

(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2008-24672

(P2008-24672A)

(43) 公開日 平成20年2月7日(2008.2.7)

(51) Int.Cl.

F 1

テーマコード (参考)

C O 7 C 303/06 (2006.01)

C O 7 C 303/06

4 H 0 0 6

C O 7 C 303/44 (2006.01)

C O 7 C 303/44

C O 7 C 309/17 (2006.01)

C O 7 C 309/17

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2006-201072 (P2006-201072)

(22) 出願日 平成18年7月24日 (2006.7.24)

(71) 出願人 000006769

ライオン株式会社

東京都墨田区本所 1 丁目 3 番 7 号

(74) 代理人 100064908

弁理士 志賀 正武

(74) 代理人 100108578

弁理士 高橋 詔男

(74) 代理人 100089037

弁理士 渡邊 隆

(74) 代理人 100101465

弁理士 青山 正和

(74) 代理人 100094400

弁理士 鈴木 三義

(74) 代理人 100107836

弁理士 西 和哉

最終頁に続く

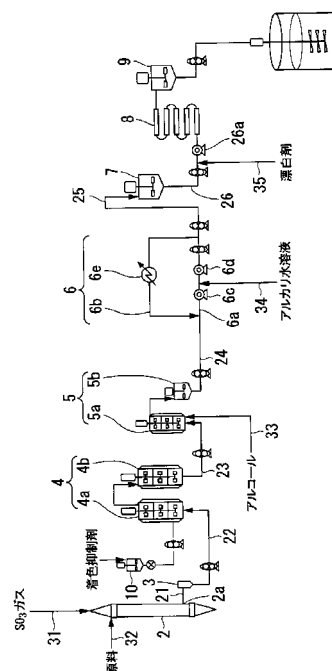
(54) 【発明の名称】 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩の製造方法

(57) 【要約】

【課題】流下薄膜式反応器を用いて、色調に優れた α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩を製造できる製造方法を提供する。

【解決手段】グリセリンおよびその誘導体の含有量が0.5質量%以下である脂肪酸アルキルエステルを、着色抑制剤が存在しない条件下にて、流下薄膜式反応器を使用してスルホン化するスルホン化工程と、前記スルホン化工程で得られる生成物と、当該生成物の0.1~10質量%の量の、前記脂肪酸アルキルエステルに難溶性の着色抑制剤とを、前記生成物が前記流下薄膜式反応器から排出されてから30分以内に接触させ、熟成処理を行う熟成工程と、前記熟成工程で得られる生成物に対して、炭素数1~6のアルコールを用いてエステル化処理を行うエステル化工程と、前記エステル化工程で得られる生成物に対して中和処理を行う中和工程と、前記中和工程で得られる生成物を漂白する漂白工程とを有する。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

グリセリンおよびその誘導体の含有量が 0.5 質量%以下である脂肪酸アルキルエステルを、着色抑制剤が存在しない条件下にて、流下薄膜式反応器を使用してスルホン化するスルホン化工程と、

前記スルホン化工程で得られる生成物と、当該生成物の 0.1 ~ 10 質量%の量の、前記脂肪酸アルキルエステルに難溶性の着色抑制剤とを、前記生成物が前記流下薄膜式反応器から排出されてから 30 分以内に接触させ、熟成処理を行う熟成工程と、

前記熟成工程で得られる生成物に対して、炭素数 1 ~ 6 のアルコールを用いてエステル化処理を行うエステル化工程と、

前記エステル化工程で得られる生成物に対して中和処理を行う中和工程と、

前記中和工程で得られる生成物を漂白する漂白工程とを有することを特徴とする α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩の製造方法。

【請求項 2】

前記スルホン化工程で得られる生成物の、前記流下薄膜式反応器の出口におけるスルホン化反応率が 70 モル%以下である請求項 1 に記載の α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩の製造方法。

【請求項 3】

前記着色抑制剤として、一価の金属イオンを有する無機硫酸塩および/または有機酸塩を使用する請求項 1 に記載の α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

脂肪酸アルキルエステルのスルホン化物の中和塩は、一般に α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩とも呼ばれ、耐硬水性、生分解性が良好であるうえ、洗浄力に優れ、皮膚にマイルドな界面活性剤であり、資源面からも再生可能な天然原料系でコスト的にも有利であり、地球環境保護の面からも重要視されている。

α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩の製造方法としては、脂肪酸アルキルエステルを、 SO_3 ガス等を用いてスルホン化して α -スルホ脂肪酸アルキルエステルを得、該 α -スルホ脂肪酸アルキルエステルをアルカリによって中和する方法が一般的である。

脂肪酸アルキルエステルのスルホン化のメカニズムは、以下の反応スキームによって説明されている。まず脂肪酸アルキルエステルのアルコキシ基部分に SO_3 が挿入され、 SO_3 一分子付加体が生成し、さらに、 SO_3 一分子付加体の α 位に SO_3 が導入されて SO_3 二分子付加体が生成する。最後に、 SO_3 二分子付加体のアルコキシ基部分に挿入された SO_3 が脱離して α -スルホ脂肪酸アルキルエステルが生成する。

上記スルホン化の反応スキームにおいては、 SO_3 二分子付加体の生成段階までは反応が速やかに進行するが、 SO_3 二分子付加体からの α -スルホ脂肪酸アルキルエステルの生成段階は反応速度が非常に遅い。そのため、現在、スルホン化を行った後に熟成工程を設けて、 SO_3 二分子付加体からの SO_3 の脱離を促進することが行われている。

そして、生成した α -スルホ脂肪酸アルキルエステルをアルカリで中和することによって、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩が製造されている。

【0003】

しかし、上述のようにして得られた α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩には、通常、顕著な着色がある。着色は、洗浄剤としての用途においては、不都合である。

そこで、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩の色調を改善するために、アルカリ中和工程の前または後に漂白処理を行うことが一般的に行われている。

10

20

30

40

50

また、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩の色調を改善するために、着色抑制剤の存在下でスルホン化工程および/または熟成工程を行う方法も提案されている（たとえば特許文献1～3参照）。着色抑制剤は、着色抑制効果に優れること、手間がかからないこと等の理由から、通常、スルホン化反応の初期段階から原料液中に添加されている。

【0004】

ところで、脂肪酸アルキルエステルのスルホン化方式としては、流下薄膜式反応器、いわゆるフィルムリアクターを用いる方式と、槽型の反応器を用いるバッチ式とがある。これらのうち、流下薄膜式反応器を用いる方式は、生産効率がよく、現在、世界で主流となっている。

【特許文献1】特開平9-216863号公報

10

【特許文献2】特開2001-2633号公報

【特許文献3】特開2001-64248号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、流下薄膜式反応器を用いる場合、着色抑制剤を用いても、優れた色調の α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩を得ることは困難である。その原因としては、以下が挙げられる。すなわち、流下薄膜式反応器を用いる場合、通常、原料（脂肪酸アルキルエステル）を含有する原料液を流下させて薄膜を形成し、該薄膜と SO_3 ガス等とを接触させることによりスルホン化が行われる。着色抑制剤は、通常、原料液にほとんど溶解しないため、粒子状態で原料液中に分散する。そのため、スルホン化の前に着色抑制剤を原料液に添加すると、薄膜を形成するために細い隙間から原料を供給する際に、隙間部分で着色抑制剤粒子が詰まり閉塞する恐れがある。薄膜においても着色抑制剤の偏在により不均質な膜となり、十分な着色抑制効果が得られなくなる。

20

また、従来、スルホン化工程を行った後、熟成工程で着色抑制剤を添加しても、通常、十分な着色抑制効果は得られない。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、流下薄膜式反応器を用いて、色調に優れた α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩を製造できる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】

30

【0006】

本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、原料として、グリセリンおよびその含有量が所定量以下の脂肪酸アルキルエステルを用い、該脂肪酸アルキルエステルを、流下薄膜式反応器を用いてスルホン化した後、所定時間内に所定量の着色抑制剤と接触させて熟成を行うことにより上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明は、グリセリンおよびその誘導体の含有量が0.5質量%以下である脂肪酸アルキルエステルを、着色抑制剤が存在しない条件下にて、流下薄膜式反応器を使用してスルホン化するスルホン化工程と、

前記スルホン化工程で得られる生成物と、当該生成物の0.1～10質量%の量の、前記脂肪酸アルキルエステルに難溶性の着色抑制剤とを、前記生成物が前記流下薄膜式反応器から排出されてから30分以内に接触させ、熟成処理を行う熟成工程と、

40

前記熟成工程で得られる生成物に対して、炭素数1～6のアルコールを用いてエステル化処理を行うエステル化工程と、

前記エステル化工程で得られる生成物に対して中和処理を行う中和工程と、

前記中和工程で得られる生成物を漂白する漂白工程とを有することを特徴とする α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩の製造方法である。

【発明の効果】

【0007】

本発明の α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩の製造方法によれば、流下薄膜式反応器を用いて、色調に優れた α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩を製造できる。

50

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

以下、本発明をより詳細に説明する。

<スルホン化工程>

まず、原料である脂肪酸アルキルエステルをスルホン化するスルホン化工程を行う。

本発明において、脂肪酸アルキルエステルとしては、グリセリンおよびその誘導体の含有量が0.5質量%以下のものを使用する必要がある。該含有量が0.5質量%以下であることにより、スルホン化工程における着色を効果的に抑制することができ、得られるα-スルホ脂肪酸アルキルエステル塩の色調が良好となる。脂肪酸アルキルエステル中のグリセリンおよびその誘導体の含有量は、好ましくは0.2質量%以下、より好ましくは0.1質量%以下である。

10

グリセリンおよびその誘導体の含有量とは、脂肪酸アルキルエステル中の、グリセリンおよびその誘導体の合計量の割合(質量%)である。

グリセリンの誘導体としては、脂肪酸モノグリセリンエステル、脂肪酸ジグリセリンエステル、脂肪酸トリグリセリンエステル等が挙げられる。

グリセリンおよびその誘導体の含有量は、たとえば、ガスクロマトグラフィーを用いて、「脂質分析法入門」学会出版センター、第226-228頁に記載の方法に基づいて測定することができる。

【0009】

脂肪酸アルキルエステルとしては、グリセリンおよびその誘導体の含有量が0.5質量%以下のものであれば、市販のものを用いてもよく、合成したものを用いてもよい。また、グリセリンおよびその誘導体の含有量が0.5質量%超の脂肪酸アルキルエステルを、水等の、グリセリンおよびその誘導体を溶解する溶媒を用いて洗浄する等により、グリセリンおよびその誘導体の含有量が0.5質量%以下として用いてもよい。

20

【0010】

脂肪酸アルキルエステルとしては、ヨウ素価が0.5以下のものが好ましく、0.2以下のものがより好ましい。ヨウ素価が低いほど、スルホン化工程における着色を効果的に低減することができ、得られるα-スルホ脂肪酸アルキルエステル塩の色調が良好となる。また、α-スルホ脂肪酸アルキルエステル塩の臭気も抑制される。特にヨウ素価が0.2以下のものは、0.2を越えるものと比較して色調が特に良好となる。

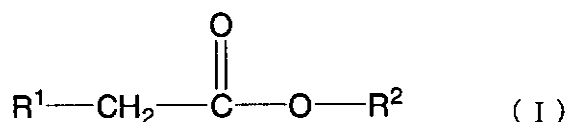
30

【0011】

脂肪酸アルキルエステルとして、より具体的には、たとえば、下記一般式(I)で表される脂肪酸アルキルエステル(以下、脂肪酸アルキルエステル(I)ということがある。)が挙げられる。

【0012】

【化1】



40

[式中、R¹は炭素数6~24の直鎖または分岐鎖状のアルキル基またはアルケニル基を表し、R²は炭素数1~6の直鎖または分岐鎖状のアルキル基を表す。]

【0013】

R¹のアルキル基は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、炭素数8~22であることが好ましく、炭素数10~18であることがより好ましい。

R¹のアルケニル基は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、炭素数8~22であることが好ましく、炭素数10~18であることがより好ましい。

R¹としては、アルキル基が好ましい。すなわち、α-スルホ脂肪酸アルキルエステル塩は、α-スルホ飽和脂肪酸アルキルエステル塩であることが好ましい。

50

R^2 のアルキル基は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、炭素数 1 ~ 3 であることが好ましく、1 または 2 であることがより好ましい。

【0014】

脂肪酸アルキルエステルの具体例としては、牛脂、魚油ラノリンなどから誘導される動物系油脂；ヤシ油、パーム油、大豆油などから誘導される植物系油脂； α -オレフィンのオキシ法から誘導される合成脂肪酸アルキルエステル等が挙げられる。より具体的には、ラウリン酸メチル、エチルまたはプロピル；ミリスチン酸メチル、エチルまたはプロピル；パルミチン酸メチル、エチルまたはプロピル；ステアリン酸メチル、エチルまたはプロピル；硬化牛脂脂肪酸メチル、エチルまたはプロピル；硬化魚油脂肪酸メチル、エチルまたはプロピル；ヤシ油脂肪酸メチル、エチルまたはプロピル；パーム油脂肪酸メチル、エチルまたはプロピル；パーム核油脂肪酸メチル、エチルまたはプロピルなどを例示することができる。

10

これらの脂肪酸アルキルエステルは、何れか 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

【0015】

脂肪酸アルキルエステルのスルホン化は、着色抑制剤が存在しない条件下にて、流下薄膜式反応器を使用して行う。

流下薄膜式反応器としては、一般的にスルホン化反応に用いられているものが使用でき、たとえば 2 重円管型流下薄膜式反応器（ライオン（株）社製 T O リアクターなど）、多管型流下薄膜式反応器（パレストラ社製など）等が挙げられる。

20

【0016】

脂肪酸アルキルエステルのスルホン化は、流下薄膜式反応器内において、脂肪酸アルキルエステルを含有する原料液と、 SO_3 を含有する SO_3 ガスとを接触させることにより行うことができる。

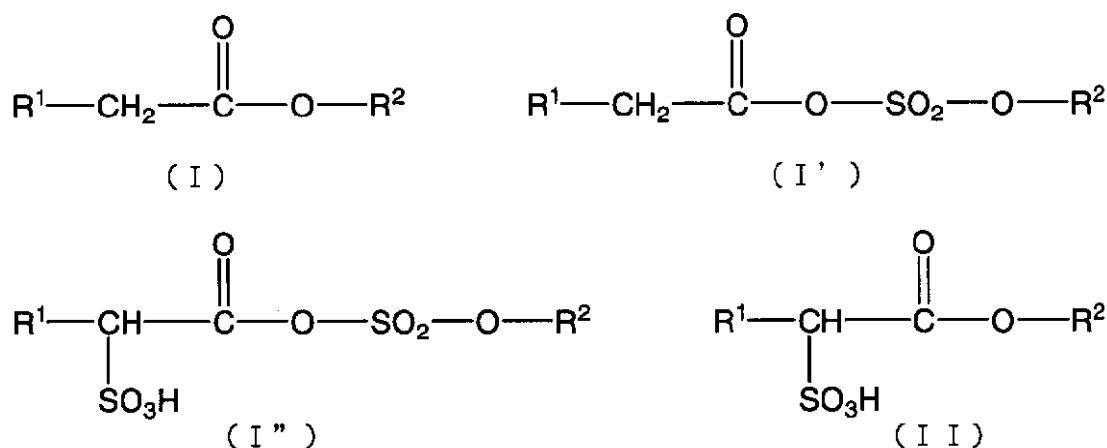
脂肪酸アルキルエステルを SO_3 ガスと接触させると、まず、脂肪酸アルキルエステルのアルコキシ基部分に SO_3 が挿入された SO_3 一分子付加体が生成する。次に、 SO_3 一分子付加体の α 位に SO_3 が挿入され、 SO_3 二分子付加体が生成する。その後、 SO_3 二分子付加体のアルコキシ基部分から SO_3 が脱離して α -スルホ脂肪酸アルキルエステルが生成する。

30

前記脂肪酸アルキルエステル（I）を例に挙げてより具体的に説明すると、以下に示すように、脂肪酸アルキルエステル（I）から下記一般式（I'）で表される SO_3 一分子付加体（I'）が生成し、該 SO_3 一分子付加体（I'）から下記一般式（I''）で表される SO_3 二分子付加体（I''）が生成し、該 SO_3 二分子付加体（I''）から下記一般式（II）で表される α -スルホ脂肪酸アルキルエステルが生成する。

【0017】

【化 2】



40

[式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ、上記式（I）中の R^1 および R^2 と同じである。

50

]

【0018】

このスルホン化の反応スキームにおいては、 SO_3 二分子付加体の生成段階までは反応が速やかに進行する。 SO_3 二分子付加体からの α -スルホ脂肪酸アルキルエステルの生成段階は反応速度が非常に遅く、この後、熟成工程を行うことにより、 SO_3 二分子付加体からの SO_3 の脱離が促進される。

【0019】

SO_3 ガスとしては、脱湿空気または窒素などの不活性ガスにより、 SO_3 濃度 1 ~ 30 容量%に希釈した SO_3 ガスが好適に用いられる。 SO_3 濃度が 1 容量%以上であると、 SO_3 ガスの体積が適度な範囲内となり、容量の比較的小さい反応器を使用することができる。30 容量%以下であると、スルホン化反応が過剰になりにくく、副生物の生成を抑制でき、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル等のスルホン化物の色調の劣化も防止できる。

SO_3 ガスの使用量は、当該 SO_3 ガス中の SO_3 の量が、脂肪酸アルキルエステルの 1.0 ~ 2.0 倍モルとなる量が好ましく、1.1 ~ 1.3 倍モルとなる量がより好ましく、1.15 ~ 1.25 倍モルとなる量がさらに好ましい。1.0 倍モル以上であると、スルホン化反応が充分に進行し、2.0 倍モル以下であると、過剰なスルホン化反応を抑制でき、反応生成物の、局部熱に起因する着色を抑制できる。

【0020】

スルホン化反応における反応温度は、脂肪酸アルキルエステルが流動性を有する温度であればよく、一般に、脂肪酸アルキルエステルの融点から、該融点 + 70 の範囲内の温度が適用される。たとえば上述した脂肪酸アルキルエステル (I) の場合は、反応温度は、通常、50 ~ 120 であることが好ましく、60 ~ 90 であることがより好ましい。反応圧は、大気圧 ~ 50 kPa (ゲージ) である。

反応時間は、5 ~ 180 秒が好ましく、5 ~ 60 秒がより好ましい。

【0021】

スルホン化反応後、生成物は、流下薄膜式反応器の出口 (取り出し口) から排出される。

このとき、生成物は、通常、流下薄膜式反応器内のガスとともに排出されるため、排出後、サイクロン等の集塵装置により気液分離を行うことが好ましい。

気液分離により分離されたガス (排ガス) 中には、通常、 SO_x ガスや反応ミストが含まれている。これらは、電気集塵機やフィルター等により捕集・除去することが好ましい。また、排ガス中に残存する SO_2 を、必要に応じて、アルカリスクラバーを通して除去してもよい。アルカリスクラバーとは、湿式の酸性ガス吸収装置の 1 種であり、気体中に含まれる酸性気体を、アルカリ水溶液中を通過させることにより中和・捕集する装置である。

【0022】

本発明においては、スルホン化工程で得られる生成物の、流下薄膜式反応器の出口におけるスルホン化反応率が 70 モル%以下であることが好ましい。これにより、スルホン化工程後に当該生成物と接触させる着色抑制剤の効果が充分に発揮され、優れた色調の α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩が得られる。

ここで、スルホン化反応率とは、流下薄膜式反応器の出口から排出された時点における生成物中の、C-S 結合を有する化合物の割合 (%) を意味する。

C-S 結合を有する化合物には、目的の化合物である α -スルホ脂肪酸アルキルエステルのほか、上述した SO_3 二分子付加体や、副生物 (メチルサルフェート等) 等の、C-S 結合を有するもの全てが含まれる。

スルホン化反応率は、流下薄膜式反応器の出口から回収した生成物を、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) で分析し、該生成物中の未反応の原料 (脂肪酸アルキルエステル) の濃度を求め、その濃度から算出できる。

スルホン化反応率は、たとえば、脂肪酸アルキルエステルと反応させる SO_3 の量を調

10

20

30

40

50

節することにより調節でき、たとえば SO_3 の量が多いほどスルホン化反応率が高くなる。具体的には、 SO_3 を、脂肪酸アルキルエステル 1.2 モル倍量使用すると、スルホン化反応率は、反応温度、反応時間等の反応条件によっても異なるが、通常、 $55 \sim 60$ モル%となり、 1.4 モル倍量使用すると、通常、 70% 弱になる。

【0023】

< 熟成工程 >

次に、前記スルホン化工程で得られる生成物の熟成処理を行う。スルホン化工程で得られた生成物中には、通常、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステルその他の他、副生物である SO_3 二分子付加体等の中間体や、微量の未反応物等が含まれる。熟成工程を行うことにより、 SO_3 二分子付加体からの SO_3 の脱離が促進され、 α -スルホ脂肪酸アルキル

10

エステル 10 の収率が向上し、また、副生物の生成を抑制できる。

ここで、「熟成処理」とは、当該生成物を、所定の熟成温度で所定の熟成時間保持することである。

熟成温度は、 $70 \sim 100$ が好ましく、 $70 \sim 90$ がより好ましい。熟成温度が 70 以上であると反応が速やかに進行し、 100 以下であると着色が生じにくい。

熟成時間は $20 \sim 240$ 分が好ましく、 $30 \sim 120$ 分がより好ましく、 $40 \sim 100$ 分がさらに好ましい。

熟成処理は、一般的な攪拌槽または流通管を用いて行うことができる。

「流通管」とは、一定温度の管内において一定の流速をもって通過させることにより、所定の温度で一定時間維持する機能を有する配管である。

20

熟成処理は、特に、熟成処理のむらを少なくすることが好ましいことから、 2 個以上の仕切られた混合スペースを有する連続式多段攪拌槽を用いて行うことが好ましい。かかる連続式多段攪拌槽においては、生成物が、各混合スペースである程度の時間滞留した後次の混合スペースに供給されるため、連続式多段攪拌槽全体としてみた場合の滞留時間、すなわち熟成時間のむらが少なくなる。

【0024】

熟成は、当該生成物の $0.1 \sim 10$ 質量%の量の、前記脂肪酸アルキルエステルに難溶性の着色抑制剤の存在下で行う。

ここで、本発明において、「脂肪酸アルキルエステルに難溶性の着色抑制剤」とは、 25 において、使用する脂肪酸アルキルエステル(原料) 100g に対する溶解度が 1g 以下であるものを意味する。

30

着色抑制剤としては、一価の金属イオンを有する無機硫酸塩および/または有機酸塩を使用することが好ましい。特に、無機硫酸塩は、着色抑制効果が高く、安価なものが多く、さらに洗浄剤に配合される成分なので、洗浄剤用途の α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩製造の場合は、無機硫酸塩を α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩から除去する必要がないので好ましい。

一価の金属イオンとしては、ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン等が挙げられる。

無機硫酸塩としては、例えば硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸リチウム等が挙げられる。無機硫酸塩としては、特に、無水塩が好ましく、なかでも無水の硫酸ナトリウム(芒硝)が好ましい。

40

有機酸塩としては、例えば蟻酸ナトリウム、蟻酸カリウム、酢酸ナトリウム等が挙げられる。

着色抑制剤としては、粉末状であることが好ましい。特に、平均粒径が $250\mu\text{m}$ 以下のものが好ましく、 $100\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。かかる着色抑制剤は、表面積が大きく、原料液との接触面積が大きくなり、また、原料液中での分散性の向上し、着色抑制効果が充分に発揮される。平均粒径の下限は、取り扱いやすさ、入手しやすさ等を考慮すると、 $1\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以上がより好ましい。

着色抑制剤は、 1 種を単独で用いてもよく、 2 種以上を併用してもよい。

着色抑制剤の添加量は、原料の脂肪酸アルキルエステルの使用量に対して $0.1 \sim 10$

50

質量%の範囲内である必要がある。0.1質量%未満の場合は、着色抑制効果が得られない。10質量%を越えると、生成物中の着色抑制剤の含有量が多くなり、相対的に、生成物中の α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩の含有量(純度)が低下する。着色抑制剤の添加量は、脂肪酸アルキルエステルの使用量に対して1~10質量%が好ましく、3~7質量%がより好ましい。

【0025】

スルホン化工程で得られる生成物と前記着色抑制剤とは、前記生成物が前記流下薄膜式反応器から排出されてから30分以内に接触させる。接触させるときの着色抑制剤の状態は、粉体状でもよいが、より均一に接触させるために少量の原料に分散させて液状で供給することが好ましい。接触させるまでの時間が30分よりも長いと、着色抑制剤の効果が十分に発揮されず、生成物に顕著な着色が見られる。これは、流下薄膜式反応器から排出されてから30分より長い時間、着色抑制剤と接触しないままであると、顕著な着色を引き起こす何らかの反応が進むためではないかと推測される。

生成物の排出から着色抑制剤との接触までの時間は、短いほど好ましく、25分以内が好ましく、20分以内がより好ましく、10分以内が特に好ましい。該時間が短いほど、本発明の効果に優れるため好ましい。

【0026】

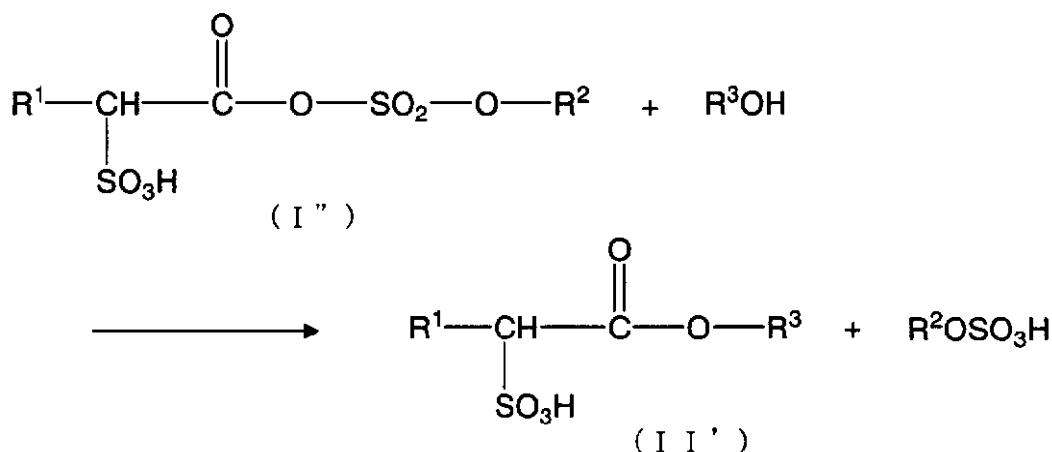
<エステル化工程>

次に、前記熟成工程で得られる生成物に対して、炭素数1~6のアルコールを用いてエステル化処理を行う。これにより、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステルの収率が向上し、副生物の生成も抑制される。

このエステル化工程においては、熟成工程後の生成物中に、中間体である SO_3 二分子付加体が残留している場合に、下記のように、該 SO_3 二分子付加体のアルコキシ基部分のエステル化が進行する。すなわち、アルコール(R^3-OH)により、 SO_3 二分子付加体(I'')のアルコキシ基部分に挿入されていた SO_3 の脱離とエステル交換とが進行し、下記一般式(III')で表される α -スルホ脂肪酸アルキルエステル(III')が生成する。したがって、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステルの収率が向上する。

【0027】

【化3】



[式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ、上記式(I)中の R^1 および R^2 と同じであり、 R^3 は炭素数1~6のアルキル基である。]

【0028】

また、熟成工程後の生成物中に SO_3 二分子付加体が残存している場合、該生成物を、エステル化工程を行わずにそのまま中和すると、下記一般式(III)に示すような α -スルホ脂肪酸ジアルカリ塩が生成しやすい。該 α -スルホ脂肪酸ジアルカリ塩は、界面活性剤としての機能は有しているものの、その性能は α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩に比べて低く、最終生成物(製品)中に多量に存在すると、 α -スルホ脂肪酸アルキルエ

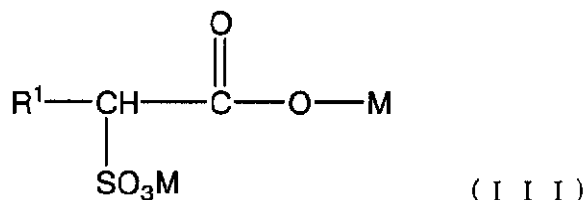
ステル塩の洗浄力、水溶性等を低下させ、ひいては、当該製品が用いられる洗浄剤等の性能の低下を引き起こすおそれがある。

本発明においては、エステル化工程を行うことにより、副生物の一つである α -スルホ脂肪酸ジアルカリ塩の生成を抑制することができる。

このように、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステルの収率が向上し、また副生物の生成が抑制されることにより、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩の収率が向上する。

【0029】

【化4】



10

[式中、 R^1 は、上記式(I)中の R^1 と同じである。]

【0030】

エステル化処理は、たとえば、熟成工程後の生成物に炭素数1~6のアルコールを添加し、これを、所定の反応温度で所定の反応時間保持することにより行うことができる。

反応温度は50~100が好ましく、50~90がより好ましい。

20

反応時間は5~180分が好ましく、10~60分がより好ましい。

エステル化処理は、前記熟成工程と同様、一般的な攪拌槽あるいは流通管を用いて行うことができ、滞留時間分布を狭くするために、2個以上の仕切られた混合スペースを有する連続式多段攪拌槽を用いることが好ましい。

アルコールは、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、1価アルコールが好ましい。特に、原料の脂肪酸アルキルエステルのアルコール残基の炭素数(たとえば式(I)中の R^2 の炭素数)と等しい炭素数のアルコールが好ましく、該アルコール残基におけるアルキル基と同じアルキル基を有するアルコールがより好ましい。

アルコールの添加量は、熟成後の生成物100質量%に対して1~10質量%が好ましく、2~5質量%がより好ましい。アルコールの添加量が1質量%以上であると、エステル化処理の効果が十分に得られ、10質量%以下であると、過剰分の低級アルコールを回収する工程を行う必要がなく、効率的である。

30

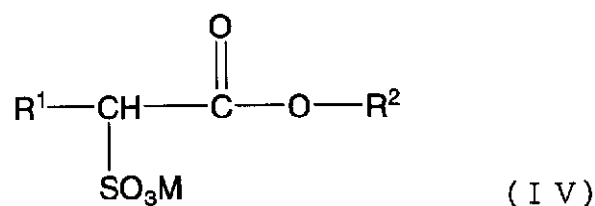
【0031】

<中和工程>

次に、前記エステル化工程で得られる生成物に対して中和処理を行う。これにより、生成物中の α -スルホ脂肪酸アルキルエステルから、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩が生成する。たとえば原料として上記脂肪酸アルキルエステル(I)を用いた場合は、主に、下記一般式(IV)で表される α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩(IV)が生成する。

【0032】

【化5】



40

[式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ、上記式(I)中の R^1 および R^2 と同じであり、Mは対イオンを示す。]

50

【 0 0 3 3 】

Mの対イオンとしては、 $R^1 - CH(CO - O - R^2) - SO_3^-$ とともに水溶性の塩を形成するものであればよい。該水溶性の塩としては、たとえば、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩；カルシウム塩等のアルカリ土類金属塩；アンモニウム塩；エタノールアミン塩等が挙げられる。

【 0 0 3 4 】

中和は、たとえば、エステル化工程後の生成物と、アルカリ水溶液とを接触させることにより実施できる。

アルカリ水溶液としては、目的とする塩を形成することができるもの、たとえば上述した一般式（I）中のMを形成するものであればよく、たとえば、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属の水酸化物、アルカリ金属の炭酸塩、アルカリ土類金属の水酸化物、アンモニア、エタノールアミン等が挙げられる。

アルカリ水溶液の濃度は、下記中和物のA I濃度となるように調整する。

ここで、「A I」とは、生成物中に含まれる、界面活性剤としての機能を有する化合物である。本発明の製造方法により得られる生成物中には、通常、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩のほか、副生物として α -スルホ脂肪酸ジアルカリ塩が含まれる。 α -スルホ脂肪酸ジアルカリ塩も、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩と同様、界面活性剤としての機能を有している。したがって、本発明において、A I濃度は、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩と、副生物の1つである α -スルホ脂肪酸ジアルカリ塩との合計の濃度として求められる。

中和物中のA I濃度は、10～80質量％が好ましい。10質量％以上であると製造効率が向上し、80質量％以下であるとハンドリング性に優れる。特に、粘度が適度に低く、製造効率、ハンドリング性ともに優れることから、A I濃度は、60～80質量％がより好ましく、62～75質量％がさらに好ましい。

【 0 0 3 5 】

中和温度は、30～140℃が好ましく、50～140℃がより好ましく、30～80℃がさらに好ましい。

中和時間は、5～60分間が好ましく、20～60分間がより好ましい。

中和時のpHは、生成した α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩の加水分解を防止するために、酸性あるいは弱いアルカリ性の範囲（pH4～9）が好ましい。この範囲外では、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩のエステル結合が切断されやすくなる可能性がある。

【 0 0 3 6 】

また、中和工程においては、生成した α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩の加水分解とそれに伴う副生物の生成を防止するために、過激な中和操作を避け、極力マイルドな中和処理を行うことが好ましい。

かかる中和処理としては、ループ中和方式が挙げられる。この方式は、ループ状の配管（リサイクルループ）内で、中和処理した中和物の一部（リサイクル中和物）を循環させ、該リサイクル中和物を、エステル化工程後の未中和の生成物に添加して中和を行う方式である。

ループ中和方式において、中和は、たとえばリサイクル中和物と未中和の生成物との混合物に対してアルカリ水溶液を接触させて行ってもよく、また、前記リサイクル中和物と、未中和の生成物と、アルカリ水溶液とを、強力なせん断力の元で瞬時に混合して行ってもよい。

リサイクル中和物の添加量は、未中和の生成物とアルカリ水溶液との合計量の5～25質量倍が好ましく、10～20質量倍がより好ましい。未中和の生成物とアルカリ水溶液との合計量に対するリサイクル中和物の添加量の比、すなわちリサイクル比が5以上であると副生物の生成抑制効果に優れ、25以下であると製造効率が向上する。

【 0 0 3 7 】

中和工程は、アルカリ水溶液を用いる以外に、固体の金属炭酸塩または炭酸水素塩を用

いることによっても行うことができる。特に固体の金属炭酸塩（濃厚ソーダ灰）による中和は、濃厚ソーダ灰が他のアルカリよりも安価であるため好ましい。また、固体の金属炭酸塩で中和を行うと、生成物と混合した際に、その混合物に含まれる水分量が少なく強アルカリ性になりにくく、また、中和時の中和熱が金属水酸化物の場合よりも低いため、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩の加水分解を抑制でき、有利である。

金属炭酸塩または炭酸水素塩としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウムなどの無水塩、水和塩、またはこれらの混合物などが挙げられる。

【0038】

< 漂白工程 >

次に、前記中和工程で得られる生成物（中和物）を漂白する。

漂白工程は、常法により行うことができ、たとえば中和物と漂白剤を混合し、該混合物を、所定の漂白温度で、所定の漂白時間維持する方法により行われる。

漂白剤としては、例えば過酸化水素、次亜塩素酸塩などの水溶液が好ましく用いられる。

漂白剤の使用量は、A I に対して純分で 0.1 ~ 10 質量% が好ましく、0.1 ~ 5 質量% がより好ましい。

漂白温度は、使用する漂白剤に適した温度とすればよい。たとえば過酸化水素を用いる場合は 50 ~ 140 が好ましく、80 ~ 140 がより好ましい。また、次亜塩素酸塩を用いる場合は 30 ~ 80 が好ましい。

漂白時間は、所望の色調に漂白されるまで行えばよく、実用上は 30 分 ~ 7 日程度が実用的である。

漂白工程は、pH は 4 ~ 9 の条件下で行うことが好ましい。これにより、優れた漂白効果が発揮され、良好な色調の α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩が得られる。

【0039】

以下、図面を用いて本発明の製造方法の好ましい態様を説明する。

図 1 は、本態様において好適に用いられる製造装置 1 の概略構成図である。

図 1 に示す製造装置は、流下薄膜式反応器 2 と、該流下薄膜式反応器 2 の出口 2 a にライン 2 1 を介して接続されたサイクロン 3 と、該サイクロン 3 に流通管 2 2 を介して接続された熟成反応槽 4 と、該熟成反応槽 4 にライン 2 3 を介して接続されたエステル化反応槽 5 と、該エステル化反応槽 5 にライン 2 4 を介して接続されたりサイクルループ 6 と、該リサイクルループ 6 に、ライン 2 5 を介して接続された攪拌槽 7 と、該攪拌槽 7 に、ライン 2 6 を介して接続された漂白管 8 とから概略構成される。

【0040】

流下薄膜式反応器 2 の上部には、ガス供給ライン 3 1 と、原料液供給ライン 3 2 とが接続されており、それぞれを通じて、 SO_3 ガスと、脂肪酸アルキルエステルを含有する原料液とを流下薄膜式反応器 2 に供給できるようになっている。

熟成反応槽 4 は、3 つの混合スペースを有する第 1 の連続式多段攪拌槽 4 a と、3 つの混合スペースを有する第 2 の連続式多段攪拌槽 4 b とから構成されている。流通管 2 2 が接続された第 1 の連続式多段攪拌槽 4 a には、着色抑制剤を貯留するための貯槽 10 が接続されており、該貯槽 10 から着色抑制剤を粉体状で供給できるようになっている。ここで必要に応じて着色抑制剤を原料に分散させた液状での供給もできる装置となっている。

エステル化反応槽 5 は、3 つの混合スペースを有する連続式多段攪拌槽 5 a と、攪拌槽 5 b とから構成されている。連続式多段攪拌槽 5 a には、アルコール供給ライン 3 3 が接続されており、連続式多段攪拌槽 5 a に炭素数 1 ~ 6 のアルコールを供給できるようになっている。

リサイクルループ 6 は、ライン 2 4 およびライン 2 5 にその端部が連結された中和ライン 6 a と、中和ライン 6 a の両端から分岐する循環ライン 6 b とから構成されている。中和ライン上には、2 つのミキサー 6 c、6 d が設けられており、中和ライン 6 a の、ミキサー 6 c とミキサー 6 d との間の部分には、アルカリ水溶液供給ライン 3 4 が接続されて

10

20

30

40

50

おり、中和ライン 6 a 内にアルカリ水溶液を供給できるようになっている。また、循環ライン 6 b 上には熱交換器 6 e が設けられており、中和物を冷却できるようになっている。

ライン 2 6 上にはミキサー 2 6 a が設けられており、ライン 2 6 の、攪拌槽 7 とミキサー 2 6 a との間の部分には、漂白剤供給ライン 3 5 が接続されている。

【0041】

図 1 に示す製造装置を用いた α - スルホ脂肪酸アルキルエステル塩の製造は、たとえば以下のようにして行うことができる。

まず、流下薄膜式反応器 2 上部から、 SO_3 ガスと、グリセリンおよびその誘導体の含有量が 0.5 質量% 以下である脂肪酸アルキルエステルを含有する原料液とを供給すると、流下薄膜式反応器 2 上部から下部にかけて、 SO_3 ガスと、原料液の薄膜とが接触してスルホン化反応が進行する。

その反応生成物（スルホン化物）を、流下薄膜式反応器 2 の出口 2 a から排出し、サイクロン 3 で気液分離した後、出口 2 a で排出されてから 30 分以内に第 1 の連続式多段攪拌槽 4 a に導入して着色抑制剤と接触させ、第 1 の連続式多段攪拌槽 4 a および第 2 の連続式多段攪拌槽 4 b で熟成する。

次に、熟成後の生成物（熟成物）を連続式多段攪拌槽 5 a に導入するとともに、アルコール供給ライン 3 3 から炭素数 1 ~ 6 のアルコールを供給し、それらを混合する。得られた混合物を、所定の温度で、所定の時間、連続式多段攪拌槽 5 a および攪拌槽 5 b において保持した後、得られた生成物（エステル化物）を、ライン 2 4 を通じてリサイクルループ 6 に供給する。

このエステル化物を、アルカリ供給ライン 3 4 からアルカリ水溶液を供給して中和し、得られた中和物の一部を、循環ライン 6 b を通して循環させ、熱交換器 6 e で冷却した後、中和ライン 6 a 内の未中和のエステル化物に添加する。これを、ミキサー 6 c で混合した後、上記と同様にして中和する。

中和後、得られた中和物を、ライン 2 5、攪拌槽 7 を介してライン 2 6 に供給し、漂白剤供給ライン 3 5 から供給された漂白剤とミキサー 2 6 a で混合した後、該混合物を漂白管 8 に供給し、所定の漂白温度として漂白反応を進行させる。これにより、目的とする α - スルホ脂肪酸アルキルエステル塩（漂白品）が得られる。

【0042】

< 他の任意の工程 >

本発明においては、上記中和工程後、漂白工程を行う前に、中和物を加熱処理する加熱工程を行ってもよい。該加熱工程を行うと、さらに、得られる製品の色調が向上する。

加熱処理は、中和物を所定の温度に加熱し、該温度を所定時間保持することによって行うことができ、加熱温度は、70 以上が好ましく、70 ~ 120 がより好ましい。また、加熱時間は、0.5 時間 ~ 7 日間が好ましく、1 時間 ~ 5 日間がより好ましく、2 ~ 24 時間がさらに好ましい。

【0043】

上述のようにして製造された α - スルホ脂肪酸アルキルエステル塩は、そのまま製品としてもよく、液体洗浄剤組成物等の調製に用いてもよい。また、粉状、粒状、フレーク状、ヌードル状等の形状に成形し、粉末洗浄剤組成物、固体洗浄剤等の調製に用いてもよい。

【0044】

上記本発明の製造方法によれば、着色が少なく、色調の良好な α - スルホ脂肪酸アルキルエステル塩を製造できる。

また、本発明の製造方法によれば、スルホン化反応を安定に行うこともできる。

したがって、本発明の製造方法により製造される α - スルホ脂肪酸アルキルエステル塩は、色調に優れるだけでなく、品質の安定性にも優れており、洗浄剤組成物等に用いられる原料として有用である。

【実施例】

【0045】

以下、本発明について、実施例を示してさらに具体的に説明する。

以下の実施例および比較例において用いた測定方法は下記のとおりである。

< 原料中のグリセリンおよびその誘導体の含有量の測定方法 >

原料中のグリセリン及びその誘導体の含有量は、学会出版センター 脂質分析法入門 p 226 - 228 に基づき、3%OV-1（日本クロマト工業（株）製）、50→300、12 / min の条件でガスクロマトグラフィーを行い、面積比により算出する。

【0046】

< 生成物中のスルホン化反応率の測定方法 >

使用する原料（脂肪酸メチルエステル）の標準品 0.02, 0.1, 0.2 g を 50 ml のメスフラスコに正確に量りとり、メタノールを標線まで加え超音波を用いて溶解させる。溶解後、約 25 まで冷却し、これを標準液とする。この標準液約 2 ml を、0.45 μm のクロマトディスクを用いて濾過後、下記測定条件の高速液体クロマトグラフィーを行い、ピーク面積から検量線を作成する。

10

（高速液体クロマトグラフィー測定条件）

- ・装置：LC-10AT（島津製作所製）。
- ・カラム：Inertsil ODS-2（ジエールサイエンス社製）。
- ・カラム温度：40 。
- ・検出器：示差屈折率検出器 RID-6A（島津製作所製）。
- ・移動相：H₂O / CH₃OH = 5 / 95（体積比）混合溶液。
- ・流量：1.0 ml / min 。
- ・注入量：100 μL 。

20

【0047】

試料（反応器出口の生成物またはエステル化後の生成物）5.0 g を 50 ml のメスフラスコに正確に量りとり、メタノールを標線まで加え超音波を用いて溶解させる。溶解後、約 25 まで冷却し、これを試験溶液とする。この試験溶液約 2 ml を、0.45 μm のクロマトディスクを用いて濾過後、上記と同じ測定条件の高速液体クロマトグラフィーで分析し、上記で作成した検量線を用いて、試料溶液中の未反応の原料の濃度を求める。この未反応の原料の濃度から、反応した原料の濃度を求め、その値から、使用した原料中の、反応した原料の割合（スルホン化反応率（質量%））を算出する。

30

【0048】

< 色調の測定方法 >

色調は、試料の、純分（AI）濃度が 5 質量% の水溶液を 40 mm 光路長、No 42 ブルーフィルターを用いてクレット光電光度計で測定する。

【0049】

< 漂白品組成の測定方法 >

[AI 濃度（α - スルホ脂肪酸メチルエステルナトリウム塩と α - スルホ脂肪酸ジナトリウム塩（di - Na 塩）との合計濃度）]

漂白品 0.3 g を 200 ml メスフラスコに正確に量り取り、イオン交換水（蒸留水）を標線まで加えて超音波で溶解させる。溶解後、約 25 まで冷却し、この中から 5 ml をホールピペットで滴定瓶にとり、MB 指示薬（メチレンブルー）2.5 ml とクロロホルム 1.5 ml を加え、更に 0.004 mol / l 塩化ベンゼトニウム溶液を 5 ml 加えた後、0.002 mol / l アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム溶液で滴定する。滴定は、その都度滴定瓶に栓をして激しく振とうした後静置し、白色板を背景として両層が同一色調になった点を終点とする。同様に空試験（漂白品を使用しない以外は上記と同じ試験）を行い、滴定量の差から濃度を算出する。

40

【0050】

[AI 中の di - Na 塩の割合]

di - Na 塩の標準品 0.02, 0.05, 0.1 g を 200 ml メスフラスコに正確に量りとり、水約 50 ml とエタノール約 50 ml を加えて超音波を用いて溶解させる。溶解後、約 25 まで冷却し、メタノールを標線まで正確に加え、これを標準液とする

50

。この標準液約 2 ml を、0.45 μm のクロマトディスクを用いて濾過後、下記測定条件の高速液体クロマトグラフィーを行い、ピーク面積から検量線を作成する。

(高速液体クロマトグラフィー測定条件)

- ・装置：LC-6A (島津製作所製)。
- ・カラム：nucleosil 5SB (ジーエルサイエンス社製)。
- ・カラム温度：40。
- ・検出器：示差屈折率検出器 RID-6A (島津製作所製)。
- ・移動相：0.7% 過塩素酸ナトリウムの $H_2O / CH_3OH = 1 / 4$ (体積比) 溶液。

- ・流量：1.0 mL/min。

10

- ・注入量：100 μL。

【0051】

次に、漂白品 1.5 g を 200 ml メスフラスコに正確に量りとり、水約 50 ml とエタノール約 50 ml を加えて超音波を用いて溶解させる。溶解後、約 25 まで冷却し、メタノールを標線まで正確に加え、これを試験溶液とする。

試験溶液約 2 ml を、0.45 μm のクロマトディスクを用いて濾過後、上記と同じ測定条件の高速液体クロマトグラフィーで分析し、上記で作成した検量線を用いて、試料溶液中の di-Na 塩濃度を求める。

算出した di-Na 塩濃度と、上記で求めた AI 濃度とから、AI 中の di-Na 塩の割合 (質量%) を算出する。

20

【0052】

[芒硝濃度およびメチルサルフェート濃度 (質量%)]

メチルサルフェート及び芒硝の標準品をそれぞれ 0.02, 0.04, 0.1, 0.2 g ずつ、200 ml メスフラスコに正確に量りとり、イオン交換水 (蒸留水) を標線まで加え、超音波を用いて溶解させる。溶解後、約 25 まで冷却し、これを標準液とする。この標準液約 2 ml を、0.45 μm のクロマトディスクを用いて濾過後、下記測定条件のイオンクロマトグラフィーを行い、メチルサルフェート及び芒硝標準液のピーク面積から検量線を作成する。

(イオンクロマトグラフィー測定条件)

- ・装置：DX-500 (日本ダイオネックス社製)。
- ・検出器：電気伝導度検出器 CD-20 (日本ダイオネックス社製)。
- ・ポンプ：IP-25 (日本ダイオネックス社製)。
- ・オープン：LC-25 (日本ダイオネックス社製)。
- ・インテグレータ：C-R6A (島津製作所製)。
- ・分離カラム：AS-12A (日本ダイオネックス社製)。
- ・ガードカラム：AG-12A (日本ダイオネックス社製)。
- ・溶離液：2.5 mM Na_2CO_3 / 2.5 mM $NaOH$ / 5 体積% アセトニトリル水溶液。

30

- ・溶離液流量：1.3 mL/min。

- ・再生液：純水。

40

- ・カラム温度：30。

- ・ループ容量：25 μL。

【0053】

次に、漂白品 0.3 g を 200 ml メスフラスコに正確に量り、イオン交換水 (蒸留水) を標線まで加え、超音波を用いて溶解させる。溶解後、約 25 まで冷却し、これを試験溶液とする。

試験溶液約 2 ml を、0.45 μm のクロマトディスクを用いて濾過後、上記と同じ測定条件のイオンクロマトグラフィーで分析し、上記で作成した検量線を用いて、試料溶液中のメチルサルフェート濃度及び芒硝濃度を求め、試料中のメチルサルフェート濃度及び芒硝濃度 (質量%) を算出する。

50

算出したメチルサルフェート濃度及び芒硝濃度と、上記で求めた A I 濃度とから、A I 濃度に対するメチルサルフェート濃度及び芒硝濃度の割合（％対 A I）を算出する。

【0054】

<実施例 1～4、比較例 1～2（ α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩含有ペーストの調製）>

（原料（脂肪酸メチルエステル）の調製）

原料として、下記の手順で調製した脂肪酸メチルエステルを用いた。

R B D パームステアリンを、メタノール（35％対 R B D パームステアリン）を用いて苛性ソーダ（0.21％対 R B D パームステアリン）を触媒として 80、60 分搅拌することによりエステル化して粗エステル化物を得た。

この粗エステル化物を水洗して当該粗エステル化物中に残存するグリセリン及びその誘導体の含有量を減少させた後、蒸留し、これを用いて下記の手順で水添処理することによりヨウ素価を低減し、原料として使用する脂肪酸メチルエステル（以下、原料という。）を得た。

なお、R B D パームステアリンとは、パーム油をウインターリング（特定温度にて結晶化し固液分離）した後の固体分（パームステアリン）を R B D 処理（精製：r e f i n e、漂白：b l e a c h、脱臭：d e o d a r）した油である。

得られた原料は、脂肪酸のアルキル基の炭素鎖長比率が、 $C14 / C16 / C18 = 1 / 60 / 39$ （質量比）であった。

また、上記水洗時においては、使用する水の量と洗浄時間を変えることにより、減少させるグリセリン及びその誘導体の含有量を調整した。水添後の脂肪酸メチルエステル中のグリセリン及びその誘導体の含有量を表 1 に示す。

上記水添処理は、常法に従い、水添触媒として商品名 S O - 850（堺化学（株）製）を、脂肪酸メチルエステルに対して 0.1 質量％添加し、170、1 時間、水素圧 0.64 M P a（ゲージ圧）の条件で行った。水添処理の後、濾過により触媒を除去した。各原料のヨウ素価を表 1 に示す。

【0055】

得られた脂肪酸メチルエステルを原料として用いて、図 1 に示す製造装置と同様の構成の製造装置を用いて下記の手順で α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩を製造した。

（スルホン化工程）

流下薄膜型反応器 2 としては、表 1 に示す流下薄膜型反応器（以下、単に反応器 2 ということがある。）を使用した。S O₃ ガスとしては、乾燥空気（露点 - 55）を用いて S O₂ を触媒酸化して S O₃ としたものをを用いた。

原料、及び乾燥空気により S O₃ 濃度が 8％となるように希釈された S O₃ ガスを、反応器 2 の上部から下部にかけて並流で接触するように供給した。このとき、S O₃ ガスは、S O₃ の量が、原料の 1.2 モル倍量となるように供給した。反応器 2 内における反応温度は 80、反応時間は 15 秒、反応圧力は 10 k P a（ゲージ）であった。

反応生成物は、反応器 2 下部の出口 2 a から排出した。排出された反応生成物についてスルホン化反応率を測定した。その結果を表 1 に示す。

また、このとき、反応生成物とともに排出された排ガスは、サイクロン 3 で反応生成物と気液分離された後、電気集塵機（図示せず）でミスト捕集され、さらにアルカリスクラパー（図示せず）により S O₂ が除去された後、大気に放出された。

【0056】

（熟成工程）

次に、反応器 2 の出口 2 a から排出された反応生成物を、80 のサイクロン 3 内および流通管 2 2 内で表 1 に示す時間保持した後、表 1 に示す着色抑制剤と共に連続式多段搅拌槽 4 a に供給し、連続式多段搅拌槽 4 a および連続式多段搅拌槽 4 b に、温度 80、平均 90 分間滞留させ熟成した。このとき、反応生成物のサイクロン 3 内での平均滞留時間は 7 分間であった。

【0057】

10

20

30

40

50

(エステル化工程)

次に、連続式多段攪拌槽 5 a に、熟成後の反応生成物を供給し、それと同時に、当該反応生成物に対して 4 質量 % のメタノールを連続的に供給し、温度 80 、平均滞留時間 30 分の条件にて保持することによりエステル化処理を行った。ここで、メタノールは、工業グレード (水分 1000 ppm 以下) のものを使用した。

このとき得られた反応生成物について、スルホン化反応率 (エステル化後のスルホン化率) および色調 (エステル化後のカラー) を測定した。その結果を表 1 に示す。

【 0058 】

(中和工程)

次に、エステル化終了後の反応生成物 (エステル化物) をリサイクルループ 6 に供給して中和を行った。

中和には、工業グレードの 48 質量 % の苛性ソーダを上水で希釈したアルカリ水溶液を使用した。このとき、苛性ソーダの希釈は、アルカリ水溶液中の苛性ソーダ濃度が、当該アルカリ水溶液を用いて中和された中和物中の AI 濃度が 66 ~ 70 質量 % となるように行った。

中和物の一部を、リサイクルループ 6 を循環させ、エステル化物と混合して再度中和を行った。このとき中和は、リサイクル中和物の pH を 5 ~ 7 に維持しつつ、リサイクル比 20 で行った。中和温度は 75 ~ 80 であり、リサイクルループ 6 の管内圧力は 0.4 MPa であった。

【 0059 】

(漂白工程)

次に、中和に引き続き、純分 35 質量 % の工業グレードの過酸化水素水を使用して漂白を行った。

漂白は、中和物と過酸化水素水をミキサー 7 中で混合した後、温度 80 で熟成管 8 に導入し、これを同温度で 3 時間滞留させた後、熟成管 8 から排出した。

過酸化水素添加量は、中和物 100 質量 % に対して過酸化水素純分 1.0 質量 % で行った。

熟成管 8 から排出した後、80、12 時間保持した後のペースト状の生成物 (漂白品) について、その色調 (漂白品カラー) を測定した。

また、漂白品の組成として、漂白品中の AI 濃度、AI 中の di - Na 塩の割合、漂白品中の芒硝濃度およびメチルサルフェート濃度を測定した。その結果を表 1 に示す。

【 0060 】

10

20

30

【表 1】

	実施 例 1	実施 例 2	実施 例 3	実施 例 4	実施 例 5	比較 例 1	比較 例 2	比較 例 3
原料中のグリセリンおよびその誘導体の含有量(%) ^{*1}	0.05	0.05	0.4	0.4	0.05	0.6	0.05	0.05
原料のヨウ素価 (mg-I ₂ /g-原料)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02
スルホン化反応装置 ^{*2}	A	A	A	B	B	A	A	B
反応器出口の スルホン化反応率(%)	58	58	58	68	68	58	58	75
着色抑制剤の種類 ^{*3} 、 添加量(%) ^{*4}	C、5%	C、5%	C、5%	D、3%	C、5%	C、5%	D、5%	C、5%
反応器出口を排出されてから着色抑制剤と接触するまでの時間(分)	10	25	10	25	10	10	35	33
エステル化後の スルホン化反応率(%)	98	98	96	98	98	94	98	99
エステル化後のカラー (5%KLETT)	1100	1700	1600	1800	1700	2800	3100	3500
漂白品カラー (5%KLETT)	60	75	70	90	80	220	250	320
漂白品組成:								
Al 濃度(%)	67.2	66.8	65.3	67.0	67.0	65.2	67.4	67.0
Al 中の di-Na 塩の 割合(%)	4.0	4.2	3.8	4.2	4.2	4.3	4.4	4.1
芒硝濃度(%対 Al)	3.5	3.2	3.0	1.8	3.1	3.1	2.0	3.0
メチルサルフェート濃度 (%対 Al)	6.3	6.2	7.0	5.6	6.0	6.5	6.5	6.2

【0061】

表 1 中、* 1 ~ * 4 は以下の意味を有する。

* 1 : グリセリン、脂肪酸モノグリセリド、脂肪酸ジグリセリド、脂肪酸トリグリセリドの総量。

* 2 : A は多管型流下薄膜式のスルホン化反応器であり、B は 2 重円管型流下薄膜式のスルホン化反応器である。

* 3 : C は微粉硫酸ソーダ(平均粒径 40 ~ 50 μm)であり、D は酢酸ナトリウム(平均粒径 100 ~ 200 μm)である。

* 4 : 添加量は、スルホン化工程により得られた反応生成物 100 質量部に対する割合(質量%)である。

【0062】

上記結果から明らかなように、実施例 1 ~ 5 で製造された漂白品は、着色が少なく、色調に優れたものであった。また、その中間生成物であるエステル化物の色調(エステル化後のカラー)も、比較例に比べて着色が抑制されていた。

一方、グリセリンおよびその誘導体の含有量が 0.5 質量%超の原料を用いた比較例 1、ならびに反応器出口を排出されてから着色抑制剤と接触するまでの時間が 30 分であった比較例 2、3 (3 は薄膜式反応器の出口におけるスルホン化反応率が 70 モル%以上)は、エステル化物、漂白品ともに顕著に着色していた。

【図面の簡単な説明】

【0063】

10

20

30

40

50

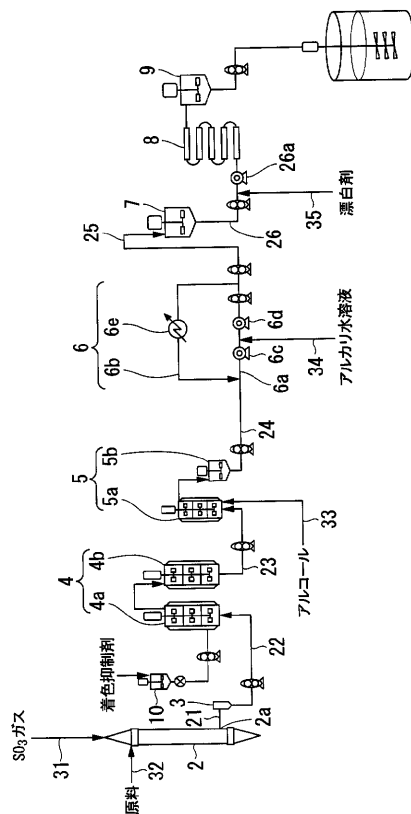
【図 1】本発明に用いられる製造装置の一例を示す概略構成図である。

【符号の説明】

【 0 0 6 4 】

2 ... 流下薄膜式反応器、2 a ... 流下薄膜式反応器の出口、3 ... サイクロン、4 ... 熟成反応槽、5 ... エステル化反応槽、6 ... リサイクルループ、7 ... 撪拌槽、8 ... 漂白管、9 ... 撪拌槽、10 ... 貯槽、21 ... ライン、22 ... 流通管、23 ~ 26 ... ライン、31 ... ガス供給ライン、32 ... 原料液供給ライン、33 ... アルコール供給ライン、34 ... アルカリ供給ライン、35 ... 漂白剤供給ライン。

【 図 1 】



フロントページの続き

(74)代理人 100108453

弁理士 村山 靖彦

(72)発明者 石川 努

東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内

(72)発明者 西尾 拓

東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内

(72)発明者 一谷 剛

東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内

(72)発明者 木村 純弘

東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内

(72)発明者 大石 健

東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC48 AC61 AD30 AD40 BC40 BD10 BD20 BD80 BE43