

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3563473号  
(P3563473)

(45) 発行日 平成16年9月8日(2004.9.8)

(24) 登録日 平成16年6月11日(2004.6.11)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup> F I  
**C07C 229/12** C O 7 C 229/12  
**A61K 7/06** A 6 1 K 7/06  
**C07C 227/08** C O 7 C 227/08  
**D06M 13/463** D O 6 M 13/463  
**// C 1 1 D 1/62** C 1 1 D 1/62

請求項の数 5 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願平7-36726	(73) 特許権者	000000918
(22) 出願日	平成7年2月24日(1995.2.24)		花王株式会社
(65) 公開番号	特開平8-231478		東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1
(43) 公開日	平成8年9月10日(1996.9.10)		〇号
審査請求日	平成13年7月25日(2001.7.25)	(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
		(72) 発明者	立澤 修
			和歌山県和歌山市西浜1450

最終頁に続く

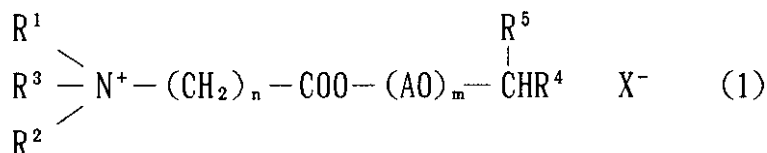
(54) 【発明の名称】 新規な第4級アンモニウム塩及びその製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(1) で表される新規な第4級アンモニウム塩。

【化1】



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は同一又は異なって炭素数1~4のアルキル基又はヒドロキシアルキル基、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は同一又は異なって水酸基で置換されていてもよい炭素数7~35の直鎖又は分岐のアルキル基又はアルケニル基、Aは炭素数2~3の直鎖又は分岐のアルキレン基、Xは陰イオン基、nは1~6の整数、mはアルキレンオキサイドの平均付加モル数を示す0~20の数である。)

【請求項2】

一般式(1)において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>がメチル基、エチル基又はヒドロキシエチル基、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>が炭素数11~17の直鎖アルキル基、Aが

## 【化2】



X がハロゲン原子、サルフェート、炭素数 1 ~ 4 の水酸基で置換されていてもよいカルボキシレート又は炭素数 1 ~ 4 のアルキルサルフェート、n が 1 ~ 3、m が 0 ~ 10 である請求項 1 記載の第 4 級アンモニウム塩。

10

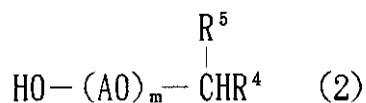
## 【請求項 3】

一般式 (1) において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> 及び R<sup>3</sup> がメチル基、R<sup>4</sup> 及び R<sup>5</sup> がペンタデシル基、ヘプタデシル基又はこれらの混合基、A がエチレン基、X が Cl 又は CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>、n が 1、m が 0 である請求項 1 記載の第 4 級アンモニウム塩。

## 【請求項 4】

一般式 (2)

## 【化 3】



20

(式中、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、A 及び m は前記と同じ意味を示す。)

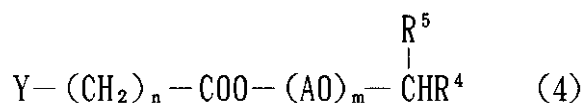
で表されるアルコールと、一般式 (3)



(式中、R<sup>6</sup> は水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、Y はハロゲン原子、n は前記と同じ意味を示す。)

で表される化合物を反応させてエステル化を行い、一般式 (4)

## 【化 4】

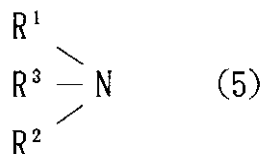


30

(式中、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、A、Y、n 及び m は前記と同じ意味を示す。)

で表されるハロエステルを得、更に、このハロエステルと一般式 (5)

## 【化 5】



40

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> 及び R<sup>3</sup> は前記と同じ意味を示す。)

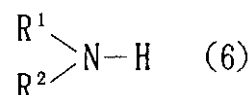
で表される第 3 級アミンとを反応させることを特徴とする請求項 1 記載の第 4 級アンモニウム塩の製造法。

## 【請求項 5】

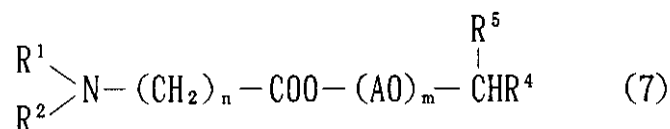
前記一般式 (4) で表されるハロエステルと、一般式 (6)

50

## 【化6】



(式中、 $R^1$  及び  $R^2$  は前記と同じ意味を示す。)  
 で表される第2級アミンとを反応させ、一般式(7)  
 【化7】



(式中、 $R^1$  ,  $R^2$  ,  $R^4$  ,  $R^5$  ,  $A$  ,  $n$  及び  $m$  は前記と同じ意味を示す。)

で表されるアミノエステルを得、さらに一般式(8)



(式中、 $R^3$  及び  $X$  は前記と同じ意味を示す。)

で表される4級化剤を反応させることを特徴とする請求項1記載の第4級アンモニウム塩の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【産業上の利用分野】

本発明は新規な第4級アンモニウム塩及びその製造法に関する、さらに詳しくは、繊維に対して優れた柔軟性を付与し、毛髪に対しては優れた柔軟性と平滑性を付与でき、さらに、生分解性が良好な第4級アンモニウム塩及びその製造法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

現在、繊維用柔軟仕上げ剤又は毛髪処理剤として市販されている商品は殆どがジ(硬化牛脂アルキル)ジメチルアンモニウムクロライドに代表されるような1分子中に2個の長鎖アルキル基を有する第4級アンモニウム塩を含む組成物である。

しかしながら、上記第4級アンモニウム塩は、処理後の残存物が河川等の自然界に放出された場合、殆ど生分解されずに蓄積するといった問題がある。その改良品としてメチルビス〔硬化牛脂アルカノイルオキシエチル〕2-ヒドロキシエチルアンモニウムメチルサルフェートやジメチルビス〔アルカノイルオキシエチル〕アンモニウムクロライド等が上市されているが、これらのものは上記第4級アンモニウム塩と比較して生分解性は改善されているが柔軟性、環境安全性が十分満足のいく基剤とはいえない。

## 【0003】

従って、本発明の目的は、柔軟性に優れかつ生分解性の良い柔軟基剤として適した第4級アンモニウム塩を提供することにある。

## 【0004】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、上記目的に最適な新規な第4級アンモニウム塩を見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、一般式(1) で表される新規な第4級アンモニウム塩、及びその製造法を提供するものである。

## 【0005】

10

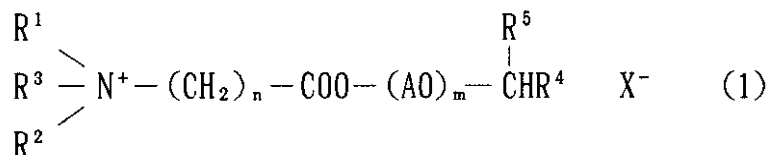
20

30

40

50

## 【化8】



## 【0006】

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  は同一又は異なって炭素数 1 ~ 4 のアルキル基又はヒドロキシアルキル基、 $R^4$  及び  $R^5$  は同一又は異なって水酸基で置換されていてもよい炭素数 7 ~ 35 の直鎖又は分岐のアルキル基又はアルケニル基、A は炭素数 2 ~ 3 の直鎖又は分岐のアルキレン基、X は陰イオン基、n は 1 ~ 6 の整数、m はアルキレンオキサイドの平均付加モル数を示す 0 ~ 20 の数である。)

以下、本発明を詳細に説明する。

## 【0007】

本発明の一般式(1)で表される第4級アンモニウム塩において、 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  はそれぞれ炭素数 1 ~ 4 のアルキル基又はヒドロキシアルキル基を示すが、具体的にはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ヒドロキシエチル基等が挙げられ、好ましくはメチル、エチル、ヒドロキシエチル基、更に好ましくはメチル基である。

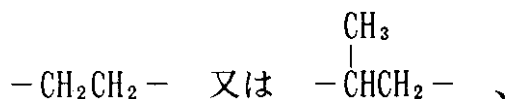
また、 $R^4$  及び  $R^5$  はそれぞれ水酸基で置換されていてもよい炭素数 7 ~ 35 の直鎖又は分岐のアルキル基又はアルケニル基を示すが、具体的にはノニル、ウンデシル、トリデシル、ペンタデシル、ヘプタデシル、ヒドロキシヘプタデシル、ベヘニル等の基が挙げられ、好ましくは炭素数 11 ~ 17 の直鎖アルキル基、更に好ましくはペンタデシル基、ヘプタデシル基又はこれらの混合基である。又、 $R^4$  と  $R^5$  が同一のものが好ましい。

## 【0008】

また、A は炭素数 2 ~ 3 の直鎖又は分岐のアルキレン基を示すが、好ましくは

## 【0009】

## 【化9】



## 【0010】

更に好ましくはエチレン基である。m はアルキレンオキサイドの平均付加モル数を示す 0 ~ 20 の数であるが、好ましくは 0 ~ 10、更に好ましくは 0 である。n は 1 ~ 6 の整数を示すが、好ましくは 1 ~ 3、更に好ましくは 1 である。X は陰イオン基を示すが、好ましくはハロゲン原子、サルフェート、炭素数 1 ~ 4 の水酸基で置換されていてもよいカルボキシレート又は炭素数 1 ~ 4 のアルキルサルフェート、更に好ましくは Cl 又は  $CH_3SO_4$  である。

## 【0011】

一般式(1)で表される第4級アンモニウム塩としては、例えば次のようなものが挙げられる。

## 【0012】

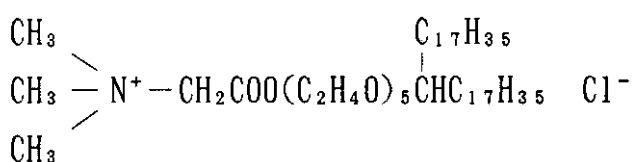
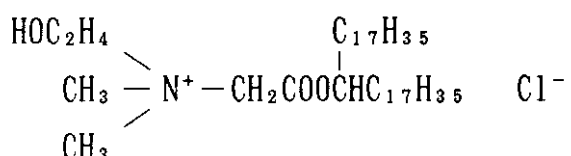
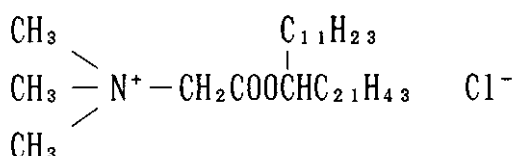
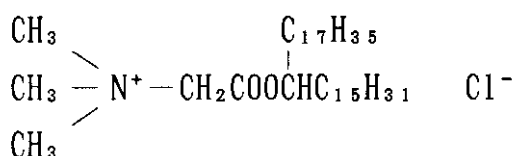
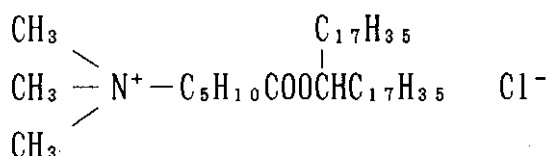
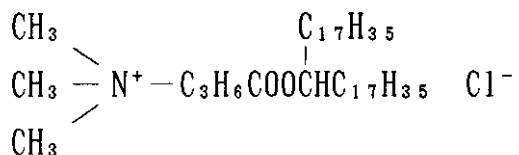
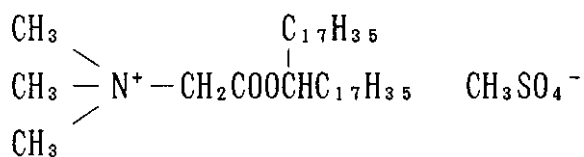
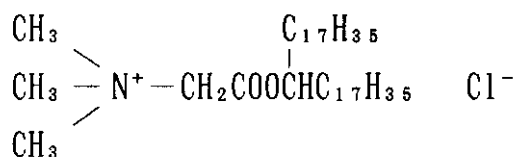
## 【化10】

10

20

30

40



## 【0013】

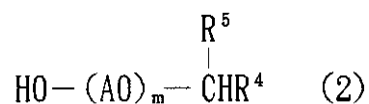
上記の一般式(1) で表される本発明の第4級アンモニウム塩(以下第4級アンモニウム塩(1) と略記する)は、次の製造方法1及び2により製造することができる。

<製造方法1>

一般式(2)

## 【0014】

【化11】



10

20

30

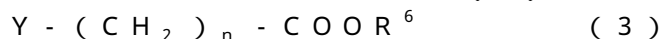
40

50

## 【0015】

(式中、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $A$  及び  $m$  は前記と同じ意味を示す。)

で表されるアルコールと、一般式(3)

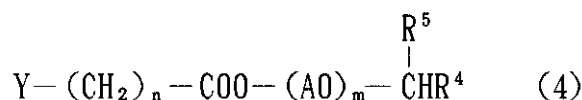


(式中、 $R^6$  は水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、 $Y$  はハロゲン原子、 $n$  は前記と同じ意味を示す。)

で表される化合物を反応させてエステル化を行い、一般式(4)

## 【0016】

## 【化12】



10

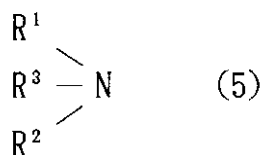
## 【0017】

(式中、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $A$ 、 $Y$ 、 $n$  及び  $m$  は前記と同じ意味を示す。)

で表されるハロエステルを得、更に、このハロエステルと一般式(5)

## 【0018】

## 【化13】



20

## 【0019】

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  は前記と同じ意味を示す。)

で表される第3級アミンとを反応させ、更に必要に応じて塩交換を行い、第4級アンモニウム塩(1)を得る方法。

30

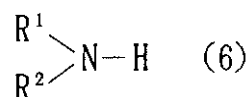
## 【0020】

<製造方法2>

前記一般式(4) で表されるハロエステルと、一般式(6)

## 【0021】

## 【化14】



40

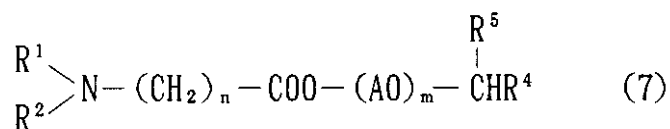
## 【0022】

(式中、 $R^1$  及び  $R^2$  は前記と同じ意味を示す。)

で表される第2級アミンとを反応させ、一般式(7)

## 【0023】

## 【化15】



## 【0024】

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $A$ 、 $n$ 及び $m$ は前記と同じ意味を示す。)

で表されるアミノエステルを得、さらに一般式(8)



(式中、 $R^3$ 及び $X$ は前記と同じ意味を示す。)

で表される4級化剤を反応させ、更に必要に応じて塩交換を行い、第4級アンモニウム塩(1)を得る方法。

## 【0025】

以下、第4級アンモニウム塩(1)の製造方法の詳細を説明する。

製造方法1においては、まず、一般式(2)で表されるアルコールに対し0.9~2.0倍モル、好ましくは1.0~1.5倍モルの一般式(3)で表される化合物を用いて、70~200、好ましくは100~150の温度で、必要であれば触媒を用い1~20時間かけてエステル化を行い一般式(4)で表されるハロエステルを得る。

## 【0026】

ここで用いられる一般式(2)で表されるアルコールとしては18-ペンタトリアコンタノール、16-トリトリアコンタノール、12-トリトリアコンタノール、16-ウントリデカノール、14-ウントリデカノール等や、これらのエチレンオキサイド付加物、プロピレンオキサイド付加物及びこれらの混合物が挙げられる。

## 【0027】

また一般式(3)で表される化合物としてはモノクロロ酢酸、モノクロロ酪酸、モノクロロヘキサン酸及びこれらのメチルエステル、エチルエステル等が挙げられる。エステル化に用いる触媒としてはp-トルエンスルホン酸、硫酸等の酸触媒が挙げられる。

## 【0028】

次に、上記のようにして得られた一般式(4)で表されるハロエステルと、このハロエステルに対し0.9~5.0倍モル、好ましくは0.95~2.0倍モルの一般式(5)で表される第3級アミンとを、30~120、好ましくは40~70の温度で、必要であれば溶媒を用いて0.1~10時間かけて4級化を行い、更に必要に応じて塩交換を行い、第4級アンモニウム塩(1)を得ることができる。

## 【0029】

ここで用いられる一般式(5)で表される第3級アミンとしては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、N-メチルジエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、N,N-ジメチル-2-ヒドロキシプロピルアミン、N,N-ジメチルブチルアミン、N,N-ジエチルメチルアミン、N,N-ジメチルイソプロピルアミン、N-メチルジブチルアミン等が挙げられ、溶媒としてはメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、アセトン等が挙げられる。

## 【0030】

製造方法2においては、まず製造方法1と同様にして得られた一般式(4)で表されるハロエステルと、このハロエステルに対し0.9~5.0倍モル、好ましくは0.95~2.0倍モルの一般式(6)で表される第2級アミンとを、0~900、好ましくは30~700の温度で、必要であれば水溶媒を用いて1~20時間かけてア

10

20

30

40

50

ミノ化反応を行い、一般式(7) で表されるアミノエステルを得る。次いで、この一般式(7) で表されるアミノエステルに対し0.8 ~ 2.0 倍モル、好ましくは0.95 ~ 1.5 倍モルの一般式(8) で表される4級化剤を用いて、70 ~ 120 で0.5 ~ 10時間かけて無溶媒あるいは溶媒中で4級化を行えば反応が終結し、その後、常法に従い後処理を行い、さらに必要ならば、イオン交換樹脂等を用いて塩交換を行えば、必要な対イオンを有する第4級アンモニウム塩(1) を得ることができる。

## 【0031】

ここで用いられる一般式(6) で表される第2級アミンとしては、ジメチルアミン、N-エチルメチルアミン、ジエチルアミン、N-メチルイソプロピルアミン、N-エチルイソプロピルアミン、N-メチルブチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジプロピルアミン、N-エチルブチルアミン、N-メチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチル-2-ヒドロキシプロピルアミン、ジ-(2-ヒドロキシプロピル)アミン等が挙げられ、一般式(8) で表される4級化剤としては、メチルクロライド等の低級アルキルハライド、ジメチル硫酸等のジ低級アルキル硫酸等が挙げられる。4級化反応の溶媒としては水、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、アセトン等が挙げられる。

## 【0032】

本発明の第4級アンモニウム塩(1) は赤外線吸収スペクトル、核磁気共鳴スペクトルでその構造を確認することができる。

本発明の第4級アンモニウム塩(1) は新規な界面活性剤であり、繊維に対して優れた柔軟性を付与でき、生分解性の優れた柔軟基剤として有用である。また毛髪に対しても優れた柔軟性と平滑性を付与でき、毛髪化粧料であるヘアリンス、ヘアトリートメント等にも応用することができる。

## 【0033】

## 【実施例】

以下に実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

## 【0034】

## 実施例1

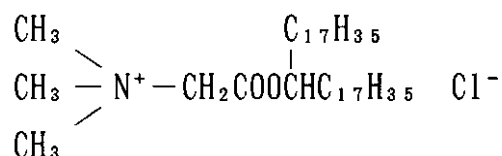
攪拌機、温度計、冷却管の付いた4つ口フラスコに18-ペンタトリアコンタノール 32gとモノクロロ酢酸35gを入れ140まで昇温した。生成する水を留去しながらそのままの温度で5時間反応させた後、水洗により過剰のモノクロロ酢酸を除去し対応するクロロ酢酸エステルを140g得た。

次に、攪拌機、温度計の付いたオートクレーブに上記クロロ酢酸エステル120g、トリメチルアミン17g、イソプロピルアルコール30gを入れ60で4時間反応させた。反応後、アセトンによる晶析を行い、乾燥後、白色粉末の目的物104gを得た。

NMRスペクトル、IRスペクトルから以下の構造を確認した。

## 【0035】

## 【化16】



## 【0036】

## 【化17】

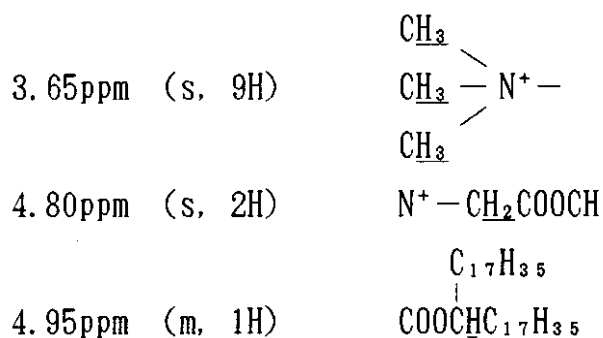
10

20

30

40

・ NMR スペクトル (CDCl<sub>3</sub>, 内部標準TMS)



10

【0037】

・ IR スペクトル (KBr 錠剤)  
1746 cm<sup>-1</sup>、1215 cm<sup>-1</sup>

実施例 2

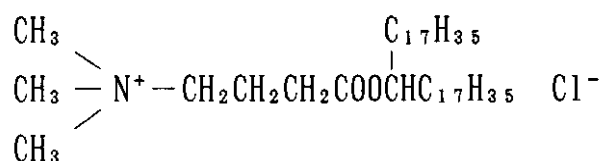
攪拌機、温度計、冷却管の付いた4つ口フラスコに18-ペンタトリアコンタノール 132g とモノクロロ酪酸 46g を入れ 140 まで昇温した。生成する水を留去しながらそのままの温度で7時間反応させた後、水洗により過剰のモノクロロ酪酸を除去し対応するクロロ酪酸エステルを 163g 得た。

20

次に、攪拌機、温度計の付いたオートクレーブに上記クロロ酪酸エステル 120g、トリメチルアミン 16g、イソプロピルアルコール 30g を入れ 60 で4時間反応させた。反応後、アセトンによる晶析を行い、乾燥後、白色粉末の目的物 100g を得た。NMR スペクトル、IR スペクトルから以下の構造を確認した。

【0038】

【化18】



30

【0039】

【化19】

・ NMR スペクトル (CDCl<sub>3</sub>, 内部標準TMS)

2.15ppm (m, 2H)	N <sup>+</sup> -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COO-
2.63ppm (t, 2H)	N <sup>+</sup> -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COO-
3.58ppm (s, 9H)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$
3.70ppm (m, 2H)	N <sup>+</sup> -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COO-
5.02ppm (m, 1H)	$\begin{array}{c} \text{C}_{17}\text{H}_{35} \\   \\ \text{COOCH} \end{array} \text{C}_{17}\text{H}_{35}$

10

【0040】

・ IR スペクトル (KBr 錠剤)  
1743 cm<sup>-1</sup>、1209 cm<sup>-1</sup>

実施例 3

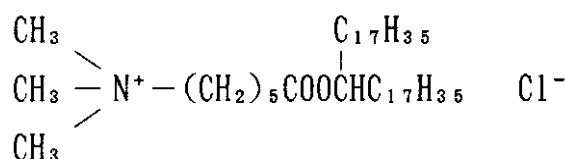
攪拌機、温度計、冷却管の付いた4つ口フラスコに18-ペントリアコンタノール 132gとモノクロロヘキサン酸43gを入れ140℃まで昇温した。生成する水を留去しながらそのままの温度で8時間反応させ対応するクロロヘキサン酸エステルを170g得た。

次に、攪拌機、温度計の付いたオートクレーブに上記クロロヘキサン酸エステル120g、トリメチルアミン14g、エタノール500gを入れ80℃で6時間反応させた。反応後、アセトンによる晶析を行い、乾燥後、白色粉末の目的物106gを得た。

NMRスペクトル、IRスペクトルから以下の構造を確認した。

【0041】

【化20】



30

【0042】

【化21】

・ NMR スペクトル (CDCl<sub>3</sub>, 内部標準TMS)

2.48ppm (t, 2H)	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COO-
3.52ppm (s, 9H)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$
3.68ppm (m, 2H)	N <sup>+</sup> -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -
5.03ppm (m, 1H)	$\begin{array}{c} \text{C}_{17}\text{H}_{35} \\   \\ \text{COOCH} \end{array} \text{C}_{17}\text{H}_{35}$

10

【0043】

・ IR スペクトル (KBr 錠剤)  
1756 cm<sup>-1</sup>、1223 cm<sup>-1</sup>

実施例 4

攪拌機、温度計、冷却管の付いた4つ口フラスコに、実施例1と同様の方法で得たクロロ酢酸エステル 140 g、50%ジメチルアミン水溶液 52 g、イオン交換水 100 g を入れ60 まで昇温した。そのままの温度で9時間攪拌した後、水洗により過剰のジメチルアミンを除去し対応するアミノエステルを 135 g 得た。

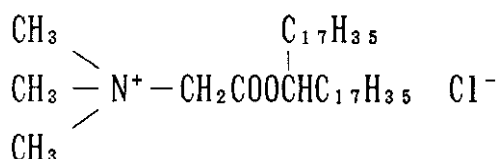
20

次に、攪拌機、温度計の付いたオートクレーブに上記アミノエステル 130 g、メチルクロライド 15 g、アセトン 35 g を入れ、90 で6時間反応させた。反応後、アセトンによる晶析を行い、乾燥後、白色粉末の目的物 115 g を得た。

NMR スペクトル、IR スペクトルから実施例1で合成したものと同一構造の以下の構造を確認した。

【0044】

【化22】



30

【0045】

実施例 5

攪拌機、温度計、冷却管の付いた4つ口フラスコに、18-ペンタトリアコンタノールのエチレンオキサイド5モル付加物(水酸基価75(KOHmg/g)) 187 gとモノクロロ酢酸 36 g を入れ 140 まで昇温した。生成する水を留去しながらそのままの温度で7時間反応させた後、水洗により過剰のモノクロロ酢酸を除去し対応するクロロ酢酸エステルを 206 g 得た。

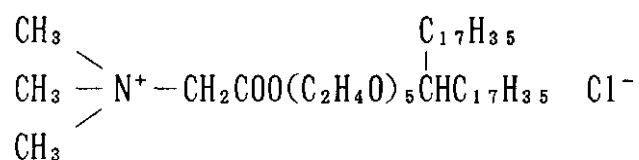
40

次に、攪拌機、温度計の付いたオートクレーブに上記クロロ酢酸エステル 150 g、トリメチルアミン 14 g、エタノール 40 g を入れ60 で4時間反応させた。反応後、アセトンによる晶析を行い、乾燥後、淡黄色ゲル状の目的物 150 g を得た。

NMR スペクトル、IR スペクトルから以下の構造を確認した。

【0046】

【化23】



【 0 0 4 7 】

【 化 2 4 】

・ NMR スペクトル (CDCl<sub>3</sub>, 内部標準TMS)

10

3.53ppm	(m, 1H)	COO-(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>5</sub> <u>CH</u> -
3.65ppm	(s, 29H)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 、COO(C <sub>2</sub> <u>H</u> <sub>4</sub> O) <sub>5</sub> CH-
4.93ppm	(s, 2H)	N <sup>+</sup> -CH <sub>2</sub> COO

20

【 0 0 4 8 】

・ IR スペクトル (KBr 錠剤)

1748 cm<sup>-1</sup>、1212 cm<sup>-1</sup>

---

フロントページの続き

- (72)発明者 坂口 明  
和歌山県那賀郡貴志川町丸栖5 5 1
- (72)発明者 加藤 徹  
和歌山県和歌山市西浜1 4 5 0
- (72)発明者 外谷 孝四郎  
和歌山県那賀郡岩出町中黒4 4 6 - 2 6

審査官 前田 憲彦

- (56)参考文献 国際公開第9 3 / 0 2 5 6 4 8 (WO, A 1 )  
特開平0 2 - 0 1 1 5 4 5 (JP, A )  
特開昭6 3 - 0 0 6 1 6 8 (JP, A )  
特開昭5 8 - 0 6 2 1 4 2 (JP, A )  
特開昭6 3 - 0 2 3 8 4 6 (JP, A )  
特開昭5 6 - 0 1 8 9 4 6 (JP, A )

- (58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)
- C07C229/00
  - A61K 7/00
  - C07C227/00
  - D06M 13/00
  - C11D 1/00
  - CA(STN)
  - REGISTRY(STN)