

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 9 月 7 日(07.09.2012)



(10) 国際公開番号

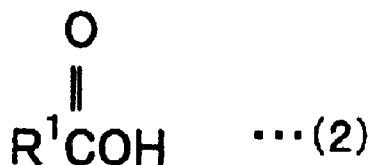
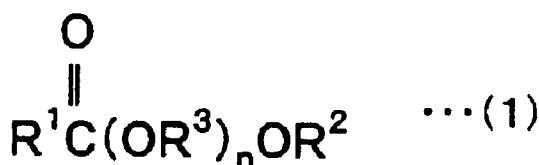
WO 2012/118062 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 67/08 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
C07C 69/24 (2006.01) C11D 1/74 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/054887
- (22) 国際出願日: 2012 年 2 月 28 日(28.02.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-044028 2011 年 3 月 1 日(01.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ライオン株式会社 (LION CORPORATION) [JP/JP]; 〒1308644 東京都墨田区本所一丁目 3 番 7 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 川名 潤 (KAWANA Jun) [JP/JP]; 〒1308644 東京都墨田区本所一丁目 3 番 7 号 ライオン株式会社内 Tokyo (JP). 小川 翔平 (OGAWA Shohei) [JP/JP]; 〒1308644 東京都墨田区本所一丁目 3 番 7 号 ライオン株式会社内 Tokyo (JP). 梅澤 宏明 (UMEZAWA Hiroaki) [JP/JP]; 〒1308644 東京都墨田区本所一丁目 3 番 7 号 ライオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, LC, 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, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: PROCESS OF PRODUCING FATTY ACID POLYOXYALKYLENE ALKYL (ALKENYL) ETHER

(54) 発明の名称: 脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキル (アルケニル) エーテルの製造方法



(57) Abstract: A process of producing a fatty acid polyoxyalkylene alkyl (alkenyl) ether represented by formula (1), characterized by reacting a fatty acid represented by formula (2) with a polyoxyalkylene alkyl (alkenyl) ether represented by formula (3) in the presence of an acid catalyst and an antioxidant agent. (In formula (1), R¹ and R² independently represent an alkyl group or an alkenyl group; R³ represents an alkylene group; and n represents an integer of 1 or more.) (In formula (2), R¹ is the same as R¹ defined in formula (1).) (In formula (3), R², R³ and n are the same as R², R³ and n defined in formula (1), respectively.)

(57) 要約: 酸触媒及び酸化防止剤の存在下で、式(2)で表される脂肪酸と式(3)で表されるポリオキシアルキレンアルキル (アルケニル) エーテルとを反応させることを特徴とする式(1)で表される脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキル (アルケニル) エーテルの製造方法。(式(1)中、R¹およびR²は、それぞれ独立にアルキル基又はアルケニル基を表し、R³はアルキレン基を表し、nは1以上の整数を表す。)(式(2)中、R¹は、式(1)中のR¹と同じである。)(式(3)中、R²、R³及びnは、それぞれ式(1)中のR²、R³及びnと同じである。)



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキル（アルケニル）エーテルの製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキル（アルケニル）エーテルの製造方法に関する。本願は、2011年3月1日に、日本に出願された特願2011-044028号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキルエーテル又は脂肪酸ポリオキシアルキレンアルケニルエーテル（以下、脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキル（アルケニル）エーテル）は、エステル型のノニオン界面活性剤として知られ、各種洗浄剤における洗浄成分、化粧品における乳化剤や分散剤等として広く用いられている。

脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキル（アルケニル）エーテルの製造方法としては、脂肪酸アルキルエステル又は脂肪酸アルケニルエステル（以下、脂肪酸アルキル（アルケニル）エステル）とアルキレンオキサイドとを反応させ、オキシアルキレン基を直接付加する直接付加法（例えば、特許文献1）、脂肪酸アルキル（アルケニル）エステルとポリオキシアルキレンアルキルエーテル又はポリオキシアルキレンアルケニルエーテル（以下、ポリオキシアルキレンアルキル（アルケニル）エーテル）とのエステル交換によるエステル交換法（例えば、特許文献2）、脂肪酸とポリオキシアルキレンアルキル（アルケニル）エーテルとの反応によるエステル化法（例えば、特許文献3）が知られている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特許第2940852号公報

特許文献2：特許第4381815号公報

特許文献3：特開2000-136399号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ところで、直接付加法では、特許文献1に示された焼成水酸化アルミナ・マグネシウム触媒等の特定の不均一系触媒を用いる。加えて、アルキレンオキサイドの重合物である高分子量（重量平均分子量1000以上）のポリアルキレングリコールが副生物として生成する。このため、直接付加法では、不均一系触媒や副生物を除去するための工程が必要である。さらに、不均一系触媒や副生物を除去する設備が必要となる。

また、エステル交換法は、反応性が高くないため、脂肪酸アルキル（アルケニル）エステルを過剰に仕込み、反応後に加熱減圧して、残存した脂肪酸アルキル（アルケニル）エステルを除去する必要がある。加えて、アルキレングリコールモノアルキルモノエーテル成分及びジアルキレングリコールモノアルキルモノエーテル成分等を副生物として生成する。

このため、エステル交換法では、特許文献2の技術のように、余剰の脂肪酸アルキル（アルケニル）エステルを除去する工程を設けたり、副生物を除去する工程を設けたり、除去した副生物をリサイクルする工程を設ける必要がある。加えて、副生物を除去する設備、副生物をリサイクルする設備が必要である。

エステル化法は、汎用の均一系触媒を用いるため、触媒を除去する工程を設ける必要がないものの、低分子量（重量平均分子量1000未満）の副生物を生成する。このため、エステル化法では、低分子量の副生物を除去するための工程が必要となる。加えて、副生物を除去する設備が必要となる。

[0005] そこで、本発明は、特段の設備を設けることなく、副生物の生成を抑制でき、容易に高収率で脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキル（アルケニル）エーテルを得られる脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキル（アルケニル）エーテルの製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0006] 本発明は、以下の態様を有する。
- [0007] 本発明の第1の態様は、酸触媒及び酸化防止剤の存在下で、脂肪酸とポリオキシアルキレンアルキル（アルケニル）エーテルとを反応させることを特徴とする脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキル（アルケニル）エーテルの製造方法である。
- [0008] 本発明の第2の態様は、前記脂肪酸が、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸及びオレイン酸からなる群より選択される1種以上である、前記第1の態様に記載の脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキル（アルケニル）エーテルの製造方法である。
- [0009] 本発明の第3の態様は、前記ポリオキシアルキレンアルキル（アルケニル）エーテルが、ポリオキシエチレンメチルエーテルである、前記第1又は2の態様に記載の脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキル（アルケニル）エーテルの製造方法である。
- [0010] 本発明の第4の態様は、前記酸化防止剤が、ジブチルヒドロキシトルエン、ブチルヒドロキシアニソール及びトコフェロールからなる群より選択される1種以上である前記第1～3のいずれか1つの態様に記載の脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキル（アルケニル）エーテルの製造方法である。
- [0011] 本発明の第5の態様は、前記酸触媒が均一系触媒である前記第1～4のいずれか1つの態様に記載の脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキル（アルケニル）エーテルの製造方法である。
- [0012] また、本発明の第6の態様は、反応後の前記脂肪酸の残存量が、0.01～5.0質量%の範囲内である前記第1～5のいずれか1つの態様に記載の脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキル（アルケニル）エーテルの製造方法である。
- [0013] また、本発明の第7の態様は、反応後メチルセロソルブの量が検出下限以下～20質量ppmである、前記第1～6のいずれか1つの態様に記載の脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキル（アルケニル）エーテルの製造方法である。

。

発明の効果

[0014] 本発明の脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキル（アルケニル）エーテルの製造方法によれば、特段の設備を必要とすることなく、副生物の生成を抑制でき、容易に高収率で脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキル（アルケニル）エーテルを得られる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]実施例の結果を示すグラフである。

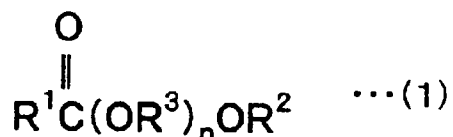
[図2]比較例の結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0016] （脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキル（アルケニル）エーテル）

本発明の製造方法で得られる脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキル（アルケニル）エーテルは、下記（１）式で表されるものである。

[0017] [化1]



[0018] （上記（１）式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立にアルキル基又はアルケニル基を表し、 R^3 はアルキレン基を表し、 n は１以上の整数である。）

[0019] R^1 で表されるアルキル基又はアルケニル基は、直鎖又は分岐鎖のいずれであってもよい。 R^1 の炭素数は、特に限定されないが、３～４０が好ましく、５～２１がより好ましい。 R^1 の炭素数が上記範囲内であれば、本発明の製造方法を好適に適用できる。

[0020] R^2 で表されるアルキル基又はアルケニル基は、直鎖又は分岐鎖のいずれであってもよい。 R^2 の炭素数は、特に限定されないが、１～３０が好ましく、１～４がより好ましい。 R^2 の炭素数が上記範囲内であれば、本発明の製造方法を好適に適用できる。

[0021] 上記(1)式中、 R^3 は、アルキレン基である。 R^3 で表されるアルキレン基の炭素数は、特に限定されないが、2～8が好ましく、2～3がより好ましい。即ち、 R^3 は、エチレン基又はプロピレン基がより好ましい。 R^3 の炭素数が上記範囲内であれば、本発明の製造方法を好適に適用できる。

OR^3 は、1種のおキシアルキレン基、例えば、オキシエチレン基又はオキシプロピレン基のみで構成されていてもよいし、2種以上のおキシアルキレン基が混在していてもよい。2種以上のおキシアルキレン基が混在している場合、 OR^3 は、2種以上の異なるおキシアルキレン基がランダム重合したものであってもよいし、ブロック重合したものであってもよい。

[0022] 上記(1)式中、 n は、 OR^3 で表されるおキシアルキレン基の平均付加モル数を示す1以上の数である。 n は、1以上であれば特に限定されないが、1～30が好ましく、3～20がより好ましい。 n が上記範囲内であれば、本発明の製造方法を好適に適用できる。

本発明の脂肪酸ポリおキシアルキレンアルキル(アルケニル)エーテルは、 R^1 、 R^2 、 R^3 の炭素数と n との組み合わせにより、親水性、疎水性の調節がされ、例えば、各種洗浄剤の界面活性剤として好適なものとされる。

[0023] このような脂肪酸ポリおキシアルキレンアルキル(アルケニル)エーテルとしては、例えば、カプリル酸ポリオキシエチレンメチルエーテル(R^1 : C_7H_{15} 、 R^2 : CH_3 、 R^3 : C_2H_4 、 n : 1～30)、カプリン酸ポリオキシエチレンメチルエーテル(R^1 : C_9H_{19} 、 R^2 : CH_3 、 R^3 : C_2H_4 、 n : 1～30)、ラウリン酸ポリオキシエチレンメチルエーテル(R^1 : $C_{11}H_{23}$ 、 R^2 : CH_3 、 R^3 : C_2H_4 、 n : 1～30)、ミリスチン酸ポリオキシエチレンメチルエーテル(R^1 : $C_{13}H_{27}$ 、 R^2 : CH_3 、 R^3 : C_2H_4 、 n : 1～30)、パルミチン酸ポリオキシエチレンメチルエーテル(R^1 : $C_{15}H_{31}$ 、 R^2 : CH_3 、 R^3 : C_2H_4 、 n : 1～30)、ステアリン酸ポリオキシエチレンメチルエーテル(R^1 : $C_{17}H_{35}$ 、 R^2 : CH_3 、 R^3 : C_2H_4 、 n : 1～30)、オレイン酸ポリオキシエチレンメチルエーテル(R^1 : $C_{17}H_{33}$ 、 R^2 : CH_3 、 R^3 : C_2H_4 、 n : 1～30)等の脂肪酸ポリオキシエチレンメチ

ルエーテル、カプリル酸ポリオキシプロピレンメチルエーテル ($R^1 : C_7H_{15}$ 、 $R^2 : CH_3$ 、 $R^3 : C_3H_6$ 、 $n : 1 \sim 30$)、カプリン酸ポリオキシプロピレンメチルエーテル ($R^1 : C_9H_{19}$ 、 $R^2 : CH_3$ 、 $R^3 : C_3H_6$ 、 $n : 1 \sim 30$)、ラウリン酸ポリオキシプロピレンメチルエーテル ($R^1 : C_{11}H_{23}$ 、 $R^2 : CH_3$ 、 $R^3 : C_3H_6$ 、 $n : 1 \sim 30$)、ミリスチン酸ポリオキシプロピレンメチルエーテル ($R^1 : C_{13}H_{27}$ 、 $R^2 : CH_3$ 、 $R^3 : C_3H_6$ 、 $n : 1 \sim 30$)、パルミチン酸ポリオキシプロピレンメチルエーテル ($R^1 : C_{15}H_{31}$ 、 $R^2 : CH_3$ 、 $R^3 : C_3H_6$ 、 $n : 1 \sim 30$)、ステアリン酸ポリオキシプロピレンメチルエーテル ($R^1 : C_{17}H_{35}$ 、 $R^2 : CH_3$ 、 $R^3 : C_3H_6$ 、 $n : 1 \sim 30$)、オレイン酸ポリオキシプロピレンメチルエーテル ($R^1 : C_{17}H_{33}$ 、 $R^2 : CH_3$ 、 $R^3 : C_3H_6$ 、 $n : 1 \sim 30$)等の脂肪酸ポリオキシプロピレンメチルエーテル等が挙げられる。更に、パルミチン酸ポリオキシエチレンエチルエーテル ($R^1 : C_{15}H_{31}$ 、 $R^2 : C_2H_5$ 、 $R^3 : C_2H_4$ 、 $n : 1 \sim 30$)、ミリスチン酸ポリオキシエチレンイソプロピルエーテル ($R^1 : C_{13}H_{27}$ 、 $R^2 : C_3H_7$ 、 $R^3 : C_2H_4$ 、 $n : 1 \sim 30$)、ラウリン酸ポリオキシエチレン-2-エチルヘキシルエーテル ($R^1 : C_{11}H_{23}$ 、 $R^2 : C_8H_{17}$ 、 $R^3 : C_2H_4$ 、 $n : 1 \sim 30$)等の脂肪酸ポリオキシエチレンアルキレンエーテルが挙げられる。

[0024] 脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキル (アルケニル) エーテルの pH は、4 ~ 10 が好ましく、5 ~ 8 がより好ましい。上記範囲内であれば、脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキル (アルケニル) エーテルが加水分解するのを防止できる。

pH の調整には、汎用の pH 調整剤を用いることができ、pH 調整剤としては、塩酸、硫酸、リン酸、酢酸、クエン酸、メタンスルホン酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等が挙げられる。

なお、脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキル (アルケニル) エーテルの pH は、5 質量% 水溶液 (25℃) を pH メーター (製品名: ドキュメータ、S

A R T O R I U S 社製) で測定した値である。

[0025] 脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキル (アルケニル) エーテルの粘度は、特に限定されないが、 $0.1 \sim 1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ が好ましく、 $1 \sim 500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ がより好ましい。上記範囲内であれば、ハンドリングが良好である。

脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキル (アルケニル) エーテルの粘度は、後述する脂肪酸の炭化水素鎖長 (R^1 の炭素数)、ポリオキシアルキレンアルキル (アルケニル) エーテルのオキシアルキレンの付加モル数 (n の数)、反応率の組み合わせにより調節できる。

[0026] なお、脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキル (アルケニル) エーテルの粘度は、株式会社東京計器製の B L 型回転式粘度計を用い、以下に示す測定条件で測定される値である。

ローター : N o . 2

回転数 : 30 rpm

測定温度 : 50°C

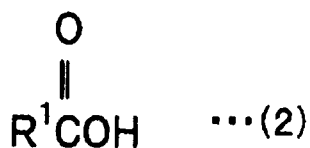
測定時間 : 20 秒後 (10 回転目の値)

[0027] (製造方法)

本発明の脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキル (アルケニル) エーテルの製造方法 (以下、単に製造方法ということがある) は、酸触媒及び酸化防止剤の存在下で、脂肪酸 (以下、(A) 成分ということがある) と、ポリオキシアルキレンアルキル (アルケニル) エーテル (以下、(B) 成分ということがある) とを反応させる工程 (エステル化工程) を有するものである。

[0028] (A) 成分は、下記 (2) 式で表されるものである。

[0029] [化2]



[0030] (上記 (2) 式中、 R^1 は、(1) 式中の R^1 と同じである。)

[0031] 本発明の製造方法に用いる（Ａ）成分は、目的とする脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキル（アルケニル）エーテルに応じて選択でき、例えば、カプリル酸（ $R^1 : C_7H_{15}$ ）、カプリン酸（ $R^1 : C_9H_{19}$ ）、ラウリン酸（ $R^1 : C_{11}H_{23}$ ）、ミリスチン酸（ $R^1 : C_{13}H_{27}$ ）、パルミチン酸（ $R^1 : C_{15}H_{31}$ ）、ステアリン酸（ $R^1 : C_{17}H_{35}$ ）、オレイン酸（ $R^1 : C_{17}H_{33}$ ）等が挙げられる。

本発明の製造方法には、上記の（Ａ）成分を１種単独で、又は２種以上を適宜組み合わせ用いることができる。

[0032] （Ｂ）成分は、下記（３）式で表されるものである。

[0033] [化3]



[0034] （上記（３）式中、 R^2 は、（１）式中の R^2 と同じであり、 R^3 は、（１）式中の R^3 と同じであり、 n は、（１）式中の n と同じである。）

[0035] 本発明の製造方法に用いる（Ｂ）成分は、目的とする脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキル（アルケニル）エーテルに応じて選択でき、例えば、ポリオキシエチレンメチルエーテル（７）、ポリオキシエチレンメチルエーテル（１５）等のポリオキシエチレンメチルエーテル、ポリオキシプロピレンメチルエーテル（１０）等のポリオキシプロピレンメチルエーテル等のポリオキシアルキレンアルキルエーテル等が挙げられる。中でも、適度な親水性により洗浄力を向上させる観点から、ポリオキシエチレンメチルエーテルが好ましい。なお、上記した（Ｂ）成分のカッコ内の数値は、オキシアルキレン基の平均付加モル数を表す。

本発明の製造方法には、上記の（Ｂ）成分を１種単独で、又は２種以上を適宜組み合わせ用いることができる。

[0036] （Ｂ）成分は、従来公知の方法で調製できる。例えば、塩基性触媒の存在下で、脂肪族一価アルコール、エチレングリコールアルキルエーテル、ジエチレングリコールアルキルエーテル等の出発原料に、アルキレンオキサイドガ

スを所望の平均付加モル数になるように反応させて調製する方法が挙げられる。

塩基性触媒としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート等が挙げられる。出発原料 100 質量部に対する塩基性触媒の量は、例えば、0.01～20 質量部とされる。

出発原料とアルキレンオキサイドとの反応温度は、特に限定されず、例えば、50～200℃とされる。

[0037] 酸触媒は、(A)成分と(B)成分とのエステル化反応を促進できるものであれば特に限定されず、例えば、三フッ化ホウ素等のルイス酸、硫酸、塩酸、硝酸、リン酸等の鉱酸、パラトルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、メタンスルホン酸、カンファースルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等の有機酸等の均一系触媒、リタングステン酸、ケイタングステン酸等のヘテロポリ酸、強酸性イオン交換樹脂等の不均一系触媒が挙げられ、中でも、均一系触媒が好ましく、パラトルエンスルホン酸、硫酸、メタンスルホン酸がより好ましい。均一系触媒であれば、脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキル(アルケニル)エーテルの製造後に、酸触媒を物理的に除去する必要がないためである。加えて、パラトルエンスルホン酸、硫酸、メタンスルホン酸は、反応液への着色が少なく、かつ安価なためである。

これらの酸触媒は、1種単独で、又は2種以上を適宜組み合わせて用いることができる。

[0038] 酸化防止剤は、特に限定されず、例えば、ジブチルヒドロキシトルエン(BHT)、ブチルヒドロキシアニソール(BHA)等のフェノール系酸化防止剤、ジオクチルジフェニルアミン、フェニル- α -ナフチルアミン等のアミン系酸化防止剤、アスコルビン酸(ビタミンC)、トコフェロール(ビタミンE)等が挙げられ、中でも、フェノール系酸化防止剤、トコフェロールが好ましく、BHT、BHA、トコフェロールがより好ましい。フェノール系酸化剤、トコフェロールは、溶解性、熱安定性、臭気に優れているためであ

る。

これらの酸化防止剤は、1種単独で、又は2種以上を適宜組み合わせて用いることができる。

[0039] エステル化反応としては、例えば、触媒と、酸化防止剤と、(A)成分と、(B)成分とを混合し、加熱する方法が挙げられる。

[0040] エステル化工程には、例えば、酸触媒と酸化防止剤と(A)成分と(B)成分との混合物(一次混合物)を攪拌しつつ、任意の温度に加熱できる、攪拌機付きのベッセルや反応釜等の反応装置を用いることができる。この反応装置は、一次混合物が貯留された反応容器内を減圧し、反応容器内に窒素ガスを流通する手段を備えていることが好ましい。

[0041] まず、酸触媒、酸化防止剤、(A)成分及び(B)成分を反応容器内に投入する。反応容器内に投入する(A)成分と(B)成分の比率としては、 $[(A)成分] / [(B)成分]$ で表されるモル比(A/B仕込み比)が、好ましくは0.8~1.2、より好ましくは0.9~1.1、さらに好ましくは0.95~1.05である。上記範囲内であれば、未反応の(A)成分又は(B)成分が少なくなり、脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキル(アルケニル)エーテルの収率の向上を図ることができる。また、A/B仕込み比を前記範囲内で小さくすることにより、(A)成分の残存量をより少なくすることができ、A/B仕込み比を前記範囲内で大きくすることにより、(B)成分の残存量をより多くすることができる。A/B仕込み比は、本脂肪残ポリオキシアルキレンアルキル(アルケニル)エーテルの活用場面に応じて適宜調整することができる。

[0042] 酸触媒の量は、触媒の種類等を勘案して決定でき、例えば、(A)成分と(B)成分との合計量100質量部に対し、0.01~5質量部が好ましく、0.05~2質量部がより好ましく、0.1~1質量部がさらに好ましい。上記下限値未満であると、エステル化反応が遅すぎて、製造効率が低下するおそれがある。上記上限値超としても、さらなるエステル化反応の速度の向上が望めないおそれがある。また、上記上限値超とすると、均一系触媒を中

和する中和剤が多量に必要となり、不均一系触媒の除去が煩雑になるおそれがある。

[0043] 酸化防止剤の量は、酸化防止剤や酸触媒の種類等を勘案して決定でき、例えば、(A)成分と(B)成分との合計量100質量部に対し、0.001～1質量部が好ましく、0.01～0.5質量部がより好ましい。上記下限値未満であると、副生物の生成を十分に抑制できないおそれがある。上記上限値超としても、酸化防止剤の添加効果が飽和し、さらなる副生物の抑制が望めないおそれがある。

[0044] 本発明の製造方法において、反応後の(A)成分の残存量は、0.01～5.0質量%の範囲内であることが好ましく、0.01～2.5質量%の範囲内であることがより好ましい。5.0質量%より多い場合は、本発明の製造方法で得られた脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキル(アルケニル)エーテルを用いて洗浄剤組成を製造した場合に、その保管温度を5℃以下にした際に(A)成分が析出してしまい、外観が白濁化してしまうことがある。

[0045] 本発明の製造方法において、反応後の(B)成分の残存量は、0.5～10質量%の範囲内であることが好ましく、1～8質量%の範囲内であることがより好ましい。

[0046] また、本発明の製造方法において、副生物であるメチルセロソルブの量は、検出下限以下～20質量ppmの範囲内であることが好ましく、検出下限以下～5質量ppmの範囲内であることがより好ましい。

また、本発明の製造方法において、生成物の脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキル(アルケニル)エーテルの収率は、80重量%以上であることが好ましく、90重量%以上であることがより好ましい。

[0047] 必要に応じ、一次混合物に溶剤を添加することができる。溶剤を添加することで、一次混合物中における各成分の分散を均一にできる。

溶剤としては、例えば、キシレン、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン等が挙げられる。

[0048] 次に、反応容器内を例えば窒素雰囲気とし、反応容器内に投入した酸触

媒、酸化防止剤、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分を混合し、さらに攪拌しつつ加熱し反応させる。反応温度は、 $60\sim 200^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $100\sim 170^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。

[0049] エステル化工程では、反応容器内が減圧された状態、反応容器内に窒素ガスが流通された状態、又はこれらを組み合わせた状態であることが好ましい。このような反応条件とすることで、（Ａ）成分と（Ｂ）成分との反応で生じる水を効率的に除去できる。

反応容器内が減圧する場合、反応容器内の圧力は、エステル化工程で生じる水を除去できればよく、例えば、 133 Pa （ 1 torr ） $\sim 53320\text{ Pa}$ （ 400 torr ）が好ましく、 $133\text{ Pa}\sim 33325\text{ Pa}$ （ 250 torr ）がより好ましい。上記下限値未満であると、反応容器の耐圧性の強化や、特殊な真空ポンプを必要とする場合があり、上記上限値超では、エステル化工程で生成する水を効率的に除去できないおそれがある。

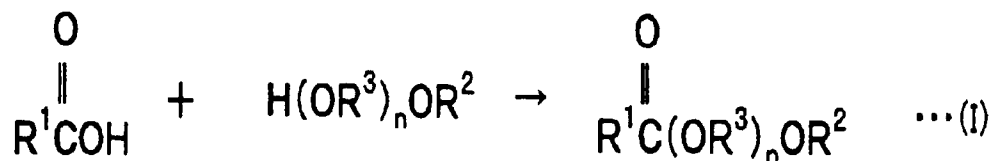
[0050] 反応容器内に窒素ガスを流通させる場合、窒素ガスの流通速度は、エステル化工程で生じる水を除去できればよく、例えば、 $0.1\sim 10\text{ L}/\text{min}$ が好ましく、 $0.5\sim 5\text{ L}/\text{min}$ がより好ましい。上記下限値未満では、エステル化工程で生成する水を効率的に除去できないおそれがあり、上記上限値超としても、水の除去効率のさらなる向上が望めないおそれがある。

[0051] エステル化工程の反応時間は、酸触媒の種類や量、（Ａ）成分、（Ｂ）成分の種類や量等を勘案して決定でき、例えば、 $1\sim 20$ 時間が好ましく、 $5\sim 10$ 時間がより好ましい。

[0052] エステル化工程では、このような条件で、（Ａ）成分と（Ｂ）成分とを下記（１）式に示すエステル化反応させることで、脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキル（アルケニル）エーテルが生成する。この反応時に、酸化防止剤が存在することで、例えばメチルセロソルブ等の様々な副生物の生成が抑制される。

[0053]

[化4]



[0054] エステル化工程の後、エステル化反応を停止させる反応停止工程を設けることができる。

反応停止工程は、酸触媒の種類に応じて決定でき、例えば、酸触媒に均一系触媒を用いた場合、塩基性化合物を添加することで、酸触媒を中和し、エステル化反応を停止する。

塩基性化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等が挙げられる。これらの塩基性化合物は、固体で添加されてもよいし、水溶液で添加されてもよい。

[0055] あるいは、酸触媒として不均一系触媒を用いた場合、反応停止工程としては、反応物を濾過して、不均一系触媒を除去する方法が挙げられる。

[0056] 従来のエステル化法は、生成物の脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキル（アルケニル）エーテルが酸分解し、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルカルビトール、エチルカルビトール等の低分子量の副生物を生成する。このため、従来のエステル化法で得られた脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキル（アルケニル）エーテルは、副生物を取り除くためのイオン交換による吸着処理、ケイ酸白土による凝集沈殿処理、蒸留処理等の精製工程が必要であった。

[0057] 上述の通り、本発明によれば、エステル化反応を酸化防止剤の存在下で行うという簡便な方法で、副生物の生成を抑制できる。このため、副生物を取り除くための特段の工程を設けることなく、容易に脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキル（アルケニル）エーテルを製造できる。例えば、1つの反応釜で、エステル化工程と反応停止工程とを一貫して行える。

加えて、本発明の製造方法は、均一系触媒を用いることで、中和という簡単な方法でエステル化反応を停止できる。このため、直接付加法等に比べて、

簡易な設備で脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキル（アルケニル）エーテルを製造できる。

直接付加法では、生成物から除去した不均一系触媒や助剤が廃棄物として発生する。本発明の製造方法は、均一系触媒を用いるため、廃棄物はエステル化反応の際に生じる水のみである。

実施例

[0058] 以下、実施例を示して本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の記載によって限定されるものではない。

[0059] （使用原料）

〔（Ａ）成分：脂肪酸〕

・ラウリン酸：純度９８質量％以上、P. T. MUSIM MAS社（インドネシア）製

・ミリスチン酸：純度９８質量％以上、P. T. MUSIM MAS社（インドネシア）製

[0060] 〔（Ｂ）成分：ポリオキシアルキレンアルキル（アルケニル）エーテル〕

・ポリオキシエチレンメチルエーテル（１５）（ＡＥ（１５））：水酸化カリウムを触媒として、メチルアルコール１モルに対しエチレンオキサイドガスを平均１５モル付加したもの。

・ポリオキシエチレンメチルエーテル（７）（ＡＥ（７））：水酸化カリウムを触媒として、メチルアルコール１モルに対しエチレンオキサイドガスを平均７モル付加したもの。

[0061] 〔酸触媒〕

・パラトルエンスルホン酸・１水塩（PTS酸）：協和発酵ケミカル株式会社製

・硫酸：９６質量％硫酸、試薬グレード、和光純薬工業株式会社製

・メタンスルホン酸：試薬グレード、和光純薬工業株式会社製

[0062] 〔酸化防止剤〕

・ジブチルヒドロキシトルエン（BHT）：K-NOX BHT（商品名）

、Degussa製

・ブチルヒドロキシアニソール（BHA）：3（2）-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、試薬グレード、和光純薬工業株式会社製

・トコフェロール：DL- α -トコフェロール、試薬グレード、純正化学株式会社製

[0063]（実施例1～13）

表1～2に示す一次混合物組成に従い、以下の方法で脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキル（アルケニル）エーテルを製造した。

1 L容量の4つ口フラスコに還流管を取り付け、還流管の先に凝縮管を取り付けて反応容器とし、この反応容器にマグネット式攪拌機を取り付けて反応装置とした。

反応容器内に（A）成分及び（B）成分を計500 gとなるように入れ、70℃まで昇温させた後、酸触媒及び酸化防止剤を反応容器に添加し、反応容器内を窒素ガスで置換した。なお、（A）成分は、ラウリン酸とミリスチン酸とを表中に記載のモル比で混合したものである。また、（B）成分は、表中に示すA／B仕込み比に従って計量されたものである。

還流管に80℃の水を通流させると共に、反応容器内を26660 Paとした。さらに表1～2に記載の反応温度まで1時間かけて昇温させた後、その反応温度で1時間加熱した。1時間加熱後、反応容器内を2時間かけて1330 Paまで減圧した。その後、反応温度と1330 Paの気圧を保ち、エステル化反応を行った（エステル化工程）。

[0064] 反応温度に達してから表中の反応時間が経過した時点で、反応容器内の反応物を60℃まで冷却した。冷却した反応物90 gを取り出し、水5 gを加え、1 N水酸化ナトリウム水溶液（滴定用試薬）を滴下してpH 8.0（50℃）に調整した。こうして、酸触媒を中和し、エステル化反応を停止させた（反応停止工程）。さらに、全量が100 gとなるように水を加え、生成物の試料とした。得られた生成物について、生成物組成及び副生物量を測定した。

[0065] (比較例 1 ~ 2)

エステル化工程で酸化防止剤を用いなかった以外は、実施例 1 と同様にして生成物の試料を得た。得られた生成物について、生成物組成及び副生物量を測定した。

[0066] (測定方法)

[生成物組成の測定]

ピリジンに溶解した各例の試料を N, O-ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミドでシリル化処理を行い、これを組成測定用試料とした。この組成測定用試料をキャピラリーカラムガスクロマトグラフィーで下記測定条件にて測定した。得られたピーク面積から、(A)成分と(B)成分との残存量をそれぞれ算出すると共に、全ピーク面積から算出される質量から(A)成分の残存量及び(B)成分の残存量を減じて、脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキル(アルケニル)エーテルの生成量を求めた。

なお、(A)成分の残存量は、ラウリン酸及びミリスチン酸のそれぞれについて検量線を作成し、この検量線に基づいて算出されたものである。また、(B)成分の残存量は、AE(15)及びAE(7)のそれぞれについて検量性を作成し、この検量線に基づいて算出されたものである。

[0067] <測定条件>

検出器：FID、Agilent-Technologies社製

カラム：DB-1HT、Agilent-Technologies社製

キャリアガス：ヘリウム

[0068] [副生物の測定]

各例の試料と、内部標準物質として1-ブタノールとを10質量%メタノールに溶解し、これを副生物測定用試料とした。

この副生物測定用試料をキャピラリーカラムガスクロマトグラフィーで下記測定条件にて測定した。

測定例を図1~2に示す。図1は、実施例2の測定結果を示すグラフであり、図2は、比較例2の測定結果を示すグラフであり、図1、2は、いずれも

縦軸が時間（分）を表すものである。

図 1 中、1.5～4.5 分に検出されたものが溶媒のメタノールであり、9.5 分に検出されたものが内部標準物質である。また、5.9 分、6.2 分、11.2 分、13.4 分、13.9 分に検出されたものが、低分子量の副生物である。

図 2 中、1.5～4.5 分に検出されたものが溶媒のメタノールであり、9.5 分に検出されたものが内部標準物質である。また、6.1 分、8.3 分、11.2 分、13.4 分、14.0 分に検出されたものが、低分子量の副生物である。

この内、11.2 分に見られるものは、メチルセロソルブを単独で分析したものとピークが一致したことから、メチルセロソルブと判断された。

そこで、各例の測定結果の 11.2 分に見られるメチルセロソルブの量を算出し、これを代表的な副生物の量とし、副生物の生成量の指標とした。メチルセロソルブの生成量は、予め作成したメチルセロソルブの検量線に基づき算出した。

なお、メチルセロソルブ以外の副生物については、化合物を特定しなかった。

[0069] <測定条件>

検出器：FID、Agilent-Technologies 社製

カラム：HP-INNOWax、Agilent-Technologies 社製

キャリアガス：ヘリウム

[0070]

[表1]

			実施例						
			1	2	3	4	5	6	7
一 次 混 合 物 組 成	(A)成分	ラウリン酸	100	74	74	74	74	74	74
		ミリスチン酸	—	26	26	26	26	26	26
	(B)成分	AE(15)	1	1	1	1	—	1	1
		AE(7)	—	—	—	—	1	—	—
	酸触媒	PTS酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	—	—
		硫酸	—	—	—	—	—	0.2	—
		マンスルホン酸	—	—	—	—	—	—	1
	酸化防止剤	BHT	0.05	0.05	0.02	0.1	0.05	0.05	0.05
		BHA	—	—	—	—	—	—	—
		トコフェロール	—	—	—	—	—	—	—
反応条件	反応温度	[°C]	150	160	160	160	160	160	160
	反応時間	[時間]	7	7	7	7	6	7	7
生成物組成	脂肪酸ポリオキシアルキルエーテル	[質量%]	93.1	92.4	91.7	93.8	92.8	89.8	87.2
	(A)成分の残存量	[質量%]	1.5	1.2	1.9	1.7	1.4	2.9	3.5
	(B)成分の残存量	[質量%]	5.4	6.4	6.4	4.5	5.8	7.3	9.3
副生物	生成量	[質量ppm]	1.6	0.4	0.7	0.4	3.2	3.8	2.3

[0071]

[表2]

			実施例							比較例	
			8	9	10	11	12	13	1	2	
一 次 混 合 物 組 成	(A)成分	ラウリン酸	ラウリン酸とミスチン酸との混合比(モル比)								
		ミスチン酸	74	74	74	74	74	74	100	74	
	(B)成分	AE(15)	26	26	26	26	26	26	—	26	
		AE(7)	1	1	0.95	1.05	0.8	0.9	1	1	
	酸触媒	PTS酸	—	—	—	—	—	—	—	—	
		硫酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
		メタンスルホン酸	—	—	—	—	—	—	—	—	
	酸化防止剤	BHT	—	—	0.05	0.05	0.05	0.05	—	—	
		BHA	0.05	—	—	—	—	—	—	—	
		トコフェロール	—	0.05	—	—	—	—	—	—	
反応条件	反応温度	160	160	160	160	160	160	150	160		
	反応時間	8	8	7	7	7	7	7	7		
生成物組成	脂肪酸ホリオキシアルキレンアルキルエーテル		90.3	90.6	90.0	93.4	82.2	87.4	91.8	92.0	
	(A)成分の残存量		2.2	2.1	1.1	1.9	0.2	0.5	1.7	1.6	
	(B)成分の残存量		7.5	7.3	8.9	4.7	17.6	12.1	6.5	6.4	
副生物	生成量		4.7	2.2	1.7	1.1	1.9	1.7	183	200	

[0072] 表 1 ～ 2 に示すように、本発明を適用した実施例 1 ～ 13 は、生成物の脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキルエーテルの収率が 82%以上と高く、(A) 成分の残存量は、3.5%以下と低く、(B) 成分の残存量も A/B 仕込み比によって違いはあるが、17.6%以下と低くなった。そして、いずれもメチルセロソルブ（副生物）の生成量が 4.7 質量 ppm 以下であった。一方、酸化防止剤を添加せずにエステル化反応を行った比較例 1 ～ 2 は、いずれもメチルセロソルブ（副生物）の生成量が 183 質量 ppm 以上であった。

図 1 示す実施例 2 で得られた生成物の測定結果、及び図 2 に示す比較例 2 で得られた生成物の測定結果との比較から、酸化防止剤を反応時に添加することで、6.1 分、8.3 分、13.4 分、14.0 分に検出されたメチルセロソルブ以外の副生物についても、生成を抑制できることが判った。

これらの結果から、本発明を適用することで、特段の精製設備や工程等を設けることなく、副生物の生成を抑制でき、容易に高収率で脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキル（アルケニル）エーテルを得られることが判った。

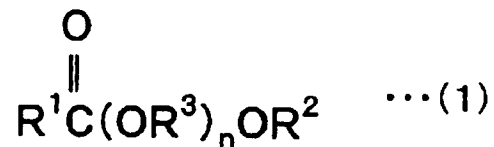
産業上の利用可能性

[0073] 本発明の脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキル（アルケニル）エーテルの製造方法は、特段の精製設備や工程等を設けることなく、副生物の生成を抑制でき、かつ、容易に高収率で脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキル（アルケニル）エーテルを製造できることから、例えば、工業的な脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキル（アルケニル）エーテルの製造方法として好適に用いることができる。

請求の範囲

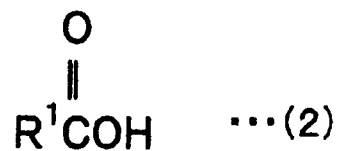
[請求項1] 酸触媒及び酸化防止剤の存在下で、式（２）で表される脂肪酸と式（３）で表されるポリオキシアルキレンアルキル（アルケニル）エーテルとを反応させることを特徴とする式（１）で表される脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキル（アルケニル）エーテルの製造方法。

[化1]



（式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立にアルキル基又はアルケニル基を表し、 R^3 はアルキレン基を表し、 n は１以上の整数を表す。）

[化2]



〔式中、 R^1 は、式（１）中の R^1 と同じである。〕

[化3]



〔式中、 R^2 、 R^3 及び n は、それぞれ式（１）中の R^2 、 R^3 及び n と同じである。〕

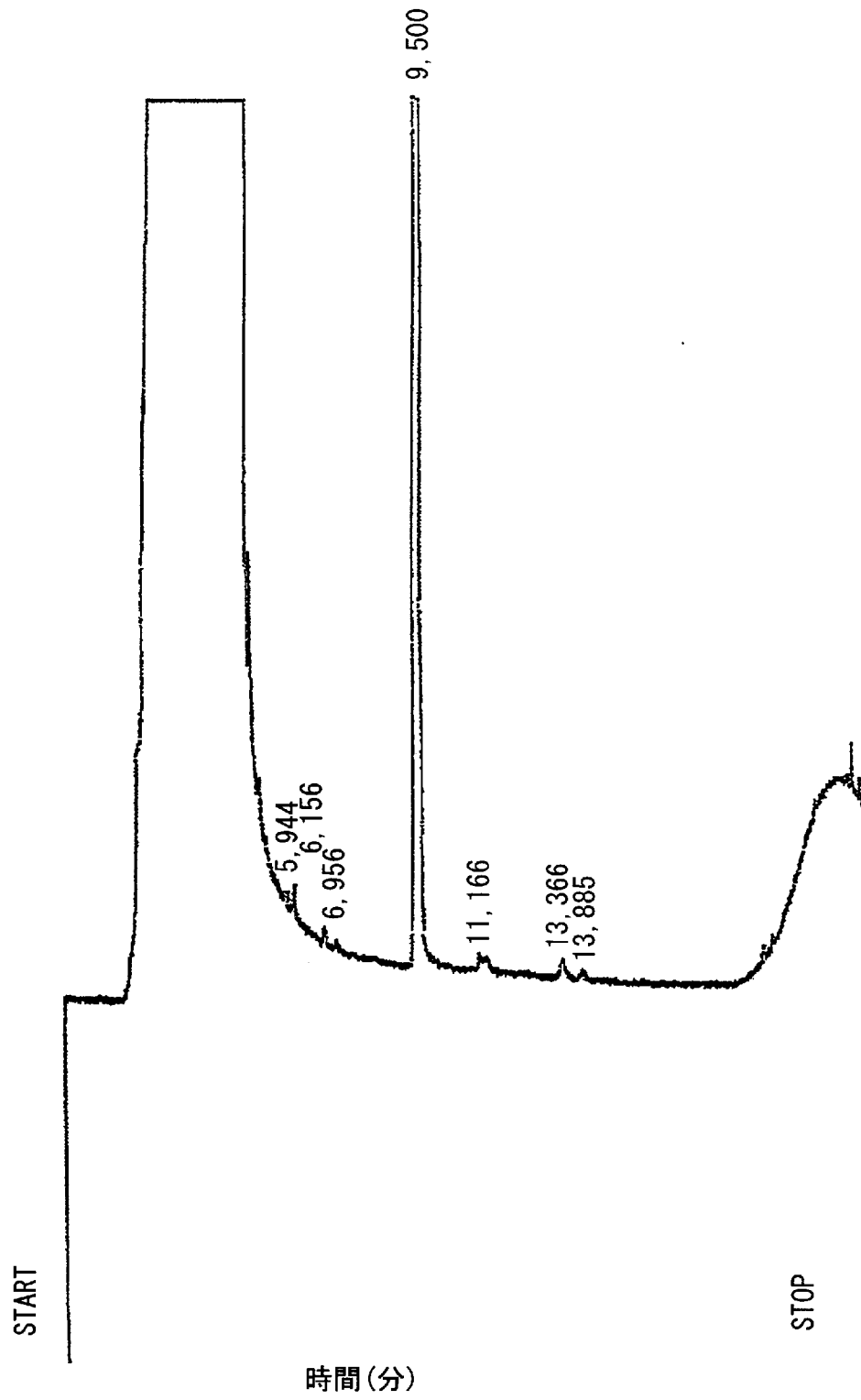
[請求項2] 前記脂肪酸は、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸及びオレイン酸からなる群より選択される１種以上であることを特徴とする、請求項１に記載の脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキル（アルケニル）エーテルの製造方法。

[請求項3] 前記ポリオキシアルキレンアルキル（アルケニル）エーテルは、ポリオキシエチレンメチルエーテルであることを特徴とする、請求項１又

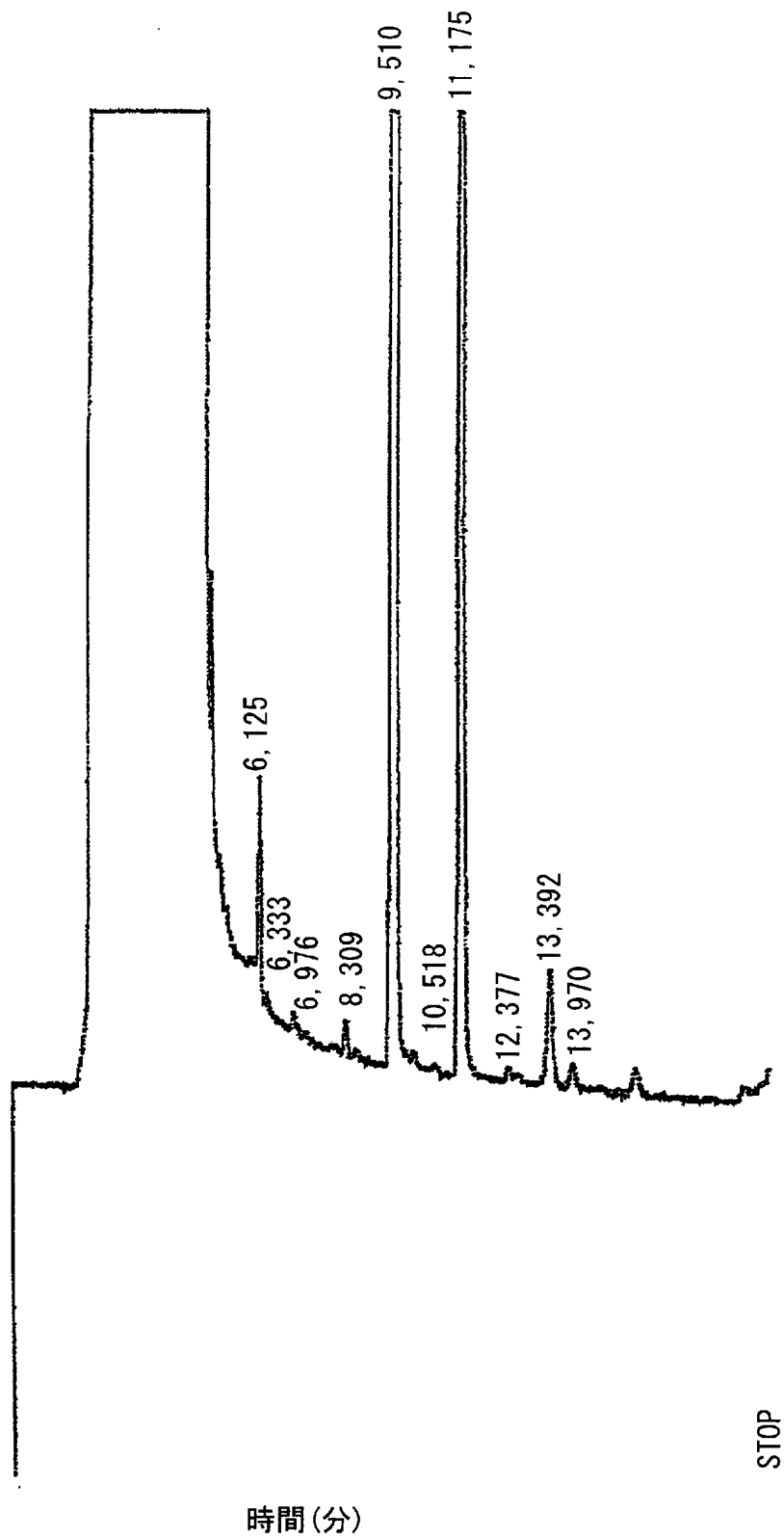
は2に記載の脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキル（アルケニル）エーテルの製造方法。

- [請求項4] 前記酸化防止剤は、ジブチルヒドロキシトルエン、ブチルヒドロキシアニソール及びトコフェロールからなる群より選択される1種以上であることを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項に記載の脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキル（アルケニル）エーテルの製造方法。
- [請求項5] 前記酸触媒は、均一系触媒であることを特徴とする、請求項1～4のいずれか1項に記載の脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキル（アルケニル）エーテルの製造方法。
- [請求項6] 反応後の前記脂肪酸の残存量が、0.01～5.0質量%の範囲内である、請求項1～5のいずれか1項に記載の脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキル（アルケニル）エーテルの製造方法。
- [請求項7] 反応後メチルセロソルブの量が、検出限界以下～20質量ppmである、請求項1～6のいずれか1項に記載の脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキル（アルケニル）エーテルの製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/054887

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C67/08 (2006.01) i, C07C69/24 (2006.01) i, C07B61/00 (2006.01) n, C11D1/74 (2006.01) n

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)

C07C67/08, C07C69/24, C07B61/00, C11D1/74

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008-201761 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 04 September 2008 (04.09.2008), claims; paragraphs [0018], [0019]; examples (Family: none)	1-7
X A	JP 2006-104168 A (Osaka Organic Chemical Ind. Co., Ltd.), 20 April 2006 (20.04.2006), claims; paragraphs [0015] to [0016], [0020], [0023], [0036]; examples (Family: none)	1, 3-7 2
X A	JP 2002-371297 A (Kao Corp.), 26 December 2002 (26.12.2002), claims; preparation example 3 (Family: none)	1, 2, 4-7 3

☒ 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
07 May, 2012 (07.05.12)Date of mailing of the international search report
22 May, 2012 (22.05.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/054887

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2003-292997 A (Kao Corp.), 15 October 2003 (15.10.2003), claims; preparation examples 1, 3 (Family: none)	1, 2, 4-7 3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07C67/08(2006.01)i, C07C69/24(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n, C11D1/74(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07C67/08, C07C69/24, C07B61/00, C11D1/74

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2008-201761 A (三洋化成工業株式会社) 2008.09.04, 特許請求の範囲、【0018】、【0019】、実施例 (ファミリーなし)	1-7
X A	JP 2006-104168 A (大阪有機化学工業株式会社) 2006.04.20, 特許請求の範囲、【0015】～【0016】、【0020】、【0023】、【0036】、実施例 (ファミリーなし)	1, 3-7 2
X A	JP 2002-371297 A (花王株式会社) 2002.12.26, 特許請求の範囲、製造例 3 (ファミリーなし)	1, 2, 4-7 3

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 7 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上 千弥子

4 H

9 3 5 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2003-292997 A (花王株式会社) 2003. 10. 15, 特許請求の範囲、 製造例 1、3 (ファミリーなし)	1, 2, 4-7 3