

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6847034号
(P6847034)

(45) 発行日 令和3年3月24日(2021.3.24)

(24) 登録日 令和3年3月4日(2021.3.4)

| | | |
|-----------------------|------------------|----------------|
| (51) Int.Cl. | | F I |
| C O 7 C 229/16 | (2006.01) | C O 7 C 229/16 |
| C O 7 C 227/18 | (2006.01) | C O 7 C 227/18 |
| C O 7 C 227/26 | (2006.01) | C O 7 C 227/26 |
| C 1 1 D 7/32 | (2006.01) | C 1 1 D 7/32 |

請求項の数 13 (全 25 頁)

| | | | |
|--------------------|-------------------------------|-----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2017-520894 (P2017-520894) | (73) 特許権者 | 508020155 |
| (86) (22) 出願日 | 平成27年10月7日 (2015.10.7) | | ビーエイエスエフ・ソシエタス・エウロパ エア |
| (65) 公表番号 | 特表2017-531670 (P2017-531670A) | | B A S F S E |
| (43) 公表日 | 平成29年10月26日 (2017.10.26) | | ドイツ連邦共和国 67056 ルートヴ イヒスハーフェン・アム・ライン カール -ボッシュ-シュトラッセ 38 |
| (86) 国際出願番号 | PCT/EP2015/073103 | | C a r l - B o s c h - S t r a s s e |
| (87) 国際公開番号 | W02016/058875 | | 38, 67056 Ludwigsha fen am Rhein, Germa ny |
| (87) 国際公開日 | 平成28年4月21日 (2016.4.21) | | |
| 審査請求日 | 平成30年10月5日 (2018.10.5) | (74) 代理人 | 100100354 |
| (31) 優先権主張番号 | 14189400.6 | | 弁理士 江藤 聡明 |
| (32) 優先日 | 平成26年10月17日 (2014.10.17) | | |
| (33) 優先権主張国・地域又は機関 | 欧州特許庁 (EP) | | |
| 前置審査 | | | |

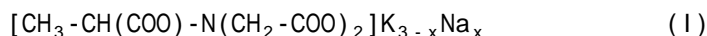
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アミノカルボン酸のトリアルカリ金属塩の溶液、その製造及び使用方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

メチルグリシン二酢酸 (MGDA) の L -、及び D - 鏡像異性体のトリアルカリ金属塩の混合物を 60.5 ~ 75 質量% の範囲で含有する水溶液であって、前記混合物が、10 ~ 86.2 % の範囲の鏡像体過剰率 (ee) で、各 L - 異性体を主に含有し、前記トリアルカリ金属塩が、一般式 (I)



[式中、x は、0 ~ 2.9 の範囲である]

を有し、及び

界面活性剤の総含量が、前記混合物の量に対して、0.1 質量% 以下であり、及び
有機ポリマーの総含量が、前記混合物の量に対して、0.1 質量% 以下である、
ことを特徴とする水溶液。

10

【請求項 2】

前記混合物が、12.5 ~ 75 % の範囲の鏡像体過剰率 (ee) で、各 L - 異性体を主に含有する、メチルグリシン二酢酸 (MGDA) の L -、及び D - 鏡像異性体のトリアルカリ金属塩の混合物を含有する請求項 1 に記載の水溶液。

【請求項 3】

1 種以上の光学不活性な不純物を 0.1 ~ 10 質量% の範囲で含有し、前記不純物の少なくとも 1 種が、イミノ二酢酸、ギ酸、グリコール酸、ジグリコール酸、プロピオン酸、酢酸、及びそれらの各アルカリ金属、又はモノ若しくはジアンモニウム塩から選択され、

20

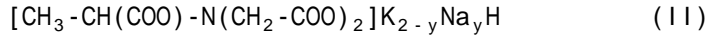
前記パーセントは総固形分に対するものである請求項 1 又は 2 に記載の水溶液。

【請求項 4】

前記水溶液が、さらに、アルカリ金属水酸化物及びアルカリ金属炭酸塩から選択される少なくとも 1 種の無機塩を含有する請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の水溶液。

【請求項 5】

一般式 (I I)

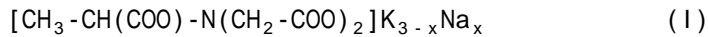


[式中、y は、0 ~ 2 . 0 の範囲である]

のジアルカリ金属塩をさらに含む請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の水溶液。

【請求項 6】

メチルグリシン二酢酸 (M G D A) の L - 、及び D - 鏡像異性体のトリアルカリ金属塩の混合物を 6 0 . 5 ~ 7 5 質量%の範囲で含有する水溶液であって、前記混合物が、1 0 ~ 8 6 . 2 % の範囲の鏡像体過剰率 (e e) で、各 L - 異性体を主に含有し、前記トリアルカリ金属塩が、一般式 (I)



[式中、x は、0 ~ 2 . 9 の範囲である]

を有する水溶液を作製する方法であって、前記方法が、

(a) L - アラニン及びそのアルカリ金属塩の混合物を水に溶解する工程、

(b) 前記 L - アラニン及びそのアルカリ金属塩の混合物を、ホルムアルデヒド、及びシアン化水素酸又はアルカリ金属シアン化物で、ジニトリルに変換する工程、

(c) 工程 (b) からのジニトリルの C O O H 基及びニトリル基のモル合計当たり、化学量論量のアルカリ金属水酸化物、又は 1 . 0 1 ~ 1 . 5 モルの過剰のアルカリ金属水酸化物を用いて、異なる温度での 2 工程の工程 (c 1) 及び (c 2) における、工程 (b) に由来する前記ジニトリルの鹼化工程、

の工程を含み、

工程 (a) からの前記アルカリ金属塩、及び工程 (c) からのアルカリ金属水酸化物が、異なるカチオンを有する方法。

【請求項 7】

工程 (c 1) が、2 0 ~ 8 0 の範囲の温度で実施され、工程 (c 2) が、1 7 5 ~ 1 9 5 の範囲の温度で実施される請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

工程 (c 2) が、1 0 ~ 7 0 分の範囲の平均滞留時間を有する請求項 6 又は 7 に記載の方法。

【請求項 9】

工程 (c 2) が、工程 (b) からのジニトリルの C O O H 及びニトリル基のモル合計当たり、1 . 0 1 ~ 1 . 2 モルの水酸化物の塩基過剰で実施される請求項 6 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 0】

工程 (c 2) が、工程 (c 1) よりも高い圧力で実施される請求項 6 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 1】

工程 (c 1) が、2 0 ~ 8 0 の範囲の温度で実施され、工程 (c 2) が、5 0 ~ 1 5 0 の範囲の温度で、3 0 分 ~ 8 時間の平均滞留時間で実施される請求項 6 に記載の方法。

【請求項 1 2】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の水溶液の、洗濯洗剤組成物、及び洗浄剤用の洗剤組成物の製造のための使用方法。

【請求項 1 3】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の水溶液の完全に、又は部分的に中和された形態の、洗濯洗剤組成物、又は洗浄剤用の洗剤組成物の製造のための使用方法であって、前記中

10

20

30

40

50

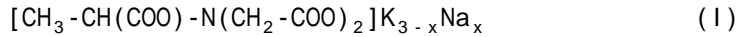
和は、有機又は無機酸で行なわれる使用方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、メチルグリシン二酢酸(MGDA)のL-、及びD-鏡像異性体のトリアルカリ金属塩の混合物を60.5~75質量%の範囲で含有する水溶液であって、前記混合物が、3~97%の範囲の鏡像体過剰率(ee)で、各L-異性体を主に含有し、前記トリアルカリ金属が、一般式(I)



[式中、xは、0~2.9の範囲である]

を有することを特徴とする水溶液に関する。

【背景技術】

【0002】

メチルグリシン二酢酸(MGDA)、及びそれらの各アルカリ金属塩等のキレート剤は、Ca²⁺及びMg²⁺等のアルカリ土類金属イオンのための有用な金属イオン封鎖剤(sequestant)である。そのため、それらは、洗濯洗剤及び自動食器洗い機(ADW)用製剤、特にいわゆるリン酸塩を含まない(phosphate-free)洗濯洗剤及びリン酸塩を含まないADW用製剤等の種々の目的に推奨され、使用される。そのようなキレート剤を輸送するために、ほとんどの場合、顆粒等の固体、又は水溶液のいずれかが適用される。

【0003】

顆粒及び粉末は、輸送される水の量が無視され得るので、有用であるが、ほとんどの混合及び製剤プロセスのために、余計な溶解工程が必要である。

【0004】

多くの工業ユーザーは、できるだけ高度に濃縮された水溶性液中でキレート剤を得ることを望む。要求されるキレート剤の濃度が低いほど、より多くの水が輸送される。前記水は輸送の費用を増大させ、MGDAを固体製品中に組み込む場合、後に除去する必要がある。ラセミ化合物のMGDA三ナトリウム塩の約40質量%の溶液は、作製され、貯蔵され得るが、局所的又は一時的により低温な溶液が、不純物による核形成だけでなく、MGDAの沈殿を引き起こす可能性がある。前記沈殿は、パイプ及び容器中の付着物、及び/又は製剤中の不純物又は不均一性を引き起こす可能性がある。

【0005】

可溶化剤、例えば、溶解度向上ポリマー又は界面活性剤等を添加することによって溶解度を向上させることが試みられ得る。しかしながら、多くのユーザーは、彼ら独自の洗剤処方に柔軟に対応させたいと望んでおり、彼らは、キレート剤中のポリマー性又は界面活性の添加剤を避けたいと望んでいる。

【0006】

各キレート剤の溶解度を向上させ得る添加剤は考慮され得るが、そのような添加剤は、各キレート剤の特性に悪影響を与えるべきではない。しかしながら、多くの添加剤は負の効果の有るか、又はそれらは後の製剤に対する柔軟性を制限する。

【0007】

さらに、MGDAのいくつかの試料は、洗濯洗剤及びADWのような分野において、それらの適用性を制限し得る多くの不純物を含有することが見出されている。そのような不純物は、特に10未満のpH値での不利な着色、及びMGDAや他のキレート剤に伴う場合がある嗅覚挙動(olfactory behavior)の原因と考えられる場合がある(例えば、US7,671,234の比較例参照のこと)。

【0008】

US7,671,234は、MGDN、

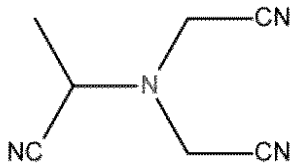
10

20

30

40

【化1】



の改善された鹸化 (saponification) を開示する。

【0009】

US 7, 671, 234 は、改善を示すが、さらにいっそう改善された着色及び嗅覚挙動が望まれている。

10

【0010】

WO 2012 / 150155 は、ラセミのMGDAと比較して、純粋なL-MGDAの改善された溶解度を開示する。しかしながら、MGDAを作製し、如何なるラセミ化も慎重に避けることは面倒である。ラセミのMGDAを合成し、D-異性体を分離除去することは十分可能であるが、そのような方法は、収率の50%以上を処分する結果となる。

【0011】

さらに、ラセミのMGDAは、水酸化ナトリウム等の強塩基に対していくつかの不寛容性を示し得ることが見出されている。これは、多くの例において、水酸化カリウム又は水酸化ナトリウム等の強塩基の相当量を含む業務用洗剤等の特定の用途において、その有用性を制限する。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】US 7, 671, 234

【0013】

【特許文献2】WO 2012 / 150155

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

したがって、本発明の目的は、界面活性剤又は有機ポリマー又は有機酸塩の添加なしで、0~50の範囲の温度で安定なMGDA等のキレート剤の高濃度の水溶液を提供することにあった。また、本発明の目的は、固体水酸化カリウム又は固体水酸化ナトリウム等の強塩基に対して改善された寛容性を示すキレート剤を提供することであった。さらに、本発明の目的は、0~50の範囲の温度で安定なMGDA等のキレート剤の高濃度の水溶液の製造方法を提供することであった。そのような方法もそのような水溶液も、各キレート剤の特性に悪影響を与える添加剤の使用を要求するべきではない。特に、有機ポリマーも有機酸塩も、そのような溶液を安定化するために必要であるべきではない。

30

【課題を解決するための手段】

【0015】

したがって、上記課題を解決する、最初に定義された水溶液が見出されている。本発明との関連で、前記水溶液はまた、本発明の水溶液、又は本発明に従う水溶液とも称される。さらに、最初に定義された鏡像異性体の混合物が見出され、本発明の混合物、又は本発明に従う混合物とも称される。最初に定義された鏡像異性体の水溶液は、各ラセミ混合物の水溶液と比較して、沈殿形成、例えば、結晶化に対して改善された安定性を示し、純粋なL-異性体の溶液と比較して、ほとんど同様に、又は同様に、又は好ましくは改善された安定性を示すが、それらは製造に関してより容易である。

40

【発明を実施するための形態】

【0016】

本発明の水溶液は、メチルグリシン二酢酸(MGDA)のL-、及びD-鏡像異性体の

50

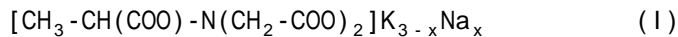
混合物のトリアルカリ金属塩を、60.5～75質量%、好ましくは61～66質量%の範囲で含有し、前記混合物は、以下に定義される。

【0017】

したがって、そのような混合物は、メチルグリシン二酢酸(MGDA)のL-、及びD-鏡像異性体のトリアルカリ金属塩の混合物であり、前記混合物は、3～97%、好ましくは10～85%、さらに好ましくは12.5～75%、さらにいっそう好ましくは60%以下の範囲の鏡像体過剰率(ee)で、各L-異性体を主に含有する。

【0018】

本発明の一実施形態において、本発明の混合物は、前記トリアルカリ金属塩が、一般式(I)



[式中、xは、0～2.9、好ましくは2.8以下の範囲である]
を有するL-、及びD-鏡像異性体の混合物である。

【0019】

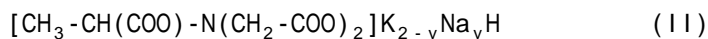
式(I)との関連で、xは、平均値である。例は、MGDAの鏡像異性体の混合物の三カリウム塩(x=0)、二カリウム一ナトリウム塩(x=1)及び一カリウム二ナトリウム塩(x=2)である。さらなる例は、特に2.2～x～2.5を有する一カリウム二ナトリウム塩、及び三ナトリウム塩の混合物である。さらなる例は、二カリウム一ナトリウム塩、及び三カリウム塩の混合物である(0<x<1)。

【0020】

本発明の好ましい実施形態において、xは0.2～0.4の範囲である、別の好ましい実施形態において、xは2.2～2.5の範囲である。

【0021】

本発明の一実施形態において、本発明に従う水溶液は、式(II)



[式中、yは、0～2.0の範囲である]
のジアルカリ金属塩をさらに含む。

【0022】

本発明の一実施形態において、本発明に従う水溶液は、一般式(I)及び(II)に従う化合物の合計を参照して、1～25モル%の一般式(II)に従う化合物を含有する。2種以上の化合物が存在する実施形態において、前記eeは、全てのD-異性体と比較した、混合物中に存在する全てのL-異性体の鏡像体過剰率のことを称する。例えば、MGDAの二、及び三カリウム塩の混合物が存在する場合、前記eeは、D-MGDAの二カリウム塩、及び三カリウム塩の合計に対する、L-MGDAの二カリウム塩、及び三カリウム塩の合計のことを称する。

【0023】

鏡像体過剰率は、偏光(偏光分析法(polarimetry))を測定することによって、又は好ましくはクロマトグラフィーによって、例えばキラルカラムによる、例えば固定化相として1種以上のシクロデキストリンによる、若しくは配位子交換(Pirkle-brush)コンセプトキラル固定相によるHPLCによって測定され得る。銅(II)塩の存在下でのD-ペニシラミン等の固定化光学活性アミンによるHPLCによる、前記eeの測定が好ましい。

【0024】

本発明の一実施形態において、本発明の水溶液は、1種以上の光学不活性な不純物を0.1～10質量%の範囲で含有し、前記不純物の少なくとも1種が、イミノ二酢酸、ギ酸、グリコール酸、ジグリコール酸、プロピオン酸、酢酸、及びそれらの各アルカリ金属、又はモノ、ジ、若しくはトリアンモニウム塩から選択される。本発明の一態様は、本発明の混合物が、0.2質量%未満の、好ましくは0.01～0.1質量%のニトリロ三酢酸(NTA)を含有し得る。前記パーセントは、本発明の水溶液の総固形分に対するものである。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 5 】

本発明の一実施形態において、本発明の水溶液は、1種以上の光学活性な不純物を含有し得る。光学活性な不純物の例は、L-カルボキシメチルアラニン、及びその各モノ、又はジアルカリ金属塩、並びに化合物(B)(下記参照)の不完全な酸化に由来する光学活性なモノ、又はジアミドである。好ましくは、光学活性な不純物の量は、本発明の水溶液の総固形分に対して0.01~1.5質量%の範囲である。さらにいっそう好ましい前記光学活性な不純物の量は、0.1~0.2質量%の範囲である。

【 0 0 2 6 】

一般式(II)に従う化合物は、上記における不純物のうちには入らない。

【 0 0 2 7 】

本発明の一態様において、本発明の水溶液は、アルカリ金属以外の少量のカチオンを含有し得る。したがって、アニオンに基づいて、本発明の水溶液中の全キレート剤の0.01~5モル%等の少量が、 Mg^{2+} 若しくは Ca^{2+} 等のアルカリ土類金属カチオン、又は Fe^{2+} 若しくは Fe^{3+} カチオン等の遷移金属イオンを有することが可能である。

【 0 0 2 8 】

本発明の水溶液は、沈殿形成に対して非常に良好な安定性を示す。そのような非常に良好な安定性は、例えば、0~40の範囲の温度範囲において、特に室温、及び/又は0及び/又は+10で認められ得る。本発明の溶液は種結晶の添加、又は機械的応力で見える量の沈殿又は結晶化を示さない。本発明の溶液は、如何なる目に見える濁りも示さない。

【 0 0 2 9 】

本発明の好ましい実施形態において、本発明に従う溶液は、界面活性剤を含まない。本発明との関連で、界面活性剤を含まないとは、界面活性剤の総含量が、本発明の混合物の量に対して、0.1質量%以下であることを意味する。好ましい実施形態において、用語「界面活性剤を含まない」は、50ppm~0.05%の範囲の濃度を包含し、ppm及び%の両方は、本発明の各溶液の総量に対して、それぞれ質量ppm及び質量%のことを称する。

【 0 0 3 0 】

本発明の好ましい実施形態において、本発明に従う溶液は、有機ポリマーを含まない。本発明との関連で、有機ポリマーを含まないとは、有機ポリマーの総含量が、本発明の混合物の量に対して、0.1質量%以下であることを意味する。好ましい実施形態において、用語「有機ポリマーを含まない」は、50ppm~0.05%の範囲の濃度を包含し、ppm及び%の両方は、本発明の各溶液の総量に対して、それぞれ質量ppm及び質量%のことを称する。有機ポリマーはまた、有機コポリマーも含み、ポリアクリレート、ポリエチレンイミン、及びポリビニルピロリドンを含む。本発明との関連で、有機(コ)ポリマーは、1000g以上の分子量(M_w)を有する。

【 0 0 3 1 】

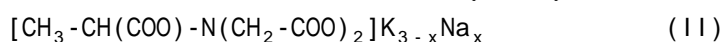
本発明の好ましい実施形態において、本発明の水溶液は、酢酸、プロピオン酸、マレイン酸、アクリル酸、アジピン酸、コハク酸、及びその類似物等のモノ、及びジカルボン酸のアルカリ金属を多量に含まない。これに関連して、多量とは0.5質量%を超える量のことを称する。

【 0 0 3 2 】

本発明の一実施形態において、本発明の水溶液は、8~14、好ましくは10.0~13.5の範囲のpH値を有する。

【 0 0 3 3 】

本発明のさらなる態様は、本発明の混合物に関する。本発明の混合物は、メチルグリシン二酢酸(MGDA)のL-、及びD-鏡像異性体のトリアルカリ金属塩の混合物であり、前記混合物は、3~97%の範囲の鏡像体過剰率(ee)で、各L-異性体を主に含有し、前記トリアルカリ金属塩が、一般式(II)



10

20

30

40

50

[式中、xは、0～2.9、好ましくは2.8以下の範囲である]
を有する。好ましい実施形態において、前記e eは、12.5～75%、さらにいっそう好ましくは60%以下の範囲である。

【0034】

そのような塩の例は、 $[CH_3 - CH(COO) - N(CH_2 - COO)_2]KNa_2$ 、及び $[CH_3 - CH(COO) - N(CH_2 - COO)_2]K_2Na$ 、並びに特に2.2 x 2.5を有する前記一カリウム二ナトリウム塩、及び三ナトリウム塩の混合物である。さらなる例は、二カリウム一ナトリウム塩、及び三カリウム塩の混合物である(0 < x < 1)。

【0035】

本発明の一実施形態において、本発明の混合物も本発明の水溶液も、さらに、アルカリ金属水酸化物及びアルカリ金属炭酸塩から選択される少なくとも1種の無機塩基塩を含む。好ましい例は、例えば0.1～1.5質量%の炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化カリウム、及び特に水酸化ナトリウムである。水酸化カリウム、又は水酸化ナトリウムは、それぞれ、本発明の各溶液の製造に由来するものであり得る。

【0036】

また、本発明の混合物も本発明の水溶液も、限定されないが、アルカリ金属ハロゲン化物、又は好ましくはアルカリ金属硫酸塩、特に硫酸カリウム、又はいっそう好ましくは硫酸ナトリウム等の1種以上の無機非塩基性塩を含有し得る。前記無機非塩基性塩の含量は、本発明の各混合物、又は本発明の各溶液の固形分含量に対して、0.10～1.5質量%の範囲であり得る。さらにいっそう好ましくは、本発明の混合物も本発明の水溶液も、本発明の各混合物、又は本発明の各溶液の固形分含量に対して、例えば、50ppm～0.05質量%の範囲等、相当量の無機非塩基性塩を含まない。さらにいっそう好ましくは、本発明の混合物は、本発明の各混合物に対して、1～50質量ppmの塩化物及び硫酸塩の合計を含有する。硫酸塩の含量は、例えば、重量分析によって、又はイオンクロマトグラフィーによって測定され得る。

【0037】

本発明の溶液は、MGDA及びその塩の沈殿又は結晶化のほんの少しの傾向も示すことなく、高度に濃縮され得る。大気温度、又は0での数週間の貯蔵の後でさえ、一切、濁りの兆候は検出できない。

【0038】

本発明の混合物も本発明の溶液も、有利な嗅覚挙動、及び貯蔵において黄変等の着色化の非常に低い傾向を示す。

【0039】

また、本発明の混合物も本発明の溶液も、過炭酸ナトリウム等の漂白剤に対して有利な挙動を示し、本発明の混合物は、MGDAのラセミ混合物よりも低い吸湿性である。本発明の混合物は、MFDAのラセミ混合物よりも容易に自由流動性の粉末を形成する。

【0040】

さらに、本発明の混合物は、固体水酸化カリウム又は固体水酸化ナトリウム等の強酸に対して改善された挙動を示す。固体水酸化カリウム又は固体水酸化ナトリウムとの混合物として貯蔵され、後に水中で製剤化される場合、それらは、良好な保存可能期間を有する、透明で、濁りのない溶液として製剤化され得る。

【0041】

本発明の混合物は、各量の鏡像異性的に純粋なL-MGDA及びD-MGDA又はそれらの各塩を混合することによって調製され得る。しかしながら、鏡像異性的に純粋なD-MGDAの製造は、面倒であり、本発明の混合物を作製する他の方法が、本発明との関連で見出されている。

【0042】

本発明のさらなる態様は、以下に本発明の方法とも称される、本発明の混合物を作製するための方法である。本発明の方法は、

10

20

30

40

50

(a) L - アラニン及びそのアルカリ金属塩の混合物を水に溶解する工程、
(b) 前記 L - アラニン及びそのアルカリ金属塩の混合物を、ホルムアルデヒド、及びシアン化水素酸又はアルカリ金属シアン化物で、ジニトリルに変換する工程、
(c) 2 工程の工程 (c 1) 及び (c 2) における、工程 (b) に由来する前記ジニトリルの醜化工程であり、工程 (c 1) 及び (c 2) が、工程 (b) からのジニトリルの C O O H 基及びニトリル基のモル合計当たり、化学量論量の水酸化物、又は 1 . 0 1 ~ 1 . 5 モルの過剰の水酸化物を用いて、異なる温度で実施される工程、
の工程を含み、
工程 (a) からの前記アルカリ金属塩、及び工程 (c) からのアルカリ金属水酸化物が、異なるカチオンを有する。

10

【 0 0 4 3 】

本発明の方法は、以下により詳細に説明される。

【 0 0 4 4 】

本発明の方法の工程 (a) において、 L - アラニン及び L - アラニンのアルカリ金属塩の混合物が、水に溶解されている。本発明との関連で、 L - アラニンは、検出不能の量の D - アラニンを有する純粋な L - アラニン、又は L - アラニン及び D - アラニンの鏡像異性体の混合物であり、前記鏡像体過剰率が、少なくとも 9 6 %、好ましくは 9 8 % である混合物のいずれかのことを称する。鏡像異性体 L - アラニンの純度の高いほど、本発明の方法の工程 (c) における部分的なラセミ化の調整 (steering) が良好である。

【 0 0 4 5 】

アルカリ金属塩の内、カリウム塩が好ましく、ナトリウム塩がさらにいっそう好ましい。カリウム及びナトリウム塩の混合物も同様に適している。

20

【 0 0 4 6 】

本発明の方法の工程 (a) を行なうための種々の方法がある。 L - アラニン及び L - アラニンのアルカリ金属塩の固体混合物を調製し、その後、得られた前記混合物を水に溶解することが可能である。しかしながら、 L - アラニンを水中でスラリー状にし、その後、必要量のアルカリ金属水酸化物を、固体として、又は水溶液として添加することが好ましい。

【 0 0 4 7 】

本発明の一実施形態において、本発明の方法の工程 (a) は、 5 ~ 7 0 の範囲、好ましくは 1 5 ~ 6 0 の範囲の温度で実施される。工程 (a) の実施中、多くの場合、特に L - アラニンを水中でスラリー状にし、その後、必要量のアルカリ金属水酸化物を、固体として、又は水溶液として添加する実施形態が選択されている場合、温度の上昇が観察され得る。

30

【 0 0 4 8 】

L - アラニン及びその対応するアルカリ金属塩の混合物の水溶液は、工程 (a) から得られる。

【 0 0 4 9 】

工程 (a) の一実施形態において、 1 0 ~ 5 0 モル % の範囲の L - アラニン (遊離酸) 、及び 5 0 ~ 9 0 モル % の範囲の L - アラニン (アルカリ金属塩) の混合物の水溶液が得られている。 2 3 ~ 2 7 モル % の L - アラニン (遊離酸) 、及び 6 3 ~ 6 7 モル % の L - アラニンのアルカリ金属塩の混合物が得られていることが特に好ましい。

40

【 0 0 5 0 】

好ましくは、 L - アラニン及びその対応するアルカリ金属塩の混合物の水溶液は、 1 0 ~ 3 5 % の範囲の総固形分を有し得る。好ましくは、そのような L - アラニン及びその対応するアルカリ金属塩の混合物の水溶液は、 6 ~ 1 2 の範囲の p H 値を有し得る。

【 0 0 5 1 】

好ましくは、工程 (a) から得られる前記水溶液は、 D - アラニン及びその対応するアルカリ金属塩以外の 0 . 5 質量 % 未満の不純物を含有し、前記パーセントは、前記水溶液の総固形分に基づくものである。そのような潜在的な不純物は、 1 種以上の無機酸のマグ

50

ネシウム、又はカルシウム塩であり得る。使用される前記 L - アラニン、又は前記水に由来する微量の不純物は、本発明とのさらなる関連で、無視されるものとする。

【 0 0 5 2 】

本発明の方法の工程 (b) において、二重シュトレッカー合成 (double strecker synthesis) が、工程 (a) において得られる前記 L - アラニン及びそのアルカリ金属塩の混合物の前記水溶液を、ホルムアルデヒド、及びシアン化水素酸又はアルカリ金属シアン化物と処理することによって実施されている。前記二重シュトレッカー合成は、工程 (a) において得られる前記水溶液に、アルカリ金属シアン化物、又はシアン化水素酸及びアルカリ金属シアン化物からの混合物、又は好ましくはシアン化水素酸、並びにホルムアルデヒドを添加することによって実施され得る。前記ホルムアルデヒド、及びアルカリ金属シアン化物又は好ましくはシアン化水素酸の添加は、一部分又はそれ以上の部分で行われ得る。ホルムアルデヒドは、気体として、又はホルマリン溶液として、又はパラホルムアルデヒドとして添加され得る。30 ~ 35 質量% 水溶液としてのホルムアルデヒドの添加が好ましい。

10

【 0 0 5 3 】

本発明の具体的な実施形態において、本発明の方法の工程 (b) は、20 ~ 80 、好ましくは35 ~ 65 の範囲の温度で実施されている。

【 0 0 5 4 】

本発明の一実施形態において、本発明の方法の工程 (b) は、上記範囲の一定温度で実施されている。別の実施形態においては、本発明の方法の工程 (b) は、例えば、30 ~ 40 で反応を開始し、その後、40 ~ 50 で反応混合物を撹拌させることによる温度プロファイルを用いて実施されている。

20

【 0 0 5 5 】

本発明の一実施形態において、本発明の方法の工程 (b) は、高圧、例えば101 ~ 600 kPa (1 . 0 1 ~ 6 b a r) で実施されている。別の実施形態においては、本発明の方法の工程 (b) は、標準圧 (1 0 0 k P a (1 b a r)) で実施されている。

【 0 0 5 6 】

本発明の一実施形態において、本発明の方法の工程 (b) は、一定の pH 値で実施されており、塩基又は酸が一致の pH 値を維持するために添加されている。しかしながら、好ましくは、工程 (b) 中に、前記 pH 値は低下しており、任意に添加される HCN 以外の塩基又は酸は、一切添加されていない。そのような実施形態において、工程 (b) の終わりに、前記 pH 値が 2 ~ 4 に低下していてもよい。

30

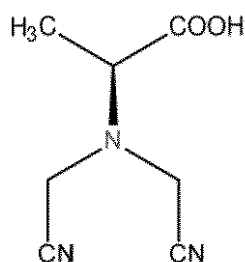
【 0 0 5 7 】

工程 (b) は、シアン化水素酸の取り扱いを可能にする任意の種類の反応容器中で行われ得る。例えば、フラスコ、撹拌槽反応器、及び2基以上の撹拌槽反応器のカスケードが有用である。

【 0 0 5 8 】

工程 (b) から、L - 鏡像異性体、式 (B) のジニトリル、

【 化 2 】



(B)

40

及びその対応するアルカリ金属塩の水溶液が得られ、これらは簡潔に、それぞれジニトリル (B) 又はジニトリル (B) のアルカリ金属塩とも称される。

【 0 0 5 9 】

50

工程(c)において、工程(b)に由来する前記ジニトリルは、工程(b)のジニトリルのCOOH基及びニトリル基のモル合計当たり、化学量論量の水酸化物、又は1.01~1.5モル、好ましくは1.01~1.2モルの過剰の水酸化物を用いて、異なる温度での2工程の工程(c1)及び(c2)において、鹸化される。

【0060】

異なる温度とは、工程(c)との関連で、工程(c1)の平均温度が工程(c2)の平均温度と異なることを意味する。好ましくは、工程(c1)は、工程(c2)より低い温度で行なわれる。さらにいっそう好ましくは、工程(c2)は、工程(c1)の平均温度より少なくとも20 高い平均温度で行なわれる。工程(c)との関連で、水酸化物は、アルカリ金属水酸化物のことを称し、好ましくは水酸化カリウム、又は水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムの混合物でのことを称する。

10

【0061】

前記ナトリウム塩が工程(a)において選択される実施形態において、工程(c)における鹸化は、水酸化カリウム、又は水酸化カリウム及び水酸化ナトリウムの任意の混合物によって行なわれる。前記カリウム塩が工程(a)において選択される実施形態において、工程(c)における鹸化は、水酸化ナトリウム、又は水酸化カリウム及び水酸化ナトリウムの任意の混合物によって行なわれる。前記ナトリウム塩及びカリウム塩の混合物が工程(a)において選択される実施形態において、工程(c)における鹸化は、水酸化カリウム、又は水酸化ナトリウム、又は水酸化カリウム及び水酸化ナトリウムの混合物(ただし、工程(a)とは異なるナトリウムのカリウムに対する比(sodium-to-potassium ratio)を有する)のいずれかによって行なわれる。

20

【0062】

工程(c1)は、工程(b)に由来する前記溶液をアルカリ金属水酸化物の水溶液に添加することによって、又はアルカリ金属水酸化物の水溶液を工程(b)に由来する溶液に添加することによって開始され得る。別の実施形態において、工程(b)に由来する前記溶液、及びアルカリ金属水酸化物の水溶液は、同時に容器に添加される。

【0063】

工程(c1)において添加される水酸化物の化学量論量を計算する場合、ジニトリル(B)の総理論モル量に3を乗じ、工程(a)、及び任意に工程(b)から既に存在するアルカリの量を減算する。

30

【0064】

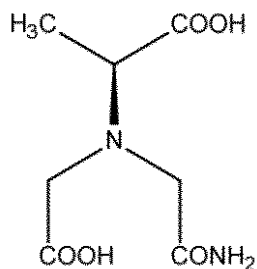
工程(c1)は、20~80、好ましくは40~70 の範囲の温度で行われ得る。工程(c1)との関連で、「温度」は平均温度のことを称する。

【0065】

工程(c1)の結果として、各ジアミン及びその各アルカリ金属塩の水溶液が得られ、Mはアルカリ金属である。前記溶液はまた、L-MGDA、及び対応するモノアミド、及び/又はそのモノ、若しくはジアルカリ金属塩も含み得る。

【0066】

【化3】



40

【0067】

本発明の一実施形態において、工程(c2)は、130~195、好ましくは175~195 の範囲の温度で行われ得る。工程(c2)との関連で、用語「温度」は、平均

50

温度のことを称する。

【0068】

本発明の一実施形態において、工程(c2)は、5～180分の範囲の平均滞留時間を有する。

【0069】

好ましい実施形態において、185～195等の工程(c2)の温度区間のより高い範囲が、10～40分等の短い滞留時間と組み合わせられ、又は120～180等の工程(c2)の温度区間のより低い範囲が、40～70分等のより長い滞留時間と組み合わせられ、又は185等の平均温度が、15～45分等の中間の滞留時間と組み合わせられる。

【0070】

本発明の特別な実施形態において、工程(c1)が20～80の範囲の温度で実施され、工程(c2)が50～150の範囲の温度で実施され、工程(c1)及び(c2)の平均滞留時間は30分～8時間である。

【0071】

工程(c2)は、工程(c1)と同じ反応器中で、又は連続プロセスの場合、異なる反応器中で行われ得る。

【0072】

本発明の一実施形態において、工程(c2)は、過剰な塩基によって実施される。例えば、ニトリル基のモル当たり、1.01～1.2モルの水酸化物を用いることが可能である。

【0073】

理想的な栓流反応器(plug flow reactor)等の、工程(c2)が行なわれる反応器の種類に応じて、前記平均滞留時間は滞留時間に置き換えられ得る。

【0074】

本発明の一実施形態において、工程(c1)は、連続攪拌槽反応器中で実施され、工程(c2)は、第二の連続攪拌槽反応器中で実施されている。好ましい実施形態において、工程(c1)は、連続攪拌槽反応器中で実施され、工程(c2)は、管型反応器(tubular reactor)等の栓流反応器中で実施されている。

【0075】

本発明の一実施形態において、本発明の方法の工程(c1)は、高圧、例えば105～600kPa(1.05～6bar)で実施されている。別の実施形態においては、本発明の方法の工程(c1)は、標準圧で実施されている。

【0076】

特に工程(c2)が栓流反応器中で実施されている実施形態において、工程(c2)は、150～4000kPa(1.5～40bar)、好ましくは少なくとも2000kPa(20bar)等の高圧で実施され得る。前記高圧は、ポンプを用いて、又は自己生成の圧力上昇によって達成され得る。

【0077】

好ましくは工程(c1)及び(c2)の前記圧力条件は、工程(c2)が工程(c1)より高い圧力で実施されるような方法で結び付いている。

【0078】

工程(c2)中に、部分的なラセミ化が行なわれる。如何なる理論にも制約されることを望むものではないが、ラセミ化は、上記L-モノアミド、又はL-MGDAの段階で行なわれる可能性が高い。

【0079】

本発明の一実施形態において、本発明の方法は、上記で開示された工程(a)、(b)及び(c)以外の工程を含み得る。そのようなさらなる工程は、例えば活性炭による、又はH₂O₂等の過酸化化物による1工程以上の脱色工程であり得る。

【0080】

工程(c2)の後に、好ましく実施される、工程(a)、(b)又は(c)以外のさら

10

20

30

40

50

なる工程は、アンモニアを除去するための窒素又は蒸気によるストリッピングである。前記ストリッピングは90～110の範囲の温度で実施され得る。窒素又は空気ストリッピングによって、得られた前記溶液から水が除去され得る。ストリッピングは、好ましくは、65～95 kPa (650～950 mbar)等の標準圧未満の圧力で実施される。

【0081】

本発明の溶液が要求される実施形態において、工程(c2)から得られる前記溶液は、単に冷却され、任意に部分的に水を除去することによって濃縮される。本発明の混合物の乾燥試料が要求される場合、前記水は、例えば、噴霧乾燥、又は噴霧造粒(spray granulation)によって除去され得る。

【0082】

本発明の方法は、バッチプロセスとして、又は半連続、又は連続プロセスとして実施され得る。

【0083】

本発明のさらなる態様は、本発明の混合物、又は本発明の溶液の、洗濯洗剤組成物、及び洗浄剤用の洗剤組成物(detergent composition for cleaner)の製造のための使用方法である。さらなる態様は、本発明の混合物、又は本発明の溶液を用いる洗濯洗剤組成物、及び洗浄剤用の洗剤組成物の製造方法である。水性製剤中、又は乾燥物質中の混合物が要求されるかどうかに応じて、及び液体又は固体の洗剤組成物が要求されるかどうかに応じて、本発明の水溶液、又は本発明の異性体の混合物が使用され得る。混合は、それ自体周知の製剤工程によって行われ得る。

【0084】

特に、混合が、固体洗濯洗剤組成物、又は洗浄剤用の固体洗剤組成物の製造のための本発明の溶液を用いて実施されている場合、それは後に除去される水について、極めて低減された添加量にすることを可能にするので、そのような使用が有利であり、且つそれはポリマー、界面活性剤、又は塩等のさらなる材料が一切存在しない(そうでなければ洗剤製造の柔軟性を低下させる)ので、高い製造の柔軟性を可能にする。

【0085】

本発明の一実施形態において、本発明の水溶液は、それ自体、洗濯洗剤組成物、又は洗浄剤用の洗剤組成物の製造のために使用され得る。別の実施形態において、本発明の水溶液は、完全に、又は好ましくは部分的に中和された形態で、洗濯洗剤組成物、又は洗浄剤用の洗剤組成物の製造のために使用され得る。一実施形態において、本発明の水溶液は、本発明の水溶液は、完全に、又は好ましくは部分的に中和された形態で、洗濯洗剤組成物、又は洗浄剤用の洗剤組成物の製造のために使用され、前記中和は、無機酸(鉱酸)を用いて行なわれる。好ましい無機酸は、 H_2SO_4 、 HCl 、及び H_3PO_4 から選択される。別の実施形態において、本発明の水溶液は、完全に、又は好ましくは部分的に中和された形態で、洗濯洗剤組成物、又は洗浄剤用の洗剤組成物の製造のために使用され、前記中和は、有機酸を用いて行なわれる。好ましい有機酸は、 CH_3SO_3H 、酢酸、プロピオン酸、及びクエン酸から選択される。

【0086】

本発明との関連で、用語「洗浄剤用の洗剤組成物」は、ホームケア(home care)用及び業務用用途のための洗浄剤を含む。用語「洗浄剤用の洗剤組成物」は、食器洗い用、特に手洗い食器洗い、及び自動食器洗い、及び製品洗浄(ware washing)用の組成物、並びに例えば、限定されないが、浴室洗浄、台所洗浄、床洗浄、パイプのスケール除去、窓洗浄、トラック洗浄を含む車洗浄、さらに、オープンプラント洗浄、定位置洗浄(cleaning-in-place)、金属洗浄、消毒洗浄、農場洗浄、高圧洗浄等の硬表面洗浄用の組成物を含むが、洗濯洗剤組成物は含まない。

【0087】

本発明との関連で、明示的に別段の定めをした場合を除き、洗濯洗剤組成物の材料との関連でのパーセントは、質量パーセントであり、各洗濯洗剤組成物の総固形分に対するものである。本発明との関連で、明示的に別段の定めをした場合を除き、洗浄剤用の洗剤組

10

20

30

40

50

成物の材料との関連でのパーセントは、質量パーセントであり、各洗浄剤用の洗剤組成物の総固形分に対するものである。

【0088】

本発明の一実施形態において、本発明に従う洗濯洗剤組成物は、本発明の混合物を1～30質量%の範囲で含有し得る。パーセントは各洗濯洗剤組成物の総固形分に対するものである。

【0089】

本発明の一実施形態において、本発明に従う洗浄剤用の洗剤組成物は、本発明の混合物を1～50質量%、好ましくは5～40質量%、さらにいっそう好ましくは10～25質量%の範囲で含有し得る。パーセントは各ホームケア用の洗剤組成物の総固形分に対するものである。

【0090】

特に有利な洗濯洗剤組成物、及び洗浄剤用の、特にホームケア用の洗剤組成物は、MGDA以外の1種以上の錯化剤を含有し得る。有利な洗浄剤用の洗剤組成物、及び有利な洗濯洗剤用組成物は、本発明に従う混合物以外の1種以上の錯化剤（本発明との関連で、金属イオン封鎖剤（sequestrant）とも称される）を含有し得る。本発明に従う混合物以外の金属イオン封鎖剤の例は、IDS（イミノジコハク酸塩）、クエン酸塩、ホスホン酸誘導体、例えばヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸（「HEDP」）の二ナトリウム塩、及び例えばN-原子の20～90モル%が、少なくとも1個のCH₂COO-基を有するポリエチレンイミンのような錯化基を有するポリマー、並びに上記金属イオン封鎖剤の各アルカリ金属塩、特にそれらのナトリウム塩、例えばIDS-Na₄、及びクエン酸三ナトリウム、及びSTPP（トリポリリン酸ナトリウム）等のリン酸塩である。リン酸塩が環境上の懸念を引き起こすという事実のため、有利な洗浄剤用の洗剤組成物、及び有利な洗濯洗剤用組成物は、リン酸塩を含まないことが好ましい。「リン酸塩を含まない」は、本発明との関連で、リン酸塩、及びポリリン酸塩の含量が、重量分析によって測定され、合計で10ppm～0.2質量%の範囲であることを意味するものとして理解されるべきである。

【0091】

有利な洗浄剤用の洗剤組成物、及び有利な洗濯洗剤組成物は、1種以上界面活性剤、好ましくは1種以上の非イオン界面活性剤を含有し得る。

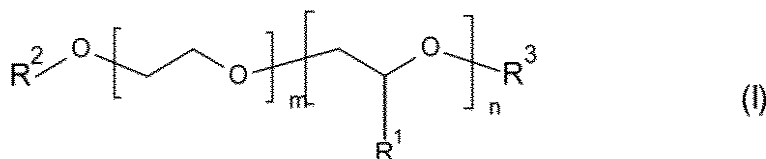
【0092】

好ましい非イオン界面活性剤は、アルコキシル化アルコール、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドのジ-及びマルチブロックコポリマー、並びにソルビタンとエチレンオキシド又はプロピレンオキシドとの反応生成物、アルキルポリグリコシド（APG）、ヒドロキシアルキル混合エーテル（hydroxyalkyl mixed ether）及びアミンオキシドである。

【0093】

アルコキシル化アルコール、及びアルコキシル化脂肪アルコールの好ましい例は、例えば、一般式（I）

【化4】



〔式中、変数は以下のように定義される：

R¹は、同一又は異なり、水素、及び直鎖C₁-C₁₀-アルキル、好ましくはいずれの場合にも、同一であり、エチル、及び特に好ましくは水素、又はメチルであり、

R²は、分岐又は直鎖のC₈-C₂₂-アルキル、例えば、n-C₈H₁₇、n-C₁₀H₂₁、n-C₁₂H₂₅、n-C₁₄H₂₉、n-C₁₆H₃₃又はn-C₁₈H₃₇から選択され、

10

20

30

40

50

R^3 は、 $C_1 - C_{10}$ -アルキル、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、 n -ペンチル、イソペンチル、*sec*-ペンチル、ネオペンチル、1,2-ジメチルプロピル、イソアミル、 n -ヘキシル、イソヘキシル、*sec*-ヘキシル、 n -ヘプチル、 n -オクチル、2-エチルヘキシル、 n -ノニル、 n -デシル、又はイソデシルであり、

m 及び n は、0~300の範囲であり、 n 及び m の合計は、少なくとも1、好ましくは3~50の範囲である。好ましくは、 m は、1~100の範囲であり、 n は、0~30の範囲である]

の化合物である。

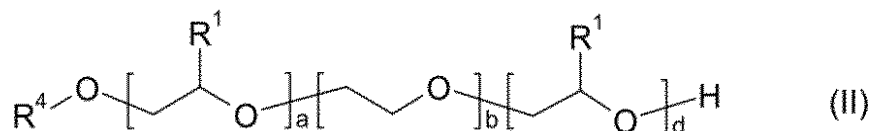
【0094】

—実施形態において、一般式(I)の化合物は、ブロックコポリマー、又はランダムコポリマーであり得、ブロックコポリマーであることが好ましい。

【0095】

アルコキシ化アルコールの別の好ましい例は、例えば、一般式(II)

【化5】



10

20

[式中、変数は以下のように定義される:]

R^1 は、同一又は異なり、水素、及び直鎖 $C_1 - C_{10}$ -アルキル、好ましくはいずれの場合にも、同一であり、エチル、及び特に好ましくは水素、又はメチルであり、

R^4 は、分岐又は直鎖の $C_6 - C_{20}$ -アルキル、特に、 $n - C_8H_{17}$ 、 $n - C_{10}H_{21}$ 、 $n - C_{12}H_{25}$ 、 $n - C_{13}H_{27}$ 、 $n - C_{15}H_{31}$ 、 $n - C_{14}H_{29}$ 、 $n - C_{16}H_{33}$ 、 $n - C_{18}H_{37}$ から選択され、

a は、0~10、好ましくは1~6の範囲の数であり、

b は、1~80、好ましくは4~20の範囲の数であり、

d は、0~50、好ましくは4~25の範囲の数である。

【0096】

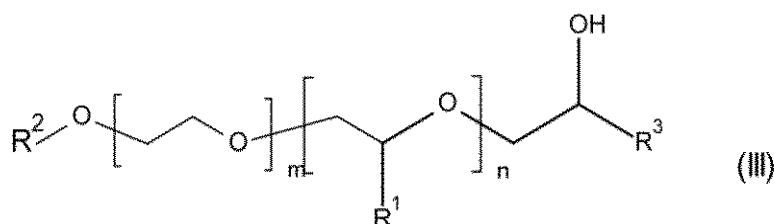
$a + b + d$ の合計は、好ましくは5~100の範囲、さらにいっそう好ましくは9~50の範囲である]

の化合物である。

【0097】

ヒドロキシルアルキル混合エーテルの好ましい例は、一般式(III)

【化6】



40

[式中、変数は、以下のように定義される:]

R^1 は、同一又は異なり、水素、及び直鎖 $C_1 - C_{10}$ -アルキル、好ましくはいずれの場合にも、同一であり、エチル、及び特に好ましくは水素、又はメチルであり、

R^2 は、分岐又は直鎖の $C_8 - C_{22}$ -アルキル、例えば、イソ- $C_{11}H_{23}$ 、イソ- $C_{13}H_{27}$ 、 $n - C_8H_{17}$ 、 $n - C_{10}H_{21}$ 、 $n - C_{12}H_{25}$ 、 $n - C_{14}H_{29}$ 、 $n - C_{16}H_{33}$ 又は $n - C_{18}H_{37}$ から選択され、

R^3 は、 $C_1 - C_{18}$ -アルキル、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブ

50

チル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、イソペンチル、sec-ペンチル、ネオペンチル、1,2-ジメチルプロピル、イソアミル、n-ヘキシル、イソヘキシル、sec-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、2-エチルヘキシル、n-ノニル、n-デシル、イソデシル、n-ドデシル、n-テトラデシル、n-ヘキサデシル、及びn-オクタデシルであり、

変数m及びnは、0～300の範囲であり、n及びmの合計は、少なくとも1、好ましくは5～50の範囲である。好ましくは、mは、1～100の範囲であり、nは、0～30の範囲である]

の化合物である。

【0098】

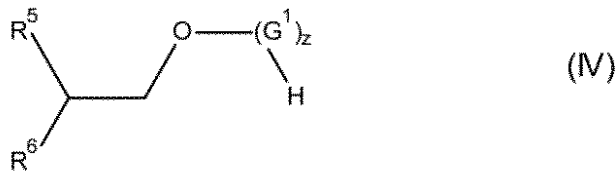
一般式(II)及び(III)の化合物は、ブロックコポリマー、又はランダムコポリマーであり得、ブロックコポリマーであることが好ましい。

【0099】

さらなる適切な非イオン界面活性剤は、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドからなるジ-及びマルチブロックコポリマーから選択される。さらなる適切な非イオン界面活性剤は、エトキシ化又はプロポキシ化ソルビタンエステルである。アミンオキシド、又はアルキルポリグリコシド、特に直鎖C₄-C₁₆-アルキルポリグルコシド、及び一般平均式(IV)の化合物等の分岐C₈-C₁₄アルキルポリグリコシドも同様に適切である。

【0100】

【化7】



[式中、

R⁵は、C₁-C₄-アルキル、特にエチル、n-プロピル、イソプロピルであり、

R⁶は、-(CH₂)₂-R⁵であり、

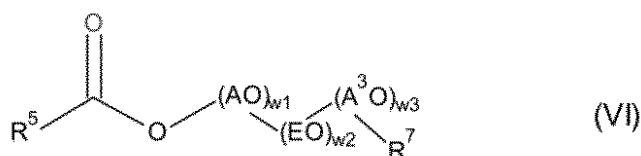
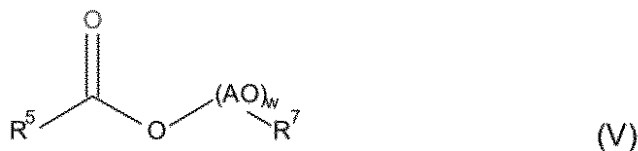
G¹は、4～6個の炭素原子を有する単糖、特にグルコース及びキシロース、並びにそれらの混合物から選択され、

zは、1.1～4の範囲であり、zは、平均数である]。

【0101】

非イオン界面活性剤のさらなる例は、一般式(V)及び(VI)

【化8】



[AOは、エチレンオキシド、プロピレンオキシド及びブチレンオキシドから選択され、

10

20

30

40

50

E Oは、エチレンオキシド、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ であり、
 R^7 は、分岐又は直鎖の $\text{C}_8 - \text{C}_{18}$ -アルキルから選択され、
 A^3O は、プロピレンオキシド及びブチレンオキシドから選択され、
 w は、15 ~ 70、好ましくは30 ~ 50の範囲の数であり、
 w_1 及び w_3 は、1 ~ 5の範囲の数であり、及び
 w_2 は、13 ~ 35の範囲の数である]

の化合物である。

【0102】

適切なさらなる非イオン界面活性剤の概要は、EPA0851023、及びDE-A19819187において見出され得る。

10

【0103】

2種以上の異なる非イオン界面活性剤の混合物もまた、存在し得る。

【0104】

存在し得る他の界面活性剤は、両性(両性イオン)界面活性剤、及びアニオン界面活性剤、並びにそれらの混合物から選択される。

【0105】

両性界面活性剤の例は、使用条件下で、同一分子中に正電荷及び負電荷を有するものである。両性界面活性剤の好ましい例は、いわゆるベタイン界面活性剤である。ベタイン界面活性剤の多くの例は、分子当たり、1個の四級化窒素原子及び1個のカルボン酸基を有する。両性界面活性剤の特に好ましい例は、ココミドプロピルベタイン(ラウラミドプロピルベタイン)である。

20

【0106】

アミンオキシド界面活性剤の例は、一般式(VII)



[式中、 R^{10} 、 R^8 及び R^9 は、互いに独立して、脂肪族、脂環式、又は $\text{C}_2 - \text{C}_4$ -アルキレン $\text{C}_{10} - \text{C}_{20}$ アルキルアミド部分から選択される。好ましくは、 R^{10} は、 $\text{C}_8 - \text{C}_{20}$ -アルキル、又は $\text{C}_2 - \text{C}_4$ -アルキレン $\text{C}_{10} - \text{C}_{20}$ アルキルアミドから選択され、 R^8 及び R^9 は、両方ともメチルである]

の化合物である。

【0107】

特に好ましい例は、ラウリルジメチルアミンオキシドであり、これはラウラミンオキシドとも称される場合がある。さらなる特に好ましい例は、ココミジルプロピルジメチルアミンオキシドであり、これはココミドプロピルアミンオキシドとも称される場合がある。

30

【0108】

適切なアニオン界面活性剤の例は、 $\text{C}_8 - \text{C}_{18}$ -アルキル硫酸塩の、 $\text{C}_8 - \text{C}_{18}$ -脂肪アルコールポリエーテル硫酸塩の、エトキシ化 $\text{C}_4 - \text{C}_{12}$ -アルキルフェノール(エトキシ化: 1 ~ 50モルのエチレンオキシド/モル)の硫酸半エステルの、 $\text{C}_{12} - \text{C}_{18}$ -スルホ脂肪酸アルキルエステル、例えば $\text{C}_{12} - \text{C}_{18}$ -スルホ脂肪酸メチルエステルの、さらに、 $\text{C}_{12} - \text{C}_{18}$ -アルキルスルホン酸の、及び $\text{C}_{10} - \text{C}_{18}$ -アルキルアリアルスルホン酸のアルカリ金属及びアンモニウム塩である。上記の化合物のアルカリ金属塩、特に好ましくはナトリウム塩であることが好ましい。

40

【0109】

適切なアニオン界面活性剤のさらなる例は、石鹼、例えばステアリン酸、オレイン酸、パルミチン酸、エーテルカルボン酸塩、及びアルキルエーテルリン酸塩のナトリウム又はカリウム塩である。

【0110】

好ましくは、洗濯洗剤組成物は、少なくとも1種のアニオン界面活性剤を含有する。

【0111】

本発明の一実施形態において、洗濯洗剤組成物は、0.1 ~ 60質量%の、アニオン界面活性剤、両性界面活性剤、及びアミンオキシド界面活性剤から選択される少なくとも1

50

種の界面活性剤を含有し得る。

【0112】

本発明の一実施形態において、洗浄剤用の洗剤組成物は、0.1～60質量%の、アニオン界面活性剤、両性界面活性剤、及びアミノオキシド界面活性剤から選択される少なくとも1種の界面活性剤を含有し得る。

【0113】

好ましい実施形態において、洗浄剤用の洗剤組成物、及び特に自動食器洗い機用のものは、いかなるアニオン界面活性剤も含有しない。

【0114】

洗浄剤用の洗剤組成物、及び洗濯洗剤組成物は、少なくとも1種の漂白剤（漂白剤（bleach）とも称される）を含有し得る。漂白剤は、塩素漂白剤、及び過酸化漂白剤から選択され得、過酸化漂白剤は、無機過酸化漂白剤、及び有機過酸化漂白剤から選択され得る。アルカリ金属過炭酸塩、アルカリ金属過ホウ酸塩、及びアルカリ金属過硫酸塩から選択される無機過酸化漂白剤が好ましい。

10

【0115】

有機過酸化漂白剤の例は、有機過カルボン酸、特に有機過カルボン酸である。

【0116】

適切な塩素含有漂白剤は、例えば、1,3-ジクロロ-5,5-ジメチルヒダントイン、N-クロロスルファミド、クロラミンT、クロラミンB、次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カルシウム、次亜塩素酸マグネシウム、次亜塩素酸カリウム、ジクロロイソシアヌル酸カリウム、及びジクロロイソシアヌル酸ナトリウムである。

20

【0117】

洗浄剤用の洗剤組成物、及び洗濯洗剤組成物は、例えば塩素含有漂白剤を3～10質量%の範囲で含み得る。

【0118】

洗浄剤用の洗剤組成物、及び洗濯洗剤組成物は、1種以上の漂白触媒（bleach catalyst）を含み得る。漂白触媒は、例えばマンガン-、鉄-、コバルト-、ルテニウム-、若しくはモリブデン-サレン錯体、又はカルボニル錯体等の漂白促進（bleach-boosting）遷移金属塩、又は遷移金属錯体から選択され得る。三脚型配位子を有するマンガン、鉄、コバルト、ルテニウム、モリブデン、チタン、バナジウム及び銅錯体、並びにコバルト-、鉄-、銅-及びルテニウム-アミン錯体もまた、漂白触媒として使用され得る。

30

【0119】

洗浄剤用の洗剤組成物、及び洗濯洗剤組成物は、1種以上の漂白活性化剤、例えばN-メチルモルホリニウム-アセトニトリル塩（「MMA塩」）、トリメチルアンモニウムアセトニトリル塩、例えばN-ノナノイルスクシンイミド、1,5-ジアセチル-2,2-ジオキソヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジン（「DADHT」）等のN-アシルイミド、又はニトリルクワット（nitrile quat）（トリメチルアンモニウムアセトニトリル塩）を含み得る。

【0120】

適切な漂白活性化剤のさらなる例は、テトラアセチルエチレンジアミン（TAED）及びテトラアセチルヘキシレンジアミンである。

40

【0121】

洗浄剤用の洗剤組成物、及び洗濯洗剤組成物は、1種以上の腐食防止剤を含み得る。この場合、これは金属の腐食を抑制する化合物を含むと理解される。適切な腐食防止剤の例は、トリアゾール、特にベンゾトリアゾール、ビスベンゾトリアゾール、アミノトリアゾール、アルキルアミノトリアゾール、さらに、例えばヒドロキノン、ピロカテコール、ヒドロキシヒドロキノン、没食子酸、フロログルシノール又はピロガロール等のフェノール誘導体である。

【0122】

本発明の一実施形態において、洗浄剤用の洗剤組成物、及び洗濯洗剤組成物は、合計で

50

、腐食防止剤を 0.1 ~ 1.5 質量% の範囲で含む。

【0123】

洗浄剤用の洗剤組成物、及び洗濯洗剤組成物は、有機及び無機ビルダー (builder) から選択される 1 種以上のビルダーを含み得る。適切な無機ビルダーは、硫酸ナトリウムまたは炭酸ナトリウム又はケイ酸塩、特に二ケイ酸ナトリウム及びメタケイ酸ナトリウム、ゼオライト、層状ケイ酸塩、特に式 $-Na_2Si_2O_5$ 、 $-Na_2Si_2O_5$ 及び $-Na_2Si_2O_5$ のもの、さらに、脂肪酸スルホン酸塩、 β -ヒドロキシプロピオン酸、アルカリ金属マロン酸塩、脂肪酸スルホン酸塩、アルキル及びアルケニルジコハク酸塩、酒石酸ジアセテート、酒石酸モノアセテート、酸化でん粉、及びポリマービルダー、例えばポリカルボン酸塩、ポリアスパラギン酸である。

10

【0124】

有機ビルダーの例は、特にポリマー及びコポリマーである。本発明の一実施形態において、有機ビルダーは、ポリカルボン酸塩、例えば (メタ) アクリル酸ホモポリマー、又は (メタ) アクリル酸コポリマーのアルカリ金属塩から選択される。

【0125】

適切なモノマーは、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸及びシトラコン酸等のモノエチレン性不飽和ジカルボン酸である。適切なポリマーは、特にポリアクリル酸であり、好ましくは $2000 \sim 40000 \text{ g/mol}$ 、好ましくは $2000 \sim 10000 \text{ g/mol}$ 、特に $3000 \sim 8000 \text{ g/mol}$ の範囲の平均分子量 M_w を有する。同様に適切なものは、コポリマーポリカルボン酸塩、特に、アクリル酸のメタクリル酸との、及びアクリル酸又はメタクリル酸とマレイン酸及び/又はフマル酸とのコポリマーポリカルボン酸塩であり、同様な分子量範囲である。

20

【0126】

マレイン酸、無水マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、イタコン酸及びシトラコン酸等のモノエチレン性不飽和 $C_3 - C_{10}$ -モノ、又は $C_4 - C_{10}$ -ジカルボン酸、又はそれらの無水物からなる群からの少なくとも 1 種のモノマーと、以下に列挙される少なくとも 1 種の親水性又は疎水性モノマーとのコポリマーを使用することも可能である。

【0127】

適切な疎水性モノマーは、例えば、イソブテン、ジイソブテン、ブテン、ペンテン、ヘキセン及びスチレン、例えば 1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、1-ドコセン、1-テトラコセン及び 1-ヘキサコセン等の 10 個以上の炭素原子を有するオレフィン、又はそれらの混合物、 $C_{22} -$ オレフィン、 $C_{20} - C_{24}$ - オレフィン、及び分子当たり平均 12 ~ 100 個の炭素原子を有するポリイソブテンの混合物である。

30

【0128】

適切な親水性モノマーは、スルホネート又はホスホネート基を有するモノマー、及びヒドロキシル官能基、又はアルキレンオキシド基を有する非イオン性モノマーである。例として、アリルアルコール、イソプレノール、メトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシポリブチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシポリ (プロピレンオキシド - コ - エチレンオキシド) (メタ) アクリレート、エトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、エトキシポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、エトキシポリブチレングリコール (メタ) アクリレート、及びエトキシポリ (プロピレンオキシド - コ - エチレンオキシド) (メタ) アクリレート等が挙げられる。ここで、ポリアルキレングリコールは、分子当たり 3 ~ 50 個、特に 5 ~ 40 個、特に 10 ~ 30 個のアルキレンオキシド単位を含み得る。

40

【0129】

ここで、特に好ましいスルホン酸基含有モノマーは、1-アクリルアミド-1-プロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-プロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2

50

- メチルプロパンスルホン酸、2 - メタクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸、3 - メタクリルアミド - 2 - ヒドロキシプロパンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸、アリルオキシベンゼンスルホン酸、メタアリルオキシベンゼンスルホン酸、2 - ヒドロキシ - 3 - (2 - プロペニルオキシ)プロパンスルホン酸、2 - メチル - 2 - プロペン - 1 - スルホン酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、3 - スルホプロピルアクリレート、2 - スルホエチルメタクリレート、3 - スルホプロピルメタクリレート、スルホメタクリルアミド、スルホメチルメタクリルアミド、及びそのナトリウム、カリウム、又はアンモニウム塩等の前記酸の塩である。

【0130】

特に好ましいホスホネート基含有モノマーは、ビニルホスホン酸及びその塩である。

10

【0131】

ビルダーのさらなる例は、カルボキシメチルイヌリンである。

【0132】

さらに、両性ポリマーも、ビルダーとして使用され得る。

【0133】

本発明に従う洗浄剤用の洗剤組成物、及び洗濯洗剤組成物は、ビルダーを、例えば、10 ~ 70 質量%、好ましくは50 質量%以下の範囲で含み得る。本発明との関連で、MGDAは、ビルダーのうちには入らない。

【0134】

本発明の一実施形態において、本発明に従う洗浄剤用の洗剤組成物、及び洗濯洗剤組成物は、1種以上のコビルダー (cobuilder) を含み得る。

20

【0135】

洗浄剤用の洗剤組成物、及び洗濯洗剤組成物は、例えばシリコンオイル及びパラフィンオイルから選択される、1種以上の消泡剤を含み得る。

【0136】

本発明の一実施形態において、洗浄剤用の洗剤組成物、及び洗濯洗剤組成物は、合計で、消泡剤を0.05 ~ 0.5 質量%の範囲で含む。

【0137】

本発明に従う洗浄剤用の洗剤組成物、及び洗濯洗剤は、1種以上の酵素を含み得る。酵素の例は、リパーゼ、加水分解酵素、アミラーゼ、プロテアーゼ、セルラーゼ、エステラーゼ、ペクチナーゼ、ラクターゼ及びペルオキシダーゼである。

30

【0138】

本発明の一実施形態において、本発明に従う洗浄剤用の洗剤組成物、及び洗濯洗剤組成物は、酵素を、例えば5 質量%以下で含み得、0.1 ~ 3 質量%であることが好ましい。前記酵素は、例えば、少なくとも1種のC₁ - C₃ - カルボン酸、又はC₄ - C₁₀ - ジカルボン酸のナトリウム塩によって安定化され得る。ギ酸塩、酢酸塩、アジピン酸塩、及びコハク酸塩が好ましい。

本発明の一実施形態において、本発明に従う洗浄剤用の洗剤組成物、及び洗濯洗剤組成物は、少なくとも1種の亜鉛塩を含む。亜鉛塩は、水溶性及び水不溶性亜鉛塩から選択され得る。これに関連して、本発明との関連で、水不溶性は、25 で蒸留水中に、0.1 g / L以下の溶解度を有するそれらの亜鉛塩に対して使用される。したがって、より高い水中の溶解度を有する亜鉛塩は、本発明との関連で、水溶性亜鉛塩と称される。

40

【0139】

本発明の一実施形態において、亜鉛塩は、安息香酸亜鉛、グルコン酸亜鉛、乳酸亜鉛、ギ酸亜鉛、ZnCl₂、ZnSO₄、酢酸亜鉛、クエン酸亜鉛、Zn(NO₃)₂、Zn(CH₃SO₃)₂、及び没食子酸亜鉛、好ましくはZnCl₂、ZnSO₄、酢酸亜鉛、クエン酸亜鉛、Zn(NO₃)₂、Zn(CH₃SO₃)₂、及び没食子酸亜鉛から選択される。

【0140】

本発明の別の実施形態において、亜鉛塩は、ZnO、ZnO · aq、Zn(OH)₂及びZnCO₃から選択される。ZnO · aqであることが好ましい。

50

【0141】

本発明の一実施形態において、亜鉛塩は、10 nm ~ 100 μmの範囲の平均粒径（質量平均）を有する酸化亜鉛から選択される。

【0142】

亜鉛塩におけるカチオンは、例えばアンモニア配位子又は水配位子で錯体が形成された錯体化形態で存在し得、特に水和された形態で存在し得る。表記を簡略化するため、本発明との関連で、配位子が水配位子である場合、一般に、配位子は省略される。

【0143】

本発明に従う混合物のpHがどのように調整されるかによって、亜鉛塩は変化し得る。したがって、例えば、本発明に従う製剤を調製するために、酢酸亜鉛、又はZnCl₂を使用することが可能であるが、これは、水性環境下で8又は9のpHで、非錯体又は錯体化形態で存在し得る、ZnO、Zn(OH)₂又はZnO・aqに変換する。

10

【0144】

亜鉛塩は、室温で固体であり、好ましくは、例えばX線散乱によって測定される、例えば10 nm ~ 100 μm、好ましくは100 nm ~ 5 μmの平均直径（数平均）を有する粒子の形態で存在する、本発明に従う洗浄剤用の洗剤組成物に存在し得る。

【0145】

亜鉛塩は、室温で溶解されて液体であるか、又は固体形態で又はコロイド形態である、ホーム用の洗剤組成物中に存在し得る。

【0146】

本発明の一実施形態において、洗浄剤用の洗剤組成物、及び洗濯洗剤組成物は、いずれの場合にも問題となる組成物の固形分に基づいて、合計で、亜鉛塩を0.05 ~ 0.4質量%を含む。

20

【0147】

ここで、亜鉛塩の画分は、亜鉛又は亜鉛イオンとして与えられる。このことから、対イオン画分を計算することが可能である。

【0148】

本発明の一実施形態において、本発明に従う洗浄剤用の洗剤組成物、及び洗濯洗剤組成物は、亜鉛化合物は別として、重金属を含まない。本発明との関連で、これは本発明に従う洗浄剤用の洗剤組成物、及び洗濯洗剤組成物が、漂白触媒として作用しない、それらの重金属化合物、特に鉄及びビスマスの化合物を含まないことを意味するものとして理解され得る。本発明との関連で、重金属化合物に関連して「含まない（free from）」は、漂白触媒として作用しない重金属化合物の含量が、浸出法（leach method）によって測定され、固形分に基づいて、合計で、0 ~ 100 ppmの範囲であることを意味するものとして理解される。好ましくは、本発明に従う製剤は、亜鉛は別として、問題となる製剤の固形分に基づいて、0.05 ppm未満の重金属含量を有する。したがって、亜鉛の画分は含まれない。

30

【0149】

本発明との関連で、「重金属」は、亜鉛を除いて少なくとも6 g / cm³の比重を有する全ての金属であると見なされる。特に、前記重金属は、ビスマス、鉄、銅、鉛、スズ、ニッケル、カドミウム及びクロム等の金属である。

40

【0150】

好ましくは、本発明に従う洗浄剤用の洗剤組成物、及び洗濯洗剤組成物は、測定可能なビスマス化合物の画分を含まず、すなわち、例えば1 ppm未満の画分を含む。

【0151】

本発明の一実施形態において、本発明に従う洗剤組成物は、香料、染料、有機溶媒、緩衝剤、タブ用の崩壊剤、及び/又はメチルスルホン酸等の酸のような1種以上のさらなる材料を含む。

【0152】

自動食器洗い用の好ましい例の洗剤組成物は、表1に従って選択され得る。

50

【 0 1 5 3 】

【表 1】

表 1：自動食器洗い用の例の洗剤組成物

| g / 試料中の全量 | ADW.1 | ADW.2 | ADW.3 |
|---|----------|----------|----------|
| 本発明の混合物, ee: 30.6% | 30 | 22.5 | 15 |
| プロテアーゼ | 2.5 | 2.5 | 2.5 |
| アミラーゼ | 1 | 1 | 1 |
| $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{-O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9\text{H}$ | 5 | 5 | 5 |
| ポリアクリル酸 M_w 4000 g/mol 完全に中和され、ナトリウム塩として | 10 | 10 | 10 |
| 過炭酸ナトリウム | 10.5 | 10.5 | 10.5 |
| TAED | 4 | 4 | 4 |
| $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ | 2 | 2 | 2 |
| Na_2CO_3 | 19.5 | 19.5 | 19.5 |
| クエン酸三ナトリウム・二水和物 | 15 | 22.5 | 30 |
| HEDP | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| エトキシ化ポリエチレンイミン, 20 E O/NH基, M_n : 30,000 g/mol | 任意に: 0.1 | 任意に: 0.1 | 任意に: 0.1 |

10

【 0 1 5 4 】

本発明に従う洗濯洗剤組成物は、いかなる種類の洗濯物、いかなる種類の繊維を洗濯するためにも有用である。繊維は天然又は合成起源であり得、それらは天然繊維の、及び天然及び合成繊維の混合物でもあり得る。天然起源の繊維の例は、綿及び羊毛である。合成起源の繊維の例は、Spandex（登録商標）又は Lycra（登録商標）等のポリウレタン繊維、ポリエステル繊維、又はポリアミド繊維である。繊維は、単繊維、又はニットウェア、織物、不織布等の布地の一部であり得る。

20

【実施例】

【 0 1 5 5 】

本発明は、実施例によってさらに説明される。

【 0 1 5 6 】

[概論：]

前記 ee 値を、Chirex 3126 カラム ((D) - ペニシラミン、 $5\ \mu\text{m}$ 、 $250 \times 4.6\ \text{mm}$) を用いる HPLC によって測定した。移動相 (溶離液) は、 $0.5\ \text{mM}\ \text{CuSO}_4$ 水溶液であった。注入： $10\ \mu\text{l}$ 、流速： $1.3\ \text{ml}/\text{分}$ 。 $254\ \text{nm}$ での UV 光による検出。温度： 20°C 。実行時間は 25 分であった。前記 ee 値を、L - 及び D - MGD A ピークの合計の面積 % で割った、L - 及び D - MGD A ピークの面積 % の差として測定した。試料調製： $10\ \text{ml}$ メスフラスコに $50\ \text{mg}$ の試験材料を入れ、次いで溶離液でマークまで満たし、その後均質化した。

30

【 0 1 5 7 】

いずれの場合にも溶解度は、水和水 (hydrate water) を含まない MGD A に対するものである。

40

【 0 1 5 8 】

I . 本発明の混合物の合成

ee 値を除いて、実施例との関連で、パーセントは、明示的に別段の指示をした場合を除き、質量パーセントのことである。

【 0 1 5 9 】

I . 1 部分的に中和した L - アラニンビス - アセトニトリルの溶液の合成、工程 (a . 1) 及び (b . 1)

工程 (a . 1) : $5\ \text{リットル}$ 攪拌フラスコに、 $2,100\ \text{g}$ の脱イオン水を入れ、 40 に加熱した。 $1,200\ \text{g}$ の L - アラニン ($13.47\ \text{mol}$ 、 $98\% ee$) を加えた。

50

結果として得られたスラリーに、700 gの50質量%水酸化ナトリウム水溶液(8.75モル)を30分間にわたって添加した。前記添加中に前記温度は60 に上昇した。水酸化ナトリウムの添加を完了した後、前記スラリーを60 で30分間攪拌した。透明な溶液が得られた。

【0160】

工程(b.1)：5リットル攪拌フラスコに、500 mlの水を入れ、40 に加熱した。次いで、2,373 gの工程(a.1)に従うL-アラニン溶液(8.00モル)、1627 gの30質量%ホルムアルデヒド水溶液(16.27モル)、及び220 gのシアン化水素(8.15モル)を40 で60分間以内に添加した。添加が完了したら、反応混合物を40 でさらに60分間攪拌した。部分的に中和されたL-アラニンビス-アセトニトリルを含んだ溶液が得られた。

10

【0161】

I.2 MGDA - $K_{2.35}Na_{0.65}$ の水溶液の合成、工程(c1.1)及び(c2.1)

工程(c1.1)：1.5リットル攪拌フラスコに、200 mlの水、及び50 gの50% KOH水溶液を入れ、40 に加熱した。次いで、956.6 gの上記の部分的に中和されたL-アラニンビス-アセトニトリル溶液、及び451.7 gの50% KOH水溶液を、同時に滴加した。発熱反応が観察された。前記反応混合物を、70~75 の温度で2時間攪拌した。褐色の溶液が得られた。

【0162】

工程(c2.1)：(c1.1)に従って得られた反応混合物を、平均95 で7時間攪拌した。前記反応混合物の色が黄色に変わった。前記反応中に形成されたNH₃をストリップングによって連続的に除去した。前記反応混合物の体積を、水の累加(repeated addition)によって一定に保った。

20

【0163】

得られたMGDA - $K_{2.35}Na_{0.65}$ を、水の蒸発によって単離した。収率は、分光学的に、水溶液中のFeCl₃の形態のFe(III)の滴定によって測定され、86%であった。L-鏡像異性体の鏡像体過剰率は86.2%であった。

【0164】

結果として得られた水溶液は、40質量%の総固形分を有していた。それは大気温度に冷却することが可能であった。

30

【0165】

I.3 MGDA - $K_{2.35}Na_{0.65}$ の水溶液の合成、工程(c1.2)及び(c2.2)

工程(a.1)及び(b.1)を上記の通り行なった。

【0166】

工程(c1.2)：1.5リットル攪拌フラスコに、100 mlの水、及び107 gの50% KOH水溶液を入れ、40 に加熱した。次いで、2,041 gの上記の部分的に中和されたL-アラニンビス-アセトニトリル溶液、及び963.4 gの50% KOH水溶液を、同時に滴加した。発熱反応が観察された。前記反応混合物を、40 の温度でさらに90分間攪拌した。黄色っぽい溶液が得られた。

40

【0167】

工程(c2.2)：(c1.2)に従って得られた反応混合物を、平均95 で9時間30分間攪拌した。前記反応混合物の色が黄色に変わった。前記反応中に形成されたNH₃をストリップングによって連続的に除去した。前記反応混合物の体積を、水の累加によって一定に保った。

【0168】

得られたMGDA - $K_{2.35}Na_{0.65}$ を、水の蒸発によって単離した。収率は、分光学的に、Fe(III)の滴定によって測定され、90%であった。L-鏡像異性体の鏡像体過剰率は77.4%であった。

50

【0169】

結果として得られた水溶液は、40質量%の総固形分を有していた。それは大気温度に冷却することが可能であった。

【0170】

I. 4 MGD A - $K_{2.35}Na_{0.65}$ の水溶液の合成、工程(c1.3)及び(c2.3)

工程(a.1)を上記の通り行なった。

【0171】

約40%の本発明の溶液の連続合成を、8.5Lの総体積の6基の攪拌槽反応器のカスケードで実施した。前記反応混合物は、全ての6基の攪拌槽反応器(STR.1~STR.6)を連続して通過した。通過される最後の攪拌槽反応器、STR.6を、管型反応器、TR.7に接続した。最初の3基の攪拌槽反応器、STR.1~STR.3においては、部分的に中和されたL-アラニンビス-アセトニトリルを合成し、STR.1~STR.3は、40℃で操作した。STR.1~STR.3における平均滞留時間は、合計で45~90分間であった。3基の攪拌槽反応器、STR.4~STR.6においては、鹼化を実施した。STR.4~STR.6は、60℃で操作した。STR.4~STR.6における平均滞留時間は、合計で170~400分間であった。その後、鹼化を150℃の温度で操作した管型反応器TR.7中で完了させた。TR.7における圧力は、2200kPa(22bar)であり、前記滞留時間は、31分間であった。最終のアンモニアストリッピングを、標準圧下のカラム中で蒸気を用いて行った。ホルムアルデヒド(30%水溶液)、I.1、工程(a.1)に従って得られたL-アラニン(I)の水溶液、及びそのナトリウム塩、並びに所要のHCNの80モル%を、STR.1に添加し、所要のHCN残りの20%をSTR.2に添加し、所要の水酸化カリウム溶液をSTR.4に添加した。

【0172】

前記供給材料のモル比は、以下の通りである：

L-アラニン及びそのアルカリ金属塩の合計：1.00、

ホルムアルデヒド = 1.95~2.05、

HCN = 1.95~2.10、及び

アルカリ金属水酸化物 = 3.15(工程(a.1)に添加された水酸化ナトリウムを含む、水酸化ナトリウムの総量)。

【0173】

Na/K : 0.65 / 2.35

得られたMGDA - $K_{2.35}Na_{0.65}$ を、水の蒸発によって単離した。収率は、分光学的に、Fe(III)の滴定によって測定され、90%であった。L-鏡像異性体の鏡像体過剰率は53%であった。

【0174】

II. 溶解度実験

II.1 II.2に従って得られたMGDA - $K_{2.35}Na_{0.65}$ の溶液を用いる溶解度実験

II.2に従って得られたMGDA - $K_{2.35}Na_{0.65}$ の水溶液を、固形分が64.5質量%になるまで、70℃で、水の部分的な蒸発によって濃縮した。それは大気温度に冷却することが可能であった。前記溶液は、20℃で90日後でさえ、MGDA - $K_{2.35}Na_{0.65}$ の結晶化、又は沈殿のいかなる兆候も示さなかった。

【0175】

II.2 II.3に従って得られたMGDA - $K_{2.35}Na_{0.65}$ の溶液を用いる溶解度実験

II.3に従って得られたMGDA - $K_{2.35}Na_{0.65}$ の水溶液を、固形分が61.1質量%になるまで、70℃で、水の部分的な蒸発によって濃縮した。それは大気温度に冷却することが可能であった。前記溶液は、20℃で90日後でさえ、MGDA - $K_{2.35}Na_{0.65}$

65の結晶化、又は沈殿のいかなる兆候も示さなかった。

【 0 1 7 6 】

I I . 3 I . 4 に従って得られた $M G D A - K_{2.35} N a_{0.65}$ の溶液を用いる溶解度実験

I . 4 に従って得られた $M G D A - K_{2.35} N a_{0.65}$ の水溶液を、固形分が 6 5 質量% になるまで、7 0 で、水の部分的な蒸発によって濃縮した。それは大気温度に冷却することが可能であった。前記溶液は、2 0 で 9 0 日後でさえ、 $M G D A - K_{2.35} N a_{0.65}$ の結晶化、又は沈殿のいかなる兆候も示さなかった。

フロントページの続き

- (72)発明者 レイノーソ ガルシア, マルタ
ドイツ、69221 ドッセンハイム、アム レープガルテン 29
- (72)発明者 フランツケ, コンスタンツェ
ドイツ、67063 ルートヴィッヒスハーフェン、ホーエンツォレルンシュトラッセ 72
- (72)発明者 シュタム, アルミン
ドイツ、55268 ニーダー - オルム、アンドレアス - ホルツァマー - リング 2

審査官 武貞 亜弓

- (56)参考文献 特表2014 - 516352 (JP, A)
特開平11 - 158130 (JP, A)
特開平10 - 025493 (JP, A)
特開平10 - 025494 (JP, A)
特開2008 - 133477 (JP, A)
特開平06 - 330099 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 229/16
C07C 227/18
C07C 227/26
C11D 7/32
CAplus/REGISTRY (STN)