

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5002124号
(P5002124)

(45) 発行日 平成24年8月15日(2012.8.15)

(24) 登録日 平成24年5月25日(2012.5.25)

(51) Int.Cl. F I
C O 7 C 69/33 (2006.01) C O 7 C 69/33
B O 1 F 17/42 (2006.01) B O 1 F 17/42

請求項の数 1 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2004-298024 (P2004-298024)	(73) 特許権者	000204181 太陽化学株式会社 三重県四日市市山田町800番
(22) 出願日	平成16年10月12日(2004.10.12)	(74) 代理人	100095832 弁理士 細田 芳徳
(65) 公開番号	特開2006-111539 (P2006-111539A)	(72) 発明者	近藤 直樹 三重県四日市市赤堀新町9番5号 太陽化学株式会社内
(43) 公開日	平成18年4月27日(2006.4.27)	(72) 発明者	内田 一仁 三重県四日市市赤堀新町9番5号 太陽化学株式会社内
審査請求日	平成19年9月27日(2007.9.27)	(72) 発明者	高瀬 嘉彦 三重県四日市市赤堀新町9番5号 太陽化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリグリセリン脂肪酸エステル

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水酸基価が 770 ~ 1200 であり、かつ全ての水酸基のうち1級水酸基が50%を超え、61.3%以下であるポリグリセリンと脂肪酸とがエステル化されたポリグリセリン脂肪酸エステル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、乳化、可溶化などを目的とする食品用、化粧品用、医薬品用及び工業用の界面活性剤として利用できるポリグリセリン脂肪酸エステルに関する。

【背景技術】

【0002】

乳化剤または可溶化剤として従来、種々の化合物、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン多価アルコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等の酸化エチレン系の非イオン界面活性剤、イオン性界面活性剤があり、食品分野では安全性が高いソルピタン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン縮合リシノール酸エステル等の界面活性剤が知られている。その中でもポリグリセリン脂肪酸エステルは人体、環境への安全性と、多種類の組成を得ることができるとともに汎用性が高いために最も有用な界面活性剤である。

【0003】

ポリグリセリン脂肪酸エステルに関して、ポリグリセリンの重合度およびHLBを規定したポリグリセリン脂肪酸エステルが従来から報告されている（特許文献1参照）が、1級水酸基の割合を規定したポリグリセリン脂肪酸エステルは報告されていない。

【0004】

一方、ポリグリセリン脂肪酸エステルの原料として用いられるポリグリセリンは一般にはグリセリンを原料として水酸化ナトリウムなどの触媒の存在下で加熱下に脱水縮合し、必要に応じて蒸留、脱色、脱臭、イオン交換樹脂処理などにより精製して得られる。脱水縮合の終点は通常その水酸基価を測定した結果をもって決定される。

【特許文献1】特開平6-192065号公報

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

このような工程で調製されたポリグリセリンは、構造の異なるグリセリンの脱水縮合化合物の混合物である。その原因としては、グリセリンには2個の1級水酸基と1個の2級水酸基を有するため、グリセリン同士が縮合するときどの水酸基が反応に關与するかにより生成するポリグリセリンの分子構造が変わってくるものがあげられる。ポリグリセリンの構造はポリグリセリン脂肪酸エステルの性能に大きな影響を及ぼす。現在市販されているポリグリセリン脂肪酸エステルは、使用目的に合わせて親水基の構造まで考慮して設計されておらず、そのためその性能を十分に発揮されていなかった。このポリグリセリンの分子構造を反映する情報は種々の方法で得ることができるが、上記のように混合物であるため、厳密な分子構造の決定は意味をもたない。しかし、合成方法や精製方法を組み合わせることにより混合物であってもある傾向をもつ分子種を増やすことは可能である。例えば1級水酸基と2級水酸基の比率もその一つであり、これは後述するように核磁気共鳴スペクトルを測定することで容易に確認することができる。

20

【0006】

現在、市場に流通しているポリグリセリンは1級水酸基の割合が50%未満であり、そのポリグリセリンと脂肪酸とのエステルでは高い乳化、可溶化力を発揮することができなかつた。例えば、既存の食品用界面活性剤、ポリオキシエチレンソルビタンエステルなどの化粧品用および医薬品用界面活性剤を用いてビタミンEなどの脂溶性ビタミン、カロチンなどの有用物質を飲料として製造する場合、透明可溶化することができず、保存安定性の良い製品を製造することができなかつた。従って、十分な可溶化能力を得るためにエタノールなどの助剤を添加しなければならなかつた。そのため、多量にその飲料を飲用すると酩酊状態になり、特に若年者の場合に社会問題になっている。更には、化粧品業界では親水性の乳化剤としてポリオキシエチレン誘導体が使用されているものの、皮膚刺激性など安全性に問題があり代替品が求められているが、従来のポリグリセリン脂肪酸エステルやショ糖脂肪酸エステルでは乳化、可溶化および乳化安定性の性能が不十分であり代替できないものである。

30

【0007】

従って、本発明は、従来の界面活性剤では不可能であった可溶化物や安定な乳化物の製造を可能にするポリグリセリン脂肪酸エステルを提供することを課題とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは上記の点に鑑み、鋭意検討の結果本発明に至った。即ち、本発明は、
〔1〕水酸基価が770~1200であり、かつ全ての水酸基のうち1級水酸基が50%を超え、61.3%以下であるポリグリセリンと脂肪酸とがエステル化されたポリグリセリン脂肪酸エステルに関する。

【発明の効果】

【0009】

50

本発明により従来の界面活性剤では不可能であった可溶化物や安定な乳化物の製造が可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、詳細に本発明を説明する。

【0011】

本発明のポリグリセリン脂肪酸エステルは、水酸基価が1200以下であり、かつ全ての水酸基のうち1級水酸基が50%以上であるポリグリセリンと脂肪酸とがエステル化されていることに一つの大きな特徴を有する。

【0012】

かかる特徴を有することにより、本発明のポリグリセリン脂肪酸エステルは可溶化性能および乳化性能に優れた界面活性剤として使用することができる。

【0013】

本発明において界面活性剤とは、親油性物質と親水性物質を混合する際に安定化の目的で添加する物質で、強い界面活性性能を持つ物質をいう。これらの物質はその分子内に親油性の官能基と親水性の官能基の両方を有するもので、水の表面張力を低下させるものである。

【0014】

本発明においてポリグリセリンとは、グリセリンを脱水縮合するなどして得られる分子内に水酸基とエーテル結合を有している物質をいう。

【0015】

本発明に使用されるポリグリセリンは、ポリグリセリン中の全ての水酸基のうち1級水酸基が50%以上であるポリグリセリンであり、得られるポリグリセリン脂肪酸エステルの可溶化性能および乳化安定性をさらに向上する観点から、1級水酸基が好ましくは55%以上のポリグリセリン、より好ましくは60%以上のポリグリセリンである。さらに、ポリグリセリンの水酸基価は、1200以下であり、用途に応じてポリグリセリン脂肪酸エステルの親水性(HLB)を調整できる観点から、1100以下がより好ましく、1000以下がさらに好ましい。また、作業性および脂肪酸とのエステル化の容易性の観点から、水酸基価は770以上が好ましい。

【0016】

全ての水酸基のうち1級水酸基の割合は、炭素原子に対する核磁気共鳴スペクトル(NMR)を測定する方法を用いて測定される。また、水酸基価は当該分野で公知の方法により測定することができる。

【0017】

なお、炭素原子に対する核磁気共鳴スペクトル(NMR)は、以下のようにして測定することができる。ポリグリセリン500mgを重水2.8mlに溶解し、ろ過後ゲートつきデカップリングにより ^{13}C -NMR(125MHz)スペクトルを得る。ゲートデカップルド測定手法によりピーク強度は炭素数に比例する。1級水酸基と2級水酸基の存在を示す ^{13}C 化学シフトはそれぞれメチレン炭素(CH_2OH)が63ppm付近、メチン炭素(CHOH)が71ppm付近であり、2種それぞれのシグナル強度の分析により、1級水酸基と2級水酸基の存在比を算出する。但し、2級水酸基を示すメチン炭素(CHOH)は、1級水酸基を示すメチレン炭素に結合するメチン炭素にさらに隣接するメチレン炭素ピークと重なり、それ自体の積分値を得られないため、メチン炭素(CHOH)と隣り合うメチレン炭素(CH_2)の74ppm付近のシグナル強度により積分値を算出する。

【0018】

一般的なポリグリセリンは、まず、グリセリンをアルカリ触媒下に常圧または減圧下で加熱し、使用の目的によって窒素、水蒸気などの気体を通じて低沸点成分などを除去したり、イオン交換樹脂、イオン交換膜などによって使用した触媒などイオン成分を除去したり、活性炭など吸着剤を用いて色成分、臭成分を除去したり、水素添加などにより還元処

10

20

30

40

50

理を行ったり、あるいはまた、分子蒸留、精留によって分画するなどにより精製して得られる。

【0019】

あるいは、前記のようにグリセリンを原料としてポリグリセリンを製造した場合、脱水縮合に際して分子内縮合により6員環や8員環など好ましくない副生成物が多く発生するので、これら副生成物が発生しないようにグリシドール、エピクロルヒドリン、モノクロロヒドリンなどを原料として合成、精製して副生成物をほとんど含有しないポリグリセリンを調製することもできる。

【0020】

あるいはまた、ポリグリセリンと脂肪酸とを反応させる際に、一般に低分子量のポリグリセリンは高分子量のポリグリセリンに比べて脂肪酸との反応性が高いので広い分子量の分布をもつポリグリセリンを原料とした場合には均一なエステルを製造することができない。したがって、例えばグリセリンまたはその重合体の部分アルコールとハロゲン化炭化水素またはオキシハロゲン化炭化水素を原料として脱ハロゲン化アルカリ金属塩反応によって、できるだけ狭い分子量分布を持つポリグリセリンを調製することもできる。

【0021】

あるいは、ポリグリセリンとして太陽化学社製のグレートオイルDE-1、グレートオイルDE-2、グレートオイルTR-1などの市販のポリグリセリンを使用してもよい。

【0022】

本発明に使用される全ての水酸基のうち1級水酸基が50%以上であるポリグリセリンは、例えば、合成法の工夫または市販のポリグリセリンから分画精製により得ることができる。

【0023】

上記のように調製したポリグリセリンまたは市販のポリグリセリンに、1級水酸基に選択的に結合反応する試薬、すなわち1級水酸基の保護基となる試薬を反応させる。そうするとポリグリセリン1分子中に1級水酸基の数が多いものほど保護基の数が多くなるので、結果としてそのポリグリセリンの極性が低下する。一方、2級水酸基を多く含むポリグリセリンには保護基が導入されにくいので、該ポリグリセリンはもとの高い極性を維持したままとなる。この極性の差を利用して両者を分別することが可能となる。分別した後のポリグリセリンは保護基の脱離処理を行い、1級水酸基を多く含むポリグリセリンを得ることができる。

【0024】

本発明に使用される1級水酸基に選択的に反応する試薬としては、例えば、クロロトリフェニルメチル、イソブテン、1-トリチルピリジニウムテトラフルオロボレートなどが挙げられる。1,2-ジオール以外に2級水酸基を有さないポリグリセリンについては、ポリグリセリンとアセトナイドを形成する化合物(例えば、メチルイソプロペニルエーテル、2,2-ジメトキシプロパン、2,2-ジエトキシプロパン、アセトンなど)を使用することもできる。なかでも、1級水酸基の導入および脱離のしやすさから、クロロトリフェニルメタンが好ましい。

【0025】

ポリグリセリンと該試薬との反応比は、所望されるポリグリセリン中の1級水酸基の数にあわせて適宜調整されるが、確実に反応を進行させるため該試薬を過剰量使用することが好ましい。例えば、該試薬は、ポリグリセリン1モルに対して、好ましくは2~10モル、より好ましくは3~7モル使用される。

【0026】

ポリグリセリンと該試薬との反応は、反応性を向上させるため、有機溶剤中で行うことが好ましい。有機溶剤としては、ピリジン、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。有機溶剤の添加量は、ポリグリセリン100重量部に対して、好ましくは200~1000重量部、より好ましくは300~500重量部である。なお、試薬としてポリグリセリンとアセトナイドを形成する化合物を用いる場合、該化合物を大過剰量で用いることにより

10

20

30

40

50

、溶剤を添加するのと同じ効果が期待できる。

【0027】

ポリグリセリンと該試薬との反応は、反応の進行および保護の确实性の観点から、好ましくは5～30、より好ましくは10～25で行われる。

【0028】

反応終了後、通常の化学反応と同様に後処理を行えばよい。ピリジンなどの有機溶剤は減圧下蒸留により除去することができる。

【0029】

得られた反応物から目的のポリグリセリンを分別する方法は、保護基が導入されたポリグリセリンの化学的および物理的差を利用して達成することができる。例えば、沸点の差を利用して蒸留、減圧蒸留、分子蒸留などの方法で目的のポリグリセリンを分別することができ、あるいは水または有機溶剤への溶解度の差を利用して目的のポリグリセリンを分画することもできる。例えば、反応物を水に分散させ、水と混和しない有機溶剤（例えば、クロロホルム、ジクロロメタン、石油エーテル、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、エーテル、酢酸エチルなど）で抽出することにより目的のポリグリセリンを分画することができる。この分画方法を使用する場合、水の代わりに水含有エタノール、食塩水、硫酸ナトリウム溶液などの無機塩の溶液を使用することもできる。水と酢酸エチルを用いて目的のポリグリセリンを分画することが好ましい。

【0030】

溶剤抽出した後に溶剤を除去することにより、極性の低いポリグリセリン誘導体、すなわち1分子中に保護基が多く導入されたポリグリセリンが得られる。この誘導体からの保護基の脱離は、一般の有機合成で行われている方法で行うことができる。例えば、メタノール中でp-トルエンスルホン酸を作用させる方法、酢酸水溶液中で加熱攪拌する方法などにより保護基の脱離が達成される。1例として、トリフェニルメチル基をポリグリセリンに導入した場合、得られた反応物に対して2～3倍量の酢酸水溶液を加えて、55～60で10時間攪拌することにより、保護基を脱離することができる。

【0031】

水酸基価が1200以下のポリグリセリンを調製することは、ポリグリセリン反応工程を例えば以下のように調整することで可能である。例えば、グリセリン重合法を用いて調製する場合、重合反応時間の経過と共に水酸基価が低下するため、反応中のポリグリセリンの水酸基価低下過程を確認することで、水酸基価が1200以下のポリグリセリンを容易に得ることができる。

【0032】

本発明に使用される脂肪酸としては、天然の動植物より抽出した油脂を加水分解し、分離してあるいは分離せずに精製して得られるカルボン酸を官能基として含む物質であれば特に限定するものではない。あるいは石油などを原料にして化学的に合成して得られる脂肪酸であってもよい。あるいはまた、これら脂肪酸を水素添加などして還元したものや、水酸基を含む脂肪酸を縮重合して得られる縮合脂肪酸や、不飽和結合を有する脂肪酸を加熱重合して得られる重合脂肪酸であってもよい。これら脂肪酸の選択に当たっては所望の効果を勘案して適宜決めればよい。本発明に使用される脂肪酸の具体例としては、ベヘニン酸、ステアリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、オレイン酸、イソステアリン酸、パルミチン酸、カプリン酸、カプリル酸、カプロン酸、縮合リシノール酸、縮合12-ヒドロキシステアリン酸、エルカ酸、パルミトオレイン酸、リノール酸、リノレン酸、オクチル酸、オクタン酸、リシノール酸、12-ヒドロキシステアリン酸などが挙げられる。

【0033】

ポリグリセリンと脂肪酸とのエステル化は、当該分野で公知の方法に従って行われる。例えばアルカリ触媒下、酸触媒下、あるいは無触媒下にて、常圧あるいは減圧下エステル化することができる。また、ポリグリセリンと脂肪酸の混合量を変更することにより種々の性質をもつポリグリセリン脂肪酸エステルを調製することができる。例えば、親水性の界面活性剤に使用するためのポリグリセリン脂肪酸エステルを得る場合、ポリグリセリン

10

20

30

40

50

の水酸基価と脂肪酸の分子量から計算により等モルになるように重量を計算してポリグリセリンと脂肪酸を仕込めばよく、親油性の界面活性剤に使用するためのポリグリセリン脂肪酸エステルを得る場合、脂肪酸のモル数を増加させればよい。得られたポリグリセリン脂肪酸エステルは使用される製品の使用上の要求によってさらに精製してもよい。精製の方法は公知のいかなる方法でもよく特に限定するものではない。たとえば、活性炭や活性白土などにて吸着処理したり、水蒸気、窒素などをキャリアーガスとして用いて減圧下脱臭処理を行ったり、あるいは酸やアルカリを用いて洗浄を行ったり、分子蒸留を行ったりして精製してもよい。

【0034】

以上のようにして得られた本発明のポリグリセリン脂肪酸エステルの取り扱いを容易にするために、他の成分を添加することもできる。例えば、粘度を低下させるために、エタノール、プロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、水、液糖、油脂などを添加してもよい。あるいは、本発明のポリグリセリン脂肪酸エステルに乳糖、デキストリンなどの多糖類やカゼイネートなど蛋白質を添加して粉末化して使用してもよい。

10

【0035】

本発明のポリグリセリン脂肪酸エステルはまた、乳化安定性を向上する観点から、他の界面活性剤と混合して使用しても良い。混合される界面活性剤としては、グリセリン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル（ただし、本発明のポリグリセリン脂肪酸エステルを除く）などの非イオン界面活性剤、両性界面活性剤、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤などが挙げられる。

20

【0036】

さらに、本発明のポリグリセリン脂肪酸エステルは、ビタミンEなどの脂溶性ビタミン、カロチンなどの油溶性色素、高度不飽和脂肪酸などの油溶性生理活性物質などの疎水性物質と混合することにより容易に疎水性物質を可溶化することができ、優れた乳化安定性を付与することができる。

【実施例】

【0037】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明がかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0038】

調製例1 ポリグリセリンの精製

温度計、ジムロートおよび攪拌装置を付けた3つ口フラスコに、太陽化学社製のポリグリセリン（グレートオイルDE-1、デカグリセリン；水酸基価890、1級水酸基の割合46.6%、2級水酸基の割合53.4%）200gおよびピリジン600mlを加えた。ここへ1級水酸基に選択的に反応する試薬であるクロロトリフェニルメチル370g（和光純薬社製）を加えて100で1時間攪拌後室温に戻し、24時間攪拌した。さらに反応液を減圧下でピリジンの大部分を除去した。得られた反応物に水800mlを加え、分液ロートに移して酢酸エチル400mlで3回抽出した。酢酸エチル層を合わせて濃縮し、得られた残渣156gおよび酢酸300gを温度計、ジムロートおよび攪拌装置を付けた3つ口フラスコに加えて8時間加熱還流し、トリメチルフェニル基を脱離させた。上記工程を繰り返し、精製したポリグリセリンを混合し、一定量のポリグリセリンを得た。得られたポリグリセリンの水酸基価は886、1級水酸基の割合は61.3%、2級水酸基の割合は38.7%であった。

30

40

【0039】

水酸基価は、第7版食品添加物公定書「油脂類試験法」または基準油脂分析試験法に準じて算出した。

【0040】

1級水酸基と2級水酸基の割合は、核磁気共鳴装置におけるスペクトル分析にて決定した。すなわち核磁気共鳴装置（ ^{13}C -NMR）（日本電子社製、JNM-A500）を使用して、上記の通り分画したポリグリセリンの1級水酸基と2級水酸基の割合を分析し

50

た。分画したポリグリセリン500mgを重水2.8mlに溶解し、その後ゲートつきデカップリングにより ^{13}C -NMR(125MHz)スペクトルを得た。ゲートデカップルド測定手法によりピーク強度は炭素数に比例する。1級水酸基と2級水酸基の存在を示す ^{13}C 化学シフトはそれぞれメチレン炭素(CH_2OH)が63ppm付近、メチン炭素(CHOH)が71ppm付近であり、2種それぞれのシグナル強度の分析により、1級水酸基と2級水酸基の存在比を算出した。但し、2級水酸基を示すメチン炭素(CHOH)は、1級水酸基を示すメチレン炭素に結合するメチン炭素にさらに隣接するメチレン炭素ピークと重なり、それ自体の積分値を得られないため、メチン炭素(CHOH)と隣り合うメチレン炭素(CH_2)の74ppm付近のシグナル強度により積分値を算出した。

10

【0041】

なお、以下の調製例2~6における水酸基価の値および1級水酸基と2級水酸基の割合も同様に算出した。

【0042】

調製例2 ポリグリセリンの精製

調製例1と同様の方法で太陽化学社製のポリグリセリン(グレートオイルDE-2、デカグリセリン;)を精製した。得られたポリグリセリンの水酸基価は883、1級水酸基の割合は56.2%、2級水酸基の割合は43.8%であった。

【0043】

調製例3 ポリグリセリンの精製

調製例1と同様の方法で太陽化学社製のポリグリセリン(グレートオイルTR-1、テトラグリセリン;水酸基価1160、1級水酸基の割合38.5%、2級水酸基の割合61.5%)を精製した。得られたポリグリセリンの水酸基価は1148、1級水酸基の割合は52.5%、2級水酸基の割合は47.5%であった。

20

【0044】

調製例4 ポリグリセリンの精製

調製例1の水層部分を濃縮して得られた残渣450gおよび酢酸900gを温度計、ジムロートおよび攪拌装置を付けた3つ口フラスコに加えて8時間加熱還流し、トリメチルフェニル基を脱離させた。上記工程を繰り返し、精製したポリグリセリンを混合し、一定量のポリグリセリンを得た。得られたポリグリセリンの水酸基価は893、1級水酸基の割合は34.4%、2級水酸基の割合は65.6%であった。

30

【0045】

調製例5 ポリグリセリンの精製

調製例3の水層部分を濃縮して得られた残渣450gおよび酢酸900gを温度計、ジムロートおよび攪拌装置を付けた3つ口フラスコに加えて8時間加熱還流し、トリメチルフェニル基を脱離させた。上記工程を繰り返し、精製したポリグリセリンを混合し、一定量のポリグリセリンを得た。得られたポリグリセリンの水酸基価は1165、1級水酸基の割合は32.2%、2級水酸基の割合は67.8%であった。

【0046】

調製例6 ポリグリセリンの精製

調製例1と同様の方法で太陽化学社製のポリグリセリン(グレートオイルDI-1、ジグリセリン;水酸基価1353、1級水酸基の割合48.1%、2級水酸基の割合51.9%)を精製した。得られたポリグリセリンの水酸基価は1350、1級水酸基の割合は53.5%、2級水酸基の割合は46.5%であった。

40

【0047】

実施例1

調製例1で精製したポリグリセリン126gとステアリン酸54gおよび水酸化ナトリウム0.06gを300mLの4つ口フラスコに入れ、窒素気流下で生成水を除去しながら250で反応し、反応後0.2mLのリン酸を加えてポリグリセリンステアリン酸エステルを得た。このエステルの酸価は0.3であった。酸価は、第7版食品添加物公定書

50

「油脂類試験法」または基準油脂分析試験法に準じて算出した。

【0048】

なお、以下の実施例および比較例における酸価も同様に算出した。

【0049】

実施例 2

調製例 1 で得られたポリグリセリン 135.2 g とラウリン酸 44.5 g および水酸化ナトリウム 0.06 g を 300 mL の 4 つ口フラスコに入れ、窒素気流下で生成水を除去しながら 240 で反応し、反応後 0.2 mL のリン酸を加えてポリグリセリンラウリン酸エステルを得た。このエステルの酸価は 0.5 であった。

【0050】

10

実施例 3

調製例 2 で得られたポリグリセリン 126 g とステアリン酸 54 g および水酸化ナトリウム 0.06 g を 300 mL の 4 つ口フラスコに入れ、窒素気流下で生成水を除去しながら 250 で反応し、反応後 0.2 mL のリン酸を加えてポリグリセリンステアリン酸エステルを得た。このエステルの酸価は 0.2 であった。

【0051】

実施例 4

調製例 2 で得られたポリグリセリン 135.2 g とラウリン酸 44.5 g および水酸化ナトリウム 0.06 g を 300 mL の 4 つ口フラスコに入れ、窒素気流下で生成水を除去しながら 240 で反応し、反応後 0.2 mL のリン酸を加えてポリグリセリンラウリン酸エステルを得た。このエステルの酸価は 0.4 であった。

20

【0052】

実施例 5

調製例 3 で得られたポリグリセリン 126 g とステアリン酸 54 g および水酸化ナトリウム 0.06 g を 300 mL の 4 つ口フラスコに入れ、窒素気流下で生成水を除去しながら 250 で反応し、反応後 0.2 mL のリン酸を加えてポリグリセリンステアリン酸エステルを得た。このエステルの酸価は 0.3 であった。

【0053】

実施例 6

調製例 3 で得られたポリグリセリン 135.2 g とラウリン酸 44.5 g および水酸化ナトリウム 0.06 g を 300 mL の 4 つ口フラスコに入れ、窒素気流下で生成水を除去しながら 240 で反応し、反応後 0.2 mL のリン酸を加えてポリグリセリンラウリン酸エステルを得た。このエステルの酸価は 0.5 であった。

30

【0054】

実施例 7

調製例 3 で得られたポリグリセリン 130 g とミリスチン酸 49.5 g および水酸化ナトリウム 0.06 g を 300 mL の 4 つ口フラスコに入れ、窒素気流下で生成水を除去しながら 240 で反応し、反応後 0.2 mL のリン酸を加えてポリグリセリンミリスチン酸エステルを得た。このエステルの酸価は 0.5 であった。

【0055】

40

実施例 8

調製例 3 で得られたポリグリセリン 126 g とオレイン酸 54 g および水酸化ナトリウム 0.06 g を 300 mL の 4 つ口フラスコに入れ、窒素気流下で生成水を除去しながら 240 で反応し、反応後 0.2 mL のリン酸を加えてポリグリセリンオレイン酸エステルを得た。このエステルの酸価は 0.4 であった。

【0056】

比較例 1

調製例 4 で得られたポリグリセリン 126 g とステアリン酸 54 g および水酸化ナトリウム 0.06 g を 300 mL の 4 つ口フラスコに入れ、窒素気流下で生成水を除去しながら 250 で反応し、反応後 0.2 mL のリン酸を加えてポリグリセリンステアリン酸エ

50

ステルを得た。このエステルの酸価は0.3であった。

【0057】

比較例2

調製例4で得られたポリグリセリン135.2gとラウリン酸44.5gおよび水酸化ナトリウム0.06gを300mLの4つ口フラスコに入れ、窒素気流下で生成水を除去しながら240で反応し、反応後0.2mLのリン酸を加えてポリグリセリンラウリン酸エステルを得た。このエステルの酸価は0.5であった。

【0058】

比較例3

太陽化学社製のポリグリセリン(グレートオイルDE-1、デカグリセリン)126gとステアリン酸54gおよび水酸化ナトリウム0.06gを300mLの4つ口フラスコに入れ、窒素気流下で生成水を除去しながら250で反応し、反応後0.2mLのリン酸を加えてポリグリセリンステアリン酸エステルを得た。このエステルの酸価は0.3であった。

10

【0059】

なお、太陽化学社製のポリグリセリン(グレートオイルDE-1、デカグリセリン)の水酸基価は890、1級水酸基の割合は46.6%、2級水酸基の割合は53.4%であった。

【0060】

比較例4

太陽化学社製のポリグリセリン(グレートオイルDE-1、デカグリセリン)135.2gとラウリン酸44.5gおよび水酸化ナトリウム0.06gを300mLの4つ口フラスコに入れ、窒素気流下で生成水を除去しながら240で反応し、反応後0.2mLのリン酸を加えてポリグリセリンラウリン酸エステルを得た。このエステルの酸価は0.5であった。

20

【0061】

比較例5

調製例5で得られたポリグリセリン126gとステアリン酸54gおよび水酸化ナトリウム0.06gを300mLの4つ口フラスコに入れ、窒素気流下で生成水を除去しながら250で反応し、反応後0.2mLのリン酸を加えてポリグリセリンステアリン酸エステルを得た。このエステルの酸価は0.3であった。

30

【0062】

比較例6

調製例5で得られたポリグリセリン135.2gとラウリン酸44.5gおよび水酸化ナトリウム0.06gを300mLの4つ口フラスコに入れ、窒素気流下で生成水を除去しながら240で反応し、反応後0.2mLのリン酸を加えてポリグリセリンラウリン酸エステルを得た。このエステルの酸価は0.5であった。

【0063】

比較例7

調製例5で得られたポリグリセリン135gとミリスチン酸49.5gおよび水酸化ナトリウム0.06gを300mLの4つ口フラスコに入れ、窒素気流下で生成水を除去しながら240で反応し、反応後0.2mLのリン酸を加えてポリグリセリンミリスチン酸エステルを得た。このエステルの酸価は0.5であった。

40

【0064】

比較例8

調製例5で得られたポリグリセリン126gとオレイン酸45gおよび水酸化ナトリウム0.06gを300mLの4つ口フラスコに入れ、窒素気流下で生成水を除去しながら240で反応し、反応後0.2mLのリン酸を加えてポリグリセリンオレイン酸エステルを得た。このエステルの酸価は0.5であった。

【0065】

50

比較例 9

太陽化学社製のポリグリセリン（グレートオイルTR-1、トリグリセリン）126gとステアリン酸54gおよび水酸化ナトリウム0.06gを300mLの4つ口フラスコに入れ、窒素気流下で生成水を除去しながら250℃で反応し、反応後0.2mLのリン酸を加えてポリグリセリンステアリン酸エステルを得た。このエステルの酸価は0.3であった。

【0066】

なお、太陽化学社製のポリグリセリン（グレートオイルTR-1、トリグリセリン）の水酸基価は1160、1級水酸基の割合は38.5%、2級水酸基の割合は61.5%であった。

10

【0067】

比較例 10

太陽化学社製のポリグリセリン（グレートオイルTR-1、トリグリセリン）135.2gとラウリン酸44.5gおよび水酸化ナトリウム0.06gを300mLの4つ口フラスコに入れ、窒素気流下で生成水を除去しながら240℃で反応し、反応後0.2mLのリン酸を加えてポリグリセリンラウリン酸エステルを得た。このエステルの酸価は0.5であった。

【0068】

比較例 11

調製例6で得られたポリグリセリン126gとステアリン酸54gおよび水酸化ナトリウム0.06gを300mLの4つ口フラスコに入れ、窒素気流下で生成水を除去しながら250℃で反応し、反応後0.2mLのリン酸を加えてポリグリセリンステアリン酸エステルを得た。このエステルの酸価は0.3であった。

20

【0069】

比較例 12

調製例6で得られたポリグリセリン135.2gとラウリン酸44.5gおよび水酸化ナトリウム0.06gを300mLの4つ口フラスコに入れ、窒素気流下で生成水を除去しながら240℃で反応し、反応後0.2mLのリン酸を加えてポリグリセリンラウリン酸エステルを得た。このエステルの酸価は0.4であった。

【0070】

30

試験例 1

市販の80%純度ビタミンE0.13重量部に実施例1～8または比較例1～12で得られたポリグリセリン脂肪酸エステル0.4重量部を加え、80℃に加熱して10分間混合した。得られた混合物0.063gを、60℃に加熱した水100mLに加えてスターラーを用いて5分間攪拌し、分光光度計（日立製作所社製、U-3210）でその濁度を波長650nmの吸光度として測定した。その結果を表1に示す。

【0071】

表1より、水酸基価が1200以下であり且つ1級水酸基の割合が50%以上のポリグリセリンを用いたポリグリセリン脂肪酸エステルが優れた可溶化力を有することは明らかである。

40

【0072】

試験例 2

水100重量部に実施例1～8または比較例1～12で得られたポリグリセリン脂肪酸エステル1重量部を溶解し、ホモミキサーにて5000rpmで攪拌下、60℃に加熱した大豆白絞油100重量部を加え、その後10000rpmで2分間攪拌しO/W乳化物を得た。得られた乳化物を60℃で12時間放置し、O/W乳化安定性について以下の評価基準に従って評価を行い、その結果を表1に示す。

O/W乳化安定性

：調製直後と差なし

：油層分離（油分の約5%未満）

50

○：油層分離（油分の約 5 ～ 10 %）
 ×：油層分離（油分の約 10 % を超える）
 なお、 および を合格品とする。

【 0 0 7 3 】

【 表 1 】

	ポリグリセリン		脂肪酸	物性	
	水酸基価	1 級水酸基 (%)		透過率 (%650nm)	O/W 乳化安定性
実施例 1	886	61.3	ステアリン酸	98.3	◎
実施例 2	886	61.3	ラウリン酸	97.9	◎
実施例 3	883	56.2	ステアリン酸	92.6	◎
実施例 4	883	56.2	ラウリン酸	91.1	◎
実施例 5	1148	52.5	ステアリン酸	88.6	◎
実施例 6	1148	52.5	ラウリン酸	89.1	○
実施例 7	1148	52.5	ミリスチン酸	88.7	○
実施例 8	1148	52.5	オレイン酸	88.1	◎
比較例 1	893	34.4	ステアリン酸	42.5	×
比較例 2	893	34.4	ラウリン酸	48.2	×
比較例 3	890	46.6	ステアリン酸	76.3	△
比較例 4	890	46.6	ラウリン酸	72.1	△
比較例 5	1165	32.2	ステアリン酸	40.6	×
比較例 6	1165	32.2	ラウリン酸	39.2	×
比較例 7	1165	32.2	ミリスチン酸	40.3	×
比較例 8	1165	32.2	オレイン酸	38.4	△
比較例 9	1160	38.5	ステアリン酸	55.3	△
比較例 10	1160	38.5	ラウリン酸	53.2	×
比較例 11	1350	53.5	ステアリン酸	50.3	×
比較例 12	1350	53.5	ラウリン酸	47.7	×

【 0 0 7 4 】

表 1 より、水酸基価が 1200 以下であり且つ 1 級水酸基の割合が 50 % 以上のポリグリセリンを用いたポリグリセリン脂肪酸エステルが優れた O/W 乳化安定性を有することは明らかである。

【 0 0 7 5 】

試験例 3

実施例 2、4 および 6 ならびに比較例 2、4、6、10 および 12 で得られたポリグリセリン脂肪酸エステル 10 重量部にグリセリン 20 重量部を加えて 50 に加温した。これをガラス棒で攪拌しつつ 50 に加温したシリコーン油 80 重量部を徐々に加えて乳化組成物を得た。得られた乳化組成物を 40 で 1 ヶ月静置保存し、乳化安定性について以下の評価基準に従って評価を行い、その結果を表 2 に示す。

乳化安定性

○：調製直後と差なし
 ○：白濁
 ○：油層分離（油分の約 10 % 未満）
 ×：油層分離（油分の約 10 % 以上）
 なお、 および を合格品とする。

【 0 0 7 6 】

10

20

30

40

【表 2】

	乳化安定性
実施例 2	◎
実施例 4	◎
実施例 6	○
比較例 2	×
比較例 4	△
比較例 6	×
比較例 10	×
比較例 12	×

10

【0077】

表 2 より、水酸基価が 1200 以下であり且つ 1 級水酸基の割合が 50% 以上のポリグリセリンを用いたポリグリセリン脂肪酸エステルが優れた乳化安定性を有することは明らかである。

【0078】

上記実施例で証明した様に本発明によれば、水酸基価が 1200 以下であり且つ 1 級水酸基の割合が 50% 以上のポリグリセリンと脂肪酸を原料にして得られるポリグリセリン脂肪酸エステルは水の表面張力を大きく下げることができ、食品、医薬品、化粧品の分野で今まで不可能であった完全な可溶化物や安定な乳化物の製造が可能となることは明白である。

20

【産業上の利用可能性】

【0079】

本発明のポリグリセリン脂肪酸エステルは、可溶化、乳化などを必要とする食品、医薬品、化粧品の分野で有効に利用される。

フロントページの続き

- (72)発明者 中村 武嗣
三重県四日市市赤堀新町9番5号 太陽化学株式会社内
- (72)発明者 遠藤 敏郎
広島県大竹市玖波4-13-5

審査官 坂崎 恵美子

- (56)参考文献 特開平09-188754(JP,A)
カナダ国特許出願公開第02356474(CA,A1)
特開2003-284510(JP,A)
特開2001-333703(JP,A)
特開平10-095749(JP,A)
特開昭62-000419(JP,A)
再公表特許第2002/078650(JP,A1)
特開2002-194389(JP,A)
英国特許出願公開第01025265(GB,A)
特開平06-192065(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07C 69/33
B01F 17/42
CA/BIOSIS/WPIDS(STN)