *U.S. 2*, 697, 656 (1954), *C.A.* **49**, 6632 (1955)
- 49) *U.S. 2*, 699, 991 (1955), *C.A.* **49**, 6631 (1955)