

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3608844号

(P3608844)

(45) 発行日 平成17年1月12日(2005.1.12)

(24) 登録日 平成16年10月22日(2004.10.22)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

F I

C 1 1 D 1/52  
 // A 6 1 K 7/00  
 A 6 1 K 7/06  
 A 6 1 K 7/08  
 A 6 1 K 7/09

C 1 1 D 1/52  
 A 6 1 K 7/00  
 A 6 1 K 7/06  
 A 6 1 K 7/08  
 A 6 1 K 7/09

N

請求項の数 2 (全 53 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-146403  
 (22) 出願日 平成7年6月13日(1995.6.13)  
 (65) 公開番号 特開平8-337560  
 (43) 公開日 平成8年12月24日(1996.12.24)  
 審査請求日 平成12年9月6日(2000.9.6)

前置審査

(73) 特許権者 390003001  
 川研ファインケミカル株式会社  
 東京都中央区日本橋堀留町2丁目3番3号  
 (74) 代理人 100077517  
 弁理士 石田 敬  
 (74) 代理人 100072109  
 弁理士 西舘 和之  
 (74) 代理人 100082898  
 弁理士 西山 雅也  
 (72) 発明者 藤井 保  
 埼玉県川越市今福2835 川研ファイン  
 ケミカル株式会社 埼玉事業所内  
 (72) 発明者 城市 明子  
 埼玉県川越市今福2835 川研ファイン  
 ケミカル株式会社 埼玉事業所内  
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高粘度液体洗浄剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

洗浄剤成分と、増粘増泡剤成分と、水とを含む組成物であって、

前記洗浄剤成分が、ポリオキシエチレン(3)ラウリルエーテル硫酸Na混合物、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリルアルコール硫酸アンモニウム、  
 -オレフィンスルホン酸ナトリウム、ラウリルベンゼンスルホン酸Na、POE(9)ノニルフェニルエーテル硫酸ナトリウム、POE(9)ノニルスルホフェニルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレン(3)ラウリン酸モノエタノールアミド硫酸Na混合物、ポリオキシエチレン(3)ヤシ油脂脂肪酸モノエタノールアミド硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレン(3)ラウリン酸ミリスチン酸(75:25)モノエタノールアミドリン酸エステルNa混合物、モノ(ポリオキシエチレン(6)ラウリン酸アミド)リン酸ナトリウム、モノドデシルリン酸トリエタノールアミン、ラウロイルサルコシンNa、ラウロイル-N-メチル- -アラニンナトリウム、ラウロイルグルタミン酸Na、N-ココイル-L-グルタミン酸トリエタノールアミン、ラウロイルアスパラギン酸Na、ラウロイル-N-メチルタウリンナトリウム、ラウロイルイセチオン酸Na、ココイルイセチオン酸ナトリウム、POE(3)ラウリルエーテルカルボン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリン酸アミドエーテル(3)カルボン酸Na混合物、ヤシ脂肪酸Na、ラウリン酸トリエタノールアミン、ラウロイルアミドプロピルジメチル酢酸ベタイン、ヤシ油脂脂肪酸アミドジメチルプロピルベタイン、N-2-ヒドロキシエチル-N-2-ヤシ脂肪酸アミドエチルグリシン、N-2-ヒドロキシエチル-N-2-ヤシ油脂脂肪酸アミドエ

10

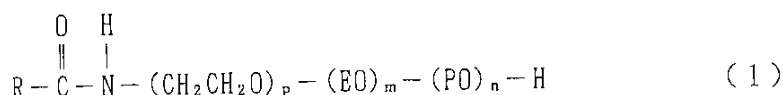
20

チル - アラニン、N - カルボキシメチル - N - { 2 - [ 2 - ヒドロキシエチル - ヤシ  
 油脂肪酸アミド ] エチル } グリシン、2 - ヤシ油アルキル - N - カルボキシエチル - N -  
 ヒドロキシ - エチルイミダゾリニウムベタイン、2 - ヤシ油アルキル - N - カルボキシメ  
 チル - N - ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、2 - ラウリル - N - カルボキシ  
 メチル - N - ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、2 - アルキル - N - カルボキ  
 シメチル - N - ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ラウリルアミドジメチルヒ  
 ドロキシプロピルスルホベタイン、ラウリルジメチルアミンオキサイド、塩化ラウリルジ  
 メチルベンジルアンモニウム、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、デシルグルコシ  
 ド、ラウリルグルコシド、ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド、ヤシ油脂肪酸モノエタノ  
 ールアミド、ラウリン酸モノエタノールアミド、ラウリン酸イソプロパノールアミド、及び  
 ポリオキシエチレン ( 2 ) ラウリン酸モノエタノールアミドから選ばれた少なくとも 1 種  
 を含み、

10

前記増粘増泡剤成分が、下記一般式 ( 1 ) :

【化 1】



20

( 但し式 ( 1 ) 中、R は炭素原子数 7 ~ 21 の直鎖又は分岐の飽和炭化水素基或は不飽和  
 炭化水素基であり、EO はオキシエチレン基を表し、PO は炭素原子数 3 のオキシアルキ  
 レン基を表し、p は 1 或は 2 の整数を表し、m は 0 又は 1 以上の整数を表し、n は 0 又は  
 1 以上の整数を表す )

により表される 2 種以上のポリオキシプロピレン脂肪酸アルカノールアミド化合物の混合  
 物を含み、この混合物における m の平均値が 0 又は 1 以下の正数であり、かつ n の平均値  
 が 0 . 3 ~ 2 の正数であり、かつ前記増粘増泡剤成分の、洗浄剤組成物中の含有量が 0 .  
 1 ~ 20 重量 % であることを特徴とする水性高粘度液体洗浄剤組成物。

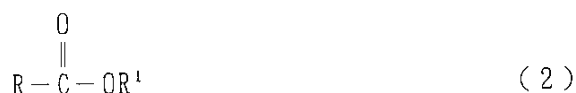
【請求項 2】

前記増粘増泡剤成分用 2 種以上のポリオキシプロピレン脂肪酸アルカノール化合物混合物  
 が、

30

下記一般式 ( 2 ) :

【化 2】



( 式 ( 2 ) 中、R は前記と同じであり、R<sup>1</sup> は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を表す。 )  
 で示される脂肪酸アルキルエステルと、下記一般式 ( 3 ) :

40

【化 3】

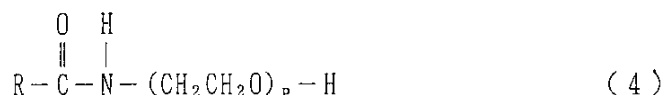


( 式 ( 3 ) 中、p は前記と同じ )

で表されるアルカノールアミンとを、塩基触媒の存在下に反応せしめ、下記一般式 ( 4 )  
 :

50

## 【化 4】



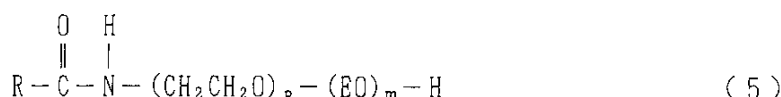
(式(4)中、R及びpはそれぞれ前記と同じである)

で示される脂肪酸アルカノールアミドを含む反応混合物を調製し、この反応混合物を精製することなしに、この反応混合物に含まれている一般式(4)の化合物に、そのモル量の

10

0～1倍モルのエチレンオキシドを付加反応させて、下記一般式(5)：

## 【化 5】



(式(5)中、R、p及びmはそれぞれ前記と同じである)

で示されるポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミドを含有する反応混合物を調製し、この反応混合物を精製することなしに、この反応混合物に含まれている一般式(5)の化合物に、そのモル量の0.3～2倍モルのプロピレンオキシドを付加反応させ、かつ前記混合物中のmの平均値を0又は1以下の正数に調整し、かつnの平均値を0.3～2の正数に調整して得られたものである、請求項1に記載の水性高粘度液体洗浄剤組成物。

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【産業上の利用分野】

本発明は、ポリオキシプロピレン脂肪酸アルカノールアミド化合物(ポリオキシプロピレンポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミド化合物を包含する)の混合物を増粘増泡剤成分として含む水性高粘度液体洗浄剤組成物に関するものである。前記増粘増泡剤成分

30

## 【0002】

## 【従来の技術】

一般に、シャンプーやボディシャンプーなどの洗浄剤では、豊かな泡立ちを示すこと、および洗浄力に優れていることが求められる傾向がある。そこで、主基剤となる界面活性剤に対して起泡安定化剤として作用する増泡剤が配合されている。また、主基剤として用いられる界面活性剤成分は、比較的粘度が低いものが多いため、その用途に応じて、製品を

40

## 【0003】

従来、増粘剤、増泡剤、および起泡安定化剤としては、脂肪酸モノエタノールアミド、脂肪酸ジグリコールアミド、および脂肪酸ジエタノールアミドなどのように、皮膚や毛髪に対して刺激が少ない脂肪酸アルカノールアミドが好んで用いられていた。

しかし脂肪酸モノエタノールアミドや脂肪酸ジグリコールアミドは、増粘作用には極めて優れているが、それ自体の融点が高く、このために洗浄剤や化粧料に配合する際の溶解性が悪いという欠点を有していた。特に脂肪酸モノエタノールアミドは、その配合量が多い場合や低温で保存した場合には、濁りやクスミを生じる原因となり、このためその使用量や製品形態、用途に制限があった。また、脂肪酸モノエタノールアミドは、若干の眼粘膜

50

刺激性を有しており、これをシャンプー組成物などに配合したものを目に入れた場合、目がかすむという欠点を有していた。

【0004】

脂肪酸ジエタノールアミドは、脂肪酸モノエタノールアミドに比べ融点が低いためハンドリング性や配合時の溶解性には優れている。またその増粘性は脂肪酸モノエタノールアミドのそれに比して劣っているものの、適度な粘度に調整しやすく、この利点によりシャンプーやボディシャンプーに好んで用いられていた。しかし脂肪酸ジエタノールアミドは、脂肪酸モノエタノールアミド類に比べて、アミド基が加水分解を受けやすく、このため化合物自体の安定性が悪く、特にpH9以上の比較的高いpH領域における安定性が悪いという欠点を有し、このため、高pH系への配合には不適である。

10

【0005】

一般に増泡剤としては、上記脂肪酸アルカノールアミド以外にも、長鎖アルキルジメチルアミンオキサイドなどが用いられているが、これは皮膚刺激性を有しており、近年の低刺激性を強く求める傾向を考慮して、その実用は敬遠されつつある。その他の増粘剤、増泡剤、および起泡安定化剤としては、たとえば、脂肪酸エステル類、アルキルアミンオキサイド類、セルロース誘導体、アクリル酸ポリマー、ポリエチレングリコール類、高級アルコール類などが用いられているが、これらは、あるpH領域では分解しやすかったり、刺激性を有していたり、或は高価であるなどの欠点を有している。

【0006】

起泡安定性の改善のために、上記脂肪酸アルカノールアミド以外にも、ポリオキシエチレン(2~10)脂肪酸モノエタノールアミドなども広く用いられている。しかしこれらは起泡安定性には優れているが、増粘性や増泡性については十分ではないという欠点がある。さらにポリオキシエチレン(2~10)脂肪酸モノエタノールアミドは、その製造過程において、すなわち脂肪酸モノエタノールアミドにエチレンオキサイドを付加する際に、エチレンオキサイド自身の重合により、微量ながら有毒なジオキサンを副生するという問題を有している。このため、エチレンオキサイド付加後、反応混合物からジオキサンを除去する工程が必要であって、製造工程が煩雑になるという欠点がある。

20

【0007】

上記のような状況に於いて、溶解性やハンドリング性に優れ、また安定性にも優れ、しかも刺激性を有しない増粘剤、増泡剤、および起泡安定化剤が求められていた。また、経時的に安定な乳化剤、分散剤、および可溶化剤も求められていた。また、それらを工業的に容易かつまた安全に製造する方法の開発も望まれていた。さらにまた、起泡力、洗浄力、起泡安定性および増粘性に優れ、広範囲のpH領域で安定であり、ハンドリングが容易でなおかつ溶解性が良好であり、配合時の低温安定性に優れ、皮膚や毛髪および眼粘膜に対する刺激がない洗浄剤組成物が求められていた。

30

【0008】

ポリオキシアルキレン脂肪酸アルカノールアミドについては、特開昭53-54208号、54-15911号、59-210999号、60-49099号、60-96695号、63-189499号、63-196697号、特開平2-151692号、2-504165号などに開示されているが、脂肪酸アルカノールアミドにプロピレンオキサイドを付加したものについての記載はない。

40

【0009】

また特開昭61-61625号、61-227830号、61-227832号、61-246296号、62-57491号、および62-209200号などには脂肪酸アルカノールアミドのアルキレンオキサイド付加物の記載があるが、いずれもエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドのブロックあるいはランダム付加物であり、なおかつその付加モル数が合計で13倍モル以上という大きなものでありその用途も非水系の固体分散剤や非水洗浄剤として用いられているのみである。

【0010】

特開昭61-114727号にはポリオキシプロピレン(20)ヤシ油脂肪酸モノエタノ

50

ールアミドの記載があるが、この化合物はヤシ油脂肪酸モノエタノールアミドに、その20倍モルのプロピレンオキサイドを付加したものであって、プロピレンオキサイド付加モル数が20という大きな数であって、また用途も非水系の固体分散剤についてのみ記載されているだけである。

#### 【0011】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、特定ポリオキシプロピレン脂肪酸アルカノールアミド化合物の混合物を、増粘増泡剤として含み、起泡力・洗浄力・起泡安定性・増粘性に優れ、広範囲のpH領域で安定であり、ハンドリングが容易でかつ溶解性が良好で、配合時の低温安定性が良好で、皮膚や毛髪・眼粘膜に対する刺激がほとんどなく安全性に優れた高粘度液体洗浄剤組成物を提供しようとするものである。

10

#### 【0012】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、代表的な増粘剤である脂肪酸アルカノールアミドの特性を生かしつつ、高いpHにおける不安定性やハンドリング性の悪さ、低温配合時の低温安定性などの問題を改善する為、鋭意研究を行った結果、特定の付加モル数を有するポリオキシプロピレン脂肪酸アルカノールアミドおよびポリオキシプロピレンポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミド（以下これをポリオキシプロピレン脂肪酸アルカノールアミド化合物と記す）の混合物が、特定洗浄剤に対して優れた増粘性、増泡性、起泡安定性を有していること、およびそのものの融点が高いことからハンドリング性が良好で、かつ広範囲のpH領域で安定であり、なおかつ皮膚や毛髪、眼粘膜に対する刺激がきわめて少なく、これを用いれば、起泡力・洗浄力・起泡安定性・増粘性が向上し、配合時の低温安定性にも優れ、皮膚や毛髪に対する刺激がほとんどなく安全性に優れた洗浄剤組成物が得られることを見いだした。さらに驚くべきことに、本発明の特定のポリオキシプロピレン脂肪酸アルカノールアミド化合物混合物は、乳化力、分散力および可溶化力にも優れていることを見いだした。本発明は、上記発見に基いて完成されたものである。

20

#### 【0013】

本発明の水性高粘度液体洗浄剤組成物は、洗浄剤成分と、増粘増泡剤成分と、水とを含む水性液体組成物であって、

前記洗浄剤成分が、ポリオキシエチレン(3)ラウリルエーテル硫酸Na混合物、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリルアルコール硫酸アンモニウム、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸ナトリウム、ラウリルベンゼンスルホン酸Na、POE(9)ノニルフェニルエーテル硫酸ナトリウム、POE(9)ノニルスルホフェニルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレン(3)ラウリン酸モノエタノールアミド硫酸Na混合物、ポリオキシエチレン(3)ヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレン(3)ラウリン酸ミリスチン酸(75:25)モノエタノールアミドリン酸エステルNa混合物、モノ(ポリオキシエチレン(6)ラウリン酸アミド)リン酸ナトリウム、モノドデシルリン酸トリエタノールアミン、ラウロイルサルコシンNa、ラウロイル-N-メチル- $\alpha$ -アラニンナトリウム、ラウロイルグルタミン酸Na、N-ココイル-L-グルタミン酸トリエタノールアミン、ラウロイルアスパラギン酸Na、ラウロイル-N-メチルタウリンナトリウム、ラウロイルイセチオン酸Na、ココイルイセチオン酸ナトリウム、POE(3)ラウリルエーテルカルボン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリン酸アミドエーテル(3)カルボン酸Na混合物、ヤシ脂肪酸Na、ラウリン酸トリエタノールアミン、ラウロイルアミドプロピルジメチル酢酸ベタイン、ヤシ油脂肪酸アミドジメチルプロピルベタイン、N-2-ヒドロキシエチル-N-2-ヤシ脂肪酸アミドエチルグリシン、N-2-ヒドロキシエチル-N-2-ヤシ油脂肪酸アミドエチル- $\alpha$ -アラニン、N-カルボキシメチル-N-{2-[2-ヒドロキシエチル-ヤシ油脂肪酸アミド]エチル}グリシン、2-ヤシ油アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシ-エチルイミダゾリニウムベタイン、2-ヤシ油アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、2-ラウリル-N-カルボキシ

30

40

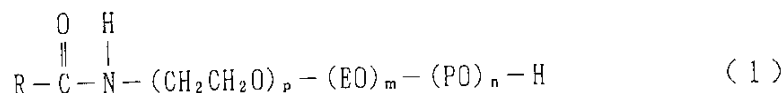
50

メチル - N - ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、2 - アルキル - N - カルボキシメチル - N - ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ラウリルアミドジメチルヒドロキシプロピルスルホベタイン、ラウリルジメチルアミノオキサイド、塩化ラウリルジメチルベンジルアンモニウム、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、デシルグルコシド、ラウリルグルコシド、ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド、ヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド、ラウリン酸モノエタノールアミド、ラウリン酸イソプロパノールアミド、及びポリオキシエチレン ( 2 ) ラウリン酸モノエタノールアミドから選ばれた少なくとも 1 種を含み、

前記増粘増泡剤成分が、下記一般式 ( 1 ) :

【化 6】

10



( 但し式 ( 1 ) 中、R は炭素原子数 7 ~ 21 の直鎖又は分岐の飽和炭化水素基或は不飽和炭化水素基であり、EO はオキシエチレン基を表し、PO は炭素原子数 3 のオキシアルキレン基を表し、p は 1 或は 2 の整数を表し、m は 0 又は 1 以上の整数を表し、n は 0 又は 1 以上の整数を表す )

20

により表される 2 種以上のポリオキシプロピレン脂肪酸アルカノールアミド化合物の混合物を含み、この混合物における m の平均値が 0 又は 1 以下の正数であり、かつ n の平均値が 0 . 3 ~ 2 の正数であり、かつ前記増粘増泡剤成分の、洗浄剤組成物中の含有量が 0 . 1 ~ 20 重量 % であることを特徴とするものである。

本発明の水性高粘度液体洗浄剤組成物において、前記増粘増泡剤成分用 2 種以上のポリオキシプロピレン脂肪酸アルカノール化合物混合物が、

下記一般式 ( 2 ) :

【化 7】

30



( 式 ( 2 ) 中、R は前記と同じであり、R<sup>1</sup> は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を表す。 )

で示される脂肪酸アルキルエステルと、下記一般式 ( 3 ) :

【化 8】

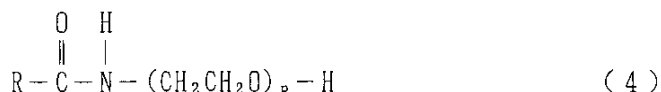
40



( 式 ( 3 ) 中、p は前記と同じ )

で表されるアルカノールアミンとを、塩基触媒の存在下に反応せしめ、下記一般式 ( 4 ) :

【化 9】

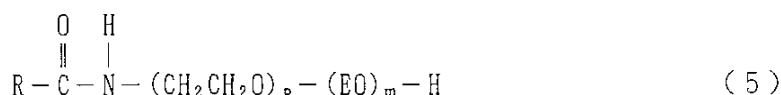


(式(4)中、R及びpはそれぞれ前記と同じである)

で示される脂肪酸アルカノールアミドを含む反応混合物を調製し、この反応混合物を精製することなしに、この反応混合物に含まれている一般式(4)の化合物に、そのモル量の0～1倍モルのエチレンオキシドを付加反応させて、下記一般式(5)：

10

【化10】



(式(5)中、R、p及びmはそれぞれ前記と同じである)

で示されるポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミドを含有する反応混合物を調製し、この反応混合物を精製することなしに、この反応混合物に含まれている一般式(5)の化合物に、そのモル量の0.3～2倍モルのプロピレンオキシドを付加反応させ、かつ前記混合物中のmの平均値を0又は1以下の正数に調整し、かつnの平均値を0.3～2の正数に調整して得られたものであることが好ましい。

20

【0014】

【作用】

本発明の水性高粘度液体洗浄剤組成物用増粘増泡剤成分に含まれるポリオキシプロピレン脂肪酸アルカノールアミド化合物混合物を具体的に例示すれば下記の通りである。下記化合物名において、( )内の数字は、脂肪酸アルカノールアミド1モルに対して付加反応に供されたプロピレンオキシドのモル数(つまり混合物の平均m値又はn値)である。

30

<1>ポリオキシプロピレン(0.3)ラウリン酸モノエタノールアミド、ポリオキシプロピレン(1)ラウリン酸モノエタノールアミド、ポリオキシプロピレン(2)ラウリン酸モノエタノールアミド、ポリオキシプロピレン(1.5)カプリン酸モノエタノールアミド、ポリオキシプロピレン(1.5)デカン酸モノエタノールアミド、ポリオキシプロピレン(1.5)ミリスチン酸モノエタノールアミド、ポリオキシプロピレン(1.5)パルミチン酸モノエタノールアミド、ポリオキシプロピレン(1.5)ステアリン酸モノエタノールアミド、ポリオキシプロピレン(1.5)イソステアリン酸モノエタノールアミド、ポリオキシプロピレン(1.5)オレイン酸モノエタノールアミド、ポリオキシプロピレン(1.5)リノール酸モノエタノールアミド、ポリオキシプロピレン(1.5)リノレン酸モノエタノールアミド、ポリオキシプロピレン(1.5)-2-オクチルデカン酸モノエタノールアミド、ポリオキシプロピレン(1.5)-2-ヘプチルウンデカン酸モノエタノールアミド、ポリオキシプロピレン(1.5)ヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド、ポリオキシプロピレン(1.5)牛脂脂肪酸モノエタノールアミド、およびポリオキシプロピレン(1.5)パーム核油脂肪酸モノエタノールアミドなどのポリオキシプロピレン脂肪酸モノエタノールアミド、

40

【0015】

<2>ポリオキシプロピレン(0.3)ラウリン酸ジグリコールアミド、ポリオキシプロピレン(1)ラウリン酸ジグリコールアミド、ポリオキシプロピレン(2)ラウリン酸ジグリコールアミド、ポリオキシプロピレン(1.5)カプリン酸ジグリコールアミド、ポリオキシプロピレン(1.5)デカン酸ジグリコールアミド、ポリオキシプロピレン(1

50

・ 5 ) ミリスチン酸ジグリコールアミド、ポリオキシプロピレン ( 1 . 5 ) パルミチン酸ジグリコールアミド、ポリオキシプロピレン ( 1 . 5 ) ステアリン酸ジグリコールアミド、ポリオキシプロピレン ( 1 . 5 ) イソステアリン酸ジグリコールアミド、ポリオキシプロピレン ( 1 . 5 ) オレイン酸ジグリコールアミド、ポリオキシプロピレン ( 1 . 5 ) リノール酸ジグリコールアミド、ポリオキシプロピレン ( 1 . 5 ) リノレン酸ジグリコールアミド、ポリオキシプロピレン ( 1 . 5 ) - 2 - オクチルデカン酸ジグリコールアミド、ポリオキシプロピレン ( 1 . 5 ) - 2 - ヘプチルウンデカン酸ジグリコールアミド、ポリオキシプロピレン ( 1 . 5 ) ヤシ油脂肪酸ジグリコールアミド、ポリオキシプロピレン ( 1 . 5 ) 牛脂脂肪酸ジグリコールアミド、およびポリオキシプロピレン ( 1 . 5 ) パーム核油脂肪酸ジグリコールアミドなどのポリオキシプロピレン脂肪酸ジグリコールアミド。

10

# 【 0 0 1 6 】

本発明に用いられるポリオキシプロピレンポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミド化合物を下記に例示する。下記化合物名中の ( ) 内の数字は、脂肪酸アルカノールアミド 1 モルに対して付加反応に供されたプロピレンオキサイド、およびエチレンオキサイドのモル数 ( すなわち、混合物における平均 m 値又は平均 n 値 ) を表わす。

< 3 > ポリオキシプロピレン ( 0 . 3 ) ポリオキシエチレン ( 0 . 5 ) ラウリン酸モノエタノールアミド、ポリオキシプロピレン ( 1 ) ポリオキシエチレン ( 1 ) ラウリン酸モノエタノールアミド、ポリオキシプロピレン ( 2 ) ポリオキシエチレン ( 1 ) ラウリン酸モノエタノールアミド、ポリオキシプロピレン ( 1 . 5 ) ポリオキシエチレン ( 1 ) カプリン酸モノエタノールアミド、ポリオキシプロピレン ( 1 . 5 ) ポリオキシエチレン ( 1 ) デカン酸モノエタノールアミド、ポリオキシプロピレン ( 1 . 5 ) ポリオキシエチレン ( 1 ) ミリスチン酸モノエタノールアミド、ポリオキシプロピレン ( 1 . 5 ) ポリオキシエチレン ( 1 ) パルミチン酸モノエタノールアミド、ポリオキシプロピレン ( 1 . 5 ) ポリオキシエチレン ( 1 ) ステアリン酸モノエタノールアミド、ポリオキシプロピレン ( 1 . 5 ) ポリオキシエチレン ( 1 ) イソステアリン酸モノエタノールアミド、ポリオキシプロピレン ( 1 . 5 ) ポリオキシエチレン ( 1 ) オレイン酸モノエタノールアミド、ポリオキシプロピレン ( 1 . 5 ) ポリオキシエチレン ( 1 ) リノール酸モノエタノールアミド、ポリオキシプロピレン ( 1 . 5 ) ポリオキシエチレン ( 1 ) リノレン酸モノエタノールアミド、ポリオキシプロピレン ( 1 . 5 ) ポリオキシエチレン ( 1 ) - 2 - オクチルデカン酸モノエタノールアミド、ポリオキシプロピレン ( 1 . 5 ) ポリオキシエチレン ( 1 ) - 2 - ヘプチルウンデカン酸モノエタノールアミド、ポリオキシプロピレン ( 1 . 5 ) ポリオキシエチレン ( 1 ) ヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド、ポリオキシプロピレン ( 1 . 5 ) ポリオキシエチレン ( 1 ) 牛脂脂肪酸モノエタノールアミド、ポリオキシプロピレン ( 1 . 5 ) ポリオキシエチレン ( 1 ) パーム核油脂肪酸モノエタノールアミドなどのポリオキシプロピレンポリオキシエチレン脂肪酸モノエタノールアミド、並びに

20

30

# 【 0 0 1 7 】

< 4 > ポリオキシプロピレン ( 0 . 3 ) ポリオキシエチレン ( 0 . 5 ) ラウリン酸ジグリコールアミド、ポリオキシプロピレン ( 1 ) ポリオキシエチレン ( 1 ) ラウリン酸ジグリコールアミド、ポリオキシプロピレン ( 2 ) ポリオキシエチレン ( 1 ) ラウリン酸ジグリコールアミド、ポリオキシプロピレン ( 1 . 5 ) ポリオキシエチレン ( 1 ) カプリン酸ジグリコールアミド、ポリオキシプロピレン ( 1 . 5 ) ポリオキシエチレン ( 1 ) デカン酸ジグリコールアミド、ポリオキシプロピレン ( 1 . 5 ) ポリオキシエチレン ( 1 ) ミリスチン酸ジグリコールアミド、ポリオキシプロピレン ( 1 . 5 ) ポリオキシエチレン ( 1 ) パルミチン酸ジグリコールアミド、ポリオキシプロピレン ( 1 . 5 ) ポリオキシエチレン ( 1 ) ステアリン酸ジグリコールアミド、ポリオキシプロピレン ( 1 . 5 ) ポリオキシエチレン ( 1 ) イソステアリン酸ジグリコールアミド、ポリオキシプロピレン ( 1 . 5 ) ポリオキシエチレン ( 1 ) オレイン酸ジグリコールアミド、ポリオキシプロピレン ( 1 . 5 ) ポリオキシエチレン ( 1 ) リノール酸ジグリコールアミド、ポリオキシプロピレン ( 1 . 5 ) ポリオキシエチレン ( 1 ) リノレン酸ジグリコールアミド、ポリオキシプロピレン ( 1 . 5 ) ポリオキシエチレン ( 1 ) - 2 - オクチルデカン酸ジグリコールアミド、ポリ

40

50



オキシプロピレン(1.5)ポリオキシエチレン(1)-2-ヘプチルウンデカン酸ジグリコールアミド、ポリオキシプロピレン(1.5)ポリオキシエチレン(1)ヤシ油脂肪酸ジグリコールアミド、ポリオキシプロピレン(1.5)ポリオキシエチレン(1)牛脂肪酸ジグリコールアミド、ポリオキシプロピレン(1.5)ポリオキシエチレン(1)パーム核油脂肪酸ジグリコールアミドなどのポリオキシプロピレンポリオキシエチレン脂肪酸ジグリコールアミド。

【0018】

本発明に用いられるポリオキシプロピレン脂肪酸アルカノールアミド化合物混合物の内、ポリオキシプロピレン脂肪酸モノエタノールアミド化合物混合物とポリオキシプロピレン脂肪酸ジグリコールアミド化合物混合物とを比較すると、脂肪酸アシル基が同一で、かつ  
10  
プロピレンオキサイド平均付加モル数が同一の場合、ポリオキシプロピレン脂肪酸モノエタノールアミド化合物混合物の方が、増粘性、増泡性、乳化性、可溶性の点で優れているが、しかし起泡安定性、分散性の点ではポリオキシプロピレン脂肪酸ジグリコールアミド化合物混合物の方が優れている。またポリオキシプロピレン脂肪酸ジグリコールアミド化合物混合物は、融点が高いので、溶解性やハンドリング性、耐寒性において優れている。同様のことが、ポリオキシプロピレンポリオキシエチレン脂肪酸ジグリコールアミド化合物混合物とポリオキシプロピレンポリオキシエチレン脂肪酸ジグリコールアミド化合物混合物との関係においても存在する。

一般式(1)の化合物において、pが3以上の場合、すなわちポリオキシプロピレン(ポリオキシエチレン)脂肪酸トリ-、テトラ-又はペンタグリコールアミド化合物のように  
20  
3個以上のグリコール基( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ 基)を有する場合、これらの化合物の増粘性、増泡性、および起泡安定性は、グリコール基の数(p)の増大に対応して急激に低下する。

【0019】

本発明に用いられるポリオキシプロピレン脂肪酸アルカノールアミド化合物混合物のエチレンオキサイド(EO)の付加モル数mは平均値は0又は1以下の正数である。この平均付加モル数が1を越えると、得られる化合物混合物の増粘性や増泡性が不十分になる。特に増粘作用の高いものを得るためには、エチレンオキサイド平均付加モル数を0.5以下にすることが好ましく、その中でも特にエチレンオキサイド平均付加モル数が0、すなわちエチレンオキサイドを付加しないものが優れている。エチレンオキサイド付加モル数が  
30  
1より大きいものは、エチレンオキサイドの平均付加モル数が1以下(0の場合を含む)のものに比べて、融点が高いので、溶解性やハンドリング性、耐寒性の点においてはより優れているが、しかし、増粘性、増泡性、可溶性などにおいて劣っている。

【0020】

本発明に用いられるポリオキシプロピレン脂肪酸アルカノールアミド化合物混合物におけるプロピレンオキサイドの付加モル数nは0又は1以上の整数であり、その平均値、すなわち平均付加モル数は0.3~2である。この平均付加モル数が0.3未満では、融点が過度に高くなるためハンドリング性が悪く、また溶解性も不良になる。しかし、それが2を越えると増粘性、増泡性、起泡安定性、乳化性、分散性、可溶性が不十分になる。

【0021】

本発明に用いられる化合物混合物に含まれるポリオキシプロピレン脂肪酸アルカノールアミドあるいはポリオキシプロピレンポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミドに類似した構造を有する化合物として、ポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミドがある。この化合物と本発明の化合物混合物とを比較すると、本発明の化合物混合物の方が増粘性や増泡性に優れ、ジオキサン含量がより少なく、しかもそれを配合した洗浄剤組成物はよりすぐれた洗浄力を示す。

【0022】

以下、一般式(1)で示されるポリオキシプロピレン脂肪酸アルカノールアミド化合物混合物の製造法について詳細に説明する。

【0023】

本発明に用いられるポリオキシプロピレン脂肪酸アルカノールアミド化合物混合物は、脂  
50

肪酸アルカノールアミドにプロピレンオキサイドを付加して製造される。また本発明のポリオキシプロピレンポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミド化合物混合物は、脂肪酸アルカノールアミドに、エチレンオキサイドを付加したのち、さらにプロピレンオキサイドを付加して製造される。

#### 【0024】

ここで脂肪酸アルカノールアミドとしては、脂肪酸モノエタノールアミドまたは脂肪酸ジグリコールアミドが用いられる。具体的に例示すると脂肪酸モノエタノールアミドとしては、カプリン酸モノエタノールアミド、デカン酸モノエタノールアミド、ラウリン酸モノエタノールアミド、ミリスチン酸モノエタノールアミド、パルミチン酸モノエタノールアミド、ステアリン酸モノエタノールアミド、イソステアリン酸モノエタノールアミド、オレイン酸モノエタノールアミド、リノール酸モノエタノールアミド、リノレン酸モノエタノールアミド、2 - オクチルデカン酸モノエタノールアミド、2 - ヘプチルウンデカン酸モノエタノールアミド、ヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド、牛脂脂肪酸モノエタノールアミド、パーム核油脂肪酸モノエタノールアミドなどが挙げられる。これら脂肪酸モノエタノールアミドは、単独で用いられてもよく、或は2種以上の混合物として用いられてもよい。

10

#### 【0025】

また脂肪酸ジグリコールアミドとしては、カプリン酸ジグリコールアミド、デカン酸ジグリコールアミド、ラウリン酸ジグリコールアミド、ミリスチン酸ジグリコールアミド、パルミチン酸ジグリコールアミド、ステアリン酸ジグリコールアミド、イソステアリン酸ジグリコールアミド、オレイン酸ジグリコールアミド、リノール酸ジグリコールアミド、リノレン酸ジグリコールアミド、2 - オクチルデカン酸ジグリコールアミド、2 - ヘプチルウンデカン酸ジグリコールアミド、ヤシ油脂肪酸ジグリコールアミド、牛脂脂肪酸ジグリコールアミド、パーム核油脂肪酸ジグリコールアミドなどが用いられる。これら脂肪酸ジグリコールアミドは単独、又は2種以上の混合物として用いられる。さらに、1種以上の脂肪酸モノエタノールアミドと1種以上の脂肪酸ジグリコールアミドとの混合物でもよい。

20

#### 【0026】

脂肪酸アルカノールアミドに対するエチレンオキサイドの付加反応の条件には特に限定はないが、例えば三フッ化ホウ素などのルイス酸触媒、あるいは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメトキサイド、又はナトリウムエトキサイドなどの塩基触媒の存在下に、脂肪酸アルカノールアミドに、エチレンオキサイドを反応させることによって達成される。この付加反応では、上記のような触媒の存在が必要であり、また酸処理などで高度に精製した脂肪酸アルカノールアミドに対する付加反応は、進行しないかまたは非常に遅くなる。

30

#### 【0027】

脂肪酸アルカノールアミドあるいはポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミドに対するプロピレンオキサイドの付加方法には特に限定はない。例えば三フッ化ホウ素などのルイス酸触媒、あるいは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメトキサイド、ナトリウムエトキサイドなどの塩基触媒の存在下に、プロピレンオキサイドを上記アルカノールアミド化合物に反応させることができる。この反応ではいずれかの触媒の存在が必要であり、また、高度に精製した脂肪酸アルカノールアミドでは付加反応は進行しないかまたは非常に遅くなる。

40

#### 【0028】

プロピレンオキサイド付加反応の温度は、脂肪酸アルカノールアミドあるいはポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミドの融点以上であればよいが、80 ~ 180 が好ましい。80 より低い温度では反応が遅く、また、180 を超える温度では着色が著しくなるので好ましくない。このため、着色を防止または抑制するためには、反応器内の空気を不活性ガスで予め置換しておくことが効果的である。プロピレンオキサイドの仕込み法としては、(a)加熱前に仕込んでおく、(b)反応温度に加熱後、液体状で圧入する、

50

(c) 反応温度に加熱後、ガス状で吹き込む、などのいずれの方法を用いてもよい。ただし、付加反応の際に発熱を伴うので、上記(a)の方法では温度制御が困難となる場合がある。したがって、大量に製造するときは温度制御の容易な上記(b)又は(c)の方法を採用することが好ましい。

【0029】

プロピレンオキサイド付加反応終了後、得られたポリオキシプロピレン脂肪酸アルカノールアミドおよびポリオキシプロピレンポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミド含有反応混合物は、精製することなくそのまま次工程に使用できる。一般にポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミドのように、脂肪酸アルカノールアミドにエチレンオキサイドを付加したものは、有毒なジオキサンを微量ながら含有しているので、このジオキサンを除去する工程を必要とするが、本発明の化合物混合物の製造方法では、エチレンオキサイドを使用しないか、あるいは使用した場合でもその使用量が少ないので、生成するジオキサンは極めて微量であるから、特殊な場合を除いてその反応混合物からジオキサンを除去する工程を必要としない。但し、微量のジオキサンや、微量の溶存プロピレンオキサイドの存在を避けなければならない場合は、反応混合液を軽く減圧にする事により、ジオキサン、および溶存プロピレンオキサイドを容易に除去できる。

【0030】

また、用いた触媒の残存を避けなければならない場合は、下記の処理を施すとよい。すなわち、触媒としてルイス酸を用いた場合は、反応混合物に用いた触媒量に対して、1~100倍量の水を加えたクエンチしたのち、減圧でルイス酸除去する。また塩基触媒を用いた場合は、塩酸、硫酸など鉱酸或は酢酸などの有機酸により中和すればよい。しかしその際生成する無機塩あるいは有機塩をも忌避される場合は、濾過などの方法によって容易に除去することができる。

【0031】

プロピレンオキサイド付加反応の際、反応を阻害しない限り溶媒を使用してもかまわない。使用できる溶媒としては、例えば、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、およびキシレンなどの炭化水素系溶媒、クロロホルム、およびジクロロエタンなどのハロゲン系溶媒、並びにテトラヒドロフラン、ジイソプロピルエーテル、およびジブチルエーテルなどのエーテル系溶媒などを挙げることができる。これらの溶媒を用いる場合は、プロピレンオキサイド付加反応の終了後、この溶媒を減圧下留去して除去する必要がある。

【0032】

脂肪酸アルカノールアミドを得るには、(1)脂肪酸とアルカノールアミンを脱水縮合する方法、(2)脂肪酸ハライドとアルカノールアミンを反応させる方法、および(3)脂肪酸の低級アルコールエステルとアルカノールアミンから低級アルコールを除去しながら反応させる方法などを用いることができる。上記(1)の方法では、反応を完結させることが困難で未反応原料がいくらか残ってしまい、また、反応温度も他の方法に比べ高くしなければならないので、着色が著しいという欠点がある。上記(2)の方法では、塩化水素が発生するためそれをトラップする試薬や装置を必要とし、また装置の腐食の問題や脂肪酸ハライドが比較的高価であるから、工業的に優れた方法とは言い難い。

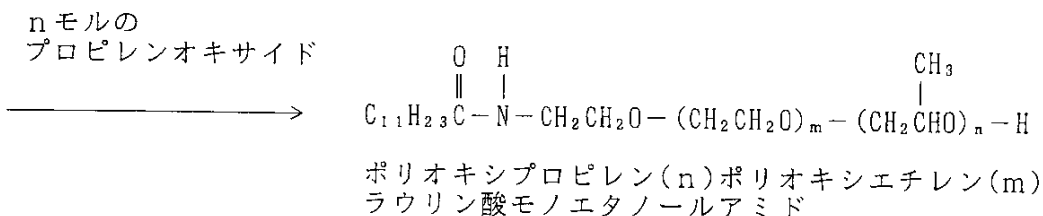
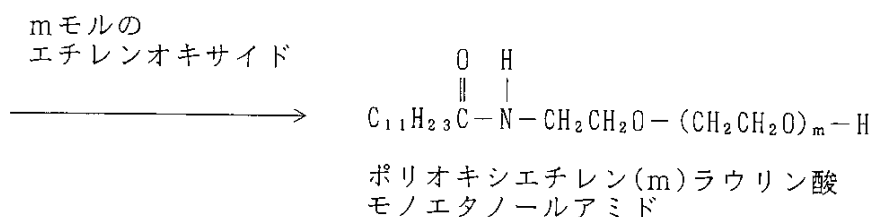
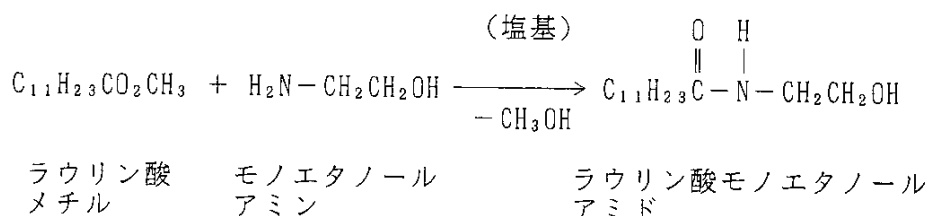
【0033】

本発明に用いられるポリオキシプロピレン脂肪酸アルカノールアミドあるいはポリオキシプロピレンポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミドを得るには、得られる脂肪酸アルカノールアミドの純度が高い上記(3)の方法が好ましい。この(3)の反応には、塩基触媒が用いられる。次工程のエチレンオキサイドやプロピレンオキサイド付加において触媒の使用が必要なことは既に述べたが、(3)の方法により脂肪酸アルカノールアミドを製造する場合は、その塩基触媒が、エチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイド付加反応の触媒としても有効であるから、エチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加する段階でこの付加反応に必須な触媒を添加する必要がなくなるため、この方法は非常に効率のよい方法である。

【0034】

本発明に用いられるポリオキシプロピレン脂肪酸アルカノールアミド化合物混合物を最も効率的に製造する方法は、例えば下記の通りである。すなわち、脂肪酸低級アルキルエステル、モノエタノールアミンあるいはジグリコールアミン、および塩基触媒を含む反応系を加熱し、発生する低級アルノールを留去しながら縮合反応を行ない、脂肪酸アルカノールアミドを調製する。次に、この脂肪酸アルカノールアミドにプロピレンオキサイドの付加反応を施すか、または、エチレンオキサイド付加を施し、次にプロピレンオキサイドの付加反応を施す。この反応の一実施態様を例示すれば次のようになる。

## 【化 1 1】



## 【0035】

本発明に用いられる一般式(2)で示される脂肪酸低級アルキルエステルは、例えば、カプリン酸、デカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、ヤシ油脂肪酸、牛脂脂肪酸、およびパーム核油脂肪酸などのメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、イソプロピルエステルなどから選ぶことができる。

## 【0036】

本発明で用いられる一般式(3)で示されるアルカノールアミンは、モノエタノールアミン、ジグリコールアミンのいずれかである。一般式(3)で示されるアルカノールアミンと、一般式(2)で示される脂肪酸アルキルエステルとのモル比(3)/(2)は、0.8:1~1.2:1であることが好ましく、1.0:1~1.1:1であることがさらに好ましい。

## 【0037】

上記反応(3)に用いられる塩基触媒としては、ナトリウムメトキシド、およびナトリウムエトキシドなどの金属アルコキシド、並びに水酸化ナトリウム、および水酸化カリウムなどの金属水酸化物などが挙げられる。その使用量は一般式(2)で示される脂肪酸アルキルエステルに対して、0.01~5 mol%であることが好ましく、0.5~2 mol%が

10

20

30

40

50

さらに好ましい。

【0038】

前記アミド化反応の温度は50～150 であることが適当であり、反応時間は12時間までで十分である。なお、アミド化反応により生成する低級アルコールを留去するため、圧力を0.1～760 mmHgの範囲にコントロールすることが好ましく、10～50 mmHgの範囲がさらに好ましい。しかし、このときに反応の温度が脂肪酸低級アルキルエステルおよびアルカノールアミンの沸点以上にならぬよう、温度との関係を見ながら圧力を設定する事が望ましい。

【0039】

このアミド化反応はほぼ定量的に進行するため、得られた塩基触媒を含む脂肪酸アルコールアミド反応混合物は、精製することなくそのまま次のエチレンオキサイドあるいはプロピレンオキサイド付加反応に供す事が出来る。エチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドの付加反応については上述の方法で行えばよい。しかし、一般に、脂肪酸アルコールアミドやポリオキシエチレン(0～1)脂肪酸アルコールアミドは、冷却すると固化するものが多いので、反応液の温度を所望のプロピレンオキサイド付加温度に調製し、プロピレンオキサイドを液状あるいはガス状で仕込む方法、すなわち、既述の(2)ないしは(3)の方法が効率的である。

【0040】

プロピレンオキサイドを付加したのち、その反応触媒として用いた塩基触媒が問題となる場合には、反応混合物を塩酸、硫酸、酢酸、亜硫酸あるいは亜硫酸ガスなどの酸性物質により中和し、生成した塩を濾過によって除去すればよい。また、プロピレンオキサイド付加後、反応液に溶存している微量の未反応プロピレンオキサイドを忌避する場合は、反応容器内を軽く減圧にすることにより、残存プロピレンオキサイドを、容易に除去できる。

【0041】

本発明に用いられる一般式(1)で示されるポリオキシプロピレン脂肪酸アルコールアミド化合物混合物は、それ自体単独でも界面活性能を有する。しかし、これを単独で用いた場合は、起泡力や洗浄力などが必ずしも十分ではない。しかし、これを他の界面活性剤と組み合わせることによって、当該他の界面活性剤の性能を増強させることができる。本発明の化合物混合物の配合により増強できる性能としては、増粘性(増粘剤)、起泡力(増泡剤)、および泡立ちを長持ちさせる泡安定化性(起泡安定化剤)などがある。

【0042】

本発明に用いられる一般式(1)で示されるポリオキシプロピレン脂肪酸アルコールアミド化合物混合物は、洗浄剤に対し増粘剤、増泡剤、起泡安定化剤として優れた性能を有しているばかりか、皮膚や毛髪、眼粘膜への刺激が少なく、ハンドリング性・溶解性にも優れ、また広い範囲のpHでも加水分解しにくいという特徴を有している。したがって、従来の脂肪酸アルコールアミドやポリオキシエチレン脂肪酸アルコールアミドなどからなる増粘剤、増泡剤、および起泡安定化剤に比べて、本発明の化合物混合物からなる増粘剤、増泡剤、および起泡安定化剤は、より幅広い分野、およびさまざまな製品形態への適用が可能である。さらにまた、本発明の化合物混合物は、乳化力、分散力、および可溶化力にも優れ、その良好な溶解性および分解しにくい性質から、洗浄剤の他に、化粧品、繊維、食品、農薬、塗料、高分子などのさまざまな分野で、優れた乳化剤、分散剤、および可溶化剤として使用できる。

【0043】

本発明の水性洗浄剤組成物に含まれる一般式(1)で示されるポリオキシプロピレン脂肪酸アルコールアミド化合物混合物の含有量は、0.1～20重量%であり、好ましくは、1～5重量%である。洗浄剤組成物中の含有量が0.1重量%未満ではその効果が不十分になり、それが、20重量%を越えるとかえって起泡性、洗浄力、増粘性が低下してしまい、また、使用時のベタツキ感も過度に強くなることがある。

【0044】

本発明の水性洗浄剤組成物に配合される洗浄剤成分は、ポリオキシエチレン(3)ラウリ

10

20

30

40

50

ルエーテル硫酸Na混合物、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリルアルコール硫酸アンモニウム、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸ナトリウム、ラウリルベンゼンスルホン酸Na、POE(9)ノニルフェニルエーテル硫酸ナトリウム、POE(9)ノニルスルホフェニルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレン(3)ラウリン酸モノエタノールアミド硫酸Na混合物、ポリオキシエチレン(3)ヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレン(3)ラウリン酸ミリスチン酸(75:25)モノエタノールアミドリノ酸エステルNa混合物、モノ(ポリオキシエチレン(6)ラウリン酸アミド)リン酸ナトリウム、モノドデシルリン酸トリエタノールアミン、ラウロイルサルコシンNa、ラウロイル-N-メチル- $\alpha$ -アラニンナトリウム、ラウロイルグルタミン酸Na、N-ココイル-L-グルタミン酸トリエタノールアミン、ラウロイルアスパラギン酸Na、ラウロイル-N-メチルタウリンナトリウム、ラウロイルイセチオン酸Na、ココイルイセチオン酸ナトリウム、POE(3)ラウリルエーテルカルボン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリン酸アミドエーテル(3)カルボン酸Na混合物、ヤシ脂肪酸Na、ラウリン酸トリエタノールアミン、ラウロイルアミドプロピルジメチル酢酸ベタイン、ヤシ油脂肪酸アミドジメチルプロピルベタイン、N-2-ヒドロキシエチル-N-2-ヤシ脂肪酸アミドエチルグリシン、N-2-ヒドロキシエチル-N-2-ヤシ油脂肪酸アミドエチル- $\alpha$ -アラニン、N-カルボキシメチル-N-{2-[2-ヒドロキシエチル-ヤシ油脂肪酸アミド]エチル}グリシン、2-ヤシ油アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシ-エチルイミダゾリニウムベタイン、2-ヤシ油アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、2-ラウリル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ラウリルアミドジメチルヒドロキシプロピルスルホベタイン、ラウリルジメチルアミノオキサイド、塩化ラウリルジメチルベンジルアンモニウム、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、デシルグルコシド、ラウリルグルコシド、ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド、ヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド、ラウリン酸モノエタノールアミド、ラウリン酸イソプロパノールアミド、及びポリオキシエチレン(2)ラウリン酸モノエタノールアミドから選ばれた少なくとも1種を含む。

#### 【0045】

本発明の水性洗浄剤組成物に用いられるアニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤および/又は非イオン界面活性剤を含む洗浄剤成分の配合量は、使用目的により適宜に設定することができるが、一般に、洗浄剤合計重量に対し1~99重量%が適当である。

#### 【0046】

本発明の水性洗浄剤組成物には必要に応じて下記の追加成分を用いることができる。すなわち追加成分として、例えばカチオン化ポリマー、カチオン化グアーガム、グリセリン、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、およびソルビトールなどの多価アルコール類、メチルポリシロキサン、およびオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサンなどのシリコール類、ジंकピリチオン、およびピロクトンオラミンなどのフケ取り剤、ヒアルロン酸、コラーゲン、エラスチンコンドロイチン硫酸、デルマトン酸、フィブロンクチン、セラミド類、キチン、およびキトサン等の水溶性高分子物質、アロエエキス、および胎盤抽出エキスなどの細胞賦活剤、アラントイン、およびグリチルリチン酸塩などの消炎剤、エデト酸塩、ピロリン酸塩、ヘキサメタリン酸塩、クエン酸、リンゴ酸、およびグルコン酸などのキレート剤、安息香酸塩、サリチル酸塩、ソルビン酸塩、デヒドロ酢酸塩、パラオキシ安息香酸塩、2,4,4'-トリクロロ-2'-ヒドロキシジフェニルエーテル、3,4,4'-トリクロロカルバニト、塩化ベンザルコニウム、ヒノキチオール、およびレゾルシンなどの防腐剤、殺菌剤、ジブチルヒドロキシトルエン、ブチルヒドロキシアニソール、没食子酸プロピル、およびアスコルビン酸などの酸化防止剤、香料並びに色素などを挙げるができる。

#### 【0047】

10

20

30

40

50

本発明の高粘度液体洗浄剤組成物の外観は透明、またはパール状、或は乳濁状を呈しているのが一般的であるがこれに限定されるわけではない。本発明の洗浄剤組成物を製造するには、当業者間で一般的に行われている配合方法により、所要の成分を混合すればよい。

【 0 0 4 8 】

また本発明の水性洗浄剤組成物の用途も任意であるが、代表的なものとして、台所洗剤、硬質表面洗浄剤、洗顔剤、クレンジングフォーム、シャンプー、ボディシャンプーなどの洗浄剤が挙げられる。

【 0 0 4 9 】

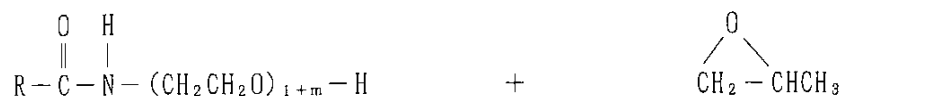
本発明品のポリオキシプロピレン脂肪酸アルカノールアミド化合物混合物が、広範囲のpHで高い安定性を示す理由は下記のように説明できる。すなわち脂肪酸ジエタノールアミドが高いpHで加水分解を受けやすいのは、それが3級アミドであるためである。本発明の混合物に含まれるポリオキシプロピレン脂肪酸アルカノールアミド化合物は2級のアミド基を有しているので、酸やアルカリに対してはかなり安定であり、3級アミドに比べれば加水分解されにくいのである。

【 0 0 5 0 】

本発明のポリオキシプロピレン脂肪酸アルカノールアミド化合物混合物のうち、特にプロピレンオキシサイドの平均付加モル数が2以下のものが、増粘性や増泡性に特に優れた特性を有しているのは、脂肪酸アルカノールアミドあるいはポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミドへのプロピレンオキシサイドの付加反応機構に特徴があるためと考えられる。プロピレンオキシサイドのヒドロキシル基に対する第一次付加反応は比較的容易に進行する。この際メチル基の位置によって、生成するPO付加体は下記反応式で示され、2種類の化合物 ( a ) および ( b ) を与える。

【 0 0 5 1 】

【 化 1 2 】

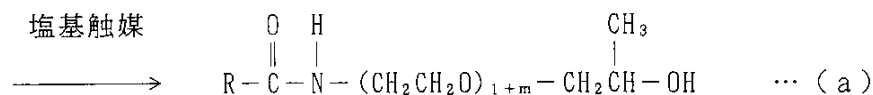


脂肪酸アルカノールアミド

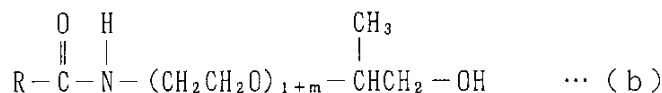
プロピレンオキシサイド

または

ポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミド



および



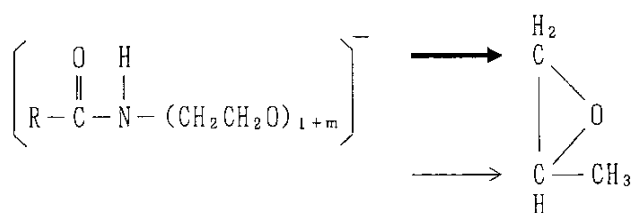
【 0 0 5 2 】

この2種の化合物の生成割合は、ナトリウムメトキシドなどの塩基触媒を用いた場合、( a ) : ( b ) 85 : 15であり、圧倒的に多量の二級アルコール化合物 ( a ) を与える。この理由は明らかである。すなわち、脂肪酸アルカノールアミドまたはポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミドと塩基触媒との反応により生成した脂肪酸アルカノールアミドあるいはポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミドのアルコキシサイドが、プロピレンオキシサイドを求核的に攻撃する際、プロピレンオキシサイドは、下記に示すようにメ

チル基による立体障害が少ない方のオキシラン環炭素と反応しやすいからである。

【 0 0 5 3 】

【 化 1 3 】



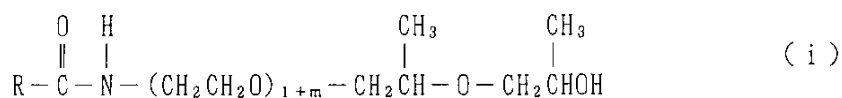
10

【 0 0 5 4 】

次に、化合物 ( a ) および ( b ) にもう一分子のプロピレンオキサイドが付加する段階を考える。その反応速度は、化合物 ( a ) よりも化合物 ( b ) に付加する方が速いが、生成物の割合としては依然化合物 ( a ) に付加するものが多く、その生成物は一段階目と同様に二級アルコール化合物を多量に含む。その結果として主生成物は下記の化合物 ( i ) である。

【 0 0 5 5 】

【 化 1 4 】

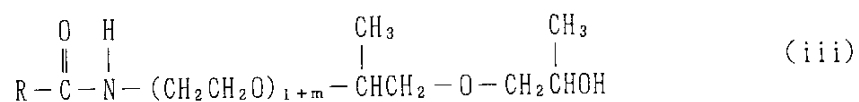
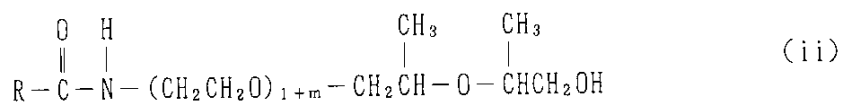


20

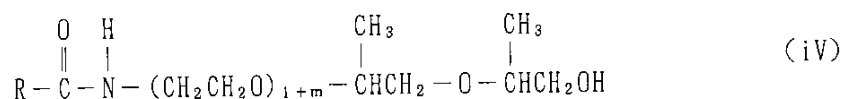
【 0 0 5 6 】

また他の生成物は下記化合物 ( ii ) ~ ( iv ) である。

【 化 1 5 】



および



30

40

【 0 0 5 7 】

上記のようなプロピレンオキサイド付加反応により、プロピレンオキサイドの付加モル数が小さい場合は、この付加反応は比較的逐次的に進行し、このため脂肪酸アルカノールアミドまたはポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミドに対するオキシプロピレン基数

50



の分布はかなり狭いものとなる。ただし、プロピレンオキシドの平均付加モル数が大きい場合はこの限りではない。

【0058】

これに対して、脂肪酸アルカノールアミドにエチレンオキシドを付加させて得られるポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミドのオキシエチレン基数の分布はブロードである。その理由は、エチレンオキシド付加の場合は、生成物がいずれも一級アルコール化合物となるため、エチレンオキシドが付加していないものと、それが1モル以上付加したものととの区別なく、次段の付加反応が進行するという事実にある。本発明のポリオキシプロピレン(2)ラウリン酸モノエタノールアミド混合物およびポリオキシプロピレン(2)ラウリン酸ジグリコールアミド混合物と、比較混合物として、ポリオキシエチレン(2)ラウリン酸モノエタノールアミド混合物およびポリオキシエチレン(2)ラウリン酸ジグリコールアミド混合物におけるオキシアルキレン基の分布状態を図1に示す。

10

【0059】

オキシプロピレン基またはオキシエチレン基数が多くなると、得られる化合物の融点が下がってハンドリング性は向上するが、その増粘性は急激に低下する。例えばエチレンオキシド2モルを付加反応に供した場合では、オキシエチレン基数が3以上のポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミドが合計31～34重量%の含有率で生成してしまう。また、オキシエチレン基数が0の化合物、すなわちエチレンオキシドが付加されていない化合物も13～15重量%の割合で存在する。したがってエチレンオキシド2モルを付加反応に供した場合でも、実際にはオキシエチレン基数が2のものは生成物全体の30～36重量%にしか達しない。これに対し、プロピレンオキシドを付加した場合は、オキシプロピレン基数が3以上のポリオキシプロピレン脂肪酸アルカノールアミドの含有量は17～19重量%と少なく、また、オキシプロピレン基数が1又は0の化合物の含有割合も小さい。

20

【0060】

近年、高級アルコールのエチレンオキシド付加物に関する研究において、特殊な触媒を用いてエチレンオキシドを付加したり、通常の方法でエチレンオキシドを付加したのち、目的生成物以外の付加モル数の生成物を蒸留などの方法でカットするなどして、オキシエチレン基分布域を狭くした高級アルコールエトキシレートを「ナローレンジエトキシレート(NRE)」と称し、これは、従来のブロードな分布を示すものに比べ、増粘性などの性能が向上し、また刺激も少ないことが報告されている。

30

【0061】

本発明のポリオキシプロピレン脂肪酸アルカノールアミド化合物混合物のうち、プロピレンオキシド平均付加モル数が2以下のものは、一種のナローレンジ体と考えられる。通常の方法でエチレンオキシドを付加する方法では決して得られなかったナローレンジ化を、特殊な触媒を用いることなく、また蒸留などの精製方法を用いることなく、ただエチレンオキシドをプロピレンオキシドに置き換えることによって達成し得たと考えられる。

【0062】

但し、本発明に認められる種々の効果は、単にナローレンジ化によってのみで説明出来るものではなく、末端のヒドロキシプロピル基による影響や、その他の数多くの要因によって発現されているものと推定される。

40

【0063】

上述のように、本発明のポリオキシプロピレン脂肪酸アルカノールアミド化合物混合物は、脂肪酸ジエタノールアミドの性能をより向上させ、さらに、その欠点を解消したものである。特に、融点や溶解性などの物性が、従来化粧料や洗浄剤組成物などの配合品中に用いられていた脂肪酸ジエタノールアミドに類似していることから、それに代えて本発明のポリオキシプロピレン脂肪酸アルカノールアミド化合物混合物を用いると、増粘性、起泡力、洗浄力、起泡安定性、および乳化安定性などの増強などの効果も期待できる。さらにまた、本発明の化合物混合物は、加水分解に対する耐性が強いので、従来、脂肪酸ジエタ

50

ノールアミドを用いることが出来なかった高いpHの配合品にも用いることができ、このため、従来の脂肪酸ジエタノールアミドに比べその使用範囲を制限されることが少なくなっている。

#### 【0064】

また、従来の脂肪酸ジエタノールアミドでは、その配合系に最適なものを選択しようとした場合、脂肪酸の組成を変化させる事しか許容されなかったが、本発明の化合物混合物においては、脂肪酸組成はもちろんのこと、アルカノールアミド基の種類、エチレンオキサイドの付加モル数、およびプロピレンオキサイドの付加モル数についても変化させることができる。したがって、増粘性を重視したい場合、あるいは高い起泡安定性を求める場合、あるいは十分な乳化安定性を必要とする場合などの多種多様な要望を満足するための性能発現変数が多く、あらゆる配合品への添加の可能性が高くなっている。

10

#### 【0065】

#### 【実施例】

下記実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。

#### 【0066】

#### 製造例1（ポリオキシプロピレン（1）ラウリン酸モノエタノールアミド混合物の調製）

ラウリン酸メチル214gに、モノエタノールアミン62gおよびナトリウムメトキシド1gを加え、副生成するメタノールを減圧下留去しながら加熱攪拌（20mmHg、90、1時間）して、ラウリン酸モノエタノールアミド244gを調製した。このラウリン酸モノエタノールアミド244gとプロピレンオキサイド58g（1倍モル）とをオートクレーブに仕込み、120で3時間攪拌してポリオキシプロピレン（1）ラウリン酸モノエタノールアミド混合物を合成した。収量：302g。

20

#### 【0067】

その物性値は下記の通りであった。

融点：36

水酸基価：191

アミン価：6.0

IR分析（日立270-30、KBr錠剤）：

3292, 3092, 2916, 2848, 1642, 1470, 1378, 1128, 1052  $\text{cm}^{-1}$

30

$^1\text{H}$ -NMR（Bruker AC-250、 $\text{CDCl}_3$ 、TMS内部標準）：

0.88ppm（t, 3H,  $-\text{CH}_3$ ）,  
1.14ppm（d, 3H,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ ）,  
1.26ppm（br, 16H,  $-\text{CH}_2-$ ）,  
1.62ppm（t, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}-$ ）,  
2.18ppm（t, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CONH}-$ ）,  
2.68ppm（br, 1H,  $-\text{OH}$ ）,  
3.2~4.1ppm（m, 7H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CHO}-$ ）,  
6.09ppm（br, 1H, NH）

40

#### 【0068】

GLC分析：試料20mgをトリメチルシリル（TMS）化したサンプルをGLCに注入した。

GLC条件

キャリアー：ヘリウム

流量：30ml/分

カラム：CHROMPACK OV1701

25m×0.32mmID、膜厚0.2μ

初期温度：230

昇温速度：5 / 分

50

最終温度：300

注入口温度：280

検出器：FID

上記GLC分析の保持時間と組成とを表1に示す。

【0069】

【表1】

製造例1の化合物混合物のGLC分析結果

TMS化合物	n 値 <sup>1)</sup>	RT <sup>2)</sup>	混合物 中含有 率 <sup>3)</sup>
(1) $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ \parallel \quad   \\ \text{R}-\text{C}-\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{TMS} \end{array}$	0	5.64	14.9
(2) $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \parallel \quad   \qquad \qquad   \\ \text{R}-\text{C}-\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}-\text{OTMS} \end{array}$	1	9.04	72.0
(3) $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \parallel \quad   \qquad \qquad   \\ \text{R}-\text{C}-\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CHCH}_2-\text{OTMS} \end{array}$	1	8.86	0.2
(4) $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \qquad \qquad \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \\ \parallel \quad   \qquad \qquad   \qquad   \\ \text{R}-\text{C}-\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}-\text{OTMS} \end{array}$	2	12.56	6.3
(5) $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \qquad \qquad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \parallel \quad   \qquad \qquad   \quad   \\ \text{R}-\text{C}-\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}-\text{O}-\text{CHCH}_2-\text{OTMS} \end{array}$	2	12.67	1.1
(6) $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \qquad \qquad \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \\ \parallel \quad   \qquad \qquad   \qquad   \\ \text{R}-\text{C}-\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CHCH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}-\text{OTMS} \end{array}$	2	12.39	3.2
(7) $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \qquad \qquad \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \\ \parallel \quad   \qquad \qquad   \qquad   \\ \text{R}-\text{C}-\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CHCH}_2-\text{O}-\text{CHCH}_2-\text{OTMS} \end{array}$	2	11.76	0.2
(8) $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ \parallel \quad   \\ \text{R}-\text{C}-\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-(\text{PO})_3-\text{TMS} \end{array}$	3	14~15	2.1
R = C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>			100

(註) 1)…オキシプロピレン基数 2)…保持時間(分) 3)…面積百分率(%)

4)…8つの異性体を分離できなかったので、各異性体合計の値

PO：オキシプロピレン基の意

【0070】

製造例2(ポリオキシプロピレン(1)ラウリン酸ジグリコールアミド混合物の調製)

ラウリン酸メチル214gに、ジグリコールアミン106gおよびナトリウムメトキサイド2gを加え、副生成するメタノールを減圧下留去しながら加熱攪拌(20mmHg、120

10

20

30

40

50

、1時間)して、ラウリン酸ジグリコールアミド290gを調製した。このラウリン酸ジグリコールアミド290gとプロピレンオキサイド58g(1倍モル)とをオートクレーブに仕込み、120℃で3時間攪拌してポリオキシプロピレン(1)ラウリン酸ジグリコールアミド混合物を合成した。

【0071】

物性値は次の通りであった。

融点：30

水酸基価：170

アミン価：10.7

IR分析(日立270-30、KBr錠剤)：

3304, 3084, 2920, 2852, 1648, 1556, 1466, 1376, 1286, 1128  $\text{cm}^{-1}$

10

$^1\text{H}$ -NMR(Bruker AC-250、 $\text{CDCl}_3$ 、TMS内部標準)：

0.88 ppm (t, 3H,  $-\text{CH}_3$ ),

1.14 ppm (d, 3H,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ ),

1.26 ppm (br, 16H,  $-\text{CH}_2-$ ),

1.62 ppm (t, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}-$ ),

2.18 ppm (t, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CONH}-$ ),

2.68 ppm (br, 1H,  $-\text{OH}$ ),

3.2~4.1 ppm (m, 11H,  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2-\text{CH}_2\text{CHO}-$ ),

6.09 ppm (br, 1H, NH)

20

【0072】

GLC分析：製造例1記載に同じ。分析結果(保持時間と組成)を表2に示す。

【表2】

製造例 2 の化合物混合物の G L C 分析結果

T M S 化化合物	n 値 <sup>1)</sup>	R T <sup>2)</sup>	混合物 中含有 率 <sup>3)</sup>
(1) $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ \parallel \quad   \\ \text{R}-\text{C}-\text{N}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2-\text{TMS} \end{array}$	0	8.96	14.9
(2) $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \parallel \quad   \qquad \qquad   \\ \text{R}-\text{C}-\text{N}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2-\text{CH}_2\text{CH}-\text{OTMS} \end{array}$	1	12.32	71.0
(3) $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \parallel \quad   \qquad \qquad   \\ \text{R}-\text{C}-\text{N}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2-\text{CHCH}_2-\text{OTMS} \end{array}$	1	12.21	0.2
(4) $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \qquad \qquad \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \\ \parallel \quad   \qquad \qquad   \qquad   \\ \text{R}-\text{C}-\text{N}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2-\text{CH}_2\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}-\text{OTMS} \end{array}$	2	15.56	7.8
(5) $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \qquad \qquad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \parallel \quad   \qquad \qquad   \quad   \\ \text{R}-\text{C}-\text{N}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2-\text{CH}_2\text{CH}-\text{O}-\text{CHCH}_2-\text{OTMS} \end{array}$	2	15.67	1.1
(6) $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \qquad \qquad \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \\ \parallel \quad   \qquad \qquad   \quad   \\ \text{R}-\text{C}-\text{N}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2-\text{CHCH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}-\text{OTMS} \end{array}$	2	15.39	3.7
(7) $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \qquad \qquad \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \\ \parallel \quad   \qquad \qquad   \quad   \\ \text{R}-\text{C}-\text{N}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2-\text{CHCH}_2-\text{O}-\text{CHCH}_2-\text{OTMS} \end{array}$	2	14.76	0.2
(8) $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ \parallel \quad   \\ \text{R}-\text{C}-\text{N}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2-(\text{PO})_3-\text{TMS} \end{array}$	3	17.5~ 18.5	1.1
R = C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>			100

〔註〕 1)…オキシプロピレン基数、2)…保持時間(分)、3)…面積百分率(%)

4)… 8 つの異性体を分離できなかったので、各異性体合計の値

PO : オキシプロピレン基の意

## 【 0 0 7 3 】

## 製造例 3 ~ 6 および比較製造例 1 ~ 4 (ポリオキシプロピレンラウリン酸モノエタノールアミド混合物の調製)

ラウリン酸メチル 214 g に、モノエタノールアミン 62 g およびナトリウムメトキシド 2 g を加え、副生成するメタノールを減圧下留去しながら加熱攪拌 (20 mmHg、140、1 時間) して、ラウリン酸モノエタノールアミド 244 g を得た。このラウリン酸モノエタノールアミド 244 g をオートクレーブに入れて 90 に加熱し攪拌しながらこれに表 3 に示す量のプロピレンオキサイドをプロピレンオキサイド導入器から圧入し、100 で 3 時間攪拌して種々の平均付加モル数のポリオキシプロピレンラウリン酸モノエタノールアミド混合物を合成した。

## 【 0 0 7 4 】

各種物性値、組成を表 3 に示す。

【表 3】

製造例 3 ～ 6 および比較製造例 1 ～ 4 の化合物混合物の物性値および組成

		POモル比 <sup>1)</sup>	融点 ℃	水酸基 価	混合物中含有率 (%) <sup>3)</sup>					
					n 値 <sup>2)</sup>					
					0	1	2	3	4	5
製造例	3	0.3	68	215	73	25	2	-	-	-
	4	0.5	59	207	55	40	5	-	-	-
	5	1.5	27	180	7	45	41	6	1	-
	6	2.0	11	158	-	23	60	13	3	1
比較製造例	1	5.0	<-5	105	4)					
	2	10.0	<-5	68	4)					
	3	0.2	75	222	82	17	1	-	-	-
	4	20.0	<-5	40	4)					

〔註〕 1) …ラウリン酸モノエタノールアミドのモル数に対する、仕込んだプロピレンオキシドのモル比。

2) …分子内のオキシプロピレン基数。オキシプロピレン基数が 1 ～ 5 の化合物については、全異性体合計の含有率を意味する。

3) …G L C 分析による面積百分率。

4) …高沸点の為、G L C では分析できなかった。

## 【 0 0 7 5 】

製造例 7 ～ 1 0 および比較製造例 5 ～ 8 ( ポリオキシプロピレンラウリン酸ジグリコールアミド混合物の調製 )

ラウリン酸エチル 2 2 8 g に、ジグリコールアミン 1 0 6 g およびナトリウムメトキシド 2 g を加え、副生成するエタノールを減圧下留去しながら加熱攪拌 ( 2 0 mmHg、1 4 0 、1 時間 ) して、ラウリン酸ジグリコールアミド 2 8 8 g を調製した。これをオートクレーブに入れて 9 0 に加熱し攪拌しながら、これに表 4 に示す量のプロピレンオキシドをプロピレンオキシド導入器から圧入し、1 0 0 で 3 時間攪拌して、種々の平均付加モル数のポリオキシプロピレンラウリン酸ジグリコールアミド混合物を合成した。

## 【 0 0 7 6 】

各種物性値、組成を表 4 に示す。

【表 4】

製造例 7～10および比較製造例 5～8 の化合物混合物の物性値および組成

		POモル比 <sup>1)</sup>	融点 °C	水酸基 価	混合物中含含有率(%) <sup>3)</sup>					
					n 値 <sup>2)</sup>					
					0	1	2	3	4	5
製造例	7	0.3	59	184	72	26	2	-	-	-
	8	0.5	44	177	57	37	6	-	-	-
	9	1.5	18	150	11	40	38	10	1	-
	10	2.0	5	139	-	27	54	12	6	1
比較製造例	5	5.0	<-5	97	4)					
	6	10.0	<-5	65	4)					
	7	0.2	63	187	82	17	1	-	-	-
	8	20.0	<-5	39	4)					

〔註〕 1) …ラウリン酸ジグリコールアミドのモル数に対する、仕込んだプロピレンオキサイドのモル比。

2) …分子内のオキシプロピレン基数。オキシプロピレン基数が 1～5 の化合物については、全異性体合計の含有率を意味する。

3) …G L C 分析による面積百分率。

4) …高沸点の為、G L C では分析できなかった。

#### 【 0 0 7 7 】

#### 比較製造例 9 ( ポリオキシプロピレン ( 1 ) ラウリン酸トリグリコールアミド混合物の調製 )

ラウリン酸メチル 2 1 4 g に、トリグリコールアミン 1 5 0 g およびナトリウムメトキサイド 2 g を加え、副生成するメタノールを減圧下留去しながら加熱攪拌 ( 2 0 mmHg、1 5 0 、1 時間 ) して、ラウリン酸トリグリコールアミド 3 3 3 g を得た。これをオートクレーブに入れて 9 0 に加熱攪拌しておき、これに 5 8 g ( 1 倍モル量 ) のガス状にしたプロピレンオキサイドを吹き込み、1 0 0 で 6 時間攪拌してポリオキシプロピレン ( 1 ) ラウリン酸トリグリコールアミド混合を合成した。

#### 【 0 0 7 8 】

物性値は次の通りであった。

融点 : 2 4

水酸基価 : 1 4 4

アミン価 : 2 . 7

I R 分析 ( 日立 2 7 0 - 3 0、K B r 錠剤 ) :

3 3 0 4 , 3 0 8 4 , 2 9 2 0 , 2 8 5 2 , 1 6 4 8 , 1 5 5 6 , 1 4 6 6 , 1 3 7 6 , 1 2 8 6 , 1 1 2 8 cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup> H - N M R ( B r u k e r A C - 2 5 0、C D C l<sub>3</sub>、T M S 内部標準 ) :

0 . 8 8 ppm ( t , 3 H , - C H<sub>3</sub> ) ,

1 . 1 4 ppm ( d , 3 H , - C H (  $\underline{C H_3}$  ) - O - ) ,  
 1 . 2 6 ppm ( b r , 1 6 H , - C H<sub>2</sub> - ) ,  
 1 . 6 2 ppm ( t , 2 H , -  $\underline{C H_2} C H_2 C O N H$  - ) ,  
 2 . 1 8 ppm ( t , 2 H , -  $\underline{C H_2} C O N H$  - ) ,  
 2 . 6 8 ppm ( b r , 1 H , - O H ) ,  
 3 . 2 ~ 4 . 1 ppm ( m , 1 5 H , - ( C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> O )<sub>3</sub> C H<sub>2</sub> C H O - ) ,  
 6 . 0 9 ppm ( b r , 1 H , N H )

【 0 0 7 9 】

製造例 1 1 ( ポリオキシプロピレン ( 2 ) ポリオキシエチレン ( 1 ) ラウリン酸モノエタノールアミド混合物の調製 )

10

ラウリン酸メチル 2 1 4 g に、モノエタノールアミン 6 2 g およびナトリウムメトキシド 2 g を加え、副生成するメタノールを減圧下留去しながら加熱攪拌 ( 2 0 mmHg、1 4 0 、 1 時間 ) して、ラウリン酸モノエタノールアミド 2 4 4 g を調製した。これをオートクレーブに入れて 9 0 に加熱し攪拌しながら、これにエチレンオキサイド 4 4 g ( 1 倍モル量 ) をガス状で吹き込み、1 2 0 で 2 時間反応させた。こうして得られたポリオキシエチレン ( 1 ) ラウリン酸モノエタノールアミド混合物含有生成反応物に 2 8 8 g に、続けてプロピレンオキサイド 1 1 6 g ( 2 倍モル量 ) をプロピレンオキサイド導入器から圧入し、1 0 0 で 3 時間攪拌してポリオキシプロピレン ( 2 ) ポリオキシエチレン ( 1 ) ラウリン酸モノエタノールアミド混合物を合成した。この混合物中に含まれているジオキサン量を定量したところ 5 ppm であった。したがって、特別な脱ジオキサン処理をしなくとも、そのまま使用できるものであった。

20

【 0 0 8 0 】

生成物物性値は下記の通りである。

融点 : - 5 以下

水酸基価 : 1 4 0

アミン価 : 5 . 6

I R 分析 ( 日立 2 7 0 - 3 0 、 K B r 錠剤 ) :

3 3 1 2 , 3 0 8 0 , 2 9 2 4 , 2 8 5 2 , 1 6 5 0 , 1 5 5 6 , 1 4 6 6 , 1 3 7 6 ,  
 1 3 5 2 , 1 2 8 6 , 1 1 1 4 cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup> H - N M R ( B r u k e r A C - 2 5 0 、 C D C l<sub>3</sub> 、 T M S 内部標準 ) :

30

0 . 8 8 ppm ( t , 3 H , - C H<sub>3</sub> ) ,  
 1 . 1 4 ppm ( d , 6 H , - C H (  $\underline{C H_3}$  ) - O - ) ,  
 1 . 2 6 ppm ( b r , 1 6 H , - C H<sub>2</sub> - ) ,  
 1 . 6 2 ppm ( t , 2 H , -  $\underline{C H_2} C H_2 C O N H$  - ) ,  
 2 . 1 8 ppm ( t , 2 H , -  $\underline{C H_2} C O N H$  - ) ,  
 2 . 6 8 ppm ( b r , 1 H , - O H ) ,  
 3 . 2 ~ 4 . 1 ppm ( m , 1 4 H , - ( C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> O )<sub>2</sub> - ( C H<sub>2</sub> C H O )<sub>2</sub> - ) ,  
 6 . 0 9 ppm ( b r , 1 H , N H )

【 0 0 8 1 】

製造例 1 2 ( ポリオキシプロピレン ( 2 ) ポリオキシエチレン ( 1 ) ラウリン酸ジグリコールアミド混合物の調製 )

40

ラウリン酸メチル 2 1 4 g に、ジグリコールアミン 1 0 6 g およびナトリウムメトキシド 1 g を加え、副生成するメタノールを減圧下留去しながら加熱攪拌 ( 2 0 mmHg、1 4 0 、 1 時間 ) して、ラウリン酸ジグリコールアミド 2 8 8 g を調製した。これをオートクレーブに入れて 9 0 に加熱し攪拌しながら、これにエチレンオキサイド 4 4 g ( 1 倍モル量 ) をガス状で吹き込み、1 2 0 で 2 時間反応させた。こうして得られたポリオキシエチレン ( 1 ) ラウリン酸ジグリコールアミド混合物含有反応混合物 3 3 2 g に、続けてプロピレンオキサイド 1 1 6 g ( 2 倍モル量 ) をプロピレンオキサイド導入器から圧入し、1 0 0 で 3 時間攪拌してポリオキシプロピレン ( 2 ) ポリオキシエチレン ( 1 ) ラウリン酸ジグリコールアミド混合物を合成した。この混合物の中に含まれているジオキサン

50



量を定量したところ 4 ppm であった。これに水を 4.5 g 加えて 30 分攪拌したのち、これに減圧下で脱ジオキサン処理を施した (20 mmHg、100、1 時間) 得られた処理混合物中のジオキサン含量は 1 ppm 未満であった。

【0082】

この混合物の物性値は次の通りであった。

融点：-5 以下

水酸基価：125

アミン価：7.6

IR 分析 (日立 270-30、KBr 錠剤)：

3310, 3080, 2920, 2852, 1650, 1556, 1466, 1376, 1350, 1288, 1114  $\text{cm}^{-1}$  10

$^1\text{H}$ -NMR (Bruker AC-250、 $\text{CDCl}_3$ 、TMS 内部標準)：

0.88 ppm (t, 3H,  $-\text{CH}_3$ ),  
1.14 ppm (d, 6H,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ ),  
1.26 ppm (br, 16H,  $-\text{CH}_2-$ ),  
1.62 ppm (t, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}-$ ),  
2.18 ppm (t, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CONH}-$ ),  
2.68 ppm (br, 1H,  $-\text{OH}$ ),  
3.2 ~ 4.1 ppm (m, 18H,  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3-(\text{CH}_2\text{CHO})_2-$ ),  
6.09 ppm (br, 1H, NH) 20

【0083】

比較製造例 10 (ポリオキシプロピレン(2)ポリオキシエチレン(2)ラウリン酸モノエタノールアミド混合物の調製)

ラウリン酸メチル 214 g に、モノエタノールアミン 62 g およびナトリウムメトキサイド 2 g を加え、副生成するメタノールを減圧下留去しながら加熱攪拌 (20 mmHg、140、1 時間) して、ラウリン酸モノエタノールアミド 244 g を得た。これをオートクレーブに入れて 90 に加熱し攪拌しておき、これにエチレンオキサイド 88 g (2 倍モル量) をガス状で吹き込み、120 で 2 時間反応させた。こうして得られたポリオキシエチレン(2)ラウリン酸モノエタノールアミド混合物 332 g を含む反応混合物に続けてプロピレンオキサイド 116 g (2 倍モル量) をプロピレンオキサイド導入器から圧入し、100 で 3 時間攪拌してポリオキシプロピレン(2)ポリオキシエチレン(2)ラウリン酸モノエタノールアミド混合物を合成した。この混合物の中に含まれているジオキサン量を定量した所 25 ppm であった。 30

【0084】

この混合物の物性値は次の通りであった。

融点：-5 以下

水酸基価：126

アミン価：10.3

IR 分析 (日立 270-30、KBr 錠剤)：

3312, 3080, 2924, 2852, 1650, 1556, 1466, 1376, 1352, 1286, 1114  $\text{cm}^{-1}$  40

$^1\text{H}$ -NMR (Bruker AC-250、 $\text{CDCl}_3$ 、TMS 内部標準)：

0.88 ppm (t, 3H,  $-\text{CH}_3$ ),  
1.14 ppm (d, 6H,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ ),  
1.26 ppm (br, 16H,  $-\text{CH}_2-$ ),  
1.62 ppm (t, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}-$ ),  
2.18 ppm (t, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CONH}-$ ),  
2.68 ppm (br, 1H,  $-\text{OH}$ ),  
3.2 ~ 4.1 ppm (m, 18H,  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3-(\text{CH}_2\text{CHO})_2-$ ),  
6.09 ppm (br, 1H, NH) 50

## 【 0 0 8 5 】

比較製造例 1 1 ( ポリオキシプロピレン ( 2 ) ポリオキシエチレン ( 2 ) ラウリン酸ジグリコールアミド混合物の調製 )

ラウリン酸メチル 2 1 4 g に、ジグリコールアミン 1 0 6 g およびナトリウムメトキシド 1 g を加え、副生成するメタノールを減圧下留去しながら加熱攪拌 ( 2 0 mmHg、1 4 0 、1 時間 ) して、ラウリン酸ジグリコールアミド 2 8 8 g を得た。これをオートクレーブに入れて 9 0 に加熱し攪拌しながら、これにエチレンオキサイド 8 8 g ( 2 倍モル量 ) をガス状で吹き込み、1 2 0 で 2 時間反応させた。こうして得られたポリオキシエチレン ( 2 ) ラウリン酸ジグリコールアミド混合物 3 7 6 g に続けてプロピレンオキサイド 1 1 6 g ( 2 倍モル量 ) をプロピレンオキサイド導入器から圧入し、1 0 0 で 3 時間攪拌してポリオキシプロピレン ( 2 ) ポリオキシエチレン ( 2 ) ラウリン酸ジグリコールアミド混合物を合成した。この混合物の中に含まれているジオキサン量を定量したところ、2 5 ppm であった。これに水を 4 . 5 g 加えて 3 0 分攪拌したのち、減圧下に脱ジオキサンを行なった ( 2 0 mmHg、1 0 0 、1 時間 ) と、ジオキサン含量は 1 ppm 未満であった。

10

## 【 0 0 8 6 】

この混合物の物性値は下記の通りである。

融点 : - 5 以下

水酸基価 : 1 1 4

アミン価 : 1 2 . 5

20

I R 分析 ( 日立 2 7 0 - 3 0、K B r 錠剤 ) :

3 3 1 0 , 3 0 8 0 , 2 9 2 0 , 2 8 5 2 , 1 6 5 0 , 1 5 5 6 , 1 4 6 6 , 1 3 7 6 , 1 3 5 0 , 1 2 8 8 , 1 1 1 4  $\text{cm}^{-1}$

$^1\text{H}$  - NMR ( B r u k e r A C - 2 5 0、 $\text{CDCl}_3$ 、TMS 内部標準 ) :

0 . 8 8 ppm ( t , 3 H , -  $\text{CH}_3$  ) ,  
 1 . 1 4 ppm ( d , 6 H , -  $\text{CH}(\text{CH}_3) - \text{O} -$  ) ,  
 1 . 2 6 ppm ( b r , 1 6 H , -  $\text{CH}_2 -$  ) ,  
 1 . 6 2 ppm ( t , 2 H , -  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH} -$  ) ,  
 2 . 1 8 ppm ( t , 2 H , -  $\text{CH}_2\text{CONH} -$  ) ,  
 2 . 6 8 ppm ( b r , 1 H , - OH ) ,  
 3 . 2 ~ 4 . 1 ppm ( m , 2 2 H , -  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4 - (\text{CH}_2\text{CHO})_2 -$  ) ,  
 6 . 0 9 ppm ( b r , 1 H , NH )

30

## 【 0 0 8 7 】

製造例 1 3 ( ポリオキシプロピレン ( 2 ) ラウリン酸モノエタノールアミド混合物の調製 )

オートクレーブに、精製したラウリン酸モノエタノールアミド 2 4 3 g と  $\text{BF}_3 \cdot \text{エーテル}$  錯体 2 . 4 g とを入れ、さらにプロピレンオキサイド 1 1 6 g ( 2 倍モル量 ) を加えて、1 5 0 、1 時間反応した。反応終了後、水を加えクエンチしたのち、減圧下で脱溶媒を行い、ポリオキシプロピレン ( 2 ) ラウリン酸モノエタノールアミド混合物 3 6 0 g を得た。

40

## 【 0 0 8 8 】

G L C 分析によるオキシプロピレン基数分布を表 5 に示す。

## 【 表 5 】

製造例13の化合物混合物のオキシプロピレン基分布

オキシプロピレン基数 (n 値)	0	1	2	3	4	5
混 合 物 中 含 有 率 (%)	-	22	62	12	3	1

10

## 【0089】

表5に示されているように、製造例7～10において塩基触媒を用いて調製したときの製品にくらべ、オキシプロピレン基数の分布がやや狭くなっていた。

## 【0090】

製造例14（ポリオキシプロピレン（2）ラウリン酸ジグリコールアミド混合物の調製）

オートクレーブに、精製したラウリン酸ジグリコールアミド243gとBF<sub>3</sub>・エーテル錯体2.4gとを入れ、さらにプロピレンオキサイド116g（2倍モル量）を加えて、150℃、1時間反応した。反応終了後、水を加えクエンチしたのち、減圧下で脱溶媒を行ない、ポリオキシプロピレン（2）ラウリン酸モノエタノールアミド混合物360gを得た。GLC分析によるオキシプロピレン基数分布を表6に示す。

20

## 【0091】

## 【表6】

製造例14の化合物混合物のオキシプロピレン基分布

オキシプロピレン基数 (n 値)	0	1	2	3	4	5
混 合 物 中 含 有 率 (%)	-	26	56	11	6	1

30

表6に示されているように、製造例10の塩基触媒を用いて調製した製品にくらべて、オキシプロピレン基数の分布がやや狭くなっていた。

## 【0092】

比較製造例12（ポリオキシエチレン（2）ラウリン酸モノエタノールアミド混合物の調製）

40

ラウリン酸メチル214gに、モノエタノールアミン62gとナトリウムメトキサイド0.5gとを加え、減圧下に副生成するメタノールを留去しながら加熱し（100℃、20mmHg、1時間）、ラウリン酸モノエタノールアミド243gを得た。これを120℃まで加熱したのち、エチレンオキサイド88g（2倍モル量）をガス状にして吹き込んだ。添加後さらに120℃で1時間加熱してポリオキシエチレン（2）ラウリン酸モノエタノールアミド混合物331gを得た。この混合物には1,4-ジオキサンが50ppm含まれていた。

## 【0093】

50

この混合物 10 mg を採り、これをトリメチルシリル化し G L C 分析を行なった。その結果を表 7 に示した。

【表 7】

比較製造例 12 のポリオキシエチレン (2) ラウリン酸モノエタノール

アミド混合物のオキシエチレン基分布

オキシエチレン基数 <sup>1)</sup> (m 値)	1	2	3	4	5	6
混合物中含有率 (%)	13	20	36	19	10	2

10

〔註〕 1) モノエタノールアミン由来のオキシエチレン基も含む

【0094】

20

表 7 に示されているように、製造例 6 のポリオキシプロピレン (2) ラウリン酸モノエタノールアミド混合物におけるオキシプロピレン基数分布と比較すると、本比較製造例 12 のエチレンオキサイド付加物混合物は、そのオキシプロピレン基数が幅広くブロードに分布していた。特に未反応原料の残量を比較すると、2 倍モル量のプロピレンオキサイドを付加した生成物には未反応原料は含まれていなかったのに対して、2 倍モル量のエチレンオキサイドを付加した本比較製造例混合物には 10 % 以上も未反応原料が残っていた。

【0095】

比較製造例 13 (ポリオキシエチレン (2) ラウリン酸ジグリコールアミド混合物の調製)

ラウリン酸メチル 21.4 g に、ジグリコールアミン 10.6 g とナトリウムメトキサイド 0.5 g とを加え、減圧下に副生成するメタノールを留去しながら加熱し (100、20 mmHg、1 時間)、ラウリン酸ジグリコールアミド 28.7 g を得た。これを 120 まで加熱したのち、エチレンオキサイド 8.8 g (2 倍モル量) をガス状にして吹き込んだ。添加後さらに 120 で 1 時間加熱してポリオキシエチレン (2) ラウリン酸ジグリコールアミド混合物 37.5 g を得た。

30

この混合物には 1, 4 - ジオキサンが 30 ppm 含まれていた。ジオキサンの許容濃度は 25 ppm と云われているので、この製品に脱ジオキサン処理を施す必要があった。ジオキサンを除くため水を 3.7 g 加え、30 分攪拌したのち、100、20 mmHg、1 時間減圧で脱溶媒しジオキサンを除去した。

【0096】

40

この生成物 10 mg を採り、これをトリメチルシリル化した後 G L C 分析を行なった。その結果を表 8 に示す。

【表 8】

比較製造例13のポリオキシエチレン（2）ラウリン酸ジグリコール

アミド混合物のオキシエチレン基分布

オキシエチレン基数 <sup>1)</sup> (m 値)	2	3	4	5	6	7
混合物中含有率 (%)	15	20	30	20	12	2

10

〔註〕 1) ジグリコールアミン由来のオキシエチレン基も含む

#### 【0097】

表8に示されているように、前記製造例10のポリオキシプロピレン（2）ラウリン酸ジグリコールアミド混合物のオキシプロピレン基数分布と比較すると、本比較製造例13のエチレンオキサイド付加物混合物においては、エチレンオキサイド基数が幅広くブロードに分布していた。特に未反応原料の残量を比較すると、プロピレンオキサイド2倍モル量を付加した混合物中には未反応原料が含まれていなかったのに対して、本比較製造例13においてエチレンオキサイド2倍モル量を付加した混合物中には10%以上も未反応原料が残っていた。

20

#### 【0098】

比較製造例14（ポリオキシプロピレン（1）ラウリン酸モノエタノールアミド混合物の調製）

ラウリン酸200gに、モノエタノールアミン62gを加え、窒素気流下、180℃で12時間加熱撹拌した。このとき生成した水を留去しながら反応を行ったが、留出水分量は理論量の80%であった。GLC分析の結果、反応生成物中のラウリン酸モノエタノールアミド含量は75%であった。この反応生成物にプロピレンオキサイドを58g（1倍モル量）を加えオートクレーブ中、120℃で1時間付加反応を行った。GLC分析の結果、生成物は殆んどモノエタノールアミンのプロピレンオキサイド付加物からなり、目的物の含量は12%であった。また得られた反応生成物は黒褐色を呈しており、不快臭を伴っていた。

30

#### 【0099】

製造例15（ポリオキシプロピレン（1）ラウリン酸ジグリコールアミド混合物の調製）

ジグリコールアミン106gをクロロホルム1000gに溶解し、この溶液にトリエチルアミン111gを加え、10℃に冷却した。これに、反応温度20℃を保つようにしながらラウリン酸クロライド219gを滴下した。滴下終了後、30℃で1時間の撹拌を施した。反応終了後、析出したトリエチルアミン塩酸塩を濾過により除去した。濾液を1N塩酸500mlで3回洗浄したのち、飽和重曹水500mlで3回洗浄し、最後に飽和芒硝水で洗浄した。この生成物を無水硫酸ナトリウムで乾燥したのち、減圧下で溶媒を除去して、白色固体のラウリン酸ジグリコールアミド272g（収率95%）を得た。

40

#### 【0100】

得られたラウリン酸ジグリコールアミド272gと、プロピレンオキサイド61g（1倍モル量）、とナトリウムメトキサイド0.5gとをオートクレーブに入れ、130℃で2時間加熱撹拌し、プロピレンオキサイド付加を行なった。得られたポリオキシプロピレン（1）ラウリン酸ジグリコールアミド混合物の収量は333g（収率95%）であった。各種分析結果において、水酸基価が172、アミン価が11.0であったことを除き、そ

50

の他は製造例 2 の方法で得られたものと同じであった。

【0101】

上記の様に、ラウリン酸クロライドなどの脂肪酸ハライドを出発原料とする製造方法では、クロロホルムや水のような反応溶媒を必要とし、反応で生成する塩酸をトラップする為アルカリや塩基を必要とする。また、塩酸をトラップした事によって生成する塩、たとえばトリエチルアミン塩酸塩や塩化ナトリウムなどを除去する工程（具体的には濾過や水洗などの工程）が必要となる。この為に若干の収率低下を招いてしまう。またその塩を除去する工程において、次工程におけるプロピレンオキサイド付加に必要な塩基触媒も系外に除かれてしまう為、プロピレンオキサイドを付加する段階で、改めて塩基触媒を添加しなければならない。また、アシル化の反応で発生する塩酸や塩による装置の腐食も大きな問題である。このように脂肪酸ハライドから製造する方法は、操作も煩雑であり、副原料を必要とし、腐食の問題も含んでいることから、工業的な製造法としては、製造例 2 に記載した製造法に比べ格段に劣るものである。

10

【0102】

比較製造例 15（ポリオキシプロピレン（1）ラウリン酸モノエタノールアミド混合物の調製）

ラウリン酸メチル 214 g に、モノエタノールアミン 62 g およびナトリウムメトキシド 2 g を加え、副生成するメタノールを減圧下留去しながら加熱攪拌（20 mmHg、140、1 時間）して、ラウリン酸モノエタノールアミド 244 g を得た。この生成物のアミン価は 6.2 であった。これをキシレン 3000 ml に溶解し、2 重量% 塩酸水 800 ml で 2 回洗浄し、更に飽和食塩水 800 ml で 3 回洗浄したのち、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧下溶媒を除去したのち、THF - トルエンから再結晶して精製ラウリン酸モノエタノールアミド 195 g を得た（収率 80%）。この物のアミン価は 0.01 であった。これをオートクレーブに入れ、さらにプロピレンオキサイド 46 g（1 倍モル量）を加えて、150 で 6 時間攪拌したが、反応せず原料を回収したのみであった。

20

【0103】

融点測定

融点は日本薬局方 B - 414 融点測定法（第 1 法）にしたがって測定した。室温付近で液体状の化合物あるいは毛細管に充填しづらい試料については、日本薬局方 B - 116 凝固点測定法にしたがって測定した凝固点を以て融点とした。

30

下記表 9 に本発明のポリオキシプロピレンポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミド混合物とポリオキシプロピレン脂肪酸アルカノールアミドの融点と、参考までにプロピレンオキサイド付加原料である脂肪酸アルカノールアミドおよび脂肪酸ジエタノールアミドの融点を示す。

【0104】

【表 9】

ポリオキシプロピレン脂肪酸アルカノールアミド、ポリオキシプロピレンポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミドおよび、脂肪酸アルカノールアミド類の融点

融 点	P O モ ル 比 <sup>1)</sup>			
	0.3	1.0	2.0	5.0
脂 肪 酸 アル カ ノ ール ア ミ ド				
ポリオキシプロピレンラウリン酸モノエタノールアミド混合物	68	36	11	<-5
ポリオキシプロピレンヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド混合物	61	32	7	<-5
ポリオキシプロピレンラウリン酸ジグリコールアミド混合物	59	30	5	<-5
ポリオキシプロピレンヤシ油脂肪酸ジグリコールアミド混合物	44	15	<-5	<-5
ポリオキシプロピレンポリオキシエチレン (1) ラウリン酸モノエタノールアミド混合物	48	20	<-5	<-5
ポリオキシプロピレンポリオキシエチレン (0.5) ヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド混合物	43	13	<-5	<-5
ポリオキシプロピレンポリオキシエチレン (1) ラウリン酸ジグリコールアミド混合物	24	3	<-5	<-5
ポリオキシプロピレンポリオキシエチレン (0.2) ヤシ油脂肪酸ジグリコールアミド混合物	34	5	<-5	<-5
ラウリン酸ジエタノールアミド	44			
ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド	10			
ラウリン酸モノエタノールアミド	87			
ヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド	67			
ラウリン酸ジグリコールアミド	64			
ヤシ油脂肪酸ジグリコールアミド	50			
比較製造例12の化合物混合物	39			
ポリオキシエチレン (2) ヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド混合物	20			
比較製造例13の化合物混合物	22			
ポリオキシエチレン (2) ヤシ油脂肪酸ジグリコールアミド混合物	2			

〔註〕 1)…付加反応に供されたP Oのモル比

#### 【 0 1 0 5 】

表9に示されているように、プロピレンオキサイドを付加した反応生成物は、付加前の脂肪酸アルカノールアミドに比べて融点はかなり下がっていた。本発明に用いられるポリオキシプロピレン（ポリオキシエチレン）脂肪酸アルカノールアミド混合物のうち、プロピレンオキサイド付加モル数が多いものは、室温で液状であった。この融点値は対応する脂肪酸ジエタノールアミドの融点より低い値であった。一般に配合品を調製しようとする場合は、固体状や粉体状のものより液体状の化合物の方が取り扱いが容易である。しかし固体や粉体であっても、加熱によって容易に溶解するものであれば一旦溶かしてから配合品に添加すればよいが、その際、融点が70 を越えるものは、加熱水浴上で溶かそうとしても、なかなか溶けないので取り扱いが不便である。その点本発明に用いられるポリオキシプロピレン（ポリオキシエチレン）脂肪酸アルカノールアミド混合物は融点が低く、し

10

20

30

40

50

たがってわずかに加温するだけで液状にする事ができ、その結果、配合時のハンドリング性がきわめて向上していた。

#### 【 0 1 0 6 】

##### 加水分解試験

試料 2 g にイソプロパノール 27 g と精製水 71 g を加えて溶解させたのち、クエン酸あるいはカセイソーダを添加して所定の pH に調節し、この溶液を 50 で 1 ヶ月保存した。その間、1 週間ごとに pH を測定し、変化しているようであれば、クエン酸あるいはカセイソーダで元の pH 値に合致させた。1 ヶ月後、試料溶液中の加水分解によって生成したラウリン酸含量を GLC により測定した（絶対検量線法）。

このラウリン酸含量から、次式によって加水分解率を求めた。

加水分解率（％）＝（ラウリン酸含量 × 200 . 3）／（仕込み試料のモル数）× 100  
試験結果を表 10 に示す。

#### 【 0 1 0 7 】

##### 【表 10】

加水分解試験結果

化合物名	設定 pH	加水分解率（％）				
		3	5	7	9	11
製造例 1 の化合物混合物		2	1	1	1	2
製造例 2 の化合物混合物		2	1	1	1	2
製造例 11 の化合物混合物		2	1	1	2	2
製造例 12 の化合物混合物		2	1	1	2	2
製造例 13 の化合物混合物		2	2	1	2	3
ラウリン酸ジエタノールアミド		20	14	11	15	26
ラウリン酸モノエタノールアミド		2	1	1	1	2
ラウリン酸ジグリコールアミド		2	1	1	1	3
比較製造例 12 の化合物混合物		5	3	3	4	6
比較製造例 13 の化合物混合物		5	3	3	4	6

#### 【 0 1 0 8 】

表 10 に示されているように、ラウリン酸ジエタノールアミドは加水分解を受けやすい事が判明した。特に pH 3 以下や 9 以上では分解しやすいことが認められた。これに対して、本発明に用いられるポリオキシプロピレン脂肪酸モノエタノールアミド混合物は、ラウリン酸モノエタノールアミドなどと同様、広い pH 範囲で低い加水分解率を示した。したがって、本発明のポリオキシプロピレン脂肪酸モノエタノールアミド混合物は広範囲の pH において安定であり、従ってそれを配合しようとした場合に受ける pH の制約が少ない事が判明した。

#### 【 0 1 0 9 】

##### 眼粘膜刺激試験

日本白色種ウサギ雌（14 週齢）に 10 % 試料溶液あるいは懸濁液の 0 . 1 ml を右下眼瞼嚢に滴下し、上下瞼を約 5 秒間合わせてよく接触させ、そのまま放置した。なお反対側（



左眼)は無処置対照とした。

判定は投与1, 3, 6時間後および1, 2, 3, 4, 7日後にD r a i z e法の判定基準に従って行った。

安全性評価の基準は平均刺激値の最大値とスコアの持続時間を元に、KAY & CALANDRAの眼刺激評価基準に基づいて行った。評価は以下のような8段階とした。

- 1：無刺激
- 2：實際上無刺激
- 3：最小の刺激
- 4：軽度の刺激
- 5：中等度の刺激
- 6：強度の刺激
- 7：きわめて強度の刺激
- 8：最大の刺激

10

試験結果を表11に示す。

【0110】

【表11】

### 眼 粘 膜 刺 激 試 験 結 果

20

化 合 物 名	刺 激 の 程 度
製造例1の化合物混合物	無 刺 激
製造例2の化合物混合物	無 刺 激
製造例11の化合物混合物	無 刺 激
製造例12の化合物混合物	無 刺 激
製造例13の化合物混合物	無 刺 激
比較製造例3の化合物混合物	最 小 の 刺 激
比較製造例8の化合物混合物	軽 度 の 刺 激
比較製造例12の化合物混合物	軽 度 の 刺 激
比較製造例13の化合物混合物	軽 度 の 刺 激
ラウリン酸ジエタノールアミド	実 際 上 無 刺 激
ラウリン酸モノエタノールアミド	軽 度 の 刺 激
ヤシ油脂肪酸ジグリコールアミド	最 小 の 刺 激

30

40

【0111】

表11に示されているように、本発明に用いられるポリオキシプロピレン(ポリオキシエチレン)脂肪酸モノエタノールアミド混合物は実質上眼粘膜刺激を有していない事が確認された。これに比して、他のプロピレンオキサイド付加平均モル数を有する化合物では、わずかな刺激が認められた。また、脂肪酸モノエタノールアミドにもわずかな刺激が認められた。さらにポリオキシエチレン脂肪酸モノエタノールアミドでは軽微な刺激が認められた。上記の結果から、本発明に用いられるポリオキシプロピレン(ポリオキシエチレン)脂肪酸アルカノールアミド混合物は、シャンプーなどの洗浄剤やリンスなどの

50

化粧品に安心して使用し得る化合物である事が確認された。

【 0 1 1 2 】

実施例 1 ～ 7 および比較例 1 ～ 9

実施例 1 ～ 7 及び比較例 1 ～ 9 の各々において、ポリオキシプロピレン脂肪酸モノエタノールアミド、ポリオキシプロピレン脂肪酸ジグリコールアミド、ポリオキシプロピレンポリオキシエチレン脂肪酸ジグリコールアミドおよび市販の脂肪酸アルカノールアミドを用い、表 1 2 および表 1 3 に示す配合組成の組成物を調製した。得られた組成物について増粘性試験、起電力試験および起泡安定性試験を行った。各々の試験は下記の方法で行った。

【 0 1 1 3 】

10

1) 増粘性試験

試料 7 . 5 ml を少量サンプルアダプターに入れ、25 に保った後、B 型粘度計 ( 東京計器製、B 8 M ) にて粘度を測定した。

2) 起電力試験

活性剤純分が 0 . 2 5 % となるように洗浄剤を蒸留水で希釈し、J I S 規格 K 3 3 6 2 記載の方法に従って起電力を測定した。

評価の基準を次のように設定した。

... 泡立ちが極めて良好、起電力 2 0 0 mm 以上

... 泡立ちが良好、起電力 1 8 0 mm 以上、2 0 0 mm 未満

... 泡立ちが普通、起電力 1 5 0 mm 以上、1 8 0 mm 未満

× ... 泡立ちが不良、起電力 1 5 0 mm 未満

20

【 0 1 1 4 】

3) 起泡安定性試験

既述したロスマイルス起電力試験を行う際、投入直後の起電力と 5 分後の起電力を測定し、泡の減衰率を求めた。

減衰率 ( % ) = ( F H<sub>0</sub> - F H<sub>5</sub> ) / ( F H<sub>0</sub> ) × 1 0 0

但し、上式中、F H<sub>0</sub> : 投入直後の起電力

F H<sub>5</sub> : 5 分後の起電力

評価の基準を次のように設定した。

... 起泡安定性が極めて良好、減衰率 1 0 % 未満

... 起泡安定性が良好、減衰率 1 0 ~ 2 0 %

... 起泡安定性が普通、減衰率 2 1 ~ 5 0 %

× ... 起泡安定性に乏しい、減衰率 5 0 % 以上

試験結果を表 1 2 および表 1 3 に示す。

【 0 1 1 5 】

【 表 1 2 】

30

実施例 1 ～ 7 の化合物混合物の性能評価

項目	No.		実 施 例						
	EO数 <sup>1)</sup>	PO数 <sup>2)</sup>	1	2	3	4	5	6	7
組成 (重量%)	製造例 1 の化合物混合物								
	1	1.0	5						
	製造例 2 の化合物混合物								
	2	1.0	5						
	比較製造例 9 の化合物混合物								
	3	1.0							
	製造例 11 の化合物混合物								
	2 <sup>3)</sup>	2.0			5				
	3 <sup>3)</sup>	2.0							
	比較製造例 10 の化合物混合物								
	1	0.2							
	比較製造例 3 の化合物混合物								
	1	0.3				5			
	製造例 3 の化合物混合物								
	1	0.5					5		
	製造例 4 の化合物混合物								
	1	1.5						5	
	製造例 5 の化合物混合物								
	1	2.0							5
	製造例 6 の化合物混合物								
	0	1 <sup>4)</sup>							
性能評価	ラウリン酸モノエタノールアミド								
	1	0							
	ラウリン酸ジグリコールアミド								
	2	0							
	比較製造例 12 の化合物混合物								
	3 <sup>3)</sup>	0							
	ラウリン酸ジエタノールアミド								
	ポリオキシエチレン (3) ラウリルエーテル硫酸 Na 混合物								
	クエン酸								
	精製水								
性能評価	増粘性試験 (cps)								
	起泡力試験								
	起泡安定性試験								
	性能評価								

- (註) 1) 分子内のオキシエチレン基数  
2) プロピレンオキシサイド平均付加モル数  
3) 便宜上、モノエタノールアミンに由来する分子内オキシエチレン基数 1 とし、それにエチレンオキシサイド平均付加モル数を合計した値  
4) 便宜上、分子内オキシプロピレン基数とした (ラウリン酸アミドにプロピレンオキシサイドを 1 モル付加したものではない)

【 0 1 1 6 】  
【 表 1 3 】

比較例 1 ～ 9 の化合物混合物の性能評価

項目	No.		比較例								
	E0数 <sup>1)</sup>	P0数 <sup>2)</sup>	1	2	3	4	5	6	7	8	9
組成 (重量%)	製造例 1 の化合物混合物	1	1.0								
	製造例 2 の化合物混合物	2	1.0								
	比較製造例 9 の化合物混合物	3	1.0		5						
	製造例 11 の化合物混合物	2 <sup>3)</sup>	2.0								
	比較製造例 10 の化合物混合物	3 <sup>3)</sup>	2.0						5		
	比較製造例 3 の化合物混合物	1	0.2					5			
	製造例 3 の化合物混合物	1	0.3								
	製造例 4 の化合物混合物	1	0.5								
	製造例 5 の化合物混合物	1	1.5								
	製造例 6 の化合物混合物	1	2.0								
	ラウリン酸イソプロパノールアミド	0	1 <sup>4)</sup>	5							
	ラウリン酸モノエタノールアミド	1	0			5					
	ラウリン酸ジグリコールアミド	2	0				5				
	比較製造例 12 の化合物混合物	3 <sup>3)</sup>	0							5	
	ラウリン酸ジエタノールアミド										5
性能・評価	ポリオキシエチレン (3) ラウリルエーテル硫酸 Na 混合物		20	15	15	15	15	15	15	15	15
	精製水		pH=7.0	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左
	増粘性試験 (cps)		残	残	残	残	残	残	残	残	残
	起泡力試験		8	21900	42	24600	23400	10470	31	41	2085
	起泡安定性試験		△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

(註) i), 2), 3), 4) は表 12 に同じ

## 【0117】

表 12 および表 13 の結果から明らかなように、ポリオキシエチレンラウリルエーテルサルフェート Na のみの場合より、脂肪酸アルカノールアミド誘導体を含有した組成物の方が粘度が高いことから、いずれの脂肪酸アルカノールアミド誘導体も増粘性を有していることが確認された。しかしながら、本発明のポリオキシプロピレン脂肪酸アルカノールアミド化合物混合物は、特に適度な粘度を有しており好適なものである。また、ポリオキシエチレンラウリルエーテルサルフェート Na のみの場合より、脂肪酸アルカノールアミド誘導体を含有した方が起泡力が高くなっているが、本発明に用いられるポリオキシプロピレ

10

20

30

40

50

ン脂肪酸アルカノールアミド化合物混合物を含有した場合の方が、他の脂肪酸アルカノールアミドを含有したものよりも起泡力の増加の割合が大きかった。同様の傾向が、起泡安定性についても認められた。上記の結果より、本発明のポリオキシプロピレン脂肪酸アルカノールアミド化合物混合物が、増粘剤、増泡剤、起泡安定化剤として優れた特性を有している事が確認された。

#### 【0118】

表12および表13の結果のうち、プロピレンオキサイド平均添加モル量を1倍モル量に固定した場合、得られる混合物の分子内のオキシエチレン基数と増粘性の変化との関係を図2のグラフが示している。この図2からオキシエチレン基数を変化させた時の粘度の変化を読み取ることが出来る。

10

#### 【0119】

図2から明らかなように、オキシエチレン基数(p)が1未満のもの、すなわち、ラウリン酸イソプロパノールアミドでは粘度が高すぎかえって使いづらい。またオキシエチレン基数(p)が2を越えると急激に粘度が低下している。これに比して、本発明で用いられるオキシエチレン基数(p)が1すなわちモノエタノールアミド化合物混合物、およびオキシエチレン基数(p)が2すなわちジグリコールアミド化合物は適度な粘度を有していることが確認された。

#### 【0120】

同様にして、表12および表13の結果の内、化合物分子内のオキシエチレン基数(p)を1に固定したとき、プロピレンオキサイドの平均付加モル数と、得られる化合物混合物の増粘性の関係を図3に示す。この図3からプロピレンオキサイド平均付加モル数を変化させた時の粘度の変化を読み取ることが出来る。

20

#### 【0121】

図3から明らかなようにプロピレンオキサイド、平均付加モル数が0.3未満の物では、粘度が急激に高くなっており、洗浄剤としては使いにくい物である。これに比して、本発明の平均付加モル数(0.3~2)を有するプロピレンオキサイド付加化合物混合物は適度な粘度を有していることがわかる。ただ、プロピレンオキサイド平均付加モル数を増やすと粘度は低下する傾向があるので、特にシャンプーなどの洗浄剤に配合して用いる場合は、プロピレンオキサイド平均付加モル数は2以下である。

#### 【0122】

30

#### 実施例8~13および比較例10~19

実施例8~13及び比較例10~19の各各において、表14に示されている組成の洗浄剤を調製した。得られた製品を、起泡力試験、洗浄力試験、起泡安定性試験、増粘性試験、耐寒性試験およびタンパク質変性試験に供した。

#### 【0123】

これらの試験は下記方法で行った。

##### 1) 起泡力試験

実施例1に記載した方法と同一。

##### 2) 洗浄力試験

牛脂に、指示薬として Sudan III 0.1%を添加し、その5gを磁製の皿(直径25cm)に塗布し、この牛脂塗布皿を、10重量%の洗浄溶液30gにしみ込ませたスポンジでこすり洗いし、もはや皿より牛脂が洗浄できなくなるまでに洗浄された皿の枚数をもって洗浄力とした。

40

#### 【0124】

##### 3) 起泡安定性試験

実施例1に記載した方法と同一。

##### 4) 増粘性試験

実施例1に記載した方法と同一の方法で粘度を測定し、増粘性があるかどうか調べた。評価の基準を次のように設定した。

...著しい増粘効果あり

50

...増粘効果あり

× ...増粘作用を認めず

【 0 1 2 5 】

#### 5) 耐寒性試験

試料を試験管に入れ、-5℃の冷凍庫中に7日間保存して濁りが認められるかどうかで、耐寒性を調べた。

評価の基準を次のように設定した。

... -5℃、7日間保存でも濁りなし

...室温では透明だが、-5℃、7日間保存でわずかな濁りあり

...室温で濁りあり

10

× ...結晶析出

【 0 1 2 6 】

#### 6) タンパク質変性率試験

水系ゲル濾過高速液体クロマトグラフィーを使用し、卵白アルブミンpH7緩衝溶液に、試料濃度1%になるように試料を加えた場合の卵白アルブミン変性率を、220nmの吸収ピークを用いて測定した。

変性率(%) =  $(H_0 - H_s) / H_0 \times 100$

$H_0$ : 卵白アルブミンの220nm吸収ピークの高さ

$H_s$ : 卵白アルブミン緩衝溶液に試料を加えた時の220nm吸収ピークの高さ 評価の基準を次のように設定した。

20

: 卵白アルブミン変性率 10%未満

: 卵白アルブミン変性率 10 ~ 29%

: 卵白アルブミン変性率 30 ~ 59%

× : 卵白アルブミン変性率 60%以上

【 0 1 2 7 】

試験結果を表14に示す。

【表14】

実施例 8～13および比較例 10～19の洗浄剤組成物の性能評価

[illegible]

【 0 1 2 8 】

表 1 4 の結果から明らかなように、本発明に用いられるポリオキシプロピレン脂肪酸アルカノールアミド混合物およびポリオキシプロピレンポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミド混合物を含有した実施例 8 ~ 1 3 の洗浄剤組成物は、起泡力、洗浄力および起泡安定性に優れ、適度な増粘性を有し、耐寒性にも優れており、かつ刺激性も低かった。一方、本発明で用いられる範囲外のポリオキシプロピレン脂肪酸アルカノールアミド混合物や、本発明の範囲外のポリオキシプロピレンポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミド混合物、脂肪酸アルカノールアミドおよびポリオキシエチレン脂肪酸モノエタノールア

ミドを含有した比較例 10 ~ 19 の洗浄剤は、起泡力、洗浄力、起泡安定性、増粘性、耐寒性、刺激性のいずれかの点で劣っていた。

【0129】

実施例 14 ~ 21 および比較例 20 ~ 27

実施例 14 ~ 21 および比較例 20 ~ 27 において、表 15 に示されている組成の洗浄剤を調製した。得られた製品を、起泡力試験、洗浄力試験、起泡安定性試験、増粘性試験、耐寒性試験およびタンパク質変性試験に供した。

【0130】

試験結果を表 15 に示す。

【表 15】



実施例14～21および比較例20～27の洗浄剤組成物の性能評価

項目	実施例 No.	実 施 例					比 較 例										
		14	15	16	17	18	19	20	21	20	21	22	23	24	25	26	27
洗 浄 剤 組 成 ( 重 量 % )	ラウロイルサルコシン Na	15															
	C <sub>14</sub> αオレフィンスルホン酸 Na		15					10	15	15		15					3
	ラウロイルアミドプロピルベタイン			15		15		5			15				15		7
	ヤシ油アルキルN-カルボキシエチルヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン				15		15		2								
	塩化ラウリルジメチルベンジルアミンモニウム																
	ラウリルジメチルアミンオキサイド					2		5									
	製造例1の化合物混合物	5		5		3		5							3	2	5
	製造例2の化合物混合物		5		5		3										
	製造例11の化合物混合物									3							
	比較製造例3の化合物混合物											5					1
	比較製造例4の化合物混合物												5				1
	比較製造例10の化合物混合物														5		1
性 能 評 価	ラウリン酸ジエタノールアミド										5				2		
	ラウリン酸モノエタノールアミド																
	比較例12の化合物混合物										5						
	クエン酸																
	増 製 水																
	起泡力試験	pH=6.5	同左 残	同左 残	同左 残	同左 残	同左 残	同左 残	同左 残	同左 残	同左 残	同左 残	同左 残	同左 残	同左 残	同左 残	同左 残
	洗浄力試験(枚)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	起泡安定性試験	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	増粘性試験	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	耐寒性試験	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	タンパク質変性率試験	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

## 【0131】

表15の結果から明らかなように、本発明のポリオキシプロピレン脂肪酸アルカノールアミド混合物およびポリオキシプロピレンポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミド混合物と、アニオン界面活性剤、両性界面活性剤、カチオン界面活性剤および非イオン界面活性剤から選ばれた少なくとも一種とからなる実施例14～21の洗浄剤は、起泡力、洗浄力および起泡安定性に優れ、適度な増粘性を有し、耐寒性にも優れており、かつ刺激性も低かった。一方、本発明の範囲外のポリオキシプロピレン脂肪酸アルカノールアミド混合物、ポリオキシプロピレンポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミド混合物、脂肪

10

20

30

40

50

酸アルカノールアミドおよびポリオキシエチレン脂肪酸モノエタノールアミドと、アニオン界面活性剤、両性界面活性剤、カチオン界面活性剤および非イオン界面活性剤から選ばれた少なくとも一種とからなる比較例 20 ~ 27 の洗浄剤は、起泡力、洗浄力、起泡安定性、増粘性、耐寒性、刺激性のいずれかの点で劣っていた。

【0132】

実施例 22 ~ 35 および比較例 28 ~ 42

実施例 22 ~ 35 および比較例 28 ~ 42 において、表 16 および表 17 に示されている組成の洗浄剤を調製した。得られた製品を、起泡力試験、洗浄力試験、起泡安定性試験、増粘性試験、耐寒性試験およびタンパク質変性試験に供した。

【0133】

試験結果を表 16 および表 17 に示す。

【表 16】

実施例22～35の洗浄剤組成物の性能評価

項目	実施例 No.	実施例													
		22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
洗浄剤組成物（重量％）	C12アルキルベンゼンスルホン酸 Na	15													
	ポリオキシエチレン(3) ラウリン酸モノエタノール		15												
	アミド硫酸 Na 混合物														
	ポリオキシエチレン(3) ラウリン酸ミリスチン酸(75:25)			15											
	モノエタノールアミドリン酸エステル Na 混合物														
	ラウロイル-N-メチル-β-アラニン Na				15										
	ラウロイルグルタミン酸 Na					15									
	ラウロイルアスパラギン酸 Na						15								
	ラウロイル-N-メチルタウリン Na							15							
	ラウロイルイセチオン酸 Na								15						
	ポリオキシエチレンラウリルエーテル(3)									15					
	カルボン酸 Na 混合物														
	ポリオキシエチレンラウリン酸アミドエーテル(3)										15				
	カルボン酸 Na 混合物											15			
性能評価	N-2-ヒドロキシエチル-N-2-ヤシ油脂脂肪酸アミドエチルグリシン														
	ラウロイルアミドプロピルジメチル酢酸ペタイン														
	テニルコルシド(1, 0)													15	
	ヤシ油脂肪酸 Na														15
	製造例1の化合物混合物	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	製造例2の化合物混合物	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	製造例11の化合物混合物	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	クエン酸	pH=6.5	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左	pH=10
	精製水	残	残	残	残	残	残	残	残	残	残	残	残	残	残
	起泡力試験	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	洗浄力試験(枚)	14	13	11	13	12	12	11	12	11	11	11	12	10	12
	起泡安定性試験	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	増粘性試験	○	◎	◎	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	耐寒性試験	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	タンパク質変性率試験	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	○

【 0 1 3 4 】

【 表 1 7 】

10

20

30

40

比較例28～42の洗浄剤組成物の性能評価

項目	比較例 No.	比較															例
		28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	
洗浄剤組成物(重量%)	C <sub>12</sub> アルキルベンゼンスルホン酸 Na	15															
	ポリオキシエチレン(3) ラウリン酸モノエタノールアミド硫酸 Na 混合物		15														
	ポリオキシエチレン(5) ラウリン酸モノエタノールアミドスルホコハク酸エステル Na 混合物			15													
	ポリオキシエチレン(3) ラウリン酸ミリスチン酸(75:25)モノエタノールアミドリン酸エステル Na 混合物				15												
	ラウロイル-N-メチル-β-アラニン Na					15											
	ラウロイルグルタミン酸 Na						15										
	ラウロイルアスパラギン酸 Na							15									
	ラウロイル-N-メチルタウリン Na								15								
	ラウロイルイセチオン酸 Na									15							
	ポリオキシエチレンラウリルエーテル(3)カルボン酸 Na 混合物										15						
	ポリオキシエチレンラウリン酸アミドエーテル(3)カルボン酸 Na 混合物											15					
	N-2-ヒドロキシエチル-N-2-ヤシ油脂肪酸アミドエチルグリシン												15				
	ラウロイルアミドプロピルジメチル酢酸ベタイン													15			
	デシルグルコシド(1, 0)														15		
	ヤシ油脂肪酸 Na															15	
性能評価	ラウリン酸ジエタノールアミド	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
	クエン酸	pH=6.5	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左	pH=10	
	精製水	残	残	残	残	残	残	残	残	残	残	残	残	残	残	残	
	起泡力試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	
	洗浄力試験(枚)	11	11	9	9	11	10	10	9	9	8	8	8	10	7	9	
性能評価	起泡安定性試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	増粘性試験	×	○	×	○	×	×	×	○	○	○	○	○	×	×	×	
	耐寒性試験	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
	タンパク質変性率試験	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	

## 【0135】

表16および表17の結果から明らかなように、本発明のポリオキシプロピレン脂肪酸アルカノールアミド混合物やポリオキシプロピレンポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミド混合物を用いた洗浄剤は、脂肪酸ジエタノールアミドを配合した従来の洗浄剤に比べ、耐寒性やタンパク質変性率は同程度であったにもかかわらず、起泡力、洗浄力、起泡安定性、および増粘性においてすぐれていた。したがって、従来の脂肪酸ジエタノールアミドを用いていた配合品において、脂肪酸ジエタノールアミドの代わりに本発明のポリオキシプロピレン脂肪酸アルカノールアミド混合物あるいはポリオキシプロピレンポリオキ

10

20

30

40

50

シエチレン脂肪酸アルカノールアミド混合物を用いることによりさらに優れた洗浄剤とすることができることが確認された。

【 0 1 3 6 】

また、実施例 2 2 の洗浄剤組成物は、比較例 2 2 の洗浄剤組成物に比べ、5 0 で一ヵ月保存しておいても、pHの低下はほとんどなかった。一般に、脂肪酸石けんを基剤とした配合ではpHを1 0 前後に調整するので、このような高いpHで加水分解しやすい脂肪酸ジエタノールアミドの使用は困難であった。しかし、本発明のポリオキシプロピレン脂肪酸アルカノールアミド混合物およびポリオキシプロピレンポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミド混合物は上記の高pHでも安定であるので、脂肪酸石けんとの配合も可能であることが確認された。

10

【 0 1 3 7 】

実施例 3 6

下記組成のリンスー体型シャンプーを調製し、実施例 8 と同一の起泡力、洗浄力、起泡安定性、増粘性、耐寒性、タンパク質変性率試験に供した。

成分	重量%	
・ N-カルボキシメチル-N- { 2- [ 2-ヒドロキシエチル-ヤシ油脂肪酸アミド] エチル } グリシン	2 0 . 0	
・ N-ココイル-L-グルタミン酸トリエタノールアミン	5 . 0	20
・ 2-ヤシ油アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシ-エチルイミダゾリニウムベタイン	1 0 . 0	
・ ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド	1 . 0	
・ ポリオキシプロピレン ( 0 . 5 ) ヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド混合物	1 . 0	
・ 塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	1 . 5	
・ オクタン酸セチル	0 . 5	30
・ カルボキシメチルキチン	0 . 1	
・ ヒアルロン酸	0 . 1	
・ エデト酸ナトリウム	0 . 1	
・ 防腐剤	0 . 1	
・ 精製水	残部	

試験結果を表 1 8 に示す。

【 0 1 3 8 】

40

実施例 3 7

下記組成のコンディショニングシャンプーを調製し、実施例 3 6 と同一の試験に供した。

成分	重量%	
・ポリオキシエチレン（3）ラウリル硫酸ナトリウム	10.0	
・ラウロイル-N-メチル-β-アラニンナトリウム	20.0	
・ポリオキシエチレン（3）ヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド 硫酸ナトリウム	2.0	
・カチオン化グアーガム	0.3	
・ラウリン酸モノエタノールアミド	2.0	10
・実施例12の化合物混合物	1.0	
・グリセリン	3.0	
・エデト酸ナトリウム	0.1	
・クエン酸	pH=6.5とする量	
・精製水	残部	

試験結果を表18に示す。

【0139】

実施例38

下記組成のパール状シャンプーを調製し、実施例36と同一の試験に供した。

成分	重量%	
・N-2-ヒドロキシエチル-N-2-ヤシ油脂肪酸アミド エチルグリシン	15.0	
・2-ヤシ油アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシ エチルイミダゾリニウムベタイン（30%）	10.0	
・ヤシ油脂肪酸アミドジメチルプロピルベタイン	5.0	30
・ラウロイル-N-メチルタウリンナトリウム	5.0	
・ポリオキシプロピレン（0.3）ヤシ油脂肪酸モノエタノール アミド混合物	1.0	
・ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド	2.0	
・ヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド	1.5	
・カセイソーダ	pH=6とする量	
・メチルパラベン	0.1	40
・香料	適量	
・精製水	残部	

試験結果を表18に示す。

【0140】

実施例39

下記組成のゲル状シャンプーを調製し、実施例36と同一の試験に供した。

成分	重量%	
・ポリオキシエチレン（3）ラウリン酸モノエタノールアミド		
硫酸ナトリウム	25.0	
・ラウリン酸イソプロパノールアミド	8.0	
・実施例9の化合物混合物	1.0	
・カルボキシメチルキチン	0.1	
・メチルパラベン	0.1	10
・EDTA	0.1	
・クエン酸	pH=7.0とする量	
・精製水	残部	

試験結果を表18に示す。

【0141】

#### 実施例40

下記組成のシャンプーを調製し、実施例36と同一の試験に供した。

成分	重量%	
・ラウリル硫酸ナトリウム	15.0	20
・POE（3）ラウリルエーテルカルボン酸ナトリウム	5.0	
・モノ（ポリオキシエチレン（6）ラウリン酸アミド）リン酸 ナトリウム	4.0	
・ポリオキシプロピレン（1）ポリオキシエチレン（0.2） パルミチン酸モノエタノールアミド混合物	3.0	
・メチルパラベン	0.1	30
・EDTA	0.1	
・精製水	残部	

試験結果を表18に示す。

【0142】

#### 実施例41

下記組成のボディシャンプーを調製し、実施例36と同一の試験に供した。

成分	重量%	
・ 2-ラウリル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチル イミダゾリニウムベタイン (30%)	20.0	
・ モノデシルリン酸トリエタノールアミン	5.0	
・ ポリオキシプロピレン (1) ポリオキシエチレン (0.8) ミリスチン酸ジグリコールアミド混合物	3.0	
・ ラウリン酸トリエタノールアミン	7.0	10
・ メチルパラベン	0.1	
・ EDTA	0.1	
・ 精製水	残部	

試験結果を表 18 に示す。

【 0 1 4 3 】

#### 実施例 4 2

下記組成の洗顔料を調製し、実施例 36 と同一の試験に供した。

成分	重量%	
・ N-2-ヒドロキシエチル-N-2-ヤシ油脂肪酸アミド エチル-β-アラニン (30%)	60.0	
・ ラウリン酸ジエタノールアミド	7.0	
・ 2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシ- エチルイミダゾリニウムベタイン (30%)	5.0	
・ グリチルリチン酸モノアンモニウム	0.2	
・ ポリオキシプロピレン (2) イソステアリン酸ジグリコール アミド	1.0	30
・ ポリオキシエチレン (2) ラウリン酸モノエタノールアミド	0.5	
・ アラントイン	0.5	
・ メチルパラベン	0.1	
・ クエン酸	pH=6.5とする量	
・ 精製水	残部	

試験結果を表 18 に示す。

【 0 1 4 4 】

#### 実施例 4 3

下記組成の硬質表面洗浄剤を調製し、実施例 36 と同一の試験に供した。

40



成分	重量%	
・ポリオキシプロピレン（１）ヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド	3. 0	
・キシレンスルホン酸ナトリウム	6. 0	
・リン酸三ナトリウム	5. 0	
・POP（２）メチルエーテル	4. 0	
・パイン油	2. 0	
・精製水	残部	10

試験結果を表 1 8 に示す。

【 0 1 4 5 】

実施例 4 4

下記組成の台所洗剤を調製し、実施例 3 6 と同一の試験に供した。

成分	重量%	
・ $\alpha$ -オレフィンスルホン酸ナトリウム	15. 0	
・ラウリルアミドジメチルヒドロキシプロピルスルホベタイン （30%）	5. 0	20
・ラウリルグルコシド	3. 0	
・POE（２）ラウリン酸モノエタノールアミド	2. 0	
・エデト酸塩	0. 1	
・ポリオキシプロピレン（1. 5）オレイン酸モノエタノール アミド	0. 3	
・精製水	残部	30

試験結果を表 1 8 に示す。

【 0 1 4 6 】

実施例 4 5

下記組成の自動食器洗い機用洗剤を調製し、実施例 3 6 と同一の試験に供した。

成分	重量%	
・ラウリルベンゼンスルホン酸Na	20. 0	
・キシレンスルホン酸ナトリウム	5. 4	
・硫酸ナトリウム	1. 0	40
・ラウリルアルコール硫酸アンモニウム	8. 35	
・ポリオキシプロピレン（0. 5）ミリスチン酸モノエタノール アミド	5. 0	
・精製水	残部	

試験結果を表 1 8 に示す。

【 0 1 4 7 】

実施例 4 6

下記組成のオープンクリーナーを調製し、実施例 3 6 と同一の試験に供した。この洗浄剤 50

は特に熱変質した油汚れの除去に有効であった。

成分	重量%
・POE（9）ノニルフェニルエーテル硫酸ナトリウム	3.0
・POE（9）ノニルスルホフェニルエーテル硫酸ナトリウム	3.0
・水酸化ナトリウム	4.0
・ポリオキシプロピレン（1）ヤシ油脂肪酸ジグリコールアミド	5.0
・精製水	残部

試験結果を表18に示す。

【0148】

【表18】

実施例36～46の洗浄剤組成物の性能評価

実施例 No.		実 施 例										
		36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46
項目												
性 能 ・ 評 価	起泡力試験	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	洗浄力試験 （枚）	14	13	12	13	12	14	13	15	14	15	14
	起泡安定性 試験	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	○
	増粘性試験	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	○	○	○
	耐寒性試験	◎	1)	1)	1)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	タンパク質 変性率試験	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	○	○

〔註〕 1) … 常温において濁っていたので耐寒性試験を省略した。

【0149】

表18の結果から明かなように、本発明に用いられるポリオキシプロピレン脂肪酸アルカノールアミド混合物又はポリオキシプロピレンポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミド混合物を含有した実施例36～46の洗浄剤は、起泡力、洗浄力、起泡安定性、増粘性、耐寒性に優れており、タンパク質変性率も少なかった。

【0150】

【発明の効果】

本発明に用いられるポリオキシプロピレン脂肪酸アルカノールアミド化合物混合物含有水性洗浄剤用増粘増泡剤は、融点が低くハンドリング性が良好であり、また、広範囲のpH領域で安定であり、さらに眼粘膜刺激も少ないという特長を有する。また、本発明の化合物混合物含有増粘増泡剤は、他の界面活性剤との併用において、優れた増粘性・増泡性・起泡安定性を有しているので、ハンドリングが容易で、低温安定性に優れ、広範囲のpHでも使え、また刺激が少なく安全な洗浄剤組成物を提供することができる。

【0151】

また本発明に用いられるポリオキシプロピレン脂肪酸アルカノールアミド化合物混合物は

、その製造工程間、又は最終工程後に、精製工程を行なわなくても、高純度のポリオキシプロピレン脂肪酸アルカノールアミド化合物混合物として得ることができる。この方法によれば工業的にも容易にポリオキシプロピレン脂肪酸アルカノールアミド化合物混合物を製造することができる。

#### 【 0 1 5 2 】

本発明のポリオキシプロピレン脂肪酸アルカノールアミド化合物混合物含有増粘増泡剤を含有する水性洗浄剤組成物は、皮膚や毛髪・眼粘膜に対する刺激が少なく、さらに、起泡力・洗浄力・粘度・起泡安定性を向上させることができ、融点が低いことから調合が容易であり、なおかつ低温安定性にも優れた水性洗浄剤組成物として有用なものである。

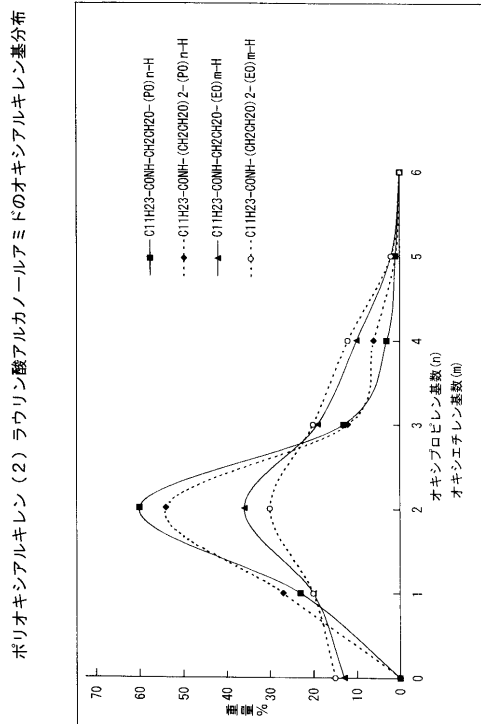
#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明に用いられる化合物混合物および比較化合物混合物における、P O 基数 ( n ) および E O 基数 ( m ) の分布を示すグラフ。

【図 2】本発明に用いられる化合物混合物におけるオキシエチレン基数 ( p ) と粘度との関係を示すグラフ。

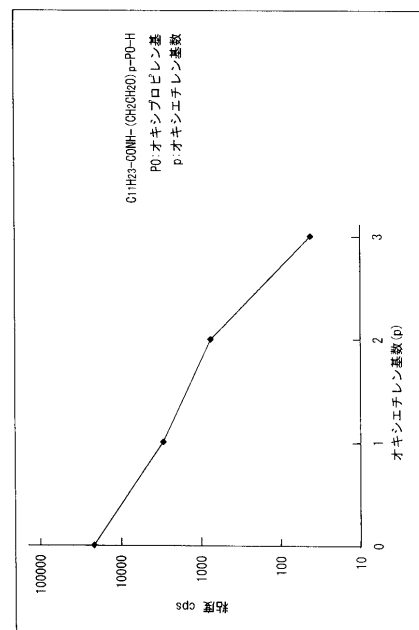
【図 3】本発明に用いられる化合物混合物における P O 基数 ( n ) と粘度との関係を示すグラフ。

【 図 1 】



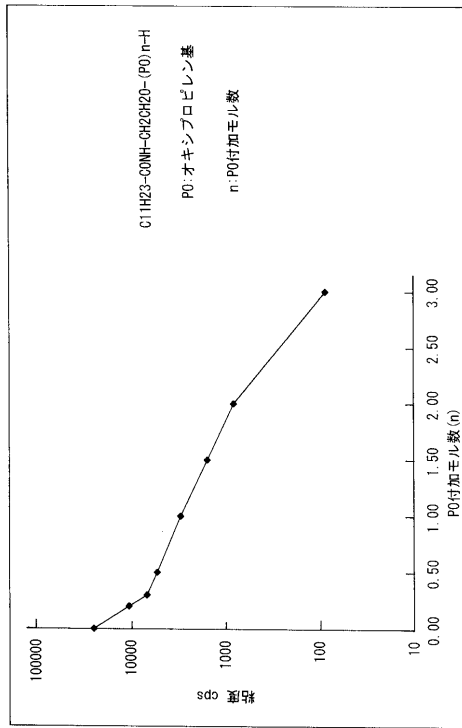
【 図 2 】

オキシエチレン基数と増粘性との関係



【図 3】

プロピレンオキシド付加モル数による増粘性の変化



## フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

F I

A 6 1 K	7/40	A 6 1 K	7/40	
B 0 1 F	17/22	B 0 1 F	17/22	
B 0 1 F	17/42	B 0 1 F	17/42	
B 0 1 J	31/02	B 0 1 J	31/02	1 0 1 X
C 0 7 B	61/00	C 0 7 B	61/00	3 0 0
C 0 7 C	231/02	C 0 7 C	231/02	
C 0 7 C	231/12	C 0 7 C	231/12	
C 0 7 C	233/18	C 0 7 C	233/18	
C 0 7 C	233/20	C 0 7 C	233/20	
C 0 9 K	3/00	C 0 9 K	3/00	1 0 3 H
		C 0 9 K	3/00	1 1 1 B

審査官 星野 紹英

(56) 参考文献 特開昭 5 6 - 0 8 2 8 9 6 ( J P , A )  
 特開昭 5 6 - 0 8 2 8 9 7 ( J P , A )  
 特開昭 4 9 - 0 8 2 6 1 9 ( J P , A )  
 特開昭 5 3 - 0 5 4 2 0 8 ( J P , A )  
 特表平 0 6 - 5 0 1 4 8 0 ( J P , A )  
 特開昭 5 1 - 1 0 1 0 5 3 ( J P , A )  
 特開昭 6 1 - 1 1 4 7 2 7 ( J P , A )  
 特開昭 6 1 - 0 6 1 6 2 5 ( J P , A )  
 特開昭 6 1 - 2 2 7 8 3 2 ( J P , A )  
 特開昭 6 1 - 2 2 7 8 3 0 ( J P , A )  
 特開昭 6 1 - 2 4 6 2 9 6 ( J P , A )

(58) 調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, D B 名)

C07C233/18  
 C07C233/20  
 C07C231/02  
 C07C231/12  
 C11D 1/52  
 B01J 31/02