

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6517187号
(P6517187)

(45) 発行日 令和1年5月22日 (2019.5.22)

(24) 登録日 平成31年4月26日 (2019.4.26)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 217/08	(2006.01)	C O 7 C 217/08
C O 7 C 213/02	(2006.01)	C O 7 C 213/02
C 1 1 D 1/44	(2006.01)	C 1 1 D 1/44
C O 9 J 175/04	(2006.01)	C O 9 J 175/04
C O 9 J 175/02	(2006.01)	C O 9 J 175/02

請求項の数 22 (全 40 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-504667 (P2016-504667)
(86) (22) 出願日	平成26年3月27日 (2014.3.27)
(65) 公表番号	特表2016-516088 (P2016-516088A)
(43) 公表日	平成28年6月2日 (2016.6.2)
(86) 国際出願番号	PCT/EP2014/056118
(87) 国際公開番号	W02014/154783
(87) 国際公開日	平成26年10月2日 (2014.10.2)
審査請求日	平成29年3月27日 (2017.3.27)
(31) 優先権主張番号	13161517.1
(32) 優先日	平成25年3月28日 (2013.3.28)
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者	508020155
	ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
	BASF SE
	ドイツ連邦共和国 67056 ルートヴィヒスハーフェン・アム・ライン カール-ボッシュ-シュトラッセ 38
	Carl-Bosch-Strasse
	38, 67056 Ludwigshafen am Rhein, Germany
(74) 代理人	100100354
	弁理士 江藤 聡明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 1, 3-ジアルコールに基づくポリエーテルアミン

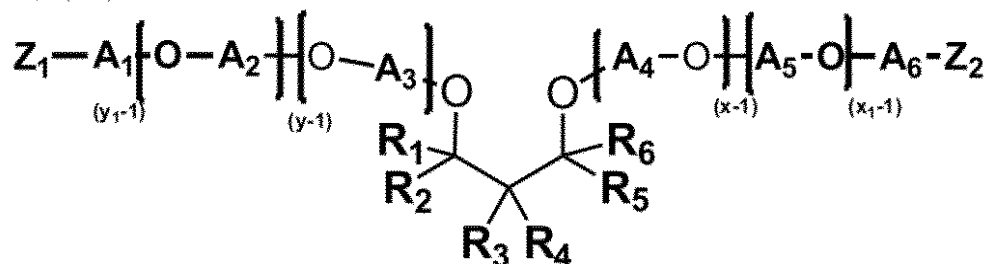
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エーテルアミン混合物が、下記の式 (I) で表されるポリエーテルアミン及び式 (I I) で表されるポリエーテルアミン：

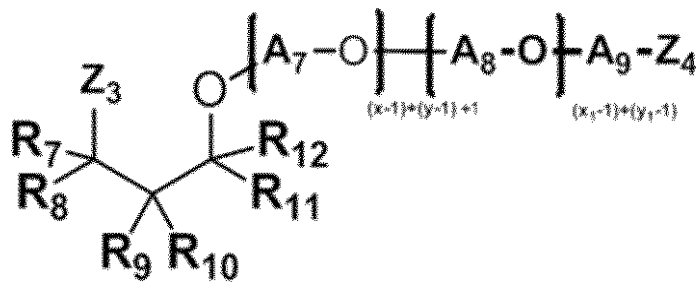
【化 1】

式 (I)



【化 2】

式 (I I)



10

[但し、

$R_1 \sim R_{12}$ は、独立して、H、アルキル、シクロアルキル、アリール、アルキルアリール又はアリールアルキルから選択され、且つ $R_1 \sim R_6$ の少なくとも 1 個及び $R_7 \sim R_{12}$ の少なくとも 1 個は、H と異なる基であり、

$A_1 \sim A_9$ は、独立して、炭素原子数 2 ～ 18 個の直鎖又は分岐のアルキレンから選択され、

$Z_1 \sim Z_4$ は、独立して、OH、 NH_2 、 NHR' 又は $NR'R''$ から選択され、且つ $Z_1 \sim Z_2$ の少なくとも 1 個及び $Z_3 \sim Z_4$ の少なくとも 1 個は、 NH_2 、 NHR' 又は $NR'R''$ であり、 R' 及び R'' は、独立して、炭素原子数 2 ～ 6 個のアルキレンから選択され、

20

$x + y$ の合計が 2 ～ 200 の範囲にあり、且つ $x \geq 1$ 、 $y \geq 1$ であり；

$x_1 + y_1$ の合計が 2 ～ 200 の範囲にあり、且つ $x_1 \geq 1$ 、 $y_1 \geq 1$ である。]

を、当該エーテルアミン混合物に対して、少なくとも 90 質量% 含むエーテルアミン混合物であって、

式 (I) のポリエーテルアミンにおいて、 $x + y$ の合計が 3 ～ 20 の範囲にあり、及び式 (I I) のポリエーテルアミンにおいて、 $x + y$ の合計が 3 ～ 20 の範囲にあることを特徴とするエーテルアミン混合物。

【請求項 2】

エーテルアミン混合物が、当該エーテルアミン混合物に対して少なくとも 95 質量% の式 (I) 及び (I I) のアミンを含む請求項 1 に記載のエーテルアミン混合物。

30

【請求項 3】

式 (I) 又は (I I) の前記ポリエーテルアミンにおいて、アミノ化度が、60 ～ 100 % の範囲にある請求項 1 又は 2 に記載のエーテルアミン混合物。

【請求項 4】

式 (I) 又は (I I) の前記ポリエーテルアミンにおいて、 $A_1 \sim A_9$ は、独立して、エチレン、プロピレン又はブチレンから選択される請求項 1 又は 2 に記載のエーテルアミン混合物。

【請求項 5】

式 (I) 又は (I I) の前記ポリエーテルアミンにおいて、 $A_1 \sim A_9$ のそれぞれがプロピレンである請求項 1 又は 2 に記載のエーテルアミン混合物。

40

【請求項 6】

式 (I) 又は (I I) の前記ポリエーテルアミンにおいて、 R_1 、 R_2 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_{11} 及び R_{12} は H であり、 R_3 、 R_4 、 R_9 及び R_{10} は独立して $C_{1 \sim 16}$ アルキル又はアリールから選択される請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のエーテルアミン混合物。

【請求項 7】

式 (I) 又は (I I) の前記ポリエーテルアミンにおいて、 R_1 、 R_2 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_{11} 及び R_{12} は H であり、 R_3 、 R_4 、 R_9 及び R_{10} は独立してブチル基、エチル基、メチル基、プロピル基又はフェニル基から選択される請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のエーテルアミン混合物。

50

【請求項 8】

式 (I) 又は (II) の前記ポリエーテルアミンにおいて、 R_3 及び R_9 がそれぞれエチル基であり、 R_1 、 R_2 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_{11} 及び R_{12} がそれぞれ H であり、 R_4 及び R_{10} がそれぞれブチル基である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のエーテルアミン混合物。

【請求項 9】

式 (I) 又は (II) の前記ポリエーテルアミンが約 290 ~ 約 1000 g / モルの重量平均分子量を有する請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のエーテルアミン混合物。

【請求項 10】

式 (I) 又は (II) の前記ポリエーテルアミンが酸と反応する請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のエーテルアミン混合物。

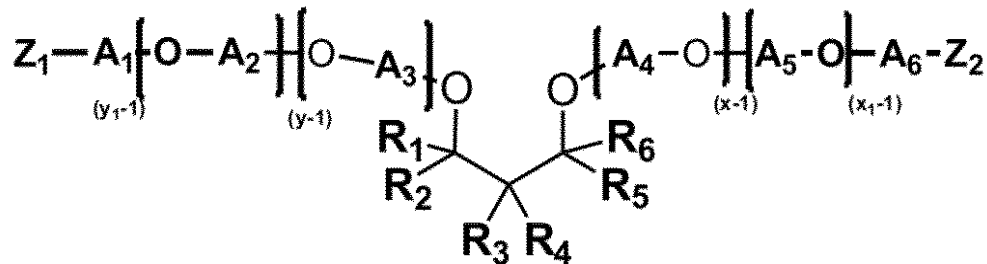
10

【請求項 11】

エーテルアミン混合物が、下記の式 (I) で表されるポリエーテルアミン及び式 (II) で表されるポリエーテルアミン：

【化 3】

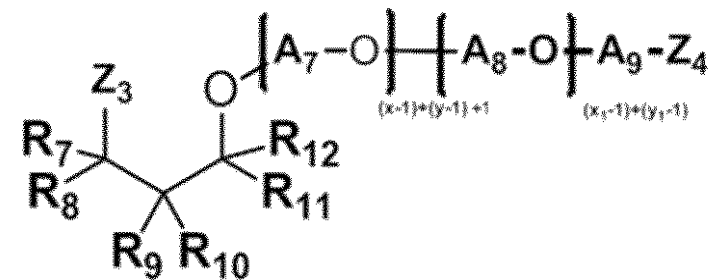
式 (I)



20

【化 4】

式 (II)



30

[但し、

$R_1 \sim R_{12}$ は、独立して、H、アルキル、シクロアルキル、アリール、アルキルアリール又はアリールアルキルから選択され、且つ $R_1 \sim R_6$ の少なくとも 1 個及び $R_7 \sim R_{12}$ の少なくとも 1 個は、H と異なる基であり、

$A_1 \sim A_9$ は、独立して、炭素原子数 2 ~ 18 個の直鎖又は分岐のアルキレンから選択され、

$Z_1 \sim Z_4$ は、独立して、OH、 NH_2 、 NHR' 又は $NR'R''$ から選択され、且つ $Z_1 \sim Z_2$ の少なくとも 1 個及び $Z_3 \sim Z_4$ の少なくとも 1 個は、 NH_2 、 NHR' 又は $NR'R''$ であり、 R' 及び R'' は、独立して、炭素原子数 2 ~ 6 個のアルキレンから選択され、

40

$x + y$ の合計が 2 ~ 200 の範囲にあり、且つ $x \geq 1$ 、 $y \geq 1$ であり；

$x_1 + y_1$ の合計が 2 ~ 200 の範囲にあり、且つ $x_1 \geq 1$ 、 $y_1 \geq 1$ である。]

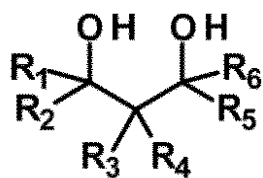
を、当該エーテルアミン混合物に対して少なくとも 90 質量 % 含むエーテルアミン混合物の製造方法であって、

式 (I) のポリエーテルアミンにおいて、 $x + y$ の合計が 3 ~ 20 の範囲にあり、及び式 (II) のポリエーテルアミンにおいて、 $x + y$ の合計が 3 ~ 20 の範囲にあり、及び

下記の工程：

50

a) 式 (I I I)
【化 5】



(I I I)

〔但し、 $R_1 \sim R_6$ は、相互に独立して、H、アルキル、シクロアルキル、アリール、アルキルアリール、アリールアルキルであり、且つ $R_1 \sim R_6$ から選択される少なくとも 1

10

個の基は、H と異なる基である〕
で表される 1, 3 - ジオールと $C_2 \sim C_{18}$ アルキレンオキシドとを、1, 3 - ジオールの $C_2 \sim C_{18}$ アルキレンオキシドに対するモル比を 1 : 2 ~ 1 : 10 の範囲にして、反応させる工程、

b) アルコキシ化 1, 3 - ジオールをアンモニアでアミノ化する工程を含むことを特徴とする製造方法。

【請求項 1 2】

1, 3 - ジオールの $C_2 \sim C_{18}$ アルキレンオキシドに対するモル比を 1 : 3 ~ 1 : 8 の範囲とする請求項 1 1 に記載の製造方法。

【請求項 1 3】

20

1, 3 - ジオールの $C_2 \sim C_{18}$ アルキレンオキシドに対するモル比を 1 : 4 ~ 1 : 6 の範囲とする請求項 1 1 又は 1 2 に記載の製造方法。

【請求項 1 4】

$C_2 \sim C_{18}$ アルキレンオキシドが、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド又はこれらの混合物から選択される請求項 1 1 ~ 1 3 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 1 5】

$C_2 \sim C_{18}$ アルキレンオキシドがプロピレンオキシドである請求項 1 1 ~ 1 4 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 1 6】

30

式 (I I I) の 1, 3 - ジオールは、2 - ブチル - 2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - メチル - 2 - プロピル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - メチル - 2 - フェニル - 1, 3 - プロパンジオール、2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - エチル - 1, 3 - ヘンキサンジオールからなる群から選択される請求項 1 1 ~ 1 5 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 1 7】

アミノ化が、銅 - 、ニッケル - 又はコバルト - 含有触媒の存在下に行われる請求項 1 1 ~ 1 6 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 1 8】

アミノ化が、水素の存在下に行われ、水素で還元する前の、触媒の触媒活性材料が、アルミニウム、銅、ニッケル及びコバルトの酸素化合物を含み、SnO として計算されるスズの酸素化合物を 0.2 ~ 5.0 質量% の範囲で含んでいる請求項 1 7 に記載の製造方法。

40

【請求項 1 9】

請求項 1 ~ 1 0 に記載のエーテルアミン混合物のパーソナルケアにおける使用。

【請求項 2 0】

請求項 1 ~ 1 0 に記載のエーテルアミン混合物のシャンプー製剤又はボディソープ製剤における使用。

【請求項 2 1】

請求項 1 ~ 1 0 に記載のエーテルアミン混合物のエポキシ樹脂の硬化剤又はポリマー製

50

造における反応剤としての使用。

【請求項 2 2】

請求項 1 ~ 1 0 に記載のエーテルアミン混合物の、ポリウレタン、ポリ尿素における、又は熱可塑性ポリアミド接着剤としての使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、1, 3 - ジアルコールに基づくポリエーテルアミンに関し、特に 1, 3 - ジアルコールのアルコキシ化及びアミノ化により得られるポリエーテルアミン混合物に関する。

10

【背景技術】

【0 0 0 2】

合成繊維製の手入れし易い布（織物）の高まる人気、並びに洗剤ユーザーの増え続けるエネルギーコスト及び生態系への懸念のために、一時流行した熱水洗浄は、いまや、冷水での布洗浄が優先されて、後回しになっている。多くの市販の洗濯洗剤は、40℃又は30℃、或いは室温での布洗浄に適すると宣伝さえされている。このような低温での満足できる洗浄結果、熱水洗浄で得られるものに匹敵する結果を得るために、低温洗剤に対する要求が特に高い。

【0 0 0 3】

60℃以下の温度で油シミの除去性を改良するために、洗剤組成物には、従来の界面活性剤の洗剤力を向上させるための添加剤が含まれていることは知られている。

20

【0 0 0 4】

特許文献 1（WO 86 / 07603）には、少なくとも 1 種の合成アニオン性及び／又は非イオン性界面活性剤に加えて、脂肪族アミン化合物を含む洗剤組成物が知られており、この組成物は低い洗浄温度でさえ改良された洗浄結果をもたらすと、開示されている。これらの化合物は、より低い温度で洗剤の洗浄性能の改良に寄与するといわれている。また、線状のアルキル変性（第 2 級）アルコキシプロピルアミンを洗濯洗剤に使用することにより、低温での洗浄が改善されることも知られている（特許文献 2（WO 90 / 03423））。しかしながら、これらの公知の洗濯洗剤は、洗濯を低温で行った場合、満足できる洗浄を達成することができない。

30

【0 0 0 5】

さらに、洗濯洗剤において、芳香を安定化させ、より長い持続性のある芳香をもたらすために、線状の第 1 級ポリオキシアルキレンアミン（例、Jeffamine（登録商標）D - 230）を使用することも知られている（特許文献 3（WO 2009 / 065738））。また、液体洗剤において、洗剤の泡立ちを抑制するために高分子量（少なくとも約 1000 の分子量）の、分岐の 3 官能の第 1 級アミン（例、Jeffamine（登録商標）T - 5000 ポリエーテルアミン）を使用することが知られている（特許文献 4（WO 01 / 76729））。

【0 0 0 6】

さらにまた、特許文献 5（WO 2011 / 087793）には、出発化合物としての 2 ~ 4 個のヒドロキシル基を含む多価アルコールに基づくアルコキシ化モノエーテルアミンを少なくとも 10 質量％含むエーテルアミン混合物が記載されている。これらのエーテルアミンの製造方法も記載されている。これらの生成物は、硬化剤として、或いはポリマーの合成の原材料としての用途が見出されている。

40

【0 0 0 7】

油シミは除去すべき挑戦し甲斐のある汚れといえるので、布及び他の汚染材料から油シミを除去する洗浄組成物に対して持続的な要求が存在する。油除去用の従来の洗浄組成物には、白色度に対して負の影響を及ぼす傾向にある様々なアミン化合物が利用されている。結果として、布及び他の汚染材料からの改良された油シミ除去を示し、同時にクレイクリーニング（clay cleaning）に負の影響を及ぼさない洗浄組成物に対して持続的な要求

50

はなお存在する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】WO 86 / 076031

【特許文献2】WO 90 / 03423

【特許文献3】WO 2009 / 065738

【特許文献4】WO 01 / 76729

【特許文献5】WO 2011 / 087793

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、低温、即ち30℃又はそれ以下の温度でさえ、洗剤の洗浄性能を改良することができる化合物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

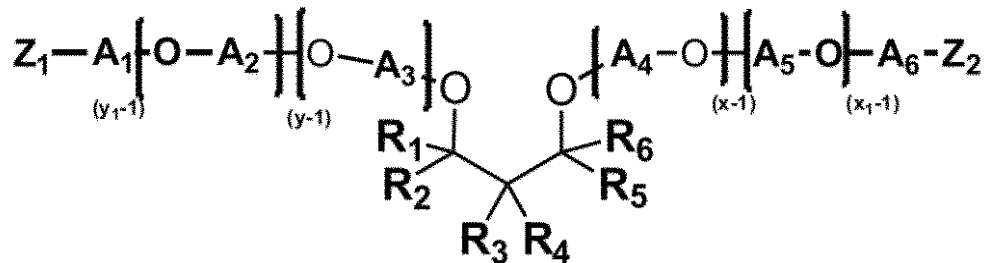
この目的は、

下記の式(I)及び/又は(II)：

【化1】

20

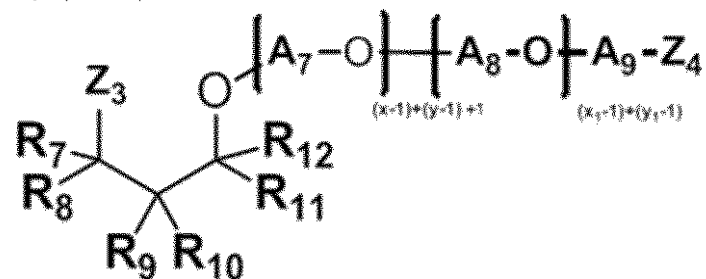
式(I)



【化2】

30

式(II)



[但し、

$R_1 \sim R_{12}$ は、独立して、H、アルキル、シクロアルキル、アリール、アルキルアリール及びアリールアルキルから選択され、且つ $R_1 \sim R_6$ の少なくとも1個及び $R_7 \sim R_{12}$ の少なくとも1個は、Hと異なる基であり、

40

$A_1 \sim A_9$ は、独立して、炭素原子数2～18個、好ましくは炭素原子数2～10個、最も好ましくは炭素原子数2～5個の直鎖又は分岐のアルキレンから選択され、

$Z_1 \sim Z_4$ は、独立して、OH、 NH_2 、 NHR' 及び $\text{NR}'\text{R}''$ から選択され(好ましくはOH又は NH_2)、且つ $Z_1 \sim Z_2$ の少なくとも1個及び $Z_3 \sim Z_4$ の少なくとも1個は、 NH_2 、 NHR' 又は $\text{NR}'\text{R}''$ (好ましくは NH_2)であり、 R' 及び R'' は、独立して、炭素原子数2～6個のアルキレンから選択され、

$x+y$ の合計が約2～約200の範囲にあり、且つ $x \geq 1$ 、 $y \geq 1$ であり；

x_1+y_1 の合計が約2～約200、好ましくは2～20、最も好ましくは2～10の

50

範囲にあり、且つ $x_{11} = 1$ 、 $y_{11} = 1$ である。]

で表されるアミンを、当該エーテルアミン混合物に対して少なくとも 90 質量% 含むエーテルアミン混合物によって達成された。

【発明を実施するための形態】

【0011】

x と y との合計は、2 ~ 20 の範囲にあることが好ましく、より好ましくは 2 ~ 10 の範囲、さらに好ましくは 3 ~ 8 の範囲、さらにより好ましくは 4 ~ 6 の範囲である。

x_{11} と y_{11} との合計は、2 ~ 20 の範囲にあることが好ましく、より好ましくは 2 ~ 10 の範囲、さらに好ましくは 3 ~ 8 の範囲、さらにより好ましくは 2 ~ 4 の範囲である。

【0012】

好ましい態様において、エーテルアミン混合物は、エーテルアミン混合物に対して少なくとも 95 質量% の式 (I) 及び / 又は (II) で表されるアミンを含む。

【0013】

別の好ましい態様において、 $A_1 \sim A_9$ は、独立して、エチレン、プロピレン及びブチレンから選択され、 $A_1 \sim A_9$ のそれぞれがプロピレンであることが好ましい。

式 (I) 又は (II) において、 R_1 、 R_2 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_{11} 及び R_{12} は H であり、 R_3 、 R_4 、 R_9 及び R_{10} は独立して $C_{1 \sim 16}$ アルキル及びアリールから選択される。

【0014】

好ましくは、式 (I) 又は (II) において、 R_1 、 R_2 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_{11} 及び R_{12} は H であり、 R_3 、 R_4 、 R_9 及び R_{10} は独立してブチル基、エチル基、メチル基、プロピル基及びフェニル基から選択される。

【0015】

式 (I) 及び / 又は (II) において、 R_3 及び R_9 がそれぞれエチル基であり、 R_1 、 R_2 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_{11} 及び R_{12} がそれぞれ H であり、 R_4 及び R_{10} がそれぞれブチル基であることが、さらにより好ましい。

【0016】

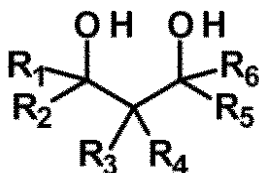
式 (I) 又は (II) のポリエーテルアミンが約 290 ~ 約 1000 g / モル、好ましくは約 300 ~ 約 700 g / モル、より好ましくは約 300 ~ 約 450 g / モルの重量平均分子量を有する。

【0017】

式 (I) 及び / 又は (II) で表されるエーテルアミンを、当該エーテルアミン混合物に対して少なくとも 90 質量% 含むエーテルアミン混合物は、下記の工程：

a) 式 (III)

【化 3】



(III)

[但し、 $R_1 \sim R_6$ は、相互に独立して、H、アルキル、シクロアルキル、アリール、アルキルアリール、アリールアルキルであり、且つ $R_1 \sim R_6$ の少なくとも 1 個は、H と異なる基である。]

で表される 1,3 - ジオールと $C_2 \sim C_{12}$ アルキレンオキシドとを、1,3 - ジオールの $C_2 \sim C_{12}$ アルキレンオキシドに対する比が 1 : 2 ~ 1 : 10 の範囲との条件で、反応させる工程、

b) アルコキシ化 1,3 - ジオールをアンモニアでアミノ化する工程を含む方法により得ることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 8 】

好ましい態様において、エーテルアミン混合物は、エーテルアミン混合物に対して少なくとも 95 質量%の得られるエーテルアミンを含む。

【 0 0 1 9 】

好ましい態様において、1, 3 - ジオールの $C_2 \sim C_{12}$ アルキレンオキシドに対する比は 1 : 3 ~ 1 : 8 の範囲、より好ましくは 1 : 4 ~ 1 : 6 の範囲である。

【 0 0 2 0 】

$C_2 \sim C_{18}$ アルキレンオキシドは、好ましくはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド及びこれらの混合物から選択され、より好ましくはプロピレンオキシドである。

10

【 0 0 2 1 】

式 (I I I) の 1, 3 - ジオールにおいて、好ましくは、 R_1 、 R_2 、 R_5 、 R_6 は H であり、 R_3 、 R_4 は独立して $C_1 \sim C_6$ アルキル又はアリールである。

【 0 0 2 2 】

式 (I I I) の 1, 3 - ジオールは、2 - ブチル - 2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - メチル - 2 - プロピル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - メチル - 2 - フェニル - 1, 3 - プロパンジオール、2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - エチル - 1, 3 - ヘキサジオールから選択されることが好ましい。

【 0 0 2 3 】

工程 a) : アルコキシル化

20

置換された 1, 3 - ジオール (式 (I I I)) は、WO 1 0 0 2 6 0 3 0、WO 1 0 0 2 6 0 6 6、WO 0 9 1 3 8 3 8 7、WO 0 9 1 5 3 1 9 3、WO 1 0 0 1 0 0 7 5 に従い合成される。

【 0 0 2 4 】

好適な 1, 3 - ジオール (式 (I I I)) としては、例えば、2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - ブチル - 2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - ペンチル - 2 - プロピル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - (2 - メチル) ブチル - 2 - プロピル - 1, 3 - プロパンジオール、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 3 - プロパンジオール、2, 2 - ジエチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - メチル - 2 - プロピル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - エチル - 1, 3 - ヘキサジオール、2 - フェニル - 2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - エチル - 2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、2, 2 - ジブチル - 1, 3 - プロパンジオール、2, 2 - ジ (2 - メチルプロピル) - 1, 3 - プロパンジオール、2 - イソプロピル - 2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール等を挙げることができる。

30

【 0 0 2 5 】

好ましい 1, 3 - ジオールは、2 - ブチル - 2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - メチル - 2 - プロピル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - メチル - 2 - フェニル - 1, 3 - プロパンジオールである。

【 0 0 2 6 】

アルコキシル化 1, 3 - ジオールは、1, 3 - ジオール (式 (I I I)) をアルキレンオキシドと反応させることにより得られ、従来公知の一般的なアルコキシル化に従って得ることができる。

40

【 0 0 2 7 】

アルコキシル化 1, 3 - ジオールは、1, 3 - ジオールをアルキレンオキシドと反応させることにより、公知の方法で製造することができる。好適なアルキレンオキシドは、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、ペンテンオキシド、ヘキセンオキシド、デセンオキシド、ドデセンオキシド等の $C_2 \sim C_{18}$ アルキレンオキシドである。好ましい $C_2 \sim C_{18}$ アルキレンオキシドは、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド又はこれらの混合物である。

【 0 0 2 8 】

50

1, 3 - ジオールを、単一のアルキレンオキシド又は2種以上の異なるアルキレンオキシドの組み合わせと反応させる。2種以上の異なるアルキレンオキシドの使用により、得られるポリマーは、ブロック様構造又はランダム構造として得ることができる。

【0029】

アルコキシ化反応を行う際の1, 3 - ジオールの $C_2 \sim C_{18}$ アルキレンオキシドに対するモル比は、1 : 2 ~ 1 : 10の範囲、好ましくは1 : 3 ~ 1 : 8の範囲、より好ましくは1 : 4 ~ 1 : 6の範囲にある。

【0030】

この反応は、一般に、水溶液で、触媒の存在下、約70 ~ 約200、好ましくは約80 ~ 約160の反応温度で行われる。この反応は、約10バール以下、特に約8バール以下の圧力で行うことができる。

【0031】

好適な触媒の例としては、アルカリ金属及びアルカリ土類金属水酸化物（例、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及び水酸化カルシウム）、アルカリ金属アルコキシド、特に $C_1 \sim C_4$ アルコキシド（例、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド及びカリウムtert - ブトキシド）、アルカリ金属及びアルカリ土類金属水素化物（例、水素化ナトリウム及び水素化カルシウム）、及びアルカリ金属炭酸塩（例、炭酸ナトリウム及び炭酸カリウム）等の塩基性触媒を挙げることができる。アルカリ金属水酸化物が好ましく、特に水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましい。塩基の典型的な使用量は、ポリアルキレンイミン及びアルキレンオキシドの合計量に対して0.05 ~ 10質量%、特に0.1 ~ 2質量%である。

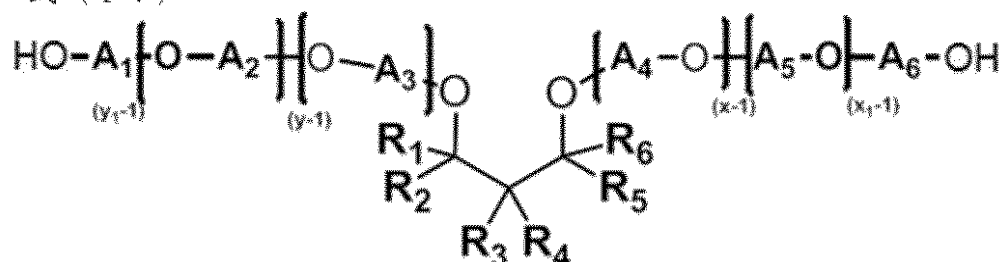
【0032】

$x + y C_2 \sim C_{18}$ アルキレンオキシドとのアルコキシ化により、下記の式IV及び/又は式Vに示される構造がもたらされる。

【0033】

【化4】

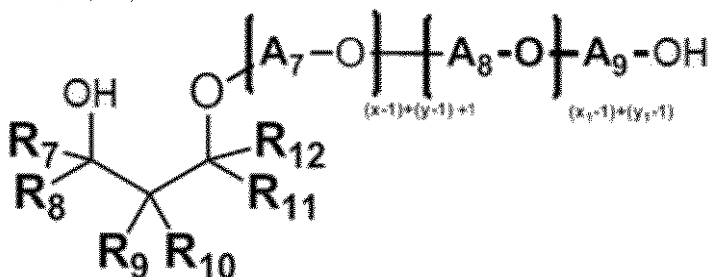
式 (IV)



【0034】

【化5】

式 (V)



【0035】

上記式において、

$R_1 \sim R_{12}$ は、独立して、H、アルキル、シクロアルキル、アリール、アルキルアリール及びアリールアルキルから選択され、且つ $R_1 \sim R_6$ の少なくとも1個及び $R_7 \sim R_{12}$ の少なくとも1個は、Hと異なる基であり、

$A_1 \sim A_9$ は、独立して、炭素原子数 2 ～ 18 個、好ましくは炭素原子数 2 ～ 10 個、最も好ましくは炭素原子数 2 ～ 5 個の直鎖又は分岐のアルキレンから選択され、

$x + y$ の合計が約 2 ～ 約 200 の範囲にあり、且つ $x \geq 1$ 、 $y \geq 1$ であり；

$x_1 + y_1$ の合計が約 2 ～ 約 200、好ましくは 2 ～ 20、最も好ましくは 2 ～ 10 の範囲にあり、且つ $x_1 \geq 1$ 、 $y_1 \geq 1$ である。

【0036】

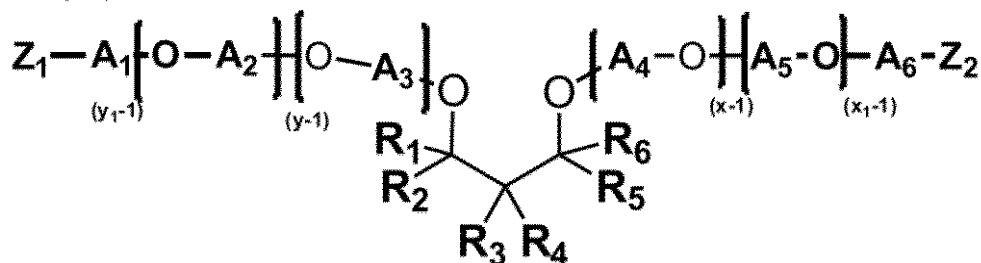
工程 b)：アミノ化

1, 3 - ジオールのアミノ化により、下記の式 (I) 及び / 又は式 (II) を有する新規な構造がもたらされる。

【0037】

【化 6】

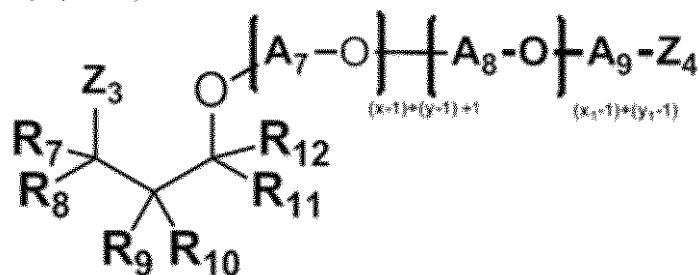
式 (I)



【0038】

【化 7】

式 (II)



【0039】

上式において、

$R_1 \sim R_{12}$ は、独立して、H、アルキル、シクロアルキル、アリール、アルキルアリール及びアリールアルキルから選択され、且つ $R_1 \sim R_6$ の少なくとも 1 個及び $R_7 \sim R_{12}$ の少なくとも 1 個は、H と異なる基であり、

$A_1 \sim A_9$ は、独立して、炭素原子数 2 ～ 18 個、好ましくは炭素原子数 2 ～ 10 個、最も好ましくは炭素原子数 2 ～ 5 個の直鎖又は分岐のアルキレンから選択され、

$Z_1 \sim Z_4$ は、独立して、OH、 NH_2 、 NHR' 及び $NR'R''$ から選択され (好ましくは OH 又は NH_2)、且つ $Z_1 \sim Z_2$ の少なくとも 1 個及び $Z_3 \sim Z_4$ の少なくとも 1 個は、 NH_2 、 NHR' 又は $NR'R''$ (好ましくは NH_2) であり、 R' 及び R'' は、独立して、炭素原子数 2 ～ 6 個のアルキレンから選択され、

$x + y$ の合計が約 2 ～ 約 200 の範囲にあり、且つ $x \geq 1$ 、 $y \geq 1$ であり；

$x_1 + y_1$ の合計が約 2 ～ 約 200、好ましくは 2 ～ 20、最も好ましくは 2 ～ 10 の範囲にあり、且つ $x_1 \geq 1$ 、 $y_1 \geq 1$ である。

【0040】

式 (I) 及び / 又は式 (II) に従うポリエーテルアミンは、アルコキシ化 1, 3 -

10

20

30

40

50

ジオール混合物（式ⅠⅤ及び／又は式Ⅴ）を、水素及びニッケル含有触媒の存在下にアンモニアで還元アミノ化することにより得られる。好適な触媒は、WO 2 0 1 1 / 0 6 7 1 9 9 A 1、WO 2 0 1 1 / 0 6 7 2 0 0 A 1 及び EP 0 6 9 6 5 7 2 B 1 に記載されている。好ましい触媒は、担持銅 - 、ニッケル - 及びコバルト - 含有触媒であり、この触媒の、水素で還元する前の触媒活性材料が、アルミニウム、銅、ニッケル及びコバルトの酸素化合物を含み、 SnO として計算されるスズの酸素化合物を0.2～5.0質量%の範囲で含んでいるものである。他の好ましい触媒は、担持銅 - 、ニッケル - 及びコバルト - 含有触媒であり、この触媒の、水素で還元する前の触媒活性材料が、アルミニウム、銅、ニッケル、コバルト及びスズの酸素化合物を含み、それぞれ Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Ce_2O_3 及び Hf_2O_3 として計算されるイットリウム、ランタン、セリウム及び／又はハフニウムの酸素化合物を0.2～5.0質量%の範囲で含むものである。別の好ましい触媒は、ジルコニウム、銅、ニッケル触媒で、その触媒活性組成物が、20～85質量%の酸素含有ジルコニウム化合物（ ZrO_2 として計算される）、1～30質量%の銅の酸素含有化合物（ CuO として計算される）、30～70質量%のニッケルの酸素含有化合物（ NiO として計算される）、0.1～5質量%のアルミニウム及び／又はマンガンの酸素含有化合物（それぞれ Al_2O_3 、 MnO_2 として計算される）を含むものである。

【0041】

還元アミノ化工程には、非担持だけでなく担持触媒を使用することができる。担持触媒、例えば、この技術分野で良く知られた技術を用いて、触媒組成物を当業者に公知の担体材料に付着(deposition)させることにより得られる。上記技術には、限定はないが、担持触媒をもたらず、公知の形状の、アルミナ、シリカ、炭、カーボン、グラファイト、クレイ、モルデナイト；及び分子ふるいが含まれる。触媒を担持する場合、触媒の担持粒子はどのような幾何学的形状を持っても良く、例えば、球、タブレット又は円筒の形状が挙げられ、規格品でも非規格品でもよい。上記方法は、連続又は非連続モードで、例えばオートクレーブ、管型反応器又は固定床反応器において行うことができる。反応器の設計は、狭義の意味で臨界的ではない。これへの材料の供給は、上方流でも下方流でもよく、反応器の栓流を最適化する反応器の設計特性を使用しても良い。

【0042】

第2級又は第3級アミノ官能基を含む副生物が、アミノ化反応条件下で形成し得る。第2級アミンは、例えば、完全又は部分アミノ化ジオールと、別の完全及び／又は部分アミノ化ジオールとの反応により形成される。第3級アミンは、例えば、第2級アミンと、別の完全又は部分アミノ化ジオールとの反応で形成される。

【0043】

アミノ化度（アミノ化の程度）は、50～100%、好ましくは60～100%、より好ましくは70～100%、さらにより好ましくは90～100%である。

【0044】

アミノ化度は、総アミン価（AZ）を、総アセチル可能価(acetylables value)（AC）と第3級アミン価(tert. AZ)との合計で割り、 $100 : (\text{総AZ} : (\text{AC} + \text{tert. AZ}) \times 100)$ を掛けることにより計算される。

【0045】

総アミン価（AZ）はDIN 16945に従い決定される。

【0046】

総アセチル可能価（AC）はDIN 53240に従い決定される。

【0047】

第2級又は第3級アミンは、ASTM D 2074 - 07に従い決定される。

【0048】

ヒドロキシル価は、（総アセチル可能価＋第3級アミン価）－総アミン価により計算される。

【0049】

別の好ましい態様において、本発明のエーテルアミンはまたさらに酸と反応させること

ができる。酸は、クエン酸、乳酸、硫酸、メタンスルホン酸、塩酸、リン酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、吉草酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、グルタル酸、グルカル酸、酒石酸、リンゴ酸、安息香酸、サリチル酸、フタル酸、オレイン酸、ステアリン酸及びこれらの混合物から選択することができる。これに代わる態様では、本発明のエーテルアミンは、プロトン化された形で、対イオンとして界面活性剤、例えば線状アルキルベンゼンスルホン酸から得られるもの、を有することができる。

【 0 0 5 0 】

第 3 級ジアルキル - 置換ポリエーテルアミンは、各第 1 級ポリエーテルアミンの還元アミノ化により製造することができる。典型的な手順は、ホルムアルデヒド又は他のアルキルアルデヒド（例、エタナール、1 - プロパナール又はブタナール）を、水素供与体（例、ギ酸）の存在下、又は水素ガス及び遷移金属含有触媒の存在下に、使用する工程を含んでいる。

10

【 0 0 5 1 】

或いは、ジアルキル - 置換第 3 級ポリエーテルアミンは、ポリエーテルアルコールをジアルキルアミン（例、ジメチルアミン）と、好適な遷移金属触媒の存在下に、好ましくはさらに水素の存在下に、反応水を連続的に除去しながら、反応させることにより得ることができる。

【 0 0 5 2 】

用途

本発明のエーテルアミン混合物は、パーソナルケア、特にシャンプー製剤及びボディソープ製剤において使用することができる。これらは、エポキシ樹脂の硬化剤又はポリマー製造における反応剤のみならず、ポリウレタン、ポリ尿素、エポキシ樹脂、ポリアミドにおける反応剤としても使用することができる。

20

【 0 0 5 3 】

本発明のポリエーテルアミンは、シミ、特に油シミを、汚染材料から除去するのに有効であることが分かった。加えて、本発明のポリエーテルアミンを有する洗浄組成物はまた、親水性の漂白可能なシミ（例、コーヒー、茶、ワイン又は微粒子）に対して従来のアミン洗浄組成物を用いた時に見られる洗浄における欠点を持たない。さらに、白色布からのシミ除去において、本発明のポリエーテルアミンを有する洗浄組成物は、市販のアミン洗浄組成物がもたらす白色度の欠点をもたさない。

30

【 0 0 5 4 】

本発明のポリエーテルアミンを含む洗浄組成物のさらなる利点は、冷水洗浄溶液において油シミを除去する能力であり、その油シミ除去は洗浄機の外での油シミ前処理及びその後の冷水洗浄により行われる。理論的に限定されることはないが、冷水溶液は油を硬くし、又は固化させて、油をより除去し難くさせ、特に布から除去し難くさせる作用を有する。しかしながら、式（I）及び／又は（II）のポリエーテルアミンを有する洗浄組成物は、冷水洗浄前の前処理で使用した場合に、驚くべき効果的である。

【 0 0 5 5 】

ここで使用されるように、語句「洗浄組成物」は、汚染材料を洗浄するために設計された組成物及び製剤（処方）を含む。このような組成物としては、洗濯洗浄（ランドリークリーニング）組成物及び洗剤、布軟化組成物、布強化組成物、布清浄化組成物、洗濯予洗、洗濯前処理、洗濯添加剤、噴霧組成物、ドライクリーニング剤又は組成物、洗濯リンス添加剤、洗い（wash）添加剤、リンス後布処理（剤）、アイロンがけ補助（剤）、単位用量製剤、遅延分挽製剤、液体手動皿洗い組成物、多孔性物質又は不織シート内又は上に含まれる洗剤、自動皿洗い剤、硬表面クリーナー、及びここに教示された当業者に明らかな他の好適な形が挙げられるが、これらに限定されるものではない。このような組成物は、洗濯前処理（剤）、洗濯後処理（剤）として使用しても良く、また洗濯操作のリンス又は洗サイクル中に添加しても良く、或いはホームケア洗浄用途に使用しても良い。洗浄組成物は、液体、粉末、単層又は多層単位用量、ポーチ、タブレット、ゲル、棒、又はフレークから選択される形を有することができる。

40

50

【 0 0 5 6 】

ここに記載された洗浄組成物は、式Ⅰ及び／又は式ⅠⅠのアミン末端ポリアルキレングリコールを、組成物に対して約 0 . 1 ~ 約 1 0 質量%、いくつかの例において約 0 . 2 ~ 約 5 質量%、他の例において約 0 . 5 ~ 約 3 質量%で含むことができる。

【 0 0 5 7 】

本発明のエーテルアミン混合物は、シミ、特に油シミを、汚染材料から除去するのに有効である。本発明のアミン末端ポリアルキレングリコールを含む洗浄組成物は、親水性の漂白可能なシミ(例、コーヒー、茶、ワイン又は微粒子)に対して従来のアミン洗浄組成物を用いた時に見られる洗浄における欠点を持たない。従来のアミン含有洗浄剤と異なり、本発明のポリエーテルアミンを有する洗浄組成物は、白色布に対する白色度における欠点をもたらし

10

【 0 0 5 8 】

本発明のエーテルアミン混合物を含む洗浄組成物のさらなる利点は、冷水において油シミを除去することができ、例えば、冷水洗浄前の油シミ前処理により、油シミを除去することができる。理論的に限定されることはないが、冷水溶液は油を硬くし又は固化させて、油をより除去し難くさせ、特に布から除去し難くさせる作用を有すると考えられている。本発明のポリエーテルアミンを含む洗浄組成物は、冷水洗浄前の処理内容の一部として使用した場合に、驚くべき効果的である。

【 0 0 5 9 】

界面活性剤系(システム)

洗浄組成物は、所望の洗浄特性が得られるに十分な量で界面活性剤系を含んでいる。いくつかの態様において、洗浄組成物は、組成物に対して、約 1 ~ 約 7 0 質量%の界面活性剤系を含む。他の態様において、洗浄組成物は、組成物に対して、約 2 ~ 約 6 0 質量%の界面活性剤系を含む。さらなる態様において、洗浄組成物は、組成物に対して、約 5 ~ 約 3 0 質量%の界面活性剤系を含む。洗浄組成物は、アニオン性界面活性剤、非イオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性イオン界面活性剤、(酸性と塩基性の)両性(amphoteric)界面活性剤、両性(電解質)(ampholytic)界面活性剤及びこれらの混合物から選択される洗浄性界面活性剤を含むことができる。当業者は、洗浄性界面活性剤は、汚染材料に対して、洗浄、シミ除去、或いは洗濯の利益が得られる界面活性剤又は界面活性剤混合物を含むと理解するであろう。

20

30

【 0 0 6 0 】

補助洗浄添加剤

本発明の洗浄組成物はまた、補助洗浄添加剤を含むことができる。好適な補助洗浄添加剤として、ビルダー、ストラクチュラント(structurant)又は増粘剤、粘土(クレイ)土壌の除去/再付着防止剤、高分子性土壌除去剤、高分子性分散剤、高分子性油洗浄剤、エンザイム、エンザイム安定系、漂白化合物、漂白剤、漂白活性剤、漂白触媒、光沢剤(蛍光増白剤)、染料、色相変更剤(hueing agents)、染料移動防止剤、キレート剤、発泡抑制剤、軟化剤及び香料が挙げられる。

【 0 0 6 1 】

使用方法

本発明には、汚染材料を洗浄する方法が含まれる。当業者に理解されるであろうが、本発明の洗浄組成物は、洗濯の前処理用途、洗濯洗浄用途及びホームケア用途に使用するのが好適である。

40

【 0 0 6 2 】

このような方法は、そのままの形の又は洗浄液で薄めた洗浄組成物を、汚染材料の少なくとも一部と接触させる工程、その後任意に汚染材料をすすぎ(リンス)をする工程を含んでいるが、これらの好適に限定されるものではない。汚染材料は、任意のすすぎ(リンス)工程の前に、洗浄工程に付しても良い。

【 0 0 6 3 】

洗濯前処理の用途では、上記方法は、ここに記載の洗浄組成物を汚染布に接触させる工

50

程を含んでもよい。前処理に続いて、汚染布は洗浄機で洗濯されても良く、そうでなければリンスしても良い。

【0064】

機械洗濯方法は、汚染洗濯を、洗浄機で、本発明の機械洗濯洗浄組成物の有効量が溶解又は分散された洗浄水溶液で処理する工程を含んでも良い。上記洗浄組成物の「有効量」とは、約5 L～約65 Lの容量の洗浄溶液に溶解又は分散する、約20 g～約300 gの生成物を意味する。水の温度は約5～約100の範囲にあり得る。汚染材料（例、布）に対する水の比は、約1：1～約20：1にあり得る。布の洗濯組成物において、利用度は、汚れ(soils)とシミの種類と重症度に依存するだけでなく、洗浄水温、洗浄水容量及び洗浄機の種類（例、トップローディング、フロントローディング、トップローディング、垂直軸日本型自動洗濯機）にも依存して変化する。

10

【0065】

ここに記載の洗浄組成物は、低い洗浄温度での布の洗濯に使用することができる。布を洗濯するこれらの方法には、洗濯洗浄組成物を水に送って洗浄液を形成し、洗濯布を前記洗浄液に添加する工程であって、洗浄液の温度を約0 超過約20 以下又は約15 以下又は約10 以下とする工程が含まれる。布は、洗濯洗浄組成物が水と接触する前、後、或いは同時に、水と接触しても良い。

【0066】

別の方法では、洗浄組成物の態様を含浸した不織基質を、汚染材料に接触させることが含まれる。ここで使用される「不織基質」には、好適の基本重量（坪量）、キャリア（厚さ）、吸収性及び強度の特性を有する、通常に使われる不織シート又は織物が含まれ得る。適当な市販の不織基質の例としては、SONTARA（登録商標）（DuPont製）及びPOLYWEB（登録商標）（James River Corp.製）の商品名で市販されているものを挙げることができ、これらに限定されるものではない。

20

【0067】

手動洗浄方法及び手動洗浄とセミオート洗浄機との組み合わせも含まれる。

【0068】

機械皿洗い方法

汚染した皿、食卓用食器類、銀製食器、又は他の台所用品を、機械皿洗浄又は手動皿洗浄する方法が含まれる。機械皿洗浄の1つの方法は、汚染した皿、食卓用食器類、銀製食器、又は他の台所用品を、本発明の機械皿洗浄組成物の有効量が溶解又は分散された水溶液で処理する工程を含む。機械皿洗浄組成物の有効量は、約3 L～約10 Lの容量の洗浄溶液に溶解又は分散した約8 g～約60 gの生成物を意味する。

30

【0069】

手動皿洗浄の1つの方法は、洗浄組成物を、水を含有する容器（receptacle）に溶解して、汚染した皿、食卓用食器、銀製食器、又は他の台所用品を皿洗浄液と接触させ、その後、汚染した皿、食卓用食器、銀製食器、又は他の台所用品を手動でゴシゴシ洗い、ふき取り、又はリンスする工程を含んでいる。手動皿洗浄の別の方法は、洗浄組成物を汚染した皿、食卓用食器、銀製食器、又は他の台所用品に直接施し、その後、汚染した皿、食卓用食器、銀製食器、又は他の台所用品を手動でゴシゴシ洗い、ふき取り、又はリンスする工程を含んでいる。いくつかの例において、手動皿洗浄のための洗浄組成物の有効量は、水で希釈して約0.5 ml～約20 mlにある。

40

【0070】

組成物のパッケージング

ここに記載の洗浄組成物は、紙、段ボール、プラスチック材料、及び適当な積層体から作製されたもの等の適当な容器にパッケージすることができる。任意のパッケージングの種類は欧州特許出願No. 94921505.7に記載されている。

【0071】

多数の区画袋添加剤

ここに記載の洗浄組成物は、多数の区画洗浄組成物としてもパッケージされ得る。

50

【実施例】

【0072】

合成実施例

[実施例1]

アミノ化された、1モルの2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール+4モルのプロピレンオキシド

【0073】

a) 1モルの2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール+4モルのプロピレンオキシド

2 lのオートクレーブで、322.6 gの2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール及び7.9 gのKOH(50%水溶液)を混合し、真空下(<10ミリバール)、120 で2時間撹拌した。オートクレーブを窒素でパージし、140 に加熱した。467.8 gのプロピレンオキシドを6時間以内で分けて添加した。反応を完了させるために、混合物をさらに5時間140 で後反応させた。反応混合物を窒素とともに揮散させ、揮発性化合物を真空下80 で除去した。触媒の水酸化カリウムを、2.3 gの合成ケイ酸マグネシウム(Macrosorb MP5 plus, Ineos Silicas Ltd.)を添加して、100 で2時間撹拌し、ろ過することにより除去した。黄色っぽい油を得た(772.0 g、ヒドロキシル価:248.5 mg KOH/g)。

【0074】

b) アミノ化された、1モルの2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール+4モルのプロピレンオキシド

9 lのオートクレーブで、600 gの実施例1-aで得られたジオール混合物、1250 gのTHF及び1500 gのアンモニアを、EP0696572B1に記載の固体触媒200 mlの存在下に混合した。その触媒はニッケル、コバルト、銅、モリブデン及びジルコニウムを含み、3×3 mmのタブレット状であった。オートクレーブを水素でパージし、オートクレーブを加熱することにより反応を開始させた。反応混合物を205 で18時間撹拌し、総圧力を、全還元アミノ化工程の間に水素をパージすることにより270バールに維持した。オートクレーブを冷却後、最終生成物は、収集され、ろ過され、過剰のアンモニアが放出され、軽いアミンと水を除去するためにロータリーエバポレータで揮散された。合計560 gの薄い色のエーテルアミン混合物を回収した。その分析結果を表1に示す。

【0075】

【表1】

総アミン値	総アセチル化可能値	第2級及び第3級アミン値	第3級アミン値	ヒドロキシル価	アミノ化度	第1級アミン合計アミンにおける%
mg KOH/g	mg KOH/g	mg KOH/g	mg KOH/g	mg KOH/g	%	
277.66	282.50	4.54	0.86	5.70	98.59	98.36

【0076】

[実施例2]

アミノ化された、1モルの2,2,4-トリメチル-1,3-プロパンジオール+4モルのプロピレンオキシド

【0077】

a) 1モルの2,2,4-トリメチル-1,3-プロパンジオール+4モルのプロピレンオキシド

2 lのオートクレーブで、327.3 gの溶融2,2,4-トリメチル-1,3-プロパンジオール及び8.5 gのKOH(50%水溶液)を、80 で2時間、<10ミリバールで脱水した。オートクレーブを窒素でパージし、140 に加熱した。519.4 gのプロピレンオキシドを6時間以内で分けて添加した。反応を完了させるために、混合物

をさらに5時間140 で後反応させた。反応混合物を窒素とともに揮散させ、揮発性化合物を真空下80 で除去した。触媒を、2.5gのMacrosorb MP5plusを添加して、100 で2時間攪拌し、ろ過することにより除去した。黄色っぽい油を得た(825.0g、ヒドロキシル価：172.3mg KOH/g)。

【0078】

b) アミノ化された、1モルの2, 2, 4 - トリメチル - 1, 3 - プロパンジオール + 4モルのプロピレンオキシド

91のオートクレーブで、700gの実施例2 - aで得られたジオール混合物、1000mLのTHF及び1500gのアンモニアを、EP0696572B1に記載の固体触媒200mLの存在下に混合した。その触媒はニッケル、コバルト、銅、モリブデン及びジルコニウムを含み、3×3mmのタブレット状であった。オートクレーブを水素でパージし、オートクレーブを加熱することにより反応を開始させた。反応混合物を205 で15時間攪拌し、総圧力を、全還元アミノ化工程の間に水素をパージすることにより280バールに維持した。オートクレーブを冷却後、最終生成物は、収集され、ろ過され、過剰のアンモニアが放出され、軽いアミンと水を除くためにロータリーエバポレータで揮散された。合計670gの薄い色のエーテルアミン混合物を回収した。その分析結果を表2に示す。

【0079】

【表2】

総アミン値	総アセチル 化可能値	第2級及び第 3級アミン値	第3級 アミン値	ヒドロキ シル価	アミノ化度	第1級アミン 合計アミンに おける%
mg KOH/g	mg KOH/g	mg KOH/g	mg KOH/g	mg KOH/g	%	
179.70	224.80	0.45	0.21	45.31	79.86	99.75

【0080】

[実施例3]

アミノ化された、1モルの2, 2 - ジエチル - 1, 3 - プロパンジオール + 4モルのプロピレンオキシド

【0081】

a) 1モルの2, 2 - ジエチル - 1, 3 - プロパンジオール + 4モルのプロピレンオキシド

21のオートクレーブで、197.4gの溶融2, 2 - ジエチル - 1, 3 - プロパンジオール及び5.4gのKOH(50%水溶液)を、80 で2時間、<10ミリバールで脱水した。オートクレーブを窒素でパージし、140 に加熱した。346.4gのプロピレンオキシドを4時間以内で分けて添加した。反応を完了させるために、混合物をさらに5時間140 で後反応させた。反応混合物を窒素とともに揮散させ、揮発性化合物を真空下80 で除去した。触媒を、1.6gのMacrosorb MP5plusを添加して、100 で2時間攪拌し、ろ過することにより除去した。黄色っぽい油を得た(530.0g、ヒドロキシル価：267.8mg KOH/g)。

【0082】

b) アミノ化された、1モルの2, 2 - ジエチル - 1, 3 - プロパンジオール + 4モルのプロピレンオキシド

91のオートクレーブで、500gの実施例3 - aで得られたジオール混合物、1200mLのTHF及び1500gのアンモニアを、EP0696572B1に記載の固体触媒200mLの存在下に混合した。その触媒はニッケル、コバルト、銅、モリブデン及びジルコニウムを含み、3×3mmのタブレット状であった。オートクレーブを水素でパージし、オートクレーブを加熱することにより反応を開始させた。反応混合物を205 で15時間攪拌し、総圧力を、全還元アミノ化工程の間に水素をパージすることにより270バールに維持した。オートクレーブを冷却後、最終生成物は、収集され、ろ過され、過

剰のアンモニアが放出され、軽いアミンと水を除去するためにロータリーエバポレータで揮散された。合計 470 g の弱い色のエーテルアミン混合物を回収した。その分析結果を表 3 に示す。

【0083】

【表 3】

総アミン値	総アセチル化可能値	第2級及び第3級アミン値	第3級アミン値	ヒドロキシル価	アミノ化度	第1級アミン合計アミンにおける%
mg KOH/g	mg KOH/g	mg KOH/g	mg KOH/g	mg KOH/g	%	
292.40	300.88	3.78	0.72	9.20	96.95	98.71

10

【0084】

[実施例 4]

アミノ化された、1モルの2-メチル-2-プロピル-1,3-プロパンジオール+4モルのプロピレンオキシド

【0085】

a) 1モルの2-メチル-2-プロピル-プロパンジオール+4モルのプロピレンオキシド

2 l のオートクレーブで、198.3 g の溶融2-メチル-2-プロピル-1,3-プロパンジオール及び5.5 g の KOH (50%水溶液) を、80 °C で2時間、<10ミリバールで脱水した。オートクレーブを窒素でパージし、140 °C に加熱した。348.0 g のプロピレンオキシドを4時間以内で分けて添加した。反応を完了させるために、混合物をさらに5時間140 °C で後反応させた。反応混合物を窒素とともに揮散させ、揮発性化合物を真空下80 °C で除去した。触媒を、1.6 g の Macro sorb MP5 plus を添加して、100 °C で2時間攪拌し、ろ過することにより除去した。黄色っぽい油を得た(520.0 g、ヒドロキシル価: 308.1 mg KOH/g)。

20

【0086】

b) アミノ化された、1モルの2-メチル-2-プロピル-1,3-プロパンジオール+4モルのプロピレンオキシド

9 l のオートクレーブで、500 g の実施例 4 - a で得られたジオール混合物、1200 mL の THF 及び1500 g のアンモニアを、EP0696572B1に記載の固体触媒200 mL の存在下に混合した。その触媒はニッケル、コバルト、銅、モリブデン及びジルコニウムを含み、3×3 mm のタブレット状であった。オートクレーブを水素でパージし、オートクレーブを加熱することにより反応を開始させた。反応混合物を205 °C で15時間攪拌し、総圧力を、全還元アミノ化工程の間に水素をパージすることにより270バールに維持した。オートクレーブを冷却後、最終生成物は、収集され、ろ過され、過剰のアンモニアが放出され、軽いアミンと水を除去するためにロータリーエバポレータで揮散された。合計470 g の薄い色のエーテルアミン混合物を回収した。その分析結果を表 4 に示す。

30

【0087】

【表 4】

総アミン値	総アセチル化可能値	第2級及び第3級アミン値	第3級アミン値	ヒドロキシル価	アミノ化度	第1級アミン合計アミンにおける%
mg KOH/g	mg KOH/g	mg KOH/g	mg KOH/g	mg KOH/g	%	
292.45	301.76	3.01	1.33	10.64	96.49	98.97

40

【0088】

[実施例 5]

アミノ化された、1モルの2-エチル-1,3-ヘキサジオール+4モルのプロピレ

50

ンオキシド

【 0 0 8 9 】

a) 1モルの2 - エチル - 1 , 3 - ヘキサンジオール + 4モルのプロピレンオキシド
2 lのオートクレーブに、290 . 6 gの溶融2 - エチル - 1 , 3 - ヘキサンジオール及び7 . 5 gのKOH (5 0 %水溶液) を充填した。混合物を、9 0 で2時間、< 1 0 ミリバールで脱水した。オートクレーブを窒素でパージし、1 4 0 に加熱した。4 6 1 . 1 gのプロピレンオキシドを4時間以内に分けて添加した。反応を完了させるために、混合物をさらに5時間1 4 0 で撹拌した。反応混合物を窒素とともに揮散させ、揮発性化合物を真空下8 0 で除去した。触媒を、2 . 3 gのMacrosorb MP5 plusを添加して、1 0 0 で2時間撹拌し、ろ過することにより除去した。黄色っぽい油を得た (7 4 5 . 0 g、ヒドロキシル価 : 2 2 9 . 4 mg KOH / g)。

【 0 0 9 0 】

b) アミノ化された、1モルの2 - エチル - 1 , 3 - ヘキサンジオール + 4モルのプロピレンオキシド

9 lのオートクレーブで、7 5 0 gの実施例5 - aで得られたジオール混合物、9 5 0 mLのTHF及び1 5 0 0 gのアンモニアを、EP0696572B1に記載の固体触媒200 mLの存在下に混合した。その触媒はニッケル、コバルト、銅、モリブデン及びジルコニウムを含み、3 × 3 mmのタブレット状であった。オートクレーブを水素でパージし、オートクレーブを加熱することにより反応を開始させた。反応混合物を2 0 5 で15時間撹拌し、総圧力を、全還元アミノ化工程の間に水素をパージすることにより2 7 0

【 0 0 9 1 】

【表5】

総アミン値	総アセチル 化可能値	第2級及び第 3級アミン値	第3級ア ミン値	ヒドロキ シル価	アミノ 化度	第1級ア ミン 合計アミ ンにおけ る%
mg KOH/g	mg KOH/g	mg KOH/g	mg KOH/g	mg KOH/g	%	
288.21	301.10	3.32	0.50	13.39	95.56	98.85

【 0 0 9 2 】

[実施例 6]

アミノ化された、1モルの2 - フェニル - 2 - メチル - 1 , 3 - プロパンジオール + 4モルのプロピレンオキシド

【 0 0 9 3 】

a) 1モルの2 - フェニル - 2 - メチル - プロパンジオール + 4モルのプロピレンオキシド

2 lのオートクレーブに、298 . 4 gの溶融2 - フェニル - 2 - メチル - 1 , 3 - プロパンジオール及び7 . 1 gのKOH (5 0 %水溶液) を充填し、1 2 0 度に加熱した。この混合物を、1 2 0 で2時間、< 1 0 ミリバールで脱水した。オートクレーブを窒素でパージし、1 4 0 に加熱した。4 0 8 . 6 gのプロピレンオキシドを4時間以内に分けて添加した。反応を完了させるために、混合物をさらに5時間1 4 0 で後反応させた。反応混合物を窒素とともに揮散させ、揮発性化合物を真空下8 0 で除去した。触媒を、2 . 1 gのMacrosorb MP5 plusを添加して、1 0 0 で2時間撹拌し、ろ過することにより除去した。黄色っぽい油を得た (6 9 0 . 0 g、ヒドロキシル価 : 2 6 6 . 1 mg KOH / g)。

【 0 0 9 4 】

b) アミノ化された、1モルの2-フェニル-2-メチル-1,3-プロパンジオール + 4モルのプロピレンオキシド

9 lのオートクレーブで、600 gの実施例6-aで得られたジオール混合物、1100 mLのTHF及び1500 gのアンモニアを、EP0696572B1に記載の固体触媒200 mLの存在下に混合した。その触媒はニッケル、コバルト、銅、モリブデン及びジルコニウムを含み、3×3 mmのタブレット状であった。オートクレーブを水素でパージし、オートクレーブを加熱することにより反応を開始させた。反応混合物を205℃で15時間攪拌し、総圧力を、全還元アミノ化工程の間に水素をパージすることにより270 barに維持した。オートクレーブを冷却後、最終生成物は、収集され、ろ過され、過剰のアンモニアが放出され、軽いアミンと水を除去するためにロータリーエバポレータで揮散された。合計570 gの薄い色のエーテルアミン混合物を回収した。その分析結果を表6に示す。

【0095】

【表6】

総アミン値	総アセチル化可能値	第2級及び第3級アミン値	第3級アミン値	ヒドロキシル価	アミノ化度	第1級アミン 合計アミンにおける%
mg KOH/g	mg KOH/g	mg KOH/g	mg KOH/g	mg KOH/g	%	
281.80	287.50	2.91	0.47	6.17	97.86	98.97

【0096】

【実施例7】

アミノ化された、1モルの2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール + 4モルのプロピレンオキシド

【0097】

a) 1モルの2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール + 4モルのプロピレンオキシド

2 lのオートクレーブに、208.3 gの2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール及び1.34 gのKOH(50%水溶液)を充填し、120℃に加熱した。オートクレーブを窒素でパージし、140℃に加熱した。464 gのプロピレンオキシドを6時間以内で分けて添加した。反応を完了させるために、混合物をさらに5時間140℃で後反応させた。反応混合物を窒素とともに揮散させ、揮発性化合物を真空下80℃で除去した。触媒を、1.1 gのMacrosorb MP5 plusを添加して、100℃で2時間攪拌し、ろ過することにより除去した。黄色っぽい油を得た(650.0 g、ヒドロキシル価: 308.6 mg KOH/g)。

【0098】

b) アミノ化された、1モルの2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール + 4モルのプロピレンオキシド

9 lのオートクレーブで、500 gの実施例7-aで得られたジオール混合物、1200 mLのTHF及び1500 gのアンモニアを、EP0696572B1に記載の固体触媒200 mLの存在下に混合した。その触媒はニッケル、コバルト、銅、モリブデン及びジルコニウムを含み、3×3 mmのタブレット状であった。オートクレーブを水素でパージし、オートクレーブを加熱することにより反応を開始させた。反応混合物を205℃で15時間攪拌し、総圧力を、全還元アミノ化工程の間に水素をパージすることにより280 barに維持した。オートクレーブを冷却後、最終生成物は、収集され、ろ過され、過剰のアンモニアが放出され、軽いアミンと水を除去するためにロータリーエバポレータで揮散された。合計450 gの薄い色のエーテルアミン混合物を回収した。その分析結果を表7に示す。

【0099】

【表 7】

総アミン値	総アセチル 化可能値	第2級及び第 3級アミン値	第3級ア ミン値	ヒドロキ シル価	アミノ 化度	第1級ア ミン 合計アミ ンにおけ る%
mg KOH/g	mg KOH/g	mg KOH/g	mg KOH/g	mg KOH/g	%	
329.86	338.00	1.66	0.90	9.04	97.33	99.50

【0100】

[実施例 8]

アミノ化された、1モルの2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール+5.6モルのプロピレンオキシド

【0101】

a) 1モルの2-ブチル-2-エチル-プロパンジオール+4モルのプロピレンオキシド

21のオートクレーブで、313.1gの2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール及び3.8gのKOH(50%水溶液)を混合し、120で2時間、<10ミリバールで撹拌した。オートクレーブを窒素でパージし、140に加熱した。635.6gのプロピレンオキシドを6時間以内に分けて添加した。反応を完了させるために、混合物をさらに5時間140で後反応させた。反応混合物を窒素とともに揮散させ、揮発性化合物を真空下80で除去した。触媒を、50.9gの水及び8.2gのリン酸(40%水溶液)を添加して、100で0.5時間撹拌し、真空下で2時間脱水することにより除去した。ろ過後、930.0gの黄色っぽい油を得た(ヒドロキシル価:190mg KOH/g)。

【0102】

b) アミノ化された、1モルの2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール+5.6モルのプロピレンオキシド

8a(1モルの2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール+5.6モルのプロピレンオキシド)のアミノ化は、15mLのシリカ(3×3mmペレット)で充填され、次いで70mL(74g)の触媒前駆体(WO2013/072289A1に従い作製された、 γ - Al_2O_3 上にニッケル、互バルト、銅及びスズを含み、1.0~1.6mmのスプリット)で充填され、そしてシリカ(c.a. 15mL)で満たされた管型反応器(長さ500mm、直径18mm)において行った。

触媒を、25NL/hの窒素とともに100に加熱し、その後に150で3時間加熱し、その際、水素供給を2から25NL/hに増加させ、その後時間当たり60の加熱速度で280に加熱し、280で12時間維持することにより大気圧で活性化した。

【0103】

反応器を100に冷却し、窒素流の供給を停止し、圧力を120バールに増加した。温度が206に増加する前に、触媒を100にてアンモニアで洗い流し、アルコール供給を0.19kg/L・hのWHSVで開始した(アンモニア/アルコールのモル比=55:1、水素/アルコールのモル比=11.6:1)。粗材料を集め、過剰のアンモニア、軽いアミンと反応水を除去するためにストリップし、これにより8b(アミノ化された、1モルの2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール+5.6モルのプロピレンオキシド)を得た。反応生成物の分析結果を表8に示す。

【0104】

10

20

30

40

【表 8】

総アミン値	総アセチル 化可能値	第2級及び第 3級アミン値	第3級ア ミン値	ヒドロキ シル価	アミノ 化度	第1級ア ミン 合計アミ ンにおけ る%
mg KOH/g	mg KOH/g	mg KOH/g	mg KOH/g	mg KOH/g	%	
222.92	231.50	2.57	0.31	8.89	96.16	98.85

【0105】

洗濯洗剤の添加剤としての使用

10

牛脂肪、豚脂肪、ソーセージ脂肪、鶏脂鶏脂、ベーコン油及びNapoliinaオリブオイルを含む青色のニット綿織物の工業シミ生地見本を、Warwick Equest Ltd. から購入し、従来の西欧州洗濯機(Miele Waschmaschine Softronic W 2241)で洗浄された。この洗濯機では、加熱無しの59分の洗濯サイクルが選ばれ、そして75gの液体洗剤組成物LA1(表9)を、1.25gのポリエーテルアミン添加剤及びポリエーテルアミン添加後のpHを再調節するための塩酸と共に、或いはこれらを伴わずに使用した。1Lの水中の75gのLA1(表9)のpHはpH=8.3であるはずである。水の硬度は2.5mM(Ca²⁺:Mg²⁺が3:1であった)であった。標準比色分析測定は、洗浄前後の各シミのL*値、a*値及びb*値を得るために使用した。L*値、a*値及びb*値から、シミのレベルを計算した。

20

【0106】

生地見本からのシミ除去は以下のように計算された：

$$\text{シミ除去指数 (SRI)} = \{ (E_{\text{initial}} - E_{\text{washed}}) / E_{\text{initial}} \} \times 100$$

0

E_{initial} = 洗浄前のシミのレベル

E_{washed} = 洗浄後のシミのレベル

各シミの種類について4回複製を行った。平均値を以下に示す。シミのレベルは布の油の量に対応する。洗浄前の布のシミレベル(E_{initial})は高く、洗浄工程で、シミは除去され、洗浄後の布のシミレベル(E_{washed})はより小さい。シミがより良く除去されれば、 E_{washed} の値はそれだけ低くなり、 E_{initial} との差がより大きくなる。このため、シミ除去指標(index)は洗浄性能の向上とともに増加する。

30

【0107】

【表 9】

表 9：液体洗剤組成物 L A 1

液体洗剤組成物 L A 1	質量%
アルキルベンゼンスルホネート ¹	7.50%
A E 3 S ²	2.60%
A E 9 ³	0.40%
N I 4 5 - 7 ⁴	4.40%
クエン酸	3.20%
C 1 2 1 8 脂肪酸	3.10%
両親媒性ポリマー ⁵	0.50%
両性イオン分散剤 ⁶	1.00%
エトキシ化ポリエチレンイミン ⁷	1.51%
プロテアーゼ ⁸	0.89%
エンザイム ⁹	0.21%
キレート剤 ¹⁰	0.28%
光沢剤（蛍光増白剤） ¹¹	0.09%
溶剤	7.35%
水酸化ナトリウム	3.70%
香料と染料	1.54%
水、フィラー、ストラクチュラント	これらを加えて100%に

10

20

【 0 1 0 8 】

¹ 平均脂肪族炭素鎖長 $C_{11} \sim C_{12}$ の直鎖アルキルベンゼンスルホネート (Stepan, Northfield Illinois, USA から供給)。

² A E 3 S は $C_{12} \sim C_{15}$ のアルキルエトキシ (3) スルファート (Stepan, Northfield Illinois, USA から供給)。

³ A E 9 は、9 の平均エトキシ化度を有する $C_{12} \sim C_{14}$ のアルコールエトキシラート (Huntsman, Salt Lake City, Utah, USA から供給)。

30

⁴ N I 4 5 - 7 は、7 の平均エトキシ化度を有する $C_{12} \sim C_{14}$ のアルコールエトキシラート (Huntsman, Salt Lake City, Utah, USA から供給)。

⁵ ランダムグラフト共重合体は、ポリエチレンオキシド骨格及び多数のポリ酢酸ビニル側鎖を有するポリ酢酸ビニルグラフト化ポリエチレンオキシドである。ポリエチレンオキシド骨格の分子量は約 6 0 0 0 であり、ポリエチレンオキシドのポリ酢酸ビニルに対する比が約 4 0 ~ 6 0 であり、5 0 のエチレンオキシド単位に対して 1 以下のグラフト点を有する。

40

⁶ 一般式 $\text{bis}((C_2H_5O)(C_2H_4O)_n)(CH_3) - N^+ - C_xH_{2x} - N^+ - (CH_3) - \text{bis}((C_2H_5O)(C_2H_4O)_n)$ [但し、 $n = 20 \sim 30$ 、 $x = 3 \sim 8$] を有する化合物、或いはその硫酸化又はスルホン酸化変体。

⁷ - NH 当たり 2 0 個のエトキシレート基を有するポリエチレンイミン (MW = 6 0 0)。

⁸ プロテアーゼは、Genencor International, Palo Alto, California, USA (例えば、Purafect Prime (登録商標))、或いは Novozymes, Bagsvaerd, Denmark (例えば、Liquanase (登録商標)、Coronase (登録商標)) から供給される。

⁹ Natalase (登録商標)、Mannaway (登録商標) はすべて、Nov

50

ozymes, Bagsvaerd, Denmarkの製品である。

¹⁰ 適当なキレート剤は、例えば、Dow Chemical, Midland, Michigan, USAから供給されるジエチレンテトラアミンペンタ酢酸(DTPA)、或いはSolutia, St Louis, Missouri, USAから供給されるヒドロキシエタンジホスホナート(HEDP)又はジエチレントリアミンペンタ(メチルホスホニック)アシッドである。

¹¹ 蛍光増白剤1はTinopal(登録商標) AMSであり、蛍光増白剤2はCiba Specialty Chemicals, Basel, スイスから供給される。

【0109】

10

【表10】

洗浄試験1：24℃の初期水温

シミ	A	B	C	D	E
牛脂	69.1	66.4	76.3	76.2	77.4
豚脂	68.2	68.4	77.1	77.2	78.4
Napolina オリーブ油	47.0	47.0	59.8	55.7	57.4

【0110】

A：追加のポリエーテルアミン添加剤を含まない液体洗剤組成物LA1(表8)。

20

B：商品名Polyetheramine(登録商標) D-230又はJEFFAMINE(登録商標) D-230で市販されているポリエーテルアミン(2-アミノメチルエチル)-オメガ-(2-アミノメチルエトキシ)-ポリ(オキシ(メチル-1,2-エタンジイル))を含む液体洗剤組成物LA1(表8)。

C：実施例1のポリエーテルアミン添加剤を有する液体洗剤組成物LA1(表8)。

D：実施例4のポリエーテルアミン添加剤を有する液体洗剤組成物LA1(表8)。

E：実施例6のポリエーテルアミン添加剤を有する液体洗剤組成物LA1(表8)。

【0111】

【表11】

洗浄試験2：25℃の初期水温

シミ	A	B	C
ソーセージ脂肪	64.6	66.6	73.6
鶏脂	63.0	65.9	74.4
ベーコン油	67.1	72.0	75.5

30

【0112】

A：追加のポリエーテルアミン添加剤を含まない液体洗剤組成物LA1(表8)。

B：商品名Polyetheramine(登録商標) D-230を含む液体洗剤組成物LA1(表8)。

C：実施例5のポリエーテルアミン添加剤を含む液体洗剤組成物LA1(表8)。

40

【0113】

特許請求の範囲に記載された1,3-プロパンジオールを基礎とするポリエーテルアミン化合物に添加により得られる優れた油洗浄効果が明確に示されている。

【0114】

【表 1 2】

洗淨試験 3 : 2 4 . 5 °C の初期水温

シミ	A	B
豚脂	65.3	68.7
鶏脂	59.3	68.3
ベーコン油	64.9	74.1

【 0 1 1 5 】

A : 追加のポリエーテルアミン添加剤を含まない液体洗剤組成物 L A 1 (表 8) 。

B : 実施例 7 のポリエーテルアミン添加剤を含む液体洗剤組成物 L A 1 (表 8) 。

10

【 0 1 1 6 】

洗淨試験 4 : 1 8 の初期水温

牛脂、豚脂及び鶏脂を含む青色の綿メリヤスの工業シミ見本を、Warwick Equest Ltd. から取得し、欧州洗濯機 (Miele Waschmaschine Softronic W 2 2 4 1) で洗淨し、その際、加熱無しの 5 9 分洗淨サイクルを選択し、7 5 g の、0 . 7 5 g のエーテルアミン添加剤を含むか又は含まない液体洗剤組成物 L A 1 (表 9 参照) を用い、p H 再調整のため塩酸を用いた。1 L 水に 7 5 g の L A 1 (表 9 参照) を溶かした液の p H は p H = 8 . 3 であるはずである。

【 0 1 1 7 】

【表 1 3】

20

シミ	A	B	C
牛脂	73.5	77.4	73.5
豚脂	73.3	76.6	72.7
鶏脂	75.6	78.4	75.4

【 0 1 1 8 】

A : 追加のエーテルアミン添加剤を含まない液体洗剤組成物 L A 1 (表 9 参照) 。

B : 実施例 8 のポリエーテルアミンを含む液体洗剤組成物 L A 1 (表 9 参照) 。

C : 商品名 Polyetheramine (登録商標) D 2 3 0 又は J E F F A M I N E (登録商標) D - 2 3 0 で市販されているポリエーテルアミン (2 - アミノメチルエチル) - オメガ - (2 - アミノメチルエトキシ) - ポリ (オキシ (メチル - 1 , 2 - エタンジイル)) を有する液体洗剤組成物 L A 1 (表 9 参照) 。

30

【 0 1 1 9 】

本発明のエーテルアミンを含む洗淨組成物 (洗淨試験 4 B 参照) は、エーテルアミンを含まない洗剤組成物 (洗淨試験 4 A 参照) に対して優れた油洗淨効果を示し、また、比較例のエーテルアミンを含む洗剤組成物 (洗淨試験 4 C 参照) に対しても優れた油洗淨効果を示している。

【 0 1 2 0 】

用途試験

下記の実施例において、洗淨組成物内の個々の成分は、洗淨組成物の質量 % として表される。

40

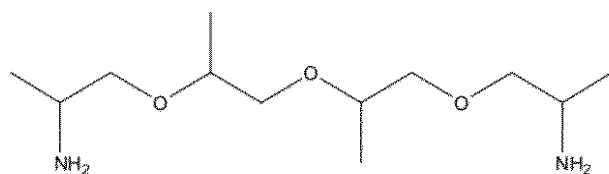
【 0 1 2 1 】

[実施例 1 : N A 洗濯洗剤組成物の油シミ除去の比較]

下記の洗濯洗剤組成物は、当業者の公知の従来の手段で、列記された成分を混合することにより作製される。組成物 A は、式 A の構造を有する線状アミン末端ポリアルキレングリコールを含む B a x x o d u r (登録商標) E C 3 0 1 を用いる従来の高品質の洗剤組成物である。

【 0 1 2 2 】

【化 8】



式 A

【 0 1 2 3 】

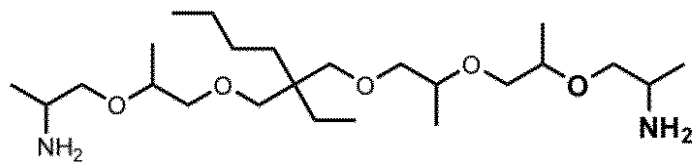
洗剤組成物 B 及び C はそれぞれ、実施例 1 に記載されたポリエーテルアミンの製造における、アミノ化された、2 - ブチル - 2 - エチル - 1 , 3 - プロパンジオール + 2 , 0 プ

10

ロパンオキシド / OH (式 B) を含むエーテルアミン混合物を含んでいる。

【 0 1 2 4 】

【化 9】



式 B

【 0 1 2 5 】

20

【表 14】

	液体 洗剤 A (wt%)	液体 洗剤 B (wt%)	液体 洗剤 C (wt%)
AESC ₁₂₋₁₅ アルキルエトキシ(1.8)スルファート	10.9	10.9	10.9
アルキルベンゼンスルホネート ²	1.56	1.56	1.56
ギ酸ナトリウム	2.66	2.66	2.66
水酸化ナトリウム	0.21	0.21	0.21
モノエタノールアミン(MEA)	1.65	1.65	1.65
ジエチレングリコール(DEG)	4.10	4.10	4.10
AE9 ³	0.40	0.40	0.40
C16AE7	3.15	3.15	3.15
Baxxodur EC301	1.04	-----	-----
ポリエーテルアミン ¹¹	-----	1.04	2.30
キレート剤 ⁴	0.18	0.18	0.18
クエン酸	1.70	1.70	1.70
C ₁₂₋₁₈ 脂肪酸	1.47	1.47	1.47
ホウ砂	1.19	1.19	1.19
エタノール	1.44	1.44	1.44
エトキシ化ポリエチレンイミン ¹	1.35	1.35	1.35
一般式:ビス((C ₂ H ₅ O)(C ₂ H ₄ O) _n)(CH ₃)-N ⁺ -C _x H _{2x} -N ⁺ -(CH ₃)-ビス((C ₂ H ₅ O)(C ₂ H ₄ O) _n) [但し、n=20~30、x=3~8]を有する化合物、或いはその硫酸化又はスルホン酸化変体	0.40	0.40	0.40
1,2-プロパンジオール	2.40	2.40	2.40
プロトアーゼ(54.5 mg active/g) ⁹	0.89	0.89	0.89
マンナーゼ: Mannaway® (25.6 mg active/g) ⁵	0.04	0.04	0.04
アミラーゼ: Natalase® (29 mg active/g) ⁵	0.14	0.14	0.14
蛍光増白剤 ¹⁰	0.10	0.10	0.10
水、香料、染料及び他の成分	これらを加えて100%に		

【0126】

1. -NH当たり20エトキシレート基を有するポリエチレンイミン(NW=600)

【0127】

2. 平均脂肪族炭素鎖長C₁₁~C₁₂の直鎖アルキルベンゼンスルホネート(Stepan, Northfield Illinois, USAから供給)。

【0128】

3. AE9は、9の平均エトキシ化度を有するC₁₂~C₁₃のアルコールエトキシレート(Huntsman, Salt Lake City, Utah, USAから供給)

【0129】

4. 適当なキレート剤は、例えば、Dow Chemical, Midland, Michigan, USAから供給されるジエチレンテトラアミンペンタ酢酸(DTPA)、或いはSolutia, St Louis, Missouri, USAから供給されるヒドロキシエタンジホスホネート(HEDP)である。

【0130】

5. Natalase(登録商標)、Mannaway(登録商標)はすべて、Nov

10

20

30

40

50

ozymes, Bagsvaerd, Denmark の製品である。

【0131】

6. プロテアーゼは、Genencor International, Palo Alto, California, USA (例えば、Purafect Prime (登録商標))、或いは Novozymes, Bagsvaerd, Denmark (例えば、Liquanase (登録商標)、Coronase (登録商標)) から供給される。

【0132】

10. 適当な蛍光増白剤 1 は Tinopal (登録商標) AMS、Tinopal (登録商標) CBS-X、スルホン酸化亜鉛フタロシアンニンであり、Ciba Specialty Chemicals, Basel, スイスから供給される

11. 実施例 1 に記載のポリエーテルアミンの製造の、アミノ化された、2 - ブチル - 2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオール + 2, 0 プロパンオキシド / OH。

【0133】

USクレイ、Frank's (登録商標) ホットソース、ハンバーガーソース、イタリアンドレッシング及びメイクアップを含む CW120 綿の工業シミ生地見本は、Empirical Manufacturing Co., Inc (シンシナティ) から入手した。この見本は、Whirlpool (登録商標) フロント・ローダー洗濯機で、ガロン当たり 6 グレインの硬度の水を用い、カ氏 100 度で洗浄した。この試験で使用された液体洗剤の合計量は 49 グラムであった。

【0134】

画像分析は、各シミをシミの無い布コントロールと比較するために使用された。ソフトウェアは、標準測色値を考慮した画像に変換し、これらを慣用されるマクベス演色チャート (Macbeth Colour Rendition Chart) に基づく標準と比較し、各シミを測色値 (シミレベル) に割り当てた。それぞれの 8 つの複製を作製した。

【0135】

生地見本からのシミ除去は以下のように計算された：

$$\text{シミ除去指数 (SRI)} = \{ (E_{\text{initial}} - E_{\text{washed}}) / E_{\text{initial}} \} \times 100$$

E_{initial} = 洗浄前のシミのレベル

E_{washed} = 洗浄後のシミのレベル

各シミのシミ除去指標は計算され、以下の表に列記する。

【0136】

【表 15】

シミ	組成物 A SRI	組成物 B SRI	組成物 C SRI	LSD
USクレイ	54.4	58.7	57.7	4.0
Frank's®ホットソース	31.0	34.1	35.3	3.2
ハンバーガーソース	60.0	64.6	67.4	3.9
イタリアンドレッシング	77.4	79.4	82.7	2.6
メイクアップ	37.4	38.4	41.3	2.3

【0137】

これらの結果には、末端第1級アミンを有する線状ポリアルキレングリコール（組成物A）と比較して、式I及び／又はIIの化合物（組成物B及びCで使用されている）を含むエーテルアミン化合物は驚くべき油除去効果が得られることが示されている。

【0138】

[実施例II：洗濯洗浄粉末組成物の油除去の比較]

下記の洗濯洗剤組成物は、当業者の公知の従来の手段で、列記された成分を混合することにより作製される。組成物Aは、アミン末端ポリアルキレングリコール化合物を含まない従来の高品質の洗濯洗剤である。組成物Bは、Baxxodur（登録商標）EC301、線状アミン末端ポリアルキレングリコール（前記式A参照）を含む洗濯洗剤である。

【0139】

洗剤組成物Cは、実施例1に記載されたポリエーテルアミンの製造の、アミノ化された、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール+2,0プロパンオキシド/OH（前記式B）を用いた洗剤である。

【0140】

【表16】

	粉末洗 剤A (wt%)	粉末洗 剤B (wt%)	粉末洗 剤C (wt%)
線状アルキルベンゼンスルホネート ¹	8.2	8.2	8.2
AE3S ²	1.9	1.9	1.9
ゼオライトA ³	1.8	1.8	1.8
クエン酸	1.5	1.5	1.5
炭酸ナトリウム ⁵	29.7	29.7	29.7
シリケート1.6R (SiO ₂ :Na ₂ O) ⁴	3.4	3.4	3.4
防汚剤 ⁶	0.2	0.2	0.2
アクリル酸/マレイン酸共重合体 ⁷	2.2	2.2	2.2
カルボキシメチルセルロース	0.9	0.9	0.9
プロトアーゼーPurafect® (84 mg active/g) ⁹	0.08	0.08	0.08
アミラーゼ-Stainzyme Plus® (20 mg active/g) ⁸	0.16	0.16	0.16
リパーゼ-Lipex® (18.00 mg active/g) ⁸	0.24	0.24	0.24
セルラーゼ-Celluclean™ (15.6 mg active/g) ⁸	0.1	0.1	0.1
Baxxodur EC301	----	1.0	----
ポリエーテルアミン ¹⁰	----	----	1.0
TAED ¹¹	3.26	3.26	3.26
過炭酸塩 ¹²	14.1	14.1	14.1
エチレンジアミンN, N'-ジコハク酸, (S, S) 異性体のナトリウム塩 (EDDS) ¹³	2.19	2.19	2.19
ヒドロキシエタンジホスホナート (HEDP) ¹⁴	0.54	0.54	0.54
MgSO ₄	0.38	0.38	0.38
香料	0.38	0.38	0.38
気泡抑制塊 ¹⁵	0.04	0.04	0.04
スルホン化亜鉛フタロシアニン(active) ¹⁶	0.0012	0.0012	0.0012
硫酸塩/水及びその他	これら を加え て100%	これら を加え て100%	これら を加え て100%

【0141】

1. 平均脂肪族炭素鎖長 $C_{11} \sim C_{12}$ の直鎖アルキルベンゼンスルホネート (Stepan, Northfield Illinois, USA から供給)。

【0142】

2. AE3S は $C_{12} \sim C_{15}$ のアルキルエトキシ (3) スルファート (Stepan, Northfield Illinois, USA から供給)。

【0143】

3. ゼオライト A は Industrial Zeolite (UK) Ltd, Grays, Essex, UK から供給される。

【0144】

4. 1.6R シリケートは Koma, Nestemica, Czech Republic から供給される。 10

【0145】

5. 炭酸ナトリウムは Solvay, Houston, Texas, USA から供給される。

【0146】

6. 防汚剤は Rhodia, Paris, France から供給される Repel-o-tex (登録商標) PF である。

【0147】

7. アクリル酸 / マレイン酸共重合体は、分子量 70000 及びアクリレート : マレート比が 70 : 30 であり、BASF, Ludwigshafen, ドイツから供給される 20

【0148】

8. Savinase (登録商標)、Natalase (登録商標)、Stainzyme (登録商標)、Lipex (登録商標)、Celluclean™、Mannaway (登録商標) 及び Whitezyme (登録商標) は全て Novozymes, Bagsvaerd, Denmark の製品である。

【0149】

9. プロテアーゼは、Genencor International, Palo Alto, California, USA (例えば、Purafect Prime (登録商標))、或いは Novozymes, Bagsvaerd, Denmark (例えば、Liquanase (登録商標)、Coronase (登録商標)) から供給される。 30

【0150】

10. アミノ化された、2 - ブチル - 2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオール + 2, 0 プロパンオキシド / OH は、実施例 1 に記載のポリエーテルアミンの製造されたもの。

【0151】

11. TAED は、テトラアセチルエチレンジアミンで、Clariant GmbH, Sulzbach, Germany から Peractive (登録商標) のブランド名で供給される。

【0152】

12. 過炭酸ナトリウムは、Solvay, Houston, Texas, USA から供給される。 40

【0153】

13. エチレンジアミン N, N' - ジコハク酸, (S, S) 異性体のナトリウム塩 (EDDS) は、Octel, Ellesmere Port, UK から供給される。

【0154】

14. ヒドロキシエタンジホスホネート (HEDP) は、Dow Chemical, Midland, Michigan, USA から供給される。

【0155】

15. 気泡抑制塊 (Suds suppressor agglomerate) は、Dow Chemical, Midland, Michigan, USA から供給される。 50

【 0 1 5 6 】

16．蛍光増白剤1はTinopal（登録商標）AMSであり、蛍光増白剤2はTinopal（登録商標）CBS-X、スルホン化亜鉛フタロシアニン、そしてDirect Violet 9はPergasol（登録商標）Violet BN-Zであり、全てCiba Specialty Chemicals, Basel, スイスから供給される。

【 0 1 5 7 】

ベーコン油、焼いたバター、汚れたモーターオイル、ハンバーガー油、イタリアンドレッシング、口紅、マーガリン、ピザソース、タコス油を含む綿CW120の工業生地見本を、Empirical Manufacturing Co., Inc（シンシナティ）から入手した。このシミがついた見本を、従来の西欧州洗濯機（Meile（登録商標））で洗浄し、その際、ガロン当たり14グレイン硬度の水を用い、30で綿サイクルを選択し、各洗剤組成物のそれぞれの80gを用いた。画像分析は、各シミをシミの無い布コントロールと比較するために用いた。ソフトウェアは、標準測色値を考慮した画像に変換し、これらを慣用されるマクベス演色チャート(Macbeth Colour Rendition Chart)に基づく基準と比較し、各シミ（汚れ）を測色値（シミレベル）に割り当てた。それぞれの8つの複製品を作製した。その後、シミ除去指標を前述の式の従い計算した。

【 0 1 5 8 】

重要な結果は以下の表にまとめる：

【表17】

シミ	組成物A SRI	組成物B SRI	組成物C SRI	LSD
ベーコン油	88.8	88.6	90.6	1.0
焼いたバター	95.6	96.1	96.8	0.6
汚染モーターオイル	31.3	32.6	35.8	2.8
ハンバーガー油	73.6	82.5	85.8	5.8
イタリアンドレッシング	90.2	91.1	92.5	1.2
口紅	72.4	70.7	75.2	12.6
マーガリン	82.8	88.0	94.1	3.2
ピザソース	70.2	72.6	74.9	11.1
タコス油	69.8	77.8	94.0	8.0

【 0 1 5 9 】

これらの結果には、特に、ハンバーガー油及びタコス油のような除去困難で、極めて頻繁に発生する消費者シミに関して、従来の（ニル - ポリエーテルアミン(nil-polyetheramine)）液体洗剤に比較して、式I及び/又はIIの化合物を含むエーテルアミン混合物（

組成物 B に使用された) が驚くべき油除去効果を有することが示されている。

【 0 1 6 0 】

[実施例 I I I : W E 洗濯液体組成物の油除去の比較]

下記の洗濯洗剤組成物は、当業者の公知の従来の手段で、列記された成分を混合することにより作製される。組成物 A は、アミン末端ポリアルキレングリコール化合物を含まない従来の高品質の洗濯洗剤である。組成物 B は、2 個の末端第 1 級アミン及び 2 個のアルキル分岐を含むポリエーテルアミン (特に、アミノ化された、2 - ブチル - 2 - エチル - 1 , 3 - プロパンジオール + 2 , 0 プロパンオキシド / O H (実施例 1 記載のポリエーテルアミン (前記式 B) の製造) を用いた洗剤である。

【 0 1 6 1 】

【 表 1 8 】

	W E 液体 H D L A (wt%)	W E 液体 H D L B (wt%)
A E 3 S ⁴	2.6	2.6
アルキルベンゼンスルホネート ³	7.5	7.5
ギ酸ナトリウム / ギ酸カルシウム	0.4	0.4
水酸化ナトリウム	3.7	3.7
モノエタノールアミン (M E A)	0.3	0.3
ジエチレングリコール (D E G)	0.8	0.8
A E 9 ⁶	0.4	0.4
A E 7 ⁵	4.4	4.4
ポリエーテルアミン ¹¹	----	1.0
キレート剤 ⁷	0.3	0.3
クエン酸	3.2	3.2
C ₁₂ - C ₁₈ 脂肪酸	3.1	3.1
エタノール	2.0	2.0
エトキシ化ポリエーテルアミン ¹	1.5	1.5
両親媒性ポリマー ²	0.5	0.5
下記の一般式 : ビス ((C ₂ H ₅ O) (C ₂ H ₄ O) _n) (C H ₃) - N ⁺ - C _x H _{2x} - N ⁺ - (C H ₃) - ビス ((C ₂ H ₅ O) (C ₂ H ₄ O) _n) [但し、n = 2 0 ~ 3 0、x = 3 ~ 8] を有する化合物、或いはその硫酸化又はスルホン酸化変体	1.0	1.0
1 , 2 - プロパンジオール	3.9	3.9
プロテアーゼ (40.6 mg active/g) ⁹	0.6	0.6
アミラーゼ : Stainzyme® (15 mg active/g) ⁸	0.2	0.2
蛍光増白剤 ¹⁰	0.1	0.1
水、香料、染料及び他の成分	これを加えて 100% に	

【 0 1 6 2 】

1 . - N H 当たり 2 0 エトキシレート基を有するポリエチレンイミン (N W = 6 0 0)

【 0 1 6 3 】

2. ランダムグラフト共重合体は、ポリエチレンオキシド骨格及び多数のポリ酢酸ビニル側鎖を有するポリ酢酸ビニルグラフト化ポリエチレンオキシド共重合体である。ポリエチレンオキシド骨格の分子量は約6000であり、ポリエチレンオキシドのポリ酢酸ビニルに対する比が約40～60であり、50のエチレンオキシド単位に対して1以下のグラフト点を有する。

【0164】

3. 平均脂肪族炭素鎖長 $C_{11} \sim C_{12}$ の直鎖アルキルベンゼンスルホネート (Stepan, Northfield Illinois, USAから供給)。

【0165】

4. AE3は、 $C_{12} \sim C_{15}$ のアルキルエトキシ(3)スルファート (Stepan, Northfield Illinois, USAから供給)。

10

【0166】

5. AE7は、7の平均エトキシ化度を有する $C_{12} \sim C_{15}$ のアルコールエトキシラート (Huntsman, Salt Lake City, Utah, USAから供給)。

【0167】

6. AE9は、9の平均エトキシ化度を有する $C_{12} \sim C_{13}$ のアルコールエトキシラート (Huntsman, Salt Lake City, Utah, USAから供給)。

【0168】

20

7. 適当なキレート剤は、例えば、Dow Chemical, Midland, Michigan, USAから供給されるジエチレンテトラアミンペンタ酢酸 (DTPA)、或いはSolutia, St Louis, Missouri, USAから供給されるヒドロキシエタンジホスホネート (HEDP) である。

【0169】

8. Savinase (登録商標)、Natalase (登録商標)、Stainzyme (登録商標)、Lipex (登録商標)、Celluclean™, Mannaway (登録商標) and Whitezyme (登録商標) はすべて、Novozymes, Bagsvaerd, Denmarkの製品である。

【0170】

30

9. プロテアーゼは、Genencor International, Palo Alto, California, USA (例えば、Purafect Prime (登録商標))、或いはNovozymes, Bagsvaerd, Denmark (例えば、Liquanase (登録商標)、Coronase (登録商標)) から供給され得る。

【0171】

10. 適当な蛍光増白剤1はTinopal (登録商標) AMS、Tinopal (登録商標) CBS-X、スルホン酸化亜鉛フタロシアンであり、Ciba Specialty Chemicals, Basel, スイスから供給される。

【0172】

11. 実施例1に記載のポリエーテルアミンの製造の、アミノ化された、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール+2,0プロパンオキシド/OH。

40

【0173】

ベーコン油、焼いたバター、汚れたモーターオイル、ハンバーガー油、イタリアンドレッシング、口紅、マーガリン、ピザソース、タコス油を含む綿CW120の工業生地見本を、Empirical Manufacturing Co., Inc (シンシナティ) から入手した。このシミがついた見本を、従来の西欧州洗濯機 (Meile (登録商標)) で洗浄し、その際、ガロン当たり14グレイン硬度の水を用い、30で綿サイクルを選択し、各洗剤組成物のそれぞれの80gを用いた。画像分析は、各シミをシミの無い布コントロールと比較するために用いた。ソフトウェアは、標準測色値を考慮した画像に変換し、これらを慣用されるマクベス演色チャート (Macbeth Colour Rendition Chart) 基

50

づく基準と比較し、各シミ（汚れ）を測色値（シミレベル）に割り当てた。それぞれの 8 つの複製品を作製した。その後、シミ除去指標を前述の式の従い計算した。

【 0 1 7 4 】

重要な結果は以下の表にまとめる：

【表 1 9】

シミ	組成物 A SRI	組成物 B SRI	LSD
ベーコン油	84.6	90.8	2.8
焼いたバター	84.9	95.5	2.3
汚染モーターオイル	53.9	71.4	21.7
ハンバーガー油	61.0	82.7	5.3
イタリアンドレッシング	90.1	92.3	1.8
メイクアップ（口紅）	52.6	55.7	2.2
マーガリン	74.4	90.6	3.7
ピザソース	61.7	79.2	3.1

【 0 1 7 5 】

これらの結果には、特に、ハンバーガー油及びタコス油のような除去困難で、極めて頻繁に発生する消費者シミに関して、従来の（ニル - ポリエーテルアミン (nil-polyetheramine)）液体洗剤に比較して、式 I 及び / 又は I I の化合物を含むエーテルアミン混合物（組成物 B に使用された）が驚くべき油除去効果を有することが示されている。

【 0 1 7 6 】

〔実施例 I V：粉末添加剤における油除去の比較〕

下記の洗濯洗剤組成物は、当業者の公知の従来の手段で、列記された成分を混合することにより作製される。組成物 A は、アミン末端ポリアルキレングリコール化合物を含まない粉末添加剤である。組成物 B は、実施例 1 に記載されたポリエーテルアミンの製造の、アミノ化された、2 - ブチル - 2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオール + 2, 0 プロパンオキシド / OH（前記式 B）を含むポリエーテルアミンを用いた粉末添加剤である。

【 0 1 7 7 】

工業シミ生地見本を、Warwick Equest Ltd. から入手し、従来の西欧州洗濯機（Ariston Hotpoint）で洗浄し、その際、30 で綿サイクルを選択し、各市販の液体洗剤組成物（即ち、Ariel Liquid Actilift）を 80 g と、30 g の粉末添加剤、線状アミン末端ポリアルキレングリコールを含まない組成物 A、又は実施例 1 に記載された、アミノ化された、2 - ブチル - 2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオール + 2, 0 プロパンオキシド / OH（前記式 B）を含むポリエーテルアミンとを用いた粉末添加剤を用いた。

【 0 1 7 8 】

画像分析は、各シミをシミの無い布コントロールと比較するために用いた。ソフトウェアは、標準比色分析値を考慮した画像に変換し、これらを慣用されるマクベス演色チャート(Macbeth Colour Rendition Chart)に基づく基準と比較し、各シミ(汚れ)を比色分析値(シミレベル)に割り当てた。それぞれの8つの複製品を作製した。その後、シミ除去指標を前述の式の従い計算した。

【0179】

95%の信頼度の統計的有意性は、標準的統計的方法(スチューデントのt検定)を用いて計算し、シミ除去指標の“s”のグループで示される。

【0180】

重要な結果は以下の表にまとめる：

【0181】

【表20】

成分	粉末添加剤 A (wt%)	粉末添加剤B (wt%)	粉末添加剤C (wt%)
過炭酸ナトリウム ⁵	33.0	33.0	33.0
テトラアセチルエチレンジアミン ⁴	10.0	10.0	10.0
ノナノイロキシベンゼンスルホネート ⁷	7.5	7.5	7.5
ポリエーテルアミン ³	----	----	4.0
Baxxodur EC301	----	4.0	----
C12-C16 アルキルベンゼンスルホン酸	1.2	1.2	1.2
C14-C15アルキル7-エトキシレート ⁶	0.25	0.25	0.25
マンナナーゼ ¹	0.2	0.2	0.2
セルラーゼ ²	0.2	0.2	0.2
蛍光増白剤 ⁸	0.1	0.1	0.1
硫酸ナトリウム	これを加えて100%に	これを加えて100%に	これを加えて100%に

【0182】

1. Novozymes (デンマーク)製のMannaway、g当たり4mg活性酵素。

【0183】

2. Novozymes (デンマーク)製のCelluclean、g当たり15.6mg活性酵素。

【0184】

3. アミノ化された、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール+2,0プロパンオキシド/OHは、実施例1に記載のポリエーテルアミンの製造されたもの。

【0185】

4. TAEDは、テトラアセチルエチレンジアミンで、Clariant GmbH, Sulzbach, ドイツからPeractive (登録商標)のブランド名で販売されている。

【0186】

5. 過炭酸ナトリウムは、Solvay, Houston, Texas, USAから供給される。

【0187】

6. AE7は、Huntsman, Salt Lake City, Utah, USAから供給されるC₁₄~C₁₅のアルコールエトキシレートである。

【0188】

7. NOBSは、Future Fuels, Batesville, Arkansas

10

20

30

40

50

s, U S A から供給されるノナノイロキシベンゼンスルホネートである。

【 0 1 8 9 】

8. 適当な蛍光増白剤は、例えば Tinopal (登録商標) AMS、Tinopal (登録商標) CBS-X、スルホン化亜鉛フタロシアニン (Ciba Speciality Chemicals, Basel, スイスから供給) である。

【 0 1 9 0 】

【表 2 1】

シミ	液体洗剤 + 粉末添加剤 A SRI	液体洗剤 + 粉末添加剤 B SRI
ベーコン油	39.4	40.5
ラード	41.1	42.3
牛脂	50.0	52.8
焼いたバター	46.1	47.0
ハンバーガー油	49.7	51.9

10

【 0 1 9 1 】

【表 2 2】

シミ	液体洗剤 + 粉末添加剤 A SRI	液体洗剤 + 粉末添加剤 C SRI
ベーコン油	47.9	63.5s
ラード	44.3	58.8s
豚脂	47.1	61.6s
焼いたバター	68.8	76.4s
鶏脂	46.0	59.5s

20

【 0 1 9 2 】

これらの結果には、30℃ミーレ洗浄サイクル(Miele wash cycle)において、分岐アミン-末端ポリアルキレングリコールを含まない従来のWE液体洗剤と比較して、式I及び/又はIIの化合物(組成物Bで使用されている)を含むエーテルアミン混合物は驚くべき油除去効果が得られることが示されている。

30

【 0 1 9 3 】

エポキシ系における硬化剤としてのアミンの使用

[実施例 1 : 反応性樹脂成形材料の製造及び反応プロファイルの調査]

化学量論量の、アミンとビスフェノール-A-ジグリシジルエーテルに基づく液状エポキシ樹脂(EEV182)とを混合することにより作製された。

【 0 1 9 4 】

アミンとエポキシ樹脂との反応プロファイルを調査するためのレオロジー測定を、15mmのプレート直径及び0.25mmのギャップ距離を有するせん断応力制御プレート-プレートレオメータ(MCR301、Anton Paar)で異なる温度にて行った。

【 0 1 9 5 】

分析 1 :

所定の温度での10000mPa・sの粘度に到達する時間の比較 :

測定は、前述のレオメータを用いて異なる温度(10、23、75)で行った(回転)。

40

【 0 1 9 6 】

ゲル温度の比較 :

測定は、前述のレオメータを用いて異なる温度(10、23、75)で行った(回転-周期的振動)。ゲル時間は、損失弾性率(G'')及び貯蔵弾性率(G')によって示される。

【 0 1 9 7 】

50

【表 2 3】

l	a				b	
	10,000 mPasへの粘度増加				ゲル時間	
	23° C		75° C		23° C	75° C
項目	初期粘度 Ø 2-5 min [mPas]	時間 [分]	初期粘度 Ø 2-5 min [mPas]	時間 [分]	時間 [分]	時間 [分]
A	886	478	39	40	1850	60
B	71	737	34	59	1534	90.5
C	304	1269	60	39	2090	52
D	836	721	36	68	2966	104
E	822	762	27	68	3050	99
F	535	471	26	56	2114	124
G	787	709	31	58	2633	85

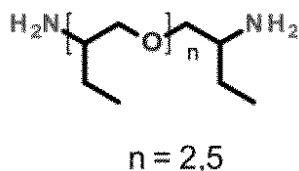
【0198】

A：ポリエーテルアミン（2 - アミノメチルエチル） - オメガ - （2 - アミノメチルエトキシ） - ポリ（オキシ（メチル - 1，2 - エタンジイル））、これは Poly ether amine（登録商標） D230又はJEFFAMINE（登録商標） D - 230の商品名で市販されている。

【0199】

B：下記の構造を有するポリエーテルアミン：

【化10】



これは、XTJ568（登録商標）の商品名で市販されている。

【0200】

C：ポリオキシ（メチル - 1，2 - エタンジイル）]， - ヒドロ - - （2 - アミノメチルエトキシ） - ，エーテルと、2 - エチル - 2 - （ヒドロキシメチル） - 1，3 - プロパンジオール（3：1）、CAS - Nr.：39429 - 51 - 3、これはポリエーテルアミン T 403又はEFFAMINE T - 403の商品名で販売されている。

【0201】

D：アミノ化された、2 - ブチル - 2 - エチル - 1，3 - プロパンジオール + 2，0プロピレンオキシド / OH、実施例1に記載の合成。

【0202】

E：アミノ化された、2 - ブチル - 2 - エチル - 1，3 - プロパンジオール + 2，0プロピレンオキシド / OH、実施例1に記載の合成、2番目のバッチ。

【0203】

F：アミノ化された、1モルの2 - ブチル - 2 - エチル - 1，3 - プロパンジオール + 1.0モルのプロピレンオキシド、比較例1に記載の合成。

【0204】

G：アミノ化された、2，2 - ジメチル - 1，3 - プロパンジオール + 2 PO / OH、比較例7に記載の合成。

【0205】

【実施例2：反応性樹脂成形材料の発熱プロファイル及び硬化した熱硬化性樹脂のガラス温度】

開始温度（ T_0 ）、発熱（ E ）及びガラス温度（ T_g ）の決定のため、アミンと、ビ

10

20

30

40

50

スフェノール - A - ジグリシジルエーテル (E E W 1 8 2) との硬化反応の D S C - 測定を、A S T M D 3 4 1 8 に従い行った。

【 0 2 0 6 】

分析 2 a) D S C - 測定のための温度プログラム : 0 5 K / 分、1 8 0 3 0 分、1 8 0 2 0 K / 分、0 2 0 K / 分、2 2 0 。

【 0 2 0 7 】

【表 2 4 】

2	a		
	DSC		
項目	開始温度 [° C]	ΔH [J/g]	Tg [° C]
A	83.3	421.9	93
B	91.6	425.9	91.8
C	84.3	399.3	90.3
D	88.2	263.2	67.8
E	90.1	349	67.8
F	80.3	300.2	67.8
G	88.1	372.3	73.9

10

【 0 2 0 8 】

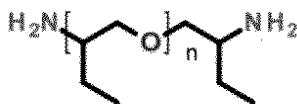
A : ポリエーテルアミン (2 - アミノメチルエチル) - オメガ - (2 - アミノメチルエトキシ) - ポリ (オキシ (メチル - 1 , 2 - エタンジイル))、これは P o l y e t h e r a m i n e (登録商標) D 2 3 0 又は J E F F A M I N E (登録商標) D - 2 3 0 の商品名で市販されている。

20

【 0 2 0 9 】

B : 下記の構造を有するポリエーテルアミン :

【化 1 1 】



n=2,5

30

これは、X T J 5 6 8 (登録商標) の商品名で市販されている。

【 0 2 1 0 】

C : ポリオキシ (メチル - 1 , 2 - エタンジイル)]、- ヒドロ - - (2 - アミノメチルエトキシ) - 、エーテルと、2 - エチル - 2 - (ヒドロキシメチル) - 1 , 3 - プロパンジオール (3 : 1)、C A S - N r . : 3 9 4 2 9 - 5 1 - 3、これはポリエーテルアミン T 4 0 3 又は E F F A M I N E T - 4 0 3 の商品名で販売されている。

【 0 2 1 1 】

D : アミノ化された、2 - ブチル - 2 - エチル - 1 , 3 - プロパンジオール + 2 , 0 プロピレンオキシド / O H、実施例 1 に記載の合成。

40

【 0 2 1 2 】

E : アミノ化された、2 - ブチル - 2 - エチル - 1 , 3 - プロパンジオール + 2 , 0 プロピレンオキシド / O H、実施例 1 に記載の合成、2 番目のバッチ。

【 0 2 1 3 】

F : アミノ化された、1 モルの 2 - ブチル - 2 - エチル - 1 , 3 - プロパンジオール + 1 . 0 モルのプロピレンオキシド、比較例 1 に記載の合成。

【 0 2 1 4 】

G : アミノ化された、2 , 2 - ジメチル - 1 , 3 - プロパンジオール + 2 P O / O H、比較例 7 に記載の合成。

50

【 0 2 1 5 】

結果

D ; E 及び G は、F に比較して、2 3 でより長い開放時間を示し、1 0 0 0 0 m P a s に達する時間は顕著に長い。一方、7 5 で、D 及び E は、ゲル時間により測定される全体の硬化がより速くなっている。これはエポキシ系の作業性に有利である。なぜなら、反応成分は通常室温で混合し、その後、より高い温度で硬化されるためである。

【 0 2 1 6 】

D 及び E は、F と類似の T g を示している。これは、類似の熱硬化機構特性を有し、より優れた反応性プロファイルが得られたことを意味する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 9 J 177/00	(2006.01)	C 0 9 J 177/00	
C 0 9 J 171/00	(2006.01)	C 0 9 J 171/00	
A 6 1 Q 19/10	(2006.01)	A 6 1 Q 19/10	
A 6 1 Q 5/02	(2006.01)	A 6 1 Q 5/02	
A 6 1 K 8/45	(2006.01)	A 6 1 K 8/45	
C 0 7 B 61/00	(2006.01)	C 0 7 B 61/00	3 0 0

- (72)発明者 エベルト, ソフィア
ドイツ、6 8 1 6 5 マンハイム、リヒャルト - ヴァーグナー - シュトラーセ 5 3
- (72)発明者 ルドルフ, ビョルン
ドイツ、6 7 0 6 3 ルートヴィッヒスハーフェン、マリーンシュトラーセ 1 4 - 1 6
- (72)発明者 ヴィグバース, クリストフ ヴィルヘルム
ドイツ、6 8 1 6 7 マンハイム、ランゲ レターシュトラーセ 1 0 2
- (72)発明者 マース, シュテッフェン
ドイツ、5 5 2 7 0 ブーベンハイム、ドクトーア フリッツ ボッキンス シュトラーセ 1 9
- (72)発明者 フュールスケッター, フランク
ドイツ、6 7 0 9 8 パート デュルクハイム、イム ノンネンガルテン 4 1
- (72)発明者 シャラ, ステファノ
イタリア、I - 0 0 1 2 8 ローマ、ヴィア ラステレリ 8 1
- (72)発明者 ベッカー, ディーター
ドイツ、6 7 1 1 7 リムブルガーホーフ、ツェッペリンヴェーク、3
- (72)発明者 クリスマス, ケヴィン
アメリカ合衆国、4 5 0 4 0 オハイオ州、メイソン、メドービュー ドライブ 5 8 3 7
- (72)発明者 アイヒシュタット ヴァオン, アミィ
アメリカ合衆国、4 5 0 6 9 オハイオ州、ウエスト チェスター、ベガス サークル 8 0 6 5
- (72)発明者 ラフナン, ブライアン ジェイ.
アメリカ合衆国、4 5 2 4 1 オハイオ州、シャロンビル、ベンカート ドライブ 4 1 2 1
- (72)発明者 リース, ダレン
イギリス、ニューキャッスル、ウエスト アロットメント、クローバーフィールド 1 6 7
- (72)発明者 アイダムシャオス, クリスティアン
ドイツ、6 8 1 6 1 マンハイム、ウー6、2 5
- (72)発明者 カルラック, モニカ
ドイツ、6 7 0 6 3 ルートヴィッヒスハーフェン、ブレバッハー シュトラーセ 1 2
- (72)発明者 パンチェンコ, アレクサンダー
ドイツ、6 7 0 7 1 ルートヴィッヒスハーフェン、アルベルト ハウアイゼン リング 1 7

審査官 高橋 直子

- (56)参考文献 国際公開第2 0 1 1 / 0 8 7 7 9 3 (WO, A 1)
カナダ国特許発明第0 0 9 7 2 0 9 6 (CA, C)
特開昭6 4 - 0 4 5 6 8 4 (JP, A)
国際公開第2 0 1 0 / 0 6 2 1 5 8 (WO, A 1)
旧東ドイツ国経済特許第0 1 1 3 6 3 (DD, A 1)
米国特許第0 3 8 6 2 2 2 7 (US, A)
英国特許出願公告第0 0 5 8 1 9 9 4 (GB, A)
英国特許出願公告第0 1 2 2 6 1 2 2 (GB, A)
韓国公開特許第1 0 - 2 0 1 2 - 0 0 7 8 5 4 0 (KR, A)

特開2005-015617(JP, A)

特許第6081657(JP, B2)

特許第6081658(JP, B2)

MONATSCHEFTE FUR CHEMIE, 1983年, VOL.114, NO.10, 1071 - 1077

POLYMER SCIENCE U.S.S.R., 1970年, 12(5), 1339 - 1345

REGISTRY(STN)[ONLINE], 2010年4月30日(検索日)2017年12月25日、CAS登

録番号1220986-59-3

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 217/08

A61K 8/45

A61Q 5/02

A61Q 19/10

C07C 213/02

C09J 171/00

C09J 175/02

C09J 175/04

C09J 177/00

C11D 1/44

C07B 61/00

C Aplus / REGISTRY (STN)