

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008年7月3日 (03.07.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/078769 A1

- (51) 国際特許分類:
C11C 3/10 (2006.01) *C07C 69/52* (2006.01)
C07C 67/03 (2006.01) *C10L 1/02* (2006.01)
C07C 69/24 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/074936
- (22) 国際出願日: 2007年12月26日 (26.12.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
 特願 2006-353428
 2006年12月27日 (27.12.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ライオン株式会社 (LION CORPORATION) [JP/JP]; 〒1308644 東京都墨田区本所 1丁目3番7号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): ニロ 季紀 (FU-TAKUCHI, Hidenori) [JP/JP]; 〒1308644 東京都墨田区本所 1丁目3番7号 ライオン株式会社内 Tokyo (JP). 市川 千昭 (ICHIKAWA, Chiaki) [JP/JP]; 〒1308644 東京都墨田区本所 1丁目3番7号 ライオン株式会社内 Tokyo (JP). 前納 克裕 (MAENO, Katsuhiko) [JP/JP];
- 〒1308644 東京都墨田区本所 1丁目3番7号 ライオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 熊倉 禎男, 外 (KUMAKURA, Yoshio et al.); 〒1008355 東京都千代田区丸の内 3丁目3番1号 新東京ビル 中村合同特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
 — 国際調査報告書

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCTION OF FATTY ACID LOWER ALKYL ESTER

(54) 発明の名称: 脂肪酸低級アルキルエステルの製造方法

(57) Abstract: Disclosed is process for producing a fatty acid lower alkyl ester, which is characterized in that the reaction rate in a transesterification step is constant and is kept at a high level. The process comprises the steps of: (A) mixing a raw material oil-and-fat and a lower alkyl alcohol having a water-content of 1000 ppm or less at a [raw material oil-and-fat]/[lower alkyl alcohol] ratio of 100/5 to 100/12 by mass, and contacting the resulting mixture with a cation exchange resin continuously to esterify a free fatty acid contained in the raw material oil-and-fat, thereby producing an oil-and-fat having a reduced free fatty acid content; (B) adding a fraction of the lower alkyl alcohol which is discharged in the following step (D), an additional amount of the lower alkyl alcohol having a water content of 1000 ppm or less and an alkali catalyst to the oil-and-fat produced in the step (A) and agitating the mixture so that the water content of a mixture obtained in the step (B) becomes 5000 ppm or less, thereby producing a mixture of the oil-and-fat, the lower alkyl alcohol and the alkali catalyst; (C) subjecting the oil-and-fat and the lower alkyl alcohol contained in the mixture to the transesterification in the presence of the alkali catalyst to produce a fatty acid lower alkyl ester; and (D) contacting the cation exchange resin used in the step (A) with the lower alkyl alcohol having a water content of 1000 ppm or less, thereby washing the cation exchange resin.

(57) 要約: 本発明は、エステル交換工程の反応率を安定化して、高反応率を維持できる、脂肪酸低級アルキルエステルの製造方法を提供する。本発明は、(A) 原料油脂と水分含量1000ppm以下の低級アルキルアルコールとを、質量比が原料油脂/低級アルキルアルコール=100/5~100/12の範囲で混合し、得られた混合物を陽イオン交換樹脂と連続的に接触させ、該原料油脂中に含まれる遊離脂肪酸をエステル化して、遊離脂肪酸含量を低減させた油脂を得る工程と、(B) 工程(A)で得られた油脂へ、工程(B)で得られる混合物中の水分含量が5000ppm以下となるように、工程(D)から排出された低級アルキルアルコールと水分含量1000ppm以下の追加の低級アルキルアルコールとアルカリ触媒とを添加し混合して、油脂と低級アルキルアルコールとアルカリ触媒との混合物を得る工程と、(C) 混合物中の油脂と低級アルキルアルコールとをアルカリ触媒存在下でのエステル交換反応に付して、脂肪酸低級アルキルエステルを得る工程、及び(D) 工程(A)の陽イオン交換樹脂を、水分含量1000ppm以下の低級アルキルアルコールと接触させて、該陽イオン交換樹脂を洗浄する工程とを含むことを特徴とする。

WO 2008/078769 A1

明 細 書

脂肪酸低級アルキルエステルの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、界面活性剤の出発原料や軽油代替燃料等、種々の用途に用いることができる脂肪酸低級アルキルエステルの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 脂肪酸低級アルキルエステルは、洗浄剤等の有効成分(界面活性剤)の出発原料として知られている物質であるが、近年では、軽油代替燃料としても注目され、ますます重要な物質となっている。

脂肪酸低級アルキルエステルは、原料油脂を、低級アルキルアルコールを用いたエステル交換反応に付することにより製造される。通常、原料油脂には遊離脂肪酸が含まれているが、この遊離脂肪酸はエステル交換反応の効率を低下させる。したがって、エステル交換反応に先立ち、原料油脂中の遊離脂肪酸含量を低減することが行われている。

原料油脂中の遊離脂肪酸含量を低減する方法として、遊離脂肪酸を含む原料油脂とアルコールとを混合し、得られた混合物を陽イオン交換樹脂と接触させて、遊離脂肪酸をエステル化する方法が知られている(特許文献1～3)。

上記方法において、陽イオン交換樹脂は、原料油脂中に含まれる水分や不純物等の付着によって劣化して触媒能力の低下を起こす。劣化した陽イオン交換樹脂は、アルコール洗浄することにより再生できることが知られている(特許文献4)。

[0003] 特許文献1:国際公開第WO2006/064643号パンフレット

特許文献2:特開昭60-42495号公報

特許文献3:特表2005-528472号公報

特許文献4:特開昭61-168696号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] 現在、遊離脂肪酸を陽イオン交換樹脂(以下交換樹脂といふことがある)と接触させ

て、遊離脂肪酸をエステル化する工程(以下脱酸工程ということがある)において、原料持ち込みと反応で副生する水分が蓄積することで交換樹脂の触媒能力が低下することを防ぐため、油脂への溶解度以上の過剰量のメタノールなどの低級アルキルアルコール(以下アルコールということがある)を使用している(過剰のアルコールで水分を洗い流し、交換樹脂再生処理までの時間を延長)。

この条件では樹脂充填カラム内を油脂とアルコールが分離した状態で流れるため、カラム出口より均一な組成で常に出てくるわけではない。さらに、分離したアルコール相は油相に比べて水分を多く保持しているが、常に決まった量がカラムより流出するわけではないため、水分量のブレも大きく、これに伴い次のエステル交換工程の反応率が変動し、反応率を高く維持することができないという問題があった。

課題を解決するための手段

[0005] 上記課題に鑑み、本発明者等は鋭意検討を重ねたところ、(1)陽イオン交換樹脂を用いた脱酸工程で、アルコールと油脂との比率を特定範囲とし、(2)劣化した樹脂はアルコールで再生し、再生に使用したアルコールをエステル交換工程で再利用し、(3)さらに、ニューチャージのアルコール(水分含量1000ppm以下の低級アルキルアルコール)と前記(2)のアルコールとの量比により、エステル交換工程の水分量を所定範囲に調整すると、(A)アルコール分離層ができないためデッドスペースができずより短い脱酸塔が使用できるので、圧損が下がること、(B)水分が安定するのでエステル交換反応が安定すること、(C)樹脂への水分吸着による活性低下はアルコール再生を並列で行なうことで回避できること、並びに、(D)(A)～(C)の結果、エステル交換工程における高い反応率(95%以上)を維持できることを見出した。本発明は、この知見に基づいてなされたものである。

すなわち、本発明は、

(A)原料油脂と水分含量1000ppm以下の低級アルキルアルコールとを、質量比が原料油脂/低級アルキルアルコール=100/5～100/12の範囲で混合し、得られた混合物を陽イオン交換樹脂と連続的に接触させ、該原料油脂中に含まれる遊離脂肪酸をエステル化して、遊離脂肪酸含量を低減させた油脂を得る工程と、

(B)工程(A)で得られた油脂へ、工程(B)で得られる混合物中の水分含量が5000p

pm以下となるように、工程(D)から排出された低級アルキルアルコールと水分含量1000ppm以下の追加の低級アルキルアルコールとアルカリ触媒とを添加し混合して、油脂と低級アルキルアルコールとアルカリ触媒との混合物を得る工程と、(C)混合物中の油脂と低級アルキルアルコールとをアルカリ触媒存在下でのエステル交換反応に付して、脂肪酸低級アルキルエステルを得る工程、及び(D)工程(A)の陽イオン交換樹脂を、水分含量1000ppm以下の低級アルキルアルコールと接触させて、該陽イオン交換樹脂を洗浄する工程とを含むことを特徴とする、脂肪酸低級アルキルエステルの製造方法に関するものである。

発明の効果

[0006] 本発明の製造方法は、後述する実施例で示されるように、脂肪酸低級アルキルエステルの製造において、原料油脂中の遊離脂肪酸を陽イオン交換樹脂と接触させて、エステル化する工程を効率的かつ安定に実施することができ、その結果、次工程のエステル交換反応が安定化して、高反応率を維持できる。また、陽イオン交換樹脂の洗浄工程から排出されたアルコールを複雑な工程を用いることなしに、当該脂肪酸低級アルキルエステルの製造に再利用することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0007] 以下、本発明について詳細に説明する。

工程(A)について

工程(A)では、原料油脂と水分含量1000ppm以下の低級アルキルアルコールとを、質量比が原料油脂/低級アルキルアルコール=100/5~100/12の範囲で混合し、得られた混合物を陽イオン交換樹脂と連続的に接触させ、該原料油脂中に含まれる遊離脂肪酸をエステル化して、遊離脂肪酸含量を低減させた油脂を得る。

[0008] 原料油脂は、脂肪酸低級アルキルエステルの原料となる脂肪酸エステルを主成分として含む物質である。脂肪酸エステルとしては、脂肪酸トリグリセリドや脂肪酸ジグリセリド等があげられる。

原料油脂は、脂肪酸エステルの他に遊離脂肪酸を含んでいる。遊離脂肪酸としてはラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸等が

あげられる。

その他、原料油脂には、水、金属成分、ステロール、リン脂質、カロテノイド等が含まれている。

原料油脂の具体例としては、大豆油、菜種油、パーム油、パーム核油、ヤシ油やコーン油等の植物油、及び、牛脂、豚脂や魚油等の動物油等があげられる。

原料油脂は公知物質であり、市場において容易に入手することができる。

本発明では、単一種類の原料油脂を単独で用いてもよく、複数種類の原料油脂を組み合わせ使用してもよい。

工程(A)に用いる前に原料油脂中の特に金属成分を予め低減させておくと、この金属成分に起因する陽イオン交換樹脂の劣化を遅延させることができるので好ましい。原料油脂中の金属成分を低減させる手段としては、当該技術分野において周知の手段、例えば濾過、活性白土処理や脱ガム処理等があげられる。

[0009] 低級アルキルアルコールとは、炭素数が1~4、好ましくは1~3のアルキルアルコールをいう。具体例としてはメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等があげられ、メタノールが好ましい。

低級アルキルアルコールの水分含量は1000ppm以下、好ましくは800ppm以下、特に好ましくは600ppm以下である。ppmは質量基準の値である。水分含量が1000ppm以下であると、後述する工程(C)の混合物の水分含量(5000ppm以下)の設定を容易に行うことができる。

低級アルキルアルコールの水分含量の下限値について、工程(C)のエステル交換反応効率の点からは0ppmであるが、カールフィッシャー法の測定限界である10ppm以上であれば十分であり、好ましくは100ppm以上である。

低級アルキルアルコールの水分含量は、カールフィッシャー法にしたがい測定することができる。具体的には、基準油脂分析法2.1.3.4-1996の方法に則り、平沼産業株式会社製 平沼水分自動滴定装置 AQV-7を用いて測定できる。(後述する工程における低級アルキルアルコールの水分含量についても同様)。

[0010] 陽イオン交換樹脂は、原料油脂中の遊離脂肪酸と低級アルキルアルコールとのエステル反応を触媒できるものであれば特に制限されるものではなく、イオン交換基及

び基体の種類は適宜選択することができるが、反応性の高さから強酸性陽イオン交換樹脂を用いるのが好ましい。具体例としては、スチレンージビニルベンゼン共重合体のスルホン化物が挙げられる。

陽イオン交換樹脂の架橋度は、通常2質量%～10質量%、好ましくは3質量%～9質量%、より好ましくは4質量%～8質量%である。架橋度が2質量%以上であると十分な樹脂強度を確保することができる。架橋度が10質量%以下であると、高いエステル化反応効率を得ることができる。

陽イオン交換樹脂の形状は、適切なエステル化反応を触媒できるものであれば特に制限なく選択することができる。

陽イオン交換樹脂は公知物質であり、市場において容易に入手することができる。具体例としては、三菱化学株式会社製のダイヤイオン、The Dow Chemical Company製のDOWEXやRoam and Haas Company製のAmberlite等があげられる。

本発明では、単一種類の陽イオン交換樹脂を単独で用いてもよく、複数種類の陽イオン交換樹脂を組み合わせ使用してもよい。

エステル化反応に先立ち、陽イオン交換樹脂を前処理しておくこととエステル化反応効率が向上するので好ましい。前処理としては、例えばアルコール洗浄があげられる。洗浄用アルコールは、エステル化反応に用いる低級アルキルアルコールであることが好ましい。

[0011] 原料油脂と水分含量1000ppm以下の低級アルキルアルコールとを混合し、得られた混合物を陽イオン交換樹脂と接触させ、該原料油脂中に含まれる遊離脂肪酸をエステル化する。

エステル化反応に用いる原料油脂と低級アルキルアルコールとの質量比は、原料油脂中に含まれる遊離脂肪酸の量により変動しうるものであるが、原料油脂100質量部あたり低級アルキルアルコール5質量部～12質量部(すなわち、質量比が原料油脂/低級アルキルアルコール=100/5～100/12)、好ましくは5質量部～10質量部(すなわち、質量比が原料油脂/低級アルキルアルコール=100/5～100/10)である。原料油脂100質量部あたり低級アルキルアルコールが5質量部以上であると、原料油脂中の遊離脂肪酸を十分に低減させることができる。原料油脂100質

量部あたり低級アルキルアルコールが12質量部以下であると、アルコール分離層の発生を抑制することができる。

[0012] 原料油脂と水分含量1000ppm以下の低級アルキルアルコールとの混合物は、陽イオン交換樹脂と連続的に接触させて、エステル化反応を行う。

[0013] 陽イオン交換樹脂における反応溶液の滞留時間は、低減すべき遊離脂肪酸の量により変動しうるものであるが、例えば60分～480分、好ましくは60分～360分、特に好ましくは90分～240分である。60分以上であると、原料油脂中の遊離脂肪酸を十分に低減させることができる。480分以下であると、単位時間当たりの処理量を高く維持することができる。

反応温度は、例えば、原料油脂の融点～100℃、好ましくは50℃～80℃、特に好ましくは55℃～70℃である。反応温度が原料油脂の融点以上であると、陽イオン交換樹脂内での原料油脂の固化を回避して安定した反応を行うことができる。100℃以下であると、陽イオン交換樹脂の熱劣化を回避して高い触媒能力を維持することができる。

上述のエステル化反応により原料油脂中に含まれる遊離脂肪酸はエステル化される。これにより、遊離脂肪酸含量を低減させた油脂を得ることができる。

[0014] 遊離脂肪酸の低減の程度は、エステル化反応前後の油脂の酸価を指標にして評価することができる。油脂の酸価とは、油脂1g中の遊離脂肪酸を中和するのに必要な水酸化カリウムのmg数として定義され、後述の実施例で詳述する手順にしたがい測定することができる。

工程(A)によって得られた油脂の酸価は、好ましくは2以下、より好ましくは1以下である。酸価の下限値について、工程(C)のエステル交換反応効率の点からは0であるが、0.1以上であれば十分であり、好ましくは0.2以上である。

[0015] 工程(B)について

工程(B)では、工程(A)で得られた油脂へ、工程(B)で得られる混合物中の水分含量が5000ppm以下となるように、工程(D)から排出された低級アルキルアルコールと水分含量1000ppm以下の追加の低級アルキルアルコールとアルカリ触媒とを添加し混合して、油脂と低級アルキルアルコールとアルカリ触媒との混合物を得る。

[0016] アルカリ触媒としては、アルカリ金属の水酸化物、アルコキシド、炭酸塩等があげられる。具体例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムアルコキシド、カリウムアルコキシド、炭酸ナトリウムや炭酸カリウム等が挙げられる。好ましいのは、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムである。

アルカリ触媒の量は、工程(A)の原料油脂100重量部に対して、0.05質量部～1.0重量部、好ましくは0.1質量部～0.75重量部、より好ましくは0.15質量部～0.5重量部である。アルカリ触媒の使用量が工程(A)の原料油脂100重量部に対して0.05質量部以上であると、エステル交換反応の触媒としての機能を十分に発揮することができる。アルカリ触媒の量の上限は触媒機能の点からは特に制限されるものではないが、原料油脂100質量部あたり1.0質量部以下であると製造コストを抑制することができる。

[0017] アルカリ触媒は水分含有溶媒(例えば、低級アルキルアルコール)の溶液として用いることができる。

[0018] 工程(D)から排出された低級アルキルアルコールは陽イオン交換樹脂に由来する水分を多く含んでいる。そのため、追加の低級アルキルアルコールを用いることにより、混合物の水分含量を5000ppm以下とする。

追加の低級アルキルアルコールは、工程(A)で定義した低級アルキルアルコールと同じである。

追加の低級アルキルアルコールの水分含量は1000ppm以下、好ましくは800ppm以下、特に好ましくは600ppm以下である。ppmは質量基準の値である。追加の低級アルキルアルコールの水分含量下限値について、工程(C)のエステル交換反応効率の点からは0ppmであるが、カールフィッシャー法の測定限界である10ppm以上であれば十分であり、好ましくは100ppm以上である。

追加の低級アルキルアルコールは、工程(A)で得られた油脂へ添加してもよく、工程(D)から排出された低級アルキルアルコールへ添加してもよい。工程(D)から排出された低級アルキルアルコールへ直接添加することが工程(C)のエステル交換反応が行われる混合物の水分含量を容易に調整できる点で好ましい。

[0019] 工程(B)は、油脂と低級アルキルアルコールとアルカリ触媒との混合物が得られる。

この混合物の水分含量は5000ppm以下、好ましくは4750ppm以下、特に好ましくは4500ppm以下である。ppmは質量基準の値である。水分含量が5000ppm以下であると、水分を原因とするエステル交換反応効率の低下を許容しうる程度に抑えられる。

混合物の水分含量の下限値について、エステル交換反応効率の点からは0ppmであるが、カールフィッシャー法の測定限界である10ppm以上であれば十分であり、好ましくは100ppm以上である。

本発明は特定の理論に限定されるものではないが、混合物の水分含量が5000ppm以下であると、水分を原因とするエステル交換反応効率の低下を許容しうる程度に抑えられるのはアルカリ触媒の機能低下が抑制されたためと考えられる。

混合物の水分含量は、カールフィッシャー法にしたがい測定することができる。基準油脂分析法2.1.3.4-1996の方法に則り、平沼産業株式会社製 平沼水分自動滴定装置 AQV-7を用いて測定できる。

[0020] 混合物の水分含量は、工程(A)で得られた油脂の水分含量と、工程(D)から排出された低級アルキルアルコールの水分含量と、追加の低級アルキルアルコールの水分含量とを考慮して(アルカリ触媒を水分含有溶媒の溶液として用いる場合には、当該アルカリ触媒溶液の水分含量も考慮する)、各成分の配合比を調節することにより達成することができる。例えば、工程(A)で得られた油脂に対する工程(D)から排出された低級アルキルアルコールの添加量を調節することにより、所定の混合物水分含量とすることができる。

[0021] 工程(C)について

工程(C)では、工程(B)で得られた混合物中の油脂と低級アルキルアルコールとをアルカリ触媒存在下でのエステル交換反応に付して、脂肪酸低級アルキルエステルを得る。

反応温度は、好ましくは50°C~100°C、より好ましくは60°C~80°Cである。反応温度が50°C以上であると、十分な反応速度を得ることができる。反応温度の上限は触媒機能の点からは特に制限されるものではないが、100°C以下であると製造コストを抑制することができる。

反応時間は、種々の反応条件により適宜設定しうるが、例えば20分～120分、好ましくは30分～90分、より好ましくは40分～70分である。20分以上であると、エステル交換反応を十分に行うことができる。反応時間の上限は反応の程度の点からは特に制限されるものではないが、120分以下であると製造効率を高く維持することができる。

エステル交換反応は、1段階で行ってもよく、2段階以上で行ってもよい。例えば、第一段階のエステル交換反応後に反応液を主に脂肪酸アルキルエステルを含む油相と主にグリセリンを含む相とに分離し、油相のみを次段階のエステル交換反応に供すると反応収率が高くなるため好ましい。

[0022] 混合物中の油脂と低級アルキルアルコールとの質量比は、油脂100質量部あたり低級アルキルアルコール5質量部～50質量部、好ましくは5質量部～45質量部である。ここでいう低級アルキルアルコールの量とは、混合物中に存在する全ての低級アルキルアルコールの総量をいう。したがって、追加の低級アルコールやアルカリ触媒の低級アルキルアルコール溶液を用いた場合、これらの低級アルキルアルコールも含まれることになる。

低級アルキルアルコールの量が油脂100質量部あたり5質量部以上であると、エステル交換反応を効率よく行うことができる。低級アルキルアルコールの量が油脂100質量部あたり50質量部以下であると製造コストを抑制することができる。

[0023] 工程(C)によって脂肪酸低級アルキルエステル溶液が得られる。この溶液より、過剰な低級アルキルアルコールの除去など、適宜処理することによって、脂肪酸低級アルキルエステルが得られる。これらは衣料用洗剤、柔軟剤、食器野菜洗浄剤(台所洗剤)などの有効成分(界面活性剤)の出発原料として好適に利用できる。脂肪酸低級アルキルエステルを出発原料として、当該技術分野における周知の手段、例えば、蒸留、水素添加、スルホン化、乾燥及び粉碎を適用して脂肪酸低級アルキルエステルのスルホン化物粉末とすることができる。

脂肪酸低級アルキルエステルのスルホン化物粉末は洗浄剤の有効成分(界面活性剤)として広範囲の用途に使用でき、特に衣料用洗剤の洗浄剤組成物として好適に使用することができる。

[0024] 工程(D)について

工程(D)では、工程(A)の陽イオン交換樹脂を、水分含量1000ppm以下の低級アルキルアルコールと接触させて洗浄する。

工程(A)の、陽イオン交換樹脂を用いての遊離脂肪酸をエステル化反応では、陽イオン交換樹脂の劣化(触媒機能の低下や破碎)が起こる。

本発明は特定の理論に限定されるものではないが、陽イオン交換樹脂の触媒機能の低下や破碎が起こるのは下記の理由であると考えられる。

(1) 水による触媒機能の低下

遊離脂肪酸と低級アルキルアルコールのエステル化反応で陽イオン交換樹脂を触媒として用いる場合、触媒(陽イオン交換樹脂に存在するスルホン酸基)近傍にこれら反応物が存在しない限り速やかな反応は起こりにくい。詳細は不明であるが、陽イオン交換樹脂のスルホン酸基が水和されることで反応物の接近が妨げられるなどにより、触媒機能が低下する。

(2) 金属成分による触媒機能の低下

原料油脂に含まれる金属成分と、陽イオン交換樹脂のスルホン酸基の H^+ イオンとの間でイオン交換反応が起こり、その結果触媒能力が低下する。そのため、できるだけ金属成分は予め除いておくことが望ましい。

(3) 破碎

陽イオン交換樹脂自体の体積変化(膨潤及び収縮)が起こると、歪みが生じて樹脂の破碎が起こる。また、樹脂自体の酸化や異物吸着によっても破碎が起こりやすくなる。

このような陽イオン交換樹脂の触媒機能の低下や破碎に対して、当該樹脂を低級アルキルアルコールと接触させて洗浄すると、触媒機能を回復させ、破碎進行を遅延させることができる。具体的には、低級アルキルアルコール洗浄によって樹脂に吸着した水や異物が当該アルコール中に洗い出されるので触媒能力を回復させることができる。

[0025] 洗浄に用いる低級アルキルアルコールは、工程(A)で定義した低級アルキルアルコールと同じである。

洗浄に用いる低級アルコールの水分含量は、好ましくは1000ppm以下であり、より好ましくは800ppm以下、特に好ましくは600ppm以下である。ppmは質量基準の値である。水分含量が1000ppm以下であると、洗浄工程後に再利用したときに、工程(C)でのエステル交換反応に付される混合物の水分含量(5000ppm以下)の設定を容易に行うことができる。

洗浄に用いる低級アルキルアルコールの水分含量の下限値について、工程(C)のエステル交換反応効率の点からは0ppmであるが、カールフィッシャー法の測定限界である10ppm以上であれば十分であり、好ましくは100ppm以上である。

陽イオン交換樹脂の洗浄に用いる低級アルキルアルコールの量は、洗浄効果が得られる量であれば特に制限されるものではないが、樹脂質量の3倍～10倍の質量を用いると高い洗浄効果を得ることができる。

洗浄は、陽イオン交換樹脂と低級アルキルアルコールと接触させることにより行う。一般的には、陽イオン交換樹脂を充填したカラムへ低級アルキルアルコールを流すことにより行う。

洗浄工程は、例えば、原料油脂の融点～100°C、好ましくは50°C～80°C、特に好ましくは55°C～70°Cで行う。洗浄温度が原料油脂の融点以上であると直前まで通液させていた油脂が固化することによる閉塞を防ぐことができる。100°C以下であると、陽イオン交換樹脂の熱劣化を回避して高い触媒能力を維持することができる。

[0026] 洗浄を行う時期について、洗浄効果が得られる時期であれば特に制限されないが、洗浄効果と洗浄に要するコストとのバランスを考慮して、エステル化反応後の油脂の酸価が好ましくは0.5を超えるようになったとき、より好ましくは0.55を超えるようになったときに洗浄を行う。

尚、陽イオン交換樹脂は、工程(D)に付されている間は、工程(A)の為に使用することができない。そこで、陽イオン交換樹脂(充填カラム)を複数設け、一方の陽イオン交換樹脂が工程(D)に付されている間、平行して他方の陽イオン交換樹脂で工程(A)を行うことにより、工程(A)～(C)を連続的に行うことができる。これにより、製造設備の稼働率を向上させることができる。

[0027] 工程(D)から排出された低級アルキルアルコールは、工程(B)にそのまま用いるこ

とができる。

[0028] 工程(A)～(D)で使用する低級アルキルアルコールについて、各工程で異なる種類の低級アルキルアルコールを用いることもできるが、工程(A)～(D)で好ましくは1種類の低級アルキルアルコール、特にメタノールを用いることは、得られる脂肪酸低級アルキルエステルの性状などの観点から好ましい。

[0029] 以下に実施例を示して具体的に説明するが、本発明は実施例により限定されるものではない。

実施例

[0030] 実施例、比較例及び参考例で行った反応工程の概略を、図1を用いて説明する。

カラム1で工程(A)を行った。原料油脂と水分含量1000ppm以下の低級アルキルアルコール(アルコール1)とを混合部1で混合し、得られた混合物をカラム1へ供給し、カラム1に充填された陽イオン交換樹脂と接触させ、該原料油脂中に含まれる遊離脂肪酸のエステル化反応を行った。カラム1からは「遊離脂肪酸含量を低減させた油脂」が得られた。

カラム2で工程(D)を行った。後述する製造例にしたがい予め工程(A)を行った(劣化)陽イオン交換樹脂を充填したカラム2へ、水分含量1000ppm以下の低級アルキルアルコール(アルコール2)を供給し、当該樹脂と接触させて、樹脂洗浄を行った。

カラム2からは「工程(D)から排出された低級アルキルアルコール」が得られた。

混合部3で工程(B)を行った。はじめに、カラム2から排出された低級アルキルアルコールと、「追加の低級アルキルアルコール」(アルコール3)とを混合部2で混合した。得られた混合液とアルカリ触媒とを、混合部3において、カラム1から得られた「遊離脂肪酸含量を低減させた油脂」へ添加し混合して「油脂と低級アルキルアルコールとアルカリ触媒との混合物」を得た。

エステル交換反応器で工程(C)を行った。工程(B)で得られた混合物をエステル交換反応器へ導入してエステル交換反応を行い「脂肪酸低級アルキルエステル」を得た。

[0031] 実施例、比較例及び参考例で使用した物質の物性は下記の方法により測定した。

水分含量は、基準油脂分析法2.1.3.4-1996の方法に則り、平沼産業株式会社製平沼水分自動滴定装置 AQV-7を用いて測定した。単位ppmは質量基準の値である。

「原料油脂」や「油脂と低級アルキルアルコールとの混合物」の酸価は、下記の手順にしたがい測定した。

測定手順1

測定試料に含まれる低級アルキルアルコール及び水分をエバポレータで除去した後、無水硫酸ナトリウムを加えて脱水し、濾過した。濾別後の試料5～10g精秤し(W[g])、200mLの三角フラスコへ採取した。試料を中和エタノール50mLで溶解し、指示薬としてフェノールフタレインを数滴加えた後、1/10N-KOH水溶液で試液を適定した。この適定数をA[mL]とする。

酸価は、次式により計算した。

$$\text{酸価 [mg-KOH/g]} = 0.1 \times f \times A / 1000 / W \times 56110$$

f: 1/10N-KOH水溶液の力価

[0032] エステル交換反応率は、下記の手順にしたがい測定した。

測定手順2

反応液約30mgをバイアル瓶に採取し、ピリジン100 μ LとBSTFA (N,O-Bis (trimethyl silyl) trifluoroacetamide)を200 μ L加え、80°Cで30分間加熱した。室温まで冷却した後、GC測定を行った。脂肪酸低級アルキルエステルについては、予め既知の試料を用いてピーク位置を確認しておいた。

(GC測定条件)

GC: Agilent Technology製 6890N

カラム: DB-1HT ϕ 0.25mm \times 長さ30m、膜厚0.1mm

温度: 50°C、10分保持 \rightarrow 10°C/minで昇温 \rightarrow 390°C、10分保持

インジェクション温度: 380°C、検出器温度: 390°C

検出器: FID(水素炎イオン化検出器)

キャリアガス: ヘリウム

スプリット比: 50/1

試料注入量:1 μ L

反応率は次式で計算する。

[0033] [数1]

$$\text{反応率(\%)} = \frac{\text{脂肪酸低級アルキルエステルのピーク面積}}{\text{GCで検出された全ピーク面積の合計}} \times 100$$

[0034] 使用した試薬は下記の通りであった。

原料油脂

マレーシア産の粗パーム油(CPO)。この粗パーム油は、脂肪酸エステルとして、炭素数12の成分を0.3質量%、炭素数14の成分を1.1質量%、炭素数16の成分を43.9質量%、炭素数18の成分を53.9質量%、炭素数20の成分を0.8%質量含有していた。水分含量は1000ppmであった。酸価は8.4であった。

65°Cに加熱した上記粗パーム油100質量部へ、75質量%リン酸水溶液0.04質量部と、吸着剤であるパーライト(昭和化学工業製)0.03質量部とを添加して、20分間混合攪拌した。ついで、ジャケット付加圧ろ過器(ADVANTEC製)にADVANTEC社製NO-5Cろ紙(ろ過面積113cm²)をセットし、圧力1kg/cm²、温度45°Cの条件で上記油を加圧ろ過し、ガム質を含有する不溶物を除去して、ろ過油を得た。得られたろ過油の水分含有量は1000ppm、酸価は8.4であった。得られたろ過油を原料油脂とした。

低級アルキルアルコール

全工程において、メタノール(水分含量:600ppm)を低級アルキルアルコールとして使用した。

陽イオン交換樹脂

三菱化学株式会社製の酸性ゲル型イオン交換樹脂ダイヤイオンSK-104(架橋度4%)4900g(5890mL)をカラム(サイズ:直径100mm、長さ750mm)へ充填した。この充填カラムへ低級アルキルアルコールを、温度60°C下、流速1568g/hで合計14kg通過させて、樹脂を洗浄した。これを図1のカラム1及びカラム2へ充填し、陽イオン交換樹脂として用いた。

アルカリ触媒

水酸化ナトリウムの低級アルキルアルコール溶液(水酸化ナトリウム濃度:3質量%)を用いた。

エステル交換反応器

エステル交換反応器は、5Lガラス製容器(サイズ:直径12cm、深さ45cm、底部より27cmのところを液抜き口を備える)、容器内の3段のパドル攪拌機、容器底部の原料供給口、及び、容器上部の反応物流出口を備えていた。

混合部

各混合部には、内径5mm×長さ145mm(エレメント設置長さ:100mm)のスタティックミキサーを使用した。

[0035] [製造例]

カラム2における工程(A)の実施

カラム1における工程(A)とカラム2における工程(D)とを同時に行うために、カラム2において予め工程(A)を行い、カラム2の樹脂を劣化させた。

原料油脂100質量部と低級アルキルアルコール10部質量部とを混合し、得られた混合物を陽イオン交換樹脂充填カラム2内へ流通させて、遊離脂肪酸をエステル化して、遊離脂肪酸含量を低減させた油脂を得た。カラム温度は60°C、混合物の流速は1790g/h、カラム滞留時間は180分間であった。カラム出口からの流出物では、油脂中にメタノールが均一に溶解していた。流通開始後5時間目におけるカラム流出物(遊離脂肪酸含量を低減させた油脂)の酸価は0.43であった。また、カラム流出物の水分含量は600ppmであった。カラムへの流通開始後15時間目において流出物の酸価が0.55へ上昇した時点で、流通を終了した。このときの流出物の水分含量は600ppmであった。

[0036] [実施例]

工程(A)

原料油脂100質量部と低級アルキルアルコール(図1のアルコール1)10部質量部とを混合(図1の混合部1)し、得られた混合物を陽イオン交換樹脂充填カラム(図1のカラム1)内へ流通させて、遊離脂肪酸をエステル化した。カラム温度は60°C、混合物の流速は1790g/h、カラム滞留時間は180分間であった。カラム出口からの流出

物では、油脂中にメタノールが均一に溶解していた。流通開始後5時間目におけるカラム流出物(遊離脂肪酸含量を低減させた油脂)の酸価は0.43であった。また、カラム流出物の水分含量は600ppmであった。

[0037] 工程(B)

後述の工程(D)の実施によりカラム2から排出された低級アルキルアルコールと、追加の低級アルキルアルコール(図1のアルコール3)とを混合部2で混合した。

混合部3において、混合部2から得られた低級アルキルアルコール混合物と、アルカリ触媒の低級アルキルアルコール溶液(図1のアルカリ触媒)とを、カラム1から得られた「遊離脂肪酸含量を低減させた油脂」へ添加し混合して「油脂と低級アルキルアルコールとアルカリ触媒との混合物」を得た。混合部3における「油脂と低級アルキルアルコールとアルカリ触媒との混合物」の水分含量を表1に示す。ここで、原料油脂100質量部に対して水酸化ナトリウムが0.3質量部となるようアルカリ触媒の低級アルキルアルコール溶液(水酸化ナトリウム濃度:3質量%)を加えた。さらに、原料油脂100質量部に対し、混合部3における低級アルキルアルコールが28質量部となるよう、アルコール2、3の量を調整した。

[0038] 表1

供給開始からの時間 (h)	0.5	2	5	7
水分 (ppm)	4300	4000	3900	3500

[0039] 工程(C)

エステル交換反応器へ、上述の製造例より得た遊離脂肪酸含量を低減させた油脂1969g(110質量部)を仕込み、更に低級アルキルアルコール501g(28質量部)及び水酸化ナトリウム5.9g(0.3質量部)を添加して、70°Cで60分間、回分式でのエステル交換反応を行った。

次いで、工程(B)で得られた「油脂と低級アルキルアルコールとアルカリ触媒との混合物」をエステル交換反応器へ連続的に供給してエステル交換反応を行った。反応温度70°Cであり、反応時間(滞留時間)60分間であった。反応器上部の流出口からは、脂肪酸低級アルキルエステル(脂肪酸メチルエステル)を主成分とする油相とグリ

セリン相と混合物である反応生成物が連続的に得られた。

反応生成物100gを1時間ごとにサンプリングし、これを40℃で60分間静置して油相とグリセリン相とに分離させた後、油相を取り出した。油相100質量部に対して水洗用の水14質量部を添加し、攪拌後、40℃で60分間静置して油相と水相とに分離させ、油相を取り出した。油相中の脂肪酸低級アルキルエステル量(測定方法:GC測定)からエステル交換反応率を求めた。

[0040] 工程(D)

工程(D)は、工程(C)の回分式でのエステル交換反応終了時点に開始し、この時点を生供給開始時間とした。具体的には劣化陽イオン交換樹脂を充填したカラム2へ、水分含量1000ppm以下の低級アルキルアルコール(アルコール2)を生供給し、当該樹脂と接触させて、樹脂洗浄を行った。

[0041] [比較例1]

工程(B)で得られる「油脂と低級アルキルアルコールとアルカリ触媒との混合物」の水分含量が本発明の範囲外(5000ppmより多い)であったことを除いて、工程(A)～(D)を実施例と同様にして行った。混合部3における「油脂と低級アルキルアルコールとアルカリ触媒との混合物」の水分含量を表2に示す。

[0042] 表2

供給開始からの時間 (h)	0.5	2	5	7
水分 (ppm)	8000	7300	6700	7000

[0043] [比較例2]

工程(A)において、原料油脂100質量部に対して低級アルキルアルコール(図1のアルコール1)20部質量部を混合したことを除き、さらに工程(D)から排出される低級アルコールを使用せずに実施例と同様に行った。この場合には、カラム1から流出してくる液はメタノール層が分離し不均一であった。

流通反応開始後3時間後にサンプリングを開始した。エステル化で得られたサンプルを静置分離し、メタノール層と油層それぞれの水分を測定した。水を多く含むメタノール層が不均一層として分離するために水分が一定しなかった。その結果、エステ

ル交換反応が安定しなかった。結果を以下に示す。

[0044]	サンプリング	1	2	3	4	
	メタノール層	重量 (g)	5.4	4.7	9.0	5.1
		水分 (%)	3.7	3.3	3.6	3.5
	油層	重量 (g)	43.6	47.3	41.0	45.9
		水分 (ppm)	1100	980	940	1050
	平均の水分 (ppm)		5100	3860	7250	4450
	エステル交換反応率 (%)		94.5	96.7	92.1	95.7

[0045] [参考例]

工程(B)において工程(D)から排出された低級アルキルアルコールを添加しなかった(すなわち、劣化した陽イオン交換樹脂の洗浄に用いた低級アルキルアルコールを再利用しなかった)ことを除いて、工程(A)～(D)を実施例と同様にして行った。混合部3における「油脂と低級アルキルアルコールとの混合物」の水分含量を表3に示す。

[0046] 表3

供給開始からの時間 (h)	0.5	2	5	7
水分 (ppm)	650	580	610	620

[0047] 実施例、比較例及び参考例におけるエステル交換反応率(%)を表4に示す。

表4

供給開始からの時間 (h)	0.5	2	5	7
参考例のエステル交換反応率 (%)	96.3	96.5	96.0	96.1
実施例のエステル交換反応率 (%)	96.3	96.0	96.1	96.2
比較例1のエステル交換反応率 (%)	92.0	92.4	92.3	92.6

実施例では、95%以上という高いエステル交換反応率を維持することができた。

一方、比較例1では、工程(B)で得られる「油脂と低級アルキルアルコールとアルカリ触媒との混合物」の水分含量が本発明の範囲外(5000ppmより多い)であったため、水分を原因とするエステル交換反応率の低下がおり、高い反応率(95%以上)を得ることができなかった。

参考例では95%以上のエステル交換反応率が得られたが、劣化した陽イオン交換樹脂の洗浄に用いた低級アルキルアルコールを再利用しなかったため、実施例と比

較して経済性に劣っていた。

[0048] ここで、参考例、実施例、比較例での図1に示した各箇所における流量を示す。

各ポイントにおける流量 [g/h]

時間 [h]	前処理	参考例			
		0.5	2	5	7
原料油脂		1790	1790	1790	1790
アルコール 1	1960	179	179	179	179
混合部 1	1960	1969	1969	1969	1969
アルコール 2					
アルコール 3		309	309	309	309
混合部 2	0	309	309	309	309
アルカリ触媒		197	197	197	197
混合部 3		2475	2475	2475	2475

[0049] 各ポイントにおける流量 [g/h]

時間 [h]	実施例				比較例 1			
	0.5	2	5	7	0.5	2	5	7
原料油脂	1790	1790	1790	1790	1790	1790	1790	1790
アルコール 1	179	179	179	179	179	179	179	179
混合部 1	1969	1969	1969	1969	1969	1969	1969	1969
アルコール 2	138	155	245	273	280	280	280	280
アルコール 3	189	172	82	54	47	47	47	47
混合部 2	327	327	327	327	327	327	327	327
アルカリ触媒	179	179	179	179	179	179	179	179
混合部 3	2475	2475	2475	2475	2475	2475	2475	2475

[0050] 各ポイントにおける流量 [g/h]

時間 [h]	比較例 2			
	0.5	2	5	7
原料油脂	1790	1790	1790	1790
アルコール 1	358	358	358	358
混合部 1	2148	2148	2148	2148
アルコール 2	0	0	0	0
アルコール 3	148	148	148	148
混合部 2	148	148	148	148
アルカリ触媒	179	179	179	179
混合部 3	2475	2475	2475	2475

[0051] 実施例のエステル交換反応率は参考例と同等であった。一方、比較例1のエステル交換反応率は実施例よりも低かった。これらの結果は、工程(A)において相分離を起こさないような原料料油脂／低級アルキルアルコールの質量比を選択することで、後工程のエステル交換工程の水分量を適切な範囲に調整することが可能となり、

反応率が安定することを示している。さらに、陽イオン交換樹脂の触媒機能回復に使用した水分を多く含む洗浄メタノールと水分含量1000ppm以下の低級アルキルアルコール及びアルカリ触媒の量を制御し、工程(C)のエステル交換反応が水分含量5000ppm以下の混合物中で行われるようにすれば、陽イオン交換樹脂の洗浄に用いた低級アルキルアルコールをエステル交換反応に再利用できることを示している。

産業上の利用可能性

[0052] 本発明は、洗浄剤の有効成分(界面活性剤)を製造する方法として利用可能である。

図面の簡単な説明

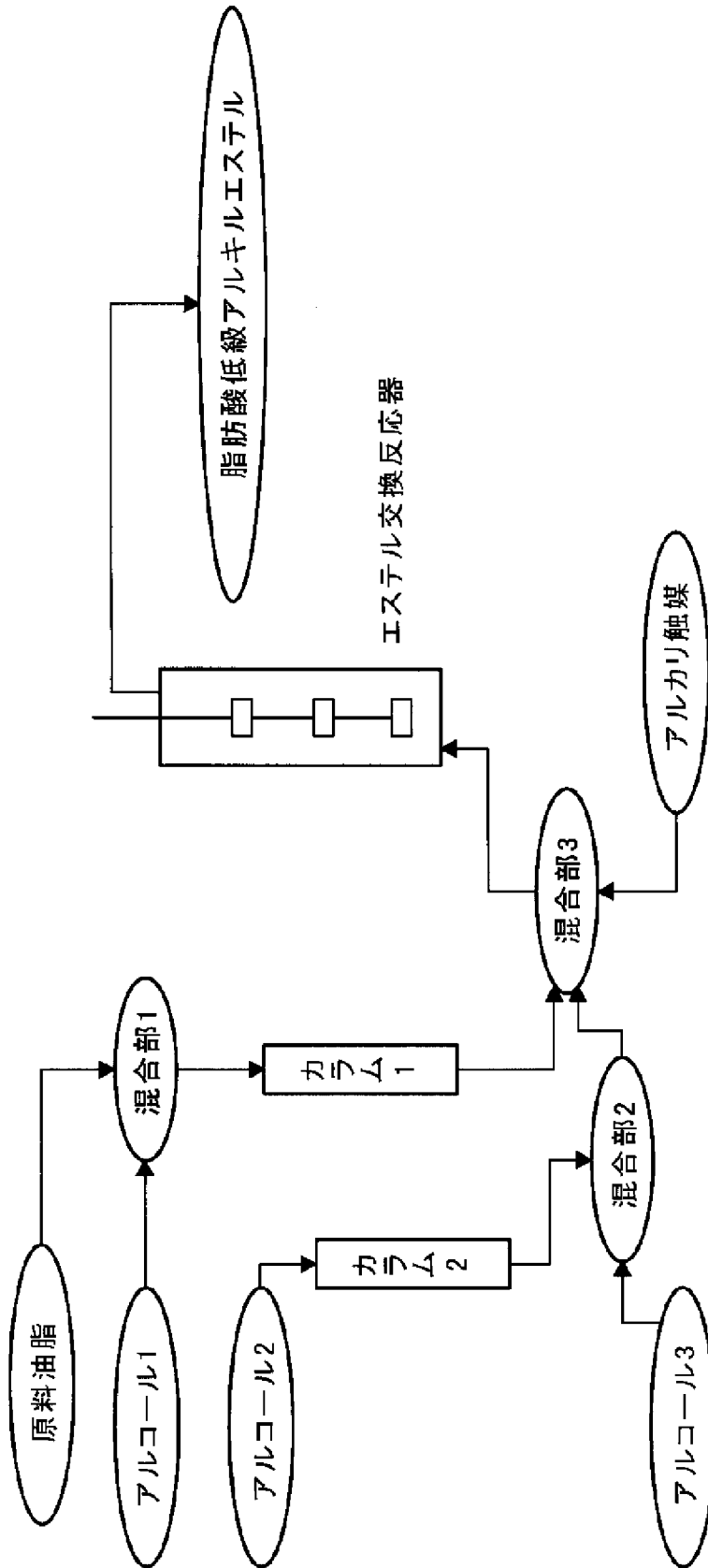
[0053] [図1]図1は、実施例、比較例及び参考例で行った反応工程の概略図である。

請求の範囲

- [1] (A)原料油脂と水分含量1000ppm以下の低級アルキルアルコールとを、質量比が原料油脂／低級アルキルアルコール＝100／5～100／12の範囲で混合し、得られた混合物を陽イオン交換樹脂と連続的に接触させ、該原料油脂中に含まれる遊離脂肪酸をエステル化して、遊離脂肪酸含量を低減させた油脂を得る工程と、
(B)工程(A)で得られた油脂へ、工程(B)で得られる混合物中の水分含量が5000ppm以下となるように、工程(D)から排出された低級アルキルアルコールと水分含量1000ppm以下の追加の低級アルキルアルコールとアルカリ触媒とを添加し混合して、油脂と低級アルキルアルコールとアルカリ触媒との混合物を得る工程と、
(C)混合物中の油脂と低級アルキルアルコールとをアルカリ触媒存在下でのエステル交換反応に付して、脂肪酸低級アルキルエステルを得る工程、及び
(D)工程(A)の陽イオン交換樹脂を、水分含量1000ppm以下の低級アルキルアルコールと接触させて、該陽イオン交換樹脂を洗浄する工程と
を含むことを特徴とする、脂肪酸低級アルキルエステルの製造方法。
- [2] 工程(B)で得られる混合物中の水分含量が4500ppm以下である、請求項1記載の製造方法。
- [3] 工程(A)で得られた油脂の酸価が2以下である、請求項1又は2記載の製造方法。
- [4] 工程(A)～(D)で使用する低級アルキルアルコールがメタノールである、請求項1～3のいずれか1項記載の製造方法。

[図1]

FIG. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/074936

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C11C3/10(2006.01)i, C07C67/03(2006.01)i, C07C69/24(2006.01)i, C07C69/52(2006.01)i, C10L1/02(2006.01)n According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C11C3/10, C07C67/03, C07C69/24, C07C69/52, C10L1/02 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2008 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JST7580 (JDream2), JSTPlus (JDream2), PATENT FILE (PATOLIS)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 35-9336 B1 (Toshiro TAKEI), 16 July, 1960 (16.07.60), Claims (Family: none)	1-4
A	JP 61-168696 A (Henkel KGaA), 30 July, 1986 (30.07.86), Claims & US 4698186 A & GB 2169895 A & EP 192035 A2 & DE 3501761 A1	1-4
A	WO 2006/064643 A1 (Lion Corp.), 22 June, 2006 (22.06.06), Claims 1, 7 (Family: none)	1-4
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 10 March, 2008 (10.03.08)		Date of mailing of the international search report 18 March, 2008 (18.03.08)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer Telephone No.
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/074936

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2006/006393 A1 (Revo International Inc.), 19 January, 2006 (19.01.06), Claims 1, 6 & EP 1785478 A1	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C11C3/10(2006.01)i, C07C67/03(2006.01)i, C07C69/24(2006.01)i, C07C69/52(2006.01)i, C10L1/02(2006.01)n		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C11C3/10, C07C67/03, C07C69/24, C07C69/52, C10L1/02		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2008年 日本国実用新案登録公報 1996-2008年 日本国登録実用新案公報 1994-2008年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) JST7580(JDream2), JSTPlus(JDream2), 特許ファイル(PATOLIS)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 35-9336 B1(竹井俊郎) 1960.07.16, 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-4
A	JP 61-168696 A(ヘンケル・コマンデイツトゲゼルシャフト・アウト・アクチエン) 1986.07.30, 特許請求の範囲&US 4698186 A&GB 2169895 A&EP 192035 A2&DE 3501761 A1	1-4
A	WO 2006/064643 A1(ライオン株式会社) 2006.06.22, 特許請求の範囲1, 7 (ファミリーなし)	1-4
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	10.03.2008	国際調査報告の発送日
		18.03.2008
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 近藤 政克 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	4V 9734

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 2006/006393 A1 (株式会社レポインターナショナル) 2006.01.19, 特許請求の範囲 1, 6&EP 1785478 A1	1-4