

301672

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6  
B6

本案已向：

法國(地區) 申請專利，申請日期：1993.4.23案號：93 04815 有 無主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

301672

公告本

申請日期	83. 05. 03.
案 號	83104005
類 別	C11D <sup>3/7</sup>

A4

85.12.31 修正  
年修正頁(85年12月)

補充 01672

(以上各欄由本局填註)

Int.·Cl<sup>6</sup>

## 發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	製備聚脫水天冬胺酸及其水解產物之方法
	英 文	"PROCESS FOR THE PREPARATION OF A POLYANHYDROASPARTIC ACID AND ITS BIODEGRADABLE HYDROLYSATES"
二、發明 創作	姓 名	1. 伯桑尼克·維洛尼魁 2. 查班尼爾·姆瑞希 3. 里帕吉·珍-拉克
	國 籍	1. 2. 3均法國
	住、居所	1. 法國隆瑟茲市艾里波斯路21號 2. 法國里昂市路易斯索維尼特路10號A區 3. 法國法蘭曲維爾市巧米德杜爾路6號
三、申請人	姓 名 (名稱)	法商隆寶蘭化學公司
	國 籍	法國
	住、居所 (事務所)	法國考比沃市保羅杜默路25號
	代 表 人 姓 名	貝翠斯·泰瑟-賀曼

## 五、發明說明 ( )

本發明之主題是聚脫水天冬胺酸聚合物或共聚物及其至少 90±5% 生物可降解之水解產物，該聚脫水天冬胺酸及其水解產物之製備方法，以及其在清潔組合物中使用作為 "助洗劑 (builders)" 或 "輔助洗劑 (cobuilder)"。

聚脫水天冬胺酸 (polyanhydroaspartic acid) 也稱之為聚脫氫天冬胺酸 (polydehydroaspartic acid) 或簡單稱之為聚琥珀醯亞胺 (polysuccinimide)，最普通是由天冬胺酸之熱縮合，於 220-230°C 層次的溫度下加熱經小時製備之。已經觀察到此水解產物 (聚天冬胺酸鹽)，係由鹼性劑添加至該聚脫水天冬胺酸而獲得的，如此獲得的天然介質中生物可降解率一般不會超過 75% (歐洲專利 -A- 511,037)。

申請者目前發現一種聚脫水天冬胺酸，其水解產物在天然介質中之生物可降解率至少 90±5%。申請者已經觀察到聚脫水天冬胺酸水解之後生物可降解程度及在水解之前或之後，在分子中可存在之某些非保形部份的含量兩者之間存在一種關係。

根據本發明，此聚脫水天冬胺酸之水解產物在天然介質之生物可降解率至少 90±5%，其特徵為對其本身琥珀醯亞胺部份之所有 CH 基而言，包含至多 3%，較佳不多於 2% 之其亞胺部份之 NH 基。

這些亞胺部分之各種不同的 NH 基及琥珀醯亞胺部分之 CH 基可藉質子核磁共振 (NMR) 確認及定量。

在水存在下，藉由將鹼性劑添加至此聚脫水天冬胺酸而

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

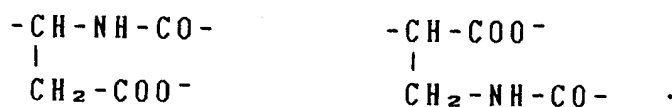
裝

訂

線

## 五、發明說明(2)

獲得之水解產物(聚天冬胺酸酯)，其特徵為對於包括在天冬胺酸部分之二級醯胺基而言，包含至多3%，較佳不多於2%的一級醯胺基，此天冬胺酸部分之化學式為



這些基可藉質子核磁共振光譜(NMR)確認及定量之。

本發明之主題也是該聚脫水天冬胺酸之製法及具上述特徵之生物可降解之水解產物的製法。

本發明係關於藉由天冬胺酸之熱聚合作用，視情況與另外胺基酸，及視情況隨後水解，製備聚脫水天冬胺酸及其水解產物之方法，此方法之特徵為該聚合操作是在至少有效量之具有至少一B-OH鍵之硼衍生物或該硼衍生物之前驅體的存在下進行。

胺基酸之中可與天冬胺酸共聚的，可被提及的有下列：麩胺酸，甘胺酸，丙胺酸，纈胺酸，白胺酸，異白胺酸，苯丙胺酸，甲硫胺酸，組胺酸，脯胺酸，賴胺酸，絲胺酸，蘇胺酸，半胱胺酸等，對單體之總重量而言，上述胺基酸之量範圍可高達15重量%，較佳高達5重量%。

該硼衍生物之前驅體經了解是指任何化合物，於反應條件下，進行水解形成至少具有一B-OH鍵之硼衍生物。

包含B-OH鍵之硼衍生物或包含可使用之B-OH鍵之硼衍生物的前驅體之中，可被提及的有：

- 硼酸(原-，偏-或連二硼酸)
- 硼酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明(3)

- 硼酸酐(氧化硼)
- 硼酸酯諸如丙酯、丁酯等等，包含1或2個B-OH，B-H或B-Cl基之酯。
- 金屬硼烷諸如 $K_2B_2H_6$ 。
- 硼鹵化物(氯化物，溴化物，碘化物)
- 氯硼砂氧雜環戊二烯(chlorine, broaxole)
- 鹵硼烷，尤其氯硼烷
- 有機鹵硼烷，尤其有機氯硼烷，具 $C_1-C_{20}$ 烷基或芳有機基
- 胺基硼酸酯
- 胺基鹵基硼烷，尤其胺氯基硼烷
- 硼唑
- 三鹵基硼唑，尤其三氯基硼唑
- 具 $C_1-C_{20}$ 烷基或芳有機基之有機硼氧雜環戊二烯(boroxole)
- 具 $C_1-C_{20}$ 烷基或芳有機基之有機硼烷

能使用之硼衍生物最好是硼酸 $H_3BO_3$ 或氧化硼 $B_2O_3$ 。

此縮合操作可在 $130-300^\circ C$ ，較佳 $160-220^\circ C$ ，尤其 $170-210^\circ C$ 之溫度層次下進行。此操作持續時間是依所使用之溫度而定；持續時間一般於 $170-210^\circ C$ 之溫度層次下持續2-8小時。

此硼衍生物可以相當於硼衍生物/天冬胺酸+其他胺基酸，以B克原子/COOH官能表示在 $10/1-1/20$ ，較佳 $3/2-1/4$ ，尤其 $1/1-1/2$ 之層次的量存在反應中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明(4)

此矽衍生物可藉由用水洗或若須要可藉由使用適宜溶劑萃取將其去除。

在本發明之內容之內，此聚脫水天冬胺酸一般是呈固體質塊形式。在 $H_3BO_3$ 之特殊情況下，係呈片狀固體。若於聚合末了時，選擇進行純化步驟，此步驟的進行沒有任何困難。於此反應介質只需要添加水，隨後過濾，並且將由此回收之聚脫水天冬胺酸乾燥。

根據本發明獲得之聚脫水天冬胺酸實質上是呈白色；其黏度指數，於溶在0.5 N氫氧化鈉之後，一般是在12-20毫升/克之層次。

當然可能進行的話，若適當，於完成根據本發明之方法時，額外增加聚脫水天冬胺酸漂白步驟。此脫色作用較佳是用過氧化氫，次氯酸鹽，過硼酸鹽，過酸鹽(過硫酸鹽)等類型之氧化劑進行之。

根據脫色之較佳模式是使用過氧化氫。

獲得之聚脫水天冬胺酸，無論分開與否，隨後都可水解，較佳在水存在下添加鹼性劑(鹼金屬或鹼土金屬鹼，鹼金屬或鹼土金屬碳酸鹽等等)，若需要，可在均勻或2-相介質：由此獲得之水解產物組成聚天冬胺酸鹽(例如：聚天冬胺酸鈉)。

可獲得水解產物之酸形式，例如：藉由將由上面鹼水解獲得之鹽，使用有機或無機酸(尤其鹽酸)中和；由此獲得之水解產物是由聚天冬胺酸組成。

根據本發明，要了解"水解產物"是指將形成之聚脫水天

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 5 )

冬胺酸藉部分或全部水解(藉水的作用)獲得之產物；此水解作用經由亞胺環的開環，一方面導致醯胺官能的形成，另一方面導致羧酸官能或羧酸鹽的形成。

本發明也延伸到此聚脫水天冬胺酸及其上述水解產物的工業應用，尤其在清潔劑場合上作為“助洗劑”或“輔助洗劑”。要了解“助洗劑”或“輔助洗劑”是指改善清潔劑組合物之界面活性劑之效能的任何組份。

進入清潔組合物中之聚脫水天冬胺酸或其水解產物的量範圍可由該清潔組合物的0.2-80%，較佳2-10重量%。

本發明示於下面之非限制性實例，將使其可能證明後者之其他益處。

### 實施例

示於下表之結果的試驗是使用硼酸 $H_3BO_3$ 或氧化硼 $B_2O_3$ 作為硼衍生物進行之。

每一試驗是在旋轉濃縮機內進行，用油浴幫助加熱並且於溫和氮氣下進行。藉蒸發將縮合作用形成的水逐漸去除。

於聚合反應終了時，簡單地藉由將反應介質懸浮在水中將此硼衍生物去除。隨後藉過濾，將聚脫水天冬胺酸回收，用水洗後乾燥。

經比較，聚合試驗於較高加熱溫度及缺少任何硼衍生物下進行。

下表解釋獲得的結果，以及各種不同的操作參數—即天冬胺酸，硼酸或硼酸酐(氧化硼)之濃度，加熱溫度(浴溫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 6 )

)及加熱期間-每一試驗選擇之加熱期間。

獲得之聚天冬胺酸於每一方法結論時之特徵為：

- \* 對其琥珀醯亞胺部分之所有CH基而言，其亞胺基部分之NH基("非適合部分")；此含量藉質子NMR決定之，係藉由NH亞胺基之質子訊號( $\delta = 11.6$  ppm)及琥珀醯亞胺CH基之質子訊號( $\delta = 5.2$  ppm)的積分比例，光譜是於將聚脫天冬胺酸溶於二甲亞福之後，於300 MHz記錄之。
- \* 對水解產物之天冬胺酸部分(NaPA)的二級醯胺基而言，一級醯胺基("非適合部分")的%；此含量是藉質子NMR測定之，藉由測定聚天冬胺酸鏈之一級醯胺基-CO-NH<sub>2</sub>之質子訊號( $\delta = 6.8-7.8$  ppm)及二級醯胺基-CO-NH之質子訊號( $\delta = 8.0-8.6$  ppm)的積分比例決定之，光譜是於聚脫水天冬胺酸溶在H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O混合液(95:5)之後，pH調到大約5，於300 MHz記錄之。
- \* 活性部分的數目
- \* 其在氫氧化鈉中的粘度指數
- \* 其水解產物(聚天冬胺酸鹽)之生物可降解性
- \* 其呈色程度

其分別依據下列方法測定之：

活性部分的數目(毫當量數/公斤聚天冬胺酸無水物(PAA))，即可皂化成COO<sup>-</sup>之部分的數目，係藉由電勢回滴定測定之。此滴定係依下法進行之：添加過量1N NaOH，混合物靜置1小時，然後用1N HCl回滴定。

COO<sup>-</sup>之理論當量數/公斤PAA是10.3。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

檢

301072

## 五、發明說明(7)

粘度指數(VI)在此實施例中是藉SCHOTT AVS 350毛細粘度計之助，使用定量聚脫水天冬胺酸(PAA)溶於0.5N 氫氧化鈉溶液，使得於25℃之溫度下配成0.002克/毫升之濃度。

水解產物(聚天冬胺酸鈉NaPA)之生物可降解性是依據標準AFNOR T90-312(根據1984年10月15日之國際標準ISO 7827)測定之。試驗是使用下列方法施行之：

- 藉由將Saint Germain au Mont d'Or (Rhône) 之局部純化植物的入口水之過濾獲得接種物，係當其適應時或適應之後
- 試驗介質包含  $4 \times 10^5$  細菌/毫升
- 定量被試驗之產物要使得試驗介質包含40毫升/克層次之有機碳濃度
- 生物可降解程度是於排放至河水的情況下，以時間函數測定之。
- 為了此測定，受試樣品係藉由將PAA製備之稀氫氧化鈉溶液，調至大約6%NaPA溶液，於pH 9-11水解獲得之生物可降解程度其特徵為具下列2個參數：
  - \* 生物可降解之最大比例(MRB)
  - \* 由生物可降解之最大比例的10%-90%的生物降解比例所需之時間(t<sub>10-90</sub>)。

藉洗滌於孳衍生物去除之前及之後所獲得之產物的呈色程度，係藉由依HUNTER L.a.b.方法之比色法測定之。

集體獲得之結果顯示於天冬胺酸縮合期間H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>或

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明(8)

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的併入，使其可能獲得至少相當量的聚脫水天冬酸，以粘度指數來看，係藉熱縮合獲得，但是是於30-50℃層次之明顯較低溫度下熱縮合。此外，與那些經純粹熱途徑獲得者比較，這些聚天冬胺酸無水物或其水解產物：

- 明顯地較少著色
- 雖然於較低縮合溫度下製備，但是具有較高粘度指數，
- 具有明顯地經改善之生物可降解性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

版

五、發明說明(9)

表

試驗	進料			操作條件		獲得之反應物料			
	AA' (克)	添加物 (克)	B/COOH	T°C 浴溫	時間 (時)	質量 (克)	呈 L	a	色 b
對照組1	50	-	-	230	5	37.2	87.3	4.1	12.2
對照組2	50	-	-	190	6	48.3	89.9	2.6	11.2
用H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 試驗									
A	50	50	2.2/2	200	6h50	70.2	88.7	-0.4	19.1
B	40	18.6	1/2	190	6h10	42.3	89.1	0.1	16.6
C	40	18.6	1/2	185	6	44.9	90.5	-0.3	15.0
D	40	18.6	1/2	180	6h45	46.3	91.2	-0.4	13.2
E	40	12.4	1/3	190	6	41.8	88.3	2.5	14.1
F	40	18.8	1/2	175	6	40.4	91.6	-1.7	13.0
G	40	6.9	1/5.4	190	6	46.4	87.8	4.1	12.7
用B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 試驗									
H	50	13.1	1/2	190	6	55.5	88.5	1.9	13.4

AA' : 天冬胺酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明(10)

表(繼續)

試 驗	於藉洗滌去除添加物之後獲得之PAA的特性								
	呈 色			電位滴定		非適應部分		NaPA之生	
	L	a	b	當量/公斤	(毫升/克)	PAA	NaPA	MRB	t 10-90
						(%)	(%)	(%)	(days)
對照組1	-	-	-	9.19	8.9	7.6	6	70	6
對照組2				7.73#	2.2#				
用H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 試驗									
A	92.0	0.2	10.8	10.15					
B	94.0	-0.7	9.1	10.27	18.5				
C	94.5	-0.6	7.3	10.14					
D	95.3	-0.9	6.8	10.21					
E	93.2	0.4	8.5	10.05					
F	94.5	-1.1	3.1	10.12		0.1	0	93	6
G	90.6	1.7	7.5	9.64	17.5				
用B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 試驗									
H	91.6	0.6	8.6	9.52	15.3	1	1	89	6

\*potent. titration: 電位滴定

PAA: 聚脫水天冬胺酸

NaPA: 聚天冬胺酸鈉

e: 對未洗滌反應物料(羧衍生物未被去除)進行測量)

#: 這些數值很接近純天冬胺酸獲得之結果。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

85.12.31 修正  
年 月 日 補充

四、中文發明摘要(發明之名稱: )

製備聚脫水天冬胺酸及其水解產物之方法

聚脫水天冬胺酸及其在天然介質中至少90±5% 生物可降解之水解產物，其特徵為對其琥珀醯亞胺部分之所有CH基而言，其亞醯胺部分之NH基不多於3%。其水解產物之特徵為對於包括在天冬胺酸部分之二級醯胺基而言，包含之一級醯胺基不多於3%。

聚脫水天冬胺酸及其水解產物可藉由天冬胺酸之熱聚合作用，視情況隨後水解可獲得，該聚合操作是在至少有一B-OH鍵之硼衍生物存在下進行，或在此硼衍生物之前驅體存在下進行。

這些酸及水解產物在清潔劑組合物中可使用作為"助洗劑"或輔助洗劑"。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱: )

"PROCESS FOR THE PREPARATION OF A POLYANHYDROASPARTIC ACID AND ITS BIODEGRADABLE HYDROLYSATES"

Polyanhydroaspartic acid, the hydrolysates of which have a biodegradability in a natural medium of at least 90 ± 5 %, characterized in that it contains not more than 3 % of NH groups of its imide moieties with respect to all of the CH groups of its succinimide moieties. Its hydrolysates are characterized in that they contain not more than 3 % of primary amide groups with respect to the secondary amide groups included in the aspartic moieties.

Polyanhydroaspartic acid and its hydrolysates

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱: )

英文發明摘要 (發明之名稱: )

may be obtained by thermal polymerization of aspartic acid, optionally followed by hydrolysis, the said polymerization operation being carried out in the presence of a boron derivative having at least one B-OH bond, or of a precursor of the said boron derivative.

These acids and hydrolysates may be used as "builders" or "cobuilders" in detergent compositions.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

公告本

85.12.31 修正補充

### 六、申請專利範圍

1. 一種製備包含其本身亞胺基部分之NH基相對於其本身琥珀醯亞胺部分之CH基總量不超過3%之聚脫水天冬胺酸的方法，其包含在至少一種具至少一個B-OH基之硼化合物或其前驅體以催化有效量存在下熱聚合天冬胺酸；其中該具至少一個B-OH基之硼化合物或其前驅體為
  - 硼酸(原硼酸，偏硼酸或連二硼酸)
  - 硼酸
  - 硼酸酐(氧化硼)
  - 硼酸酯諸如包含1或2個B-OH，B-H或B-Cl基之丙基，丁基等之酯類
  - 金屬硼烷諸如 $K_2B_2H_6$
  - 硼鹵化物(氯化物，溴化物，碘化物)
  - 氯硼砂氧雜環戊二烯(chlorine boraxole)
  - 鹵硼烷，尤其氯硼烷
  - 有機鹵硼烷，尤其具 $C_1-C_{20}$ 烷基或芳基之有機氯硼烷
  - 胺基硼酸酯
  - 胺基鹵硼烷，尤其胺基氯硼烷
  - 硼啞
  - 三鹵基硼啞，尤其三氯基硼啞
  - 具 $C_1-C_{20}$ 烷基或芳基之有機硼氧雜環戊二烯
  - 具 $C_1-C_{20}$ 烷基或芳基之有機硼啞。
2. 一種製備具有其本身之一級醯胺基相對於天冬胺酸部分之二級醯胺基不超過3%之聚脫水天冬胺酸之水解產物的方法，其包含在至少一種具至少一個B-OH基之硼化合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

## 六、申請專利範圍

物或其前驅體以催化有效量存在下熱聚合天冬胺酸，然後水解如此獲得之天冬胺酸；

其中該具至少一個B-OH基之硼化合物或其前驅體為

- 硼酸(原硼酸，偏硼酸或連二硼酸)
  - 硼酸
  - 硼酸酐(氧化硼)
  - 硼酸酯諸如包含1或2個B-OH，B-H或B-Cl基之丙基，丁基等之酯類
  - 金屬硼烷諸如 $K_2B_2H_6$
  - 硼鹵化物(氯化物，溴化物，碘化物)
  - 氯硼砂氧雜環戊二烯(chlorine boraxole)
  - 鹵硼烷，尤其氯硼烷
  - 有機鹵硼烷，尤其具 $C_1-C_{20}$ 烷基或芳基之有機氯硼烷
  - 胺基硼酸酯
  - 胺基鹵硼烷，尤其胺基氯硼烷
  - 硼唑
  - 三鹵基硼唑，尤其三氯基硼唑
  - 具 $C_1-C_{20}$ 烷基或芳基之有機硼氧雜環戊二烯
  - 具 $C_1-C_{20}$ 烷基或芳基之有機硼唑。
3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其特徵在天冬胺酸係與以下胺基酸共聚合：麩胺酸，甘胺酸，丙胺酸，纈胺酸，亮胺酸，異亮胺酸，苯丙胺酸，甲硫胺酸，組胺酸，脯胺酸，賴胺酸，絲胺酸，蘇胺酸，半胱胺酸。
4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其特徵為聚合操作是

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

- 在 160 到 220℃ 之溫度層次下進行。
5. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵為聚合操作是在 170 到 210℃ 之溫度層次下進行。
  6. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵為硼衍生物的存在量是以相當於硼衍生物 / 天冬胺酸 + 其他胺基酸之比例，以克 - 原子 B / COOH 官能表示，為 3/2 到 1/4 之層次比例存在。
  7. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵為硼衍生物的存在量是以相當於硼衍生物 / 天冬胺酸 + 其他胺基酸之比例，以克 - 原子 B / COOH 官能表示，為 1/1 到 1/2 之層次比例存在。
  8. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵為包含 B-OH 鍵之硼衍生物或包含 B-OH 鍵之硼衍生物的前驅體是硼酸  $H_3BO_3$  或氧化硼  $B_2O_3$ 。
  9. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵為在聚合反應結束時回收之聚脫水天冬胺酸進行純化的步驟，以便去除該硼衍生物。
  10. 根據申請專利範圍第 8 項之方法，其特徵為在聚合反應結束時回收之聚脫水天冬胺酸進行水洗滌步驟，隨後進行過濾及乾燥的步驟。
  11. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵為在聚合反應結束時回收之聚脫水天冬胺酸又進行漂白步驟。
  12. 根據申請專利範圍第 11 項之方法，其特徵為該漂白步驟使用過氧化氫，次氯酸鹽，過硼酸鹽或過鹽類型之氧化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

劑。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製