

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5090666号  
(P5090666)

(45) 発行日 平成24年12月5日(2012.12.5)

(24) 登録日 平成24年9月21日(2012.9.21)

(51) Int.Cl. F 1  
 C 1 1 D 1/28 (2006.01) C 1 1 D 1/28  
 C 1 1 D 3/04 (2006.01) C 1 1 D 3/04

請求項の数 3 (全 9 頁)

|           |                               |           |                     |
|-----------|-------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2006-149464 (P2006-149464)  | (73) 特許権者 | 000000918           |
| (22) 出願日  | 平成18年5月30日 (2006.5.30)        |           | 花王株式会社              |
| (65) 公開番号 | 特開2007-320978 (P2007-320978A) |           | 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1 |
| (43) 公開日  | 平成19年12月13日 (2007.12.13)      |           | 〇号                  |
| 審査請求日     | 平成20年12月10日 (2008.12.10)      | (74) 代理人  | 100078732           |
|           |                               |           | 弁理士 大谷 保            |
|           |                               | (74) 代理人  | 100081765           |
|           |                               |           | 弁理士 東平 正道           |
|           |                               | (74) 代理人  | 100089185           |
|           |                               |           | 弁理士 片岡 誠            |
|           |                               | (74) 代理人  | 100119666           |
|           |                               |           | 弁理士 平澤 賢一           |
|           |                               | (72) 発明者  | 飯高 一弘               |
|           |                               |           | 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株 |
|           |                               |           | 式会社研究所内             |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 界面活性剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

- スルホ脂肪酸エステル塩40質量%以上と無機塩化物塩とを含む界面活性剤組成物であって、〔 - スルホ脂肪酸エステル塩：無機塩化物塩〕の質量比が99：1～90：10である界面活性剤組成物。

【請求項2】

スルホ脂肪酸エステル塩が、下記一般式(1)で表される化合物である、請求項1に記載の界面活性剤組成物。

【化1】



10

(式中、R<sup>1</sup>は、炭素数6～22の炭化水素基を示し、R<sup>2</sup>は、炭素数1～5の炭化水素基を示し、Mは、アルカリ金属又はアンモニウムを示す。)

【請求項3】

無機塩化物塩が、アルカリ金属塩化物である、請求項1又は2に記載の界面活性剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

## 【0001】

本発明は、 - スルホ脂肪酸エステル塩を高濃度に含有する界面活性剤組成物に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

- スルホ脂肪酸エステル塩からなるアニオン界面活性剤は、洗浄剤、例えば、食器用洗剤、シャンプー、衣料用洗剤等の主活性剤として広く使用されている。

- スルホ脂肪酸エステル塩組成物は、通常、水を含有するペースト状又は液状の組成物として製造され、流通されるが、その有効成分濃度は、取り扱い性、生産効率、製品輸送のコストなどを考慮すればできるだけ高濃度であることが望ましい。 - スルホ脂肪酸エステル塩組成物の流動性は、原料油脂の化学構造、製造に際しての未反応物や副生物等にも影響されるが、有効成分が同じであっても濃度によってその流動性は著しく異なり、また一般に40質量%以上で急激に流動性が低下する。例えば、ドラム缶から - スルホ脂肪酸エステル塩組成物の抜き出しが困難になる程流動性が低下することがあることも知られている。

したがって、 - スルホ脂肪酸エステル塩組成物の濃度を下げることなく流動性を改善できれば、生産効率が向上すると共に輸送コストが減少し、工業的に極めて有利となる。

## 【0003】

流動性を向上させたアニオン界面活性剤組成物としては、例えば(i)アルキルサルフェートと、ポリアルキレンエーテルグリコールジ硫酸エステルモノ及びノ又はジ塩を粘度調整剤として含有する組成物(特許文献1参照)、及び(ii)高級アルコール硫酸化物の中和工程時又は中和後に、平均分子量300~6000のポリエチレングリコールを0.1~25重量%の割合で添加した低粘度界面活性剤(特許文献2参照)が知られている。しかしながら、これらの界面活性剤組成物は未だ流動性が不十分であり、到底満足し得るものではない。

## 【0004】

【特許文献1】特開昭56-36596号公報

【特許文献2】特開昭50-116383号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

本発明は、 - スルホ脂肪酸エステル塩を高濃度に含有しても流動性、希釈性及び溶解性に優れる界面活性剤組成物を提供することを課題とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

本発明者らは、 - スルホ脂肪酸エステル塩に対して特定割合の無機塩化物塩を含有することにより、上記課題を解決しうることを見出した。

すなわち、本発明は、 - スルホ脂肪酸エステル塩40質量%以上と無機塩化物塩とを含む界面活性剤組成物であって、〔 - スルホ脂肪酸エステル塩：無機塩化物塩〕の質量比が99：1~90：10である界面活性剤組成物を提供する。

## 【発明の効果】

## 【0007】

本発明の界面活性剤組成物は、 - スルホ脂肪酸エステル塩の濃度が40質量%以上でも濃度増加に伴う粘度変化が緩慢であり、流動性、希釈性及び溶解性が良好でハンドリング性が極めて優れている。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0008】

本発明の界面活性剤組成物は、 - スルホ脂肪酸エステル塩40質量%以上と無機塩化物塩とを含む界面活性剤組成物であって、〔 - スルホ脂肪酸エステル塩：無機塩化物塩〕の質量比が99：1~90：10であることが特徴である。

10

20

30

40

50

本発明における スルホ脂肪酸エステル塩としては、下記一般式(1)で表される化合物が好ましい。

【0009】

【化1】



【0010】

(式中、R<sup>1</sup>は、炭素数6～22の炭化水素基、好ましくは直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基又はアルケニル基を示し、R<sup>2</sup>は、炭素数1～5の炭化水素基、好ましくは直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基又はアルケニル基を示し、Mは、アルカリ金属又はアンモニウムを示す。)

一般式(1)で表される化合物は、単一化合物である必要はなく、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>がそれぞれ異なるものの混合物であってもよい。

【0011】

一般式(1)において、R<sup>1</sup>で示される炭素数6～22の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基としては、各種ヘキシル基、各種オクチル基、各種デシル基、各種ドデシル基、各種テトラデシル基、各種ヘキサデシル基、各種オクタデシル基、各種エイコシル基、各種ドコシル基等が挙げられる。また、炭素数6～22の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルケニル基としては、各種ヘキセニル基、各種オクテニル基、各種デセニル基、各種ドデセニル基、各種ヘキサデセニル基、各種オクタデセニル基等が挙げられる。

これらの中では、R<sup>1</sup>は、好ましくは炭素原子数10～22、より好ましくは12～18、更に好ましくは14～18の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基又はアルケニル基であり、特に好ましくは、炭素原子数14～18の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、なかんずく、直鎖状のアルキル基である。

【0012】

一般式(1)において、R<sup>2</sup>で示される炭素数1～5の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基又はアルケニル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、ビニル基、アリル基、各種ブテニル基、各種ペンチル基が挙げられる。これらの中では、R<sup>2</sup>は、好ましくは炭素原子数1～4、更に好ましくは炭素数1～3の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基又はアルケニル基であり、特に好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基である。

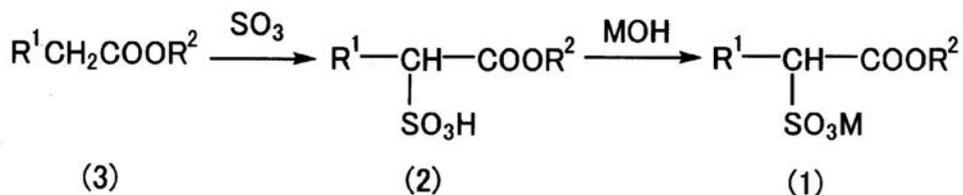
Mのアルカリ金属としては、例えば、ナトリウム、カリウム、リチウム等が挙げられ、これらの中ではナトリウム及びカリウムが好ましく、ナトリウムが特に好ましい。

【0013】

一般式(1)で表される スルホ脂肪酸エステル塩は、特公昭39-20842号公報、特公昭39-28635号公報、特公昭41-965号公報等に記載されている公知の方法によって製造することができる。例えば、下記式で示すように、油脂にメタノール等の低級アルコールを反応させて得られた脂肪酸エステル(3)を三酸化イオウ等のスルホン化剤でスルホン化して スルホ脂肪酸エステル(2)とし、これを熟成した後に、中和することにより、 スルホ脂肪酸エステル塩(1)を得ることができる。

【0014】

【化2】



10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 5 】

上記式において、 $R^1$ 、 $R^2$ 及びMは、前記と同じである。

脂肪酸エステル(3)は、牛脂、豚油、魚油等から誘導される動物系脂肪酸エステル、ヤシ油、パ-ム油、パ-ム核油、大豆油、米ヌカ油等から誘導される植物系脂肪酸エステル、 $\alpha$ -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のいずれでもよく、特に限定されない。例えばラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、硬化牛脂脂肪酸、硬化魚油脂肪酸、ヤシ油脂肪酸、パ-ム油脂肪酸、パ-ム核油脂肪酸等の脂肪酸のメチル、エチル又はプロピルエステル等を挙げることができる。これらの脂肪酸エステル(3)は、単独でも混合物でもよいが、着色防止の観点から、そのヨウ素価は、好ましくは0.5以下、より好ましくは0.1以下である。

10

## 【 0 0 1 6 】

上記脂肪酸エステル(3)からスルホ脂肪酸エステル(2)へのスルホン化に使用する三酸化イオウは、脱湿空気、窒素等で希釈した1.5~10容量%のものを用いることができる。

スルホン化反応における[ $SO_3$ /脂肪酸エステル(3)]モル比は、反応速度の観点から、1.1~1.3の範囲が好ましい。スルホン化反応温度は、通常50~90で行う。

スルホン化反応装置は特に制限されないが、例えば槽型反応装置や薄膜式反応装置等を用いることができる。薄膜式反応装置としては、例えば流下薄膜式反応装置、上昇薄膜型反応装置及び管型気液混合相流反応装置等を用いることができる。

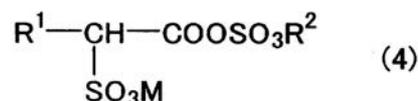
20

## 【 0 0 1 7 】

薄膜式反応装置でスルホン化反応させた場合は、通常、その反応直後では、下記一般式(4)で表される中間体化合物が生成し、スルホ脂肪酸エステル(2)はほとんど生成しない。そのため、その反応混合物を70~100で約0.5~2時間熟成することによって、中間体化合物(4)から $SO_3$ を脱離させるのと同時に、残存している脂肪酸エステル(3)のスルホン化反応を進行させることにより、 $\alpha$ -スルホ脂肪酸エステル(2)を生成させる。

## 【 0 0 1 8 】

## 【化3】



30

## 【 0 0 1 9 】

上記一般式(4)において、 $R^1$ 、 $R^2$ 及びMは、前記と同じである。

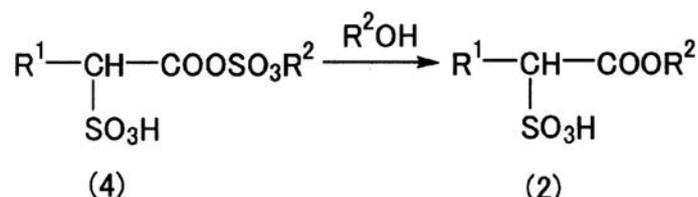
得られる混合物には中間体化合物(4)が残存するが、中間体化合物(4)を中和すると、洗浄効果に寄与しない $\alpha$ -スルホ脂肪酸塩となるため、洗浄剤用途においては中間体(4)の含有量をできるだけ低下させることが好ましい。

そこで、熟成工程後に、下記式で示されるように、低級アルコールを添加して中間体化合物(4)を $\alpha$ -スルホ脂肪酸エステル(2)とすることができる。

40

## 【 0 0 2 0 】

## 【化4】



## 【 0 0 2 1 】

上記式において、 $R^1$ 、 $R^2$ 及びMは、前記と同じである。

50

得られた スルホ脂肪酸エステル(2)は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属化合物でpH 6~7になるように中和することにより、本発明の スルホ脂肪酸エステル塩(1)を得ることができる。

スルホ脂肪酸エステル(2)の中和に使用するアルカリ金属化合物の濃度は特に限定されないが、中和後の スルホ脂肪酸エステル塩(1)を含む組成物が十分な流動性を有するようにするには、アルカリ金属化合物の濃度は、通常10~50質量%の範囲で使用されることが好ましい。

#### 【0022】

本発明においては、 スルホ脂肪酸エステル塩(1)を含む組成物の濃度増加に伴う粘度変化を抑制するため、 スルホ脂肪酸エステル塩に対して無機塩化物塩を含有することに特徴がある。ここで、 -スルホ脂肪酸エステル塩の含有量は、該組成物中40質量%以上、特に50質量%以上、中でも特に60質量%以上の界面活性剤組成物において、本発明の効果を奏するものである。また、その含有量は、該組成物における〔 -スルホ脂肪酸エステル塩：無機塩化物塩〕の質量比が99：1~90：10であり、好ましくは98：2~92：8であり、より好ましくは97：3~93：7である量とする。

#### 【0023】

前記反応式により得られた -スルホ脂肪酸エステル塩(1)を含む組成物は、特に、濃度40質量%以上で急激に粘度が上昇し、ハンドリング性が極めて悪い。

しかしながら、この -スルホ脂肪酸エステル塩組成物に無機塩化物塩を、〔 -スルホ脂肪酸エステル塩：無機塩化物塩〕の質量比が99：1~90：10の割合の範囲内とすることにより、 -スルホ脂肪酸エステル塩組成物の濃度が40質量%以上の場合であっても、濃度増加に伴う粘度変化を極めて緩慢に抑えることができる。より具体的には、 -スルホ脂肪酸エステル塩組成物に無機塩化物塩を前記の割合で配合すれば、濃度40質量%以上での粘度の上昇は抑制され、流動性が極めて優れた組成物となる。また、希釈性、溶解性も良好であるので、ハンドリング性が優れている。

#### 【0024】

本発明で使用する無機塩化物塩としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム等のアルカリ金属塩化物が好ましく、特に塩化ナトリウムが好ましい。

-スルホ脂肪酸エステル塩組成物に添加するときの無機塩化物塩の形態は、粉末、フレーク等の固体、水等の溶媒に溶解させた溶液のいずれでもよい。

本発明の界面活性剤組成物の調製方法に特に制限はなく、目的の組成物が得られる方法であれば、いかなる方法も採用することができる。 -スルホ脂肪酸エステル塩と無機塩化物塩の混合割合は、〔 -スルホ脂肪酸エステル塩：無機塩化物塩〕の質量比が99：1~90：10になるように、適宜選定される。

-スルホ脂肪酸エステル塩を製造する際に無機塩化物塩が副生する場合には、 -スルホ脂肪酸エステル塩と無機塩化物塩の混合割合は、副生する無機塩化物塩の量を考慮にいれて調整される。

#### 【0025】

本発明のアニオン界面活性剤組成物は、洗浄剤組成物の成分として好適に使用することができる。この場合、該洗浄剤組成物には、必要に応じて色素、香料、可溶化剤、ビルダー等の補助剤を適宜加えることができる。更に、洗浄力や泡立ちを調整する目的で、 -スルホ脂肪酸エステル塩以外のアニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン界面活性剤等を添加することができる。

本発明の界面活性剤組成物は、例えば、食器用洗剤、シャンプー、衣料用洗剤等に好適に用いることができる。

#### 【実施例】

#### 【0026】

以下の実施例及び比較例において、目的とする -スルホ脂肪酸エステル塩の含有量は高速液体クロマトグラフを用いて測定し、無機塩化物塩の含有量はイオンクロマトグラフによる塩化物イオン濃度の測定により算出した。高速液体クロマトグラフ及びイオンクロ

10

20

30

40

50

マトグラフの条件は下記のとおりである。

(1) 高速液体クロマトグラフ

装置：HLC-8220GPC (東ソー株式会社製)

カラム：TSKgel ODS-80Ts (4.6mm I.D. x 75mm) (東ソー株式会社製)

移動相：メタノール/水 (容量比) = 80/20、0.25M過塩素酸ナトリウム、0.1 (w/v%)リン酸

流速：1.0ml/分

カラム温度：40

(2) イオンクロマトグラフ

装置：ICS-90 (DIONEX社製)

カラム：IonPac AS16 (DIONEX社製)

移動相：0.03M水酸化ナトリウム水溶液

流速：1.5ml/分

カラム温度：35

【0027】

実施例1~3

薄膜式反応器を用いて、パルミチン酸メチルにSO<sub>3</sub>ガスを接触させ、反応モル比 (SO<sub>3</sub>/パルミチン酸メチル) = 1.2の条件でスルホン化した。得られたスルホン化物を4つ口フラスコに仕込み、80℃で60分間加熱熟成を行い、スルホン化物に対して5質量%のメタノールを滴下し、更に80℃で60分間加熱熟成を行って、 $\alpha$ -スルホパルミチン酸メチルエステルを得た。

この $\alpha$ -スルホパルミチン酸メチルエステルを水酸化ナトリウム水溶液中に投入し、pH6.8になるように中和を行い、 $\alpha$ -スルホパルミチン酸メチルエステル塩水溶液 (スルホパルミチン酸メチルエステル塩含量：9.3質量%)を得た。

得られた $\alpha$ -スルホパルミチン酸メチルエステル塩水溶液に塩化ナトリウムを加え、ロータリーエバポレーターと凍結乾燥機を用いて濃縮、あるいは水で希釈し、遠心分離器 (株式会社久保田製作所製、KUBOTA 2010) で気泡の除去処理を施し、各濃度の $\alpha$ -スルホパルミチン酸メチルエステル塩水溶液を得た。

VAR-50ビスコアナライザー (REOLOGICA Instruments AB製) のローターにコーン角4°、直径40mmのコーンプレートを取り付けて、50℃で各水溶液の粘度を測定した。結果を表1に示す。

【0028】

比較例1~3

塩化ナトリウムを加えない他は実施例1~3と同様に行った。結果を表1に示す。

【0029】

10

20

30

【表 1】

表 1

|                                | 実施例1 | 比較例1 | 実施例2 | 比較例2 | 実施例3 | 比較例3 |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| $\alpha$ -スルホ脂肪酸<br>エステル塩(質量%) | 62.8 | 62.5 | 52.7 | 52.4 | 42.8 | 42.9 |
| NaCl<br>(質量%)                  | 2.8  | 0    | 2.3  | 0    | 1.9  | 0    |
| $\alpha$ -スルホ脂肪酸塩<br>(質量%)     | 0.8  | 1.0  | 0.6  | 1.5  | 0.8  | 1.2  |
| 硫酸ナトリウム<br>(質量%)               | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.4  | 0.4  |
| 粘度<br>(Pa·s)                   | 21   | 1404 | 4    | 45   | 4    | 14   |

10

## 【0030】

表1から、塩化ナトリウムを含む - スルホパルミチン酸メチルエステル塩等の - スルホ脂肪酸エステル塩組成物は、 - スルホ脂肪酸エステル塩を40質量%以上という高濃度に含有していても粘度が低く、流動性に優れていることが分かる。

20

## 【0031】

## 実施例4

実施例1で得られた - スルホパルミチン酸メチルエステル塩組成物を乾燥させて得た粉末( - スルホパルミチン酸メチルエステル塩含有量: 80.0質量%、塩化ナトリウム含有量: 3.0質量%、 - スルホパルミチン酸ナトリウム塩含有量: 1.1質量%、硫酸ナトリウム含有量: 0.6質量%)を用いて、希釈性及び溶解性を調べた。具体的には、この粉末1.25gを30mLビーカーに採り、70℃に加熱した水浴でビーカーを加熱し、ビーカー中の粉末を融解させた。

30

次いで、氷浴中でビーカーを冷却し、融解液を凝固させ、氷浴中で冷却した蒸留水8.78gをビーカー中に加えた。氷浴中で5分間静置した後、ビーカーを50℃水浴中に移し、マグネティックスターラー(三田村理研工業株式会社製、CONSTANT TORQUE MAGMIX STIRRER、回転子寸法:長さ15mm、直径5mm、回転数:200rpm)を用いて攪拌した。攪拌開始後、20分間で凝固物は完全に溶解した。このことから、塩化ナトリウムを含む本発明の - スルホ脂肪酸エステル塩組成物は、希釈性、溶解性が良好で、ハンドリング性に優れていることが分かる。

## 【0032】

## 比較例4

比較例1で得られた - スルホパルミチン酸メチルエステル塩組成物を乾燥させて得た粉末( - スルホパルミチン酸メチルエステル塩含有量: 78.5質量%、塩化ナトリウム含有量: 0.0質量%、 - スルホパルミチン酸ナトリウム塩含有量: 1.4質量%、硫酸ナトリウム含有量: 0.7質量%)1.27gを30mLビーカーに採り、70℃に加熱した水浴でビーカーを加熱し、ビーカー中の粉末を融解させた。

40

次いで、氷浴中でビーカーを冷却し、融解液を凝固させ、氷浴中で冷却した蒸留水8.74gをビーカー中に加えた。氷浴中で5分間静置した後、ビーカーを50℃水浴中に移し、前記マグネティックスターラーを用いて攪拌した。攪拌開始後、20分間で攪拌を止めたところ、液晶が器壁に付着していたことから、塩化ナトリウムを含まない - スルホ脂肪酸エステル塩組成物(比較例4)は、希釈性・溶解性が悪く、ハンドリング性が悪いことが分った。なお、上澄みを速やかに採取し、ディスパーザブルメンブレンフィルター

50

(ADVANTEC社製、13HP020AN)にてろ過したろ液の - スルホパルミチン酸メチルエステル塩の濃度を測定し、溶解率を算出した結果、85.4%であった。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 光田 義徳  
和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内
- (72)発明者 富藤 健  
和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内

審査官 古妻 泰一

- (56)参考文献 特開昭61-280467(JP,A)  
特開2003-038297(JP,A)  
特開平08-164301(JP,A)  
特開昭62-220597(JP,A)  
特開昭63-254198(JP,A)  
特開昭61-087797(JP,A)  
特開2004-210807(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- |      |      |
|------|------|
| C11D | 1/28 |
| C11D | 3/04 |