

最新国外表面活性剂技术专利文集

上册

52025

上. 1

# 最新国外表面活性剂技术专利文集

(上册)

抚顺市科技情报研究所

# 最新国外表面活性剂技术专利文集

(下 册)

抚顺市科技情报研究所

# 《最新国外表面活性剂技术专利文集》目录

## 上册

### 一、阴离子化合物

#### (一) 羧酸及其盐类

- |             |     |            |      |
|-------------|-----|------------|------|
| 1、新型二羧基含氧酸酯 | 1 页 | 3、清洗复配物    | 11 页 |
| 2、美容清洁剂     | 7   | 4、液体洗涤剂复配物 | 15   |

#### (二) 磺酸或硫酸酯、其盐类

- |                          |    |                                |    |
|--------------------------|----|--------------------------------|----|
| 5、洗衣用洗涤剂                 | 21 | 11、添加于油剂中的分散剂                  | 57 |
| 6、洗涤剂复配物                 | 30 | 12、以磷酸盐和烷基苯磺酸盐衍生物为<br>组分的杀菌洗涤剂 | 76 |
| 7、洗涤剂复配物                 | 36 | 13、金属制品洗净剂及其使用方法               | 79 |
| 8、在强碱性水溶液中具有高渗透力的<br>渗透剂 | 41 | 14、洗衣用块状洗涤剂复配物                 | 90 |
| 9、从印刷筛网上除去油墨的复配物         | 46 | 15、洗涤高级织物的液体洗涤剂                | 96 |
| 10、无结晶的柠檬酸洗涤剂组分          | 55 |                                |    |

#### (三) 含磷酸类的衍生物

- 16、浓缩均匀的液态洗涤剂 108

#### (四) 全系阴离子化合物的混合物

- |                   |     |           |     |
|-------------------|-----|-----------|-----|
| 17、改进溶解度的粒状洗涤剂复配物 | 114 | 19、清洁剂组成物 | 127 |
| 18、液体洗涤剂          | 112 |           |     |

### 二、阳离子化合物

#### (一) 季铵化合物

- |                                  |     |             |     |
|----------------------------------|-----|-------------|-----|
| 20、除油漆的清洗剂                       | 131 | 22、浓缩型织物柔软剂 | 151 |
| 21、以含有季铵盐的阳离子表面活性剂<br>为基质的浓缩型柔软剂 | 134 |             |     |

#### (二) 其他含氮化合物

- |                                    |     |                                |     |
|------------------------------------|-----|--------------------------------|-----|
| 23、由沿阶草属和土麦冬属植物提取的<br>糖组成的皮肤保湿用化妆品 | 157 | 27、水溶性氮杂酞花青及其在漂白剂中作<br>为光敏剂的使用 | 195 |
| 24、具有增白作用的稳定的除臭香水                  | 165 | 28、2-取代基-5-烷基-四氢呋喃衍生物          | 216 |
| 25、含有机二胺二酸盐的轻垢型洗涤剂                 | 185 | 29、液体织物柔软剂                     | 224 |
| 26、2、2、5-三甲基-5-苯基-1、<br>3-二噁烷      | 193 | 30、高溶解度过碳酸钠                    | 236 |
|                                    |     | 31、能使织物柔软的洗衣粉                  | 241 |

#### (三) 杂环化合物

- 32、快速起泡的乳状洗涤剂 245

#### (四) 硫或磷化合物

- |                 |     |                   |     |
|-----------------|-----|-------------------|-----|
| 33、可稳定存储的颗粒状洗涤剂 | 250 | 34、能自身降低粘度的医生用洗手剂 | 259 |
|-----------------|-----|-------------------|-----|

#### (五) 全系阳离子化合物的混合物

35、纤维调整剂-----263

(六) 阴离子型化合物与阳离子型化合物的混合物

36、美发洗发剂-----282

37、低泡沫洗涤剂-----290

下 册

三、非离子型化合物

(一) 聚氧(乙)烯基醚类

38、耐贮的洗涤、漂白、杀菌剂-----296

47、清洗油罐用的洗涤剂-----360

39、表面活性剂-----304

48、管道除垢清洗剂-----363

40、兽毛、羽毛用处理剂-----316

49、除油污液体清洗剂-----365

41、烷氧基链烷醇非离子表面活性剂-----319

50、新型聚乙二醇醚及其使用方法-----370

42、液态无水洗涤剂-----331

51、无水液态洗衣洗涤剂及使用方法-----376

43、手感光滑的聚氧烯基醚脂肪酸洗涤剂-----335

52、含有生物分解表面活性剂的洗涤剂-----389

44、无泡沫表面清洗剂-----339

53、碱性清洗剂-----397

45、洗衣机用低泡沫洗涤剂-----346

54、烷基酚聚氧乙烯醚的掺和物及其作为  
表面活性剂的应用-----403

46、硬表面清洗剂-----355

(二) 其他非离子型化合物

55、新型氧化二烯化合物-----412

62、硬表面清洗剂-----452

56、脂肪酸酯的气、液态分散-----415

63、水基工业清洗剂-----463

57、聚甘油酯非离子表面活性剂-----420

64、叔胺化氧的生产方法-----472

58、含羟胺氧化物处理剂-----426

65、非离子液态珍珠光泽分散剂-----480

59、高油脂无水起泡剂-----433

66、洗涤剂-----484

60、快速水合的三聚磷酸钠-----439

67、洗涤剂-----486

61、单相液态水稳定洗涤剂-----446

(三) 非离子化合物与离子型化合物的混合物

68、含有二羧酸单酯的均匀浓缩的表  
面活性剂-----489

73、液态织物柔软洗涤剂-----558

69、稳定的液体洗涤剂-----505

74、液体洗涤剂-----565

70、含有三元表面活性剂体系的均匀  
浓缩的表面活性剂-----521

75、液体洗涤剂-----571

76、含有阴离子型、聚氧乙烯基非离子型  
及酰胺型表面活性剂的液体洗涤剂-----577

71、硬表面清洗剂-----537

77、透明液体洗涤剂-----584

72、无水糊状清洗剂-----551

四、两性电介质、电中性化合物

78、洗衣洗涤剂-----591

82、洗涤剂-----617

79、用于清洗剂复配物的表面活性剂-----595

83、过氟烷基、烷基硫酸季铵盐组成的表  
面活性剂-----624

80、含氟羟基三甲胺乙内酯-----601

81、具有高表面活性的氟代烷基硫酸三甲胺  
乙内酯-----609

# 提供专利号题录

## 题 录

## 专 利 号

### 一、阴离子化合物

- 1、做为浮选促进剂用的新型单或二硫代酯 ----- DE 3462752
- 2、液体洗涤剂复配物 ----- EP 222557
- 3、高发泡水溶液洗涤剂 ----- CA 1220694
- 4、高发泡水溶液洗涤剂 ----- CA 1220695
- 5、清洗复配物 ----- JP 61287991
- 6、洗涤剂复配物 ----- EP 165056
- 7、模具制造用的清洗剂 ----- JP 61291690
- 8、含有阴离子表面活性剂和单磺酸盐增白剂的稳定液体洗涤剂 ----- EP 167205
- 9、硬表面清洗剂 ----- SU 1209711
- 10、清洗金属表面的洗涤剂 ----- SU 1273390
- 11、烷氧基化硫酸酯阴离子表面活性剂 ----- EP 167337
- 12、降低水表面张力的复配物 ----- EP 121184
- 13、对烷氧基苯(甲)酸酯 ----- DE 3462656
- 14、“Deznor”消毒剂 ----- SU 1189876
- 15、粒状洗涤剂 ----- JP 6187798
- 16、粒状洗涤剂 ----- JP 6109499
- 17、高级织物用洗涤级 ----- CA 1207210
- 18、服装洗涤剂 ----- JP 6162599
- 19、液体洗涤剂 ----- DE 2732178
- 20、液体洗涤剂 ----- DE 3276005
- 21、洗涤剂复配物 ----- DE 3610272
- 22、合成纤维洗涤剂 ----- DE 3531128
- 23、二烷基磺基丁二酸液体洗涤剂 ----- EP 208440

### 二、阳离子化合物

- 24、清洗特殊伤口用的酶 ----- CA 1220740
- 25、清洗特殊伤口用的酶 ----- CA 1220741
- 26、含可溶性硫代琥珀酯的漂白剂 ----- CA 1220693
- 27、3-硫代过苯甲酸盐 ----- EP 124968
- 28、织物处理剂 ----- EP 199383
- 29、织物处理剂 ----- EP 197578
- 30、液体清洗剂和柔软剂复配物 ----- EP 203660
- 31、着色洗涤粉 ----- EP 138410
- 32、新型1-氨基-4-苯乙烯基-3',4'-二氯苯乙烯基苯化合物 ----- DE 3462687
- 33、隐形镜清洗剂 ----- US 3910296
- 34、液体纤维柔软剂 ----- EP 199382
- 35、含酰胺增稠剂的洗涤剂 ----- EP 176151
- 36、新型多元醇脂肪酸酰胺化合物 ----- DE 3538451
- 37、胶封卤素漂白剂 ----- JP 61254700
- 38、水洗过程含酞花青染料的漂白 ----- JP 8714669

### 三、非离子型化合物

- 39、液体通用清洗剂 ----- EP 244006
- 40、浓缩甘油醇以制备多羟基聚醚 ----- DE 2647980
- 41、无水液体洗涤剂 ----- BR 8605540
- 42、低泡沫洗涤剂 ----- BR 8605829
- 43、能溶于冷水的非磷酸盐膏状洗涤剂 ----- EP 234867
- 44、镍、铜及锌合金表面清洗剂 ----- SU 1281590

|                                               |             |
|-----------------------------------------------|-------------|
| 45、新型苯乙基链烷醇聚乙二醇醚化合物                           | EP 233193   |
| 46、具有柔软功能的液体洗涤剂                               | DE 3702286  |
| 47、具有柔软功能的液体洗涤剂                               | DE 3702287  |
| 48、清洗传音物质的洗涤剂                                 | EP 119336   |
| 49、隐形镜清洗水剂                                    | JP 62501651 |
| 50、清洗餐具用固体碱性低泡沫清洗剂                            | DE 3018173  |
| 51、含烷氧基物的洗涤粉                                  | DE 2526378  |
| 52、皮肤和手清洗消毒液                                  | DE 3543918  |
| 53、自动洗涤剂用液体漂白剂                                | DE 3276327  |
| 54、无水液体洗涤剂                                    | EP 225654   |
| 55、家用洗衣机用固体洗涤剂                                | DE 3541147  |
| 56、用于胶乳聚合的非离子烷氧基表面活性剂                         | JP 87021570 |
| 57、美容予处理用泡沫水清洗剂                               | US 4664835  |
| 58、可用水的21C二羧酸洗涤剂                              | DE 3638459  |
| 59、含柑桔油和H.L.B溶液的花合物                           | WO 8702698  |
| 60、硬表面清洗剂                                     | EP 213554   |
| 61、钢罐清洗剂                                      | DE 3620314  |
| 62、含有氧化烯和缩水甘油醚的聚乙二醇                           | DE 3140160  |
| 63、降低水溶液表面张力的表面活性剂                            | DE 3533806  |
| 64、具有良好清除粘土功能的洗涤剂                             | GB 2180249  |
| 65、具有良好清除粘土功能的洗涤剂                             | GB 2133415  |
| 66、具有良好清除粘土功能的洗涤剂                             | GB 2175597  |
| 67、用于餐具自动清洗器的含活性氯洗涤剂                          | DE 3607673  |
| 68、稳定的单相液态洗涤剂                                 | EP 237075   |
| 69、含水精制洗涤剂                                    | DE 3704876  |
| 70、织物清洗柔软剂                                    | DE 3704903  |
| 71、烷基苷和脂肪醇的分离                                 | DE 3603581  |
| 72、硬表面清洗剂                                     | JP 875980   |
| 73、三甘油酯、聚氢醇和氧化乙烯的缩合物                          | JP 8733358  |
| 74、强酸性表面活性剂                                   | US 4683074  |
| 75、强酸性表面活性剂                                   | EP 221142   |
| 76、烷基聚醚化合物洗涤剂                                 | DE 3276373  |
| 77、高油无水起泡剂                                    | BR 8604314  |
| 78、抗化学作用和抗热的含氟表面活性剂                           | JP 8772977  |
| 79、保护牙齿的清洁剂                                   | CA 1220725  |
| 80、稳定的有机羧基烷氧化物                                | JP 6264898  |
| 81、清洗剂                                        | EP 204472   |
| 82、清洗剂                                        | JP 61283695 |
| 83、在低温下能流动的具有珍珠光彩的分散剂                         | DE 3560112  |
| 84、水溶性低粘度阴离子和非离子表面活性剂复配物                      | EP 207642   |
| 85、洗除金属表面碳沉积的药剂                               | SU 1244172  |
| 86、清洗酒瓶的“Boms-2号”洗涤剂                          | SU 1229223  |
| 87、厕所清洗剂                                      | JP 86157591 |
| 88、洗手剂                                        | SU 594165   |
| 89、在 $\geq 60^{\circ}\text{C}$ 水中洗涤及柔软织物用的洗涤剂 | DE 3530506  |
| 90、在含水洗涤介质中洗涤和柔软织物的液态洗涤剂                      | DE 3536258  |
| 91、含氯漂白可配伍洗涤剂                                 | US 4594184  |

#### 四、两性电介质、电中性化合物

|             |           |
|-------------|-----------|
| 92、高发泡皮肤清洗剂 | EP 24031  |
| 93、液体洗涤剂    | EP 181212 |

④Int. Cl.<sup>8</sup>

識別記号

庁内整理番号

④公開 昭和62年(1987)3月31日

C 07 C 69/675

6670-4H

B 01 F 17/38

8317-4G

17/42

8317-4G 審査請求 未請求 発明の数 4 (全6頁)

③発明の名称 二つのカルボキシル基をもつオキシ酸から誘導される界面活性剤

④特 願 昭61-172913

④出 願 昭61(1986)7月24日

優先権主張 ④1985年7月26日④イタリア(IT)④21734A/85

④発 明 者 ルイジ・トウルキニ イタリア国ミラノ、ピア・アルキメデ、85  
④発 明 者 サルバトレ・ガルリシ イタリア国ベルチエルリ、ピア・アオスク、32  
④出 願 人 ラツフィネリア・オリ イタリア国ミラノ、フオロ・ブオナバルテ、31  
イ・ルブリフィカンテ  
イ・エルレ・オー・エ  
ルレ・ソチエタ・ベ  
ル・アツイオニ

④代 理 人 弁理士 倉内 基弘 外1名  
最終頁に続く

明細書の記載(内容に変更なし)

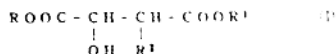
明 細 書

テ ル。

1. 発明の名称 二つのカルボキシル基をもつオキシ酸から誘導される界面活性剤

## 2. 特許請求の範囲

(1) 一般式



(式中 R<sup>2</sup> は H 又は -OH であり、

R および R<sup>1</sup> は互いに同じか又は別異にして、水素原子、金属イオン、アンモニウム基、アンモニウムの有機塩基カチオン又は式



(ここで A は C<sub>2</sub> ~ C<sub>6</sub> オキシアルキレン基であり、n は 1 ~ 20 の数であり、R<sup>3</sup> は C<sub>1</sub> ~ C<sub>18</sub> アルキル基である)

の基であるが、但しこれら R および R<sup>1</sup> のうち少なくとも一つは -A-R<sup>3</sup> 基である)

の、二つのカルボキシル基をもつオキシ酸のエス

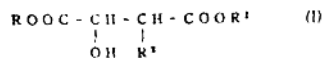
(2) 式 (I) 中 A がオキシエチレン基 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O- であり、n が 4 ~ 10 の数であり、R<sup>1</sup> が炭素原子 10 ~ 14 個を有するアルキルである、特許請求の範囲第 1 項記載のエステル。

(3) R が -A-R<sup>3</sup> であり、R<sup>1</sup> が金属イオン、アンモニウム又はアミン基であり、R<sup>2</sup> が H 又は -OH である、特許請求の範囲第 1 項記載のエステル。

(4) R および R<sup>1</sup> が -A-R<sup>3</sup> であり、R<sup>2</sup> が H 又は -OH である、特許請求の範囲第 1 項記載のエステル。

(5) 式 (I) を有するエステルの基 -OH が、常法に従いエステル化又はエーテル化されている、特許請求の範囲第 1 項記載のエステル。

(6) 式



(式中 R<sup>2</sup> は H 又は OH であり、

R および R<sup>1</sup> は互いに同じか又は別異にして、



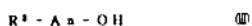
水素原子、金属イオン、アンモニウム基、アンモニウムの有機塩基カチオン又は式



(ここでAはC<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>オキシアルキレン基であり、nは1~20の数であり、R<sup>1</sup>はC<sub>2</sub>~C<sub>12</sub>アルキル基である)

の基であるが、但しこれらRおよびR<sup>1</sup>のうち多くとも一つは-A<sub>n</sub>-R<sup>1</sup>基である)

の、二つのカルボキシル基をもつオキシ酸のエステルを調製する方法であつて、前記酸又はリンゴ酸を、式



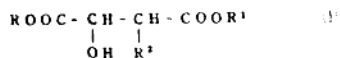
(ここでR<sup>2</sup>、Aおよびnは既述の意味を有する)のポリオキシアルキレン化脂肪族アルコールより150~190℃の温度でエステル化しながら反応水を除去し、得られたエステル化合物を硫酸、金属塩基、アンモニウム又はアミンで塩形成させることよりなる方法。

(7) 式(II)のアルコール中Aがオキシエチレン基-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O-であり、nが4~10の数である

化合物が、生物分解性、無毒性、皮膚への刺激性、高い水溶性の如き種々の特性と共に、該化合物として特に親水性のあるものとしたものである。例えば、化粧(solvent)ないし美容剤、食品工業、繊維工業、エマルジョン配合等のさまざまな分野で同じように利用しようものとするので、その洗淨性をも兼ねすることはまれである。

然るに、本発明者は、これらの特性を兼ね備え、それゆえ広い範囲の用途に有効な、二つのカルボキシル基をもつオキシ酸から誘導された親水性界面活性剤特に、前記酸若しくはリンゴ酸とポリオキシアルキレン化脂肪族アルコールとのジエステルおよび(又は)ジエステル並びにその、無毒ないしは有機塩基との塩よりなる界面活性剤を見出した。

従つて、本発明の目的は、一般式



[式中R<sup>2</sup>はH又は-OHであり、

RおよびR<sup>1</sup>は互いに同じか又は異なるし

り、R<sup>2</sup>が炭素原子10~14個を有するアルキルである、特許請求の範囲第6項記載の方法。

(8) 塩基が、ナトリウム、カリウム、マグネシウム若しくはアンモニウムの水酸化物、ナトリウム若しくはカリウムの炭酸塩ないし重炭酸塩、トリエタノールアミンおよびモノエタノールアミンよりなる群から選ばれ、特許請求の範囲第6項記載の方法。

(9) 特許請求の範囲第1~5項のいずれか一項記載の式(II)を有する脂肪族若しくはリンゴ酸エステル1種又は2種以上を含有する化粧ないし洗淨用組成物。

(10) 特許請求の範囲第1~5項のいずれか一項記載の式(II)を有するエステルよりなる界面活性剤。

### 3 発明の詳細な説明

本発明は、二つのカルボキシル基をもつオキシ酸より誘導される無毒の生物分解性界面活性剤に関する。

知られている多種の界面活性剤において、単一

で、水素原子、金属イオン、アンモニウム基、アンモニウムの有機塩基カチオン又は式



(ここでAはC<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>オキシアルキレン基であり、nは1~20の数であり、R<sup>1</sup>はC<sub>2</sub>~C<sub>12</sub>アルキル基である)

の基であるが、但しこれらRおよびR<sup>1</sup>のうち多くとも一つは-A<sub>n</sub>-R<sup>1</sup>基であり、しかも上記式(II)を有する化合物の-OH基は、常法によりエステル化又はエーテル化される)

の、二つのカルボキシル基をもつオキシ酸のエステルを提供することである。

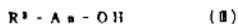
金属イオンは好ましくは、ナトリウム、カリウムおよびマグネシウムより選ばれる。

アンモニウムの有機塩基のカチオンは、例えば、モノエタノールアミンおよびトリエタノールアミンの如きアルカノールアミンから生じうる。

基R<sup>2</sup>は好ましくは、炭素原子10~14個を有する脂肪族若しくは枝分れアルキル基から選ばれ

オキシアルキレン基Aは、好ましくはオキシエチレン基-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-であり、nは好ましくは4~10範囲である。

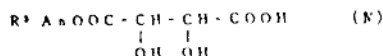
本発明の別の目的は、式(II)を有するエステルの製造方法にして、前石鹸又はリンゴ酸を、式



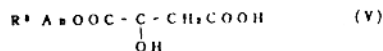
(ここでR<sup>1</sup>、Aおよびnは既述の意味を有する)のポリオキシアルキレン化脂肪族アルコールにより150~190℃の加熱温度でエステルしながら、反応水を絶えず留出せしめ、得られたエステル化物を留置、金属塩基、アンモニア又はアミンで塩形成させることよりなる方法を提供することである。

この方法により、モノないしジエステルが取得され、これらエステルは夫々下記式を有する：

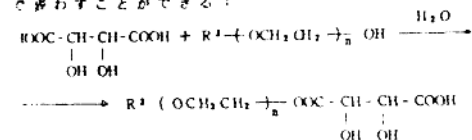
前石鹸のモノエステル：



リンゴ酸のモノエステル：



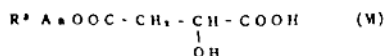
ルとのモノエステルを製造する場合、反応は次式で表わすことができる：



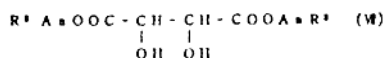
式(II)を有するポリオキシアルキレン化脂肪族アルコールは、市販されている既知化合物である。特にエトキシ化アルコールは、アルカリ塩を触媒とするアルコールと酸化エチレンとの反応により調製することもできる。

而して、ポリオキシアルキレン化アルコールのうち、式R<sup>1</sup>-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OH (ここでR<sup>1</sup>は重量比10~14個の級状若しくは枝分れアルルであり、nは4~8である)を有するエトキシ化アルコールおよびその混合物が好ましい。本発明に従ったエステル、特にエトキシ化脂肪族アルコールのモノエステル、その塩又はその化合物は、非常に少ない割合で用いられるが界面張を著しく低めることのできる非常に効率的な界

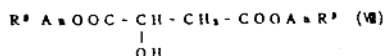
リンゴ酸のモノエステル：



前石鹸のジエステル：



リンゴ酸のジエステル：



用いられる反応条件に従い、特に酸とポリオキシアルキレン化脂肪族アルコールとのモル比に依り、モノエステル又はジエステルのいずれかを留置ままに留置することができる。

かくして、式(N)、(V)若しくは(M)を有するモノエステルを選択的に留置するには酸とポリオキシアルキレン化脂肪族アルコールとをほぼ等モル比で反応させ、また式(W)若しくは(W')を有するジエステルを留置するには上記化合物を約1:2のモル比で反応させる。

前石鹸とポリオキシエチレン化脂肪族アルコー

面活性剤であり、それゆえ軟水乳化剤、分散剤および洗淨剤として用いることができる。

すぐれた洗淨性に加えて、本発明の界面活性剤は、皮膚若しくは目に対していかなる毒性作用も顕著作用もなく、経口ルートで摂取されても毒性毒性がない。

それは、生物分解性において高く、90%以上回る。

また、100℃までの広い温度範囲で安定とわかつた。

更に、非常に良好な耐硬力又は耐削力があり、中程度若しくはすぐれた水溶性を有しうる。

特に、その溶解性は、アルキルエーテル類に含まれるエチレンオキシドのモル数が増すにつれ高くなる。

本発明に従ったエステルは、既知の界面活性剤の大部分と相溶性得、而して一緒に処方しうることがわかつた。

本発明に従ったエステルは、その特性全体のゆえに界面活性剤の異なる使用分野で非常に融通性

のあることがわかった。

それは、洗浄力の高いことと皮膚、毛髪、目に対する毒性作用のないことにより、例えば、リヤッドないしクリーム状の皮膚用洗剤、シャンプー、浴用フォームを製造する如き美容所分野で特に適している。

下記例は本発明を例示し、これをいかなる態様でも限定しない。

#### 例 1

##### 酒石酸のモノエステル化

加熱系、攪拌機、温度計および反応体供給系を備え且つ反応水取兼用マニホールド付き冷却器に連通せる反応装置に、酒石酸 19.50g (1.3モル) と  $\text{LiAlH}_4 \cdot 7\text{ETO}$  (或  $\text{R}^2 + (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_7\text{OH}$  (ここで  $\text{R}^2 = \text{C}_{11}, \text{C}_{12}, \text{C}_{13}$  アルキルおよび  $\text{C} = \text{C}$ ) を有するエトキシ化アルコール (平均分子量 = 505) の混成物) 66.00g (1.307モル) を溶媒流れて導入した。

混合物を溶媒流れて攪拌し続けながら、反応水が蒸留しはじめる温度 144 ~ 167°C に約

9.8分内で昇温させ、そのあと 173 ~ 174°C にした。

エステル化反応水の理論値 (234g) の 50% が蒸留したとき、酸価を測定した。

酸価が 91 ~ 92 (理論値 88) になり、温度が 175 ~ 176°C になつたとき (概ね約 90 分間の反応後) エステル化反応が完了した。

しかるのち、反応混合物を 80°C にまで冷却し、反応器の内容物を排出させた。含水量 0.1% 未満、酸価 89.3 および純化 13.00 の膏状生成物 83.2g を得た。分析の結果、この生成物が主に、酒石酸のモノエステルよりなるとわかった。

##### 増成形

攪拌機、温度計、蒸下漏斗および水冷却系を備えた容器に、上記の如く調製した酒石酸エステル 234.0g と脱イオン水 712.0g を導入した。

温度 20°C の溶液が得られるまで全体をかき混ぜ、しかるのち、温度を 22°C 以下の値に保ちながら攪拌下蒸下漏斗により 5.0% NaOH 溶液 54.0g を約 1 時間内で緩徐に導入した。

11

12

NaOH 塩化酒石酸モノエステル 25 重量% を含む透明な水溶液 100.0g が得られた。

かくして得た溶液は、種々の洗浄用途でそのまま用いることができ、或いは予め稀釈したのち用いることもできる。

該液から水を除去することにより、酸価 16、純化価 65.2、エステル価 63.6 および、1% での pH 4.8 の、主として酒石酸モノエステルナトリウム塩よりなるクリーム状コンシステンシーを有する生成物を得た。

この塩化物はどんな比でも水に溶けた。

該塩化物について下記の測定を行なった：

##### 表面張力

ジュモイ法に従い 20°C で測定した表面張力は、0.25g/4 滴度で 34.0 ダイナ/cm、1g/4 滴度で 33.6 ダイナ/cm であった。

##### 融潤力

蒸留水中 2g/4 滴度の生成物に關して測定した融潤力は 4.5 秒であつた。

##### 起泡力

ボアードディスク付きの 50 ストロークプランジャーを用い、生成物 2g/4 滴度の水溶液 20.0 ml に關し測定して次の処理の結果を得た。

| 下記時間 (min) 後 | 泡、ml |
|--------------|------|
| 0            | 800  |
| 5            | 780  |
| 10           | 740  |
| 15           | 640  |
| 20           | 520  |

また、本例の塩化物は生物分解性が高く、無毒無刺激性で、洗浄力が非常に高かつた。

#### 例 2

##### リンゴ酸のモノエステル化

加熱系、攪拌機、温度計および反応体供給系を備え且つ反応水取兼用マニホールド付き冷却器に連通せる反応装置に、リンゴ酸 17.6g (1.317モル) と  $\text{LiAlH}_4 \cdot 7\text{ETO}$  (或  $\text{R}^2 + (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_7\text{OH}$  (ここで  $\text{R}^2 = \text{C}_{11}, \text{C}_{12}, \text{C}_{13}$  アルキルおよび  $\text{C} = \text{C}$ ) を有するエトキシ化アルコール (平均分子量 = 505) の混成物

14

13

6.84 g (1.323 mol) を窒素流下で導入した。

混合物を窒素流下で撹拌し続けることにより、  
1. 水が蒸留し始める温度 161 ~ 162 °C に  
190 分内で昇温させ、そのあと、反応水 220  
(理論値 234 g) が蒸留するまで 180 °C に  
6 次昇温させた。

180 °C にまで冷却したのち、反応器の内容物を  
取出させた。

含水量 0.1 % 未満、酸価 9.44 (理論値 9.5)  
および酸価 18.25 の反応生成物 821 g を得  
た。分析の結果、この生成物が主にリンゴ酸のモ  
ノエステルよりなるとわかった。

#### 4. 形成

撹拌器、温度計、換下漏斗および水冷却系を備  
た容器に、上記の如く調製したリンゴ酸 2350  
と脱イオン水 7120 g を導入した。

均質な溶液が得られるまで混合物をかき混ぜ、  
ついで、温度を 24 °C 以下の値に保ちながら撹拌  
換下漏斗により 3.0 % NaOH 溶液 550 g を約

15

下記時刻 (min) まで

| 下記時刻 (min) まで | 酸、%  |
|---------------|------|
| 0             | 80.0 |
| 5             | 78.0 |
| 10            | 75.0 |
| 15            | 62.0 |
| 20            | 50.0 |

#### 5. 溶解力

1. 5 % イソに溶い 20 °C で安定した溶液を得た。  
2. 0.25 g / 1 滴度で 3.46 ダイイン / cm、1 g  
1 滴度で 3.41 ダイイン / cm であった。

本例の塩化物は生物分解性が非常に高く、無毒  
かつ安定性で、洗浄力も非常に高かった。

60 分内で試験に注ぎ入れた。

N-塩化リンゴ酸モノエステル 2.5 重量部を含  
む透明な水溶液 1000 g が得られた。

かくして得た溶液は、種々の洗浄用途でそのま  
ま用いてもよく、或いは予め希釈して用いてもよ  
い。

溶液から水を除去することにより、酸価 3.2、  
酸価 7.44、エステル酸 7.12 および、1 % で  
の pH 6.8 の、主としてリンゴ酸モノエステルナ  
トリウム塩よりなるクリーン液コンシステンシー  
を有する生成物を得た。

この塩化物はどんな水でも水に溶けた。

酸塩化物について下記の部印を行なった。

#### 溶解力

蒸留水中 2 g / 1 滴度の生成物に對する溶解力  
は 10.6 秒であつた。

#### 溶解力

ボアードディスク付きの、フストロータブラン  
ジャー系を用い、生成物 2 g / 1 滴度の水溶液  
200 cc に調し安定して次の結果を得た。

15

代理人の氏名

食内系



同

風間弘



## 第1頁の続き

④Int. Cl.

識別記号

序内整理番号

C 07 C 69/08  
C 11 D 1/746670-4H  
7144-4H

発明者 アウレリオ・アルバニ イタリア国パビア、カステッジオ、ピア・ビゲレルリ、37

ニ

## 特許出願書（方式）

## 補正の対象

昭和61年10月16日

新書の特許出願人の欄

特許出願人 黒田 明 啓

明細書

特許出願書 昭和61年 特 許 第 172913 号

添付状書とその訳文

各1通

発明の名称 二つのカルボキシル基をもつオキレシ  
から誘導される界面活性剤

補正をする者

事件との関係

特許出願人

名 称 ラウファイネリア・オレイ・ルブリファイカンディ・エスレ  
オー・エスレ・ソサエタ・ペル・アソシエ

代理人

〒103

住 所 東京都中央区日本橋3丁目13番11号 油脂工業会館  
電 話 273-6436番

補正の内容 別紙の通り

明細書の修正（内容に変更なし）

氏 名 (6781) 菅 理 士 倉 内 基 弘 (主)

同

住 所 同 上

氏 名 (8577) 菅 理 士 堀 田 明 弘 (主)

補正命令通知の日付 昭和61年9月10日

~~補正命令に添付する説明の表~~

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

公開特許公報 (A) 昭61-21199

⑪ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)1月29日

C 11 D 1/06  
A 61 K 7/075  
7/50

6660-4H  
8115-4C  
7133-4C

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 化粧用洗淨剤

⑮ 特 願 昭59-142795

⑯ 出 願 昭59(1984)7月10日

⑰ 発 明 者 田 端 勇 仁 東京都板橋区蓮根3丁目24番3号 日本サーファクタント工業株式会社内  
⑱ 発 明 者 山 田 三 樹 男 東京都中央区日本橋馬喰町1丁目4番8号 日光ケミカルズ株式会社内  
⑲ 出 願 人 日本サーファクタント工業株式会社 東京都板橋区蓮根3丁目24番3号  
⑳ 出 願 人 日光ケミカルズ株式会社 東京都中央区日本橋馬喰町1丁目4番8号  
㉑ 代 理 人 弁理士 古 谷 啓

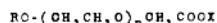
明 細 書

1. 発明の名称

化粧用洗淨剤

2. 特許請求の範囲

POEアルキルエーテルをカルボキシメチル化して得られる次の一般式で表わされるアルキルエーテルカルボン酸塩



(ただしRは炭素数8〜18のアルキル基、nは1〜5、Xはアンモニウム、アルカリ金属、アルカリ土類金属又はアルカノールアミン)で、nが0の $ROCH_2COOX$ の含有量が5重量%以下、nが4以上のアルキルエーテルカルボン酸塩の含有量が5重量%以下、及び未反応のPOEアルキルエーテルの含有量が15重量%以下のものから実質上なることを特徴とする化粧用洗淨剤。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、酸化エチレン付加モノ酸が一定の範囲にあり、未反応のPOEアルキルエーテルを

一定量以下しか含有しない、高純度のアルキルエーテルカルボン酸塩を使用した化粧用洗淨剤に関するものである。本発明の化粧用洗淨剤は、安全性に優れ、中性もしくは弱酸性に優れている。

(従来の技術)

かつては、化粧用洗淨剤として固形セッケンが主として使われていたが、石けんは硬水で著しく泡立ち、洗淨性が落ちるため、アルキルスルホン酸塩、アルキル硫酸塩、アルキルエーテル硫酸塩などが使用されるようになった。又、近年、安全性に重点が置かれるようになり、アミノ酸系界面活性剤、例えば、アシルグルタミン酸塩、アシルアラニン塩などが注目されるようになった。

(発明が解決しようとする問題点)

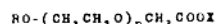
併しながら、最近、化粧用洗淨剤に対する要求は従来より更に厳しくなっている。つまり、皮膚や毛髪に近いpHであること、即ちpHが5〜7であること、安全性の高いこと、長期保存安

定性のよいこと、生分解性の高いこと、洗浄後の感触がよいこと、及び当然のことながら泡立ち、洗浄性能がよいことなどである。このような性能をすべて有する界面活性剤を見つけないことは至難である。即ち、最も一般的なアルキル硫酸塩、アルキルスルホン硫酸塩などは安全性の面で難点があるし、使用感が悪く、これらの界面活性剤で手を洗うと、洗浄後ヌメリ感が残り、サッパリとした使用感が得られない。安全性の高い界面活性剤であるアミノ醇系界面活性剤やアシル化ブタドなども感触がよくない。又、古くから使われていたセッケンは、使用感はともよいが、中性から弱酸性で洗浄力、起泡力が著しく低下する。このように従来の界面活性剤には、現在化粧用洗浄剤に要求されている性能をすべて満足するものはない。  
〔問題点を解決するための手段〕

そこで我々は、理想的な化粧用洗浄剤を開発すべく鋭意努力を重ねた結果、高純度アルキルエーテルカルボン酸塩を化粧用洗浄剤として使

- 3 -

用すると、非常に優れた性能を有することを見出し、本発明を完成した。本発明者は、既知のアルキルエーテルカルボン酸塩を分別、高純度化し、それぞれの分別物の性質を詳細に検討した結果、本発明のアルキルエーテルカルボン酸塩を見いだしたものである。即ち、本発明は POE アルキルエーテルをカルボキシメチル化して得られる次の一般式で表わされるアルキルエーテルカルボン酸塩



(ただし、R は炭素数 8 ~ 18 のアルキル基、n は 1 ~ 3、X はアンモニウム、アルカリ金属、アルカリ土類金属又はアルカノールアミン)で、n が 0 の  $ROCH_2COOX$  の含有量が 5 重量% 以下、n が 4 以上のアルキルエーテルカルボン酸塩の含有量が 5 重量% 以下、及び未反応の POE アルキルエーテルの含有量が 1.5 重量% 以下のものから実質上なることを特徴とする化粧用洗浄剤に係わるものである。

本発明の高純度アルキルエーテルカルボン酸

- 4 -

塩は、炭素数が 8 ~ 18 であり、酸化エチレン鎖は 1 ~ 3 モルであり、酸化エチレン鎖が 4 モル以上のもの及び酸化エチレン鎖を含まないものの含有量がともに 5 % 以下であり、カルボキシメチル化されていない未反応の POE アルキルエーテルが 1.5 % 以下である。

アルキル鎖が 8 より短いと皮膚刺激が認められ、起泡力が低下する。酸化エチレン鎖を含有することにより、弱酸性下でも洗浄性、起泡力が優れるが、4 モル以上の付加物は起泡性が悪くなり、あらい泡、安定性の泡を作り、使用感も悪くなる。又酸化エチレンが付加していないものは、溶解性が悪く、中性から弱酸性での起泡性、洗浄性が悪い。更に未反応物を多量に含有すると起泡性が著しく低下し、使用感も悪い。

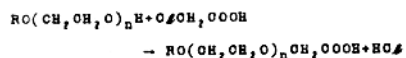
本発明のアルキルエーテルカルボン酸塩は、高純度の POE アルキルエーテルを使用して作られる。即ち、通常の POE アルキルエーテルは、塩基性触媒下で高沸点高級アルコールに酸化エチレンを付加重合して得られるが、このように

して得られた POE アルキルエーテルは、多くの未反応アルコールを含有し、広い酸化エチレンの重合度分布を有する。このため本発明で使用するに適した高純度 POE アルキルエーテルは、次のような方法で合成され得る。

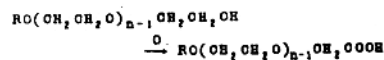
- (1) 市販界面活性剤を高留分別する。
- (2) アルキルハライドと高純度ポリエチレングリコールのアルコールとを反応させる。

本発明のアルキルエーテルカルボン酸塩は、上記高純度ポリオキシエチレンアルキルエーテルを原料として次のような方法で得られる。

- (1) 次式による高純度 POE アルキルエーテルとモノクロル酢酸との反応



- (2) 次式による金属触媒等を利用し酸化反応によつて得られる



〔発明の効果〕

- 4 -

本発明の化粧用洗剤は、刺激性における起  
泡力、洗淨力に優れ、洗淨後の感覚が優れてい  
る。又安全性が高く、生分解性に優れている。  
本発明の化粧用洗剤は、セッケンに似たさ  
っぱりした感覚をもち、皮膚のpHに近い弱酸性で  
優れた洗淨力を示すことが特長である。

本発明の化粧用洗剤は、洗顔クリーム、シ  
ャンプー、ボディシャンプー、化粧セッケンな  
どに最適である。本発明の化粧用洗剤は、通  
常の化粧用洗剤に配合される成分を配合して  
使用することができる。又、安全性の高いそ  
他のアニオン界面活性剤や陽性界面活性剤を、  
本発明の洗淨剤の感覚を損わない程度に添加し  
てもよい。

〔実施例〕

次に本発明の化粧用洗剤として用いられる  
アルキルエーテルカルボン酸塩の合成例及び配  
合例を実施例として示すが、本発明はこれらの  
実施例に限定されるものではない。

合成例 1

- 7 -

合成例 1 と同様の方法で高純度酸化エタレン  
1 モル付加体を得た。この時の組成は、

|                |     |
|----------------|-----|
| ヤシアルコール        | 7 % |
| 酸化エタレン 1 モル付加体 | 8 8 |
| 酸化エタレン 2 モル付加体 | 5   |

であつた。この酸化エタレン付加体にカルボキ  
シメチル化を行い 8.5 % のカルボキシメチル化  
物を得た。未反応 POE アルキルエーテルは約 8  
% 含まれていた。これをアンモニアにて中和し、  
目的物を得た。この時の  $\text{ROCH}_2\text{COOH}$  (X: アン  
モニウム) は約 5 % であつた。得られたヤシア  
ルキルエーテルカルボン酸アンモニウム塩を  
ECOO-1A と配す。

配合例 1 (透明ゼリー状洗顔料)

|                                         |         |
|-----------------------------------------|---------|
| ECOO-2Na                                | 2.5 重量部 |
| ポリエチレングリコールモノラウレート<br>(酸化エタレン付加モル数 1.0) | 5       |
| ソルビトール                                  | 3.0     |
| クエン酸                                    | 0.1     |
| 防腐剤                                     | 適量      |

- 9 -

ヤシアルコール (又はステアリルアルコール)  
1 モルに酸性条件下で 2 モルの酸化エタレンを  
付加した。これを蒸留し以下の様な組成の高純  
度酸化エタレン付加体を得た。

|                |         |
|----------------|---------|
| 酸化エタレン 1 モル付加体 | 2.5 重量% |
| 2              | 6.0     |
| 3              | 1.0     |
| 未反応アルコール       | 5       |

この酸化エタレン付加体にモノクロール酢酸に  
よるカルボキシメチル化を行つた。この時の反  
応率は 9.0 % で、未反応 POE アルキルエーテル  
は約 1.0 % 含まれていた。次でアンモニア又は  
水酸化ナトリウムで中和し、目的物を得た。こ  
の時の  $\text{ROCH}_2\text{COOH}$  (X はアンモニウム又はナト  
リウム) は約 3 % であつた。

以下得られたヤシアルキルエーテルカルボン  
酸アンモニウム塩を EC00-2A、同じくナトリウ  
ム塩を EC00-2Na、ステアリルエーテルカルボン  
酸ナトリウム塩を ECB-2Na と配す。

合成例 2

- 8 -

水 100 重量部

上記成分を混合して得られた配合物は pH 7.0、  
透明ゼリー状で、洗顔料として用いた場合つ  
ぱり感がなく、さっぱりした使用後感を示した。  
配合例 2 (透明石けん)

|             |         |
|-------------|---------|
| ECB-2Na     | 4.0 重量部 |
| ECOO-1Na    | 2.5     |
| グリセリン       | 1.0     |
| ソルビトール      | 1.0     |
| 水クエン酸 pH 調整 | 1.0     |
| エタノール       | 5       |

上記成分を加熱混合して透明溶液を得た。こ  
れは pH 7、耐硬水性大で、エタノールが少なく  
ても作薬性の良いものであつた。この溶液を常  
法により型に流し込み、乾燥して透明石けんを  
得た。

配合例 3 (シャンプー)

|           |         |
|-----------|---------|
| ECOO-2A   | 1.5 重量部 |
| アミゾール GDE | 5       |
| クエン酸      | 0.1     |

- 10 -



水 にて 100重量部

上記成分を混合してシャンプーを得た。これはpH中性、透明で目に対する刺激の少ないものであった。

配合例4（ボデーシャンプー）

ECCD-1A 20重量部

ソルビトール 30重量部

水 にて 100重量部

上記成分を混合してボデーシャンプーを得た。これはpH中性、透明な粘稠液体で、さっぱりとした使用感を示した。

出願人代理人 吉 谷 肇

- 11 -