

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4167712号
(P4167712)

(45) 発行日 平成20年10月22日 (2008.10.22)

(24) 登録日 平成20年8月8日 (2008.8.8)

(51) Int.Cl.

F I

C O 9 B 57/00 (2006.01)
 C O 9 B 67/48 (2006.01)
 C O 7 D 251/70 (2006.01)
 C 1 1 D 1/83 (2006.01)
 C 1 1 D 3/386 (2006.01)

C O 9 B 57/00 C S P W
 C O 9 B 57/00 T
 C O 9 B 67/48 Z
 C O 7 D 251/70 F
 C 1 1 D 1/83

請求項の数 14 (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2006-501996 (P2006-501996)
 (86) (22) 出願日 平成16年2月2日 (2004.2.2)
 (65) 公表番号 特表2006-517993 (P2006-517993A)
 (43) 公表日 平成18年8月3日 (2006.8.3)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2004/050064
 (87) 国際公開番号 W02004/069790
 (87) 国際公開日 平成16年8月19日 (2004.8.19)
 審査請求日 平成19年2月1日 (2007.2.1)
 (31) 優先権主張番号 03405072.4
 (32) 優先日 平成15年2月10日 (2003.2.10)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 396023948
 チバ ホールディング インコーポレーテ
 ッド
 C i b a H o l d i n g I n c .
 スイス国、4057 バーゼル、クリベツ
 クシュトラーセ 141
 (74) 代理人 100078662
 弁理士 津国 肇
 (74) 代理人 100075225
 弁理士 篠田 文雄
 (72) 発明者 カシグ, ユーゲン
 ドイツ国、79104 フライブルク、レ
 ーテブックヴェーク 30

最終頁に続く

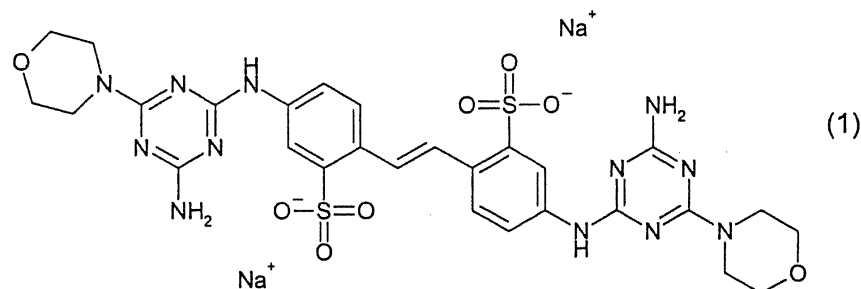
(54) 【発明の名称】 トリアジニルアミノスチルベン結晶変態

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

含水率 > 0 % での粉末 X 線回折パターンにおける、21.8、11.0、および 7.3
 の d 間隔単位でのピークを特徴とする式 (1)

【化 1】



10

の化合物の結晶変態。

【請求項 2】

粉末 X 線回折パターンの 21.8、11.6、11.0、9.2、7.3、5.82、
 4.37、4.05、3.96、3.88、3.36、3.1、3.04、2.95、2.
 8、2.56、および 2.32 の d 間隔単位におけるピークを特徴とする、含水率 ≥ 1
 9 % を有する、請求項 1 記載の式 (1) の化合物の結晶変態。

【請求項 3】

20

粉末X線回折パターンの21.8、11.7、11.0、9.2、7.3、5.78、および3.87のd間隔単位におけるピークを特徴とする、含水率<19%および≥17%を有する、請求項1記載の式(1)の化合物の結晶変態。

【請求項4】

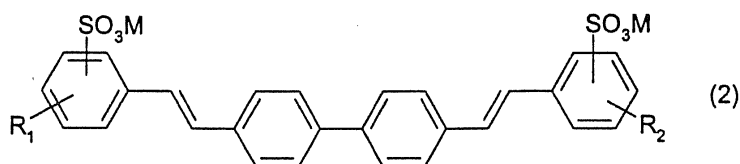
粉末X線回折パターンの21.8、11.7、11.0、7.3、5.77、5.51、4.93、および3.65のd間隔単位におけるピークを特徴とする、含水率<17%および≥13%を有する、請求項1記載の式(1)の化合物の結晶変態。

【請求項5】

粉末X線回折パターンの21.8、11.0、9.0、および7.3のd間隔単位におけるピークを特徴とする、含水率<13%および>0%を有する、請求項1記載の式(1)の化合物の結晶変態。

【請求項6】

(a) 請求項1～5のいずれか1項に定義した式(1)の化合物の結晶変態と、
【化7】



(式中、 R^1 および R^2 は、相互に独立して、水素、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ、またはハロゲンであり、Mは、水素またはカチオンである) と、を含む混合物。

【請求項7】

R^1 および R^2 が、水素であり、

Mが、水素、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属、またはアンモニウムである、請求項6記載の混合物。

【請求項8】

蛍光性増白剤としての、請求項1～5のいずれか1項記載の式(1)の化合物の結晶変態の使用。

【請求項9】

蛍光性増白剤としての、請求項6又は7記載の混合物の使用。

【請求項10】

請求項1～5のいずれか1項記載の式(1)の化合物の結晶変態を含む洗剤組成物。

【請求項11】

請求項6又は7記載の混合物を含む洗剤組成物。

【請求項12】

洗剤組成物の総重量に基づいて、それぞれ重量により

i) 1～70%のアニオン性界面活性剤および／または非イオン性界面活性剤と、

ii) 0～75%のビルダーと、

iii) 0～30%の過酸化物と、

iv) 0～10%の過酸化物アクチベータと、

v) 0.001～5%の、請求項1～5のいずれか1項記載の式(1)の化合物の結晶変態または請求項6又は7記載の混合物の結晶変態と、を含む洗剤組成物。

【請求項13】

vi) 0.05～5%の、セルラーゼ、プロテアーゼ、アミラーゼ、およびリパーゼから成る群より選択される少なくとも1種の酵素、特にプロテアーゼと、を含む、請求項12記載の洗剤組成物。

【請求項14】

第一のステップにおいて、4,4'-ジアミノスチルベン-2,2'-ジスルホン酸の

10

20

30

40

50

ナトリウム塩形態、炭酸ナトリウム、メチルエチルケトン、および塩化シアヌルを低温で pH 4～5 にて反応させ、第二のステップにおいて、モルホリノを添加し、pH を 8.5～9.5 に上昇させ、温度をより高い温度まで上昇させ（60℃～110℃）、第三のステップにおいて反応溶液をより低い温度まで冷却し（10～15℃）、式（1）の結晶変態から得られた沈殿を従来のプロセスによって濾別し、洗浄することを特徴とする、請求項 1～5 のいずれか 1 項で定義した式（1）の化合物の新しい結晶変態を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

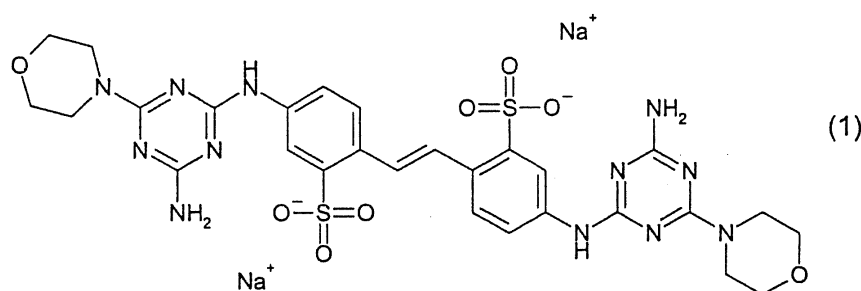
【技術分野】

【0001】

本発明は、式（1）

【0002】

【化 9】



【0003】

の化合物の新規な多形結晶形、その製造方法およびその使用に関するものである。

【0004】

式（1）の化合物の製造方法は、国際公開公報第 03／070869 号の実施例 3 に記載されている。

【0005】

物質が 1 を超える結晶系で存在する能力は、多形として定義され、これらの異なる結晶形は、「多形変態」または「多形体」と呼ばれる。一般に、多形は、物質の分子がその配座を変化させる、または異なる分子間または分子内相互作用、特に水素結合を形成する能力によって影響を受け、そのことが異なる多形体の結晶格子の異なる原子配置に反映される。多形は複数の有機化合物にも見出される。物質の異なる多形体は、結晶格子の異なるエネルギーを所有し、それゆえ固体状態において、それらは異なる物理的性質を示す。

【0006】

結晶変態の識別に有用なツールは、X線回折、例えば粉末X線回折である。

【0007】

結晶形と、したがって粉末X線回折パターンもまた取り分け乾燥度に依存するという事実により、水の含有率は、各スペクトルについて特定される。

【0008】

含水率は、一般に、既知の解析方法によって測定する。本出願では、含水率はカール・フィッシャー滴定によって測定されている。

【0009】

すべてのX線粉末スペクトルデータは、Cu K α 放射を使用した、閉鎖したアントンパール測定ステージ内の X'Pert 粉末回折計 PANalytical 測定器での、新しい結晶変態の粉末サンプルに対するX線回折によって得られてきた。以下の条件を設定した。

- ・管電力 40 kV / 40 mA
- ・走査範囲 1 – 50° (2 θ)
- ・ステップサイズ 0.02° (2 θ)
- ・ステップ当たりの時間 2 秒
- ・室温

10

20

30

40

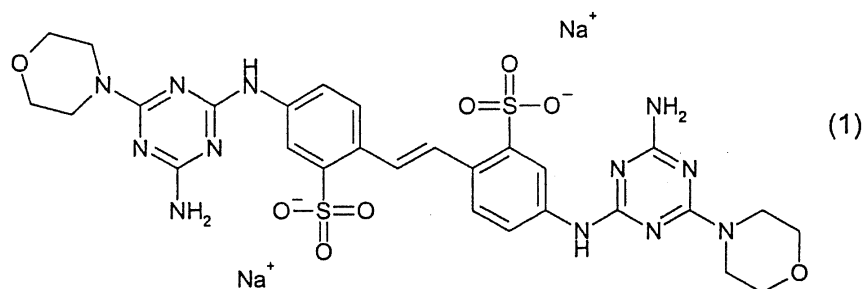
50

【0010】

本発明は、含水率＞０％での粉末X線回折パターンにおける約２１．８、１１．０、および７．３のd間隔単位でのピークを特徴とする式（１）

【0011】

【化１０】



10

【0012】

の化合物の結晶変態に関する。

【0013】

具体的には、含水率≥１９％を有する式（１）の化合物の新しい結晶変態は、その粉末X線回折パターンの約２１．８、１１．６、１１．０、９．２、７．３、５．８２、４．３７、４．０５、３．９６、３．８８、３．３６、３．１、３．０４、２．９５、２．８、２．５６、および２．３２のd間隔単位におけるピークを特徴とする。

20

【0014】

更に具体的には、含水率≥１９％を有する式（１）の化合物の新しい結晶変態は、その粉末X線回折パターンの約２１．８、１１．８、１１．６、１１．０、９．２、７．３、５．８２、４．４８、４．３７、４．０５、３．９６、３．８８、３．４、３．３６、３．１８、３．１、３．０４、２．９５、２．９１、２．８６、２．８０、２．７８、２．５６、２．４１、２．３６、および２．３２のd間隔単位におけるピークを特徴とする。

【0015】

表１は、実施例１によって得られた含水率≥１９％を有する式（１）の化合物の新しい結晶変態の、dで表す格子平面間の特徴的な間隔を示し、オングストローム単位〔Å〕およびそれらの対応する特徴的な相対強度（very weak（非常に弱い）、weak（弱い）、medium（中程度）、strong（強い）、またはvery strong（非常に強い））を表す。dの代わりに２θを用いることも、一般的である。以下の式はdと２θとの間の関係を示す。

30

【0016】

【数１】

$$d(\text{\AA}) = \frac{1.54060 \text{\AA}}{2 \sin(\theta/2)}$$

【0017】

40

【表 1】

表 1

d間隔 ($\text{\AA}$)	相対強度	d間隔 ($\text{\AA}$)	相対強度	d間隔 ($\text{\AA}$)	相対強度
21.8	vw	4.75	w	3.36	s
11.8	m	4.68	w	3.29	vw
11.6	s	4.48	m	3.18	vw
11.0	w	4.37	s	3.1	w
9.2	s	4.21	vw	3.04	w
7.3	vw	4.05	m	2.95	m
7.2	vw	3.96	m	2.91	vw
7.0	w	3.88	vs	2.86	vw
6.1	w	3.83	vw	2.8	w
5.82	vs	3.73	vw	2.78	w
5.5	vw	3.64	vw	2.56	m
5.39	vw	3.51	vw	2.41	vw
5.1	w	3.45	vw	2.36	vw
5.02	w	3.4	vw	2.32	w

【0018】

図 1 は、実施例 1 によって得られた含水率 $\geq 19\%$ を有する式 (1) の化合物の新しい結晶変態の粉末 X 線回折パターンを示す。

【0019】

本発明は、粉末 X 線回折パターンの約 21.8、11.7、11.0、9.2、7.3、5.78、および 3.87 の d 間隔単位におけるピークを特徴とする、含水率 $< 19\%$ および $\geq 17\%$ を有する式 (1) の化合物の新しい結晶変態にも関する。

【0020】

具体的には、含水率 $< 19\%$ および $\geq 17\%$ を有する式 (1) の化合物の新しい結晶変態は、その粉末 X 線回折パターンの約 21.8、11.7、11.5、11.0、7.3、5.78、4.95、4.04、3.87、および 3.71 の d 間隔単位におけるピークを特徴とする。

【0021】

更に具体的には、含水率 $< 19\%$ および $\geq 17\%$ を有する式 (1) の化合物の新しい結晶変態は、その粉末 X 線回折パターンの約 21.8、11.7、11.5、11.0、9.2、7.3、7.2、7.0、5.78、5.56、4.95、4.75、4.6、4.49、4.31、4.15、4.04、3.94、3.87、3.71、3.46、3.36、3.16、2.96、および 2.56 の d 間隔単位におけるピークを特徴とする。

【0022】

表 2 は、実施例 2 によって得られた含水率 $< 19\%$ および $\geq 17\%$ を有する式 (1) の化合物の新しい結晶変態の、d で表す格子平面間の特徴的な間隔を示し、オングストローム単位 [Å] およびそれらの対応する特徴的な相対強度 (very weak (非常に弱い)、weak (弱い)、medium (中程度)、strong (強い) または very strong (非常に強い)) を表す。

【0023】

【表 2】

表 2

d間隔 ($\text{\AA}$)	相対強度	d間隔 ($\text{\AA}$)	相対強度	d間隔 ($\text{\AA}$)	相対強度
21.8	w	5.56	m	3.94	w
11.7	s	5.28	w	3.87	s
11.5	m	4.95	m	3.71	m
11.0	m	4.75	m	3.46	w
9.2	s	4.6	w	3.36	w
7.3	m	4.49	m	3.16	w
7.2	m	4.41	w	2.96	w
7.0	m	4.31	w	2.82	w
6.0	w	4.15	w	2.56	w
5.78	vs	4.04	m		

【0024】

図 2 は、実施例 2 によって得られた含水率 < 19% および $\geq 17\%$ を有する式 (1) の化合物の新しい結晶変態の粉末 X 線回折パターンを示す。

【0025】

本発明は、また、粉末 X 線回折パターンの約 21.8、11.7、11.0、7.30、5.77、5.51、4.93、および 3.65 の d 間隔単位におけるピークを特徴とする、含水率 < 17% および $\geq 13\%$ を有する式 (1) の化合物の新しい結晶変態にも関する。

【0026】

具体的には、含水率 < 17% および $\geq 13\%$ を有する式 (1) の化合物の新しい結晶変態は、その粉末 X 線回折パターンの約 21.8、11.6、11.0、9.2、7.3、7.2、5.77、5.51、4.93、4.49、3.86、および 3.65 の d 間隔単位におけるピークを特徴とする。

【0027】

表 3 は、実施例 3 によって得られた含水率 < 17% および $\geq 13\%$ を有する式 (1) の化合物の新しい結晶変態の、d で表す格子平面間の特徴的な間隔を示し、オングストローム単位 [Å] およびそれらの対応する特徴的な相対強度 (very weak (非常に弱い)、weak (弱い)、medium (中程度)、strong (強い) または very strong (非常に強い)) を表す。

【0028】

10

20

30

【表 3】

表 3

d間隔 ($\text{\AA}$)	相対強度	d間隔 ($\text{\AA}$)	相対強度	d間隔 ($\text{\AA}$)	相対強度
21.8	w	7.2	m	4.75	w
11.6	s	7.0	w	4.49	w
11.0	w	5.77	s	4.01	w
9.2	s	5.51	s	3.86	m
7.3	m	4.93	s	3.65	vs

10

【0029】

図 3 は、実施例 3 から得られた含水率<17%および $\geq$ 13%を有する式(1)の化合物の粉末 X 線回折パターンを示す。

【0030】

本発明は、また、粉末 X 線回折パターンの約 21.8、11.0、9.0、および 7.3 の d 間隔単位におけるピークを特徴とする、含水率<13%および>0%を有する式(1)の化合物の新しい結晶変態にも関する。

20

【0031】

具体的には、含水率<13%および>0%を有する式(1)の化合物の新しい結晶変態は、その粉末 X 線回折パターンの約 21.8、11.5、11.0、9.0、7.3、および 3.58 の d 間隔単位におけるピークを特徴とする。

【0032】

表 4 は、実施例 4 によって得られた含水率<13%および>0%を有する式(1)の化合物の新しい結晶変態の、d で表す格子平面間の特徴的な間隔を示し、オングストローム単位 [Å] およびそれらの対応する特徴的な相対強度 (very weak (非常に弱い)、weak (弱い)、medium (中程度)、strong (強い) または very strong (非常に強い)) を表す。

30

【0033】

【表 4】

表 4

d間隔 ($\text{\AA}$)	相対強度
21.8	vw
11.5	m
11.0	w
9.0	m
7.3	w
3.58	vs

40

【0034】

図 4 は、実施例 4 から得られた含水率<13%および>0%を有する式(1)の化合物の新しい結晶変態の粉末 X 線回折パターンを示す。

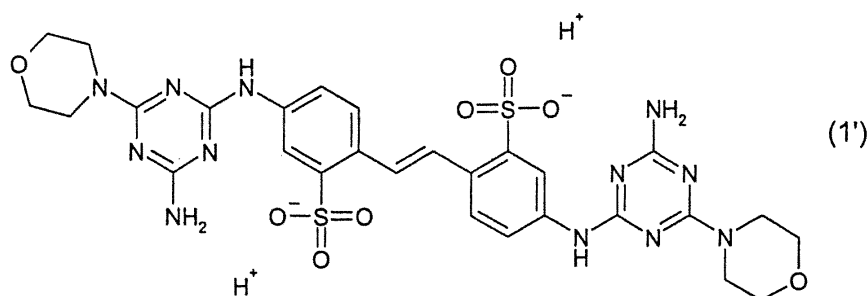
【0035】

50

本発明の更なる実施態様は、含水率＞０％での粉末Ｘ線回折パターンにおける約１０．１、５．６２、３．５５、および３．３７のｄ間隔単位でのピークを特徴とする式（１'）

【００３６】

【化１１】



10

【００３７】

の化合物の結晶変態に関する。

【００３８】

式（１'）の本化合物は、式（１）の化合物とプロトン性酸、すなわちＨＣｌとの反応によって得ることが可能である。

【００３９】

具体的には、式（１'）の化合物の新しい結晶変態は、その粉末Ｘ線回折パターンの約１０．１、５．９２、５．６２、４．２１、３．７２、３．５５、および３．３７のｄ間隔単位におけるピークを特徴とする。

20

【００４０】

更に具体的には、式（１'）の化合物の新しい結晶変態は、その粉末Ｘ線回折パターンの約１０．１、５．９２、５．６２、５．０５、４．７７、４．３８、４．２１、９．９７、３．８９、３．７２、３．５５、３．３７、３．０６、２．７６、２．５９、および２．４のｄ間隔単位におけるピークを特徴とする。

【００４１】

表５は、実施例５によって得られた式（１'）の化合物の新しい結晶変態の、ｄで表す格子平面間の特徴的な間隔を示し、オングストローム単位〔Ａ〕およびそれらの対応する特徴的な相対強度（very weak（非常に弱い）、weak（弱い）、medium（中程度）、strong（強い）またはvery strong（非常に強い））を表す。

30

【００４２】

【表 5】

表5

d間隔 (°)	相対強度	d間隔 (°)	相対強度
10.1	s	3.37	s
9.5	vw	3.24	vw
5.96	m	3.19	vw
5.62	s	3.06	w
5.05	w	2.84	vw
4.77	w	2.76	w
4.38	w	2.70	vw
4.21	m	2.59	w
3.97	w	2.52	vw
3.89	w	2.45	vw
3.72	m	2.4	w
3.55	vs		

【0043】

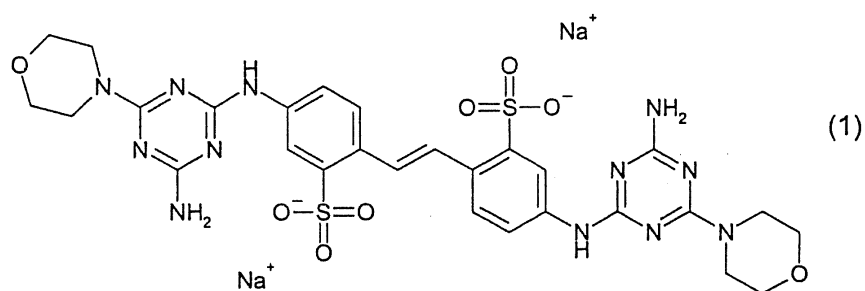
図5は、実施例5から得られた式(1')の化合物の粉末X線回折パターンを示す。

【0044】

本発明は、また、含水率>0%での粉末X線回折パターンの約21.8、11.0、および7.3のd間隔単位におけるピークを特徴とする、(1)

【0045】

【化12】

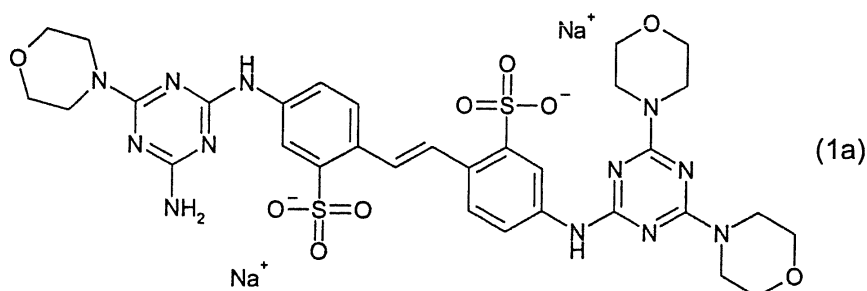


【0046】

および化合物(1a)

【0047】

【化13】



【0048】

を含む混合物の結晶変態にも関する。

【0049】

具体的には、含水率 $\geq 19\%$ を有する混合物の新しい結晶変態は、その粉末X線回折パターンの約 21.8 、 11.8 、 11.0 、 9.2 、 7.3 、 5.82 、 4.48 、 4.37 、 4.05 、 3.96 、 3.88 、 3.36 、 2.95 、および 2.56 の d 間隔単位におけるピークを特徴とする。

【0050】

具体的には、含水率 $< 19\%$ および $\geq 17\%$ を有する混合物の新しい結晶変態は、その粉末X線回折パターンの約 21.8 、 11.7 、 11.5 、 11.0 、 9.2 、 7.3 、 7.2 、 7.0 、 5.78 、 5.56 、 4.95 、 4.75 、 4.49 、 4.04 、 3.87 、および 3.71 の d 間隔単位におけるピークを特徴とする。

10

【0051】

具体的には、含水率 $< 17\%$ および $\geq 13\%$ を有する混合物の新しい結晶変態は、その粉末X線回折パターンの約 21.8 、 11.6 、 11.0 、 9.2 、 7.3 、 7.2 、 5.77 、 5.51 、 4.93 、 3.86 、および 3.65 の d 間隔単位におけるピークを特徴とする。

【0052】

具体的には、含水率 $< 13\%$ および $\geq 0\%$ を有する混合物の新しい結晶変態は、その粉末X線回折パターンの約 21.8 、 11.5 、 11.0 、 9.0 、 7.3 、および 3.58 の d 間隔単位におけるピークを特徴とする。

20

【0053】

化合物(1)：化合物(1a)の混合物のモル比は、 $99.99:0.01 \sim 10:90$ の範囲内である。

好ましくは、化合物(1)：化合物(1a)の混合物のモル比は、 $99.99:0.01 \sim 30:70$ の範囲内である。

更に好ましくは、化合物(1)：化合物(1a)の混合物のモル比は、 $99.99:0.01 \sim 50:50$ の範囲内である。

特に、化合物(1)：化合物(1a)の混合物のモル比は、 $99.99:0.01 \sim 90:10$ の範囲内である。

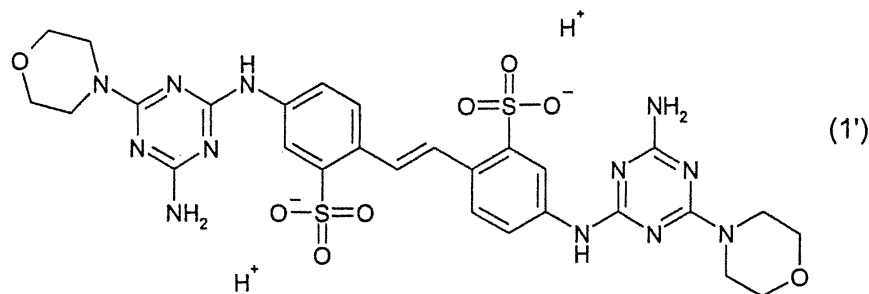
【0054】

30

本発明は、また、含水率 $> 0\%$ での粉末X線回折パターンの約 10.1 、 5.62 、 3.55 、および 3.37 の d 間隔単位におけるピークを特徴とする、(1')

【0055】

【化14】



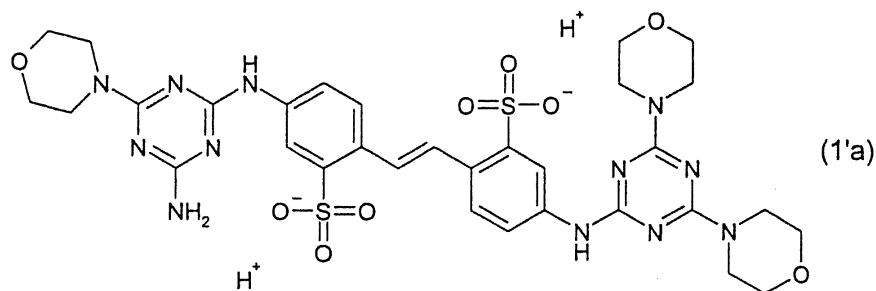
40

【0056】

および化合物(1'a)

【0057】

【化 1 5】



10

【0058】

を含む混合物の結晶変態にも関する。

【0059】

更に具体的には、化合物（1'）および（1'a）の混合物の新しい結晶変態は、その粉末X線回折パターンの約10.1、5.92、5.62、5.05、4.77、4.38、4.21、9.97、3.89、3.72、3.55、3.37、3.06、2.76、2.59、および2.4のd間隔単位におけるピークを特徴とする。

【0060】

化合物（1'）：化合物（1'a）の混合物のモル比は、99.99：0.01～10：90の範囲内である。

20

好ましくは、化合物（1'）：化合物（1'a）の混合物のモル比は、99.99：0.01～30：70の範囲内である。

更に好ましくは、化合物（1'）：化合物（1'a）の混合物のモル比は、99.99：0.01～50：50の範囲内である。

特に、化合物（1'）：化合物（1'a）の混合物のモル比は、99.99：0.01～90：10の範囲内である。

【0061】

本発明の更なる実施態様は、また、

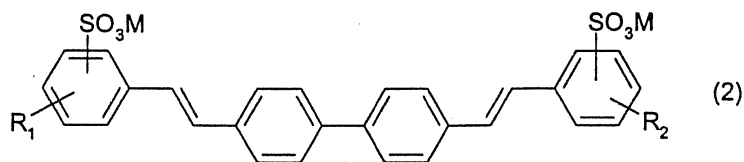
（a）式（1）の化合物の結晶変態または式（1）の化合物および式（1'a）の化合物の混合物の結晶変態と、

30

（b）式（2）

【0062】

【化 1 6】



【0063】

（式中、R₁ および R₂ は、相互に独立して、水素、C₁～C₈ アルキル、C₁～C₈ アルコキシ、またはハロゲンであり、Mは、水素またはカチオンである）の少なくとも1種の化合物と、
を含む混合物にも関する。

40

【0064】

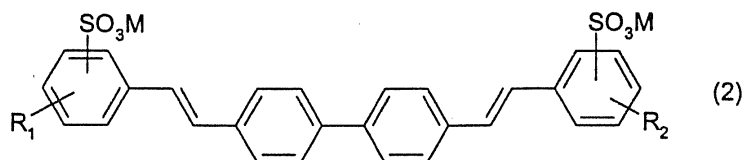
本発明の更なる実施態様は、また、

（a）式（1'）の結晶変態または式（1'）の化合物および式（1'a）の化合物の混合物の結晶変態と、

（b）式（2）

【0065】

【化 17】



【0066】

(式中、 R_1 および R_2 は、相互に独立して、水素、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ、またはハロゲンであり、 M は、水素またはカチオンである) の少なくとも 1 種の化合物と、

10

を含む混合物にも関する。

【0067】

カチオン M は、好ましくは、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、アンモニウム、またはアミンから生成されたカチオンである。好ましいものは、 Na 、 K 、 Ca 、 Mg 、アンモニウム、モノー、ジー、トリーまたはテトラー $C_2 \sim C_4$ アルキルアンモニウム、モノー、ジーまたはトリー $C_2 \sim C_4$ -ヒドロキシアルキルアンモニウムあるいは $C_1 \sim C_4$ -アルキルおよび $C_2 \sim C_4$ -ヒドロキシアルキル基の混合物によって二または三置換されたアンモニウムである。非常に好ましいものはナトリウムである。

【0068】

先に定義した範囲内で、 $C_1 \sim C_8$ アルキルは、メチル、エチル、 n -またはイソプロピル、 n -、 sec -または $tert$ -ブチル、あるいは直鎖または分岐ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、またはオクチルにすることができる。好ましいものは $C_1 \sim C_4$ アルキル基である。アルキル基が置換される場合は、可能な置換基の例は、ヒドロキシル、フッ素、塩素または臭素のようなハロゲン、スルホ、スルファート、カルボキシ、ならびにメトキシおよびエトキシのような $C_1 \sim C_4$ アルコキシである。このようなアルキル基の他の置換基は、例えば、シアノ、 $-CONH_2$ 、およびフェニルである。好ましい置換基は、ヒドロキシ、カルボキシ、シアノ、 $-CONH_2$ 、およびフェニル、特にヒドロキシおよびカルボキシである。更に、非常に好ましい置換基は、ヒドロキシおよび $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、特にヒドロキシである。アルキル基は、また、割込まれないか、または $-O-$ によって割込み (2 個以上の炭素原子を含有するアルキル基の場合) することもできる。

20

30

【0069】

先に定義した範囲内で、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシはメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、 sec -ブトキシ、 $tert$ -ブトキシ、あるいはより高級な直鎖または分岐アルコキシ基でもよい。好ましいものは $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基、特にメトキシまたはエトキシである。非常に好ましいものはメトキシである。

【0070】

ハロゲンは、フッ素、塩素、臭素、またはヨウ素、好ましくは、塩素にすることができる。

【0071】

式 (2) の化合物は既知であり、既知のプロセスと同様に調製できる。

40

【0072】

式 (1) または (1') および (2) の化合物の混合物において、式 (1) または (1') の化合物の新しい結晶変態対化合物 (2) のモル比は、通例、 $0.1 : 99.9 \sim 99.9 : 0.1$ 、好ましくは、 $1 : 99 \sim 99 : 1$ および更に好ましくは、 $5 : 95 \sim 95 : 5$ の範囲内である。非常に好ましいものは、 $10 : 90 \sim 90 : 10$ 、特に $20 : 80 \sim 80 : 20$ のモル比である。最も重要なのは、 $30 : 70 \sim 70 : 30$ 、特に $40 : 60 \sim 60 : 40$ のモル比である。

【0073】

式 (1) の化合物の結晶変態および/または式 (1') の結晶変態あるいは式 (1) の化合物および式 (1a) の化合物の混合物の結晶変態あるいは式 (1') の化合物および

50

式(1'a))の化合物の混合物と先に定義した通りの式(2)に従う少なくとも1種の化合物との混合物の結晶変態は、紙または織物素材用の蛍光性増白剤として有用である。それは、例えば、洗剤組成物で利用できる。

【0074】

したがって、本発明の更なる実施態様は、式(1)の化合物の新しい結晶変態を含む洗剤組成物に関する。

【0075】

したがって、本発明の更なる実施態様は、式(1')の化合物の新しい結晶変態を含む洗剤組成物に関する。

【0076】

本発明の更なる実施態様は、式(1)の化合物の結晶変態または式(1)の化合物および式(1a)の化合物の混合物の結晶変態と、先に定義した通りの式(2)に従う、少なくとも1種の化合物との混合物を含む洗剤組成物に関する。

【0077】

本発明の更なる実施態様は、式(1')の結晶変態または式(1')の化合物および式(1'a)の化合物の混合物の結晶変態と、定義した式(2)に従う少なくとも1種の化合物との混合物を含む洗剤組成物に関する。

【0078】

本発明の更なる実施態様は洗剤組成物であって、好ましくは、洗剤組成物の総重量に基づいて、それぞれ重量により

- i) 1~70%のアニオン性界面活性剤および／または非イオン性界面活性剤と、
- ii) 0~75%のビルダーと、
- iii) 0~30%の過酸化剤と、
- iv) 0~10%の過酸化剤アクチベータと、

v) 0.001~5%の、式(1)の化合物の結晶変態または式(1)の化合物および先に定義した式(2)に従う少なくとも1種の化合物の混合物の結晶変態と、を含む洗剤組成物である。

【0079】

本発明の更なる実施態様は洗剤組成物であって、好ましくは、洗剤組成物の総重量に基づいて、それぞれ重量により

- i) 1~70%のアニオン性界面活性剤および／または非イオン性界面活性剤と、
- ii) 0~75%のビルダーと、
- iii) 0~30%の過酸化剤と、
- iv) 0~10%の過酸化剤アクチベータと、

v) 0.001~5%の、式(1')の結晶変態または式(1')の化合物および式(1'a)の化合物ならびに先に定義した通りの式(2)に従う少なくとも1種の化合物の結晶変態と、を含む洗剤組成物である。

【0080】

更に好ましくは、洗剤組成物は、洗剤組成物の総重量に基づいて、それぞれ重量により

- i) 5~70%のアニオン性界面活性剤および／または非イオン性界面活性剤と、
- ii) 5~70%のビルダーと、
- iii) 0.5~30%の過酸化剤と、
- iv) 0.5~10%の過酸化剤アクチベータおよび／または0.1~2%の漂白触媒と、

v) 0.01~5%の、式(1)の化合物の結晶変態または式(1)の化合物および式(1a)の化合物ならびに先に定義した通りの式(2)に従う少なくとも1種の化合物の混合物の結晶変態と、を含む。

【0081】

更に好ましくは、洗剤組成物は、洗剤組成物の総重量に基づいて、それぞれ重量により
 i) 5～70%のアニオン性界面活性剤および／または非イオン性界面活性剤と、
 ii) 5～70%のビルダーと、
 iii) 0.5～30%の過酸化剤と、
 iv) 0.5～10%の過酸化剤アクチベータおよび／または0.1～2%の漂白触媒と、
 v) 0.01～5%の、式(1')の結晶変態または式(1')の化合物および式(1'a)の化合物ならびに先に定義した通りの式(2)に従う少なくとも1種の化合物の混合物の結晶変態と、
 を含む。

10

【0082】

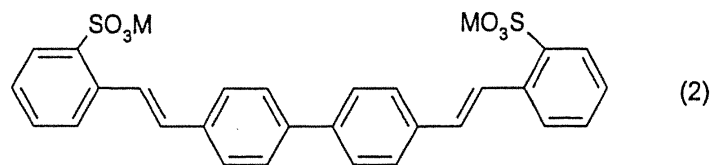
特に好ましくは、洗剤組成物は、洗剤組成物の総重量に基づいて、それぞれ重量により

i) 5～70%のアニオン性界面活性剤および／または非イオン性界面活性剤と、
 ii) 5～70%のビルダーと、
 iii) 0.5～30%の過酸化剤と、
 iv) 0.5～10%の過酸化剤アクチベータおよび／または0.1～2%の漂白触媒と、
 v) 0.01～5%の、式(1)の化合物の結晶変態または式(1)の化合物および式(1a)の化合物ならびに式(2a)

20

【0083】

【化18】



【0084】

(式中、Mは、水素、アルカリ金属、またはアルカリ土類金属、あるいはアンモニウムである)の化合物の混合物の結晶変態と、
 を含む。

30

【0085】

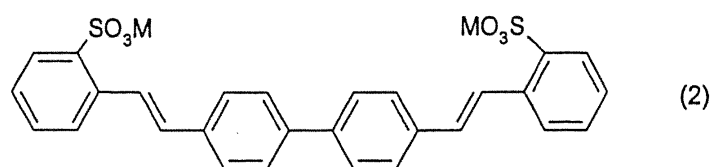
特に好ましくは、洗剤組成物は、洗剤組成物の総重量に基づいて、それぞれ重量により

i) 5～70%のアニオン性界面活性剤および／または非イオン性界面活性剤と、
 ii) 5～70%のビルダーと、
 iii) 0.5～30%の過酸化剤と、
 iv) 0.5～10%の過酸化剤アクチベータおよび／または0.1～2%の漂白触媒と、
 v) 0.01～5%の、式(1')の結晶変態または式(1')の化合物および式(1'a)の化合物ならびに式(2a)

40

【0086】

【化19】



【0087】

(式中、Mは、水素、アルカリ金属、またはアルカリ土類金属、あるいはアンモニウムで

50

ある)に従う化合物の混合物の結晶変態と、を含む。

【0088】

一般に、式(1)の化合物の結晶変態および/または式(1')の結晶変態および/または式(1)の化合物および式(1a)の化合物の混合物の結晶変態および/または式(1')の化合物および式(1'a)の化合物ならびに先に定義した通りの式(2)に従う少なくとも1種の化合物の混合物の結晶変態は、0.001~5%の量で、また特に0.01~5%の量で使用する。非常に好ましいのは、0.05~5%、特に0.05~2%の量である。一般に、パーセントで挙げる量は、別途示さない限り、総重量に基づく重量によるパーセントとして理解されるべきである。

10

【0089】

洗剤は、固体として、例えば5~50%、好ましくは、10~35%の水を含む水性液体として、または5%以下の、好ましくは、0~1重量%の水を含有し、例えば、イギリス特許第2158454号に記載されるような非イオン性界面活性剤中ビルダーの懸濁物をベースとする非水性液体洗剤として調合できる。

【0090】

アニオン性界面活性剤成分は、例えばアルキルベンゼンスルホネート、アルキルサルフェート、アルキルエーテルサルフェート、オレフィンスルホネート、アルカンスルホネート、脂肪酸塩、アルキルもしくはアルケニルエーテルカルボキシレートまたは α -スルホ脂肪酸塩もしくはそのエステルでもよい。好ましいものは、アルキル基中に10~20個の炭素原子を有するアルキルベンゼンスルホネート、8~18個の炭素原子を有するアルキルサルフェート、8~18個の炭素原子を有するアルキルエーテルサルフェート、およびパーム油または獣油に由来し、8~18個の炭素原子を有する脂肪酸塩である。アルキルエーテルサルフェートに添加するエチレンオキシドの平均モル数は、好ましくは、1~20、好ましくは、1~10である。塩は、好ましくは、ナトリウムおよびカリウム、特にナトリウムのようなアルカリ金属に由来する。非常に好ましいカルボキシレートは、式 $R-CO(R^1)CH_2COOM^1$ のアルカリ金属サルコシネートであり、式中、Rは、アルキルまたはアルケニルラジカル中に9~17個の炭素原子を有するアルキルまたはアルケニルであり、 R^1 は、 $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、 M^1 は、アルキル金属、特にナトリウムである。非イオン性界面活性剤成分は、例えば、第1級および第2級アルコールエトキシレート、特に、アルコール1モル当たり平均1~20モルのエチレンオキシドによってエトキシ化された $C_8 \sim C_{20}$ 脂肪族アルコール、および更に特別には、アルコール1モル当たり平均1~10モルのエチレンオキシドによってエトキシ化された $C_{10} \sim C_{15}$ 第1級および第2級脂肪族アルコールにすることができる。非エトキシ化非イオン性界面活性剤は、アルキルポリグリコシド、グリセロールモノエーテル、およびポリヒドロキシアミド(グルカミド)を含む。

20

30

【0091】

アニオン性界面活性剤および非イオン性界面活性剤の総量は、好ましくは、5~50重量%、好ましくは、5~40重量%および更に好ましくは、5~30重量%である。界面活性剤に関して、下限が10重量%であることが好ましい。

40

【0092】

ビルダー成分は、アルカリ金属ホスフェート、特にトリポリホスフェート、カーボネートまたはバイカーボネート、特にそれらのナトリウム塩、シリケートまたはジシリケート、アルミノシリケート、ポリカルボキシレート、ポリカルボン酸、有機ホスホネート、またはアミノアルキレンポリ(アルキレンホスホネート)、またはこれらの混合物でもよい。好ましいシリケートは、式 $NaHSi_mO_{2m+1} \cdot pH_2O$ または $Na_2Si_mO_{2m+1} \cdot pH_2O$ の結晶性層化ナトリウムシリケートであり、mは、1.9~4の数であり、pは、0~20である。

【0093】

好ましいアルミノシリケートは、ゼオライトA、B、X、およびHSと表示される市販

50

の合成物質またはこれらの混合物である。ゼオライトAが好ましい。

好ましいポリカルボキシレートは、ヒドロキシポリカルボキシレート、特にシトレート、ポリアクリレート、および無水マレイン酸とのそれらのコポリマーを含む。

好ましいポリカルボン酸は、ニトリロトリ酢酸およびエチレンジアミンテトラ酢酸を含む。

【0094】

好ましい有機ホスホネートまたはアミノアルキレンポリ（アルキレンホスホネート）は、アルカリ金属エタン1-ヒドロキシジホスホネート、ニトリロトリメチレンホスホネート、エチレンジアミンテトラメチレンホスホネート、およびジエチレントリアミンペンタメチレンホスホネートである。

ビルダーの量は、好ましくは、5～70重量%、好ましくは、5～60重量%および更に好ましくは、10～60重量%である。ビルダーに関して、下限は、15重量%、特に20重量%であるのが好ましい。

【0095】

適切な過酸化物成分は、例えば、織物素材を従来の洗浄温度、例えば5～95℃で漂白する、文献で既知であり、市販されている有機および無機過酸化物を含む。特に、有機過酸化物は、例えば、少なくとも1、好ましくは、1～20個の炭素原子のアルキル鎖を有するモノ過酸化物またはポリ過酸化物、特に1～12個のC原子を有するジペルオキシカルボキシレート、例えばジペルオキシペラゼレート、ペルオキシ酢酸、ジペルオキシペルセバケート、ジペルオキシフタレート、ε-フタルイミドペルオキシヘキサン酸、および／またはジペルオキシドデカンジオエート、特にそれらの対応する遊離酸が関心のあるものである。しかしながら、非常に活性である無機過酸化物、例えばペルスルファート、ペルボラート、および／またはペルカーボネートを利用することが好ましい。もちろん有機および／または無機過酸化物の混合物を利用することも可能である。

【0096】

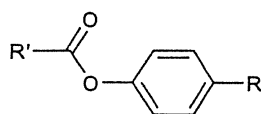
過酸化物の量は、好ましくは、0.5～30重量%、好ましくは、1～20重量%、および更に好ましくは、1～15重量%である。過酸化物を使用する場合、下限は、好ましくは、2重量%、特に5重量%である。

【0097】

過酸化物、特に無機過酸化物は、漂白剤アクチベータを入れることによって活性化するのが好ましい。好ましいものは、過加水分解条件下で1～10個の炭素原子、特に2～4個の炭素原子を有する非置換または置換ペルベンゾーおよび／またはペルオキシカーボン酸を生じるような化合物である。適切な化合物は、前記数の炭素原子および／または非置換または置換ベンゾイル基を有するO-および／またはN-アシル基を持つ化合物を含む。好ましいものは、ポリアシル化アルキレンジアミン、特にテトラアセチルエチレンジアミン（TAED）、アシル化グリコールウリル、特にテトラアセチルグリコールウリル（TAGU）、N,N-ジアセチル-N,N-ジメチル尿素（DDU）、アシル化トリアジン誘導体、特に1,5-ジアセチル-2,4-ジオキソヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジン（DADHT）、式

【0098】

【化20】



【0099】

（式中、Rは、スルホネート基、カルボン酸基、またはカルボキシレート基であり、R'は、直鎖または分岐（C₇～C₁₅）アルキルである）の化合物、またSNOBS、SLOBS、NOBS、およびDOBAの名前で既知であるアクチベータ、アシル化多価アルコール、特にトリアセチン、エチレングリコールジアセテート、および2,5-ジアセトキシ-2,5-ジヒドロフランおよびアセチル化ソルビトールおよびマンニトールならび

10

20

30

40

50

にアシル化糖誘導体、特にペンタアセチルグルコース（PAG）、スクロースポリアセテート（SUPA）、ペンタアセチルフルクトース、テトラアセチルキシロース、およびオクタアセチルラクトース、ならびにアセチル化、場合によりN-アルキル化、グルカミンおよびグルコノールアクトンである。ドイツ特許出願4443177に開示された従来の漂白剤アクチベータの組合せも使用できる。過酸化物と共にペルオキシイミド酸を生成するニトリル化合物も、漂白剤アクチベータとして適している。好ましいものは、テトラアセチルエチレンジアミンおよびノノイルオキシベンゼンスルホネートである。

【0100】

漂白剤アクチベータの量は、好ましくは、0～10重量%、好ましくは、0～8重量%である。漂白剤アクチベータを使用する場合、下限は、好ましくは、0.5重量%、特に1重量%である。

10

【0101】

添加することができる漂白用触媒は、例えば、酵素過酸化物前駆物質および／または金属錯体を含む。好ましい金属の錯体は、マンガン、コバルト、または鉄の錯体、例えばマンガンまたは鉄フタロシアニンあるいは欧州特許第0509787号に記載されている錯体である。漂白用触媒を使用する場合、その量は、好ましくは、0.1～2重量%である。

【0102】

更に洗剤は場合により、酵素を含有することができる。酵素は、染み抜き用の洗剤に添加できる。酵素は、通常、タンパク質またはデンプンベースのどちらかである染み、例えば血液、牛乳、草、またはフルーツジュースによって生じた染みに対する性能を向上させる。好ましい酵素は、セルラーゼ、プロテアーゼ、アミラーゼ、およびリパーゼである。好ましい酵素は、セルラーゼおよびプロテアーゼ、特にプロテアーゼである。セルラーゼは、セルロースおよびその誘導体に作用して、それらを加水分解してグルコース、セロビオース、ソロオリゴサッカライドにする酵素である。セルラーゼは、泥を除去し、手触りの粗雑さを緩和する効果を有する。使用すべき酵素の例は、下記を含むが、決してこれらに限定しない：

20

米国特許第6,242,405号、14欄、21～32行に挙げられているプロテアーゼ、

米国特許第6,242,405号、14欄、33～46行に挙げられているリパーゼ、

30

米国特許第6,242,405号、14欄、47～56行に挙げられているアミラーゼ、

米国特許第6,242,405号、14欄、57～64行に挙げられているセルラーゼ。

【0103】

酵素は、場合により、洗剤中に存在できる。使用する場合、酵素は、洗剤の総重量に基づいて、通常、0.01～5重量%、好ましくは、0.05～5%、および更に好ましくは、0.1～4重量%の量で存在する。

【0104】

本発明に従う洗剤用の更に好ましい添加剤は、織物の洗浄中に、洗浄条件下で織物から放出された洗浄液中の染料により引き起こされる汚染を抑制するポリマーである（染料固定剤、転染インヒビター）。このようなポリマーは、好ましくは、アニオン性またはカチオン性置換基を組み込むことによって改質されている可能性があるポリビニルピロリドン、ポリビニルイミダゾール、またはポリビニルピリジンN-オキシド、特に5000～60000、更に特に10000～50000の範囲の分子量を有するポリマーである。このようなポリマーは、通常、洗剤の総重量に基づいて、0.01～5%、好ましくは、0.05～5重量%、特に0.1～2重量%の量で使用する。好ましいポリマーは、国際公開公報第02/02865号に挙げられているものである（特に、ページ1、最終段落およびページ2、最初の段落を参照）。

40

【0105】

使用する洗剤は、通常、1種以上の補助剤、例えば土壌懸濁剤、例えばカルボキシメチルセルロースナトリウム、pHを調整するための塩、例えばアルカリまたはアルカリ土類

50

金属シリケート、フォーム調節剤、例えば石鹼、スプレー乾燥および粒状化特性を調整するための塩、例えば硫酸ナトリウム、香料、そして適切な場合にはまた、静電気防止剤および柔軟剤、例えばスメクタイト粘土、光漂白剤、顔料、および／またはシェーディング剤を含有するであろう。これらの構成要素はもちろん、採用するどの漂白系に対しても安定であるべきである。このような補助剤は、洗剤の総重量に基づいて、例えば、0.1～20重量%、好ましくは、0.5～10重量%、特に0.5～5重量%の量で存在できる。

【0106】

洗剤組成物は、粉末、粒状、錠剤、および液体形を含む種々の物理形態を取ることができる。それらの例は、従来の粉末強力洗剤、コンパクト、およびスーパーコンパクト強力洗剤および錠剤、例えば強力洗剤錠剤のようなものである。1種の重要な物理形態は、洗濯機に加えるのに適応させた、いわゆる濃縮粒状形態である。

10

【0107】

いわゆるコンパクト（またはスーパーコンパクト）洗剤も重要である。洗剤製造の分野では、活性物質の含有料を増大したコンパクト洗剤の生産への傾向が、近年生じてきている。洗浄プロセス中のエネルギー消費を最少にするために、コンパクト洗剤は、40℃程に低い温度、あるいは室温、例えば25℃でさえ効率的に作用することが要求される。このような洗剤は、通常、ごく少量の充填剤もしくは処理助剤、例えば硫酸ナトリウムまたは塩化ナトリウムのようなものを含む。このような充填剤の量は、洗剤の総重量に基づいて、通常0～10重量%、好ましくは、0～5重量%、特に0～1重量%である。このような洗剤は、通常、650～1000g/l、好ましくは、700～1000g/l、および特に750～1000g/lのバルク密度を有する。

20

【0108】

洗剤は、錠剤の形でも存在できる。錠剤の関連特徴は、分配の容易さおよび取扱いの利便さである。錠剤は、固体洗剤の最もコンパクトな送達であり、例えば0.9～1.3kg/lのバルク密度を有する。迅速な錠剤分解を可能にするために、洗濯用洗剤錠剤は、一般に、以下の特殊な錠剤分解物質を含有する。

- ・炭酸塩／炭酸水素塩／クエン酸のような発泡剤
- ・セルロース、カルボキシメチルセルロース、架橋ポリ（N-ビニルピロリドン）のような膨潤剤
- ・酢酸Na（K）、またはクエン酸Na（K）のような急速溶解物質
- ・ジカルボキシ酸のような迅速溶解水溶性剛性コーティング

30

錠剤は、先の錠剤分解物質いずれかの組合せを含有することもできる。

【0109】

洗剤は、5～50%、好ましくは、10～35%の水を含む水性液体として、または5%以下の、好ましくは、0～1重量%の水を含有する非水性液体洗剤としても調合できる。非水性液体洗剤組成物は、他の溶媒を担体として含有できる。メタノール、エタノール、プロパノール、およびイソプロパノールによって例示される低分子量1級または2級アルコールが適切である。1価アルコールは、界面活性剤を可溶化するために好ましいが、ポリオール、例えば2～約6個の炭素原子および2～約6個のヒドロキシ基を含有するようなポリオール（例えば1,3-プロパンジオール、エチレングリコール、グリセリン、および1,2-プロパンジオール）も使用できる。組成物は、5%～90%、通例10%～50%のこのような担体を含有することができる。洗剤は、いわゆる「単位液体用量」形としても存在できる。

40

【0110】

織物のこの洗剤処理は、通常の洗濯機による家庭での処理として実施できる。

【0111】

処理する織物繊維は、天然もしくは合成繊維またはその混合物でもよい。天然繊維の例は、植物繊維、例えば綿、ビスコース、亜麻、レーヨン、または麻、好ましくは、綿および動物繊維、例えば羊毛、モヘア、カシミア、アンゴラ、およびシルク、好ましくは、羊

50

毛を含む。合成繊維は、ポリエステル、ポリアミド、およびポリアクリロニトリル繊維を含む。好ましい繊維繊維は、綿、ポリアミド、および羊毛繊維、特に綿繊維である。好ましくは、本発明の方法によって処理する繊維繊維は、 200 g/m^2 未満の密度を有する。

【0112】

本プロセスに従えば、通常、繊維繊維素材の重量に基づいて、式(1)の化合物の結晶変態および／または式(1')の結晶変態および／または式(1)の化合物および式(1a)の化合物の混合物の結晶変態および／または式(1')の化合物および式(1'a)の化合物ならびに先に定義した通りの式(2)に従う少なくとも1種の化合物の混合物の結晶変態0.01～3.0重量%、特に0.05～3.0重量%の量を使用する。

10

【0113】

プロセスは、通常、 $5\sim 100^\circ\text{C}$ 、特に $5\sim 60^\circ\text{C}$ の温度範囲で実施する。好ましいのは、 $5\sim 40^\circ\text{C}$ 、特に $5\sim 35^\circ\text{C}$ 、および更に好ましくは、 $5\sim 30^\circ\text{C}$ の温度範囲である。

【0114】

本明細書の洗剤組成物は、好ましくは、水性洗浄操作中に洗浄水が約6.5～約11、好ましくは、約7.5～11のpHを有するように調合することになる。洗濯用製品は、pH9～11であるのが典型的である。推奨使用レベルでpHを制御するための技法は、緩衝剤、アルカリ、酸などを含み、かかる技法は当業者には周知である。

【0115】

20

本明細書における機械式洗濯方法は、通例、本発明に従う機械式洗濯用洗剤組成物の有効量の中に溶解または分配した洗濯機において、汚れた洗濯物を洗浄水溶液によって処理することを含む。洗剤組成物の有効量とは、例えば従来の機械式の洗濯方法で一般に利用される代表的な製品用量および洗浄溶液容量のように、容量 $5\sim 85$ リットルの洗浄溶液中に $20\text{ g}\sim 300\text{ g}$ の製品を溶解または分配させることを意味する。例は、下記の通りである：

- ・トップローディング、垂直軸式米国型自動洗濯機、約 $45\sim 83$ リットルの洗濯槽内の水、約10～約14分の洗濯サイクル、および約 $10\sim 50^\circ\text{C}$ の洗濯水温度を使用する、

- ・フロントローディング、水平軸式欧州型自動洗濯機、約 $8\sim 15$ リットルの洗濯槽内の水、約10～約60分の洗濯サイクル、および約 $30\sim 95^\circ\text{C}$ の洗濯水温度を使用する、

30

- ・トップローディング、垂直軸式日本型自動洗濯機、約 $26\sim 52$ リットルの洗濯槽内の水、約8～約15分の洗濯サイクル、および約 $5\sim 25^\circ\text{C}$ の洗濯水温度を使用する。

【0116】

溶剤比は、好ましくは、 $1:4\sim 1:40$ 、特に $1:4\sim 1:15$ である。非常に好ましいものは、 $1:4\sim 1:10$ 、特に $1:5\sim 1:9$ の溶剤比である。

【0117】

好ましいものは

- i) $1\sim 70\%$ のアニオン性界面活性剤および／または非イオン性界面活性剤と、
- ii) $0\sim 75\%$ のビルダーと、
- iii) $0\sim 30\%$ の過酸化剤と、
- iv) $0\sim 10\%$ の過酸化剤アクチベータと、
- v) $0.001\sim 5\%$ の式(1)の化合物の結晶変態または式(1)の化合物および式(1a)の化合物ならびに先に定義した通りの式(2)に従う少なくとも1種の化合物の混合物の結晶変態と、
- vi) $0.05\sim 5\%$ の、セルラーゼ、プロテアーゼ、アミラーゼ、およびリパーゼから成る群より選択される少なくとも1種の酵素、特にプロテアーゼと、を含む洗剤組成物である。

40

【0118】

50

好ましいものは

- i) 1～70%のアニオン性界面活性剤および／または非イオン性界面活性剤と、
 - ii) 0～75%のビルダーと、
 - iii) 0～30%の過酸化物と、
 - iv) 0～10%の過酸化物アクチベータと、
 - v) 0.001～5%の式(1')の結晶変態または式(1')の化合物および式(1'a)の化合物ならびに先に定義した通りの式(2)に従う少なくとも1種の化合物の混合物の結晶変態、
 - vi) 0.05～5%の、セルラーゼ、プロテアーゼ、アミラーゼ、およびリパーゼから成る群より選択される少なくとも1種の酵素、特にプロテアーゼと、
- を含む洗剤組成物である。

10

【0119】

非常に好ましいものは

- i) 5～70%のアニオン性界面活性剤および／または非イオン性界面活性剤と、
 - ii) 5～70%のビルダーと、
 - iii) 0.5～30%の過酸化物と、
 - iv) 0.5～10%の過酸化物アクチベータおよび／または0.1～2%の漂白用触媒と、
 - v) 0.01～5%の式(1)の化合物の新しい結晶変態または式(1)の化合物の新しい結晶変態および先に定義した通りの式(2)に従う少なくとも1種の化合物の混合物と、
 - vi) 0.05～5%の、セルラーゼ、プロテアーゼ、アミラーゼおよびリパーゼから成る群より選択される少なくとも1種の酵素、特にプロテアーゼと、
- を含む洗剤組成物である。

20

【0120】

非常に好ましいものは

- i) 5～70%のアニオン性界面活性剤および／または非イオン性界面活性剤と、
 - ii) 5～70%のビルダーと、
 - iii) 0.5～30%の過酸化物と、
 - iv) 0.5～10%の過酸化物アクチベータおよび／または0.1～2%の漂白用触媒と、
 - v) 0.01～5%の、式(1')の結晶変態または式(1')の化合物および式(1'a)の化合物ならびに先に定義した通りの式(2)に従う少なくとも1種の化合物の混合物の結晶変態と、
 - vi) 0.05～5%の、セルラーゼ、プロテアーゼ、アミラーゼ、およびリパーゼから成る群より選択される少なくとも1種の酵素、特にプロテアーゼと、
- を含む洗剤組成物である。

30

【0121】

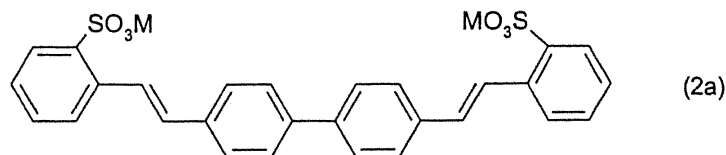
特に好ましいものは

- i) 5～70%のアニオン性界面活性剤および／または非イオン性界面活性剤と、
- ii) 5～70%のビルダーと、
- iii) 0.5～30%の過酸化物と、
- iv) 0.5～10%の過酸化物アクチベータおよび／または0.1～2%の漂白用触媒と、
- v) 0.01～5%の式(1)の化合物の結晶変態または式(1)の化合物および式(1a)の化合物ならびに式(2a)

40

【0122】

【化 2 1】



【0 1 2 3】

(式中、Mは、水素、アルカリ金属、またはアルカリ土類金属、あるいはアンモニウムである)に従う化合物の混合物の結晶変態と、

vi) 0.05～5%の、セルラーゼ、プロテアーゼ、アミラーゼ、およびリパーゼから成る群より選択される少なくとも1種の酵素、特にプロテアーゼと、
を含む洗剤組成物である。

10

【0 1 2 4】

特に好ましいものは

i) 5～70%のアニオン性界面活性剤および／または非イオン性界面活性剤と、

ii) 5～70%のビルダー、

iii) 0.5～30%の過酸化剤と、

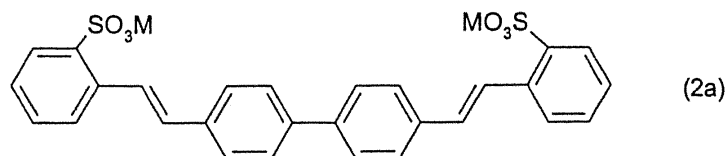
iv) 0.5～10%の過酸化剤アクチベータおよび／または0.1～2%の漂白用触媒と、

v) 0.01～5%の式(1')の結晶変態または式(1')の化合物および式(1'a)の化合物ならびに式(2a)

20

【0 1 2 5】

【化 2 2】



【0 1 2 6】

(式中、Mは、水素、アルカリ金属、またはアルカリ土類金属、あるいはアンモニウムである)に従う化合物の混合物の結晶変態と、

30

vi) 0.05～5%の、セルラーゼ、プロテアーゼ、アミラーゼ、およびリパーゼから成る群より選択される少なくとも1種の酵素、特にプロテアーゼと、
を含む洗剤組成物である。

【0 1 2 7】

本発明の更なる目的は、織物繊維材料の家庭洗濯処理のための方法であって、織物繊維材料を式(1)の化合物の結晶変態および／または式(1')の結晶変態および／または式(1)の化合物および式(1a)の化合物の混合物の結晶変態および／または式(1')の化合物および式(1'a)の化合物ならびに先に定義した通りの式(2)に従う少なくとも1種の化合物の混合物の結晶変態の洗剤組成物の水溶液に接触させて、方法を通して溶液の温度が5℃～40℃、好ましくは、5℃～30℃である方法を提供することである。

40

【0 1 2 8】

本発明に従って用いる化合物および混合物は、極めて高い白化能力だけでなく、加えて多くの場合において、非常に望ましい水溶性も示しかつまた固体状態で優れた白色外観も所有するという点で特に有利である。本発明の更なる利点は、洗剤組成物が改良された白色性能および織物的な感触を与えることである。更に化合物および特に混合物は、消耗特性に関して非常に良好な結果を示す。

【0 1 2 9】

化合物は、活性な塩素供与体、例えば次亜塩素酸塩の存在下でも有効であり、非イオン

50

性洗浄剤、例えばアルキルフェノールポリグリコールエーテルを有する水洗液における効果の実質的な損失なしに使用できるという利点を有する。過ホウ酸塩または過酸およびアクチベータ、例えばテトラアセチルグリコールウリルまたはエチレンジアミン-テトラ酢酸の存在下でも、化合物および化合物の混合物は、粉状洗浄剤と水洗液の両方において安定である。加えて、それらは昼光にて優れた外観を付与する。

【0130】

本発明の更なる実施態様は、第一のステップにおいて、4, 4'-ジアミノスチルベン-2, 2'-ジスルホン酸のナトリウム形態、炭酸ナトリウム、メチルエチルケトンおよび塩化シアヌルを低温でpH 4~5にて反応させ、第二のステップにおいて、モルホリンを添加し、pHを8.5~9.5に上昇させ、温度をより高い温度まで上昇させ（60℃~110℃）、第三のステップにおいて、反応溶液をより低い温度まで冷却し（10~15℃）、式（1）の新しい結晶変態の得られた沈殿を従来のプロセスによって濾別し、洗浄することを特徴とする、式（1）の化合物の、ならびに式（1）の化合物および式（1a）の化合物の混合物の、新しい結晶変態を生成する方法である。

10

【0131】

本発明の更なる実施態様は、第一のステップにおいて、4, 4'-ジアミノスチルベン-2, 2'-ジスルホン酸のナトリウム形態、炭酸ナトリウム、メチルエチルケトンおよび塩化シアヌルを低温でpH 4~5にて反応させ、第二のステップにおいて、モルホリンを添加し、pHを8.5~9.5に上昇させ、温度をより高い温度まで上昇させ（60℃~110℃）、そこでpH 4に達するまでHClのような酸を添加し、第三のステップにおいて、反応溶液をより低い温度まで冷却し（10~15℃）、式（1'）の新しい結晶変態の得られた沈殿を従来のプロセスによって濾別し、洗浄することを特徴とする、式（1'）の化合物の新しい結晶変態ならびに式（1'）の化合物および式（1'a）の化合物の混合物を生成する方法である。

20

【0132】

以下の実施例は、本発明を説明する役割を果たす、別途示されない限り、部およびパーセンテージは重量による。

【実施例1】

【0133】

水400ml、4, 4'-ジアミノスチルベン-2, 2'-ジスルホン酸のナトリウム塩形態45g、および炭酸ナトリウム11.5gから成る溶液をメチルエチルケトン260g、氷225g、および塩化シアヌル45gから成る混合物に添加する。添加を行う間、反応温度は、外部冷却により10℃以下に維持し、pHは、水20ml中の炭酸ナトリウム3gの添加によって4.5~5の間に保つ。その後、25%アンモニア溶液28.6mlを添加し、pH値を水35g中の水酸化ナトリウム6.8gの添加によって、9.0~9.2の間に調整する。その後、反応溶液を45℃にて1時間攪拌した。次にモルホリン23gを添加し、反応溶液を70℃まで加熱した。同時に、pHを、水70g中の水酸化ナトリウム12.5gの添加によって8.8~9.2の間の値に調整する。反応溶液を70℃にて2時間攪拌する。その後、反応溶液を98℃まで加熱し、それによってメチルエチルケトンおよび水の混合物320mlを留出させる。残りの反応溶液を20℃まで冷却し、4時間攪拌して、沈殿物を濾別した。水50gを得られた濾過ケーキ100gに添加し、懸濁物を攪拌する。その後、懸濁物をスプレー乾燥させ、含水率約13%の粉末とする。水54gを得られた粉末46gに添加する。薄い流体懸濁物を得る。

30

40

【実施例2】

【0134】

実施例1の合成を反復する。ただし、得られた濾過ケーキを、真空中で約70℃にて含水率約18.7%まで乾燥させる。

【実施例3】

【0135】

実施例1の合成を反復する。ただし、得られた濾過ケーキを、赤外線乾燥機によって含

50

水率約 13.8%まで乾燥させる。

【実施例 4】

【0136】

実施例 1 の合成を反復する。ただし、得られた濾過ケーキを、赤外線乾燥機によって含水率約 5.2%まで乾燥させる。

【実施例 5】

【0137】

水 400 ml、4, 4'-ジアミノスチルベン-2, 2'-ジスルホン酸のナトリウム塩形態 45 g、および炭酸ナトリウム 11.5 g から成る溶液をメチルエチルケトン 260 g、氷 225 g、および塩化シアヌル 45 g から成る混合物に添加する。添加の間、反応温度は外部冷却により 10℃以下に保ち、pH は、水 20 ml 中の炭酸ナトリウム 3 g の添加によって 4.5~5 の間に保つ。その後、25%アンモニア溶液 28.6 ml を添加し、pH 値を水 35 g 中の水酸化ナトリウム 6.8 g の添加によって、9.0~9.2 の間に調整する。その後、反応溶液を 45℃にて 1 時間攪拌する。次にモルホリン 23 g を添加し、反応溶液を 70℃まで加熱する。同時に、pH を、水 70 g 中の水酸化ナトリウム 12.5 g の添加によって 8.8~9.2 の間の値に調整する。反応溶液を 70℃にて 2 時間攪拌する。次に、HCl (32%) を 70℃にて、pH が 4 が得られるまで添加する。その後、反応混合物を 98℃まで加熱し、それによってメチルエチルケトンおよび水の混合物 320 ml を留出させる。残りの反応溶液を 20℃まで冷却し、4 時間攪拌して、沈殿物を濾過し、限外濾別によって精製する。

【図面の簡単な説明】

【0138】

【図 1】実施例 1 から得た式 (1) の化合物の粉末 X 線回折パターンを示す。新しい結晶変態は、CuK α 放射を使用した、閉鎖されたアントンパール測定ステージ内の X' Pert 粉末回折計 PANalytical 測定器での、新しい結晶変態の粉末サンプルに対する X 線回折によって解析した。実験条件は、先に述べたとおりである。

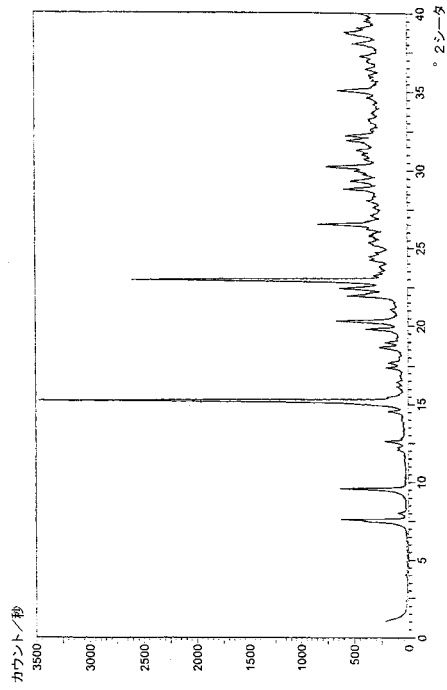
【図 2】実施例 2 から得た式 (1) の化合物の粉末 X 線回折パターンを示す。新しい結晶変態は、CuK α 放射を使用した、閉鎖されたアントンパール測定ステージ内の X' Pert 粉末回折計 PANalytical 測定器での、新しい結晶変態の粉末サンプルに対する X 線回折によって解析した。実験条件は、先に述べたとおりである

【図 3】実施例 3 から得た式 (1) の化合物の粉末 X 線回折パターンを示す。新しい結晶変態は、CuK α 放射を使用した、閉鎖されたアントンパール測定ステージ内の X' Pert 粉末回折計 PANalytical 測定器での、新しい結晶変態の粉末サンプルに対する X 線回折によって解析した。実験条件は、先に述べたとおりである。

【図 4】実施例 4 から得た式 (1) の化合物の粉末 X 線回折パターンを示す。新しい結晶変態は、CuK α 放射を使用した、閉鎖されたアントンパール測定ステージ内の X' Pert 粉末回折計 PANalytical 測定器での、新しい結晶変態の粉末サンプルに対する X 線回折によって解析した。実験条件は、先に述べたとおりである。

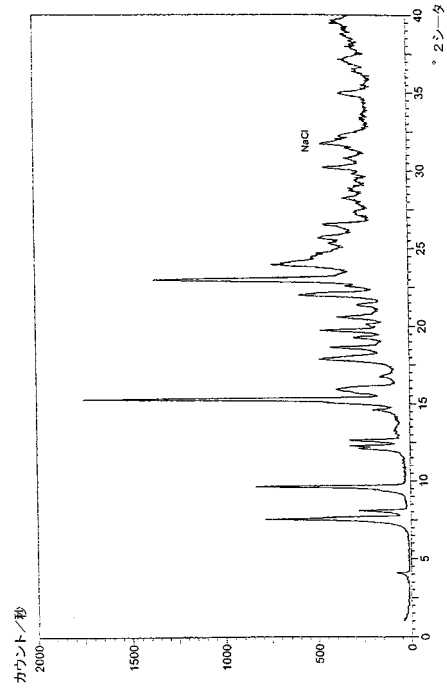
【図 5】実施例 5 から得た式 (1') の化合物の粉末 X 線回折パターンを示す。新しい結晶変態は、CuK α 放射を使用した、閉鎖されたアントンパール測定ステージ内の X' Pert 粉末回折計 PANalytical 測定器での、新しい結晶変態の粉末サンプルに対する X 線回折によって解析した。実験条件は、先に述べたとおりである。

【図 1】



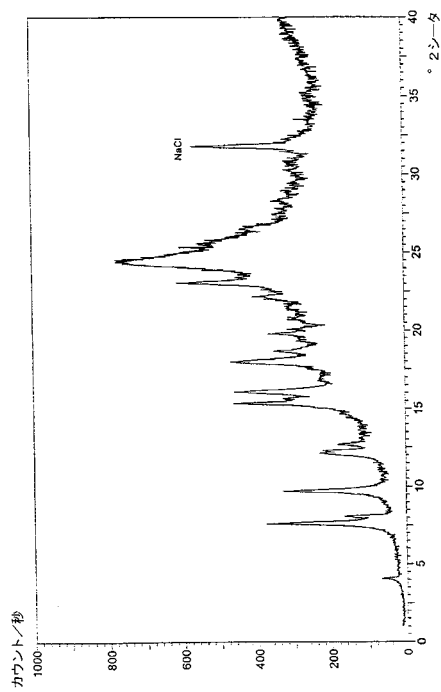
実施例 1 から得た式 (1) の化合物の粉末 X 線回折パターンを示す。

【図 2】



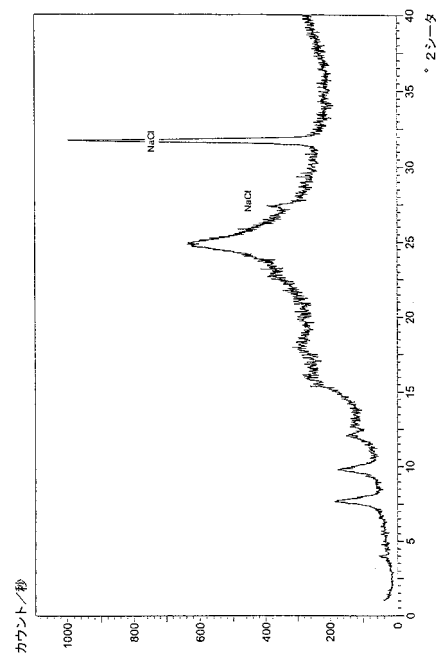
実施例 2 から得た式 (1) の化合物の粉末 X 線回折パターンを示す。

【図 3】



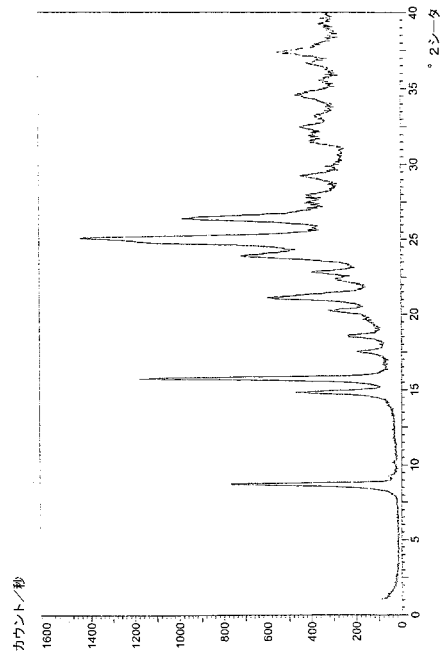
実施例 3 から得た式 (1) の化合物の粉末 X 線回折パターンを示す。

【図 4】



実施例 4 から得た式 (1) の化合物の粉末 X 線回折パターンを示す。

【図 5】



実施例5から得た式(1)の化合物の粉末X線回折パターンを示す。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 1 1 D	3/39	(2006.01)
C 1 1 D	3/395	(2006.01)
C 1 1 D	3/40	(2006.01)
		C 1 1 D 3/386
		C 1 1 D 3/39
		C 1 1 D 3/395
		C 1 1 D 3/40

(72)発明者 ツェルガー, ヨーゼフ
 スイス国、ツェーハー 4 1 2 5 リーヘン、プファッフェンローヴェーク 1 8

(72)発明者 シュレーダー, セルジュ
 フランス国、エフ 6 8 1 2 8 ローゼナウ、リュ・ドゥ・ヴィラージュヌフ 3 4 アー

(72)発明者 ホッホベルク, ロベルト
 ドイツ国、7 9 2 4 9 メルツハウゼン、イム・グロースアッカー 3 6

(72)発明者 ベヘラー, オリヴァー
 ドイツ国、7 9 7 3 9 シュヴェールシュタット、ハオプトシュトラーセ 7 6 アー

(72)発明者 マイヤー, ディーター
 ドイツ国、7 9 5 9 1 アイメルディンゲン、アルテ・バーゼラーシュトラーセ 2

審査官 爾見 武志

(56)参考文献 欧州特許出願公開第 0 6 8 2 1 4 5 (E P, A 2)
 国際公開第 9 9 / 4 2 4 5 4 (W O, A 1)
 特表 2 0 0 5 - 5 1 7 8 0 0 (J P, A)
 CAS Registry No.457883-29-3, (2002年10月2日付登録)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)
 CA(STN)
 REGISTRY(STN)