

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-508392

(P2005-508392A)

(43) 公表日 平成17年3月31日(2005.3.31)

(51) Int.Cl.⁷

C07C 217/28
B01D 19/04
C09D 7/12
C09D 11/00
C09D 201/00

F 1

C07C 217/28
B01D 19/04
C09D 7/12
C09D 11/00
C09D 201/00

テーマコード(参考)

4 D 0 1 1
4 H 0 0 6
4 J 0 3 8
4 J 0 3 9
4 J 0 4 0

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 44 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-542316 (P2003-542316)	(71) 出願人	500232879 コグニス コーポレーション アメリカ合衆国 19002 ペンシルベニア 州アンプラー、ブルックサイド・アベニュー -300番
(86) (22) 出願日	平成14年10月31日 (2002.10.31)	(74) 代理人	100094145 弁理士 小野 由己男
(85) 翻訳文提出日	平成16年4月30日 (2004.4.30)	(74) 代理人	100125128 弁理士 門脇 学
(86) 國際出願番号	PCT/US2002/034844	(72) 発明者	グロス, ステファン, エフ. アメリカ合衆国, ペンシルバニア州 18 964, スーダートン, チェスター コー ト 152
(87) 國際公開番号	W02003/040277		
(87) 國際公開日	平成15年5月15日 (2003.5.15)		
(31) 優先権主張番号	60/338,743		
(32) 優先日	平成13年11月5日 (2001.11.5)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		
(31) 優先権主張番号	10/265,004		
(32) 優先日	平成14年10月4日 (2002.10.4)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

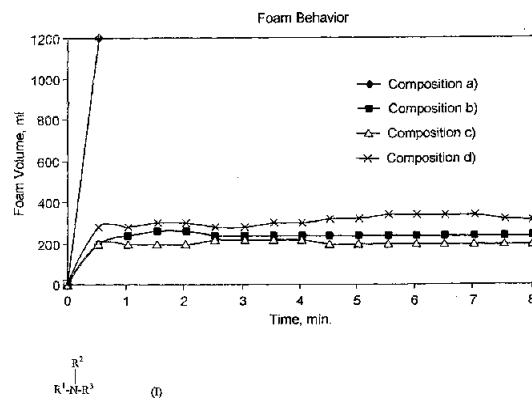
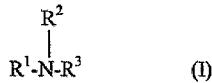
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】分枝型反応生成物

(57) 【要約】

R¹ と R² がそれぞれ置換または非置換、飽和または非飽和 C₁ - C₃₆ 炭化水素基、あるいは R が C₆ - C₁₀ アリレン基、任意にアリーレン基を含む直鎖または分岐鎖 C₂ - C₂₀ アルキレン基、または 1 つ以上の-NH- 基をアルキレン鎖中に含む C₄ - C₂₀ 直鎖アルキレン基である-RX(AO)_n-R⁴ 基であってよく、X が-O-、-S-、または R⁵ が水素または C₁ - C₆ アルキル基である-NR⁵- であり、各 AO 基がそれぞれエチレンオキシ、1,2-ブロピレンオキシ、または 1,2-ブチレンオキシ基であり、n が 1 から 100 の数で、並びに R⁴ 基が C₁ - C₃₆ 有機基であり、R³ 基が上記に定義される-RX(AO)_n-R⁴ 基である、以下の化学式(I)の化合物と、それらを含む水性及び非水系組成物。

【化1】

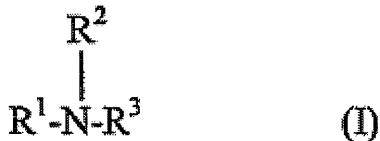


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の式(Ⅰ)の化合物であって、

【化 1】



10

式中、 R^1 と R^2 がそれぞれ置換または非置換、飽和または非飽和 C_1 - C_{36} 炭化水素基、あるいは R が C_6 - C_{10} アリーレン基、任意にアリーレン基を含む直鎖または分枝鎖 C_2 - C_{20} アルキレン基、または 1 つ以上の-NH-基をアルキレン鎖中に含む C_4 - C_{20} 直鎖アルキレン基である- $\text{R}\text{X}(\text{AO})_n-\text{R}^4$ 基であってよく、 X は-O-、-S-、または R^5 が水素または C_1 - C_6 アルキル基である- NR^5 -であり、各 AO 基がそれぞれエチレンオキシ (EO)、1,2-プロピレンオキシ (PO)、または 1,2-ブチレンオキシ (BO) 基であり、 n が 1 から 100 の数で、並びに R^4 基が C_1 - C_{36} 有機基であり、 R^3 基が上記に定義される- $\text{R}\text{X}(\text{AO})_n-\text{R}^4$ 基である、化合物。

【請求項 2】

前記 R^1 及び/または R^2 基が、4~36 個の炭素原子を含む分枝鎖アルキル基である、式(Ⅰ)の化合物。 20

【請求項 3】

前記アルキル基が 4~12 個の炭素原子を含む、式(Ⅰ)の化合物。

【請求項 4】

前記- $\text{R}\text{X}(\text{AO})_n-\text{R}^4$ 基において、前記 AO 基が全てエチレンオキシ基であり、 n が 4~約 50 の数であり、前記 R^4 基は、それぞれ C_1 - C_{36} 炭化水素基であるか、または R^6 が C_1 - C_{18} 飽和または不飽和、置換または非置換炭化水素基である式

【数 1】



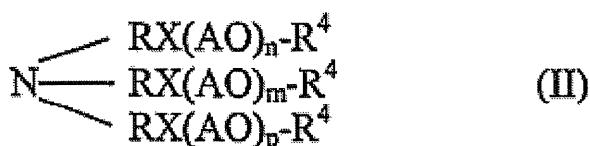
30

基である、式(Ⅰ)の化合物。

【請求項 5】

前記化合物が以下の式(Ⅱ)、

【化 2】



40

を有し、式中、 R 、 X 、 AO 、 n 及び R^4 は、式(Ⅰ)に特定される意味を有し、 n 、 m 、及び p の合計が 3~100 であるという条件で、 m と p はそれぞれ 1~100 の数である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 6】

n 、 m 、及び p の合計が 4~約 50 である、請求項 5 に記載の化合物。

【請求項 7】

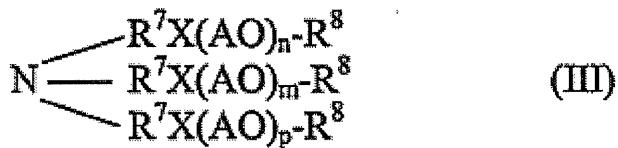
前記 AO 基が全てエチレンオキシ基である、請求項 5 に記載の化合物。

【請求項 8】

前記化合物が以下の式(Ⅲ)、

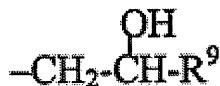
50

【化3】



を有し、式中、 R^7 は直鎖または分枝鎖 $\text{C}_2\sim\text{C}_{10}$ アルキレン基であり、 X は式(I)に特定する意味を有し、AOは式(I)に特定する意味を有し、n、m、及びpの合計が6~27であり、そして各 R^8 基はそれぞれ、 R^9 が $\text{C}_1\sim\text{C}_{18}$ 直鎖または分枝鎖、飽和または不飽和炭化水素基である式

【数2】



基である、請求項1に記載の化合物。

【請求項9】

全てのAO基がエチレンオキシ基である、請求項8に記載の化合物。

【請求項10】

X基が全て-O-基である、請求項8に記載の化合物。

20

【請求項11】

前記 R^7 基が全てエチレン基であり、X基が全て-O-基であり、並びにn、m、及びpの合計が6~8である、請求項8に記載の化合物。

【請求項12】

全ての R^9 基が $\text{C}_4\sim\text{C}_{12}$ アルキル基である、請求項11に記載の化合物。

30

【請求項13】

n、m、及びpの合計が6~12である、請求項11に記載の化合物。

【請求項14】

全てのAO基がエチレンオキシ基である、請求項11に記載の化合物。

【請求項15】

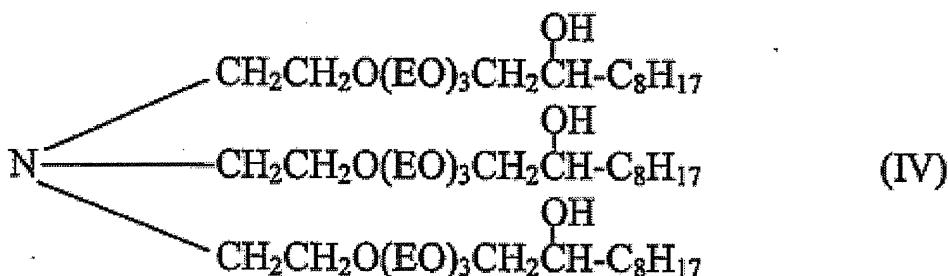
全ての R^9 基が $\text{C}_4\sim\text{C}_{12}$ アルキル基であり、n、m、及びpの合計が6~12であり、全てのAO基がエチレンオキシ基である、請求項11に記載の化合物。

40

【請求項16】

前記化合物が以下の式(IV)、

【化4】



を有し、式中、鎖当たりの3個のEO基は、合計9個のEO基の平均を示し、 C_8H_{17} 基は直鎖または分枝鎖である、請求項8に記載の化合物。

【請求項17】

請求項1に記載の少なくとも1つの化合物を界面活性有効量含む水性または非水系組成物。

50

【請求項 18】

請求項 5 に記載の少なくとも 1 つの化合物の界面活性有効量を含む水性または非水系組成物。

【請求項 19】

請求項 8 に記載の少なくとも 1 つの化合物の界面活性有効量を含む水性または非水系組成物。

【請求項 20】

請求項 16 に記載の化合物の界面活性有効量を含む水性または非水系組成物。

【請求項 21】

請求項 1 に記載の少なくとも 1 つの化合物の消泡有効量を含む水性または非水系組成物。 10

【請求項 22】

請求項 5 に記載の少なくとも 1 つの化合物の消泡有効量を含む水性または非水系組成物。

【請求項 23】

請求項 8 に記載の少なくとも 1 つの化合物の消泡有効量を含む水性または非水系組成物。

【請求項 24】

請求項 16 に記載の化合物の消泡有効量を含む水性または非水系組成物。

【請求項 25】

前記組成物が、ラテックス塗料、インク、接着剤、または金属作用組成物である、請求項 17 に記載の組成物。

【請求項 26】

前記組成物が、ラテックス塗料、インク、接着剤、または金属作用組成物である、請求項 18 に記載の組成物。 20

【請求項 27】

前記組成物が、ラテックス塗料、インク、接着剤、または金属作用組成物である、請求項 19 に記載の組成物。

【請求項 28】

前記組成物が、ラテックス塗料、インク、接着剤、または金属作用組成物である、請求項 20 に記載の組成物。

【請求項 29】

前記組成物が、ラテックス塗料、インク、接着剤、または金属作用組成物である、請求項 21 に記載の組成物。 30

【請求項 30】

前記組成物が、ラテックス塗料、インク、接着剤、または金属作用組成物である、請求項 22 に記載の組成物。

【請求項 31】

前記組成物が、ラテックス塗料、インク、接着剤、または金属作用組成物である、請求項 23 に記載の組成物。

【請求項 32】

前記組成物が、ラテックス塗料、インク、接着剤、または金属作用組成物である、請求項 24 に記載の組成物。 40

【請求項 33】

(a) 酸化アルキレンと反応する少なくとも 1 個の水素原子を有するアミンのアルコキシ化生成物、と (b) C₅-C₂₀エポキシ化合物の反応生成物であって、工程 (a) の前記アルコキシ化生成物が、1 個以上のエチレンオキシ基、プロピレンオキシ基、及びブチレンオキシ基を含む、反応生成物。

【請求項 34】

9 モルの酸化エチレンでエポキシ化されたトリエタノールアミンとエポキシ化 C₁₀オレフィンの反応生成物。

【請求項 35】

前記 C₁₀オレフィンがアルファオレフィンである請求項 34 に記載の反応生成物。 50

【請求項 3 6】

I) 請求項 1 に記載の化合物を少なくとも 1 つ、及び

II) アルキルポリグリコシドを少なくとも 1 つ、

含む水性界面活性剤組成物であって、消泡有効量の成分 I が水性組成物中に存在する、水性界面活性剤組成物。

【請求項 3 7】

前記少なくとも 1 つのアルキルポリグリコシドが以下の式 (IV) 、

【化 5】



10

を有し、式中 R_1 は 6 ~ 約 30 個の炭素原子を有する一価有機基、 R_2 は 2 ~ 4 個の炭素原子を有する二価アルキレン遊離基、 Z は 5 または 6 個の炭素原子を有する糖類残基、 b は 0 ~ 約 12 の数、並びに a は 1 ~ 約 6 の数である、請求項 3 6 に記載の水性界面活性剤組成物。

【請求項 3 8】

Z がグルコース残基であり、 b がゼロである、請求項 3 6 に記載の水性界面活性剤組成物。

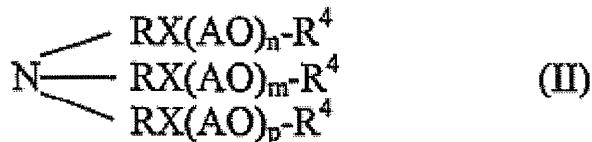
【請求項 3 9】

a は約 1.4 ~ 約 1.7 の数であり、そして R_1 基は平均して 6 ~ 16 個の炭素原子を有するアルキル基である、請求項 3 8 に記載の水性界面活性剤組成物。

【請求項 4 0】

請求項 1 に記載の少なくとも 1 つの化合物が以下の式 (II) 、

【化 6】



20

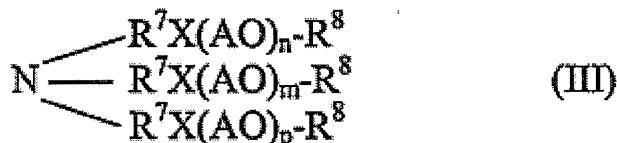
30

を有し、式中、 R 、 X 、 $A O$ 、 n 及び R^4 は式 (I) に特定する意味を有し、 n 、 m 、及び p の合計が 3 ~ 100 であるという条件で、 m と p はそれぞれ 1 ~ 100 の数である、請求項 3 6 に記載の水性界面活性剤組成物。

【請求項 4 1】

請求項 1 に記載の少なくとも 1 つの化合物が以下の式 (III) 、

【化 7】



40

を有し、式中、 R^7 は直鎖または分枝鎖 $C_{2-C_{10}}$ アルキレン基であり、 X は式 (I) に特定する意味を有し、 $A O$ は式 (I) に特定する意味を有し、 n 、 m 、及び p の合計が 6 ~ 27 であり、そして各 R^8 基はそれぞれ、 R^9 が $C_{1-C_{18}}$ 直鎖または分枝鎖、飽和または不飽和炭化水素基である式

【数3】



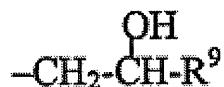
基である、請求項3 6に記載の水性界面活性剤組成物。

【請求項4 2】

前記R⁷が全てエチレン基であり、X基が全て-O-基であり、そしてn、m、及びpの合計が6～18であり、3個のR⁸基が全て式

10

【数4】



基と全く同一である、請求項4 1に記載の水性界面活性剤組成物。

【請求項4 3】

全てのR⁹基がC₄-C₁₂アルキル基である、請求項4 2に記載の水性界面活性剤組成物。

20

【請求項4 4】

n、m、及びpの合計が6～12である、請求項4 2に記載の水性界面活性剤組成物。

【請求項4 5】

全てのAO基がエチレンオキシ基である、請求項4 2に記載の水性界面活性剤組成物。

【請求項4 6】

全てのR⁹基がC₄-C₁₂アルキル基であり、n、m、及びpの合計が6～12であり、全てのAO基がエチレンオキシ基である、請求項4 2に記載の水性界面活性剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水性及び非水系組成物のどちらにも有用な界面活性剤及び消泡剤に関する。

30

【背景技術】

【0002】

表面活性泡制御剤及び界面活性増強剤は、水性及び非水系組成物に広く使用される。しかしながら、これらの薬剤はその有効性と環境毒性が多様に異なっており、環境毒性が低くさらに有効性の高い新しい薬剤が常に必要とされている。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0003】

本発明は、界面活性剤、及び/または泡制御剤、及び/またはレオロジー調節剤として有用な化合物に関する。

40

【0004】

これらの化合物は、以下の式(I)の化合物、

【0005】

【化1】



50

【0006】

であって、式中、 R^1 と R^2 がそれぞれ置換または非置換、飽和または非飽和 $C_1 - C_{36}$ 炭化水素基、あるいは R が $C_6 - C_{10}$ アリーレン基、任意にアリーレン基を含む直鎖または分枝鎖 $C_2 - C_{20}$ アルキレン基、または 1 つ以上の -NH- 基をアルキレン鎖中に含む $C_4 - C_{20}$ 直鎖アルキレン基である -RX(AO)_n-R⁴ 基であってよく、 X は -O-、-S-、または R^5 が水素または $C_1 - C_6$ アルキル基である -NR⁵- であり、各 AO 基がそれぞれエチレンオキシ (EO)、1,2-プロピレンオキシ (PO)、または 1,2-ブチレンオキシ (BO) 基であり、 n が 1 から 100 の数で、並びに R^4 基が $C_1 - C_{36}$ 有機基であり、そして R^3 基が上記に定義される -RX(AO)_n-R⁴ 基である。

【発明を実施するための最良の形態】

10

【0007】

機能上の実例以外、あるいは特に表示されない限りは、本願で使用する成分の量や反応条件を表現するすべての数字は、用語「約」で緩和されると理解されるべきである。

【0008】

式 (I) の化合物では、 R^1 及び / または R^2 が炭化水素基であるときは、かかる基は 1 ~ 36 個の炭素原子、好ましくは 4 ~ 22 個の炭素原子、さらに好ましくは 4 ~ 12 個の炭素原子、そして特に好ましくは 8 ~ 10 個の炭素原子を有する直鎖または分枝アルキル基、2 ~ 36 個の炭素原子、好ましくは 4 ~ 22 個の炭素原子を有するアルケニル基またはアルキニル基、6 ~ 22 個の炭素原子を有するアリール基、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基など、並びに 7 ~ 36 個の炭素原子を有するアレーン基を含む。アレーン基は、ベンジル基のようなアルキル炭素原子に遊離原子価を有するアルキル置換芳香族遊離基である。これらの R^1 及び / または R^2 基はまた、1 つ以上の多重結合を有する飽和炭素環式基、不飽和炭素環式基、飽和複素環式基、例えば、ピペリジノ、モルホリノ、チオモリホリノ、ピロリジノ基など、または 1 つ以上の多重結合を有する上記の基のような不飽和複素環式基であり得る。上記の基のいずれも置換基であってよく、即ち、置換基は、例えばメルカプタンまたはチオ基などのイオウ機能性、アミンまたはアミド機能性などの窒素機能性、アルコール機能性、例えばシロキサンなどのシリコーン機能性、例えば $C_1 - C_6$ アルコキシ基などのエーテル機能性、あるいはそれらの任意の組み合せなどの単数または複数の置換基であり得る。

20

【0009】

30

-RX(AO)_n-R⁴ 基については、AO 基は好ましくは全てエチレンオキシ基であり、 n は好ましくは 4 ~ 50 までの数であり、並びに R^4 基は、上記に定義されるような $C_1 - C_{36}$ 炭化水素基、または R^6 が、例えば上記に説明する 1 つ以上の置換基を任意に含むアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アレーン基またはアリール基である $C_1 - C_{18}$ 飽和または不飽和、置換または非置換炭化水素基である、式

【0010】

【数1】



40

【0011】

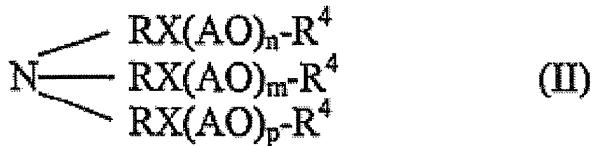
基であり得る。

【0012】

本発明の化合物は、以下の式 (II)、

【0013】

【化2】



【 0 0 1 4 】

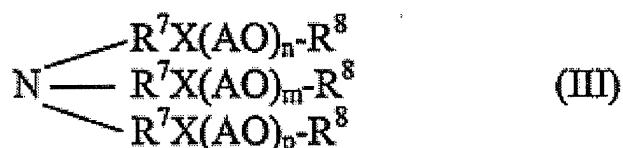
を有することが好ましく、式中、R、X、AO、n及びR⁴は、式(I)に特定する意味を有し、そしてmとpは、n、m、及びpの合計が3~100、好ましくは4~50という条件下で、それぞれ1~100までの数である。上記の式(II)では、AO基は好ましくは少なくともほとんどがエチレンオキシ基であり、並びにR⁴基は好ましくは全てそれぞれC₁-C₃₆炭化水素基である。

【 0 0 1 5 】

本発明のさらに好ましい化合物は以下の式(III)、

【 0 0 1 6 】

【 化 3 】



10

20

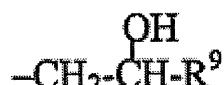
30

【 0 0 1 7 】

を有し、式中、R⁷は直鎖または分枝鎖C₂-C₁₀アルキレン基であり、Xは式(I)に特定する意味を有し、AOは式(I)に特定する意味を有するが、しかし好ましくは全てのAO基がエチレンオキシ基であり、n、m、及びpの合計は6~27、好ましくは6~18、そしてさらに好ましくは6~12であり、さらに各R⁸はそれぞれR⁹がC₁-C₁₈直鎖または分枝鎖、飽和または不飽和炭化水素基である式

【 0 0 1 8 】

【 数 2 】



【 0 0 1 9 】

である。

【 0 0 2 0 】

式(III)のさらに好ましい化合物は、R⁷基が全てエチレン基であり、X基が全て-O-であり、AO基が全てエチレンオキシ基であり、n、m、及びpが合計6~18、好ましくは6~12であり、そしてR⁹がC₄-C₁₂アルキル基の化合物である。

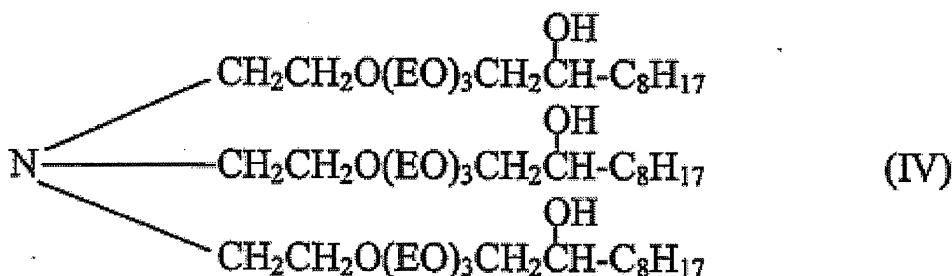
【 0 0 2 1 】

本発明の最も好ましい化合物は、(a)平均9モルの酸化エチレンでエトキシ化されたトリエタノールアミンと(b)約3モルのエトキシ化1-デカンの反応生成物である。それから生じる反応混合物は、以下の式(IV)、

【 0 0 2 2 】

【 化 4 】

40



10

【0023】

の化合物を含み、式中、鎖当たりの3個のEO基は、合計9個のEO基の平均を示し、 C_8H_{17} 基は直鎖または分枝鎖である。

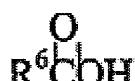
【0024】

式(I)、(II)、(III)、及び(IV)の化合物は、(a)酸化アルキレンと反応するハロゲン原子を少なくとも1個有する三級アミンを $\text{C}_2\text{-C}_4$ 酸化アルキレンと反応させ、そして(b)工程(a)からの反応生成物を(i) $\text{C}_1\text{-C}_{36}$ 有機ハロゲン化物、好ましくは塩化物または臭化物、(ii) $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ エポキシ化合物、あるいは(iii) $\text{C}_2\text{-C}_{19}$ カルボン酸基材のエステル化剤、例えば、式

【0025】

20

【数3】



【0026】

、Xがハロゲン原子である式

【0027】

【数4】



30

【0028】

、または R' が $\text{C}_1\text{-C}_6$ アルキル基でかつ R^6 が上記に特定する意味を有する式

【0029】

【数5】



40

【0030】

、と反応させることによって調製され得る。

【0031】

工程(b)の反応物が $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ エポキシ化合物である場合、このエポキシ化合物は、 R^9 が式(III)で上記に特定する意味を有する式

【0032】

【数6】



【0033】

を有することが好ましい。しかしながら、エポキシ基がアルファ位置にないエポキシ化合物もまた本願で使用することができる。

【0034】

上記反応を実施するための反応条件は、使用する個々の反応物に依存し、特に、アルコキシ化反応、有機ハロゲン化物反応、エポキシ化合物との反応、及びエステル化反応は公知の反応タイプであるために、当業者によって容易に決定され得る。10

【0035】

上記の式(I)、(II)、及び(III)の化合物においてX基が、-S-または-NR⁵-のときは、アルコキシ化に先立つ工程(a)の-SH-または-NR⁵H-基を含むアミンは、対応するアルコールから容易に調製され得る。例えば、XがNR⁵Hである場合、対応するアルコールは、ヒドロキシ基の置換のために、(アンモニア、または低アルキルアミンで)触媒アンモニア処理を受けるか、あるいは、エピクロロヒドリンでヒドロキシ基のキャッピングを受けてから、(アンモニア、または低アルキルアミンで)その結果生じるグリシジル基のアンモニア処理を受け得る。Xが-SHである場合、対応するアルコールは、例えば、アルコールをハロゲン化物に転換してからそのハロゲン化物を水硫化ナトリウムと反応させることによる、当該分野に公知である方法によってメルカプタンに転換され得る。20

【0036】

本発明の化合物は、界面活性剤及び/または泡制御剤及び/またはレオロジー調節剤として、水性及び非水系組成物のどちらにおいても使用することができ、またアルキルポリグリコシド及びアルコール硫酸塩などの陰イオン系界面活性剤のような泡の立ちやすい界面活性剤を含む水性組成物で泡立ちを最小限に抑えたり、解消するために特に有用である。

【0037】

これらの反応生成物は、水性洗浄組成物、ラテックス塗料のようなエマルジョン高分子ラテックス組成物、インク、接着剤、金属作用組成物、及び界面活性剤及び/または消泡剤及び/またはレオロジー調節剤を含むことが好都合であるようなその他の水性及び非水系組成物に使用することができる。30

【0038】

本発明の反応生成物は、生分解性であり、同時に界面活性剤、消泡剤、及びレオロジー調節剤として作用することができ、有機溶媒を含まず、そして界面活性剤としての目的で使用される、組成物中に存在し得るその他の界面活性剤の界面活性に悪影響を及ぼさない。さらに、本発明の反応生成物は有機結合塩素またはその他のハロゲン化物をいずれも含まず、したがって環境毒性が極めて低い。

【0039】

本発明の化合物の親水及び疎水特性の度合いは、アルキレンオキシ基のタイプと数並びに疎水基の炭素含量を調節することによって容易に制御することができる。例えば、存在するエチレンオキシ基の数が多いほど、水溶解性は高いが、1,2-プロピレンオキシ基及び/または1,2-ブチレンオキシ基が存在すると水溶解性を低下させる。40

【0040】

本発明の化合物は、上記の水性及び非水系組成物に、界面活性有効量及び/または消泡有効量、及び/またはレオロジー調節有効量を、通常は、組成物中の固体の重量に基づき、重量比で0.01~20%、好ましくは重量比で0.1~10%、加えることができる。

【0041】

本発明の化合物は、1つ以上のアルキルポリグリコシドを含む水溶液の消泡剤成分として特に有用である。50

【0042】

アルキルポリグリコシドは、アルコールエトキシレートのようなその他の非イオン系界面活性剤よりも有意に高い起泡性プロフィールを呈する非イオン形界面活性剤のクラスである。実際のところ、アルキルポリグリコシドの起泡性の傾向は、その他の非イオン系界面活性剤よりも、アルコール硫酸塩のような陰イオン系界面活性剤のそれとよく似ている。この起泡性傾向の高さは、例えば食品加工工場の所定位置でのクリーニング、高圧スプレークリーニング、瓶の洗浄、床クリーナー及び自動皿洗い機のような、多くの用途について、高発泡量が洗浄並びに灌ぎ作業を妨げ、そして作業の効率を低下させ、アルキルポリグリコシドの使用を好ましからざるものとする。

【0043】

消泡有効量は、混合、注入、及び／または振とうのようある種の機械的な作業の結果として、アルキルポリグリコシドによって生成される泡を除去あるいは減少するために有効な量である。泡の除去及び／または減少に必要とされる量は、アルキルポリグリコシド界面活性剤または界面活性剤混合物の性質並びに所望する消泡効果に基づき、場合によって変化する。消泡有効量は、当業者によって容易に決定可能である。消泡有効量は、典型的にはアルキルポリグリコシド／消泡剤の重量比で4.0／1.0から約1.0／1.0まで変化する。

【0044】

アルキルポリグリコシドは、以下の式(IV)、

【0045】

【化5】



【0046】

を有するものを含み、式中、 R_1 は6～30個の炭素原子、好ましくは6～16個の炭素原子を有する一価有機遊離基であり、 R_2 は2～4個の炭素原子を有する二価アルキレン遊離基であり、 Z は5または6個の炭素原子を有する糖類残基、 b は0～12の値の数であり、 a は1～6、好ましくは1.2～2.2、さらに好ましくは1.4～1.7の値の数である。本発明に従う組成物に使用できる好ましいアルキルポリグリコシドは、 Z がグルコース残基で、 b がゼロである式(I)を有する。かかるアルキルポリグリコシドは、例えば、コグニス社(Cognis Corporation, Ambler, PA, 19002)よりAPG(登録商標)、GLUCOPON(登録商標)、またはPLANTAREN(登録商標)界面活性剤として市販されている。かかる界面活性剤の例は、限定はされないが、以下を含む：

1. GLUCOPON(登録商標)225DK界面活性剤 - アルキル基が8～10個の炭素原子を含み、平均重合度が1.7であるアルキルポリグリコシド。

【0047】

2. GLUCOPON(登録商標)425N界面活性剤 - アルキル基が8～16個の炭素原子を含み、平均10.3個の炭素原子を有し、平均重合度が1.5であるアルキルポリグリコシド。

【0048】

3. GLUCOPON(登録商標)625UP界面活性剤 - アルキル基が12～16個の炭素原子を含み、平均重合度が1.6であるアルキルポリグリコシド。

【0049】

4. APG(登録商標)325N界面活性剤 - アルキル基が9～11個の炭素原子を含み、平均重合度が1.5であるアルキルポリグリコシド。

【0050】

5. GLUCOPON(登録商標)600UP界面活性剤 - アルキル基が12～16個の炭素原子を含み、平均重合度が1.4であるアルキルポリグリコシド。

10

20

30

40

50

【0051】

6. PLANTAREN (登録商標) 2000 界面活性剤 - アルキル基が 8 ~ 16 個の炭素原子を含み、平均重合度が 1.5 である C₈ - C₁₆ アルキルポリグリコシド

7. PLANTAREN (登録商標) 1300 界面活性剤 - アルキル基が 12 ~ 16 個の炭素原子を含み、平均重合度が 1.6 である C₁₂ - C₁₆ アルキルポリグリコシド。

【0052】

8. GLUCOPON (登録商標) 220N 界面活性剤 - アルキル基が 8 ~ 10 個の炭素原子を含み、平均重合度が 1.5 であるアルキルポリグリコシド。

【0053】

他の例は、Z が 5 または 6 個の炭素原子を含む還元糖に由来する成分を示し、a は 1 ~ 約 6 の値の数であり、b はゼロで、R₁ は、8 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキル遊離基である、式(I)の化合物の混合物から成るアルキルポリグリコシド界面活性剤組成物を含む。組成物は、界面活性剤特性を増加すること、並びに HLB が約 10 ~ 約 16 の範囲であること、及びアルキルモノグリコシド混合物と重合度 2 とそれより高くなると徐々に量が減少する重合度の異なるアルキルポリグリコシド混合物から成るグリコシドの非フローリ分布によって特徴づけられ、ここで、重合度が 2 のポリグリコシドの量またはそれと重合度 3 のポリグリコシドとの混合物の量が、重量比で、モノグリコシド量に対してまとめており、前記組成物が約 1.8 ~ 約 3 の平均重合度を有する。最大アルキルポリグリコシドとしても公知である、かかる組成物は、アルキルモノグリコシドとアルキルポリグリコシドの当初の反応混合物から、アルコールの除去後に、モノグリコシドを分離することによって調製され得る。この分離は、分子蒸留によって実施することができ、普通はその結果、重量比で約 70 ~ 95 % のアルキルモノグリコシドを除去し得る。アルキルモノグリコシド除去後、その結果生じる生成物中にある、様々な成分、モノ及びポリグリコシドの相対分布は変化し、モノグリコシドに対するポリグリコシド生成物の濃度は、その総量に対する個々のポリグリコシド濃度、即ち全 DP 分画の合計に対する DP 2 及び DP 3 分画、と同様に増加する。かかる組成物は、米国特許番号第 5,266,690 に開示されており、その全文を本願に参考文献として引用している。

【0054】

本発明は、以下の実施例によって、限定例としてではなく、例示される。

【実施例】

【0055】

【実施例 1】

POE(9)トリエタノールアミン トリス(2-ヒドロキシデシル)エーテルの合成。

【0056】

冷却トラップを装着した 500ml 4 ネックフラスコ中に、100g の POE(9) トリエタノールアミン (9 モルの酸化エチレンでエトキシ化されたトリエタノールアミン) を窒素下で入れた。フラスコを、攪拌を加え窒素噴霧を行いながら、水分を飛ばすために 150 度加熱した。次に、150 度で、100g の 1,2-エポキシデカンを一滴ずつ加え、結果生じる反応混合物を 150 度で 3.5 時間加熱した。フラスコを減圧して、未反応のエポキシドを除去した。冷却トラップ中にはエポキシドは見られなかった。反応混合物を次に 90 度まで冷却し、0.8g の 30% 過酸化水素を攪拌しながら加えて、45 分間生成物を漂白した。

【実施例 2】

以下の 4% 活性水性界面活性剤組成物を、非水系成分を水に溶解することによって調製した。

【0057】

【表 1】

<u>成分</u>	<u>% 重量比</u>	<u>活性比</u>
		<u>GLUCOPON(登録商標)</u> <u>425N: 添加物</u>
a) 蒸留水 GLUCOPON(登録商標) 425N	92.0 8.0	1:0
b) 蒸留水 GLUCOPON(登録商 標)425N 9TTE ¹	92.59 6.82 0.59	5.75:1
c) 蒸留水 GLUCOPON(登録商 標)425N 9TTE	92.73 6.55 0.72	4.5:1
d) 蒸留水 GLUCOPON(登録商標) 425N DEHYPOUND(登録商 標)ST-15 ²	92.73 6.55 0.72	4.5:1

1 - 9 T T W は、実施例 1 で調製された P O E (9) トリエタノールアミン トリス - (2 - ヒドロキシデシル) エーテルである。

2 - D E H Y P O U N D (登録商標) S T - 1 5 は、エピクロロヒドリンと n - オクチル / n - デシル (45 : 55) アルコール・ 4 E O (モル比 1 : 0. 65) 間の塩基 - 触媒反応によって生成された市販の極めて有効な泡制御剤である。

10

20

30

【 0 0 5 8 】

上記界面活性剤組成物は、10グラムの組成物を400グラムの軟水に加えることによってさらに希釈して、その結果、総活性が0.1%の溶液を得た。0.1%活性溶液は、ダイナミック泡セルに移して、合計8分循環した。泡セルは、可変電圧制御器を有する2リットル被覆目盛り付き蠕動ポンプ、並びにシリコーンとガラスチューブから構成された。試験混合物は、一定の温度と流速で循環され、30センチの高さから落下して起泡した。試験は以下の設定条件で行った：軟水 (10 ~ 15 ppm) に溶かした試験界面活性剤の0.1%活性溶液を25で循環してから30秒ごとに泡の量を読み取った。

【 0 0 5 9 】

得られた結果を以下の表2に表示する。

【 0 0 6 0 】

【 表 2 】

泡量

時間(分)	組成物 a)	組成物 b)	組成物 c)	組成物 d)
0	0	0	0	0
0.5	1200	200	200	280
1		240	200	280
1.5		260	200	300
2		260	200	300
2.5		240	220	280
3		240	220	280
3.5		240	220	300
4		240	220	300
4.5		240	200	320
5		240	200	320
5.5		240	200	340
6		240	200	340
6.5		240	200	340
7		240	200	340
7.5		240	200	320
8		240	200	320

10

20

30

40

50

【0061】

上記の結果を図1のグラフにプロットした。

【0062】

実施例1の化合物は、市販製品DEHYPOUND（登録商標）ST-15よりも遙かに有効な泡制御剤である。その理由は、十分な泡の制御を得るために、GLUCOPON（登録商標）425Nの活性成分4.5部ごとにに対して1部のDEHYPOUND（登録商標）ST-15が必要であるが、GLUCOPON（登録商標）425Nの活性成分5.75部ごとにに対して実施例の化合物1部でさらに望ましい泡制御の結果を達成することができるからである。

[実施例3]

実施例2で調製され、総活性が1%に希釈された水性界面活性剤を、以下の方法に従って、硬表面の界面活性について試験した。

【0063】

試験に使用した汚れは以下の組成を有した。

【0064】

【表3】

組成物	部（重量比）
灯油	5.5
鉱油	6
植物油	8
カーボンブラック	1.5
バンディブラッククレイ	2.5

【0065】

0.4mlの上記の試験汚れを、3インチ×3インチのアームストロング56830チヨークIIビニルコンポジットタイルの粗面側に塗布した。ナイロン刷毛を用いて、汚れをパネルの木理に伸ばした。さらに0.1mlの汚れを次にタイルに塗布して、上記のように伸ばした。パネルを室温で20分、100℃で20分、そして最後に室温で20分乾燥させた。

【0066】

始めに汚れたタイルの反射率を測定後、クリーニング作業は以下のように行った。

【0067】

1. 2枚の試験パネルをガードナー装置洗浄トレイ内に、「木理」がスポンジの移動方向に平行になるように、配置した。

【0068】

2. 200mlの試験溶液を洗浄トレイに加えて、1分間放置した。

【0069】

3. 試験パネルを合成スポンジで、8サイクル後にパネルを90°回転させて、16サイクルごしごし洗った。各試験溶液について同じ数のサイクルを使用するという条件下であれば、総サイクル数は8~40までまちまちであっても構わない。10

【0070】

4. パネルを蒸留水で濯いで、室温で少なくとも1時間乾燥させた。

【0071】

5. ステップ1~4を、各試験溶液について合計4パネルに反復した。洗浄済みパネルの反射率を、乾燥した後で計測して、各試験溶液について平均値を求めた。

【0072】

計算法：

$$\% \text{汚れ除去} = \frac{\{R_w - R_s\}}{\{R_u - R_s\}} \times 100 \quad R_w = \text{洗浄パネルの反射率}$$

$$R_s = \text{汚れたパネルの反射率}$$

$$R_u = \text{汚れていないパネルの反射率}$$

20

得られた結果は、以下の表4に示し、図2にそのグラフを示す。

【0073】

【表4】

%汚れ除去

組成物 a)	組成物 b)	組成物 c)	組成物 d)
71.2	77.2	77.7	76.6

30

【0074】

本発明の化合物を含む組成物(組成物b)とc))は、GLUCOPON(登録商標)425Nのみ(組成物a))、並びにDEHYPOUND(登録商標)ST-15を含む組成物d)よりも、DEHYPOUND(登録商標)ST-15が組成物d)中に、組成物b)とc)中の実施例1の化合物よりも遙かに大量に含まれているにもかかわらず、より有効な硬表面洗剤であることが上記の表から見いだすことができる。

【図面の簡単な説明】

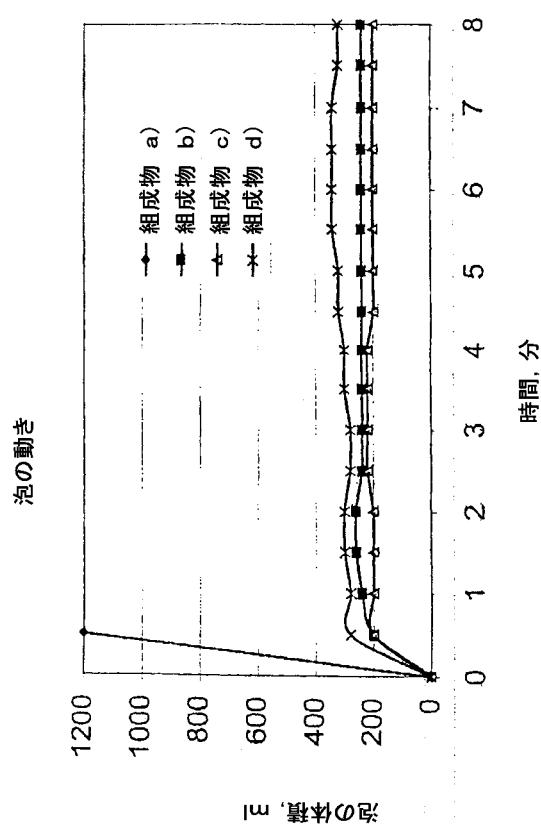
40

【0075】

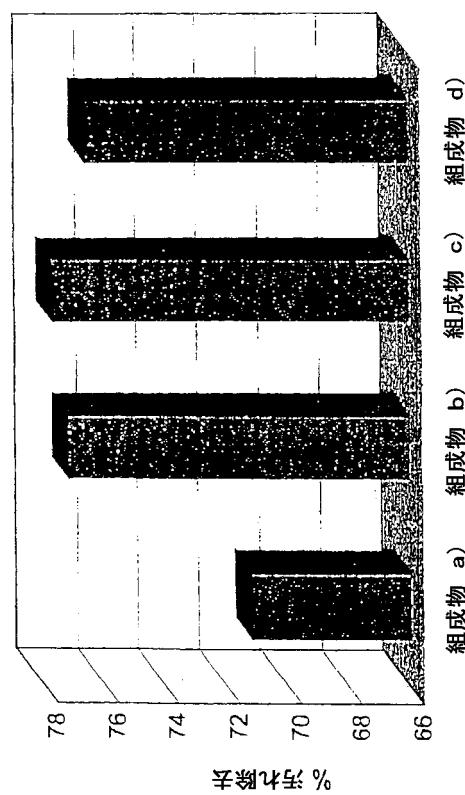
【図1】図1は、水溶液中での界面活性剤(それらの組み合わせを含む)の泡の動きを示すグラフである。

【図2】図2は、図1の水性界面活性剤溶液によって得られた汚れ除去の度合いを%で示すグラフである。

【図1】



【図2】



【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
15 May 2003 (15.05.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/040277 A2(51) International Patent Classification⁵: C11D 4/00

(21) International Application Number: PCT/US02/34844

(22) International Filing Date: 31 October 2002 (31.10.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60/338,743 5 November 2001 (05.11.2001) US
10/265,004 4 October 2002 (04.10.2002) US

(71) Applicant: COGNIS CORPORATION [USA/US]; 2500 Renaissance Boulevard, Suite 200, Gulph Mills, PA 19406 (US).

(81) Designated States (national): AE, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CI, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KU, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GL, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW); Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TU, TM); European patent (AL, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, BE, ES, IT, FR, GR, IE, PT, LU, MC, NL, PT, SI, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventors: GROSS, Stephen, E; 152 Chester Court, Souderton, PA 18964 (US). MILSTEIN, Norman; 9715 Zig Zag Road, Cincinnati, OH 45242 (US).

(74) Agents: DRACH, John, E; et al.; Cognis Corporation, Suite 200, 2500 Renaissance Boulevard, Gulph Mills, PA 19406 (US).

Published:
— without international search report and to be republished upon receipt of that report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



A2

(54) Title: BRANCHED REACTION PRODUCTS

WO 03/040277

(57) Abstract: Compounds of formula (I) below: wherein R¹ and R² can be independently a substituted or unsubstituted, saturated or unsaturated C₁-C₃₆ hydrocarbon group, or a -RX(AO)_nR⁴ group in which R is a C₆-C₁₀ arylene group, a straight or branched chain C₂-C₂₀ alkylene group, optionally containing an arylene group, or a C₆-C₂₀ straight chain alkylene group containing one or more -NII-groups in the alkylene chain, X is -O-, -S-, or -NR⁵, where R⁵ is hydrogen or C₁-C₆ alkyl, each AO group is independently an ethyleneoxy, a 1,2-propyleneoxy, or a 1,2-butyleneoxy group, n is number of from 1 to 100, and the R⁴ group is a C₁-C₃₆ organic group; and the R³ group is an -RX(AO)_nR⁴ group as defined above; and aqueous and nonaqueous compositions containing them.

WO 03/040277

PCT/US02/34844

TITLE OF THE INVENTION

Branched Reaction Products

5

10

FIELD OF THE INVENTION

This invention relates to surfactants and defoaming agents useful in both aqueous and nonaqueous compositions.

15

BACKGROUND OF THE INVENTION

Surface active foam control agents and detergency enhancement agents are widely used in both aqueous and nonaqueous compositions. However, these agents vary in their effectiveness and ecotoxicity, and new and more effective agents with low ecotoxicity are in constant demand.

20

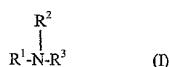
SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention relates to compounds useful as surfactants, and/or foam control agents, and/or rheology modifiers.

WO 03/040277

PCT/US02/34844

These compounds are compounds of formula I given below:



- 5 wherein R¹ and R² can be independently a substituted or unsubstituted, saturated or unsaturated C₁-C₃₆ hydrocarbon group, or a -RX(AO)_n-R⁴ group in which R is a C₆-C₁₀ arylene group, a straight or branched chain C₂-C₂₀ alkylene group, optionally containing an arylene group, or a C₄-C₂₀ straight chain alkylene group containing one or more -NH- groups in the alkylene chain, X is -O-, -S-, or -NR⁵- where R⁵ is
- 10 hydrogen or C₁-C₆ alkyl, each AO group is independently an ethyleneoxy (EO), a 1,2-propyleneoxy (PO), or a 1,2-butyleneoxy (BO) group, n is a number of from 1 to 100, and the R⁴ group is a C₁-C₃₆ organic group; and the R³ group is an -RX(AO)_n-R⁴ group as defined above.

15 **BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS**

Figure 1 is a graph showing the foam behavior of surfactants, including combinations thereof, in aqueous solutions.

Figure 2 is a graph showing the % soil removal obtained by the aqueous surfactant solutions of Figure 1.

20 **DETAILED DESCRIPTION**

Other than in the operating examples, or where otherwise indicated, all numbers expressing quantities of ingredients or reaction conditions used herein are to be understood as modified in all instances by the term "about".

- 25 In the compounds of formula I, when R¹ and/or R² are hydrocarbon groups, such groups include linear or branched alkyl groups having from 1 to 36 carbon atoms, preferably from 4 to 22 carbon atoms, more preferably from 4 to 12 carbon

WO 03/040277

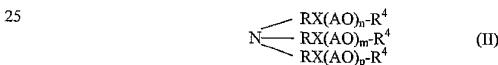
PCT/US02/34844

atoms, and most preferably from 8 to 10 carbon atoms; linear or branched alkenyl or alkynyl groups having from 2 to 36 carbon atoms, preferably from 4 to 22 carbon atoms, aryl groups having from 6 to 22 carbon atoms, e.g. phenyl, tolyl, xylyl, naphthyl, etc. and arenyl groups having from 7 to 36 carbon atoms. Arenyl groups are 5 alkyl-substituted aromatic radicals having a free valence at an alkyl carbon atom, such as a benzylic group. These R¹ and/or R² groups can also be saturated carbocyclic groups, unsaturated carbocyclic groups having one or more multiple bonds, saturated heterocyclic groups, e.g. piperidino, morpholino, thiomorpholino, pyrrolidino, and the like, or unsaturated heterocyclic groups, such as the above groups having one or more 10 multiple bonds. Any of the above groups can be substituted groups, i.e. the substituent groups can be single or multiple substituents such as a sulfur functionality, e.g. a mercaptan or thio group; a nitrogen functionality such as an amine or amide functionality; an alcohol functionality; a silicon functionality, e.g., a siloxane; an ether functionality, e.g. a C₁-C₆ alkoxy group; or any combination thereof.

15 With respect to the -RX(AO)_n-R⁴ groups, the AO groups are preferably all ethyleneoxy groups, n is preferably a number of from 4 to 50, and the R⁴ group can be

20 a C₁-C₃₆ hydrocarbon group as defined above, or an $\text{O}=\text{CR}^6$ group, where R⁶ is a C₁-C₁₈ saturated or unsaturated, substituted or unsubstituted, hydrocarbon group, e.g. alkyl, alkenyl, cycloalkyl, arenyl, or aryl, optionally containing one or more of the substituents described above.

The compounds of the invention preferably have the following structure II:



wherein R, X, AO, n, and R⁴ have the meanings given in Formula I, and m and p are independently a number of from 1 to 100, provided that the sum of n, m, and p is from

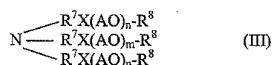
WO 03/040277

PCT/US02/34844

3 to 100, preferably from 4 to 50. In the above Formula II, the AO groups are preferably at least mostly ethyleneoxy groups, and the R⁴ groups are preferably all independently C₁-C₃₆ hydrocarbon groups.

More preferred compounds of the invention have the formula III below:

5



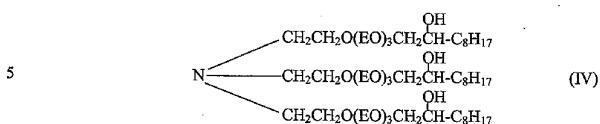
- 10 wherein R⁷ is a straight or branched chain C₂-C₁₀ alkylene group, X has the meaning given in formula I, AO has the meaning given in formula I, but preferably all AO groups are ethyleneoxy groups, the sum of n, m, and p is from 6 to 27, preferably from 6 to 18, and more preferably from 6 to 12, and each R⁸ group is independently a
 15
 20
- CH₂^{OH}-CH-R⁹ group in which R⁹ is a C₁-C₁₈ straight or branched chain, saturated or unsaturated hydrocarbon group.

- Even more preferred compounds of formula III are those in which the R⁷ groups are all ethylene groups; the X groups are all -O-; the AO groups are all ethyleneoxy groups; n, m, and p total from 6 to 18, preferably from 6 to 12; and R⁹ is
 25 a C₄-C₁₂ alkyl group.

The most preferred compound of the invention is the reaction product of (a) triethanolamine ethoxylated with an average of 9 moles of ethylene oxide and (b) about 3 moles of epoxidized 1-decene. The reaction mixture resulting therefrom will contain the following compound of formula IV:

WO 03/040277

PCT/US02/34844



in which the 3 EO groups per chain represent an average of a total of 9 EO groups,
and the C₈H₁₇ groups are straight or branched chain.

10 The compounds of formulae I, II, III, and IV can be prepared by (a) reacting a
tertiary amine having at least one hydrogen atom which will react with an alkylene
oxide, with a C₂-C₄ alkylene oxide, and (b) reacting the reaction product from step (a)
15 with either (i) a C₁-C₃₀ organic halide, preferably a chloride or bromide, (ii) a C₅-C₂₀
epoxy compound or (iii) a C₂-C₁₉ carboxylic acid-based esterifying agent e.g. R⁶COOH,
20 R⁶OX, where X is a halogen atom, or R⁶COR' where R' is a C₁-C₆ alkyl group and R⁶
has the meaning given above.

Where the reactant in step (b) is a C₅-C₂₀ epoxy compound, the epoxy
25 compound preferably has the formula $\text{CH}_2\text{CH}-\text{R}^9$ where R⁹ has the meaning given above in
formula III. However, epoxy compounds in which the epoxy group is not in the alpha
position can also be used herein.

Reaction conditions for carrying out the above reactions will depend on the
30 particular reactants employed and can be readily determined by those skilled in the
art, especially since alkoxylation reactions, organic halide reactions, reactions with
epoxy compounds, and esterification reactions are known reaction types.

When the X group in the above compounds of Formulas I, II, and III is -S- or
-NR⁵-, the amines in step (a) prior to alkoxylation containing an -SH or -NR⁵H
35 group can be readily prepared from the corresponding alcohols. For example, where

WO 03/040277

PCT/US02/34844

- X is $-NR^5H$, the corresponding alcohol can be subjected to a catalyzed ammoniation (with ammonia, or a lower alkylamine) for replacement of the hydroxyl, or to a capping of the hydroxyl with epichlorohydrin followed by ammoniation (with ammonia, or a lower alkylamine) of the resulting glycidal group. Where X is $-SH$,
- 5 the corresponding alcohol can be converted to the mercaptan by methods well known to the art, e.g. by converting the alcohol to a halide and reacting the halide with sodium hydrosulfide.

The compounds of the invention can be used as surfactants and/or foam control agents and/or rheology modifying agents in both aqueous and nonaqueous compositions, and are particularly useful in minimizing or eliminating foaming in aqueous compositions containing high foaming surfactants, such as alkyl polyglycosides and anionic surfactants such as alcohol sulfates.

These reaction products can be used in aqueous cleaning compositions, in emulsion polymer latex compositions such as latex paints, in inks, in adhesives, in metal working compositions, and in other aqueous and nonaqueous compositions in which surfactants and/or defoaming agents and/or rheology modifying agents are advantageously present.

The reaction products of the invention are biodegradable, can act as surfactants, defoaming agents, and rheology modifying agents at the same time, contain no organic solvents, and do not adversely affect the detergency of other surfactants that may be present in compositions in which they are used since they are themselves surfactants. In addition, they do not contain any organically bound chlorine or other halides, i.e. they have a very low eco-toxicity.

The degree of hydrophilic and hydrophobic properties of the compounds of the invention can be readily controlled by controlling the type and number of

WO 03/040277

PCT/US02/34844

alkyleneoxy groups and the carbon content of the hydrophobic groups. For example, the greater the number of ethyleneoxy groups present, the greater the water solubility, while the presence of 1,2-propyleneoxy groups and/or 1,2-butyleneoxy groups will decrease water solubility.

5 The compounds of the invention can be added to the above aqueous and nonaqueous compositions in a surfactant-effective and/or defoaming-effective quantity, and/or rheology modifying-effective quantity, usually from 0.01 to 20% by weight, preferably from 0.1 to 10% by weight, based on the weight of solids in the composition.

10 The compounds of the invention are particularly useful as a defoaming agent component of aqueous solutions containing one or more alkyl polyglycosides.

Alkyl polyglycosides are a class of nonionic surfactants that exhibit significantly higher foaming profiles than other nonionic surfactants, such as alcohol ethoxylates. In fact, it can be said that the foaming tendencies of alkyl polyglycosides 15 more closely resemble those of anionic surfactants, such as alcohol sulfates, than the foaming tendencies of other nonionic surfactants. This higher foaming tendency makes the use of alkyl polyglycosides undesirable for many applications, e.g. cleaning-in-place for food processing plants, high pressure spray cleaning, bottle washing, floor cleaners and automatic dishwashing, wherein high levels of foam 20 interfere with the cleaning and rinsing operation and reduce the efficiency of the operation.

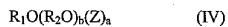
A defoaming-effective amount is an amount effective to eliminate or decrease the foam generated by the alkyl polyglycoside as a result of some type of mechanical action such as mixing, pouring, and/or shaking. The amount required to eliminate 25 and/or decrease foam will vary from one instance to another depending upon the

WO 03/040277

PCT/US02/34844

nature of the alkyl polyglycoside surfactant or mixture of surfactants and the defoaming effect desired. A defoaming effective amount will be readily determinable by one of ordinary skill in the art. The defoaming effective amount will typically vary from a weight ratio of alkyl polyglycoside/defoamer of 4.0/1.0 to about 1.0/1.0.

5 Alkyl polyglycosides include those having formula IV below:



wherein R_1 is a monovalent organic radical having from 6 to 30 carbon atoms, preferably from 6 to 16 carbon atoms; R_2 is a divalent alkylene radical having from 2 to 4 carbon atoms; Z is a saccharide residue having 5 or 6 carbon atoms; b is a number 10 having a value from 0 to 12; a is a number having a value from 1 to 6, preferably from 1.2 to 2.2, and more preferably from 1.4 to 1.7. Preferred alkyl polyglycosides which can be used in the compositions according to the invention have the formula I wherein Z is a glucose residue and b is zero. Such alkyl polyglycosides are commercially available, for example, as APG®, GLUCOPON®, or PLANTAREN® surfactants 15 from Cognis Corporation, Ambler, PA, 19002. Examples of such surfactants include but are not limited to:

1. GLUCOPON® 225 DK Surfactant – an alkyl polyglycoside in which the alkyl group contains 8 to 10 carbon atoms and having an average degree of polymerization of 1.7
- 20 2. GLUCOPON® 425N Surfactant – an alkyl polyglycoside in which the alkyl group contains 8 to 16 carbon atoms, having an average of 10.3 carbon atoms, and having an average degree of polymerization of 1.5.
3. GLUCOPON® 625 UP Surfactant – an alkyl polyglycoside in which the alkyl group contains 12 to 16 carbon atoms and having an average degree 25 of polymerization of 1.6.

WO 03/040277

PCT/US02/34844

4. APG® 325N Surfactant – an alkyl polyglycoside in which the alkyl group contain 9 to 11 carbon atoms and having an average degree of polymerization of 1.5.
5. GLUCOPON® 600UP Surfactant – an alkyl polyglycoside in which the alkyl group contains 12 to 16 carbon atoms and having an average degree of polymerization of 1.4.
6. PLANTAEREN® 2000 Surfactant – a C₈-C₁₆ alkyl polyglycoside in which the alkyl group contains 8 to 16 carbon atoms and having an average degree of polymerization of 1.5.
- 10 7. PLANTAEREN® 1300 Surfactant – a C₁₂-C₁₆ alkyl polyglycoside in which the alkyl group contains 12 to 16 carbon atoms and having an average degree of polymerization of 1.6.
8. GLUCOPON® 220N Surfactant – an alkyl polyglycoside in which the alkyl group contains 8 to 10 carbon atoms and having an average degree of 15 polymerization of 1.5.

Other examples include alkyl polyglycoside surfactant compositions which are comprised of mixtures of compounds of formula I wherein Z represents a moiety derived from a reducing saccharide containing 5 or 6 carbon atoms; a is a number having a value from 1 to about 6; b is zero; and R₁ is an alkyl radical having from 8 to 20 carbon atoms. The compositions are characterized in that they have increased surfactant properties and an HLB in the range of about 10 to about 16 and a non-Flory distribution of glycosides, which is comprised of a mixture of an alkyl monoglycoside and a mixture of alkyl polyglycosides having varying degrees of polymerization of 2 and higher in progressively decreasing amounts, in which the amount by weight of 25 polyglycoside having a degree of polymerization of 2 or mixtures thereof with the

WO 03/040277

PCT/US02/34844

polyglycoside having a degree of polymerization of 3 predominate in relation to the amount of monoglycoside, said composition having an average degree of polymerization of about 1.8 to about 3. Such compositions, also known as peaked alkyl polyglycosides, can be prepared by separation of the monoglycoside from the original reaction mixture of alkyl monoglycoside and alkyl polyglycosides after removal of the alcohol. This separation may be carried out by molecular distillation and normally results in the removal of about 70-95% by weight of the alkyl monoglycosides. After removal of the alkyl monoglycosides, the relative distribution of the various components, mono- and poly- glycosides, in the resulting product changes and the concentration in the product of the polyglycosides relative to the monoglycoside increases as well as the concentration of individual polyglycosides to the total, i.e. DP2 and DP3 fractions in relation to the sum of all DP fractions. Such compositions are disclosed in U.S. Pat. No. 5,266,690, the entire contents of which are incorporated herein by reference.

This invention will be illustrated but not limited by the following examples.

EXAMPLES

Example 1

Synthesis of POE(9) triethanolamine tris (2-hydroxydecyl) ether.

Into a 500 ml 4-neck flask fitted with a cold trap was placed 100 g. of POE(9) triethanolamine (triethanolamine ethoxylated with 9 moles of ethylene oxide) under nitrogen. The flask was heated to 150°C with agitation and nitrogen sparge to drive off any moisture. Then 100 g. of 1,2-epoxydecane was added dropwise at 150°C , and the resulting reaction mixture was heated at 150°C for 3.5 hours. The flask was then subjected to vacuum to remove any unreacted epoxide. No epoxide was seen in

WO 03/040277

PCT/US02/34844

the cold trap. The reaction mixture was then cooled to 90°C and 0.8g. of 30% hydrogen peroxide was added with agitation for 45 minutes to bleach the product.

Example 2

The following 4% active aqueous surfactant compositions were prepared by 5 dissolving the non-aqueous components in water:

	<u>Components</u>	<u>% by weight</u>	<u>Active Ratio</u> <u>GLUCOPON® 425N: additive</u>
10	a) DI WATER GLUCOPON® 425N	92.0 8.0	1:0
15	b) DI WATER GLUCOPON® 425N 9TTE ¹	92.59 6.82 0.59	5.75:1
20	c) DI WATER GLUCOPON® 425N 9TTE	92.73 6.55 0.72	4.5:1
25	d) DI WATER GLUCOPON® 425N DEHYPOUND® ST-15 ²	92.73 6.55 0.72	4.5:1

1- 9TTW is POE(9) triethanolamine tris-(2-hydroxydecyl) ether prepared in Example 1.

2 - DEHYPOUND® ST-15 is a commercial highly effective foam control agent produced by the base-catalyzed reaction between epichlorohydrin and n-octyl/n-decyl (45:55) alcohol : 4EO (mole ratio 1:0.65).

30 The above surfactant compositions were further diluted by adding 10 grams of the composition to 400 grams of soft water, resulting in 0.1% total active solutions.

The 0.1% active solutions were transferred to a dynamic foam cell and circulated for a total of 3 minutes. The foam cell consisted of a 2-liter jacketed graduate, peristaltic pump with variable voltage controller, and silicone and glass tubing. The test mixture 35 was circulated at a constant temperature and flow rate; and fell from a constant height of 30 cm back into itself, creating foam. The tests were run under the following set of conditions: a 0.1% active solution of the test surfactant in soft (10-15 ppm) water was circulated at 25°C and the foam volume was read every 30 seconds.

WO 03/040277

PCT/US02/34844

The results obtained are set forth in Table 1 below:

TABLE 1
FOAM VOLUMES

TIME MIN.	COMPOSITION a)	COMPOSITION b)	COMPOSITION c)	COMPOSITION d)
0	0	0	0	0
0.5	1200	200	200	280
1		240	200	280
1.5		260	200	300
2		260	200	300
2.5		240	220	280
3		240	220	280
3.5		240	220	300
4		240	220	300
4.5		240	200	320
5		240	200	320
5.5		240	200	340
6		240	200	340
6.5		240	200	340
7		240	200	340
7.5		240	200	320
8		240	200	320

5 The above results have been plotted in graph form in FIGURE 1.

It should be noted that the compound of Example 1 is a more effective foam control agent than the commercial product DEHYPOUND® ST-15 since 1 part of DEHYPOUND® ST-15 for every 4.5 parts of actives in GLUCOPON® 425N is required to obtain satisfactory foam control, while only 1 part of the compound of

10 Example 1 is needed for every 5.75 parts of actives in GLUCOPON® 425N to achieve even better foam control results.

Example 3

The aqueous surfactant compositions prepared in Example 2, diluted 1% total actives, were tested for hard surface detergency according to the following procedure:

15 The test soil used had the following composition:

WO 03/040277

PCT/US02/34844

	<u>Composition</u>	<u>Parts by weight</u>
	Kerosene	55
	Mineral Oil	6
	Vegetable Oil	8
5	Carbon Black	1.5
	Bandy Black Clay	25

0.4 ml of the above test soil was applied to the rough side of 3" X 3"

10 Armstrong 56830 Chalk II vinyl composite tiles. The soil was spread with the grain in the panel, using a nylon brush. An additional 0.1 ml of soil was then added to the tile and spread as above. The panels were dried for 20 minutes at room temperature, then for 20 minutes at 100°C, and finally for 20 minutes at room temperature.

The cleaning operation was carried out as follows, after first measuring the reflectance of the soiled tiles:

1. Two soiled test panels were placed in a Gardner Apparatus wash tray, with the "grain" parallel to the direction of sponge travel.
- 15 2. 200 ml of test solution were added to the wash tray, and left for one minute.
3. The test panels were scrubbed with a synthetic sponge for 16 cycles, rotating panels 90° after 8 cycles. The total number of cycles can be varied from 8 to 40, provided the same number is used for each test solution.
- 20 4. The panels were rinsed with DI water and dried at room temperature for at least one hour.
5. Steps 1-4 were repeated for a total of four panels for each test solution.

25 The reflectance of the washed panels were measured after the drying period, and averaged for each test solution.

WO 03/040277

PCT/US02/34844

Calculation:

$$\% \text{ Soil Removal} = \frac{\{R_w - R_s\}}{\{R_u - R_s\}} \times 100$$

5

R_w = Reflectance of washed panel
 R_s = Reflectance of soiled panels
 R_u = Reflectance of unsoiled panels

The results obtained are set forth in Table 2 below, and shown in graph form
 10 in Figure 2.

TABLE 2
% of soil removal

Composition a)	Composition b)	Compositions c)	Composition d)
71.2	77.2	77.7	76.6

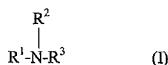
It can be seen from the above table that the compositions containing the
 15 compounds of the invention (compositions b) and c)) are more effective hard surface detergents than both GLUCOPON® 425N alone (composition a)), and composition d) containing DEHYPOUND® ST-15 even though DEHYPOUND® ST-15 is present in composition d) in greater quantity than the compound of Example 1 in compositions b) and c).

WO 03/040277

PCT/US02/34844

What is claimed is:

1. A compound of formula I below:



wherein R^1 and R^2 can be independently a substituted or unsubstituted, saturated or unsaturated $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{36}$ hydrocarbon group, or a $-\text{RX}(\text{AO})_n\text{-R}^4$ group in which R is a $\text{C}_6\text{-}\text{C}_{10}$ arylene group, a straight or branched chain $\text{C}_2\text{-}\text{C}_{20}$ alkylene group optionally containing an arylene group, or a $\text{C}_4\text{-}\text{C}_{20}$ straight chain alkylene group containing one or more $-\text{NH}-$ groups in the alkylene chain, X is $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, or $-\text{NR}^5-$ where R^5 is hydrogen or $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ alkyl, each AO group is independently an ethyleneoxy (EO), a 1,2-propyleneoxy (PO), or a 1,2-butyleneoxy (BO) group, n is a number of from 1 to 100, and the R^4 group is a $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{36}$ organic group; and the R^3 group is an $-\text{RX}(\text{AO})_n\text{-R}^4$ group as defined above.

2. The compound of formula I wherein the R^1 and/or R^2 groups are branched chain alkyl groups containing from 4 to 36 carbon atoms.

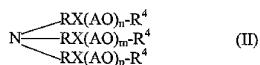
3. The compound of formula I wherein said alkyl groups contain from 4 to 12 carbon atoms.

20 4. The compound of formula I wherein in the $-\text{RX}(\text{AO})_n\text{-R}^4$ groups the AO groups are all ethyleneoxy groups, n is a number of from 4 to about 50, and the R^4 groups are independently a $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{36}$ hydrocarbon group, or an $-\text{OCR}^6$ group where R^6 is a $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{18}$ saturated or unsaturated, substituted or unsubstituted hydrocarbon group.

WO 03/040277

PCT/US02/34844

5. The compound of claim 1 wherein the compound has the formula II below:

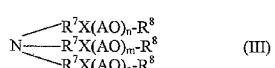


5 wherein R, X, AO, n, and R⁴ have the meanings given in Formula I, and m and p are independently a number of from 1 to 100, provided that the sum of n, m, and p is from 3 to 100.

6. The compound of claim 5 wherein the sum of n, m, and p is from 4 to about 50.

- 10 7. The compound of claim 5 wherein the AO groups are all ethyleneoxy groups.

8. The compound of claim 1 wherein the compound has the formula III below:



15 wherein R⁷ is a straight or branched chain C₂-C₁₀ alkylene group, X has the meaning given in formula I, AO has the meaning given in formula I, the sum of n, m, and p is from 6 to 27, and each R⁸ group is independently a

20 25 $\text{CH}_2\overset{\text{OH}}{\text{---}}\text{CH}-\text{R}^9$ group in which R⁹ is a C₁-C₁₈ straight or branched chain, saturated or unsaturated hydrocarbon group.

- 30 9. The compound of claim 8 wherein all AO groups are ethyleneoxy groups.

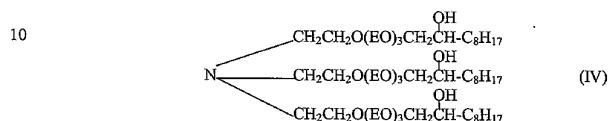
10. The compound of claim 8 wherein the X groups are all -O- groups.

11. The compound of claim 8 wherein the R⁷ groups are all ethylene groups, the X groups are all -O- groups, and the sum of n, m, and p is from 6 to 18.

WO 03/040277

PCT/US02/34844

12. The compound of claim 11 wherein all R⁹ groups are C₄-C₁₂ alkyl groups.
13. The compound of claim 11 wherein the sum of n, m, and p is from 6 to 12.
14. The compound of claim 11 wherein all AO groups are ethyleneoxy groups.
15. The compound of claim 11 wherein all R⁹ groups are C₄-C₁₂ alkyl groups,
5 the sum of n, m, and p is from 6 to 12, and all AO groups are ethyleneoxy
groups.
16. The compound of claim 8 wherein the compound has the following
formula IV:



- 15 in which the 3 EO groups per chain represent an average of a total of 9 EO groups, and the C₈H₁₇ groups are straight or branched chain.
17. An aqueous or nonaqueous composition containing a surfactant-effective quantity of at least one compound of claim 1.
18. An aqueous or nonaqueous composition containing a surfactant-effective quantity of at least one compound of claim 5.
- 20 19. An aqueous or nonaqueous composition containing a surfactant-effective quantity of at least one compound of claim 8.
- 20 20. An aqueous or nonaqueous composition containing a surfactant-effective quantity of the compound of claim 16.
- 25 21. An aqueous or nonaqueous composition containing a defoaming-effective quantity of at least one compound of claim 1.
22. An aqueous or nonaqueous composition containing a defoaming-effective quantity of at least one compound of claim 5.

WO 03/040277

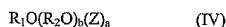
PCT/US02/34844

23. An aqueous or nonaqueous composition containing a defoaming-effective quantity of at least one compound of claim 8.
24. An aqueous or nonaqueous composition containing a defoaming-effective quantity of the compound of claim 16.
- 5 25. The composition of claim 17 wherein the composition is a latex paint, an ink, an adhesive, or a metal working composition.
26. The composition of claim 18 wherein the composition is a latex paint, an ink, an adhesive, or a metal working composition.
- 10 27. The composition of claim 19 wherein the composition is a latex paint, an ink, an adhesive, or a metal working composition.
28. The composition of claim 20 wherein the composition is a latex paint, an ink, an adhesive, or a metal working composition.
- 15 29. The composition of claim 21 wherein the composition is a latex paint, an ink, an adhesive, or a metal working composition.
30. The composition of claim 22 wherein the composition is a latex paint, an ink, an adhesive, or a metal working composition.
31. The composition of claim 23 wherein the composition is a latex paint, an ink, an adhesive, or a metal working composition.
- 20 32. The composition of claim 24 wherein the composition is a latex paint, an ink, an adhesive, or a metal working composition.
33. A reaction product of (a) the alkoxylation product of an amine having at least one hydrogen atom that will react with an alkylene oxide; and (b) a C₅-C₂₀ epoxy compound; wherein the alkoxylation product in step (a) contains one or more of ethyleneoxy, propyleneoxy, and butyleneoxy groups.

WO 03/040277

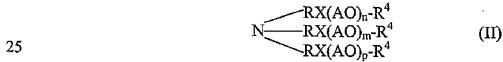
PCT/US02/34844

34. The reaction product of triethanolamine ethoxylated with 9 moles of ethylene oxide and an epoxylated C₁₀ olefin.
35. The reaction product of claim 34 wherein the C₁₀ olefin is an alpha olefin.
36. An aqueous surfactant composition comprising
 - I) at least one compound of claim 1; and
 - II) at least one alkyl polyglycoside; wherein component I is present in the aqueous composition in a defoaming-effective quantity.
37. The aqueous surfactant composition of claim 36 wherein the at least one alkyl polyglycoside has the following formula IV:



wherein R₁ is a monovalent organic radical having from 6 to about 30 carbon atoms, R₂ is a divalent alkylene radical having from 2 to 4 carbon atoms, Z is a saccharide residue having 5 or 6 carbon atoms, b is a number of from 0 to about 12, and a is a number of from 1 to about 6.

38. The aqueous surfactant composition of claim 36 wherein Z is a glucose residue and b is zero.
39. The aqueous surfactant composition of claim 38 wherein a is a number of from about 1.4 to about 1.7, and R₁ is an alkyl group having on average from 6 to 16 carbon atoms.
40. The aqueous surfactant composition of claim 36 wherein the at least one compound of claim 1 has the formula II below:

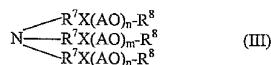


WO 03/040277

PCT/US02/34844

wherein R, X, AO, n, and R⁴ have the meanings given in Formula I, and m and p are independently a number of from 1 to 100, provided that the sum of n, m, and p is from 3 to 100.

41. The aqueous surfactant composition of claim 36 wherein at least one compound of claim 1 has the formula III below:



wherein R⁷ is a straight or branched chain C₂-C₁₀ alkylene

10 group, X has the meaning given in formula I, AO has the meaning given in formula I, the sum of n, m, and p is from 6 to 27, and each R⁸ group is independently a

15 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{R}^9$ group in which R⁹ is a C₁-C₁₈ straight or branched chain, saturated or unsaturated hydrocarbon group.

42. The aqueous surfactant composition of claim 41 wherein the R⁷ groups are all ethylene groups, the X groups are all -O- groups, the sum of n, m, and p is from 6 to 18, and all three R⁸ groups are identical $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{R}^9$ groups.
43. The aqueous surfactant composition of claim 42 wherein all R⁹ groups are C₄-C₁₂ alkyl groups.
44. The aqueous surfactant composition of claim 42 wherein the sum of n, m, and p is from 6 to 12.
45. The aqueous surfactant composition of claim 42 wherein all AO groups are ethyleneoxy groups.
46. The aqueous surfactant composition of claim 42 wherein all R⁹ groups are C₄-C₁₂ alkyl groups, the sum of n, m, and p is from 6 to 12, and all AO groups are ethyleneoxy groups.

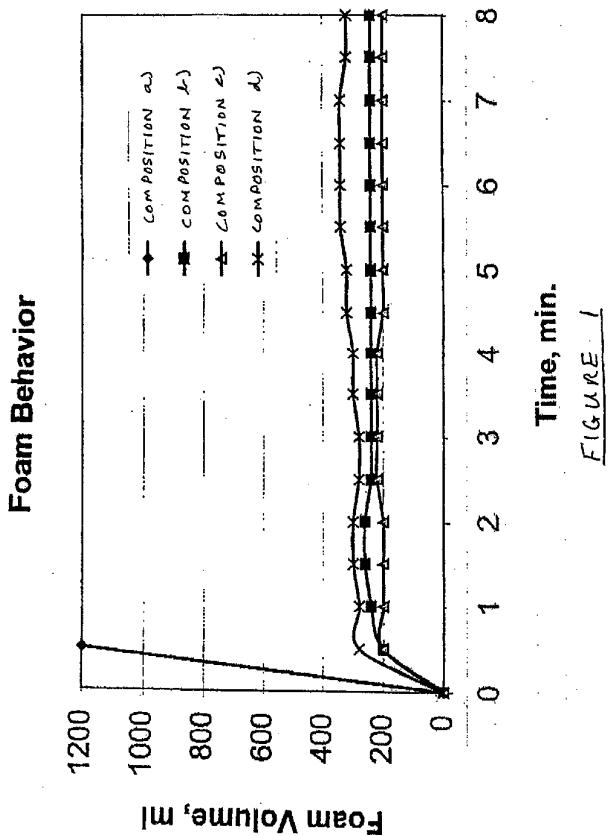


FIGURE 1

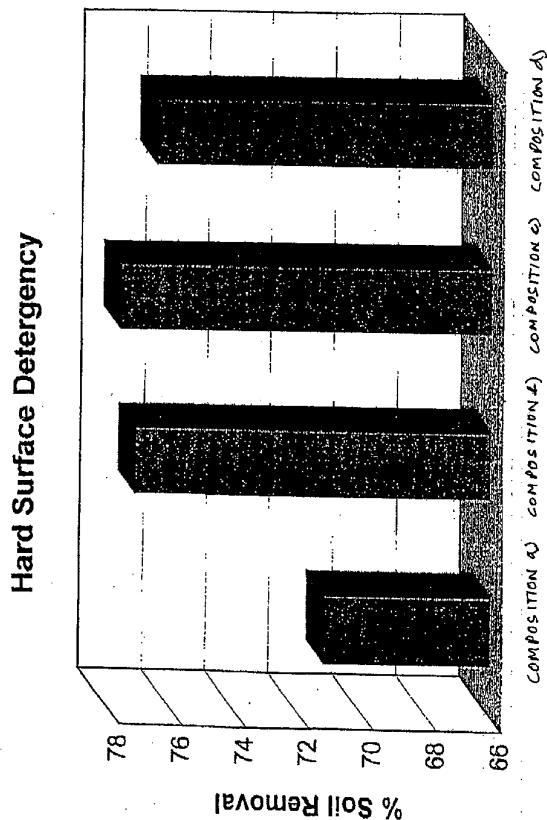


FIGURE 2.

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
15 May 2003 (15.05.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/040277 A3(51) International Patent Classification⁵: B01D 19/04, C07C 217/04, C11D 1/02

(21) International Application Number: PCT/US02/34844

(22) International Filing Date: 31 October 2002 (31.10.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60/338,743 5 November 2001 (05.11.2001) US
10/265,004 4 October 2002 (04.10.2002) US

(71) Applicant: COGNIS CORPORATION [US/US]; 2500 Renaissance Boulevard, Suite 200, Gulph Mills, PA 19406 (US).

(72) Inventors: GROSS, Stephen, E.; 152 Chester Court, Souderton, PA 18964 (US). MILSTEIN, Norman; 9715 Zig Zag Road, Cincinnati, OH 45242 (US).

(74) Agents: DRACH, John, E. et al.; Cognis Corporation, Suite 200, 2500 Renaissance Boulevard, Gulph Mills, PA 19406 (US).

(54) Title: BRANCHED REACTION PRODUCTS

(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EL, ES, H, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, L, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AL, BE, BG, CL, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GR, IL, IT, LU, MC, NL, PL, SE, SK, TR), OAPI patent (BH, BJ, CI, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, MI, MR, NE, SN, TD, TG).

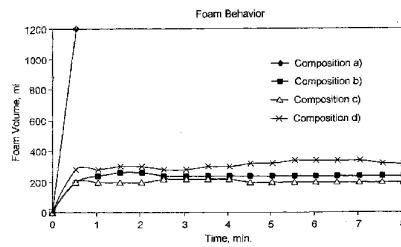
Published:

— with international search report

(88) Date of publication of the international search report:

30 October 2003

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

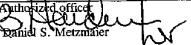


$$\frac{R^2}{R^1 \cdot R^2} = 0$$

WO 03/040277 A3

(57) Abstract: Compounds of formula (I) below: wherein R¹ and R² can be independently a substituted or unsubstituted, saturated or unsaturated C₁-C₂₆ hydrocarbon group, or a -RX(AO)_n-R⁴ group in which R is a C₆-C₁₀ arylene group, a straight or branched chain C₂-C₂₆ alkylene group, optionally containing an arylene group, or a C₄-C₂₆ straight chain alkylene group containing one or more -NH-groups in the alkylene chain, X is -O-, -S-, or -NR⁵, where R⁵ is hydrogen or C₁-C₆ alkyl, each AO group is independently an ethylenoxy, a 1,2-propylenoxy, or a 1,2-butylenoxy group, n is number of from 1 to 100, and the R⁴ group is a C₁-C₂₆ organic group; and the R³ group is an -RX(AO)_n-R⁴ group as defined above; and aqueous and nonaqueous compositions containing them.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US02/34844																											
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(7) : B01D 19/04; C07C 21/04; C11D 1/72 US CL : 516/129, 71; 510/499, 470; 560/240, 250, 252; 364/346, 505 <small>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</small>																													
B. FIELDS SEARCHED <small>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)</small> U.S. : 508/559, 562; 516/129, 71; 510/499, 470; 560/240, 250, 252; 364/346, 505; 524/243; 106/31.43, 31.75																													
<small>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</small>																													
<small>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</small> <small>Please See Continuation Sheet</small>																													
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left;">Category *</th> <th style="text-align: left;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>US 4,719,044 A (PIORR et al) 12 January 1988 (12.01.1988), see abstract; column 1, lines 36 et sequa; examples and claims.</td> <td>1-3, 17, 21, 33 36-39</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US 4,744,923 A (PIORR et al) 17 May 1988 (17.05.1988), abstract; column 1, line 29 et sequa; examples and claims.</td> <td>1-4, 17, 21, 33, 36-39</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 5,573,707 A (COLE et al) 12 November 1996 (12.11.1996), abstract; column 2, lines 35 et sequa; examples and claims.</td> <td>17-24 and 36-46</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US 2,355,337 A (SPENCE) 08 August 1944 (08.08.1944), page 1, lines 1 et sequa; page 2, lines 4-14; examples and claims.</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US 4,438,022 A (CAMPBELL) 20 March 1984 (20.03.1984), column 4, lines 14 et sequa; examples and claims.</td> <td>17-18, 21-22, 25-26, 29-30, & 36-40 1, 4, 17 & 25</td> </tr> </tbody> </table>			Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	US 4,719,044 A (PIORR et al) 12 January 1988 (12.01.1988), see abstract; column 1, lines 36 et sequa; examples and claims.	1-3, 17, 21, 33 36-39	Y			X	US 4,744,923 A (PIORR et al) 17 May 1988 (17.05.1988), abstract; column 1, line 29 et sequa; examples and claims.	1-4, 17, 21, 33, 36-39	Y			Y	US 5,573,707 A (COLE et al) 12 November 1996 (12.11.1996), abstract; column 2, lines 35 et sequa; examples and claims.	17-24 and 36-46	X	US 2,355,337 A (SPENCE) 08 August 1944 (08.08.1944), page 1, lines 1 et sequa; page 2, lines 4-14; examples and claims.	1-7	Y			X	US 4,438,022 A (CAMPBELL) 20 March 1984 (20.03.1984), column 4, lines 14 et sequa; examples and claims.	17-18, 21-22, 25-26, 29-30, & 36-40 1, 4, 17 & 25
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																											
X	US 4,719,044 A (PIORR et al) 12 January 1988 (12.01.1988), see abstract; column 1, lines 36 et sequa; examples and claims.	1-3, 17, 21, 33 36-39																											
Y																													
X	US 4,744,923 A (PIORR et al) 17 May 1988 (17.05.1988), abstract; column 1, line 29 et sequa; examples and claims.	1-4, 17, 21, 33, 36-39																											
Y																													
Y	US 5,573,707 A (COLE et al) 12 November 1996 (12.11.1996), abstract; column 2, lines 35 et sequa; examples and claims.	17-24 and 36-46																											
X	US 2,355,337 A (SPENCE) 08 August 1944 (08.08.1944), page 1, lines 1 et sequa; page 2, lines 4-14; examples and claims.	1-7																											
Y																													
X	US 4,438,022 A (CAMPBELL) 20 March 1984 (20.03.1984), column 4, lines 14 et sequa; examples and claims.	17-18, 21-22, 25-26, 29-30, & 36-40 1, 4, 17 & 25																											
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.																													
<small>* Special categories of cited documents:</small> <table border="0" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 15%;">"A"</td> <td>"T"</td> <td>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</td> </tr> <tr> <td>"E"</td> <td>"X"</td> <td>earlier application or patent published on or after the international filing date</td> </tr> <tr> <td>"L"</td> <td>"Y"</td> <td>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)</td> </tr> <tr> <td>"O"</td> <td>"&"</td> <td>document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> </tr> <tr> <td>"P"</td> <td></td> <td>document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> </tr> </table>			"A"	"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	"E"	"X"	earlier application or patent published on or after the international filing date	"L"	"Y"	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												
"A"	"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																											
"E"	"X"	earlier application or patent published on or after the international filing date																											
"L"	"Y"	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																											
<small>Date of the actual completion of the international search</small> 07 April 2003 (07.04.2003)		<small>Date of mailing of the international search report</small> 02 MAY 2003																											
<small>Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703)305-3230</small>		<small>Authorized officer</small>  Michael S. Metzmaier <small>Telephone No. (703) 309-0561</small>																											

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		PCT/US02/34844
C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X -- Y	US 4,935,159 A (SCHENKER et al) 19 June 1990 (19.06.1990), abstract; column 1, lines 48 et sequa; examples and claims.	1-3, 17 & 33 ----- 25
X -- Y	US 5,114,428 A (HOEFFKES et al) 19 May 1992 (19.05.1992), see entire disclosure, particularly abstract; column 1, lines 1 et sequa; column 3, lines 50 et sequa; examples and claims.	1-6 & 17-18 ----- 7 & 36-40
A	US 5,421,993 A (HILLE et al) 06 June 1995 (06.06.1995), see entire document.	1-46

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/US02/34844

Continuation of B. FIELDS SEARCHED Item 3:
database: EAST
search terms: epoxy\$2decane

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 J 11/06	C 0 9 J 11/06	
C 0 9 J 201/00	C 0 9 J 201/00	

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW, ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES, FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,N 0,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ミルステイン,ノーマン

アメリカ合衆国,オハイオ州 45242,シンシナティ ジグ ザグ ロード, 9715

F ターム(参考) 4D011 CB06 CB11

4H006 AA02 AA03 AB68 AB99 BN10 BP10 BU32
4J038 DF012 GA03 GA06 GA09 GA13 JB08 JB09 JB10 JC02 KA09
MA08 MA10
4J039 BC07 BC12 BC20 BC33 BC54 BE16 BE22 CA06
4J040 EE022 EE052 GA05 GA07 GA15 GA24 HA126 HC09 HD05 JA03
KA38