

複合金属酸化物触媒による高機能非イオン型 界面活性剤とその応用

ライオン株式会社

1. ご紹介する技術

1. 高機能非イオン型界面活性剤

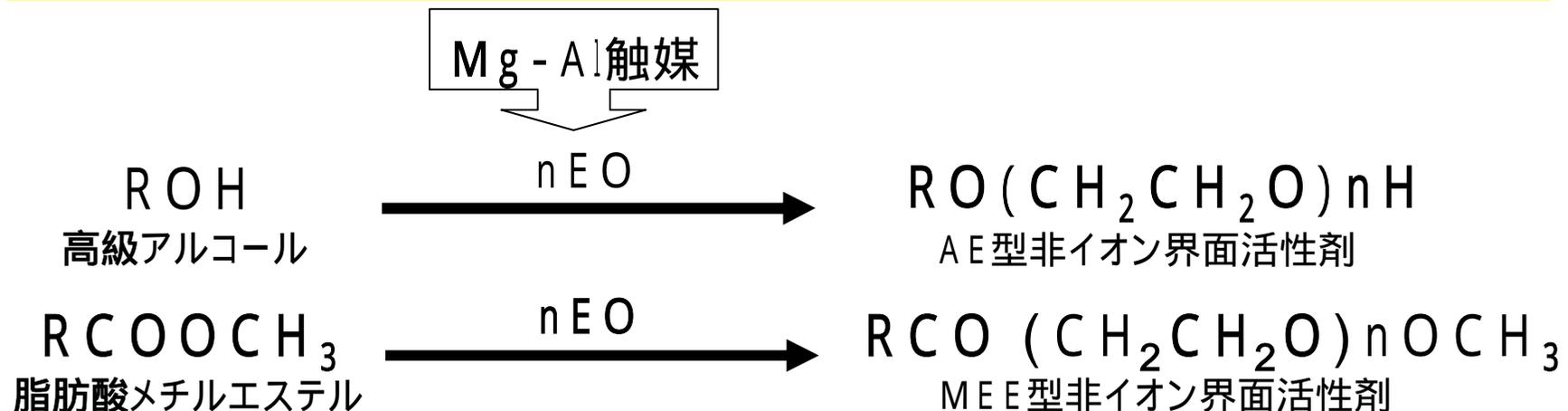
NRE (Narrow Range Ethoxylates)

= シャープな重合度分布を有するAE型非イオン界面活性剤
AE: Alcohol Ethoxylates

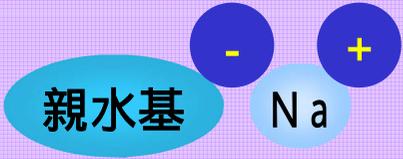
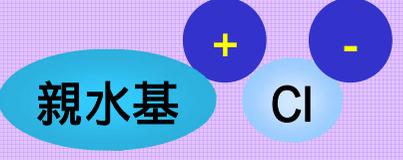
MEE (Methyl Ester Ethoxylates)

= 脂肪酸メチルエステルへの直接EO付加型非イオン界面活性剤

2. NRE、MEE合成のためのMg-Al酸化物触媒



2. 背景 (1) 非イオン界面活性剤の一般的特徴

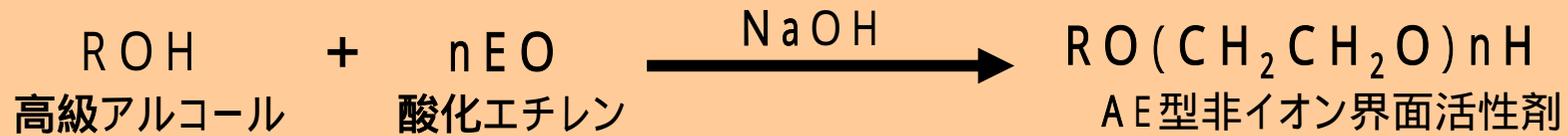
界面活性剤の種類	構造
陰イオン性界面活性剤:	疎水基 親水基 
陽イオン性界面活性剤:	疎水基 親水基 
非イオン性界面活性剤:	疎水基 親水基 
両性界面活性剤:	疎水基 

AE型非イオン性界面活性剤の一般的特長

- 低濃度で高い洗浄力
- イオン性物質(活性剤)と共用できる
- 低刺激性で、生分解性に優れる
- 親水-疎水バランスを自在に調整できる

2. 背景 (2) 従来技術

AE型非イオン界面活性剤の製造方法



高級アルコールに、アルカリ触媒で、EOを付加重合

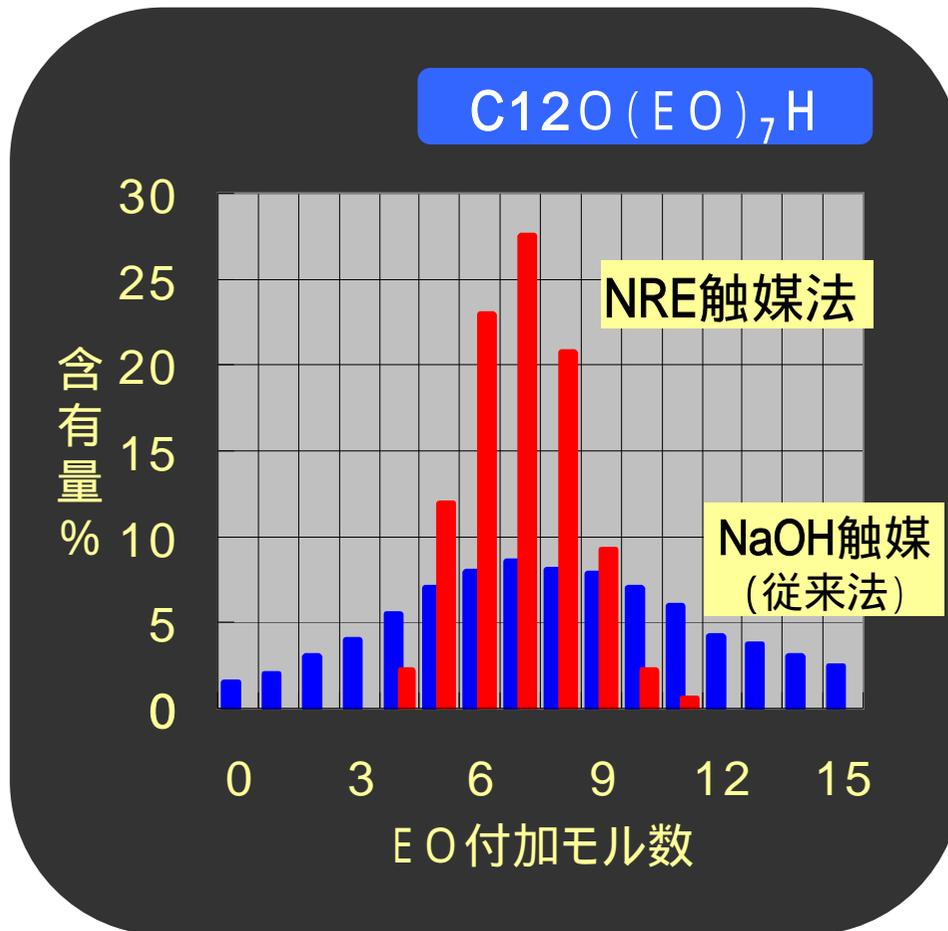
⇒ 様々なEO付加モル数を有するものの混合物に

疎水基	親水基	付加モル数(n)
CH ₃ -CH ₂ -····-CH ₂ -CH ₂ -	OH	n = 0
CH ₃ -CH ₂ -····-CH ₂ -CH ₂ -	O EO H	n = 1
CH ₃ -CH ₂ -····-CH ₂ -CH ₂ -	O EO EO H	n = 2
⋮	⋮	⋮
CH ₃ -CH ₂ -····-CH ₂ -CH ₂ -	O EO EO ··· EO EO H	n

3. 技術の概要 (1) N R E (Narrow Range Ethoxylates)

～シャープな付加モル数分布を有する A E 型非イオン活性剤～

Mg - Al 複合金属酸化物触媒を開発 シャープ化を実現



【NREの特長】

- EO付加モル数分布がシャープ
- 未反応アルコールが少ない
 - 所望EO付加モル体が多い



従来よりも

- ◆ 洗浄力(皮脂)が高い
- ◆ 浸透力、可溶化力に優れる
- ◆ 起泡力が高い
- ◆ 優れた増粘作用
- ◆ 臭気が良好

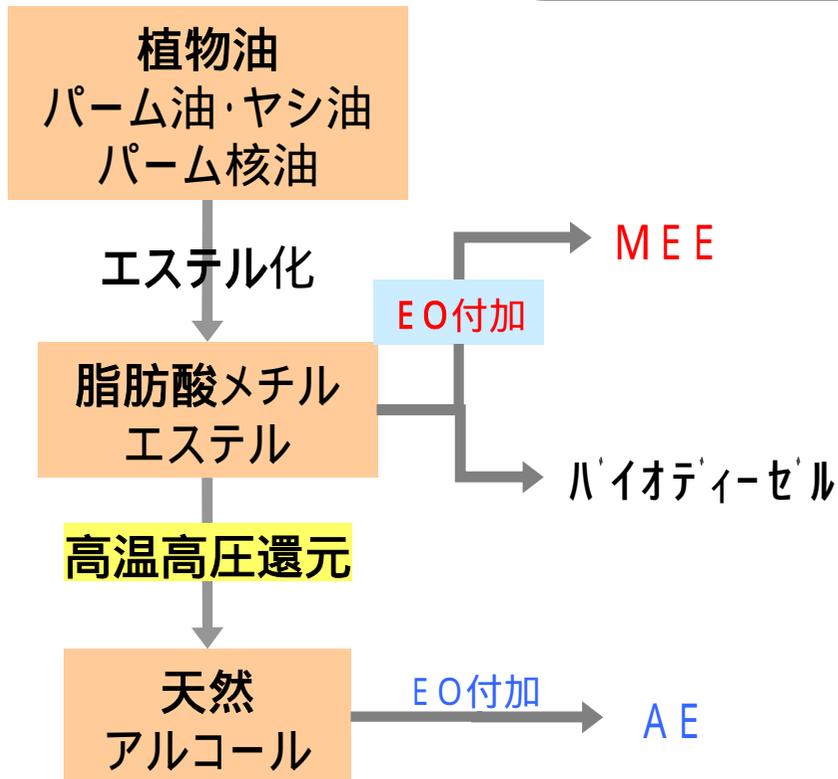
3. 技術の概要 (2) M E E (Methyl Ester Ethoxylates)



～ 脂肪酸メチルエステルへの直接 E O 付加型非イオン活性剤 ～



末端がメチル封鎖された構造 (活性水素を有さない)
従来の触媒では起こらない特異な反応



【MEEの特長】

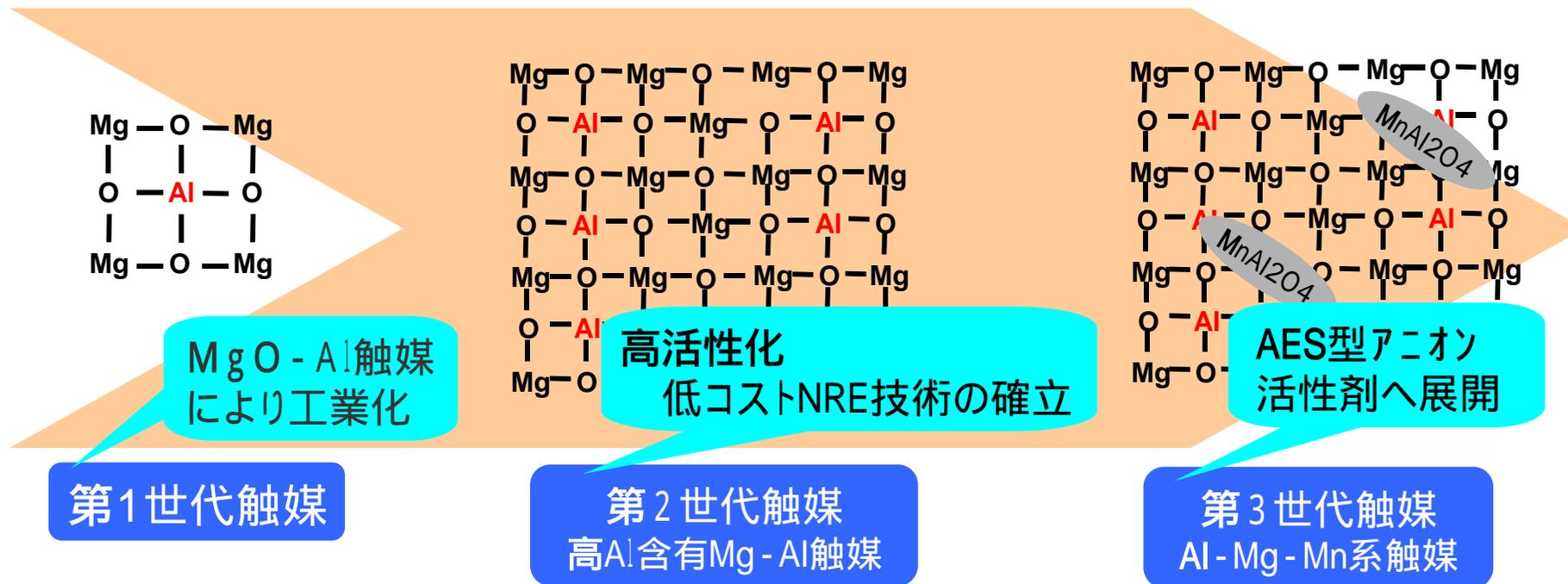
- (1) 再生可能資源の効率的な活用
 - 天然油脂から 2 step で製造
 - 様々な鎖長・原料を利用可能
- (2) 良好な物性
 - ゲル化領域が狭く、溶解性高い
- (3) 高い安全性
 - 生分解性、皮膚刺激性、魚毒性に優れる

4. 特許の説明・・・NRE触媒技術

NRE (Narrow Range Ethoxylates)

= シャープな重合度分布を有するAE型非イオン界面活性剤

AE: Alcohol Ethoxylates



4. 特許の説明 (1) 第1世代触媒

着想：酸触媒ではシャープな分布が得られる

しかし、
・副生物(ジオキサン等)

・触媒による装置腐食性 に問題

酸と塩基を同一表面上に共存させる固体触媒に

➤ 「MgO + Al」等で特異的に高い触媒活性

➤ 副生物・装置腐食の懸念無しにシャープ化を達成

【第1世代触媒対応特許】

登録番号	特許1892572(特公平6-15038)
発明の名称	アルコキシル化用触媒
出願日	1988/9/29

4. 特許の説明 (2) 第2世代触媒

第1世代触媒の課題：高活性化

解決手段：Al含有量を増やしたMg - Al複合酸化物触媒

触媒性状	第1世代	第2世代
Al含有量 (wt%)	3	27
触媒量 (wt%対アルコール)	2 ~ 4	0.1 ~ 0.3

触媒量を
大幅低減

関連技術：少量の水と接触させた後に触媒をろ過

(対応特許：No.3322587、3550248)

微量副生する高分子量PEG (ポリエチレングリコール) を触媒と共に除去

低コスト + 高品質なNREの製造技術を確立

【第2世代触媒対応特許】

登録番号	特許3174479	外国	US5750796、EPC826715 (GB、DE)
発明名称	活性水素を有する化合物のアルキレンオキサイド付加物の製造方法		
出願日	1995/3/28		

4. 特許の説明 (3) 第3世代触媒

第3世代触媒 水分の存在が不都合な場合に対応

- 具体的にはNREをさらに硫酸エステル化し、アニオン界面活性剤であるAES (Alchol Ethoxy Sulfates) に転換する場合など

解決手段: Mnを少量添加したAl-Mg-Mn系触媒

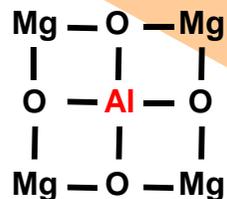
副生する高分子量PEG低減 過時の水添加が不要に



【第3世代触媒対応特許】

登録番号	特許3312883	出願日	1999/6/10
発明名称	アルコキシル化用触媒とその製造方法、およびこの触媒を用いるアルキレンオキサイド付加物の製造方法		
外国出願	US6504061、EPC965382(GB、DE、NL、SE)、SG2039		

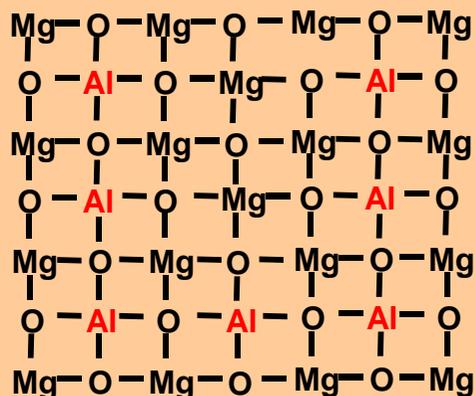
4. 特許の説明・・・NRE技術のまとめ



第1世代触媒

MgO-Al触媒
により工業化

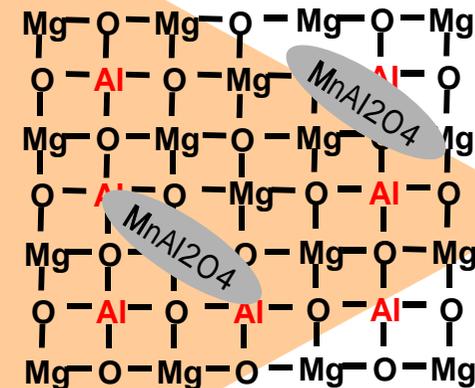
特許1892572号



第2世代触媒
高Al含有Mg-Al触媒

高活性化
低コストNRE技術の確立

特許3174479号



第3世代触媒
Al-Mg-Mn系触媒

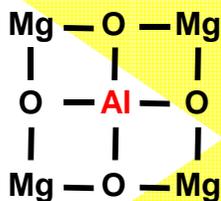
AES型アニオン活性
剤へ展開

特許3312883号

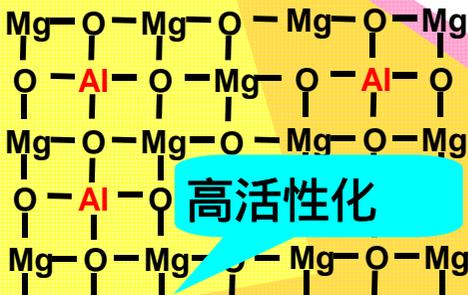
4. 特許の説明・・・MEE触媒技術

MEE (Methyl Ester Ethoxylates)

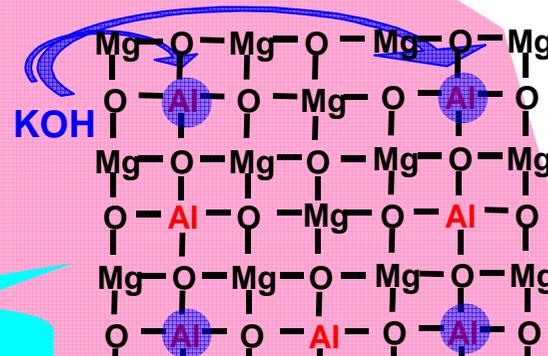
= 脂肪酸メチルエステルへの直接EO付加型非イオン界面活性剤



NRE用の第1世代触媒により工業化



EO付加モル数シャープ化
MEE技術の確立



4. 特許の説明 (4) M E E 製造用触媒

末端をメチル封鎖された脂肪酸メチルエステルに直接EO付加

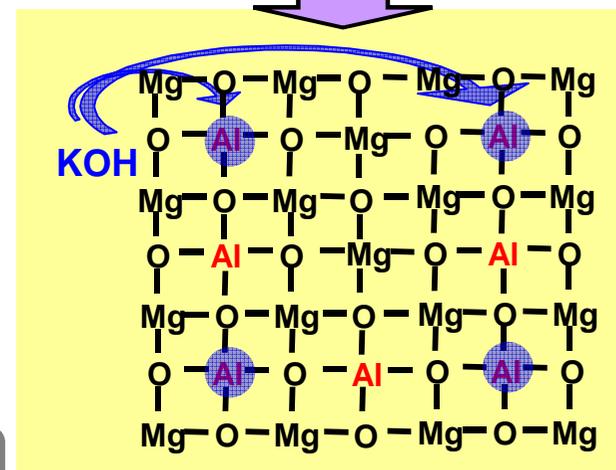
➤ NRE用触媒と同じ触媒により実施できる。

発明名称	脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキルエ - テルの製造方法		
登録番号	特許1965123	特許3563798	特許2940852
出願日	1991/3/5	1994/12/19	1994/12/19
備考	第1世代触媒	表面改質第2世代触媒 US5817844、6184400、DE4446064	

M E E 工業化

表面改質第2世代触媒により、
M E E のシャープ化 (EO付加モル数を制御)

安価で高品質な M E E 技術を確立



表面改質 (アルカリ部分被毒)

4. 特許の説明 (5)全体特許MAP (登録特許)

第1世代触媒

- NRE: 1892572
- MEE: 1965123

第2世代触媒

- NRE: 3174479

第3世代触媒

- NRE: 3312883

表面改質第2世代触媒

- MEE: 2940852
- MEE: 3563798

応用技術(工業用途)

- 液晶用洗浄剤: 3400037
- エマルジョン燃料用添加剤: 2973376
- 農薬用展着剤: 2959949

その他

- 製造技術: 3322587、3550248
- EOPO共重合(低泡性): 2800164

その他、家庭品分野多数有

5. 応用技術関連情報 (1) 商品化実績

商品化 家庭品分野に多くの実績

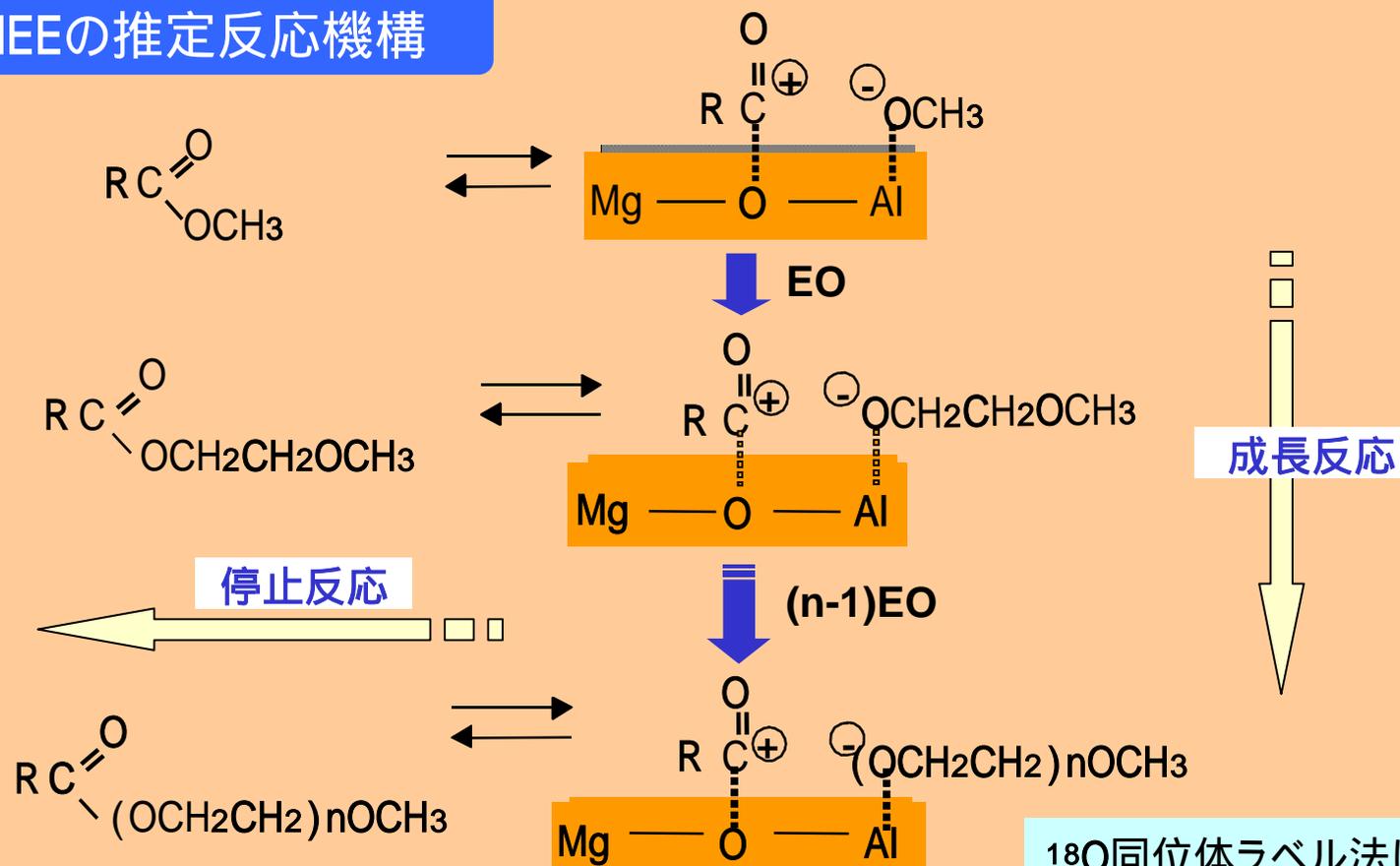
1986年～	NRE合成用触媒の基礎研究を開始
1990年	第1世代触媒の開発と工業化 NREを世界に先駆けて <u>食器用洗剤</u> の主基剤として導入
1990年～	脂肪酸メチルエステルへのエトキシル化(MEE)検討開始
1992年	MEEを <u>液体衣料用洗剤</u> 向け主基剤として導入
1994年	第2世代触媒の開発と工業化 気体-液体-固体の3相系反応に適したエトキシル化反応専用のリアクターを開発
1995年～	<u>液体衣料用洗剤、衣料用部分洗剤、衣料用漂白剤</u> 等の主基剤として次々と製品へ配合、上市
2000年	第3世代触媒の開発と工業化
2001年	高機能陰イオン性界面活性剤NRE-S (NRE-Sulfate) 用を <u>食器用洗剤</u> の主基剤として導入

5. 応用技術関連情報：(2)学会賞等

複合金属酸化物触媒による新規エトキシ化技術の開発と工業化

第39回油脂技術優秀論文賞 第1席(1996年)
第37回日化協技術賞総合賞(2005年)

MEEの推定反応機構

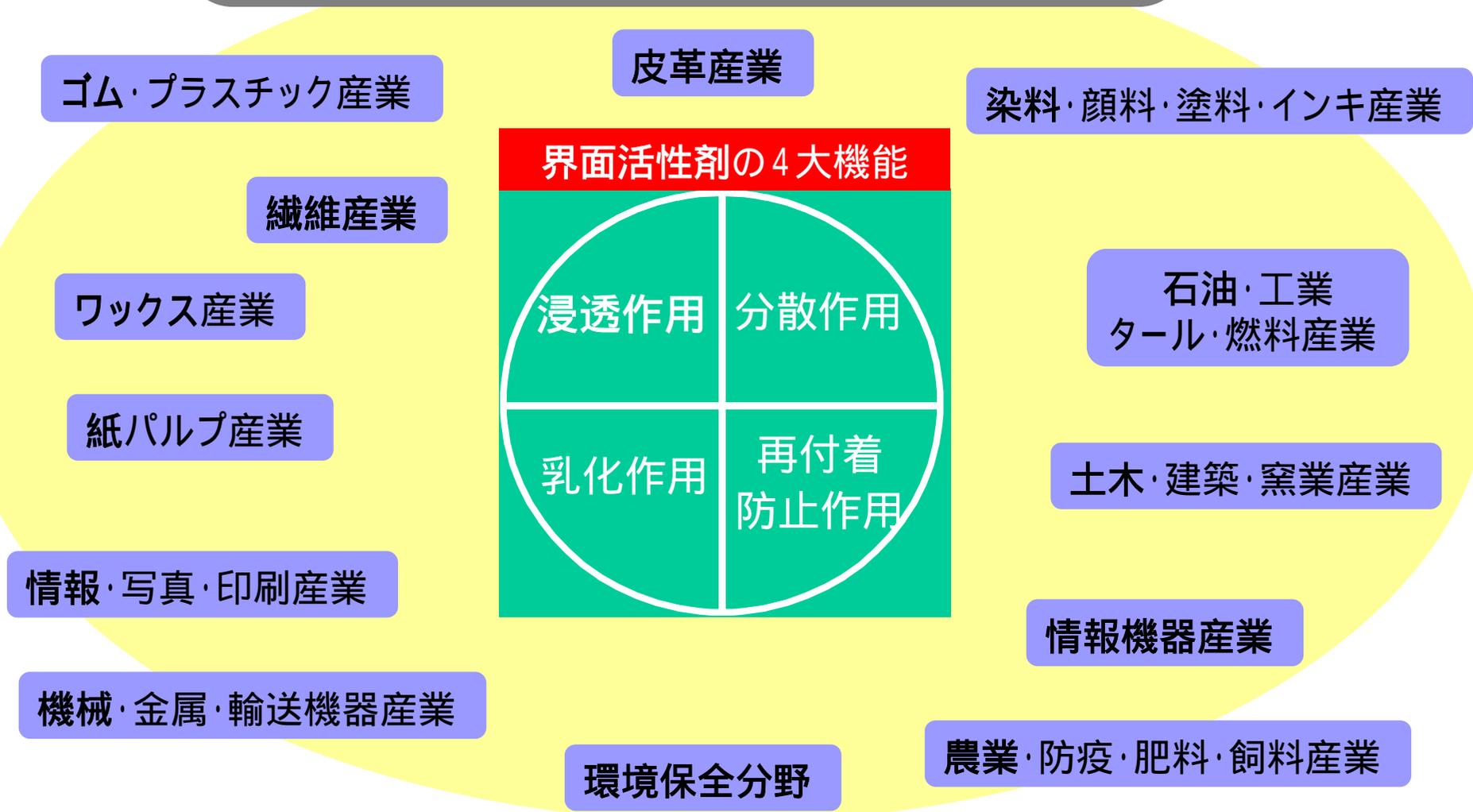


18O同位体ラベル法により確認

6. ビジネスプラン：(1)工業用途への展開

家庭品分野で実績あるNRE、MEE技術・・・

～ 工業用途、異業種分野への展開 ～



6. ビジネスプラン：(2)高付加価値応用製品へ

これまでは主に家庭品分野(各種洗剤等)で実績
異業種・分野への展開

ライオン(株)

- 特長ある基剤:NRE、MEE
- 特許網(触媒、製造法等.)
- 家庭品分野等で商品化実績
- ノウハウ(20年間の蓄積)

パートナー

- 異業種・分野における
- 技術
- ニーズ
- 顧客、販路など

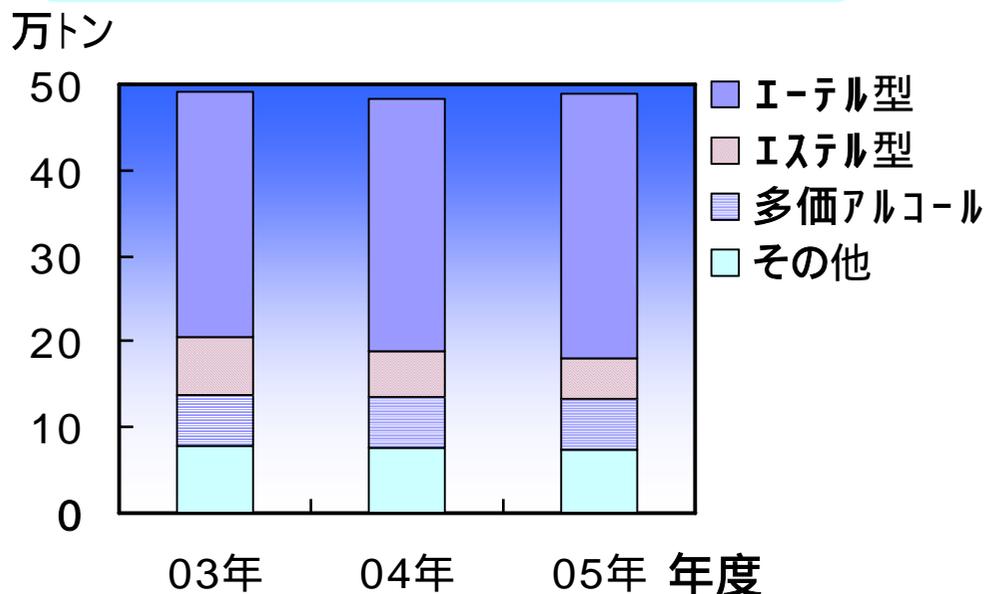
共同研究・開発

高付加価値製品

- NRE、MEE技術の特長を生かした
- 「剤」は弊社特許網でカバー 市場を独占

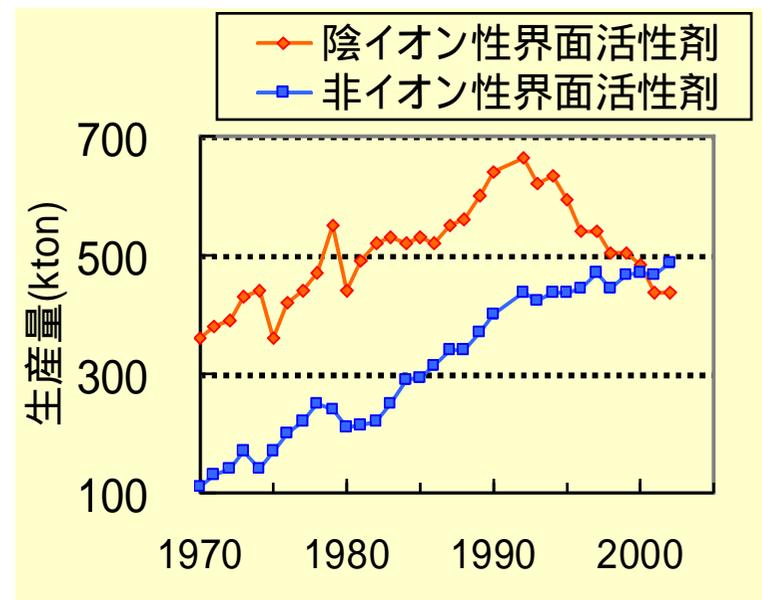
6. ビジネスプラン：(3)市場規模

非イオン界面活性剤の生産量推移



経済産業省鉱工業動態統計室資料より

界面活性剤の生産量推移



年間約50万トンの国内生産量で今後需要は高まる傾向

さらに、

拡大するアジア活性剤市場への展開も

2005年活性剤市場 Asia Pacific / Global=32% , 対95年 1.7倍

アジアは原料の供給源(マレーシア、インドネシアのパーム油など)でもある

6. ビジネスプラン：(4)市場性など

ターゲット 工業用途の既存分野の置換、新規分野開拓

市場性…汎用非イオン活性剤原料販売ベースで試算

*非イオン型界面活性剤を200円/kgとして計算
…価格は原料、構造などにより変動する

非イオン界面活性剤市場規模： 1000億円（年率2%成長）

売上げ予測： 1000～5000ton / 年の新規用途とすると、
2～10億円 / 年（シェア0.1～1%）

高付加価値応用分野への展開が収益性アップのポイント

6. ビジネスプラン：(5)ライセンス形態等

ライセンスの形態

- 触媒利用 : 実施許諾
- 界面活性剤利用 : 当社より販売

詳細については別途協議要

追加開発費

通常の界面活性剤の研究・開発費程度

- ・・・触媒合成、界面活性剤合成のノウハウ提供可能
- ・・・本界面活性剤を工業用途として製造・販売実績有

希望する支援

- 触媒利用 : ライセンス先紹介
- 界面活性剤 : 販路紹介
- 応用商品の開発 : 共同研究(紹介)



おはようからおやすみまで
くらしに夢をひろげる
LION

<http://www.lion.co.jp/>

御清聴ありがとうございました