

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4502206号
(P4502206)

(45) 発行日 平成22年7月14日 (2010. 7. 14)

(24) 登録日 平成22年4月30日 (2010. 4. 30)

(51) Int. Cl.

F 1

C 1 1 D 1/72 (2006. 01)

C 1 1 D 1/72

C 0 9 K 3/00 (2006. 01)

C 0 9 K 3/00 1 1 1 B

C 1 1 D 1/74 (2006. 01)

C 1 1 D 1/74

A 6 1 Q 19/10 (2006. 01)

A 6 1 Q 19/10

A 6 1 K 8/39 (2006. 01)

A 6 1 K 8/39

請求項の数 14 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-376138 (P2005-376138)
 (22) 出願日 平成17年12月27日 (2005. 12. 27)
 (65) 公開番号 特開2006-206896 (P2006-206896A)
 (43) 公開日 平成18年8月10日 (2006. 8. 10)
 審査請求日 平成18年11月28日 (2006. 11. 28)
 (31) 優先権主張番号 特願2004-381526 (P2004-381526)
 (32) 優先日 平成16年12月28日 (2004. 12. 28)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000002288
 三洋化成工業株式会社
 京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の
 1
 (73) 特許権者 000006013
 三菱電機株式会社
 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 3 号
 (74) 代理人 110000914
 特許業務法人 安富国際特許事務所
 (74) 代理人 100086586
 弁理士 安富 康男
 (74) 代理人 100117112
 弁理士 秋山 文男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微小気泡発生用界面活性剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

洗浄剤を用いて微小気泡を発生させる工程を含む被洗浄物の洗浄方法であって、該洗浄剤が下記一般式 (1) で示される、活性水素原子含有化合物 (a) の (ポリ) オキシアルキレン付加物 (A) からなる微小気泡発生用界面活性剤を含有してなり、該 (A) の 0. 0 2 重量 % 水溶液の、20℃におけるロス・マイルス試験により測定される起泡力が 50 mm 以下であることを特徴とする被洗浄物の洗浄方法。

$$Z - [(AO)_n - H]_p \quad (1)$$

(式中、Z は p 価の活性水素原子含有化合物 (a) から活性水素原子を除いた残基；A は炭素数 1～8 のアルキレン基；n は 1～400 の整数；p は 1～100 の整数である。)

10

【請求項 2】

被洗浄物が、機械部品、電気・電子部品、家庭用電気製品もしくはその部品、衣料、食品、食器、調理器具または人体である請求項 1 に記載の被洗浄物の洗浄方法。

【請求項 3】

一般式 (1) における A が、エチレン基、1, 2-プロピレン基、1, 2-ブチレン基、1, 4-ブチレン基および 1-フェニル-1, 2-エチレン基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 または 2 に記載の被洗浄物の洗浄方法。

【請求項 4】

活性水素原子含有化合物 (a) が、2～8 価の多価アルコールであることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の被洗浄物の洗浄方法。

20

【請求項 5】

一般式（１）における n が 1 ～ 175 であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の被洗浄物の洗浄方法。

【請求項 6】

ロス・マイルス試験において、試験後に全ての試験液を流出した直後から 5 分後の泡の高さとして表される泡の安定度が 35 mm 以下である請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の被洗浄物の洗浄方法。

【請求項 7】

起泡力が 1 ～ 50 mm であって〔泡の安定度（mm）／起泡力（mm）〕で表される泡の安定度と起泡力の比が 0 ～ 0.70 である請求項 6 に記載の被洗浄物の洗浄方法。

【請求項 8】

下記一般式（２）で示される、活性水素原子含有化合物（ a ）の（ポリ）オキシアルキレン付加物（ A ）からなり、該（ A ）の 0.02 重量％水溶液の、20℃におけるロス・マイルス試験により測定される起泡力が 50 mm 以下であり、前記（ a ）が炭素数 1 ～ 8 の 1 価アルコール、炭素数 2 ～ 18 の 2 価アルコール及びアミノ基含有化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種である微小気泡発生用界面活性剤。

$Z - [(AO)_n - H]_p \quad (2)$

（式中、 Z は p 価の活性水素原子含有化合物（ a ）から活性水素原子を除いた残基； A は炭素数 1 ～ 8 のアルキレン基； n は 1 ～ 400 の整数； p は 1 ～ 100 の整数である。）

【請求項 9】

一般式（２）における A が、エチレン基、1,2-プロピレン基、1,2-ブチレン基、1,4-ブチレン基および 1-フェニル-1,2-エチレン基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種である請求項 8 に記載の微小気泡発生用界面活性剤。

【請求項 10】

一般式（２）における n が 1 ～ 175 であることを特徴とする請求項 8 または 9 に記載の微小気泡発生用界面活性剤。

【請求項 11】

ロス・マイルス試験において、試験後に全ての試験液を流出した直後から 5 分後の泡の高さとして表される泡の安定度が 35 mm 以下である請求項 8 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の微小気泡発生用界面活性剤。

【請求項 12】

請求項 8 ～ 11 のいずれか 1 項に記載の微小気泡発生用界面活性剤を含有する洗浄剤。

【請求項 13】

機械部品、電気・電子部品、家庭用電気製品もしくはその部品、衣料、食品、食器、調理器具または人体の洗浄に使用される請求項 12 に記載の洗浄剤。

【請求項 14】

請求項 8 ～ 13 のいずれか 1 項に記載の微小気泡発生用界面活性剤または洗浄剤を使用して水中に微小気泡を発生させる方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、微小気泡発生用界面活性剤およびそれを含む洗浄剤に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、直径がマイクロメートルオーダーのマイクロバブルやナノオーダーのナノバブル等の水中における微小気泡に関して広く研究されており、その有用性からこれらの微小気泡（直径が 1 mm 以下の気泡を指す。以下、同様に記載。）を活用した様々な応用用途、例えば機械部品の洗浄用途などが提案されている。

これら微小気泡を安定的に発生させるためには、水等に予め界面活性剤を添加する方法が提案されている（非特許文献 1）。

10

20

30

40

50

【0003】

【非特許文献1】日本機化学会論文集（B編）、69巻、686号、p. 16～23（2003年、発行：日本機械学会）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかし、上記非特許文献1に記載の界面活性剤は、上記気泡の微小化や生じた気泡が不安定であり、長時間効果を持続させにくいといった問題や、微小気泡発生装置内で泡（上記定義した微小気泡よりも大きな泡、例えば、直径が1mmを越える泡を指す。以下同様に記載。）が発生し、装置のハンドリングが困難になるといった問題があった。

従って、本発明の目的とするところは、容易に微小気泡が得られ、かつ得られた微小気泡を長時間安定化させる効果の高い界面活性剤および該界面活性剤を含む洗浄剤を提供することにある。さらに、界面活性剤または洗浄剤を従来の微小気泡発生装置に使用した場合に、激しい泡立ちにより装置から泡が溢れだしハンドリングが困難になるといった不具合が発生することなく、所望の微小気泡のみを得ることが可能な界面活性剤または洗浄剤を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは上記の界面活性剤を得るべく鋭意検討した結果、特定構造のノニオン系界面活性剤を用いることにより上記問題点を解決できることを見出し、本発明に到達した。

【0006】

すなわち本発明は、洗浄剤を用いて微小気泡を発生させる工程を含む被洗浄物の洗浄方法であって、該洗浄剤が下記一般式（1）で示される、活性水素原子含有化合物（a）の（ポリ）オキシアルキレン付加物（A）からなる微小気泡発生用界面活性剤を含有してなり、該（A）の0.02重量％水溶液の20℃におけるロス・マイルス試験により測定される起泡力が50mm以下であることを特徴とする被洗浄物の洗浄方法；該微小気泡発生用界面活性剤を含む洗浄剤；該洗浄剤を用いて微小気泡を発生させる工程を含む被洗浄物の洗浄方法；および、該微小気泡発生用界面活性剤または該洗浄剤を使用して水中に微小気泡を発生させる方法である。

$Z - [(AO)n - H]_p \quad (1)$

式中、Zはp個の活性水素含有化合物から活性水素を除いた残基；Aは炭素数1～8のアルキレン基；nは1～400の整数；pは1～100の整数である。

また、本発明は、下記一般式（2）で示される、活性水素原子含有化合物（a）の（ポリ）オキシアルキレン付加物（A）からなり、該（A）の0.02重量％水溶液の、20℃におけるロス・マイルス試験により測定される起泡力が50mm以下であり、前記（a）が炭素数1～8の1価アルコール、炭素数2～18の2価アルコール及びアミノ基含有化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種である微小気泡発生用界面活性剤である。

$Z - [(AO)n - H]_p \quad (2)$

（式中、Zはp個の活性水素原子含有化合物（a）から活性水素原子を除いた残基；Aは炭素数1～8のアルキレン基；nは1～400の整数；pは1～100の整数である。）

【発明の効果】

【0007】

本発明の微小気泡発生用界面活性剤は、従来の微小気泡発生装置を用いて、容易に微小気泡を得ることができ、さらに得られた微小気泡を長時間安定にすることができるといった優れた効果を奏する。また、使用時に泡が発生することが少なく、装置のハンドリング上、泡による不具合が発生しないといった優れた効果を奏する。

また、本発明の微小気泡発生用界面活性剤を含む洗浄剤を用いて発生した微小気泡は油分などの汚れに対して洗浄効果に優れている。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

10

20

30

40

50

本発明の微小気泡発生用界面活性剤は、前記（ポリ）オキシアルキレン付加物（A）からなり、該（A）の0.02重量%水溶液のロス・マイルス試験（20℃）による起泡力が50mm以下である。

【0009】

（ポリ）オキシアルキレン付加物（A）は、活性水素原子含有化合物（a）に1個または2～400個のオキシアルキレン基が結合した化合物であり、（ポリ）オキシアルキレン付加物（A）の「ポリ」は、一般式（1）において $n = 2 \sim 400$ の場合を表し、 $n = 1$ の場合は、モノオキシアルキレン付加物である。「（ポリ）オキシアルキレン付加物」という記載は、 $n = 1$ のモノオキシアルキレン付加物及び $n = 2 \sim 400$ のポリオキシアルキレン付加物のいずれの場合をも含むことを意味する。

10

【0010】

ここで、本発明で用いるロス・マイルス試験（20℃）による起泡力とは、JIS K 3362（1998）に準じて測定することができ、本JISで定める装置、また試験液としてイオン交換水を用いて調整した界面活性剤の0.02重量%水溶液を用いた試験により、全ての試験液を流出した直後の泡の高さを目視にて測定した値を指す。

【0011】

また、本発明における「泡の安定度」とは、ロス・マイルス試験において、試験後に全ての試験液を流出した直後から5分後の泡の高さをいう。

泡の安定度についてもJIS K 3362（1998）に準じて測定することができる。

【0012】

20

具体的には、例えば、以下のように起泡力及び泡の安定度を求めることができる。

1）従来公知のロス・マイルス試験用起泡力測定装置の内筒を垂直に立て、所定の水をポンプによって外筒に循環させて一定温度（20℃）に保つ。

2）試験液（界面活性剤の0.02重量%水溶液）を同温度（20℃）に保ちながら、その50mlを内筒の管壁に沿って静かに側面全体を潤すように流し込む。

3）ピペットに試験液200mlを取り、ロス・マイルス試験用起泡力測定装置の上端のコックを開き、試験液が約30秒間で流出するようにし、かつ、液滴が内筒液面の中心に落ちるようにして流下させる。

4）全ての試験液が流出した後、直ちに、目視によって泡の高さ（mm）（起泡力）を測定する。

30

5）さらに、5分後に、目視によって泡の高さ（mm）（泡の安定度）を測定する。

6）この操作を数回行い、それぞれの測定値の平均を整数位まで求めて、起泡力と泡の安定度とする。

【0013】

上記の起泡力は、使用中の泡立ちを抑えるという観点から、好ましくは40mm以下、さらに好ましくは30mm以下、特に好ましくは20mm以下、最も好ましくは10mm以下である。また、上記の起泡力の下限値は0mmである。

【0014】

また、上記と同様の観点から、上記泡の安定度は、好ましくは35mm以下、さらに好ましくは15mm以下、特に好ましくは10mm以下、最も好ましくは5mm以下である。また、上記泡の安定度の下限値は0mmである。

40

【0015】

さらに、使用時に泡立ちが少なく、また発生した泡の消失（破泡）が早く安定な使用が可能といった観点から、好ましくは、起泡力が0mmであるか、または〔泡の安定度（mm）と起泡力（mm）〕で表される泡の安定度と起泡力の比が、0～0.70、特に好ましくは0～0.5、最も好ましくは0～0.2である。

起泡力が0mmである場合は、泡の安定度も0mmであり、〔泡の安定度（mm）／起泡力（mm）〕の値が計算できないことから、本計算式は適用しない。

【0016】

本発明における（ポリ）オキシアルキレン付加物（A）を表す上記一般式（1）において

50

、Zはp価の活性水素原子含有化合物(a)から活性水素原子を除いた残基である。
ここで、「活性水素原子」とは、炭素以外の非金属ヘテロ原子に結合する活性水素原子をいい、好ましくは酸素原子、窒素原子、リン原子、硫黄原子に結合する活性水素原子である。

【0017】

また、本発明において、「p価の活性水素原子含有化合物(a)」とは、上記炭素以外の非金属ヘテロ原子に結合する活性水素原子を分子内中にp個有する化合物を言う。そのようなp価の活性水素原子含有化合物(a)としては、水酸基含有化合物(a1)、アミノ基含有化合物(a2)、カルボキシ基含有化合物(a3)、メルカプト基含有化合物(a4)、リン酸化合物(a5)、分子内に2種以上の活性水素原子含有官能基を有する化合物(a6)；およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

10

【0018】

上記水酸基含有化合物(a1)としては、下記の1価のアルコール(a11)、2～8価の多価アルコール(a12)、1価フェノール(a13)、多価フェノール(a14)およびその他の多価アルコール(a15)等が挙げられる。

【0019】

(a11)としてはメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、1-ペンタノール、アリルアルコール、合成もしくは天然の高級アルコール[例えば、炭素数14～15の合成アルコール(市販品としては「ドバノール45」三菱化学株式会社製など)等の炭素数1～18、好ましくは炭素数1～8の1価アルコールが挙げられる。

20

【0020】

(a12)としては、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、3-メチルペンタンジオール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(ヒドロキシエチル)ベンゼンおよび2,2-ビス(4,4'-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン等の炭素数2～18の2価アルコール；グリセリンおよびトリメチロールプロパン等の炭素数3～18の3価アルコール；並びに、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、トリグリセリン、α-メチルグルコシド、ソルビトール、キシリット、マンニット、ジペンタエリスリトール、グルコース、フルクトースおよびショ糖等の4～8価のアルコール；が挙げられる。

30

【0021】

(a13)としては、フェノールおよび炭素数1～6のアルキル基を有するアルキルフェノール(例えば、クレゾールおよびp-エチルフェノール等)等の1価フェノールが挙げられる。

【0022】

(a14)としては、ピロガロール、カテコール、ヒドロキノン、ビスフェノール(例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等)およびトリスフェノール(例えば、トリスフェノールPA等)等の多価フェノールが挙げられる。

40

【0023】

(a15)としては、セルロース系化合物(例えば、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースおよびそれらのケン化物等)、ゼラチン、デンプン、デキストリン、ノボラック樹脂(例えば、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等)、ポリフェノール、ポリブタジエンポリオール、ひまし油系ポリオール、並びにヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの(共)重合体およびポリビニルアルコール等の多官能(2～100)ポリオール等のその他の多価アルコール；等が挙げられる。

【0024】

50

アミノ基含有化合物 (a 2) としては、アンモニア、モノアミン類 (a 2 1)、ポリアミン類 (a 2 2)、アミノアルコール類 (a 2 3) およびその他のアミノ化合物 (a 2 4) があげられる。

【0025】

(a 2 1) の具体例としては、炭素数 1～20 のアルキルモノアミン類 (ブチルアミン等)、炭素数 6～18 の芳香族モノアミン (アニリン等) のモノアミン類等が挙げられる。

【0026】

(a 2 2) としては、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンおよびジエチレントリアミン等の脂肪族ポリアミン；

ピペラジンおよび N-アミノエチルピペラジン等の複素環式ポリアミン類；

ジシクロヘキシルメタンジアミンおよびイソホロンジアミン等の脂環式ポリアミン；

フェニレンジアミン、トリレンジアミン、ジエチルトリレンジアミン、キシリレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン、ジフェニルエーテルジアミンおよびポリフェニルメタンポリアミン等の芳香族ポリアミン；

ジカルボン酸と過剰のポリアミン類との縮合により得られるポリアミドポリアミン；

並びにポリエーテルポリアミン等が挙げられる。

【0027】

(a 2 3) としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンおよびトリイソプロパノールアミン等のアミノアルコール (この場合はアルコールとアミンの両方の活性水素が p 価の価数に相当する。) が挙げられる。

【0028】

(a 2 4) としては、ヒドラジン類 (ヒドラジンおよびモノアルキルヒドラジン等)、ジヒドラジッド類 (コハク酸ジヒドラジッド、アジピン酸ジヒドラジッド、イソフタル酸ジヒドラジッドおよびテレフタル酸ジヒドラジッド等)、グアニジン類 (ブチルグアニジンおよび 1-シアノグアニジン等) およびジシアンジアミド等が挙げられる。

また、上記化合物の 2 種以上の混合物が挙げられる。

【0029】

カルボキシル基含有化合物 (a 3) としては、例えば酢酸およびプロピオン酸等の脂肪族モノカルボン酸 (a 3 1)；安息香酸等の芳香族モノカルボン酸 (a 3 2)；コハク酸およびアジピン酸等の脂肪族ポリカルボン酸 (a 3 3)；フタル酸、テレフタル酸およびトリメリット酸等の芳香族ポリカルボン酸 (a 3 4)；並びに、アクリル酸の (共) 重合物等のポリカルボン酸重合体 (官能基数 2～100) (a 3 5) 等が挙げられる。

【0030】

メルカプト基含有化合物 (a 4) としては、2～8 価の多価チオールが挙げられる。具体的にはエチレンジチオール、プロピレンジチオール、1, 3-ブチレンジチオール、1, 4-ブタンジチオール、1, 6-ヘキサンジチオールおよび 3-メチルペンタンジチオール等が挙げられる。

【0031】

リン酸化合物 (a 5) としては燐酸およびホスホン酸等が挙げられる。

【0032】

分子内に 2 種以上の活性水素原子含有官能基を有する化合物 (a 6) としては、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基およびリン酸基からなる群から選択される少なくとも 2 種の官能基を有する化合物が挙げられ、例えば、上記の水酸基含有化合物 (a 1)、アミノ基含有化合物 (a 2)、カルボキシル基含有化合物 (a 3)、メルカプト基含有化合物 (a 4) またはリン酸化合物 (a 5) における活性水素原子含有官能基の一部が、さらに異種の活性水素原子含有官能基によって置換されたものが挙げられる。

【0033】

これらの活性水素原子含有化合物 (a) のうち、気泡安定性の観点から、好ましいのは水酸基含有化合物 (a 1)、アミノ基含有化合物 (a 2)、カルボキシル基含有化合物 (a 3) であり、さらに好ましいのは (a 1) のうちの 1 価のアルコール (a 1 1) および 2

10

20

30

40

50

～8価の多価アルコール(a 1 2)、並びに(a 2)のうちのモノアミン類(a 2 1)およびポリアミン類(a 2 2)およびアルカノールアミン類(a 2 3)であり、特に好ましいのは(a 1 1)および(a 1 2)、とりわけ好ましいのは(a 1 2)である。

【0034】

また、本発明において、一般式(1)中のpは1～100の整数を表す。pの値は活性水素原子含有化合物(a)が有する活性水素原子の数に相当する。上記の活性水素原子含有化合物(a)のうちの好ましい化合物である(a 1 1)および(a 1 2)に対応して、pの値は、特に限定されないが、好ましくは1～8、より好ましくは2～8である。

【0035】

一般式(1)中のAは炭素数1～8のアルキレン基であり、例えばエチレン基、1, 2-プロピレン基、1, 3-プロピレン基、1, 2-ブチレン基、2, 3-ブチレン基、1, 4-ブチレン基および1-フェニル-1, 2-エチレン基などが挙げられる。これらのうち好ましいのは、気泡安定性の観点から、エチレン基、1, 2-プロピレン基、1, 4-ブチレン基および1-フェニル-1, 2-エチレン基からなる群より選ばれる少なくとも1種である。

【0036】

一般式(1)中のAOは2種以上の共重合物となってもよく、共重合物の場合、ランダム重合でもブロック重合でもよい。

【0037】

nは1～400の整数であり、気泡径のコントロールおよび使用時の泡立ちを抑えるという観点から、好ましくは1～175、特に好ましくは1～60、最も好ましくは1～10である。

【0038】

(ポリ)オキシアルキレンエーテル化物(A)の溶解度パラメーター(以下、SP値と略記)は、好ましくは9～16、特に好ましくは9～14である。SP値がこの範囲にあると、微小気泡が容易に得られ易い。

【0039】

また(a)のSP値は、好ましくは11～30、特に好ましくは12～20である。(a)のSP値がこの範囲にあると、使用時の泡立ちが少なく好ましい。

【0040】

ここでいうSP値とは、下記に示したように凝集エネルギー密度と分子容の比の平方根で表されるものである。

$$[SP値] = (\Delta E / V)^{1/2}$$

ここでΔEは凝集エネルギー密度を表す。Vは分子容を表す。

SP値は、ロバート エフ. フェドールス(Robert F. Fedors)らの計算によるもので、例えば、ポリマー エンジニアリング アンド サイエンス(Polymer engineering and science)第14巻、147～154頁(1974)に記載されている。

【0041】

(ポリ)オキシアルキレン付加物(A)の製造方法は、特に限定は無く、例えば、触媒(例えば硫酸等)を用いたエーテル化反応、有機ハライドを用いたエーテル化反応(例えば、Williamson反応等)、アルキレンオキサイド(b)の付加反応等、公知の方法が利用できる。

【0042】

これらの方法の中で、工業的に製造しやすい点から、アルキレンオキサイド(b)の付加反応による方法が好ましい。

【0043】

例えば、攪拌及び温度調節機能の付いたステンレス製オートクレーブに、活性水素原子含有化合物(a)、触媒(例えば、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウム等)、必要により分子内に活性水素原子を含まない溶剤(例えば、トルエン等)を加え、必要により系内

10

20

30

40

50

を十分に脱水した後、所定の反応温度（例えば、 $80 \sim 150^{\circ}\text{C}$ ）、圧力（例えば、 $0.1 \sim 0.3 \text{ MPa}$ ）でアルキレンオキサイド（b）を滴下反応することで製造することができる。また、反応後に必要により吸着剤等を用いて残存した触媒を除去してもよい。

【0044】

アルキレンオキサイド（b）としては、炭素数2～8のアルキレンオキシド、例えば、エチレンオキサイド（以下、EOと略記）、1，2－プロピレンオキシド（以下、POと略記）、1，2－又は2，3－ブチレンオキシド、テトラヒドロフランおよびスチレンオキシド等が挙げられる。

【0045】

これらのうち好ましいのはEO、PO、テトラヒドロフランおよびスチレンオキシドであり、特に好ましいのはEOおよびPOである。（b）は2種以上用いてもよく、これら2種以上用いた場合の付加形式はブロックでもランダムでもよい。

10

【0046】

（b）の付加モル数は前記一般式（1）におけるnのp倍である。

【0047】

本発明の微小気泡発生用界面活性剤は、通常は（A）のみからなる。

【0048】

本発明の微小気泡発生用界面活性剤の形状は、液状または固状である。

固状の場合は粉末状、顆粒状、ブロック状または板状などの公知の任意の形状である。

20

【0049】

本発明において、上記の微小気泡発生用界面活性剤を含む洗浄剤は、上記界面活性剤のみからなる洗浄剤であってもよいし、上記界面活性剤の水性液であってもよく、さらにその他の成分を含んでいてもよい。

【0050】

水性液の場合、水で稀釈された水溶液状、または水で乳化・分散されたエマルジョン状もしくは懸濁状であってもよい。水溶液状、エマルジョン状または懸濁状の場合の本発明の界面活性剤の濃度は、通常10重量%以上、好ましくは20～99.9重量%である。

【0051】

水性液に含有していてもよい水溶性有機溶剤としては、スルホキシド系溶剤（ジメチルスルホキシドなど）；スルホン系溶剤 {ジメチルスルホン、ジエチルスルホンおよびビス（2－ヒドロキシエチル）スルホンなど}；アミド系溶剤 {N，N－ジメチルホルムアミド、N－メチルホルムアミドおよびN，N－ジメチルアセトアミドなど}；ラクタム系溶剤 {N－メチル－2－ピロリドン、N－エチル－2－ピロリドンおよびN－ヒドロキシメチル－2－ピロリドンなど}；ラクトン系溶剤 {β－プロピオラクトン、γ－ブチロラクトンおよびγ－バレロラクトンなど}；アルコール系溶剤 {例えば、上記に例示したものなど}；並びにグリコール系溶剤 {例えば、上記に例示したものなど}；が挙げられる。

30

【0052】

これら水溶性有機溶剤の割合は、気泡の安定性の観点から、本発明の界面活性剤100重量部に対して20重量部以下が好ましい。また水と水溶性有機溶剤の合計重量のうちの30重量%以下が好ましい。

40

【0053】

本発明の洗浄剤は、本発明の効果を損なわない範囲において、その他の成分を含んでいてもよい。

【0054】

その他の成分としては、他の界面活性剤、消泡剤、酸化防止剤、キレート剤、防錆剤、pH調整剤およびpH緩衝剤等が挙げられる。

【0055】

他の界面活性剤としては、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤および両性界面活性剤等のイオン性界面活性剤、並びに本発明の（A）以外のノニオン性界面活性剤等が挙げられる。これらは単独もしくは2種以上の混合物となってもよい。

50

【0056】

アニオン性界面活性剤としては、例えば、カルボン酸塩〔炭素数8～22の飽和または不飽和脂肪酸塩〕；カルボキシメチル化物の塩〔炭素数8～16の脂肪族アルコールまたはそのEO（1～10モル）付加物のカルボキシメチル化物の塩〕；硫酸エステル塩〔炭素数8～18の脂肪族アルコールまたはそのEO（1～10モル）付加物の硫酸エステル塩〕；硫酸化油〔天然の不飽和油脂または不飽和のロウをそのまま硫酸化して中和した塩〕；硫酸化脂肪酸エステル〔不飽和脂肪酸の低級アルコールエステルを硫酸化して中和した塩〕；硫酸化オレフィン〔炭素数12～18のオレフィンを硫酸化して中和した塩〕；スルホン酸塩〔アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、スルホコハク酸ジアルキルエステル塩、 α -オレフィン（炭素数12～18）スルホン酸塩、イゲボンT型など〕；およびリン酸エステル塩〔高級アルコール（炭素数8～60）またはそのEO（1～10モル）付加物のリン酸エステル塩、アルキル（炭素数4～60）フェノールEO付加物リン酸エステル塩など〕が挙げられる。

10

上記の塩としては、アルカリ金属（ナトリウム、カリウムなど）塩、アルカリ土類金属（カルシウム、マグネシウムなど）塩、アンモニウム塩、アルキルアミン（炭素数1～20）塩およびアルカノールアミン（炭素数2～12、例えばモノー、ジーおよびトリエタノールアミン）塩などが挙げられる。

さらに米国特許4,331,447号明細書の第4欄～7欄に記載のアニオン性界面活性剤が挙げられる。

【0057】

20

カチオン界面活性剤としては、第4級アンモニウム塩型カチオン性界面活性剤およびアミン塩型カチオン性界面活性剤が挙げられる。

第4級アンモニウム塩型としては、テトラアルキル（総炭素数4～80）アンモニウム塩〔ラウリルトリメチルアンモニウムクロライドおよびジデシルジメチルアンモニウムクロライドなど〕；トリアルキル（総炭素数3～80）ベンジルアンモニウム塩〔ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド＝塩化ベンザルコニウム〕；アルキル（炭素数2～60）ピリジニウム塩；およびポリオキシアルキレン（炭素数2～4）トリアルキルアンモニウム塩などが挙げられる。

アミン塩型としては、脂肪族高級アミンの塩〔炭素数12～60のアミン（ラウリルアミンおよびステアリアルアミンなど）の無機酸（塩酸、硫酸およびリン酸など）塩または有機酸（酢酸、ラウリル酸、オレイン酸およびアジピン酸）塩〕；および低級アミンの高級脂肪酸塩〔炭素数1～11のアミンの高級脂肪酸（ステアリン酸およびオレイン酸など）塩などが挙げられる。

30

さらに米国特許4,331,447号明細書の第7欄～9欄に記載のカチオン性界面活性剤が挙げられる。

【0058】

両性界面活性剤としては、アミノ酸型両性界面活性剤〔高級アルキルアミン（炭素数12～18）のプロピオン酸ナトリウムなど〕；ベタイン型両性界面活性剤〔アルキル（炭素数12～18）ジメチルベタイン、アルキル（炭素数12～18）ジヒドロキシエチルベタイン、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタインなど〕；硫酸エステル塩型両性界面活性剤〔高級アルキル（炭素数8～18）アミンの硫酸エステルナトリウム塩、ヒドロキシエチルイミダゾリン硫酸エステルナトリウム塩など〕；スルホン酸塩型両性界面活性剤（ペンタデシルスルフォタウリン、イミダゾリンスルホン酸など）；リン酸エステル塩型両性界面活性剤〔グリセリン高級脂肪酸（炭素数8～22）エステル化物のリン酸エステルアミン塩〕などが挙げられる。

40

さらに米国特許4,331,447号明細書の第9欄～10欄に記載の両性界面活性剤が挙げられる。

【0059】

（A）以外のノニオン性界面活性剤としては、前記一般式（1）で示されるノニオン性界面活性剤のうちのロス・マイルス試験による起泡力が50mmを超えるもの〔例えば、ポ

50

リエチレングリコールーモノーアルキル（炭素数10～18）エーテル〔例えば、ポリエチレングリコールーモノーラウリルエーテル、ポリエチレングリコールーモノーミリスチルエーテル、ポリエチレングリコールーモノーセチルエーテル、ポリエチレングリコールーモノーステアリルエーテル、ポリエチレングリコールーモノーオレイルエーテルなど〕、ポリエチレングリコールーモノーアルキル（炭素数8～18）フェニルエーテル〔例えば、ポリエチレングリコールーモノーオクチルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールーモノーノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールーモノーpーイソオクチルフェニルエーテル（商品名「T r i t o n X-100」：和光純薬工業（株）社製）など〕など、および多価アルコール型ノニオン性界面活性剤〔例えば、グリセリン脂肪酸エステル、ペンタエリスリトール脂肪酸エステル、ソルビトール脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、蔗糖脂肪酸エステルおよびアルカノールアミンの脂肪酸アミドなど〕が挙げられる。

10

【0060】

これらの界面活性剤を含有する場合の割合は、気泡安定性の観点から、本発明の界面活性剤100重量部に対して10重量部以下が好ましい。

【0061】

酸化防止剤としては、例えば、フェノール系酸化防止剤（2，6ージーtertブチルフェノール、2ーtertブチルー4ーメトキシフェノールおよび2，4ージメチルー6ーtertブチルフェノールなど）；アミン系酸化防止剤（モノオクチルジフェニルアミンおよびモノノニルジフェニルアミンなどのモノアルキルジフェニルアミン系、4，4'ージブチルジフェニルアミンおよび4，4'ージペンチルジフェニルアミンなどのジアルキルジフェニルアミン系、テトラブチルジフェニルアミンおよびテトラヘキシルジフェニルアミンなどのポリアルキルジフェニルアミン系、並びにαーナフチルアミンおよびフェニルーαーナフチルアミンなどのナフチルアミン系など）；硫黄系化合物〔フェノチアジン、ペンタエリスリトールーテトラキスー（3ーラウリルチオプロピオネート）およびビス（3，5ーtertブチルー4ーヒドロキシベンジル）スルフィドなど〕；リン系酸化防止剤〔ビス（2，4ージーtertブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、ジフェニルジイソオクチルホスファイトおよびトリフェニルホスファイトなど〕；などが挙げられる。

20

【0062】

これらの酸化防止剤を含有する場合の割合は、気泡安定性の観点から、本発明の界面活性剤100重量部に対して5重量部以下が好ましい。

30

【0063】

キレート剤としては、例えば、アミノポリカルボン酸〔（エチレンジアミンテトラ酢酸（EDTA）、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸（HEDTA）、ジヒドロキシエチルエチレンジアミン四酢酸（DHEDDA）、ニトリロ酸酢酸（NTA）およびヒドロキシエチルイミノ二酢酸（HIDA）など〕およびこれらのアンモニウム塩または有機アルカリ塩など；

ホスホン酸（メチルジホスホン酸、アミノトリスメチレンホスホン酸、エチリデンジホスホン酸、エチルアミノビスメチレンホスホン酸およびエチレンジアミンビスメチレンホスホン酸など）並びにこれらの無機アルカリ塩（リチウム塩、ナトリウム塩およびカリウム塩等）、アンモニウム塩および有機アルカリ塩（トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン塩等）；などが挙げられる。

40

【0064】

これらのキレート剤を含有する場合の割合は、気泡安定性の観点から、本発明の界面活性剤100重量部に対して10重量部以下が好ましい。

【0065】

防錆剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、炭素数2～10の炭化水素基を有するベンゾトリアゾール誘導体、ベンゾイミダゾール、炭素数2～20炭化水素基を有するイミダゾール誘導体、炭素数2～20炭化水素基を有するチアゾール誘

50

導体および２－メルカプトベンゾチアゾールなどの含窒素有機防錆剤；ドデセニルコハク酸ハーフエステル、オクタデセニルコハク酸無水物およびドデセニルコハク酸アミドなどのアルキルもしくはアルケニルコハク酸誘導体；並びに、ソルビタンモノオレエート、グリセリンモノオレエートおよびペンタエリスリトールモノオレエートなどの多価アルコール部分エステルを挙げられる。

【００６６】

これら防錆剤を含有する場合の割合は、気泡安定性の観点から、本発明の界面活性剤１００重量部に対して１０重量部以下が好ましい。

【００６７】

pH調整剤としては、例えば、クエン酸、シュウ酸、グルコン酸、乳酸、酒石酸、マレイン酸、酢酸およびギ酸などの有機酸；塩酸、硫酸およびリン酸などの鉱酸；水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよびアンモニア等の無機アルカリ；並びにアルカノールアミン（トリエタノールアミンなど）などの有機アルカリが挙げられる。

10

【００６８】

これらpH調整剤を含有する場合の割合は、気泡安定性の観点から、本発明の界面活性剤１００重量部に対して１０重量部以下が好ましい。

【００６９】

緩衝剤としては、例えば、pHの緩衝作用を有する有機酸、無機酸およびそれらの塩を用いることができる。

【００７０】

20

有機酸としては、例えばクエン酸、グリコール酸、コハク酸、酒石酸、乳酸、フマル酸、リンゴ酸、レブリン酸、酪酸、吉草酸、シュウ酸、マレイン酸およびマンデル酸などを挙げることができる。また、これらの酸の塩としては、例えば上記で例示した無機アルカリや有機アルカリ等の塩が挙げられる。

【００７１】

これら緩衝剤を含有する場合の割合は、気泡安定性の観点から、本発明の界面活性剤１００重量部に対して１０重量部以下が好ましい。

【００７２】

消泡剤としては、アルコール類（例えば、メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、ラウリルアルコールおよびステアリルアルコールなど）およびシリコーン系化合物（例えば、ジメチルシリコーン、フルオロシリコーンおよびポリエーテルシリコーンなど）などが挙げられる。

30

【００７３】

これら消泡剤を含有する場合の割合は、気泡安定性の観点から、本発明の界面活性剤１００重量部に対して１重量部以下が好ましい。

【００７４】

本発明の洗浄剤において、上記のその他の成分を含有する場合のその他の成分の合計は、気泡安定性の観点から、本発明の界面活性剤１００重量部に対して３０重量部以下が好ましく、さらに好ましくは２０重量部以下である。

40

【００７５】

上記のその他の成分を含有する場合は、本発明の界面活性剤とその他の成分を後述の微小気泡発生装置にそれぞれ別々に添加してもよい。

【００７６】

本発明の微小気泡発生用界面活性剤を含有する洗浄剤は、水中で発生させた微小気泡による被洗浄物の洗浄に使用できる。

また、本発明の被洗浄物の洗浄方法は本発明の洗浄剤を用いて微小気泡を発生させる工程を含む被洗浄物の洗浄方法である。

【００７７】

洗浄のための微小気泡を発生させる方法としては、本発明の洗浄剤を、微小気泡を発生さ

50

せる水に添加し、必要により攪拌、溶解した後に、公知の微小気泡発生機（例えば、スリット式、多孔質板式、配列多孔板式、極細ニードル式、メンブレン式、加圧溶解式、ベンチュリ式等）を用いる方法が利用できる。使用できる水としては、例えば水道水、工業用水、地下水、イオン交換水、超純水、海水および湖水等が挙げられる。

【0078】

微小気泡を形成する気体としては、特に限定されずあらゆる気体が利用できるが、例えば、空気、酸素、窒素、二酸化炭素、水素、オゾン、ヘリウム、アルゴンおよびこれらのうちの2種以上の混合気体などが挙げられる。これらのうち、安価でかつ容易に入手可能であるという観点から、好ましいのは空気である。また、これらの気体は一部が水中に溶解してもよい。

10

【0079】

被洗浄物としては、汚れのあるものであれば特に限定されない。

汚れとしては、油分（機械油、油脂など）、指紋、皮脂、汗、樹脂、有機パーティクルなどの有機物、無機パーティクル（ガラス粉、砥粒、セラミック粉、金属粉など）などの無機物、並びに、チリ、ほこり、花粉、どろ、ケチャップ、ソース、コーヒー、口紅およびラー油などの日常の生活環境で付着する汚れが挙げられる。

【0080】

被洗浄物として好ましいのは、機械部品、電気・電子部品、家庭用電気製品もしくはその部品、衣料、食器、調理器具、食品および人体などである。さらに好ましいのは、洗浄されやすさの観点から、機械部品、電気・電子部品、衣料および食器である。

20

【0081】

被洗浄物のうち、機械部品としては、鋼板、伸線、金属（鉄、銅、アルミなど）部品、セラミック部品、機械加工部品（自動車部品、ベアリング、時計）、金属加工部品（ネジ、ボルト、シャフト、リングなど）めっき部品、配管、熱交換器などが挙げられる。

【0082】

電気・電子部品としては、例えば半導体素子、シリコンウェハ、カラーフィルター、電子デバイス用基板（液晶パネル、プラズマ、有機ELなどのフラットパネルディスプレイ、光・磁気ディスク、CCD）、光学レンズ、プリント配線基板、光通信用ケーブル、LED、磁気ヘッド、コネクタ、スクリーン版などが挙げられる。

【0083】

家庭用電気製品およびその部品としては、掃除機、乾燥機、洗濯機および空調機などのフィルター、照明器具、食器洗浄機、給湯器、換気扇、レンジフード、浴槽、便器並びに美容機器などが挙げられる。

30

【0084】

衣料としては、下着、上着、靴下および手袋などが挙げられる。また衣料の材料としては綿、ナイロン、ポリエステル、ビニロンおよびこれらの混紡、並びに天然皮革および人工皮革などが挙げられる。

【0085】

食器としては、家庭用または業務用の皿、コップ、鉢、茶碗、スプーンおよびフォークなどが挙げられる。

40

調理器具としては、鍋、フライパン、炊飯器、電気ポット、コーヒーメーカー、ジュースー、ミキサー、フードプロセッサーおよびホットプレートなどが挙げられる。

【0086】

食品としては、果物（リンゴ、ミカン、ナシなど）、野菜（ジャガイモ、サツマイモ、にんじんなど）および穀物（米、麦など）などが挙げられる。

食品の場合は、果物や野菜に付着した土などの汚れ、または付着した農薬もしくは果樹用保護剤（炭酸カルシウムなど）などが除去できる。

【0087】

上記の機械部品、電気・電子部品、家庭用電気製品もしくはその部品、衣料、食器、調理器具および食品の洗浄方法としては、例えば、被洗浄物が十分に浸漬できる大きさの洗

50

浄槽の下部に上記で例示した気泡発生機を取り付け、微小気泡を発生させながら、洗浄槽中に洗浄対象となる被洗浄物を槽内に一定時間（例えば、10～1,000秒間）浸漬した後、引き上げる方法等が挙げられる。

【0088】

なお、衣料の洗浄方法としては、微小気泡を発生させながら、必要により攪拌または回転などの方法も併用してもよい。

【0089】

被洗浄物のうち、人体としては、手、顔および足などの人体の全ての部分が挙げられる。手または足の洗浄方法としては、手や足が十分に浸漬できる大きさの洗浄槽の下部に、上記で例示した気泡発生機を取り付け、微小気泡を発生させながら、洗浄槽中に手を一定時間（例えば、10～300秒間）浸漬したのち、引き上げる方法が挙げられる。

10

また、人体の洗浄方法としては、従来のジェットバスのような浴槽において、上記で例示した気泡発生機を取り付け、微小気泡を発生させながら、人体を浴槽中で洗浄することができる。

【0090】

水に対する本発明の洗浄剤の添加量（重量部）としては、微小気泡を発生させる水の重量100重量部に対して、本発明の界面活性剤に換算して、通常0.00001～5重量部、微小気泡を得やすいという観点および気泡安定性の観点から、好ましくは0.0001～3重量部、特に好ましくは0.01～1重量部である。

【0091】

20

本発明の洗浄剤を使用して微小気泡を発生させる場合の水の温度（℃）は特に限定はされないが、通常5～90℃、好ましくは10～70℃、特に好ましくは15～60℃である。

【0092】

本発明の微小気泡発生用界面活性剤または洗浄剤が発生することのできる微小気泡の平均気泡径は、通常1mm以下、好ましくは100μm以下、さらに好ましくは80μm以下、特に好ましくは50μm以下である。

100μm以下であれば洗浄性の観点から好ましい。

【0093】

ここで、平均気泡径とは面積平均気泡径を指し、下記の方法により求めることができる。

30

（1）後述するマイクロバブル発生試験装置でマイクロバブルを発生させながら、デジタルカメラ（キヤノン株式会社製、型番：EOS Kiss デジタルN）を用いて、倍率3倍で撮影する。なお、静止状態での気泡の画像を撮影するために、1/4000秒以下で発光するストロボを照射する。

（2）気泡と同じ位置に方眼紙を置き、上記と同様に撮影して、以下において、これをスケールとして使用する。

（3）撮影した画像及びスケールをパソコン上に取り込み、必要により同じ倍率で拡大して、一つ一つの気泡径と気泡の数を計測する。

（4）図1に示したような気泡径と頻度を軸とする気泡径分布図を作成する。

（5）下式を用いて平均気泡径を算出する。

40

$$\text{平均気泡径} = \Sigma n_i x_i^3 / \Sigma n_i x_i^2$$

ここで、 x_i は気泡径を表し、算出の際には各気泡径範囲の中心値、例えば図1中で60～80μmの場合70μm、を x_i の値として用いることとする。また、 n_i は気泡径 x_i を有する気泡の数を表す。

【0094】

本発明の被洗浄物の洗浄方法は、微小気泡を発生させる洗浄工程に他の洗浄方法を組み合わせて洗浄する方法も含まれる。

他の洗浄方法としては、超音波洗浄、シャワー洗浄、スプレー洗浄、ブラシ洗浄、浸漬、浸漬揺動、枚葉式洗浄およびこれらの組み合わせによる洗浄方法などが挙げられるが、洗浄力の観点から、好ましいのは超音波による洗浄方法との組み合わせである。

50

他の洗浄方法において使用される洗浄剤としては、水系洗浄剤、非水系洗浄剤および準水系洗浄剤が挙げられる。

水系洗浄剤としては、アルカリ性洗浄剤（例えば、アルカリビルダー、界面活性剤および防錆剤などからなる洗浄剤など）；中性洗浄剤（例えば、界面活性剤および防錆剤などからなる洗浄剤など）；並びに酸性洗浄剤〔例えば、無機酸（硫酸、塩酸、リン酸など）、有機酸（クエン酸、スルファミン酸など）、界面活性剤およびインヒビターなどからなる洗浄剤〕；が挙げられる。

非水系洗浄剤としては、炭化水素系洗浄剤（例えば、ノルマルパラフィン系洗浄剤、イソパラフィン系洗浄剤、ナフテン系洗浄剤および芳香族系洗浄剤など）；アルコール系洗浄剤（例えば、イソプロピルアルコール系洗浄剤およびエタノール系洗浄剤など）；グリコールエーテル系洗浄剤；フッ素系洗浄剤〔例えば、パーフルオロカーボン（PFC）、ハイドロクロロフルオロカーボン（HFC）、ハイドロフルオロカーボン（HFC）、ハイドロフルオロエーテル（HFE）および脂環式ハイドロフルオロカーボンなど〕；塩素系洗浄剤（例えば、塩化メチレン、トリクロロエチレンおよびテトラクロロエチレンなど）；並びに、その他の非水系洗浄剤（例えば、シリコーン系洗浄剤、エステル系洗浄剤、*n*-メチルピロリドン系洗浄剤およびテルペン系洗浄剤など）；が挙げられる。

準水系洗浄剤としては、有機溶剤（アルコール、炭化水素、*n*-メチルピロリドンおよびグリコールエーテルなど）、水および界面活性剤などからなる洗浄剤などが挙げられる。洗浄方法の組み合わせの例としては、微小気泡を発生させる洗浄工程の後に他の洗浄方法による洗浄工程を行う方法、またはその逆の順序の方法のいずれでも良く、これらの洗浄工程を同時に行ってもよく、さらには、全工程の途中で微小気泡を発生させる洗浄工程を行ってもよい。

また本発明の洗浄方法は、必要により洗浄工程の後に、リンス工程および／または乾燥工程を含んでもよい。

【0095】

微小気泡で洗浄する方法は、気泡の気液界面を利用するため、従来の高濃度の有機物やアルカリ成分を用いないので、環境や安全面でも優れた洗浄方法である。

従って、従来の溶剤系洗浄剤（炭化水素系洗浄剤、フロン代替洗浄剤またはグリコールエーテル系洗浄剤など）やアルカリ性洗浄剤を用いた洗浄プロセスを、本発明の微小気泡発生用界面活性剤で発生させた微小気泡による洗浄プロセスに代替することにより、環境負荷低減やランニングコストが下げられるという効果が発揮できる。

さらに、本洗浄方法は、洗浄時に被洗浄物を傷めることが少ないといった優れた効果も有する。

【0096】

本発明の微小気泡を発生させる方法は、本発明の微小気泡発生用界面活性剤または本発明の洗浄剤を使用して水中に微小気泡を発生させる方法であり、該方法は具体的には上記した洗浄のための微小気泡を発生する方法と同様である。

【0097】

本発明の微小気泡を発生させる方法で発生させた微小気泡は、洗浄用途のみに限定されず、環境の浄化（水処理および廃液処理など）、分離（油水分離および固液分離）、触媒（化学反応用触媒）、生体の疲労回復（風呂など）、化学反応用媒体、殺菌、水棲生物の養殖、船体の摩擦低減、医療（超音波造影、結石破壊、ドラックデリバリー等）等の用途に好適に使用できる。

【0098】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。特に限定がない限り以下において％は重量％、部は重量部を示す。

【0099】

以下の実施例および比較例において、起泡力および泡の安定度は、上述のロス・マイルス試験（20℃）に従って実施した。すなわち、

1）市販のロス・マイルス試験用起泡力測定装置の内筒を垂直に立て、所定の水をポンプ

10

20

30

40

50

によって外筒に循環させて一定温度（20℃）に保つ。

2）試験液（界面活性剤の0.02重量%水溶液）を同温度（20℃）に保ちながら、その50mlを内筒の管壁に沿って静かに側面全体を潤すように流し込む。

3）ピペットに試験液200mlを取り、ロス・マイルス試験用起泡力測定装置の上端のコックを開き、試験液が約30秒間で流出するようにし、かつ、液滴が内筒液面の中心に落ちるようにして流下させる。

4）全ての試験液が流出した後、直ちに、目視によって泡の高さ（mm）（起泡力）を測定する。

5）さらに、5分後に、目視によって泡の高さ（mm）（泡の安定度）を測定する。

6）この操作を2回行い、それぞれの測定値の平均を整数位まで求めて、起泡力と泡の安定度とする。

10

という、JIS K3362（1998）に準じた手順に従って求めた値である。

【0100】

また、実施例および比較例に示すSP値は、上述の、ポリマー エンジニアリング アンド サイエンス（Polymer engineering and science）第14巻、147～154頁（1974）に記載されている値に基づいて計算した値である。

【0101】

[実施例1]

攪拌機及び温度調節機能を備えた1リットルのステンレス製オートクレーブに、n-プロパノール172部および水酸化カリウム1.2部を仕込み、攪拌下に室温（20℃）で混合系内を窒素で置換した。その後、減圧下（-0.05MPa）に、反応温度120℃でEOを126部およびPOを499部の混合物をゲージ圧が0.1～0.3MPaとなるように導入し、系内の圧力変化が無くなるまで反応させることで、n-プロパノールの（EO）1モルと（PO）3モルのランダム付加物790部を得た。これを本発明の界面活性剤（A-1）とした。

20

【0102】

[実施例2]

攪拌機及び温度調節機能を備えた1リットルのステンレス製オートクレーブに、ソルビトールの70%水溶液500部および水酸化カリウム1.6部を仕込み、攪拌下に室温（20℃）で混合系内を窒素で置換した後、120℃まで昇温し、減圧下（-0.08MPa）で2時間かけて反応槽内を脱水した（このときの系内の水分含量100ppm）。その後、減圧下（-0.05MPa）に、反応温度120℃でPO446部をゲージ圧が0.1～0.3MPaとなるように導入し、系内の圧力変化が無くなるまで反応させることで、ソルビトールの（PO）4モル付加物785部を得た。これを本発明の界面活性剤（A-2）とした。

30

【0103】

[実施例3]

攪拌機及び温度調節機能を備えた1リットルのステンレス製オートクレーブに、n-ブタノール120部および水酸化カリウム1.6部を仕込み、攪拌下に室温（20℃）で混合系内を窒素で置換した。その後、減圧下（-0.05MPa）に、反応温度120℃でEO714部をゲージ圧が0.1～0.3MPaとなるように導入し、系内の圧力変化が無くなるまで反応させることで、n-ブタノールの（EO）10モル付加物826部を得た。これを本発明の界面活性剤（A-3）とした。

40

【0104】

[実施例4]

攪拌機及び温度調節機能を備えた1リットルのステンレス製オートクレーブに、アリルアルコール175部および水酸化カリウム0.8部を仕込み、攪拌下に室温（20℃）で混合系内を窒素で置換した。その後、大気圧下に、反応温度110℃でEO266部およびPO350部の混合物をゲージ圧が0.1～0.3MPaとなるように導入し、系内の圧

50

力変化が無くなるまで反応させることで、アリアルアルコールの（EO）2モルと（PO）2モルのランダム付加物783部を得た。これを本発明の界面活性剤（A-4）とした。

【0105】

〔実施例5〕

攪拌機及び温度調節機能を備えた1リットルのステンレス製オートクレーブに、1, 6-ヘキサンジオール250部および水酸化カリウム0.8部を仕込み、攪拌下に室温（20℃）で混合系内を窒素で置換した。その後、減圧下（-0.05MPa）に、反応温度130℃でEO186部およびPO369部の混合物をゲージ圧が0.1~0.3MPaとなるように導入し、系内の圧力変化が無くなるまで反応させることで、1, 6-ヘキサンジオールの（EO）2モルと（PO）3モルのランダム付加物797部を得た。これを本発明の界面活性剤（A-5）とした。

10

【0106】

〔実施例6〕

攪拌機及び温度調節機能を備えた1リットルのステンレス製オートクレーブに、イソプロパノール125部および水酸化カリウム0.8部を仕込み、攪拌下に室温（20℃）で混合系内を窒素で置換した。その後、大気圧下に、反応温度110℃でEO183部およびPO483部の混合物をゲージ圧が0.1~0.3MPaとなるように導入し、系内の圧力変化が無くなるまで反応させることで、イソプロパノールの（EO）2モルと（PO）4モルのランダム付加物785部を得た。これを本発明の界面活性剤（A-6）とした。

【0107】

20

〔実施例7〕

攪拌機及び温度調節機能を備えた1リットルのステンレス製オートクレーブに、エチレングリコール200部および水酸化カリウム0.8部を仕込み、攪拌下に室温（20℃）で混合系内を窒素で置換した。その後、減圧下（-0.05MPa）に、反応温度130℃でEO639部をゲージ圧が0.1~0.3MPaとなるように導入し、系内の圧力変化が無くなるまで反応させることで、エチレングリコールの（EO）4.5モル付加物830部を得た。これを本発明の界面活性剤（A-7）とした。

【0108】

〔実施例8〕

攪拌機及び温度調節機能を備えた1リットルのステンレス製オートクレーブに、エチレンジアミン90部および水酸化カリウム0.5部を仕込み、攪拌下に室温（20℃）で混合系内を窒素で置換した。その後、減圧下（-0.05MPa）に、反応温度120℃でEO462部およびPO261部の混合物をゲージ圧が0.1~0.3MPaとなるように導入し、系内の圧力変化が無くなるまで反応させることで、エチレンジアミンの（EO）7モルと（PO）3モルのランダム付加物805部を得た。これを本発明の界面活性剤（A-8）とした。

30

【0109】

〔実施例9〕

攪拌機及び温度調節機能を備えた1リットルのステンレス製オートクレーブに、炭素数14~15の合成アルコール（三菱化学株式会社製「ドバノール45」）250部および水酸化カリウム0.5部を仕込み、攪拌下に室温（20℃）で混合系内を窒素で置換した。その後、減圧下（-0.05MPa）に、反応温度120℃でEO350部およびPO198部の混合物をゲージ圧が0.1~0.3MPaとなるように導入し、系内の圧力変化が無くなるまで反応させることで、炭素数14~15の合成アルコールの（EO）7モルと（PO）3モルのランダム付加物790部を得た。これを本発明の界面活性剤（A-9）とした。

40

【0110】

〔実施例10〕

攪拌機及び温度調節機能を備えた1リットルのステンレス製オートクレーブに、1, 2-プロピレングリコール40部および水酸化カリウム0.8部を仕込み、攪拌下に室温（2

50

0℃)で混合系内を窒素で置換した。その後、減圧下(−0.05MPa)に、反応温度120℃でPO885部をゲージ圧が0.1~0.3MPaとなるように導入し、系内の圧力変化が無くなるまで反応させることで、1,2-プロピレングリコールの(PO)29モル付加物(a-10)920部を得た。

同様の反応装置に上記化合物(a-10)486部を仕込み、同様に系内を窒素置換した後、減圧下(−0.05MPa)に、反応温度140℃でEO340部をゲージ圧が0.1~0.3MPaとなるように導入し、系内の圧力変化が無くなるまで反応させることで、1,2-プロピレングリコールの(PO)29モルと(EO)28モルのブロック付加物820部を得た。これを本発明の界面活性剤(A-10)とした。

【0111】

10

[実施例11]

攪拌機及び温度調節機能を備えた1リットルのステンレス製オートクレーブに、実施例10で得られた化合物(a-10)174部を仕込み、攪拌下に室温(20℃)で混合系内を窒素で置換した。その後、減圧下(−0.05MPa)に、反応温度140℃でEO625部をゲージ圧が0.1~0.3MPaとなるように導入し、系内の圧力変化が無くなるまで反応させることで、プロピレングリコールの(PO)29モルと(EO)144モルのブロック付加物794部を得た。これを本発明の界面活性剤(A-11)とした。

【0112】

[比較例1]

上述の非特許文献1に記載の公知の界面活性剤である1-ペンタノール(B-1)(和光純薬工業(株)社製)を比較例1の界面活性剤(B-1)とした。

20

【0113】

[比較例2]

上述の非特許文献1に記載の公知の界面活性剤であるTriton(R) X-100(ポリエチレングリコールモノ-p-イソオクチルフェニルエーテル、和光純薬工業(株)製)を比較例2の界面活性剤(B-2)とした。

【0114】

上記の実施例1~11および比較例1~2の界面活性剤について、SP値の計算値、起泡力および泡の安定度の測定結果、並びに泡の安定度/起泡力の計算値をそれぞれ表1に示した。

30

【0115】

【表 1】

		界面活性剤 の品名	(A) の S P 値	起泡力 (mm)	泡の安定度 (mm)	泡の安定度 (mm) ／ 起泡力 (mm)
実 施 例	1	A-1	9.8	10	2	0.20
	2	A-2	13.5	0	0	—
	3	A-3	9.8	10	5	0.50
	4	A-4	10.0	5	0	0
	5	A-5	10.7	10	0	0
	6	A-6	9.2	15	5	0.33
	7	A-7	12.0	5	0	0
	8	A-8	9.4	30	10	0.33
	9	A-9	9.3	50	35	0.70
	10	A-10	9.2	35	10	0.29
	11	A-11	9.3	40	15	0.38
比 較 例	1	B-1	11.0	20	0	0
	2	B-2	9.9	65	60	0.92

【0116】

実施例 12～22 および比較例 3～5

上記の各々の界面活性剤を使用して以下のようなマイクロバブル発生試験および洗浄試験を行った。

【0117】

<マイクロバブル発生試験>

図 2 に示すマイクロバブル発生装置を用いて試験を行った。

上面が大気開放されたアルリル板でできた水槽 1（縦 20 cm×横 20 cm×高さ 45 cm）の側面下部（底面から 10 cm）にエジェクタ 2（Mazze iniector corp. 社製、型式 No. 484）を装着し、エジェクタ 2 の気体導入部 3 にはエアーポンプ 4（IWAKI 社製、型式：APN215CV-1）、液体導入部 5 には送液ポンプ 6（IWAKI 社製、型式：MD70RM）をそれぞれ装着した。また、水槽 1 の下部の排水口と送液ポンプ 6 を接続し、水槽内の液を循環できる様にした。

【0118】

本装置に、イオン交換水 15 L、実施例 1～11 の界面活性剤（A-1）～（A-11）または比較例 1～2 の界面活性剤（B-1）～（B-2）のいずれか 1 種を 15 g 添加した場合、およびイオン交換水のみの場合において、水温 30℃、エアー流量 15 L/min、送液流量 6.5 L/min で 1 分間マイクロバブルを発生させ、運転時における白濁度を目視により以下の指標で判定した。その後、装置を止めた直後から 3 分間放置した後の白濁度を同様に判定した。結果を表 2 に示す。

◎：気泡径が極めて小さい。（水槽の反対側がほとんど見えない状態）

○：気泡径は小さい。（僅かに反対側が見える状態）

△：気泡径は比較的大きい。（反対側がある程度見える状態）

×：気泡径が大きく、下層の気泡が消失。

××：気泡はほとんど消失。

【0119】

また、上記マイクロバブル発生試験中に、気泡の破泡性について、下記の指標で判定した。結果を表2に示す。

◎：水面で速やかに泡が消失し、槽上部から泡の漏れ出しが無い。

○：槽上部まで泡立つが、槽上部から泡の漏れ出しが無い。

×：泡が大量に発生し、槽上部から泡が漏れ出す。

【0120】

＜平均気泡径の測定＞

平均気泡径を前述の方法、即ち、以下の方法で測定した。

(1) 後述するマイクロバブル発生試験装置でマイクロバブルを発生させながら、デジタルカメラ（キヤノン株式会社製、型番：EOS Kiss デジタルN）を用いて、倍率3倍で撮影する。なお、静止状態での気泡の画像を撮影するために、1/4000秒以下で発光するストロボを照射する。

(2) 気泡と同じ位置に方眼紙を置き、上記と同様に撮影して、以下において、これをスケールとして使用した。

(3) 撮影した画像及びスケールをパソコン上に取り込み、一つ一つの気泡径と気泡の粒数を計測した。

(4) 図1に示したような気泡径と頻度を軸とする気泡径分布図を作成した。

(5) 下式を用いて平均気泡径を算出した。

$$\text{平均気泡径} = \Sigma n_i x_i^3 / \Sigma n_i x_i^2$$

ここで、 x_i は気泡径を表し、算出の際には各気泡径範囲の中心値を x_i の値として用いた。また、 n_i は気泡径 x_i を有する気泡の数を表す。

結果を表2に示す。

【0121】

＜洗浄試験－1＞

1 Lのガラス製ビーカーに流動パラフィン（三光化学工業株式会社製）18 g、*n*-ヘキサン582 gを加え溶解した溶液中に、2 cm×5 cmの試験板（材質SUS304）を浸漬した。60秒間浸漬した後、ピンセットを用いて基板を取り出し、室温下（約20℃）で*n*-ヘキサンを揮発させることにより、試験板表面に流動パラフィンが付着した汚染試験板を作成した。

【0122】

上記マイクロバブル発生試験装置を使用して、界面活性剤（A-1）～（A-11）、（B-1）、または（B-2）のいずれか1種を15 g添加した場合、およびイオン交換水の場合について、上記マイクロバブル発生試験と同様にして、水温30℃で微小気泡の発生を開始した。微小気泡発生中に、槽内中央部の、水面からの高さが約15 cmの所に、ピンセットを用いて上記作成した汚染試験板を浸漬した。微小気泡を発生させながら180秒間浸漬後、槽内から試験板を取り出し、室温下に、窒素ブローにより表面の水分を乾燥し、洗浄後の試験板表面に残存する流動パラフィンを、油分抽出溶媒（旭硝子株式会社製、H-997）20 mlを用いて抽出した後、油分濃度計（株式会社堀場製作所製、OCMA-355）を用いて油分濃度を測定した。この時、本油分濃度計の測定範囲（1～200 mg/L）を越えた場合は、測定範囲に入るように上記抽出溶媒で希釈して測定した。得られた測定値（mg/L）から、下式により試験板表面の残油量（ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ）を算出した。式中の x は抽出溶媒で希釈した場合の希釈倍率を表す。

なお、洗浄前の汚染試験板の残油量は1,450 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ であった。

試験結果を表2に示す。

$$\text{残油量} (\mu\text{g}/\text{cm}^2) = \text{測定値} (\text{mg}/\text{L}) \times 2 \times x$$

【0123】

＜洗浄試験－2＞

流動パラフィンを牛脂（日本精化株式会社製）に変更した以外は、洗浄試験－1と同様の方法により試験を行い試験板表面の残油量（ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ）を求めた。なお、洗浄前の汚

染試験板の残油量は $1,800 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ であった。試験結果を表 2 に示す。

【0124】

＜洗浄試験－3＞

レトルトカレー：ご飯：水＝1：1：1（重量比）で配合し、ミキサーにて混合したペースト 5 g を、直径 15 cm の磁器製の皿に塗布し、室温にて 24 時間放置することにより汚染皿を調製した。水温を 60℃ に調整した以外は、上記洗浄試験－1 と同様にして微小気泡の発生を開始した。微小気泡発生中に上記作成した汚染皿を浸漬し、300 秒間洗浄した後、槽内から汚染皿を取り出した。洗浄後の皿を室温にて 24 時間乾燥した後、皿の重量を測定した。洗浄前の皿の重量から洗浄率を下式によって求めた。

$$\text{洗浄率}(\%) = \{ (S_1 - S_2) / (S_1 - S_0) \} \times 100$$

10

式中、 S_0 は汚れ塗布前の皿の重量、 S_1 は汚れを塗布し、さらに乾燥した後の皿の重量、 S_2 は洗浄し、さらに乾燥した後の皿の重量を表す。

結果を表 2 に示す。

【0125】

＜洗浄試験－4＞

上記の洗浄試験－1 と同様にして微小気泡の発生を開始した後、微小気泡発生中に槽内中央部の、水面からの高さが約 15 cm の所に、ピンセットを用いて下記表 3 に示す汚垢組成を有する湿式人工汚染布（財団法人洗濯科学協会製、540 nm における反射率が $40 \pm 5\%$ のもの）を浸漬した。微小気泡を発生させながら 600 秒間浸漬後、槽内から汚染布を取り出し、下式により洗浄力を算出し、評価した。

20

$$\text{洗浄力}(\%) = \{ (R_W - R_S) / (R_I - R_S) \} \times 100$$

なお、 R_I は清浄布の反射率、 R_W は洗浄布の反射率、 R_S は汚染布の反射率を示し、多光源分光測色計（スガ試験機製）を使用し、540 nm における反射率を測定した。

【0126】

評価基準として、洗浄力が 40% 以上を◎、洗浄力が 32% 以上且つ 40% 未満を○、20% 以上且つ 32% 未満を△、20% 未満を×で表わした。

結果を表 2 に示す。

【0127】

【表 2】

		使用した 界面活性 剤の品名	マイクロバブル発生試験				洗浄性試験			
			運転時	停止 3分後	破泡性	平均気泡 径(μm)	洗浄試験 -1 [残油量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)]	洗浄試験 -2 [残油量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)]	洗浄試験 -3 [洗浄率 (%)]	洗浄試験 -4
実 施 例	12	A-1	◎	○	◎	42	7.4	9.2	90	◎
	13	A-2	◎	○	◎	48	3.5	5.2	95	◎
	14	A-3	◎	○	◎	34	5.0	4.8	92	◎
	15	A-4	◎	○	◎	30	4.1	4.2	94	◎
	16	A-5	◎	○	◎	50	7.3	3.9	95	◎
	17	A-6	◎	○	◎	22	6.4	5.0	92	◎
	18	A-7	◎	○	◎	49	6.8	6.1	88	○
	19	A-8	◎	○	○	28	5.8	7.9	91	◎
	20	A-9	○	○	○	50	8.2	9.8	90	◎
	21	A-10	○	○	○	72	9.2	10.5	87	○
	22	A-11	○	○	○	94	9.6	11.3	89	○
比 較 例	3	B-1	△	×	◎	110	18.3	26.3	51	×
	4	B-2	○	○	×	52	11.6	15.2	75	○
	5	使用せず	△	×	◎	-	353.5	561.3	36	×

【0128】

【表 3】

成 分 名			含有率 (重量%)
有 機 成 分	油 脂 成 分	オレイン酸	28.3
		トリオレイン	15.6
		コレステロールオレート	12.2
		流動パラフィン	2.5
		スクアレン	2.5
		コレステロール	1.6
	タンパク質	ゼラチン	7.0
無機成分		泥	29.8
		カーボンブラック	0.5

【0129】

表1および表2の結果から、本発明の界面活性剤は容易に微小気泡を得ることができ、発生した微小気泡を安定にさせる効果があることがわかった。また、使用時に泡の発生が少ないといった効果も有することがわかった。さらに、本発明の界面活性剤で発生させた微小気泡は、洗浄効果を有することがわかった。

【0130】

このことから、本発明の界面活性剤は、発生した微小気泡の効果を最大限発揮することが期待でき、かつ装置のハンドリング上で泡による不具合も発生しないことから、微小気泡

用界面活性剤または洗淨剤として好適に用いることができる。

【産業上の利用可能性】

【0131】

本発明の微小気泡用界面活性剤は、洗淨、浄化、分離、触媒、生体の疲労回復、化学反応用媒体、殺菌、水棲生物の養殖、船体の摩擦低減、医療（超音波造影、結石破壊、ドラッグデリバリー等）等の微小気泡を利用した用途に用いる界面活性剤として使用できる可能性がある。

【図面の簡単な説明】

【0132】

【図1】気泡径分布を表す図である。

10

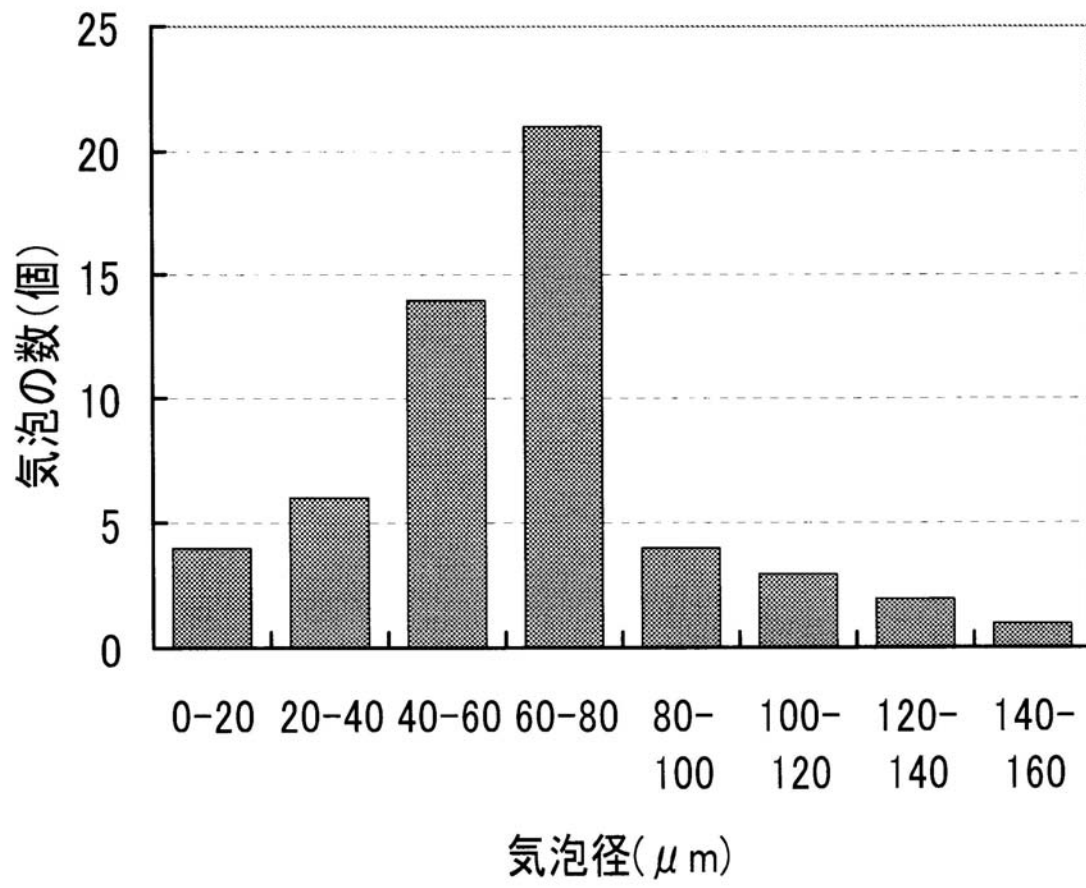
【図2】マイクロバブル発生装置を表す図である。

【符号の説明】

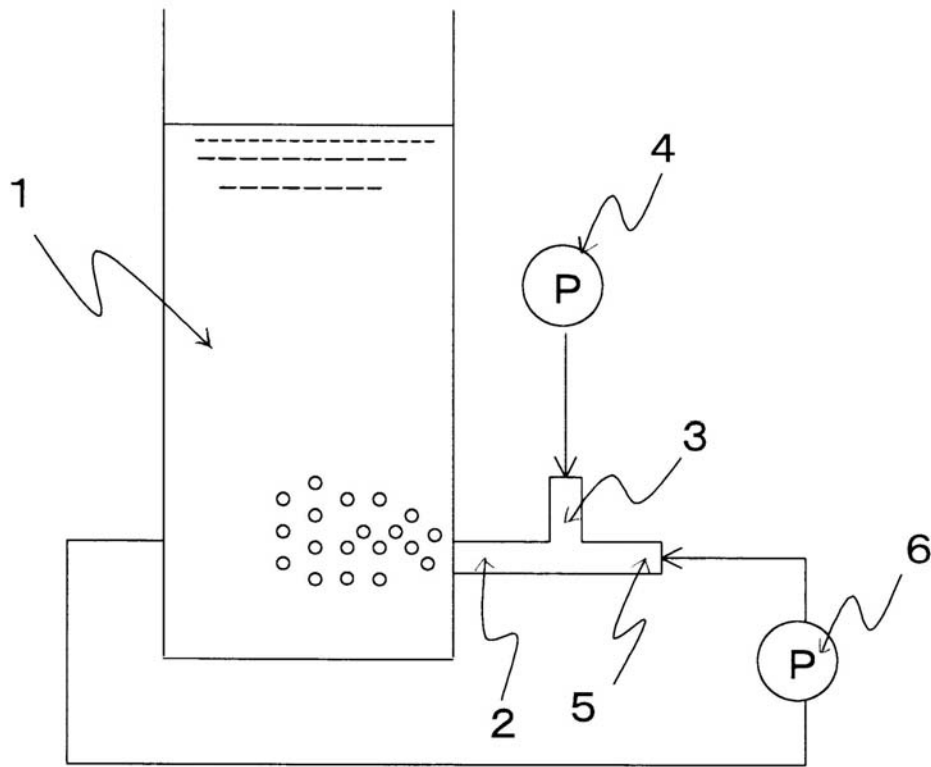
【0133】

- 1 水槽
- 2 エジェクタ
- 3 気体導入部
- 4 エアーポンプ
- 5 液体導入部
- 6 送液ポンプ

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
A 6 1 K 8/45 (2006.01) A 6 1 K 8/45
A 6 1 K 8/86 (2006.01) A 6 1 K 8/86

(72)発明者 鈴木 一充
京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内
(72)発明者 松岡 正弘
京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内
(72)発明者 上山 智嗣
東京都千代田区丸の内二丁目 2 番 3 号 三菱電機株式会社内
(72)発明者 宮本 誠
東京都千代田区丸の内二丁目 2 番 3 号 三菱電機株式会社内

審査官 服部 智

(56)参考文献 特開 2 0 0 3 - 1 1 9 4 9 4 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 1 1 8 4 6 2 (J P , A)
特表平 0 8 - 5 0 2 9 7 9 (J P , A)
特表 2 0 0 4 - 5 3 2 9 1 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 1 1 D 1 / 0 0 - 1 9 / 0 0