

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4021152号
(P4021152)

(45) 発行日 平成19年12月12日(2007.12.12)

(24) 登録日 平成19年10月5日(2007.10.5)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 213/06 (2006.01)
C O 7 C 217/50 (2006.01)
D O 6 M 13/17 (2006.01)
D O 6 M 13/224 (2006.01)
D O 6 M 13/328 (2006.01)

C O 7 C 213/06
 C O 7 C 217/50
 D O 6 M 13/17
 D O 6 M 13/224
 D O 6 M 13/328

請求項の数 26 外国語出願 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-80628 (P2001-80628)
 (22) 出願日 平成13年3月21日(2001.3.21)
 (65) 公開番号 特開2001-335545 (P2001-335545A)
 (43) 公開日 平成13年12月4日(2001.12.4)
 審査請求日 平成19年5月30日(2007.5.30)
 (31) 優先権主張番号 P200000697
 (32) 優先日 平成12年3月22日(2000.3.22)
 (33) 優先権主張国 スペイン (ES)

早期審査対象出願

(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
 〇号
 (74) 代理人 100063897
 弁理士 古谷 馨
 (74) 代理人 100076680
 弁理士 溝部 孝彦
 (74) 代理人 100087642
 弁理士 古谷 聡
 (74) 代理人 100091845
 弁理士 持田 信二
 (74) 代理人 100098408
 弁理士 義経 和昌

最終頁に続く

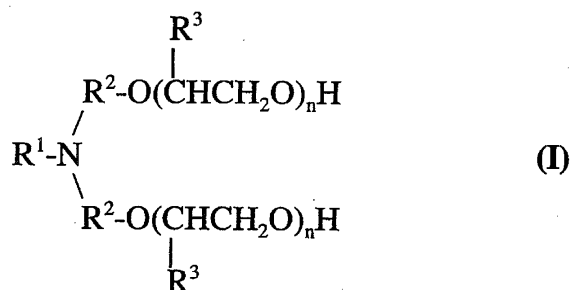
(54) 【発明の名称】 アルカノールアミン、ジカルボン酸及び脂肪族アルコールから誘導されるエステル並びにそれから得られるカチオン界面活性剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

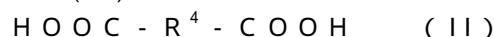
一般式(I)：

【化1】



のアルカノールアミンと；

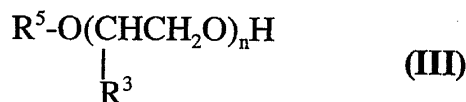
一般式(II)：



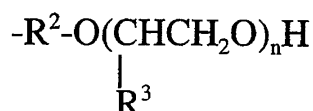
のジカルボン酸あるいはその反応性誘導体と；及び

一般式(III)：

【化 2】



の、任意にアルコキシ化される脂肪族アルコール、
 (式中、 R^1 は水素、 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ のアルキル基、又は残基
 【化 3】



10

であり、 R^2 は $\text{C}_1 - \text{C}_6$ のアルキレン基であり、 R^3 は水素又はメチルであり、 n は0又は1と20の間の整数であり、 R^4 は任意に置換又は非置換の $\text{C}_1 - \text{C}_{36}$ のアルキレン基、又はアリーレン基であり、 R^5 は直鎖又は分岐鎖の $\text{C}_2 - \text{C}_{22}$ のアルキル基又はアルケニル基である)

とのエステル化反応によって得られる、アルカノールアミンエステル。

【請求項 2】

一般式(I)のアルカノールアミンが、任意にエチレンオキシド又はプロピレンオキシド、あるいはそれらの混合物でアルコキシ化される、トリエタノールアミン、N - メチルジエタノールアミン、N - メチルジイソプロパノールアミン及びトリイソプロパノールアミンから選択されることを特徴とする、請求項 1 に記載のアルカノールアミンエステル。

20

【請求項 3】

一般式(II)のジカルボン酸が、コハク酸、リンゴ酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、ピメリン酸、スベリン酸、マレイン酸及びテレフタル酸、及び不飽和脂肪酸の熱オリゴマー化によって得られたもの、並びにそれらの混合物から選択されることを特徴とする、請求項 1 又は 2 のいずれかに記載のアルカノールアミンエステル。

【請求項 4】

一般式(III)の脂肪族アルコールが、任意に硬化及び/又はアルコキシ化される天然由来の油脂から誘導されるものから選択されることを特徴とする、請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載のアルカノールアミンエステル。

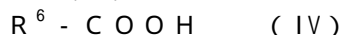
30

【請求項 5】

前記一般式(III)の脂肪族アルコールが、牛脂、パーム、オリーブ、ココナッツ、ひまわり、大豆、ブドウの絞りかす又は菜種から誘導される、任意にエチレンオキシド又はプロピレンオキシドでアルコキシ化される、硬化又は非硬化の脂肪族アルコールから選択されることを特徴とする、請求項 4 に記載のアルカノールアミンエステル。

【請求項 6】

一般式(IV)：



40

(式中、 R^6 は、任意にアルコキシ化される、直鎖又は分岐鎖の $\text{C}_6 - \text{C}_{23}$ のアルキル基もしくはアルケニル基、又はアルキルエステル又は脂肪酸のグリセリド、及び/又はポリオールである)

の脂肪酸が、前記エステル化反応混合物に添加されることを特徴とする、請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載のアルカノールアミンエステル。

【請求項 7】

前記脂肪酸が、任意に完全又は部分硬化される天然油脂から生成されるもの、並びに精製又は合成脂肪酸から選択されることを特徴とする、請求項 6 に記載のアルカノールアミンエステル。

【請求項 8】

50

前記脂肪酸が、任意に全体的又は部分的に硬化される、ココナッツ、牛脂、パーム、ひまわり、大豆、オリーブ、ブドウの絞りかす及び菜種から誘導されるもの、及びラウリン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、オレイン酸、リノール酸及び2-エチルヘキサン酸、から選択されることを特徴とする、請求項7に記載のアルカノールアミンエステル。

【請求項9】

前記ポリオールが、アルコキシ化されてもよい、グリセリン、ペンタエリトリトール、スクロース、ソルビトール、又はエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール及びジプロピレングリコールからなるグリコールから選択されることを特徴とする、請求項6に記載のアルカノールアミンエステル。

【請求項10】

前記エステル化反応に加えられる試薬に関し：前記アルカノールアミンに対する前記ジカルボン酸のモル比は0.2と1.2の間であることを特徴とする、請求項1から9のいずれか1項に記載のアルカノールアミンエステル。

【請求項11】

前記アルカノールアミンに対する前記ジカルボン酸の前記モル比が、0.3と0.9の間であることを特徴とする、請求項10に記載のアルカノールアミンエステル。

【請求項12】

前記エステル化反応に加えられる試薬に関し：前記アルカノールアミンに対する前記脂肪族アルコールと前記脂肪酸との合計のモル比は0.2と2.0の間であり、前記脂肪族アルコールに対する前記脂肪酸のモル比は0と10の間であることを特徴とする、請求項5から11のいずれか1項に記載のアルカノールアミンエステル。

【請求項13】

前記脂肪族アルコールに対する前記脂肪酸の前記モル比が、0.1と5.0の間であることを特徴とする、請求項12に記載のアルカノールアミンエステル。

【請求項14】

前記エステル化反応が、120 と220 の間の温度に於いて2から10時間の期間、任意に5から200ミリバールの減圧下で、且つエステル化触媒の存在下で、ジカルボン酸及び任意の脂肪酸と、アルカノールアミンと脂肪族アルコールの混合物及び任意のポリオールとの縮合によって行われることを特徴とする、請求項1から13のいずれか1項に記載のアルカノールアミンエステル。

【請求項15】

請求項1から14のいずれか1項に記載のアルカノールアミンエステルの無機又は有機酸との付加塩の形成によって得られるカチオン界面活性剤。

【請求項16】

前記無機又は有機酸が、塩酸、硫酸、リン酸、クエン酸及び乳酸から選択されることを特徴とする、請求項15に記載のカチオン界面活性剤。

【請求項17】

前記請求項1から14のいずれか1項に記載のアルカノールアミンエステルのアルキル化試薬との反応による四級化によって得られる四級化エステル。

【請求項18】

前記アルキル化試薬が、塩化メチル、臭化メチル、硫酸ジメチル、硫酸ジエチル及び炭酸ジメチルから選択されることを特徴とする、請求項17に記載の四級化エステル。

【請求項19】

任意に他の柔軟剤及び/又はコンディショニング剤との組み合わせを含む、天然繊維及び合成繊維の柔軟及びコンディショニング処理のための前記請求項15及び16のいずれかに記載のカチオン界面活性剤の使用。

【請求項20】

織物繊維及び紙繊維のための、請求項19に記載の使用。

【請求項21】

毛髪繊維のための、請求項19に記載の使用。

10

20

30

40

50

【請求項 2 2】

任意に他の柔軟剤及び／又はコンディショニング剤との組み合わせを含む、天然繊維及び合成繊維の柔軟及びコンディショニング処理のための前記請求項17及び18のいずれかに記載の四級化エステルの使用。

【請求項 2 3】

織物繊維及び紙繊維のための、請求項22に記載の使用。

【請求項 2 4】

毛髪繊維のための、請求項22に記載の使用。

【請求項 2 5】

(a)請求項15から18のいずれか1項に記載の界面活性剤又は四級化エステルと、(b)繊維柔軟剤として作用する1つ又は複数のカチオン界面活性剤と、(c)1つ又は複数の非イオン性繊維コンディショニング界面活性剤を含有し、前記成分(a)、(b)及び(c)の合計量が2重量%から60重量%の間にあり、この場合において前記成分(a)、(b)及び(c)の全量に対して、(i)前記成分(a)の重量割合が2%から100%の間にあり、(ii)前記成分(b)の重量割合が0%から98%の間にあり、且つ(iii)前記成分(c)の重量割合が0%から40%の間にある、水性繊維柔軟化組成物。

10

【請求項 2 6】

前記成分(a)、(b)及び(c)を合計で3重量%から40重量%含有し、この場合において前記成分(a)、(b)及び(c)の全量に対して、(i)前記成分(a)の重量割合が3%から80%の間にあり、(ii)前記成分(b)の重量割合が0%から97%の間にあり、且つ(iii)前記成分(c)の重量割合が0%から30%の間にある、請求項25に記載の組成物。

20

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、アルカノールアミン、ジカルボン酸及び脂肪族アルコールから誘導される新規なエステル、及びそれから得られるカチオン界面活性剤、並びにそれらの、天然繊維及び合成繊維のための柔軟剤としての使用に関する。

【0002】**【従来の技術】**

アミンから誘導されるカチオン界面活性剤は、全てのタイプの天然繊維及び合成繊維のための柔軟剤及びコンディショニング剤として、且つ、織物繊維及び紙の処理などの分野、さらには毛髪用衛生製品に於いて、数十年間、広く使用されてきた。

30

【0003】

環境保護の理由から、その優れた微生物分解性のために、疎水性炭化水素鎖が官能性エステル基により分断されたカチオン系アミン誘導体の使用は長い間有用であり、使用されてきたそれらの殆どは、四級化エステル(esterquat)として一般に知られるポリアルカノールアミンエステルの四級化誘導体であり、それらのうち最も良く使用されるタイプが、比較的低いコストの理由から、トリエタノールアミンからの誘導体である。

【0004】

前述の四級化エステルが、アルカノールアミンと脂肪酸又はそれらの官能化反応性誘導体とのエステル化反応によって予め製造されたアルカノールアミンエステルの、ハロゲン化アルキルやアルキル硫酸などのアルキル化剤での四級化によって調製されることも又、周知である。これに関する多数の参考文献が存在し、そのうち、特許又は特許出願として、FR-A-1593921号、EP-A-239910号、EP-A-295385号、WO-A-9101295号、DE-C-19539846号及びWO-A-9849132号、その他多数が挙げられる。

40

【0005】

しかしながら、四級化エステルが、エステル基を有さないそれらの類似体と比較して、効果の低い柔軟剤であることが良く知られており、このことが、これら四級化エステルの柔軟効果の改善に向けた様々な技術的発展を導いた。

【0006】

50

例えば、米国特許第5593614号は、非イオン界面活性剤との混合による四級化エステル
の柔軟化効果の改善を開示しており、米国特許第5501806号は、四級化エステルと他のカチ
オン界面活性剤との混合を提案しており、又、特許出願EP-A-394133号には、柔軟性を改
善するための添加剤としてのアクリル系カチオンポリマーの使用を開示している。

【0007】

英国特許GB-602048号には、トリエタノールアミンとジカルボン酸及び脂肪酸とのエステ
ル化反応、並びに、塩化メチル又は硫酸ジメチルでのそれらの四級化に基づく、オリゴマ
ー状アルカノールアミンエステルと、天然及び合成繊維用の柔軟剤としてのそれらの使用
が記載されており、米国特許第4719382号及び第4237016号には、エステル基を有さないカ
チオン界面活性剤の柔軟化効果を改善するための添加剤として、多くの他のタイプのカチ
オン系ポリマーの中で、前述の英国特許に記載の四級化エステルの使用が記載されている
。さらに、特許出願W0-A-9812293号には、柔軟効果の改善を目的とする、四級化エステル
を含有する柔軟化組成物の水相に取り込まれる添加剤としての同様のオリゴマー状四級化
エステルの使用が開示されている。

10

【0008】

ドイツ国特許DE-C-19539846号は、ジカルボン酸、脂肪酸及びトリエタノールアミンから
誘導される四級化エステルの合成、並びにそれらのヘア・コンディショナーとしての使用
を開示しており、特許DE-C-19715835号は、メチルジエタノールアミンと脂肪酸とジカル
ボン酸との混合物との反応、続くエトキシ化及び／又は四級化に基づく四級化エステルを
開示している。

20

【0009】

特許W0-A-9849132号には、特定の選択割合範囲内のジカルボン酸／脂肪酸／トリエタノ
ールアミンから誘導される四級化エステルの合成、及び繊維柔軟化組成物中へのそれらの使
用が開示されている。

【0010】

最後に、特許DE-C-19519876号には、トリアルカノールアミンと、脂肪酸、ジカルボン酸
及びソルビトールの混合物との反応、及びこれに続く生成されたエステルの四級化及び／
又はエトキシ化に基づく四級化エステルが記載されている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

30

しかしながら、本発明者が知る限り、従来の技術は、通常、脂肪酸のエステル化により直
接的に且つ主として生じる疎水性鎖を有するアルカノールアミンエステル及びそれらに対
応する四級化エステルに関連する。そのため、脂肪族アルコールのエステル化により主と
して生じ、ジカルボン酸の橋渡しにより分子のカチオン部分と結合する疎水性鎖を有し、
更に高度に優れた生分解性や従来の四級化エステルよりも優れた柔軟効果を有するアルカ
ノールアミンエステル及びそれらに対応する四級化エステルに関する記述は見出されてい
ない。

【0012】

本発明の課題は、アルカノールアミン、ジカルボン酸及び脂肪族アルコールから誘導され
る新規なエステル、及びそれから得られるカチオン界面活性剤である

40

【0013】

また、本発明の課題には、アルカノールアミン、ジカルボン酸及び脂肪族アルコールから
誘導される前述のエステル、特にそれから得られる四級化エステルに基づくカチオン界面
活性剤の天然及び合成繊維のコンディショニング剤及び柔軟剤としての使用も含む。

【0014】

また、本発明の課題は、又、活性成分あるいは柔軟効果を改善するための添加剤のいずれ
かとして、アルカノールアミン、ジカルボン酸及び脂肪酸から誘導される前述のエステル
、特にそれから得られる四級化エステルに基づくカチオン界面活性剤を含有する繊維用
水性柔軟化組成物も含む。

【0015】

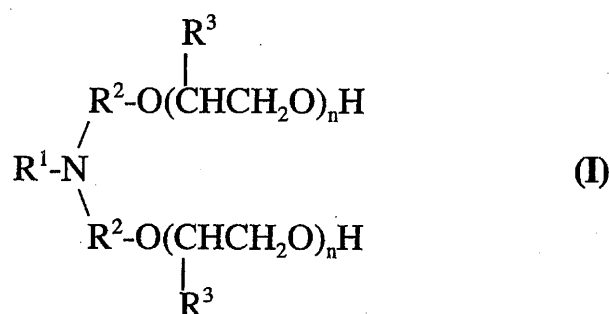
50

【課題を解決するための手段】

本発明のアルカノールアミンエステルは、一般式(I)のアルカノールアミンと

【0016】

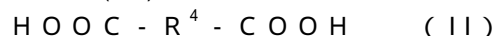
【化4】



10

【0017】

一般式(II)のジカルボン酸あるいはその反応性誘導体と



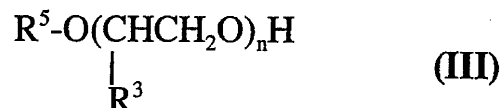
【0018】

一般式(III)の任意にアルコキシ化される脂肪族アルコールとのエステル化反応によって得られる。

20

【0019】

【化5】



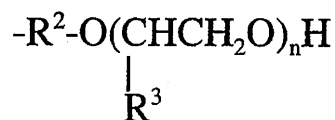
【0020】

(式中、 R^1 は水素、 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ のアルキル基、又は残基

30

【0021】

【化6】



【0022】

であり、 R^2 は $\text{C}_1 - \text{C}_6$ のアルキレン基であり、 R^3 は水素又はメチルであり、 n は0又は1と20の間の整数であり、 R^4 は任意に置換又は非置換の $\text{C}_1 - \text{C}_{36}$ のアルキレン基、又はアリーレン基であり、 R^5 は直鎖又は分岐鎖の $\text{C}_2 - \text{C}_{22}$ のアルキル基又はアルケニル基である。

40

【0023】

任意に、一般式(IV)の脂肪酸が反応混合物中に導入され得る。



(式中、 R^6 は、任意にアルコキシ化される、直鎖又は分岐鎖の $\text{C}_6 - \text{C}_{23}$ のアルキル基又はアルケニル基、あるいはアルキルエステル又は脂肪酸のグリセリド、及び/又はポリオールである)

【0024】

使用され得るアルカノールアミンの例を次に挙げる。トリエタノールアミン、N-メチル

50

ジエタノールアミン、N - メチルジイソプロパノールアミン及びトリイソプロパノールアミンであり、これらは任意にエチレンオキシド又はプロピレンオキシドでアルコキシ化され、それらの混合物でもよく、非アルコキシ化アルカノールアミン、特にトリエタノールアミン、が好ましい。

【 0 0 2 5 】

ジカルボン酸の例としては、全ての例を示すものではないが、コハク酸、リンゴ酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、ピメリン酸、スベリン酸、マレイン酸及びテレフタル酸、さらには又、Unichema InternationalよりPRIPOL (登録商標)、例えばPRIPOL (登録商標) 1009、の名称で市場で取り引きされている、不飽和脂肪酸の熱オリゴマー化によって生成される、脂肪酸の二量体、即ちダイマー脂肪酸として知られるもの、あるいは前述の酸の混合物が挙げられる。アジピン酸が好ましい。

10

【 0 0 2 6 】

任意にエチレンオキシド又はプロピレンオキシドでアルコキシ化される、式(III)の脂肪族アルコールは、例えば牛脂、パーム、オリーブ、ココナッツ、ひまわり、大豆、ブドウの絞りかす又は菜種等、天然由来の油脂から得られる硬化又は非硬化の脂肪族アルコールであってよく、主に16と18の間の炭素原子を含む非アルコキシ化アルコールが好ましい。

【 0 0 2 7 】

任意にエステル化反応に含まれ得る脂肪酸の例としては、任意に完全又は部分硬化される、ココナッツ、牛脂、パーム、ひまわり、大豆、オレイン、油の残りかす等、植物油脂及び動物油脂から得られるもの、並びにラウリン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、オレイン酸、リノール酸及びエチルヘキサン酸等の精製又は合成脂肪酸である。

20

【 0 0 2 8 】

任意にエステル化反応に含まれ得るポリオールとしては、例えば、グリセリン、ペンタエリトリトール、スクロース、グルコース、ソルビトール、又はエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール等のグリコールであって良い。

【 0 0 2 9 】

本発明の目的に有益なものとして：

- ・ ジカルボン酸のアルカノールアミンに対するモル比は、0.2と1.2の間であり、好ましくは0.3と0.9の間であり、最も好ましくは0.4と0.8の間であり、
- ・ 脂肪族アルコールと脂肪酸との合計のアルカノールアミンに対するモル比は、0.2と2.0の間であり、且つ
- ・ 脂肪酸の脂肪族アルコールに対するモル比は、0と10の間、好ましくは0.1と5.0の間、最も好ましくは0.5と1.0の間である。
- ・ エステル化反応は、本書に参照のために取り入れられる特許出願W0-A-9849132号に開示されているような、それ自体知られた方法で行われる。

30

【 0 0 3 0 】

本エステル化反応は、ジカルボン酸及び任意の脂肪酸と、アルカノールアミンと脂肪族アルコールとの混合物及び任意のポリオールとの縮合によって、120__と220__の間の温度、2～10時間の期間、好ましくは約5から200ミリバールの減圧下で、且つ例えば、次亜リン酸及びパラトルエンスルホン酸などの、従来の四級化エステル化用として既知の幾つかの触媒の存在下で、また、トコフェロール、BHT、BHA、クエン酸等の通常の幾つかの安定化剤及び抗酸化剤の存在下で、好ましくは行われる。また、本エステル化反応は、まず第1に、ジカルボン酸とトリエタノールアミンとを縮合し、次いで脂肪族アルコールを添加して行うこともできる。

40

【 0 0 3 1 】

本エステル化反応が、代わりにジカルボン酸の反応性誘導体、例えばそれらのエステル、無水物又は酸クロライドで開始する他の慣用技術により行われてもよいことは、当業者には明らかとなる。

【 0 0 3 2 】

50

このようにして生成されたエステルは、織物、紙及び毛髪などの天然及び合成繊維の柔軟化及びコンディショニング処理に於ける使用で有効なカチオン界面活性剤の調製に有用である。このカチオン界面活性剤は、アルキル化剤による四級化であることによって得られる四級化エステル、あるいは本発明のアルカノールアミンエステルと塩酸、硫酸、リン酸、クエン酸、及び乳酸などの無機又は有機酸との付加塩であってよい。四級化エステルは、カチオン繊維柔軟化界面活性剤として好ましい。

【0033】

四級化エステルは、例えば、上述の特許出願W0-A-9849132号に記載のものなど、それ自身も又既知である追加の四級化反応により、本発明のアルカノールアミンエステルから生成される。

10

【0034】

エステル化により得られた反応混合物は、例えば、塩化メチル、臭化メチル、硫酸ジメチル、硫酸ジエチル、カルボン酸ジメチル等のアルキル化用製品と、好ましくはそれらの取り扱いを容易にするイソプロパノール、エタノール、プロピレングリコール、エチレングリコール、ジプロピレングリコール、脂肪族アルコール等のような有機溶媒の存在下で反応させられ、次いで塩酸、硫酸、リン酸、クエン酸等の酸いずれかを添加することによってpHが1.5と7.0の間、好ましくは2と4.5の間に調整される。

【0035】

本発明のアルカノールアミンエステルから得られるカチオン界面活性剤は、極めて高度の繊維柔軟化効果を示し且つ、また、その生分解性の程度のために、環境の観点から十分に許容される。さらには、該界面活性剤は、主要なあるいは優位な割合で使用されない場合でさえ、従来の四級化エステル及び他のカチオン界面活性剤をベースとする組成物の柔軟効果を著しく改善し、又、繊維柔軟剤として使用される場合、洗浄後及びすすぎ途中で繊維中にアニオン界面活性剤残滓が存在することによる悪影響を相殺する。

20

【0036】

要するに、本発明のアルカノールアミンエステルから得られるカチオン界面活性剤は、繊維柔軟剤あるいは毛髪コンディショナー組成物の基本物質として、又、他のカチオン界面活性剤又はそれ由来の混合物が主要活性成分である柔軟剤組成物あるいは洗浄剤用の添加剤としても使用され得る。繊維の感触を改善するだけでなく、その繊維柔軟化組成物中への使用は、アイロンかけを容易にし、さらに洗濯の間のしわの発生を低減し、毛髪コンディショナー、又はシャンプーへの添加剤としての使用は、毛髪の櫛通り及び外観を改善する。

30

【0037】

本特許に記述されているいくつかの生成物、特に脂肪鎖が不飽和結合を有するものについては、この種の組成物に通常使用される溶媒を使用する必要なく、半透明又は透明な柔軟剤組成物を製造することが可能である。

【0038】

限定するものではないが、特に本発明は：

(a)本発明のアルカノールアミンエステルから得られるカチオン界面活性剤又は四級化エステル、

40

(b)繊維柔軟剤として作用する1つ又は複数のカチオン界面活性剤、

(c)1つ又は複数の非イオン性繊維コンディショニング界面活性剤、

を含有し、

前記成分(a)、(b)及び(c)の合計量が2重量%から60重量%の間にあり、この場合において前記成分(a)、(b)及び(c)の全量に対して、

(i)前記成分(a)の重量割合が2%から100%の間にあり、

(ii)前記成分(b)の重量割合が0%から98%の間にあり、

且つ(iii)前記成分(c)の重量割合が0%から40%の間にあり、

残りの構成要素が水及び水性繊維柔軟化組成物に通常使用されるものから選択される他の任意成分である水性繊維柔軟剤組成物を包含する。

50

【 0 0 3 9 】

好ましくは、上記本発明の水性繊維柔軟化組成物は、成分(a)、(b)及び(c)を合計で3重量%から40重量%含有し、この場合において前記成分(a)、(b)及び(c)の全量に対して、
(i)前記成分(a)の重量割合が3%から80%の間にあり、
(ii)前記成分(b)の重量割合が0%から97%の間にあり、且つ
(iii)前記成分(c)の重量割合が0%から30%の間にあり、
残りの構成要素が水及び水性繊維柔軟化組成物に通常使用されるものから選択される他の任意成分である。

【 0 0 4 0 】

繊維柔軟剤として作用し、本発明の柔軟化組成物の成分(b)を構成するカチオン界面活性剤は、当業者には周知である。

10

【 0 0 4 1 】

これらの中でも、例えば、米国特許第4719382号及び第4237016号に開示の疎水鎖がエステル基で分断されない第四級アンモニウム化合物が挙げられ、それらの中でも、QUARTAMIN(登録商標) D86Pの商標で、KAO Corporation, S.A.から販売され、DTDMACとしてもまた知られる硬化牛脂ジアルキルジメチルアンモニウムクロライドは、最も良く知られている。

【 0 0 4 2 】

本4級化エステルは、他の多くのものの中でも、参照を行うことによって本明細書中に取り込まれた、本明細書中で既に引用された文献中に見出されるものが好ましく、そしてそれらの中で重要な例は次の通りである

20

- ・ 米国特許第4137180号及び欧州特許出願EP-A-0585040号に記載の、四級化された、脂肪酸の1,2-ジヒドロキシ-3-ジメチルアミノプロパンとのジエステル
- ・ 仏国特許出願FR-A-1593921号及び欧州特許出願EP-B-0239910号などに記載の、四級化された、脂肪酸のN-メチルジエタノールアミンとのジエステル、例えば、KAOSOFT(登録商標) PHの標章のもとKAO Corporation, S.A.から販売されている塩化メチルで四級化された硬化牛脂ジエステル
- ・ N-メチル-N-アミノプロピルエタノールアミンによる脂肪酸アミドエステルの塩、例えば、KAOSOFT(登録商標) 1の標章のもとKAO Corporationから販売されているもの
- ・ 米国特許第3915867号及びその後の多数の特許などに記載の、四級化された、脂肪酸のトリエタノールアミンとのジエステル、例えば、硫酸ジメチルで四級化された部分的に硬化された牛脂などであり、TETRANYL(登録商標) AT-7590及びTETRANYL(登録商標) L 1/90の標章のもとKAO Corporation, S.A.から販売されている。

30

【 0 0 4 3 】

生成物は変動する量のモノエステル化合物、トリエタノールアミンの場合にはトリエステル化合物、をなお含むかもしれないが、用語「ジエステル」が用いられる場合、ジエステルが混合物の主要な構成成分であることを表わしていると意図されていることに注意すべきである。

【 0 0 4 4 】

また、カチオン界面活性剤の柔軟化特性を考慮すると、特許出願WO-A-9849132号に記載のオリゴマー状カチオン界面活性剤、例えば、TETRANYL(登録商標) PH-2及びTETRANYL(登録商標) PH-5の表示のもとKAO Corporation, S.A.から販売されているものもまた含まれる。

40

【 0 0 4 5 】

成分(c)を構成する繊維コンディショニング非イオン界面活性剤もまた、当業者には良く知られており、それらの中で挙げられるものは：脂肪酸、アルコキシ化された又はアルコキシ化されていない脂肪酸エステル、特に直鎖又は分岐鎖のC₈-C₁₈の脂肪酸エステル、アルコキシ化された又はアルコキシ化されていないゲルベアルコール、グリセリンエステル、アルコキシ化された又はアルコキシ化されていないソルピタンエステル、例えば、KAO Corporation, S.A.により市販されているKAOPAN(登録商標)、スクロースエステ

50

ル、 C_{8-18} の脂肪族アルコール、任意にアルコキシ化されるグリセリンエステル、例えば、KAO Corporation, S.A.により市販されているLEVENOL(登録商標)、及びアルコキシ化された又はアルコキシ化されていないペンタエリトリールエステルである。

【0046】

当業者によく知られた可能性の全てを網羅する記述と考えられるべきではないが、他の任意成分については以下のものが挙げられる：

- a) シリコン、アミノオキシド、ラウリルエーテル硫酸もしくはラウリル硫酸のようなアニオン界面活性剤、ココアミドプロピルベタインもしくはアルキルベタインのような両性界面活性剤、スルホコハク酸、ポリグルコシデート誘導体のような、柔軟化組成物の性能を改善する他の製品
- b) 短鎖アミンの塩、例えば、四級化された又は四級化されていない、トリエタノールアミン、N - メチルジエタノールアミン等、及び、例えばエトキシ化脂肪族アルコール、エトキシ化脂肪族アミン、エトキシ化アルキルフェノールなどの非イオン界面活性剤のような安定化剤
- c) 例えば塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸カルシウム、塩化ナトリウムなどの無機塩など、粘度制御を改善する製品；例えばエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリグリコール等のグリコール化合物のような濃縮組成物の粘度を低減するのに役立つ製品；希釈された組成物のための増粘剤、例えば、セルロース、グアーガムなどから誘導されるポリマー等
- d) 無機及び/又は有機の任意の型の酸、例えば塩酸、硫酸、リン酸及びクエン酸などのような、好ましくは1.5と4.5にpHを調整するための成分
- e) 既知のテレフタレートベースのポリマー又はコポリマーのような“防汚性”を改善する剤
- f) ホルモル、Kathon GC、Bronopolなどのバクテリア防腐剤
- g) 抗酸化剤、着色物質、香料、殺菌剤、殺かび剤、防食剤、防しわ剤、乳白剤、光沢剤、パール化剤のような他の製品

【0047】

本発明の柔軟化組成物は、当業者等に良く知られている方法を用いて、構成成分が分散又は溶解するまで混合することにより簡単に製造され得る。

【0048】

【実施例】

以下の実施例は、当業者に本発明の十分に明確で完全な説明を提供するために示されるものであるが、本明細書の前半部で説明したように、本発明の課題の本質的な一面を制限するものと理解されるべきではない。

【0049】

実施例1～15 アルカノールアミンエステルの調製

表1の生成物を、表1に表示した試薬及び量を使用し、以下の一般的なエステル化方法に従って調製した。

アルカノールアミン及び脂肪族アルコール、並びに適当な箇所でポリオールを、攪拌器、温度計及び不活性ガス用導入口を備えた反応フラスコ内で混合した。続いてエステル化触媒、全量に対して1000ppmの含有量となる量の50重量%次亜リン酸、又は、代わりに全量に対して500ppmの含有量となる量のパラトルエンスルホン酸を加えた。混合物を不活性雰囲気中で100__まで加熱し、ジカルボン酸及び、適当な箇所で脂肪酸を加え、170__まで温度を上昇させ、混合物の酸度インデックスが5 mgKOH / gを下回るまでエステル化水を留出ながら、その温度を維持した。

【0050】

適当な箇所でエステル化生成物は通常のエチレンオキシドを用いるエトキシ化反応に供される。

【0051】

【表1】

エステル化反応に使用される試薬

実施例	アミン	ジカルボン酸	脂肪族アルコール 又はその原料	脂肪酸又は その原料	ポリオール
1	TEA (1モル)	アジピン酸 (0.5モル)	硬化牛脂 (0.6モル)	—	—
2	TEA (1モル)	アジピン酸 (0.7モル)	硬化牛脂 (1.2モル)	—	—
3	TEA (1モル)	アジピン酸 (0.8モル)	硬化牛脂 (0.2モル)	牛脂 (0.6モル)	—
4	TEA (1モル)	アジピン酸 (0.5モル)	硬化牛脂 (0.2モル)	牛脂 (0.5モル)	—
5	TEA (1モル)	アジピン酸 (0.5モル)	硬化牛脂 (0.2モル)	ココナツ油 (0.5モル)	—
6	TEA (1モル)	アジピン酸 (0.7モル)	硬化牛脂 (0.1モル)	オレイン酸 (0.9モル)	—
7	TEA (1モル)	アジピン酸 (0.6モル)	ハーム油 (0.8モル)	—	—
8	TEA (1モル)	アジピン酸 (0.7モル)	硬化牛脂 (0.4モル)	—	—
9	TEA (1モル)	アジピン酸 (0.8モル)	硬化牛脂 (0.3モル)	2-エチルヘキサン酸 (0.8モル)	—
10	TEA (1モル)	PRIPOL 1009 (0.3モル)	オレイル (0.2モル)	ココナツ油 (0.8モル)	—
11	TEA (1モル)	アジピン酸 (0.5モル)	硬化牛脂 (0.1モル)	牛脂 (0.6モル)	グリセリン (0.5モル)
12	TEA (1モル)	アジピン酸 (0.6モル)	硬化牛脂 (0.2モル)	牛脂 (0.8モル)	ソルビトール (0.25モル)
13	TEA (1モル)	アジピン酸 (0.4モル)	硬化牛脂 (0.5モル)	牛脂 (0.6モル)	—
14	TEA (1モル)	アジピン酸 (0.6モル)	エトキシ化(5EO) 硬化牛脂 (0.2モル)	牛脂 (0.8モル)	—
15	実施例4で得られた生成物を3モルのEOでエトキシ化したもの				

TEA:トリエタノールアミン;MDEA:メチルジエタノールアミン
PRIPOL 1009;Unichema Internationalより市販の脂肪酸ダイマー

【0052】

エステル化により得られた生成物は、本発明の目的物であって、化合物の非常に複雑な混合物であり、且つ生成されたそのままの粗の形態で、本発明の他の目的物であるカチオン界面活性剤及び四級化エステルを調製するのに有用である。

【0053】

実施例16 界面活性剤付加塩の調製

実施例6のエステル化生成物を、全量に対して15%の含有量を与えるのに十分な量のイソプロピルアルコール、全量に対して500ppmの含有量を与えるのに必要な量のBHTと共に、攪拌器、温度計及び滴下ロートを備えた反応フラスコに充填した。混合物を50__まで加熱して、全生成物を塩化させる理論量の30%塩酸溶液を1時間かけて加え、50__~55__の温度でさらに1~2時間攪拌を続けた。

【0054】

他のエステル化生成物の付加塩は、塩酸又は他の異なる酸の何れかを用いて同様の方法で得ることができる。

【0055】

実施例17~30 四級化エステルの調製

表 2 の四級化エステルを、表 2 に示す試薬を使用して、以下の一般的な四級化方法に従って調製した。

【 0 0 5 6 】

塩化メチルによる四級化

エステル化工程で得られた生成物を、粗四級化生成物に対して約 8 重量 % と 12 重量 % の間で存在するのに十分な量のイソプロピルアルコール、任意に、全量に対して 500ppm の含有量となるのに必要な量の BHT と共に、加圧下で操作でき、攪拌器、滴下ロート及び温度計を備えた反応フラスコに充填した。混合物を 85__ ~ 90__ まで加熱し、圧力を 2 と 3 kg / cm² の間に保ちながら、理論量より若干多い量の塩化メチルを加えた。塩化メチルの添加完了後、反応混合物の攪拌を 80__ ~ 85__ で 1 ~ 2 時間続けた。

10

【 0 0 5 7 】

硫酸ジメチルによる四級化

エステル化工程で得られた生成物を、最終生成物に対して約 8 重量 % と 12 重量 % の間で存在するのに十分な量のイソプロピルアルコール及び / 又はエチルアルコール、任意に、全量に対して 500ppm の含有量となるのに必要な量の BHT と共に、攪拌器、滴下ロート及び温度計を備えた 1 リットル反応フラスコに充填した。混合物を 50__ まで加熱し、理論量を若干下回る量の硫酸ジメチルを 1 ~ 2 時間かけてゆっくりと加えた。添加完了後、反応混合物の攪拌を 50__ ~ 55__ でさらに 3 ~ 4 時間続けた。

【 0 0 5 8 】

【 表 2 】

20

四級化反応に使用される試薬

実施例	アルコールアミンエステル	アルキル化剤
17	実施例1で得られたもの	硫酸ジメチル
18	実施例2で得られたもの	塩化メチル
19	実施例3で得られたもの	硫酸ジメチル
20	実施例4で得られたもの	硫酸ジメチル
21	実施例5で得られたもの	硫酸ジメチル
22	実施例7で得られたもの	硫酸ジメチル
23	実施例8で得られたもの	硫酸ジメチル
24	実施例9で得られたもの	塩化メチル
25	実施例10で得られたもの	硫酸ジメチル
26	実施例11で得られたもの	硫酸ジメチル
27	実施例12で得られたもの	硫酸ジメチル
28	実施例13で得られたもの	硫酸ジメチル
29	実施例14で得られたもの	硫酸ジメチル
30	実施例15で得られたもの	硫酸ジメチル

30

40

【 0 0 5 9 】

このようにして得られた四級化エステルもまた、化合物の非常に複雑な混合物であり、且つ生成されたそのままの粗の形態で、天然及び合成繊維の柔軟化及びコンディショニング用組成物を調製するのに有用である。

【 0 0 6 0 】

50

実施例31 繊維に於ける柔軟性試験

上記に実施例に従って製造されたカチオン界面活性剤の柔軟性試験、及び他の従来のカチオン界面活性剤を用いて実施された比較試験を、それらの実使用に近似する条件で行った。繊維繊維の重量に対する柔軟基剤有効分の2つの比率、すなわち、繊維繊維の重量に対して0.1重量%及び0.2重量%の乾燥固形柔軟基剤有効分となる使用量で得られた結果を比較した。

【0061】

試験は、綿製のタオルについて、MIELE(登録商標)洗濯機中で25EHF(フランス硬度)の水を使用し、COLON(登録商標)の商標のもとBenckiser社よりスペインで市販されている洗浄剤を用い、5回の洗浄操作、及び各洗浄後のすすぎ段階での5回の柔軟化操作を行うことで、実施した。

10

【0062】

試験結果を、20人の熟練したパネリストの主観的な見解を定量化し、これに基づいて得られた値の統計平均を計算することによって評価した。その基準は、a)ブランク、すなわち洗浄後柔軟剤を使用して処理しなかった綿のタオルの値を0とし、b)KAO Corporation S.A.から市販されているQUARTAMIN(登録商標) D86Pなる硬化牛脂ジアルキルジメチルアンモニウムクロライドによる柔軟性を対照として値を10とした。この化合物は、極めて効果的であると認識される慣用の4級化柔軟化合物であり、その炭化水素鎖にエステル基が挿入されていないことにより、環境許容性はより低い。得られた結果を表3に示す。

【0063】

20

【表3】

繊維に於ける柔軟性テスト

活性柔軟基剤	柔軟性
実施例16のアルカノールアミンエステル塩	8
実施例17の四級化エステル	9
実施例18の四級化エステル	8
実施例20の四級化エステル	9
実施例28の四級化エステル	8
実施例29の四級化エステル	9
実施例30の四級化エステル	8
QUARTAMIN D86P(比較対照)	10
TETRANYL AT-7590	7
TETRANYL AT-7590は、トリエタノールアミンから誘導されるKAO Corporation, S.A.から市販の従来の四級化エステルである。	

30

40

【0064】

表3の結果から、本発明のカチオン界面活性剤からなる柔軟基剤有効分は、従来の四級化エステルよりも優れた柔軟化効果をもたらし、且つ、幾つかの例では、柔軟化効果の高さで一般的に知られている対照品によって得られた柔軟化効果に近いものであることが明瞭に判断できる。

【0065】

実施例32～46 水性繊維柔軟化組成物

表4に示す柔軟化組成物を、従来の攪拌及び混合方法によって調製した。表4中に示され

50

たパーセントは組成物の全重量に対するものである。組成物の柔軟化効果を実施例31に記載した方法で評価した。

【 0 0 6 6 】

表 4 に於いて：

TETRANYL (登録商標) AT-7590は、KAO Corporation, S.A.より市販されている、トリエタノールアミンから誘導される在来の四級化エステルである。

TETRANYL (登録商標) L1-90は、KAO Corporation, S.A.より市販されている、トリエタノールアミンから誘導される在来 of 四級化エステルである。

KAOSOFT (登録商標) PHは、KAO Corporation, S.A.より市販されている、メチルジエタノールアミンから誘導される在来 of 四級化エステルである。

KAOSOFT (登録商標) 1は、KAO Corporationより市販されている、アミドエステルである。

TETRANYL (登録商標) PH-5は、KAO Corporation, S.A.より市販されている、カチオン系オリゴマー生成物である。

QUARTAMIN (登録商標) D86PIは、KAO Corporation, S.A.より市販されている、硬化牛脂ジアルキルジメチルアンモニウムクロライドである。

LEVENOL (登録商標) C-421は、KAO Corporation, S.A.より市販されている、エトキシ化グリセリンエステルである。

KAOPAN (登録商標) SP-120は、KAO Corporation, S.A.より市販されている、ソルビタンエステルである。

【 0 0 6 7 】

【 表 4 】

10

20

水性繊維柔軟化組成物及びそれらの柔軟化効果

実施例	柔軟基剤有効分 ^A	非イオン界面活性剤	Cl ₂ Mg	微量成分 ^B 及び水	柔軟性
32	実施例17の四級化エステル(2.5%) TETRANYL AT-7590(2.5%)	—	—	100%まで	9
33	実施例18の四級化エステル(2%) TETRANYL AT-7590(14%)	LEVENOL C-421 (4%)	0.1%	100%まで	10
34	実施例19の四級化エステル(4%) TETRANYL L1/90(2.5%)	—	—	100%まで	10
35	実施例20の四級化エステル(0.5%) KAOSOFT PH(4.5%)	—	—	100%まで	11
36	実施例21の四級化エステル(20%)	—	—	100%まで	9
37	実施例16のカチオン塩(2%) KAOSOFT 1(14%)	KAOPAN SP-120 (3%)	0.15%	100%まで	11
38	実施例22の四級化エステル(0.5%) TETRANYL AT-7590(4.5%)	—	—	100%まで	10
39	実施例23の四級化エステル(0.25%) TETRANYL AT-7590(4.75%)	ペンタエリスリトール テトラステアレート (1%)	0.2%	100%まで	8
40	実施例24の四級化エステル(1%) TETRANYL AT-7590(4%)	—	—	100%まで	8
41	実施例25の四級化エステル(2.5%) TETRANYL PH-5(2.5%)	—	—	100%まで	9
42	実施例19の四級化エステル(1%) QUARTAMIN D86P(4%)	—	—	100%まで	11
43	実施例26の四級化エステル(5%)	グリセリンモノステアレート (1%)	—	100%まで	9
44	実施例28の四級化エステル(0.5%) TETRANYL AT-7590(4.5%)	—	—	100%まで	9
45	実施例29の四級化エステル(0.25%) TETRANYL AT-7590(4.75%)	—	—	100%まで	8
46	実施例30の四級化エステル(1%) TETRANYL AT-7590(4%)	—	—	100%まで	8
^A 組成物の全量に対する乾燥基剤有効分					
^B 香料, 着色物質, 防腐剤など					

【0068】

表4中の柔軟性の結果は、全ての組成物が高度の柔軟化効果を有することを示し、また、他の柔軟基剤有効分、特にトリエタノールアミン及びメチルジエタノールアミンから誘導された従来の四級化エステルの場合、と混合される添加剤としての本発明のカチオン界面活性剤の使用は、それらの柔軟化効果を著しく改善することが強調されるべきである。

【0069】

本発明のエステルの本質を、影響、改変、変更あるいは修正しない改良は、本発明の範囲内に包含される。

10

20

30

40

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I
A 6 1 K	8/45	(2006.01)
A 6 1 K	8/45	
C 1 1 D	1/46	(2006.01)
C 1 1 D	1/46	
C 1 1 D	1/62	(2006.01)
C 1 1 D	1/62	

(72)発明者 ベルメホ オセス, マリア ホセ
 スペイン国バルセロナ 0 8 8 4 0 ビラデカンス ロザ デ ルクセンブルゴ9, 2 - 4

(72)発明者 ビラレット フェラー, ジョセップ
 スペイン国バルセロナ 0 8 1 0 6 サンタマリア デ マルトレス フォント デル カ 3 3

(72)発明者 ムンブル トマス, マリサ
 スペイン国バルセロナ 0 8 1 0 0 モレト デル バレス セラフィン ピタラ 2 8

審査官 関 美祝

(56)参考文献 特表2 0 0 1 - 5 1 2 5 3 8 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

C07C 213/06
 C07C 217/50
 D06M 13/00
 C11D 1/38
 CAplus(STN)
 REGISTRY(STN)