

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-527536  
(P2014-527536A)

(43) 公表日 平成26年10月16日(2014.10.16)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C07C 303/06 (2006.01)	C07C 303/06	4G075
C07C 305/10 (2006.01)	C07C 305/10	4H006
B01J 19/00 (2006.01)	B01J 19/00	321

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2014-527584 (P2014-527584)	(71) 出願人	505066718 コグニス・アイピー・マネジメント・ゲ ゼルシャフト・ミット・ペシュレンクテル ・ハフツング Cognis IP Management GmbH ドイツ連邦共和国, 40589 デュッセル ドルフ, ヘンケルストラーゼ, 67
(86) (22) 出願日	平成24年8月21日 (2012.8.21)	(74) 代理人	100081422 弁理士 田中 光雄
(85) 翻訳文提出日	平成26年4月25日 (2014.4.25)	(74) 代理人	100101454 弁理士 山田 卓二
(86) 國際出願番号	PCT/EP2012/066231	(74) 代理人	100104592 弁理士 森住 憲一
(87) 國際公開番号	W02013/030035		
(87) 國際公開日	平成25年3月7日 (2013.3.7)		
(31) 優先権主張番号	11179488.9		
(32) 優先日	平成23年8月31日 (2011.8.31)		
(33) 優先権主張国	歐州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ミクロ反応系における硫酸塩および/またはスルホン酸塩の製造方法

## (57) 【要約】

少なくとも1つのヒドロキシル官能基および/または少なくとも1つの二重結合を含む化合物へ三酸化硫黄を加えることによってスルフェートおよび/またはスルフォナートを製造する方法であって、

- (i) 該反応をミクロ反応系(μ-反応器)中で行ない、
- (ii) 使用する硫酸化/スルホン化剤は液体硫黄三酸化物であり、及び
- (iii) 該反応を0~20 Vol.%の空気、不活性ガスあるいは有機溶媒の存在下で行うことの特徴とする方法を開示する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくとも1つのヒドロキシル官能基および/または少なくとも1つの二重結合を含む化合物へ三酸化硫黄を加えることによってスルフェートおよび/またはスルフォナートを製造する方法であって、

- (i) 該反応をミクロ反応系( $\mu$ -反応器)中で行ない、
- (ii) 使用する硫酸化/スルホン化剤は液体硫黄三酸化物であり、及び
- (iii) 該反応を0~20 Vol.%の空気、不活性ガスあるいは有機溶媒の存在下で行うことの特徴とする方法。

## 【請求項 2】

ミクロ反応系はセラミック製またはスチール製であり、もしくは、任意に支持体に搭載されていることを特徴とする請求項1に記載の方法。

## 【請求項 3】

ミクロ反応系は、反応物質のための少なくとも1つの供給口および生成物のための少なくとも1つの排出口を有することを特徴とする請求項1又は2に記載の方法。

## 【請求項 4】

支持体はシリコン-ガラス複合材料であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 5】

ミクロ反応系はすべて同一の幾何構造か異なる幾何構造を有することを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 6】

ミクロ反応系は、少なくとも1次元において、1ないし2000  $\mu$ mの範囲に寸法を有することを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 7】

ミクロ反応系は1~5000mmの長さを有するチャネルであることを特徴とする請求項1~6のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 8】

ミクロ反応系は一以上の混合ゾーン、一以上の反応ゾーン、一以上の混合および反応ゾーン、一以上の加熱または冷却ゾーン、もしくはその任意の組み合わせを有することを特徴とする請求項1~7のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 9】

ミクロ反応系は、50~1.000.000本のマイクロチャネルを備えたマイクロ多重チャネル反応器であることを特徴とする請求項1~8のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 10】

ミクロ反応系は、1~100本のマイクロチューブを備えたマイクロチューブバンドル反応器であることを特徴とする請求項1~9のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 11】

硫酸化/スルホン化を-20から180 の範囲の温度で行なうことの特徴とする請求項1~10のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 12】

硫酸化/スルホン化生成物に中和工程を施すことの特徴とする請求項1~11のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 13】

少なくとも1つのヒドロキシル部分を含んでなる化合物は一般式(I)



[式中、

$R^1$ は飽和又は不飽和の、任意にヒドロキシ置換された、0個あるいは1~3個の二重結合及び1~22個の炭素原子を有するヒドロカルビル基、あるいは、アルキル鎖中に1~12個の炭素原子を有するアルキルフェノール基を表す；

10

20

30

40

50

nは0あるいは1のいずれかを表わし；

mは0あるいは1～200の整数のいずれかを表わし；および

A0は、エチレンオキシド、プロピレンオキシドまたはブチレンオキシドの単位、あるいはそれらの混合物を表わす】

に示されることを特徴とする請求項1～12のいずれかに記載の方法。

【請求項14】

少なくとも1個の二重結合を含む前記化合物は一般式(II)

R<sup>2</sup>-Ph (II)

[式中、R<sup>2</sup>は1～22個の炭素原子を有するアルキル基を表し、Phはフェニル基を表わす]

に示されることを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載の方法。

10

【請求項15】

少なくとも1つの二重結合を含んでなる前記化合物は、オレフィン、不飽和第1級アルコール、不飽和モノ-またはジカルボン酸およびそれらのエステル、不飽和合成グリセリドまたは天然由来の油脂、不飽和アミドおよびそれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項1～14のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の技術分野

本発明はアニオン界面活性剤の分野に属し、ミクロ反応系内で液体硫黄三酸化物を使用する特定の硫酸化/スルホン化方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

従来技術

アニオン界面活性剤を製造するために硫酸化またはスルホン化のための現在の技術は、ガス状二酸化硫黄から出発し、これを三酸化硫黄に酸化する。続いて、ガス状のSO<sub>3</sub>を乾燥空気と混合し、次に、有機化合物、例えば第1級アルコール、オレフィン、アルキルフェノール、アルキルベンゼンあるいはそれらのアルコキシル化生成物と反応させる。水酸基との反応によりスルフェートが導かれ、SO<sub>3</sub>を二重結合へ添加するとスルフォナートが形成される。標準的な手順は流下薄膜反応器中で行われ、例えばウルマン工業化学百科事典第B4巻(1992年)においてB. Gutscheらにより詳細に記述されている。BallestraまたはChemithonのような会社は、数十年間、空気で希釈されたガス状SO<sub>3</sub>を使用する硫酸化/スルホン化方法のための市販の反応器を提供している。三酸化硫黄の希釈は、硫酸化(スルホン化)剤の酸化力を縮小し、かつ反応器中の炭化残渣の形成を回避するために必須であることが判明した。例えば、非常に一般的な態様では、出発物質の薄膜とSO<sub>3</sub>の間に一種のカーテンを形成する管型反応器中へ空気が吹き込まれる。

30

【0003】

過去数年の間に、ミクロ系での反応は工業目的にとっても興味深いものとなった。主な理由の1つは、特に、強い発熱反応がマクロ系よりもミクロ系において、より容易に行い得ることである。これは、硫酸化/スルホン化にとっても妥当する。例えば、Jaehnischらは、ミクロ化された流下薄膜反応器中の硫酸化/スルホン化を記述している[Chem. Eng. J. 107, 205-214 (2005)]。Kremerらは、様々な出発物質の硫酸化/スルホン化における空気あるいは不活性ガスによって希釈された液体硫黄三酸化物の使用を教示する[Chem. Spec. Mfr. Ass., Proc. Annu. Meet., 56, 105-109 (1970)]。不活性ガスまたは有機溶媒によって希釈された三酸化硫黄を使用して、有機出発物質、例えばナフタレンを硫酸化/スルホン化することが、中国特許出願CN 101947424 AおよびCN 101607925 Aの課題である。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

50

【特許文献 1】中国特許出願公開第101947424号明細書

【特許文献 2】中国特許出願公開第101607925号明細書

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献 1】B. Gutsche et al. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. B4, 1992

【非特許文献 2】Chem. Eng. J. 107, 205-214 (2005)

【非特許文献 3】Chem. Spec. Mfr. Ass., Proc. Annu. Meet., 56, 105-109 (1970)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0006】

ミクロ反応技術は、特により高い転化率、廃棄物および副生成物のより少ない含量ならびに著しく良好な生成物色調に関して、様々な利点を与えるが、主な欠点は、不活性ガスは非常に高価であり、また空気の使用によって圧縮と乾燥のために高い電気エネルギーが必要となるため、液体硫酸化(スルホン化)剤を典型的には約90 Vol.%の大量で希釈する必要とされることである。

【0007】

したがって、本発明の目的は、上記欠点がなく、不要な副生成物が低レベルであるアニオン界面活性剤の製造に特に有用な、硫酸化(スルホン化)剤として液体硫黄三酸化物を使用するミクロ反応系内での硫酸化あるいはスルホン化の方法を提供することであった。

20

【課題を解決するための手段】

【0008】

発明の記述

本発明の主題は、少なくとも1つのヒドロキシル官能基および/または少なくとも1つの二重結合を含む化合物へ三酸化硫黄を加えることによってスルフェートおよび/またはスルフォナートを製造する方法であって、

- (i) 該反応をミクロ反応系(μ-反応器)中で行ない、
- (ii) 使用する硫酸化/スルホン化剤は液体硫黄三酸化物であり、及び
- (iii) 該反応を0~20 Vol.%の空気、不活性ガスあるいは有機溶媒の存在下で行うことを持つ特徴とする方法である。

30

【0009】

驚くべきことに、従来技術に記載した不利益にもかかわらず、空気、不活性ガスあるいは有機溶媒がない状態で、あるいは1~20 Vol.%、好ましくは5~10 Vol.%の低い希釈率で、異なったタイプのミクロ反応系での液体硫黄三酸化物による有機材料の硫酸化またはスルホン化を行うことが可能であることが判明した。明らかに、この単純ではあるが予期しない知見により、硫酸化(スルホン化)生成物が単純なプロセス条件下において高収率および高品質で得られるため、上記方法の経済構造を著しく低減することが可能となる。

【発明を実施するための形態】

【0010】

構造化反応器およびミクロ反応系

40

本発明の中心的な要素は、構築化反応器によって、爆発限界に関係なく行われるべきエチレンとプロピレンの酸化が可能となるという発見にある。なぜなら、反応を等温的に行うことができ、反応物質は反応器内で最小の滞留時間のみを有し、および反応チャネルは最大実験安全間隙を超過しない直径を有するからである。用語「最大実験安全間隙」は爆発に起因する火炎がまだ自動的に消滅する反応器の最大径を意味すると理解される。この状況によって、エチレンあるいはプロピレンと酸化剤の任意の混合物を使用することを可能となり、それにもかかわらず、爆発範囲で安全に反応器を操作することも可能となる。

【0011】

用語「構造化反応器」は、個々に、モジュールに於いて、さもなくば全体で操作することができ、安定化、固定化、加熱、冷却に役立つマトリックス中に配置される各種の反応

50

チャネルを意味すると理解される。構造化反応器の1つの好適な態様は、一般にマイクロリアクターあるいは $\mu$ -反応器とも呼ばれるミクロ反応系の構造化反応器である。それらには、反応室の三次元の少なくとも1つが1~2000  $\mu\text{m}$ の範囲の測定値を有するという特徴があり、そのため、それらは高い伝達特異性の内部表面積、反応物質の短い滞留時間ならびに高い比熱および物質の移動性能を特徴とする。この対象に関する詳細な記事は、例えば、Jaehnischら、*Angewandte Chemie* 116巻, 410-451(2004)に見出すことができる。一例としてEP 0903174 A1(バイエル)が参照され、そこには各種の平行反応チャネルから成るマイクロリアクターにおける有機化合物の液相酸化が記載されている。マイクロリアクターは、不可欠な構成要素としてマイクロ電子部品を追加的に含んでよい。既知のミクロ分析的なシステムとは対照的に、反応室のすべての側面の寸法が該  $\mu\text{m}$  の範囲内にあることは、マイクロリアクターにおいて決して必要ではない。むしろ、それらの寸法はもっぱら反応の種類によって決定される。従って、特定の反応については、有用なマイクロリアクターは、多くのミクロ及びマクロチャネル又は多数のミクロチャネルの並列処理が互いに一緒に存在し得るように、ミクロチャネルの特定数が束ねられたものである。上記チャネルは、高生産性を可能にし、かつできるだけ低い圧力損失を維持するために、互いに平行に配置されることが好ましい。

10

#### 【0012】

##### 支持体

ミクロ反応系は、例えばセラミックあるいはスチール(ハステロイ)から一要素に作ることができる、あるいは支持体に搭載される。

20

#### 【0013】

ミクロ反応系の構造と寸法が規定された支持体は材料の組み合わせであってよく、例えばシリコン-シリコン、ガラス-ガラス、金属-金属、金属-プラスチック、プラスチック-プラスチック又はセラミック-セラミック、もしくはこれらの材料の組み合わせが挙げられるが、好適な態様はシリコン-ガラス複合材料である。有用な支持体は、層ごとの硬化により製造され、特に製造が安価なポリアクリレートをさらに含む。その他の選択肢としては、HATセラミックのもの、特に耐圧ジャケットに包囲されたもの、ならびに酸化剤の分解を防ぐために反応チャネルを適切に被覆した全金属反応器である。厚みが例えば100~2000  $\mu\text{m}$ 、好ましくは約400  $\mu\text{m}$  のウェハーは、適当なミクロ構造化またはエッティング技術、例えば反応性イオンエッティングによって構造化することが好ましく、それを通じて、例えばシリコン中の結晶方位に関係なく三次元構造を製造することが可能となる[Jamesら、*Sci. Am.* 4, 248 (1993)を参照]。例えば、同様にしてガラスのマイクロリアクターを処理することも可能である。

30

#### 【0014】

このように処理されたウェハーは、10~1000、好ましくは100~500、特に200~300の互いに平行に走るミクロ反応系を有してよく、これらを、並列的か逐次的かのいずれかで動作および操作してよい。その幾何構造(geometry)、即ちチャネルの二次元プロファイルは、大きく相違していてよく：可能なプロファイルとしては、直線、曲線、角度のあるもの等、およびこれらの形状要素の組み合わせが挙げられる。すべてのミクロ反応系が同一の幾何構造を有する必要があるとは限らない。その構造は約1~2000  $\mu\text{m}$ 、好ましくは約50~1500  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは約10~1000  $\mu\text{m}$  の寸法、及び垂直壁を特色とし、チャネルの深さは約20~1800  $\mu\text{m}$ 、好ましくは約200~500  $\mu\text{m}$  である。正方形であってよいが正方形である必要はない各ミクロ反応チャンバーの断面は、例えばBurnsら、*Trans IChemE* 77 (5), 206 (1999)に典型的に特定されるように、ほぼ約20  $\times$  20ないし1500  $\times$  1500  $\mu\text{m}^2$ 、特に約100  $\times$  100ないし300  $\times$  300  $\mu\text{m}^2$  の大きさであるのが一般的である。典型的には、ミクロ反応系は約1~5000、好ましくは約25~1000 mmの長さを有するチャネルである。

40

#### 【0015】

ミクロ反応チャンバーに反応物質を供給するために、この目的を意図した位置にウェハーをエッティングする。

50

## 【0016】

最後に、構造化したウェハーは、適当な方法、例えば陽極接合によって、他のウェハー、例えばガラス、好ましくはパイレックスガラスに結合され、個々のフローチャネルを互いにしっかりとシールする。もちろん、基材材料に応じて、他の建造や結合の技術もまた、この目的のための進歩性を必要とせずに、当業者にとって明らかであろう不浸透性のフローシステムを実現することが可能である。

## 【0017】

## マイクロリアクターの構造化

ミクロ反応系は、これを一以上の混合領域、一以上の反応ゾーン、一以上の混合および反応ゾーン、一以上の加熱および冷却ゾーン、もしくはその任意の組み合わせに分割してよい。それらは好ましくは3つのゾーン、特に2つの反応ゾーンおよび1つの冷却ゾーンを有し、その結果、特に2段あるいは多段反応を液相あるいは気相中で効率的に行なうことができる。第1のゾーンでは、2つの反応関与物を混合して反応させる；第2のゾーンでは、第1のゾーンの生成物と他の反応物質との間の反応が行われ、一方、温度を低下させることにより第3ゾーンで反応の停止が行われる。第1反応ゾーンと第2反応ゾーンをお互いから厳密に分離することは、不可欠とは限らない。特に、更なる反応物質の追加を要する場合、または1つでなく数個の混合ポイントが望まれる場合には、これをゾーン1に加えて反応ゾーン2において行なうこともできる。ミクロ反応系は逐次的に又は同時、すなわち、各場合において反応物質の規定量と平行に操作してよく、同じ又は異なる幾何構造を有してよい。例えば、約200  $\mu\text{m}$  の幅を有する小さなチャネルから始まり、これらを反応器の長さにわたって約800  $\mu\text{m}$  の幅へ拡大させることが可能である。

10

20

30

## 【0018】

ミクロ反応系の幾何構造が異なり得る他の可能な方法としては、反応物質が互いに出会う混合角度があり、その角度は15 ~ 270°、好ましくは45 ~ 180°であり得る。更に、3つのゾーンの各々を独立して冷却又は加熱すること、あるいは所望により1つのゾーン内の温度を変えることは可能であり、この例では反応チャンバーはゾーン当たりの長さが10 ~ 500mmであってよいチャネルである。

## 【0019】

## 好適な態様およびプロセス条件

基本的に、反応を行なうために適当であることが判明した構造化したマイクロリアクターは、好ましくは少なくとも1つの、好ましくは3つまでの混合ゾーンと少なくとも1つの反応ゾーンを含む。典型的には、混合機は約10 ~ 2000  $\mu\text{m}$  の、反応器は約100 ~ 5000  $\mu\text{m}$  のチャネル幅を示す。

## 【0020】

好適な実施形態では、ミクロ反応系は約100 ~ 約1.000.000本、好ましくは約500 ~ 約250.000本のマイクロチャネルを備えたミクロ多重チャネル反応器であるか、又は約1 ~ 100本、好ましくは40 ~ 80本、より好ましくは50 ~ 70本のミクロチューブを備えたミクロ管束反応器のいずれかである。ミクロ流下薄膜反応器中で上記方法を行なうことも可能である。反応器の少なくとも1次元では、チャネル幅は約20 ~ 2000  $\mu\text{m}$  の間である。

40

## 【0021】

$\text{SO}_3$ と有機化合物のモル比は、約0.5 ~ 3.0、好ましくは約0.8 ~ 2.6:1、より好ましくは約0.9 ~ 1.5:1、最も好ましくは約1:1の間で変わり得る。例えばミクロ多重チャネル反応器での液体硫黄三酸化物との反応によって、マクロ反応器(例えば流下薄膜反応器)での操作でと比較して、反応生成物の色性能を失うことなくより高い $\text{SO}_3$ 濃度を使用するが可能となることには注目すべきである。希釀は全くないし殆ど必要でないため、供給設備(例えばパイプライン、ボトルなど)から来る蒸発なしに硫酸化(スルホン化)剤を直接使用することができる。約-20 ~ 180 の範囲の温度で硫酸化/スルホン化を行なうことは可能であるが、生成物色および収率に関しては、約30 ~ 60 に温度を調節して、発熱反応によって引き起こされたいかなる増加も外部冷却によって回避することが、むしろ有利であることが判明した。別の方法では、約60 ~ 120 の高温であっても滞留時間が非常に短いとい

50

う条件では可能である。反応器の冷却は、並行流、向流あるいは十字流において熱交換によって行うことができる。

【0022】

ミクロ反応系によって滞留時間の正確な調節が可能となるため、所定の反応の程度ならびに著しくより低いレベルの望ましくない硫酸および(ポリグリコールエーテルを出発物質とする場合には)ジオキサンを達成することができる。

【0023】

ミクロ反応系の混合エリアにおける出発物質とSO<sub>3</sub>の激しい混合も、混合物の高い均一性と正確な化学量論反応プロセスを保証するものである。

【0024】

一旦硫酸化/スルホン化が行われると、その酸性反応生成物に中和工程を施すことが必要である。これは従来の中和装置において行うことができるが、さらに粗製の硫酸化(スルホン化)生成物用の1つの供給口と、中和剤用の他の供給口、混合エリアおよび伝熱面積を含むミクロ反応系において中和を行うことが極めて好適である。適当な中和剤は、アルカリ水酸化物溶液、例えば水酸化ナトリウムあるいは水酸化カリウムの水溶液、アンモニア、アルキルアミンあるいはアルカノールアミンを包含する。

【0025】

化合物の所定の化学量論比により、より少過剰の三酸化硫黄を消失させなければならない。また、液体硫黄から三酸化硫黄への転化が不要であるため、その混合物に含まれる二酸化硫黄はより少ない。したがって、ミクロ反応系および不希釈の液体硫黄三酸化物を使用する硫酸化(スルホン化)が必要とするエージングはより少なく、これは時間、エネルギーおよびコストの点で先行技術に対する追加的な利点を表す。

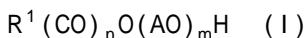
【0026】

出発物質

出発物質に関する限り、方法は重要ではない。基本的に、スルフェート基またはスルフォナート基を分子に導入することに利用可能な遊離体はすべて、適当な出発物質を表わす。

好適な遊離体の第一群には、少なくとも1つのヒドロキシル部分を含んでなる下記一般式(I)に示される化合物が包含される。

【0027】



【0028】

式中、

R<sup>1</sup>は飽和又は不飽和の、任意にヒドロキシ置換された、約1~22個、好ましくは約12~18個の炭素原子及び0個あるいは1~3個の二重結合を有するヒドロカルビル基、あるいは、アルキル鎖中に約1~22個、好ましくは約6~9個の炭素原子を有するアルキルフェノール基を表す;

【0029】

nは0あるいは1のいずれかを表わす;

【0030】

mは、0あるいは約2~200、好ましくは1~50、より好ましくは約1~25の整数のいずれかを表わす; および

【0031】

AOは、エチレンオキシド、プロピレンオキシドまたはブチレンオキシドの単位、あるいはそれらの混合物を表わす。

【0032】

この群には、特に第1級アルコールおよびそれぞれのポリグリコールエーテルが含まれ、例えばエタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、ブタノールおよびその異性体、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール、デカノール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコ

10

20

30

40

50

ール、セテアリルアルコール、イソステアリルアルコール、12-ヒドロキシステアリアルコール、オレイルアルコール、エライジルアルコール、リノリルアルコール、リノレンルアルコール、共役リノリルアルコール、リシノレイルアルコール、ガドレイルアルコール、アラキドニルアルコール、ベヘニルアルコール、エルシルアルコールおよびそれらの工業用混合物、例えばココ脂肪アルコールあるいは獣脂脂肪アルコールが挙げられる。適当なポリグリコールエーテルは、平均で約1~100モル、好ましくは約2~50モル、より好ましくは約5~25モルのエチレンオキシド、プロピレンオキシドおよび/またはブチレンオキシドの前記第1級アルコールへの付加物である。エチレンとプロピレンオキシドの混合物を適用する場合、得られるポリグリコールエーテルは、異なる単位のブロック又はランダム分布を示してよい。エトキシレートに関する限り、これらの生成物は所謂狭範囲分布を示してもよい。本発明による方法は、平均エトキシル化度が約1~10、好ましくは2のC<sub>1</sub>~C<sub>18</sub>脂肪アルコールエーテルスルフェートの製造にとって特に有用である。それは、洗剤と化粧品産業の両者にとっての主要なアニオン界面活性剤を表わすこれらの生成物は、標準的な多重チューブ硫酸化反応器において製造された類似品よりも、望ましくない副生成物、特にジオキサンが著しくより低レベルを示すからである。

10

## 【0033】

適当な出発物質の第2の群はカルボン酸のアルコキシル化生成物を含んでなり、例えば、カプロン酸、カブリル酸、2-エチルヘキサン酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、パルモレイン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、エライジン酸、リノイック酸(linoic acid)、リノレン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、リシノール酸、ガドレイン酸、アラキドン酸、ベヘン酸、エルカ酸およびそれらの工業用混合物、例えばココ脂肪酸、パーム脂肪酸、獣脂脂肪酸、ヒマワリ脂肪酸、大豆脂肪酸などが挙げられる。適当なポリグリコールエーテルは、平均で約1~100モル、好ましくは約2~50モル、より好ましくは5~25モルのエチレンオキシド、プロピレンオキシドおよび/またはブチレンオキシドの前記カルボン酸への付加物である。エチレンとプロピレンオキシドの混合物を適用する場合、得られるポリグリコールエーテルは、異なる単位のブロック又はランダム分布を示してよい。

20

## 【0034】

アルキル鎖に約1~12個、好ましくは約6~9個の炭素原子を含むアルキルフェノール、例えばヘキシルフェノール、ヘプチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノールあるいはそれらの混合物のアルコキシル化生成物も適当である。適当なポリグリコールエーテルは、同様に、平均で約1~200モル、好ましくは約1~50モル、より好ましくは約1~25モルのエチレンオキシド、プロピレンオキシドおよび/またはブチレンオキシドの前記アルキルフェノールへの付加物である。エチレンとプロピレンオキシドの混合物を適用する場合、得られるポリグリコールエーテルは、異なる単位のブロック又はランダム分布を示してよい。

30

## 【0035】

適当な出発物質の第二群は、少なくとも1つの二重結合を含む一般式(II)に示される化合物を包含する。

40

## 【0036】

R<sup>2</sup>-Ph (II)

## 【0037】

式中、R<sup>2</sup>は1~22個の炭素原子を有するアルキル基を表し、Phはフェニル基を表わす。この群は主として、スルホン酸基が芳香族環構造へ導入されたアルキルベンゼンに関するものである。もちろん、アルキルフェノールも同様の方法で反応し得ると理解すべきであり、そのことは、芳香族環構造のスルホン化がヒドロキシル部分の硫酸化のそばで(beside)行われることを意味する。硫酸化は遙かにより速い反応を表わすので、三酸化硫黄を例えばノニルフェノール+10EO分子に添加することにより、主として、各スルフェートの形成が行われ、その一方で、スルフォナートは小量が形成される。

50

## 【0038】

オレフィンおよび官能化オレフィンもスルフォナート形成用の適當な出発物質であり、例えば、不飽和第1級アルコール、不飽和モノまたはジカルボン酸及びそれらのエステル、不飽和合成グリセリドまたは天然由来の油脂、不飽和アミド、及びそれらの混合物が挙げられる。典型的には、これらの化合物はC<sub>6</sub>～C<sub>22</sub>の鎖長を示す。

【実施例】

【0039】

実施例1

ノニルフェノール+25EOスルフェート、ナトリウム塩の合成

実験用に、400 μm厚のシリコンウェーファーから成るミクロ反応系を使用し、これをバイレックスガラスウェハーにつないだ。深さ300 μmでミクロ反応チャンバー断面が300×300 μm<sup>2</sup>の20個の平行な直鎖状チャネルを、シリコンウェーファーにエッティングした。上記チャネルを平行にして操作し、反応物質の導入と生成物の除去のために各々エッティングした。481g(0.38mol)のノニルフェノール+25EOを、35～40 ℃で、30.2g(0.38mol)の液体硫黄三酸化物と反応させた。中和は、50重量%水性水酸化ナトリウム溶液30.2gによって80 ℃で行なった。中和生成物を更に20分間エージングした。

10

【0040】

実施例2

ラウリルアルコール+2EOスルフェート、ナトリウム塩の合成

チャネル幅および溝深さ約300 μmおよびチャネル長さ約50mmを備えた約500本のチャネルから成るミクロ多重チャネル反応器を、ラウリルアルコール+2EO(Dehydol (登録商標) LS2, BASF Personal Care & Nutrition GmbH、デュッセルドルフ)の硫酸化を行うために使用した。上記チャネルを平行にして操作し、遊離体の投入と生成物の除去のためにエッティングした。冷却チャネルは、それらの直径において反応チャネルと対応させた。マイクロリアクターを構築したことによって、液体硫黄三酸化物と脂肪アルコールポリグリコールエーテルの間の接触を、冷却部位においてのみ行った。上記反応は向流において行なったが、並流操作も可能である。上記反応は、SO<sub>3</sub>とポリグリコールエーテルの等モル比率および温度35 ℃で行なった。中和は、ミクロ多重チャネル反応器に取り付けたミクロ混合装置中で、50重量%水酸化ナトリウム水溶液によって80 ℃で行なった。中和生成物を更に20分間エージングした。得られたラウリルアルコール+2EO硫酸ナトリウム塩は透明で無色の液体として得られ、実質的にジオキサンを含有しなかった。

20

30

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2012/066231

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. C07C303/06 C07C303/24 C07C305/10  
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	A. MÜLLER, ET AL.: "Fluidic bus system for chemical process engineering in the laboratory and for small-scale production", CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL, vol. 107, no. 1-3, 26 January 2005 (2005-01-26), pages 205-214, XP004816729, Elsevier Sequoia, Lausanne, CH ISSN: 1385-8947, DOI: 10.1016/j.cej.2004.12.030 cited in the application pages 212-213 ----- A DE 10 2008 004044 A1 (EVONIK GOLDSCHMIDT) 16 July 2009 (2009-07-16) claims 1,6 -----	1-15
		1-15 -/-

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

14 November 2012

28/11/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL-2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

English, Russell

1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2012/066231

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 101 947 424 A (CHINA RESEARCH INSTITUTE OF DAILY CHEMICAL INDUSTRY) 19 January 2011 (2011-01-19) cited in the application paragraphs [0021] - [0029] ----- A US 6 933 415 B2 (CHENG-LE ZHAO, ET AL.) 23 August 2005 (2005-08-23) column 9, lines 24-44 -----	1-15
1		

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No  
PCT/EP2012/066231

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102008004044 A1	16-07-2009	NONE	
CN 101947424 A	19-01-2011	NONE	
US 6933415 B2	23-08-2005	AT 342313 T 15-11-2006 AU 2003240230 A1 22-12-2003 DE 60309033 T2 08-02-2007 EP 1513901 A1 16-03-2005 JP 2005528518 A 22-09-2005 US 2003229171 A1 11-12-2003 US 2006052502 A1 09-03-2006 WO 03104337 A1 18-12-2003	

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,R,S,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RW,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN

(74)代理人 100172605

弁理士 岩木 郁子

(72)発明者 ミリアム・ベヒエラー

ドイツ45479ミュルハイム、ビューローシュトラーセ48番

(72)発明者 ベルンハルト・グッチエ

ドイツ40724ヒルデン、アム・カルステルト96番

(72)発明者 ザスキア・ミュラー-メスカンプ

ドイツ40477デュイスブルク、デュイスブルガーシュトラーセ21番

(72)発明者 トーマス・クルッパ

ドイツ47803クレーフェルト、ウルファイシュトラーセ1番

(72)発明者 クイエルト・クラフト

ドイツ41542ドルマーゲン、アム・クイリヌスホーフ23番

F ターム(参考) 4G075 AA13 AA39 BA06 BA10 BD15 CA02 CA03 DA18 EB50 FA01

FA12 FB02 FB04 FB06

4H006 AA02 AC61 BD81 BE43