

タコ型カリックスアレーンの触媒作用

化学食品部

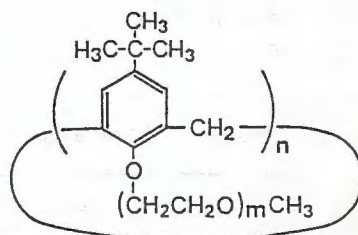
精密化学チーム 谷口 久次

カリックスアレーン類は p-置換フェノールとホルムアルデヒドからアルカリ触媒を用いて容易に合成できる。¹⁾ この化合物群の存在は1940年代に、A. Zinkeらの研究によって明らかにされていたが、1980年代にアメリカのC.D. Gutscheによって大きく発展、展開研究がなされた。²⁾ カリックスアレーンという名称もGutscheが与えたものである。

安価にして容易に合成し得るこの化合物群がシクロデキストリンによく似ていることから、シクロデキストリンと同様に種々の有機合成化学反応の触媒となり得るかどうか調べることにした。³⁾

まず、図1に示すようなタコ型カリックスアレーンを合成した。これは p-tert-ブチルカリックス〔6〕アレーンとトリエチレングリコールモノメチルエーテルの p-トルエンスルホン酸のエステルから容易に合成できる (EtOHで再結晶する

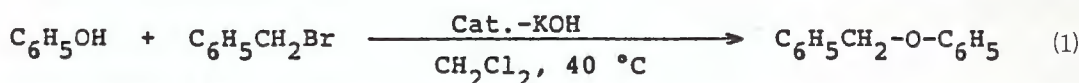
とmp123℃の無色立方晶として析出する)。このタコ型カリックスアレーンがエーテル生成反応の触媒となり得るかどうか検討した。



1. $n=6, m=3$

図1 タコ型カリックスアレーン

モデル反応としてフェノールと臭化ベンジルの反応を行った。結果を表1に示す。

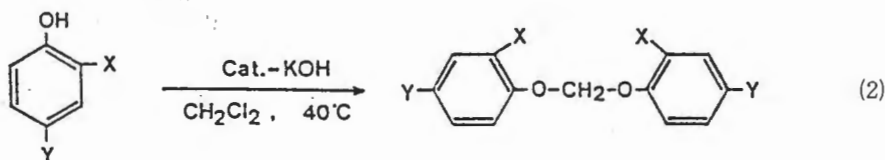


タコ型カリックスアレーンの触媒作用	1
ドライホワイトの製造条件に関する検討	3
ウェットホワイト・シェーピング層のゼラチン原料としての利用 (1)	4
最近の溶接技術 (その2)	5
ガムとペクチンで強化される水溶性食物繊維	6
文献抄録	7

Table 1. The reaction of benzyl bromide with phenol^{a)}

Run	Cat.	PhOH/Cat ^{b)}	Time/h	Yield of ether/% ^{c)}
1	1	35	2	100
2	PEG-DEE 456 ^{d)}	5.8	3	80
3	BTAC ^{e)}	4.8	20	100
4	none	-	20	30

a) C_6H_5OH (1.2 g, 12.8 mmol), benzyl bromide (2.2 g, 12.5 mmol), KOH (2.5 g), A guaranteed grade of commercial CH_2Cl_2 (15 ml), temp at 40 °C. b) Molar ratio. c) We could not detect any by-product. d) Poly(ethylene glycol) diethyl ether (mol. wt.=456). e) Benzyltrimethylammonium chloride.



2a X = Y = H

b X = H, Y = Cl

c X = Y = Cl

5a X = Y = H

b X = H, Y = Cl

c X = Y = Cl

Table 2. The reaction of phenols with dichloromethane^{a)}

Run	Phenol	Cat.	PhOH/Cat ^{b)}	Time/h	Yield of <u>5</u> / % ^{c)}
1	<u>2a</u>	1	24	24	100 ^{d)}
2	<u>2a</u>	PEG-DEE 456 ^{e)}	5.8	24	85 ^{d)}
3	<u>2a</u>	PEG-600 ^{f)}	0.77	195	23 ^{d)}
4	<u>2a</u>	BTAC ^{g)}	4.7	24	86 ^{d)}
5	<u>2a</u>	none	-	24	0.3 ^{d)}
6	<u>2b</u>	1	48	96	100 ^{h)}
7	<u>2b</u>	1	48	96	31 ⁱ⁾
8	<u>2b</u>	1	48	144	19 ^{j)}
9	<u>2b</u>	BTAC ^{g)}	4.7	72	100 ^{d)}
10	<u>2c</u>	1	48	168	trace ^{d)}
11	<u>2c</u>	BTAC ^{g)}	2.3	77	99 ^{d)}

a) Phenol (1.2 g, 12.8 mmol), KOH (2.5 g), CH_2Cl_2 (50 ml), temp at 40 °C. b) Molar ratio. c) We could not detect any by-product. d) A guaranteed grade of commercial CH_2Cl_2 was employed for the reaction. e) Poly(ethylene glycol) diethyl ether (mol. wt.=456). f) Poly(ethylene glycol) (mol. wt.=600). g) Benzyltrimethylammonium chloride. h) Dichloromethane which was saturated with water was used. i) Dichloromethane dried over molecular sieves was used. j) The reaction was carried out in a two-phase system; CH_2Cl_2 (50 ml) and water (5 ml).

この反応において、触媒にはタコ型カリックスアレーンが相間移動触媒よりも優れていることがわかる(表1)。

次に、塩素置換フェノール類と塩化メチレンからジフェノキシメタン類の合成に際して、タコ型カリックスアレーンの触媒作用を検討した。結果を表2に示す。⁴⁾

この反応においてもタコ型カリックスアレーンは優れた触媒であることがわかる(表2)。

なお、タコ型カリックスアレーンはシリカゲル等によく吸着されるため、容易に回収でき、再利

用が可能である。

参考文献

- 1) C.D. Gutsche, B. Dhawan, K.H. No, and R. Muthukrishnan, J. Am. Chem. Soc., **1981**, 103, 3782—3792.
- 2) C.D. Gutsche, "Calixarene", Royal Society of Chemistry, Cambridge (1989).
- 3) H. Taniguchi and E. Nomura, Chem. Lett., **1988**, 1773.
- 4) 谷口久次, 野村英作, 特開平2—53748.

〈研究速報〉

ドライホワイトの製造条件に関する検討

皮革分場 由良 好史 谷 正博

【目的】：今回はマスクされたアルミニウム塩を用いて調整した厚鞣しのウェットホワイト(以下WWと略す)ならびにドライホワイト(以下DWと略す)を1カ月間室温で保存し、その後クロム鞣しを行って甲革用に仕上げて両者の特性を比較検討した。その結果、仕上げ革についてはWWならびにDWいずれにおいても差異は認められなかった。しかし、保存後のWWにはかび、DWは硬く取扱いが困難で、さらに水戻し工程に長時間要した。

今回は硫酸アルミニウムを用いて、柔らかくて取扱いならびに水戻しが容易なDWを調製するため、加脂方法、乾燥方法などを変化させた。またその後、40日間室温で保存し1.0mmの厚さにシェービングし、その後クロム鞣しを行って甲革用に仕上げこれらの特性を比較検討した。

【方法】：塩蔵成牛皮をアップー用に脱毛石灰漬後、再石灰漬を5日間行い、その後常法により浸酸工程まで行い、半裁皮を16片に分割し、硫酸アルミニウム12%とアニオン性加脂剤(2%、5%)を加え3時間回転、pH4.2になるように炭酸水素ナトリウムを添加後、1時間静置した。翌朝、水切り後、ノニオン性活性剤(0.2%、1%)を加え30分間回転し2日間平積しWWとした。DWはWWを1)水平に置いたネット上で自然乾燥、2)温度40℃相対湿度50%の室内で、水平に置いたネット上で7時間乾燥後、1夜間吊り干し乾燥して調

製した。その後、手べら(無、有)を掛け、いずれも40日間保存し、保存状態を比較するため、保存前後の化学、物理測定を行った。水戻しはボーム4の1500%塩水で1時間静置その後1時間回転を繰り返し5時間行い、1.0mmにシェービング、そして再浸酸した後、12%クロム鞣剤で鞣し、次いで加脂を行った。仕上げた革について官能検査、化学、及び物理試験を行った。

【結果】：硫酸アルミニウムで厚鞣ししたDWはTs69~75℃あり前鞣しに十分対応できた。DWの保存前及び保存後の剛軟度は加脂量、活性剤が多いと柔らかくなり、当然手べらを行った場合、極端に柔らかくなった。見掛け比重は加脂量が多いと重くなり、活性剤が多いと逆に軽くなった。また、40日間保存後は、保存前より可溶性窒素が多少増加傾向を示した。水戻しについては加脂量、活性剤の添加量が少なく、強制乾燥後、手べらを行ったDWの吸水性は良く、また水戻し時間も1時間静置、1時間回転の計2時間で十分対応できた。仕上げ革の官能検査では柔軟性は加脂量、活性剤が少なく、充実性は加脂量が多い場合に高く評価された。吸水性については加脂量、活性剤の添加量による影響は見られなかった。

ウェットホワイト・シェービング屑のゼラチン原料としての利用 (1)

—酸性域における脱アルミニウム条件の影響—

皮革分場 元吉 治雄 谷 正博

〔目的〕：アルミニウム塩で鞣したウェットホワイトから得られるシェービング屑は、クロム鞣されたものよりも処理が容易で、ゼラチン原料として有効利用できると考えられる。先に、脱アルミニウム方法について予備的検討を行い、酸処理温度を高くするとシェービング屑の回収率が低下すること、アルカリ処理と酸処理の影響は分離して検討する必要があること、処理後のシェービング屑のpHがゼラチンの性状に影響することなどを報告した。

そこで今回は、アルカリ前処理は行わず、酸性域で各種脱アルミニウム処理を施した後、シェービング屑を中和してからゼラチンを抽出した。

〔方法〕：硫酸アルミニウムを10%使用して調製した成牛ウェットホワイトから得られたシェービング屑(pH3.8)を自然乾燥し、大きさ20～60メッシュのものを試料として用いた。脱アルミニウム処理の主な条件は、液温30℃、塩化ナトリウム添加量は0と8%、pHは2、3、4とし、pH2と3は硫酸またはギ酸そしてpH4は水酸化ナトリウムにより調製した。処理後のシェービング屑をpH7に

中和してから熱水の温度を60、75、90℃と段階的に上げて各2時間分別的に抽出を行った後、抽出液を遠心分離、凍結乾燥してゼラチンを得た。脱アルミニウム処理液及び抽出液のアルミニウム量と窒素量を測定し、シェービング屑のアルミニウム除去率と回収率及びゼラチンの収率とアルミニウム含有量を求めた。また、各ゼラチンについて分子量分布、ゲル強度、粘度を調べた。

〔結果〕：塩化ナトリウムを添加し、pH2に保った液に浸漬することによりアルミニウムの99%がpH3の場合は95%が除去され、塩無添加の場合はそれぞれの10%前後低い値を示したが、ギ酸の方が硫酸よりも低下が大であった。pH4の場合は塩の有無によらず除去率は約40%と低かった。各処理におけるシェービング屑の回収率は93～99%と高かった。ゼラチンの全抽出量は各処理とも約60%であり、アルミニウム除去率による差異はなかった。未除去のアルミニウムの大部分は抽出残渣に見出された。ゲル強度は90℃区分のゼラチンが60、75℃区分よりも低く、粘度は75℃区分が高い値を示した。結果の一部を表に示した。

表 脱アルミニウム効果の比較

処 理	Al ₂ O ₃ 除去率 (%)	蛋白質回収率 (%)	Td低下 (℃)
T 1	92	96	5
T 2	99	93	11
T 3	88	97	4
T 4	95	96	7
T 5	89	93	11
T 6	99	93	7
T 7	84	97	5
T 8	96	98	5
T 9	43	99	2
T 10	39	99	2
T W	45	99	2

最近の溶接技術(その2)

3 マグ溶接

人手不足が各所で聞かれますが、この解消、製造ラインの生産性向上に対する要求がますます高まる中で高能率化を図るためには、スパッタの発生とアンダーカットの発生が大きな阻害要因であった。

このスパッタ発生量の低減するために開発されたマイコン付インバーター制御CO₂/マグ溶接機は瞬時短絡時に多く発生するスパッタはその瞬時の溶接電流に起因するものであるが、このスパッタの発生しやすい時期に溶接電流を押えることがスパッタ発生を低減する重要な点である。図6に開発機の溶接電流概略波形を示す。図7は高速対応

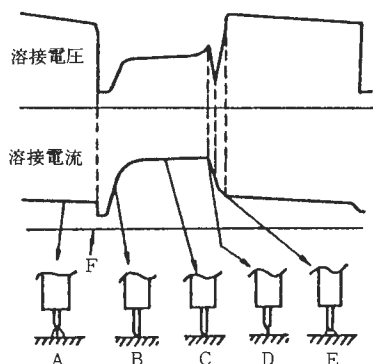


図6 溶接電流概略波形

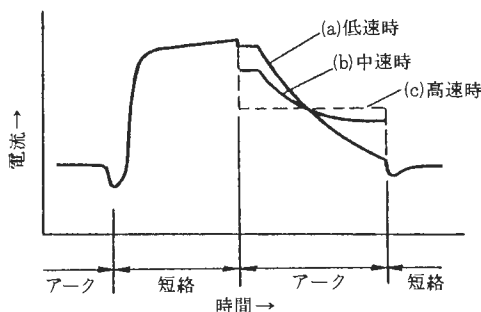


図7 速度対応波形制御

電流波形である。このようにマイコンによる短絡初期ネック検知制御と溶接速度に応じてデータバンクに蓄積されている溶接電流、電圧波形の最適なデータを選択する速度対応制御により溶接の高速化を可能にした。

パルスマグ溶接に於いては、図8に示すような溶滴と母材の短絡を識別して立上りをゆるやかにピーク値の小さい電流を流して最少エネルギーで再アークさせてスパッタを抑制する方法によりスパッタを $\frac{1}{2} \sim \frac{1}{3}$ に減少させている。このように種々な方法によりスパッタを低減させて溶接能率の向上を図っている。

ディップ・パルスモードの波形

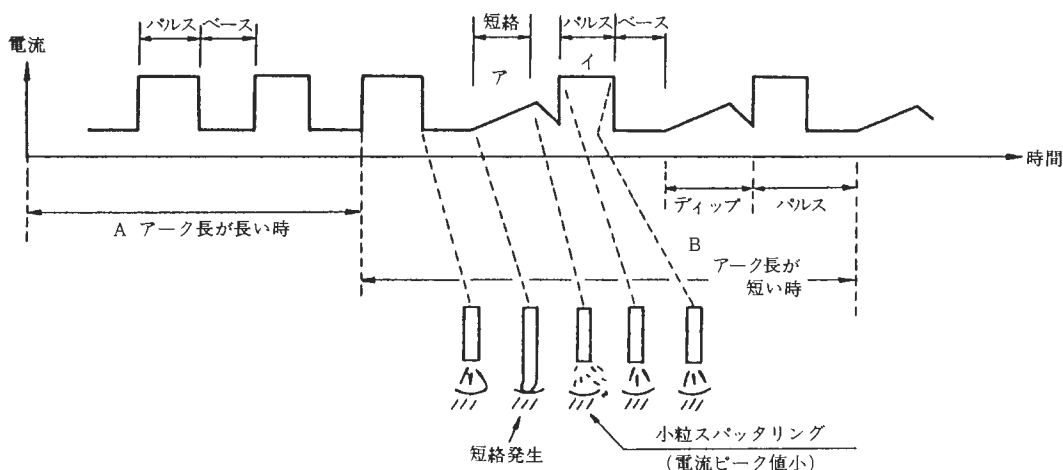


図8 ディップ・パルス法の原理

また、高電流マグ溶接ではCO₂/マグ溶接でワイヤ径1.2mmを使う場合で実用最大電流はせいぜい400A、ワイヤ送給速度でいえば10数m/minが限界であったが新開発されたハイマグ溶接では、図9に示すようにヘリウム(He)、アルゴン(Ar)、炭酸ガス(CO₂)などを所定の比率で混合した特殊なシールドガスを使用することにより400~600A、ワイヤ送給速度でいえば20~30m/minの高速領域で溶接することによって安定なローテーティングスプレーアークを実現した高能率な溶接法など多数の新しい高能率溶接機が開発されています。

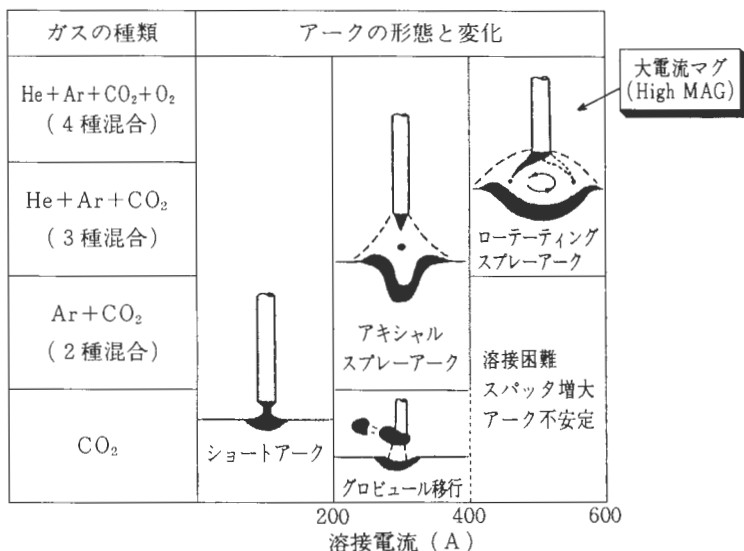


図9 ガスの種類と電流に伴うアークの形態と変化

以上、最近の溶接技術の概要をまとめてみましたが、県内企業におかれましてはこれ等の新しい設備をよく研究した上で、自社に適した個性ある合理化を進めていただきたいと思います。

参考文献

溶接技術, 38〔2〕(1990).

〔機械電子部 岩鶴 昭〕

〈海外技術ニュース〉

ガムとペクチンで強化される 水溶性食物繊維

—B0010C Food Process(Chic)51〔4〕50,52('90)—

消費者の中に食物繊維という言葉が定着してきたが、完全に理解している人は少なく、大抵はどんな食品を買えば良いか混乱しているだけである。食物繊維を用いた食品の処法や新素材が開発されるたびに、食品加工業者も同様に混乱している。ガム・ペクチンは食品添加物の一種で、利用については各種の制約があるにも拘わらず、その機能によって広く用いられてきた。しかも数種のガムを組み合わせると健康上の利点があることも明らかになった。食物繊維は消化管で消化されない成分と規定されているが、更に不溶性(セルロース、リグニン類)と水溶性(植物ガム、ペクチン)に分類される。多くの研究が、食物繊維がある種の癌や心臓疾患を予防することを証明し、臨床実験でも血中コレステロールを減らしグルコースへの応答を改善したことを示している。植物ガムの水溶性食

物繊維の含量はザンタンガムの76%からアラビアガムの85%の範囲にあるが、特殊な処理をした製品では80~95%に達する製品もある。ガム・ペクチン類は基本的には増粘剤として用いられるが他にも乳化剤、懸濁剤、ゲル化剤としての効果もあり、冷凍/解凍安定性、ボディ形成性も付与する。グアーガムは冷水可溶性で、スープ、ソース類に用い、ローカストビーンガムは加熱を要するので低カロリージャム、パイフィリング類に用いる。ザンタンガムはpH安定性が高いのでサラゲドレッシングに用いられる。経済性、機能性による品質向上と栄養強化が水溶性食物繊維の利用で得られる。

日本科学技術情報センター発行「海外技術ハイライト」24〔5〕(1990.8)より転載

—許可第検—0216号—

〔生物工学チーム〕

☆ 硬化物の物性と非破壊検査 硬化物の粘弾性測定 J90010584

竹下きょう (レスカ): F0172A 工業材料
37 [12] 107—114('89)

ねじれ振子による自由減衰振動法において、せん断弾性率および対数減衰率の測定、低周波ねじれによる内部摩擦の測定、TBA法による測定、回転円筒容器による液体試料の測定を紹介した。また、ねじり自由減衰型粘弾性測定装置(RD1100A D型、MR2001C型)の特徴と仕様も紹介した。

☆ 食品用プラスチック包装材料の特徴と課題 J90010619 石谷美佑 (食品総研):

F0172A 工業材料 37 [14] 10—16 ('89)

包装産業は昭和63年度の出荷額約6兆1千億円、その6～7割が食品用であり、多様化と差別化が進んでいる。機能性包装材料を機能別に20種類に分け、また技術レベル別に分けて解説。

☆ 生分解性プラスチックの開発 J90010651

常盤豊 (微生物工技研): S0053A 微工研ニュース [78] 1—5 ('89)

標記に関する研究の経過と現状について記述し、脂肪族ポリエステル、ポリエステル型ポリウレタン、芳香族ポリエステルと脂肪族ポリエステルとの共重合体、およびポリアミドと脂肪族ポリエステルとの共重合体のリパーゼによる分解に関して検討した結果について論述。重合体の融点と分子鎖の剛直性が生分解性に影響を与える重要な因子である。

☆ 日本の高分子工業史 (第6回) 戦前のプラスチック工業 J90020732

浅井治海: F0500A ポリマーダイジェスト
41 [11] 33—45 ('89)

1924年～1945年の高分子工業の成長と新しい合成高分子の登場について述べる。合成繊維では、ナイロン繊維について東洋レーヨンが1937年に研究を開始した他、ポリビニルアルコール系繊維等が開発された。合成樹脂でも1937年に古河電工、日本窒素肥料が塩化ビニルの研究を開始し、メタクリル樹脂やスチレン樹脂等も同期間に生産開始された。

☆ プラスチックの生物分解の現状 J90020735

富田耕右 (ユニチカ 中研): G0733A 化学

技術誌MOL 27 [12] 27—33 ('89)

1人当り年間消費量が約80kgとなった日本のプラスチックの使用後の廃棄物処理の問題点について考察。特に問題となっている海洋汚染問題、合成高分子の生物分解性、酵素の触媒作用からみた6種類の分類、炭化水素の生物分解、ポリエチレンの分解、ビニル系高分子やポリエステル、ポリエーテル、ポリアミド、天然高分子物質などの分解に関する研究経過、実用化への課題などについて説明。

☆ 今、注目を集める 生分解性プラスチックの動向 J90020736

山中唯義 (通産省 基礎産業局): S0991A
産業と環境 18 [12] 82—89 ('89)

米国における食品包装容器の規制や欧州におけるプラスチックに係わる規則等を示し、欧米各国のプラスチック規制強化の動きについて述べた。また、天然高分子、微生物生産高分子、バイオケミカル高分子、光分解性プラスチックなどの生分解性プラスチックについて述べた。さらに、1989年10月発足の「生分解性プラスチック研究会」の活動事業などを紹介した。

☆ DSC, DTA及びTGによる高分子熱物性測定の工業標準化 J90020745

金綱久明 (東京家政大): X0597A 熱物性
3 [2] 84—89 ('89)

標記の試験法に関する4つの日本工業規格、JIS K 7120 (熱重量測定)、K7121 (転移温度)、K7122 (転移熱)、K7123 (比熱容量) が制定された。これらJIS制定の背景、ラウンドロビントの結果とそれぞれのJISの関係、及びこれからのJISの概要について記述。

☆ ポリプロピレン系コンポジット J90020758

福井修 (宇部興産): F0391A 高分子加工
38 [10] 498—505 ('89)

エチレン・プロピレンブロックコポリマ (EPBC) の構造とそれに由来する各特性及び用途について述べた。つぎにポリプロピレン (PP) 系ポリマへの無機充填剤の充填法について、界面や充填剤の形状などの物性への影響を示し、タルク充填EPBC系、炭酸カルシウム充填PP系及びガラス繊維/特殊エチレン・プロピレングム充填PP系各コンポジット

ットについて各種試験結果を示して述べた。

☆ **プラスチック成形加工研究の最近の進歩 (3)**

国際高分子加工学会／PPS-5 リポート

J 90020765

大柳康 (工学院大) : F0500A ポリマーダイ
ジェスト 41 [11] 2—11('89)

PPS-5 リポートの中より、ブロー成形についての報文を紹介する。ブロー成形の解析と制御では、パリソン成形、型締めとパリソン膨張、冷却と固化性の各分野に分け、20文献を紹介。コンピュータ・シミュレーションでは粘弾性的解析でブロー以前のパリソン形状をベースとした報文について述べる。他に有限要素法によるシミュレーション等も紹介。

☆ **基礎から応用までの塗装全科 第2章 塗装**

〈業務紹介〉

拡大異業種交流セミナー開催される

平成2年11月15日、華月殿(和歌山市屋形町)において、和歌山県工業技術センター主催により、業界の方々の多数(132名)出席のもと、下記の講演テーマで開催しました。

前処理 プラスチックの表面処理

J 90020774

加藤浩一郎(工技院) : S0442A 塗装技術
28 [11] 134—137('89)

プラスチック材料の処理法として、クロム酸混液、加熱塩素化炭化水素蒸気、火炎、サンドブラスト、プラズマ、コロナ放電、高圧放電などの概要を述べた後、紫外線照射法を中心として、表面光グラフト法、表面光官能基付与法、溶剤接触～紫外線照射方法の特徴を解説した。

日本科学技術情報センター発行「科学技術文献速報 化学・化学工業編(国内編)」Vol.64 No. 1

～2より転載 一許可第検—0216号—

〔製品開発デザインチーム〕

☆ **日本経済の行方と豊かな地域づくり**

—異業種交流もふまえて—

通商産業省中小企業庁指導部

技術課長 橋本久義氏

講演後、質疑応答が行われ盛会のうちに終了しました。

お知らせ

J I S 溶 接 技 術 検 定 試 験

☆ 平成3年1月20日(日) 於・日高技能開発センター

検定申込締切 平成2年12月25日(火)まで

☆ 平成3年1月26日(土) 於・和歌山技能開発センター

☆ 平成3年1月26日(土)・28日(日) 於・和歌山県工業技術センター

検定申込締切 平成2年12月27日(木)まで

詳細は工業技術センター機械電子部までお問合せください。

平成2年12月5日印刷

平成2年12月10日発行

技 術 情 報 第173号

編集・発行 和歌山県工業技術センター 和歌山市小倉60 TEL.(0734)77—1271 FAX.(0734)77—2880
印刷所 (株)イワハシ・システム