

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3820007号
(P3820007)

(45) 発行日 平成18年9月13日(2006.9.13)

(24) 登録日 平成18年6月23日(2006.6.23)

(51) Int. Cl. F I
DO6M 13/467 (2006.01) DO6M 13/467
DO6M 15/59 (2006.01) DO6M 15/59

請求項の数 2 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平9-257524	(73) 特許権者	000188951
(22) 出願日	平成9年9月5日(1997.9.5)		松本油脂製薬株式会社
(65) 公開番号	特開平11-81137		大阪府八尾市渋川町2丁目1番3号
(43) 公開日	平成11年3月26日(1999.3.26)	(74) 代理人	100094145
審査請求日	平成16年8月31日(2004.8.31)		弁理士 小野 由己男
		(74) 代理人	100117422
			弁理士 堀川 かおり
		(72) 発明者	藤本 克也
			大阪府八尾市渋川町2丁目1番3号 松本
			油脂製薬株式会社内
		(72) 発明者	前田 英之
			大阪府八尾市渋川町2丁目1番3号 松本
			油脂製薬株式会社内

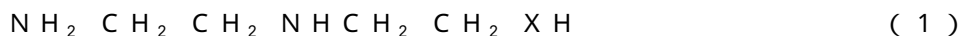
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 繊維用柔軟仕上げ剤

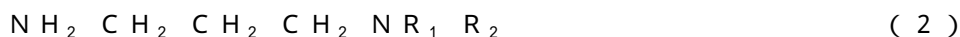
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

天然動植物油脂またはそれらの硬化油(成分a)に対して、化学式(1)及び/又は(2)で示されるアミン類(成分b)を、実質的にイミダゾリンの生成を20重量%以下に抑えた反応条件で反応させた後、アמיד反応生成物を無機酸もしくは有機酸で中和した中和物、又は、該アמיד化反応生成物をハロゲン化低級アルキルもしくは低級ジアルキル硫酸等で4級化反応させて得られる4級化物を50重量%以上含み、かつ未反応物及び副生するグリセリンを含有することを特徴とする柔軟仕上げ剤組成物。



[Xは、NH, OまたはN(CH₂CH₂)_nNHのいずれか、但しn=1以上の整数] 10



(R₁、R₂は炭素数1~3の低級アルキル基で同一であっても異なってもよい)

【請求項2】

成分aと成分bのモル比が成分a/成分b=1/3~2/3である請求項1記載の柔軟仕上げ剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、天然繊維及び合成繊維に有用な柔軟仕上げ剤及びその製造方法に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【 従来 の 技術 】

代表的な脂肪酸アמיד系繊維用柔軟剤の製造方法は、天然動植物油脂またはその不飽和結合に水素を反応させた硬化油または水添動植物油脂から分離した未精製脂肪酸、またはその未精製脂肪酸を精製し炭素数分布の範囲を限定した精製脂肪酸、及び、メチル、エチル等の低級アルキルエステルとしたものを請求項 1 記載のアミン類と反応させ、高い温度及び減圧の条件下で生成する水または低級アルコールを反応系外に除去してアמיד反応を進行させて得られる反応生成物に無機酸もしくは有機酸を加えて中和した中和物、又は、該アמיד化反応生成物にハロゲン化低級アルキルもしくは低級ジアルキル硫酸等で 4 級化反応して得られる 4 級化物を繊維用柔軟仕上げ剤組成物の主成分としていた。

10

【 0 0 0 3 】

【 発明 が 解決 し よ う と す る 課 題 】

本発明は、各種繊維製品に対して優れた柔軟性と好ましい触感と吸水吸汗性を付与することのできる柔軟剤を提供すると共に、天然動植物油脂から脂肪酸を分離する際に使用される工業化学薬品の影響を可能な限り受けていない、又、天然動植物油脂から脂肪酸を分離する際に使用されるエネルギーの低減とアמיד化反応時のエネルギーの低減を計れる製造方法を提供することを目的としてなされたものである。

更に本発明は、反応時に副生するグリセリン及び未反応物を除去しないことにより、それらが各種繊維製品に対して付与する好ましい触感と吸水吸汗性を特徴とし、その特徴を最大限に発揮させるために、実質的にイミダゾリンの生成を 20 重量% 以下に抑えた反応条件で反応させることで繊維用柔軟仕上げ剤として優れたものを提供することを目的としてなされたものである。

20

【 0 0 0 4 】

【 課 題 を 解 決 す る た め の 手 段 】

そこで本発明者らは上記目的を解決せんと鋭意研究した結果、天然動植物油脂またはそれらの硬化油に対して、下記化学式 (1) のアミン類をある条件下で直接反応させることにより、従来 の 技術 では生成する水または低級アルコールを反応系外に除去する必要のないことによるエネルギーの低減と、天然動植物油脂から脂肪酸を分離する際に使用される工業化学薬品の影響を可能な限り受けていない、更に、天然動植物油脂とアמיד化反応により生成したグリセリン及び未反応物を含むことにより各種繊維製品に対して優れた柔軟性と好ましい触感と吸水吸汗性を付与することのできる柔軟剤とその製造方法を完成するに至った。

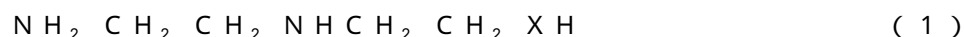
30

更に本発明では、化学式 (2) のアミンには各種繊維製品に対して優れた柔軟性と好ましい触感に加えて帯電防止性を付与する効果を確認し、繊維用柔軟剤が使用される目的により、化学式 (1) のアミン類と混合使用または単独使用で目的が達成できることを確認して、柔軟剤とその製造方法を完成するに至った。

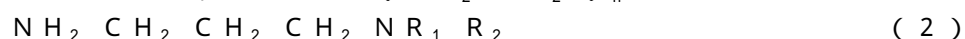
【 0 0 0 5 】

すなわち本発明は、天然動植物油脂またはそれらの硬化油 (成分 a) に対して、化学式 (1) 及び / 又は (2) で示されるアミン類 (成分 b) を、実質的にイミダゾリンの生成を 20 重量% 以下に抑えた反応条件で反応させた後、アמיד反応生成物を無機酸もしくは有機酸で中和した中和物、又は、該アמיד化反応生成物をハロゲン化低級アルキルもしくは低級ジアルキル硫酸等で 4 級化反応させて得られる 4 級化物を 50 重量% 以上含み、かつ未反応物及び副生するグリセリンを含有することを特徴とする柔軟仕上げ剤組成物である。

40



(X は、NH, O または $\text{N}(\text{CH}_2 \text{CH}_2)_n$ NH のいずれか、但し $n = 1$ 以上の整数)



(R_1 、 R_2 は炭素数 1 ~ 3 の低級アルキル基で同一であっても異なってもよい)

【 0 0 0 6 】

本発明に使用する成分 a の天然動植物油脂またはそれらの硬化油には、牛脂、豚脂、魚油

50

、大豆油、菜種油、ひまし油、オリーブ油、ゴマ油、サフラワー油、トウモロコシ油、パーム油、パーム核油、ヤシ油等の天然動植物油脂またはその硬化油及び水添動植物油脂が挙げられ、単一油脂でもまた2種類以上の油脂を混合使用してもよい。

【0007】

更に、成分bのアミン類には上記化学式(1)、(2)で示されるアミン類を単一でもまた2種類以上混合使用してもよい。

【0008】

本発明の製造において、成分aと成分bとの反応はアマイド化反応であり、これらのモル比率は任意に選べるが、良好な触感を得るにはモル比が(成分a)/(成分b) = 1/3 ~ 2/3であるのが好ましい。反応は、空気雰囲気下で行っても良いが、窒素等不活性ガス雰囲気下で行うのが好ましく、100 ~ 200、特に130 ~ 170の温度にて行うのが好ましい。温度が低いと反応が実質上進行せず、高いと着色が激しく副反応が生じる。反応時間は反応温度等によって異なるが通常2 ~ 3時間が好ましく、これらの反応温度、反応時間を選択することにより、イミダゾリンの生成を20重量%以下に抑えることができる。

10

また本反応にはアルカリ性物質又は酸性物質を共存させても良い。

【0009】

この反応での反応生成物を無機酸もしくは有機酸で中和するか、あるいは4級化剤で4級化することにより、柔軟仕上げ剤の主成分として用いることができる。

中和に用いる酸としては、塩酸、リン酸、硫酸、硝酸等の無機酸や、酢酸、乳酸、グリコール酸、クエン酸、マレイン酸等の炭素数6以下の有機酸が挙げられるが、好ましくは塩酸、リン酸、グリコール酸である。また4級化剤としては、塩化メチル、臭化メチル、塩化ベンジル、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、エピクロロヒドリン等が挙げられ、好ましくは塩化メチル、塩化ベンジル、ジメチル硫酸である。

20

【0010】

【発明の効果】

本発明は、各種繊維製品に対して優れた柔軟性と好ましい触感を付与することのできる柔軟剤を提供するとともに、従来の脂肪酸やその低級アルキルエステルの代わりとして、未精製の天然動植物油脂(又はその水添動植物油脂)を用いることができるため、天然動植物油脂から脂肪酸を分離する際に使用される工業化学薬品の影響を可能な限りなくすことができ、又、天然動植物油脂から脂肪酸を分離する際に使用されるエネルギーの低減とアマイド反応時のエネルギーの低減を計ることができる。

30

更に、天然動植物油脂とアマイド化反応により生成したグリセリン及び未反応物を含むこと及びイミダゾリンの生成を20重量%以下に抑えることにより各種繊維製品に対して優れた柔軟性と好ましい触感と吸水吸汗性を付与することができる。

また、アマイド化反応に使用するアミン類に柔軟性や好ましい触感とともに帯電防止性が付与できる。

【0011】

【実施例】

以下、本発明の実施例を示し、本発明をさら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。また成分aと成分bのアマイド反応、中和または4級化反応の反応例も以下に示す。

40

【0012】

実施例1

温度計、還流冷却機及び攪拌機を備えた容量1リットルの反応容器に牛脂574g、ジエチレントリアミン103gを仕込んだ。攪拌しながら昇温し、130 ~ 170で2時間反応を行った後、80 ~ 90で37%塩酸100gを加え、さらに2時間反応を行い、黄色の反応生成物を得た。

実施例2, 3

表1に示す成分aと酸に変更する以外、実施例1と同様にして反応生成物を得た。

50

【 0 0 1 3 】

実施例 4

温度計、還流冷却機及び攪拌機を備えた容量 1 リットルの反応容器に牛脂 5 7 4 g、ジエチレントリアミン 1 0 3 g を仕込んだ。攪拌しながら昇温し、1 3 0 ~ 1 7 0 で 2 時間反応を行った後 1 0 0 ~ 1 2 0 で塩化ベンジル 1 2 6 . 4 g を加え、さらに 2 時間反応を行い、黄褐色の反応生成物を得た。

実施例 5 , 6

表 1 に示す成分 a と 4 級化剤に変更する以外、実施例 4 と同様にして反応生成物を得た。

【 0 0 1 4 】

実施例 7

温度計、還流冷却機及び攪拌機を備えた容量 1 リットルの反応容器に牛脂硬化油 4 5 9 . 2 g 及びアミノエチルエタノールアミン 1 6 6 . 4 g を仕込んだ。攪拌しながら昇温し、1 3 0 ~ 1 7 0 で 2 時間反応を行った後、1 0 0 ~ 1 2 0 でジメチル硫酸 2 0 1 . 6 g を加え、さらに 2 時間反応を行い、黄褐色の反応生成物を得た。

実施例 8

表 1 に示す成分 a , b と酸に変更する以外、実施例 1 と同様にして反応生成物を得た。

実施例 9 , 1 0

表 1 に示す成分 a , b と 4 級化剤に変更する以外、実施例 7 と同様にして反応生成物を得た。

【 0 0 1 5 】

【表 1】

10

20

実施例	成分 a	成分 b	酸又は 4 級化剤	その他の成分
1	牛脂 (5.6)	DETA (1.0)	37%塩酸 (1.0)	ポリオキシエチレン(20EH)ラウリルエーテル(4.0)
2	牛脂硬化油 (5.6)	DETA (1.0)	76%グリコール 酸 (1.0)	ポリオキシエチレン(20EH)ラウリルエーテル(4.0)
3	ヤシ油 (4.2)	DETA (1.0)	60%リン酸 (1.6)	ポリオキシエチレン(20EH)ラウリルエーテル(4.0)
4	牛脂 (5.6)	DETA (1.0)	塩化メチル (0.5)	ポリオキシエチレン(20EH)ラウリルエーテル(3.8) イソプロピルエーテル(0.2)
5	牛脂硬化油 (5.6)	DETA (1.0)	塩化ベンジル (1.2)	ポリオキシエチレン(20EH)ラウリルエーテル(4.0)
6	菜種硬化油 (5.8)	DETA (1.0)	塩化メチル (0.5)	ポリオキシエチレン(20EH)ラウリルエーテル(3.8) イソプロピルエーテル(0.2)
7	牛脂硬化油 (5.5)	AEEA (2.0)	塩化ベンジル (2.4)	ポリオキシエチレン(20EH)ラウリルエーテル(3.0) ポリオキシエチレン(30EH)ステアラルアミノエーテル(1.0)
8	牛脂硬化油 (5.6)	DMAPA (2.0)	76%グリコール 酸 (2.0)	ポリオキシエチレン(20EH)ラウリルエーテル(4.0)
9	牛脂 (5.6)	DETA(0.8) DMAPA (0.4)	塩化メチル (0.8)	ポリオキシエチレン(20EH)ラウリルエーテル(3.0) ポリオキシエチレン(30EH)ステアラルアミノエーテル(1.0)
10	牛脂硬化油(2.8) 牛脂 (2.8)	DETA(0.8) DMAPA (0.4)	塩化メチル (0.8)	ポリオキシエチレン(20EH)ラウリルエーテル(3.0) ポリオキシエチレン(30EH)ステアラルアミノエーテル(1.0)

【 0 0 1 6 】

比較例 1

温度計、還流冷却機及び攪拌機を備えた容量 1 リットルの反応容器にステアリン酸 5 6 9 g、及びジエチレントリアミン 1 0 3 g を仕込んだ。攪拌しながら昇温し、1 7 0 ~ 1 9 0 で 3 時間反応を行った後、8 0 ~ 9 0 で 3 7 % 塩酸 1 0 0 g を加え、さらに 2 時間

反応を行い、黄色の反応生成物を得た。

比較例 2

ステアリン酸を牛脂脂肪酸に変更する以外、比較例 1 と同様にして反応生成物を得た。

【 0 0 1 7 】

比較例 3

温度計、還流冷却機及び攪拌機を備えた容量 1 リットルの反応容器にステアリン酸 5 6 9 g 及びジエチレントリアミン 1 0 3 g を仕込んだ。攪拌しながら昇温し、1 7 0 ~ 1 9 0 で 3 時間反応を行った後 1 0 0 ~ 1 2 0 で塩化メチル 5 0 . 4 g を加え、さらに 2 時間反応を行い、黄褐色の反応生成物を得た。

比較例 4 ~ 1 0

表 2 に示す脂肪酸、アミン類、4 級化剤その他の成分に変更する以外、比較例 3 と同様にして反応生成物を得た。

【 0 0 1 8 】

【表 2】

比較例	脂肪酸	アミン類	酸又は4級化剤	その他の成分
1	ステアリン酸 (5.5)	DETA (1.0)	37%塩酸 (1.0)	ポリオキシエチレン(20EHL)ラウリルエーテル(4.0)
2	牛脂肪酸 (5.6)	DETA (1.0)	37%塩酸 (1.0)	ポリオキシエチレン(20EHL)ラウリルエーテル(4.0)
3	ステアリン酸 (5.5)	DETA (1.0)	塩化メチル (0.5)	ポリオキシエチレン(20EHL)ラウリルエーテル(3.8) イソプロピルエーテル(0.2)
4	ステアリン酸メチル (5.8)	AEEA (1.0)	塩化メチル (0.5)	ポリオキシエチレン(20EHL)ラウリルエーテル(3.8) イソプロピルエーテル(0.2)
5	ステアリン酸メチル (5.8)	DETA(0.8) DMAPA(0.4)	塩化メチル (0.8)	ポリオキシエチレン(20EHL)ラウリルエーテル(3.8) グリセリン(0.2)
6	オレイン酸 (5.5)	DETA (1.0)	塩化メチル (0.5)	ポリオキシエチレン(20EHL)ラウリルエーテル(3.8) イソプロピルエーテル(0.2)
7	ベヘン酸 (6.6)	DETA (1.0)	塩化メチル (0.5)	ポリオキシエチレン(20EHL)ラウリルエーテル(3.8) イソプロピルエーテル(0.2)
8	パルチミン酸 (5.0)	DETA (1.0)	塩化ベンジル (1.2)	ポリオキシエチレン(20EHL)ラウリルエーテル(3.8) イソプロピルエーテル(0.2)
9	牛脂肪酸 (5.6)	DETA (1.0)	塩化ベンジル (1.2)	ポリオキシエチレン(20EHL)ラウリルエーテル(3.8) イソプロピルエーテル(0.2)
10	牛脂肪酸 (5.6)	AEEA (2.0)	塩化ベンジル (2.4)	ポリオキシエチレン(20EHL)ラウリルエーテル(3.8) イソプロピルエーテル(0.2)

【0019】

柔軟仕上げ剤組成物の作成

上にあげた合成例で挙げた製造方法を用いて表1、表2に示す処方液体柔軟仕上げ剤組成物を調整した。得られた液体柔軟仕上げ剤組成物について、それぞれの柔軟性、吸水性及び帯電防止性を下記の方法で測定し、結果を表3に示した。

なお、表中の(数字)は重量基準%であり、いずれの場合も任意成分以外の残部を水とし

、組成物中のpHはHCl水溶液にて3.0に調整した。(AEA = アミノエチルエタノールアミン、DETA = ジエチレントリアミン、DMAPA = ジメチルアミノプロピルアミン)

【0020】

各例の評価は下記の方法で行った。

(1) 柔軟処理方法

綿メリヤス、アクリルジャージを上記で調整した液体柔軟仕上げ剤組成物を布の重量の2%投入し、40℃、浴比1:15で15分間処理した後、90℃で60分間乾燥後、20℃、65%RHの高温恒湿室にて24時間放置した。これらの布について柔軟性、吸水性の評価を行った。また帯電防止性評価用のアクリルジャージは20℃、55%RHの高温恒湿室にて72時間放置し、評価を行った。

10

(2) 柔軟性の評価

柔軟性の評価は比較例1の柔軟仕上げ剤で処理した布を対照にして一対比較を行った。評価は次のように表す。

- +2: 対照より柔らかく感じる
- +1: 対照よりやや柔らかく感じる
- 0: 対照と柔らかさが同等
- 1: 対照の方がやや柔らかく感じる
- 2: 対照の方が柔らかく感じる

(3) 吸水性の評価

20

柔軟処理した綿メリヤスを金属製リングに取り付け、水道水1mlを15~25滴分割できるピュレットを用い、ピュレットの先端が試料片の表面から1cmの高さになるようにして水滴を1滴ずつ滴下させ、水滴が吸収されるまでの時間(秒)を測定した。吸収時間が小さいほど、吸水性が良好なことを意味する(JIS, 滴下法に相当)。

(4) 帯電防止性の評価

ロータリースタチックネオストメーターを用い、ドライブ電圧10kV、ドライブ高さ15mmで柔軟処理したアクリルジャージを帯電させ、電圧除去後の半減期(秒)を測定した。半減期が短いほど、帯電防止性が良好なことを意味する。

【0021】

評価の結果を表3に示す。表3より、本発明の柔軟仕上げ剤組成物は、優れた柔軟性を付与することができ、吸水性および帯電防止性を示すことが判る。

30

【0022】

【表3】

評価項目	綿		アクリル	
	柔軟性	吸水性 (秒)	柔軟性	帯電防止性 (秒)
実施例 1	+ 2	1	+ 1	3. 5
2	+ 2	2 4	+ 1	1 5. 0
3	+ 1	< 1	0	2. 0
4	+ 1	1 1	+ 2	9. 5
5	+ 1	1 0 2	+ 2	2 2. 5
6	+ 1	1 1 8	+ 2	2 2. 0
7	+ 2	3 7	0	1 7. 5
8	0	2 3	+ 1	1 6. 0
9	+ 1	7	+ 2	7. 5
10	+ 2	1 3	+ 2	1 0. 0
比較例 1	基準	1 3 0	基準	> 3 0. 0
2	- 1	1 2 1	- 1	> 3 0. 0
3	+ 1	> 1 8 0	+ 1	> 3 0. 0
4	- 1	6 2	0	2 9. 0
5	- 2	1 6 4	+ 1	2 6. 5
6	0	1 2 7	- 1	> 3 0. 0
7	0	> 1 8 0	+ 1	> 3 0. 0
8	- 2	> 1 8 0	- 2	> 3 0. 0
9	0	1 4 5	+ 1	> 3 0. 0
10	- 1	5 6	- 1	2 7. 0

10

20

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 本庄 章

大阪府八尾市渋川町2丁目1番3号 松本油脂製薬株式会社内

審査官 阪 さき 裕美

(56)参考文献 特表平4 - 5 0 0 6 8 6 (J P , A)

特表2 0 0 0 - 5 0 5 1 5 5 (J P , A)

特表平5 - 5 0 8 4 0 2 (J P , A)

特開平4 - 1 5 0 9 3 5 (J P , A)

特開平6 - 1 0 1 1 7 3 (J P , A)

英国特許出願公開第 1 0 8 4 9 8 1 (G B , A)

米国特許第 5 5 8 8 5 4 (U S , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

D06M 13/00 ~ 15/72

C07C 1/00 ~ 409/44

C11D 1/00 ~ 19/00