

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4703852号  
(P4703852)

(45) 発行日 平成23年6月15日 (2011.6.15)

(24) 登録日 平成23年3月18日 (2011.3.18)

(51) Int. Cl.	F I
<b>C 1 1 D</b> 3/37 (2006.01)	C 1 1 D 3/37
<b>A 2 3 L</b> 1/035 (2006.01)	A 2 3 L 1/035
<b>C O 8 G</b> 81/00 (2006.01)	C O 8 G 81/00

請求項の数 18 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2000-571065 (P2000-571065)	(73) 特許権者	390035448
(86) (22) 出願日	平成11年8月26日 (1999.8.26)		フォルシュングスツェントルム・ユーリッ
(65) 公表番号	特表2002-525392 (P2002-525392A)		ヒ・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレン
(43) 公表日	平成14年8月13日 (2002.8.13)		クテル・ハフツング
(86) 国際出願番号	PCT/DE1999/002748		ドイツ連邦共和国、ユーリッヒ、ウイルヘ
(87) 国際公開番号	W02000/012660		ルム-ヨーネン-ストラッセ (番地なし)
(87) 国際公開日	平成12年3月9日 (2000.3.9)	(74) 代理人	100069556
審査請求日	平成18年5月25日 (2006.5.25)		弁理士 江崎 光史
(31) 優先権主張番号	198 39 054.8	(74) 代理人	100092244
(32) 優先日	平成10年8月28日 (1998.8.28)		弁理士 三原 恒男
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100111486
			弁理士 鍛冶澤 實

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 界面活性剤の性能を向上させる方法および微小エマルジョン中の層状中間層を抑制する方法並びにそれに添加される添加物を含有する界面活性剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水溶性部分および水不溶性部分を有する添加物を添加することによって界面活性剤の性能を向上させる方法において、添加物として水溶性ブロック A と水不溶性ブロック B とを有する A B - 型ブロックコポリマーを添加することを特徴とする、上記方法。

【請求項 2】

水 - 油 - 界面活性剤の混合物において層状相を抑制する方法において、水 - 油 - 界面活性剤の混合物に添加物として水溶性ブロック A と水不溶性ブロック B とを有する A B - 型ブロックコポリマーを添加することを特徴とする、上記方法。

【請求項 3】

添加物が添加される、油 - 水 - 界面活性剤の混合物のための単一相領域の温度状態を安定化させる方法において、水 - 油 - 界面活性剤の混合物に添加物として水溶性ブロック A と水不溶性ブロック B とを有する A B - 型ブロックコポリマーを添加することを特徴とする、上記方法。

【請求項 4】

界面活性剤を含有する、油 - 水 - 界面活性剤の混合物の表面張力を低下させる方法において、油 - 水 - 界面活性剤の混合物に添加物として水溶性ブロック A と水不溶性ブロック B とを有するブロックコポリマーを添加することを特徴とする、上記方法。

【請求項 5】

ブロックコポリマーとして A B、A B A または B A B - 型に従う構造を有する化合物を

添加する請求項 1 ~ 4 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 6】

油溶性でかつ脂肪族炭化水素に可溶性のブロック B を使用する請求項 1 ~ 5 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 7】

ブロック A が 5 0 0 u ~ 6 0 0 0 0 u の分子量を有する請求項 1 ~ 6 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 8】

ブロック B が 5 0 0 u ~ 6 0 0 0 0 u の分子量を有する請求項 1 ~ 7 のいずれか一つに記載の方法。

10

【請求項 9】

ブロック A としてポリエチレンオキシド ( P E O ) を使用する請求項 1 ~ 8 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 10】

ブロック B としてポリジエンまたは少なくとも部分的に水素化されたポリジエンを使用する請求項 1 ~ 9 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 11】

ブロック B が側鎖としてメチル、エチル、フェニルおよびビニルより成る群から選択される少なくとも 1 種類の成分を有する請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

20

水溶性ブロック A と脂肪族炭化水素および鉱油に溶解する水不溶性ブロック B とを有する A B - 型ブロックコポリマーを界面活性剤、洗剤、化粧品または食品のための添加物として、水 - 油 - 界面活性剤の混合物中で層状相の発生を抑制し、構造状の大きさを増大させそして界面活性剤を含有する油 - 水の混合物の表面張力を低下させるために用いる方法。

【請求項 13】

5 0 0 u ~ 6 0 0 0 0 u の分子量を有する水溶性ブロック A を持つ A B - 型ブロックコポリマーを使用する請求項 12 に記載の A B - 型ブロックコポリマーを用いる方法。

【請求項 14】

5 0 0 u ~ 6 0 0 0 0 u の分子量を有する水不溶性ブロック B を持つ A B - 型ブロックコポリマーを使用する請求項 12 または 13 に記載の A B - 型ブロックコポリマーを用いる方法。

30

【請求項 15】

A B - 型ブロックコポリマーがブロック A としてポリエチレンオキシド ( P E O ) を有する請求項 12 ~ 14 のいずれか一つに記載の A B - 型ブロックコポリマーを用いる方法。

【請求項 16】

ブロック B としてポリジエンまたは少なくとも部分的に水素化されたポリジエンを使用する請求項 12 ~ 15 のいずれか一つに記載の A B - 型ブロックコポリマーを用いる方法。

40

【請求項 17】

ブロック B が側鎖としてメチル、エチル、ベンジルおよびビニルより成る群から選択される少なくとも 1 種類の成分を有する請求項 12 ~ 16 のいずれか一つに記載の A B - 型ブロックコポリマーを用いる方法。

【請求項 18】

A B - 型ブロックコポリマーが A B 、 A B A または B A B - 型の構造を有する化合物である請求項 12 ~ 17 のいずれか一つに記載の A B - 型ブロックコポリマーを用いる方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

50

**【産業上の利用分野】**

本発明は、層状中間相、特に微小エマルジョンおよびエマルジョン中のそれを同時に抑制しながら界面活性剤の性能を向上させる方法並びに添加物が混入されている界面活性剤に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

従来技術によれば、エマルジョンおよび微小エマルジョン(microemulsion) は非イオン系、アニオン系またはカチオン系界面活性剤で安定化される。これらの界面活性剤は極性溶媒(例えば水)中で非極性溶媒(油)をまたは油中で水を安定化させることができる。界面活性剤の性能は水中で一定の油をまたは油中で一定の水を安定化させるために必要とされる界面活性剤の量によって表される。更に水-油-界面活性剤の混合物の場合にはエマルジョンと微小エマルジョンとは区別される。微小エマルジョンは熱力学的に安定であるが、エマルジョンは熱力学的に不安定であり解乳し易い。顕微鏡上の水準では、この区別は微小エマルジョン中に乳化された液体がエマルジョン(例えば $10^{-12}$   $\mu\text{L}$ )中よりも少ない液量(例えば $10^{-15}$   $\mu\text{L}$ )で表されることによって判る。それ故に熱力学的に不安定なエマルジョンは比較的大きな構造を示す。

**【0003】**

層状中間相は微小エマルジョン系において発生し得る。層状中間相は光学的異方性および粘度増加をもたらす。これらの性質は、層状中間相が洗い流せないのので例えば洗剤にとって望ましくない。

**【0004】**

更に添加物はエマルジョンおよび微小エマルジョンの温度挙動に一般に影響を及ぼす。例えば油-水-界面活性剤混合物の単相領域が他の温度領域に移動することが、添加物を混入した時に相グラフで観察することができる。この移動は $10$  ( $18^{\circ}\text{F}$ )の程度であり得る。しかしながらこれは、単相領域で優勢である新しい温度挙動に適合させるために界面活性剤組成を変えることを必要とさせる。更に、界面活性剤を節約しながら少なくとも同じ程度に良好な乳化挙動を得ることが要求され、かつ例えば洗剤の洗浄力を向上させるのに重要である表面張力の低下が要求されている。

**【0005】****【発明が解決しようとする課題】**

それ故に本発明の課題は、界面活性剤の性能を向上させそして水と油との間の表面張力を界面活性剤の存在下に更に著しく低下させることである。更に微小エマルジョンあるいは水-油-界面活性剤の混合物中での層状相の発生を抑制するべきである。エマルジョンおよび微小エマルジョンの温度挙動は添加物の添加によって影響を受けないままでなければならない。即ち、温度に関しての相グラフの単相領域の位置が添加物の添加によって実質的に影響を受けるべきでない。単相領域の位置が温度に関して影響を及ぼさない添加物を提供すべきである。同様に上述の長所を有し、かつ例えば残っている洗剤調製物の組成を変更する必要なしに洗剤に混入することができるべきである。乳化された液体粒子の大きさがエマルジョンのそれに相当する微小エマルジョンを製造することを可能とするべきである。

**【0006】****【課題を解決するための手段】**

驚くべきことに請求項1の上位概念から出発して、水溶性ブロックAと水不溶性ブロックBとを有するブロックコポリマーを添加物として使用することによって上述の全ての課題が解決される。

**【0007】**

本発明によれば、水-油-界面活性剤の混合物にこのAB-型ブロックコポリマーを添加することによって温度に関しての相グラフにおいて単相領域が変化せず、界面活性剤混合物の性能が著しく高められ、層状中間相が微小エマルジョンにおいて抑制されそして水と油との間の表面張力が界面活性剤単独によるよりも著しく低下される。更に微小エマルジョ

10

20

30

40

50

ンはその構造上の大きさを大きくしながらもその特徴的な性質を維持する。例えば乳化された構造は約2000までの大きさを取る。これによって、エマルジョンの構造上の大きさを有するが熱力学的に安定している微小エマルジョンが得られる。乳化された液体粒子の大きさは温度および添加されるブロックコポリマーの量に依存しており、かつ界面活性剤混合物の組成に左右される。

#### 【0008】

本発明の有利な実施態様は従属形式の請求項に記載されている。

ブロックAおよびBは500u~60000uの分子量を有し得る。ブロックAとしてはポリエチレンオキシド(PEO)ブロックを使用するのが特に有利である。しかしながら水溶性であるあらゆるブロックAを使用することができ、結果としてブロックBと一緒に両親媒体を形成する。ブロックAの他の例にはポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリスチレンスルホン酸、並びにアルカリ金属カチオンによってスルホン基が少なくとも部分的に置換されているそれらのアルカリ金属塩、ポリビニルピリジンおよびポリビニルアルコール、ポリメチルビニルエーテル、ポリビニルピロリジン、多糖類並びにそれらの混合物を挙げることができる。

10

#### 【0009】

上記の分子量を有する種々の水不溶性成分がブロックBとして使用できる。例えばブロックBはジエンのアニオン1,2-重合、3,4-重合または1,4-重合によって生成される生成物でもよい。更にブロックBはポリジエンを少なくとも部分的に水素化した生成物でもよい。一般に使用されるモノマー成分としては1,3-ブタジエン、イソプレン、ジメチルブタジエンのあらゆる成分(Konstitumere)、1,3-ペンタジエン、2,4-ヘキサジエン類、-メチルスチレン、イソブチレン、エチレン、プロピレン、スチレンまたはアルキルアクリレート類およびアルキルメタクリレート類がある。ただしそれらのアルキル基は炭素原子数2~20である。ブロックBはポリジメチルシロキサンでもよい。ブロックBとしては単一モノマーのまたはモノマー混合物のポリマーを使用してもよい。

20

#### 【0010】

ブロックBは側鎖としてメチル、エチル、ビニル、フェニルまたはベンジル基を有していてもよい。

ポリジエン鎖中並びに側鎖として存在していてもよいビニル基中の二重結合は全部または部分的に水素化されていてもよい。しかしながら本発明によれば十分に両親媒性のあらゆるブロックコポリマーを使用することができる。本発明に従って使用されるAB-型ブロックコポリマーは有利にはアニオン重合によって得ることができる。

30

#### 【0011】

ブロックAおよびBが約500~5000g/molの程度の低い分子量を有する場合には、本発明に従う特に有利なAB-型ブロックコポリマーの性質が用途製品において認められる。かゝる低い分子量を有するポリマーは速やかにかつ良好に溶解する。このことは例えば石鹼および洗剤の溶液についても当て嵌まる。

#### 【0012】

本発明に従って使用されるAB-型ブロックコポリマーの場合にはブロックAおよびBの両方がそれらの極性においてできるだけ大きく相違しているべきである。この場合にはブロックAはできるだけ極性であるべきでありそしてブロックBはできるだけ非極性であるべきである。これによって両親媒性挙動が向上する。ブロックAは水溶性であるべきでありそしてブロックBは非極性媒体に溶解するべきである。ブロックBが鉱油または脂肪族炭化水素あるいは鉱油と脂肪族炭化水素に溶解するのが有利である。これは室温でも当て嵌まる。

40

#### 【0013】

更に三元ブロックコポリマーとも称されるABAおよびBAB型のAB-型ブロックコポリマーも使用することができる。

例えば以下の界面活性剤(C)およびそれらの混合物を本発明の添加物と一緒に使用してもよい：

50

・ 式  $C_i E_j$

( 式中、 $i = 8$ 、 $C$  = アルキル鎖中の炭素原子、 $E$  = エチレンオキシド単位 )

で表されるアルキルポリグリコールエーテル類の非イオン性界面活性剤 ;

・ アルキルポリグリコシド類 (  $APG$  ) “ 糖類界面活性剤 ”  $C_i G_j$  (  $i = 8$  ) で表される非イオン性界面活性剤 ; 共界面活性剤としてのアルコール (  $C_x - OH$ 、 $x = 6$  ) と併用。

・ アニオン系界面活性剤、例えば  $AO T$  [ ビス ( 2 - エチルヘキシル ) スルホコハク酸ナトリウム ]、

・ カチオン系界面活性剤、

・ 界面活性剤混合物、

・ 工業用界面活性剤。

10

【 0 0 1 4 】

幾つかの用語および表現を以下に説明する :

$C$  = 任意の界面活性剤、例えばアニオン系、カチオン系、非イオン系界面活性剤または糖類界面活性剤並びに少なくとも 2 種類の界面活性剤を含有するそれらの混合物。

$D$  = 界面活性剤  $C$  に本発明に従って添加される添加物。

=  $C$  および  $D$  より成る総界面活性剤濃度 ( 重量割合 ) :

$$\gamma = \frac{m(C) + m(D)}{m_{total}}$$

20

$m =$  重量 (  $g$  )

= 単位の無い重量割合

$m_{total} = m_{water} + m_{oil} + m(C) + m(D)$  ; 総重量

\_\_\_ = 相グラフにおいて単相領域が三相領域に合う交点の総界面活性剤濃度。これは所定の水 / 油 - 比において水および油を完全に溶解するのに必要とされる少なくとも総界面活性剤濃度に相当する。

【 0 0 1 5 】

= 界面活性剤  $C$  + 添加物  $D$  よりなる混合物中の添加物  $D$  の重量割合。これは

$$\delta = \frac{m(D)}{m(C) + m(D)}$$

30

( 式中、 $m =$  重量 (  $g$  )、

= 単位の無い重量割合である。 )

に相当する。

【 0 0 1 6 】

本発明を以下に実施例で更に詳細に説明する :

【 実施例 】

$PX / Y$  : 分子量  $X \times 1000 \text{ g/mol}$  の疎水性アルキル鎖 ( 水素化 1 , 4 - ポリイソブレン ) そして分子量  $Y \times 1000 \text{ g/mol}$  のポリエチレンオキシドを有する添加物。

実施例  $P5 / 5$  : アルキル鎖が  $5000 \text{ g/mol}$  (  $= u$  ) の分子量を有しそしてポリエチレンオキシド鎖が  $5000 \text{ g/mol}$  の分子量を有する。

40

$P22 / 15$  : アルキル鎖が  $22000 \text{ g/mol}$  (  $= u$  ) の分子量を有しそしてポリエチレンオキシド鎖が  $15000 \text{ g/mol}$  の分子量を有する。

この様に製造された添加物は  $AB$  - 型ブロックコポリマーである。

【 0 0 1 7 】

ここに例示する化合物はドイツ特許出願公開 (  $A1$  ) 第 19634477 号明細書の製造方法から得ることができる。

【 0 0 1 8 】

本発明の微小エマルジョンの挙動は以下に説明する通り各図に示してある :

図 1 : 比較する目的で  $H_2O$  とテトラデカン -  $C_{14}F_2$  より成る系について一定の水 / 油

50

- 比で相分光スペクトル(phase prism) による代表的な温度 - 界面活性剤濃度区分を図示している。

【 0 0 1 9 】

図 2 : 温度 / 界面活性剤濃度のグラフにおいて添加物 P 5 / 5 ( ) が作用する時の、水 / n - デカン -  $C_{10}E_4$  - P 5 / 5 の混合物についての単相領域を図示している。

【 0 0 2 0 】

図 3 : 温度 / 界面活性剤濃度のグラフにおいて添加物 P 1 0 / 1 0 ( ) が作用する時の、水 / n - デカン -  $C_{10}E_4$  - P 1 0 / 1 0 の混合物についての単相領域を図示している。

【 0 0 2 1 】

図 4 : 温度 / 界面活性剤濃度のグラフにおいて添加物 P 2 2 / 2 2 ( ) が作用する時の、水 / n - デカン -  $C_{10}E_4$  - P 2 2 / 2 2 の混合物についての単相領域を図示している。

【 0 0 2 2 】

図 5 : 温度 / 界面活性剤濃度のグラフにおいて添加物 P 5 / 3 ( ) および P 5 / 2 ( ) が作用する時の、水 / n - デカン -  $C_{10}E_4$  - P 5 / 3 の混合物についての単相領域を図示している。

【 0 0 2 3 】

図 6 : 温度 / 界面活性剤濃度のグラフにおいて添加物 P 2 2 / 1 5 ( ) が作用する時の、水 / n - デカン -  $C_{10}E_4$  - P 2 2 / 1 5 の混合物についての単相領域を図示している。

【 0 0 2 4 】

図 7 : 温度 / 界面活性剤濃度のグラフにおいて添加物 が作用する時の、水 / n - デカン -  $C_{10}E_4$  - P 5 / 1 5 および水 / n - デカン -  $C_{10}E_4$  - P I 5 / P E O 1 5 ( P I 5 は分子量 5 0 0 0 g / m o l のポリイソプレン、P E O 1 5 は分子量 1 5 0 0 0 g / m o l のポリエチレンオキシドである : A B - 型ブロックコポリマー ) ) の混合物についての単相領域を図示している。

【 0 0 2 5 】

図 8 : 温度 / 界面活性剤濃度のグラフにおいて添加物 P 5 / 3 0 ( ) が作用する時の、水 / n - デカン -  $C_{10}E_4$  - P 5 / 3 0 の混合物についての単相領域を図示している。

【 0 0 2 6 】

図 9 : 温度 / 界面活性剤濃度のグラフにおいて添加物 P 5 / 5 ( ) が作用する時の、( 水 + N a C l ) / n - デカン - A O T - P 5 / 5 の混合物についての単相領域を図示している。

【 0 0 2 7 】

図 1 0 : 一定の水 / 油 - 比および  $T = 25$  での四面体セクションにおいて添加物 P 5 / 5 ( ) が作用する時の、水 / n - オクタン - オクタノール -  $C_8G_1$  - P 5 / 5 (  $C_8G_1$  は糖類界面活性剤である n - オクチル - D - グルコピラノシド (glucopyranoside) ) である ) の混合物についての単相領域を図示している。

【 0 0 2 8 】

図 1 1 : 概観 : 種々の水 / n - デカン -  $C_{10}E_4$  - P x / y - 系について が作用した時の \_\_\_\_\_ を図示している。

【 0 0 2 9 】

図 1 2 :  $\phi = 0$  および  $\phi = 0.05$  である水 / n - デカン -  $C_{10}E_4$  - P 5 / 5 より成る混合物のための温度を関数とする油 - 水 - 表面張力を図示している。

【 0 0 3 0 】

図 1 3 :  $H_2O$  / n - デカン -  $C_{10}E_4$  - P 2 2 / 2 2 の系 ( 白丸印 ) および  $H_2O$  / n - デカン -  $C_{10}E_4$  - P 1 / 1 の系 ( 黒丸印 ) についての \_\_\_\_\_ を関数に依存する単相領域を図示している。

【 0 0 3 1 】

10

20

30

40

50

図 1 4 : 温度 / 界面活性剤濃度のグラフにおける  $H_2O$  / シクロヘキサン -  $C_8E_4$  -  $PS1 / PEO1$  ( $PS1$  は分子量  $1000 g/mol$  のポリスチレン、 $PEO1$  = 分子量  $1000 g/mol$  のポリエチレンオキシド ; (  $AB$  - 型ブロックコポリマー ) ) の系についての単相領域を図示している。  $H_2O$  / シクロヘキサン - 比は  $1 : 1$  である。

【 0 0 3 2 】

図 1 ~ 9 および 1 1 ~ 1 3 で得られる  $H_2O$  /  $n$  - デカン - 比は  $1 : 1$  である。

【 0 0 3 3 】

図 1 は従来技術に従う種類の相図であり、図 1 ~ 8 の基礎として示してある。この場合、温度  $T$  は水 /  $n$  - テトラデカン -  $C_6E_2$  の系について総界面活性剤濃度 に対してグラフ化されており、この場合水と  $n$  - テトラデカンの比は  $1 : 1$  である。更に高い界面活性剤濃度の場合には混合物の単相域 1 が存在する。この領域は、より低い界面活性剤濃度の方向で閉じている三相領域 3 に続いている。相境界線の上方および下方には二相領域 2 が存在する。全ての相領域が集まっている点は界面活性剤濃度  $\underline{\hspace{1cm}}$  および温度  $\underline{\hspace{1cm}}$  によって規定される。 $\underline{\hspace{1cm}}$  が大きい値から小さい値に移動すればする程、微小エマルジョンの構造的大きさがますます大きくなる。

【 0 0 3 4 】

図 2 ~ 9 に示した  $T / \hspace{1cm}$  - グラフは  $1 : 1$  の一定の水 / 油 - 容量比での系に関し、以下で一般的に説明する。

【 0 0 3 5 】

これらのグラフにおいて、 $\hspace{1cm}$  - 値に属するそれぞれの単相領域の境界を特徴付けるそれぞれの  $\hspace{1cm}$  値についての曲線が書き込まれている。各曲線のピークは、種々の多層域が集まっているそれぞれの点である。曲線のピークが低い界面活性剤濃度 ( 即ち、 $\hspace{1cm}$  - 値 ) にあればある程、界面活性剤 C の性能はブロックコポリマー D の添加によってますます向上する。

【 0 0 3 6 】

図 2 は、ブロックコポリマーの添加で総界面活性剤の性能がどんなに増加するかを図示している。更に単相領域が温度を軸として実質的に移動しないことが判る。このことは、ブロックコポリマー D が使用温度の関係では界面活性剤 C の性能状態が実質的に変化しないことを意味する。更に層状中間相が実験した混合物では生じていない。

【 0 0 3 7 】

図 3 には、性能並びに温度挙動に関して同じ特徴が示されている。総界面活性剤の性能は図 4 に示した実施例でも向上されており、温度状態は実質的に維持されたままである。層状相は観察されない。

【 0 0 3 8 】

図 5 においては曲線が性能の向上および層状相の回避のもとで等温的にずれている。ダイヤモンド印は  $P5 / 3$  の系を示しており、黒丸印は  $P5 / 2$  の系を図示している。

【 0 0 3 9 】

図 6 では図 5 におけるのと同じ挙動を認めることができる。

図 7 および 8 でも同様に本質的な性能の向上を認めることができる。更に図 7 および 8 に示した実験の場合には層状相が生じていない。図 7 では黒丸印は  $PI5 / PEO15$  でありそして三角形印は  $P5 / 15$  である。

【 0 0 4 0 】

図 2 ~ 8 では非イオン性界面活性剤  $C_{10}E_4$  の性能の向上をブロックコポリマーの添加によって実証しているが、図 9 では性能の向上をアニオン系界面活性剤系 ( 水 +  $NaCl$  ) /  $n$  - デカン -  $AOT - P5 / 5$  で示している。

【 0 0 4 1 】

別の種類の界面活性剤についてのブロックコポリマーの性能向上を実証するために、図 1 0 には水 /  $n$  - オクタンの比が  $1 : 1$  である水 /  $n$  - オクタン - オクタノール -  $C_8G_1 - P5 / 5$  の系における相四面体による区分が図示されている。この場合、相挙動はここでは温度によってでなく共界面活性剤 ( オクタノール ) の添加によって決まる。ここでも

10

20

30

40

50

単相領域はブロックコポリマーの添加によって非常に低い界面活性剤濃度まで移動しそして更に共界面活性剤濃度も低く移動する。

【0042】

図11はブロックコポリマーの添加によって本発明に従って非常に顕著の性能向上があることを概括的に実証している。ブロックコポリマーの添加物が作用した時の交差点\_\_\_での総界面活性剤濃度を図示している。

【0043】

一般的な界面活性剤混合物と反対にブロックコポリマーの場合には非常に僅かな添加物が\_\_\_の著しい減少をもたらしており、著しい性能の向上をもたらしている。

【0044】

水/油 - 表面張力最小値は界面活性剤混合物の性能で補正する。この場合、例えば洗浄プロセスのためにはできるだけ低い表面張力が望ましい。

【0045】

図12では水/n - デカン - C<sub>10</sub>E<sub>4</sub> - P5/5の系について温度が作用した時の表面張力を示している。ブロックコポリマーの添加によって0.05の場合には既に表面張力最小値の値が5倍程低下される。

【0046】

図13にも同様に性能の向上を認めらることができる。更にこの実験の場合には層状相が生じていない。

図14の測定はシクロヘキサン中に行なっている。アルカンの群の中ではシクロアルカンがポリスチレンの溶解性にとって最も良い前提条件である。更に界面活性剤成分としてC<sub>8</sub>E<sub>4</sub>を、シクロヘキサンが変化してない非極性成分であるにもかかわらず同様な出発性能を維持するために使用される。ここでも層状相は認められない。

【0047】

本発明に従って使用されるAB - 型ブロックコポリマーでは表面張力が界面活性剤、例えばアニオン系、カチオン系および非イオン系界面活性剤、糖類界面活性剤または工業用界面活性剤混合物の表面張力が低下される。層状中間相の発生は抑制される。微小エマルジョンの温度挙動は変化しないままである。即ち、相グラフにおいて温度に関して単相領域の状態は本発明に従って使用される添加物の添加によって影響されない。それ故に洗剤の処方、単相グラフでの温度に関する単相領域の一定の状態をもたらすために変更する必要がない。

【0048】

本発明のAB - 型ブロックコポリマーは洗剤中でしか使用できないわけではなく、例えば食品および化粧品においても並びに微小エマルジョンおよびエマルジョンの工業的または産業上の用途においても、例えば石油採掘の際に、汚れの洗浄操作において並びに例えば反応媒体として使用する場合にも同様な効果で利用できる。

【0049】

AB - 型ブロックコポリマーを本発明に従って添加することによって製造される微小エマルジョンは、エマルジョンに相当する程度の乳化された液体容積を有する。

本発明による効果は乳化すべき系においてAB - 型ブロックコポリマーとあらゆる界面活性剤と組み合わせて使用することができる。本発明のAB - 型ブロックコポリマーが添加されている界面活性剤、並びに水および/または油も追加的に含有する、それで乳化されたあらゆる系が本発明に属する。

【0050】

本発明の効果はエマルジョンおよび微小エマルジョンに限定されることはなく、界面活性剤の挙動にも一般に上述の通りに影響を及ぼす。

【0051】

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、比較する目的でH<sub>2</sub>Oとテトラデカン - C<sub>6</sub>F<sub>2</sub>より成る系について一定の水/油 - 比で相分光スペクトル(phase prism) による代表的な温度 - 界面活性剤濃

10

20

30

40

50



度区分を図示している。

【図 2】 図 2 は、温度 / 界面活性剤濃度のグラフにおいて添加物 P 5 / 5 ( ) が作用する時の、水 / n - デカン - C<sub>10</sub>E<sub>4</sub> - P 5 / 5 の混合物についての単相領域を図示している。

【図 3】 図 3 は、温度 / 界面活性剤濃度のグラフにおいて添加物 P 10 / 10 ( ) が作用する時の、水 / n - デカン - C<sub>10</sub>E<sub>4</sub> - P 10 / 10 の混合物についての単相領域を図示している。

【図 4】 図 4 は、温度 / 界面活性剤濃度のグラフにおいて添加物 P 22 / 22 ( ) が作用する時の、水 / n - デカン - C<sub>10</sub>E<sub>4</sub> - P 22 / 22 の混合物についての単相領域を図示している。

10

【図 5】 図 5 は、温度 / 界面活性剤濃度のグラフにおいて添加物 P 5 / 3 ( ) および P 5 / 2 ( ) が作用する時の、水 / n - デカン - C<sub>10</sub>E<sub>4</sub> - P 5 / 3 の混合物についての単相領域を図示している。

【図 6】 図 6 は、温度 / 界面活性剤濃度のグラフにおいて添加物 P 22 / 15 ( ) が作用する時の、水 / n - デカン - C<sub>10</sub>E<sub>4</sub> - P 22 / 15 の混合物についての単相領域を図示している。

【図 7】 図 7 は、温度 / 界面活性剤濃度のグラフにおいて添加物 が作用する時の、水 / n - デカン - C<sub>10</sub>E<sub>4</sub> - P 5 / 15 および水 / n - デカン - C<sub>10</sub>E<sub>4</sub> - P I 5 / P E O 15 ( P I 5 は分子量 5000 g / mol のポリイソブレン、P E O 15 は分子量 15000 g / mol のポリエチレンオキシドである : ( A B - 型ブロックコポリマー ) ) の混合物についての単相領域を図示している。

20

【図 8】 図 8 は、温度 / 界面活性剤濃度のグラフにおいて添加物 P 5 / 30 ( ) が作用する時の、水 / n - デカン - C<sub>10</sub>E<sub>4</sub> - P 5 / 30 の混合物についての単相領域を図示している。

【図 9】 図 9 は、温度 / 界面活性剤濃度のグラフにおいて添加物 P 5 / 5 ( ) が作用する時の、( 水 + N a C l ) / n - デカン - A O T - P 5 / 5 の混合物についての単相領域を図示している。

【図 10】 図 10 は、一定の水 / 油 - 比および T = 25 での四面体セクションにおいて添加物 P 5 / 5 ( ) が作用する時の、水 / n - オクタン - オクタノール - C<sub>8</sub>G<sub>1</sub> - P 5 / 5 ( C<sub>8</sub>G<sub>1</sub> は糖類界面活性剤である n - オクチル - - D - グルコピラノシドである ) の混合物についての単相領域を図示している。

30

【図 11】 図 11 は、種々の水 / n - デカン - C<sub>10</sub>E<sub>4</sub> - P x / y - 系について が作用した時の\_\_を概略的に図示している。

【図 12】 図 12 は、 = 0 および = 0.05 である水 / n - デカン - C<sub>10</sub>E<sub>4</sub> - P 5 / 5 より成る混合物のための温度を関数とする油 - 水 - 表面張力を図示している。

【図 13】 図 13 は、H<sub>2</sub>O / n - デカン - C<sub>10</sub>E<sub>4</sub> - P 22 / 22 の系 ( 白丸印 ) および H<sub>2</sub>O / n - デカン - C<sub>10</sub>E<sub>4</sub> - P 1 / 1 の系 ( 黒丸印 ) についての\_\_を関数に依存する単相領域を図示している。

【図 14】 図 14 : 温度 / 界面活性剤濃度のグラフにおける H<sub>2</sub>O / シクロヘキサン - C<sub>8</sub>E<sub>4</sub> - P S 1 / P E O 1 ( P S 1 は分子量 1000 g / mol のポリスチレン、P E O 1 = 分子量 1000 g / mol のポリエチレンオキシド ; ( A B - 型ブロックコポリマー ) ) の系についての単相領域を図示している。H<sub>2</sub>O / シクロヘキサン - 比は 1 : 1 である。

40

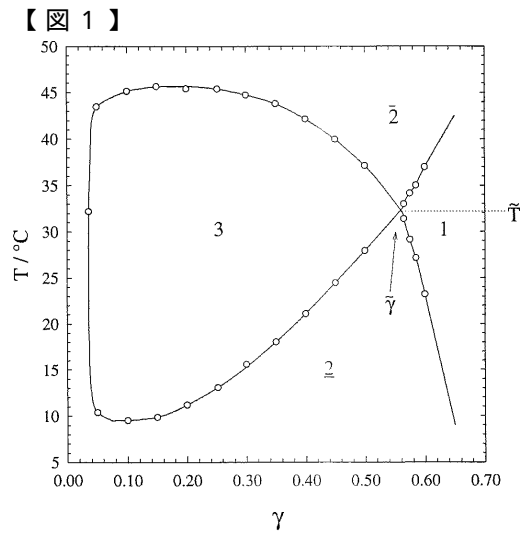


Figure 1

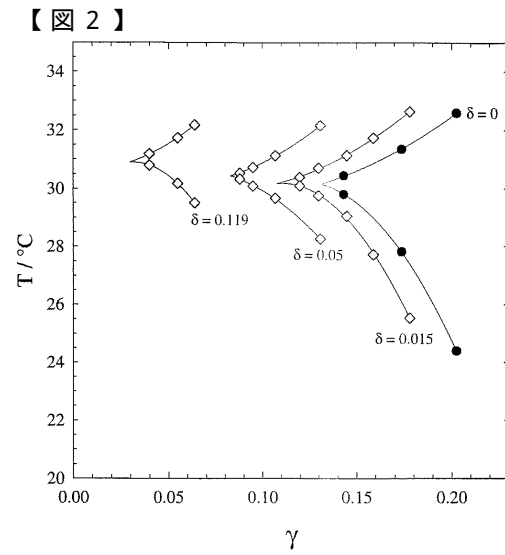


Figure 2

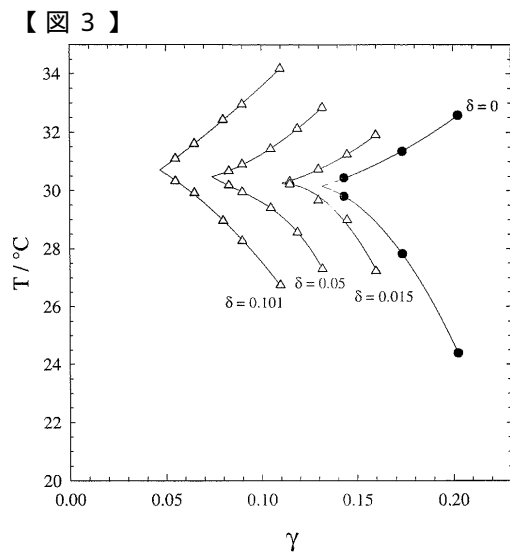


Figure 3

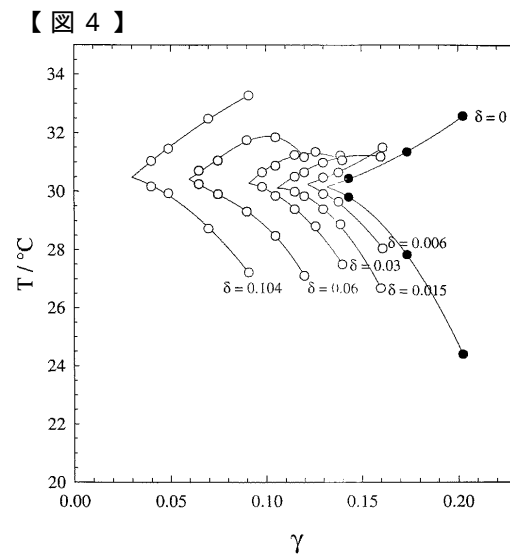


Figure 4

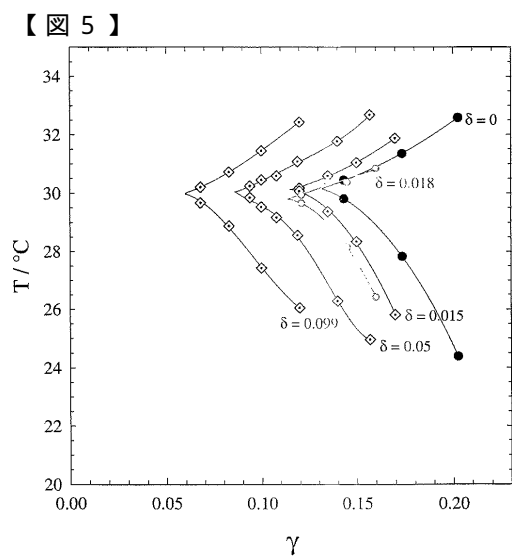


Figure 5

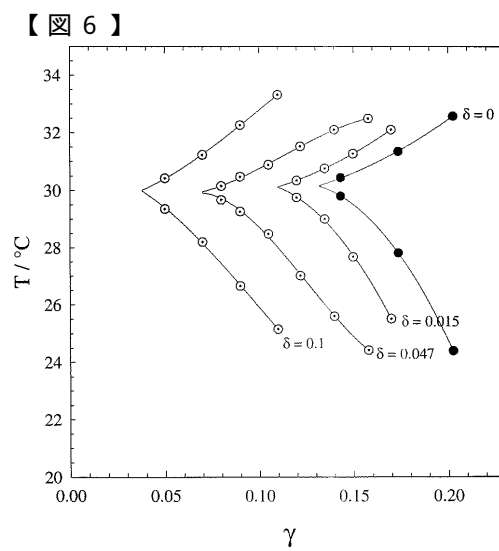


Figure 6

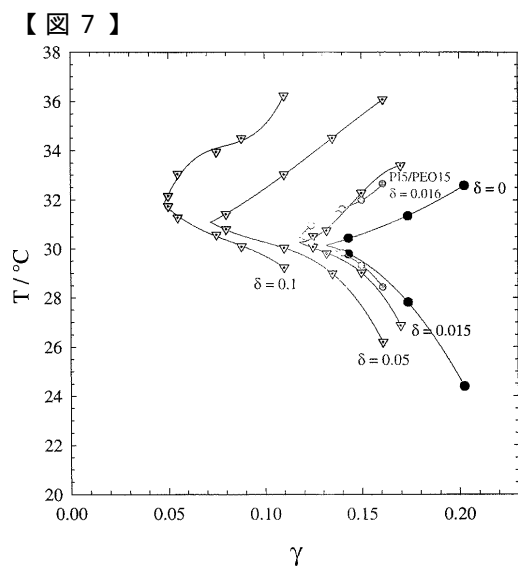


Figure 7

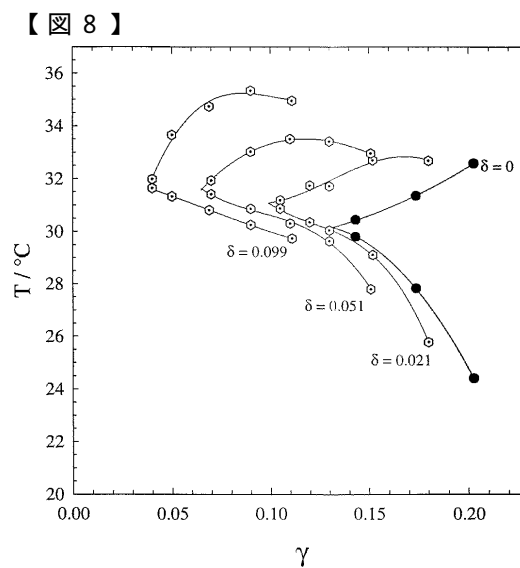


Figure 8

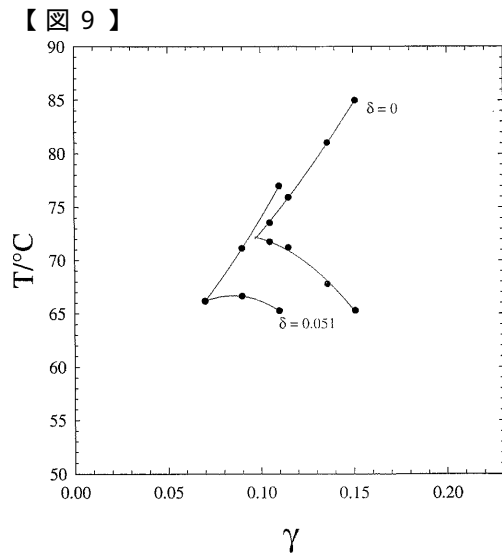


Figure 9

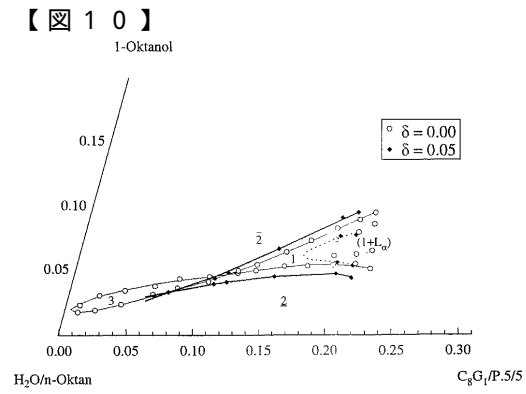


Figure 10

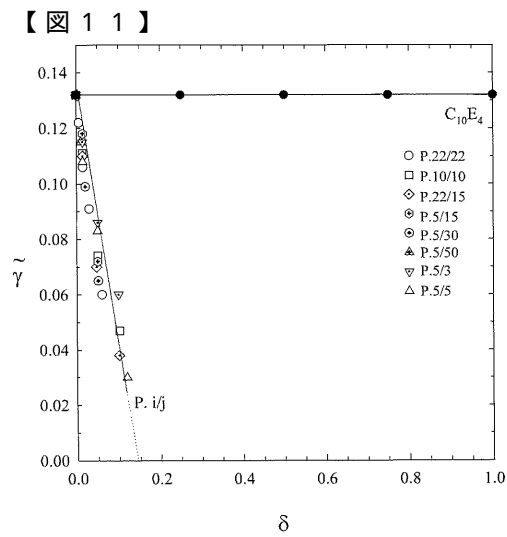


Figure 11

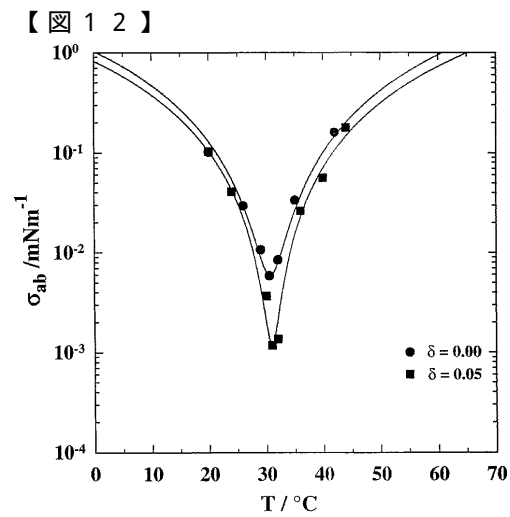
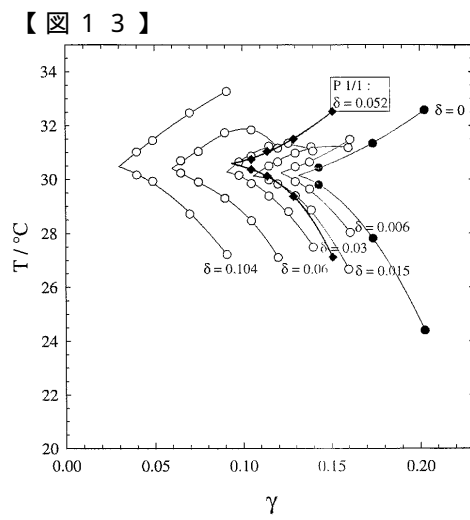
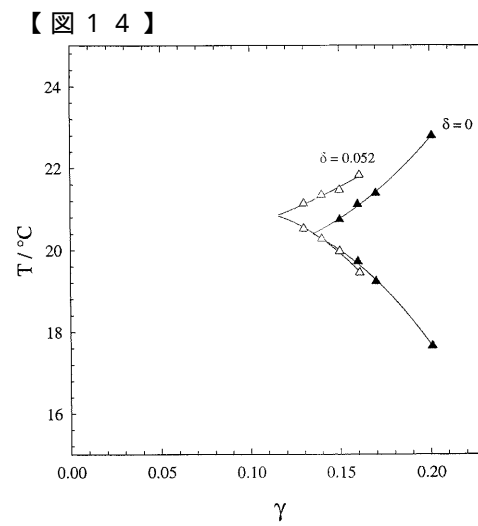


Figure 12



Figur 13



Figur 14

## フロントページの続き

- (72)発明者 アルガイアー・ユルゲン  
ドイツ連邦共和国、5 2 0 7 4 アーヘン、アルテ・ヴァルザー・ストラッセ、1 0
- (72)発明者 ヴィルナー・ルッツ  
ドイツ連邦共和国、5 2 0 7 0 アーヘン、クレーフエルダー・ストラッセ、2 9
- (72)発明者 リヒター・ディーター  
ドイツ連邦共和国、5 2 4 2 8 ユーリッヒ、ランケンストラッセ、5 5
- (72)発明者 ヤコプス・ブリッタ  
ドイツ連邦共和国、4 0 7 6 4 ランゲンフェルト、ベートホルフェンストラッセ、1 2
- (72)発明者 ゴットマン・トーマス  
ドイツ連邦共和国、3 7 0 7 7 ゲッティンゲン、アードルフ・エリッセン・ヴェーク、1 6
- (72)発明者 シュトレイ・ラインハルト  
ドイツ連邦共和国、5 0 9 3 5 ケルン、アム・ベートホルフェンパルク、5

審査官 服部 智

- (56)参考文献 国際公開第9 8 / 0 2 4 8 7 1 ( WO , A 1 )  
特表2 0 0 0 - 5 0 6 5 6 5 ( JP , A )  
特表2 0 0 0 - 5 1 4 4 7 1 ( JP , A )  
国際公開第9 7 / 0 4 6 6 0 2 ( WO , A 1 )  
英国特許第0 1 1 0 3 2 0 1 ( GB , B )

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
C11D 1/00-19/00