

(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2017-514940

(P2017-514940A)

(43) 公表日 平成29年6月8日(2017.6.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 1 1 D 3/30 (2006.01)	C 1 1 D 3/30	4 B 0 5 0
C 1 1 D 1/04 (2006.01)	C 1 1 D 1/04 Z N A	4 H 0 0 3
C 1 1 D 1/12 (2006.01)	C 1 1 D 1/12	4 H 0 0 6
C 1 1 D 1/94 (2006.01)	C 1 1 D 1/94	
C 1 1 D 1/44 (2006.01)	C 1 1 D 1/44	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 49 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-563779 (P2016-563779)
 (86) (22) 出願日 平成27年4月20日 (2015. 4. 20)
 (85) 翻訳文提出日 平成28年10月20日 (2016. 10. 20)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2015/026576
 (87) 国際公開番号 W02015/167837
 (87) 国際公開日 平成27年11月5日 (2015. 11. 5)
 (31) 優先権主張番号 14166717.0
 (32) 優先日 平成26年4月30日 (2014. 4. 30)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 590005058
 ザ プロクター アンド ギャンブル カ
 ンパニー
 アメリカ合衆国オハイオ州, シンシナティ
 ー, ワン プロクター アンド ギャンブ
 ル プラザ (番地なし)
 (74) 代理人 110001243
 特許業務法人 谷・阿部特許事務所
 (72) 発明者 フランク フルスコッター
 ドイツ 6 5 8 2 4 シュヴァルバハ ア
 ム タウヌス ズルスバッハー シュトラ
 ーセ 4 0 プロクター アンド ギャン
 ブル サービス ゲーエムペーハー

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 洗剤組成物

(57) 【要約】

a) アニオン性界面活性剤、双極性界面活性剤、両性界面活性剤、及びこれらの混合物からなる群から選択される約 0 . 1 重量% ~ 約 2 0 重量% の洗浄性界面活性剤と、b) 約 0 . 1 重量% ~ 約 2 0 重量% の洗浄性アミンと、を含む、自動食器洗浄洗剤組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- a) アニオン性界面活性剤、双極性界面活性剤、両性界面活性剤、及びこれらの混合物からなる群から選択される約 0.1 重量% ~ 約 20 重量% の洗浄性界面活性剤と、
 b) 約 0.1 重量% ~ 約 20 重量% の洗浄性アミンと、
 を含む、自動食器洗浄洗剤組成物。

【請求項 2】

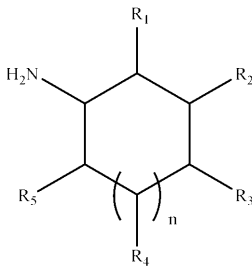
前記洗浄性界面活性剤が、スルホネート、サルフェート、カルボキシレート、及びこれらの混合物からなる群から選択されるアニオン性界面活性剤を含む、請求項 1 に記載の組成物。

10

【請求項 3】

前記アミンが、以下の式

【化 1】



20

(式中、基 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、及び R_5 が独立して、 NH_2 、 $-H$ 、1 ~ 10 個の炭素原子を有する直鎖又は分岐鎖アルキル若しくはアルケニルから選択され、 n が 0 ~ 3 であり、基 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、及び R_5 のうちの少なくとも 1 つが NH_2 である) の環状アミンである、請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

n が、1 である、請求項 3 に記載の組成物。

【請求項 5】

R_2 が NH_2 である、請求項 3 又は 4 に記載の組成物。

【請求項 6】

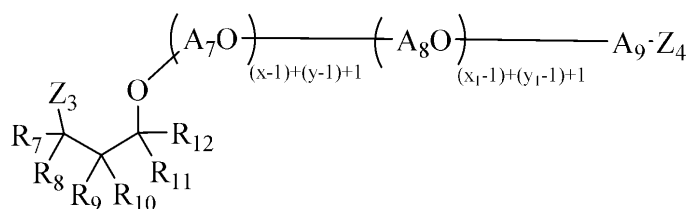
R_1 、 R_3 、 R_4 、及び R_5 のうちの少なくとも 1 つが、 CH_3 であり、好ましくは、残りの R が、 H である、請求項 3 ~ 5 のいずれか一項に記載の組成物。

30

【請求項 7】

前記アミンが、式 (I)、式 (II)、式 (III) のポリエーテルアミン、及びこれらの混合物からなる群から選択されるポリエーテルアミンであり、

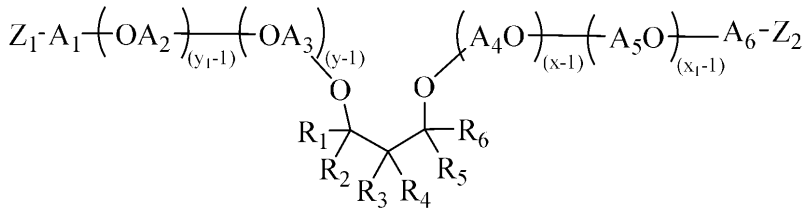
【化 2】



40

式 (I I)

【化 3】

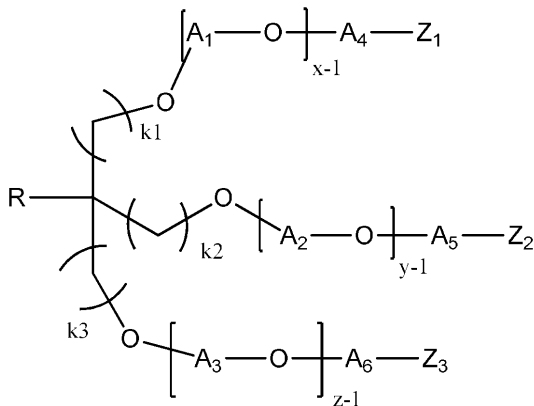


式 (I)

式中、R₁ ~ R₁₂の各々は、独立的に、H、アルキル、シクロアルキル、アリール、アルキルアリール、又はアリールアルキルから選択され、R₁ ~ R₆のうちの少なくとも1つ及びR₇ ~ R₁₂のうちの少なくとも1つが、Hとは異なり、A₁ ~ A₉の各々は、独立的に、2 ~ 18個の炭素原子を有する直鎖又は分岐鎖アルキレンから選択され、Z₁ ~ Z₄の各々は、独立的に、OH又はNH₂から選択され、Z₁ ~ Z₂のうちの少なくとも1つ及びZ₃ ~ Z₄のうちの少なくとも1つがNH₂であり、x + yの和が約2 ~ 約200の範囲であり、x - 1であり、y - 1であり、x₁ + y₁の和が約2 ~ 約200の範囲であり、x₁ - 1であり、y₁ - 1であり、

10

【化 4】



20

式 (I I I)

30

式中、

Rが、H又はC₁ ~ C₆アルキル基から選択され、k₁、k₂、及びk₃の各々は、独立的に、0、1、2、3、4、5、又は6から選択され、A₁、A₂、A₃、A₄、A₅、及びA₆の各々は、独立的に、約2 ~ 約18個の炭素原子を有する直鎖若しくは分岐鎖アルキレン基又はこれらの混合物から選択され、x - 1であり、y - 1であり、z - 1であり、x + y + zの和が約3 ~ 約100の範囲であり、Z₁、Z₂、及びZ₃の各々は、独立的に、NH₂又はOHから選択され、Z₁、Z₂、及びZ₃のうちの少なくとも2つがNH₂であり、

前記ポリエーテルアミンが、約150 ~ 約1000グラム/モルの重量平均分子量を有する、

40

請求項1又は2に記載の組成物。

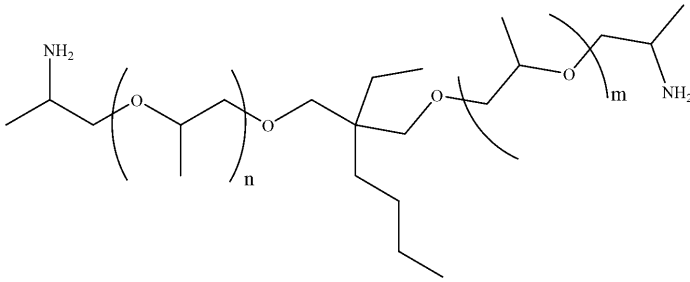
【請求項 8】

式 (I) 又は式 (I I) の前記ポリエーテルアミンにおいて、A₁ ~ A₉の各々は、独立的に、エチレン、プロピレン、又はブチレンから選択され、好ましくはA₁ ~ A₉の各々が、プロピレンである、請求項7に記載の組成物。

【請求項 9】

式 (I) の前記ポリエーテルアミンが、以下の式を有し、

【化5】

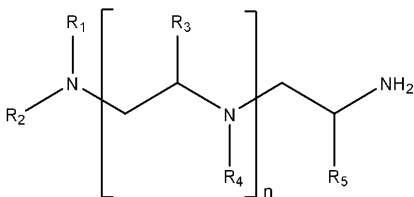


式中、 $n + m$ が0～8、好ましくは0～6である、10
請求項7に記載の組成物。

【請求項10】

前記アミンが、式(1)のアミン

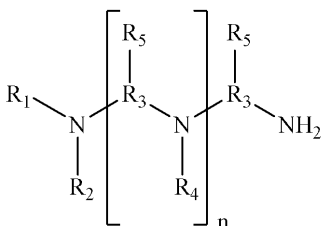
【化6】



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、及び R_5 は、独立的に、-H、1～10個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖、又は環状アルキル若しくはアルケニルから選択され、 $n = 0 \sim 3$ である)、20

又は式(2)のアミン

【化7】



(式中、 R_1 及び R_4 は、独立的に、-H、1～10個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖、又は環状アルキル若しくはアルケニルから選択され、 R_2 が、3～10個の炭素を有する直鎖、分岐鎖、又は環状アルキル若しくはアルケニルであり、 R_3 が、3～6個の炭素原子の直鎖又は分岐鎖アルキルであり、 R_5 がH、メチル、又はエチルであり、 $n = 0 \sim 3$ である)
である、請求項1又は2に記載の組成物。30

【請求項11】

ビルダー、好ましくはアミノカルボン酸系ビルダーを更に含む、請求項1～10のいずれか一項に記載の組成物。40

【請求項12】

前記組成物が、非イオン性界面活性剤を含まない、請求項1～11のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項13】

抑泡剤を更に含む、請求項1～12のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項14】

Bacillus sp. NCIB 12289、NCIB 12512、NCIB 12513、DSM 9375 (米国特許第7,153,818号)、DSM 12368、DSMZ no. 12649、KSM AP1378 (国際公開第97/00324 50

号)、K S M K 3 6、又はK S M K 3 8(欧州特許第1 0 2 2 3 3 4号)由来のアルカリアミラーゼと、少なくとも90%、好ましくは95%、より好ましくは98%、更により好ましくは99%、及び特に100%の同一性を有するアルカリアミラーゼを更に含む、請求項1~13のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項15】

欧州特許第2 1 0 0 9 4 9号からの配列番号1のアミノ酸配列と、少なくとも70%、好ましくは少なくとも90%、より好ましくは少なくとも95%、更により好ましくは少なくとも99%、及び特に100%の同一性を有するプロテアーゼに対して変異を有するプロテアーゼを更に含み、前記変異プロテアーゼが、配列番号1のプロテアーゼと比較して次の位置のうちの一つ以上：9、15、32、33、48~54、58~62、66、68、94~107、116、123~133、150、152~156、158~161、164、169、175~186、197、198、203~216、239(すなわち、B P N'番号付与スキームではなく、指定される位置にあるアミノ酸)に置換を含む、請求項1~14のいずれか一項に記載の組成物。

10

【請求項16】

調理器具/食卓用食器類を、自動食器洗浄機内で請求項1~15のいずれか一項に記載の組成物にさらすことにより、前記調理器具/食卓用食器類から調理カス汚れ、焼けカス汚れ、及び焦げカス汚れを除去する方法。

【請求項17】

自動食器洗浄における、調理器具/食卓用食器類からの調理カス汚れ、焼けカス汚れ、及び焦げカス汚れの除去のための、請求項1~15のいずれか一項に記載の組成物の使用

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、洗剤の分野に属する。具体的には、自動食器洗浄洗剤組成物に関し、より具体的には、洗浄性アミンを含む自動食器洗浄洗剤組成物に関する。本組成物は、良好な調理カス汚れ、焼けカス汚れ、及び焦げカス汚れの除去を提供する。

【背景技術】

【0002】

調理カス汚れ、焼けカス汚れ、及び焦げカス汚れは、数ある中でも、表面から除去するのに最もひどいタイプの汚れである。従来、調理器具及び食卓用食器類からの調理カス汚れ、焼けカス汚れ、及び焦げカス汚れの除去には、機械的作用の前に汚れた対象を浸漬する必要がある。明らかに、自動食器洗浄プロセス単独では、調理カス汚れ、焼けカス汚れ、及び焦げカス汚れの満足のいく除去を提供しない。

30

【0003】

かなりの調理カス汚れ、焼けカス汚れ、及び焦げカス汚れの除去は、リン酸塩を含まない洗剤を使用するとき、より更に困難になる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0004】

本発明の目的は、調理カス汚れ、焼けカス汚れ、及び焦げカス汚れを含む頑固な食品除去を提供し得る自動食器洗浄洗剤組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の第1の態様によると、自動食器洗浄洗剤組成物が提供される。本組成物は、洗浄性界面活性剤及び洗浄性アミンを含む。界面活性剤は、アニオン性界面活性剤、双極性界面活性剤、両性界面活性剤、及びこれらの混合物からなる群から選択される。

【0006】

従来、自動食器洗浄組成物に使用される唯一の界面活性剤は、低起泡性の非イオン性界

50

面活性剤である。これらの界面活性剤は、水をシート状にすることに役立ち、次いで洗浄されたアイテムのより良好な輝きに反映される被膜化及び/又は斑点化の欠如に寄与する。本発明は、異なる効果のための異なるタイプの界面活性剤の存在が必要である。この研究の過程で、洗浄性界面活性剤が、洗浄性アミンと組み合わせて相乗的に作用して、食品汚れ除去であるが提供することが見出された。

【0007】

本明細書において、「洗浄性界面活性剤」は、被膜化及び斑点化のみを防止するのとは対照的に、本発明の組成物中の洗浄性に寄与する界面活性剤であることが理解される。

【0008】

「洗浄性アミン」は、本明細書において、以下に本明細書で描写される式のうちの1つを有し、洗浄性組成物の一部として洗浄に役立つアミン官能基を含む分子を意味する。

10

【0009】

「洗浄性アミン」という用語は、本明細書において、単一の洗浄性アミン及びその混合物を包含する。

【0010】

アミンは、洗浄性媒体が使用される洗浄性媒体のpHに応じてプロトン化にさらしてもよい。四級化されたアミンの使用は、好ましくないが、本発明において構想される。

【0011】

アミンは時折、洗剤組成物中の溶媒として使用される。本発明において、アミンは、頑固な食品汚れの洗浄で活躍する。

20

【0012】

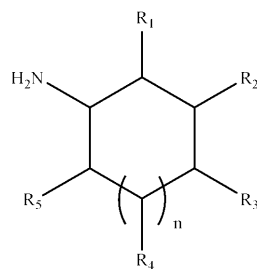
本明細書での使用に好ましい洗浄性界面活性剤は、アニオン性界面活性剤であり、特にスルホネート、サルフェート、カルボキシレート、及びこれらの混合物からなる群から選択されるアニオン性界面活性剤が、非常に良好な頑固な食品洗浄除去を提供することが見出されている。

【0013】

本明細書での使用に好ましい洗浄性アミンは、以下の式、

【0014】

【化1】



30

(式中、基 R₁、R₂、R₃、R₄、及び R₅ が独立して、NH₂、-H、1~10個の炭素原子を有する直鎖又は分岐鎖アルキル若しくはアルケニルから選択され、n が 0~3 であり、基 R₁、R₂、R₃、R₄、及び R₅ のうちの少なくとも1つが NH₂ である) の環状アミンである。

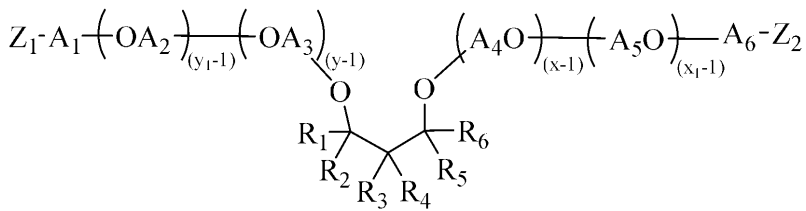
40

【0015】

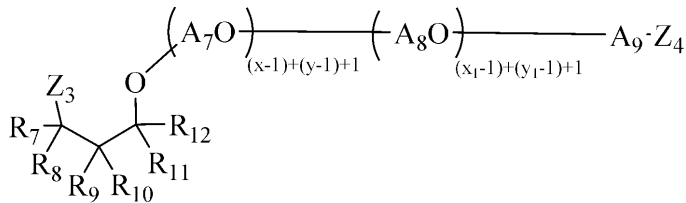
また、本明細書での使用に好ましい洗浄性アミンは、式(I)、式(II)、式(III)のポリエーテルアミン、及びこれらの混合物からなる群から選択されるポリエーテルアミンであり、

【0016】

【化2】



式 (I)

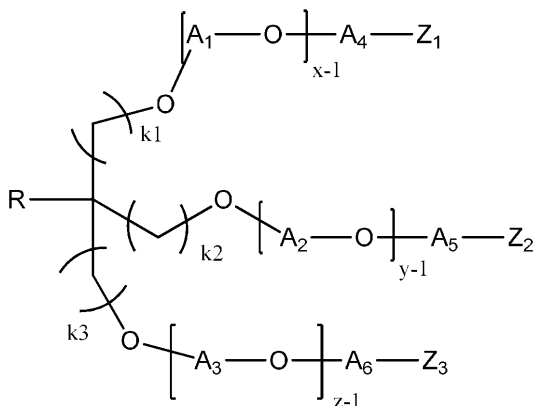


式 (I I)

式中、 $R_1 \sim R_{12}$ の各々は、独立的に、H、アルキル、シクロアルキル、アリール、アルキルアリール、又はアリールアルキルから選択され、 $R_1 \sim R_6$ のうちの少なくとも1つ及び $R_7 \sim R_{12}$ のうちの少なくとも1つが、Hとは異なり、 $A_1 \sim A_9$ の各々は、独立的に、2 ~ 18個の炭素原子を有する直鎖又は分岐鎖アルキレンから選択され、 $Z_1 \sim Z_4$ の各々は、独立的に、OH又は NH_2 から選択され、 $Z_1 \sim Z_2$ のうちの少なくとも1つ及び $Z_3 \sim Z_4$ のうちの少なくとも1つが NH_2 であり、 $x + y$ の和が約2 ~ 約200の範囲であり、 $x \geq 1$ であり、 $y \geq 1$ であり、 $x_1 + y_1$ の和が約2 ~ 約200の範囲であり、 $x_1 \geq 1$ であり、 $y_1 \geq 1$ であり、

【0017】

【化3】



式 (I I I)

式中、

R が、H又はC1 ~ C6アルキル基から選択され、 k_1 、 k_2 、及び k_3 の各々は、独立的に、0、1、2、3、4、5、又は6から選択され、 A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_4 、 A_5 、及び A_6 の各々は、独立的に、約2 ~ 約18個の炭素原子を有する直鎖若しくは分岐鎖アルキレン基又はこれらの混合物から選択され、 $x \geq 1$ であり、 $y \geq 1$ であり、 $z \geq 1$ であり、 $x + y + z$ の和が約3 ~ 約100の範囲であり、 Z_1 、 Z_2 、及び Z_3 の各々は、独立的に、 NH_2 又はOHから選択され、 Z_1 、 Z_2 、及び Z_3 のうちの少なくとも2つが NH_2 であり、ポリエーテルアミンが、約150 ~ 約1000グラム/モルの重量平均分子量を有する。

【0018】

本明細書での使用に好ましい他のアミンは、式(1)のアミン

10

20

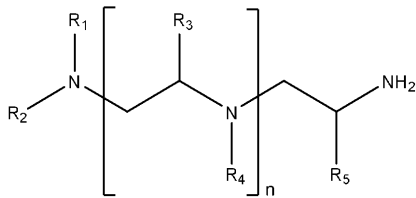
30

40

50

【 0 0 1 9 】

【 化 4 】



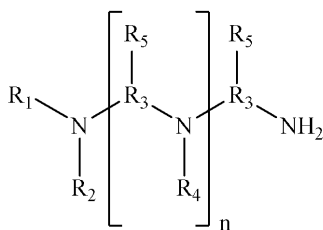
(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、及び R_5 は、独立的に、 $-H$ 、 $1 \sim 10$ 個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖、又は環状アルキル若しくはアルケニルから選択され、 $n = 0 \sim 3$ である)、

10

又は式(2)のアミン

【 0 0 2 0 】

【 化 5 】



20

(式中、 R_1 及び R_4 は、独立的に、 $-H$ 、直鎖、分岐鎖、又は環状アルキル又はアルケニルから選択され、 R_2 が、 $3 \sim 10$ 個の炭素を有する直鎖、分岐鎖、又は環状アルキル若しくはアルケニルであり、 R_3 が、 $3 \sim 6$ 個の炭素原子の直鎖又は分岐鎖アルキルであり、 R_5 が H 、メチル、又はエチルであり、 $n = 0 \sim 3$ である)である。

【 0 0 2 1 】

本発明の組成物は、リン酸塩ビルダーを含み得るが、好ましくはリン酸塩を含まない。好ましくは、本発明の組成物は、アミノカルボン酸系ビルダーを更に含む。

【 0 0 2 2 】

本発明の組成物は、非イオン性界面活性剤を含んでもよい。しかしながら、非イオン性界面活性剤を含まない、すなわち 1% 未満、より好ましくは 0.5% 未満、及び特に 1% 未満の非イオン性界面活性剤を含む組成物が、良好な洗浄だけでなく、良好な輝きも提供することが見出されている。

30

【 0 0 2 3 】

本発明の組成物を使用して、自動食器洗浄において調理器具/食卓用食器類から調理カス汚れ、焼けカス汚れ、及び焦げカス汚れを除去する方法もまた、提供される。

【 0 0 2 4 】

(発明の概要)

本発明の第1の態様に従って、洗浄性界面活性剤及び洗浄性アミンを含む自動食器洗浄洗剤組成物が提供される。本組成物は、頑固な食品汚れ(調理カス汚れ、焼けカス汚れ、焦げカス汚れ)の良好な除去を提供する。本発明の組成物を使用した自動食器洗浄、及び本組成物を使用して調理カス汚れ、焼けカス汚れ、焦げカス汚れの除去を提供する方法もまた、提供される。

40

【 0 0 2 5 】

洗浄性界面活性剤

洗剤組成物は、本組成物の約 0.1 重量%~約 20 重量%、好ましくは約 0.5 重量%~約 15 重量%、より好ましくは約 1 重量%~約 10 重量%の洗浄性界面活性剤を含む。本明細書での使用に好ましい洗浄性界面活性剤は、アニオン性界面活性剤である。LAS(C11~C18アルキルベンゼンスルホネート)が、本明細書での使用に特に好ましい。アルキルアルコキシル化界面活性剤、特にアルキルアルコキシル化界面活性剤もまた、

50

本明細書での使用に好ましい。

【0026】

アニオン性界面活性剤

アニオン性界面活性剤としては、有機疎水基の分子構造中に、一般に8～22個の炭素原子又は一般に8～18個の炭素原子を含有する有機疎水基、並びに水溶性化合物を形成するために、好ましくはスルホネート、サルフェート、及びカルボキシレートから選択される少なくとも1つの水溶性基を含有するこれらの界面活性化合物が挙げられるが、これに限定されない。通常、疎水基は、C8～C22アルキル、又はアシル基を含む。そのような界面活性剤は、水溶性塩の形態で使用され、塩形成カチオンは、通常は、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、マグネシウム、及びモノ -、ジ -、又はトリ - C2～C3アルカノールアンモニウムから選択され、カチオンであるナトリウムは、選択される通常のものである。

10

【0027】

サルフェート界面活性剤

本明細書での使用に好適なサルフェート界面活性剤には、C8～C18アルキル若しくはヒドロキシアルキル、サルフェート、及び/又はエーテルサルフェートの水溶性塩が含まれる。好適な対イオンとしては、アルカリ金属カチオン又はアンモニウム又は置換アンモニウムが挙げられるが、好ましくはナトリウムである。

【0028】

サルフェート界面活性剤は、C8～C18一級分岐鎖及びランダムアルキルサルフェート(AS); C8～C18二級(2、3)アルキルサルフェート; C8～C18アルキルアルコキシサルフェート(AE_xS)(好ましくは、xは、1～30であり、アルコキシ基は、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、又はより高級のアルコキシ基、及びこれらの混合物から選択され得る)から選択されてもよい。

20

【0029】

アルキルサルフェート及びアルキルアルコキシサルフェートは、様々な鎖長、エトキシ化、及び分岐度で市販されている。市販のサルフェートとしては、the Shell companyからのNeodolアルコール、the Sasol companyからのLial-Isalchem and Safol、The Procter & Gamble Chemicals companyからの天然アルコールをベースにしたものが挙げられる。

30

【0030】

スルホネート界面活性剤

本明細書での使用に好適なスルホネート界面活性剤としては、C8～C18アルキル又はヒドロキシアルキルスルホネートの水溶性塩; 国際公開第99/05243号、同第99/05242号、同第99/05244号、同第99/05082号、同第99/05084号、同第99/05241号、同第99/07656号、同第00/23549号、及び同第00/23548号で考察されているC11～C18アルキルベンゼンスルホネート(LAS)、変性アルキルベンゼンスルホネート(MLAS); メチルエステルスルホネート(MES); 並びに -オレフィンスルホネート(AOS)が挙げられる。これらのスルホネート系界面活性剤としてはまた、モノスルホネート及び/又はジスルホネートであってよいパラフィンスルホネートが挙げられ、これらは10～20個の炭素原子のパラフィンをスルホン化することにより得られる。スルホネート界面活性剤としてはまた、アルキルグリセリルスルホネート界面活性剤が挙げられる。

40

【0031】

本明細書での使用に特に好ましいものは、C10～C15アルキルベンゼンスルホネート(LAS)である。

【0032】

カルボキシレート界面活性剤

本明細書での使用に好適なカルボキシレート界面活性剤としては、アルキルカルボキシ

50

レート及びアルキルエーテルカルボキシレートが挙げられる。

【0033】

好ましいアルキルカルボキシレートとしては、脂肪酸及びこれらの混合物が挙げられる。例えば、オレイン酸、菜種酸、及びこれらの混合物。

【0034】

本明細書での使用に特に好適なアルキルエーテルカルボキシレートは、約8個の炭素原子又は16個以上の炭素原子の飽和の直鎖又は分岐鎖を有するカルボキシレートであることが見出されている。更に、低度のエトキシ化が好ましい。これらのカルボキシレートは、洗浄に有用であり、自動食器洗浄に都合が良い少ない泡立ちを示す。

【0035】

両性界面活性剤

好ましいアミノキシドは、アルキルジメチルアミノキシド又はアルキルアミドプロピルジメチルアミノキシド、より好ましくはアルキルジメチルアミノキシド、特にココジメチルアミノキシドである。アミノキシドは、直鎖又は中程度分岐アルキル部分を有し得る。典型的な直鎖アミノキシドとしては、1つのR1 C8~18アルキル部分と、C1~3アルキル基及びC1~3ヒドロキシアルキル基からなる群から選択される2つのR2及びR3部分と、を含有する水溶性アミノキシドが挙げられる。好ましくは、アミノキシドは、式R1-N(R2)(R3)O(式中、R1はC8~18アルキルであり、R2及びR3は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、2-ヒドロクスエチル、2-ヒドロキシプロピル、及び3-ヒドロキシプロピルからなる群から選択される)を特徴とする直鎖アミノキシド系界面活性剤としては、具体的には、直鎖C10~C18アルキルジメチルアミノキシド、及び直鎖C8~C12アルコキシエチルジヒドロキシエチルアミノキシドを挙げることができる。好ましいアミノキシドとしては、直鎖C10、直鎖C10~C12、及び直鎖C12~C14アルキルジメチルアミノキシドが挙げられる。本明細書において使用する場合、「中程度分岐」とは、アミノキシドが、n1個の炭素原子を有する1つのアルキル部分を有し、このアルキル部分上の1つのアルキル分枝がn2個の炭素原子を有することを意味する。アルキル分枝は、アルキル部分の窒素の炭素に位置する。アミノキシドのこのタイプの分岐は、当該技術分野において、内在アミノキシドとしても知られている。n1とn2の合計は、10~24個の炭素原子、好ましくは12~20個、より好ましくは10~16個である。1つのアルキル部分の炭素原子の数(n1)は、1つのアルキル部分と1つのアルキル分岐とが対称となるように、1つのアルキル分岐(n2)と炭素原子の数がおよそ同じであるべきである。本明細書において使用する場合「対称」は、本明細書で用いられる中程度分岐アミノキシドの少なくとも50重量%、より好ましくは少なくとも75重量%~100重量%で、|n1-n2|が5個以下、好ましくは4個、最も好ましくは0~4個の炭素原子であることを意味する。

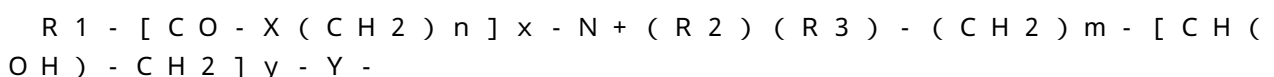
【0036】

アミノキシドは、独立的に、C1~3アルキル、C1~3ヒドロキシアルキル基、又は平均で約1~約3個のエチレンオキシド基を含有するポリエチレンオキシド基から選択される2つの部分を更に含む。好ましくは、2つの部分は、C1~3アルキルから選択され、より好ましくは、両方にC1アルキルが選択される。

【0037】

双極性界面活性剤

他の好適な界面活性剤としては、アルキルベタイン、アルキルアミドベタイン、アミドアゾリニウムベタイン、スルホベタイン(INCISルタイン)、及びホスホベタインなどのベタインが挙げられ、好ましくは次の式Iに合致する：



(I)

(式中、R1は飽和又は不飽和C6~22アルキル残基であり、好ましくはC8~18

10

20

30

40

50

アルキル残基、特に飽和 C 10 ~ 16 アルキル残基、例えば、飽和 C 12 ~ 14 アルキル残基であり、

X は、NH、C 1 ~ 4 アルキル残基 R 4 を有する NR 4、O、又は S であり、

n は 1 ~ 10 の数であり、好ましくは 2 ~ 5、特に 3 であり、

x は、0 又は 1、好ましくは 1 であり、

R 2、R 3 は、独立的に、ヒドロキシエチル、好ましくはメチルなどの、ヒドロキシ置換される可能性のある C 1 ~ 4 アルキル残基である。

【0038】

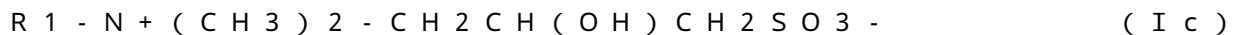
m は、1 ~ 4 の数、特に 1、2、又は 3 であり、

y は、0 又は 1 であり、

Y は、COO、SO₃、OPO(OR₅)O、又は P(O)(OR₅)O であり、R₅ は、水素原子 H、又は C 1 ~ 4 アルキル残基である。) 10

【0039】

好ましいベタインは、式 (I a) のアルキルベタイン、式 (I b) のアルキルアミドプロピルベタイン、式 (I c) のスルホベタイン、及び式 (I d) のアミドスルホベタインである；



R 1 - CO - NH - (CH 2) 3 - N + (CH 3) 2 - CH 2 CH (OH) CH 2 SO 3 - (I d) (式中、R 1 は、式 I と同じ意味である。特に好ましいベタインは、カルボベタイン [式中、Y = COO -] であり、特に式 (I a) 及び (I b) のカルボベタインであり、より好ましいのは、式 (I b) のアルキルアミドベタインである。) 20

【0040】

好適なベタイン及びスルホベタインの例は以下のものである [INCI に従って表記している] : アーモンドアミドプロピルベタイン、アプリコットアミドプロピルベタイン、アボカドアミドプロピルベタイン、パバスアミドプロピルベタイン、ベヘナミドプロピルベタイン、ベヘニルベタイン、ベタイン、キャノーラアミドプロピルベタイン、カプリル/カブラミドプロピルベタイン、カルニチン、セチルベタイン、ココミドエチルベタイン、ココミドプロピルベタイン、ココミドプロピルヒドロキシスルタイン、ココベタイン、ココヒドロキシスルタイン、ココ/オレアミドプロピルベタイン、ココスルタイン、デシルベタイン、ジヒドロキシエチルオレイルグリシネート、ジヒドロキシエチル大豆グリシネート、ジヒドロキシエチルステアリルグリシネート、ジヒドロキシエチルタローグリシネート、PG - ベタインのプロピルジメチコーン、エルカミドプロピルヒドロキシスルタイン、水素添加タローベタイン、イソステアラミドプロピルベタイン、ラウラミドプロピルベタイン、ラウリルベタイン、ラウリルヒドロキシスルタイン、ラウリルスルタイン、ミルクアミドプロピルベタイン、ミンクアミドプロピルベタイン、ミリスタミドプロピルベタイン、ミリスチルベタイン、オレアミドプロピルベタイン、オレアミドプロピルヒドロキシスルタイン、オレイルベタイン、オリーブアミドプロピルベタイン、ヤシアミドプロピルベタイン、パルミチン酸アミドプロピルベタイン、パルミトイルカルニチン、ヤシ仁アミドプロピルベタイン、ポリテトラフルオロエチレンアセトキシプロピルベタイン、リシノール酸アミドプロピルベタイン、セサミドプロピルベタイン、ソイアミドプロピルベタイン、ステアラミドプロピルベタイン、ステアリルベタイン、タローアミドプロピルベタイン、タローアミドプロピルヒドロキシスルタイン、タローベタイン、タロージヒドロキシエチルベタイン、ウンデシレンアミドプロピルベタイン、及び小麦胚芽アミドプロピルベタイン。 30

【0041】

好ましいベタインは、例えば、ココアミドプロピルベタインである。

【0042】

洗浄性アミン 40

10

20

30

40

50

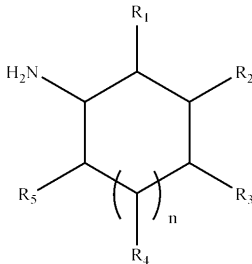
本明細書に記載される組成物は、本組成物の約 0.1 重量% ~ 約 10 重量%、好ましくは、約 0.2 重量% ~ 約 5 重量%、より好ましくは、約 0.5 重量% ~ 約 4 重量%の洗浄性アミンを含む。

【0043】

本明細書での使用に好ましい洗浄性アミンは、以下の式と一致する環状アミンである：

【0044】

【化6】



10

【0045】

置換基「R」は、独立的に、NH₂、H、及び1~10個の炭素原子の直鎖、分岐鎖アルキル又はアルケニルから選択されてもよい。本発明の目的上、「R」にはR₁~R₅が含まれる。「R」のうちの少なくとも1つは、NH₂である必要がある。残りの「R」は、独立的に、NH₂、H、及び1~10個の炭素原子の直鎖、分岐鎖アルキル又はアルケニルから選択されてもよい。nは、0~3、好ましくは1である。

20

【0046】

本発明のアミンは、少なくとも2つの一級アミン官能基を有する環状アミンである。一級アミンは、環内のいずれの位置にあってもよいが、脂洗浄に関しては、一級アミンが位置1、3にあるときにより良い性能が得られることが見出されている。また、脂洗浄に関して、置換基のうちの1つ中のアミンが-CH₃であり、残りがHであることが有益であることも見出されている。

【0047】

「洗浄性アミン」という用語は、本明細書において、単一の洗浄性アミン及びその混合物を包含する。「洗浄性アミン」は、本明細書において、洗浄性組成物の一部として洗浄に役立つアミン官能基を含む分子を意味する。

30

【0048】

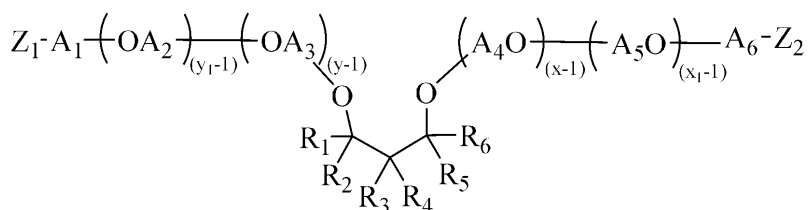
アミンは、洗浄性媒体が使用される洗浄性媒体のpHに応じてプロトン化にさらしてもよい。

【0049】

好ましい洗浄性アミンとしては、ポリエーテルアミンが挙げられる。本発明の組成物における使用に好ましいポリエーテルアミンのうちの1つは、式(I)の構造で表され、

【0050】

【化7】



40

式(I)

式中、R₁~R₆の各々は、独立的に、H、アルキル、シクロアルキル、アリール、アルキルアリール、又はアリールアルキルから選択され、R₁~R₆のうちの少なくとも1つは、Hとは異なり、典型的にはR₁~R₆のうちの少なくとも1つは、2~8個の炭素原子を

50

有するアルキル基であり、 $A_1 \sim A_6$ の各々は、独立的に、2～18個の炭素原子を有する直鎖又は分岐鎖アルキレンから選択され、 $Z_1 \sim Z_2$ の各々は、独立的に、OH又は NH_2 から選択され、 $Z_1 \sim Z_2$ のうちの少なくとも1つは、 NH_2 であり、典型的には Z_1 及び Z_2 の各々は、 NH_2 であり、 $x + y$ の和は、約2～約200、典型的には約2～約20、より典型的には約2～約10、又は約3～約8、又は約4～約6の範囲であり、 $x = 1$ であり、 $y = 1$ 、 $x_1 + y_1$ の和は約2～約200、典型的には約2～約20、より典型的には約2～約10、又は約3～約8、又は約2～約4の範囲であり、 $x_1 = 1$ であり、 $y_1 = 1$ である。

【0051】

好ましくは、式(I)のポリエーテルアミン中、 $A_1 \sim A_6$ の各々は、独立的に、エチレン、プロピレン、又はブチレンから選択され、典型的には $A_1 \sim A_6$ の各々は、プロピレンである。より好ましくは、式(I)のポリエーテルアミン中、 R_1 、 R_2 、 R_5 、及び R_6 の各々は、Hであり、 R_3 及び R_4 の各々は、独立的に、C1～C16アルキル又はアリールから選択され、典型的には R_1 、 R_2 、 R_5 、及び R_6 の各々は、Hであり、 R_3 及び R_4 の各々は、独立的に、ブチル基、エチル基、メチル基、プロピル基、又はフェニル基から選択される。より好ましくは、式(I)のポリエーテルアミン中、 R_3 は、エチル基であり、 R_1 、 R_2 、 R_5 、及び R_6 の各々は、Hであり、 R_4 は、ブチル基である。特に、式(I)のポリエーテルアミン中、 R_1 及び R_2 の各々は、Hであり、 R_3 、 R_4 、 R_5 、及び R_6 の各々は、独立的に、エチル基、メチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基、又はHから選択される。

10

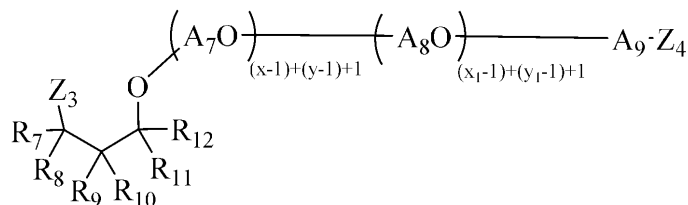
20

【0052】

式(II)の構造によって表されるポリエーテルアミン中、

【0053】

【化8】



30

式 (I I)

$R_7 \sim R_{12}$ の各々は、独立的に、H、アルキル、シクロアルキル、アリール、アルキルアリール、又はアリールアルキルから選択され、 $R_7 \sim R_{12}$ のうちの少なくとも1つはHとは異なり、典型的には $R_7 \sim R_{12}$ のうちの少なくとも1つは、2～8個の炭素原子を有するアルキル基であり、 $A_7 \sim A_9$ の各々は、独立的に、2～18個の炭素原子を有する直鎖又は分岐鎖アルキレンから選択され、 $Z_3 \sim Z_4$ の各々は、独立的に、OH又は NH_2 から選択され、 $Z_3 \sim Z_4$ のうちの少なくとも1つは、 NH_2 であり、典型的には Z_3 及び Z_4 の各々は、 NH_2 であり、 $x + y$ の和は約2～約200、典型的には約2～約20、より典型的には約2～約10、又は約3～約8、又は約2～約4の範囲であり、 $x = 1$ であり、 $y = 1$ であり、 $x_1 + y_1$ の和は約2～約200、典型的には約2～約20、より典型的には約2～約10、又は約3～約8、又は約2～約4の範囲であり、 $x_1 = 1$ であり、 $y_1 = 1$ である。

40

【0054】

好ましくは、式(II)のポリエーテルアミン中、 $A_7 \sim A_9$ の各々は、独立的に、エチレン、プロピレン、又はブチレンから選択され、典型的には $A_7 \sim A_9$ の各々は、プロピレンである。より好ましくは、式(II)のポリエーテルアミン中、 R_7 、 R_8 、 R_{11} 、及び R_{12} の各々は、Hであり、 R_9 及び R_{10} の各々は、独立的に、C1～C16アルキル又はアリールから選択され、典型的には R_7 、 R_8 、 R_{11} 、及び R_{12} の各々は、Hであり、 R_9 及び R_{10} の各々は、独立的に、ブチル基、エチル基、メチル基、プロピル基、又はフェニ

50

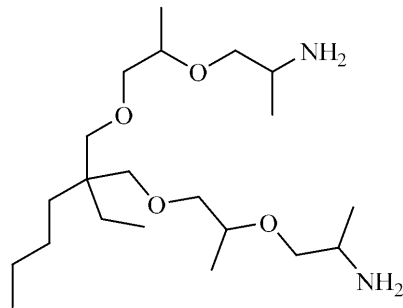
ル基から選択される。より好ましくは、式 (I I) のポリエーテルアミン中、 R_9 は、エチル基であり、 R_7 、 R_8 、 R_{11} 、及び R_{12} の各々は、H であり、 R_{10} は、ブチル基である。一部の態様では、式 (I I) のポリエーテルアミン中、 R_7 及び R_8 の各々は、H であり、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、及び R_{12} の各々は、独立的に、エチル基、メチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基、又は H から選択される。

【 0 0 5 5 】

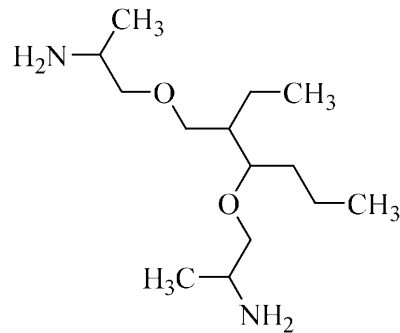
好ましいポリエーテルアミンは、式 A、式 B、及びこれらの混合物からなる群から選択され、

【 0 0 5 6 】

【 化 9 】



式 A



式 B

10

20

【 0 0 5 7 】

好ましくは、ポリエーテルアミンは、式 (I) の化合物と式 (I I) の化合物との混合物を含む。

【 0 0 5 8 】

典型的には、式 (I) 又は式 (I I) のポリエーテルアミンは、約グラム / モル 1 0 0 0 グラム / モル、好ましくは約 1 0 0 ~ 約 8 0 0 グラム / モル、より好ましくは約 2 0 0 ~ 約 4 5 0 グラム / モル未満の重量平均分子量を有する。

【 0 0 5 9 】

ポリエーテルアミンは、ポリエーテルアミン混合物の少なくとも 9 0 重量 % の式 (I) のポリエーテルアミン、式 (I I) のポリエーテルアミン、式 (I I I) のポリエーテルアミン、又はこれらの混合物を含むポリエーテルアミン混合物を含んでもよい。好ましくは、ポリエーテルアミンは、ポリエーテルアミン混合物の少なくとも 9 5 重量 % の式 (I) のポリエーテルアミン、式 (I I) のポリエーテルアミン、及び式 (I I I) のポリエーテルアミンを含むポリエーテルアミン混合物を含む。

30

【 0 0 6 0 】

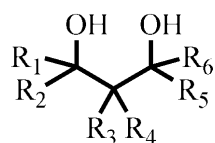
式 (I) のポリエーテルアミン及び / 又は式 (I I) のポリエーテルアミンは、

a) 式 (1) の 1, 3 - ジオールを $C_2 \sim C_{18}$ アルキレンオキシドと反応させてアルコキシル化 1, 3 - ジオールを形成し、1, 3 - ジオール対 $C_2 \sim C_{18}$ アルキレンオキシドモル比は、約 1 : 2 ~ 約 1 : 1 0 の範囲であり、

40

【 0 0 6 1 】

【 化 1 0 】



(1)

式中、 $R_1 \sim R_6$ は、独立的に、H、アルキル、シクロアルキル、アリール、アルキルアリール、又はアリールアルキルから選択され、 $R_1 \sim R_6$ のうちの少なくとも 1 つは、H とは異なり、

50

b) アルコキシル化 1, 3 - ジオールをアンモニアでアミノ化することによって、得られる。

【0062】

1, 3 - ジオール対 $C_2 \sim C_{18}$ アルキレンオキシドのモル比は、好ましくは約 1 : 3 ~ 約 1 : 8 の範囲、より典型的には約 1 : 4 ~ 約 1 : 6 の範囲である。好ましくは、 $C_2 \sim C_{18}$ アルキレンオキシドは、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、又はこれらの混合物から選択される。より好ましくは、 $C_2 \sim C_{18}$ アルキレンオキシドは、プロピレンオキシドである。

【0063】

式(1)の 1, 3 - ジオール中、 R_1 、 R_2 、 R_5 、及び R_6 は、H であり、 R_3 及び R_4 は、 C_{1-16} アルキル又はアリアルである。好ましくは、式(1)の 1, 3 - ジオールは、2 - ブチル - 2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - メチル - 2 - プロピル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - メチル - 2 - フェニル - 1, 3 - プロパンジオール、2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - エチル - 1, 3 - ヘキサジオール、又はこれらの混合物から選択される。

【0064】

工程 a) : アルコキシル化

式(1)の 1, 3 - ジオールは、国際公開第 10026030 号、同第 10026066 号、同第 09138387 号、同第 09153193 号、及び同第 10010075 号で説明される通り合成される。好適な 1, 3 - ジオールとしては、2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - ブチル - 2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - ペンチル - 2 - プロピル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - (2 - メチル) ブチル - 2 - プロピル - 1, 3 - プロパンジオール、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 3 - プロパンジオール、2, 2 - ジエチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - メチル - 2 - プロピル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - エチル - 1, 3 - ヘキサジオール、2 - フェニル - 2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - エチル - 2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、2, 2 - ジブチル - 1, 3 - プロパンジオール、2, 2 - ジ(2 - メチルプロピル) - 1, 3 - プロパンジオール、2 - イソプロピル - 2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、又はこれらの混合物が挙げられる。一部の態様では、1, 3 - ジオールは、2 - ブチル - 2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - メチル - 2 - プロピル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - メチル - 2 - フェニル - 1, 3 - プロパンジオール、又はこれらの混合物から選択される。典型的には、使用される 1, 3 - ジオールは、2 - ブチル - 2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - メチル - 2 - プロピル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - メチル - 2 - フェニル - 1, 3 - プロパンジオールである。

【0065】

アルコキシル化 1, 3 - ジオールは、任意の数の当該技術分野で既知の一般的なアルコキシル化手順に従って、式 I の 1, 3 - ジオールをアルキレンオキシドと反応させることによって得ることができる。好適なアルキレンオキシドとしては、 $C_2 \sim C_{18}$ アルキレンオキシド、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、ペンテンオキシド、ヘキセンオキシド、デセンオキシド、ドデセンオキシド、又はこれらの混合物が挙げられる。一部の態様では、 $C_2 \sim C_{18}$ アルキレンオキシドは、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、又はこれらの混合物から選択される。1, 3 - ジオールは、単一のアルキレンオキシド又は 2 つ以上の異なるアルキレンオキシドの組み合わせと反応させてもよい。2 つ以上の異なるアルキレンオキシドを使用するとき、生成ポリマーは、ブロック様構造又はランダム構造として得ることができる。

【0066】

典型的には、アルコキシル化反応での 1, 3 - ジオール対 $C_2 \sim C_{18}$ アルキレンオキシドのモル比は、約 1 : 2 ~ 約 1 : 10、より典型的には約 1 : 3 ~ 約 1 : 8、更により典型的には約 1 : 4 ~ 約 1 : 6 の範囲である。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 7 】

アルコキシ化反応は、一般に約 7 0 ~ 約 2 0 0 、典型的には約 8 0 ~ 約 1 6 0 の反応温度で、水溶液中の触媒の存在下で進行する。反応は、最大約 1 M P a 又は最大約 0 . 8 M P a (最大約 1 0 パール又は最大約 8 パール)の圧力で進行し得る。好適な触媒の例は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及び水酸化カルシウムなどのアルカリ金属及びアルカリ土類金属水酸化物、アルカリ金属アルコキシド、特にナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド及びカリウム t e r t - ブトキシドなどのナトリウム及びカリウム C₁ ~ C₄ - アルコキシド、水素化ナトリウム及び水素化カルシウムなどのアルカリ金属及びアルカリ土類金属水素化物、並びに炭酸ナトリウム及び炭酸カリウムなどのアルカリ金属炭酸塩である。一部の態様では、触媒は、アルカリ金属水酸化物、典型的には水酸化カリウム又は水酸化ナトリウムである。触媒の典型的な使用量は、1, 3 - ジオールとアルキレンオキシドとの合計量に基づいて、約 0 . 0 5 ~ 約 1 0 重量%、特に約 0 . 1 ~ 約 2 重量%である。

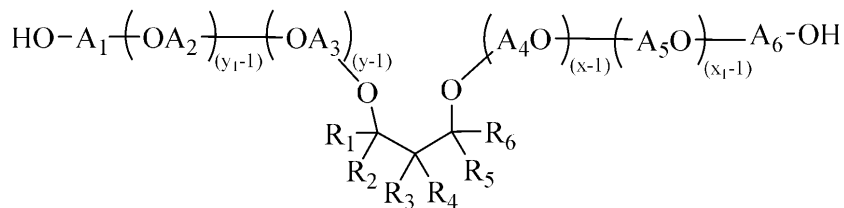
10

【 0 0 6 8 】

x + y C₂ ~ C₁₈アルキレンオキシド及び / 又は x₁ + y₁ C₂ ~ C₁₈アルキレンオキシドを用いたアルコキシ化は、式 2 及び / 又は式 3 によって表される構造を生成し、

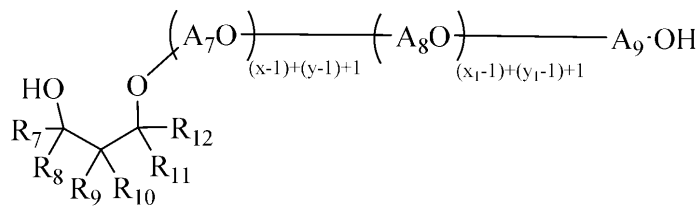
【 0 0 6 9 】

【 化 1 1 】



20

式 (2)



30

式 (3)

式中、R₁ ~ R₁₂は、独立的に、H、アルキル、シクロアルキル、アリール、アルキルアリール、又はアリールアルキルから選択され、

R₁ ~ R₆のうちの少なくとも1つ及びR₇ ~ R₁₂のうちの少なくとも1つは、Hとは異なり、A₁ ~ A₉の各々は、独立的に、2 ~ 18個の炭素原子、典型的には2 ~ 10個の炭素原子、より典型的には2 ~ 5個の炭素原子を有する直鎖又は分岐鎖アルキレンから選択され、x + yの和は約2 ~ 約200、典型的には約2 ~ 約20、より典型的には約2 ~ 約10又は約2 ~ 約5の範囲であり、x ≥ 1であり、y ≥ 1であり、x₁ + y₁の和は約2 ~ 約200、典型的には約2 ~ 約20、より典型的には約2 ~ 約10又は約2 ~ 約5の範囲であり、x₁ ≥ 1であり、y₁ ≥ 1である。

40

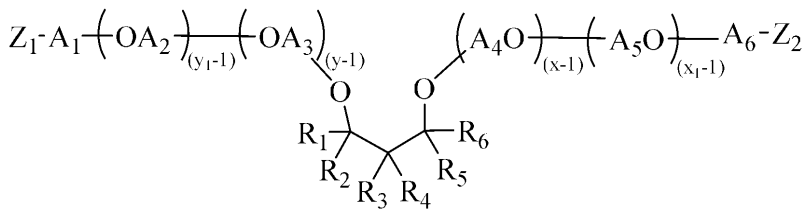
【 0 0 7 0 】

工程 b) : アミノ化

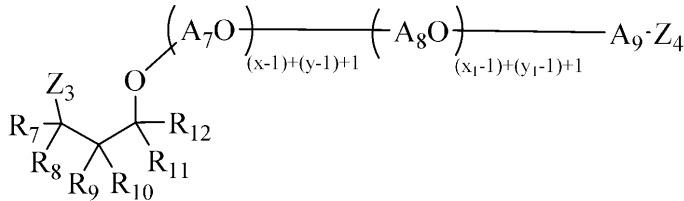
アルコキシ化 1, 3 - ジオールのアミノ化は、式 I 又は式 II によって表される構造を生成し、

【 0 0 7 1 】

【化 1 2】



式 I



式 (I I)

式中、 $R_1 \sim R_{12}$ の各々は、独立的に、H、アルキル、シクロアルキル、アリール、アルキルアリール、又はアリールアルキルから選択され、 $R_1 \sim R_6$ のうちの少なくとも1つ及び $R_7 \sim R_{12}$ のうちの少なくとも1つは、Hとは異なり、

$A_1 \sim A_9$ の各々は、独立的に、2～18個の炭素原子、典型的には2～10個の炭素原子、より典型的には、2～5子の炭素原子を有する直鎖又は分岐鎖アルキレンから選択され、 $Z_1 \sim Z_4$ の各々は、独立的に、OH又は NH_2 から選択され、 $Z_1 \sim Z_2$ のうちの少なくとも1つ及び $Z_3 \sim Z_4$ のうちの少なくとも1つは、 NH_2 であり、 $x+y$ の和は約2～約200、典型的には約2～約20、より典型的には約2～約10又は約2～約5の範囲であり、 $x \geq 1$ であり、 $y \geq 1$ であり、 x_1+y_1 の和は約2～約200、典型的には約2～約20、より典型的には約2～約10又は約2～約5の範囲であり、 $x_1 \geq 1$ であり、 $y_1 \geq 1$ である。

【0072】

式 I 及び / 又は式 I I に従ったポリエーテルアミンは、水素及び触媒含有ニッケルの存在において、アンモニアを用いたアルコキシ化 1, 3 - ジオール混合物 (式 2 及び式 3) の還元アミノ化によって得られる。好適な触媒は、国際公開第 2011/067199 A 1 号、同第 2011/067200 A 1 号、及び欧州特許第 0696572 B 1 号に記載されている。好ましい触媒は、担持された銅、ニッケル、及びコバルト含有触媒であり、ここでは触媒の触媒活性材料が、水素による還元前には、アルミニウム、銅、ニッケル及びコバルトの酸素化合物、及び SnO として計算して約 0.2～約 5.0 重量%の範囲のスズの酸素化合物を含む。他の好適な触媒は、担持された銅、ニッケル、及びコバルト含有触媒であり、ここでは触媒の触媒活性材料が、水素によるその還元前には、アルミニウム、銅、ニッケル、コバルト、及びスズの酸素化合物、及びそれぞれ Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Ce_2O_3 、及び Hf_2O_3 として計算して約 0.2～約 5.0 重量%の範囲のイットリウム、ランタン、セリウム、及び / 又はハフニウムの酸素化合物を含む。別の好適な触媒は、ジルコニウム、銅、及びニッケル触媒であり、ここでは触媒活性組成物が ZrO_2 として計算して約 20～約 85 重量%の酸素含有ジルコニウム化合物、CuO として計算して約 1～約 30 重量%の銅の酸素含有化合物、NiO として計算して約 30～約 70 重量%のニッケルの酸素含有化合物、 Al_2O_3 及び MnO_2 、それぞれ Al_2O_3 及び MnO_2 として計算して約 0.1～約 5 重量%のアルミニウム及び / 又はマンガンの酸素含有化合物を含む。

【0073】

還元アミノ化工程に対しては、担持触媒及び非担持触媒が使用され得る。担持触媒は、例えば、当該技術分野で周知された手法を用いて、限定ではないが、担持触媒を提供するために既知の形態のアルミナ、シリカ、木炭、カーボン、グラファイト、粘土、モルデナ

10

20

30

40

50

イト；及びモレキュラーシーブを含む当業者に既知の担持材料上に触媒組成物の金属成分を堆積することにより得られてもよい。触媒を担持する場合、触媒の担体粒子は、規則的又は不規則な形状の任意の幾何学的形状、例えば、球、錠剤、又は円筒を有してもよい。プロセスは、連続又は不連続方式で、例えばオートクレーブ、管式反応器、又は固定床反応器中で行われてもよい。反応器へのフィードは上方流又は下方流であってもよく、及び反応器中でプラグフローを最適化する反応器中の設計形体を使用してもよい。アミノ化度は、約50%～約100%、典型的には約60%～約100%、より典型的には約70%～約100%である。

【0074】

アミノ化度は、全アミン価(AZ)を全アセチル化可能価(AC)及び三価アミン価(tert. AZ)の和で割り、100を掛けたもの(全AZ / ((AC + tert. AZ) × 100)から計算される。全アミン価(AZ)は、DIN 16945に従って判定される。全アセチル化可能価(AC)は、DIN 53240に従って判定される。二価アミン及び三価アミン価は、ASTMD 2074-07に従って判定される。

【0075】

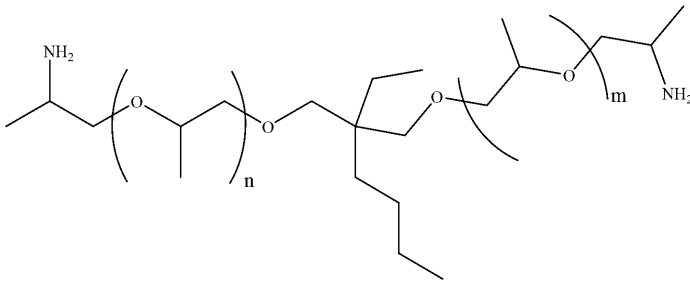
ヒドロキシル価は、(全アセチル化可能価 + 三価アミン価) - 全アミン価から計算される。本発明のポリエーテルアミンは、脂汚れの除去、特に結晶性脂の除去に有効である。

【0076】

本明細書における使用のために特に好ましいものは、以下の構造式を有する式(I)のポリエチレンアミンであり、

【0077】

【化13】



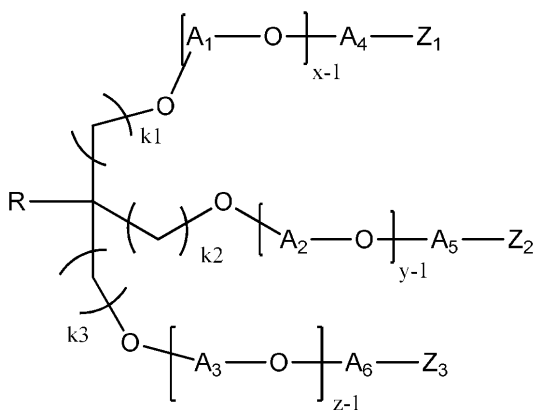
式中、 $n + m$ は、0～8である。好ましくは $n + m$ は、0～6、より好ましくは1～6である。

【0078】

ポリエーテルアミンは、式(III)のポリエーテルアミンであってもよく、

【0079】

【化14】



式(III)

式中、

10

20

30

40

50

R は、H 又 C 1 ~ C 6 アルキル基から選択され、

k_1 、 k_2 、及び k_3 の各々は、独立的に、0、1、2、3、4、5、又は 6 から選択され、

A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_4 、 A_5 、及び A_6 の各々は、独立的に、約 2 ~ 約 18 個の炭素原子を有する直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基又はこれらの混合物から選択され、

$x - 1$ 、 $y - 1$ 、及び $z - 1$ であり、及び $x + y + z$ の和は約 3 ~ 約 100 の範囲にあり、及び

Z_1 、 Z_2 、及び Z_3 の各々は、独立的に、 NH_2 又は OH から選択され、その場合 Z_1 、 Z_2 、及び Z_3 の少なくとも 2 つは NH_2 である。

【0080】

好ましくは、R は、H 又はメチル、エチル、若しくはプロピルから選択される C 1 ~ C 6 アルキル基である。一部の態様では、R は、H 又はエチルから選択される C 1 ~ C 6 アルキル基である。

【0081】

好ましくは、 k_1 、 k_2 、及び k_3 の各々は、独立的に、0、1、又は 2 から選択される。 k_1 、 k_2 、及び k_3 の各々は、独立的に、0 又は 1 から選択されてもよい。より好ましくは、 k_1 、 k_2 、及び k_3 のうちの少なくとも 2 つは、1 であり、更により好ましくは、 k_1 、 k_2 、及び k_3 の各々は、1 である。

【0082】

好ましくは、 Z_1 、 Z_2 、及び Z_3 の各々は、 NH_2 である。

【0083】

全ての A 基 (すなわち、 $A_1 \sim A_6$) が同じでもよいが、少なくとも 2 つの A 基が同じでもよいが、少なくとも 2 つの A 基が異なってもよいが、又は全ての A 基が互いに異なってもよい。 A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_4 、 A_5 、及び A_6 の各々は、独立的に、約 2 ~ 約 10 個の炭素原子、若しくは約 2 ~ 約 6 個の炭素原子、若しくは約 2 ~ 約 4 個の炭素原子を有する直鎖又は分岐鎖アルキレン基、又はこれらの混合物から選択されてもよい。好ましくは、 $A_1 \sim A_6$ のうちの少なくとも 1 つ又は少なくとも 3 つは、直鎖又は分岐鎖ブチレン基である。より好ましくは、 A_4 、 A_5 、及び A_6 の各々は、直鎖又は分岐鎖ブチレン基である。特に、 $A_1 \sim A_6$ の各々は、直鎖又は分岐鎖ブチレン基である。

【0084】

好ましくは、 x 、 y 、及び z は、独立的に、選択され、3 以上と等しくあるべきであり、このポリエーテルアミンが、2 つ以上の $[A_1 - O]$ 基、2 つ以上の $[A_2 - O]$ 基、及び z 又は 2 つ以上の $[A_3 - O]$ 基を有してもよいことを意味する。好ましくは、 A_1 は、エチレン、プロピレン、ブチレン、又はこれらの混合物から選択される。好ましくは、 A_2 は、エチレン、プロピレン、ブチレン、又はこれらの混合物から選択される。好ましくは、 A_3 は、エチレン、プロピレン、ブチレン、又はこれらの混合物から選択される。 A_1 、 A_2 、及び z 又は A_3 がエチレン、プロピレン、及び z 又はブチレンの混合物である場合には、生成アルコキシレートは、ブロック様構造又はランダム構造を有してもよい。

【0085】

$[A_1 - O]_{x-1}$ は、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、又はこれらの混合物から選択することができる。 $[A_2 - O]_{y-1}$ は、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、又はこれらの混合物から選択することができる。 $[A_3 - O]_{z-1}$ は、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、又はこれらの混合物から選択することができる。

【0086】

好ましくは、 $x + y + z$ の和は約 3 ~ 約 100、又は約 3 ~ 約 30、又は約 3 ~ 約 10、又は約 5 ~ 約 10 の範囲である。

【0087】

典型的には、本発明のポリエーテルアミンは、約 150、又は約 200、又は約 350

10

20

30

40

50

、又は約 500 グラム / モルから約 1000、約 900、約 800 グラム / モルまでの重量平均分子量を有する。

【0088】

好ましくは、ポリエーテルアミンが式 (III) のポリエーテルアミン (式中、R が C2 アルキル基 (すなわち、エチル) であり、所望により k_1 、 k_2 、及び k_3 の各々が 1 である) である場合、ポリエーテルアミンの分子量は、約 500 ~ 約 1000、又は ~ 約 900、又は ~ 約 800 グラム / モルである。ポリエーテルアミンが式 (III) のポリエーテルアミン (式中、R は、C2 アルキル基 (すなわち、エチル) であり、所望により k_1 、 k_2 、及び k_3 の各々が 1 である) である場合、少なくとも 1 つの A 基 (すなわち、A1、A2、A3、A4、A5、又は A6 のうちの少なくとも 1 つ) がプロピレン基ではないことも好ましい。ポリエーテルアミンが式 (III) のポリエーテルアミン (式中、R は C2 アルキル基 (すなわち、エチル) であり、所望により k_1 、 k_2 、及び k_3 の各々が 1 である) である場合、少なくとも 1 つの A 基 (すなわち、A1、A2、A3、A4、A5、若しくは A6 のうちの少なくとも 1 つ) は、エチレン基若しくはブチレン基であるか、又はより典型的には少なくとも 1 つの A 基 (すなわち、A1、A2、A3、A4、A5、若しくは A6 のうちの少なくとも 1 つ) がブチレン基であることも好ましい。

10

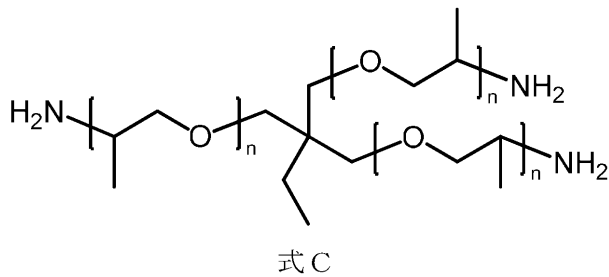
【0089】

以下の構造を有するポリエーテルアミンは、本明細書における使用に好ましく、

【0090】

【化15】

20



式中、平均の n は、約 0.5 ~ 約 5、又は約 1 ~ 約 3、又は約 1 ~ 約 2.5 である。

【0091】

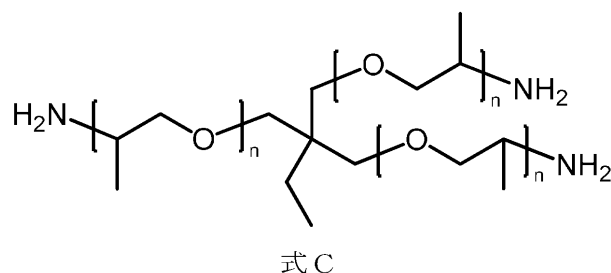
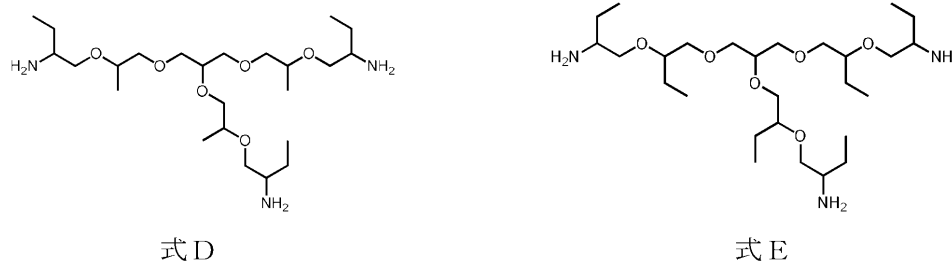
30

他の好ましいポリエーテルアミンは、式 C、式 D、式 E、及びこれらの混合物からなる群から選択され、

【0092】

【化16】

40



式中、平均の n は約 0.5 ~ 約 5 である。

50

【0093】

本発明の式(III)のポリエーテルアミンは、以下の工程を含むプロセスによって得られてもよい：

a) グリセリン及び/又は1,1,1-トリメチロールプロパンなどの低分子量の有機トリオールと $C_2 \sim C_{18}$ アルキレンオキシドとを反応させて、アルコキシル化トリオールを形成し、そこでは低分子量有機トリオール対アルキレンオキシドのモル比が約1:3~約1:10の範囲にある、形成する工程、及び

b) アルコキシル化トリオールをアンモニアでアミノ化する工程。

【0094】

このプロセスは、以下でより詳細に説明される。

10

【0095】

アルコキシル化

式(III)に従ったポリエーテルアミンは、アルコキシル化トリオールの還元アミノ化によって得られてもよい。本開示のアルコキシル化トリオールは、グリセリン及び/又は1,1,1-トリメチロールプロパンなどの低分子量の有機トリオールとアルキレンオキシドとの当該技術分野で既知の一般的なアルコキシル化手順に従って反応により得られてもよい。

【0096】

「低分子量」とは、トリオールが、約64~約500、又は約64~約300、又は約78~約200、約92~約135の分子量を有するという意味である。このトリオールは水溶性であってもよい。

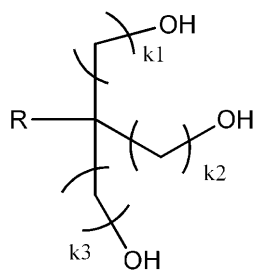
20

【0097】

本明細書で有用な低分子量の有機トリオール(又は本明細書において使用する場合単純に「低分子量トリオール」)は、式(4)の構造を有し：

【0098】

【化17】



30

式中、Rは、H又 $C_1 \sim C_6$ アルキル基から選択され、各kは、独立的に、0、1、2、3、4、5、又は6から選択され、好ましくは、RはH又はメチル、エチル、若しくはプロピルから選択される $C_1 \sim C_6$ アルキル基である。より好ましくは、Rは、H又はエチルである。 k_1 、 k_2 、及び k_3 は各々独立的に、0、1、又は2から選択される。 k_1 、 k_2 、及び k_3 の各々は、独立的に、0又は1から選択されてもよい。好ましくは、 k_1 、 k_2 、及び k_3 のうち少なくとも2つは、1である。より好ましくは、 k_1 、 k_2 、及び k_3 の3つ全てが1である。

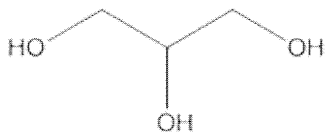
40

【0099】

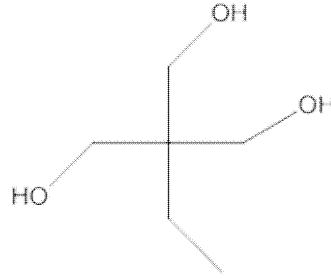
低分子量トリオールは、グリセリン、1,1,1-トリメチロールプロパン、又はこれらの混合物から選択することができる。

【0100】

【化 18】



グリセリン



1, 1, 1-トリメチロールプロパン

10

【0101】

アルコキシル化グリセリン又はアルコキシル化1, 1, 1-トリメチロールプロパンなどのアルコキシル化トリオールは、低分子量トリオールとアルキレンオキシドとの反応による既知の方法で作製されてもよい。好適なアルキレンオキシドは、線状又は分岐 $C_2 \sim C_{18}$ アルキレンオキシド、典型的には $C_2 \sim C_{10}$ アルキレンオキシド、より典型的には $C_2 \sim C_6$ アルキレンオキシド又は $C_2 \sim C_4$ アルキレンオキシドである。好適なアルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、ペンテンオキシド、ヘキセンオキシド、デセンオキシド、及びドデセンオキシドが挙げられる。一部の態様では、 $C_2 \sim C_{18}$ アルキレンオキシドは、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、又はこれらの混合物から選択される。一部の態様では、 $C_2 \sim C_{18}$ アルキレンオキシドは、所望により他の $C_2 \sim C_{18}$ アルキレンオキシドと組み合わせたブチレンオキシドである。

20

【0102】

グリセリン又は1, 1, 1-トリメチロールプロパンなどの低分子量トリオールは、1つの単一のタイプのアルキレンオキシド又は2つ以上の異なるタイプのアルキレンオキシド、例えばエチレンオキシド及びプロピレンオキシドの組み合わせと反応させてもよい。2つ以上の異なるタイプのアルキレンオキシドを使用するならば、生成アルコキシレートはブロック様構造又はランダム構造を有することがある。

【0103】

典型的には、アルコキシル化反応が行われる低分子量トリオール対 $C_2 \sim C_{18}$ アルキレンオキシドのモル比は、約1 : 3 ~ 約1 : 10、より典型的には約1 : 3 ~ 約1 : 6、更により典型的には約1 : 4 ~ 約1 : 6の範囲である。一部の態様では、アルコキシル化反応が行われる低分子量トリオール対 $C_2 \sim C_{18}$ アルキレンオキシドのモル比は、約1 : 5 ~ 約1 : 10の範囲である。

30

【0104】

低分子量トリオールが、1, 1, 1-トリメチロールプロパンである場合か、又は式(2)のトリオールのRが、 C_2 アルキルであり、 k_1 、 k_2 、及び k_3 の各々が1である場合、ポリエーテルアミンは、約500 ~ 約1000、又は~約900、又は~約800グラム/モルの重量平均分子量を有する。

【0105】

反応は、一般に約70 ~ 約200、典型的には約80 ~ 約160の反応温度で水溶液中の触媒の存在において行われる。この反応は、最大約1 MPa又は最大約0.8 MPa (最大約10バール又は最大約8バール)の圧力で行われてもよい。

40

【0106】

好適な触媒の例は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及び水酸化カルシウム等のアルカリ金属及びアルカリ土類金属水酸化物、アルカリ金属アルコキシド、特にナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド及びカリウムtert-ブトキシドなどのナトリウム及びカリウム $C_1 \sim C_4$ -アルコキシド、水素化ナトリウム及び水素化カルシウム等のアルカリ金属及びアルカリ土類金属水素化物、並びに炭酸ナトリウム及び炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩である。水酸化カリウム及び水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物

50

が特に好適である。塩基性触媒の典型的な使用量は、低分子量トリオールとアルキレンオキシドとの合計量に基づいて、0.05～10重量%、特に0.1～2重量%である。

【0107】

アミノ化

式(III)に従ったポリエーテルアミンは、上述のものなどアルコキシル化トリオール、例えばアルコキシル化グリセリン又はアルコキシル化1,1,1-トリメチロールプロパンとアンモニアとの水素及びニッケル含有触媒などの触媒の存在における還元アミノ化により得られてもよい。好適な触媒は、国際公開第2011/067199(A1)号、同第2011/067200(A1)号、及び欧州特許第0696572B1号に記載されている。

10

【0108】

アミノ化は銅-、ニッケル-又はコバルト含有触媒の存在において行われてもよい。好ましい触媒は、担持された銅、ニッケル及びコバルト含有触媒であり、ここでは触媒の触媒活性材料が、水素による還元前には、アルミニウム、銅、ニッケル及びコバルトの酸素化合物、及びSnOとして計算して約0.2%～約5.0重量%の範囲のスズの酸素化合物を含む。他の好適な触媒は、担持された銅、ニッケル、及びコバルト含有触媒であり、ここでは触媒の触媒活性材料が、水素によるその還元前には、アルミニウム、銅、ニッケル、コバルト、スズの酸素化合物、及びそれぞれ Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Ce_2O_3 、及び Hf_2O_3 として計算して約0.2～約5.0重量%の範囲のイットリウム、ランタン、セリウム、及び/又はハフニウムの酸素化合物を含む。別の好適な触媒は、ジルコニウム、銅、ニッケル触媒であり、ここでは触媒活性組成物が ZrO_2 として計算して約20～約85重量%の酸素含有ジルコニウム化合物、CuOとして計算して約1～約30重量%の銅の酸素含有化合物、NiOとして計算して約30～約70重量%のニッケルの酸素含有化合物、 Al_2O_3 及び MnO_2 、それぞれ Al_2O_3 及び MnO_2 として計算して約0.1～約5重量%のアルミニウム及び/又はマンガンの酸素含有化合物を含む。

20

【0109】

還元アミノ化工程に対しては、担持並びに非担持触媒を使用することができる。担持触媒は、当該技術分野で周知された手法を用いて限定ではないが、既知の形のアルミナ、シリカ、木炭、カーボン、グラファイト、粘土、モルデナイトを含む当業者に既知の担持材料上に触媒組成物の金属成分を堆積することにより得られてもよい。モレキュラーシーブもまた、担持触媒を提供するために使用されてもよい。触媒を担持する場合、触媒の担体粒子は、任意の幾何学的形状、例えば規則的又は不規則な形状の球、錠剤、又は円筒の形状を有してもよい。

30

【0110】

プロセスは、連続又は不連続方式で、例えばオートクレーブ、管式反応器、又は固定床反応器中で行うことができる。多数の反応器設計を使用してもよい。例えば、反応器へのフィードは上方流又は下方流であってもよく、及び反応器中でプラグフローを最適化する反応器中の設計形体を使用してもよい。

【0111】

アミノ化度は約67%～約100%、又は約85%～約100%であってもよい。アミノ化度は、全アミン価(AZ)を全アセチル化可能価(AC)及び三価アミン価(tert. AZ)の和で割り、100を掛けたもの(全AZ / ((AC + tert. AZ) × 100))から計算される。

40

【0112】

全アミン価(AZ)は、DIN 16945に従って判定される。

【0113】

全アセチル化可能価(AC)は、DIN 53240に従って判定される。

【0114】

二価アミン及び三価アミン価は、ASTM D2074-07に従って判定される。

【0115】

50

ヒドロキシル価は、(全アセチル化可能価 + 三価アミン価) - 全アミン価から計算される。

【0116】

式(1)のアミン：

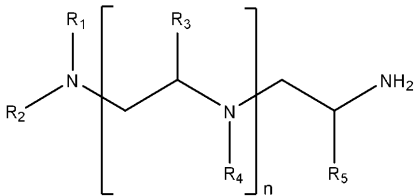
式(1)の洗浄性アミンは、少なくとも1つの一級アミン官能基を有するエチレンジアミンコアを有する。洗浄性アミンはまた、少なくとも別の窒素原子を、好ましくは、三級アミン官能基の形態でも含む。本明細書において、「コア」という用語は、2つの窒素基間のアルキル鎖を指す。コア中の炭素の数は、コアに結合した基を含まない。

【0117】

洗浄性アミンは、以下の式

【0118】

【化19】



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、及び R_5 は、独立的に、-H、1~10個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖、又は環状アルキル若しくはアルケニルから選択され、 $n = 0 \sim 3$ である)を有する。

【0119】

好ましくは、洗浄性アミンは、本質的に脂肪族である。洗浄性アミンは、好ましくは、約1000グラム/モル未満、より好ましくは約450グラム/モル未満の分子量を有する。

【0120】

「 n 」は、0~3以下で異なり、好ましくは「 n 」は、0である。アミン分子は、少なくとも1つの一級アミン官能基、好ましくは三級アミン官能基を含有する。

【0121】

本明細書での使用に好適な洗浄性アミンには、 R_1 及び R_2 が、イソプロピル及びブチルから選択され、好ましくは R_1 及び R_2 が共に、イソプロピル又は共にブチルであるアミンが含まれる。

【0122】

好ましくは、洗浄性アミンは、 R_1 及び R_2 がイソプロピルであり、好ましくは、 n が0であるものを含む。 R_1 及び R_2 がブチルであり、好ましくは、 n が0であるアミンもまた好ましい。

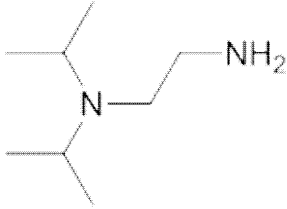
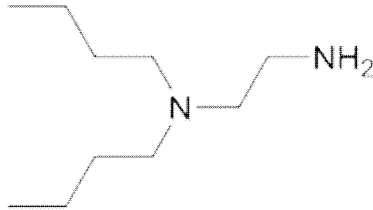
【0123】

10

20

30

【化20】

N₁, N₁-ジイソプロピルエタン-1, 2-ジアミンN¹, N¹-ジブチルエタン-1, 2-ジアミン

10

【0124】

R₅は、好ましくは -CH₃ 又は -CH₂CH₃ である。R₅が -CH₃ 又は -CH₂CH₃ である洗浄性アミンは、組成物の安定性に関して良好であり得る。理論に束縛されるものではないが、メチル又はエチル基が、洗浄性組成物の他の成分との負の相互作用から、洗浄性アミンを保護する、ステアリン障害をもたらし得ると考えられている。

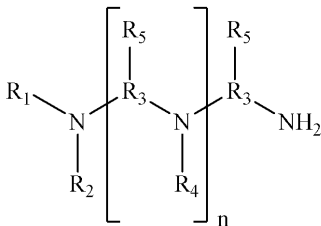
20

【0125】

式(2)のアミン：

【0126】

【化21】



30

式中、R₁及びR₄は、独立的に、-H、1~10個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖、又は環状アルキル若しくはアルケニルから選択され、R₂が、3~10個の炭素を有する直鎖、分岐鎖、又は環状アルキル若しくはアルケニルであり、R₃が3~6個の炭素原子の直鎖又は分岐鎖アルキルであり、R₅がH、メチル、又はエチルであり、好ましくはアミン官能基(1つ又は複数の)のアルファ位置に位置し、n=0~3である。

【0127】

式(2)の洗浄性アミンは、C₃~C₆ジアミンコアを有し、アミン官能基のうち少なくとも1つが一級アミンである。本明細書において、「コア」という用語は、2つの窒素基間のアルキル鎖を指す。コア中の炭素の数は、コアに結合した基を含まない。

40

【0128】

式(2)の洗浄性アミンは、好ましくは約1000グラム/モル未満、より好ましくは約450グラム/モル未満の分子量を有する。

【0129】

「n」は、0~3以下で異なり、好ましくは「n」は、0である。アミン分子は、少なくとも1つの一級アミン官能基、好ましくは三級アミン官能基を含有する。

【0130】

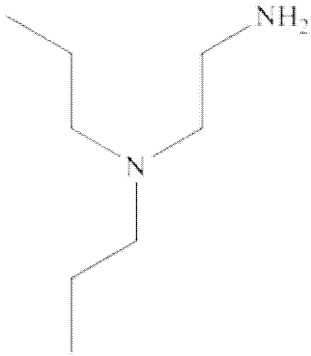
好適な洗浄性アミンには、R₁及びR₂が、プロピル、ブチル、及びヘキシルから選択さ

50

れ、好ましくは R_1 及び R_2 が共に、プロピル、ブチル、又はヘキシルであるアミンが含まれる。好ましくは、 n は 0 である。

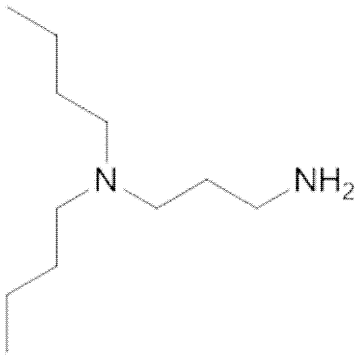
【 0 1 3 1 】

【 化 2 2 】



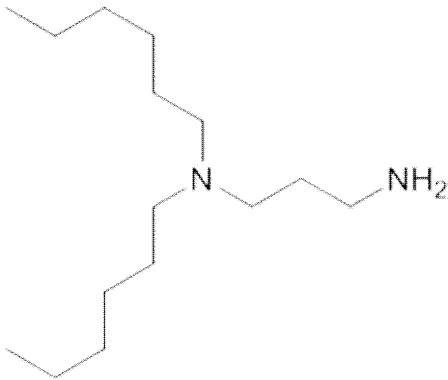
N', N'-ジプロピルプロパン1, 3ルジアミン

10



N¹, N¹-ジブチルプロパン-1, 3-ジアミン

20



N¹, N¹-ジヘキシルプロパン-1, 3-ジアミン

30

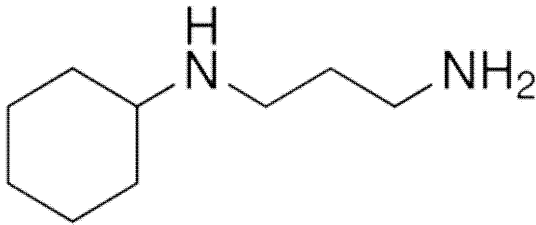
【 0 1 3 2 】

本明細書での使用に好ましい別の洗浄性アミンは、シクロヘキシルプロピレンジアミン (式中、 $n = 0$ であり、 R_1 がシクロヘキサニルであり、 R_2 が H である) である。

【 0 1 3 3 】

40

【化 2 3】



【0134】

非イオン性界面活性剤

本発明の組成物は、非イオン性界面活性剤又は非イオン性界面活性剤系を含んでもよく、より好ましくは、非イオン性界面活性剤又は非イオン性界面活性剤系が、蒸留水中に1%の濃度で測定して、40~70、好ましくは、45~65の転相温度を有する。本明細書において「非イオン性界面活性剤系」は、2つ以上の非イオン性界面活性剤の混合物を意味する本明細書での使用に好ましいのは、非イオン性界面活性剤系である。これらは、単一の非イオン性界面活性剤よりも、製品中で洗浄及び仕上がり特性の改善並びに良好な安定性を有すると考えられる。

10

【0135】

転相温度は、界面活性剤又はその混合物が油膨潤ミセルとして水相中に優先的に分離する温度よりも低い温度、かつ、界面活性剤又はその混合物が水膨潤逆ミセルとして油相中に優先的に分離する温度よりも高い温度である。転相温度は、どの温度で混濁が生じるのかを特定することにより、視覚的に判定することができる。

20

【0136】

非イオン性界面活性剤又は非イオン性界面活性剤系の転相温度は、次のように判定することができる：蒸留水中で、溶液の1重量%の対応する界面活性剤又は混合物を含有する溶液を調製する。転相温度分析の前に、この溶液を静かに攪拌し、このプロセスが確実に化学的平衡状態で行われるようにする。転相温度は、75mm密封試験管に入れたこの溶液を、温度安定な水浴に浸漬することにより測定する。漏れがないことを確認するため、試験管は、転相温度測定の前で計量を行う。温度があらかじめ予測した転相温度の数度下に達するまで、毎分1未満の変化率で温度を徐々に上げる。濁りの最初の兆候で、転相温度を視覚的に判定する。

30

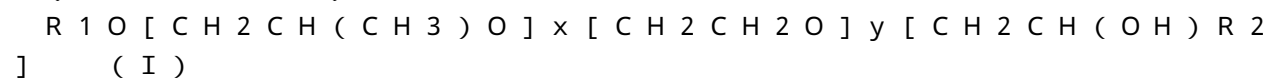
【0137】

好適な非イオン性界面活性剤としては、i) 6~12個の炭素原子を有するモノヒドロキシアルカノール又はアルキフェノールを、アルコール又はアルキルフェノール1モル当たり好ましくは少なくとも12モル、特に好ましくは少なくとも16モル、更により好ましくは少なくとも20モルのエチレンオキシドと反応させることにより調製されるエトキシ化非イオン性界面活性剤と、ii) 6~20個の炭素原子並びに少なくとも1個のエトキシ基及びプロポキシ基を有するアルコールアルコキシ化界面活性剤と、が挙げられる。本明細書での使用に好ましいのは、界面活性剤i)とii)との混合物である。

40

【0138】

別の好適な非イオン性界面活性剤は、以下の式で表されるエポキシで末端保護されたポリ(オキシアルキル化)アルコール類であり、



式中、R1は、4~18個の炭素原子を有する直鎖又は分岐鎖の脂肪族炭化水素基であり、R2は、2~26個の炭素原子を有する直鎖又は分岐鎖の脂肪族炭化水素基であり、xは、0.5~1.5、より好ましくは約1の平均値を有する整数であり、yは、少なくとも15、より好ましくは少なくとも20の値を有する整数である。

【0139】

好ましくは、式Iの界面活性剤、末端エポキシド単位[CH2CH(OH)R2]中に

50

少なくとも約10個の炭素原子。本発明に従って、式Iの好適な界面活性剤は、例えば、Olin Corporationによって1994年10月13日に発行された国際公開第94/22800号に記載される、Olin CorporationのPOLY-TERGENT(登録商標)SLF-18B非イオン性界面活性剤である。

【0140】

非イオン性界面活性剤は、全組成物の0~10重量%、好ましくは0.1重量%~10重量%、最も好ましくは0.25重量%~6重量%の量で存在し得る。

【0141】

ビルダー

本発明の組成物は、好ましくはリン酸塩を含まない。好ましい非リン酸塩ビルダーとしては、アミノカルボン酸系ビルダー、例えば、MGDA(メチル-グリシン-二酢酸)、GLDA(グルタミン酸-N,N-二酢酸)、イミノジコハク酸(IDS)、カルボキシメチルイヌリン、並びにこれらの塩及び誘導体が挙げられる。

10

【0142】

アミノカルボン酸系ビルダーに加えて、本組成物は、炭酸塩及び/又はクエン酸を含むことができる。好ましくは、本組成物は、ケイ酸塩を含まない。

【0143】

好ましくは、ビルダーは、組成物の最大70重量%、より好ましくは最大45重量%、更により好ましくは最大40重量%、特に最大35重量%の量で存在する。好ましい実施形態では、組成物は、組成物の20重量%以下のリン酸塩ビルダー、より好ましくは組成物の10重量%以下のリン酸塩ビルダーを含有し、最も好ましくは、組成物は実質的にはリン酸塩ビルダーを含まない。

20

【0144】

抑泡剤

抑泡剤は、アルキルリン酸エステル抑泡剤、シリコーン抑泡剤、又はこれらの組み合わせでもよい。本明細書で有用な抑泡剤技術及び他の消泡剤は、参照により本明細書に組み込まれる「Defoaming, Theory and Industrial Applications」Ed., P.R. Garrett, Marcel Dekker, N.Y., 1973に記録されている。

【0145】

好ましくは、抑泡剤は、自動食器洗浄洗剤組成物中に含まれる。抑泡剤は、組成物の約0.0001重量%~約10重量%、別の実施形態では約0.001重量%~約5重量%、約0.01重量%~約1.5重量%、約0.01重量%~約0.5重量%の濃度で組成物に含まれる。

30

【0146】

シリコーン系抑泡剤は、本発明の組成物に非常に適している。本明細書で有用なシリコーン抑泡剤技術及び他の消泡剤は、参照により本明細書に組み込まれる「Defoaming, Theory and Industrial Applications」Ed., P.R. Garrett, Marcel Dekker, N.Y., 1973, ISBN 0-8247-8770-6に広範にわたって記録されている。特に「Foam control in Detergent Products」(Ferch et al)及び「Surfactant Antifoams」(Blease et al)という表題の章を参照されたい。また、米国特許第3,933,672号及び同第4,136,045号も参照されたい。一実施形態では、シリコーン系抑泡剤は、トリメチルシリルを有するポリジメチルシロキサンであるか、又は交互末端封止単位がシリコーンとして使用されてもよい。これらは、12%のシリコーン/シリカ、18%のステアリルアルコール、及び70%の顆粒の形態のデンプンを含む抑泡剤によって示される通り、シリカ、及び/又は界面活性非珪素成分と混合されてもよい。シリコーン活性化化合物の好適な商業的供給元は、Dow Corning Corpである。シリコーン系抑泡剤は、高起泡性の非イオン性界面活性剤によって生じた泡を抑制することに効果があることにおい

40

50

て、有用である。

【0147】

他のシリコン系抑泡剤は、固形シリカ、別の実施形態では、シリコン流体、別の実施形態では、シリコン樹脂、別の実施形態では、シリカを含む。シリコン系抑泡剤は、顆粒の形態、別の実施形態では、液体の形態であり得る。

【0148】

シリコン系抑泡剤は、ジメチルポリシロキサン、側鎖にポリエチレンオキシ - プロピレンオキシ基を有する親水性ポリシロキサン化合物、及び微粉末状のシリカを含んでもよい。

【0149】

リン酸エステル抑泡剤もまた、使用され得る。好適なアルキルリン酸エステルは、16 ~ 20個の炭素原子を含有する。そのようなリン酸エステル抑泡剤は、モノステアリル酸ホスフェート、若しくはモノオレイン酸ホスフェート、又はこれらの塩、一実施形態ではアルカリ金属塩でもよい。

【0150】

他の好適な抑泡剤は、カルシウム沈殿脂肪酸石鹸である。しかしながら、消泡剤が食器類上に堆積するため、単純カルシウム沈殿石鹸を本組成物中で消泡剤として使用することを避けることが見出された。確かに、脂肪酸系石鹸は、そのような問題から完全には脱しきれておらず、配合者は、消泡剤が堆積する可能性のある内容物を本組成物において最小化することを徐々に選択するであろう。

【0151】

分散性ポリマー

存在する場合、ポリマーは、組成物の約0.1重量% ~ 約30重量%、好ましくは0.5重量% ~ 約20重量%、より好ましくは1重量% ~ 10重量%の任意の好適な量で使用される。スルホン化 / カルボキシル化ポリマーは、本発明の組成物に特に好適である。

【0152】

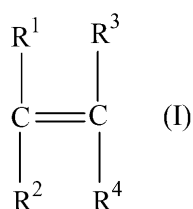
本明細書に記載される好適なスルホン化 / カルボキシル化ポリマーは、約100,000 Da以下、又は約75,000 Da以下、又は約50,000 Da以下、又は約3,000 Da ~ 約50,000 Da、好ましくは約5,000 Da ~ 約45,000 Daの重量平均分子量を有し得る。

【0153】

本明細書に記載されるように、スルホン化 / カルボキシル化ポリマーは、(a)一般式(I)を有する少なくとも1つのカルボン酸モノマー由来の少なくとも1つの構造単位と

【0154】

【化24】



(式中、R1 ~ R4は、独立的に、水素、メチル、カルボン酸基、又はCH2COOHであり、カルボン酸基は中和され得る)、(b)所望により、一般式(II)を有する少なくとも1つの非イオン性モノマー由来の1つ以上の構造単位、

【0155】

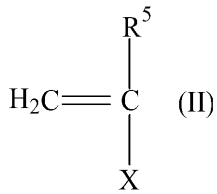
10

20

30

40

【化 2 5】

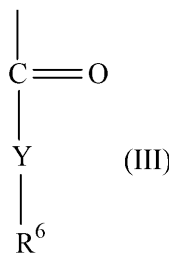


(式中、R⁵は、水素、C₁～C₆アルキル、又はC₁～C₆ヒドロキシアルキルであり、Xは、芳香族(R⁵が水素であるか、若しくはXが芳香族であるときはメチル)、又はXが一般式(III)のものいずれかであり、

10

【0156】

【化 2 6】

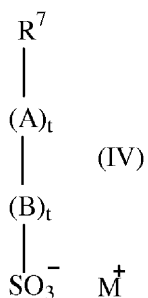


(式中、R⁶は(R⁵から独立的に)、水素、C₁～C₆アルキル、又はC₁～C₆ヒドロキシアルキルであり、YはO又はNである)、及び一般式(IV)を有する少なくとも1つのスルホン酸モノマー由来の少なくとも1つの構造単位：

20

【0157】

【化 2 7】



30

(式中、R⁷は、少なくとも1つのsp²結合を含む基であり、Aは、O、N、P、S、又はアミド若しくはエステル結合であり、Bは、単環式若しくは多環式芳香族基又は脂肪族基であり、各tは、独立的に、0又は1であり、M⁺はカチオンである)と、を含んでもよい。一態様では、R⁷は、C₂～C₆アルケンである。別の態様では、R⁷は、エテン、ブテン、又はプロペンである。

【0158】

好ましいカルボン酸モノマーとしては、アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、メタクリル酸、又はアクリル酸のエトキシレートエステルのうちの1つ以上が挙げられ、アクリル酸及びメタクリル酸がより好ましい。好ましいスルホン化モノマーとしては、(メタ)アリルスルホン酸ナトリウム、ビニルスルホン酸、フェニル(メタ)アリルエーテルスルホン酸ナトリウム、又は2-アクリルアミド-メチルプロパンスルホン酸のうちの1つ以上が挙げられる。好ましい非イオン性モノマーとしては、メチル(メタ)アクリル酸、エチル(メタ)アクリル酸、t-ブチル(メタ)アクリル酸、メチル(メタ)アクリルアミド、エチル(メタ)アクリルアミド、t-ブチル(メタ)アクリルアミド、スチレン、又はn-メチルスチレンのうちの1つ以上が挙げられる。

40

【0159】

好ましくは、ポリマーは、次の濃度のモノマーを含む：ポリマーの約40～約90重量%、好ましくは約60～約90重量%の1つ以上のカルボン酸モノマー；ポリマーの約5

50

～約50重量%、好ましくは約10～約40重量%の1つ以上のスルホン酸モノマー；及び、所望によりポリマーの約1重量%～約30重量%、好ましくは約2～約20重量%の1つ以上の非イオン性モノマー。特に好ましいポリマーは、ポリマーの約70重量%～約80重量%の少なくとも1つのカルボン酸モノマーと、ポリマーの約20重量%～約30重量%の少なくとも1つのスルホン酸モノマーと、を含む。

【0160】

カルボン酸は好ましくは(メタ)アクリル酸である。スルホン酸モノマーは、好ましくは、次のうちの1つである：2-アクリルアミドメチル-1-プロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチル-1-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、メタリルスルホン酸、アリルオキシベンゼンスルホン酸、メタ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ル酸、3-スルホプロピルメタクリル酸、スルホメチルアクリルアミド、スルホメチルメタクリルアミド、及びこれらの水溶性塩。不飽和スルホン酸モノマーは、最も好ましくは2-アクリルアミド-2-プロパンスルホン酸(AMPS)である。

10

【0161】

好ましい市販のポリマーとしては、Alco Chemicalによって供給されているAlcosperse 240、Aquatreat AR 540、及びAquatreat MPS；Rohm & Haasによって供給されている、Acumer 3100、Acumer 2000、Acusol 587G、及びAcusol 588G；BF Goodrichによって供給されている、Goodrich K-798、K-775、及びK-797；並びにISP technologies Incによって供給されている、ACP 1042が挙げられる。特に好ましいポリマーは、Rohm & Haasによって供給されている、Acusol 587G及びAcusol 588Gである。

20

【0162】

ポリマー中、カルボン酸基若しくはスルホン酸基の全て又はいくつかは、中和された形態で存在することができ、すなわちいくつか又は全ての酸基のカルボン酸基及び/若しくはスルホン酸基の酸性水素原子は、金属イオンで、好ましくはアルカリ金属イオンで、特にナトリウムイオンで置換され得る。

30

【0163】

本明細書での使用に好適な他の有機ポリマーとしては、アクリル酸主鎖及びアルコキシル化側鎖を含むポリマーが挙げられ、前記ポリマーは、約2,000～約20,000の分子量を有し、前記ポリマーは、約20重量%～約50重量%のアルキレンオキシドを有する。ポリマーは、約2,000～約20,000、又は約3,000～約15,000、又は約5,000～約13,000の分子量を有するべきである。ポリマーのアルキレンオキシド(AO)成分は、一般にプロピレンオキシド(PO)又はエチレンオキシド(EO)であり、一般にポリマーの約20重量%～約50重量%、又は約30重量%～約45重量%、又は約30重量%～約40重量%を構成する。水溶性ポリマーのアルコキシル化側鎖は、約10～約55AO単位、又は約20～約50AO単位、又は約25～50AO単位を含んでもよい。好ましくは水溶性である、ポリマーは、ランダム、ブロック、グラフト、又は他の任意の構成体として構成され得る。アルコキシル化されたアクリル酸ポリマーを形成するための方法は、米国特許第3,880,765号に開示されている。

40

【0164】

本明細書での使用に好適な他のポリマーとしては、ポリカルボン酸のホモポリマー及びコポリマー並びにこれらの部分的若しくは完全に中和された塩、モノマーのポリカルボン酸及びヒドロキシカルボン酸、並びにこれらの塩が挙げられる。上述の化合物の好ましい塩は、アンモニウム塩及び/又はアルカリ金属塩、すなわち、リチウム塩、ナトリウム塩、及びカリウム塩であり、特に好ましい塩は、ナトリウム塩である。

50

【0165】

好適なポリカルボン酸は、非環式、脂環式、複素環式、及び芳香族カルボン酸であり、この場合、それらは少なくとも2つのカルボキシル基を含有し、これらのカルボキシル基は、それぞれの場合に、好ましくは2個以下の炭素原子によって互いに隔てられる。2つのカルボキシル基を含むポリカルボキシレートとしては、例えば、マロン酸、(エチレンジオキシ)二酢酸、マレイン酸、ジグリコール酸、酒石酸、タルトロン酸、及びフマル酸の水溶性塩が挙げられる。3つのカルボキシル基を含有するポリカルボキシレートとしては、例えば、水溶性クエン酸が挙げられる。同様に、好適なヒドロキシカルボン酸は、例えば、クエン酸である。別の好適なポリカルボン酸は、アクリル酸のホモポリマーである。他の好適なビルダーは、国際公開第95/01416号に記載されており、その内容は本明細書において明示的に参照される。

10

【0166】

本明細書での使用に好適な他の有機ポリマーとしては、国際公開第2009/095645 A1号に記載されるポリアスパラギン酸(PAS)誘導体が挙げられる。

【0167】

漂白剤

無機及び有機漂白剤は、本明細書での使用に好適な洗浄活性物質である。存在する漂白剤は、組成物の約1重量%~約20重量%、好ましくは約5重量%~約15重量%の濃度である。無機漂白剤としては、過ホウ酸塩、過炭酸塩、過リン酸塩、及び過ケイ酸塩等の過水和物塩類が挙げられる。無機過水和物塩は、通常、アルカリ金属塩である。無機過水和物塩は、追加の保護なしで、結晶性固体として含まれてもよい。代替的に、塩は、コーティングされてもよい。

20

【0168】

過炭酸のアルカリ金属塩、特に過炭酸ナトリウムは、本明細書での使用に好ましい過水和物である。過炭酸塩は、最も好ましくは製品内安定性を提供するコーティングされた形態で製品に取り込まれる。製品内安定性を提供する好適なコーティング材料は、水溶性アルカリ金属硫酸塩と炭酸塩との混合塩を含む。このようなコーティングは、コーティングプロセスとともに、過去に英国特許第1,466,799号に記載されている。混合塩コーティング材料の過炭酸塩に対する重量比は、1:200~1:4、より好ましくは1:99~1:9、最も好ましくは1:49~1:19の範囲である。好ましくは、混合塩は、硫酸ナトリウムと、一般式 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot n \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ (式中、 n は、0.1~3であり、好ましくは、 n は、0.3~1.0、最も好ましくは、 n は、0.2~0.5である)を有する炭酸ナトリウムとの混合塩である。

30

【0169】

製品内安定性を提供する別の好適なコーティング材料は、1.8:1~3.0:1、好ましくは1.8:1~2.4:1の $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 比のケイ酸ナトリウム、及び/又は、好ましくは無機過水和物塩の2重量%~10重量%(通常3重量%~5重量%)の SiO_2 の濃度で適用されるメタケイ酸ナトリウムを含む。ケイ酸マグネシウムもまた、コーティング中に含まれてもよい。ケイ酸塩及びホウ酸塩若しくはホウ酸又は他の無機物を含有するコーティングもまた好適である。

40

【0170】

ワックス、油、脂肪石鹼を含有する他のコーティングもまた、本発明において有利に使用することができる。

【0171】

漂白活性化剤

漂白活性化剤は、典型的には、60以下の温度での洗浄過程において漂白作用を増強する有機過酸前駆体である。本明細書での使用に好適な漂白活性化剤としては、過加水分解条件下で、好ましくは1~12個の炭素原子、特に2~10個の炭素原子を有する脂肪族ペルオキシカルボン酸、及び/又は所望により置換された過安息香酸をもたらし化合物が挙げられる。好適な物質は、指定された炭素原子数のO-アシル及び/若しくはN-ア

50

シル基並びにノ又は所望により置換されたベンゾイル基を有する。好ましいのは、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（T A E D）、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（D A D H T）、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（T A G U）、N - アシルイミド、特にN - ノナノイルスクシンイミド（N O S I）、アシル化フェノールスルホネート、特にn - ノナノイル - 又はイソノナノイルオキシベンゼンスルホネート（n - 又はイソ - N O B S）、デカノイルオキシ安息香酸（D O B A）、無水カルボン酸、特に無水フタル酸、アシル化多価アルコール、特にトリアセチン、二酢酸エチレングリコール、及び2, 5 - ジアセトキシ - 2, 5 - ジヒドロフラン、並びにトリエチルアセチルクエン酸塩（T E A C）である。好ましくは、本発明の組成物は、漂白活性化剤を含む。好ましくは、全組成物の約0.01 ~ 約10重量%、好ましくは約0.1 ~ 約5重量%、より好ましくは約1 ~ 約4重量%の濃度である。

10

【0172】

漂白触媒

本明細書の組成物は、漂白触媒、好ましくは金属含有漂白触媒を含有する。より好ましくは、金属含有漂白触媒は、漂白触媒、特にマンガン又はコバルト含有漂白触媒を含有する遷移金属である。

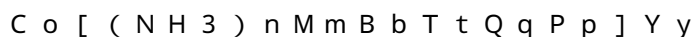
【0173】

本明細書での使用に好ましい漂白触媒としては、マンガントリアザシクロノナン及び関連錯体（米国特許第US - A - 4246612号、同第US - A - 5227084号）；Co、Cu、Mn、及びビスピリジルアミン、並びに関連錯体（同第US - A - 5114611号）；並びにペンタミンアセテートコバルト（I I I）及び関連錯体（同第US - A - 4810410号）が挙げられる。本明細書での使用に好適な漂白触媒の完全な説明は、国際公開第99/06521号の34ページ26行目 ~ 40ページ16行目に見出すことができる。

20

【0174】

本明細書での使用に好適な触媒としては、次の式を有するコバルト（I I I）触媒が挙げられ、



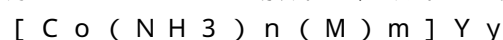
式中、コバルトは、+3の酸化状態にあり、nは、0 ~ 5（好ましくは4又は5、最も好ましくは5）の整数であり、Mは単座配位子を表し、mは、0 ~ 5（好ましくは1又は2、最も好ましくは1）の整数であり、Bは二座配位子を表し、bは0 ~ 2の整数であり、Tは三座配位子を表し、tは0又は1であり、Qは四座配位子であり、qは0又は1であり、Pは五座配位子であり、pは0又は1であり、 $n + m + 2b + 3t + 4q + 5p = 6$ であり、Yは、yの数で存在する1つ以上の適切に選択された対アニオンであり、yは、電荷平衡塩を得るために1 ~ 3（好ましくは2 ~ 3、最も好ましくは、Yが-1の電荷のアニオンのとき、2）の整数であり、好ましいYは、塩素、硝酸塩、亜硝酸塩、サルフェート、クエン酸、酢酸塩、炭酸塩、及びこれらの組み合わせからなる群から選択され、更にコバルトに結合した配位部位のうち少なくとも1つは、自動食器洗浄使用条件下で不安定であり、残りの配位部位が、アルカリ条件下でコバルト（I I I）のコバルト（I I）に対する還元電位が通常の水素電極に対して約0.4ボルト未満（好ましくは約0.2ボルト未満）であるように、自動食器洗浄条件下でコバルトを安定化させる。

30

40

【0175】

好ましいコバルト触媒は、以下の式を有し、



式中、nは、3 ~ 5（好ましくは4又は5、最も好ましくは5）の整数であり、Mは、好ましくは塩素、臭素、水酸化物、水、及び（mが1超のとき）これらの組み合わせからなる群から選択される不安定配位部分であり、mは、1 ~ 3（好ましくは1又は2、最も好ましくは1）の整数であり、 $m + n = 6$ であり、Yは、yの数で存在する対アニオンから適切に選択され、これは、電荷平衡塩を得るために1 ~ 3（好ましくは2 ~ 3、最も好

50

ましくは Y が - 1 の電荷のアニオンであるとき、2) の整数である。

【0176】

本明細書で有用な最も好ましいコバルト触媒は、式 $[Co(NH_3)_5Cl]Y_y$ 、特に $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ を有する。

【0177】

本明細書での使用に好適な M、B、T、Q、及び P 配位子は、1989年3月7日発行の Diakun に対する米国特許第 4,810,410 号に記載される配位子等、既知である。更に、M の例としては、ピリジン及び SCN が挙げられ、B の例としては、エチレンジアミン、ピピリジン、酢酸塩、フェントロリン、ピイミダゾール、及びトロポロンが挙げられ、T の例としては、テルピリジン、サリチルアルデヒドのアシルヒドラゾン、及びジエチレントリアミンが挙げられ、Q の例としては、トリエチレントラミン、 $N(CH_2CH_2NH_2)_3$ 、シッフ塩基 (例えば $HOCH_2CH_2C=NCH_2CH_2N=CCH_2CH_2OH$) が挙げられ、P の例としては、ポリイミダゾール、及び $HOCH_2CH_2C=NCH_2CH_2NH-CH_2CH_2N=CCH_2CH_2OH$ が挙げられる。

10

【0178】

これらのコバルト触媒は、例えば、1989年3月7日発行の Diakun に対する、米国特許第 4,810,410 号、及び J. Chem. Ed. (1989), 66(12), 1043~45; The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds, W. L. Jolly (Prentice-Hall; 1970), pp. 461~3 等で教示される既知の手順によって、容易に調製される。

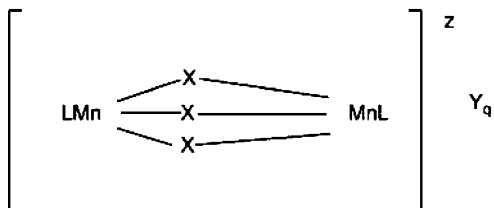
20

【0179】

マンガン漂白触媒は、本発明の組成物における使用に好ましい。これらの触媒は、アルキルエーテルサルフェートと組み合わせて、漂白可能なシミの除去に関して最良の結果を提供する。本明細書での使用に特に好ましい触媒は、以下の一般式を有する二核マンガン錯体であり、

【0180】

【化28】



30

式中、Mn は、個別に III 又は IV 酸化状態にあるマンガンであり、各 x は、 H_2O 、 O_2^{2-} 、 O_2^- 、 OH^- 、 HO_2^- 、 SH^- 、 S_2^- 、 $>SO$ 、 Cl^- 、 N_3^- 、 SCN^- 、 $RCOO^-$ 、 NH_2^- 、及び NR_3 からなる群から選択される配位種又は架橋種を表し、R は、H、アルキル、又はアリールであり、(所望により置換され)、L は、マンガン中心に窒素原子の全て又はいくつかを介して配位するその窒素原子の数を含む有機分子である配位子であり、z は、錯体の電荷を表し、正又は負であり得る整数であり、Y は、電荷的中性をもたらす一価又は多価の対イオンであり、これは、錯体の電荷 z によって左右され、 $q = z / [\text{電荷 } Y]$ である。

40

【0181】

好ましいマンガン錯体は、x が、 CH_3COO^- 若しくは O_2 のいずれか、又はこれらの混合物であり、最も好ましくは、マンガンが IV 酸化状態にあり、x が O_2^- であるものである。好ましい配位子は、3つの窒素原子を介してマンガン中心のうちの1つに配位するもの、好ましくは、大環状性質のものである。特に好ましい配位子は、

(1) 1, 4, 7 - トリメチル - 1, 4, 7 - トリアザシクロノナン (Me-TACN) ; 及び

(2) 1, 2, 4, 7 - テトラメチル - 1, 4, 7 - トリアザシクロノナン (Me-M

50

e T A C N) である。

【 0 1 8 2 】

電荷的中性のための対イオン Y のタイプは、錯体の活性に重要ではなく、例えば、以下の対イオン：塩素；サルフェート；硝酸塩；硫酸メチル；界面活性剤アニオン、例えば、長鎖アルキルサルフェート、アルキルスルホネート、アルキルベンゼンスルホネート、トシラート、トリフルオロメチルスルホネート、過塩素酸塩 (C l O 4 -)、B P h 4 - 、及び P F 6 - ' のいずれかから選択することができるが、いくつかの対イオンが製品特性及び安全性の理由から他のものよりも好ましい。

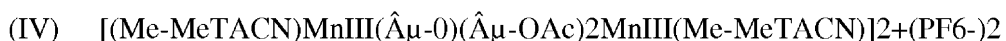
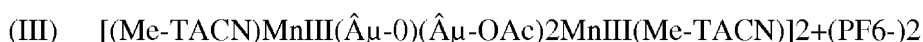
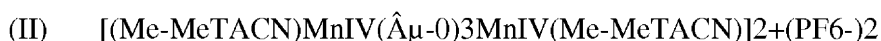
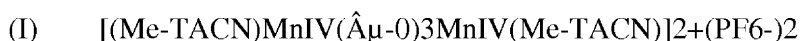
【 0 1 8 3 】

したがって、本発明で使用することができる好ましいマンガン錯体は、

10

【 0 1 8 4 】

【 数 1 】

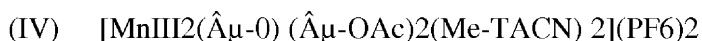
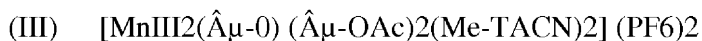
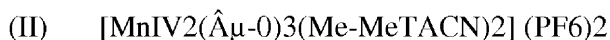
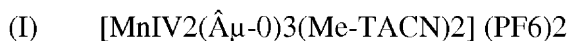


20

であり、これらは以下に次の通りに略され得る：

【 0 1 8 5 】

【 数 2 】



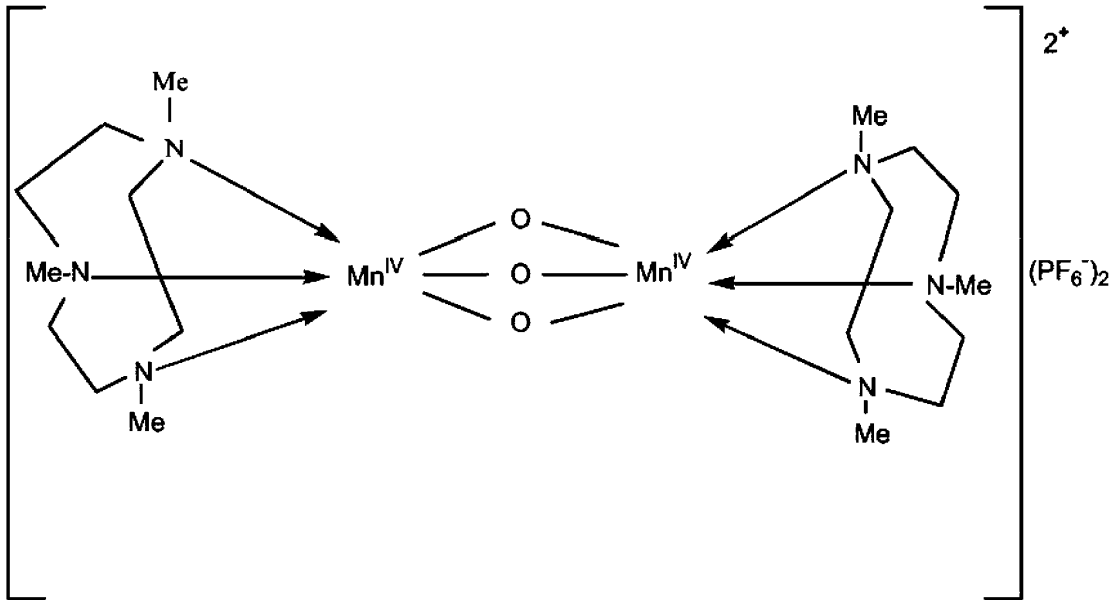
30

【 0 1 8 6 】

I の構造は、以下に示され、

【 0 1 8 7 】

【化 29】



10

[$Mn^{IV}_2 (\hat{A}\mu - O)_3 (Me-TACN)_2$] $(PF_6)_2$ と略される。

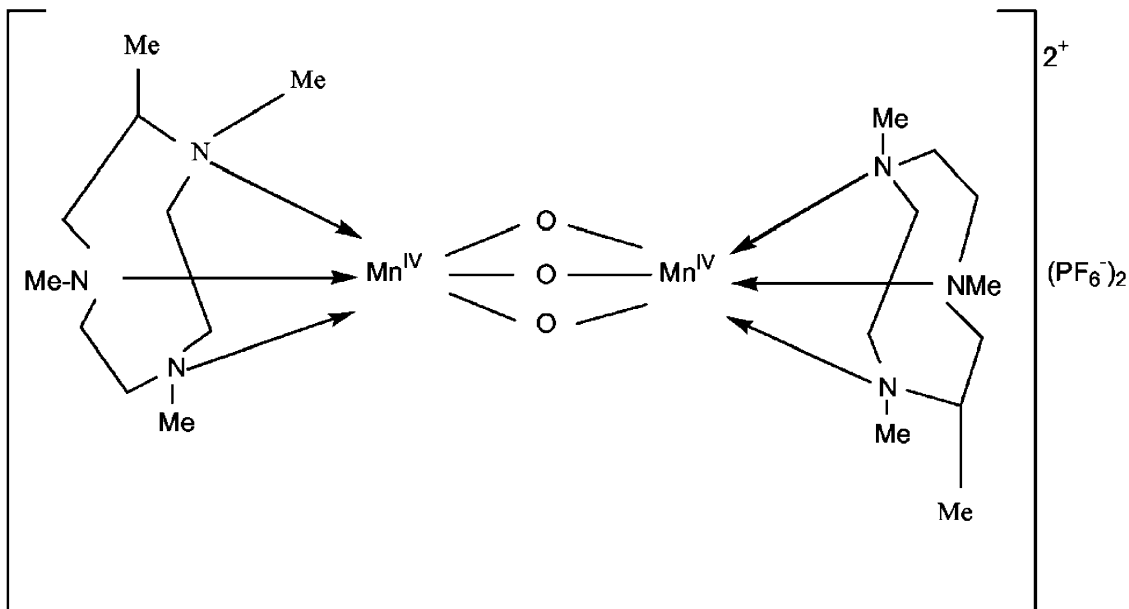
【0188】

20

IIの構造は以下に示され、

【0189】

【化 30】



30

[$Mn^{IV}_2 (\hat{A}\mu - O)_3 (Me-Me-TACN)_2$] $(PF_6)_2$ と略される。

【0190】

マンガン錯体は、欧州特許第EP-A-0458397号及び同第EP-A-0458398号に、著しく有効な漂白剤及び酸化触媒として開示されていることが留意される。本発明の更なる説明において、これらは、単純に「触媒」とも称される。

【0191】

好ましくは、本発明の組成物は、漂白触媒を含む。好ましくは、全組成物の約0.001~約10重量%、好ましくは約0.05~約2重量%の濃度である。

【0192】

酵素に関連する用語

50

アミノ酸修飾に関する命名法

本明細書の酵素変異体を記載する際、参照しやすさのために次の命名法が使用される：
 (1つ又は複数の)元のアミノ酸：(1つ又は複数の)位置：(1つ又は複数の)置換アミノ酸。

【0193】

この命名法に従って、例えば、195位のグリシンのグルタミン酸への置換はG195Eのように示される。同じ位置でグリシンが欠失したものはG195*と表示され、追加のアミノ酸残基、例えば、リジンを挿入したものはG195GKと示される。特定の酵素が他の酵素と比較して「欠失」を含有し、このような位置で挿入が行われる場合、これは、位置36におけるアスパラギン酸の挿入については*36Dというように示される。複数の突然変異はプラスにより分離され、すなわち、S99G+V102Nは位置99と102における突然変異が、グリシン及びアスパラギンを、セリンとバリンにそれぞれに置換することを表す。ある位置(例えば、102)のアミノ酸が、一群のアミノ酸、例えば、N及びIからなる群から選択された別のアミノ酸により置換され得る場合、これは、V102N/Iにより、示される。

10

【0194】

全ての場合において、一般に認められたIUPACの一文字又は三文字アミノ酸略記を使用する。

【0195】

プロテアーゼアミノ酸の番号付与

本特許において使用される番号付与は、配列番号1として列挙される特定のプロテアーゼ(PB92)に対する番号付与である。代替的な番号付与スキームは、当該技術分野において一般的に使用されるいわゆるBPN'番号付与スキームである。便宜のため、これらの番号付与スキームを以下の表1で比較する。

20

【0196】

【表1】

表1-プロテアーゼ突然変異の番号付与

本特許のPB92番号付与(欧州特許2 100 949号の配列番号1に対する番号付与)	相当するBPN'番号付与
G116V+S126L+P127Q+S128A	G118V+S128L+P129Q+S130A
G116V+S126N+P127S+S128A+S160D	G118V+S128N+P129S+S130A+S166D
G116V+S126L+P127Q+S128A+S160D	G118V+S128L+P129Q+S130A+S166D
G116V+S126V+P127E+S128K	G118V+S128V+P129E+S130K
G116V+S126V+P127M+S160D	G118V+S128V+P129M+S166D
S128T	S130T
G116V+S126F+P127L+S128T	G118V+S128F+P129L+S130T
G116V+S126L+P127N+S128V	G118V+S128L+P129N+S130V
G116V+S126F+P127Q	G118V+S128F+P129Q
G116V+S126V+P127E+S128K+S160D	G118V+S128V+P129E+S130K+S166D
G116V+S126R+P127S+S128P	G118V+S128R+P129S+S130P
S126R+P127Q+S128D	S126R+P129Q+S130D
S126C+P127R+S128D	S128LC+P129R+S130D
S126C+P127R+S128G	S128LC+P129R+S130G

30

40

【0197】

アミノ酸の同一性

2つのアミノ酸配列の間の関連性は、パラメータ「同一性」により説明される。本発明の目的のために、2つのアミノ酸配列のアラインメントは、EMBOS Sパッケージ(<http://emboss.org>)バージョン2.8.0からのNeedleプログラムを使用することにより、判定される。Needleプログラムは、Needleman, S. B. and Wunsch, C. D. (1970) J. Mol. Biol. 48

50

、443～453に記載のグローバルアラインメントアルゴリズムを実行する。用いる置換マトリクスは、B L O S U M 6 2であり、ギャップ開始ペナルティは10であり、ギャップ伸長ペナルティは0.5である。

【0198】

本明細書で使用される酵素のアミノ酸配列（「本発明の配列」）と異なるアミノ酸配列（「外来配列」）との間の同一性の程度は、2つの配列のアラインメントにおける完全一致の数を「本発明の配列」の長さ又は「外来配列」の長さのいずれか短い方で除算して、計算される。この結果を同一性パーセントとして表す。完全な一致は、「本発明の配列」と「外来配列」が、重複する同位置において同一のアミノ酸残基を有する際に生じる。配列の長さは、配列中のアミノ酸残基の数である。

10

【0199】

アミラーゼ

化学的又は遺伝的に改変された突然変異（変異体）を含む本発明で使用するためのアミラーゼは、B a c i l l u s s p . N C I B 1 2 2 8 9、N C I B 1 2 5 1 2、N C I B 1 2 5 1 3、D S M 9 3 7 5（米国特許第7, 153, 818号）、D S M 1 2 3 6 8、D S M Z n o . 1 2 6 4 9、K S M A P 1 3 7 8（国際公開第97/00324号）、K S M K 3 6、又はK S M K 3 8（欧州特許第1, 022, 334号）由来のアミラーゼと、少なくとも90%、好ましくは95%、より好ましくは98%、更により好ましくは99%、及び特に100%の同一性を有するアルカリアミラーゼである。好ましい低温アミラーゼとしては、以下のものが挙げられる。

20

(a) 米国特許5, 856, 164号、並びに国際公開第99/23211号、同第96/23873号、同第00/60060号、及び同第06/002643号に記載される変異体、特に欧州特許第2 100 949号の配列番号2に対して以下の位置で1つ以上の置換を有する変異体：

9、26、30、33、82、37、106、118、128、133、149、150、160、178、182、186、193、195、202、203、214、231、256、257、258、269、270、272、283、295、296、298、299、303、304、305、311、314、315、318、319、320、323、339、345、361、378、383、419、421、437、441、444、445、446、447、450、458、461、471、482、484、ただし、これらはまた、好ましくはD 1 8 3*及びG 1 8 4*の欠失を含有する。

30

(b) B a c i l l u s S P 7 2 2からの野生型酵素（国際公開W O 0 6 / 0 0 2 6 4 3号、配列リストのp . 7 ~ 9のS E Q I D N o . 4）と少なくとも90%の同一性を呈する変異体、特に、位置183及び184で欠失を有する変異体、並びに、本明細書に参照により組み込まれる国際公開W O 0 0 / 6 0 0 6 0号に記載の変異体。

(c) 欧州特許第2 100 949号の配列番号4と少なくとも95%の同一性を呈する変異体、B a c i l l u s s p . 7 0 7由来の野生型酵素、特に次の突然変異のうちの一つ以上を含むもの：M 2 0 2、M 2 0 8、S 2 5 5、R 1 7 2、及び/又はM 2 6 1。好ましくは、前記アミラーゼは、M 2 0 2 L、M 2 0 2 V、M 2 0 2 S、M 2 0 2 T、M 2 0 2 I、M 2 0 2 Q、M 2 0 2 W、S 2 5 5 N及び/又はR 1 7 2 Qのうちの一つ以上を含む。特に好ましいのは、M 2 0 2 L又はM 2 0 2 T突然変異を含むものである。

40

【0200】

本明細書での使用に好ましい市販のアミラーゼは、T E R M A M Y L（登録商標）、D U R A M Y L（登録商標）、S T A I N Z Y M E（登録商標）、S T A I N Z Y M E P L U S（登録商標）、S T A I N Z Y M E U L T R A（登録商標）、及びN A T A L A S E（登録商標）（N o v o z y m e s A / S）、並びにP O W E R A S E（登録商標）（D u P o n t）である。

【0201】

プロテアーゼ

本明細書で使用するための変異体プロテアーゼは、欧州特許第2 100 949号か

50

らの配列番号1のアミノ酸配列と、少なくとも70%、好ましくは少なくとも90%、より好ましくは少なくとも95%、更により好ましくは少なくとも99%、及び特に100%同一性を有するプロテアーゼに対して変異を有するプロテアーゼである。前記変異体プロテアーゼは、欧州特許第2 100 949号からの配列番号1のプロテアーゼと比較して、次の位置うちの1つ以上：9、15、32、33、48-54、58~62、66、68、94~107、116、123~133、150、152~156、158~161、164、169、175~186、197、198、203~216、239（すなわち、BPN'番号付与スキームではなく、指定の位置にあるアミノ酸）に置換を含む。好ましくは、前記プロテアーゼは、次の位置のうちの1つ以上に置換を有する：60、74、85、94、97-102、105、116、123-128、150、152、160、183、203、211、212、213、214、216、及び239。より好ましくは、プロテアーゼは、次の位置、9、15、74、85、99、116、126、127、128、160、212、及び239のうちの1つ以上、更により好ましくはこれらのうちの3つ以上に突然変異を含む。

【0202】

位置116、126、127及び128の各々で突然変異を有する変異体が、特に好ましい。

【0203】

欧州特許第2 100 949号からの配列番号1の酵素に対する以下の特定の突然変異を含むプロテアーゼが、本発明の組成物での使用に特に好適であることが見出されている。

(i) G116V+S126L+P127Q+S128A

(ii) G116V+S126N+P127S+S128A+S160D

(iii) G116V+S126L+P127Q+S128A+S160D

(iv) G116V+S126V+P127E+S128K

(v) G116V+S126V+P127M+S160D

(vi) S128T

(vii) G116V+S126F+P127L+S128T

(viii) G116V+S126L+P127N+S128V

(ix) G116V+S126F+P127Q

(x) G116V+S126V+P127E+S128K+S160D

(xi) G116V+S126R+P127S+S128P

(xii) S126R+P127Q+S128D

(xiii) S126C+P127R+S128D；又は

(xiv) S126C+P127R+S128G

(xv) S99G+V102N

(xvi) N74D+N85S+S101A+V102I

(xvii) V66A+N85S+S99G+V102N

(xviii) S9R+A15T+V66A+Q239R

(xix) S9R+A15T+G59E+V66A+A96S+S97G+Q239R

；

(xx) S9R+A15T+V66A+N212D+Q239R

(xxi) S9R+A15T+V68A+N212D+Q239R

【0204】

突然変異G116V+S126L+P127Q及びS128Aを含むプロテアーゼとして本発明の組成物における使用に特に好ましいことが見出されている。

【0205】

好ましい市販のプロテアーゼ酵素としては、Novozymes A/S (Denmark) により Alcalase (登録商標)、Savinase (登録商標)、Primase (登録商標)、Durazym (登録商標)、Polarzyme (登録商標)、

10

20

30

40

50

Kannase (登録商標)、Liquanase (登録商標)、Ovozyme (登録商標)、Neutralse (登録商標)、Everlase (登録商標)、Blaze (登録商標)、及びEsperase (登録商標)の商標名で販売されているもの、Genencor InternationalによりMaxatase (登録商標)、Maxacal (登録商標)、Maxapem (登録商標)、Properase (登録商標)、Purafect (登録商標)、Purafect Prime (登録商標)、Purafect Ox (登録商標)、FN3 (登録商標)、FN4 (登録商標)、Excelase (登録商標)、Ultimase (登録商標)、及びPurafect OXP (登録商標)の商標名で販売されているもの、並びにSolway EnzymesによりOpticlean (登録商標)及びOptimase (登録商標)の商標名で販売されているものが挙げられる。

10

【0206】

単位用量形態

好ましくは、本発明の組成物は、単位用量製品である。単位用量形態の製品には、タブレット、カプセル、サッシェ、パウチ、射出成型された区画などが含まれる。本明細書での使用に好ましいのは、タブレット及び(包装されたタブレット、カプセル、サッシェ、パウチを含む)水溶性フィルムで包装された単位用量形態並びに射出成型された容器である。本発明の単位用量形態は好ましくは、水溶性多区画パックである。

【0207】

好ましいパックは、別の区画の上に重ね合わせられた(すなわち、上に配置された)、少なくとも2つの隣り合った区画を備え、パウチが特に好ましい。この配置は、パックの小型化、丈夫さ及び強度に貢献し、更にこの配置は、必要とされる水溶性材料の量を最小化する。3つの区画を形成するために必要とされる材料は3片だけである。パックの丈夫さはまた、パックの物理的一体性を損なうことなく、非常に薄いフィルムの使用を可能にする。パックはまた、区画を折り畳む必要なく固定形状の機械分配器内で使用できることから、非常に使いやすい。パックの区画のうちの少なくとも2つは、2つの異なる組成物を含有する。「異なる組成物」とは、本明細書では、少なくとも1つの成分が異なる組成物を意味する。

20

【0208】

好ましくは、区画のうちの少なくとも1つが、好ましくは粉末の形状の固体組成物、別の区画が液体組成物を含有し、本組成物は、好ましくは約20:1~約1:20、より好ましくは約18:1~約2:1、更により好ましくは約15:1~約5:1の固体対液体の重量比である。この種類のパックは、パックが広範囲の固体:液体比の値を有する組成物を収容できるため、非常に多目的である。多くの洗剤成分は、固体形態、好ましくは粉末形態での使用に最も好適であるため、特に好ましいのは、高い固体:液体比を有するパウチであることが見出されている。本明細書で定義される固体:液体の比率は、パック内の全ての固体組成物の重量と全ての液体組成物の重量との間の関係を指す。

30

【0209】

好ましくは固体:液体重量比は、約2:1~約18:1、より好ましくは約5:1~約15:1である。これらの重量比は、洗剤の成分の大半が液体形態である場合に好適である。

40

【0210】

好ましくは2つの隣り合った区画には、同じものであり得るが、好ましくは異なる液体組成物が収容され、他の区画には固体組成物が、好ましくは粉末形態で、より好ましくは圧密化粉末で収容される。固体組成物は、パックの強度及び丈夫さに貢献する。

【0211】

分配器、特に自動洗浄機内への適合理由から、本明細書の単位用量形態の製品は、正方形又は長四角形の基底を有し、約1~約5cm、より好ましくは約1~約4cmの高さを有する。好ましくは固体組成物の重量は、約5~約20グラム、より好ましくは約10~約15グラムであり、液体組成物の重量は、約0.5~約4グラム、より好ましくは約0

50

． 8 ～ 約 3 グラムである。

【 0 2 1 2 】

好ましい実施形態では、異なる区画を形成するフィルムの中の少なくとも 2 つは、同一条件下で異なる溶解度を有し、これらが部分的に又は全体的に包む組成物の内容を異なる時間に放出する。

【 0 2 1 3 】

多区画パウチの成分の制御放出は、フィルムの厚さ及び／又はフィルム材料の溶解度を変えることによって達成することができる。フィルム材料の溶解性は、例えば国際公開第 0 2 / 1 0 2 , 9 5 5 号の 1 7 及び 1 8 ページに記載されているように架橋により、遅らせることができる。すすぎ放出用に設計された他の水溶性フィルムが、米国特許第 4 , 7 6 5 , 9 1 6 号及び同第 4 , 9 7 2 , 0 1 7 号に記載されている。フィルムのワックス・コーティング（国際公開第 9 5 / 2 9 9 8 2 号を参照されたい）が、すすぎ放出を補助することができる。pH 制御された放出手段、特に選択的アセチル化度を有するアミノ・アセチル化多糖は、国際公開第 0 4 / 1 1 1 1 7 8 号に記載されている。

10

【 0 2 1 4 】

異なる溶解度を有するフィルムで作製された異なる区画を有する多区画パウチによって遅延放出を得る他の手段は、国際公開第 0 2 / 0 8 3 8 0 号に教示されている。

【 実施例 】

【 0 2 1 5 】

（実施例 1）

20

3 つの異なる洗剤組成物を使用した食器洗浄機における焼けカス汚れ及び焦げカス汚れの除去を評価した。第 1 の組成物（組成物 A）は、典型的な自動食器洗浄洗剤組成物を表す。第 2 の組成物（組成物 B）は、アニオン性界面活性剤（LAS）を更に含む。本発明の範囲内の第 3 の組成物（組成物 C）は、アニオン性界面活性剤（LAS）に加えて、環状アミン（メチルシクロヘキサン - 1 , 3 - ジアミン）を含む。以下の結果（表 1）から見ることができるように、本発明に従った組成物は、本発明の範囲外の組成物よりも著しく高い焦げカス汚れ、焼けカス汚れ除去をもたらす。

【 0 2 1 6 】

1 回の洗浄毎に添加された g で表された活性材料である、表 1 に示される自動食器洗浄洗剤組成物を、食器洗浄機におけるステンレススチールスライドからの焼けカス汚れ、焦げカス汚れ除去を評価するために使用した。

30

【 0 2 1 7 】

【表 2】

表 1

成分	組成物A	組成物B	組成物C
炭酸ナトリウム	7.11	7.11	7.11
LAS(アルキルベンゼンスルホネート)	—	4.00	4.00
硫酸ナトリウム	2.80	2.80	2.80
MGDA	2.20	2.20	2.20
メチルシクロヘキサン-1,3-ジアミン	—	—	2.20
スルホン化ポリマー	2.00	2.00	2.00
過炭酸ナトリウム	1.41	1.41	1.41
非イオン性界面活性剤	1.23	1.23	1.23
TAED	0.32	0.32	0.32
抑泡剤	—	0.25	0.25
HEDP	0.10	0.10	0.10
BTA	0.01	0.01	0.01
プロテアーゼ	0.010	0.010	0.010
アミラーゼ	0.003	0.003	0.003
漂白触媒	0.003	0.003	0.003
その他	1.45	1.45	1.45
洗淨指数対組成物A	100	192	280
Delta SRI対組成物A	—	+24.1	+47.1

10

20

【0218】

(実施例2)

別の試験では、3つの異なる洗剤組成物を使用した食器洗浄機における焼けカス汚れ、焦げカス汚れの除去を評価した。第1の組成物(組成物A)は、典型的な自動食器洗浄洗剤組成物を表す。第2の組成物(組成物D)は、アニオン性界面活性剤(LAS)を更に含む。本発明の範囲内の第3の組成物(組成物E)は、アニオン性界面活性剤(LAS)に加えて、ポリエーテルアミン(BEPPA 4)を含む。以下の結果(表2)から見るように、本発明に従った組成物は、本発明の範囲外の組成物よりも著しく高い焦げカス汚れ、焼けカス汚れ除去をもたらす。

30

【0219】

1回の洗浄毎に添加されたgで表された活性材料である、表2に示される自動食器洗浄洗剤組成物を、食器洗浄機におけるステンレススチールスライドからの焼けカス汚れ、焦げカス汚れ除去を評価するために使用した。

【0220】

【表 3】

表 2

成分	組成物A	組成物D	組成物E
炭酸ナトリウム	7.11	7.11	7.11
LAS	—	4.40	4.40
硫酸ナトリウム	2.80	2.80	2.80
MGDA	2.20	2.20	2.20
BEPPA 4	—	—	2.20
スルホン化ポリマー	2.00	2.00	2.00
過炭酸ナトリウム	1.41	1.41	1.41
非イオン性界面活性剤	1.23	1.23	1.23
TAED	0.32	0.32	0.32
抑泡剤	—	0.25	0.25
HEDP	0.10	0.10	0.10
BTA	0.01	0.01	0.01
プロテアーゼ	0.010	0.010	0.010
アミラーゼ	0.003	0.003	0.003
漂白触媒	0.003	0.003	0.003
その他	1.45	1.45	1.45
洗浄指数対組成物A	100	113	155
Delta SRI対組成物A	—	+5.15	+22.38

10

20

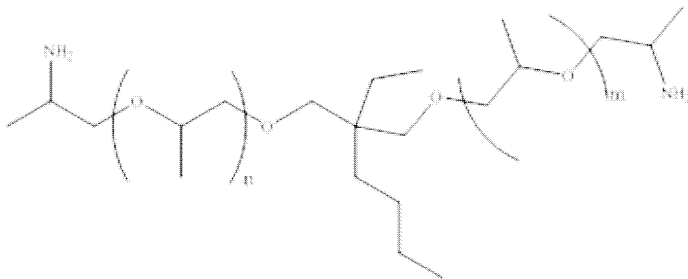
【0221】

試験したポリエーテルアミンは：

BEPPA 4：2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオールプロポキシ化アミン化であり、式中、 $n + m =$ 平均4である。

【0222】

【化31】



30

【0223】

1 molの2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール+4 molのプロピレンオキシドの合成、アミノ化

a) 1 molの2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール+4 molのプロピレンオキシド

40

21オートクレーブ中に、322.6 gの2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール及び7.9 gのKOH(水中50%)を混合し、真空下で(1 kPa未満(10ミリバール未満))2時間、120 で攪拌した。オートクレーブを窒素でパージし、140 に加熱した。467.8 gのプロピレンオキシドを、6時間以内に分けて添加した。反応を完了させるために、混合物を追加の5時間140 で後反応させた。反応混合物を窒素で揮散し、揮発性化合物を真空下80 で除去した。触媒カリウム水酸化物を、2.3 gの合成ケイ酸マグネシウム(Macrosorb MP5 plus, Ineos Silicas Ltd.)を添加し、100 で2時間攪拌し濾過することによって除去した。黄色がかった油を得た(772.0 g、ヒドロキシ値：248.5 mg KOH/g)。

50

【0224】

b) 1 mol の 2 - ブチル - 2 - エチル - 1 , 3 - プロパンジオール + 4 mol のプロピレンオキシド、アミノ化

91オートクレーブ中で、欧州特許第0696572B1号に記載される200mlの固形触媒の存在下、工程a)からの600gの生成ジオール混合物、1250gのTHF、及び1500gのアンモニアを混合した。

【0225】

ニッケル、コバルト、銅、モリブデン、及びジルコニウムを含有した触媒は、3×3mmの表の形態であった。オートクレーブを水素でパージし、オートクレーブを加熱することにより反応を開始した。反応混合物を205℃で18時間攪拌し、全還元アミノ化工程中、水素をパージすることにより5つの全圧を27MPa(270バール)に維持した。オートクレーブを冷却した後、最終生成物を捕集し、濾過し、過剰のアンモニアを放気し、及びロータリーエバポレーター中で揮散して、軽質アミン及び水を除去した。合計560グラムの淡色のエーテルアミン混合物を回収した。その分析結果を以下の表に示す：

【0226】

【表4】

全アミン価	全アセチル化分	二級及び三級アミン価	三級アミン価	ヒドロキシル価	アミノ化度	一級アミン
mgKOH/g	mgKOH/g	mgKOH/g	mgKOH/g	mgKOH/g	%として	全アミンの%として
277.66	282.50	4.54	0.86	5.70	98.59	98.36

【0227】

方法：

ステンレススチールスライドの調製

焼けカス汚れ、焦げカス汚れを調製するために、6gのコーン油、6gのピーナッツ脂、及び6gのヒマワリ油をガラスビーカーの中に添加し、連続的に攪拌した。攪拌中に、2.5gの粉末アルブミンを徐々に添加した。この混合物を、1時間攪拌させた。

【0228】

各きれいなステンレススチールスライドを識別し、その個別の重量を記録した。次いで、汚れを、小さなスポンジローラを使用してスライドの長さにならってスライドを覆うようにスライド上に適用し、スライドの上部から約1~2cmをきれいなまま残した。各スライドに添加された汚れの量は、約0.065g(±0.0025g)であった。

【0229】

汚れが適用されたら、汚れたスライドを金属ベーキングトレイ上に並べ、160℃で予加熱したオーブンに配置し、2時間バークした。この時間経過後に、スライドをオーブンから取り出し、冷まし、最後に全てのスライドのバーク後の重量を測定し、記録した。

【0230】

6枚のスライドを、Miele 1022食器洗浄機の下ラックに、3枚のスライドを食器洗浄機の各側部に配置し、必要であれば、ラックの突起部にクリップで留めた。選択した洗浄温度は、50℃であり、8USpgの水硬度を有する水道水を使用した。各組成物を少なくとも2回流し、追加の汚れをこの洗浄に添加しなかった。洗浄の最後に、スライドを一晩乾燥させ、次いで計量した。結果は、スライド上の汚れの既知の重量から除去された汚れの%として重力測定的に表され、組成物Aを基準としてとる。

【0231】

本明細書に開示される寸法及び値は、記載される正確な数値に厳密に限られるとして理解されるべきではない。むしろ、特に断らない限り、それぞれのそのような寸法は、記載される値とその値の周辺の機能的に同等の範囲との両方を意味するものとする。例えば、

「40 mm」として開示される寸法は、「約40 mm」を意味することを意図する。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2015/026576

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. C11D3/37	C11D3/30	C11D1/14 C11D1/29 C11D1/22
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) C11D		
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.
X	WO 02/08371 A2 (PROCTER & GAMBLE [US]) 31 January 2002 (2002-01-31) pages 8,19,20; claims; examples -----	1-17
X	EP 2 280 058 A1 (UNILEVER NV [NL]) 2 February 2011 (2011-02-02) paragraph [0003]; claims; tables 1-4 -----	1,2, 11-17
X	EP 1 518 922 A1 (UNILEVER NV [NL]) 30 March 2005 (2005-03-30) paragraph [0048]; claims -----	1,2,11, 13-15
X	WO 01/76729 A2 (HUNTSMAN SPEC CHEM CORP [US]) 18 October 2001 (2001-10-18) pages 3,12-13; claims; examples 1-5 ----- -/--	1,2,7-9, 11-14
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 21 July 2015		Date of mailing of the international search report 07/08/2015
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 Pffannenstein, Heide

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2015/026576

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 468 423 A (GARABEDIAN JR ARAM [US] ET AL) 21 November 1995 (1995-11-21) examples II-V -----	1,2,10, 12
X	US 6 362 147 B1 (CASTRO ARTEMIO [US] ET AL) 26 March 2002 (2002-03-26) columns 3,6; claims -----	1-4,6, 10,12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2015/026576

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0208371	A2	31-01-2002	AR 035167 A1 05-05-2004
			AT 369417 T 15-08-2007
			CA 2396931 A1 23-08-2001
			CA 2397241 A1 23-08-2001
			DE 60035902 T2 17-04-2008
			EP 1255887 A2 13-11-2002
			ES 2290059 T3 16-02-2008
			JP 5000060 B2 15-08-2012
			JP 2004500460 A 08-01-2004
			JP 2005507432 A 17-03-2005
			JP 2013067802 A 18-04-2013
			MX PA02008065 A 27-02-2003
			MX PA02008067 A 27-02-2003
			WO 0208371 A2 31-01-2002
EP 2280058	A1	02-02-2011	NONE
EP 1518922	A1	30-03-2005	NONE
WO 0176729	A2	18-10-2001	AU 5317901 A 23-10-2001
			WO 0176729 A2 18-10-2001
US 5468423	A	21-11-1995	CA 2133889 A1 09-04-1995
			CN 1106454 A 09-08-1995
			EP 0647706 A2 12-04-1995
			PL 305351 A1 18-04-1995
			US 5468423 A 21-11-1995
ZA 9407821 A 25-05-1995			
US 6362147	B1	26-03-2002	AR 012270 A1 27-09-2000
			AU 8699898 A 22-03-1999
			EP 1009789 A1 21-06-2000
			JP 2001515100 A 18-09-2001
			US 6362147 B1 26-03-2002
			WO 9911746 A1 11-03-1999

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 1 1 D 3/33 (2006.01)	C 1 1 D 3/33	
C 1 1 D 3/386 (2006.01)	C 1 1 D 3/386	
C 0 7 C 217/08 (2006.01)	C 0 7 C 217/08	
C 1 2 N 9/28 (2006.01)	C 1 2 N 9/28	

(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 パトリック ファーミン オーガスト デルブランケ
ベルギー ビー - 1 8 5 3 スترونベーク - ベーヘル テムセラーン 1 0 0 プロクター ア
ンド ギャンブル サービス カンパニー エヌバイ/エスエー内

(72) 発明者 グレン スティーヴン ウォード
イギリス エヌイー 1 2 9 ティーエス ニューカッスル アボン タイン ロングベントン フ
ォレスト ホール ナンバー 2 ピー . オー . ボックス ホワイトリー ロード ニューカッスル
イノベーション センター プロクター アンド ギャンブル テクニカル センターズ内

(72) 発明者 アナ アスマニドゥ
ベルギー ビー - 1 8 5 3 スترونベーク - ベーヘル テムセラーン 1 0 0 プロクター ア
ンド ギャンブル サービス カンパニー エヌバイ/エスエー内

F ターム (参考) 4B050 CC04 CC07 DD02 KK03 KK06 KK17 LL04
4H003 AB03 AB19 BA12 DA19 DB01 DC01 EA12 EA16 EB13 EB24
EB28 EC01 EC02 EE05 EE06 FA04 FA19 FA43
4H006 AA03 AB70 BP10 BU32