

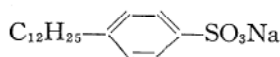
界面活性剤合成における問題点

大阪大学工学部 阿 河 利 男

近時、界面活性剤はあらゆる分野において使用され、著しい成果をあげ、その生産量は、年々増加の一途を辿っている。特に家庭用、工業用洗剤の合成は、合成化学の重要な部門となっている。一方、界面活性剤の構造と物性との相互関係は界面化学的に研究され明らかにされた。それらの理論によると、界面活性剤は疎水性の炭素鎖グループと極性基との間に適当な関係 (H. L. B.) が成立したときに、良い界面活性を示すことが明らかになった。この考え方に基づいて、数多くの界面活性剤が合成されたが、それらを構造的に大別すると、次のように分けることが出来る。

1. イオン性界面活性剤 $\left\{ \begin{array}{l} \text{アニオン性} \\ \text{カチオン性} \end{array} \right.$
2. 非イオン性界面活性剤
3. 両性界面活性剤

界面活性剤は合成化学的には、疎水性部の合成と極性基の導入に分けることが出来る。疎水性部の合成は天然油脂を原料とする合成から石油化学的な合成に移り、そのため大量生産が確立され、界面活性剤の進歩に大きく貢献した。その代表例はソープレス・ソープと云われるドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ (A. B. S.) である。



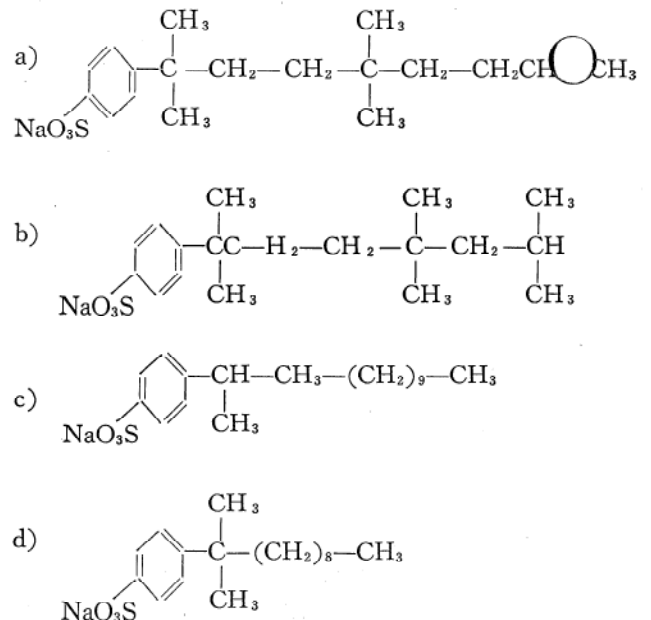
A. B. S. は界面活性剤として大きな位置を占めていたせりけんを越える生産量となり、界面活性剤の王座を占めている。しかし乍ら A. B. S. は石油化学的に合成されるものであるから天然には存在しない側鎖を持つものが多く微生物によって分解されず、都市廃水中に残って界面活性を示し、公害の大問題となり、世界中この問題の解決に努力している現状である。

極性基の導入法としては、石油化学的に大量生産されるオレフィンへのラジカル付加反応、カチオン活性剤におけるアミノ基の導入、非イオン活性剤における2級アルコールへのポリオキシエチレン基の導入等は比較的新しい界面活性剤の合成法である。

さらに、以上の低分子界面活性剤とは構造を全く異にした高分子界面活性剤が研究され、その特徴ある性質が見出されその開発が望まれている。

1. ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ (A. B. S.)

実用化されている A. B. S. の化学構造は下記の4種である。微生物による分解のし易さは



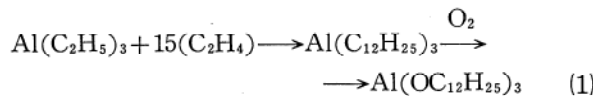
炭化水素類の分枝の度合で決定され、鎖状のものが最も早く、三級炭素をもつものが最も分解れにくい。二級炭素は少し遅くなるが a. 分解される。プロピレン()体である T. B. S. は構造 a. b. であって、三級炭素が2ヶ以上含まれているので、1ヶ月放置してもほとんど分解されない。パラフィンの熱分解で得られる A. B. S. は c, d. であって、これらは容易に分解される。洗浄力は3の位置にベンゼン基がついているものが最高である。

活性剤が存在するために空中の酸素が水に溶け難くなることは実験的に確認され生物に有害作用をもつことが明らかになった。また存在する活性剤を除去する方法も色々検討され、炭素吸着、イオン交換膜法、泡による方法等が試みられ好成績を得ているが、何れも大量の水を処理するため、設備的に困難であり、出来るだけ微生物によって分解されることが望ましい。したがって A. B. S. の製造は、徐々にではあるが、T. B. S. から c, d. あ

るいはその他に置換されつつある。微生物によって分解され易い洗剤は一般に軟質洗剤と云われるが、その工業的製造は次の3方法が行われつつある。

(1) Alfol 法²⁾

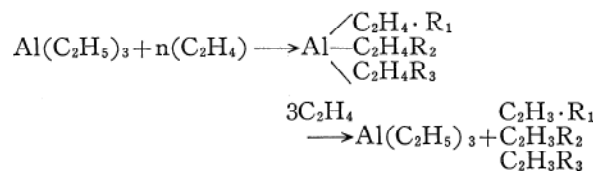
Ziegler 法によってエチレンからドデシルアルコールを合成する alfol 法が考えられる。これは式(1)のように



トリエチルアルミニウムに適当な量のエチレンを付加させ、酸素によって Al- アルコラートとして後、分解して直鎖のアルコールを得る方法であるが、欠点として副生する Al 化合物の処理及び、生成したアルコールの炭素数分布が広いので、低級および高級のアルコールの利用を考える必要がある。

(2) Alfene 法³⁾

alfol 法と同じ Ziegler 触媒とエチレンを使用するが、生成したトリアルキルアルミニウムにエチレンまたはブチレンを作用させて、交換を起させる方法である。



低級オレフィンの置換反応ではニッケル触媒でも行い得るが、二重結合が移動したり、逆反応が起ったりするため、トリエチルアルミニウムの分離が困難である。この方法の特徴は280~320°Cで0.5~2秒の短時間加熱することによって交換を起させている。置換後混合物を10 mm Hg 以下の減圧で連続分留を行って炭素数4~10の留分および炭素数14以上の留分を除去する。炭素数12~14のオレフィンとはトリエチルアルミニウムと同じ沸点であるからトリエチルアルミニウムにエチレンを付加させてから炭素数12~14のオレフィンを分留する。この Alfene 法は Al の消費が少ないので Alfol 法に比較して有利である。

トリアルキルアルミニウムとオレフィンの沸点の関係は図-1に示す。

Alfene 法の flow sheet は図2, 3に示す。図3ではエチレンとブテンを併用して能率を向上させている。

図-4には Alfene 法炭化水素の炭素数分布の一例を示す。

(3) パラフィンの熱分解

熱分解によって炭素数11~13の直鎖オレフィンを製造する場合、原料にパラフィンまたはパラフィンを多く含んだ原油を分留したものを使用し、水蒸気の使用量を多

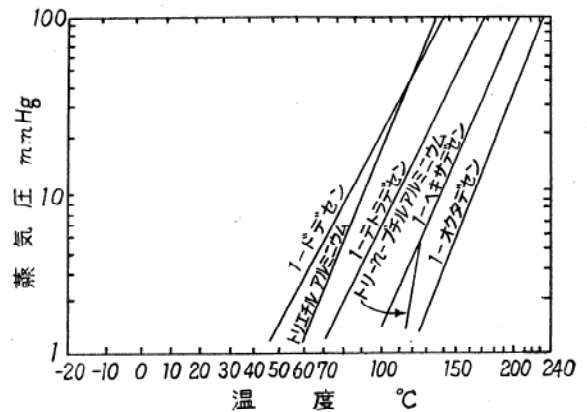


図1 α-オレフィンとアルキルアルミニウムの沸点

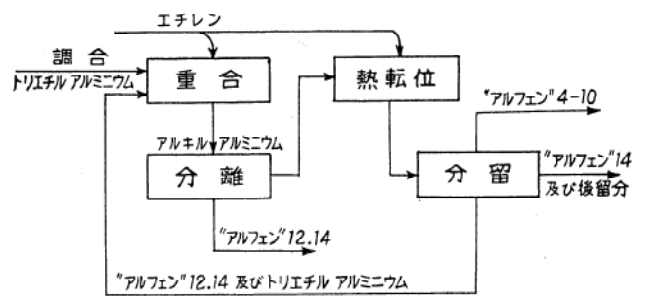


図2 アルフェン法の工程図(B)

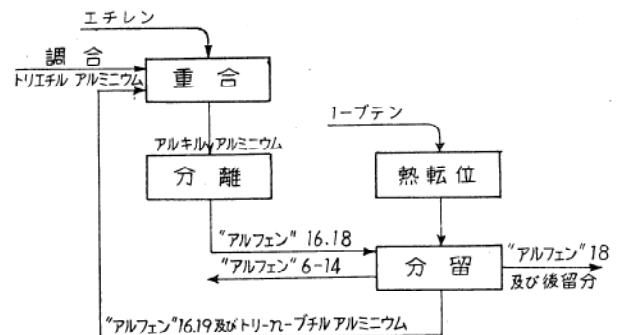


図3 アルフェン法の工程図(A)

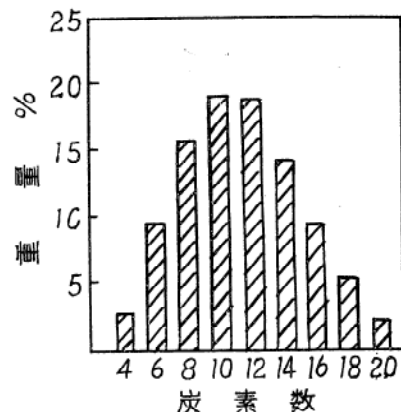


図4 アルフェン法炭化水素数分布

くし、分解温度を590~675°Cとし試料速度も早くする等の操作を行って、プロレピレン、エチレンの生成量を10~20%におさえる。この方法では原料によって生成オレフィンに相当の差が出来ること、および、炭素数10以上および、14以上のオレフィンの用途を十分に考慮しなければならない。しかし得られるものは α -オレフィンが大部分で、僅かに β -オレフィンを含んでいる程度で、軟質 A, B, S の合成に充分使用可能である。種々の原料を使用した時の生成物およびオレフィンの分布は表-1 および図-5である。このようにして得られたオレフィンとベンゼンから普通の方法でアルキルベンゼンが合成されている。

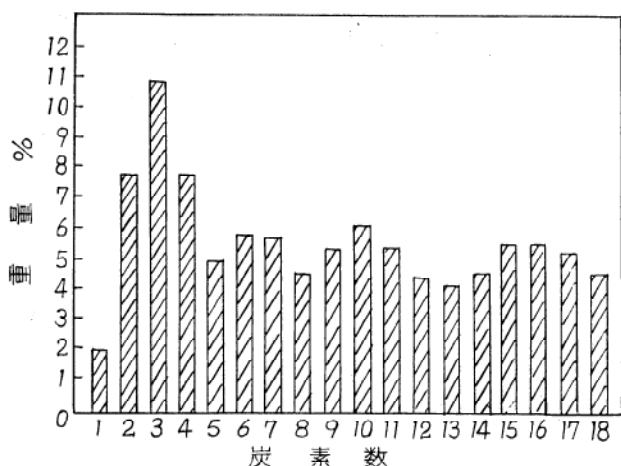
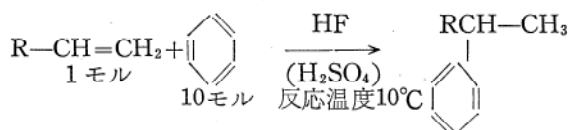
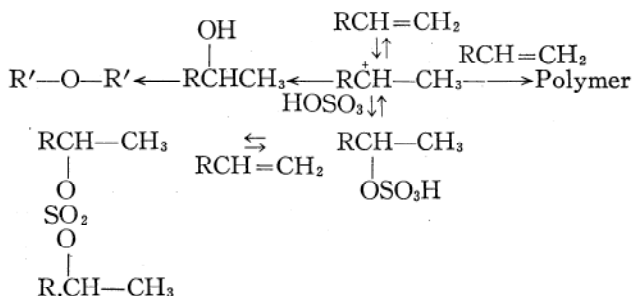


図5 熱分解オレフィンの炭素数分布

2. オレフィンの反応

a) 硫酸エステルおよび2級アルコールの製造

オレフィンが容易に濃硫酸と反応して硫酸エステルを生成するが、生成する硫酸エステルは2級の硫酸エステルである。



2級の硫酸エステルは酸によって加水分解を受け易い(その程度は、1級エステルと大きな差はない。中性の条件では洗剤として使用するのに支障はなく、この2級硫酸エステルソーダ塩と添加剤は噴霧乾燥によって、白色の粉末となり、A. B. S. と変わらない洗浄力を示し、微生物によっても容易に分解される。

またこのオレフィンの硫酸エステルを酸性水溶液中煮沸すると加水分解して、2級アルコールが得られる。炭素数14~18のオレフィンから得られる2級アルコールは後述するように酸化エチレンを3モル程度付加させて Tergitol と云う商品名の非イオン活性剤として米国 U.C.C. 社から市販されている。

b) オレフィンへの HSO₃Na の付加

工業的にオレフィンを連続的にスルホン化する方法と

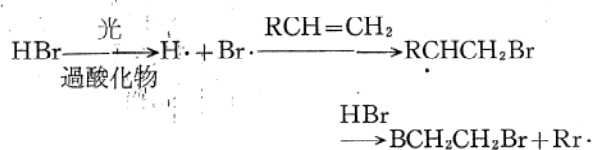
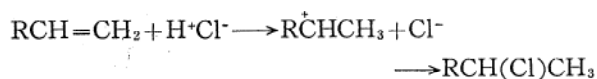
表1 分解油の分析結果

原料	転化率 C ₃ -重量%	C ₁₁ -C ₁₃ 重量% (原料中)	C ₁₁ -C ₁₃ 生成物の組成 容量%			
			オレフィン	香芳族化合物	ジエン	飽和パラフィン
エイコサン	7.6	3.5	95.6	0.4	3.2	0.8
セタン	7.3	3.6	94.6	3.9	3.9	1.5
パラフィンロウ	—	—	78.5	7.9	7.4	6.2
リリク (スマトラ)	13.7	5.8	84.3	8.2	6.5	1.0
バヒヤー (ブラジル)	9.6	4.1	86.3	8.3	4.8	0.6
ティアジュナ (ベネズエラ)	4.5	3.3	66.9	26.7	5.5	1.4
アラムコ (近東)	8.8	5.0	67.2	25.0	6.7	1.1

してイソプロピルアルコールを溶媒として酸性亜硫酸ソーダ溶液を加えて行。反応生成物はヘキサン抽出して未反応物を除いてスルホン化物を製品とするが、これは硫酸エステルと異り加水分解に対して強く、水溶性、泡立ちも良好であって、ソーダ塩とアンモニウム塩の混合物が固型洗剤として使用される。

C) 臭化水素の付加

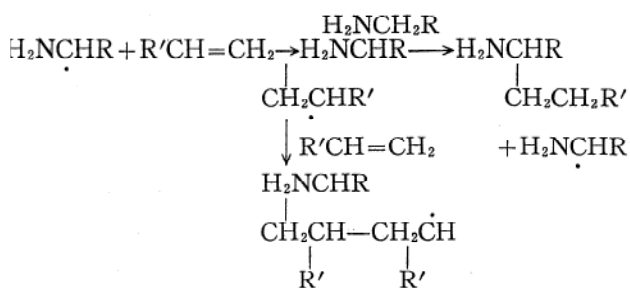
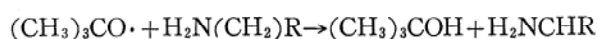
HClではイオン反応しか起こらないが、臭化水素では光、あるいは過酸化物を使用するとラジカル付加が起り Markownikoff 則に従って、1級臭化物を与える。



1級臭化物は、アミン、カチオン活性剤の重要な原料であり、またアルキル錫、チタン、ケイ素の有機金属合成にも重要な原料である。

d) アミンとオレフィンの反応⁵⁾

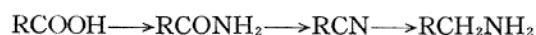
過酸化物触媒でアミンラジカルを作り、これをオレフィンに付加させることが出来る。反応温度は120~130°C、1級アミン、環状アミンがよく反応する。



新しいアミン、カチオン活性剤合成方法として注目されている。

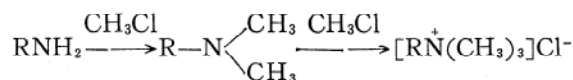
3. アルキルアミンの合成

カチオン活性剤は殺菌剤、レーヨン糸糸浴添加剤、メッキ浴添加剤、柔軟剤、帯電防止剤、乳化剤等に広い特殊な用途をもっているが、その主原料は長鎖アルキルアミンである。現在これらアミンはほとんど次式のように、

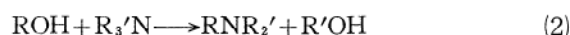
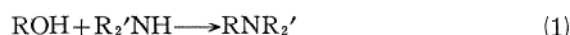


合成されている。この方法は工業的に行われているが、工程が長く、生成アミンのコストは高い。さらにカチオ

ン活性剤として使用する際には次式のように4級化されなければならない。



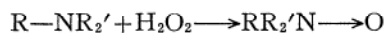
著者等は高級アルコールと低級アミンを銅系触媒と常圧あるいは加圧下に加熱することによって一挙に3級アミンを合成することに成功した⁶⁾。この方法はトランスアルキレーションと云われる方法である。すなわち次式である。(2)の反応はROHが揮発性の比較的小さい炭素数



数12以下のアルコールであれば、常圧で250°C~300°Cに保った銅系触媒(特にCu—Cr—O層)を低級3級アミンといっしょに通過させると好収率(60%程度)で長鎖を1つ持つ3級アミンが得られる。副生成物として長鎖を2つ持つ3級アミンを約10%程度含んでいる。加圧反応の場合には、この収率はさらに良好で収率は90%以上である。さらに興味あることは、オレイルアルコールのような不飽和アルコールからは不飽和3級アミンが同様に得られることである。アルコールからアミンを作るとは油脂工業的に非常に損なように考えられるけれども、前述した Ziegler 法等のアルコール合成は大量生産が考えられるので、それらのアルコールを原料とするカチオン活性剤の合成は非常に重要であると思われる。

さらにまた、脂肪酸エステル類を高圧還元して高級アルコールを合成し、界面活性剤(特にアニオン系、非イオン系)に使用することが多く行なわれているが、この還元途中に低級3級アミンを加えて反応を行うと生成物は高級の3級アミンが収量良く得られることも見出された。これらの方法はカチオン活性剤合成に大きな貢献をすると考えられる。

カチオン活性剤ではないが、上述のアミンから容易に誘導されるものとして、長鎖3級アミノオキッドがある⁷⁾。



このアミノオキッドは非常に安定な泡を与えるの性質ほかに、洗剤による皮膚のあれを防止する効果が大きく、洗剤添加剤として重要性をもって来ている。

4. 非イオン活性剤

石油化学工業の発達とともにエチレンオキッド、プロピレンオキッドの生産は急増し、その界面活性剤の分野への応用も広く行われた。その代表的化合物として、アルキルフェノール、ドデシルアルコール、ソルビトール、アルキルアミン等に対するエチレンオキッドの付加

物がある。触媒は主として塩基を用いて行われている。これら非イオン界面活性剤はイオンによって影響を受けないこと、低起泡性であること等の特徴をもっている。近時洗剤の大きすぎる起泡力（特に、アニオン性活性剤）は電気洗濯機の普及とともに洗浄にはむしろ有害であることが判明し、低起泡性洗剤が望まれ、その用途にうまく適合するものとして脚光を浴びるようになった。

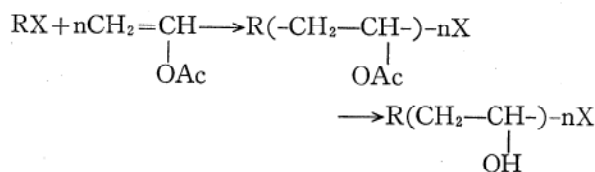
エチレンオキシド、プロピレンオキシド等の活性水素に対する付加反応速度はアルカリ触媒を用いると1級>2級>3級の順で減少する。最近2級アルコールに対するエチレンオキシドの付加反応が研究された⁹⁾。酸性触媒を用いると酸化エチレンの低付加の間は重合度分布がせまく、Poisson 分布、Weibull 分布の何れからかなり偏倚が認められた。反応は最初フッ化ホウ素と2級アルコールが1:1ないし1:2の錯化合物を作り、これが酸化エチレンと反応するためと考えられる。反応が進むにつれて付加生成物中のエーテル基が増加し、フッ化ホウ素と2級アルコールの錯化合物の生成が妨げられ、反応速度が低下して来る。フッ化ホウ素、塩化第二スズ、五塩化アンチモンはグリコールの副生も少なく、触媒として良好であるが、硫酸、五酸化リン、塩化アルミニウム、四塩化チタンはポリグリコールを生成するか、反応が初期に停止して良い触媒作用を示さない。この方法によって2級アルコールから1級アルコールへの変換が可能である。前述の tergitol もこの方法と類似と思われる。

5. 高分子界面活性剤

天然高分子の界面活性に着目して合成高分子に界面活性を付与する研究が最近急速に盛んになって来た。この場合低分子活性剤のような1分子中に疎水基と親水基とが存在するような明確な構造は高分子界面活性剤には考えにくく、明らかな疎水基は存在しない。性質も低分子活性剤のような界面活性低下能をあまり示さず、透過力も小さい。しかしながら、乳化力、分散力、凝集力等が大きいので、特殊の用途が考えられる。低分子活性剤のミセルが高分子活性の1ケの分子と考えれば、近い概念が得られる。その特性から、乳化重合助剤、分散剤、沈澱凝集剤としての用途が期待される。高分子活性剤は比較的新しい界面活性剤の部門であって、物性などの点では不明の所が多い。しかし高分子物質で反応性の官能基をもつものは容易に親水基あるいは疎水基にかえることが出来るので、このような高分子界面活性剤の合成は無限にあると考えられ、事実、数多くの特許が発表されている現状である。便宜上、主として代表的なポリマー鎖に基いて分類を行うこととする。

a) ポリ酢酸ビニル系

ビニルモノマーのテロメリゼーションによって末端にアルキル基をもつ高分子活性剤が合成された⁹⁾。



RX はテロゲンであって長鎖アルキル化合物が用いられ、開始剤はアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)が使用される。重合後アルカリで酢酸基をケン化すれば、極性基が生じて高分子活性剤の性質を示すようになる。表面活性を示すためには重合度は2~20の範囲が良好である。低重合度テロマーを得るための各種テロマーを用いた比較を表-2に示した。ポリ酢酸ビニルは均一に全部エス

表2 各種テロゲンの比較

テロゲン	添加量 (wt.%)	表面張力 (dyne/cm)	
		1%	0.1%
ラウリルメルカプタン	5	26.8	29.4
〃	10	26.5	28.8
セチルメルカプタン	5	39.9	41.6
〃	10	33.3	41.4
ラウリルクロリド	5	33.4	38.6
〃	10	32.4	36.5
ラウリルプロミド	5	30.8	36.5
〃	10	30.6	35.8
ラウリルアルコール	5	32.6	36.3
〃	10	26.8	30.9
ラウリンアルデヒド	5	51.2	56.1
〃	10	40.8	52.0
ラウリン酸メチル	5	29.4	38.3
ラウリン酸メチル	10	30.6	39.5
ドデシルベンゼン	5	44.4	52.0
〃	10	47.9	56.0
ノニルフェノール	5	34.4	38.0
〃	10	32.6	39.5
塩素化パラフィン	5	54.6	56.6
〃	10	56.5	56.5
なし	—	54.1	57.5

テル化しているがこれを全部ケン化せずに部分的にケン化すると図-6のように良い界面張力低下能を示すことから残存エステル基は部分的に局在化しているため、それらが疎水基の役を果しているためと思われる。

b) アクリルアミド系⁹⁾

アクリル酸アミドのテロメリゼーションがを B, P, O. 開始剤にして各種テロゲン中で行われた結果は表-3の

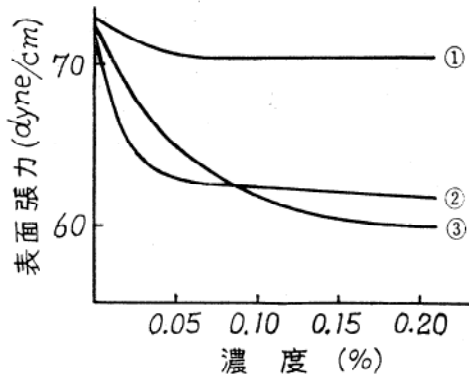


図6 PVAc エステル水溶液の表面張力

- ① 完全ケン化 PVAc
- ② 部分アセチル化 PVA
- ③ 部分ケン化 PVAc

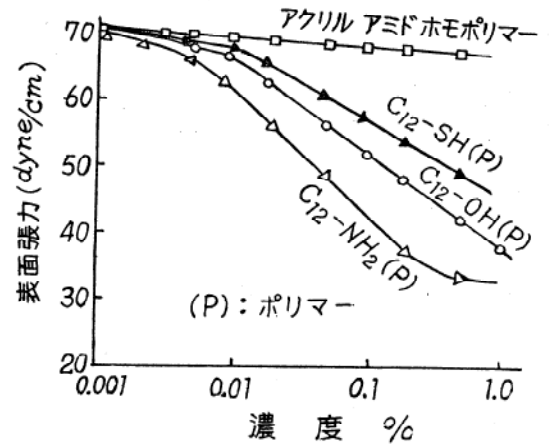


図7 長鎖アルキル化合物存在下のクリルアミド陰イオン重合で得られた固体物質水溶液の表面張力

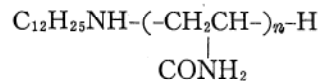
表3 各種テロゲンの比較

テロゲン	表面張力 (dyne/cm)			
	1%	0.125%	0.016%	0.002%
ラウリルアルコール	30.0	32.3	36.4	49.6
オクチルフェノール	33.9	35.6	40.2	45.1
ラウリンアルデヒド	32.7	35.8	43.4	47.3
ラウリン酸	33.4	38.8	51.0	58.5
ラウリルメルカプタン	41.2	42.6	57.7	66.0
ドデシルベンゼン	40.7	53.0	62.0	—
ラウリルクロリド	39.6	49.7	62.6	69.0
ラウリン酸アミド	40.1	53.8	64.1	70.6
ラウリルアミン	44.4	51.3	61.5	68.1
ラウリン酸メチル	42.1	50.7	54.5	54.3
ラウリルプロミド	51.3	61.6	71.4	72.5
なし	64.0	71.1	72.5	—

ようで、連鎖移動定数の大きいメルカプタン、小さすぎるハロゲンでは効果が少ない。ラウリルアルコールを用いた結果が最も良い結果が得られている。

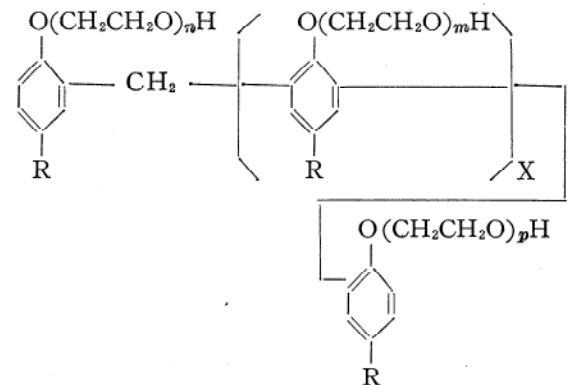
ラウリルアルコールをアクリルアミドの10倍用いた場合が収率が良く、性質も良好である。またヒドロキノンを用いるとラウリン酸、ラウリン酸メチルでは反応が起らず、ラウリルアルコール、ラウリルメルカプタンはポリマー収率が低く、ラウリルアミンの場合が良好でその

ポリマーの表面張力は図7である。その構造は



と考えられる。

c) アルキルフェノールホルムアルデヒド縮合系¹⁰⁾
アルキルフェノールとホルムアルデヒド(1:1)の混合物をベンゼン中で *p*-トルエンスルホン酸で縮合させ、これに Na を触媒として酸化エチレンを付加させると次のような非イオン性高分子活性剤が得られる。



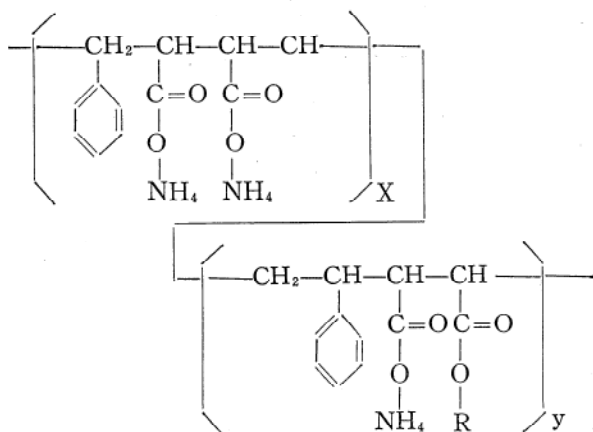
性質としては、表面張力は分子量に比例し、分散力、乳化力はアルキルフェノール、エチレンオキシド付加物と同様、浸透力、起泡力は劣ることが見出された。

d) マレイン酸コポリマー系

マレイン酸コポリマーは高分子活性剤として最も古くから研究されているが、最近の研究では

i) スチレンとの共重合系

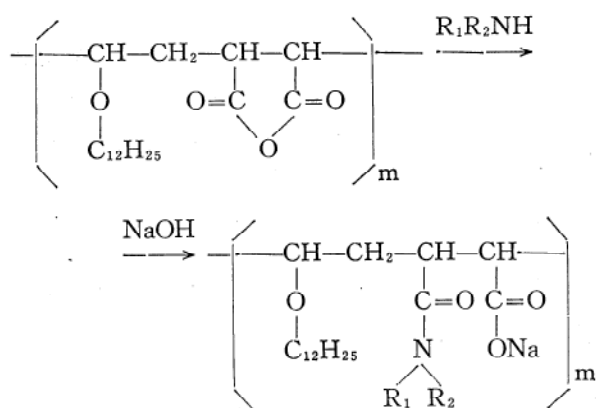
スチレンと無水マレイン酸は1:1交互共重合をするがこれを部分エステル化した後アンモニア水で中和すると次のような構造のものが得られる¹¹⁾。



アルコールの代りに2級アミンを用いて半アミド化したものも合成された¹²⁾。

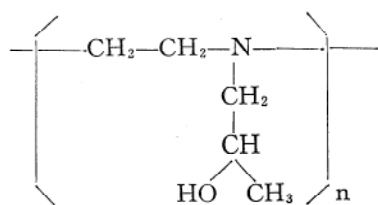
ii) ドデシルビニルエーテル共重合系

無水マレイン酸はドデシルビニルエーテルとも等モル比の共重合をすることが知られているのでスチレンの場合と同様に行い得る。これはアルカリでケン化すると陰イオンポリソープが得られる。2級アミンで半アミド化させることも出来る。^{13),14)}



e) エチレイミン, アルキレンオキシド系^{15),16)}

エチレイミンとプロピレンオキシド1:1の混合物をフッ化ホウ素エーテル塩を触媒として共重合させると



が得られる。このOH基に酸化エチレン, 酸化プロピレンを付加させると両性高分子活性剤が得られる。

f) その他

最近の特許には数多くの高分子活性剤が見られる。たとえば、ポリエーテル型¹⁷⁾, ポリビニルアルコール型¹⁸⁾, ポリアクリルアミド型¹⁹⁾, ポリカルボン酸型²⁰⁾, ポリビニルアセテート型²¹⁾, ポリシロキサン型²²⁾等である。

このように高分子活性剤は多く考えられるが、現在物性的な研究が少なく、開発がおくれているが、乳化力, 分散力, あるいは凝集沈澱力等がすぐれているので、一般の低分子活性剤とは異った用途が考えられる。

おわりに

以上界面活性剤の極めて僅かの部分しか述べるが出来なかったが、界面活性剤を合成化学的に見ると、これまで主原料と考えられていた油脂から次第に石油、特にオレフィンに中心が移ってきている。油脂資源の乏しいわが国においては、この傾向は著しくなることは当然であって、石油化学工業と密接な関係を保って界面活性剤工業が発展する必要があることを痛感する次第である。

文 献

- 1) G. A. Truesdale, Chemical Product, 499 (1961)
- 2) G.E. Hind, Oil & Gas J. 13, 95 (1959)
- 3) Chem. Eng. Progress 58, 85 (1962)
- 4) A.C. Okou, Ind. Eng. Chem., 52, 833 (1960)
- 5) W. H. Urry, J. Amer. Chem. Soc., 80, 3322 (1958)
- 6) 阿河・小森, 工化, 68, 2089 (1965)
油化学, 14, 9 (1965)
- 7) G. L. K. Hoh et al, J. Amer. Oil Chemist's Soc., 40, 268 (1963)
- 8) 小森, 岡原 工化, 68, 2096 (1965)
- 9) 山下, 津田 工化, 62, 1274 (1959)
- 10) 榑崎 工化, 66, 391 (1963)
- 11) 齊藤 工化, 66, 490 (1963)
- 12) 齊藤 工化, 66, 493 (1963)
- 13) 榑崎 実工誌 59, 241 (1964)
- 14) 酒井 工化 65, 230 (1962)
- 15) 大城他 工化 68, 2113 (1965)
- 16) 大城他 工化 68, 2121 (1965)
- 17) USP 3083187
- 18) 日特公 昭38-18827
- 19) 日特公 昭38-14373
- 20) USSR 138033
- 21) 日特公 昭38-11282
- 22) Belg. P. 620533 (1963)