



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101878286 B

(45) 授权公告日 2012. 08. 29

(21) 申请号 200880118386. 9

C11D 1/75(2006. 01)

(22) 申请日 2008. 11. 28

C11D 3/43(2006. 01)

C11D 17/08(2006. 01)

(30) 优先权数据

2007-310893 2007. 11. 30 JP

(56) 对比文件

JP 56072092 A, 1981. 06. 16,

JP 2002194388 A, 2002. 07. 10,

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 05. 28

审查员 陈伊诺

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2008/072101 2008. 11. 28

(87) PCT申请的公布数据

W02009/069826 JA 2009. 06. 04

(73) 专利权人 花王株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 小西祥博 冈本好正 铃木政宏

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司

公司 11322

代理人 龙淳

(51) Int. Cl.

C11D 1/29(2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 12 页

(54) 发明名称

液体洗净剂组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种液体洗净剂组合物,其含有:

(a) 含有由通式(1)所表示的特定的聚氧化烯烷基硫酸酯盐的混合物,该混合物中环氧丙烷的平均加成摩尔数 m 以及环氧乙烷的平均加成摩尔数 n 分别为 $0 < m < 1, 0 < n \leq 3$, (a) 的含量是 4 ~ 50 质量%;(b) 具有碳原子数为 8 ~ 18 的烃基和、碳原子数为 1 ~ 3 的烷基或者碳原子数为 1 ~ 3 的羟烷基的氧化胺型表面活性剂, (b) 的含量是 1 ~ 30 质量%;选自增溶剂以及有机溶剂的相稳定剂;以及水;其中, (a)/(b) 的质量比为 20/1 ~ 1/1。

1. 一种液体洗净剂组合物,其特征在于,含有:

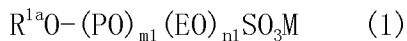
(a) 含有由下列通式(1)所表示的化合物的混合物,该混合物中环氧丙烷的平均加成摩尔数 m 以及环氧乙烷的平均加成摩尔数 n 分别为 $0 < m < 1, 0 < n \leq 3$, (a) 成分的含量是 4 ~ 50 质量%,所述 (a) 成分的含量是基于假定 (a) 成分的通式(1)中的 M 为氢原子时候的质量;

(b) 氧化胺型表面活性剂,该氧化胺具有碳原子数为 10 ~ 18 的烃基和碳原子数为 1 ~ 3 的烷基,或者具有碳原子数为 10 ~ 18 的烃基和碳原子数为 1 ~ 3 的羟烷基, (b) 成分的含量是 1 ~ 30 质量%;

选自增溶剂以及有机溶剂的相稳定剂;

以及水;

其中, (a)/(b) 的质量比为 20/1 ~ 1/1,



式中, R^{1a} 是碳原子数为 8 ~ 18 的直链烷基,且与氧原子结合的碳原子为第一碳原子; PO 和 EO 分别是氧化丙烯基和氧化乙烯基; $m1$ 、 $n1$ 表示 PO 和 EO 的加成摩尔数,且 $0 \leq m1 \leq 3, 0 \leq n1 \leq 10$; M 是阳离子。

2. 如权利要求 1 所述的液体洗净剂组合物,其特征在于,

(a) 成分中,通式(1)中的 $m1$ 和 $n1$ 都为 0 的化合物的比例为 28 质量%以下。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的液体洗净剂组合物,其特征在于,

作为 (c) 成分,还含有非离子表面活性剂、两性表面活性剂、以及除了 (a) 成分以外的阴离子表面活性剂,表面活性剂的总量为 10 ~ 60 质量%。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的液体洗净剂组合物,其特征在于,

在全部表面活性剂中, (a) 成分和 (b) 成分的合计量所占的比例为 40 ~ 90 质量%。

5. 一种洗净餐具的方法,其特征在于,

将权利要求 1 ~ 4 中的任意一项所述的液体洗净剂组合物应用于餐具。

液体洗净剂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及液体洗净剂组合物,特别涉及以由天然来源的原料制造的阴离子表面活性剂作为主表面活性剂的液体洗净剂组合物。具体涉及适合于厨房周围等硬质表面、尤其是适合餐具和烹调器具等的洗净的液体洗净剂组合物。

背景技术

[0002] 近几年,从减轻环境负荷的观点出发,人们喜欢使用提高表面活性剂的浓度且降低容器树脂量的浓缩类型的液体洗净剂。而且,从洗净力和防止手粗糙的观点出发,身体洗净剂或餐具洗净用液体洗净剂等大多使用以阴离子表面活性剂聚氧化烯烷基醚硫酸酯盐型表面活性剂(下面,有时称为“AES”)作为主成分。特别是餐具洗净用洗净剂,从洗净时候的起泡沫性以及泡沫持久性的观点出发,一般将氧化胺型表面活性剂(以下,有时称为“AO”)作为增泡剂并用。然而,组合了 AES 和 AO 的液体洗净剂,如 JP-A2002-194388 号公报、JP-A2007-23211 号公报中所记载那样,存在储藏中的增粘性、AES/AO 的复合物在低温储藏中形成沉淀等稳定性方面的问题,因此在上述公报中公开了采用具有支链结构的 AES 等的技术。

[0003] 另一方面,JP-A5-97633 号公报中记载了聚氧丙烯烷基醚硫酸酯盐能够提供起泡沫性出色且低温稳定性良好的组合物。另外,JP-A11-507955 号公报中公开有加成了 0.01 ~ 30 摩尔的环氧乙烷和 / 或环氧丙烷的烷基烷氧基化硫酸酯盐。并且,在 JP-A55-84399 号公报、JP-A56-72092 号公报、JP-A56-5895 号公报中记载了含有加成了环氧丙烷和环氧乙烷的醇的硫酸酯盐的衣料用洗净剂组合物。特别是在 JP-A56-72092 号公报中记载了采用来自牛油衍生的高级醇和椰子油衍生的高级醇的聚氧化烯烷基醚硫酸酯盐的洗涤剂。

发明内容

[0004] 本发明涉及一种液体洗净剂组合物,其含有:

[0005] (a) 含有由下列通式(1)所表示的化合物的混合物,该混合物中环氧丙烷的平均加成摩尔数 m 以及环氧乙烷的平均加成摩尔数 n 分别为 $0 < m < 1, 0 < n \leq 3$ (下面,称为“(a)成分”),4 ~ 50 质量%;

[0006] (b) 具有碳原子数为 8 ~ 18 的烃基、和碳原子数为 1 ~ 3 的烷基或者碳原子数为 1 ~ 3 的羟烷基的氧化胺型表面活性剂(下面,称为“(b)成分”),1 ~ 30 质量%;

[0007] 选自增溶剂以及有机溶剂的相稳定剂(phase stabilizer);

[0008] 水;

[0009] 其中,(a)/(b)的质量比为 20/1 ~ 1/1,

[0010] $R^{1a}O-(PO)_{m1}(EO)_{n1}SO_3M$ (1)

[0011] (式中, R^{1a} 是碳原子数为 8 ~ 18 的直链烷基、且与氧原子结合的碳原子为第一碳原子;PO 和 EO 分别是氧化丙烯基和氧化乙烯基; $m1$ 、 $n1$ 表示 PO 和 EO 的加成摩尔数,分别为 0 以上的整数; M 是阳离子。)

[0012] 本发明还提供一种将上述液体洗净剂组合物应用于餐具的洗净餐具的方法。

具体实施方式

[0013] 如上所述,目前,从低温时候的储藏稳定性的课题出发,含有 AES 的浓缩类型的液体洗净剂使用烷基上具有支链结构的合成类 AES。然而,由于近几年全球变暖的问题,从负担 CO₂ 排放量削减的数值化目标等、增大 CO₂ 排放量削减的机会、削减对 CO₂ 排放影响最大的化石燃料的使用量等的碳中和(carbon neutral)的概念出发,开始转向天然原料的使用。

[0014] 在这样的状况下,尝试考虑工业上所用的合成类表面活性剂的话,由于制造方法的关系,主要是来自含有约 20 质量%的支链烷基的醇的醇混合物的衍生物、或者来自仲醇的衍生物。其原因是,在使用醇作为表面活性剂的原材料的情况下,使用来自支链醇或者仲醇的表面活性剂和来自直链醇的表面活性剂的混合物,考虑到与水混合时候的凝胶化特性而容易处理,与只由来自直链醇的表面活性剂构成的情况相比较,能够容易地设计稳定的洗净剂。另一方面,来自天然油脂原料的表面活性剂即所谓的天然类表面活性剂只由直链烷基构成,在以天然类表面活性剂作为主剂的情况下,难以保持低温下的储藏稳定性(以下,有时称为“低温稳定性”)。尤其是在配合了由天然醇制造得到的 AES 的洗净剂中,在并用与 AES 形成复合物的 AO 时,低温稳定性变得非常差。另外,为了将具有天然原料来源的直链烷基的 AES 应用于浓缩类型的液体洗净剂,通过使环氧乙烷的加成摩尔数增加,能够解决稳定性方面的问题,但是其结果亲水性提高使得对油的出色洗净力受损。

[0015] 因此,本发明的目的在于提供一种液体洗净剂组合物,其作为 AES 的原料醇而使用直链醇,例如天然醇,并且具有高洗净力,且在低温下的储藏稳定性出色。

[0016] 本发明人出于将具有天然原料来源的直链烷基的聚氧化烯烷基醚硫酸酯盐型表面活性剂(AES)应用于液体洗净剂的目的,对具有直链烷基的 AES 的洗净举动进行了详细研究。其结果发现,在并用氧化胺型表面活性剂的情况下,具有在醇上加成环氧乙烷 1 摩尔的结构(加成摩尔数的分布单一)的 AES 型表面活性剂、以及具有在醇上加成环氧乙烷 2 摩尔的结构(加成摩尔数的分布单一)的 AES 型表面活性剂的洗净力最高。另一方面,已知在醇上加成环氧乙烷的反应中,生成物中的环氧乙烷的加成摩尔数的分布较宽,例如平均加成 2 摩尔时,只能得到 15~20 质量%的目标产物 2 摩尔加成物,未反应的醇在反应生成物中约为 30 质量%。在对这样的环氧乙烷加成物进行硫酸化而得到的 AES 中,存在大约 30 质量%的烷基硫酸酯盐(有时称为“AS”),AS 和 AO 的复合物在低温下析出,损坏了稳定性。该现象在具有直链的烷基的 AES 中尤其严重。另外,发现:如上所述,可以通过增加环氧乙烷的平均加成摩尔数来使硫酸化后的 AS 的量减少并达到改善稳定性的目的,然而具有洗净力效果的 1 摩尔加成物和 2 摩尔加成物也会相应减少,结果造成洗净力下降。本发明人发现,在氧化烯烷基醚硫酸酯盐的制造中,通过最先在醇上加成少量的环氧丙烷,使未反应的醇降低,然后使环氧乙烷加成的话,能够得到出色的稳定性和洗净力。推测其原因如下;由于在醇上最先加成环氧丙烷,环氧乙烷在不减少 1 摩尔加成物和 2 摩尔加成物的比例的前提下进行反应。另外,还认为:由于在醇上最先加成环氧丙烷,由烷基以及与该烷基结合的氧丙烯而形成类似支链结构,使表面活性剂之间的堆积性适度减缓,从而影响稳定性,由此实现了本发明。

[0017] 本发明的液体洗净剂组合物作为 AES 的原料醇使用天然原料,即具有直链烷基的

化合物在原料醇中占主要的原料,并且能够表现出高洗净力和出色的低温储藏稳定性。

[0018] 首先,关于本发明的液体洗净剂组合中所含有的各成分进行说明。

[0019] 本发明的(a)成分是含有由下列通式(1)所表示的化合物的混合物,在该混合物中环氧丙烷的平均加成摩尔数 m 和环氧乙烷的平均加成摩尔数 n 分别为 $0 < m < 1$ 、 $0 < n \leq 3$ 。

[0020] $R^{1a}O-(PO)_{m1}(EO)_{n1}SO_3M$ (1)

[0021] (式中, R^{1a} 是碳原子数为8~18的直链烷基、且与氧原子结合的碳原子为第一碳原子;PO和EO分别是氧化丙烯基和氧化乙烯基; $m1$ 、 $n1$ 表示PO和EO的加成摩尔数,分别为0以上的整数;M是阳离子。)

[0022] 本发明的(a)成分可以采用由天然类醇衍生的表面活性剂,因而 R^{1a} 是直链,并且天然来源的醇的末端为羟基,因此,在该醇上加成环氧丙烷和环氧乙烷的话,与环氧丙烷或环氧乙烷的氧原子结合的 R^{1a} 的碳原子是第一碳原子。当然在烷基硫酸酯或盐的情况下, R^{1a} 末端的羟基被硫酸化,也同样变成第一碳原子。

[0023] m 和 n 根据由通式(1)所表示的化合物的 $m1$ 和 $n1$ 来算出,是该化合物在混合物中的平均加成摩尔数。因此,本发明中,在制造(a)成分的化合物方面,非常重要的一点是首先使环氧丙烷加成。如果调查环氧乙烷和环氧丙烷在醇上的加成难易度的话,可知环氧丙烷较容易加成。即,由于最先使环氧丙烷加成,能够使未反应醇的比例下降,因而最终未反应醇被硫酸化,烷基硫酸酯或其盐的含量降低。另外,如果提高环氧丙烷的加成率的话,则因环氧丙烷产生的具有类似支链构造的表面活性剂的比例变高,其结果,活性剂之间的堆积(packaging)因立体结构的阻碍而变差,洗净力下降。因此,将 m 所表示的环氧丙烷的平均加成摩尔数限定为小于1,优选下限值为0.1以上,即 $0.1 \leq m$,更优选为0.15以上,即 $0.15 \leq m$,优选上限值为0.8以下,即 $m \leq 0.8$,更优选为0.6以下,即 $m \leq 0.6$ 。

[0024] 本发明的(a)成分在加成环氧丙烷(下面有时称为“PO”)后接着加成环氧乙烷(下面有时称为“EO”),但是其加成摩尔数是EO为1摩尔以及2摩尔,即由通式(1)表示的化合物中 $n1 = 1$ 以及 $n1 = 2$ 的化合物在洗净性能方面最有效。为此,优选以使得1摩尔以及2摩尔的比率变高的形式加成环氧乙烷。因此,在本发明中,EO的平均加成摩尔数 n 优选为2.5以下,即 $n \leq 2.5$,更优选为2.3以下,即 $n \leq 2.3$,最优选为2以下,即 $n \leq 2$ 。另外, n 的下限值优选为0.5以上,即 $0.5 \leq n$,更优选为1以上,即 $1 \leq n$ 。

[0025] 下面,对于通式(1)的 $m1$ 以及 $n1$ 进行说明。在本发明中,(a)成分是 $0 < m < 1$ 、 $0 < n \leq 3$,通过满足该关系式,控制以 $m1 = 0$ 以及 $n1 = 0$ 表示的化合物的比例,从而使低温稳定性提高,即使是与氧化胺型表面活性剂并用的高浓度表面活性剂的组成,也能够得到充分的洗净力。进而在 $n1 = 0$ 以外的化合物(但 $m1 \neq 0$)中,由于氧丙烯基具有烷基链的类似支链的结构,因此可以发挥合成醇的支链的作用,改善低温稳定性。

[0026] 本发明的(a)成分中, $m1 = n1 = 0$ 的化合物,即烷基硫酸酯或其盐的比例优选为28质量%以下,更优选为26质量%以下,最优选为24质量%以下。

[0027] 另外,本发明的(a)成分中, $m1 \geq 2$ 化合物的含量在(a)成分中优选为15质量%以下,更优选为10质量%以下。 $m1 \geq 2$ 的化合物使洗净力下降。

[0028] 在使醇与环氧丙烷反应的情况下,环氧丙烷表现出如下倾向:较之在PO与醇反应之后接着再与其发生反应,反而更容易与未反应的醇发生反应。因此,以 $m < 1$ 的比例使环

氧丙烷反应的情况下,生成大量 $m_1 = 1$ 的化合物,而生成的 $m_1 \geq 2$ 的化合物则少。尤其是以 $m \leq 0.6$ 的比例使环氧丙烷反应的情况下,容易将 $m_1 \geq 2$ 的化合物的生成抑制在 15 质量%以下,特别是 10 质量%以下。为了限制 $m_1 \geq 2$ 的化合物需注意催化剂的选择。另外,作为可靠地抑制 $m_1 \geq 2$ 的化合物的生成的方法,可以考虑在过量的醇存在下添加环氧丙烷的方法。在该情况下,必须在使环氧乙烷反应之前通过蒸馏除去多余的未反应的醇。

[0029] 作为构成 (a) 成分的化合物,氧丙烯烷基醚硫酸酯或其盐,即 $m_1 = 1$ 且 $n_1 = 0$ 的化合物在 (a) 成分中优选为 4 ~ 50 质量%,更优选为 10 ~ 40 质量%。

[0030] 并且,本发明中作为构成 (a) 成分的化合物,如上所述,优选环氧乙烷为 1 或者 2 的化合物较多。因此,在 (a) 成分中, $n_1 = 1$ 以及 $n_1 = 2$ 的化合物优选为 25 ~ 45 质量%,更优选为 28 ~ 40 质量%。(a) 成分中的其余化合物是 n_1 为 3 以上的化合物。

[0031] m_1 的上限优选为 3 以下,因此 (a) 成分优选含有 $0 \leq m_1 \leq 3$ 的化合物。而且, n_1 的上限优选为 10 以下,因此 (a) 成分优选含有 $0 \leq n_1 \leq 10$ 的化合物,特别是在本发明中,从洗净力的观点出发优选 $0 \leq n_1 \leq 5$ 的化合物占 (a) 成分中的 85 质量%以上的混合物。

[0032] 通式 (1) 中的 M 是形成盐的阳离子基,可以举出碱金属离子、 $-NH_4$ (铵离子)、以及单乙醇铵基等烷醇铵基等。作为碱金属可以举出钠、钾、锂等,其中更优选为钠、钾。

[0033] 另外,在本发明中,有关 (a) 成分的质量的记载 (质量%或者质量比) 是基于假定 (a) 成分的通式 (1) 中的 M 为氢原子时候的质量 (换算成酸的比率)。

[0034] 虽然 (a) 成分在其制造中有时包含没被硫酸化的化合物,但是本发明中将该化合物视为非离子表面活性剂处理。

[0035] (a) 成分可以按照如下方法制造得到。

[0036] 工序 (I):在直链伯醇上加成环氧丙烷的工序。

[0037] 工序 (II):在由上述工序 (I) 得到的环氧丙烷加成物上加成环氧乙烷的工序。

[0038] 工序 (III):对在上述工序 (II) 中得到的烷氧基化物进行硫酸化,接着进行中和的工序。

[0039] 工序 (I) 中,在碳原子数为 8 ~ 18 的直链伯醇上加成环氧丙烷,加成的比例为,在每 1 摩尔醇上加成通式 (1) 中以 m 表示的比例的环氧丙烷。

[0040] 工序 (II) 中,在由上述工序 (I) 得到的环氧丙烷加成物上平均加成环氧乙烷。对于醇按通式 (1) 中以 n 表示的比例的环氧乙烷的比例使之反应。

[0041] 作为实施工序 (I)、(II) 的方法,可以使用现有技术中公知的方法。即,在高压釜中加入醇和、作为催化剂的相对于醇为 0.5 ~ 1 摩尔%的 KOH,升温、脱水,在约 120 ~ 160°C 的温度下,通过使各规定量的环氧丙烷和环氧乙烷发生加成反应来制造得到。此时,加成方式是嵌段加成,且按环氧丙烷的加成 (工序 (I))、环氧乙烷的加成 (工序 (II)) 的顺序进行。所使用的高压釜中优选具备搅拌装置、温度控制装置、自动导入装置。

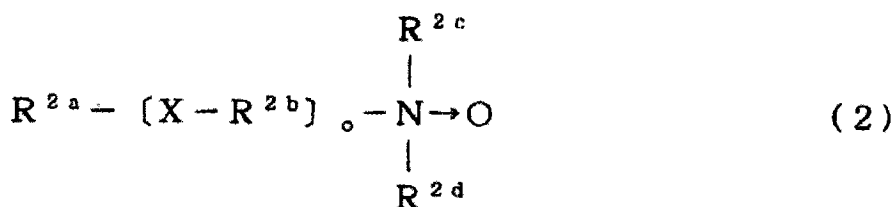
[0042] 工序 (III) 是对在上述工序 (II) 中得到的烷氧基化物进行硫酸化,接着使之中和的工序。作为硫酸化的方法,可以举出采用三氧化硫 (液体或气体)、含三氧化硫的气体、发烟硫酸、氯磺酸等方法,但是,尤其从防止产生废硫酸以及废盐酸等的观点出发,优选以气态或液态的方式同时连续性地供给烷氧基化物和三氧化硫的方法。

[0043] 作为硫酸化物的中和方法,可以举出:在规定的中和剂中添加并搅拌硫酸化物的同时进行中和的间歇式;以及,将硫酸化物和中和剂连续性地供给到配管内,在搅拌混合

机中进行中和的循环式等。本发明中对上述中和方法没有任何限定。作为在此使用的中和剂可以举出碱金属水溶液、氨水、三乙醇胺等，但是优选为碱金属水溶液，更优选为氢氧化钠。

[0044] 本发明的 (b) 成分是具有碳原子数为 10 ~ 18 烷基、和碳原子数为 1 ~ 3 的烷基或者碳原子数为 1 ~ 3 的羟烷基的氧化胺型表面活性剂。氧化胺型表面活性剂通过与 (a) 成分的 AES 并用可以发挥出色的油污垢洗净力。作为氧化胺型表面活性剂，优选由下列通式 (2) 所表示的化合物。

[0045]



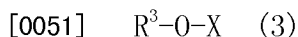
[0046] (式中, R^{2a} 是碳原子数为 10 ~ 18 的烷基, R^{2b} 是碳原子数为 1 ~ 3 的亚烷基, R^{2c} 、 R^{2d} 是碳原子数为 1 ~ 3 的烷基或羟烷基, X 是选自 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{O}-$ 的基团, o 是 0 或 1 的数。)

[0047] 上述通式 (2) 所表示的化合物中, R^{2a} 优选碳原子数为 10 ~ 16、更优选为 10 ~ 14 的烷基或烯基。作为具体优选的化合物, 可以举出 R^{2a} 是月桂基 (或月桂酸残基) 和 / 或肉豆蔻基 (或肉豆蔻酸残基)、 R^{2c} 和 R^{2d} 都是甲基、且 $o = 0$ 的化合物, 以及, R^{2a} 是月桂基 (或月桂酸残基) 和 / 或肉豆蔻基 (或肉豆蔻酸残基)、 R^{2c} 和 R^{2d} 都是甲基、且 $o = 1$ 、X 是 $-\text{CONH}-$ 或者 $-\text{O}-$ 、且 R^{2b} 是亚丙基或者羟基亚丙基的化合物。

[0048] 本发明中的 R^{2a} 可以是单独的烷基 (或烯基) 链, 也可以是具有不同的烷基 (或烯基) 链的混合烷基 (或烯基)。在后者的情况下, 优选具有由选自椰子油、棕榈仁油的植物油衍生得到的混合烷基 (或烯基) 链。具体而言, 从洗净效果的观点出发, 优选月桂基 (或月桂酸残基) / 肉豆蔻基 (或肉豆蔻酸残基) 的摩尔比为 95/5 ~ 20/80, 优选为 90/10 ~ 30/70。

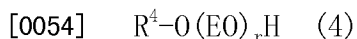
[0049] 从稳定性以及洗净性的观点出发, 本发明的液体洗净剂组合物中作为其它的成分优选可以并用选自非离子表面活性剂、两性表面活性剂、以及除了 (a) 成分以外的阴离子表面活性剂的 1 种以上表面活性剂 [下面, 称为“(c) 成分”]。

[0050] 作为优选的非离子表面活性剂, 可以举出具有烷基的单烷基 (聚) 甘油醚, 该烷基是具有支链的碳原子数为 6 ~ 12 的烷基。特别优选由下列通式 (3) 所表示的单烷基 (聚) 甘油醚。



[0052] (式中, R^3 是具有支链的总碳原子数为 8 ~ 12 的烷基, 优选为选自 2-乙基己基、异壬基、异癸基的基团; X 是 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 。)

[0053] 作为优选的非离子表面活性剂, 可以举出在碳原子数为 8 ~ 20 的支链或直链的伯醇或者仲醇上加成环氧乙烷得到的聚氧乙烯烷基醚。特别优选由下列通式 (4) 所表示的聚氧乙烯烷基醚。



[0055] (式中, R^4 是平均碳原子数为 8 ~ 20, 优选为 8 ~ 18 的直链伯烷基、支链烷基或者仲烷基; EO 是氧化乙烯基; r 为平均加成摩尔数 5 ~ 20。)

[0056] 作为优选的非离子表面活性剂, 可以举出在碳原子数为 8 ~ 20 的支链或直链的伯醇或者仲醇上加成环氧丙烷和环氧乙烷得到的聚氧乙烯聚氧丙烯烷基醚。另外, 氧乙烯基和氧丙烯基可以是嵌段也可以是无规, 顺序任意。特别优选由下列通式 (5) 所表示的聚氧乙烯聚氧丙烯烷基醚。

[0057] $R^5-O[(EO)_p/(PO)_q]H$ (5)

[0058] (式中, R^5 是碳原子数为 8 ~ 20, 优选为 8 ~ 18 的伯烷基; EO 表示环氧乙烷, PO 表示环氧丙烷; p 为平均加成摩尔数 3 ~ 15, q 为平均加成摩尔数 1 ~ 5; EO 和 PO 可以是无规加成, 或者加成 EO 之后再加成 PO, 或者是与之相反的嵌段加成物。)

[0059] 作为其它可以并用的非离子表面活性剂, 可以举出烷基糖苷。另外, 在 (a) 成分的硫酸化不充分的情况下, 作为未反应的化合物, 有时也含有少量通式 (4) 的化合物以及 (5) 的化合物中先加成环氧丙烷的化合物。本发明中通过并用单烷基甘油醚, 具体如通式 (3) 所表示的化合物, 提高了洗净性, 也提高了漂洗性。

[0060] 作为两性表面活性剂, 可以采用磺基甜菜碱、羧基甜菜碱。

[0061] 作为阴离子表面活性剂, 优选具有碳原子数为 10 ~ 20 的烷基、且具有硫酸基或者磺酸基的阴离子表面活性剂。具体可以举出直链烷基苯磺酸盐、 α -磺基脂肪酸酯盐、 α -烯烴磺酸盐、链烷磺酸盐、脂肪酸盐。另外也可以配合不满足 (a) 成分中所示的 R^{1a} 的聚氧乙烯烷基醚硫酸酯盐, 其可以是来源于合成醇的聚氧乙烯烷基醚硫酸酯盐。然而在配合聚氧乙烯烷基醚硫酸酯盐的情况下, 在混有满足 (a) 成分的必要条件的化合物、即满足有关 R^{1a} 的条件的化合物时, 必须在 (a) 成分的条件范围内进行配合。

[0062] 另外, 本发明的 (a) 成分的 R^{1a} 是 100% 天然来源的烷基, 即 R^{1a} 为直链, 且与氧原子相连的碳原子为第一碳原子, 但是如上所述, 可以在不影响 (a) 成分的条件配合并用其它合成类 AES。然而, 在这种情况下, 即使是合成来源的 AES, 也可能根据制造方法的不同而包含若干满足 R^{1a} 的条件的化合物, 从而有可能使得与 100% 合成来源的 AES 的差异不明确。

[0063] 本发明中, 为了使本发明的特征明确, 明确与现有技术中合成醇来源的 AES 的不同, 通过限定合成醇来源的 AES 的特征即具有支链烷基的 AES, 和具有直链烷基且与烷基结合的氧原子是烷基的第一碳原子以外的其它碳原子的 AES 的比例, 换言之, 通过限定具有支链烷基的 AES 和直链仲醇来源的 AES 的比例, 可以明确天然类 AES 和合成类 AES 之间的差异。具体而言, 在通常的合成类醇的制造条件下, 在全部 AES 中的上述支链醇来源或者仲醇来源的 AES 约占 20 ~ 100 质量%, 因此在本发明的液体洗净剂组合物中, 通过使 (1) 具有支链烷基的 AES 和 (2) 具有直链烷基且与烷基结合的氧原子是烷基的第二碳原子的 AES 的合计比例, 在本发明的液体洗净剂组合物所包含的全部 AES 中小于 20 质量%、进一步为 15 质量% 以下、特别为 10 质量% 以下、甚至实质上不含有, 能够体现出天然类 AES 和合成类 AES 之间的差异。

[0064] 本发明的液体洗净剂组合物含有选自增溶剂 (下面, 有时称为“(d) 成分”) 以及有机溶剂 (下面, 有时称为“(e) 成分”) 的相稳定剂。

[0065] 作为 (d) 成分的增溶剂, 优选具有 1 ~ 3 个最大碳原子数为 3 以下的烷基的烷基

苯磺酸盐,具体优选为甲苯磺酸、二甲苯磺酸、异丙苯磺酸以及它们的钠盐、钾盐或者镁盐,特别优选对甲苯磺酸。

[0066] 作为(e)成分有机溶剂首先可以举出:(i)碳原子数为1~3的醇,(ii)碳原子数为2~4的二醇和甘油,(iii)亚烷基二醇(AlkyleneGlycol)单元的碳原子数为2至4的二亚烷基二醇或者三亚烷基二醇,(iv)亚烷基二醇单元的碳原子数为2至4的二亚烷基二醇至四亚烷基二醇的、单烷氧基(甲氧基、乙氧基、丙氧基,丁氧基)醚或苯氧基醚或者苯并氧基醚(benzo-oxy ether)。

[0067] 具体而言,作为(i)有乙醇、异丙醇,作为(ii)有乙二醇、丙二醇、甘油、异戊二醇,作为(iii)有二乙二醇、二丙二醇,作为(iv)有丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚、二乙二醇单丁基醚、苯氧基乙醇、苯氧基三乙二醇、苯氧基异丙醇,优选从它们中选出的水溶性有机溶剂。特别优选乙醇、丙二醇、二丙二醇、丁基二乙二醇、苯氧基乙醇、苯基乙二醇、苯氧基异丙醇。

[0068] 另外,作为有机溶剂可以采用聚亚烷基二醇(Polyalkylene Glycol)。聚亚烷基二醇作为凝胶化防止剂[下面,有时称为“(e-1)成分”]起作用,例如,配合JP-A11-513067号公报中记载的凝胶化防止聚合物,特别是配合聚丙二醇时,从粘度调节以及储藏稳定性的观点出发而优选。聚丙二醇的重均分子量优选为600~5000,更优选为1000~4000,重均分子量可以采用光散射法来确定,例如采用动态光散射光度计(DLS-8000系列,大冢电子株式会社制等)来测定。

[0069] 另外,出于抑制在洗净剂组合物的气液界面上形成活性剂的聚合膜的目的,也可以配合甘油的环氧乙烷加成物作为(e)成分。

[0070] 本发明的液体洗净剂组合物中,作为金属离子螯合剂(Sequesteringagent)[下面称为“(f)成分”]也可以配合柠檬酸、苹果酸、EDTA(乙二胺四乙酸)、酒石酸、乳酸、葡萄糖酸、在氨基酸化合物的氮原子上结合1个以上羧甲基的氨基多羧酸(例如,MGDA(甲基甘氨酸二乙酸))以及它们的盐。盐可以举出钠盐、钾盐、烷醇胺盐,但是也可以配合碱剂作为另外的成分。

[0071] 本发明的液体洗净剂组合物中,作为其它成分可以配合在已知液体洗净剂中所配合的化合物,例如以Proxel、Kathon等商品名为人所知的防菌·防霉剂;锌盐、银盐、聚赖氨酸、苯氧基乙醇等杀菌剂;硫酸镁等水溶性无机盐;亚硫酸盐等还原剂;BHT、抗坏血酸等抗氧化剂;黄原胶、瓜尔胶、卡拉胶等增粘性高分子;聚丙烯酸类聚合物等高分子分散剂;蛋白酶、淀粉酶、脂酶等酶;以及增泡剂、着色剂、香料等。

[0072] 另外,本发明的液体洗净剂组合物的余量为水,水是本发明组合物中的实质上的必需成分。从液体稳定性的观点出发,优选使用蒸馏水或者离子交换水。

[0073] 接着,关于本发明的液体洗净剂组合物中上述成分的配合比例进行说明。本发明的(a)成分在组合物中含有4~50质量%,优选含有10~40质量%,更优选含有4~30质量%,进一步优选含有10~30质量%。从洗净性的观点出发为上述的下限值以上,从低温稳定性的观点出发为上述的上限值以下。另外,上述(a)成分的含量是假定通式(1)中的M为氢原子时的浓度。

[0074] (b)成分在组合物中含有1~30质量%,优选含有1~20质量%,更优选含有1.5~15质量%。从洗净性的观点出发为上述的下限值以上,从低温稳定性的观点出发为

上述的上限值以下。

[0075] (a) 成分通过与 (b) 成分并用而形成复合物,特别在高浓度下效果变强。为此,(a) 成分和 (b) 成分优选,(a) 成分相对于 (b) 成分的比例以质量比计算为 $(a)/(b) = 20/1 \sim 1/1$,优选为 $10/1 \sim 1/1$,更优选为 $10/1 \sim 2/1$ 。从低温稳定性的观点出发为上述的下限值以上,从洗净力的观点出发为上述的上限值以下。

[0076] (c) 成分在组合物中优选含有 5 ~ 25 质量%,更优选含有 5 ~ 20 质量%。从乳化力以及起泡力的观点出发,在组合物中优选含有 (b) 成分以外的非离子表面活性剂 0.5 ~ 15 质量%,从起泡力以及低温稳定性的观点出发,优选含有两性表面活性剂 2 ~ 15 质量%。虽然可以配合 (a) 成分以外的阴离子表面活性剂,但是由于直链烷基苯磺酸盐以及链烷烃磺酸盐等的磺酸类表面活性剂的大部分是合成类表面活性剂,所以从本发明的天然类 AES 的控制等技术方面的观点出发,优选对其配合量进行限制,具体而言,在组合物中优选为小于 5 质量%,更优选为 3 质量%以下,特别优选为 2.5 质量%以下。

[0077] 本发明中包含 (a) 成分、(b) 成分、(c) 成分等的表面活性剂的总量优选为 10 ~ 60 质量%,更优选为 10 ~ 50 质量%。另外,在全部表面活性剂中,(a) 成分和 (b) 成分的合计所占的比例优选为 40 ~ 90 质量%,更优选为 40 ~ 85 质量%。

[0078] 本发明的 (d) 成分增溶剂在组合物中的含量优选为 1.5 ~ 10 质量%,更优选为 2 ~ 7.5 质量%。

[0079] 本发明的 (e) 成分有机溶剂在组合物中的含量,以除去后述 (e-1) 的量计算,优选为 0 ~ 30 质量%,更优选为 1.5 ~ 15 质量%。乙醇在组合物中的含量优选为 0 ~ 7.5 质量%,作为其它溶剂优选配合从丙二醇、二丙二醇、丁基二乙二醇 (Butyl diglycol)、苯氧基乙醇、苯基乙二醇、苯氧基异丙醇中选出的 1 种或者 2 种以上,从丙二醇、二丙二醇、丁基二乙二醇、苯氧基乙醇、苯基乙二醇、苯氧基异丙醇中选出的 1 种或者 2 种以上溶剂的总量在组合物中为 0 ~ 25 质量%。

[0080] 另外,(e) 成分中的 (e-1) 成分凝胶化防止聚合物在组合物中的含量优选为 0 ~ 5 质量%,更优选为 0 ~ 3 质量%。聚丙烯醇的情况下,优选在组合物中配合 0 ~ 2 质量%。

[0081] 本发明中的水的含量是余量,在组合物中为 85 质量%以下,考虑到其它成分的情况下,水的配合量为 80 ~ 30 质量%。

[0082] 另外,本发明的液体洗净剂组合物的 pH 在 25°C 为 4.5 ~ 9,优选为 5.5 ~ 8。考虑到 (b) 成分的氧化胺根据 pH 而发生阳离子化度的变化、(a) 成分在酸性环境下不稳定等,并且从低温稳定性的观点出发来决定 pH 值的下限值,从洗净性的观点出发来决定 pH 值的上限值。pH 的调节按照如下方式进行:在调节为酸性的情况下,除了使用盐酸、硫酸等无机酸以外,还可以使用柠檬酸等螯合剂、增溶剂等,作为碱剂除了可以使用烷醇胺以外,还可以使用碱金属氢氧化物。另外,pH 值采用后述的实施例中的方法进行测定。

[0083] 从液体的吐出性的观点出发,本发明的液体洗净剂组合物的粘度优选为 10 ~ 1000mPa · s,更优选为 25 ~ 500mPa · s。粘度的测定方法是根据 20°C 下的 Brookfield 粘度计进行测定。转子采用 No. 2,以转速 60r/min 旋转,将旋转开始 60 秒后的粘度作为液体洗净剂组合物的粘度。

[0084] 实施例

[0085] 下面对本发明的实施进行说明。实施例是关于本发明的例示,但并不用于限定本

发明。

[0086] < 实施例 1 ~ 6 以及比较例 1 ~ 6 >

[0087] 使用下述 (a) 成分以及表 2 中所示的成分制备液体洗净剂组合物。此时,采用 48% 氢氧化钠调节 pH(表 1 中表示为“+”)。pH 的测定方法如下所述。制备后,按下述方法评价这些组合物的洗净力。结果一并示于表 2。另外,所使用的 (a) 成分(包含部分比较化合物)如下所述。另外,下面的天然醇只由具有直链烷基的化合物构成。

[0088] •ES1 :在烷基链 $C_{12} : C_{14} = 73 : 27$ (质量比) 的天然醇上,加成 0.4 摩尔 PO、1.5 摩尔 EO 后,用三氧化硫实施硫酸化,用氢氧化钠中和(进行中和至当用水稀释成 10% 时的 pH 达到 11)。

[0089] •ES2 :在烷基链 $C_{12} : C_{14} = 73 : 27$ (质量比) 的天然醇上,加成 0.5 摩尔 PO、1.5 摩尔 EO 后,用三氧化硫实施硫酸化,用氢氧化钠中和(进行中和至当用水稀释成 10% 时的 pH 达到 11)。

[0090] •ES3 :在烷基链 $C_{12} : C_{14} = 73 : 27$ (质量比) 的天然醇上,加成 0.6 摩尔 PO、1.5 摩尔 EO 后,用三氧化硫实施硫酸化,用氢氧化钠中和(进行中和至当用水稀释成 10% 时的 pH 达到 11)。

[0091] •ES4 :在烷基链 C_{12} 的天然醇上,加成 0.4 摩尔 PO、2.0 摩尔 EO 后,用三氧化硫实施硫酸化,用氢氧化钠中和(进行中和至当用水稀释成 10% 时的 pH 达到 11)。

[0092] •ES5 :在烷基链 $C_{12} : C_{14} = 73 : 27$ (质量比) 的天然醇上加成 2.0 摩尔 EO 后,用三氧化硫实施硫酸化,用氢氧化钠中和(进行中和至当用水稀释成 10% 时的 pH 达到 11)。

[0093] •ES6 :在烷基链 C_{12} 的天然醇上加成 4.0 摩尔 EO 后,用三氧化硫实施硫酸化,用氢氧化钠中和(进行中和至当用水稀释成 10% 时的 pH 达到 11)。

[0094] •ES7 :在烷基链 $C_{12} : C_{14} = 73 : 27$ (质量比) 的天然醇上,加成 0.5 摩尔 PO、3.5 摩尔 EO 后,用三氧化硫实施硫酸化,用氢氧化钠中和(进行中和至当用水稀释成 10% 时的 pH 达到 11)。

[0095] •ES8 :在烷基链 $C_{12} : C_{14} = 73 : 27$ (质量比) 的天然醇上,加成 2.0 摩尔 PO、1.0 摩尔 EO 后,用三氧化硫实施硫酸化,用氢氧化钠中和(进行中和至当用水稀释成 10% 时的 pH 达到 11)。

[0096] •ES9 :在烷基链 $C_{12} : C_{14} = 73 : 27$ (质量比) 的天然醇上,加成 2.0 摩尔 PO、2.0 摩尔 EO 后,用三氧化硫实施硫酸化,用氢氧化钠中和(进行中和至当用水稀释成 10% 时的 pH 达到 11)。

[0097] ES1 ~ ES9 的具体构成如表 1 所示。

[0098] [表 1]

[0099]

记号	平均加成 摩尔数		在 (a) 成分中的比例 (质量%)			
	m	n	通式 (1) 中 m1=n1=0 的化 合物	通式 (1) 中 m1≥2 的化 合物	通式 (1) 中 m1=1 且 n1=0 的化合物	通式 (1) 中 n1=1 以及 n1=2 的化合物
ES1	0.4	1.5	21.5	2.7	20.0	33.4
ES2	0.5	1.5	17.8	4.8	21.9	31.7
ES3	0.6	1.5	15.5	6.9	24.5	31.3
ES4	0.4	2.0	16.1	2.8	17.0	31.3
ES5	-	2.0	28.5	0	0	35.5
ES6	-	4.0	7.0	0	0	0
ES7	0.5	3.5	-	-	-	-
ES8	2.0	1.0	-	-	-	-
ES9	2.0	2.0	-	-	-	-

[0100] <pH 的测定方法>

[0101] 在 pH 计 (HORIBA 制, pH/Ion Meter F-23) 上连接 pH 测定用复合电极 (HORIBA 制, 玻璃磨口套筒式), 供给电源。作为 pH 电极内部液, 使用饱和氯化钾水溶液 (3.33mol/L)。

[0102] 接着, 分别将 pH4.01 标准液 (邻苯二甲酸盐标准液)、pH6.86 (中性磷酸盐标准液)、pH9.18 标准液 (硼酸盐标准液) 填充到 100ml 烧杯中, 浸入到 25℃ 的恒温槽中 30 分钟。在调整到恒温的标准液中浸入 pH 测定用电极 3 分钟, 按 pH6.86 → pH9.18 → pH4.01 的顺序进行校正操作。

[0103] 将试样 (液体洗净剂组合物) 填充到 100ml 烧杯中, 将其放入到 25℃ 的恒温槽内使温度调整为 25℃。将 pH 测定用电极浸入已调整到恒温的试样中 3 分钟, 测定 pH。

[0104] <洗净力试验>

[0105] 按 1/1 的质量比混合菜籽油 / 牛油, 再将均匀混入了 0.1 质量% 的色素 (スタンレッド) 的 1g 油污垢模型均匀涂布在陶瓷制的碟子上, 作为污染餐具模型。在市售的海绵 (住友 3M 公司制: Scotch-Brite) 上沾上表 2 的组合物 1g 以及自来水 30g, 用手挤搓 2~3 次使之起泡。然后用它来擦洗污染餐具模型, 求出洗净完 (确认到粘附在餐具上的颜色消失) 的碟子的数目。

[0106] <低温稳定性 (1)>

[0107] 将 250ml 表 2 的液体洗净剂组合物放入餐具用洗涤剂专用的 PET 制瓶中, 在 -5℃ 下保存 20 日, 与刚制备后的透明、均匀的状态进行比较, 按下列基准评价液体的外观变化。

[0108] 外观上没有发现变化……○

[0109] 发现凝胶化、分离、沉淀形成等外观变化……×

[0110] [表 2]

[0111]

		实施例						比较例						
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	
液体洗净剂组合物	(a)	ES1	17		13	13								
		ES2					13							
		ES3						13						
		ES4		17										
		ES5							17		13			
		ES6								13				
		ES7										13		
		ES8											13	
		ES9												13
	(b)	APAO	1.8	1.8	0.3				1.8	0.3				
		A01	1.8	1.8	4	4	4	4	1.8	4	4	4	4	4
		A02			1	1	1	1		1	1	1	1	1
	(c)	磺基甜菜碱	4	4	5	5	5	5	4	5	5	5	5	5
		烯基琥珀酸钾	1	1		1	1	1	1		1	1	1	1
		非离子1	3	3	3	4	4	4	3	3	4	4	4	4
		非离子2			4					4				
		GE-2EH	3.5	3.5		3	3	3	3.5		3	3	3	3
	(d)	对甲苯磺酸	4	4	2.5	4	4	4	4	2.5	4	4	4	4
	(e-1)	聚丙二醇	1	1		1	1	1	1		1	1	1	1
	(e)	乙醇	6	6	7	6	6	6	6	7	6	6	6	6
		丙二醇	1	1		1	1	1	1		1	1	1	1
		苯氧乙醇	1	1		1	1	1	1		1	1	1	1
		PhG-30	1	1		1	1	1	1		1	1	1	1
		柠檬酸	5	5	0.3	5	5	5	5	0.3	5	5	5	5
		防腐剂	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
		硫酸锌·七水合物			0.3					0.3				
		NaOH	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
		香料	0.5	0.5	0.3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.3	0.5	0.5	0.5	0.5
		离子交换水	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量
	合计	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	pH	5.5	5.5	6.8	6.7	6.7	6.7	5.5	6.8	6.7	6.7	6.7	6.7	
	低温稳定性 (-5℃、20日)	○	○	○	○	○	○	×	○	×	○	○	○	
	洗净个数 (数目)	10	10	9	10	10	9	10	5	10	5	6	5	

[0112] 表中的成分如下：

[0113] • APAO :月桂酸氨丙基 -N, N- 二甲基氧化胺

[0114] • A01 :N- 月桂基 -N, N- 二甲基氧化胺

[0115] • A02 :N- 癸基 -N, N- 二甲基氧化胺 /N- 肉豆蔻基 -N, N- 二甲基氧化胺 = 2/3 (质量比)

[0116] • 磺基甜菜碱 :月桂基二甲基磺基甜菜碱

[0117] • 烯基琥珀酸钾 :烯基的碳原子数为 12

[0118] • 非离子 1 :烷基的组成为 $C_{12}/C_{14} = 60/40$ (质量比) 的混合烷基且糖苷的平均缩合度为 1.5 的烷基糖苷

[0119] • 非离子 2 :SOFTANOL 70H(NIPPON SHOKUBAI CO., LTD. 制)

[0120] • GE-2EH :2- 乙基己基单甘油醚 (单甘油醚 99 质量%)

[0121] • 聚丙二醇 :平均分子量为 1000

[0122] • PhG-30 :聚氧乙烯单苯基醚 (日本乳化剂株式会社制, EO 平均加成摩尔数为 3.0

摩尔)

[0123] • 防腐剂:Proxel BDN(Avecia 株式会社制)

[0124] < 实施例 7 以及比较例 7 >

[0125] 制作表 3 的液体洗净剂组合物(配合成分与表 2 相同),放入到 250ml 餐具用洗涤剂专用的 PET 制瓶中,在 -5℃ 下保存 1 日,与刚制备后的透明、均匀的状态进行比较,从而评价液体的外观变化。评价基准与前面的低温稳定性(1) 相同。结果如表 3 所示。

[0126] [表 3]

[0127]

			实施例	比较例	
			7	7	
液体洗净剂组合物	配合组成(质量%)	(a)	ES1	18	
			ES5		18
		(b)	AO1	4	4
		(d)	对甲苯磺酸	3	3
		(e)	乙醇	6.5	6.5
			柠檬酸	1	1
			氢氧化钠	0.8	0.8
			离子交换水	余量	余量
			合计	100	100
			pH	6.6	6.6
低温稳定性(-5℃、1日)			○	×	