

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4286918号
(P4286918)

(45) 発行日 平成21年7月1日 (2009.7.1)

(24) 登録日 平成21年4月3日 (2009.4.3)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 D 251/68 (2006.01)

C O 7 D 251/68

C O 7 D 251/52 (2006.01)

C O 7 D 251/52

A

C O 7 D 251/54 (2006.01)

C O 7 D 251/54

C O 9 B 62/04 (2006.01)

C O 9 B 62/04

Z

C O 9 K 3/00 (2006.01)

C O 9 K 3/00

1 O 4 B

請求項の数 8 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-156399

(22) 出願日 平成9年6月13日 (1997.6.13)

(65) 公開番号 特開平10-87638

(43) 公開日 平成10年4月7日 (1998.4.7)

審査請求日 平成16年6月7日 (2004.6.7)

(31) 優先権主張番号 9617322.4

(32) 優先日 平成8年8月17日 (1996.8.17)

(33) 優先権主張国 英国 (GB)

(73) 特許権者 396023948

チバ ホールディング インコーポレーテ
ッド

C i b a H o l d i n g I n c .

スイス国, 4057 バーゼル, クリベツ
クシュトラーセ 141

(74) 代理人 100064447

弁理士 岡部 正夫

(74) 代理人 100085176

弁理士 加藤 伸晃

(74) 代理人 100106703

弁理士 産形 和央

(74) 代理人 100096943

弁理士 臼井 伸一

最終頁に続く

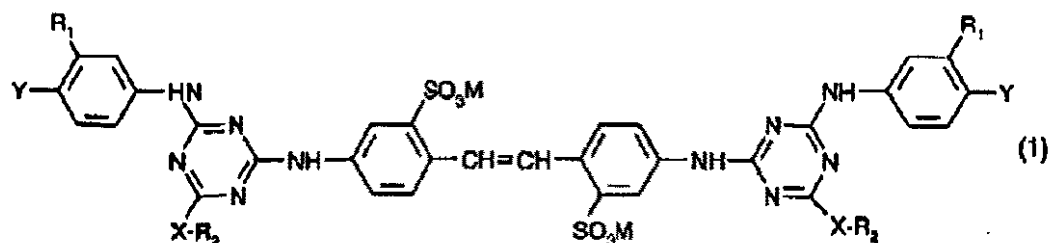
(54) 【発明の名称】 トリアジン誘導体とその用法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式

【化 1】



10

〔式中、

Mは水素、アルカリ金属原子、アンモニウムまたはアミンから形成された陽イオン、

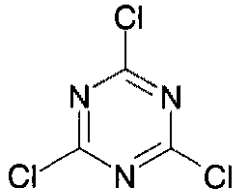
R₁は水素X - R₂は - NH - CH₃、Yは - C(=O) - NHCH₃ の化合物

【請求項 2】

請求項 1 に記載の式 (1) の化合物の製造方法において、式

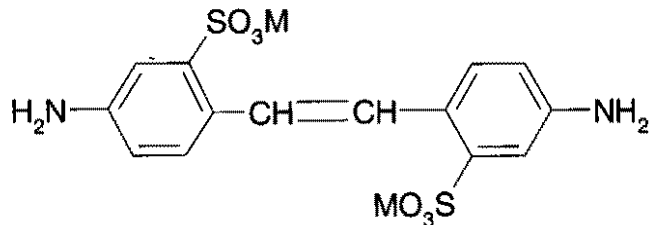
20

【化 2】



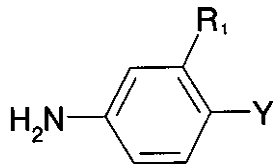
の塩化シアヌールを
式

【化 3】



(式中、Mは請求項1で定義したとおりである)のアミノスチルベンスルホン酸、
式

【化 4】



(式中、 R_1 とYは請求項1で定義したとおりである)のアミノ化合物、及び、
式 H_2N-R_2

(式中、 R_2 は請求項1で定義したとおりである)の化合物と任意の順序で逐次反応させることを特徴とする方法。

【請求項 3】

繊維材料のSPF等級を向上する方法において、繊維材料を、該繊維材料の重量を基準にして、0.05乃至3.0重量%の請求項1に記載の式(1)の化合物の1種またはそれ以上で処理することを特徴とする方法。

【請求項 4】

請求項3に記載の方法によって処理された繊維から製造された繊維製品。

【請求項 5】

成分

- (i) 陰イオン界面活性剤および/または非イオン界面活性剤 5 乃至 90 % ;
 - (ii) ビルダール 5 乃至 70 % ;
 - (iii) 過酸化物 0 乃至 30 % ;
 - (iv) 過酸化物活性化剤 0 乃至 10 % および/または漂白触媒 0 乃至 1 % 及び/又は光漂白剤 0.001 乃至 0.05 % ;
 - (v) 請求項1に記載の式(1)の化合物の少なくとも1種 0.005 乃至 2 % ; 及び
 - (vi) 1種またはそれ以上の助剤 0.005 乃至 10 % ;
- を、いずれも洗剤の全重量を基準にした重量%で、含有する洗剤組成物。

【請求項 6】

繊維材料または紙を請求項1に記載の式(1)の化合物の少なくとも1種と接触させることを特徴とする繊維材料または紙の蛍光増白方法。

【請求項 7】

10

20

30

40

50

皮膚を請求項 4 に記載の繊維製品からつくられた衣料品で覆うことを含む人間の皮膚を保護する方法。

【請求項 8】

請求項 1 に記載の式 (1) の化合物を含む繊維洗剤または柔軟剤色ケア組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は紫外線吸収剤 (U V A) としてかつまた蛍光増白剤 (F W A) として有用な新規化合物ならびにその化合物で処理して繊維材料、特に木綿、ポリアミドおよびウールの日光防護率 (S P F = sun protection factor) を向上する方法に関する。

【0002】

波長 280 乃至 400 nm の光の照射により外皮を褐色日焼けさせることができることは公知である。また、波長 280 乃至 320 nm の光線 (U V - B 照射線とよばれる) が皮膚の褐色日焼けを抑えるような紅斑または皮膚のやけどを惹起することも公知である。

【0003】

波長 320 乃至 400 nm の照射線 (U V - A 照射線とよばれる) が皮膚褐色日焼けをもたらすが、また同時に、特に長時間太陽光にさらされた敏感な皮膚に対して、皮膚障害を惹起する可能性もあることが公知である。このような皮膚障害の例は皮膚弾性の喪失、皺の発生、紅斑反応出現の促進および光害反応または光アレルギー反応の誘発である。

【0004】

したがって、太陽光を過度に浴びて障害を受ける危険から皮膚を有効に保護する手段は、太陽光の U V - A 成分と U V - B 成分を、それらが皮膚表面に到達する前に、吸収してしまう手段を包含する必要があることは明らかである。

【0005】

従来、太陽光の紫外線成分に曝される人間の皮膚を紫外線による傷害から保護するためには皮膚に紫外線吸収剤を含有する製剤を直接塗布する方法がとられてきた。世界の、たとえばオーストラリアやアメリカのような陽光を享受している地域では、いわゆるオゾン層破壊の結果に対する心配と相まって、日光の過度の被曝による潜在的危険についての意識が大いに高まっている。無防備に過度に太陽光に曝されることにより起こる皮膚傷害のきわめて悲惨な例は皮膚の黒色腫あるいは皮膚ガンの発生である。

【0006】

太陽光に対する皮膚の保護レベルを高めるべく、皮膚の直接的保護のほかに取るべき追加的手段が現在種々研究されている。たとえば、皮膚を衣類で覆って、太陽光線に直接曝されないようにして皮膚を保護することが考えられている。

【0007】

ほとんどの天然および合成繊維材料は少なくとも部分的に太陽光の U V 成分を透過する。したがって、単に衣類を着用しているだけでは、その下の皮膚を紫外線による傷害から十分に保護することにはならない。濃い着色染料を含有するおよび / または緻密に織られた組織を有するような衣類はその下の皮膚をある程度保護するであろうが、そのような衣類は着用者の個人的快適さの点からみて日光の強い高温気候地域では実用的とは言えない。

【0008】

したがって、未染色または淡く染色された軽い夏物衣類を含めて、衣類の下の皮膚を紫外線から保護できるようにする必要がある。染料の種類によっては、濃色に染色された衣料で覆われている皮膚も紫外線に対する保護が必要となる場合もある。

軽い夏物衣料は通常 200 g / m² 以下の密度であり、製造原料の繊維の種類にもよるが、その日光防護率評価は 1.5 乃至 20 である。

【0009】

日焼け防止手段 (日焼け止めクリームまたは衣類) の S P F 評価値は当該日焼け防止手段を身につけている平均的人間が平均的日光被曝条件下で日焼け症 (やけど) にかかるまでの時間の倍数と定義できる。たとえば、普通の人々が標準的露光条件下で通常 30 分後には日焼け症にかかる場合、S P F 評価 (S P F rating) が 5 である日焼け防止手段はその保護

10

20

30

40

50

時間（日焼け症にかかるまでの時間）を30分から2時間30分まで5倍延長できるのである。平均的な日焼け症にかかるまでの時間が最も短い、たとえば、平均的な白い肌をもつ人では日中の一番暑い時間帯で日焼け症罹患までの時間がわずか15分間であるような特に日差しの強い気候帯に住む人達にとっては、少なくとも20のSPF評価を持つことが軽装衣料に対して要望される。

【0010】

たとえば、国際特許出願WO94/4515号明細書から、一般に軽い繊維材料に特定の紫外線吸収剤を付与することによってその処理された繊維材料のSPF評価の向上が達成できることが公知である。しかしながら、これによって達成されるSPF評価の上昇はさほど顕著なものではない。

10

【0011】

また、繊維材料のSPF評価値を高めるために蛍光増白剤を使用することもすでに提案されている。しかしながら、ほとんどの蛍光増白剤はUV-Aの照射線のみを吸収する効果があるだけである。

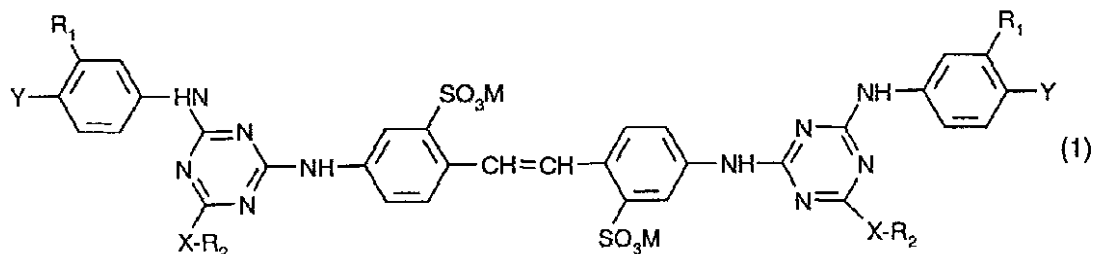
今回、本発明によって、容易に製造することができ、しかも驚くべきことに、UV-A領域とUV-B領域の両方の照射線を吸収する新規な化合物が発見されそしてこの新規化合物で処理された繊維材料はSPF評価が大幅に向上することが見いだされた。

【0012】

したがって、本発明は、その第一の発明の対象として、式

【化3】

20



[式中、

30

Mは水素、アルカリ金属原子、アンモニウムまたはアミンから形成された陽イオン、

R₁は水素またはヒドロキシ、

R₂はC₁-C₄ アルキルまたはフェニル、

Yは - C(=O) - NR₃R₄（ここでR₃とR₄は互いに独立的に水素またはC₁-C₄ アルキルである）、 - SO₂ - NR₃R₄（ここでR₃とR₄は前記の意味を有する）、 - C(=O) - R₂（ここでR₂は前記の意味を有する）または - C(=O) - OM（ここでMは前記の意味を有する）であり、

XはNHまたはOであるか、またはX - R₂がモルホリノ基を意味する]の化合物を提供することである、

ただし下記に該当する化合物を除外する：

40

(a) Yが - C(=O) - OM（ここでMは前記の意味を有する）；XがNH；そしてR₂がフェニルである化合物；

(b) R₁が水素、Yが - C(=O) - CH₃、そしてX - R₂がモルホリノ基である化合物；または

(c) R₁が水素、Yが - C(=O) - OM（ここでMは前記の意味を有する）；XがNH；そしてR₂がメチルである化合物。

【0013】

R₂、R₃、R₄の1つまたはそれ以上がC₁-C₄ アルキルである場合、それは直鎖状または分枝状でありうる。たとえば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチルまたはtert-ブチルである。特に好ましくはメチルである。

50

【 0 0 1 4 】

式 (1) のいずれの化合物も、中性の形で使用する、すなわち、M が水素以外のものである形で使用するのが好ましい。M はアルカリ金属、特にナトリウムから形成された陽イオンあるいはアミンから形成された陽イオンであるのが好ましい。

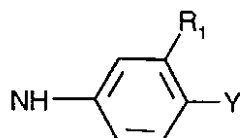
式 (1) の化合物において、好ましくは、 R_1 は水素、 $X - R_2$ は $NH - CH_3$ 、そして Y は $C(=O) - NHCH_3$ である。

【 0 0 1 5 】

式 (1) の化合物は、公知の反応条件のもとで、塩化シアヌールをアミノスチルベンスルホン酸、式

【 化 4 】

10



(式中、 R_1 と Y は前記の意味を有する) の基を導入しうるアミノ化合物、基 $X - R_2$ (ここで X と R_2 は前記の意味を有する) を導入しうる化合物と任意の順序で逐次反応させることによって製造することができる。

【 0 0 1 6 】

20

出発物質は容易に入手可能な公知化合物である。

本発明はまた、その第二の対象として、繊維材料の SPF 評価を向上する方法を提供し、その方法は、繊維材料を、該繊維材料の重量を基準にして、0.05 乃至 3.0 重量 % の 1 種またはそれ以上の式 (1) の化合物で処理することを特徴とする。

【 0 0 1 7 】

本発明の方法によって処理される繊維材料は天然繊維、合成繊維または両者の混合物でありうる。天然繊維の例をあげれば木綿、ビスコース、亜麻、レーヨンまたはリネン、好ましくは木綿である植物性繊維ならびにウール、モヘヤー、カシミア、アンゴラ、シルク、好ましくはウールである動物性繊維である。合成繊維の例はポリエステル、ポリアミドおよびポリアクリロニトリル繊維などである。好ましい繊維材料は木綿、ポリアミドおよびウールである。

30

【 0 0 1 8 】

好ましくは、本発明の方法によって処理される繊維材料は 200 g/m^2 以下の密度を有しそして前もって濃色に染色されていない繊維材料である。

本発明の方法で使用される式 (1) の化合物のいくつかは水に難溶性でありそして分散された形態で使用する必要がある。この場合には、本化合物を適当な分散剤と共に、都合良くは水晶玉とインペラーを使用して、1 乃至 $2 \mu\text{m}$ (1 乃至 2 ミクロン) の粒子サイズまで摩砕すればよい。

【 0 0 1 9 】

このような水に難溶性の式 (1) の化合物のために適当な分散剤としては下記のもの为例示される：

40

- アルキレンオキシド付加物の酸エステル類またはその塩類、たとえば、エチレンオキシド 4 乃至 40 モルとフェノール 1 モルとの重付加物の酸エステルまたはその塩、エチレンオキシド 6 乃至 30 モルと 4 - ノニルフェノール 1 モルまたはジノニルフェノールの 1 モルまたは特に前もってフェノール 1 モルにスチレン 1 乃至 3 モルを付加して製造された化合物 1 モルとの付加物のリン酸エステル；

- ポリスチレンスルホネート類；

- 脂肪酸タウリド類；

- アルキル化ジフェニルオキシド - モノ - またはジ - スルホネート類；

- ポリカルボン酸エステルのスルホネート類；

50

- 脂肪アミン、脂肪酸アミド、脂肪酸または脂肪アルコール（いずれも 8 乃至 22 個の炭素原子を有するもの）に、あるいは三価乃至六価 C_3-C_6 アルカノールにエチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシド 1 乃至 60 モル、好ましくは 2 乃至 30 モルを付加した付加生成物を有機ジカルボン酸または無機多塩基酸で酸エステルに変換したもの；
- リグニンスルホネート類；

および特に、

- ホルムアルデヒド縮合物，たとえば、リグニンスルホネートおよび／またはフェノールとホルムアルデヒドとの縮合生成物；ホルムアルデヒドと芳香族スルホン酸との縮合物、たとえば、ジトリルエーテルスルホネートとホルムアルデヒドとの縮合生成物；ナフタレンスルホン酸および／またはナフトール - またはナフチルアミンスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合生成物；フェノールスルホン酸および／またはスルホン化ジヒドロキシジフェニルスルホンおよびフェノールまたはクレゾールとホルムアルデヒドおよび／または尿素との縮合生成物；またはジフェニルオキシド - ジスルホン酸誘導体とホルムアルデヒドとの縮合生成物。

【0020】

使用される式（1）の化合物の種類に応じて、処理を中性、アルカリ性または酸性浴中で実施するのが有利である。本発明の方法は通常 20 乃至 140 の温度で、たとえば、その水性浴の沸騰点またはその近辺の温度、たとえば約 90 の温度で実施される。

【0021】

本発明の方法においては式（1）の化合物は溶液または有機溶剤中エマルジョンの形で使用することができる。たとえば、染色機を使用した、いわゆる溶剤染色の方法（パッドサーモフィックス法）あるいは吸尽染色法を使用して実施することができる。

【0022】

本発明の方法を繊維加工処理または仕上げ処理と組み合わせる場合は、そのような組み合わせ処理は、所望の SPF 向上が達成される濃度で式（1）の化合物を含有している適当な安定調合物を使用して実施するのが有利である。

場合によっては、式（1）の化合物は後処理によって完全な効果を発揮させることができる。この場合の後処理は酸による処理、熱処理または熱処理／化学処理組合わせの様な化学処理を含む。

【0023】

多くの場合、式（1）の化合物を助剤または増量剤と混合して使用するのが有利である。たとえば、無水硫酸ナトリウム、硫酸ナトリウム十水和物、塩化ナトリウム、炭酸ナトリウム、アルカリ金属リン酸塩たとえばオルトリン酸ナトリウムまたはカリウム、ピロリン酸ナトリウムまたはカリウムまたはトリポリリン酸ナトリウムまたはカリウムあるいはアルカリ金属ケイ酸塩たとえばケイ酸ナトリウムと混合して使用するのが有利である。

【0024】

本発明の方法においては、式（1）の化合物のほかに、さらに少量部の 1 種またはそれ以上の補助剤（adjuvant）を使用することができる。補助剤としては以下のものが例示される。乳化剤、香料、彩色染料、乳白剤、他の蛍光増白剤、殺菌剤、非イオン界面活性剤、繊維ケア成分、特に繊維柔軟化剤、汚れ離脱または忌避剤成分または防水剤、ゲル化防止剤たとえばアルカリ金属の亜硝酸塩または硝酸塩、特に硝酸ナトリウム、および腐食防止剤たとえばケイ酸ナトリウム。

【0025】

これら任意成分としての各補助剤の量は被処理繊維材料の 1 重量％を超すべきではない。好ましくは被処理繊維の 0.01 乃至 1 重量％の範囲である。

本発明の方法は、皮膚の保護をもたらすほか、さらに本発明によって処理された任意に染色された繊維製品の有効寿命を延長する。特に、被処理繊維材料の引裂強度および／または耐光堅牢度が向上する。

【0026】

本発明はさらに本発明の方法によって処理された繊維材料から製造された繊維製品ならび

10

20

30

40

50

にかかる繊維製品からつくられた衣料製品にも関する。

これらの繊維製品およびそれから製造された衣料製品は通常 20 およびそれ以上の SPF 評価を有する。これに対して、たとえば、未処理の木綿は通常 2 乃至 4 の SPF 評価を有するにすぎない。

【0027】

本発明による処理法は、また、繊維材料を少なくとも 1 種の式 (1) の化合物を含有する洗剤で洗濯することによっても実施され、このようにして洗濯された繊維材料には優れた蛍光増白度および日光防護率が賦与される。

本発明による洗剤処理は、好ましくは、当該繊維材料を該洗剤組成物を使用して 10 乃至 100、特に好ましくは 15 乃至 60 の温度で少なくとも 1 回洗濯することによって実施される。

10

【0028】

使用される洗剤組成物は好ましくは下記成分を含有する：

(i) 陰イオン界面活性剤および/または非イオン界面活性剤 5 乃至 90%、好ましくは 5 乃至 70%；

(ii) ビルダー 5 乃至 70%、好ましくは 5 乃至 40%；

(iii) 過氧化物 0 乃至 30%、好ましくは 1 乃至 12%；

(iv) 過氧化物活性化剤 0 乃至 10%、好ましくは 1 乃至 6% および/または漂白触媒 0 乃至 1%、好ましくは 0.1 乃至 0.3% および/または光漂白剤好ましくは 0.001 乃至 0.05%；

20

(v) 少なくとも 1 種の式 (1) の化合物 0.005 乃至 2%、好ましくは 0.01 乃至 1%；

(vi) 1 種またはそれ以上の助剤 0.005 乃至 10%、好ましくは 0.1 乃至 5%。

数値はいずれも洗剤の全重量を基準にした重量%である。

【0029】

この洗剤組成物も新規であり、本発明のいま 1 つの対象である。

本洗剤組成物は固体として、水 5 乃至 50%、好ましくは 10 乃至 35% を含有する水性液体として、または水分が 5 重量% 以下、好ましくは 0 乃至 1 重量% であり、たとえば英国特許公開第 2158454 号明細書に記載のごとき、非イオン界面活性剤中ビルダーの懸濁物をベースとした非水性液体洗剤として製剤することができる。

30

【0030】

陰イオン界面活性剤成分の例は硫酸エステル、スルホン酸エステルまたはカルボン酸エステル界面活性剤またはそれらの混合物である。

好ましい硫酸エステルは、場合によってはアルキル基中に 10 乃至 20 個の炭素原子を有するアルキルエトキシ硫酸アルキルエステルと組み合わせられた、アルキル基中に 12 乃至 22 個の炭素原子を有する硫酸アルキルエステルである。

好ましいスルホン酸エステルの例はアルキル基中に 9 乃至 15 個の炭素原子を有するアルキルベンゼンスルホネートである。

いずれの場合にも、陽イオンはアルカリ金属が好ましく、ナトリウムが特に好ましい。

【0031】

40

好ましいカルボン酸エステルは式 $R - CO(R^1)CH_2COOM^1$ のアルカリ金属サルコシネート (alkali metal sarcosinate) である。ここで、R はアルキルまたはアルケニル基中に 9 乃至 17 個の炭素原子を有するアルキルまたはアルケニルであり、 R^1 は $C_1 - C_4$ アルキルでありそして M^1 はアルカリ金属である。

非イオン界面活性剤成分は、たとえば、1 モル当たりエチレンオキシド 3 乃至 8 モルを有する、エチレンオキシドと $C_9 - C_{15}$ 一級アルコールとの縮合物であり得る。

【0032】

ビルダー成分はアルカリ金属リン酸塩、特にトリポリリン酸塩；炭酸塩または重炭酸塩、特に炭酸または重炭酸のナトリウム塩；ケイ酸塩または二ケイ酸塩；アルミノケイ酸塩；ポリカルボン酸塩；ポリカルボン酸；有機ホスホネート；アミノアルキレンポリ(ポリア

50

ルキレンホスホネート)；またはこれらの混合物でありうる。

好ましいケイ酸塩は式 $\text{NaHSi}_m\text{O}_{2m+1} \cdot p\text{H}_2\text{O}$ または $\text{Na}_2\text{Si}_m\text{O}_{2m+1} \cdot p\text{H}_2\text{O}$ (式中、 m は 1、9 乃至 4 の数、 p は 0 乃至 20 の数である) の結晶質層状ケイ酸ナトリウムである。

【0033】

好ましいアルミノケイ酸塩はゼオライト A、B、X および HS と名付けられた市場で入手可能な合成物質またはこれらの混合物である。特に好ましいのはゼオライト A である。

好ましいポリカルボン酸塩の例はヒドロキシポリカルボン酸塩、特にクエン酸塩、ポリアクリル酸塩およびこれらとマレイン酸無水物との共重合体である。

【0034】

好ましいポリカルボン酸の例はニトリロトリ酢酸およびエチレンジアミンテトラ酢酸である。

好ましい有機ホスホネートまたはアミノアルキレンポリ(アルキレンホスホネート)は、アルカリ金属エタン 1 - ヒドロキシジホスホネート、ニトリロトリメチレンホスホネート、エチレンジアミンテトラメチレンホスホネート、ジエチレントリアミンペンタメチレンホスホネートである。

【0035】

過酸化成分は通常の洗濯温度、たとえば、5 乃至 90 の温度で繊維材料を漂白する有機または無機過酸化化合物でありうる。これらは文献に記載され、又市場で入手可能である。特に、有機過酸化物の例としてはつぎのものが示される。炭素原子数が少なくとも 3、好ましくは 6 乃至 20 のアルキル鎖を有するモノペルオキシド類またはポリペルオキシド類；特に好ましくは 6 乃至 12 個の炭素原子を有するジペルオキシジカルボン酸塩類たとえばジペルオキシペルアゼライン酸塩類、ジペルオキシペルセバシン酸塩類、ジペルオキシフタル酸塩類および/またはジペルオキシドデカンジオン酸塩類。とりわけこれらの対応する遊離酸が好ましい。しかし、活性の非常に高い無機過酸化物、たとえば、ペル硫酸塩、ペルホウ酸塩および/またはペル炭酸塩を使用するのが好ましい。もちろん、有機過酸化物および/または無機過酸化物の混合物を使用することもできる。これらの過酸化物、特に無機過酸化物はテトラアセチルエチレンジアミンまたはノニルオキシベンゼンスルホネートのごとき活性化剤を含有させて活性化するのが好ましい。添加されうる漂白触媒の例としては酵素ペルオキシド前駆物質および/または金属錯塩があげられる。好ましい金属錯塩はマンガン錯塩または鉄錯塩、たとえば、マンガンフタロシアニンまたは鉄フタロシアニンあるいは欧州特許公開第 0 5 0 9 7 8 7 号明細書記載の錯塩である。

【0036】

好ましい光漂白剤(photo bleaching agent)はスルホ基のごとき水溶性化基を含有するフタロシアニンである。水溶性フタロシアニンとしては、金属を含まないフタロシアニンあるいはフタロシアニンの金属錯塩を使用することができる。フタロシアニンの金属錯塩は、好ましくは、アルミニウム、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、鉄、ナトリウムまたはカリウムのフタロシアニン金属錯塩である。特に好ましい光漂白剤はスルホン化された亜鉛またはアルミニウムフタロシアニンである。水溶性亜鉛フタロシアニンとアルミニウムフタロシアニンとの混合物のごとき複数の光漂白剤の混合物を使用することができる。

【0037】

使用される洗剤は通常下記の群から選択された 1 種またはそれ以上の助剤を含有する：汚れ沈殿防止剤たとえばナトリウムカルボキシメチルセルロース；pH を調節するための塩たとえばアルカリ金属またはアルカリ土類金属ケイ酸塩；泡抑制剤たとえばセッケン；噴霧乾燥特性および造粒特性を調整するための塩たとえば硫酸ナトリウム；香料；および適当な場合は、静電気防止および柔軟化剤たとえばスメクタイト粘土；酵素たとえばアミラーゼやプロテアーゼ；光漂白剤；顔料；および/または色直し剤(shading agent)；および/または下記タイプの 1 種またはそれ以上の蛍光増白剤、例えば、

4, 4' - ビス - (トリアジニルアミノ) - スチルベン - 2, 2' - ジスルホン酸、
4, 4' - ビス - (トリアゾール - 2 - イル) - スチルベン - 2, 2' - ジスルホン酸、

10

20

30

40

50

4, 4' - (ジフェニル) - スチルベン、
 4, 4' - ジスチリル - ビフェニル、
 4 - フェニル - 4' - ベンゾオキサゾール - スチルベン、
 スチルベン - ナフトトリアゾール、
 4 - スチリル - スチルベン、
 ビス - (ベンゾオキサゾール - 2 - イル)、
 ビス - (ベンゾイミダゾール - 2 - イル)、
 クマリン、
 ピラゾリン、
 ナフタルイミド、
 トリアジニル - ピレン、
 2 - スチリル - ベンゾオキサゾール、
 2 - スチリル - ナフトオキサゾール、または
 ベンゾイミダゾール - ベンゾフラン。

【 0 0 3 8 】

これら助剤成分はもちろん使用される漂白系に対して安定なものでなければならない。
 式 (1) の化合物は繊維材料ならびに紙の蛍光増白のためにも有用であることが判明した。
 繊維材料の中では特にポリアミド、ウール、木綿あげられる。

【 0 0 3 9 】

式 (1) の化合物は組成物の色ケア - 性能を最大にするための蛍光増白剤を使用していない繊維材料洗剤または柔軟剤組成物に使用するために好適である。

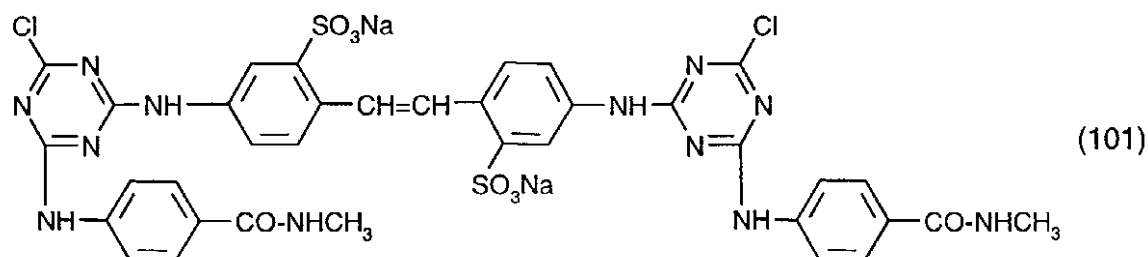
いくつかの式 (1) の化合物、特に Y が式 - C (= O) - R₂ (ここで R₂ は前記の意味を有する) の基である式 (1) の化合物はそれで処理された繊維材料の日光防護率を向上するが、しかし非蛍光物質である。このような非蛍光物質である式 (1) の化合物は色ケア - 性能を最大にするため蛍光増白剤を使用していない繊維材料洗剤または柔軟剤組成物に使用するために特に好適である。このような式 (1) の非蛍光化合物を含有する繊維材料のための洗剤または柔軟剤もまた本発明の 1 つの対象である。

以下、本発明を実施例によってさらに説明する。

【 0 0 4 0 】

実施例 1 (A)

【 化 5 】



【 0 0 4 1 】

塩化シアヌール 27.7 g をアセトン 154 g と氷 205 g との混合物に入れて - 5 °C まで冷却し、そして水 190 ml 中 4, 4' - ジアミノスチルベン - 2, 2' - ジスルホン酸ジナトリウム塩 27 g の溶液を滴下して処理する。この反応混合物の pH 値を水性ソーダ液を添加して 5.5 乃至 6.0 に保持する。ついで、この反応混合物をアセトン 112 g 中 4 - アミノベンゾイルメチルアミド 22.5 g の懸濁物で処理する。この反応混合物の pH 値を水性ソーダ液の添加によって 8.0 に保持する。生成した懸濁物を 27 時間攪拌する。温度が 25 °C まで上がる。生成した沈殿を濾過分離して洗滌しそして真空乾燥する。しかして式 (101) の黄色がかった化合物 71.7 g を得た。

下記実験式を有する式(101)の化合物の元素分析の結果は次のとおりである：

実験式： $C_{36}H_{28}Cl_2N_{12}O_8S_2 \cdot 8.76 H_2O$

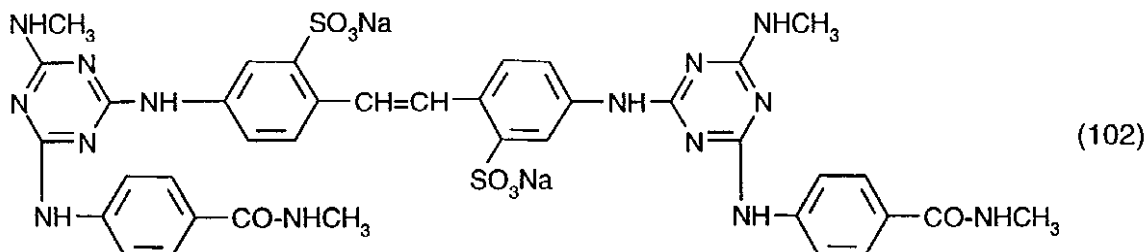
計算値％ C 39.17； H 4.19； N 15.34； S 5.85； Cl 6.17； H_2O 14.41

測定値％ C 37.7； H 4.1； N 14.6； S 5.6； Cl 5.8； H_2O 14.41

【0042】

実施例1(B)

【化6】



10

【0043】

上記実施例1(A)で得られた化合物(101)37.5gを水500mlに分散しそして40%メチルアミン水溶液で処理する。得られた混合物をゆっくりと90℃まで加熱しそしてこの温度で4時間攪拌する。このあと、反応混合物を塩化ナトリウム55gで処理し、20℃まで冷却し、濾過洗滌する。しかして、式(102)の黄色がかった化合物34.1gを得た。

20

下記実験式を有する式(102)の化合物の元素分析の結果は次のとおりである：

実験式： $C_{38}H_{36}N_{14}Na_2O_8S_2 \cdot 8.87 H_2O$

計算値％ C 42.00； H 4.98； N 18.04； S 5.90； O 24.84； H_2O 14.70

測定値％ C 40.9； H 4.9； N 17.5； S 5.6； O 27.6； H_2O 14.7

【0044】

実施例2

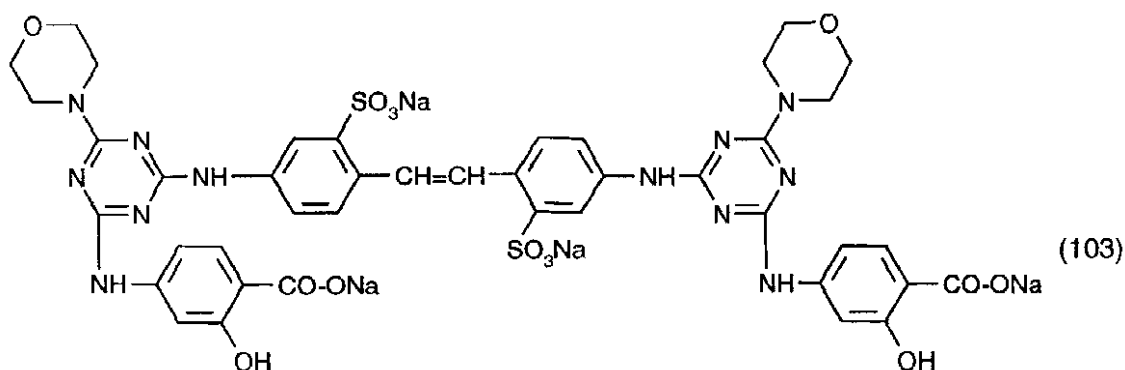
中間生成化合物(101)を単離しないで、その他は実施例1(A)及び(B)に記載したように操作を実施して化合物(102)を製造した。この修正した方法を使用したとき、黄色化合物(102)を69.5g得た。

30

【0045】

実施例3

【化7】



40

【0046】

塩化シアヌール12.6gをアセトン80mlに溶解しそして破碎した氷75gの上に注入する。得られた混合物を強力攪拌しながらかつ氷で冷却しながら、これに4,4'-ジアミノスチルベン-2,2'-ジスルホン酸の二ナトリウム塩15.6gの水溶液を滴下し

50

て添加する。この添加は40乃至50分かけて、温度が+5℃を超さないようにして実施する。この反応混合物のpHは1である。このpH値をつぎに6乃至7に調整しそしてこの混合物を0℃で1時間撹拌する。

次に、この反応混合物に4-アミノサリチル酸のナトリウム塩14.53gを添加し、続いて1M炭酸ナトリウム溶液34.4mlを滴下して添加する。この時に反応混合物のpH値は10乃至11まで上昇する。この反応混合物を40乃至50℃まで加熱する。30分後にpH7乃至8の澄んだ溶液が得られる。これにモルホリン6mlを滴下して添加する。この反応混合物を蒸留し、アセトン100mlを蒸留除去した後で明澄な溶液が残留する。この溶液に酢酸ナトリウム水溶液150mlを添加して固定生成物(103)を沈殿し、吸引濾過し、酢酸ナトリウム溶液で再度洗滌する。湿潤残留物をアルコール1リットルと共に沸騰して酢酸ナトリウムを除去する。乾燥後、式(103)の化合物28.6g(理論値の74%)を得る。

下記実験式を有する式(103)の化合物の元素分析の結果は次のとおりである：

実験式： $C_{42}H_{36}N_{12}O_{14}S_2Na_4 \cdot 10.5H_2O$ ：

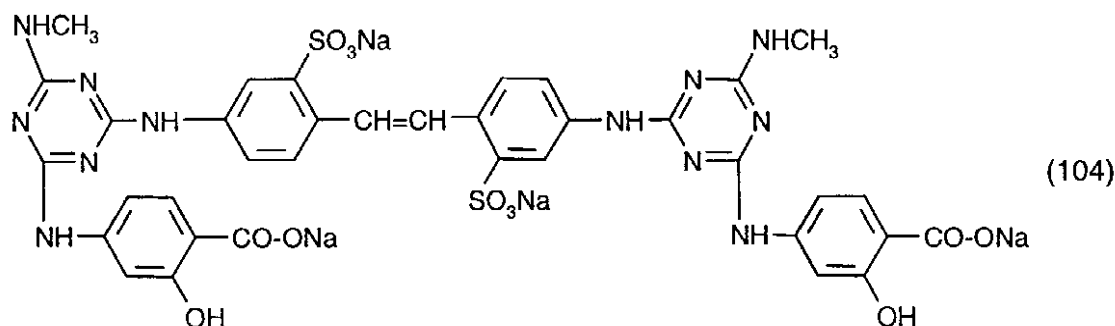
計算値% C 39.49; H 4.49; N 13.15; S 5.01; H_2O 15.09.

測定値% C 39.46; H 4.53; N 13.26; S 4.89; H_2O 14.78.

【0047】

実施例 4

【化 8】



【0048】

実施例3に記載した手順で、ただし、モルホリンに代えて等モル量のメチルアミンを使用し、理論値の98%の収量で化合物(104)を得た。

下記実験式を有する式(104)の化合物の元素分析の結果は次のとおりである：

実験式： $C_{36}H_{28}N_{12}O_{12}S_2Na_4 \cdot 12H_2O$ ：

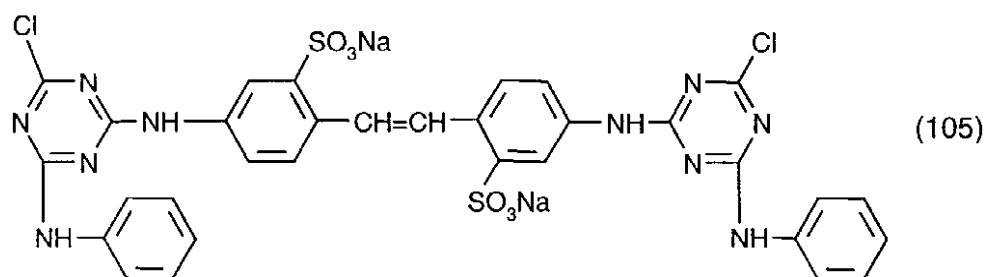
計算値% C 36.25; H 4.34; N 14.09; S 5.37; H_2O 18.1

測定値% C 36.16; H 4.41; N 13.85; S 5.30; H_2O 18.5

【0049】

実施例 5 (A)

【化 9】



10

20

30

40

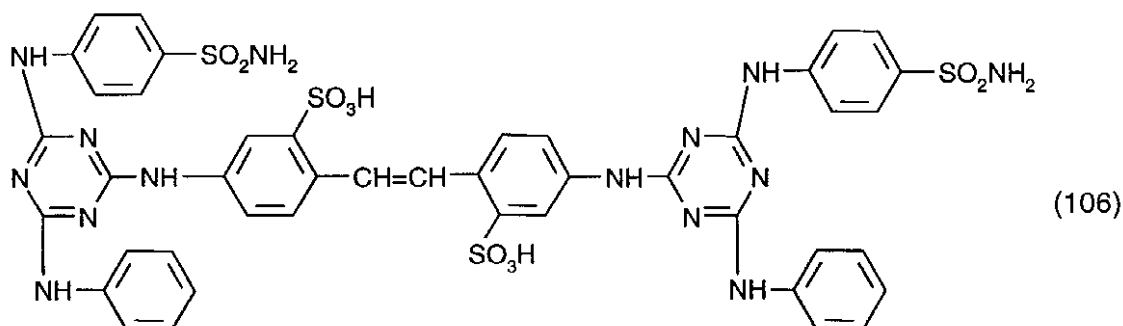
50

実施例 1 (A) に記載した手順で、ただし、4 - アミノベンゾイルメチルアミドに代えて等モル量のアニリンを使用して化合物 (105) を得た。

【0050】

実施例 5 (B)

【化10】



10

【0051】

化合物 (105) 0.0115 モルをスルファニールアミド 0.026 モルと共にエチレングリコールモノメチルエーテル 50 ml 中で 130 °C まで加熱する。最初、澄んだ溶液が得られ、次いで化合物 (106) が黄色フレークとして沈殿する。吸引濾過し、水洗いした後、化合物 (106) 0.009 モル (理論値の 79.5%) を黄色粉末として得た。下記実験式を有する式 (106) の化合物の元素分析の結果は次のとおりである：

20

実験式：C₄₄H₃₈N₁₄S₄O₁₀ · 3H₂O:

計算値 % C 47.0 ; H 4.05 ; N 17.0 ; S 11.54 ; H₂O 4.83

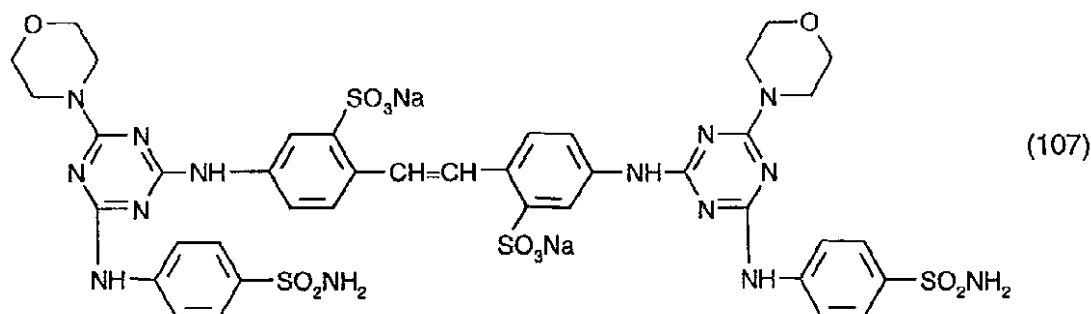
測定値 % C 47.9 ; H 4.09 ; N 17.4 ; S 11.0 ; H₂O 4.83

化合物 (106) の対応するナトリウム塩は化合物 (106) をメタノール中のナトリウムメチレートで処理することによって得られる。

【0052】

実施例 6

【化11】



40

【0053】

実施例 3 に記載した手順で、ただし、4 - アミノサリチル酸に代えてスルファニールアミドを使用して化合物 (107) を得た。反応生成物を塩化ナトリウムで沈殿して単離した。氷水で洗滌して乾燥した後、化合物 (107) 36.28 g (理論値の 95.4%) を得た。

下記実験式を有する式 (107) の化合物の元素分析の結果は次のとおりである：

実験式：C₄₀H₄₂N₁₄S₄O₁₂Na₂ · 8H₂O:

計算値 % C 39.02 ; H 4.76 ; N 15.93 ; S 10.42 ; H₂O 12.69

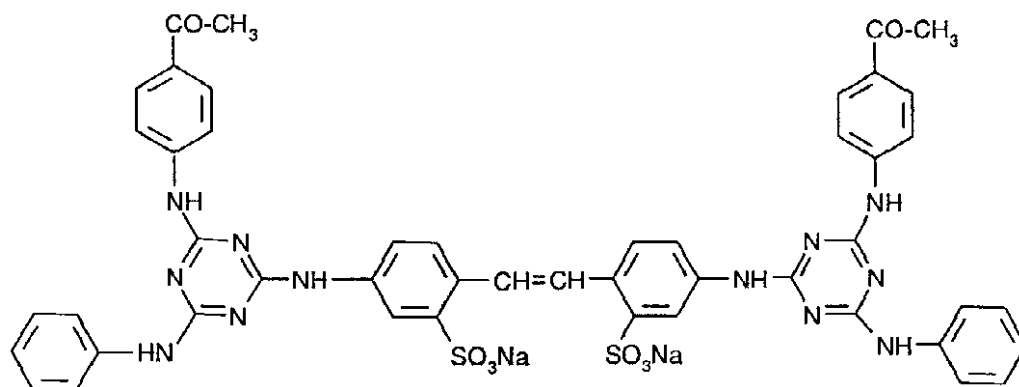
測定値 % C 39.1 ; H 4.7 ; N 15.8 ; S 10.1 ; H₂O 12.69

50

【 0 0 5 4 】

実施例 7

【 化 1 2 】



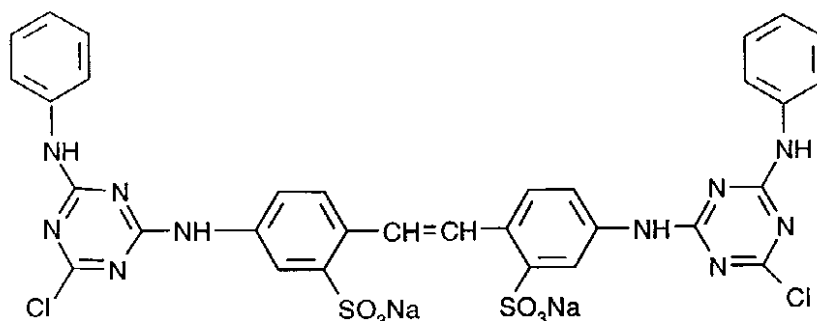
(108)

10

【 0 0 5 5 】

4 - アミノアセトフェノン 1 . 2 g をメチルセロソルブ 3 0 ml 中に溶解する。ついで、この溶液に下記式の化合物（純度 9 1 % ） 3 . 3 g を添加する。

【 化 1 3 】



20

30

【 0 0 5 6 】

この反応混合物を油浴中で 1 3 0 まで加熱しそしてこの温度に 4 時間保持する。しばらくすると、塩である化合物（ 1 0 8 ）の遊離酸の形の生成物が晶析する。吸引濾過し、濾過ケーキをメタノールに溶解しそしてナトリウムメチレートを使用して式（ 1 0 8 ）のナトリウム塩に変換する。吸引濾過し、水で洗滌して乾燥する。しかして式（ 1 0 8 ）の二ナトリウム塩 4 . 0 g （理論値の 9 1 % ）を得た。

下記実験式を有する式（ 1 0 8 ）の化合物の元素分析の結果は次のとおりである：

実験式：C₄₈H₃₈N₁₂Na₂O₈S₂ · 11.0H₂O:

計算値 % C 47.29; H 4.96; N 13.78; S 5.26; H₂O 16.24

測定値 % C 47.05; H 4.96; N 13.87; S 5.28; H₂O 15.99

40

【 0 0 5 7 】

実施例 8 ~ 1 2

標準（ E C E ）洗剤粉末を下記成分を下記の割合（重量 % ）で使用して製造した：

（ C _{11.5} ）アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム	8 . 0 %
獣脂アルコールテトラデカンエチレングリコールエーテル（ E O 1 4 モル ）	2 . 9 %
ナトリウムセッケン	3 . 5 %
トリポリリン酸ナトリウム	4 3 . 8 %
ケイ酸ナトリウム	7 . 5 %
ケイ酸マグネシウム	1 . 9 %

50

カルボキシメチルセルロース 1 . 2 %
 E D T A (エチレンジアミンテトラ酢酸) 0 . 2 %
 硫酸ナトリウム 2 1 . 2 %
 化合物 (1 0 2) 0 または 0 . 1 9 %
 水 1 0 0 % まで。

【 0 0 5 8 】

上記洗剤粉末 0 . 8 g を水道水 2 0 0 ml に溶解して洗濯浴を仕立てた。この浴に漂白した木綿布 1 0 g を投入しそして 4 0 の温度で 1 5 分間洗濯した。洗濯後、すすぎ洗いし、遠心脱水しそして 1 6 0 でアイロンがけした。この洗濯手順を 1 0 回くり返した。

【 0 0 5 9 】

1 0 回洗濯後、洗濯された試料布の白色度 (W) と日光防護率 (S P F) を測定した。白色度は Ganz 法により DCI/SF500 分光光度計を使用して測定した。Ganz 法については Ciba-Geigy Review, 1973/1 に詳細に記載されている。更にまた、Journal of Color and Appearance, 1, No.5(1972) に発表された論文 "Whiteness Measurement", ISCC Conference on Fluorescence and the Colorimetry of Fluorescent Materials, Williamsburg, February 1972, に詳細に記載されている。

【 0 0 6 0 】

化合物 (1 0 2) を加えないで洗濯した場合の白色度は 6 0 であった。これに対して、化合物 (1 0 2) を洗剤の 0 . 1 9 % の量で使用して洗濯した場合の白色度は 2 2 2 であった。

【 0 0 6 1 】

日光保護率 (S P F) はウルブリヒトボウル (Ulbricht bowl) を具備した二重格子分光光度計を使用してそれら布片を透過した紫外光を測定することによって評価した。S P F の計算は B.L.Diffey と J.Robson 著の J.Soc.Cosm.Chem. 40(1989), pp 130-131 に記載されている方法で行った。

【 0 0 6 2 】

各試料布片について異なる 5 か所で測定を実施してそれら測定値の平均値を求めた。下記の結果を得た：

初期漂白木綿布の S P F . . . 3、

化合物 (1 0 2) の不存在下で 1 0 回洗濯後の S P F . . . 4、

化合物 (1 0 2) を洗剤を基準にして 0 . 1 9 重量 % 添加して 1 0 回洗濯後の S P F . . . 2 4。

上記試験を化合物 (1 0 2) の代わりに化合物 (1 0 3)、(1 0 4)、(1 0 6) または (1 0 7) を使用して実施した。得られた結果は表 1 に示すとおりであった。

【 0 0 6 3 】

【表 1】

表 1

実施例	試験化合物	W	SPF
9	(103)	208	21
10	(104)	214	19
11	(106)	203	18
12	(107)	209	17

【 0 0 6 4 】

実施例 1 3

一連の木綿ポプリン織物布片を吸尽法により反応染料を使用して染色した。染色条件は各種反応染料について発行されている技術誌で推奨されている染色条件を使用した。

各試料布片を次に下記の条件で洗濯した。

【 0 0 6 5 】

標準 (E C E) 洗剤粉末を下記成分を下記の割合 (重量 %) で使用して製造した：

(C _{11.5}) アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム	8 . 0 %	
獣脂アルコールテトラデカンエチレングリコールエーテル (E O 1 4 モル)	2 . 9 %	
ナトリウムセッケン	3 . 5 %	
トリポリリン酸ナトリウム	4 3 . 8 %	
ケイ酸ナトリウム	7 . 5 %	
ケイ酸マグネシウム	1 . 9 %	
カルボキシメチルセルロース	1 . 2 %	10
E D T A	0 . 2 %	
硫酸ナトリウム	2 1 . 2 %	
化合物 (1 0 2)	0 または 0 . 3 %	
水	1 0 0 % まで。	

【 0 0 6 6 】

浴比 2 0 : 1 で、この洗剤組成物を使用して 4 0 の温度で 1 5 分間洗濯を行った。このあと、洗濯された布片を水道冷流水を使用して 4 0 で 3 0 秒間すすぎ洗いし、遠心脱水し、暗中で乾燥した。

このあと、各洗濯された試料布片を 2 つの部分、すなわち、O 部片と E 部片とに分割した。O 部片を光に暴露しないで保存した。E 部片をアトラス耐候試験装置 (Weather-O-mete 20
r) を使用して下記条件で露光した：

ランプエネルギー	5 . 0 k W	
ドライバルブ (dry bulb)	2 9 . 5	
ウェットバルブ (wet bulb)	2 0 . 6	
ウェットバルブ下降	9 . 4 (4 0 % の相対湿度に相当)	
環境空気	3 1 . 4	
ランプから布片までの距離	布片表面の照射が 0 . 3 6 W / m ² となる距離	
時間	4 5 時間。	

【 0 0 6 7 】

耐光堅牢性の評価：

未露光の O 部片の色値 L_0 、 a_0 及び b_0 と露光された E 部片の色値 L_e 、 a_e 及び b_e とを 4 6 0 n m までの UV カットフィルターを有する Spectraflash SF 500 分光光度計を使用して測定した。同じ染色物の、露光された試料部片と対応する未露光部片との色差 E を下記式により計算した：

$$E = [(L_e - L_0)^2 + (a_e - a_0)^2 + (b_e - b_0)^2]^{1/2}$$

そして、試験化合物 (1 0 2) を添加したものと添加しないものとの間の E の差 d (E) が染色物に及ぼした試験化合物の作用の尺度となる。

得られた結果を次の表 2 に示す。

【 0 0 6 8 】

【 表 2 】

10

20

30

40

表 2

染色条件	ΔE 、(102)無添加	ΔE 、(102)添加	$d(\Delta E)$
0.125% Cibacron Red FN-3G	12.9	12.1	0.8
0.050% Cibacron Red FN-3G	12.1	10.7	1.4
0.125% Cibacron Yellow F-4G	8.3	7.5	0.8
0.125% Cibacron Yellow F-3R	3.1	2.5	0.6
0.125% Cibacron Orange F-R	18.7	17.3	1.4
0.125% Cibacron Red F-B	7.6	6.6	1.0
0.500% Cibacron Navy F-R	10.5	9.8	0.7
0.500% Cibacron Black F-2B	11.8	11.1	0.7

10

【 0 0 6 9 】

これらの結果は化合物 (1 0 2) が染色された試料布片の耐光堅牢度を向上することを示している。その耐光堅牢度の向上は視覚的に明瞭に認知できる。その向上の程度は染料により異なる。

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 1 1 D 3/395 (2006.01)		C 1 1 D 3/395
D 0 6 M 13/358 (2006.01)		D 0 6 M 13/358
D 2 1 H 21/30 (2006.01)		D 2 1 H 21/30

(74)代理人 100091889
弁理士 藤野 育男

(74)代理人 100101498
弁理士 越智 隆夫

(74)代理人 100096688
弁理士 本宮 照久

(74)代理人 100102808
弁理士 高梨 憲通

(74)代理人 100104352
弁理士 朝日 伸光

(74)代理人 100107401
弁理士 高橋 誠一郎

(74)代理人 100106183
弁理士 吉澤 弘司

(72)発明者 クロード エクハルト
フランス国, 6 8 4 0 0 リーディスハイム, リュー ド ジョンキーユ, 1 6

(72)発明者 ディーター ライナー
ドイツ国, 7 9 4 0 0 カンデルン, ヴォルフスホイレ 1 0

(72)発明者 ジョルジュ メッツガー
フランス国, 6 8 4 8 0 ムルナック, ヘレンヴェク 2 2 8

(72)発明者 ハンスペーター ザウター
ドイツ国, 7 9 6 5 0 ショフハイム, ヴェルダーシュトラッセ 3

審査官 榎本 佳予子

(56)参考文献 英国特許出願公開第00814579 (GB, A)
米国特許第02700665 (US, A)
特開平03-062029 (JP, A)
特開平08-041003 (JP, A)
特公昭46-014902 (JP, B1)
特開平03-279369 (JP, A)
特公昭46-038427 (JP, B1)
特公昭43-028019 (JP, B1)
特公昭46-003272 (JP, B1)
特開昭55-075452 (JP, A)
特開昭47-039216 (JP, A)
特開昭48-058025 (JP, A)
特開平09-003052 (JP, A)
Fluorescent whiteners for cellulose and polyamide fibers and paper, Chemical Abstracts
, 1971年, Vol.75, p.78, 7434bの項
Textil-Rundschau, 1961年, Vol.16, p.176-180

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D 251/68
C07D 251/52
C07D 251/54
C09B 62/04
C09K 3/00
C11D 3/395
D06M 13/358
D21H 21/30
CA(STN)
CAOLD(STN)
REGISTRY(STN)