

發明專利說明書 200426136

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 92/33485

※ 申請日期： 92.11.28 ※IPC 分類： C07C43/13

壹、發明名稱：(中文/英文)

聚甘油、聚甘油脂肪酸酯、這些之製法

A POLYGLYCERINE, A FATTY ACID ESTER OF A POLYGLYCERINE AND PROCESS
FOR THE PREPARATIONS THEREOF

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

戴西爾化學工業股份有限公司(ダイセル化学工業株式会社)

DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.

代表人：(中文/英文)

小川大介/OGAWA, DAISUKE

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國大阪府堺市鐵砲町 1 番地

1, Teppochō, Sakai-shi, Osaka, Japan

國 籍：(中文/英文)

日本\Japan

參、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 遠藤敏郎/ENDO, TOSHIO

2. 大森英俊/OMORI, HIDETOSHI

住居所地址：(中文/英文)

1. 〒739-0651 日本國廣島縣大竹市玖波 4-13-5

13-5, Kuba 4-chome, Ohtake-shi, Hiroshima 739-0651 Japan

2. 740-0031 日本國山口縣岩國市門前町 1-12-21

12-21, Monzen-cho 1-chome, Iwakuni-shi, Yamaguchi 740-0031

Japan

國 籍：(中文/英文)

1. ~ 2. 日本 \ Japan

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎ 本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☒ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 2002.11.28 特願 2002-346431

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權（專利法第二十五條之一）：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

(一)發明所屬之技術領域：

本發明係有關於含環狀構造少的聚甘油脂肪酸酯，及使用其作為原料之含環狀構造少的聚甘油，及其製造方法。依本發明所得到的含環狀構造少的聚甘油脂肪酸酯係，由於以脫水環狀構造之含有率少、故界面活性能力高，為了乳化、可溶化、分散、洗淨、防蝕、潤滑、抗靜電、潤濕等之目的，可用作為食品添加物、化粧品用、醫藥用及工業用之界面活性劑。又，聚甘油本身能利用於於保濕劑、增黏劑、可塑劑、親水化處理等。

(二)先前技術：

作為乳化或可溶化劑，以往已知有種種化合物，例如：聚環氧乙烷烷基醚、聚環氧乙烷多元醇脂肪酸酯、聚環氧乙烷烷基苯基醚等的環氧乙烷系非離子界面活性劑或山梨糖醇酐脂肪酸酯、蔗糖脂肪酸酯、聚甘油脂肪酸酯(包含甘油縮合蓖麻油酸酯)等的食品用界面活性劑。

特別地，由聚甘油脂肪酸酯由於通用性高，故可得到對人體、環境安全性和多種類的組成，而為最有用的界面活性劑之一。就此等聚甘油脂肪酸酯而言，作為原料的一種，使甘油在苛性鈉等的鹼觸媒之存在下，以高溫聚合、脫臭、脫色而得到聚甘油反應物，使其與作為原料的脂肪酸進行酯化反應而製得。

另一方面，就作為原料的聚甘油之工業製法而言，已知有下列方法。

- (i) 由甘油的蒸餾殘份作回收之方法。
- (ii) 對甘油作脫水縮合之方法。
- (iii) 環氧氯丙烷的直接聚合、加水分解、脫鹽之方法。
- (iv) 在 NaOH 或胺等的鹼觸媒或醋酸等的酸觸媒之存在下，用縮水甘油來加成甘油或聚甘油之方法。

但是以上述各方法所得到的聚甘油反應物之組成分佈，如後述，在用液體層析法/質量分析法來分析時，確認由於分子內脫水所生成者不僅是環狀低分子化合物，而且有非常高存在比例的數百~數千的分子量、在分子中由於 1 分子~數分子的水分子脫離而生成之含環狀構造的聚甘油

本發明發現含有許多含上述環狀構造的聚甘油之聚甘油係會妨礙親水性等的特性，又本發明發現在由上述聚甘油與脂肪酸所得到的聚甘油脂肪酸酯中，也會降低水溶性、界面活性等諸特性。

以往，反應所生成的聚甘油，例如將甘油與環氧氯丙烷或縮水甘油反應；使甘油或聚甘油與環氧氯丙烷、氯乙醇、二氯乙醇或縮水甘油反應所得反應物照原樣地使用或視需要經精製而使用。

精製法係為在加熱下，於數托的減壓下，通氮氣、水蒸氣等，藉由離子交換樹脂、離子交換膜等，邊去除所使用的觸媒等離子成分，邊使用活性碳等吸附劑來去除有色成分、臭成分，或是藉由加氫等來還原處理等而精製，以便脫臭或去除未反應的原料。

但是在此等聚甘油反應物的處理中，並沒有詳細討論聚

甘油反應物組成分佈。特別地在苛性鈉等之鹼觸媒的存在下，使最廣泛利用的甘油於高溫聚合、脫臭、脫色而得到的聚甘油反應物中，雖然關於環狀二甘油等的低分子量環狀化合物已有不少的討論，儘管分子內引起脫水反應係周知的，但是就以數百~數千的分子量範圍的組成分佈的解析實際上係幾乎沒有被討論。

在市場流通的聚甘油中，根據羥值所計算得到的平均聚合度，可稱為四甘油、六甘油、十甘油。然而實際上，聚合度 2 至 10 以上為止的種種甘油聚合物之混合物，也有包含未反應甘油(聚合度 1)之情況。

在有如此種種甘油聚合物的混合物之存在的聚甘油中，由於必須配合依羥值所計算得到的平均聚合度，故明顯地，亦有甘油、二甘油、三甘油等比較低分子的聚甘油之大量存在情況。

特公平 5-1291 號公報(申請專利範圍第 1 項，第 3 欄 12~22 行，實施例)揭示，於將磷酸觸媒加入甘油或聚甘油後，在 115~125℃，用縮水甘油作加成反應，而得到聚合度高、著色少的聚甘油。

特開平 7-216082 號公報(申請專利範圍第 1 項，段落 0008、實施例)揭示，在鹼的存在下，於 200~270℃在反應混合物的沸騰狀態，對甘油作聚縮合而得到聚甘油的製造方法。

特開 2002-30144 號公報(申請專利範圍第 1 項，實施例 1~12)揭示，在鹼金屬鹵化物的存在下，不使用甘油於起始

劑，僅加入縮水甘油以反應，而製造聚甘油之方法。

關於聚甘油脂肪酸酯，特開平 7-308560 號公報(申請專利範圍第 1 項，比較例 1(各實施例使用聚甘油之製造))揭示，在氫氧化鈉的存在下，於 240℃，從甘油之聚縮合所生成聚甘油，蒸餾去除低分子聚合物，而得到聚甘油，使其與脂肪酸反應的方法。

又，特開平 8-109153 號公報(申請專利範圍第 1 項，實施例)揭示，使脂肪酸與縮水甘油進行加成聚合而製造聚甘油脂肪酸酯之方法。但是此種方法只能製造聚甘油脂肪酸酯。

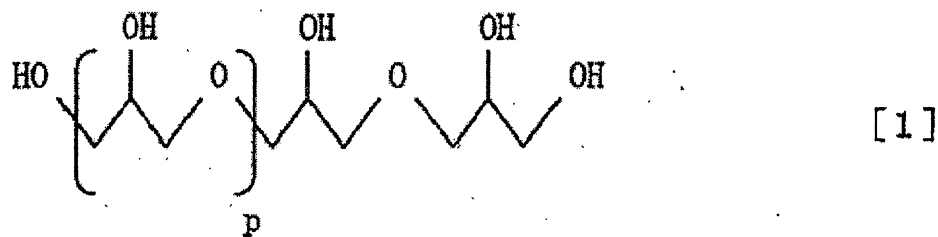
(三)發明內容

本發明之目的為提供在分子中具有有脫離水分子而產生環狀構造之含環狀構造的聚甘油之存在比率顯著減少了的聚甘油，及提供具有優異界面活性之聚甘油脂肪酸酯以及提供其之製造方法。

以往，聚甘油之物理特性由於高黏度、沸點高、處理困難，故不能達成深入的研究，特別地，不知道聚甘油反應物中含環狀構造的聚甘油之存在以及將其去除的意義，然後本發明人感覺到有必要將其降低，經精心檢討結果，發現對於所加入的甘油，藉由滴下縮水甘油與觸媒兩者而反應，可得到含環狀構造少的聚甘油，而終於完成本發明。

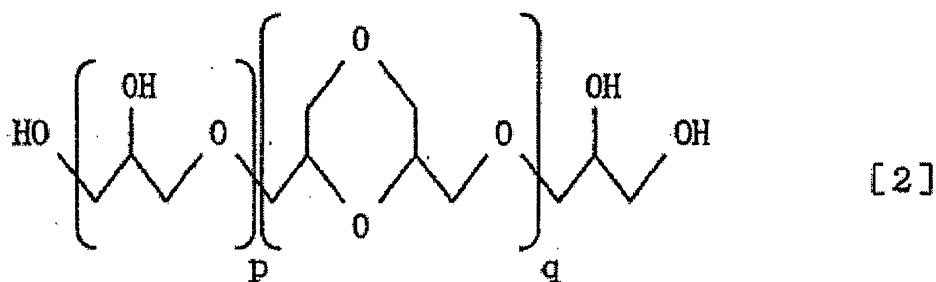
即，本發明的第 1 項為提供一種含環狀構造少的聚甘油，其特徵為相對於通式[1]所示的聚甘油(1)之合計，分子中具有至少 1 個環狀構造之含環狀構造的聚甘油(2)之合計，

根據液體層析法/質量分析法所測得的強度比，聚甘油(1)之合計：含環狀構造的聚甘油(2)之合計=70%以上：30%以下(兩者的合計係100重量%)，平均聚合度(甘油殘基的重複單位) $\langle n \rangle$ 為2以上，



式[1]中， p 表示甘油殘基的重複部分， p 為0以上的整數，該分子的聚合度為 $p+2$ 。

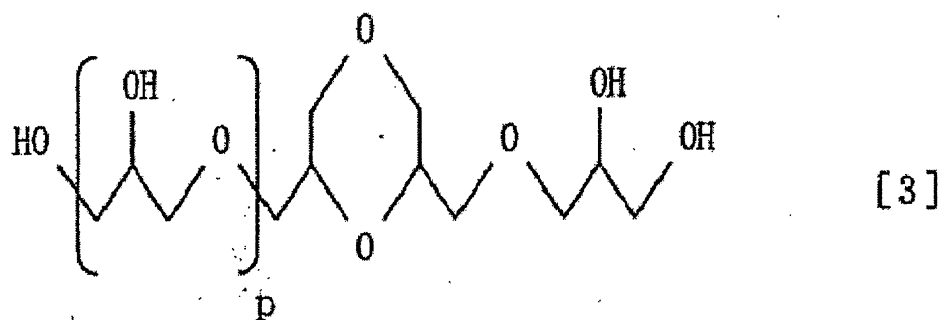
本發明的第2項為提供如本發明第1項中記載之含環狀構造少的聚甘油，其中該含環狀構造的聚甘油(2)係為具有下述通式[2]所示構造之含環狀構造的聚甘油，



式[2]中， p 表示甘油殘基的重複部分， p 為0以上的整數， q 表示環狀構造部分， q 為1以上的整數，該分子的聚合度係 $p+2q+1$ 。環狀構造部分係可無規地或連續地導入甘油殘基之間。此等分子的混合物之含環狀構造少的聚甘油之

平均聚合度 $\langle n \rangle$ 為 2 以上。

本發明的第 3 項為提供如本發明第 1 項中記載之含環狀構造少的聚甘油，其中該含環狀構造的聚甘油(2)係為具有下述通式[3]所示構造之含環狀構造的聚甘油，



式[3]中， p 表示甘油殘基的重複部分， p 為 0 以上的整數，該分子的聚合度係 $p+3$ 。

本發明的第 4 項為提供如本發明第 1 項中記載之含環狀構造少的聚甘油，其中平均聚合度 $\langle n \rangle$ 為 3~60。

本發明的第 5 項為提供如本發明第 1 項中記載之含環狀構造少的聚甘油，其中聚甘油(1)之合計：含環狀構造的聚甘油(2)之合計=80%以上：20%以下(兩者的合計係 100 重量%)，平均聚合度 $\langle n \rangle$ 為 2~10。

本發明的第 6 項為提供如本發明第 1 項中記載之含環狀構造少的聚甘油，其中聚甘油(1)之合計：含環狀構造的聚甘油(2)的合計=70%以上：30%以下(兩者的合計係 100 重量%)，平均聚合度 $\langle n \rangle$ 係超過 10。

本發明的第 7 項為提供如本發明第 1~6 項中任一項記載之含環狀構造少的聚甘油，其中在根據液體層析法/質量分

析法所測得的強度比分佈中，相對於表示最高分佈率的聚甘油(聚合度 n)，聚合度 $n-1$ 的成分之比率：(聚合度 $n-1$ 的成分)/(聚合度 n 的成分)係 0.4 以上。

本發明的第 8 項為提供一種製造如本發明第 1 項中記載之含環狀構造少的聚甘油之方法，包括對於 1 莫耳甘油，逐次添加 2 莫耳以上之縮水甘油與觸媒兩者而反應。

本發明的第 9 項為提供如本發明第 8 項中記載之製造含環狀構造少的聚甘油之方法，其中觸媒係磷酸系酸性觸媒。

本發明的第 10 項為提供如本發明第 9 項中記載之製造含環狀構造少的聚甘油之方法，其中磷酸系酸性觸媒係磷酸或酸性磷酸酯。

本發明的第 11 項為提供如申請專利範圍第 8~10 項中任一項記載之製造含環狀構造少的聚甘油之方法，其中反應溫度為 80~130℃。

本發明的第 12 項為提供一種由如本發明第 8~10 項中任一項記載之製造含環狀構造少的聚甘油之方法所得到之含環狀構造少的聚甘油，其特徵為在根據液體層析法/質量分析法所測得的強度比中，相對於聚合度 n 的成分，聚合度 $n-1$ 的成分與聚合度 $n+1$ 的成分之比率增減的傾向，係為以甘油作起始劑、對縮水甘油作逐次反應而成的分佈。

本發明的第 13 項為提供一種由如本發明第 11 項記載之製造含環狀構造少的聚甘油之方法所得到之含環狀構造少的聚甘油，其特徵為在根據液體層析法/質量分析法所測得

的強度比中，相對於聚合度 n 的成分，聚合度 $n-1$ 的成分與聚合度 $n+1$ 的成分之比率增減的傾向，係為以甘油作起始劑、對縮水甘油作逐次反應而成的分佈。

本發明的第 14 項為提供一種具有酯構造的含環狀構造少的聚甘油脂肪酸酯，其係由如本發明第 1~6 項中任一項記載之含環狀構造少的聚甘油與碳數 2~30 的脂肪酸藉由脫水反應而生成者。

本發明的第 15 項為提供一種具有酯構造的含環狀構造少的聚甘油脂肪酸酯，其係由如本發明第 7 項中記載之含環狀構造少的聚甘油與碳數 2~30 的脂肪酸藉由脫水反應而生成者。

本發明的第 16 項為提供一種具有酯構造的含環狀構造少的聚甘油脂肪酸酯，其係由如本發明第 12 項中記載之含環狀構造少的聚甘油與碳數 2~30 的脂肪酸藉由脫水反應而生成者。

本發明的第 17 項為提供一種具有酯構造的含環狀構造少的聚甘油脂肪酸酯，其係由如本發明第 13 項中記載之含環狀構造少的聚甘油與碳數 2~30 的脂肪酸藉由脫水反應而生成者。

本發明的第 18 項為提供一種含環狀構造少的聚甘油脂肪酸酯之製造方法，其係為使如本發明第 1~6 項中任一項記載之含環狀構造少的聚甘油與碳數 2~30 的脂肪酸進行脫水反應。

本發明的第 19 項為提供一種含環狀構造少的聚甘油脂肪

酸酯之製造方法，其係為使如本發明第 7 項記載之含環狀構造少的聚甘油與碳數 2~30 的脂肪酸藉由脫水反應而生成者。

本發明的第 20 項為提供一種含環狀構造少的聚甘油脂肪酸酯之製造方法，其係為使如本發明第 12 項記載之含環狀構造少的聚甘油與碳數 2~30 的脂肪酸進行脫水反應。

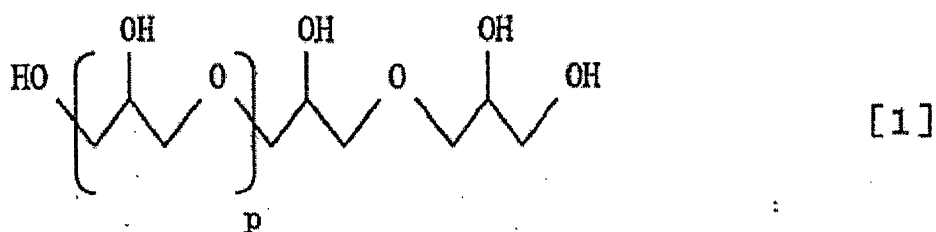
本發明的第 21 項為提供一種含環狀構造少的聚甘油脂肪酸酯之製造方法，其係為使如本發明第 13 項記載之含環狀構造少的聚甘油與碳數 2~30 的脂肪酸進行脫水反應。

(四)實施方式

以下將本發明作詳細的說明。

I.含環狀構造少的聚甘油

本發明之含環狀構造少的聚甘油包括上述通式[1]所示的聚甘油(1)與在分子中具有至少 1 個環狀構造的含環狀構造的聚甘油(2)，

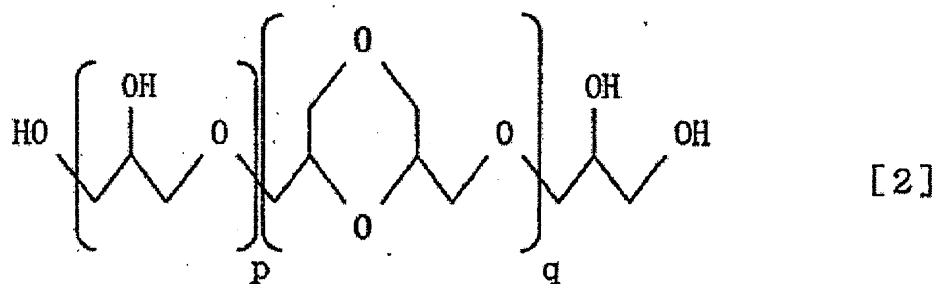


式[1]中，p 表示甘油殘基的重複部分，p 為 0 以上的整數，該分子的聚合度為 p+2。因此在式[1]中，p 為 0 時係表示聚合度 2 的二甘油，p 為 1 時係表示聚合度 3 的三甘油，p 為 2 時係表示聚合度 4 的四甘油

在含環狀構造的聚甘油(2)中，環狀構造部分係可藉由聚

甘油(1)之甘油殘基的任意 2 個之羥基的脫水反應而形成。該環狀構造，就爲了藉由反應條件等而能取得種種的構造而言，並沒有特別的限定，但是一般由反應條件所形成的環狀構造，例如可爲 1,4-二氧六環(6 員環)、1,4-二氧七環(7 員環)、1,5-二氧八環(8 員環)等。

例如，在下述式[2]所示之含環狀構造的聚甘油中， p 表示甘油殘基之重複部分， p 爲 0 以上的整數， q 表示環狀構造部分。 q 爲 1 以上的整數，該分子的聚合度爲 $p+2q+1$ 。環狀構造部分係可無規地或連續地導入甘油殘基之間，也可導入末端。因此，在式[2]中， p 爲 0 且 q 爲 1 時係由於環狀脫水二甘油 1 單位與甘油 1 單位而成， p 爲 1 且 q 爲 1 時係由甘油 2 單位與環狀脫水二甘油 1 單位而成。 p 爲 2 且 q 爲 1 時係由甘油 3 單位與環狀脫水二甘油 1 單位而成， p 爲 3 且 q 爲 2 時係由甘油 4 單位與環狀脫水二甘油 2 單位而成者等。



在本發明之含環狀構造少的聚甘油中，根據後述的液體層析法/質量分析法(簡稱 LC/MS 分析法)，(聚甘油(1)之合計)：(分子中具有至少 1 個環狀構造，較佳 1 或 2 個的環狀構造之含環狀構造的聚甘油(2)之合計=70%以上：30%以

下(兩者的合計為 100 重量 %), 較佳 80%以上 : 20%以下。

在本發明之含環狀構造少的聚甘油中, 含有 1 個環狀構造的聚甘油就相對於聚甘油(1)的合計而言係 30%以下, 較佳 20%以下。又, 含有 2 個環狀構造的聚甘油係為該含有 1 個環狀構造的聚甘油之 $1/3$ 以下, 含有 3 個環狀構造的聚甘油係為該含有 2 個環狀構造聚甘油之 $1/5$ 以下。因此, 含有 3 個環狀構造者即使存在, 也是微量。

本發明之含環狀構造少的聚甘油之聚甘油(1)的平均聚合度(甘油殘基的重複單位) $\langle n \rangle$ 係 2 以上, 較佳 3~60, 特佳 3~50。

在本發明之含環狀構造少的聚甘油中, 隨著聚甘油(1)的平均聚合度 $\langle n \rangle$ 之增加, 含環狀構造的聚甘油(2)之比率也有徐徐增加的傾向, 在聚甘油(1)的平均聚合度 $\langle n \rangle$ 為 2~10 時, 聚甘油(1)之合計 : 含環狀構造的聚甘油(2)之合計 = 80% 以上 : 20%以下, 較佳 85%以上 : 15%以下, 更佳 90%以上 : 10%以下。聚甘油(1)的平均聚合度 $\langle n \rangle$ 若超過 10, 則聚甘油(1)之合計 : 含環狀構造的聚甘油(2)之合計 = 70% 以上 : 30%以下, 較佳 75%以上 : 25%以下, 更佳 80%以上 : 20% 以下。

又, 在本發明之含環狀構造少的聚甘油中, 根據液體層析法/質量分析法所測得的強度比分佈, 相對於表示最高分佈率的聚甘油(聚合度 n), 聚合度 $n-1$ 的成分之比率 : (聚合度 $n-1$ 的成分)/(聚合度 n 的成分)係 0.4 以上, 隨著聚合度 $\langle n \rangle$ 的增加可成為 0.5 以上, 甚至 0.7 以上。

又，在依本發明之製造方法所得到之含環狀構造少的聚甘油中，根據液體層析法/質量分析法所測得的強度比，相對於聚合度 n 的成分，聚合度 $n-1$ 的成分與聚合度 $n+1$ 的成分之比率增減的傾向，係為以甘油作起始劑、對縮水甘油作逐次反應而成的分佈。藉由具有如此的分佈，而提高溶解力，容易得到所必需的 HLB(親水性-親油性平衡)。

在聚甘油(1)中，也可以含有少量在二級羥基附加縮水甘油而成的分枝型構造。

在反應生成物中，除了原料甘油，在上述聚甘油(1)及聚甘油(2)以外，亦含有 1~15%，較佳 10%以下的其它化合物(例如：在分子內具有雙鏈的聚甘油等)。該其它化合物係隨著聚甘油(1)之平均聚合度的變大而增加。

LC/MS 的分析系統係由 LC 及 MS 和與它們結合的界面部分所構成，檢出系統的 MS 部分係與 GC/MS 的情況有共通的原理，藉由離子化的對象物質之質量數/電荷(m/z)比來檢出，作鑑定之手法。

在由與層析法結合的 MS 以獲得資訊的方法中，有顯示任意的 m/z 之其強度的時間分佈之質量層析譜，顯示任意的時間之各 m/z 的相對強度分佈之質譜，非各個 m/z 而顯示全離子強度(電氣量)加算後的全強度之時間變化的全離子層析譜(TIC)。在這些方法中，較佳為全計離子層析譜。

於上述獲得質量層析譜的方法中，有以一定的時間間隔，用磁場掃描某一範圍的 m/z 間，而得到時間軸方向的強度資訊，由其切出所要的 m/z 強度之時間分佈，進行掃描

之方法，與僅檢測出作為目的之單一或複數的 m/z 之強度的高感度之選擇離子檢測法 (SIM: Selected Ion Monitoring)。

就實用化的質量分析裝置之基本原理而言，有磁場型、四重極型、離子捕捉型、飛行時間型、傅立葉轉換型等，在此分析裝置之中，較佳為離子捕捉型。

本發明之含環狀構造少的聚甘油，係以水和甘油作為起始劑，於裝有起始劑的反應器中，邊逐次添加觸媒和縮水甘油，邊加成聚合反應而得到。

觸媒較佳為磷酸系酸性觸媒。上述磷酸系酸性觸媒係為磷酸類或磷酸之酯類，具體地可使用磷酸、磷酸酐、多磷酸、偏磷酸、焦磷酸、三磷酸、四磷酸等的磷酸類，或甲基酸式磷酸酯、乙基酸式磷酸酯、異丙基酸式磷酸酯、丁基酸式磷酸酯、2-乙基己基酸式磷酸酯等的酸式磷酸酯類等。再者，此等的酸性磷酸酯可使用單酯體、二酯體及其混合物之任一種，其中較佳為使用磷酸及酸性磷酸酯。可單獨使用上述觸媒的一種或混合二種以上來使用。

觸媒的添加量就相對於所得的聚甘油而言係 0.001~1 重量%，較佳 0.01~0.5 重量%。若低於 0.001 重量%，則反應速度變小，若超過 1 重量%，則由於殘留的磷酸之影響，而在與脂肪酸作酯化時由於容易促進水解而使得水溶液安定性不足等，對製品性能有不利影響。

舉出反應方法的一例，為在反應容器內加入甘油，相對於 1 莫耳的甘油，逐次添加 2 莫耳以上的縮水甘油及觸媒

兩者而反應。

又，在以水當作起始劑時，亦在反應器內加入水，與上述同樣地操作使反應。

觸媒與縮水甘油亦可分別滴下(分開裝入)，亦可以混合狀來滴下，觸媒的滴下若比縮水甘油的滴下早結束，則不太好。兩者的滴下速度並沒有特別的限制，較佳為全體係均一的速度滴下。

反應溫度為 $80\sim 130^{\circ}\text{C}$ ，較佳 $85\sim 125^{\circ}\text{C}$ ，更佳 $90\sim 120^{\circ}\text{C}$ 。若低於 80°C ，則反應速度變小，若超過 130°C ，則分子內容易發生脫水，而增加含環狀構造的聚甘油。

又，反應較宜在氮氣等的惰性氣體環境中進行，視情況可加壓或減壓，若加壓則可提高反應速度。

縮水甘油的轉化率係 98%以上，較佳 99.5%以上，更佳 99.9%以上。

所得到之含環狀構造少的聚甘油，若是依據製品的使用上要求，也可作精製。精製方法可為已知的任何方法，並沒有特別的限制。例如可用活性碳或活性白土等作吸附處理，用水蒸氣、氮等作為載體氣體，於減壓下進行處理，或是用酸或鹼進行洗淨，進行分子蒸餾而精製。或者，亦可使用液-液分配或吸附劑、樹脂、分子篩、鬆(loose)逆滲透膜、超過濾膜等來分離去除未反應的聚甘油等。

又，視需要，亦可藉由蒸餾等，由本發明之含環狀構造少的聚甘油中去除來自上述反應物的未反應的甘油或甘油二聚物等的低分子量物。

II. 含環狀構造少的聚甘油脂肪酸酯

本發明所關於之含環狀構造少的聚甘油脂肪酸酯，係為具有由上述本發明之含環狀構造少的聚甘油與脂肪酸經由脫水而產生的酯構造之含環狀構造少的聚甘油脂肪酸酯。

本發明所關於之含環狀構造少的聚甘油脂肪酸酯之製造方法，例如可為由脂肪酸與含環狀構造少的聚甘油經脫水酯化的方法，由脂肪酸低分子醇酯與含環狀構造少的聚甘油經脫低分子醇的方法，由含環狀構造少的聚甘油之低分子脂肪酸酯與高級脂肪酸經脫低分子脂肪酸的方法，由脂肪酸鹵化物與含環狀構造少的聚甘油與苛性鹼經脫鹵化鹼的方法等。但，由脂肪酸與含環狀構造少的聚甘油經脫水酯化的方法係經濟的。

脫水酯化的方法，例如可在鹼觸媒下、酸觸媒下或無觸媒下，於常壓或減壓下作脫水酯化。含環狀構造少的聚甘油與脂肪酸之加入量係必須依照製品之目的來作適當的選擇。例如，若要得到親水性之界面活性劑，則可從含環狀構造少的聚甘油之羥值(亦稱 OH 值)與脂肪酸之分子量計算出等莫耳的重量，而加入；若要得到親油性之界面活性劑，則可增加脂肪酸之莫耳數。

所得到之含環狀構造少的聚甘油脂肪酸酯，依製品之使用上的要求亦可被精製。精製方法可為已知的任何方法，並沒有特別的限制。例如可用活性碳或活性白土等作吸附處理，用水蒸氣、氮等作為載體氣體，於減壓下進行處理，或是用酸或鹼進行洗淨，進行分子蒸餾而精製。或者，

亦可使用液-液分配或吸附劑、樹脂、分子篩、鬆(loose)逆滲透膜、超過濾膜等來分離去除未反應的聚甘油等。

添加劑

在本發明之含環狀構造少的聚甘油脂肪酸酯中加入添加劑係能使得製品的處理變容易。作為添加劑，例如為了降低製品的黏度，可添加乙醇、丙二醇、甘油、聚甘油、水、液糖、油脂等的一種或二種以上，使溶解或乳化。或者亦可添加乳糖、糊精等的多糖類或酪蛋白原等蛋白質及使粉末化。

依照使用之目的，本發明之含環狀構造少的聚甘油脂肪酸酯亦可混合當作添加劑的其它界面活性劑，以作為界面活性劑製劑。能使用的其它界面活性劑例如可為大豆卵磷脂、卵黃卵磷脂、菜籽卵磷脂等的卵磷脂或其部分水解物；辛酸單甘油酯、癸酸單甘油酯、月桂酸單甘油酯、肉豆蔻酸單甘油酯、棕櫚酸單甘油酯、硬脂酸單甘油酯、山萵酸單甘油酯、油酸單甘油酯、反油酸單甘油酯、蓖麻酸單甘油酯、縮合蓖麻酸單甘油酯等的單甘油酯或此等單甘油酯混合物或此等單甘油酯的醋酸、檸檬酸、琥珀酸、蘋果酸、酒石酸等有機酸的酯、有機酸單甘油酯；辛酸山梨糖醇酐酯、癸酸山梨糖醇酐酯、月桂酸山梨糖醇酐酯、肉豆蔻酸山梨糖醇酐酯、棕櫚酸山梨糖醇酐酯、硬脂酸山梨糖醇酐酯、山萵酸山梨糖醇酐酯、油酸山梨糖醇酐酯、反油酸山梨糖醇酐酯、蓖麻酸山梨糖醇酐酯、縮合蓖麻酸山梨糖醇酐酯等的山梨糖醇酐脂肪酸酯；辛酸丙二醇酯、癸酸

丙二醇酯、月桂酸丙二醇酯、肉豆蔻酸丙二醇酯、棕櫚酸丙二醇酯、硬脂酸丙二醇酯、山萵酸丙二醇酯、油酸丙二醇酯、反油酸丙二醇酯、蓖麻酸丙二醇酯、縮合蓖麻酸丙二醇酯等的丙二醇脂肪酸酯；辛酸蔗糖酯、癸酸蔗糖酯、月桂酸蔗糖酯、肉豆蔻酸蔗糖酯、棕櫚酸蔗糖酯、硬脂酸蔗糖酯、山萵酸蔗糖酯、油酸蔗糖酯、反油酸蔗糖酯、蓖麻酸蔗糖酯、縮合蓖麻酸蔗糖酯等的蔗糖脂肪酸酯等的非離子界面活性劑或兩性界面活性劑、陰離子界面活性劑、陽離子界面活性劑等。

[實施例]

以下藉由實施例來具體說明本發明，惟本發明係不受此等所限定。

再者，在實施例及比較例中，LC/MS(液體層析/質譜)之分析條件係如下述。

(LC 分離條件)

管柱：TSKgel α -2500(7.8×300mm)(水系聚合物凝膠管柱)

溫度：40℃

洗提液：水/乙腈=7/3

流量：0.8ml/min

注入量：10 μ l(試料濃度 100ppm)

分析時間：20 分鐘

(MS 分析條件)

裝置：LCQ(沙模庫司特公司製，離子捕捉型)

離子化模式：APCI(大氣壓化學電離化法)，負

測量測範圍： $m/z=90-2000$

強度比測量法：藉由在任意的時間顯示各 m/z 的相對性強度分佈之質譜分析法。

(實施例 1)

在具備氮素導入管、攪拌機、冷卻管、溫度調節器、滴液量筒的 1 升四口燒瓶內，加入 4.0 莫耳(368.4 克)甘油，加熱至 100°C 。邊將反應溫度保持在 100°C ，邊在 6 小時內分別滴下 8.0 莫耳(592.6 克)縮水甘油和 1.922 克磷酸(85% 產品)，繼續反應直到系內的環氧乙烷濃度低於 0.1% 為止。冷卻後將反應物取出，得到約 950 克聚甘油(PGL3：平均聚合度約 3)。其之 OH 值係 1170mg-KOH/g 。藉由上述的 LC/MS 分析法來分析所得到的聚甘油。第 1 圖中顯示成分分析結果。再者，在以下的成分分析結果之各圖中，橫軸的數字係表示聚甘油的聚合度，縱軸係以條狀圖表示相對強度。在橫軸上每一個各聚合度中，聚甘油(1)、具 1 個環狀構造之含環狀構造的聚甘油(2)、具 2 個環狀構造之含環狀構造的聚甘油(2)係以條狀圖鄰接來表示。在各圖中，理想 PGL 群(PGL)係表示聚甘油(1)， $\text{PGL-H}_2\text{O}$ 、 $\text{PGL-2H}_2\text{O}$ 等係表示含 1 分子脫水含環狀構造的聚甘油、含 2 分子脫水環狀構造的聚甘油等。

於第 1 圖的聚甘油之強度比分佈中，顯示最頻現值(最高分佈率)的聚甘油之聚合度 n 係 4，(聚合度 $n-1$ 的成分)/(聚合度 n 的成分)之比率係 0.5327。

表 1 實施例 1 之聚甘油的成分分析中之強度比

	成分分析的強度比	對最頻現值的比率
聚合度 n-1	0.1237	0.5327
聚合度 n	0.2322	1.0000
聚合度 n+1	0.2102	0.9052

(顯示最高分佈率(最頻現值)的聚甘油之聚合度 n=4)

如此，依本發明之聚合製程所得到的反應生成物，除了未反應原料的甘油，聚合度不同的成分係用甘油作為起始劑，將縮水甘油逐次反應而形成分佈。當成為如此的分佈時，雖然視溶質的種類而定，但能提高溶解力等。

(實施例 2)

於與實施例 1 所使用同樣設備的 2 升四口燒瓶中，加入 4.4 莫耳(405.2 克)甘油，加熱至 120℃。接著，得到約 2000 克聚甘油(PGL3：平均聚合度約 6)。其之 OH 值係 970mg-KOH/g。第 2 圖顯示所得到的聚甘油之 LC/MS 分析結果。如此，依本發明之聚合製程所得到的反應生成物，除了未反應原料的甘油，聚合度不同的成分係與形成與實施例 1 同樣的較佳分佈。

表 2 實施例 2 之聚甘油的成分分析中之強度比

	成分分析的強度比	對最頻現值的比率
聚合度 n-1	0.1110	0.9503
聚合度 n	0.1168	1.0000
聚合度 n+1	0.1088	0.9315

(顯示最高分佈率(最頻現值)的聚甘油之聚合度 n=8)

(實施例 3)

於與實施例 2 相同的燒瓶內，加入 2.0 莫耳(188 克)甘油，加熱至 100℃。邊將反應溫度保持 100℃，邊在 6 小時內分別滴下 18.0 莫耳(1332 克)縮水甘油與 1.525 克磷酸(85% 產品)，繼續反應直到系內的環氧乙烷濃度低於 0.1% 為止。冷卻後將反應物取出，得到約 1500 克聚甘油(PGL10：平均聚合度約 10)。其之 OH 值係 885mg-KOH/g。第 3 圖顯示所得到的聚甘油之 LC/MS 分析結果。如此，依本發明之聚合製程所得到的反應生成物，除了未反應原料的甘油，聚合度不同的成分係與形成與實施例 1 同樣的較佳分佈。

第 8(a)圖顯示出與實施例 3 有關的反應生成物之液體層析譜。在以下各液體的層析譜中，橫軸為溶出時間，縱軸為層析譜的峰值強度(單位 mV)。

表 3 實施例 3 之聚甘油的成分分析中之強度比

	成分分析的強度比	對最頻現值的比率
聚合度 n-1	0.1083	0.9077
聚合度 n	0.1193	1.0000
聚合度 n+1	0.1127	0.9446

(顯示最高分佈率(最頻現值)的聚甘油之聚合度 n=9)

(實施例 4)

於與實施例 2 相同的燒瓶內，加入 0.5 莫耳(47 克)甘油，加熱至 120℃。邊將反應溫度保持 120℃，邊在 12 小時內分別滴下 19.5 莫耳(1443 克)縮水甘油與 1.525 克磷酸(85%

產品)，繼續反應直到系內的環氧乙烷濃度低於 0.1% 為止。冷卻後將反應物取出，得到約 1500 克聚甘油 (PGL40：平均聚合度約 40)。其之 OH 值係 787mg-KOH/g。第 4 圖顯示所得到的聚甘油之 LC/MS 分析結果。如此，依本發明之聚合製程所得到的反應生成物，除了未反應原料的甘油，聚合度不同的成分係與形成與實施例 1 同樣的較佳分佈。

表 4 實施例 4 之聚甘油的成分分析中強度比

	成分分析的強度比	對最頻現值的比率
聚合度 n-1	0.0799	0.9626
聚合度 n	0.0830	1.0000
聚合度 n+1	0.0793	0.9614

(顯示最高分佈率(最頻現值)的聚甘油之聚合度 n=10)

(比較例 1)

藉由上述 LC/MS 分析法來分析市售的十甘油：坂本藥品有限公司製，十甘油 #750(由甘油之脫水縮合而得到的聚甘油，OH 值 890mg-KOH/g)。第 5 圖顯示成分分析的結果。其含有非常大量之含環狀構造的聚甘油(2)。

(比較例 2)

藉由上述 LC/MS 分析法來分析市售的十甘油：鹿島化學股份有限公司製 -K-COL-IV-750(由環氧氯丙烷製得聚甘油，OH 值 882mg-KOH/g)。第 6 圖顯示成分分析結果。其含有大量之含環狀構造的聚甘油(2)。

(比較例 3)

於與實施例 2 相同的燒瓶內，加入 2.0 莫耳(188 克)甘油，加熱至 140℃。邊將反應溫度保持 140℃，邊在 6 小時內分別滴下 18.0 莫耳(1332 克)縮水甘油與 1.525 克磷酸(85% 產品)，繼續反應直到系內的環氧乙烷濃度低於 0.1% 為止。冷卻後將反應物取出，得到約 1500 克聚甘油(比 4PGL10：平均聚合度約 40)。其之 OH 值係 887mg-KOH/g。第 7 圖顯示所得到的聚甘油之 LC/MS 分析結果。其含有大量之含環狀構造的聚甘油(2)、其它化合物。

(比較例 4)

在燒瓶內加入 2.0 莫耳(188 克)甘油和 1.525 克磷酸(85% 產品)，然後在 6 小時內滴下 18.0 莫耳(1332 克)縮水甘油，以外與實施例 3 同樣地進行。此物之 OH 值為 885mg-KOH/g。所得到的聚甘油(比 5PGL10：平均聚合度約 10)約 1500 克。第 9 圖顯示所得到的聚甘油之 LC/MS 分析結果。其含有大量之含環狀構造的聚甘油(2)、其它化合物。

如此，藉由對甘油逐次添加縮水甘油和觸媒兩者而反應，係會顯著減少含環狀構造的聚甘油之副生成量，但是在滴下縮水甘油和觸媒中任一者方法中，含環狀構造的聚甘油之副生成係多的。又，若反應溫度超過 130℃，則會增加含環狀構造的聚甘油之副生成量。

以下顯示含環狀構造少的聚甘油脂肪酸酯之製造和評估。

(實施例 5)

在具備攪拌機、溫度計、加熱夾套、氣體加入口、原料

加入口的容量 2 升之反應容器內，加入 1200 克由實施例 3 所得到的聚甘油 (PGL10：平均聚合度約 10)。然後，加入月桂酸 (純度 99%) 和 10% 氫氧化鈉水溶液。又，月桂酸之加入量係為使得月桂酸 / 聚甘油之莫耳比成為 1/1。氫氧化鈉之加入量就相對於聚甘油和月桂酸的總量而言係 0.0025 重量 %。

於氮氣流下，在常壓下，將內溫升高至 240℃ 以反應 3 小時後，將內溫更升高至 260℃ 以反應 4 小時。反應結束後，冷卻至常溫為止，而得到聚甘油月桂酸酯 (PGLE-1)。

(比較例 5)

使用比較例 1 的十甘油 #750 代替聚甘油 (PGL10：平均聚合度約 10)，以外與實施例 5 同樣地進行酯化，得到聚甘油月桂酸酯 (PGLE-2)。

(聚甘油脂肪酸酯的評估)

將實施例 5 所得到的 PGLE-1 或比較例 5 所得到的 PGLE-2 分別溶解在去鹽水中，調製成 10% 水溶液，對保存在 5℃ 的水溶液狀態作經時觀察。表 5 中顯示結果。

表 5

	PGLE	10%水溶液之外觀		
		調製後不久	調製 1 週後	調製 1 個月後
實施例 5	PELE-1	透明	透明	透明
比較例 5	PGLE-2	微濁	沈澱	沈澱

產業上之利用可能性

依本發明之含環狀構造少的聚甘油，因為含分子內脫水所生成的環狀構造之聚甘油的含有率低，故 OH 值變大，能利用於保濕劑、增黏劑、可塑劑、親水化處理等。又由該聚甘油與脂肪酸所得到的脂肪酸酯係具有優良的特性，如乳化、可溶化、分散、洗淨、防蝕、潤滑、抗靜電、潤濕等，能利用作為食品添加物、化粧品用、醫藥用及工業用之界面活性劑。又，聚甘油本身可利用於保濕劑、增黏劑、可塑劑、親水化處理等。

(五)圖式簡單說明：

- 第 1 圖係實施例 1 所關於的反應生成物之組成分佈圖。
- 第 2 圖係實施例 2 所關於的反應生成物之組成分佈圖。
- 第 3 圖係實施例 3 所關於的反應生成物之組成分佈圖。
- 第 4 圖係實施例 4 所關於的反應生成物之組成分佈圖。
- 第 5 圖係比較例 1 所關於的反應生成物之組成分佈圖。
- 第 6 圖係比較例 2 所關於的反應生成物之組成分佈圖。
- 第 7 圖係比較例 3 所關於的反應生成物之組成分佈圖。
- 第 8(a)圖係實施例 1 所關於的反應生成物之液體層析圖。
- 第 8(b)圖係比較例 1 所關於的反應生成物之液體層析譜。
- 第 8(c)圖係比較例 2 所關於的反應生成物之液體層析譜。
- 第 9 圖係比較例 4 所關於的反應生成物之組成分佈圖。

伍、中文發明摘要：

本發明係關於在分子中具有脫離水分子而產生環狀構造之含環狀構造的聚甘油之存在比率顯著減少了的聚甘油及關於具有優異界面活性之聚甘油脂肪酸酯。

對於 1 莫耳甘油，逐次添加 2 莫耳以上之縮水甘油與觸媒兩者而反應，可得到甘油，根據液體層析法/質量分析法所得到的強度比，聚甘油(1)之合計：含環狀構造的聚甘油(2)之合計=70%以上：30%以下(兩者之合計係 100 重量%)，平均聚合度 $\langle n \rangle$ 為 2 以上。藉此聚甘油與脂肪酸之反應可得到對應之聚甘油脂肪酸酯。

陸、英文發明摘要：

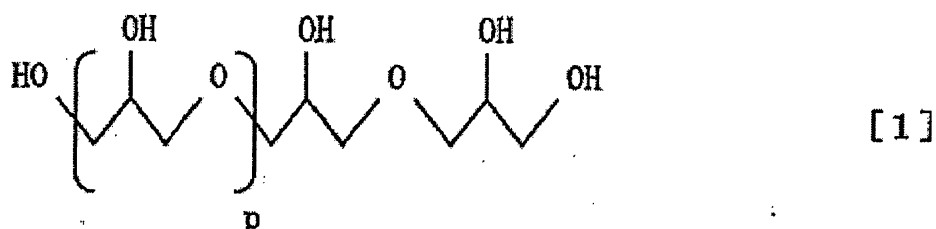
The present invention relates to polyglycerine wherein the proportion of the cyclic structure-containing polyglycerine having a cyclic structure resulted from the leaving of a water molecule from the molecule of the structure is greatly reduced, and to a fatty acid ester of the polyglycerine excellent in interface activity.

To 1 mole of glycerine, 2 or more moles of glycidol and a catalyst is added in order and reacted so as to give a polyglycerine wherein the total of the glycerine (1) : the total of the cyclic structure-containing polyglycerine = 70% or more : 30% or less (the total of them is 100% by weight), and the average polymerization degree $\langle n \rangle$ is 2 or more. The reaction of the polyglycerine with a fatty acid may give a corresponding fatty acid of the polyglycerine.

拾、申請專利範圍：

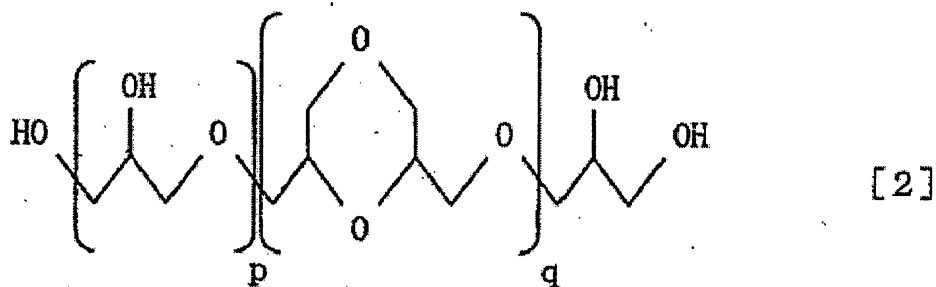
1.一種含環狀構造少的聚甘油，其特徵為相對於下述通式[1]

所示的聚甘油(1)之合計，分子中具有至少 1 個環狀構造之含環狀構造的聚甘油(2)之合計，根據液體層析法/質量分析法所測得的強度比，聚甘油(1)之合計：含環狀構造的聚甘油(2)之合計=70%以上：30%以下(兩者的合計係 100 重量%)，平均聚合度(甘油殘基的重複單位)<n>為 2 以上



式[1]中，p 表示甘油殘基的重複部分，p 為 0 以上的整數，該分子的聚合度為 p+2。

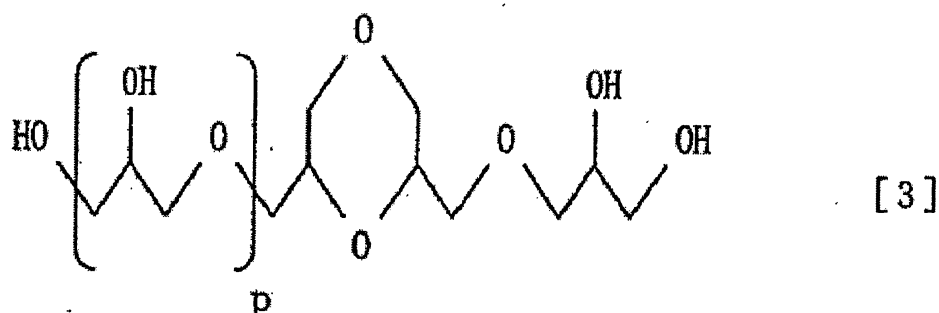
2.如申請專利範圍第 1 項之含環狀構造少的聚甘油，其中該含環狀構造的聚甘油(2)係為具有下述通式[2]所示構造之含環狀構造的聚甘油，



式[2]中，p 表示甘油殘基的重複部分，p 為 0 以上的整數，q 表示環狀構造部分，q 為 1 以上的整數，該分子的聚

合度係 $p+2q+1$ ，環狀構造部分係可無規地或連續地導入甘油殘基之間，此等分子的混合物之含環狀構造少的聚甘油之平均聚合度 $\langle n \rangle$ 為 2 以上。

3. 如申請專利範圍第 1 項之含環狀構造少的聚甘油，其中該含環狀構造的聚甘油(2)係為具有下述通式[3]所示構造之含環狀構造的聚甘油，



式[3]中， p 表示甘油殘基的重複部分， p 為 0 以上的整數，該分子的聚合度係 $p+3$ 。

4. 如申請專利範圍第 1 項之含環狀構造少的聚甘油，其中平均聚合度 $\langle n \rangle$ 為 3~60。
5. 如申請專利範圍第 1 項之含環狀構造少的聚甘油，其中聚甘油(1)之合計：含環狀構造的聚甘油(2)之合計 = 80% 以上：20% 以下(兩者的合計係 100 重量%)，平均聚合度 $\langle n \rangle$ 為 2~10。
6. 如申請專利範圍第 1 項之含環狀構造少的聚甘油，其中聚甘油(1)之合計：含環狀構造的聚甘油(2)的合計 = 70% 以上：30% 以下(兩者的合計係 100 重量%)，平均聚合度 $\langle n \rangle$ 係超過 10。
7. 如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之含環狀構造少的

聚甘油，其中在根據液體層析法/質量分析法所測得的強度比分佈中，相對於表示最高分佈率的聚甘油(聚合度 n)，聚合度 $n-1$ 的成分之比率： $(\text{聚合度 } n-1 \text{ 的成分})/(\text{聚合度 } n \text{ 的成分})$ 係 0.4 以上。

8. 一種製造如申請專利範圍第 1 項之含環狀構造少的聚甘油之方法，其特徵為對於 1 莫耳甘油，逐次添加 2 莫耳以上之縮水甘油與觸媒兩者而反應。
9. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中觸媒係磷酸系酸性觸媒。
10. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中磷酸系酸性觸媒係磷酸或酸性磷酸酯。
11. 如申請專利範圍第 8 至 10 項中任一項之方法，其中反應溫度為 $80\sim 130^{\circ}\text{C}$ 。
12. 一種由如申請專利範圍第 8 至 10 項中任一項之方法所得之含環狀構造少的聚甘油，其特徵為在根據液體層析法/質量分析法所測得的強度比中，相對於聚合度 n 的成分，聚合度 $n-1$ 的成分與聚合度 $n+1$ 的成分之比率增減的傾向，係為以甘油作起始劑、對縮水甘油作逐次反應而成的分佈。
13. 一種由如申請專利範圍第 11 項之方法所得之含環狀構造少的聚甘油，其特徵為在根據液體層析法/質量分析法所測得的強度比中，相對於聚合度 n 的成分，聚合度 $n-1$ 的成分與聚合度 $n+1$ 的成分之比率增減的傾向，係為以甘油作起始劑、對縮水甘油作逐次反應而成的分佈。

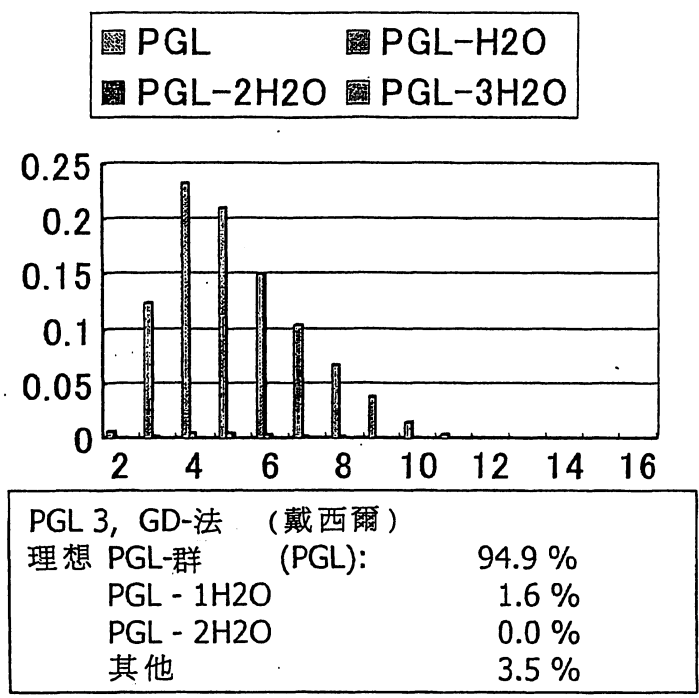
14. 一種具有酯構造的含環狀構造少的聚甘油脂肪酸酯，其係由如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之含環狀構造少的聚甘油與碳數 2~30 的脂肪酸藉由脫水反應而生成者。
15. 一種具有酯構造的含環狀構造少的聚甘油脂肪酸酯，其係由如申請專利範圍第 7 項之含環狀構造少的聚甘油與碳數 2~30 的脂肪酸藉由脫水反應而生成者。
16. 一種具有酯構造的含環狀構造少的聚甘油脂肪酸酯，其係由如申請專利範圍第 12 項之含環狀構造少的聚甘油與碳數 2~30 的脂肪酸藉由脫水反應而生成者。
17. 一種具有酯構造的含環狀構造少的聚甘油脂肪酸酯，其係由如申請專利範圍第 13 項之含環狀構造少的聚甘油與碳數 2~30 的脂肪酸藉由脫水反應而生成者。
18. 一種含環狀構造少的聚甘油脂肪酸酯之製造方法，其係為使如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之含環狀構造少的聚甘油與碳數 2~30 的脂肪酸進行脫水反應。
19. 一種含環狀構造少的聚甘油脂肪酸酯之製造方法，其係為使如申請專利範圍第 7 項之含環狀構造少的聚甘油與碳數 2~30 的脂肪酸進行脫水反應。
20. 一種含環狀構造少的聚甘油脂肪酸酯之製造方法，其係為使如申請專利範圍第 12 項之含環狀構造少的聚甘油與碳數 2~30 的脂肪酸進行脫水反應。
21. 一種含環狀構造少的聚甘油脂肪酸酯之製造方法，其係為使如申請專利範圍第 13 項之含環狀構造少的聚甘油與碳數 2~30 的脂肪酸進行脫水反應。

拾壹、圖式：

1/6

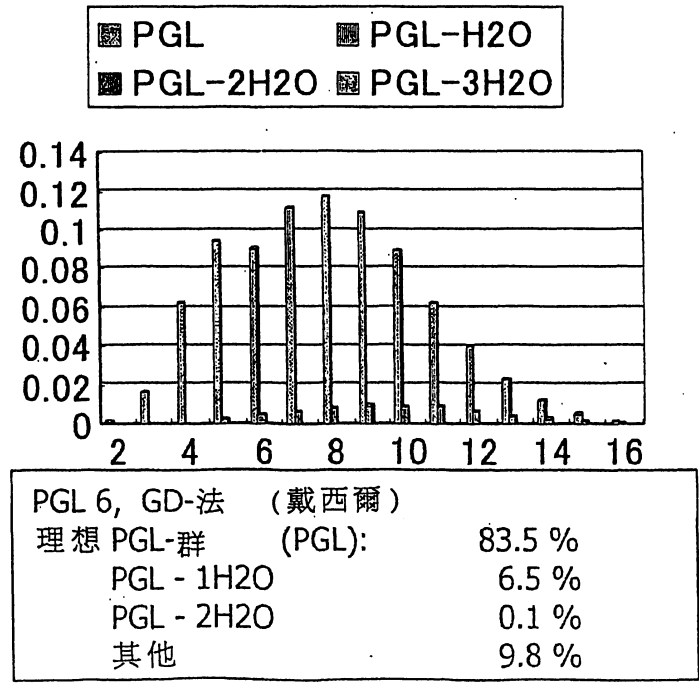
第 1 圖

實施例 1



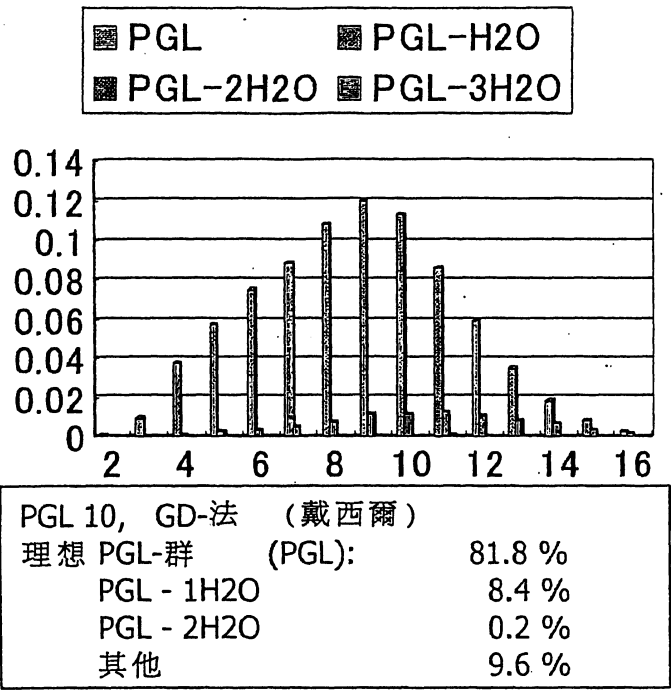
第 2 圖

實施例 2



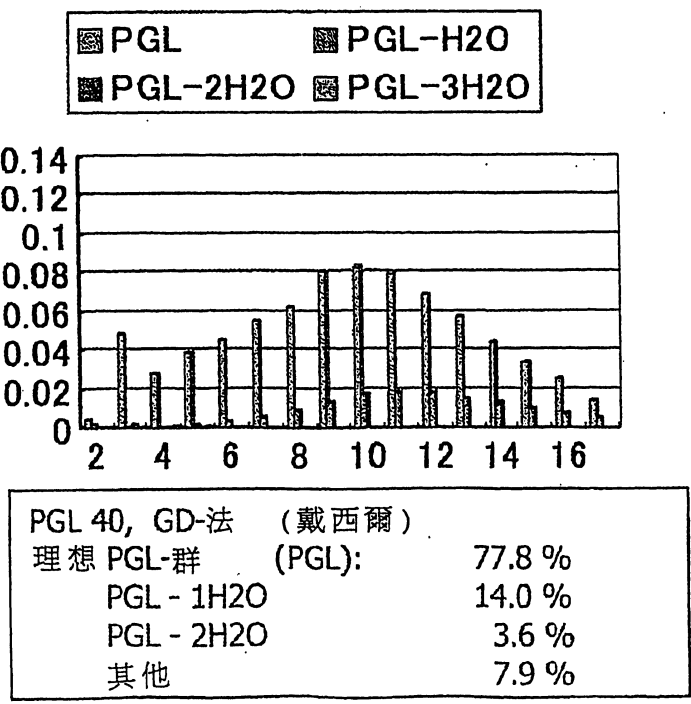
第 3 圖

實施例 3



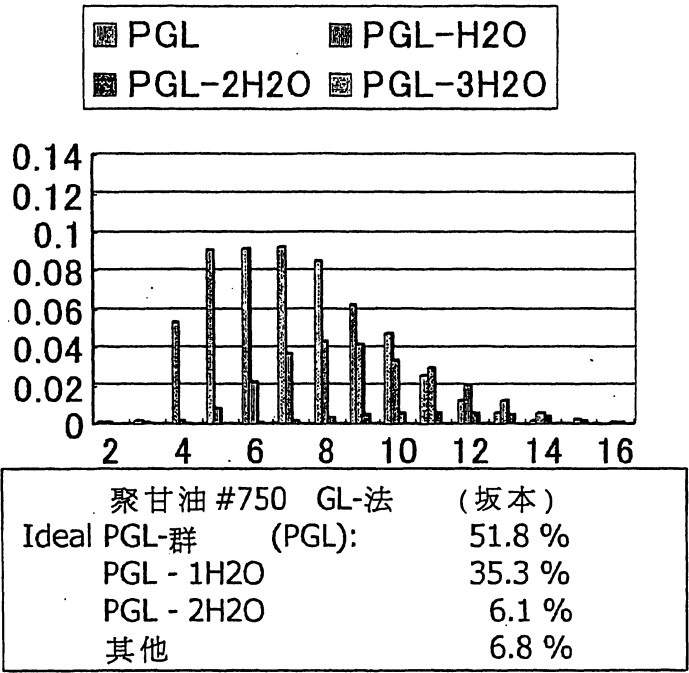
第 4 圖

實施例 4



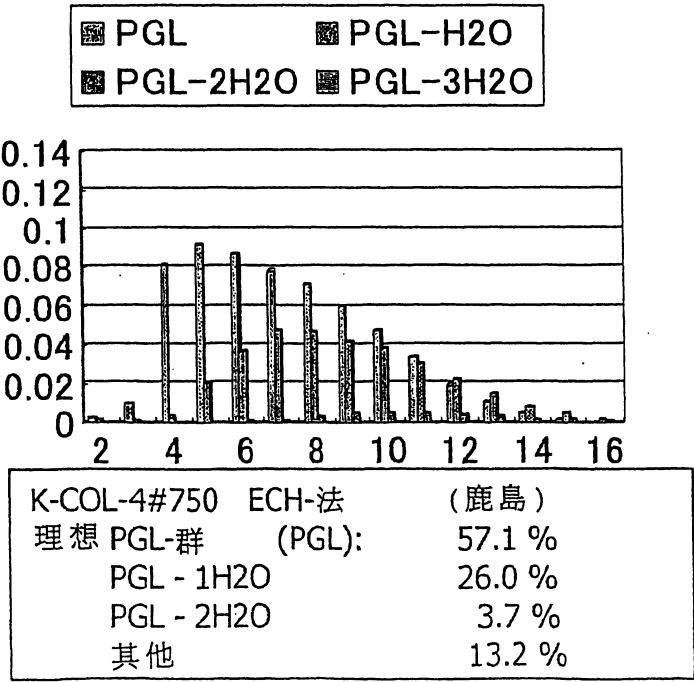
第 5 圖

比較例1



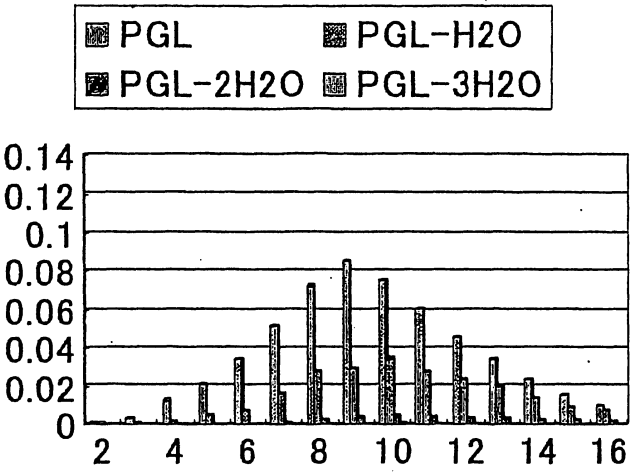
第 6 圖

比較例2



第 7 圖

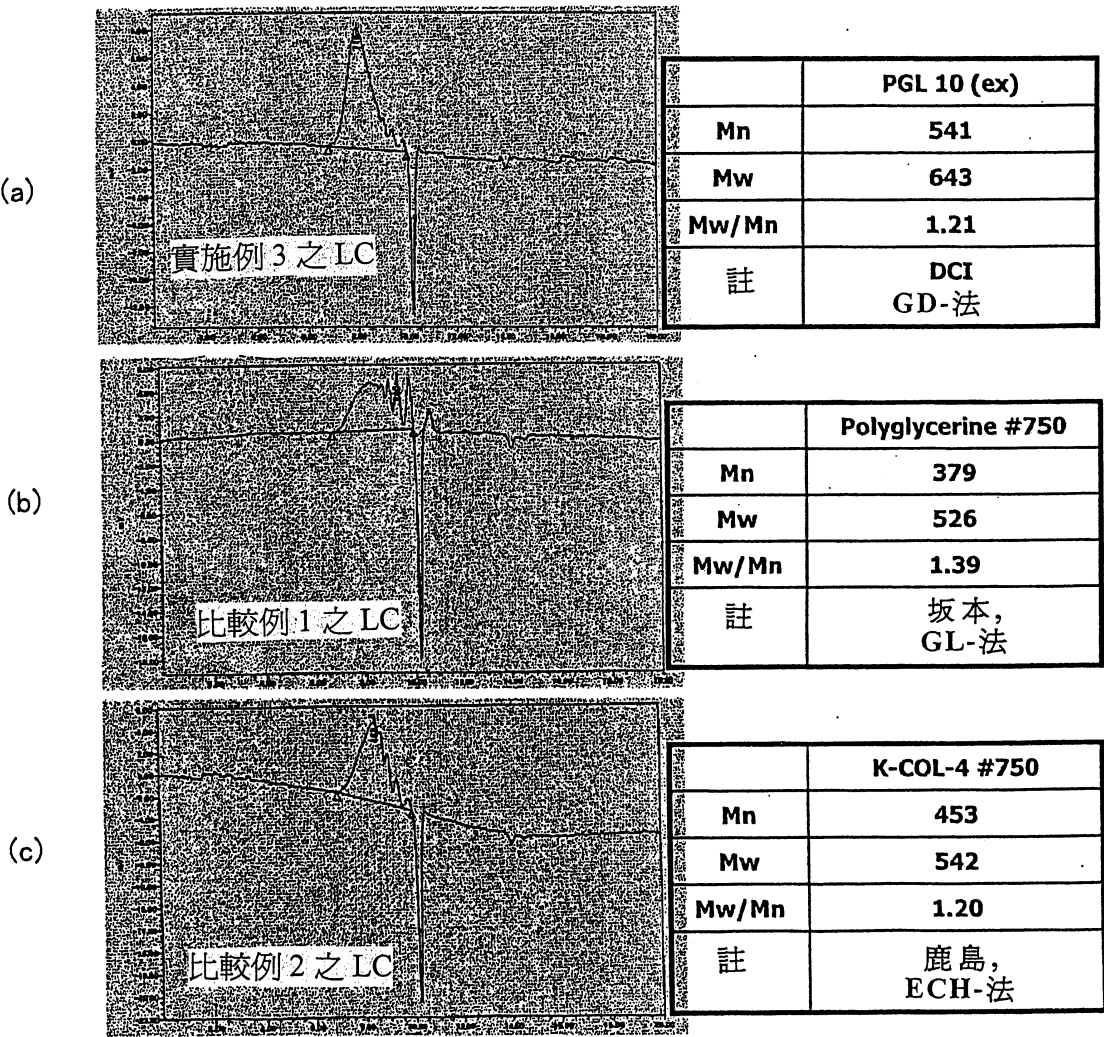
比較例3



PGL 10, GD-法 (戴西爾), 溫度 140°C		
理想 PGL-群	(PGL):	56.4 %
PGL - 1H2O		23.3 %
PGL - 2H2O		3.2 %
其他		15.1 %

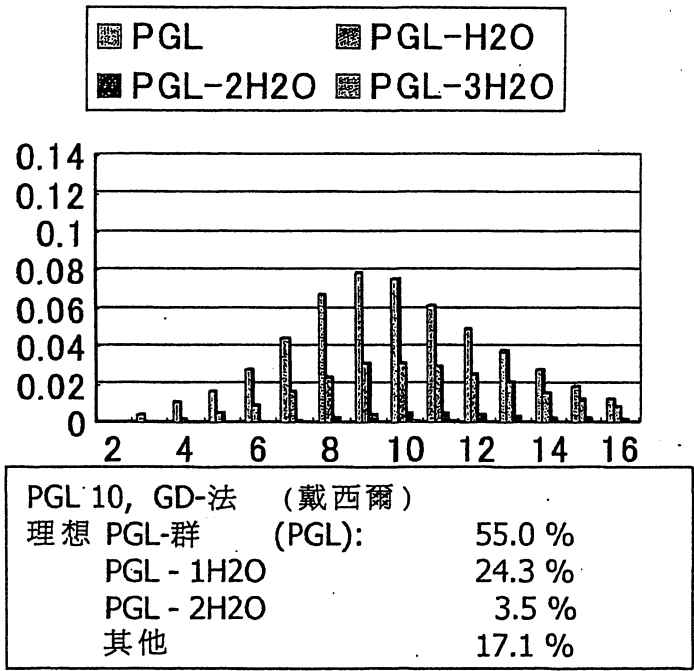
第 8 圖

LC 之圖



第 9 圖

比較例4



PGL 10, GD-法 (戴西爾)

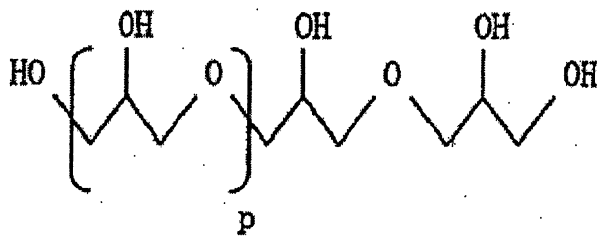
理想 PGL-群 (PGL):	55.0 %
PGL - 1H2O	24.3 %
PGL - 2H2O	3.5 %
其他	17.1 %

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：無。

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



[1]