

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2025-510974
(P2025-510974A)

(43)公表日 令和7年4月15日(2025.4.15)

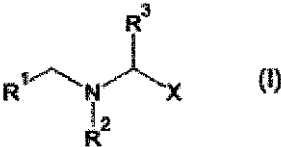
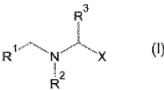
(51)国際特許分類		F I	テーマコード (参考)	
C 0 7 C	227/00 (2006.01)	C 0 7 C	227/00	4 D 0 7 7
C 0 7 C	229/12 (2006.01)	C 0 7 C	229/12	4 G 1 6 9
C 0 7 C	309/14 (2006.01)	C 0 7 C	309/14	4 H 0 0 3
C 0 7 C	303/22 (2006.01)	C 0 7 C	303/22	4 H 0 0 6
C 1 1 D	1/10 (2006.01)	C 1 1 D	1/10	4 H 0 3 9
		審査請求 未請求 予備審査請求 未請求	(全41頁)	最終頁に続く
(21)出願番号	特願2024-557527(P2024-557527)	(71)出願人	508020155	
(86)(22)出願日	令和5年3月30日(2023.3.30)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア	
(85)翻訳文提出日	令和6年10月18日(2024.10.18)		B A S F S E	
(86)国際出願番号	PCT/EP2023/058273		ドイツ連邦共和国 6 7 0 5 6 ルードウィヒスハーフェン・アム・ライン カール・ボッシュ・ストラッセ 3 8	
(87)国際公開番号	WO2023/187044		Car l - B o s c h - S t r a s s e	
(87)国際公開日	令和5年10月5日(2023.10.5)		3 8 , 6 7 0 5 6 L u d w i g s h a	
(31)優先権主張番号	22165305.8		f e n a m R h e i n , G e r m a	
(32)優先日	令和4年3月30日(2022.3.30)		n y	
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)	(74)代理人	110002572	
(81)指定国・地域	AP(BW,CV,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		弁理士法人平木国際特許事務所	
	最終頁に続く	(72)発明者	グレスル, シルベスター	
			ドイツ連邦共和国 6 7 0 5 6 ルートヴ	最終頁に続く

(54)【発明の名称】 界面活性剤の生成プロセス

(57)【要約】

式 (I) の界面活性剤の生成プロセス、及び界面活性剤組成物が提供される。更に、特定の界面活性剤及びその組成物、並びに多目的洗浄剤などの多種多様な用途におけるそれらの使用が提供される。

【化 1】



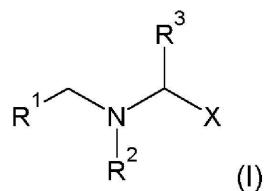
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 (I)

【化 1】



10

(式中、

X は、 COOH 及び $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ から選択され、 R^1 は、 $\text{C}_5 - \text{C}_{17}$ -アルキル及び $\text{C}_5 - \text{C}_{17}$ -アルケニルから選択され、 R^2 は、水素、 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ -アルキル及び $\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ から選択され、

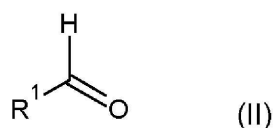
R^3 は、水素及び $\text{C}_1 - \text{C}_8$ -アルキルから選択され、 $\text{C}_1 - \text{C}_8$ -アルキルは、ヒドロキシ基、アミノ基、 $\text{C}_1 - \text{C}_8$ -アルキルアミノ基、カルボキシ基、 $\text{C}_1 - \text{C}_8$ -アルキルカルボキシレート基、 $\text{C}_1 - \text{C}_8$ -アルキルアミド基、チオ基、 $\text{C}_1 - \text{C}_8$ -アルキルチオ基、グアニジノ基、及びヒドロキシ基で任意に置換された芳香族基から選択される 1 つ以上の置換基で任意に置換され、

20

或いは、 R^2 及び R^3 は、 R^2 が結合している窒素原子及び R^3 が結合している炭素原子と一緒に、ヒドロキシ基で任意に置換された 5 員又は 6 員の複素環を形成する) 又はその塩の界面活性剤の生成プロセスであって、

一般式 (II)

【化 2】

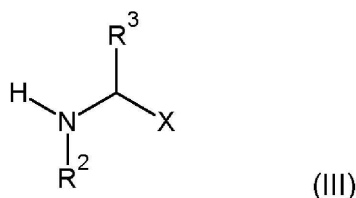


30

(式中、 R^1 は、上記のとおり定義される) のアルデヒドの

一般式 (III)

【化 3】



40

(式中、 R^2 、 R^3 及び X は、上記のとおり定義される) 又はその塩のアミノ化合物との還元アミノ化を含み、

水素分子、及び元素周期表の第 10 族元素を含む不均一触媒の存在下で、

前記還元アミノ化は、供給操作で行われ、この場合、一般式 (III) の前記アミノ化合物が提供され、それに一般式 (II) の前記アルデヒドが計量供給され、

前記還元アミノ化は、

- 少なくとも 1 バールの水素分子の圧力で、
- 少なくとも 25°C の温度で、及び
- 7.0 L/kg 未満の溶媒希釈率 (前記溶媒希釈率は、一般式 (II) の前記アルデヒドと一般式 (III) の前記アミノ化合物の総重量に対する溶媒の総体積である) で、ヒルデブランド溶解度パラメータ δ が $18 \sim 38 \text{ MPa}^{1/2}$ の範囲にある溶媒にて行われる、生成プロセス。

50

【請求項 2】

R¹ は、C₇ - C₁₇ - アルキル、特に C₇ -、C₈ - 又は C₁₁ - アルキルであり、或いは R¹ は、C₉ - C₁₇ - アルケニル、特に C₉ - アルケニルである、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 3】

R² は、C₁ - C₃ - アルキル、特にメチルであり、R³ は、水素である、請求項 1 又は 2 に記載のプロセス。

【請求項 4】

R² 及び R³ は、R² が結合している前記窒素原子及び R³ が結合している前記炭素原子と一緒に、任意に置換されたピロリジニル基又は任意に置換されたピペリジニル基を形成する、請求項 1 又は 2 に記載のプロセス。

10

【請求項 5】

前記不均一触媒は、一般式 (I I I) の前記アミノ化合物の重量に対する第 10 族元素として計算される、多くとも 2.5 重量%の量で存在する、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 6】

前記第 10 族元素は、ニッケル、パラジウム及び白金、好ましくはニッケル及びパラジウム、最も好ましくはパラジウムから選択される、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のプロセス。

20

【請求項 7】

前記不均一触媒は、パラジウム活性炭である、請求項 6 に記載のプロセス。

【請求項 8】

前記溶媒は、プロトン性溶媒及び／又はエーテル部位を含む非プロトン性溶媒を含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 9】

前記溶媒は、脂肪族アルコール又は脂肪族アルコールと水の混合物である、請求項 8 に記載のプロセス。

【請求項 10】

前記溶媒は、1 : 1 ~ 4 : 1 の範囲の体積比の、脂肪族アルコール、特にエタノールと、水との混合物である、請求項 9 に記載のプロセス。

30

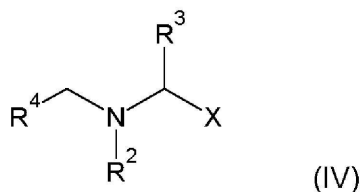
【請求項 11】

一般式 (I I) の前記アルデヒド及び／又は一般式 (I I I) の前記アミノ化合物は、バイオ系化合物である、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 12】

界面活性剤組成物の重量に対して、少なくとも 90 重量%の量の請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の一般式 (I) 又はその塩の界面活性剤と、前記界面活性剤組成物の重量に対して、0.01 ~ 5.0 重量%の量の一般式 (I V)

【化 4】



40

(式中、X、R² 及び R³ は、上記のとおり定義され、R⁴ は、C₁₀ - C₃₄ - アルキル及び C₁₀ - C₃₄ - アルケニルから選択され、但し、R⁴ の炭素原子数は、一般式 (I) の前記界面活性剤の R¹ の炭素原子数と異なるという条件である) 又はその塩の化合物とを含む界面活性剤組成物。

【請求項 13】

— (2S, 4R) - N - n - ノニル - 4 - ヒドロキシピロリジン - 2 - カルボン酸、

50

- － (2 S, 4 R) － 1 － (2 －エチルヘキシル) － 4 －ヒドロキシピロリジン － 2 －カルボン酸、
- － (2 S, 4 R) － 1 － (3, 7 －ジメチルオクチル) － 4 －ヒドロキシピロリジン － 2 －カルボン酸、
- － (3, 7 －ジメチルオクチル) － L －プロリン、
- － N － n －ノニル － N － (ホスホノメチル) グリシン、
- － N － (2 －エチルヘキシル) － N － (ホスホノメチル) グリシン、
- － N － (3, 7 －ジメチルオクチル) － N － (ホスホノメチル) グリシン、
- － 1 － (3, 7 －ジメチルオクチル) ピペリジン － 2 －カルボン酸、
- － N － (3, 7 －ジメチルオクチル) － N －メチルグリシン、
- － 2 － ((2 －エチルヘキシル) (メチル) アミノ) エタン － 1 －スルホン酸、
- － 2 － ((3, 7 －ジメチルオクチル) (メチル) アミノ) エタン － 1 －スルホン酸、
- － N － (2 －エチルヘキシル) － N －メチルアラニン、
- － N － (3, 7 －ジメチルオクチル) － N －メチルアラニン、
- － N － n －ノニル － L －ロイシン、
- － N － n －ノニル － L －イソロイシン、
- － 2 － (ノニルメチルアミノ) エタンスルホン酸、及び
- － N － n －ノニル － L －グルタミン酸から選択される化合物。

10

【請求項 1 4】

請求項 1 3 に記載の少なくとも 1 つの化合物を含む組成物。

20

【請求項 1 5】

界面活性剤としての請求項 1 4 に記載の化合物の使用或いは請求項 1 2 又は 1 3 に記載の組成物の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、界面活性剤の生成プロセスに関する。本発明は更に、界面活性剤、及び界面活性剤組成物の個々の実施形態に関する。

【背景技術】

【0002】

30

界面活性剤は、2 つの相の間、特に 2 つの液体の間の表面張力を低下させる化合物である。界面活性剤は、一般に、有機両親媒性化合物、即ち、疎水性基と親水性基の両方を含む化合物である。このような化合物は、例えば、洗剤、湿潤剤、発泡剤、乳化剤、及び分散剤として使用される。

【0003】

N －アルキルアミノ酸系界面活性剤は、両性界面活性剤として有望であることがわかっている。これらの界面活性剤は、極性の両性イオン頭部基としてアミノ酸を有する。N －アルキルアミノ酸系界面活性剤は、低い臨界ミセル濃度 (CMC) を示し、CMC での表面張力の値が低くなる。

【0004】

40

界面活性剤は日用品であるため、大規模に生産されており、特にバイオ系の経済面の観点から、環境に優しく完全にバイオ系の代替品を得るための直接的な持続可能な触媒方法を開発することが急務となっている。N －アルキルアミノ酸の可能性は明らかであるにもかかわらず、 α －アミノ酸などの保護されていないアミノ化合物を直接官能化してこれらの化合物を得る選択的な触媒方法が、相対的に不足している。

【0005】

一般に、 α －アミノ酸の N －アルキル化は、錯化塩によるアルデヒドの還元アミノ化、又はアルキルハロゲン化物による求核置換などの化学量論的方法を使用して行われてきた。当技術分野で記載されている方法の 1 つは、元素水素の存在下で脂肪アルデヒドとアミノ酸を還元アミノ化することを含む。

50

【0006】

Yan et al., J. Sep. Sci. 2017, 40, 1834-1842、Tanimura et al., J. Chromatogr. 1984, 284, 285-288、Tanimura et al., Anal. Chem. 1984, 56, 1152-1155、Tong et al., J. Sep. Sci. 2018, 41, 1479-1488、及びCussler et al., Am. Inst. Chem. Eng. 1992, 38, 10, 1493-1498などの、いくつかの刊行物には、パラジウム炭素 (palladium on carbon) (Pd/C) の存在下、アルコール中で、室温及び水素圧1バールで、ドデカナルとL-プロリン又はL-ヒドロキシプロリンを還元アミノ化することが記載されている。

10

【0007】

Joly et al., J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 2001, 998-1004には、Pd/Cの存在下、アルコール溶媒中で、室温及び水素圧50バールで、ドデカナルとL-プロリン又はL-ヒドロキシプロリンを還元アミノ化することが記載されている。

【0008】

米国特許出願公開第2019/0218170A1号明細書には、界面活性剤の生成のための分岐トリアルキルアミン前駆体が記載されている。2-エチルヘキサナル及びサルコシンを含む多数の出発物質と、前駆体を得るための幅広い条件が記載されている。

【0009】

仏国特許出願公開第2469395A1号明細書には、Pd/Cの存在下、水素1バール及び50～55℃で、エタノールと水の体積比約5対1の下で、ドデカナルとピペコリン酸を還元アミノ化することが言及されている。これは、非常に希薄な反応混合物を扱う実験室合成の例であり、工業規模での拡大には適していない。

20

【0010】

保護されていないアミノ酸の選択的Nアルキル化は、依然として困難である。ほとんどのアミノ酸は、非極性有機溶媒への溶解度が限られており、その両性イオン特性により、これらの基質は、pHの変化及び塩基性又は酸性試薬に対して敏感になる。

【0011】

有機供給基質の還元アミノ化は、適切な溶媒にて起こり得る。適切に選択された溶媒は、供給基質とアミノ化生成物の溶解性を保証し得る。加えて、溶媒は、水素溶解度の向上、反応混合物の粘度の低下、混合効率の向上、熱伝達の向上、又は望ましくない副生成物の形成の制限など、このような還元アミノ化反応に利点をもたらし得る。しかしながら、高度に希釈された反応混合物は、空時収量が低くなり、これによりプロセスが経済的に魅力的ではなくなる。反応混合物が高濃度の場合、溶媒の利点が最小限に抑えられる可能性があり、例えば、試薬が十分に混合されない可能性がある。又、有機供給基質又はその還元アミノ化生成物が、触媒を水素に対して塞ぐ又は「遮断し」、還元アミノ化を遅らせる傾向がある可能性がある。触媒のこうした「遮断」は、有機供給基質又はその還元アミノ化生成物のいずれであっても、存在する種の1つ以上が難溶性である場合、或いは触媒表面に強く吸収又は吸着され、これによって活性触媒部位への水素分子の接近を妨ぐ場合に発生する。

30

【0012】

更に、特にバイオ再生可能な出発物質、即ち、自然に利用可能な物質、生物学的プロセスを通じて利用可能な物質、及び／又は自然に利用可能な物質から化学プロセスを通じて利用可能な物質を使用して、環境に有益な条件下で高収率で界面活性剤を提供する必要性が残っている。更に、新規の界面活性剤の必要性がある。

40

【発明の概要】

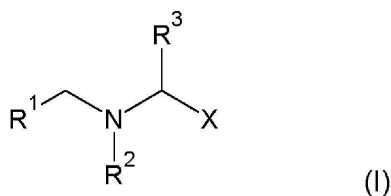
【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明は、一般式 (I)

50

【化 1】



(式中、

X は、 COOH 及び $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ から選択され、

R^1 は、 $\text{C}_5 - \text{C}_{17}$ -アルキル及び $\text{C}_5 - \text{C}_{17}$ -アルケニルから選択され、

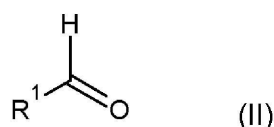
R^2 は、水素、 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ -アルキル及び $\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ から選択され、

R^3 は、水素及び $\text{C}_1 - \text{C}_8$ -アルキルから選択され、 $\text{C}_1 - \text{C}_8$ -アルキルは、ヒドロキシ基、アミノ基、 $\text{C}_1 - \text{C}_8$ -アルキルアミノ基、カルボキシ基、 $\text{C}_1 - \text{C}_8$ -アルキルカルボキシレート基、 $\text{C}_1 - \text{C}_8$ -アルキルアミド基、チオ基、 $\text{C}_1 - \text{C}_8$ -アルキルチオ基、グアニジノ基、及びヒドロキシ基で任意に置換された芳香族基から選択される 1 つ以上の置換基で任意に置換され、

或いは、 R^2 及び R^3 は、 R^2 が結合している窒素原子及び R^3 が結合している炭素原子と一緒に、ヒドロキシ基で任意に置換された 5 員又は 6 員の複素環を形成する) 又はその塩の界面活性剤の生成プロセスを提供し、

このプロセスは、一般式 (I I)

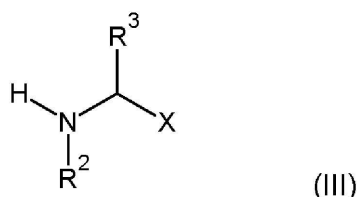
【化 2】



のアルデヒドの

一般式 (I I I)

【化 3】



(式中、 R^2 、 R^3 及び X は、上記のとおり定義される) 又はその塩のアミノ化合物との還元アミノ化を含み、

水素分子、及び元素周期表の第 10 族元素を含む不均一触媒の存在下で、

還元アミノ化は、供給操作で行われ、この場合、一般式 (I I I) のアミノ化合物が提供され、それに一般式 (I I) のアルデヒドが計量供給され、

還元アミノ化は、

— 少なくとも 1 バール、好ましくは 1 バール超から 50 バール未満の範囲の水素分子の圧力で、

— 少なくとも 25℃ の温度で、及び

— 7.0 L / kg 未満の溶媒希釈率 (溶媒希釈率は、一般式 (I I) のアルデヒドと一般式 (I I I) のアミノ化合物の総重量に対する溶媒の総体積である) で、ヒルデブランド溶解度パラメータ δ が 18 ~ 38 MPa^{1/2} の範囲にある溶媒にて行われる。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本明細書で使用する溶媒希釈率という用語は、一般式 (I I) のアルデヒドと一般式 (I I I) のアミノ化合物の総重量に対する溶媒の総体積を指す。「溶媒の総体積」という用語には、溶媒の初期体積と、還元アミノ化の過程で追加される溶媒体積が含まれる。還元アミノ化の過程で追加される溶媒体積とは、例えば、供給操作のプロセス中に計量投入される反応物の溶液に含まれる溶媒体積である。溶媒が、異なる溶媒の混合物から構成される場合、混合物の体積は、個々の溶媒の体積の合計よりも小さくなる可能性がある。この現象は、「体積収縮」として知られている。これは、例えば、溶媒が脂肪族アルコールと水から構成される場合に発生する可能性がある。「溶媒の総体積」は、体積収縮を考慮に入れたものであることが理解される。

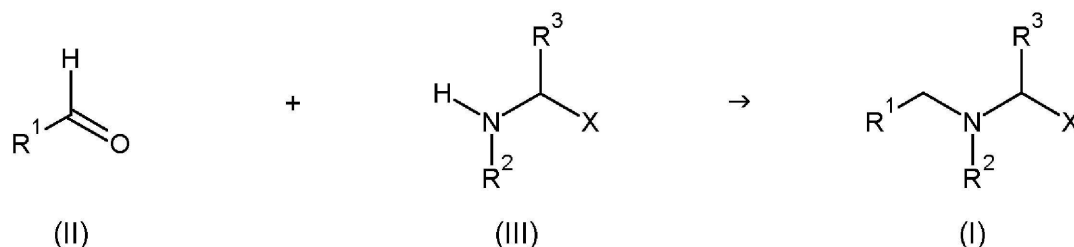
【0015】

このプロセスにより、穏やかな反応条件及び限られた反応体積で高い収率が得られる。更に、式 (I I) のアルデヒド及び式 (I I I) のアミノ化合物は、典型的には、自然に利用可能であり、生物学的プロセスを通じて利用可能であり、及び／又は自然に利用可能な物質から化学プロセスを通じて利用可能である。全体として、従って、このプロセスにより、環境に優しい方法で界面活性剤を得ることができる。

【0016】

一般式 (I) の界面活性剤の生成プロセスは、一般式 (I I) のアルデヒドを、一般式 (I I I) のアミノ化合物又はその塩で還元アミノ化することを含む：

【化4】



Xは、COOH、CH₂SO₃H及びCOONaから選択される。好ましくは、Xは、COOHである。

【0017】

R¹は、C₅－C₁₇－アルキル及びC₅－C₁₇－アルケニルから選択され、直鎖又は分岐であり得る。R¹がアルケニル基である場合、R¹は、一価不飽和又は多価不飽和であり得る。R¹は、好ましくはC₇－C₁₅－アルキル及びC₇－C₁₅－アルケニル、より好ましくはC₇－C₁₃－アルキル及びC₇－C₁₃－アルケニル、最も好ましくはC₇－C₁₁－アルキル及びC₇－C₁₁－アルケニルから選択される。

【0018】

好ましい実施形態では、R¹は、C₈－、C₉－又はC₁₁－アルキル、特にC₈－又はC₁₁－アルキルであり、或いはR¹は、C₉－C₁₇－アルケニル、特にC₉－アルケニルである。

【0019】

一般式 (I I) のアルデヒドは、脂肪族アルデヒドである。一般式 (I I) の適切なアルデヒドとしては、オクタナール、ノナナール、デカナール、ウンデカナール、ドデカナール、テトラデカナール、ヘキサデカナール、2－エチルヘキサナール及びシトラール、特にシトラール、ドデカナール及びテトラデカナールが挙げられる。シトラールは、2つの幾何異性体、具体的にはゲラニアル（シトラールA）及びネラール（シトラールB）の混合物として理解される。

【0020】

R²は、水素、直鎖又は分岐であり得るC₁－C₄－アルキル、及びCH₂PO₃H₂から選択することができる。好ましくは、C₁－C₄－アルキルは、エチル又はメチルであり、特にメチルである。

【0021】

R³は、水素、及び直鎖又は分岐であり得る、任意に置換されたC₁－C₈－アルキルから選択することができる。好ましくは、C₁－C₈－アルキルは、任意に置換されたC₁－C₆－アルキル又は任意に置換されたC₁－C₄－アルキルであり、特に任意に置換されたメチル、任意に置換されたエチル、任意に置換されたn－プロピル又は任意に置換されたn－ブチルである。

【0022】

好ましい実施形態では、R²は、水素又はメチルであり、R³は、任意に置換されたC₁－C₄－アルキルである。

【0023】

R³は、ヒドロキシ基、アミノ基、C₁－C₈－アルキルアミノ基、カルボキシ基、C₁－C₈－アルキルカルボキシレート基、C₁－C₈－アルキルアミド基、チオ基、C₁－C₈－アルキルチオ基、グアニジノ基、及びインドリル基又はイミダゾリル基などの芳香族基から選択される1つ以上の置換基で任意に置換され、この場合、芳香族基は、ヒドロキシ基で任意に置換される。

【0024】

別の実施形態では、R²及びR³は、R²が結合している窒素原子及びR³が結合している炭素原子と一緒にあって、ピロリジニル基又はピペリジニル基などの5員又は6員複素環を形成する。複素環は、飽和又は不飽和であり得、好ましくは飽和であり得る。複素環は、任意にヒドロキシ基で置換される。

【0025】

一般式(III)の適切なアミノ化合物には、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、アスパラギン、システイン、セレノシステイン、グリシン、グルタミン酸、グルタミン、ヒスチジン、メチオニン、ロイシン、イソロイシン、リジン、フェニルアラニン、プロリン、セリン、トレオニン、トリプトファン、チロシン及びバリン、特にプロリンなどのタンパク質を構成するアミノ酸、並びにタンパク質を構成しないアミノ酸、アミノ酸誘導体及びアミノ酸類似体、例えば、グリホサート、ヒドロキシプロリン、ピペコリン酸、ピロリシン、オルニチン、カルニチン、β-N-メチルアミノアラニン、N-メチルアラニン、サルコシン、タウリン及びN-メチルタウリン、特にN-メチルタウリン、N-メチルアラニン及びサルコシンが含まれる。

【0026】

界面活性剤は、一般式(I)の非イオン性化合物、一般式(I)の化合物の内部(両性イオン)塩、又は外部塩であり得る。一般式(III)のアミノ化合物は、非イオン性化合物又は一般式(III)の化合物の外部塩であり得る。式(I)及び(III)の部位Xの酸基は、その解離していない形態で示され、R²を有する窒素原子は、その非プロトン化形態で示されるが、本プロセスで得られる反応生成物は、酸基が解離して負電荷を帯び、窒素原子がプロトン化され正電荷を帯びる内部(両性イオン)塩であり得ることが理解される。しかしながら又、前述の基の1つのみが荷電し、この電荷が優勢であり、対イオンによって補償されることが可能である。これらの「外部塩」は、酸性又は塩基性条件下で得られることができる。酸性及び塩基性の任意の置換基についても同じことがあてはまる。

【0027】

一実施形態では、このプロセスは、一般式(I)の界面活性剤を酸又は塩基、特に酸で中和することを含む。このようにして、一般式(I)の界面活性剤の外部塩が得られる。別の実施形態では、一般式(III)のアミノ化合物は、外部塩である。この実施形態では、一般式(I)の外部塩は、一般式(II)のアルデヒドとの反応によって直接得られる。

【0028】

酸は、有機酸及び鉱酸から選択することができる。適切な鉱酸には、塩酸、硫酸、アミド硫酸、及びリン酸が含まれる。好ましくは、鉱酸は、塩酸及び硫酸から選択される。

10

20

30

40

50

【0029】

適切な有機酸には、カルボン酸、スルホン酸、炭酸、有機ホスホン酸、及びアミノカルボン酸が含まれる。好ましくは、有機酸は、カルボン酸から選択され、最も好ましくはギ酸、酢酸、シュウ酸、プロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸、乳酸、リンゴ酸、マレイン酸、コハク酸、酒石酸、アコニット酸、クエン酸及びグルタミン酸から選択される。

【0030】

塩基は、金属水酸化物及びアミンから選択することができる。適切な金属水酸化物には、アルカリ金属、特に水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムが含まれる。特に水酸化ナトリウムが好ましい。適切なアミンとしては、アンモニア、モノメチルアミン、ジメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、モノプロピルアミン、ジプロピルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、及びテトラデシルアミンなどの脂肪族アミン、エタノールアミン及びジエタノールアミンなどのアルカノールアミン、並びにリジンが挙げられる。塩基性条件下で得られる外部塩は、一般に、より高いpH値で溶解性が向上することを示す。

10

【0031】

一般式(I)のアミン界面活性剤の中和は、典型的には、室温、即ち25℃、及び大気圧下で行われる。中和は、典型的には、溶媒、好ましくは上記の溶媒中で行われる。中和された反応生成物は、溶媒を蒸発させるなどの典型的な手段で精製されて、粗製物質を得ることができ、粗製物質は、例えば、再結晶によって更に精製されることができる。

【0032】

一般式(II)のアルデヒドの総量と一般式(III)のアミノ化合物の総量とのモル比は、好ましくは0.8:1~1.3:1、より好ましくは0.9:1~1.2:1、最も好ましくは0.95:1~1.15:1の範囲である。

20

【0033】

還元アミノ化は、元素周期表の第10族元素を含む不均一触媒の存在下で行われる。第10族元素は、ニッケル(Ni)、パラジウム(Pd)、及び白金(Pt)から選択することができる。好ましくは、第10族元素は、ニッケル(Ni)及びパラジウム(Pd)、特にパラジウム(Pd)から選択される。

【0034】

金属は、そのまま使用することも、又は支持体に塗布することもできる。好ましい支持体は、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、二酸化チタン、二酸化ジルコニウム、及び活性炭から選択される。支持された金属が特に好ましい。好ましい支持体は、活性炭、酸化アルミニウム、及び二酸化チタンである。特に好ましい支持体は、活性炭である。特に好ましい水素化触媒は、パラジウム活性炭(palladium on activated carbon)である。

30

【0035】

好ましい実施形態では、不均一触媒は、ラネーニッケル及びパラジウム活性炭、特にパラジウム活性炭(Pd/C)から選択される。不均一触媒がパラジウム活性炭である場合、触媒は、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)などのバインダーを含むことができる。

40

【0036】

触媒は、一般式(III)のアミノ化合物の重量に対する第10族元素として計算される、典型的には、多くとも2.5重量%、例えば0.01~2.5重量%、好ましくは0.01~1.5重量%、より好ましくは0.01~1.5重量%、例えば0.3~1.2重量%又は0.5~1.1重量%の量で存在する。従って、本発明のプロセスでは、比較的少量の触媒を必要とする。

【0037】

還元アミノ化は、少なくとも1パール、好ましくは少なくとも1パールから50パール未満の範囲、特に1パール超から50パール未満の範囲の水素分子の圧力で行われる。好ましくは、水素分子の圧力は、3から30パールの範囲、より好ましくは3から25パー

50

ル、最も好ましくは4から21バールの範囲である。水素分子の圧力が1バールを超えると、反応時間が好適に短くなり、プロセスの効率が向上する。

【0038】

一方、水素分子の圧力が高すぎると、アルデヒドは、還元アミノ化に関与せず、対応するアルコールに還元される。対応するアルコールは、反応混合物から分離するのが著しく困難である。従って、クレームされた範囲内の水素分子の圧力で作業すると、プロセスの高い選択性と高い効率が得られる。

【0039】

還元アミノ化は、少なくとも25℃の温度で行われる。好ましくは、温度は、25～120℃、より好ましくは30～90℃、最も好ましくは40～50℃の範囲である。この範囲の温度により、還元アミノ化反応を穏やかな条件下で適切な速度で進行させることができる。

10

【0040】

還元アミノ化は、ヒルデブランド溶解度パラメータ δ が $18 \sim 38 \text{ MPa}^{1/2}$ の範囲、好ましくは $30 \sim 37 \text{ MPa}^{1/2}$ 、より好ましくは $31 \sim 37 \text{ MPa}^{1/2}$ 、最も好ましくは $32 \sim 35 \text{ MPa}^{1/2}$ の範囲である溶媒の存在下で行われる。この範囲のヒルデブランド溶解度パラメータ δ を有する溶媒により、出発物質及び得られた界面活性剤の両方の溶解度が高くなることがわかった。溶媒は、単一の溶媒又は2つ以上の溶媒の混合物の形態であり得る。ヒルデブランド溶解度パラメータ δ は、化合物間の相互作用の度合いを数値的に推定し、従って、溶解度の指標として使用される。同様の δ 値を有する化合物は、混和性が高いと考えられる。

20

【0041】

ヒルデブランド溶解度パラメータ δ は、文献で周知である。次の表は、Barton, Allan F. M. (1983), Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters, CRC Pressに掲載されている、代表的な溶媒とそれらのヒルデブランド溶解度パラメータを示している。

【0042】

30

40

50

【表 1】

溶媒	δ [MPa ^{1/2}]
n-ペンタン	14.4
n-ヘキサン	14.9
n-ヘプタン	15.3
ジエチルエーテル	15.4
n-ドデカン	16.0
シクロヘキサン	16.8
キシレン	18.2
酢酸エチル	18.2
トルエン	18.3
テトラヒドロフラン	18.5
ベンゼン	18.7
クロロホルム	18.7
メチルエチルケトン	19.3
アセトン	19.7
二塩化エチレン	20.2
塩化メチレン	20.2
ピリジン	21.7
モルホリン	22.1
ジメチルホルムアミド	24.7
n-プロパノール	24.9
エタノール	26.2
ジメチルスルホキシド	26.4
n-ブタノール	28.7
メタノール	29.7
プロピレングリコール	30.7
エチレングリコール	34.9
グリセロール	36.2
水	48.0

10

20

30

【0043】

溶媒混合物のヒルデブランド溶解度パラメータ δ は、個々の溶媒のヒルデブランド値を体積平均することによって決定することができる。例えば、エタノール2部と水1部の混合物のヒルデブランド溶解度パラメータは、次のように計算することができる：

40

$$\delta = ((2 \times 26.2 \text{ MPa}^{1/2} + 48.0 \text{ MPa}^{1/2}) / 3) = 33.5 \text{ MPa}^{1/2}.$$

【0044】

上記範囲のヒルデブランド溶解度パラメータ δ を有する溶媒を選択すると、溶媒が一般式(ⅠⅠⅠ)のアミノ化合物に適した溶解特性を有し、還元アミノ化反応が適切な速度で進行することが保証される。

【0045】

好ましい実施形態では、溶媒は、プロトン性溶媒及び／又はエーテル部位を含む非プロトン性溶媒、特にプロトン性溶媒を含む。プロトン性溶媒は、例えば、O-H又はN-H

50

結合を介して、典型的には水素結合を介して、溶質にプロトン (H^+) を供与することができる溶媒であると理解される。非プロトン性溶媒は、溶質にプロトンを供与することができない。

【0046】

好ましくは、溶媒は、水及び脂肪族アルコールから選択される少なくとも1つのプロトン性溶媒を含む。好ましい脂肪族アルコールとしては、メタノール、エタノール及びイソプロパノール、特にエタノールが挙げられる。より好ましくは、溶媒は、脂肪族アルコール又は脂肪族アルコールと水の混合物を含む。好ましい実施形態では、溶媒は、1:1~4:1、好ましくは1.25:1~3:1、最も好ましくは1.5:1~2:1の範囲の体積比の脂肪族アルコールと水の混合物である。特に好ましい実施形態では、溶媒は、1:1~4:1、好ましくは1.25:1~4:1、より好ましくは1.5:1~2:1、最も好ましくは1.5:1~2:1の範囲の体積比のエタノールと水の混合物である。体積比は、混合前の個々の溶媒の体積比に関するものと理解され、即ち、混合時に発生する可能性のあるいかなる体積収縮も無視される。

10

【0047】

別の実施形態では、溶媒は、エーテル部位を含む少なくとも1つの非プロトン性溶媒、例えば、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、又はテトラヒドロピラン、特にテトラヒドロフランを含む。一実施形態では、溶媒は、テトラヒドロフランである。

20

【0048】

更なる実施形態では、溶媒は、エーテル部位を含む少なくとも1つの非プロトン性溶媒と、少なくとも1つのプロトン性溶媒とを含む。例えば、溶媒は、テトラヒドロフランと、少なくとも1つのプロトン性溶媒、特に水又はアルコールとの混合物を含むことができる。好ましい実施形態では、溶媒は、テトラヒドロフランと水又はエタノールとの混合物、特にテトラヒドロフランと水との混合物である。

【0049】

還元アミノ化は、7.0 L/kg未満、好ましくは多くとも4.5 L/kg、より好ましくは多くとも2.5 L/kgの溶媒希釈率で行われる。典型的には、還元アミノ化は、1.0~7.0 L/kg未満、好ましくは1.0~4.5 L/kg、より好ましくは1.0~2.5 L/kgの溶媒希釈率で行われる。一般式(II)のアルデヒド及び一般式(III)のアミノ化合物の濃度がこの範囲内にあると、アミノ化合物とアルデヒドとを高選択性で効率的に反応させることができる。より希釈された反応混合物は、空時収率が低くなり、反応混合物が高濃度すぎるいくつかの場合には、溶媒の利点が最小限に抑えられる可能性がある。

30

【0050】

一実施形態では、還元アミノ化は、3~30バールの範囲の水素分子の圧力、25~120℃の範囲の温度、及び18~38 MPa^{1/2}の範囲のヒルデブランド溶解度パラメータ δ を有する溶媒で、1.0~7.0 L/kgの溶媒希釈率にて行われる。

【0051】

更なる実施形態では、還元アミノ化は、3~25バール、好ましくは4~21バール範囲の水素分子の圧力、25~120℃の範囲の温度、及び18~38 MPa^{1/2}の範囲のヒルデブランド溶解度パラメータ δ を有する溶媒で、1.0~7.0 L/kgの溶媒希釈率にて行われる。

40

【0052】

更なる実施形態では、還元アミノ化は、3~30バール範囲の水素分子の圧力、30~90℃、より好ましくは40~50℃の範囲の温度、及び18~38 MPa^{1/2}の範囲のヒルデブランド溶解度パラメータ δ を有する溶媒で、1.0~7.0 L/kgの溶媒希釈率にて行われる。

【0053】

更なる実施形態では、還元アミノ化は、3~30バールの範囲の水素分子の圧力、25

50

～120℃の範囲の温度、及び30～37MPa^{1/2}、好ましくは31～37MPa^{1/2}、より好ましくは32～35MPa^{1/2}の範囲のヒルデブランド溶解度パラメータδを有する溶媒で、1.0～7.0L/kgの溶媒希釈率にて行われる。

【0054】

更なる実施形態では、還元アミノ化は、3～30バールの範囲の水素分子の圧力、25～120℃の範囲の温度、及び18～38MPa^{1/2}の範囲のヒルデブランド溶解度パラメータδを有する溶媒で、1.0～4.5L/kg、好ましくは1.0～2.5L/kgの溶媒希釈率にて行われる。

【0055】

更なる実施形態では、還元アミノ化は、3～30バールの範囲の水素分子の圧力、25～120℃の範囲の温度、及び1.0～7.0L/kgの溶媒希釈率で行われ、この場合、溶媒は、1:1～4:1、好ましくは1.25:1～3:1、最も好ましくは1.5:1～2:1の体積比の脂肪族アルコール、特にエタノールと、水との混合物である。

【0056】

更なる実施形態では、還元アミノ化は、3～30バールの範囲の水素分子の圧力、25～120℃の範囲の温度、及び18～38MPa^{1/2}の範囲のヒルデブランド溶解度パラメータδを有する溶媒で、1.0～7.0L/kgの溶媒希釈率にて行われ、この場合、不均一触媒は、一般式(III)のアミノ化合物の総量に対する第10族元素の割合として計算される、多くとも2.5重量%、例えば0.01～2.5重量%、好ましくは0.01～1.5重量%、より好ましくは0.01～1.5重量%、例えば、0.3～1.2重量%又は0.5～1.2重量%の量で存在する。

【0057】

更なる実施形態では、還元アミノ化は、3～30バールの範囲の水素分子の圧力、25～120℃の範囲の温度、及び1.0～7.0L/kgの溶媒希釈率にて行われ、この場合、溶媒は、体積比1:1～4:1、好ましくは1.25:1～3:1、最も好ましくは1.5:1～2:1の脂肪族アルコールと水、特にエタノールと水の混合物であり、不均一触媒は、一般式(III)のアミノ化合物の総量に対する第10族元素の割合として計算される、多くとも2.5重量%、例えば、0.01～2.5重量%、好ましくは0.01～1.5重量%、より好ましくは0.01～1.5重量%、例えば、0.3～1.2重量%又は0.5～1.2重量%の量で存在する。

【0058】

本発明のプロセスは、オートクレーブなどの、水素分子の圧力を所望の範囲及び所望の温度に維持するのに適した任意の反応器で実施することができる。

【0059】

本発明のプロセスは、供給操作で実施され、この場合、一般式(III)のアミノ化合物が提供され(即ち、最初に装填され)、それに一般式(II)のアルデヒドが計量供給される。一般式(III)のアミノ化合物を提供することは又、一般式(III)のアミノ化合物の溶液を提供することを含むことが理解される。同様に、一般式(II)のアルデヒドをそれに計量供給することは、一般式(II)のアルデヒドの溶液をそれに計量供給することを含む。一般式(III)のアミノ化合物の溶液に含まれる溶媒と、一般式(II)のアルデヒドの溶液に含まれる溶媒は、一緒になって、還元アミノ化が起こる溶媒を構成する。2つの溶液に含まれる溶媒は、同一であり得る又は異なり得る。後者の場合、還元アミノ化が起こる溶媒は、溶媒の混合物となる。

【0060】

一般に、一般式(II)のアルデヒドは、一定の供給速度で添加される。これにより、望ましくない副反応を回避することができる。

従って、一方では、アルデヒドの対応するアルコールへの還元が抑制され、より高い選択性で一般式(I)の界面活性剤が得られ、分離が困難な対応するアルコールの除去が回避される。他方では、アルデヒドがそれ自体とアルドール縮合してアルデヒド二量体を形成することが回避される。これにより、再びより高い選択性が可能になり、更に、あまり

10

20

30

40

50

有利でない特性を有する二量体系界面活性剤の形成が抑制される。

【0061】

本発明のプロセスで得られた反応生成物は、反応混合物を濾過して不均一触媒を除去し、その後、濾液から溶媒を蒸発させて粗製物質を得るなどの典型的な手段によって精製することができる。濾過前に得られた反応混合物中の反応生成物を完全に溶解させるために、適切な追加の溶媒、特にエタノールを添加することができる。粗製物質は、例えば、再結晶化によって更に精製されることができる。

【0062】

一実施形態では、一般式 (I I) のアルデヒド及び／又は一般式 (I I I) のアミノ化合物は、バイオ系化合物である。この実施形態では、プロセスによって、特に環境に優しい方法で界面活性剤を得ることができる。

10

【0063】

放射性炭素及び同位体比質量分析を使用して、物質のバイオ系含有量を決定することができる。例えば、ASTM Internationalは、物質のバイオ系含有量を評価するための標準方法を確立している。ASTM方法は、ASTM-D 6866と指定されている。

【0064】

物質の「バイオ系含有量」を決定するためのASTM-D 6866の適用は、放射性炭素年代測定と同じ概念に基づいているが、年代方程式は使用しない。分析は、未知試料中の放射性炭素 (^{14}C) の量とモダンリファレンススタンダード (modern reference standard) の放射性炭素の量との比を導出することによって行われる。この比は、「pMC」(パーセント現代炭素 (percent modern carbon)) という単位でパーセントとして報告される。分析対象の物質が現代の放射性炭素と化石炭素(放射性炭素を含まない)の混合物である場合、得られたpMC値は、試料中に存在するバイオ物質の量と直接相関する。

20

【0065】

放射性炭素年代測定で使用されるモダンリファレンススタンダードは、西暦1950年とほぼ同等の既知の放射性炭素含有量のNIST標準 (NIST standard) である。西暦1950年が選択された理由は、爆発のたびに大量の過剰放射性炭素(「爆弾炭素」と呼ばれる)が大気中に放出された熱核兵器実験の前の時代を表すためである。西暦1950年の基準 (reference) は、100 pMCを表す。

30

【0066】

バイオ系であるかどうかを判断するための物質の評価の詳細については、例えば、国際公開第2007/095262 A2号パンフレットに見られることができる。

【0067】

一般式 (I) の界面活性剤は、少なくとも部分的に生分解性であることが好ましい。OECD 301によれば、生分解は、28日以内に、好ましくは少なくとも20%、より好ましくは少なくとも60% (全てのパーセントは総固形分に基づく重量%単位である) である。

【0068】

本プロセスは、アルデヒドがそれ自体とアルドール縮合してアルデヒド二量体を形成するという有害な度合いの高いアルドール縮合を回避し、こうして、より高い選択性を可能にするが、二量化を完全に回避することはできないと考えられる。ここで、二量体系界面活性剤を少量使用すると、泡の体積、濡れ時間、表面張力及び接触角などの重要な界面活性剤の特性に有利な効果があることがわかった。

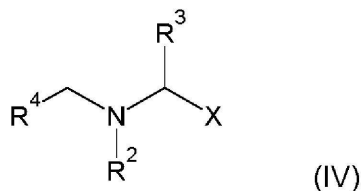
40

【0069】

本発明は、従って更に、界面活性剤組成物の重量に対して、少なくとも90重量%の量の上記で定義される一般式 (I) 又はその塩の界面活性剤と、界面活性剤組成物の重量に対して、0.01~5.0重量%の量の一般式 (I V) 又はその塩の化合物とを含む界面活性剤組成物を提供し

50

【化 5】



(式中、X、 R^2 及び R^3 は、上記のとおり定義され、 R^4 は、 $C_{10}-C_{34}$ -アルキル及び $C_{10}-C_{34}$ -アルケニルから選択され、但し、 R^4 の炭素原子数は、一般式 (I) の界面活性剤の R^1 の炭素原子数と異なり、 R^4 の炭素原子数は、好ましくは、一般式 (I) の界面活性剤の R^1 の炭素原子数より多く、例えば、一般式 (I) の界面活性剤の R^1 の炭素原子数の 2 倍であるという条件である)、
 一般式 (IV) の化合物は、好ましくは、上記で定義される式 (II) のアルデヒドと上記で定義される一般式 (III) のアミノ化合物との自己アルドール縮合から得られるアルデヒド二量体の還元アミノ化によって得られる。

【0070】

一実施形態では、界面活性剤組成物は、界面活性剤組成物の重量に対して、0.01～4.5重量%、好ましくは0.05～4.5重量%、より好ましくは0.1～4.0重量%、最も好ましくは0.5～3.0重量%の量で一般式 (IV) の化合物を含む。

【0071】

一実施形態では、界面活性剤組成物は、界面活性剤組成物の重量に対して、少なくとも93重量%、好ましくは少なくとも94重量%、より好ましくは少なくとも95重量%、例えば、少なくとも96重量%又は少なくとも97重量%の量で一般式 (I) の界面活性剤を含む。

【0072】

界面活性剤組成物は、本発明のプロセスの副生成物、例えば、未反応の出発物質又は副生成物、例えば、アルコールを更に含み得る。好ましくは、界面活性剤組成物は、一般式 (I) の界面活性剤及び一般式 (IV) の化合物以外の化合物を5重量%未満、より好ましくは4重量%未満、最も好ましくは3重量%未満含む。

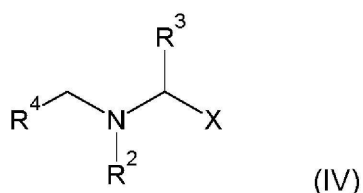
【0073】

好ましくは、界面活性剤組成物は、本発明のプロセスに従って得られる。界面活性剤組成物は、以下に詳細に記載されるように、洗剤を含む多種多様な用途のための界面活性剤を得るために、更なる成分と混合されることができる。

【0074】

別の実施形態では、本発明は更に、上記で定義される一般式 (I) 又はその塩の界面活性剤と、一般式 (IV) 又はその塩の化合物とを含む界面活性剤組成物を提供し

【化 6】



(式中、X、 R^2 及び R^3 は、上記のとおり定義され、 R^4 は、 $C_{10}-C_{34}$ -アルキル及び $C_{10}-C_{34}$ -アルケニルから選択され、但し、 R^4 の炭素原子数は、一般式 (I) の界面活性剤の R^1 の炭素原子数と異なり、 R^4 の炭素原子数は、好ましくは、一般式 (I) の界面活性剤の R^1 の炭素原子数より多く、例えば、一般式 (I) の界面活性剤の R^1 の炭素原子数の 2 倍であるという条件である)、

この場合、一般式（Ⅰ）及びその塩の界面活性剤の総量と、一般式（ⅠⅤ）及びその塩の化合物の総量との重量比は、 $15:1 \sim 10,000:1$ 、好ましくは $20:1 \sim 1,000:1$ 、より好ましくは $25:1 \sim 100:1$ 、例えば、 $25:1 \sim 75:1$ であり、一般式（ⅠⅤ）の化合物は、好ましくは、上記で定義される式（ⅠⅠ）のアルデヒドと上記で定義される一般式（ⅠⅠⅠ）のアミノ化合物との自己アルドール縮合から得られるアルデヒド二量体の還元アミノ化によって得られる。

【0075】

本発明のプロセスでは、一般式（Ⅰ）の界面活性剤が、少量の副生成物として一般式（ⅠⅤ）の化合物とともに得られる。好ましくは、本発明の界面活性剤組成物に含まれる一般式（ⅠⅤ）の化合物は、本発明のプロセスで使用されるアルデヒド（ⅠⅠ）の自己アルドール縮合生成物から誘導される。一般式（ⅠⅤ）の化合物は、本発明のプロセスの粗製反応生成物から、例えば、再結晶によって濃縮された形態で得ることができる。一般式（Ⅰ）の界面活性剤と一般式（ⅠⅤ）の化合物の割合は、ガスクロマトグラフィー（シリル化後）又はガスクロマトグラフィー質量分析（GC-MS）によって決定することができる。

【0076】

本発明は更に、以下から選択される化合物を提供する：

- (2S, 4R) - N - n - ノニル - 4 - ヒドロキシピロリジン - 2 - カルボン酸、
- (2S, 4R) - 1 - (2 - エチルヘキシル) - 4 - ヒドロキシピロリジン - 2 - カルボン酸、
- (2S, 4R) - 1 - (3, 7 - ジメチルオクチル) - 4 - ヒドロキシピロリジン - 2 - カルボン酸、
- (3, 7 - ジメチルオクチル) - L - プロリン、
- N - n - ノニル - N - (ホスホノメチル) グリシン、
- N - (2 - エチルヘキシル) - N - (ホスホノメチル) グリシン、
- N - (3, 7 - ジメチルオクチル) - N - (ホスホノメチル) グリシン、
- 1 - (3, 7 - ジメチルオクチル) ピペリジン - 2 - カルボン酸、
- N - (3, 7 - ジメチルオクチル) - N - メチルグリシン、
- 2 - ((2 - エチルヘキシル) (メチル) アミノ) エタン - 1 - スルホン酸、
- 2 - ((3, 7 - ジメチルオクチル) (メチル) アミノ) エタン - 1 - スルホン酸、
- N - (2 - エチルヘキシル) - N - メチルアラニン、
- N - (3, 7 - ジメチルオクチル) - N - メチルアラニン、
- N - n - ノニル - L - ロイシン、
- N - n - ノニル - L - イソロイシン、
- 2 - (ノニルメチルアミノ) エタン - スルホン酸、及び
- N - n - ノニル - L - グルタミン酸、

又はその塩。

【0077】

本発明の化合物は、本発明のプロセスによって得ることができる。

【0078】

本発明は更に、本発明の化合物を少なくとも1つ含む組成物を提供する。

【0079】

本発明は更に、界面活性剤としての本発明の化合物の使用又は本発明の組成物の使用を提供する。本発明の界面活性剤及び組成物は、本発明の界面活性剤組成物を含むものと理解され、顆粒状洗濯洗剤、液体洗濯洗剤、液体食器洗浄洗剤などの洗剤を含む多種多様な用途における、並びに多目的洗浄剤、液体石鹸、シャンプー、シャワージェル、及び液体研磨剤などの種々の配合物における界面活性剤として使用することができる。更に、本発明の化合物及び組成物は、キッチンクリーナー、工業用洗濯洗剤、車両クリーナー、及び消毒クリーナーなどの施設及び工業用洗浄配合物における界面活性剤として使用することができる。更に、本発明の化合物及び組成物は、殺虫剤配合物などの農薬配合物における

補助剤として使用されることができる。

【0080】

本発明の化合物及び組成物は、洗剤、具体的には洗濯洗剤及び手動食器洗浄製品における界面活性剤として特に使用される。これらは、一般に、本発明の化合物以外のいくつかの成分から構成される。組成物は、典型的には、組成物の重量に対して、0.1～15重量%の本発明の化合物の総量を含む。典型的な組成物は、専門家に知られている。

【0081】

洗濯洗剤は、典型的には、アニオン性、非イオン性、両性又はカチオン性のタイプのその他の界面活性剤、リン酸塩、アミノカルボキシレート及びゼオライトなどのビルダー、ポリカルボキシレートなどの有機コビルダー、漂白剤及びその活性剤、泡制御剤、酵素、白髪防止剤、蛍光増白剤、及び安定剤を含む。

10

【0082】

液体洗濯洗剤は、一般に粒状洗濯洗剤と同じ成分を含むが、一般により少ないビルダーを含む。更に、液体洗剤配合物は、多くの場合、屈水性材料を含む。多目的洗浄剤は、他の界面活性剤、ビルダー、泡抑制剤、屈水性誘発物質、及び可溶化剤アルコールを含み得る。

【0083】

ビルダーは、洗浄作用を強化するために、最大90重量%、好ましくは約5～35重量%の量で含まれることができる。一般的な無機ビルダーの例は、リン酸塩、ポリリン酸塩、アルカリ金属炭酸塩、ケイ酸塩及び硫酸塩である。有機ビルダーの例は、ポリカルボキシレート、アミノカルボキシレート、例えば、エチレンジアミン四酢酸塩、ニトリロ三酢酸塩、ヒドロキシカルボキシレート、クエン酸塩、コハク酸塩、並びに置換及び非置換アルカンジカルボン酸及びポリカルボン酸である。

20

【0084】

粒状洗濯剤及び構造液体洗濯剤 (built liquid laundry agent) に有用な別のタイプのビルダーには、例えば、イオン交換プロセスなどによって水の硬度を下げるることができる、様々な実質的に水に不溶性の物質が含まれる。特に、タイプAゼオライトとして知られる複合アルミノケイ酸ナトリウムは、この目的に有用である。

【0085】

洗濯洗剤は又、例えば、過ホウ酸塩、過炭酸塩、過硫酸塩、及び有機過酸化酸などの過化合物 (per compound) などの漂白剤を含み得る。過化合物を含む配合物は又、ケイ酸マグネシウム、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、又はホスホン酸のナトリウム塩などの安定剤を含み得る。加えて、漂白活性剤を使用して、より低い洗濯温度で無機過酸塩の効率を高めることができる。この目的に特に有用なのは、置換カルボン酸アミド、例えば、テトラアセチルエチレンジアミン、置換カルボン酸、例えば、イソノニルオキシベンゼンスルホン酸及びシアナミドナトリウムである。

30

【0086】

適切な屈水性材料の例は、ベンゼン、トルエン及びキシレンスルホン酸のアルカリ金属塩、ギ酸、クエン酸及びコハク酸のアルカリ金属塩、尿素、モノ、ジ、及びトリエタノールアミンである。可溶化アルコールの例は、エタノール、イソプロパノール、モノ又はポリエチレングリコール、モノプロピレングリコール、及びエーテルアルコールである。

40

【0087】

泡制御剤の例は、高分子量脂肪酸石鹸、パラフィン系炭化水素、及びシリコン含有消泡剤である。特に、シリコンがその上に吸着された疎水性シリカ粒子は、これらの洗濯洗剤配合物において効果的な泡制御剤である。

【0088】

洗濯洗剤に有効な既知の酵素の例は、とりわけ、プロテアーゼ、アミラーゼ、セルラーゼ、マンナーゼ、及びリパーゼである。洗剤の設計条件でそれらの最適な性能を発揮する酵素が好ましい。

50

【0089】

多数の蛍光増白剤が文献に記載されている。洗濯洗剤配合物には、ジアミノスチルベンジスルホン酸及び置換ジスチリルビフェニルの誘導体が特に適している。

【0090】

灰色化防止剤としては、有機性の水溶性コロイドが好ましく使用される。例としては、アクリル酸とマレイン酸のポリマー及びコポリマーなどの水溶性ポリアニオン性ポリマー、カルボキシメチルセルロース、メチル及びヒドロキシエチルセルロースなどのセルロース誘導体である。

【0091】

前述の他の界面活性剤及び他の洗剤組成物成分の1つ以上に加えて、洗濯洗剤組成物は、典型的には、1つ以上の不活性成分を含む。例えば、液体洗剤組成物の残りは、典型的には、不活性溶媒又は希釈剤であり、最も一般的には水である。

10

【0092】

手動食器洗浄製品は、本発明のプロセスで得られる化合物に加えて、アニオン性、非イオン性、両性又はカチオン性のタイプの他の界面活性剤、溶媒、ジアミン、カルボン酸又はその塩、ポリマー泡安定剤、酵素、ビルダー、香料、及び／又はキレート剤を含むことができる。

【0093】

適切な溶媒には、ジオール、ポリマーグリコール、及びそれらの混合物が含まれる。好ましいジオールには、プロピレングリコール、1, 2-ヘキサングリコール、2-エチル-1, 3-ヘキサングリコール、及び2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタングリコールが含まれる。

20

【0094】

エチレンオキシド（EO）基及びプロピレンオキシド（PO）基を含むポリマーグリコールも本発明に含めることができる。これらの物質は、ポリプロピレングリコール鎖の末端にエチレンオキシド部位のブロックを付加することによって形成される。好ましいポリマーグリコールは、平均分子量が1, 000～5, 000 g／モルの範囲にあるポリプロピレングリコールである。ポリマーグリコールが存在する場合、十分な物理的安定性を得るために、ジオール、及び／又は塩化ナトリウムなどのアルカリ金属無機塩を含むことが有益である場合がある。物理的安定性を得るためのジオールの適切な量は、上記の範囲の量である。

30

【0095】

更に適切な溶媒としては、4～14の炭素原子、好ましくは6～12の炭素原子を有するグリコール又はアルコキシル化グリコール、エーテル及びジエーテル、芳香族アルコール、アルコキシル化芳香族アルコール、脂肪族分岐アルコール、アルコキシル化脂肪族分岐アルコール、直鎖C₁～C₅アルコール、アルコキシル化直鎖C₁～C₅アルコール、C₈～C₁₄アルキル及びシクロアルキル炭化水素及びハロ炭化水素、C₆～C₁₆グリコールエーテル、及びそれらの混合物が挙げられる。

【0096】

適切なアルコキシル化グリコールは、メトキシオクタデカノール及び／又はエトキシエトキシエタノールである。適切な芳香族アルコールには、ベンジルアルコールが含まれる。適切な脂肪族分岐アルコールには、2-エチルブタノール及び／又は2-メチルブタノールが含まれる。適切なアルコキシル化脂肪族分岐アルコールには、1-メチルプロポキシエタノール及び／又は2-メチルブトキシエタノールが含まれる。適切な直鎖C₁～C₅アルコールには、メタノール、エタノール、及び／又はプロパノールが含まれる。

40

【0097】

手動食器洗浄組成物は、典型的には、組成物の総重量に基づいて0.01～20重量%の溶媒を含む。溶媒は、水などの水性液体キャリアと組み合わせて使用することも、又はいかなる水性液体キャリアも存在することなく使用することもできる。

【0098】

50

手動食器洗浄組成物は、1つ以上のジアミンを更に含むことができる。

【0099】

組成物は、好ましくは、組成物の総重量に基づいて、少なくとも1つのジアミンを0.1～15重量%含む。

【0100】

適切なジアミンとしては、 pK_1 及び pK_2 が8.0～11.5の範囲にある有機ジアミン、例えば、1,3-ビス(メチルアミン)-シクロヘキサン($pK_a=10\sim10.5$)、1,3-プロパンジアミン($pK_1=10.5$ 、 $pK_2=8.8$)、1,6-ヘキサングジアミン($pK_1=11$ 、 $pK_2=10$)、1,3-ペンタングジアミン($pK_1=10.5$ 、 $pK_2=8.9$)、2-メチル-1,5-ペンタングジアミン(Dytek A)($pK_1=11.2$ 、 $pK_2=10.0$)が挙げられる。本明細書で参照される pK_a 値は、文献、例えば、“Critical Stability Constants: Volume 2, Amines” by Smith and Martell, Plenum Press, NY and London, 1975.から取得できる。ジアミンの pK_a は、25℃の全水溶液で、イオン強度が0.1～0.5Mの場合に特定される。

10

【0101】

他の好ましい物質は、 $C_4\sim C_8$ の範囲のアルキレンスパーサーを有する2つの1級アミノ基を有する1級ジアミンである。

【0102】

本発明による組成物は、直鎖又は環状カルボン酸又はその塩を含み得る。酸又はその塩が存在し直鎖である場合、好ましくは1～6の炭素原子を含み、一方、酸が環状である場合、好ましくは3を超える炭素原子を含む。カルボン酸又はその塩の直鎖又は環状の炭素含有鎖は、ヒドロキシル、エステル、エーテル、1～6、より好ましくは1～4の炭素原子を有する脂肪族基、及びそれらの混合物からなる群から選択される置換基で置換され得る。

20

【0103】

好ましいカルボン酸は、サリチル酸、マレイン酸、アセチルサリチル酸、3-メチルサリチル酸、4-ヒドロキシイソフタル酸、ジヒドロキシフマル酸、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、ペンタン酸、及びそれらの塩、及びそれらの混合物からなる群から選択されるものである。カルボン酸が塩の形態で存在する場合、塩のカチオンは、好ましくはアルカリ金属、アルカリ土類金属、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、又はトリエタノールアミン、及びそれらの混合物から選択される。

30

【0104】

カルボン酸又はその塩は、組成物の総重量に基づいて、好ましくは0.1%～5重量%の量で存在する。

【0105】

組成物は、ポリマー泡安定剤を含み得る。これらのポリマー泡安定剤は、液体洗剤組成物の油脂カット能力を犠牲にすることなく、泡の体積及び泡の持続時間を延長する。適切なポリマー泡安定剤としては、(N,N-ジ($C_1\sim C_8$ アルキル)アミノ)($C_1\sim C_8$)アルキルアクリレートエステルのホモポリマー、及びそれらのコポリマーが挙げられる。

40

【0106】

ポリマー泡安定剤の分子量は、好ましくは1,000～2,000,000g/モル、最も好ましくは20,000～500,000g/モルの範囲である。ポリマー泡安定剤は、塩、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、又は硝酸塩の形態で存在し得る。好ましいポリマー泡安定剤の1つは、(N,N-ジメチルアミノ)アルキルアクリレートエステルである。ポリマー泡安定剤は、組成物の総重量に基づいて、好ましくは0.01%～15重量%の量で存在する。

【0107】

適切なビルダーには、アルミノケイ酸塩物質、ケイ酸塩、ポリカルボキシレート及び脂

50

肪酸、エチレンジアミンテトラアセテートなどの物質、アミノポリホスホネート、特にエチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸及びジエチレントリアミンペンタメチレンホスホン酸などの金属イオン封鎖剤が含まれる。明らかな環境上の理由からあまり好ましくないが、リン酸ビルダーも使用できる。

【0108】

適切なポリカルボキシレートビルダーには、好ましくは、水溶性塩の形態のクエン酸、及びコハク酸の誘導体が含まれる。具体的な例としては、ラウリルコハク酸、ミリスチルコハク酸、パルミチルコハク酸、2-ドデセニルコハク酸、2-テトラデセニルコハク酸が挙げられる。コハク酸ビルダーは、ナトリウム、カリウム、アンモニウム及びアルカノールアンモニウムの塩などのその水溶性塩の形態で使用する事が好ましい。他の適切なポリカルボキシレートは、米国特許第4,663,071号明細書に記載されているように、オキシジコハク酸塩、及び酒石酸モノコハク酸と酒石酸ジコハク酸の混合物である。

10

【0109】

適切な脂肪酸ビルダーには、飽和及び不飽和C₁₀₋₁₈脂肪酸、並びに対応する石鹸が含まれる。好ましい飽和種は、アルキル鎖中に12~16の炭素原子を有する。好ましい不飽和脂肪酸は、オレイン酸である。液体組成物用の他の好ましいビルダーシステムは、ドデセニルコハク酸及びクエン酸に基づく。

【0110】

ビルダーは、組成物の総重量に基づいて、好ましくは0.5%~50重量%、より好ましくは5~25重量%の量で存在する。

20

【0111】

適切な酵素には、セルラーゼ、ヘミセルラーゼ、ペルオキシダーゼ、プロテアーゼ、グルコアミラーゼ、アミラーゼ、リパーゼ、クチナーゼ、ペクチナーゼ、キシラナーゼ、レダクターゼ、オキシダーゼ、フェノールオキシダーゼ、リポキシゲナーゼ、リグニナーゼ、プルラナーゼ、タンナーゼ、ペントサナーゼ、マラナーゼ、β-グルカナーゼ、アラビノシダーゼ、又はそれらの混合物から選択される酵素が含まれる。酵素は、組成物の総重量に基づいて、活性酵素の0.0001%~5重量%の量で存在し得る。

【0112】

好ましいタンパク質分解酵素は、Alcalase（登録商標）（Novo Industri A/S）、BPN[®]、プロテアーゼA及びプロテアーゼB（Genencor）、及びそれらの混合物からなる群から選択される。プロテアーゼBが、最も好ましい。好ましいアミラーゼ酵素としては、TERMAMYL（登録商標）、DURAMYL（登録商標）、及びGenencor Internationalの国際公開第9418314号パンフレット及びNovoの国際公開第9402597号パンフレットに記載されているアミラーゼ酵素が挙げられる。

30

【0113】

適切なキレート剤には、鉄及び／又はマンガンキレート剤が含まれる。このようなキレート剤は、アミノカルボキシレート、アミノホスホネート、多官能置換芳香族キレート剤及びそれらの混合物からなる群から選択することができる。適切なアミノカルボキシレートには、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テトラアセテート、ニトリロトリアセテート、エチレンジアミンテトラプロピオネート、トリエチレントトラ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、及びエタノールジグリシン、それらのアルカリ金属、アンモニウム、及び置換アンモニウム塩、並びにそれらの混合物が含まれる。適切なアミノホスホネートには、エチレンジアミンテトラキス（メチレンホスホネート）が含まれる。適切な多官能置換芳香族キレート剤には、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が含まれる。

40

【0114】

キレート剤は、組成物の重量に基づいて、0.00015%~15重量%の量で存在し得る。

50

【0115】

本発明は、以下の実施例によって更に詳細に説明される。

【実施例】

【0116】

概説

アルデヒドとアミノ化合物との還元アミノ化は、以下の表1に従って、300mLオートクレープにて25～90℃の温度及び5～20バールの水素圧で行った。

【0117】

分析は、ガスクロマトグラフィー（シリル化後）又はガスクロマトグラフィー質量分析（GC-MS）で行い、構造は、核磁気共鳴（NMR）分光法で確認した。

10

【0118】

方法

泡の体積は、硬度10°dの水道水中で2g/LでEN 12728に従って測定された。

【0119】

綿の濡れ時間は、10重量%のNa₂CO₃での脱イオン水中1g/LでEN 1772に従って測定された。

【0120】

動的表面張力は、SITA T60オンラインバブル圧力張力計を使用して、脱イオン水中1g/Lで0.1秒後に23℃で測定された。

20

【0121】

ヘキサデカンに対する界面張力は、Data Physics 機器OCA25を使用して、脱イオン水中1g/Lで10分後に23℃で測定された。

【0122】

接触角は、Data Physics 機器OCA25を使用して、脱イオン水中0.2g/Lで10.0秒後に40℃でポリエチレンにて測定された。

【0123】

比較例1

オートクレープにて、テトラヒドロフラン（120mL）におけるL-プロリン（99%、25g）及びドデカナール（95%、43g）の溶液に、パラジウムカーボンブラック（palladium on carbon black）（10重量%、2.5g）を加えた。反応容器を閉じ、その後、窒素ガス（5バールで3回）及び水素ガス（5バールで3回）でパージした。初期水素ガス圧が5バールで、攪拌（700rpm）を行った。反応混合物を30℃に温め、水素圧を5バールに維持した。

30

【0124】

反応混合物をこれらの条件下で12時間攪拌し、次いで室温まで冷却して窒素ガス（5バールで3回）でパージした。その後、触媒を濾過し、濾過ケーキをテトラヒドロフランで3回洗浄した。溶媒を蒸発により除去し、灰色の固体として粗製物質を得た（純度：84%、61g、収率：83%）。83%）。ヘプタン／トルエン（19：1）からの再結晶により、雲母状固体として生成物を得た（36g、純度：90%、収率：53%）。53%）。

40

【0125】

比較例2～7

比較例2～7は、表1に示されるように、比較例1と同様に行った。

【0126】

比較例8

オートクレープにて、テトラヒドロフラン（50mL）と水（50mL）の混合物におけるトランス-4-ヒドロキシ-L-プロリン（99%、10g）とドデカナール（95%、16g）の溶液にパラジウムカーボンブラック（10重量%、1g）を加えた。反応容器を閉じ、その後、窒素ガス（5バールで3回）及び水素ガス（5バールで3回）でパ

50

ージした。初期水素圧が20バールで、攪拌（700rpm）を行った。反応混合物を90℃に温め、水素圧を20バールに維持した。

【0127】

反応混合物をこれらの条件下で24時間攪拌し、次いで室温まで冷却して窒素ガス（5バールで3回）でパージした。その後、触媒を濾過し、濾過ケーキをテトラヒドロフランで3回洗浄した。溶媒を蒸発により除去し、固体として粗製物質を得た（15g、純度：81%、収率：52%）。52%）。

【0128】

比較例9

オートクレーブにて、エタノール（135mL）におけるL-プロリン（99%、20g）及びドデカナル（95%、35g）の溶液に、パラジウムカーボンブラック（10重量%、2g）を加えた。反応容器を閉じ、その後、窒素ガス（5バールで3回）及び水素ガス（5バールで3回）でパージした。初期水素圧が5バールで、攪拌（700rpm）を行った。反応混合物を25℃に温め、水素圧を5バールに維持した。

10

【0129】

反応混合物をこれらの条件下で12時間攪拌し、次いで室温に冷却して窒素ガス（5バールで3回）でパージした。その後、触媒を濾過し（濾過ケーキをエタノールで2回洗浄した）、溶媒を蒸発により除去し、固体として粗製物質を得た（53g、純度：72%、収率：79%）。

20

【0130】

比較例10

比較例10は、表1に示されるように、比較例9と同様に行った。

【0131】

比較例11

オートクレーブにて、水（100mL）におけるサルコシン（100%、20g）の溶液に、パラジウムカーボンブラック（10重量%、2g）を加えた。反応容器を閉じ、その後、窒素ガス（5バールで3回）及び水素ガス（5バールで3回）でパージした。初期水素圧が20バールで、攪拌（700rpm）を行った。反応混合物を50℃に温めた。その後、ドデカナル（95%、46g）を6時間かけて反応混合物に連続的に計量供給した。温度（50℃）及び水素圧（20バール）を維持した。

30

【0132】

アルデヒドを完全に添加した後、反応混合物を50℃の温度及び20バールの水素圧で6時間攪拌し、次いで室温まで冷却して窒素ガス（5バールで3回）でパージした。その後、触媒を濾過し（濾過ケーキをエタノールで洗浄した）、溶媒を蒸発により除去し、固体として粗製物質を得た（61g、純度：49%、収率：52%）。

【0133】

実施例12

オートクレーブにて、エタノール（50mL）と水（40mL）の混合物におけるL-プロリン（100%、20g）の溶液に、パラジウムカーボンブラック（10重量%、2g）を加えた。反応容器を閉じ、その後、窒素ガス（5バールで3回）及び水素ガス（5バールで3回）でパージした。初期水素圧が5バールで、攪拌（700rpm）を行った。反応混合物を40℃に温めた。その後、エタノール（20mL）溶液でのドデカナル（95%、35g）を5時間かけて反応混合物に連続的に計量供給した。温度（40℃）及び水素圧（5バール）を維持した。

40

【0134】

アルデヒド溶液を完全に添加した後、反応混合物を40℃の温度及び5バールの水素圧で1時間攪拌し、次いで室温まで冷却して窒素ガス（5バールで3回）でパージした。その後、触媒を濾過し、濾過ケーキをエタノールで2回洗浄した。溶媒を蒸発により除去し、固体として粗製物質を得た（51g、純度：92%、収率：96%）。

【0135】

50

実施例 13～21

実施例 13～21 は、表 1 に示されるように、実施例 9 と同様に行った。

【0136】

比較例 22

オートクレープにて、エタノール（102 mL）と水（20.5 mL）の混合物における rac-ピペコリン酸（99%、5.2 g）及びドデカナール（95%、9.7 g）の溶液に、パラジウムカーボンブラック（3 重量%、5.2 g）を加えた。反応容器を閉じ、その後、窒素ガス（5 バールで 3 回）及び水素ガス（5 バールで 3 回）でパージした。初期水素ガス圧が 1 バールで、攪拌（700 rpm）を行った。反応混合物を 55℃ に温め、水素圧を 1 バールに維持した。

10

【0137】

反応混合物をこれらの条件下で 4 時間攪拌し、次いで室温まで冷却して窒素ガス（5 バールで 3 回）でパージした。その後、触媒を濾過し（濾過ケーキをエタノールと水でそれぞれ 3 回洗浄した）、溶媒を蒸発により除去し、固体として粗製物質を得た（14 g、純度：70%、収率：79%）。

【0138】

実施例 23～33

実施例 23～33 は、表 1 に示されるように、実施例 12 と同様に行った。

【0139】

【表 2】

20

表 1

#	溶媒	溶媒希 釈率 ¹	δ^2 [MPa ^{1/2}]	触媒	アミノ化 合物	アルデヒド	時間 [時]	水素 [バー ル]	T [℃]	収率 [%]	純度 [%]
1 *	THF (125 mL)	1.8	18.5	Pd/C ³ (2.5 g)	L-プロ リン (25 g)	ドデカナ ール (43 g)	12	5	30	83	84
2 *	THF (100 mL)	4.3	18.5	Pd/C ³ (1.0 g)	L-プロ リン (10 g)	ノナナール (13 g)	24	5	30	82	85
3 *	THF (120 mL)	1.8	18.5	Pd/C ³ (2.0 g)	サルコ シン (20 g)	ドデカナ ール (46 g)	24	20	50	91	90
4 *	THF (100 mL)	3.7	18.5	Pd/C ³ (1.0 g)	サルコ シン (10 g)	ノナナール (17 g)	24	20	50	75 ⁴	97 ⁴
5 *	THF (100 mL)	4.6	18.5	Pd/C ³ (1.0 g)	rac-ピ ペコリン 酸 (10 g)	ノナナール (12 g)	24	5	30	72	89
6 *	THF (120 mL)	4.5	18.5	Pd/C ³ (1.0 g)	rac-ピ ペコリン 酸 (10 g)	ドデカナ ール (17 g)	24	5	30	91 ⁴	95 ⁴

30

40

【0140】

50

【表 3】

#	溶媒	溶媒希 釈率 ¹	δ^2 [MPa ^{1/2}]	触媒	アミノ化 合物	アルデヒド	時間 [時]	水素 [バー ル]	T [°C]	収率 [%]	純度 [%]
7 *	THF (150 mL)	6.9	18.5	Pd/C ³ (1.0 g)	N-メチ ルタウ リン (10 g)	ノナナール (12 g)	24	20	50	40 ⁴	96 ⁴
8 *	THF/水 1 : 1 (100 mL)	3.9	33.3	Pd/C ³ (1.0 g)	トランス -4-ヒド ロキシ ル-L-プ ロリン (10 g)	ドデカナール (16 g)	24	20	90	52	81
9 *	エタノー ル (135 mL)	2.4	26.2	Pd/C ³ (2.0 g)	L-プロ リン (20 g)	ドデカナール (35 g)	12	5	25	79	72
10 *	エタノー ル (110 mL)	1.8	26.2	Pd/C ³ (2.0 g)	サルコ シン (20 g)	ドデカナール (46 g)	24	20	50	78	86
11 *	水 (100 mL)	1.5	48.0	Pd/C ³ (2.0 g)	サルコ シン (20 g)	ドデカナール (46 g)	6+6 ⁵	20	50	52	49
12	エタノー ル/水 1.75 : 1 (110 mL)	1.9	34.1	Pd/C ³ (2.0 g)	L-プロ リン (20 g)	ドデカナール (35 g)	5+1 ⁵	5	40	96	92
13	エタノー ル/水 1.75 : 1 (110 mL)	1.8	34.1	Pd/C ³ (2.0 g)	L-プロ リン (20 g)	シトラール ⁷ (29 g)	5+1 ⁵	5	40	64	71
14	エタノー ル/水 1.75 : 1 (110 mL)	2.3	34.1	Pd/C ³ (2.0 g)	L-プロ リン (20 g)	2-エチル- ヘキサナ ール (26 g)	5+1 ⁵	5	40	82	94

【 0 1 4 1 】

10

20

30

40

50

【表 4】

#	溶媒	溶媒希 釈率 ¹	δ^2 [MPa ^{1/2}]	触媒	アミノ化 合物	アルデヒド	時間 [時]	水素 [バー ル]	T [°C]	収率 [%]	純度 [%]
15	エタノール/水 1.75 : 1 (110 mL)	1.6	34.1	Pd/C ³ (2.0 g)	サルコ シン (20 g)	ドデカナール (48 g)	5+1 ⁵	20	50	93	93
16	エタノール/水 1.75 : 1 (110 mL)	1.8	34.1	Pd/C ³ (2.0 g)	サルコ シンナト リウム (20 g)	ドデカナール (38 g)	5+1 ⁵	20	50	77	82
17	エタノール/水 1.75 : 1 (110 mL)	1.9	34.1	Pd/C ³ (2.0 g)	サルコ シン (20 g)	シトラール ⁷ (38 g)	5+1 ⁵	20	50	82	87
18	エタノール/水 1.75 : 1 (110 mL)	2.0	34.1	Pd/C ³ (2.0 g)	サルコ シン (20 g)	2-エチル- ヘキサナール (33 g)	5+1 ⁵	20	50	90	93
19	エタノール / 水 1.75 : 1 (110 mL)	1.9	34.1	Pd/C ³ (2.0 g)	DL-ブ ロリン (20 g)	ドデカナール (37 g)	5+1 ⁵	5	50	90	94
20	エタノール/水 1.75 : 1 (110 mL)	1.7	34.1	Pd/C ³ (2.0 g)	N-メチ ル-L-ア ラニン (20 g)	ドデカナール (41 g)	5+1 ⁵	5	40	72	71
21	エタノール/水 1.75 : 1 (110 mL)	2.0	34.1	Pd/C ³ (2.0 g)	rac-ピ ペコリン 酸 (20 g)	ドデカナール (33 g)	5+1 ⁵	5	40	87	80

【 0 1 4 2 】

【表 5】

#	溶媒	溶媒希 釈率 ¹	δ^2 [MPa ^{1/2}]	触媒	アミノ化 合物	アルデヒド	時間 [時]	水素 [バー ル]	T [°C]	収率 [%]	純度 [%]
22 *	エタノール/水 5 : 1 (122.5 mL)	8.2	29.8	Pd/C ⁶ (5.2 g)	rac-ヒ ペコリン 酸 (5.2 g)	ドデカナール (9.7 g)	4	1	55	79	70
23 *	エタノール/水 1.75 : 1 (110 mL)	16.2	34.1	Pt/C ⁸ (0.8 g)	サルコ シン (2.0 g)	ドデカナール (4.6 g)	5+1 ⁵	5	40	63	64
24	エタノール/水 1.75 : 1 (110 mL)	1.6	34.1	Pd/C ³ (2.0 g)	サルコ シン (20)	ドデカナール (46)	5+1 ⁵	5	10	76	76
25	エタノール/水 1.75 : 1 (110 mL)	3.2	34.1	Pt/C ⁸ (4.0 g)	サルコ シン (10 g)	ドデカナール (23 g)	5+1 ⁵	20	50	82	95
26	エタノール/水 1.75 : 1 (110 mL)	3.8	34.1	Pt/C ⁸ (4.0 g)	L-プロ リン (10 g)	ドデカナール (18 g)	5+1 ⁵	20	50	86	87
27 *	エタノール/水 1.75 : 1 (110 mL)	1.5	34.1	Pd/C ³ (2.0 g)	L-プロ リン (26 g)	ドデカナール (46)	5+1 ⁵	5	10	0	0
28a	エタノール/水 1.75 : 1 (660 mL)	2.7	34.1	Pd/C ⁹ (9.0 g)	L-プロ リン (90 g)	ドデカナール (159 g)	18+2 ⁵	5	40	95	94

【 0 1 4 3 】

10

20

30

40

50

【表 6】

#	溶媒	溶媒希 釈率 ¹	δ^2 [MPa ^{1/2}]	触媒	アミノ化 合物	アルデヒド	時間 [時]	水素 [バー ル]	T [°C]	収率 [%]	純度 [%]
28b	エタノール/水 1.75 : 1 (660 mL)	2.7	34.1	Pd/C ^{9,10} (9.0 g)	L-プロ リン (90 g)	ドデカナール (159 g)	18+2 ⁵	5	40	67 ¹¹	72 ¹¹
28c	エタノール/水 1.75 : 1 (660 mL)	2.7	34.1	Pd/C ^{9,10} (9.0 g)	L-プロ リン (90 g)	ドデカナール (159 g)	18+2 ⁵	5	40	32 ¹¹	39 ¹¹
29a	エタノール/水 1.75 : 1 (660 mL)	2.7	34.1	Pd/C ⁹ (9.0 g)	L-プロ リン (90 g)	ドデカナール (159 g)	18+2 ⁵	20	50	76	90
29b	エタノール/水 1.75 : 1 (660 mL)	2.7	34.1	Pd/C ^{9,10} (9.0 g)	L-プロ リン (90 g)	ドデカナール (159 g)	18+2 ⁵	20	50	88	94
29c	エタノール/水 1.75 : 1 (660 mL)	2.7	34.1	Pd/C ^{9,10} (9.0 g)	L-プロ リン (90 g)	ドデカナール (159 g)	18+2 ⁵	20	50	99	96
30 ¹²	エタノール/水 1.46 : 1 (590 mL)	2.4	35.1	Pd/C ⁹ (9.0 g)	L-プロ リン (90 g)	ドデカナール (159 g)	8+1 ⁵	5	50	85	86
31a ¹²	エタノール/水 1.75 : 1 (660 mL)	2.0	34.1	Pd/C ⁹ (9.0 g)	L-プロ リン (114 g)	ドデカナール (202 g)	18+2 ⁵	20	50	80	94

【 0 1 4 4 】

【表 7】

#	溶媒	溶媒希 釈率 ¹	δ^2 [MPa ^{1/2}]	触媒	アミノ化 合物	アルデヒド	時間 [時]	水素 [バー ル]	T [°C]	収率 [%]	純度 [%]
31b ¹²	エタノール/水 1.75 : 1 (660 mL)	2.0	34.1	Pd/C ^{9,10} (9.0 g)	L-プロ リン (114 g)	ドデカナール (202 g)	18+2 ⁵	20	50	83	94
31c ¹² (196)	エタノール/水 1.75 : 1 (660 mL)	2.0	34.1	Pd/C ^{9,10} (9.0 g)	L-プロ リン (114 g)	ドデカナール (202 g)	18+2 ⁵	20	50	94	96
32a ¹²	エタノール/水 1.75 : 1 (660 mL)	2.2	34.1	Pd/C ⁹ (9.0 g)	サルコ シン (90 g)	ドデカナール (202 g)	18+2 ⁵	20	50	99	98
32b ¹²	エタノール/水 1.75 : 1 (660 mL)	2.2	34.1	Pd/C ^{9,10} (9.0 g)	サルコ シン (90 g)	ドデカナール (202 g)	18+2 ⁵	20	50	97	98
32c ¹²	エタノール/水 1.75 : 1 (660 mL)	2.2	34.1	Pd/C ^{9,10} (9.0 g)	サルコ シン (90 g)	ドデカナール (202 g)	18+2 ⁵	20	50	97	98

【 0 1 4 5 】

10

20

30

40

50

【表 8】

#	溶媒	溶媒希 釈率 ¹	δ^2 [MPa ^{1/2}]	触媒	アミノ化 合物	アルデヒド	時間 [時]	水素 [バー ル]	T [°C]	収率 [%]	純度 [%]
33a ¹³	エタノール/水 1.75 : 1 (330 mL)	2.0	34.1	Pt/C ⁸ (9.0 g)	L-プロ リン (57 g)	ドデカナール (101 g)	5+1 ⁵	20	50	93	94
33b ¹³	エタノール/水 1.75 : 1 (330 mL)	2.0	34.1	Pt/C ^{8,10} (9.0 g)	L-プロ リン (57 g)	ドデカナール (101 g)	5+1 ⁵	20	50	90	96

¹ 2つの溶媒の混合物では体積収縮が考慮された

² ヒルデブランド溶解度パラメータ

³ 10 重量%のパラジウムカーボンブラック(水分なし)

⁴ 再結晶化後

⁵ アルデヒドの連続投与時間、及び追加の攪拌時間

⁶ 3,7-ジメチルオクタ-2,6-ジエナール(異性体の混合物)

⁷ 3 重量%のパラジウムカーボンブラック(水分なし)

⁸ 5 重量%の白金カーボンブラック(50 重量%の水分)

⁹ 5 重量%のパラジウムカーボンブラック(50 重量%の水分)

¹⁰ 前回の実験後にリサイクルされた触媒

¹¹ 触媒被毒(オキサゾリジノンの形成)のため値が減少していることが認められた

¹² 850rpm で攪拌

¹³ 500rpm で攪拌

* 比較例

【0146】

実施例 3 4

オートクレーブにて、エタノール（70 mL）における L-プロリン（98%、20 g）の混合物に、パラジウムカーボンブラック（10 重量%、2 g）を加えた。反応容器を閉じ、その後、窒素ガス（5 バールで 3 回）及び水素ガス（5 バールで 3 回）でパージした。初期水素圧が 5 バールで、攪拌（700 rpm）を行った。反応混合物を 30℃に温めた。その後、エタノール（20 mL）溶液でのドデカナール（95%、66 g）を 6 時間かけて反応混合物に連続的に計量供給した。温度（30℃）及び水素圧（5 バール）を維持した。

【0147】

アルデヒド溶液を完全に添加した後、反応混合物を 30℃の温度及び 5 バールの水素圧で 6 時間攪拌し、次いで室温まで冷却して窒素ガス（5 バールで 3 回）でパージした。その後、触媒を濾過し、濾過ケーキをエタノールで 2 回洗浄した。溶媒を蒸発により除去し、固体として粗製物質を得た。

【0148】

実施例 3 5

オートクレーブにて、エタノール（90 mL）における L-プロリン（98%、20 g）とドデカナール（95%、66 g）の混合物に、パラジウムカーボンブラック（10 重量%、2 g）を加えた。反応容器を閉じ、その後、窒素ガス（5 バールで 3 回）及び水素ガス（5 バールで 3 回）でパージした。初期水素圧が 5 バールで、攪拌（700 rpm）を行った。反応混合物を 30℃に温めた。温度（30℃）及び水素圧（5 バール）を維持し、反応混合物を 12 時間攪拌し、次いで室温まで冷却して窒素ガス（5 バールで 3 回）でパージした。その後、触媒を濾過し、濾過ケーキをエタノールで 2 回洗浄した。溶媒を

蒸発により除去し、固体として粗製物質を得た。

【0149】

実施例36

オートクレープにて、エタノール（50 mL）におけるサルコシン（100%、20 g）の混合物に、パラジウムカーボンプラック（10重量%、2 g）を加えた。反応容器を閉じ、その後、窒素ガス（5バールで3回）及び水素ガス（5バールで3回）でパージした。初期水素圧が5バールで、攪拌（700 rpm）を行った。反応混合物を30℃に温めた。その後、エタノール（20 mL）溶液でのドデカナール（95%、87 g）を6時間かけて反応混合物に連続的に計量供給した。温度（30℃）及び水素圧（5バール）を維持した。

10

【0150】

アルデヒドを完全に添加した後、反応混合物を30℃の温度及び5バールの水素圧で6時間攪拌し、次いで室温まで冷却して窒素ガス（5バールで3回）でパージした。その後、触媒を濾過し（濾過ケーキをエタノールで洗浄した）、溶媒を蒸発により除去し、固体として粗製物質を得た。

【0151】

実施例37

オートクレープにて、エタノール（70 mL）におけるサルコシン（100%、20 g）とドデカナール（95%、87 g）の混合物に、パラジウムカーボンプラック（10重量%、2 g）を加えた。反応容器を閉じ、その後、窒素ガス（5バールで3回）及び水素ガス（5バールで3回）でパージした。初期水素圧が5バールで、攪拌（700 rpm）を行った。反応混合物を30℃に温めた。温度（30℃）及び水素圧（5バール）を維持し、反応混合物を12時間攪拌し、次いで室温まで冷却して窒素ガス（5バールで3回）でパージした。その後、触媒を濾過し、濾過ケーキをエタノールで2回洗浄した。溶媒を蒸発により除去し、固体として粗製物質を得た。

20

【0152】

30

40

50

【表 9】

表 2

#	溶媒	溶媒希 釈率 ¹	δ ¹ [MPa ^{1/2}]	Pd/C ² [g]	アミノ化 化合物	アルデヒ ド	時間 [時]	水素 [パー ル]	T [°C]	C ₂₄ ³ [%]	C ₁₂ ⁴ [%]
34	エタノール (90 mL)	1.1	26.2	2.0	L-プロ リン (20 g)	ドデカナ ール (66 g)	6+6 5	5	30	2.9	61
35 *	エタノール (90 mL)	1.1	26.2	2.0	L-プロ リン (20 g)	ドデカナ ール (66 g)	12	5	30	67	29
36	エタノール (70 mL)	0.7	26.2	2.0	サルコ シン (20 g)	ドデカナ ール (87 g)	6+6 5	5	30	3.5	56
37 *	エタノール (70 mL)	0.7	26.2	2.0	サルコ シン (20 g)	ドデカナ ール (87 g)	12	5	30	59	36

¹ ヒルデブランド溶解度パラメータ² 10 重量%のパラジウムカーボンブラック(水分なし)³ 粗製物質生成物に見られる C₂₄ 鎖を有する界面活性剤の割合⁴ 粗製物質生成物に見られる C₁₂ 鎖を有する界面活性剤の割合⁵ アルデヒドの連続投与時間、及び追加の攪拌時間

* 比較例

【0153】

実施例 3 4 及び 3 6 では、ドデカナールをアミノ化合物の溶液に連続的に投入する供給操作にてプロセスが行われた。一方、比較例 3 5 及び 3 7 では、アミノ化合物とドデカナールが混合物として提供された。

【0154】

得られた粗製物質における C₁₂ 鎖を有する界面活性剤と C₂₄ 鎖を有する界面活性剤の割合を表 2 に示す。C₂₄ 鎖を有する界面活性剤の割合は、アルデヒドがそれ自体とアルドール縮合してアルデヒド二量体を形成し、その後反応して C₂₄ 側鎖界面活性剤を形成する度合いを示す。実施例 3 4 及び 3 6 で行われた供給操作により、アルデヒドの自己アルドール縮合が大幅に抑制され、これによってより高い選択性が可能になり、更に、あまり有利な特性を有さない二量体系界面活性剤の過剰な形成が抑制されることは明らかである。

【0155】

実施例 3 8

実施例 3 3 b で得られた L-プロリンとドデカナールの反応生成物を分析し、ドデカナールの自己アルドール縮合生成物、即ち、(2-デシルテトラデシル)プロリンに由来する C₂₄ 鎖を有するプロリン系二量体界面活性剤が 0.1 重量%未満含まれていることがわかった。

【0156】

実施例 3 5 で得られた生成物 3.0 重量部を実施例 3 3 b で得られた生成物 9.7 重量部と混合して、C₂₄ 鎖を有するプロリン系二量体界面活性剤約 2 重量%を含む界面活性剤組成物を得た。

【0157】

実施例 3 5 で得られた生成物 7.5 重量部を実施例 3 3 b で得られた生成物 9.2.5 重量部と混合して、C₂₄ 鎖を有するプロリン系二量体界面活性剤約 5 重量%を含む界面活

性剤組成物を得た。

【0158】

実施例35で得られた生成物44.7重量部を実施例33bで得られた生成物55.3重量部と混合して、C₂₄鎖を有するプロリン系二量体界面活性剤約30重量%を含む界面活性剤組成物を得た。

【0159】

実施例33bの生成物及びC₂₄鎖を有するプロリン系二量体界面活性剤を有する得られた混合物に対して界面活性剤試験を行った。結果を表3に示す。

【0160】

【表10】

表3

(2-デシルテトラデシル)プロリンの含有量	0.1重量%未満	2重量%	5重量%	30重量%
泡の体積[mL] ¹	650	730	630	50
綿の濡れ時間[秒] ²	28	21	37	280
動的表面張力[mN/m] ³	38.3	36.7	38.7	66.4
ヘキサデカンに対する表面張力[mN/m] ⁴	3.13	1.57	2.17	5.42
接触角[°] ⁵	65.8	59.8	59.2	82.7

¹ EN 12728に従って測定された、水の硬度 10°dの水道水中で 2g/Lで

² EN 1772に従って測定された、10重量%のNa₂CO₃での脱イオン水中 1g/Lで

³ 0.1秒後に23℃で測定された、脱イオン水中 1g/Lで

⁴ 10分後に23℃で測定された、脱イオン水中 1g/Lで

⁵ 10.0秒後に40℃でポリエチレンにて測定された、脱イオン水中 0.2g/Lで

【0161】

実施例39

実施例25で得られたサルコシンとドデカナールの反応生成物を分析し、ドデカナールの自己アルドール縮合生成物、即ち、N-(2-デシルテトラデシル)-N-メチルグリシンに由来するC₂₄鎖を有するサルコシン系二量体界面活性剤が0.22重量%未満含まれていることがわかった。

【0162】

実施例37で得られた生成物3.4重量部を実施例25で得られた生成物96.6重量部と混合して、C₂₄鎖を有するサルコシン系二量体界面活性剤約2重量%を含む界面活性剤組成物を得た。

【0163】

実施例37で得られた生成物8.5重量部を実施例25で得られた生成物91.5重量部と混合して、C₂₄鎖を有するサルコシン系二量体界面活性剤約5重量%を含む界面活性剤組成物を得た。

【0164】

実施例37で得られた生成物50.8重量部を実施例25で得られた生成物49.2重量部と混合して、C₂₄鎖を有するサルコシン系二量体界面活性剤約30重量%を含む界面活性剤組成物を得た。

【0165】

実施例25の生成物及びC₂₄鎖を有するサルコシン系二量体界面活性剤を有する得ら

れた混合物に対して界面活性剤試験を行った。結果を表 4 に示す。

【 0 1 6 6 】

【表 1 1】

表 4

N-(2-デシルテトラデシル)-N-メチルグリシンの含有量	0.22 重量% 未満	2 重量%	5 重量%	30 重量%
泡の体積[mL] ¹	730	750	690	150
綿の濡れ時間[秒] ²	16	12	20	69
動的表面張力[mN/m] ³	51.8	47.2	52.8	53.1
ヘキサデカンに対する表面張力 [mN/m] ⁴	3.74	2.74	3.84	4.47
接触角[°] ⁵	62.8	57.4	59.4	78.0

¹ EN 12728 に従って測定された、水の硬度 10°d の水道水中で 2g/L で

² EN 1772 に従って測定された、10 重量%の Na₂CO₃ での脱イオン水中 1g/L で

³ 0.1 秒後に 23℃で測定された、脱イオン水中 1g/L で

⁴ 10 分後に 23℃で測定された、脱イオン水中 1g/L で

⁵ 10.0 秒後に 40℃でポリエチレンにて測定された、脱イオン水中 0.2g/L で

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/EP2023/058273
Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)		
This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons: 1. ☐ Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely: 2. ☐ Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically: 3. ☐ Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).		
Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 3 of first sheet)		
This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows: see additional sheet 1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims. 2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees. 3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.: 4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims.; it is covered by claims Nos.: 1-12 Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee. ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation. ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.		

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2023/058273

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07C227/18 C07C229/10 C07C303/22 C07C309/14 C07D207/16
C07D211/60 C07F9/38 C11D1/88

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)

C07C C07D C07F 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, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP H05 140059 A (KAO) 8 June 1993 (1993-06-08) claims 1, 2; example 1 ----- -/--	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

*** Special categories of cited documents :**

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 July 2023

Date of mailing of the international search report

05/09/2023

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

English, Russell

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2023/058273

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	S. MAEDA, ET AL.: "Studies on the utilisation of metal chelates. XVII. Synthesis of N-alkyl-N-phosphonomethylglycine chelates and evaluation of the surface active properties", YUKAGAKU - JOURNAL OF THE JAPAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, vol. 33, no. 8, 20 August 1984 (1984-08-20), pages 523-528, XP093060280, Japan Oil Chemists' Soceity, Tokyo, JP ISSN: 0513-398X, DOI: 10.5650/jos1956.33.523 section 2.1; table 3; compounds 10-CP, 12-CP, 14-CP, 16-CP, 18-CP -----	1-12
A	DATABASE Caplus [Online] Chemical Abstracts Service, Columbus, OH, US; 1976, R. TOMSON, ET AL.: "Synthesis of (alkylamino)ethanesulfonates", XP093060260, retrieved from STN Database accession no. 1977:74885 abstract & R. TOMSON, ET AL.: "Synthesis of alkylaminoethylsulphonates", EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED, KERMIA, GEOLOGIA, vol. 25, no. 4, 1976, pages 297-301, Estonian Academy Publishers, Tallinn, EE DOI: 10.3176/chem.geol.1976.4.05 -----	1-12
A	N. JOONDAN, ET AL.: "Effect of chain length on the interactions of sodium N-alkyl prolinates with bovine serum albumin: a spectroscopic investigation and molecular docking simulations", COLLOID & POLYMER SCIENCE, vol. 296, no. 2, 9 January 2018 (2018-01-09), pages 367-378, XP036391761, Springer Verlag, Heidelberg, DE ISSN: 0303-402X, DOI: 10.1007/s00396-017-4251-1 page 369; figure 1; table 2 ----- -/--	1-12

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2023/058273

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	S.G. SILVA, ET AL.: "Towards novel efficient monomeric surfactants based on serine, tyrosine and 4-hydroxyproline: synthesis and micellization properties", TETRAHEDRON, vol. 65, no. 21, 26 March 2009 (2009-03-26), pages 4156-4164, XP026018804, Elsevier Science Publishers, Oxford, GB ISSN: 0040-4020, DOI: 10.1016/j.tet.2009.03.043 scheme 3; sections 4.2, 4.5; compounds 22b-22d -----	1-12
A	FR 2 469 395 A1 (RHONE POULENC INDUSTRIES) 22 May 1981 (1981-05-22) cited in the application page 7, line 25 - page 8, line 12 -----	1-12
A	T. TAKEUCHI, ET AL.: "Complete resolution of DL-isoleucine by droplet counter-current chromatography", JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY, vol. 284, no. 16, 1984, pages 285-288, XP055961041, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, NL ISSN: 0021-9673, DOI: 10.1016/S0021-9673(01)87830-4 cited in the application page 285 -----	1-12
A	T. TAKEUCHI, ET AL.: "Enantioselective solvent extraction of neutral DL-amino acids in two-phase systems containing N-n-alkyl-L-proline derivatives and copper(II) ion", ANALYTICAL CHEMISTRY, vol. 56, no. 7, 1 June 1984 (1984-06-01), pages 1152-1155, XP055961043, American Chemical Society, Washington, DC, US ISSN: 0003-2700, DOI: 10.1021/ac00271a022 cited in the application page 1152, right-hand column ----- -/--	1-12

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2023/058273

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	QING XIONG, ET AL.: "Chiral ligand exchange countercurrent chromatography: Enantioseparation of amino acids", JOURNAL OF SEPARATION SCIENCE, vol. 41, no. 6, 11 January 2018 (2018-01-11), pages 1479-1488, XP055961049, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, DE ISSN: 1615-9306, DOI: 10.1002/jssc.201701117 cited in the application page 1481, left-hand column -----	1-12
A	H.B. DING, ET AL.: "Racemic leucine separation by hollow-fibre extraction", AIChE JOURNAL, vol. 38, no. 10, October 1992 (1992-10), pages 1493-1498, XP055961051, American Institute of Chemical Engineers, New York, NY, US ISSN: 0001-1541, DOI: 10.1002/aic.690381002 cited in the application page 1494, left-hand column -----	1-12
A	M. HÉBRANT, ET AL.: "Micellar extraction of amino acids using chiral hydrophobic selectors. A comparison with chromatographic procedures", JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, PERKIN TRANSACTIONS 2, vol. 2, no. 6, 18 May 2001 (2001-05-18), pages 998-1004, XP055961053, Royal Society of Chemistry, Cambridge, GB ISSN: 1472-779X, DOI: 10.1039/b009022k page 999, left-hand column -----	1-12
A	R.E. BOWMAN: "N-substituted amino-acids. Part II. The reductive alkylation of amino-acids", JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, 1950, pages 1346-1349, XP055954624, Royal Society of Chemistry, Cambridge, GB ISSN: 0368-1769, DOI: 10.1039/jr9500001346 cited in the application page 1348 -----	1-12

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No
PCT/EP2023/058273

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP H05140059	A	08-06-1993	NONE	
FR 2469395	A1	22-05-1981	FR 2469395 A1	22-05-1981
			JP S5671054 A	13-06-1981

10

20

30

40

50

International Application No. PCT/EP2023 /058273

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-12

Surfactant composition comprising tertiary amines and
process for the production of this surfactant composition

2. claims: 13-15

Certain tertiary amines and their use in surfactant
compositions

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類		F I	テーマコード (参考)	
C 0 9 K	23/28 (2022.01)	C 0 9 K	23/28	
B 0 1 J	23/44 (2006.01)	B 0 1 J	23/44	Z
C 0 7 B	61/00 (2006.01)	C 0 7 B	61/00	3 0 0
,MC,ME,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,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MU,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,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW				
ィヒスハーフェン, カーラーボッシューシュトラッセ 3 8				
(72)発明者	トロブシュ, ユルゲン			
	ドイツ連邦共和国 6 7 0 5 6	ルートヴィヒスハーフェン, カーラーボッシューシュトラッセ 3 8		
(72)発明者	ブルン, クラウディア			
	ドイツ連邦共和国 4 0 5 8 9	デュッセルドルフーホルトハウゼン, ヘンケルシュトラッセ 6 7		
(72)発明者	クンスマンーカイトル, ダグマー パスカ			
	ドイツ連邦共和国 6 7 0 5 6	ルートヴィヒスハーフェン, カーラーボッシューシュトラッセ 3 8		
(72)発明者	ホーマン, サンドラ			
	ドイツ連邦共和国 6 7 0 5 6	ルートヴィヒスハーフェン, カーラーボッシューシュトラッセ 3 8		
F ターム (参考)	4D077	AA09 AB10 AB11 AC01 AC05 AC06 AC07 BA03 BA07 CA03		
		CA04 CA15 DC10Z DC50X DC50Z		
	4G169	AA03 BA08A BA08B BC65A BC68A BC69A BC72A BC75A CB77 DA08		
		EA02Y		
	4H003	AB10 DA01 DA05 DA17 FA17		
	4H006	AA02 AB68 AC47 AC61 BA25 BA55 BE20 BS10 BU32		
	4H039	CA71 CB30		