(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7702048号
(P7702048)

(45)発行日　令和7年7月2日(2025.7.2)

(24)登録日　令和7年6月24日(2025.6.24)

(51)国際特許分類

C07C 41/26 (2006.01)	C07C	41/26		
C07C 43/13 (2006.01)	C07C	43/13	A	

FI

請求項の数　2　（全18頁）

(21)出願番号　特願2024-555789(P2024-555789)
(86)(22)出願日　令和5年10月2日(2023.10.2)
(86)国際出願番号　PCT/JP2023/035861
(87)国際公開番号　WO2024/075678
(87)国際公開日　令和6年4月11日(2024.4.11)
審査請求日　令和6年10月31日(2024.10.31)
(31)優先権主張番号　特願2022-162316(P2022-162316)
(32)優先日　令和4年10月7日(2022.10.7)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)
早期審査対象出願

(73)特許権者　000000387
株式会社ＡＤＥＫＡ
東京都荒川区東尾久７丁目２番３５号
(74)代理人　100110423
弁理士　曾我 道治
(74)代理人　100111648
弁理士　梶並 順
(74)代理人　100122437
弁理士　大宅 一宏
(74)代理人　100209495
弁理士　佐藤 さおり
(72)発明者　井上 貴裕
東京都荒川区東尾久七丁目２番３５号
株式会社ＡＤＥＫＡ内
(72)発明者　高田 昌宏

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　バイオ由来分岐アルキルグリセリルエーテルの製造方法及び該方法により製造されるバイオ由来分岐アルキルグリセリルエーテル

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

炭素原子数３～６の直鎖アルキル基を有するバイオ由来直鎖１級アルコール、炭素原子数３～６の直鎖アルケニル基を有するバイオ由来直鎖１級アルコール、炭素原子数３～６の直鎖アルキル基を有するバイオ由来直鎖アルデヒド、及び、炭素原子数３～６の直鎖アルケニル基を有するバイオ由来直鎖アルデヒドからなる群から選ばれる１種又は２種以上を二量化することを含む、炭素原子数６～１２の分岐アルキル基を有するバイオ由来分岐１級アルコールを得る工程と、得られたバイオ由来分岐１級アルコールを用いてバイオ由来分岐アルキルグリセリルエーテルを製造する工程と、を含むバイオ由来分岐アルキルグリセリルエーテルの製造方法。

【請求項２】

バイオ由来分岐１級アルコールを用いてバイオ由来分岐アルキルグリセリルエーテルを製造する工程が、バイオ由来分岐１級アルコールとバイオ由来エピクロルヒドリンとを反応させてヒドリン化体を得るヒドリン化工程と、得られたヒドリン化体を閉環反応により閉環させて閉環化体を得る閉環工程と、得られた閉環化体を開環反応により開環させてバイオ由来分岐アルキルグリセリルエーテルを得る開環工程とを含む、請求項１に記載のバイオ由来分岐アルキルグリセリルエーテルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、バイオ由来原料を用いて臭気が抑制されたバイオ由来分岐アルキルグリセリルエーテルを得ることができる、バイオ由来分岐アルキルグリセリルエーテルの製造方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

化粧料や洗浄剤等には、一般的に防腐等の目的で抗菌剤が使用されているが、これらの中でも、人体に対する安全性が高い化合物として、アルキルグリセリルエーテル類を使用することが知られている（例えば、特許文献１～２）。

【０００３】

しかし、このようなアルキルグリセリルエーテル類においては、その構造や製造方法によっては保存時の酸化劣化や経時分解ならびに不快な臭いを生じる恐れがあることが知られている。その対策として、例えば特許文献３には、長期にわたって品質を維持することのできるグリセリルエーテル含有組成物の製造方法が記載されている。

【０００４】

また、近年、化粧品成分を含む化学品分野全般においては、環境配慮等の観点から、製造に用いる一部又は全ての原料をバイオ由来化することが求められている。この流れを受けて、市場では、バイオ由来原料を用いつつ、簡便な方法により長期にわたって品質を維持することのできるグリセリルエーテル含有組成物の製造方法の開発が求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００５】

【文献】特開昭５１－０７６４２４号公報

【文献】特開平０８－３１０９４７号公報

【文献】国際公開第２０２０／０６６８９３号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

本発明は、バイオ由来原料を用いつつ、かつ臭気が抑制されたバイオ由来分岐アルキルグリセリルエーテルを得ることができる、バイオ由来分岐アルキルグリセリルエーテルの製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【０００７】

そこで本発明者等は鋭意検討し、本発明に至った。即ち、本発明は、炭素原子数３～６の直鎖アルキル基を有するバイオ由来直鎖１級アルコール、炭素原子数３～６の直鎖アルケニル基を有するバイオ由来直鎖１級アルコール、炭素原子数３～６の直鎖アルキル基を有するバイオ由来直鎖アルデヒド、及び、炭素原子数３～６の直鎖アルケニル基を有するバイオ由来直鎖アルデヒドからなる群から選ばれる１種又は２種以上を二量化することを含む、炭素原子数６～１２の分岐アルキル基を有するバイオ由来分岐１級アルコールを得る工程と、得られたバイオ由来分岐１級アルコールを用いてバイオ由来分岐アルキルグリセリルエーテルを製造する工程と、を含むバイオ由来分岐アルキルグリセリルエーテルの製造方法である。

【発明の効果】

【０００８】

本発明により、バイオ由来原料を用いて臭気が抑制されたバイオ由来分岐アルキルグリセリルエーテルを得ることができる、バイオ由来分岐アルキルグリセリルエーテルの製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【０００９】

本発明に用いるバイオ由来直鎖１級アルコールとは、植物資源等から得られる、炭素原子数３～６の直鎖アルキル基を有するバイオ由来直鎖１級アルコール及び炭素原子数３～

６の直鎖アルケニル基を有するバイオ由来直鎖１級アルコールからなる群から選ばれる１種又は２種以上であり、例えば、パーム油、パーム核油、大豆油、菜種油、ヒマシ油、オリーブ油、綿実油、ヤシ油、コーン油、ベニバナ油、ゴマ油、ヒマワリ油、ツバキ油、亜麻仁油等の植物油を精製及び／又は分離処理することにより得られる１級アルコール、トウモロコシ、サトウキビ、テンサイ、バナナ、小麦、大麦、ライ麦、ジャガイモ、サツマイモ、キャッサバ、タロイモ、ソラマメ、レンズマメ、エンドウマメ等由来のバイオマスを微生物により発酵及び／又は代謝させて得られる１級アルコール、及びパーム油、パーム核油、大豆油、菜種油、ヒマシ油、オリーブ油、綿実油、ヤシ油、コーン油、ベニバナ油、ゴマ油、ヒマワリ油、ツバキ油、亜麻仁油等の植物資源等から得られる各種バイオ由来化合物を原料に用いて合成して得られる１級アルコール等が挙げられる。

【００１０】

上記植物油を精製及び／又は分離処理することにより炭素原子数３～６の直鎖アルキル基を有するバイオ由来直鎖１級アルコール又は炭素原子数３～６の直鎖アルケニル基を有するバイオ由来直鎖１級アルコールを得る方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができるが、植物油に含まれる脂肪酸グリセリドを加水分解することにより得られる脂肪酸から製造する方法等を用いることができる。このとき、脂肪酸から炭素原子数３～６の直鎖アルキル基を有するバイオ由来直鎖１級アルコール又は炭素原子数３～６の直鎖アルケニル基を有するバイオ由来直鎖１級アルコールを製造する方法は、公知の方法を用いることができ、例えば、脂肪酸をメチルエステル化した後に水素添加する方法や、脂肪酸を直接水素化する方法等を用いることができる。

【００１１】

また、上記バイオマスを微生物により発酵させて炭素原子数３～６の直鎖アルキル基を有するバイオ由来直鎖１級アルコール又は炭素原子数３～６の直鎖アルケニル基を有するバイオ由来直鎖１級アルコールを得る方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができ、例えば、バイオマスから得られるセルロース等の糖類を、適切な温度、湿度、雰囲気等の環境下で、発酵及び／又は代謝能を有する菌類、酵素、酵母等の微生物により、発酵及び／又は代謝する方法等を用いることができる。

【００１２】

また、上記植物資源等から得られる各種バイオ由来化合物を原料に用いて合成して炭素原子数３～６の直鎖アルキル基を有するバイオ由来直鎖１級アルコール又は炭素原子数３～６の直鎖アルケニル基を有するバイオ由来直鎖１級アルコールを得る方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができる。このとき、原料として用いるバイオ由来化合物と同一の炭素原子数の炭化水素基を有するバイオ由来直鎖１級アルコールを製造しても、原料として用いるバイオ由来化合物と異なる炭素原子数の炭化水素基を有するバイオ由来直鎖１級アルコールを製造してもよい。このような方法としては、例えば、炭素原子数３～６の直鎖アルキル基を有するバイオ由来直鎖アルデヒド又は炭素原子数３～６の直鎖アルケニル基を有するバイオ由来直鎖アルデヒドを公知の方法により水素添加する方法や、エタノール、プロパノール等のバイオ由来アルコールを公知の方法により酸化又は脱水素化等してアルデヒド化合物を得た後、得られたアルデヒド化合物を縮合及び水素添加する方法等が挙げられる。

【００１３】

本発明に用いる炭素原子数３～６の直鎖アルキル基を有するバイオ由来直鎖１級アルコールとしては、分子内に直鎖アルキル基及び水酸基を有する炭素原子数３～６のバイオ由来直鎖１級アルコールであれば特に限定されず、具体的には、バイオ由来ｎ－プロパノール（１－プロパノール）、バイオ由来ｎ－ブタノール（１－ブタノール）、バイオ由来ｎ－ペンタノール（１－ペンタノール）、バイオ由来ｎ－ヘキサノール（１－ヘキサノール）等が挙げられる。炭素原子数３～６の直鎖アルケニル基を有するバイオ由来直鎖１級アルコールとしては、分子内に直鎖アルケニル基及び水酸基を有する炭素原子数３～６のバイオ由来直鎖１級アルコールであれば特に限定されず、具体的には、バイオ由来ｎ－プロペニルアルコール（アリルアルコール）、バイオ由来ｎ－ブテニルアルコール（クロチル

アルコール）、バイオ由来ｎ－ペンテニルアルコール、バイオ由来ｎ－ヘキセニルアルコール等が挙げられる。これらの中でも、より臭気が抑制されたバイオ由来分岐アルキルグリセリルエーテルを得る観点から、バイオ由来直鎖１級アルコールとして、バイオ由来ｎ－ブタノール（１－ブタノール）を用いることが好ましい。これらのバイオ由来直鎖１級アルコールは、植物資源等から公知の方法により得られたものであれば特に限定なく用いることができる。

【００１４】

本発明に用いるバイオ由来直鎖アルデヒドとは、植物資源等から得られる、炭素原子数３～６の直鎖アルキル基を有するバイオ由来直鎖アルデヒド及び炭素原子数３～６の直鎖アルケニル基を有するバイオ由来直鎖アルデヒドからなる群から選ばれる１種又は２種以上であり、例えば、トウモロコシ、サトウキビ、テンサイ、バナナ、小麦、大麦、ライ麦、ジャガイモ、サツマイモ、キャッサバ、タロイモ、ソラマメ、レンズマメ、エンドウマメ等由来のバイオマスを微生物により発酵及び／又は代謝させて得られるアルデヒド、パーム油、パーム核油、大豆油、菜種油、ヒマシ油、オリーブ油、綿実油、ヤシ油、コーン油、ベニバナ油、ゴマ油、ヒマワリ油、ツバキ油、亜麻仁油等の植物資源等から得られるバイオ由来直鎖１級アルコール等の各種バイオ由来化合物を原料に用いて合成して得られるアルデヒド等が挙げられる。

【００１５】

上記バイオマスを微生物により発酵させて炭素原子数３～６の直鎖アルキル基を有するバイオ由来直鎖アルデヒド又は炭素原子数３～６の直鎖アルケニル基を有するバイオ由来直鎖アルデヒドを得る方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができ、バイオマスから得られるセルロース等の糖類を、適切な温度、湿度、雰囲気等の環境下で、発酵及び／又は代謝能を有する菌類、酵素、酵母等の微生物により発酵及び／又は代謝する方法等を用いることができる。

【００１６】

また、上記植物資源等から得られるバイオ由来直鎖１級アルコール等の各種バイオ由来化合物を原料に用いて合成して炭素原子数３～６の直鎖アルキル基を有するバイオ由来直鎖アルデヒド又は炭素原子数３～６の直鎖アルケニル基を有するバイオ由来直鎖アルデヒドを得る方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができる。このとき、原料として用いるバイオ由来化合物と同一の炭素原子数の炭化水素基を有するバイオ由来直鎖アルデヒドを製造しても、原料として用いるバイオ由来化合物と異なる炭素原子数の炭化水素基を有するバイオ由来直鎖アルデヒドを製造して本発明に用いてもよい。このような方法としては、例えば、炭素原子数３～６の直鎖アルキル基を有するバイオ由来直鎖１級アルコール又は炭素原子数３～６の直鎖アルケニル基を有するバイオ由来直鎖１級アルコールを公知の方法により酸化又は脱水素化する方法、炭素原子数２～５のオレフィンと一酸化炭素と水素とを用いてオキソ法によりヒドロホルミル化することで炭素原子数の増加したアルデヒドを製造する方法、エタノール、プロパノール等のバイオ由来アルコールを公知の方法により酸化又は脱水素化等することにより得られた炭素原子数２～４のアルデヒドを縮合することにより炭素原子数の増加したアルデヒドを製造する方法等が挙げられる。本発明においては、バイオ由来直鎖アルデヒドとしては、これらの中でも、より臭気が抑制されたバイオ由来分岐アルキルグリセリルエーテルを得る観点から、炭素原子数３～６の直鎖アルキル基を有するバイオ由来直鎖１級アルコール又は炭素原子数３～６の直鎖アルケニル基を有するバイオ由来直鎖１級アルコールを公知の方法により酸化又は脱水素化して得られるバイオ由来直鎖アルデヒドを用いることが好ましい。

【００１７】

本発明に用いる炭素原子数３～６の直鎖アルキル基を有するバイオ由来直鎖アルデヒドとしては、分子内に直鎖アルキル基及びアルデヒド基を有する炭素原子数３～６のバイオ由来直鎖アルデヒドであれば特に限定されず、具体的には、バイオ由来ｎ－プロピオンアルデヒド（プロパナール）、バイオ由来ｎ－ブチルアルデヒド（ブタナール）、バイオ由来ｎ－バレルアルデヒド（ペンタナール）、バイオ由来ｎ－ヘキシルアルデヒド（ヘキサ

ナール）が挙げられる。炭素原子数３～６の直鎖アルケニル基を有するバイオ由来直鎖アルデヒドとしては、分子内に直鎖アルケニル基及びアルデヒド基を有する炭素原子数３～６のバイオ由来直鎖アルデヒドであれば特に限定されず、具体的には、バイオ由来ｎ－プロペンアルデヒド（プロペナール、アクロレイン）、バイオ由来ｎ－ブテンアルデヒド（ブテナール、クロトンアルデヒド）、バイオ由来ｎ－ペンテンアルデヒド（ペンテナール）、バイオ由来ｎ－ヘキセンアルデヒド（ヘキセナール）等が挙げられる。これらの中でも、より臭気が抑制されたバイオ由来分岐アルキルグリセリルエーテルを得る観点から、バイオ由来直鎖アルデヒドとして、バイオ由来ｎ－ブチルアルデヒド（ブタナール）を用いることが好ましい。これらのバイオ由来直鎖アルデヒドは、植物資源等から公知の方法により得られたものであれば特に限定なく用いることができ、例えば、炭素原子数３～６の直鎖アルキル基を有するバイオ由来直鎖アルデヒドとしてバイオ由来ｎ－ブチルアルデヒドを用いる場合は、バイオブタノールを公知の方法により酸化又は脱水素化して得られるバイオ由来ｎ－ブチルアルデヒドや、バイオプロピレンをオキソ法によりヒドロホルミル化して得られるバイオ由来ｎ－ブチルアルデヒド等を用いることができる。本発明においては、特に臭気が抑制されたバイオ由来分岐アルキルグリセリルエーテルを得る観点から、バイオ由来直鎖アルデヒドとして、バイオ由来ｎ－ブタノールを公知の方法により酸化又は脱水素化して得られるバイオ由来ｎ－ブチルアルデヒドを用いることが特に好ましい。

【００１８】

炭素原子数３～６の直鎖アルキル基を有するバイオ由来直鎖１級アルコール、炭素原子数３～６の直鎖アルケニル基を有するバイオ由来直鎖１級アルコール、炭素原子数３～６の直鎖アルキル基を有するバイオ由来直鎖アルデヒド、及び、炭素原子数３～６の直鎖アルケニル基を有するバイオ由来直鎖アルデヒドからなる群から選ばれる１種又は２種以上を二量化する方法としては、公知の方法を用いることができるが、例えば、Ｃａｔａｌ．Ｓｃｉ．　Ｔｅｃｈｎｏｌ．，２０１５年，ｖｏｌ．５，ｐ．３８７６－３９０２に記載のアルコールを二量化する方法や、特開平０９－１２４５３６号公報に記載のアルデヒドを二量化する方法等を用いることができる。具体的には、必要に応じて触媒や塩基性化合物の存在下、６０～３２０℃で、炭素原子数３～６の直鎖アルキル基を有するバイオ由来直鎖１級アルコール同士、炭素原子数３～６の直鎖アルケニル基を有するバイオ由来直鎖１級アルコール同士、炭素原子数３～６の直鎖アルキル基を有するバイオ由来直鎖アルデヒド同士、又は、炭素原子数３～６の直鎖アルケニル基を有するバイオ由来直鎖アルデヒド同士を反応させて二量化する方法を用いることができる。また、本発明においては、炭素原子数３～６の直鎖アルキル基を有するバイオ由来直鎖１級アルコール、炭素原子数３～６の直鎖アルケニル基を有するバイオ由来直鎖１級アルコール、炭素原子数３～６の直鎖アルキル基を有するバイオ由来直鎖アルデヒド、及び、炭素原子数３～６の直鎖アルケニル基を有するバイオ由来直鎖アルデヒドからなる群から選ばれる２種以上が混在した系において、上記条件下で、炭素原子数３～６の直鎖アルキル基を有するバイオ由来直鎖１級アルコール同士、炭素原子数３～６の直鎖アルケニル基を有するバイオ由来直鎖１級アルコール同士、炭素原子数３～６の直鎖アルキル基を有するバイオ由来直鎖アルデヒド同士、又は、炭素原子数３～６の直鎖アルケニル基を有するバイオ由来直鎖アルデヒド同士を反応させてそれぞれ二量化する方法を用いてもよい。このとき、反応容器中を減圧又は加圧した状態で反応させてもよい。

【００１９】

バイオ由来直鎖１級アルコール又はバイオ由来直鎖アルデヒドを二量化する際に用いることができる触媒としては、公知の触媒を用いることができ、例えば、銅、銀、亜鉛、ニッケル、パラジウム、白金、コバルト、ロジウム、イリジウム、鉄、ルテニウム、マンガン、クロム、モリブデン等の金属粉末、金属酸化物、金属錯体、金属塩、金属アルコキシド等の金属触媒、２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－１－オキシル（ＴＥＭＰＯ）等のニトロキシルラジカル系触媒が挙げられ、これらの１種又は２種以上を用いることができる。また、金属触媒を用いる場合、配位子となる化合物を併用してもよく、このよ

うな配位子としては例えば、エチレン、ノルボルネン、ノルボルナジエン、１，７－オクタジエン、１，５－シクロオクタジエン、ペンタメチルシクロペンタジエニル等のオレフィン類配位子；エチレンビス（ジフェニルホスフィン）、シクロヘキシルジフェニルホスフィン、ジシクロヘキシルフェニルホスフィン、トリｔ－ブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン等のホスフィン類配位子；トリエチルアミン、ベンジルアミン、ビピリジル、ビスイミノピリジン、イミダゾール等の含窒素配位子等が挙げられ、これらの１種又は２種以上を用いることができる。

【００２０】

バイオ由来直鎖１級アルコール又はバイオ由来直鎖アルデヒドを二量化する際に用いることができる塩基性化合物としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、カルボン酸塩、リン酸塩、アミン塩、アルコキシド化合物や、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、カルボン酸塩、リン酸塩、アミン塩、アルコキシド化合物等が挙げられ、これらの１種又は２種以上を用いることができる。また、これらの触媒を、ゼオライト、シリカ、アルミナジルコニア、マグネシア、活性炭、グラファイト、カーボンナノチューブ等に担持させて用いてもよい。

【００２１】

また、バイオ由来直鎖１級アルコール又はバイオ由来直鎖アルデヒドを二量化する際に、必要に応じて溶媒を用いることもでき、このような溶媒としては例えば、水、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ドデシルベンゼン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、ジアリルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、酪酸エチル、酪酸ブチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等が挙げられ、これらの１種又は２種以上を用いることができる。

【００２２】

本発明における炭素原子数６～１２の分岐アルキル基を有するバイオ由来分岐１級アルコールを得る工程としては、バイオ由来直鎖１級アルコールのみを原料に用いる場合は、バイオ由来直鎖１級アルコールを二量化する工程を含んでいればよく、バイオ由来直鎖１級アルコールを二量化する工程のみからなっていても、必要に応じて他の工程を含んでもよい。例えば、バイオ由来直鎖１級アルコールとして、炭素原子数３～６の直鎖アルケニル基を有するバイオ由来直鎖１級アルコール同士を二量化して炭素原子数６～１２の分岐アルキル基を有するバイオ由来分岐１級アルコールを得る場合は、二量化する工程の前又は後に水素添加する工程を行う。

また、バイオ由来直鎖アルデヒドを含む原料を用いる場合は、バイオ由来直鎖アルデヒドを二量化する工程及び得られた化合物に水素添加する工程を含んでいればよく、バイオ由来直鎖アルデヒドを二量化する工程及び得られた化合物に水素添加する工程のみからなっていても、必要に応じて他の工程を含んでもよい。

【００２３】

本発明においては、上記工程を行うことで、バイオ由来直鎖１級アルコールとしてバイオ由来ｎ－プロパノール又はバイオ由来ｎ－プロペニルアルコールを用いた場合はバイオ由来２－メチルペンタノールを、バイオ由来ｎ－ブタノール又はバイオ由来ｎ－ブテニルアルコールを用いた場合はバイオ由来２－エチルヘキサノールを、バイオ由来ｎ－ペンタノール又はバイオ由来ｎ－ペンテニルアルコールを用いた場合はバイオ由来２－プロピルヘプタノールを、バイオ由来ｎ－ヘキサノール又はバイオ由来ｎ－ヘキセニルアルコールを用いた場合はバイオ由来２－ブチルオクタノールを、臭気が抑制されたバイオ由来分岐アルキルグリセリルエーテルを簡便に製造することができる炭素原子数６～１２の分岐アルキル基を有するバイオ由来分岐１級アルコールとしてそれぞれ製造することができる。

また同様に、上記工程を行うことで、バイオ由来直鎖アルデヒドとしてバイオ由来ｎ－

プロピオンアルデヒド又はバイオ由来ｎ－プロペンアルデヒドを用いた場合はバイオ由来２－メチルペンタノールを、バイオ由来ｎ－ブチルアルデヒド又はバイオ由来ｎ－ブテンアルデヒドを用いた場合はバイオ由来２－エチルヘキサノールを、バイオ由来ｎ－バレルアルデヒド又はバイオ由来ｎ－ペンテンアルデヒドを用いた場合はバイオ由来２－プロピルヘプタノールを、バイオ由来ｎ－ヘキシルアルデヒド又はバイオ由来ｎ－ヘキセンアルデヒドを用いた場合はバイオ由来２－ブチルオクタノールを、臭気が抑制されたバイオ由来分岐アルキルグリセリルエーテルを簡便に製造することができる炭素原子数６～１２の分岐アルキル基を有するバイオ由来分岐１級アルコールとしてそれぞれ製造することができる。

【００２４】

本発明においては、得られるバイオ由来分岐アルキルグリセリルエーテルの臭気の抑制及び諸特性の観点から、バイオ由来分岐１級アルコールを得る工程として、バイオ由来ｎ－ブタノール（１－ブタノール）を二量化することによりバイオ由来２－エチルヘキサノールを得る工程、バイオ由来ｎ－ブチルアルデヒドを二量化し、さらに水素添加することによりバイオ由来２－エチルヘキサノールを得る工程、又は、バイオ由来ｎ－ブタノール及びバイオ由来ｎ－ブチルアルデヒドをそれぞれ二量化し、さらに生成物に含まれるバイオ由来２－エチルヘキセナールを水素添加することによりバイオ由来２－エチルヘキサノールを得る工程、を行うことが好ましい。

【００２５】

本発明におけるバイオ由来分岐アルキルグリセリルエーテルを製造する工程は、前述した工程で得られたバイオ由来分岐１級アルコールを用いてバイオ由来分岐アルキルグリセリルエーテルを製造する工程である。バイオ由来分岐１級アルコールを用いてバイオ由来分岐アルキルグリセリルエーテルを製造する方法としては、例えば、バイオ由来分岐１級アルコールとグリセリンを脱水縮合反応させる方法、バイオ由来分岐１級アルコールと１－クロロ－２，３－プロパンジオールを脱塩酸反応させる方法、バイオ由来分岐１級アルコールとエピクロルヒドリンを反応させた後、得られたグリシジルエーテルを加水分解する方法、バイオ由来分岐１級アルコールとグリシドールを反応させる方法、バイオ由来分岐１級アルコールとアリルクロライドを脱塩酸反応させた後、過酸化水素等で酸化させ、得られたグリシジルエーテルを加水分解する方法等が挙げられる。これらの方法において、バイオ由来分岐１級アルコールと反応させる化合物は、植物資源等のバイオ由来の化合物であっても石油原料由来の化合物であってもよいが、環境配慮の観点からは、バイオ由来の化合物を用いることが好ましい。本発明においては、これらの中でも、バイオ由来分岐１級アルコールとバイオ由来エピクロルヒドリンを反応させた後、得られたグリシジルエーテルを加水分解する方法を用いることが好ましい。

【００２６】

ここで、本発明に好ましく用いることができるバイオ由来エピクロルヒドリンとは、植物資源等から製造されるエピクロルヒドリンであり、例えば、大豆油、菜種油、又はパーム核油等の植物油、トウモロコシ、サトウキビ、テンサイ、小麦、大麦、ライ麦等由来のバイオマスを原料に用いて製造されるバイオ由来エピクロルヒドリン等が挙げられる。このようなバイオ由来エピクロルヒドリンを製造する方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができるが、例えば、大豆油、菜種油、又はパーム核油等の植物油に含まれるグリセリン脂肪酸エステルや、トウモロコシ、サトウキビ、テンサイ、小麦、大麦、ライ麦等由来のバイオマスから製造されるグリセリン脂肪酸エステルと、塩素化剤とを用いてバイオ由来ジクロロプロパノールを製造した後、脱塩化水素によりバイオ由来エピクロルヒドリンを得る方法等が挙げられる。また、本発明においては、Ｓｏｌｖａｙ社製Ｅｐｉｃｅｒｏｌ（登録商標）等の市販のバイオ由来エピクロルヒドリンも用いてもよい。

【００２７】

本発明のバイオ由来分岐アルキルグリセリルエーテルを製造する方法として好ましく用いることができる、バイオ由来分岐１級アルコールとバイオ由来エピクロルヒドリンを反応させた後、得られたグリシジルエーテルを加水分解する方法としては、より具体的には

、バイオ由来分岐１級アルコールとバイオ由来エピクロルヒドリンとを反応させてヒドリン化体を得るヒドリン化工程と、得られたヒドリン化体を閉環反応により閉環させて閉環化体を得る閉環工程と、得られた閉環化体を開環反応により開環させてバイオ由来分岐アルキルグリセリルエーテルを得る開環工程と、を含む方法である。本発明においては、このような工程を含む方法を用いることで、臭気が抑制されたバイオ由来分岐アルキルグリセリルエーテルを、バイオ由来原料を用いて簡便な方法により製造できる。

【００２８】

バイオ由来分岐１級アルコールとバイオ由来エピクロルヒドリンとを反応させてヒドリン化体を得るヒドリン化工程における、バイオ由来分岐１級アルコールとバイオ由来エピクロルヒドリンの使用量の比は特に限定されないが、得られるバイオ由来分岐アルキルグリセリルエーテルの臭気抑制効果の観点からは、バイオ由来分岐１級アルコールとバイオ由来エピクロルヒドリンの使用量が、モル比で１．０：０．１～１．０：１．２であることが好ましく、１．０：０．２～１．０：１．０であることがより好ましく、１：０．３～１：０．８であることが更により好ましい。また、ヒドリン化工程における、バイオ由来分岐１級アルコールと、バイオ由来エピクロルヒドリンとを反応させる方法は特に限定されず、例えば、バイオ由来分岐１級アルコールとバイオ由来エピクロルヒドリンとを混合し、必要に応じ加熱及び冷却を行いながら、２０～１５０℃で１分～２４時間反応させる方法等が挙げられる。また、ヒドリン化工程において、公知の触媒を用いてもよい。

【００２９】

ヒドリン化工程で得られたヒドリン化体を閉環反応により閉環させて閉環化体を得る閉環工程は、具体的には、ヒドリン化工程で得られたヒドリン化体からクロロ基を脱離させてエポキシ基を形成させる工程である。閉環工程における、ヒドリン化体を閉環反応により閉環させる方法は特に限定されず、例えば、ヒドリン化体に公知のアルカリ剤を加え、縮合させる方法等を用いることができる。このとき、公知のアルカリ剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属の水酸化物及びこれらの水溶液等を用いることができる。ヒドリン化体に公知のアルカリ剤を加えて脱水縮合させる際の、ヒドリン化体とアルカリ剤の使用量の比率は特に限定されないが、得られるバイオ由来分岐アルキルグリセリルエーテルの臭気抑制効果の観点からは、ヒドリン化体とアルカリ剤の使用量が、モル比で１：０．５～１：３であることが好ましく、１：１～１：２であることがより好ましい。また、ヒドリン化体に公知のアルカリ剤を加え、脱水縮合させる方法を用いるときの具体的な方法は特に限定されないが、例えば、ヒドリン化体に公知のアルカリ剤水溶液を加えて混合し、必要に応じ加熱及び冷却を行いながら、２０～１５０℃で１分～２４時間反応させる方法等が挙げられる。また、閉環反応において、公知の触媒を用いてもよい。

【００３０】

閉環工程で得られた閉環化体を開環反応により開環させてバイオ由来分岐アルキルグリセリルエーテルを得る開環工程は、具体的には、閉環工程で得られた閉環化体のエポキシ基を開環反応により開環させて２つの水酸基とすることでバイオ由来分岐アルキルグリセリルエーテルを得る開環工程である。開環工程において、閉環化体を開環反応により開環させる方法は特に限定されず、例えば、閉環化体を加水分解して開環させる方法等を用いることができる。閉環化体を加水分解して開環させる方法は特に限定されないが、例えば、閉環化体に水を加え、必要に応じ減圧又は加圧環境下（０．０１ｋＰａ～１０ＭＰａ）で、加熱又は冷却を行いながら、２０～２００℃で１分～２４時間反応させる方法等が挙げられる。また、開環反応において、公知の触媒を用いてもよく、例えば、硫酸、塩酸、過塩素酸、リン酸、酢酸、過酢酸等の酸を用いることができる。

【００３１】

本発明のバイオ由来分岐アルキルグリセリルエーテルの製造方法においては、前述した炭素原子数３～６の直鎖アルキル基を有するバイオ由来直鎖１級アルコール、炭素原子数３～６の直鎖アルケニル基を有するバイオ由来直鎖１級アルコール、炭素原子数３～６の直鎖アルキル基を有するバイオ由来直鎖アルデヒド、及び、炭素原子数３～６の直鎖アル

ケニル基を有するバイオ由来直鎖アルデヒドからなる群から選ばれる１種又は２種以上を二量化することを含む、炭素原子数６～１２の分岐アルキル基を有するバイオ由来分岐１級アルコールを得る工程と、得られたバイオ由来分岐１級アルコールを用いてバイオ由来分岐アルキルグリセリルエーテルを製造する工程に加え、さらに、生成物を公知の方法により蒸留する蒸留工程を含んでいてもよい。本発明において、蒸留工程としては、閉環工程の後に閉環化体を含む生成物を蒸留する工程（中間蒸留工程）、開環工程の後にバイオ由来分岐アルキルグリセリルエーテルを含む生成物を蒸留する工程（最終蒸留）等が挙げられ、これらの何れかの工程を行ってもよく、両方の工程を行ってもよい。また、生成物を蒸留する方法は特に限定されず、例えば、常圧蒸留、減圧蒸留、分子蒸留、水蒸気蒸留等の方法を用いることができ、より具体的には、単式蒸留、分留、フラッシュ蒸留、蒸気蒸留、真空蒸留、短行程蒸留、薄膜蒸留、反応蒸留、抽出蒸留等の方法を用いることができる。

【００３２】

本発明のバイオ由来分岐アルキルグリセリルエーテルの製造方法においては、さらに、開環工程の後に、バイオ由来分岐アルキルグリセリルエーテルを含む生成物を脱臭する脱臭工程を含み得る。バイオ由来分岐アルキルグリセリルエーテルを含む生成物を脱臭する方法は特に限定されないが、例えば、バイオ由来分岐アルキルグリセリルエーテルを含む生成物に、常圧又は減圧下で、水、水蒸気又は不活性ガスを接触させる方法等を用いることができる。

【００３３】

本発明のバイオ由来分岐アルキルグリセリルエーテルは、前述した炭素原子数３～６の直鎖アルキル基を有するバイオ由来直鎖１級アルコール、炭素原子数３～６の直鎖アルケニル基を有するバイオ由来直鎖１級アルコール、炭素原子数３～６の直鎖アルキル基を有するバイオ由来直鎖アルデヒド、及び、炭素原子数３～６の直鎖アルケニル基を有するバイオ由来直鎖アルデヒドからなる群から選ばれる１種又は２種以上を二量化することを含む、炭素原子数６～１２の分岐アルキル基を有するバイオ由来分岐１級アルコールを得る工程と、得られたバイオ由来分岐１級アルコールを用いてバイオ由来分岐アルキルグリセリルエーテルを製造する工程と、を含むバイオ由来分岐アルキルグリセリルエーテルの製造方法により製造されるバイオ由来分岐アルキルグリセリルエーテルである。本発明における各工程は、それぞれ前述した方法を用いることができ、さらに、前述した蒸留工程及び／又は脱臭工程を含む製造方法により製造されたバイオ由来分岐アルキルグリセリルエーテルであってもよい。

【００３４】

ここで、本発明のバイオ由来分岐アルキルグリセリルエーテルは、原料に由来する不可避不純物をわずかに含む。この不可避不純物を特定することで、本発明の分岐アルキルグリセリルエーテルと石油原料等の非バイオ由来の原料から製造される分岐アルキルグリセリルエーテルとを区別することは可能ではあるが、原料となる植物等の種類によって含まれる不純物が異なることから、一様に不可避不純物を特定することは不可能である。このため、本発明のバイオ由来分岐アルキルグリセリルエーテルを、原料を限定した製造方法により特定する。

【００３５】

本発明のバイオ由来分岐アルキルグリセリルエーテルは、長期の品質安定性の面からは、バイオ由来分岐アルキルグリセリルエーテルと、トコフェロール類等の酸化防止剤をバイオ由来分岐アルキルグリセリルエーテル１００質量部に対して０．０５～０．３０質量部含有する、バイオ由来分岐アルキルグリセリルエーテル含有組成物としてもよい。酸化防止剤としては、例えば、ｄ－α－トコフェロール、ｄｌ－α－トコフェロール、酢酸ｄ－α－トコフェロール等のトコフェロール類やその他の公知の酸化防止剤を用いることができるが、長期の品質安定性をより高める観点からは、バイオ由来分岐アルキルグリセリルエーテル含有組成物中の酸化防止剤全量のうちトコフェロール類が５０質量％以上１００質量％以下であることが好ましく、７５質量％以上１００質量％以下であることがより

好ましく、１００質量％（酸化防止剤がトコフェロール類のみからなる）であることが特に好ましい。

【００３６】

本発明の化粧料組成物又は洗浄剤組成物は、前述したバイオ由来分岐アルキルグリセリルエーテルを含有する化粧料組成物又は洗浄剤組成物である。本発明の化粧料組成物又は洗浄剤組成物におけるバイオ由来分岐アルキルグリセリルエーテルの配合量は特に限定されないが、好ましくは化粧料組成物又は洗浄剤組成物全量に対して０．０１～２０．０質量％であることが好ましく、０．０５～１０．０質量％がより好ましく、０．１０～５．０質量％が更に好ましい。

化粧料組成物又は洗浄剤組成物に上記バイオ由来分岐アルキルグリセリルエーテルを含有させることで、バイオ由来分岐アルキルグリセリルエーテルが組成物の抗菌剤（防腐剤）として機能する。また、本発明のバイオ由来分岐アルキルグリセリルエーテルは臭気が抑制されていることから、化粧料組成物又は洗浄剤組成物に含有させた場合であっても、組成物の香りに悪影響を及ぼすことを防ぐことができる。

【００３７】

本発明の化粧料組成物又は洗浄剤組成物の具体的な使用形態は特に限定されず、例えば、シャンプー、リンス、コンディショナー、トリートメント、化粧水、化粧液、乳液、クリーム、洗顔フォーム、クレンジングミルク、クレンジングローション、クレンジングオイル、養毛剤、ヘアリキッド、セットローション、ヘアブリーチ、カラーリンス、パーマネントウェーブ液、口紅、パック、ファンデーション、オーデコロン、サンスクリーン、防臭剤、香水及び化粧オイル等が挙げられる。

【００３８】

本発明の化粧料組成物又は洗浄剤組成物は、使用目的に応じて保存時、使用時、使用後にて各種特性（溶解性、分散性、安定性、使用感、塗布性、浸透性、保湿性、安全性、意匠性、光学特性、芳香性、美白性等）を向上改質させるために化粧料又は洗浄剤で一般に使用される添加剤を配合することができる。このような添加剤としては、例えば、高級アルコール、粉末成分、高級脂肪酸、保湿剤、水溶性高分子、金属イオン封鎖剤、低級アルコール、水、多価アルコール、単糖、オリゴ糖、多糖、アミノ酸及びその誘導体、有機アミン、ｐＨ調整剤、ビタミン、紫外線防御成分、酸化防止剤、増粘剤、界面活性剤、その他の配合可能成分（防腐剤、血行促進剤、消炎剤、賦活剤、美白剤、抗脂漏剤、抗炎症剤、各種抽出物及び植物海藻エキス等）が挙げられ、これらの１種又は２種以上を任意に配合することができる。

【００３９】

高級アルコールとしては、例えば、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、ミリスチルアルコール、オレイルアルコール、セトステアリルアルコール等の直鎖高級アルコール；モノステアリルグリセリンエーテル（バチルアルコール）、２－デシルテトラデシノール、ラノリンアルコール、コレステロール、フィトステロール、ヘキシルドデカノール、イソステアリルアルコール、オクチルドデカノール等の分岐鎖高級アルコール等が挙げられ、これらの１種又は２種以上を用いることができる。

【００４０】

粉末成分としては、例えば、無機粉末（例えば、タルク、カオリン、雲母、絹雲母（セリサイト）、白雲母、金雲母、合成雲母、紅雲母、黒雲母、パーミキュライト、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸バリウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸ストロンチウム、タングステン酸金属塩、マグネシウム、シリカ、ゼオライト、硫酸バリウム、焼成硫酸カルシウム（焼セッコウ）、リン酸カルシウム、弗素アパタイト、ヒドロキシアパタイト、セラミックパウダー、金属石鹸（例えば、ミリスチン酸亜鉛、パルミチン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム）、窒化ホウ素等）；有機粉末（例えば、ポリアミド樹脂粉末（ナイロン粉末）、ポリエチレン粉末、ポリメタクリル酸メチル粉末、ポリスチレン粉末、スチレンとアクリル酸の共重合体樹脂粉

末、ベンゾグアナミン樹脂粉末、ポリ四弗化エチレン粉末、セルロース粉末等）；無機白色顔料（例えば、二酸化チタン、酸化亜鉛等）；無機赤色系顔料（例えば、酸化鉄（ベンガラ）、チタン酸鉄等）；無機褐色系顔料（例えば、γ－酸化鉄等）；無機黄色系顔料（例えば、黄酸化鉄、黄土等）；無機黒色系顔料（例えば、黒酸化鉄、低次酸化チタン等）；無機紫色系顔料（例えば、マンガンバイオレット、コバルトバイオレット等）；無機緑色系顔料（例えば、酸化クロム、水酸化クロム、チタン酸コバルト等）；無機青色系顔料（例えば、群青、紺青等）；パール顔料（例えば、酸化チタンコーテッドマイカ、酸化チタンコーテッドオキシ塩化ビスマス、酸化チタンコーテッドタルク、着色酸化チタンコーテッドマイカ、オキシ塩化ビスマス、魚鱗箔等）；金属粉末顔料（例えば、アルミニウムパウダー、カッパーパウダー等）；ジルコニウム、バリウム又はアルミニウムレーキ等の有機顔料（例えば、赤色２０１号、赤色２０２号、赤色２０４号、赤色２０５号、赤色２２０号、赤色２２６号、赤色２２８号、赤色４０５号、橙色２０３号、橙色２０４号、黄色２０５号、黄色４０１号、及び青色４０４号等の有機顔料、赤色３号、赤色１０４号、赤色１０６号、赤色２２７号、赤色２３０号、赤色４０１号、赤色５０５号、橙色２０５号、黄色４号、黄色５号、黄色２０２号、黄色２０３号、緑色３号及び青色１号等）；天然色素（例えば、クロロフィル、β－カロチン等）等が挙げられ、これらの１種又は２種以上を用いることができる。

【００４１】

高級脂肪酸としては、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、ベヘニン酸、オレイン酸、ウンデシレン酸、トール油脂肪酸、イソステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、エイコサペンタエン酸（ＥＰＡ）、ドコサヘキサエン酸（ＤＨＡ）等が挙げられ、これらの１種又は２種以上を用いることができる。

【００４２】

保湿剤としては、例えば、ポリエチレングリコール、キシリトール、ソルビトール、マルチトール、コンドロイチン硫酸、ヒアルロン酸、ムコイチン硫酸、カロニン酸、アテロコラーゲン、コレステリル－１２－ヒドロキシステアレート、乳酸ナトリウム、胆汁酸塩、ｄｌ－ピロリドンカルボン酸塩、短鎖可溶性コラーゲン、ジグリセリン（ＥＯ）ＰＯ付加物、イザヨイバラ抽出物、セイヨウノコギリソウ抽出物、メリロート抽出物等が挙げられ、これらの１種又は２種以上を用いることができる。

【００４３】

天然の水溶性高分子としては、例えば、植物系高分子（例えば、アラビアガム、トラガカントガム、ガラクタン、グアガム、キャロブガム、カラヤガム、カラギーナン、ペクチン、カンテン、クインスシード（マルメロ）、アルゲコロイド（カッソウエキス）、デンプン（コメ、トウモロコシ、バレイショ、コムギ）、グリチルリチン酸）；微生物系高分子（例えば、キサンタンガム、デキストラン、サクシノグルカン、ブルラン、ジェランガム等）；動物系高分子（例えば、コラーゲン、カゼイン、アルブミン、ゼラチン等）等が挙げられ、これらの１種又は２種以上を用いることができる。

【００４４】

水溶性高分子としては、例えば、デンプン系高分子（例えば、カルボキシメチルデンプン、メチルヒドロキシプロピルデンプン等）；セルロース系高分子（メチルセルロース、エチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、セルロース硫酸ナトリウム、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム、結晶セルロース、セルロース末等）；アルギン酸系高分子（例えば、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸プロピレングリコールエステル等）；ビニル系高分子（例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルピロリドン、カルボキシビニルポリマー等）；ポリオキシエチレン系高分子（例えば、ポリエチレングリコール２０，０００、４０，０００又は６０，０００を原料とするポリオキシエチレンポリオキシプロピレン共重合体等）；アクリル系高分子（例えば、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリエチルアクリレート、ポリアクリルアミド等）；ポリエチレンイミン；カチオンポリマー等が挙げられ、これらの１種又は２種以上を用い

ることができる。
【００４５】
金属イオン封鎖剤としては、例えば、１－ヒドロキシエタン－１，１－ジフォスホン酸、１－ヒドロキシエタン－１，１－ジフォスホン酸四ナトリウム塩、エデト酸二ナトリウム、エデト酸三ナトリウム、エデト酸四ナトリウム、クエン酸ナトリウム、ポリリン酸ナトリウム、メタリン酸ナトリウム、グルコン酸、リン酸、クエン酸、アスコルビン酸、コハク酸、エデト酸、エチレンジアミンヒドロキシエチル三酢酸３ナトリウム等が挙げられ、これらの１種又は２種以上を用いることができる。
【００４６】
低級アルコールとしては、例えば、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、イソブチルアルコール、ｔ－ブチルアルコール等が挙げられ、これらの１種又は２種以上を用いることができる。
【００４７】
多価アルコールとしては、例えば、２価のアルコール（例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、１，３－ブチレングリコール、１，２－ヘキサンジオール等）；３価のアルコール（例えば、グリセリン、トリメチロールプロパン等）；４価アルコール（例えば、１，２，６－ヘキサントリオール等のペンタエリスリトール等）；５価アルコール（例えば、キシリトール等）；６価アルコール（例えば、ソルビトール、マンニトール等）；多価アルコール重合体（例えば、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、テトラエチレングリコール、ジグリセリン、ポリエチレングリコール、トリグリセリン、テトラグリセリン、ポリグリセリン等）；２価のアルコールアルキルエーテル類（例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノ２－メチルヘキシルエーテル、エチレングリコールイソアミルエーテル、エチレングリコールベンジルエーテル、エチレングリコールイソプロピルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル等）；２価アルコールアルキルエーテル類（例えば、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールブチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールイソプロピルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールエチルエーテル、ジプロピレングリコールブチルエーテル等）；２価アルコールエーテルエステル（例えば、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、エチレングリコールジアジベート、エチレングリコールジサクシネート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノフェニルエーテルアセテート等）；糖アルコール（例えば、ソルビトール、マルチトール、マルトトリオース、マンニトール、ショ糖、エリトリトール、グルコース、フルクトース、デンプン分解糖、マルトース、キシリトース、デンプン分解糖還元アルコール等）；グリソリッド；テトラハイドロフルフリルアルコール；ＰＯＥ－テトラハイドロフルフリルアルコール；ＰＯＰ－ブチルエーテル；ＰＯＰ・ＰＯＥ－ブチルエーテル；トリポリオキシプロピレングリセリンエーテル；ＰＯＰ－グリセリンエーテル；ＰＯＰ－グリセリンエーテルリン酸；ＰＯＰ・ＰＯＥ－ペンタンエリスリトールエー

テル；ポリグリセリン等が挙げられ、これらの１種又は２種以上を用いることができる。
【００４８】
単糖としては、例えば、三炭糖（例えば、Ｄ－グリセリルアルデヒド、ジヒドロキシアセトン等）；四炭糖（例えば、Ｄ－エリトロース、Ｄ－エリトルロース、Ｄ－トレオース、エリスリトール等）；五炭糖（例えば、Ｌ－アラビノース、Ｄ－キシロース、Ｌ－リキソース、Ｄ－アラビノース、Ｄ－リボース、Ｄ－リブロース、Ｄ－キシルロース、Ｌ－キシルロース等）；六炭糖（例えば、Ｄ－グルコース、Ｄ－タロース、Ｄ－ブシコース、Ｄ－ガラクトース、Ｄ－フルクトース、Ｌ－ガラクトース、Ｌ－マンノース、Ｄ－タガトース等）；七炭糖（例えば、アルドヘプトース、ヘプロース等）；八炭糖（例えば、オクツロース等）；デオキシ糖（例えば、２－デオキシ－Ｄ－リボース、６－デオキシ－Ｌ－ガラクトース、６－デオキシ－Ｌ－マンノース等）；アミノ糖（例えば、Ｄ－グルコサミン、Ｄ－ガラクトサミン、シアル酸、アミノウロン酸、ムラミン酸等）；ウロン酸（例えば、Ｄ－グルクロン酸、Ｄ－マンヌロン酸、Ｌ－グルロン酸、Ｄ－ガラクツロン酸、Ｌ－イズロン酸等）等が挙げられ、これらの１種又は２種以上を用いることができる。
【００４９】
オリゴ糖としては、例えば、ショ糖、ウンベリフェロース、ラクトース、プランテオース、イソリクノース類、α，α－トレハロース、ラフィノース、リクノース類、ウンビリシン、スタキオースベルバスコース類等が挙げられ、これらの１種又は２種以上を用いることができる。
【００５０】
多糖としては、例えば、セルロース、クインスシード、コンドロイチン硫酸、デンプン、ガラクタン、デルマタン硫酸、グリコーゲン、アラビアガム、ヘパラン硫酸、ヒアルロン酸、トラガントガム、ケラタン硫酸、コンドロイチン、キサンタンガム、ムコイチン硫酸、グアガム、デキストラン、ケラト硫酸、ローカストビンガム、サクシノグルカン、カロニン酸等が挙げられ、これらの１種又は２種以上を用いることができる。
【００５１】
アミノ酸としては、例えば、中性アミノ酸（例えば、スレオニン、システイン等）；塩基性アミノ酸（例えば、ヒドロキシリジン等）等が挙げられる。また、アミノ酸誘導体として、例えば、アシルサルコシンナトリウム（ラウロイルサルコシンナトリウム）、アシルグルタミン酸塩、アシルβ－アラニンナトリウム、グルタチオン、ピロリドンカルボン酸等が挙げられ、これらの１種又は２種以上を用いることができる。
【００５２】
有機アミンとしては、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モルホリン、トリイソプロパノールアミン、２－アミノ－２－メチル－１，３－プロパンジオール、２－アミノ－２－メチル－１－プロパノール等が挙げられ、これらの１種又は２種以上を用いることができる。
【００５３】
ｐＨ調整剤としては、例えば、乳酸－乳酸ナトリウム、クエン酸－クエン酸ナトリウム、コハク酸－コハク酸ナトリウム等の緩衝剤等が挙げられ、これらの１種又は２種以上を用いることができる。
【００５４】
ビタミンとしては、例えば、ビタミンＡ、Ｂ１、Ｂ２、Ｂ６、Ｃ、Ｅ及びその誘導体、パントテン酸及びその誘導体、ビオチン等が挙げられ、これらの１種又は２種以上を用いることができる。
【００５５】
紫外線防御成分としては、粉体顔料、金属粉末顔料等の無機系の紫外線防御成分及びこれらの表面処理品や、有機系の紫外線防御成分を用いることができ、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウム、低次酸化チタン、鉄ドーピング酸化チタンなどの金属酸化物、水酸化鉄などの金属水酸化物、板状酸化鉄、アルミニウムフレークなどの金属フレーク類、炭化珪素などのセラミック類およびこれらのフッ素化合物処理、シリコーン処理、シ

リコーン樹脂処理、ペンダント処理、シランカップリング剤処理、チタンカップリング剤処理、シラン処理、油剤処理、Ｎ－アシル化リジン処理、ポリアクリル酸処理、金属石鹸処理、アクリル樹脂処理、金属酸化物処理品等や、サリチル酸系、パラアミノ安息香酸系、ベンゾフェノン系、ケイ皮酸系、ベンゾイルメタン系、２－シアノ－３，３－ジフェニルプロパ－２－エン酸２－エチルヘキシルエステル、ジメトキシベンジリデンジオキソイミダゾリジンプロピオン酸２－エチルヘキシル、１－（３，４－ジメトキシフェニル）－４，４－ジメチル－１，３－ペンタンジオン、シノキサート、メチル－Ｏ－アミノベンゾエート、２－エチルヘキシル－２－シアノ－３，３－ジフェニルアクリレート、３－（４－メチルベンジリデン）カンフル、オクチルトリアゾン、４－（３，４－ジメトキシフェニルメチレン）－２，５－ジオキソ－１－イミダゾリジンプロピオン酸２－エチルヘキシル、これらの高分子誘導体等が挙げられ、これらの１種又は２種以上を用いることができる。

【００５６】

酸化防止剤としては、例えば、トコフェロール類、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、没食子酸エステル類等が挙げられ、これらの１種又は２種以上を用いることができる。

【００５７】

増粘剤としては、例えば、キサンタンガム、カラギーナン、ハイメトキシルペクチン、ローメトキシルペクチン、グアガム、アラビアゴム、結晶セルロース、アラビノガラクタン、カラヤガム、トラガカントガム、アルギン酸、アルブミン、カゼイン、カードラン、βグルカン、βグルカン誘導体、ジェランガム、デキストラン、α－グルコース及びα－グルコースの誘導体、セルロース又はその誘導体、ケラチン及びコラーゲン又はそれらの誘導体、アルギン酸カルシウム、プルラン、寒天、ゼラチン、タマリンド種子多糖類、カルボマー、塩化ジメチルジアリルアンモニウム・アクリルアミド共重合体、塩化ジメチルジアリルアンモニウムヘクトライト、アクリルアミド・アクリル酸・塩化ジメチルジアリルアンモニウム共重合体、ジブチルエチルヘキサノイルグルタミド等が挙げられ、これらの１種又は２種以上を用いることができる。

【００５８】

界面活性剤としては、例えば、カチオン性界面活性剤（例えば、塩化ラウリルトリメチルアンモニウム、塩化セチルトリメチルアンモニウム、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化アルキルトリメチルアンモニウム、塩化ジステアリルジメチルアンモニウム、ステアリルトリメチルアンモニウムサッカリン、セチルトリメチルアンモニウムサッカリン、メチル硫酸ベヘニルトリメチルアンモニウム、ベヘニルジメチルアミン、ベヘニン酸ジエチルアミノエチルアミド、ベヘニン酸ジメチルアミノプロピルアミド、ベヘニン酸ジメチルアミノエチルアミド、ステアリルジメチルアミン、パルミトキシプロピルジメチルアミン、ステアロキシプロピルジメチルアミン等）；アニオン性界面活性剤（例えば、アルキルエーテル硫酸塩、アルキル硫酸塩、アルキルエーテル硫酸エステル塩、アルケニルエーテル硫酸塩、アルケニル硫酸塩、オレフィンスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩、飽和又は不飽和脂肪酸塩、アルキル又はアルケニルエーテルカルボン酸塩、α－スルホン脂肪酸塩、Ｎ－アシルアミノ酸型界面活性剤、リン酸モノ又はジエステル型界面活性剤、スルホコハク酸エステル、Ｎ－アルキロイルメチルタウリン塩、及びこれらの誘導体等）；両性界面活性剤（例えば、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチル酢酸ベタイン、ラウリルジメチルアミノ酸ベタイン、２－アルキル－Ｎ－カルボキシメチル－Ｎ－ヒドロキシメチルイミダゾリニウムベタイン、ラウリルヒドロキシスルホベタイン、ラウロイルアミドエチルヒドロキシエチルカルボキシメチルベタイン、ヒドロキシプロピルリン酸の金属塩等のベタイン型両性界面活性剤、β－ラウリルアミノプロピオン酸の金属塩等のアミノ酸型両性界面活性剤、硫酸エステル型両性界面活性剤及びスルホン酸型両性界面活性剤等）；ノニオン性界面活性剤（例えば、ＰＯＥセチルエーテル（セテス）、ＰＯＥステアリルエーテル（ステアレス）、ＰＯＥベヘニルエーテル、ＰＯＥオレイルエーテル（オレス）、ＰＯＥラウリルエーテル（ラウレス）、ＰＯＥオクチルドデシルエーテル、ＰＯＥヘ

キシルデシルエーテル、ＰＯＥイソステアリルエーテル、ＰＯＥノニルフェニルエーテル、ＰＯＥオクチルフェニルエーテル、ＰＯＥポリオキシプロピレンセチルエーテル、ＰＯＥポリオキシプロピレンデシルテトラデシルエーテル、モノオレイン酸ＰＯＥソルビタン、モノステアリン酸ＰＯＥソルビタン、モノパルミチン酸ＰＯＥソルビタン、モノラウリン酸ＰＯＥソルビタン、トリオレイン酸ＰＯＥソルビタン、モノステアリン酸ＰＯＥグリセリン、モノミリスチン酸ＰＯＥグリセリン、テトラオレイン酸ＰＯＥソルビット、ヘキサステアリン酸ＰＯＥソルビット、モノラウリン酸ＰＯＥソルビット、ＰＯＥソルビットミツロウ、モノオレイン酸ポリエチレングリコール、モノステアリン酸ポリエチレングリコール、モノラウリン酸ポリエチレングリコール、親油型モノオレイン酸グリセリン、親油型モノステアリン酸グリセリン、自己乳化型モノステアリン酸グリセリン、モノオレイン酸ソルビタン、セスキオレイン酸ソルビタン、トリオレイン酸ソルビタン、モノステアリン酸ソルビタン、モノパルミチン酸ソルビタン、モノラウリン酸ソルビタン、ショ糖脂肪酸エステル、モノラウリン酸デカグリセリル、モノステアリン酸デカグリセリル、モノオレイン酸デカグリセリル、モノミリスチン酸デカグリセリル、アルキルグルコシド、ＰＯＥメチルグルコシド、ＰＯＥジオレイン酸メチルグルコシド等）等が挙げられ、これらの１種又は２種以上を用いることができる。

【００５９】

その他の配合可能成分としては、例えば、防腐剤（メチルパラベン、エチルパラベン、ブチルパラベン、フェノキシエタノール等）；消炎剤（例えば、グリチルリチン酸誘導体、グリチルレチン酸誘導体、サリチル酸誘導体、ヒノキチオール、酸化亜鉛、アラントイン等）；美白剤（例えば、ユキノシタ抽出物、アルブチン等）；各種抽出物（例えば、オウバク、オウレン、シコン、シャクヤク、センブリ、バーチ、セージ、ビワ、ニンジン、アロエ、ゼニアオイ、アイリス、ブドウ、ヨクイニン、ヘチマ、ユリ、サフラン、センキュウ、ショウキュウ、オトギリソウ、オノニス、ニンニク、トウガラシ、チンピ、トウキ、海藻等）；賦活剤（例えば、ローヤルゼリー、感光素、コレステロール誘導体等）；血行促進剤（例えば、ニコチン酸ベンジルエステル、ニコチン酸β－ブトキシエチルエステル、カプサイシン、ジンゲロン、カンタリスチンキ、イクタモール、タンニン酸、α－ボルネオール、ニコチン酸トコフェロール、イノシトールヘキサニコチネート、シクランデレート、シンナリジン、トラゾリン、アセチルコリン、ベラパミル、セファランチン、γ－オリザノール等）；抗脂漏剤（例えば、硫黄、チアントール等）；抗炎症剤（例えば、トラネキサム酸、チオタウリン、ヒポタウリン等）等が挙げられ、これらの１種又は２種以上を用いることができる。

【００６０】

本発明の化粧料組成物又は洗浄剤組成物における、高級アルコール、粉末成分、高級脂肪酸、保湿剤、水溶性高分子、金属イオン封鎖剤、低級アルコール、水、多価アルコール、単糖、オリゴ糖、多糖、アミノ酸及びその誘導体、有機アミン、ｐＨ調整剤、ビタミン、紫外線防御成分、酸化防止剤、増粘剤、界面活性剤、その他の配合可能成分（防腐剤、血行促進剤、消炎剤、賦活剤、美白剤、抗脂漏剤、抗炎症剤、各種抽出物及び植物海藻エキス等）を添加する際のそれぞれの含有量は特に限定されず、実施態様や目的に応じて調整すればよいが、例えば、化粧料組成物又は洗浄剤組成物の全質量に対して０．００１～５０．０質量％をそれぞれ添加してもよい。

【実施例】

【００６１】

以下本発明を実施例により、具体的に説明するが、本発明は、これらの例によって何ら限定されるものではなく、また本発明の範囲を逸脱しない範囲で変化させてもよい。尚、以下の実施例等において％は特に記載が無い限り質量基準である。

【００６２】

＜実施例１＞

オートクレーブに３５５２ｇのバイオ由来ｎ－ブタノール、４２４ｇのリン酸三カリウム、４４８ｇの酸化カルシウム、１６０ｇの銅触媒を加えた後、２９０℃で５時間反応さ

せ、さらにろ過及び蒸留することで、バイオ由来ｎ－ブタノールが二量化したバイオ由来分岐１級アルコールであるバイオ由来２－エチルヘキサノール１２４８ｇと、未反応のバイオ由来ｎ－ブタノール１８１２ｇを得た。

【００６３】

続いて、得られたバイオ由来２－エチルヘキサノール１０５１ｇと、触媒として無水塩化第二錫３．５ｇとを別の反応容器へ加え、８０℃に昇温しながらバイオ由来エピクロルヒドリン（Ｓｏｌｖａｙ社製Ｅｐｉｃｅｒｏｌ（登録商標））２４９ｇを加えた後、８０℃で４時間反応させることで、ヒドリン化体５７０ｇを得た。その後、１５０℃で２．０ｋＰａに減圧することで、未反応のバイオ由来２－エチルヘキサノールを除去した。続いて、常圧で４８％水酸化ナトリウム水溶液２３４ｇを加えた後、６０℃で５時間反応させることで、ヒドリン化体を閉環反応により閉環させて、閉環化体４２９ｇを得た。続いて、得られた閉環化体を１３０℃、２．０ｋＰａに減圧することで蒸留した。続いて、常圧で水５８５ｇ、７５％リン酸水溶液１．３ｇを加えた後、１７０℃で０．８ｋＰａにて反応させることで閉環化体を開環させ、バイオ由来２－エチルヘキシルグリセリルエーテル４２３ｇを得た。さらに、１６０℃～２１０℃、１．０ｋＰａにて蒸留し、バイオ由来２－エチルヘキシルグリセリルエーテルＡを得た。

【００６４】

＜実施例２＞

オートクレーブに３７０．５ｇのバイオ由来ｎ－ブタノール、１．１Ｌのｐ－キシレン、３９．８ｇのペンタメチルシクロペンタジエニルイリジウム（III）＝ジクロリド二量体、５５．１ｇの１，７－オクタジエン、２２４．４２ｇのカリウムｔｅｒｔ－ブトキシドを加えた後、１２０℃で４時間反応させ、さらにろ過及び蒸留することで、バイオ由来ｎ－ブタノールが二量化したバイオ由来分岐１級アルコールであるバイオ由来２－エチルヘキサノール２６０ｇを得た。

【００６５】

続いて、得られたバイオ由来２－エチルヘキサノール２５０ｇと、触媒として無水塩化第二錫０．８ｇとを別の反応容器へ加え、８０℃に昇温しながらバイオ由来エピクロルヒドリン（Ｓｏｌｖａｙ社製Ｅｐｉｃｅｒｏｌ（登録商標））５９．２ｇを加えた後、８０℃で４時間反応させることで、ヒドリン化体１３５．６ｇを得た。その後、１５０℃で２．０ｋＰａに減圧することで、未反応のバイオ由来２－エチルヘキサノールを除去した。続いて、常圧で４８％水酸化ナトリウム水溶液５５．７ｇを加えた後、６０℃で５時間反応させることで、ヒドリン化体を閉環反応により閉環させて、閉環化体１０２．１ｇを得た。続いて、得られた閉環化体を１３０℃、２．０ｋＰａに減圧することで蒸留した。続いて、常圧で水１３９．２ｇ、７５％リン酸水溶液０．３ｇを加えた後、１７０℃で０．８ｋＰａにて反応させることで閉環化体を開環させ、バイオ由来２－エチルヘキシルグリセリルエーテル１００．６ｇを得た。さらに、１６０℃～２１０℃、１．０ｋＰａにて蒸留し、バイオ由来２－エチルヘキシルグリセリルエーテルＢを得た。

【００６６】

＜実施例３＞

大気開放系の反応容器に３１００ｇのバイオ由来ｎ－ブタノールと、３９８ｇのヨウ化銅（Ｉ）と、３２７ｇのＴＥＭＰＯと、３４４ｇの１－メチルイミダゾールと、１６Ｌのアセトニトリルを加えた後、２５℃で２４時間反応させ、さらにろ過及び蒸留することで、バイオ由来ｎ－ブチルアルデヒド２１００ｇを得た。続いて、得られたバイオ由来ｎ－ブチルアルデヒド２０００ｇを２Ｌの２ｗｔ％水酸化ナトリウム水溶液と混合し、９０℃で４時間反応させた後に、油水分離して１７２０ｇの油相を得た。得られた油相を蒸留することで、バイオ由来ｎ－ブチルアルデヒドが二量化した１４００ｇのバイオ由来２－エチルヘキセナールを得た。さらに、得られたバイオ由来２－エチルヘキセナールをニッケル系触媒存在下、温度１２０℃、圧力４．０ＭＰａ、２時間かけて水素添加した後に蒸留することで、バイオ由来分岐１級アルコールである１２６０ｇのバイオ由来２－エチルヘキサノールを得た。

【００６７】
続いて、得られたバイオ由来２－エチルヘキサノール１０５１ｇと、触媒として無水塩化第二錫３．５ｇとを別の反応容器へ加え、８０℃に昇温しながらバイオ由来エピクロルヒドリン（Ｓｏｌｖａｙ社製Ｅｐｉｃｅｒｏｌ（登録商標））２４９ｇを加えた後、８０℃で４時間反応させることで、ヒドリン化体を得た。その後、１５０℃で２．０ｋＰａに減圧することで、未反応のバイオ由来２－エチルヘキサノールを除去した。続いて、常圧で４８％水酸化ナトリウム水溶液２３４ｇを加えた後、６０℃で５時間反応させることで、ヒドリン化体を閉環反応により閉環させて、閉環化体を得た。続いて、得られた閉環化体を１３０℃、２．０ｋＰａに減圧することで蒸留した。続いて、常圧で水５８５ｇ、７５％リン酸水溶液１．３ｇを加えた後、１７０℃で０．８ｋＰａにて反応させることで閉環化体を開環させ、バイオ由来２－エチルヘキシルグリセリルエーテル４２３ｇを得た。さらに、１６０℃～２１０℃、１．０ｋＰａにて蒸留し、バイオ由来２－エチルヘキシルグリセリルエーテルＣを得た。

【００６８】
＜比較例１＞
実施例１において、バイオ由来２－エチルヘキサノールの代わりに、オキソ法を用いて石油原料由来のプロピレンからｎ－ブチルアルデヒドを製造した後にｎ－ブチルアルデヒドのアルドール縮合と水素添加を経て製造した石油原料由来２－エチルヘキサノール１０５１ｇを用いたこと以外は同様の方法により、石油原料由来２－エチルヘキシルグリセリルエーテルＤを得た。

【００６９】
＜脱臭性評価＞
実施例１～３及び比較例１で製造した２－エチルヘキシルグリセリルエーテルについて、それぞれ製造直後の脱臭性を評価した。具体的には、試験官７名がそれぞれ製造した２－エチルヘキシルグリセリルエーテルの臭気を確認し、完全に無臭である（臭気が抑制されている）と感じたものを１０点、強い臭気があると感じたものを１点として１～１０点の１０段階で採点し、各試験官の採点結果の合計点数を算出し、合計点数が６０点以上であれば評価◎、４５点以上６０点未満であれば評価○、４５点未満であれば評価×として、脱臭性を評価した。評価結果を表１に示す。

【００７０】
【表１】

		脱臭性評価
実施例１	バイオ由来２－エチルヘキシルグリセリルエーテルＡ	◎
実施例２	バイオ由来２－エチルヘキシルグリセリルエーテルＢ	◎
実施例３	バイオ由来２－エチルヘキシルグリセリルエーテルＣ	◎
比較例１	石油原料由来２－エチルヘキシルグリセリルエーテルＤ	×

【００７１】
本発明によれば、バイオ由来原料を用いて臭気が抑制されたバイオ由来分岐アルキルグリセリルエーテルを得ることができる。

フロントページの続き

東京都荒川区東尾久七丁目２番３５号 株式会社ＡＤＥＫＡ内
(72)発明者 濱▲崎▼ 壽生
東京都荒川区東尾久七丁目２番３５号 株式会社ＡＤＥＫＡ内

審査官 吉田 早希

(56)参考文献
国際公開第２０２１／２３７２０７（WO，Ａ１）
特表２０１５－５２２５７２（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－２１２１１４（ＪＰ，Ａ）
特開昭５２－０１２１０９（ＪＰ，Ａ）
特開２００７－０８４４６４（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１７／１１０４９３（WO，Ａ１）
国際公開第２０２０／１１６５３４（WO，Ａ１）
特開２０２１－０５９４９７（ＪＰ，Ａ）
Zhanwei XU et al.，“ Electronic and steric factors for enhanced selective synthesis of 2-ethyl-1-hexanol in the Ir-complex-catalyzed Guerbet reaction of 1-butanol ”，Chinese Journal of Catalysis，2021年09月，Vol. 42, No. 9，p.1586-1592，DOI: 10.1016/S1872-2067(20)63772-X
GABRIELS Dries et al.，Review of catalytic systems and thermodynamics for the Guerbet condensation reaction and challenges，Catalysis Science & Technology，2015年，Vol. 5，No. 8，p.3876-3902，DOI: 10.1039/C5CY00359H
MATSU-URA Toyomi et al.，Guerbet Reaction of Primary Alcohols Leading to β-Alkylated Dimer Alcohols Catalyzed by Iridium Com，The Journal of Organic Chemistry，2006年09月21日，Vol. 71，No. 21，p.8306-8308，DOI: 10.1021/jo061400t

(58)調査した分野 (Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０７Ｃ