

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7564795号
(P7564795)

(45)発行日 令和6年10月9日(2024.10.9)

(24)登録日 令和6年10月1日(2024.10.1)

(51)国際特許分類

F I

A 6 1 K 8/46 (2006.01)

A 6 1 K 8/46

A 6 1 Q 5/02 (2006.01)

A 6 1 Q 5/02

A 6 1 K 8/73 (2006.01)

A 6 1 K 8/73

請求項の数 8 (全28頁)

(21)出願番号	特願2021-158620(P2021-158620)	(73)特許権者	000000918
(22)出願日	令和3年9月29日(2021.9.29)		花王株式会社
(65)公開番号	特開2022-58255(P2022-58255A)		東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番
(43)公開日	令和4年4月11日(2022.4.11)		10号
審査請求日	令和4年12月21日(2022.12.21)	(74)代理人	110000084
(31)優先権主張番号	特願2020-164647(P2020-164647)		弁理士法人アルガ特許事務所
(32)優先日	令和2年9月30日(2020.9.30)	(72)発明者	鳥居 修作
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		東京都墨田区文花2-1-3 花王株式
			会社研究所内
		審査官	駒木 亮一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 毛髪用洗浄剤組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

次の成分(A)及び(B)：

(A) 平均二重結合位置が4.1位以上4.28位以下である炭素数16の原料オレフィン
をスルホン化してなる、炭素数16の内部オレフィンスルホン酸又はその塩 1質量
%以上12質量%以下

(B) カチオン化ヒドロキシエチルセルロース 0.05質量%以上5質量%以下
を含有し、成分(A)の含有量と成分(B)の含有量との質量比((A)/(B))が1
2以上80以下であり、かつ

成分(A)において未反応の原料オレフィンの含有量が3.0質量%未満である毛髪用洗
浄剤組成物。

【請求項2】

スルホン酸基が1位以上4位以下に存在する内部オレフィンスルホン酸又はその塩の含
有量が、成分(A)中に40質量%以上75質量%以下である請求項1に記載の毛髪用洗
浄剤組成物。

【請求項3】

スルホン酸基が2位に存在する内部オレフィンスルホン酸又はその塩の含有量が、成分
(A)中に10質量%以上35質量%以下である請求項1又は2に記載の毛髪用洗浄剤組
成物。

【請求項4】

スルホン酸基が 3 位に存在する内部オレフィンスルホン酸又はその塩の含有量が、成分 (A) 中に 5 質量 % 以上 30 質量 % 以下である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の毛髪用洗浄剤組成物。

【請求項 5】

スルホン酸基が 4 位に存在する内部オレフィンスルホン酸又はその塩の含有量が、成分 (A) 中に 15 質量 % 以上 30 質量 % 以下である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の毛髪用洗浄剤組成物。

【請求項 6】

成分 (A) 中における、内部オレフィンスルホン酸又はその塩のヒドロキシ体の含有量と内部オレフィンスルホン酸又はその塩のオレフィン体の含有量との質量比 (ヒドロキシ体 / オレフィン体) が、 $50 / 50 \sim 100 / 0$ である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の毛髪用洗浄剤組成物。

10

【請求項 7】

スルホン酸基が 1 位に存在する内部オレフィンスルホン酸又はその塩の含有量が、成分 (A) 中に 3.0 質量 % 未満である請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の毛髪用洗浄剤組成物。

【請求項 8】

毛髪用洗浄剤組成物において、次の成分 (A) 及び (B) :

(A) 平均二重結合位置が 4.1 位以上 4.28 位以下である炭素数 16 の原料オレフィン をスルホン化してなる、炭素数 16 の内部オレフィンスルホン酸又はその塩 1 質量 % 以上 12 質量 % 以下

20

(B) カチオン化ヒドロキシエチルセルロース 0.05 質量 % 以上 5 質量 % 以下 を含有させ、成分 (A) の含有量と成分 (B) の含有量との質量比 ((A) / (B)) を 12 以上 80 以下とし、かつ

成分 (A) において未反応の原料オレフィンの含有量を 3.0 質量 % 未満とする、毛髪用洗浄剤組成物の低温安定化方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、毛髪用洗浄剤組成物に関する。

30

【背景技術】

【0002】

種々の炭素数を有することで知られる内部オレフィンスルホン酸塩は、アニオン界面活性剤として優れた効果をもたらすことから、従来より様々な洗浄剤組成物に用いられている。

例えば、特許文献 1 には、炭素数 12 以上 24 以下の内部オレフィンスルホン酸塩と、硫酸基を含まない特定のアニオン性界面活性剤を含有する洗浄剤組成物が開示されており、その他各種界面活性剤を含有し得るものとしつつ、良好な泡の持続性やすすぎの速さ、毛髪に対する良好な通り性等の付与を試みている。また特許文献 2 には、上記同様の内部オレフィンスルホン酸塩とカチオン性ポリマー又は両性ポリマーを含有する皮膚又は毛髪用洗浄剤組成物が開示されており、その他各種界面活性剤を用い得るものとしながら、泡の持続性やすすぎ性等を高めつつ、毛髪や皮膚への適用時における指通り性やしっとり感等の良好な感触の付与を図っている。

40

【0003】

さらに特許文献 3 には、特定のカチオン性含有セルロースエーテルと、それ以外のカチオン性ポリマーを含有し、陰イオン性界面活性剤として炭素数 12 以上 24 以下の内部オレフィンスルホン酸塩を含有し得るとする皮膚又は毛髪用洗浄剤組成物が開示されており、毛髪や皮膚への適用時における指通り性やすべり性、その持続性やコート感等を高めている。

【先行技術文献】

50

【特許文献】

【0004】

【文献】特開2015-27976号公報

【文献】特開2015-27975号公報

【文献】特開2014-131989号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ところで、内部オレフィンスルホン酸塩は、こうした種々の優れた性能を組成物に付与し得るものの、その炭素鎖長が長くなるにつれ疎水性が増強して融点が高まり、析出しやすくなるために組成物の低温安定性が低下する傾向にある。しかしながら、上記いずれの特許文献においても、良好な低温安定性を付与することについては、何らの検討もなされておらず、未だ改善の余地がある。

10

【0006】

すなわち、本発明は、特定の内部オレフィンスルホン酸又はその塩を用い、毛髪へ適用した際における性能を高めつつ、優れた低温安定性を有する毛髪用洗浄剤組成物に関する。

【課題を解決するための手段】

【0007】

そこで本発明者は、種々検討したところ、平均二重結合位置が極限られた範囲の原料オレフィンをスルホン化してなる、特定の内部オレフィンスルホン酸又はその塩と、カチオン性ポリマーとを特定の質量比で含有することにより、優れた洗髪効果を発揮するとともに良好な低温安定性を発現する毛髪用洗浄剤組成物が得られることを見出した。

20

【0008】

したがって、本発明は、次の成分(A)及び(B)：

(A) 平均二重結合位置が3.9位以上4.5位以下である炭素数16の原料オレフィンをスルホン化してなる、炭素数16の内部オレフィンスルホン酸又はその塩

(B) カチオン性ポリマー

を含有し、成分(A)の含有量と成分(B)の含有量との質量比((A)/(B))が1以上500以下である毛髪用洗浄剤組成物を提供するものである。

【発明の効果】

30

【0009】

本発明の毛髪用洗浄剤組成物によれば、毛髪へ適用した際、洗浄時には良好な泡立ちとともに滑らかな泡質をもたらし、すすぎ時には毛髪の柔らかさを実感できるだけでなく、優れた低温安定性をも有しており、有用性の高い組成物である。

なお、本発明の毛髪用洗浄剤組成物による毛髪の洗浄時における「良好な泡立ち」とは、洗髪する際に速やかに泡が立つ起泡力及び汚れの除去効果を実感するのに十分な泡量であることを意味する。また、本発明の毛髪用洗浄剤組成物による毛髪の洗浄時における「滑らかな泡質」とは、泡立ちがさっぱりとして柔らかい上、毛根から毛先まで保護効果が行き渡るのを実感できる滑らかな泡質であることを意味する。さらに、本発明の毛髪用洗浄剤組成物による毛髪の洗浄後、すすぎ時における「毛髪の柔らかさ」とは、すすぎ時に毛髪全体が柔らかくしなやかであることを実感できるだけでなく、仕上がり時には毛髪の一本一本がたおやかで健やかであることを実感できることをも含む意味である。

40

以下、本発明の毛髪用洗浄剤組成物を毛髪へ適用した際における、これら「良好な泡立ち」、「滑らかな泡質」、及び「毛髪の柔らかさの付与」なる効果を総じて「洗髪効果」とも称する。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の毛髪用洗浄剤組成物は、成分(A)として、平均二重結合位置が3.9位以上4.5位以下である炭素数16の原料オレフィンをスルホン化してなる、炭素数16の内

50

部オレフィンスルホン酸又はその塩を含有する。すなわち、成分（Ａ）の炭素数１６の内部オレフィンスルホン酸又はその塩は、平均二重結合位置が特定の極限られた範囲の原料オレフィンを出発原料として、これをスルホン化することにより得られる化合物であり、具体的には、原料オレフィンをスルホン化したのち、中和及び加水分解することにより得られる化合物である。

【００１１】

平均二重結合位置が３．９位以上４．５位以下である炭素数１６の原料オレフィンをスルホン化してなる、炭素数１６の内部オレフィンスルホン酸の塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩；アンモニウム塩、モノエタノールアミン塩、ジエタノールアミン塩、トリエタノールアミン塩、２－アミノエタノール塩、２－アミノメチルプロパンジオール塩等の有機アミン塩；リジン塩、アルギニン塩等の塩基性アミノ酸塩から選ばれる１種又は２種以上が挙げられる。これらの炭素数１６の内部オレフィンスルホン酸塩は、必ずしも最初から塩の形でなくともよく、製造中における中和反応によって生ずる塩を用いてもよい。

10

なかでも、炭素数１６の内部オレフィンスルホン酸の塩としては、低温安定性を向上させる観点から、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩及び２－アミノエタノール塩から選ばれる１種又は２種以上が好ましく、ナトリウム塩及びカリウム塩から選ばれる１種又は２種がより好ましく、ナトリウム塩がさらに好ましく、すなわち炭素数１６の内部オレフィンスルホン酸ナトリウムがさらに好ましい。

【００１２】

20

また、こうした炭素数１６の原料オレフィンから得られる生成物である、成分（Ａ）の炭素数１６の内部オレフィンスルホン酸又はその塩は、主として炭素数１６のヒドロキシアルカンスルホン酸又はその塩（ヒドロキシ体、略称「HAS」）と炭素数１６のオレフィンスルホン酸又はその塩（オレフィン体、略称「IOS」）の混合物である。

【００１３】

なお、成分（Ａ）の出発原料である炭素数１６の原料オレフィンは、主として二重結合の位置が炭素鎖の内部にあるが、二重結合の位置が炭素鎖の１位に存在する、いわゆる－オレフィンを微量に含有する場合もある。かかる原料オレフィンをスルホン化すると、主に－サルトンが生成し、－サルトンの一部は、－サルトン、オレフィンスルホン酸へと変化する。さらにこれら－サルトン、－サルトン及びオレフィンスルホン酸は、中和・加水分解工程において、炭素数１６のヒドロキシアルカンスルホン酸又はその塩と炭素数１６のオレフィンスルホン酸又はその塩へと転換する（例えば、J. Am. Oil Chem. Soc. 69, 39（1992））。また、得られるヒドロキシアルカンスルホン酸又はその塩のヒドロキシ基は、アルカン鎖の内部にあり、オレフィンスルホン酸又はその塩の二重結合はオレフィン鎖の内部にある。

30

したがって、本明細書では、これらの各生成物及びそれらの混合物を総称して、成分（Ａ）の炭素数１６の内部オレフィンスルホン酸又はその塩とする。

【００１４】

スルホン化されることによって成分（Ａ）の炭素数１６の内部オレフィンスルホン酸又はその塩を形成する炭素数１６の原料オレフィンは、平均二重結合位置が３．９位以上４．５位以下である。平均二重結合位置がこのような値を示す炭素数１６の原料オレフィンは、微量に含まれ得る１位も含め、２位～８位にわたり二重結合位置がブロードな分布を有する。

40

なお、原料オレフィンにおける二重結合位置及びその分布は、ガスクロマトグラフ質量分析計（略称「GC－MS」）を用いた測定により、確認することができる。具体的には、ガスクロマトグラフ分析計（以下、GCと省略）により炭素鎖長及び二重結合位置の異なる各成分を正確に分離し、それぞれを質量分析計（略称「MS」）にかけることにより、その二重結合位置を同定することができ、その各々GCピーク面積から求める。

【００１５】

一方、かかる原料オレフィンをスルホン化することにより得られる成分（Ａ）の炭素数

50

16の内部オレフィンスルホン酸又はその塩では、スルホン化により導入されるスルホン酸基の位置が炭素鎖の内部に存在するほど分離に困難を伴うため、確立的な分析方法が存在しないのが現状である。しかしながら、成分(A)におけるスルホン酸基の位置は、原料オレフィンにおける二重結合位置にほぼ対応し、1位も含め2位～8位にわたり過度に偏在することなくブロードな分布を示すものと十分に推認される。そのため、本発明において、出発原料である原料オレフィンにおける平均二重結合位置の値を元に、成分(A)を規定するものである。

【0016】

本発明で用いる成分(A)は、上記のような平均二重結合位置の値、すなわちブロードな二重結合分布を有する原料オレフィンから得られる内部オレフィンスルホン酸又はその塩であって、炭素鎖においてスルホン酸基が過度に偏在することなくブロードな位置に存在する。炭素数16の内部オレフィンスルホン酸又はその塩において、炭素鎖の末端寄りにスルホン酸基が偏在すると、長尺化した炭素鎖の増大により融点が上昇して析出しやすくなるため、低温安定性が損なわれるおそれがある。また炭素鎖の内部寄りにスルホン酸基が偏在すると、洗浄時の泡質やすすぎ時の毛髪の感触が損なわれ、洗髪効果が低下するおそれがある。しかしながら、上記原料オレフィンから得られる成分(A)の炭素数16の内部オレフィンスルホン酸又はその塩であれば、炭素鎖においてスルホン酸基が過度に偏在することなくブロードな位置に存在し、スルホン酸基の結合位置から末端までの炭素鎖が種々長さを有する内部オレフィンスルホン酸又はその塩が適度に混在してなる。そのため、後述する成分(B)とも相まって、優れた洗髪効果を保持しつつ、良好な低温保存安定性を発現することができる。成分(A)が炭素数16の内部オレフィンスルホン酸ナトリウムである場合においても、上記と同様である。

なお、成分(A)の出発原料である炭素数16の原料オレフィンにおける平均二重結合位置(単位:位)とは、かかる炭素数16の原料オレフィン全量中に存在する、各炭素数16の原料オレフィンの二重結合位置の平均値を意味する。具体的には、炭素数16の原料オレフィンにおける平均二重結合位置とは、下記式(1)により求められる値である。

【0017】

【数1】

$$\text{炭素数16の原料オレフィンの平均二重結合位置} = \sum_{n=1}^8 n \times C_n / 100$$

…(1)

【0018】

(式(1)中、nは、炭素数16の原料オレフィンに存在する二重結合の位置を表す整数(単位:位)を示す。C_nは、炭素数16の原料オレフィン全量100質量%中における、二重結合がn位に存在する炭素数16の原料オレフィンの含有量(単位:質量%)を示す。)

【0019】

成分(A)を形成する炭素数16の原料オレフィンにおける平均二重結合位置は、良好な低温保存安定性の発現を確保する観点から、3.9位以上であって、好ましくは4.0位以上であり、より好ましくは4.1位以上である。また炭素数16の原料オレフィンにおける平均二重結合位置は、優れた洗髪効果の発揮を確保する観点から、4.5位以下であって、好ましくは4.4位以下であり、より好ましくは4.2位以下である。そして、炭素数16の原料オレフィンにおける平均二重結合位置は、3.9位以上4.5位以下であって、好ましくは4.0～4.4位であり、より好ましくは4.0～4.2位であり、さらに好ましくは4.1～4.2位である。

【0020】

また、炭素数16の原料オレフィンにおいて、二重結合位置が2位である原料オレフィ

ンの含有量は、炭素数 16 の原料オレフィン中に、好ましくは 10 質量%以上であり、より好ましくは 15 質量%以上であり、さらに好ましくは 20 質量%以上であり、好ましくは 35 質量%以下であり、より好ましくは 32 質量%以下であり、さらに好ましくは 24 質量%以下である。そして、炭素数 16 の原料オレフィンにおいて、二重結合位置が 2 位である原料オレフィンの含有量は、炭素数 16 の原料オレフィン中に、好ましくは 10 ~ 35 質量%であり、より好ましくは 15 ~ 32 質量%であり、さらに好ましくは 20 ~ 24 質量%である。

【0021】

炭素数 16 の原料オレフィンにおいて、二重結合位置が 3 位である原料オレフィンの含有量は、炭素数 16 の原料オレフィン中に、好ましくは 10 質量%以上であり、より好ましくは 15 質量%以上であり、さらに好ましくは 20 質量%以上であり、好ましくは 30 質量%以下であり、より好ましくは 24 質量%以下であり、さらに好ましくは 19 質量%以下である。そして、炭素数 16 の原料オレフィンにおいて、二重結合位置が 3 位である原料オレフィンの含有量は、炭素数 16 の原料オレフィン中に、好ましくは 10 ~ 30 質量%であり、より好ましくは 14 ~ 24 質量%であり、さらに好ましくは 16 ~ 19 質量%である。

10

【0022】

炭素数 16 の原料オレフィンにおいて、二重結合位置が 4 位である原料オレフィンの含有量は、炭素数 16 の原料オレフィン中に、好ましくは 10 質量%以上であり、より好ましくは 15 質量%以上であり、さらに好ましくは 17 質量%以上であり、好ましくは 30 質量%以下であり、より好ましくは 25 質量%以下であり、さらに好ましくは 19 質量%以下である。そして、炭素数 16 の原料オレフィンにおいて、二重結合位置が 4 位である原料オレフィンの含有量は、炭素数 16 の原料オレフィン中に、好ましくは 10 ~ 30 質量%であり、より好ましくは 15 ~ 25 質量%であり、さらに好ましくは 17 ~ 19 質量%である。

20

【0023】

炭素数 16 の原料オレフィンにおいて、二重結合位置が 5 位である原料オレフィンの含有量は、炭素数 16 の原料オレフィン中に、好ましくは 5 質量%以上であり、より好ましくは 10 質量%以上であり、さらに好ましくは 13 質量%以上であり、好ましくは 25 質量%以下であり、より好ましくは 19 質量%以下であり、さらに好ましくは 15 質量%以下である。そして、炭素数 16 の原料オレフィンにおいて、二重結合位置が 5 位である原料オレフィンの含有量は、炭素数 16 の原料オレフィン中に、好ましくは 5 ~ 25 質量%であり、より好ましくは 10 ~ 19 質量%であり、さらに好ましくは 13 ~ 15 質量%である。

30

【0024】

炭素数 16 の原料オレフィンにおいて、二重結合位置が 6 位である原料オレフィンの含有量は、炭素数 16 の原料オレフィン中に、好ましくは 5 質量%以上であり、より好ましくは 7 質量%以上であり、さらに好ましくは 11 質量%以上であり、好ましくは 20 質量%以下であり、より好ましくは 15 質量%以下であり、さらに好ましくは 13 質量%以下である。そして、炭素数 16 の原料オレフィンにおいて、二重結合位置が 6 位である原料オレフィンの含有量は、炭素数 16 の原料オレフィン中に、好ましくは 5 ~ 20 質量%であり、より好ましくは 7 ~ 15 質量%であり、さらに好ましくは 11 ~ 13 質量%である。

40

【0025】

炭素数 16 の原料オレフィンにおいて、二重結合位置が 7 位又は 8 位である原料オレフィンの合計含有量は、炭素数 16 の原料オレフィン中に、好ましくは 5 質量%以上であり、より好ましくは 7 質量%以上であり、さらに好ましくは 12 質量%以上であり、好ましくは 25 質量%以下であり、より好ましくは 22 質量%以下であり、さらに好ましくは 16 質量%以下である。そして、炭素数 16 の原料オレフィンにおいて、二重結合位置が 7 位又は 8 位である原料オレフィンの合計含有量は、炭素数 16 の原料オレフィン中に、好ましくは 5 ~ 25 質量%であり、より好ましくは 7 ~ 22 質量%であり、さらに好ましく

50

は 12 ~ 16 質量%である。

【0026】

炭素数 16 の原料オレフィンにおいて、二重結合位置が 3 ~ 5 位である原料オレフィンの含有量と、二重結合位置が 6 ~ 8 位である原料オレフィンの含有量との質量比（原料オレフィン_{3~5}位 / 原料オレフィン_{6~8}位）は、好ましくは 1.0 以上であり、より好ましくは 1.3 以上であり、さらに好ましくは 1.7 以上であり、好ましくは 4.0 以下であり、より好ましくは 3.5 以下であり、さらに好ましくは 2.2 以下である。そして、炭素数 16 の原料オレフィンにおいて、二重結合位置が 3 ~ 5 位である原料オレフィンの含有量と、二重結合位置が 6 ~ 8 位である原料オレフィンの含有量との質量比（原料オレフィン_{3~5}位 / 原料オレフィン_{6~8}位）は、好ましくは 1.0 ~ 4.0 であり、より好ましくは 1.3 ~ 3.5 であり、さらに好ましくは 1.7 ~ 2.2 である。

10

【0027】

炭素数 16 の原料オレフィンにおいて、不可避免的に存在し得る、二重結合位置が 1 位の原料オレフィン（ α -オレフィン）の含有量は、炭素数 16 の原料オレフィン中に、好ましくは 5.0 質量%未満であり、より好ましくは 3.0 質量%未満であり、さらに好ましくは 2.5 質量%未満であり、或いは炭素数 16 の原料オレフィンにおいて、 α -オレフィンを含有しないのが好ましい。

【0028】

なお、上記炭素数 16 の原料オレフィンは、炭素数 16 のアルコールの脱水反応により生成する二重結合位置が 1 位の原料オレフィン（ α -オレフィン）を異性化（二重結合移行）することにより得ることができる。具体的には、1-ヘキサデカノール 100 質量部に対し、アルミナ等の固体酸触媒を好ましくは 0.5 質量部以上、より好ましくは 2 質量部以上、好ましくは 15 質量部以下、より好ましくは 10 質量部以下投入し、また好ましくは 0.5 ~ 15 質量部、より好ましくは 2 ~ 10 質量部投入する。

20

次いで、好ましくは 220 以上、より好ましくは 260 以上、好ましくは 350 以下にて、また好ましくは 220 ~ 350、より好ましくは 260 ~ 350 にて攪拌して、好ましくは 1 時間以上、より好ましくは 3 時間以上、好ましくは 30 時間以下、より好ましくは 10 時間以下、また好ましくは 1 ~ 30 時間、より好ましくは 3 ~ 10 時間異性化反応を行う。反応終了後の生成物を適宜蒸留することにより、上記炭素数 16 の原料オレフィンを得ることができる。

30

【0029】

上記炭素数 16 の原料オレフィンをスルホン化してなる、成分（A）の炭素数 16 の内部オレフィンスルホン酸又はその塩において、スルホン酸基が 1 位以上 4 位以下に存在する内部オレフィンスルホン酸又はその塩の含有量は、成分（A）中に、好ましくは 40 質量%以上であり、より好ましくは 50 質量%以上であり、さらに好ましくは 55 質量%以上であり、好ましくは 75 質量%以下であり、より好ましくは 70 質量%以下であり、さらに好ましくは 68 質量%以下である。そして、上記炭素数 16 の原料オレフィンをスルホン化してなる、成分（A）の炭素数 16 の内部オレフィンスルホン酸又はその塩において、スルホン酸基が 1 位以上 4 位以下に存在する内部オレフィンスルホン酸又はその塩の含有量は、成分（A）中に、好ましくは 40 質量%以上 75 質量%以下であり、より好ましくは 50 ~ 70 質量%であり、さらに好ましくは 55 ~ 68 質量%である。

40

成分（A）が炭素数 16 の内部オレフィンスルホン酸ナトリウムである場合、炭素数 16 の内部オレフィンスルホン酸ナトリウムにおける、スルホン酸基が 1 位以上 4 位以下に存在する内部オレフィンスルホン酸ナトリウムの含有量についても、上記と同様である。

【0030】

成分（A）の炭素数 16 の内部オレフィンスルホン酸又はその塩において、スルホン酸基が 2 位に存在する内部オレフィンスルホン酸又はその塩の含有量は、成分（A）中に、好ましくは 10 質量%以上であり、より好ましくは 13 質量%以上であり、さらに好ましくは 17 質量%以上であり、好ましくは 35 質量%以下であり、より好ましくは 30 質量%以下であり、さらに好ましくは 25 質量%以下である。そして、成分（A）の炭素数 1

50

6 の内部オレフィンスルホン酸又はその塩において、スルホン酸基が 2 位に存在する内部オレフィンスルホン酸又はその塩の含有量は、成分 (A) 中に、好ましくは 10 質量%以上 35 質量%以下であり、より好ましくは 13 ~ 30 質量%であり、さらに好ましくは 17 ~ 25 質量%である。

成分 (A) が炭素数 16 の内部オレフィンスルホン酸ナトリウムである場合、炭素数 16 の内部オレフィンスルホン酸ナトリウムにおける、スルホン酸基が 2 位に存在する内部オレフィンスルホン酸ナトリウムの含有量についても、上記と同様である。

【0031】

成分 (A) の炭素数 16 の内部オレフィンスルホン酸又はその塩において、スルホン酸基が 3 位に存在する内部オレフィンスルホン酸又はその塩の含有量は、成分 (A) 中に、好ましくは 5 質量%以上であり、より好ましくは 11 質量%以上であり、さらに好ましくは 15 質量%以上であり、好ましくは 30 質量%以下であり、より好ましくは 25 質量%以下であり、さらに好ましくは 20 質量%以下である。そして、成分 (A) の炭素数 16 の内部オレフィンスルホン酸又はその塩において、スルホン酸基が 3 位に存在する内部オレフィンスルホン酸又はその塩の含有量は、成分 (A) 中に、好ましくは 5 質量%以上 30 質量%であり、より好ましくは 11 ~ 25 質量%であり、さらに好ましくは 15 ~ 20 質量%である。

10

成分 (A) が炭素数 16 の内部オレフィンスルホン酸ナトリウムである場合、炭素数 16 の内部オレフィンスルホン酸ナトリウムにおける、スルホン酸基が 3 位に存在する内部オレフィンスルホン酸ナトリウムの含有量についても、上記と同様である。

20

【0032】

成分 (A) の炭素数 16 の内部オレフィンスルホン酸又はその塩において、スルホン酸基が 4 位に存在する内部オレフィンスルホン酸又はその塩の含有量は、成分 (A) 中に、好ましくは 15 質量%以上であり、より好ましくは 18 質量%以上であり、さらに好ましくは 19 質量%以上であり、好ましくは 30 質量%以下であり、より好ましくは 25 質量%以下であり、さらに好ましくは 23 質量%以下である。そして、成分 (A) の炭素数 16 の内部オレフィンスルホン酸又はその塩において、スルホン酸基が 4 位に存在する内部オレフィンスルホン酸又はその塩の含有量は、成分 (A) 中に、好ましくは 15 質量%以上 30 質量%以下であり、より好ましくは 18 ~ 25 質量%であり、さらに好ましくは 19 ~ 23 質量%である。

30

成分 (A) が炭素数 16 の内部オレフィンスルホン酸ナトリウムである場合、炭素数 16 の内部オレフィンスルホン酸ナトリウムにおける、スルホン酸基が 4 位に存在する内部オレフィンスルホン酸ナトリウムの含有量についても、上記と同様である。

【0033】

なお、成分 (A) の炭素数 16 の内部オレフィンスルホン酸又はその塩において、スルホン酸基が 1 位に存在する内部オレフィンスルホン酸又はその塩の含有量は、成分 (A) 中に、好ましくは 5.0 質量%未満であり、より好ましくは 3.0 質量%未満であり、さらに好ましくは 2.5 質量%未満であり、或いは成分 (A) の炭素数 16 の内部オレフィンスルホン酸又はその塩において、スルホン酸基が 1 位に存在する内部オレフィンスルホン酸又はその塩を含有しないのが好ましい。

40

成分 (A) が炭素数 16 の内部オレフィンスルホン酸ナトリウムである場合、炭素数 16 の内部オレフィンスルホン酸ナトリウムにおける、スルホン酸基が 1 位に存在する内部オレフィンスルホン酸ナトリウムの含有量についても、上記と同様であり、或いはスルホン酸基が 1 位に存在する内部オレフィンスルホン酸ナトリウムを含有しないのが好ましい。

【0034】

成分 (A) の炭素数 16 の内部オレフィンスルホン酸又はその塩において、ヒドロキシ体 (HAS) の含有量とオレフィン体 (IOS) の含有量との質量比 (ヒドロキシ体 / オレフィン体) は、生産性向上と不純物低減の観点から、好ましくは 50 / 50 ~ 100 / 0 であり、より好ましくは 60 / 40 ~ 100 / 0 であり、さらに好ましくは 70 / 30 ~ 100 / 0 であり、またさらに好ましくは 75 / 25 ~ 100 / 0 であり、またより好

50

ましくは75/25～95/5である。

なお、かかる質量比（ヒドロキシ体／オレフィン体）は、HPLCにより成分（A）からヒドロキシ体とオレフィン体を分離し、それぞれをMSにかけて得られるHPLC-MSピーク面積を元にして求められる。

成分（A）が炭素数16の内部オレフィンスルホン酸ナトリウムである場合、炭素数16の内部オレフィンスルホン酸ナトリウムにおける、ヒドロキシ体（HAS）の含有量とオレフィン体（IOS）の含有量との質量比（ヒドロキシ体／オレフィン体）についても、上記と同様である。

【0035】

成分（A）の炭素数16の内部オレフィンスルホン酸又はその塩は、原料オレフィンをスルホン化することにより得られることから、かかる成分（A）中には未反応の原料オレフィン及び無機化合物が残存する可能性がある。これらの成分の含有量は少ないほうが好ましい。成分（A）が炭素数16の内部オレフィンスルホン酸ナトリウムである場合においても、同様である。

10

【0036】

成分（A）の炭素数16の内部オレフィンスルホン酸又はその塩において、未反応の原料オレフィンの含有量は、成分（A）中に、好ましくは5.0質量%未満であり、より好ましくは3.0質量%未満であり、さらに好ましくは1.5質量%未満であり、またさらに好ましくは1.0質量%未満である。

成分（A）が炭素数16の内部オレフィンスルホン酸ナトリウムである場合、炭素数16の内部オレフィンスルホン酸ナトリウムにおける、未反応の原料オレフィンの含有量についても、上記と同様である。

20

【0037】

成分（A）の炭素数16の内部オレフィンスルホン酸又はその塩において、無機化合物の含有量は、成分（A）中に、好ましくは7.5質量%未満であり、より好ましくは5.0質量%未満であり、さらに好ましくは3.0質量%未満であり、またさらに好ましくは2.0質量%未満であり、よりさらに好ましくは1.6質量%未満である。

成分（A）が炭素数16の内部オレフィンスルホン酸ナトリウムである場合、炭素数16の内部オレフィンスルホン酸ナトリウムにおける、無機化合物の含有量についても、上記と同様である。

30

【0038】

成分（A）の含有量は、優れた洗髪効果の発揮を有効に促進する観点から、本発明の毛髪用洗浄剤組成物中に、好ましくは0.01質量%以上であり、より好ましくは0.05質量%以上であり、さらに好ましくは0.1質量%以上であり、またさらに好ましくは1質量%以上である。また、成分（A）の含有量は、良好な低温安定性を確保する観点から、本発明の毛髪用洗浄剤組成物中に、好ましくは30質量%以下であり、より好ましくは15質量%以下であり、さらに好ましくは12質量%以下であり、またさらに好ましくは10質量%以下である。そして、成分（A）の含有量は、本発明の毛髪用洗浄剤組成物中に、好ましくは0.01～30質量%であり、より好ましくは0.05～15質量%であり、さらに好ましくは0.1～12質量%であり、またさらに好ましくは1～10質量%である。

40

【0039】

成分（A）の炭素数16の内部オレフィンスルホン酸又はその塩は、炭素数16の上記原料オレフィンを三酸化硫黄と反応させてスルホン化することにより得られ、具体的には、原料オレフィンをスルホン化した後、中和し、次いで加水分解することにより得ることができる。

より具体的には、上記原料オレフィンをスルホン化する際の三酸化硫黄の使用量は、成分（A）の収率を向上させる観点及び反応性を向上させる観点から、原料オレフィン1モルに対し、好ましくは0.8モル以上であり、より好ましくは0.9モル以上であり、さらに好ましくは0.95モル以上である。また、上記原料オレフィンをスルホン化する際

50

の三酸化硫黄の使用量は、経済性の観点及び成分（Ａ）の不要な着色を抑制する観点から、好ましくは１．２モル以下であり、より好ましくは１．１モル以下であり、さらに好ましくは１．０５モル以下である。そして、上記原料オレフィンをスルホン化の際の三酸化硫黄の使用量は、原料オレフィン１モルに対し、好ましくは０．８～１．２モルであり、より好ましくは０．９～１．１モルであり、さらにより好ましくは０．９５～１．０５モルである。

上記原料オレフィンをスルホン化の際の反応温度は、三酸化硫黄及び成分（Ａ）の凝固を防ぐ観点から、好ましくは０℃以上であり、また成分（Ａ）の不要な着色を抑制する観点から、好ましくは５０℃以下である。そして、原料オレフィンをスルホン化の際の反応温度は、好ましくは０～５０℃である。

10

【００４０】

中和では、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、２－アミノエタノール等のアルカリ化合物を反応させる。かかるアルカリ化合物の添加量は、原料オレフィンや無機塩等の不純物の生成を抑制する観点、及び反応性を向上させる観点から、スルホン酸基１モルに対して、好ましくは１．０モル倍量以上であり、より好ましくは１．０３モル倍量以上である。また、アルカリ化合物の添加量は、経済性の観点、及び原料オレフィンや無機塩等の不純物の生成を抑制する観点から、スルホン酸基１モルに対し、好ましくは２．５モル倍量以下であり、より好ましくは２．０モル倍量以下であり、さらに好ましくは１．５モル倍量以下である。そして、アルカリ化合物の添加量は、スルホン酸基１モルに対し、好ましくは１．０～２．５モル倍量であり、より好ましくは１．０３～２．０モル倍量であり、さらにより好ましくは１．０３～１．５モル倍量である。

20

中和における、スルホン化した原料オレフィンとアルカリ化合物との混合の際の温度、及び反応温度は、副反応による内部オレフィンや無機塩等の不純物の生成を抑制する観点から、好ましくは４０℃以下であり、より好ましくは３５℃以下であり、さらに好ましくは３０℃以下であり、よりさらに好ましくは２５℃以下であり、反応性を向上させる観点から、好ましくは０℃以上であり、より好ましくは１０℃以上であり、さらに好ましくは１５℃以上であり、よりさらに好ましくは２０℃以上である。またスルホン化した原料オレフィンとアルカリ化合物とを混合する際の温度、及び反応温度は、好ましくは０～４０℃であり、より好ましくは１０～３５℃であり、さらに好ましくは１５～３０℃であり、よりさらに好ましくは２０～２５℃である。

30

【００４１】

中和後に行う加水分解での反応温度は、水の存在下、反応性を向上させる観点から、好ましくは１２０℃以上であり、より好ましくは１４０℃以上であり、さらに好ましくは１６０℃以上である。また、加水分解での反応温度は、生成物の分解を抑制する観点から、好ましくは２２０℃以下であり、より好ましくは１８０℃以下である。そして、加水分解での反応温度は、好ましくは１２０～２２０℃であり、より好ましくは１４０～１８０℃であり、さらに好ましくは１６０～１８０℃である。

加水分解での反応時間は、反応を完結させる観点から、好ましくは３０分間以上であり、より好ましくは４５分間以上である。また、加水分解での反応時間は、生産性を向上させる観点から、好ましくは２４０分間以下であり、より好ましくは１８０分間以下であり、さらに好ましくは１２０分間以下であり、よりさらに好ましくは９０分以下である。そして、加水分解での反応時間は、好ましくは３０～２４０分間であり、より好ましくは４５～１８０分間であり、さらにより好ましくは４５～１２０分間であり、よりさらに好ましくは４５～９０分間である。これらの反応は、連続して行うことができる。また反応終了後は、抽出、洗浄等により精製することができる。

40

【００４２】

本発明の毛髪用洗浄剤組成物は、成分（Ｂ）として、カチオン性ポリマーを含有する。ここで「カチオン性ポリマー」とは、水に溶解したとき陽イオン化する置換基を有するポリマーを意味する。かかる成分（Ｂ）を含有することにより、上記成分（Ａ）と相まって、優れた洗髪効果を発揮するとともに、良好な低温安定性を確保することができる。

50

なお、成分（Ａ）が炭素数１６の内部オレフィンスルホン酸ナトリウムであって、かかる炭素数１６の内部オレフィンスルホン酸ナトリウムを得る場合においても、上記と同様である。

【００４３】

成分（Ｂ）としては、具体的には、カチオン化ポリガラクトマンナン、カチオン化ヒドロキシアルキルセルロース、ジアリル四級アンモニウム塩重合体、メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリドを含む共重合体、及び架橋型カチオン性ポリマーから選ばれる１種又は２種以上が挙げられる。

カチオン化ポリガラクトマンナンとしては、より具体的には、カチオン化グアガム、カチオン化タラガム、及びカチオン化ローカストビーンガム等から選ばれる１種又は２種以上が挙げられる。

10

カチオン化ヒドロキシアルキルセルロースとしては、より具体的には、カチオン化ヒドロキシエチルセルロース、及びカチオン化ヒドロキシプロピルセルロース等から選ばれる１種又は２種が挙げられる。

ジアリル四級アンモニウム塩重合体としては、より具体的には、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド／アクリル酸共重合体、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド／アクリルアミド共重合体、及びジアリルジメチルアンモニウムクロリド／アクリル酸／アクリルアミド共重合体から選ばれる１種又は２種以上が挙げられる。

メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリドを含む共重合体としては、アクリル酸／アクリル酸メチル／メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド共重合体、及びアクリル酸／アクリルアミド／メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド共重合体から選ばれる１種又は２種以上が挙げられる。

20

架橋型カチオン性ポリマーとしては、より具体的には、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチルメタクリル酸ジエチル硫酸塩／Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド／ジメタクリル酸ポリエチレングリコール共重合体等が挙げられる。

【００４４】

なかでも、優れた洗髪効果の発揮と良好な低温安定性の発現とを両立する観点から、カチオン化ヒドロキシアルキルセルロース、及び架橋型カチオン性ポリマーから選ばれる１種又は２種以上が好ましく、カチオン化ヒドロキシエチルセルロースがさらに好ましい。

30

【００４５】

成分（Ｂ）の含有量は、優れた洗髪効果の発揮を有効に促進する観点から、本発明の毛髪用洗浄剤組成物中に、好ましくは０．０１質量％以上であり、より好ましくは０．０５質量％以上であり、さらに好ましくは０．１質量％以上であり、またさらに好ましくは０．２質量％以上である。また、成分（Ｂ）の含有量は、良好な低温安定性を確保する観点から、本発明の毛髪用洗浄剤組成物中に、好ましくは１０質量％以下であり、より好ましくは５質量％以下であり、さらに好ましくは１質量％以下であり、またさらに好ましくは０．８質量％以下である。そして、成分（Ｂ）の含有量は、本発明の毛髪用洗浄剤組成物中に、好ましくは０．０１質量％以上１０質量％以下であり、より好ましくは０．０５～５質量％であり、さらに好ましくは０．１～１質量％であり、またさらに好ましくは０．２～１質量％であり、またよりさらに好ましくは０．２～０．８質量％である。

40

【００４６】

成分（Ａ）の含有量と成分（Ｂ）の含有量との質量比（（Ａ）／（Ｂ））は、良好なハンドリング性を発揮する観点から、１以上であって、好ましくは５以上であり、より好ましくは１０以上であり、さらに好ましくは１２以上である。また、成分（Ａ）の含有量と成分（Ｂ）の含有量との質量比（（Ａ）／（Ｂ））は、優れた洗髪効果をも有効に兼ね備える観点から、５００以下であって、好ましくは１００以下であり、より好ましくは８０以下である。そして、成分（Ａ）の含有量と成分（Ｂ）の含有量との質量比（（Ａ）／（Ｂ））は、１以上５００以下であって、好ましくは５～１００であり、より好ましくは１０～８０であり、さらにより好ましくは１２～８０である。

50

【 0 0 4 7 】

本発明の毛髪用洗浄剤組成物は、上記成分（Ａ）と相まった、優れた洗髪効果の発揮と良好な低温安定性の発現を一層確実なものとする観点から、上記成分（Ａ）以外のアニオン界面活性剤（Ｃ）を含有することができる。

【 0 0 4 8 】

成分（Ｃ）としては、具体的には、スルホン酸塩、アミノ酸塩、スルホコハク酸塩、硫酸エステル塩、及びカルボン酸塩から選ばれる１種又は２種以上が挙げられる。

成分（Ｃ）のスルホン酸塩とは、成分（Ａ）以外のスルホン酸塩であって、かかるスルホン酸塩としては、より具体的には、Ｎ－アシルメチルタウリン塩等のアミノエチルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルケニルベンゼンスルホン酸塩、アルカン

10

【 0 0 4 9 】

アミノ酸塩としては、より具体的には、アシルグルタミン酸塩、サルコシン誘導体、アラニン誘導体、グリシン誘導体、及びアルギニン誘導体から選ばれる１種又は２種以上が挙げられる。

スルホコハク酸塩としては、スルホコハク酸アルキルエステル塩、及びポリオキシアルキレンスルホコハク酸アルキルエステル塩から選ばれる１種又は２種以上が挙げられる。

硫酸エステル塩としては、アルキル硫酸塩、アルケニル硫酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシアルキレンアルケニルエーテル硫酸塩、及びポリオ

20

キシアルキレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩等から選ばれる１種又は２種以上が挙げられる。

【 0 0 5 0 】

なかでも、優れた洗髪効果の発揮と良好な低温安定性の発現とを両立する観点から、アミノエチルスルホン酸塩、アミノ酸塩、スルホコハク酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸塩、及びポリオキシアルキレンアルキルエーテル酢酸塩から選ばれる１種又は２種以上が好ましく、アミノエチルスルホン酸塩、アミノ酸塩、スルホコハク酸塩、及びポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸塩から選ばれる１種又は２種以上がより

30

【 0 0 5 1 】

成分（Ｃ）の含有量は、優れた洗髪効果の発揮を有効に促進する観点から、本発明の毛髪用洗浄剤組成物中に、好ましくは０．０１質量％以上であり、より好ましくは０．０５質量％以上であり、さらに好ましくは０．１質量％以上であり、またさらに好ましくは１質量％以上である。また、成分（Ｃ）の含有量は、良好な低温安定性を確保する観点から、本発明の毛髪用洗浄剤組成物中に、好ましくは３０質量％以下であり、より好ましくは１５質量％以下であり、さらに好ましくは１２質量％以下であり、またさらに好ましくは９質量％以下である。そして、成分（Ｃ）の含有量は、本発明の毛髪用洗浄剤組成物中に、好ましくは０．０１～３０質量％であり、より好ましくは０．０５～１５質量％であり、さらに好ましくは０．１～１２質量％であり、またさらに好ましくは１～９質量％である。

40

【 0 0 5 2 】

成分（Ｃ）に、炭素数１６以外の内部オレフィンスルホン酸又はその塩が含まれる場合、泡の滑らかさ及び低温安定性を向上させる観点から、本発明の毛髪用洗浄剤組成物中の内部オレフィンスルホン酸又はその塩の総量に対する成分（Ａ）の含有量の質量比（（Ａ）／（内部オレフィンスルホン酸又はその塩の総量））は、好ましくは０．２以上であり、好ましくは０．４以上であり、さらに好ましくは０．６以上であり、よりさらに好ましくは０．８以上であり、よりさらに好ましくは０．８５以上であり、よりさらに好ましくは０．９以上であり、よりさらに好ましくは０．９５以上である。

50

【0053】

成分(A)の含有量と成分(C)の含有量との質量比((A)/(C))は、優れた洗髪効果をも有効に兼ね備える観点から、好ましくは0.01以上であり、より好ましくは0.05以上であり、さらに好ましくは0.1以上である。また、成分(A)の含有量と成分(C)の含有量との質量比((A)/(C))は、成分(A)の不要な析出を有効に抑制して、良好な低温安定性を発揮する観点から、好ましくは100以下であり、より好ましくは25以下であり、さらに好ましくは15以下である。そして、成分(A)の含有量と成分(C)の含有量との質量比((A)/(C))は、好ましくは0.01~100であり、より好ましくは0.05~25であり、さらに好ましくは0.1~15である。

【0054】

本発明の毛髪用洗浄剤組成物は、上記成分(A)と相まった、優れた洗髪効果の発揮と良好な低温安定性の発現を一層確実なものとする観点から、両性界面活性剤(D)を含有することができる。

成分(D)としては、具体的には、カルボベタイン、及びスルホベタインから選ばれる1種又は2種以上が挙げられる。より具体的には、炭素数6~22、好ましくは炭素数8~18のアルキル基、アルケニル基又はアシル基を有するカルボベタイン、及びスルホベタインから選ばれる1種又は2種以上が挙げられる。

なかでも、ラウリン酸アミドプロピルベタイン、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタイン、ラウリン酸アミドプロピルヒドロキシスルホベタイン、及びラウリルスルホベタインから選ばれる1種又は2種以上が好ましく、ラウリン酸アミドプロピルベタイン、及びラウリン酸アミドプロピルヒドロキシスルホベタインら選ばれる1種又は2種がより好ましい。

【0055】

成分(D)の含有量は、優れた洗髪効果の発揮を一層高める観点から、本発明の毛髪用洗浄剤組成物中に、好ましくは0.01質量%以上であり、より好ましくは0.05質量%以上であり、さらに好ましくは0.1質量%以上である。また、成分(D)の含有量は、良好な低温安定性を一層確実に確保する観点から、本発明の毛髪用洗浄剤組成物中に、好ましくは30質量%以下であり、より好ましくは15質量%以下であり、さらに好ましくは12質量%以下である。そして、成分(D)の含有量は、本発明の毛髪用洗浄剤組成物中に、好ましくは0.01~30質量%であり、より好ましくは0.05~15質量%であり、さらに好ましくは0.1~12質量%である。

【0056】

成分(A)の含有量と成分(D)の含有量との質量比((A)/(D))は、成分(A)の不要な析出を有効に抑制して、良好な低温安定性を発揮する観点から、好ましくは0.01以上であり、より好ましくは0.05以上であり、さらに好ましくは0.1以上である。また、成分(A)の含有量と成分(D)の含有量との質量比((A)/(D))は、優れた洗髪効果をも有効に高める観点から、好ましくは50以下であり、より好ましくは25以下であり、さらに好ましくは9以下である。そして、成分(A)の含有量と成分(D)の含有量との質量比((A)/(D))は、好ましくは0.01~50であり、より好ましくは0.05~25であり、さらに好ましくは0.1~9である。

【0057】

本発明の毛髪用洗浄剤組成物は、上記成分と相まった、優れた洗髪効果の発揮と良好な低温安定性の発現を一層確実なものとする観点から、ノニオン界面活性剤(E)を含有することができる。

【0058】

成分(E)としては、具体的には、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、脂肪酸アルカノールアミド、アルキルグリコシド、及びアルキルグリセリルエーテルから選ばれる1種又は2種以上が挙げられる。

ポリオキシアルキレンアルキルエーテルとしては、より具体的には、アルキル基の炭素数が6~22、好ましくは炭素数8~18のものが挙げられる。なかでも、ポリオキシエチレンアルキルエーテルが好ましく、オキシエチレン基の平均付加モル数が3~50であ

10

20

30

40

50

るのがより好ましく、4～16であるのがさらに好ましい。

脂肪酸アルカノールアミドとしては、脂肪酸の炭素数が6～22、好ましくは炭素数8～18のモノ又はジアルカノールアミドが挙げられる。

アルキルグリコシドとしては、アルキル基の炭素数が6～22、好ましくは炭素数8～18のものが挙げられる。

アルキルグリセリルエーテルとしては、アルキル基の炭素数が6～22、好ましくは炭素数8～18のものが挙げられる。

なかでも、脂肪酸アルカノールアミドがより好ましい。

【0059】

成分(E)の含有量は、上記成分(B)とも相まって、優れた洗髪効果の発揮を一層高める観点から、本発明の毛髪用洗浄剤組成物中に、好ましくは0.01質量%以上であり、より好ましくは0.05質量%以上であり、さらに好ましくは0.1質量%以上であり、またさらに好ましくは0.5質量%以上である。また、成分(E)の含有量は、成分(B)とも相まって、良好な低温安定性を有効に確保する観点から、本発明の毛髪用洗浄剤組成物中に、好ましくは15質量%以下であり、より好ましくは10質量%以下であり、さらに好ましくは8質量%以下であり、またさらに好ましくは6質量%以下である。そして、成分(E)の含有量は、本発明の毛髪用洗浄剤組成物中に、好ましくは0.01～15質量%であり、より好ましくは0.05～10質量%であり、さらに好ましくは0.1～8質量%であり、またさらに好ましくは0.5～6質量%である。

【0060】

成分(A)の含有量と成分(E)の含有量との質量比((A)/(E))は、成分(A)の不要な析出を有効に抑制して、良好な低温安定性を発揮する観点から、好ましくは0.01以上であり、より好ましくは0.05以上であり、さらに好ましくは0.1以上である。また、成分(A)の含有量と成分(E)の含有量との質量比((A)/(E))は、優れた洗髪効果をも有効に兼ね備える観点から、好ましくは50以下であり、より好ましくは25以下であり、さらに好ましくは9以下である。そして、成分(A)の含有量と成分(E)の含有量との質量比((A)/(E))は、好ましくは0.01～50であり、より好ましくは0.05～25であり、さらに好ましくは0.1～9である。

【0061】

本発明の毛髪用洗浄剤組成物は、上記成分以外に、本発明の効果を阻害しない範囲で、原料オレフィンのスルホン化して成分(A)を得る際に媒体ともなり得る水、減粘剤、多価アルコール類、防腐剤、還元剤のほか、通常の化粧品原料として用いられる他の成分を含有することができる。かかる成分としては、感触向上剤、増粘剤、香料、紫外線吸収剤、可視光吸収剤、キレート剤、酸化防止剤、着色剤、防腐剤、pH調整剤、粘度調整剤、パール光沢剤、湿潤剤等が挙げられる。

【0062】

本発明の毛髪用洗浄剤組成物の25におけるpHは、洗浄時の泡立ちの観点から、5%水分散液のpHとして、好ましくは3.0以上であり、より好ましくは3.2以上であり、さらに好ましくは4.3以上である。また、本発明の毛髪用洗浄剤組成物の25におけるpHは、毛髪等の絡まり抑制の観点から、5%水分散液のpHとして、好ましくは7.0以下であり、より好ましくは6.5以下であり、さらに好ましくは6.0以下である。そして、本発明の毛髪用洗浄剤組成物の25におけるpHは、5%水分散液のpHとして、好ましくは3.0～7.0であり、より好ましくは3.2～6.5であり、さらに好ましくは4.3～6.0である。

【0063】

本発明の毛髪用洗浄剤組成物は、通常、水性媒体を含有する。水性媒体としては、水；エタノール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール；1,3-ブチレングリコール、グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール等の炭素数6以下の低分子ジオール及びトリオールが挙げられ、水が好ましい。水性媒体の含有量は、の毛髪用洗浄剤組成物の剤型に応じて適宜選択することができるが、毛髪用洗浄剤組成物中に、通常5～

10

20

30

40

50

99質量%であり、好ましくは30～98質量%である。

【0064】

このように、本発明の毛髪用洗浄剤組成物は、毛髪へ適用した際、洗浄時には良好な泡立ちとともに滑らかな泡質をもたらし、すすぎ時には毛髪の柔らかさを実感できるという性能を発現するとともに、優れた低温安定性をも有している。

したがって、本発明の毛髪用洗浄剤組成物を用いれば、毛髪の洗浄方法としても有用性が高い。かかる毛髪の洗浄方法とは、具体的には、例えば、予め毛髪を水で湿らせ、本発明の毛髪用洗浄剤組成物を毛髪に塗布して洗浄した後、水ですすぐ洗浄方法である。

また、本発明の毛髪用洗浄剤組成物を用いれば、毛髪用洗浄剤組成物の低温安定化方法としても有用性が高い。

10

【0065】

上述した実施形態に関し、本発明はさらに以下の毛髪用洗浄剤組成物を開示する。

[1] 次の成分(A)及び(B)：

(A) 平均二重結合位置が3.9位以上4.5位以下である炭素数16の原料オレフィンをスルホン化してなる、炭素数16の内部オレフィンスルホン酸又はその塩

(B) カチオン性ポリマー

を含有し、成分(A)の含有量と成分(B)の含有量との質量比((A)/(B))が1以上500以下である毛髪用洗浄剤組成物。

[2] 成分(A)を形成する炭素数16の原料オレフィンにおける平均二重結合位置が、好ましくは4.0位以上であり、より好ましくは4.1位以上であり、好ましくは4.4位以下であり、より好ましくは4.2位以下である上記[1]の毛髪用洗浄剤組成物。

20

[3] 炭素数16の原料オレフィンにおいて、二重結合位置が2位である原料オレフィンの含有量が、炭素数16の原料オレフィン中に、好ましくは10質量%以上であり、より好ましくは15質量%以上であり、さらに好ましくは20質量%以上であり、好ましくは35質量%以下であり、より好ましくは32質量%以下であり、さらに好ましくは24質量%以下である上記[1]又は[2]の毛髪用洗浄剤組成物。

[4] 炭素数16の原料オレフィンにおいて、二重結合位置が3位である原料オレフィンの含有量が、炭素数16の原料オレフィン中に、好ましくは10質量%以上であり、より好ましくは15質量%以上であり、さらに好ましくは20質量%以上であり、好ましくは30質量%以下であり、より好ましくは24質量%以下であり、さらに好ましくは19質量%以下である上記[1]～[3]いずれか1の毛髪用洗浄剤組成物。

30

【0066】

[5] 炭素数16の原料オレフィンにおいて、二重結合位置が4位である原料オレフィンの含有量が、炭素数16の原料オレフィン中に、好ましくは10質量%以上であり、より好ましくは15質量%以上であり、さらに好ましくは17質量%以上であり、好ましくは30質量%以下であり、より好ましくは25質量%以下であり、さらに好ましくは19質量%以下である上記[1]～[4]いずれか1の毛髪用洗浄剤組成物。

[6] 炭素数16の原料オレフィンにおいて、二重結合位置が5位である原料オレフィンの含有量が、炭素数16の原料オレフィン中に、好ましくは5質量%以上であり、より好ましくは10質量%以上であり、さらに好ましくは13質量%以上であり、好ましくは25質量%以下であり、より好ましくは19質量%以下であり、さらに好ましくは15質量%以下である上記[1]～[5]いずれか1の毛髪用洗浄剤組成物。

40

[7] 炭素数16の原料オレフィンにおいて、二重結合位置が6位である原料オレフィンの含有量が、炭素数16の原料オレフィン中に、好ましくは5質量%以上であり、より好ましくは7質量%以上であり、さらに好ましくは11質量%以上であり、好ましくは20質量%以下であり、より好ましくは15質量%以下であり、さらに好ましくは13質量%以下である上記[1]～[6]いずれか1の毛髪用洗浄剤組成物。

[8] 炭素数16の原料オレフィンにおいて、二重結合位置が7位又は8位である原料オレフィンの合計含有量が、炭素数16の原料オレフィン中に、好ましくは5質量%以上であり、より好ましくは7質量%以上であり、さらに好ましくは12質量%以上であり、

50

好ましくは 2.5 質量%以下であり、より好ましくは 2.2 質量%以下であり、さらに好ましくは 1.6 質量%以下である上記 [1] ~ [7] いずれか 1 の毛髪用洗浄剤組成物。

【 0 0 6 7 】

[9] 成分 (A) の炭素数 16 の内部オレフィンスルホン酸又はその塩において、スルホン酸基が 1 位以上 4 位以下に存在する内部オレフィンスルホン酸又はその塩の含有量が、成分 (A) 中に、好ましくは 4.0 質量%以上であり、より好ましくは 5.0 質量%以上であり、さらに好ましくは 5.5 質量%以上であり、好ましくは 7.5 質量%以下であり、より好ましくは 7.0 質量%以下であり、さらに好ましくは 6.8 質量%以下である上記 [1] ~ [8] いずれか 1 の毛髪用洗浄剤組成物。

[10] 成分 (A) の炭素数 16 の内部オレフィンスルホン酸又はその塩において、スルホン酸基が 2 位に存在する内部オレフィンスルホン酸又はその塩の含有量が、成分 (A) 中に、好ましくは 1.0 質量%以上であり、より好ましくは 1.3 質量%以上であり、さらに好ましくは 1.7 質量%以上であり、好ましくは 3.5 質量%以下であり、より好ましくは 3.0 質量%以下であり、さらに好ましくは 2.5 質量%以下である上記 [1] ~ [9] いずれか 1 の毛髪用洗浄剤組成物。

[11] 成分 (A) の炭素数 16 の内部オレフィンスルホン酸又はその塩において、スルホン酸基が 3 位に存在する内部オレフィンスルホン酸又はその塩の含有量が、成分 (A) 中に、好ましくは 5 質量%以上であり、より好ましくは 1.1 質量%以上であり、さらに好ましくは 1.5 質量%以上であり、好ましくは 3.0 質量%以下であり、より好ましくは 2.5 質量%以下であり、さらに好ましくは 2.0 質量%以下である上記 [1] ~ [10] いずれか 1 の毛髪用洗浄剤組成物。

【 0 0 6 8 】

[12] 成分 (A) の炭素数 16 の内部オレフィンスルホン酸又はその塩において、ヒドロキシ体 (H A S) の含有量とオレフィン体 (I O S) の含有量との質量比 (ヒドロキシ体 / オレフィン体) が、好ましくは 5.0 / 5.0 ~ 1.00 / 0 であり、より好ましくは 6.0 / 4.0 ~ 1.00 / 0 であり、さらに好ましくは 7.0 / 3.0 ~ 1.00 / 0 であり、またさらに好ましくは 7.5 / 2.5 ~ 1.00 / 0 であり、またより好ましくは 7.5 / 2.5 ~ 9.5 / 5 である上記 [1] ~ [11] いずれか 1 の毛髪用洗浄剤組成物。

[13] 成分 (A) の含有量が、好ましくは 0.01 質量%以上であり、より好ましくは 0.05 質量%以上であり、さらに好ましくは 0.1 質量%以上であり、またさらに好ましくは 1 質量%以上であり、好ましくは 3.0 質量%以下であり、より好ましくは 1.5 質量%以下であり、さらに好ましくは 1.2 質量%以下であり、またさらに好ましくは 1.0 質量%以下である上記 [1] ~ [12] いずれか 1 の毛髪用洗浄剤組成物。

【 0 0 6 9 】

[14] 成分 (B) が、好ましくはカチオン化ポリガラクトマンナン、カチオン化ヒドロキシアルキルセルロース、ジアリル四級アンモニウム塩重合体、及び架橋型カチオン性ポリマーから選ばれる 1 種又は 2 種以上のカチオン性ポリマーであり、より好ましくはカチオン化ヒドロキシアルキルセルロース、及び架橋型カチオン性ポリマーから選ばれる 1 種又は 2 種以上であり、さらに好ましくはカチオン化ヒドロキシエチルセルロースである上記 [1] ~ [13] いずれか 1 の毛髪用洗浄剤組成物。

[15] 成分 (B) の含有量が、好ましくは 0.01 質量%以上であり、より好ましくは 0.05 質量%以上であり、さらに好ましくは 0.1 質量%以上であり、またさらに好ましくは 0.2 質量%以上であり、好ましくは 1.0 質量%以下であり、より好ましくは 5 質量%以下であり、さらに好ましくは 1 質量%以下であり、またさらに好ましくは 0.8 質量%以下である上記 [1] ~ [14] いずれか 1 の毛髪用洗浄剤組成物。

[16] 成分 (A) の含有量と成分 (B) の含有量との質量比 ((A) / (B)) が、好ましくは 5 以上であり、より好ましくは 10 以上であり、さらに好ましくは 12 以上であり、好ましくは 100 以下であり、より好ましくは 80 以下である上記 [1] ~ [15] いずれか 1 の毛髪用洗浄剤組成物。

[17] 成分 (A) の炭素数 16 の内部オレフィンスルホン酸又はその塩が、炭素数 1

6の内部オレフィンスルホン酸ナトリウムである上記〔1〕～〔16〕いずれか1の毛髪用洗浄剤組成物。

〔18〕成分（C）に炭素数16以外の内部オレフィンスルホン酸又はその塩が含まれる場合における、毛髪用洗浄剤組成物中の内部オレフィンスルホン酸又はその塩の総量に対する成分（A）の含有量の質量比（（A）／（内部オレフィンスルホン酸又はその塩の総量））は、好ましくは0.2以上であり、好ましくは0.4以上であり、さらに好ましくは0.6以上であり、よりさらに好ましくは0.8以上であり、よりさらに好ましくは0.85以上であり、よりさらに好ましくは0.9以上であり、よりさらに好ましくは0.95以上である上記〔1〕～〔17〕いずれか1の毛髪用洗浄剤組成物。

【0070】

〔19〕次の成分（A）及び（B）：

（A）平均二重結合位置が3.9位以上4.5位以下である炭素数16の原料オレフィンをスルホン化してなる、炭素数16の内部オレフィンスルホン酸又はその塩

（B）カチオン性ポリマー

を含有し、成分（A）の含有量と成分（B）の含有量との質量比（（A）／（B））が1以上500以下である毛髪用洗浄剤組成物の使用。

〔20〕成分（C）に炭素数16以外の内部オレフィンスルホン酸又はその塩が含まれる場合における、毛髪用洗浄剤組成物中の内部オレフィンスルホン酸又はその塩の総量に対する成分（A）の含有量の質量比（（A）／（内部オレフィンスルホン酸又はその塩の総量））は、好ましくは0.2以上であり、好ましくは0.4以上であり、さらに好ましくは0.6以上であり、よりさらに好ましくは0.8以上であり、よりさらに好ましくは0.85以上であり、よりさらに好ましくは0.9以上であり、よりさらに好ましくは0.95以上である上記〔19〕の毛髪用洗浄剤組成物の使用。

【0071】

〔21〕次の成分（A）及び（B）：

（A）平均二重結合位置が3.9位以上4.5位以下である炭素数16の原料オレフィンをスルホン化してなる、炭素数16の内部オレフィンスルホン酸又はその塩

（B）カチオン性ポリマー

を含有し、成分（A）の含有量と成分（B）の含有量との質量比（（A）／（B））が1以上500以下である毛髪用洗浄剤組成物を毛髪に適用する、毛髪の洗浄方法。

〔22〕成分（C）に炭素数16以外の内部オレフィンスルホン酸又はその塩が含まれる場合における、毛髪用洗浄剤組成物中の内部オレフィンスルホン酸又はその塩の総量に対する成分（A）の含有量の質量比（（A）／（内部オレフィンスルホン酸又はその塩の総量））は、好ましくは0.2以上であり、好ましくは0.4以上であり、さらに好ましくは0.6以上であり、よりさらに好ましくは0.8以上であり、よりさらに好ましくは0.85以上であり、よりさらに好ましくは0.9以上であり、よりさらに好ましくは0.95以上である上記〔21〕の毛髪の洗浄方法。

【0072】

〔23〕次の成分（A）及び（B）：

（A）平均二重結合位置が3.9位以上4.5位以下である炭素数16の原料オレフィンをスルホン化してなる、炭素数16の内部オレフィンスルホン酸又はその塩

（B）カチオン性ポリマー

を含有し、成分（A）の含有量と成分（B）の含有量との質量比（（A）／（B））が1以上500以下である毛髪用洗浄剤組成物による、毛髪用洗浄剤組成物の低温安定化方法。

〔24〕成分（C）に炭素数16以外の内部オレフィンスルホン酸又はその塩が含まれる場合における、毛髪用洗浄剤組成物中の内部オレフィンスルホン酸又はその塩の総量に対する成分（A）の含有量の質量比（（A）／（内部オレフィンスルホン酸又はその塩の総量））は、好ましくは0.2以上であり、好ましくは0.4以上であり、さらに好ましくは0.6以上であり、よりさらに好ましくは0.8以上であり、よりさらに好ましくは0.85以上であり、よりさらに好ましくは0.9以上であり、よりさらに好ましくは0

10

20

30

40

50

． 9 5 以上である上記 [2 3] の毛髪用洗浄剤組成物の低温安定化方法。

【 0 0 7 3 】

[2 5] 次の成分 (A) 及び (B) :

(A) 平均二重結合位置が 3 . 9 位以上 4 . 5 位以下である炭素数 1 6 の原料オレフィンをスルホン化してなる、炭素数 1 6 の内部オレフィンスルホン酸又はその塩

(B) カチオン性ポリマー

を含有し、成分 (A) の含有量と成分 (B) の含有量との質量比 ((A) / (B)) が 1 以上 5 0 0 以下である毛髪用洗浄剤組成物の、低温安定化を図るための使用。

[2 6] 成分 (C) に炭素数 1 6 以外の内部オレフィンスルホン酸又はその塩が含まれる場合における、毛髪用洗浄剤組成物中の内部オレフィンスルホン酸又はその塩の総量に対する成分 (A) の含有量の質量比 ((A) / (内部オレフィンスルホン酸又はその塩の総量)) は、好ましくは 0 . 2 以上であり、好ましくは 0 . 4 以上であり、さらに好ましくは 0 . 6 以上であり、よりさらに好ましくは 0 . 8 以上であり、よりさらに好ましくは 0 . 8 5 以上であり、よりさらに好ましくは 0 . 9 以上であり、よりさらに好ましくは 0 . 9 5 以上である上記 [2 5] の低温安定化を図るための使用。

10

【実施例】

【 0 0 7 4 】

以下、本発明について、実施例に基づき具体的に説明する。なお、表中に特に示さない限り、各成分の含有量は質量 % を示す。

また、各種物性の測定方法は以下のとおりである。

20

【 0 0 7 5 】

[各種物性の測定方法]

(i) 原料オレフィンの二重結合位置の測定方法

原料オレフィンの二重結合位置は、ガスクロマトグラフィー (以下、 G C と省略) により測定した。具体的には、原料オレフィンに対しジメチルジスルフィドを反応させることでジチオ化誘導体とした後、各成分を G C で分離した。結果、それぞれのピーク面積より原料オレフィンの二重結合位置を求めた。

なお、測定に使用した装置及び分析条件は次の通りである。 G C 装置 (商品名 : H P 6 8 9 0 , H E W L E T T P A C K A R D 社製) 、カラム (商品名 : U l t r a - A l l o y - 1 H T キャピラリーカラム 3 0 m × 2 5 0 μ m × 0 . 1 5 μ m , フロンティア・ラボ株式会社製) 、検出器 (水素炎イオン検出器 (F I D)) 、インジェクション温度 3 0 0 、ディテクター温度 3 5 0 、 H e 流量 4 . 6 m L / 分

30

【 0 0 7 6 】

(ii) 内部オレフィンスルホン酸ナトリウムのスルホン酸基結合位置に応じた含有量の測定方法

スルホン酸基が結合している内部オレフィンスルホン酸ナトリウムについて、そのスルホン酸基結合位置に応じた各内部オレフィンスルホン酸ナトリウム含有量は、高速液体クロマトグラフィー / 質量分析計 (H P L C - M S) により測定した。具体的には、高速液体クロマトグラフィー (H P L C) によりスルホン酸基が結合しているヒドロキシ体を分離し、それぞれを質量分析計 (M S) にかけることで同定した。結果、その H P L C - M S ピーク面積から各々の含有量を求めた。

40

なお、測定に使用した装置及び条件は次の通りであった。 H P L C 装置「 L D 2 0 A S X R 」 ((株) 島津製作所製) 、カラム「 O D S H y p e r s i l (登録商標) 」 (4 . 6 × 2 5 0 m m 、粒子サイズ : 3 μ m 、サーモフィッシャーサイエンティフィック社製) 、サンプル調製 (メタノールで 1 0 0 0 倍希釈) 、溶離液 A (1 0 m M 酢酸アンモニウム添加水) 、溶離液 B (1 0 m M 酢酸アンモニウム添加 メタクリロニトリル / 水 = 9 5 / 5 (v / v) 溶液) 、グラジェント (0 分 (A / B = 6 0 / 4 0) 1 5 . 1 ~ 2 0 分 (3 0 / 7 0) 2 0 . 1 ~ 3 0 分 (6 0 / 4 0) 、 M S 装置「 L C M S - 2 0 2 0 」 ((株) 島津製作所製) 、 E S I 検出 (陰イオン検出 m / z : 3 2 1 . 1 0 (炭素数 1 6 又は 1 8 の (A) 成分)) 、カラム温度 (4 0) 、流速 (0 . 5 m L / m i n) 、インジェク

50

ション容量 (5 μ L)

【 0 0 7 7 】

(iii) ヒドロキシ体 / オレフィン体の質量比の測定方法

内部オレフィンスルホン酸ナトリウムのヒドロキシ体 / オレフィン体の質量比は、H P L C - M S により測定した。具体的には、H P L C によりヒドロキシ体とオレフィン体を分離し、それぞれを M S にかけることで同定した。結果、その H P L C - M S ピーク面積から各々の割合を求めた。

なお、測定に使用した装置および条件は次の通りである。H P L C 装置 (商品名 : アジレントテクノロジー 1 1 0 0 、アジレントテクノロジー社製) 、カラム (商品名 : L - c o l u m n O D S 4 . 6 \times 1 5 0 m m 、一般財団法人化学物質評価研究機構製) 、サンプル調製 (メタノールで 1 0 0 0 倍希釈) 、溶離液 A (1 0 m M 酢酸アンモニウム添加水) 、溶離液 B (1 0 m M 酢酸アンモニウム添加メタノール) 、グラジエント (0 分 (A / B = 3 0 / 7 0 %) 1 0 分 (3 0 / 7 0 %) 5 5 分 (0 / 1 0 0 %) 6 5 分 (0 / 1 0 0 %) 6 6 分 (3 0 / 7 0 %) 7 5 分 (3 0 / 7 0 %)) 、M S 装置 (商品名 : アジレントテクノロジー 1 1 0 0 M S S L (G 1 9 4 6 D)) 、M S 検出 (陰イオン検出 m / z 6 0 - 1 6 0 0 、U V 2 4 0 n m)

【 0 0 7 8 】

(iv) 原料オレフィンの含有量の測定方法

内部オレフィンスルホン酸ナトリウム中の未反応原料オレフィンの含有量は、G C により測定した。具体的には、内部オレフィンスルホン酸ナトリウム水溶液にエタノールと石油エーテルを添加した後、抽出し石油エーテル相にオレフィンを得た。結果、その G C ピーク面積から原料オレフィンを定量した。

なお、測定に使用した装置および分析条件は次の通りである。G C 装置 (商品名 : アジレントテクノロジー 6 8 5 0 、アジレントテクノロジー社製) 、カラム (商品名 : U l t r a - A l l o y - 1 H T キャピラリーカラム 1 5 m \times 2 5 0 μ m \times 0 . 1 5 μ m 、フロンティア・ラボ株式会社製) 、検出器 (水素炎イオン検出器 (F I D)) 、インジェクション温度 3 0 0 、ディテクター温度 3 5 0 、H e 流量 3 . 8 m L / 分

【 0 0 7 9 】

(v) 無機化合物の含有量の測定方法

無機化合物の含有量は、電位差滴定や中和滴定により測定した。具体的には、N a ₂ S O ₄ の含有量は、硫酸根 (S O ₄ ²⁻) を電位差滴定によって求めることで定量した。また、N a O H の含有量は、希塩酸で中和滴定することで定量した。

【 0 0 8 0 】

[製造例 a 1 : 炭素数 1 6 の原料オレフィン a 1 の製造]

攪拌装置付きフラスコに 1 - ヘキサデカノール (製品名 : カルコール 6 0 9 8 、花王社製) 7 0 0 0 g (2 8 . 9 モル) 、固体酸触媒として γ -アルミナ (S T R E M C h e m i c a l s , I n c 社製) 3 5 0 g (原料アルコールに対して 5 質量 %) を仕込み、攪拌下、2 8 0 にて系内に窒素 (7 0 0 0 m L / m i n) を流通させながら 8 時間反応を行った。反応終了後のアルコール転化率は 1 0 0 % であった。得られた粗アルケンオレフィンを蒸留用フラスコに移し、1 3 6 ~ 1 6 0 / 4 . 0 m m H g で蒸留することでオレフィン純度 1 0 0 % の炭素数 1 6 の原料オレフィン a 1 を得た。得られた原料オレフィン a 1 の二重結合分布は、C 1 位 1 . 8 質量 % 、C 2 位 2 1 . 8 質量 % 、C 3 位 1 8 . 7 質量 % 、C 4 位 1 8 . 6 質量 % 、C 5 位 1 4 . 3 質量 % 、C 6 位 1 1 . 4 質量 % 、C 7 、8 位の合計が 1 3 . 6 質量 % であり、平均二重結合位置が 4 . 1 7 であった。

【 0 0 8 1 】

[製造例 a 2 : 炭素数 1 6 の原料オレフィン a 2 の製造]

反応時間を 7 . 5 時間に変更した以外、製造例 a 1 と同様にして、オレフィン純度 1 0 0 % の炭素数 1 6 の原料オレフィン a 2 を得た。得られた原料オレフィン a 2 の二重結合分布は、C 1 位 2 . 4 質量 % 、C 2 位 2 3 . 2 質量 % 、C 3 位 1 8 . 7 質量 % 、C 4 位 1 8 . 2 質量 % 、C 5 位 1 3 . 9 質量 % 、C 6 位 1 1 . 2 質量 % 、C 7 、8 位の合計が 1 2

10

20

30

40

50

． 4 質量 % であり、平均二重結合位置が 4 . 0 8 であった。

【 0 0 8 2 】

[製造例 a 3 : 炭素数 1 6 の原料オレフィン a 3 の製造]

反応時間を 8 . 5 時間に変更した以外、製造例 a 1 と同様にして、オレフィン純度 1 0 0 % の炭素数 1 6 の原料オレフィン a 3 を得た。得られた原料オレフィン a 3 の二重結合分布は、C 1 位 2 . 3 質量 %、C 2 位 2 0 . 7 質量 %、C 3 位 1 6 . 8 質量 %、C 4 位 1 7 . 5 質量 %、C 5 位 1 4 . 7 質量 %、C 6 位 1 2 . 9 質量 %、C 7、8 位の合計が 1 5 . 2 質量 % であり、平均二重結合位置が 4 . 2 8 であった。

【 0 0 8 3 】

[製造例 a 4 : 炭素数 1 6 の原料オレフィン a 4 の製造]

反応時間を 6 時間に変更した以外、製造例 a 1 と同様にして、オレフィン純度 1 0 0 % の炭素数 1 6 の原料オレフィン a 4 を得た。得られた原料オレフィン a 4 の二重結合分布は、C 1 位 2 . 4 質量 %、C 2 位 3 1 . 8 質量 %、C 3 位 2 3 . 7 質量 %、C 4 位 1 6 . 9 質量 %、C 5 位 1 0 . 3 質量 %、C 6 位 7 . 1 質量 %、C 7、8 位の合計が 7 . 9 質量 % であり、平均二重結合位置が 3 . 5 8 であった。

【 0 0 8 4 】

[製造例 a 5 : 炭素数 1 6 の原料オレフィン a 5 の製造]

反応時間を 1 1 時間に変更した以外、製造例 a 1 と同様にして、オレフィン純度 1 0 0 % の炭素数 1 6 の原料オレフィン a 5 を得た。得られた原料オレフィン a 5 の二重結合分布は、C 1 位 0 . 4 質量 %、C 2 位 1 5 . 4 質量 %、C 3 位 1 3 . 8 質量 %、C 4 位 1 5 . 3 質量 %、C 5 位 1 8 . 5 質量 %、C 6 位 1 5 . 0 質量 %、C 7、8 位の合計が 2 1 . 6 質量 % であり、平均二重結合位置が 4 . 7 8 であった。

【 0 0 8 5 】

[製造例 a 6 : 炭素数 1 8 の原料オレフィン a 6 の製造]

攪拌装置付きフラスコに 1 - オクタデカノール (製品名 : カルコール 8 0 9 8、花王社製) 7 0 0 0 g (2 5 . 9 モル)、固体酸触媒として - アルミナ (STREM Chemicals, Inc 社製) 7 0 0 g (原料アルコールに対して 1 0 質量 %) を仕込み、攪拌下、2 8 0 にて系内に窒素 (7 0 0 0 m L / m i n) を流通させながら 1 1 時間反応を行った。反応終了後のアルコール転化率は 1 0 0 % であった。得られた粗アルケン内部オレフィンを蒸留用フラスコに移し、1 4 8 ~ 1 5 8 / 0 . 5 m m H g で蒸留することでオレフィン純度 1 0 0 % の炭素数 1 8 の原料オレフィン a 6 を得た。得られた原料オレフィン a 6 の二重結合分布は、C 1 位 1 . 8 質量 %、C 2 位 2 6 . 4 質量 %、C 3 位 2 1 . 1 質量 %、C 4 位 1 7 . 5 質量 %、C 5 位 1 1 . 7 質量 %、C 6 位 8 . 3 質量 %、C 7 位 5 . 9 質量 %、C 8、9 位の合計が 7 . 4 質量 % であり、平均二重結合位置が 4 . 0 0 であった。

【 0 0 8 6 】

[製造例 1 : 炭素数 1 6 の内部オレフィンスルホン酸ナトリウム A 1 の製造]

製造例 a 1 で得られた原料オレフィン a 1 を、外部にジャケットを有する薄膜式スルホン化反応器に入れ、反応器外部ジャケットに 1 0 の冷却水を通液する条件下で三酸化硫黄ガスを用いてスルホン化反応を行った。スルホン化反応の際の SO_3 / 内部オレフィンのモル比は 1 . 0 1 に設定した。得られたスルホン化物を、理論酸価に対して 1 . 0 4 モル倍量の水酸化ナトリウム (アルカリ剤) で調製したアルカリ水溶液と混合し、連続法にて 3 0 にて 1 時間中和した。得られた中和物をオートクレーブ中で 1 7 0 にて 1 時間加熱して加水分解を行い、炭素数 1 6 の内部オレフィンスルホン酸ナトリウム A 1 を得た。得られた炭素数 1 6 の内部オレフィンスルホン酸ナトリウム A 1 中に含有される原料オレフィンの含有量は 0 . 4 質量 %、無機化合物は 0 . 3 9 質量 % であった。

【 0 0 8 7 】

[製造例 2 : 炭素数 1 6 の内部オレフィンスルホン酸ナトリウム A 2 の製造]

原料オレフィンとして、製造例 a 2 で得られた原料オレフィン a 2 を用いた以外、製造例 1 と同様にして、炭素数 1 6 の内部オレフィンスルホン酸ナトリウム A 2 を得た。得られた炭素数 1 6 の内部オレフィンスルホン酸ナトリウム A 2 中に含有される原料オレフィ

10

20

30

40

50

ンの含有量は 0.7 質量%、無機化合物は 0.49 質量%であった。

【0088】

〔製造例 3：炭素数 16 の内部オレフィンスルホン酸ナトリウム A 3 の製造〕

原料オレフィンとして、製造例 a 3 で得られた原料オレフィン a 3 を用いた以外、製造例 1 と同様にして、炭素数 16 の内部オレフィンスルホン酸ナトリウム A 3 を得た。得られた炭素数 16 の内部オレフィンスルホン酸ナトリウム A 3 中に含有される原料オレフィンの含有量は 0.5 質量%、無機化合物は 0.54 質量%であった。

【0089】

〔製造例 4：炭素数 16 の内部オレフィンスルホン酸ナトリウム A 4 の製造〕

原料オレフィンとして、製造例 a 4 で得られた原料オレフィン a 4 を用いた以外、製造例 1 と同様にして、炭素数 16 の内部オレフィンスルホン酸ナトリウム A 4 を得た。得られた炭素数 16 の内部オレフィンスルホン酸ナトリウム A 4 中に含有される原料オレフィンの含有量は 0.4 質量%、無機化合物は 0.42 質量%であった。

【0090】

〔製造例 5：炭素数 16 の内部オレフィンスルホン酸ナトリウム A 5 の製造〕

原料オレフィンとして、製造例 a 5 で得られた原料オレフィン a 5 を用いた以外、製造例 1 と同様にして、炭素数 16 の内部オレフィンスルホン酸ナトリウム A 5 を得た。得られた炭素数 16 の内部オレフィンスルホン酸ナトリウム A 5 中に含有される原料オレフィンの含有量は 0.2 質量%、無機化合物は 0.43 質量%であった。

【0091】

〔製造例 6：炭素数 18 の内部オレフィンスルホン酸ナトリウム A 6 の製造〕

原料オレフィンとして、製造例 a 6 で得られた原料オレフィン a 6 を用いた以外、製造例 1 と同様にして、炭素数 18 の内部オレフィンスルホン酸ナトリウム A 6 を得た。得られた炭素数 18 の内部オレフィンスルホン酸ナトリウム A 6 中に含有される原料オレフィンの含有量は 0.5 質量%、無機化合物は 0.45 質量%であった。

【0092】

得られた原料オレフィン a 1 ~ 6、及び内部オレフィンスルホン酸ナトリウム A 1 ~ 6 の各物性値について、表 1 ~ 2 に示す。

【0093】

【表 1】

原料オレフィン		a1	a2	a3	a4	a5	a6
炭素数		16	16	16	16	16	18
原料オレフィン中の二重結合分布 (質量%)	1位	1.8	2.4	2.3	2.4	0.4	1.8
	2位	21.8	23.2	20.7	31.8	15.4	26.4
	3位	18.7	18.7	16.8	23.7	13.8	21.1
	4位	18.6	18.2	17.5	16.9	15.3	17.5
	5位	14.3	13.9	14.7	10.3	18.5	11.7
	6位	11.4	11.2	12.9	7.1	15.0	8.3
	7位	6.8	6.2	7.6	3.9	10.8	5.9
	8位	6.8	6.2	7.6	3.9	10.8	3.7
	9位						3.7
	合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
平均二重結合位置		4.17	4.08	4.28	3.58	4.78	4.00

【0094】

10

20

30

40

50

【表 2】

内部オレフィンスルホン酸ナトリウム		A1	A2	A3	A4	A5	A6
原料オレフィン		a1	a2	a3	a4	a5	a6
スルホン酸基の 分布 (質量%)	1位	2.0	1.2	1.6	1.5	0.6	1.4
	2位	24.8	18.7	17.5	16.7	13.1	20.7
	3位	19.1	16.1	15.7	14.2	11.5	17.4
	4位	22.0	19.9	20.3	18.5	18.0	21.0
	5~9位	32.1	44.2	45.0	49.1	56.8	39.6
	合計	100	100	100	100	100	100
ヒドロキシ体		83.9	84.2	83.8	84.1	84.6	83.8
オレフィン体		16.1	15.8	16.2	15.9	15.4	16.2

10

【0095】

[実施例 1 ~ 16、比較例 1 ~ 7]

得られた内部オレフィンスルホン酸ナトリウム A 1 ~ A 6、又は炭素数 14 の - オレフィンスルホン酸ナトリウム A 7 (リボラン L B - 400、ライオン社製)を用い、表 3 ~ 6 に示す組成の毛髪用洗浄剤組成物を常法により調製した。具体的には、成分 (A)、成分 (B)、及び適量の水、必要に応じて成分 (C) をピーカーに取り、60 に加温して混合し、室温まで冷却した後、水分を補充し、pH 調整剤 (コハク酸、又はコハク酸二ナトリウム水溶液) で pH を 5.6 に調整して、各毛髪用洗浄剤組成物を得た。

20

得られた毛髪用洗浄剤組成物を用い、下記方法にしたがって各評価を行った。

結果を表 3 ~ 6 に示す。

【0096】

《洗髪効果の評価》

下記の各成分をピーカーに取り、80 に加温後、混合し、均一に溶解したことを確認した後、冷却して、プレーンシャンプーを得た。

(プレーンシャンプーの組成)

(成分)	(質量%)
ポリオキシエチレン라우リルエーテル硫酸 Na	11.3
(エマル E - 27C (花王社製、有効分 27 質量%) として	42.0%)
ヤシ油脂肪酸 N - メチルエタノールアミド	3.0
(アミノン C - 11S (花王社製))	
クエン酸	0.2
メチルパラベン	0.3
精製水	バランス
計	100.0

30

【0097】

質量 20 g、長さ 20 cm の日本人未処理毛の毛束を上記プレーンシャンプーで洗浄し、泡立ち評価用の毛束を得た。得られた評価用毛束を 35 ~ 40 の温水で十分に湿らせた後、ここに各毛髪用洗浄剤組成物 1 g を塗布し、1 分間洗浄した。5 人の専門パネラーにより下記評価基準にしたがって、洗浄時における「良好な泡立ち」、「滑らかな泡質」、すすぎ時における「毛髪の柔らかさ」の各項目につき点数評価を行い、その平均値を求めた。

40

なお、かかる平均値「3」を標準とし、評価の指標とした。5 人のパネラーの平均評点が 3 点以上であれば、合格であると判断した。

【0098】

- 7：非常によい
- 6：よりよい
- 5：よい

50

- 4 : ややよい
- 3 : 標準
- 2 : よくない
- 1 : 非常によくない

【 0 0 9 9 】

《 低温安定性の評価 》

得られた各毛髪用洗浄剤組成物をスクリュウ瓶に入れ、 - 5 の恒温槽に格納した。次いで、下記基準にしたがって、時間の経過により析出物が生成するか否かを視認し、評価を行った。

- a : 6 時間経過しても析出物の生成が確認されなかった
- b : 5 時間以上 6 時間未満経過する間において、析出物の生成が確認された
- c : 5 時間未満経過するまでに、析出物の生成が確認された

【 0 1 0 0 】

10

20

30

40

50

【 表 3 】

		実施例					比較例	
		1	2	3	4	5	1	2
(A)	C16の内部オレフィンスルホン酸ナトリウムA1	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	
(B)	カチオン化ヒドロキシエチルセルローズB1※1	1.00	0.75	0.50	0.30	0.10		0.50
	精製水	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス
	合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
	(A)／(B)	10.00	13.33	20.00	33.33	100.00	-	-
	泡立ち	3	4	5	5	3	3	1
	泡の滑らかさ	3	5	5	5	5	3	1
	毛髪の柔らかさ	5	5	5	5	3	3	1
	低温安定性	a	a	a	a	b	c	a

※1：ソフトキヤットポリマー SL-30（ポリクオタニウム-67）、ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー製

【表 4】

		実施例			比較例			
		6	4	7	3	4	5	6
(A)	C16の内部オレフィンスルホン酸ナトリウムA2	10.00						
	C16の内部オレフィンスルホン酸ナトリウムA1		10.00					
	C16の内部オレフィンスルホン酸ナトリウムA3			10.00				
	C16の内部オレフィンスルホン酸ナトリウムA4				10.00			
	C16の内部オレフィンスルホン酸ナトリウムA5					10.00		
	C18の内部オレフィンスルホン酸ナトリウムA6							10.00
	C14のα-オレフィンスルホン酸ナトリウムA7※2						10.00	
(B)	カチオン化ヒドロキシエチルセルローズB1※1	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
	精製水	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス
	合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
	(A)／(B)	33.33	33.33	33.33	-	-	-	-
泡立ち		4	5	4	3	4	4	2
泡の滑らかさ		5	5	5	4	5	2	3
毛髪の柔らかさ		5	5	4	4	2	3	4
低温安定性		a	a	a	c	a	a	c

※1：表3と同じ
※2：リポラン LB-400、ライオン社製

【表 5】

		実施例								比較例	
		4	8	9	10	11	12	13	7		
(A)	C16の内部オレフィンスルホン酸ナトリウムA1	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00		
	カチオン化ヒドロキシエチルセルローズ※1	0.30									
	カチオン化ヒドロキシエチルセルローズB2※3		0.30								
	架橋型カチオン性ポリマー※4			0.30							
(B)	カチオン化ポリラクタマンナン※5				0.30						
	カチオン化ヒドロキシアルキルセルローズ※6					0.30					
	メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムク ロリドを含む共重合体※7						0.30				
	ジアリル四級アンモニウム塩重合体※8							0.30			
	ヒドロキシエチルセルローズ※9								0.30		
	精製水	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス		
	合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00		
	(A)／(B)	33.33	33.33	33.33	33.33	33.33	33.33	33.33	33.33		
	泡立ち	5	4	5	4	5	5	5	4		
	泡の滑らかさ	5	5	5	5	5	5	5	4		
	毛髪の柔らかさ	5	4	5	4	3	3	3	2		
	低温安定性	a	a	b	b	b	b	b	a		

※1：表3と同じ

※3：ユークエアポリマー LR-400（ポリクオタニウム-10）、ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー製

※4：ソフケア KG-101W-E（ポリクオタニウム-52）、花王社製

※5：ジャガーエクスセル、ソルベイ社製

※6：ソフケア C-HP2-W、花王社製

※7：マーコート 2001、ルブリゾール社製

※8：マーコート 280NP、ルブリゾール社製

※9：HECダイセルSE850K、ダイセル社製

【表 6】

		実施例		
		14	15	16
(A)	C16の内部オレフィンスルホン酸ナトリウムA1	7.00	7.00	7.00
(B)	カチオン化ヒドロキシエチルセルロースB2 ^{※3}	0.10	0.15	0.20
	カチオン化ヒドロキシエチルセルロースB1 ^{※1}	0.35	0.15	
(C)	ココイルメチルタウリンナトリウム ^{※10}	1.70	1.00	3.00
(D)	ラウリン酸アミドプロピルヒドロキシスルタイン ^{※11}	2.70	1.00	1.00
	ラウリン酸アミドプロピルベタイン ^{※12}	0.30	1.00	3.00
(E)	ポリオキシエチレン(6)ラウリルエーテル ^{※13}	1.00	0.25	0.50
	ココイルN-メチルエタノールアミド ^{※14}	1.20	0.25	1.50
	ラウリルグルコシド ^{※15}	1.70	0.50	0.25
	2-エチルヘキシルグリセリルエーテル ^{※16}	0.11		0.05
	防腐剤	0.10	0.10	0.10
	溶剤	0.75	0.75	0.75
	pH調整剤	0.20	0.20	0.20
	精製水	バランス	バランス	バランス
	合計	100.00	100.00	100.00
	(A)／(B)	15.56	23.33	35.00
	(A)／(C)	4.12	7.00	2.33
	(A)／(D)	2.33	3.50	1.75
	(A)／(E)	1.75	7.00	3.04
泡立ち		7	7	7
泡の滑らかさ		7	7	7
毛髪の柔らかさ		7	7	7
低温安定性		a	a	a

※ 1、3：表 3 と同じ

※10：ダイヤボン K-SF、日油社製

※11：ソフタゾリン LSB-R、川研ファインケミカル社製

※12：ソフタゾリン LPB-R、川研ファインケミカル社製

※13：エマルゲン 108、花王社製

※14：アミノーン C-11S、花王社製

※15：AG-124、花王社製

※16：ペネトール GE-EH、花王社製

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 2 0 1 5 - 0 2 7 9 7 5 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 9 / 0 2 2 0 4 6 (W O , A 1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
- A 6 1 K 8 / 0 0 - 8 / 9 9
A 6 1 Q 1 / 0 0 - 9 0 / 0 0
J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)
J a p i o - G P G / F X
M i n t e l G N P D