

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5242147号
(P5242147)

(45) 発行日 平成25年7月24日(2013.7.24)

(24) 登録日 平成25年4月12日(2013.4.12)

(51) Int.Cl. F 1
C 0 9 K 3/00 (2006.01) C 0 9 K 3/00 Z
C 1 1 D 1/29 (2006.01) C 1 1 D 1/29

請求項の数 4 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2007-319701 (P2007-319701)	(73) 特許権者	000000918
(22) 出願日	平成19年12月11日(2007.12.11)		花王株式会社
(65) 公開番号	特開2009-143980 (P2009-143980A)		東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1
(43) 公開日	平成21年7月2日(2009.7.2)		〇号
審査請求日	平成22年10月7日(2010.10.7)	(74) 代理人	100087642
			弁理士 古谷 聡
		(74) 代理人	100076680
			弁理士 溝部 孝彦
		(74) 代理人	100091845
			弁理士 持田 信二
		(74) 代理人	100098408
			弁理士 義経 和昌
		(72) 発明者	光田 義徳
			和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会
			社研究所内

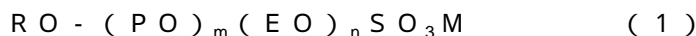
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 界面活性剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 下記一般式(1)で表される化合物の混合物であって、一般式(1)中のRが分岐鎖を有する炭化水素基である化合物の比率が0質量%以上50質量%以下である混合物40~58質量%、(b)炭素数が1~6の低級アルコールの一種以上13~20質量%、及び(c)水22~47質量%を含有する界面活性剤組成物。



(式中、Rは炭素数8~24の炭化水素基であり、POとEOは夫々プロピレンオキシ基とエチレンオキシ基であり、m、nはPO又はEOの付加モル数を示し、一般式(1)で表される化合物の混合物における平均値が、それぞれ0 < m < 1、0 < n ≤ 3となる数である。Mは陽イオンである。)

【請求項2】

(a)成分が、以下の工程(I)~(III)を含む工程から製造される一般式(1)で表される化合物の混合物である、請求項1記載の界面活性剤組成物。

工程(I)：炭素数8~24の炭化水素基を有するアルコール1モルにプロピレンオキサイドを平均で0モル超、1モル未満の範囲で付加させる工程。

工程(II)：上記工程(I)で得られたプロピレンオキサイド付加物にエチレンオキサイドを平均で0モル超、2.3モル以下の範囲で付加させる工程。

工程(III)：上記工程(II)で得られたアルコキシレート硫酸化し、次いで中和する工程。

【請求項 3】

(a)成分、(b)成分、及び(c)成分の比率が、これらの合計を100質量%とする図1の三角図表における点(W) [(a)成分=50質量%、(b)成分=18質量%、(c)成分=32質量%]、点(X) [(a)成分=58質量%、(b)成分=18質量%、(c)成分=24質量%]、点(Y) [(a)成分=58質量%、(b)成分=13質量%、(c)成分=29質量%]、及び点(Z) [(a)成分=50質量%、(b)成分=13質量%、(c)成分=37質量%)の4点を結ぶ直線で囲まれた範囲内で含有する、請求項1又は2記載の界面活性剤組成物。

【請求項 4】

(a)成分、(b)成分、及び(c)成分を合計で90質量%以上含有する請求項1～3の何れか1項記載の界面活性剤組成物。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、界面活性剤組成物に関する。具体的には、特定の構造を有するアルキルエーテル硫酸エステル塩を含有する界面活性剤組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩は、高級アルコール又はそのアルキレンオキサイド付加物の硫酸エステル塩からなるアニオン界面活性剤であり、皮膚に対する刺激が少なく、液体洗浄剤、例えば、食器用洗剤、シャンプー、衣料用洗剤等の主活性剤として広く使用されている。

20

【0003】

ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩では、アルキル基が洗浄力、組成物中の安定性に占める影響は極めて大きい。アルキル基が直鎖であるものは洗浄力に優れるが、安定性においては低温での析出、ゲル化等が起こり、またアルキル基に分岐があるものは洗浄力は劣るが、安定性においては良好である。

【0004】

また、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩はその一般的な製造法から、単一な物質ではなく、また、主には水を含む組成物として流通されている。その組成物中の一般的なポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩の含有量は、溶液物性から、30質量%未満若しくは70質量%付近となっている。該含有量が30質量%未満の場合、組成物の貯槽や反応槽の容量や生産効率、輸送にかかる経費等の面から好ましいとは言えない。そのため可能な限り高濃度であることが望ましい。また80質量%を超えると流動性が無いため取扱いの面で好ましいとは言えない。

30

【0005】

このように、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩を高濃度に含有する組成物は、工業段階では有用であり、従来そのような組成物を得るための技術が種々提案されている。特許文献1には、所定の製造方法により、エタノール、水、高級第二アルコールエトキシレート硫酸エステル塩を所定比率で含有する溶液が得られることが開示されている。また、特許文献2には、所定の製造方法により、高濃度でアルコールエトキシルサルフェートを含有し、実質的にエタノールやメタノール等の低級アルコールを含まない液状の表面活性組成物が得られることが開示されている。

40

【特許文献1】特開昭49-15706号公報

【特許文献2】特開平3-93900号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上記のように、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩のアルキル基の構造は、物性や性能に大きく影響する。一方、分岐鎖のアルキル基の比率が50質量%以

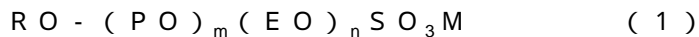
50

下のアルキル組成を有するアルコールに、平均で0モル超、1モル未満の範囲で付加させたプロピレンオキサイド付加物は洗浄力に優れることが本発明者により確認されている。そのため種々の洗浄剤の製造原料としてはかかる化合物を高濃度で含有し、且つ安定性に優れた組成物であることが望ましい。しかしながら、従来の技術では、このようなポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩を高濃度で配合した場合に、低温から室温での安定性が損なわれることがあった。本発明の課題は、プロピレンオキサイドが付加した構造を有するポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩を高濃度で含有し、且つ安定性にも優れた液状の界面活性剤組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、(a) 下記一般式(1)で表される化合物の混合物であって、一般式(1)中のRが分岐鎖を有する炭化水素基である化合物の比率が0質量%以上50質量%以下である混合物〔以下、(a)成分という〕40~58質量%、(b)炭素数が1~6の低級アルコール〔以下、(b)成分という〕の一種以上13~20質量%、及び(c)水〔以下、(c)成分という〕22~47質量%を含有する界面活性剤組成物に関する。



(式中、Rは炭素数8~24の炭化水素基であり、POとEOは夫々プロピレンオキシ基とエチレンオキシ基であり、m、nはPO又はEOの付加モル数を示し、一般式(1)で表される化合物の混合物における平均値が、それぞれ $0 < m < 1$ 、 $0 < n < 2.3$ となる数である。Mは陽イオンである。)

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、有効成分である(a)成分の濃度が高く、組成物の安定性に優れ、特に低温から室温(例えば20~30)でも均一液状を維持できる界面活性剤組成物が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

〔(a)成分〕

式(1)において、Rは、好ましくは炭素数12~20の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基又はアルケニル基である。Rの炭素数が9~24であれば、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩の、界面活性及び水に対する溶解性のバランスが良好である。アルキル基及びアルケニル基としては、各種デシル基、各種ドデシル基、各種テトラデシル基、各種ヘキサデシル基、各種オクタデシル基、各種イコシル基、各種ドコシル基、各種オクタデセニル基等が挙げられる。

【0010】

(a)成分は、一般式(1)中のRがアルキル基である化合物を含むことが好ましい。また、Rの炭素数が8~16、更に10~14、特に12~14である化合物を含むことが好ましい。よって、一般式(1)中のRはアルキル基が好ましく、炭素数は8~16、更に10~14、特に12~14が好ましい。(a)成分は、石化原料由来のアルコール又は油脂原料由来のアルコールから誘導されたものが使用できる。

【0011】

また、一般式(1)中のmはPO付加モル数であり、(a)成分における平均値が0超であって1未満となる数であるが、製造時における反応性から、平均値は好ましくは0.1~0.9であり、より好ましくは0.2~0.7である。

【0012】

また、一般式(1)中のnのEO付加モル数であり、(a)成分における平均値が0超であって2.3以下となる数であり、洗浄性や安定性から、平均値は好ましくは0.5~2であり、より好ましくは1~2である。

【0013】

また、一般式(1)中のMは、塩を形成する陽イオン基であり、アルカリ金属イオン、

10

20

30

40

50

アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン、およびトリエタノールアンモニウムイオン等のアルカノールアンモニウムイオン等が挙げられる。アルカリ金属としてはナトリウム、カリウム、リチウムなどが、またアルカリ土類金属としてはカルシウムが挙げられるが、これらの中でナトリウム、カリウムがより好ましく、ナトリウムが特に好ましい。

【0014】

本発明の界面活性剤組成物に用いられる(a)成分は、特に限定されるものではないが、例えば、以下の工程(I)~(III)を含む工程から製造することができる。

工程(I)：炭素数8~24の炭化水素基、好ましくはアルキル基を有するアルコール1モルにプロピレンオキシドを平均で0モル超、1モル未満の範囲で付加させる工程。

工程(II)：上記工程(I)で得られたプロピレンオキシド付加物にエチレンオキシドを平均で0モル超、2.3モル以下の範囲で付加させる工程。

工程(III)：上記工程(II)で得られたアルコキシレート硫酸化し、次いで中和する工程。

【0015】

前記工程(I)で使用されるアルコールの具体例としては、ヤシ油、パーム油又は牛脂等から誘導された天然アルコール、並びに、オキソ法、チーグラ法及びパラフィン直接酸化法等によって得られた合成高級アルコール等が挙げられる。アルコールは、飽和、不飽和のいずれでもよく、1級、2級のいずれでもよいが、飽和、1級が好ましい。また、アルコールは分岐鎖のものを用いることもできるが、(a)成分中の、一般式(1)中のRが分岐鎖を有する炭化水素基である化合物の比率が0質量%以上50質量%以下となるように用いる必要がある。

【0016】

また、上記アルコール1モルに対するプロピレンオキシドの使用量は、一般式(I)で表されるポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩を製造できる量であることが好ましい。具体的には、上記アルコール1モルに対するプロピレンオキシドを0モル超であって1モル未満の数であるが、製造時における反応性から、好ましくは0.1~0.9モルであり、より好ましくは0.2~0.7モルである。

【0017】

工程(II)は、上記工程(I)で得られたプロピレンオキシド付加物にエチレンオキシドを平均で0モル超、2.3モル以下の範囲で付加させる工程である。上記アルコール1モルに対するエチレンオキシドの使用量は、(a)成分を製造できる量であることが好ましい。具体的には、上記アルコール1モルに対するエチレンオキシドが平均で0モル超であって2.3モル以下の数であるが、洗浄性や安定性より、好ましくは0.5~2モルであり、より好ましくは1~2モルである。

【0018】

工程(I)、(II)を実施する方法としては、従来公知の方法が使用可能である。すなわち、オートクレーブにアルコールとアルコールに対し0.5~1モル%のKOH等を触媒として仕込み、昇温・脱水し、130~160の温度で、それぞれ所定量のプロピレンオキシド及びエチレンオキシドを付加反応させることにより製造できる。このとき、付加形態はブロック付加であり、かつプロピレンオキシド付加〔工程(I)〕、エチレンオキシド付加〔工程(II)〕の順に行う。使用するオートクレーブには攪拌装置、温度制御装置、自動導入装置を備えられていることが望ましい。

【0019】

工程(III)は、上記工程(II)で得られたアルコキシレート硫酸化し、次いで中和させる工程である。硫酸化の方法としては、三酸化硫黄(液体又は気体)、三酸化硫黄含有ガス、発煙硫酸、クロルスルホン酸等を用いる方法が挙げられるが、特に、廃硫酸及び廃塩酸等の発生を防止する観点から、三酸化硫黄をアルコキシレートと同時にガス状又は液状で連続的に供給する方法が好ましい。

【0020】

硫酸化物の中和方法としては、所定量の中和剤へ硫酸化物を添加・攪拌しながら中和を

10

20

30

40

50

行うバッチ式と、硫酸化物と中和剤を配管内へ連続的に供給し、攪拌混合機にて中和を行う連続式などが挙げられるが、本発明では中和方法に限定はない。ここで使用される中和剤としてはアルカリ金属水溶液、アンモニア水、トリエタノールアミンなどが挙げられるが、アルカリ金属水溶液が好ましく、より好ましくは水酸化ナトリウムである。

【0021】

上記のようにして得られた(a)成分は、該(a)成分の濃度が10~70質量%の水溶液になるように中和処理される。これを用いて、最終的に(a)~(c)成分が本発明所望の比率となるように調整する。なお、中和剤(水酸化ナトリウム等)又はその水溶液に(b)成分を混合して中和を行うことは、製法の簡易さ等から好ましい。

【0022】

(a)成分は、前記一般式(1)で表される化合物の混合物であり、一般式(1)中のRが分岐鎖を有する炭化水素基である化合物の質量比率(以下、分岐率という)が0質量%以上50質量%以下の混合物である。分岐率は0~40質量%が好ましい。このような分岐率の(a)成分は、洗浄剤の用途において有用である。

【0023】

本発明の界面活性剤組成物は、(a)成分であるポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩の混合物を40~58質量%、好ましくは50~58質量%、特に好ましくは52~56質量%含有する。なお、本発明において、「ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩」には、アルケニル基等、アルキル基以外の構造を有するものも、便宜上、包含するものとする。

【0024】

〔(b)成分〕

(b)成分としては、特に限定されるものではないが、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール等が挙げられ、エタノールが好ましい。本発明の界面活性剤組成物は、(b)成分を13~20質量%、好ましくは13~18質量%、特に好ましくは13~16質量%含有する。

【0025】

〔(c)成分〕

(c)成分の水は、本発明の界面活性剤組成物や未反応分および無機塩類の残部であり、組成物中の含有量は22~47質量%、好ましくは34~42質量%、より好ましくは36~40質量%である。

【0026】

〔界面活性剤組成物〕

本発明の界面活性剤組成物では、(a)~(c)成分の比率が、これら3者の合計を100質量%とした時、図1の三角図表における点(W)〔(a)成分=50質量%、(b)成分=18質量%、(c)成分=32質量%〕、点(X)〔(a)成分=58質量%、(b)成分=18質量%、(c)成分=24質量%〕、点(Y)〔(a)成分=58質量%、(b)成分=13質量%、(c)成分=29質量%〕、及び点(Z)〔(a)成分=50質量%、(b)成分=13質量%、(c)成分=37質量%〕の4点を結ぶ直線で囲まれた範囲内で含有することが、組成物の安定性、特に温度変化に対する安定性の維持の観点から好ましい。

【0027】

本発明の界面活性剤組成物は、組成物の安定性を維持できる範囲で、(a)~(c)成分以外の成分を含有していてもよい。好ましくは、(a)~(c)成分の合計が、組成物中、90質量%以上、特に90~99質量%、更に95~98質量%であることである。

【0028】

その他に配合できる成分としては、硫酸化反応後に残留するポリオキシアルキレンアルキルエーテル、中和時に副生する無機硫酸塩および過剰となるアルカリ金属、また、リン酸塩、クエン酸塩などのpH緩衝剤や防腐剤、抗菌剤、金属キレート剤等が挙げられる。

【0029】

10

20

30

40

50

また、本発明の界面活性剤組成物は、常温（20）にて粘度が1000 mPa・s以下、好ましくは500 mPa・s以下、より好ましくは200 mPa・s以下、特に好ましくは100 mPa・s以下である。この粘度は、ブルックフィールド形（B形）粘度計により20の条件で測定されたものである。

【0030】

本発明の界面活性剤組成物は、pH（20）が中性（6～7）以上であることが好ましい。また、本発明の界面活性剤組成物は、液体洗浄剤組成物の成分として好適に使用することができる。この場合、該液体洗浄剤組成物には、必要に応じて色素、香料、可溶化剤、ビルダー等の補助剤を適宜加えることができる。更に、洗浄力や泡立ちを調整する目的で、他のアニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、アミド型非イオン界面活性剤等を添加することができる。かかる液体洗浄剤組成物は、例えば、シャンプー、ボディシャンプー、台所用洗剤、リキッドソープ等に用いられる。

10

【実施例】

【0031】

実施例1～5

炭素数12のアルコール（花王（株）、製品名：カルコール2098）3447 g、炭素数14のアルコール（花王（株）、製品名：カルコール4098）1341 g、およびKOH 6.8 gを攪拌装置、温度制御装置、自動導入装置を備えたオートクレーブに仕込み、110、1.3 kPaにて30分間脱水を行った。脱水後窒素置換を行い、120まで昇温した後、プロピレンオキシドを575 g仕込んだ。120にて付加反応・熟成を行った後、145に昇温し、エチレンオキシドを1625 g仕込んだ。145にて付加反応・熟成を行った後、80まで冷却し、4.0 kPaで未反応のエチレンオキシドを除去した。未反応エチレンオキシド除去後、7.3 gの酢酸をオートクレーブ内に加え、80で30分間攪拌した後、抜き出しを行い、平均プロピレンオキシド付加モル数が0.4モル、平均エチレンオキシド付加モル数が1.5モルであるアルコキシレートを得た。

20

【0032】

得られたアルコキシレートを、SO₃ガスを用いて薄膜式硫酸化反応器にて硫酸化した。得られた硫酸化物にエタノールを含有する水酸化ナトリウム溶液を加えて、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩〔（a）成分〕の濃度が52～56質量%、エタノール〔（b）成分〕の濃度が13～16質量%の水溶液になる様に中和した。調製したサンプルの粘度と外観を以下の方法で評価した。結果を表1に示す。

30

【0033】

<粘度>

調製したサンプルを測定温度に設定した恒温槽で1時間静置させた後に、株式会社トキメック製デジタル粘度計（DVL-B11形）を用いて測定した。粘度は、20で測定した。

【0034】

<外観>

調製したサンプルを槽内の温度が一定に制御できる恒温槽内にて20で1日静置させた後の状態を目視観察した。

40

【0035】

実施例6

炭素数12および13を主とする高級アルコール（商品名；Shell社製NEODOL 23、分岐率20質量%）4440 g、およびKOH 6.4 gを攪拌装置、温度制御装置、自動導入装置を備えたオートクレーブに仕込み、110、1.3 kPaにて30分間脱水を行った。脱水後窒素置換を行い、120まで昇温した後、プロピレンオキシドを530 g仕込んだ。120にて付加反応・熟成を行った後、145に昇温し、エチレンオキシドを2015 g仕込んだ。145にて付加反応・熟成を行った後、80まで冷却し、4.0 kPaで未反応のエチレンオキシドを除去した。未反応エチレン

50

オキサイド除去後、12.7gの90%乳酸をオートクレーブ内に加え、80℃で30分間攪拌した後、抜き出しを行い、平均プロピレンオキサイド付加モル数が0.4モル、平均エチレンオキサイド付加モル数が2.0モルであるアルコキシレートを得た。

【0036】

得られたアルコキシレートを、SO₃ガスを用いて薄膜式硫酸化反応器にて硫酸化した。得られた硫酸化物にエタノールを含有する水酸化ナトリウム溶液を加えて、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩〔(a)成分〕の濃度が54質量%、エタノール〔(b)成分〕の濃度が15質量%の水溶液になる様に中和した。調製したサンプルの粘度と外観を実施例1等と同様の方法で評価した。結果を表1に示す。

【0037】

比較例1～3

実施例1～5および6と同じ方法で得られたポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩を含む反応生成物を濃縮して揮発成分を除去した後、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩〔(a)成分〕の濃度が52～58質量%、エタノール〔(b)成分〕の濃度が12質量%の水溶液になる様に調製した。調製したサンプルについて実施例1等と同様の評価をした結果を表1に示す。

【0038】

【表1】

		実施例						比較例			
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	
組成 (質量%)	(a)	AES(1)	52	52	54	56	56	—	52	56	—
		AES(2)	—	—	—	—	—	54	—	—	58
	(b)	エタノール	14	16	15	14	16	15	12	12	12
	(c)	水	33.3	31.3	30.2	29.2	27.2	29.1	35.3	31.2	28
		未反応分	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	1.7	0.6	0.6	1.8
		硫酸ナトリウム	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2
		合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100
粘度 (mPa·s/20°C)		104	61	75	300	53	55	測定 不可	測定 不可	4300	
外観		液状	液状	液状	液状	液状	液状	ゲル状	ゲル状	液状	

【0039】

(注)

・AES(1)：一般式(1)中のRが炭素数12及び14の直鎖アルキル基、Mがナトリウムの化合物の混合物であって、mが平均で0.4、nが平均で1.5、Mがナトリウム、分岐率0質量%の混合物

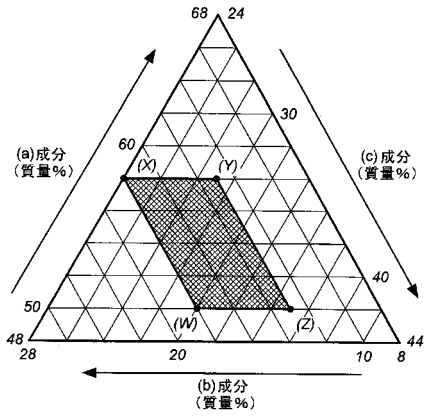
・AES(2)：一般式(1)中のRが炭素数12及び13のアルキル基、Mがナトリウムの化合物の混合物であって、mが平均で0.4、nが平均で2.0、分岐率20質量%の混合物

【図面の簡単な説明】

【0040】

【図1】本発明の界面活性剤組成物における(a)～(c)成分の組成を示す三角図表である。

【 図 1 】



- 点 (W) : (a) 成分 = 50 質量%、(b) 成分 = 18 質量%、(c) 成分 = 32 質量%
- 点 (X) : (a) 成分 = 58 質量%、(b) 成分 = 18 質量%、(c) 成分 = 24 質量%
- 点 (Y) : (a) 成分 = 58 質量%、(b) 成分 = 13 質量%、(c) 成分 = 29 質量%
- 点 (Z) : (a) 成分 = 50 質量%、(b) 成分 = 13 質量%、(c) 成分 = 37 質量%

フロントページの続き

- (72)発明者 河野 潤
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内
(72)発明者 千葉 圭祐
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

審査官 木村 拓哉

- (56)参考文献 特開2009-35726(JP,A)
特開2009-132823(JP,A)
特開昭62-107000(JP,A)
特開昭61-157589(JP,A)
特開昭63-395(JP,A)
独国特許出願公開第4436066(DE,A1)
特表2001-508487(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09K 3/00
C11D 1/29