

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5118475号
(P5118475)

(45) 発行日 平成25年1月16日(2013.1.16)

(24) 登録日 平成24年10月26日(2012.10.26)

(51) Int. Cl.	F 1
D06M 15/267	(2006.01) D06M 15/267
D06M 13/00	(2006.01) D06M 13/00
D06M 13/463	(2006.01) D06M 13/463
D06M 13/328	(2006.01) D06M 13/328
C08F 20/34	(2006.01) C08F 20/34

請求項の数 4 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-336578 (P2007-336578)	(73) 特許権者 000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1 0号
(22) 出願日	平成19年12月27日(2007.12.27)	(74) 代理人 100087642 弁理士 古谷 聰
(65) 公開番号	特開2009-155766 (P2009-155766A)	(74) 代理人 100076680 弁理士 溝部 孝彦
(43) 公開日	平成21年7月16日(2009.7.16)	(74) 代理人 100091845 弁理士 持田 信二
審査請求日	平成22年9月28日(2010.9.28)	(74) 代理人 100098408 弁理士 義経 和昌
		(72) 発明者 重久 真季子 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会 社研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】柔軟剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

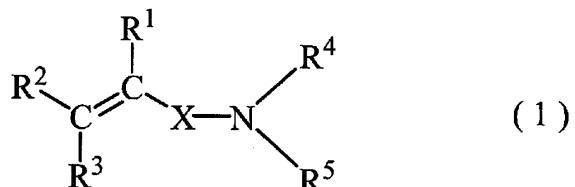
【請求項 1】

下記 (a) 成分、(b) 成分及び(c) 成分を含有する柔軟剤組成物。

<(a) 成分>

下記一般式(1)で示される化合物、又はその酸塩に由来するモノマー単位(A)のみからなる、高分子化合物。

【化1】



10

〔式中、R¹、R²は、それぞれ独立に水素原子、又はメチル基を示し、R³は水素原子を示す。Xは-COO-R⁶-、又は-C(=O)NR⁷-R⁸-を示す。R⁴は炭素数1~3のアルキル基、又は炭素数1~3のヒドロキシアルキル基を示す。R⁵は炭素数1~3のアルキル基、炭素数1~3のヒドロキシアルキル基、又は水素原子を示す。R⁶、R⁸は、それぞれ独立に炭素数2~3のアルキレン基、R⁷は水素原子、又は炭素数1~3のアルキル基

20

を示す。】

＜(b)成分＞

アミド基で分断されている総炭素数12～29の炭化水素基を1～3個有する3級アミン、該アミンの4級化物、及び前記アミンの酸塩から選ばれる1種以上の化合物。

＜(c)成分＞

C10gPが4を超える香料化合物。

【請求項2】

(a)成分、(b)成分及び(c)成分の含有量の合計中、(c)成分の含有量の割合が、(c)成分/[(a)成分+(b)成分+(c)成分]×100で、0.05～30質量%である請求項1の柔軟剤組成物。

10

【請求項3】

(a)成分、(b)成分及び(c)成分の含有量の合計中、(a)成分の含有量の割合が、(a)成分/[(a)成分+(b)成分+(c)成分]×100で、0.01～30質量%である請求項1又は2の柔軟剤組成物。

【請求項4】

請求項1～3の何れか1項記載の柔軟剤組成物で、繊維製品を処理する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は柔軟剤組成物に関する。

20

【背景技術】

【0002】

衣料等の繊維製品を対象とした柔軟剤には一般に香料が用いられている。従来、洗濯処理を行った衣料の香りは、処理直後の香りが強い、心地よいなどが求められていた。しかし、近年、香りに対する関心が高まっており、洗濯された衣料の保存後、着用開始時、さらには着用中においても香りを楽しむ生活習慣が生まれてきた。そのような変化に対応して、柔軟処理後の衣料に香りを残すいわゆる残香性を付与する技術が開発されている(例えば特許文献1、2)。

【0003】

長時間に渡り心地よい香りが持続する高残香性能のためには、洗濯浴中で香料を衣料上に多く残すことが効果的である。しかし、通常の洗濯工程において、柔軟処理を行う場合、香料は洗浄水とともに排出されてしまい、香りが残りにくいという問題点がある。そのため、高い残香性能を発現させるためには、香料を多量に配合することが必要となり、経済性、製品安定性が悪くなる。また、これまでの技術では、高い残香性を発現するため、および、審美的外観の観点から柔軟剤自身の色合いを損なわないために、香料種が限定された中から調合しないといけないといった問題点もあり(特許文献1、2)、香りのバリエーションが限定されてきた。

30

【特許文献1】特開2004-131680号公報

【特許文献2】特開2004-210959号公報

【発明の開示】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

したがって、本発明が解決しようとする課題は、柔軟性能に優れ、洗濯後の繊維製品に心地よい、さまざまな香りを付与でき、長期間保管後においても長く心地よい香りが残る柔軟剤組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、下記(a)成分、(b)成分及び(c)成分を含有する柔軟剤組成物に関する。

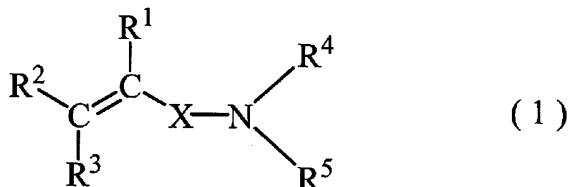
＜(a)成分＞

50

下記一般式(1)で示される化合物、又はその酸塩もしくは4級塩に由来するモノマー単位(A)及び、下記一般式(2)で示される化合物に由来するモノマー単位(B)を含有し、モノマー単位(A)とモノマー単位(B)の合計中、モノマー単位(A)の割合が(A) / [(A) + (B)] = 20 ~ 100モル%である、高分子化合物。

【0006】

【化4】



10

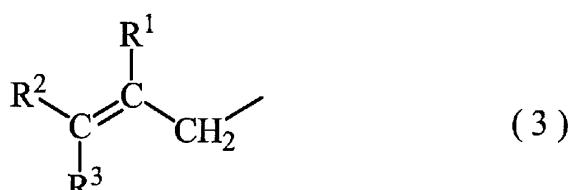
【0007】

(式中、R¹、R²は、それぞれ独立に水素原子、又はメチル基を示し、R³は-COO_M(Mは水素原子、又はアルカリ金属原子)、又は水素原子を示す。Xは-COO-R⁶-、-CONR⁷-R⁸-、又は-CH₂-を示す。R⁴はXが-CH₂-の場合には一般式(3))

【0008】

【化5】

20



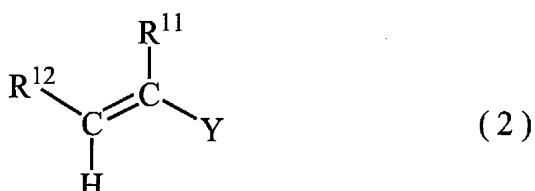
【0009】

で表される基を示し、Xがそれ以外の場合は炭素数1~3のアルキル基、又は炭素数1~3のヒドロキシアルキル基を示す。R⁵は炭素数1~3のアルキル基、炭素数1~3のヒドロキシアルキル基、又は水素原子を示す。R⁶、R⁸は、それぞれ独立に炭素数2~3のアルキレン基、R⁷は水素原子、又は炭素数1~3のアルキル基を示す。)

30

【0010】

【化6】



40

【0011】

(式中、R¹¹、R¹²は、それぞれ独立に水素原子、又は炭素数1~3のアルキル基を示し、Yはアリール基、-O-CO-R¹³、-COO-R¹⁴、又は-CONR¹⁵-R¹⁶を示す。R¹³、R¹⁴、R¹⁶は、それぞれ独立に炭素数1~5の直鎖状、分岐鎖状、もしくは環状のアルキル基もしくはアルケニル基を示し、R¹⁵は水素原子、又は炭素数1~3のアルキル基を示す。)

<(b)成分>

アミド基で分断されている総炭素数12~29の炭化水素基を1~3個有する3級アミン、該アミンの4級化物、及び前記アミンの酸塩から選ばれる1種以上の化合物。

50

< (c) 成分 >

ClogP が 4 を超える香料化合物。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、ClogP が 4 を超える香料を効率よく繊維製品に付与でき、繊維処理直後、および長期保管後においても長く香りが残る効果がある柔軟剤組成物が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

< (a) 成分 >

モノマー単位 (A) の由来となる、一般式 (1) で表される化合物のうち、X は -COO- R⁶ -、-CONR⁷- R⁸ - (R⁶、R⁷、R⁸ は前記の意味を表す) が好ましく、R⁴、R⁵ はメチル基、又はエチル基が好ましい。また、好ましい具体的な化合物として X が -COO- R⁶ - である化合物としては、アクリル酸 N, N-ジメチルアミノエチル、アクリル酸 N, N-ジメチルアミノメチル、アクリル酸 N, N-ジメチルアミノブチル、アクリル酸 N, N-ジメチルアミノプロピル、メタクリル酸 N, N-ジメチルアミノエチル、メタクリル酸 N, N-ジメチルアミノメチル、メタクリル酸 N, N-ジメチルアミノブチル、メタクリル酸 N, N-ジメチルアミノプロピル、アクリル酸 N, N-ジエチルアミノエチル、アクリル酸 N, N-ジエチルアミノメチル、アクリル酸 N, N-ジエチルアミノブチル、アクリル酸 N, N-ジエチルアミノプロピル、メタクリル酸 N, N-ジエチルアミノエチル、メタクリル酸 N, N-ジエチルアミノメチル、メタクリル酸 N, N-ジエチルアミノブチル、メタクリル酸 N, N-ジエチルアミノプロピル等が挙げられる。さらに好ましい化合物としては、アクリル酸 N, N-ジメチルアミノエチル、アクリル酸 N, N-ジメチルアミノメチル、アクリル酸 N, N-ジメチルアミノプロピル、メタクリル酸 N, N-ジメチルアミノエチル、メタクリル酸 N, N-ジメチルアミノメチル、メタクリル酸 N, N-ジメチルアミノブチル、メタクリル酸 N, N-ジメチルアミノプロピル、アクリル酸 N, N-ジエチルアミノエチル、アクリル酸 N, N-ジエチルアミノメチル、アクリル酸 N, N-ジエチルアミノブチル、メタクリル酸 N, N-ジエチルアミノエチル、メタクリル酸 N, N-ジエチルアミノメチル、メタクリル酸 N, N-ジエチルアミノプロピルが挙げられる。

【0014】

特に好ましくは、アクリル酸 N, N-ジメチルアミノエチル、アクリル酸 N, N-ジメチルアミノメチル、メタクリル酸 N, N-ジメチルアミノエチル、メタクリル酸 N, N-ジメチルアミノメチル、アクリル酸 N, N-ジエチルアミノエチル、アクリル酸 N, N-ジエチルアミノメチル、メタクリル酸 N, N-ジエチルアミノエチル、メタクリル酸 N, N-ジエチルアミノメチルが挙げられる。

【0015】

また、一般式 (1) で表される化合物のうち、一般式 (1) 中の X が -CONR⁷- R⁸ - である化合物としては、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリル酸 (またはメタクリル酸) アミド、N, N-ジメチルアミノメチルアクリル酸 (またはメタクリル酸) アミド、N, N-ジメチルアミノブチルアクリル酸 (またはメタクリル酸) アミド等が挙げられる。好ましくは N, N-ジメチルアミノプロピルアクリル酸 (またはメタクリル酸) アミド、N, N-ジメチルアミノメチルアクリル酸 (またはメタクリル酸) アミド、N, N-ジメチルアミノエチルアクリル酸 (またはメタクリル酸) アミドである。

【0016】

また、一般式 (1) 中の X が -CH₂- の場合、R⁴ は前記一般式 (3) で表される基である。かかる化合物としては、ジアリルアミン、ジアリルメチルアミン等が挙げられる。

【0017】

一般式 (1) で示される化合物は、その酸塩又は 4 級塩を用いることができる。酸塩としては、例えば、1 級、2 級、3 級アミンの塩酸塩、硫酸塩などの無機塩の中和塩や各種

10

20

30

40

50

有機酸の中和塩が挙げられ、4級塩としては炭素数1～3のハロゲン化アルキル、炭素数1～3のアルキル硫酸等によって4級化された化合物が挙げられる。4級塩としてはN,N,N-トリメチル-N-(2-メタクリロイルオキシエチル)アンモニウムクロライド、N,N,N-ジメチル-N-エチル-N-(2-メタクリロイルオキシエチル)アンモニウムエチルサルフェート、ジアリルジメチルアンモニウムクロリドが挙げられる。これらの化合物は、例えばMRCユニテック(株)からQDMやMOEDESという商品名で販売されている。

【0018】

(a) 成分が、モノマー単位(A)のみからなる高分子化合物である場合には、モノマー単位(A)は、一般式(1)で示される化合物、又はその酸塩から構成されることが好ましい。10

【0019】

また、モノマー単位(B)の由来となる、一般式(2)で表される化合物としては、ブチルアクリレート等のアクリル酸アルキル(炭素数1～5)エステル、ブチルメタクリレート、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート等のメタクリル酸アルキル(炭素数1～5)エステル等が挙げられる。

【0020】

(a) 成分は、モノマー単位(A)、(B)以外のモノマー単位として、共重合可能な不飽和結合含有モノマー[モノマー(C)]に由来するモノマー単位[モノマー単位(C)]を本発明の効果を損なわない範囲で有しても良い。かかるモノマー(C)としては、例えば、アクリルアミド、ビニルアルコール；ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリルアミド等の炭素数1～22のヒドロキシアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル又は(メタ)アクリルアミド；ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ラウロキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート(エチレングリコールの重合度が1～100)、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート(プロピレングリコールの重合度が1～50)、ポリブチレングリコール(メタ)アクリレート(ブチレングリコールの重合度が1～50)等のポリアルキレン(アルキレン基の炭素数1～8；直鎖もしくは分岐鎖)オキシド鎖を有する(メタ)アクリル酸エステル；グリセリン(メタ)アクリレート等の多価アルコールの(メタ)アクリル酸エステル；ジアセトン(メタ)アクリルアミド；N-ビニルピロリドン等のN-ビニル環状アミド；N-(メタ)アクリルオルホリン；塩化ビニル；アクリロニトリル；(メタ)アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、スチレンカルボン酸等のカルボキシル基を有するビニル化合物；2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸等のスルホン酸基を有するビニル化合物等が例示される。これらのモノマー(C)の共重合量は、モノマー全量に対して80質量%以下、好ましくは50質量%以下、さらに好ましくは30質量%以下である。30

【0021】

(a) 成分は、モノマー単位(A)及びモノマー単位(B)を、モノマー単位(A)とモノマー単位(B)の合計中、モノマー単位(A)の割合が(A)/[(A)+(B)] = 20～100モル%の割合で含有し、柔軟効果の点から好ましくは、50～95モル%、より好ましくは70～95モル%で含有する。また、特に10gPが5以上の香料を効率よく繊維製品に付与する場合には、モノマー単位(A)のみからなる高分子化合物が好ましい。40

【0022】

また、(a)成分の重量平均分子量(Mw)は、2,000～200,000、更に3,000～150,000、特に5,000～100,000、とりわけ5,000～75,000、最も5,000～60,000が好ましい。

【0023】

尚、本発明の(a)成分のMwは、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)測定による値を使用する。溶離液としては、水、アルコール、クロロホルム、ジメ50

チルホルムアミド、テトラヒドロフラン、アセトニトリル及びこれらの溶媒を組み合わせた液の何れかを使用し、ポリエチレンオキシド又はポリスチレン換算の分子量とする。

【0024】

その際、測定対象のポリマーが、モノマー単位 (A) の割合が大きく比較的親水性であると考えられる場合は、(1%酢酸 / エタノール) : 水 = 3 : 7 (質量比) の混合溶媒で調製した LiBr の 50 mmol / L 溶液を溶媒として、極性溶媒用 GPC カラム「 - M (東ソー (株) 製)」を 2 本直列して用い、ポリエチレングリコール換算の分子量により算出する (測定法 A)。一方、モノマー単位 (B) の割合が大きく、ポリマーが比較的疎水性であると考えられる場合は、ファーミン DM 20 (花王 (株) 製) の 1 mmol / L - CHCl₃ 溶液にて、有機溶媒用 GPC カラム「K - 804 (昭和電工 (株) 製)」を 2 本直列して用い、ポリスチレン換算の分子量により算出する (測定法 B)。 10

【0025】

< (b) 成分 >

本発明の (b) 成分は、アミド基で分断されている総炭素数 12 ~ 29 の炭化水素基を 1 ~ 3 個有する 3 級アミン、該アミンの 4 級化物、及び前記アミンの酸塩から選ばれる 1 種以上の化合物である。

【0026】

例えば、(b) 成分としては、

(1) 窒素原子に結合する基のうち、1 ~ 3 個がアミド基で分断されている総炭素数 12 ~ 29 の炭化水素基である 3 級アミン、 20

(2) 窒素原子に結合する基のうち、1 ~ 3 個がアミド基で分断されている総炭素数 12 ~ 29 の炭化水素基である 3 級アミンの酸塩、

(3) 窒素原子に結合する基のうち、1 ~ 3 個がアミド基で分断されている総炭素数 12 ~ 29 の炭化水素基である 4 級アンモニウム塩、

が挙げられる。

【0027】

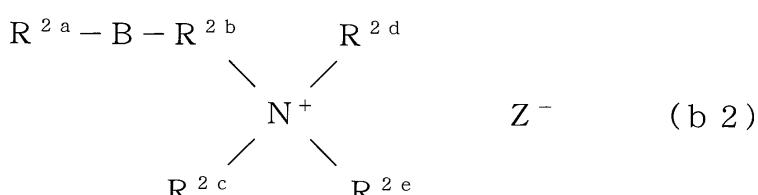
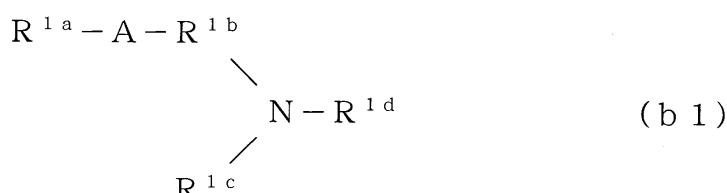
好ましい化合物としては分子内にアミド基で分断されている総炭素数 12 ~ 29 の炭化水素基を 1 ~ 2 個有する 3 級アミン、該アミンの 4 級化物、及び前記アミンの酸塩から選ばれる 1 種以上の化合物である。この化合物は、更にエステル基で分断されている総炭素数 12 ~ 29 の炭化水素基を 1 ~ 2 個 (ただし、アミド基で分断されている総炭素数 12 ~ 29 の炭化水素基との合計は 3 個) 有することが好ましい。 30

【0028】

(b) 成分の具体的に好ましい化合物としては下記一般式 (b1) の化合物及び下記一般式 (b2) の化合物から選ばれる 1 種以上が好適である。

【0029】

【化7】



【0030】

[R^{1a}、R^{2a}は、それぞれ炭素数11～23、好ましくは13～23、より好ましくは15～19のアルキル基又はアルケニル基であり、R^{1b}、R^{2b}は、それぞれ炭素数1～5、好ましくは2又は3のアルキレン基であり、R^{1c}、R^{1d}は、それぞれ炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のヒドロキシアルキル基、R^{1a}-A-R^{1b}-、又はR^{1a}-D-R^{1b}-であり、R^{2c}、R^{2d}は、それぞれ炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のヒドロキシアルキル基、R^{2a}-B-R^{2b}-、又はR^{2a}-E-R^{2b}-である。R^{2e}は水素原子、炭素数1～3のアルキル基、又は炭素数1～3のヒドロキシアルキル基である。A、Bは、それぞれ-CO NH-、-NHC O-から選ばれる基であり、好ましくは-CO NH-であり、D、Eは、それぞれ-COO-、-OCO-、-O-から選ばれる基であり、好ましくは-COO-である。Z⁻は有機、又は無機の陰イオンであり、好ましくは塩素イオン、炭素数1～3のアルキル硫酸エステルイオン、炭素数1～18の脂肪酸イオン、炭素数1～3のアルキル基が1～3個置換してもよいベンゼンスルホン酸イオンである。] 10

【0031】

<(c)成分>

本発明の柔軟剤組成物は、C₁₀gPが4を超える香料化合物を含有する。ここで、10gPとは、有機化合物の水と1-オクタノールに対する親和性を示す係数である。1-オクタノール/水分配係数Pは、1-オクタノールと水の2液相の溶媒に微量の化合物が溶質として溶け込んだときの分配平衡で、それぞれの溶媒中における化合物の平衡濃度の比であり、底10に対するそれらの対数10gPの形で示すのが一般的である。 20

【0032】

多くの化合物の10gP値が報告され、Daylight Chemical Information Systems, Inc. (Daylight CIS)などから入手しうるデータベースには多くの値が掲載されているので参照できる。実測の10gP値がない場合には、Daylight CISから入手できるプログラム“CLOGP”で計算すると最も便利である。このプログラムは、実測の10gP値がある場合にはそれと併に、Hansch, Leoのフラグメントアプローチにより算出される“計算10gP(C₁₀gP)”の値を出力する。

【0033】

フラグメントアプローチは化合物の化学構造に基づいており、原子の数及び化学結合のタイプを考慮している(cf. A. Leo, Comprehensive Medicinal Chemistry, Vol.4, C. Hansch, P.G. Sammens, J.B. Taylor and C.A. Ramsden, Eds., p.295, Pergamon Press, 1990)。このC₁₀gP値は現在最も汎用的で信頼できる推定値であるので、化合物の選択に際して実測の10gP値の代わりに用いることができる。本発明では、10gPの実測値があればそれを、無い場合はプログラムCLOGP v4.01により計算したC₁₀gP値を用いる。 30

【0034】

C₁₀gPが4を超える香料化合物としては、例えば、下記の香料化合物が挙げられる。

p-t-B.C.H.A、BENZYL SALICYLATE、DAMASCENONE、LIMONENE、TERPINOLENE、ALDEHYDE C-11、HEXYL CINNAMIC ALDEHYDE、PATCHOULI ALCOHOL、AMBROXAN、PEARLIDE、PENTALIDE 40

【0035】

本発明の香料化合物吸着量向上効果の発現機構は必ずしも全てが解明された訳ではないが、本発明の組成物を用いて纖維製品を処理した時、特定の構造を有する(a)成分及び(b)成分が纖維表面に吸着し、(c)成分であるC₁₀gPが4を超える比較的疎水性の香料化合物を纖維製品表面に選択的に捕捉、吸着させることにより(c)成分の吸着率を向上させているものと考えられる。

【0036】

<柔軟剤組成物>

本発明の柔軟剤組成物は、(a)成分を0.005～10質量%、更に0.05～5質量%、特に0.5～3質量%含有することが好ましい。また、(b)成分を3～30質量%、更に5～25質量% 50

、特に10～20質量%含有することが好ましい。また、(c)成分を0.05～5質量%、更に0.3～3質量%、特に0.5～2質量%含有することが好ましい。なお、本発明の柔軟剤組成物が液体の場合、残部は全部又は主に水である。

【0037】

また、本発明の柔軟剤組成物では、(a)成分、(b)成分及び(c)成分の含有量の合計中、(c)成分の含有量の割合が、(c)成分 / [(a)成分 + (b)成分 + (c)成分] × 100 で、0.05～30質量%、更に0.5～20質量%、特に1～10質量%であることが、残香性および保存安定性の観点から好ましい。

【0038】

また、本発明の柔軟剤組成物では、(a)成分、(b)成分及び(c)成分の含有量の合計中、(a)成分の含有量の割合が、(a)成分 / [(a)成分 + (b)成分 + (c)成分] × 100 で、0.01～30質量%、好ましくは0.1～20質量%、より好ましくは1～20質量%、特に好ましくは5～20質量%、9～20質量%であり、最も好ましくは12～20質量%であることが、香料の吸着性、残香性、柔軟性、および保存安定性の観点から好ましい。また、経済性の観点から2～10質量%が好ましい。

【0039】

なお、本発明の柔軟剤組成物は、本発明の(a)、(b)、(c)成分以外に、抗菌剤、安定化剤、増粘剤、染料、アニオン性界面活性剤等を含有することができる。本発明の柔軟剤組成物は、衣料等の繊維製品用として好適である。

【実施例】

【0040】

以下に、(a)成分(ポリマー1～5)の合成例を示す。

(合成例1)

メタクリル酸N,N-ジメチルアミノエチル(分子量:157.21)36.0g、ブチルメタクリレート(分子量:142.2)14.0g、エタノール180.0gを均一に混合し、内容量300mLのガラス製セパラブルフラスコに入れ、窒素雰囲気下で一定時間攪拌した。そこに2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(V-65;和光純薬工業(株)製)1.41gをエタノール20.0gに溶解した溶液を添加し、60付近まで昇温した。60～70付近で合計8時間保持することで重合・熟成した。そこにエタノール100.0gを加えて希釈した後、室温まで降温した。この反応溶液をイオン交換水4000.0g中に滴下して再沈殿精製し、沈殿物を乾燥してポリマー1を得た。ポリマーのM_wは12800であった(水/エタノール=7/3系、ポリエチレンオキシド換算)。また¹H-NMRにより分析したポリマーの組成は仕込みモノマー組成どおり(DMAEMA/BMA=70/30(モル比))であった。

【0041】

(合成例2)以降は、(合成例1)と同様の方法にて使用するモノマーを変更することにより、下記組成(モル比)、分子量のポリマーを得た。

(合成例2)

ポリマー2: DMAEMA/BMA=65/35、M_w11400

(合成例3)

ポリマー3: DMAEMA/BMA=55/45、M_w10200

(合成例4)

ポリマー4: DMAEMA/BMA=40/60、M_w6500

【0042】

(合成例5)

内容量1Lのガラス製セパラブルフラスコを一定時間窒素置換した。そこにエタノール46.8gを添加し、攪拌しながら内温が78～80になるまで加熱し、保持した。ジメチルアミノエチルメタクリレート300.00g、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(V-65B;和光純薬工業(株)製)7.11g、エタノール114.3gを予め均一に混合し、この溶液を上記フラスコ中に3時間かけて一定速度で滴

10

20

30

40

50

下した。次に、V - 65B 11.85 g をエタノール47.4 g に溶解した溶液を上記フラスコ中に4時間かけて一定速度で滴下した。滴下終了後、80付近で2時間保持することでポリジメチルアミノエチルメタクリレート(ポリマー5)のエタノール溶液を得た。ポリマーのMwは11200であった。また¹H-NMRにより分析したポリマーの組成は仕込みモノマー組成どおりであった。

【0043】

また、ポリマー6として、以下のものを用いた。

・ポリマー6：ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド、Poly(diallyldimethylammonium chloride), low molecular weight (MW: 100,000 ~ 200,000、アルドリッヂ製)

10

【0044】

上記略号は以下の意味を示す。また、ポリマーの分子量Mwは前述の測定法Aにより測定したものである。

- ・DMAEMA：メタクリル酸N,N-ジメチルアミノエチル
- ・DADMAC：ジアリルジメチルアンモニウムクロライド
- ・BMA：ブチルメタクリレート

【0045】

以下に、各実施例、比較例で用いた(b)成分[(b-1)]の合成例を示す。

【0046】

(合成例)

20

N-(3-アミノプロピル)-N-(2-ヒドロキシエチル)-N-メチルアミンと脂肪酸組成物(ステアリン酸とパルミチン酸を質量比で6/4の割合で混合した脂肪酸)とを1/1.9のモル比で公知の方法に従って脱水縮合させた。反応物中の脂肪酸含量が5%になった時点で反応を終了させた。この反応生成物を(b-1)として用いた。反応生成物(b-1)中、(b)成分に相当する化合物の含有量は95質量%であった。

【0047】

<実施例1及び比較例1>

(1) 前処理方法

あらかじめ、市販の弱アルカリ性洗剤(花王(株)アタック)を用いて、木綿メリヤス24枚、木綿タオル24枚をそれぞれ日立全自動洗濯機NW-6CYで5回洗浄を繰り返し、室内乾燥することによって、過分の薬剤を除去した(洗剤濃度0.0667質量%、水道水47L使用、水温20、洗浄10分、ため濯ぎ2回)。

30

【0048】

(2) 柔軟剤組成物及び試験用処理液の調製方法

はじめに、(a)成分1.9%(質量%、以下特記しない限り同様)、(b)成分17.0%、(c)成分1.5%になるようそれぞれを水と混合し、塩酸にてpH=3にして60に加熱し攪拌した。その後、室温まで冷却し柔軟剤組成物を調製した。これを水で3700倍希釈し、(a)成分5ppm、(b)成分46ppm、(c)成分4ppmの試験用処理液を得た。

【0049】

(3) 吸着率の測定方法

40

上記の方法で調製した試験用処理液(52.5g)をNo.11の規格瓶に入れた。さらに、前処理を行った木綿メリヤス布(10cm×10cm、2.1g)を入れ、マグネットイックスターラー(スターラーピースの長さ4.5cm×径1cm、回転数200rpm)で5分間攪拌するモデル柔軟処理を行った。処理前の試験用処理液中の香料化合物含有量(x)と処理後の香料化合物含有量(y)の差分[(x)-(y)]をタオルに吸着している量として、処理前の香料化合物含有量(x)に対する割合(百分率)、すなわち、[(x)-(y)]/(x)×100を香料化合物の吸着率(%)とする。その結果を表1に示す。なお、処理前後の試験用処理液中の香料化合物の含有量は、下記の液体クロマトグラフィー装置を用いて測定した。

50

液体クロマトグラフィー装置 : HITACHI L-6000

カラム : Lichrospher 100 RP-18 (e) 5 µm 125 mm ×

4

カラム温度 : 40

溶離剤 : アセトニトリル / 水 = 7 / 3 (質量比) の混合溶液

流速 : 1.0 mL / min

検出器 : UV (220 nm)

【0050】

【表1】

種類	(a)成分				パーライト (PEARLIDE,ClogP6.0) 吸着率		
	单量体 (A)	单量体 (B)	モル比		測定値 (%)	対プランク 相対値	
			单量体 (A)	单量体 (B)			
実施例1-1	ポリマー1	DMAEMA	BMA	70	30	77.0	1.3
実施例1-2	ポリマー2	DMAEMA	BMA	65	35	78.0	1.4
実施例1-3	ポリマー3	DMAEMA	BMA	55	45	74.9	1.3
実施例1-4	ポリマー4	DMAEMA	BMA	40	60	76.2	1.3
実施例1-5	ポリマー5	DMAEMA	-	100	0	80.9	1.4
実施例1-6	ポリマー6	DADMAC	-	100	0	70.0	1.2
プランク	(a)成分なし				57.8	1.0	

10

20

30

【0051】

表中、吸着率の対プランク相対値は、プランクを1.0とする相対値である(以下同様)。

【0052】

次に、実施例1-1とプランク(ポリマーなし)の条件での処理布を、25、40%RHにて24時間乾燥させ、残香性の比較官能評価を、さらに、同条件で処理した木綿タオルを25、40%RHにて24時間乾燥させ柔軟性の比較官能評価を、それぞれパネラー10人に對して行った。結果を表2に示す。

【0053】

【表2】

40

	実施例1-1の方が良い	プランクの方が良い
残香性	9人	1人
柔軟性	10人	0人

【0054】

これより、本発明の柔軟剤組成物では、残香性がよく、更に柔軟性も向上していること

50

がわかる。

【0055】

<実施例2及び比較例2>

(a)成分として合成例1の方法で調製したポリマー1、(b)成分として前記(b-1)、及び(c)成分としてClogPの異なる各種香料化合物、を用いて、上述した調製方法と同様に試験用処理液を調製し、実施例1と同様に処理を行い、吸着率を求めた。また、(a)成分を配合しない試験用処理液[(a)成分の配合量の分を水に置き換える]についても吸着率を求めた。その結果を表3に示した。

【0056】

【表3】

10

No.	香料		吸着率(%)		(I)/(II)比
	種類	ClogP	(a)成分あり(I)	(a)成分なし(II)	
2-1	パーライド (PEARLIDE)	6.0	77.0	57.8	1.3
2-2	ヘキシルシンナミックアルデヒド (HEXYL CINNAMIC ALDEHYDE)	4.9	79.0	63.7	1.2
2-3	ベンジルサリシレート (BENZYL SALICYLATE)	4.2	74.0	53.9	1.4

20

【0057】

<実施例3及び比較例3>

合成例1の方法で調製したポリマー1[(a)成分]、前記(b-1)[(b)成分]、及び実施例2において効果の高かったパーライド[(c)成分]を用いて、(a)成分0~3.7%、(b)成分17.0%、(c)成分1.5%になるようそれぞれを混合し、塩酸にてpH=2にして60℃に加熱し搅拌した。なお、(a)~(c)成分の三者の質量比は、表4の数値となるように調整した。その後、室温まで冷却し柔軟剤組成物を調製した。これを水で3700倍希釈し、(a)成分0~10ppm、(b)成分46ppm、(c)成分4ppmの試験用処理液を得た。この試験用処理液を用いて実施例1と同様に処理を行い香料の吸着率を測定した。その結果を表4に示す。ブランクは、(a)成分0ppm[(a)成分なし]、(b)成分46ppm、(c)成分4ppmの組成物である。

30

【0058】

【表4】

	質量比			パーライト(PEARLIDE)吸着率	
	(a)成分	(b)成分	(c)成分	測定値(%)	対ブランク相対値
実施例3-1	16.2	77.1	6.7	84.0	1.5
実施例3-2	9.9	82.9	7.2	79.9	1.4
実施例3-3	7.4	85.2	7.4	75.2	1.3
実施例3-4	1.0	91.1	7.9	71.6	1.2
ブランク	—	92	8	57.8	1.0

【0059】

表1～4の結果より、(a)、(b)、(c)成分を含有する本発明の柔軟剤組成物で処理された繊維製品は、香料を効率的に繊維製品に吸着させ、残香性および柔軟性を向上させることが出来ることがわかった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 F 26/02 (2006.01) C 0 8 F 26/02

(72)発明者 山口 紀子
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内
(72)発明者 佐野 裕
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

審査官 横田 晃一

(56)参考文献 特開2005-082924 (JP, A)
特開2002-285474 (JP, A)
特開2005-105508 (JP, A)
特開2009-057656 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D 0 6 M 13/00 - 15/715
C 0 8 C 19/00 - 19/44
C 0 8 F 6/00 - 246/00, 301/00