

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4046366号
(P4046366)

(45) 発行日 平成20年2月13日 (2008. 2. 13)

(24) 登録日 平成19年11月30日 (2007. 11. 30)

(51) Int. Cl.	F I
DO6L 3/12 (2006.01)	DO6L 3/12
CO9B 57/00 (2006.01)	CO9B 57/00 Y
DO6M 13/46 (2006.01)	DO6M 13/46
DO6M 13/473 (2006.01)	DO6M 13/473

請求項の数 2 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願平7-157770	(73) 特許権者	396023948
(22) 出願日	平成7年6月23日 (1995. 6. 23)		チバ スペシャルティ ケミカルズ ホールディング インコーポレーテッド
(65) 公開番号	特開平8-13327		Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
(43) 公開日	平成8年1月16日 (1996. 1. 16)		スイス国, 4057 バーゼル, クリベツクシュトラーセ 141
審査請求日	平成14年6月6日 (2002. 6. 6)		
審査番号	不服2003-18586 (P2003-18586/J1)	(74) 代理人	100064447
審査請求日	平成15年9月24日 (2003. 9. 24)		弁理士 岡部 正夫
(31) 優先権主張番号	9413270.1	(74) 代理人	100085176
(32) 優先日	平成6年7月1日 (1994. 7. 1)		弁理士 加藤 伸晃
(33) 優先権主張国	英国 (GB)	(74) 代理人	100106703
			弁理士 産形 和央
		(74) 代理人	100096943
			弁理士 白井 伸一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 布の処理

(57) 【特許請求の範囲】

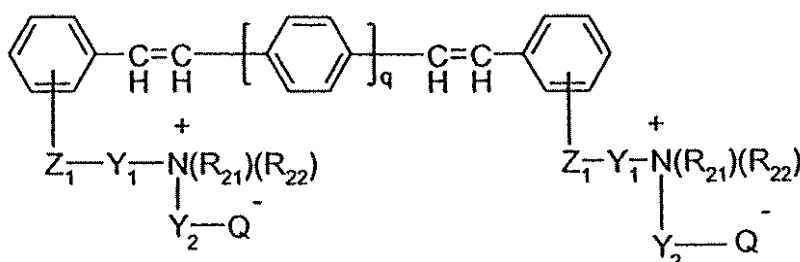
【請求項 1】

布物品を洗浄し、次いで該洗浄した布物品を水で希釈した水性ゆすぎサイクル布柔軟剤組成物でゆすぐことからなる布物品の処理方法であって、該水性ゆすぎサイクル布柔軟剤組成物が、

- a) 該組成物の全重量を基準にして5～25重量%の陽イオン布柔軟剤；
b) 該組成物の全重量を基準にして0.3～10重量%の、該陽イオン布柔軟剤と相溶性である蛍光増白剤であって、

式：

【化1】



(式中、q は1または2であり； $\underline{Y}_1$ は独立的に $C_2 - C_4$ アルキレンであり； $\underline{Y}_2$ は独

立的に $C_1 - C_4$ アルキレンであり； R_{21} は $C_1 - C_4$ アルキルであり； R_{22} は $C_1 - C_4$ アルキルであり； Z_1 は酸素であり；かつ Q は $-COO-$ である）を有するスチレン化合物からなる蛍光増白剤；および

c) 実質的に残部の水

からなり、該布物品の日光防護率を少なくとも 300% に増大させることを特徴とする布物品の処理方法。

【請求項 2】

前記水性ゆすぎサイクル布柔軟剤組成物が、乳化剤、香料、着色染料、乳白剤、UV 吸収剤、殺菌剤、非イオン界面活性剤、ゲル化防止剤および腐食防止剤から選ばれた補助剤をさらに含有している請求項 1 記載の布物品の処理方法。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、布処理用組成物、特に蛍光増白剤を含有する組成物、および当該組成物を用いて処理された紡織繊維材料の日光防護率 (SPF) 改良のために上記組成物を用いて布を処理する方法に関する。

【0002】

波長 280 ~ 400 nm の光線が表皮の褐色化 (tanning) を起すことは知られている。また、波長 280 ~ 320 nm (UV-B 放射線と呼ばれる) の光線が、皮膚の褐色化を抑制できる紅斑および日焼け (skin burning) を起すことも知られている。

波長 320 ~ 400 nm の放射線 (UV-A 放射線と呼ばれる) は、皮膚の褐色化を誘発するが、また特に長時間日光にさらされる敏感な皮膚に対して、皮膚障害を起す可能性があることが知られている。このような障害の例は、皮膚弾性の消失、しわの発生、紅斑反応の開始の促進、光毒反応または光アレルギー反応の誘起を含む。日光への過度の露出による障害から皮膚を有効に保護する手段は、日光の UV-A および UV-B 両成分が皮膚表面に達する前に、それらを吸収する手段を包含する必要があることは明らかである。

20

【0003】

従来、日光中の UV 成分による潜在的障害から露出したヒトの皮膚を保護するためには、UV 吸収剤を含有する製剤を皮膚に直接塗布することが行われてきた。特に陽光がさんさんと注ぐ、たとえばオーストラリアおよびアメリカのような地域においては、オゾン層破壊の結果に対する恐れにより輪をかけられて、日光への過度の露出による潜在的危険についての認識が著しく増加している。無防備な日光への過度の露出によって引き起される皮膚障害のきわめて悲惨な例の幾つかは、皮膚の黒色腫またはがん腫の発生である。

30

【0004】

日光に対する皮膚の保護レベルを高めるという要求の一つの局面は、皮膚の直接的保護のほからに取るべき追加的手段を考慮することであった。たとえば、衣類で蔽って日光に直接さらされないようにして皮膚を保護することが、考慮された。

大部分の天然および合成繊維材料は、日光の UV 成分に対して少なくとも部分的に透過性である。従って、単に衣類を着るだけでは、その下の皮膚を UV 放射線による障害から十分に保護することにはならない。濃色の染料および (または) 緻密に織った生地を有する衣類は、その下の皮膚をある程度保護することができるが、着用者の個人的快適さの見地からは、上記の衣類は陽光の強い地方においては実用的でない。

40

【0005】

従って、染色されていないか、またはごく淡色に染色されている軽量の夏衣類を含めて、衣類の下の皮膚を紫外線から保護することが必要である。染料の種類によっては、若干濃色に染色された衣類で蔽われている皮膚でも紫外線に対する保護が必要となる場合もありうる。

このような軽量の夏衣料は、通常 200 g/m² 未満の密度を有し、衣類を製造する繊維のタイプにもよるが、1.5 ~ 20 の日光防護率を有している。

日焼け防止手段 (日焼け止めクリームまたは衣類) の SPF 評価値は、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において日焼け症にかかるまでの時間

50

の倍数として定義できる。たとえば、平均的人間が標準的露出条件下において通常 30 分後には日焼け症にかかる場合、SPF 評価が 5 である日焼け防止手段は、保護時間を 30 分から 2 時間 30 分までに延長できる。日中の最も暑い時間帯において、平均的色白皮膚の人に対し、平均日焼け時間が最小、たとえばわずか 15 分間である、特に日差しの強い地域に住む人々に対しては、軽量の衣類に対しては、少なくとも 20 の SPF 等級が望ましい。

【0006】

驚くべきことに、布保護成分 (fabric care ingredient) と相容性 (相溶性) がある蛍光増白剤、好ましくは陽イオン、両性、または陰イオン蛍光増白剤を含有するゆすぎサイクル布保護調合物 (rinse cycle fabric care formulation)、特に布柔軟剤成分と相容性である蛍光増白剤、好ましくは陽イオン、両性、または陰イオン蛍光増白剤を、従来のゆすぎサイクル布保護調合物において使うよりも多量に含んでいるゆすぎサイクル布柔軟剤を、衣類の洗った物品に適用した時に、このように処理された繊維材料に優れた白色度と日光防護率とを与えることが見いだされた。

【0007】

従って、第 1 の特徴として、本発明は、布保護成分と相容性があり、好ましくは陽イオン、両性、または陰イオン蛍光増白剤を、組成物の全重量を基準として、0.3～10 重量%、好ましくは 0.3～3 重量%と、所望により布保護成分、好ましくは布柔軟剤、しみ除去成分またはしみ防止成分、または防水剤とを含み、残部が実質的に水である、安定で濃厚な布ゆすぎ組成物を提供する。

布保護成分は、組成物の全重量を基準として 2～25 重量%、好ましくは 5～20 重量%の量で存在する。

【0008】

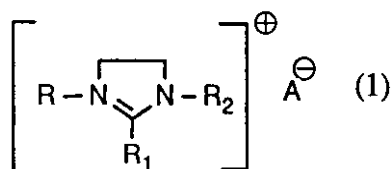
第 2 の特徴として、本発明は、布保護成分、好ましくは陽イオン布柔軟剤を 2～25 重量%、好ましくは 5～20 重量%と、布保護成分と相容性がある蛍光増白剤、好ましくは陽イオン、両性または陰イオン蛍光増白剤を 0.3～10 重量%、好ましくは 0.3～3 重量%とを含み、残部が実質的に水である安定で濃厚なゆすぎサイクル布柔軟剤組成物を提供する。

【0009】

陽イオン布柔軟剤の好ましい例はイミダゾリン、四級アンモニウム化合物、エステルアミドアミン塩、およびそれらの混合物である。

好ましいイミダゾリン陽イオン布柔軟剤は、次式を有するものである。

【化 20】

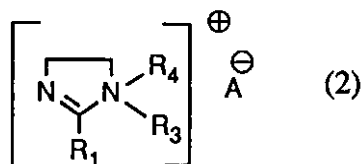


式中、R は水素または C_1 – C_4 アルキルであり、 R_1 は C_8 – C_{30} 脂肪族残基であり、 R_2 は $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}(\text{C}=\text{O})-\text{R}_1$ または $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}(\text{C}=\text{O})-\text{R}_1$ であり、 A^- は陰イオンである。好ましくは、R は水素またはメチルであり、 R_1 は C_{14} – C_{18} アルキルまたは C_{14} – C_{18} アルケニルであり、 R_2 は $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}(\text{C}=\text{O})-\text{C}_{14}-\text{C}_{18}$ アルキルまたは $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}(\text{C}=\text{O})-\text{C}_{14}-\text{C}_{18}$ アルケニル、または $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}(\text{C}=\text{O})-\text{C}_{14}-\text{C}_{18}$ アルキル、または $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}(\text{C}=\text{O})-\text{C}_{14}-\text{C}_{18}$ アルケニルである。

【0010】

他の好ましいイミダゾリン陽イオン布柔軟剤は、次式を有するものである。

【化 21】



式中、 R_1 および A^- は前記の意味を有し、 R_3 と R_4 とは独立的に C_8 - C_{30} 脂肪族残基、 C_1 - C_4 アルキル、 C_1 - C_4 ハロゲノアルキル、 C_1 - C_4 ヒドロキシアルキル、または $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}(\text{R}_5)-\text{C}(=\text{O})-\text{R}_6$ である（ここにおいて R_5 は水素または C_8 - C_{30} アルキルであり、 R_6 は水素または C_1 - C_4 アルキルである）。

好ましくは、 R_1 は C_{14} - C_{18} アルキルまたは C_{14} - C_{18} アルケニルであり、 R_3 は C_{14} - C_{18} アルキル、 C_{14} - C_{18} アルケニル、 C_1 - C_4 アルキル、 C_1 - C_4 ハロゲノアルキル、または C_1 - C_4 ヒドロキシアルキルであり、 R_4 は $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}(\text{R}_5)-\text{C}(=\text{O})-\text{R}_6$ である（ここにおいて R_5 は水素または C_8 - C_{30} アルキルであり、 R_6 は水素または C_1 - C_4 アルキルである）。

好ましい陰イオン A^- は、塩化物、臭化物、ヨウ化物、フッ化物、硫酸塩、メト硫酸塩、亜硝酸塩、硝酸塩、またはリン酸塩の陰イオン、および酢酸塩、アジピン酸塩、フタル酸塩、安息香酸塩、ステアリン酸塩、またはオレイン酸塩の陰イオンのようなカルボン酸塩の陰イオンを含む。

【0011】

式（1）の好ましい特別の化合物の例として、以下のものが挙げられる。

2-獣脂-1-(2-ステアロイルオキシエチル)-イミダゾリンクロリド、
2-獣脂-1-(2-ステアロイルオキシエチル)-イミダゾリンスルファート、
2-獣脂-1-(2-ステアロイルオキシエチル)-イミダゾリンメトスルファート、
2-獣脂-1-メチル-3-(2-ステアロイルアミドエチル)-イミダゾリンクロリド、
2-獣脂-1-メチル-3-(2-ステアロイルアミドエチル)-イミダゾリンスルファート、
2-獣脂-1-メチル-3-(2-ステアロイルアミドエチル)-イミダゾリンメトスルファート。

【0012】

式（2）の好ましい化合物の特別の例として、以下のものが挙げられる。

2-ヘプタデシル-1-メチル-1-オレイルアミドエチル-イミダゾリニウムメトスルファート、
2-ヘプタデシル-1-メチル-1-(2-ステアロイルアミド)エチル-イミダゾリニウムメトスルファート、
2-ヘプタデシル-1-メチル-1-(2-ステアロイルアミド)エチル-イミダゾリニウムクロリド、
2-ココ-1-(2-ヒドロキシエチル)-1-ベンジル-イミダゾリニウムクロリド、
2-ココ-1-(2-ヒドロキシエチル)-1-(4-クロロブチル)-イミダゾリニウムクロリド、
2-ココ-1-(2-ヒドロキシエチル)-1-オクタデセニル-イミダゾリニウムクロリド、
2-獣脂-1-(2-ヒドロキシエチル)-1-ベンジル-イミダゾリニウムクロリド、
2-獣脂-1-(2-ヒドロキシエチル)-1-(4-クロロブチル)-イミダゾリニウムクロリド、
2-ヘプタデセニル-1-(2-ヒドロキシエチル)-1-(4-クロロブチル)-イミダゾリニウムクロリド、
2-ヘプタデセニル-1-(2-ヒドロキシエチル)-1-ベンジル-イミダゾリニウムクロリド、
2-ヘプタデセニル-1-(2-ヒドロキシエチル)-1-オクタデシル-イミダゾリニ

10

20

30

40

50

【 0 0 1 3 】

【化 2 2】



【 0 0 1 4 】

20

30

【 0 0 1 5 】

【化 2 3】



50

たはC₁–C₄ヒドロキシアルキル、特にヒドロキシメチルまたはヒドロキシエチルである。

【0016】

式(4)の好ましい化合物の特別の例として、以下のものが挙げられる。

ジステアリルジメチルアンモニウムクロリド、

ジラウリルジメチルアンモニウムクロリド、

ジヘキサデシルジメチルアンモニウムクロリド、

ジステアリルジメチルアンモニウムブロミド、

ジステアリルジメチルアンモニウムメトスルファート、

ジステアリルジ(イソプロピル)アンモニウムクロリド、

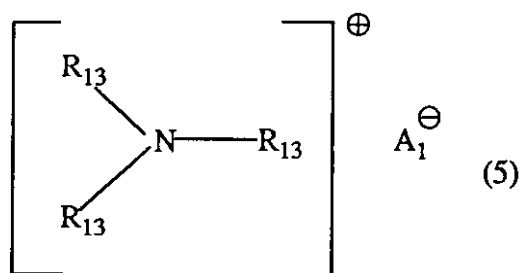
ジステアロイル(ヒドロキシエチル)メチルアンモニウムメトスルファート。

10

【0017】

好ましいエステルアミドアミン陽イオン布柔軟剤は次式を有するものである。

【化24】



20

式中、R₁₃ は前記の意味を有し、A₁は陰イオンA⁻ がそれから誘導される無機酸または有機酸であり、A⁻ は前記の意味を有する。ただし少なくとも一個のR₁₃、好ましくは二個のR₁₃ はC₁₄–C₃₀ アルキル、(CH₂)_n OC(=O)–C₁₄–C₃₀アルキル、(CH₂)_n NHC(=O)–C₁₄–C₃₀ アルキル、またはCH₂CH〔OC(=O)–C₁₄–C₃₀アルキル〕〔CH₂OC(=O)–C₁₄–C₃₀ アルキル〕であり、nは前記の意味を有する。好ましくは、残りのR₁₃ はC₁–C₄アルキル、特にメチルまたはエチル、またはC₁–C₄ヒドロキシアルキル、特にヒドロキシメチルまたはヒドロキシエチルである。

式(5)の好ましい化合物は、3-ステアロイルアミドプロピル-2-ステアロイルオキシメチル-メチルアミン塩酸塩である。

30

【0018】

使用される陽イオン、両性、または陰イオン蛍光増白剤は、広い範囲の陽イオン、両性、または陰イオン蛍光増白剤の1種またはそれ以上であることができ、特にλ=280～400nmの範囲の紫外線を容易に吸収し、吸収したエネルギーを化学中間反応によって、非妨害性の安定な化合物またはエネルギーの非妨害性形に変えるものである。陽イオン、両性、または陰イオン蛍光増白剤は、好ましくはゆすぎサイクル布保護剤と相溶性であるべきであり、またゆすぎサイクル布保護処理中に、洗った繊維材料上に吸収され得るべきである。

【0019】

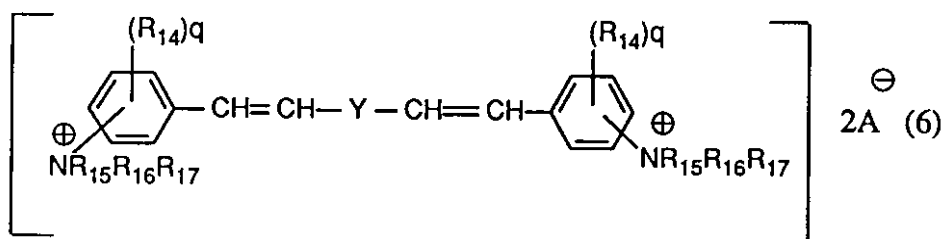
陽イオン蛍光増白剤は、好ましくはビスチリルフェニルのクラスまたはホスフィン酸塩のクラスのものであり、両性蛍光増白剤は、好ましくはスチレンまたはアミノオキシドのクラスのものであり、陰イオン蛍光増白剤は、好ましくはアミノスチルベン、ジベンゾフラニルビフェニルまたはビスチリルフェニルのクラスのものである。

40

【0020】

陽イオンビスチリルフェニル蛍光増白剤の一つの好ましいクラスは、次式を有するものである。

【化25】



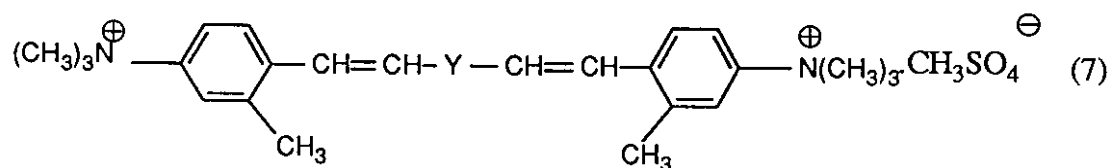
式中、Yはアリーレン、好ましくは1,4-フェニレンまたは4,4'-ジフェニレンであり、それぞれは所望によりクロロ、メチル、またはメトキシによって置換されており、qは1または2であり、R₁₄は水素、クロロ、C₁-C₄アルキル、C₁-C₄アルコキシ、シアノ、またはC₁-C₄アルコキシカルボニルであり、R₁₅ およびR₁₆ はC₁-C₄アルキル、クロロエチル、メトキシエチル、β-エトキシエチル、β-アセトキシエチルまたはβ-シアノエチル、ベンジル、またはフェニルエチルであり、R₁₇ はC₁-C₄アルキル、C₂-C₃ヒドロキシアルキル、β-ヒドロキシ-γ-クロロプロピル、β-シアノエチル、またはC₁-C₄アルコキシカルボニルエチルであり、A⁻ は陰イオンであり、R₁₇ がC₁-C₄アルキルであるときは、A⁻ は好ましくは塩化物、臭化物、ヨウ化物、メト硫酸塩、エト硫酸塩、ベンゼンスルホン酸塩、またはp-トルエンスルホン酸塩の陰イオンであり、またはR₁₇ がβ-ヒドロキシ-γ-クロロプロピル、β-シアノエチルまたはC₁-C₄アルコキシカルボニルエチルであるときは、好ましくはA⁻ はギ酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、または安息香酸塩の陰イオンである。

【0021】

式(6)の好ましい化合物は、Yが1,4-フェニレンまたは4,4'-ジフェニレンであり、R₁₄ が水素、メチル、またはシアノであり、R₁₅ およびR₁₆ が各々メチルまたはシアノであり、R₁₇ とAとが上記の好ましい意味をもつものである。

式(6)の一つの特に好ましい化合物は次の式を有するものである。

【化26】



式(6)の化合物およびその製法は、米国特許第4009193号に記載されている。

【0022】

陽イオンビスチリルフェニル蛍光増白剤のさらに好ましいクラスは、次式を有するものである。

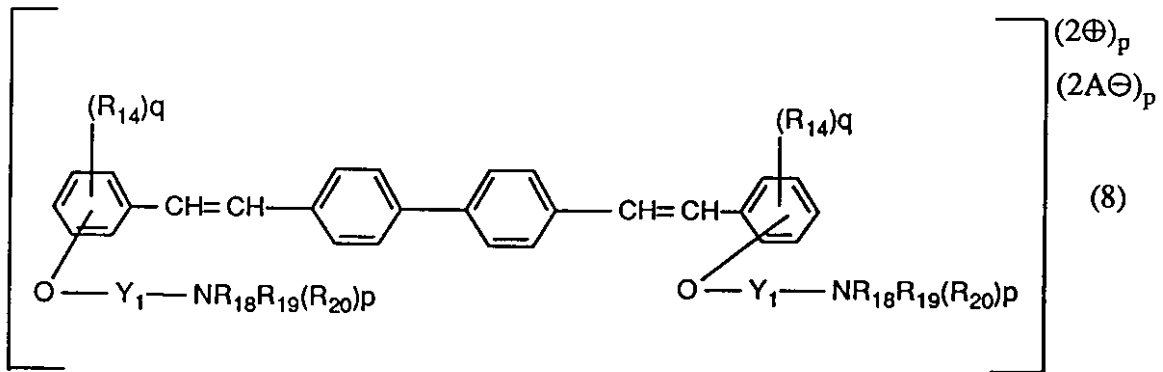
【化27】

10

20

30

40



10

式中、 R_{14} および q は前記の意味を有し、 Y_1 は C_2-C_4 アルキレンまたはヒドロキシプロピレンであり、 R_{18} は C_1-C_4 アルキルであるか、または R_{19} および R_{18} と R_{19} とが結合している窒素と共にピロリジン、ピペリジン、ヘキサメチレンイミン、またはモルホリン環を形成し、 R_{19} は C_1-C_4 アルキルであるか、または R_{18} および R_{18} と R_{19} とが結合している窒素と共にピロリジン、ピペリジン、ヘキサメチレンイミン、またはモルホリン環を形成し、 R_{20} は水素、 C_1-C_4 アルキル、 C_3-C_4 アルケニル、 C_1-C_4 アルコキシカルボニルメチル、ベンジル、 C_2-C_4 ヒドロキシアルキル、 C_2-C_4 シアノアルキルであるか、または R_{18} および R_{19} およびこれらが結合している窒素原子と共にピロリジン、ピペリジン、ヘキサメチレンイミン、またはモルホリン環を形成し、 A は前記意味を有し、 p は 0 または 1 である。

20

【0023】

式 (8) の好ましい化合物は、 q が 1 であり、 R_{14} が水素、塩素、 C_1-C_4 アルキル、または C_1-C_4 アルコキシであり、 Y_1 で $(CH_2)_2$ であり、 R_{18} および R_{19} が同一であって、それぞれがメチルまたはエチルであり、 R_{20} でメチルまたはエチルであり、 p が 1 であり、 A が CH_3OSO_3 または $C_2H_5OSO_3$ である化合物である。

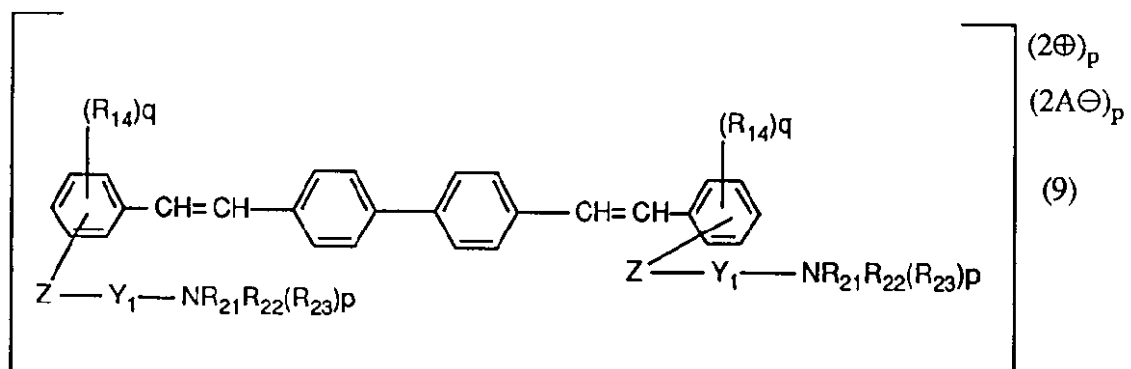
式 (8) の化合物およびその製法は、米国特許第 4 3 3 9 3 9 3 号に記載されている。

【0024】

陽イオンビスチリルフェニル蛍光増白剤のさらに好ましいクラスは、次式を有するものである。

30

【化28】



40

式中、 R_{14} 、 Y_1 、 A 、 p および q は前記の意味を有し、 R_{21} および R_{22} は独立的に C_1-C_4 アルキルまたは C_2-C_3 アルケニルであるか、または R_{21} と R_{22} とは、それらが結合している窒素原子と共にピロリジン、ピペリジン、ヘキサメチレンイミン、またはモルホリン環を形成し、 R_{23} は水素、 C_1-C_4 アルキル、または C_2-C_3 アルケニルであるか、または R_{21} 、 R_{22} および R_{23} は、それらが結合している窒素原子と共にピロリジンまたはピコリン環を形成し、 Z は硫黄、 $-SO_2-$ 、 $-SO_2NH-$ 、 $-O-C_1-C_4$ アルキレン- $COO-$ 、または $-OCO-$ である。

【0025】

50

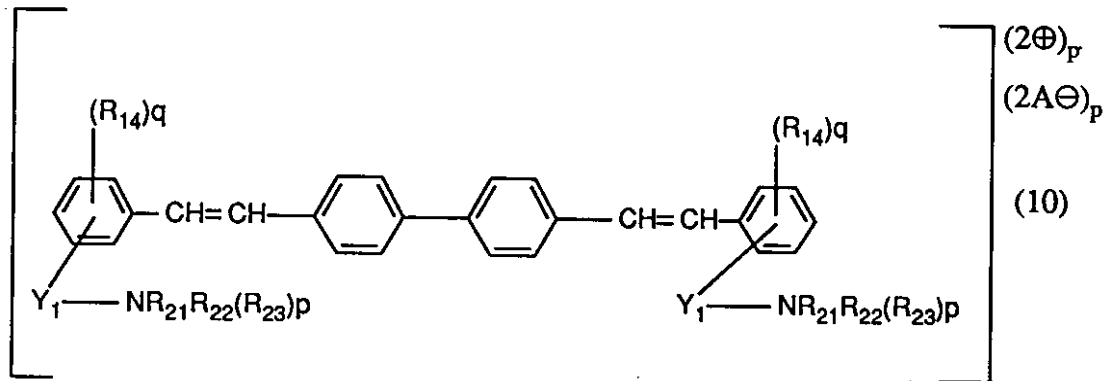
式(9)の好ましい化合物は、 R_{14} が水素、塩素、 C_1-C_4 アルキル、または C_1-C_4 アルコキシであり、 R_{21} および R_{22} が独立的に C_1-C_4 アルキルであるか、またはそれらが結合している窒素原子と共にピロリジン、ピペリジン、またはモルホリン環を形成し、 R_{23} は水素、 C_1-C_4 アルキル、または C_3-C_4 アルケニルであるか、または R_{21} 、 R_{22} および R_{23} は、それらが結合している窒素原子と共にピリジン環を形成し、Zは硫黄、 $-SO_2-$ 、または $-SO_2NH-$ である化合物である。

式(9)の化合物およびその製法は、米国特許第4486352号に記載されている。

【0026】

陽イオンビスチリルフェニル蛍光増白剤のさらに好ましいクラスは、次式を有するものである。

【化29】



式中、 R_{14} 、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 Y_1 、A、pおよびqは前記の意味をもつ。

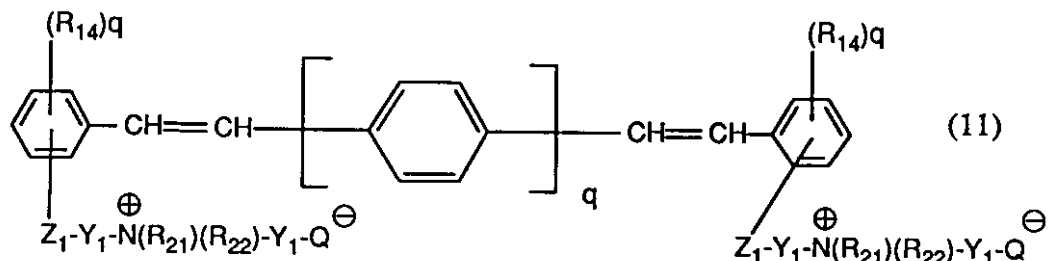
式(10)の好ましい化合物は、qが1であり、 R_{14} が水素、塩素、 C_1-C_4 アルキル、または C_1-C_4 アルコキシであり、 R_{21} と R_{22} とが独立的に C_1-C_4 アルキルであるか、またはこれらが結合している窒素原子と共にピロリジン、ピペリジン、またはモルホリン環を形成し、 R_{23} は水素、 C_1-C_4 アルキル、または C_3-C_4 アルケニルであるか、または R_{21} 、 R_{22} および R_{23} は、それらが結合している窒素原子と共にピリジン環を形成する化合物である。

式(10)の化合物およびその製法は、米国特許第4602087号に記載されている。

【0027】

両性スチレン蛍光増白剤の一つの好ましいクラスは、次式を有するものである。

【化30】



式中、 R_{14} 、 R_{21} 、 R_{22} 、 Y_1 およびqは前記の意味を有し、 Z_1 は酸素、硫黄、直接結合、 $-COO-$ 、 $-CON(R_{24})-$ 、または $-SO_2N(R_{24})-$ であり、ここにおいて R_{24} は水素、 C_1-C_4 アルキル、またはシアノエチルであり、Qは $-COO-$ または $-SO_3-$ である。

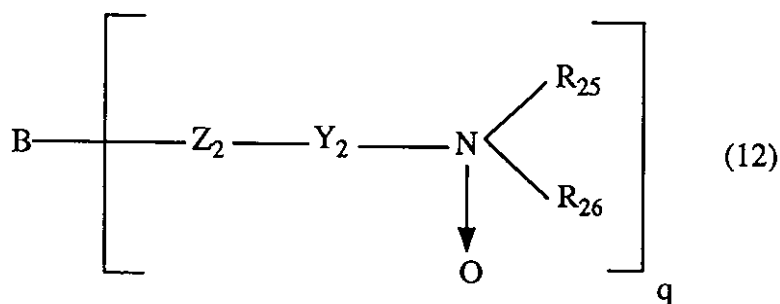
式(11)の好ましい化合物は、 Z_1 が酸素、直接結合、 $-CONH-$ 、 $-SO_2NH-$ 、または $-COO-$ 、特に酸素であり、qが1であり、 R_{21} が水素、 C_1-C_4 アルキル、メトキシ、または塩素であり、 R_{22} 、 R_{23} 、 Y_1 およびQが前記意味を有する化合物である。

式(11)の化合物およびその製法は、米国特許第4478598号に記載されている。

【0028】

アミノキシド蛍光増白剤の一つの好ましいクラスは、次式を有するものである。

【化 3 1】



10

式中、 q は前記の意味を有し、 B は 4, 4'-ジスチリルビフェニル、4, 4'-ジビニルスチルベン、1, 4'-ジスチリルベンゼンから選ばれた増白剤基であり、それぞれは所望によりハロゲン、 C_1-C_4 アルキル、 C_1-C_4 ヒドロキシアルキル、 C_1-C_4 ハロゲノアルキル、 C_1-C_4 シアノアルキル、 C_1-C_4 アルコキシ- C_1-C_4 アルキル、フェニル- C_1-C_4 アルキル、カルボキシ- C_1-C_4 アルキル、カルボ- C_1-C_4 アルコキシ- C_1-C_4 アルキル、 C_1-C_4 アルケニル、 C_5-C_8 シクロアルキル、 C_1-C_4 アルコキシ、 C_2-C_4 アルケノキシ、 C_1-C_4 アルコキシカルボニル、カルバモイル、シアノ、 C_1-C_4 アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、 C_1-C_4 アルコキシスルホニル、スルファモイル、ヒドロキシル、カルボキシル、スルホおよびトリフルオロメチルから選ばれた 1 個乃至 4 個の置換基によって置換され、 Z_2 は B と Y_2 との間の直接結合、酸素原子、硫黄原子、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CON}(\text{R}_{27})-$ 、または $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}_{27})-$ であり、ここにおいて R_{27} は水素、または所望によりハロゲン、シアノ、ヒドロキシル、 C_2-C_5 カルボアルコキシ、 C_1-C_4 アルコキシ、フェニル、クロロフェニル、メチルフェニル、メトキシフェニル、カルバモイル、またはスルファモイルによって置換された C_1-C_4 アルキルであり、 Y_2 は C_2-C_4 アルキレンまたは C_2-C_4 アルキレンオキシ- C_2-C_4 アルキレンであり、それぞれは所望によりハロゲン、ヒドロキシル、 C_2-C_5 カルボアルコキシ、 C_1-C_4 アルコキシ、フェニル、クロロフェニル、メチルフェニル、メトキシフェニル、カルバモイル、またはスルファモイルによって置換され、 R_{25} および R_{26} は独立的に C_5-C_8 シクロアルキル、 C_1-C_4 アルキル、またはフェニルであり、それぞれは所望によりハロゲン、ヒドロキシル、 C_2-C_5 カルボアルコキシ、 C_1-C_4 アルコキシ、フェニル、クロロフェニル、メチルフェニル、メトキシフェニル、カルバモイル、またはスルファモイルによって置換され、前記において総てのカルバモイルまたはスルファモイル基において、その窒素原子は所望により 1 個または 2 個の C_1-C_4 アルキル、 C_1-C_4 ヒドロキシアルキル、 C_2-C_5 シアノアルキル、 C_1-C_4 ハロゲノアルキル、ベンジル、またはフェニル基によって置換されている。

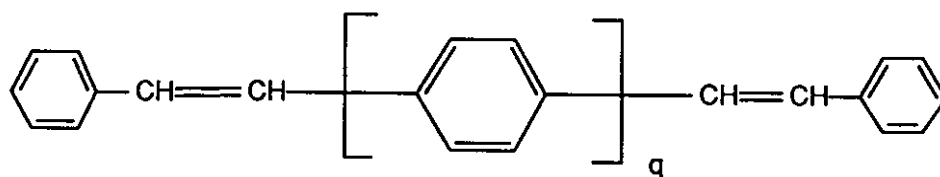
20

30

【0029】

好ましい増白剤基 B は次式を有するものである。

【化 3 2】



40

式中、 q は前記の意味を有し、環は所望により上記のように置換される。

好ましい Z_2 は酸素、 $-\text{SO}_2-$ 、または $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}_{28})-$ であり、ここにおいて R_{28} は水素、または所望によりヒドロキシル、ハロゲン、またはシアノによって置換された C_1-C_4 アルキルであり、 R_{25} および R_{26} は独立的に、所望によりハロゲン、シアノ、ヒドロキシル、 C_1-

50

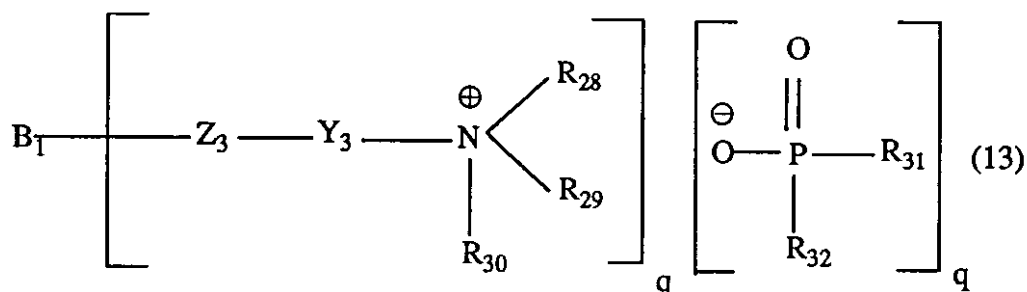
C₄アルコキシ、フェニル、クロロフェニル、メチルフェニル、メトキシフェニル、またはC₂–C₅アルコシカルボニルによって置換されたC₁–C₄アルキルである。式(10)の他の好ましい化合物は、Z₂が酸素、硫黄、-SO₂-、-CON(R₂₈)-、または-SO₂N(R₂₈)-であって、R₂₈が水素、または所望によりヒドロキシル、ハロゲン、またはシアノによって置換されたC₁–C₄アルキルであり、Y₂がC₁–C₄アルキレンである化合物である。

式(12)の化合物およびその製法は、米国特許第4539161号に記載されている。

【0030】

陽イオンホスフィン酸塩蛍光増白剤の一つの好ましいクラスは、次式を有するものである。

【化33】

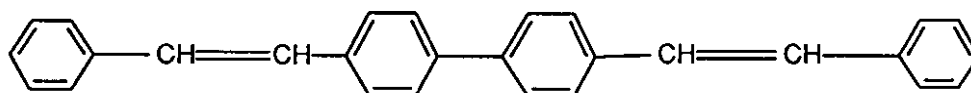


式中、qは前記の意味を有し、B₁は増白剤基であり、Z₃は直接結合、-SO₂-C₂-C₄-アルキレンオキシ、-SO₂-C₂-C₄アルキレン-COO-、-SO₂-、-COO-、-SO₂-C₂-C₄アルキレン-CON(R₃₃)-または-SO₂N(R₃₃)-であり、ここにおいてR₃₃は水素、または所望によりヒドロキシル、ハロゲン、またはシアノによって置換されたC₁–C₄アルキルであり、R₂₈は所望によりハロゲン、シアノ、ヒドロキシル、C₁–C₄アルコシカルボニルまたはC₁–C₄アルキルカルボニルオキシによって置換されたC₁–C₄アルキルまたはC₂–C₄アルケニルであり、またはR₂₈は所望によりハロゲン、C₁–C₄アルキルまたはC₁–C₄アルコキシによって置換されたベンジルであるか、またはR₂₈はR₂₉およびそれらが結合している窒素原子と共にピロリジン、ピペリジンまたはモルホリン基を形成し、R₂₉は所望によりハロゲン、シアノ、ヒドロキシル、C₁–C₄アルコシカルボニルまたはC₁–C₄アルキルカルボニルオキシによって置換されたC₁–C₄アルキルまたはC₂–C₄アルケニルであるか、またはR₂₉は所望によりハロゲン、C₁–C₄アルキルまたはC₁–C₄アルコキシによって置換されたベンジルであるか、またはR₂₉はR₂₈およびそれらが結合している窒素原子と共にピロリジン、ピペリジンまたはモルホリン基を形成し、R₃₀はC₁–C₄アルキルであり、R₃₁は水素、または所望によりシアノ、ヒドロキシル、C₁–C₄アルコシカルボニルまたはC₁–C₄アルキルカルボニルオキシによって置換されたC₁–C₄アルキルであり、R₃₂はC₁–C₄アルキルである。

【0031】

好ましくは、増白剤基B₁は次式

【化34】



または次式を有する。

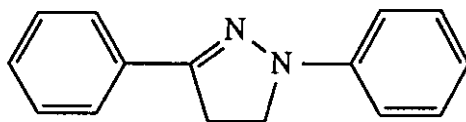
【化35】

10

20

30

40



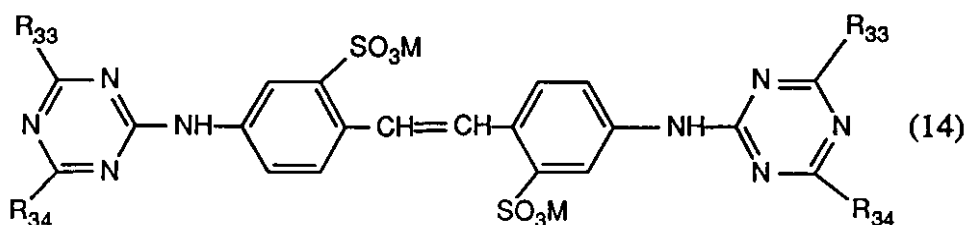
各々の式は、所望によりハロゲン、 C_1-C_4 アルキル、 C_1-C_4 ヒドロキシアルキル、 C_1-C_4 ハロゲノアルキル、 C_1-C_4 シアノアルキル、 C_1-C_4 アルコキシ- C_1-C_4 アルキル、フェニル- C_1-C_4 アルキル、カルボキシ- C_1-C_4 アルキル、カルボ- C_1-C_4 アルコキシ- C_1-C_4 アルキル、 C_2-C_4 アルケニル、 C_5-C_8 シクロアルキル、 C_1-C_4 アルコキシ、 C_2-C_4 アルケノキシ、 C_1-C_4 アルコキシカルボニル、カルバモイル、シアノ、 C_1-C_4 アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、 C_1-C_4 アルコキシスルホニル、スルファモイル、ヒドロキシル、カルボキシル、スルホおよびトリフルオロメチルから選ばれる1個乃至4個の置換基によって置換される。

式(13)の化合物およびその製法は、GB-A-第2023605号に記載されている。

【0032】

本発明において使用するのに好ましいビス(トリアジニル)ジアミノスチルベン陰イオン蛍光増白剤は、次の式を有するものである。

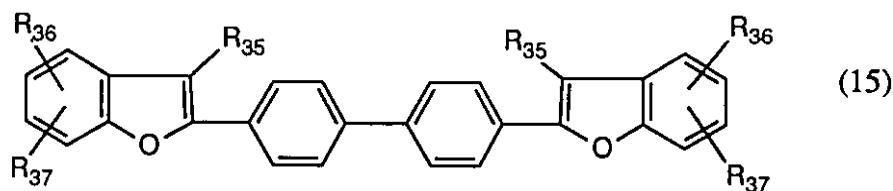
【化36】



【0033】

本発明において使用するのに好ましいジベンゾフラニルビフェニル陰イオン蛍光増白剤は、次式を有するものである。

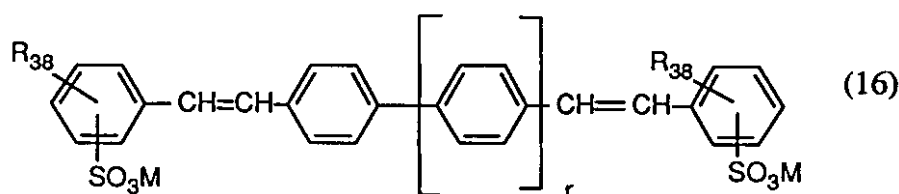
【化37】



【0034】

本発明において使用するのに好ましい陰イオンビスチリルフェニル蛍光増白剤は次式を有するものである。

【化38】



式(14)乃至(16)において、 R_{33} は所望により1個または2個の SO_3M 基によって置

10

20

30

40

50

換されたフェニルであり、 R_{34} は $\text{NH}-\text{C}_1-\text{C}_4$ アルキル、 $\text{N}(\text{C}_1-\text{C}_4\text{アルキル})_2$ 、 $\text{NH}-\text{C}_1-\text{C}_4$ アルコキシ、 $\text{N}(\text{C}_1-\text{C}_4\text{アルコキシ})_2$ 、 $\text{N}(\text{C}_1-\text{C}_4\text{アルキル})(\text{C}_1-\text{C}_4\text{ヒドロキシアリル})$ または $\text{N}(\text{C}_1-\text{C}_4\text{ヒドロキシアリル})_2$ であり、 R_{35} は H 、 C_1-C_4 アルキル、 CN 、 Cl または SO_3M であり、 R_{36} および R_{37} は独立的に H 、 C_1-C_4 アルキル、 SO_3M 、 CN 、 Cl または $\text{O}-\text{C}_1-\text{C}_4$ アルキルであるが、 R_{35} 、 R_{36} および R_{37} の内の少なくとも2個は SO_3M であり、第3の基は可溶化性を有し、 R_{38} は H 、 SO_3M 、 $\text{O}-\text{C}_1-\text{C}_4$ アルキル、 CN 、 Cl または $\text{COO}-\text{C}_1-\text{C}_4$ アルキルまたは $\text{CON}(\text{C}_1-\text{C}_4\text{アルキル})_2$ であり、 M は H 、 Na 、 K 、 Ca 、 Mg 、アンモニウム、モノー、ジー、トリーまたはテトラ- C_1-C_4 アルキルアンモニウム、モノー、ジーまたはトリ- C_1-C_4 ヒドロキシアリルアンモニウム、または C_1-C_4 アルキルおよび C_1-C_4 ヒドロキシアリル基の混合物によって二置換または三置換されたアンモニウムであり、 r は0または1である。

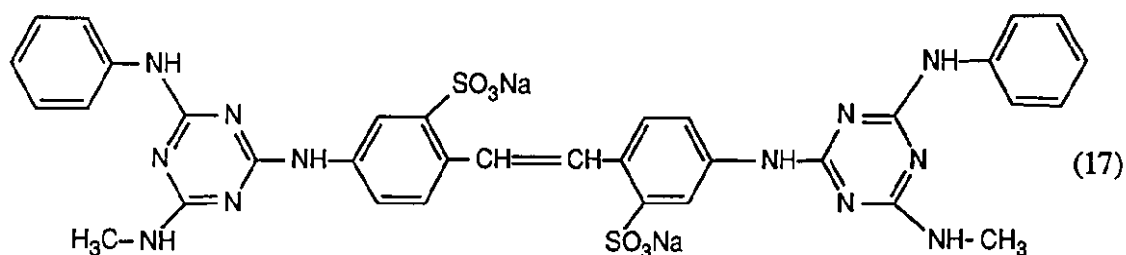
10

式(14)乃至(16)の化合物において、 C_1-C_4 アルキル基は、たとえばメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピルおよび n -ブチル、特にメチルである。アリール基はナフチル、または特にフェニルである。

【0035】

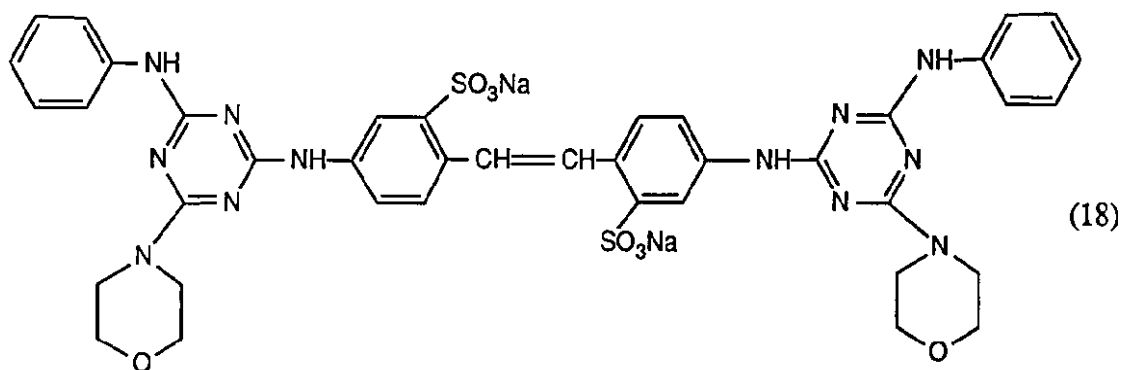
式(14)の好ましい特別の例は、次式を有するものである。

【化39】



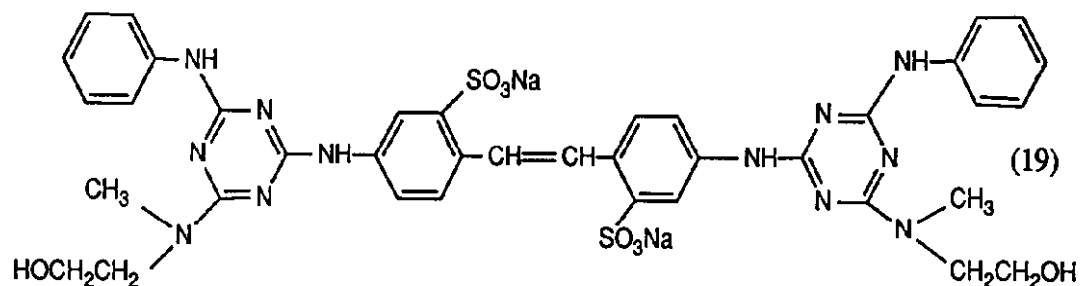
20

【化40】



30

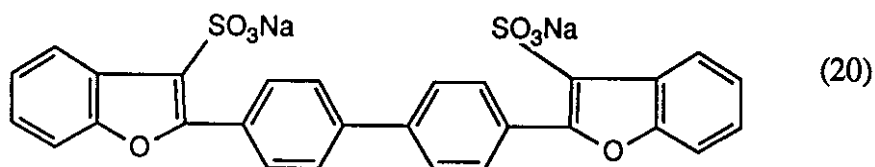
【化41】



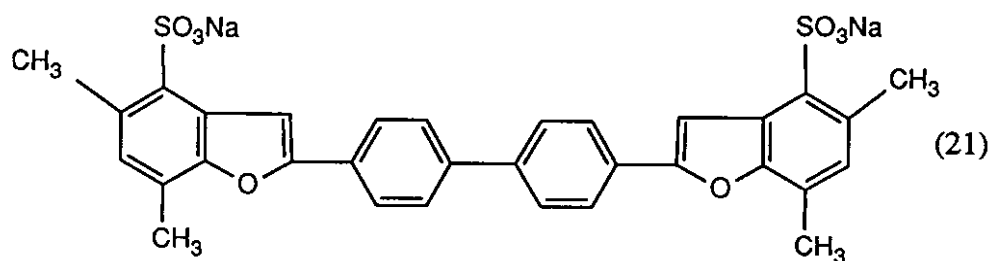
40

式(15)の化合物の好ましい例は、次式を有するものである。

【化42】

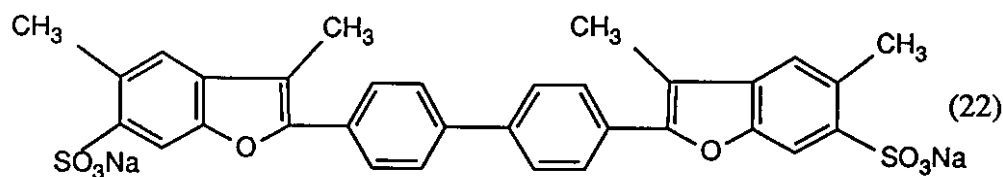


【化 4 3】



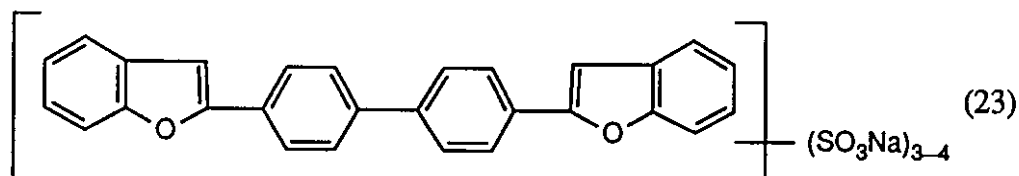
10

【化 4 4】



20

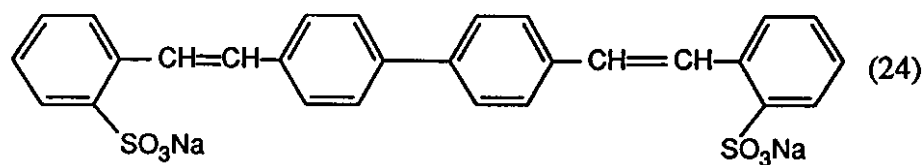
【化 4 5】



30

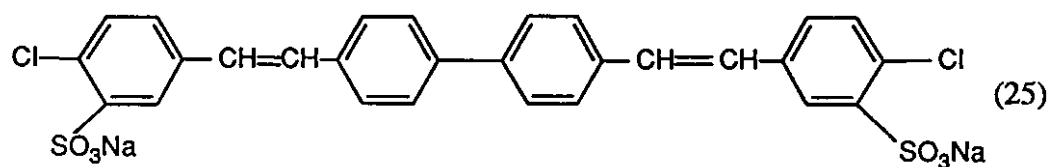
式（16）の化合物の好ましい例は、次式を有するものである。

【化 4 6】

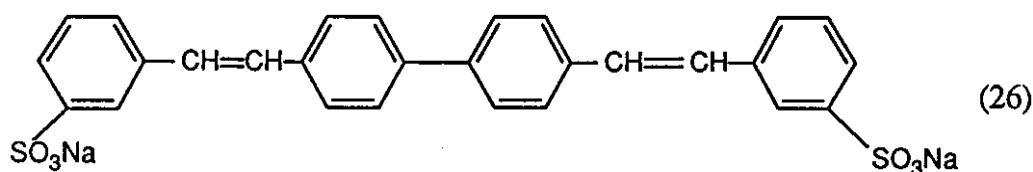


40

【化 4 7】



【化 4 8】



式（１４）乃至（１６）の化合物は既知であり、また既知の方法により得ることができる。

【００３６】

本発明の組成物は、蛍光増白剤の他に１種以上の補助剤を少量含むこともできる。補助剤の例としては、乳化剤、香料、着色染料、乳白剤、ＵＶ吸収剤、殺菌剤、非イオン界面活性剤、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のようなゲル化防止剤、ケイ酸ナトリウムのような腐食防止剤が挙げられる。

10

この所望の補助剤の各々の量は、組成物の２重量％を越えるべきではない。

【００３７】

第３の特徴として、本発明はまた、組成物の全重量を基準して０．３～１０重量％の陽イオン、両性、または陰イオン蛍光増白剤と、所望により布保護成分とを含有し、残部が実質的に水である布ゆすぎ組成物を、予め洗濯した物品に施与することを含む布物品の処理方法を提供する。

好ましくは、布保護成分は、布柔軟剤、しみ除去成分またはしみ防止成分または防水剤であり、これらは組成物の全重量を基準して好ましくは５～２５重量％、特に１０～２０重量％の量において存在する。

20

【００３８】

布物品の処理に関する好ましい方法は、組成物の全重量を基準にして５～２５重量％、好ましくは１０～２０重量％の陽イオン布柔軟剤と、０．３～１０重量％、好ましくは０．３～３重量％の陽イオン、両性または陰イオン蛍光増白剤とを含有し、残部が実質的に水であるゆすぎサイクル布柔軟剤組成物を、予め洗濯した布物品に施与することを含んでいる。

本発明の方法によって処理される布物品は、羊毛、ポリアミド、木綿、ポリエステル、ポリアクリル、絹、またはそれらの混合物の如き広範なタイプの任意の繊維からのものであることができる。

30

本発明の方法および組成物は、洗濯された布物品に改良されたＳＰＦを与え、それによって皮膚に対して増加した保護を与えるのみでなく、またたとえばこのようにして処理された布物品の引裂き強さおよび耐光性を改良することによって、本発明によって処理された布物品の有用寿命をも増加する。

以下次の実施例によって、本発明をさらに説明する。

【００３９】

実施例 1

次のゆすぎサイクル柔軟剤ベース組成物を調製した。

ジステアリルジメチルアンモニウムクロリド（７０％活性成分） 7.0 g

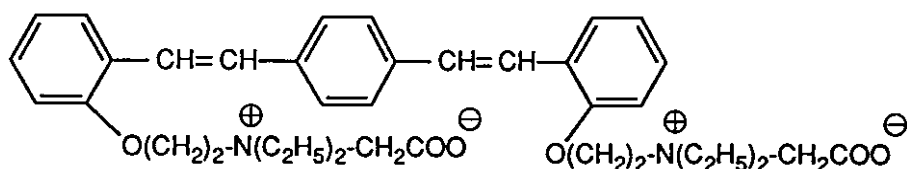
40

脂肪アルコールエトキシラート 0.5 g

脱イオン水 92.5 g

これに、次式の両性蛍光増白剤を夫々０．３ g、０．９ g、または２．７ g 加えた。

【化４９】



【0040】

実施例 2

次のゆすぎサイクル柔軟剤ベース組成物を調製した。

ジステアリルジメチルアンモニウムクロリド

7.0 g

脂肪アルコールエトキシラート

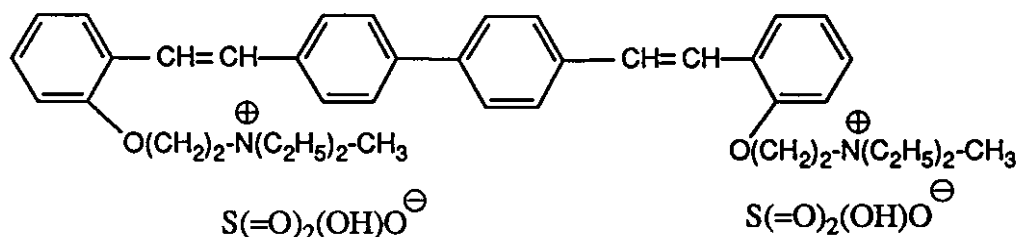
0.5 g

脱イオン水

92.5 g

これに、次式の陽イオン蛍光増白剤を夫々 0.3 g、0.9 g、または 2.7 g 加えた。

【化50】



【0041】

実施例 3 および 4

綿布 5 g を、まず 60℃において浴比 1：20 で E C E 標準洗剤 4 g / リットルを用いて洗った。次に、洗った品物をゆすぎ、まだ湿っている間にゆすぎ柔軟剤処理にかけた。実施例 1 または 2 のゆすぎサイクル柔軟剤基剤組成物の量を 5 g / リットルの量で使用した。水道水を用い、浴比 1：40 で、25℃において 10 分間処理を行った。次に、柔軟剤処理した品物を、60℃において遠心乾燥した。

乾燥された柔軟剤処理した品物の白色度と S P F 値とを測定した。

次に、乾燥された柔軟剤処理した品物を、はじめの洗浄に使用したのと同じ洗剤および洗濯条件を用いて再洗濯した。ただしゆすぎ後に、再洗濯した品物をゆすぎ柔軟剤処理にかけることなく 60℃において遠心力乾燥した。再洗濯し乾燥した品物の白色度と S P F 値とを測定した。

乾燥した品物のそれぞれの白色度は、Ganzの方法に従い D C I / S F 5 0 0 分光光度計を用いて測定した。Ganzの方法は、Ciba-Geigy Review、1973/1 に詳細に記載されており、また the Journal of Color and Appearance、1、No. 5 (1972) I S C C Conference on Fluorescence and the Colorimetry of Fluorescent Materials, Williamsburg, 1972 年 2 月の論文「白色度測定」にも記載されている。

日光防護率 (S P F) は、ウルブリヒトボウル (Ulbricht bowl) を備えた二重格子分光光度計を使用して試料を透過した U V 線を測定して決定した。S P F の計算は、B. L. Diffey, J. Robson, J. Soc. Cosm. Chem., 40 (1989)

), p p. 130-131 に記載されたようにして行なった。

結果を次表に示す。

【表 1】

表

実施例	ゆすぎ組成物	F W A 濃度	再洗濯なし		再洗濯後	
			G W	S P F	G W	S P F
—	対照（F W Aなし）	—	6 7	3	7 5	3
3	実施例 1	0 . 3	1 9 4	9	1 8 1	8
		0 . 9	1 9 7	1 5	1 9 9	1 1
		2 . 7	1 6 9	2 4	2 0 0	1 6
4	実施例 2	0 . 3	1 9 9	1 4	1 8 2	1 3
		0 . 9	2 0 6	1 7	2 0 2	2 0
		2 . 7	1 9 3	2 9	1 9 3	2 6

10

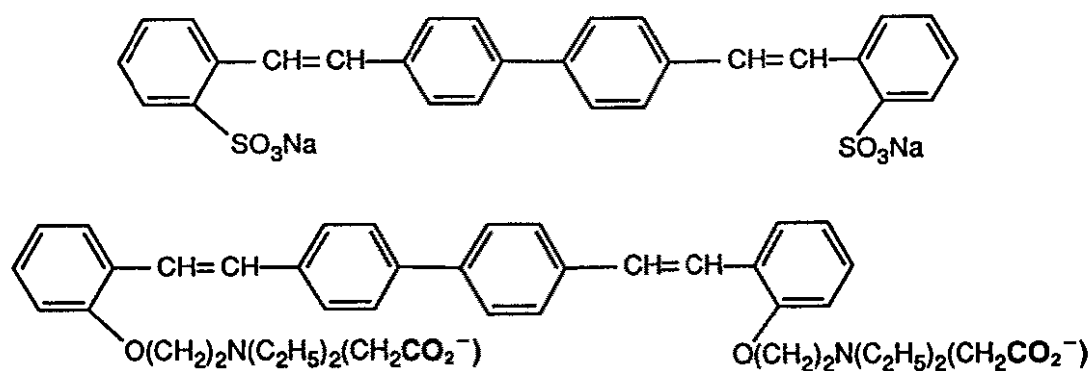
F W A（蛍光増白剤）濃度は、ゆすぎ処方物の全重量を基準にしての活性 F W A 化合物の濃度を意味する。

表の結果は、再洗濯前後の両方で、本発明のゆすぎ組成物を用いて処理された木綿基質のGauz白色度（G W）およびS P F 値の改良を示している。

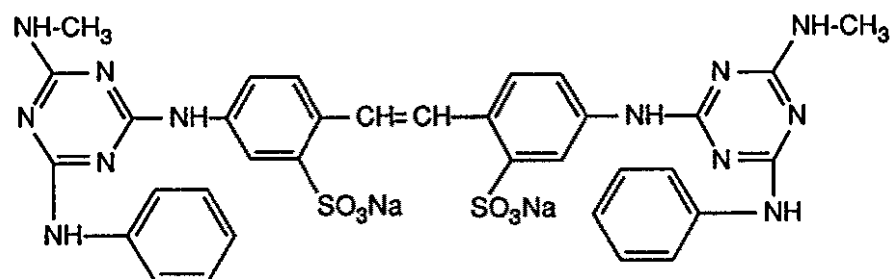
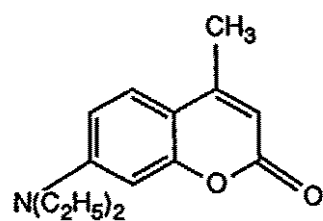
20

実施例 1 または 2 において使用した蛍光増白剤を、次式のいずれかで置き代えたときにも、類似の結果が得られた。

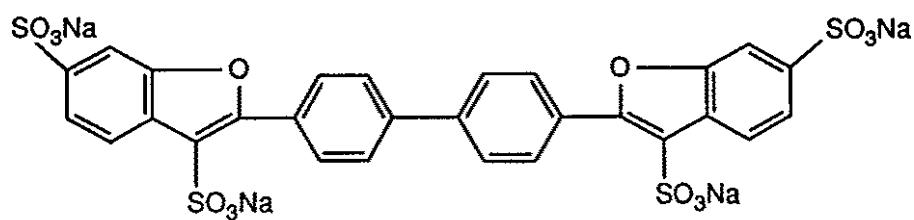
【化 5 1】



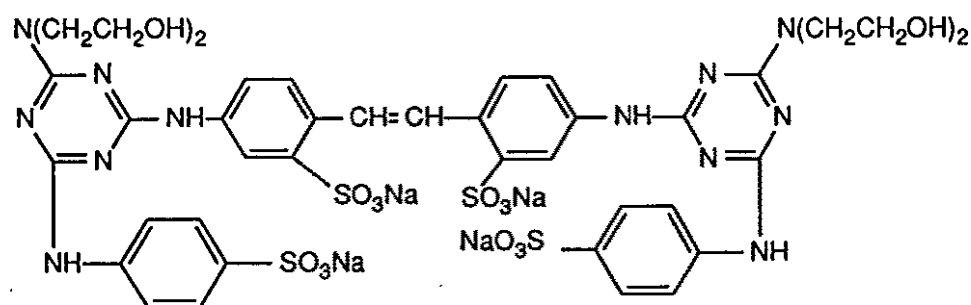
10



20



30



40

フロントページの続き

- (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 ディーター ライネール
ドイツ国, カンデルン 79400, ヴォルフスホイレ 10
- (72)発明者 クロード エクハルト
フランス国, 68400 リーディスハイム, リュー デ ジョンクイルス, 16

合議体

審判長 石井 淑久

審判官 鴨野 研一

審判官 野村 康秀

- (56)参考文献 特開昭51-075197 (JP, A)
特開昭60-045677 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
D06L 3/12
D06M 13/00 - 13/535