エチレンオキシドの *p*-ヒドロキシベンゼンスルホン アミドへの付加重合とその生成物の物理化学的性質

根 来 健 二・炭 村 憲 治

広島大学工学部応用化学科 (広島市千田町 3 丁目)

Addition Polymerisations of Ethylene Oxide to *p*-Hydroxybenzenesulfonamide and the Physico-chemical Properties of Their Products

Kenji NEGORO and Kenji SUMIMURA

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
Hiroshima University (3-8-2, Senda-machi, Hiroshima)

The reactions of ethylene oxide (EO) with *p*-hydroxybenzenesulfonamide (HBSA), benzenesulfonamide, and phenol were carried out in the presence of small amounts of NaOH as a catalyst in an autoclave at 80°C.

In order to remove poly-EO and to reduce the width of molecular weight distribution of crude addition polymerisates of EO the gel filtration and countercurrent distribution extraction were performed and these separated samples were analyzed by thin layer chromatography, infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance.

From the synthetic results described above and those of addition polymerisation products of EO to *p*-hydroxybenzamide (HBCA) published in our previous paper, authors noticed that HBSA reacted more easily with EO than HBCA, and so the addition reaction of EO to HBSA was accompanied by the formation of more minute quantity of poly-EO and unreacted amide than in the case of HBCA, resulting the longer EO chain length of etho-HBSA.

From the physico-chemical studies on the aqueous solutions of the samples, it was recognized that the increase of specific gravity, wettability and the decrease of surface tension in the aqueous solutions of etho-HBSA were greater than those of etho-HBCA.

1 緒 言

個々には、アルコール類¹⁾、フェノール類²⁾およびスルホンアミド類^{3)~5)}とエチレンオキシド (EO) との付加重合反応により得られる界面活性剤については報告はあるが同一分子内に水酸基とスルホンアミド基の二つの官能基を有する化合物と EO との反応についての報告は未だなされていないので、本研究では、*p*-ヒドロキシベンゼンスルホンアミド (HBSA と略記) と EO とを反応させて、その生成物をゲルろ過などで分割精製し、得られた分割物水溶液の界面活性などの物理化学的性質を検討した。また、前報⁷⁾ の同族体の合成および物性と比較検討した知見を報告する。

2 実 験

2.1 原料の合成

HBSA^{6), 8), 9)}、およびベンゼンスルホンアミド^{10), 11)}

(mp 152°C) は、それぞれの文献法で合成した。

2.2 スルホンアミドへの EO の付加重合反応

原料として、HBSA および比較試料を得るためのベンゼンスルホンアミド (BSA と略記)、フェノール (P と略記) を用いた。これらの親油性原料と液化 EO をガラス製オートクレーブ中に入れ、触媒として水酸化ナトリウムを原料 (親油性原料と EO の重量の和) に対して 0.5 wt% 添加した。オートクレーブ内の空気は窒素で充分置換後、かきまぜながら、15 min で水浴温を 78~80°C にし、反応圧 6.1~13.0 kg/cm² で反応した。重合反応が進行し、オートクレーブ内の圧力が 1 atm 以下となったとき、反応を終了した。いずれもほぼ定量的収率で付加物が得られた。反応条件を Table-1 に示した。

2.3 反応生成物の成分分離とその分析

いずれの方法を用いても、重合度の異なった同族体をそれぞれ単離することは困難であるが、本報では、ゲル

Table-1 Reaction between HBSA, BS or P and ethylene oxide.

Sample number	Acid amide	Amounts charged		Molar ratio EO/amide
		Amide (g)	Ethylene oxide (EO) (g)	
S-1	HBSA	26.0	33.0	5.0
S-2	"	17.3	44.0	10.0
S-3	"	17.3	66.0	15.0
S-4	"	13.0	66.0	20.0
BS-1	BSA	15.7	44.0	10.0
BH-1	P	14.1	66.0	10.0

S-1, (Max. inner temp. 85°C, Reaction time 3.0 hr, Max. pressure 13.0 kg/cm²); S-2, (78, 6.0, 12.0); S-3, (80, 11.0, 6.8); S-4; (80, 11.0, 7.1); BS-1, (81, 7.0, 6.5); BH-1, (80, 8.0, 6.1)

ろ過法による反応生成物の分割、精製および分配交流抽出法による副生ポリ EO の分離を行い、分割物について赤外線吸収スペクトルおよび核磁気共鳴吸収スペクトルなどを用いて分析した。

2・3・1 生成物の薄層クロマトグラフィー (TLC) 分析 前報¹²⁾の方法によって行った。展開溶媒は、水飽和メチルエチルケトンを用いた。展開後薄層を風乾し、ついで 100°C で 10 min 乾燥し、放冷後クロム酸混液を噴霧してその発色を観察した。TLC の結果、重合度分布を示すと思われる多くのスポット群が認められた。各試料の R_f 値を示すと、S-1, 0~0.8; S-2, 0~0.6; S-3, 0~0.4; S-4, 0~0.2; BS-1, 0~0.8; BH-1, 0~0.85。これらの結果には出発原料 HBSA のスポット (R_f 0.92) はいずれの試料にも認められずアミドの EO との未反応物は存在しないことがわかった。

2・3・2 ゲルろ過 (GPC) による反応生成物 (S-1) の分割, Sephadex LH-20 による S-1 の分割 充テン物はゲル Sephadex LH-20 (Pharmacia, Sweden) 100 g, 粒子径 (40~120 μ) をクロロホルムで良く膨潤させたものを、また溶出剤にはクロロホルムを用いた。他の操作は前法¹²⁾に準じて行い、流出の順に同じ R_f 分布を示す成分を合一し、10 個のフラクションに分けた。S-1 の分割結果を **Table-2** に示した。

Sephadex によるゲルろ過では分子量の大きなものから小さいものへの順で溶出される。本実験では、 R_f の小さなものから順に溶出されたので、副生ポリ EO (TLC で $R_f=0$ のもの) と思われるものはアミドの EO 付加物に比べて大きい分子量を有しているものと考えられる。

ゲルろ過用ゲルとしては Sephadex のほかにドータイトクロマゲル P 3 (ポリアクリルアミド系) やスチレンジビニルベンゼン共重合体などを用いたが、これらはいずれも良好な結果を得ることができなかった。

シリカゲルカラムによる分離はうまくいったが、2~3 回の繰り返し使用で分離能が著しく低下すること、 R_f

Table-2 Fractionation of S-1 by GPC and number of EO unit contained in each fraction.

Fraction number	R_f value by TLC	Amount of fraction (g)	wt%	Number of ethylene oxide unit EO ^{nmr}
S-1- 1	0.0 ~0.24	0.22	1.6	13.6
S-1- 2	0.0 ~0.40	1.30	9.3	9.6
S-1- 3	0.05~0.50	3.20	22.8	8.5
S-1- 4	0.50~0.60	2.56	18.3	5.2
S-1- 5	0.60	2.30	16.4	5.2
S-1- 6	0.60~0.70	0.78	5.6	5.1
S-1- 7	0.70	0.65	4.6	4.1
S-1- 8	0.70~0.80	0.06	0.4	6.2
S-1- 9	0.80	0.14	1.0	3.3
S-1-10*	0.40~0.70	2.80	20.0	4.4

*1 Fraction S-1-10 is a slightly soluble substance in S-1.

*2 NMR were measured in CDCl₃

*3 in (CD₃)₂SO

の小さい成分が溶出されにくいこと、一度のカラムでの処理量が少ないこと、シリカゲルと Sephadex で、本試料の分離能に格段の差がないことから、Sephadex で行った分離例のみを上にした。

2・3・3 向流分配抽出による生成物 (S-2, S-3, S-4, BS-1 および BH-1) の精製と確認 前報⁷⁾のように行った。抽出後、ブタノール相および水相をそれぞれ溶媒を留去し、残留物を減圧乾燥した。その実験結果を **Table-3** に示した。

Table-3 中、Fraction No. は、たとえば S-2-1 は S-2 (**Table-1** の Sample No. S-2 なる製品) につき交流抽出し、前報⁷⁾の **Fig.-2** の右列 (Fraction No. 11) として得た試料を示す。

ペーパークロマトグラフィー (PC) による確認: 発色には、Dragendorff 試薬とリンモリブデン酸バリウム法を併用した。後者は展開を終わった乾燥ロ紙に 10% 塩酸、10% 塩化バリウムと 10% リンモリブデン酸液を順次噴霧すると、ポリ EO あるいはその化合物は黄色の水に不溶な複合体を作るから、ロ紙を水洗して噴霧液を洗い出すとポリ EO の存在した部分に黄色が残り検出できる。この色は一般に薄くてわかりにくい、さらにロ紙をフェニルヒドラジン 1, 酢酸 2, 水少量の混液に浸すと黄色は強い青色に現像される。

PC 結果を **Table-3** の第 2 列目におおののフラクションの PC による R_f 値を示した。

抽出操作回数 3 回以上の分割試料中に PC により PEO (R_f 値 0~0.1) が部分分離されていることが認められる。Dragendorff 法の呈色は分子量の小さいものに対しては鈍く、(S-2)~(S-4) では発色が不鮮明なので、これにはリンモリブデン酸バリウム法を使用した。

2・3・4 IR スペクトルによる分析 日本分光工業赤外分光光度計 IR-S を用い、HBSA は臭化カリウム錠

Table-3 Fractionation by counter current distributed extraction.

Fraction number	R_f value by PC	Amount of fraction (g)	Fraction number	R_f value by PC	Amount of fraction (g)	Fraction number	R_f value by PC	Amount of fraction (g)
S-2-1	0.96 0.42	2.33	S-3-1	0.56	1.43	S-4-1	0.3~0.6	0.80
S-2-2	0.96 0.42	1.30	S-3-2	0.53	1.20	S-4-2	0.47	0.89
S-2-3	0.96 0.42	3.63	S-3-3	0.53	3.69	S-4-3	0.37~0.56	2.51
S-2-4	0.52	2.79	S-3-4	0.53	4.02	S-4-4	0.37~0.56	3.53
S-2-5	0.5	2.84	S-3-5	0.42	4.12	S-4-5	0.37~0.56	3.55
S-2-6	0.5	2.60	S-3-6	0.42	4.98	S-4-6	0.4~0.57	5.66
S-2-7	0.55	0.87	S-3-7	0.42	1.72	S-4-7	0.4~0.57 0.05	1.91
S-2-8	0.54 0.05	0.47	S-3-8	0.42 0.05	2.52	S-4-8	0.4~0.57 0.05	4.09
BS-1-1	0.77	6.73	BH-1-1	0.82	8.91			
BS-1-2	0.77	2.15	BH-1-2	0.83	0.63			
BS-1-3	0.75	4.28	BH-1-3	0.83	1.89			
BS-1-4	0.75 0.1	1.63	BH-1-4	0.83 0~0.25	0.18			
BS-1-5	0.75 0.1	0.80	BH-1-5	0.83 0~0.46	0.11			
BS-1-6	0.76 0.57 0.1	1.19	BH-1-6	0.1~0.43	1.41			

際 3 官能性化合物を原料としているので末端水酸基による、この EO 単位による吸収帯 (2.8~5.0 ppm) の領域への吸収の重なりは、1 H~3 H あり得るが、ここでは 3 H と仮定して計算した値を NMR による EO 付加モル数 (EO^{nmr}) として示した。また溶媒として用いた $CDCl_3$ および DMSO のブランク NMR 図を別にとり吸収

剤法で、また液体試料は塩化ナトリウムセル中クロホルムに溶かして全試料を測定した。結果は前報と類似しているので IR 図は省略するが、置換フェニル基とスルホンアミドに関する吸収の大なるものは EO 付加数が小であること (EO があまり原料と反応していない) を示し、エト基に関する吸収の大なるものは EO 付加数が大きいことが定性的にわかる。このことと IR 結果とから分割試料の R_f 値 (TLC, PC と) の小なるものは、ポリ EO に近い成分であることを認めた。

2.3.5 NMR スペクトルによる分析 前法⁷⁾で行った。試料は約 20 mg を 0.5 ml の $CDCl_3$ に溶かして測定した。各試料の NMR 測定の結果は大同小異であるので、代表として試料 S-1-4 の NMR を **Fig.-1** に、S-1-7 の NMR を **Fig.-2** に、BH-1-1 の NMR を **Fig.-3** に、BS-1-1 の NMR を **Fig.-4** に示した。

四つ (あるいは五つ) のアリールプロトンのシグナルの積分強度を基準にして EO の平均鎖長を求めた。この

の重なる部分について補正計算を行った ($CDCl_3$ の吸収 7.3 ppm, DMSO の吸収 2.5 付近)。

EO 付加重合体の分析結果を **Table-2** の最右列に示した。 EO^{nmr} の結果から S-1-2~S-1-7 の間は、フラクション番号がふえるにつれて EO 鎖長が減少する。ま

Fig.-2 NMR spectrum of S-1-7. **Fig.-1** NMR spectrum of S-1-4. **Fig.-3** NMR spectrum of BH-1-1.

Fig.-4 NMR spectrum of BS-1-1.

た、分配抽出で分離した分割試料の EO^{nmr} を示すと S-2-1, 8.4; S-3-1, 12.1; S-4-1, 15.4; BS-1-1, 7.4; BH-1-1, 5.1 であった。すなわち S-2-1, S-3-1, S-4-1 の順に EO 鎖長が増大し、EO の反応モル比が大となると EO 鎖長が大となる傾向があることがわかった。

2・3・6 フェノール性水酸基の定性分析 フェノール類は塩化鉄を利用した方法^{7), 13)}で、生成物中に未反応のフェノール性水酸基が存在するか否かを試験したところ、各フラクションともいずれの試薬溶液またはその組み合わせによっても特性発色しなかったゆえ、原料中のフェノール性水酸基はすべて EO と反応し易く容易にエトキシル化されることがわかる。

2・4 試料水溶液の物理化学的性質の測定

得られた各試料水溶液の主として非イオン界面活性剤としての性能を検討するため、前報法⁷⁾に従って試料水溶液の物理化学的性質を測定した。すなわち、ゲイリュサック型比重ビンを用いて d_4^{25} を求めた結果を Fig.-5 および Fig.-6 に、オストワルド粘度計 (4 min 計) を用いて 25°C における試料水溶液の相対粘度を求めた結果を Fig.-7 と Fig.-8 に、毛管上昇法を用いて 25°C の試料水溶液の表面張力を求めた結果を Fig.-9 と Fig.-10 に、96°C における流動パラフィンの試料水溶液中への乳化テストを行い、それぞれ、S-1 の結果を Fig.-11 に、BH-1-1 を Fig.-12 に、また油性染料の Orange OT の 25°C の試料水溶液中への可溶テストを行った結果を Fig.-13 に示した。

比重：大なるものから小なるものへと S-1≒S-1-10, S-1-4≒S-1-5, S-2-1≒S-1-3, S-1-2≒BS-1-1, S-3-1, S-4-1, >BH-1-1 の順になる。以上のうち、S-4-1, S-3-1, S-2-1, S-1-2, S-1-5, S-1-10 と比較し、EO 重合数の大なるものほど比重が小とな

Fig.-5 Specific gravities (d_4^{25}) of the aqueous solutions of the samples.

Sample Nos. in Fig.-5 and Fig.-6 are similarly used in the following Figs.

Fig.-6 Specific gravities (d_4^{25}) of the aqueous solutions of the samples.

る傾向があることがわかる。

相対粘度：これは全試料とも見掛上ほぼ直線となり、大なるものから小なるものへと並べると、S-4-1, S-1-2≒S-3-1, BH-1-1, S-1-10≒S-2-1≒S-1≒BS-1-1≒S-1-3, S-1-4≒S-1-5 の順となる。これもほぼ、EO 重合数の大なるものが相対粘度が (S-4-1 と S-3-1, S-2-1, S-1-4 と比較し) 大である傾向である。

表面張力：試料水溶液の表面張力の小なるものから大

Fig.-7 Relative viscosities of the aqueous solutions of the samples at 25°C.

Fig.-8 Relative viscosities of the aqueous solutions of the samples at 25°C.

Fig.-9 Surface tensions of the aqueous solutions of the samples at 25°C.

Fig.-10 Surface tensions of the aqueous solutions of the samples at 25°C.

なるものへなればと、BH-1-1, S-3-1, S-4-1, S-2-1, S-1-2, BS-1-1 $\approx$ S-1-3, S-1-4, S-1-5, S-1 $\approx$ S-1-7 $\approx$ S-1-10 $\approx$ S-1-6. EO 付加数から見ると概して EO 付加数の大なるものは表面張力が小である傾向があるが、EO がある付加数 (約 12) のとき最低表面張力を示し (S-3-1), それ以上 EO をますと再び表面張力がふえる。全般に全試料とも表面張力低下能は小で、試料濃度増大とともにゆるやかに表面張力減少の曲線を示し、顕著な屈曲点が見られないのでミセルは形成していないと考えられる。

乳化力: いずれの試料も水中流動パラフィン乳化能は小であり、わずかに S-1 と BH-1-1 とに弱い乳化能力を認めた。(乳化層消滅所要時間: 試料 S-1, 1.0 g/100ml の濃度のとき 26 min; 0.75 g/100 ml のとき 20 min; 試料 BH-1-1, ∞ , 15.0) 他試料につき同一濃度 (1.00 および 0.75 g/100 ml) で測定したが、試料 S-3-1 (4.0 min, 2.0 min), S-4-1 (3.5, 3.4), S-2-1 (3.0, 2.1) であり、2~4 min 以内に乳化層が消失し油層と水溶液層とに分離し乳化能がほとんどなかった。

可溶化力: これも全試料とも可溶化力が弱いが、S-3-1, S-4-1, S-2-1 の順に可溶化量が減少したが、これは表面張力低下能の大→小の順と同じである。BH-1-1 および BS-1-1 は可溶化量は極めてわずかであった。

浸透力の測定: $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ に保った試料溶液表面に直

Fig.-11 Emulsification test of the sample, S-1.

Fig.-12 Emulsification test of the sample, BH-1-1.

Fig.-13 Solubilized amounts of the dyestuff in the aqueous solutions of the samples at 25°C.

径 1 in, 重量約 340 mg のエタノールで洗浄し、充分乾燥した帆布 No. 6 を浮かべ、これが液面から完全に没入するまでの時間を測った。

ぬれ試験結果をつぎの Table-4 に示した。EO 付加数の多いものの方が浸透性が良好である傾向を認めた。

以上の結果から、市販非イオン系界面活性剤と比較して界面活性能は良くないが、これは長鎖アルキル基を分子内に有していないことがその原因であろう。

Table-4 Tests of wettabilities of the samples(25±0.1°C)

Sample	Concentration (g/100 ml)	
	0.50	1.00
S-1- 2	89.5 sec	15.4 sec
S-1- 3	>1800	77.0
S-1- 4	>1800	97.0
S-1- 5	>1800	76.8
S-1-10	>1800	>1800
S-2- 1	42.0	1.5
S-3- 1	83.3	1.0
S-4- 1	300	2.0
BS-1- 1	>1800	140
BH-1- 1	>1800	250
Water	>3600	>3600

3 考 察

前報⁷⁾で合成した HBCA の結果と本報の HBSA の結果を比較検討する。

合成：両系とも反応条件（モル比，反応温度など）ほぼ同一で行ったが（Table-1 比較），HBSA 系の方は反応が激しく内温が上昇し（発熱反応），したがってガラス製加圧反応器（密閉）の内圧が高くなる傾向がある。

GPC による分離：TLC の R_f 値によるフラクションの重量分布結果比較からは，HBCA 系のものは R_f 0~0.5 のものが多い（特に R_f 0~0.1 のものは，HBSA 系のものにはほとんどない）。

HBSA 系のものは R_f 0.5~0.8 のものが HBCA 系のものより多い。 R_f 0~0.2 のものは NMR 分析からポリ EO に近いものであるから，酸アミドと EO との反応においては HBSA と EO とは相互反応性が高いが，HBCA と EO とでは低いから，後者では EO が自己付加重合してポリ EO が比較的によく生成すると考えられる。

交流分配抽出：対応するフラクション量を比較すると，HBCA 系の方が HBSA 系より始め（番号 1，2）と終わり（番号 7，8）のフラクション量が多いが，始めの多いものは未反応の原料の酸アミドに近い成分が多いことを示し，終わりの多いものはポリ EO に近い成分が多いことを示す。

NMR による EO 付加数の比較：HBCA 系より HBSA 系の方が全体として付加数が大であり，特に C-1-10~C-1-12 は EO 付加数が 1.1~2.0 であり，ほとんど未反応に近いものであったが，対応する終わりのフラクション S-1-10 で約 5.0 であり，HBSA 系はいずれもかなり付加していることがわかる。また比較のためにいれている水酸基を有していないベンゼンスルホン酸アミド（BS-1-1）のほぼ同一条件での EO 付加数は 7.6 に比して，ベンゼンカルボン酸アミド（BC-1-1）では 3.3 の付加数である。アミド基をもたないフェノール（BH-1-

1）では 5.1 である。これから見るとスルホン酸アミド基が比較的 EO と反応しやすく，ついで水酸基，ついでカルボン酸アミド基の順に反応しにくい。

以上から HBCA と EO との反応では反応性が小であるため EO 自体の付加重合がおこり未反応の HBCA を残しながらポリ EO ができるかたわら先ず水酸基がポリエトキシル化される。しかしカルボン酸アミドは低度にてエトキシル化されるのみである。一方 HBSA のときにはスルホンアミド基が反応性に富むために EO は直ちに水酸基とスルホン酸アミド基と同時に働き，比較的高度にてエトキシル化して未反応の HBSA も副生成物ポリ EO の生成もきわめて少ないことがわかる。

各試料水溶液の比重：1.0 g/100 ml の比重を見ればわかるように，各 HBSA フラクションの方が各 HBCA フラクションより比重が大である。

相対粘度：HBSA 系と HBCA 系の対応フラクション粘度はほぼ同じである。

表面張力：全般には HBSA 系の方が HBCA 系の表面張力より小となっている。EO 付加数の影響を去るため，付加数の似ている C-1-4，C-1-5 と S-1-4，S-1-5 とを比較し後者の S 群の方が界面張力の低下が大で，スルホン基の存在がカルボニル基の存在より界面活性にさせることがわかる。これは親水性の強弱によるのであろう。

乳化力：流動パラフィン乳化能から見れば HBSA 系も HBCA 系もともに能力小で余り差がない。

浸透力テスト：特に 1.0 g/100 ml の濃度で HBSA 系と HBCA 系との性能差が拡大しよくわかるが，水酸基をもたない BS-1-1 が BC-1-1 より布に対するぬれ力が大であることから予想されるように明りように HBSA 系の方が HBCA 系より布をぬらしやすいことが観察される。

終わりに NMR 測定に多大の御援助賜った広島大学理学部福井憲二教授に深甚の謝意を表する。

（昭和 48 年 8 月 6 日受理）

文 献

- 1) C. Schoeller, U.S. 2,214,352 (1941)
- 2) H. Hibbert, S.Z. Perry, *Can. J. Research*, **8**, 102 (1933)
- 3) I.G. Farbenind, A-G, *Brit.* 415,718 (1934)
- 4) C. Schoeller, U.S. 2,085,706 (1937)
- 5) Carnes to Cyanamid, U.S. 2,649,478 (1954)
- 6) 有機合成化学協会，“有機化合物合成法”，No. 2, p. 15 (1950)，技報堂
- 7) 根来，炭村，油化学，**21**，826~832 (1972)
- 8) 宮道，中沢，“反応別有機化合物実験法集成”，p. 571，(1959)，広川書店
- 9) W.O. Kermack, W.T. Spragg, W. Tebrich, *J. Chem. Soc.*, **1939**, 608

- 10) "Organic Synthesis" Coll. Vol. I, 77
 11) O. Brummer, *Ann.*, **143**, 100 (1867)

- 12) 根来, 長尾, 口化, 110~115 (1972)
 13) 船久保, "有機化合物確認法", I, p. 9 (1967) 養賢堂

統計

油 脂 製 品 生 産 高

年 次	品 名	(昭和1~47年)										(単位: 数量 t, 金額 千円)			
		石 鹼		鹼		鉱油系洗剤		高級アルコール系洗剤		硬 化 油		脂 肪 酸		グリセリン	
		数量	金額	数量	金額	数量	金額	数量	金額	数量	金額	数量	金額	数量	金額
昭和1	西暦1926	66,263	33,906							15,238	5,514	1,008		811	697
5	1930	90,905	35,362							42,106	10,110	1,038	591	4,963	3,020
10	1935	164,672	50,460							82,087	19,173	19,349	6,044	8,564	8,484
15	1940	206,076	102,372							75,851	44,011	60,730	33,182	8,752	11,864
20	1945	24,000								1,420		8,042		1,488	
21	1946	16,882								7,272		9,655		511	
22	1947	7,981								5,904		5,667		476	
23	1948	15,147								19,471		10,691		1,110	
24	1949	25,855								17,873		18,171		1,541	
25	1950	96,380	18,934,027							35,816	7,034,083	48,494	8,755,838	3,742	997,462
26	1951	147,826	25,141,256			1,972	273,021	3,059	453,115	47,849	8,343,922	37,515	6,172,537	3,797	1,249,689
27	1952	150,243	18,832,776			3,084	469,614	4,464	607,022	37,053	4,743,801	34,477	3,541,922	5,329	2,591,702
28	1953	191,878	20,573,568			3,525	546,038	7,317	1,030,152	44,545	5,256,697	37,548	3,055,221	6,125	2,568,869
29	1954	237,276	25,883,142			3,110	453,895	9,121	1,339,592	60,304	7,502,423	41,116	3,932,744	5,936	1,760,414
30	1955	279,177	31,473,406			4,082	624,401	11,386	1,684,792	66,878	8,558,995	46,718	5,167,272	5,792	1,822,250
31	1956	296,622	32,676,630	7,738	1,115,886			14,709	1,910,660	65,836	8,172,931	48,967	5,378,714	6,412	1,729,995
32	1957	319,731	33,881,538	8,486	1,209,658			15,902	1,958,698	63,000	7,455,384	56,199	6,068,631	7,351	1,838,433
33	1958	346,533	36,430,135	12,810	1,722,586			17,829	2,262,663	75,282	8,518,666	63,256	6,681,857	7,684	1,798,106
34	1959	380,205	39,888,387	25,293	3,092,312			22,970	3,012,191	86,924	9,344,124	80,696	8,359,915	9,926	2,213,417
35	1960	347,404	37,754,612	52,995	6,390,224			33,169	3,936,150	97,776	10,107,001	83,720	8,265,566	12,149	2,763,028
36	1961	298,741	34,729,446	117,916	13,792,685			32,555	4,270,323	95,703	10,249,817	83,842	8,056,491	16,093	3,482,782
37	1962	258,834	32,858,757	164,718	19,312,700			24,580	3,361,465	109,391	10,993,126	79,353	7,593,453	15,445	3,027,096
38	1963	224,772	31,089,624	232,500	26,371,417			25,290	3,641,821	119,070	10,877,156	82,548	7,721,152	16,026	2,843,985
39	1964	201,156	30,393,407	268,834	31,525,906			24,003	4,448,775	121,168	12,173,539	96,899	9,138,358	16,515	2,970,546
40	1965	171,450	31,171,627	322,028	40,768,324			26,983	5,060,844	120,257	14,122,685	92,972	9,821,137	17,268	3,155,043
41	1966	164,149	30,086,518	366,457	45,810,621			52,437	8,944,068	137,521	16,432,433	105,849	11,441,586	16,012	3,021,326
42	1967	158,063	30,306,662	426,347	51,894,257			75,980	10,271,801	160,954	18,106,650	117,373	12,322,784	15,570	3,162,049
43	1968	154,263	32,099,516	474,389	54,344,330			76,092	10,245,381	189,256	19,930,190	121,469	12,455,700	17,523	3,804,642
44	1969	152,633	33,390,370	551,290	59,869,208			73,622	10,521,255	212,048	21,904,829	140,648	13,799,319	18,606	3,514,907
45	1970	151,040	34,477,278	606,246	64,215,591			83,305	11,798,517	227,802	25,483,640	160,873	17,057,751	21,952	3,613,702
46	1971	143,933	35,860,770	641,005	69,721,781			74,049	7,720,520	223,534	26,608,186	169,563	19,001,397	33,261	5,132,684
47	1972	144,455	37,223,260	694,709	76,317,898			84,761	8,475,372	239,717	27,544,733	183,571	19,517,727	41,372	6,438,561

(注) 1. 石鹼は昭和1~15年までは商工省工場統計表, 20年は推定, 21年以降は通産省資料による。
 2. その他は昭和1~15年までは商工省工場統計表, 20年は油脂統制会資料, 21~24年は工業会資料, 25年以降は通産省資料による。(脂肪酸は昭和1年は推定数量) 3. 本表の脂肪酸はステアリン酸, オレイン酸などを含む。グリセリンは18年以降精製グリセリンのみである。
 4. 鉱油系洗剤, 高級アルコール系洗剤は家庭用, 工業用を含む。5. 21年以降は暦年度である。