

四日市合成 の コア技術

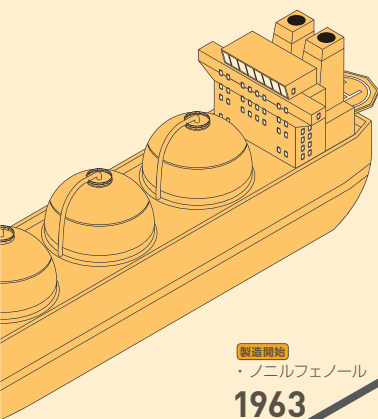
これまでとこれから

内山 義隆 | 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、四日市石油コンビナートから得られるエチレンオキシドを原料とする非イオン界面活性剤の供給を目的に創立された。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や75%塩化コリン、ジメチルエタノールアミンといったエチレンオキシド誘導体の製造販売をしてきた。さらに、エチレンオキシド付加技術を応用展開しエピクロルヒドリン誘導体としてのグリシジルエーテル類、第4級アンモニウム塩類などの製品開発を進めてきた。これらが、現在の当社の技術基盤となっている。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[※]を継続している。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るとともに、お客さまからはプラントの整備面、製品品質の管理面などに対して高い評価を得ており、当社の貴重な財産となっている。この取り組みは未来に向け今後も継承されていくものと考えている。本稿では、当社の基幹をなす既存コア技術と、新たなコア技術創出への取り組みの一つである酸化エポキシ技術について紹介する。

[※]YGPM活動：YG (Yokkaichi Gousei) Productive Maintenanceの略。5S (整理、整頓、清掃、しつけ)を基本とし、企業体質の強化、管理・改善を構築する活動



1959

四日市合成創立
製造開始
・非イオン界面活性剤

1963

製造開始
・ノニルフェノール

1964

製造開始
・グリシジルエーテル

1968

六呂見工場竣工
製造開始
・グリコールエーテル

四日市合成 (1959年頃)



四日市合成 六呂見工場 (1968年頃)



1974

製造開始
・カチオン化剤

1970

製造開始
・ファインケミカルズ

1984

製造開始
・特殊ポリオール

2007

製造開始
・ステレン化フェノール

2010

生産停止
・グリコールエーテル

2014

製造開始
・アリルフェノール

2020

生産停止
・塩化コリン
・カチオン化剤

2022~

環境に配慮した酸化エポキシ化合物の開発など

四日市合成 (2021年)



合成技術の推移

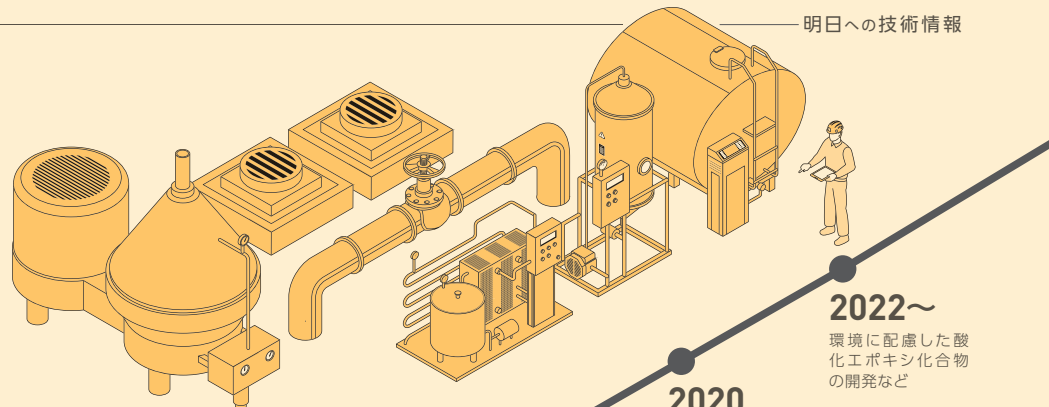
創立当時から生産している界面活性剤のアルキレンオキシド誘導体が、当社の最も歴史のある製品群といえる。その後、フリーデル・クラフツ芳香環アルキル化により、ノニルフェノールの工業化に成功。非イオン界面活性剤の主要原料の自製法の道を拓き現在に至っている。さらに多種フェノール類、

アルコール類へのアルキレンオキシド付加技術へと発展し、各種疎水基との組み合わせにより、市場用途ごとに細かなエーテルアルコール製品群を開発している。

グリシジルエーテル類の起こりは50年以上前、エポキシ樹脂反応性希釈剤として使用されるブチルグリシジルエーテルの生産までさかのぼる。それ以降、需要に応えつつ各種のグリシジ

ルエーテルを生産・販売している。また、用途もエポキシ希釈剤のほか、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。

第4級アンモニウム塩類も50年以上の歴史がある。トリメチルアミンを原料とする誘導体事業は2020年に撤退したが、従来とは異なる製品群による新たな事業創出に向け、現在も開発を続けている。



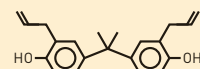
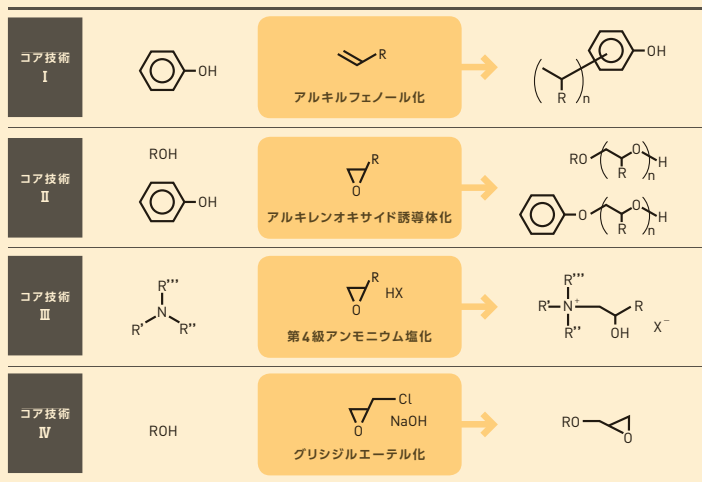


図2 DA-BPA

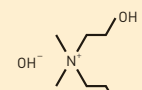


図3 AH212-CS

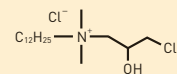


図4 CDDA

図1 4つの既存コア技術とその流れ

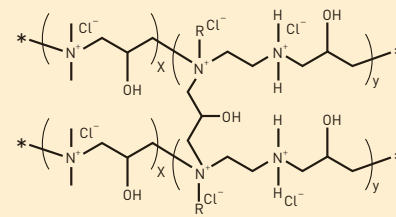


図5 カチオマスターPE-30

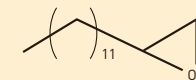


図6 1,2-エポキシテラデカン

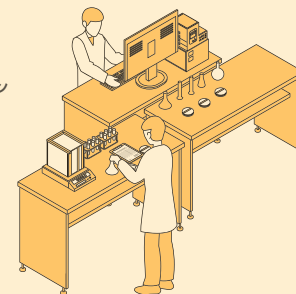


表1 酸化エポキシとグリシジルエーテルの比較 (粘度、全塩素)

	1,2-エポキシテラデカン	ラウリルグリシジルエーテル
粘度 (mPa·s at 25°C)	4	5
全塩素 (%)	0.001	0.005

四日市合成の 既存コア技術と製品

あらためて当社のアルキルフェノール化、アルキレンオキシド誘導体化、第4級アンモニウム塩化(カチオンポリマー化)、そしてグリシジルエーテル化の4つのコア技術の流れを示す(図1)。

フリーデル・クラフツ芳香環アルキル化で得られるアルキルフェノール類である、ノルフェノール、ジノルフェノール、ジスチレン化フェノールは、これら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、老化防止剤として使用される。さらにアリルエーテル化とクライゼン転位を組み合わせたアリルフェノール類も製品群に揃え、反応性乳化剤原料を中心に市場の要求に応えつつ、新たな製品DA-BPAの開発も行っている(図2)。

エチレンオキシド、プロピレンオキシドなどを用いるアルキレンオキシド付加反応技術は、付加モル数および付加形態などを任意に選ぶことで異なる物性を得られることが特長である。

当技術で得られる誘導体の代表製品であるフェノキシエタノールはアルキレンオキシド付加反応技術に蒸留技術を組み合わせ、高純度な製品を提供し、化粧品、シャンプーなどのほか、接着剤用アクリレート原料にも長年にわたり使用されている。また、用途に合わせた特性を有する各種フェノールのアルキレンオキシド付加物など、新たな製品の開発も行っている。

各種アミンにアルキレンオキシドを付加する第4級アンモニウム塩化技術では、強塩基性・低金属含有量の有機アルカリAH212-CS(図3)や、長鎖アルキル基を有するカチオン化剤CDDAの開発を行っている(図4)。また、ジメチルアミンとエピクロロヒドリンとの反応でカチオンポリマーを得る技術にも応用されている。さらに最近ではエチレンジアミンも組み合わせ新たなカチオンポリマーカチオマスターPE-30の開発にも力を注いでいる(図5)。

グリシジルエーテル化技術で得られる代表製品のアリルグリシジルエーテルは、蒸留技術を組み合わせることに

より低塩素含有率を達成し、シランカップリング剤原料として長期にわたる需要に応え続けている。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生かして家庭品、化粧品用途の中間原料として使用され、当社の根幹をなす製品である。さらに、ラウリルグリシジルエーテル、o-クレジルグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルなどの高純度グリシジルエーテルをラインアップしている。

以上述べた技術・製品については当社のホームページでも紹介しているので参照いただきたい。

新たなコア技術 獲得への取り組み

先述の既存コア技術はいずれも歴史が長いため、将来に向けて開発を継続するための基盤として、新たなコア技術の獲得を開発部門の命題としている。決して容易な開発ではないが、オキセタン化合物や酸化エポキシ化合

物など、ユーザーワークを通して具体的になりつつある開発品も出始めている。その中から今回は、酸化エポキシ化合物について最近の取り組みを紹介する。

代表的なエポキシ化合物であるグリシジルエーテルは、エピクロロヒドリンを原料とすることから、製品中の塩素含有量の問題や、副生する塩の廃棄問題が常に付きまとう。一方、塩素系の原料を使用せずにエポキシ化合物を得る方法としては、オレフィンの酸化反応がある。中でも副生廃棄物の少ない過酸化水素を酸化剤とするエポキシ化は、安全性や環境への配慮の観点から期待される技術である。

当社では過去にも酸化反応によるエポキシ化反応に関する文献などの調査をしたことがあり、過酸化水素がグリーンな酸化剤として注目されているという認識はあったものの、実際に合成検討に着手したのは2018年からである。社内に見解がない中での開発であるため、当初は文献や特許などの情報を参考に原料の選定から反応条件の選定

にいたるまで全てが試行錯誤の繰り返しであったが、研究チームの粘りと執念をともなった取り組みにより、メインターゲット化合物に1,2-エポキシテラデカン(図6)を選定し、短期間でパイロットスケールでのサンプルワークを始められるところまで到達することができた。現在は商業化のためコストダウンを中心としたプロセス開発が佳境を迎えつつある。高純度で低塩素、低粘度といった性質を生かして、電子デバイス向け材料として今後の飛躍が期待される開発品である(図3)。

おわりに

当社はアルキルフェノール、アルキレンオキシド付加体、第4級アンモニウム塩、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。最近特に水酸化第4級アンモニウム塩類、高純度グリシジルエーテル類、アリルフェノール類に加え、酸化エポキシの開発などに注力し、顧客要求に対応すべく、常に改良品を提案

している。
2019年に創立60周年を迎え、さらに未来へ向かって成長する企業であり続けるために、中期経営計画「FELIZ-YG65」の達成に向け全社で取り組んでいる。新製品・新技術を早期に戦力とすべく、常に技術に磨きをかけ、市場ニーズに柔軟に対応した開発とともに、環境へ配慮した開発も同時に進めている。



内山 義隆
四日市合成株式会社
開発研究部 開発研究グループ
グループマネジャー

参考文献

- 1) 三井化学株式会社
硬化性組成物および有機EL表示装置
(2021/7)