

アルキルフェノールとその誘導体

三洋油脂工業KK* 松岡昌一**

非イオン界面活性剤や油溶性フェノール樹脂などの主原料として、近年その利用が盛んになってきたアルキルフェノールは、工業的にはフェノールとオレフィンから有利に製造されるので、いわば石油化学の第二次製品といえよう。

わが国の石油化学工業も最近ようやく軌道に乗りつつあるが、今これをアルキルフェノール製造原料という立場から眺めてみよう。フェノールはベンゼンとプロピレンより所謂キュメン法によつて大量に生産されようとしている。一方高級オレフィン類についても、ポリイソブレンは第二級ブタノールを製造する際に副生される。またアルキルベンゼン製造の主原料ともなるドデセンはプロピレンを重合して製造されるはずであり、その際にプロピレンの三量体であるノネンも副生されるであろう。

かくわが国においても、アルキルフェノールの製造を工業化する素地が石油化学の進展につれて次第に作られつつある現状である。

さて、このように工業的に製造し得るアルキルフェノール類は、オレフィン源から考えて、P-tert-ブチル、

オクチル、ノニル、ドデシル、の大体四種程度に制約されてくる。本稿では特に重要性の大きい P-tert-ブチル、オクチル、ノニルフェノールの三種のアルキルフェノールに焦点を絞つて、それらの誘導体の利用面に重点をおき概説して見たいと思う。

1. アルキルフェノールの性状

工業的に利用されるアルキルフェノールは、パラ-アルキルフェノールを主体として、これに少量のオルソ-アルキルフェノール及びジアルキルフェノールが含まれたものである。第1表に三種のアルキルフェノールにつき代表的な市販品の性状を表示する。

一般にアルキル基の導入によつて、元のフェノールの性質は次のような方向に変化する。すなわち、

(1)分子内部での OH 基の影響力は小さくなり、OH 基に基づくアルキルフェノールの性質は一般に弱められる。

(2)アルキル基の分子量が増加すると、水への溶解性は減じ、逆に非極性の溶媒への溶解性が増してくる。また酸性は著しく減ずる。

(3)アルキル基を持つために脂肪酸、テルペン及びナフテン系の化合物との相溶性が出てくる。

(4)ホルマリンのような化合物と反応する際に架橋結合が起らなくなる。特に(3)と(4)の性質は油溶性樹脂や接着剤に應用する際に基礎となる性質である。

2. アルキルフェノールの製造

フェノールのオルソ、パラ位の水素は、単純な置換反応によつて、アルキル基で置換される¹⁻³⁾。このアルキル基の導入には、一般にアルキルクロライド、アルコールまたはオレフィンが用いられるが、工

第1表

	P-tert-ブチルフェノール	オクチルフェノール	ノニルフェノール
外 観	白色フレーク状	白色～淡紅色 フレーク状結晶	無色透明液体
構造式			
O H 価	373	270	253
沸点範囲 (°C)	151/50mmHg	300~330/760mmHg 90%	293~297/760mmHg 90%
凝固点 (°C)	9.7	73~75	—
比 重	1.037(25/25°C)	0.941(24/4°C)	0.950(20/4°C)
溶解性	冷水に不溶 アセトン-メタノールに易溶、ベンゼン、四塩化炭素エーテルに可溶	熱水、冷水、稀アルカリ溶液に不溶、アルコール、アセトン、ベンゼン、エーテル、クロロホルム、四塩化炭素に可溶、石油エーテル、ジイソブチレンの如き脂肪炭化水素に限られた範囲で可溶。	

* 京都市東山区一橋本町11

**常務取締役

業的にはオレフィンが一番有利なことはないまでもない。この置換反応の触媒には、通常酸性触媒、たとえば塩酸、硫酸、三酸化鉄、アルミニウムの塩化物；三酸化砒素などが使用されている。

実際、わが国でも、三洋油脂工業ではすでに輸入したノニフェノールを使用して、月産30万の規模でノニフェノールの製造を開始している。また本年六月より数製においてイソブチレン及びそのポリマーよりP-tert-ブチルフェノール及びオクチルフェノールを製造する計画がある模様である。

3. アルキルフェノール誘導体とその用途

概要

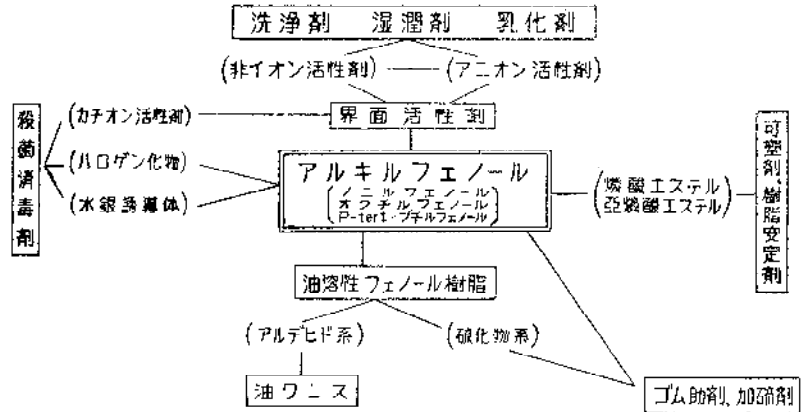
アルキルフェノールは化学合成中間体として種々な誘導体に応用され、広い用途を持つている。就中ノニフェノールは非イオン活性剤合成のための代表的な原料であるため特に重要なアルキルフェノールであり、米国では第2表の如く年間1万点近くも生産され、酸化エチレンと種々の割合に附加重合せしめ、工業用洗浄剤、家庭用液体洗剤、バルブピッチ除去剤、農薬その他の各種乳

第2表 米国ノニフェノール生産高

年次	1953	1954	1955	1956	1957
ノニフェノール生産量(吨)	2,020	4,170	7,380	9,130	9,350

化剤、湿潤剤などに広く利用されている。わが国においてもこの種の非イオン活性剤は昭和29年頃より輸入したノニフェノールを使つて製造が始まり、昨年度はノニフェノールとして600屯程度消費された。この種の非イオン活性剤は用途が広いので、石油化学による酸化エチレンの価格低下とともにノニフェノールの重要性は将来ますます大きくなつてゆくであろう。オクチルフェノールも同様、非イオン活性剤に誘導され農薬乳化剤方面に一部活用されているが量は比較的少ない。

一方、P-tert-ブチルフェノールなどはホルマリンと縮合して油溶性の樹脂を与え、電気絶縁ワニスやその他の合成樹脂塗料に誘導されて、車両、自動車などの下地塗料、あるいは機械塗料などに広く用いられている。これらの樹脂の輸入だけでも年間数百万屯に及んでおり、樹脂会社自身でアルキルフェノールから合成しているものと併せて可成りの量がわが国でも使用されていることになる。



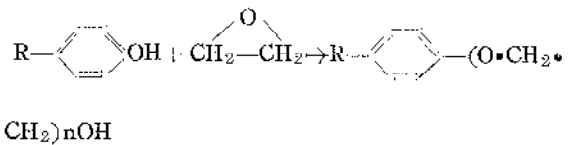
第1図

次にアルキルフェノールの数多くの誘導体の応用を用途別に纏めて見ることとするが、第1図は主要な応用を一覧にしたものである。

1. 界面活性剤 (洗浄剤, 湿潤剤, 乳化剤)

(1) 非イオン活性剤

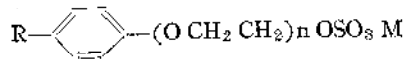
アルキルフェノールに通常アルカリ触媒の存在下で酸化エチレンを附加重合させると、次式の如くアルキルフェノールのポリオキシエチレングリコールエーテルが生成する。⁴⁾



この種のもは洗浄性、湿潤性の優れた代表的な非イオン活性剤であることは概要に述べた通りである。なおパラ、アルキルフェノールとホルマリンの如きアルデヒドとを縮合して得られたポリマーに酸化エチレンを附加せしめても興味ある高分子の非イオン活性剤が得られる。⁵⁾ また同様にこのポリマーにまず酸化プロピレンを附加させた後、さらに酸化エチレンを附加した製品はW/O型石油エマルジョンの破壊に有用であるといわれている。⁶⁾ この外変つたものとしてアルキルフェノールを1-2ジクロロエタン溶媒中で Scl_2 と反応せしめて得たアルキルフェノールの硫化物式はそのポリマーに酸化エチレンを附加させた非イオン活性剤⁷⁾があり、羊毛、木綿の洗剤、D, D, Tの如き農薬の乳化剤として有効である。

(2) アニオン活性剤

上記のアルキルフェノールポリオキシエチレングリコールエーテルのオキシエチレン鎖の比較的短いものを硫酸化すると次のような構造のアニオン活性剤ができる。⁸⁾



M=Na⁺あるいはNH₄⁺

n=2~5

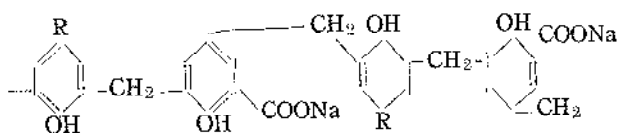
この種の活性剤として Rohm and Haas 社の Triton X-300, X-301, 770, General Dyestuff 社の Alipal は米国で有名であり、良好な起泡性と洗浄性を持つために繊維用の洗剤の他、皿洗剤、シャンプー、自動車洗剤などに広く使用されている。わが国でもすでに一部販されているが、最近中間体であるポリオキシエチレングリコールエーテルの製造コストが次第に低下してきたので、この型のアニオン活性剤も次第に需要が増してきている。

この外 23 の特殊なタイプのもを挙げて見よう。

アルキルフェノールをラネーニッケルで 160°C 50 気圧で水素添加するとアルキルシクロヘキサノールとなり、これを硫酸化するとアニオン活性となる。⁹⁾ この種のアニオン活性剤は特許にもよく記されており、商業生産される可能性もあると思われるが、米国でも未だ開発されていない模様である。

上述のパラアルキルフェノール、ホルマリン縮合ポリマー酸化エチレン附加体はさらに硫酸化すると有用な一群のアニオン活性剤が得られる。¹⁰⁾ これはちょうど上記の Alipal タイプのポリマーに相当するわけである。

高分子のアニオン活性剤としてはこの外サリチル酸とアルキルフェノールをホルマリンで縮合して得られるカルボキシル基を多数持った次のような構造の活性剤がある。¹¹⁾



よおこれに酸化エチレンを附加させると潤湿剤、均染剤、その他乳化剤として使用される活性剤が得られる。¹²⁾

2. 殺菌、消毒剤

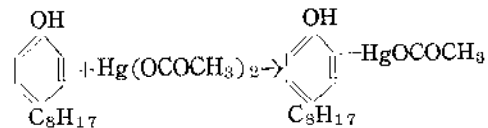
(1) アルキルフェノールハロゲン化物

アルキルフェノールに塩化スルフィルを 1:1 モル比で反応させると、モノコロ誘導体、1:2 モル比で反応するとジコロ誘導体得られる。また二硫化エチレンを溶媒として臭素を作用させるとブロム誘導体ができる。これらのハロゲン化誘導体は顕著な殺菌力を有しており、殺菌剤、防疫剤として有用である。¹⁴⁾

(2) アルキルフェノール水銀化合物¹⁴⁾

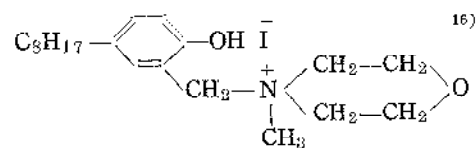
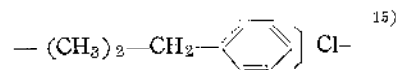
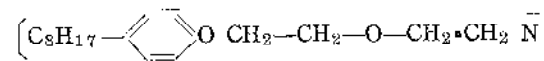
アルキルフェノールは次式のように酢酸水銀と反応して好収率でヒドロキシアルキルフェニル酢酸水銀が得られる。これは良好な殺菌、防黴作用を呈し、しかも人体

に対する毒性や刺激性が少ない特徴がある。



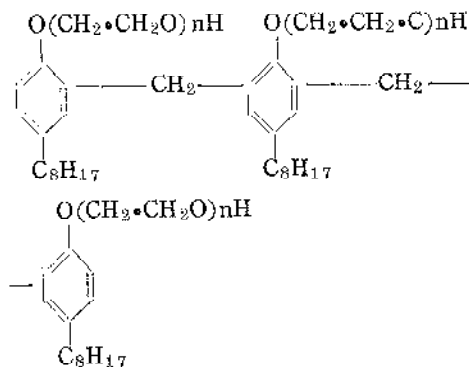
(3) 界面活性剤関係

アルキルフェノールより誘導される次のような第四級アンモニウム化合物は殺菌消毒剤として有効である。



前者は Rohm and Haas 社の Hyamine 1622 として有名であり、後者はオクチルフェノールとホルマリン及びモルホリンを縮合して後臭化メチルで第四級化して作られたものである。

この外特殊な例として、前述した次の構造の高分子非イオン活性剤は静脈注射すると結核菌に有効であることが最近米国で報告されている。¹⁷⁾

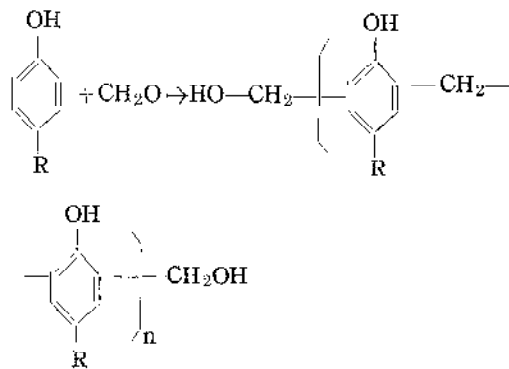


さらに興味あることは、アルキルフェノールポリオキシエチレングリコールエーテルの如き非イオン活性剤が沃素、磷酸ソーダ、フェノールと附加化合物を作り、これらを利用して殺菌剤が調整されることである。これらのうち最も有用なものはアルキルフェノールポリオキシエチレングリコールエーテルと沃素との水溶性コンプレックスである。¹⁸⁾

3. 塗料、樹脂、ゴム関係

(1) 100%フェノール樹脂

アルキルフェノールはホルマリンやその他のアルデヒド類とアルカリ性触媒の存在下で等モル以上で縮合させるとレゾール型のフェノール樹脂ができる。¹⁹⁾ このようにフェノール成分



として高級アルキルフェノールのみを用いて合成されたこの種の樹脂は完全に油溶性であり、柔軟かつ粘着性となる。またパラ位置に置換基があるので熱硬化性とならない。このような樹脂からワニスを作る場合、ロジンあるいは脂肪酸でエステル化する必要がなく、桐油などの乾性油と配合すると着色や変色の少ない、乾燥性の良好な耐酸、耐アルカリ、耐水性の優れた、電気絶縁性のよい100%フェノールタイプの乾性油ワニスができる。使用するアルキルフェノールとしてはP-tert-ブチルフェノールが適しておりP-tert-アミルフェノール、オクチルフェノールなども使用できる。

このようなアルキルフェノール・ホルマリン樹脂はアルキッド樹脂の変性に使われることもある。たとえばアジピン酸とトリス(ヒドロキシメチル)プロパンより作られたアルキッド樹脂に配合すると、180~200°Cで硬化するワニスを得られる。これは耐水性で暖いアルカリ溶液にも抵抗性を示すといわれる。²⁰⁾

またアルキルフェノールホルマリン樹脂をジフェニルプロパンで変性して得られる100%フェノール樹脂を乾性油と配合して、耐熱性の良好なワニスを作る例;²¹⁾ C₁₁~C₁₈のアルキル基を持つアルキルフェノールとホルマリンの縮合樹脂をα,β-アルキレンオキシドでオキシアルキル化し、これをさらに乾性油脂脂肪酸及び多塩基酸でエステル化した樹脂に顔料及び溶媒を混ぜて耐候性、耐アルカリ性の塗料を作る例、²²⁾ などが特許に記載されている。

アルキルフェノールはまた酸性の触媒でホルマリンと反応させると、乾性油と同様に芳香族炭化水素、ケトン、エステルなどの如き溶剤に可溶性樹脂ができる。²³⁾ このようなノボラック型の樹脂に対する実際的な応用は未だ確立していないが、この樹脂の性質はある程度シラックに似たものである。

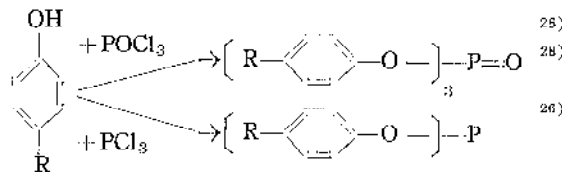
(2) 変性フェノール樹脂

アルキルフェノールはフェノールと共用して、通常のフェノール樹脂を変性するのに使用される。アルキルフェノールで変性されたフェノール樹脂は、一般に油溶

性や耐水性が増し、硬化時間が長くなり、電気抵抗性が増す。実際、フェノールとモノブチルフェノール及び少量のシブチフェノールの混合物をホルマリンで縮合した樹脂をボロ紙に浸み込ませ、積層硬化して電気絶縁性、機械的性質の優れた積層板が得られる。²⁴⁾ またアルキルフェノールで変性したベークライト樹脂は、その樹脂板を穿孔する際、脆さのため縁が欠けて失敗することがないといわれる。

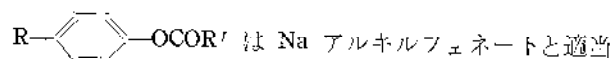
(3) 可塑剤及び安定剤

アルキルフェノールの燐酸エステル、亜燐酸エステルはそれぞれ次のようにアルキルフェノールとオキシ塩化燐及び三塩化燐の反応によって得られる。



これらはいずれもセルローズエステル及びエーテルの可塑剤として有用で、皮革用ラッカーフィルムや成型品を作る際に配合されている。最近英国のPetro chemical社が発表した所²⁷⁾によると、アルキルフェノールの亜燐酸エステルが低圧法ポリエチレンの添加剤として有用であるとされており、ノニルフェノール、P-tert-ブチルフェノールなどより誘導した亜燐酸エステルを添加すると、使用中光線によつて、あるいは100°C以上の加工温度によつて性質が劣化したり褪色したりすることが防止されるといわれる。トリノニルフェニル亜燐酸エステルは特に有効とされている。

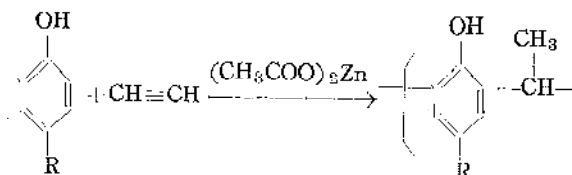
またアルキルフェノールの有機酸エステル

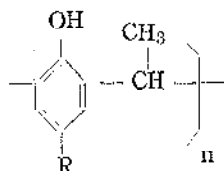


な酸クロライドで作られるが、特にP-tert-ブチルフェノールの酢酸エステルはラッカー、ワニスの可塑剤として有用である。²⁸⁾

(4) ゴムの接着剤

前述したアルキルフェノール・ホルマリン縮合樹脂はゴムの接着剤としても使用される。²⁹⁾ またアルキルフェノールを酢酸亜鉛あるいはナフテン酸塩のような塩類を触媒としてアセチレンと反応させると、フェノール性のOH基のビニル化が起らず、次の構造のエチリデンフェノール・ポリマーが生成し、優秀なゴムの接着剤となる。³⁰⁾





(5) 合成ゴムの加硫剤

アルキルフェノールは一塩化硫黄あるいは二塩化硫黄と反応して硫化物を作るが、これらはブタジエン-スチレンあるいはブタジエン・アクリルニトリル-ゴムの加硫剤として有用である。³¹⁾

(6) ゴムの亀裂防止剤及び安定剤

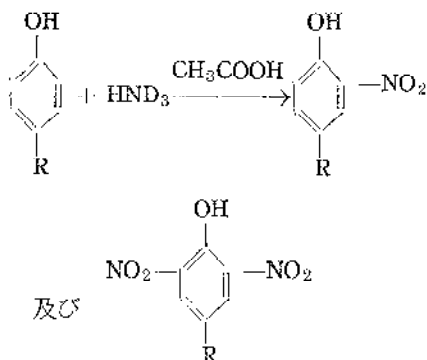
低級アルキルフェノール、特に *P-tert*-ブチルフェノールはゴムが繰返し屈曲される場合に疲労して亀裂が生ずるのを防止する機能を持っている。またアルキルフェノールを含んだ製品は大気、日光に曝されても変色しない、かかる安定性という点ではアルキルフェノールがハゲン化されている場合にその効果は顕著であり、合成ゴム白タイヤの場合などに添加すると特に有利である。³²⁾

4. 化学中間体

アルキルフェノールは以上の外種々の化学中間体に誘導されて、医薬、染料などの原料となる。その主なものを列挙して見る。

(1) アルキルフェノールのニトロ化合物

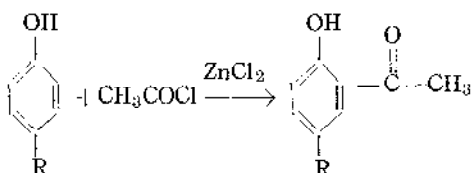
アルキルフェノールは氷酢酸中で硝酸によつてニトロ化され、モノ及びジニトロ化合物を与える。²⁸⁾



これらはさらに錫と塩酸で還元すると、相当するアミノ化合物となり、写真の現象薬として応用され、またジアゾ化してフェノール類とカップルさせると染料ができる。

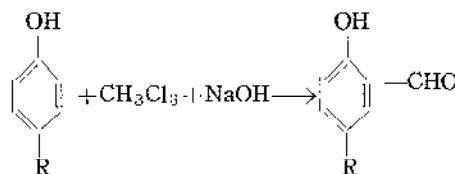
(2) アルキルフェノールのアシル化合物

フリーデルクラフツ触媒の存在下にアシルハライドにより普通にアシル化されてケトンができる。²⁸⁾



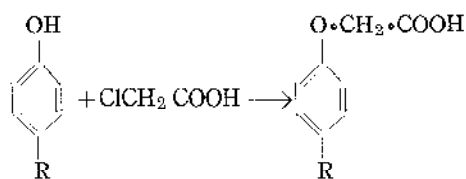
(3) アルキルサリチルアルデヒド

アルキルサリチルアルデヒドは Reimer-Tiemann 反応により好収率でチーアルキルサリチルアルデヒドを与える。²⁸⁾



(4) アルキルフェノキシ酢酸

アルキルフェノールはモノクロル酢酸と反応してアルキルフェノキシ酢酸ができる。³³⁾



結 語

欧米では界面活性剤工業や合成樹脂工業に大量のアルキルフェノールが消費されている。わが国でもおくれればせながら、アルキルフェノールの製造が企業化される段階となつた。今後本邦石油化学工業の進展に伴つて、これらアルキルフェノール類の価格が低下すれば、需要も急速に伸びるであろう。特に酸化エチレンの国産化がもたらした非イオン界面活性剤の価格低下は、その性能の優秀さと相まつて、ノニルフェノールの需要を刺激することであろう。アルキルフェノールには未だ商品化されていない応用面も多く、これらの開発も期待される所が大きい。

文 献

- 1) J.B. Niederl Ind. Eng. Chem. 30, 1269 (1938)
- 2) U.S. 2, 698, 867
- 3) U.S. 2, 808, 377, C. A. 52, 111403 (1958)
- 4) Brit. 463,991, Brit 470, 181, U.S. 2,213,477
U.S. 2,496,582
- 5) U.S. 2,454,541
- 6) U.S. 2,629,704~6; C.A. 47, 6129(1953)
- 7) U.S. 2,629,743; C.A. 47, 5146 (1953)
- 8) U.S. 2,184,935, U.S. 2,075,018
- 9) U.S. 2,505,817, U.S. 2,026,668
- 10) U.S. 2,435,925
- 11) U.S. Pat. Application Jan. 6, 1950, Serial No. 137,293
- 12) U.S. 2,571,116; C.A. 46, 775 (1952)

(以下30頁へ続く)

(55頁より続く)

- 13) U.S. 2,087,986, U.S. 2,176,010, U.S. 2,287,443, Brit. 463,991, Brit. 452,335
- 14) J.B. Niederl and A. J. Shukis, J. Am. Chem. Soc. **66**, 844 (1944) B. Heinemann and E. W. Blanchard, J. Am. Pharm. Assoc. **35**, 54 (1946) U.S. 2,415,754; C.A. **41**, 2862 (1947)
- 15) J. Barler, J. Appl. Chem., **4**, 110,115 (1954)
- 16) U.S. 2,205, 951; C.A. **34**, 7489 (1940)
- 17) J.W. Cormforth et. al, Nature, **168**, 150~3(1951) R.J.W.Rees, Proc. Roy. Soc. Ned, **46** 581~3

(以下35頁より続く)