

氏名	吉野道夫 よしのみちお
学位の種類	工学博士
学位記番号	論工博第167号
学位授与の日付	昭和42年9月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	エピクロルヒドリン誘導体に関する研究

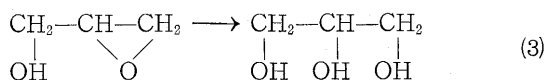
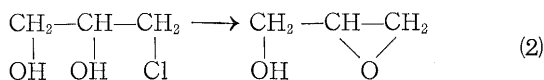
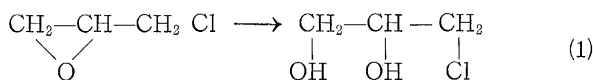
(主査)  
論文調査委員 教授 武上善信 教授 新宮春男 教授 市川克彦

### 論文内容の要旨

本論文はエピクロルヒドリンからのグリセリンの合成に関する研究を初めとして、ポリグリセリンおよびその脂肪酸エステル、含塩素リン酸エステルの合成ならびにその応用に関する研究、フェニルグリシジルエーテル合成法の改良研究などを行なった結果をまとめたものであって、4編11章からなっている。

第1編はエピクロルヒドリンのアルカリ加水分解によるグリセリンの合成について基礎的研究を行い、グリセリン合成の最適条件を明らかにしたものである。

第1章では水酸化ナトリウムを用いてエピクロルヒドリンを加水分解する方法について検討し、グリセリン生成率は反応温度、反応物の混合方法などの影響を受けるが、とくに水酸化ナトリウム濃度の影響を受け易く、濃度の大きいときには不揮発性の粘ちよう物質が大量に副生することを認め、このような場合でも塩化ナトリウムはほぼ定量的に生成していることからグリセリン生成の中間体であるグリシドールの重合が副反応物生成の原因と考えられることを示し、水酸化ナトリウム濃度を1%以下にすることによ



てグリセリン収率を85%以上にすることが可能であることを明らかにしている。しかしこのような低濃度を用いるときは生成グリセリン濃度がきわめて低く、工業的に不利である。そこで著者は副反応の原因を

より明確にするために第2章ではエピクロルヒドリンが加水分解されてグリセリンに変換される反応段階の各々について反応速度論的に検討を加えている。

著者はこの一連の反応の中で(2)の反応速度が最も大きいこと、アルカリ濃度 0.1mole/l 以上では(1)の反応速度の方が(3)のそれよりも大きいこと、炭酸ナトリウムを用いたときは(3)反応はグリシドールについて一次であるが、水酸化ナトリウムを用いたときにはグリシドールについて一次にならなくなり、グリシドールの重合を考慮して補正を行なえば速度測定結果を満足に説明できることなどを明らかにしている。さらに(2)の反応速度は使用するアルカリの種類によって著るしく異なり



なる速度比であることを示し、水酸化ナトリウムを用いた場合にはエピクロルヒドリン加水分解時のグリシドール濃度が大きくなってグリシドールの重合が進み易くなることを述べている。

第3章では第2章で得られた結果に鑑み、エピクロルヒドリンの加水分解における pH の影響を検討し、pH11.5 以上でグリセリン収率が急激に低下することを明らかにし、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムを用いた場合にはグリセリン収率95%以上という好結果が得られ、水酸化ナトリウムを用いた場合でも炭酸ガス気流下で加水分解を行なうことによりグリセリン収率を90%以上になしうることを示している。さらにグリセリンにグリシドールを逐次付加させて得られる生成物(ナトリウムメトキシド触媒使用、反応温度 150°C)と加水分解の副生成物の赤外線吸収スペクトルがよく一致するところから副反応生成物はポリグリセリンと考えられることを結論している。

第2編ではポリグリセリンがヒドロキシ基を多く持ち親水性が大きいところから、ポリグリセリンを親水基、脂肪酸を親油基とする新しい界面活性剤について研究している。

従来得られているポリグリセリンはグリセリンの脱水縮合によるものであって重合度2~3の低分子量のものが多く親水性もやや不足であった。著者はまず第1章で水酸化ナトリウムなどの触媒の存在でグリセリン1モルにグリシドール5~25モルを付加重合させて重合度の異なる各種のポリグリセリンが得られることを明らかにし、ついで得られたポリグリセリンについて分子量と極限粘度の関係、分子量と吸湿性の関係などを明らかにしている。

第2章はポリグリセリンの脂肪酸エステルについて研究したものである。水酸化ナトリウムを触媒にしてポリグリセリンと脂肪酸(ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸)とを 230°C で加熱反応させることによってモノエステルが得られることを明らかにし、得られたエステルの界面活性剤としての性質については、ポリグリセリンの分子量が増大するとともに分散力は大きくなるが浸透力、可溶化力などは低下する傾向があること、脂肪酸炭素数の増加にともなって表面張力、ケロシンとの界面張力が大きくなり浸透力は低下することなどを認め、分散力、乳化力の点からラウリン酸、ミリスチン酸のエステルが良好な界面活性剤といえることを示している。

第3章ではポリグリセリンのより安価な合成法としてエピクロルヒドリンから直接ポリグリセリンを合成する新しい方法について検討している。第1編で得られた結論を基として濃水酸化ナトリウム水溶液を用いてエピクロルヒドリンの加水分解を行ない、水酸化ナトリウム濃度の増大にともなってグリセリンの生成量が減少してポリグリセリンの生成量および重合度が増大し、水酸化ナトリウム濃度30%以上になる

と不溶、不融の橋かけ構造を含むと考えられる固体のポリグリセリンがかなり多量に生成するようになることなどを明らかにしている。さらに著者は得られたポリグリセリン中の塩化ナトリウムの除去について電気透析を用いる精製法を検討して好結果を得ている。しかしポリグリセリン中に含まれている数パーセント程度のグリセリンの除去はきわめて困難であると述べている。

第3編はトリス（2-クロルエチル）ホスフェートが合成樹脂用の良好な耐炎剤とされているのに着目し、エピクロルヒドリンから得られるさらに塩素含量の大きいトリス（2,3-ジクロルプロピル）ホスフェートなどのリン酸エステル合成および利用について研究したものである。

第1章では各種の含塩素リン酸エステルおよび亜リン酸エステルの合成を行なっている。著者はエピクロルヒドリンとオキシ塩化リンとを金属塩化物を触媒に用いて反応させ、生成物を分子蒸溜してトリス（2,3-ジクロルプロピル）ホスフェートを得ており、触媒としては四塩化チタンおよび塩化アルミニウムが有効であることを明らかにしている。さらにエピクロルヒドリン以外にエチレンオキシドやプロピレンオキシドをも作用させてビス（2,3-ジクロルプロピル）-2-クロルエチルホスフェート、ビス（2-クロルプロピル）-2,3-ジクロルプロピルホスフェートなどの混合リン酸エステルの合成をも行なっている。またエピクロルヒドリンと三塩化リンとの反応で得られる亜リン酸エステルについては蒸溜時に熱分解を起こして収率が悪く、加水分解性も大きく実用の対象にはなり得ないと判断している。

第2章では第1章で得たリン酸エステルの硬質ウレタンフォーム用の耐炎剤としての性能を検討している。フォーム中のリン酸エステル量20%の試験試料について自己消火時間、圧縮強度、圧縮歪の測定を行ない、耐炎効果はリン含量にはよらず塩素含量によって左右されること、フォームの物性低下の傾向は2-クロルエチル基、2-クロルプロピル基の場合よりは2,3-ジクロルプロピル基の方が少なく、トリス（2,3-ジクロルプロピル）ホスフェートは非常に優れた耐炎剤であることを明らかにしている。

第3章は第1章で得られたリン酸エステルのポリ塩化ビニルに対する耐炎性可塑剤としての性能をトリス（2-クロルエチル）ホスフェートとの比較において研究したものである。ポリ塩化ビニル自体が難燃性であるためリン酸エステル間の耐炎効果の差を明確にはできなかったが、可塑剤としての効果については、トリス（2,3-ジクロルプロピル）ホスフェートはトリス（2-クロルエチル）ホスフェートに比較して透明性、耐水性、耐酸および耐アルカリ性、熱安定性、電気絶縁性などの点で優れ、可塑化効率と低温特性の二点で劣っていることを示し、さらにこれらの欠点はジオクチルフタレートとの併用によって補なうことができることを結論している。

第4編はエポキシ樹脂の反応性希釈剤として用いられるフェニルグリシジルエーテルの合成について実用上の見地から研究したものである。

第1章ではフェノールとエピクロルヒドリンから3-クロル-2-ヒドロキシプロピルフェニルエーテルを合成し、ついでこれを脱塩化水素してフェニルグリシジルエーテルとする二段法について検討している。一段目の反応については副反応によるジクロルプロパノールやグリセリンジフェニルエーテルの生成が多く目的物の収率が65%程度にしか達しないことを示し、二段目の反応の収率は90%と良好であるが、二段法全体としては収率が低く実用に適当でないと述べている。

第2章はフェノールとエピクロルヒドリンの混合物にアルカリ触媒を作用させてフェニルグリシジルエ

ーテルを得る一段法について検討したものであって、従来この反応については70%程度の収率が報告されているが、著者は反応条件を詳しく検討して85%の好収率を挙げることに成功し、さらに合成したフェニルグリシジルエーテル中に不純物として含まれる加水分解性塩素をアルカリ処理によって減少させることを試み、塩素含量0.1%以下の良い製品を得ている。

### 論文審査の結果の要旨

この論文はエピクロルヒドリンから導かれるグリセリン、ポリグリセリン、ポリグリセリン脂肪酸エステル、トリス(2,3-ジクロロプロピル)ホスフェートならびに関連のリン酸エステルフェニルグリシジルエーテルなどの合成法について研究するとともにポリグリセリン脂肪酸エステルならびにリン酸エステル類の利用についての研究を行なって実用上価値ある多くの成果を得ているものである。

グリセリンの合成研究は基礎的研究に始まり、実用上の明確な指針を与えることに成功しているものであって、まずエピクロルヒドリンからグリセリンに至る加水分解の一連の反応全体に亘って一貫した速度論的研究を行なって反応経路を明確にし、ついで水酸化ナトリウムを用いて加水分解を行なったときの副反応生成物は加水分解の中間生成物であるグリシドールの重合によって生成するポリグリセリンであることを示し、反応液のpHが11.5をこえると副反応が顕著になること、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムを用いればグリセリン収率95%以上という良好な結果が得られることを明らかにしている。

つぎにポリグリセリンの合成については、グリセリンにグリシドールを反応させることによって比較的分子量の大きいポリグリセリンを合成することが可能であることを示し、さらにより簡単な方法としてエピクロルヒドリンと水酸化ナトリウムを反応させて加水分解とともに重合を行なわせ一挙にポリグリセリンを得る方法を試み、生成ポリグリセリンの精製になお問題を残してはいるが一応の成功を収めている。さらにポリグリセリン脂肪酸エステルについては食品添加用界面活性剤としての性能につき広く検討している。

さらにエピクロルヒドリンから塩素含量の大きいリン酸エステルとしてトリス(2,3-ジクロロプロピル)ホスフェートを合成し、これに加えてエチレンオキシドあるいはプロピレンオキシドとエピクロルヒドリンとから導かれる新しい混合リン酸エステルをも合成し、これらの含塩素リン酸エステルがウレタンフォーム用耐炎剤あるいはポリ塩化ビニル用耐炎性可塑剤として優れた性能を持つことを見いだしている。

エピクロルヒドリンとフェノールとの反応によるフェニルグリシジルエーテルの合成については工業的製造を目的として最適反応条件を明らかにしている。

これを要するに本論文はエピクロルヒドリンを原料として(1)グリセリン合成反応の基礎的な検討を行なって好収率でグリセリンを得る方法を明らかにし、(2)ポリグリセリンの新しい合成法を見出すとともにその脂肪酸エステルの界面活性剤としての特質を明らかにし、(3)合成樹脂用耐炎剤として優れた性能を持つ塩素含量の大きい新しいリン酸エステルの合成を行ない、(4)フェニルグリシジルエーテルを高収率で合成する条件を明らかにしたものであって、エピクロルヒドリンの反応ならびに応用について多くの基礎的な新知見を加え、学術上、工業上寄与するところが少なくない。

よって本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。