

ANTU と比し特に注目すべきである。(殺鼠効力立場からクマリン誘導体が睡眠剤或は抗菌性物質を対象とする研究が行われており、今後これらのクマリン誘導体から優れた医薬品が発見されることも期待される。

### 加藤好夫：界面活性剤の進歩

#### Yoshio Kato : Progress of Surface Active Agents

界面活性剤 Surface active agents, or Surfactants, Grenzflächenaktive Stoffe の薬剤学, 製薬学, 微生物学等の薬学領域における利用研究は近年次第に盛んとなり, この傾向は昭和29年度第7回日本薬学大会の研究発表に於て特に顕著に認められた。この事実は界面活性剤の進歩を物語るに充分である。

元来界面活性剤は繊維工業に於ける加工, 染色助剤としての利用にその端を発し, 次第に進展して現今では繊維工業ばかりでなく医薬品, 農薬, 化粧品, 食品, 金属, 塗料, 写真等の各工業方面にまで凡く応用されるという時代の寵児的存在となつて来た。従つて新しい界面活性剤の数も毎年増加の一途を辿り, 現在では数百種類に達する製品が利用されているという盛況である。

こゝに於て界面活性剤の進歩を辿り, 各合成製品とそれらの応用の傾向についての近況を纏めて紹介する次第である。界面活性剤については既に多数の紹介文献(1)~(9)があるので一応これらの文献を参考として論を進めた。しかし界面活性剤の作用理論等についての詳細は既刊の著書文献(6)(10)~(12)にゆずることとしてここには省略した。

#### 来 歴

古代ローマ人は牛脂と木灰よりポマードや軟膏を調整していたが(8)(13), これが洗剤として利用されたのはずつと遅れての事である。この石鹼の発見は現今の界面活性剤の根源ともいふべきであろう。1830年頃には Runge, Mercer 等により硫酸化油, ロート油 Türkischrotöl が製造されて硫酸化油の端緒を拓き, 1896年 J. Stockhausen(14) は更に広く各種硫酸化油の合成を行い, モノポール石鹼 Monopulseife を出した。

これらの製品は共に繊維工業の染色助剤として応用されてきたが, 酸や硬水に不安定のため種々研究が続けられ, この欠点を除くのととしてその後1917年 I. G. の F. Günther(15) により アルキルナフタリンスルホン酸塩 "Nekal" が合成せられ, 1925年には高度硫酸化油の合成が完成して, Böhme 会社により "Avirol KM extra" (16), I. G. の F. Münz により "Intrasol C" (17), 1927年に Stockhausen 会社の F. Höchtlen 等により "Prästavitol V" (18), 等が続々市販され硫酸化油時代を形成した。またその頃の新傾向の製品では酸アミド誘導体として Ciba より "Sapamin" (19) が市販され, 逆性石鹼の端緒を拓いた。当時脂肪酸の高圧還元による高級アルコールの合成が完成され, 各種高級アルコール硫酸エステル合成が盛んとなり, 1928年 Böhme 会社の H. Bertsch により "Gardinol", "Fewa" (20)(21) が新洗淨剤として発売された。

わが国においても高級アルコール工業の勃興と共に西沢(22)等は抹香鯨油からの セチルアルコールの分取に成功し, その硫酸エステル塩類を合成してその界面活性を検した。Lattermoser(23) 等はラウリル, セチル, ステアリルアルコールの硫酸エステルの金属塩を合成してその界面張力をしらべた。篠崎(24) 等はオクタデシル硫酸

エステル，上野(25)(26)等はラウリル，オレイル，セチルアルコール硫酸エステルの Na 塩についての研究結果を，木村(27)等はラウリル，ミリスチル及びステアリルアルコール硫酸エステルの Na 塩を合成してそれらの酸による加水分解の程度と酸濃度との関係を明かにした。宮道(28)等はセチルアルコール硫酸エステルの各種金属塩を合成し，銅，水銀塩について消毒殺菌作用を研究した。

更に合成は脂肪酸縮合物及びポリエチレンエーテル誘導体へと進展して，1912年 I. G. の K. Daimler 等は脂肪酸クロリドとオキシエタンスルホン酸との縮合物 “Igepon A”(29)，1930年には脂肪酸クロリドとメチルタウリンとを縮合させて “Igepon T”(30)の特許を得て界面活性剤の上に大きな進歩をもたらした。

1930年 I. G. の C. Schöller 等はアルコール類，酸類及びアルキルフェノール類のポリエチレンエーテルを合成し，これらに夫々 “Peregal”，“Leonil”(31)，；“Soromin”，“Emulphor”(32)及び “Igepal C”(33)等の名称を与えて市販し，非イオン活性剤応用の道を拓いた。

1932年 Böhme 会社の H. Hunsdiecker 等によりアルキルピリジン化合物であるラウリルピリジン硫酸塩が合成され，“Repellat”(34)(35)なる商品名で保護膠質剤，滲透及分散剤として市販された。これが又カチオン活性剤合成，製品化の始祖である。

1933年には American Cyanamid 会社より有名なスルホコハク酸エステルの “Aerosol”(36)，I. G よりアルキルベンゼンスルホン酸塩である “Igepal NA”(37)等が次ぎ次ぎに製品化され今日の発展を見たのである。然し現今の界面活性剤も，各論にて後述するソルビタン誘導体等の比較的新しいものを除けば大体は 1933年までに凡ゆる形の代表的な活性剤は出揃い，その後の 20 年間にはそれ等を基本とする種々の誘導体の合成化学上の進歩と活性剤の作用機構の逐次の解明により新しい応用面が拓けてきたが，その詳細については各論にて述べることとする。

### 界面活性剤の応用名

界面活性剤はその種類極めて多く，それらの化学的構造の異なるように，その性質，用途もそれぞれ異なるものであるから，その応用の目的に従つて種々の名称が用いられている。油脂類の乳化に用いるときには乳化剤 Emulsifier，液体中に固体を分散させる場合には分散剤 Dispersing agent，液体中に不溶な他の液体を分散溶解させる場合には溶解剤 Solubilizer，固体の表面をよく濡らしたり，滲透させたりする目的のときは浸潤剤 Wetting agent，湿潤剤 Humectant，滲透剤 Penetrant と称し，更に液面の性質を変えて色々の表面現象を示すので，起泡剤 Foaming agent，消泡剤 Defoaming agent，或は浮遊剤 Floatation agent の名称もある。更に洗剤として用いられる場合には洗淨剤 Detergent，Washing agent，清淨剤 Cleaning agent，と呼ばれる。

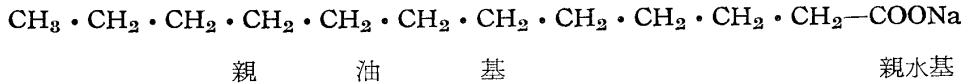
このように界面活性剤には種々の名称が用いられるが，一活性剤が何れの作用をも共有し，種々の応用に適するのではなく，一活性剤が二役，三役を演ずることもあるが特定の用途にだけ応用できないこともある。例えば植物油の最良の乳化剤が必ずしも鉱油の最良の乳化剤とはならない。

### 分 類

界面活性剤とは，その分子内に極性基 Polar group 及び非極性基 Non-polar group，即ち親水基 Hydrophilic group (Lipophobic group) 及び親油基 Lipophile group (疎水基 Hydrophobic group) を有している化合物のことで，一般に水に溶解してその表面に正の吸着を起し，即ち水の表面に分子がミセル的 Micelle

に配列し、親水基は水中に向い、親油基は水の表面につき立つて配列しその結果水の表面張力を低下させる物質を言うのである。故に界面活性剤としては分子内の親水基及び親油基の力が適当にバランスし、即ち親水性親油性バランス **Hydrophile Lipophile Balance** を得た化合物であることが望ましい。

今普通の石鹼、即ちラウリン酸ナトリウムにその例をとり親水基、親油基を示せば次のようになり、界面活性剤は一般に疎水性の炭化水素鎖（通常  $C_8 \sim C_{18}$ ）と一ヶ又はそれ以上の親水基より構成されているのである。



重要な親油基、及び親水基を示すと次のようである。

親油基 ; 高級の飽和、及び不飽和の脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素 ( $-C_6H_5$ ,  $-C_6H_{11}$ ,  $-C_{10}H_7$  或は是等のアルキル置換体)

親水基 ; 酸基類,  $-\text{COONa}$ ,  $-\text{SO}_3\text{Na}$ ,  $-\text{SO}_4\text{Na}$  (中性塩)

塩基類,  $-\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+\text{Cl}^-$  (中性)

水酸基, エーテル型  $-\text{O}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$

等が多数結合し  $-\text{O}(\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2)_n\text{H}$

たもの。  $-\text{O}(\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2)_n\text{H}$

ハロゲン  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{Br}$ ,  $-\text{I}$

界面活性剤には水に溶解したときその分子中の親水基が電離してアニオン或はカチオンとなるもの及び非解離のもの3種類ある。アニオン部が活性部分として作用する界面活性剤をアニオン活性剤 **Anion active Surfactants**, カチオンが活性部となるものをカチオン活性剤 **Cation active Surfactants**, 又非解離のまま、活性を呈するものを非イオン活性剤 **Non-ionic Surfactants** と称する。その他アニオン、カチオンの両性を示すものに両性界面活性剤<sup>(8)</sup><sup>(122)</sup> **Amphoteric Surfactants**, 及びアニオン性、カチオン性活性剤からできるもので何れにも属せない、電気中性界面活性剤<sup>(8)</sup> **Electro-neutral Surfactants** がある。これ等は未だ応用性は少ないが、今後の発展が期待される。

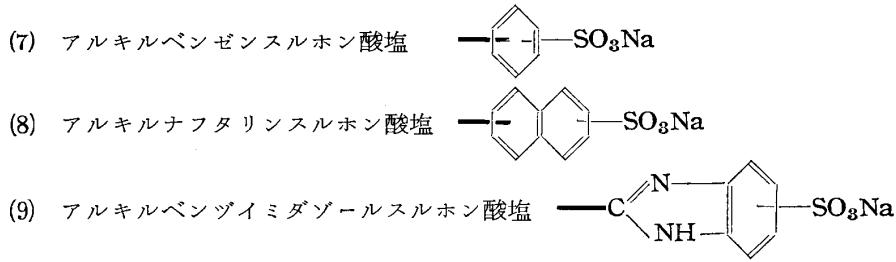
次に、界面活性剤を化学的組成より分類しその進歩について解説を試みよう。

## 各 論

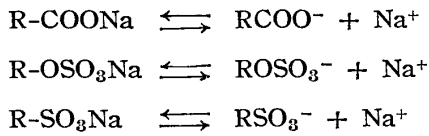
### (I) アニオン活性剤

アニオン活性剤として実用に供せられている化合物には次の如きものがある。(以下  $\text{---}$  は長鎖炭化水素基を示す.)

- |                 |   |
|-----------------|---|
| (1) 石 鹼         | $\text{---COONa}$   |
| (2) 硫酸化脂肪酸塩     | $\text{---COONa}$<br>$\text{So}_4\text{Na}$   |
| (3) アルキル硫酸塩     | $\text{---SO}_4\text{Na}$ , $\text{SO}_4\text{Na}$  |
| (4) アルキルスルオン酸塩  | $\text{---SO}_3\text{Na}$ , $\text{SO}_3\text{Na}$  |
| (5) 脂肪酸縮合物      | $\text{---CONH---SO}_4\text{Na}$ , $\text{---COO---SO}_3\text{Na}$                                |
| (6) スルホコハク酸エステル | $\text{---OOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO---}$<br>$\text{SO}_3\text{Na}$ |



この種活性剤の電離一般式を示せば次のように電離した主要部がアニオンとなりそれが活性を表すものである。

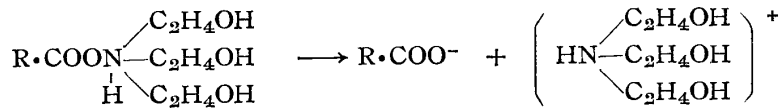


(1) アルカリ石鹼類

周知の如く一般の石鹼類は各種脂肪酸の Na 塩（稀にK塩）の混合物である。その主なる脂肪酸塩を示すと次のようである。

ラウリン酸ナトリウム	$\text{C}_{11} \text{H}_{23} \text{COO Na}$
ミリスチン酸ナトリウム	$\text{C}_{13} \text{H}_{27} \text{COO Na}$
パルミチン酸ナトリウム	$\text{C}_{15} \text{H}_{31} \text{COO Na}$
ステアリン酸ナトリウム	$\text{C}_{17} \text{H}_{35} \text{COO Na}$
オレイン酸ナトリウム	$\text{C}_{17} \text{H}_{33} \text{COO Na}$

その他金属石鹼として Ca 塩, Zn 塩があるが洗浄剤としてより乳化剤として用いられる, この種の石鹼について最近に Titan Co. (38) 等の特許がある。有機塩基石鹼としてはエタノールアミン石鹼 (39) がある。

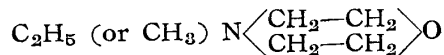


又 アニリンをニツケル触媒下高圧水素還元して得られる Cyclohexylamine に脂肪酸を附加したものにクロエキシルアミン石鹼がある。

Morpholine の脂肪酸塩

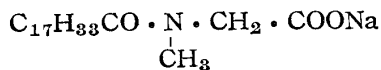


この種のもので C.C.C.C. 会社から N-Ethyl (or Methyl) morpholine が乳化剤として市販されている。



Deutsche Hydrierwerke の W. Hentrich (40) による Cyclohexanol の新しい活性剤誘導体についての特許がある。

1930年 I. G. の W. Hentrich (41) 等によればオレイン酸に  $-\text{CONH}-$  を結合せるものを“Medialan”と称して晒し方面に実用される。

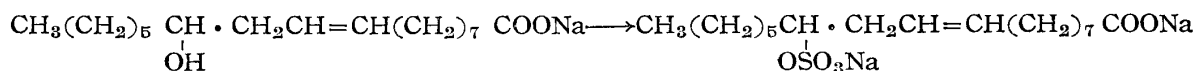


又 1932年 Deutsche Hydrierwerke の E. Eldel<sup>(42)</sup> 等はエーテルカルボン酸塩、例えば オクチルオキシ酢酸ナトリウム  $C_8H_{17}O \cdot CH_2 \cdot COONa$  を合成し、これがさび止めの性質があるので金属の精製、穿孔油の製造に応用した。

### (2) 硫酸化脂肪酸塩

古くより滲透剤、乳化剤、染色助剤として用いられたもので、低度硫酸化油にはロート油、モノポール石鹼<sup>(14)</sup>がある、これ等はカルボン酸基があるので酸、石灰に対して安定度は少ない。この性質に耐えるものとして“Prästabitol”等<sup>(16)(17)(18)</sup>の如き高度硫酸化油が合成された。

硫酸化油の原料には主としてヒマシ油（主成分 リシノール酸）が用いられるが、この硫酸化反応は分子中の—OH の硫酸エステル化の外、二重結合への硫酸添加反応も起り、又鹼化されてグリセリンも生ずる等の複雑な反応を示す。

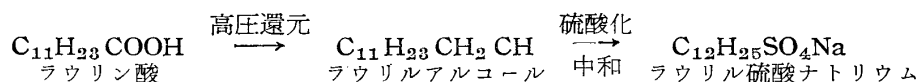


硫酸化油に関する文献としては昭和2年より始められた、西沢等<sup>(43)</sup>が1報より33報にわたる総合研究がある。

### (3) アルキル硫酸塩

第一級アルキル硫酸塩。

所謂高級アルコール硫酸エステル Na 塩類<sup>(20)~(27)</sup>である。1930年 ドイツ で ヤシ油の高圧還元による高級アルコールの製造が完成されて以来、高級アルコール硫酸エステル塩の合成が各国にて広く行われ、耐硬水性の中性洗剤として活用されたことは既述の通りである。



合成洗剤は単一なる高級アルコール硫酸エステルでなく次の同族体の混合物である。

ラウリル硫酸ナトリウム	$C_{12} H_{25} SO_4 Na$
ミリスチル硫酸ナトリウム	$C_{14} H_{29} SO_4 Na$
セチル硫酸ナトリウム	$C_{16} H_{33} SO_4 Na$
ステアリル硫酸ナトリウム	$C_{18} H_{37} SO_4 Na$
オレイル硫酸ナトリウム	$C_{18} H_{35} SO_4 Na$

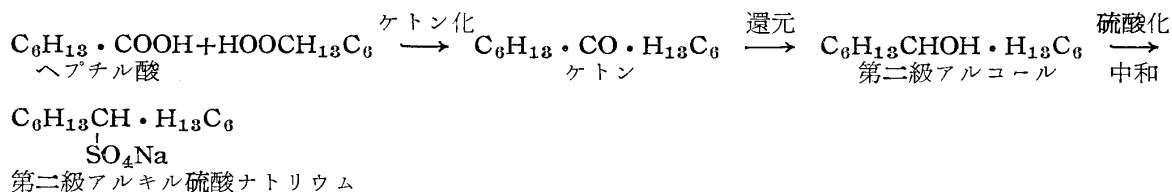
ラウリル硫酸ナトリウムは J. P. VI. 薬品にして軟膏基剤、坐剤基剤の乳化剤として応用されるもので本品を Du Pont では“Duponl C”, Procter では“Dreft”なる名称で市販されている。英国の“Lanett Wax SX”はセチルアルコール及びステアリルアルコールの硫酸エステル塩に、それ等の磷酸エステル 10%を含む混合物で優秀な乳化剤として、軟膏、坐剤、及び化粧品基剤に応用されている。このものはセチルアルコール 9分とラウリル硫酸ナトリウム 1分との混合物によく似ている。

第二級アルキル硫酸塩。

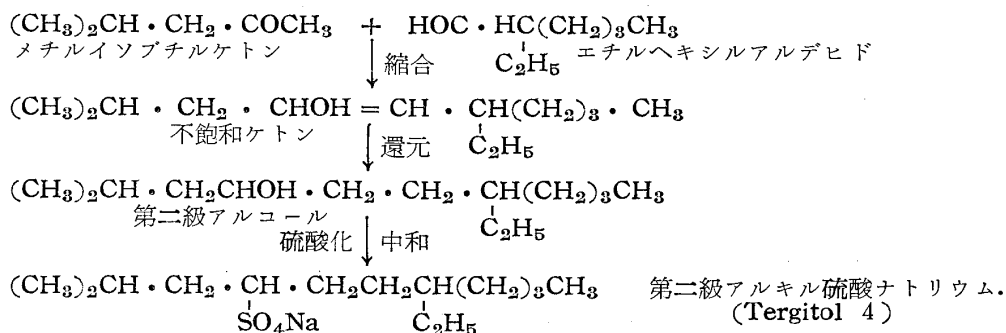
短鎖脂肪酸をケトン化し、それを還元して高級第二級アルコールを製造して硫酸化したもの、及びケトンとアルデヒドを縮合して、不飽和ケトンを合成し、これを還元して第二級アルコールになし、同様に硫酸化したもの。

等が市販されている。

前者については Böhme 会社の H・prückner による “Arosin SK”(44) 及び I. G. 会社(45) の特許がある。滲透剤として応用される。



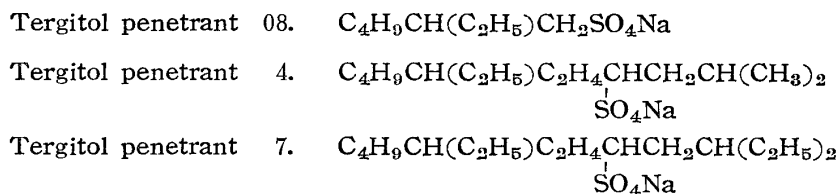
後者には S T S と称する Sodium Tetradecyl Sulfate (N. N. R)  $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{SO}_4\text{Na}$  がある。C. C. C. C. 会社 J. N. Wickert の発見による Tergitol(46) (工業用名), Sodium Sotradecol (薬用名) なる市販名があり滲透剤, 硬化剤 Sclerosing agent として広く応用される。



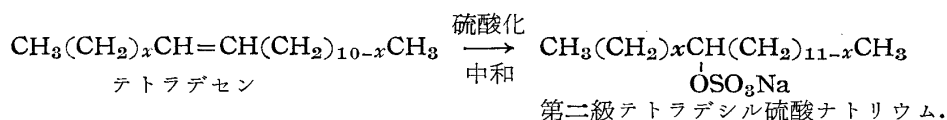
本品は白蠟様固体で水, アルコール, エーテルに可溶。5%溶液の pH は 6.5~9.0, 1 W/W %水溶液の表面張力は 35 dynes/cm (25°) である。

薬剤応用として 1~5%溶液を硬化剤として用いる, 例えば坐剤のカカオ脂の硬化(47) に用いる。

参考に C.C.C.C. 会社の Tergitol 系の製品を示す。



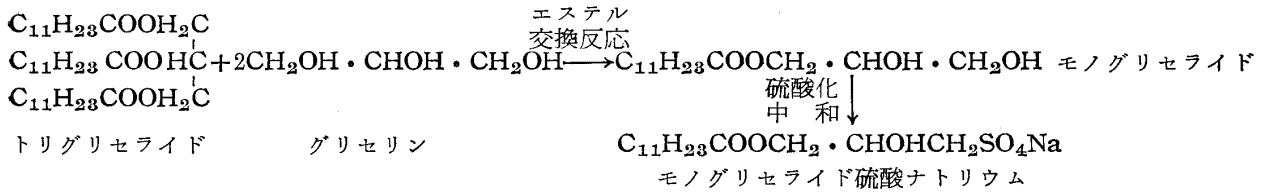
更に石油クラッキングによつてできるオレフィンを直接硫酸化して第二級アルキル硫酸エステル塩を合成する技術は Shell 会社の A. J. Tulleners(42) 等によつて特許され, “Teepol” の商品名のもと良好な滲透剤として応用される。これには多少の洗浄作用もある。



モノグリセライド硫酸塩。

トリグリセライドとグリセリンのエステル交換反応 (Umesterung) によつてモノグリセライドを合成し, その硫酸化物が合成洗剤として重視せられるようになったのは, Hydrierwerke の W. Schrauth(49) の発見にかかる。尙発見者 B. R. Harris による Colgate 会社の特許(50) 製品に “Arctic Syntex”(工業用名), “Vel”

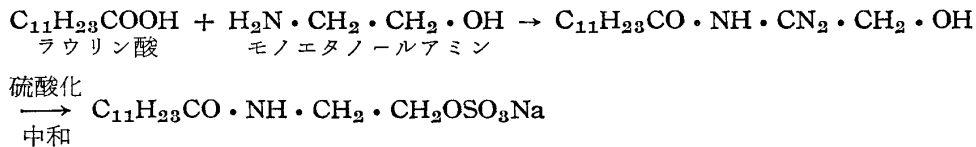
(家庭用名)がある。



本品はエステルの様にアルカリに多少敏或であるから中性又は酸性浴で応用される。

アオシアルキルアミド硫酸塩

—CONH—SO<sub>4</sub>Na 型のもので、脂肪酸とオキシアルキルアミンよりアルキル酸アミド体を造り、これを硫酸化し、中和して得たものが洗淨剤として応用される。これに関しては H. Th. Böhme(51), I. G(52), 及び J. W. Orelup(53) の特許がある。同類のものが Alrose Chemical より “Alframine” なる商品名で市販されている。



Alflamine DCA (Michel Export Co.) は Sulfated Glycerylamide である。洗淨剤として用いる。

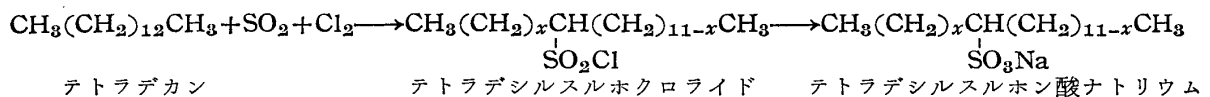
その他の Sulfates として、Böhme会社(54) の K. Burgdorf の発見にかかる、C<sub>5</sub>以上のHydrofurylalkanol 類のアルキル或はアリルエーテル、或はカルボキシルエステル類を 50~70° で H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> によつて硫酸化した後、NaOH 又は N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub> で中和して生じたものは石鹼様の性質を有し、石灰水、酸に安定である。

又 Monsanto 会社(55) のハイドロキシエーテル類のアルカノールアミン硫酸塩類は洗淨作用あり、Gardinol WA (protecter & Gramble Co.) に匹敵する。その合成法については文献(56) を参照されたい。

#### (4) アルキルスルホン酸塩類

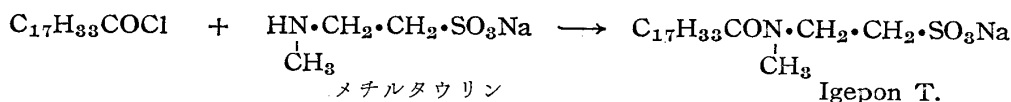
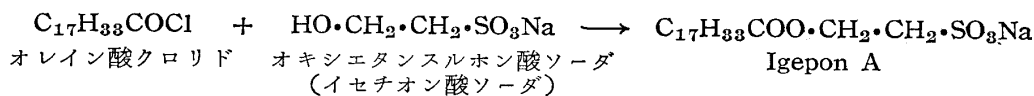
第一級 —SO<sub>3</sub>Na 型には実用されているものは少ない、第二級  $\overline{\text{SO}_3\text{Na}}$  型としては I. G の “Mersolat” が1941年頃市販された。

C. F. Reed(57) の特許によれば、適當の炭化水素を直接 SO<sub>2</sub>+Cl<sub>2</sub> でクロールスルホン化し、鹼化して得られたもので、洗淨剤として応用される。このスルホン化に関する研究詳細は I. G 会社によつて行われている(58)。その他 L. Orthner(59), R. Graf(60) の SO<sub>2</sub> と O<sub>2</sub> による Sulfoxydation によるスルホン化 R·H+SO<sub>2</sub>+1/2O<sub>2</sub>→R-SO<sub>3</sub>H の研究がある。

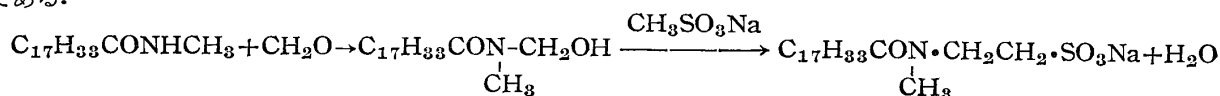


#### (5) 脂肪酸縮合物

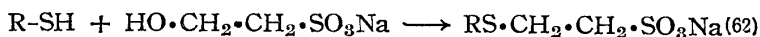
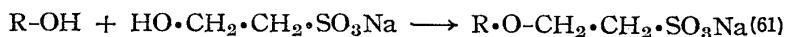
該項に属する重要な合成洗淨剤としては I. G. の “Igepon A”(29) と “Igepon T”(30) がある。これ等は脂肪酸クロリドとオキシ又はアミノアルカンスルホン酸塩との縮合によつて得られるものである。



この反応については小田<sup>(9)</sup> の提唱される Joint Reaction によつても合成できる。即ち Igepon T は N-メチルオレイン酸アミドとメタンスルホン酸ナトリウムとがホルムアルデヒドによつて Joint された型と見るのである。



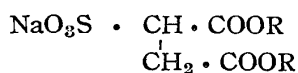
其の他同様に高級アルコール及びメルカプタンとオキシエタンスルホン酸を Joint された界面活性剤がある。



#### (6) スルホコハク酸エステル

Am. Cyan. Co. の A. O. Jaeger の発見にかかる “Aeroosl”<sup>(36)</sup> という有名な浸潤剤がある。これはスルホコハク酸と C<sub>6</sub>~C<sub>9</sub> の n. 又は iso- アルコール類とのスルホコハク酸ジエステルである。Aerosol 系はジエステルのアルキル基の相異により種々なものが合成されている<sup>(63)</sup>。

例えば、その一般構造式を示すと



Aerosol AM ; R=C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>      ジヘキシルアルコールエステル

Aerosol OT ; R=C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>      ジオクチルアルコールエステル

Aerosol AY ; R=C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>      ジアミルアルコールエステル

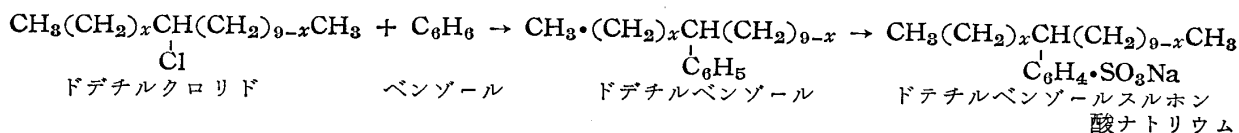
Aerosol IB ; R=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>      ジイソブチルアルコールエステル

これと同類のものに脂肪酸モノグリセライドとマレイン酸又はフマル酸とからポリエステルを合成し、その二重結合位に NaSO<sub>3</sub> を作用させてスルホン化したものがある<sup>(64)</sup>。

又飽和脂肪酸に無水硫酸を作用させて脂肪酸の 2 位にスルホン基が導入し、これから得られるジナトリウム塩は安定な界面活性剤である<sup>(65) (66)</sup>。

#### (7) アルキルベンゼンスルホン酸塩

Soapless Soap と称せられた洗淨剤の一群で、古くは I. G. の “Igepal NA”<sup>(67)</sup> 及び National Aniline の “Nacconol NR” がある。これ等はクロール化した炭化水素とベンゼンとを AlCl<sub>3</sub> 或は弗素化合物等の触媒下で縮合して後スルホン化して得られるものである。

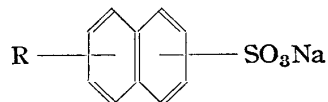


その他小川<sup>(66)</sup> は 13 種のアルキルベンゼンスルホン酸塩を合成してその Na 塩について洗淨性を研究した。



## (8) アルキルナフタリンスルホン酸塩

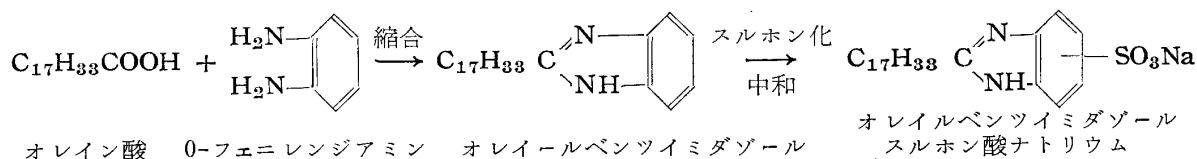
脂肪属，芳香属のスルホン酸化合物としては最初の界面活性剤であつて，古く I. G. より “Nekal”<sup>(15)</sup> なる商品名を以つて滲透剤，乳化剤として応用された。市販品には次のようなものがある。



- Nekal BX ; R=iso C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>- (General Dyestuff Corp.)  
 Nekal A } ; R=C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>- 以下. (同上)  
 Leonil SA }  
 Aerosol OS ; R=iso C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>- (Amer, Cyan, & chem, Corp.)  
 Aerosol AS ; OSの液体. (同上)

## (9) アルキルベツイミダゾール硫酸塩

この種のもは従来のものと異り，異節環状化合物<sup>(69)</sup> であるという点で界面活性剤の新しい分野を拓いた。これ等の活性剤の合成については Ciba より種々の特許<sup>(70)</sup> が出され，その一つの Heptadecyl-benzimidazol-Sulfonsäure Natrium は “Ultravon” なる商品名で優秀な洗浄剤として市販された。但しこれ等は製造の複雑なこと，価格の高い点で制約を受ける。



Ultravon K はモノスルホン酸塩にして，Ultravon W はジスルホン酸塩である。

## (10) 其 の 他

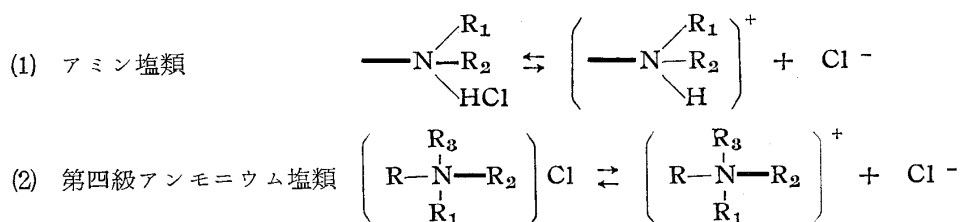
褐炭タールを水素化して得られるプラフィンに SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> とテクロヘキシルアミン (又はピリジス，ヒノリン，トリエタノールアミン) とを作用させてクロールスルホン化し，その混合物に可視光線を放射して得られるクロールスルホン化合物は脂肪油の乳化剤となる<sup>(71)</sup>。

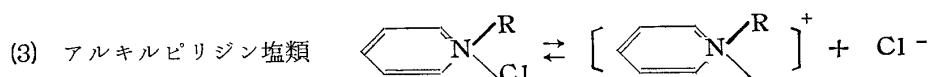
亜硫酸廃液 (リグニンスルホン酸ナトリウム 50%含有) とアルキルスルホンクロライドを水酸化ナトリウム等の存在で 50~60° で反応せしめて得られるものは，滲透剤，分散剤，浸潤剤として応用できる<sup>(72)</sup>。

其の他浸潤剤，分散剤，滲透剤として用いる Sulfonates については Böhme Fettchemie の特許<sup>(73)</sup> がある。

## (II) カチオン活性剤

カチオン活性剤として利用されている化合物には次の種類がある。





水溶液に於て活性部がカチオンに電荷する一連の化合物で、アニオン活性剤が、硬水、酸等に対して不安定であつて沈澱を生ずるのに反して、カチオン活性剤は安定であつて沈澱を生じない、アニオン活性剤との混用は沈澱を生ずるから避けなければならない。

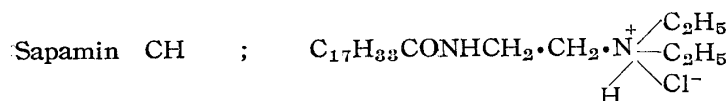
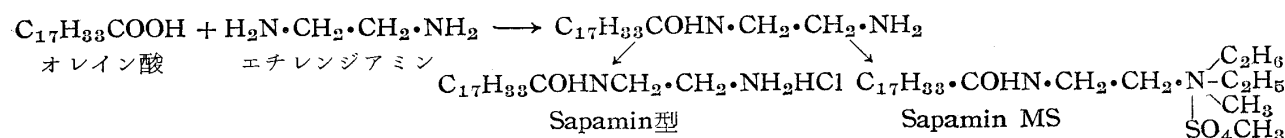
本剤は均染、染色堅牢の目的で染色助剤に用いられる外、繊維の防水、樹脂加工の柔軟剤として応用される。又第四級アンモニウム塩、アルキルピリジジウム塩等は強力なる消毒、殺菌性を有し、医薬品としての利用価値が大きい。

本剤の洗滌作用は少ない。それは汚垢等は溶液中で負に電荷しているので、カチオンが吸着されて洗浄能力はなくなるためとされている。又染色助剤に用いる理由は、染料の多くはアニオンに解離するから相互に吸着して繊維中に完全に色素を沈着するのである。

尙本剤は何れも起泡性に富み、活性部が普通の石鹼とは逆にカチオン部にあるので一名逆性石鹼 **Invert Soap**。又は陽性石鹼と称せられることは周知の事である。

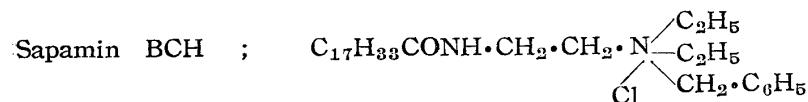
### (1) アミン塩類

1927年 Ciba の製造(74) にかかる有名な "Sapamin"(19) 系のものがこれである。これ等はエチレンジアミンの一方のアミンを脂肪酸でアチル化したもので、得られたアチルアミンは酢酸塩又は塩酸塩として水溶性にし、直接使用するか、又は更にそれをアルキル化して第四級アンモニウム化合物に変えて応用される。

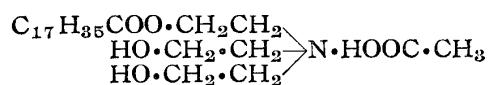


Diethylamino - ethyloleyleamide Hydrochloride.

Sapamin A ; 上記 CH の HCl 塩の代りに酢酸塩である。



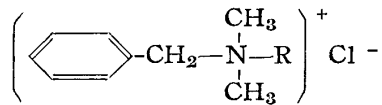
これらのうちで Sapamin A, CH は起泡作用が特に著しい。その他 I. G. の "Soromin A-Base" があるが、これはステアリン酸 1 モルとトリエタノールアミン 1 モルを縮合して得られ、酢酸塩、蟻酸塩として応用される。



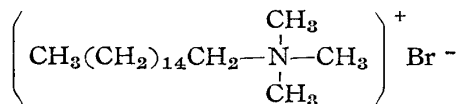
Sapamin と同様種々の誘導体があるが、何れも繊維工業において秀れた柔軟剤として応用される。其の他、磯田等(76) はポリエチレンポリアミンの N-アルキル誘導体を合成し、これが N-ドデシルヘプタエチレンオクタンがインダンスレン染料の抜染助剤としてすぐれた作用を示すことを報告している。

## (2) 第四級アンモニウム塩類

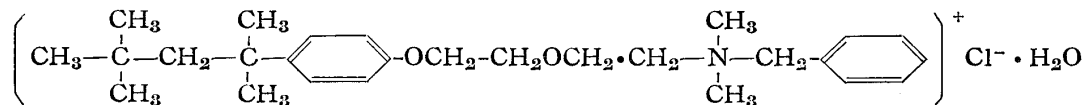
第四級アンモニウム化合物については種々の文献(77), 特許(78) がある. その代表的なものに Benzalkonium Chloride (U. S. P. XIV) があり, Alkyldimethyl-benzylammonium Chloride の組成を有し, アルキル基 R は  $C_8H_7 \sim C_{18}H_{37}$  でその混合物である. 強力な消毒殺菌剤として医薬品に用いられることは周知のことである. これに属する有名商品には Zephirol (Bayer), Zephiran (Winthrop) 及び Onyx B. J. C. (R =  $C_{12}H_{25}$ ) (Onyx) 等があり, 本邦では戦後これ等の 10%水溶液が Hyamin (三共), Osvan (武田), Germitol (丸石), 及び Clinisol (㊞) 等の名称で発売された. これらはアニオン性洗剤, 硝酸塩及びヨードと配合すると沈澱を形成する.



同類のもので Bromide としての CTAB. がある, Cetyl-trimethylammonium bromid で “Cetavlon” という.



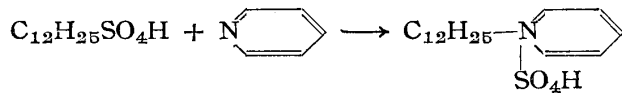
又 Hyamine 1622, Phemerol (Park Davis) と称せられるものは, Bezethonium Chloride (N. N. R.)(80) で, その化学組成名は, Benzyldimethyl-2-(p-1, 1, 3, 3,-tetramethylbutylphenoxyethoxy)-ethylammoniumchloride monohydrate である.



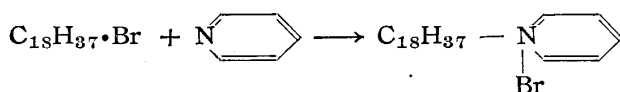
以上何れも消毒, 殺菌剤に用いられるが, 最後の Phemerol 系のは芽胞形成菌には無効である.

## (3) アルキルピリジニウム塩類

高級アルコール硫酸エステルとピリジン, 或はハロゲン化アルキルとピリジンの縮合により得られるもので, 1932年頃 Böhme 会社より “Repellat”(34)(35) なる商品名で出されたのがこの種カチオン活性剤の最初のものであつた. 本品は Lauryl-Pyridinium Sulfate であつて, 膠質保護剤, 滲透剤及分散剤に用いる.



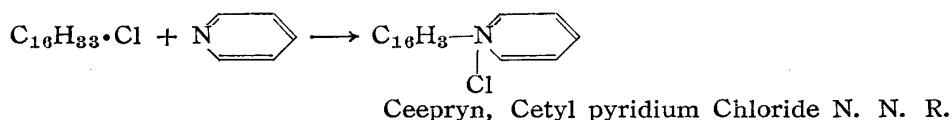
1933年に英国の I C I Ltd. より染色後処理剤として市販された有名なものに “Fixanol”(81)~(85) 系があり, W. S. Merrell Co.の “Ceepryn” も同類のもので, アルキルピリジンの, 前者は Bromide, 後者は Chloride である.



Fixanol, Stearyl Pyridium Bromide.

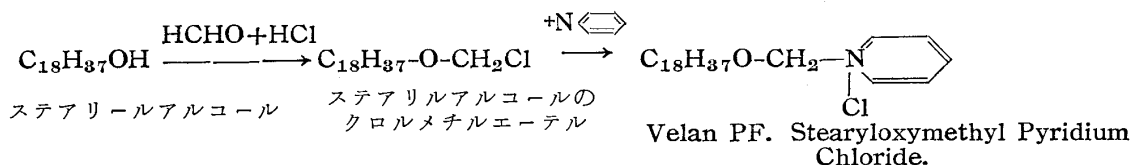
Fixanol C はアルキルが  $C_{16}H_{33}$ -, Fixanol VR は  $C_{12}H_{25}$ - である. 前者の消毒殺菌作用は強い. 何れ

も染色の堅牢度を高めるために応用される。



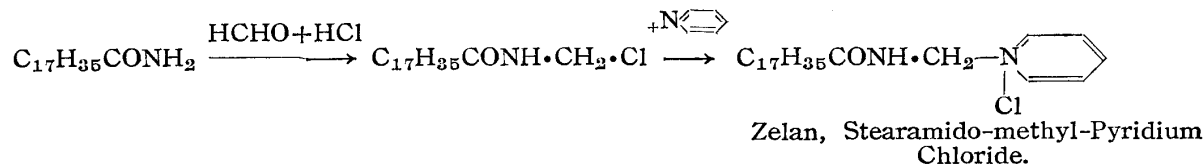
前述の Zephiran と同様、消毒殺菌剤にも応用される。

この種のもので変つたものに ICI. Ltd. の “Velan PF” (86)~(88) がある。

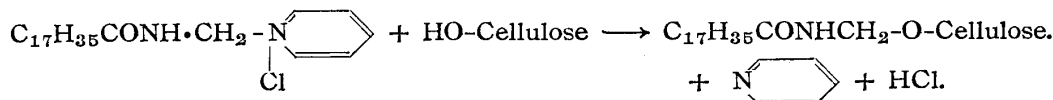


Velan PF は分子中に -O-CH<sub>2</sub>- 基を有するのが特徴で、これは纖維素とエーテル結合をするために必要なものである、従つて纖維素と油脂基を化学的に結合することができるので永久防水柔軟剤として広く応用される。

Du Pont の “Zelan” は酸アミド誘導体で次のようにして合成される。

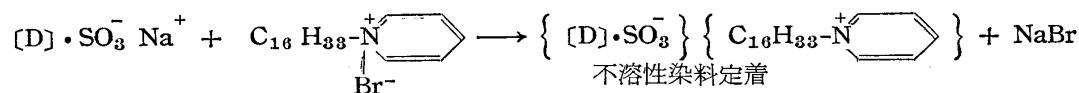


Zelan も Velan PF と同様防水柔軟剤(89)として用いられる。その防水作用機構は次のように考えられている

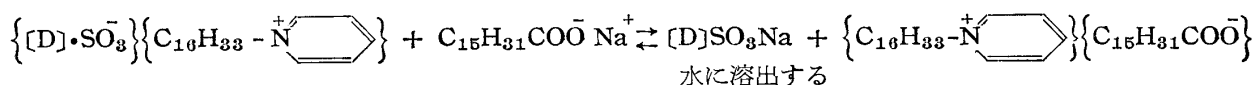


以上のようにピリジン誘導体はピリジンの窒素が既に第三級アミンの型であるから三級アミンの合成の必要もなく唯ピリジンと高級アルコールのハロゲン化物又は硫酸化物とを加熱すれば簡単に製造できるという点において数多くの誘導体が合成され、繊維工業上の応用は勿論、医薬品としても、消毒殺菌剤として広く利用される。これ等は逆性石鹼として洗浄作用過程を理論的に解明するのに大いに役立つ(90)。

Fixanol C 等が染色後処理剤として、染色堅牢度を増大するのは、次の定着反応が染料 {[D]-SO<sub>3</sub>Na で直接染料を示す} との間になるからである。



この染色固着されたものを再び、普通の石鹼（アニオン性）で洗ふと色が脱落するのは次の理由による。

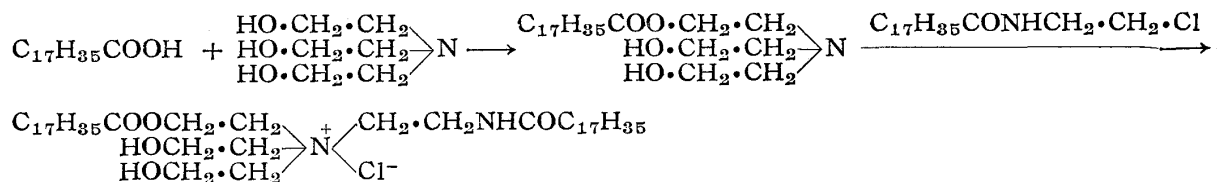


#### (4) その他

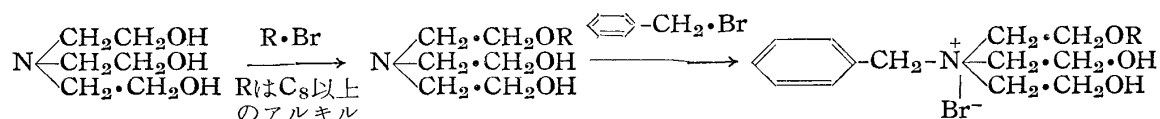
D. Klaman(92) はパラトルオールスルホン酸の高級アルコールエステルとチオ尿素を反応させて長鎖アルキ

ルチウロニウム塩  $R-S-C \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{NH}_2 \cdot \text{HCl} \end{matrix}$  を合成した。又高級アルコールよりアルキルクロライドを合成して、これとチオ尿素とをアルコール中で反応させて合成できる。

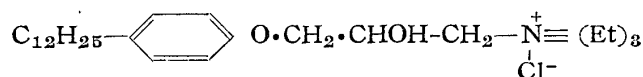
トリエタノールアミンの窒素を第四アンモニウム塩に変えた(93) ものに次のような柔軟剤がある。



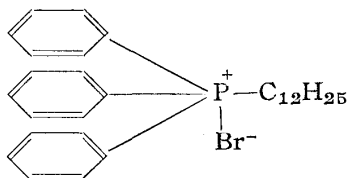
同類のもので、H. Sturm(94) は次のようにして合成したカチオン活性剤についてその殺菌作用を調べた。



トリエチリアミンのような第三級アミンとドデシルフェノール及びエピクロヒドリンの三者を混合加熱し、第四級アンモニウム塩の界面活性剤を合成し得る(95)。



その他 Kimmig, Jerchel 等の発見した、糸状菌に対する殺菌作用が強力で、皮膚病薬として使用せられる。フォスフォニウム化合物、Lauryl Triphenyl Phosphonium Bromid がある。

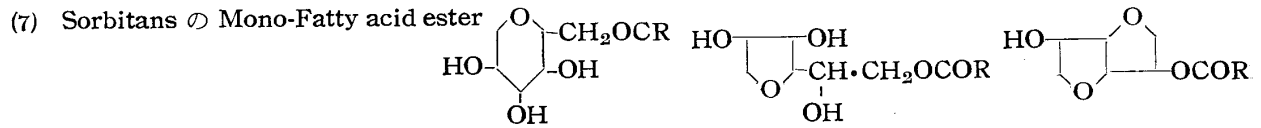
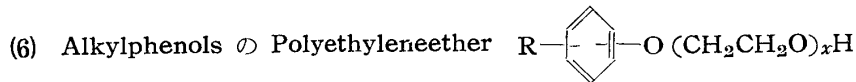


### (III) 非イオン活性剤

非イオン界面活性剤は水に溶解してもイオンに解離しないもので、分子中に一定の Hydrophilic (Polar) group と Lypophilic (Non-polar) group とを有し、これ等が互にバランスしていることにより界面活性作用を呈するものである。その親水性は分子内に  $-\text{OH}$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{COOH}$ , 及び  $-\text{NH}_2$  基を含む化合物に  $-\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2-$  分子が幾分子か附加して生じた極性基の存在によつて現われるのである。

この種のものには、古くから存在するグリセリンのモノエステル、ジエステル類が含まれるが、非イオン活性剤として、エチレンオキサイド誘導体が活用されて来たのは、カチオン、アニオン活性剤の区別が明確になつて以来のことである。現在非イオン活性剤として製品化されているものは、次の一般式に示すように殆どエチレンオキサイド誘導体である。

- |                                       |  |
|---------------------------------------|--|
| (1) Polyglycerinesther                | $R-\text{COO} \cdot (\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{O})_x\text{H}$ |
| (2) Fattyalcohols の Polyethyleneether | $R-\text{O} \cdot (\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O})_x\text{H}$                       |
| (3) Mercaptans の //                   | $R-\text{S} \cdot (\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O})_x\text{H}$                       |
| (4) Fatty acids の //                  | $R-\text{COO}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O})_x\text{H}$                            |
| (5) Aimines の //                      | $R-\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{H}$                                    |



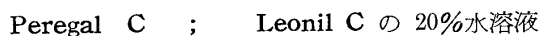
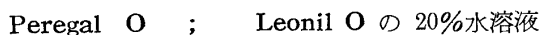
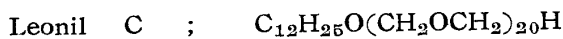
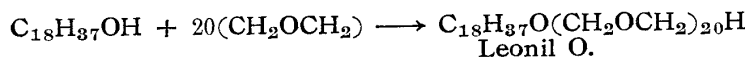
(8) Sorbitans の Mono-Fatty acid ester の  $-\text{OH}$  に Ethylene oxide が  $x$  分子附加した, Ester-ether 型のもの.



Polyethylene ether の界面活性剤製造の新しい重要な反応は, 1930年 I. G. の C. Schöller<sup>(96)</sup><sup>(97)</sup> 等によつて開拓された. 反応によつて生じたものは  $-\text{OH}$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{COOH}$ , 又は  $-\text{NH}_2$  基等を有する化合物に Ethyleneoxyde 分子を幾分子か附加した前述の一般式に示したような化合物であり, これ等は水に溶解して強い界面活性作用を示し, しかもイオン化しないので非イオン性界面活性剤と名付けられた<sup>(97)</sup>~<sup>(99)</sup>.

### (1) Fattyalcohol類の Polyethyleneether (PEE.)

これ等の製造は油脂の高圧還元により高級アルコールが容易に得られるようになってから盛んに研究された. 即ちこれらの化合物は高級アルコールをオキシエチレン化して合成された高級アルコールとポリエチレングライコールとよりなるエーテル類である. 例えば Leonil O<sup>(31)</sup>. (I. G.) はオクタデシルアルコールに エチレンオキサイドを15~20分子結合させたものである<sup>(100)</sup>. この場合高級アルコールのC数は  $\text{C}_{12}\sim\text{C}_{18}$  範囲のものを用い, エチレンオキサイドを6分子程度附加重合したものは水中に透明に溶解せずに乳化分散し, この状態のものは石油系炭化水素の水中への強い乳化能を有する. エチレンオキサイドが13分子程度以上重合したものは水中に完全に溶解し, エチレンオキサイドを約20分子附加重合したものは軟蠟様の固体である<sup>(96)</sup><sup>b</sup>.



滲透剤, 均染剤として用いられる.



### (2) Mercaptan類の PEE.

近時米国にて製造されているが, これらの合成法は I. G. の H. Schütte<sup>(101)</sup> 等によつて発見された Sharples chem. Inc. の "Nonic 218" は  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{S}-(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  なる組成を有し. 洗淨剤, 浸潤剤に応用させる.

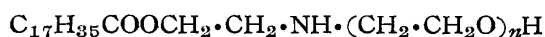
### (3) Fattyacid 類の PEE.

Rolyethylene glycol 400 Monostearate (U. S. P. XIV)  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  "Soro-min SG"(I.G.) は上記式中  $n=5$  のものである. Myrj 45, 51 (Atlas) も同様に Polyoxyethylene Stearate

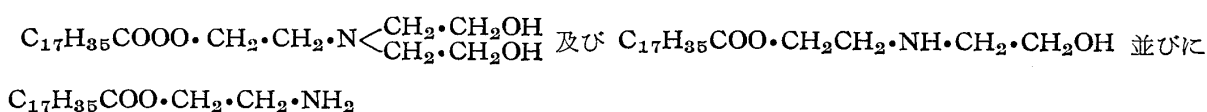
である。Renex (Atlas) は Fatty acids 及び Resin acids の Polyoxethylene esters である。人絹、スフの柔軟仕上剤、乳化剤として応用される。

#### (4) Amine類の PEE.

Soromin AF, 及び Soromin A 等が、この種のものとして市販されている。Soromin AF' はジエタノールアミンのモノステアリン酸エステルにエチレンオキサイドが附加したものである。

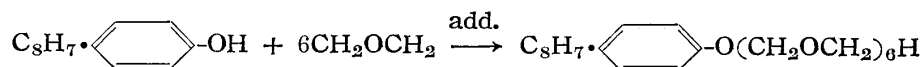


Soromin A, はトリエタノールアミン、及びジ並びにモノエタノールアミンのモノステリン酸エステルの混合物である。



#### (5) Alkylphenol類の PEE.

アルキルフェノールにエチレンオキサイドを附加重合させた芳香族ポリエチレンエーテルであつて、これに属するもので有名なのに I. G. の "Igepal" 系<sup>(33)(102)</sup>がある。例えば "Igepal C" は次のように得られる。



酸, アルカリ, 金属塩に安定で pH に関係なく, 浸透性, 保護膠質性が強く, 洗浄剤として用いる。

Fmulphor STM (I.G.) は R- $\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle$ -O(CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>O)<sub>7</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>OH (R; C<sub>5</sub>~C<sub>7</sub>の n. 又は iso のアルキル基) なる乳化剤である。

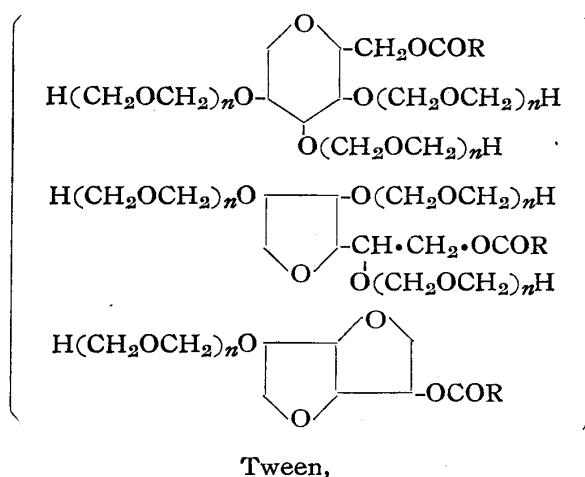
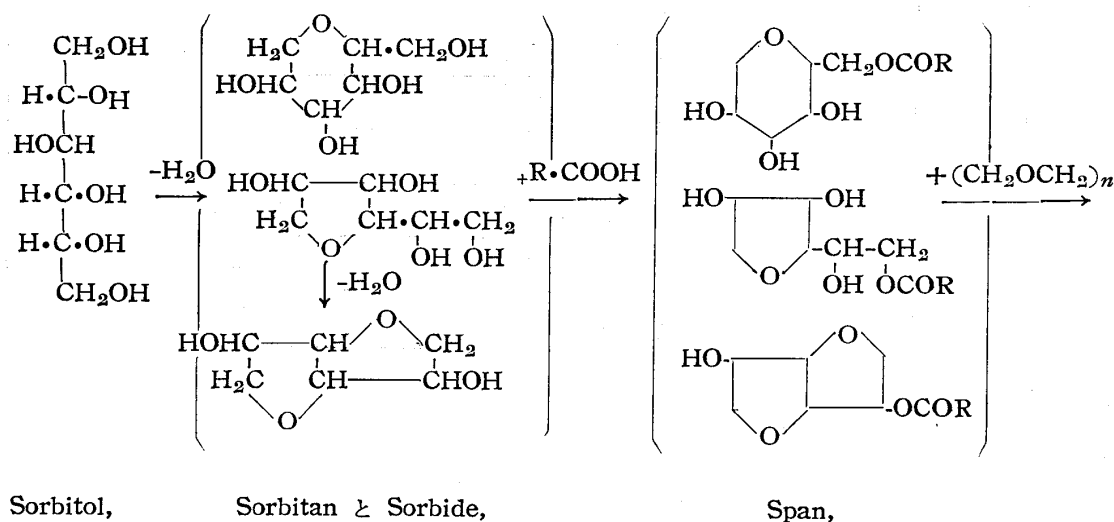
#### (6) Sorbitan類の Mono-Fatty acid ester, 及び

#### (7) Sorbitan類の Mono-Fatty acid ester の PEE.

多価アルコール類を原料とする非イオン活性剤は Polyethyleneglycol の合成<sup>(103)(104)</sup>と共に急激に進展した。それはブドウ糖の高圧還元或は電解還元により六価アルコールの Sorbitol が容易に得られるようになったからである。そこで更に進んで Sorbitol の脱水物である Sorbitan 類を原料とする脂肪酸エステルが研究せられ、ここにソルビタン類のモノ脂肪酸エステル (7) 及びそのエステル化されていない -OH にエチレンオキサイドを幾分子か附加した、ソルビタンのモノ脂肪酸エステルのポリエチレンエーテル (8) 等は優秀なる非イオン活性剤として登場し、乳化剤, 溶解剤, 滲透剤, 分散剤, 湿潤剤及び洗浄剤として、種々の製造工業方面に広く応用されるようになった。

Atlas Powder co<sup>(105)</sup>. は (7) 系のものに "Span", (8) 系のものに "Tween" なる商品名を与え、後述のように各々に番号を付け、各脂肪酸エステルを区別して市販した。戦後日本においても Span, Tween の名称はこの種界面活性剤の代表的存在となる程有名となり普く応用されている。

次に Sorbitol より Span, Tween に至る過程を図示しよう。



Sorbitol はエステル化のとき上のように分子内エーテルの生成によつて閉環して Sorbitan となる，脱水が 1 分子のものを Sorbitan，更に 1 分子脱水したものを Sorbide と称する。エステル化するとこれ等の混合物ができる。

Span 系の活性作用は，脂肪酸基は親油基として油層に，ソルビタン基は親水基として水層に配向するところに原因する。Tween 系のものは，脂肪酸は親油基として，ポリオキシエレンを有するソルビタン基は親水基として作用し，その親水性はポリオキシエチレン分子の附加が多くなる程増大する。この種類によつてはその親水性が強力なため親油基である脂肪酸基までも水層に引き入れるものがある。例えば Tween 80 のようなものがある。

乳化剤として応用する場合，親水基，親油基のバランスの大小によつて，その界面活性剤が乳化剤として o/w 型か，w/o 型かのどの型の乳化剤に適するかが撰択できる。製剤方面にはポリエチレングライコール類の応用<sup>(106)</sup>と共に軟膏，坐剤の乳化性基剤に，水に不溶薬品の水溶化に，又生薬の成分抽出等<sup>(107)(108)</sup>に應用されている。これらの実例については「応用」の項に記述する。

次に参考までに Span 系，Tween 系の製品組成を紹介する。（前述図式参照）



Span 系→	HLB.	Sorbitan の 脂肪酸エステル名	-R	CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> の 附加分子数 n.(約)	←Tween 系	HLB
Span 20	8.6	monolaurate	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> <sup>-</sup>	7 2	Tween 20	16.7
					Tween 21	13.3
Span 40	6.7	monopalmitate	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> <sup>-</sup>	7	Tween 40	15.6
Span 60	4.7	monostearate	C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> <sup>-</sup>	7 2	Tween 60	14.9
					Tween 61	9.6
Span 65	2.1	tristearate	C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> <sup>-</sup>	—	Tween 65	10.5
Span 80	4.3	monooleate	C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> <sup>-</sup>	7 2	Tween 80	15.0
					Tween 81	10.0
Span 85	1.8	trioleate	C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> <sup>-</sup>	—	Tween 85	11.0

U. S. P. XIV, の Polysorbate 80 = Tween 80

Atlas, の Arlacel 80 = Span 80

Atlas, の Atlox 1054 = Polyoxyethylene Sorbitol laurate.

尙, Mannitol, Mannitan の誘導体として, Atlas の二, 三の商品を記す.

Atlas G-2800 ; Mannitol oleate

// - 904 ; Mannitan monolaurate

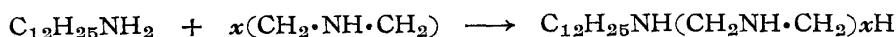
// -2000 ; Mannitan monopalmitate

Arlacel A ; Mannide monooleate

// B ; Mannitan monooleate=Atlas G-954

#### (8) Polyimines

この系統の界面活性剤については詳細に知られていないが, 次の一例のように脂肪アミン類にエチレンイミンを附加して得られる. 水溶性で紙の湿潤強度増進剤として用いられる.



ラウリルアミン

エチレンイミン

ラウリルポリエチレンイミン

#### (9) その他

非イオン活性剤は現在, アニオン, カチオン活性剤に比して, 利用的価値が広い点において実に多種多様のものが合成され, 又研究されているが, 原料, 価格の制限を受けて工業的製造の実用化にまでに至らず単に特許, 研究論文に止まつてしまうものが多い. これ等のうちから最近の重なるものを二, 三紹介して見る.

1) ポリエチレンポリアミンの誘導体の非イオン活性剤の合成については, A. W. Von Hoffmann(109), Grogging(110), 及び G. S. Whitby (111) 等の研究があるが, 磯田等(112) は脂肪酸クロライドとポリエチレンポリアミンとより三種の誘導体を合成して, その水溶液の表面張力を測定し, その結果優秀なる表面活性剤であると報じている.

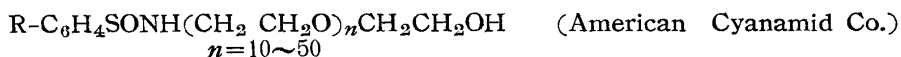
2) 磯田等(113) はエタノールアミンの誘導体としてラウリン酸エタノールアミドとそのポリエチレンオキサイド縮合物及びトリエタノールアミンと油脂とのエステル交換反応により種々の活性剤を合成している.

3) 磯田等(114) はペンタエリスリトール HOH<sub>2</sub>C-C-(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub> の誘導体としてペンタエリスリトールと油脂類のエステル交換反応により合成したものと及びその生成物にエチレンオキサドを附加したもの等につい

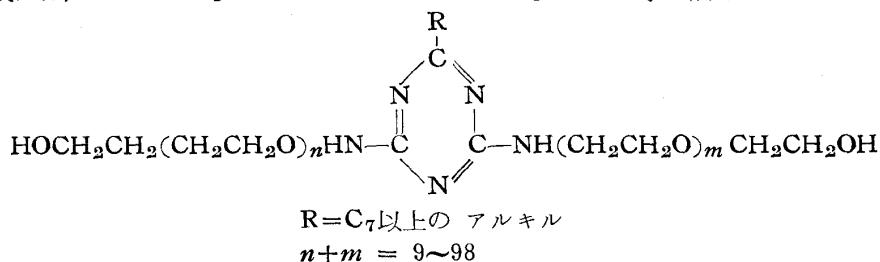
て、それ等の界面張力測定の結果を報告している。

4) T. H. Vaughn<sup>(115)</sup> はプロピレンオキサイドに 20~80 w/w%のエチレンオキサイドを附加した種々の非イオン活性剤を合成した。

5) 側鎖に C<sub>8</sub>~C<sub>18</sub> を有するアルキルベンゼンスルホンアミドとアルカリの触媒下で 60~90° でエチレンオキサイドを縮合させたものは秀れた浸潤剤である<sup>(116)</sup>。



6) アゾクロム染料の均染剤としてジアミノトリアジンの誘導体に次のようなものがあり<sup>(117)</sup>，又それ等の誘導体の合成には，S. L. Shapiro<sup>(118)</sup>，C. G. Overberger<sup>(119)</sup> 等の報文がある。

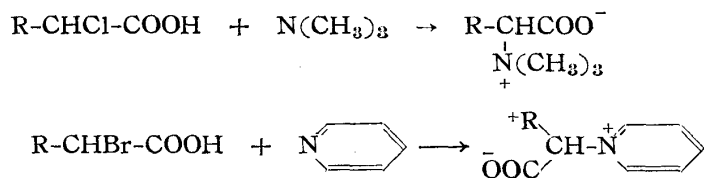


7) 固型界面活性剤の製造として，脂肪酸，高級アルコール，メルカプタン及びアルキルフェノール類のポリグリコールエーテル等の液状の非イオン活性剤 20~50 %，メタノール 5 % 及び適当なる炭化水素と尿素とを混合して室温に 2 時間放置後濾過し，沈殿をとり，乾燥する。このものは有用な浸潤剤，洗浄剤となる<sup>(120)</sup>。

8) 脂肪族炭化水素をスルホクロロレンしたスルホン酸化合物に 100° でアルカリ又は酸の触媒下でエチレンオキサイドを吸収されなくなるまで導入すると褐色の油状のものを得る。このものは水中によく分散し，レザー，紙及び繊維工業に応用される<sup>(121)</sup>。

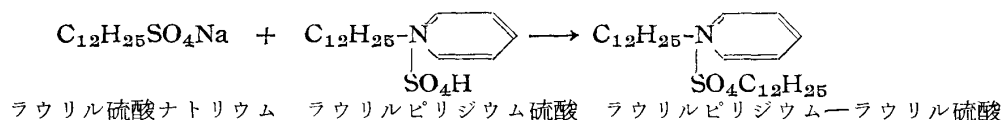
#### (IV) 両性活性剤

塩基性のアミノ基と酸性のカルボキシル基を同一分子内に親水基として有し，一方長鎖のアルキル基を親油基とするとところの高級アルキルアミノ酸である。Betaine 系のものも，この一例となる。これについては Du Pont より一時試験的に大量製産された。発見者は M. Engelmann<sup>(123)</sup> である。例えば α-クロール化脂肪酸に第三級アミンを反応させて得られる。



#### (V) 中性活性剤

洗浄する場合，繊維や汚染物（大体負）の電荷状態が明確でなく，従つて洗浄作用の物理化学的の解明も現在のところはつきりしていない。そこで電氣的に中性のもの，即ちアニオン，カチオン活性剤を結合させた中性活性剤はどうかと考えられたのである。例えば次のようなものがある。



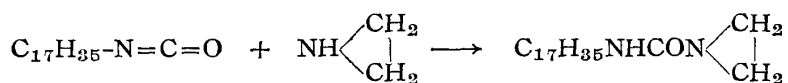
これ等中性活性剤は繊維質の艶出しに並びに安定な乳剤の製造用に、又艶消剤の製造に利用される。Böhme 会社の特許(124) があり、発見者は E. Götte; W. Kling である。

## (VI) その他

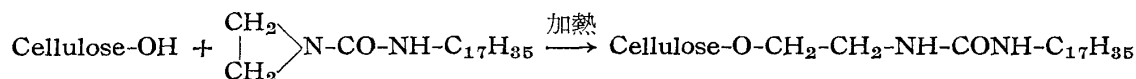
以上の何れにも属しない特殊な化学構造を有するもので界面活性剤に類したものがある。これ等については小田(9) の解説があるので簡単に紹介しておく。

### 1) Persistol

エチレンイミン系のもので、戦時中ドイツで防水柔軟剤として応用されていたものである。これは高級アルキルイソシアネートとエチレンイミンとより容易に反応してエチレンイミン尿素形化合物を生ずる。

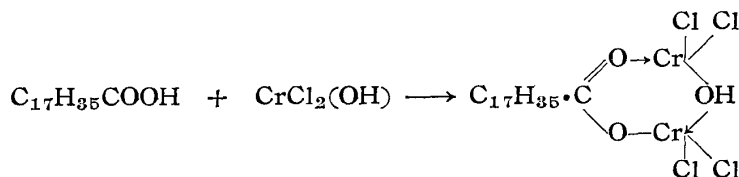


この Persistol の防水機構を既述のピリジン系カチオン活性剤である Zelan と同様である(125)。



### 2) Quilone(126)

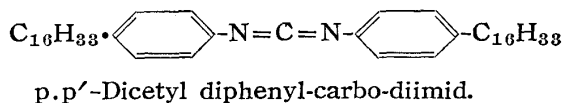
ステアリン酸と塩基性塩化クロムとの錯塩をイソプロピルアルコールに溶解したものである。



繊維の防水剤、紙の浸み止め剤に用いる。

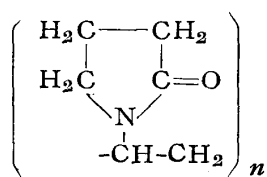
### 3) Carbo Diimid(127)

これを繊維に化学的に結合させて防水柔軟性を与える方法については特許がある(128)。次の構造式のものである。



### 4) PVP or Kollidon

第二次大戦中ドイツの Reppe 等によつてアセチレンと フォルムアルデヒドより合成された Pyrrolidon 系の重合物質 Polyvinylpyrrolidone は平均分子量 2 万の親水性コロイド物質(非イオン性)で代用血漿用として“periston”(PVP3.5%液)及び“Periston N”(PVP6%液)なる製剤名で出され有名になつたものであるが、又解毒剤、利尿剤としての応用も広まつた(129)。



これはその構造式中カルボニル基の酸素の水素結合による吸着作用によるといわれるが、これと同様の理由で染料を抜染する能力がある(130)。バイエルより“Albigen A”(131)なる商品名で市販された。

その他天然物の界面活性剤中乳化剤として用いられるものに、レシチン、ケファリン、コレステロール及びコリン酸等あるが何れも構造的に見ると今迄のべた各種活性剤の何れかに構造の類似

点を見出されるのは興味あることである。

#### HLB について (7) (10) (91) (132) (133)

界面活性剤は同一分子内に親水性原子団と親油性原子団を有し、親水性の力と親油性の力が適当にバランスすることが必要条件であることは既述の通りであるが、この均衡の程度を HLB, Hydrophilic Lipophile Balance という、このバランスの程度に応じて界面活性能が多種多様に現われる、親水性が大きくなると溶解性が増し、親油性が増大すれば溶解性は悪くなる。

Atlas Powder Co. (105) は Sorbitan の脂肪酸エステル及びポリエチレンエーテル誘導体について、これ等の HLB を数値的に表現して HLB value なる経験的数値を示し、それ等の応用上の便宜を計った。この HLB value はオレイン酸の HLB 1 を基準をおいて各活性剤を 1~20 までの値の間にあてはめたものである。この HLB 値により次のような理解に便宜を与える。

- 1) HLB 値の小さいものは親油性が強くて油溶性で、大きいものは親水性が強くて水に易溶性である。
- 2) 二種の界面活性剤の混合物は各々の HLB 値を混合の割合に平均した値に等しい HLB 値を示す。
- 3) HLB 値により大体の用途が決められているから、応用による活性剤の撰択が容易である。

然し上記の 2) には界面活性的の意義が薄いようで、又 3) には同じ HLB 値を有する活性剤が必ずしも同じ用途に使われるとは限らず、活性剤の親水基、親油基の化学構造が異れば、同じ HLB 値でも、性質も用途も相違してくるから、この HLB 値だけで用途を断ずるのは無謀の感がある。要するにこの HLB value なるものは Atlas の製品についてのみ価値ありというべきであろう。

そこでこの HLB 値の算出法とその理論的の裏付けができるような便利な計算式ができれば一般的の活性剤に利用できるので、川上 (134) は研究の結果、Atlas の HLB 値に近似する値を算出する次のような一般式を提案した。

$$HLB = 11.7 \log \frac{M_w}{M_o} + 7$$

M ; 非イオン活性剤の分子量

M<sub>o</sub> ; 親油基の分子量

M<sub>w</sub> ; 親水基の分子量 M<sub>w</sub>=M-M<sub>o</sub>

M<sub>o</sub> = M<sub>w</sub> の時 HLB = 7

M<sub>w</sub>/M<sub>o</sub>=4 の時 HLB = 14

M<sub>w</sub>/M<sub>o</sub>= $\frac{1}{4}$  の時 HLB = 0

上記のように非イオン活性剤が親水基の分子量と親油基の分子量が等しい時 HLB=7 としたことは、丁度溶液の中性の時 pH=7 であることに類似した考え方であるが、前者は分子量に重点を置き、化学構造の変化についての考慮を取入れる余地がないから、後者のような学問的根拠の確立したものに比較すればその意義は薄弱であると言える。併し上記の式によつて算出した HLB は、Atlas の HLB と近似した値を示すのは一般に應用できる式となるだけに、経験的の Atlas の HLB より優れている。例えば Atlas の Span 20 の HLB 8.6 に対し、算出値は 8.1、Tween 20 は 16.7 に対し 16.9 と互に近似する。

#### 応 用 (2) (7) (9) (10)

元来界面活性剤は繊維製品の染色加工の種々の工程操作を容易にし、品質の向上を計る目的をもつて繊維助剤として繊維工業方面への応用から発達してきたものである。それが合成化学及び界面活性理論の進歩に伴い、既

述のような各種工業方面にも応用が拡大され、今後無限に合成される界面活性剤に併行して、その用途も無限に進展することであろう。

さて各種工業方面の応用の詳細については、夫々の専門書に委ねるとして、ここには薬学に関連する主な応用について簡潔に述べることにする。

## (I) 薬劑 関係

### (1) 溶解劑として

1947年 Freedman<sup>(135)</sup> がビタミン A, D, E, の水溶化に Tween 系の界面活性剤に応用して成功し、1950年には Brij 系の活性剤により同様特許を得ている<sup>(136)</sup>。それ等の処方ではビタミン 1, Tween 5~20, 水 200; (Tween は, 20, 40, 60, 80); ビタミン 1, Brij 2~20, 水 100~200, である。1951年 Rawlin<sup>(137)</sup> は Myrj 系の活性剤を用いてビタミン A エステルの水溶化に成功した。その他水剤にチンキ剤を加えて濁濁するときは Tween 等を加えると透明に溶解した薬劑を得る。

### (2) 薬効増強

Alexander<sup>(138)</sup> 等はヘキシルレゾルシンに活性剤として Na-Cholate を少量に加えて駆虫率の増強を試み、それが或濃度以上(ミセル臨界濃度)になると駆虫率の低下を来たすことを知った。水溶化したビタミンA等は腸よりの吸収も、乳化したものと及び油溶液より遙かに増大して血中濃度も高く、肝臓への蓄積も多く、又大便への排出は少ないことを Lewis<sup>(139)</sup> 等が実験した。Jones<sup>(140)</sup> 等は Tween 80 を食物等に混ざると脂肪が均等に混溶して、腸より吸収が良好であると報告した、中野<sup>(141)</sup> はジギタリス製劑に Tween 類を加えて、その吸収の増強を来すと報じている。

### (3) 乳化劑, 分散劑として.

界面油性剤を用いて軟膏基劑を乳化化して、水洗性或は吸水性にすることは、P. E. G. の利用と共に著しい進歩を基劑にもたらした。坐劑の基劑においても例えばカカオ脂に2~3%のセチルアルコールを加えるか、5%のグリセリンモノステアレートを加えるか、又は10% Lanette Wax Sx を加えることにより「乳化カカオ脂」ができる。この乳化カカオ脂は融点 34° で、水の吸収力が大きい。分散劑としては、ローションに又ペニシリン水性懸濁劑に用いる。後者の場合 CMC, と共に Tween 80 等を添加すると一層均一な懸濁劑を得るのである。更に点眼劑に Tween 80 を用いれば濁濁を防止でき、涙液とよく薬液が混合できる。又 Zephiran<sup>(5) (142) (143) (144)</sup> は用途は異なるが点眼劑の防腐劑として好んで用いられる。之等の応用の詳細については文献によらる。

### (4) 抽出補助劑として

Butler & Wiese<sup>(154)</sup> はトコン, キナ等のアルカロイド抽出能力を増大する目的に界面活性劑の少量を加えて実験を試みた。同様に E. Brochmann-Hassen<sup>(107)</sup> は生薬抽出における界面活性劑の影響について、アニオン性として Duponol C, カチオン性としてセチルトリメチルアンモニウムブロマイドを、非イオン性に Tween 20 等を用いてキナ, トコン等のアルカロイド抽出量を定量した。その結果アニオン性のものはアルカロイドを洗滌して適当でなく、就中カチオン性のものが最も良結果を得たと報告している。猪居<sup>(108)</sup> はアニオン性のものとして高級アルコール硫酸エステル(モノゲン), アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ(ネオゲン), 非イオン性にポリエチレングライコールオレイルエーテル(ノイゲンHC)を0.5%濃度で使用してえんじゆ, みぶよもぎの抽出を試み、キナと対称した結果、アルカロイドの抽出効果は大きい、配糖体, 苦味質の抽出

効果には余り差を認めなかつたと報じている。

最後に 3) 関係の応用処方例を参考までに挙げておく。

1) Vanishing Cream		2) Day Cream		3) Absorption Ointment	
Stearic acid	24	*Lanette Wax Sx	15	Vaselin alb.	40
Triethanolamine	2	Glycerin	7	Cetanol	20
*Carbitol	20	Perfume	q.s	*Emalgen 408	2
Perfume	q.s	Water	78	**Emasol	310 3
Water	53	(*Cetyl-and Stearyl-alcohol-Sulfate+10%their Phosphate)		Aq. Dest to make	100
(*Diethylenglycol-monoethyl ether)				(*Polyoxyethylene Oleyl alcohol)	
				(**Sorbitan monostearate=Span 60)	
4) Washable Absorption Base		5) Emulsifying Wax (B. P)			
(A) Liquid Petrolatum	43.0	(B) Cholesterol	3.0	*Cetostearyl alcohol	90
Cholesterol	1.5	Tween 60	80.0	Sod. Lauryl Sulphate	10
Stearyl alcohol	1.5	Stearyl alcohol	5.0	Distilled Water	4
White Wax	4.0	White Wax	12.0	(*Cetyl-, Stearyl alcohol の混合物)	
Span 40	50.0	(Water absorption 50%)			
(Water absorption 100%)					
6) Suppository		7) Acne Lotion		8) Calamine Lotion (U. S. P.)	
Sulfathiazol	1.0	Sulf. Praecip	4	Calamine	8.0
Sulfamin	1.0	Bentnite	2	Zinc Oxide	8.0
Zinc Oxide	0.5	Camph. Spirit	10	P. E. G 400	8.0
*STS	0.2	Duponol C	1	*P.E.G 400 Monostearate	2.0
Ol. Cacao to make	4.0	Isopropyl alcohol	4	Water	90.0
(*Sod. tetradecyl Sulfate)		Lime Water	50	To make	100.0
		Water to make	100	(* = Soromin GS)	
9) Parffin Wax	45.0	10) Carbon Tetrchloride	50	11) Penicillin Collyria	
Span 80	2.5	Span 60	3	Penicillin G. K.	100,000 units
Tween 80	2.5	Tween 60	2	Disodium Phosph.	0.47
Water	50.0	Water	45	Sod. Acid Phosph.	0.40
				Sod. Chloride	0.40
				Bnzalkon. Chlor. Sol.	
				1:50,000 to make	100.0

## (II) 微生物関係<sup>(2)(7)</sup>

Alexander<sup>(146)</sup> 等はフェノールにジヘキシルスルホコハク酸ソーダ (Aerosl MA) を種々の濃度に加えて大腸菌の殺菌作用を検し、約1%加えることにより最大の殺菌力を示し、それ以上の濃度になると又殺菌作用は低下する事を認めた、これはミセルの中にフェノールが溶解して殺菌作用を呈するフェノール分子が減少するからである。Dubos<sup>(147)</sup> は結核菌の培養に培養液中に界面活性剤を、結核菌が疎水性であるためそれを親水性にすべく浸潤剤として Tween 80 を少量添加して均一培養に成功した。結核菌は普通の培養液に菌が均一に発育するには3~4週間を要するが、Tween 80 を加えると8日間で完全に発育するというのである。これについて

は Dubos 及び Davis の多くの研究(148) がある。Ward(149) はジフテテリア菌の培養に Tween 80 を、0.05~0.5% 加えて、菌の発育の良好を認めた。Williams(150) は乳酸菌に Tween 80 を 0.1% 添加してこれが菌発育の成長素であることを知った。B. Eiseman(151) は抗結核剤を界面活性にすることにより作用の増強されることを発見した。抗結核剤の外スルファミン剤、抗生物質等に対しても同様の多数の研究が(152)(153)(154) Tween 80 等を用いてなされている。

### (III) 農 業 関 係(10)(155)(156)

農業においても界面活性剤は種々の補助剤として広く用いられている。殺虫剤に例をとつても、その効力の増強を計るため、使用に便なるため及び経済的理由等で乳剤として多く用いられている、そのため界面活性剤はその乳化剤として、又植物の葉茎、害虫等の表面に薬剤がはぢかないようによく濡れて平均に展着するように浸透剤、浸潤剤及び展着剤(157) として、更に展着した薬剤が風雨に洗い落されないように薬剤に固着性を与えねばならぬので固着剤として応用されるのである。

農業類応用の詳細は専門書によるとして、その応用処方剤例を参考までに挙げるに止めておく。

1) DDT Oil Spray		2) BHC. Conc. Sol.		3) Herbicide	
DDT	25	BHC	20	2,4-D-isopropylester	44
Xylol	73	Dioxane	70	Solvent	51
*Atlas G-1256	2	*Atlas 1045-A	10	*Atlas G-1255	5
(*Polyoxyethylene Sorbitol ester of mixed fatty and resin acids)		(*Polyoxyethylene Sorbitol Oleated-laurate)		(*Atlas G-1256 と同組成)	
4) DDT. Conc. Sol.		5) Insecticide			
DDT	30	p-dichlorbenzene	12		
Benzol	65	Diethyleneglycol Stearate	3		
*Emasol 4133	4	Water	150		
(*Polyoxyethylene Sorbitan monooleate)					

### (IV) そ の 他

界面活性剤応用の進歩をもたらした繊維工業(9)~(11)(159) は勿論、金属、皮革、製紙及び写真工業方面における応用、更に最近の合成化学反応への応用(159) 等広範にあるが、之等の詳細については夫々の専門書、文献にゆずり、ここにはそれ等の応用処方例数種を挙げて終ることとする。尙 界面活性剤の総括的文献については富山(3) が1943年以後の外国文献を項目別に網羅されている。

1) 金属洗淨用		2) 鍍金浴 (ピンホール防止)	
Kerosene	92	CuSO <sub>4</sub>	250 g/l
Tween 85	2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (S.G. 1.84)	10 g/l
*Atlas G-1061	5	*Triton720	0.2 g/l
Span 80 又は **G-891	1	(*Na Salt of alkylphenoxyethyl Sulfate)	
(*Polyoxyethylene Sorbitol Pentalaurate)		温度 70~80°F, 電流密度 48 A/sq.ft.	
(**Atlas G-1256 と同組成)			

3) 防錆消毒保存液		4) 皮革艶出ワックスペースト	
Isopropylalcohol	250	Carnauba Wax	15
Alcohol	20	Bees Wax	15
NaNO <sub>2</sub>	5	Naphtha	25
Formalin	40	Span 62	3
Benzalkon. Chlor. Sol(10%)	5	Tween 65	7
Distill. Water.	ca. 185	Water	35

### 結 語

界面活性剤については、本邦に於ても勿論相当の進歩発達があり各会社より多数製造、商品化されているが、ここには便宜上主として外国のものを中心にして概括した。

界面活性剤も、中には淘汰されるものもあるが、毎年その種類が増加する一方であり、それ等の化学的組成と商品名の一致について全く混乱させられることがある。商品名は略名では通用せず、同名でも符号により異なるから完全名を用いなければならない。

界面活性剤商品の外貌を知るには、戦前にはドイツの *Textil Hilfsmittel Tabellen* (1938) があつたが、現在ではアメリカの *Soap and Sanitary Chemicals* (Aug~Oct 1949) には アメリカ商品数百種類が記載されているがその他の成書類(10)(12)(122)(160)(161) にも一部収載されている。

今後界面活性剤も合成化学、界面化学及び膠質化学等の基礎化学の進歩に伴い優秀製品が生産され、又界面活性理論も次第に解明確立されて、他の諸工業方面は言うに及ばず、吾々の医薬品方面への応用も遂次に拡大され、医薬品の発達に貢献することが多大であろう。

終りに臨み、種々の文献を貸与され且御校閲下さつた本学教授・中沢浩一博士に深甚の謝意を表する。

### 引 用 文 献

- (1) 三雲, 丸田, 猪口等; 有機合成化学協会誌 **8**, 276~292 (1950). (2) 立花太郎; 化学と工業 **3**, 203 (1950). (3) 富山新一; *ibid.* **4**, 362~370 (1951). (4) 宮崎順一, 高野正彦; 薬学研究 **24**, 21 (1952). (5) 宮崎順一, 高野正彦; *ibid.* **24**, 96 (1952). (6) 後藤廉平; 化学の領域 **7**, 456 (1953). (7) 美間博之; *ibid.* **7**, 689 (1953). (8) W. Kling; *Angewt. Chem.* **65**, 201 (1953). (9) 小田良平; 化学と工業 **7**, 266 (1954). (10) 山本倭一; 界面活性剤と其応用 (1953) 4th. Ed. 理工出版社. (11) 金山競; 界面活性剤 (1953) 槇書店. (12) G. M. Suthein; *Introduction to emulsion* (1946) (13) G. Schaefer; *Ciba-Rundschau.* **60**, 2186 (1943). (14) D. R. P, 113,433 (1896). (15) D. R. P. 336,558 (1917). 438,061 (1923). (16) D. R. P. 553,503 (1925). (17) D. R. P. 591,196 (1925). (18) D. R. P 614,702 (1927). (19) Schwz. P. 130,881 (1927), M. Hartmann *et al* ; *Angewt. Chem.* **41**, 127 (1928). (20) D.R.P. 640,997 (1928). (21) D. R. P. 659,277 (1928). (22) 西沢, 富塚; 工化, **35**, 1368 (1932); *ibid.*, **35**, 1375 (1932). (23) Lattermoser, Stoll; *Koll, Ztschr.* 49 (1933). (24) 篠崎, 久保; 工化 **37** 1481 (1934). (25) 上野, 横山, 岩倉; *ibid.*, **38** 1333 (1935). (26) 上野; *ibid.* **40**, 54 (1937). (27) 木村, 谷口; *ibid.* **42**, 157,160,168 (1939). (28) 宮道悦男, 加藤好夫; 未発表 (1937). (29) D. R. P. 652,410 (1929). (30) D. R. P. 655,999 (1930). (31) D.R.P. 605,973 (1930). (32) D. R. P. 694,178



- (1930). (33) B. P. 470,181 (1935). (34) D. R. P. 745,221 (1931); F. P. 770,235. (35) H. Bertsch; *Angewt. Chem.* **47**, 424 (1934); *ibid.* **48**, 52 (1935). (36) U. S. P. 2,028,091 (1933). (37) D. R. P. 647,988 (1933). (38) B. P. 698,963 (1953); *Chem. Abst.* **48**, 4233 (1954); U. S. P. 650,932 (1953); *Chem. Abst.* **48**, 1033 (1954). (39) *Ind. Eng. Chem.* **21**, 685 (1929); *ibid.* **22** 143 (1930). (40) D. R. P. 863, 053 (1953); *Chem' Abst.* **48**, 1714 (1954). (41) D. R. P. 635, 522 (1930). (42) D.R.P. 706,122 (1932). (43) 西沢, 猪口; 工化, 昭 2~18 年参照. (44) D. R. P. 580, 139 (1931). (45) B. P. 477,499 (1937). (46) U.S.P. 2,088,017~2,088,020 (1934~1935), 2,088,014 (1934), 2,077,005 (1934). (47) Scoville's *The Art of Compd.* 8th. Ed (1952) p. 360. (48) U. S. P. 2,078,516 (1934). (49) D. R. P. 635, 903 (1929). (50) U. S. P. 2,023,387 (1932). (51) U. S. P. 1,918,373 (1928). (52) U. S. P. 1, 932, 180 (1929). (53) U. S. P. 1,981,792 (1933). (54) D. R. P. 887,340 (1953); *Chem. Abst.* **48**, 4233 (1954). (55) U. S. P. 2,644,833 (1953). *Chem. Abst.* **48**, 4234 (1954). (56) *Chem. Abst.* **47**, 9641 (1953). (57) U. S. P. 2,046,090 (1933), 2,174,110 (1934), 2,263,312 (1938). (58) C. H. Möllering *etal*; *Sulfohalogehierug u. Sulfohalogenide.* Scuttgart. 1942. (59) L. Orthner; *Angewt. Chem.* **62**, 302 (1950). (60) R. Graf; *Ann.* **578**, 50 (1952). (61) U. S. P. 2,535,677; *Chem. Abst.* **45**, 3403 (1951). (62) U. S. P. 2,480,859, *Chem. Abst.* **44**, 5778 (1950). (63) C. R. Caryl; *Int. Engng. Chem.* **33**, 731 (1941). (64) U. S. P. 2,637,663, *Chem. Abst.* **47**, 7223 (1953). (65) J. K. Weil; *J. Am. Chen. Soc.* **75**, 2526 (1953). (66) A. J. Stirton; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **29**, 198 (1952), *ibid.* **31**, 13 (1954). (67) D. R. P. 647,988 (1933). (68) Masaya Ogawa; *Technol. Repts. Osaka Univ.* **3**, 193~9 (1953), *Chem. Abst.* **48**, 4232 (1954). (69) D.R.P. 664,475, Schw. P. 193,046, F. P. 769,917, F. P. 460,858. (70) Schw. P. 163005 (1932), D. R. P. 664,475, B.P. 403,977, F. P. 754626. (71) D. R. P. 891392 (1953), *Chem. Abst.* **48**, 4234 (1954). (72) D. R. P. 896,645 (1953) *Chem. Abst.* **48**, 4234 (1954). (73) D. R. P. 894,116 (1953), *Chem. Abst.* **48**, 4234 (1954), D. R. P. 895,598 (1953), *Chem. Abst.* **48**, 4234 (1954). (74) M. Hartmann u, H. Kögi; *Angewt. Chem.* **41**, 127 (1928). (75) D. R. P. 546,406 (1928). (76) 磯田, 松林, 小田; 工化. **55**, 441 (1952), *ibid.* **55**. 621 (1952). (77) Rowe & Owen; *J. Soc. Dyers & Col* **52**, 205 (1936), Lawrie; *ibid.* **49**, 309 (1933), Dunbar; *ibid.* **50**, 314 (1934). (78) B. P. 400,239, 422,466, 422,556, 44,169 F.P. 771,349. (79) U. S. P. 2,086,585, 2,087,131~2 (1937), 2,108,765, 2,113,606 (1938), 2, 152,047 (1939). (80) 2,115,250 (1938), 2,170,111 (1939), 2,229,024 (1941). (81) I C I. Dyestuffs Division Auxilliary Products. Pamphlet. No. 8. (82) Horsfall & Lawrice; *The Dyeing of Textile Fibres.* 2nd Ed. p.403,410. (83) Chwala; *Textilhilfsmittel.* p.363. (84) *Brit. Med. J.* 1944, I. 615. (85) U. S. P. 2,165,356. (86) Smith; *J. Soc. Dyers & Col.* **55**. 247 (1939), Davis; *ibid.* **63**, 260 (1947). (87) Chwala; *Tixlilhilfsmittel.* p. 405. (88) B. P. 394,196, 466,817, 469,476, 475,170, 477,991. (89) B. P. 612,915. (90) W. Kling; *Angewt. Chen.* **62**, 305 (1950). (91) 小田良平; 応用有機合成化学 (1951) 岩波書店. (92) D. Klamann; *Monatschr. f. Chem.* **83**, 463 (1952). (93) B.P. 678,604; *Chem. Abst.* **47**, 876 (1953). (94) H. Sturm; *Ind. Eng. Chem.* **45**,186 (1954). (95) U.S.P. 2,547,965, *Chem. Abst.* **46**, 135 (1952). (96) D.R.P. 605,973, 694,178, 667,744(1930). (97)

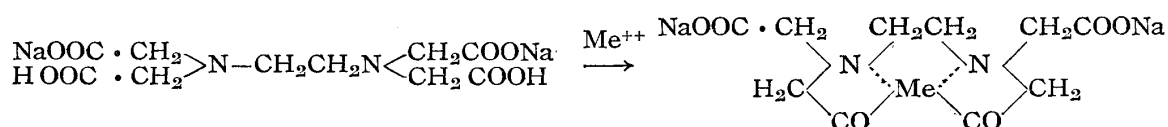
- C. Schöller; Textil-Rundschau. **5**, Heft 3. (1950). (98) B. Wurzschnitt; Z. Analgt. Chem. **130**, 105 (1950). (99) W. Kling u. H. Lange; Kolloid-Z. **127**, 19 (1952). (100) D. R. P. 548,201, F. P. 713,426, 717,427, 727,202, 752,831, B.P. 346,550, 67,420, 409,336, 443,559. (101) D. R. P. 665,371 (1937). (102) M. Textiber. **18**, 248 (1937). (103) Foryce, Hibbert; J. Am. Chem. Soc. **61**, 1910 (1939), *ibid.* **62**, 2599 (1940), (104) C.C.C.C.; The physical Properties of Synthetic Organic Chemicals (1950) Pamphlet. (105) Atlas Pawder Co; Sorbitol. Pamphlet.; Spans and Tweens. Surface Active Agents. 1941, pamphlet.; Atlas Surface Active Agents. 1949 'Pamphlet. (106) 野上寿, 堀岡正義; 薬学の進歩, 第2集 p.167~196 (1953). (107) Einar Brochmann - Hanssen; J. Am. Pharm. Ass. Sci. ed. **43**, 27 (1954). (108) 猪居武; 薬学研究. **26**, 327 (1954). (109) A.W. Von Hoffmann; Ber. **23**, 3711 (1890). (110) Groggins; Unit process in Org. Synth. p. 311. (111) G.S. Whitby *et al*; Ind. Eng. Chem. **42**, 454 (1950). (112) 磯田, 松林 *et al*; 工化, **54**, 678 (1951). (113) 磯田, 岸川, 小田; 工化, **54**, 419 (1951). (114) 磯田, 岸川, 小田; *ibid.* **54**, 474 (1951). (115) T. H. Vaughn; J. Am. Oil. Chem. Soc. **29**, 240 (1952). (116) U. S. P. 2,649,478 (1953), Chem. Abst. **47**, 11763 (1953). (117) U.S.P. 2,638,404, Chem. Abst. **47**, 7787 (1953). (118) S.L. Shapiro; J. Am. Chem. Soc. **76**, 93 (1954). (119) C. G. Overberger; *ibid.* **76**, 1061 (1954). (120) B. P. 697,315 (1953). Chem. Abst. **48**, 6150 (1954). (121) D.R.P. 890,343 (1953), Chem. Abst. **48**, 4233 (1954). (122) Schwartz. Perry; Surface active agents. p. 218~228. (123) U.S.P. 2,199,397 (1937). (124) D.R.P. 671,899 (1933), 668,889 (1934). 739,137 (1933). (125) U. S. P. 2,317,965, B. P. 501, 595. (126) R. K. Iler; Ind. Eng. Chem. **46**, 766 (1954). (127) H. G. Khorana; Chem. Rew. **53**, 145 (1953). (128) B. P. 511,536 J. T. Mharsh; An. Introduction to Textile Finishing p. 473. (129) 宗田一; 薬局 **3**, 447 (1952), *ibid.* **4**, 189 (1953). (130) W. Scholtan; Die Makromal. Chem. **11**, 131 (1953). (131) M. Bräuer; Melliand Textilber. **32**, 53 (1951). (132) 花王石鹼; Technical Guide. Pamphlet. (133) 化学の領域 **7**, 492 (1953). (134) 川上八十太; 乳化剤について, 日光報 No. 8 (1953). (135) Freedman *etal*; U. S. P. 2,417,299 (1947). (136) Freedman *etal*; U. S. P. 2,518,230 (1950). (137) Rawlin *etal*; U. S. P. 2541,285 (1951). (138) A. E. Alexander *etal*; Proc. Roy. Soc. **B**, **133**, 220 (1946). (139) Lewis. Cohlant; Med. Clin. North. Am. **34**, 413 (1950), (140) Jones. *etal*; Ann. Int. Med. **29**, 1 (1948). (141) 中野; 日薬理誌 **49**, 1 (1953); *ibid.* **49**, 31 (1953). (142) 野上; 日薬協誌 **4**, No. 54 (1952); *ibid.* **5**, No. 17 (1953). (143) 宮崎, 高野; 薬剤部長年報 **10**, 103 (1950). (144) Stoklose. Ohmat; J. Am. Pharm. Ass. pr. Ed. **12**, 23 (1951). (145) Butler & Weise; *ibid.* sci. Ed. **42**, 382 (1953). (146) A.E. Alexander *etal*; Surface Chemistry. Research Suppl. (1949) p. 317. (147) R. J. Dubos; American Scientist. **37**, 359 (1949), R. J. Dubos; Proc. Soc. Exper. Biol. Med. **58**, 361 (1954). R. J. Dubos. *et al*; J. Ex-per. Med. **83**, 409 (1946). (148) Dubos; Niddlebrook; J. Exper. Med. **88**, 81 (1948). Dubos; Davis; Arch. Biochem. **11**, 201 (1946), J. Eper. Med. **86**, 215 (1947), Arch. Biochem. **15**, 359 (1947); J. Bact. **55**, 11 (1947), Sattle. Youmans; J. Bact. **56**, 235 (1948). (149) Ward; Proc. Soc. Exper. Biol. Med. **67**, 527 (1948). (150) Williams *etal*; J. Biol. Chem. **170**, 619 (1947). (151) B. Eiseman; J. Exper. Med.

88, 189 (1948). (152) Middlebrook *etal*; Am. Rev. Tuberc. **54**, 553 (1946). (153) Dubos *et al*; *ibid.* **56**, 334 (1948). (154) Wong *et al*; J. Labor. Clin. Med. **32**, 837 (1947). (155) 村川重郎; 農薬の化学と応用 p.289~315, 朝倉書店. (156) Atlas Surface active agents for Insecticides and Herbicides. Catalog. 花王石鹼; Non-ionic Surface active agent (Emasol) pamphlet. (157) 野口徳三; 薬局 **4**, 524 (1953). (158) 井上隆之; 有機化学の進歩第4輯 (1940) p.112~136, (159) 吉田, 和田; 日化総会報告 No.8036 (1953). (160) Young & Coons; Surface active agents. (161) Remington's Practice of Pharmacy (1951) p.612~616.

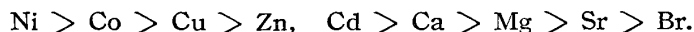
宮道悦男, 千田重男: Ethylenediamine Tetra-acetic Acid-2Na-Ca  
錯塩の合成について

Etsuo Miyamichi and Shigeo Senda: Syntheses of Ethylenediamine  
Tetraacetic Acid-2Na-Ca Complex Salt.

最近ビキニの水爆実験により, 急性放射能症に対する治療剤として Ethylenediamine tetraacetic acid (E. D. T. A.) 2 Na 塩の Ca- 錯塩が問題となつて参つた. この E. D. T. A. は 1947 年以降 Schwarzenbach 達により, Ca, Mg 等の分析用試薬として利用されるようになり, その後多数の研究が実施されて来た. E. D. T. A. の 2 Na 塩は種々の金属と錯塩を形成して水溶性となるため, 腎臓結石, 鉛中毒患者等に投与すれば, 無



毒の錯塩を形成して尿中よりの排泄を促進すると云われている. 又 E. D. T. A. の 2 Na 塩は pH8.65 において



上記の不等式に示されている順に錯塩を形成するため, E. D. T. A. を投与すれば上記金属の放射性元素は溶出する可能性が考えられるわけである. 然し実際に E. D. T. A. を注射する場合には, 血液中の遊離 Ca イオンは E. D. T. A. の 2 Na 塩と Ca 錯塩を形成して, 低カルシウム血症 (Hypocalcemia) を起し重篤症状を来す心配があるため, 医療用としては E. D. T. A. - 2 Na - Ca 錯塩を使用するのが普通である.

我々は上述の意味で注目されて参つた E. D. T. A. - 2 Na - Ca 錯塩の合成方法に関し追試検討を行つたので, 報告する次第である.

先ず E. D. T. A. の合成方法は種々あるが, これを大別すれば次の 3 つの方法に要約出来る.