

PCT

世界知的所有権機

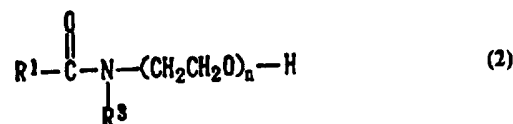
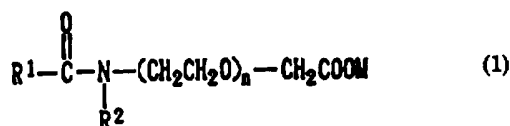
国際事務

特許協力条約に基づいて公開



WO 9605282A1

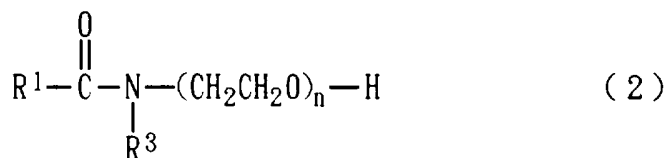
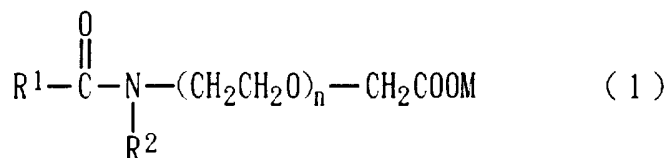
(51) 国際特許分類6 C11D 1/94, 1/06, 1/72, A61K 7/02, 7/075, 7/50	A1	(11) 国際公開番号 WO96/05282 (43) 国際公開日 1996年2月22日(22.02.96)
(21) 国際出願番号 PCT/JP95/01565 (22) 国際出願日 1995年8月7日(07.08.95) (30) 優先権データ 特願平6/188059 1994年8月10日(10.08.94) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 花王株式会社(KAO CORPORATION)[JP/JP] 〒103 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 磯部和雄(ISOBE, Kazuo)[JP/JP] 〒649-63 和歌山県和歌山市弘西674-68 Wakayama, (JP) 東 利一(AZUMA, Toshikazu)[JP/JP] 〒640 和歌山県和歌山市松江東3-3-30 Wakayama, (JP) 西川英世(NISHIKAWA, Hideyo)[JP/JP] 〒273 千葉県船橋市山手2-9-1-304 Chiba, (JP) 今村 孝(IMAMURA, Takashi)[JP/JP] 〒599-02 大阪府阪南市鳥取三井13-6 Osaka, (JP)		(74) 代理人 弁理士 有賀三幸, 外(ARUGA, Mitsuyuki et al.) 〒103 東京都中央区日本橋人形町1丁目3番6号 共同ビル Tokyo, (JP) (81) 指定国 US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title : DETERGENT COMPOSITION**(54) 発明の名称** 洗浄剤組成物**(57) Abstract**

A detergent composition containing (A) an amide ether derivative mixture containing at least 50 wt.% in total, based on the solid component, of (1) an amide ether carboxylic acid or a salt thereof and (2) an amide ether in a weight ratio, (1)/(2), of 99:1 to 10:90 and further containing at most 5 wt.% based on the solid component, of a glycerol derivative, and (B) an amphoteric surfactant. In Formulae (1), (2) and (3) R¹ is C₅-C₂₃ alkyl, alkenyl or phenyl substituted by C₅-C₂₃ alkyl; R² is H, -(C₂H₄O)_nCH₂COOM, -(C₂H₄O)_mH or C₁-C₃ alkyl; M is H, alkali metal cation, etc.; n and m are each a number of 1 to 20; R³ is H, -(C₂H₄O)_mH or C₁-C₃ alkyl; and R⁴ is H, -(C₂H₄O)_nCH₂COOM or -(C₂H₄O)_mH. The composition is lowly irritative and highly foaming and gives creamy foams.

(57) 要約

(A)アミドエーテルカルボン酸又はその塩(1)及びアミドエーテル(2)を、(1) : (2) = 99 : 1 ~ 10 : 90の重量比で固形分中に合計50wt%以上含有し、かつグリセリン誘導体(3)の含有率が固形分中の5wt%以下であるアミドエーテル誘導体混合物、並びに(B)両性界面活性剤を含有する洗浄剤組成物。



(R¹はC 5 ~ 23のアルキル基、アルケニル基又は当該アルキル基で置換されたフェニル基 ; R²はH、-(C₂H₄O)_nCH₂COOM、-(C₂H₄O)_mH又はC 1 ~ 3のアルキル基 ; MはH、アルカリ金属等のカチオン ; n及びmは1 ~ 20の数 ; R³はH、-(C₂H₄O)_mH又はC 1 ~ 3のアルキル基 ; R⁴はH、-(C₂H₄O)_nCH₂COOM又は-(C₂H₄O)_mH)、この組成物は、低刺激、高起泡性で泡質がクリーミィである。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DK	デンマーク	LK	スリランカ	PT	ポルトガル
AM	アルメニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RO	ルーマニア
AT	オーストリア	ES	スペイン	LS	レソト	RU	ロシア連邦
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スーダン
AZ	アゼルバイジャン	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GB	イギリス	MC	モナコ	SI	スロヴェニア
BF	ブルキナ・ファソ	GE	グルジア	MD	モルドバ	SK	スロヴァキア共和国
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SN	セネガル
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴ	SZ	スワジランド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー		スラヴィア共和国	TD	チャード
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	ML	マリ	TG	トーゴ
CA	カナダ	IS	アイスランド	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CF	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	MR	モーリタニア	TM	トルクメニスタン
CG	コンゴ	JP	日本	MW	マラウイ	TR	トルコ
CH	スイス	KE	ケニア	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CI	コート・ジボアール	KG	キルギスタン	NE	ニジェール	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	UG	ウガンダ
CN	中国	KR	大韓民国	NO	ノルウェー	US	米国
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	NZ	ニュージーランド	UZ	ウズベキスタン共和国
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド	VN	ヴィエトナム

明 細 書

洗浄剤組成物

技術分野

本発明は洗浄剤組成物に関し、更に詳細には、皮膚等に対する刺激が少なく、起泡性に優れ、かつ泡質がクリーミーな洗浄剤組成物に関する。

背景技術

従来、洗浄剤用界面活性剤として、高起泡性という特長を有するアルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩等のアニオン界面活性剤が広く用いられている。しかし、これらのアニオン界面活性剤は、程度の差はあるがいずれも皮膚刺激性を有し、連用すると皮膚を荒らすという問題がある。

また、洗浄剤用界面活性剤として、皮膚や眼粘膜に対する刺激が低いという特長を有するアミドアミノ酸型界面活性剤、カルボベタイン、スルホベタイン、イミダゾリニウムベタイン等の両性界面活性剤も広く用いられている。しかし、これらの両性界面活性剤は、洗浄剤組成物に要求される必須性能である洗浄性及び起泡性が劣ることを始めいくつかの難点があり、主たる活性剤として使用することは困難であった。

そこで、アニオン界面活性剤と両性界面活性剤との併用により、低刺激性と高起泡性の両立が図られているが、刺激性の根本的な改善にならないのは明らかである。

また、低刺激性の界面活性剤として、アルキルサッカライド系界面活性剤、スルホコハク酸系界面活性剤、エーテルカルボン酸系界面活性剤、アミドエーテルカルボン酸系界面活性剤等が知られている。しかし、アルキルサッカライド系界面活性剤は高起泡性であるが、洗浄時やすすぎ時のキシミ等が強く、このためカチオンポリマー等のコンディショニング剤と併用する方法（特開平2-42013号公報）等が提案されてはいるものの、シャンプー等に多量に配合するのは技術的に

容易ではない。また、スルホコハク酸系界面活性剤は単独では起泡性に乏しく他の界面活性剤と併用する方法（特開平2-218797号公報）等が提案されており、実用上も他の界面活性剤と組合わせて用いられることが多い。更に、市販されているエーテルカルボン酸系界面活性剤やアミドエーテルカルボン酸系界面活性剤も起泡性に乏しく、高起泡性が求められる洗浄剤では、補助界面活性剤として使用されるにとどまっている。

このアミドエーテルカルボン酸系界面活性剤は、ドイツ Chem Y社より「Akypo」の商品名で市販されており、このものにはアミドエーテルカルボン酸、その原料であるアミドエーテルのほか、原料に由来する不純物であるポリオキシエチレングリセリルエーテル、ポリオキシエチレングリセリルエーテルカルボン酸、無機塩類等が含まれている。

これまでにアミドエーテルカルボン酸系界面活性剤の洗浄剤への応用に関して知られている技術としては、アミドエーテルカルボン酸を含有する化粧品組成物（ヨーロッパ特許第102118号公報）、アミドエーテルカルボン酸系界面活性剤とポリオキシエチレンアルキル硫酸エステルとを組合せた洗浄剤組成物（ヨーロッパ特許第215504号公報）、油脂を出発原料として製造したアミドエーテルカルボン酸と、それを含有する洗浄剤（特開昭63-291996号公報，ヨーロッパ特許第219893号公報）、石鹼を主成分としてアミドエーテルカルボン酸やアルキルエーテルカルボン酸塩を配合した洗浄剤（米国特許第4865757号明細書）等が挙げられる。

しかしながら、これらの洗浄剤は、いずれも起泡性の点で未だ満足できるものではなかった。従って、皮膚等に低刺激で、高起泡性の洗浄剤の開発が望まれていた。

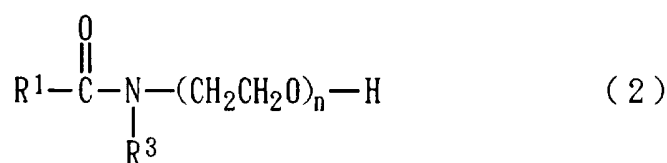
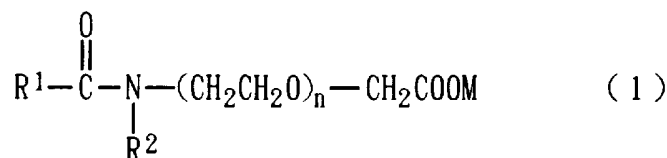
かかる実情において本発明者らは、アミドエーテルカルボン酸を含む洗浄剤について検討を行った結果、原料に由来する不純物であるポリオキシエチレングリセリルエーテルやポリオキシエチレングリセリルエーテルカルボン酸を多量に含んだもの、又は純粋なアミドエーテルカルボン酸そのものでは起泡性が劣ることが判明した。そして更に検討を重ねた結果、特定の比率でアミドエーテルを含み、かつグリセリン誘導体の含有量が一定比率以下であるアミドエーテル誘導体混合

物と、両性界面活性剤とを併用すれば、皮膚等に低刺激で、速泡性に優れ、高起泡性で泡質のクリーミィな洗浄剤が得られることを見出し、本発明を完成した。

発明の開示

すなわち本発明は、次の成分(A)及び(B)を含有する洗浄剤組成物に係るものである。

(A)一般式(1)で表されるアミドエーテルカルボン酸又はその塩及び一般式(2)で表されるアミドエーテルを、(1):(2)=99:1～1:9の重量比で固形分中に合計50重量%以上含有し、かつ一般式(3)で表されるグリセリン誘導体の含有率が固形分中の5重量%以下であるアミドエーテル誘導体混合物



(式中、 R^1 は炭素数5～23の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基もしくはアルケニル基又はそのようなアルキル基で置換されたフェニル基を示し、 R^2 は水素原子、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{COOM}$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$ 又は炭素数1～3のアルキル基を示し、 M は水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、アルカノールアミン又は塩基性アミノ酸を示し、 n 及び m は同一でも異なってもよくそれぞれ1～20の数値を示し、 R^3 は水素原子、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$ 又は炭素数1～3のアルキル基を示し、 R^4 は水素原子、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{COOM}$ 又は $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$ を示す。一般式(1)、(2)及び(3)相互における R^1 、 M 、 n 及び m は同一でも異なってもよ

い。)

(B)両性界面活性剤

発明を実施するための最良の形態

本発明に用いられる(A)成分であるアミドエーテル誘導体混合物において、一般式(1)又は(2)中、 R^1 としては、炭素数7～17のアルキル基もしくはアルケニル基、又はこのようなアルキル基で置換されたフェニル基が好ましく、例えばヘプチル基、ノニル基、ウンデシル基、トリデシル基、ペンタデシル基、ヘプタデシル基、ヘプタデセニル基等がより好ましく、特にウンデシル基及びトリデシル基が好ましい。 R^2 としては、水素原子又は炭素数1～3のアルキル基が好ましく、 n 及び m としては、1～15、更に1～10、特に2～7の数が好ましい。 M としては、例えばナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、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、アルギニン、リジン等が挙げられ、このうちナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムが特に好ましい。

(A)成分におけるアミドエーテルカルボン酸又はその塩(1)としては、一般式(1)に包含される種々の化合物が例示できるが、好ましい具体例としては、ラウリン酸モノエタノールアミドポリオキシエチレンエーテル酢酸($n=1\sim10$)、ミリスチン酸モノエタノールアミドポリオキシエチレンエーテル酢酸($n=1\sim10$)、パルミチン酸モノエタノールアミドポリオキシエチレンエーテル酢酸($n=1\sim10$)、ステアリン酸モノエタノールアミドポリオキシエチレンエーテル酢酸($n=1\sim10$)等又はそれらの塩が挙げられ、特に好ましい具体例としてはラウリン酸モノエタノールアミドポリオキシエチレンエーテル酢酸($n=2\sim7$)及びミリスチン酸モノエタノールアミドポリオキシエチレンエーテル酢酸($n=2\sim7$)が挙げられる。

(A)成分におけるアミドエーテル(2)としては、一般式(2)に包含される種々の化合物が例示できるが、好ましい具体例としては、ラウリン酸モノエタノールアミドポリオキシエチレンエーテル($n=1\sim10$)、ミリスチン酸モノエタノールアミドポリオキシエチレンエーテル($n=1\sim10$)、パルミチン酸モノエタノール

ルアミドポリオキシエチレンエーテル ($n = 1 \sim 10$)、ステアリン酸モノエタノールアミドポリオキシエチレンエーテル ($n = 1 \sim 10$) 等が挙げられ、特に好ましい具体例としてはラウリン酸モノエタノールアミドポリオキシエチレンエーテル ($n = 2 \sim 7$) 及びミリスチン酸モノエタノールアミドポリオキシエチレンエーテル ($n = 2 \sim 7$) が挙げられる。

(A)成分のアミドエーテル誘導体混合物中のアミドエーテルカルボン酸又はその塩(1)及びアミドエーテル(2)の合計含有率は、(A)成分の固形分中に50～100重量%であることが好適であり、60重量%以上、更に70重量%以上、特に80重量%以上であることが好ましい。

また(A)成分中に含まれるアミドエーテルカルボン酸又はその塩(1)とアミドエーテル(2)との重量比は、(1) : (2) = 99 : 1 ～ 10 : 90であることが必要であり、95 : 5 ～ 60 : 40、特に92 : 8 ～ 70 : 30であることが好ましい。アミドエーテル(2)の比率が該範囲に満たないと(1重量%未満)起泡性に劣り、また該範囲を超えると(90重量%を超えると)泡立て時及びすすぎ時のキシミが強く、好ましくない。

更に、(A)成分中のグリセリン誘導体(3)の含有率は、(A)成分の固形分中に5重量%以下であることが好ましく、3重量%以下、特に実質上含まれないことが好ましい。グリセリン誘導体(3)の含有率が固形分中の5重量%を超えると、起泡性が低下する傾向となる。また、(A)成分中のグリセリン誘導体(3)以外の不純物である塩化ナトリウム等の無機塩の含有率は少ない方が好ましい。

(A)成分であるアミドエーテル誘導体混合物の製造方法は特に限定されるものではなく、アミドエーテルの一部を反応させてアミドエーテルカルボン酸を得ることにより直接製造することもでき、またアミドエーテルカルボン酸にアミドエーテルを後添加することもできる。アミドエーテル誘導体混合物を合成する方法としては、脂肪酸メチルエステル等の脂肪酸低級アルコールエステルを出発原料としてアルカノールアミドをつくる方法、油脂を出発原料としてアルカノールアミドをつくる方法、脂肪酸を出発原料としてアルカノールアミドをつくる方法等が挙げられる。このうち、脂肪酸メチルエステル等の脂肪酸低級アルコールエステルを出発原料として製造する方法が、着色も少なく、不純物であるグリセリン

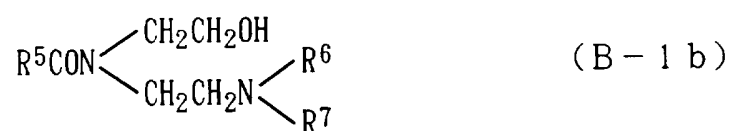
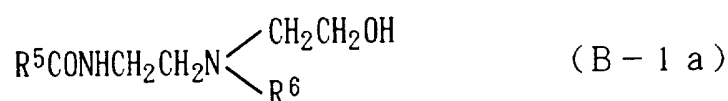
誘導体も実質上含まれないため好ましい。他の方法、例えば、ヤシ油脂肪酸組成の油脂を出発原料とし、直接アルカノールアミドとした後アルコキシレート化及びカルボキシメチル化する方法の場合、油脂に由来するグリセリン誘導体が多く生成し化合物(1)及び(2)の収率が低くなるため、実用上好ましくない。(A)成分のアミドエーテル誘導体混合物中のアミドエーテルカルボン酸(1)とアミドエーテル(2)の比率は、アミドエーテル(2)にモノハロ酢酸アルカリ塩等を反応させる際のモル比や混合方法等の反応条件を選択することによって調整することができる。

これらの(A)成分は、単独で又は2種以上を組合せて使用することができる。また本発明の洗浄剤組成物中への(A)成分の配合量は特に限定されるものではないが、起泡性の観点から3重量%以上が好ましく、3～30重量%がより好ましく、5～20重量%が特に好ましい。

本発明に用いられる(B)成分である両性界面活性剤としては、特に限定されず、例えばアミドアミノ酸型、カルボベタイン型、アミドベタイン型、スルホベタイン型、アミドスルホベタイン型、イミダゾリニウムベタイン型、アミノ酸型、ホスホベタイン型等が挙げられ、具体的には、例えば次の(B-1)～(B-3)に示すものが挙げられる。

(B-1) アミドアミノ酸型両性界面活性剤

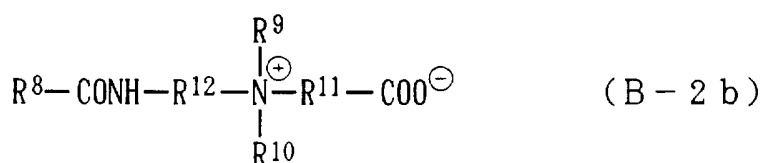
例えば、次の一般式(B-1a)又は(B-1b)に示すものが挙げられる。



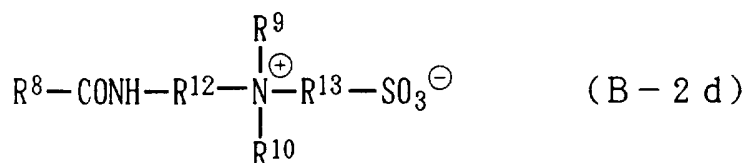
〔式中、 R^5 は炭素数7～19の飽和又は不飽和の炭化水素基を示し、 R^6 は基 $-\text{CH}_2\text{COOM}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOM}$ 又は $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SO}_3\text{M}$ (M は水素原子、アルカリ金属又はアルカノールアミン)を示し、 R^7 は水素原子又は基 $-\text{CH}_2\text{COOM}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOM}$ もしくは $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SO}_3\text{M}$ (M は上記と同じ)を示す。〕

(B-2) ベタイン型両性界面活性剤

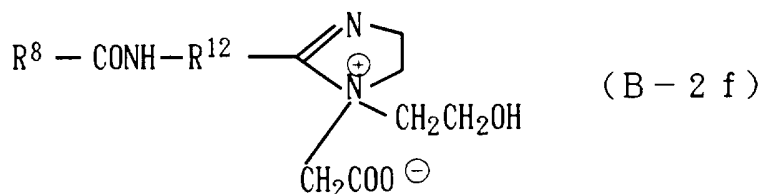
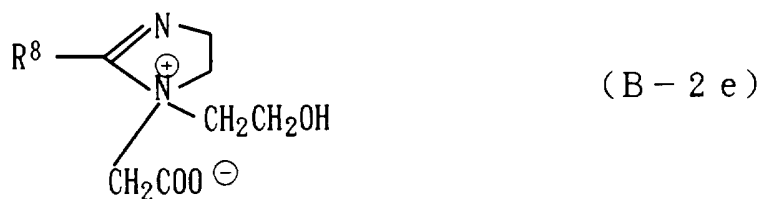
例えば、次の一般式(B-2a)で表されるカルボベタイン、一般式(B-2b)で表されるアミドベタイン、一般式(B-2c)で表されるスルホベタイン、一般式(B-2d)で表されるアミドスルホベタイン、一般式(B-2e)又は(B-2f)で表されるイミダゾリニウムベタインが挙げられる。



〔式中、 R^8 は炭素数6～22のアルキル基又はアルケニル基を示し、 R^9 及び R^{10} はそれぞれヒドロキシル基で置換されていてもよい炭素数1～5のアルキル基を示し、 R^{11} は炭素数1～6のアルキレン基又はヒドロキシアルキレン基を示し、 R^{12} は単結合又は炭素数1～5のアルキレン基を示す。〕



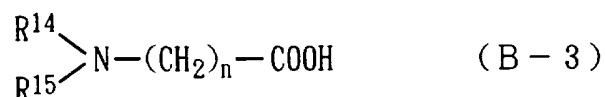
〔式中、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{12} は前記と同じ意味を示し、 R^{13} は炭素数1～4のアルキレン基又はヒドロキシアルキレン基を示す。〕



〔式中、 R^8 及び R^{12} は前記と同じ意味を示す。〕

(B-3) アミノ酸型両性界面活性剤

例えば、次の一般式(B-3)に示すものが挙げられる。



〔式中、 R^{14} は炭素数1～3のアルキル基を示し、 R^{15} は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 又は $-\text{CO}_2-$ を有していてもよい炭素数8～18の炭化水素基を示し、 n は1又は2の数を示す。〕

これら(B)成分のうち好適なものとしては、アミドアミノ酸型、カルボベタイン型、アミドベタイン型、アミドスルホベタイン型及びスルホベタイン型が挙げられ、具体的にはN-ラウロイル-N'-カルボキシメチル-N'-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン塩、ヤシ油脂肪酸アルキルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ラウリルジメチルアンモニオヒドロキシスルホベタイン、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチルアンモニオヒドロキシスルホベタイン等が挙げられる。

これらの(B)成分は、単独で又は2種以上を組合せて使用することができる。また本発明の洗浄剤組成物中への(B)成分の配合量は特に限定されるものではないが、速泡性、起泡性、泡質の観点から1重量%以上が好ましく、1～30重量%がより好ましく、1～15重量%が特に好ましい。

また、本発明の洗浄剤組成物中への(A)成分及び(B)成分の配合の比率は特に限

定されるものではないが、起泡性の観点から(A)成分を(B)成分より多く配合することが好ましい。

また、本発明の洗浄剤組成物は、従来の洗浄剤組成物に用いられている公知の酸性又はアルカリ性の薬剤により、pH 2～10、更にpH 4～8、特にpH 4～7に調整することが好ましい（pH測定条件：有効分5重量%水溶液）。

本発明の洗浄剤組成物には、上記必須成分のほかに本発明の効果を損ねない範囲で、アミドエーテルカルボン酸以外のアニオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、コンディショニング成分等の各種成分を配合することができる。

かかるアニオン界面活性剤としては、脂肪酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル酢酸塩、アルキル硫酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸塩等が挙げられ、非イオン界面活性剤としては、アルキルポリグルコシド、ショ糖脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、アルキルアミノオキサイド、脂肪酸多価アルコールエステル等が挙げられ、カチオン界面活性剤としては、直鎖もしくは分岐鎖のモノもしくはジ長鎖アルキル第4級アンモニウム塩又はモノもしくはジ長鎖アルキル第3級アミン等が挙げられ、コンディショニング成分としては、高級アルコール、シリコーン、シリコーン誘導体、ラノリン、スクワレン、炭化水素、蛋白誘導体、ポリエチレングリコールの脂肪酸エステル等の油剤、カチオン化セルロース、カチオン化グアガム、マーコート550（メルク社製）、マーコート100（メルク社製）等のカチオン化ポリマーなどが挙げられる。

また、その他洗浄剤組成物中に通常使用される成分、例えばメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシビニルポリマー、キサンタンガム等の多糖類などの水溶性高分子；ポリオキシアルキレンソルビタンエステル、ポリオキシエチレングリコールジステアレート、エタノール等の粘度調整剤；エチレンジアミン四酢酸（EDTA）、ホスホン酸塩類等のキレート剤；メチルパラベン、ブチルパラベン等の防腐剤；ビタミン又はその前駆体等の栄養成分、レシチン、ゼラチン等の動植物抽出物又はその誘導体；ナイロン、ポリエチレン等のポリマー

微粉体；グリチルリチン酸カリウム等の消炎剤；トリクロサン、トリクロロカルバン、オクトピロックス、ジンクピリチオン等の殺菌剤や抗フケ剤；ジブチルヒドロキシトルエン等の酸化防止剤；その他パール化剤、紫外線吸収剤、pH調整剤、色素、香料などを、本発明の効果を損なわない範囲で必要に応じて配合することができる。

本発明の洗浄剤組成物は、皮膚用や毛髪用の洗浄剤のほか、食器用洗浄剤、衣料用洗浄剤、フォームバス等、各種目的の洗浄剤に適用することができる。この場合、(A)成分、(B)成分及びその他の界面活性剤を合計した、全組成中における界面活性剤としての総配合量は、固形の剤型であれば30重量%以上、ペーストの剤型であれば20重量%以上、液体の剤型であれば10重量%以上とするのが好ましい。

実施例

以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

合成例1 アミドエーテルを含むアミドエーテルカルボン酸塩の合成：

ラウリン酸メチル214.4g（1モル）、モノエタノールアミン61.7g（1.02モル）及びナトリウムメトキシドの30重量%メタノール溶液15.3gを90℃、50mmHgで5時間加熱して得られた生成物に、エチレンオキサイド88.2g（2モル）を、100～110℃、ゲージ圧0～3.5気圧で導入した。

反応混合物331gを70～75℃に加熱し、モノクロル酢酸ナトリウム（SMCA）174.8g（1.5モル）及び固体水酸化ナトリウム65.2gを4時間かけて添加した。SMCA及び水酸化ナトリウムは5分割し、反応開始時及び反応開始後1、2、3、4時間目に添加した。4時間目に添加した後、1時間熟成した。次に、反応温度を85℃にし、水5.3gを加えて更に1時間熟成し、反応混合物592gを得た。この反応混合物に水500gを加え、90℃で36%塩酸水溶液を加えてpH2.8に調整し、1時間攪拌した後、1時間静置分層させて酸型の生成物を545g得た。この酸型の化合物を30%水酸化ナトリウム水溶液でpH7とし、水を加え透明な溶液とし、表1に示すアミドエーテル誘導体混合物2を得た。

合成例 2～6 アミドエーテルを含むアミドエーテルカルボン酸塩の合成：

合成例 1 と同様に、表 1 に示すアミドエーテル誘導体混合物 1、3、5 及び 6 を得た。なお、アミドエーテルに対するモノクロル酢酸ナトリウムのモル比は、それぞれ 1.7、1.5、1.5、1.4 とし、アミドエーテルに対する固体水酸化ナトリウムのモル比は、それぞれ 1.85、1.63、1.63、1.52 とした。また、酸型への変換・精製を行わず、反応後 30% 水酸化ナトリウム水溶液で pH 7 としたままとする以外は合成例 1 と同様に、表 1 に示すアミドエーテル誘導体混合物 4 を得た。

合成例 7 アミドエーテルを含むアミドエーテルカルボン酸塩の合成：

合成例 1 で得た酸型の生成物を 30% 水酸化マグネシウム水性懸濁液で pH 6～7 に中和し、水を加えて透明な溶液とし、表 1 に示すアミドエーテル誘導体混合物 7 を得た。

比較合成例 1 グリセリン誘導体を含むアミドエーテルカルボン酸塩の合成：

精製ヤシ油 510.6 g (2.2 モル) を 35℃ で溶解した。次いで、モノエタノールアミン 138.8 g (2.3 モル) 及びナトリウムメトキシドの 30 重量% メタノール溶液 5.1 g を 70℃ で 2 時間、105℃ で 6 時間加熱して得られた生成物に、エチレンオキサイド 298 g (6.75 モル) を、100～110℃、ゲージ圧 0～3.5 気圧で 30 分かけて導入した。

反応混合物 675 g を 70～75℃ に加熱し、SMCA 281.7 g (2.41 モル) 及び固体水酸化ナトリウム 105.1 g を 4 時間かけて添加した。SMCA 及び水酸化ナトリウムは 5 分割し、反応開始時及び反応開始後 1、2、3、4 時間目に添加した。4 時間目に添加した後、1 時間熟成した。次に、反応温度を 85℃ にし、水 5 g を加えて更に 1 時間熟成し、反応混合物 1039 g を得た。この反応混合物に水 500 g を加え、50℃ で 36% 塩酸水溶液を加えて pH 7 に調整し、水で透明な溶液になるまで希釈し、表 1 に示すアミドエーテル誘導体混合物 10 を得た。

比較合成例 2 アミドエーテルを除去したアミドエーテルカルボン酸ナトリウム塩の合成：

実施例 1 と同様に、カルボキシメチル化反応混合物を得た後、この反応混合物にエタノールを加えて固体を析出させた。次いでこれを濾過し、この濾過物にエタノールを加えて洗浄しアミドエーテルを除去した。更に実施例 1 と同様にし

て酸型とした後、30%水酸化ナトリウム水溶液で中和し、表1に示すアミドエーテル誘導体混合物8を得た。

比較合成例3 アミドエーテルを含むアミドエーテルカルボン酸ナトリウム塩の合成：

実施例1と同様にしてアミドエーテルを得、更にこのアミドエーテルに対するSMCA及び固体水酸化ナトリウムのモル比を各0.05の条件にて反応させ、その後実施例1と同様に処理して表1に示すアミドエーテル誘導体混合物9を得た。

表1

試 料	化合物(1)	化合物(2)	固相分中の含有率 (重量%)					(1):(2)
			(1)	(2)	(1)+(2)	(3)	その他*	
アミドエーテル 誘導体混合物1	$R^1: C_{11}H_{23}$ $R^2: H$ $M: Na$ $n: 1$	$R^1: C_{11}H_{23}$ $R^3: H$ $n: 1$	91	7	98	0	2	93:7
アミドエーテル 誘導体混合物2	$R^1: C_{11}H_{23}$ $R^2: H$ $M: Na$ $n: 3$	$R^1: C_{11}H_{23}$ $R^3: H$ $n: 3$	82	14	96	0	4	85:15
アミドエーテル 誘導体混合物3	$R^1: C_{11}H_{23}$ $R^2: H$ $M: Na$ $n: 5$	$R^1: C_{11}H_{23}$ $R^3: H$ $n: 5$	77	18	95	0	5	81:19
アミドエーテル 誘導体混合物4	$R^1: C_{11}H_{23}$ $R^2: H$ $M: Na$ $n: 3$	$R^1: C_{11}H_{23}$ $R^3: H$ $n: 3$	49	12	61	0	39	80:20
アミドエーテル 誘導体混合物5	$R^1: C_{13}H_{27}$ $R^2: H$ $M: Na$ $n: 6$	$R^1: C_{13}H_{27}$ $R^3: H$ $n: 6$	70	23	93	0	7	75:25
アミドエーテル 誘導体混合物6	$R^1: C_{17}H_{35}$ $R^2: H$ $M: Na$ $n: 10$	$R^1: C_{17}H_{35}$ $R^3: H$ $n: 10$	60	35	95	0	5	63:37
アミドエーテル 誘導体混合物7	$R^1: C_{11}H_{23}$ $R^2: H$ $M: Mg$ $n: 3$	$R^1: C_{11}H_{23}$ $R^3: H$ $n: 3$	82	14	96	0	4	85:15
アミドエーテル 誘導体混合物8	$R^1: C_{11}H_{23}$ $R^2: H$ $M: Na$ $n: 3$	$R^1: C_{11}H_{23}$ $R^3: H$ $n: 3$	96	1>	96	0	4	100:0
アミドエーテル 誘導体混合物9	$R^1: C_{11}H_{23}$ $R^2: H$ $M: Na$ $n: 4$	$R^1: C_{11}H_{23}$ $R^3: H$ $n: 4$	4	90	94	0	6	4:96
アミドエーテル 誘導体混合物10	$R^1: C_{11}H_{23}$ $\sim C_{13}H_{27}$ $R^2: H$ $M: Na$ $n: 3$	$R^1: C_{11}H_{23}$ $\sim C_{13}H_{27}$ $R^3: H$ $n: 3$	23	25	48	30	22	48:52

*: 塩化ナトリウム、グリコール酸塩類等

実施例 1

表 2 に示す組成の洗浄剤組成物 (pH6.5) を調製し、それぞれについて起泡量、泡質及び皮膚刺激性について評価を行った。この結果を表 2 に示す。

なお、表 2 に示す配合重量%は、活性剤の有効分 (アミドエーテルカルボン酸塩類は固形分) の値である。pH の調整は水酸化ナトリウム水溶液とクエン酸にて行った。

〈評価方法〉

起泡量及び泡質は、健常な日本人女性の毛髪 20 g (15cm) に洗浄剤 1 g を塗布し、1 分間泡立て、専門パネラー 20 名により下記の評価基準に従い評価した。結果は 20 名の平均スコアから下記の判定基準に従い表 2 に示す。

皮膚刺激性は、各洗浄剤組成物を各々 5 匹のモルモットの健常皮膚に 4 回塗布し、4 回目の反応を下記の評価基準で評価した。結果は 5 匹の平均スコアから下記の判定基準に従い表 2 に示す。

〈基準〉

(1) 起泡量

A. 評価

非常に良好な泡立ち・・・スコア 4

良好な泡立ち・・・・・・スコア 3

泡立つがやや不足・・・・スコア 2

泡立ちが不良・・・・・・スコア 1

B. 判定

平均スコア 3.5～4.0・・・◎

平均スコア 2.5～3.4・・・○

平均スコア 1.5～2.4・・・△

平均スコア 1.0～1.4・・・×

(2) 泡質

A. 評価

泡質がクリーミィで非常に良く滑る・・・スコア 4

泡質がクリーミィで滑る・・・・・・スコア 3

泡質がやや粗く、やや滑らない・・・・・・スコア 2

泡質が粗く、滑らない・・・・・・スコア 1

B. 判定

平均スコア 3.5～4.0・・・・◎

平均スコア 2.5～3.4・・・・○

平均スコア 1.5～2.4・・・・△

平均スコア 1.0～1.4・・・・×

(3)皮膚刺激性

A. 評価

無刺激性（反応を認めず）・・・・・・スコア 5

微刺激性（かすかな紅斑を認める）・・・・・・スコア 4

弱刺激性（明瞭な紅斑を認める）・・・・・・スコア 3

中刺激性（明瞭な紅斑に浮腫を伴う）・・・・・・スコア 2

強刺激性（明瞭な紅斑に壊死又は仮死を伴う）・・スコア 1

B. 判定

平均スコア 3.5～5.0・・・・○

平均スコア 2.5～3.4・・・・△

平均スコア 1.0～2.4・・・・×

表2

(重量%)

		本発明品				比較品					
		1	2	3	4	1	2	3	4	5	6
アミドエーテル誘導体混合物1		10	—	10	—	—	—	—	—	10	—
アミドエーテル誘導体混合物2		—	10	—	—	10	—	—	—	—	—
アミドエーテル誘導体混合物7		—	—	—	10	—	—	—	—	—	—
アミドエーテル誘導体混合物8		—	—	—	—	—	10	—	—	—	—
アミドエーテル誘導体混合物9		—	—	—	—	—	—	10	—	—	—
アミドエーテル誘導体混合物10		—	—	—	—	—	—	—	10	—	20
ポリオキシエチレン(4,5)ラウリル エーテル酢酸ナトリウム		—	—	—	—	—	—	—	—	10	—
ラウリルジメチルアンモニオヒドロ キシスルホベタイン		4	—	—	—	—	—	—	5	—	—
ラウリルアミドプロピルジメチルア ミノ酢酸ベタイン		—	3	—	4	—	—	2	—	5	5
N-ラウロイル-N'-カルボキシ メチル-N'-(2-ヒドロキシエ チル)エチレンジアミンNa		—	—	5	—	—	—	—	—	—	—
イオン交換水		残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
評 価	起泡量	◎	◎	◎	◎	○	×	×	×	×	×
	泡質	◎	◎	◎	◎	△	△	×	×	△	×
	皮膚刺激性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

実施例 2

次に示す組成のpH6.5のシャンプーを調製した。このものは皮膚に対して低刺激性であり、起泡性及び泡質に優れるものであった。

	(重量%)
アミドエーテル誘導体混合物 3	14
ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン	5
ラウリン酸ジエタノールアミド	3
香料	0.2
クエン酸	適量
水酸化ナトリウム	適量
イオン交換水	バランス

実施例 3

次に示す組成のpH6.1のボディーシャンプーを調製した。このものは皮膚に対して低刺激性であり、起泡性及び泡質に優れるものであった。

	(重量%)
アミドエーテル誘導体混合物 6	10
ラウリルジメチルアンモニオヒドロキシスルホベタイン	4
ポリオキシエチレンラウリルエーテル酢酸Na (アキボRLM45, ケムワイ社製)	3
香料	0.2
クエン酸	適量
水酸化ナトリウム	適量
イオン交換水	バランス

実施例 4

次に示す組成のpH5.5のシャンプーを調製した。このものは皮膚に対して低刺激性であり、起泡性及び泡質に優れるものであった。

	(重量%)
アミドエーテル誘導体混合物 4	10
N-ココイル-N'-カルボキシメチル-N'-	

(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミンTEA塩	4
ポリオキシエチレン(3)ラウリルエーテル硫酸Na	3
ラウリルアミノオキシド	2
香料	0.2
クエン酸	適量
水酸化ナトリウム	適量
イオン交換水	バランス

実施例 5

次に示す組成のpH6.9のシャンプーを調製した。このものは皮膚に対して低刺激性であり、起泡性及び泡質に優れるものであった。

	(重量%)
アミドエーテル誘導体混合物 4	10
N-ココイル-N-(2-ヒドロキシエチル)-N',N' -	
ビス(カルボキシメチル)エチレンジアミンTEA塩	4
ラウリル硫酸アンモニウム	3
ラウリルアミノオキシド	2
香料	0.2
クエン酸	適量
水酸化ナトリウム	適量
イオン交換水	バランス

実施例 6

次に示す組成のpH6.0の食器洗浄剤を調製した。このものは皮膚に対して低刺激性であり、洗浄力、起泡性、泡質及び洗浄後の手の感触に優れるものであった。

	(重量%)
アミドエーテル誘導体混合物 1	15
ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン	5
エタノール	2
香料	0.2
クエン酸	適量

水酸化ナトリウム	適量
イオン交換水	バランス

実施例 7

次に示す組成のpH6.5のボディーシャンプーを調製した。このものは皮膚に対して低刺激性であり、起泡性及び泡質に優れるものであった。

	(重量%)
アミドエーテル誘導体混合物 3	3
アミドエーテル誘導体混合物 7	6
ドデシルポリグルコシド	2
ポリオキシエチレン(3)ラウリルエーテル硫酸Na	2
ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン	4
ポリエーテル変性シリコーン 〔KF352(A), 信越化学工業社製〕	0.1
グリセリン	3
香料	0.1
クエン酸	適量
水酸化ナトリウム	適量
イオン交換水	バランス

実施例 8

次に示す組成のpH6.7のコンディショニングシャンプーを調製した。このものは皮膚に対して低刺激性であり、起泡性、泡質並びにシャンプー時及び洗髪時の感触に優れるものであった。

	(重量%)
アミドエーテル誘導体混合物 2	7
アミドエーテル誘導体混合物 7	4
N-ラウロイル-N'-カルボキシメチル-N' - (2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミンNa	3
カチオン化ポリマー (マーコート100, メルク社製)	0.5
プロピレングリコール	2

香料	0.1
乳酸	適量
水酸化ナトリウム	適量
イオン交換水	バランス

実施例 9

次に示す組成のpH6.9の食器洗浄剤を調製した。このものは皮膚に対して低刺激性であり、洗浄力、起泡性、泡質及び洗浄後の手の感触に優れるものであった。

(重量%)

アミドエーテル誘導体混合物 3	7
ポリオキシエチレン(3)ラウリルエーテル硫酸Na	7
ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン	4
塩化マグネシウム	0.2
エタノール	3
香料	0.1
クエン酸	適量
水酸化ナトリウム	適量
イオン交換水	バランス

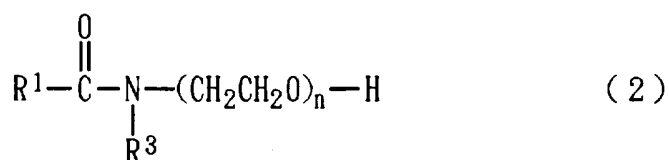
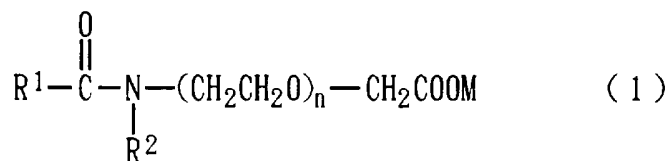
産業上の利用可能性

本発明の洗浄剤組成物は、皮膚等に対する刺激が少なく、起泡性に優れ、かつ泡質がクリーミーであることから、皮膚用や毛髪用の洗浄剤のほか、食器用洗浄剤、衣料用洗浄剤、フォームバス等に有用である。

請 求 の 範 囲

1. 次の成分(A)及び(B)を含有する洗浄剤組成物。

(A)一般式(1)で表されるアミドエーテルカルボン酸又はその塩及び一般式(2)で表されるアミドエーテルを、(1):(2)=99:1~10:90の重量比で固形分中に合計50重量%以上含有し、かつ一般式(3)で表されるグリセリン誘導体の含有率が固形分中の5重量%以下であるアミドエーテル誘導体混合物



(式中、 R^1 は炭素数5~23の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基もしくはアルケニル基又はそのようなアルキル基で置換されたフェニル基を示し、 R^2 は水素原子、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{COOM}$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$ 又は炭素数1~3のアルキル基を示し、 M は水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、アルカノールアミン又は塩基性アミノ酸を示し、 n 及び m は同一でも異なってもよくそれぞれ1~20の数値を示し、 R^3 は水素原子、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$ 又は炭素数1~3のアルキル基を示し、 R^4 は水素原子、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{COOM}$ 又は $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$ を示す。一般式(1)、(2)及び(3)相互における R^1 、 M 、 n 及び m は同一でも異なってもよい。)

(B)両性界面活性剤

2. 両性界面活性剤が、アミドアミノ酸型、カルボベタイン型、アミドベタイン

型、アミドスルホベタイン型及びスルホベタイン型から選ばれる1種又は2種以上の両性界面活性剤である請求項1記載の洗浄剤組成物。

3. 一般式(1)及び(2)において、 R^1 が炭素数7～17の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基もしくはアルケニル基又はそのようなアルキル基で置換されたフェニル基であり、 R^2 が水素原子又は炭素数1～3のアルキル基であり、 n 及び m がそれぞれ1～10の数である請求項1又は2記載の洗浄剤組成物。

4. (A)成分が、一般式(1)で表されるアミドエーテルカルボン酸又はその塩及び一般式(2)で表されるアミドエーテルを、(1):(2)=95:5～60:40の重量比で固形分中に合計60重量%以上含有し、かつ一般式(3)で表されるグリセリン誘導体の含有率が固形分中の3重量%以下であるアミドエーテル誘導体混合物である請求項1～3のいずれかに記載の洗浄剤組成物。

5. (A)成分が、一般式(3)で表されるグリセリン誘導体を実質的に含有しないアミドエーテル誘導体混合物である請求項4記載の洗浄剤組成物。

6. (A)成分が、脂肪酸低級アルコールエステルから合成した脂肪酸アルカノールアミドを原料とするものである請求項1～5のいずれかに記載の洗浄剤組成物。

7. (A)成分の含有量が3～30重量%、(B)成分の含有量が1～30重量%である請求項1～6のいずれかに記載の洗浄剤組成物。

8. pHが4～7である請求項1～7のいずれかに記載の洗浄剤組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/01565

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C11D1/94, C11D1/06, C11D1/72, A61K7/02, A61K7/075,
A61K7/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C11D1/94, C11D1/06, C11D1/72, A61K7/02, A61K7/075,
A61K7/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP, 7-138592, A (Kao Corp.), May 30, 1995 (30. 05. 95) & AU, 9476663, A & WO, 9508614, A1	1 - 8
A	JP, 6-41580, A (Nippon Oil and Fats Co., Ltd.), February 15, 1994 (15. 02. 94) (Family: none)	1 - 8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

October 18, 1995 (18. 10. 95)

Date of mailing of the international search report

November 21, 1995 (21. 11. 95)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. C11D1/94, C11D1/06, C11D1/72, A61K7/02, A61K7/075, A61K7/50		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. C11D1/94, C11D1/06, C11D1/72, A61K7/02, A61K7/075, A61K7/50		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, A	JP, 7-138592, A (花王株式会社), 30. 5月. 1995 (30. 05. 95) & AU, 9476663, A&WO, 9508614, A1	1-8
A	JP, 6-41580, A (日本油脂株式会社), 15. 2月. 1994 (15. 02. 94) (ファミリーなし)	1-8
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
18. 10. 95	21.11.95	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 藤原 浩子 ④	4 H 9 1 5 5
電話番号 03-3581-1101 内線		3443