

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第3622441号
(P3622441)

(45) 発行日 平成17年2月23日(2005.2.23)

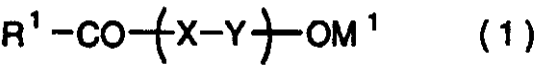
(24) 登録日 平成16年12月3日(2004.12.3)

(51) Int.Cl. ⁷	F I
C 1 1 D 1/65	C 1 1 D 1/65
A 6 1 K 7/075	A 6 1 K 7/075
A 6 1 K 7/50	A 6 1 K 7/50
//(C 1 1 D 1/65	C 1 1 D 1/65
C 1 1 D 1:52	C 1 1 D 1:52
請求項の数 7 (全 18 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願平9-234222	(73) 特許権者 000000066
(22) 出願日 平成9年8月29日(1997.8.29)	味の素株式会社
(65) 公開番号 特開平10-121091	東京都中央区京橋1丁目15番1号
(43) 公開日 平成10年5月12日(1998.5.12)	(72) 発明者 押村 英子
審査請求日 平成15年2月24日(2003.2.24)	神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の
(31) 優先権主張番号 特願平8-230698	素株式会社 中央研究所内
(32) 優先日 平成8年8月30日(1996.8.30)	(72) 発明者 吉原 秀樹
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の
	素株式会社 中央研究所内
	(72) 発明者 坂本 一民
	神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の
	素株式会社 中央研究所内
	(72) 発明者 服部 達也
	三重県四日市市大字日永1730番地 味
	の素株式会社東海工場内
	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 洗浄剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】
【請求項1】
(A) 一般式(1)



【化1】
[X、Yはそれぞれ独立にグルタミン酸、アスパラギン酸のいずれかから選ばれる酸性アミノ酸残基を表し、R¹は炭素数7～21の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を示し、M¹は水素原子、アルカリ金属、アンモニウム、アルキルアンモニウム、アルカノールアンモニウム又は塩基性アミノ酸を示す。]
で表されるN-長鎖アシルジペプチドもしくはその塩、及び(B) N-長鎖アシル酸性アミノ酸もしくはその塩を含有することを特徴とする洗浄剤組成物(Xがグルタミン酸残基の場合、Yとの結合はカルボニル基、カルボニル基のいずれを介していてもよく、Xがアスパラギン酸残基の場合、Yとの結合はカルボニル基、カルボニル基のいずれを介していてもよい)。

【請求項2】
成分と(B)成分の重量比が(A)/(B)=0.1/100～20/100の割合であることを特徴とする請求項1記載の洗浄剤組成物。

【請求項 3】

(A) 成分と (B) 成分の重量比が $(A) / (B) = 0.5 / 100 \sim 20 / 100$ の割合であることを特徴とする請求項 1 ~ 2 のいずれかに記載の洗浄剤組成物。

【請求項 4】

(A) 成分と (B) 成分の重量比が $(A) / (B) = 5 / 100 \sim 20 / 100$ の割合であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の洗浄剤組成物。

【請求項 5】

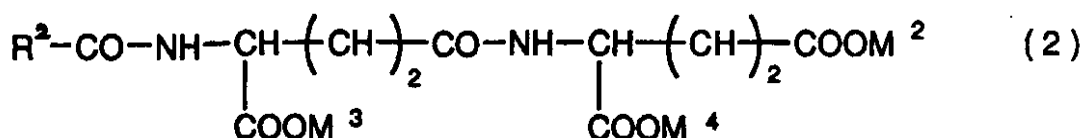
更に (C) 成分として高級脂肪酸またはその塩を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の洗浄剤組成物。

【請求項 6】

(C) 成分が重量比で (A)、(B) および (C) の合計量の 30 重量 % 以下であることを特徴とする請求項 5 に記載の洗浄剤組成物。

【請求項 7】

一般式 (2)



【化 2】

[R^2 は炭素数 7 ~ 21 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を示し、 k は 1 又は 2 の整数を示し、 M^2 と M^3 及び M^4 はそれぞれ独立に水素原子、アルカリ金属、アンモニウム、アルキルアンモニウム、アルカノールアンモニウム又は塩基性アミノ酸を示す。]

で表される N - 長鎖アシルジペプチド又はその塩。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ジペプチド部分が酸性アミノ酸から構成される N - 長鎖アシルジペプチド及び N - 長鎖アシル酸性アミノ酸を含有する洗浄剤組成物に関する。本発明の洗浄剤組成物は、皮膚に対し低刺激性で、耐硬水性が高く、洗浄時のきしみ感及び洗浄後の肌のつっぱり感がない、使用感に優れた洗浄剤組成物である。

【0002】

【従来の技術】

従来、洗浄剤組成物の界面活性剤として、アルキルベンゼンスルホン酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩等のアニオン界面活性剤が広く用いられている。しかしこれらのアニオン性界面活性剤を主成分とする洗浄剤組成物は、洗浄力は優れているものの、すすぎ時のきしみ感、使用後のつっぱり感などの使用感が十分に満足のいくものでなく、皮膚に対する刺激性や毛髪に対する損傷が大きいという問題がある。また、皮膚に対する刺激性が比較的低い、高級脂肪酸やリン酸エステル系界面活性剤も以前から使用されているが、これらの界面活性剤は耐硬水性が低く、水中のカルシウムと容易に結合し、すすぎ時に水不溶性のカルシウム塩（スカム）が発生するため、泡立ち及び泡の持続性の低下や、使用感上の問題が発生するという欠点がある。

【0003】

近年、皮膚に対する刺激が少なく、洗浄性、使用感にも優れる N - 長鎖アシルアミノ酸塩が洗浄剤組成物に広く用いられている。N - 長鎖アシル酸性アミノ酸塩は、皮膚に穏和な弱酸性領域での溶状安定性に優れており、洗浄後の肌のつっぱり感もなく、皮膚に極めて低刺激性であることが知られている。一方、N - 長鎖アシル中性アミノ酸塩は、弱酸性領域で結晶が析出しやすいため溶状が保ちにくく、また泡立ちも著しく低下する。

【 0 0 0 4 】

N - 長鎖アシル酸性アミノ酸塩は、耐硬水性においても比較的優れたものであることが知られている。しかし、使用する水の硬度によっては、その効果は必ずしも十分満足がいくものとはいえなかった。また、N - アシル酸性アミノ酸塩を髪洗浄に用いた場合、髪にきしみ感が生じるという問題点があった。従って、皮膚に対する低刺激性等のN - 長鎖アシル酸性アミノ酸の優れた特徴を生かし、かつ、更に耐硬水性に優れ、髪に対するきしみ感が改善された洗浄剤組成物の開発が望まれていた。

【 0 0 0 5 】

他方、天然タンパク質を加水分解物して得られたペプチドを高級脂肪酸でアシル化したN - 長鎖アシルペプチドもまた、皮膚に刺激が少ない洗浄剤原料として知られている。このN - 長鎖アシルペプチドは、洗浄剤組成物の泡立ち等を改善するために用いられることが多いが、耐硬水性の改善に用いられた例も存在する。特開昭58 - 101200には高級脂肪酸石鹸及び特定のアシル化ペプチドを含有する粉末洗剤がスカム分散性に優れることが開示されており、また特開昭64 - 65197にはコラーゲンペプチド高級脂肪酸アシル化物のモノ塩を含む洗浄剤組成物が、ペプチドの酸性アミノ酸残基のカルボン酸側鎖が金属イオンと造塩することにより、毛髪に付着した金属イオンを除去する効果を有するとの開示がなされている。

【 0 0 0 6 】

しかし、これらN - 長鎖アシルペプチドは、天然のタンパク質を加水分解して製造されたペプチドの混合物をアシル化したものであり、液体洗浄剤に配合すると濁りがでたり、特異臭があるなどの欠点を有していた。更に、N - 長鎖アシル酸性アミノ酸に比べ弱酸性領域での溶状も安定でなく、また耐硬水性の効果も必ずしも十分なものでなかった。

【 0 0 0 7 】

また、特開昭59 - 84994には天然タンパク質のアシル化物の濁り、臭い等の欠点を克服するものとしてN - (N' - 長鎖アシルグリシル)グリシン塩が提案されており、また、このようなN - 長鎖アシル中性アミノ酸ジペプチド塩を含む洗浄剤組成物がいくつか報告されている(特開平5 - 51356、特開平05 - 78693、特開平07 - 188694)。これらN - 長鎖アシル中性アミノ酸ジペプチド塩の耐硬水性については、特開昭59 - 152999に上記のN - (N' - 長鎖アシルグリシル)グリシン塩が、硬水、軟水いずれにおいても良好な起泡力を発揮するとの開示があるが、N - (N' - 長鎖アシルグリシル)グリシン塩も含めN - アシル中性アミノ酸ジペプチド塩の対硬水性は必ずしも満足いくものではなく、また弱酸性領域での溶状安定性も十分でない。

【 0 0 0 8 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、N - 長鎖アシル酸性アミノ酸を含有する洗浄剤組成物において、耐硬水性やきしみ感を改善することであり、言い換えるなら、皮膚に低刺激性で、耐硬水性に優れ、天然ペプチドにみられるような濁りや臭いがなく、しかも洗浄時の髪のかきしみ感や洗浄後の肌のつっぱり感が小さい、優れた洗浄剤組成物を提供することである。

【 0 0 0 9 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、かかる実状に鑑み鋭意検討した結果、酸性アミノ酸ジペプチドのアシル化物とN - 長鎖アシル酸性アミノ酸とを含有する洗浄剤組成物が、前項記載の特性を有する優れた洗浄剤組成物となることを見だし、本発明を完成させた。

【 0 0 1 0 】

すなわち、本発明は(A)下記一般式(1)で表されるN - 長鎖アシルジペプチドもしくはその塩、及び(B)N - 長鎖アシル酸性アミノ酸もしくはその塩を含有することを特徴とする洗浄剤組成物である。

【 0 0 1 1 】

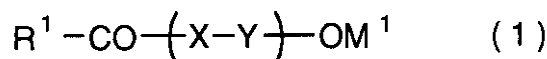
【化3】

10

20

30

40



【 0 0 1 2 】

式中、XおよびYはそれぞれ独立に酸性アミノ酸残基を表し、 R^1 は炭素数7～21の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を示し、 M^1 はそれぞれ水素原子、アルカリ金属、アンモニウム、アルキルアンモニウム、アルカノールアンモニウム又は塩基性アミノ酸を示す。

10

【 0 0 1 3 】

【 発明の実施の形態 】

本発明の洗浄剤組成物の成分(A)である前記一般式(1)で表されるN-長鎖アシルジペプチドのXとYは酸性アミノ酸残基を表すが、これらはXとYは同一残基でもよく、異なってもよい。このような残基を与える酸性アミノ酸はグルタミン酸とアスパラギン酸から選ばれる。

【 0 0 1 4 】

Xがグルタミン酸残基である場合、カルボキシル基を介するYとのペプチド結合はカルボキシル基、カルボキシル基のいずれを介していてもよく、またXがアスパラギン酸残基である場合、カルボキシル基を介するYとのペプチド結合はカルボニル基、カルボニル基のいずれを介していてもよい。

20

【 0 0 1 5 】

前記一般式(1)で表されるN-長鎖アシルジペプチドの R^1 は炭素数7～21の直鎖または分岐鎖のアルキル基またはアルケニル基を示す。 R^1 としては、炭素数7～17の直鎖または分岐鎖の飽和または不飽和のアシル基である方がより好ましい。これらのアルキル基またはアルケニル基を含む長鎖アシル残基 R^1CO- は、例えばラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、椰子油脂脂肪酸、硬化牛脂脂肪酸、ベヘン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、ヒマシ油脂脂肪酸、オリーブ油脂脂肪酸、パーム油脂脂肪酸、及びこれらを含む混合脂肪酸等の脂肪酸より導入することができる。

【 0 0 1 6 】

前記一般式(1)で表されるN-長鎖アシルジペプチドの塩としてはナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン塩、リジン、アルギニン等の塩基性アミノ酸塩、アンモニウム塩、アルキルアンモニウム塩等が挙げられる。また一般式(1)で表されるN-長鎖アシルジペプチドにおけるXとYの酸性アミノ酸残基は、側鎖としてカルボキシル基を有しておりそれらカルボキシル基も各々独立に上記の塩を形成していてもよい。これらの塩は単独で用いてもよいし、二種以上の組合せで用いてもよい。

30

【 0 0 1 7 】

前記一般式(1)で表されるN-長鎖アシルジペプチドまたはその塩は、例えば、酸性アミノ酸からなるジペプチドを製造した後、アルカリ水溶液中で脂肪酸ハライドによりアシル化する方法により容易に製造することができる。ジペプチドの製造方法としては、ペプチド化学における通常の方法によることができる。また、N-長鎖アシルアミノ酸とカルボキシル保護アミノ酸とをDCC(ジシクロヘキシルカルボジイミド)などの縮合剤を用いて縮合した後、カルボキシル保護基を選択的に除去する方法、N-長鎖アシルアミノ酸を酸クロライドなどのハロゲン化剤により酸ハロゲン化物に変換した後、アミノ酸と縮合反応させる方法によっても容易に製造することができる。ジペプチドにおける酸性アミノ酸の光学活性に関する組合せは、L体とL体、L体とD体、D体とL体およびD体とD体のいずれでもよい。

40

【 0 0 1 8 】

前記一般式(1)で表されるN-長鎖アシルジペプチドとしては、N-(N^1 -長鎖アシ

50

ル - - グルタミル) グルタミン酸、N - (N' - 長鎖アシル - - グルタミル) グルタミン酸、N - (N' - 長鎖アシル - - アスパラチル) アスパラギン酸、N - (N' - 長鎖アシル - - アスパラチル) アスパラギン酸、N - (N' - 長鎖アシル - - グルタミル) アスパラギン酸、N - (N' - 長鎖アシル - - グルタミル) アスパラギン酸、N - (N' - 長鎖アシル - - アスパラチル) グルタミン酸、N - (N' - 長鎖アシル - - アスパラチル) グルタミン酸およびこれらの塩が挙げらる。また、これらのN - 長鎖アシルジペプチドは、ラセミ体および光学活性体のいずれでもよい。

【0019】

本発明の洗浄剤組成物の成分(B)であるN - 長鎖アシル酸性アミノ酸のアミノ酸残基としては、グルタミン酸、アスパラギン酸等が挙げられ、アシル基としては炭素数8 ~ 22、好ましくは8 ~ 18の直鎖または分岐鎖の飽和または不飽和のものが挙げられる。

10

【0020】

上記のアシル基は、例えばラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、椰子油脂脂肪酸、硬化牛脂脂肪酸、ベヘン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、ヒマシ油脂脂肪酸、オリーブ油脂脂肪酸、パーム油脂脂肪酸、及びこれらを含む混合脂肪酸等の脂肪酸より導入することができる。

【0021】

N - 長鎖アシル酸性アミノ酸の塩としては、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン塩、リジン、アルギニン等の塩基性アミノ酸塩、アンモニウム塩、アルキルアンモニウム塩等があげらる。N - 長鎖アシル酸性アミノ酸またはその塩は一種または二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、前記一般式(1)で表されるN - 長鎖アシルジペプチドの塩と同種の塩でもよく、異なった種類の塩を形成していてもよい。

20

【0022】

N - 長鎖アシル酸性アミノ酸としては、例えばN - ラウロイルグルタミン酸、N - ミリスチルグルタミン酸、N - パルミトイルグルタミン酸、N - ステアロイルグルタミン酸、N - オレオイルグルタミン酸、N - ココイルグルタミン酸、N - 硬化牛脂油グルタミン酸、N - ラウロイルアスパラギン酸、N - ミリスチルアスパラギン酸、N - パルミトイルアスパラギン酸、N - ステアロイルアスパラギン酸、N - オレオイルアスパラギン酸、N - ココイルアスパラギン酸、N - 硬化牛脂油アスパラギン酸およびこれらの塩を挙げることができる。これらはN - 長鎖アシル酸性アミノ酸は光学活性体またはラセミ体のいずれも用いることができる。

30

【0023】

N - 長鎖アシル酸性アミノ酸およびその塩は、アミノ酸と脂肪酸ハライドをアルカリ水溶液中で縮合させるシュotten・バウマン(Schotten Baumann)反応を用いる方法が一般的であり、例えば特公昭46 - 8685、特公昭48 - 3058および特公昭51 - 38681に記載の方法に準じて製造することができる。アシル化すべきアミノ酸はL体、D体およびラセミ体のいずれでもよい。

【0024】

本発明の洗浄剤組成物におけるN - 長鎖アシルジペプチド(A)及びN - 長鎖アシル酸性アミノ酸(B)の合計の含有量は、その使用形態によっても異なるが、十分な洗浄力を得るために、通常5重量%以上、好ましくは10 ~ 80重量%である。しかし洗浄剤組成物の使用目的等により、これ以外の範囲で用いても構わないことはもちろんである。

40

【0025】

本発明の洗浄剤組成物におけるN - 長鎖アシルジペプチド(A)のN - 長鎖アシル酸性アミノ酸(B)に対する割合は、比較的広範囲にわたって採用することができるが、好ましくは重量比で0.1 / 100 ~ 20 / 100であり、更に好ましくは0.5 / 100 ~ 10 / 100である。0.1 / 100未満の場合、耐硬水性およびきしみ感の改善効果が十分でない場合が生じ、20 / 100を越える場合には、使用感の低下を招く場合がある他、コスト的にも不利となる。

50

【 0 0 2 6 】

本発明の洗浄剤組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲において、洗浄性や泡立ちを調整する目的で、その他の界面活性剤、例えば高級脂肪酸塩、アルキル硫酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、N-アシルアミノカルボン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルカルボン酸塩、アルキルエーテルリン酸エステル塩、スルホコハク酸系などのアニオン性界面活性剤、アルキルベタイン型界面活性剤、アミドベタイン型界面活性剤、アルキルスルホベタイン型界面活性剤、アミドスルホベタイン型界面活性剤、イミダゾリン型界面活性剤などの両性界面活性剤、糖エーテル系、糖アミド系、糖エステル系、アルキルサッカライド系、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系、高級脂肪酸アルカノールアミド、アミノオキシドなどのノニオン性界面活性剤、塩化ベンザルコニウム、モノアルキル第4級アンモニウム塩、ジアルキル第4級アンモニウム塩、N-アシルアルギニン低級アルキルエステル塩、N-アルキルリジン低級アルキルエステル塩、アルキルポリエテノキシ第4級アンモニウム塩などのカチオン性界面活性剤を配合してもよい。また、高級脂肪酸又はその塩などの耐硬水性が低い界面活性剤でも、本発明の洗浄剤組成物を配合することにより、耐硬水性を改善することができる。すなわち、本発明における成分(A)の一般式(1)で表されるN-長鎖アシルジペプチドまたはその塩と、成分(B)のN-長鎖アシル酸性アミノ酸またはその塩に加え、成分(C)として高級脂肪酸またはその塩からなる洗浄剤組成物とすることができる。この場合でも、耐硬水性の効果を十分発揮する上で、成分(C)の高級脂肪酸またはその塩の配合量は重量比で(A)、(B)および(C)の合計量の少なくとも30重量%以下であることが好ましい。

【 0 0 2 7 】

本発明の洗浄剤組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、更に洗浄剤組成物に通常用いられているような他の洗浄剤用原料を配合することができる。これらのものにはメチルセルロース、ヒドロキシセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどの水溶性高分子、プロピレングリコール、グリセリン、1,3-ブチレングリコール、ポリエチレングリコール、ソルビトールなどの保湿剤、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシビニルポリマー、キサンタンガム、グアガム、エタノール、ポリオキシエチレングリコールジステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレートなどの粘度調整剤、流動パラフィン、固形パラフィン、ワセリン、スクワラン、オレフィンオリゴマーなどの炭化水素、グリセリンモノアルキルエステル、グリセリンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリン酸エステルなどの乳化剤、ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコールなどの高級アルコール、ミンク油、オリーブ油、ヒマシ油、卵黄油、椿油、大豆油、アマニ油、アボカド油、ホホバ油、ラノリンなどの油分、イソプロピルミリステート、イソプロピルパルミテート、ステアリルステアレート、ミリスチン酸オクチルドデシル、オレイン酸オクチルドデシルなどのエステル油、エチレングリコールジステアレート、スチレンポリマーなどのパール化剤、メチルパラベン、ブチルパラベンなどの防腐剤、ベンゾフェノン誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体などの紫外線吸収剤、トリクロサンなどの殺菌剤、グリチルリチン酸ジカリウム、酢酸トコフェロールなどの抗炎症剤、ジンクピリチオンなどの抗フケ剤、アミノ酸、薬剤、pH調製剤、香料、色素、酸化防止剤等が挙げられる。

【 0 0 2 8 】

【 実施例 】

次に本発明を実施例に基づいてに詳細に説明する。但し、本発明は以下に示す実施例に限定されるものではない。

【 0 0 2 9 】

< 製造例 1 >

- グルタミルグルタミン酸 20.0 g (0.072 mol) と水 70 ml の懸濁液に 2

10

20

30

40

50

7重量%水酸化ナトリウム水溶液をpH 11になるまで加え溶解しアセトン35mlを加えた。そこへラウリン酸クロライド15.8g(0.072モル)を1時間かけて滴下した。なおラウリン酸クロライドを滴下する際、温度は10を保ち、pHを11に一定にするために27重量%水酸化ナトリウム水溶液を同時に滴下した。ラウリン酸クロライドの滴下終了後、反応液を30に加温し30分間熟成させた。その後濃硫酸を加えpHを1とし析出した固体を濾別し、乾燥してN-(N'-ラウロイル- -グルタミル)グルタミン酸30.6g(収率92%)を得た。この固体を赤外分光分析で分析した結果、1650 cm^{-1} にアミド基のピーク、また1730 cm^{-1} にカルボキシル基のピークを認めた。

【0030】

10

<製造例2>

- アスパラチルアスパラギン酸30.0g(0.12モル)と水115mlの懸濁液に27重量%水酸化ナトリウム水溶液をpH 11になるまで加え溶解しアセトン58mlを加えた。そこへココイルクロライド26.9g(0.12モル)を1時間かけて滴下した。なおココイルクロライドを滴下する際、温度は10を保ち、pHを11に一定にするために27重量%水酸化ナトリウムを同時に滴下した。ココイルクロライドの滴下終了後、反応液を30に加温し30分間熟成させた。その後濃硫酸を加えpHを1とし析出した固体を濾別し、乾燥してN-(N'-ココイル- -アスパラチル)アスパラギン酸47.2g(収率90%)を得た。この固体を赤外分光分析で分析した結果、1640 cm^{-1} にアミド基のピーク、また1730 cm^{-1} にカルボキシル基のピークを認めた。

20

【0031】

<製造例3>

- アスパラチルアスパラギン酸20.0g(0.08モル)と水80mlの懸濁液に27重量%水酸化ナトリウム水溶液をpH 11になるまで加え溶解し、アセトン40mlを加えた。そこへラウリン酸クロライド17.7g(0.08モル)を1時間かけて滴下した。なおラウリン酸クロライドを滴下する際、温度は10を保ち、pHを11に一定にするために27重量%水酸化ナトリウムを同時に滴下した。ラウリン酸クロライドの滴下終了後、反応液を30に加温し30分間熟成させた。その後濃硫酸を加えpHを1とし析出した固体を濾別し、乾燥してN-(N'-ラウロイル- -アスパラチル)アスパラギン酸31.7g(収率91%)を得た。この固体を赤外分光分析で分析した結果、1640 cm^{-1} にアミド基のピーク、また1730 cm^{-1} にカルボキシル基のピークを認めた。

30

【0032】

<製造例4>

- グルタミルグルタミン酸16.0g(0.058モル)と水55mlの懸濁液に27重量%水酸化ナトリウム水溶液をpH 11になるまで加え溶解し、アセトン27mlを加えた。そこへラウリン酸クロライド12.6g(0.058モル)を1時間かけて滴下した。なおラウリン酸クロライドを滴下する際、温度は10を保ち、pHを11に一定にするために27重量%水酸化ナトリウムを同時に滴下した。ラウリン酸クロライドの滴下終了後、反応液を30に加温し30分間熟成させた。その後濃硫酸を加えpHを1とし析出した固体を濾別し、乾燥してN-(N'-ラウロイル- -グルタミル)グルタミン酸23.6g(収率89%)を得た。この固体を赤外分光分析で分析した結果、1640 cm^{-1} にアミド基のピーク、また1730 cm^{-1} にカルボキシル基のピークを認めた。FABマスペクトル 459(MH^+)

40

【0033】

<製造例5>

- グルタミルグルタミン酸20.0g(0.072モル)とステアリン酸クロライド21.9g(0.072モル)を用い、製造例1と同様にして、N-(N'-ステアリル- -グルタミル)グルタミン酸34.9g(収率89%)を得た。この固体を赤

50

外分光分析で分析した結果、 1650 cm^{-1} にアミド基のピーク、また 1730 cm^{-1} にカルボキシル基のピークを認めた。

【0034】

< 製造例 6 >

- グルタミルグルタミン酸 20.0 g (0.072 mol) とココイルクロライド 16.1 g (0.072 mol) を用い、製造例 1 と同様にして、N-(N'-ココイル-グルタミル)グルタミン酸 30.1 g (収率 90%) を得た。この固体を赤外分光分析で分析した結果、 1640 cm^{-1} にアミド基のピーク、また 1730 cm^{-1} にカルボキシル基のピークを認めた。

【0035】

以下、N-長鎖アシルペプチドは、トリエタノールアミン溶液、水酸化ナトリウム溶液または水酸化カリウム溶液で中和し塩を形成させて用いた。トリエタノールアミン塩にする際は、pHを5.2となるよう調製し、ナトリウム塩、カリウム塩にする際は、pHを5.8となるよう調製した。また、下記試験例1～5の試験において、N-アシル酸性アミノ酸塩がナトリウム塩の場合は、N-長鎖アシルペプチド塩もナトリウム塩を用い、N-アシル酸性アミノ酸塩がトリエタノールアミン塩の場合、N-長鎖アシルペプチド塩もトリエタノールアミン塩を用いた。

【0036】

下記表1～12中、N-長鎖アシルペプチド塩の配合量は、洗浄剤組成物中のN-長鎖アシル酸性アミノ酸塩に対する重量%で示している。

【0037】

< 試験例 1 > 泡立ち試験

N-長鎖アシル酸性アミノ酸塩 ($0.5\text{ 重量}\%$) と N-長鎖アシルペプチド塩とを含む各種洗浄剤組成物を調製した。この各溶液 50 ml を家庭用ミキサー (商品名「ミルサー」、岩谷産業 (株) 製) で5秒間攪拌し、静置1分後の泡量 (ml) を測定した。水溶液の調製には水道水 (カルシウム濃度 20 ppm) を用いた。結果を表1～4に示す。N-長鎖アシル酸性アミノ酸で水溶液中がカルシウムと水不溶性の塩を形成した場合、泡立ちが低下する。

【0038】

【表1】

		比較例	実施例		
N-長鎖アシル酸性アミノ酸塩に対するN-(N'-ラウロイル- α -グルタミル)グルタミン酸塩の比率(重量%)		0%	0.5%	5%	10%
泡量 (ml)	N-ココイルグルタミン酸トリエタノールアミン	180(193)	187	195	195
	N-ココイルグルタミン酸ナトリウム	133(198)	160	175	190
	N-ラウロイルアスパラギン酸トリエタノールアミン	179(203)	187	197	203
	N-ラウロイルアスパラギン酸ナトリウム	173(253)	200	215	238

() 内はイオン交換水 ($>18\text{ M}\Omega$) を用いた場合の値

【0039】

【表2】

		比較例	実施例		
N-長鎖アシル酸性アミノ酸塩に対するN-(N'-ラウロイル- γ -グルタミン)グルタミン酸塩の比率(重量%)		0%	0.5%	5%	10%
泡量 (ml)	N-コイルグルタミン酸トリエタノールアミン	180(193)	185	188	193
	N-コイルグルタミン酸ナトリウム	133(198)	155	195	200
	N-ラウロイルアスパラギン酸トリエタノールアミン	180(203)	188	195	200
	N-コイルグルタミン酸トリエタノールアミン	173(253)	190	230	235

() 内はイオン交換水 (>18M Ω) を用いた場合の値

【 0 0 4 0 】

【 表 3 】

		比較例	実施例		
N-長鎖アシル酸性アミノ酸塩に対するN-(N'-ラウロイル- α -アスパチル)アスパラギン酸塩の比率(重量%)		0%	0.5%	5%	10%
泡量 (ml)	N-コイルグルタミン酸トリエタノールアミン	180(193)	185	190	190
	N-コイルグルタミン酸ナトリウム	133(198)	140	193	205
	N-ラウロイルアスパラギン酸トリエタノールアミン	180(203)	185	195	200
	N-ラウロイルアスパラギン酸ナトリウム	173(253)	190	223	240

() 内はイオン交換水 (>18M Ω) を用いた場合の値

【 0 0 4 1 】

【 表 4 】

		比較例			
N-長鎖アシル酸性アミノ酸塩に対するヤシ油脂肪酸アシル加水分解コラーゲン塩の比率(重量%)		0%	0.5%	5%	10%
泡量 (ml)	N-コイルグルタミン酸トリエタノールアミン	185(193)	180	190	180
	N-コイルグルタミン酸ナトリウム	133(198)	140	143	150
	N-ラウロイルアスパラギン酸トリエタノールアミン	187(203)	140	118	95
	N-ラウロイルアスパラギン酸ナトリウム	173(253)	175	167	87

() 内はイオン交換水 (>18M Ω) を用いた場合の値

【 0 0 4 2 】

10

20

30

40

50

< 試験例 2 > きしみ感評価試験

カルシウム濃度 100 ppm に調製した水を用い、N - 長鎖アシル酸性アミノ酸塩水溶液 (0.5 重量%) と N - 長鎖アシルペプチド塩を含む各種洗浄剤組成物を 5 リットル調製した (40)。各洗浄剤組成物を用い、パネル 5 名にヘアピース (正味 20 g) を洗浄させ、髪のきしみ感を 4 段階評価した。結果を表 5 ~ 7 に示す。

【0043】

【表 5】

		比較例	実施例			
N-長鎖アシル酸性アミノ酸塩に対するN-(N'-ラウロイル- α -グルタミン)グルタミン酸塩の比率(重量%)		0%	0.5%	5%	10%	
髪 の き し み 感	N-コイルグルタミン酸トリエタノールアミン	△	○	◎	◎	
	N-コイルグルタミン酸ナトリウム	×	△	◎	◎	
	N-ラウロイルアスパラギン酸トリエタノールアミン	△	○	◎	◎	
	N-ラウロイルアスパラギン酸ナトリウム	×	△	◎	◎	

◎きしみ感が全くない、○きしみ感がほとんどない、△きしみ感がややある、
×きしみ感がある。

【0044】

【表 6】

		比較例	実施例		
N-長鎖アシル酸性アミノ酸塩に対するN-(N'-ステアリル- α -グルタミン)グルタミン酸塩の比率(重量%)		0%	0.5%	5%	10%
髪 の き し み 感	N-コイルグルタミン酸トリエタノールアミン	△	○	◎	◎
	N-コイルグルタミン酸ナトリウム	×	△	◎	◎
	N-ラウロイルアスパラギン酸トリエタノールアミン	△	○	◎	◎
	N-ラウロイルアスパラギン酸ナトリウム	×	△	◎	◎

◎きしみ感が全くない、○きしみ感がほとんどない、△きしみ感がややある、
×きしみ感がある。

【0045】

【表 7】

10

20

30

40

		比較例	実施例		
N-長鎖アシル酸性アミノ酸塩に対するN-(N'-コイル- α -アスパチル)アスパラギン酸塩の比率(重量%)		0%	0.5%	5%	10%
髪 の き し み 感	N-コイルグルタミン酸トリエタノールアミン	△	○	◎	◎
	N-コイルグルタミン酸ナトリウム	×	△	◎	◎
	N-ラウロイルアスパラギン酸トリエタノールアミン	△	○	◎	◎
	N-ラウロイルアスパラギン酸ナトリウム	×	△	◎	◎

◎きしみ感が全くない、○きしみ感がほとんどない、△きしみ感がややある、
×きしみ感がある。

【0046】

<試験例3> スカム付着試験

内壁面に10四方の黒色塩化ビニル板を水面が中央にくるように貼り付けた洗面器に、カルシウム濃度100ppmに調製した水を用い、N-長鎖アシル酸性アミノ酸塩水溶液(0.5重量%)とN-長鎖アシルペプチド塩を含む各種洗浄剤組成物を5リットル調製した(40)。ヘアピース(正味20g)を洗面器中で洗浄後、塩化ビニル板を取り出し、スカムの付着量を4段階評価した。結果を表8～10に示す。

【0047】

【表8】

		比較例	実施例		
N-長鎖アシル酸性アミノ酸塩に対するN-(N'-ラウロイル- α -グルタミル)グルタミン酸塩の比率(重量%)		0%	0.5%	5%	10%
スカム 量	N-コイルグルタミン酸トリエタノールアミン	△	○	◎	◎
	N-コイルグルタミン酸ナトリウム	×	△	◎	◎
	N-ラウロイルアスパラギン酸トリエタノールアミン	△	○	◎	◎
	N-ラウロイルアスパラギン酸ナトリウム	×	△	◎	◎

◎スカムが全く付着してない、○スカムがほとんど付着してない、
△スカムがやや付着している、×スカムが付着している。

【0048】

【表9】

10

30

40

		比較例			
N-長鎖アシル酸性アミノ酸塩に対するN-(N'-ラウロイルグルリル)グリシン塩の比率(重量%)		0%	0.5%	5%	10%
スカム量	N-コイルグルタミン酸トリエタノールアミン	△	△	△	○
	N-コイルグルタミン酸ナトリウム	×	×	×	△
	N-ラウロイルアスパラギン酸トリエタノールアミン	△	△	△	○
	N-ラウロイルアスパラギン酸ナトリウム	×	×	×	△

◎スカムが全く付着してない、○スカムがほとんど付着してない、
△スカムがやや付着している、×スカムが付着している。

【 0 0 4 9 】

【 表 1 0 】

		比較例			
N-長鎖アシル酸性アミノ酸塩に対するN-ヤシ油脂肪酸加水分解コラーゲンペプチド塩の比率(重量%)		0%	0.5%	5%	10%
スカム量	N-コイルグルタミン酸トリエタノールアミン	△	△	△	○
	N-コイルグルタミン酸ナトリウム	×	×	×	△
	N-ラウロイルアスパラギン酸トリエタノールアミン	△	△	△	○
	N-ラウロイルアスパラギン酸ナトリウム	×	×	×	△

◎スカムが全く付着してない、○スカムがほとんど付着してない、
△スカムがやや付着している、×スカムが付着している。

【 0 0 5 0 】

< 試験例 4 > 臭い試験

N - 長鎖アシル酸性アミノ酸塩 (3 0 重量 %) と N - 長鎖アシルペプチド塩とを含む各種洗浄剤組成物を調製した。これらの溶液を一週間 4 0 で保存後、臭いの有無を調査した。結果を表 1 1 に示す。

【 0 0 5 1 】

【 表 1 1 】

		実施例			比較例		
N-長鎖アシル酸性アミノ酸塩に対するN-(N'-ラウロイル- α -グルタミン)グルタミン酸塩の比率(重量%)		0.5%	5%	10%			
N-長鎖アシル酸性アミノ酸塩に対するヤシ油脂肪酸アシル加水分解コラーゲンの比率(重量%)					0.5%	5%	10%
臭い	N-コイルグルタミン酸トリエタノールアミン	○	○	○	△	△	×
	N-コイルグルタミン酸ナトリウム	○	○	○	△	×	×
	N-ラウロイルアスパラギン酸トリエタノールアミン	○	○	○	○	△	×
	N-ラウロイルアスパラギン酸ナトリウム	○	○	○	△	×	×

○特異臭がない、△特異臭がややある、×特異臭がかなりある。

【0052】

< 試験例 5 > 濁り試験

N-長鎖アシル酸性アミノ酸塩(30重量%)とN-長鎖アシルペプチド塩とを含む各種洗浄剤組成物を調製した。これらの溶液を一週間0で保存後、濁りの有無を調査した。結果を表12に示す。

【0053】

【表12】

		実施例			比較例		
N-長鎖アシル酸性アミノ酸塩に対するN-(N'-ラウロイル- α -グルタミン)グルタミン酸塩の比率(重量%)		0.5%	5%	10%			
N-長鎖アシル酸性アミノ酸塩に対するヤシ油脂肪酸アシル加水分解コラーゲンの比率(重量%)					0.5%	5%	10%
臭い	N-コイルグルタミン酸トリエタノールアミン	○	○	○	○	△	×
	N-コイルグルタミン酸ナトリウム	○	○	○	△	×	×
	N-ラウロイルアスパラギン酸トリエタノールアミン	○	○	○	○	△	×
	N-ラウロイルアスパラギン酸ナトリウム	○	○	○	△	×	×

○濁りがない、△濁りがややある、×濁りがかなりある。

【0054】

< 配合例 1 >

下記表13に示す組成のヘアシャンプーを調製した。このヘアシャンプーは、硬水中においても泡立ちにも優れ、皮膚に対して低刺激であり、洗髪の際のきしみ感もない優れたものであった。

【0055】

【表13】

10

20

30

40

ヘアシャンプー

組成	配合量 (%)
N-(N'-ラウロイル- α -グルタミル)グルタミン酸TEA	0.5
N-(N'-ラウロイル- γ -グルタミル)グルタミン酸TEA	0.5
N-ラウロイルグルタミン酸TEA	18
ラウリル硫酸TEA	3
ヤシ油ジメチルアミノ酢酸ベタイン	5
カルボキシビニルポリマー	4
ヤシ油脂脂肪酸ジエタノールアミド	2
カチオン化セルロース	0.4
トリメチルグリシン	2
防腐剤	0.2
水	残部

TEA：トリエタールアミン

【0056】

< 配合例 2 >

下記表14に示す組成のヘアシャンプーを調製した。このヘアシャンプーは、硬水中においても泡立ちにも優れ、皮膚に対して低刺激であり、洗髪の際のきしみ感もない優れたものであった。

【0057】

【表14】

ヘアシャンプー

組成	配合量 (%)
N-(N'-ココイル- α -アスパラチル)アスパギン酸TEA	2
N-ココイルアスパギン酸TEA	20
ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド	4
カチオン化セルロース	0.4
POE (60)ポリミリスチレン(1)牛脂アルキルエーテル	2.5
加水分解コラーゲン	0.5
ジステアリン酸ポリエチレングリコール	2
グリセリン	5
防腐剤	0.2
香料	0.1
水	残部

POE：ポリオキシエチレン

【0058】

< 配合例3 >

下記表15に示す組成の洗顔クリームを調製した。この洗顔フォームは、硬水中においても泡立ちにも優れ、皮膚に対して低刺激であり、洗浄後の肌のつっぱり感もない優れたものであった。

【0059】

【表15】

10

20

30

洗顔クリーム

組成	配合量 (%)
N-(N'-ココイル- α -グルタミル)グルタミン酸ナトリウム	24
N-ココイルグルタミン酸アルギニン	10
ステアリン酸ナトリウム	1
ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド	4
ジステアリン酸ポリエチレングリコール	2
ソルビトール	2
ヒドロキシメチルセルロース	0.8
PEG (120) メチルグルコースジオレート	0.5
プロピレングリコール	10
防腐剤	0.2
香料	0.1
水	残部

【0060】

< 配合例 4 >

下記表 16 に示す組成のボディーシャンプーを調製した。このボディーシャンプーは、硬水中においても泡立ちに優れ、皮膚に対して低刺激であり、洗浄後の肌のつっぱり感もない優れたものであった。

【0061】

【表 16】

10

20

30

ボディシャンプー

組成	配合量 (%)
N-(N'-ココイル- α -グルタミル)グルタミン酸カリウム	6
N-ココイルグルタミン酸アルギニン	15
ヤシ油脂肪酸カリウム	4
ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド	3
カチオン化グアールガム	1
ブチレンジグリコール	3
クエン酸1水和物	適量
防腐剤	0.2
香料	0.1
水	残部

【0062】

【発明の効果】

本発明の洗浄剤組成物は、低刺激性で、かつ耐硬水性に優れ、天然ペプチドにみられるような濁りや臭いがなく、しかも洗髪の際のきしみ感がない、優れた洗浄剤組成物である。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷ F I
C 1 1 D 1:10) C 1 1 D 1:10

審査官 星野 紹英

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

(58) 調査した分野(Int.Cl.⁷, D B 名)

C11D 1/00 ~ 19/00

CA(STN)

REGISTRY(STN)