

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4018136号
(P4018136)

(45) 発行日 平成19年12月5日(2007.12.5)

(24) 登録日 平成19年9月28日(2007.9.28)

(51) Int.C1.

F 1

C 11 D 1/62	(2006.01)	C 11 D 1/62
A 61 K 8/85	(2006.01)	A 61 K 8/85
C 07 H 15/04	(2006.01)	C 07 H 15/04
C 11 D 17/08	(2006.01)	C 07 H 15/04
		C 11 D 17/08

D
E

請求項の数 3 (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平7-527315

(86) (22) 出願日

平成7年4月11日(1995.4.11)

(65) 公表番号

特表平9-512052

(43) 公表日

平成9年12月2日(1997.12.2)

(86) 国際出願番号

PCT/EP1995/001318

(87) 国際公開番号

W01995/029183

(87) 国際公開日

平成7年11月2日(1995.11.2)

審査請求日

平成14年4月10日(2002.4.10)

(31) 優先権主張番号

P4413686.2

(32) 優先日

平成6年4月20日(1994.4.20)

(33) 優先権主張国

ドイツ(DE)

(73) 特許権者

コグニス・ドイッチュラント・ゲゼルシヤ
フト・ミト・ベシュレンクテル・ハフツン
グ・ウント・コンパニー・コマンデイトゲ
ゼルシヤフト
ドイツ連邦共和国デー-40789モンハ
イム、 ラインプロメナーデ1番

(74) 代理人

弁理士 青山 葉

(74) 代理人

弁理士 柴田 康夫

(72) 発明者

ヴォイテーン, マンフレート
ドイツ連邦共和国デー-42697ゾーリ
ンゲン、ヘルマン-レンス-ヴェーク12
番

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】カチオン性糖界面活性剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

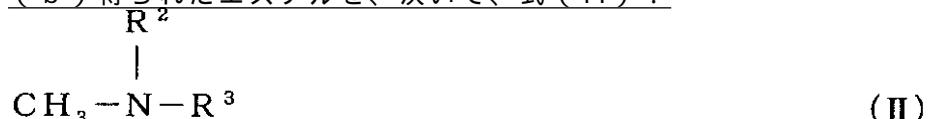
(a) 式(I) :



[式中、R¹は炭素数4～22のアルキルおよび/またはアルケニル基であり、Gは炭素数5または6の糖単位であり、pは1～10の数である。]

で示されるアルキルおよび/またはアルケニルオリゴグリコシドを、クロロ酢酸、無水クロロ酢酸またはクロロ酢酸メチルエステルと反応させ、

(b) 得られたエステルを、次いで、式(II) :



10

[式中、R²およびR³はそれぞれ、炭素数1～22のアルキルおよび/またはアルケニル基である。]

で示される第三級アミンと縮合させる

ことによって得られるカチオン性糖界面活性剤。

【請求項 2】

(a) 式(I) :



20

[式中、R¹は炭素数4～22のアルキルおよび/またはアルケニル基であり、Gは炭素数5または6の糖単位であり、pは1～10の数である。]

で示されるアルキルおよび/またはアルケニルオリゴグリコシドを、クロロ酢酸、無水クロロ酢酸またはクロロ酢酸メチルエステルと反応させ、

(b) 得られたエステルを、次いで、式(II)：



[式中、R²およびR³はそれぞれ、炭素数1～22のアルキルおよび/またはアルケニル基である。]

で示される第三級アミンと縮合させる

ことを含んで成る請求項1に記載のカチオン性糖界面活性剤の製法。

【請求項3】

請求項1に記載のカチオン性糖界面活性剤を含有する界面活性剤。

【発明の詳細な説明】

発明の分野

本発明は、アルキルおよび/またはアルケニルオリゴグリコシドをハロカルボン酸またはその誘導体と反応させ、次いで第三級アミンと縮合させることによって得られるカチオン性糖界面活性剤、該カチオン性糖界面活性剤の製法、並びに該カチオン性糖界面活性剤の、界面活性剤製造のための用途に関する。

従来の技術

テトラアルキルアンモニウム塩タイプのカチオン性界面活性剤は、その置換パターンに応じて、繊維製品柔軟剤、ヘアケア製剤、帯電防止剤および衛生クリーナーのような種々の生成物の重要な成分である。

しかし、そのような生成物は、高固体含量で粘度の低い安定な分散液を形成するように加工するのが容易でないという主な欠点を有する[C.R.CESIOワールド・サーファクタント・コングレス(C.R.CESIO World Surfactant Congress)、パリ、第II巻、76(1984)]。すなわち、通常のテトラアルキルアンモニウム塩(例えばジメチルジステアリルアンモニウムクロリド)を使用する場合、その希水性製剤の包装、貯蔵および輸送に費用がかかる。そこで、この問題の解決法が非常に必要とされている。

カチオン性界面活性剤のもう一つの欠点は、生分解性が不充分であり得るということである。当業者の通常の認識では、カチオン性界面活性剤は下水処理設備内で微生物分解される程度はわずかで、主としてアニオン性界面活性剤との塩形成によって沈澱させる[Tensid-Detergents(Tens. Deterg.)、25、134(1988)参照]。この点でも、生態学的適合性の改善されたカチオン性界面活性剤を開発する必要がある。

これまでにも、何らかの点で従来品よりも改善された新規カチオン性界面活性剤を提供する試みは数多くなってきた。例えば、アミノアルコールおよび脂肪酸から誘導するカチオン性界面活性剤である、いわゆる「エステルクオート(esterquat)」がある[C.オー・ポンサティ(O.Ponsati)、C.R.CEDコングレス(C.R.CED Congress)、バルセロナ、1992、第167頁；アール・ブフタ(R.Puchta)、テンス・サーフ・デターグ(Tens.Surf.Deterg.)、30、186(1993)；およびエム・ブロック(M.Brock)、テンス・サーフ・デターグ、30、394(1993)参照]。

カチオン性糖界面活性剤も、従来から知られている。すなわち、米国特許U.S.3,931,48(BASF)によると、グルコースまたはデンプンを、0.5～1.2モルの3-クロロプロパン-1,2-ジオールと、硫酸の存在下に反応させ、遊離する塩酸を中和し、次いでグルコシドをアミンと縮合させる。しかし、そのような生成物の性能は、満足できるものではなかった。

10

20

30

40

50

米国特許 U S 4 7 1 9 2 7 2 [ナショナル・スター(National Starch)]には、グリシジル-、ハロヒドリン-またはハロアルキルグリコシドと、不飽和アミンまたはアミドアミン(例えばN,N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド)との反応によって製造するカチオン性界面活性剤が記載されている。

国際特許出願公開 W O 9 0 / 1 5 8 0 9 [ヘンケル・コーポレイション(Henkel Corp.)]は、カチオン性デンプンのアセタール化に関する。欧洲特許出願公開 E P - A 1 0 4 3 4 6 4 6 [ユニオン・カーバイド(Union Carbide)]、および対応する文献であるエス・ポロフスキ(S . Polovsky)のコズメティクス・アンド・トイレトリーズ(Cosm. Toil.)、1 0 6、5 9 (1 9 9 1)には、アルキルポリグルコシドから誘導するアルキレンオキシド含有 Q U A T S 、および清浄生成物中のその用途が記載されている 10 。

テー・ベッカー
(T. Böcker)

およびヨット・ティーム(J . Thiem)、「シンテーゼ・ウント・アイゲンシャフテン・フォン・コーレンヒドラトテンシデン(Synthese und Eigenschaften von Kohlenhydrattensiden)」、テンス・サーフ・デト(Tens. Surf. Det.)、2 6、3 2 4 (1 9 8 9)には、ドデシル- - D - グルコピラノシドと第二級アミンとの多段階反応について報告されている。

上記のような既知の生成物も、満足できる性能も持たず、および/または製造が困難であるという欠点を有する。 20

本発明の課題は、アルキルグリコシドから誘導する生分解性の新規第四級アンモニウム化合物であって、有利な性質を有し、多様な製剤中に使用でき、比較的容易に高収率で製造し得る化合物を提供することであった。

発明の説明

本発明は、

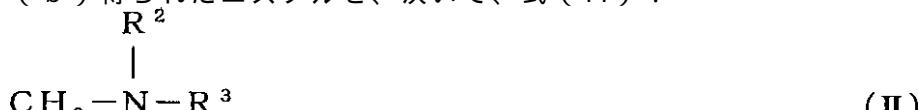
(a) 式(I) :



[式中、R¹は炭素数4~22のアルキルおよび/またはアルケニル基であり、Gは炭素数5または6の糖単位であり、pは1~10の数である。]

で示されるアルキルおよび/またはアルケニルオリゴグリコシドを、クロロ酢酸、無水クロロ酢酸またはクロロ酢酸メチルエステルと反応させ、 30

(b) 得られたエステルを、次いで、式(II) :



[式中、R²およびR³はそれぞれ、炭素数1~22のアルキルおよび/またはアルケニル基である。]

で示される第三級アミンと縮合させる

ことによって得られるカチオン性糖界面活性剤に関する。

驚くべきことに、本発明のカチオン性糖界面活性剤は、優れた洗剤性能および改善された生分解性を示すことがわかった。例えば、本発明は、本発明の新規カチオン性界面活性剤の使用により、固体含量が高く、充分低粘度の、安定な分散液が得られるという知見を包含する。 40

本発明はまた、

(a) 式(I) :



[式中、R¹は炭素数4~22のアルキルおよび/またはアルケニル基であり、Gは炭素数5または6の糖単位であり、pは1~10の数である。]

で示されるアルキルおよび/またはアルケニルオリゴグリコシドを、クロロ酢酸、無水クロロ酢酸またはクロロ酢酸メチルエステルと反応させ、 50

(b) 得られたエステルを、次いで、式(II)：



[式中、 R^2 および R^3 はそれぞれ、炭素数1～22のアルキルおよび/またはアルケニル基である。]

で示される第三級アミンと縮合させる
ことを含んで成るカチオン性糖界面活性剤の製法にも関する。

アルキルおよび/またはアルケニルオリゴグリコシド

本発明の方法において出発物質として使用し得るアルキルおよびアルケニルオリゴグリコシドは、有機合成化学的方法によって得られる既知のノニオン性界面活性剤である。これに関する広範な文献の例として、欧洲特許出願公開EP-A1-0301298および国際特許出願公開WO90/03977が挙げられる。

アルキルおよび/またはアルケニルオリゴグリコシドは、炭素数5または6のアルドースまたはケトースから、好ましくはグルコースから誘導し得る。すなわち、好ましいアルキルおよび/またはアルケニルオリゴグリコシドは、アルキルおよび/またはアルケニルオリゴグルコシドである。そのような好ましい出発物質に関して以下主に説明するが、本発明はそのような出発物質に制限されない。更なる簡略化のために、本発明による製法をモノグルコシドに関して説明するが、オリゴグルコシドの存在も想定される。

式(I)中の指数pは、オリゴマー化度(DP度)、すなわちモノ-およびオリゴグリコシドの分布を示し、1～10の数である。個々の化合物のpは常に整数であり、特に1～6の値であり得るが、アルキルオリゴグリコシドとしての値pは、分析学的に求めた値であって、通例整数でない。平均オリゴマー化度pが1.1～3.0であるアルキルおよび/またはアルケニルオリゴグリコシドを使用することが好ましい。オリゴマー化度が1.7未満、とりわけ1.2～1.4であるアルキルおよび/またはアルケニルオリゴグリコシドが、適用の観点から好ましい。

アルキルまたはアルケニル基 R^1 は、炭素数4～11、好ましくは8～10の第一級アルコールから誘導し得る。そのようなアルコールの例は、ブタノール、カプロンアルコール、カプリルアルコール、カプリンアルコールおよびウンデシルアルコール、並びにそれらの工業用混合物[例えば、工業用脂肪酸メチルエステルを水素化することによるか、またはレーレン(Roelen)のオキソ合成由来のアルデヒドを水素化することによって得られる]である。工業用 C_{8-18} ヤシ油脂肪アルコールの分留において最初の蒸留物として得られ、不純物としての C_{12} アルコールの含量が6重量%未満であり得るアルコールから誘導した、鎖長 C_{8-10} のアルキルオリゴグルコシド(DP=1～3)、並びに工業用 C_{9-11} オキソアルコールから誘導したアルキルオリゴグルコシド(DP=1～3)が好ましい。

また、アルキルまたはアルケニル基 R^1 は、炭素数12～22、好ましくは12～14の第一級アルコールから誘導してもよい。そのようなアルコールの例は、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、パルミトレイルアルコール、ステアリルアルコール、イソステアリルアルコール、オレイルアルコール、エライジルアルコール、ペトロセリニルアルコール、アラキルアルコール、ガドレイルアルコール、ベヘニルアルコール、エルシルアルコール、およびそれらの工業用混合物(前記のようにして得られる)である。水素化 C_{12-14} ヤシ油脂肪アルコールから誘導した、DPが1～3であるアルキルオリゴグルコシドが好ましい。

本発明の一態様においては、使用するアルキルおよび/またはアルケニルオリゴグリコシドは、その工業的規模での合成において中間的に生成する対応する脂肪アルコールとの工業用混合物の形態のものであってもよい。

製法

本発明の方法においては、中間体としてエステルを生成し、それを次いで第三級アミンと縮合する。グルコシドとクロロ酢酸またはクロロ酢酸誘導体との比は通例、1：0.9な

10

20

30

40

50

いし 1 : 1 . 2 のオーダーである。この反応は、触媒の不存在下に 50 ~ 120 の温度で行う。その後のアミンとの縮合には、触媒として塩基を使用する。この反応においては第三級アミンを使用することが好ましいが、それは、第一級および第二級アミンはエステルを分解する傾向を示すからである。

洗剤混合物

本発明のカチオン性糖界面活性剤は、単独で、または他のアニオン性、ノニオン性、カチオン性および／または両性もしくは双性イオン性界面活性剤と組み合わせて使用し得る。アニオン性界面活性剤の例は、アルキルベンゼンスルホネート、アルカンスルホネート、オレフィンスルホネート、アルキルエーテルスルホネート、グリセロールエーテルスルホネート、-メチルエテルスルホネート、スルホ脂肪酸、アルキルスルフェート、脂肪アルコールエーテルスルフェート、グリセロールエーテルスルフェート、ヒドロキシ混合エーテルスルフェート、モノグリセリド(エーテル)スルフェート、脂肪酸アミド(エーテル)スルフェート、モノ-およびジ-アルキルスルホスクシネート、モノ-およびジ-アルキルスルホスクシナメート、スルホトリグリセリド、アミド石鹼、エーテルカルボン酸およびその塩、脂肪酸イセチオネート、脂肪酸サルコシネート、脂肪酸タウリド、アシルラクチレート、アルキルオリゴグルコシドスルフェート、並びにアルキル(エーテル)ホスフェートである。アニオン性界面活性剤がポリグリコールエーテル鎖を有する場合、通常の同族体分布を有し得るが、狭い同族体分布を有することが好ましい。

ノニオン性界面活性剤の例は、脂肪アルコールポリグリコールエーテル、アルキルフェノールポリグリコールエーテル、脂肪酸ポリグリコールエステル、脂肪酸アミドポリグリコールエーテル、脂肪アミンポリグリコールエーテル、アルコキシリ化トリグリセリド、アルキル(アルケニル)オリゴグリコシド、脂肪酸N-アルキルグルカミド、ポリオール脂肪酸エステル、糖エステル、ソルビタンエステルおよびポリソルベートである。ノニオン性界面活性剤がポリグリコールエーテル鎖を有する場合、通常の同族体分布を有し得るが、狭い同族体分布を有することが好ましい。

カチオン性界面活性剤の例は、第四級アンモニウム化合物およびエステルクォート、とりわけ第四級化脂肪酸トリアルカノールアミンエステル塩である。

両性または双性イオン性界面活性剤の例は、アルキルベタイン、アルキルアミドベタイン、アミノプロピオネート、アミノグリシネート、イミダゾリニウムベタイン、およびスルホベタインである。

上記界面活性剤はいずれも、既知の化合物である。それらの構造および製法の詳細は、関連文献、例えば、ヨット・ファルベ(J. Falbe)(編)、「サーファクタント・イン・コンシューマー・プロダクト(Surfactants in Consumer Products)」、シュプリングラー・フェアラーク(Springer Verlag)、ベルリン、1987、第54~124頁、またはヨット・ファルベ(編)、

「カタリザトレ

ン、テンシデ・ウント・ミネラルエールアディティヴェ(Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive)」、

ティーム・フェアラーク(Thieme Verlag)、シュトゥットガルト、1978、第123~217頁に記載されている。

工業的適用

本発明のカチオン性糖界面活性剤は、優れた洗剤性能を有し、冷水に易溶性または易分散性であり、生態毒物学的適合性が高い。本発明の界面活性剤は、繊維製品および繊維に快い柔軟感を与え、帯電防止仕上げを施す。本発明の界面活性剤は泡安定化作用を有し、毛髪の湿潤および乾燥櫛通りを改善し、抗微生物活性を示す。

界面活性製剤

本発明のカチオン性糖界面活性剤を含有し得る適当な界面活性製剤を以下例示する：

・粉末状ヘビーデューティー洗剤：カチオン性糖界面活性剤を洗剤に対して10~30重

10

20

30

40

50

量%、並びに通常の助剤および添加剤を含有

- ・液体ヘビーデューティー洗剤：カチオン性糖界面活性剤を洗剤に対して10～70重量%、並びに通常の助剤および添加剤を含有
 - ・液体ライトデューティー洗剤：カチオン性糖界面活性剤を洗剤に対して10～50重量%、並びに通常の助剤および添加剤を含有
 - ・食器手洗い用洗剤：カチオン性糖界面活性剤を洗剤に対して10～50重量%、並びに通常の助剤および添加剤を含有
 - ・濯ぎ助剤：カチオン性糖界面活性剤を濯ぎ助剤に対して10～50重量%、並びに通常の助剤および添加剤を含有
 - ・液体クリーナーおよび消毒剤：カチオン性糖界面活性剤をクリーナー／消毒剤に対して10～30重量%、並びに通常の助剤および添加剤を含有
 - ・ヘアシャンプー：カチオン性糖界面活性剤をシャンプーに対して10～30重量%、並びに通常の助剤および添加剤を含有
 - ・ヘアリンス：カチオン性糖界面活性剤をヘアリンスに対して10～30重量%、並びに通常の助剤および添加剤を含有
 - ・発泡浴剤：カチオン性糖界面活性剤を発泡浴剤に対して10～30重量%、並びに通常の助剤および添加剤を含有
 - ・浮選助剤：カチオン性糖界面活性剤を浮選助剤に対して10～30重量%、並びに通常の助剤および添加剤を含有
- 助剤および添加剤

本発明の糖界面活性剤を含有する洗濯洗剤、食器洗剤、清浄製剤および繊維製品柔軟剤は、助剤および添加剤として、例えば、ビルダー、塩、漂白剤、漂白活性剤、蛍光増白剤、再沈着防止剤、可溶化剤および酵素を含有し得る。

ビルダーは通例、ケイ酸アルミニウムナトリウム（ゼオライト）、ホスフェート、ホスホネート、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロトリアセテート、クエン酸および／またはポリカルボキシレートである。適当な塩または增量剤は、例えば硫酸ナトリウム、炭酸ナトリウムまたはケイ酸ナトリウム（水ガラス）である。他の添加剤の例は、ホウ酸ナトリウム、デンプン、スクロース、ポリデキストロース、T A E D、スチルベン化合物、メチルセルロース、トルエンスルホネート、クメンスルホネート、長鎖石鹼、シリコーン、混合エーテル、リバーゼおよびプロテアーゼである。

ヘアシャンプー、ヘアローション、発泡浴剤は、乳化剤、例えばアルコキシリ化脂肪アルコールまたはソルビタンエステルを助剤および添加剤として含有し得る。

過脂肪剤は、例えばポリエトキシリ化ラノリン誘導体、レシチン誘導体、および脂肪酸アルカノールアミドのような物質から選択し得る。脂肪酸アルカノールアミドは、泡安定剤としても作用する。

適当な増粘剤は、例えば、多糖、とりわけキサンタンガム、グラー、寒天、アルギネット、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロースおよびヒドロキシリエチルセルロース、比較的高分子量のポリエチレングリコール脂肪酸モノエステルおよびジエステル、ポリアクリレート、ポリビニルアルコールおよびポリビニルピロリドン、界面活性剤（例えば狭範囲脂肪アルコールエトキシレートまたはアルキルオリゴグルコシド）、並びに電解質（例えば塩化ナトリウムおよび塩化アルミニウム）である。

本発明において、生体由来物質は、例えば植物抽出物およびビタミン複合体である。

フィルム形成剤は通例、例えばキトサン、微結晶キトサンまたは第四級化キトサン、ポリビニルピロリドン、ビニルピロリドン／酢酸ビニルコポリマー、アクリル酸系ポリマー、第四級セルロース誘導体、並びに同様の化合物である。

適当な保存剤は、例えば、フェノキシエタノール、ホルムアルデヒド溶液、パラベン、ペニタンジオールまたはソルビン酸である。

適当な真珠光沢剤は、例えば、エチレングリコールジステアレートのようなグリコールジステアリン酸エステル、および脂肪酸モノグリコールエステルである。

色素は、例えば

10

20

30

40

50

「コスメティッシェ・フェルベミッテル (Kosmetische Färbemittel)」、

ファルプシュトッフコミッショング・デア・ドイッテン・フォルシュングスゲマインシャフト (Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft)、フェアラーアク・ヒエミー (Verlag Chemie)、ヴァインハイム (Weinheim)、1984、第81～106頁に挙げられているような、化粧品に適当で承認された物質から選択し得る。そのような色素は通例、混合物全体に対して0.001～0.1重量%の濃度で使用する。

助剤および添加剤の総量は、製剤に対して1～50重量%であり得、好ましくは5～40重量%である。

本発明は、本発明のカチオン性糖界面活性剤混合物の用途であって、界面活性剤、例えば洗濯洗剤、食器洗剤、清浄製剤、繊維製品柔軟剤および浮選助剤、並びにヘアケア製剤およびボディケア製剤の製造のための用途にも関する。そのような製剤中に、本発明の界面活性剤は、製剤に対して1～50重量%、好ましくは5～30重量%の量で存在し得る。

実施例

ヘキサデシルグルコシドと、無水クロロ酢酸およびヘキサデシルジメチルアミンとの反応ヘキサデシルグルコシド (DP = 1.4) (440g、1モル) を、無水クロロ酢酸 (205g、1.2モル) に溶解した。次いで、混合物を110℃に加熱し、50ミリバールの減圧下にカラムからクロロ酢酸を留去した。蒸留物 (80g) (そのうちの20重量%は無水クロロ酢酸から成る) を、2時間にわたって得た。次いで、更に約1ミリバールまで減圧して、残留クロロ酢酸またはその無水物を留去した。平均置換度0.95、残留グルコシド含量14重量%の塩素化エステル (529g)を得た。

そのクロロエステルを水 (285g) に溶解し、得られた溶液を、20℃で10重量%水酸化ナトリウム水溶液の添加によりpH 8.5に調節した。得られたペーストに、ヘキサデシルジメチルアミン (242g、0.9モル) を加えた。そのエマルジョンを50℃で48時間攪拌し、粘度上昇を緩和するために水 (472g) で希釈した。次いで、得られたペーストを、薄層蒸発器内で、70℃でわずかな減圧下に、蒸気でのストリッピングによって精製した。

固体含量42重量%の黄色ペースト (1890g)を得た。

10

20

30

フロントページの続き

(72)発明者 カーレ , イエルク

ドイツ連邦共和国デー - 4 0 7 8 9 モンハイム、グラツィア・シュトラーセ4 8番

(72)発明者 ヘンゼン , ヘルマン

ドイツ連邦共和国デー - 4 2 7 8 1 ハーン、ラートマッハーヴェーク 1 3番

(72)発明者 テスマン , ホルガー

ドイツ連邦共和国デー - 4 1 3 6 3 ユッヒエン、ウンター・デン・リンデン 2 3番

審査官 山田 泰之

(56)参考文献 特開平04 - 2 2 5 9 9 5 (JP, A)

特開平04 - 3 2 5 5 9 5 (JP, A)

国際公開第90 / 0 1 5 8 0 9 (WO, A 1)

国際公開第93 / 0 2 5 6 4 8 (WO, A 1)

特開平04 - 2 1 7 9 9 3 (JP, A)

特開平04 - 3 2 7 5 2 1 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C11D 1/62

C07H 15/04

C11D 17/08

A61K 8/85