新規両性活性剤ジメチルアミノアルカン
スルホネートの溶液物性

阪谷武信 木川 仁 掬川正純 田中威子

Solution Properties of Amphoteric
DimethylaminoalkanesulfonatesTakenobu Sakatani, Hitoshi Kigawa,
Masazumi Kikukawa and Minako Tanaka

New amphoteric surfactants, dimethylaminoalkanesulfonates (DAMS), were synthesized by a ring opening reaction of alkylsulfonates, obtained by the reaction of α -olefin with sulfur trioxide, with dimethylamine.

Judging from the results of ^1H -NMR measurement, DAMS seemed to take a zwitterionic form in the region of $\text{pH} < 8$ and an anionic one in the region of pH above 12. Results of ESR measurement using a spin probe, which is known to be capable of locating the inner part of micelle, showed smaller hyperfine splitting constant (a_N) in DAMS solution than those found in common surfactants, indicating that the micelle interior of DAMS has hydrophobic nature.

Surface activities of DAMS were increased with the decrease of distance between amino group and sulfonate group. On the contrary, Krafft points of 4-DAMS were lower than those of 3-DAMS. The solubilizing and emulsifying power of DAMS to nonpolar materials exceeded AOS and other amphoteric surfactants with corresponding alkyl chain length. DAMS also had a favorable lime soap dispersing power. Foamability of DAMS was similar to the common surfactants when it is applied to shampoo formulation. These performance of DAMS are considered to be due to zwitterionic form with hydrophobic nature under neutral or acidic condition.

Denaturing power to Bovine serum albumin, so called skin roughness, and primary skin irritation of DAMS were significantly lower than those found in conventional mild surfactants such as monoalkylphosphate and acyl glutamate.

In conclusion, DAMS is an advantageous amphoteric surfactant for cosmetics and toiletries having superior surface activities and practical performance as well as physiological mildness. Furthermore, DAMS has an economical benefit since it can be derived readily from sulfonation product of α -olefin.

1. 緒 言

カルボキシベタイン型やスルホベタイン型の両性活性剤は、分子内にアニオン性基とカチオン性基を同時に持っているため、アニオン活性剤やカチオン活性剤との相

溶性も良く、物性面で相乗効果がある、皮膚に対してマイルドであるなどユニークな特性を有している。

そのため、近年、両性活性剤は皮膚洗浄剤やシャンプーなどの香化粧品分野に広く応用されてきてはいるが、比較的高価格であるために、大量に消費されるに至っていないのが現状である。

このような課題を解決するため、 α -オレフィンを無水硫酸でスルホン化反応して得られる反応中間体のアルキルサルトン¹⁾を、ジメチルアミンで開環反応して合成することができるとの新規両性活性剤ジメチルアミノアルカンス

ライオン(株)第8応用研究室：〒132 東京都江戸川区平井 7-13-12

Lion Corporation Applied Research Laboratory
8-13-12, Hirai 7 Chome, Edogawa-ku, Tokyo
132

ルホネートの溶液物性、特に界面物性および皮膚刺激性を検討した結果、香化粧品基材として有用であることが判ったので、ここに報告する。

2. 実験

2.1 ジメチルアミノアルカンスルホネート (DAMS) の合成

連続薄膜型反応装置を用いて、 α -オレフィン (C_{14} , C_{16} および C_{18}) とガス状無水硫酸を反応し、スルホン化物を得た。それぞれの炭素鎖長の 1.3 サルトンは、このスルホン化物をヘキサンで 2 回再結晶して分離した。また、それぞれの炭素鎖長の 1.4 サルトンは、スルホン化物を 80°C で 8 時間熟成し、1.3 サルトンを 1.4 サルトンに異性化した後、1.3 サルトンの場合と同様の再結晶を行い、分離した。

次に、このようにして得られたアルキルサルトン (0.1 mole) とジメチルアミン (0.3mole) をエタノールに溶解し、オートクレーブ中 $100\sim 120^\circ\text{C}$ で $30\sim 70$ 時間開環反応した。この反応溶液に 0.05mole の硫酸を添加後、過剰のジメチルアミンを減圧下除去し、クロロホルムで抽出して粗 DAMS を得た。クロロホルムを留去した後、エタノール/アセトン = 4/1 溶媒から 2 回再結晶してそれぞれの DAMS を得た。これらの DAMS を $^1\text{H-NMR}$ で分析した結果は純度 100% であった。

2.2 NMR スペクトルの測定

89.55MHz の日本電子製 FX-90Q FT-NMR を用い、 30°C で D_2O を溶媒として測定した。

2.3 臨界ミセル濃度およびクラフト点の測定

臨界ミセル濃度 (cmc) は、常法により活性剤水溶液の γ -C プロットから求めた。また、クラフト点は 1wt%

水溶液の曇り点から求めた。

2.4 ESR スピンプローブ法による活性剤の親水疎水度測定

1wt% 活性剤水溶液にスピンプローブとして methyl-16-DOXYL stearate を 10^{-4}M 溶解させ、日本電子製 FX-1X 型 ESR にて 50°C で測定した。そのスペクトルから超微細結合定数 (a_N) を求めた。

2.5 油性色素の可溶化力測定

色素として Yellow OB (1-o-tolyl-azo-2-naphthyl-amine) を用い、その過剰量を活性剤水溶液に添加し、 30°C で 48 時間振盪して溶解させた。その後、過剰の色素を口別し、445nm の吸光度を測定し、検量線から可溶化量を求めた。

2.6 乳化力の測定

100ml のエプソン管に所定濃度の活性剤水溶液 20ml、油 23ml を加え、 20°C で振盪し静置 20 時間後の乳化層の体積を測定した。

2.7 汚垢除去率 (リーナッツ法)

ガラスプレートに汚垢を均一に塗布し、風乾させて精秤する (a)。次に 2% 活性剤水溶液 200ml をとり、攪拌しながらガラスプレートを 3 分間浸す。その後、ガラスプレートを風乾し、精秤して (b) 次式により汚垢除去率を算出した。

$$\text{汚垢除去率 (\%)} = [(a-b)/a] \times 100$$

2.8 タンパク質変性率の測定

pH 7.0 および pH 10.5 に調整した緩衝溶液に牛血清アルブミン (BSA) および活性剤を溶解し、日本分光製 J-40A 型円二色性分光計を用いて、 25°C にて 200~250 nm における円偏光二色性 (CD) スペクトルを測定し、BSA の分子橢円率を算出した。

Fig.-1 Reaction of α -olefin with SO_3 and subsequent aminolysis of alkylsulfonate.

3. 結果および考察

3.1 ジメチルアミノアルカンスルホネート (DAMS) の合成

α -オレフィンは無水硫酸とほぼ定量的に反応し, Fig. -1 に示すように, アルキルスルトン, ジスルトンおよびアルケンスルホン酸 (ANS) から成るスルホン化物が得られる。この中でアルキルスルトンは, 主として1,3-スルトンと1,4-スルトンから成り^{1),2)}, 反応性に富む中間体であるため, アミン, 特にジメチルアミンと反応すると, それぞれ3-および4-ジメチルアミノアルカンスルホネート (DAMS) が高収率で生成する。この開環反応では少量の ANS が生成するが, クロロホルムによる抽出およびエタノール/アセトン溶媒からの再結晶により, 純度 100% の DAMS を合成することができた (Table -1)。

3.2 DAMS 水溶液の pH とその構造

DAMS 分子には, 側鎖として *t*-アミノ基が結合しているため, pH 変化に伴いアミノ基のプロトネーションが起こり得る。それを検証するため, DAMS 水溶液の pH を変化させ, ^1H -NMR スペクトルを測定した。結果を Fig. -2 に示す。酸性および中性領域のスペクトルはほぼ同じであったが, アルカリ性領域になると N-CH_3 プロトンのケミカルシフトが高磁場側にシフトすることが判る。さらに pH と N-CH_3 プロトンのケミカルシフトの関係を Fig. -3 に示したが, pH 12以上では N-CH_3 プロトンのケミカルシフトは 2.2ppm と一定で, pH が下がるに従い, 低磁場側にシフトし, pH 8 以下では 2.8 ppm と一定になった。一方, ジメチルアミン塩酸塩の N-CH_3 プロトンのケミカルシフトが 2.8ppm であることから判断して, DAMS は pH 8 以下では Zwitter ionic 構造であると考えられる。

3.3 DAMS 水溶液の界面活性能

DAMS と他の両性, アニオン活性剤の界面活性能を Table-2 に示した。DAMS の cmc, γ cmc は他の活性剤に比べ遜色がない。また, 3-DAMS と 4-DAMS を比

Fig. -2 ^1H -NMR spectra of 5.0wt% C_{14} -3-DAMS D_2O solution

Temp.: 30°C ,

Internal standard: sodium (tri-methylsilyl)-1-propane sulfonate

Fig. -3 Relationship between pH and chemical shift of N-CH_3 proton.

Table-1 Preparation of DAMS from alkylsultones and dimethylamine

Sultones	Amine	Reaction conditions			Main Product	By-Product	Yield of DAMS (%)
		Solvent	Temp. (c)	Time (min.)			
1,3-sultone	Dimethylamine	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	100	30	3-DAMS	Alkene sulfonate	92
1,4-sultone			120	70	4-DAMS		85

べると、前者は後者より cmc, γ_{cmc} が若干優れているが、クラフト点が高く、アミノ基の結合位置によって界面活性の異なることが判った。

3.4 DAMS ミセルの親水疎水度

活性剤ミセル内部の親水疎水度は、ミセルに可溶化されたスピンプローブの ESR スペクトルから計算される超微細結合定数 (a_N) を指標として評価することができ³⁾ (Fig.-4,), a_N 値が小さくなるとプローブの周りの環境が疎水性になると言われている⁴⁾。

Table-3 には各種活性剤 1 wt% 水溶液の a_N 値を示したが、DAMS の a_N 値は、炭素鎖長が長くなる程、ジメチルアミノ基がスルホン酸基に近くなる程、小さくなり、非イオン活性剤とはほぼ同じ小さな値を示していた。このことは DAMS が疎水性のミセルを形成していることを示すものである。

spin probe : Methyl 16-DOXYL stearate
(16 NMS)

Fig.-4 ESR spectrum of 16 NMS solubilized in 1.0 wt% C_{14} -3-DAMS solution at 50°C. 16 NMS : $1.0 \times 10^{-4}\text{M}$.

Table-2 Surface activities of DAMS and other surfactants at 25°C.

Surfactant	cmc ($\times 10^{-3}\text{wt}\%$)	γ_{cmc} (dyne/cm)	Krafft point (°C)
C_{14} 3-DAMS	38	35.5	<0
4-DAMS	103	38.3	<0
C_{16} 3-DAMS	3.5 ¹⁾	33.2 ¹⁾	30
4-DAMS	7.7	36.5	<0
C_{18} 3-DAMS	0.49 ¹⁾	31.0 ¹⁾	43
4-DAMS	0.68	35.2	<0
C_{11-13} Imidazolium betaine (AIB) ²⁾	75	25.0	<0
C_{13}Hy droxy sulfo betaine (C_{12} HSB) ³⁾	25	34.5	<0
C_{14} HSB	4.7	33.6	27
C_{12} Carboxy betaine (C_{12} ACB) ⁴⁾	22	34.0	<0
C_{14} ACB	3.6	31.5	<0
C_{14} AOS	132	36.0	<0
C_{12} LAS	55	35.0	<0
SDS	210	38.4	9

1) measured at 50°C.

2)

3)

4)

Fig.-5 Solubilization of Yellow OB by aqueous surfactant solutions at 25°C. 3-DAMS/4-DAMS=5/5 (wt/wt) mixtures were used.

Table-3 Hyperfine splitting constant (a_N) of 16 NMS solubilized in DAMS and other surfactant micelle solution (1.0wt%).

Surfactant	a_N (G)
C ₁₄ 3-DAMS	14.6 (15.0) ²⁾
4-DAMS	14.7 (15.2) ²⁾
C ₁₆ 3-DAMS	14.4
4-DAMS	14.6
C ₁₈ 3-DAMS	14.4
4-DAMS	14.4
C ₁₁₋₁₃ AIB	14.7
C ₁₂ HSB	14.7
C ₁₄ HSB	14.5
C ₁₂ ACB	14.8
C ₁₄ ACB	14.6
C ₁₄ AOS	15.2
C ₁₂ LAS	15.3
SDS	15.4
Polyoxyethylene	
($\bar{p}$ =7) dodecyl ether	14.5
($\bar{p}$ =9) dodecyl ether	14.6
($\bar{p}$ =15) dodecyl ether	14.7
C ₁₂ H ₂₆	14.1
H ₂ O ¹⁾	16.0 ¹⁾

1) Since 16 NMS is insoluble in H₂O, 16 NS (16-DOXYL stearic acid) was used.

2) measured at pH 12.0.

Fig.-6 Emulsion stability of surfactants to liquid paraffin

3.5 DAMS の基本性能

DAMS は疎水性のミセルを形成するため、非極性油に対する親和性が高くなり、疎水性物質に対する可溶化力、乳化力および洗浄力が大きくなることが期待できる⁵⁾。

Yellow OB に対する可溶化力、パラフィンに対する乳化力および非極性油を主成分とする汚れの除去能の結

Fig.-7 Detergency of surfactants Concentration of surfactants : 2%, Temp: 30°C, foundation soil

果をそれぞれ Fig.-5, Fig.-6 および Fig.-7 に示した。

DAMS の可溶化力は汎用アニオン活性剤や両性活性剤より優れ、ポリオキシエチレン ($\bar{p}$:9) ドデシルエーテルと比べても同等もしくはそれ以上であったし、乳化力も汎用乳化剤と比較して良好であった。また、DAMS の污垢除去率は他の活性剤に比べ、非常に高い値を示した。

さらに、Ca 石鹼分散能を測定した結果を Fig.-8 に示したが、DAMS はカルボキシペタインや α -スルホ脂肪酸メチルエステルよりも優れていた。

一方、香粧品においては泡も重要な因子の一つである

Fig.-8 Lime soap dispersing power (LSDP) of DAMS and other surfactants.

$$\text{LSDP} = \frac{(\text{weight of dispersing agent to disperse lime soap})}{(\text{weight of sodium oleate})} \times 100$$

Temp.: 25°C,

water hardness : 333ppm (calculated as CaCO_3)

ため、液体ラノリン共存下での泡立ちを評価した結果、

Fig.-9 に示すように、DAMS は AOS, AES, AIB とほぼ同じであった。

Fig.-9 Foamability of DAMS and other surfactants in hair shampoo condition. Surfactant : 1.0wt%, Liquid lanolin : 1.0wt%, Temp.: 25°C.

3.6 皮膚に対するマイルド性

活性剤との接触によって起る表皮落屑性、いわゆる肌荒れは、球状タンパク質に対する活性剤の変性能と相関性があることがよく知られているため^{6),7)}, DAMS の BSA に対する変性能を測定し、その結果を Table-3 に示した。

Table-4 Molar ellipticity of BSA in the presence of DAMS and other surfactants
BSA : 0.01 wt%, Surfactant : 0.1wt %, Temp.: 25°C

Surfactants	Molar ellipticity- $[\theta]_{220}$ (deg cm ² /dmol)	
	pH : 7.0 ¹⁾	pH : 10.5 ²⁾
native	11.4	10.4
C ₁₄ 3-DAMS	11.4	9.4
C ₁₄ 4-DAMS	11.4	9.4
C ₁₁₋₁₃ AIB	11.4	9.3
C ₁₂ HSB	11.4	10.4
C ₁₂ ACB	11.4	10.4
C ₁₄ AOS	8.9	8.2
C ₁₂ LAS	8.1	7.3
SDS	8.3	7.5
Polyoxyethylene ($\bar{p}$:9) dodecyl ether	11.4	10.4

¹⁾ 50mM sodium phosphate

²⁾ 3mM sodium carbonate

この結果から明らかなように、DAMS は pH 7 の場合 BSA を変性させず、従って、肌荒れを起さないことが予測される。

さらに、皮膚刺激性をクローズドパッチテストで評価した結果を Table-5 に示したが、DAMS はアルキルリン酸ナトリウムよりも皮膚刺激性が低かった。

Table-5 Skin irritation potency of DAMS and sodium monolauryl phosphate (MAP)
(24 hrs's closed patch test, 100 persons, surfactants : 4.0wt%)

Sample Evaluation	C ₁₄ 3-DAMS		MAP ^b	
	30min. ^a	24hrs. ^a	30min. ^a	24hrs. ^a
none	99	100	93	91
weak	1	0	5	9
clear	0	0	2	0
severe	0	0	0	0

^a : Time after the elimination of patch

^b : • Synthesis method

reaction (C₁₂alcohol/P₂O₅ molar ratio=3/1, 60°C 1hr)→aging reaction (70°C 3hr)→hydrolysis (adding H₂O, 70°C 1hr, 90°C 1hr)→recrystallization by n-hexane twice→neutralization with NaOH

• Purity as mono ester by ³¹P-NMR : 98.8%

* : The evaluation was done by judging the degree of erythema or dropsy in the patch region.

4. 総 括

α-オレフィンのスルホン化物中のアルキルサルトンか

ら比較的容易に誘導される新規両性活性剤ジメチルアミノアルカンスルホネート (DAMS) は、

①市販活性剤に比べ、可溶化力、乳化力、污垢除去能、Ca 石鹸分散力および泡立ちが優れていた。その理由は、DAMS のミセルが疎水性であり、非極性油に対する親和性が高いためと考えられる。

②皮膚に対してマイルドであった。

の特性を有しているため、香化粧品基材として有用である。

引用文献

- 1) A. Mori, O. Okumura, "Proceedings of the 1st World Surfactants Congress (München)" Vol. II, p.93 (1984)
- 2) I. Yamane, J. Am. Oil Chem. Soc., 55, 81 (1978)
- 3) B.R. Knauer and J.J. Napier, J. Am. Chem. Soc., 98, 4395 (1976)
- 4) L.J. Berliney, "Spin Labeling, Theory and Application", Academic Press, New York, (1976)
- 5) M. Tanaka, "Proceedings of the 2nd World Surfactants Congress (Paris)", Vol. II, p. 180 (1988)
- 6) 大部一夫, 常名伸夫, 宮島信幸, 水島直樹, 柏一郎, 油化学, 29, 866 (1980)
- 7) K. Ohbu, N. Jona, N. Miyajima and M. Fukuda, "Proceedings of the 1st World Surfactants Congress (München)" Vol. III, p.317 (1984)

(平成 1 年10月 2 日受理)