

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4471558号  
(P4471558)

(45) 発行日 平成22年6月2日 (2010.6.2)

(24) 登録日 平成22年3月12日 (2010.3.12)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>C 1 1 D</b>	<b>1/88</b>	<b>(2006.01)</b>	C 1 1 D 1/88
<b>C 1 1 D</b>	<b>1/90</b>	<b>(2006.01)</b>	C 1 1 D 1/90
<b>C 1 1 D</b>	<b>3/20</b>	<b>(2006.01)</b>	C 1 1 D 3/20
<b>C O 9 K</b>	<b>3/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 9 K 3/00 1 O 3 H

請求項の数 5 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2002-204769 (P2002-204769)	(73) 特許権者	390003001
(22) 出願日	平成14年7月12日 (2002.7.12)		川研ファインケミカル株式会社
(65) 公開番号	特開2003-96435 (P2003-96435A)		東京都中央区日本橋堀留町2丁目3番3号
(43) 公開日	平成15年4月3日 (2003.4.3)	(74) 代理人	100077517
審査請求日	平成17年6月15日 (2005.6.15)		弁理士 石田 敬
(31) 優先権主張番号	特願2001-220255 (P2001-220255)	(74) 代理人	100072109
(32) 優先日	平成13年7月19日 (2001.7.19)		弁理士 西舘 和之
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100092624
			弁理士 鶴田 準一
		(74) 代理人	100082898
			弁理士 西山 雅也
		(74) 代理人	100081330
			弁理士 樋口 外治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高粘度液体洗浄剤組成物

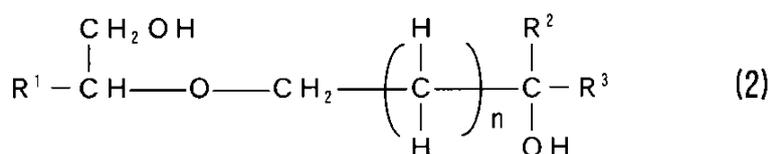
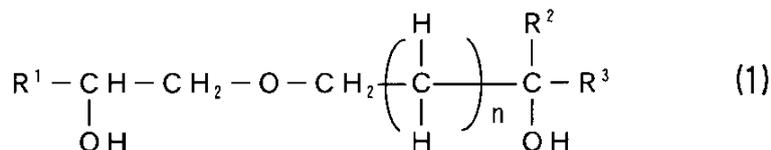
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記 2 成分 (A) 及び (B) :

(A) 下記一般式 (1) 及び (2) で表されるヒドロキシアルキル多価アルコール化合物 :

【化 1】



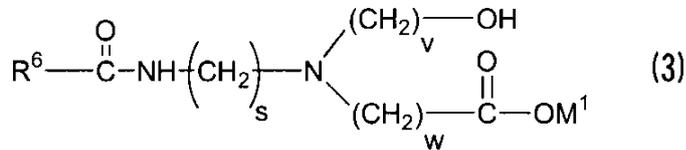
10

20

[但し、上記式(1)及び(2)において、 $R^1$ は8～18個の炭素原子を有するアルキル基又はアルケニル基を表し、 $R^2$ 及び $R^3$ のいずれか一方がメチル基を表し、他方が水素原子又は1～3個の炭素原子を有するアルキル基を表し、 $n$ は0～3の整数を表す]の少なくとも1種からなる増粘剤成分と、

(B) 酢酸ベタイン型両性界面活性剤、下記一般式(3)により表されるアミドアミン型両性界面活性剤：

【化2】



10

[但し、上記式(3)中、 $R^6 - \text{CO}$ は、10～18個の炭素原子を有する脂肪酸残基を表し、 $s$ は2又は3の整数を表し、 $v$ 及び $w$ は、それぞれ互に独立に、1～3の整数を表し、 $M^1$ はアルカリ金属原子又はアルカノールアミン残基を表す]、

双性界面活性剤、及び半極性界面活性剤から選ばれた少なくとも1種を含む液体洗浄剤成分

を含むことを特徴とする高粘度液体洗浄剤組成物。

20

【請求項2】

前記増粘剤成分(A)と、前記液体洗浄剤成分(B)との乾燥質量比が、1：99～40：60である、請求項1に記載の高粘度液体洗浄剤組成物。

【請求項3】

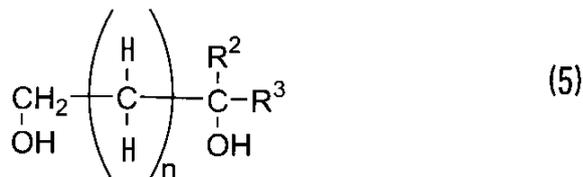
前記一般式(1)及び(2)のヒドロキシアルキル多価アルコールエーテル化合物のそれぞれが、その有機概念図より算出された6～9のHLB値を有する、請求項1又は2に記載の高粘度液体洗浄剤組成物。

【請求項4】

前記一般式(1)及び(2)のヒドロキシアルキル多価アルコールエーテル化合物が、下記一般式(4)により表される1,2-エポキシ化合物と下記一般式(5)により表される脂肪族ジオールと：

30

【化3】



40

[但し、式(4)及び式(5)中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、及び $R^3$ 、並びに $n$ は、それぞれ請求項1において定義された通りである。]

の縮合反応生成物から選ばれる、請求項1～3のいずれか1項に記載の高粘度液体洗浄剤組成物。

【請求項5】

前記一般式(5)によって表わされる脂肪族ジオールが、1,2-プロパンジオール、及び1,3-ブタンジオールから選ばれる、請求項4に記載の高粘度液体洗浄剤組成物。

50

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、ヒドロキシアルキル多価アルコールエーテル化合物含有増粘剤成分と、高粘度液体洗浄剤成分とを含み、起泡性、起泡安定性、低温安定性の改善された液体洗浄剤組成物に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

洗浄剤組成物の実用上のハンドリング性を向上させるために、或いはパール剤、研磨剤、及びその他の水不溶性の物質を、洗浄剤中に安定に分散させるために、当該洗浄剤組成物の粘度を上昇させる目的で種々の増粘剤を配合することが知られている。

10

従来の主な増粘技術は、無機塩例えば塩化ナトリウムなどにより洗浄剤組成物のミセルを凝集させる手法、高分子系増粘剤を配合する手法、界面活性剤の分子間にかかる電気的な相互作用を利用する手法などである。

## 【0003】

最も広く使用されている増粘手法として、脂肪酸アルカノールアミド類を増粘剤として使用する手法がある。脂肪酸アルカノールアミド類は、特にそれをアニオン界面活性剤と組み合わせたとき、非常に優れた増粘効果、及び起泡安定効果を発揮する界面活性剤ではあるが、その分子構造内に窒素を含有しているため、それを配合した組成物の組成によっては得られる組成物の経時的な着色は避けられず、このため脂肪酸アルカノールアミドと同等以上の増粘性を有し、しかも窒素を含有しない新規増粘剤の開発が望まれていた。

20

## 【0004】

窒素を含有しないノニオン界面活性剤であって、増粘剤として使用できるものとしては、例えばポリオキシエチレン高付加型のジステアリン酸ポリエチレングリコールのように、非常に長いポリオキシエチレン鎖を有する化合物が知られており、それを用いて増粘効果を発現させる手法も広く使用されている。しかし、これら化合物は、高分子化合物に近似する化学構造を有し、それを洗浄剤組成物中に配合すると、ヌルつきなどの不快感が生ずる原因となるという問題点を有している。

## 【0005】

ヒドロキシアルキル多価アルコールエーテル誘導体化合物に関して、特開昭54-49322号報には、それを非医療用防菌防黴剤として用いることが開示されている。この公報には、多価アルコールとしてエチレングリコールを使用したときに優れた防菌防黴作用を有するヒドロキシアルキル多価アルコールエーテル化合物が得られることが記載されている。

30

また、特開平7-173486号報に開示された亜鉛めっき鋼板用防錆潤滑剤、及び特開2000-17283号報に開示されている潤滑油添加剤、及び潤滑油組成物において、流動性改質効果及び防錆効果を有するヒドロキシアルキル多価アルコールエーテル化合物が使用されている。但し、これらの先行技術には、ヒドロキシアルキル多価アルコールエーテル化合物を増粘剤として洗浄剤に配合することについては全く記載されていない。すなわち、上記先行技術において、ヒドロキシアルキル多価アルコールエーテル化合物を洗浄目的に使用することについては全く記載がないのである。

40

## 【0006】

洗浄剤用途に関しては、特開平01-67235号報に、水系イオン性界面活性剤含有洗浄剤の製造に、ヒドロキシアルキル多価アルコールエーテル化合物を水溶性イオン性界面活性剤に配合する技術が開示されている。この先行技術において使用される多価アルコールとしては、エチレングリコール、グリセリン、エリスリトール、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、ソルビトール、シクロヘキサントリオール、イノシトールが開示されている。しかし、上記公報には、水溶性イオン性界面活性剤に配合したときの増粘性等を考慮すると、多価アルコールとして、グリセリン及びトリメチロールプロパンを使用することが特に好ましいと記載されている。

50

しかしながら、実際にグリセリンと1,2-エポキシドデカンから得られるヒドロキシドデシルグリセリルエーテルは、配合物の粘度調整剤として使用することはできても、融点が非常に高くかつ配合物の低温安定性を低下させるという問題点を有しているため、これを実際に使用することは困難であった。

【0007】

一方、特開平11-315043号報では、固体酸触媒を使用して製造したヒドロキシアルキル多価アルコールエーテル化合物を洗浄剤に配合する技術が開示されている。このエーテル化合物の製造において、多価アルコールとしてグリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、テトラグリセリン、ポリグリセリン、グルコース、メチルグルコシド、エチルグルコシド、アルキルポリグルコシド、ソルビット、マンニット、ペンタエリスリトール等のポリヒドロキシ化合物を使用することが特に好ましいと記載されている。しかしながら、これらポリヒドロキシ化合物から得られるヒドロキシアルキル多価アルコールエーテル化合物は、向上した水溶性を有するものであるが、洗浄剤に対する増粘効果という点では、従来の脂肪酸アルカノールアミド化合物と比較して、決して満足のできるものではなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、増粘効果に優れるだけでなく、配合物の低温安定性や、起泡性の性能を損ねることのないヒドロキシアルキル多価アルコールエーテル化合物含有増粘剤成分と、高粘度液体洗浄剤成分とを含む液体洗浄剤組成物を提供しようとするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

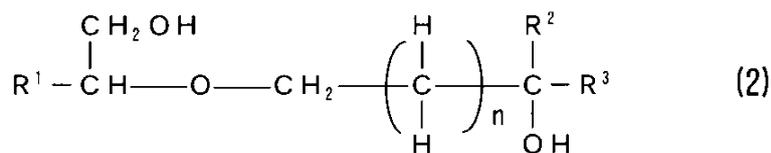
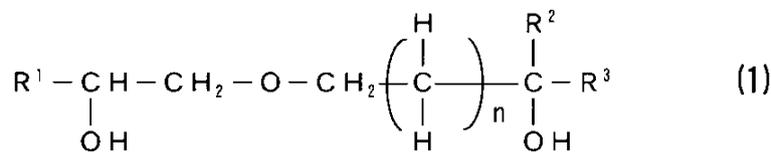
本発明者らは、脂肪酸アルカノールアミド類に代替し得る窒素非含有増粘剤を開発するべく鋭意研究を重ねた結果、特定の構造を有するヒドロキシアルキル多価アルコールエーテル化合物が、特定の液体洗浄剤成分に対して、脂肪酸アルカノールアミドと比較して、遜色のない増粘効果を有し、さらに、低温安定性の向上、起泡性の改善、及び泡安定性の増強に有効であることを見出し、本発明を完成した。

【0010】

本発明の高粘度液体洗浄剤組成物は、下記2成分(A)及び(B)：

(A) 下記一般式(1)及び(2)で表されるヒドロキシアルキル多価アルコール化合物：

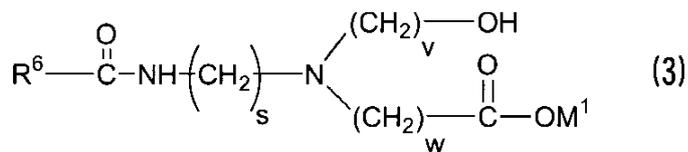
【化4】



【但し、上記式(1)及び(2)において、R<sup>1</sup>は8~18個の炭素原子を有するアルキル基又はアルケニル基を表し、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>のいずれか一方がメチル基を表し、他方が水素原子又は1~3個の炭素原子を有するアルキル基を表し、nは0~3の整数を表す】  
の少なくとも1種からなる増粘剤成分と、

(B) 酢酸ベタイン型両性界面活性剤、下記一般式(3)により表されるアミドアミン型両性界面活性剤：

【化5】



10

[但し、上記式(3)中、 $R^6 - \text{CO}$ は、10～18個の炭素原子を有する脂肪酸残基を表し、 $s$ は2又は3の整数を表し、 $v$ 及び $w$ は、それぞれ互に独立に、1～3の整数を表し、 $M^1$ はアルカリ金属原子又はアルカノールアミン残基を表す]、

双性界面活性剤、及び半極性界面活性剤から選ばれた少なくとも1種を含む液体洗浄剤成分

を含むことを特徴とするものである。

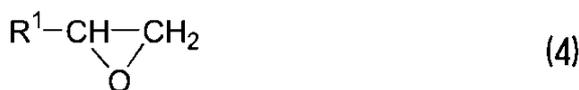
本発明の高粘度液体洗浄剤組成物において、前記増粘剤成分(A)と、前記液体洗浄剤成分(B)との乾燥質量比が、1：99～40：60であることが好ましい。

高粘度液体洗浄剤組成物において、前記一般式(1)及び(2)のヒドロキシアルキル多価アルコールエーテル化合物のそれぞれが、その有機概念図より算出された6～9のHLB値を有することが好ましい。

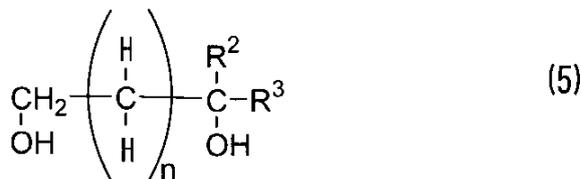
20

本発明の高粘度液体洗浄剤組成物において、前記一般式(1)及び(2)のヒドロキシアルキル多価アルコールエーテル化合物が、下記一般式(4)により表れる1,2-エポキシ化合物と下記一般式(5)により表れる脂肪族ジオールと：

【化6】



30



[但し、上記式(4)及び式(5)中の $R^1$ 、 $R^2$ 、及び $R^3$ 、並びに $n$ は前記定義の通りである。]

の縮合反応生成物から選ばれることが好ましい。

本発明の高粘度液体洗浄剤組成物において、前記一般式(5)で表される脂肪族ジオールが、1,2-プロパンジオール、及び1,3-ブタンジオールから選ばれることが好ましい。

40

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明に用いられる増粘剤成分において、ヒドロキシアルキル多価アルコールエーテル化合物は、前記一般式(1)及び(2)により表される化合物であって、これらの式(1)及び式(2)の化合物は、式(4)で表される1,2-エポキシ化合物と一般式(5)で示される脂肪族ジオールとを、無触媒、または触媒の存在下、において縮合反応させることにより製造することができる。

【0012】

50

前記式(4)の1, 2-エポキシ化合物と前記式(5)の脂肪族ジオールとの縮合反応を触媒の存在下に行う場合、酸性触媒、及び塩基性触媒のどちらも使用することができるが、酸性触媒を使用した場合と、塩基性触媒を使用した場合とでは、得られるヒドロキシアルキル多価アルコールエーテル化合物の組成、即ち一般式(1)、及び一般式(2)の化合物の生成量が異なる。

【0013】

酸性触媒を使用した場合、一般式(2)の化合物の生成割合が高くなり、これに対して塩基性触媒を使用した場合には、一般式(2)の化合物の生成割合が高くなる。

一般式(1)の化合物は、それと同一の $R^1 \sim R^3$ を有する一般式(2)の化合物と比較して、融点が高いため、得られる反応生成物中の式(1)の化合物の割合が高くなると、ハンドリング性及び配合物の低温安定性が悪くなってしまうという問題点がある。このような点から、一般式(2)の化合物生成割合が高くなる酸性触媒を使用することが好ましく、反応生成物中の、式(1)及び式(2)の化合物の合計質量に対し、式(2)の化合物の含有割合が50重量%以上にコントロールすることが好ましい。勿論、式(1)の化合物と式(2)の化合物との含有質量比は、目的増粘剤の使用目的に応じて適宜設定することができる。

10

【0014】

前記式(4)の1, 2-エポキシ化合物と、式(5)の脂肪族ジオールとの縮合反応に用いられる酸性触媒としては、硫酸、塩酸、硝酸、亜リン酸、リン酸、p-トルエンスルホン酸、m-キシレンスルホン酸、及び三フッ化ホウ素エーテル錯体などの少なくとも1種が用いられることが好ましく、その使用量は、反応に供されるエポキシ化合物のモル量に対し、0.0001~0.1倍モルであることが好ましい。また塩基性触媒としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化バリウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、金属ナトリウム、金属カリウム、及び金属リチウムなどの少なくとも1種が用いられることが好ましくその使用量は、反応に供されるエポキシ化合物のモル量に対し、0.0001~0.1倍モルであることが好ましい。

20

前記式(4)の化合物と式(5)の化合物との縮合反応は、好ましくは30~150の温度において10分~2日で行われる。反応圧力についての格別の制限はないが、一般に常圧下において縮合反応が行われる。

30

【0015】

式(4)の1, 2-エポキシ化合物は、好ましくは1, 2-エポキシデカン、1, 2-エポキシドデカン、1, 2-エポキシテトラデカン、1, 2-エポキシヘキサデカン、及び1, 2-エポキシオクタデカンなどから選ばれ、より好ましくは1, 2-エポキシデカン、1, 2-エポキシドデカン、及び1, 2-エポキシテトラデカンから選ばれる。これらの化合物は単独に用いられてもよく、又はその2種以上の混合物として用いられてもよい。

【0016】

一般式(5)で示される脂肪族ジオールを具体的に例示すれば、1, 2-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、3-メチル-1, 3-ブタンジオール、及び2-メチル-2, 4-ペンタンジオール等の脂肪族ジオール類などがあり、これらの中から1種、又は2種以上の混合物を使用することができる。

40

【0017】

本発明に用いられる増粘剤成分用ヒドロキシアルキル多価アルコールエーテル化合物の、水に対する溶解度は極めて低く、このためそれ単独で水を増粘させ得るものではない。ヒドロキシアルキル多価アルコールエーテル化合物含有増粘剤成分は、液体洗浄剤組成物中に、必要により本発明増粘剤組成物を可溶化させる成分とともに、配合されたとき、得られる洗浄剤組成物の粘度、及び起泡性を改善するものである。

【0018】

この点に関してさらに説明する。式(1)及び式(2)のヒドロキシアルキル多価アルコ

50

ールエーテル化合物の各々の有機概念図により算出されたHLB値が6.0～9.0であることが好ましく、より好ましくは7.0～8.8である。

有機概念図から計算されるHLB値とは、小田、寺村らの下記式：

$$\text{HLB 値} = \frac{\text{無機性}}{\text{有機性}} \times 10$$

によって得られた値である。式(1)及び(2)の化合物が、6.0～9.0のHLB値を有するとき、液体洗剤に対して良好な増粘作用を示すことができる。

#### 【0019】

ヒドロキシアルキル多価アルコールエーテル化合物が6.0～9.0のHLB値を有するときにより高い増粘効果を示すメカニズムは明らかではないが、式(1)及び/又は式(2)のヒドロキシアルキル多価アルコールエーテル化合物が、液体洗剤組成物に配合され、それに溶解したとき、式(1)又は式(2)の化合物と、液体洗剤中の式(1)及び式(2)の化合物を溶解する成分とが、互に混合ミセルを形成し、この混合ミセルが増粘効果を発現するものと考えられる。このとき、式(1)及び式(2)のヒドロキシアルキル多価アルコールエーテル化合物が混合ミセルのどの部位において溶解しているかによって増粘効果が増加すると推察している。

#### 【0020】

また、HLB値が6.0～9.0の間にあるヒドロキシアルキル多価アルコールエーテル化合物において、親水基部分にメチル基を有すること、即ち一般式(1)及び一般式(2)においてR<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>のどちらか一方がメチル基であることが、R<sup>1</sup>基の化学構造に係わらず、本発明の増粘剤の室温における形態を液状乃至はペースト状にする効果を生じ、このため増粘剤自体のハンドリング性が良好になり、同時に、本発明の増粘剤含有液体洗剤組成物の低温安定性が良好になる。

#### 【0021】

式(1)及び式(2)の化合物において、親水基部分にメチル基が存在すると、得られる増粘剤自体の常温形態が安定し、及びそれを配合した洗剤組成物の低温安定性が上昇する理由として、親水基に導入されたメチル基がヒドロキシアルキル多価アルコールエーテル化合物の結晶化を立体的に障害するためと推察されている。

親水基部分にメチル基より長いアルキル基を導入した場合、それが極端に長い場合(炭素原子数が4個以上)はヒドロキシ多価アルコールエーテル化合物と、それを溶解する洗剤組成物の成分との間に混合ミセルの形成が行われず、従って増粘効果の低いものになる。

#### 【0023】

上記の理由により、先に例示した一般式(5)で示される脂肪族ジオールの中でも1,2-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、及び3-メチル-1,3-ブタンジオールは、入手のし易さ、得られるヒドロキシアルキル多価アルコールエーテル化合物の融点の低さ、得られたヒドロキシアルキル多価アルコールエーテル化合物を液体洗剤に配合した時の増粘効果、及び低温安定性の良好さ等にすぐれており、特に好ましい化合物である。

#### 【0024】

本発明の高粘度液体洗剤組成物に関して下記に説明する。

洗剤組成物中の、増粘剤を水に可溶化する成分としては、両性界面活性剤、双性界面活性剤、及び半極性界面活性剤等があげられる。

特に本発明において、前記増粘剤成分と、双性界面活性剤との組み合わせによる増粘効果は顕著である。

#### 【0032】

双性界面活性剤とは、pH2～11の水溶液中において常に分子内にカチオン性を有する部分とアニオン性を有する部分とを含有する化学構造を有する界面活性剤の総称であって、通常液体洗剤として使用される。本発明に用いられる増粘剤成分は、硫黄原子を含有する双性界面活性剤と組み合わせたときに顕著な増粘効果を発現する。

#### 【0033】

10

20

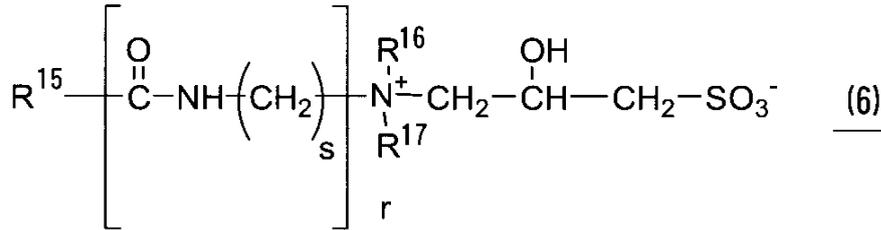
30

40

50

硫黄原子を有する双性界面活性剤としては、下記式(6)により表されるスルホベタイン型双性界面活性剤を包含する。

【化7】



10

[上記式(6)中、rは0又は1の整数を表し、rが0のときR<sup>15</sup>は炭素原子数10～18アルキル基又はアルケニル基を表し、rが1の時、R<sup>15</sup>は炭素原子数10～18の脂肪酸残基を表し、R<sup>16</sup>及びR<sup>17</sup>は、それぞれ、互に独立に、水素原子、メチル基、エチル基から選ばれる置換基を表し、sは2乃至は3の整数を表す。]

式(6)の化合物としては、例えば、ラウリン酸アミドプロピルヒドロキシスルホベタイン、ヤシ脂肪酸アミドプロピルヒドロキシスルホベタイン、及びラウリルヒドロキシスルホベタイン等が好ましく用いられる。

20

これらの双性界面活性剤と本発明増粘剤組成物を組み合わせた場合、特に高い増粘効果が得られる。

【0034】

本発明増粘剤と、アミノオキサイド基を親水基として含有する界面活性剤との組み合わせについて、下記において詳細に述べる。

本発明の増粘剤は、2成分からなるの洗浄剤組成物に用いられるとき、カルボキシル基を親水基として含有する両性界面活性剤、或いは、アミノオキサイド基を親水基として含有する半極性界面活性剤と2成分構成に組み合わせられると、顕著な増粘効果を発現する。

【0035】

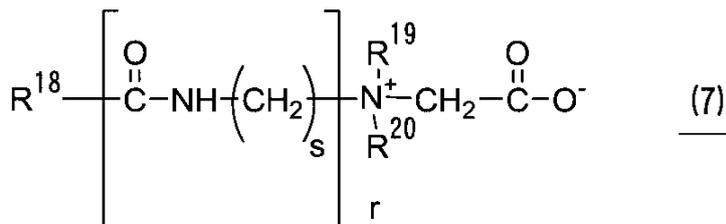
30

本発明の増粘剤が配合されたとき、顕著な増粘効果を示す、カルボキシル基を親水基として含有する両性界面活性剤としては、酢酸ベタイン型両性界面活性剤及び特定の構造を有するアミドアミン型両性界面活性剤が挙げられる。

#### 1. 酢酸ベタイン型両性界面活性剤

酢酸ベタイン型両性界面活性剤は下記一般式(7)で示される界面活性剤を包含する。

【化8】



40

[式(7)中、rは0又は1の整数を表し、rが0のとき、R<sup>18</sup>は炭素原子数10～18アルキル基又はアルケニル基を表し、rが1のとき、R<sup>18</sup>は炭素原子数10～18の脂肪酸の残基を表し、R<sup>19</sup>及びR<sup>20</sup>は、それぞれ他から独立に水素原子、メチル基、及びエチル基から選ばれる置換基を表し、sは2乃至は3の整数を表す。]

50

前記式(7)の化合物としては、例えば、ラウリルジメチル酢酸ベタイン、ラウリン酸アミドプロピルベタイン、ヤシ脂肪酸アミドプロピルベタイン、及びミリスチン酸アミドプロピルベタイン等を用いることが好ましい。

【0036】

## 2. 前記式(3)の特定構造を有するアミドアミン型両性界面活性剤

特定の構造を有するアミドアミン型両性界面活性剤としては、前記一般式(3)で示される特定構造を主成分とするアミドアミン型両性界面活性剤が好ましく用いられる。

式(3)の化合物としては、例えば、N-ラウロイル-N'-カルボキシメチル-N'-ヒドロキシエチルエチレンジアミンナトリウム、N-ミリスチル-N'-カルボキシメチル-N'-ヒドロキシエチルエチレンジアミンナトリウム、及びN-ヤシ脂肪酸-N'-カルボキシメチル-N'-ヒドロキシエチルエチレンジアミンナトリウム等を用いることが好ましい。

10

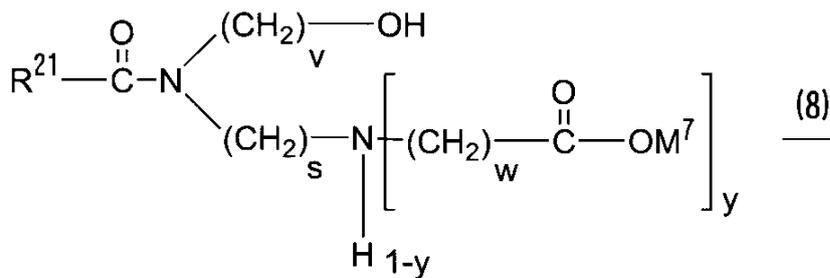
【0037】

一般式(3)で示される界面活性剤は、従来、イミダゾリニウムベタイン型両性界面活性剤と呼ばれていた界面活性剤が加水分解された構造を有するものであるが、従来イミダゾリニウムベタイン型両性界面活性剤と呼ばれていた化合物の構造は、その製造の過程でイミダゾリン環が加水分解を起こし種々の複雑な構造に変化していることがよく知られている。(例えば特公昭59-51532、特公昭35-4762、及びCosmet Toilettes, Vol195, No11, p45-48, 1980)

イミダゾリニウムベタイン型界面活性剤は加水分解によって下記一般式(8)の構造も取りうるが、本発明用増粘剤は、それを含む2成分系洗浄剤組成物の配合において、一般式(8)の構造を有するアミドアミン型両性界面活性剤に比較して、起泡改善性は見られるが、顕著な増粘効果を発揮することはない。

20

【化9】



30

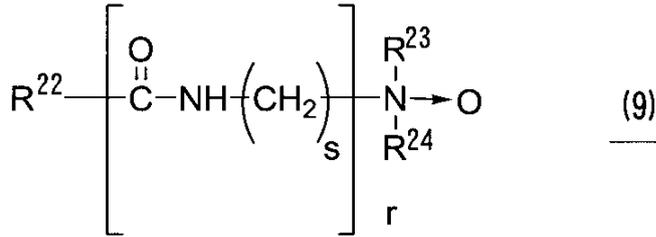
[式中R<sup>21</sup>-COは、炭素原子数10~18の脂肪酸残基を表し、sは2乃至は3の整数を表し、v、及びwはそれぞれ互いに独立に、1~3の整数を表し、M<sup>7</sup>はアルカリ金属原子又はアルカノールアミン残基を表す。]

【0038】

アミノオキサイド基を親水基として含有する半極性界面活性剤としては、下記一般式(9)で示される化合物を用いることができる。

40

【化10】



[ 上記式 ( 9 ) 中、 $r$  は 0 又は 1 の整数を表し、 $r$  が 0 のとき、 $R^{22}$  は炭素原子数 10 ~ 18 のアルキル基又はアルケニル基を表し、 $r$  が 1 のとき、 $R^{22}$  は炭素原子数 10 ~ 18 の脂肪酸残基を表し、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$  はそれぞれ、互に独立に水素原子、メチル基、及びエチル基から選ばれた置換基を表し、 $s$  は 2 乃至は 3 の整数を表す。]

前記式 ( 9 ) の化合物としては、例えば、ラウリルジメチルアミンオキシド、ミリスチルジメチルアミンオキシド、ラウリン酸アミドプロピルジメチルアミンオキシド、及びヤシ脂肪酸アミドプロピルジメチルアミンオキシド等用いることが好ましい。

#### 【 0 0 3 9 】

本発明の高粘度液体洗淨剤組成物において、本発明の増粘剤の配合量について下記に説明する。

本発明の高粘度液体洗淨剤組成物において、本発明の増粘剤成分と、液体洗淨剤成分との乾燥質量比は、前述のように 1 : 99 ~ 40 : 60 であることが好ましい。

本発明の増粘剤は、それとともにこの増粘剤を水に可溶化させる成分とともに配合された場合、得られた洗淨剤組成物において、顕著な増粘効果を発揮するが、その可溶化に寄与するアニオン界面活性剤、両性界面活性剤、双性界面活性剤、及びノ又は半極性界面活性剤の合計配合量 100 質量部に対し、本発明増粘剤の配合量は 2.5 質量部 ~ 43 質量部の範囲内にあることが好ましく、更に好適には 5 質量部 ~ 25 質量部である。

本発明の増粘剤の配合量が、その可溶化に寄与する界面活性剤 100 質量部に対して 2.5 質量部未満であると十分な増粘効果は発現されない。またそれが 43 質量部を超えると、得られる洗淨剤組成物の低温安定性が不十分になることがある。

例えば本発明の増粘剤の可溶化に寄与する界面活性剤の配合量が液体洗淨剤組成物の合計質量の 20 質量% であるときは、本発明の増粘剤の配合量は、前記液体洗淨剤組成物の合計質量の 0.5 ~ 8.6 質量% であることが好ましく、1.0 ~ 5 質量% であることがさらに好ましい。

#### 【 0 0 4 0 】

本発明の増粘剤と、この増粘剤を溶解する界面活性剤との組み合わせからなる 2 成分系洗淨剤組成物においての増粘効果の顕著な組み合わせをまとめて示せば下記のとおりである。

- ( a ) 本発明の増粘剤 + 含硫黄型双性界面活性剤
- ( b ) 本発明の増粘剤 + 酢酸ペタイン型両性界面活性剤
- ( c ) 本発明の増粘剤 + 式 ( 3 ) のアミドアミン型両性界面活性剤
- ( d ) 本発明の増粘剤 + 半極性界面活性剤

#### 【 0 0 4 1 】

本発明に用いられる増粘剤は、上記以外の 2 成分組み合わせにおいては、起泡改善性は見られるが増粘効果は上記組合せ ( a ) ~ ( d ) よりも低い。特にカルボキシル基のみを親水基として含有するアニオン界面活性剤を用いる 2 成分配合においては、本発明に用いられる増粘剤は、起泡性を増強させ泡質をクリーマーにする効果は見られるけれども、その増粘効果は上記組合せ ( a ) ~ ( d ) よりも低い。

本発明用増粘剤を用いてカルボアニオン型界面活性剤を増粘させる条件を検討したところ、それに上記 ( a ) ~ ( d ) の組み合わせとを併用することにより増粘効果と起泡性を

10

20

30

40

50

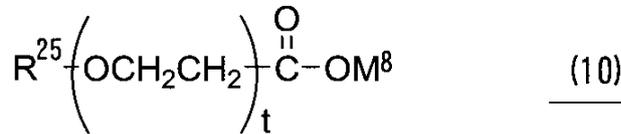
増強し、及び泡質改善効果が得られることが見出された。

【0042】

本発明用増粘剤と、含硫黄型双性界面活性剤、酢酸ベタイン型両性界面活性剤、一般式(3)のアミドアミン型両性界面活性剤、及び半極性界面活性剤の少なくとも1種との組み合わせとを配合したとき、増粘効果と起泡性の増強及び泡質改善効果が得られるカルボアニオンとしては、下記のものあげることができる。

1. 下記式(10)の脂肪酸又はアルキルエーテルカルボン酸塩類

【化11】



10

[上記式(10)中、 $R^{25}$ は、炭素原子数10~18のアルキル基又はアルケニル基を表し、 $M^8$ は、水素原子、アルカリ金属原子、又はアルカノールアミン残基を表し、 $t$ は0又は1~5の整数を表す。]

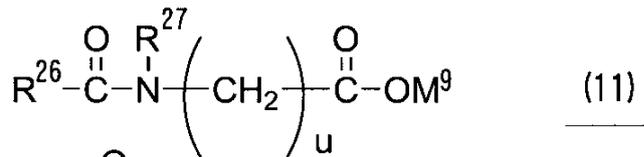
式(10)の化合物としては、例えば、ラウリルエーテルカルボン酸ナトリウム、セッケン用素地、ラウリン酸ナトリウム、パルミチン酸ナトリウム、及びヤシカリセッケン等を用いることが好ましい。

20

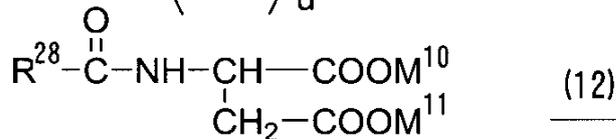
【0043】

2. 下記式(11)及び(12)のN-アシルアミノ酸塩類

【化12】



30



[上記式(11)及び式(12)中、 $R^{26} - CO$ は、炭素原子数10~18の脂肪酸残基を表し( $R^{26}$ はそれに対応する)、アルキル基又はアルケニル基を表し、 $R^{27}$ は水素原子、メチル基、及びエチル基から選ばれた置換基を表し、 $u$ は1~3の整数を表し、 $M^{10}$ は、アルカリ金属原子、又はアルカノールアミン残基を表し、 $M^9$ 及び $M^{11}$ は、それぞれ、互に独立に水素原子、アルカリ金属原子、又はアルカノールアミン残基を表す。]

上記式(11)及び(12)の化合物としては、例えば、ラウロイルサルコシナトリウム、ラウロイル-N-メチル-L-アラニンナトリウム、N-ラウロイルグルタミン酸モノナトリウム、N-ステアロイルグルタミン酸ジナトリウム、N-ミリストイル-L-グルタミン酸モノナトリウム、N-パルミトイルアスパラギン酸ジエタノールアミン等を用いることが好ましい。

40

【0044】

本発明の洗浄剤組成物において本発明の増粘剤からなる増粘剤成分と、前記カルボアニオンと、含硫黄型双性界面活性剤、酢酸ベタイン型両性界面活性剤、一般式(3)のアミドアミン型両性界面活性剤、及び半極性界面活性剤から選ばれた少なくとも1種以上とからなる洗浄剤成分との配合比率は、前述のように本発明の増粘剤を除く他の界面活性剤の合計配合量を100質量部としたとき、本発明増粘剤の配合量は2.5~43質量部の範

50

固であることが好ましく、更に好適には5～25質量部である。

更に本発明の洗浄剤組成物において前記カルボアニオンと、含硫黄型双性界面活性剤、酢酸ベタイン型両性界面活性剤、一般式(3)のアミドアミン型両性界面活性剤、及び半極性界面活性剤から選ばれる少なくとも1種以上との配合比率は、90：10～50：50の範囲であることが好ましく、より好ましくは、80：20～55：45の範囲である。

前記カルボアニオンの比率が90：10を上回ると、起泡性、泡質の改善効果は見られるが得られる洗浄剤組成物における増粘効果が低くなることもあり、またそれが50：50未満であると、洗浄剤組成物の使用感が含硫黄型双性界面活性剤、酢酸ベタイン型両性界面活性剤、一般式(3)のアミドアミン型両性界面活性剤、及び/又は半極性界面活性剤の使用感に引きずられカルボアニオン自体の使用感を有する洗浄剤組成物が得られなくなることがある。

#### 【0045】

本発明増粘剤組成物配合液体洗浄剤には、従来の洗浄剤あるいは化粧品に用いられる成分、例えば、動物、植物、魚貝類、微生物由来の抽出物、粉末成分、液体油脂、固体油脂、ロウ、炭化水素、高級アルコール、エステル類、シリコン、保湿剤、水溶性高分子、被膜剤、紫外線吸収剤、消炎剤、金属封鎖剤、低級アルコール、糖類、アミノ酸類、有機アミン類、合成樹脂エマルジョン、pH調整剤、皮膚栄養剤、ビタミン類、酸化防止剤、酸化防止助剤、香料、などの1種以上を必要に応じて含有させてもよい。

#### 【0046】

#### 【実施例】

本発明を下記実施例により更に詳細に説明する。

#### 【0047】

#### 製造例1

#### エチレングリコールモノヒドロキシドデシルエーテル(2a)、(3a)の合成

温度計、還流冷却器、攪拌機、蒸留装置、滴下装置、塩化カルシウム管を備えた容量100mlの反応容器に、エチレングリコール37.2g(0.60mol)を仕込み、50～55に昇温した。これとは別の塩化カルシウム管を備えた100ml混合容器に1,2-エポキシドデカン36.9g(0.20mol)を仕込み、水冷下、攪拌しながら濃硫酸0.4g(0.004mol)をゆっくりと滴下した。15分間攪拌後、この混合物を前記反応容器の滴下装置へ移し、2時間かけて50～55に保たれたエチレングリコール中に滴下した。その後1時間50～55に保ち反応を行った。薄層クロマトグラフィーにより原料の1,2-エポキシドデカンの消失を確認し、反応終了とした。この反応容器中に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液50mlを添加し、10分間攪拌して反応液を中和した。この反応液にジエチルエーテルを使用して反応生成物を抽出し、この抽出液をロータリーエバポレーターにて濃縮し、エチレングリコールモノヒドロキシドデシル(2a)及び(3a)の混合物48.3g(収率98.1%)を得た。

#### 【0048】

#### 製造例2

#### 1,2-プロパンジオールモノヒドロキシドデシルエーテル(2b)、(3b)の合成

温度計、還流冷却器、攪拌機、蒸留装置、滴下装置、及び塩化カルシウム管を備えた容量500mlの反応容器に、1,2-プロパンジオール120.98g(1.59mol)を仕込み、60～65に昇温した。これとは別に、塩化カルシウム管を備えた500ml混合容器に1,2-エポキシドデカン276.5g(1.50mol)を仕込み、水冷下、攪拌しながら濃硫酸2.7g(0.027mol)をゆっくりと滴下した。15分間攪拌後、この混合物を前記反応容器の滴下装置へ移し、2時間かけて60～65に保たれた1,2-プロパンジオール中に滴下した。その後1時間60～65に保ち反応を進行させた。薄層クロマトグラフィーで原料の1,2-エポキシドデカンの消失を確認し、反応終了とした。反応液中に粉末炭酸水素ナトリウム2.5g(0.03mol)を添加し、30分間攪拌して反応液を中和した。析出している結晶を濾別し、1,2-プロパンジオールモ

ノヒドロキシドデシルエーテル(2b)及び(3b)の混合物395.4g(収率99.5%)を得た。

【0049】

#### 製造例3

##### 1, 2 - プロパンジオールモノヒドロキシテトラデシルエーテル(2c)、(3c)の合成

温度計、還流冷却器、攪拌機、蒸留装置、滴下装置、及び塩化カルシウム管を備えた容量500mlの反応容器に、1, 2 - プロパンジオール125.5g(1.65mol)を仕込み、60~65に昇温した。これとは別に、塩化カルシウム管を備えた500ml混合容器に、1, 2 - エポキシテトラデカン318.6g(1.50mol)を仕込み、これに水冷下、攪拌しながら濃硫酸2.7g(0.027mol)をゆっくりと滴下した。15分間攪拌後、この混合物を前記反応容器の滴下装置へ移し、2時間かけて60~65に保たれた1, 2 - プロパンジオール中に滴下した。その後1時間60~65に保ち反応を続けた。薄層クロマトグラフィーで原料の1, 2 - エポキシテトラデカンの消失を確認し、反応終了とした。粉末炭酸水素ナトリウム2.5g(0.03mol)を添加し、30分間攪拌して反応液を中和した。析出している結晶を濾別し、1, 2 - プロパンジオールモノヒドロキシテトラデシルエーテル(2c)及び(3c)の混合物432.0g(収率97.3%)を得た。

【0050】

#### 製造例4

##### 1, 2 - プロパンジオールモノヒドロキシオクタデシルエーテル(2d)、(3d)の合成

温度計、還流冷却器、攪拌機、蒸留装置、滴下装置、及び塩化カルシウム管を備えた容量1.01の反応容器に、1, 2 - プロパンジオール125.5g(1.65mol)を仕込み、70~75に昇温した。これとは別に、塩化カルシウム管を備えた1.01混合容器に1, 2 - エポキシオクタデカン402.7g(1.50mol)を仕込み、これに、室温で攪拌しながら濃硫酸2.7g(0.027mol)をゆっくりと滴下した。15分間攪拌後、この混合物を前記反応容器の滴下装置へ移し、2時間かけて70~75に保たれた1, 2 - プロパンジオール中に滴下した。その後1時間70~75に保ち反応を続けた。薄層クロマトグラフィーで原料の1, 2 - エポキシドデカンの消失を確認し、反応終了とした。反応液中に粉末炭酸水素ナトリウム2.5g(0.03mol)を添加し、30分間攪拌して反応液を中和した。析出している結晶を濾別し、1, 2 - プロパンジオールモノヒドロキシオクタデシルエーテル(2d)及び(3d)の混合物510.9g(収率96.7%)を得た。

【0052】

#### 製造例6

##### 1, 3 - ブタンジオールモノヒドロキシドデシルエーテル(2f)、(3f)の合成

温度計、還流冷却器、攪拌機、蒸留装置、滴下装置、及び塩化カルシウム管を備えた容量200mlの反応容器に、1, 3 - ブタンジオール54.1g(0.6mol)を仕込み、50~55に昇温した。これとは別に、塩化カルシウム管を備えた100ml混合容器に、1, 2 - エポキシドデカン36.9g(0.20mol)を仕込み、これに水冷下、攪拌しながら濃硫酸0.4g(0.004mol)をゆっくりと滴下した。15分間攪拌後、この混合物を前記反応容器の滴下装置へ移し、2時間かけて50~55に保たれた1, 3 - ブタンジオール中に滴下した。その後1時間50~55に保ち反応を続けた。薄層クロマトグラフィーで原料の1, 2 - エポキシドデカンの消失を確認し、反応終了とした。この反応液に、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液50mlを添加し、10分間攪拌して反応液を中和した。反応液中の反応生成物をジエチルエーテルを使用して抽出後、この抽出液をロータリーエバポレーターにて濃縮し、1, 3 - ブタンジオールモノヒドロキシドデシルエーテル(2f)及び(3f)の混合物52.8g(収率98.6%)を得た。

【0054】

製造例 81, 2 - プロパンジオールモノヒドロキシドデシルエーテルの合成

温度計、還流冷却器、攪拌機、蒸留装置、滴下装置、塩化カルシウム管を備えた容量 2.0 l の反応容器に、1, 2 - プロパンジオール 11.4 g (0.15 mol) と 28% ナトリウムメトキシドメタノール溶液 5.79 g (0.03 mol) とを仕込み、125 ~ 130 に昇温し、メタノールを留去した。前記滴下装置から 1, 2 - エポキシドデカン 27.65 g (0.15 mol) を 2 時間かけて 125 ~ 130 に保たれた 1, 2 - プロパンジオール中に滴下した。その後反応液を 125 ~ 130 に保ち反応を続けた。3.5 時間経過した時点で薄層クロマトグラフィーで原料の 1, 2 - エポキシドデカンの消失を確認し、反応終了とした。この反応液に飽和塩化アンモニウム水溶液 500 ml を添加し、10 分間攪拌して反応液を中和した。反応液中の反応生成物をジエチルエーテルを使用して抽出後、この抽出液をロータリーエバポレーターにて濃縮し、1, 2 - プロパンジオールモノヒドロキシドデシルエーテル (2b) 及び (3b) の混合物 35.92 g (収率 92.0%) を得た。

【0055】

比較製造例 1グリセリンモノヒドロキシドデシルエーテル (2h)、(3h) の合成

温度計、還流冷却器、攪拌機、蒸留装置、滴下装置、塩化カルシウム管を備えた容量 1000 ml の反応容器に、グリセリン 20.3 g (0.22 mol) を仕込み、70 ~ 75 に昇温した。これとは別に、塩化カルシウム管を備えた 1000 ml 混合容器に、1, 2 - エポキシドデカン 36.9 g (0.20 mol) を仕込み、水冷下、攪拌しながら濃硫酸 0.4 g (0.004 mol) をゆっくりと滴下した。15 分間攪拌後、この混合物を前記反応容器の滴下装置へ移し、2 時間かけて 70 ~ 75 に保たれたグリセリンに滴下した。その後 1 時間 70 ~ 75 に保ち反応を行った。薄層クロマトグラフィーで原料の 1, 2 - エポキシドデカンの消失を確認し、反応終了とした。この反応液に粉末炭酸水素ナトリウム 0.4 g (0.005 mol) を添加し、30 分間攪拌して反応液を中和した。反応液中に析出している結晶を濾別し、グリセリンモノヒドロキシドデシルエーテル (2h) 及び (3h) の混合物 55.3 g (収率 96.7%) を得た。

【0056】

実施例 1 ~ 17 及び比較例 1 ~ 32

実施例 1 ~ 17、及び比較例 1 ~ 32 及び参考例 1 の各々において、表 1 ~ 表 7 に記載の組成を有する液体洗浄剤組成物を調製し、得られた組成物を下記試験に供した。

【0057】

(1) 増粘性効果評価 (粘度測定)

T O K I M E C 社製 B 型回転粘度計 model B 8 M

測定温度 25

(2) 低温安定性の評価

増粘性試験で試作した各サンプルを -5 で 12 時間静置したのち、サンプルを取りだし状態観察する。評価は以下の 2 段階

× 白濁、結晶析出のあったもの

透明な溶液形態を保持しているもの

(3) 起泡力測定

各配合サンプル中の溶質固形分が 0.25 重量% となるように蒸留水で希釈して 40 の恒温状態におけるロスマイルス起泡力測定を行った。

【0058】

(4) 使用感試験 (泡質、総合評価)

各洗浄剤組成物のサンプルについて、パネラー 10 名により、手洗いによる使用試験を行い、

使用時の泡立ち (泡のボリューム)、

泡質 (泡の形状、泡質のクリーミーさ)、

10

20

30

40

50

すすぎ時の感触（すすぎやすさ、ヌルつき）、  
総合使用感（手洗い後のつっぱり感を含めた総合評価）  
の官能試験を行った。

4段階相対評価とし、評価結果の平均点を算出し、算出された平均点が

- 4.5 以上の場合を 非常に良好（○）
- 4.5～3.5の場合を 良好（△）
- 3.5～3.0の場合を 普通（□）、
- 3.0 以下の場合を 不良（×）

と表示した。但し、実施例 1～7 及び比較例 1～19 においては、参考例 1（表 1）の洗  
浄剤組成物の評価を標準として、その平均点を3点とした。また実施例 8～19 及び比較  
例 20～32 においては、比較例 32（表 9）の洗浄剤組成物の評価を標準として、その  
平均点を3点とした。

試験結果を表 1～表 7 に示す。

【0060】

【表 1】

表 1

	参考例 <u>1</u>
SLES（註1）	20%
pH調整剤	pH=7
精製水	残量
測定粘度 (mPa·s)	7
低温安定性	○
初期起泡力 (mm)	176.0
泡質・使用試験	×

〔註1〕 SLES：ポリオキシエチレン（3）ラウリル硫酸エステル  
ナトリウム（商標：エマール20C：花王社製）

【0062】

【表 2】

表 2

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
LSB (註 2)	18%	16%	20%	18%	16%	18%	16%
製造例 1 の化合物							
製造例 2 の化合物	2%	4%					
製造例 6 の化合物							
比較製造例 1 の化合物							
ヤシ脂肪酸ジエタノールアミド				2%	4%		
ヤシ脂肪酸モノエタノールアミド						2%	4%
pH調整剤	pH=7						
精製水	残量						
測定粘度 (mPa·s)	18	1915	7	13	561	12	920
低温安定性	○	○	○	○	○	×	×
初期起泡力 (mm)	189.7	191.5	181.2	183.5	186.2	190.2	193.4
泡質・使用試験	◎	◎	×	○	◎	◎	◎

〔註 2〕 LSB : ラウリン酸アミドプロピルジメチルアミノ

ヒドロキシスルホベタイン

(商標 : ソフトゾリンLSB、川研ファインケミカル社製)

#### 【 0 0 6 3 】

表 2 より明らかなように、製造例 2 で合成されたヒドロキシアルキル多価アルコールエーテル化合物からなる増粘剤は、双性界面活性剤との組み合わせで、従来の脂肪酸アルカノールアミド型ノニオンと比較しても遜色のない増粘効果を示した。

また、脂肪酸モノアルカノールアミドについては、従来から増粘効果は優れているが低温安定性に問題があるとされていたが、ヒドロキシアルキル多価アルコールエーテル化合物含有増粘剤は低温安定性においても何ら問題がないことが確認された。

更にヒドロキシアルキル多価アルコールエーテル化合物含有増粘剤と双性界面活性剤との組み合わせの洗浄剤組成物は、泡質が細かくクリーミーになり、すすぎ時にさっぱりとした印象を与えるという優れた使用感を示した。

#### 【 0 0 6 4 】

#### 【表 3】

10

20

30

40

表 3

	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10
LPB (註 3)	18%	16%				20%			18%	16%
LAO (註 4)			18%	16%			20%			
CH (註 5)					18%			20%		
製造例 2 の化合物	2%	4%	2%	4%	2%					
比較製造例 1 の化合物										
ヤシ脂肪酸ジエタノールアミド									2%	4%
ヤシ脂肪酸モノエタノールアミド										
pH調整剤	pH=7									
精製水	残量									
測定粘度 (mPa·s)	14	668	25	781	1550	8	7	10	10	178
低温安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
初期起泡力 (mm)	194.2	195.3	192.0	194.5	185.2	187.3	181.2	184.8	188.6	191.9
泡質・使用試験	◎	◎	◎	◎	◎	×	△	△	△	○

〔註 3〕 LPB：ラウリン酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン

(商標：ソフタゾリン LPB、川研ファインケミカル社製)

〔註 4〕 LAO：ラウリン酸アミドプロピルジメチルアミンオキシド

(商標：ソフタゾリン LAO-C、川研ファインケミカル社製)

〔註 5〕 CH：一般式 (5) の構造体を主成分とするアミドアミン型両性界面活性剤、

(商標：ソフタゾリン CH、川研ファインケミカル社製)

【 0 0 6 5 】

【 表 4 】

10

20

30

表 4

	比較例 11	比較例 12	比較例 13	比較例 14	比較例 15	比較例 16	比較例 17	比較例 18	比較例 19
LPB (註 3)	18%	16%							
LAO (註 4)			18%	16%	18%	16%			
CH (註 5)							18%	18%	
CL (註 6)									18%
製造例 2 の化合物									2%
比較製造例 1 の化合物									
ヤシ脂肪酸ジエタノールアミド			2%	4%			2%		
ヤシ脂肪酸モノエタノールアミド	2%	4%			2%	4%		2%	
pH調整剤	pH=7								
精製水	残量								
測定粘度 (mPa·s)	12	235	14	217	21	352	1280	4750	6
低温安定性	×	×	○	○	×	×	○	×	○
初期起泡力 (mm)	195.2	197.8	188.5	190.6	194.2	196.7	182.4	188.9	183.1
泡質・使用試験	◎	◎	○	○	◎	◎	△	◎	○

〔註 3〕 LPB：ラウリン酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン  
(商標：ソフタゾリン LPB、川研ファインケミカル社製)

〔註 4〕 LAO：ラウリン酸アミドプロピルジメチルアミンオキシド  
(商標：ソフタゾリン LAO-C、川研ファインケミカル社製)

〔註 5〕 CH：一般式 (5) の構造を主成分とするアミドアミン型両性界面活性剤、  
(商標：ソフタゾリン CH、川研ファインケミカル社製)

〔註 6〕 CL：一般式 (8) の化合物を多量に含むアミドアミン型両性界面活性剤

#### 【 0 0 6 6 】

表 3 及び表 4 より明らかなように、製造例 2 で合成されたヒドロキシアルキル多価アルコールエーテル化合物からなる増粘剤は、酢酸ベタイン型界面活性剤、一般式 (3) で示されるアミドアミン型両性界面活性剤又は半極性界面活性剤との組み合わせで、従来の脂肪酸アルカノールアミド型ノニオンと比較しても遜色のない増粘効果を示した。

また、脂肪酸モノアルカノールアミドについては、従来から増粘効果は優れているが低温安定性に問題があるとされていたが、本発明用ヒドロキシアルキル多価アルコールエーテル化合物含有増粘剤は低温安定性においても何ら問題がないことが確認された。

更にヒドロキシアルキル多価アルコールエーテル化合物含有増粘剤と酢酸ベタイン型界面活性剤、一般式 (3) で示されるアミドアミン型両性界面活性剤及び半極性界面活性剤との組み合わせの洗浄剤組成物は、泡質が細かくクリーミーになり、すすぎ時にさっぱりとした印象を与えるという優れた使用感を示した。

比較例 19 においてイミダゾリウムベタイン骨格が別の位置から開環したアミドアミン型両性界面活性剤として、一般式 (8) で示される化合物を多量に含むアミドアミン型両性界面活性剤に用いたとき、本発明用増粘剤は、十分な増粘効果を示さないことが確認された。

#### 【 0 0 6 7 】

#### 【 表 5 】

表 5

	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16
LMA (註 7)	7.20%	9.00%	10.80%	7.20%	9.00%	10.80%	7.20%	9.00%	10.80%
LPB (註 3)	10.80%	9.00%	7.20%						
LAO (註 4)				10.80%	9.00%	7.20%			
CH (註 5)							10.80%	9.00%	7.20%
LSB (註 2)									
製造例 2 の化合物	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%
ヤシ脂肪酸ジエ タノールアミド									
pH調整剤	pH=6.5	pH=6.5	pH=6.5	pH=6.5	pH=6.5	pH=6.5	pH=6.5	pH=6.5	pH=6.5
精製水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
LMA	0.40	0.50	0.60	0.4	0.5	0.6	0.4	0.5	0.6
両性類	0.60	0.50	0.40	0.60	0.50	0.40	0.60	0.50	0.40
測定粘度 (mPa·s)	754	254	59	5000	3500	420	1690	1920	138
低温安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
初期起泡力 (mm)	194.2	193.1	195.4	195.4	196.2	195.8	191.2	190.7	192.4
泡質・使用試験	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

〔註 7〕 LMA : N-ラウロイル-N-メチル-β-アラニンナトリウム

(商標 : アラノンALE、川研ファインケミカル社製)

【 0 0 6 8 】

【 表 6 】

10

20

30

表 6

	実施例 17	実施例 18	実施例 19	比較例 20	比較例 21	比較例 22	比較例 23	比較例 24	比較例 25
LMA (註 7)	7.20%	9.00%	10.80%	8.00%	10.00%	12.00%	8.00%	10.00%	12.00%
LPB (註 3)				12.00%	10.00%	8.00%			
LAO (註 4)							12.00%	10.00%	8.00%
CH (註 5)									
LSB (註 2)	10.80%	9.00%	7.20%						
製造例 2 の化合物	2%	2%	2%						
ヤシ脂肪酸ジエ タノールアミド									
pH調整剤	pH=6.5								
精製水	残量								
LMA	0.4	0.5	0.6	0.4	0.5	0.6	0.4	0.5	0.6
両性類	0.6	0.5	0.4	0.6	0.5	0.4	0.6	0.5	0.4
測定粘度 (mPa·s)	4780	676	110	37	15	7	1100	350	27
低温安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
初期起泡力 (mm)	193.5	193.8	194.3	190.1	189.7	189.5	190.5	191.8	191.4
泡質・使用試験	△	○	◎	△	○	○	△	○	◎

10

20

【 0 0 6 9 】

【 表 7 】

30

表 7

	比較例 26	比較例 27	比較例 28	比較例 29	比較例 30	比較例 31	比較例 32
LMA (註 7)	7.20%	9.00%	10.80%	7.20%	9.00%	10.80%	
LPB (註 3)	10.80%	9.00%	7.20%				20.00%
LAO (註 4)				10.80%	9.00%	7.20%	
CH (註 5)							
LSB (註 2)							
製造例 2 の化合物							
ヤシ脂肪酸ジエ タノールアミド	2%	2%	2%	2%	2%	2%	
pH調整剤	pH=6.5						
精製水	残量						
LMA	0.4	0.5	0.6	0.4	0.5	0.6	1.0
両性類	0.6	0.5	0.4	0.6	0.5	0.4	0.0
測定粘度 (mPa·s)	325	80	27	4000	1220	163	5
低温安定性	○	○	○	○	○	○	×
初期起泡力 (mm)	191.5	192.1	192.3	193.1	192.2	192.8	190.1
泡質・使用試験	×	○	○	×	○	○	×

## 【 0 0 7 0 】

表 5 ~ 表 7 から明らかなようにカルボキシル基を親水基として有するアニオン界面活性剤は、比較例 20 ~ 22 に示される通り、含硫黄型アニオンと異なり両性界面活性剤の併用による増粘は発現しない。

これらの組み合わせに製造例 2 で合成されたヒドロキシアルキル多価アルコールエーテル化合物からなる増粘剤を配合することにより増粘効果が発現する。(実施例 8 ~ 10)

使用感評価の基礎となる比較例 32 は使用後の良い風合いを残すが、起泡力及び泡のボリューム感が不十分である。ヒドロキシアルキル多価アルコールエーテル化合物を配合することにより泡のボリューム感も増加し、より好ましい使用感となる。

従ってカルボキシル基を親水基として有するアニオン界面活性剤を含有する液体洗浄剤を増粘するためには、酢酸ベタイン型界面活性剤、一般式 (3) で示されるアミドアミン型両性界面活性剤、双性界面活性剤、半極性界面活性剤から選ばれる少なくとも 1 種以上の界面活性剤の組み合わせたうえ、ヒドロキシアルキル多価アルコールエーテル化合物含有増粘剤を加える事が必要となる。

また、洗浄成分におけるカルボキシル基を親水基として有するアニオン界面活性剤と酢酸ベタイン型界面活性剤、一般式 (3) で示されるアミドアミン型両性界面活性剤、双性界面活性剤、半極性界面活性剤から選ばれる少なくとも 1 種以上の界面活性剤との組み合わせにおいて、カルボキシル基を親水基として有するアニオン界面活性剤の比率が 50 重量%を下回ると、起泡性の改善効果は見られるが、使用後の風合い等のカルボキシル基を親水基として有するアニオン界面活性剤の特色が損なわれ好ましくない。

## 【 0 0 7 1 】

## 実施例 36

下記組成の殺菌ハンドソープ組成物を調製した。

ハンドソープの組成

ラウリン酸	6.0%	
ラウリン酸アミドプロピルジメチルアミンオキシド30%溶液	15.0%	
POE(3)ラウリルエーテル酢酸30%水溶液	3.0%	
塩化ベンザルコニウム50%溶液	1.0%	
塩化ベンゼトニウム50%溶液	0.5%	
1,2-プロパンジオールモノヒドロキシドデシルエーテル	2.0%	
N-ヤシ脂肪酸アシル-N-カルボキシメチル-N-エチレンジアミンナトリウム塩	9.5%	10
トリエタノールアミン	pH=7.8とする量	
グリセリン	3.0%	
精製水	全量を100%とする量	

上記成分を混合し、80℃まで加熱して均一に溶解後、冷却した。このハンドソープ組成物を-5℃・3日間保存したところ、外観に変化は見られなかった。また測定粘度はHM-2ローターを用いて測定したとき570mPa・sであった。

【0072】

実施例37

下記組成の殺菌ハンドソープ組成物を調製した。

ハンドソープの組成

ラウリン酸	6.6%	
ラウリン酸アミドプロピルジメチルアミンオキシド30%溶液	15.0%	
POE(3)ラウリルエーテル酢酸30%水溶液	3.0%	
塩化ベンザルコニウム50%溶液	1.0%	
塩化ベンゼトニウム50%溶液	0.5%	
1,3-ブタンジオールモノヒドロキシドデシルエーテル	2.0%	
N-ヤシ脂肪酸アシル-N-カルボキシメチル-N-エチレンジアミンナトリウム塩	9.5%	
トリエタノールアミン	pH=7.8とする量	
グリセリン	3.0%	30
精製水	全量を100%とする量	

上記成分を混合し、80℃まで加熱して均一に溶解後、冷却した。このハンドソープ組成物を-5℃・3日間保存したところ、外観に変化は見られなかった。また測定粘度は、HM-2ローターを用いて測定したとき470mPa・sであった。

【0073】

実施例38

下記組成のパール光沢ボディシャンプー組成物を調製した。

ボディシャンプーの組成

ヤシ脂肪酸カリウム塩	4.0%	
ラウリン酸アミドプロピルベタイン30%溶液	15.0%	40
ポリオキシエチレンラウリル硫酸ナトリウム25%溶液	20.0%	
ラウロイル-N-メチル-L-アラニンナトリウム30%溶液	10.0%	
1,2-プロパンジオールモノヒドロキシドデシルエーテル	3.0%	
エチレングリコールジステアレート	2.0%	
グリセリン	3.0%	
クエン酸	pH=7.5とする量	
EDTA・2ナトリウム	0.2%	
メチルパラベン	0.2%	
精製水	全量を100%とする量	

上記成分を混合し、80℃まで加熱して均一に溶解後、冷却した。このボディシャンプー 50

組成物を - 5 ・ 3 日間保存したところ、外観に変化は見られなかった。また測定粘度は 2 1 4 5 m P a ・ s ( H M - 2 ローター ) であった。

【 0 0 7 4 】

実施例 3 9

下記組成のパール光沢ボディシャンプー組成物を調製した。

ボディシャンプーの組成

ヤシ脂肪酸カリウム塩	4 . 0 %	
ラウリン酸アミドプロピルベタイン 3 0 % 溶液	1 5 . 0 %	
ポリオキシエチレンラウリル硫酸ナトリウム 2 5 % 溶液	2 0 . 0 %	
ラウロイル - N - メチル - アラニンナトリウム 3 0 % 溶液	1 0 . 0 %	10
1 , 3 - ブタンジオールモノヒドロキシドデシルエーテル	3 . 0 %	
エチレングリコールジステアレート	2 . 0 %	
グリセリン	3 . 0 %	
クエン酸	pH = 7 . 5 とする量	
E D T A ・ 2 ナトリウム	0 . 2 %	
メチルパラベン	0 . 2 %	
精製水	全量を 1 0 0 % とする量	

上記成分を混合し、8 0 まで加熱して均一に溶解後、冷却した。このボディシャンプー組成物を - 5 ・ 3 日間保存したところ、外観に変化は見られなかった。また測定粘度は 1 8 1 5 m P a ・ s ( H M - 2 ローター ) であった。

20

【 0 0 7 5 】

実施例 4 0

下記組成のシャンプー組成物を調製した。

シャンプーの組成

ラウリン酸アミドプロピルジメチルアミンオキシド 3 0 % 溶液	2 6 . 7 %	
ラウロイル - N - メチル - アラニンナトリウム 3 0 % 溶液	1 8 . 7 %	
ラウリン酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン 3 0 % 溶液	8 . 0 %	
1 , 2 - プロパンジオールモノヒドロキシドデシルエーテル	2 . 0 %	
カチオン化セルロース	0 . 5 %	
ピロクトンオラミン	0 . 8 %	30
メチルパラベン	0 . 2 %	
プロピルパラベン	0 . 1 %	
E D T A ・ 2 ナトリウム	0 . 2 %	
クエン酸	pH = 6 . 5 とする量	
精製水	全量を 1 0 0 % とする量	

上記成分を混合し、8 0 まで加熱して均一に溶解後、冷却した。このシャンプー組成物を、 - 5 ・ 3 日間保存したところ、外観に変化は見られなかった。また測定粘度は 4 6 6 0 m P a ・ s ( H M - 2 ローター ) であった。

【 0 0 7 6 】

実施例 4 1

下記組成のシャンプー組成物を調製した。

ラウリン酸アミドプロピルジメチルアミンオキシド 3 0 % 液	8 . 3 %	
セタノール	1 . 5 %	
P O E ( 3 ) ラウリルエーテル硫酸エステルナトリウム塩 2 5 % 液	5 2 . 0 %	
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム 5 0 % 液	0 . 2 %	
1 , 2 - プロパンジオールモノヒドロキシドデシルエーテル	2 . 0 %	
カチオン化セルロース	0 . 3 %	
1 - ヒドロキシエタン - 1 , 1 - ジホスホン酸 6 0 % 液	0 . 2 %	
メチルパラベン	0 . 2 %	
プロピルパラベン	0 . 1 %	50

香料	0.1%
クエン酸	pH = 6.5 とする量
精製水	バランス
計	100.0%

得られたシャンプー組成物は豊かな泡立ちで、すすぎ時のきしみがなく、さっぱりとした洗い上がりであり、乾燥後もしっとりとした風合いであった。また測定粘度は7560 mPa·s (HM-2ローター)であった。

【0077】

#### 実施例 4 2

下記組成のシャンプー組成物を調製した。

ラウリン酸アミドプロピルジメチルアミンオキシド	30%液	10.0%	10	
ベヘニルアルコール		0.8%		
POE(3)ラウリルエーテル硫酸エステルナトリウム塩	25%液	52.0%		
N-[3-アルキル(12,14)オキシ-2-ヒドロキシプロピル]-L-アルギニン塩酸塩	60%液	0.3%		
1,2-プロパンジオールモノヒドロキシドデシルエーテル		2.0%		
カチオン化セルロース		0.3%		
1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸	60%液	0.5%		
メチルパラベン		0.2%		
プロピルパラベン		0.1%		20
香料		0.1%		
クエン酸		pH = 6.0 とする量		
精製水		バランス		
計		100.0%		

得られたシャンプー組成物はきめ細かい泡立ちで、すすぎ時のきしみがなく、乾燥後も柔らかいしっとりとした風合いであった。また測定粘度は2035 mPa·s (HM-2ローター)であった。

【0078】

#### 実施例 4 3

下記組成のシャンプー組成物を調製した。

ラウリン酸アミドプロピルジメチルアミンオキシド	30%液	11.7%	30	
ステアリルアルコール		0.4%		
POE(3)ラウリルエーテル硫酸エステルナトリウム塩	25%液	28.0%		
ラウリン酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン	30%液(脱塩品)	11.7%		
1,2-プロパンジオールモノヒドロキシドデシルエーテル		1.0%		
カチオン化セルロース		0.3%		
1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸	60%液	0.2%		
クエン酸		0.3%		
メチルパラベン		0.2%		
プロピルパラベン		0.1%		40
香料		0.1%		
クエン酸		pH = 6.5 とする量		
精製水		バランス		
計		100.0%		

得られたシャンプー組成物は非常にきめ細かい豊かな泡立ちで、すすぎ時のきしみがなく、乾燥後もしっとりとした指通りの良い風合いであった。また測定粘度は6520 mPa·s (HM-2ローター)であった。

【0079】

#### 実施例 4 4

下記組成のシャンプー組成物を調製した。

10

20

30

40

50

ラウリン酸アミドプロピルジメチルアミンオキシド	30%液	11.7%	
ステアリルアルコール		0.4%	
POE(3)ラウリルエーテル硫酸エステルナトリウム塩	25%液	28.0%	
N-ヤシ脂肪酸アシル-N-カルボキシメチル-N-エチレンジアミンナトリウム塩	30%液(脱塩品)	11.7%	
1,3-ブタンジオールモノヒドロキシドデシルエーテル		1.5%	
カチオン化セルロース		0.3%	
1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸	60%液	0.2%	
クエン酸		0.6%	
メチルパラベン		0.2%	10
プロピルパラベン		0.1%	
香料		0.1%	
クエン酸		pH = 6.5とする量	
精製水		バランス	
計	100.0%		

得られたシャンプー組成物は非常にきめ細かい柔らかい泡立ちで、すすぎ時のきしみがなく、乾燥後もしっとりとした指通りの良い風合いであった。また測定粘度は5780 mPa·s (HM-2ローター)であった。

【0080】

#### 実施例45

下記組成のシャンプー組成物を調製した。

ラウリン酸アミドプロピルジメチルアミンオキシド	30%液	13.3%	
ステアリルアルコール		0.4%	
POE(3)ラウリルエーテル硫酸エステルナトリウム塩	25%液	40.0%	
POE(4.2)ラウリルエーテル		1.5%	
1,2-プロパンジオールモノヒドロキシドデシルエーテル		1.0%	
ポリエーテル変性シリコーン		0.3%	
1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸	60%液	0.2%	
食塩		0.3%	
メチルパラベン		0.2%	30
プロピルパラベン		0.1%	
香料		0.1%	
クエン酸		pH = 6.0とする量	
精製水		バランス	
計	100.0%		

得られたシャンプー組成物はきめ細かいクリーミーな泡立ちで、すすぎ時のきしみがなく、さらっとした洗いあがりで、乾燥後もばさつかない風合いであった。また測定粘度は4660 mPa·s (HM-2ローター)であった。

【0081】

#### 実施例46

下記組成のシャンプー組成物を調製した。

ラウリン酸アミドプロピルジメチルアミンオキシド	30%液	26.7%	
ステアリルアルコール		0.3%	
ラウロイル-N-メチル-L-アラニンナトリウム	30%液	18.7%	
ラウリン酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン	30%液	8.0%	
1,2-プロパンジオールモノヒドロキシドデシルエーテル		2.0%	
1,3-ブタンジオール		2.0%	
1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸	60%液	0.5%	
クエン酸		0.6%	
メチルパラベン		0.2%	50

プロピルパラベン	0.1%
香料	0.1%
クエン酸	pH = 6.5 とする量
精製水	バランス
計	100.0%

得られたシャンプー組成物は非常にきめ細かいクリーミーな泡立ちで、すすぎ時のきしみがなく、乾燥後も非常にしっとりとした指通りの良い風合いであった。また測定粘度は 2005 mPa・s (HM-2 ローター) であった。

【0082】

#### 実施例 47

10

下記組成のシャンプー組成物を調製した。

ラウリン酸アミドプロピルジメチルアミノキシド	30%液	16.7%	
セタノール		0.3%	
ラウロイル-N-メチル-L-アラニンナトリウム	30%液	33.3%	
ラウリン酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン	30%液 (脱塩品)		6.7%
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	50%液	0.3%	
1,2-プロパンジオールモノヒドロキシドデシルエーテル		2.0%	
1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸	60%液	0.2%	
クエン酸		0.6%	
メチルパラベン		0.2%	20
プロピルパラベン		0.1%	
香料		0.1%	
クエン酸		pH = 6.5 とする量	
精製水		バランス	
計		100.0%	

得られたシャンプー組成物は非常にきめ細かい豊かな泡立ちで、すすぎ時のきしみがなく、乾燥後もしっとりとしたつるつるとした感触であった。また測定粘度は 715 mPa・s (HM-2 ローター) であった。

【0083】

#### 実施例 48

30

下記組成のシャンプー組成物を調製した。

ラウリン酸アミドプロピルジメチルアミノキシド	30%液	13.3%	
ステアリルアルコール		0.3%	
N-ラウロイルグリシンカリウム	30%液	33.3%	
ラウリン酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン	30%液 (脱塩品)		10.0%
塩化ジステアリルジメチルアンモニウム	75%液	0.2%	
1,2-プロパンジオールモノヒドロキシドデシルエーテル		2.0%	
1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸	60%液	0.3%	
クエン酸		0.6%	
メチルパラベン		0.2%	40
プロピルパラベン		0.1%	
香料		0.1%	
クエン酸		pH = 6.5 とする量	
精製水		バランス	
計		100.0%	

得られたシャンプー組成物は非常にきめ細かい豊かな泡立ちで、すすぎ時の泡切れが良く、きしみ感もなかった。乾燥後もしっとりとした指通りの良い風合いであった。また測定粘度は 2500 mPa・s (HM-2 ローター) であった。

【0084】

#### 実施例 49

50

下記組成のシャンプー組成物を調製した。

ラウリン酸アミドプロピルジメチルアミンオキシド	30%液	20.0%	
ステアリルアルコール		0.3%	
N-ヤシ脂肪酸アシルグルタミン酸トリエタノールアミン	30%液	33.3%	
ラウリン酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン	30%液(脱塩品)	3.3%	
N-[3-アルキル(12,14)オキシ-2-ヒドロキシプロピル]			
-L-アルギニン塩酸塩	60%液	0.3%	
1,2-プロパンジオールモノヒドロキシドデシルエーテル		1.5%	
1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸	60%液	0.3%	
クエン酸		0.6%	10
メチルパラベン		0.2%	
プロピルパラベン		0.1%	
香料		0.1%	
クエン酸		pH = 5.8とする量	
精製水		バランス	
計	100.0%		

得られたシャンプー組成物は豊かな泡立ちで、すすぎ時のきしみがなく、乾燥後もしっとりとした指通りの良い風合いであった。また測定粘度は1090 mPa・s (HM-2ローター)であった。

【0085】

20

#### 実施例50

下記組成のシャンプー組成物を調製した。

ラウリン酸アミドプロピルジメチルアミンオキシド	30%液	20.0%	
ベヘニルアルコール		0.2%	
ラウロイル-N-メチル-アラニンナトリウム	30%液	33.3%	
N-ラウロイル-N-カルボキシメチル-N			
-エチレンジアミンナトリウム塩	30%液(脱塩品)	3.3%	
ラウロイルアミドグアニジン塩酸塩		0.1%	
1,2-プロパンジオールモノヒドロキシドデシルエーテル		2.0%	
1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸	60%液	0.3%	30
クエン酸		0.6%	
メチルパラベン		0.2%	
プロピルパラベン		0.1%	
香料		0.1%	
クエン酸		pH = 6.5とする量	
精製水		バランス	
計	100.0%		

得られたシャンプー組成物は非常にきめ細かい柔らかい泡立ちで、すすぎ時のきしみがなく柔らかい感触であった。乾燥後もしっとりとした指通りの良い風合いであった。またその測定粘度は986 mPa・s (HM-2ローター)であった。

【0086】

40

#### 【発明の効果】

本発明のヒドロキシアルキル多価アルコールエーテル化合物含有増粘剤は、洗浄剤と混合して液体洗浄剤組成物としたとき、良好な増粘効果とともに実用上十分な低温安定性と初期起泡力と、優れた泡質及び使用感を有するもので、実用上品質の優れたものである。

---

フロントページの続き

(72)発明者 村山 智洋  
埼玉県川越市今福2835 川研ファインケミカル株式会社内

審査官 中野 孝一

(56)参考文献 特開昭64-067235(JP,A)  
特開昭64-045329(JP,A)  
米国特許第03427248(US,A)  
特開2001-139456(JP,A)  
特開平11-315043(JP,A)  
特公平01-049311(JP,B2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C11D1/00-19/00、  
C09K3/00、  
CAplus(STN)、  
REGISTRY(STN)