

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-37426

(P2010-37426A)

(43) 公開日 平成22年2月18日(2010.2.18)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C 1 1 D 1/72 (2006.01)		C 1 1 D 1/72	4 D 0 7 7
C 0 8 G 65/28 (2006.01)		C 0 8 G 65/28	4 H 0 0 3
B 0 1 F 17/52 (2006.01)		B 0 1 F 17/52	4 H 0 0 6
C 0 7 C 41/03 (2006.01)		C 0 7 C 41/03	4 J 0 0 5
C 0 7 C 43/23 (2006.01)		C 0 7 C 43/23	A
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)			

(21) 出願番号	特願2008-201629 (P2008-201629)	(71) 出願人	000000918
(22) 出願日	平成20年8月5日 (2008.8.5)		花王株式会社
			東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1 O号
		(74) 代理人	100087642
			弁理士 古谷 聡
		(74) 代理人	100076680
			弁理士 溝部 孝彦
		(74) 代理人	100091845
			弁理士 持田 信二
		(74) 代理人	100098408
			弁理士 義経 和昌
		(72) 発明者	大田和 康規
			和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会 社研究所内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 ノニオン界面活性剤組成物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】簡便かつAO付加モル数を維持したまま、ポリアルキレングリコール含有量を低減できる、スチレン化フェノールAO付加物を含有するノニオン界面活性剤組成物を製造できる方法を提供する。

【解決手段】触媒の存在下で一般式(1)で表される特定のスチレン化フェノール系化合物とAOとを反応させて、一般式(2)で表される特定のスチレン化フェノールAO付加物を含むノニオン界面活性剤組成物を製造する際に、一般式(1)の化合物とAOを反応させる前に、反応系を昇温且つ減圧して反応系の脱水を行い、その後、更に、反応系中に不活性気体を導入して反応系の脱水を行う。

【選択図】なし

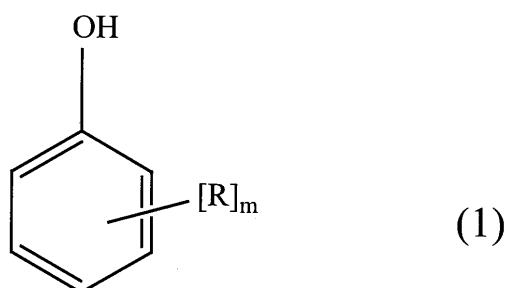
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

反応容器内で、触媒の存在下に、下記一般式(1)で表される化合物とアルキレンオキサイド(以下AO)とを反応させて、下記一般式(2)で表される化合物を含むノニオン界面活性剤組成物を製造する方法であって、

一般式(1)の化合物とAOを反応させる前に、反応系を昇温且つ減圧して反応系の脱水を行い、その後、更に、反応系中に不活性気体を導入して反応系の脱水を行う、製造方法。

【化 1】

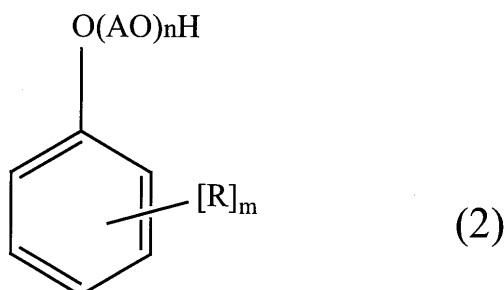


10

20

(式中、Rは、芳香族環上に置換基を有していても良いスチリル基を示し、mは平均付加モル数であって、1 ≤ m ≤ 5の整数である。)

【化 2】



30

(式中、Rは、芳香族環上に置換基を有していても良いスチリル基を示し、mは平均付加モル数であって、1 ≤ m ≤ 5の整数である。AOは炭素数2～4のアルキレンオキシ基を示し、nは平均付加モル数であって、1～20の数である。)

【請求項 2】

一般式(2)中のRがスチリル基、mが2以上3以下の整数、AOがエチレンオキシ基である、請求項1記載の製造方法。

【請求項 3】

請求項1又は2記載の方法で製造したノニオン界面活性剤組成物を含有する洗浄剤。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高品質なノニオン界面活性剤組成物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

現在販売、使用されているノニオン界面活性剤は、大部分がエチレンオキサイド(以下EO)付加型であり、洗浄剤、乳化剤、分散剤、可溶化剤、帯電防止剤、及び濡れ剤など多種多様な用途に使用されている。

50

【 0 0 0 3 】

アルキレンオキサイド（以下 A O ）付加型ノニオン界面活性剤の製造において生成する副生物としてはポリアルキレングリコールがある。とりわけ E O 付加型ノニオン界面活性剤においてはポリエチレングリコール（以下 P E G ）含有量がノニオン界面活性剤の品質を決定する重要な項目の 1 つとなっている。

【 0 0 0 4 】

ノニオン界面活性剤中の P E G の含有量は、外観、界面活性剤の性能、反応の進行などに影響を及ぼすため、出来る限り低減することが望ましい。

【 0 0 0 5 】

P E G の生成量は一般的に E O 付加モル数、及び反応系内の水分量が多くなるほど増加する傾向にある。P E G 低減のためには E O 付加モル数を減らせば良いが、用途別に最適な E O 付加モル数が異なるため、E O 付加モル数を減らすことにより所望の性能が発揮できなくなる可能性がある。そのため、高重合度のノニオン界面活性剤の製造においては系内の水分量低減による P E G の生成抑制の検討がなされている。

10

【 0 0 0 6 】

例えば特許文献 1 には、高重合度、特に E O 付加モル数 4 0 モル以上のノニオン界面活性剤の製造において、系内の水分量を制御することにより P E G 含有量を低減する方法が記載されている。

【特許文献 1】特公昭 4 8 - 3 2 0 0 0 号公報

【発明の開示】

20

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

特許文献 1 によれば、E O 付加モル数 3 0 モル未満において 1 ~ 5 % 程度副生する P E G は品質的に問題ないものとされている。現在汎用的に洗浄剤、乳化剤等に使用されているノニオン界面活性剤の E O 重合度は平均で約 2 0 モル以下であるが、その領域において 5 質量 % 程度の P E G が含有すると、ノニオン界面活性剤の品質として無視できないものであるのが現状である。

【 0 0 0 8 】

特にスチレン化フェノールの E O 付加物においては、P E G 含有量が 1 質量 % を超えると顕著な濁りが発生し、微量の P E G による品質への影響が著しいものとなっている。濁りの発生したものの使用時には加熱して均一溶解させることが必要であり、取り扱い性に問題がある。以上のことから、設定された A O 付加モル数を維持したまま、P E G 含有量を低減できるスチレン化フェノールの E O 付加物の製造方法が望まれている。

30

【 0 0 0 9 】

本発明の課題は、簡便かつ所定の A O 付加モル数を維持したまま、スチレン化フェノール A O 付加物を主とするノニオン界面活性剤組成物中のポリアルキレングリコール含有量を低減できるノニオン界面活性剤組成物の製造方法を提供することにある。ポリアルキレングリコールを低減し、外観の濁りを減らしたノニオン界面活性剤組成物は、取り扱い性向上、及び品質の改善といった面で優位であると考えている。

【課題を解決するための手段】

40

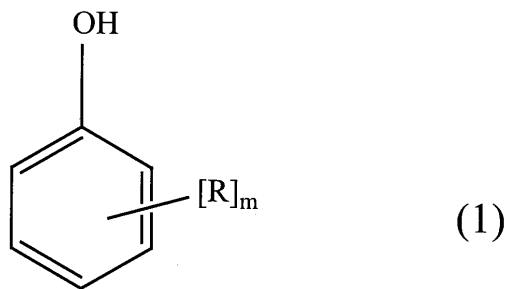
【 0 0 1 0 】

本発明は、反応容器内で、触媒の存在下に、下記一般式（ 1 ）で表される化合物とアルキレンオキサイド（以下 A O ）とを反応させて、下記一般式（ 2 ）で表される化合物を含むノニオン界面活性剤組成物を製造する方法であって、

一般式（ 1 ）の化合物と A O を反応させる前に、反応系を昇温且つ減圧して反応系の脱水を行い、その後、更に、反応系中に不活性気体を導入して反応系の脱水を行う、製造方法に関する。

【 0 0 1 1 】

【化 3】



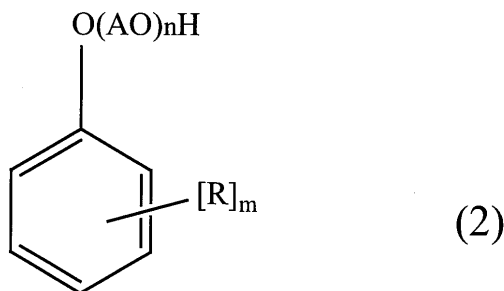
10

【0012】

(式中、Rは、芳香族環上に置換基を有していても良いスチリル基を示し、mは平均付加モル数であって、1 m 5の整数である。)

【0013】

【化 4】



20

【0014】

(式中、Rは、芳香族環上に置換基を有していても良いスチリル基を示し、mは平均付加モル数であって、1 m 5の整数である。AOは炭素数2～4のアルキレンオキシ基を示し、nは平均付加モル数であって、1～20の数である。)

【0015】

30

また、本発明は、上記本発明の方法で製造したノニオン界面活性剤組成物を含有する洗浄剤に関する。

【発明の効果】

【0016】

本発明のノニオン界面活性剤組成物の製造方法は、所定のAO付加モル数を維持したまま、極めて簡便な方法で副生物であるポリアルキレングリコールの副生を抑制出来る。本発明の製造方法によって得られるノニオン界面活性剤組成物は、ポリアルキレングリコール、特にEO付加型ノニオン界面活性剤においてはPEG含有量が少なく、外観の濁りが極めて少ない高品質な製品を提供することが可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

40

【0017】

一般に、活性水素を有する化合物へのAOの付加反応では、反応を行う前に、系内の脱水が行われるが、本発明では、反応系を昇温且つ減圧して反応系の脱水(以下、第1の脱水という)を行い、その後、更に、反応系中に不活性気体を導入して反応系の脱水(以下、第2の脱水という)を行う、いわば2段階の脱水を行うものである。なお、第1の脱水と第2の脱水は便宜上の表現であり、これらが同時に行われても良い。

【0018】

第1の脱水は、一般式(1)の化合物とAOを反応させる前に行う。例えば、反応容器内に上記一般式(1)で表される化合物、及び触媒を投入後、AOを仕込むまでの間に、反応系を昇温且つ減圧して反応系を脱水する。

50

【0019】

一般式(2)で表される化合物は、例えば、オートクレーブにスチレン化フェノールとスチレン化フェノールに対し、0.1～5モル%、更に1.0～3.0モル%のAO付加触媒を仕込み、不活性気体にて反応容器内を置換した後、常温(20)～150の範囲で脱水、AO付加を行うことで製造できる。

【0020】

第1の脱水では、反応系を減圧するが、具体的には反応容器内の気相部の圧力を常圧(101.3kPa)以下にすることで反応系内の水の除去を行う。なお、本明細書においては反応容器内が減圧状態時の圧力を絶対圧力にて記載する。脱水時の圧力としては10kPa以下が好ましく、より好ましくは5kPa以下であり、特に好ましくは2kPa以下である。また、第1の脱水では、反応系を昇温するが、温度(到達温度)としては、常温(20)～150が好ましく、50～140がより好ましく、60～130

10

が更に好ましく、この温度で30分以上減圧にし続けることで反応系内の水の大半を除去することが出来る。第1の脱水は、反応装置や反応原料の量などにもよるが、反応系中の圧力は0.1～5kPa、温度が80～120で行うことが好ましい。第1の脱水は、反応系中の水分量が0.1質量%以下となるまで行うことが好ましい。

【0021】

なお、第1の脱水を行う前に、昇温することなく、反応系中に不活性気体を導入して気相部を置換する操作を行うことが製品の品質面から好ましい。この操作は、本質的に脱水を目的としたものではなく、第2の脱水とは区別されるが、脱水が起こることは排除しない。

20

【0022】

本発明では、第1の脱水とともに、反応系中に不活性気体を導入する第2の脱水を行う。通常、第2の脱水は、第1の脱水の後に行うことが好ましい。第1の脱水にて脱水を行った場合、一定期間を過ぎると、見かけ上、反応系外への水分の排出が認められなくなり、この状態を維持しても、それ以上の脱水は進行しない。本発明では、好ましくはこのような段階で、不活性気体を反応系中に導入して、第2の脱水を行うことで、液相だけでなく気相中に残存する水をほぼ完全に除去することが可能となり、その結果、最終製品中のポリアルキレングリコール含有量を著しく低減することができる。こうした、第2の脱水を行うことが本発明における特徴の一つである。

30

【0023】

一つの好ましい実施形態として、本発明の製造方法は、一般式(1)で表される化合物とAOを反応させる前に、(I)反応系を昇温且つ減圧すること、(II)反応系中に不活性気体を導入すること、次いで(III)反応系中を減圧すること、を行うことで、反応系の脱水を、より高度に行うことができる。(II)と(III)は対をなす操作として繰り返し行うことがさらに好ましい。

【0024】

本発明では、第1の脱水を行うことで反応系中は減圧状態にあり、第2の脱水のために不活性気体を導入することで、反応系中の圧力は上昇する。不活性気体を導入すると、反応系中の水分は不活性気体と共に反応系外に排出されやすくなる。そのため、第2の脱水では、反応容器内の気相部を不活性気体にて充填し(加圧)、その後減圧にして気相部に残存する水分を反応系外に除去することが好ましく、このような加圧、減圧を繰り返すことで、反応容器内気相部の置換、脱水を行うことが好ましい。不活性気体を導入後、減圧にする際は10kPa以下が好ましく、より好ましくは5kPa以下であり、特に好ましくは2kPa以下である。ここでの不活性気体とは一般的には窒素が使用されるが、特に限定されるものではない。なお、第1の脱水により昇温された反応系の温度T1と、第2の脱水の際の反応系の温度T2の関係は製造工程の簡略化という意味からT1がT2に近い、すなわち第1の脱水の際の温度を第2の脱水で維持することが好ましいが、特に制限されるものではなく、それぞれ80～160の範囲にて脱水を行うのが一般的である。

40

【0025】

50

第2の脱水は、反応系中の水分量が0.05質量%以下となるまで行うことが好ましい。

【0026】

本発明では、第1、第2の脱水を行った後、触媒の存在下で一般式(1)で表される化合物とAOとを反応させる(AO付加工程)。

【0027】

AO付加反応に用いられる触媒としては従来既知の酸触媒、アルカリ触媒等が使用可能であるが、触媒の後処理の関係から好ましくはアルカリ触媒である。アルカリ触媒としては水酸化アルカリ金属、アルカリ金属、アルカリ金属のアルコラートなどが挙げられるが、取り扱い性の観点から水酸化アルカリ金属がより好ましい。水酸化アルカリ金属の具体例としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどである。

10

【0028】

AO付加工程においては常温以上の温度領域で付加が可能であるが、反応時間、及び副生成物抑制の観点から100~180で行うのが好ましく、より好ましくは120~170、特に好ましくは140~160である。反応時の反応容器内の圧力としては特に限定されるものではないが、反応性の観点から0.1~1.0MPaで行うのが好ましく、より好ましくは0.1~0.8MPaである。なお、本明細書においては、反応容器内が加圧状態時の圧力をゲージ圧力にて記載する。

【0029】

また、AO付加工程後、気相、及び液相中に残存する未反応のAO、及び揮発性の副生成物の除去を目的とし、反応容器内を減圧にして脱気を行うことが好ましい。この際の圧力としては10kPa以下が好ましく、より好ましくは5kPa以下であり、特に好ましくは2kPa以下である。

20

【0030】

AO付加工程後、必要により脱気を行った後、AO付加触媒の後処理を行うことが好ましい。AO付加触媒の後処理は、特に限定されるものではないが、例えばアルカリ触媒を用いる場合は、反応液に水と塩酸、磷酸等の鉱酸又は酢酸等の有機酸を加えて中和塩とする方法、更に、脱水乾燥し、析出した触媒の塩を濾過により除去する方法、反応液を吸着剤に接触させる吸着除去法、又は水若しくは水及び有機溶媒を用いて反応液から触媒を抽出する水洗除去法、イオン交換樹脂を用いるイオン交換法により触媒を除去する方法等が挙げられる。

30

【0031】

本発明において使用しうる反応装置としては、特に限定されるものではないが、攪拌装置、温度制御装置、自動導入装置を備えていることが望ましい。

【0032】

以上の第1、第2の脱水を行う本発明の具体的な方法の一例を挙げる。まず、反応容器内に、一般式(1)で表される化合物と触媒とを仕込み、昇温なしに不活性気体の導入、減圧の操作を所定回数(例えば1~5回)行い、気相部を不活性気体にて置換した後、反応系を80~120まで昇温し、1~10kPaに減圧し、所定時間(例えば30~60分間)、第1の脱水を行う。次いで、好ましくはこの温度を維持したまま、反応系に不活性気体を導入して、反応系の窒素置換を行い(この時点で反応系の最初の減圧は解かれる)、減圧して、水分と共に不活性気体を反応系外に排出して第2の脱水を行う。第2の脱水における不活性気体の導入(加圧)、減圧は繰り返し〔不活性気体の導入(加圧)と減圧を合わせて1サイクルとして、該サイクルを1~5回〕行うことが好ましい。その後、再度、反応の気相部を不活性気体で置換して、必要に応じて反応系を昇温し、所定圧力(例えば、0.1~0.4MPa)の範囲にてAOを反応系に導入し、AOと一般式(1)で表される化合物との反応を行い、所定時間(例えば30~90分間)熟成を行い、冷却した後、減圧して未反応のAOを除去する。

40

【0033】

本発明に用いられる一般式(1)で表されるスチレン化フェノールは、モノスチレン化

50

フェノール、ジスチレン化フェノール、トリスチレン化フェノール、及びトリ以上のスチレン化フェノールの混合物が一般的であるため、前記一般式(1)に示すmはこれら混合物における、フェノール1モルに対するスチリル基の平均付加モル数を示す数である。前記トリ以上のスチレン化フェノールとはテトラ以上のスチレン化フェノールが混合されていても良いことを示す。

【0034】

また、AOは炭素数2～4のアルキレンオキサイドであり、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドから、ノニオン界面活性剤の用途等を考慮して選定される。AOは、一般式(1)で表される化合物1モルに対して、平均付加モル数が1～20となる量で用いられる。

10

【0035】

前記一般式(2)の化合物は、スチレン化フェノールのアルキレンオキサイド付加物であり、前記の通り、モノ体、ジ体、トリ体及びトリ以上のスチレン化フェノールのアルキレンオキサイド付加物の混合物であり、それぞれを単独で使用してもよいが、洗浄性は分布を持っているほうが良好であることから、通常は混合物を用いるほうが好ましい。

【0036】

前記一般式(2)におけるAOは炭素数2～4のアルキレンオキシ基を示すが、製造時の反応性、及び最終製品の洗浄力といった観点からEOが好ましい。

【0037】

前記一般式(2)におけるnはアルキレンオキサイドの平均付加モル数を示す1～20の数であり、洗浄性の観点から好ましくは5～15、より好ましくは8～15である。

20

【0038】

一般式(2)で表される化合物としては、一般式(2)中のRがスチリル基、mが2以上3以下の整数、AOがエチレンオキシ基の化合物が好ましい。更に、この化合物において、nは、洗浄性の観点から、好ましくは5～15、より好ましくは8～15である。

【0039】

本発明の製造方法により、ポリアルキレングリコール含有量が1質量%以下のノニオン界面活性剤組成物中が得られる。外観の濁りを低減するという観点から、該組成物中のポリアルキレングリコール含有量は、好ましくは0.8質量%以下であり、より好ましくは0.5質量%以下であり、特に好ましくは0.3質量%以下である。このような量に制御するには、反応系内の水分量を0.05%以下にすることが好ましい。ポリアルキレングリコール、中でもPEG量の測定方法は特に限定されるものではないが、例えばゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)法や液体クロマトグラフィー(LC)法などが挙げられ、予め作成した検量線からポリアルキレングリコール量を求めることが出来る。

30

【0040】

以上の方法にて得られたスチレン化フェノールのAO付加物〔一般式(2)の化合物〕を含有するノニオン界面活性剤組成物は、ポリアルキレングリコール含有量が少ない高品質なノニオン界面活性剤組成物であり、洗浄剤として好適であり、外観に濁りが無く、良好な洗浄性、乳化性能を示す。

【実施例】

40

【0041】

実施例1

スチレン化フェノール(平均スチレン付加モル数2)710g、及び48%水酸化カリウム水溶液5.2gを仕込み、10kPa～0.3MPaの間で窒素充填→減圧の操作を5回行い、気相部を窒素にて置換した。その後115℃まで昇温し、1.3kPaにて30分間脱水(第1の脱水)を行った。ついで、この温度を維持したまま、上記と同様の方法にて窒素充填、減圧を5回行って第2の脱水を行った後、最後の減圧操作を行った状態で150℃まで昇温し、再度窒素置換を行った(窒素置換終了時点での反応系中の圧力は常圧)。その後、常圧～0.5MPaの範囲にてEO1286gを160分かけて導入した。EO導入後、30分間熟成を行い、80℃まで冷却した後、4.0kPaで未反応の

50

E Oを除去した。酢酸 2 . 6 gを導入して6 0分間中和し、スチレン化フェノールのE O付加物を含有するノニオン界面活性剤組成物を得た。また、該組成物中のP E G量をG P C法にて測定したところ0 . 1質量%であった。

【 0 0 4 2 】

得られたノニオン界面活性剤組成物の外観を評価した。また、実施例 1において、第 2の脱水を行わない比較例 1、第 1と第 2の脱水を行わない比較例 2についても同様に外観を評価した。なお、外観の評価は2 0 (液温)で行い、目視にて観察した結果を次の3段階にて評価した。結果を表 1に示す。

外観評価基準

- ：濁り無し
- △：濁り有り
- ×：濁り多い

10

【 0 0 4 3 】

【表 1】

	外観(液温20℃)
実施例1	○
比較例1	△
比較例2	×

20

【 0 0 4 4 】

上記の通り、実施例のノニオン界面活性剤組成物はP E G含有量が少なく、濁りが無く、良好な外観を示す。

【 0 0 4 5 】

参考例

実施例 1のノニオン界面活性剤組成物(P E G含有量0 . 1質量%)、及びこれに重量平均分子量1 0 0 0のP E G(P E G 1 0 0 0)を添加してP E G含有を表 2の通りとしたノニオン界面活性剤組成物について、実施例 1と同様に外観の評価を行った。ただし、組成物の液温は5 で評価した。結果を表 2に示す。

30

【 0 0 4 6 】

【表 2】

	PEG含量(質量%)	外観(液温5℃)
参考例1	0.1	○
参考例2	0.5	△
参考例3	0.7	△
参考例4	1.0	×
参考例5	1.5	×

40

【 0 0 4 7 】

上記の通り、P E G量が多くなるに伴って外観の濁りが多くなることが明らかである。本発明により製造されたノニオン界面活性剤組成物はP E G含量が著しく少なく、外観に濁りを生じない。

フロントページの続き

(72)発明者 千葉 圭祐

和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

(72)発明者 福島 哲朗

和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

F ターム(参考) 4D077 AB10 AC01 AC05 BA03 CA11 CA15 DC04Z DC08Z DC13Z DD04X
DD24X DD30X
4H003 AC11 CA16
4H006 AA02 AC43 BA02 BA29 GN06 GP03 GP10
4J005 AA11 BB01