

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4392884号
(P4392884)

(45) 発行日 平成22年1月6日(2010.1.6)

(24) 登録日 平成21年10月23日(2009.10.23)

(51) Int. Cl. F 1
C O 7 C 231/24 (2006.01) C O 7 C 231/24
C O 7 C 233/47 (2006.01) C O 7 C 233/47
C O 7 C 233/49 (2006.01) C O 7 C 233/49

請求項の数 5 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願平10-374039	(73) 特許権者	303046314 旭化成ケミカルズ株式会社 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
(22) 出願日	平成10年12月28日(1998.12.28)	(74) 代理人	100094709 弁理士 加々美 紀雄
(65) 公開番号	特開2000-191613(P2000-191613A)	(74) 代理人	100116713 弁理士 酒井 正己
(43) 公開日	平成12年7月11日(2000.7.11)	(74) 代理人	100117145 弁理士 小松 純
審査請求日	平成17年4月13日(2005.4.13)	(72) 発明者	山脇 幸男 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 N-長鎖アシル酸性アミノ酸塩、およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

N-長鎖アシル酸性アミノ酸が水と親水性有機溶媒の混合溶媒中に含有されている混合液から親水性有機溶媒を蒸留除去するに際し、N-長鎖アシル酸性アミノ酸中のカルボキシル基量の1/20以上をアルカリ塩とすること、混合液の温度が90を越えないこと、および蒸留時において液中の固形分濃度を5~50重量%に維持することを特徴とするN-長鎖アシル酸性アミノ酸塩の製造方法。

【請求項2】

N-長鎖アシル酸性アミノ酸が水と親水性有機溶媒の混合溶媒中に含有されている混合液を気液混合相となして蒸発缶内に噴霧し溶媒を蒸発させる噴霧式蒸発器を用いた蒸発方式で行うことを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項3】

親水性有機溶媒がターシャリーブタノールである請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

N-長鎖アシル酸性アミノ酸が水と親水性有機溶媒の混合溶媒中に含有されている混合液が、以下の三工程より製造される混合液であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の方法。

1) 水とターシャリーブタノールの混合溶媒中、酸性アミノ酸と脂肪酸ハライドとをアルカリの存在下に攪拌下縮合反応させる工程(アシル化反応工程)、

2) 反応終了後、反応液を鉱酸でpHを1~6にすることにより有機層と水層とに分層し

N - 長鎖アシル酸性アミノ酸を含む有機層を取得する工程（酸沈分層工程）、
3）得られた有機層を水および/またはターシャリーブタノールと混合し、35 ~ 80
の温度において水層とN - 長鎖アシル酸性アミノ酸を含む有機層とに分層し不純物を除
去する工程（水洗工程）。

【請求項5】

前記アシル化反応工程における攪拌動力が0.2 kW/m³以上であることを特徴とす
る請求項4に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、N - 長鎖アシル酸性アミノ酸が含まれている水と親水性有機溶媒の混合溶液中
からN - 長鎖アシル酸性アミノ酸をアルカリ塩の形にして、製品の香りに影響しない程度
まで親水性有機溶媒を除去するN - 長鎖アシル酸性アミノ酸塩の製造方法に関するもので
あり、かつ液体洗浄剤や液体状化粧品組成物などに配合した場合でも沈殿や濁りを生じる
ことのないN - 長鎖アシル酸性アミノ酸塩配合化粧品組成物を与えるN - 長鎖アシル酸性
アミノ酸塩に関するものである。

【0002】

【従来の技術と問題点】

従来、N - 長鎖アシル酸性アミノ酸のアミン塩またはアルカリ金属塩は、その界面活性作
用から界面活性剤や抗菌剤として広く利用されている。特に洗剤、および医薬部外品・化
粧品など化粧品分野での利用が多く、直接人体に接触するケースも多い。そのため臭気や
外観等で使用者に不快感をもたらすようなものであってはならない。

【0003】

N - 長鎖アシル酸性アミノ酸を製造する方法として、特公昭46 - 8685号公報では反
応溶媒として親水性有機溶媒と水の混合溶媒を使用し、アルカリの存在下酸性アミノ酸と
長鎖脂肪酸ハライドを縮合反応させ、反応終了後反応液を鉱酸でpH1に調整してN - 長
鎖アシル酸性アミノ酸の粗結晶を析出させ、ろ過、洗浄して親水性有機溶媒を除去してN
- 長鎖アシル酸性アミノ酸を得る方法が開示されている。しかしこの方法で得られたN -
長鎖アシル酸性アミノ酸は無機塩の除去性が不十分であるとともに、上記のようなN - 長
鎖アシル酸性アミノ酸の分離法は設備、操作ともに工業的ではない。

【0004】

特公昭57 - 47902号公報では、水と親水性溶媒の混合溶媒中、アルカリの存在下に
酸性アミノ酸と脂肪酸ハライドを反応させて得られる合成反応液を、40 から該親水性
有機溶媒の沸点温度においてpH1 ~ 6に調整することにより水層と有機層に分層し、次
いで有機層より親水性溶媒を除去してN - 長鎖アシル酸性アミノ酸を分離取得する方法が
開示されている。ここではN - 長鎖アシル酸性アミノ酸を含む有機層からN - 長鎖アシル
酸性アミノ酸を単離するのに特に困難はないと述べており、実施例では有機層を真空加熱
で大部分のアセトン除去した後、残渣に水を加え65 で攪拌しながら空気を液面に吹
きつけることにより残余のアセトン除去するとの記載がある。しかしながら、この空気
を液面に吹き付ける程度の脱溶媒プロセスでは残留するアセトンの完全な除去や後述す
る高沸点臭気物質の除去は困難である。

【0005】

さらに特公昭46 - 8685号公報および特公昭57 - 47902号公報と同一の出願人
による特開平3 - 284685号公報では、N - 長鎖アシル酸性アミノ酸中に残存し製品の
臭いの原因となる物質としてアセトンやアセトンのアルドール縮合物であるジアセトン
アルコールやメシチルオキシドを挙げ、特公昭57 - 47902号公報の方法ですらこれ
らの臭気物質を完全に除くことができず、N - 長鎖アシル酸性アミノ酸中に残存し、製品
の臭いの原因となると述べている。その上でこれらの臭気物質および塩類をルーズな逆浸
透膜によりN - 長鎖アシル酸性アミノ酸塩水溶液から除去する方法を開示している。しか
しこの方法では、高価な膜分離装置を使用する点で不利であること、濃度管理、膜管理等

10

20

30

40

50

運転管理に煩雑さが伴うことから工業的に簡易な方法であるとは言えない。

【 0 0 0 6 】

特開平 7 - 2 7 4 7 号公報でも膜分離プロセスを提案しているが特開平 3 - 2 8 4 6 8 5 号公報の方法と同様に不利な点を有している。またこの出願の比較例では得られた N - 長鎖アシル酸性アミノ酸が含まれる有機層の直接濃縮例が記載されているが、ここではその過程において大幅に遊離脂肪酸含有量が増加すること、および親水性有機溶媒が除去困難なことが実証されている。

【 0 0 0 7 】

また特開平 3 - 2 7 9 3 5 4 号公報ではアセトンとイソプロパノールからなる親水性有機溶媒と水との混合溶媒を用いることにより、アセトン単独では多量に副生するジアセトンアルコールやメシチルオキシドのような臭気成分の生成を抑制する反応方法、また反応液を酸性化後晶析分離し得られた結晶を親水性有機溶媒に溶解し硫酸ナトリウム水溶液を添加した後、有機層と水層に分層する方法を開示している。しかしこの方法では、一旦晶析分離した結晶を再溶解する工程が煩雑であること、多量の硫酸ナトリウムを使用する限りその製品への混入は避けられないこと、また高濃度の硫酸ナトリウムを含む廃液の処理が必要なことが問題となる。さらに、親水性有機溶媒としてアセトンとイソプロパノールの混合溶媒を用いたとしても、除去が不要な程度にジアセトンアルコールやメシチルオキシドが生成しないわけではなく、これら臭気成分の除去は必須である。また有機層から有機溶媒を除去する方法については実施例中にも真空加熱により除去するとの記載以外に何ら具体的な方法の記載がなく、得られた N - 長鎖アシル酸性アミノ酸中のアセトン縮合物は t r a c e と記述されているだけで、最終製品の香りに影響を及ぼさない程度に除去されているか不明である。

【 0 0 0 8 】

このように、従来の方法で得られた N - 長鎖アシル酸性アミノ酸または塩は不純物として含まれる無機塩や遊離脂肪酸のため、製品に配合したとき、とくに低温下での保存の際に濁りや沈殿を生ずるといった問題があった。

【 0 0 0 9 】

【 発明が解決しようとする課題 】

上記のように、N - 長鎖アシル酸性アミノ酸またはその塩の製造に用いられた親水性有機溶媒を除去するに当たり、1 製品の香りに影響しない、2 遊離脂肪酸含有量の増加を抑制できる、3 工業的に簡便な方法は今までになかった。また、N - 長鎖アシル酸性アミノ酸塩として、製品に配合したとき、その製品の香りに影響せず、低温下に長期間放置しても沈殿や濁りを生じることのない低温安定性に優れた N - 長鎖アシル酸性アミノ酸塩も今までになかった。こうした状況の下で、本発明の目的は、製品の香りに影響せず、かつ低温安定性に優れた N - 長鎖アシル酸性アミノ酸塩を提供することであり、また、該 N - 長鎖アシル酸性アミノ酸塩の製造法を提供することである。

【 0 0 1 0 】

【 課題を解決するための手段 】

通常、N - 長鎖アシル酸性アミノ酸が水と親水性有機溶媒の混合溶媒中に含有されている混合液から親水性有機溶媒を蒸留除去する際、熱供給の点から減圧下で実施するのが一般的である。しかしながら水と親水性有機溶媒の混合溶媒中に N - 長鎖アシル酸性アミノ酸が含まれる混合液から親水性有機溶媒を蒸留除去するにあたって、減圧下で実施すると以下のような状況が観察された。

【 0 0 1 1 】

特公昭 5 7 - 4 7 9 0 2 号公報の実施例のように、アセトンと水に N - 長鎖アシル酸性アミノ酸の一つである N - ココイル - L - グルタミン酸を溶解した溶液を減圧下攪拌槽にてアセトンの蒸留除去を試みたところ、蒸留が進行しアセトンがある組成以下になると溶液は透明な状態から半透明状態になり粘度が若干上昇した。さらに蒸留を続けると大きく液の粘度が上昇し、ほとんど流動性のないペースト状となってしまった。この状態からのアセトンの蒸留除去は極めて効率が悪く、臭気物質であるアセトン、およびジアセトンアル

10

20

30

40

50

コールやメシチルオキサイドのようなアセトンの縮合物はほとんど除去されないことが判った。

【0012】

他の親水性有機溶媒、例えばターシャリーブタノールでも同様の状況が観察された。ターシャリーブタノールの場合、アセトンのようなアルドール縮合物やその他の変成物を伴わないために、臭気物質としてはターシャリーブタノール自身のみを考慮すればよい。ターシャリーブタノール自身の臭気閾値は、アセトンの縮合物であるジアセトンアルコールやメシチルオキサイドに比べはるかに高く、最終製品の形態等にもよるが、最終製品の香りに影響を及ぼさないためには、N-長鎖アシル酸性アミノ酸中のターシャリーブタノール含有量は0.1%以下で良い。従って蒸留除去の負荷はアセトンに比べターシャリーブタノールの場合にはるかに小さいと言える。

10

【0013】

ターシャリーブタノール、水およびN-ココイル-L-グルタミン酸の混合液から減圧下ターシャリーブタノールを蒸留除去していくと、ある時点で一旦液は透明な均一溶液状態となるが、さらに蒸留を続けるとアセトンの場合と同じく半透明状態を経てペースト状に至る。しかしそれでもなお、このペースト状となった液からターシャリーブタノールを蒸留除去して上記含有量を達成するのは困難である。

【0014】

困難さの原因は、親水性有機溶媒の大部分が留去した後の溶液の性状である。溶液がペースト状では、溶液の攪拌が効果的に行えないため溶液の均一性が失われ、例えばローカルヒートのような事態になり、溶媒留去が効果的に実施されないのである。また上記のようなマクロな不均一性のほかに、ペースト状では物質移動が極めて制限されるが故に、溶媒の留去が効果的に行われなくても本発明者等は考えている。N-長鎖アシル酸性アミノ酸はN-アシル基とカルボキシル基を持っているため水素結合による架橋をつくりやすく、ペースト状とは、水分子と少量の親水性有機溶媒の分子がこの架橋構造の中に入り込んでいる状態でありかつ架橋構造が運動を活発にしていない状態と推察される。このように運動の活発でない架橋構造中に親水性有機溶媒が取り込まれているため、ここから親水性有機溶媒を蒸留除去するには困難さを伴うことが理解できる。

20

【0015】

このようにN-長鎖アシル酸性アミノ酸が水と親水性有機溶媒の混合溶媒中に含有されている混合液から親水性有機溶媒を蒸留除去していくと、液の濃度が上昇し高粘度化していくため液の流動性を維持して蒸留を継続するには、液の温度を上げざるを得ない。さらに、蒸留を継続していく途中において、液が透明な状態から半透明状態へと状態変化をした後、液中に分散気泡が多数発生したいわゆる発泡状態により系は非常に不安定な状態となる場合がある。この場合には、液の突沸を防ぐために系の圧力を高めたり低めたりして発泡状態を制御する操作を断続的に行うか、あるいは発生蒸気量を極端に低下させるかして、非常に多大な時間を要して蒸留せざるを得ない。従って、このような方法で親水性有機溶媒を濃縮除去していく場合、その過程においてN-長鎖アシル酸性アミノ酸は多大な熱履歴を受けて分解を起こし、分解物である遊離脂肪酸を生成することとなる。

30

【0016】

本発明者らは、N-長鎖アシル酸性アミノ酸中の遊離脂肪酸の増加は、N-長鎖アシル酸性アミノ酸の塩を液体状化粧品組成物や液体洗浄剤に配合した場合、その配合化粧品組成物が低温下で濁りを生じ、製品本来の性状を著しく損なう要因となることを見出した。

40

【0017】

この知見に基づき、前記従来技術の課題を克服すべく鋭意検討した結果、N-長鎖アシル酸性アミノ酸が含まれている水と親水性有機溶媒の混合液中から製品の香りに影響しない程度まで親水性有機溶媒を蒸留除去する際に、N-長鎖アシル酸性アミノ酸をアルカリ塩の形にすること、一定温度条件下で、かつ蒸留中に液中の固形分濃度を一定条件に保持することにより、液の発泡を抑えながら安定的に蒸留を実施できること、かつこのように蒸留時の液温度を低く保つことで熱履歴が大幅に低減され、親水性有機溶媒を蒸留除去する

50

操作において、N - 長鎖アシル酸性アミノ酸の分解による遊離脂肪酸含有量の増加を抑制出来る事を見出した。さらに、遊離脂肪酸含有量が一定量以下のN - 長鎖アシル酸性アミノ酸塩は製品に配合したとき、とくに低温下の保存の際に濁りや沈殿を生じないという格段に優れた性能を発揮することを見出し、本発明を完成するに到った。

【0018】

即ち本発明のN - 長鎖アシル酸性アミノ酸塩の製造方法は、水と親水性有機溶媒、特に好ましくはターシャリーブタノールの混合溶媒中、酸性アミノ酸と脂肪酸ハライドとをアルカリの存在下縮合反応させる工程（アシル化反応工程）の後、酸沈分層工程、水洗工程を経て残存する無機塩類を除去したN - 長鎖アシル酸性アミノ酸が水と親水性有機溶媒の混合溶媒中に含有されている混合液から親水性有機溶媒を蒸留除去する溶媒留去工程に際し、N - 長鎖アシル酸性アミノ酸中のカルボキシル基量の1 / 20以上をアルカリ塩とすること、混合液の温度が90℃を越えないこと、および蒸留時において水を添加し液中の固形分濃度を5 ~ 50重量%に維持することを特徴とするN - 長鎖アシル酸性アミノ酸塩の製造方法である。

10

【0019】

また本発明は、無機塩含量がN - 長鎖アシル酸性アミノ酸に対し1重量%以下、ターシャリーブタノール含量がN - 長鎖アシル酸性アミノ酸に対し0.1 ~ 750重量ppm、遊離脂肪酸含有量がN - 長鎖アシル酸性アミノ酸に対し3.0重量%以下であることを特徴とするN - 長鎖アシル酸性アミノ酸塩に係わるものである。

【0020】

以下、本発明を詳細に説明する。

20

【0021】

N - 長鎖アシル酸性アミノ酸塩を液体状化粧品組成物や液体洗浄剤等に配合した場合、特に該配合組成液を5℃程度の低温下に静置したときに起こる濁り、沈殿の大きな原因はN - 長鎖アシル酸性アミノ酸塩中の遊離脂肪酸、無機塩類であり、これらは原料からの持ち込みによるもの、またはN - 長鎖アシル酸性アミノ酸またはその塩の製造工程において発生するものである。特に、遊離脂肪酸は一度生成するとN - 長鎖アシル酸性アミノ酸またはその塩との分離が困難であり、製造工程においてその発生を抑えることが重要である。

【0022】

本発明のN - 長鎖アシル酸性アミノ酸塩の製造方法は、次のような工程からなる。以下では最も好ましい親水性有機溶媒としてターシャリーブタノールを用いた系で詳述するが、親水性有機溶媒として従来汎用の例えばアセトン、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等も同様に用いることが可能である。

30

【0023】

本発明の製造方法のアシル化反応工程は、水とターシャリーブタノールの混合溶媒中、酸性アミノ酸と脂肪酸ハライドを縮合させて（アシル化反応）粗N - 長鎖アシル酸性アミノ酸を生成させる工程である。本発明の製造方法によって得られるN - 長鎖アシル酸性アミノ酸は、炭素原子数8 ~ 20の飽和または不飽和のアシル基が酸性アミノ酸のアミノ基に導入されたものである。

40

【0024】

本発明の製造方法において、原料として用いられる酸性アミノ酸は、分子中に存在するカルボキシル基とアミノ基の数がそれぞれ2個と1個のモノアミノジカルボン酸であり、アミノ基はN - メチル基またはN - エチル基でもかまわない。また光学異性体例えばD - 体、L - 体、ラセミ体であるかは問わない。例えばグルタミン酸、アスパラギン酸、ランチオニン、 α -メチルランチオニン、シスタチオニン、ジエンコール酸、フェリニン、アミノマロン酸、 α -オキシアスパラギン酸、 α -アミノ- β -メチルコハク酸、 α -オキシグルタミン酸、 α -オキシグルタミン酸、 α -メチルグルタミン酸、 α -メチレングルタミン酸、 α -メチル- β -オキシグルタミン酸、 α -アミノアジピン酸、 α -アミノ- β -オキシアジピン酸、 α -アミノピメリン酸、 α -アミノ- β -オキシピメリン酸、 α -

50

アミノピメリン酸、 α -アミノスベリン酸、 α -アミノセバシン酸、パントテン酸等が挙げられる。これらをアシル化反応に供する際には、そのアルカリ金属塩またはアミン塩等の形でかまわない。

【 0 0 2 5 】

本発明の製造方法において、原料として用いられる脂肪酸ハライドは炭素原子数 8 ~ 20 の飽和または不飽和脂肪酸の酸塩化物、酸臭化物、酸沃化物であれば何でも良く、直鎖、分岐、環状を問わない。例えばカプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸のような直鎖脂肪酸のハライド、2 - ブチル - 5 - メチルペンタン酸、2 - イソブチル - 5 - メチルペンタン酸、ジメチルオクタン酸、ジメチルノナン酸、2 - ブチル - 5 - メチルヘキサン酸、メチルウンデカン酸、ジメチルデカン酸、2 - エチル - 3 - メチルノナン酸、2, 2 - ジメチル - 4 - エチルオクタン酸、メチルドコサン酸、2 - プロピル - 3 - メチルノナン酸、メチルトリデカン酸、ジメチルドデカン酸、2 - ブチル - 3 - メチルノナン酸、メチルテトラデカン酸、エチルトリデカン酸、プロピルドデカン酸、ブチルウンデカン酸、ペンチルデカン酸、ヘキシルノナン酸、2 - (3 - メチルブチル) - 3 - メチルノナン酸、2 - (2 - メチルブチル) - 3 - メチルノナン酸、ブチルエチルノナン酸、メチルペンタデカン酸、エチルテトラデカン酸、プロピルトリデカン酸、ブチルドデカン酸、ペンチルウンデカン酸、ヘキシルデカン酸、ヘブチルノナン酸、ジメチルテトラデカン酸、ブチルペンチルヘブタン酸、トリメチルトリデカン酸、メチルヘキサデカン酸、エチルペンタデカン酸、プロピルテトラデカン酸、ブチルトリデカン酸、ペンチルドデカン酸、ヘキシルウンデカン酸、ヘブチルデカン酸、メチルヘブチルノナン酸、ジペンチルヘブタン酸、メチルヘプタデカン酸、エチルヘキサデカン酸、エチルヘキサデカン酸、プロピルペンタデカン酸、ブチルテトラデカン酸、ペンチルトリデカン酸、ヘキシルドデカン酸、ヘブチルウンデカン酸、オクチルデカン酸、ジメチルヘキサデカン酸、メチルオクチルノナン酸、メチルオクタデカン酸、エチルヘプタデカン酸、ジメチルヘプタデカン酸、メチルオクチルデカン酸、メチルノナデカン酸、メチルノナデカン酸、ジメチルオクタデカン酸、ブチルヘブチルノナン酸のような分岐脂肪酸のハライド、オクテン酸、ノネン酸、デセン酸、カプロレイン酸、ウンデシレン酸、リンデル酸、トウハク酸、ラウロレイン酸、トリデセン酸、ツズ酸、ミリストレイン酸、ペンタデセン酸、ヘキサデセン酸、パルミトレイン酸、ヘプタデセン酸、オクタデセン酸、オレイン酸、ノナデセン酸、ゴンドイン酸のような直鎖モノエン酸のハライド、メチルヘプテン酸、メチルノネン酸、メチルウンデセン酸、ジメチルデセン酸、メチルドデセン酸、メチルトリデセン酸、ジメチルドデセン酸、ジメチルトリデセン酸、メチルオクタデセン酸、ジメチルヘプタデセン酸、エチルオクタデセン酸のような分岐モノエン酸のハライド、リノール酸、リノエライジン酸、エレオステアリン酸、リノレン酸、リノレンエライジン酸、プソイドエレオステアリン酸、パリナリン酸、アラキドン酸のようなジまたはトリエン酸のハライド、オクチン酸、ノニン酸、デシン酸、ウンデシン酸、ドデシン酸、トリデシン酸、テトラデシン酸、ペンタデシン酸、ヘプタデシン酸、オクタデシン酸、ノナデシン酸、ジメチルオクタデシン酸のようなアセチレン酸のハライド、メチレンオクタデセン酸、メチレンオクタデカン酸、アレブロール酸、アレブレスチン酸、アレプリル酸、アレプリン酸、ヒドノカルブン酸、ショールムーグリン酸、ゴルリン酸、 α -シクロペンチル酸、 α -シクロヘキシル酸、 α -シクロペンチルエチル酸のような環状酸のハライドが挙げられる。また天然油脂由来の脂肪酸のハライドでも良く、上記の炭素原子数 8 ~ 20 の飽和または不飽和脂肪酸を 80 % 以上含む混合脂肪酸のハライドであれば本発明製造方法における脂肪酸ハライドとして使用できる。例えば、ヤシ油脂肪酸、パーム油脂肪酸、パーム核油脂肪酸、トウモロコシ油脂肪酸、落花生油脂肪酸、綿実油脂肪酸、アマニ油脂肪酸、ヒマワリ油脂肪酸、大豆油脂肪酸、ゴマ油脂肪酸、ヒマシ油脂肪酸、オリブ油脂肪酸、ツバキ油脂肪酸、牛脂脂肪酸、硬化牛脂脂肪酸、豚脂脂肪酸、乳脂脂肪酸、魚油脂肪酸等のハライドが挙げられる。脂肪酸ハライド中の遊離脂肪酸は少ないほど好ましい。

10

20

30

40

50

【0026】

本発明の製造方法において、酸性アミノ酸に対する脂肪酸ハライドのモル比は1.05以下とし、好ましくは1以下、さらに好ましくは0.98以下とする。酸性アミノ酸に対する脂肪酸ハライドのモル比1を越えて用いた脂肪酸ハライドは加水分解によって遊離脂肪酸になる。

【0027】

本発明の製造方法におけるアシル化反応工程の反応溶媒に用いられる親水性有機溶媒、例えばターシャリーブタノールは高純度である必要はなく、水含有品でかまわず、反応精製系から回収されたターシャリーブタノールも精製することなしに使うことができる。反応時における水/親水性有機溶媒混合比は親水性有機溶媒の種類によって最適な範囲があるため、使用する親水性有機溶媒種によって、水/親水性有機溶媒混合比を選択することが好ましい。例えば、親水性有機溶媒がターシャリーブタノールの場合、水/ターシャリーブタノール溶媒混合比は90/10~20/80(容量比)の範囲が好ましい。さらに好ましくは、85/15~50/50(容量比)の範囲である。

10

【0028】

本発明の製造方法におけるアシル化反応工程における酸性アミノ酸の仕込み濃度は特に限定されないが、反応中経時的に反応液の粘度が上昇するため、反応終了に近くなった時点で攪拌混合が可能な程度の仕込み濃度にすべきである。

【0029】

本発明のアシル化反応工程で使用されるアルカリ物質としては、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、水酸化バリウム等の無機塩基があげられる。反応中pHは9~13.5に維持するのが良く、好ましくは10~13の範囲である。pHが9を下回ると脂肪酸ハライドが酸性アミノ酸と縮合反応せずに加水分解した遊離脂肪酸の生成が増え、pHが13.5を越えても実質的に不利な点は発生しないが、必要以上のアルカリ量、およびそれに応じて次工程の酸沈分層工程で消費する酸の量が増えるため資源浪費の観点から好ましくない。

20

【0030】

本発明の製造方法におけるアシル化反応工程の反応温度は特に限定されないが、一般的に言えることは、脂肪酸ハライドが酸性アミノ酸と縮合してN-長鎖アシル酸性アミノ酸を生成する反応(即ちアシル化反応)は、脂肪酸ハライドが加水分解して遊離脂肪酸を生成する反応との競争反応であり、加水分解反応の方が活性化エネルギーが大きいため、反応温度が低いほど遊離脂肪酸の生成比率は少なくなるので有利である。その際、脂肪酸ハライドの加水分解反応が実質的に起こらなくなる下限温度が存在するのでむやみに低温にする必要はない。また生成物のN-長鎖アシル酸性アミノ酸中に許容される遊離脂肪酸含有率を下回る程低温にする必要もない。またあまり低温にすると、生成するN-長鎖アシル酸性アミノ酸の種類や反応液中濃度によっては反応中に高粘度になり混合不能になったり、反応中に析出したりするので、このような事態にならない範囲で反応温度を設定すべきである。またこのような場合も含めて、反応中経時的に反応温度を変化させても良い。通常アシル化反応温度は-10~70の範囲、好ましくは-10~20の範囲、さらに好ましくは-5~10の範囲である。

30

40

【0031】

上記反応温度を制御するためには、反応熱の除熱が必要である。除熱の方法としては特に制限はなく通常用いられる方法、例えば反応槽にジャケットを取り付けてそこに冷媒を通して除熱する方法、反応液中に冷却コイルを通して除熱する方法、または別途冷却用熱交換器を設置して反応液を反応槽から熱交換器に循環して除熱する等の方法が用いられる。

【0032】

本発明の製造方法におけるアシル化反応工程の反応形態は、攪拌槽で所定量の酸性アミノ酸、アルカリ、反応溶媒を仕込んだ後、脂肪酸ハライドを連続的に供給しながら、同時にpHをアルカリ側にするため同時にアルカリを供給する半回分方式でも良いし、反応溶媒を仕込んだ後、酸性アミノ酸のアルカリ水溶液、脂肪酸ハライドを同時に連続供給する方

50

式でも良く、所定量を反応させた後攪拌槽内の液を次工程の酸沈分層工程に付する。攪拌槽内に脂肪酸ハライドを供給する際、噴霧させても良いし、あるいは液中に供給するようにしても良い。また攪拌槽もしくは管型反応器を用いて反応溶媒、酸性アミノ酸のアルカリ水溶液および脂肪酸ハライドを反応器に連続的に供給しながら反応液を連続的に抜き出して次工程の酸沈分層工程に付する、連続方式でもかまわない。

【 0 0 3 3 】

本発明の製造方法においては、酸性アミノ酸と脂肪酸ハライドとの縮合反応を攪拌下または液の混合が十分な状態の下において行うことが重要である。攪拌状態が悪い場合には、酸性アミノ酸と脂肪酸ハライドとの縮合反応の選択率が低下し、脂肪酸ハライドの加水分解反応により遊離脂肪酸の生成が増える。この原因としては反応系が2相であり、液中に分散した脂肪酸ハライドの界面で反応が進行し、その界面の更新が反応選択率を維持するのに必須であるためと推測される。

10

【 0 0 3 4 】

攪拌条件として攪拌動力を指標にすると 0.2 kW/m^3 以上が必要である。これより低い攪拌動力においても、N-長鎖アシル酸性アミノ酸を得ることは可能であるが、本発明の遊離脂肪酸含量が3重量%以下のN-長鎖アシル酸性アミノ酸を得るには不十分である。攪拌動力は好ましくは 0.3 kW/m^3 以上とし、さらに好ましくは 0.5 kW/m^3 以上とする。

【 0 0 3 5 】

本発明の製造方法における酸沈分層工程は、アシル化反応液を塩酸、硫酸のような鉱酸でpHを1~6の範囲にすることにより有機層と水層の二層に分離して有機層を取得する工程である。アシル化反応液は、生成したN-長鎖アシル酸性アミノ酸がアルカリ塩の形で存在している。これに鉱酸を加えることでN-長鎖アシル酸性アミノ酸中のカルボキシル基の一部もしくは全部をフリーの酸にすることで有機層と水層とに分層するものである。

20

【 0 0 3 6 】

酸沈分層時のpHによって、カルボキシル基の解離状態が変わり分層状態、即ち有機層と水層との重量比や無機塩類の除去性がやや変わるため、上記pH範囲でもpH1~3で実施することが好ましく、さらに好ましくはpH1~2.5で実施する。

【 0 0 3 7 】

酸沈分層温度は35~80である。好ましくは40~70である。35より低い温度では分層平衡に達するまでの時間が長くなったり、平衡に達しても有機層中にかなりの量の無機塩が残存したり、N-長鎖アシル酸性アミノ酸の種類やその液中濃度によっては全く分層しない場合があるからである。水/ターシャリーブタノールの共沸組成の常圧における沸点が80近傍にあるので、80を越すと沸騰が起こるため加圧下での分層が必要となり、特別な装置が必要となり不利である。

30

【 0 0 3 8 】

本発明の製造方法における水洗工程は、酸沈分層工程で得られた有機層中の水溶性不純物を液液抽出法により水層中に移行させ低減する工程である。具体的には、酸沈分層後の有機層に水および/またはターシャリーブタノールを添加してN-長鎖アシル酸性アミノ酸/ターシャリーブタノール/水の組成を調整し、液液抽出で有機層中の水溶性不純物、主に反応および酸沈分層工程で生成する無機塩類を水層中に移行させることを行う。

40

【 0 0 3 9 】

これをN-ココイル-L-グルタミン酸/ターシャリーブタノール/水の組成(重量分率)を例にとって三角図で表すと、分層の起こる組成は図1の線で囲まれた領域(分層領域)になる。

【 0 0 4 0 】

この組成領域内であれば、該混合液はN-ココイル-L-グルタミン酸を含む有機層と水層の二層に分離するので、この領域内に入るように各成分組成を決定すれば何回でも有機層の精製は可能であるため、有機層中の無機塩が希望する含有量になるまで精製を繰り返すことができる。これを図1で例を用いて説明する。

50

【0041】

図1の各軸の目盛りは重量分率である。酸沈分層後の有機層組成がA点である時、水を添加してB点の組成にすると有機層と水層の二層に分かれ各層の組成はそれぞれC点とD点になる。さらにC点組成の有機層に水を添加してE点の組成にすれば二層に分層し有機層水層の組成はそれぞれF点とG点になる。この時点でF点の有機層中に含まれる無機塩の含有量が希望する程度に低減されていれば水洗工程は終了することになるが、そうでない場合さらに同様な分層操作を実施すればよい。

【0042】

本発明においては、無機塩類の含量はN-長鎖アシル酸性アミノ酸に対し1wt%以下であり、好ましくは0.5wt%以下、さらに好ましくは0.1wt%以下となるようにする。N-長鎖アシル酸性アミノ酸塩中の無機塩類がN-長鎖アシル酸性アミノ酸に対し、1wt%よりも多い場合には、N-長鎖アシル酸性アミノ酸塩を液体状化粧品組成物や液体洗浄剤に配合した場合に低温下において沈殿や濁りを生じてしまう。

10

【0043】

本発明の製造方法における水洗工程では、分層平衡に達する時間は分層領域においてターシャリーブタノール濃度が高いほど短くなるので分層が実施可能な範囲でターシャリーブタノール濃度を高くするのは分層時間から好ましい。

【0044】

本発明の製造方法における水洗工程では、水洗温度は35~80、好ましくは40~70である。35より低い温度では分層平衡に達するまでの時間が長くなったり、平衡に達しても有機層中にかなりの量の無機塩が残存したり、N-長鎖アシル酸性アミノ酸の種類や液中濃度によっては全く分層しない場合があるからである。水/ターシャリーブタノールの共沸組成の沸点が80近傍にあるので、80を越すと沸騰が起るため加圧下での分層が必要となり、特別な装置が必要となり不利である。

20

【0045】

こうしたN-長鎖アシル酸性アミノ酸と、水とターシャリーブタノール混合溶媒との関係から明らかのように、本発明の水洗工程を適用することにより、本発明の製法以外の製法によって得られた無機塩類などの不純物を含むN-長鎖アシル酸性アミノ酸についても、同様にして無機塩類不純物を所望のレベルまで低下させることができる。

【0046】

本発明の製造方法における溶媒留去工程では、N-長鎖アシル酸性アミノ酸塩として蒸留操作を実施するのであるが、アルカリ塩としては特に限定されることはなく、ナトリウム・カリウム・リチウム等のアルカリ金属塩、カルシウム・マグネシウム等のアルカリ土類金属塩、アルミニウム塩、亜鉛塩、アンモニウム塩、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・トリソプロパノールアミン等の有機アミン塩、アルギニン・リジン等の塩基性アミノ酸塩が挙げられる。

30

【0047】

N-長鎖アシル酸性アミノ酸をアミン塩またはアルカリ金属塩とするには、例えばアルカリまたはその水溶液を添加すればよい。N-長鎖アシル酸性アミノ酸塩とするにおいてアルカリは、N-長鎖アシル酸性アミノ酸中のカルボキシル基含量の1/20以上がアルカリ塩となるように添加することが必要である。アルカリ塩の割合が、カルボキシル基含量の1/20よりも少ないとアルカリ添加の効果が小さく混合液の流動性が改善されない。好ましくは、アルカリ塩割合がカルボキシル基含量の少なくとも1/10以上となるようにする。さらに好ましくは、アルカリ塩割合がカルボキシル基含量の少なくとも1/3以上となるようにする。

40

【0048】

本発明の製造方法においては、蒸留時の混合液温度は90を越えないようにする。90を越えるとN-長鎖アシル酸性アミノ酸またはその塩は熱により分解する反応等が促進され、これは製品品質の低下の原因となる。好ましくは80を越えないようにする。さらに好ましくは、70を越えないようにする。このような条件で液温度を管理する点を

50

考慮すると、蒸留圧力は減圧下において一定の圧力を維持するように実施することが好ましい。

【0049】

このような条件により遊離脂肪酸の生成を実質上抑えて親水性有機溶媒の蒸留除去を実施することができる。

【0050】

ここで、N-長鎖アシル酸性アミノ酸/親水性有機溶媒/水の系において、圧力-沸点曲線は親水性有機溶媒/水の系の圧力-沸点曲線に一致する。N-長鎖アシル酸性アミノ酸は圧力-沸点曲線に全く関与しないので、混合液温度を決めると親水性有機溶媒/水系の圧力-沸点曲線から操作圧力を決めることができる。

10

【0051】

本発明の製造方法において、蒸留除去の間に親水性有機溶媒とともに水も失われるので場合によってはN-長鎖アシル酸性アミノ酸の過度の濃縮を防ぐ手段が必要になる。その手段としては、例えば蒸留除去の間、水または温水を間欠的もしくは連続的に溶液に補充してもいいし、水蒸気を吹き込んでいい。攪拌槽で本発明の方法を実施する場合、この水蒸気を吹き込む手段は潜熱を利用するので熱供給という点から効果的である。

【0052】

本発明の製造方法において重要な要素の1つは例えば上記の如き手法により、蒸留時の液中の固形分濃度は5~50wt%に維持することにある。50wt%よりも固形分濃度を高くすると、液の高粘度化および固化等が起こる可能性があり、過加熱され、遊離脂肪酸が生成する。5wt%よりも固形分濃度を下げると親水性有機溶媒濃度が低下し蒸留効率が低下するとともに、最終製品として必要な固形分濃度がこれより高い場合には、さらなる濃縮を要する点で不利である。固形分濃度は好ましくは、20~40wt%に維持する。さらに好ましくは、25~35wt%に維持する。

20

【0053】

本発明のN-長鎖アシル酸性アミノ酸塩においては、親水性有機溶媒は製品の香りに影響を及ぼさない程度まで除去されていけばよい。また、N-長鎖アシル酸性アミノ酸塩中に微量残存したターシャリーブタノールはN-長鎖アシル酸性アミノ酸塩特有の脂肪酸臭をマスクングする効果を有する。ターシャリーブタノール含有量は、N-アシル酸性アミノ酸に対し0.1~750重量ppm、好ましくは0.1~300重量ppm、さらに好ましくは0.1~150重量ppmである。ターシャリーブタノール含有量が750重量ppmより少ない場合には、マスクング効果が十分ではない。一方これより多い場合でもマスクング効果は見られるが、ターシャリーブタノールの臭気が問題となる。

30

【0054】

以上を達成することにより、本発明のN-長鎖アシル酸性アミノ酸塩の製造工程において遊離脂肪酸の生成は実質上ないか、またはあっても極めてわずかな量に抑えることができる。さらに本発明の工程により遊離脂肪酸の生成を抑えられたことにより得られた遊離脂肪酸が一定含有量以下のN-長鎖アシル酸性アミノ酸塩は、従来のものに比し格段に優れた性能を発揮することをも本発明者等は見いだした。

【0055】

遊離脂肪酸がN-長鎖アシル酸性アミノ酸に対し3.0wt%よりも多い場合には、該N-長鎖アシル酸性アミノ酸塩水溶液や該N-長鎖アシル酸性アミノ酸塩を液体状化粧品組成物や液体洗浄剤に配合した場合、その化粧品組成物が低温で沈殿や濁りを生じてしまう。遊離脂肪酸の含量は、好ましくは2.5wt%以下、さらに好ましくは2.0wt%以下である。

40

【0056】

本発明のような、無機塩含量がN-長鎖アシル酸性アミノ酸に対し1重量%以下、ターシャリーブタノール含量がN-長鎖アシル酸性アミノ酸に対し0.1~750重量ppm、遊離脂肪酸含量はN-長鎖アシル酸性アミノ酸に対し3.0wt%以下というN-長鎖アシル酸性アミノ酸塩は、我々の知る限りでは過去例を見ないものであり、製品に配合した

50

ときに、低温安定性に優れる。

【0057】

本発明の溶媒留去工程を、特に工業的レベルにおいてさらに有効に実施する手段として次のような方法が好ましい。

【0058】

本発明の実施においては、N - 長鎖アシル酸性アミノ酸が水と親水性有機溶媒の混合溶媒中に含有されている混合液から親水性有機溶媒を蒸留除去するに際し、例えば特公平7 - 51201号公報に見られるが如き、該混合液を気液混相流となして蒸発缶内に噴霧し親水性有機溶媒を蒸発させる噴霧式蒸発器を用いた蒸発方式で行う方法が有効である。

【0059】

気液混相流の流動形態は、例えば化学工学便覧改訂5版p272~273に示すように分類されている。鉛直気液二相流の流動状態図を図2に示す。

【0060】

また、本発明の実施においては、N - 長鎖アシル酸性アミノ酸が水と親水性有機溶媒の混合溶媒中に含有されている混合液から親水性有機溶媒を蒸留除去するに際し、薄膜式蒸発器を用いて行うこともできる。

【0061】

薄膜式蒸発器としては、例えば、液を液膜状に流下させ加熱し溶媒を蒸発せしめ蒸発缶で蒸気と濃縮液とを分離する流下薄膜式蒸発器、遠心力で液を伝熱面に押し広げて薄膜を形成する遠心式薄膜蒸発器、あるいは伝熱面を攪拌羽根によって掻き取ることで伝熱面に液の薄膜を形成する攪拌薄膜式蒸発器等があり、これらを用いて行うことができる。

【0062】

この他、過熱状態とした混合液を蒸発缶に対してフラッシュさせて親水性有機溶媒を蒸発させるフラッシュ式蒸発器を用いて行うこともできる。

【0063】

このようにして親水性有機溶媒を蒸留除去した後、得られた溶液の固形分濃度、pHを微調整する事によって得られるN - 長鎖アシル酸性アミノ酸塩は優れた界面活性能力を示すと共に、先述のように遊離脂肪酸含量が少なく、かつ不純物が低減されており、産業上極めて有用である。特に、液体状化粧品組成物や液体洗浄剤とした場合、低温安定性に優れるという特徴を有する。

【0064】

その用途の代表例としては、例えば工業用洗浄剤及び処理剤原料、家庭用(衣料・台所・住居等)洗剤原料、化粧品原料等を挙げることが出来る。特に化粧品原料用途はN - 長鎖アシル酸性アミノ酸またはその塩の特徴である低刺激性を活かした有用な用途と言える。

【0065】

本発明に於ける化粧品とは、薬事法に言う医薬部外品および化粧品の総称であり、具体的には、医薬部外品としては口中清涼剤、腋臭防止剤、てんか粉類、養毛剤、除毛剤、染毛剤、パーマントウェーブ用剤、浴用剤、薬用化粧品、薬用歯磨き類などを列挙することができ、化粧品としては、化粧石鹸、洗顔料(クリーム・ペースト状、液・ジェル状、顆粒・粉末状、エアゾール使用など)、シャンプー、リンスなどの清浄用化粧品、染毛料、ヘアトリートメント剤(クリーム状、ミスト状、オイル状、ジェル状その他の形態の物および枝毛コート剤を含む)、ヘアセット剤(髪油、セットローション、カラーローション、ポマード、チック、びんつけ油、ヘアスプレー、ヘアミスト、ヘアリキッド、ヘアフォーム、ヘアジェル、ウォーターグリース)などの頭髪用化粧品、一般クリーム・乳液(クレンジングクリーム、コールドクリーム、パニングクリーム、ハンドクリームなど)、ひげ剃り用クリーム(アフターシェービングクリーム、シェービングクリームなど)、化粧水(ハンドローション、一般化粧水など)・オーデコロン、ひげ剃り用ローション(アフターシェービングローション、シェービングローションなど)、化粧油、パックなどの基礎化粧品、おしろい(クリームおしろい、固形おしろい、粉おしろい、タルカムパウダー、練りおしろい、ベビーパウダー、ボディパウダー、水おしろいなど)・パウダー、

10

20

30

40

50

ファンデーション（クリーム状、液状、固形など）、ほお紅・まゆずみ、アイクリーム・アイシャドウマスカラなどのメイクアップ化粧品、一般香水、練り香水、粉末香水などの香水類、日焼け・日焼け止めクリーム、日焼け・日焼け止めローション、日焼け・日焼け止めオイルなどの日焼け・日焼け止め化粧品、爪クリーム・エナメル・エナメル除去液などの爪化粧品、アイライナー化粧品、口紅・リップクリームなどの口唇化粧品、歯磨きなどの口腔化粧品、バスソルト、バスオイルなどの浴用化粧品などを列挙することができる。中でも、本発明品は上記に言う清浄用化粧品、頭髮用化粧品、基礎化粧品に使われることが多く、分けても清浄用化粧品での使用に最適である。

【 0 0 6 6 】

また、本発明品は通常化粧品に用いられる各種の基材と併用することができる。具体的には、脂肪酸塩（石鹼）、アルキル硫酸エステル塩（AS）、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩（AES）、アルファ-オレフィンスルホン酸塩（AOS）、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩（SAS）、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルファスルホン化脂肪酸塩、N-アシルアミノ酸塩、N-アシル-N-メチルタウリン塩、硫酸化油脂、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル硫酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸塩、ナフタリンスルホン酸塩ホルマリン縮合物などの陰イオン性界面活性剤、アルキルベタイン類、アルキルアミドベタイン類、アルキルスルホベタイン類、イミダゾリニウムベタイン類などの両性界面活性剤、脂肪酸アルキロールアミド、アルキルアミノオキサイド、ポリオキシエチレンアルキルエーテル（AE）、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、多価アルコール脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレン多価アルコール脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン硬化ひまし油、ポリオキシエチレンアルキルアミン、トリエタノールアミン脂肪酸部分エステルなどの非イオン性界面活性剤、第1～第3級脂肪アミン塩、塩化アルキルアンモニウム塩、テトラアルキルアンモニウム塩、トリアルキルベンジルアンモニウム塩、アルキルピリジニウム塩、アルキルヒドロキシエチルイミダゾリニウム塩、ジアルキルモルフォリニウム塩などの陽イオン性界面活性剤、アルギン酸ナトリウム、デンプン誘導體、トラガントゴムなどの高分子界面活性剤、レシチン、ラノリン、コレステロール、サポニンなどの天然界面活性剤、アボガド油、アーモンド油、オリーブ油、カカオ油、ゴマ油、サフラワー油、大豆油、椿油、パーシク油、ひまし油、ミンク油、綿実油、モクロウ、ヤシ油、卵黄油、パーム油、パーム核油、合成トリグリセライド等の油脂、流動パラフィン、ワセリン、セレシン、マイクロクリスタリンワックス、イソパラフィン等の炭化水素、ミツロウ、鯨ロウ、ラノリン、カルナバロウ、キャンデリラロウおよびその誘導體等のロウ、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、ベヘニン酸、ウンデシレン酸、ラノリン脂肪酸、硬質ラノリン脂肪酸、軟質ラノリン脂肪酸等の高級脂肪酸、ラウリルアルコール、セタノール、セトステアリルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、ベヘニルアルコール、ラノリンアルコール、水添ラノリンアルコール、ヘキシルデカノール、オクチルドデカノール等の高級アルコール、ミリスチン酸イソプロピル、ステアリン酸ブチル等のその他のエステル油、金属石鹼、ストレートシリコーン油、変成シリコーン油等のシリコーン類等の揮発性および不揮発性の油分、グリセリン、1、3-ブタンジオール、プロパンジオール、ポリエチレングリコールなどのポリオール類やトリメチルグリシン、ソルビトール、ピロリドンカルボン酸塩類、乳酸塩類、ヒアルロン酸塩類などの保湿剤、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリドエーテル、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、可溶性デンプン、カルボキシメチルデンプン、メチルデンプン、アルギン酸プロピレングリコールエステル、ポリビニルアルコ

10

20

30

40

50

ール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテル、カルボキシビニルポリマー、ポリアクリル酸塩、グアーガム、ローカストビンガム、クインシード、カラギーナン、ガラクトン、アラビアガム、ペクチン、マンナン、デンプン、キサンタンガム、デキストラン、サクシノグルカン、カードラン、ヒアルロン酸、ゼラチン、カゼイン、アルブミン、コラーゲン、メトキシエチレン無水マレイン酸共重合体、両性メタクリル酸エステル共重合体、ポリ塩化ジメチルメチレンピペリジニウム、ポリアクリル酸エステル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ニトロセルロース、シリコーンレジン等の水溶性および油溶性高分子やポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステルメチルグリコシド、テトラデセンシルホン酸塩等の増粘、増泡成分、エチレンジアミン四酢酸およびその塩類、ヒドロキシエチレンジアミン3酢酸およびその塩類、リン酸、アスコルビン酸、コハク酸、グルコン酸、ポリリン酸塩類、メタリン酸塩類などの金属イオン封鎖剤、パラオキシ安息香酸エステル類、安息香酸およびその塩類、フェノキシエタノール等の防腐剤、クエン酸、リンゴ酸、アジピン酸、グルタミン酸、アスパラギン酸等のpH調整剤、その他トリクロロカルバニリド、サリチル酸、ジンクピリチオン、イソプロピルメチルフェノールなどのふけ・かゆみ防止剤、ベンゾフェノン誘導体、パラアミノ安息香酸誘導体、パラメトキシ桂皮酸誘導体、サリチル酸誘導体その他の紫外線吸収剤、アルブチン、コウジ酸、アスコルビン酸およびその誘導体などの美白剤、センブリエキス、セファランチン、ビタミンEおよびその誘導体、ガンマーオリザノールなどの血行促進剤、トウガラシチンキ、ショウウキョウチンキ、カンタリスチンキ、ニコチン酸ベンジルエステルなどの局所刺激剤、各種ビタミンやアミノ酸などの栄養剤、女性ホルモン剤、毛根賦活剤、グリチルレチン酸、グリチルリチン酸誘導体、アラントイン、アズレン、アミノカプロン酸、ヒドロコルチゾンなどの抗炎症剤、酸化亜鉛、硫酸亜鉛、アラントインヒドロキシアルミニウム、塩化アルミニウム、スルホ石炭酸亜鉛、タンニン酸などの収斂剤、メントール、カンフルなどの清涼剤、抗ヒスタミン剤、高分子シリコーン、環状シリコーン等のシリコン系物質、トコフェロール類、BHA、BHT、没食子酸、NDGAなどの酸化防止剤、精製水等を含むことができる。

10

20

【0067】

特に、脂肪酸ジエタノールアミド、ポリオキシエチレンジオレイン酸メチルグルコシド、ジステアリン酸ポリエチレングリコール、テトラデセンシルホン酸塩、ミリスチン酸塩類、ミリスチルジメチルアミンとの併用は粘度、起泡力を増加させる点で有用であり、また

30

【0068】

【実施例】

以下で、本発明を実施例等を用いてさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例等により何ら限定させるものではない。

【0069】

本発明の実施例等で用いる分析手段などは以下の通りである。

【0070】

(イ) 無機塩類の定量

各イオンを誘導結合型プラズマ発光分析装置IRIS/AP(Thermo Jarrell Ash製)で測定した。塩素イオンのみはイオンクロマトグラフィーで測定した。イオンクロマトグラフィーの条件は、カラムDIONEX AS4ASC、ガードカラムAG4ASC、サプレッサーAMMS、溶離液3mmol/L Na₂CO₃、1mmol/L NaHCO₃混合溶液、再生液は0.05NのH₂SO₄である。実施例中、無機塩含有量はN-長鎖アシル酸性アミノ酸重量に対する値で示す。

40

【0071】

(ロ) N-長鎖アシル酸性アミノ酸、遊離脂肪酸の定量

高速液体クロマトグラフィー(HPLC)にて、ODSカラムに、メタノール/水/リン酸系の溶離液で、紫外検出器および示差屈折率検出器を用いて行った。実施例中、遊離脂

50

脂肪酸含有量は全てN - 長鎖アシル酸性アミノ酸に対する重量%に換算して表示した。

【0072】

(ハ) 固形分の定量

105、3 Hrでの乾燥減量法により測定した。固形分の定義は以下の通り。 固形分(重量%) = 乾燥後重量 / 乾燥前重量 × 100

(ニ) ターシャリーブタノールの定量

ガスクロマトグラフィー(島津製作所(株)製GC-14A)にて、検出器を水素炎イオン化型検出器、カラムは内径3mmのガラスカラムに充填剤として液相PEG20M 20%、担体Chromosorb W AW-DMCSの60~80メッシュを用い、インジェクション温度200、カラム温度は0~10分が120、その後30/minで200まで昇温し、200で15分ホールドというパターンで測定した。実施例中のターシャリーブタノール量はN - 長鎖アシル酸性アミノ酸に対する量で示す。

10

【0073】

(ホ) 原体での低温安定性評価

固形分30重量%トリエタノールアミン塩水溶液10mlを-18以下の温度で冷却していき、液中に濁りが見られるか、または白い析出物が出る温度(低温始濁点)を測定した。液の温度を-10まで冷却しても液中に濁りまたは析出のなかった物は、-10以上で濁りまたは析出の発生した物についてはxで示す。この試験は液体状化粧品配合組成物での低温安定性と非常に相関性が高い試験法である。

【0074】

(ヘ) シャンプー配合組成液での低温安定性評価

シャンプー組成物を表2の組成で配合し、これを5にて保存し、1日後、1週間後、1ヶ月後、3ヶ月後および6ヶ月後に濁りの発生の有無を検討した。以下、実施例に従って本発明の方法を詳細に説明する。

20

【0075】

(ト) カルボキシル基量の定量

試料約0.3gを精秤しエタノール/水に溶解する。これにフェノールフタレイン指示薬を加えてエタノール性水酸化カリウムで滴定する方法で測定した。

【0076】

実施例1

(アシル化工程)

L-グルタミン酸モノナトリウム一水和物1444g(7.72mol)、純水3070g、25%水酸化ナトリウム水溶液1235g(水酸化ナトリウム7.72mol)の混合溶液に、ターシャリーブタノール/水混合溶媒(ターシャリーブタノール88容量%)1647mlを加え、この溶液を氷冷しながら25%水酸化ナトリウムでpHを12に調整しながら塩化ココイル1760g(7.56mol、遊離脂肪酸2重量%含有)を攪拌動力を0.5kW/m³において、2.5時間を要して滴下した。

30

【0077】

(酸沈分層工程)

さらに30分攪拌を続けた後、75%硫酸を滴下して液のpH値を2に、また液の温度を65に調整した。滴下終了後、攪拌を停止し、20分間65で静置すると有機層と水層とに分層し、これから有機層を分離した。

40

【0078】

(水洗工程)

分離した有機層に有機層重量に対し100重量%のターシャリーブタノール/水混合液(ターシャリーブタノール20重量%)を添加して20分攪拌した。攪拌停止後、20分間65で静置すると有機層と水層とに分層した。ここから有機層を分離した後、さらに有機層に50重量%のターシャリーブタノール/水混合液(ターシャリーブタノール20重量%)を添加して20分攪拌した。攪拌停止後、20分間65で静置すると有機層と水層とに分層した後、有機層を分離した。得られた有機層を分析すると、N-ココイル-L

50

- グルタミン酸に対して、遊離脂肪酸含量は 1.6 重量%、無機塩として塩化ナトリウム、硫酸ナトリウムはいずれも 200 重量 ppm 以下であった。

【0079】

(溶媒留去工程)

分離取得した有機層中の N - ココイル - L - グルタミン酸のカルボキシル基の 50% が塩の形となるようにトリエタノールアミンを有機層に添加し、さらに固形分含量が 30 重量% となるように純水を添加して攪拌混合した。その後、10 L ガラス製容器を用いて圧力 289 mmHg の下、蒸留時に固形分を 30 重量% に維持するように純水を添加しながら減圧蒸留を行った。蒸留開始 15 Hr 後には液温度は 75 となり蒸留を終了し、N - ココイル - L - グルタミン酸トリエタノールアミン塩水溶液を得た。この水溶液の固形分は 30 重量%、N - ココイル - L - グルタミン酸の収率 (酸として) 96.5%、ターシャリーブタノール濃度は 9 重量 ppm で、遊離脂肪酸含量は 2.3 重量% であった。

10

【0080】

実施例 2

実施例 1 と同じ方法で水洗工程まで実施し、分離取得した有機層中の N - ココイル - L - グルタミン酸のカルボキシル基の 75% が塩の形となるように水酸化カリウムを有機層に添加し、さらに固形分含量が 28 重量% となるように純水を添加して攪拌混合した後、溶媒留去工程を以下のように実施した。圧力 92 mmHg の下、蒸留時に固形分を 28 重量% に維持するように純水を添加しながら減圧蒸留を行った。蒸留開始 15 Hr 後には液温度は 50 となり蒸留を終了し、N - ココイル - L - グルタミン酸カリウム塩水溶液を得た。この水溶液の固形分は 28 重量%、N - ココイル - L - グルタミン酸の収率 (酸として) 97.0%、ターシャリーブタノール濃度は 16 重量 ppm で、遊離脂肪酸含量は 1.7 重量% であった。

20

【0081】

実施例 3

実施例 1 と同じ方法で水洗工程まで実施し、分離取得した有機層中の N - ココイル - L - グルタミン酸のカルボキシル基の 75% が塩の形となるように 25% 水酸化ナトリウム水溶液を有機層に添加し、さらに固形分含量が 25 重量% となるように純水を添加して攪拌混合した後、溶媒留去工程を以下のように実施した。圧力 187 mmHg の下、蒸留時に固形分を 25 重量% に維持するように純水を添加しながら減圧蒸留を行った。蒸留開始 15 Hr 後には液温度は 65 となり蒸留を終了し、N - ココイル - L - グルタミン酸カリウム塩水溶液を得た。この水溶液の固形分は 25 wt%、N - ココイル - L - グルタミン酸の収率 (酸として) 96.8%、ターシャリーブタノール濃度は 20 重量 ppm で、遊離脂肪酸含量は 1.9 重量% であった。

30

【0082】

実施例 4

実施例 1 と同じ方法で水洗工程まで実施し有機層を分離取得した。分離取得した有機層中の N - ココイル - L - グルタミン酸のカルボキシル基の 50% が塩の形となるようにトリエタノールアミンを有機層に添加し、さらに固形分含量が 30 重量% となるように純水を添加して攪拌混合した。その後、噴霧式蒸発器を用いて溶媒除去操作を実施した。

40

【0083】

噴霧式蒸発装置を、図 3 に例示する。装置は、(1) 蒸発缶、(2) 液を循環するポンプ、(3) 熱交換器、(4) 加熱された気液混相流を蒸発缶に噴霧するノズル、(5) 蒸発ガスを凝縮するコンデンサー、(6) 留出液タンクからなる。装置の概略の運転方法を例示する。蒸発缶下部よりポンプにて液を循環し、これを熱交換器へ導入する。熱交換器を出た液は過熱されておりノズル末端に近づくにつれ徐々に蒸発し気液混相流となる。特にこの時の流動状態を間欠流とするように、循環流の流速 (ノズル末端における液線速)、液の過熱度 (熱交換器入り、出における液の温度差) を制御することで、発泡性溶液においても無発泡状態で蒸留を実施できる。

【0084】

50

本実施例では、圧力149 mmHg、ノズル末端における液の線速約1.5 m/秒、液の過熱度を約20 の条件にて、蒸留時に固形分を30重量%に維持するように純水を添加しながら減圧蒸留を行った。蒸留開始4 Hr 後には液温度は60 となり蒸留を終了し、N-ココイル-L-グルタミン酸トリエタノールアミン塩水溶液を得た。この水溶液の固形分は30 wt%、N-ココイル-L-グルタミン酸の収率(酸として)97.1%、ターシャリーブタノール濃度は9重量ppmで、遊離脂肪酸含量は1.7重量%であった。

【0085】

実施例5

実施例1と同じ方法で水洗工程まで実施し、分離取得した有機層中のN-ココイル-L-グルタミン酸のカルボキシル基の75%が塩の形となるように水酸化カリウムを有機層に添加し、さらに固形分含量が28重量%となるように純水を添加して攪拌混合した後、溶媒留去工程を以下のように実施した。実施例4と同じ装置を用いて、圧力条件を76 mmHgとする以外は実施例4と同じ方法で実施した。蒸留開始4 Hr 後には液温度は46 となり蒸留を終了し、N-ココイル-L-グルタミン酸カリウム塩水溶液を得た。この水溶液の固形分は28重量%、N-ココイル-L-グルタミン酸の収率(酸として)97.1%、ターシャリーブタノール濃度は10重量ppm%で、遊離脂肪酸含量は1.6重量%であった。

【0086】

実施例6

実施例1と同じ方法で水洗工程まで実施し、分離取得した有機層中のN-ココイル-L-グルタミン酸のカルボキシル基の75%が塩の形となるように25%水酸化ナトリウム水溶液を有機層に添加し、さらに固形分含量が25重量%となるように純水を添加して攪拌混合した後、溶媒留去工程を以下のように実施した。実施例4と同じ装置を用いて、圧力条件を233 mmHgとする以外は実施例4と同じ方法で実施した。蒸留開始4 Hr 後には液温度は70 となり蒸留を終了し、N-ココイル-L-グルタミン酸ナトリウム塩水溶液を得た。この水溶液の固形分は25重量%、N-ココイル-L-グルタミン酸の収率(酸として)97.1%、ターシャリーブタノール濃度は10重量ppm%で、遊離脂肪酸含量は1.7重量%であった。

【0087】

実施例7

実施例1において塩化ココイルを塩化ラウロイルとした以外は実施例1と同じ条件および方法で水洗工程まで実施し、分離取得した有機層中のN-ラウロイル-L-グルタミン酸のカルボキシル基の50%が塩の形となるようにトリエタノールアミンを有機層に添加し、さらに固形分含量が30重量%となるように純水を添加して攪拌混合した後、溶媒留去工程を以下のように実施した。実施例4と同じ装置を用いて、圧力条件を149 mmHgとする以外は実施例4と同じ方法で実施した。蒸留開始4 Hr 後には液温度は60 となり蒸留を終了し、N-ラウロイル-L-グルタミン酸トリエタノールアミン塩水溶液を得た。この水溶液の固形分は30重量%、N-ラウロイル-L-グルタミン酸の収率(酸として)97.1%、ターシャリーブタノール濃度は10重量ppm%で、遊離脂肪酸含量は1.7重量%であった。

【0088】

比較例1

実施例1と同じ方法で水洗工程まで実施し、分離取得した有機層から減圧下加熱し蒸留中の水添加はせずに、ターシャリーブタノールおよび水の蒸留除去を実施した。途中、液が発泡状態となり圧力を40 mmHg~常圧の間で調節しながら、蒸留開始10 Hr 後には液温度は105 となり蒸留を終了した。この液に、液中のN-ココイル-L-グルタミン酸のカルボキシル基の50%が塩の形となるようにトリエタノールアミンを添加し、さらに固形分含量が30重量%となるように純水を添加して攪拌混合した後、N-ココイル-L-グルタミン酸トリエタノールアミン塩水溶液を得た。N-ココイル-L-グルタミン酸の収率(酸として)92.3%、ターシャリーブタノール濃度は10重量ppmで、

10

20

30

40

50

遊離脂肪酸含量は6.5重量%であった。

【0089】

比較例2

実施例1において塩化ココイルを塩化ラウロイルとした以外は実施例1と同じ条件および方法で水洗工程まで実施し、分離取得した有機層から減圧下加熱し蒸留中の水添加はせずに、ターシャリーブタノールおよび水の蒸留除去を実施した。途中、液が発泡状態となり圧力を40mmHg～常圧の間で調節しながら、蒸留開始10Hr後には液温度は110となり蒸留を終了した。この液に、液中のN-ラウロイル-L-グルタミン酸のカルボキシル基の50%が塩の形となるようにトリエタノールアミンを添加し、さらに固形分含量が30重量%となるように純水を添加して攪拌混合した後、N-ラウロイル-L-グルタミン酸トリエタノールアミン塩水溶液を得た。N-ラウロイル-L-グルタミン酸の収率(酸として)90.5%、ターシャリーブタノール濃度は10重量ppmで、遊離脂肪酸含量は8.3重量%であった。

【0090】

実施例8

実施例1、実施例4、実施例7および比較例1、比較例2で製造したものをを用いて上記(ホ)に示す原体での低温安定性試験を実施した。評価結果を表1に示す。

【0091】

【表1】

表1

試験液の由来	遊離脂肪酸含量 (wt%)	低温始濁点 (°C)	評価
実施例1 N-ココイル-L-グルタミン酸トリエタノール塩水溶液	2.3	-12.0	○
実施例4 N-ココイル-L-グルタミン酸トリエタノール塩水溶液	1.7	-13.0	○
実施例7 N-ラウロイル-L-グルタミン酸トリエタノール塩水溶液	1.7	-12.5	○
比較例1 N-ココイル-L-グルタミン酸トリエタノール塩水溶液	6.5	-9.0	×
比較例2 N-ラウロイル-L-グルタミン酸トリエタノール塩水溶液	8.3	-9.0	×

【0092】

実施例9

実施例1、実施例4および比較例1で製造したものをを用いて表2に示すシャンプー組成液を次の方法で配合した。

【0093】

精製水の一部をとり、カチオン化セルロースを加熱しつつ溶解する。残りの成分を80にて均一になるまで混合し、保持する。両者を併せ、さらに均一になるまで混合した後室温まで冷却し容器に充填する。

【0094】

【表2】

表2

成分	配合量(重量部)
N-ココイル-L-グルタミン酸・トリエタノールアミン塩水溶液	34.5
ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン	12
ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド	5
カチオン化セルロース	0.6
1,3-ブタンジオール	0.5
精製水	全量を100とする

10

【0095】

こうして得られたシャンプー組成液を5にて保存し、1日後、1週間後、1ヶ月後、3ヶ月後および6ヶ月後に濁りの発生の有無を検討した。この結果、実施例1、実施例4を用いたものは6ヶ月後においても透明だったが、比較例1を用いたものは1日後の時点で著量の濁りを認め、製品本来の性状を著しく損なった。

【0096】

【発明の効果】

本発明によれば、従来法に比べ次の利点がある。

20

【0097】

本発明の製造方法は簡易であるとともに、工業的にも安定して実施可能な製造方法である。また、本発明によって製造されたN-長鎖アシル酸性アミノ酸塩は、液体状化粧品組成物や洗浄剤組成物などに配合した場合において、特に低温下での長期保存時に濁りや沈殿を生じないN-長鎖アシル酸性アミノ酸塩配合化粧品組成物を与えるという効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明におけるN-長鎖アシル酸性アミノ酸の精製の原理を説明するもので、前記アミノ酸としてのN-ココイル-L-グルタミン酸/ターシャリーブタノール/水の間で分層の生じる組成(線で囲まれた領域)を示す(図1中の各軸の目盛りは重量分率)。

30

【図2】鉛直気液二相流の流動状態図(化学工学便覧改訂5版p273)横軸:液相の空塔速度、縦軸:気相の空塔速度、1、2:補正係数

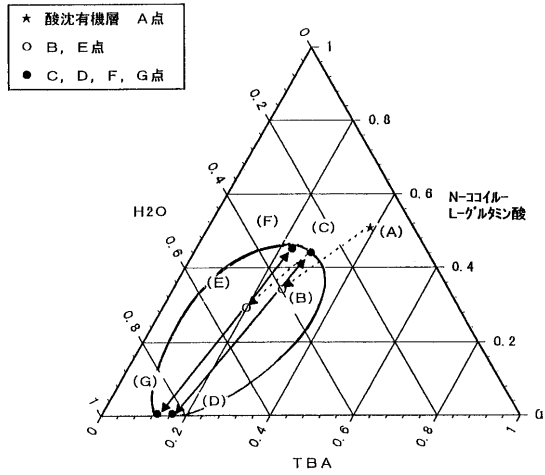
【図3】噴霧式蒸発装置略図

【符号の説明】

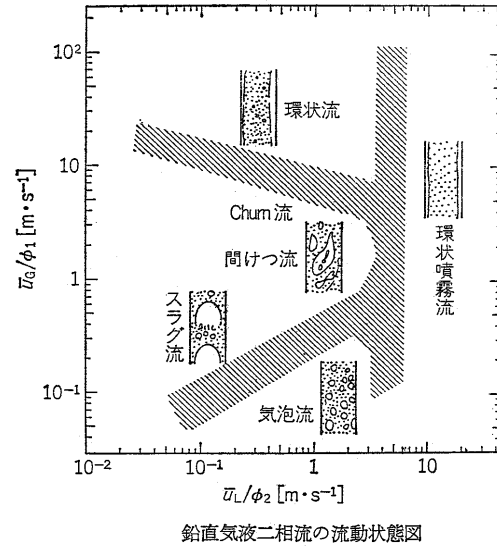
- (1) 蒸発缶
- (2) 循環ポンプ
- (3) 熱交換器
- (4) 噴霧ノズル
- (5) 凝縮コンデンサー
- (6) 留出液タンク

40

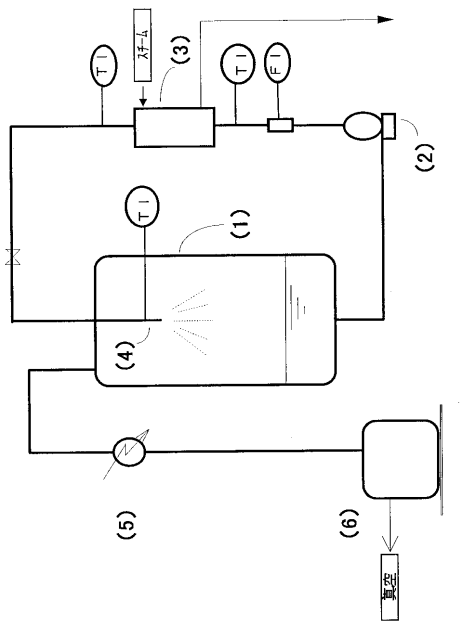
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

- (72)発明者 山本 伸一
宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内
- (72)発明者 田村 幸永
静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

審査官 爾見 武志

- (56)参考文献 特開昭51-13717(JP,A)
特開平3-284658(JP,A)
特開平5-97787(JP,A)
特開平11-71334(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07C 231/24
C07C 233/47
C07C 233/49