

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6250640号  
(P6250640)

(45) 発行日 平成29年12月20日 (2017.12.20)

(24) 登録日 平成29年12月1日 (2017.12.1)

(51) Int. Cl. F I

C O 8 G 65/26	(2006.01)	C O 8 G 65/26
C O 8 G 73/04	(2006.01)	C O 8 G 73/04
C 1 1 D 3/37	(2006.01)	C 1 1 D 3/37
A 6 1 K 8/84	(2006.01)	A 6 1 K 8/84
D O 6 L 1/12	(2006.01)	D O 6 L 1/12

請求項の数 5 (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2015-510748 (P2015-510748)  
 (86) (22) 出願日 平成25年5月2日 (2013.5.2)  
 (65) 公表番号 特表2015-523420 (P2015-523420A)  
 (43) 公表日 平成27年8月13日 (2015.8.13)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2013/059170  
 (87) 国際公開番号 W02013/167467  
 (87) 国際公開日 平成25年11月14日 (2013.11.14)  
 審査請求日 平成28年4月27日 (2016.4.27)  
 (31) 優先権主張番号 12167675.3  
 (32) 優先日 平成24年5月11日 (2012.5.11)  
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 508020155  
 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア  
 BASF SE  
 ドイツ連邦共和国 67056 ルートヴ  
 ィヒスハーフェン・アム・ライン カール  
 -ボッシュ・シュトラッセ 38  
 Carl-Bosch-Strasse  
 38, 67056 Ludwigsha  
 fen am Rhein, Germa  
 ny  
 (74) 代理人 100100354  
 弁理士 江藤 聡明

最終頁に続く

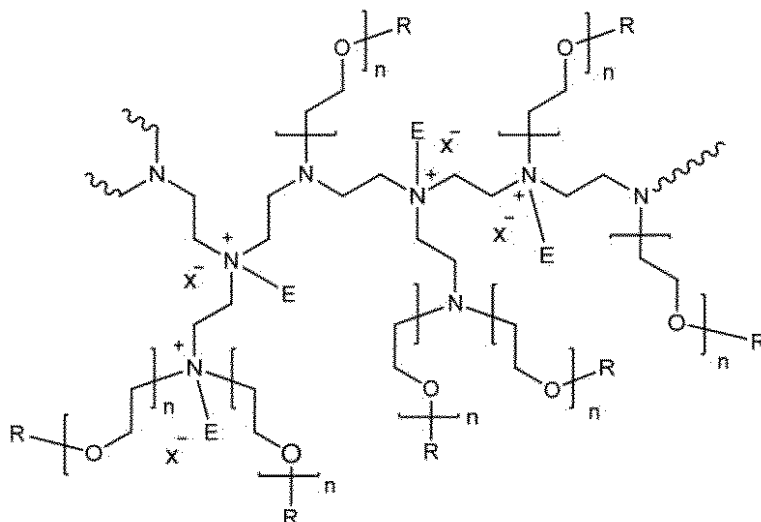
(54) 【発明の名称】 エトキシ化ポリエチレンイミン及びそれを使用する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式 (I) の一般構造を持つエトキシ化ポリエチレンイミン:

【化 1】



・・・式 (I)

(n は1~40の範囲にある値を示し、R は水素、C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> アルキル及びそれらの混合

物から選択され、Eは $C_{11}-C_{12}$ アルキル単位を示し、 $X^{-}$ は好適な水溶性対イオンを示し、ポリエチレンイミン主骨格中の窒素原子の四級化度は50%~100%の範囲にある)。

【請求項2】

ポリエチレンイミン主骨格中の窒素原子の四級化度が、60%~約95%の範囲にある請求項1に記載のエトキシル化ポリエチレンイミン。

【請求項3】

ポリエチレンイミン主骨格中の窒素原子の四級化度が、70%~90%の範囲にある請求項1に記載のエトキシル化ポリエチレンイミン。

【請求項4】

ポリエチレンイミン主骨格の質量平均分子量が、400g/mol~10000g/molである請求項1~3のいずれか1項に記載のエトキシル化ポリエチレンイミン。

【請求項5】

請求項1~4のいずれか1項に記載のエトキシル化ポリエチレンイミンを、化学技術的用途、車の洗浄、化粧品、紙及びダンボール製造または皮革及び繊維産業で使用する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、本質的に、(a)ポリエチレンイミンバックボーン(主骨格、backbone)と、(b)ポリエチレンイミン主骨格中のNH単位当たり、平均1~40のエトキシ単位を持つポリオキシエチレン鎖による水素原子の置換からなるエトキシル化修飾(ethoxylation modification)と、(3)50%以上100%以下の範囲にあるポリエチレンイミン主骨格に存在する窒素原子の四級化度(quaternization degree)を持つ、エトキシル化ポリエチレンイミンポリマーに関する。

【背景技術】

【0002】

液体洗剤を用いた表面洗浄は、消費者にとって、未だ解決していない問題(ongoing problem)を有していた。軽質(light-duty)液体食器洗剤組成物又は硬質(hard)表面洗浄組成物として、液体洗剤を使用する消費者は、汚れ残り、しま(streak)、膜及び/又はスポットなどの洗浄後の表面の不完全さに気づくことが多かった。しかも、消費者は、洗浄プロセス後により早く乾燥するような洗浄組成物を好む傾向があった。それゆえ、硬質表面の洗浄だけではなく、輝き(光沢)や速乾性を改善する液体洗浄組成物に関する要求があった。同時に、自動食器洗浄で洗剤を使用する消費者は、食器洗浄機で洗浄する物品が、特に除去困難な異なる種類のしみ(特に紅茶やコーヒーのしみ)で汚れていることを発見することが多かった。この問題は、洗剤がリン酸塩(ホスフェート)を含有しない場合に特に深刻であった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】W02011/051646

【特許文献2】W02010/020765

【特許文献3】US2007/0275868A1

【特許文献4】W02006/108856

【特許文献5】W02009/060059

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の目的は、硬質表面用洗浄組成物に対する添加剤として適し、かつ、軽質食器洗浄又は硬質表面洗浄に使用したときに、硬質表面からの改善されたしみ除去性と同様に、

10

20

30

40

50

改善された光沢及び速乾性をもたらすようなポリマーを提供することに関する。

【課題を解決するための手段】

【0005】

洗浄組成物中のポリアルキレンイミンの使用は公知である。従来より、ポリアルキレンイミンは、洗濯洗剤中で、汚れ (soil) 懸濁効果を得るために使用されていた。ポリエチレンイミンも、異なる効果を得るために、硬質表面洗浄組成物中で使用されてきた。

【0006】

WO2011/051646は、防汚性 (soil resistance) を改善するため、特に防油污性を改善するための、硬質表面処理方法を開示しており、その方法では、四級化ポリアミン (ブロックプロポキシ化され、ついで、ブロックエトキシ化したもの) を含有する組成物を、表面に塗布 (付与) する。WO2010/020765は、洗浄又はすすぎプロセスで、非金属製無機物品の腐食防止を目的として、ポリアルキレンイミン及び/又はその塩若しくは誘導体を含有する組成物の使用を開示している。

【0007】

US2007/0275868A1は、窒素原子当たり1又は2つのアルコキシ化修飾を備えたアルコキシ化ポリエチレンイミンを含む液体洗剤組成物について開示がある。永久四級化度 (degree of permanent quaternization) は、ポリエチレンイミン主骨格窒素原子の0%以上30%以下であろう。WO2006/108856は、両親媒性水溶性アルコキシ化ポリアルキレンイミンを開示しており、そのポリアルキレンイミンが、エチレンオキシ及びプロピレンオキシ単位を含有し、最大50%の四級化度を持つ、洗濯洗剤及び洗浄組成物の添加剤として使用されるものである。WO2009/060059は、エチレンオキシ及びプロピレンオキシ単位を含み、洗濯洗剤の添加剤として使用される両親媒性水溶性アルコキシ化ポリアルキレンイミンを開示している。

【発明の効果】

【0008】

驚くべきことに、本発明のポリマーが、表面洗浄において効果的なだけでなく、軽質食器洗剤又は硬質表面洗浄に用いたときに、改善された光沢効果をも提供し、そして、自動食器洗浄で使用したときの改善されたしみ除去効果も同様に提供することが発見された。

【発明を実施するための形態】

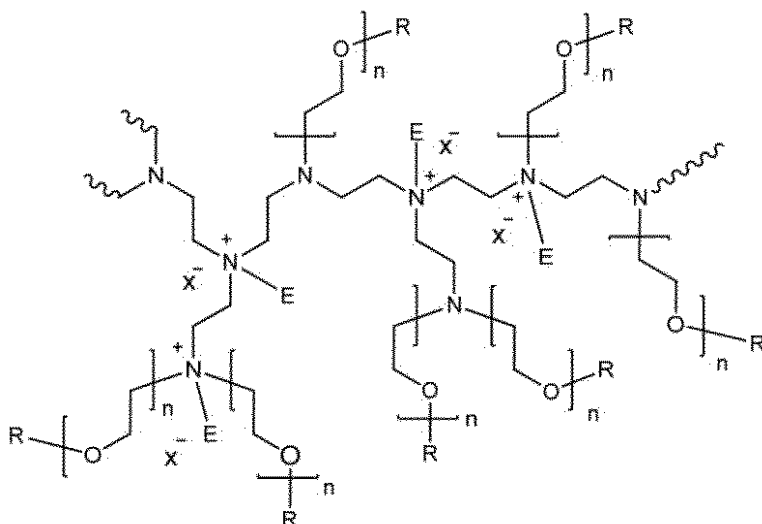
【0009】

<エトキシ化ポリエチレンイミンポリマー>

本発明のエトキシ化ポリエチレンイミンポリマーは、式(I)の一般構造を持つ。

【0010】

【化1】



・・・式 (I)

10

20

30

40

50

## 【0011】

ここで、 $n$ は、1～40（1以上40以下）の範囲にある値であり、式（I）のRは、水素、 $C_1 - C_4$ アルキル及びこれらの混合物から選択され、Eは、 $C_1 - C_{12}$ アルキル単位を示し、 $X^-$ は好適な水溶性対イオンを示し、ポリエチレンイミン主骨格に存在する窒素原子の四級化度は50～100%（50%以上100%以下）の範囲にある。四級化は、好ましくは、硫酸ジメチルを用いた反応により起こる。

## 【0012】

好ましい実施形態では、ポリエチレンイミン主骨格中に存在する窒素原子の四級化度は、60%以上約95%以下の範囲にある。

## 【0013】

好ましい他の実施形態では、ポリエチレンイミン主骨格中に存在する窒素原子の四級化度は、70%以上90%以下の範囲にある。

## 【0014】

本発明のポリマーは、質量平均分子量が、約400g/mol以上約10000g/mol以下のポリエチレンイミン主骨格を持つ。一実施形態では、質量平均分子量が、好ましくは、約400g/mol以上約6000 g/mol以下、より好ましくは約400g/mol以上約1800g/mol以下である。または、他の実施形態では、ポリエチレンイミン主骨格が、約3000g/mol以上約10000g/mol以下、好ましくは約4000g/mol以上約6000g/mol以下、最も好ましくは約5000g/molである。

## 【0015】

ポリエチレンイミン主骨格の修飾は次のものを含む：（1）窒素原子当たり1又は2のエトキシ化修飾（修飾がポリエチレンイミン主骨格内部の窒素原子で起こるか、その末端の窒素原子で起こるかによる）。エトキシ化修飾は、修飾当たり平均約1～40のエトキシ単位、好ましくは約1～約30のエトキシ単位、より好ましくは約3～20のエトキシ単位を持つポリオキシエチレン鎖による、水素原子の置換で構成される。エトキシ化修飾の末端エトキシ単位は、水素原子、 $C_1 - C_4$ アルキル又はこれらの混合物でキャップされる。ポリエチレンイミンのエトキシ置換レベルは、NHのモル当たり、エチレンオキシド約3モルと約20モルの間であり、好ましくは5～15、最も好ましくは6～10である。（2）0、1又は2のポリオキシエチレン鎖を生成する（bearing）第三級窒素原子の四級化。この四級化は、好ましくは、 $C_1 - C_{12}$ アルキル、アリール又はアルキルアリール基の導入により達成され、対応するアルキル、アルキルアリール、ハライド及びジアルキル硫酸塩との反応による通常の方法で行われる。

## 【0016】

ポリエチレンイミン主骨格中に存在する窒素原子の四級化度は、ポリエチレンイミン主骨格窒素原子の50%以上100%以下、好ましくは50%以上95%以下、最も好ましくは70%以上90%以下の範囲にある。

## 【0017】

例えば、それに限定されないが、ポリエチレンイミン主骨格中の末端窒素原子に対する可能な修飾を下記に示す。ここで、Rはエチレンスペーサーであり、Eは $C_1 - C_{12}$ アルキル単位であり、 $X^-$ は好適な水溶性対イオンである。ここで、水溶性対イオンは、例えば、塩素、臭素又はヨウ素、硫酸塩（sulphate（サルフェート、硫酸エステル）、即ち、 $-O-SO_3H$ 又は $-O-SO_3^-$ ）、メチルスルホネートなどのアルキルスルホネート、トリルスルホネートなどのアリールスルホネート、メト硫酸（即ち、 $-O-SO_2-OMe$ ）などの硫酸アルキルである。

## 【0018】

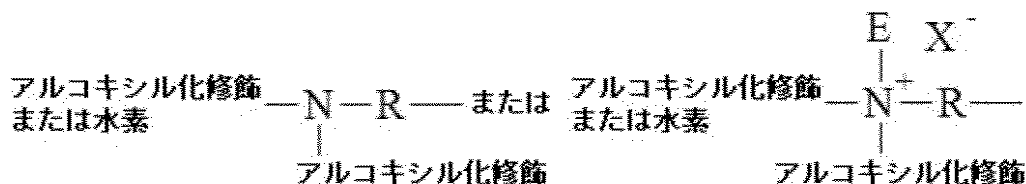
10

20

30

40

## 【化 2】

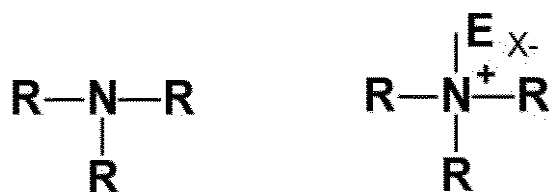


## 【0019】

また、例えば、それに限定されはしないが、ポリエチレンイミン主骨格中の内部窒素原子に対する可能性のある修飾を下記に示す。ここで、Rはエチレンスパーサーを示し、EはC<sub>1</sub> - C<sub>12</sub> アルキル単位を示し、X<sup>-</sup>は好適な水溶性対イオンを示す。

## 【0020】

## 【化 3】



## 【0021】

これらのポリエチレンイミンは、例えば、エチレンイミンを触媒の存在下で重合させて製造することができる。触媒としては、二酸化炭素、亜硫酸水素ナトリウム、硫酸、過酸化水素、塩酸、酢酸などである（G. Scherr、U. Steuerle及びR. Fikentscher著：Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technologyの「イミン サイクリック」、及び、U. Steuerle、R. Feuerhake著：Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistryの“アジリジン”を参照）。

## 【0022】

本発明のアルコキシ化ポリアルキレンイミンは、ポリアルキレンイミンを、エチレンオキシドと反応させる公知の方法で製造することができる。一の好ましい工程は、最初に、ポリアルキレンイミンの初期のエトキシル化のみを第1の工程で行う。この工程では、ポリアルキレンイミンは、使用するアルキレンオキシドの全量のうちの一部のみと反応し、これは、NH単位1モルに対し、アルキレンオキシド約1モルに相当する。この反応は、通常、水溶液中触媒不存在で行われ、その反応温度は、約70～約200であり、好ましくは約80～160である。反応は、最大約10bar、特に最大約8barの圧力で行うことができる。

## 【0023】

第2の工程では、更なるエトキシル化が、エチレンオキシドの残量との続く反応により成立する。更なるエトキシル化は、通常、塩基性触媒の存在下で行われる。好適触媒の例は、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の水酸化物；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のC<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> 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の水素化物；炭酸ナトリウム及び炭酸カルシウムなどのアルカリ金属の炭酸塩である。好ましくは、アルカリ金属の水酸化物とアルカリ金属のアルコキシドであり、特に好ましくは、水酸化カリウムと水酸化ナトリウムである。通常、塩基の使用量は、ポリアルキレンイミンとアルキレンオキシドの合計量に対し、0.05質量%以上10質量%以下であり、特に、0.5質量%以上2質量%以下である。

## 【0024】

更なるエトキシル化を、物質中（変形a）又は有機溶媒中（変形b）で行うことができる。変形a）では、触媒添加後の、第1の工程で得られた初期のエトキシル化ポリア

10

20

30

40

50

ルキレンイミンの水溶液が、先ず、水除去される。これは、約80～約150 の加熱と、約0.01～約0.5barの減圧下での蒸発除去による単純な方法行うことができる。エチレンオキシドとの次の反応は、通常、約70～約200 の温度で行われ、その温度は好ましくは約100～約180 である。アルキレンオキシドとの次の反応は、通常、最大約10barの温度、特に最大8barの圧力で行われる。エチレンオキシドとの次の反応の反応時間は、通常、約0.5時間～約4時間である。変形b)の好適な有機溶剤は、特に、無極性及び極性非プロトン有機溶剤である。特に好ましい無極性非プロトン有機溶剤の例は、脂肪族及び芳香族炭化水素(例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン及びキシレン)である。特に好ましい極性非プロトン溶剤の例は、エーテルであり、特に、環状エーテル(例えば、テトラヒドロフラン及びジオキサン)、N,N-ジアルキルアミド(例えば、ジメチルホルムアミド及びジメチルアセトアミド)及びN-アルキルラクタン(例えば、N-メチルピロリドン)である。もちろん、それら有機溶剤の混合物も使用可能である。好ましい有機溶剤は、キシレンとトルエンである。

10

#### 【0025】

変形b)では、触媒及び溶剤添加後の、第1の工程で得られる溶液は、先ず、水除去され、それは、有利には、約120～約180 の温度で、好ましくは、ゆるやかな室素流に保持されて、水を分離して行われる。アルキレンオキシドとの次の反応は、変形a)で実行される。変形a)では、アルコキシル化ポリアルキレンイミンが、直接実質的(in substance)に得られ、望ましい場合は水溶液として、変換される。変形b)では、有機溶媒は、通常、除去され、水により置き換えられる。生成物は、もちろん、実質的に分離される。

20

#### 【0026】

エトキシル化ポリエチレンイミンの四級化は、好ましくは、 $C_1 - C_{12}$  アルキル、アリール又はアルキルアリール基の導入により達成され、そして、対応するアルキル-、アルキルアリール-、ハライド及びジアルキル硫酸塩との反応による通常の方法で行われる(例えばWO2009/060059に開示)。

#### 【0027】

エトキシル化ポリエチレンイミンの四級化は、好ましくは、アミンを、少なくとも1種のアルキル化合物と反応させて得られ、その化合物は式EXの化合物から選択され、ここで、Eは $C_1 - C_{12}$  アルキル、アリール、アルキルであり、Xは脱離基(leaving group)であって、それは、室素(及び $C_2 - C_6$  アルキレンオキシド特にエチレンオキシド又はプロピレンオキシド)により置換可能である。

30

#### 【0028】

好適な脱離基Xは、ハロゲン、特に塩素、臭素又はヨウ素、硫酸塩(即ち、 $-OSO_3H$ 又は $-OSO_3^-$ )、メチルスルホネートなどのアルキルスルホネート、トリルスルホネートなどのアリールスルホネート及びメトサルフェート(即ち、メト硫酸塩、 $-OSO_2OMe$ )などの硫酸アルキルである。好ましいアルキル化剤EXは、 $C_1 - C_{12}$  アルキルハライド、ビス( $C_1 - C_{12}$  アルキル)硫酸及びベンジルハライドである。このようなアルキル化剤の例は、塩化エチル、臭化エチル、塩化メチル、臭化メチル、塩化ベンジル、硫酸ジメチル、硫酸ジエチルである。

#### 【0029】

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、すなわち、四級化単位の量を決定する。四級化単位の量は、非四級化アミン中及び四級化アミン中のアミン数の差から計算可能である。アミン数は、DIN 16945に記載の方法により測定可能である。

40

#### 【0030】

反応はいかなる溶剤をも用いずに行うことが可能である。しかし、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のような、溶剤又は希釈剤を使用することもできる。反応温度は、通常、10 以上150 以下の範囲、好ましくは、50 以上110 以下の範囲である。

#### 【0031】

本発明の目的のためには、「主成分とする」は、本発明によるコポリマーが一定量の不

50

純物又はエチレンオキシド以外の他のアルキレンオキシド基を含んでもよいと考えられる。従って、本発明ポリマーは、ポリエチレンイミン主骨格中に、エチレンオキシド以外に、プロピレンオキシド又はブチレンオキシドなど、NHの1モル当たり、最大2アルキレンオキシド基を含有してもよい。

#### 【0032】

・本発明のエトキシ化ポリエチレンイミンポリマーを含む組成物

本発明に係るエトキシ化ポリエチレンイミンポリマーは、硬質表面洗浄剤組成物中、手動（人間の手による、手洗い）食器洗浄組成物中、又は、自動食器洗浄組成物中に、0.001質量%以上10質量%以下の量で含有され、その量は、好ましくは、0.01質量%以上1.5質量%以下、最も好ましくは0.05質量%以上1.0質量%以下である。本発明に係る、エトキシ化ポリエチレンイミンポリマーを含有する組成物は、液体、ゲル、及び固体からなる群より選択される形態とすることができる。

10

#### 【0033】

本発明に係るエトキシ化ポリエチレンイミンポリマーは、化学技術的用途、車の洗浄、化粧品、紙並びにダンボール製造、皮革及び織物産業でも使用されるであろう。

#### 【0034】

好ましい実施形態では、本発明に係るエトキシ化ポリアルキレンイミンポリマーを含有する硬質表面洗浄組成物は、家庭用品の硬質表面上に、光沢をもたらす及び/又は速乾性を提供するために使用される。他の好ましい実施形態では、本発明のポリマーを含む手動食器洗浄組成物が、手動食器洗浄作業において、皿、フラットウェア（平皿、銀器）、ガラス食器、カトラリー（金物、刃物）などに速乾性及び/又は光沢をもたらすために使用される。他の好ましい実施形態では、自動食器洗浄作業において、本発明のポリマーを含む自動食器洗浄組成物が、皿、フラットウェア、ガラス食器、カトラリーなどに速乾性及び/又は光沢をもたらすために使用され、及び/又は漂白可能なしみ、好ましくは紅茶及びコーヒーしみを、台所用品/食卓用品から自動食器洗浄で除去するために使用される。

20

#### 【0035】

好ましい実施形態では、組成物は、硬質表面洗浄組成物であって、当該組成物は、全組成物の質量の、約70%以上約99%以下、好ましくは、約75%以上約95%以下、更に好ましくは約80%以上約95%以下の水を含む。または、他の好ましい実施形態では、組成物は手動食器洗剤組成物であって、当該組成物は、全組成物質量の、約30%以上約95%以下、好ましくは約40%以上約80%以下、更に好ましくは約50%以上約75%以下の水を含む。他の好ましい本発明では、組成物は、自動食器洗浄洗剤組成物である。組成物は、アルコキシ化ポリアルキレンイミンと漂白剤系を含む。本発明の組成物は、漂白剤と漂白触媒を含む漂白剤系を含む。

30

#### 【0036】

組成物が硬質表面洗浄組成物の、好ましい実施形態では、当該組成物のpHが、約2以上14以下、好ましくは約2以上約10以下、より好ましくは約2以上約9.5以下、更により好ましくは約2.1以上約8以下である（25℃で測定）。組成物が手動食器洗浄洗剤組成物の、好ましい実施形態では、当該組成物のpHは、約3以上約14以下、好ましくは約6以上約13以下、最も好ましくは約8以上約11以下である。

40

#### 【0037】

##### 1) 液体洗浄組成物

硬質表面組成物、手動食器洗浄洗剤組成物及び自動食器洗浄組成物は全てが本発明のエトキシ化ポリアルキルイミンポリマーを含有し、家庭用品の硬質表面に速乾性を提供し、及び/又は、光沢性をもたらす。このような組成物は、下記の更なる原料を含有することもある。

#### 【0038】

##### <界面活性剤>

界面活性剤は、全組成物中に、0質量%以上15%質量%以下、好ましくは0.1質量%以上1

50

0質量%以下、最も好ましくは0.25質量%以上8質量%以下の量で存在する。

【0039】

界面活性剤は、ここでは、本発明の液体洗浄組成物の洗浄能力に寄与するものとして記載される。好適な界面活性剤は、ノニオン性界面活性剤又はそれらの混合物；アニオン性界面活性剤又はそれらの混合物；両性界面活性剤又はそれらの混合物；双性イオン性界面活性剤又はそれらの混合物；カチオン性界面活性剤又はそれらの混合物；更にそれら界面活性剤の混合物からなる群より選択される

【0040】

組成物が硬質表面洗浄組成物の、好ましい実施形態では、当該組成物は、全組成物の質量中、1%以上60%以下、好ましくは5%以上30%以下、更に好ましくは10%以上25%以下の界面活性剤を含有する。

10

【0041】

組成物が手動食器洗浄洗剤組成物の好ましい実施形態では、当該組成物は、全組成物の質量中、5%以上80%以下、好ましくは10%以上60%以下、より好ましくは12%以上45%以下の界面活性剤を含有する。好ましい実施形態では、界面活性剤は、ここでは、全界面活性剤質量の、10%を超える、好ましくは20%を超える、より好ましくは30%を超える、更に好ましくは40%を超えるアルキル鎖（1又は複数）の平均分枝を持つ。

【0042】

・ノニオン性界面活性剤

好ましい一実施形態では、液体洗浄組成物は、ノニオン性界面活性剤を含有する。好適なノニオン性界面活性剤は、アルコキシル化アルコールノニオン性界面活性剤であって、当該分野の公知の凝縮プロセスで容易に製造することができる。よって、ここで使用する好ましいアルコキシル化アルコールは、式  $R^1 O(E)_e(P)_p H$  のノニオン性界面活性剤であり、 $R^1$  は、約2以上約24以下の炭素原子の炭化水素鎖であり、Eはエチレンオキシド、Pはプロピレンオキシド、そして、それぞれエトキシル化度とプロポキシル化度の平均を示すeとpは、約0から約24まで（e + pの合計が少なくとも1）である。好ましくは、ノニオン性化合物の疎水性単位は、約8以上約24以下の炭素原子を持つ、第1級又は2級、直鎖又は分枝アルコールとすることができる。

20

【0043】

好ましくは、ノニオン性界面活性剤は、通常、液体洗浄組成物質量の、約2%以上約40%以下、好ましくは約3%以上約30%以下であり、好ましくは全組成物質量の約3～約20%である。

30

【0044】

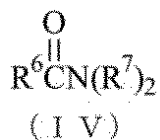
式  $R^3 O(C_n H_{2n} O)_t$  (グリコシル) $_z$  (式(I I I))を持つアルキルポリグリコシドも好ましく、式(I I I)の  $R^3$  はアルキル又はそれらの混合物；アルキルフェニル又はそれらの混合物；ヒドロキシアルキル又はそれらの混合物；ヒドロキシアルキルフェニル又はそれらの混合物；更にはそれらの混合物からなる群より選択され、ここで、アルキル基は約10以上約18以下、好ましくは約12以上約14以下の炭素原子を含み、式(I I I)のnは約2又は約3、好ましくは約2であり；式(I I I)のtは約0から約10まで、好ましくは約0であり；式(I I I)のzは約1.3以上約10以下、好ましくは約1.3以上約3以下、最も好ましくは約1.3以上約2.7以下である。グリコシルは、好ましくは、グルコースから誘導される。アルキルグリセロールやソルビタンエステルもまた好ましい。

40

【0045】

式(I V)を持つ脂肪酸アミド界面活性剤もまた好ましい：

【化4】



【0046】

50



ここで、式(IV)の $R^6$ は、約7以上約21以下、好ましくは約9以上約17以下の炭素原子を持つアルキル基から選択され、式(IV)の各 $R^7$ は、水素； $C_1 - C_4$ アルキル又はそれらの混合物； $C_1 - C_4$ ヒドロキシアルキル又はそれらの混合物； $-(C_2H_4O)_yH$ 又はそれらの混合物からなる群より選択され、式(IV)の $y$ は、約1以上約3以下である。好ましいアミドは、 $C_8 - C_{20}$ アンモニウムアミド、モノエタノールアミド、ジエタノールアミド、イソプロパノールアミドである。

#### 【0047】

一実施形態では、全界面活性剤の質量のノニオン性界面活性剤に対する質量比は、約2以上約10以下、好ましくは約2以上約7.5以下、より好ましくは約2以上約6以下である。

#### 【0048】

・アニオン性界面活性剤

液体洗浄組成物中での使用に好適なアニオン性界面活性剤は、硫酸塩、スルホサクシネート、スルホアセテート及び／又はスルホネート；好ましくはアルキル硫酸塩及び／又はアルキルエトキシ硫酸塩；より好ましくは、組み合わせたエトキシ化度が約5未満、好ましくは約3未満、より好ましくは約2未満のアルキル硫酸塩及び／又はアルキルエトキシ硫酸塩との組合せとすることができる。

#### 【0049】

硫酸塩(sulphate)又はスルホネート界面活性剤は、通常、液体洗浄組成物の質量の少なくとも約5%、好ましくは約5%以上約40%以下、より好ましくは約15%以上約30%以下、更により好ましくは約15%以上約25%のレベルで存在する。

#### 【0050】

液体洗浄組成物中で使用される好適な硫酸塩又はスルホネート界面活性剤は、硫酸塩又はスルホネート、 $C_8 - C_{14}$ アルキル又はヒドロキシアルキルの水溶性塩又は酸を含む。好適な対イオンは、水素、アルカリ金属カチオン、又はアンモニウム若しくは置換アンモニウムであるが、好ましくはナトリウムである。炭化水素鎖が分枝している場合は、 $C_{1-4}$ アルキル分枝単位を含むことが好ましい。硫酸塩又はスルホネート界面活性剤の平均分枝パーセントは、全炭化水素鎖の、好ましくは、約30%より大きく、より好ましくは約35%以上約80%以下、最も好ましくは約40%以上約60%以下である。

#### 【0051】

硫酸塩又はスルホネート界面活性剤は、 $C_{11} - C_{18}$ アルキルベンゼンスルホネート(LAS)、 $C_8 - C_{20}$ 第1級、分枝鎖及びランダムアルキル硫酸塩(AS)； $C_{10} - C_{18}$ 第2級(2,3)アルキル硫酸塩； $C_{10} - C_{18}$ アルキルアルコキシ硫酸塩( $AE_xS$ )( $x$ は好ましくは1-30)； $C_{10} - C_{18}$ アルキルアルコキシカルボキシレート(好ましくは約1-5のエトキシ単位を含む)；US 6,020,303及びUS 6,060,443で検討された中間鎖(mid-chain)分枝アルキル硫酸塩；US 6,008,181及びUS 6,020,303で検討された中間鎖分枝アルキルアルコキシ硫酸塩；WO 99/05243、WO 99/05242、WO 99/05244、WO 99/05082、WO 99/05084、WO 99/05241、WO 99/07656、WO 00/23549及びWO 00/23548で検討された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)；アルファオレフィンスルホネート(AOS)から選択される。

#### 【0052】

パラフィンスルホネートは、モノスルホネート又はジスルホネートであり、通常、それらの混合物であり、約10～約20炭素原子のパラフィンのスルホン化により得られる。好ましいスルホネートは、 $C_{12-18}$ 炭素原子鎖のものであり、より好ましくは、それらは $C_{14-17}$ 鎖である。

#### 【0053】

アルキルグリセリルスルホネート界面活性剤及び／又は硫酸アルキルグリセリル界面活性剤もまた好ましい。オリゴマーのアルキルグリセリルスルホネート及び／又は硫酸塩界面活性剤の混合物は、二量体(dimmer)又はそれらの混合物；三量体又はそれらの混合物；四量体又はこれらの混合物；五量体又はそれらの混合物；六量体又はそれらの混合物；七量体又はそれらの混合物；及びそれらの混合物から選択され、アルキルグリセリルスルホネ

10

20

30

40

50

ート及び／又は硫酸塩界面活性剤混合物は、モノマー約0質量%～約60質量%を有する。

【0054】

他の好ましいアニオン性界面活性剤は、アルキル、好ましくはジアルキルのスルホサクシネート及び／又はスルホアセテートである。ジアルキルスルホサクシネートは、 $C_6 - C_{15}$  直鎖又は分枝ジアルキルスルホサクシネートである。アルキル単位は、対称(すなわち、同じアルキル単位)又は非対称(即ち、異なるアルキル単位)である。好ましくは、アルキル単位は対称である。

【0055】

最も一般的な分枝アニオン性硫酸アルキルエーテルは、分枝アルコールと分枝アルコールエトキシレートの混合物の硫酸化を介して得られる。Sasol社のサフォールアルコールから製造されるものなど、最大約50%分枝(約40%メチル(モノ又はビ)約10%シクロヘキシル)を含む、フィッシャー・トロプシュ反応由来の硫酸化脂肪酸アルコール；オキシソ反応由来の硫酸化脂肪アルコールであって、少なくとも約50質量%のアルコールが $C_2$  異性体(メチル～ペンチル)(Sasol社のIsalchem(登録商標)アルコール又はLial(アルコール)からの製造されるものなど)；変性オキシソ反応由来の硫酸化脂肪アルコールであって、少なくとも約15質量%のアルコールが、 $C_2$  異性体(メチル～ペンチル)(Shell社のNeodol(登録商標)アルコールから製造されるものなど)；も好ましい。

【0056】

・双性イオン性界面活性剤及び両性界面活性剤

液体洗浄組成物中で使用される双性イオン性及び両性界面活性剤は、手動食器洗浄洗剤組成物の質量の約0.01%以上約20%以下、好ましくは約0.2%以上約15%、より好ましくは約0.5%以上約10%のレベルで含有されることが可能である。

【0057】

好ましい実施形態での、好適な双性イオン性界面活性剤は、比較的広いpH範囲で、カチオン性及びアニオン性の両方の親水性基を同一分子上に与える分子内塩を形成する塩基性及び酸性基の両方を含む。ホスホニウム、イミダゾリウム及びスルホニウム基などの他の正帯電基を使用可能であるが、通常のカチオン性基は、四級アンモニウム基である。硫酸塩、ホスホネート(ホスホン酸塩)などの他の基も使用可能であるが、通常のアニオン性親水基は、カルボキシレートとスルホネートである。

【0058】

液体洗浄組成物は、好ましくは、さらに、アミンオキシド及び／又はベタインを含む。最も好ましいアミンオキシドは、ココナッツジメチルアミンオキシド又はココナッツアミドプロピルジメチルアミンオキシドである。アミンオキシドは、直鎖又は中間 分枝アルキル単位を持つ。通常、直鎖アミンオキシドは、水溶性アミンオキシドを含み、当該水溶性アミンオキシドは、 $C_{1-3}$  アルキル基とそれらの混合物； $C_{1-3}$  ヒドロキシアルキル基及びそれらの混合物からなる群より選択される、 $2R^5$  及び $R^8$  単位並びに1つの $R^4C_{1-18}$  アルキル単位を含む。好ましいアミンオキシドは、式 $R^4-N(R^5)(R^8)$ により特徴付けられ、ここで、 $R^4$  は $C_{8-18}$  アルキルであり、 $R^5$  及び $R^8$  は、メチル；エチル；プロピル；イソプロピル；2-ヒドロキシエチル(hydroxethyl)；2-ヒドロキシプロピル；3-ヒドロキシプロピルからなる群より選択される。直鎖アミンオキシド界面活性剤は、特に直鎖 $C_{10-18}$  アルキルジメチルアミンオキシド及び直鎖 $C_8-C_{12}$  アルコキシエチルジヒドロキシエチルアミンオキシドを含む。好ましいアミンオキシドは、直鎖 $C_{10}$ 、直鎖 $C_{10}-C_{12}$  及び直鎖 $C_{12}-C_{14}$  アルキルジメチルアミンオキシドを含む。

【0059】

ここで使用する「中間 分枝」の意味は、アミンオキシドが、 $n_1$  炭素原子を持つ1つのアルキル単位と、それと共に、 $n_2$  炭素原子を持つ前記アルキル単位上の1つのアルキル分枝を持つことである。アルキル分枝は、アルキル単位上の窒素原子からの炭素に位置する。アミンオキシドに関するこの種の分枝は、この分野では、内部アミンオキシドとして知られている。 $n_1$  と $n_2$  の合計は、約10以上約24以下の炭素原子であり、好ましく

10

20

30

40

50

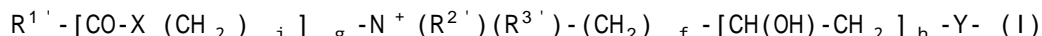
は約12以上約20以下、より好ましくは約10以上約16以下である。前記1つのアルキル単位 ( $n_1$ ) についての炭素原子の数は、1つのアルキル単位と1つのアルキル分枝とが対称になるように、1つのアルキル分枝 ( $n_2$ ) としての炭素原子の数とおおよそ同じにすべきである。ここで使用する「対称 (symmetric)」の意味は次の通りである：ここで使用する中間分枝アミノオキシドの少なくとも約50質量%、より好ましくは少なくとも約75質量%から約100質量%中、 $|n_1 - n_2|$  が約5以下、好ましくは約4以下、最も好ましくは約0～約4炭素原子である。

#### 【0060】

アミノオキシドは、さらに、平均約1以上約3以下のエチレンオキシド基を含む、ポリエチレンオキシド基； $C_{1-3}$  アルキル； $C_{1-3}$  ヒドロキシアルキル基から独立して選択される2つの単位を有する。好ましくは、2つの単位が、 $C_{1-3}$  アルキルから選択され、より好ましくは両方が $C_1$  アルキルとして選択される。

#### 【0061】

他の好ましい界面活性剤は、アルキルベタイン、アルキルアミドベタイン、アミダゾリニウムベタイン (amidazoliniumbetaine)、スルホベタイン (INCI Sultaines)、そしてまたホスホベタインなどのベタインを含み、好ましくは、式 I である：



ここで、 $R^{1'}$  は飽和又は不飽和  $C_{6-22}$  アルキル残部 (residue) であり、好ましくは  $C_{8-18}$  アルキル残部であり、特に飽和  $C_{10-16}$  アルキル残部であり、例えば、飽和  $C_{12-14}$  アルキル残部であり、

X は、NH、 $C_{1-4}$  アルキル残部  $R^4$  を伴う  $NR^4$ 、O 又は S であり、

j は、約1以上約10以下、好ましくは約2以上約5以下、特に約3の数であり、

g は約0又は約1であり、好ましくは約1であり、

$R^{2'}$ 、 $R^{3'}$  は、独立して  $C_{1-4}$  アルキル残部であり、ヒドロキシエチルなど、好ましくはメチルによる置換ヒドロキシも可能であり、

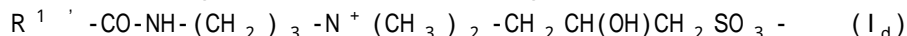
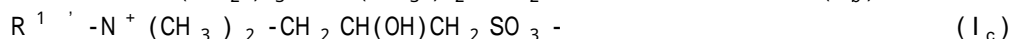
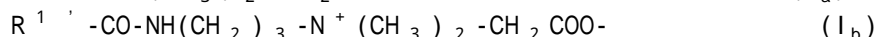
f は、約1以上約4以下の数であり、特に、約1、2又は3であり、

h は約0又は1であり、そして、

Y は、 $COO$ 、 $SO_3$ 、 $OPO(OR^5)$  O 又は  $P(O)(OR^5)$  O から選択され、ここで  $R^5$  は、水素原子 H 又は  $C_{1-4}$  アルキル残部である。

#### 【0062】

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。；



ここで、 $R^{1'}$  は式 I でのもと同じ意味である。特に好ましいベタインは、炭素ベタイン (carbobetaine) であり、ここで  $Y^-$  は  $[COO^-]$  であり、特に、式 ( $I_a$ ) 及び ( $I_b$ ) の炭素ベタイン、より好ましくは式 ( $I_b$ ) のアルキルアミドベタインである。

#### 【0063】

好適なベタインとスルホベタインの例は、下記の通りである (INCI に従い規定)：ベタインのアーモンドアミドプロピル (almondamidopropyl)、アプリコットアミドプロピル (apricotamidopropyl) ベタイン、ベタインのアボカダミドプロピル (avocadamidopropyl)、ベタインのババスアミドプロピル (babassuamidopropyl)、ベヘナミドプロピル (behenamidopropyl) ベタイン、ベタインのベヘニル、ベタイン、キャノールアミドプロピル (canolamidopropyl) ベタイン、カプリル/カプラミドプロピル (capryl/capramidopropyl) ベタイン、カルニチン、ベタインのセチル、ベタインのコカミドエチル (cocamidoethyl)、コカミドプロピル (cocamidopropyl) ベタイン、コカミドプロピルヒドロキシルスルタイン、ココベタイン、ココヒドロキシルスルタイン、ココ/オレアミドプロピルベタイン、ココスルタイン、ベタインのデシル、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ソイ (soy) 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 (獣脂) グリシネート、PG-ベタインのジメチコンプロピル、ドラクアミドプロピル (drucamidopropyl) ヒドロキシスルタイン、ベタインの水素化タロー (水添獣脂)、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、ベタインのラウリル、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、ベタインのミルクアミドプロピル、ミリスタミドプロピルベタイン、ベタインのミリスチル、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、ベタインのオレイル、ベタインのオリーブアミドプロピル (olivamidopropyl)、パームアミドプロピル (palmamidopropyl) ベタイン、パルミチン酸アミドプロピル (palmitamidopropyl) ベタイン、パルミトイルカルニチン、パーム核油 (palm kernel) アミドプロピルベタイン、ベタインのポリテトラフルオロエチレンアセトキシプロピル、リシノレ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、ベタインのステアリル、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、ベタインのタロー、ベタインのタロージヒドロキシエチル、ウンデシレナ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。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。

10

#### 【0064】

組成物が硬質表面組成物である好ましい実施形態で使用される、特に好ましい双性イオン性界面活性剤は、最適な石鹸カス洗浄効果をもたらすという点で、スルホベタイン界面活性剤である。

20

#### 【0065】

特に好ましいスルホベタイン界面活性剤の例は、タロービス(ヒドロキシエチル)スルホベタインとココアミドプロピルヒドロキシスルホベタインである。

#### 【0066】

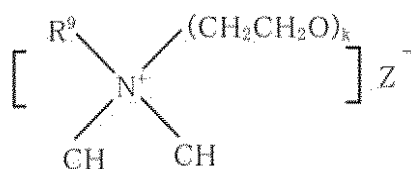
##### ・カチオン性界面活性剤

好ましい一実施形態では、液体洗浄組成物が、カチオン性界面活性剤を効果的な量で含有し、その量は、好ましくは、液体洗浄組成物質量の約0.1%以上約20%以下である。好適なカチオン性界面活性剤は、第四級アンモニウム界面活性剤である。好適な第四級アンモニウム界面活性剤は、モノC<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>、好ましくはC<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>N-アルキルもしくはアルケニルアンモニウム界面活性剤又はそれらの混合物からなる群より選択される。ここで、残留するN位置はメチル、ヒドロキシエチル又はヒドロキシプロピル基により置換される。他の好ましいカチオン性界面活性剤は、第四級アンモニウムアルコールの、C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>アルキル又はアルケニルエステル (例えば、第四級塩素エステル) である。より好ましくは、カチオン性界面活性剤は、式(V)を持つ:-

30

#### 【0067】

##### 【化5】



40

式(V)

#### 【0068】

ここで、式(V)のR<sup>9</sup>は、C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>ヒドロカルビル又はそれらの混合物であり、好ましくはC<sub>8</sub>-C<sub>14</sub>アルキル、より好ましくは、C<sub>8</sub>、C<sub>10</sub>又はC<sub>12</sub>アルキル; 式(V)のZは、アニオンであり、好ましくは塩素又は臭素である。

#### 【0069】

##### < 任意の原料 >

本発明にかかる液体洗浄組成物は、表面処理の目的と技術的效果補助により、多様な任

50

意の原料を使用することができる。

【 0 0 7 0 】

使用する好適な任意の原料は、ここでは、アルカリ材料又はそれらの混合物；無機又は有機酸、それらの塩又はそれらの混合物；緩衝剤又はそれらの混合物；表面改質ポリマー（a surface modifying polymer）又はそれらの混合物；洗浄ポリマー又はそれらの混合物；過酸素漂白剤又はそれらの混合物；ラジカルスカベンジャー又はそれらの混合物；キレート剤又はそれらの混合物；香料又はそれらの混合物；染料又はそれらの混合物；ヒドロトロップ又はそれらの混合物；高分子泡安定剤又はそれらの混合物；ジアミン又はそれらの混合物；更にはこれらの混合物を含む。

【 0 0 7 1 】

< 溶剤 >

溶剤は、通常、溶解、濃度及び審美的な好ましい製品品質を確かにするため、並びに、より良好な処理を確かにするために使用される。本発明の液体洗浄組成物は、更に、溶剤又はそれらの混合物を任意の原料として含有することもある。通常、組成物が硬質表面洗浄組成物である好ましい実施形態では、当該組成物が、全組成物質量の、約0.1%以上約10%以下、好ましくは約0.5%以上約5%以下、より好ましくは約1%以上約3%以下の溶剤又はそれらの混合物を含有する。組成物が手動食器洗浄洗剤組成物である、好ましい実施形態では、当該組成物が、約0.01%以上約20%以下、好ましくは約0.5%以上約20%以下、より好ましくは約1%以上約10%以下の溶剤（質量%）を含有する。

【 0 0 7 2 】

好適な溶剤は、ここでは、式  $R^{10}-OH$  に係る  $C_1 - C_5$  アルコールを含み、ここで、 $R^{10}$  は、約 1 以上約 5 以下の、好ましくは約 2 以上約 4 以下の炭素原子の飽和アルキル基である。好適なアルコールは、エタノール、プロパノール、イソプロパノール又はそれらの混合物である。他の好適なアルコールは、式  $R^{11}-(A_q)-OH$  に係るアルコキシ化  $C_1 - C_8$  アルコールであり、ここで、 $R^{11}$  はアルキル基であって、炭素原子が約 1 以上約 8 以下、好ましくは約 3 以上約 6 以下である。ここで、A は、アルコキシ基であって、好ましくはプロポキシ及びノ又はエトキシである。そして、q は 1 以上 5 以下の整数、好ましくは 1 以上 2 以下である。好適なアルコールは、ブトキシプロポキシプロパノール(n-BPP)、ブトキシプロパノール(n-BP)、ブトキシエタノール又はそれらの混合物である。ここで使用すべき好適なアルコキシ化芳香族アルコールは、式  $R^{12}-(B)_r-OH$  に係るものであり、ここで、 $R^{12}$  はアルキル置換又は非アルキル置換アリール基であって、当該アリール基の炭素原子数が約 1 以上約 20 以下、好ましくは約 2 以上約 15 以下、より好ましくは約 2 以上約 10 以下である。ここで、B は、アルコキシ基、好ましくはブトキシ、プロポキシ及びノ又はエトキシであり、r は 1 以上 5 以下の整数、好ましくは 1 以上 2 以下の整数である。ここで使用すべき好適な芳香族アルコールはベンジルアルコールである。好適なアルコキシ化芳香族アルコールは、ベンジルエタノール及びノ又はベンジルプロパノールである。他の好適な溶剤は、ブチルジグリコールエーテル、ベンジルアルコール、プロポキシプロポキシプロパノール(EP 0 859 044)エーテル及びジエーテル、グリコール、アルコキシ化グリコール、 $C_6 - C_{16}$  グリコールエーテル、アルコキシ化芳香族アルコール、芳香族アルコール、脂肪族分枝アルコール、アルコキシ化脂肪族分枝アルコール、アルコキシ化直鎖  $C_1 - C_5$  アルコール、直鎖  $C_1 - C_5$  アルコール、アミン、 $C_8 - C_{14}$  アルキル及びシクロアルキル炭化水素及びハロゲン化炭化水素(halohydrocarbon)並びにそれらの混合物を含む。

【 0 0 7 3 】

< 香料 >

本発明の液体洗浄組成物は、香料原料又はそれらの混合物を含有することもあり、その含量は、全組成物の最大約5.0質量%であり、好ましくはその量は約0.1質量%～約1.5質量%である。ここで使用される好適な香料化合物及び組成物は、例えば、EP-A-0 957 156 の 13 頁、「香料“Perfume”」の項目に記載されているものである。

【 0 0 7 4 】

## &lt; 染料 &gt;

本発明にかかる液体洗浄組成物は着色可能である。すなわち、染料又はそれらの混合物を含有可能である。ここで使用される好適な染料は、酸 安定染料である。「酸 安定」によれば、それは、ここでは、組成物の酸性環境下で化学的又は物理的に安定する化合物を意味する。

## 【 0 0 7 5 】

## &lt; p H 調整剤 &gt;

## ・ アルカリ材料

好ましくは、本発明の組成物の p H 調整及び / 又は p H 維持のために、アルカリ材料を含有させることができる。アルカリ材料の量は、組成物中、質量 % で約 0.001 % 以上約 20 %、好ましくは約 0.01 % 以上約 10 % 以下、より好ましくは約 0.05 % 以上約 3 % 以下である。

10

## 【 0 0 7 6 】

アルカリ材料の例は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及び / 又は水酸化リチウム、及び / 又は、ナトリウム及び / 又はカリウム酸化物などのアルカリ金属酸化物、又は、それらの混合物である。好ましくは、アルカリ性の源は、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムであり、好ましくは水酸化ナトリウムである。

## 【 0 0 7 7 】

## ・ 酸

本発明の液体洗浄組成物は酸を含むことも可能である。当業者に公知のいかなる酸も、ここでは使用可能である。通常、組成物は、ここでは、全組成物の質量の、最大約 20 %、好ましくは約 0.1 % 以上約 10 % 以下、より好ましくは約 0.1 % 以上約 5 % 以下、更により好ましくは約 0.1 % 以上約 3 % 以下の酸を含有する。

20

## 【 0 0 7 8 】

好適な酸は、モノ - 及びポリ - カルボン酸又はそれらの混合物; 過カルボン酸又はそれらの混合物; 置換カルボン酸又はそれらの混合物; 更にはこれらの混合物からなる群より選択される。ここで有用なカルボン酸は、 $C_1 - 6$  直鎖又は少なくとも約 3 の炭素原子を持つ環状酸を含む。カルボン酸の直鎖又は環状炭素含有鎖は、ヒドロキシ、エステル、エーテル、約 1 ~ 6、好ましくは約 1 ~ 4 の炭素原子を持つ脂肪族基及びこれらの混合物からなる群より選択される置換基で、置換可能である。

30

## 【 0 0 7 9 】

好適なモノ - 及びポリ - カルボン酸は、クエン酸、乳酸、アスコルビン酸、イソアスコルビン酸、酒石酸、ぎ酸、マレイン酸、りんご酸、マロン酸、プロピオン酸、酢酸、デヒドロ酢酸、安息香酸、ヒドロキシ安息香酸、及びこれらの混合物からなる群より選択される。

## 【 0 0 8 0 】

好適な過カルボン酸は、過酢酸、過炭酸 (percarbonic acid)、過ホウ酸及びこれらの混合物からなる群より選択される。

## 【 0 0 8 1 】

好適な置換カルボン酸は、アミノ酸又はそれらの混合物; ハロゲン化カルボン酸又はそれらの混合物; 及びこれらの混合物からなる群より選択される。

40

## 【 0 0 8 2 】

ここで使用される好ましい酸は、乳酸、クエン酸及びアスコルビン酸並びにこれらの混合物からなる群より選択される。ここで使用されるより好ましい酸は、乳酸、クエン酸及びこれらの混合物からなる群より選択される。ここで使用されるより好ましい酸は、乳酸である。

## 【 0 0 8 3 】

## ・ 塩

好ましい実施形態では、本発明の液体洗浄組成物は、p H 緩衝剤として他の塩を含有することもできる。塩は、通常、組成物質量の、約 0.01 % 以上約 5 % 以下、好ましくは約 0.015

50

%以上約3%以下、より好ましくは約0.025 %以上約2.0%以下の活性レベルで存在する。

【0084】

塩が含有される場合、イオンは、マグネシウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム及び/又はマグネシウムからなる群より選択可能であり、より好ましくは、ナトリウム及びマグネシウムから選択可能であり、それらは、水酸化物、塩化物、アセテート、硫酸塩、ギ酸塩、酸化物又は窒化物塩として本発明の組成物に添加することができる。

【0085】

・ジアミン

他の好ましい実施形態では、本発明の液体洗浄組成物は、ジアミン又はそれらの混合物を、pH緩衝剤として含有する。組成物は、全組成物の質量で、好ましくは、約0%から約15%以下、好ましくは約0.1%以上約15%以下、好ましくは約0.2%以上約10%以下、より好ましくは約0.25%以上約6%以下、より好ましくは約0.5%以上約1.5%以下の少なくとも1種のジアミンを含有するであろう。

【0086】

好ましい有機ジアミンは、 $pK_1$  及び  $pK_2$  が、約8.0以上約11.5以下の範囲、好ましくは約8.4以上約11以下の範囲、更により好ましくは約8.6以上約10.75以下のものである。好ましい材料は、1,3-ビス(メチルアミン)シクロヘキサン ( $pK_a$ = 約10以上約10.5以下)、1,3-プロパンジアミン ( $pK_1=10.5$ ;  $pK_2=8.8$ )、1,6-ヘキサレンジアミン ( $pK_1=11$ ;  $pK_2=10$ )、1,3-ペンタンジアミン(DYTEK EP:登録商標) ( $pK_1=10.5$ ;  $pK_2=8.9$ )、2-メチル-1,5-ペンタンジアミン(DYTEK A:登録商標) ( $pK_1=11.2$ ;  $pK_2=10.0$ )を含む。他の好ましい材料は、 $C_4$  以上  $C_8$  以下の範囲のアルキレンスパーサーを具備する第1級/第1級ジアミンを含む。通常、第1級アミンは、第2級及び第3級ジアミンよりも好ましいとされる。 $pK_a$  は、ここでは、化学分野の当業者に公知のものを、同様の方法で使用される: イオン強度約0.1Mと約0.5M値の間、25 の全水溶液中。スミス、マーテル著の“Critical Stability Constants:第2巻、アミン Plenum Press社、ニューヨーク及びロンドン、1975年などの文献を参照可能である。

【0087】

・キレート剤

本発明の液体洗浄組成物中のキレート剤の添加は、その洗浄能力に関し、予期せぬ改良をもたらすことが発見された。好ましい実施形態では、本発明の組成物は、キレート剤を、全組成物の質量の、約0.1%以上約20%以下、好ましくは約0.2%以上約5%以下、より好ましくは約0.2%以上約3%以下含有する。

【0088】

好適なキレート剤は、アミノカルボキシレート又はそれらの混合物;アミノホスホネート又はそれらの混合物;多官能性-置換芳香族キレート又はそれらの混合物;更にはこれらの混合物からなる群より選択可能である。

【0089】

ここで使用する好ましいキレート剤は、アミノ酸ベースのキレート剤、そして好ましくはグルタミン酸-N,N-ジ酢酸(GLDA) 及び誘導体及び/又はホスホネートベースのキレート剤、そして好ましくはジエチレントリアミンペンタメチルホスホン酸である。GLDA (これらの塩及び誘導体)は、特に、本発明によれば好ましく、そのテトラナトリウム塩が特に好ましい。

【0090】

エチレンジアミンテトラアセテート、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミントリアセテート、ニトリロ-トリアセテート、エチレンジアミンテトラプロプリオネート(tetra pro-prionate)、トリエチレントリアミンヘキサアセテート、ジエチレントリアミンペンタアセテート、エタノールジ-グリシン;及びアルカリ金属、アンモニウム、その置換アンモニウム塩;そしてこれらの混合物;同様にMGDA(メチル-グリシン-ジ酢酸)、これらの塩及び誘導体を含むアミノカルボキシレートも好ましい。

【0091】

他のキレート剤は、ポリカルボン酸の単独重合体及び共重合体と、それらの部分的又は完全中性化塩、単量体ポリカルボン酸及びヒドロキシカルボン酸並びにそれらの塩を含む。上記化合物の好ましい塩は、アンモニウム及び／又はアルカリ金属塩、即ち、リチウム、ナトリウム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。

#### 【0092】

好ましいポリカルボン酸は、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、互いに別々の、好ましくは2炭素原子を超えない、少なくとも2つのカルボキシル基を含む。2つのカルボキシル基を含むポリカルボキシレートは、例えば、(エチルエネジオキシ: ethyl enedioxy)ジ酢酸、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、マロン酸の水溶性塩を含む。3つのカルボキシル基を含むポリカルボキシレートは、例えば、水溶性クエン酸を含む。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。他の好ましいポリカルボン酸は、アクリル酸の単独重合体である。末端がスルホネートでキャップされたポリカルボキシレートが好ましい。

10

#### 【0093】

ここで使用される更なる好適なポリカルボキシレートキレート剤は、酢酸、こはく酸、ぎ酸を含み、それら全て好ましくは水溶性塩の形態である。他の好ましいポリカルボキシレートは、オキシジサクシネート(oxodisuccinates)、カルボキシメチルオキシサクシネート及び、タルトラートモノコハク酸(artrate monosuccinic)とタルトラートジコハク酸の混合物を含む(US 4,663,071に記載)。

20

#### 【0094】

アミノホスホネートは、キレート剤としての使用にも適しており、DEQUESTとしてのエチレンジアミンテトラキス(メチルエネホスホネート)を含む。好ましくは、これらのアミノホスホネートは、炭素原子が6を超えるアルケニル基を持つアルケニル又はアルキル基を含まない。

#### 【0095】

US 特許3,812,044に記載されたように、多官能性-置換芳香族キレート剤は、ここでも組成物中で有用である。酸の形態のこの種の好ましい化合物は、1,2-ジヒドロキシ-3,5-ジスルホベンゼンなどのジヒドロキシジスルホベンゼンである。

#### 【0096】

##### ・ヒドロトロープ(Hydrotrope)

本発明の液体洗浄組成物は、組成物が水中でおおよそ調和するように、任意にヒドロトロープを有効な量で含有することもできる。本発明の組成物は、通常、全組成物質量の、約0%以上約15%以下の、ヒドロトロピック又はそれらの混合物を含み、好ましくは約1%以上約10%以下、最も好ましくは約3%以上約6%以下である。ここで使用される好適なヒドロトロープは、アニオン性タイプのヒドロトロープ、特にナトリウム、カリウム及びアンモニウムキシレンスルホネート、ナトリウム、カリウム及びアンモニウムトルエンスルホネート、ナトリウムカリウム及びアンモニウムクメンスルホネート、及びこれらの混合物、並びに関連する化合物を含む(US 特許3,915,903)。

30

#### 【0097】

##### ・高分子泡安定剤

本発明の液体洗浄組成物は、任意に、高分子泡安定剤を含むことができる。これらの高分子泡安定剤は、組成物の拡張した泡体積と泡期間を提供する。組成物は、全組成物の質量の、好ましくは、約0.01%以上約15%以下、好ましくは約0.05%以上約10%以下、より好ましくは約0.1%以上約5%以下の高分子泡促進剤/安定剤を含む。

40

#### 【0098】

これらの高分子泡安定剤は、(N,N-ジアルキルアミノ)アルキルエステル及び(N,N-ジアルキルアミノ)アルキルアクリレートエステルの単独重合体から選択される。通常のゲル透過クロマトグラフィーで測定される高分子泡促進剤の質量平均分子量は、約1,000以上約2,000,000以下、好ましくは約5,000以上約1,000,000以下、より好ましくは約10,000以

50



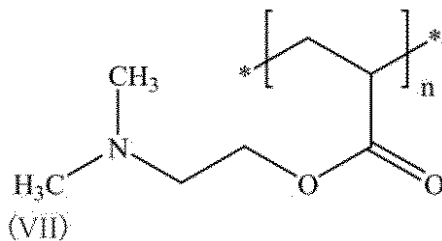
上約750,000以下、より好ましくは約20,000以上約500,000以下、更により好ましくは約35,000以上約200,000以下である。高分子泡安定剤は、任意に、塩（無機又は有機塩）の態様、例えば、(N,N-ジメチルアミノ)アルキルアクリレートエステルのクエン酸塩、硫酸塩または硝酸塩などの態様で存在することが可能である。

【0099】

一種の好ましい高分子泡安定剤は、(N,N-ジメチルアミノ)アルキルアクリレートエステル、すなわち、式(VII)のアクリレートエステルである。

【0100】

【化6】

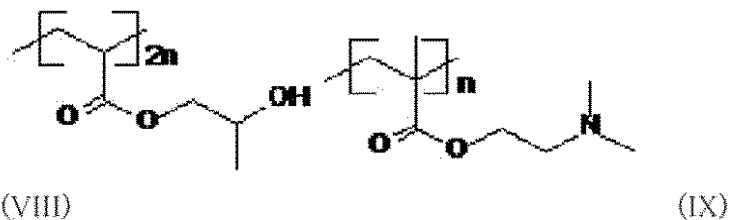


【0101】

他の好ましい泡促進剤ポリマーは、ヒドロキシプロピルアクリレート/ジメチルアミノエチルメタクリレートの共重合体(HPA/DMAM共重合体)であり、式VIII及びIXで表される。

【0102】

【化7】



【0103】

高分子泡促進剤ポリマーの他の好ましい種類は、質量平均分子量( $M_w$ )が約45,000未満;好ましくは約10,000と約40,000の間;より好ましくは約13,000と約25,000の間の、疎水性に変性したセルロース性ポリマーである。疎水性に変性したセルロース性ポリマーは、ノニオン性及びカチオン性セルロース誘導体などの水溶性セルロースエーテル誘導体を含む。好ましいセルロース誘導体は、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース及びこれらの混合物を含む。

【0104】

## 2) 自動食器洗浄洗剤組成物

自動食器洗浄洗剤組成物は、好ましくは、ポリアルキレンイミンを洗剤組成物の質量の約0.0001%以上約10%以下のレベルで含有し、より好ましくは、食器洗浄洗剤組成物の質量の約0.0005%以上約5%以下、最も好ましくは約0.001%以上約1%以下、特に約0.005%以上約0.5%以下である。

【0105】

本発明のポリマーを含む自動食器洗浄組成物は、顕著な漂白効果を提供する。理論に縛られることなく、ポリアルキレンイミンが漂白触媒と錯体を形成し、その結果、漂白触媒が、洗浄組成物のバルク中、すなわち、通常起こる場所ではなく、本来の場所(in situ)でしみを除去するよう機能するよう、汚染された表面に働きかけるような、電荷と立体配置をその錯体が持つと考えられる。このメカニズムがしみ除去に極めて効果的なようであり、特に、紅茶やコーヒーしみの除去に効果的である。ポリアルキレンイミン主骨格の分子量と、アルコキシル化ポリアルキレンイミンの全分子量と、好ましくはポリアルキレンイミンの四級化度との間の関係は、漂白触媒の効果を改善する漂白可能なしみに選択的

10

20

30

40

50

に働く、漂白触媒 / ポリアルキレンイミン錯体の形成に重要である。

【 0 1 0 6 】

四級化度も、本発明の組成物中のポリアルキレンイミンの安定性を助け。特に、ポリアルキレンイミンを、漂白剤などの酸化剤から守り、組成物の貯蔵における安定性に寄与する。

【 0 1 0 7 】

好ましい実施形態では、漂白剤は酸素漂白剤であり、漂白系（漂白システム）はさらに漂白活性剤を含む。

【 0 1 0 8 】

漂白触媒がコバルト又は好ましくはマンガン漂白触媒のときに、最も良好な漂白しみ除去作用が起こることが発見されたが、銅、鉄、モリブデン、タングステンなど、他の通常の遷移金属を主成分とする漂白触媒も使用することができる。本発明の組成物は、リン酸塩（リン酸エステル）を含まない場合でも、顕著な漂白しみ除去効果を伴う。組成物が、スルホン化ポリマーを含有するときに、特に良好な作用が得られる。

【 0 1 0 9 】

・漂白系（漂白システム）

本発明組成物の漂白系は、漂白剤と任意に漂白活性剤を含有する。漂白触媒と本発明のポリアルキレンイミンとの間の相乗作用は、漂白しみ除去効果を無くすることなく、むしろ増加させつつ、洗剤組成物中の漂白系のレベルの削減を可能にする。

【 0 1 1 0 】

・漂白剤

無機及び有機漂白剤が、ここでは使用に好適である。無機漂白剤は、過ホウ酸塩、過炭酸塩、過リン酸塩、過硫酸塩及び過ケイ酸塩（persilicate salt）などの過水和塩（perhydrate salt）を含む。無機過水和塩は、通常、アルカリ金属塩である。無機過水和塩は、結晶性固体として保護なしに含有される。または、塩は被覆も可能である。

【 0 1 1 1 】

アルカリ金属過炭酸塩、特に、過炭酸ナトリウムが、ここで使用される好ましい漂白剤である。過炭酸塩は、製造物中での安定性をもたらす被覆態様で製造物に組み込まれることが最も好ましい。

【 0 1 1 2 】

過酸化モノ過硫酸カリウム（potassium peroxymonopersulfate）が、ここで使用される他の無機過水和塩である。

【 0 1 1 3 】

通常は無機漂白剤は、有機過酸、特に、ジペルオキシドデカン二酸（diperoxydodecanedioic acid）、ジペルオキシテトラデカン二酸（diperoxytetradecanedioic acid）及びジペルオキシヘキサデカン二酸（diperoxyhexadecanedioic acid）である。モノ及びジペラゼライン酸（Mono- and diperazelaic acid）、モノ及びジペラブラシル酸（mono- and diperbrassylic acid）もまたここでは好ましい。ジアシル及びテトラアシルペルオキシド、例えば、ジベンゾイルペルオキシド及びジラウロイルペルオキシドは、本発明の範囲内でしょう可能な他の有機ペルオキシドである。

【 0 1 1 4 】

更なる通常の有機漂白剤は、ペルオキシ酸（過酸）、特に、アルキルペルオキシ酸及びアリールペルオキシ酸となる例である。好ましい代表例は、（a）1種又は複数種のペルオキシ安息香酸とその環置換誘導体であり、例えば、アルキルペルオキシ安息香酸だけでなく、ペルオキシナフトエ酸及びマグネシウムモノペルフタレート（magnesium monoperphthalate）、（b）脂肪族又は置換脂肪族ペルオキシ酸、例えば、ペルオキシラウリン酸、ペルオキシステアリン酸、 $\alpha$ -フタルイミドペルオキシカプロン酸[フタロイミノペルオキシヘキササン酸（PAP）]、 $\alpha$ -カルボキシベンズアミドペルオキシカプロン酸、N-ノネニルアミドペルアジピン酸及びN-ノネニルアミドペルコハク酸、並びに、（c）脂肪族及び芳香脂肪族（araliphatic）ペルオキシジカルボン酸、例えば 1, 1

10

20

30

40

50

2 - ジペルオキシカルボン酸、1, 9 - ジペルオキシアゼライン酸、ジペルオキシセバシン酸、ジペルオキシブラスル酸、ジペルオキシフタル酸、2 - デシルジペルオキシブタン - 1, 4 - 二酸、N, N - テレフタロイルジ(6 - アミノペルカプロン酸)である。好ましくは、本発明組成物中の漂白剤のレベルは、組成物質量の、約1%以上約20%以下、より好ましくは約2%以上約15%以下、更により好ましくは約3%以上約12%以下、特に約4%以上約10%以下である。

#### 【0115】

##### ・漂白活性剤

漂白活性剤は、通常、60 以下の温度での洗浄工程で、漂白活性を促進させる有機過酸前駆体である。ここで使用に適した漂白活性剤は、過加水分解(perhydrolysis)条件下で、好ましくは1以上12以下の炭素原子、特に2以上10以下の炭素原子を持つ脂肪族ペルオキシカルボン酸(peroxycarboxylic acids)及び/又は任意に置換された過安息香酸を生成する化合物を含む。好適な物質は、任意に置換されたベンゾイル基及び/又は特定された炭素原子数のN-アシル基及び/又はO-アシル基を生じる。好ましくは、ポリアクリレート化(polyacrylated)アルキレンジアミン、特に、テトラアセチレンジアミン(TAED)、アクリレート化トリアジン誘導体、特に、1,5-ジアセチル-2,4-ジオキソヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジン(DADHT)、アクリレート化グリコールウリル特に、テトラアセチルグリコールウリル(TAGU)、N-アシルイミド、特に、N-ノナノイルスクシンイミド(NOSI)、アクリレート化フェノールスルホン酸、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ン酸(n-又はiso-NOBS)、デカノイルオキシ安息香酸(DOBA)、カルボン酸無水物、特に、無水フタル酸、アクリレート化多価アルコール、特に、トリアセチン、エチレングリコールジアセテート及び2,5-ジアセトキシ-2,5-ジヒドロフラン並びにクエン酸トリエチルアセチル(TEAC)である。漂白活性剤は、本発明組成物に含まれる場合は、全組成物の質量の約0.01%以上約10%以下、好ましくは約0.1%以上約5%以下、より好ましくは約1%以上約4%以下である。

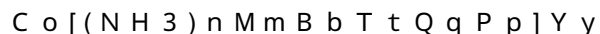
#### 【0116】

##### ・漂白触媒

組成物は、ここで、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、遷移金属含有触媒、特に、マンガン又はコバルト含有漂白触媒である。ここで使用する好ましい漂白触媒は、マンガントリアザシクロノナン及び関連する錯体(US-A-4246612、US-A-5227084);Co、Cu、Mn及びFeビスピリジルアミン及び関連する錯体(US-A-5114611);並びにペンタミンアセテートコバルト(III)及び関連する錯体(US-A-4810410)を含む。ここで使用に適した漂白触媒の完全な説明は、WO 99/06521、34頁、26行から40頁16行に見出すことができる。

#### 【0117】

ここで使用に適した触媒は、下記式のコバルト(III)触媒を含む。:

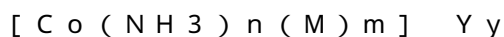


#### 【0118】

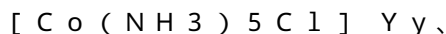
ここで、コバルトは、+3酸化状態であり;nは0以上5以下の整数であり(好ましくは4又は5;最も好ましくは5);Mは単座配位子を示し;mは0以上5以下の整数であり(好ましくは1又は2;最も好ましくは1);Bは、二座配位子を示し;bは0以上2以下の整数であり;Tは三座配位子であり;tは0又は1であり;Qは四座配位子であり;qは0又は1であり;Pは五座配位子であり;pは0又は1であり;及び $n+m+2b+3t+4q+5p=6$ であり;適切に選択された対イオンは数yで存在し、電荷のバランスが取れた塩を得るため、yは1以上3以下の整数(Yが-1荷電アニオンである場合、好ましくは2以上3以下;最も好ましくは2)、好ましくはYが、塩化物、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、クエン酸塩、酢酸塩(アセテート)、炭酸塩及びこれらの組合せからなる群より選択され;そして、自動食器洗浄使用条件下では、コバルトに付される配位サイトの更なる少なくとも1種は不安定であり、残りの配位サイトが自動食器洗浄使用条件下でコバルトを安定させ、通常の水素電極に対して、アルカリ条件下での、コバルト(III)からコバルト(II)への還元電位が、約0.4ボルト未満(好ましくは約

0.2ボルト未満)となる。好ましいコバルト触媒は下記式を持つ：

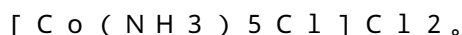
【0119】



ここで、nは3以上5以下の整数(好ましくは4又は5;最も好ましくは5);Mは不安定な配位単位であり、好ましくは塩素、臭素、ヒドロキシド(水酸化物)、水及び(mが1を超える場合)それらの混合物からなる群より選択され;mは1以上3以下の整数(好ましくは1又は2;最も好ましくは1);m+n= 6;並びにYは好適には数yで存在する対イオンであって、電荷のバランスが取れた塩を得るため、yは1以上3以下の整数(Yが-1荷電アニオンである場合、好ましくは2~3;最も好ましくは2)である。ここで有用な最も好ましいコバルト触媒は下記式を持ち、



特に下記式を持つ



【0120】

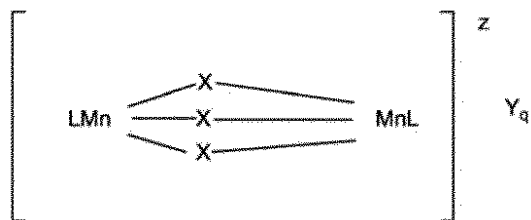
ここで使用される好適なM、B、T、Q及びP配位子は公知であって、例えば、次のものに記載された配位子である：米国特許4,810,410号、Diakun等、1989年3月7日公開。加えて、Mの例は、ピリジン及びSCNを含み;Bの例は、エチレンジアミン、ピピリジン、アセテート、フェントリン(phenthroline、フェナントリン)、ビイミダゾール及びトロポロンを含み;Tの例は、ターピリジン(terpyridine)、サリチルアルデヒドのアシルヒドラゾン、及びジエチレントリアミンを含み;Qの例は、トリエチレンテトラアミン、N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、シッフ塩基(例えば、HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C=NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N=CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH);並びにPの例は、ポリイミダゾール及びHOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C=NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N=CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OHを含む。これらのコバルト触媒は、公知の方法で容易に製造され、例えば、米国特許4,810,410号、Diakun等、1989年3月7日発行、及び、J. Chem. Ed.(1989),66(12), 1043-45;「The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds」、W.L. Jolly等(Prentice-Hall; 1970)、pp. 461-3などに教示されている。

【0121】

本発明の組成物中で使用されるものとして、マンガン漂白触媒が好ましい。これらの触媒は、ポリアルキレンイミンとの組合せで、漂白可能なしみの除去に関し、最良の結果をもたらす。ここで使用する特に好ましい触媒は、下記一般式の二核マンガン-錯体である：

【0122】

【化8】



【0123】

ここで、Mnは個別にIII又はIV酸化状態となることが可能なマンガンであり;各xは、H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub><sup>2-</sup>、O<sub>2</sub><sup>-</sup>、OH<sup>-</sup>、HO<sub>2</sub><sup>-</sup>、SH<sup>-</sup>、S<sub>2</sub><sup>-</sup>、>SO、Cl<sup>-</sup>、N<sub>3</sub><sup>-</sup>、SCN<sup>-</sup>、RCOO<sup>-</sup>、NH<sub>2</sub><sup>-</sup>及びNR<sub>3</sub>から選択される配位又は架橋種を示しRはH、アルキル又はアリール、(任意に置換される);Lはいくつかの窒素原子を含有する有機分子である配位子であって、その窒素原子の全部又は複数を介してマンガン中心に配位するもの;zは錯体の電荷であって、正又は負となりうる整数;Yは錯体の電荷zにより、電荷中性を導く一価又は多価イオンであり;q=z/[電荷Y]である。

【0124】

好ましいマンガン錯体は、xがCH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>若しくはO<sup>2-</sup>又はそれらの混合物であるものであり、最も好ましくはマンガンがIV酸化状態であり、xがO<sup>2-</sup>である。好ましい

10

20

30

40

50

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一つに配位するものであり、好ましくは、大環状性質 (macrocyclic nature) のものである。特に好ましい配位子は下記の通りである：

- (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-Me TACN)

【0125】

電荷中性のための対イオン Y の種類は、錯体の活性に特に重要ではなく、例えば、次のいかなる対イオンからも選択可能である：塩化物；硫酸塩；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硫酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルスルホン酸（アルキルスルホネート）、アルキルベンゼンスルホン酸（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ン酸（トリフルオロメチルスルホネート）、過塩素酸塩 ( $\text{ClO}_4^-$ )、 $\text{BPh}_4^-$  及び  $\text{PF}_6^-$ 。しかしながら、いくつかの対イオンは、製品特性及び安全性の理由で、他よりも好ましい。

【0126】

即ち、本発明で使用可能な好ましいマンガン錯体は下記の通りである。

【0127】

- (I)  $[(\text{Me-TACN})\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_3\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{Me-TACN})]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$
- (II)  $[(\text{Me-MeTACN})\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_3\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{Me-MeTACN})]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$
- (III)  $[(\text{Me-TACN})\text{Mn}^{\text{III}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-OAc})_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{Me-TACN})]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$
- (IV)  $[(\text{Me-MeTACN})\text{Mn}^{\text{III}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-OAc})_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{Me-MeTACN})]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$

【0128】

これらは、以下では、下記のように略記することもある。

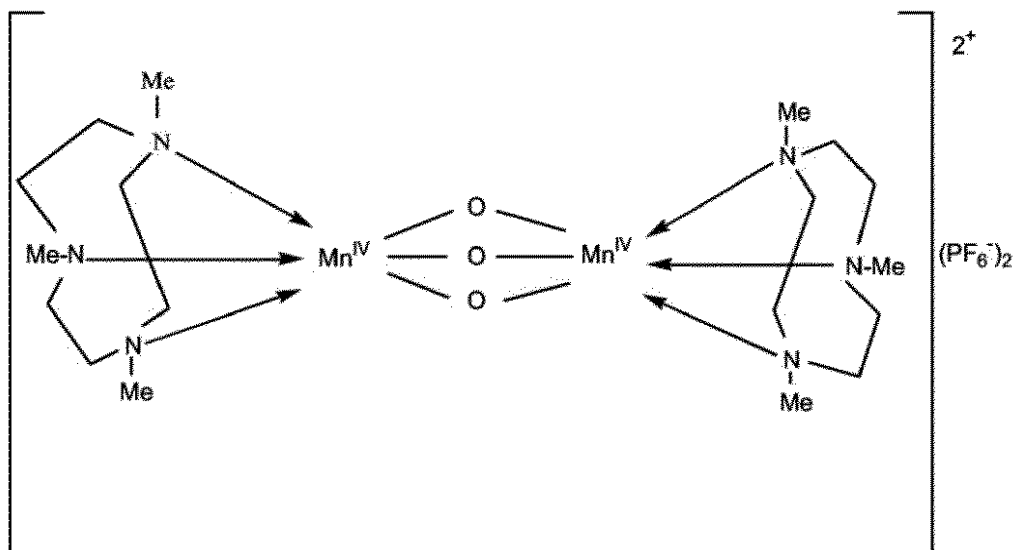
【0129】

- (I)  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$
- (II)  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me-MeTACN})_2](\text{PF}_6)_2$
- (III)  $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$
- (IV)  $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$

【0130】

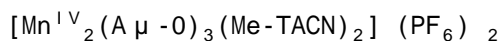
I の構造は下記の通りであって、

【化9】



下記式のように略記される。

【0131】



【0132】

EP-A-0458397及びEP-A-0458398に開示されたマンガン錯体もまた、通常、漂白及び酸化

触媒として有効である。本発明の更なる記載において、これらは単純に触媒としても称される。漂白触媒は、本発明の組成物に、全組成物の質量の約0.001%以上約10%以下、好ましくは約0.05質量%以上約2%以下の好ましいレベルで含有される。

#### 【0133】

洗剤組成物は、アルコキシル化ポリアルキレンイミン及び漂白剤系に加えて、1種以上の洗剤活性成分を含有することも可能であり、その成分は、界面活性剤、酵素、乾燥助剤、金属手入れ剤 (metal care agents) などから選択される。

#### 【実施例】

#### 【0134】

##### < 合成例 >

アルコキシル化剤の量は、ポリマー中のアミノ基の四級化の量、即ち、四級化単位の量を決定する。四級化単位の量は、非四級化アミンと四級化アミンにおける、アミン数の差から求めることができる。アミン数は、DIN 16945による方法で測定可能である。

#### 【0135】

##### < 実施例 1 : 硫酸ジメチルで 50 % 四級化、PEI5000+7EO/NH の合成 >

##### a) PEI5000+1EO/NH

3.5lオートクレーブ中で、2568.0gのポリエチレンイミン5000 (平均分子量  $M_w$  が5000、水中50%溶液)を80℃まで加熱し、5barの圧力まで窒素を用いて3回パージした。温度が110℃に上昇後、1314.2gのエチレンオキシドを、7 barまで段階的に添加した。反応を完了させるため、混合物を2時間110℃で後反応させた。反応混合物を、窒素でストリップ処理し、揮発性化合物を減圧下70℃で除去した。温度を90~110℃に増加させ、混合物を2時間減圧下で脱水した。

#### 【0136】

NH 1モル当たり1モルのエチレンオキシドを持つ、2580.0gのポリエチレンイミン5000が、暗茶色の粘性油として得られた(アミン価: 512mg KOH/g)。

#### 【0137】

##### b) PEI5000+7EO/NH

5lのオートクレーブ中で、実施例 1 a) で得た997.6gの生成物と、29.9gの水酸化カリウム50質量%水溶液を、80℃まで加熱し、窒素で3回パージした。混合物を、120℃、10mbarの減圧で2時間脱水した。その減圧を窒素で解消させた後、温度を140℃まで増加させ、3027.2gのエチレンオキシドを、7barまで段階的に添加した。反応を完了させるため、混合物を、2時間120℃で後反応させた。反応混合物を窒素でストリップ処理し、揮発性化合物を減圧下70℃で除去した。

#### 【0138】

NH結合1モル当たり7モルのエチレンオキシドを伴う、4040.0gのポリエチレンイミン5000が、茶色の粘性液体として得られた(アミン価: 137.4mg KOH/g; 10質量%水溶液のpH: 11.7; 70℃での粘度: 325mPas)。

#### 【0139】

##### c) PEI5000+7EO/NH、硫酸ジメチルで 50 % 四級化

2l反応容器中で、実施例 1 b) からの1500.0gの生成物を70~75℃まで、窒素の一定流下で加熱した。232.0gの硫酸ジメチルを2時間内に添加した。反応混合物を更に2時間75℃で攪拌した。

#### 【0140】

1720.0gの明茶色固体を得た(アミン価: 63.3mg KOH/g; 10質量%の水溶液 pH: 7.8; 粘度(70℃): 838mPas)。

#### 【0141】

##### < 実施例 2 : 硫酸ジメチルで75%四級化PEI600+10EO/NHの合成 >

##### a) PEI600+1EO/NH

3.5lオートクレーブ中、1328.5gのポリエチレンイミン600 (平均分子量  $M_w$  が600)と66.4gの水を80℃まで加熱し、窒素を用いて最大5barまで3回パージした。温度が120℃ま

で増加した後、1359.4gのエチレンオキシドを、7barまで段階的に添加した。反応を完了させるため、混合物を2時間120℃で後反応させた。反応混合物を窒素を用いてストリップ処理し、揮発性化合物を減圧下70℃で除去した。温度を90～110℃に上昇させ、混合物を2時間減圧下で脱水した。NHの1モル当たり1モルのエチレンオキシドを伴うポリエチレンジイミン600の2688.0gを、黄色の粘性油として得た(アミン価:549 mg KOH/g; 1質量%水溶液のpH:11.06)。

#### 【0142】

b) PEI600+10 EO/NH

5lのオートクレープ中、実施例1a)で得た生成物704.5gと、水酸化カリウム50質量%水溶液21.1gを80℃まで加熱し、窒素を用いて3回パージ処理した。混合物を120℃、10mbarの減圧下で2時間脱水した。窒素で減圧を解消した後、温度を145℃まで増加させ、3206.7gのエチレンオキシドを7barまで段階的に添加した。反応を完了させるため、混合物を2時間120℃で後反応させた。反応混合物を、窒素でストリップ処理し、70℃、減圧下で揮発性化合物を除去した。NH結合1モル当たり10モルのエチレンオキシドを伴う3968.0gのポリエチレンジイミン600が、黄茶色の粘性液体として得られた(アミン価:101.5mg KOH/g; 10質量%水溶液のpH:11.6)。

#### 【0143】

c) PEI600+10 EO/NH、硫酸ジメチルで75%四級化

0.5l反応容器中で、実施例1b)からの120.0gの生成物を70～75℃まで、窒素の一定流下で加熱した。20.5gの硫酸ジメチルを15分内に添加した。反応混合物を更に2時間75℃で攪拌した。pH調整のため、1.0g NaOH(水中50%)を添加した。110.0gの明茶色固体を得た(アミン価:23.5mg KOH/g; 10質量%の水溶液pH:9.3)。

#### 【0144】

<実施例3:硫酸ジメチルで75%四級化、PEI600+7EO/NHの合成>

2lオートクレープ中、実施例1a)で得た生成物261.0gと50質量%水酸化カリウム水溶液7.8gを80℃まで加熱し、窒素で3回パージした。混合物を120℃、10mbar減圧で2時間脱水した。窒素で減圧を解消した後、温度を145℃まで増加させ、エチレンオキシド792.0gを7barまで段階的に添加した。反応を完了させるため、混合物を2時間120℃で後反応させた。反応混合物を窒素でストリップ処理し、揮発性化合物を減圧下70℃で除去した。NH結合1モル当たりエチレンオキシド7モルを伴う、1056.0gのポリエチレンジイミン600を、黄茶色粘性液体として得た(アミン価:147.8 mg KOH/g; 10質量%水溶液のpH:11.6)。

#### 【0145】

b) PEI600+7 EO/NH、硫酸ジメチルで75%四級化

0.5l反応容器中で、実施例2a)の生成物250.0gを70～75℃迄窒素一定流下で加熱した。58.4gの硫酸ジメチルを15分内で添加した。反応混合物を更に2時間75℃で攪拌した。299.0gの明茶色固体を得た(アミン価:35.84 mg KOH/g; 10質量%水溶液のpH:6.0; ヨウ素色数(水中10%):4.0)。

#### 【0146】

<用途例>

1) 光沢試験

使用方法

本発明に関する方法では、汚れた皿を、効果的な量、通常約0.5 ml～約20 ml(25枚皿の処理用)、好ましくは約3 ml～約10 mlの本発明の液体洗剤組成物を水中に希釈したものに接触させる。使用する液体洗剤組成物の実際の量は、使用者の判断に基づくであろうが、通常、組成物中の活性原料の濃度、洗浄すべき汚染された皿の数、皿の汚れ程度などを含む、組成物の特定の生成物の処方などの要因による。特定の生成物処方は、同様に、組成物製品について目的とする市場(すなわち、米国、欧州、日本)などの要因の数による。好適な例を下記表Iに記載する。

#### 【0147】

通常、約0.01ml以上約150 ml以下、好ましくは、約3 ml以上約40 ml以下の、本発明の

10

20

30

40

50

液体洗剤組成物が、約2000ml以上約20000ml以下、より典型的には約5000ml以上約15000 ml以下の水と、体積容量が約1000ml以上約20000ml以下、より典型的には約5000ml以上約15000ml以下のシンクで混合される。汚染された皿を、希釈して得た組成物を含むシンクに浸漬し、汚染された皿の表面を、布、スポンジ、又は同様物品と接触させて、それらを洗浄する。布、スポンジ又は同様の物品を、皿表面に接触させる前に、洗剤組成物及び水混合物中に浸漬させ、実際の時間は各用途と使用者により異なるが、通常は、皿表面と約1秒以上約10秒以下の範囲の時間接触させる。布、スポンジ又は同様の物品と皿表面との接触は、好ましくは、皿表面を同時に擦ることを伴う。

#### 【0148】

使用の他の方法は、汚染された皿を水浴に浸漬する、又は、いかなる液体食器洗浄洗剤無しに流水下で保持することを含む。スポンジのような、液体食器洗浄洗剤を吸収する道具は、ある期間（通常約1～約5秒）、希釈していない液体食器洗浄組成物の分離した量に直接置く。吸収する道具と、必然的に希釈していない液体食器洗浄組成物を、その汚れを除去するために、汚染された各皿の表面に別々に接触させる。実際の塗布時間は、皿の汚れ程度などの要因にもよるが、吸収する道具は、通常、各皿表面と、約1秒以上約10秒の期間の間接触させる。吸収する道具の皿表面に対する接触は、好ましくは、同時に擦る動作を伴う。

#### 【0149】

##### < 試験方法 >

##### ・分子量測定:

分子量を、質量平均分子量 ( $M_w$ ) として、GPCカラム HEMA Bio linear、 $40 \cdot 8\text{mm}$   $10\mu\text{m}$ 、HEMA Bio 100、 $300 \cdot 8\text{mm}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、HEMA Bio 1000、 $300 \cdot 8\text{mm}$ 、 $10\mu\text{m}$  及び HEMA Bio 10000、 $300 \cdot 8\text{mm}$ 、 $10\mu\text{m}$  (ドイツ、マイントの PSS Polymer Standards Service 社から得られる) のシリアル構成を用いたゲル透過クロマトグラフィー (GPC) により測定した。溶離剤 (eluent) は、水性 1.5% 酸であり、流速  $1\text{ml}/\text{分}$ 、注入体積  $20\mu\text{l}$ 、サンプル濃度は 1% である。その方法は、プルランスタンダード ( $MW$  342 - 1660000  $\text{g}/\text{mol}$ 、ドイツ、マイントの PSS Polymer Standards Service 社製) を用いてキャリブレーション (校正) する。

#### 【0150】

##### ・光沢試験方法

試験すべき調剤 (処方) を、当初の調剤の 10% 溶液を得るために、水道水 (水硬度: 15gpg、温度: 40 ) で希釈した。この溶液を、スポンジで 3 つの飲用グラスに塗布し、ついで、10秒流水 (水硬度: 15gpg (grains-per-gallon); 温度: 40 ) ですすいだ。すすぎ後、グラスを垂直に置き、周囲温度 (20 ) で乾燥させた。乾燥後、グラスを 2 人の鑑定人により、視覚的に段階付けした (光沢 0 ~ 6 ポイントスケール)、(0 = 筋 (streak) が完全に無い、6 = 筋 / 点 が著しくひどい)。良好な光沢結果は、グレードが 2 より低いものが対応する。

#### 【0151】

##### ・粘度試験法

本発明の組成物の粘度を、ブルックフィールド粘度計 モデル# LVDVII、20 で測定した。これらの測定に使用する軸 (spindle) は、S31 であり、異なる粘度の生成物の測定に適したスピードを持つ (すなわち 1000cps を超える粘度の生成物の測定に 12rpm、500cps - 1000 cps の間の粘度の生成物の測定に 30 rpm、500cps 未満の粘度の生成物測定に 60 rpm)。

#### 【0152】

##### 実施例

##### 手動食器例

表 1 は、製造した公知の液体洗浄組成物を示す。組成物は、表 2 に示したように、特定のポリエチレンイミン構造を付加による、手動食器洗浄で得られる光沢の利益を示すため

10

20

30

40

50



に製造した。

【 0 1 5 3 】

【表 1】

表 1：アルコキシ化ポリエチレンイミン添加前の洗浄組成物

実施例	(% w/w)
アルキルエトキシ硫酸塩 $AE_xS^*$	16
アミノオキシド	5.0
$C_{9-11}EO_8$	5
Ethylan 1008 (登録商標)	-
Lutensol (登録商標) TO 7	-
GLDA <sup>1</sup>	0.7
DTPMP <sup>2</sup>	-
クエン酸ナトリウム	-
溶剤	1.3
ポリプロピレングリコール( $M_n=2000$ )	0.5
塩化ナトリウム	0.8
水	調整(to balance)

\*アルキル鎖中炭素原子数は12と13の間; x は0.5と2の間

Ethylan 1008 (登録商標)：合成第1級アルコールを主原料とするノニオン性界面活性剤、AkzoNobel社から商業的に入手可能

Lutensol (登録商標) TO 7：飽和イソ -  $C_{13}$ アルコールから製造されるノニオン性界面活性剤

溶剤：エタノール

アミノオキシド：ココナッツジメチルアミノオキシド

1：グルタミン酸-N,N-ジ酢酸

2：ジエチレントリアミンペンタメチルホスホン酸

\*\* 実施例は、染料、乳白剤、香料、防腐剤、ヒドロトロープ、成形助剤、塩、安定剤等の他の原料を含むことも可能。

【 0 1 5 4 】

表 2 は、光沢用に試験及び製造された組成物の一覧を示す。全組成物の主な組成は、上記表 1 の配合組成 I であった。コントロールサンプル ( 2 A ) を除き、各組成物に、表で特定される特徴を持つエトキシ化ポリエチレンイミン0.1%を含有させた。上記方法で光沢試験を行った。全ての組成物が良好な洗浄性をもたらした。組成物2A~2Gは、良好な光沢性をもたらさなかった。組成物2H、2I及び2Jは、非常に良好な光沢性をもたらした。

【 0 1 5 5 】

## 【表 2】

表 2：選択した修飾ポリエチレンイミンの洗浄組成物添加による光沢効果

	2A (コントロール)	2B	2C	2D	2E	2F	2G	2H	2I	2J
% 処方 1	100%	99.9 %	99.9 %	99.9 %	99.9 %	99.9 %	99.9 %	99.9 %	99.9 %	99.9 %
% PEI	0%	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%
PEI特性										
PEI主骨格MW	—	600	600	600	600	600	600	600	600	5000
EO 置換*	—	7	20	10	10	10	10	7	20	7
PO 置換**	—	0	0	16	16	16	16	0	0	0
% 四級化	—	12%	8%	24%	48%	73%	90%	76%	100%	50%
結果										
光沢グレード	2.7	3.0	2.5	3.0	2.25	2.5	2.2	1.0	1.0	1.0

\*NH1 モル当たりのエチレンオキシドモル

\*\* NH1 モル当たりのプロピレンオキシドモル

## 【 0 1 5 6 】

## 2) 漂白促進試験

・実施例で使用了略語

実施例では、略した成分の識別は、下記意味を持つ。

## 【 0 1 5 7 】

## 【表 3】

過炭酸塩	: 公称式 $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ の過炭酸塩
TAED	: テトラアセチルエチレンジアミン
コバルト触媒	: ペンタアミンアセタトコバルト(III) 硝酸塩
MnTACN	: 1,4,7-トリメチル 1,4,7 トリアザシクロノナン
炭酸ナトリウム	: 無水炭酸ナトリウム
Acusol 588	: Rohm & Haas 社のスルホン化ポリマー
NI 界面活性剤	: 非イオン性界面活性剤
BTA	: ベンゾトリアゾール
HEDP	: 1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸 (1- hydroxyethyidene -1, 1-diphosphonic acid)
MGDA	: メチルグリシンジ酢酸
DPG	: ジプロピレングリコール

## 【 0 1 5 8 】

次の実施例では、レベルはグラムを示す。

## &lt; 実施例 &gt;

下記表とした組成物（gで示す）を、固体組成物（粉末状）を含む第1区画と、液体組成物を含む液体区画とを持つ二区画（dual-compartment）水溶性パックに導入する。使用した水溶性フィルムは、Monosol社のMonosol M8630フィルムである。

## 【 0 1 5 9 】

【表 4】

粉末	A	B	C	D
過炭酸塩	1.41	1.41	1.41	1.41
TAED	0.32	0.32	0.32	0.32
コバルト触媒	0.0013	0.0013	—	—
Mn TACN	—	—	0.0013	0.0013
炭酸ナトリウム	7.17	7.17	7.17	7.17
硫酸ナトリウム	2.5	2.5	2.5	2.5
アミラーゼ	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013
プロテアーゼ	0.013	0.013	0.013	0.013
Acusol 588	1.20	1.20	1.20	1.20
NI 界面活性剤	0.10	0.10	0.10	0.10
BTA	0.0080	0.0080	0.0080	0.0080
HEDP	0.10	0.10	0.10	0.10
MGDA	2.20	2.20	2.20	2.20
液体トップ(Top)				
NI 界面活性剤	1.17	1.17	1.17	1.17
DPG	0.44	0.44	0.44	0.44
アミンオキシド	0.05	0.05	0.05	0.05
グリセリン	0.08	0.08	0.08	0.08
PEI600 EO7 PO1 90% Quat	—	0.25	—	0.25

## 【 0 1 6 0 】

例示した組成物を、50 プログラム(Cold Fill)を用い、自動食器洗浄機Miele G1022 SCで、紅茶のしみがついたカップを洗浄するのに使用した。硬水を使用した(20-21ppg)。以下で特定する汚れ50gの存在下でカップを洗浄した。主洗浄で、食器洗浄機のフロアに汚れを添加した。ディスペンサーの引き出しを開放後、洗剤を主洗浄に導入した。

## 【 0 1 6 1 】

1～10の等級スケール(グレードスケール)でカップを等級付けした。ここで、1=非常に汚れたカップ;10=完全に清浄なカップである。下記表から分かるように、本発明のポリエチレンイミンを含む組成物により達成されるしみの除去は、ポリエチレンイミンを含有しない組成物を用いて達成されるものと比べ、非常に良好であった。

## 【 0 1 6 2 】

汚れは下記処方により準備した。

## 【 0 1 6 3 】

原料

植物油	1580g +/-1g
植物油(別容器中)	315g +/-1g
マーガリン	315g +/-1g
ラード	315g +/-1g
卵	790g +/-1g
クリーム	470g +/-1g
牛乳	315g +/-1g
ポテトフレーク	110g +/-1g
グレービー顆粒	85g +/-1g
とうもろこし粉	30g +/-1g
チーズ粉末	30g +/-1g

安息香酸	15g +/-1g
トマトケチャップ	315g +/-1g
練りからし	315g +/-1g
合計	5000g

## 【 0 1 6 4 】

汚れの調整

1. 卵と、植物性油のより多い部分を、手動ブレンダーを用い混合
2. からしとケチャップを添加して十分に攪拌
3. 少量のマーガリンと一緒に、ラードを溶融し、次いで、約 40 迄冷却し、混合物に添加して十分に攪拌
4. クリームと牛乳中で攪拌
5. 乳鉢と乳棒を用いて破砕物 ( the smash ) を粉末に粉碎。粉末固体原料を添加し、全てをスムーズなペーストに混合

10

## 【 0 1 6 5 】

## 【表 5】

組成物	A	B	C	D
等級付けスコア	3.8	7.3	7.3	10

## 【 0 1 6 6 】

本発明による付加的な実施例を以下に提供する。

20

## 【 0 1 6 7 】

## 【表 6】

粉末	E	F	G	H
過炭酸塩	1.41	1.41	1.41	1.41
TAED	0.32	0.32	0.32	0.32
コバルト触媒	0.0013	0.0013	-	-
Mn TACN	-	-	0.0013	0.0013
炭酸ナトリウム	7.17	7.17	7.17	7.17
硫酸ナトリウム	2.5	2.5	2.5	2.5
アミラーゼ	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013
プロテアーゼ	0.013	0.013	0.013	0.013
Acusol 588	1.20	1.20	1.20	1.20
NI 界面活性剤	0.10	0.10	0.10	0.10
BTA	0.0080	0.0080	0.0080	0.0080
HEDP	0.10	0.10	0.10	0.10
MGDA	2.20	2.20	2.20	2.20
PEI600 EO7 PO1 90% Quat			0.25	
PEI600 EO7 (nil PO) 75% Quat	0.25			
液体トップ(TOP)				
NI 界面活性剤	1.17	1.17	1.17	1.17
DPG	0.44	0.44	0.44	0.44
アミノオキシド	0.05	0.05	0.05	0.05
グリセリン	0.08	0.08	0.08	0.08
PEI600 EO7 (nil PO) 75% Quat		0.25		0.25

30

40

## 【 0 1 6 8 】

50

組成物E-Hもまた、顕著なしみ除去効果をもたらした。

## フロントページの続き

- (72)発明者 ドブラヴァ, ライナー  
中国、200040 シャンハイ、シャーンシー ベイ ルー 173、ノース ビルディング、  
アパートメント 24
- (72)発明者 エベルト, ソフィア  
ドイツ、68165 マンハイム、リヒャルト - ヴァーグナー - シュトラッセ 53
- (72)発明者 シャラ, ステファノ  
イタリア、I - 00128 ローマ、ヴィア ラステレリ 81
- (72)発明者 フュールスケッター, フランク  
ドイツ、67098 パート デュルクハイム、イム ノンネンガルテン 41
- (72)発明者 ディ カプア, グローリア  
イタリア、I - 00040 アルデア (ローマ)、ヴィア パヴィア 18
- (72)発明者 デルブランケ, パトリック  
ベルギー、B - 1853 スترونベーク - ベフェール、テムセラーン 100
- (72)発明者 エフェルス, マルク  
ベルギー、B - 1853 スترونベーク - ベフェール、ラーケンセストラート 37
- (72)発明者 カスパートソン, メリッサ  
イギリス、ニューカッスル アボン タイン NE12 9TS、ロングヘントン、ウィットレイ  
ロード
- (72)発明者 ワード, グレン  
イギリス、ニューカッスル アボン タイン NE12 9TS、ロングヘントン、ウィットレイ  
ロード
- (72)発明者 ブルッカー, アンジュー  
イギリス、ニューカッスル アボン タイン NE12 9TS、ロングヘントン、ウィットレイ  
ロード
- (72)発明者 リン, ファン シャン  
イギリス、ニューカッスル アボン タイン NE12 9TS、ロングヘントン、ウィットレイ  
ロード
- (72)発明者 ショーウェル, マイケル スタンフォード  
ベルギー、B - 1853 スترونベーク - ベフェール、テムセラーン 100

審査官 横山 法緒

- (56)参考文献 特表2008-535991(JP, A)  
特開昭59-166599(JP, A)  
特表2013-536270(JP, A)  
特表2008-538378(JP, A)  
特表2007-530711(JP, A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 65/00 - 67/04  
A61K 8/84  
C08G 73/00 - 73/26  
C11D 3/37  
D06L 1/12  
CAplus/REGISTRY(STN)