

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5346299号
(P5346299)

(45) 発行日 平成25年11月20日 (2013.11.20)

(24) 登録日 平成25年8月23日 (2013.8.23)

(51) Int.Cl.

F I

C 1 1 D 1/722 (2006.01)

C 1 1 D 1/722

B 0 3 D 1/001 (2006.01)

B 0 3 D 1/02 C

B 0 1 F 17/42 (2006.01)

B 0 1 F 17/42

請求項の数 5 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2009-545554 (P2009-545554)	(73) 特許権者	502141050
(86) (22) 出願日	平成19年12月19日 (2007.12.19)		ダウ グローバル テクノロジーズ エル
(65) 公表番号	特表2010-515805 (P2010-515805A)		エルシー
(43) 公表日	平成22年5月13日 (2010.5.13)		アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4
(86) 国際出願番号	PCT/US2007/088023		, ミッドランド, ダウ センター 2 0 4
(87) 国際公開番号	W02008/088647		O
(87) 国際公開日	平成20年7月24日 (2008.7.24)	(74) 代理人	100092783
審査請求日	平成22年12月6日 (2010.12.6)		弁理士 小林 浩
(31) 優先権主張番号	60/879, 876	(74) 代理人	100095360
(32) 優先日	平成19年1月11日 (2007.1.11)		弁理士 片山 英二
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100120134
			弁理士 大森 規雄
		(74) 代理人	100139310
			弁理士 吉光 真紀

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルコキシレート混合物界面活性剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I) :

$R-O-(C_3H_6O)_x(C_2H_4O)_y-H$ (I)

[式中、x は 0.5 ~ 4 未満の範囲内の実数であり、y は 2 ~ 10 の範囲内の実数であり、および R は、種油ベースの直鎖状アルキル成分の混合物であって、前記混合物は、以下のアルキル成分分布 :

アルキル成分中の炭素原子	量
C ₆	0 重量 % ~ 40 重量 %
C ₈	20 重量 % ~ 40 重量 %
C ₁₀	20 重量 % ~ 45 重量 %
C ₁₂	10 重量 % ~ 45 重量 %
C ₁₄	0 重量 % ~ 40 重量 %
C ₁₆ - C ₁₈	0 重量 % ~ 15 重量 %

(ここで、各重量 % は分布中に存在する全アルキル成分の重量に基づいており、各分布についての全重量 % を合計すると 100 重量 % になる。) を有する。] で示される少なくとも 1 つの非イオン性界面活性剤を含む界面活性剤組成物。

【請求項 2】

x が、3 以下の実数である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

x が、y より小さい、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】

洗剤の総重量に基づいて、1 重量% ~ 99.1 重量% の範囲内の量で請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の組成物を含む、洗剤。

【請求項 5】

洗浄剤の総重量に基づいて、1 重量% ~ 99.1 重量% の範囲内の量で請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の組成物を含む、洗浄剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルコキシル化アルコールの混合物を含む界面活性剤組成物、ならびに洗剤、硬質表面洗浄剤、泡沫浮遊剤、および乳化剤中でのそれらの使用に関する。

【背景技術】

【0002】

近年の傾向は、水をほとんどもしくは全く含有しない超濃縮調製物もしくは系の製造を促進する。そのような調製物もしくは濃縮物は、最終使用顧客へ供給され、次に彼らはこの濃縮物を水で希釈して最終作業溶液を生成する。濃縮物を使用する者は、水の輸送に関連する費用を削減し、包装のための材料要件を減少させるので、それが環境生態系に優しいアプローチであると考えられる。これらの濃縮物は、典型的には 1 つまたはそれ以上の非イオン性界面活性剤を含むが、それは非イオン性界面活性剤が他のすべてのタイプの界面活性剤（例えば、アニオン性、カチオン性および両性イオン性界面活性剤）と適合するからである。さらに、非イオン性界面活性剤は、硬水を使用した場合に沈降に抵抗し、優れた油や油脂の洗浄の利点を提供する。

【0003】

超濃縮物を使用する家庭用および工業用の用途には、洗濯洗剤、硬質表面洗浄剤、自動食洗機用洗剤、リンス助剤、乳化パッケージ（例えば、農業用乳化剤など）、および浮遊系（例えば紙の脱インキおよび浮遊選鉱などの用途）が含まれる。

【0004】

石けんおよび洗剤の製造業者は、固体の溶解および液体の濃度減少の両方を意味するために「希釈した」という用語を使用する。例えば、液体洗濯洗剤は、桶の水で希釈することができる。同様に、桶の水中に溶解される粉末状もしくはブロック状洗濯洗剤もまた、「希釈した」と言及される。

【0005】

界面活性剤を含有する濃縮処方物についての一般的問題は、固体もしくは液体界面活性剤が水で希釈された場合のゲルの形成である。例えば、主としてノニルフェノールの 9 モルのエトキシレートからなる調製物もしくは濃縮物（例えば、Tergitol（登録商標）NP-9）は、水と混合されると弾力性の緩徐溶解性ゲルを形成する。最終使用顧客（特に、一般顧客）のためには、これらの緩徐溶解性ゲルは強度の混合を必要とするので、最終使用または希釈調製物の便宜性および有効性を妨害することがある。

【0006】

界面活性剤がゲルを誘発する傾向を工業界が表示する 1 つの方法は、「ゲル範囲」である。典型的なゲル範囲は、各々が増加する界面活性剤濃度を有する多数のサンプルの中から、ゲルを形成するサンプルのパーセンテージを記載する。例えば、20% 未満のゲル範囲は、9 つのサンプル中 2 つ未満のサンプルがゲルを形成することを示す；9 つのサンプルは、10 重量%、20 重量%、30 重量%、40 重量%、50 重量%、60 重量%、70 重量%、80 重量%、および 90 重量% の界面活性剤濃度を有しており、各重量パーセンテージ（重量%）は、界面活性剤と脱イオン水の結合重量に基づく。サンプルは、その容器を 180° 反転させたときに、したがって容器の開いている注ぎ口もしくは口が下を向いているときに、摂氏 23 度（ ）で少なくとも 5 秒間は流れ出ない場合にゲルを形成する。多数の用途のために、界面活性剤は、理想的にはゲル範囲を有していない。言い換

10

20

30

40

50

えると、界面活性剤は、水と混合した場合にゲルを形成しない。

【0007】

一部の場合には、ゲルを形成する傾向は、抗ゲル化剤、例えば溶媒もしくはポリグリコールを調製物へ加えることによって克服できる。例えば、20重量%のノニルフェノールの9-モルのエトキシレート(Tergitol(登録商標)NP-9)および80重量%のプロピレングリコール(各重量%は、調製物の重量に基づく)を含有する単純な調製物は、水で希釈してもゲルを形成しない。しかし、抗ゲル化剤の添加は、調製物の全体的な複雑性およびコストを増加させる傾向があり、そのために望ましくない可能性がある。

【0008】

ゲル形成傾向に加えて、界面活性剤を選択する際に使用するために重要な物理的特性の考察は、温度が低下もしくは減少するにつれて粘度上昇を起こす傾向である。界面活性剤の使用者は、典型的には、低下した温度下での純粋界面活性剤の取扱い特性の一般指標として「流動点」もしくは「流動点温度」を選択する。彼らは、流動点を、それを下回る温度では液体界面活性剤を容器から移すのに失敗する温度であると見なす。

【0009】

多数の非イオン性界面活性剤は、約8個以上の炭素(C_8+)を含有する脂肪アルコールのアルコキシレートである。アルコキシレートは、典型的には、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、またはより高級なアルコキシ基のブロックもしくはランダムポリマーである。これらのアルコキシレートは、通常は「R」として表示されるアルキル基のサイズ、および同様に「アルコキシル化度」と呼ばれるポリマー鎖内のアルコキシ基の数において様々である。アルコキシレート基の数およびサイズは、様々な溶液中での分散性および安定性、洗浄力、発泡、および洗浄性能を含む界面活性剤の性能特性に影響を及ぼす。

【0010】

近年、グローバル化学産業(global chemical industry)は、石油および天然ガス原料への依存を減少させるために、再生可能資源、例えば植物油もしくは種油を使用することへの増大する関心を表してきた。種油は、公知の技術を用いてアルコールへ変換させることができる脂肪酸を含有する。アルコールは、順に、方法、例えば「Nonionic Surfactants」, Martin, J. Schick, Editor, 1967, Marcel Dekker, Inc., または米国特許出願公開第2005/0170991(A1)号において考察された方法によってアルコールアルコキシレートへ変換させることができる。脂肪酸アルコールは、米国特許第6,429,342号に記載されるものを含む(がそれらに限定されない)金属シアン化物触媒を使用してアルコキシル化することもできる。

【0011】

天然原料に由来するアルコールは、半直鎖状もしくは分枝状と見なすことのできる石油および天然ガス生成物に由来するアルコールより直鎖状であり、分枝の少ない炭素鎖を有する傾向がある。さらに、脂肪酸の水素化によって生成した場合は、アルコールは、各々の鎖もしくは分子中に1つだけの反応性基および偶数の炭素原子を有する第1級アルコールとなる傾向がある。アルコキシル化されると、天然原料由来アルコールは、それらの石油および天然ガス類似物とはある程度相違して挙動する可能性のある界面活性剤を生成する。例えば、概して直鎖状の構造を備えるアルコキシレートは、自己会合して水中では半直鎖状もしくは分枝状構造を備えるアルコキシレートより高度にゲルを形成する傾向がある。したがって、アルコキシル化した天然油由来のアルコールをベースとする界面活性剤は、石油および天然ガス原料由来のアルコキシル化アルコールをベースとする界面活性剤の当座の代替としては機能しないことが多い。それらは当座の代替ではないので、調製物は様々な使用のための調製物を調製する際には、天然油をベースとする界面活性剤と石油もしくは天然ガスをベースとする界面活性剤との間の相違に適合させなければならない。

【0012】

石油もしくは天然ガスに由来する直鎖アルコールの比較的短鎖のアルコキシレート、すなわちRが6~10個の炭素原子(C_{6-10} または C_6-C_{10})を含有するアルコキシレートは、典型的にはゲルを形成せず、ゲル形成を回避するための用途において使用さ

10

20

30

40

50

れることが多い。例えば、アルコールの $C_8 - C_{10}$ 混合物のアルコキシレートに基づきとする Triton (登録商標) XL-80N は、狭いゲル範囲 (0% ~ 100% 希釈の範囲の 20% 未満) を示し、ゲルの不在下での迅速な溶解を必要とする硬質表面用調製物において使用されることが多い。ゲル範囲を有していないその他の短鎖アルコキシレートには、Plurafac (登録商標) SLF-62 ($C_6 - C_{10}$ アルコキシレート混合物をベースとする)、Alfonic (登録商標) 810-60 ($C_8 - C_{10}$ エトキシレート)、および Surfonic (登録商標) JL-80X ($C_8 - C_{10}$ アルコキシレート) が含まれる。

【0013】

直鎖アルコールのこれらの比較的短鎖のアルコキシレートは、水で希釈した場合にはたとえあっても少量のゲルしか形成しないが、それらは一部の用途では十分に機能しない。例えば、直鎖アルコールの $C_8 - C_{10}$ アルコキシレートは、一部の標準的な洗濯洗浄試験では良好には機能しない。これとは逆に、石油もしくは天然ガスに由来する直鎖アルコールの比較的長鎖のアルコキシレートの調製物、例えば $C_{11} - C_{16}$ アルコールエトキシレートは、直鎖アルコールの $C_8 - C_{10}$ アルコキシレートより優れた洗剤性能を有するが、より多くのゲルを形成する傾向がある。ゲル形成は、 $C_{12} - C_{18}$ の種油ベースのアルコールエトキシレートにとって一層大きな問題であるが、それはこれらの材料が 100% 直鎖状であり、水中に溶解させるには極めて困難なゲルを形成するからである。

【0014】

一般的特性、例えば洗浄力、油除去または金属洗浄を改善させるための 1 つのアプローチは、2 つまたはそれ以上の非イオン性界面活性剤の混合物を使用することである。しかし、特別の特性 (例えば、所定の流動点、低もしくは減少させたゲル範囲、および所望の洗浄力) を備える界面活性剤を得るためのアルコキシレートの混合物、特に $C_{10} - C_{16}$ アルコールアルコキシレートは、超濃縮調製物中で使用した場合には公知ではないと思われる。

【0015】

米国特許第 3,983,078 号は、長鎖酸化アルキレン界面活性剤と短鎖酸化アルキレン共界面活性剤との混合物の使用を教示する。この混合物は、約 10.8 ~ 12.0 の範囲内にある親水性 - 親油性平衡 (HLB) を有する。これらの界面活性剤混合物は、ビルダー (トリポリリン酸ナトリウム)、ハイドロトロップ (トルエンシルホン酸ナトリウム)、増粘剤 (カルボキシメチルセルロースナトリウム)、およびその他の添加物を組み込む複合体調製物または混合物の一部であると主張される。この場合には、「長鎖」は、式: $R - O - (C_y H_{2y} O)_a - (C_z H_{2z} O)_b - C_w H_{2w} OH$ 、(式中、R は $C_8 - C_{15}$ の範囲に及び、 $a = 0 \sim 11$; $b = 0 \sim 11$; $a + b = 4 \sim 11$; $y = 2 \sim 3$; $z = 2 \sim 3$; $w = 2 \sim 3$ である) を意味する; および「短鎖」は、式: $R_1 - O - (C_2 H_4)_x - C_2 H_4 OH$ (式中、 $R_1 = C_8 - C_{11}$ および $x = 3.5 \sim 5$ である) を含む。例示的な混合物には、60 ~ 80 重量% の「長鎖」成分 および 20 ~ 40 重量% の「短鎖」成分が含まれ、このとき重量パーセンテージは混合物の重量に基づいており、計 100 重量% である。

【0016】

米国特許第 4,965,014 号は、一般式: $R - O - (PO)_1 - 2 (EO)_6 - 8 (H)$ (式中、PO は酸化プロピレンを意味し、EO は酸化エチレンを意味し、O は酸素を表し、そして H は水素を表す) を有する液体非イオン性界面活性剤混合物について記載する。これらの混合物は、 $C_8 = 0 \sim 5\%$ 、 $C_9 - C_{10} = 75 \sim 90\%$ 、 $C_{11} - C_{12} = 5 \sim 15\%$ 、 $C_{13} - C_{14} = 4 \sim 10\%$ 、 $C_{15} - C_{16} = 0 \sim 3\%$ であるように選択された R を含む成分を有する。

【0017】

国際公開第 94/10278 号は、4:1 ~ 10:1 の範囲内の重量比で成分 A と成分 B との混合物 (80 重量% ~ 91 重量% の成分 A) をベースとする界面活性剤の混合物について記載する。成分 A は $R^1 - (OC_3 H_6)_n - (OC_2 H_4)_p - OH$ (式中、R

10

20

30

40

50

¹ は 6 ~ 10 個の炭素原子を含むアルキル残基であり、n は 0.5 ~ 8 の数であり、p は 4 ~ 10 の数である) であると規定される。成分 B は、 $R^2 - (OC_2H_4)_q - OH$ (式中、 R^2 は 10 ~ 22 個の炭素原子を含むアルキル残基であり、q は 4 ~ 10 の数である) であると規定される。この例は、85% の C_8 アルコキシレートと 15% の $C_{12} - C_{14}$ エトキシレートとの混合物について教示する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0018】

【特許文献 1】米国特許出願公開第 2005 / 0170991 (A1) 号

【特許文献 2】米国特許第 6,429,342 号

10

【特許文献 3】米国特許第 3,983,078 号

【特許文献 4】米国特許第 4,965,014 号

【特許文献 5】国際公開第 94 / 10278 号

【非特許文献】

【0019】

【非特許文献 1】「Nonionic Surfactants」, Martin, J. Schick, Editor, 1967, Marcel Dekker, Inc.

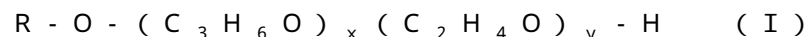
【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0020】

20

本発明の 1 つの態様は、式 (I) :



[式中、x は 0.5 ~ 3 の範囲内の実数であり、y は 2 ~ 10 の範囲内の実数であり、および R は以下のアルキル成分分布 :

成分中の炭素原子	量
C_6	0 重量% ~ 40 重量%
C_8	20 重量% ~ 40 重量%
C_{10}	20 重量% ~ 45 重量%
C_{12}	10 重量% ~ 45 重量%
C_{14}	0 重量% ~ 40 重量%
$C_{16} - C_{18}$	0 重量% ~ 15 重量%

30

(ここで、各重量% は分布中に存在する全アルキル成分の重量に基づいており、各分布についての全重量% は計 100 重量% である。) を備える種油ベースの直鎖状アルキル成分の混合物である] で示される少なくとも 1 つの非イオン性界面活性剤を含む界面活性剤組成物である。

【0021】

本発明の界面活性剤組成物は、好ましくは、典型的にはゲル範囲、およびより好ましくは流動点、および一層より好ましくは水中溶解特性を備える石油由来の $C_{11} - C_{16}$ 分枝状もしくは半分枝状のアルキルアルコキシレートの、典型的には石油由来の $C_6 - C_{10}$ 分枝状もしくは半分枝状のアルキルアルコキシレートの洗浄力もしくは洗浄性能を結合する。

40

【0022】

本発明の界面活性剤組成物は、数種の物理的もしくは性能特性のうちの少なくとも 1 つ、好ましくは 1 つを超える、および一層より好ましくは全部を示す。これらの特性は : a) 水と混合した場合に 20% 未満のゲル範囲 ; b) 10 未満の流動点、c) 洗濯のための洗浄力 ; d) Tergitol NP-9 界面活性剤に類似する動的表面湿潤および繊維湿潤 ; e) 欧州洗剤指令 (European Detergent Directive) (OECD 301 試験) によって規定された生分解性 ; f) Ross-Miles 気泡試験 (初期気泡 > 100 mm、5 分後の気泡 < 50 mm) に基づく望ましい気泡特性 ; g) 2 分未満の水中溶解時間 ; h) 界面活性剤および水の総重量に基づいて、0.05 重量% の水中界面活性剤濃度で

50

の50秒未満の湿潤時間、およびi) 500 ppm未満の臨界的ミセル濃度である。

【0023】

本発明の界面活性剤組成物は、超濃縮物中で、特に、例えば洗濯、硬質表面洗浄、乳化、および気泡浮遊プロセスなどの用途において使用される超濃縮物中において有用性がある。詳細には、本発明の界面活性剤組成物は、洗濯洗剤、硬質表面洗浄剤、塗料、コーティング剤、浮遊処理、乳化、一般湿潤化、農薬用アジュバント、繊維洗浄、繊維加工、パルプ加工、紙加工、選鉱、ポリウレタンフォーム加工、パーソナルケア、および油田回収を含む（がそれらに限定されない）多数の用途における従来型の石油由来ノニルフェノールエトキシレート、アルコールエトキシレートもしくはアルコールアルコキシレートに取って代わることができる。

10

【0024】

以下に記載するように、本発明の界面活性剤組成物は、少なくとも3つの相違する長さのアルキル基を、少なくとも4つの相違する長さのアルキル基を含む好ましいサブセットとともに有するアルコキシレートを含む。本発明の界面活性剤組成物は、アルキル基内に同一数の炭素原子を有するが石油もしくは天然ガスに由来する界面活性剤組成物と比較して向上した洗浄力、溶解および取扱い特性を有する。本発明の界面活性剤組成物は、調製物総重量に基づいて2重量%～90重量%の調製物を構成する超濃縮物調製物中において特に有用性がある。本発明の界面活性剤組成物は、そのような超濃縮物を調製する際に抗ゲル化剤、例えば溶媒もしくはポリグリコールの使用を最小限に抑える、好ましくは排除することを許容する。

20

【課題を解決するための手段】

【0025】

この用途における範囲の各出現は、他に規定しない限りその範囲を確定する両エンドポイントを含む。言い換えると、2～10の範囲は、他に提示しない限り必ず2および10の両方を含む。

【0026】

本発明の界面活性剤組成物は、少なくとも1つ、好ましくは1つを超える、式(I)：

$$R-O-(C_3H_6O)_x(C_2H_4O)_y-H \quad (I)$$
 によって表される非イオン性界面活性剤を含む。

【0027】

式(I)では、各 C_3H_6O 成分は、ポリ(オキシプロピレン)もしくはPO成分と呼ぶこともでき、そして各 C_2H_4O 成分もまたポリ(オキシエチレン)もしくはEO成分と呼ぶこともできる。さらに、 x は0.5～3の範囲内の実数であり、および y は2～10の範囲内の実数である。最後に、 R は、直鎖状アルキル成分の混合物、最も好ましくは種油由来アルコールのアルコキシレートである直鎖状アルキル成分の混合物を表す。一層より好ましくは、 R は、下記の表Iに示した範囲にしたがったアルキル成分分布を有する。

30

【0028】

【表 1】

表 1. アルキル成分のパーセンテージ

アルキル成分の炭素鎖長	重量%
C ₆	0-40
C ₈	20-40
C ₁₀	20-45
C ₁₂	10-45
C ₁₄	0-40
C ₁₆	0-15

10

【0029】

表 1 に示したように、R は、ちょうど 3 つのアルキル成分 C₈、C₁₀ および C₁₂ の混合物であってよい。C₆、C₁₄ および C₁₆ アルキル成分の任意の 1 つまたはそれ以上は、本発明の界面活性剤組成物中に存在していてよいが、存在していなくてもよい。存在する場合は、C₆、C₁₄ および C₁₆ アルキル成分の量は、全重量パーセンテージが計 100 重量%となる限りは、表 1 に示したそれらの各範囲のいずれかを満たすことができる。

20

【0030】

本発明の界面活性剤は、時に総称的にアルコキシレートと呼ばれるが、好ましくは P O ブロックを形成するためのアルコールもしくはアルコールの混合物の成分のプロポキシル化 (P O もしくはポリ (オキシプロピレン) を加える)、その後の P O ブロックに結合するが、アルコールもしくはアルコールの混合物からのアルキル成分を表す R からは間隔があいた E O ブロックを形成するための成分のエトキシル化 (E O もしくはポリ (オキシエチレン) を加える) を含む連続方法で調製される。アルキル成分の分布を提供するアルコールの混合物から開始し、次に混合物を連続的にプロポキシル化およびエトキシル化してもよく、または選択したアルコールを個別にプロポキシル化およびエトキシル化し、次にそのようなアルコキシレート (プロポキシル化およびエトキシル化アルコール) を上記の表 1 に示したような分布を提供するために十分な比率で結合してもよい。

30

【0031】

上記の式 (I) は、一緒になって、オリゴマー分布におけるアルコキシル化度を確立する変数「x」および「y」を含む。個別に、「x」および「y」は、平均的なプロポキシル化度およびエトキシル化度の各々を表す。プロポキシル化度もしくは「x」は、好ましくは 0.5 ~ 4 未満の範囲内、より好ましくは 0.5 ~ 3 の範囲内、さらにより好ましくは 2 ~ 3 の範囲内、および一層より好ましくは 2.5 ~ 3 の範囲内に含まれる。エトキシル化度もしくは「y」は、好ましくは 2 ~ 10 の範囲内、より好ましくは 2 ~ 8 の範囲内、さらにより好ましくは 4 ~ 8 の範囲内、および一層より好ましくは 6 ~ 8 の範囲内に含まれる。

40

【0032】

プロポキシル化度およびエトキシル化度を選択する際の一般的ルールとして、石油由来の従来型 C₈ 界面活性剤のプロポキシル化が増加するにつれて、同様に界面活性剤の洗浄力も増加するが、プロポキシル化または約 3 の過剰にある「x」値は典型的には生分解性の減少をもたらすという点でトレードオフが発生する。

【0033】

式 (I) によって表される本発明の活性剤組成物の好ましいサブセットは、x が 2.5 ~ 3 の範囲内にあり、y は 2 ~ 10 の範囲内にとどまっており、そして R は以下の表 2 に示したアルキル成分分布を有することを含む。

【0034】

50

【表 2】

表 2. アルキル成分のパーセンテージ

アルキル成分の炭素鎖長	重量%
C ₆	0-36
C ₈	22-40
C ₁₀	27-44
C ₁₂	14-35
C ₁₄	5-13
C ₁₆	0-5

10

【0035】

言い換えると、表 2 に示したような界面活性剤組成物は、少なくとも 4 つのアルキル成分、C₈、C₁₀、C₁₂ および C₁₄ の混合物を含まなければならない。C₆ および C₁₆ アルキル成分のいずれかもしくは両方は、本発明のこの好ましいサブセットの界面活性剤組成物中に存在してよいが、存在していなくてもよい。存在する場合は、C₆ および C₁₆ アルキル成分の量は、全重量パーセンテージが計 100 重量%となる限りは、表 1 に示したそれらの各範囲のいずれかを満たす可能性がある。

20

【0036】

以下の実施例は、本発明を例示するが、限定はしない。すべての部およびパーセンテージは、他に特に提示しない限り、重量に基づく。すべての温度は、で示される。本発明の実施例 (Ex) はアラビア数字で指名されており、比較例 (Comp Ex) は、アルファベットの大文字で指名される。

【0037】

比較例 A

C₈₋₁₀O(PO)₃(EO)₅₋₅H の調製

等量 (各 1,000 g (グラム)) の 1-オクタノール (99%) (Aldrich 社、カタログ番号 47232-8) (CAS 番号 111-87-5) および 1-デカノール (デシルアルコール) Aldrich 社、カタログ番号 12-058-4 (CAS 番号 112-30-1) を結合してアルコール混合物を形成する。3 g のフレーク状水酸化カリウム (KOH) を 1,000 g のアルコール混合物へ加えて、触媒混合物を形成する。部分真空 (50 mmHg (mm の水銀)) 下で触媒混合物を 45 分間にわたり 100 の温度で、または触媒混合物が触媒混合物の 100 万分の 1 重量部で 500 ppm 未満の含水量を有するまで、窒素パージにより蒸留する。

30

【0038】

蒸留した触媒混合物へ攪拌しながら 1,210 g の酸化プロピレン (PO) を加え、第 1 結合混合物を得、この第 1 結合混合物を 130 の温度へ加熱する。持続的に攪拌しながら、第 1 結合混合物を 4 時間にわたり 130 の温度で維持し、プロポキシ化が実質的に完了してプロポキシ化中間産物を産生するまで進行させる。

40

【0039】

持続的に攪拌して 130 の温度を維持しながら、第 2 結合混合物を提供するために、1,685 g の酸化エチレンをプロポキシ化中間産物へ加える。1,685 g の酸化エチレン (EO) の添加中、およびその後に 2 時間にわたり攪拌および 130 の温度を維持し、第 2 結合混合物の重量に基づいて 10 ppm 未満の残留 EO 含量によって証明されるようにエトキシ化が実質的に完了し、そして粗生成物を産生するまで進行させる。

【0040】

粗生成物を 70 の温度へ冷却し、次に 2.4 g の酢酸を用いて中和すると、プロポキシ化およびエトキシ化界面活性剤が産生する。界面活性剤は、ASTM (米国材料試

50

験協会) D 2 0 2 4 にしたがうと、1 重量%の水溶液として測定した 4 6 . 3 の最終曇り点を有する。

【 0 0 4 1 】

比較例 B

$C_{12} - C_{14} O (PO)_2 (EO)_7 H$ の調製

C_{12} および C_{14} アルコールの混合物を形成するために、等量 (各 1, 0 0 0 g) の 1 - ドデカノール (98%) (Aldrich 社、4 4 3 8 1 - 6) (CAS 番号 1 1 2 - 5 3 - 8) と 1 - テトラデカノール (Aldrich 社、T - 9 6 0 - 5) (CAS 番号 1 1 2 - 7 2 - 1) を結合する。2 g のフレーク状 KOH を 9 0 0 g の混合物に加えて実施例 1 に記載の触媒混合物を形成する。

10

【 0 0 4 2 】

最初に 5 4 0 g の PO を用いてプロポキシ化し、次に 1, 5 4 0 g の EO を用いてエトキシ化し、1.5 g の酢酸を用いて中和に変更し実施例 1 を繰り返す。結果として生じたプロポキシ化およびエトキシ化界面活性剤は、5 1 の最終曇り点を有する。

【実施例 1】

【 0 0 4 3 】

事前に混合したアルコールを用いた C_{8-16} アルコキシレートの調製

混合アルコール流を生成するために、約 3 8 6 のヒドロキシル数を備える 5 0 0 g の種油由来 C_{8-10} アルコール (約 5 5 % の n - デカノールおよび約 4 5 % の n - オクタノールからなる混合物に対応する) を、約 2 8 8 のヒドロキシル値を有する 5 0 0 g の種油由来 C_{12-16} 混合物 (約 7 0 % の n - ドデカノール、2 5 % の n - テトラデカノールおよび 5 % の n - ヘキサデカノールからなる混合物に対応する) を合わせる。混合アルコール流は、以下のようなアルキル成分の重量パーセンテージ分布を提供する: $C_8 = 2 2 . 5 \%$ 、 $C_{10} = 2 7 . 5 \%$ 、 $C_{12} = 3 5 \%$ 、 $C_{14} = 1 2 . 5$ および $C_{16} = 2 . 5 \%$ 。

20

【 0 0 4 4 】

3 g のフレーク状 KOH を混合アルコール流に加えて実施例 1 と同様に触媒混合物を形成する。実施例 1 と同様に 6 3 3 . 5 7 g の触媒混合物を蒸留するが、その温度での時間を 4 5 分間から 1 0 分間へ減少させる。蒸留した触媒混合物を最初に 5 4 0 g の PO を用いてプロポキシ化し、次に 8 2 0 g の EO を用いてエトキシ化に変更し実施例 1 を繰り返す。2.2 g の酢酸を用いて粗生成物の中和を実行する。

30

【 0 0 4 5 】

プロポキシ化およびエトキシ化した界面活性剤は、3 4 . 4 の最終曇り点および (供給原料に基づいて) $C_{8-16} O (PO)_{2.5} (EO)_5 H$ の構造を有する。

【 0 0 4 6 】

比較例 C

$C_{8-10} O (PO)_{2.5} (EO)_{5.5} H$

1, 0 3 5 g の種油由来 C_{8-10} アルコールをプロポキシ化およびエトキシ化した界面活性剤へ転換する変更を加えて実施例 1 を繰り返す。アルコールは、約 3 8 6 (約 5 5 % の n - デカノールおよび約 4 5 % の n - オクタノールからなる混合物に対応する) のヒドロキシル数を有する。この変更は、2 0 0 p p m 未満の含水量を達成するために、比較例 A におけるような 5 0 m m H g で 4 5 分間ではなく 5 m m H g で 3 0 分間にわたる蒸留を含む。この変更はさらに、1, 0 5 0 g の PO、1, 5 9 0 g の EO、残留もしくは未反応 PO が 5 0 p p m 未満のレベルに達する点までプロポキシ化が進行する前の EO の添加および 2.7 g への酢酸の量の増加も含む。

40

【 0 0 4 7 】

プロポキシ化およびエトキシ化した界面活性剤は、5 1 . 2 の最終曇り点および (供給原料に基づいて) $C_{8-10} O (PO)_{2.5} (EO)_{6.5} H$ の構造を有する。

【 0 0 4 8 】

比較例 D

50

$C_{12-14}O(PO)_{2.5}(EO)_8H$

約288のヒドロキシル値(約70%のn-ドデカノール、25%のn-テトラデカノールおよび5%のn-ヘキサデカノールからなる混合物に対応する)を備える998gの種油由来 C_{12-16} 混合物からプロポキシル化およびエトキシル化した界面活性剤を調製するための変更を加えて比較例Cを繰り返す。この変更は、蒸留時間を15分間に短縮すること、750gのPOを用いたプロポキシル化、1,815gのEOを用いたエトキシル化、および2.6gの酢酸を用いた中和を含む。

【0049】

プロポキシル化およびエトキシル化した界面活性剤は、54.5の最終曇り点および(供給原料に基づいて) $C_{12-14}O(PO)_{2.5}(EO)_8H$ の構造を有する。

10

【0050】

比較例E

比較例A($C_{8-10}O(PO)_3(EO)_{5.5}H$)および比較例B($C_{12-14}O(PO)_2(EO)_7H$)の50:50混合物

100gの比較例Aの界面活性剤を100gの比較例Bの界面活性剤と混合することによって、2つの別個に調製した界面活性剤の単純混合物を生成する。

【実施例2】

【0051】

比較例C($C_{8-10}O(PO)_{2.5}(EO)_{\underline{5}}H$)および比較例D($C_{12-14}O(PO)_{2.5}(EO)_8H$)の65:35混合物

20

130gの比較例Cの界面活性剤および70gの比較例Dの界面活性剤混合物を用いて比較例Eを繰り返す。結果として生じる種油ベースの界面活性剤の混合物は、以下のようなR基分布を有する: $C_8 = 28.09$ 重量%、 $C_{10} = 34.34$ 重量%; $C_{12} = 26.30$ 重量%; $C_{14} = 9.39$ 重量%および $C_{16} = 1.88$ 重量%、各重量%は、総分布量に基づく。

【実施例3】

【0052】

適用試験

Draves 湿潤試験、米国繊維化学技術・染色技術協会(AATCC)試験17(ASTM D2281)-脱イオン水中で界面活性剤の0.05重量%、0.10重量%および0.15重量%溶液を調製する。各溶液中に綿かせ糸(Test fabric社製の40/2 コーマピーラーヤーン)を配置し、かせ糸が崩壊するまでの経過時間を測定する。さらに、0.05重量%、0.10重量%および0.15重量%溶液試験からのデータに基づいて構築された対数時間体対数濃度プロットの線形回帰に基づいて20秒間にわたる湿潤のために必要な界面活性剤の濃度を計算する。

30

Ross-Miles 気泡高さ試験 - ASTM D1173

【0053】

表面張力および臨界ミセル濃度(CMC)測定-脱イオン水へ界面活性剤を徐々に加えながら界面活性剤水溶液の表面張力(ウィルヘルムプレートを使用するダイン/センチメートル(dyne/cm))を測定し、試験結果対界面活性剤濃度をプロットする。臨界ミセル濃度は、界面活性剤濃度の増加がもはや表面張力における変化を生じさせない点である。

40

【0054】

流動点試験 - ASTM 試験D97

溶解時間試験 - 50gの界面活性剤を1分間当たり500回転(rpm)の攪拌速度で作動するオーバーヘッドスターラーを用いて攪拌しながら、20で1リットル(L)の水中へ溶解させるために必要とした時間を測定する。

【0055】

比較例A~E、実施例1~2、2種の市販界面活性剤(比較例F = TERGITOL(登録商標)NP-9、Dow Chemical社から入手可能; 比較例G = NEODO

50

L（登録商標）25-7、Shell Chemicals社から入手可能）およびプロポキシ化とエトキシ化の順序を逆転させることを除いて比較例Aと同一組成を有する実験的界面活性剤（比較例H）からの界面活性剤にDraves湿潤試験、表面張力試験、臨界ミセル濃度試験およびRoss Miles気泡高さ試験（初期および最終（5分後））を受けさせ、試験結果を以下の表3にまとめる。参照の目的で、脱イオン水は73 dyne/cmの表面張力を有する。さらに、比較例A～Gおよび実施例1～2からの界面活性剤には、流動試験、溶解時間試験およびゲル範囲試験を受けさせ、試験結果を以下の表4にまとめる。このときゲル範囲試験については、L＝液体、G＝ゲルおよびS＝固体である。

【0056】

10

【表3】

表3

	湿潤時間、秒間（Draves）				表面張力		Ross Miles気泡	
	0.05%	0.10%	0.15%	20秒間の湿潤での濃度重量%	CMC (ppm)	0.1重量%での表面張力	初期値 (mm)	最終値 (mm)
実施例								
実施例1	29.5	10.5	5	0.06	11	30	110	25
実施例2	40	11	5.5	0.09	18	29	120	10
比較例A	38	7.5	3.5	0.07	190	29	109	22
比較例B	38	17	10	0.09	11	30	105	20
比較例C	48	10	4.5	0.07	115	29	105	15
比較例D	36	18	10	0.09	16	31	105	50
比較例E	38	10	7	0.07	33	29	115	40
比較例F	34	12	6	0.07	20	30	148	35
比較例G	63	22	13	0.11	11	28	105	100
比較例H	137	10	5	0.09	530	30	60	5

20

30

【0057】

表3のデータは、比較例A（プロポキシ化後にエトキシ化）および比較例H（エトキシ化後にプロポキシ化）を比較することによって示されるように、少なくとも0.05重量%の界面活性剤濃度に対するDraves湿潤試験、CMCおよびRoss Miles気泡高さ試験の結果に関しては、アルコキシ化の順序が重要であることを証明する。表3のデータは、本発明の種油ベースの界面活性剤がDravesおよびRoss Miles気泡試験において良好に機能し、望ましいCMCを有することをさらに証明する。以下の表4に示すように、そのような界面活性剤は、さらに低ゲル範囲も有する。

40

【0058】

【表 4】

表 4

実施例	流動点 (℃)	溶解時間 (分:秒)	23℃の水中での界面活性剤のパーセンテージで表したゲル 範囲									
			10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	100%
実施例 1	-3	0:30	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L
実施例 2	6	0:20	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L
比較例 A	3.5	0:05	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L
比較例 B	14.5	20:00	L	L	L	G	G	G	G	G	L	L
比較例 C	6	0:06	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L
比較例 D	16	20:00	L	L	L	G	G	G	G	G	L	L
比較例 E	4	0:50	L	L	L	L	G	L	L	L	L	L
比較例 F	-1	8:32	L	L	L	L	L	G	G	G	L	L
比較例 G	26	16:00	L	L	L	G	G	G	G	G	L	S

L = 液体、G = ゲル、S = 固体

10

20

【0059】

表 4 のデータは、上記に規定した R 基分布を備える本発明の種油ベースの界面活性剤は、高速の溶解時間（2 分間未満）および低流動点（10 未満）と結合した、狭いゲル範囲（0% ~ 100% の希釈範囲の 20% 未満）の組み合わせを有することを証明する。C₈ - C₁₀ 画分が欠如する界面活性剤、例えば比較例 B および比較例 D は、許容できないほど広いゲル範囲、過度に長い溶解時間、および許容できないほど高い流動点を有する傾向がある。

【実施例 4】

【0060】

界面活性剤混合物の洗剤性能特性

30

洗濯試験は、以下のとおりの試験条件を備える T e r g - O - M e t e r を用いて実施する：攪拌速度 = 100 サイクル / 分；洗浄温度 = 40 ；洗浄浴サイズ = 1 L ；T e s t r a b r i c s（登録商標）からの S e b u m / P i g m e n t（S T C E M P A 119）を用いて、ピンキング切断した辺縁を備える 3 インチ x 3 インチ（7.5 cm x 7.5 cm）の正方形ポリエステル / 綿材料見本。織物材料見本は、300 ppm の界面活性剤を含む脱イオン水を用いて洗浄する。デルタ反射率は、H u n t e r 比色計を「反射率」モードで使用して測定する。試験結果は以下の表 5 にまとめる。比較例 A ~ E および実施例 1 ~ 2 からの界面活性剤ならびに市販の界面活性剤（比較例 F および比較例 G）を使用することに加えて、比較例 I は脱イオン水だけを含むコントロールを表す。

【0061】

40

【表 5】

表 5

	デルタ反射率 (T e r g - o - m e t e r)
実施例	
実施例 1	6.314
実施例 2	9.386
比較例 A	1.202
比較例 B	10.482
比較例 C	3.016
比較例 D	11.446
比較例 E	9.336
比較例 F	11.988
比較例 G	11.496
比較例 I	0.734

10

20

【 0 0 6 2 】

表 5 のデータは、所定の界面活性剤が、洗濯洗浄力の観点から他の界面活性剤より良好に機能することを示す。C 8 - C 1 0 アルコールをベースとする界面活性剤（比較例 A、比較例 C）は、不良な洗剤性能（このとき「不良」は、表 5 に示したように、< 5 のデルタ反射率単位であると規定される）を示すが、（表 4 に示したように）優れた溶解時間、流動点、およびゲル範囲を示す。C 1 2 + アルコールをベースとする界面活性剤（比較例 F、比較例 G、比較例 B、比較例 D）は、良好な洗濯性能を示すが（このとき「良好な」は、表 5 に示したように > 9 のデルタ反射率単位であると規定される）、（表 4 に示したように）不良な溶解時間およびゲル範囲を示す。臨界的 C 8 - C 1 0 および C 1 2 - C 1 4 混合物をベースとする界面活性剤（比較例 E、石油をベースとする界面活性剤および実施例 2 の種油ベースの界面活性剤）だけが、中等度から良好な洗濯性能（このとき中等度から良好は、> 5 のデルタ反射率単位であると規定される）ならびに優れた溶解時間、流動点、およびゲル範囲の両方を示す。

30

 フロントページの続き

(74)代理人 100104282

弁理士 鈴木 康仁

(72)発明者 バリネアウ, ピエレ, ティー.

アメリカ合衆国 テキサス州 77566, レイク ジャクソン, パパヤ 102

(72)発明者 ウエバー, カラ, エス.

アメリカ合衆国 テキサス州 77566, レイク ジャクソン, デューベリー 117

(72)発明者 トンプソン, カーク, アール.

アメリカ合衆国 テキサス州 77566, レイク ジャクソン, オレアンダー 708

(72)発明者 サンダーズ, アーロン, ダブリュ.

アメリカ合衆国 テキサス州 77459, ミズーリ シティ, コーベット コート 3503

審査官 古妻 泰一

(56)参考文献 特開平07-303825(JP, A)

特開平09-176684(JP, A)

特開平08-157869(JP, A)

特開平10-088186(JP, A)

特開平11-116995(JP, A)

特開昭63-063630(JP, A)

特開昭53-058508(JP, A)

特開2004-035576(JP, A)

特開2005-097603(JP, A)

特開2000-169894(JP, A)

特公平08-003120(JP, B2)

国際公開第2011/049045(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C11D 1/722

B01F 17/42

B03D 1/001