

(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2017-197457

(P2017-197457A)

(43) 公開日 平成29年11月2日(2017.11.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 7 C 69/40 (2006.01)	C 0 7 C 69/40 C S P	4 C 0 8 3
C 1 1 D 1/04 (2006.01)	C 1 1 D 1/04	4 H 0 0 3
C 0 7 C 59/125 (2006.01)	C 0 7 C 59/125 E	4 H 0 0 6
A 6 1 Q 19/10 (2006.01)	A 6 1 Q 19/10	
A 6 1 Q 5/02 (2006.01)	A 6 1 Q 5/02	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 15 頁) 最終頁に続く		

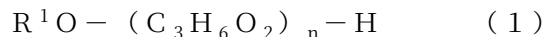
(21) 出願番号	特願2016-88414 (P2016-88414)	(71) 出願人	000002901
(22) 出願日	平成28年4月26日 (2016. 4. 26)		株式会社ダイセル
			大阪府大阪市北区大深町3番1号
		(74) 代理人	110002239
			特許業務法人後藤特許事務所
		(72) 発明者	前原 徹也
			広島県大竹市東栄2丁目1番4号 株式会
			社ダイセル内
		(72) 発明者	竹本 伸
			広島県大竹市東栄2丁目1番4号 株式会
			社ダイセル内
		Fターム(参考)	4C083 AC421 AC422 CC23 CC38 DD23
			DD27 EE07 EE10 EE12 EE29
			FF01
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アニオン性界面活性剤、及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】良好な起泡力を有し、且つ安全性に優れた新規な界面活性剤を提供する。

【解決手段】本発明の(ポリ)グリセリンモノエーテル誘導体は、下記式(1)



で表される(ポリ)グリセリンモノエーテルの(n+1)個の水酸基の少なくとも1個が、下記式(2)



で表される基、及び下記式(3)



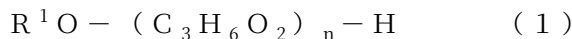
で表される基からなる群より選択される基で置換された構造を有する

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式 (1)



(式中、 R^1 は炭化水素基を示す。 n はグリセリン単位の数を示し、1以上の整数である)

で表される(ポリ)グリセリンモノエーテルの($n+1$)個の水酸基の少なくとも1個が、下記式(2)



(式中、 R^2 は炭素数1～5のアルキレン基、又は炭素数2～5のアルケニレンを示し、 R^3 は水素原子又は塩形成性陽イオンを示す)

で表される基、及び下記式(3)



(式中、 R^4 は炭素数1～5のアルキレン基、又は炭素数2～5のアルケニレンを示し、 R^5 は水素原子又は塩形成性陽イオンを示す)

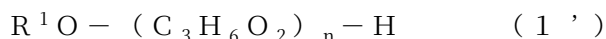
で表される基からなる群より選択される基で置換された構造を有する(ポリ)グリセリンモノエーテル誘導体。

【請求項 2】

式(1)中の R^1 が、炭素数8～20のアルキル基又はアルケニル基である、請求項1に記載の(ポリ)グリセリンモノエーテル誘導体。

【請求項 3】

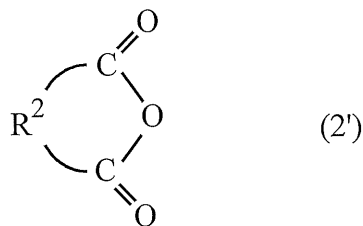
下記式(1')



(式中、 R^1 は炭化水素基を示す。 n はグリセリン単位の数を示し、1以上の整数である)

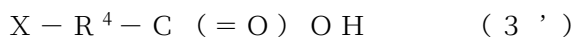
で表される(ポリ)グリセリンモノエーテルに、下記式(2')

【化 1】



(式中、 R^2 は炭素数1～5のアルキレン基、又は炭素数2～5のアルケニレン基を示す)

で表される酸無水物及び／又は下記式(3')



(式中、 R^4 は炭素数1～5のアルキレン基、又は炭素数2～5のアルケニレンを示し、 X はハロゲン原子を示す)

で表されるハロアルキルカルボン酸を反応させる工程を経て、請求項1又は2に記載の(ポリ)グリセリンモノエーテル誘導体を得る、(ポリ)グリセリンモノエーテル誘導体の製造方法。

【請求項 4】

請求項1又は2に記載の(ポリ)グリセリンモノエーテル誘導体と水を含む洗浄剤。

【請求項 5】

皮膚洗浄用又は頭髮洗浄用である、請求項4に記載の洗浄剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

20

30

40

50

本発明は、良好な起泡力を有し、且つ安全性に優れる新規なアニオン性界面活性剤、及びその製造方法、並びに前記アニオン性界面活性剤を含有する洗浄剤に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、食器洗浄用の洗浄剤には、アルキル硫酸塩、アルキルエーテル硫酸塩等の親水基としてスルホン酸構造を有するアニオン性界面活性剤が使用されてきた。しかし、これらは起泡力には優れるものの、強いタンパク質変性作用を有するため、手荒れを引き起こすことが問題であった。また、これらを肌や頭髮へ適用すると、肌のかさつき、肌荒れ、ひび割れ、湿疹、髪のパサツキ等を引き起こすため、皮膚洗浄用や頭髮洗浄用として使用することは困難であった。

10

【0003】

一方、ポリオキシエチレン誘導体等の非イオン系界面活性剤は、親水基としてスルホン酸構造を有するアニオン性界面活性剤に比べてタンパク質変性作用が低く、安全性に優れる。しかし、泡立ちが悪く、皮膚洗浄用や頭髮洗浄用としては不向きであった。

【0004】

特許文献1には、親水基としてスルホン酸構造を有し、起泡力に優れる、アニオン性界面活性剤と、安全性に優れる非イオン性界面活性剤を併用することにより、泡立ちが良く、低刺激性の洗浄剤が得られることが記載されている。しかし、未だ、起泡力と安全性の点で不十分であった。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2012-172044号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従って、本発明の目的は、良好な起泡力を有し、且つ安全性に優れる新規な界面活性剤を提供することにある。

本発明の他の目的は、前記の新規な界面活性剤の製造方法を提供することにある。

本発明の更に他の目的は、前記の新規な界面活性剤を含有する洗浄剤を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

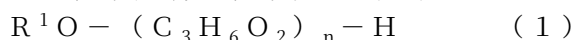
【0007】

本発明者等は上記課題を解決するため鋭意検討した結果、(ポリ)グリセリンモノエーテルに酸無水物、及び／又はハロアルキルカルボン酸を反応させて得られる、(ポリ)グリセリン鎖の側鎖及び／又は末端に親水基としてのカルボン酸基を備えた、新規の(ポリ)グリセリンモノエーテル誘導体は、アニオン性界面活性剤の良好な起泡性と、非イオン性界面活性剤の安全性を併せて有すること、当該(ポリ)グリセリンモノエーテル誘導体を含有する洗浄剤は、泡立ちが良好であり、且つ低刺激性で肌に優しいことを見いだした。本発明はこれらの知見に基づいて完成させたものである。

40

【0008】

すなわち、本発明は、下記式(1)



(式中、 R^1 は炭化水素基を示す。 n はグリセリン単位の数を示し、1以上の整数である)

で表される(ポリ)グリセリンモノエーテルの($n+1$)個の水酸基の少なくとも1個が、下記式(2)



(式中、 R^2 は炭素数1~5のアルキレン基、又は炭素数2~5のアルケニレンを示し、 R^3 は水素原子又は塩形成性陽イオンを示す)

50

で表される基、及び下記式 (3)



(式中、 R^4 は炭素数1～5のアルキレン基、又は炭素数2～5のアルケニレンを示し、 R^5 は水素原子又は塩形成性陽イオンを示す)

で表される基からなる群より選択される基で置換された構造を有する(ポリ)グリセリンモノエーテル誘導体を提供する。

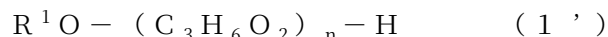
【0009】

本発明は、また、式(1)中の R^1 が、炭素数8～20のアルキル基又はアルケニル基である、前記の(ポリ)グリセリンモノエーテル誘導体を提供する。

【0010】

10

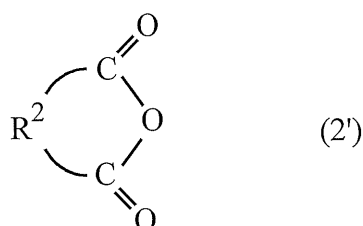
本発明は、また、下記式(1')



(式中、 R^1 は炭化水素基を示す。 n はグリセリン単位の数を示し、1以上の整数である)

で表される(ポリ)グリセリンモノエーテルに、下記式(2')

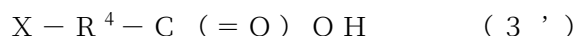
【化1】



20

(式中、 R^2 は炭素数1～5のアルキレン基、又は炭素数2～5のアルケニレン基を示す)

で表される酸無水物及び／又は下記式(3')



(式中、 R^4 は炭素数1～5のアルキレン基、又は炭素数2～5のアルケニレンを示し、 X はハロゲン原子を示す)

で表されるハロアルキルカルボン酸を反応させる工程を経て、前記の(ポリ)グリセリンモノエーテル誘導体を得る、(ポリ)グリセリンモノエーテル誘導体の製造方法を提供する。

30

【0011】

本発明は、また、前記の(ポリ)グリセリンモノエーテル誘導体と水を含む洗浄剤を提供する。

【0012】

本発明は、また、皮膚洗浄用又は頭髮洗浄用である、前記の洗浄剤を提供する。

【発明の効果】

【0013】

本発明の(ポリ)グリセリンモノエーテル誘導体は上記構成を有するため、アニオン性界面活性剤の良好な起泡性と、非イオン性界面活性剤の安全性を併せて有する。そのため、起泡力及び泡沫安定性に優れ、且つ、低刺激性で安全性に優れる。従って、本発明の(ポリ)グリセリンモノエーテル誘導体は、洗浄剤用途(特に、皮膚洗浄用途や頭髮洗浄用途)に好適に使用することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】図1は、実施例4の生成物の ^1H-NMR のスペクトルデータを示す図である。

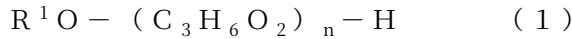
【発明を実施するための形態】

【0015】

[(ポリ)グリセリンモノエーテル誘導体]

50

本発明の（ポリ）グリセリンモノエーテル誘導体は、下記式（１）



（式中、 R^1 は炭化水素基を示す。 n はグリセリン単位の数を示し、１以上の整数である）

で表される（ポリ）グリセリンモノエーテルの（ $n+1$ ）個の水酸基の少なくとも１個が、下記式（２）



（式中、 R^2 は炭素数１～５のアルキレン基、又は炭素数２～５のアルケニレン基を示し、 R^3 は水素原子又は塩形成性陽イオンを示す）

で表される基、及び下記式（３）



（式中、 R^4 は炭素数１～５のアルキレン基、又は炭素数２～５のアルケニレンを示し、 R^5 は水素原子又は塩形成性陽イオンを示す）

で表される基からなる群より選択される基で置換された構造を有する。

【００１６】

式（１）の括弧内の $C_3H_6O_2$ は、下記式（１-１）及び／又は（１-２）で示される。



【００１７】

前記 R^1 は炭化水素基を示す。炭化水素基には、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、及びこれらの結合した基が含まれる。本発明においては、なかでも脂肪族炭化水素基が、起泡力の点で好ましい。

【００１８】

脂肪族炭化水素基としては、きめ細かい泡を形成することができる点で、炭素数８～２０（特に好ましくは８～１８、最も好ましくは１０～１５）の脂肪族炭化水素基が好ましく、例えば、オクチル基、デシル基、ラウリル基、ミリスチル基、パルミチル基、ステアリル基、イソステアリル基等の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基；オレイル基等の直鎖状又は分岐鎖状アルケニル基等を挙げることができる。

【００１９】

n はグリセリン単位の数を示し、１以上の整数（例えば１～２０）である。

【００２０】

R^2 、 R^4 は、同一又は異なって、炭素数１～５のアルキレン基、又は炭素数２～５のアルケニレンを示す。

【００２１】

R^2 、 R^4 における炭素数１～５のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、メチルメチレン基、ジメチルメチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基等の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基を挙げることができる。

【００２２】

R^2 、 R^4 における炭素数２～５のアルケニレン基としては、例えば、ビニレン基、プロベニレン基、１-メチルプロベニレン基、１-ブテニレン基、２-ブテニレン基、ブタジエニレン基、ペンテニレン基等の直鎖状又は分岐鎖状のアルケニレン基を挙げることができる。

【００２３】

R^2 としては、なかでも、炭素数２～５のアルキレン基が好ましい。また、 R^4 としては、なかでも、炭素数１～３のアルキレン基が好ましい。

【００２４】

R^3 、 R^5 における塩形成性陽イオンには、カルボキシル基と塩を形成し得る各種の陽イオン（カチオン）が含まれ、例えば、アンモニウムカチオン（ NH_4^+ ）；有機アンモニウムカチオン（ $A^1A^2A^3A^4N^+$ ； $A^1\sim A^4$ は、同一又は異なって、水素原子、炭素数１～２２のアルキル基、又は炭素数２～２２のアルケニル基を示す。尚、 $A^1\sim A^4$ の全てが水

10

20

30

40

50

素原子である場合は除く) ; Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+ 等のアルカリ金属イオン ; Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 等のアルカリ土類金属イオン等を挙げることができる。

【0025】

本発明の(ポリ)グリセリンモノエーテル誘導体は、1分子中に、式(2)で表される基及び式(3)で表される基を合わせて、1～(n+1)個有する。前記基の数(合計数)としては、なかでも、起泡力に優れる点で1～5個が好ましく、更に泡沫安定性にも優れる点で2～5個が好ましく、特に3～5個が好ましく、とりわけ3～4個が好ましい。尚、本発明の(ポリ)グリセリンモノエーテル誘導体が式(2)で表される基を2個以上有する場合、2個以上の式(2)で表される基は、それぞれ同一であってもよく、異なっているてもよい。式(3)で表される基についても同様である。

10

【0026】

従って、グリセリン単位の数(n)としては、なかでも2以上(上限は、例えば20、好ましくは10、特に好ましくは5である)が好ましく、特に好ましくは3以上、とりわけ好ましくは4以上である。

【0027】

本発明の(ポリ)グリセリンモノエーテル誘導体が式(2)で表される基を有する化合物である場合、1分子中における式(2)で表される基の数は、起泡力に優れる点で1～5個が好ましく、なかでも2～5個が好ましく、更に泡沫安定性にも優れる点で3～5個が好ましく、とりわけ3～4個が好ましい。

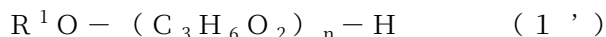
20

【0028】

本発明の(ポリ)グリセリンモノエーテル誘導体が式(3)で表される基を有する化合物である場合、1分子中における式(3)で表される基の数は、起泡力に優れる点で1～5個が好ましく、なかでも1～4個が好ましく、更に泡沫安定性にも優れる点で1～3個が好ましく、とりわけ2～3個が好ましい。

【0029】

前記(ポリ)グリセリンモノエーテル誘導体は、例えば、下記式(1')

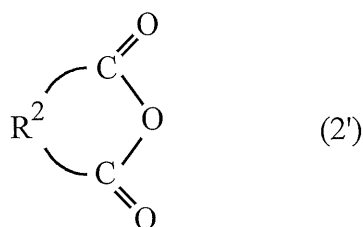


(式中、 R^1 は炭化水素基を示す。nはグリセリン単位の数を示し、1以上の整数である)

で表される(ポリ)グリセリンモノエーテルに、下記式(2')

30

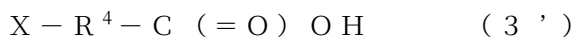
【化2】



(式中、 R^2 は炭素数1～5のアルキレン基、又は炭素数2～5のアルケニレン基を示す)

40

で表される酸無水物及び/又は下記式(3')



(式中、 R^4 は炭素数1～5のアルキレン基、又は炭素数2～5のアルケニレンを示し、Xはハロゲン原子を示す)

で表されるハロアルキルカルボン酸を反応させる工程を経て製造することができる。

【0030】

尚、前記式(1')で表される(ポリ)グリセリンモノエーテルは、例えば、脂肪族アルコールにグリシドールを付加重合する方法により製造することができる。

【0031】

前記式(1')中の R^1 及びnは上記式(1)中の R^1 及びnに対応する。また、前記式

50

(2')中の R^2 は上記式(2)中の R^2 に対応する。更に、前記式(3')中の R^4 は上記式(3)中の R^4 に対応する。

【0032】

前記式(1')で表される(ポリ)グリセリンモノエーテルとしては、例えば、ジグリセリンモノオクチルエーテル、ジグリセリンモノデシルエーテル、ジグリセリンモノラウリルエーテル、ジグリセリンモノテトラデシルエーテル、ジグリセリンモノオレイルエーテル、ジグリセリンモノステアリルエーテル、ジグリセリンモノイソステアリルエーテル、トリグリセリンモノオクチルエーテル、トリグリセリンモノデシルエーテル、トリグリセリンモノラウリルエーテル、トリグリセリンモノテトラデシルエーテル、トリグリセリンモノオレイルエーテル、トリグリセリンモノステアリルエーテル、トリグリセリンモノイソステアリルエーテル、テトラグリセリンモノオクチルエーテル、テトラグリセリンモノデシルエーテル、テトラグリセリンモノラウリルエーテル、テトラグリセリンモノテトラデシルエーテル、テトラグリセリンモノオレイルエーテル、テトラグリセリンモノステアリルエーテル、テトラグリセリンモノイソステアリルエーテル、ペンタグリセリンモノデシルエーテル、ペンタグリセリンモノラウリルエーテル、ペンタグリセリンモノテトラデシルエーテル、ペンタグリセリンモノオレイルエーテル、ペンタグリセリンモノステアリルエーテル、ペンタグリセリンモノイソステアリルエーテル、ヘキサグリセリンモノオクチルエーテル、ヘキサグリセリンモノデシルエーテル、ヘキサグリセリンモノラウリルエーテル、ヘキサグリセリンモノテトラデシルエーテル、ヘキサグリセリンモノオレイルエーテル、ヘキサグリセリンモノステアリルエーテル、ヘキサグリセリンモノイソステアリルエーテル等を挙げることができる。これらは、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0033】

前記式(2')で表される酸無水物としては、例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸、アジピン酸無水物等を挙げることができる。これらは、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0034】

前記式(3')で表されるハロアルキルカルボン酸としては、例えば、モノクロル酢酸、モノブromo酢酸、モノヨード酢酸、3-クロロプロピオン酸、2-クロロプロピオン酸、2-クロロ酪酸、4-クロロ酪酸、5-クロロペンタン酸、2-クロロペンタン酸等を挙げることができる。これらは、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0035】

そして、前記式(1')で表される(ポリ)グリセリンモノエーテルに、前記式(2')で表される酸無水物を反応させる工程(酸無水物反応工程)を経て、前記式(1)で表される(ポリ)グリセリンモノエーテルの $(n+1)$ 個の水酸基の少なくとも1個が、前記式(2)で表される基で置換された構造を有する(ポリ)グリセリンモノエーテル誘導体を得られる。

【0036】

前記酸無水物の使用量は、目的とする(ポリ)グリセリンモノエーテル誘導体に応じて(より詳細には、(ポリ)グリセリンモノエーテル誘導体における、式(2)で表される基の数に応じて)、適宜調整することが好ましい。例えば、前記式(1')で表される(ポリ)グリセリンモノエーテル1モルに、酸無水物 x モル[x は、 $1 \sim (n+1)$ の整数を示す。尚、 n は前記式(1')で表される(ポリ)グリセリンモノエーテルのグリセリン単位の数を示す]を反応させると、 x 個の水酸基が式(2)で表される基で置換された構造を有する(ポリ)グリセリンモノエーテル誘導体を得られる。

【0037】

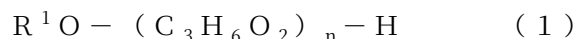
式(1')で表される(ポリ)グリセリンモノエーテルと酸無水物との反応は、例えば $80 \sim 100^\circ\text{C}$ で、 $12 \sim 30$ 時間程度行うことが好ましい。

【0038】

反応雰囲気としては反応を阻害しない限り特に限定されず、例えば、空気雰囲気、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気等の何れであってもよい。また、反応はバッチ式、セミバッチ式、連続式等の何れの方法でも行うことができる。

【0039】

前記酸無水物反応工程により、下記式(1)



(式中、 R^1 は炭化水素基を示す。 n はグリセリン単位の数を示し、1以上の整数である)

で表される(ポリ)グリセリンモノエーテルの($n+1$)個の水酸基の少なくとも1個が、下記式(4)



(式中、 R^2 は炭素数1~5のアルキレン基、又は炭素数2~5のアルケニレン基を示す)

で表される基で置換された構造を有する化合物が得られる。

【0040】

また、式(1)で表される(ポリ)グリセリンモノエーテルの($n+1$)個の水酸基の少なくとも1個が、式(2)で表され、式中の R^3 が塩形成性陽イオンである基で置換された構造を有する(ポリ)グリセリンモノエーテル誘導体は、前記酸無水物反応工程を経て得られた化合物を、更に中和工程に付すことにより製造することができる。

【0041】

前記中和工程では、前記酸無水物反応工程を経て得られた化合物と塩基性化合物を反応させることが好ましく、前記塩基性化合物としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム等のアルカリ金属水酸化物；炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム等のアルカリ金属炭酸塩；炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素セシウム等のアルカリ金属炭酸水素塩；水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム等のアルカリ土類金属水酸化物；炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム等のアルカリ土類金属炭酸塩；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムトートキシド等のアルカリ金属アルコキシド；酢酸ナトリウム等のアルカリ金属有機酸塩；トリエチルアミン、ピペリジン、N-メチルピペリジン、ピリジン等のアミン類(第3級アミン等)や含窒素複素環化合物等を挙げることができる。これらは1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0042】

前記塩基性化合物の使用量としては、前記酸無水物反応工程を経て得られた化合物のカルボキシル基1モルに対して、例えば0.5~1モル程度である。

【0043】

反応終了後、得られた反応生成物は、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、吸着、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の分離手段や、これらを組み合わせた分離手段により分離精製できる。

【0044】

また、前記式(1')で表される(ポリ)グリセリンモノエーテルに、前記式(3')で表されるハロアルキルカルボン酸を反応させる工程(ハロアルキルカルボン酸反応工程)を経て、前記式(1)で表される(ポリ)グリセリンモノエーテルの($n+1$)個の水酸基の少なくとも1個が、前記式(3)で表される基で置換された構造を有する(ポリ)グリセリンモノエーテル誘導体得られる。

【0045】

式(1')で表される(ポリ)グリセリンモノエーテルは、前記ハロアルキルカルボン酸反応工程に付す前に、予め、塩基性化合物と反応させて、アルコキシド化(フェノキシド化も含む)する工程(アルコキシド化工程)に付すことが、ハロアルキルカルボン酸との反応を促進する効果が得られる点で好ましい。

【0046】

アルコキシド化工程において使用する塩基性化合物としては、上述の中和に用いられる塩基性化合物と同様の例を挙げることができる。塩基性化合物は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせて使用することができる。本発明においては、なかでも、触媒性能が高く、且つ式(1')で表される(ポリ)グリセリンモノエーテルをアルコキシド化した後に残る過剰分を除去しやすい点で、アルカリ金属水酸化物を使用することが好ましい。

【0047】

アルコキシド化工程における塩基性化合物の使用量としては、前記式(1')で表される(ポリ)グリセリンモノエーテルの水酸基1モルに対して、例えば1モル以上(例えば1～5モル)、好ましくは2モル以上、特に好ましくは3モル以上である。塩基性化合物の使用量が上記範囲を下回ると、式(1')で表される(ポリ)グリセリンモノエーテルが未反応のまま残存しやすくなる傾向がある。一方、塩基性化合物の使用量が過剰となると、副生物である中和塩が多量に生成することにより、起泡力が低下する傾向がある。

【0048】

アルコキシド化工程における、式(1')で表される(ポリ)グリセリンモノエーテルと塩基性化合物との反応は、例えば50～150℃(好ましくは、60～120℃)で、0.5～24時間程度(好ましくは1～15時間、特に好ましくは3～10時間)行うことが好ましい。また、前記反応は、減圧下(例えば、2～15kPa)で行うことが、反応時間を短縮できる点で好ましい。

【0049】

アルコキシド化工程の反応雰囲気としては、反応を阻害しない限り特に限定されず、例えば、空気雰囲気、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気等の何れであってもよい。また、反応は、バッチ式、セミバッチ式、連続式等の何れの方法で行うこともできる。

【0050】

ハロアルキルカルボン酸反応工程におけるハロアルキルカルボン酸の使用量は、目的とする(ポリ)グリセリンモノエーテル誘導体に応じて(より詳細には、(ポリ)グリセリンモノエーテル誘導体における、式(3)で表される基の数に応じて)、適宜調整することが好ましい。例えば、前記式(1')で表される(ポリ)グリセリンモノエーテル(若しくは、アルコキシド)1モルに、ハロアルキルカルボン酸yモル[yは、1～(n+1)の整数を示す。尚、nは前記式(1')で表される(ポリ)グリセリンモノエーテルのグリセリン単位の数を示す]を反応させると、y個の水酸基が式(3)で表される基で置換された構造を有する(ポリ)グリセリンモノエーテル誘導体を得られる。

【0051】

ハロアルキルカルボン酸反応工程における、反応温度は、例えば50～150℃(好ましくは、60～120℃)である。また、反応時間は、0.5～24時間程度(好ましくは5～15時間、特に好ましくは7～12時間)である。

【0052】

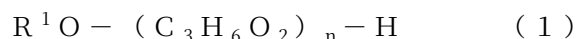
ハロアルキルカルボン酸反応工程の反応雰囲気としては、反応を阻害しない限り特に限定されず、例えば、空気雰囲気、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気等の何れであってもよい。また、反応は、バッチ式、セミバッチ式、連続式等の何れの方法で行うこともできる。

【0053】

ハロアルキルカルボン酸反応は発熱反応である為、式(1')で表される(ポリ)グリセリンモノエーテル(若しくは、アルコキシド)中に、ハロアルキルカルボン酸を滴下して反応させることが安全性の点で好ましい。

【0054】

前記ハロアルキルカルボン酸反応工程により、下記式(1)



(式中、R¹は炭化水素基を示す。nはグリセリン単位の数を示し、1以上の整数である)

で表される(ポリ)グリセリンモノエーテルの(n+1)個の水酸基の少なくとも1個が

10

20

30

40

50

、下記式 (3)



(式中、 R^4 は炭素数1～5のアルキレン基、又は炭素数2～5のアルケニレンを示し、 R^5 は水素原子又は塩形成性陽イオンを示す)

で表される基で置換された構造を有する(ポリ)グリセリンモノエーテル誘導体を得られる。

【0055】

ハロアルキルカルボン酸反応終了後、ハロアルキルカルボン酸が残存する場合は、中和処理を施して沈殿させ、反応生成物から除去することが、安全性を向上することができる点で好ましい。尚、中和処理には上述の中和に用いられる塩基性化合物を、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

10

【0056】

前記反応終了後、反応生成物は、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出等の分離手段や、これらを組み合わせた分離手段により分離精製できる。

【0057】

本発明の(ポリ)グリセリンモノエーテル誘導体のうち、式(1)で表される(ポリ)グリセリンモノエーテルの(n+1)個の水酸基の少なくとも1個が、式(3)で表される基で置換された構造を有する(ポリ)グリセリンモノエーテル誘導体としては、なかでも、安価に製造することができ、且つ安全性に優れる点で、式(3)中の R^4 がメチレン基であり、 R^5 がナトリウムイオンである(ポリ)グリセリンモノエーテル誘導体が好ましい。

20

【0058】

本発明の(ポリ)グリセリンモノエーテル誘導体は低刺激性で、安全性に優れる。実施例に記載の方法により測定されるタンパク質変性率は、例えば20%未満、好ましくは15%以下、特に好ましくは10%以下、とりわけ好ましくは10%未満である。

【0059】

本発明の(ポリ)グリセリンモノエーテル誘導体は優れた起泡力を有し、実施例に記載の方法により測定される起泡力(静置後1分)は、例えば25mm以上、好ましくは30mm以上、特に好ましくは35mm以上である。

【0060】

本発明の(ポリ)グリセリンモノエーテル誘導体は優れた泡沫安定性を有し、実施例に記載の方法により算出される泡沫安定性(静置後4分の泡高さ/静置後1分の泡高さ)は、例えば80%以上、好ましくは85%以上、特に好ましくは90%以上である。

30

【0061】

本発明の(ポリ)グリセリンモノエーテル誘導体は上記特性を有するため、例えば、化粧料(例えば、ヘアコンディショニング剤、スキンケアローション組成物等)、洗浄剤(例えば、皮膚洗浄剤、毛髪洗浄剤等)等において、界面活性剤、可溶化剤、分散剤、乳化剤、濡れ剤等として好適に使用することができる。

【0062】

[洗浄剤]

本発明の洗浄剤は、上記(ポリ)グリセリンモノエーテル誘導体と水を含むことを特徴とする。本発明の洗浄剤は、その他、高級アルコール、シリコン及びその誘導体、油剤、水溶性高分子化合物、粘度調整剤、キレート剤、防腐剤、ビタミン及びその前駆体、動植物抽出物及びその誘導体、ポリマー微粉体、消炎剤、殺菌剤、抗フケ剤、酸化防止剤、パール化剤、紫外線吸収剤、pH調整剤、色素、香料等を必要に応じて、1種又は2種以上含有することができる。

40

【0063】

上記(ポリ)グリセリンモノエーテル誘導体の含有量は、洗浄剤に含まれる水100重量部に対して、例えば1～35重量部、好ましくは5～25重量部、特に好ましくは10～20重量部である。

50

【0064】

本発明の洗浄剤全量における、上記（ポリ）グリセリンモノエーテル誘導体と水の合計含有量の占める割合は、例えば、50重量%以上、好ましくは60重量%以上、特に好ましくは70重量%以上、最も好ましくは90重量%以上である。尚、上限は100重量%である。

【0065】

本発明の洗浄剤は、上記（ポリ）グリセリンモノエーテル誘導体以外の界面活性剤を含有していても良いが、本発明の洗浄剤に含まれる界面活性剤全量における、上記（ポリ）グリセリンモノエーテル誘導体の割合は、例えば60重量%以上、好ましくは70重量%以上、特に好ましくは80重量%以上、最も好ましくは90重量%以上である。尚、上限は100重量%である。他の界面活性剤の含有量が過剰となると、本願の効果（安全性、起泡力）が得られにくくなる傾向がある。

10

【0066】

本発明の洗浄剤は、界面活性剤として上記（ポリ）グリセリンモノエーテル誘導体を含有する為、良好な起泡力、良好な泡沫安定性を有し、且つ安全性に優れる。そのため、皮膚洗浄用又は頭髮洗浄用に好適に使用することができる。

【実施例】

【0067】

以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

20

【0068】

実施例1（ジグリセリンモノラウリルエーテルモノ（コハク酸ハーフエステルNa）の製造）

ジグリセリンモノラウリルエーテル（（株）ダイセル製）1molに対し、無水コハク酸（和光純薬工業（株）製）1molを加え、80～90℃で、20時間反応させて、テトラグリセリンモノラウリルエーテルモノ（コハク酸ハーフエステル）を得た。その後、水酸化ナトリウム（日本曹達（株）製）で中和して、ジグリセリンモノラウリルエーテルの1個の水酸基が、 $[-OC(=O)-CH_2CH_2-C(=O)ONa]$ 基で置換された構造を有する目的生成物を得た。尚、生成物の構造は、 ^1H-NMR およびIRで確認した。

30

【0069】

実施例2（テトラグリセリンモノラウリルエーテルジ（コハク酸ハーフエステルNa）の製造）

ジグリセリンモノラウリルエーテルに代えてテトラグリセリンモノラウリルエーテル（（株）ダイセル製）を使用し、無水コハク酸の使用量を、1molから2molに変更した以外は実施例1と同様にして、テトラグリセリンモノラウリルエーテルの2個の水酸基が、 $[-OC(=O)-CH_2CH_2-C(=O)ONa]$ 基で置換された構造を有する目的生成物を得た。

【0070】

実施例3（テトラグリセリンモノラウリルエーテルトリ（コハク酸ハーフエステルNa）の製造）

40

無水コハク酸の使用量を2molから3molに変更した以外は実施例2と同様にして、テトラグリセリンモノラウリルエーテルの3個の水酸基が、 $[-OC(=O)-CH_2CH_2-C(=O)ONa]$ 基で置換された構造を有する目的生成物を得た。

【0071】

実施例4（テトラグリセリンモノラウリルエーテルペンタ（コハク酸ハーフエステルNa）の製造）

無水コハク酸の使用量を2molから5molに変更した以外は実施例2と同様にして、テトラグリセリンモノラウリルエーテルの5個の水酸基が、 $[-OC(=O)-CH_2CH_2-C(=O)ONa]$ 基で置換された構造を有する目的生成物を得た。生成物の 1H

50

—NMRのスペクトルデータを図1に示す。

【0072】

実施例5（テトラグリセリンモノラウリルエーテルモノ酢酸Naの製造）

テトラグリセリンモノラウリルエーテル1molに対し、48重量%水酸化ナトリウムを1mol加え、80～90℃、2kPa減圧下において、5時間反応させた。反応生成物中に、1molのモノクロル酢酸（（株）ダイセル製）を、70℃環境下、12時間かけて滴下して、その後、未反応のモノクロル酢酸を水酸化ナトリウムで中和して、テトラグリセリンモノラウリルエーテルの1個の水酸基が、 $[-O-CH_2-C(=O)ONa]$ 基で置換された構造を有する目的生成物を得た。尚、生成物の構造は、 ^1H-NMR およびIRで確認した。

10

【0073】

実施例6（テトラグリセリンモノラウリルエーテルトリ酢酸Naの製造）

テトラグリセリンモノラウリルエーテル1molに対し、48重量%水酸化ナトリウムを3mol加え、80～90℃、2kPa減圧下において、5時間反応させた。反応生成物中に、3molのモノクロル酢酸（（株）ダイセル製）を、80℃環境下、12時間かけて滴下し、その後、未反応のモノクロル酢酸を水酸化ナトリウムで中和して、テトラグリセリンモノラウリルエーテルの3個の水酸基が、 $[-O-CH_2-C(=O)ONa]$ 基で置換された構造を有する目的生成物を得た。

【0074】

実施例7～12、及び比較例1～4

下記表1に示す配合組成（単位：重量%）により洗浄剤を常法により製造した。また、得られた洗浄剤について、起泡力、泡沫安定性、及び安全性を下記方法で評価した。

20

【0075】

（起泡力、及び泡沫安定性評価）

実施例及び比較例で得られた洗浄剤0.6gに水道水100mL（液温：40℃）、及びスクワレン（和光純薬工業（株）社製）0.02gをミキサー（外形寸法：幅173mm×奥行166mm×高さ314mm、容積：700mL）に仕込み、30秒間攪拌（2000rpm）を行った。

攪拌終了後、静置して、静置後1分の時点、および静置後4分の時点において泡高さ（mm）を測定して起泡力を評価した。また、泡持ちを下記式から算出して泡沫安定性を評価した。

30

泡持ち（%）＝静置後4分の泡高さ（mm）／静置後1分の泡高さ（mm）×100

【0076】

（安全性評価）

実施例及び比較例で得られた洗浄剤を水（液温：40℃）で100倍に希釈して、100倍希釈洗浄剤を調製した。

文献（粧技誌 '84 18（2）p96～105）に記載の方法に従い、緩衝液中に卵由来アルブミン0.025gと前記100倍希釈洗浄剤100mLを添加し、25℃で24時間静置した後、残存する卵由来アルブミン量をゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）を使用して測定した。卵由来アルブミンの減少割合をタンパク質変性率とし、下記基準から安全性を評価した。

40

評価基準

◎：タンパク質変性率が10%未満

○：タンパク質変性率が10%以上、20%未満

△：タンパク質変性率が20%以上、50%未満

×：タンパク質変性率が50%以上

【0077】

【表 1】

表1		実施例						比較例			
		7	8	9	10	11	12	1	2	3	4
界面活性剤	ジグリセリンモノラウリルエーテルモノコハク酸Na	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	テトラグリセリンモノラウリルエーテルジコハク酸Na	-	15	-	-	-	-	-	-	-	-
	テトラグリセリンモノラウリルエーテルトリコハク酸Na	-	-	15	-	-	-	-	-	-	-
	テトラグリセリンモノラウリルエーテルペンタコハク酸Na	-	-	-	15	-	-	-	-	-	-
	テトラグリセリンモノラウリルエーテルモノ酢酸Na	-	-	-	-	15	-	-	-	-	-
	テトラグリセリンモノラウリルエーテルトリ酢酸Na	-	-	-	-	-	15	-	-	-	-
	ポリ(2)オキシエチレンラウリルエーテル硫酸Na	-	-	-	-	-	-	15	-	-	-
	ラウレス4カルボン酸Na	-	-	-	-	-	-	-	15	-	-
水	コカミドプロピルベータイン	-	-	-	-	-	-	-	-	15	-
	テトラグリセリンモノラウリルエーテル	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15
	精製水	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85
評価	静置1分後の泡高さ(mm)	32	34	36	33	35	36	62	36	31	21
	静置4分後の泡高さ(mm)	28	29	34	31	33	34	40	28	28	19
	泡持ち(%)	88	85	94	94	94	94	65	78	90	90
	安全性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	◎

【0078】

ジグリセリンモノラウリルエーテルモノコハク酸Na：実施例1で得られたジグリセリンモノラウリルエーテルモノ（コハク酸ハーフエステルNa）

テトラグリセリンモノラウリルエーテルジコハク酸Na：実施例2で得られたテトラグリセリンモノラウリルエーテルジ（コハク酸ハーフエステルNa）

テトラグリセリンモノラウリルエーテルトリコハク酸Na：実施例3で得られたテトラグリセリンモノラウリルエーテルトリ（コハク酸ハーフエステルNa）

テトラグリセリンモノラウリルエーテルペンタコハク酸Na：実施例4で得られたテトラグリセリンモノラウリルエーテルペンタ（コハク酸ハーフエステルNa）

テトラグリセリンモノラウリルエーテルモノ酢酸Na：実施例5で得られたテトラグリセリンモノラウリルエーテルモノ酢酸Na

テトラグリセリンモノラウリルエーテルトリ酢酸Na：実施例6で得られたテトラグリセリンモノラウリルエーテルトリ酢酸Na

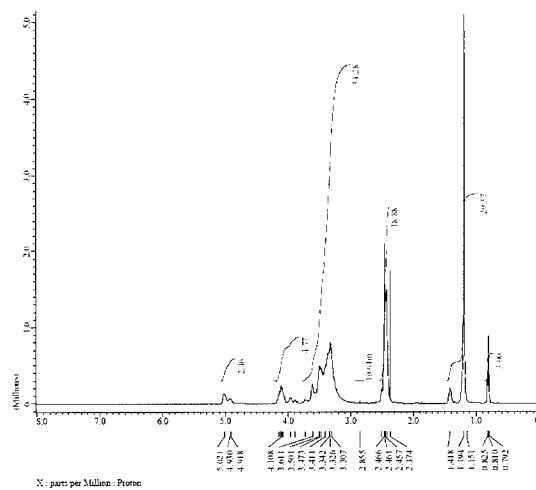
ポリ(2)オキシエチレンラウリルエーテル硫酸Na：花王(株)製

ラウレス4カルボン酸Na：三洋化成工業(株)製

コカミドプロピルベタイン：ミヨシ油脂(株)製

テトラグリセリンモノラウリルエーテル：(株)ダイセル製

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード (参考)
A 6 1 K 8/84 (2006.01) A 6 1 K 8/84

F ターム (参考) 4H003 AB05 BA12 DA02 ED02 FA01 FA17 FA18
4H006 AA01 AA02 AA03 AB70 AC43 AC46 AC48 BN10 BP10 BS10
BT12 KA06