

アニオンおよび非イオン表面活性劑

大阪大学工学部 応用化学教室* 榊原清三郎

1 緒 言

石ケン是最も古典的、かつ普遍的なアニオン表面活性劑であり、ロート油、高級アルコールの硫酸エステル塩およびアルキルアリルスルホン酸塩などは何れもアニオン活性劑に属する。アニオン活性劑は表面活性劑の中では生産量の多いこと、種類の多いこと、多方面の用途を有することでは他の種類の表面活性劑の追隨を許さない。しかし生産量において、かつてはこの分野の大部分を占めていた石ケンに代つて近年では高級アルコールの硫酸エステル塩およびアルキルアリルスルホン酸塩が大きな部分を占めるようになっており、この傾向は今後も続くと思われる。特に石油化学製品が多量に市場に出廻るにつれてアルキルアリル系製品が多くなつて行くと思われるが、この部分は本書の石油系製品の所で述べられているのでここでは取扱わない。

非イオン表面活性劑の中で現在最も著名であるのは酸化エチレンを附加させて得られるポリオキシエチレン系化合物である。ソルビトールやグリセリンの脂肪酸モノエステルも有用な非イオン性乳化劑であり、これに酸化エチレンを作用させたものもまたしばしば用いられる。現在市販されている化粧品や繊維処理剤にはこれらの非イオン表面活性劑を含んでいるものが非常に多く、これによつてそれ以前の製品よりも品質や性能を一段と向上せしめている。

最近の電気洗濯機用粉末洗剤の中には硫酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、Na-CMC（カルボキシメチルセルロースのNa塩）などが多量に混入されている。これらはビルダーと総称されているが、今日では適量のビルダーの添加は洗淨力を増大せしめる効果があることが証明されている。その他特殊な効果をあげるために殺菌劑、螢光染料、金属イオン捕獲劑などを添加することがある。

つぎにアニオンおよび非イオン表面活性劑の主要なものにつき、項目を分つて説明する。

2 アニオン表面活性劑

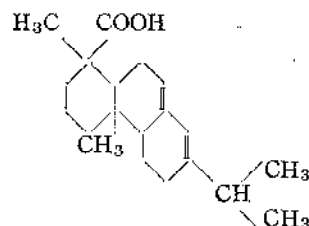
1. カルボン酸塩 通常石ケンは長鎖カルボン酸のナトリウム塩である。この長鎖カルボン酸は動植物油脂

として天然に広く産する。これらのカルボン酸には飽和のものゝ不飽和のものゝとがあり、またリノレイン酸のようにヒドロキシル基を持つたものもある。直鎖飽和カルボン酸を例にとると石ケンとしての性質を示し始めるのは炭素鎖がC₈以上になつてからであり、またC₂₀ないしC₂₂を超えるとそのカルボン酸から作つた石ケンは水に難溶となるため事実上は用いられなくなる。石ケン製造用として最も重要なのはC₁₂~C₁₈の飽和または1個の2重結合を有する直鎖脂肪酸である。

この条件を満足させ、しかも安価に大量に得られる原料油脂としては牛脂、ヤシ油、パーム油などがある。これらを石ケンにするにはケン化釜を用いるかまたは現今では遠心力を応用したシャーププレス法やポドビルニヤク法による連続製造装置によつて直接NaOHを作用させてケン化するか、またはこれらの油脂を先づ加水分解して遊離の脂肪酸を製し、その後NaOHで中和して石ケンとする方法がとられる。NaOHやKOHなどのアルカリ金属化合物以外に特殊な目的のために種々の有機塩基やアンモニヤを用いて石ケンを製造する。これらの場合にはすべて遊離脂肪酸を中和する反応方法がとられる。モノ、ジ、およびトリエタノールアミン、イソプロパノールアミンおよびモルフオリンは広く用いられ、その製品は有機溶劑可溶石ケンや乳化劑として著名である。

ロー類をケン化して作つた石ケンも稀に用いられる。この製品には純石ケン分の他に高級アルコール、炭化水素、ステリンなどが含まれており、これから純石ケン分のみを単離することは困難である。それよりもむしろ高級アルコールなどの乳化能に注目して、混合物のまま乳化劑や化粧品の製造に用いる。この原料となるロー類にはキャンデリラロー、蜜ロー、ラノリンなどがある。

右図のようなアピエチン酸を主成分とするロジン酸も石ケン製造用に用いられる。これから製した石ケンは普通の脂肪酸石ケンに混合して増量劑として、またその溶解度、起泡力を向上させるに用いる。



亜硫酸パルプの副産物として得られるトール油も注目されている石ケン製造用原料である。この成分は脂肪

* 大阪市都島区東野田町9

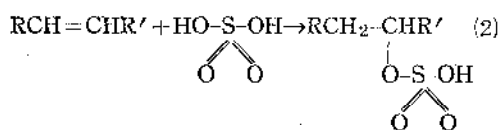
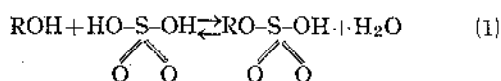
生産と技術

酸と樹脂酸との混合物である。この樹脂酸はフェナンスレン核を持つているが、アビエチン酸とは異なるものである。トール油から製した石ケン是最も安価であり、トール油の精製、脱色、脱臭およびカルボン酸の分別について多くの特許がある。

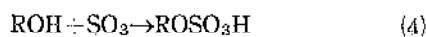
一般に石ケンは硬水中ではその中に含まれているカルシウムやマグネシウムと化合して不溶性の塩を作るため硬水中では用いられないし、また絹、羊毛、ナイロン製品などの洗浄にはそれらの繊維を劣化させるために用いられないが、価格が低廉であるということと高い洗浄力を持つていることとはそれらの欠点を補うものである。

2. 硫酸エステル塩 硫酸エステル塩はスルホン酸塩と同様に上記のような石ケンとは異つて硬水中でもよく溶けて表面活性を示し、また水中で加水分解を超さないから一般に水溶液は中性で絹、羊毛、ナイロンなどの洗浄用としてもすぐれているものが多い。スルホン酸塩のほとんど総べてのものは石油からの製品であり、これについては本文の範囲外であるのでここでは述べない。

硫酸エステル塩はヒマシ油または高級アルコールなどのヒドロキシル基、またはオレイン酸などの2重結合に硫酸などを作用させて次式のように硫酸エステル基を導入した後、アルカリで中和して製する。



(1)式の反応は他のエステル化反応と同様に可逆反応であり、反応混合物から水を除去しなければならない。そのために硫酸の代りに発煙硫酸、クロルスルホン酸、無水硫酸などを用いることがある。(3)および(4)式にその反応を示す。



(3)および(4)式の反応は定量的に進行するが(1)式の反応では生成した水を除去するために大過剰の硫酸を用いなければならない。

(4)式の反応は連続的に大量に硫酸エステルを製造するに適する。その1例³⁾としてヒドロキシル化合物と無水硫酸とを別々に液体SO₂に溶解しておき、両者をノズルから噴出させ衝突させることによつて瞬間的に硫酸化を完結させる方法がある。

硫酸エステル塩の中で最も古くから用いられ、しかも従来最も広く使用されて来たのはいわゆる「硫酸化油」として知られているグリセリド硫酸化物である。これの

原料に用いられるグリセリドはオリーブ油のようにオレイン酸を主成分とするものかまたはヒマシ油のようにリシノレイン酸を主成分とするものが多い。ロート油もこれらの原料から製造され、比較的結合硫酸量は少い。これらの原料から作つた製品は繊維処理剤として古来多く用いられて来た。また牛脂のように比較的飽和脂肪酸を多く含むグリセリドから製した硫酸化油は固体であり、乳化剤として用いられる。魚油のように多不飽和脂肪酸を多く含む油脂は硫酸化の場合に多くの副反応を伴うので特別の注意が必要である²⁾。ヒマシ油を水素添加して得られる12-ヒドロキシステアリン酸のグリセリドは硫酸化によつて軟膏基剤として用いられるという報告³⁾がある。

「硫酸化油」については猪口、西沢両氏等⁴⁾の広汎な研究がある。

高度硫酸化油を製するには特別な手段を用いねばならない。すなわち未反応油をハロゲン化炭化水素等で抽出したり⁵⁾、硫酸化剤として発煙硫酸、クロルスルホン酸を用いたり、無水酢酸アセチルクロリド、アセチル硫酸等の脱水溶媒を添加する⁶⁾方法が推奨されている。またすでに述べたように液体SO₂中で無水硫酸または発煙硫酸を作用させる方法⁷⁾もよい。

上記のようなグリセリドではなくて遊離脂肪酸を硫酸化したものもまた用いられ、繊維処理用のカルシウム石ケン分散剤としての用途がある⁸⁾。

マツコウクジラ油は脂肪酸と高級アルコールのエステルであるが多量の不飽和酸と不飽和アルコールを含む。これを硫酸化したものは繊維の柔軟仕上げ剤および潤滑油添加剤としてよく用いられる。

リシノレイン酸またはオレイン酸の低級アルコールエステルを硫酸化するとそれらのグトセリドを硫酸化したものよりも起泡力および湿潤力のかなりすぐれた製品ができる。特に繊維処理剤として用いた場合に適当な潤滑性を与える効果がある。サンフオライズ加工を行う綿織物を処理するのによく用いられる。

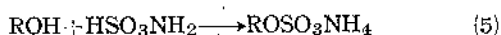
高級アルコールの硫酸エステル塩はDumasが1836年に始めて sodium cetyl sulfate C₁₆H₃₃OSO₃Na を合成して以来、今日まで発展普及して来た。原料高級アルコールは一般にヤシ油などから高圧還元工程⁹⁾を経て得られるC₈~C₁₈の飽和第1級アルコール(C₁₆アルコールはクジラローの加水分解¹⁰⁾からも得られる)およびマツコウクジラ油から得られるオレイルアルコールが主として用いられる。これらの原料から得られる硫酸エステル塩の中、比較的高級のものは室温で最高の表面活性を示し、比較的高級のものはいずれも高い温度で洗浄力や湿潤力が最高となる。

オレイルアルコールは硫酸を用いて硫酸化すると相当する飽和アルコール硫酸化物よりも結合硫酸の多い製品が得られ、またスルファミン酸を用いて硫酸エステルを作ると¹¹⁾炭素-炭素2重結合を未変化のまま残したものが出来る。これらの硫酸エステル塩は何れも用途によつてはすぐれた特徴を發揮する。

オレイルアルコールの原料をマツコウクジラ油にのみ求めず、他の原料すなわちオレイン酸などから大量生産することは望ましいことである。これには選択的水素添加による方法、金属石ケンの高圧還元による方法およびナトリウム還元を用いる方法がある。選択的水素添加法には小森教授¹²⁾の酸化亜鉛、酸化鉄などを触媒とする広汎な研究および亜鉛-バナジウム触媒等を用いる特許文献¹³⁾がある。金属石ケンの高圧還元法は錫石ケン、鉛石ケンなどを水素加圧下に還元する方法¹⁴⁾である。ナトリウム還元法は Beauvalt-Blanc 法と呼ばれているもので低級アルコールと金属ナトリウムを用いてカルボキシル基のみを還元する方法¹⁵⁾である。これは金属ナトリウムが安価に得られるアメリカでは広く行われており、我国でも近く実施される予定である。

高級アルコールから硫酸エステル塩を製するには上述の硫酸化油などの場合と同様に硫酸、発煙硫酸、クロルスルホン酸または無水硫酸を用いて製するが、炭素-炭素2重結合や第2級ヒドロキシル基を硫酸化する場合よりも一般に反応は円滑に進む。

高級アルコールの硫酸化はまた尿素等を触媒としてスルファミン酸を用いても容易にできる。この場合には硫酸化と同時に中和も行われ、下式のように1工程で硫酸エステル塩が得られる。下にその実験例を示しておく。



実験例 100ml ビーカーに蒸溜ラウリルアルコール20gを採り、これに尿素2gおよびスルファミン酸12.5gを加え、砂皿上で125~135°Cに加熱攪拌する。反応は数分後に急に激しくなるから適度に冷却して145°C以上に上らぬようにする。反応は15~20分で終る。反応生成物は熱時は高粘度白色半固状であるが、デシケーター中で放冷すると白色固体のほとんど水を含まない硫酸エステルアンモニウム塩が得られる。洗剤等実用上からはこのままかまたは微量に残存する過剰のスルファミン酸を中和してから用いて差支えない。(実験例終り)

硫酸エステル塩、特に硫酸を用いて製したそれは多量の無機塩(たとえばNa₂SO₄)を含んでいる。用途によつてはこれを除去する必要がある。

無機塩を除くには大別して2つの方法がある。その1つは低級アルコール類を用いて硫酸エステル塩を抽出する方法であり、他の1つは水に可溶で無機塩を溶解しな

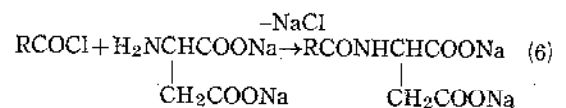
い溶媒かまたは水に僅かに可溶で硫酸エステル塩を非常によく溶解する(勿論無機塩を溶解しない)溶媒を用いていわゆる“splitting out”する方法¹⁶⁾である。これは例えばイソプロパノール、ブタノール、ヘキシルアルコール、テルピネオール、アセトン、メチルエチルケトン、Cellosolveなどの溶剤を無機塩を含んだ硫酸エステル塩の濃厚溶液中に混合すると硫酸エステル塩の大部分を含む有機溶剤溶液(上層)と無機塩の水溶液(下層)とが2層に分離することである。この方法は工業的に大量に生産するのに適している。

高級アルコール硫酸エステル塩はナトリウム塩として市販されるものが多く、粉末またはペースト状のものが多い。粉末の場合には硫酸エステル塩として25~90%含んでおり、残部はNa₂SO₄等の無機塩が大部分で、少量のNa-CMCを混入したのものもある。これらの無機塩およびNa-CMCは単なる増量剤ではなく、洗浄力を増強し、汚染の再沈着を防止するものである。ペースト状のものは硫酸エステル純分25%位のものも多く、残部は無機塩および水からできている。硫酸エステルのトリエタノールアミン塩はシャンプーとしてよく使われている。

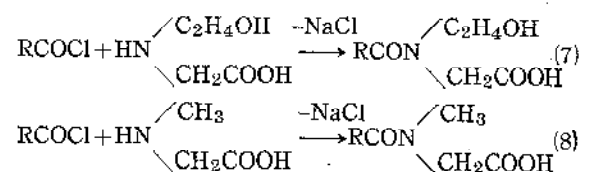
3. 脂肪族アミド誘導体 脂肪族含窒素誘導体の1つとしてアミドが年を追うて大量に生産され、用途も拡張されて来ているが、アニオン表面活性剤の原料としても重要視されて来ている。またアミドを直接原料として用いなくても脂肪酸ハロゲン化物等にアミノ酸等を縮合させてアミド誘導体を得ている例もある。

アミド誘導体の中には特別の用途を持ち、かなり大量に生産されて重要なものも多い。

この分野の初期の特許¹⁷⁾として有名なのは(6)式のように脂肪酸クロリドとアスパラギン酸をアルカリ水溶液中で縮合させて得られるアミド誘導体である。これは木綿やビスコース繊維のマーセル化処理の場合に使われる。



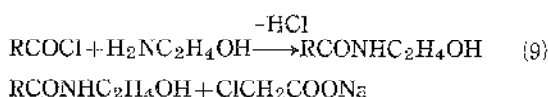
これと同様にして脂肪酸クロリドとN-β-ヒドロキシエチルグリシンまたはN-メチルグリシンからそれぞれ次のようなアミドメチルカルボン酸を得る特許¹⁸⁾,¹⁹⁾がある。これらは何れもすぐれた耐石灰性と耐酸性を持った洗剤である。



脂肪酸またはそのクロリドにモノエタノールアミンを縮合させ、次にモノクロル酢酸塩を作用させてアミドカ

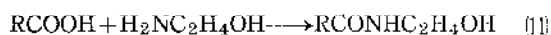
生産と技術

ルボン酸を得るとの特許²⁰⁾もある。



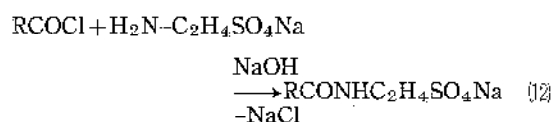
実用的には上記のように個々のアミノ酸を用いずその混合物を用いてもよい筈である。この見地からタン白質をアルカリで加水分解して得られるアミノ酸類およびポリペプチド類の混合物を脂肪酸ハロゲン化物と縮合させてすぐれた表面活性剤が得られている²¹⁾。Lameponなる商品名で知られているのはこのようにして製したものである。これは耐石灰性、保護コロイド性にすぐれ、乳化剤、繊維の柔軟剤、化粧品製造用、シャンプーなどにしばしば用いられる。

(9)式のようにして製したアミドアルコールは既述の方法によつて硫酸化すると起泡力のよいすぐれた表面活性剤となる。原料アミドアルコールは(10)式のように脂肪酸とモノエタノールアミンとを 170~180°C に加熱して縮合させてもできる。

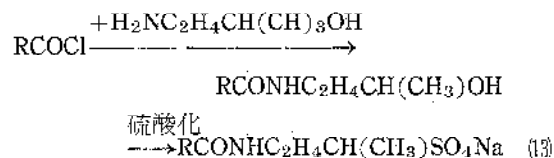


しかしこの場合には少量の $\text{RCOOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$ も副生し、これが最終製品の洗浄力、混濁力、起泡力を減退させる。これを防ぐには(9)式の方法を用いるかまたは脂肪酸エステルを(11)式の脂肪酸の代りに用いて製するとよい²²⁾。

同様の製品はまたエタノールアミンの硫酸エステルを(12)式のように脂肪酸ハロゲン化物に縮合させても得られる²³⁾。



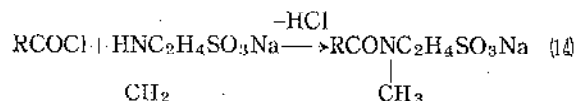
モノエタノールアミンの他にジエタノールアミン、 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{NC}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ ²⁴⁾、および m-アミノシクロヘキサノール²⁵⁾を用いるという報告もある。よく知られている Igepon B は次式のようにして製する。



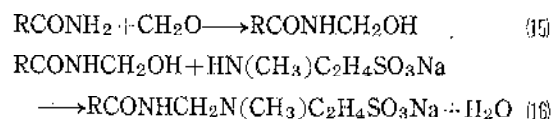
これらのアミドアルコール硫酸化物は水溶液またはペースト状として放置すると除々に加水分解する。従つてこれを貯蔵、市販するには乾燥粉末とする必要がある。

オレイン酸クロリドにメチルタウリンをアルカル溶液中で作用させると(14)式のようにイゲポン T²⁶⁾ができる。

これは今尚繊維処理剤、洗浄剤等として賞用されており、特に酸、アルカリ中でもほとんど加水分解されない特性がある。このため市販品には粉末ばかりでなくペースト状、ゲル状のものもある。



アルキルアミドにホルムアルデヒドを作用させると(15)式のようにしてメチロールアルキルアミドが得られるが、これにメチルタウリンを作用させてもよい表面活性剤となる²⁷⁾。



3 非イオン表面活性剤

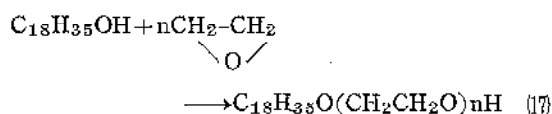
上に述べたアニオン表面活性剤のみならずカチオンおよび両性表面活性剤もすべてイオンの解離によつて疎水性基を水に溶解している。非イオン活性剤はこれ等とは異り、全くイオン解離の助けによらずに、親水性のヒドロキシル基またはポリオキシエチレン基によつて疎水性基を可溶としているのである。従つてイオン性表面活性剤よりも一般に種々の有機溶剤に溶け易く、また酸化エチレンの附加モル数の増減によつて製品の HLB を広範囲に変えることができる。このことが非イオン活性剤が乳化剤として賞用される理由である。

古くからよく知られているグリセリンの脂肪酸モノエステルも 2 個の OH 基を持ち、非イオン活性剤の一種である。ただしこれは水溶性というよりもむしろ油溶性の乳化剤として用いられている。

現在非イオン活性剤として最も広く用いられ、かつ製造されているのはポリオキシエチレン誘導体である。上記のグリセリンの脂肪酸モノエステルまたはエチレングリコール、ペンタエリスリトール、ブドウ糖などの脂肪酸モノエステルに酸化エチレンを附加させると水溶性の非イオン活性剤となり、また高級アルコール、脂肪酸またはソルビトール等に附加させても酸化エチレン附加モル数に応じて油溶性または水溶性のポリオキシエチレン誘導体得られる。これらについて以下順次に説明する。

ラウリルアルコール、オレイルアルコールなどの高級アルコールのポリオキシエチレン誘導体は最もよく用いられる非イオン活性剤である。例えばオレイルアルコールに 0.5~2% の粉末水酸化ナトリウム触媒を加え、160~180°C に加熱して酸化エチレンを通じると少時の誘導期間の後に附加反応が起つて次式のようにポリオキシエ

チレンオレイルエーテルが得られる。

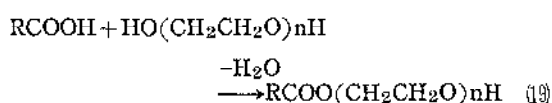
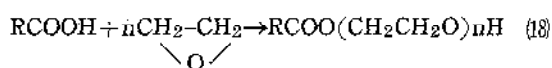


(17式において $n=6\sim 8$ に達した時には生成物は水溶性となる。それ以下の附加モル数のときには油溶性で乳化剤として用いられる。 $n=6\sim 8$ のものは羊毛処理剤および中性油、鉱物油の乳化剤として適している。 $n=10\sim 15$ のときの製品は木綿およびレーヨンのよい洗浄剤となる。しかし起泡力は比較的少ない。また $n=20\sim 30$ のときにはすぐれた乳化剤として用いられる。

これらの非イオン活性剤を硫酸化するとアニオン表面活性剤となるが、羊毛および木綿のよりすぐれた洗浄剤として用いられる。また硫酸化は疎水基を可溶性にするための酸化エチレンの所要量を少なくする。すなわちオレイルアルコールに5モルの酸化エチレンを附加せしめ、さらに硫酸化したものは酸化エチレンを15モル附加させたものと類似した性質を有する。

以上述べた高級アルコールを原料とする非イオン活性剤に対してより安価な脂肪酸を原料とするポリエチレングリコールの脂肪酸エステルがある。

この製法に2種ある。その1つは個式のように脂肪酸と酸化エチレンを加圧下に反応させる方法であり、他の1つは個式のようにポリエチレングリコールを脂肪酸でエステル化する方法である。この反応は普通のエステル化法を用いて容易に進行する²⁸⁾。ここで用いるポリエチレングリコールは水またはエチレングリコールにアルカリの存在下で酸化エチレンを作用させるとできる。

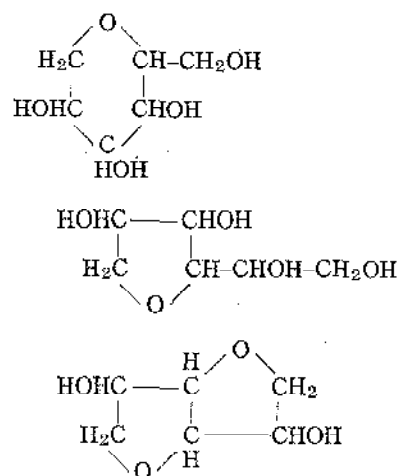


(19式の反応のときには副生成物としてジエステルができる。

ポリエチレングリコールの脂肪酸エステルは前述のポリオキシエチレンアルキルエーテルと同様な性能を有し、溶解性、洗浄力の大きなることおよび起泡用の比較的小なることが類似している。しかし乳化力はエステル型の方がすぐれている場合が多い²⁹⁾。しかしエステル型のものは高温、強アルカリ性では加水分解される欠点がある。普通の洗浄剤としての用途などには十分であり、アセテート繊維帯電防止剤として用いている特許³⁰⁾もある。

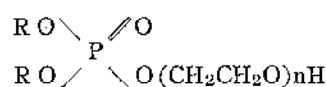
“Tween”という名で知られている脱水ソルビトール誘導体の一群がある。脱水ソルビトールはブドウ糖を水

素添加した後脱水したもので次のような構造式を持つと考えられている³¹⁾。



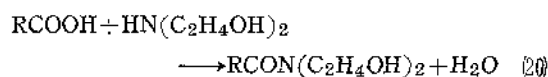
市販品はこれらの混合物である。この脱水ソルビトールは2~4個のOH基を持つており、このうちの1~3個を脂肪酸によつてエステル化し、他を酸化エチレンによつてポリオキシエチレンエーテルとしたものがTweenである。このエーテル化する前の物質、すなわち脱水ソルビトールの脂肪酸エステルは商品名“Span”として市販されている。Spanは油溶性乳化剤として広く用いられ、Tweenもまたアルコール類、炭化水素、ハロゲン化炭化水素等に溶解、乳化剤、湿潤剤、可溶化剤としてよく用いられている³²⁾。

磷酸 H_3PO_4 は3個のプロトンを持つているがこの中の2個を中級アルコールでエステル化し、残りの1個をポリエチレングリコールを用いてエステル化すると水溶性の非イオン活性剤が得られる。これは“Victawet”なる商品名で知られている。これは次のような構造を有している。



酸化エチレン系試薬を用いなくて製せられる重要な非イオン活性剤がある。これは“Ninol”なる商品名で知られているもので1モルの脂肪酸と2モルのジエタノールアミンを開放容器中で $150^\circ\sim 170^\circ\text{C}$ に加熱攪拌して製したものである。

一般に脂肪酸とジエタノールアミン各1モル宛を混合加熱すると20式のような反応が起るがNinolの場合にはもう1モルのジエタノールアミンが反応に与つている。



このもう1モルのジエタノールアミンがどのような形で反応しているかはまだ完全には説明されていないが、20式の生成物ともう1モルのジエタノールアミンとを単

生産と技術

に混合しただけでは Ninol のような働きは全くしない。すなわち濁った溶液となり、洗浄力も湿潤力もない。所がこの混合物を 120~140°C に加熱すると Ninol と全く同じ効力を持つようになる。この変化は脱水や重量変化を伴わない。すなわち縮合は起つていない。この変化を物理的に考えて分子のミセル化によるという説もある。ここで興味ある 事実 は Ninol 型活性剤が有効であるためには未反応の脂肪酸が少量存在している必要があり、これがアミン石ケンとなり、混合ミセルを形成し、活性物質となつているという説が有力である。

とにかく Ninol は黄褐色の粘稠な液体で、水によく溶け、強力な洗浄剤、湿潤剤である。ただ酸性にすると濁つてほとんど効力はなくなる³³⁾。

4 結 言

以上はアニオンおよび非イオン活性剤の主要なものについて、その製法、性質等を概説した。これらの活性剤も他の種類の活性剤と同様に進歩変遷が烈しく、今日重要視されている活性剤も必ずしも明日のそれであるとは限らない。特に石油化学工業の発展による原料関係物質、例えば酸化エチレン、アルキルベンゼン等の大量生産はこれに拍車をかけるものと思われる。しかし表面活性剤の利用度は今後も急速の増加をたどると考えられる。

引用文献

- 1) J. Fincke, U. S. P. 2,634,287 (1953)
- 2) D. Burton, L.F. Byrne, Chem. Abst. **48**, 8562f (1954)
- 3) Fiero, Loomis, J. Am. Pharm. Assoc., **34**, 218 (1945)
- 4) 岩口、西沢等、工化、**32**, 141,145 (1929) ; **33**, 997,1002 (1930) ; **35**, 429,437,443,450 (1932)
- 5) U. S. P. 2,280,118 ; 2,203,524
- 6) U. S. P. 1,980,342 ; F. P. 688,637 ; G. P. 564,759 ; 614,347 ; 666,828
- 7) B. P. 346,945 ; 404,364
- 8) A. M. Schwartz, J. W. Perry, "Surface Active Agents" P. 50 (1949)
- 9) U. S. P. 2,091,800 ;
小森、豊田、油脂化協、**3**, 30 (1953) ;

- 松田、豊田、同誌、**4**, 10 (1955) ;
豊田、同誌、**4**, 63 (1955) ;
B. P. 433,549 ; Swiss P. 178,814 ;
U. S. P. 2,032,383 ; U. S. P. 1,839,974
G. P. 670,832 ; B. P. 440,934 ; 594,481 ; 617,542
- 10) U. S. P. 1,962,941 ; G. P. 616,765 ; U. S. P. 2,021,926 ; 2,245,538 ; 2,114,043
- 11) 小森、神原、南部、油脂化協、**1**, 73 (1952)
- 12) 小森、工化、**41**, 419 (1938) ; 同誌、**42**, 81,246 (1939) ; 同誌、**43**, 52,273,743,910 (1940) ; 同誌、**44**, 740 (1941) ; 同誌、**45**, 79,369 (1942)
- 13) U. S. P. 2,374,379
- 14) 小森等、工化、**53**, 224 (1950) ; 同誌、**55**, 237 (1952)
- 15) U. S. P. 2,019,022 ;
E. F. Hill et al., Ind. Eng. Chem., **46**, 1917 (1954)
- 16) U. S. P. 2,152,162 ; B. P. 538,375 ; G. P. 670,297 ; U. S. P. 2,081,865 ; G. P. 640,681
- 17) G. P. 546,942
- 18) U. S. P. 1,973,860
- 19) G. P. 635,522
- 20) F. P. 794,012
- 21) B. P. 523,466 ; U. S. P. 2,167,931
- 22) "Surface Active Agents" P. 74
- 23) U. S. P. 1,932,180
- 24) B. P. 414,403
- 25) Swiss P. 187,421 ; 189,302
- 26) U. S. P. 1,932,180 ; G. P. 584,703 ; 633,334 ; B. P. 341,053 ; 343,524 ; 360,982 ; 372,389 ; 389,543
- 27) B. P. 446,912
- 28) U. S. P. 2,275,494
- 29) G. P. 623,482 ; 626,491
- 30) B. P. 563,725
- 31) "Surface Active Agents" P. 209
- 32) U. S. P. 1,959,930 ; G. P. 544,921 ; 628,715 ; U. S. P. 2,322,820~1 ; 2,380,166
- 33) U. S. P. 2,404,297