(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4062569号
(P4062569)
(45)発行日　平成20年3月19日(2008.3.19)　(24)登録日　平成20年1月11日(2008.1.11)

(51)Int.Cl.　F I
C01B 15/037 (2006.01)　C01B 15/037 G

請求項の数 6　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願平11-5666
(22)出願日　平成11年1月12日(1999.1.12)
(65)公開番号　特開2000-203813(P2000-203813A)
(43)公開日　平成12年7月25日(2000.7.25)
審査請求日　平成17年4月11日(2005.4.11)

(73)特許権者　596148629
中部キレスト株式会社
大阪府大阪市阿倍野区旭町１丁目２番７－１１０２号
(73)特許権者　592211194
キレスト株式会社
大阪府大阪市阿倍野区旭町１丁目２番７－１１０２号
(74)代理人　100075409
弁理士　植木　久一
(74)代理人　100067828
弁理士　小谷　悦司
(72)発明者　南部　信義
三重県四日市市日永東３丁目３－３　中部キレスト株式会社　四日市工場内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】過酸化水素含有水性液および過酸化水素の安定化法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
安定化剤として、下記一般式［１］で示されるフェニルグリコールエーテル類と、
$C_6H_5O(CH_2CH_2O)_nH$……［１］
（式中、ｎは１～５の整数を表す）
１－ヒドロキシエタン－１，１－ジホスホン酸、ジエチレントリアミンペンタメチレンホスホン酸、およびそれらの塩から選択される少なくとも１つのホスホン酸またはその塩類とを、
総和で０．１重量％以上含有することを特徴とする酸性過酸化水素含有水性液。
【請求項２】
フェニルグリコールエーテル類とホスホン酸またはその塩類とを、総和で０．１～２重量％含有するものである請求項１に記載の酸性過酸化水素含有水性液。
【請求項３】
フェニルグリコールエーテル類と、ホスホン酸またはその塩類との含有比率が、重量比で１０００～１：１～１０００である請求項１または２に記載の酸性過酸化水素含有水性液。
【請求項４】
過酸化水素を含み且つ酸性の水性液中の過酸化水素を安定化する方法であって、
過酸化水素の安定化剤として下記一般式［１］で示されるフェニルグリコールエーテル類と、

$C_6H_5O(CH_2CH_2O)_nH$……［１］
（式中、ｎは１～５の整数を表す）
１－ヒドロキシエタン－１，１－ジホスホン酸、ジエチレントリアミンペンタメチレンホスホン酸、およびそれらの塩から選択される少なくとも１つのホスホン酸またはその塩類とを、総和で０．１重量％以上添加することを特徴とする酸性過酸化水素の安定化法。
【請求項５】
フェニルグリコールエーテル類とホスホン酸またはその塩類とを、総和で０．１～２重量％添加する請求項４に記載の安定化法。
【請求項６】
フェニルグリコールエーテル類と、ホスホン酸またはその塩類とを、重量比で１０００～１：１～１０００の比率で添加する請求項４または５に記載の安定化法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、特定の安定化剤を含有させることによって、特に酸性条件下における過酸化水素の安定性を高めた過酸化水素含有水性液、および該安定化剤を用いて過酸化水素含有水性液中の過酸化水素を安定化する方法に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
過酸化水素は非常に分解し易い化合物であり、特にＦｅ、Ｃｕなどの遷移金属が共存する系では、酸性条件下であっても、これらの遷移金属が触媒となって短期間のうちに分解を起こし酸化活性を失う。そこでこうした問題を解決するため、フェナセチン、脂肪族アルコール、脂肪族アミン、グリコール類、グリコールエーテル類等の各種安定化剤が検討されている。
【０００３】
ところがこれらの安定化剤は、５０℃以上の高温域における安定化効果が不十分であることから、高温域の酸性条件下でも優れた安定化効果を発揮し得るものとして、エチレングリコールフェニルエーテルに代表されるフェニルグリコールエーテル類が提案されている（特開平６－１１５９０９号公報）。しかしながらこの安定化剤でも、長期間保存における安定化効果は依然として十分とは言えない。
【０００４】
【発明が解決しようとする課題】
本発明はこの様な事情に着目してなされたものであって、その目的は、高温の酸性条件下においても優れた安定性を有する過酸化水素含有水性液を提供すると共に、過酸化水素水性液中の過酸化水素を長期間安定に維持し得る様な安定化法を提供することにある。
【０００５】
【課題を解決するための手段】
上記課題を解決することのできた本発明にかかる酸性過酸化水素含有水性液とは、安定化剤として、下記一般式［１］で示されるフェニルグリコールエーテル類と、
$C_6H_5O(CH_2CH_2O)_nH$……［１］
（式中、ｎは１～５の整数を表す）
１－ヒドロキシエタン－１，１－ジホスホン酸、ジエチレントリアミンペンタメチレンホスホン酸、およびそれらの塩から選択される少なくとも１つのホスホン酸またはその塩類とを含有し、
フェニルグリコールエーテル類とホスホン酸またはその塩類とを、総和で０．１重量％以上含有するものであり、これら安定化剤の相乗的作用効果によって安定性を飛躍的に高め、少量添加で十分な長期保存安定性を与えたところに要旨がある。なお本発明は、特にｐＨ６．５以下の酸性水性液中における過酸化水素の安定化に極めて有効に活用できる。
【０００６】
１－ヒドロキシエタン－１，１－ジホスホン酸、ジエチレントリアミンペンタメチレン

ホスホン酸、およびそれらの塩は、単独で使用し得る他、２種以上を併用することができる。

【０００７】

また上記フェニルグリコールエーテル類と、ホスホン酸またはその塩類との好ましい含有比率は、重量比で１０００～１：１～１０００、より好ましくは１００～２：２～１００の範囲であり、またそれらの酸性過酸化水素含有水性液中に占める好ましい含有量は０．１重量％以上、より好ましくは０．１～２重量％の範囲である。

【０００８】

また本発明にかかる安定化法とは、過酸化水素を含み且つ酸性の水性液中の過酸化水素を安定化する方法であって、

過酸化水素の安定化剤として下記一般式［１］で示されるフェニルグリコールエーテル類と、

$C_6H_5O(CH_2CH_2O)_nH$……［１］

（式中、ｎは１～５の整数を表す）

１－ヒドロキシエタン－１，１－ジホスホン酸、ジエチレントリアミンペンタメチレンホスホン酸、およびそれらの塩から選択される少なくとも１つのホスホン酸またはその塩類とを、総和で０．１重量％以上添加することを特徴とするものであって、該水性液中に含まれる過酸化水素の酸化活性を長期的に安定に保つことのできる安定化法である。

【０００９】

【発明の実施の形態】

上記の様に本発明では、酸性の過酸化水素含有水性液中に過酸化水素の安定化剤として特定のフェニルグリコールエーテル類とホスホン酸またはその塩類とを適量含有せしめたところに特徴を有するものであり、これらの複合添加によって高温の酸性条件下においても過酸化水素の酸化活性を長期的に維持することができる。

【００１０】

安定化剤として使用される上記フェニルグリコールエーテル類の具体例としては、例えばエチレングリコールフェニルエーテル、ジエチレングリコールフェニルエーテル、トリエチレングリコールフェニルエーテル、テトラエチレングリコールフェニルエーテル、ペンタエチレングリコールフェニルエーテル等が挙げられるが、これらの中でも特に好ましいのはエチレングリコールフェニルエーテルである。またホスホン酸またはその塩類の中でも、上記フェニルグリコールエーテル類との併用によって特に優れた安定化効果を発揮するのは、ジエチレントリアミンペンタメチレンホスホン酸またはその塩である。なお該塩としては、例えばリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、有機アミン塩等が挙げられるが、最も実用性の高いのはナトリウム塩、カリウム塩である。

【００１１】

安定化剤として併用される上記フェニルグリコールエーテル類とホスホン酸またはその塩類の複合添加効果を有効に発揮させる上で好ましい両成分の配合比率は１０００～１：１～１０００、より好ましくは１００：２～２：１００の範囲であり、上記好適配合比率を外れる場合は、複合安定化剤としての相乗的作用効果が有効に発揮され難くなる。

【００１２】

またこれらの安定化剤の好ましい添加量は、過酸化水素含有水性液中に占める両成分の総含有量で０．１重量％以上、より好ましくは０．１～２重量％の範囲であり、含有量が０．１重量％未満では十分な安定効果が得られ難く、またその複合添加効果は約２重量％で飽和するので、それ以上の添加は経済的に無駄である。

【００１３】

そして本発明では、上記フェニルグリコールエーテル類とホスホン酸またはその塩類とを過酸化水素含有水性液中に適量含有させることにより、その複合添加による相乗的作用効果によって高温・酸性条件下における過酸化水素の安定性を著しく高めることができ、その優れた酸化活性を長期的に維持することが可能となる。

【００１４】

尚本発明においては、安定化剤として使用される上記フェニルグリコールエーテル類とホスホン酸またはその塩類の混合物を調製する際に、可溶化剤として水やアルコール、各種グリコール等の水溶性有機溶剤を使用することも可能である。

【００１５】

また本発明で安定化の対象となる過酸化水素含有水性液は、通常０．１～１０重量％程度の過酸化水素を含有する酸性の水性液であり、過酸化水素単独の水溶液はもとより、その他の成分が含まれていても、過酸化水素の酸化活性低下を効果的に抑えることができるので、酸化性成分として過酸化水素を含む漂白剤、化粧品、化学研磨剤、染毛剤等に幅広く活用することができ、これらの剤に最初から含有させて安定化を図る他、これらの剤を調製する過程で、過酸化水素の添加と同時もしくはその直後に上記２種の安定化剤を添加することによって、これら剤中に含まれる過酸化水素の安定化を図ることも可能である。

【００１６】

特に本発明の前記作用効果は、系中にＦｅ，Ｃｕなどの遷移金属やその化合物の如き被酸化性化合物が含まれている場合でも、過酸化水素の分解を効果的に抑制できるので、被酸化性化合物共存系の過酸化水素含有水性液の安定化に有効である。

【００１７】

【実施例】

次に実施例を挙げて本発明の構成と作用効果をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更して実施することも可能であり、それらも当然本発明の技術的範囲に包含される。

【００１８】

実施例

過酸化水素５．６重量％を含む水溶液に、表１に示す安定化剤を添加した後、これに、Ｆｅ：１ｐｐｍ{ $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$から調製したもの}と、Ｃｕ：１ｐｐｍ{ $CuSO_4 \cdot 5H_2O$から調製したもの}を添加し、H_2SO_4またはＫＯＨでｐＨ３．５に調整した。

【００１９】

この酸性過酸化水素水溶液を６０℃に調整した恒温槽内に静置し、経日による過酸化水素残存率を測定した。結果を表２に示す。なお過酸化水素残存率の測定は、硫酸セリウム（IV）溶液－フェロイン指示薬法を用いて行なった。

【００２０】

【表１】

	実施例 1	実施例 2	参考例 1	実施例 3	実施例 4	実施例 5	参考例 2	実施例 6
過酸化水素	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6
エチレングリコールフェニルエーテル	0.1	0.002	0.037	0.074	0.111	0.1	0.037	0.074
1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸(60%水溶液)	0.002	0.1	0.037	0.074	0.111	—	—	—
ジエチレントリアミンペンタメチレンホスホン酸ナトリウム(60%水溶液)	—	—	—	—	—	0.002	0.037	0.074
精製水	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	
試験液pH(25℃)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5

	比較例							
	参考例 3	実施例 7	1	2	3	4	5	
過酸化水素	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	
フェナセチン	—	—	—	0.05	—	—	—	
85%リン酸	—	—	—	0.002	—	—	—	
エチレングリコールフェニルエーテル	0.004	1.25	—	—	0.1	—	—	
1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸(60%水溶液)	0.004	1.25	—	—	—	0.1	—	
ジエチレントリアミンペンタメチレンホスホン酸ナトリウム(60%水溶液)	—	—	—	—	—	—	0.1	
精製水	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	
試験液pH(25℃)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	

【００２１】
【表２】

	実施例 1	実施例 2	参考例 1	実施例 3	実施例 4	実施例 5	参考例 2	実施例 6	参考例 3	実施例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
残存率(%)1日目	99.3	99.1	90.8	99.6	99.8	99.8	99.5	99.8	81.3	99.8	0.0	82.0	95.7	68.0	82.0
残存率(%)2日目	—	—	70.1	99.4	99.6	—	98.8	99.6	41.0	99.6	—	43.4	89.1	45.3	63.8
残存率(%)5日目	98.2	98.0	18.8	98.9	99.1	99.0	67.5	99.3	3.2	99.0	—	1.8	—	8.0	50.2
残存率(%)6日目	98.1	97.9	—	—	—	98.7	57.3	—	—	—	—	—	1.4	—	—
残存率(%)7日目	98.0	97.8	8.8	98.7	98.9	98.5	46.2	99.0	—	98.9	—	—	—	—	35.0
残存率(%)14日目	94.6	94.8	—	97.6	98.2	96.0	—	98.0	—	98.2	—	—	—	—	—

【００２２】

表１，２からも明らかな様に、ＦｅとＣｕが各々１ｐｐｍ共存する温度６０℃の酸性過酸化水素水溶液の場合、エチレングリコールフェニルエーテルやホスホン酸またはその塩

類を単独で含有させても、過酸化水素の安定性はあまり良くない（比較例１～５）が、両者を適量共存させたもの（実施例１～７）では、それらの複合添加による相乗的安定化効果により、過酸化水素残存率は大幅に向上している。

【００２３】

尚参考例１～３は、上記両成分のトータル含有量が不足気味の例で、安定化効果がやや不十分であり、また実施例７は両成分の含有量が多過ぎる例で、例えば実施例４，６に比べてそれ以上に安定化効果は高まっていないので、経済的にやや無駄であることが分かる。

【００２４】

これらの実験では、短期間での過酸化水素残存率に与える影響を比較するため、系中にＦｅ、Ｃｕを各々１ｐｐｍ共存させたが、金属イオン量がこれ以下の場合は、より少ない安定剤添加量でも顕著な効果が得られる。

【００２５】

【発明の効果】

本発明は以上の様に構成されており、過酸化水素含有水性液中に安定化剤として特定のフェニルグリコールエーテル類とホスホン酸またはその塩を適量複合添加することによって、高温の酸性条件下においても過酸化水素の酸化活性を長期的に維持することができる。従ってこの過酸化水素含有水性液は、液体酸素系漂白剤、過酸化水素を含有する化粧品、染毛剤、過酸化水素を使用する金属の化学研磨剤などとして有効に活用できる他、過酸化水素を含有するこれらの剤中に安定化剤として添加することによって、過酸化水素を安定化してその活性持続性を高めることができる。

フロントページの続き

(72)発明者　有松　一比古
三重県四日市市日永東３丁目３－３　中部キレスト株式会社　四日市工場内
(72)発明者　諸岡　祐弥
三重県四日市市日永東３丁目３－３　中部キレスト株式会社　四日市工場内

審査官　繁田　えい子

(56)参考文献　特開平０７－１４４９０５（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－２３７００７（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１１５９０９（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－１０１３１０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C01B　15/037