(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7640253号
(P7640253)

(45)発行日　令和7年3月5日(2025.3.5)

(24)登録日　令和7年2月25日(2025.2.25)

(51)国際特許分類		FI	
C11D	1/72 (2006.01)	C11D	1/72
C11D	1/722(2006.01)	C11D	1/722
C11D	1/825(2006.01)	C11D	1/825
C11D	3/37 (2006.01)	C11D	3/37
C09K	3/32 (2006.01)	C09K	3/32

請求項の数　9　（全14頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2020-197412(P2020-197412)
(22)出願日　令和2年11月27日(2020.11.27)
(65)公開番号　特開2022-85633(P2022-85633A)
(43)公開日　令和4年6月8日(2022.6.8)
審査請求日　令和5年9月13日(2023.9.13)

(73)特許権者　000000918
花王株式会社
東京都中央区日本橋茅場町１丁目１４番１０号
(74)代理人　100087642
弁理士　古谷 聡
(74)代理人
義経 和昌
(72)発明者　福島 光博
和歌山県和歌山市湊１３３４ 花王株式会社研究所内
(72)発明者　下田 政朗
和歌山県和歌山市湊１３３４ 花王株式会社研究所内
審査官　井上 恵理

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　土壌用洗浄剤

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

（Ａ）下記一般式（ａ－１）で表される非イオン界面活性剤〔以下（Ａ）成分という〕と、（Ｂ）下記一般式（ｂ－１）または（ｂ－２）で表される非イオン界面活性剤〔以下（Ｂ）成分という〕と、を含み、

土壌用洗浄剤に含まれる全界面活性剤中（Ａ）成分と（Ｂ）成分の合計含有量が、８０質量％以上であり、

（Ａ）成分の含有量と（Ｂ）成分の含有量の質量比である（Ａ）／（Ｂ）が、９５／５以下５０／５０以上であり、

使用時に、（Ａ）成分と（Ｂ）成分の合計が０．５質量％以上の濃度で用いられる、油類で汚染された土壌用洗浄剤。

$R^{1a}-CH(R^{2a})-O-(EO)_{x1}-H$　（ａ－１）

（式中、R^{1a}、R^{2a}は、それぞれアルキル基であり、かつ、R^{1a}とR^{2a}の炭素数の和は９以上１５以下であり、R^{1a}とR^{2a}の炭素数の差が０以上３以下であり、ＥＯはオキシエチレン基を示し、ｘ１はオキシエチレン基の平均付加モル数を示し、ｘ１は１以上６以下の数である。）

$R^{1b}-CH(R^{2b})-O-(EO)_{x2}-H$　（ｂ－１）

$R^{3b}-CH(R^{4b})-O-(EO)_{x3}(PO)_{y1}-H$　（ｂ－２）

（式（ｂ－１）、（ｂ－２）中、R^{1b}、R^{2b}、R^{3b}及びR^{4b}はそれぞれ炭素数１以上１４以下のアルキル基を示し、かつ、R^{1b}とR^{2b}の炭素数の和とR^{3b}とR^{4b}の炭

素数の和はそれぞれ９以上１５以下であり、ＥＯはオキシエチレン基、ＰＯはオキシプロピレン基を示し、ｘ２、ｘ３はオキシエチレン基の平均付加モル数を示し、それぞれ６超１７以下の数であり、ｙ１はオキシプロピレン基の平均付加モル数を示し、ｙ１は、０超６未満を満たす数であり、$(EO)_{x3}(PO)_{y1}$は、ブロック付加でもランダム付加でもよい。）

【請求項２】

さらに、（Ｃ）炭素数４以上８以下のオレフィンから選ばれる１種とマレイン酸との共重合体〔以下（Ｃ）成分という〕を含有する、請求項１に記載の油類で汚染された土壌用洗浄剤。

【請求項３】

（Ｃ）成分が、ジイソブチレン／マレイン酸共重合体である、請求項２に記載の油類で汚染された土壌用洗浄剤。

【請求項４】

（Ａ）成分のグリフィン法によるＨＬＢが７以上１１以下である、請求項１～３の何れか１項に記載の油類で汚染された土壌用洗浄剤。

【請求項５】

（Ｂ）成分のグリフィン法によるＨＬＢが７以上１６未満である、請求項１～４の何れか１項に記載の油類で汚染された土壌用洗浄剤。

【請求項６】

（Ａ）成分のＨＬＢと（Ｂ）成分のＨＬＢの加重平均が９．５以上１２．０未満である、請求項１～５の何れか１項に記載の油類で汚染された土壌用洗浄剤。

【請求項７】

前記土壌は、砂質土を含む、請求項１～６の何れか１項に記載の油類で汚染された土壌用洗浄剤。

【請求項８】

請求項１～７の何れか１項に記載の油類で汚染された土壌用洗浄剤を含む処理液を、油類で汚染された土壌に接触させる土壌の処理方法であって、

前記処理液中の（Ａ）成分と（Ｂ）成分の合計濃度が０．５質量％以上である、

土壌の処理方法。

【請求項９】

前記処理液を循環させて前記処理液を前記土壌に接触させる、請求項８に記載の土壌の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、土壌用洗浄剤及び土壌の処理方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

近年、産業廃棄物の不法投棄、工場における廃棄物処理、最終処分場からの有害物質漏出事故による土壌汚染そして石油コンビナート、ガソリンスタンドや化学工場などの敷地・跡地では、種々の油類の漏出事故や長期にわたる漏出により、様々な場面で深刻な土壌汚染にみまわれるケースが多発している。

【０００３】

従来、このような汚染土壌の修復方法には、掘削後の焼却処理、固化・固定化、囲い込み処理、バイオレメディエーション、土壌洗浄法等の技術が用いられてきたが、中でも汚染物質を土壌から除去し、浄化する技術が主流となりつつある。

【０００４】

特に、土壌洗浄法は、他の方法と比較して、異なる汚染種（油、重金属）でも浄化できるため汎用性が高く、バイオレメディエーション等の前処理工程としても利用でき、汚染土壌の処理量が大きく、総合的に浄化費用の低コスト化を実現できる要素を含んでいる。

【０００５】
特許文献１、２には、ポリオキシエチレン第２級アルキルエーテルと、有機アミン化合物を含有する土壌洗浄剤組成物が開示されている。
特許文献３には、非イオン界面活性剤と、ポリカルボン酸系重合体とを含有する土壌洗浄剤が開示されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００６】
【文献】特開２００９－１３２９０５号公報
【文献】特開２０１１－１４４２２３号公報
【文献】特開２００３－１１９４９５号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００７】
本発明は、油類で汚染された土壌から効率良く油類を洗浄できる優れた洗浄力を有する土壌用洗浄剤を提供することである。
【課題を解決するための手段】
【０００８】
本発明は、（Ａ）下記一般式（ａ－１）で表される非イオン界面活性剤〔以下（Ａ）成分という〕と、（Ｂ）下記一般式（ｂ－１）または（ｂ－２）で表される非イオン界面活性剤〔以下（Ｂ）成分という〕と、を含み、
（Ａ）成分と（Ｂ）成分の質量比である（Ａ）／（Ｂ）が、９５／５以下５０／５０以上であり、
使用時に、（Ａ）成分と（Ｂ）成分の合計が０．５質量％以上の濃度で用いられる、
土壌用洗浄剤に関する。

$R^{1a}-CH(R^{2a})-O-(EO)_{x1}-H$　（ａ－１）

（式中、R^{1a}、R^{2a}は、それぞれアルキル基であり、かつ、R^{1a}とR^{2a}の炭素数の和は９以上１５以下であり、R^{1a}とR^{2a}の炭素数の差が０以上３以下であり、ＥＯはオキシエチレン基を示し、ｘ１はオキシエチレン基の平均付加モル数を示し、ｘ１は１以上６以下の数である。）

$R^{1b}-CH(R^{2b})-O-(EO)_{x2}-H$　（ｂ－１）

$R^{3b}-CH(R^{4b})-O-(EO)_{x3}(PO)_{y1}-H$　（ｂ－２）

（式（ｂ－１）、（ｂ－２）中、R^{1b}、R^{2b}、R^{3b}及びR^{4b}はそれぞれ炭素数１以上１４以下のアルキル基を示し、かつ、R^{1b}とR^{2b}の炭素数の和とR^{3b}とR^{4b}の炭素数の和はそれぞれ９以上１５以下であり、ＥＯはオキシエチレン基、ＰＯはオキシプロピレン基を示し、ｘ２、ｘ３はオキシエチレン基の平均付加モル数を示し、それぞれ６超１７以下の数であり、ｙ１はオキシプロピレン基の平均付加モル数を示し、ｙ１は、０超６未満を満たす数であり、$(EO)_{x3}(PO)_{y1}$は、ブロック付加でもランダム付加でもよい。）
【０００９】
また、本発明は、上記の土壌用洗浄剤を含む処理液を、土壌に接触させる土壌の処理方法であって、
前記処理液中の（Ａ）成分と（Ｂ）成分の合計濃度が０．５質量％以上である、
土壌の処理方法に関する。
【発明の効果】
【００１０】
本発明によれば、油類で汚染された土壌から効率良く油類を洗浄できる優れた洗浄力を有する土壌用洗浄剤を提供することができる。
【発明を実施するための形態】
【００１１】

本発明者らは、非イオン界面活性剤のアルキル構造が直鎖型でなく分岐型とすること、尚且つ、オキシエチレン基（ＥＯ）の平均付加モル数が異なる２種の非イオン界面活性剤を所定の割合で含む土壌用洗浄剤が優れた洗浄力を有することを見出した。

このような効果が発現する理由は必ずしも定かではないが、以下のように推測される。アルキル構造が分岐型である非イオン界面活性剤は、嵩高い構造である直鎖型に比べ土壌中の油類に対して馴染み易くなること、さらに、馴染みやすい分岐型の中でもＥＯの平均付加モル数の低い非イオン界面活性剤は、土壌中の油類に作用して落としやすい汚れに改質する改質作用を有し、ＥＯの平均付加モル数の高い非イオン界面活性剤は、土壌中の油類を水へ拡散させる乳化促進作用を有していると考えられる。そして、分岐構造を有しながらＥＯの平均付加モル数の低い非イオン界面活性剤と、ＥＯの平均付加モル数の高い非イオン界面活性剤とを所定の割合で含むことで、改質作用と乳化促進作用の相乗効果により土壌用洗浄剤の洗浄力を向上させると考えられる。

【００１２】

本発明の土壌用洗浄剤は、（Ａ）下記一般式（ａ－１）で示される非イオン界面活性剤〔以下（Ａ）成分という〕と、（Ｂ）下記一般式（ｂ－１）または（ｂ－２）で示される非イオン界面活性剤〔以下（Ｂ）成分という〕と、を含む。

本発明の土壌用洗浄剤は、（Ａ）成分と（Ｂ）成分を配合してなる土壌用洗浄剤であってもよい。

【００１３】

（Ａ）成分は、一般式（ａ－１）で表される化合物である。（Ａ）成分は、一般式（ａ－１）で表される化合物から選択される１種の化合物の単独使用又は２種以上の化合物の併用が可能である。

$R^{1a}-CH(R^{2a})-O-(EO)_{x1}-H$　（ａ－１）

（式中、R^{1a}、R^{2a}は、それぞれアルキル基であり、かつ、R^{1a}とR^{2a}の炭素数の和は９以上１５以下であり、R^{1a}とR^{2a}の炭素数の差が０以上３以下であり、ＥＯはオキシエチレン基を示し、ｘ１はオキシエチレン基の平均付加モル数を示し、ｘ１は１以上６以下の数である。）

【００１４】

R^{1a}とR^{2a}の炭素数の和は、土壌中の油類への馴染み易さの観点から、９以上であり、より好ましくは１０以上、さらに好ましくは１１以上、さらに好ましくは１２以上、そして、洗浄剤中での安定性の観点から、１５以下であり、より好ましくは１４以下である。

【００１５】

R^{1a}とR^{2a}の炭素数の差は、土壌中の油類へ馴染み易くなるアルキル鎖バランスの観点から、０以上３以下であり、好ましくは０以上２以下であり、より好ましくは０又は１であり、さらに好ましくは０である。

【００１６】

オキシエチレン基の平均付加モル数ｘ１は、土壌中の油類への馴染み易さの観点から、１以上であり、好ましくは３以上、より好ましくは４以上、そして、６以下であり、好ましくは５以下である。

【００１７】

（Ａ）成分としては、アルコールアルコキシレートが好ましく、分岐鎖アルコールエトキシレートがより好ましい。

【００１８】

本発明では、（Ａ）成分として、ＨＬＢの値が７以上１１以下であるものが、土壌中の油類への馴染み易さの観点から好ましく使用できる。ここで、ＨＬＢ値は、グリフィン法（ＨＬＢ＝２０×親水部の式量の総和／分子量）によるものである。以下、特に断りがない限り化合物のＨＬＢは、グリフィン法によるものである。このような（Ａ）成分の一例をあげれば、分岐鎖第２級アルコールエトキシレート３モル付加物（ＨＬＢ＝７．９）、分岐鎖第２級アルコールエトキシレート５モル付加物（ＨＬＢ＝１０．５）等が挙げられる。

【００１９】
（Ｂ）成分は、下記一般式（ｂ－１）又は（ｂ－２）で表される化合物である。（Ｂ）成分は、一般式（ｂ－１）又は（ｂ－２）で表される化合物から選択される１種の化合物の単独使用又は２種以上の化合物の併用が可能である。

$R^{1b}-CH(R^{2b})-O-(EO)_{x2}-H$　（ｂ－１）

$R^{3b}-CH(R^{4b})-O-(EO)_{x3}(PO)_{y1}-H$　（ｂ－２）

（式（ｂ－１）、（ｂ－２）中、R^{1b}、R^{2b}、R^{3b}及びR^{4b}はそれぞれ炭素数１以上１４以下のアルキル基を示し、かつ、R^{1b}とR^{2b}の炭素数の和とR^{3b}とR^{4b}の炭素数の和はそれぞれ９以上１５以下であり、ＥＯはオキシエチレン基、ＰＯはオキシプロピレン基を示し、ｘ２、ｘ３はオキシエチレン基の平均付加モル数を示し、それぞれ６超１７以下の数であり、ｙ１はオキシプロピレン基の平均付加モル数を示し、ｙ１は０超６未満を満たす数であり、$(EO)_{x3}(PO)_{y1}$は、ブロック付加でもランダム付加でもよい。）

【００２０】
R^{1b}、R^{2b}、R^{3b}及びR^{4b}の炭素数は、土壌中の油類を水へ拡散させる乳化促進作用の観点から、それぞれ１以上であり、好ましくは３以上、より好ましくは５以上、そして、除去した油類の土壌への再付着防止の観点から、それぞれ１４以下であり、好ましくは１０以下、より好ましくは７以下、さらに好ましくは６又は７である。

【００２１】
R^{1b}とR^{2b}の炭素数の和及びR^{3b}とR^{4b}の炭素数の和は、土壌中の油類を水へ拡散させる乳化促進作用の観点から、それぞれ９以上であり、好ましくは１０以上、より好ましくは１１以上、さらに好ましくは１２以上、そして、除去した油類の土壌への再付着防止の観点から、それぞれ１５以下であり、好ましくは１４以下である。

【００２２】
オキシエチレン基の平均付加モル数ｘ２、ｘ３は、土壌中の油類を水へ拡散させる乳化促進作用の観点から、それぞれ６超であり、好ましくは７以上、そして、除去した油類の土壌への再付着防止の観点から、それぞれ１７以下であり、好ましくは１３以下、より好ましくは９以下である。

【００２３】
オキシプロピレン基の平均付加モル数ｙ１は、土壌中の油類を水へ拡散させる乳化促進作用の観点から、０超であり、好ましくは２以上、より好ましくは３以上、そして、除去した油類の土壌への再付着防止の観点から、６未満であり、好ましくは５以下である。

【００２４】
（Ｂ）成分としては、アルコールアルコキシレートが好ましく、分岐鎖アルコールアルコキシレートがより好ましい。

【００２５】
本発明では、（Ｂ）成分として、ＨＬＢの値が７以上１６未満であるものが、土壌中の油類を水へ拡散させる乳化促進作用の観点から好ましく使用できる。ここで、ＨＬＢ値は、グリフィン法によるものである。このような（Ｂ）成分の一例をあげれば、分岐鎖第２級アルコールエトキシレート９モル付加物（ＨＬＢ＝１３．３）、分岐鎖第２級アルコールアルコキシレート（エチレンオキシド：７モル、プロピレンオキシド：４．５モル付加物）（ＨＬＢ＝８．０）等が挙げられる。

【００２６】
本発明の土壌用洗浄剤は、（Ｃ）炭素数４以上８以下のオレフィンから選ばれる１種とマレイン酸との共重合体から選択される１種以上の共重合体〔以下（Ｃ）成分という〕を含んでもよい。（Ｃ）成分は、前記オレフィン及びマレイン酸以外の単量体を含んでもよい。

【００２７】
（Ｃ）成分は、濃縮製品を形成する上で必要な製剤化の観点から、ジイソブチレン／マレイン酸共重合体がより好ましい。

【００２８】
（Ｃ）成分の重量平均分子量は、剥離した油類の再付着防止、及び非イオン界面活性剤の洗浄力補助の観点から、０．５万以上が好ましく、より好ましくは１．５万以上、さらに好ましくは２．０万以上であり、そして、製剤化の観点から、３．０万以下が好ましく、より好ましくは２．８万以下、さらに好ましくは２．６万以下である。この重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによりポリエチレングリコール換算で測定されたものである。
【００２９】
（Ｃ）成分の重量平均分子量は、以下の方法で測定できる。
・標準物質：東ソー株式会社製　標準ポリエチレンオキサイド
ジーエルサイエンス社製　標準ポリエチレングリコール
・カラム：東ソー株式会社製　Ｇ４０００ＰＷＸＬ＋Ｇ２５００ＰＷＸＬ
２本つなぎ
・検出：ＲＩ
・流速：１．０ｍＬ／ｍｉｎ．
・注入量：２００μＬ
・温度：４０℃
・溶離液：０．２Ｍ－リン酸バッファー／アセトニトリル＝７０／３０（体積比）
【００３０】
（Ｃ）成分は、塊となった土壌をほぐし剥離した油類の再付着を防止すると共に、非イオン界面活性剤の油類の剥離及び乳化作用の効果を高める働きをするものである。（Ｃ）成分は、１０モル％以上９０モル％以下のマレイン酸である単量体から構成される共重合体又はその塩が挙げられる。特に、油類の再付着防止や乳化作用の点から全単量体の３０モル％以上７０モル％以下をマレイン酸で構成することが好ましい。
【００３１】
（Ｃ）成分は、炭素数４以上８以下のオレフィン（好ましくはジイソブチレン）／マレイン酸のモル比は、２／８以上８／２以下が好ましく、３／７以上７／３以下がより好ましく、４／６以上６／４以下がさらに好ましい。
【００３２】
本発明の土壌用洗浄剤は、水を含むことができる。本発明の土壌用洗浄剤は、（Ａ）成分、（Ｂ）成分及び（Ｃ）成分を除いた残部が水であってよい。
【００３３】
本発明の土壌用洗浄剤は、洗浄性及び洗浄に必要な洗浄液の使用量低減の観点から、使用時に、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の合計含有量が、土壌用洗浄剤中０．５質量％以上で用いられ、好ましくは０．８質量％以上、より好ましくは１．０質量％以上、さらに好ましくは１．２質量％以上、さらに好ましくは１．５質量％以上で用いられ、そして、洗浄性及び洗浄剤コストを高騰させないための観点から、好ましくは１００質量％以下、より好ましくは７０質量％以下、さらに好ましくは５０質量％以下、さらに好ましくは３０質量％以下、さらに好ましくは１５質量％以下、さらに好ましくは１２質量％以下、さらに好ましくは１０．０質量％以下、さらに好ましくは５．０質量％以下、さらに好ましくは３．０質量％以下で用いられる。
【００３４】
また、本発明の土壌用洗浄剤は、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の合計含有量が、現地への輸送コストの観点から、土壌用洗浄剤中３０質量％以上が好ましく、より好ましくは５０質量％以上、さらに好ましくは７０質量％以上であり、そして、透明均一混合及び長期保存安定性の観点から、１００質量％以下が好ましく、より好ましくは９５質量％以下、さらに好ましくは９０質量％以下、さらに好ましくは８５質量％以下、さらに好ましくは８０質量％以下である。当該（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の合計含有量は、本発明の土壌用洗浄剤の製剤時における合計含有量であってもよい。
【００３５】

（Ａ）成分の含有量と（Ｂ）成分の含有量の質量比である（Ａ）／（Ｂ）は、土壌中の油類を水へ拡散させる乳化促進作用強化の観点から、９５／５以下であり、好ましくは９０／１０以下、より好ましくは８５／１５以下、そして、土壌中の油類への馴染み易さ強化の観点から、５０／５０以上であり、好ましくは６０／４０以上、より好ましくは７５／２５以上である。

【００３６】

本発明の土壌用洗浄剤中、（Ａ）成分と（Ｂ）成分の組合せ比によるＨＬＢ、すなわち（Ａ）成分のＨＬＢと（Ｂ）成分のＨＬＢの加重平均が、９．５以上１２．０未満のものが、油類で汚染された土壌からの効率の良い油類除去の観点から、好ましく使用することができる。（Ａ）成分と（Ｂ）成分の組合せ比によるＨＬＢ（ＨＬＢの加重平均）は、（Ａ）成分の含有量（質量）と（Ａ）成分のグリフィン法によるＨＬＢの積と、（Ｂ）成分の含有量（質量）と（Ｂ）成分のグリフィン法によるＨＬＢの積との和を、（Ａ）成分と（Ｂ）成分の合計含有量（質量）で割った値である。

【００３７】

本発明の土壌用洗浄剤が（Ｃ）成分を含む場合、剥離した油類の再付着防止及び非イオン界面活性剤の洗浄力補助の観点から、使用時に、土壌用洗浄剤中（Ｃ）成分の含有量が、０．０３質量％以上で用いられることが好ましく、より好ましくは０．０５質量％以上、さらに好ましくは０．０７質量％以上で用いられ、そして、洗浄剤コスト低減の観点から、０．３質量％以下で用いられることが好ましく、より好ましくは０．２質量％以下、さらに好ましくは０．１質量％以下で用いられる。

【００３８】

本発明の土壌用洗浄剤が（Ｃ）成分を含む場合、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分と（Ｃ）成分との複合効果と乳化力による洗浄力の観点から、（Ａ）成分と（Ｂ）成分の合計含有量と（Ｃ）成分の含有量との質量比（Ａ＋Ｂ）／Ｃは、７．５以上が好ましく、１５以上がより好ましく、そして、３０以下が好ましく、１９以下がより好ましい。

【００３９】

本発明の土壌用洗浄剤の２０℃におけるｐＨは、複合汚染として想定される重金属等の土壌からの溶出の観点から、好ましくは６以上、より好ましくは６．５以上、そして、８以下が好ましく、より好ましくは７．５以下である。

【００４０】

本発明の土壌用洗浄剤の使用時におけるｐＨは、複合汚染として想定される重金属等の土壌からの溶出の観点から、好ましくは６以上、より好ましくは６．５以上、そして、８以下が好ましく、より好ましくは７．５以下である。本発明の土壌用洗浄剤の使用時におけるｐＨは、使用時の温度におけるｐＨであってよい。

【００４１】

本発明の土壌用洗浄剤は、任意成分として、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分以外の他の界面活性剤や、消泡剤、一液化剤、防腐剤等を含んでも良い。

【００４２】

（Ａ）成分及び（Ｂ）成分以外の他の界面活性剤としては、例えば、アニオン界面活性剤が挙げられる。

【００４３】

本発明の土壌用洗浄剤は、洗浄性の観点から、全界面活性剤中（Ａ）成分と（Ｂ）成分の合計含有量（質量％）が、８０質量％以上が好ましく、より好ましくは９０質量％以上、さらに好ましくは９５質量％以上であり、そして、１００質量％以下が好ましい。本発明の土壌用洗浄剤は、全界面活性剤中（Ａ）成分と（Ｂ）成分の合計含有量が１００質量％、すなわち、界面活性剤が（Ａ）成分と（Ｂ）成分からなる土壌用洗浄剤であってもよい。

【００４４】

本発明は、（Ａ）一般式（ａ－１）で表される非イオン界面活性剤と、（Ｂ）一般式（ｂ－１）または（ｂ－２）で表される非イオン界面活性剤と、を、（Ａ）成分と（Ｂ）成

分の質量比である（Ａ）／（Ｂ）が、９５／５以下５０／５０以上で、配合する工程を有する土壌用洗浄剤の製造方法を提供する。

$R^{1a}-CH(R^{2a})-O-(EO)_{x1}-H$　（ａ－１）

（式中、R^{1a}、R^{2a}は、それぞれアルキル基であり、かつ、R^{1a}とR^{2a}の炭素数の和は９以上１５以下であり、R^{1a}とR^{2a}の炭素数の差が０以上３以下であり、ＥＯはオキシエチレン基を示し、ｘ１はオキシエチレン基の平均付加モル数を示し、ｘ１は１以上６以下の数である。）

$R^{1b}-CH(R^{2b})-O-(EO)_{x2}-H$　（ｂ－１）

$R^{3b}-CH(R^{4b})-O-(EO)_{x3}(PO)_{y1}-H$　（ｂ－２）

（式（ｂ－１）、（ｂ－２）中、R^{1b}、R^{2b}、R^{3b}及びR^{4b}はそれぞれ炭素数１以上１４以下のアルキル基を示し、かつ、R^{1b}とR^{2b}の炭素数の和とR^{3b}とR^{4b}の炭素数の和はそれぞれ９以上１５以下であり、ＥＯはオキシエチレン基、ＰＯはオキシプロピレン基を示し、ｘ２、ｘ３はオキシエチレン基の平均付加モル数を示し、それぞれ６超１７以下の数であり、ｙ１はオキシプロピレン基の平均付加モル数を示し、ｙ１は、０超６未満を満たす数であり、$(EO)_{x3}(PO)_{y1}$は、ブロック付加でもランダム付加でもよい。）

【００４５】

本発明の土壌用洗浄剤の製造方法では、任意に（Ｃ）成分を配合してもよい。本発明の土壌用洗浄剤の製造方法における（Ａ）成分、（Ｂ）成分及び（Ｃ）成分は、本発明の土壌用洗浄剤で述べた事項を適宜適用することができる。土壌用洗浄剤の（Ａ）成分、（Ｂ）成分及び（Ｃ）成分等の具体例、好ましい例などは、前記した土壌用洗浄剤と同じである。また、土壌用洗浄剤における含有量を配合量に置き換えて適用することができる。

【００４６】

本発明は、本発明の土壌用洗浄剤を含む処理液を、土壌に接触させる土壌の処理方法であって、この処理液中の（Ａ）成分と（Ｂ）成分の合計濃度が０．５質量％以上である、土壌の処理方法を提供する。本発明の処理液は、本発明の土壌用洗浄剤であっても、本発明の土壌用洗浄剤を水等の溶媒で薄めたものであってもよい。すなわち、本発明の土壌用洗浄剤は、直接あるいは水等の溶媒で希釈して使用することができる。

【００４７】

本発明の土壌の処理方法において、土壌と接触させる処理液は、（Ａ）成分と（Ｂ）成分と、を含み、（Ａ）成分の含有量と（Ｂ）成分の含有量の質量比である（Ａ）／（Ｂ）が、９５／５以下５０／５０以上であってよい。

【００４８】

本発明の土壌の処理方法は、例えば、土壌を移動させずに土壌を洗浄する原位置洗浄、掘削した土壌を洗浄する掘削除去洗浄等に適用できる。なお、本発明の土壌の処理方法で用いられる処理液の（Ａ）成分、（Ｂ）成分及び（Ｃ）成分等の具体例、好ましい例、使用時における含有量などは、前記した土壌用洗浄剤と同じである。

【００４９】

土壌の洗浄では、本発明の処理液を土壌に接触させることで土壌の洗浄が行われる。例えば、汚染土壌に処理液を散布したり、処理液を循環又は通過させて処理液を土壌に接触させたりすることで、土壌の洗浄が行われる。処理液を循環又は通過させる際、処理液が循環又は通過する流路の一部が洗浄対象となる土壌であっても良い。例えば、原位置洗浄の場合には、汚染した土壌を通るように処理液を流通させて土壌の洗浄が行われる。より具体的には、処理液を土壌に注入し、注入された処理液を揚水することで、処理液が汚染した土壌を通るように流通して土壌の洗浄が行われる。

【００５０】

また、対象の土壌に土壌用洗浄剤あるいは溶媒と土壌用洗浄剤を添加し、良く混合後、洗浄土を分離し、乾燥させる方法を用いることができる。

【００５１】

本発明の土壌用洗浄剤は、（Ａ）成分や（Ｂ）成分といった機械力が働かない洗浄条件

下においても油類に馴染みやすい成分が効率的に油を剥離し洗浄液中に乳化分散させることが可能なので、通水・揚水洗浄に好適に使用することができる。そのため、本発明の土壌用洗浄剤は、本発明の処理液を土壌に注入し、注入した処理液を揚水して、土壌に処理液を通水させて洗浄処理を行う原位置洗浄に好ましく使用することができる。

【００５２】

土壌の処理で用いられる処理液中、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の合計濃度は、洗浄性及び洗浄に必要な洗浄液の使用量低減の観点から、０．５質量％以上であり、好ましくは０．８質量％以上、より好ましくは１．０質量％以上、さらに好ましくは１．２質量％以上、さらに好ましくは１．５質量％以上であり、そして、洗浄性及び洗浄剤コストを高騰させないための観点から、好ましくは１００質量％以下、より好ましくは７０質量％以下、さらに好ましくは５０質量％以下、さらに好ましくは３０質量％以下、さらに好ましくは１５質量％以下、さらに好ましくは１２質量％以下、さらに好ましくは１０．０質量％以下、さらに好ましくは５．０質量％以下、さらに好ましくは３．０質量％以下である。

【００５３】

土壌の処理で用いられる処理液は、（Ａ）成分と（Ｂ）成分の質量比である（Ａ）／（Ｂ）は、土壌中の油類を水へ拡散させる乳化促進作用強化の観点から、９５／５以下であり、好ましくは９０／１０以下、より好ましくは８５／１５以下であり、そして、土壌中の油類への馴染み易さ強化の観点から、５０／５０以上であり、好ましくは６０／４０以上、より好ましくは７５／２５以上である。

【００５４】

土壌の処理で用いられる処理液中、（Ｃ）成分の含有量は、剥離した油類の再付着防止及び非イオン界面活性剤の洗浄力補助の観点から、０．０３質量％以上が好ましく、０．０５質量％以上がより好ましく、０．０７質量％以上がさらに好ましく、そして、洗浄剤コスト低減の観点から、０．３質量％以下が好ましく、０．２質量％以下がより好ましく、０．１質量％以下がさらに好ましい。

【００５５】

本発明によって洗浄される汚染物質は、各種難水溶性の有機化合物であり、特に、原油、その加工品である石油系炭化水素類（ガソリン、灯油、軽油、重油、燃料油、機械油）等が挙げられる。とりわけ、本発明の土壌用洗浄剤は、軽油に対して優れた洗浄性を有するので、軽油で汚染された土壌の洗浄に好適に用いることができる。なお、重油にも軽油が含まれるので、本発明の効果は重油その他軽油を含む石油系炭化水素等でも得られるものと考えられる。

【００５６】

対象となる土壌は、ガソリンスタンドや工場跡地等の油類が漏出した土壌、産業廃棄物の不法投棄によって汚染された土壌、ジェット燃料漏れによる汚染が頻繁に起きていた飛行場跡地、石油タンカーからの漏出によって汚染された土壌・砂浜等が挙げられる。本発明の土壌用洗浄剤は、有機質土、砂質土、粘性土等の洗浄に使用され、とりわけ、砂質土の洗浄に好適に使用することができる。

【実施例】

【００５７】

実施例及び比較例で用いた（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の詳細を、それぞれ表１、２に示す。（Ａ’）成分及び（Ｂ’）成分は、それぞれ（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の比較成分である。表１のR^{1a}、R^{2a}及び表２のR^{1b}～R^{4b}は、それぞれ直鎖のアルキル基である。

【００５８】

【表１】

		一般式（ａ－１）の構造					HLB
		R^{1a}の炭素数	R^{2a}の炭素数	R^{1a}とR^{2a}の炭素数の和	R^{1a}とR^{2a}の炭素数の差	x1	
（A）成分	A-1	6	6	12	0	5	10.5
（A′）成分	A′-1	12	0※	12	－	6	10.5

※A'-1は、一般式（ａ－１）においてR^{2a}をHに置き換えた化合物（直鎖のアルキル基を有する化合物）であるが、便宜的にR^{2a}を０としている。

【００５９】
【表２】

表2（ａ）

		一般式（ｂ－１）の構造					HLB
		R^{1b}の炭素数	R^{2b}の炭素数	R^{1b}とR^{2b}の炭素数の和	R^{1b}とR^{2b}の炭素数の差	x2	
（B）成分	B-1	6	6	12	0	7	12.1
	B-2	6	6	12	0	9	13.3
	B-3	6	6	12	0	12	14.5
	B-4	6	6	12	0	15	15.3
（B′）成分	B′-1	12	0※	12	－	9	13.6
	B′-2	6	6	12	0	40	18.0

※B'-1は、一般式（ｂ－１）においてR^{2b}をHに置き換えた化合物（直鎖のアルキル基を有する化合物）であるが、便宜的にR^{2b}を０としている。

表2（ｂ）

		一般式（ｂ－２）の構造						HLB
		R^{3b}の炭素数	R^{4b}の炭素数	R^{3b}とR^{4b}の炭素数の和	R^{3b}とR^{4b}の炭素数の差	x3	y1	
（B）成分	B-5	6	6	12	0	7	2.5	9.4
	B-6	6	6	12	0	7	4.5	8.0
	B-7	6	6	12	0	9	5.0	8.9
	B-8	6	6	12	0	12	3.0	11.7
（B′）成分	B'-3	6	6	12	0	5	3.5	7.1

【００６０】
（Ｃ）成分
・Ｃ－１　ジイソブチレン／マレイン酸共重合体（ナトリウム塩）（分子量：２．５万、ジイソブチレン／マレイン酸のモル比：５０モル％／５０モル％）（有効成分の含有量が２５質量％のものを用いた、表では有効成分濃度を示す。）
【００６１】
表１の（Ａ）成分、表２の（Ｂ）成分又は上記（Ｃ）成分を使用して、表３または表４に示す処理液を調製し、モデル汚染土壌による洗浄試験を行った。なお、実施例、比較例の処理液において残部は水である。また、表３、４において、処理液が（Ａ’）成分や（Ｂ’）成分を含む場合、（Ａ’）成分及び（Ｂ’）成分をそれぞれ（Ａ）成分及び（Ｂ）成分とみなして、（Ａ）＋（Ｂ）や（Ａ）／（Ｂ）を算出した。

【００６２】
（１）モデル汚染土壌
７号珪砂（三河珪石株式会社製）に軽油を１質量％添加し、ハンディーミキサーで十分に均一になるまで撹拌・混合したものを模擬汚染珪砂として使用した。
【００６３】
（２）通水洗浄試験方法
３０ｍｌ注射シリンジ（テルモシリンジ）に模擬汚染珪砂（２０ｇ）を詰め、シリンジのピストン部で押し込んで圧密した。
チューブポンプの出側を模擬汚染珪砂が詰められたシリンジの注射針をつける部分につなぎ、チューブポンプの入側から処理液をシリンジ内に一定の速度で注入した。チューブポンプによる処理液の流量は、１時間あたり２．５ｍｌに調整して試験を行った。
通水洗浄試験では、珪砂の空隙に処理液が注入される時間は２．５時間であるため、１回の注入時間を２．５時間に設定した。処理液の注入回数は、珪砂の空隙に処理液を貯めるまではカウントせず、珪砂を通り越してからカウントした。通水洗浄試験では、注入回数１回の通水洗浄試験後に下記（３）の評価方法で示す洗浄率を算出して、洗浄力の評価を行った。
【００６４】
（３）評価方法
通水洗浄試験後の珪砂から残留軽油をジクロロメタンで抽出し、ガスクロマトグラフィー（アジレント・テクノロジー（株）製　６８５０Ａ）を用いて残留軽油のＴＰＨ濃度（全石油系炭化水素濃度）を測定した。また、通水洗浄試験を行っていない模擬汚染珪砂（２０ｇ）について、通水洗浄試験後の珪砂と同様の方法でＴＰＨ濃度を測定し、洗浄前軽油のＴＰＨ濃度とした。そして、下記の式に基づいて、残留軽油のＴＰＨ濃度（ｐｐｍ）と洗浄前軽油のＴＰＨ濃度（ｐｐｍ）から洗浄率（％）を算出した。結果を表３、４に示す。洗浄率が高いほど、優れた洗浄力を有する土壌用洗浄剤である。
洗浄率（％）＝［（洗浄前軽油のＴＰＨ濃度－ 残留軽油のＴＰＨ濃度）／ 洗浄前軽油のＴＰＨ濃度］×１００
【００６５】

【表３】

処理液			実施例												
配合量（質量%）			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	(A)成分	A-1	1.2	1.2	1.2	1.2	0.9	0.75	1.425	1.2	1.2	1.2	1.2	0.8	0.4	1.2
	(B)成分	B-1	0.3													
		B-2		0.3			0.6	0.75	0.075					0.2	0.1	0.3
		B-3			0.3											
		B-4				0.3										
		B-5								0.3						
		B-6									0.3					
		B-7										0.3				
		B-8											0.3			
	(A')成分	A'-1														
	(B')成分	B'-1														
		B'-2														
		B'-3														
	(C)成分	C-1														0.08
	水		残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
	合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(A)+(B) (質量%)			1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.0	0.5	1.5
(A)/(B) (質量比)			80/20	80/20	80/20	80/20	60/40	50/50	95/5	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20
HLB (加重平均)			10.8	11.1	11.3	11.5	11.6	11.9	10.8	10.3	10.0	10.2	10.7	11.1	11.1	11.1
洗浄率 (%)			64	80	68	67	64	62	60	66	81	68	60	63	60	93

【００６６】

【表４】

処理液			実施例		比較例											
			15	16	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
配合量（質量%）	(A)成分	A-1	2.0	8.0	1.2	1.5	0.6	0.3		2.0	1.0	1.0	0.5	1.2		0.32
	(B)成分	B-1														
		B-2	0.5	2.0			0.9	1.2	1.5							0.08
		B-3														
		B-4								0.08	0.04	0.02	0.02			
		B-5														
		B-6														
		B-7														
		B-8														
	(A')成分	A'-1													1.2	
	(B')成分	B'-1													0.3	
		B'-2			0.3											
		B'-3												0.3		
	(C)成分	C-1														
	水		残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
	合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(A)+(B) (質量%)			2.5	10.0	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	2.08	1.04	1.02	0.52	1.5	1.5	0.4
(A)/(B) (質量比)			80/20	80/20	80/20	100/0	40/60	20/80	0/100	96/4	96/4	98/2	96/4	80/20	80/20	80/20
HLB (加重平均)			11.1	11.1	12.0	10.5	12.2	12.7	13.3	10.7	10.7	10.6	10.7	9.8	11.1	11.1
洗浄率 (%)			100	98	49	32	37	46	42	46	17	15	17	53	48	45

フロントページの続き

(51)国際特許分類		FI		
C09K 17/14 (2006.01)		C09K	17/14	H
C09K 17/18 (2006.01)		C09K	17/18	H
B09C 1/02 (2006.01)		B09C	1/02	

(56)参考文献 特開２００９－１３２９０５（ＪＰ，Ａ）
特開２０１９－１８２９３６（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－０８１２９８（ＪＰ，Ａ）
特開昭５８－０６３８００（ＪＰ，Ａ）
特開２０１０－２３５８０１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野 (Int.Cl.，ＤＢ名)

Ｃ１１Ｄ １／００－ １９／００
Ｂ０９Ｃ １／００－ １／１０
Ｂ０９Ｂ １／００－ ５／００
Ｃ０９Ｋ ３／３２
Ｃ０９Ｋ １７／１４