

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4524139号
(P4524139)

(45) 発行日 平成22年8月11日 (2010. 8. 11)

(24) 登録日 平成22年6月4日 (2010. 6. 4)

(51) Int. Cl. F I
C O 8 B 31/04 (2006. 01)
B O 1 F 17/56 (2006. 01)

C O 8 B 31/04
 B O 1 F 17/56

請求項の数 10 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2004-133969 (P2004-133969)	(73) 特許権者	000188227
(22) 出願日	平成16年4月28日 (2004. 4. 28)		松谷化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2005-314288 (P2005-314288A)		兵庫県伊丹市北伊丹5丁目3番地
(43) 公開日	平成17年11月10日 (2005. 11. 10)	(74) 代理人	100082005
審査請求日	平成18年11月13日 (2006. 11. 13)		弁理士 熊倉 禎男
		(74) 代理人	100084009
			弁理士 小川 信夫
		(74) 代理人	100084663
			弁理士 箱田 篤
		(74) 代理人	100093300
			弁理士 浅井 賢治
		(74) 代理人	100114007
			弁理士 平山 孝二
		(74) 代理人	100119013
			弁理士 山崎 一夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 界面活性を有する化合物、その製造方法及び界面活性剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

デキストリンと、多価有機酸と、デキストリン以外のアルコール性化合物とを反応させて得ることができる化合物であって、

多価有機酸が、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、フタル酸、アジピン酸、エチレンジアミン四酢酸、1, 5 - ナフタレンジスルホン酸及びメチレンジホスホン酸からなる群より選ばれ、

デキストリン以外のアルコール性化合物が、脂肪酸モノグリセリド又は脂肪族高級アルコールであり、

デキストリンと多価有機酸、多価有機酸とデキストリン以外のアルコール性化合物が、エステル結合している化合物。

【請求項 2】

デキストリンが、D E (dextrose equivalent) が 6 以上の、マルトデキストリン、その水素添加物、難消化性デキストリン又はその水素添加物である、請求項 1 記載の化合物。

【請求項 3】

多価有機酸がクエン酸である、請求項 1 又は 2 記載の化合物。

【請求項 4】

脂肪酸モノグリセリドの炭素数が 6 ~ 14 である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の化合物。

【請求項 5】

10

20

脂肪族高級アルコールの炭素数が6～18である、請求項1～3のいずれか1項記載の化合物。

【請求項6】

デキストリンを構成するグルコース単位数をMとし、多価有機酸の酸残基数をNとするとき、デキストリン1分子当たりの多価有機酸の分子数が $1/(N-1) \sim 2M$ 個であり、デキストリン以外のアルコール性化合物の分子数が $1/(N-1) \sim 2M(N-1)$ 個である、請求項1～5のいずれか1項記載の化合物。

【請求項7】

請求項1～6のいずれか1項記載の化合物の界面活性剤としての使用。

【請求項8】

請求項1～6のいずれか1項記載の化合物を含む界面活性剤。

【請求項9】

デキストリンと多価有機酸を反応させてデキストリン多価有機酸エステルを合成し、これとデキストリン以外のアルコール性化合物をエステル化することを特徴とする請求項1～6のいずれか1項記載の化合物の製造方法。

【請求項10】

多価有機酸とデキストリン以外のアルコール性化合物をエステル化反応させ、さらに多価有機酸中に存在する未反応酸残基とデキストリンをエステル化することを特徴とする請求項1～6のいずれか1項記載の化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は界面活性を有する新規化合物、及びその製造方法に関し、さらに詳しくは、水への溶解性が高く、耐酸性、耐塩性に優れ、界面活性剤として、食品工業を初めとする広範囲な分野での利用が期待される化合物に関する。

【背景技術】

【0002】

界面活性剤とは、一つの分子内に親水基と親油基という相反する性質の官能基をもち、混じりあわない物質の界面に並び、その界面の性質を大きく変化させる物質のことをいい、食品、薬品、化粧品、繊維製品、洗剤等さまざまな工業で使用されている原料の一つである。乳化、可溶化、洗浄等の目的で使用されるが、目的に応じて、どの界面活性剤を選択するかは、最終製品の製品的価値を左右する。食品、薬品等に使用される界面活性剤は、安全性が高いもので、使用可能なものが法令で定められている。また一般に界面活性剤としては、環境への配慮から、生分解性の高いものも求められている。

【0003】

食品用乳化剤では、その大半が親油性であり、親水性の乳化剤の割合は非常に低く、これらのうち実際に市場に供給されているものはポリグリセリン脂肪酸エステル、シュガーエステル及び酵素分解レシチンの三種類であるとされている（非特許文献1）。特に、食品には、酸性、又は、高塩のものがあるため、これらの条件で、溶解性、乳化性、可溶化性を示すような界面活性剤は限られる。例えば、ポリグリセリン脂肪酸エステルや、ポリオキシエチレン系の界面活性剤は、多数のエーテル結合を有し、そのエーテル結合が温度上昇に伴い水和性を失い脱水和を起こすので、高温では次第に疎水的になる（非特許文献2）。この結果、これらの界面活性剤は、その水溶液を加温すると水に分散しきれなくなって分離してくる温度、即ち曇点が観察され、水中油型乳化から油中水型乳化への転相が生じる。一方ショ糖では温度上昇によってもこのような脱水和は生じないので、シュガーエステルには曇点は存在せず、温度によるエマルジョンの転相は生じず、幅広い温度で安定なエマルジョンを形成する。また、糖質系界面活性剤は油へ単分子で分散し難く、界面に集まりやすいため乳化効率が良いなどの特徴を有する。しかし、非特許文献2には、シュガーエステルを使用したエマルジョンは、塩濃度2%以上、pH4以下で著しく不安定になると記載されている。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 4 】

また、食品だけでなく、シャンプー等のトイレタリー製品にも、酸性域のものがあり、酸性域での乳化性、洗浄性をもつ界面活性剤に対する要望が強い。

デキストリンを基材に用いた界面活性剤としては、高級脂肪酸デキストリンからなる乳化剤、これを含有する乳化組成物および化粧料が知られており、主にクリーム of 抱水性、乳化安定性の付与のために用いられているが、これは単純に高級脂肪酸とデキストリンからなる界面活性剤である（特許文献 1）。

【 0 0 0 5 】

また、ポリサッカライドを基材に用い、アシル基を付加させた化合物が知られている（特許文献 2）。しかし、この化合物を界面活性剤として使用できる旨の記載は無く、低カロリー素材として油脂の代替を念頭に入れた発明であり、また HLB はどの範囲でも使用可能として述べられているが、高 HLB 即ち水溶性のものは、特許文献 2 の発明の主旨ではない。

上述のように親水性、乳化性、耐酸性、耐塩性の特徴を併せ持つ界面活性剤として有用な化合物は、充分満足すべきものがなく、より一層の改善が望まれている。

【 0 0 0 6 】

【非特許文献 1】青井暢之，月刊フードケミカル，110，49（1994）。

【非特許文献 2】葛城俊哉，石飛雅彦，Foods Food Ingredients J. Jpn.，180，35（1999）

【特許文献 1】特開平 8 - 2 8 3 3 0 3 号公報

【特許文献 2】米国特許第 4，959，466 号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

本発明の目的は、親水性、耐酸性、及び耐塩性に優れ、界面活性剤として有用な新規化合物を提供することである。

本発明の他の目的は、上記化合物の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

本発明者らは新規界面活性剤の開発に鋭意研究を重ねた結果、多価有機酸に、デキストリン及びデキストリン以外のアルコールをエステル結合させた化合物が、高い親水性を有し、さらにその乳化物に高い耐酸性、耐塩性があることを発見し、本発明を完成するに至った。本発明は、以下の化合物、該化合物の界面活性剤としての使用、及び該化合物の製造方法を提供するものである。

1．デキストリンと、多価有機酸と、デキストリン以外のアルコール性化合物とを反応させて得ることができる化合物であって、デキストリンと多価有機酸、多価有機酸とデキストリン以外のアルコール性化合物が、エステル結合している化合物。

2．デキストリンが、DE (dextrose equivalent) が 6 以上の、マルトデキストリン、その水素添加物、難消化性デキストリン又はその水素添加物である、上記 1 記載の化合物。

3．多価有機酸が多価カルボン酸、多価スルホン酸又は多価ホスホン酸である、上記 1 又は 2 記載の化合物。

4．多価カルボン酸がクエン酸である、上記 3 記載の化合物。

5．デキストリン以外のアルコール性化合物が、脂肪酸モノグリセリド又は脂肪族高級アルコールである、上記 1～4 のいずれか 1 項記載の化合物。

6．脂肪酸モノグリセリドの炭素数が 6～14 である、上記 5 記載の化合物。

7．脂肪族高級アルコールの炭素数が 6～18 である、上記 5 記載の化合物。

8．デキストリンを構成するグルコース単位数を M とし、多価有機酸の酸残基数を N とするとき、デキストリン 1 分子当たりの多価有機酸の分子数が $1 / (N - 1) \sim 2M$ 個であり、デキストリン以外のアルコール性化合物の分子数が $1 / (N - 1) \sim 2M(N - 1)$ 個である、上記 1～7 のいずれか 1 項記載の化合物。

10

20

30

40

50

9. 上記 1 ~ 8 のいずれか 1 項記載の化合物の界面活性剤としての使用。

10. 上記 1 ~ 8 のいずれか 1 項記載の化合物を含む界面活性剤。

11. デキストリンと多価有機酸を反応させてデキストリン多価有機酸エステルを合成し、これとデキストリン以外のアルコール性化合物をエステル化することを特徴とする上記 1 ~ 8 のいずれか 1 項記載の化合物の製造方法。

12. 多価有機酸とデキストリン以外のアルコール性化合物をエステル化反応させ、さらに多価有機酸中に存在する未反応酸残基とデキストリンをエステル化することを特徴とする上記 1 ~ 8 のいずれか 1 項記載の化合物の製造方法。

13. デキストリンが、D E (dextrose equivalent) が 6 以上の、マルトデキストリン、その水素添加物、難消化性デキストリン又はその水素添加物である、上記 11 又は 12 記載の方法。

10

14. 多価有機酸が多価カルボン酸、多価スルホン酸又は多価ホスホン酸である、上記 11 ~ 13 のいずれか 1 項記載の方法。

15. 多価カルボン酸がクエン酸である、上記 14 記載の方法。

16. デキストリン以外のアルコール性化合物が、脂肪酸モノグリセリド又は脂肪族高級アルコールである、上記 11 ~ 15 のいずれか 1 項記載の方法。

17. 脂肪酸モノグリセリドの炭素数が 6 ~ 14 である、上記 16 記載の方法。

18. 脂肪族高級アルコールの炭素数が 6 ~ 18 である、上記 16 記載の方法。

19. デキストリンを構成するグルコース単位数を M とし、多価有機酸の酸残基数を N とするとき、デキストリン 1 分子当たりの多価有機酸の分子数が $1 / (N - 1) \sim 2M$ 個であり、デキストリン以外のアルコール性化合物の分子数が $1 / (N - 1) \sim 2M(N - 1)$ 個である、上記 11 ~ 18 のいずれか 1 項記載の方法。

20

【発明の効果】

【0009】

本発明の界面活性剤は、食品であるデキストリン、有機酸、脂肪酸モノグリセリド、及び高級アルコールを原料として使用したものであり、極めて安全性が高いと考えられる。さらに、親水性、耐酸性及び耐塩性を併せ持っているため、広い適用範囲を持ち、多様な製品への利用が期待される。また、デキストリンを分子内部に持つことにより、生分解性が高く、環境にもやさしい界面活性剤となり得る。

特に、デキストリン、有機酸、及び脂肪酸モノグリセリドを原料として使用したものは、例えば、シャンプーや洗顔料など、皮膚に温和な弱酸性製品の原料や、飲料、ソース、ドレッシングなどの O/W 乳化への展開が期待され、デキストリン、有機酸、及び高級アルコールを原料として使用したものは、例えばシャンプーや洗顔料など、皮膚に温和な弱酸性製品の原料や、トイレタリー分野への展開が期待される。

30

デキストリンを基材に用いた界面活性剤としては、特許文献 1 に高級脂肪酸デキストリンからなる乳化剤、これを含有する乳化組成物および化粧料が開示されており、主にクリーム of 抱水性、乳化安定性の付与のために用いられているが、単純に高級脂肪酸とデキストリンからなる界面活性剤であり、デキストリン、有機酸、脂肪酸モノグリセリド、及び高級アルコールを原料とする本発明の界面活性剤とは明らかに区別される。

【発明を実施するための最良の形態】

40

【0010】

本発明の化合物の合成原料として使用するデキストリンの例としては、マルトデキストリン、その水素添加物、難消化性デキストリン、その水素添加物が挙げられる。

マルトデキストリンは一般に澱粉を水とともに加熱した糊液を、酸または酵素にて加水分解することにより得られる澱粉分解物をいう。

難消化性デキストリンは、澱粉を直接、あるいはごく少量の揮発酸を澱粉に添加した後、120 ~ 180 に加熱することにより製造される焙焼デキストリンから、ヒト消化酵素によって分解されにくい成分、即ち難消化性成分を精製することにより得られる難消化性澱粉分解物をいう。このような難消化性デキストリンは、例えば特開平 2 154664 号公報記載の方法に従って製造できる。

50

【0011】

本発明の化合物の合成原料として使用する上記デキストリンは、DEが6以上のものが好ましい。DEが6未満であると、デキストリン自体の溶解性が悪いため、これより構成される界面活性剤の溶解性も悪くなる傾向がある。DEは、好ましくは6～33である。なお、ここでいうDEとは、澱粉を加水分解した澱粉分解物の分解の程度を表した数値であり、次の式で表される。

$$DE = (\text{直接還元糖}) / (\text{固形分}) \times 100$$

直接還元糖の分析は、Willstaetter-Schudel法により行う。

さらに本発明の合成原料として使用する還元デキストリン、すなわち水素添加物は、上記マルトデキストリン、難消化性デキストリンの還元末端に水素添加することにより得られ、例えば、特開平2 154664号公報記載の方法に従って製造できる。

10

【0012】

本発明の化合物の合成原料として使用する多価有機酸は1分子中に2個以上の有機酸残基を有するものである。より好ましくは2～4個の有機酸残基を有する。例えば、多価カルボン酸、多価スルホン酸、多価ホスホン酸等が挙げられる。

多価カルボン酸としては、例えばクエン酸、リンゴ酸、コハク酸、フタル酸、アジピン酸、エチレンジアミン四酢酸等が、多価スルホン酸としては、例えば1,5-ナフタレンジスルホン酸等が、多価ホスホン酸としては、例えばメチレンジホスホン酸等が挙げられる。

本発明の化合物においては、デキストリンは多価有機酸中の2以上の酸残基と結合していてもよく、また2以上のデキストリンが1つの多価有機酸と結合していてもよく、あるいは2以上のデキストリンと2以上の多価有機酸中の酸残基とを含むように、前記デキストリンは前記多価有機酸中の酸残基と結合していてもよい。デキストリンを構成するグルコース単位数をMとすると、デキストリン1分子当たりの多価有機酸の分子数は $1/(N-1) \sim 2M$ 個であるのが好ましく、より好ましくは $1 \sim 2M$ 個であり、さらに好ましくは $1 \sim M$ 個である。

20

【0013】

本発明の化合物の合成原料として使用するデキストリン以外のアルコール性化合物の例としては、脂肪酸モノグリセリド、脂肪族高級アルコール等が挙げられる。

本発明の化合物の合成原料として使用する脂肪酸モノグリセリドとは、グリセリン1分子と脂肪酸1分子がエステル結合したグリセリンモノ脂肪酸エステルである。本発明で使用する脂肪酸モノグリセリドの脂肪酸は、炭素数が6～14のものが好ましい。炭素数6未満のものは乳化力に欠けることがあり、14より多いものは親水性に欠けることがある。また、そのアルキル基は飽和、不飽和のいずれでもよいし、直鎖状、分岐状のいずれでもよい。

30

本発明で使用する脂肪酸モノグリセリドの具体例としては、カプリル酸モノグリセリド、カプリン酸モノグリセリド、ラウリン酸モノグリセリド、ミリスチン酸モノグリセリド等が挙げられる。

【0014】

本発明の化合物の合成原料として使用する脂肪族高級アルコールは、炭素数6～18のアルキル基をもつことが好ましい。炭素数6未満のものは乳化力に欠けることがあり、18より多いものは親水性に欠けることがある。また、アルキル基は飽和、不飽和のいずれでもよいし、直鎖状、分岐状のいずれでもよい。具体例としては、n-デシルアルコール、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、ステアリルアルコール、2-ヘキシル-1-デカノール、オレイルアルコール等が挙げられる。

40

本発明の化合物においては、デキストリン以外のアルコール性化合物は、デキストリンと結合した多価有機酸の少なくとも1つの酸残基と結合していればよく、前記多価有機酸の酸残基数をNとし、前記デキストリンを構成するグルコース単位数をMとすると、デキストリン以外のアルコール性化合物の分子数は $1/(N-1) \sim 2M(N-1)$ 個であるのが好ましく、より好ましくは $1 \sim 2M(N-1)$ 個であり、さらに好ましくは $1 \sim M$

50

個である。

【 0 0 1 5 】

本発明の化合物は種々の方法により合成することができる。以下、本発明の化合物の合成方法を、説明の便宜上多価有機酸として多価カルボン酸を使用した場合について説明するが、他の多価有機酸を使用した場合にも同様に合成できる。

例えば、デキストリンと多価カルボン酸を反応させて多価カルボン酸のモノデキストリンエステルを合成し、モノデキストリンエステルの未反応カルボキシル基と脂肪酸モノグリセリド又は高級アルコールの水酸基を反応させて本発明の化合物を得る方法、多価カルボン酸と脂肪酸モノグリセリド又は高級アルコールを反応させて多価カルボン酸のモノ又はジ（脂肪酸モノグリセリド又は高級アルコール）エステルを合成し、このエステルの未反応カルボキシル基とデキストリンの水酸基を反応させて本発明の化合物を得る方法、等が挙げられる。

多価カルボン酸とデキストリンの反応モル比は、好ましくは 1 0 0 : 1 ~ 1 : 1、さらに好ましくは 5 0 : 1 ~ 1 . 5 : 1 である。

デキストリン多価カルボン酸エステルと脂肪酸モノグリセリドの反応比は、デキストリン多価カルボン酸エステルのカルボン酸 1 当量に対してモノグリセリドが好ましくは 0 . 5 モル ~ 3 0 モル、さらに好ましくは 2 モル ~ 1 0 モルである。

デキストリン多価カルボン酸エステルと高級アルコールの反応比は、デキストリン多価カルボン酸エステルのカルボン酸 1 当量に対して高級アルコールが好ましくは 1 モル ~ 6 0 モル、さらに好ましくは 3 モル ~ 2 0 モルである。

デキストリンと多価カルボン酸のモノ又はジ（脂肪酸モノグリセリド又は高級アルコール）エステルの反応モル比は、好ましくは 3 0 : 1 ~ 1 : 3 0 であり、より好ましくは 2 : 1 ~ 1 : 5 である。

【 0 0 1 6 】

反応系には溶媒を用いる方法と、用いない方法が挙げられる。デキストリン、有機酸及び高級アルコールの反応は、通常溶媒を用いて行う。

溶媒を用いる方法では通常、ジメチルスルホキシド、ピリジン、ジメチルホルムアミド等が用いられ、反応温度は、通常 2 0 ~ 2 0 0、好ましくは 1 0 0 ~ 1 5 0 の範囲が適当である。また、脱水剤としてモレキュラーシーブスなどを使用することが好ましい。反応時間は特に限定されないが、通常 3 ~ 5 時間で十分である。反応終了後、モレキュラーシーブス等の脱水剤をろ過等により除去し、エチルアルコール、メチルアルコール、イソプロピルアルコール、酢酸エチル等の溶媒を加えて目的化合物を沈殿させる。

【 0 0 1 7 】

反応系に溶媒を用いない方法としては、基質（デキストリン多価カルボン酸エステルと脂肪酸モノグリセリド、又は多価カルボン酸モノグリセリドとデキストリン）をエタノール等のアルコールと水の混合溶媒中にて溶解・均一化し、スプレー乾燥機にて均一化粉末を調製する。その後、均一化粉末を加熱すればよい。加熱温度は通常 1 0 0 ~ 1 6 0、好ましくは 1 0 0 ~ 1 2 5 である。反応時間は特に限定されないが、通常は 1 ~ 2 0 時間、好ましくは 2 ~ 1 0 時間である。反応終了後、混合物をジメチルスルホキシド、ピリジン、ジメチルホルムアミド等の溶媒に溶解させ、エチルアルコール、メチルアルコール、イソプロピルアルコール、酢酸エチル等の溶媒を加えて目的化合物を沈殿させる。

【 0 0 1 8 】

この明細書において「多価有機酸（又は多価カルボン酸）モノグリセリド」とは、脂肪酸モノグリセリドと、多価有機酸（又は多価カルボン酸）のエステルを意味する。例えばクエン酸オレイン酸モノグリセリドは、クエン酸とオレイン酸モノグリセリドのエステルである。

この明細書において「デキストリン多価有機酸（又は多価カルボン酸）エステル」とは、デキストリンと、有機酸基（又はカルボキシル基）を複数有する有機酸（又はカルボン酸）とを溶解により均一化させ、スプレー乾燥で再粉末化させた試料を加熱により反応させることで得られる。例えば、特願 2 0 0 3 - 1 0 6 9 3 3 号明細書に記載の方法に従っ

10

20

30

40

50

て製造できる。この方法では、デキストリンとのエステル結合に使われる有機酸のカルボキシル基が1個になるように反応を制御出来るため、このデキストリン多価カルボン酸エステルは反応性の高いカルボキシル基を有するという特徴ももたせることができる。

【0019】

本発明の方法により合成される反応生成物は、通常は本発明の化合物の混合物であり、部分的に未反応のカルボキシル基を含有するものもある。必要によりこれを完全に又は部分的に中和してもよい。中和するための塩基としては、無機塩基、有機塩基のいずれでもよく、無機塩基としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムなどが、有機塩基としては例えば、低級アミン(トリメチルアミン、トリエチルアミンなど)、モノ、ジ又はトリ低級アルカノールアミン(モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなど)などが挙げられる。

10

本発明の化合物は、上記反応生成物を通常の分離精製手段、例えば、サイズ排除クロマトグラフィー、イオン交換クロマトグラフィー、再沈殿法等により精製し、単一物質として単離することができる。しかし、本発明の化合物を界面活性剤として使用する場合には、上記反応生成物をさらに精製することなく、そのまま使用することもできる。使用目的により、精製の程度を適宜変更すればよい。

【実施例】

【0020】

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

20

実施例1

デキストリン(松谷化学工業株式会社製 試作品1:DE16、多分散度7,466のデキストリンの低分子画分を分子篩によって除去した、DE10、多分散度3,440のデキストリン)とクエン酸を、一旦溶解することにより均一化した溶液を、スプレードライヤーにより粉末化し、120℃にて加熱することにより、デキストリンにクエン酸をモノエステル化(モノエステル結合:単位グルコースあたり0.14)させた。また、未反応クエン酸は膜分画装置を用い、クロスフロー法を行うことにより除去した。このように精製されたデキストリンクエン酸エステルは、再度スプレー乾燥機にて粉末化させた。このデキストリンクエン酸エステルは100g当たり、0.15当量のカルボン酸残基を有している。

30

【0021】

カプリル酸モノグリセリド(太陽化学株式会社製“サンソフトNo.700P-2”)33gをジメチルスルホキシド60mLに溶解させ、還流管をとりつけた三口フラスコに入れた。さらに、モレキュラーシーブス4/10gを加え、120℃に昇温し、ジメチルスルホキシド60mLに溶解させたデキストリンクエン酸エステル20gを20分かけて反応溶液に滴下し、そのまま2時間40分保温した。反応終了後、ろ過にてモレキュラーシーブス4を除き、反応溶液に300mLのエタノールを滴々と加え、反応生成物を沈澱させた。次いで、沈澱物を吸引ろ過し、さらにエタノールで洗浄した結果、16gの反応混合物が得られた。試料をアルカリ加水分解後、脂肪酸を抽出し、ガスクロマトグラフィーにより分析した結果、結合クエン酸に対するモノグリセリドの結合量は8.8%であった。

40

【0022】

実施例2

カプリン酸モノグリセリド(太陽化学株式会社製“サンソフトNo.760”)38gをジメチルスルホキシド60mLに溶解させ、還流管をとりつけた三口フラスコに入れた。さらに、モレキュラーシーブス4/10gを加え、120℃に昇温し、ジメチルスルホキシド60mLに溶解させた実施例1で得たデキストリンクエン酸エステル20gを20分かけて反応溶液に滴下し、そのまま2時間40分保温した。反応終了後、ろ過にてモレキュラーシーブス4を除き、反応溶液に300mLのエタノールを滴々と加え、反応生成物を沈澱させた。次いで、沈澱物を吸引ろ過し、さらにエタノールで洗浄した結果、1

50

1 g の反応混合物が得られた。試料をアルカリ加水分解後、脂肪酸を抽出し、ガスクロマトグラフィーにより分析した結果、結合クエン酸に対するモノグリセリドの結合量は 11 % であった。

【0023】

実施例 3

ラウリン酸モノグリセリド（太陽化学株式会社製“サンソフト No. 750”）42 g をジメチルスルホキシド 60 mL に溶解させ、還流管をとりつけた三口フラスコに入れた。さらに、モレキュラーシーブス 4 10 g を加え、120 に昇温し、ジメチルスルホキシド 60 mL に溶解させた実施例 1 で得たデキストリンクエン酸エステル 20 g を 20 分かけて反応溶液に滴下し、そのまま 2 時間 40 分保温した。反応終了後、ろ過にてモレキュラーシーブス 4 を除き、反応溶液に 300 mL のエタノールを滴々と加え、反応生成物を沈澱させた。次いで、沈澱物を吸引ろ過し、さらにエタノールで洗浄した結果、11 g の反応混合物が得られた。試料をアルカリ加水分解後、脂肪酸を抽出し、ガスクロマトグラフィーにより分析した結果、結合クエン酸に対するモノグリセリドの結合量は 8.7 % であった。さらに、得られた反応混合物を（株）東ソー製 TSK gel G6000 PW + G3000 PW + G2500 PW による、イオン排除クロマトグラフィー（移動相；水）を用いて精製を行い、ラウリン酸モノグリセリドが結合したデキストリンクエン酸エステルと未反応デキストリンクエン酸エステルを分離した。この精製されたラウリン酸モノグリセリドが結合したデキストリンクエン酸エステル 1 g を 0.5 M トリス緩衝液（pH 10.8）にてアルカリ加水分解後、等量の酢酸エチルを添加し攪拌後、水層を高速液体クロマトグラフィーにて、酢酸エチル層をガスクロマトグラフィーにて内容を分析した。なお、高速液体クロマトグラフィーに使用したカラムは、昭和電工（株）製 Shodex RS-pak KC-811（H⁺型）、移動相は、15 mM HClO₄ であった。また、ガスクロマトグラフのカラムは、ジーエルサイエンス（株）製 TC-FFAP であった。

結果、水層には、デキストリン、クエン酸、グリセロールが確認され、酢酸エチル層にはラウリン酸が確認され、含有量は下記表 1 の通りであった。

【0024】

【表 1】

表 1

	総重量 (mg)	濃度 (mmol)
デキストリン	682.2	0.341*
クエン酸	165.3	0.861
グリセロール	41.5	0.451
ラウリン酸	88.6	0.442
計	977.6	—

*デキストリン中のグルコース重合度を、12（分子量：2000）とした。

【0025】

上記の結果よりラウリン酸モノグリセリドとデキストリンクエン酸エステルの加熱反応により得られた反応生成物は、デキストリン、クエン酸、グリセロール、ラウリン酸からなる化合物であることが確認され、グリセロールとラウリン酸の濃度より結合したラウリン酸モノグリセリドの濃度は約 0.4 mmol であり、結合クエン酸に対するラウリン酸モノグリセリドの結合量は 50 % であった。

また、デキストリン 1 分子当たり、平均約 2.5 分子のクエン酸が結合していることが示唆された。

【0026】

実施例 4

ミリスチン酸モノグリセリド（太陽化学株式会社製“サンソフト No. 8002”）46 g をジメチルスルホキシド 110 mL に溶解させ、還流管をとりつけた三口フラスコに

入れた。さらに、モレキュラーシーブス4 10 gを加え、120 に昇温し、ジメチルスルホキシド60 mLに溶解させた実施例1で得たデキストリンクエン酸エステル20 gを20分かけて反応溶液に滴下し、そのまま2時間40分保温した。反応終了後、ろ過にてモレキュラーシーブス4を除き、反応溶液に600 mLのエタノールを滴々と加え、反応生成物を沈澱させた。次いで、沈澱物を吸引ろ過し、さらにエタノールで洗浄した結果、12 gの反応混合物が得られた。試料をアルカリ加水分解後、脂肪酸を抽出し、ガスクロマトグラフィーにより分析した結果、結合クエン酸に対するモノグリセリドの結合量は7.4%であった。

【0027】

実施例5

デキストリン（松谷化学工業株式会社製H-PDX:DE10のデキストリンの水素添加物）とクエン酸を、一旦溶解することにより均一化した溶液を、スプレードライヤーにより粉末化し、120 にて加熱することにより、デキストリンにクエン酸をモノエステル化（モノエステル結合：単位グルコースあたり0.14）させた。また、未反応クエン酸は膜分画装置を用い、クロスフロー法を行うことにより除去した。このように精製されたデキストリンクエン酸エステルは、再度スプレー乾燥機にて粉末化させた。

ミリスチン酸モノグリセリド（太陽化学株式会社製“サンソフトNo.8002”）44 gをジメチルスルホキシド110 mLに溶解させ、還流管をとりつけた三口フラスコに入れた。さらに、モレキュラーシーブス4 10 gを加え、120 に昇温し、ジメチルスルホキシド60 mLに溶解させたデキストリンクエン酸エステル20 gを20分かけて反応溶液に滴下し、そのまま2時間40分保温した。反応終了後、ろ過にてモレキュラーシーブス4を除き、反応溶液に600 mLのエタノールを滴々と加え、反応生成物を沈澱させた。次いで、沈澱物を吸引ろ過し、さらにエタノールで洗浄した結果、12 gの反応混合物が得られた。

【0028】

実施例6

デキストリン（松谷化学工業株式会社製Fibersol-2:DE10の分岐構造の発達した難消化性澱粉分解物）とクエン酸を、一旦溶解することにより均一化した溶液を、スプレードライヤーにより粉末化し、120 にて加熱することにより、デキストリンにクエン酸をモノエステル化（モノエステル結合：単位グルコースあたり0.11）させた。また、未反応クエン酸は膜分画装置を用い、クロスフロー法を行うことにより除去した。このように精製されたデキストリンクエン酸エステルは、再度スプレー乾燥機にて粉末化させた。

ミリスチン酸モノグリセリド（太陽化学株式会社製“サンソフトNo.8002”）46 gをジメチルスルホキシド110 mLに溶解させ、還流管をとりつけた三口フラスコに入れた。さらに、モレキュラーシーブス4 10 gを加え、120 に昇温し、ジメチルスルホキシド60 mLに溶解させたデキストリンクエン酸エステル26 gを20分かけて反応溶液に滴下し、そのまま2時間40分保温した。反応終了後、ろ過にてモレキュラーシーブス4を除き、反応溶液に600 mLのエタノールを滴々と加え、反応生成物を沈澱させた。次いで、沈澱物を吸引ろ過し、さらにエタノールで洗浄した結果、13 gの反応混合物が得られた。

【0029】

実施例7

クエン酸オレイン酸モノグリセリド（理研ビタミン株式会社製“ボエムK-37V”）27 gをジメチルスルホキシド60 mLに溶解させ、還流管をとりつけた三口フラスコに入れた。同時にデキストリン（松谷化学工業株式会社製H-PDX:DE10のデキストリンの水素添加物）39 gをジメチルスルホキシド90 mLに溶解させた溶液と、モレキュラーシーブス4（15 g）を加え、120 に昇温し、3時間保温した。反応終了後、ろ過にてモレキュラーシーブス4を除き、反応溶液に400 mLのエタノールを滴々と加え、反応生成物を沈澱させた。次いで、沈澱物を吸引ろ過し、さらにエタノールで洗

10

20

30

40

50

浄した結果、13 g の反応混合物が得られた。試料をアルカリ加水分解後、脂肪酸を抽出し、ガスクロマトグラフィーにより分析した結果、クエン酸オレイン酸モノグリセリドは、グルコース環に対して0.21%結合していることが分かった。

【0030】

実施例 8

実施例 1 で得たデキストリンクエン酸エステルとミリスチン酸モノグリセリド（太陽化学株式会社製“サンソフト No. 8002”）をモル比 1 : 5 で 50% v/v エタノール中にて混合・均一化し、次いでスプレー式乾燥機により、熱風温度（送風口 160 - 排風口 90）にて、噴霧乾燥し、均一化粉末を調製した。また調製した均一化粉末を、オイルバス式加熱装置にて 120、5 時間加熱を行った。未反応ミリスチン酸モノグリセリドを除去するため、混合物を一旦ジメチルスルホキシドに溶解し、そこにエタノールを加え、未反応ミリスチン酸モノグリセリドをエタノールに溶解させ、目的の反応混合物を沈澱させた。

10

【0031】

実施例 9

デキストリン（松谷化学工業株式会社製 H-PDX : DE10 のデキストリンの水素添加物：分子量を 1640 とする。）とクエン酸オレイン酸モノグリセリド（理研ビタミン株式会社製“ポエム K-37V”）をモル比 1 : 2 で 40% v/v エタノール中にて混合・均一化し、次いでスプレー式乾燥機により、熱風温度（送風口 160 - 排風口 90）にて、噴霧乾燥し、均一化粉末を調製した。調製した均一化粉末を、オイルバス式加熱装置にて 120、5 時間加熱を行いエステル化反応をさらに進行させた。未反応クエン酸オレイン酸モノグリセリドを除去するため、混合物を一旦ジメチルスルホキシドに溶解し、そこにエタノールを加え、未反応クエン酸オレイン酸モノグリセリドをエタノールに溶解させ、目的の反応混合物を沈澱させた。

20

【0032】

実施例 10

n-デシルアルコール 24 g をジメチルスルホキシド 60 mL に溶解させ、還流管をとりつけた三口フラスコに入れた。さらに、モレキュラーシーブス 4 10 g を加え、120 に昇温し、ジメチルスルホキシド 60 mL に溶解させた実施例 1 で得たデキストリンクエン酸エステル 20 g を 20 分かけて反応溶液に滴下し、そのまま 2 時間 40 分保温した。反応終了後、ろ過にてモレキュラーシーブス 4 を除き、反応溶液に 300 mL のエタノールを滴々と加え、反応生成物を沈澱させた。次いで、沈澱物を吸引ろ過し、さらにエタノールで洗浄した結果、9.8 g の反応混合物が得られた。

30

【0033】

実施例 11

ラウリルアルコール 29 g をジメチルスルホキシド 60 mL に溶解させ、還流管をとりつけた三口フラスコに入れた。さらに、モレキュラーシーブス 4 10 g を加え、120 に昇温し、ジメチルスルホキシド 60 mL に溶解させた実施例 1 で得たデキストリンクエン酸エステル 20 g を 20 分かけて反応溶液に滴下し、そのまま 2 時間 40 分保温した。反応終了後、ろ過にてモレキュラーシーブス 4 を除き、反応溶液に 300 mL のエタノールを滴々と加え、反応生成物を沈澱させた。次いで、沈澱物を吸引ろ過し、さらにエタノールで洗浄した結果、8.4 g の反応混合物が得られた。

40

【0034】

実施例 12

ミリスチルアルコール 33 g をジメチルスルホキシド 80 mL に溶解させ、還流管をとりつけた三口フラスコに入れた。さらに、モレキュラーシーブス 4 10 g を加え、120 に昇温し、ジメチルスルホキシド 60 mL に溶解させた実施例 1 で得たデキストリンクエン酸エステル 20 g を 20 分かけて反応溶液に滴下し、そのまま 2 時間 40 分保温した。反応終了後、ろ過にてモレキュラーシーブス 4 を除き、反応溶液に 300 mL のエタノールを滴々と加え、反応生成物を沈澱させた。次いで、沈澱物を吸引ろ過し、さらに

50

エタノールで洗浄した結果、4.7 g の反応混合物が得られた。

【0035】

実施例 13

セチルアルコール 37 g とジメチルスルホキシド 60 mL を、還流管をとりつけた三口フラスコに入れた。さらに、モレキュラーシーブス 410 g を加え、120 に昇温し、ジメチルスルホキシド 60 mL に溶解させた実施例 1 で得たデキストリンクエン酸エステル 20 g を 20 分かけて反応溶液に滴下し、そのまま 2 時間 40 分保温した。反応終了後、ろ過にてモレキュラーシーブス 4 を除き、反応溶液に 300 mL のエタノールを滴々と加え、反応生成物を沈澱させた。次いで、沈澱物を吸引ろ過し、さらにエタノールで洗浄した結果、7.4 g の反応混合物が得られた。

10

【0036】

実施例 14

ステアリルアルコール 41 g とジメチルスルホキシド 60 mL を、還流管をとりつけた三口フラスコに入れた。さらに、モレキュラーシーブス 410 g を加え、120 に昇温し、ジメチルスルホキシド 60 mL に溶解させた実施例 1 で得たデキストリンクエン酸エステル 20 g を 20 分かけて反応溶液に滴下し、そのまま 2 時間 40 分保温した。反応終了後、ろ過にてモレキュラーシーブス 4 を除き、反応溶液に 600 mL のエタノールを滴々と加え、反応生成物を沈澱させた。次いで、沈澱物を吸引ろ過し、さらにエタノールで洗浄した結果、12.5 g の反応混合物が得られた。

20

【0037】

界面活性剤の性質 - 1

実施例 1 ~ 14 により製造した界面活性剤の水に対する溶解性、乳化物の耐酸性、耐塩性を次のようにして評価した。結果を表 2 に示す。

処方 1 に示す乳化安定性は、水 14.9 g に、試料を 0.3 g 溶解し、流動パラフィン 14.9 g を添加して、これをホモジナイザーにて一定時間 (120 秒) 攪拌し、乳化組成物を調製し、これを 50 mL 共栓比色管に採取し、室温で放置し、一時間後の様子を肉眼で観察する。pH 調整は水酸化ナトリウム、及び塩酸にて行う。

処方 2 に示す乳化安定性は、10% 塩化ナトリウム溶液 14.9 g に、試料を 0.3 g 溶解し、流動パラフィン 14.9 g を添加して、これをホモジナイザーにて一定時間 (120 秒) 攪拌し、乳化組成物を調製し、これを 50 mL 共栓比色管に採取し、室温で放置し、一時間後の様子を肉眼で観察する。pH 調整は水酸化ナトリウム、及び塩酸にて行う。

30

【0038】

乳化安定性評価

- ：ほとんど分離はみられない (乳化層のみ)
- ：水層が分離 (水層及び乳化層)
- ：水層、油層とも分離しているが乳化層もみられる (水層、油層及び乳化層)
- ×：完全に分離 (水層及び油層のみで乳化層はみられない)

40

【 0 0 3 9 】

【表 2】

表 2

		乳化安定性		水溶解性
		処方 1	処方 2	(20 % w/v)
実施例 1	pH 3	◎	◎	溶解
	pH 6	◎	◎	
実施例 2	pH 3	◎	◎	溶解
	pH 6	◎	◎	
実施例 3	pH 3	◎	◎	分散
	pH 6	◎	◎	
実施例 4	pH 3	◎	◎	分散
	pH 6	◎	◎	
実施例 5	pH 3	◎	◎	分散
	pH 6	◎	◎	
実施例 6	pH 3	◎	○	分散
	pH 6	◎	○	
実施例 7	pH 3	◎	○	溶解
	pH 6	◎	○	
実施例 8	pH 3	○	○	分散
	pH 6	○	○	
実施例 9	pH 3	○	○	溶解
	pH 6	○	○	
実施例 10	pH 3	◎	◎	溶解
	pH 6	◎	◎	
実施例 11	pH 3	◎	◎	溶解
	pH 6	◎	◎	
実施例 12	pH 3	◎	◎	分散
	pH 6	△	○	
実施例 13	pH 3	◎	◎	分散
	pH 6	△	○	
実施例 14	pH 3	◎	◎	分散
	pH 6	△	○	
デキストリン	pH 3	×	×	溶解
	pH 6	×	×	
デキストリンクエン酸エステル (実施例 1 で製造したもの)	pH 3	△	△	溶解
	pH 6	×	△	
ショ糖ラウリン酸エステル	pH 3	○	○	溶解
	pH 6	◎	○	
クエン酸オレイン酸モノグリセリド	pH 3	◎	○	不溶
	pH 6	—	—	
ラウリン酸モノグリセリド	pH 3	×	×	不溶
	pH 6	×	×	
ラウリルアルコール	pH 3	×	×	不溶
	pH 6	×	×	
ポリオキシエチレンオレイルエーテル	pH 3	◎	◎	溶解
	pH 6	◎	◎	
無添加	pH 3	×	×	—
	pH 6	×	×	

【0040】

上記の乳化条件では、比較例であるデキストリン、デキストリンクエン酸エステル、脂肪酸モノグリセリド、及び高級アルコールには乳化安定性は見られなかったが、得られた

10

20

30

40

50

反応混合物（実施例１～１４）は基材に比べ、顕著な乳化安定性が確認された。また、本反応混合物は、有機酸モノグリセリドが持たない親水性を有し、さらに、ショ糖脂肪酸エステルが持たない耐酸性、耐塩性も併せ持つことが確認された。

【００４１】

界面活性剤の性質 - ２

従来から水溶性化の目的で、ポリグリセリンやポリオキシエチレンが付加された乳化剤がある。本発明の耐塩性を評価するため、２０～１００の範囲で、曇点の比較を行った。

方法として、実施例１及び１０で作った、界面活性剤含有組成物１％水溶液を加熱してゆき、濁る温度を曇点とした。１０％、２０％、３０％食塩添加のものと、添加しないものを測定した。

比較例として、デカグリセリンモノラウレート（理研ビタミン株式会社製“ポエムＪ－００２１”）及び、ポリオキシエチレン（２０）オレイルエーテルを使った。結果を表３に示す。

【００４２】

【表３】

表３

	水	10%食塩水	20%食塩水	30%食塩水
実施例１	なし	なし	なし	なし
実施例１０	なし	なし	なし	なし
デカグリセリン モノラウレート	なし	８２	７７	７０
ポリオキシエチレン(20) オレイルエーテル	なし	７５	５６	４０

【００４３】

以上から、ポリグリセリンやポリオキシエチレンが付加された乳化剤は、そのエーテル結合が温度上昇に伴い水和性を失って脱水和を起こすので、高温で次第に疎水的になることが分かる。また塩濃度の上昇に伴い、それは顕著に表れている。一方、実施例１、実施例１０に代表されるデキストリン、有機酸、脂肪酸モノグリセリドまたは高級アルコールから構成される反応混合物には、温度上昇に伴う疎水性の上昇はみられないので、幅広い温度、及び幅広い塩濃度で安定なエマルジョンを形成することが考えられる。なお、表３中の比較例として用いたデカグリセリンモノラウレート及びポリオキシエチレン（２０）オレイルエーテルに実施例１中に記載したデキストリンクエン酸エステルを添加し、同様に曇点の測定をしたが、未添加と同一温度で濁りが確認された。

【００４４】

界面活性剤の生分解性

デキストリン化合物として、デキストリンクエン酸エステルの生分解性をカルボキシメチルセルロースＮａ（ＣＭＣＮａ）と比較検討した。

両試料の生物化学的酸素要求量（ＢＯＤ）をウインクラー・アジ化ナトリウム変法を用いて測定した。

ＪＩＳ Ｋ ０１０２に従い、２０、５日間静置したとき消費される溶存酸素量よりＢＯＤを算出した。なお、植種液としては、尼崎市下水処理場の処理前の水を用い、溶存酸素の定量にはウインクラー・アジ化ナトリウム変法を適用した。各試料０．１ｇを水１００ｍｌに溶解し分析したところ、各試料に対するＢＯＤは、以下のようになった。

デキストリンクエン酸Ｎａ ２００ ｍｇ／Ｌ

カルボキシメチルセルロースＮａ（ＣＭＣ Ｎａ） ３５ ｍｇ／Ｌ

化学合成品であるＣＭＣに比べ、生物資化性が優れており、生分解性が優れていること

を示している。

従って、分子内にデキストリンクエン酸部分を有する本発明の界面活性剤は、生分解性に優れていることが示唆される。

フロントページの続き

- (72)発明者 福島 友吏子
茨城県つくば市梅園2丁目30番1号 住友化学梅園社宅 2-103
- (72)発明者 市原 敬司
兵庫県芦屋市松浜町3番6号 クララハイム松浜A棟102号
- (72)発明者 松田 功
兵庫県伊丹市野間6丁目3番3号
- (72)発明者 大隈 一裕
兵庫県三田市弥生が丘3丁目4番7号

審査官 福井 悟

- (56)参考文献 特開昭57-057702(JP,A)
特開平08-283303(JP,A)
特開昭63-132858(JP,A)
特公昭45-041600(JP,B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08B 1/00-37/18
A61K 8/00-8/99
C11D 1/00-19/00
B01F 17/00-17/56
CA/REGISTRY(STN)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)