

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4937996号
(P4937996)

(45) 発行日 平成24年5月23日(2012.5.23)

(24) 登録日 平成24年3月2日(2012.3.2)

(51) Int.Cl.

F I

C 1 1 D 3/37 (2006.01)
C 1 1 D 1/22 (2006.01)
C 1 1 D 1/14 (2006.01)
C 1 1 D 17/04 (2006.01)
C 1 1 D 17/06 (2006.01)

C 1 1 D 3/37
C 1 1 D 1/22
C 1 1 D 1/14
C 1 1 D 17/04
C 1 1 D 17/06

請求項の数 12 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-503534 (P2008-503534)
(86) (22) 出願日 平成18年4月12日 (2006.4.12)
(65) 公表番号 特表2008-534727 (P2008-534727A)
(43) 公表日 平成20年8月28日 (2008.8.28)
(86) 国際出願番号 PCT/EP2006/061553
(87) 国際公開番号 W02006/108857
(87) 国際公開日 平成18年10月19日 (2006.10.19)
審査請求日 平成19年9月26日 (2007.9.26)
(31) 優先権主張番号 60/671,493
(32) 優先日 平成17年4月15日 (2005.4.15)
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 590005058
ザ プロクター アンド ギャンブル カ
ンパニー
アメリカ合衆国オハイオ州, シンシナティ
ー, ワン プロクター アンド ギャンブ
ル ブラザ (番地なし)
(74) 代理人 100075812
弁理士 吉武 賢次
(74) 代理人 100091487
弁理士 中村 行孝
(74) 代理人 100094640
弁理士 紺野 昭男
(74) 代理人 100107342
弁理士 横田 修孝

最終頁に続く

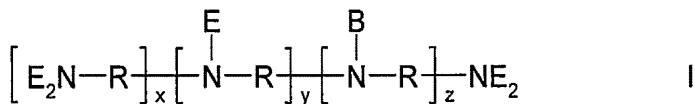
(54) 【発明の名称】 アルコキシル化ポリアルキレンイミン類を有する洗浄組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

洗濯洗剤又は洗浄組成物であって、次の一般式 I の両親媒性の水溶性アルコキシル化ポリアルキレンイミン：

【化 1】



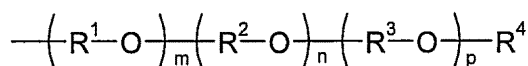
前記式中、変数記号はそれぞれ次のように定義される：

R は、同一の、又は異なる直鎖、又は分枝 C₂～C₆-アルキレンラジカルであり；

B は、分枝であり；

E は、次の式のアルキレンオキシ単位である

【化 2】



R¹ は、1, 2-プロピレン、1, 2-ブチレン及び／又は 1, 2-イソブチレンであり；

R² は、エチレンであり；

R³ は、1, 2-プロピレンであり；

R⁴ は、水素又は C₁～C₄-アルキルのいずれかから選択される同一の又は異なるラ

10

20

ジカルであり；

xは1であり、y及びzはそれぞれ、2～150であって、 $x + y + z$ の和は、アルコキシル化前のポリアルキレンイミンの平均分子量 M_w 300～10,000に相当するアルキレンイミン単位の数を表し；

mは、0～2までの有理数であり；

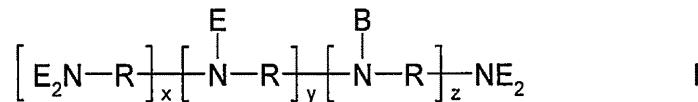
nは、6～18までの有理数であり；

pは、3～12までの有理数であり、 $0.8 \leq n/p \leq 1.0$ ($x + y + z$)^{1/2}である；及びこれらの四級化生成物を含む、洗濯洗剤、又は洗浄組成物。

【請求項2】

一般式Iが、

【化3】



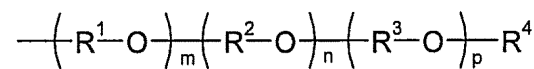
前記式中、変数記号はそれぞれ次のように定義される：

Rは、エチレンであり；

Bは、分枝であり；

Eは、次の式のアルキレンオキシ単位である

【化4】



R¹は、1,2-プロピレン、1,2-ブチレン及び／又は1,2-イソブチレンであり；

R²は、エチレンであり；

R³は、1,2-プロピレンであり；

R⁴は、水素であり；

xは1であり、y及びzはそれぞれ、2～150であって、 $x + y + z$ の和は、アルコキシル化前のポリアルキレンイミンの平均分子量 M_w 500～7500に相当するアルキレンイミン単位の数を表し；

mは、0であり；

nは、7～15までの有理数であり；

pは、4～10までの有理数であり、 $0.9 \leq n/p \leq 0.8$ ($x + y + z$)^{1/2}である、請求項1に記載の洗濯洗剤、又は洗浄組成物。

【請求項3】

前記洗濯洗剤、又は洗浄組成物が、液体洗濯洗剤組成物類、固形洗濯洗剤組成物類、硬質表面洗浄組成物類、液体食器手洗い組成物類、固形自動食器洗い組成物類、液体自動食器洗い及びタブ／一回用量型の自動食器洗い組成物類から成る群より選択される、請求項1又は2に記載の洗濯洗剤、又は洗浄組成物。

【請求項4】

前記洗剤又は組成物が、当該洗剤、又は組成物の0.05～10重量%の両親媒性の水溶性アルコキシル化ポリアルキレンイミンを含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の洗濯洗剤、又は洗浄組成物。

【請求項5】

前記洗剤又は組成物が界面活性剤系を更に含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の洗濯洗剤、又は洗浄組成物。

【請求項6】

前記界面活性剤系がC₁₀～C₁₅アルキルベンゼンスルホネート類を含む、請求項5に記載の洗濯洗剤、又は洗浄組成物。

【請求項7】

前記界面活性剤系がC₈～C₁₈直鎖アルキルスルホネート界面活性剤を含む、請求項

10

20

30

40

50

5に記載の洗濯洗剤、又は洗浄組成物。

【請求項 8】

前記界面活性剤系が、非イオン性界面活性剤類、カチオン性界面活性剤類、アニオン性界面活性剤類、並びにこれらの混合物から成る群より選択される 1 つ以上の補助界面活性剤を更に含む、請求項 6 又は 7 に記載の洗濯洗剤、又は洗浄組成物。

【請求項 9】

前記洗剤、又は組成物が洗浄補助添加物類を更に含む、請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の洗濯洗剤、又は洗浄組成物。

【請求項 10】

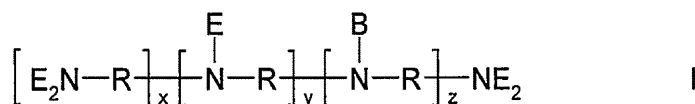
請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の洗濯洗剤、又は洗浄組成物と、前記洗剤又は組成物 を含浸させた不織布基材と、を含む、洗浄用具。

10

【請求項 11】

次の一般式 I の両親媒性の水溶性アルコキシル化ポリアルキレンイミン：

【化 5】



前記式中、変数記号はそれぞれ次のように定義される：

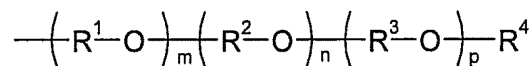
R は、同一の、又は異なる直鎖、又は分枝 C₂ ～ C₆ - アルキレンラジカルであり；

B は分枝であり；

E は、次の式のアлкиレンオキシ単位である

20

【化 6】



R¹ は、1, 2-プロピレン、1, 2-ブチレン及び／又は 1, 2-イソブチレンであり；

R² は、エチレンであり；

R³ は、1, 2-プロピレンであり；

R⁴ は、水素、又は C₁ ～ C₄ - アルキルのいずれかから選択される同一の、又は異なるラジカルであり；

30

x は 1 であり、y 及び z はそれぞれ、2 ～ 150 であって；x + y + z の和は、アルコキシル化前のポリアルキレンイミンの平均分子量 M_w 300 ～ 10,000 に相当するアルキレンイミン単位の数を表し；

m は、0 ～ 2 までの有理数であり；

n は、6 ～ 18 までの有理数であり；

p は、3 ～ 12 までの有理数であり；0.8 ≤ n / p ≤ 1.0 (x + y + z)^{1/2} である；及びこれらの四級化生成物の、

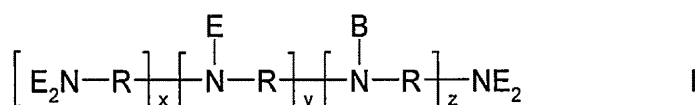
洗濯洗剤類、及び洗浄組成物類への汚れ放出促進添加物としての使用。

【請求項 12】

一般式 I が、

40

【化 7】



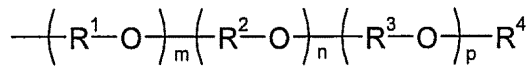
前記式中、変数記号はそれぞれ次のように定義される：

R は、エチレンであり；

B は、分枝であり；

E は、次の式のアлкиレンオキシ単位である

【化 8】



R^1 は、1, 2-プロピレン、1, 2-ブチレン及び／又は1, 2-イソブチレンであり；

R^2 は、エチレンであり；

R^3 は、1, 2-プロピレンであり；

R^4 は、水素であり；

x は1であり、 y 及び z はそれぞれ、2～150であって、 $x+y+z$ の和は、アルコキシ化前のポリアルキレンイミンの平均分子量 M_w 500～7500に相当するアルキレンイミン単位の数を表し；

m は、0であり；

n は、7～15までの有理数であり；

p は、4～10までの有理数であり、 $0.9 \leq n/p \leq 0.8(x+y+z)^{1/2}$ である、請求項11に記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(関連出願の参照)

本特許出願は、2005年4月15日に出願された米国仮出願番号60/671, 493の利益を主張する。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0002】

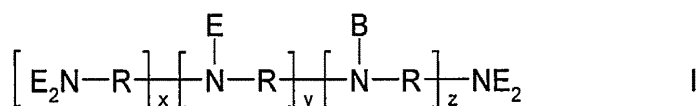
本発明は、内側のポリエチレンオキシドブロックと外側のポリプロピレンオキシドブロックとを有する両親媒性の水溶性アルコキシ化ポリアルキレンイミン類を含有する洗濯組成物類及び洗浄組成物類を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0003】

次の一般式 I の両親媒性の水溶性アルコキシ化ポリアルキレンイミン：

【化 1】

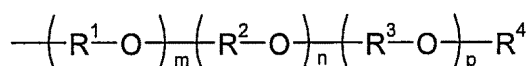


(前記式中、変数記号はそれぞれ次のように定義される：

R は、同一の又は異なる、直鎖又は分枝 $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$ -アルキレンラジカルであり； B は分枝であり；

E は、次の式のアルキレンオキシ単位である

【化 2】



R^1 は、1, 2-プロピレン、1, 2-ブチレン、及び／又は1, 2-イソブチレンであり； R^2 は、エチレンであり； R^3 は、1, 2-プロピレンであり； R^4 は、同一の、又は異なるラジカル：水素； $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -アルキルであり； X 、 Y 、 Z はそれぞれ、2～150であって、 $x+y+z$ の和は、アルコキシ化前のポリアルキレンイミンの平均分子量 M_w 300～10000に相当するアルキレンイミン単位の数を表し； m は、0～2までの有理数であり； n は、6～18までの有理数であり； p は、3～12までの有理数であり、 $0.8 \leq n/p \leq 1.0(x+y+z)^{1/2}$ である；及びこれらの四級化生成物を含む、洗濯洗剤又は洗浄組成物。

【発明を実施するための最良の形態】

10

20

30

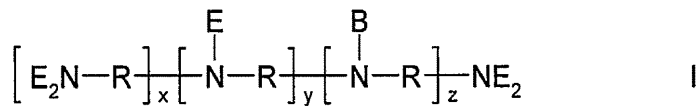
40

50

【0004】

本発明は、次の一般式 I の新規の両親媒性の水溶性アルコキシル化ポリアルキレンイミン類：

【化 3】



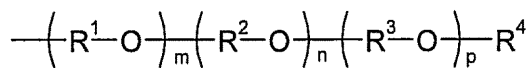
前記式中、変数記号はそれぞれ次のように定義される：

R は、同一の又は異なる、直鎖又は分枝 C₂～C₆－アルキレンラジカルであり；

B は、分枝であり；

E は、次の式のアリレンオキシ単位である

【化 4】



R¹ は、1，2－プロピレン、1，2－ブチレン及び／又は1，2－イソブチレンであり；

R² は、エチレンであり；

R³ は、1，2－プロピレンであり；

R⁴ は、同一の又は異なるラジカル：水素；C₁～C₄－アルキル（-alkyl）であり；

X、Y、Z はそれぞれ、2～150 であって、x + y + z の和は、アルコキシル化前のポリアルキレンイミンの平均分子量 M_w 300～10000 に相当するアルキレンイミン単位の数を表し；

m は、0～2 までの有理数であり；

n は、6～18 までの有理数であり；

p は、3～12 までの有理数であり、0.8 ≤ n / p ≤ 1.0 (x + y + z)^{1/2} である；

及びこれらの四級化生成物に関する。

【0005】

本発明は、更に、洗濯洗剤類及び洗浄組成物類への汚れ放出促進添加物としてのこれらアルコキシル化ポリアルキレンイミン類の使用、並びに前記アルコキシル化ポリアルキレンイミン類を含む洗濯洗剤類及び洗浄組成物類にも関する。

【0006】

界面活性剤類に加えて、ポリマー類も、洗濯洗剤類及び洗浄組成物類用の汚れ放出促進添加物として使用される。既知のポリマー類は、例えば粘土鉱物類、又はすすなどの汚れ色素類の分散剤類として、また既に分離した汚れが再付着するのを防止する添加物として非常に適している。だが、かかる分散剤類は、特に低温では油汚れを表面から除去するのにほぼ無力である。

【0007】

PCT 国際公開特許 WO 99 / 67352 号には、過酸化漂白剤類と相溶する疎水性汚れ用の分散剤類が記載されており、これらは、洗浄した布地に洗浄過程で分離した油汚れが再付着するのを防止するとされており、そして内側のポリプロピレンオキシドブロックと外側の明らかにより大きなポリエチレンオキシドブロックとを有する、アルコキシル化ポリエチレンイミン類をベースとする。

【0008】

米国特許第 5,565,145 号には、非極性粒子状汚れ用の分散剤類として、窒素原子に直接結合した活性な NH 基につきプロピレンオキシド単位を 4 個まで含有しているよい非荷電のアルコキシル化ポリエチレンイミン類が紹介されている。また一方、専らエトキシ化されるか又は多くても初期にプロポキシ化される、すなわち、NH 基につき 1 モル以下のプロピレンオキシド、ポリエチレンイミン類が好ましく、そして例として示さ

10

20

30

40

50

れている。

【0009】

これらアルコキシル化ポリエチレンイミン類はまた、親水性の汚れ色素類には良好な分散剤類であるが、油シミの場合には満足のいく洗浄結果を示さない。

【0010】

内側のポリエチレンオキシドブロックと外側のポリプロピレンオキシドブロックとを有するポリエチレンイミン類も、洗濯洗剤類又は洗浄組成物類において使用されている。

【0011】

米国特許第4, 076, 497号には、初めにエトキシル化し、そして次にプロポキシル化したポリエチレンイミン類であって、活性なNH基1モルにつき少なくとも15モルのプロピレンオキシドを包含する合計30モルのアルキレンオキシドと反応させたポリエチレンイミン類の、分散染料によるポリエステル及びセルロース繊維の染色用の助剤としての使用が開示されている。しかしながら、本発明のポリアルキレンイミン類のアルキレンオキシ鎖は多くても12個のプロピレンオキシ単位を含有する。

10

【0012】

ドイツ特許第2, 227, 546号には、前記とは逆のアルキレンオキシド配列を有するポリエチレンイミン類に加えて、初めにエトキシル化し、そして次にプロポキシル化したポリエチレンイミン類も、原油エマルジョン用のブレーカーとして記載されている。しかしながら、本発明のポリアルキレンイミン類と比較すると、これらポリエチレンイミン類は、アルコキシル化可能なNH基1モルにつき少なくとも105モルのアルキレンオキシドという高すぎる合計アルコキシル化度と、プロピレンオキシド対エチレンオキシドが1.9~4:1の高すぎるモル比（又は逆にエチレンオキシド対プロピレンオキシドが0.53~0.25までの小さすぎるモル比）を有する。

20

【0013】

特開2003-020585には、脱インキプロセスにおけるアルコキシル化ポリエチレンイミン類の使用が記載されている。好ましくは専らエトキシル化されるか、あるいは最初にエトキシル化された後でエチレンオキシド／プロピレンオキシド混合物で無作為にアルコキシル化されるポリエチレンイミン類に加えて、平均分子量 M_w 600のポリエチレンイミンをベースとする生成物であって、アルコキシル化可能なNH基1モルにつき、最初に100モルのエチレンオキシドと、そして次に100モルのプロピレンオキシドと反応させ、それ故に前記発明のポリエチレンイミン類の場合よりも非常に大量のアルキレンオキシドと同様に反応させた生成物も開示されている。

30

【0014】

最後に、欧州特許第359034号には、ポリアルキレンオキシドブロック類を含む少なくとも2個のポリエチレンイミン類をベースとする非水性顔料分散体類を調製及び安定化するための助剤類が開示されている。高級アルキレンオキシドの外側ブロックを有するポリエチレンイミン類を使用する場合、それらは、常に最初にエトキシル化し、そして次にブトキシル化した化合物類であって、それらのうち幾つかは、小さな中間体ポリプロピレンオキシドブロックを含有する。内側のポリエチレンオキシドブロックと外側のポリプロピレンオキシドブロックとを有するポリエチレンイミン類は、必ず付加的に、活性なNH基1モルにつき少なくとも1モルの α -オレフィン（ α -olefm）オキシド（ α -C₁₂／C₁₄-、C₁₆／C₁₈-、又はC₂₀~C₂₈-オレフィンオキシド）と反応させる。

40

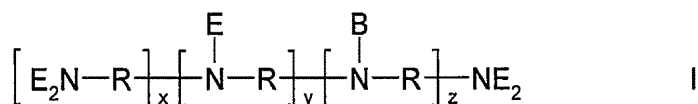
【0015】

本発明の目的は、油汚れを布地や硬質表面類から除去するための洗濯洗剤類及び洗浄組成物類への添加剤として好適なポリマー類を提供することである。特に、前記ポリマー類はまた、低い洗浄温度でも良好な油汚れ分離作用を示さねばならない。

【0016】

従って、次の一般式Iの両親媒性の水溶性アルコキシル化ポリアルキレンイミン類：

【化 5】



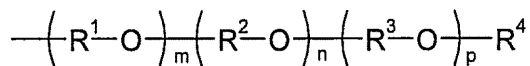
前記式中、変数記号はそれぞれ次のように定義される：

R は、同一の、又は異なる直鎖、又は分枝 C₂ ～ C₆ - アルキレンラジカルであり；

B は分枝であり；

E は、次の式のアルキレンオキシ単位である

【化 6】



10

R¹ は、1, 2-プロピレン、1, 2-ブチレン及び／又は 1, 2-イソブチレンであり；

R² は、エチレンであり；

R³ は、1, 2-プロピレンであり；

R⁴ は、同一の又は異なるラジカル：水素；C₁ ～ C₄ - アルキルであり；

X、Y、Z はそれぞれ、2 ～ 150 であって、x + y + z の和は、アルコキシル化前のポリアルキレンイミンの平均分子量 M_w 300 ～ 10000 に相当するアルキレンイミン単位の数を表し；

m は、0 ～ 2 までの有理数であり；

20

n は、6 ～ 18 までの有理数であり；

p は、3 ～ 12 までの有理数であって、0.8 ≤ n / p ≤ 1.0 (x + y + z)^{1/2} である；

及びこれらの四級化生成物が見出された。

【0017】

本発明のアルコキシル化ポリアルキレンイミン類の重要な特性は、その両親媒性であり、すなわちそれらは、疎水性構造要素と親水性構造要素とのバランスの取れた比を有し、それ故に、第一に、油汚れを吸着し、並びにそれらを界面活性剤、洗濯洗剤類及び洗浄組成物類の残りの洗浄構成成分と合わせて除去するのに十分に疎水性であるが、第二に、分離した油汚れを洗濯及び洗浄液内に閉じ込めて、表面に再付着するのを防止するのに十分に親水性でもある。

30

【0018】

この効果は、内側のポリエチレンオキシドブロックと外側のポリプロピレンオキシドブロックを有するアルコキシル化ポリアルキレンイミン類によって達成され、エトキシル化度及びプロポキシル化度は、特定の限界値よりも高くも低くもなく、そしてそれらの比は少なくとも 0.8、及び経験的に見出された関係式 n / p ≤ 1.0 (x + y + z)^{1/2} による上限が、使用されるポリアルキレンイミンの分子量で決定される範囲内である。

【0019】

本発明のアルコキシル化ポリアルキレンイミン類は、アルキレンラジカル R で結合され、かつランダムに配置された次の部分の形態である第一級、第二級、及び第三級アミンの窒素原子を含む基本骨格を有する：

40

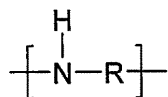
－基本骨格の主鎖及び側鎖の末端にあり、かつその水素原子がその後、アルキレンオキシ単位で置換される、第一級アミノ部分：

【化 7】



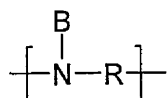
－その水素原子が、その後、アルキレンオキシ単位で置換される、第二級アミノ部分：

【化 8】



－主鎖及び側鎖を分枝する第三級アミノ部分：

【化 9】



【0 0 2 0】

10

アルキル化前の、ポリアルキレンイミンの平均分子量 M_w は 3 0 0 ～ 1 0 0 0 0 である。第一級、第二級及び第三級アミノ部分の繰り返し単位の和 $x + y + z$ は、前記分子量に相当するアルキレンイミン単位の総数を表す。

【0 0 2 1】

ポリアルキレンイミンの分子量 M_w は、好ましくは 5 0 0 ～ 7 5 0 0、より好ましくは 1 0 0 0 ～ 6 0 0 0 である。

【0 0 2 2】

アミンの窒素原子に結合する R ラジカルは、同一の、又は異なる直鎖又は分枝 $C_2 \sim C_6$ －アルキレンラジカルであってよい。好ましい分枝アルキレンは、1, 2－プロピレンである。特に好ましいアルキレンラジカル R はエチレンである。

20

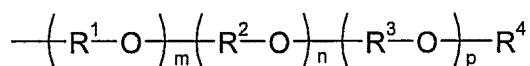
【0 0 2 3】

ポリアルキレンイミン基本骨格の形成中に環化が起こり得るため、環状アミノ部分が基本骨格内に少しばかり存在することも可能であり、そしてそれらは当然、非環状第一級及び第二級アミノ部分と同じ方法でアルコキシル化される。

【0 0 2 4】

ポリアルキレンイミン基本骨格の第一級及び第二級アミノ基の水素原子は、次の式のアルキレンオキシ単位で置換される

【化 1 0】



30

【0 0 2 5】

この式において、変数記号はそれぞれ次のように定義される：

R^1 は、1, 2－プロピレン、1, 2－ブチレン又は 1, 2－イソブチレン、好ましくは 1, 2－プロピレンであり；

R^2 は、エチレンであり；

R^3 は、1, 2－プロピレンであり；

R^4 は、水素又は $C_1 \sim C_4$ －アルキル、好ましくは水素であり；

m は、0 ～ 2 までの有理数であり； m は、0 でないときは、好ましくは約 1 であり；

n は、6 ～ 1 8 までの有理数であり；

p は、3 ～ 1 2 までの有理数であり、 $0.8 \leq n/p \leq 1.0 (x + y + z)^{1/2}$ である。 40

【0 0 2 6】

n 及び p は、好ましくは次のように定義される：

n は、7 ～ 1 5 までの有理数であり；

p は、4 ～ 1 0 までの有理数であって、 $0.9 \leq n/p \leq 0.8 (x + y + z)^{1/2}$ である。

【0 0 2 7】

n 及び p はそれぞれ、より好ましくは次のように定義される：

n は、8 ～ 1 2 までの有理数であり；

p は、5 ～ 8 までの有理数であり、 $1.0 \leq n/p \leq 0.6 (x + y + z)^{1/2}$ であ 50

る。

【0028】

これらアルキレンオキシ単位の本質的な部分は、エチレンオキシ単位－ $(R^2-O)_n$ －及びプロピレンオキシ単位－ $(R^3-O)_p$ －から形成される。

【0029】

アルキレンオキシ単位は、更に、プロピレンオキシ又はブチレンオキシ単位－ $(R^1-O)_m$ －を少ない割合で有していてもよく、すなわち、ポリアルキレンイミンは、最初に、存在するNH部分1モルにつき2モルまで、特に0.5～1.5モルまで、とりわけ0.8～1.2モルまでの少量のプロピレンオキシド又はブチレンオキシドと反応させてもよい、すなわち、初期アルコキシル化。

10

【0030】

ポリアルキレンイミンのこの変性は、必要ならば、アルコキシル化中の反応混合物の粘度を低下させることができる。しかしながら、前記変性は、アルコキシル化ポリアルキレンイミンの性能特性には影響を及ぼさず、従って、好ましい基準を構成するものではない。

【0031】

本発明のアルコキシル化ポリアルキレンイミン類は、また、四級化されてもよい。好適な四級化度は、50%まで、特に5～40%までである。四級化は、 $C_1 \sim C_4$ －アルキル基の導入によって好ましく達成され、また対応するアルキルハライド類及びジアルキルスルフェート類との反応によって慣例通り行われてもよい。

20

【0032】

四級化は、アルコキシル化ポリアルキレンイミン類を、利用しようとする洗濯洗剤及び洗浄組成物の特定の組成に調節するため、及び処方により良好な相溶性及び／又は相安定性を達成するために有利である場合がある。アルコキシル化ポリアルキレンイミン類は好ましくは四級化されない。

【0033】

本発明のアルコキシル化ポリアルキレンイミン類は、既知の方法で調製されてよい。

【0034】

1つの好ましい手順は、第1段階において、ポリアルキレンイミンの初期アルコキシル化のみを最初に行うことから成る。

30

【0035】

この第一段階では、ポリアルキレンイミンは、使用されるエチレンオキシドの総量の一部とのみ反応し、これは、NH部分1モルにつき約1モルのエチレンオキシドに相当し、又はポリアルキレンイミンが最初に、NH部分1モルにつき2モルまでのプロピレンオキシド又はブチレンオキシドで変性されるときは、最初にここで1モルまでのこのアルキレンオキシドとのみ反応する。

【0036】

この反応は、一般に、水溶液中に触媒が存在しないときに、70～200℃まで、好ましくは80～160℃までにおいて、1MPa (10bar) まで、特に0.8MPa (8bar) までの圧力下で行われる。

40

【0037】

第二段階では、更なるアルコキシル化は、次いで、i) 残りの量のエチレンオキシドと、又は第一段階で高級アルキレンオキシドによって変性する場合は、全エチレンオキシドと、並びにii) プロピレンオキシドとの後続の反応により達成される。

【0038】

更なるアルコキシル化は、典型的には、塩基性触媒の存在下で行われる。好適な触媒類の例は、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などのアルカリ金属水酸化物及びアルカリ土類金属水酸化物、アルカリ金属アルコキシド類、特に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t-ブトキシドなどのナトリウム及びカリウム $C_1 \sim C_4$ －アルコキシド、水素化ナトリウム及び水素化カルシウムなどのアル

50

カリ金属水素化物及びアルカリ土類金属水素化物、並びに炭酸ナトリウム及び炭酸カリウムなどのアルカリ金属炭酸塩である。アルカリ金属水酸化物類及びアルカリ金属アルコキシド類が好ましく、水酸化カリウム及び水酸化ナトリウムが特に好ましい。前記塩基に関する典型的な使用量は、ポリアルキレンイミン及びアルキレンオキシドの総量に対して0.05～10重量%、特に0.5～2重量%である。

【0039】

更なるアルコキシ化は、本質的に（変異型a）又は有機溶媒中で（変異型b）行われてよい。以下に詳述される前記プロセス条件は、エトキシ化及びそれに続くプロポキシ化の両方に使用されてもよい。

【0040】

変異型a)では、第一段階で得られた初期アルコキシ化ポリアルキレンイミンの水溶液を、触媒を添加した後で、先ず脱水する。これは、80～150℃まで加熱して、0.001MPa(0.01bar)～0.05MPa(0.5bar)までの減圧下で水を留去することにより簡単な方法で行うことができる。アルキレンオキシドとの後続の反応は、典型的に、70～200℃、好ましくは100～180℃において1MPa(10bar)まで、特に0.8MPa(8bar)までの圧力で達成され、いずれの場合にも、約100～160℃まで及び一定圧力において約0.5～4時間までの連続した攪拌時間が次に続く。

【0041】

変異型b)に関する好適な反応媒体は、特に非極性及び極性の非プロトン性有機溶媒である。特に好適な非極性の非プロトン性溶媒類の例としては、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、及びキシレンなどの脂肪族及び芳香族炭化水素類が挙げられる。特に好適な極性の非プロトン性溶媒類の例は、エーテル類、特にテトラヒドロフラン及びジオキサンなどの環状エーテル類、ジメチルホルムアミド及びジメチルアセトアミドなどのN、N-ジアルキルアミド類、並びにN-メチルピロリドンなどのN-アルキルラクタム類である。当然、これら非プロトン性溶媒類の混合物を使用することも可能である。好ましい溶媒類は、キシレン及びトルエンである。

【0042】

変異型b)でも、第一段階で得られた溶液は、触媒及び溶媒を添加した後、先ずは脱水される。これは、120～180℃の温度で水を分離することにより有利に行われ、好ましくは穏やかな窒素流を供給する。アルキレンオキシドとの後続反応は、変異型a)と同様に達成されてよい。

【0043】

変異型a)では、アルコキシ化ポリアルキレンイミンが本質的に直接得られ、また所望により、水溶液に転化されてよい。変異型b)では、有機溶媒は典型的に除去されて水に置き換えられる。生成物もまた、当然、本質的に単離されてもよい。

【0044】

本発明のアルコキシ化ポリアルキレンイミン類は、蒸留水中1重量%溶液の場合、一般に $\leq 70^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $\leq 65^{\circ}\text{C}$ の曇点を有する。曇点は、より好ましくは25～55℃までの範囲である。

【0045】

本発明のアルコキシ化ポリアルキレンイミン類は、洗濯洗剤類及び洗浄組成物類用の汚れ放出促進添加物として非常に適している。これらは、特に油汚れの場合に高い溶解力を発現する。これらは、低い洗浄温度でも汚れ放出力を示すことが特に有利である。

【0046】

同様の本発明の洗濯洗剤類及び洗浄組成物類は、一般に、特に組成物全体を基準として0.05～10重量%、好ましくは0.1～5重量%、そしてより好ましくは0.25～2.5重量%の本発明のアルコキシ化ポリアルキレンイミン類を含む。

【0047】

加えて、洗濯洗剤類及び洗浄組成物類は、一般に、界面活性剤類を含み、適切な場合は

10

20

30

40

50

、更に洗浄物質としてのポリマー類、ビルダー類、及び更に慣習的な成分、例えば補助ビルダー類、錯化剤類、漂白剤類、標準化剤類、灰色化抑制剤類、移染防止剤類、酵素類、及び香料類も含む。

【0048】

本発明のアルコキシ化ポリアルキレンイミン類は、 $C_{10} \sim C_{15}$ アルキルベンゼンスルホネート類 (LAS)、及び非イオン性、カチオン性、アニオン性、又はこれらの混合物から選択される1つ以上の補助界面活性剤類から構成される界面活性剤系を含む洗濯洗剤類又は洗浄組成物類に利用されてよい。補助界面活性剤の選択は、所望の利益に左右され得る。一実施形態において、補助界面活性剤は、非イオン性界面活性剤、好ましくは $C_{12} \sim C_{18}$ アルキルエトキシラート類として選択される。他の実施形態において、補助界面活性剤は、アニオン性界面活性剤、好ましくは $C_{10} \sim C_{18}$ アルキルアルコキシスルフェート ($AExS$) (式中、 x は1～30である) として選択される。別の実施形態において、補助界面活性剤は、カチオン性界面活性剤、好ましくはジメチルヒドロキシエチルラウリルアンモニウムクロリドとして選択される。界面活性剤系が $C_{10} \sim C_{15}$ アルキルベンゼンスルホネート類 (LAS) を含む場合、LASは、組成物の約9重量%～約25重量%、又は約13重量%～約25重量%、又は約15重量%～約23重量%までの範囲の濃度で使用される。

10

【0049】

界面活性剤系は、組成物の0重量%～約7重量%、又は約0.1重量%～約5重量%、又は約1重量%～約4重量%の、非イオン性補助界面活性剤、カチオン性補助界面活性剤、アニオン性補助界面活性剤、及びこれらのあらゆる混合物から選択される補助界面活性剤を含んでよい。

20

【0050】

非イオン性補助界面活性剤類の非限定例としては、シェル (Shell) からのネオドール (NEODOL) (登録商標) 非イオン性界面活性剤類等の $C_{12} \sim C_{18}$ アルキルエトキシラート類； $C_6 \sim C_{12}$ アルキルフェノールアルコキシラート類 (式中、アルコキシラート単位は、エチレンオキシ単位とプロピレンオキシ単位の混合物である)；バspf (BASF) からのプルロニック (PLURONIC) (登録商標) 等のエチレンオキシド/プロピレンオキシドブロックアルキルポリアミンエトキシラート類との $C_{12} \sim C_{18}$ アルコール及び $C_6 \sim C_{12}$ アルキルフェノール縮合体類；米国特許第6, 150, 322号に記載されているような $C_{14} \sim C_{22}$ 中鎖分枝状アルコール、BA；米国特許第6, 153, 577号、米国特許第6, 020, 303号及び米国特許第6, 093, 856号に記載されているような $C_{14} \sim C_{22}$ 中鎖分枝状アルキルアルコキシラート類、 $BAEx$ (式中、 x は1～30である)；米国特許第4, 565, 647号 (レナド (Llenado) 1986年1月26日発行) に記載されているようなアルキル多糖類；具体的には米国特許第4, 483, 780号及び米国特許第4, 483, 779号に記載されているようなアルキルポリグリコシド類；米国特許第5, 332, 528号に記載されているようなポリヒドロキシ脂肪酸アミド類；並びに米国特許第6, 482, 994号及びPCT国際公開特許WO 01/42408に記載されているようなエーテル末端保護されたポリ (オキシアルキル化) アルコール界面活性剤類が挙げられる。

30

40

【0051】

半極性非イオン性補助界面活性剤類の非限定例としては、炭素原子数約10～約18の1つのアルキル部分と、約1～約3個の炭素原子を含有するアルキル部分及びヒドロキシアルキル部分から成る群より選択される2つの部分とを含有する水溶性アミノキシド類；炭素原子数約10～約18の1つのアルキル部分と、約1～約3個の炭素原子を含有するアルキル部分及びヒドロキシアルキル部分から成る群より選択される2つの部分とを含有する水溶性ホスフィンオキシド類；並びに炭素原子数約10～約18の1つのアルキル部分と、約1～約3個の炭素原子を含有するアルキル部分及びヒドロキシアルキル部分から成る群より選択される1つの部分とを含有する水溶性スルホキシド類が挙げられる。PCT国際公開特許WO 01/32816、米国特許第4, 681, 704号及び米国特許

50

第4, 133, 779号を参照のこと。

【0052】

カチオン性補助界面活性剤類の非限定例には、26個までの炭素原子を有することができる四級アンモニウム界面活性剤類が包含され、米国特許第6, 136, 769号に記載されているようなアルコキシラート四級アンモニウム(AQA)界面活性剤類；米国特許第6, 004, 922号に記載されているようなジメチルヒドロキシエチル四級アンモニウム；ジメチルヒドロキシエチルラウリルアンモニウムクロリド；PCT国際公開特許WO98/35002、PCT国際公開特許WO98/35003、PCT国際公開特許WO98/35004、PCT国際公開特許WO98/35005、及びPCT国際公開特許WO98/35006に記載されているようなポリアミンカチオン性界面活性剤類；米国特許第4, 228, 042号、米国特許第4, 239, 660号、米国特許第4, 260, 529号、及び米国特許第6, 022, 844号に記載されているようなカチオン性エステル界面活性剤類；並びに米国特許第6, 221, 825号及びPCT国際公開特許WO 00/47708に記載されているようなアミノ界面活性剤類、具体的にはアミドプロピルジメチルアミン(APA)が挙げられる。

10

【0053】

本明細書で有用なアニオン性補助界面活性剤類の非限定例としては、 $C_{10} \sim C_{20}$ 第一級の分枝鎖及びランダムアルキルスルフェート類(AS)； $C_{10} \sim C_{18}$ 第二級(2, 3)アルキルスルフェート類； $C_{10} \sim C_{18}$ アルキルアルコキシスルフェート類(AE_xS)(式中、xは1~30である)；1~5個のエトキシ単位を含む $C_{10} \sim C_{18}$ アルキルアルコキシカルボキシレート類；米国特許第6, 020, 303号及び米国特許第6, 060, 443号に記載されているような中鎖分枝状アルキルスルフェート類；米国特許第6, 008, 181号及び米国特許第6, 020, 303号に記載されているような中鎖分枝状アルキルアルコキシスルフェート類；PCT国際公開特許WO99/05243、PCT国際公開特許WO99/05242及びPCT国際公開特許WO99/05244に記載されているような変性アルキルベンゼンスルホネート(MLAS)；メチルエステルスルホネート(MES)；並びに α -オレフィン(α -olefm)スルホネート(AOS)が挙げられる。

20

【0054】

本発明は、本発明のアルコキシル化ポリアルキレンイミン類と、 $C_8 \sim C_{18}$ 直鎖アルキルスルホネート界面活性剤及び補助界面活性剤を含む界面活性剤系とを含む組成物に関する。前記組成物は、任意の形態、すなわち液体；粉末、顆粒、粒塊、ペースト、錠剤、小袋、棒、ジェル等の固体；エマルション；二区画容器類に入った種類；飛沫又は泡状洗剤；予め湿らせた拭取り布類(すなわち、米国特許第6, 121, 165号(マッケイ(Mackey)ら)に記載されているもののような、不織布材と組み合わせた洗浄組成物)；消費者により水で活性化される乾燥拭取り布類(すなわち、米国特許第5, 980, 931号(ファウラー(Fowler)ら)に記載されているもののような、不織布材と組み合わせた洗浄組成物)；及び他の均質な又は多相の消費者洗浄製品の形態であり得る。

30

【0055】

一実施形態では、本発明の洗浄組成物は、液体又は固体の洗濯洗剤組成物である。別の実施形態では、本発明の洗浄組成物は、硬質表面洗浄組成物、好ましくは硬質表面洗浄組成物が不織布基材に含浸しているものである。本明細書で使用する時、「含浸」とは、不織布基材の少なくとも一部分に硬質表面洗浄組成物が染み込むように、好ましくは硬質表面洗浄組成物が不織布基材に十分に染み渡るように、硬質表面洗浄組成物が不織布基材と接触して置かれることを意味する。洗浄組成物はまた、広葉樹材、タイル、セラミック、プラスチック、革、金属、ガラスなど、様々な表面を洗浄するための、カーケア組成物に利用されてもよい。又、この洗浄組成物は、シャンプー組成物、ボディソープ、液体又は固体石鹸、及び界面活性剤が自由な硬度と遭遇する他の洗浄組成物のようなパーソナルケア及びペットケア組成物、並びに石油掘削組成物類のように、硬度耐性のある界面活性剤系を必要とするすべての組成物に使用されるように設計することができる。

40

50

【0056】

別の実施形態では、洗浄組成物は、液体食器手洗い組成物類、固体自動食器洗い組成物類、液体自動食器洗い組成物類、及びタブ（tab）／一回用量（unit does）型の自動食器洗い組成物などの食器洗浄組成物である。

【0057】

実に典型的には、本明細書中の洗浄組成物類、例えば、洗濯洗剤類、洗濯洗剤添加物類、硬質表面クリーナー類、合成及び石鹼ベースの洗濯バー類、柔軟仕上げ剤類及び布地処理液類、あらゆる種類の固体類及び処理物品類は、いくつかの補助剤を必要とするが、漂白添加剤類のようにある種の単純に配合された製品類は、例えば、酸素漂白剤と、本明細書中に記載されるような界面活性剤のみを必要とする場合がある。適した洗濯又は洗浄補助剤物質の包括的なリストは、PCT国際公開特許WO 99/05242に見出すことができる。

10

【0058】

通常の洗浄補助剤類としては、ビルダー類、酵素類、上述されていないポリマー類、漂白剤類、漂白活性化剤類、触媒物質類等が挙げられ、本明細書に既に定義された物質を除く。本明細書における他の洗浄補助剤類としては、起泡促進剤類、抑泡剤類（消泡剤類）など、様々な活性成分類若しくは特殊な物質類、例えば、前述したもの以外の分散性ポリマー類（例えば、BASF社（BASF Corp.）若しくはローム・アンド・ハース（Rohm & Haas）製）、カラスペックル類（color speckles）、シルバーケア（silvercare）、変色防止剤及び／又はさび止め剤、染料類、フィラー類、殺菌剤類、アルカリ源類、ヒドロトロープ類、酸化防止剤類、酵素安定化剤類、プロ香料類、香料類、可溶化剤類、キャリア類、加工助剤類、顔料類が挙げられ、並びに液体製剤の場合は、溶媒類、キレート剤類、移染防止剤類、分散剤類、増白剤類、抑泡剤類、染料類、構造弾性化剤類（structure elasticizing agents）、柔軟仕上げ剤類、磨耗防止剤類、ヒドロトロープ類、加工助剤類、並びに他の布地ケア剤類、表面及び皮膚ケア剤を挙げることができる。このような他の洗浄補助剤類の好適な例及び使用濃度は、米国特許第5,576,282号、米国特許第6,306,812 B1号、及び米国特許第6,326,348 B1号に見出される。

20

【0059】

使用方法

本発明は、対象とする表面を洗浄する方法を包含する。本明細書で使用するとき、「対象とする表面」には、布地、食器、ガラス、及びその他の調理用表面類、硬質表面類、毛髪又は皮膚等のような表面が包含されてよい。本明細書で使用するとき、「硬質表面」としては、広葉樹、タイル、セラミック、プラスチック、皮革、金属、ガラス等の典型的な家庭で見られる硬質表面が挙げられる。かかる方法には、変性ポリオール化合物を含む組成物をストレートの（neat）形態で又は洗浄溶液で希釈して、対象とする表面の少なくとも一部と接触させた後、任意に、対象とする表面を濯ぐ工程が包含される。好ましくは、対象とする表面は、前述の任意の濯ぎ工程の前に洗浄工程に付される。本発明の目的上、洗浄には、擦ること、拭くこと及び機械的攪拌が包含されるが、これらに限定されない。

30

【0060】

当業者には自明であるように、本発明の洗浄組成物類は、理想的には、ホームケア（硬質表面洗浄組成物類）、パーソナルケア、及び／又は洗濯用途で使用するのに適している。

40

【0061】

組成物溶液のpHは、pH約5～約11の広い範囲にわたって洗浄される対象表面に対して最も好意的となるように選択される。皮膚及び毛髪洗浄のようなパーソナルケアの場合、そのような組成物のpHは、好ましくはpH約5～約8であり、洗濯洗浄組成物類の場合、pH約8～約10である。組成物類は、好ましくは、溶液中で約200ppm～約10,000ppmの濃度で用いられる。水温は、好ましくは約5℃～約100℃までの範囲である。

【0062】

50

洗濯洗浄 (laundry cleaning) 組成物類で 사용되는場合、組成物類は、好ましくは、溶液 (又は洗浄液) 中で約 200 ppm ~ 約 10000 ppm の濃度で用いられる。水温は好ましくは約 5℃ ~ 約 60℃ までの範囲である。水対布地の比率は、好ましくは、約 1 : 1 ~ 約 20 : 1 である。

【0063】

前記方法には、含浸される不織布基材を、本発明の組成物のある実施形態と接触させる工程が包含されていてよい。本明細書で使用するときに、「不織布基材」は、適した坪量、キャリパー (厚さ)、吸収力及び強度特性を有するあらゆる従来の方法で作られた不織布シート又はウェブを含むことができる。好適な市販の不織布基材の例としては、デュポン (DuPont) より商標名ソントラ (SONTARA) (登録商標) として販売されているもの、及びジェームス・リバー社 (James River Corp.) より商標名ポリウェブ (POLYWEB) (登録商標) として販売されるものが挙げられる。

10

【0064】

当業者には自明であるように、本発明の洗浄組成物類は、理想的には、液体食器洗浄組成物類での使用に適している。本発明の液体食器組成物 (liquid dish composition) を使用する方法には、汚れた皿類を有効量、典型的には (処理される皿 25 枚につき) 約 0.5 mL ~ 約 2.0 mL の、水で希釈した本発明の液体食器洗浄組成物と接触させる工程が含まれる。

【実施例】

【0065】

本発明のアルコキシル化ポリアルキレンイミン類の調製
(実施例 1)

初期エトキシル化

2 l のオートクレーブ内で、ポリエチレンイミン 5000 (平均分子量 M_w 5000) の 50 重量% 水溶液 900 g を 80℃ まで加熱し、0.5 MPa (5 bar) の圧力となるまで窒素で 3 回パージした。温度を 90℃ まで上げた後、エチレンオキシド 461 g を 0.5 MPa (5 bar) となるまで計量して入れた。この混合物を 90℃ において 0.5 MPa (5 bar) の一定圧力で更に 1 時間攪拌した。揮発性留分を窒素と共に抜いて除去した。

20

【0066】

NH 結合 1 モルにつき 1 モルのエチレンオキシドを含有するポリエチレンイミン 5000 の 68 重量% 水溶液 1345 g が得られた。

30

【0067】

a) 本質的なエトキシル化及びプロポキシル化

2 l のオートクレーブ内で、初期エトキシル化で得られた水溶液 163 g と 40 重量% 水酸化カリウム水溶液 13.9 g との混合物を 70℃ まで加熱した。0.5 MPa (5 bar) の圧力となるまで窒素で 3 回パージした後、この混合物を 120℃ 及び 0.001 MPa (10 mbar) の減圧下において 4 時間脱水した。次いで、エチレンオキシド 506 g を 120℃ で 0.8 MPa (8 bar) の圧力となるまで計量して入れた。混合物を 120℃ 及び 0.8 MPa (8 bar) において 4 時間攪拌した。分解及び窒素パージの後で、プロピレンオキシド 519 g を 120℃ で 0.8 MPa (8 bar) の圧力となるまで計量して入れた。混合物を、120℃ 及び 0.8 MPa (8 bar) において更に 4 時間再度攪拌した。揮発性留分を窒素と共に抜いて除去した。

40

【0068】

NH 結合 1 モルにつきエチレンオキシド 10 モル及びプロピレンオキシド 7 モルを含有するポリエチレンイミン 5000 1178 g が、淡褐色の粘稠液の形態で得られた (アミン滴定量: 0.9276 ミリモル/g; 1 重量% 水溶液の pH: 10.67)。

【0069】

b) キシレン中でのエトキシル化及びプロポキシル化

2 l のオートクレーブ内で、初期エトキシル化で得られた水溶液 137 g と、40 重量

50

%水酸化カリウム水溶液 11.8 g と、キシレン 300 g との混合物を 0.5 MPa (5 bar) の圧力となるまで窒素で 3 回パージした。ジャケット温度 175 °C において、存在する水を、穏やかな窒素流を供給した水分離器を用いて 4 時間で分離した。次いで、エチレンオキシド 428 g を 120 °C で 0.3 MPa (3 bar) の圧力となるまで計量して入れた。この混合物を 120 °C において 0.3 MPa (3 bar) の一定圧力下で更に 2 時間攪拌した。その後、プロピレンオキシド 439 g を 120 °C において 0.3 MPa (3 bar) の圧力となるまで計量して入れた。混合物を 120 °C 及び 0.3 MPa (3 bar) において更に 3 時間攪拌した。溶媒を 0.001 MPa (10 mbar) の減圧下で除去した後、アルコキシル化生成物を 0.4 MPa (4 bar) の流れと共に 120 °C において 3 時間で抜き取った。

10

【0070】

NH 結合 1 モルにつきエチレンオキシド 10 モル及びプロピレンオキシド 7 モルを含有するポリエチレンイミン 5000 956 g が、淡褐色の粘稠液の形態で得られた (アミン滴定量: 0.9672 ミリモル/g; 1 重量%水溶液の pH: 10.69)。

【0071】

(実施例 2)

2 l のオートクレーブ内で、実施例 1 と同様に初期エトキシル化で得られたポリエチレンイミン 5000 (NH 結合 1 モルにつき 1 モルのエチレンオキシド) の 69.2 重量%水溶液 321 g と、40 重量%水酸化カリウム水溶液 28 g との混合物を 80 °C まで加熱した。0.5 MPa (5 bar) の圧力となるまで窒素で 3 回パージした後、混合物を 120 °C において 0.001 MPa (10 mbar) の真空で 3 時間脱水した。次いで、エチレンオキシド 1020 g を 120 °C で 0.8 MPa (8 bar) の圧力となるまで計量して入れた。その後、混合物を 120 °C 及び 0.8 MPa (8 bar) において更に 4 時間攪拌した。揮発性留分を窒素と共に抜いて除去した。

20

【0072】

NH 結合 1 モルにつきエチレンオキシド 9.9 モルを含有するポリエチレンイミン 5000 1240 g が、褐色の粘稠溶液の形態で得られた (アミン滴定量: 1.7763 ミリモル/g; 1 重量%水溶液の pH: 11.3)。

【0073】

その後、エトキシル化生成物 239 g を、0.5 MPa (5 bar) の圧力となるまで窒素で 3 回パージした後、プロピレンオキシド約 87 g (測定精度 +/− 15 g) と 0.8 MPa (8 bar) の圧力となるまで 120 °C で反応させた。次いで、混合物を 120 °C 及び 0.8 MPa (8 bar) において 4 時間攪拌した。揮発性留分を窒素と共に抜くか又は 0.05 MPa (500 mbar) の弱い真空によって 80 °C で除去した。

30

【0074】

NH 結合 1 モルにつきエチレンオキシド 9.9 モル及びプロピレンオキシド 3.5 モルを含有するポリエチレンイミン 5000 340 g が、淡褐色の粘稠液の形態で得られた (アミン滴定量: 1.2199 ミリモル/g; 1 重量%水溶液の pH: 11.05)。

【0075】

(実施例 3)

初期エトキシル化

2 l のオートクレーブ内で、ポリエチレンイミン 600 (平均分子量 M_w 600) 516 g と水 10.3 g の混合物を、0.5 MPa (5 bar) の圧力となるまで窒素を 3 回流して、90 °C まで加熱した。次いで、エチレンオキシド 528 g を 90 °C で計量して入れた。この混合物を 90 °C において 0.5 MPa (5 bar) の一定圧力下で更に 1 時間攪拌した。揮発性留分 (特に、水) を窒素と共に抜いて除去した。

40

【0076】

NH 結合 1 モルにつきエチレンオキシド 1 モルを含有するポリエチレンイミン 600 1040 g が、褐色液の形態で得られた。

【0077】

50

本質的なエトキシ化及びプロポキシ化

2 l のオートクレーブ内で、初期エトキシ化ポリエチレンイミン 600 86 g と 40 重量%水酸化カリウム水溶液 10.8 g の混合物を 80℃まで加熱した。0.5 MPa (5 bar) の圧力となるまで窒素で 3 回パージした後、混合物を 120℃及び 0.001 MPa (10 mbar) の真空において 2.5 時間脱水した。窒素を加えて真空を破った後、エチレンオキシド 384 g を 120℃で計量して入れた。混合物を 120℃で更に 2 時間攪拌した。分解及び窒素パージの後で、プロピレンオキシド 393 g を 120℃で計量して入れた。混合物を 120℃において更に 2 時間再度攪拌した。揮発性留分を窒素と共に抜いて除去した。

【0078】

10

NH 結合 1 モルにつきエチレンオキシド 10 モル及びプロピレンオキシド 7 モルを含有するポリエチレンイミン 600 865 g が、淡褐色の粘稠液の形態で得られた（アミン滴定量：1.0137 ミリモル/g；1 重量%水溶液の pH：11.15）。

【0079】

（実施例 4）

ジメチルスルフェート 7.3 g を、実施例 1 b) で得られたアルコキシ化ポリエチレンイミン 5000 300 g に滴下して、窒素下、60℃で攪拌した。この過程で、温度が 70℃まで上がった。混合物を 70℃で更に 3 時間攪拌した後、混合物を室温まで冷却させた。

【0080】

20

NH 結合 1 モルにつきエチレンオキシド 10 モル及びプロピレンオキシド 7 モルを含有し、かつ 4 級化度が 22%であるポリエチレンイミン 5000 307 g が、褐色の粘稠液の形態で得られた（アミン滴定量：0.7514 ミリモル/g）。

【0081】

組成物の配合

（実施例 5）

【表 1】

顆粒状洗濯洗剤

	A	B	C	D	E
	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%
C _{11~12} の直鎖アルキル ベンゼンスルホネート	13~25	13~25	13~25	13~25	9~25
C _{12~18} エトキシレート スルフェート (Ethoxylate Sulfate)	---	---	0~3	---	0~1
C _{14~15} のアルキル エトキシレート(EO=7)	0~3	0~3	---	0~5	0~3
ジメチルヒドロキシエチル ラウリルアンモニウムクロリド	---	---	0~2	0~2	0~2
トリポリリン酸ナトリウム	20~40	---	18~33	12~22	0~15
ゼオライト	0~10	20~40	0~3	--	--
ケイ酸塩ビルダー	0~10	0~10	0~10	0~10	0~10
炭酸塩	0~30	0~30	0~30	5~25	0~20
ジエチレントリアミン ペンタアセテート	0~1	0~1	0~1	0~1	0~1
ポリアクリレート	0~3	0~3	0~3	0~3	0~3
カルボキシメチルセルロース	0.2~0.8	0.2~0.8	0.2~0.8	0.2~0.8	0.2~0.8
ポリマー ¹	0.05~10	0.05~10	5.0	2.5	1.0
過炭酸塩	0~10	0~10	0~10	0~10	0~10
ノナノイルオキシベンゼン スルホネート	---	---	0~2	0~2	0~2
テトラアセチルエチレンジアミン	---	---	0~0.6	0~0.6	0~0.6
フタロシアニンテトラスルホン酸 亜鉛	---	---	0~0.005	0~0.005	0~0.005
増白剤	0.05~0.2	0.05~0.2	0.05~0.2	0.05~0.2	0.05~0.2
MgSO ₄	---	---	0~0.5	0~0.5	0~0.5
酵素	0~0.5	0~0.5	0~0.5	0~0.5	0~0.5
微量成分 (香料、染料、泡安定剤)	残部	残部	残部	残部	残部

¹ アルコキシ化ポリアルキレンイミンポリマー、又は実施例 1、2、3 又は 4 のいずれかに記載のポリマー類の任意の混合物。

【0082】

(実施例 6)

10

20

30

【表 2】

液体洗濯洗剤

成分	A	B	C	D	E	F ⁵
	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%
アルキルエーテル硫酸ナトリウム	14.4%	14.4%		9.2%	5.4%	
線状アルキルベンゼンスルホン酸	4.4%	4.4%	12.2%	5.7%	1.3%	
アルキルエトキシラート	2.2%	2.2%	8.8%	8.1%	3.4%	
アミノキシド	0.7%	0.7%	1.5%			
クエン酸	2.0%	2.0%	3.4%	1.9%	1.0%	1.6%
脂肪酸	3.0%	3.0%	8.3%			16.0%
プロテアーゼ	1.0%	1.0%	0.7%	1.0%		2.5%
アミラーゼ	0.2%	0.2%	0.2%			0.3%
リパーゼ				0.2%		
ホウ砂	1.5%	1.5%	2.4%	2.9%		
ギ酸カルシウム塩及びナトリウム塩	0.2%	0.2%				
ギ酸						1.1%
ポリマー ¹	1.8%	1.8%	2.1%			3.2%
ポリアクリル酸ナトリウム					0.2%	
ポリアクリル酸ナトリウムコポリマー				0.6%		
DTPA ²	0.1%	0.1%				0.9%
DTPMP ³			0.3%			
EDTA ⁴					0.1%	
蛍光増白剤	0.15%	0.15%	0.2%	0.12%	0.12%	0.2%
エタノール	2.5%	2.5%	1.4%	1.5%		
プロパンジオール	6.6%	6.6%	4.9%	4.0%		15.7%
ソルビトール				4.0%		
エタノールアミン	1.5%	1.5%	0.8%	0.1%		11.0%
水酸化ナトリウム	3.0%	3.0%	4.9%	1.9%	1.0%	
クメンスルホン酸ナトリウム			2.0%			
シリコーン泡抑泡剤			0.01%			
香料	0.3%	0.3%	0.7%	0.3%	0.4%	0.6%
乳白剤 ⁵			0.30%	0.20%		0.50%
水	残部	残部	残部	残部	残部	残部
	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%

¹ アルコキシ化ポリアルキレンイミンポリマー、又は実施例 1、2、3 又は 4 のいずれかに記載のポリマー類の任意の混合物。

² ジエチレントリアミン五酢酸、ナトリウム塩

³ ジエチレントリアミンペンタキスメチレンホスホン酸 (diethylenetriaminepentakis methylenephosphonic acid)、ナトリウム塩

⁴ エチレンジアミン四酢酸、ナトリウム塩

⁵ アキュソル (Acusol) OP 301

【0083】

(実施例 7)

10

20

30

【表 3】

液体食器手洗い洗剤類

組成物	A	B
C _{12~13} 天然(Natural)AE0. 6S	29. 0	29. 0
C _{10~14} 中一分枝状(mid-branched)アミノオキシド	—	6. 0
C _{12~14} 直鎖アミノオキシド	6. 0	—
サフォール(SAFOL)(登録商標)23アミノオキシド	1. 0	1. 0
C ₁₁ E ₉ 非イオン性 ²	2. 0	2. 0
エタノール	4. 5	4. 5
ポリマー ¹	5. 0	2. 0
クメンスルホン酸ナトリウム	1. 6	1. 6
ポリプロピレングリコール2000	0. 8	0. 8
NaCl	0. 8	0. 8
1, 3BACジアミン(1,3 BAC Diamine) ³	0. 5	0. 5
泡立ち促進ポリマー ⁴	0. 2	0. 2
水	残部	残部

¹ アルコキシル化ポリアルキレンイミンポリマー、又は実施例 1、2、3 又は 4 のいずれかに記載のポリマー類の任意の混合物。

² 非イオン性は、9 個のエトキシ基を含有する C₁₁ アルキルエトキシ化界面活性剤のいずれかであってもよい。

³ 1, 3 BAC は、1, 3-ビス(メチルアミン)-シクロヘキサンである。

⁴ (N, N-ジメチルアミノ)エチルメタクリレートホモポリマー

【0084】

(実施例 8)

【表 4】

自動食器洗い洗剤

	A	B	C	D	E
ポリマー分散剤 ²	0. 5	5	6	5	5
炭酸塩	35	40	40	35~40	35~40
トリポリリン酸ナトリウム	0	6	10	0~10	0~10
ケイ酸塩固形物	6	6	6	6	6
漂白剤及び漂白活性化剤	4	4	4	4	4
ポリマー ¹	0. 05~10	1	2. 5	5	10
酵素	0. 3~0. 6	0. 3~0. 6	0. 3~0. 6	0. 3~0. 6	0. 3~0. 6
クエン酸二ナトリウム二水和物	0	0	0	2~20	0
非イオン性界面活性剤 ³	0	0	0	0	0. 8~5
水、スルフェート、香料、	100%	100%	100%	100%	100%
染料類及び他の補助剤類	にする残部	にする残部	にする残部	にする残部	にする残部

¹ アルコキシル化ポリアルキレンイミンポリマー、又は実施例 1、2、3 又は 4 のいずれかに記載のポリマー類の任意の混合物。

² 例えば、ローム・アンド・ハース(Rohm & Haas)から入手可能なアキュソル(ACUSOL)(登録商標)445N又はアルコ(Alco)から入手可能なアルコスペース(ALCOSPERS E)(登録商標)。

³ 例えば、オリオン社(Olin Corporation)製SLF-18ポリタージェント(SLF-18 POLY TERGENT)。

【0085】

(実施例 9) 洗濯における本発明のアルコキシル化ポリアルキレンイミン類の利用

汚れ放出性能を試験するために、アルコキシル化ポリアルキレンイミン類を 3 連続の実験において洗浄液に、表 1 に挙げる界面活性剤類及びビルダーと合わせて洗濯洗剤類モデルとして、又は市販の洗濯洗剤と合わせて添加した。次に、表 2 に挙げる検査布を表 3 a、4 a 及び 5 a に挙げる洗浄条件下で洗浄した。

【0086】

検査布からの汚れ放出は、洗浄前後のこれら検査布の 460 nm での反射率を測定する

10

20

30

40

50

ことにより求めた。汚れ除去は、洗浄前後の反射率 R と、白色の対照木綿布地の反射率とから次の式により計算した（％）：

【数 1】

$$\text{汚れ除去}[\%] = \frac{R(\text{洗浄後}) - R(\text{洗浄前})}{R(\text{白色木綿}) - R(\text{洗浄前})} \times 100$$

【0087】

洗浄はいずれも 2 回行った。表 3 b、4 b 及び 5 b の洗浄結果において報告する汚れ除去値は、同じ条件下で得られた測定値の平均に相当する。ポリマーを添加せずに得られた値をそれぞれ、比較のために報告した。

【0088】

使用した量はいずれも、100% 活性物質に基づいている。

【表 5】

表 1：界面活性剤類及びビルダー

界面活性剤 1	ルテンシット(Lutensit) (登録商標) A-LBN 50 (バスフ(BASF)); 直鎖C ₁₂ -アルキルベンゼンスルホン酸塩(Na塩))
界面活性剤 2	プルラファック(Plurafac) (登録商標) LF 401 (バスフ(BASF)); 脂肪族アルコールアルコキシラート)
ビルダー	トリポリリン酸ナトリウム

【表 6】

表 2：検査布

TG1	スーダン・レッドで着色されたトリオレイン; 白色木綿布地 5g に対しシミ 0.2g
TG2	スーダン・レッドで着色されたオリーブ油; 白色木綿布地 5g に対しシミ 0.2g
TG3	WFK 10D (WFK * からの皮脂/顔料汚染布)
TG4	EMPA118 (EMPA * * からの皮脂/顔料汚染布)
TG5	サイエティフィック・サービシーズ (Scientific Services) * * * 皮脂
TG6	WFK 10PF (WFK からの植物性脂肪/顔料汚染布)
TG7	CFT-CS10 (CFT * * * * からの木綿布地上の着色したバター)
TG8	CFT-CS62 (CFT からの木綿布地上の着色した豚肉の脂身)
*	クレフェルト (Krefeld) の洗浄技術研究所 (Research Institute for Cleaning Technology)
**	スイス国ザンクトガレン (St. Gallen) のスイス材料試験所 (Swiss Materials Testing and Research Institute)
***	米国ニューヨーク州スパロー・ブッシュ (Sparrow Bush) のサイエティフィック・サービシーズ S/D 社 (Scientific Services S/D, Inc.)
****	オランダ国フラーレディング (Vlaardingen) の材料試験センター BV (Center for Test Materials BV)

【表 7】

表 3 a：洗浄条件

器具	ランダーオーメーター (Lauder-O-Meter) (米国シカゴのアトラス (Atlas) 製)
洗浄温度	25°C
ポリマー投与量	30mg/L
洗濯洗剤	界面活性剤 1 / ビルダーからの洗濯洗剤モデル
界面活性剤投与量	300mg/L
ビルダー投与量	200mg/L
水の硬度	2.5 ミリモル/L Ca:Mg 3:1
液体比	12.5:1
洗浄時間	30分
検査布	TG1 及び TG2 検査布はそれぞれ、ポット 1 つにつき更に 5g の白色木綿布地を加えて別々に洗浄した。

【表 8】

表 3 b : 洗浄結果

ポリマー	汚れ除去[%]	
	TG1	TG2
実施例3より	42. 6	38. 4
無添加	38. 5	32. 4

【表 9】

器具	ランダーオーメーター (Launder-O-Meter) (米国シカゴのアトラス (Atlas) 製)
洗浄温度	25℃
ポリマー投与量	25mg/L
洗濯洗剤	界面活性剤1/界面活性剤2からの洗濯洗剤モデル
界面活性剤1投与量	150mg/L
界面活性剤2投与量	50mg/L
水の硬度	1. 0ミリモル/L Ca:Mg 3:1
液体比	12. 5:1
洗浄時間	30分
検査布	TG3、TG4、TG6 TG7、及びTG8 汚染布をそれぞれ4×4cmに切り揃えて、白色木綿に縫いつけた。それぞれの場合、TG3、TG4、及びTG6布を縫い付けた2枚の木綿布地、そして更にTG7及びTG8布を縫い付けた2枚の木綿布地を一緒に洗浄した。更に5gの白色木綿布地を各洗浄時に包含させた。

【表 10】

表 4 b : 洗浄結果

ポリマー	汚れ除去[%]				
	TG3	TG4	TG6	TG7	TG8
実施例3から	29. 7	8. 2	48. 1	6. 6	3. 9
無添加	29. 4	6. 8	47. 4	5. 9	2. 5

【表 11】

表 5 a : 洗浄条件

器具	ランダーオーメーター (Launder-O-Meter) (米国シカゴのアトラス (Atlas) 製)
洗浄温度	25℃
ポリマー投与量	(1)20mg/L; (2)40mg/L
洗濯洗剤	液体タイド (Tide) (プロクター・アンド・ギャンブル (Procter & Gamble))
洗濯洗剤投与量	1g/L
水の硬度	1. 0ミリモル/L Ca:Mg 3:1
液体比	12. 5:1
洗浄時間	30分
検査布	TG3、TG4、TG5、及びTG6 汚染布をそれぞれ4×4cmに切り揃えて、白色木綿に縫いつけた。それぞれの場合、汚染布を縫い付けた2枚の木綿布地を一緒に洗浄した。更に5gの白色木綿布地を各洗浄時に包含させた。

【表 12】

表 5 b : 洗浄結果

ポリマー	汚れ除去[%]			
	TG3	TG4	TG5	TG6
実施例3から(20mg/L)	39. 6	7. 6	31. 4	50. 0
実施例3から(40mg/L)	40. 2	8. 2	32. 1	50. 6
無添加	37. 2	5. 4	28. 5	44. 4

【0089】

洗浄試験の結果は、本発明のアルコキシル化ポリアルキレンイミン類を添加することで、木綿布地からの脂肪及び油ジミに関する汚れ放出が著しく向上することを示している。

【0090】

特に記載のない限り、構成成分又は組成物の濃度は全て、前記構成成分又は組成物の活性濃度に関するものであり、市販の供給源類に存在し得る不純物類、例えば残留溶媒類又

10

20

30

40

50

は副生成物類は除外される。

【0091】

百分率及び比率は全て、特に指示がない限り、重量で計算される。百分率及び比率は全て、特に指示がない限り、組成物全体を基準にして計算される。

【0092】

本明細書を通じて与えられるあらゆる最大数値限定は、それよりも小さいあらゆる数値限定を、あたかもこうしたより小さい数値限定が本明細書に明確に書かれているかのように包含すると理解されるべきである。本明細書全体を通じて記載されるあらゆる最小数値限定は、それよりも大きいあらゆる数値限定を、あたかもこうしたより大きい数値限定が本明細書に明確に記載されているかのように包含する。本明細書全体を通じて記載されるあらゆる数値範囲は、こうしたより広い数値範囲内に入る、それよりも狭いあらゆる数値範囲を、あたかもこうしたより狭い数値範囲がすべて本明細書に明確に記載されているかのように包含する。

10

【0093】

「発明を実施するための最良の形態」において引用されるすべての文献は、その関連部分において本明細書に参照として組み込まれるが、いずれの文献の引用も、それが本発明に対する先行技術であることを認めるものと解釈されるべきではない。

【0094】

本発明の特定の実施形態を例示し記載してきたが、本発明の精神及び範囲から逸脱することなく、他の様々な変更及び修正を実施できることが、当業者には明白であろう。従って、本発明の範囲内にあるそのようなすべての変更及び修正を、添付の特許請求の範囲で扱うものとする。

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 1 1 D 17/08 (2006.01) C 1 1 D 17/08

- (72)発明者 ディーター、ベック
ドイツ連邦共和国リンブルガーホーフ、ツェッペリンベーク、3
- (72)発明者 クリスティアン、ビットナー
ドイツ連邦共和国ベンスハイム、ニーベルンゲンシュトラッセ、26
- (72)発明者 アンドレア、ミスケ
ドイツ連邦共和国シュペイヤー、ジークベルトシュトラッセ、5
- (72)発明者 アルトゥーロ、ルイス、カサド、ドミンゲス
ドイツ連邦共和国マンハイム、ヒンター、デン、ドルフゲルテン、2

審査官 中根 知大

- (56)参考文献 特表2002-507244 (JP, A)
特表2002-518584 (JP, A)
特表2002-531633 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C11D 1/00-19/00