

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年12月6日 (06.12.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/138847 A1

- (51) 国際特許分類:
B01F 17/42 (2006.01) *B01F 17/52* (2006.01)
A61K 8/04 (2006.01) *C11D 1/722* (2006.01)
A61K 8/86 (2006.01) *C11D 3/37* (2006.01)
A61Q 19/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/059855
- (22) 国際出願日: 2007年5月14日 (14.05.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
 特願2006-146269 2006年5月26日 (26.05.2006) JP
 特願2006-146268 2006年5月26日 (26.05.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社資生堂 (SHISEIDO COMPANY LTD.) [JP/JP]; 〒1048010 東京都中央区銀座7丁目5番5号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松下裕史 (MATSUSHITA, Yuji) [JP/JP]; 〒2248558 神奈川県横浜市都筑区早渕2丁目2番1号 株式会社資生堂リサーチセンター (新横浜) 内 Kanagawa (JP). 大森隆司 (OHMORI, Takashi) [JP/JP]; 〒2248558 神奈川県横浜市都筑区早渕2丁目2番1号 株式会社資生堂リサーチセンター (新横浜) 内 Kanagawa (JP). 野田章 (NODA, Akira) [JP/JP]; 〒2248558 神奈川県横浜市都筑区早渕2丁目2番1号 株式会社資生堂リサーチセンター (新横浜) 内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 岩橋 祐司 (IWAHASHI, Yuji); 〒2210045 神奈川県横浜市神奈川区神奈川2-18-16 Kanagawa (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
 — 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SURFACTANT AND COMPOSITION CONTAINING THE SAME

(54) 発明の名称: 界面活性剤及びこれを含有する組成物

(57) Abstract: A surfactant excelling in emulsification stability and sensation in use; and a novel surfactant excelling in detergency and sensation in use and being usable as a detergent of low skin irritation. There is provided a surfactant characterized by consisting of any of the compounds of the general formula: Y-O-(EO)_l-(AO)_m-(EO)_n-X (1) wherein AO is a C₃-C₄ oxyalkylene group; m is an AO average addition molar quantity (no. of moles) and satisfies 5 ≤ m ≤ 100; EO is an oxyethylene group; each of l and n is an EO average addition molar quantity (no. of moles) and satisfies 0 ≤ l ≤ 4 and 0 ≤ n ≤ 4; and either X or Y or both represent a functional group of the formula -SO₃M, -COOM, -HPO₃M, -(CH₂)_q-SO₃M or -(CH₂)_q-COOM in which M is hydrogen or a monovalent inorganic or organic cation and q is the number of carbon atoms of linkage alkylene group and satisfies 1 ≤ q ≤ 4, provided that when either X or Y is the above functional group, the other one may be hydrogen, methyl or ethyl.

(57) 要約: 乳化安定性及び使用感触に優れた乳化剤、洗浄力及び使用感触に優れ、且つ皮膚刺激性の低い洗浄剤として使用できる新規な界面活性剤を提供する。下記一般式(1)で示される化合物からなることを特徴とする界面活性剤。 Y-O-(EO)_l-(AO)_m-(EO)_n-X (1) (式中、AOは炭素数3~4のオキシアルキレン基、mはAOの平均付加モル数で5 ≤ m ≤ 100である。EOはオキシエチレン基、l、nはEOの平均付加モル数で0 ≤ l ≤ 4、0 ≤ n ≤ 4である。X及びYは、いずれか1つ又は両方が-SO₃M、-COOM、-HPO₃M、-(CH₂)_q-SO₃M、又は-(CH₂)_q-COOMで示される官能基であり、Mは水素又は1価の無機又は有機陽イオン、qは連結アルキレン基の炭素数で1 ≤ q ≤ 4である。X及びYのいずれかが前記官能基である場合、他の1つは水素、メチル基、又はエチル基でもよい。)

WO 2007/138847 A1

明 細 書

界面活性剤及びこれを含む組成物

関連出願

- [0001] 本出願は、2006年05月26日付け出願の日本国特許出願2006-146268号、及び2006年05月26日付け出願の日本国特許出願2006-146269号の優先権を主張しており、ここに折り込まれるものである。

技術分野

- [0002] 本発明は、界面活性剤及びこれを含む組成物、特に乳化安定性及び使用感触に優れた乳化剤、及び洗浄力及び使用感触に優れ、且つ皮膚刺激性の低い洗浄剤として使用可能な新規な界面活性剤の開発に関する。

背景技術

- [0003] 従来、クリームや乳液等の乳化系の皮膚外用剤においては、乳化剤として、また、シャンプーやボディシャンプー等の洗浄料組成物においては、洗浄剤として、それぞれ界面活性剤が配合されている。界面活性剤は分子中に親水基と疎水基をもっており、その組み合わせにより種類も多く、用途に応じて様々な活用がなされている。界面活性剤を親水基に着目して分類すると、水に溶解したときにイオンに解離するイオン性界面活性剤と、イオンに解離しない非イオン性界面活性剤に分けられる。このうち、イオン性界面活性剤は、解離するときの電荷により、陰イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、両性界面活性剤に分類できる。一方、疎水基に着目すると直鎖あるいは分岐鎖の炭化水素系やフッ素系、シリコーン系などが挙げられるが、一般的に多く用いられるのは炭化水素系の界面活性剤である。

- [0004] 炭化水素系の陰イオン性界面活性剤は、優れた起泡性や洗浄力、分散力、乳化力を示す一方で、クラフト点が高いものが多く、それ以下の温度では十分に性能を発現できないという課題があった。さらに炭化水素系の陰イオン性界面活性剤の中で、最も汎用されている硫酸塩型界面活性剤は起泡性が高いものの皮膚や目に対する刺激性を示す場合がある。その作用を緩和にするため、炭化水素基と陰イオン性基の間にポリオキシエチレン基を挿入したアルキルエーテル系の陰イオン性界面活性

剤も用いられるが、上記の課題を十分に解決するまでには至っていない。また、皮膚や目に対する刺激を少なくするために、高分子量化する手段や、両性界面活性剤と組み合わせて用いる手段が一般的に知られている。しかし、この場合、界面活性剤としての能力や、使用感触が低下してしまう場合があった。その他に、カルボン酸塩型界面活性剤が知られているものの、洗浄性や使用感触が劣るといった問題点があった。

- [0005] 一方で、従来、疎水部をポリオキシアルキレン基とする高分子量タイプの非イオン性界面活性剤が知られている。例えば、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのトリブロック共重合体であるプルロニック系界面活性剤は、低刺激性、低毒性の特長を有していることから汎用されているが、機能を発現するには大量に配合する必要があり、使用感触としてべたつき感を生じてしまうという問題点があった。

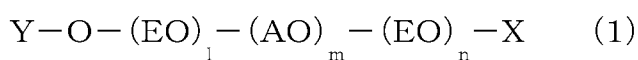
発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明は前述の課題に鑑みて行われたものであり、すなわち、本発明の目的は、乳化安定性及び使用感触に優れた乳化剤、さらには洗浄力及び使用感触に優れ、且つ皮膚刺激性の低い洗浄剤として使用することのできる新規な界面活性剤を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明者らは、上述の課題に鑑み鋭意研究を重ねた結果、疎水性のポリオキシアルキレン基を有する化合物の末端に、例えば、アルキルスルホン酸基や硫酸エステル基のような陰イオン性の官能基を導入することにより得られた化合物が、乳化安定性及び使用感触に優れた乳化剤として用いることができることを見出した。また、以上のようにして得られた化合物が、洗浄力及び使用感触に優れ、且つ皮膚刺激性の低い洗浄剤として用いることができることを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0008] すなわち、本発明にかかる界面活性剤は、下記一般式(1)で示される化合物からなることを特徴とするものである。



(式中、AOは炭素数3~4のオキシアルキレン基を示し、mはオキシアルキレン基の平均付加モル数で、 $5 \leq m \leq 100$ である。EOはオキシエチレン基を示し、l, nはオキ

シエチレン基の平均付加モル数で、 $0 \leq l \leq 4$ 、 $0 \leq n \leq 4$ である。X及びYは、そのいずれか1つ又は両方が $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{HPO}_3\text{M}$ 、 $-(\text{CH}_2)_q-\text{SO}_3\text{M}$ 、又は $-(\text{CH}_2)_q-\text{COOM}$ で示されるいずれかの官能基であり、Mは水素又は1価の無機又は有機陽イオン、qは連結アルキレン基の炭素数で $1 \leq q \leq 4$ である。X及びYのいずれか1つが前記官能基である場合、他の1つは水素、メチル基、又はエチル基であってもよい。）

[0009] また、本発明にかかる乳化剤は、前記界面活性剤からなることを特徴とするものである。

また、本発明にかかる皮膚外用剤組成物は、前記乳化剤を1種又は2種以上含有することを特徴とするものである。また、前記皮膚外用剤組成物において、前記乳化剤を0.001～10質量%含有することが好適である。

[0010] また、本発明にかかる洗浄剤は、前記界面活性剤からなることを特徴とするものである。

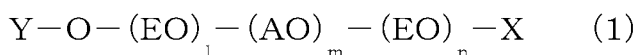
また、本発明にかかる洗浄料組成物は、前記洗浄剤を1種又は2種以上含有することを特徴とするものである。また、前記洗浄料組成物において、前記洗浄剤を0.1～60質量%含有することが好適である。

発明の効果

[0011] 本発明にかかる界面活性剤は、乳化剤及び洗浄剤として使用することができる。本発明にかかる界面活性剤を乳化剤として使用した場合、乳化安定性及び使用感触に優れている。また、本発明にかかる界面活性剤を洗浄剤として使用した場合、洗浄力及び使用感触に優れ、さらに皮膚刺激性の低いものである

[0012] 以下、本発明の好適な実施形態について説明する。

本発明にかかる界面活性剤は、下記一般式(1)で示される化合物からなるものである。



[0013] AOは、炭素数3～4のオキシアルキレン基であり、本発明の化合物において疎水性部位となる。AOとしては、例えば、オキシプロピレン基、オキシイソプロピレン基、オキシブチレン基、オキシイソブチレン基、オキシテブチレン基等が挙げられる。炭素

数3~4のオキシアルキレン基を化合物中に2種以上有する共重合体の形態であってもよく、この場合、異なるオキシアルキレン基の重合形態は、ブロック状でもランダム状でもよい。なお、AOが炭素数5以上のオキシアルキレン基である場合、純度の高い誘導体を得ることが困難となる。AOの平均付加モル数であるmは5~100であり、好ましくは10~50である。mが5未満の場合、疎水性が低くなり十分な界面活性を示さず、100を超えると、製造が困難となる。また、AOとしては、より強い疎水性を付与することのできる炭素数4のオキシアルキレン基の割合が高いことが乳化安定性、洗浄性の点から特に好ましい。AOの合計に対する炭素数4のオキシアルキレン基の割合は、好ましくは50質量%以上であり、さらに好ましくは90質量%以上である。

[0014] EOは、炭素数2のオキシエチレン基である。本発明の化合物においては、前記オキシアルキレン基とともにオキシエチレン基を付加した共重合体であってもよく、オキシエチレン基の平均付加モル数であるl, nは0~4である。オキシエチレン基の割合が高くなりすぎると、疎水性が弱まり、十分な界面活性を発現できなくなる。炭素数3~4のオキシアルキレン基とオキシエチレン基の合計に対する炭素数3~4のオキシアルキレン基の割合は、50質量%以上であり、さらに好ましくは90質量%以上である。

[0015] X及びYは、そのいずれか1つ又は両方が、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{HPO}_3\text{M}$ 、 $-(\text{CH}_2)_q-\text{SO}_3\text{M}$ 、又は $-(\text{CH}_2)_q-\text{COOM}$ で示されるいずれかの親水性の陰イオン性置換基である。ここで、Mは水素、又は1価の無機又は有機陽イオンである。1価の無機陽イオンとしては、例えば、ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン等が挙げられ、また、1価の有機陽イオンとしては、例えば、アンモニウムイオン、モノエタノールアンモニウムイオン、トリエタノールアンモニウムイオン等が挙げられる。また、qは連結アルキレン基の炭素数で $1 \leq q \leq 4$ を示す。

[0016] X及びYは、両者ともに前記陰イオン性置換基であってもよく、あるいはいずれか1つが前記陰イオン性置換基である場合には、他の1つが水素、メチル基、又はエチル基であってもよい。例えば、両末端が水素であるオキシアルキレン化合物の末端に $-\text{SO}_3\text{Na}$ を置換する場合、両末端置換化合物では、X及びYの両者が $-\text{SO}_3\text{Na}$ となり、片末端置換化合物では、X(又はY)が $-\text{SO}_3\text{Na}$ 、Y(又はX)が水素となる。な

お、本発明の界面活性剤としては、両末端置換化合物と片末端化合物の混合物として用いても構わない。

[0017] また、炭素数3~4のオキシアルキレン基の平均付加モル数であるm、及びX、Yの種類を変化させることにより、化合物の親水性-疎水性のバランスを調整することができ、具体的な用途に応じて適宜変更することが可能である。

[0018] 本発明にかかる界面活性剤は、公知の方法で製造することができる。製造方法としては、例えば、前記AOからなる(又は前記EOをともに含む)ポリオキシアルキレン体に前記陰イオン性置換基を導入する方法、あるいは陰イオン性置換基を有するアルキレンオキサイド又はアルキレングリコールに、他のアルキレンオキサイド又はアルキレングリコールを付加重合する方法が挙げられる。

[0019] 原料として用いられるポリオキシアルキレン体は、特に限定されるものではないが、例えば、プロピレンオキサイド、プロピレングリコール、ブチレンオキサイド、ブチレングリコール等を用いて、単独重合あるいは2種以上の共重合を行なうことにより得られる。また、ポリオキシアルキレン体としては、市販品を用いてもよく、例えば、商品名ユニオール(日本油脂社製)、又はニューポール(三洋化成社製)として入手することができる。なお、必要であれば、ポリオキシアルキレン体を、アルカリ触媒存在下でアルキル(アルケニルハライド)等と反応させて、オキシアルキレン基末端をアルキル(アルケニル)エーテル化してもよい。アルキル(アルケニル)ハライドの例としては、塩化メチル、塩化エチル、塩化プロピル、塩化ブチル、塩化ビニル、塩化アリル、臭化メチル、臭化エチル、ヨウ化メチル、ヨウ化エチル等が挙げられる。アルキルハライドの仕込み量は、反応する水酸基数に対して、100~400モル%で行なうことが一般的である。

[0020] ポリオキシアルキレン体への陰イオン性置換基の導入方法としては、脂肪族アルコールへの陰イオン性置換基の導入方法(炭化水素系陰イオン界面活性剤の製造方法として広く知られている)に準じて行なうことができる。陰イオン性置換基として、 $-SO_3M$ を導入した置換化合物は、例えば、ポリオキシアルキレン体を、クロロスルホン酸、無水硫酸、発煙硫酸、スルファミン酸等により硫酸化することで得られる。 $-COOM$ 置換化合物は、例えば、ポリオキシアルキレン体を、塩基性条件下、モノクロロ酸ナトリウムと反応させることにより得られる。 $-HPO_3M$ 置換化合物は、例えば、ポリ

オキシアルキレン体を、無水リン酸、ポリリン酸、オキシ塩化リン酸などを用いてリン酸エステル化することで得られる。 $-(CH_2)_q-SO_3M$ 置換化合物は、例えば、ポリオキシアルキレン体を、1, 3-プロパンサルトンと塩基性条件下で反応させることにより得られる。 $-(CH_2)_q-COOM$ 置換化合物は、例えば、ポリオキシアルキレン体を、塩基性条件下、モノクロロ酢酸ナトリウムと反応させることにより得られる。

[0021] また、ポリオキシアルキレン体へと陰イオン性置換基を導入する際には、反応条件により、ポリオキシアルキレン体の片末端のみに陰イオン性置換基が付加したもの、両末端に付加したもの、あるいは両者の混合物が製造されることがあるが、必要に応じて精製工程を行なうことにより、これらの単独物、あるいは混合物として用いることが可能である。

[0022] 以上のようにして製造される本発明の界面活性剤を乳化剤として用いることにより、乳化安定性、使用感触に優れた皮膚外用剤組成物を得ることができる。本発明にかかる皮膚外用剤組成物において、乳化剤の配合量は、0.001~10質量%、特に0.01~5重量%であることが好ましい。乳化剤が0.001質量%未満では、乳化剤としての効果を発現することができず、10質量%を超えて配合しても、それ以上の効果が期待されず、また、乳化剤由来のべたつき感も生じてしまう。

[0023] なお、本発明にかかる皮膚外用剤組成物においては、本発明の効果を損なわない範囲内で、各種の成分、例えば、粉末成分、液体油脂、固体油脂、ロウ、炭化水素、高級脂肪酸、高級アルコール、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、非イオン界面活性剤、保湿剤、水溶性高分子、増粘剤、金属イオン封鎖剤、低級アルコール、多価アルコール、糖、アミノ酸、有機アミン、高分子エマルジョン、色素、pH調整剤、皮膚栄養剤、ビタミン、防腐剤、酸化防止剤、酸化防止助剤、香料、水等を必要に応じて適宜配合し、目的とする剤型に応じて、常法により製造することができる。また、本発明にかかる皮膚外用剤組成物中には、本発明の乳化剤とともに他の乳化剤(界面活性剤)を併用しても構わない。

[0024] また、本発明の界面活性剤を洗浄剤として用いることにより、洗浄力、使用感触に優れ、且つ皮膚刺激性の低い洗浄料組成物を得ることができる。本発明にかかる洗浄料組成物において、洗浄剤の配合量は、0.1~60質量%、特に1~30質量%で

あることが好ましい。洗浄剤が0.1質量%未満では、洗浄剤としての効果を発現することができず、60質量%を超えて配合してもそれ以上の効果が期待されず、また洗浄剤由来のべたつき感も生じてしまう。

- [0025] なお、本発明にかかる洗浄料組成物においては、本発明の効果を損なわない範囲内で、各種の成分、例えば、粉末成分、液体油脂、固体油脂、ロウ、炭化水素、高級脂肪酸、高級アルコール、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、非イオン界面活性剤、保湿剤、水溶性高分子、増粘剤、金属イオン封鎖剤、低級アルコール、多価アルコール、糖、アミノ酸、有機アミン、高分子エマルジョン、色素、pH調整剤、皮膚栄養剤、ビタミン、防腐剤、酸化防止剤、酸化防止助剤、香料、水等を必要に応じて適宜配合し、目的とする剤型に応じて、常法により製造することができる。また、本発明にかかる洗浄料組成物中には、本発明の洗浄剤とともに他の界面活性剤を併用しても構わない。

実施例 1

- [0026] 以下に本発明の実施例を挙げて、本発明について更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。まず最初に、本発明の界面活性剤の合成方法について示す。

- [0027] 合成例1:ポリオキシブチレン(平均分子量700)プロパンスルホン酸ナトリウム

平均分子量700のポリブチレングリコール(ユニオールPB-700、日本油脂社製)5gに1, 3-プロパンサルトン1.24gを加え、100°Cにて2時間攪拌した。室温に戻し、1N炭酸水素ナトリウム水溶液10mLを加え、さらに15分間攪拌した。溶液にエタノールを加え、析出した塩をろ過除去した後、エタノール/水を減圧留去した。残さをシリカゲルクロマトグラフィー(クロロホルム:メタノール=6:1)にて分離精製して淡黄色液状のポリオキシブチレン(Mw=700)プロパンスルホン酸ナトリウム0.5gを得た。得た目的物の核磁気共鳴スペクトル(NMR)データと赤外分光スペクトル(IR)は下記のとおりであり、目的物であることを確認した。

・ポリオキシブチレン(Mw=700)プロパンスルホン酸ナトリウム

NMR(CD₃OD, δ); 0.8-1.3(m, -CH₃, 27H), 1.4-1.7(m, -CH₂, 16H), 2.0(m, -CH₂, 2H), 2.9(t, -CH₂, 2H), 3.3-3.8(-OCH₂, O

CH, 27H)

[0028] 合成例2:ポリオキシブチレン(平均分子量700)硫酸ナトリウム

平均分子量700のポリブチレングリコール(ユニオールPB-700、日本油脂社製) 20gをクロロホルム30mLに溶解させた。10°Cに保ちながらアルゴンガスを導入した溶液へクロロスルホン酸3.3gを徐々に滴下した。滴下終了後、室温に戻し、15分間攪拌した後、1N炭酸水素ナトリウム水溶液60mLを加えさらに15分間攪拌した。白濁した溶液にメタノールを加え、析出した塩をろ過除去した後、メタノール/水を減圧留去した。残さをシリカゲルクロマトグラフィー(クロロホルム:メタノール=6:1)にて分離精製して無色液状のポリオキシブチレン(Mw=700)片末端硫酸ナトリウム9.5gとポリオキシブチレン(Mw=700)両末端硫酸ナトリウム2.4gを得た。得た目的物の核磁気共鳴スペクトル(NMR)データと赤外分光スペクトル(IR)は下記のとおりであり、目的物であることを確認した。

・ポリオキシブチレン(Mw=700)片末端硫酸ナトリウム

NMR(CD₃OD, δ); 0.8-1.2(m, -CH₃, 27H), 1.3-1.9(m, -CH₂, 16H), 3.2-3.9(-OCH₂, -OCH, 26H), 4.3(m, -OCH, 1H)

IR(neat) 3450, 2970, 2930, 2880, 1460, 1260, 1100cm⁻¹

・ポリオキシブチレン(Mw=700)両末端硫酸ナトリウム

NMR(CD₃OD, δ); 0.8-1.2(m, -CH₃, 27H), 1.3-1.9(m, -CH₂, 16H), 3.2-3.9(-OCH₂, -OCH, 26H), 4.3(m, -OCH, 2H)

IR(neat) 3450, 2970, 2930, 2880, 1460, 1260, 1100cm⁻¹

[0029] 合成例3:ポリオキシブチレン(平均分子量2000)硫酸ナトリウム

平均分子量2000のポリブチレングリコール(ユニオールPB-2000、日本油脂社製) 20gをクロロホルム20mLに溶解させた。10°Cに保ちながらアルゴンガスを導入した溶液へクロロスルホン酸1.4gを徐々に滴下した。滴下終了後、室温に戻し、15分間攪拌した後、1N炭酸水素ナトリウム水溶液30mLを加えさらに15分間攪拌した。白濁した溶液にメタノールを加え、析出した塩をろ過除去した後、メタノール/水を減圧留去した。残さをシリカゲルクロマトグラフィー(クロロホルム:メタノール=10:1)にて分離精製して無色液状のポリオキシブチレン(Mw=2000)片末端硫酸ナトリウム

9. 3gとポリオキシブチレン(Mw=2000)両末端硫酸ナトリウム1.5gを得た。得た目的物の核磁気共鳴スペクトル(NMR)データと赤外分光スペクトル(IR)は下記のとおりであり、目的物であることを確認した。

・ポリオキシブチレン(Mw=2000)片末端硫酸ナトリウム

NMR(CD₃OD, δ); 0.8–1.2(m, –CH₃, 81H), 1.3–1.9(m, –CH₂, 52H), 3.2–3.9(–OCH₂, –OCH, 83H), 4.3(m, –OCH, 1H)

IR(neat) 3470, 2960, 2930, 2880, 1460, 1260, 1100cm⁻¹

・ポリオキシブチレン(Mw=2000)両末端硫酸ナトリウム

NMR(CD₃OD, δ); 0.8–1.2(m, –CH₃, 81H), 1.3–1.9(m, –CH₂, 52H), 3.2–3.9(–OCH₂, –OCH, 83H), 4.3(m, –OCH, 2H)

IR(neat) 3470, 2960, 2930, 2880, 1460, 1260, 1100cm⁻¹

[0030] 合成例4:ポリオキシプロピレン(平均分子量1000)硫酸ナトリウム

平均分子量1000のポリプロピレングリコール(ニューポールPP-1000、三洋化成工業社製)30gをクロロホルム30mLに溶解させた。10℃に保ちながらアルゴンガスを導入した溶液へクロルスルホン酸4.2gを徐々に滴下した。滴下終了後、室温に戻し、15分間攪拌した後、1N炭酸水素ナトリウム水溶液70mLを加えさらに15分間攪拌した。白濁した溶液にメタノールを加え、析出した塩をろ過除去した後、メタノール/水を減圧留去した。残さをシリカゲルクロマトグラフィー(クロロホルム:メタノール=10:1)にて分離精製して無色液状のポリオキシプロピレン(Mw=1000)片末端硫酸ナトリウム9.8gとポリオキシプロピレン(Mw=1000)両末端硫酸ナトリウム2.8gを得た。得た目的物の核磁気共鳴スペクトル(NMR)データと赤外分光スペクトル(IR)は下記のとおりであり、目的物であることを確認した。

・ポリオキシプロピレン(Mw=1000)片末端硫酸ナトリウム

NMR(CD₃OD, δ); 0.9–1.4(m, –CH₃, 39H), 3.5–3.9(–OCH₂, –OCH, 38H), 4.5(m, –OCH, 1H)

IR(neat) 3470, 2960, 2930, 2880, 1460, 1260, 1100cm⁻¹

・ポリオキシプロピレン(Mw=1000)両末端硫酸ナトリウム

NMR(CD₃OD, δ); 0.9–1.4(m, –CH₃, 39H), 3.5–3.9(–OCH₂, –

OCH, 38H), 4.5(m, -OCH, 2H)

IR(neat) 3470, 2960, 2930, 2880, 1460, 1260, 1100cm⁻¹

[0031] 本発明者らは、以上の各合成例に準じて各種のポリオキシアルキレン置換化合物を調整し、下記表1に示す配合組成において、乳化安定性の評価を行った。評価結果を下記表2に示す。なお、各種評価の内容は以下の通りである。

[0032] [表1]

	成分名	配合量 (質量%)
油相成分	スクワラン	1
	ジメチルポリシロキサン (6 c s)	1
水相成分	1,3-ブチレングリコール	10
	キサントガム	0.2
	イオン交換水	86.8
乳化剤	実施例 1-1~1-6, 比較例 1-1~1-3	1

[0033] 「乳化安定性」

表1に示す油相成分、水相成分、及び各種乳化剤を混合し、ホモキサナーにて800Orpmで1分間乳化混合した。乳化30分後の状態、及び室温、-5℃にて3日間静置保存後の状態を肉眼で観察した。評価基準は以下の通りである。

○・・・乳化物が均一で乳白色を呈していた。

△・・・少量の油浮きは見られるものの、乳白色を呈していた。

×・・・固形物がみられた、あるいは水相と油相の分離がみられた。

[0034] [表2]

	乳化剤	30分後	3日後	
		室温	室温	-5℃
実施例 1-1	ポリオキシチレン(Mw=700)プロピレンスルホン酸ナトリウム	○	○	○
実施例 1-2	ポリオキシチレン(Mw=700)酢酸ナトリウム	○	○	○
実施例 1-3	ポリオキシチレン(Mw=700)片末端硫酸ナトリウム	○	○	○
実施例 1-4	ポリオキシチレン(Mw=2000)片末端硫酸ナトリウム	○	○	○
実施例 1-5	ポリオキシチレン(Mw=2000)両末端硫酸ナトリウム	○	○	○
実施例 1-6	ポリオキシプロピレン(Mw=1000)片末端硫酸ナトリウム	○	△	○
比較例 1-1	ドデシル硫酸ナトリウム	○	○	×
比較例 1-2	ラウロイルグルタミン酸ナトリウム	○	○	×
比較例 1-3	ポリオキシプロピレン(Mw=200)片末端硫酸ナトリウム	×	×	×

[0035] 上記表2に示すように、分子量700～2000のポリオキシブチレン又はポリオキシプロピレンに対して、プロピレンスルホン酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、硫酸ナトリウムを置換した化合物を用いた実施例1-1～1-6では、乳化能及び静置安定性、特に低温での乳化安定性において優れていることが認められた。特にポリオキシブチレンを用いた実施例1-1～1-5では、いずれの条件においても優れた乳化安定性が認められ、ポリオキシブチレン体の置換化合物がより好ましいと考えられる。これに対して、乳化剤として広く用いられているドデシル硫酸ナトリウムやラウロイルグルタミン酸ナトリウムを用いた比較例1-1, 1-2では、均一な乳白色の乳化物が調製できるものの、低温での保存により乳化剤が析出し、油分の分離が生じた。また、分子量200のポリオキシプロピレン(オキシプロピレンの平均付加モル数で約3.1)の硫酸エステルを用いた比較例1-3では、乳化混合直後に、油分の分離がみられ、安定な乳化物を調製することができなかった。

[0036] つづいて、本発明者らは、以上の各種のポリオキシアルキレン置換化合物を乳化剤として、下記表3に示す配合組成を用いて、皮膚外用剤としての評価を行った。評価結果を併せて下記表3に示す。なお、各種評価の内容は以下の通りである。

[0037] 3日間、25℃で放置した後の乳化状態を目視観察した。評価基準は以下の通りである。

○…乳化物が均一で乳白色を呈していた。

△…少量の油浮きは見られるものの、乳白色を呈していた。

×…固形物がみられた、あるいは水相と油相の分離がみられた。

[0038] 「使用感(1):塗布後のべたつき感のなさ」

塗布後のべたつき感の有無を専門パネラー10名により実使用試験を実施した。評価基準は以下の通りである。

◎…専門パネラー8名以上が塗布後べたつかないと認めた。

○…専門パネラー6名以上8名未満が塗布後べたつかないと認めた。

△…専門パネラー3名以上6名未満が塗布後べたつかないと認めた。

×…専門パネラー3名未満が塗布後べたつかないと認めた。

[0039] 「使用感(2):塗布後のしっとり感」

塗布後のしっとり感の有無を専門パネラー10名により実使用試験を実施した。評価基準は以下の通りである。

◎…専門パネラー8名以上が、塗布後しっとり感があると認めた。

○…専門パネラー6名以上8名未満が、塗布後しっとり感があると認めた。

△…専門パネラー3名以上6名未満が、塗布後しっとり感があると認めた。

×…専門パネラー3名未満が、塗布後しっとり感があると認めた。

[0040] [表3]

配合成分	実施例				比較例			
	1-7	1-8	1-9	1-10	1-4	1-5	1-6	1-7
ポリオキシブチレン(Mw=700)片末端硫酸ナトリウム	2	—	—	5	—	—	—	12
ポリオキシブチレン(Mw=2000)片末端硫酸ナトリウム	—	2	—	—	—	—	—	—
ポリオキシブチレン(Mw=2000)両末端硫酸ナトリウム	—	—	2	—	—	—	—	—
ドデシル硫酸ナトリウム	—	—	—	—	2	—	—	—
ラウロイルグルタミン酸ナトリウム	—	—	—	—	—	2	—	—
ポリオキシプロピレン(Mw=200)片末端硫酸ナトリウム	—	—	—	—	—	—	2	—
1,3-ブチレングリコール	5	5	5	5	5	5	5	5
グリセリン	5	5	5	5	5	5	5	5
流動パラフィン	3	3	3	3	3	3	3	3
オクタ酸セチル	4	4	4	4	4	4	4	4
ステアシルアルコール	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
キサンタンガム	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
防腐剤	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量
精製水	残余	残余	残余	残余	残余	残余	残余	残余
乳化安定性	○	○	○	○	○	○	×	○
使用感(1)べたつき感のなさ	◎	◎	◎	◎	×	△	○	△
使用感(2)しっとり感	◎	◎	◎	◎	○	△	△	◎

[0041] 上記表3に示すように、本発明の乳化剤を配合した実施例1-7~1-10の皮膚外用剤は、乳化安定性に加えて、べたつき感のなさやしっとり感も認められ、使用感触の点で優れていた。これに対して、ドデシル硫酸ナトリウムを配合した比較例1-4においては、しっとり感を感じるものの、べたつき感が生じてしまった。また、ラウロイルグルタミン酸ナトリウムを配合した比較例1-5においても、乳化物の安定性は高いものの使用感触の点で十分でなかった。また、分子量200のポリオキシプロピレン(オキシプロピレンの平均付加モル数で約3.1)の硫酸エステルを配合した比較例1-6では、特に乳化安定性の点で劣っていた。さらに、本発明のポリオキシブチレン(Mw=700)片末端硫酸ナトリウムを12%配合した比較例1-7では、乳化安定性やしっとり感には優れているものの、配合量が多すぎてしまい、ややべたつき感が認められ

た。

[0042] 以下に本発明の皮膚外用剤組成物の処方例を挙げるが、本発明の技術範囲はこれらにより限定されるものではない。なお、得られた組成物はすべて、乳化安定性及び使用感触に優れているものであった。

[0043] 実施例1-11 乳液

(配合成分)	(質量%)
ジメチルポリシロキサン	2.0%
ベヘニルアルコール	1.0%
バチルアルコール	0.5%
グリセリン	5.0%
1,3-ブチレングリコール	7.0%
ポリオキシブチレン(Mw=700)プロパンスルホン酸ナトリウム	2.0%
硬化油	3.0%
スクワラン	6.0%
テトラ2-エチルヘキサン酸ペンタエリスリット	2.0%
サクシノグルカン	0.3%
防腐剤	適量
香料	適量
精製水	残余

[0044] 実施例1-12 クリーム

(配合成分)	(質量%)
流動パラフィン	8.0%
ワセリン	3.0%
ジメチルポリシロキサン	2.0%
ステアシルアルコール	3.0%
ベヘニルアルコール	2.0%
グリセリン	5.0%
ジプロピレングリコール	4.0%

テトラ2-エチルヘキサン酸ペンタエリスリット	4.0%
モノイステアリン酸ポリオキシエチレングリセリル	1.0%
モノステアリン酸ポリオキシエチレングリセリン	1.0%
親油型モノステアリン酸グリセリン	2.0%
ポリオキシプロピレン(Mw=2000)片末端硫酸ナトリウム	1.0%
酢酸トコフェロール	0.1%
エデト酸三ナトリウム	0.1%
防腐剤	適量
精製水	残余
香料	適量

[0045] 実施例1-13 日中用プロテクター

(配合成分)	(質量%)
デカメチルシクロペンタシロキサン	3.0%
メチルフェニルポリシロキサン	3.0%
ベヘニルアルコール	1.0%
1,3-ブチレングリコール	5.0%
ポリオキシブチレン(Mw=700)片末端硫酸ナトリウム	2.5%
グリチルリチン酸ジカリウム	0.05%
トリメチルグリシン	1.0%
L-アスコルビン酸2-グルコシド	2.0%
エデト酸3ナトリウム	0.1%
パラメキシ桂皮酸2-エチルヘキシル	7.0%
キサントガム	0.1%
カルボキシビニルポリマー	0.3%
防腐剤	適量
精製水	残余
香料	適量

[0046] 実施例1-14 乳化型ファンデーション

(配合成分)	(質量%)
タルク	3.0%
二酸化チタン	5.0%
ベンガラ	0.5%
黄酸化鉄	1.4%
黒酸化鉄	0.1%
ベントナイト	1.0%
ジプロピレングリコール	10.0%
ステアリン酸	1.0%
イソステアリン酸	1.0%
ベヘニン酸	1.0%
α -オリゴマー	10.0%
2-エチルヘキサン酸セチル	2.0%
ベヘニルアルコール	0.5%
バチルアルコール	0.5%
モノステアリン酸ポリオキシエチレングリセリン	2.0%
自己乳化型モノステアリン酸グリセリン	0.5%
ポリオキシブチレン(Mw=2000)片末端硫酸ナトリウム	1.0%
水酸化カリウム	0.2%
防腐剤	適量
香料	適量
精製水	残余

実施例 2

[0047] つづいて、本発明者らは、以上の各合成例に準じて各種のポリオキシアルキレン置換化合物を調製し、下記表4に示す配合組成を用いて、洗浄剤としての評価を行った。評価結果を併せて下記表4に示す。なお、各種評価の内容は以下の通りである。

[0048] 「評価(1):洗浄力」

$\text{CaCl}_2/\text{MgCl}_2=3/1$, 5° DH人工硬水で、試料濃度3%溶液を作製し、ウール

サージを用いた人工皮脂汚垢汚染布を40℃の条件下でターゲットメーター(JIS K-3371)により洗浄し、以下に示す数式により洗浄率を求めた。

$$\text{洗浄率(\%)} = \{[Rs] - [Rd] / [Rs] - [Rc]\} \times 100$$

ただし、上記式中、[Rc]:汚垢塗布前のラバーの反射率(コントロール)、[Rs]:汚垢塗布後(洗浄操作前)のラバーの反射率、[Rd]:洗浄操作後のラバーの反射率。

「洗浄力」の評価基準は以下の通りである。

- …洗浄性良好(洗浄率70%以上)
- △…洗浄性普通(洗浄率50%以上70%未満)
- ×…洗浄性不良(洗浄率50%未満)

[0049] 「評価(2):洗浄後のべたつき感のなさ」

洗浄後のべたつき感の有無を専門パネラー10名により実使用試験を実施した。評価基準は以下の通りである。

- ◎…専門パネラー8名以上が洗浄後べたつかないと認めた。
- …専門パネラー6名以上8名未満が洗浄後べたつかないと認めた。
- △…専門パネラー3名以上6名未満が洗浄後べたつかないと認めた。
- ×…専門パネラー3名未満が洗浄後べたつかないと認めた。

[0050] 「評価(3):洗浄後のしっとり感」

洗浄後のしっとり感の有無を専門パネラー10名により実使用試験を実施した。評価基準は以下の通りである。

- ◎…専門パネラー8名以上が、洗浄後しっとり感があると認めた。
- …専門パネラー6名以上8名未満が、洗浄後しっとり感があると認めた。
- △…専門パネラー3名以上6名未満が、洗浄後しっとり感があると認めた。
- ×…専門パネラー3名未満が、洗浄後しっとり感があると認めた。

[0051] 「評価(4):皮膚刺激試験」

10名のパネルの上腕内側部に24時間の閉塞パッチを行ない、その後、以下の基準により平均値を算出した。

- 0…全く異常が認められない。
- 1…わずかに赤みが認められる。

2…赤みが認められる。

3…赤みと丘疹が認められる。

「皮膚刺激試験」の評価基準は以下の通りである。

○…パネル10名の平均値:0.2未満

△…パネル10名の平均値:0.2以上0.3未満

×…パネル10名の平均値:0.3以上

[0052] [表4]

	実施例					比較例		
	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-1	2-2	2-3
ポリオキシブチレン(Mw=700)プロピレンスルホン酸ナトリウム	20	—	—	—	—	—	—	—
ポリオキシブチレン(Mw=700)酢酸ナトリウム	—	20	—	—	—	—	—	—
ポリオキシブチレン(Mw=700)片末端硫酸ナトリウム	—	—	20	—	—	—	—	—
ポリオキシブチレン(Mw=2000)両末端硫酸ナトリウム	—	—	—	20	—	—	—	—
ポリオキシプロピレン(Mw=1000)両末端硫酸ナトリウム	—	—	—	—	20	—	—	—
ドデシル硫酸ナトリウム	—	—	—	—	—	20	—	—
ラウロイルグルタミン酸ナトリウム	—	—	—	—	—	—	20	—
ポリオキシプロピレン(Mw=200)片末端硫酸ナトリウム	—	—	—	—	—	—	—	20
1,3-ブチレングリコール	2	2	2	2	2	2	2	2
ソルビット液	10	10	10	10	10	10	10	10
防腐剤	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量
香料	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量
精製水	残余	残余	残余	残余	残余	残余	残余	残余
評価(1)洗浄力	○	○	○	○	△	○	○	×
評価(2)べたつき感のなさ	◎	◎	◎	◎	○	×	△	△
評価(3)しっとり感	◎	◎	◎	◎	○	○	△	△
評価(4)皮膚刺激性	○	○	○	○	○	△	△	△

[0053] 上記表4に示すように、分子量700～2000のポリオキシブチレン又はポリオキシプロピレンに対して、プロピレンスルホン酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、硫酸ナトリウムを置換した化合物を配合した実施例2-1～2-5では、使用感触に優れ、皮膚刺激性の低い洗浄料組成物が得られた。特にポリオキシブチレンを用いた実施例2-1～2-4は、洗浄力の点で優れており、ポリオキシブチレン体の置換化合物がより好ましいと考えられる。これに対して、洗浄剤として広く用いられているドデシル硫酸ナトリウムを用いた比較例2-1では、洗浄力は高いものの、べたつき感があり、皮膚刺激性の点でも好ましくなかった。また、ラウロイルグルタミン酸ナトリウムを用いた比較例2-

2においても、使用感触や皮膚刺激性の点で不十分であった。また、分子量200のポリオキシプロピレン(オキシプロピレンの平均付加モル数で約3.1)の硫酸エステルを用いた比較例2-3では、特に洗浄力の点で劣っていた。

[0054] つづいて、本発明にかかる洗浄剤の好適な配合量を調べるために、下記表5に示す配合組成を用いて、上記試験例と同様にして、洗浄剤としての評価を行った。評価結果を併せて下記表5に示す。

[0055] [表5]

	実施例			
	2-6	2-7	2-8	2-9
ポリオキシプロピレン(Mw=700)片末端硫酸ナトリウム	0.1	1	30	60
1,3-ブチレングリコール	2	2	2	2
ソルビット液	10	10	10	10
防腐剤	適量	適量	適量	適量
香料	適量	適量	適量	適量
精製水	残余	残余	残余	残余
評価(1)洗浄力	△	○	○	○
評価(2)べたつき感のなさ	○	◎	◎	○
評価(3)しっとり感	○	◎	◎	◎
評価(4)皮膚刺激性	○	○	○	○

[0056] 上記表5に示すように、本発明の洗浄剤の配合量が0.1~60質量%の範囲で、使用感触に優れ、且つ刺激性も低いことが確認された。また、洗浄力は配合量に依存して上昇し、特に1質量%以上において優れた洗浄力が得られた。

[0057] 以下に本発明の洗浄料組成物の処方例を挙げるが、本発明の技術範囲はこれらにより限定されるものではない。なお、得られた組成物はすべて、洗浄力、使用感触に優れ、皮膚刺激性の低いものであった。

[0058] 実施例2-10: ボディーシャンプー

(配合成分)	質量%
ヒドロキシプロピルメチルセルロース	0.1
グリセリン	8.0
ジプロピレングリコール	5.0
ラウリン酸トリエタノールアミン	12.0

ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン	5.0
ヤシ脂肪酸ジエタノールアミド	3.0
ポリオキシブチレン(Mw=700)片末端硫酸ナトリウム	5.0
カミモラエキス	適量
エデト酸三ナトリウム	適量
防腐剤	適量
色剤	適量
香料	適量
精製水	残余

[0059] 実施例2-11:洗顔フォーム

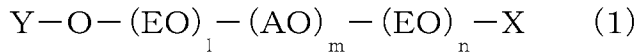
(配合成分)	質量%
グリセリン	25.0
ソルビット液(70%)	5.0
ポリエチレングリコール1500	10.0
ステアリン酸	9.0
ラウリン酸	4.0
ミリスチン酸	10.0
イソステアリン酸ポリオキシエチレングリセリル	2.0
自己乳化型モノステアリン酸グリセリン	2.0
ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン	1.0
ポリオキシブチレン(Mw=700)	
プロパンスルホン酸ナトリウム	5.0
タルク	0.1
水酸化カリウム	4.0
メリッサエキス	0.1
エデト酸三ナトリウム	適量
エチルセルロース	適量
香料	適量

精製水

残余

請求の範囲

- [1] 下記一般式(1)で示される化合物からなることを特徴とする界面活性剤。



(式中、AOは炭素数3～4のオキシアルキレン基を示し、mはオキシアルキレン基の平均付加モル数で、 $5 \leq m \leq 100$ である。EOはオキシエチレン基を示し、l, nはオキシエチレン基の平均付加モル数で、 $0 \leq l \leq 4$ 、 $0 \leq n \leq 4$ である。X及びYは、そのいずれか1つ又は両方が $-SO_3M$ 、 $-COOM$ 、 $-HPO_3M$ 、 $-(CH_2)_q-SO_3M$ 、又は $-(CH_2)_q-COOM$ で示されるいずれかの官能基であり、Mは水素又は1価の無機又は有機陽イオン、qは連結アルキレン基の炭素数で $1 \leq q \leq 4$ である。X及びYのいずれか1つが前記官能基である場合、他の1つは水素、メチル基、又はエチル基であつてもよい。)

- [2] 請求項1に記載の界面活性剤からなることを特徴とする乳化剤。
- [3] 請求項2に記載の乳化剤を1種又は2種以上含有することを特徴とする皮膚外用剤組成物。
- [4] 請求項3に記載の皮膚外用剤組成物において、前記乳化剤を0.001～10質量%含有することを特徴とする皮膚外用剤組成物。
- [5] 請求項1に記載の界面活性剤からなることを特徴とする洗浄剤。
- [6] 請求項5に記載の洗浄剤を1種又は2種以上含有することを特徴とする洗浄料組成物。
- [7] 請求項6に記載の洗浄料組成物において、前記洗浄剤を0.1～60質量%含有することを特徴とする洗浄料組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/059855

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01F17/42(2006.01)i, A61K8/04(2006.01)i, A61K8/86(2006.01)i, A61Q19/10(2006.01)i, B01F17/52(2006.01)i, C11D1/722(2006.01)i, C11D3/37(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01F17/42, A61K8/00-8/99, A61Q1/00-99/00, C11D1/00-19/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2007</i>
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2007</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2007</i>

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 09-067333 A (Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd.), 11 March, 1997 (11.03.97), Claims; Par. Nos. [0007] to [0010], [0015] to [0020], [0044] (Family: none)	1, 5-7 2-4
X Y	JP 09-087289 A (Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd.), 31 March, 1997 (31.03.97), Claims; Par. Nos. [0007] to [0009], [0015] to [0022], [0048] (Family: none)	1, 5-7 2-4

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- | | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

Date of the actual completion of the international search 01 June, 2007 (01.06.07)	Date of mailing of the international search report 12 June, 2007 (12.06.07)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/059855

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-098054 A (Nippon Nyukazai Co., Ltd.), 02 April, 2004 (02.04.04), Claims; Par. Nos. [0004] to [0009], [0026], [0027], [0030], [0033] (Family: none)	2-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/059855

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See extra sheet.

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

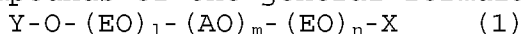
4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee..
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

It appears that the technical feature common to the inventions of claims 1-7 is "surfactant characterized by consisting of any of the compounds of the general formula:



wherein AO is a C₃-C₄ oxyalkylene group; m is an oxyalkylene average addition molar quantity (no. of moles) and satisfies $5 \leq m \leq 100$; EO is an oxyethylene group; each of l and n is an oxyethylene average addition molar quantity (no. of moles) and satisfies $0 \leq l \leq 4$ and $0 \leq n \leq 4$; and either X or Y or both represent a functional group of the formula -SO₃M, -COOM, -HPO₃M, -(CH₂)_q-SO₃M or -(CH₂)_q-COOM in which M is hydrogen or a monovalent inorganic or organic cation and q is the number of carbon atoms of linkage alkylene group and satisfies $1 \leq q \leq 4$, provided that when either X or Y is the above functional group, the other one may be hydrogen, methyl or ethyl." However, as the feature is the matter described in, for example, JP 09-067333 A and JP 09-087289, the common technical feature cannot be found as being a technical feature contributory over the prior art.

Therefore, the inventions of claims 1-7 do not satisfy the requirement of unity of invention.

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. B01F17/42(2006.01)i, A61K8/04(2006.01)i, A61K8/86(2006.01)i, A61Q19/10(2006.01)i, B01F17/52(2006.01)i, C11D1/722(2006.01)i, C11D3/37(2006.01)i</p>											
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. B01F17/42, A61K8/00-8/99, A61Q1/00-99/00, C11D1/00-19/00</p>											
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table style="width:100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 30%;">日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2007年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2007年	日本国実用新案登録公報	1996-2007年	日本国登録実用新案公報	1994-2007年	
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2007年										
日本国実用新案登録公報	1996-2007年										
日本国登録実用新案公報	1994-2007年										
<p>国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)</p>											
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 15%;">引用文献の カテゴリー*</th> <th style="width: 65%;">引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th style="width: 20%;">関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X Y</td> <td>JP 09-067333 A (川研ファインケミカル株式会社) 1997.03.11, 特許請求の範囲, 【0007】 - 【0010】, 【0015】 - 【0020】, 【0044】 (ファミリーなし)</td> <td>1,5-7 2-4</td> </tr> <tr> <td>X Y</td> <td>JP 09-087289 A (川研ファインケミカル株式会社) 1997.03.31, 特許請求の範囲, 【0007】 - 【0009】, 【0015】 - 【0022】, 【0048】 (ファミリーなし)</td> <td>1,5-7 2-4</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	X Y	JP 09-067333 A (川研ファインケミカル株式会社) 1997.03.11, 特許請求の範囲, 【0007】 - 【0010】, 【0015】 - 【0020】, 【0044】 (ファミリーなし)	1,5-7 2-4	X Y	JP 09-087289 A (川研ファインケミカル株式会社) 1997.03.31, 特許請求の範囲, 【0007】 - 【0009】, 【0015】 - 【0022】, 【0048】 (ファミリーなし)	1,5-7 2-4
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号									
X Y	JP 09-067333 A (川研ファインケミカル株式会社) 1997.03.11, 特許請求の範囲, 【0007】 - 【0010】, 【0015】 - 【0020】, 【0044】 (ファミリーなし)	1,5-7 2-4									
X Y	JP 09-087289 A (川研ファインケミカル株式会社) 1997.03.31, 特許請求の範囲, 【0007】 - 【0009】, 【0015】 - 【0022】, 【0048】 (ファミリーなし)	1,5-7 2-4									
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>											
<table style="width:100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p>の日の後に公表された文献</p> <p>「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&」同一パテントファミリー文献</p> </td> </tr> </table>			<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&」同一パテントファミリー文献</p>							
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&」同一パテントファミリー文献</p>										
<p>国際調査を完了した日</p> <p style="text-align: center;">0 1 . 0 6 . 2 0 0 7</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p style="text-align: center;">1 2 . 0 6 . 2 0 0 7</p>									
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p style="text-align: center;">日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 60%;">特許庁審査官 (権限のある職員)</td> <td style="width: 10%;">4D</td> <td style="width: 30%;">3439</td> </tr> <tr> <td colspan="3" style="text-align: center;">須藤 康洋</td> </tr> <tr> <td colspan="3">電話番号 03-3581-1101 内線 3421</td> </tr> </table>	特許庁審査官 (権限のある職員)	4D	3439	須藤 康洋			電話番号 03-3581-1101 内線 3421		
特許庁審査官 (権限のある職員)	4D	3439									
須藤 康洋											
電話番号 03-3581-1101 内線 3421											

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2004-098054 A (日本乳化剤株式会社) 2004. 04. 02, 特許請求の 範囲, 【0004】 - 【0009】, 【0026】, 【0027】, 【00 30】, 【0033】 (ファミリーなし)	2-4

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。
特別ページ参照。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

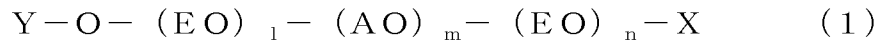
追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付を伴う異議申立てがなかった。

第Ⅲ欄の続き

請求の範囲1-7に係る発明における共通の技術的特徴としては、

「下記一般式(1)で示される化合物からなることを特徴とする界面活性剤。



(式中、AOは炭素数3~4のオキシアルキレン基を示し、mはオキシアルキレン基の平均付加モル数で、 $5 \leq m \leq 100$ である。EOはオキシエチレン基を示し、1, nはオキシエチレン基の平均付加モル数で、 $0 \leq 1 \leq 4$ 、 $0 \leq n \leq 4$ である。X及びYは、そのいずれか1つ又は両方が $-SO_3M$ 、 $-COOM$ 、 $-HPO_3M$ 、 $-(CH_2)_q-SO_3M$ 、又は $-(CH_2)_q-COOM$ で示されるいずれかの官能基であり、Mは水素又は1価の無機又は有機陽イオン、qは連結アルキレン基の炭素数で $1 \leq q \leq 4$ である。X及びYのいずれか1つが前記官能基である場合、他の1つは水素、メチル基、又はエチル基であってもよい。)

であると認められるが、上記特徴は、特開平09-067333号公報、特開平09-087289号公報等に記載されている事項であるので、上記共通の技術的特徴は、先行技術に対して貢献する技術的特徴であるとは認められない。

よって、請求の範囲1-7に係る発明は単一性の要件を満たさない。