塩 素 系 洗 浄 剤 の 展 望

大 橋 九 萬 雄*

Kumao OHASHI

は し が き

塩素系洗浄剤の最近の需要の伸びはいちじるしく、これに伴うメーカーの増設も相次ぎ、その製法も安価な天然ガスおよび石油化学製品の低級炭化水素を原料とする方法に転換されつつある。一方、塩素についてもア法の転換、既存電解工場の増流、増設により生産量も増大しているが、併産カセイソーダとの需給バランス、あるいは塩素化反応により得られる大量の副生塩酸処理の問題と関連して、オキシクロリネーションの技術が再検討される段階に至っている。

本稿では塩素系洗浄剤として特に重要な四塩化炭素、トリクロルエチレン、パークロルエチレンおよびメチルクロロホルム(1,1,1-トリクロルエタン)についてその需要の推移、製法の変遷および用途面の今後の開発の方向について述べることにする。

I. 需要の推移

1. 四塩化炭素 アメリカにおける四塩化炭素の需要の推移は表1に示すごとく、1963年には235,000トンであり、1968年には261,000トンと推定され、その成長率は過去10年間(1953~1963年)に、14.6%/年、今後数年間に5%/年といわれている¹⁾。一方、四塩化炭素の生産能力は表2に示すごとく、Stauffer社の増設分32,000トンを含めて年間315,000トンである。価格はタンクローリー渡しで10 3/4¢/lb(86円/kg)であるが価格競争がきわめてきびしいことが報告されている。

アメリカにおける四塩化炭素の用途別需要は、フッ素炭化水素の原料として80%、その他20%で、消火器向けは減少し、洗浄剤向けにはその毒性の点で大した期待は持てない。主な用途としてはエーロゾル噴進剤および冷媒である。これらはいずれも四塩化炭素よりつくられるF-11(トリクロルモノフルオルメタン, CCl₃F)お

よびF-12(ジクロルジフルオルメタン, CCl₂F₂)が量的に大量に使用される²⁾。フッ素炭化水素のメーカーとしてはDuPont(商品名Freon), Allied Chem. (Genetron), Pennsalt Co. (Isotron), U.C.C. (Ucon)などがある。

本邦における生産推移は表3に示すごとく、昭和38年に12,929トン³⁾、アメリカの約5%に過ぎないが、その成長率(35~38年)は54.7%/年ときわめて順調である。用途別需要としては、フロンガス原料87%一般用(洗浄用も含む)9%、消火器用4%と推定される。国内における四塩化炭素の製造メーカーは、日本曹達、東亜合成、信越化学、住友化学、関東電化、呉羽化学および鉄興社である。

2. トリクロルエチレン アメリカにおけるトリクロルエチレンの需要の推移は表1に示すごとく1963年には197,000トン(内、輸入が33,000トン)であり、1968年には224,000トンと推定され、その成長率は過去10年間(1952~62年)に、生産量では2.7%/年、輸入量では29%/年であり、今後数年間の生産の伸びも3%/年(輸入は0%)と見込まれている⁴⁾。

一方、トリクロルエチレンの生産能力は表2に示すごとく、1964年ではP.P.G.社の増設分36,000トンを含めて256,000トンに達しており、価格はタンクローリー渡しで10 1/4¢/lb(82円/kg)である。

アメリカにおけるトリクロルエチレンの用途別需要は金属洗浄90%、抽出溶剤5%、その他5%であり、その市場は着実に伸びてきているが、急激な発展はみられないので、依然として能力過剰の状態が続くものと考えられる。新しい需要として、ミサイル機器特に月ロケットの開発に期待が持たれている^{4,5)}。

本邦における生産推移は表3に示すごとく昭和38年に33,787トン³⁾、アメリカの約17%に相当し、その成長率(35~38年)は45.0%/年である。用途別需要としては金属の脱脂洗浄用70%、一般溶剤向25%および抽

* 東亜合成化学工業(株)(東京都港区芝田村町2-8)

出剤5%と推定される。国内におけるトリクロロエチレンの製造メーカーは東亜合成と関東電化の2社である。

3. パークロルエチレン アメリカにおけるパークロルエチレンの需要の推移は表1に示すごとく、1963年には175,000 t であり、1968年には245,000 t と推定され、その成長率は過去10年間(1953~63年)に7.9%/年、今後数年間に5%/年と、その増勢は続くものと予想されている。

一方、パークロルエチレンの生産能力は表2に示すごとく、192,000 t であるが、輸入は過去数年間確実に増加してきており、1964年には全市場の17%以上に当たる34,000 t になるだろうといわれている⁹⁾。

価格は、タンクローリー渡しで、1957年以来12 $\frac{1}{4}$ ¢/lbであったが市場での有力メーカーであるDu Pont社が、1963年1月に、他社に先がけて、1/2¢/lbの値上げを行った(新価格102円/kg)。

アメリカにおけるパークロルエチレンの需要は全く自動貨幣操作ドライクリーニング(Coin-operated dry cleaning)の成長に負っている。この機械は1960年に初

めて市場に出たものであるが、以来40,000台以上普及し、1965年までには約150,000台になるものと予想されているが⁷⁾、一方、本機械に対する関心の急激な低下を懸念する向きもある。

パークロルエチレンのドライクリーニング用途は全体の約90%を占めており、これ以外の用途としては、たとえばフッ素化炭化水素の原料など今後も伸びて行くものと期待されている。

本邦における生産推移は表3に示すごとく、昭和38年には、10,676 t で³⁾その成長率(35~38年)は33.5%/年である。用途別需要としては、ドライクリーニング用70%、化学原料20%、軽金属洗浄10%と推定される。国内におけるパークロルエチレンの製造メーカーは呉羽化学、関東電化、住友化学および東亜合成である。

4. メチルクロロホルム(1,1,1-トリクロロエタン)

アメリカにおいては1954年Dow社が“Chlorothene”なる商品名で市販を開始し、以来同社の独占的販売によりその量がいちじるしく増大し、1961年には約17,000 t /年に達した。1962年春には英国のI.C.I社が“Genk-

表1 アメリカにおける塩素系溶剤の需要推移 (Oil, Paint, Drug Repr.) 単位 1,000 t 。

	1953	1954	1955	1956	1957	1958	1959	1960	1961	1962	1963	1968
四塩化炭素	118	107	130	137	144	142	167	169	178	220	235	261
トリクロロエチレン	(7.8) 154	(10.8) 146	(9.2) 153	(10.3) 167	(16.1) 169	(15.7) 149	(23.5) 187	(26.8) 187	(12.3) 153	(29.5) 190	(32.3) 197	224
パークロルエチレン	69	72	81	84	(1.9) 91	(4.7) 89	(9.0) 101	(10.0) 105	(13.6) 116	(20.8) 166	(25.6) 175	245

注：() 内は輸入量で内数を示す

(推定)

表2 アメリカにおける生産能力

(単位 百万ポンド/年)

製 造 業 者	四塩化炭素 ¹⁾	トリクロロエチレン ²⁾	パークロルエチレン ³⁾
Allied, Moundsville, W. Va.	5		
Detrex, Ashatabula, Ohio		80	25
Diamond, Deer Park, Tex.			50
Diamond, Painesville, Ohio	35		
Dow, Freeport, Tex.	100	30	70
Dow, Pittsburg, Calif.	30		30
Dow, Plaquemine, La.	20	35	72
Du Pont, Niagara Falls, N.Y.		225	60
FMC-Allied, South Charleston, W. Va.	200		
Frontier, Wichita; Kan.	15		18
Hooker, Niagara Falls, N.Y.		45	
Hooker, Tacoma, Wash.		25	7
PPG, Barberton, Ohio	15	45	45
Stauffer, Louisville, Ky.	55		45
Stauffer, Niagara Falls, N.Y.	150		
合 計	625* ¹ (283,000 t)	485* ² (220,000 t)	422 (192,000 t)

注：*¹ Stauffer の増設分70を含めると695百万ポンドとなる。

*² PPG の増設分80(1964年稼働)を含めると565百万ポンドとなる。

上記数値は四塩化炭素は1964年8月2日、トリクロロエチレンは1963年11月18日、パークロルエチレンは1964年5月25日現在の年間生産能力(単位百万ポンド)を示す。

表 3 本邦における塩素系溶剤の生産推移

(化学工業統計年報) (単位 千円)

	昭28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39
四塩化炭素	1,756	1,631	2,300	3,179	3,879	3,959	4,014	6,151	8,066	10,049	12,929	16,300
トリクロロエチレン	3,522	4,467	5,299	6,980	7,799	12,068	11,972	18,766	28,060	33,025	33,787	38,700
パークロロエチレン	—	—	278	779	688	1,133	1,599	2,033	3,015	6,256	10,676	12,600

推定

lene”なる商品名で Semi-Commercial 規模の生産を開始し、秋頃からアメリカの P.P.G. 社が“Triethane”なる商品名で 7,000 千円/年の設備で生産を開始したといわれる⁹⁾。

このほかに Tect. Inc. も“Vythene”という名称で数年前から販売しており、Ethyl Corp. も生産開始計画中といわれている。アメリカにおけるメチルクロロホルムの需要は、大半が金属の常温洗浄に使用されており、トリクロロエチレン、パークロロエチレンに比べて毒性がほとんどない点で今後の伸長が期待されている。

II. 製法の変遷

塩素化炭化水素の製法は図 1 に示す通りであるが、特に関係のある四塩化炭素、トリクロロエチレン、パークロロエチレンおよび 1,1,1-トリクロロエタンについて、原料転換による新しい方法を中心にその概要を記載する。

1. 四塩化炭素 従来は二硫化炭素の塩素化法が採用されていたが、逐次、メタンおよび低級炭化水素を原

料とする方法に転換されつつある。メタンを熱的あるいは光化学的に塩素化すると、逐次反応生成物として、塩化メチル、塩化メチレン、クロロホルムおよび四塩化炭素の混合物が得られる。反応生成物の分布は主として塩素とメタンのモル比に支配される⁹⁾。方法としては、反応ガス中の未凝縮分を循環する Montecatini 法¹⁰⁾、低級塩化物を全量循環して四塩化炭素のみをつくる Hoechst 法¹¹⁾ などがある。最近では C 数 3 以下の低級炭化水素を原料として、パークロロエチレンと併産する方式(後述)が採られており、また新しい試みとして木炭またはコークスを高温で直接塩素化する方法も提案されている¹²⁾。

2. トリクロロエチレン 一般にはアセチレンの塩素化により得られる 1,1,2-テトラクロロエタンを 70~100°C で石灰乳で脱塩酸して得られるが、新しい方法として 1,1,2-トリクロロエタンを酸化銅触媒で 400~500°C で酸素と反応させてつくる方法¹³⁾もある。

3. パークロロエチレン 今まではトリクロロエチレンを塩素化後、脱塩酸するか、あるいは、四塩化炭素を 800~900°C で熱分解する方法が採られていたが、最近では工業原料として比較的安価に入手できるメタン、エタン、プロパン、プロピレンなどの低級炭化水素を 250~500°C で塩素化熱分解してパークロロエチレンと四塩化炭素をつくる方法が採用されている^{14~16)}。一方、副生塩酸を生じない方法として、エチレンあるいは塩化ビニルを約 400°C で塩化銅触媒によりオキシクロロネーションすれば、パークロロエチレン、トリクロロエチレンなどが得られる¹⁷⁾。また 1,1,2-テトラクロロエタンを酸素と反応させてパークロロエチレン、トリクロロエチレンを得る方法もある¹⁸⁾。

4. 1,1,1-トリクロロエタン

塩化ビニリデンに無水塩化第二鉄を触媒として 25~35°C で塩化水素を通ずると収率約 90% で 1,1,

図 1 塩素化炭化水素の製法

1-トリクロルエタンが得られる^{19,20)}。また塩化ビニルを塩酸付加して得られる 1,1-ジクロルエタンを熱塩素化する方法もある²¹⁾。

III. 物性と一般的用途

塩素系洗浄剤の主な物性と一般的用途は 表 4, 5 に示す通りである。洗浄剤として要求される特性は、溶解力が大きく、適当な沸点を有し、不燃性で毒性も少くしかも価格が安い点にある。トリクロルエチレンおよびパークロルエチレンはやや毒性が問題になるほかは、これらの条件を満足し、それぞれの溶解力に応じて前者は金属の脱脂洗浄剤、後者は主としてドライクリーニング溶剤として用いられる。毒性の少ない点では 1,1,1-トリクロルエタンがすぐれており、その適度な溶解性により特殊用途向けに使用されており、一方四塩化炭素は毒性が大きく、洗浄剤としてよりはむしろフロンガスの原料として用いられる。

IV. 用途面の開発

塩素系洗浄剤の新しい使用分野についてその概要を述

べる。

1. 自動洗濯機用溶剤 1959年アメリカで Coin-op-machine がドライクリーニング用として出現して以来、パークロルエチレンの需要量も大幅に増大し³⁰⁾、本邦でも 1部使用されている。一方、新しい Coin-op-cleaner として 1962年 Du Pont 社が発表した合成溶剤 Valclene は 15 min のクリーニングを保証するものとして注目されている。このものは 1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフロロエタンを含有するもので³¹⁾、パークロルエチレンに比べて洗浄効果が大きく、繊維や染料に対して安全で、プラスチックのボタンなどを侵さず、しかも低毒性であることが特徴であるが反面、機械および溶剤のコスト高が問題である³²⁾。

2. 金属の乾燥 電気メッキ、リン酸処理、クロム酸処理、電解研磨、酸食およびアルカリ脱錆のごとき水溶液処理後の金属の迅速乾燥用溶剤として、少量の陽イオン表面活性剤を含む塩素化炭化水素を用いる I.C.I. 社の方法がある³³⁾。本処方は、セチルピリジニウムブロマイドのごとき長鎖アルキル置換分を有する第4アンモニウム塩類をトリクロルエチレン (あるいはパークロルエ

表 4 塩素系洗浄剤の主な物性

	四塩化炭素	トリクロルエチレン	パークロルエチレン	1,1,1-トリクロルエタン
化 学 式	CCl_4	$\text{CHCl} : \text{CCl}_2$	$\text{CCl}_2 : \text{CCl}_2$	CH_3CCl_3
比 重 ²²⁾	1.592 20/4	1.456 25/4	1.624 15/4	1.325 26/4
沸 点 ²²⁾ °C	76.7	87.2	121.2	74.1
融 点 ²²⁾ °C	-22.6	-73	-19	-32.7 ²³⁾
引 火 点 ²³⁾ °C	なし	なし	なし	なし
比 熱 ²³⁾ cal/g °C	0.1995 ²³⁾	0.225 ²³⁾	0.216 ²³⁾	
蒸 発 熱 ²³⁾ (沸点) cal/g	46.5	57.3	50.1	
蒸 気 密 度 ²⁴⁾ (空気=1)	5.32	4.54	5.83	
水との共沸点 ²⁵⁾ (1気圧) °C	66	73.6	87.7	
水との共沸組成 ²⁵⁾ 水の重量 %	4.1	5.4	15.8	
水の中への溶解度 ²⁶⁾ wt %	0.08 ²⁶⁾	0.10 ²⁶⁾	0.04 ²⁶⁾	0.132 ²⁶⁾
水の溶解度 ²⁶⁾ wt %	0.008 ²⁶⁾	0.02 ²⁶⁾	0.02 ²⁶⁾	0.05 ²⁶⁾
粘 度 ²⁶⁾ C.P.	0.96 ²⁶⁾	0.55 ²⁶⁾	0.90 ²⁶⁾	0.79 ²⁶⁾
限 度 ²⁷⁾ ppm	10	100	100	350
" mg/m ³	65	520	670	1,900

表 5 一般的用途

品 名	用 途
四 塩 化 炭 素	消火剤, フロン類原料, 燻蒸剤, 溶剤, 抽出剤, 洗浄剤, 殺虫剤
トリクロルエチレン	金属脱脂剤, 溶剤, 乾燥剤, ドライクリーニング, 抽出剤 (カフェイン, 大豆, オリーブ油など), ペイントリムーバー, ペイント溶剤, 鎮痛剤, 殺菌消毒剤, リン酸処理剤, 消火剤の水点降下剤, モノクロル酢酸原料, 洗浄剤, ワックスコーティング溶剤。
パークロルエチレン	ドライクリーニング, 金属洗浄剤, 溶剤, フロン原料, 乾燥剤, 殺菌剤, 駆虫剤, ワックスコーティング剤
1,1,1-トリクロルエタン	溶剤, 洗浄剤, エーロゾル, 接着剤, 抽出剤

チレン) に対して 0.1~0.3% 溶解させたもので、沸騰状態で本液に金属その他の非吸収性物品を数秒ないし数分浸漬後、さらにトリクロルエチレン浸漬すれば、空气中に放置しても長期間発錆しない。

3. **ドライフオスファタイジング** 金属表面の塗装前処理としてリン酸塩被膜法が広く用いられているが、従来法による水性リン酸処理の種々の弊害をなくするものとして、Du Pont 社の非水性の不燃性溶剤を用いる方法³⁴⁾が注目されている。本法に使用するリン酸化成液はトリクロルエチレン (あるいはパークロルエチレン) に市販のオルトリン酸 (純度 85%) を 0.4~0.6%, 可溶化剤として *n*-ブタノールを 4~7% 加えたもので沸騰状態で鉄、亜鉛、アルミなどを 1~2 分間浸漬処理することにより、きわめて緻密な灰白色の防錆力にすぐれた被膜が生成する。Du Pont 社の Triclene Finishing System は、トリクレンによる脱脂と、前記リン酸化成と、トリクレンを溶剤とした常乾型塗料による塗装の 3 工程を組合せたもので、従来法に比べて工程がきわめて簡単で設備費、操業経費も安くなり、床面積も約 1/2 になるなど種々の利点があり、今後の開発が期待されている。

4. **ペイント溶剤** 浸漬型およびスプレー型塗料の溶剤としてトリクロルエチレンを用いたものが、I.C.I. 社から発表されている^{35, 36)}。これはトリクロルエチレンの低い表面張力による良好な浸透性、高い蒸気密度による浸漬作業性の向上、工程の簡略化を特徴とするもので、塗装後の溶剤の滴り除去がきわめて早く、塗膜の状態も良好であるといわれている。塗料用樹脂としてはアルキッド樹脂をはじめたいいのものが使用可能とのことであるが詳細は不明である。問題点としては特殊安定剤の選択と溶剤回収率の向上にある。

5. **その他** 前記各項のほか最近の特許面にあらわれた用途として、次のものがある。

トリクロルエチレンについては、トリクレジルホスフエイトその他と混合して殺虫殺卵剤としたり³⁷⁾、硝酸と反応させてトリクロルニトロエチレンをつくり水草類の除草剤としたり³⁸⁾、米糖油に 5~15% (容量) 加えて脱ロウを行う例³⁹⁾などがある。パークロルエチレンについては、これに多価金属のアルキルアレンスルホネートと非イオン表面活性剤を加えてクリーニングプロセスに必要な水分を吸収する処方⁴⁰⁾や、パークロルエチレンにエチルジフェニルフォスフェート、ポリエチレングリコールおよび水を含むドライクリーニング処方⁴¹⁾がある。また硝酸と硫酸の混酸で酸化後加水分解する⁴²⁾、あるいは沸点で水の存在下、紫外線照射すると⁴³⁾、トリクロル酢酸が得られる。メチルクロロホルムについてはタング

ステン、モリブデンおよびタンタルのような耐熱性重金属の泥しょう製造用組成物の基礎媒質として用いたり⁴⁴⁾ ジーゼル電気機関車エンジンのような電機機器の脱油、脱グリース、脱塵に使用される⁴⁵⁾。

(昭和 39 年 9 月 3 日受理)

文 献

- 1) *Oil, Paint, Drug Reprtr.* March 2 (1964)
- 2) *Chem. Eng. News* March 25 (1963)
- 3) 化学工業統計年報 (39年版)
- 4) *Oil, Paint, Drug Reprtr.* Nov 18 (1963)
- 5) *Chem. Week* Jan. 5 (1963)
- 6) *Oil, Paint, Drug Reprtr.* May 25 (1964)
- 7) *Chem. Week* Jan 5 (1963)
- 8) *Oil, Paint, Drug Reprtr.* June 18 (1962)
- 9) *Ind. Eng. Chem.* **34** 296 (1942)
- 10) *Petroleum Refiner* **40** 230 (1961)
- 11) *Petroleum Refiner* **40** 232 (1961)
- 12) Bruno Hennig, *DBP* 1, 151, 789 (1963)
- 13) Du Pont., *USP* 2, 342, 100 (1944)
- 14) SD., *USP* 2, 839, 589 (1958); 日特公 昭 34-2210; *Petroleum Refiner* **38** 283 (1959)
- 15) Dow Chem., *USP* 2, 442, 324 (1948)
- 16) Hüls, *DBP* 1, 074, 025 (1960)
- 17) Du Pont, *USP* 2, 308, 489; *ibid.* 2, 327, 174 (1943); *ibid.* 2, 374, 923 (1945)
- 18) Du Pont, *USP* 2, 342, 100 (1944); Columbia-Southern Co, *USP* 2, 914, 575 (1959); 日特公 昭 36-14358; *USP* 2, 951, 103 (1960), *ibid.* 2, 914, 576 (1959); 日特公 昭 36-7169
- 19) Dow Chem., *USP* 2, 209, 000 (1941)
- 20) Solvay & Cie, *Belg. P* 569, 355 (1958)
- 21) Pittsburgh Plate Glass Co., *USP* 3, 059, 035 (1962)
- 22) 丸善, 化学便覧 (1958)
- 23) Ibert Mellan, *Source Book of Industrial Solvent* vol. 2 (1957)
- 24) J. Searles, H.A. Mc Plail, *Encyclopedia of Chemical Technology* (1954)
- 25) *Azeotropic Data* (1952)
- 26) *J. Am. Chem. Soc.* **62** 2469 (1940)
- 27) ACGIH, *Threshold Limit values for 1963*
- 28) Herz, Rathmann, *Chem. Ztg.* **37** 621 (1913)
- 29) *Beilsteins Hand buch der Org. Chem.* **4** Aufl. Hauptwerk Drittes Ergänzungs Werk
- 30) *Chem. Eng. News*, Aug. 27 (1962)
- 31) Du Pont, *USP* 3, 042, 479 (1962); 日特公 昭 38-10716
- 32) *Chem. Week* Sep. 1 (1962)
- 33) I.C.I., 日特公 昭 36-12105; *USP* 3, 085, 918 (1963)
- 34) Du Pont, *BP* 891, 390 (1962); 日特公 昭 36-22409; *USP* 2, 789, 070 (1957); *USP* 2, 992, 146 (1961)
- 35) *Chem. Trade J.* Feb 8 (1963)
- 36) *Chem. Eng.* May 11 (1964)

- 37) 日特公 昭 38-8145
 38) Dow. Chem., *USP* 3,054,828 (1962)
 39) 日特公 昭 37-15313
 40) Sandoz Ltd., *Belg P* 621,107 (1963)
 41) Le Roy B. Edwards; *USP* 3,091,508 (1963)
 42) *Chem. Abstracts* **60** 27448 (1964); *Khim. Prom. Nauk. Takhm. Zb.*, **1963** (3) 24-7
 43) *C.A.* **60** 6752 b (1964); *USSR* 156,548 (1963)
 44) 日特公 昭 38-13754
 45) Dow Chem., *Belg P* 631,514 (1963)

会 員 各 位 殿

協 会 誌 定 価 改 訂 に つ い て

今般理事会において本年1月より既刊の協会誌の定価はすべて300円に改訂することに決定しましたのでこの段ご了承下さい。

昭和40年1月1日

社団法人 有機合成化学協会

有 機 合 成 化 学 協 会 誌 バ ッ ク ナ ン バ ー 在 庫 表

(昭和39年12月現在)

下記バックナンバーが在庫致しておりますから、ご入用の方は巻・号明記の上、代金・送料を添えてお申込み下さい。

なお第3巻～第17巻のバックナンバーも多少在庫致しておりますからご照会下さい。

Vol. 18 (" 35 '60) "				4	5	6	7			10	11	12
" 19 (" 36 '61) "						5	6			10	11	
" 20 (" 37 '62) "			2	3	4	5	6			9	10	11 12
" 21 (" 38 '63) "			2							10		12
" 22 (" 39 '64) "			2	3	4			6	7	8	9	10 11 12
" 23 (" 40 '65) "	1											

頒価：1冊 300円 送料 12円