総 説

高級脂肪族アミン工業の現状と展望

木 村 鎮*・雑 賀 大 式**

* ライオン・アクゾ株式会社 (東京都墨田区横綱 1-2-26)

** ライオン油脂株式会社中央研究所 (東京都江戸川区平井 7-13-12)

Present Aspect and Future Prospect on Industry of Fatty Amines

Yasushi KIMURA* and Daini SAIKA**

* Lion Akzo Co. Ltd. (1-2-26, Yokoami, Sumida-ku, Tokyo)

** Central Research Laboratory, Lion Fat & Oil Co., Ltd. (7-13-12, Hirai, Edogawa-ku, Tokyo)

1 はじめに

高級脂肪族アミン及びその誘導体の工業は、油脂からの脂肪酸を原料として 1940 年代に開始されてから今日まで古い歴史をもっているが、アミンの製造法には、初期のころと比べてみても、あまり大きな変化が見られない。しかし、製造プロセスをより単純化し、経済性を高めようとする試みや、原料に、天然脂肪酸以外の、たとえば高級アルコールや長鎖 α -オレフィンなどを用いようとする試みが数多くなされており、それらの中にはすでに工業化されたものもある。

現在工業的に生産されている高級脂肪族アミンの多くは、天然脂肪酸とアンモニアの反応によって得られるニトリルを原料として、残りは高級アルコールを原料として製造されている。その他、量的には少ないが、工業的に実施されている新しい技術として、Ethyl 社の α -オレフィンからの N , N -ジメチルアルキルアミン製造プロセスや、 α -オレフィンからオキシアミンを製造するダイセルのプロセスが注目される。

本稿では、まず高級脂肪族アミンの製造法に関して、現在工業的に用いられているプロセスやそれらのプロセスを改良しようとする試み等を概説し、次に高級脂肪族アミン及び誘導体の用途、特に家庭用製品への応用について述べ、最後に、世界の高級脂肪族アミンメーカーの最近の動きに簡単に触れたい。

2 高級脂肪族アミンの製造法

高級脂肪族アミンは、その構造から第一アミン、第二アミン及び第三アミンに分類される。その他、第一級窒

素と第二級窒素の両方をもつ N -アルキルトリメチレンジアミンの生産量も多い。これらのアミンの構造を図-1に示す。第二アミンで工業的に重要なのは、二つのアルキル基がともに長鎖のタイプであり、第三アミンでは、三つのアルキル基のうち一つあるいは二つが長鎖で残りが短鎖（特にメチル基）のタイプが重要で、三つとも長鎖のタイプは特殊な限られた用途以外にはあまり需要がない。また、第三アミンには、第一アミン等のエチレンオキシド付加誘導体もある。

図-1 高級脂肪族アミンの構造

以下、第一、第二及び第三アミンのそれぞれの製造法について、さらに α -オレフィンからのアミンの製造法について述べる。

2.1 第一アミン

脂肪酸とアンモニアを反応させて得られるニトリルをラネーニッケル等の水素化触媒を用いて接触的に水素還元すると、第一アミンだけでなく、第二アミン、さらに少量であるが第三アミンが同時に生成する。第二アミンの

生成経路として、Braun らの提唱した説¹⁾が一般に受け入れられている。Adkins らは、アンモニアを共存させてニトリルを水素化すると第二アミンの生成が抑制されるという事実から Braun らの説を支持した²⁾。アンモニアは、ニトリルから第一アミンを製造するさいの第二アミン生成を抑える添加剤としてもっとも一般的であり、特許にも例が見られ³⁾、実際に工業的にも用いられている。工業的には、アンモニア共存下、反応温度 120~150°C、反応圧 30~70 kg/cm² といった条件で、ニトリルからの第一アミンの製造が行われている⁴⁾。水とアンモニアを共に添加することも第一アミンへの選択率の向上に効果があり、特許⁵⁾によれば、アンモニア及び水の共存下にラネーニッケルを触媒に用いてニトリルの水素添加反応を行うと、例えばやし脂肪酸ニトリルから 96% の収率で第一アミンが得られる。水酸化ナトリウム等のアルカリ塩基を添加しても同様の効果が得られ⁶⁾、アルミナの添加も効果的である⁷⁾。水酸化ナトリウムとアルミナの両方を添加している例もある⁸⁾。酸化コバルトを還元したコバルト⁹⁾、ラネーコバルト¹⁰⁾、コバルト-酸化マグネシウム-酸化トリウム¹¹⁾などを触媒に用いても、第一アミンが高収率で得られる。生成物を反応器内に循環させることにより、第二アミンの生成を抑制する¹²⁾とか、反応物が反応器を通過する間に、水素を分割して順次加えて反応させることにより第一アミンの収率を高める¹³⁾といった連続製造法に関する特許もある。

第一アミンの工業的製造法としては一般にニトリル還元法が用いられているが、このプロセスにおいては、脂肪酸からアミンを製造するのに二つの反応が必要であり、しかも、ニトリルの製造には 300°C 近い、あるいはそれ以上の高温を要する¹⁴⁾。そこで、脂肪酸とアンモニア及び水素を、触媒を用いて反応させ、脂肪酸から、ニトリルを経由せずに直接第一アミンを製造するプロセスの開発が試みられている。触媒として、酸化亜鉛-クロ

マイトあるいはアルミナ¹⁵⁾、ニッケルまたはコバルトの硫化物とタングステンまたはモリブデンの硫化物の組み合わせ¹⁶⁾、ニッケル、カドミウム、コバルト、銅、クロム、亜鉛のすべてあるいはいくつかを含む触媒¹⁷⁾、レニウム¹⁸⁾、銅-亜鉛-クロム (-カドミウム)¹⁹⁾、コバルト及びモリブデン酸化物-アルミナ²⁰⁾が良好とされている。また、酸化亜鉛-クロマイト (あるいはアルミナ) 触媒を用いると、脂肪酸のグリセリド²¹⁾やメチルエステル²²⁾から、アンモニア及び水素との反応により第一アミンが得られるとの特許もある。脂肪酸から直接第一アミンを製造するプロセスは、ニトリル経由のプロセスに比べて経済的に有利であると期待されるが、上に述べたような触媒では、高温 (300°C 付近)、高压 (200~400 atm) で反応を行う必要があり、また第一アミンの収率が低い等の

問題があるため、このプロセスを工業的に実用化するには、さらに良好な触媒の探索が必要である。

高級アルコールとアンモニアを、水素共存下で触媒を用いて反応させることによって第一アミンを得ることができる。このアンモノリシス反応の触媒として、ニッ

ケル-銅-クロム^{23), 24)}、助触媒に、五酸化リン及び三酸化ホウ素²⁵⁾、ジルコニウムやランタン²⁶⁾、あるいはマグネシウム、カルシウム、亜鉛等²⁷⁾を含むコバルト触媒があげられる。また、Klinger らは、鉄触媒によるアルコールのアンモノリシス反応について報告している^{28), 29)}。炭素数の等しいアルコールと第一アミンの沸点は非常に接近しているため、この二つを蒸留によって分離することは困難である。したがって、高級アルコールのアンモノリシス反応においては、アルコールを 100% 近く転換させなければならないが、上の例では満足できる転換率が得られていない。この反応では、反応の進行に伴って水が生成してくるが、この水を反応器から除去しながら反応を行わせることによって転換率を高めることができるという特許がある³⁰⁾。アンモノリシス反応による合成アルコールからの第一アミンの製造は、安価なアミンを得るプロセスとして注目されたが、石油製品が大幅に値上がりし、さらに値上がりが続けている今日の状況においては、経済的にそれほど有利なプロセスともいえなくなった。

その他の第一アミンの製造法として、脂肪族アルデヒドまたはケトンに、触媒を用いてアンモニア及び水素と反応させる還元アミノ化反応³¹⁾や、パラフィンに硝化したのち、触媒の存在下に還元してアミンに変える方法³²⁾などが知られているが、長鎖の脂肪族アルデヒドやケトンはあまり一般的な原料ではなく、また、パラフィンの硝化は末端炭素に限らず内部炭素でも起こるため、得られるアミンが直鎖状と分枝鎖状の混合物となる。

2.2 第二アミン

ニトリルを接触的に水素還元すると、第一アミンとともに第二アミンが生成する。第二アミンが生成するとき同時にアンモニアが生成するが、先に述べたように、アンモニアには第二アミンの生成を阻害する作用がある。そこで、生成するアンモニアを反応器外へ除去しながら反応を行い、第二アミンを高収率で得るというニトリルからの第二アミンの製造プロセスが考え出された³³⁾。このプロセスは実際の工業生産において実施されているが、触媒としては、還元ニッケル^{33), 34)}やラネーニッケ

ル³⁵⁾, 担体付ニッケル触媒などが用いられる。第二アミンの生成には 200~230°C ぐらいの温度が好ましく, 反応圧は 20 atm 以下程度の比較的低い圧が採用されている。不飽和アルキル基を有する第二アミンの製造には銅-クロマイト触媒が適している³⁶⁾。銅-シリカ-ナトリウムを含む触媒を用いると, ドデカンニトリル等から 90%以上の収率で第二アミンが得られるとの特許³⁷⁾がある。また, ニトリルをラネーニッケル上で部分水素化することによりシッフ塩基とアンモニアが得られるとの特許³⁸⁾があるが, シッフ塩基はニトリルから第二アミンが生成する際の間体と考えられていることから興味深い。

第一アミンどうしの脱アンモニア反応によっても第二アミンが生成する³⁹⁾ことから, まず第一アミンの生成し

やすい条件で反応を行い, 次いでアンモニアを除去しながら脱アンモニア反応を行わせる第二アミンの製造法も考案されている⁴⁵⁾。また, 一番目の反応器においてコバルト触媒を用いて 160°C で 200 atm の高圧水素によりニトリルを還元し, 二番目の反応器で銅-クロム-カリウム触媒により, 200°C, 10 atm といい条件で脱アンモニア反応を行わせることによって, 90% 以上の収率で第二アミンを得るという連続製造法の特許⁴⁶⁾も見られる。

高級アルコールとアンモニアを, ニッケル, コバルトなどの水素化-脱水素触媒を用いて脱水反応させることによって, 第二アミンを製造することが可能である。

この反応は大気圧下で行うこともでき, アンモニアガスあるいはアンモニアと水素の混合ガスを反応液相に流通あるいは循環流通させて, 生成する水を連続的に除去しながら反応させるのがよい^{41), 42)}。水素化-脱水素触媒とアルカリ塩基あるいはアルカリ土類塩基を併用すると第二アミンの収率が高まるとの特許⁴³⁾があり, 例えば, ラネーニッケルと炭酸ナトリウムを用いて, ステアリルアルコールとアンモニアから, 95% 以上の収率でジオクタデシルアミンを得ている。

2.3 第三アミン

工業的に重要な第三アミンは, 先にも述べたように, *N,N*-ジメチルアルキルアミン, *N*-メチルジアルキルアミン (以下においては, それぞれ単にジメチルアルキルアミン, メチルジアルキルアミンという), 及び第一アミン等のエチレンオキシド誘導体である。

ジメチルアルキルアミンの工業的生産は二通りの製造法で行われている (その他に Ethyl 社の α -オレフィン法があるが, これについては後で述べる)。一つは, 第

一アミンを, ラネーニッケル等の水素化触媒の存在下, ホルムアルデヒド及び水素と反応させてジメチル化する還元メチル化法である。これは, ホルムアルデヒドとギ酸によりアミンをメチル化する Eschweiler-Clarke 反応⁴⁴⁾に類似の反応である。特許によれば, 酢酸⁴⁵⁾やリン

酸⁴⁶⁾を添加して反応を行うと, 副反応が抑えられ, ジメチルアルキルアミンの収率が向上する。工業的には, 120~130°C で, 10~15 atm の水素加圧下にホルマリンを連続的に加えながら反応を行っている。この還元メチル化法を用いると, 第二アミンからメチルジアルキルアミンを得ることもできる⁴⁵⁾。

もう一つは, 高級アルコールを, 塩化亜鉛触媒で塩化水素と反応させるか⁴⁷⁾, 塩化チオニル⁴⁸⁾, 五塩化リン⁴⁹⁾あるいは三塩化リン⁵⁰⁾で塩素化してアルキルクロリドに変え, さらにジメチルアミンと反応させてジメチルアルキルアミンを得る方法である。アルキルクロリドとジメ

チルアミンの反応を, 水酸化ナトリウム等の強塩基無機化合物をアルキルクロリドに対して等モル以上加えて行うと, 反応の進行が速く, ジメチルアルキルアミンが高収率で得られる⁵¹⁾。この反応は 130~140°C で行われる。

アルコールをアルキルクロリドに変えずに, 低級の第二あるいは第三アミンと直接反応させてジメチルアルキルアミン型の第三アミンを製造する研究もさかに行われている。アルミナ, シリカ, 酸化トリウムといった脱

水触素⁵²⁾, あるいは銅, コバルト, ニッケルなどの水素化-脱水素触媒⁵³⁾がアルコールと第二アミンの脱水反応に有効であるとの特許が, 1930年代にすでに出されている。同じころに, アルコールと第三アミンのアルキル交換反応にも脱水触媒及び水素化-脱水素触媒の両方が有効との特許⁵⁴⁾も見られる。その後も数多くの特許^{55)~63)}が出されているが, 水素化-脱水素触媒を用いた例がほとんどである。その中で, ニッケル-クロム, ニッケル-コバルト, 鉄-ニッケルなどの合金をアルミナや活性炭に担持させた触媒⁵⁷⁾, あるいは鉄, クロムを含有するアルミナ担体のニッケル触媒⁶⁰⁾を用いて, アルコールと第三アミンあるいは第二アミンから 90% 以上の高収率で目的の第三アミンを得ているのが注目される。脱水触媒

では硫酸トリウムが、非常に高い転換率と選択率を与える^{58), 63)}。コバルトまたは銅-クロマイト触媒を用い、水素とジメチルアミンの混合ガスを反応液相に循環流通させ、生成する水を連続的に除去しながら反応を行うと、100% 近い高収率でジメチルアルキルアミンが得られるという特許⁵⁹⁾も興味深い。この特許では、水素は反応機構上不可欠と述べられている。Baiker らは、酸化銅-クロマイト-酸化ナトリウム(シリカ担体)触媒の固定床にオクチル、ドデシルあるいはヘキサデシルアルコールをジメチルアミン及び水素とともに連続的に供給し、220~235°C、大気圧の条件で反応させると、アルコールに対し96~97%の収率で対応するジメチルアルキルアミンが得られると報告し、アルデヒド中間体を経由する次のような反応径路を提案している⁶⁴⁾。彼らはまた、高級アルコールと低級第二アミンの反応に有効とされている触媒を用いて、ドデシルアルコールとジメチルアミンの反応を行い、それらの触媒の活性、選択性、寿命などについて評価した結果、銅触媒(酸化銅あるいは酸化銅-クロマイト)がもっともよい結果を与えたと報告している⁶⁵⁾。

上に述べた触媒を用いて、アルコールとメチルアミンからメチルジアルキルアミンを得ている例も特許^{55), 66)}に見られるが、収率はあまり高くない。

高級第一アミンとメタノール等の低級アルコールとの反応によりジメチルアルキルアミン型の第三アミンを得る研究も行われており、特許がいくつか見られる。それ

らの特許によれば、触媒としてボーキサイト⁶⁷⁾や、Adkins 型触媒(銅-クロム-バリウム)⁶⁸⁾が有効である。

第三アミンには第一アミン等のエチレンオキシド付加誘導体があるが、これについては他^{69), 70)}に解説を譲り、ここでは省略する。

また、第三アミンではないが、工業的に重要なジアミンの *N*-アルキルトリメチレンジアミンは、第一アミンにアクリロニトリルを付加して得られるアミノニトリルを接触的に水素化して製造されている⁷¹⁾。

2.4 長鎖 α -オレフィンからのアミンの製造

2.4.1 ジメチルアルキルアミン 1977年, Ethyl 社は α -オレフィンからのジメチルアルキルアミン製造を年産能力9千tの規模で工業化した⁷²⁾。これは、第一アミンの還元メチル化法、アルコールからのアルキルクロリド経由法につぐ、ジメチルアルキルアミンの第三の工業的製造プロセスである。このプロセスは基本的には次に示す反応から成っている。まず過酸化水素存在下で、

α -オレフィンに臭化水素を付加させ、得られる1-プロモアルカンをジメチルアミンと反応させてジメチルアルキルアミン臭化塩とし、これを水酸化ナトリウム等の塩基性無機化合物によってアミンと臭素塩に変えるプロセスである。特許⁷³⁾によれば、Ethyl 社ではオレフィンをオゾン処理し、生成する少量のオゾンドを含むオレフィンに0~5°Cで臭化水素を付加させている。また、アミンの純度(特に直鎖状アミンの割合)を高めるために、原料オレフィンをシリカ-アルミナで処理しビニリデン型のオレフィンを内部オレフィンに変え、さらに臭化水素を付加させてから酸化マグネシウム上で加熱して1-プロモアルカン以外のプロモアルカンを選択的に脱臭化水素し、オレフィンを留去して高純度の1-プロモアルカンを得て、これをジメチルアミンと反応させている。1-プロモアルカンとジメチルアミンの反応温度は100°Cである。

このプロセスにおいてもっとも大きな問題は臭化水素の回収である。臭化水素は高価な原料であるため、最終的に生成する臭素塩を臭化水素に変えて循環再使用できないと、得られるアミンが高価なものになってしまう。 α -オレフィンから1-プロモアルカンを経由してジメチルアルキルアミンを製造するプロセスは古くから考案されており、特許^{74), 75)}も出されているが、臭化水素の回収の問題が解決できず、工業化まで至らなかった。Ethyl 社の成功は、この問題に対するよい解決法を見いだしたことによるといわれている⁷²⁾。

Ethyl 社のジメチルアルキルアミンは、他社のニトリルやアルコール原料のものに比べて、現在のところ安価である。今後の石油価格の動向にも左右されるが、ジメチルアルキルアミン市場に新しく強力な競争相手が現れたことは確かである。

2.4.2 オキシアミン 1974年, ダイセルは α -オレフィンから α -オレフィンオキシドを経由して製造するヒドロキシアミン類の生産を600t/年の規模で開始した⁷⁷⁾。これらのヒドロキシアミンは β 位にヒドロキシル基を有しており、これまで述べてきたアミンとはいくらか異なるが、オレフィンからのアミン合成法の一つとして注目されるプロセスである。ダイセルは合成グリセリ

ンを生産しているが、その中間原料として過酢酸を用いている。ヒドロキシアミンの合成はこの技術を応用したものであり、 α -オレフィンと過酢酸を反応させて得られる α -オレフィンオキシドと種々のアミン化合物との反応によりヒドロキシアミンを製造している。品種とし

ては第三アミン (モノアルキル型, ジアルキル型), ジアミン, エチレンオキシド付加アミン, 第四級アンモニウム塩 (モノアルキル型, ジアルキル型, ベンザルコニウム型), 及びベタインがある⁷⁸⁾。主力はアスファルト乳化用のジアミンといわれているが, β 位のヒドロキシル基の影響により, 他のアミンにない特徴的な性質を示す可能性もあり, 新たな用途の開発が期待される。

2.4.3 α -オレフィンからの他の合成法 α -オレフィンからのその他のアミン合成法としては, 金属酸化物や金属カルボニル化合物を触媒として, オレフィン, アンモニアあるいは低級の第一または第二アミン, 一酸化炭素及び水素または水を反応させる, オキソ法の変法のアミノメチル化反応や, 有機金属触媒を用いて, オレフィンにアンモニアあるいは低級アミンを付加させる直接アミノ化反応について研究が行われている。これらの研

究は比較的短鎖のオレフィンを用いて行われたものが多いが, 長鎖のオレフィンについてよい結果を得ている報告もある。

アミノメチル化反応においては, 酸化ロジウム-鉄カルボニルを触媒に用いて, 1-ドデセンあるいは 1-テトラデセンとジメチルアミン, 一酸化炭素及び水を反応させて, オレフィンに対して 90% 以上の収率でジメチルアミノアルカンを得たとの Iqbal の報告⁸⁰⁾が, また有機金属触媒による直接アミノ化反応では $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$ を用いて 1-デセンとジメチルアミンを反応させたのち, 水素還元を行い, N,N -ジメチルデシルアミンを 92% の収率 (パラジウム基準) で得た Åkermark らの研究⁸¹⁾が注目される。これらの合成法においては, 直鎖状と分枝鎖状のアミンの混合物しか得られないことや, 高価な貴金属を用いていること, 特に後者では, アミン-パラジウム錯体の段階で反応が停止してしまいパラジウムが触媒

的にリサイクルしないため, パラジウムを大量に必要とすることなど問題点が多く, 工業的実用化にはほど遠いが, 高級脂肪族アミンの新しい合成法として興味深い。

3 応用, 特に家庭用製品分野の応用における最近の動き

高級脂肪族アミンはそのままで各種用途に用いられることは少なく, ほとんど第四級アンモニウム塩, 酢酸や塩酸との塩, あるいはアミノオキシドなどの誘導体の形で用いられる。用途分野は多岐にわたっており, それぞれの用途に関して多くの特許が出されている。Chwala⁸²⁾ や Egan⁸³⁾, あるいは Linfield⁸⁴⁾ がこれらの用途について解説しているが, それらを中心にしておもな用途を分野別にまとめてみると 表-1 のようになる。

表-1 高級脂肪族アミン及び誘導体の分野別用途

分 野	用 途	誘 導 体	文 献
織 維	柔軟仕上剤	第四級アンモニウム塩 (モノアルキル, ジアルキル)	(82), (84), (85)
	帯電防止剤	アルキルベタイン	
	染色助剤	第四級アンモニウム塩	
金 属	ドライクリーニング用	第四級アンモニウム塩	(82), (84)
	酸洗浄インヒビタ	第一アミン酢酸塩	
	溶媒抽出剤	トリオクチルアミン	
肥 料	浮遊選鉱剤	第一アミン酢酸塩 第一アミン塩酸塩	(82), (83), (84)
	固化防止剤	第一アミン酢酸塩 第一アミン塩酸塩	
道 路	アスファルト乳化剤	第一アミン酢酸塩 N -アルキルトリメチレンジアミン 第四級アンモニウム塩	(82), (83), (88) (89)
	プラスチック	ポリオキシエチレンアルキルアミン	
石 油	帯電防止剤	ポリオキシエチレンアルキルアミン	(90)
	さび止め剤	第一アミン塩 第四級アンモニウム塩	
塗 料	ガンソリン添加剤	N -アルキルトリメチレンジアミン 第一アミン 第一アミンリン酸塩	(82), (89)
	顔料分散剤	第四級アンモニウム塩 ポリオキシエチレンアルキルアミン	
その他	殺菌剤・殺藻剤	塩化ベンザルコニウム	(82), (83), (72)
	家庭用繊維柔軟剤	ジアルキル第四級アンモニウム塩	
	毛髪用柔軟剤	第四級アンモニウム塩	
	液体洗剤増あわせ剤	N,N -ジメチルアルキルアミノオキシド	

高級脂肪族アミンあるいは誘導体が, これらの用途分野にどのような割合で使用されているかを, アメリカ及

図-2 アメリカにおける高級脂肪酸族アミンの分野別需要割合⁹²⁾

図-3 日本における第四級アンモニウム塩の分野別需要割合 (1978年, 著者推定値)

び日本の場合について、図-2 及び 図-3 に示す。ただし、図-3 は第四級アンモニウム塩に限定して著者が推定したものである。これらの図を見ると、アメリカ及び日本のどちらにおいても繊維関係の需要がもっとも多く、特に家庭用繊維柔軟剤向けがその中でも多い。しかも、日本においては、家庭用繊維柔軟剤の歴史が浅く、普及率がまだあまり高くないことから、今後この用途向けの需要がますます増大するものと予測される。そこでここでは、家庭用繊維柔軟剤へ的高级脂肪酸族アミン誘導体の応用を中心に、家庭用製品分野での応用に関する最近の動きに触れてみたい。

繊維の表面は一般に負に帯電しており、これにカチオン性の第四級アンモニウム塩が吸着し、繊維に対し柔軟性及び帯電防止性を与えるとされている。効果のもっとも大きい第四級アンモニウム塩は C_{18} , C_{16} などのアルキル基を二つ有するタイプで、一般には原料の関係から、ジ硬化牛脂アルキルジメチルアンモニウム塩が用いられている。繊維に与える柔軟性を、四種類の第四級アンモニウム塩について比較した Ashland の実験においても、このタイプがもっともよい結果を与えている⁹³⁾。また、ジオクタデシルジメチルアンモニウムクロリドの物性等について、峰岸らが総説⁹⁴⁾に詳しく述べている。

アメリカでは 1950 年代初期に家庭用繊維柔軟剤の発売が開始された⁹⁴⁾。最初に製品化されたのは、ジ硬化牛脂アルキルジメチルアンモニウム=クロリドが主成分の、洗たく、すすぎのあとに使用するリンスサイクル型柔軟剤であった。このタイプは今日でも使用量が多いが、1972 年、Calgon が乾燥器内で衣類に柔軟性を与えることのできるエアロゾルタイプの柔軟剤を発表し⁹⁵⁾、また Procter & Gamble がやはり乾燥器内で使用する柔軟剤(布片に第四級アンモニウム塩を浸み込ませた製品)を開発した⁹⁶⁾ことから、これらのドライヤー型柔軟剤も広く使用されるようになった。しかし、ドライヤー型柔軟剤の普及率が高まるにつれ、ジ硬化牛脂アルキルジメチルアンモニウム=クロリドの塩化物イオンによる乾燥器の腐食が問題となってきた。この問題是对イオンを硫

酸メチルに変えることにより改善され、そのようなタイプの柔軟剤用第四級アンモニウム塩の割合がかなり高まっている⁹⁷⁾。日本ではこのような問題が起こっていないが、乾燥器の普及率の伸び方によっては、同じ問題が起こる可能性もある。

家庭用繊維柔軟剤として、リンスサイクル型、ドライヤー型の外にウォッシュサイクル型が考えられる。このタイプを用いれば洗たくと柔軟性付与を同時に行うことができ、時間やエネルギーが大幅に節約される。しかし、Egan によれば⁹⁸⁾、ウォッシュサイクル型柔軟剤は大量に使用しないと効果を示さないが、これはカチオン界面活性剤である第四級アンモニウム塩と洗剤の主成分のアニオン界面活性剤がコンプレックスを形成するためと説明している。したがって、ウォッシュサイクル型柔軟剤を用いた場合は洗剤の洗浄力も低下してしまう。この点を第三成分の添加等により改良した第四級アンモニウム塩を含む洗浄剤組成物の特許^{97), 99)}が出されているが、アニオン界面活性剤と同時に使用しても本質的に柔軟性付与性能を失わない第四級アンモニウム塩あるいは他のアミン誘導体の開発が待たれる。メチルジアルキルアミンを含むアニオン界面活性剤主体の洗剤が、洗浄と柔軟性付与の二つの目的を共に満足させるという最近出された特許⁹⁹⁾は興味深い。

現在ほとんどの家庭用繊維柔軟剤の主成分に用いられているジ硬化牛脂アルキルジメチルアンモニウム塩にも大きな問題点が二つある。一つは、この第四級アンモニウム塩で処理すると布の吸水性がかなり低下することである。この問題については峰岸らが詳しく述べている⁹³⁾。もう一つは、この第四級アンモニウム塩の合成繊維に対する効果が、木綿に対しての効果より小さく、あまり充分であるとはいえないことである。この問題に関してはポリオキシエチレン基を有するジアルキル第四級アンモニウム塩と長鎖脂肪酸セッケンのコンプレックスが合成繊維、木綿のどちらにも有効であるとの特許¹⁰⁰⁾が見られる程度であるが、合成繊維製品の衣類に占める割合が増大した現在、合成繊維にも十分な柔軟性を付与できるアミン誘導体の開発の必要性は非常に大きい。

さて、ウォッシュサイクル型柔軟剤のところで、アニオン界面活性剤と第四級アンモニウム塩の併用について述べたが、そのような例がシャンプーの特許^{101), 102)}にも見られる。さらに、アニオン界面活性剤とカチオン界面活性剤のコンプレックスは、もとのそれぞれの界面活性剤とは異なった挙動を示す——例えば、非イオン界面活性剤と類似の挙動を示す¹⁰³⁾、ミセル形成臨界濃度が低下する¹⁰⁴⁾など——という興味ある事実も見いだされており、今後このような方面でアミン誘導体の新しい用途が開発されることが期待される。

今後の伸びが期待される高級脂肪酸族アミンの誘導体と

してアミノキシドがあげられる。大塚が総説⁸⁹⁾において述べているように、ジメチルアルキルアミノキシドが注目を集めるようになったのは、Procter & Gamble のアミノキシド配合の洗剤の特許が現れてからであるが、その後もアミノキシドを配合した液体洗剤の特許が各社から出されている^{105)~108)}。アミノキシドはその増あわ効果が着目されていたが、最近の特許には適当なアニオン界面活性剤との組み合わせにより、皮膚に対して非常に温和な液体洗剤を配合できるなどの新しい特徴をうたったもの¹⁰⁷⁾もあり、アミン誘導体としてはめずらしく非イオン性のアミノキシドは、今後もユニークな界面活性剤として使用量の増加が予想される。

4 世界の高級脂肪酸アミンメーカーの動向^{92), 109), 110)}

世界の主要な高級脂肪酸アミンメーカーとして、ヨーロッパでは Akzo Chemie (オランダ), Humko (イギリス), Hoechst (西ドイツ), Prochinor (フランス), Kema Nobel (スウェーデン), Lilachim (ベルギー), Ashland-Kema Nobel-Oleofina の合弁会社), Sinor-Kao (スペイン, Sinorgan-ICI-花王石鹼の合弁会社) など、アメリカでは, Armak, Ashland, Humko, Jetco, General Mills, Ethyl 社などがあげられる。日本では花王石鹼が最大手で、次いで日本油脂, ライオン・アクゾ (ライオン油脂-Akzo Chemie の合弁会社) がある。ただし、ライオン・アクゾはアミン誘導体の生産のみを行っている。表-2 に、これらのアミンメーカーの、誘導体を含めた年間生産能力を示す。

表-2 世界の高級脂肪酸アミンメーカーの生産能力^{92), 109)~111)}

	メーカ	生産能力 (t/年)
ヨーロッパ	Akzo Chemie	40,000
	Hoechst	20,000
	Prochinor	12,000
	Kema Nobel	10,000
	Lilachim	10,000
	Sinor-Kao	3,000
アメリカ	Armak	54,000
	Ashland	47,000
	Humko	9,500
	Jetco	10,000
	General Mills	4,500
	Ethyl	9,000
日本	花王石鹼	17,000
	日本油脂	6,000
	ライオン・アクゾ	6,000

Akzo Chemie はヨーロッパのメーカーの中でとび抜けた生産能力を有しているが、これはベルギーの Mons に建設していた新工場が 1978 年の夏にか(稼)働を開始したことによる。Mons 工場は年間 2 万 t の生産能力を

有し、15000 t/年の能力の Littleborough 工場 (イギリス), 5000 t/年の Arese 工場 (イタリア) と合わせて、計 40000 t/年の生産能力を有するに至った。しかし、ヨーロッパの高級脂肪酸アミン及び誘導体に対する需要は、1978 年で年間 85000 t と推定されており、Akzo Chemie の Mons 工場の完成により、ヨーロッパのアミンメーカーは市場に対してかなり過剰な供給能力をもつことになった。しかも、以前は 10~15% と二けたの伸びを示していた市場成長率が、最近は一けたに低下したといわれており、ヨーロッパの高級脂肪酸アミン市場に対して Akzo Chemie がどのような攻勢をかけるかが注目される。

アメリカにおける最大のメーカーは Armak 社である。Armak 社は Akzo グループの一員であり、Akzo Chemie と Armak 社の能力を合わせると、世界の中でも圧倒的に第一位である。しかし、最近アメリカにおいては、第二位メーカーの Ashland 社が Armak 社を激しく追い上げている。Ashland 社は、1977 年 Mapleton に 23000 t/年の能力の新工場を完成させ¹¹²⁾、生産能力を一挙に倍増させた。カナダを含めたアメリカの高級脂肪酸アミンの市場規模は、1976 年において 10 万 t と推定されており、市場成長率も 7~10%/年 から 5~6%/年 まで低下しているといわれている。さらにジメチルアルキルアミン分野での Ethyl 社の新規参入などもあり、今後アメリカの市場においても競争が激化すると予想され、その中で Armak 社と Ashland 社の首位争いに興味もたれる。

さて、日本においては花王石鹼が最大のメーカーである。日本油脂は、工業用繊維柔軟剤や道路用アスファルト乳化剤向けの製品が主力であり、その他に殺菌剤用第四級アンモニウム塩の生産なども行っているものの、家庭用繊維柔軟剤や殺菌剤の分野では花王石鹼が圧倒的な強さを誇っている。ライオン・アクゾはアミンの生産は行っていないが、家庭用繊維柔軟剤やその他の用途向けの第四級アンモニウム塩の分野が順調に伸びてきており、アメリカやヨーロッパの市場において圧倒的な市場シェアをもつ Akzo グループの一員として、全世界的な市場戦略の展開を図っている。また、ジメチルアルキルアミンの分野において、新日本理化学がアルキルクロリドを経由するアルコールからの製造プロセスを、1978 年末に年産 600 t の規模で工業化し¹¹³⁾、殺菌剤等の分野への新規参入を図っている。花王石鹼が圧倒的な優位を保っている日本の高級脂肪酸アミン市場にも、このようにいくらか変化の兆しが見え始め、今後の各社の動きが注目される。

5 おわりに

高級脂肪酸アミン工業は、製造法においても用途にお

いても、初期のころと比較して目立つほどの大きな変化は見せていないが、より経済性の高い製造プロセスの開発や、原料を油脂製品の脂肪酸やアルコールから、合成アルコールや α -オレフィンといった石油製品へ変換しようとする試みはさかに行われてきており、そのような新しいプロセスの工業化の例もいくらか見られるようになった。資源の有限がいわれ、省エネルギーが叫ばれるようになった今日、より簡略なエネルギー節約型プロセスの開発の重要性はますます高まっている。原料に関しては供給が安定せず、価格変動が激しい油脂製品に対し、石油製品は低価格で安定供給されるので有利であるといわれてきたが、石油パニック以降、原油価格が高騰し、石油資源の涸渇が取りざたされるようになった状況の中で、事情は変化しており、油脂原料の見直し気運ともあいまって、今後原料の石油製品への指向が弱まることも考えられる。

高級脂肪族アミンの用途は各種工業用と家庭製品用の二つに分けられるが、家庭用繊維柔軟剤が市場に現れて以来、家庭製品分野の需要比率が増加を続けている。今後も、付加価値のより高い家庭製品向けの割合は一層高まるものと予測される。また、高級脂肪族アミン業界における競争が激しさを増すと予想される今後の状況においては、工業用及び家庭用どちらの分野においても特徴ある性能をもつ誘導体及び付加価値の高い用途の開発が非常に重要と思われる。

(昭和54年4月12日受理)

文 献

- 1) J. von Braun *et al.*, *Ber.*, **56**, 1988 (1923)
- 2) H. Adkins *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 3499 (1939)
- 3) Armour & Co., *Brit. Pat.* 815,934 (1959)
- 4) H. Shapiro in E.S. Pattison, ed., *Fatty Acids and Their Industrial Applications*, Marcel Dekker, Inc. New York (1968) p. 116
- 5) N. Waddleton, *Brit. Pat.* 1,321,981 (1973)
- 6) H.P. Young *et al.* (Armour & Co.), *U.S. Pat.* 2, 287,219 (1943)
- 7) D. Szabo (Unilever N.V.), *Belg. Pat.* 635,132 (1963)
- 8) Toyo Rayon Co., Ltd., *Fr. Pat.* 1,530,809 (1968)
- 9) M. Kalina *et al.*, *Czech. Pat.* 114,232 (1965); *Chem. Abstr.*, **64**, 6493 h (1966)
- 10) R.A. Diefenbach (W.R. Grace and Co.), *Fr. Pat.* 2,149,987 (1973)
- 11) H. Noeske *et al.* (Ruhrchemie A.G.), *Ger. Pat.* 1,518,118 (1973)
- 12) R.H. Potts (Armour & Co.), *Ger. Pat.* 1,190,949 (1965)
- 13) G.A. Specken, *U.S. Pat.* 3,574,754 (1971)
- 14) 例えば R.H. Potts (Armour & Co.), *U.S. Pat.* 3,299,117 (1967)
- 15) Henkel und Cie. G.m.b.H., *Fr. Pat.* 1,549,655 (1968)
- 16) D.Z. Zavel'skii *et al.*, *Brit. Pat.* 1,135,915 (1968)
- 17) G. Konetzke *et al.*, *Ger. (East) Pat.* 110,487 (1974)
- 18) 山本ら (三菱瓦斯化学), 特許公告, 昭 50—4,646
- 19) G. Konetzke *et al.*, *Ger. (East) Pat.* 115,488 (1975)
- 20) D.Z. Zavel'skii *et al.*, *USSR Pat.* 172,276 (1977); *Chem. Abstr.*, **88**, 88587 x (1978)
- 21) H. Rutzen (Henkel und Cie. G.m.b.H.), *Ger. Pat.* 1,288,595 (1969)
- 22) Henkel und Cie. G.m.b.H., *Fr. Pat.* 1,598,720 (1970)
- 23) Jefferson Chemical Co., Inc., *Brit. Pat.* 1,074,603 (1967)
- 24) 山本ら (触媒化成工業), 公開特許, 昭 50—30,804
- 25) H. Corr *et al.* (Badische Anilin-und Soda-Fabrik A.-G.), *Ger. Offen.* 1,950,604 (1971)
- 26) 小池ら (日本触媒化学工業), 公開特許, 昭 48—19,510
- 27) 高光ら (宇部興産), 公開特許, 昭 50—32,113
- 28) G.A. Klinger *et al.*, *Neftekhimiya*, **10** (6), 907 (1970); *Chem. Abstr.*, **74**, 99381 n (1971)
- 29) G.A. Klinger *et al.*, *Abh. Akad. Wis. DDR*, **1**, 259 (1976); *Chem. Abstr.*, **88**, 61908 r (1978)
- 30) 小池ら (日本触媒化学工業), 公開特許, 昭 47—31,902
- 31) 例えば D.E. Anders *et al.*, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **42**, 824 (1965)
- 32) 例えば J.A. Patterson *et al.* (Texaco Inc.), *U.S. Pat.* 3,470,250 (1969)
- 33) H.P. Young (Armour & Co.), *U.S. Pat.* 2,355,356 (1944)
- 34) D.E. Terry *et al.* (General Mills), *U.S. Pat.* 2,784,232 (1957)
- 35) Armour & Co., *Brit. Pat.* 759,291 (1956)
- 36) Armour & Co., *Brit. Pat.* 773,432 (1957)
- 37) M. Morak *et al.*, *Czech. Pat.* 152,102 (1974); *Chem. Abstr.*, **81**, 25050 b (1974)
- 38) U. Schwenk *et al.* (Farbwerke Hoechst A.-G.), *Ger. Pat.* 1,768,321 (1974)
- 39) H. Adkins *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 306 (1932)
- 40) H. Muller *et al.* (Farbwerke Hoechst A.-G.), *Ger. Offen.* 1,941,290 (1971)
- 41) R.R. Egan *et al.* (Ashland Oil, Inc.), *U.S. Pat.* 3,803,137 (1974)
- 42) H. Muller *et al.* (Farbwerke Hoechst A.-G.), *Ger. Offen.* 2,255,701 (1974)
- 43) H. Hoffman *et al.* (BASF A.-G.), *Ger. Offen.* 2,645,712 (1978)
- 44) W. Eschweiler, *Ber.*, **38**, 880 (1905); H.T. Clarke *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 4571 (1933)
- 45) S.H. Shapiro *et al.* (Armour & Co.), *U.S. Pat.* 3,136,819 (1964)
- 46) Badische Anilin-und Soda-Fabrik A.-G., *Brit. Pat.* 1,403,569 (1972)
- 47) Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie" G. Thieme, Stuttgart. (1962) Vol. 3, p. 831
- 48) Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie" G. Thieme, Stuttgart. (1962) Vol. 3, p. 862
- 49) Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie" G. Thieme, Stuttgart. (1962) Vol. 3, p. 899
- 50) Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie" G. Thieme, Stuttgart. (1962) Vol. 3, p. 905
- 51) 喜多ら (花王石鹸), 特許公告, 昭 46—6,407
- 52) K. Smeykal (I.G. Farbenind. A.-G.), *Ger. Pat.* 637,731 (1936)
- 53) I.G. Farbenind. A.-G., *Fr. Pat.* 780,028 (1935)

- 54) W. Schmidt *et al.* (I.G. Farbenind. A.-G.), *Ger. Pat.* 611,283 (1935)
- 55) H.T. Fallstand *et al.* (Archer-Daniels-Midland Co.), *U.S. Pat.* 3,223,734 (1965)
- 56) Gulf Research & Development Co., *Neth. Appl.* 6,507,514 (1965)
- 57) K. Takehara *et al.* (第一工業製薬), *Ger. Offen.* 2,107,749 (1971)
- 58) S. Baron (Fine Organics, Inc.), *U.S. Pat.* 3,723,311 (1973)
- 59) シュトラウスら (ヘキスト), 公開特許, 昭 52—19,604
- 60) F. Wattimena *et al.* (Shell Internationale Research Maatschappij B.V.), *Ger. Offen.* 2,721,033 (1977)
- 61) H. Muller *et al.* (BASF A.-G.), *Ger. Offen.* 2,621,449 (1977)
- 62) H. Hoffman *et al.* (BASF A.-G.), *Ger. Offen.* 2,625,196 (1977)
- 63) S. Baron (Hexcel Corp.), *U.S. Pat.* 4,076,649 (1978)
- 64) A. Baiker *et al.*, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 1937
- 65) A. Baiker *et al.*, *Helv. Chim. Acta*, **61**, 1169 (1978)
- 66) H. Hoffman *et al.* (BASF A.-G.), *Ger. Offen.* 2,639,648 (1978)
- 67) J.R. Westland *et al.* (Armour & Co.), *Fr. Pat.* 1,104,778 (1954)
- 68) 沢野ら (日本触媒化学工業), 公開特許, 昭 49—81,306, 昭 49—82,605
- 69) S.H. Shapiro, in E.S. Pattison, ed., "Fatty Acids and Their Industrial Applications", Marcel Dekker, Inc., New York (1968) p. 141
- 70) H.L. Sanders *et al.*, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **46**, 167 (1969)
- 71) M.C. Cooperman (Armour & Co.), *Fr. Pat.* 1,351,793 (1964)
- 72) *Chem. Week*, **1977**, July 6, 24
- 73) W.T. Davis (Ethyl Corp.), *U.S. Pat.* 4,024,189 (1977)
- 74) E. Kraiman *et al.* (Sun Chemical Corp.), *U.S. Pat.* 3,401,203 (1968)
- 75) R.L. Wakeman *et al.* (Millmaster Onyx Corp.), *U.S. Pat.* 3,471,562 (1969)
- 76) Armak より著者への私信
- 77) 化学工業日報, 9月26日, 10月22日 (1974)
- 78) ダイセル, Technical Information 長鎖3級アミン系 "オキシアミン" 他
- 79) 樋口ら (ダイセル), 特許公告, 昭 49—49171
- 80) A.M. Iqbal, *Helv. Chim. Acta*, **54**, 1440 (1971)
- 81) B. Åkermarck *et al.*, *J. Organometall. Chem.*, **72**, 127 (1974)
- 82) A. Chwala, *Tenside Deter.*, **4**, 69, 390 (1967)
- 83) R.R. Egan, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **45**, 481 (1968)
- 84) W.M. Linfield in E. Jungermann, ed., "Cationic Surfactants", Marcel Dekker, Inc., New York (1970) p. 48
- 85) 刈米, 油脂, **30** (13), 66 (1977)
- 86) 刈米, 油脂, **31** (2), 80 (1978)
- 87) 荒井, 油化学増刊 "界面活性剤の応用", p. 252 (1969)
- 88) 稲垣, 油化学増刊 "界面活性剤の応用", p. 150 (1969)
- 89) 大塚, 油化学, **15**, 417 (1966)
- 90) 刈米, 油脂, **31** (5), 77 (1978)
- 91) 服部ら, 顔料, **12** (1), 7 (1968); 小曾, 油化学増刊 "界面活性剤の応用", p. 204 (1969)
- 92) *Chem. Week*, **1976**, Nov. 3, 30
- 93) 峰岸ら, 油化学, **26**, 85 (1977)
- 94) R.R. Egan, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **55**, 118 (1978)
- 95) *Chem. Week*, **1972**, June 21, 31
- 96) Armak より著者への私信
- 97) A.E. Staley, *Can. Pat.* 818,419 (1969)
- 98) ニーシルら (プロクターエンドギャンブル), 公開特許, 昭 50—3
- 99) I.R. Kenyon (Unilever N.V.), *Ger. Offen.* 2,646,995 (1977)
- 100) 峰岸ら (花王石鹸), 公開特許, 昭 53—52,799
- 101) 飯島ら (花王石鹸), 特許公告, 昭 52—30,523
- 102) 渡辺ら (花王石鹸), 公開特許, 昭 52—114,604
- 103) J.N. Philips, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 561 (1955)
- 104) A.B. Scott *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 698 (1943)
- 105) タベルら (エシル), 特許公告, 昭 50—17,204
- 106) クリッシュェら (コルゲート・パーモリブ), 公開特許, 昭 50—9,602
- 107) 藤野ら (花王石鹸), 公開特許, 昭 51—81,804
- 108) ヘリアーら (プロクターエンドギャンブル) 公開特許, 昭 51—125,405
- 109) *Europ. Chem. News*, **1978**, Sep. 8, 26 (1978)
- 110) Armak より著者への私信
- 111) 日向, 油脂, **31** (11), 21 (1978)
- 112) *Chem. Eng. News*, **1977**, Sep. 26, 17
- 113) 化学工業日報, 12月27日 (1978)