

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2018-505954

(P2018-505954A)

(43) 公表日 平成30年3月1日(2018.3.1)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C O 8 G 65/26 (2006.01)</b>	C O 8 G 65/26	4 C O 8 3
<b>A 6 1 K 8/84 (2006.01)</b>	A 6 1 K 8/84	4 J O O 5
<b>C O 4 B 24/12 (2006.01)</b>	C O 4 B 24/12	
<b>C O 4 B 24/32 (2006.01)</b>	C O 4 B 24/32	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2017-557256 (P2017-557256)	(71) 出願人	508020155
(86) (22) 出願日	平成28年1月21日 (2016.1.21)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロッパ
(85) 翻訳文提出日	平成29年9月21日 (2017.9.21)		ア
(86) 国際出願番号	PCT/EP2016/051176		B A S F S E
(87) 国際公開番号	W02016/120141		ドイツ連邦共和国 67056 ルートヴ
(87) 国際公開日	平成28年8月4日 (2016.8.4)		イヒスハーフェン・アム・ライン カール
(31) 優先権主張番号	15152554.0		ーボッシュェシュトラッセ 38
(32) 優先日	平成27年1月26日 (2015.1.26)		C a r l - B o s c h - S t r a s s e
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		38, 67056 L u d w i g s h a
			f e n a m R h e i n, G e r m a
			n y
		(74) 代理人	100100354
			弁理士 江藤 聡明
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低融点のポリエーテルアミン

## (57) 【要約】

本発明は、低融点を有する置換ポリエーテルアミンに関し、前記ポリエーテルアミンは、少なくとも2種のN-(ヒドロキシアルキル)アミンを縮合してポリエーテルアミンを得ること、及び、次に少なくとも1種の残りのヒドロキシ基及び/又は、存在する場合、前記ポリエーテルアミンの少なくとも1種の第2級アミノ基とエチレンオキシド及び少なくとも1種のさらなるアルキレンオキシドと反応させて置換ポリエーテルアミンを得ることにより得ることができる。また、本発明は、化粧品製剤の分野に、原油エマルジョンブレイカーとして、インクジェットの顔料分散液に、電気塗装に、又はセメント組成物に、このような置換ポリエーテルアミンの使用並びに方法に関し、前記置換ポリエーテルアミンが前記分野に使用される。

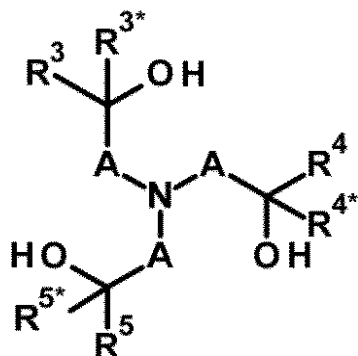
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

置換ポリエーテルアミンであって、

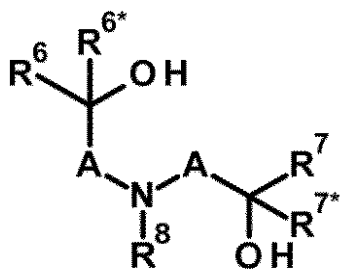
(a) 少なくとも 2 種の N - (ヒドロキシアルキル) アミンを縮合する工程であって、前記 N - (ヒドロキシアルキル) アミンが、独立して、それぞれ、式 I a 及び I b による N - (ヒドロキシアルキル) アミンからなる群から選択され、

## 【化 1】



(式 I a)

10



(式 I b)

20

(式中、

A は、独立して、直鎖又は分岐状の、C<sub>1</sub> - アルキレン、C<sub>2</sub> - アルキレン、C<sub>3</sub> - アルキレン、C<sub>4</sub> - アルキレン、C<sub>5</sub> - アルキレン及び C<sub>6</sub> - アルキレンからなる群から選択され、

30

R<sup>3</sup>、R<sup>3\*</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>4\*</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>5\*</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>6\*</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>7\*</sup> 及び R<sup>8</sup> は、独立して、H；直鎖又は分岐状の、置換又は非置換アルキル；置換又は非置換シクロアルキル；及び置換又は非置換アリールからなる群から選択される)

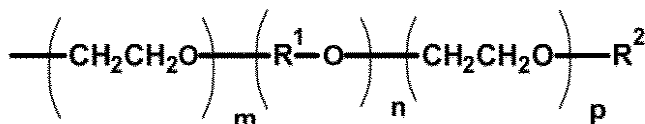
ポリエーテルアミンを得る、工程と、

(b) 少なくとも 1 種の残りのヒドロキシ基及び / 又は、存在する場合、(a) で得た前記ポリエーテルアミンの少なくとも 1 種の第 2 級アミノ基を、エチレンオキシド、並びにプロピレンオキシド、ブチレンオキシド及びペンテンオキシドからなる群から選択された少なくとも 1 種のさらなるアルキレンオキシドと反応させ、

少なくとも 1 つのアルキレンオキシユニット E で置換される置換ポリエーテルアミンを得る工程であって、E が式 I I のアルキレンオキシユニットである、

40

## 【化 2】



(式 I I)

(式中、

R<sup>1</sup> は、独立して、1, 2 - プロピレン、1, 2 - ブチレン及び 1, 2 - ペンテンから

50

なる群から選択され、

$R^2$  は、独立して、 $H$ 、 $C_1 \sim C_{22}$  アルキルのいずれ、及び  $C_7 \sim C_{22}$  アラルキルのいずれからなる群から選択され、

$m$  は、独立して、5 ～ 18 の範囲の数値から選択された整数であり、

$n$  は、独立して、1 ～ 5 の範囲の数値から選択された整数であり、

$p$  は、独立して、2 ～ 14 の範囲の数値から選択された整数である)

工程と

により得ることができる、置換ポリエーテルアミン。

#### 【請求項 2】

前記置換ポリエーテルアミンが、四級化、プロトン化、硫酸化、含硫基移動及び / 又はリン酸化によりさらに修飾される、請求項 1 に記載の置換ポリエーテルアミン。

10

#### 【請求項 3】

$A$  が  $C_1$  - アルキレンである、請求項 1 又は 2 に記載の置換ポリエーテルアミン。

#### 【請求項 4】

式 I b によるヒドロキシアルキル) アミンでなく、式 I a による  $N$  - (ヒドロキシアルキル) アミンを縮合する、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の置換ポリエーテルアミン。

#### 【請求項 5】

$R^3$ 、 $R^{3*}$ 、 $R^4$ 、 $R^{4*}$ 、 $R^5$ 、 $R^{5*}$ 、 $R^6$ 、 $R^{6*}$ 、 $R^7$  及び  $R^{7*}$  のいずれか 1 つ又は全部が、互いに独立して、 $H$ 、メチル又はエチルである、請求項 1 から 4 のい

20

#### 【請求項 6】

$R^8$  が、 $H$ 、メチル、エチル及びブチルからなる群から選択される、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の置換ポリエーテルアミン。

#### 【請求項 7】

$R^1$  が 1, 2 - プロピレンである、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の置換ポリエーテルアミン。

#### 【請求項 8】

$R^2$  が  $H$  又は  $C_1 \sim C_4$  アルキルである、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の置換ポリエーテルアミン。

30

#### 【請求項 9】

$m$  が 10 ～ 12 であり、 $n$  が 2 ～ 3 であり、及び / 又は  $p$  が 8 ～ 9 である、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の置換ポリエーテルアミン。

#### 【請求項 10】

前記置換ポリエーテルアミンが、四級化、又はさらなる硫酸化を有する四級化によりさらに修飾される、請求項 2 から 9 のいずれか一項に記載の置換ポリエーテルアミン。

#### 【請求項 11】

$R^{3*}$ 、 $R^{4*}$ 、 $R^{5*}$ 、 $R^{6*}$ 、及び  $R^{7*}$  が  $H$  であり、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  及び  $R^7$  が  $H$  又はメチルである、請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の置換ポリエーテルアミン。

40

#### 【請求項 12】

化粧品製剤に、原油エマルジョンブレイカーとして、インクジェットインクの顔料分散液に、電気メッキに、又はセメント組成物に、請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の置換ポリエーテルアミンの使用。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【技術分野】

#### 【0001】

本発明は、低融点を有する置換ポリエーテルアミンに関し、前記ポリエーテルアミンは、少なくとも 2 種の  $N$  - (ヒドロキシアルキル) アミンを縮合してポリエーテルアミンを得ること、及び、次に少なくとも 1 種の残りのヒドロキシ基及び / 又は、存在する場合、

50

前記ポリエーテルアミンの少なくとも１種の第２級アミノ基とエチレンオキシド及び少なくとも１種のさらなるアルキレンオキシドと反応させて置換ポリエーテルアミンを得ることにより得ることができる。また、本発明は、化粧品製剤の分野に、原油エマルジョンブレイカーとして、インクジェットの顔料分散液に、電気塗装に、又はセメント組成物に、前記置換ポリエーテルアミンの使用並びに方法に関し、前記置換ポリエーテルアミンが前記分野に使用される。

【背景技術】

【０００２】

ＷＯ ２００９／０６００６０には、アルコキシル化ポリアルカノールアミンが記載されている。前記ポリアルカノールアミンは、アルカノールアミンの縮合により得ることができる」と記載されている。ＷＯ ２００９／０６００６０において、ポリアルカノールアミンは、エチレンオキシド（ＥＯ）、プロピレンオキシド（ＰＯ）、ブチレンオキシド（ＢｕＯ）、ペンテンオキシド（ＰｅＯ）、ヘキサンオキシド（ＨｅＯ）又はスチレンオキシドでアルコキシル化される。ポリアルカノールアミンは、１～１００モルの少なくとも１種のアルキレンオキシドと反応され、次に１モルの残りのヒドロキシ基及び、存在する場合、得たポリエーテルの第２級アミノ基と反応されると記載されている。ＷＯ ２００９／０６００６０に記載されているように、又はＵＳ ２０１４００１４００４に記載されているように、アルカノールアミンからポリアルカノールアミンを得る。

10

【０００３】

ＷＯ ２０１１／０３２６４０には、アルカノールアミンの塩基触媒縮合により得られ、１つヒドロキシ基当たり１～２００個の $C_2 \sim C_4$ アルキレンオキシドでアルコキシル化されるポリアルカノールアミンが記載されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００４】

【特許文献１】ＷＯ ２００９／０６００６０

【特許文献２】ＵＳ ２０１４００１４００４

【特許文献３】ＷＯ ２０１１／０３２６４０

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【０００５】

ポリエーテルアミンのエトキシレート、例えばエトキシル化ポリ－トリエタノールアミン（ポリＴＥＡ）は、洗濯組成物において、例えば鉱物性の汚れ（例えば、粘土）に対して分散効果を示す。このような製品の欠点としては、それが室温で固体（ワックス質）であり、かつ、さらなるプロセスで溶解又は希釈されなければならないことである。また、このような製品を水で希釈することは、活性物質の含有量を低下したという欠点だけでなく、水を洗濯組成物中に入れたという欠点も伴う。このような水分は、例えば洗濯組成物の単回用量（single unit dosage）（ＳＵＤ）製剤において、特に望まれていない。

【０００６】

この及び他の技術問題は、ここに記載されている及び特許請求の範囲に限定されている本発明により克服された。

40

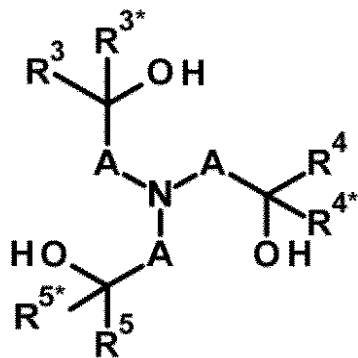
【課題を解決するための手段】

【０００７】

本発明は、

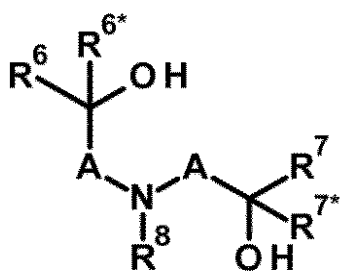
（ａ）少なくとも２種のＮ－（ヒドロキシアルキル）アミンを縮合する工程であって、前記Ｎ－（ヒドロキシアルキル）アミンが、独立して、それぞれ、式Ｉ a 及びＩ b によるＮ－（ヒドロキシアルキル）アミンからなる群から選択され、

## 【化 1】



(式 I a)

10



(式 I b)

20

(式中、

A は、独立して、直鎖又は分岐状の、C<sub>1</sub> - アルキレン、C<sub>2</sub> - アルキレン、C<sub>3</sub> - アルキレン、C<sub>4</sub> - アルキレン、C<sub>5</sub> - アルキレン及び C<sub>6</sub> - アルキレンからなる群から選択され、

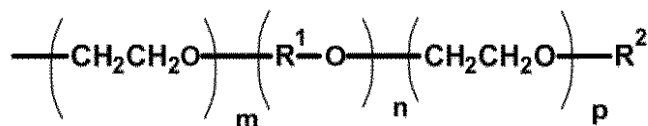
R<sup>3</sup>、R<sup>3\*</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>4\*</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>5\*</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>6\*</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>7\*</sup> 及び R<sup>8</sup> は、独立して、H；直鎖又は分岐状の、置換又は非置換アルキル；置換又は非置換シクロアルキル；及び置換又は非置換アリールからなる群から選択される)

ポリエーテルアミンを得る、工程と、

(b) 少なくとも 1 種の残りのヒドロキシ基及び / 又は、存在する場合、(a) で得た前記ポリエーテルアミンの少なくとも 1 種の第 2 級アミノ基を、エチレンオキシド、並びにプロピレンオキシド、ブチレンオキシド及びペンテンオキシドからなる群から選択された少なくとも 1 種のさらなるアルキレンオキシドと反応させ、

少なくとも 1 つのアルキレンオキシユニット E で置換される置換ポリエーテルアミンを得る工程であって、E が式 I I のアルキレンオキシユニットである、

## 【化 2】



(式 I I)

40

(式中、

R<sup>1</sup> は、独立して、1, 2 - プロピレン、1, 2 - ブチレン及び 1, 2 - ペンテンからなる群から選択され、

R<sup>2</sup> は、独立して、H、C<sub>1</sub> ~ C<sub>22</sub> アルキルのいずれ、及び C<sub>7</sub> ~ C<sub>22</sub> アラルキルのいずれからなる群から選択され、

m は、独立して、5 ~ 18 の範囲の数値から選択された整数であり、

n は、独立して、1 ~ 5 の範囲の数値から選択された整数であり、

p は、独立して、2 ~ 14 の範囲の数値から選択された整数である)

50

## 工程

により得ることができる置換ポリエーテルアミンに関する。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0008】

驚くべきことに、本発明で見出されたように、ポリエーテルアミンのアルキレンオキシユニット中のプロピレンオキシド (P O)、ブチレンオキシド (B u O) 又はペンテンオキシド (P e O) の内側ブロック (inner block) は、ポリエーテルアミンの融点を低下させることができる。本発明の一実施態様において、ポリエーテルアミンのアルキレンオキシユニット中のプロピレンオキシド (P O)、ブチレンオキシド (B u O) 又はペンテンオキシド (P e O) のこのような内側ブロックは、ポリエーテルアミンの融点を室温未満 (例えば 20 ) に低下させることができる。すなわち、本発明のポリエーテルアミンは、30 未満、好ましくは 25 未満、より好ましくは 22 未満、より好ましくは 20 未満、より好ましくは 18 未満、より好ましくは 16 未満、最も好ましくは 15 未満の融点 (1 パールの環境気圧で) を有することが可能である。さらに、驚くべきことに、このような P O -、B u O - 又は P e O - 含有のポリエーテルアミンは、洗濯組成物における所望の分散効果を示すことが見出された。

10

## 【0009】

本発明の一実施態様において、ポリエーテルアミンは、主に式 I a による N - (ヒドロキシアルキル) アミン、及び式 I b によるヒドロキシアルキル) アミンを含まないか、又はごく僅かな式 I b によるヒドロキシアルキル) アミンを縮合させることにより製造される。式 I a による N - (ヒドロキシアルキル) アミンの式 I b によるヒドロキシアルキル) アミンに対する比は、100 : 1 ~ 0 : 100、好ましくは 85 : 15、最も好ましくは 100 : 0 で変化する。本発明の一実施態様において、ポリエーテルアミンは、式 I b によるヒドロキシアルキル) アミンを含まないで、式 I a による N - (ヒドロキシアルキル) アミンを縮合させることにより製造される。

20

## 【0010】

本発明に従って縮合される式 I a 又は I b による N - (ヒドロキシアルキル) アミンにおいて、A は、独立して、C<sub>1</sub> - アルキレン、C<sub>2</sub> - アルキレン、C<sub>3</sub> - アルキレン、C<sub>4</sub> - アルキレン、C<sub>5</sub> - アルキレン及び C<sub>6</sub> - アルキレンからなる群から選択することができる。前記直鎖又は分岐状のアルキレンは、置換する又は置換しないことができ、好ましくは、それらは置換されない。本発明の一実施態様において、A は、主に (好ましくは少なくとも 98 % 又は 98 % を超え) C<sub>1</sub> - アルキレン若しくは C<sub>2</sub> - アルキレン又は C<sub>1</sub> - アルキレン若しくは C<sub>2</sub> - アルキレンのみ、好ましくは C<sub>1</sub> - アルキレンである。さらに、一実施態様において、R<sup>3\*</sup>、R<sup>4\*</sup>、R<sup>5\*</sup>、R<sup>6\*</sup>、及び R<sup>7\*</sup> は H であり、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> 及び R<sup>7</sup> は H 又はメチルである。したがって、本発明の一実施態様において、本発明に従って縮合される N - (ヒドロキシアルキル) アミンは、主に (好ましくは少なくとも 85 % 又は 85 % を超え、より好ましくは少なくとも 98 % 又は 98 % を超え) トリエタノールアミン、又はトリエタノールアミン及びノ又はトリイソプロパノールアミンのみ、好ましくはトリエタノールアミンである。

30

## 【0011】

一般的には、ここで限定しな限り、「置換」という用語は、置換されることが可能である特定の基の H - 原子を指す。すなわち、例えば、「置換アルキル」を言及した場合、したがって、アルキル自体の全体ではなく、前記アルキルの H - 原子が置換されることが可能である。以下に記載されるように、必要な変更を加えて、置換されることが可能である他の基にも同様に適用する。

40

## 【0012】

本発明に従って縮合される式 I a 又は I b による N - (ヒドロキシアルキル) アミンにおいて、R<sup>3</sup>、R<sup>3\*</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>4\*</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>5\*</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>6\*</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>7\*</sup> 及び R<sup>8</sup> は、独立して、H；直鎖又は分岐状の、置換又は非置換アルキル；置換又は非置換シクロアルキル；及び置換又は非置換アリールから選択することができる。この明細書にお

50

いて、前記置換アルキルは、例えばヒドロキシル、ハロゲン、シアノ又は $C_1 \sim C_4$  アルコキシで置換されてもよく、前記置換シクロアルキル及びアリアルは、例えばヒドロキシル、ハロゲン、シアノ、 $C_1 \sim C_4$  アルキル又は $C_1 \sim C_4$  アルコキシで置換されてもよい。本発明の一実施態様において、 $R^3$ 、 $R^{3*}$ 、 $R^4$ 、 $R^{4*}$ 、 $R^5$ 、 $R^{5*}$ 、 $R^6$ 、 $R^{6*}$ 、 $R^7$  及び  $R^{7*}$  のいずれか 1 つ又は全部は、互いに独立して、H、メチル又はエチル、好ましくは H 又はメチルである。さらなる実施態様において、 $R^8$  は、H、メチル、エチル及びブチルからなる群から選択される。

#### 【0013】

ここに記載され、かつ、本発明（工程（a））に従って行われる縮合は、当業者に知られているように、及び、例えば EP 0441198、US 5,939,463 又は WO 2014/012812 に記載されているように、実施することができる。ここに記載され、かつ、本発明（工程（b））に従って行われるアルコキシ化は、当業者に知られているように、及び、例えば WO 2009/060060 に記載されているように、実施することができる。

10

#### 【0014】

本発明によれば、縮合工程（a）の後、工程（b）において、少なくとも 1 種の残りのヒドロキシ基及び / 又は、存在する場合、前記縮合の後に工程（a）で得たポリエーテルアミンの少なくとも 1 種の第 2 級アミノ基は、エチレンオキシド（EO）、並びに PO、BuO 及び PeO からなる群から選択された少なくとも 1 種のさらなるアルキレンオキシドと反応される。当業者が容易に分かっているように、工程（a）に従って N - （ヒドロキシアルキル）アミンを縮合した後、非常に高い温度が長い反応時間にわたって適用されない限り、常に少なくとも 1 種のヒドロキシ基が残っている。しかしながら、上記のように非常に高い温度が長い反応時間にわたって適用される場合、もはや処理することができない固体物質を得る。さらに、当業者が容易に理解することができるように、本発明により式 Ib による化合物が縮合され、かつ少なくとも 1 つの  $R^8$  が H であるように選択される場合、前記少なくとも 1 種の第 2 級アミノ基は存在することが可能である。本発明の一実施態様において、縮合工程（a）の後に得たポリエーテルアミンと反応されるべきである、PO、BuO 及び PeO からなる群から選択された前記アルキレンオキシドは、1,2 - アルキレンオキシドであり、換言すれば、1,2 - PO、1,2 - BuO 及び 1,2 - PeO からなる群から選択される。本発明のさらなる実施態様において、前記ポリエーテルアミンと反応されるべきである前記アルキレンオキシドは 1,2 - PO である。

20

30

#### 【0015】

したがって、本発明の一実施態様において、式 II によるアルキレンオキシユニットの  $R^1$  は、1,2 - プロピレンである。本発明のさらなる実施態様において、式 II によるアルキレンオキシユニットの  $R^2$  において、H 又は  $C_1 \sim C_4$  アルキル、好ましくは H が選択されてもよい。

#### 【0016】

本発明の一実施態様において、アルキレンオキシユニット E に関し、m は、7 ~ 14、好ましくは 8 ~ 12、より好ましくは 10 ~ 12 であってもよい。本発明のさらなる実施態様において、n は、1 ~ 5、好ましくは 1 ~ 3、より好ましくは 2 ~ 3 であってもよい。本発明のさらなる実施態様において、p は、5 ~ 12、好ましくは 6 ~ 11、より好ましくは 8 ~ 9 であってもよい。本発明の一実施態様において、アルキレンオキシユニット E の  $m + n + p$  の全長は、15 ~ 30、好ましくは 18 ~ 24 であってもよい。

40

#### 【0017】

この明細書において、ここに記載されるように得ることができる置換ポリエーテルアミンは、当業者が公知であり、かつここに記載されている方法による四級化、プロトン化、硫酸化、含硫基移動（transsulfation）及び / 又はリン酸化により、さらに修飾されてもよい。本発明の一実施態様において、置換ポリエーテルアミンは、四級化又はさらなる含硫基移動を含む四級化により修飾される。四級化は、例えば、アルキル基を用いて行われてもよい。この明細書において、四級化度は、例えば 100 % 以下、好ましくは 10 % ~ 9

50

5 %であってもよい。

【0018】

本発明の置換ポリエーテルアミンを、ここに記載される特定の使用に、例えばそれらを使用する化粧品組成物に調整するために、かつ、製剤のよりよい相容性及び／又は相安定性を達成するために、四級化が有利である。

【0019】

本発明の置換ポリエーテルアミンの四級化は、例えば、 $C_1 \sim C_{22}$  アルキル、 $C_1 \sim C_4$  アルキル基及び／又は $C_7 \sim C_{22}$  アラルキル、アリール又はアルキルアリール基を導入することにより達成されてもよく、例えばWO 2009 / 060059に記載されているように、通常の方法で対応するアルキル - 、アラルキル - ハロゲン化物及び硫酸ジアルキルと反応させることにより行われてもよい。

10

【0020】

四級化は、例えば、本発明の置換ポリエーテルアミンを、 $C_1 \sim C_4$  - ハロゲン化アルキルなどのアルキル化剤と、例えば臭化メチル、塩化メチル、塩化エチル、ヨウ化メチル、臭化n - ブチル、臭化イソプロピルと、又は塩基の存在下で、ハロゲン化アラルキルと、例えば塩化ベンジル、臭化ベンジル若しくはジ -  $C_1 \sim C_{22}$  - アルキル硫酸と、特に硫酸ジメチル若しくは硫酸ジエチルと反応させることにより実現することができる。好適な塩基は、例えば、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムである。

【0021】

アルキル化剤の量は、ポリマー中のアミノ基の四級化の量、換言すれば、四級化された部分の量を決定する。

20

【0022】

四級化された部分の量は、四級化されないアミン及び四級化されたアミンにおけるアミン価の差から計算することができる。

【0023】

アミン価は、D I N 16945に記載の方法により決定されてもよい。

【0024】

反応は、任意の溶媒を使用せず、行うことが可能である。しかしながら、溶媒又は希釈液、例えば水、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、N - メチルピロリドンなどを使用してもよい。反応温度は、10 ~ 150、好ましくは50 ~ 100の範囲にあってもよい。

30

【0025】

一実施態様において、式II中の $R^2$ がHである場合、本発明の四級化された又は四級化されない置換ポリエーテルアミンは、(さらに)硫酸化又は含硫基移動することができる。例えば、本発明の四級化された置換ポリエーテルアミンは、硫酸化又は含硫基移動されてもよい。四級化された置換ポリエーテルアミンは、例えばWO 2005 / 092952に記載されているような当技術分野で公知の方法に従って硫酸化又は含硫基移動することができる。硫酸化又は含硫基移動は、例えば硫酸ジメチルを用いて達成することができる。

【0026】

40

本発明によるポリマーの硫酸化は、硫酸又は硫酸誘導体との反応により行われてもよい。好適な硫酸化剤には、例えば硫酸(好ましくは75% ~ 100%の強度、より好ましくは85% ~ 98%の強度)、発煙硫酸、 $SO_3$ 、クロロスルホン酸、塩化スルフリル、アミド硫酸などを含む。塩化スルフリルを硫酸化剤として使用する場合、硫酸化の後に残りの塩素は、加水分解により置換されている。硫酸化剤は、等モル量で又は過剰で、例えばポリマー中に存在するOH基の1つ当たり1 ~ 1.5モルの量で使用されてもよい。しかしながら、硫酸化剤は準等モル量(sub-equimolar amount)で使用されてもよい。硫酸化は、溶媒の存在下で行うことができる。好適な溶媒には、例えばトルエンを含む。当技術分野で知られている通例の方法において、硫酸化の後、反応混合物は中和され、仕上げられてもよい。

50



## 【 0 0 2 7 】

上述したように、本発明に従って得ることができる置換ポリエーテルアミンを四級化及び含硫基移動することも可能である。硫酸化プロセスは、含硫基移動プロセスとして記載されており、ここで、アルコキシ化ポリアミン又はアルコキシ化ポリアルキレンイミンが、最初にジ - C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> - アルキル硫酸と反応されて四級化されたポリアミン及び対イオンとしての硫酸化種 (sulfating species) を生成し、その後が続いてヒドロキシル基を硫酸化種と反応させて四級化及び硫酸化されることを実現する。含硫基移動プロセスの例は、特に、WO 2 0 0 4 / 0 2 4 8 5 8 又は WO 2 0 0 2 / 0 1 2 1 8 0 に記載されている。

## 【 0 0 2 8 】

四級化及び硫酸化の組み合わせは、例えば、最初に塩基の存在下で置換ポリエーテルアミンをジ - C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> - アルキル硫酸と反応させ、その後四級化から得られた反応混合物を、例えばメタンスルホン酸などのカルボン酸、又はリン酸、硫酸若しくは塩酸などの鉱酸で酸性化することにより達成することができる。このプロセスは、6未満、好ましくは3未満のpHで、0 ~ 200、好ましくは50 ~ 150の温度で実行されてもよい。当技術分野で公知であるように、含硫基移動の後、反応混合物を中和してもよい。

## 【 0 0 2 9 】

さらに、本発明は、化粧品製剤のに、原油エマルジョンブレイカーとして、インクジェットの顔料分散液に、電気メッキに、又はセメント組成物に、本発明に従って得ることができる置換ポリエーテルアミンの使用に関する。また、ここに記載及び例示されているのは、洗濯 - 及び洗浄組成物に、本発明に従って得ることができる置換ポリエーテルアミンの使用である。

## 【 0 0 3 0 】

ここで使用される「洗浄組成物」という用語は、汚れた物質を洗浄するために作られた組成物及び製剤を含む。このような組成物は、洗濯洗浄組成物及び洗剤、布地柔軟化組成物、布地増強組成物 (fabric enhancing compositions)、布地消臭組成物 (fabric freshening compositions)、洗濯予洗、洗濯前処理、洗濯添加剤、スプレー製品、ドライクリーニング剤又は組成物、洗濯リンス添加剤、洗浄添加剤、布地の後リンス処理 (post-rinse fabric treatment)、アイロン助剤、食器洗浄組成物、硬質表面洗浄組成物、単位用量製剤、徐放性製剤 (delayed delivery formulation)、多孔性素地又は不織布シートの上又は中に含有される洗剤、並びに、本明細書の教示を考慮して当業者に明らかである他の好適な形態を含むが、これらには限定されていない。このような組成物は、洗濯前処理、洗濯後処理として使用されてもよい、又は、洗濯運転のすすき又は洗浄サイクルの間に添加されてもよい。洗浄組成物は、液体、粉末、単相若しくは多相単位用量、パウチ、錠剤、ゲル、ペースト、バー又はフレークから選択される形態を有してもよい。

## 【 0 0 3 1 】

洗浄組成物は、所望の洗浄特性を提供することに十分な量の界面活性剤系を含む。ある実施態様において、洗浄組成物は、組成物の質量に対して、約1% ~ 約70%の界面活性剤系を含む。他の実施態様において、液体洗浄組成物は、組成物の質量に対して、約2% ~ 約60%の界面活性剤系を含む。さらなる実施態様において、洗浄組成物は、組成物の質量に対して、約5% ~ 約30%の界面活性剤系を含む。界面活性剤系は、アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、双性イオン性界面活性剤、両性界面活性剤、両性イオン性界面活性剤、及びこれらの混合物から選択される洗浄性界面活性剤を含んでもよい。当業者であれば、洗浄性界面活性剤は、汚れた物質に洗浄、汚れ除去又は洗濯の利益をもたらす、任意の界面活性剤又は界面活性剤の混合物を包含することを理解する。

## 【 0 0 3 2 】

以下の実施例は、ここに記載及び提供された発明を説明するものであり、本発明を実施例に記載のパラメーター及び実施態様に限定するものと解釈されるべきではない。

## 【 実施例 】

## 【 0 0 3 3 】

実施例において、以下の略語を使用する：

E O                    エチレンオキシド

P O                    プロピレンオキシド

x E O / O H        ポリエーテルアミンにおいて、ヒドロキシル基の 1 モル当たり x モルのエチレンオキシド

x P O / O H        ポリエーテルアミンにおいて、ヒドロキシル基の 1 モル当たり x モルのプロピレンオキシド。

## 【 0 0 3 4 】

融点は、M e t t l e r   T o l e d o 製の示差走査熱量計 8 2 3 / 7 0 0 / 2 2 9 を用いて、D I N   5 1 0 0 7 に従って決定する。

10

## 【 0 0 3 5 】

実施例 1：ポリトリエタノールアミン + 1 1 E O / O H + 2 P O / O H + 8 E O / O H

1 ( a ) ポリトリエタノールアミン

トリエタノールアミン 1 5 0 0 g 及び 5 0 質量 % の  $H_3PO_2$  の水溶液 2 0 g を、攪拌器、蒸留橋 (distillation bridge)、ガス注入チューブ及び内部温度計を備える四つ口フラスコに入れた。窒素下で、混合物を 2 0 0 に加熱した。2 0 0 で 1 5 . 5 時間にわたって反応混合物を攪拌した。この間に、反応中に形成した縮合物を、蒸留橋に介して、ストリッピングガスとしての適度の  $N_2$  流によって除去した。反応時間の終了に向いて、温度を 1 4 0 まで低下した。1 0 0 ミリバール下で、残りの低分子量生成物を除去した。その後、反応混合物を室温まで冷却し、ポリトリエタノールアミン ( O H 価：5 8 5 m g K O H / g、アミン価：4 2 3 m g K O H / g、6 0 での動粘度：4 3 1 m P a s、 $M_n = 4 4 5 0$  g / モル、 $M_w = 8 2 0 0$  g / モル) を得た。屈折計を検出器として使用するゲル浸透クロマトグラフィーによって、分子量を決定した。使用した移動相はヘキサフルオロイソプロパノール ( H F I P ) であり、分子量の決定に使用した標準物はポリメチルメタクリレート ( P M M A ) であった。

20

## 【 0 0 3 6 】

1 ( b ) ポリトリエタノールアミン + 1 1 E O / O H + 2 P O / O H + 8 E O / O H

30

2 リットルのオートクレーブ中に、実施例 1 ( a ) で得たポリトリエタノールアミン 9 0 . 0 g 及び水酸化カリウム ( 5 0 % 水溶液 ) 3 . 9 g を混合して、1 2 0 で真空 ( < 1 0 ミリバール ) 下で 2 時間攪拌した。オートクレーブを、窒素でパージして、1 4 0 まで加熱した。5 時間以内に 4 5 3 . 8 g のエチレンオキシドを添加し、次に 1 時間以内に 1 0 8 . 7 g のプロピレンオキシドを添加し、その後に 3 時間以内に 3 3 0 . 0 g のエチレンオキシドを添加した。反応を完了させるために、混合物を 1 4 0 でさらに 1 0 時間反応させた。反応混合物を窒素で揮散させ、8 0 で真空下で揮発性化合物を除去した。9 8 4 . 0 g の淡褐色液体を得た ( 融点：1 4 . 6 ) 。

## 【 0 0 3 7 】

実施例 2：ポリトリエタノールアミン + 1 1 E O / O H + 3 P O / O H + 8 E O / O H

40

2 リットルのオートクレーブ中に、実施例 1 ( a ) で得たポリトリエタノールアミン 9 0 . 0 g 及び水酸化カリウム ( 5 0 % 水溶液 ) 4 . 2 g を混合して、1 2 0 で真空 ( < 1 0 ミリバール ) 下で 2 時間攪拌した。オートクレーブを、窒素でパージして、1 4 0 まで加熱した。5 時間以内に 4 5 3 . 8 g のエチレンオキシドを添加し、次に 1 時間以内に 1 6 3 . 1 g のプロピレンオキシドを添加し、その後に 3 時間以内に 3 3 0 . 0 g のエチレンオキシドを添加した。反応を完了させるために、混合物を 1 4 0 でさらに 1 0 時間反応させた。反応混合物を窒素で揮散させ、8 0 で真空下で揮発性化合物を除去した。1 0 3 8 . 0 g の淡褐色液体を得た ( 融点：1 3 . 5 ) 。

## 【 0 0 3 8 】

50

比較例 1 : ポリトリエタノールアミン + 2.0 エチレンオキシド / OH

2 リットルのオートクレーブ中に、実施例 1 ( a ) で得たポリトリエタノールアミン 6.0 g 及び水酸化カリウム ( 50 % 水溶液 ) 2.7 g を混合して、120 で真空 ( < 10 ミリバール ) 下で 2 時間攪拌した。オートクレーブを、窒素でパージして、140 まで加熱した。6 時間以内に 605.6 g のエチレンオキシドを添加した。反応を完了させるために、混合物を 140 でさらに 10 時間反応させた。反応混合物を窒素で揮散させ、80 で真空下で揮発性化合物を除去した。653.6 g の淡褐色固体を得た ( 融点 : 33.0 ) 。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2016/051176

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08G73/02 C08G65/08 C08G65/26  
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/032640 A2 (CLARIANT INT LTD [CH]; DILSKY STEFAN [DE]; COHRS CARSTEN [DE]; LEINWEB) 24 March 2011 (2011-03-24) cited in the application claims 1, 6, 7; examples 49,50 -----	1-12
A	WO 2009/060060 A1 (BASF SE [DE]; MISSKE ANDREA [DE]; EBERT SOPHIA [DE]; FRENZEL STEFAN [D]) 14 May 2009 (2009-05-14) cited in the application claims; example 4 -----	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 March 2016

Date of mailing of the international search report

08/04/2016

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

West, Nuki

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/051176

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2011032640	A2	24-03-2011	CN 102471431 A 23-05-2012
			DE 102009041983 A1 07-04-2011
			WO 2011032640 A2 24-03-2011
-----			
WO 2009060060	A1	14-05-2009	AR 069242 A1 06-01-2010
			BR P10819182 A2 05-05-2015
			CN 101855273 A 06-10-2010
			EP 2209836 A1 28-07-2010
			JP 5725863 B2 27-05-2015
			JP 2011503281 A 27-01-2011
			MX 306402 B 04-01-2013
			TW 200936644 A 01-09-2009
			US 2010234631 A1 16-09-2010
			WO 2009060060 A1 14-05-2009
-----			

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 エベルト, ソフィア

ドイツ、6 8 1 6 5 マンハイム、リヒャルト - ヴァーグナー - シュトラーセ 5 3

(72)発明者 ルドルフ, ビョルン

ドイツ、6 7 0 6 3 ルートヴィッヒスハーフェン、マリーエンシュトラーセ 1 4 - 1 6

(72)発明者 ラフナン, ブライアン ジェイ.

アメリカ合衆国、4 5 2 4 1 オハイオ州、シャロンビル、ベンカート ドライブ 4 1 2 1

Fターム(参考) 4C083 AD071 CC01 DD31 FF01

4J005 AA04 AA14