

(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2012-106957

(P2012-106957A)

(43) 公開日 平成24年6月7日(2012.6.7)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C07C 41/36 (2006.01)	C07C 41/36	4H006
C07C 43/11 (2006.01)	C07C 43/11	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2010-257967 (P2010-257967)	(71) 出願人	000000918
(22) 出願日	平成22年11月18日 (2010.11.18)		花王株式会社
			東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1 0号
		(74) 代理人	110000084
			特許業務法人アルガ特許事務所
		(74) 代理人	100068700
			弁理士 有賀 三幸
		(74) 代理人	100077562
			弁理士 高野 登志雄
		(74) 代理人	100096736
			弁理士 中嶋 俊夫
		(74) 代理人	100117156
			弁理士 村田 正樹

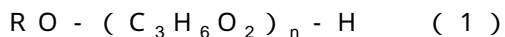
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 精製ポリグリセリルモノエーテルの製造方法

(57) 【要約】

【課題】ポリグリセリル基の重合度分布が広いポリグリセリルモノエーテルから、重合度分布の狭いポリグリセリルモノエーテルを高濃度に含む精製ポリグリセリルモノエーテルを高い回収率で製造する方法の提供。

【解決手段】一般式(1)で表される原料ポリグリセリルモノエーテルをシリカゲルに吸着させる吸着工程と、前記シリカゲルにSP値 $9.2 \sim 12 \{ (cal/cm^3)^{1/2} \}$ の範囲内にある有機溶剤を接触させて、前記シリカゲルからポリグリセリルモノエーテルを溶出させる溶出工程とを包含する、精製ポリグリセリルモノエーテルの製造方法。



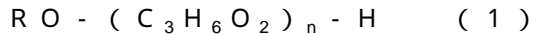
(式中、Rは炭素数6~22の炭化水素基を示し、nはグリセリンの重合度であり、1~9の数を示す。)

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式(1)で表される原料ポリグリセリルモノエーテルをシリカゲルに吸着させる吸着工程と、前記シリカゲルにSP値 $9.2 \sim 12$ [(cal/cm³)^{1/2}]の範囲内にある有機溶剤を接触させて、前記シリカゲルからポリグリセリルモノエーテルを溶出させる溶出工程とを包含する、精製ポリグリセリルモノエーテルの製造方法。



(式中、Rは炭素数6～22の炭化水素基を示し、nはグリセリンの重合度であり、1～9の数を示す。)

【請求項 2】

シリカゲルの平均細孔径が3～20nmである、請求項1記載の精製ポリグリセリルモノエーテルの製造方法。

【請求項 3】

シリカゲルの平均粒径が150～600μmである、請求項1又は2記載の精製ポリグリセリルモノエーテルの製造方法。

【請求項 4】

前記有機溶剤を、原料ポリグリセリルモノエーテルの全質量に対して3～45質量倍使用する、請求項1～3のいずれか1項記載の精製ポリグリセリルモノエーテルの製造方法。

【請求項 5】

前記有機溶剤が、ヘキサン、アセトン及びエタノールから選ばれる1種又は2種以上を含有する、請求項1～4のいずれか1項記載の精製ポリグリセリルモノエーテルの製造方法。

【請求項 6】

前記有機溶剤が、アセトンである、請求項5記載の精製ポリグリセリルモノエーテルの製造方法。

【請求項 7】

前記有機溶剤が、ヘキサン及びエタノールの混合物である、請求項5記載の精製ポリグリセリルモノエーテルの製造方法。

【請求項 8】

シリカゲルの全容量(m³)に対する、操作時間あたりの原料ポリグリセリルモノエーテルの全容量(m³/hr)の比が、0.005～1.0((m³/hr)/m³)である、請求項1～7のいずれか1項記載の精製ポリグリセリルモノエーテルの製造方法。

【請求項 9】

吸着工程と溶出工程を擬似移動床方式によって行う、請求項1～8のいずれか1項記載の精製ポリグリセリルモノエーテルの製造方法。

【請求項 10】

精製ポリグリセリルモノエーテル中、グリセリンの重合度が2～5であるポリグリセリルモノエーテルの含有量が43質量%以上である、請求項1～9のいずれか1項記載の精製ポリグリセリルモノエーテルの製造方法。

【請求項 11】

精製ポリグリセリルモノエーテル中、グリセリンの重合度が6以上であるポリグリセリルモノエーテルの含有量が35質量%以下である、請求項1～10のいずれか1項記載の精製ポリグリセリルモノエーテルの製造方法。

【請求項 12】

吸着工程前において、原料ポリグリセリルモノエーテル中のアルコールを低減する工程を包含する、請求項1～11のいずれか1項記載の精製ポリグリセリルモノエーテルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 1 】

本発明は、精製ポリグリセリルモノエーテルの製造方法に関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

ポリグリセリルエーテルは、非イオン界面活性剤として優れた機能を有しており、例えば、乳化、可溶化、分散、洗浄、起泡、消泡、浸透、抗菌等の目的で、食品、化粧品、農薬、医薬品等の分野で広く利用されている。

【 0 0 0 3 】

一般的なポリグリセリルエーテルの製造方法としては、脂肪族アルコールに触媒存在下、グリシドールを付加重合させる方法が知られている。

また、ポリグリセリルエーテルの組成を制御する方法として、エピクロロヒドリンを脂肪族アルコールに1モル付加した後、アルカリ条件下で脱塩化水素閉環し、次いで希硫酸で開環する操作を、目的のグリセリン重合度に達するまで繰り返す方法や、脂肪族アルコールにグリシジルエステルを付加重合した後、アルカリを用いて鹸化処理することによりアシル基を脱離する方法（特許文献1）、アルキルグリシジルエーテルをグリセリンと反応させ、アルキルジグリセリルエーテルを合成し、その水酸基にハロゲン化アシルを縮合させ、次いでアシル基を2個の水酸基に変換する操作を、目的の重合度に達するまで繰り返す方法（特許文献2）等が知られている。

【 0 0 0 4 】

一方、高速液体クロマトグラフィーを利用して、分子量分布の広い重合体から分子量分布の狭い化合物を選択的に分離する方法が知られている。

例えば、分子蒸留、又は陽イオン交換樹脂を充填したカラムを用いた液体クロマトグラフィーにより、ポリグリセリン反応物から低分子反応物を除去する方法（特許文献3）や、シリカゲルを充填したカラムにポリグリセリン脂肪酸エステルを吸着させた後、ヘキサン/酢酸エチルで溶出させて、高い乳化性能を有する成分を抽出する方法（特許文献4）等がある。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 5 】

【 特許文献 1 】 特開平 9 1 8 8 7 5 5 号 公 報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 1 - 1 1 4 7 2 0 号 公 報

【 特許文献 3 】 特開平 7 - 3 0 8 5 6 0 号 公 報

【 特許文献 4 】 特開 2 0 0 6 - 1 6 9 1 5 9 号 公 報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

ポリグリセリルモノエーテルは、グリセリンの重合度が異なると性質が異なり、発揮される機能も変化する。一般に、工業的に得られるポリグリセリルモノエーテルはグリセリンの重合度が異なる複数の化合物の混合物であるため、求める機能が十分に発揮できるとは限らない。このため、特定のグリセリン重合度を有するポリグリセリルモノエーテルを必要量含有する組成物が求められている。

【 0 0 0 7 】

反応により組成を制御する場合、触媒として酸を用いると、グリシドール同士の重合反応が進行し当量のポリグリセリンを生成し、他方、塩基を用いると、分子量分布の制御が難しく分子量分布の広いポリグリセリルエーテルが生成する。そのため、グリシドールに対して大過剰のアルコールを用いて、これらの反応を抑制する必要がある、生産性が低いという問題がある。

また、特許文献1及び特許文献2記載の方法は、反応操作によってポリグリセリルエーテルの組成を制御するものであるが、反応工程が煩雑になる等といった問題があり、効率的な組成制御は困難である。

10

20

30

40

50

また、蒸留操作により組成の調整を行う場合、ポリグリセリルモノエーテル中のアルコール等の未反応原料やグリセリン重合度が1の化合物は減圧下で蒸留することにより留去できるものの、グリセリン重合度が2以上のものを簡便に分離することはできなかった。

一方で、特許文献3及び特許文献4に記載の技術は、前者はポリグリセリン、後者はポリグリセリン脂肪酸エステルが分離対象成分であり、ポリグリセリルモノエーテルと相違する化合物である。一般に吸着剤による分離では、溶媒と溶質と吸着剤のバランス、及び含有する微量成分に大きな影響を受け、溶質成分が異なる場合には、従来記載の分離方法の知見を適用できるとは限らない。

【0008】

したがって、本発明の課題は、ポリグリセリル基の重合度分布が広いポリグリセリルモノエーテルから、重合度分布の狭いポリグリセリルモノエーテルを高濃度を含む精製ポリグリセリルモノエーテルを高い回収率で製造する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

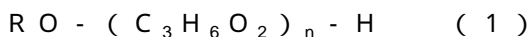
【0009】

本発明者は、鋭意検討を行ったところ、ポリグリセリルモノエーテルをシリカゲルに吸着させた後、これにSP値9.2~12〔(cal/cm³)^{1/2}〕の範囲内にある有機溶剤を通液してポリグリセリルエーテルを溶出させると、グリセリンの重合度に応じてポリグリセリルエーテルを溶出分離でき、ポリグリセリル基の重合度分布の狭いポリグリセリルモノエーテルを高い回収率で回収できることを見出した。

【0010】

すなわち、本発明は、一般式(1)で表される原料ポリグリセリルモノエーテルをシリカゲルに吸着させる吸着工程と、前記シリカゲルにSP値9.2~12〔(cal/cm³)^{1/2}〕の範囲内にある有機溶剤を接触させて、前記シリカゲルからポリグリセリルモノエーテルを溶出させる溶出工程とを包含する、精製ポリグリセリルモノエーテルの製造方法を提供するものである。

【0011】



【0012】

(式中、Rは炭素数6~22の炭化水素基を示し、nはグリセリンの重合度であり、1~9の数を示す。)

【発明の効果】

【0013】

本発明方法によれば、グリセリンの重合度に応じてポリグリセリルエーテルを溶出分離できるので、ポリグリセリル基の重合度分布の狭いポリグリセリルモノエーテルを高濃度を含む精製ポリグリセリルモノエーテルを簡便に高い回収率で得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】擬似移動床分離装置の概略構成を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

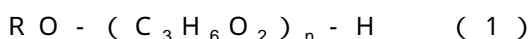
本発明においてポリグリセリルモノエーテルとは、グリセリン又はその重合物であるポリグリセリン中の水酸基の水素原子の一つが、炭素数6~22の炭化水素基で置換されてエーテル結合を形成したグリセリルモノエーテル及びポリグリセリルモノエーテルを併せての総称である。

【0016】

(原料ポリグリセリルモノエーテル)

本発明で用いられる原料ポリグリセリルモノエーテルは、下記一般式(1)

【0017】



【0018】

10

20

30

40

50

(式中、Rは炭素数6～22の炭化水素基を示し、nはグリセリンの重合度であり、1～9の数を示す。)

で表される。すなわち、グリセリンの重合度が1～9のポリグリセリルモノエーテルの混合物である。

【0019】

式(1)中、Rで示される炭素数6～22の炭化水素基としては、洗浄性や起泡性の点から、炭素数8～18の炭化水素基、更に炭素数10～16の炭化水素基、特に炭素数12～14の炭化水素基が好ましい。ここで、炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、又は芳香族炭化水素基が挙げられるが、洗浄性や起泡性の点から、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基が好ましい。具体的には、直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基若しくはアルケニル基等が挙げられる。

10

【0020】

式(1)中、 $-C_3H_6O_2-$ は、下記式(2a)及び(2b)からなる群から選ばれる1種以上の構造を挙げることができる。

【0021】

$-CH_2-CH(OH)-CH_2O-$ (2a)

$-CH_2-CH(CH_2OH)-O-$ (2b)

【0022】

原料ポリグリセリルモノエーテルにおいて、式(1)中、nで示されるグリセリンの重合度が1である化合物は0～40質量%(以下、単に「%」とする)、重合度が2である化合物は5～40%、重合度が3である化合物は5～35%、重合度が4である化合物は0～25%、重合度が5である化合物は0～20%、重合度が6以上である化合物は0～20%の範囲であることが好ましい。洗浄性の点からは、グリセリンの重合度は2～6が好ましく、2～5がより好ましく、特に3～5が好ましい。本発明の製造方法においては、条件を変更することにより、求める性能に応じて好ましい範囲を適宜変更することができる。

20

【0023】

原料ポリグリセリルモノエーテルは、特に限定されないが、例えば、アルコールと2,3-エポキシ-1-プロパノール(グリシドール)をアルカリや希土類元素の単純金属塩等の触媒の存在下で反応させることで得られる。また、特開2000-160190公報の段落0007-0011に記載の方法によっても得ることができる。

30

【0024】

反応終了後、反応液をそのまま下記吸着工程に供することができるが、反応液には、アルコール等の未反応原料が残っている場合があるため、あらかじめ、これらを低減する操作を行ってもよい。当該操作としてはろ過、蒸留、抽出等が挙げられ、なかでも蒸留操作が好ましい。未反応原料を低減することにより、本願発明における負荷を低減でき、精製ポリグリセリルモノエーテル回収率や選択性を向上させることができる。

【0025】

原料ポリグリセリルモノエーテル中のアルコールの含有量は、0～60%が好ましく、0.1～40%がより好ましく、特に1～30%であることが好ましい。

40

【0026】

また、原料ポリグリセリルモノエーテルの粘度(50)は、溶剤への溶解性若しくは拡散性を向上させ、分離効率を高めるという点から、10～500 mPa・s、特に20～300 mPa・s、さらに50～200 mPa・sであることが好ましい。

【0027】

このような原料ポリグリセリルモノエーテルから、以下の吸着工程及び溶出工程を経て、特定のグリセリン重合度を有するポリグリセリルモノエーテルの含有量を高めた、精製ポリグリセリルモノエーテルを得る。

【0028】

本願発明の吸着工程及び溶出工程は、バッチ式及び連続式のいずれにおいても実施可能

50

である。

【0029】

バッチ式の場合は、シリカゲルに原料ポリグリセリルモノエーテルを接触させ、その後、後述する有機溶剤を必要量加え、その後、有機溶剤を排出することにより行う。分離効率向上のために、シリカゲルを充填したカラムに原料ポリグリセリルモノエーテルを通液し、その後、当該カラムに後述する有機溶剤を必要量通液し、経時的に得られる画分を取得してもよい。これにより、求める組成の精製ポリグリセリルモノエーテルを得ることができる。ここで、カラム容量に対する有機溶剤の通液量の比をベッドボリューム（BV）と呼ぶ。

【0030】

連続式の場合は、シリカゲルを充填した複数のカラムに複数の導入口を設け、原料導入口からは原料ポリグリセリルモノエーテルを、溶剤導入口からは後述する有機溶剤を、それぞれ連続的に通液する。それらに加えて任意の排出口から液を循環させるための他の導入口を有していてもよい。また、当該カラムには複数の排出口を設け、組成の異なる精製ポリグリセリルモノエーテルを得ることができる。かかる操作を連続的に行うために、時間の経過に沿って原料導入口、溶剤導入口、並びに各排出口の場所を切り替える。この方式は、一般に擬似移動床方式と呼ばれる。

【0031】

（吸着工程）

本発明において吸着工程は、原料ポリグリセリルモノエーテルをシリカゲルに吸着させる工程である。

シリカゲルの平均細孔径は、3～20nm、更に5～15nm、特に6～12nm、殊更7～10nmであることが、分離性が良好な点、運転操作及び回収率改善の点から好ましい。

【0032】

また、シリカゲルの平均粒径は、150～600 μ m、更に180～500 μ m、特に200～400 μ m、殊更242～263 μ mであることが、同様な点から好ましい。また、粒径の最大値と最小値の幅（粒径分布の幅、ともいう）は100～800 μ m、更に150～600 μ m、特に180～500 μ mであることが好ましい。

平均細孔径は、水銀圧入法、又は窒素吸着法により求めることができる。平均粒径は、レーザー回折散乱法粒度分布測定装置により求めることができる。

【0033】

シリカゲルの使用量は、シリカゲルの全容量（ m^3 ）に対する、操作時間あたりの原料ポリグリセリルモノエーテルの全容量（ m^3/hr ）の比（以下、原料負荷量と呼ぶ）で規定することができる。

原料負荷量（ $(m^3/hr)/m^3$ ）＝{操作時間あたりの原料ポリグリセリルモノエーテルの全容量（ m^3/hr ）}/シリカゲルの全容量（ m^3 ）

【0034】

「操作時間あたりの原料ポリグリセリルモノエーテルの全容量」とは、バッチ式の場合は、原料ポリグリセリルモノエーテルの全容量を、原料ポリグリセリルモノエーテルを導入した後、有機溶剤を必要量導入し終わるまでの時間で除したものをいう。連続式の場合は、時間あたりの原料ポリグリセリルモノエーテルの導入容量をいう。

原料負荷量は、各成分の分離性及び生産性より、0.005～1.0（ m^3/hr ）/ m^3 が好ましく、更に0.01～0.8（ m^3/hr ）/ m^3 が好ましく、特に0.015～0.5（ m^3/hr ）/ m^3 が好ましく、殊更0.02～0.3（ m^3/hr ）/ m^3 が好ましい。

【0035】

（溶出工程）

本発明において溶出工程は、シリカゲルに吸着されたポリグリセリルモノエーテルを特定の有機溶剤で溶出する工程である。

10

20

30

40

50

本願発明で用いられる有機溶剤は、SP値が $9.2 \sim 12$ [$(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$]の範囲内にある有機溶剤である。ここで、SP値とは、溶解度パラメータを示し、例えば、「SP値基礎・応用と計算方法」(株式会社情報機構, 2005年)、Polymer handbook Third edition (A Wiley-Interscience publication, 1989)等に記載されている。また、SP値の具体的な数値が前記文献に記載されていない溶剤については、例えば、前記「SP値基礎・応用と計算方法」又はPolymer Engineering and Science, Vol. 14, No. 2, 147-154 (1974)等に記載されているFedors法を用いて、そのSP値を求めることができる。複数の溶剤を組み合わせて用いる場合は、各溶剤のSP値の体積平均値を計算することにより求める。

10

【0036】

有機溶剤(括弧内はSP値を示す)としては、例えばメチルエチルケトン(9.3)、クロロホルム(9.3)、クロロベンゼン(9.5)、アセトン(9.8)、酢酸(10.5)、2-メチル-1-プロパノール(10.5)、t-ブチルアルコール(10.6)、1-ペンタノール(10.6)、ヘキサノール(10.7)、2-ブタノール(10.8)、2-メトキシエタノール(11.4)、シクロヘキサノール(11.4)、イソプロピルアルコール(11.5)、アリルアルコール(11.8)、プロパノール(12.0)等が挙げられる。これらは、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。

20

【0037】

また、混合後の溶剤のSP値が前記範囲となるように、SP値 $9.2 \sim 12$ の範囲外にある溶剤をも適宜組み合わせて、SP値が前記範囲となるように調製して用いてもよい。かかる溶剤としては、ヘキサン(7.2)、エタノール(13.0)、及びメタノール(14.5)等が挙げられる。

【0038】

混合後の溶剤のSP値が前記範囲であって、ヘキサン、アセトン、及びエタノールから選ばれる1種又は2種以上を含有する有機溶剤が好ましい。好ましい組合せとしては、ヘキサン-エタノール、ヘキサン-アセトン、アセトン-エタノール等を挙げることができる。また、アセトン含有する有機溶剤が好ましく、特にアセトンが好ましい。

30

【0039】

有機溶剤は、重合度の大きい成分をシリカゲルに残存させてしまうことなく溶出脱離できるといふ点から 9.2 以上が好ましく、分離性が良好な点から、SP値 $9.2 \sim 11$ の溶剤を使用することが好ましく、更に $9.2 \sim 10.6$ が好ましく、特に $9.5 \sim 10.5$ が好ましい。

シリカゲルへの残存を防ぐため、 $BV = 6.1$ の通液量において、グリセリンの重合度が6以上のポリグリセリルモノエーテルを実質的に全量、好ましくは95%以上流出できることが好ましい。

【0040】

有機溶剤の使用量は、原料ポリグリセリルモノエーテルの全質量に対して3~45質量倍を用いるのが好ましく、更に4~35質量倍、特に5~25質量倍、殊更に6~15質量倍であるのが好ましい。

40

擬似移動床方式を採用する場合、有機溶剤の供給速度と原料ポリグリセリルモノエーテルの供給速度の比(U_d/U_f)は、分離性及び生産効率の点から、3~45、更に4~35、特に5~25、殊更に6~15であるのが好ましい。

【0041】

溶出した画分より有機溶剤を除去することにより、求める組成の精製ポリグリセリルモノエーテルを得ることができる。

【0042】

グリセリンの重合度が2~5、特に3~5であるポリグリセリルモノエーテルは、高い洗浄性能を示し(特開2008-255258号公報)、また、後記実施例に示すように

50

泡立ちが良好であることから、本発明においては、斯かるポリグリセリルモノエーテルを高濃度に含む画分を回収するのが好ましい。

精製ポリグリセリルモノエーテル中、グリセリンの重合度が2～5であるポリグリセリルモノエーテルの含有量は、合計で43%以上、更に45%以上、特に50%以上、殊更55%以上であるのが好ましい。上限は特に規定されるものではないが、経済性より99%以下が好ましく、95%以下がより好ましい。

また、精製ポリグリセリルモノエーテル中、グリセリンの重合度が3～5であるポリグリセリルモノエーテルの含有量は、合計で25%以上、更に40%以上、特に50%以上、殊更60%以上であるのが好ましい。上限は特に規定されるものではないが、経済性より99%以下が好ましく、95%以下がより好ましい。

【0043】

また、この精製ポリグリセリルモノエーテル中のアルコールとグリセリン重合度が1であるグリセリルモノエーテルの含有量の和は、50%以下、更に0～40%、特に0～35%、殊更0～15%であることが好ましい。

また、この精製ポリグリセリルモノエーテル中のアルコールとグリセリン重合度が1及び2であるグリセリルモノエーテルの含有量の和は、60%以下、更に0～30%、特に0～25%、殊更0～20%であることが好ましい。

また、グリセリンの重合度が6以上であるポリグリセリルモノエーテルは、35%以下、更に特に0～30%、特に0～25%、殊更0～20%であることが好ましい。

【0044】

原料ポリグリセリルモノエーテル中に含まれる、特定のグリセリン重合度を有するポリグリセリルモノエーテルに対し、精製ポリグリセリルモノエーテル中に含まれる、特定のグリセリン重合度を有するポリグリセリルモノエーテルを回収率50%以上で得ることが好ましく、特に60%以上、更に75%以上、殊更85%以上で得ることが好ましい。

【0045】

本発明方法で得られる精製ポリグリセリルモノエーテルは、非イオン界面活性剤として有用であり、例えば、乳化、可溶化、分散、洗浄、起泡、消泡、浸透、抗菌等の目的で使用することができる。

特に、グリセリンの重合度が2～5であるポリグリセリルモノエーテルを高濃度に含有する精製ポリグリセリルモノエーテルは、衣類用洗浄剤、食器用洗浄剤等の高泡性が求められる洗浄剤に有用である。

【実施例】

【0046】

[ポリグリセリルモノエーテルの分析方法]

試料を40の電気恒温乾燥機で3時間乾燥して得られた乾燥残分をガスクロマトグラフィー(GC)にて分析した。

(GC分析条件)

<前処理>

サンプル約50mgにTMS化剤(ジールサイエンス社製TMS-I)約1mLを加えて攪拌した後、シリンジフィルター(PTFE0.2mm)を通して測定サンプルを得た後、下記分析装置にて分析した。

<分析装置>機種:Agilent Technologies製のガスクロマトグラフ
(HEWLETT PACKARD 6850)

検出器: FID

カラム: DB-1HTカラム(長さ15m、内径0.25mm、膜厚0.1μm)

分析温度: 350

ガス流量: 1ml/min

注入量: 1μl

【0047】

[平均粒径の測定]

10

20

30

40

50

吸着剤の平均粒径の測定には、レーザー回折・散乱法粒度分布測定装置（LS 13320、BECKMAN COULTER）を用いた。

【0048】

[粘度の測定]

50 における粘度を、レオメーター：MCR300（Anton-Paar社製）を用いて測定した。

【0049】

[泡立ちの評価]

試料を固形分濃度1%程度になるようにアセトンで希釈した後、9mLバイアル瓶（高さ3.5cm）に5mL入れ、1分間しんとうした後、泡立ち量を定規で測定し、また泡の持続性を目視にて確認した。下記の評価基準で評点を決定した。

3：良好（しんとう直後に2mm以上の泡立ちがあり、30分後に泡が残存していた）

2：やや良好（しんとう直後に2mm以上の泡立ちがあり、30分後に泡が消失していた）

1：やや不良（しんとう直後の泡立ちが2mm未満であった）

【0050】

製造例1

ラウリルアルコール95.1g（0.50mol）、ランタントリフラート2.94g（0.0050mol）を300mL四つ口フラスコに入れ、窒素気流下、攪拌しながら90 まで昇温した。次に、その温度を保持しながらグリシドール55.56g（0.75mol）を24時間で滴下し、そのまま2時間攪拌を続け、反応生成物153.6gを得た。

この反応生成物を、以下の吸着工程の原料1として用いた。「原料1」の組成を表1に示す。

また、50 における原料1の粘度は108mPa・sであった。

【0051】

製造例2

原料1を、蒸留操作にてラウリルアルコールとグリセリン重合度1のグリセリルモノエーテルを低減させ、蒸留精製物を得た。50 における蒸留精製物の粘度は3040mPa・sであった。さらに、蒸留精製物中の溶媒濃度が20wt%になるようにアセトンを加え、50 における粘度が110mPa・sである原料2を得た。「原料2」の組成を表1に示す。

【0052】

【表1】

原料組成

		原料1	原料2
ROH	比率[%]	20.4	0.1
1GE		31.4	0.3
2GE		18.9	33.2
3GE		11.6	26.2
4GE		6.9	16.0
5GE		4.3	9.8
6GE以上		6.5	14.5

【0053】

表1より、「原料1」のアルコール及びグリセリンの重合度が1であるグリセリルモノエーテル（「ROH+1GE」）の含有比率は51.8%、グリセリンの重合度が2~5であるポリグリセリルモノエーテル（「2GE~5GE」）の含有比率は41.7%、グ

10

20

30

40

50

リセリンの重合度が6以上であるポリグリセリルモノエーテル(「6GE~」)の含有比率は6.5%であった。

「原料2」の、アルコール及びグリセリンの重合度が1であるグリセリルモノエーテル(「ROH+1GE」)の含有比率は0.4%、グリセリンの重合度が2~5であるポリグリセリルモノエーテル(「2GE~5GE」)の含有比率は85.2%、グリセリンの重合度が6以上であるポリグリセリルモノエーテル(「6GE~」)の含有比率は14.5%であった。

【0054】

実施例1

シリカゲル4B(富士シリシア化学(株)製:平均細孔径7nm)を篩(494 μ m・180 μ m)で篩うことにより、所望のシリカゲル(平均粒径263 μ m)を得た。これをカラム(内径1.0cm×高さ50cm、容積39.3mL)に充填した。

次に、「原料1」1.67mL(原料1/シリカゲルの容積比率0.0425)を、カラムに通液した。

【0055】

続いて、アセトン(SP値9.8(cal/cm³)^{1/2})を溶出液として、2mL/minにて120分間通液した。溶出液の全通液量は240mLであり、6.1BVに相当する。

流出液を時間ごとに分取し、「ROH+1GE」、「2GE~5GE」、及び「6GE~」の流出量をそれぞれ積算した。

「2GE~5GE」の回収率が0~29%未満の画分を「画分1」、「2GE~5GE」の回収率が29%~99%の画分を「画分2」、「2GE~5GE」の回収率が99%超の画分を「画分3」、とした。すなわち、画分2における「2GE~5GE」の回収率は70%である。

【0056】

実施例2

シリカゲル5D(富士シリシア化学(株)製:平均細孔径10nm)を篩(410 μ m及び180 μ m)で篩うことにより得たシリカゲル(平均粒径242 μ m)を用いた以外は、実施例1と同様の方法で「画分2」を得た。

【0057】

比較例1

合成吸着剤SP70(三菱化学(株)製:平均細孔径7nm)を篩(373 μ m及び257 μ m)で篩うことにより得た平均粒径303 μ mの吸着剤を用いた以外は、実施例1と同様の方法で「画分2」を得た。

【0058】

比較例2

オクタデシルシリル処理シリカゲルODSFS-1830FMT(オルガノ(株)製:粒子径範囲が0.4 μ m~147 μ m、平均粒径95 μ m、平均細孔径10nm)を用いた以外は、実施例1と同様の方法で「画分2」を得た。

【0059】

実施例3

ヘキサン66体積%とエタノール34体積%からなる混合溶剤(SP値9.2(cal/cm³)^{1/2})を用いた以外は、実施例1と同様の方法で「画分2」を得た。

【0060】

実施例4

ヘキサン61体積%とエタノール39体積%からなる混合溶剤(SP値9.5(cal/cm³)^{1/2})を用いた以外は、実施例1と同様の方法で「画分2」を得た。

【0061】

実施例5

ヘキサン47体積%とエタノール53体積%からなる混合溶剤(SP値10.3(cal/cm³)^{1/2})を用いた以外は、実施例1と同様の方法で「画分2」を得た。

10

20

30

40

50

$1 / \text{cm}^3)^{1/2}$) を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で「画分 2」を得た。

【0062】

実施例 6

アセトン 75 体積%とエタノール 25 体積%からなる混合溶剤 (SP 値 $10.6 (\text{cal} / \text{cm}^3)^{1/2}$) を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で「画分 2」を得た。

【0063】

比較例 3

溶出液としてエタノール (SP 値 $13.0 (\text{cal} / \text{cm}^3)^{1/2}$) を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で「画分 2」を得た。

【0064】

10

比較例 4

アセトン 34 体積%とヘキサン 66 体積%からなる混合溶剤 (SP 値 $8.1 (\text{cal} / \text{cm}^3)^{1/2}$) を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で「画分 2」を得た。

【0065】

比較例 5

溶出液として酢酸エチル (SP 値 $9.0 (\text{cal} / \text{cm}^3)^{1/2}$) を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で「画分 2」を得た。

【0066】

実施例 1 ~ 6 及び比較例 1 ~ 5 で得た「画分 2」の組成、泡立ち評価の結果、並びに有機溶剤 6.1 BV 通液時点の「6GE ~」の回収率を求めた結果を表 2 に示す。

20

【0067】

【 表 2 】

	原料1	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例3	比較例4	比較例5
溶剤 条件	溶剤1	-	-	アセトン	アセトン	アセトン	ヘキサン	ヘキサン	アセトン	エタノール	アセトン	酢酸エチル
	溶剤2	-	-	-	-	ヘキサン	ヘキサン	ヘキサン	エタノール	-	アセトン	-
	溶剤1	-	100	100	100	66	61	47	75	100	34	100
	溶剤2	-	0	0	0	34	39	53	25	0	66	0
	混合溶剤SP値	-	9.8	9.8	9.8	9.2	9.5	10.3	10.6	13.0	8.1	9.0
吸着剤 条件		-	シリカゲル	シリカゲル	合成 吸着剤	シリカゲル	シリカゲル	シリカゲル	シリカゲル	シリカゲル	シリカゲル	シリカゲル
	細孔径	-	7	10	7	7	7	7	7	7	7	7
運転条件	原料負荷量	-	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021
	[1](ROH+1GE)	51.8	32.5	40.8	56.3	34.6	35.9	42.5	45.2	51.4	3.3	6.4
	[2](2GE~5GE)	41.7	61.2	53.0	39.5	60.4	55.0	49.1	46.6	42.9	96.7	92.2
	[3](6GE~)	6.5	6.3	6.2	4.2	5.1	9.0	8.4	8.3	5.7	0.0	1.4
画分2	[2](2GE~5GE)の回収率	-	70	70	70	70	70	70	70	70	35	49
	泡立ち評価	1	2	2	1	2	2	2	2	2	-	-
6.1BV時	[3](6GE~)の回収率	-	100	100	100	100	100	100	100	100	0	15

【 0 0 6 8 】

10

20

30

40

50

表 2 より、ポリグリセリル基の重合度分布が広いポリグリセリルモノエーテルを、シリカゲルに吸着させた後、特定の S P 値を有する有機溶剤で溶出させることにより、グリセリンの重合度に応じて溶出分離され、「2 G E ~ 5 G E」を高濃度に含む、泡立ちの良い精製ポリグリセリルモノエーテルを高い回収率で製造できることが確認された。

また、溶出液を 6 . 1 B V 通液した時点における「6 G E ~」の回収率は 1 0 0 % であった。すなわち、高重合度のグリセリンを有する成分のカラムへの残留は認められず、操作性が良好であることが示された。

一方、吸着剤として合成吸着剤を用いた比較例 1、オクタデシルシリル処理シリカゲルを用いた比較例 2、及び S P 値が 1 2 よりも大きい溶剤を使用した比較例 3 では、「2 G E ~ 5 G E」の高濃度化は達成できなかった。また、S P 値が 9 . 0 以下の溶剤を用いた比較例 4 及び 5 では「2 G E ~ 5 G E」及び「6 G E ~」の回収率が低く、カラムへの残留が発生することが見出された。このため、比較例 4 及び 5 については泡立ち評価は行わなかった。

【 0 0 6 9 】

実施例 7 ~ 1 5

実施例 1 で得られたクロマトグラムから求めた平均滞留時間と分散の値を用いて、クロマト分離シミュレータ（オルガノ（株）製）による擬似移動層クロマトの組成の計算を行った。

（擬似移動床分離装置）

6 m カラム 6 本から構成される擬似移動床分離装置を構成した。概略を図 1 に示す。

6 本のカラムを、順にゾーン 1 を 1 本、ゾーン 2 を 2 本、ゾーン 3 を 2 本、ゾーン 4 を 1 本とし、図 1 のように接続する。各ゾーンの通液速度はそれぞれ $U_1 \sim U_4$ とする。

原料液は、ゾーン 2 へ通液し、その供給速度を U_f とする。溶出液はゾーン 4 へ通液し、その供給速度を U_d とする。

ゾーン 2 から流出する液は、一部をラフィネートとし、残りをゾーン 1 へ回収する。ラフィネート排出速度を U_a とする。ラフィネートはいわゆる不要成分が多く含まれる画分である。本実施例では、「R O H」、「1 G E」、「2 G E」、及び「6 G E ~」に富む画分である。

ゾーン 4 から流出する液は、一部をエクストラクトとし、残りをゾーン 3 へ回収する。エクストラクト排出速度を U_c とする。エクストラクトは求める成分が多く含まれる画分である。本実施例では、主に「3 G E」ないし「5 G E」に富む画分である。

かかる操作を連続的に行うために、切り替え時間 T_s [h r] 毎に原料導入口、溶剤導入口、及び各排出口の場所を切り替える。

以下の実施例では、 U_1 、 U_3 、 U_4 、 U_d 、及び U_c を一定にし、 U_f を変化させることで従属的に U_2 と U_a が変わる条件にてそれぞれ計算を行った。

【 0 0 7 0 】

実施例 7

原料 1 に対して実施例 1 で得られた試料から求めた平均滞留時間と分散の値（画分 1：平均滞留時間 1 6 . 5 m i n、分散 3 8 . 4 m i n² / 画分 2：平均滞留時間 2 1 . 5 m i n、分散 6 8 . 5 m i n² / 画分 3：平均滞留時間 4 7 . 3 m i n、分散 4 9 1 . 1 m i n²）を用いて、擬似移動層クロマトの組成の計算を行った。上記平均滞留時間及び分散から求められる画分 1 と画分 2 の分離度 $R_s [1]$ は 0 . 1 7、画分 2 と画分 3 の分離度 $R_s [2]$ は 0 . 4 2 である。カラム切り替え周期 T_s は 0 . 5 5 時間とした。

表 3 に示す分離条件、操作条件にて連続運転の計算を行った。原料供給速度 U_f を 0 . 6 9 m / h、 U_2 を 2 . 6 9 m / h、 U_a を 1 . 2 1 m / h とした。 $U_d / U_f = 3 . 0$ である。エクストラクト画分の分析値を、「R O H + 1 G E + 2 G E」、「3 G E ~ 5 G E」、及び「6 G E ~」に分けて表 3 に示した。エクストラクト画分中に含まれる「3 G E ~ 5 G E」成分の原料に対する回収率は 5 0 % となった。

【 0 0 7 1 】

実施例 8

10

20

30

40

50

原料供給速度 U_f を 0.41 m/h 、 U_2 を 2.41 m/h 、 U_a を 0.93 m/h とし、 $U_d / U_f = 5.0$ に変更した以外は実施例 7 と同様の条件でエクストラクト画分組成及び「3GE ~ 5GE」成分の原料に対する回収率の計算を行った。

【0072】

実施例 9

原料供給速度 U_f を 0.28 m/h 、 U_2 を 2.28 m/h 、 U_a を 0.80 m/h とし、 $U_d / U_f = 7.5$ に変更した以外は実施例 7 と同様の条件でエクストラクト画分組成及び「3GE ~ 5GE」成分の原料に対する回収率の計算を行った。

【0073】

実施例 10

原料供給速度 U_f を 0.21 m/h 、 U_2 を 2.21 m/h 、 U_a を 0.73 m/h とし、 $U_d / U_f = 10$ に変更した以外は実施例 7 と同様の条件でエクストラクト画分組成及び「3GE ~ 5GE」成分の原料に対する回収率の計算を行った。

【0074】

実施例 11

原料供給速度 U_f を 0.14 m/h 、 U_2 を 2.14 m/h 、 U_a を 0.66 m/h とし、 $U_d / U_f = 14.8$ に変更した以外は実施例 7 と同様の条件でエクストラクト画分組成及び「3GE ~ 5GE」成分の原料に対する回収率の計算を行った。

【0075】

実施例 12

原料供給速度 U_f を 0.10 m/h 、 U_2 を 2.10 m/h 、 U_a を 0.62 m/h とし、 $U_d / U_f = 20$ に変更した以外は実施例 7 と同様の条件でエクストラクト画分組成及び「3GE ~ 5GE」成分の原料に対する回収率の計算を行った。

【0076】

実施例 13

原料供給速度 U_f を 0.05 m/h 、 U_2 を 2.05 m/h 、 U_a を 0.57 m/h とし、 $U_d / U_f = 40$ に変更した以外は実施例 7 と同様の条件でエクストラクト画分組成及び「3GE ~ 5GE」成分の原料に対する回収率の計算を行った。

【0077】

実施例 14

原料 2 に対して実施例 1 と同様の操作によりクロマトグラムの平均滞留時間と分散の値を求め(画分 1 : 平均滞留時間 48.5 min 、分散 1170.9 min^2 / 画分 2 : 平均滞留時間 17.3 min 、分散 62.0 min^2 / 画分 3 : 平均滞留時間 39.7 min 、分散 441.6 min^2)、擬似移動層クロマトの組成の計算を行った。

上記平均滞留時間及び分散から求められる画分 1 と画分 2 の分離度 $R_s[1]$ は 0.37 、画分 2 と画分 3 の分離度 $R_s[2]$ は 0.39 である。計算は、カラム切り替え周期 T_s : 0.44 時間に変更した以外は、実施例 10 と同様の条件にて行った。

【0078】

実施例 7 ~ 14 で計算した「エクストラクト画分」の組成及び「3GE ~ 5GE」の回収率を表 3 に示す。

【0079】

10

20

30

40

【 表 3 】

分離 条件	溶剤		原料1	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	原料2	実施例14
	溶剤SP値	$[(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}]$	-	アセトン	アセトン	アセトン	アセトン	アセトン	アセトン	アセトン	-	アセトン
吸着剤			-	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	-	9.8
	Rs[1]	[-]	-	シカゲル	シカゲル	シカゲル	シカゲル	シカゲル	シカゲル	シカゲル	-	シカゲル
Rs[2]	[-]		-	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	-	0.17
U1	[m/h]		-	1.48	1.48	1.48	1.48	1.48	1.48	1.48	-	1.48
U2	[m/h]		-	2.69	2.41	2.28	2.21	2.14	2.10	2.05	-	2.21
U3	[m/h]		-	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	-	2.00
U4	[m/h]		-	3.55	3.55	3.55	3.55	3.55	3.55	3.55	-	3.55
Uf	[m/h]		-	0.69	0.41	0.28	0.21	0.14	0.10	0.05	-	0.21
Ud	[m/h]		-	2.07	2.07	2.07	2.07	2.07	2.07	2.07	-	2.07
Ua	[m/h]		-	1.21	0.93	0.80	0.73	0.66	0.62	0.57	-	0.73
Uc	[m/h]		-	1.55	1.55	1.55	1.55	1.55	1.55	1.55	-	1.55
Ts	[h]		-	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	-	0.44
カラム長さ	[m]		-	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	-	6.0
カラム直径	[m]		-	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	-	1.5
供給量(原料)	$[\text{m}^3/\text{h}]$		-	1.22	0.73	0.49	0.37	0.25	0.18	0.09	-	0.37
カラム容積	$[\text{m}^3]$		-	11	11	11	11	11	11	11	-	11
原料負荷量	$[(\text{m}^3/\text{hr})/\text{m}^3]$		-	0.111	0.069	0.045	0.034	0.022	0.016	0.008	-	0.034
Ud/Uf	[-]		-	3.0	5.0	7.5	10.0	14.8	20.0	40.0	-	10.0
[1](ROH+1GE+2GE)	比率[%]		70.7	8.9	10.3	11.9	13.3	15.6	17.0	20.8	33.6	11.6
[2](3GE~5GE)	比率[%]		22.8	59.4	64.1	65.5	65.7	64.9	64.0	61.7	52.0	67.8
[3](6GE~)	比率[%]		6.5	31.5	25.7	22.6	21.0	19.5	18.7	17.6	14.5	20.9
[2](3GE~5GE)回収率	[%]		-	50.0	68.0	79.0	85.0	91.0	94.0	97.0	-	85.3

10

20

30

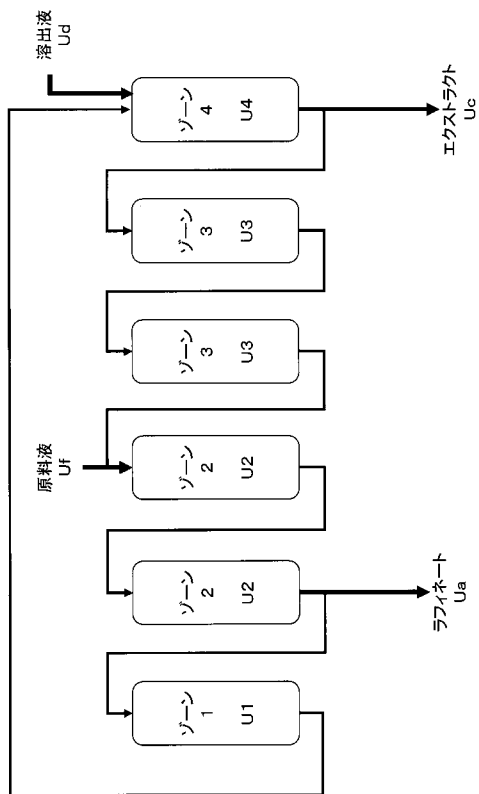
40

50

【 0 0 8 0 】

表 3 より、擬似移動層方式によりクロマト精製を行うと、グリセリンの重合度が 3 ~ 5 のポリグリセリルモノエテルを高濃度を含む精製ポリグリセリルモノエテルをより高い回収率で製造できることが確認された。また、有機溶剤の使用量を低減できることが確認された。

【 図 1 】



フロントページの続き

(74)代理人 100111028

弁理士 山本 博人

(72)発明者 杉山 征輝

茨城県神栖市東深芝 2 0 花王株式会社研究所内

Fターム(参考) 4H006 AA02 AD17 BB11 BB14 BB16 BC50 BD80 GP01 GP10