AOSの開発について

山 根 巖 美*

Development of AOS

Izumi YAMANE*

In 1967, our company, Lion Fat & Oil Co., Ltd. at that time, marketed a heavy-duty powder detergent with AOS, the pioneer product in this line in the world, which was developed by intensive research works triggered by the social demand of switchover to so-called soft-type detergent. Since the first commercialization of AOS-base detergent, it took about one decade to develop a specially designed sulfonater by our own technology for manufacturing of AOS with improved color and performance properties. Taking the most advantage of high quality AOS having rapid biodegradability, excellent detergency, and good foamability and anti-caking property, low-phosphated heavy-duty detergents, shampoos and other some products have been developed and marketed successively. Recently, many inquiries have been brought about the sulfonater as well as AOS application technology. The lincensings to the big firms in Europe were already materialized. The development works on AOS in our company and the background are historically reviewed, and it is also suggested that AOS will play more important role in detergent materials in near future.

1. はじめに

戦後の石油化学のめざましい発展により、衣類用洗剤の主流は従来のセッケンから、石油化学製品を原料とする合成洗剤に移ったことは周知のごとくである。

この合成洗剤は使いやすく、実用性能もすぐれているため、米国においては1945年頃より急激に普及し、1958年には生産量においてセッケンを陵駕した。わが国では、米国より約15年遅れて昭和34年頃より多量に合成洗剤が供給されるようになり、4年後には早くも合成洗剤の生産量は、セッケンのそれを上回り、以降、洗剤の消費量の増加と共にその生産量は順調に伸びてきた(図1)。

洗剤はその商品の性質上そのほとんどが家庭排水として流出するため、合成洗剤の多量消費による水質汚濁の現象や影響が懸念されるに至り、最初に河川などの発泡の問題が、次いで湖沼などの富栄養化の問題が社会的に取り上げられた。合成洗剤メーカーはこれらの環境問題に品質的に対処するため、いわゆるソフト化と低リン化の二度にわたり技術的な解決努力を重ねてきた。

当社も企業責任として、その対応努力を率先して行ってきたのであるが、ソフト化および低リン化を達成する技術的手段として、独自の技術で開発し工業化したAOS(α -オレフィンスルホネート)がいずれも大きな役割を果たしてきたのである。

AOSの開発に着手した当時の経緯を振り返りながら、AOSの工業化の問題点や性能などについて述べてみたい。

Fig. 1 Production of soaps & synthetic detergents in Japan.

* ライオン株式会社 ()

* Lion Corporation ()

2. 合成洗剤のソフト化の要請

戦後の合成洗剤の急激な普及は、界面活性剤およびビルダーとしてそれぞれすぐれた性能を有するアルキルベンゼンスルホン酸塩とSTP(ソディウム・トリポリ・フォスフェート)が工業的に開発されたことによる。当初、合成洗剤の界面活性剤成分(洗剤原料)として主に用いられたアルキルベンゼンスルホン酸塩はプロピレンテトラマーから製造された、いわゆるハードタイプ(ABSと略称する)であり、その量は米国市場の例で示されるごとく(表1)、家庭用合成洗剤原料の約5割に達していた¹⁾。

このABSは第3級炭素や第4級炭素を有するプロピレンテトラマーを原料とするため、生物学的に分解しにくい性質を有し²⁾、河川、下水処理場および放流水路などでの発泡現象を引き起こした。この問題は、わが国よりはやく合成洗剤が普及した欧米では1947~50年頃より報ぜられるようになった³⁾。イギリスでは合成洗剤の将来の一層の発展と普及にそなえて、1953年政府内に官民合同の合成洗剤委員会が設置され問題解決への研究対処が行われた。ドイツおよびアメリカでも合成洗剤による地表水や浅井戸の汚濁問題に対処するため種々の機関によって調査研究が行われた。

水質汚濁防止のための生分解性合成洗剤への転換(合成洗剤のソフト化)を計るべく従来のABSにかわる生分解性の良い洗剤原料が求められ、その主なものとして直鎖型のアルキルベンゼンスルホン酸塩(LASと略称す

Table 1 Consumption amounts of detergent raw materials for household products in U.S.A., 1962¹⁾.

(1,000 ton)	
Alkylbenzene sulfonate (ABS) (including nonyl type)	213
Alcohol sulfate	54
Alkylphenol ethoxylate (including sulfated)	50
Alcohol ethoxylate (including sulfated)	36
Others	32
Total	385

る)がとりあげられた。イギリスのルートン地区での大規模なフィールドテストなどを経て、1964年から1965年にかけてイギリス、ドイツ、米国の3国でLASによるソフト化が進められた³⁻⁶⁾。わが国でも、昭和40年度より、世界で4番目に業界により自主的に合成洗剤のソフト化が開始された(図2)。その後、欧米のソフト化の情勢などを反映して昭和42年2月に出された通産省工業技術審議会の答申に基づき、「合成洗剤のハード型からソフト型への転換を当面の目標として、昭和43年度中に80%以上、最終的には85%以上の生分解度にする。」ことを主旨とした行政指導が行われることになった。このようにしてわが国のソフト化の方向が決まったのであるが、実勢はABSの代替となる洗剤原料を求め多様化の時代へと突入し、洗剤メーカーはそれぞれの立場から洗剤原料の適否を判断する以外になく、その帰すうは将来の動向

Fig. 2 Switchover to soft-type detergents in major countries⁹⁾.

(%)---target of biodegradable rate

Countries	Measures	1958	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75
U.K.	a	Field test on biodegradable detergents																	
		Aug. (Progressive switchover)									Jan.(85% for household detergents)								
W.Ger.	b	issued effective																	
		Sept.									Oct.(80%)								
U.S.A.	a	Switchover announcement by SDA																	
		May									July(completion)								
Japan	a/c	Partially marketed																	
		Apr.									Feb.Practiced(85% by 1970)								
France	b	effective																	
		July(80%)																	
Italy	b	effective																	
		Apr.(80%)																	

a : Voluntary agreement

b : Regulation by statutes such as detergent act

c : Administrative guidance

にゆだねられていた⁷⁾。当然のことながら、洗剤原料メーカーもこの時期に洗剤メーカーの原料転換の影響をもとに受けたのであり、ソフト化の本流となる洗剤原料の見極めや、採用すべき素原料および製造プロセス法の選択など、しばらくは対応のための模索が続いた。

これら対応の遅れや、昭和40～42年にかけては世界的にソフト洗剤への転換が行われたため、ソフト洗剤原料は世界的に供給不足状態となり、また原料の品質や価格にも不満足な点が多く、この間のソフト化の転換率は低調であった⁸⁾(表2)。これに対しLABのプラントが日産コノコ(3万トン、昭和41年4月)、日本アトランティック(2万トン、昭和42年9月)、日石洗剤(3.5万トン、昭和44年1月)および三菱油化(2万トン、昭和42年春)でそれぞれ稼働を開始し、その素原料である*n*-パラフィンのプラントが日鉱油化(4万トン、昭和43年8月)などで完成することにより、ようやくソフト洗剤原料の供給体制が整い、以降ソフト化が急速に進んだ。この他にも新規参入を含めいくつかの原料メーカーから合成アルコール、AO(α -オレフィン)、*n*-パラフィンなどの企業化計画も出され、その一部は後に実現をみた。

結果的に、この時期におけるソフト洗剤原料は*n*-パラフィンを素原料とするものがその主体を占めたのであるが、*n*-パラフィンが價格的に、量的に入手しやすい性質の素原料であり、LABを初め、一、二級アルコールなどのソフト原料の製造だけでなく、将来パラフィンスルホネートや合成脂肪酸(パラフィン酸化法)の製造などの用途拡大の可能性が当時高く評価されたことによる。確かにLASは今までABSまたはハードアルキルベンゼンを製造していた洗剤メーカーのスルホン化設備や原料メーカーのアルキレーション設備など、既存設備の利用や一部の転用で製造できる利点があり、定められた短期間にソフト化を達成するという制約下においては、ひと

Table 2 Switchover to soft type in japan.
(1,000 ton)

	1965	1966	1967	1968	1969	1970
Alkylbenzene						
Hard type (AB)	56	55	54	21	19	18
Soft type (LAB)	0	12	23	69	78	87
Total	56	67	77	90	97	105
Switchover ratio (%)	0	18	30	77	81	83

Source: Ministry of international trade and industry aug. 1967

Table 3 Major requirement for new surface active materials¹⁾.

1. Performance must at least equal that of hard type alkybenzene.
2. The economics and availability must be in the same range.
3. It must be biodegradable.
4. It must be productible in existing equipment with a minimum of modifications.
5. It must be usable in existing equipment manufacturing detergent end products.

つの適当な手段でもあった(表3)。

ソフト洗剤原料として使用されるLAS, AOS, AS(高級アルコール硫酸エステル)などの生分解性型の界面活性剤は、本来下水道終末処理場で好氣的条件下で排水が処理されるとき、BOD, CODを指標とする一般有機物と同様に容易に分解除去されるものである。したがって、下水道施設の整備されていた欧米諸国においては、LASを主な洗剤原料とする合成洗剤のソフト化により、その成果が充分得られている⁴⁾。

わが国の場合、欧米諸国と異なり下水道の普及率が低く(図3)、大部分の廃水がそのまま河川や地中へ放出される水処理状況では、一般の水質汚濁物による河川、用水の汚濁は防ぎえない。

Fig. 3 Coverages of sewerage systems in main countries.

したがって、洗剤関連メーカーの努力により合成洗剤のソフト化は加速的に進みつつあったが、水質汚濁問題は洗剤のソフト化のみで解決するものではなく、下水道施設の整備が進められなければ、ソフト化の成果が十分に活かされないことが予想され、洗剤業界は、水質汚濁問題の根本的な解決のために下水道の必要性を訴え続けた。

また、LASはその構造の中に微生物作用を受け難いベンゼン核を含むため、石ケンや高級アルコール硫酸塩と比べて生分解速度が十分に速いとはいえず、欧米のソ

フト化の場合と同じく、LASを主体とする生分解性洗剤を使用して果して充分なソフト化の成果が得られるかが懸念された⁴⁾。当社(当時ライオン油脂株式会社)は、昭和40年にLASによるソフト化対策を確立する一方、既にそれ以前に、LASより生分解性のよいソフト洗剤原料を求めて探索を開始していた。その中で特に注目したのは、未知数の多いAOSであった。

AOをスルホン化することによりAOSを含む一種の活性剤が得られることは、1930年代より知られていたが原料(AO)の入手、および工業的なスルホン化が難しいなどの理由により実用化に至っていなかった¹⁰⁾。しかし、考えられるソフト洗剤原料の合成ルート(図4)において、AOを直接スルホン化してAOSとするdirect conversionの工業化技術が確立されれば、高級アルコール系のソフト洗剤原料と比べコスト的に有利なことは明らかである。そのような理由で、昭和35年頃より、米国などにおけるAOの工業化計画および洗剤原料としてのAO誘導体には強い関心を払っていた。

ソフト化の情勢がにわかに騒がしくなってきた昭和39年に、米国のシェブロン社よりワックスクラッキングにより得られるAOのうち、C₁₆を中心とした留分を連続スルホン化したAOSが洗剤原料として使用できる可能性があるとの有益な情報を得た。

AOSは直鎖構造で本質的に生物分解性が速い可能性があること、その原料となるC₁₅₋₁₈ AOはLAS、高級アルコールなどの従来の活性剤には使われない未利用留分であることに着目し、以来本格的な基礎検討を開始した。

1965年に米国でワックスクラッキングによるAOの商業生産が開始されたのを契機に、AOSの工業化の技術開発を進め、一時期は100名を越える当時としては大プロジェクト体制をとるなど、研究技術の総力をあげてAOS洗剤の開発に取り組み、昭和42年2月に世界で最初のAOSを主原料とする生分解性のすぐれた家庭用衣類洗剤を「新ブランド」で発売するに至った。またその製品は「スタミナのある強い洗たく力」により市場の好評を得た。

AOSという新しい洗剤原料を開発するまでには、多岐にわたる基礎研究や工業化研究を要したのでありパイオニアとしての様々な苦労を味わった^{11,12)}。努力して開発した新製品ではあったが、既存設備を活用して短期間に工業化したため、われわれ技術者として、当時のAOSの品質にはまだ満足し得ない点が多くあり、これらの解決にはAOSの製造に適したスルホネーターの開発や、高品質AOの確保などになお歳月を要した。

3. 企業化後の開発努力と環境変化

3.1. スルホン化技術の確立 アルキルベンゼンなどの原料をスルホン化して洗剤原料とするスルホン化設備は、従来の発煙硫酸を使う小型設備に代り、硫黄の直接燃焼法などによる無水硫酸ガスをスルホン化剤とする大規模な連続スルホン化設備が、1960年代の前半頃より欧米の一部で導入されはじめていた。無水硫酸ガス法は、発煙硫酸法と比べて副生廃酸や無機分(硫酸ナトリウム)が少なく、また従来はもっぱらクロルスルホン酸が用いられていた高級アルコールの硫酸エステル化も可能であ

Fig. 4 An Overview of biodegradable detergent raw materials⁹⁾.

Table 4 Heat of sulfonation reaction of alkylbenzene¹³⁾.

Sulfonating agent	BTU*/alkylbenzene 1 lb
100 % H ₂ SO ₄	100
20 % Oleum	150
65 % Oleum	190
Liquid SO ₃	209
SO ₃ -air gas	306

* 1 BTU=252 Cal

るなどの利点がある反面、多量に発生する反応熱(表4)を効率よく除去し、スルホン化温度をコントロールする技術的方法が難しいとされていた。

これを解決するものとして、冷却ジャケットを有する円塔内に有機物を薄膜として流下させつつ無水硫酸ガスと接触させる方式や数個の反応槽を直列に結んで無水硫酸ガスと向流接触させる多槽式などの新プロセスがChemithon社、Allied Chem.社、Mario Ballestra社により開発されていた。当社でも拡大する合成洗剤市場に対応するため、種々検討の結果、米国より昭和39年に薄膜式のスルホン化装置を導入し、洗剤原料であるABSやLASの製造を行った。

AOのスルホン化は、種々の好ましくない副反応物(カルビルサルフェート、異性化オレフィン、着色物など)の生成を抑えるために、無水硫酸ガスを用いて薄膜式リアクター中できわめて短時間に行うことが最適である¹⁰⁾。得られるスルホン化物中に水不溶性のサルトンが多量に含まれており、AOSとするには、サルトンを含むスルホン化物を化学的に処理する必要がある(図5)。

Fig. 5 Chemical reaction for AOS.

昭和42年にAOSベースの粒状洗剤を工業化した際には、導入した薄膜式スルホン化装置に独自に設計した高圧連続加水分解装置を付加し、AOSの製造を行った。しかし加水分解して得られるAOSは茶褐色のため、良好な色調が要求される用途に使用するには、漂白処理が必

要であった。当時の薄膜式リアクターは、主にLABのスルホン化用に設計されたものであり、きわめて短時間に激しい反応を伴って進行するAOのスルホン化反応を十分に制御することができず、原料や反応物の異性化、著しい着色、ジスルホン化物の副生、反応率が低いなど不満足な結果をもたらしたのである。

このため欧米の企業の中には検討半ばにしてAOSに関する研究に見切りをつけるところや、その後生じた安全性への疑念のためにAOSの使用を中止するところもでてきた。洗剤からベンゼン核をなくするという崇高なる目標をあげて、AOSを工業化した当社としては、逆にこの時点で高品質のAOSを製造するためのスルホン化技術の確立へと踏切ることになった。基礎的な検討の結果、AOのスルホン化熱(50 kcal/mol)およびスルホン化速度($K_2 \cdot 10^5 \sim 10^6 \text{ cm}^3/\text{mol} \cdot \text{sec}$)はアルキルベンゼンと比べてそれぞれ30%および100倍程度大きいことがわかり¹⁰⁾、既設の薄膜リアクターの改良では無理であると判断し、新しいリアクターの開発にまい進した。

パイロットなどにより、薄膜の温度分布や薄膜の流れの状態、AOSの品質と最適温度などAOのスルホン化の問題点をひとつひとつ解析し¹⁰⁾、リアクター内の局所的な激しい反応を抑えることにより得られるAOSの品質を大幅に改善できるとの見通しがようやく得られるまでになった。それらの基礎データを基に新しいリアクターの設計と実用プラントによるテストなどの開発の努力を積み重ね、51年には大型の新設計リアクター(T. O. リアクターと称する)を川崎工場に設置した。

T. O. リアクターは“等温スルホン化反応”を達成することを基本思想として設計されたものであり、リアクター塔上部の初期の急激な反応を抑えるために無水硫酸ガスとリアクター塔壁面上の有機物質(AOなど)の液膜との間に空気が導入され、一種のエアカーテンの働きにより無水硫酸ガスの液膜への到達が適度に調整される構造となっている(図6)。これにより、従来反応初期に120℃にも達していた液膜温度を60℃程度にコントロールすることが可能となった(図7)。またスルホン化反応のより一層の均一性を達成するためにリアクター壁面上に一定の厚さの液膜を供給するための特別なディストリビュータも開発された¹⁵⁾。

開発されたT. O. リアクターによるAOSの製造例は表5に示すごとくであり、従来に比し反応率で3%アップし、逆に色調およびジスルホネートの含有量はそれぞれ1/4および1/2に減少している。これにより、洗浄力、起泡力、耐吸湿固化性など得られるAOSの性能の大幅な向上が得られた^{15, 16)}。

Fig. 6 Schematic diagram of T.O.-reactor¹⁴⁾. Fig. 7 Temperature distribution of organic liquid film in sulfonation of AO¹⁴⁾.

3.2. AOの原料事情 ワックスクラッキングによるAOには140種以上の副生物が含まれており、その中で環状化合物類がスルホン化の過程で着色物質に変化するため、どうしても色調の悪いAOSが得られる¹⁷⁾。これに対し、チーグラー系触媒を用いたエチレン重合により製造されるAOは純度が高く、環状化合物のごとき着

Table 5 Product specifications by T.O.-REACTOR in commercial plant⁹⁾.

Surfactants (raw material)	Conversion ratio (%)	Klett ^{a)} color	Di-sulfonate ^{b)} content (%)
AOS-Na (Di-alene 16-18)	96.4	37	6
AES-Na (Dobanol-25 EO $\bar{P}=3.0$)	98.3	10	—
LAS-Na	98.7	12	—

a) 5% Solution of active ingredient, nonbleached color

b) Per active ingredient

Table 6 Specifications of AO and AOS color by conventional falling-film type reactor¹⁸⁾.

	Wax Cracking AO (C ₁₅₋₁₈)	Ethylene Oligomerization AO (C ₁₄)
Specification of AO		
Paraffin (%)	1.6	3.1
Diolefin (%)	6.8	0
Branched & Cyclic (%)	5.3	0
Vinylidene (%)	0	2.9
1-Alkene (%)	86.0	94.0
Internal Olefin (%)	0.3	—
AOS Color*		
Crude Product	1,030	285
Bleached Product by 1% NaClO (I)	183	22

* Klett Color at 5% aq. soln.

色原因成分も含まないため比較的色彩の良いAOSが得られる(表6)。

1966年のガルフ社のAOプラントをはじめ、それ以降のAOプラントはエチレン重合法によるものであり(表7)、高品質AOの供給面の改善と、T.O.リアクターによるスルホン化技術の改善とあいまって、AOSの品質が大幅に向上した(表5参照)。エチレン重合法のネックは、重合度分布を任意にコントロールすることが難しく、

Table 7 Major olefin plants. (1,000 ton/year)

	On Stream	Process	Capacity ^a	C ₁₂₋₁₈ Fraction ^b
Chevron Chem. (USA)	1965	Wax Cracking	50	25
Gulf Oil (USA)	1966	Ethylene Oligomerization	50	15
Mitsubishi Chem. (Japan)	1970	same as above	25	6
Ethyl Corp. (USA)	1971	same as above	50	n. a.
Shell Chem. (USA)	1977	same as above	200	50
Shell Chem. (UK)	1981	same as above	175	44

a : Over-all fraction b : estimated

Fig. 8 Shell higher olefins process (SHOP).

洗剤原料留分 (C_{10-18} AO) 以外に多量の低付加価値留分 (C_{4-8} AO, C_{20+} AO) の副生が避けられないことである¹⁸⁾。

最近完成したShell Chem. 社のAOプラントはSHOP法 (Shell Higher Olefin Process) と称され (図8), AOの低付加価値留分, 未利用留分をも, 総合的に洗剤原料に利用することを可能にしたものであり, 従来のエチレン重合単独プラントに比べフレキシビリティの面で大幅な改善がなされている。Shell Chem. 社は大規模なSHOPプラントを増設してゆく計画であり, 洗剤原料メーカーの素原料面における従来の *n*-パラフィン主導型からエチレン主導型へのひとつの大きな技術革新といえよう。

3.3. 低リン化の要請 前述した合成洗剤のソフト化およびそれと複雑にからんで発生した洗剤の安全性の問題については, 洗剤業界はその対応を計ってきたのであるが, 現在合成洗剤に配合されているリン酸塩にまつわる富栄養化の問題とリン規制の問題に当面している。

富栄養化現象自体は自然に進行していくものであるが富栄養化の問題は近年の急激な人口の集中化と人の生活圏から排出される多種多様の廃棄物によって, 一部の地域, 特に閉鎖性の水域において急激にその進行が加速されつつあるという点でとらえられている。富栄養化には炭素, 窒素, リンの3栄養素が重要であるとされており, 発生源をコントロールしやすいという点で洗剤中のリン酸塩が注目されている。環境水系に含まれる全リン分に占める洗剤から由来するリンの割合, および洗剤のリン分を減らすことによる富栄養化が改善される期待効果に

については議論の多いところである^{5, 19)}。一般に, 欧米においては, 富栄養化の対策は下水処理等による水処理を基本におき, 並行して洗剤に配合されているリン酸塩がリンの供給源の一部であるから, その配合量を減少させようとする方向に進んでいる。

1960年代後半に, 米国五大湖周辺の富栄養化の問題が取り上げられ, わが国においても, 昭和45年頃より, 琵琶湖, 霞ヶ浦などの湖沼や瀬戸内海の富栄養化, 赤潮の発生など, その水質保全対策が問題となった。洗剤業界は諸外国に比し下水道の整備が遅れている (現在23%, 昭和51年を初年度とする第4次下水道整備5ヶ年計画の達成により40%) 状況下においてこの問題に対処するため, 都度自主規制による低リン化を進めてきた (表8)。

Table 8 Voluntary agreement on phosphorus contents by members of japan soap & detergent association.

	Jan., '75	Jan., '76	Jan., '79
Max. Contents (as P_2O_5)	15 %	12 %	10 %

合成洗剤に配合されているSTPなどの縮合リン酸塩は硬水中でも十分な洗浄力を発揮させるための硬水軟化作用の他に洗剤粒子の吸湿固化を抑え, 流動性を維持させる効果もあり, いわば合成洗剤のビルダー成分として必須なものである。したがって, 合成洗剤の低リン化は単に洗浄力を維持することだけではなく, 吸湿固化などを含めた洗剤としての商品価値を保つ上でも難しい課題である。当社は企業姿勢として, 低リン化を率先して進め昭和51年11月にはAOSを配合した P_2O_5 8% の低リン洗剤を発売すると共に, 早くも昭和52年10月には家庭用粒状衣類洗剤の全品種を P_2O_5 8% 以下にすることに成功した。

4. AOSの開発によって得られた効果

4.1. AOSの特徴

4.1.1. 性能 洗剤原料として重要な基本性能である起泡力および洗浄力におけるAOSの最適鎖長は C_{16} 付近である (図9, 10)。AOSは硬水中でも洗浄力があまり低下しない特徴を有する (図11)。

4.1.2. 生分解性 LASやAESよりも生分解性に優れており, AS並みの性能を有する (図12)。採取した河川水を用いた実験においても同様にAOSの優れた生分解性が確認されている²²⁾。

4.1.3. 安全性 AOSは工業化の歴史が新しい洗剤原料であるので, 一般毒性 (急性²³⁾, 慢性²⁴⁾, 特殊毒

Fig. 9 Foam height vs alkyl chain length²⁰⁾. Fig. 10 Detergency vs alkyl chain length²⁰⁾. * α -Sulfo Hardened Tallow Fatty Acid Methyl EsterFig. 11 Water hardness vs detergency of surfactants in non-phosphate built formulation²¹⁾. Fig. 12 Rate of biodegradation¹⁶⁾.

性(変異誘発, 発ガン性²⁴⁾, 催奇性²⁵⁾, 吸収代謝²⁶⁾, 皮膚刺激性²⁷⁾, 目粘膜刺激性などにわたり十分な安全性の確認がなされている。たとえば AOS の LD₅₀ 値は 3.26 g/kg で, LAS LD₅₀ 1.62 g/kg よりもやや低く, 皮膚刺激性についても LAS に比べてマイルドである¹⁰⁾。

4.2. 新製品開発 当社における家庭用商品群への AOS の利用は, 既に衣類用洗剤(ヘビー洗剤)を手始めに, 衣類用ライト洗剤, シャンプー, 台所洗剤の多きにわたっており, T. O. リアクターにより得られる高品質の AOS なしではこれら特徴ある商品の開発はありえなかったといっても過言ではない。

当社の衣類用低リン洗剤は, 硬水洗浄力, 耐吸湿固化性などの AOS の特性を利用して開発されたものであり, 特に昨年 3 月に発売した AOS と酵素を配合した新ブランドの低リン洗剤は, その優れた洗浄力で大変好評である。

AOS を配合した衣類用ライト洗剤は, 被洗物が柔らかく仕上る特徴がある。台所洗剤やシャンプーには C₁₂ ~ C₁₆ AOS が液性および起泡力の点で適している。昨年 10 月に発売した台所用新液体洗剤は AOS の優れた泡の持続性と皮膚マイルド性により, 洗剤による手荒れに悩んでいた主婦に喜ばれている。

4.3. スルホン化技術輸出 いわば AOS を出発としたスルホン化技術の確立も, 現在ではその前後のプロセスも含めたひとつのパッケージとして, 総べて独自の技術により完成している(図 13)。

T. O. リアクターは, 単に AOS の製造だけでなく LAS, AES などの製造にも適しており, 色調の良いプロダクトが高収率で得られる(表 5 参照)。現在では, 当社の主力スルホン化リアクターは, 新設, 更新により総べて T. O. リアクターとなっており, 家庭用, 工業用の各種洗剤原料の生産にフル稼働を続けている。

AO のスルホン化技術, AOS による低リン洗剤の開発などの実績は, 洗剤業界でも高く評価されており, 最近では海外の有力企業から T. O. リアクターに関する多

Fig. 13 Schematic flow diagram for SO_3 sulfonation of α -olefin.

くの技術引合いが寄せられている。これらの引合いに応えるべく、技術輸出を進めており、ヨーロッパの大手企業への技術輸出など、その一部はすでに具体化している。

5. おわりに

ヘンケル社が洗剤用合成ゼオライト (SASIL) を工業化するまでには、1966年にリン酸塩代替物の研究を開始してから10年余の歳月と4,000万ドイツマルクもの開発費用を要したといわれる。このことは最近の技術開発の難しさを示すひとつの例である。開発の規模は別にして、当社がAOSを開発し本当に自分のものとするのに、同様に10年余を要した。AOSによるソフト洗剤の開発からAOのスルホン化技術の確立を経て、低リン洗剤の開発まで、外部的にはシステマティックに斉整と開発を進めてきたように見えるかも知れない。実際にはそれぞれ当面の改良や問題解決に追われながらの開発の連続であった。

ここにひとつの開発成果として、AOS技術を完成することができたのは、i) 当時の技術的な問題にとらわれずに「より好ましい洗剤原料を開発する」ことに目標設定を置いたこと、ii) 安易な妥協をせず、自分の技術で所期の目標達成に努めたこと、iii) 低リン洗剤に適するなどAOSそのものの性能が優れていたことや、原料メーカーの技術進歩によりAOの供給が好転したなどの幸運に恵まれたこと、などであろう。

昭和42年には約10件にすぎなかった当社のAOSの製法と利用法に関する特許出願件数も現在では60余件に達している。またAOの総合的な利用を計るための技術開発も進めており、その他AO誘導体など周辺技術まで含めれば100件を越える。

Shell Chem. グループは、SHOP2号プラント (英国 stanlow) の着工に引き続き、3号、4号の大型SHOP

プラントの増設を計画中であり Gulf Oil 社も現プラントの能力拡張や新規の増設計画を検討中と伝えられている。これらの新増設が実現した場合、 C_{12-18} AO 留分の供給量は現在の約10万トン/年から25万トン/年程度に大幅に増大しよう。AOの供給面の改善およびAOSの製造技術の普及により、近い将来AOSは洗剤原料の中で重要な位置を占めるものと期待される。また、AOSベースによる無リン洗剤の開発は技術的に確立しており、近く商品化される予定である。

(昭和55年2月25日受理)

文 献

- 1) J. Rubinfeld, H. D. Cross III, *Soap & Chem. Specialties*, **43**, 41 (1967)
- 2) R. D. Swisher, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **40**, 648 (1963)
- 3) 富山新一, 化学と工業, **22**, 304 (1969)
- 4) 富山新一, 油化学, **21**, 2 (1972)
- 5) 大場健吉, 油化学, **24**, 64 (1975)
- 6) 富山新一, 日化協月報, **20**, 1 (1969)
- 7) 化学工業日報, 昭和42年5月29日号
- 8) *Japan Chemical Week*, 昭和42年8月31日号
- 9) 山根巖美, 油脂, **30**, 44 (1977)
- 10) 富山新一, 油化学, **19**, 1 (1970)
- 11) 山根巖美, 化学と工業, **29**, 645 (1976)
- 12) 日経産業新聞, 昭和54年12月25日号~27日号
- 13) 須々木琳之助, 阿部 要, 大越俊昭, 油化学, **16**, 89 (1967)
- 14) *T. O. -Sulfonation/ Sulfation Process Information Booklet*
- 15) I. Yamane, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **55**, 81 (1978)
- 16) S. Toyoda, *AOCS 70th Annual Meeting*, April 29~May 3, 1979 San Francisco
- 17) 森 昭, 永山升三, 岡田広司, 油化学, **20**, 40 (1971)
- 18) 石渡 孝, 油脂, **29**, 30 (1976)
- 19) 植松重次郎, 産業と環境, **9**, 42 (1980)
- 20) 山根巖美, 永山升三, 柏 一郎, 桑村秀明, 安藤正治, 森 昭, 工業化学雑誌, **73**, 83 (1970)
- 21) 角屋 勇, 奥村 統, フレグランスジャーナル, **29**, 16 (1978)
- 22) 関口 一, 三浦千明, 大場健吉, 油化学, **24**, 25 (1975)
- 23) K. Oba et al, *Agr. Bio. Chem.*, **31**, 159 (1967)
- 24) B. Hunter et al, *Toxicology*, **5**, 359 (1976)
- 25) A. K. Palmer et al, *Toxicology*, **3**, 107 (1975)
- 26) Minegishi et al, *Chem Pharm Bull.*, **25**, 821 (1977)
- 27) 飯森正秀, 油化学, **20**, 42 (1971)
- 28) 飯森正秀, 油化学, **21**, 334 (1972)