



川上と川下との界面をつなぐ技術

松岡 宏明 まつおか ひろあき
四日市合成株式会社 開発研究部

四日市合成株式会社は1959年4月に日本で最初の四日市石油コンビナートから得られる酸化エチレン (EO) を、非イオン界面活性剤として供給することが目的で設立された^{注1}。その後、自社製品として非イオン界面活性剤の主要原料であるノニルフェノール (NP) や75%塩化コリン (CC)、ジメチルエタノールアミン (DME) といったEO誘導体の製造販売をしてきた。さらに、EO付加技術をもとにエピクロルヒドリン (ECH) 誘導体としてグリシジルエーテル類、カチオン化剤などの製品開発を進めてきた。これらが、現在の当社の開発技術力の基盤となっている。また、開発技術力の強化と並行し、1990年から全社を挙げてYGPM活動 (5S、業務効率化などのサークル活動) を行ってきており、生産性向上、工程改善や業務改善などに大きな成果を上げている。

また、顧客からはプラントの整備面、製品品質の管理面などに対し高い評価を得ており、この結果、生産委託も増え、顧客のニーズに応えている。この取り組みは、前中期経営計画「プロジェクト7-11 (セブンイレブン)」に引き続き、現中期経営計画「ドリーム16」の旗下で進められており、今後も着実に成長していくものとする (図1)。

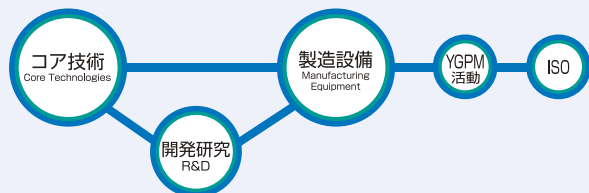


図1 当社コア技術からのながれ

本稿では、2011年4月に第一工業製薬グループの一員となった当社の基幹技術であるアルキレンオキド類 (AO)、グリシジルエーテル類 (EP)、カチオンポリマー類 (CP) を中心に説明する。

1. 合成技術の推移

当社創立の目的が界面活性剤であるAO類の受託生産であり、最も古い製品群である。当初、ルイス酸触媒を使用していた芳香環のアルキル化、すなわち芳香環へのアルキル基の導入反応であるフリーデル・クラフツ反応を用いた技術へと拡げ、非イオン界面活性剤の主原料であるNPの工業化に成功し、NP、アルコール類へのEO付加技術の進歩が始まった。現在では特殊なOH基化合物や触媒などを使用することを特徴として、各種AOと疎水基を組み合わせた化合物を製造し、市場用途ごとに細かな製品群を開発している。

EP類の起こりは40年以上前に遡り市場の需要にこたえブチルグリシジルエーテル (B-EP) の生産に始まる。主用途はエポキシ主剤の反応性希釈剤として使用された。その後、各種EPの需要の高まりを受け数多くのEP類を生産、販売をしている。また、用途もエポキシ希釈剤に加え家庭品、シランカップリング剤などの中間原料として需要が大幅に増えてきている。

西 暦	製品(化合物)・設備
1959年4月	四日市合成設立
1959年	非イオン界面活性剤生産開始
1960年	酸化エチレン使用開始
1963年	ノニルフェノール生産開始
1964年	グリシジルエーテル生産開始
1966年	塩化コリン生産開始
1968年	グリコールエーテル生産開始
1970年	ファインケミカルズ設備完成
1974年	カチオン化剤生産開始
1977年	製紙薬剤生産設備完成
1980年	新規カチオン化剤東海化学工業賞受賞
1997年	アリルグリシジルエーテル設備増設
2003年	アクリレート化、ポリマー化の新技術開発
2006年	2-エチルヘキシルグリシジルエーテル設備増設
2007年	ジスチレン化フェノール生産開始 INCHEN2003、2005に続き2007出展
2012年6月	新マルチプラント完成

表1. 四日市合成沿革の概要



CP類も歴史が古く40年ほど前からであり、CC、DMEの生産の増加に伴い、原料としてトリメチルアミン(TMA)、ジメチルアミン(DMA)をタンクで持ったことからCP類の開発が始まった。DMA/ECHポリマーは、1分子量当りのカチオン化密度が最も高い化合物であり、主に紙薬剤分野で使用されており、分子量を変えることで特長を活かしている。さらに、DMAに拘らず、各種アルキルアミンを使用して新規CPを開発している(表1)。

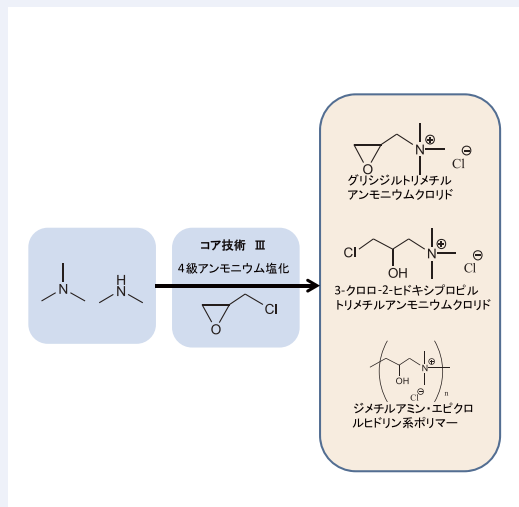
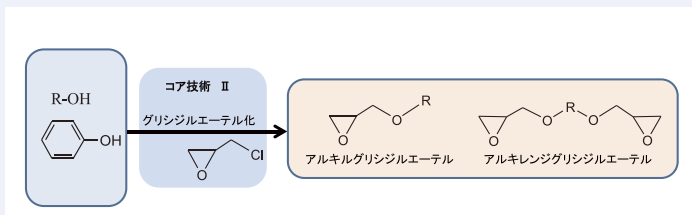
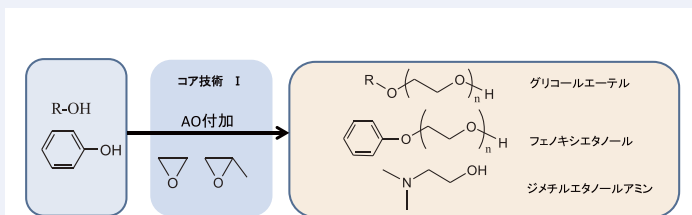
2. 当社のコア合成技術

当社のAO化、EP化、そして4級アンモニウム塩化(カチオンポリマー化)のコア技術の流れを示す(図-2、3、4)。

EO、プロピレンオキシド(PO)などのAOの付加反応技術は、付加モル数またはブロック、ランダムなど付加形態などを任意に選ぶことができ結果、無数にある組み合わせを選択することができる。これらは構造ごとに異なる物性を得ることができ、求められる製品の品質に応じて、脱塩および精留と

いった操作を施し、AO付加体の純度を高め、副生成物が極めて少ない高純度品が得られる技術も有している^{*1)}。これらの合成技術を利用することで用途ごとに最適化した製品を提供している。

EP類の一般的な製法としては、従来からアルコールとECHとをルイス酸などの酸触媒の存在下で反応させて中間体(アルキルクロロヒドリンエーテル)を得た後、この中間体をアルカリと接触させて閉環反応させる二段反応法でアルキルグリシジルエーテルを製造する方法が用いられている。当社では、原料ごとに触媒の種類、量および、それぞれを組み合わせることで、反応工程中に副生するジクロロヒドリンの生成を抑制して、低塩素含有率のアルキルグリシジルエーテルを効率的に製造する方法を見出した^{*2)}。この製造技術を用いてアリルグリシジルエーテル(A-EP)、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル(EH-EP)などを得る。さらに、その後の処理工程である蒸留技術に独自技術を活かし、得られた蒸留精製品は、不純物としての全塩素含有率は約10ppm(以下)



と非常に純度が高い低塩素グレードを製造することが特徴である(図5)。一方、蒸留精製が困難な高分子のEPも一段反応法といった技術を用いて全塩素含有率を1,000ppm程度に抑えられる。

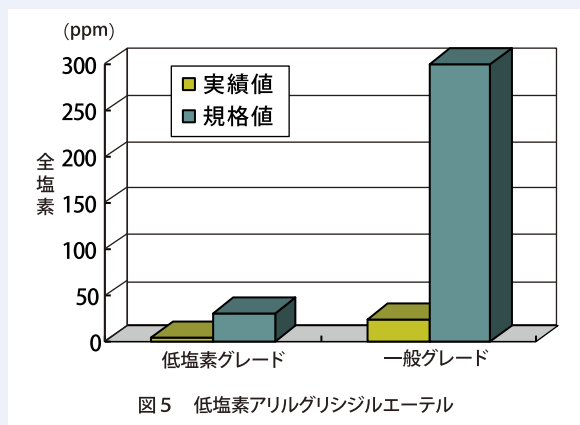


図5 低塩素アルキルグリシジルエーテル

4級アンモニウム塩化技術もカチオンポリマーとして、ジメチルアミン(DMA)とエピクロルヒドリン(ECH)との反応で任意の高分子量体を得る製造技術に活かされている。また、DMA以外の長鎖アルキルアミンとECH高分子化合成技術を開発し、高分子量化・高カチオン化度のカチオンポリマー類(CP)の合成を可能としている。

また、前述のコア技術のさらなるブラッシュアップとしての開発例を次に挙げる。

一般的に使用されている界面活性剤であるポリグリセリン脂肪酸エステルは耐加水分解性、耐塩基性、耐酸性に課題がある。この欠点を改善する界面活性剤として、エステル結合のない、グリセリンアルキルエーテルまたはポリグリセリンアルキルエーテルが提案されている。このような背景において、当社ではポリグリセリンアルキルエーテルに着目し、これのポリグリセリンに対するアルキル基の付加数の平均が1.5以上であるポリグリセリンアルキルエーテル類の研究開発を進めている(図6)。

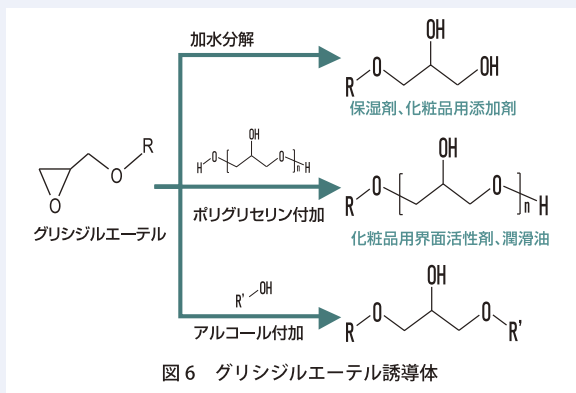


図6 グリシジルエーテル誘導体

3. 製品群と主要用途

アルキルフェノール類として、ノニルフェノール(NP)、ジノニルフェノール(DNP-D)は、連続法で生産されており、国内唯一の製造メーカーである(図7)。これを原料として、洗浄力、分散・乳化力を特長とした界面活性剤、インク樹脂は、産業各分野で使用されている。さらにアルキルフェノール誘導体は、反応性乳化剤原料として使用される。またジスチレン化フェノール(DSP)は、界面活性剤原料や老化防止剤となる。

さらに、現在アルキルフェノール誘導体として色調がよく、かつ色調経時劣化の少ないトリスチレン化フェノールも開発している(図8)。

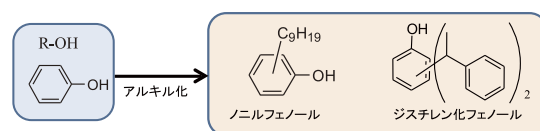


図7 アルキル化の技術

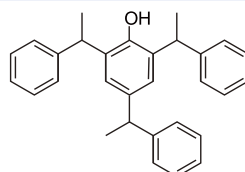


図8 トリスチレン化フェノール

エーテルアルコール類として、フェノキシエタノール (PHE) は安全性の高い殺菌剤として化粧品、シャンプーなどに使用され、また接着剤としてのアクリレート原料にも使用実績がある。ポリグリセリン (PGL) も酸化エチレン (EO) 誘導体に替わる安全性の高い界面活性剤、乳化剤などの原料として使用され、今後の市場の伸長が期待されている。さらに、電材用途などへの各種アクリレートアルキレンオキシド (AO) 付加物の開発を進めている (図9)。グリシジルエーテル類として、アリルグリシジルエーテル (A-EP) は高純度、低塩素から電子用途のシランカップリング剤原料として用いられ、今後も電材分野の成長と共に需要は伸びていく。2-エチルヘキシルグリシジルエーテルも高純度、低塩素含有率の特長を活かして家庭品、化粧品用途の中間原料として安定的な伸びが期待できる。さらに、柔軟性・可とう性エポキシ特性の高分子ジオールジグリシジルエーテルや高純度蒸留品のラウリルグリシジルエーテル、ネオペンチルジグリシジルエーテルを開発している。

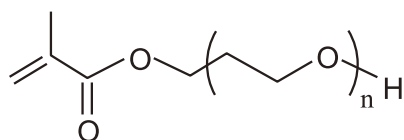


図9 メタクリル酸 AO 付加物

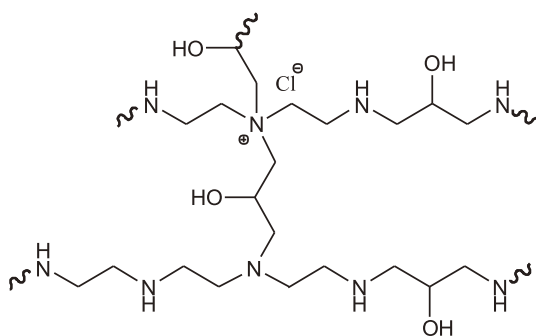


図10 高分子・高カチオン化ポリマー

4級アンモニウム塩類として、アミン類・エピクロルヒドリンポリマーは高分子量化・高カチオン化をめざすことで、今後の紙薬剤分野への拡大が見込まれる (図10)。グリシジルトリメチルアンモニウムクロリド (GTA) は主にセルロースのカチオン化剤として使用され、シャンプー、リンスなどの帯電防止剤、湿潤剤として安定的な顕在需要にこたえる。

おわりに

現在、当社では、アルキレンオキシド付加、カチオン化ポリマー、グリシジルエーテルを柱として製造販売を行っている。このなかでも、アクリレートAO付加物、高分子ジオールジグリシジルエーテル、長鎖アルキルアミン・エピクロポリマー、そして酸化セリウム研磨剤の開発に注力しており、日進月歩の電子材料分野などからの要求に対応すべく、常に品質改良品を提案している。また、従来からの合成技術に、新しく応用評価の機能を加え、新規市場への開発の効率化も図っている。さらに今後は、新しい開発方針としてグループの一員としてのシナジー効果を掲げている。具体的には、両社のAO付加技術、アクリレート化技術、ウレタン化技術、フェノール誘導体化の技術の相互連携による新規技術開発とその促進が挙げられ、川上から川下の技術力を合わせた生産体制の確立をめざしている。今後も化学製品には、より高度な機能の付加に加え、市場との調和など新しい価値が求められ、新たに当社の合成技術と第一工業製薬での応用技術までの連携体制も推進している。

現在、推進中の中期経営計画「ドリーム16」のもと独自技術を活かした新製品開発に製販研のベクトルを合わせ、鋭意開発を進めていく所存である。

参考文献

- *1 特開2005-272331 高純度フェノール・酸化エチレン付加体の製造法 四日市合成
- *2 特開2008-266216 アリルグリシジルエーテルの製造方法 四日市合成
- *3 特開2011-016774 化粧品又は洗浄剤用組成物 四日市合成

注1 設立当初は、第一工業製薬、三菱油化、ライオン油脂の3社の合併会社として設立した。