(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4360692号
(P4360692)

(45)発行日　平成21年11月11日(2009.11.11)　(24)登録日　平成21年8月21日(2009.8.21)

(51)Int.Cl.		F I		
C11D 1/68	(2006.01)	C11D	1/68	
BO1J 13/00	(2006.01)	BO1J	13/00	A
C11D 1/52	(2006.01)	C11D	1/52	
C11D 1/74	(2006.01)	C11D	1/74	
C11D 3/37	(2006.01)	C11D	3/37	

請求項の数 4　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願平8-528883
(86)(22)出願日　平成8年3月20日(1996.3.20)
(65)公表番号　特表平11-502879
(43)公表日　平成11年3月9日(1999.3.9)
(86)国際出願番号　PCT/EP1996/001197
(87)国際公開番号　WO1996/030476
(87)国際公開日　平成8年10月3日(1996.10.3)
審査請求日　平成15年3月14日(2003.3.14)
審判番号　不服2007-22421(P2007-22421/J1)
審判請求日　平成19年8月13日(2007.8.13)
(31)優先権主張番号　195 11 572.4
(32)優先日　平成7年3月29日(1995.3.29)
(33)優先権主張国　ドイツ(DE)

(73)特許権者　302039841
コグニス・ドイッチュランド・ゲゼルシヤフト・ミト・ベシュレンクテル・ハフツング・ウント・コンパニー・コマンデイトゲゼルシヤフト
ドイツ連邦共和国デー－４０７８９モンハイム，ラインプロメナーデ１番
(74)代理人　100081422
弁理士　田中　光雄
(74)代理人　100101454
弁理士　山田　卓二
(74)代理人　100083356
弁理士　柴田　康夫
(74)代理人　100104592
弁理士　森住　憲一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】低粘度乳白剤濃厚物

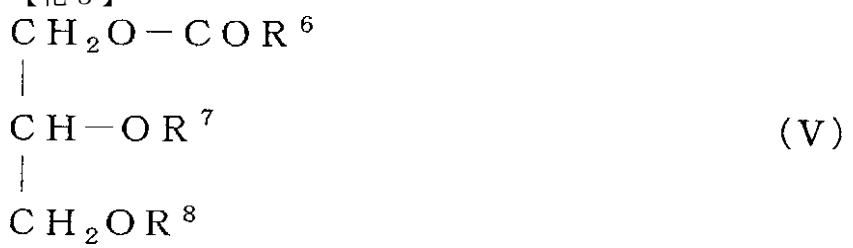
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
４０～６０重量％の固体含量を有する、ワックス含有低粘度乳白剤濃厚物であって、
（Ａ）アルキレングリコール脂肪酸エステル、水素化トリグリセリド、炭素数１６～１８の飽和脂肪アルコール、炭素数１６～１８の脂肪酸のエチレンオキシド付加物、およびパラフィン蝋から成る群から選択するワックス、並びに
（Ｂ）乳化剤として、
（ａ）式（II）：
【化１】

$$R^3O-[G]_p \qquad (II)$$

［式中、R^3は、炭素数４～２２のアルキルおよび／またはアルケニル基であり、Ｇは炭素数５または６の糖単位であり、ｐは１～１０の数である。］
で示されるアルキルおよび／またはアルケニルオリゴグリコシドから選択される糖界面活性剤と、
（ｂ）脂肪酸部分グリセリド
の重量比１５：１ないし８：１の混合物を含有する濃厚物。
【請求項２】
式（Ｉ）：
【化２】

$$R^1CO-O-[A]-O-R^2 \qquad (I)$$

［式中、R^1ＣＯは炭素数６～２２、および二重結合数０および／または１、２もしくは３の脂肪族アシル基であり、R^2はR^1ＣＯと同意義であるか、または水素であり、Ａは直鎖または分枝状で、場合によりヒドロキシ置換した、炭素数２～５のアルキレン基である。］
で示されるアルキレングリコール脂肪酸エステルを含有する請求項１に記載の濃厚物。
【請求項３】
式（Ｖ）：
【化３】



（Ｖ）

［式中、R^6ＣＯは炭素数６～２２、および二重結合数０および／または１、２もしくは３の脂肪族アシル基であり、R^7およびR^8はそれぞれ水素であるか、またはR^6ＣＯと同意義であるが、２個の置換基R^7およびR^8の少なくとも一方は水素である。］
で示される脂肪酸部分グリセリドを含有する請求項１または２に記載の濃厚物。
【請求項４】
更なる成分として油を含有する請求項１～３のいずれかに記載の濃厚物。
【発明の詳細な説明】
発明の分野
本発明は、ワックスと、ＨＬＢ値の異なる２種の乳化剤の混合物とを含有する乳白剤に関する。
従来の技術
多くの家庭用界面活性生成物（例えば食器洗剤またはヘアシャンプー）の調製において、そのような生成物は、貯蔵後にも明澄で濁りのないことが特に重視される。同じ目的のための生成物が、濁っていて光沢（いわゆる「真珠光沢」）を示すことが求められる場合もある。第三の群の生成物は、真珠光沢無しに白濁するように製造されるが、この場合、いわゆる乳白剤が用いられる。
本発明の特に有利な一態様においては、本発明の濃厚物は、親水性界面活性剤としての糖界面活性剤と、疎水性界面活性剤としての脂肪酸部分グリセリドとを、１５：１ないし８：１の重量比で含有する。
乳白剤は、水および／またはポリオール（例えばグリセロール）以外には、実質的にワックスおよび適当な乳化剤のみを含有する、ポリマーまたは固体粒子の微細な分散液である。乳白剤は、種々の条件を満足しなければならない。例えば、特に考慮しなければならないのは固体含量であって、これは貯蔵コスト低減のためにはできるだけ高くするのがよいが、生成物の流動学的挙動を充分なものにするためには充分低くすべきである。更に、徐々に沈降が起きるのを防止するために、分散液の粒子を非常に細かくすることが特に重要である。また、真珠光沢効果なしに白濁を生じなければならない。
すなわち、本発明の課題は、ワックスを含有する乳白剤濃厚物であって、高濃度でありながら粘度が低く、界面活性剤水溶液中で白濁を生じ、粒子が細かい故に貯蔵安定性の高い乳白剤濃厚物を提供することであった。
発明の説明
本発明は、固体含量４０～６０重量％のワックス含有低粘度乳白剤濃厚物であって、ＨＬＢ値が１０を越える少なくとも１種の親水性ノニオン性界面活性剤と、ＨＬＢ値が１０未満の少なくとも１種の疎水性ノニオン性界面活性剤とを乳化剤として含有する濃厚物に関する。
驚くべきことに、界面活性剤溶液に導入する際に、予想される真珠光沢ではなく所望の白濁をもたらす特に粒子の細かい低粘度生成物を製造できるのは、乳化剤系として親水性／

疎水性ノニオン性界面活性剤混合物を使用した場合に限られるということがわかった。

ワックス

基本的に、ワックスの選択は重要事項ではない。その例は、アルキレングリコール脂肪酸エステル、蝋エステル、水素化トリグリセリド、炭素数１６～１８の飽和脂肪アルコール、炭素数１６～１８の脂肪酸のエチレンオキシド付加物、および／またはパラフィン蝋である。

アルキレングリコール脂肪酸エステル

本発明の他の好ましい一態様においては、式（Ｉ）：

$R^1CO-O-[A]-O-R^2$ （Ｉ）

［式中、R^1COは炭素数６～２２、および二重結合数０および／または１、２もしくは３の脂肪族アシル基であり、R^2はR^1COと同意義であるか、またはヒドロキシル基であり、Ａは直鎖または分枝状で、場合によりヒドロキシ置換した、炭素数２～５のアルキレン基である。］

で示されるアルキレングリコール脂肪酸エステルをワックスとして使用する。

このようなワックスは、好ましくは、エチレングリコールまたはプロピレングリコールと、以下の酸とのエステルである：カプロン酸、カプリル酸、２－エチルヘキサン酸、カプリン酸、ラウリン酸、イソトリデカン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、パルミトレイン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、エライジン酸、ペトロセリン酸、リノール酸、リノレン酸、エレオステアリン酸、アラキン酸、ガドレイン酸、ベヘン酸およびエルカ酸、並びにそれらの工業用混合物。エチレングリコールジステアレートを使用することが、特に好ましい。アルキレングリコール脂肪酸エステルの使用量は、本発明の濃厚物に対して１０～３０重量％であり得、好ましくは１５～２５重量％である。

アルキルおよび／またはアルケニルオリゴグリコシド

ＨＬＢ値が１０を越える適当な親水性糖界面活性剤は、例えば、式（II）：

$R^3O-[G]_p$ （II）

［式中、R^3は、炭素数４～２２のアルキルおよび／またはアルケニル基であり、Ｇは炭素数５または６の糖単位であり、ｐは１～１０の数である。］

で示される既知物質の、アルキルおよびアルケニルオリゴグリコシドである。このような化合物は、有機合成化学的方法によって得られる。これに関する広範な文献の例として、欧州特許出願公開ＥＰ－Ａ０３０１２９８および国際特許出願公開ＷＯ９０／０３９７７が挙げられる。

アルキルおよび／またはアルケニルオリゴグリコシドは、炭素数５または６のアルドースまたはケトースから、好ましくはグルコースから誘導し得る。すなわち、好ましいアルキルおよび／またはアルケニルオリゴグリコシドは、アルキルおよび／またはアルケニルオリゴグルコシドである。

式（II）中の指数pは、オリゴマー化度（ＤＰ）、すなわちモノ－およびオリゴグリコシドの分布を示し、１～１０の数である。個々の化合物のpは常に整数であり、特に１～６の値であり得るが、アルキルオリゴグリコシドとしての値pは、分析学的に求めた値であって、通例整数でない。平均オリゴマー化度pが１．１～３．０であるアルキルおよび／またはアルケニルオリゴグリコシドを使用することが好ましい。オリゴマー化度が１．７未満、とりわけ１．２～１．４であるアルキルおよび／またはアルケニルオリゴグリコシドが、適用の観点から好ましい。

アルキルまたはアルケニル基R^3は、炭素数４～１１、好ましくは８～１０の第一級アルコールから誘導し得る。そのようなアルコールの例は、ブタノール、カプロンアルコール、カプリルアルコール、カプリンアルコールおよびウンデシルアルコール、並びにそれらの工業用混合物［例えば、工業用脂肪酸メチルエステルを水素化することによるか、またはレーレン（Roelen）のオキソ合成由来のアルデヒドを水素化することによって得られる］である。工業用C_{8-18}ヤシ油脂肪アルコールの分留において最初の蒸留物として得られ、不純物としてのC_{12}アルコールの含量が６重量％未満であり得るアルコールから誘導した、鎖長C_{8-10}のアルキルオリゴグルコシド（ＤＰ＝１～３）、並びに工業用$C_{9/11}$オキ

ソアルコールから誘導したアルキルオリゴグルコシド（ＤＰ＝１～３）が好ましい。
また、アルキルまたはアルケニル基R^3は、炭素数１２～２２、好ましくは１２～１４の第一級アルコールから誘導してもよい。そのようなアルコールの例は、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、パルミトレイルアルコール、ステアリルアルコール、イソステアリルアルコール、オレイルアルコール、エライジルアルコール、ペトロセリニルアルコール、アラキルアルコール、ガドレイルアルコール、ベヘニルアルコール、エルシルアルコール、およびそれらの工業用混合物（前記のようにして得られる）である。水素化$C_{12/14}$ヤシ油脂肪アルコールから誘導した、ＤＰが１～３であるアルキルオリゴグルコシドが好ましい。

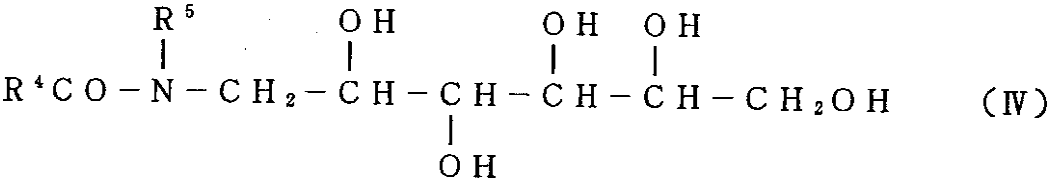
脂肪酸Ｎ－アルキルポリヒドロキシアルキルアミド

他の適当な親水性糖界面活性剤は、式（III）：



（Ⅲ）

［式中、R^4COは炭素数６～２２の脂肪族アシル基であり、R^5は水素、炭素数１～４のアルキルまたはヒドロキシアルキル基であり、［Ｚ］は炭素数３～１２／ヒドロキシル基数３～１０の直鎖または分枝状ポリヒドロキシアルキル基である。］
で示される脂肪酸Ｎ－アルキルポリヒドロキシアルキルアミドである。
脂肪酸Ｎ－アルキルポリヒドロキシアルキルアミドは、還元糖をアンモニア、アルキルアミンまたはアルカノールアミンで還元的アミノ化し、次いで、脂肪酸、脂肪酸アルキルエステルまたは脂肪酸クロリドでアシル化することによって通例得ることのできる、既知の化合物である。その製法は、米国特許ＵＳ１９８５４２４、ＵＳ２０１６９６２およびＵＳ２７０３７９８、並びに国際特許出願公開ＷＯ９２／０６９８４に記載されている。これに関する概要は、ハー・ケルケンベルク（H. Kelkenberg）、テンシド・サーファクタンツ・デタージェンツ（Tens. Surf. Det.）、２５、８（１９８８）に記載されている。
脂肪酸Ｎ－アルキルポリヒドロキシアルキルアミドは、炭素数５または６の還元糖、とりわけグルコースから誘導することが好ましい。すなわち、好ましい脂肪酸Ｎ－アルキルポリヒドロキシアルキルアミドは、式（IV）：

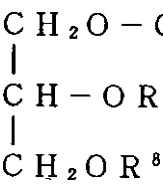


（Ⅳ）

で示される脂肪酸Ｎ－アルキルグルカミドである。
脂肪酸Ｎ－アルキルポリヒドロキシアルキルアミドとして使用するグルカミド（IV）においては、好ましくは、R^5は水素またはアルキル基であり、R^4COはカプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、パルミトレイン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、エライジン酸、ペトロセリン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキン酸、ガドレイン酸、ベヘン酸もしくはエルカ酸、またはそれらの工業用混合物のアシル成分である。グルコースをメチルアミンで還元的アミノ化し、次いでラウリン酸もしくは$C_{12/14}$ヤシ油脂肪酸またはそれらの誘導体でアシル化することによって得た脂肪酸Ｎ－アルキルグルカミド（IV）が、特に好ましい。マルトースおよびパラチノースからも、ポリヒドロキシアルキルアミドを誘導し得る。
親水性乳化剤全体、とりわけ糖界面活性剤は、本発明の濃厚物に対して５～１５重量％、好ましくは７．５～１２．５重量％の量で使用し得る。

脂肪酸部分グリセリド

ＨＬＢ値１０未満の疎水性乳化剤成分として使用し得る脂肪酸部分グリセリドは、モノグリセリドまたはジグリセリドおよび両者の工業用混合物であって、式（V）：



（Ｖ）

［式中、R^6ＣＯは炭素数６～２２、および二重結合数０および／または１、２もしくは３の脂肪族アシル基であり、R^7およびR^8はそれぞれ水素であるか、またはR^6ＣＯと同意義であるが、２個の置換基R^7およびR^8の少なくとも一方は水素である。］
で示される。
その例は、グリセロールと以下の酸とのモノエステルおよびジエステルである：カプロン酸、カプリル酸、２－エチルヘキサン酸、カプリン酸、ラウリン酸、イソトリデカン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、パルミトレイン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、エライジン酸、ペトロセリン酸、リノール酸、リノレン酸、エレオステアリン酸、アラキン酸、ガドレイン酸、ベヘン酸およびエルカ酸、並びにそれらの工業用混合物（例えば、天然脂肪および油を加圧加水分解することによって、レーレンのオキソ合成由来のアルデヒドを還元することによって、または不飽和脂肪酸を二量化することによって得られる）。ラウリン酸、オレイン酸またはステアリン酸の工業用モノグリセリド、およびヤシ油脂肪酸または獣脂脂肪酸の工業用モノグリセリドが、適用の観点から特に好ましい。疎水性乳化剤全体、とりわけ脂肪酸部分グリセリドは、本発明の濃厚物に対して１～５重量％、好ましくは１．５～３重量％の量で使用し得る。

工業的適用

本発明の乳白剤濃厚物の固体含量は、４０～６０重量％、とりわけ４５～５５重量％である。本発明の濃厚物は、粘度が低く、流動性およびポンプ輸送性に優れ、分散液中の結晶粒子が細かい。すなわち、本発明の乳白剤のもう一つの利点は、長期間貯蔵しても沈降に対して安全性が高いということである。水含有界面活性製剤（例えば食器手洗い用洗剤、ヘアシャンプー、シャワー浴剤など）に対して０．５～５重量％、好ましくは１～２重量％の量で、本発明の乳白剤は、真珠光沢効果を示すことなく、永続的に均一な白濁をもたらす。
本発明の乳白剤によって白濁させる水溶液中の界面活性剤の選択は、重要事項ではない。なぜなら、効果の発現は、界面活性剤成分の種類とはあまり関係が無いからである。従って、本発明の乳白剤は、アニオン性、ノニオン性、カチオン性および／または両性もしくは双性イオン性界面活性剤の水溶液中に使用し得る。
アニオン性界面活性剤の例は、アルキルベンゼンスルホネート、アルカンスルホネート、オレフィンスルホネート、アルキルエーテルスルホネート、グリセロールエーテルスルホネート、α－メチルエステルスルホネート、スルホ脂肪酸、アルキルスルフェート、脂肪アルコールエーテルスルフェート、グリセロールエーテルスルフェート、ヒドロキシ混合エーテルスルフェート、モノグリセリド（エーテル）スルフェート、脂肪酸アミド（エーテル）スルフェート、モノおよびジアルキルスルホスクシネート、モノおよびジアルキルスルホスクシナメート、スルホトリグリセリド、アミド石鹸、エーテルカルボン酸およびその塩、脂肪酸イセチオネート、脂肪酸サルコシネート、脂肪酸タウリド、アシルラクチレート、アシルグルタメート、アシルタートレート、アルキルオリゴグルコシドスルフェート、タンパク質脂肪酸縮合物（特に、大豆系植物性の生成物）、並びにアルキル（エーテル）ホスフェートである。アニオン性界面活性剤がポリグリコールエーテル鎖を有する場合、通常の同族体分布を有し得るが、狭い同族体分布を有することが好ましい。
ノニオン性界面活性剤の例は、脂肪アルコールポリグリコールエーテル、アルキルフェノールポリグリコールエーテル、脂肪酸ポリグリコールエステル、脂肪酸アミドポリグリコールエーテル、脂肪アミンポリグリコールエーテル、アルコキシル化トリグリセリド、混合エーテルおよび混合ホルマール、アルキル（アルケニル）オリゴグリコシド、脂肪酸Ｎ－アルキルグルカミド、タンパク質加水分解物（特に、大豆系植物性の生成物）、ポリオール脂肪酸エステル、糖エステル、ソルビタンエステル、並びにポリソルベートである。

ノニオン性界面活性剤がポリグリコールエーテル鎖を有する場合、通常の同族体分布を有し得るが、狭い同族体分布を有することが好ましい。
カチオン性界面活性剤の例は、第四級アンモニウム化合物およびエステルクォート（esterquat）、とりわけ第四級化脂肪酸トリアルカノールアミンエステル塩である。
両性または双性イオン性界面活性剤の例は、アルキルベタイン、アルキルアミドベタイン、アミノプロピオネート、アミノグリシネート、イミダゾリニウムベタイン、およびスルホベタインである。
上記界面活性剤はいずれも、既知の化合物である。それらの構造および製法に関しては、関連文献、例えば、ヨット・ファルベ（J. Falbe）（編）、「サーファクタンツ・イン・コンシューマー・プロダクツ（Surfactants in Consumer Products）」、シュプリンガー・フェアラーク（Supringer Verlag）、ベルリン、１９８７、第５４～１２４頁、またはヨット・ファルベ（編）、「カタリザトーレン，テンシデ・ウント・ミネラルエールアディティヴェ（Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive）」、ティーメ・フェアラーク（Thieme Verlag）、シュトゥットガルト、１９７８、第１２３～２１７頁に記載されている。
本発明の濃厚物は、以下例示するような油をも含有し得る：炭素数６～１８（好ましくは８～１０）の脂肪アルコールから誘導するゲルベアルコール、直鎖C_{6-20}脂肪酸と直鎖C_{6-20}脂肪アルコールとのエステル、分枝状C_{6-13}カルボン酸と直鎖C_{16-18}脂肪アルコールとのエステル、直鎖C_{10-18}脂肪酸と分枝状アルコール（とりわけ２－エチルヘキサノール）とのエステル、直鎖および／または分枝状脂肪酸と多価アルコール（例えば、二量体ジオールまたは三量体ジオール）および／またはゲルベアルコールとのエステル、C_{6-10}脂肪酸トリグリセリド、植物油、分枝状第一級アルコール、置換シクロヘキサン、ゲルベカーボネート、および／またはジアルキルエーテル。
本発明の乳白剤は、界面活性剤水溶液に、直接に、または他の製剤成分との混合後に加え得る。界面活性剤溶液の固体含量は、該溶液に対して１～６０重量％、好ましくは５～３５重量％である。

実施例

Ｉ．使用した物質
Ａ）　エチレングリコールジステアレート［クチナ（Cutina、商標）Ｋ２　２７４７］
Ｂ）　ヤシ油アルキルグルコシド［プランタレン（Plantaren、商標）ＡＰＧ１２００］
Ｃ）　ラウリン酸モノグリセリド［モノムルス（Monomuls、商標）９０－Ｌ１２］
上記ワックスおよび２種の乳化剤を、水５１．６重量部、グリセロール５重量部、および安息香酸０．５重量部と共に、全量１００重量部とした。粘度をブルックフィールド法（２３℃、スピンドル５、１０ｒｐｍ）によって測定し、粒度は、１（非常に細かい結晶）ないし５（粗い結晶）の基準で顕微鏡下に目視評価した。結果を表１に示す（％は重量％）。

表1

乳白剤

実施例	c[A] %	c[B] %	c[C] %	B:C	粘度 Pa・s	粒度
1	25	9.1	0.9	10:1	9	1－2
C1	25	10.0	－	－	＞40	5
C2	25	9.5	0.5	20:1	＞40	3－4
C3	25	8.8	1.2	7:1	14	3
C4	25	8.3	1.7	5:1	26	4
C5	25	7.5	2.5	3:1	＞40	5

フロントページの続き

(72)発明者　バオメラー，ギド
ドイツ連邦共和国デー－４０５９７デュッセルドルフ、ベンローデシュトラーセ４７番
(72)発明者　ヴァドレ，アーミン
ドイツ連邦共和国デー－４０７２４ヒルデン、アム・イェーガーシュタイク８番
(72)発明者　アンスマン，アヒム
ドイツ連邦共和国デー－４０６９９エルクラート、キルヒベルク２５番
(72)発明者　テスマン，ホルガー
ドイツ連邦共和国デー－４１３６３ユーヘン、ウンター・デン・リンデン２３番
(72)発明者　フェルスター，トーマス
ドイツ連邦共和国デー－４０６９９エルクラート、アダルベルト－シュティフター－シュトラーセ１５番

合議体
審判長　原　健司
審判官　西川　和子
審判官　松本　直子

(56)参考文献　特表平０６－５０１９４２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C11D1/00-19/00