

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2025-510957
(P2025-510957A)

(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 213/00 (2006.01)	C 0 7 C 213/00	4 D 0 7 7
C 0 9 K 23/16 (2022.01)	C 0 9 K 23/16	4 G 1 6 9
C 0 7 C 215/10 (2006.01)	C 0 7 C 215/10	4 H 0 0 6
B 0 1 J 23/44 (2006.01)	B 0 1 J 23/44	4 H 0 3 9
C 0 7 B 61/00 (2006.01)	C 0 7 B 61/00 3 0 0	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全27頁)		

(21)出願番号	特願2024-557486(P2024-557486)	(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
(85)翻訳文提出日	令和6年10月21日(2024.10.21)		ピア
(86)国際出願番号	PCT/EP2023/058285		B A S F S E
(87)国際公開番号	WO2023/187051		ドイツ連邦共和国 6 7 0 5 6 ルードウ
(87)国際公開日	令和5年10月5日(2023.10.5)		ィヒスハーフェン・アム・ライン カ
(31)優先権主張番号	22165296.9		ールーボッシュェストラッセ 3 8
(32)優先日	令和4年3月30日(2022.3.30)		C a r l - B o s c h - S t r a s s e
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)		3 8 , 6 7 0 5 6 L u d w i g s h a
(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 最終頁に続く	(74)代理人	110002572 弁理士法人平木国際特許事務所
		(72)発明者	グレッスル, 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】 第3級アミン界面活性剤の生産プロセス

(57)【要約】

界面活性剤の生産プロセス及び界面活性剤組成物が提供される。そのうえ、具体的界面活性剤及びその組成物、並びに万能クリーニング剤などの多種多様な用途でのそれらの使用が提供される。

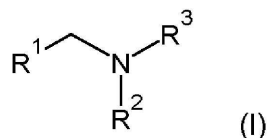
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 (I)

【化 1】



10

(式中、

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

R^2 及び R^3 は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ -アルキル及び $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ -アルケニルから独立して選択され、ここで、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ -アルキル及び $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ -アルケニルは、各々、ヒドロキシ基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ -アルコキシ基、アミノ基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ -アルキルアミノ基、チオ基、及び $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ -アルキルチオ基から選択される 1 つ以上の置換基で任意に置換されていてもよく、

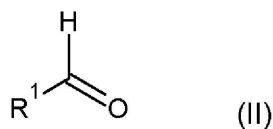
又は R^2 及び R^3 は、それらが結合されている窒素原子と一緒になって 5 又は 6 員ヘテロ環を形成し、ヒドロキシ基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ -アルコキシ基、アミノ基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ -アルキルアミノ基、チオ基、及び $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ -アルキルチオ基から選択される 1 つ以上の置換基で任意に置換されていてもよい)

20

の第 3 級アミン界面活性剤又はその塩の生産プロセスであって、

前記プロセスは、一般式 (I I)

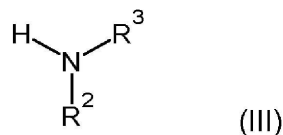
【化 2】

(式中、 R^1 は、以上のように定義される)

30

のアルデヒドを、一般式 (I I I)

【化 3】

(式中、 R^2 及び R^3 は、以上のように定義される)

の第 2 級アミンにより、

分子状水素と元素の周期表の第 10 族元素を含む不均一触媒との存在下で、還元的アミノ化することを含み、

40

前記還元的アミノ化は、一般式 (I I I) の第 2 級アミンが提供されるとともに一般式 (I I) のアルデヒドがそれに計量導入される供給操作で行われ、且つ

前記還元的アミノ化は、少なくとも 1 bar a ~ 40 bar a 未満の範囲内の分子状水素の圧力で且つ 25 ~ 70 °C の範囲内の温度で実施される、プロセス。

【請求項 2】

R^1 が $\text{C}_7 \sim \text{C}_{17}$ -アルキル、特定的には C_8 -、 C_9 -、若しくは C_{11} -アルキルであり、又は R^1 が $\text{C}_9 \sim \text{C}_{17}$ -アルケニル、特定的には C_9 -アルケニルである、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 3】

50

R^2 が、任意に置換されていてもよい $C_1 \sim C_3$ -アルキル、特定的にはヒドロキシ基で置換された $C_1 \sim C_3$ -アルキルであり、且つ R^3 が、任意に置換されていてもよい $C_1 \sim C_3$ -アルキル、特定的にはメチルである、請求項 1 又は 2 に記載のプロセス。

【請求項 4】

R^2 及び R^3 が、それらが結合されている窒素原子と一緒にあってピロリジニル基、ピペリジニル基、モルホリニル基、又は 8-オキサ-3-アザビシクロ[3.2.1]オクタニル基を形成し、その各々が、任意に置換されていてもよい、請求項 1 又は 2 に記載のプロセス。

【請求項 5】

前記第 10 族元素が、パラジウム、白金、及びニッケル、好ましくはパラジウム及び白金、特定的にはパラジウムから選択される、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

10

【請求項 6】

前記不均一触媒が活性炭担持パラジウムである、請求項 5 に記載のプロセス。

【請求項 7】

前記プロセスが、溶媒、特定的には $18 \sim 38 \text{ MPa}^{1/2}$ の範囲内のヒルデブランド溶解度パラメーター δ を有する溶媒の存在下で行われる、請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 8】

前記溶媒が、プロトン性溶媒及び／又はエーテル部分を含む非プロトン性溶媒を含む、請求項 7 に記載のプロセス。

20

【請求項 9】

前記溶媒が、脂肪族アルコール及び脂肪族アルコールと水との混合物から選択される、請求項 8 に記載のプロセス。

【請求項 10】

溶媒希釈比が一般式 (II) のアルデヒド及び一般式 (III) の第 2 級アミンの合計重量に対する溶媒の合計体積であるとして、前記溶媒希釈比が 5.0 L/kg 未満である、請求項 7～9 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 11】

一般式 (I) の第 3 級アミン界面活性剤を酸で中和することを含む、請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

30

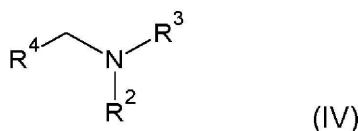
【請求項 12】

前記一般式 (II) のアルデヒド及び／又は前記一般式 (III) の第 2 級アミンがバイオベース化合物である、請求項 1～11 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 13】

界面活性剤組成物の重量を基準にして少なくとも 90 wt.-% の量の請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の一般式 (I) の界面活性剤又はその塩と、界面活性剤組成物の重量を基準にして $0.01 \sim 5.0 \text{ wt.-%}$ の量の一般式 (IV)

【化 4】



40

の化合物又はその塩と、を含む界面活性剤組成物であって、

R^2 及び R^3 は、以上のように定義され、且つ R^4 は、 $C_{10} \sim C_{34}$ -アルキル及び $C_{10} \sim C_{34}$ -アルケニルから選択され、ただし、 R^4 中の炭素原子数は、一般式 (I) の界面活性剤の R^1 中の炭素原子数と異なる、界面活性剤組成物。

【請求項 14】

以下

50

- － 2－〔（3，7－ジメチルオクチル）（メチル）アミノ〕エタノール、
 - － 1－（3，7－ジメチルオクチル）ピロリジン、
 - － 3－ドデシル－8－オキサー3－アザビシクロ〔3．2．1〕オクタン、
 - － 3－ノニル－8－オキサー3－アザビシクロ〔3．2．1〕オクタン、及び
 - － 3－（3，7－ジメチルオクチル）－8－オキサー3－アザビシクロ〔3．2．1〕オクタン、
- 又はそれらの塩から選択される化合物。

【請求項15】

少なくとも1つの請求項14に記載の化合物を含む組成物。

【請求項16】

界面活性剤としての請求項15に記載の化合物又は請求項13若しくは14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、第3級アミン界面活性剤の生産プロセスに関する。本発明はさらに、界面活性剤の個別実施形態及び界面活性剤組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

界面活性剤は、2相間、特定的には2液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、すなわち、疎水性基及び親水性基の両方を含む化合物である。かかる化合物は、たとえば、洗剤、湿潤剤、起泡剤、乳化剤、及び分散剤として使用される。

【0003】

N－アルキルアミノ系界面活性剤は、両性界面活性剤として有望視されている。この界面活性剤は、極性ヘッド基としてアミン部分を有する。N－アルキルアミノ系界面活性剤は、低臨界ミセル濃度（CMC）を呈するとともに、CMCで表面張力の低値を提供する。

【0004】

必需品であることから、界面活性剤は、大スケールで生産され、とりわけバイオベース経済との関連で、環境に優しい完全バイオベースの代替物を得るために直接的で持続可能な触媒的方法を開発する差し迫ったニーズが存在する。N－アルキルアミノ化合物には明らかに潜在能力があるにもかかわらず、この化合物を第2級アミンなどの未保護アミノ化合物の直接官能化を介して得る選択的触媒的方法は相対的に欠如している。

【0005】

一般的には、第2級アミンのN－アルキル化は、錯化性塩によるアルデヒドの還元的アミノ化やアルキルハリドによる求核置換などの化学量論的方法を用いて実施されてきた。当技術分野に記載の一方法は、単体水素の存在下での第2級アミンによる脂肪アルデヒドの還元的アミノ化を含む。

【0006】

特開昭62－149647号公報には、パラジウム、白金、ラネー銅、及びラネーニッケルから選択される不均一触媒の存在下、150～250℃の温度及び5 barの分子状水素圧力でのモルホリンによるn－ドデカールの還元的アミノ化が記載されている。

【0007】

マイルドな条件下での第2級アミンの選択的N－モノアルキル化は、依然として取組み困難である。例として、アルキルハリドの使用は、窒素中心の徹底的アルキル化（ペルアルキル化）を引き起こして第4級アンモニア塩をもたらす可能性がある。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

10

20

30

40

50

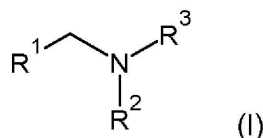
特定的にはバイオ再生可能な出発材料、すなわち、自然界で入手可能な材料、生物学的プロセスを介して入手可能な材料、及び／又は自然界で入手可能な材料から化学的プロセスを介して入手可能な材料を用いて、環境に有益な条件下、高収率で界面活性剤を提供するニーズが残っている。そのうえ、新規界面活性剤のニーズが存在する。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、一般式（I）

【化1】



10

（式中、

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

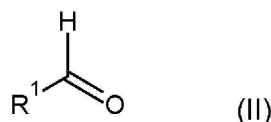
R^2 及び R^3 は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ －アルキル及び $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ －アルケニルから独立して選択され、その $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ －アルキル及び $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ －アルケニルは、各々、ヒドロキシ基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ －アルコキシ基、アミノ基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ －アルキルアミノ基、チオ基、及び $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ －アルキルチオ基から選択される1つ以上の置換基で任意に置換されていてもよく、

20

又は R^2 及び R^3 は、それらが結合されている窒素原子と一緒に5又は6員ヘテロ環を形成し、ヒドロキシ基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ －アルコキシ基、アミノ基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ －アルキルアミノ基、チオ基、及び $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ －アルキルチオ基から選択される1つ以上の置換基で任意に置換されていてもよい）

の第3級アミン界面活性剤又はその塩の生産プロセスであって、プロセスは、一般式（II）

【化2】



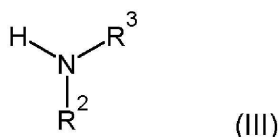
30

（式中、 R^1 は、以上のように定義される）

のアルデヒドを、

一般式（III）

【化3】



40

（式中、 R^2 及び R^3 は、以上のように定義される）

の第2級アミンにより、

分子状水素と元素の周期表の第10族元素を含む不均一触媒との存在下で、還元的アミノ化することを含み、

還元的アミノ化は、一般式（III）の第2級アミンが提供されるとともに一般式（II）のアルデヒドがそれに計量導入される供給操作で行われ、且つ

還元的アミノ化は、

— 少なくとも1 bara～40 bara未満の範囲内、好ましくは1 bara超～30 bara未満の範囲内の分子状水素圧力で、且つ

50

ー 25～70℃の範囲内の温度で、実施される、プロセスを提供する。

【発明を実施するための形態】

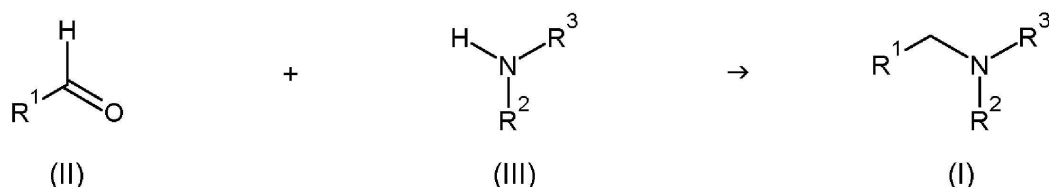
【0010】

プロセスは、マイルドな反応条件下で高収率を可能にする。そのうえ、式(II)のアルデヒド及び式(III)の第2級アミンは、典型的には、自然界で入手可能、生物学的プロセスを介して入手可能、及び／又は自然界で入手可能な材料から化学的プロセスを介して入手可能である。全体的に、プロセスは、このため、環境に優しい方式で界面活性剤を得ることを可能にする。

【0011】

一般式(I)の第3級アミン界面活性剤の生産プロセスは、一般式(III)の第2級アミンによる一般式(II)のアルデヒドの還元的アミノ化を含む：

【化4】



R¹は、C₅～C₁₇-アルキル及びC₅～C₁₇-アルケニルから選択され、且つ直鎖状又は分岐状でありうる。R¹がアルケニル基であるとき、R¹は、モノ不飽和又はポリ不飽和でありうる。R¹は、好ましくはC₇～C₁₅-アルキル及びC₇～C₁₅-アルケニルから、より好ましくはC₇～C₁₃-アルキル及びC₇～C₁₃-アルケニルから、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。

【0012】

とくに好ましい実施形態では、R¹は、C₈-、C₉-、若しくはC₁₁-アルキル、とりわけC₈-若しくはC₁₁であり、又はR¹は、C₉～C₁₇-アルケニル、特定的にはC₉-アルケニルである。

【0013】

一般式(II)のアルデヒドは、脂肪族アルデヒドである。一般式(II)の好適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、特定的にはシトラール及びド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。

【0014】

R²及びR³は、各々直鎖状又は分岐状でありうるC₁～C₈-アルキル及びC₃～C₈-アルケニルから独立して選択されうる。好ましくは、R²及びR³は、任意に置換されていてもよいC₁～C₈-アルキルとりわけC₁～C₆-アルキル及び任意に置換されていてもよいC₁～C₄-アルキルから、特定的には任意に置換されていてもよいメチル、任意に置換されていてもよいエチル、任意に置換されていてもよいn-プロピル、及び任意に置換されていてもよいn-ブチルから独立して選択される。好ましい実施形態では、R²は、任意に置換されていてもよいC₁～C₃-アルキル、特定的にはヒドロキシ基で置換されたC₁～C₃-アルキルであり、且つR³は、任意に置換されていてもよいC₁～C₃-アルキル、特定的にはメチルである。とくに好ましい実施形態では、R²はヒドロキシエチルであり、且つR³はメチルである。

【0015】

R²及びR³は、各々独立して、ヒドロキシ基、C₁～C₈-アルコキシ基、アミノ基、C₁～C₈-アルキルアミノ基、チオ基、及びC₁～C₈-アルキルチオ基、特定的にはヒドロキシ基から選択される1つ以上の置換基、たとえば1～3つの置換基で任意に置

10

20

30

40

50

換されていてもよい。

【0016】

好ましい実施形態では、 R^2 及び R^3 は、 R^2 及び R^3 が結合されている窒素原子と一緒になって5又は6員ヘテロ環、たとえば、ピロリジニル基、ピペリジニル基、モルホリニル基、又は8-オキサ-3-アザビシクロ[3.2.1]オクタニル基を形成する。ヘテロ環は、飽和又は不飽和、好ましくは飽和でありうる。ヘテロ環は、ヒドロキシ基、 $C_1 \sim C_8$ -アルコキシ基、アミノ基、 $C_1 \sim C_8$ -アルキルアミノ基、チオ基、又は $C_1 \sim C_8$ -アルキルチオ基で任意に置換されていてもよい。

【0017】

一般式(III)の好適な第2級アミンとしては、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、8-オキサ-3-アザビシクロ[3.2.1]オクタン、及びN-メチルエタノールアミンが挙げられる。

10

【0018】

一般式(II)のアルデヒドの合計量と一般式(III)の第2級アミンの合計量とのモル比は、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の範囲内である。

【0019】

還元的アミノ化は、元素の周期表の第10族元素を含む不均一触媒の存在下で実施される。第10族元素は、ニッケル(Ni)、パラジウム(Pd)、及び白金(Pt)から選択されうる。好ましくは、第10族元素は、ニッケル(Ni)、白金(Pt)、及びパラジウム(Pd)、より好ましくは白金(Pt)及びパラジウム(Pd)、特定的にはパラジウム(Pd)から選択される。

20

【0020】

金属は、そのまま使用可能であり、さもなければ支持体に適用可能である。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、及び活性カーボンから選択される。とくに好ましいのは、支持金属である。好ましい支持体は、活性カーボン、酸化アルミニウム、及び二酸化チタンである。なかでもとくに好ましい支持体は、活性カーボンである。なかでもとりわけ好ましい水素化触媒は、活性炭担持パラジウムである。

【0021】

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活性炭担持パラジウム、特定的には活性炭担持パラジウム(Pd/C)から選択される。不均一触媒が活性炭担持パラジウムであるとき、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みうる。

30

【0022】

還元的アミノ化は、少なくとも1bara~40bara未満の範囲内、好ましくは少なくとも1bara~35bara未満、特定的には1bara超~30baraの範囲内の分子状水素の圧力で実施される。好ましくは、分子状水素の圧力は、3~30bara、より好ましくは3~25bara、最も好ましくは4~21baraの範囲内である。1bara超の分子状水素の圧力は、有利に短い反応時間を可能にすることから、プロセス効率を増加させる。

40

【0023】

一方、分子状水素の圧力が高すぎる場合、アルデヒドは、還元的アミノ化に参加せずに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ことが著しく困難である。このため、特許請求された範囲内の分子状水素の圧力で作動させることにより、プロセスの高選択率及び高効率を可能にする。

【0024】

還元的アミノ化は、25~70℃の温度で実施される。好ましくは、温度は、25~65℃、より好ましくは30~60℃、最も好ましくは40~50℃の範囲内である。この範囲内の温度は、マイルドな条件下、適正速度での還元的アミノ化反応の進行を可能にす

50

る。

【0025】

還元的アミノ化は、典型的には溶媒の存在下で実施される。溶媒は、水素の溶解度改善、反応混合物の粘度減少、混合効率の改善、熱伝達の改善など、還元的アミノ化反応に利点をもたらす。

【0026】

一実施形態では、還元的アミノ化は、 $18 \sim 38 \text{ MPa}^{1/2}$ の範囲内、好ましくは $25 \sim 37 \text{ MPa}^{1/2}$ 、より好ましくは $26 \sim 36 \text{ MPa}^{1/2}$ 、最も好ましくは $30 \sim 36 \text{ MPa}^{1/2}$ 特定的には $32 \sim 35 \text{ MPa}^{1/2}$ の範囲内のヒルデブランド溶解度パラメーター δ を有する溶媒の存在下で実施される。この範囲のヒルデブランド溶解度パラメーター δ を有する溶媒は、出発材料及び得られる界面活性剤の両方の高溶解度を可能にすることが見いだされた。溶媒は、単一溶媒又は2つ以上の溶媒の混合物の形態でありうる。ヒルデブランド溶解度パラメーター δ は、化合物間の相互作用度の数値推定を提供するので、溶解度の指標として使用される。類似の δ 値を有する化合物は、おそらく混和性である。

10

【0027】

ヒルデブランド溶解度パラメーター δ は、文献で周知である。下記表は、Barton, Allan F. M. (1983), Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters, CRC Pressから模範的溶媒及びそのヒルデブランド溶解度パラメーターを提供する。

20

【0028】

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
エチルアセテート	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
エチレンジクロリド	20.2
メチレンクロリド	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

【0029】

溶媒混合物のヒルデブランド溶解度パラメーター δ は、個別溶媒のヒルデブランド値を体積平均することにより決定されうる。たとえば、2部のエタノールと1部の水との混合物のヒルデブランド溶解度パラメーターは、以下：

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

として計算されうる。

【0030】

以上の範囲内のヒルデブランド溶解度パラメーター δ を有する溶媒の選択により、溶媒は、一般式(III)の第2級アミンに好適な溶解度特性を有し、且つ還元的アミノ化反応は、適正速度で進行することが確保される。

【0031】

好ましい実施形態では、溶媒は、プロトン性溶媒及び／又はエーテル部分を含む非プロトン性溶媒、特定的にはプロトン性溶媒を含む。プロトン性溶媒は、たとえばO-H又はN-H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できない。

【0032】

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

40

50

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、特定的には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との混合物を含む。他の好ましい一実施形態では、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の範囲内の体積比の脂肪族アルコールと水との混合物である。とく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の範囲内の体積比のエタノールと水との混合物である。溶媒が異なる溶媒の混合物で構成されるとき、混合物の体積は、個別溶媒の体積の和未満でありうる。この現象は、「体積収縮」として知られる。それは、たとえば、溶媒が脂肪族アルコール及び水で構成されるとき、発生しうる。体積比は、混合前の個別溶媒体積の比に関係すると理解され、すなわち、混合により発生しうるい

10

【0033】

他の一実施形態では、溶媒は、エーテル部分を含む少なくとも1つの非プロトン性溶媒、たとえば、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、特定的には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。

【0034】

さらなる実施形態では、溶媒は、エーテル部分を含む少なくとも1つの非プロトン性溶媒及び少なくとも1つのプロトン性溶媒を含む。たとえば、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、特定的には水又はアルコールと、の混合物を含みうる。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、特定的にはテトラヒドロフランと水との混合物である。

20

【0035】

そのほか、好ましい溶媒は、反応の際に共生成物としての水の遊離に起因して起こるおそれのある、還元的アミノ化時の2つの別々の液相の発生を防止しうる。

【0036】

還元的アミノ化は、好ましくは5.0 L / kg未満の溶媒希釈比で実施される。本明細書で用いられる溶媒希釈比という用語は、一般式(II)のアルデヒド及び一般式(III)の第2級アミンの合計重量に対する溶媒の合計体積を意味する。「溶媒の合計体積」という用語は、溶媒の初期体積及び還元的アミノ化全体にわたり添加される溶媒体積を含む。還元的アミノ化全体にわたり添加される溶媒体積は、たとえば、供給操作プロセス時に計量導入される反応剤の溶液に含有される溶媒体積である。「溶媒の合計体積」は、体積収縮を考慮に入れるものと理解される。

30

【0037】

好ましくは、還元的アミノ化は、多くとも5.0 kg / L、さらには多くとも3.5 kg / Lの溶媒希釈比で実施される。典型的には、還元的アミノ化は、1.0 ~ 4.5 kg / L、より好ましくは1.0 ~ 3.5 kg / Lの溶媒希釈比で実施される。この範囲内の一般式(II)のアルデヒド及び一般式(III)の第2級アミンの濃度は、高選択率で第2級アミンとアルデヒドとの効率的反応を可能にする。より希釈された反応混合物は、不十分な空時収率をもたらし、一方、濃縮しすぎの反応混合物のいくつかの場合には、溶媒による利益は、最小化されるおそれがある。

40

【0038】

本発明のプロセスは、所望の温度で分子状水素の圧力を所望の範囲内に維持するのに好適ないずれかの反応器、たとえばオートクレーブで行われうる。

【0039】

本発明のプロセスは、一般式(III)の第2級アミンが提供される(すなわち、最初に仕込まれる)とともに一般式(II)のアルデヒドがそれに計量導入される供給操作で行われる。還元的アミノ化は、溶媒の存在下で起こりうる。一般式(III)の第2級アミンを提供することは、一般式(III)の第2級アミンの溶液を提供することも含むも

50

のと理解される。同様に、一般式（ⅠⅠ）のアルデヒドをそれに計量導入することは、一般式（ⅠⅠ）のアルデヒドの溶液をそれに計量導入することを含む。一般式（ⅠⅠⅠ）の第２級アミンの溶液に含有される溶媒及び一般式（ⅠⅠ）のアルデヒドの溶液に含有される溶媒は、一緒になってその存在下で還元的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、まったく同じであっても異なってもよい。後者の場合には、その存在下で還元的アミノ化が起こる溶媒は、溶媒の混合物にする。

【００４０】

一般的には、一般式（ⅠⅠ）のアルデヒドは、一定供給速度で添加される。これは、望ましくない副反応を回避することを可能にする。このため、一方では、対応するアルコールへのアルデヒドの還元が抑制され、より高い選択率で一般式（Ⅰ）の第３級アミン界面活性剤が得られるとともに、対応するアルコールの分離困難な除去が回避される。他方では、アルデヒド自体のアルドール縮合によるアルデヒドダイマーの形成が回避される。これによっても、より高い選択率が可能になり、そのうえより少ない有利な性質を有するダイマー系界面活性剤の形成が抑制される。

【００４１】

本発明のプロセスで得られる反応生成物は、反応混合物の濾過により不均一触媒を除去してから濾液からの溶媒の蒸発により粗材料を得るなどの典型的手段により精製されうる。濾過よりも先行して反応生成物を得られた反応混合物中に十分に溶解させるために、好適な追加の溶媒、特定的にはエタノールが添加されうる。粗材料は、たとえば蒸留により、さらには精製されうる。

【００４２】

界面活性剤は、一般式（Ⅰ）の非イオン性化合物又は一般式（Ⅰ）の化合物の外部塩でありうる。「外部塩」は、酸性条件下で得られうる。一実施形態では、プロセスは、一般式（Ⅰ）の第３級アミン界面活性剤を酸で中和することを含む。このため、一般式（Ⅰ）の第３級アミン界面活性剤の塩が得られる。酸は、有機酸及び鉱酸から選択されうる。

【００４３】

好適な鉱酸としては、塩酸、硫酸、アミド硫酸、及びリン酸が挙げられる。好ましくは、鉱酸は、塩酸及び硫酸から選択される。

【００４４】

好適な有機酸としては、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挙げられる。好ましくは、有機酸は、カルボン酸から、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、クエン酸、アコニット酸、及びグルタミン酸から選択される。

【００４５】

酸による一般式（Ⅰ）の第３級アミン界面活性剤の中和は、典型的には室温すなわち 25℃で且つ大気圧下で実施される。中和は、典型的には溶媒中、好ましくは以上に記載の溶媒中で行われる。中和反応生成物は、溶媒の蒸発により粗材料を得るなどの典型的手段により精製されうるとともに、それは、たとえば再結晶化によりさらに精製されうる。

【００４６】

一実施形態では、一般式（ⅠⅠ）のアルデヒド及び／又は一般式（ⅠⅠⅠ）の第２級アミン、特定的には一般式（ⅠⅠ）のアルデヒドは、バイオベース化合物である。この実施形態では、プロセスは、とくに環境に優しい方式で界面活性剤を得ることを可能にする。

【００４７】

放射性炭素及び同位体比質量分析解析を用いて、材料のバイオベース含有率を決定可能である。たとえば、ASTM インターナショナル (ASTM International) は、材料のバイオベース含有率をアセスする標準的方法を確立している。ASTM 方法は、ASTM-D6866 と称される。

【００４８】

材料の「バイオベース含有率」を決定する ASTM-D6866 の適用は、放射性炭素年代測定と同一の概念に立脚するが、年齢方程式を使用しない。分析は、未知サンプル中

10

20

30

40

50

の放射性炭素 (^{14}C) の量と現代参照標準のものとの比を導出することにより実施される。比は、「pMC」(パーセント現代炭素) 単位のパーセンテージとして報告される。分析される材料が現今放射性炭素と化石炭素(放射性炭素をまったく含有しない)との混合物である場合、得られるpMC値は、サンプル中に存在するバイオマス材料の量に直接相関付けられる。

【0049】

放射性炭素年代測定で使用される現代参照標準は、およそ西暦1950年に相当する既知放射性炭素含有率のNIST標準である。西暦1950年は、各爆発で大気中に多量の過剰放射性炭素(「爆弾炭素」と称される)が導入された熱核兵器試験よりも先行する時点を表すことから選ばれた。西暦1950年参照は、100pMCを表す。

10

【0050】

バイオベースであるか否かの決定に関する材料のアセスメントについてのさらなる詳細は、たとえば、国際公開第2007/095262A2号パンフレットに見いだされうる。

【0051】

一般式(I)の界面活性剤は、好ましくは少なくとも部分バイオ分解性である。バイオ分解は、OECD301に準拠して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%である(すべて合計固形分含有率を基準にしたwt.-%単位のパーセンテージ)。

【0052】

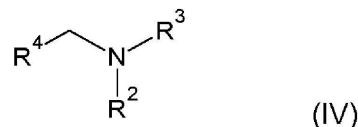
本プロセスは、アルデヒドダイマーを形成するアルデヒド自体の有害な多量のアルドール縮合を回避してより高い選択率を可能にするが、ダイマー化を完全には回避できないと考えられる。少量のダイマー系界面活性剤は、泡体積、湿潤時間、表面張力、接触角などの重要な界面活性剤の性質に有利な影響を及ぼしうると考えられる。

20

【0053】

本発明は、このため、界面活性剤組成物の重量を基準にして少なくとも90wt.-%の量の以上に定義される一般式(I)の界面活性剤又はその塩と、界面活性剤組成物の重量を基準にして0.01~5.0wt.-%の量の一般式(IV)

【化5】



30

(式中、 R^2 及び R^3 は、以上のように定義され、且つ 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、ただし、 R^4 中の炭素原子数は、一般式(I)の界面活性剤の R^1 中の炭素原子数と異なり、 R^4 中の炭素原子数は、好ましくは一般式(I)の界面活性剤の R^1 中の炭素原子数よりも多く、たとえば、一般式(I)の界面活性剤の R^1 中の炭素原子数の2倍である)

の化合物又はその塩と、を含む界面活性剤組成物であって、

40

一般式(IV)の化合物は、好ましくは、以上に定義される式(II)のアルデヒドの自己アルドール縮合から得られるアルデヒドダイマーと、以上に定義される一般式(III)の第2級アミンと、の還元的アミノ化を介して得られる、界面活性剤組成物をさらに提供する。

【0054】

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を基準にして、0.01~4.5wt.-%、好ましくは0.05~4.5wt.-%、より好ましくは0.1~4.0wt.-%、最も好ましくは0.5~3.0wt.-%の量で一般式(IV)の化合物を含む。

【0055】

50

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を基準にして、少なくとも 93 wt.-%、好ましくは少なくとも 94 wt.-%、より好ましくは少なくとも 95 wt.-%、たとえば少なくとも 96 wt.-%、又は少なくとも 97 wt.-% の量で一般式 (I) の界面活性剤を含む。

【0056】

界面活性剤組成物は、本発明のプロセスの副生成物、たとえば、未反応出発材料又は副生成物、たとえば、アルコールをさらに含みうる。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 wt.-% 未満、より好ましくは 4 wt.-% 未満、最も好ましくは 3 wt.-% 未満含む。

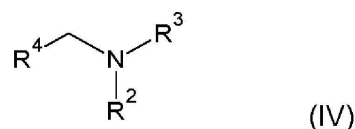
【0057】

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、洗剤をはじめとする多種多様な用途の界面活性剤を得るために、さらなる成分と混ぜられうる。

【0058】

他の一実施形態では、本発明はさらに、以上に定義される一般式 (I) の界面活性剤又はその塩と、一般式 (IV)

【化6】



(式中、 R^2 及び R^3 は、以上のように定義され、且つ R^4 は、 $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{34}$ -アルキル及び $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{34}$ -アルケニルから選択され、ただし、 R^4 中の炭素原子数は、一般式 (I) の界面活性剤の R^1 中の炭素原子数と異なり、 R^4 中の炭素原子数は、好ましくは一般式 (I) の界面活性剤の R^1 中の炭素原子数よりも多く、たとえば、一般式 (I) の界面活性剤の R^1 中の炭素原子数の 2 倍である)

の化合物又はその塩と、を含む界面活性剤組成物であって、

一般式 (I) の界面活性剤及びその塩の合計量と、一般式 (IV) の化合物及びその塩の合計量と、の重量比は、15 : 1 ~ 10,000 : 1、好ましくは 20 : 1 ~ 1,000 : 1、より好ましくは 25 : 1 ~ 100 : 1、たとえば 25 : 1 ~ 75 : 1 の範囲内であり、

一般式 (IV) の化合物は、好ましくは、以上に定義される式 (II) のアルデヒドの自己アルドール縮合から得られるアルデヒドダイマーと、以上に定義される一般式 (III) の第 2 級アミンと、の還元的アミノ化を介して得られる、界面活性剤組成物を提供する。

【0059】

本発明のプロセスでは、一般式 (I) の界面活性剤は、少量の副生成物としての一般式 (IV) の化合物と一緒に得られる。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に由来する。一般式 (IV) の化合物は、たとえば蒸留を介して、本発明のプロセスの粗反応生成物から富化形で得られうる。一般式 (I) の界面活性剤及び一般式 (IV) の化合物の割合は、ガスクロマトグラフィーを介して (シリル化後) 又はガスクロマトグラフィー-質量分析 (GC-MS) を介して決定されうる。

【0060】

本発明は、そのうえ、

- 2-[(3,7-ジメチルオクチル)(メチル)アミノ]エタノール、
- 1-(3,7-ジメチルオクチル)ピロリジン、
- 3-ドデシル-8-オキサー-3-アザビシクロ[3.2.1]オクタン、
- 3-ノニル-8-オキサー-3-アザビシクロ[3.2.1]オクタン、及び

10

20

30

40

50

ー 3 - (3 , 7 - ジメチルオクチル) - 8 - オキサ - 3 - アザビシクロ [3 . 2 . 1]
オクタン、

又はそれらの塩から選択される化合物を提供する。

【 0 0 6 1 】

これらの化合物は、本発明のプロセスにより得られうる。

【 0 0 6 2 】

本発明は、そのうえ、少なくとも 1 つの本発明の化合物を含む組成物を提供する。

【 0 0 6 3 】

本発明はさらに、界面活性剤としての本発明の化合物の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組成物を含むと理解される本発明の界面活性剤及び組成物は、顆粒状ランドリー洗剤、液状ランドリー洗剤、液状食器洗浄用洗剤などの洗剤をはじめとする多種多様な用途で、及び万能クリーニング剤、液状石鹼、シャンプー、シャワーゲル、液状精練剤などの多種多様な配合物中で、界面活性剤として使用可能である。そのうえ、本発明の化合物及び組成物は、キッチンクリーナー、産業用ランドリー洗剤、車両クリーナー、消毒クリーナーなどの施設用及び産業用クリーニング配合物中で界面活性剤として使用されうる。そのうえ、本発明の化合物及び組成物は、殺有害生物剤配合物などの農薬配合物中でアジュバントとして使用されうる。

【 0 0 6 4 】

本発明の化合物及び組成物は、洗剤、具体的にはランドリー洗剤及び手洗い食器洗浄用品で界面活性剤としてとくに用途が見いだされる。これらには、一般に、本発明の化合物以外のいくつかの成分が含まれる。組成物は、典型的には、組成物の重量を基準にして 0 . 1 ~ 1 5 w t . - % の合計量の本発明の化合物を含む。典型的組成物は、専門家の熟知するところである。

【 0 0 6 5 】

ランドリー洗剤は、典型的には、アニオン性、非イオン性、両性、又はカチオン性タイプの他の界面活性剤、ビルダー、たとえば、ホスフェート、アミノカルボキシレート、及びゼオライト、有機コビルダー、たとえば、ポリカルボキシレート、漂白剤及びその活性化剤、制泡剤、酵素、抗灰色化剤、光学増白剤、並びに安定化剤を含む。

【 0 0 6 6 】

液状ランドリー洗剤は、一般に、顆粒状ランドリー洗剤と同一の成分を含むが、一般に、それほどビルダーを含有しない。そのうえ、液状洗剤配合物は、多くの場合、ヒドロトロピック物質を含む。万能クリーニング剤は、他の界面活性剤、ビルダー、泡抑制剤、ハイドロトロブ、及び可溶化剤アルコールを含みうる。

【 0 0 6 7 】

ビルダーは、クリーニング作用を増強するために 9 0 重量%まで、好ましくは約 5 ~ 3 5 重量%の量で含まれうる。普通の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、たとえば、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、ヒドロキシカルボキシレート、シトレート、スクシネート、並びに置換及び未置換アルカンジ及びポリカルボン酸である。

【 0 0 6 8 】

顆粒状ランドリー剤及びビルダー入り液状ランドリー剤に有用な他の一タイプのビルダーとしては、たとえばイオン交換プロセスにより水硬度を低減する能力のある各種実質的水不溶性材料が挙げられる。特定のには、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。

【 0 0 6 9 】

ランドリー洗剤はまた、漂白剤、たとえば、ペル化合物、たとえば、過ホウ酸塩、過炭酸塩、過硫酸塩、及び有機ペルオキシ酸を含有しうる。ペル化合物を含有する配合物はまた、安定化剤、たとえば、ケイ酸マグネシウム、ナトリウムエチレンジアミンテトラアセテート、及びホスホン酸のナトリウム塩を含有しうる。そのほか、漂白活性化剤は、より

低い洗浄温度で無機過酸塩の効率を増加させるために使用可能である。この目的にとくに有用なのは、置換カルボン酸アミド、たとえば、テトラアセチルエチレンジアミン、置換カルボン酸、たとえば、イソノニルオキシベンゼンスルホネート、及びナトリウムシアナミドである。

【0070】

好適なヒドロトロピック物質の例は、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、ウレア、モノ、ジ、及びトリエタノールアミンである。可溶化剤アルコールの例は、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。

【0071】

制泡剤の例は、高分子量脂肪酸石鹼、パラフィン系炭化水素、及びケイ素含有脱泡剤である。特定のには、ケイ素を吸着して有する疎水性シリカ粒子は、こうしたランドリー洗剤配合物での効率的制泡剤である。

【0072】

ランドリー洗剤に有効な既知酵素の例は、なかでもとくに、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。好ましいのは、洗剤の設計条件でその最適性能を有する酵素である。

【0073】

多数の蛍光増白剤が文献に記載されている。ランドリー洗剤配合物では、ジアミノスチルベンジスルホネート及び置換ジスチリルビフェニルの誘導体はとくに好適である。

【0074】

抗灰色化剤としては、好ましくは有機性水溶性コロイドが使用される。例としては、水溶性ポリアニオン性ポリマー、たとえば、アクリル酸及びマレイン酸のポリマー及びコポリマー、セルロース誘導体、たとえば、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がある。

【0075】

上述した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、ランドリー洗剤組成物は、典型的には1つ以上のイナート成分を含む。例として、液状洗剤組成物の残部は、典型的にはイナート溶媒又は希釈剤、最も普通には水である。

【0076】

手洗い食器洗浄用品は、本発明のプロセスで得られる化合物以外に、アニオン性、非イオン性、両性、又はカチオン性タイプの他の界面活性剤、溶媒、ジアミン、カルボン酸若しくはその塩、ポリメリック石鹼泡安定化剤、酵素、ビルダー、香料、及び／又はキレート化剤を含みうる。

【0077】

好適な溶媒としては、ジオール、ポリメリックグリコール、及びそれらの混合物が挙げられる。好ましいジオールとしては、プロピレングリコール、1,2ヘキサジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、及び2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオールが挙げられる。

【0078】

エチレンオキシド（EO）基とプロピレンオキシド（PO）基とを含むポリメリックグリコールもまた、本発明に含まれる。この材料は、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分のブロックを付加することにより形成される。好ましいポリメリックグリコールは、1,000～5,000 g/molの範囲内の平均分子量を有するポリプロピレングリコールである。ポリメリックグリコールが存在するとき、満足な物理的安定性を得るために、ジオール及び／又はアルカリ金属無機塩たとえば塩化ナトリウムのどれかを含むようにすることが有益でありうる。物理的安定性を提供するためのジオールの好適量は、以上に見いだされる範囲内の量である。

【0079】

10

20

30

40

50

さらなる好適な溶媒としては、グリコール又はアルコキシル化グリコール、4～14個の炭素原子、好ましくは6～12個の炭素原子を有する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、脂肪族分岐状アルコール、アルコキシル化脂肪族分岐状アルコール、線状C₁～C₅アルコール、アルコキシル化線状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、並びにそれらの混合物が挙げられる。

【0080】

好適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。好適な芳香族アルコールとしては、ベンジルアルコールが挙げられる。好適な脂肪族分岐状アルコールとしては、2-エチルブタノール及び／又は2-メチルブタノールが挙げられる。好適なアルコキシル化脂肪族分岐状アルコールとしては、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挙げられる。好適な線状C₁～C₅アルコールとしては、メタノール、エタノール、及び／又はプロパノールが挙げられる。

10

【0081】

手洗い食器洗浄用組成物は、典型的には、組成物の合計重量を基準にして0.01～20wt.-%の溶媒を含む。溶媒は、水などの水性液体担体との組合せで使用されうるか、又はいかなる水性液状担体も存在させずに使用されうる。

【0082】

手洗い食器洗浄用組成物は、1つ以上のジアミンをさらに含む。

20

【0083】

組成物は、好ましくは、組成物の合計重量を基準にして0.1～15wt.-%の少なくとも1つのジアミンを含む。

【0084】

好適なジアミンとしては、pK₁及びpK₂が8.0～11.5の範囲内である有機ジアミン、たとえば、1,3-ビス(メチルアミン)-シクロヘキサン(pK_a=10～10.5)、1,3-プロパンジアミン(pK₁=10.5、pK₂=8.8)、1,6-ヘキサンジアミン(pK₁=11、pK₂=10)、1,3-ペンタンジアミン(pK₁=10.5、pK₂=8.9)、2-メチル-1,5-ペンタンジアミン(Dytek A)(pK₁=11.2、pK₂=10.0)が挙げられる。本明細書で参照されるpK_a値は、“Critical Stability Constants: Volume 2, Amines” by Smith and Martell, Plenum Press, NY and London, 1975などの文献から得られうる。ジアミンのpK_aは、25℃及び0.1～0.5Mのイオン強度のオール水性溶液中のものが具体的に示される。

30

【0085】

他の好ましい材料は、C₄～C₈の範囲内のアルキレンスパーサーで2つの第1級アミノ基を有する第1級ジアミンである。

【0086】

本発明に係る組成物は、線状若しくは環状カルボン酸又はその塩を含む。酸又はその塩が存在し且つ線状である場合、それは、好ましくは1～6個の炭素原子を含み、一方、酸が環状である場合、それは、好ましくは3個超の炭素原子を含む。カルボン酸又はその塩の線状又は環状炭素含有鎖は、ヒドロキシル基、エステル基、エーテル基、1～6個、より好ましくは1～4個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ていてもよい。

40

【0087】

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、並びにそれらの混合物からなる群から選択されるものである。カルボン酸が塩形で存在する場合、塩のカチオンは、好ましくはア

50

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。

【0088】

カルボン酸又はその塩は、好ましくは、組成物の合計重量を基準にして0.1%～5wt.%の量で存在する。

【0089】

組成物は、ポリメリック石鹼泡安定化剤を含みうる。このポリメリック石鹼泡安定化剤は、液状洗剤組成物の油污除去能力を犠牲にすることなく石鹼泡体積及び石鹼泡持続時間の増大を提供する。好適なポリメリック石鹼泡安定化剤は、(N, N-ジ(C₁～C₈アルキル)アミノ)(C₁～C₈)アルキルアクリレートエステルホモポリマー及びそのコポリマーを含む。

10

【0090】

ポリメリック石鹼泡安定化剤の分子量は、好ましくは1,000～2,000,000g/mol、最も好ましくは20,000～500,000g/molの範囲内である。ポリメリック石鹼泡安定化剤は、塩、たとえば、(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うる。好ましいポリメリック石鹼泡安定化剤の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。ポリメリック石鹼泡安定化剤は、好ましくは、組成物の合計重量を基準にして0.01%～15wt.-%の量で存在する。

【0091】

好適なビルダーとしては、アルミノシリケート材料、シリケート、ポリカルボキシレート、及び脂肪酸材料、たとえば、エチレンジアミンテトラアセテート、金属イオン封鎖剤、たとえば、アミノポリホスホネート、とく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が挙げられる。明らかな環境上の理由でそれほど好ましいものではないが、ホスフェートビルダーもまた、使用可能である。

20

【0092】

好適なポリカルボキシレートビルダーとしては、クエン酸、好ましくは水溶性塩形、及びコハク酸の誘導体が挙げられる。具体例としては、ラウリルスクシネート、ミリスチルスクシネート、パルミチルスクシネート2-ドデセニルスクシネート、2-テトラデセニルスクシネートが挙げられる。スクシネートビルダーは、好ましくは、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、及びアルカノールアンモニウム塩をはじめとするその水溶性塩形で使用される。他の好適なポリカルボキシレートは、オキシジスクシネート及び米国特許第4,663,071号明細書に記載のタルトレートモノコハク酸とタルトレートジコハク酸との混合物である。

30

【0093】

好適な脂肪酸ビルダーとしては、飽和及び不飽和C₁₀～₁₈脂肪酸、さらには対応する石鹼が挙げられる。好ましい飽和種は、アルキル鎖中に12～16個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。液状組成物用の他の好ましいビルダー系は、ドデセニルコハク酸及びクエン酸である。

40

【0094】

ビルダーは、組成物の合計重量を基準にして好ましくは0.5%～50wt.-%、より好ましくは5～25wt.-%の量で存在する。

【0095】

好適な酵素は、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挙げられる。酵素は、組成物の合計重量を基準にして0.0001%～5wt.-%の活性酵素の量で存在しうる。

50

【0096】

その場合、好ましいタンパク質分解酵素は、A l c a l a s e（登録商標）（N o v o I n d u s t r i A / S）、B P N[®]、プロテアーゼA及びプロテアーゼB（G e n e n c o r）、並びに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は最も好ましい。好ましいアミラーゼ酵素としては、T E R M A M Y L（登録商標）、D U R A M Y L（登録商標）、並びにG e n e n c o r I n t e r n a t i o n a lの国際公開第9418314号パンフレット及びN o v oの国際公開第9402597号パンフレットに記載のアミラーゼ酵素が挙げられる。

【0097】

好適なキレート化剤としては、鉄及び／又はマンガンキレート化剤が挙げられる。かかるキレート化剤は、アミノカルボキシレート、アミノホスホネート、多官能基置換芳香族キレート化剤、及びそれらの混合物からなる群から選択可能である。好適なアミノカルボキシレートとしては、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トリアセテート、ニトリロートリアセテート、エチレンジアミンテトラプロピオネート、トリエチレントラ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塩、アンモニウム塩、及び置換アンモニウム塩、並びにそれらの混合物が挙げられる。好適なアミノホスホネートとしては、エチレンジアミンテトラキス（メチレンホスホネート）が挙げられる。好適な多官能基置換芳香族キレート化剤としては、ジヒドロキシジスルホベンゼン、たとえば1,2-ジヒドロキシ-3,5-ジスルホベンゼンが挙げられる。キレート化剤は、組成物の重量を基準にして0.00015%～15wt.-%の量で存在しうる。

【0098】

本発明は、続く実施例によりさらなる詳細に説明される。

【実施例】

【0099】

一般的情報

以下の表1に従って、300mLオートクレーブ中、25～50℃の温度で且つ5～10barの水素圧力で、第2級アミンによるアルデヒドの還元的アミノ化を実施した。

【0100】

分析は、ガスクロマトグラフィー（シリル化後）を介して又はガスクロマトグラフィー-質量分析（GC-MS）を介して実施され、構造は、核磁気共鳴（NMR）分光法により確認された。

【0101】

実施例1

オートクレーブ中でカーボンブラック担持パラジウム（10wt.-%、1.9g）をテトラヒドロフラン（100mL）中のピロリジン（99%、10g）及びドデカナール（95%、29g）の溶液に添加した。反応ベッセルを閉じ、続いて窒素ガスでパージした（5barで3回）。5barの初期水素ガス圧力で攪拌（700rpm）を適用した。反応混合物を25℃に加温し、水素圧力を5barに維持した。

【0102】

この条件下で反応混合物を12h攪拌し、次いで室温に冷却し、窒素ガスでパージした（5barで3回）。その後、触媒を濾別し、溶媒を蒸発により除去し、液体として粗材料を生じさせた（純度：71%、35g、収率：75%）。

【0103】

実施例2

表1に示されるように実施例1と同様に実施例2を実施した。

【0104】

実施例3

オートクレーブ中でカーボンブラック担持パラジウム（10wt.-%、1g）をエタノール（90mL）中のモルホリン（99%、10g）の溶液に添加した。反応ベッセル

を閉じ、続いて窒素ガスでパージした（5 barで3回）。5 barの初期水素ガス圧力で攪拌（700 rpm）を適用した。反応混合物を40℃に加温した。続いて、エタノール（20 mL）中の溶液としてドデカナール（95%、25 g）を5 hにわたり反応混合物に連続的に計量導入した。温度（40℃）及び水素圧力（5 bar）を維持した。

【0105】

アルデヒド溶液の添加完了後、反応混合物を40℃の温度及び5 barの水素圧力で1 h攪拌し、次いで室温に冷却し、窒素ガスでパージした（5 barで3回）。その後、触媒を濾別し、溶媒を蒸発により除去し、無色液体として粗材料を生じさせた（純度：91%、29 g、収率：91%）。

【0106】

実施例 4

オートクレープ中でカーボンブラック担持パラジウム（10 wt.-%、1.5 g）をエタノール（50 mL）と水（40 mL）との混合物中のピロリジン（99%、15 g）の溶液に添加した。反応ベッセルを閉じ、続いて窒素ガスでパージした（5 barで3回）。5 barの初期水素ガス圧力で攪拌（700 rpm）を適用した。反応混合物を40℃に加温した。続いて、エタノール（20 mL）中の溶液としてドデカナール（95%、45 g）を5 hにわたり反応混合物に連続的に計量導入した。温度（40℃）及び水素圧力（5 bar）を維持した。

【0107】

アルデヒド溶液の添加完了後、反応混合物を40℃の温度及び5 barの水素圧力で1 h攪拌し、次いで室温に冷却し、窒素ガスでパージした（5 barで3回）。その後、触媒を濾別し、溶媒を蒸発により除去し、黄色液体として粗材料を生じさせた（純度：89%、46 g、収率：80%）。80%）。蒸留（5 mbar、140～150℃）により無色液体として生成物を生じさせた（純度：99%、30 g、収率：59%）。

【0108】

実施例 5～8

表1に示されるように実施例4と同様に実施例5～8を実施した。

【0109】

実施例 9

オートクレープ中でカーボンブラック担持パラジウム（10 wt.-%、1.5 g）をエタノール（70 mL）と水（40 mL）との混合物中のN-メチルエタノールアミン（100%、15 g）及びドデカナール（95%、43 g）の溶液に添加した。反応ベッセルを閉じ、続いて窒素ガスでパージした（5 barで3回）。20 barの初期水素ガス圧力で攪拌（700 rpm）を適用した。反応混合物を50℃に加温し、水素圧力を20 barに維持した。

【0110】

この条件下で反応混合物を6 h攪拌し、次いで室温に冷却し、窒素ガスでパージした（5 barで3回）。その後、触媒を濾別し、溶媒を蒸発により除去し、液体として粗材料を生じさせた（純度：93%、収率：88%）。

【0111】

10

20

30

40

50

【表 2】

表 1.

#	溶媒	溶媒希 釈比 ¹	δ ² [MPa ^{1/2}]	触媒	第 2 級ア ミン	アルデヒ ド	時間 [h]	H ₂ [bara]	T [°C]	収率 ³ [%]	純度 ³ [%]
1 *	THF (100 mL)	2.6	18.5	Pd/C ⁴ (1.9 g)	ピロリジン (10 g)	ドデカナ ール (29 g)	12	5	25	75	71
2 *	THF (100 mL)	3.0	18.5	Pd/C ⁴ (2.3 g)	ピペリジン (10 g)	ドデカナ ール (23 g)	12	5	30	75	77
3	EtOH (110 mL)	3.2	26.2	Pd/C ⁴ (1.0 g)	モルホリン (10 g)	ドデカナ ール (25 g)	5+1 ⁵	5	40	91	91
4	EtOH/水 1.75 : 1 (110 mL)	1.8	34.1	Pd/C ⁴ (1.5 g)	ピロリジン (15 g)	ドデカナ ール (45 g)	5+1 ⁵	5	40	80	89
5	EtOH/水 1.75 : 1 (110 mL)	1.9	34.1	Pd/C ⁴ (2.0 g)	N-メチル エタノール アミン (15 g)	ドデカナ ール (43 g)	5+1 ⁵	20	50	93	91
6	EtOH/水 1.75 : 1 (110 mL)	1.7	34.1	Pd/C ⁴ (2.0 g)	N-メチル エタノール アミン (20 g)	シトラール ⁶ (45 g)	5+1 ⁵	20	50	94	96
7	EtOH/水 1.75 : 1 (110 mL)	1.8	34.1	Pt/C ⁷ (8.0 g)	ピロリジン (15 g)	ドデカナ ール (45 g)	5+1 ⁵	5	40	99	85
8 *	EtOH/水 1.75 : 1 (110 mL)	1.9	34.1	Pd/C ⁴ (2.0 g)	N-メチル エタノール アミン (15 g)	ドデカナ ール (43 g)	5+1 ⁵	50	80	92	79
9 *	EtOH/水 1.75 : 1 (110 mL)	1.9	34.1	Pd/C ⁴ (2.0 g)	N-メチル エタノール アミン (15 g)	ドデカナ ール (43 g)	6	20	50	93	88

¹ 2つの溶媒の混合物に対して体積収縮を考慮に入れた² ヒルデブランド溶解度パラメーター³ 収率及び純度は粗生成物を対象とする⁴ カーボンブラック担持 10wt-%パラジウム (含水率なし)⁵ アルデヒドの連続投入時間 + 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 カーボンブラック担持 5 wt-%白金 (50 wt-% 含水率)

* 比較例

【0112】

実施例 10 - 実施例 1 の塩形

実施例 1 (71%、10 g) で得られた粗 N-ドデシルピロリジンをテトラヒドロフラン (50 mL) に溶解させた。水性濃塩酸 (37%) を 1 の pH 値に達するまで溶液に添加した。反応混合物を室温で 12 h 攪拌した。その後、溶媒を蒸発により除去し、粗材料を 75°C でヘプタン/トルエン (19 : 1) から再結晶した (純度 : 82%、10 g、収率 : 84%)。

10

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT	International application No. PCT/EP2023/058285
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).	
10	
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.: 1-13	
20	
30	
40	
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.	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2023/058285

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07C213/08 C07C215/08 C07D295/023 C07D295/03 C07D498/08
C11D1/40 C11D1/42

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 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	T.YU. NASRTDINOVA, ET AL.: "Physico-chemical properties of N,N-di(2-hydroxyethyl)alkylamines", RUSSIAN JOURNAL OF GENERAL CHEMISTRY, vol. 84, no. 3, 13 April 2014 (2014-04-13) , pages 474-478, XP093061359, Pleiades Publishing, New York, NY, US ISSN: 1070-3632, DOI: 10.1134/S1070363214030104 table 3 ----- -/--	1-13

☒ 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

10 July 2023

Date of mailing of the international search report

12/09/2023

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2023/058285

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	J. BEGER, ET AL.: "Mehrfunktionelle N-Tenside. VII. Substitution und Eliminierung bei der Reaktion von 1,2-Dihalogenalkanen mit Aminen", JOURNAL FÜR PRAKTISCHE CHEMIE, vol. 326, no. 1, 1984, pages 12-22, XP093061352, Wiley-VCH, Weinheim, DE ISSN: 0021-8383, DOI: 10.1002/prac.19843260103 table 10	1-13
A	US 2010/267948 A1 (J. EBERHARDT, ET AL.) 21 October 2010 (2010-10-21) paragraph [0111]; claim 1; table 3	1-13
A	JP 2020 055754 A (KOEI CHEMICAL) 9 April 2020 (2020-04-09) examples 1, 2	1-13
A	V.M. MOKHOV, ET AL.: "Colloidal and nanosized catalysts in organic synthesis: XXIII. Reductive amination of carbonyl compounds catalysed by nickel nanoparticles in a plug-flow reactor", RUSSIAN JOURNAL OF GENERAL CHEMISTRY, vol. 89, no. 12, 26 February 2020 (2020-02-26), pages 2333-2340, XP037045203, Springer Nature, Berlin, DE ISSN: 1070-3632, DOI: 10.1134/S1070363219120016 scheme I; compound 3h	1-13
A	E.A. ZEUCH, ET AL.: "The synthesis of aldehydes from the reaction of amines with butadiene", JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 31, no. 11, 1 November 1966 (1966-11-01), pages 3713-3718, XP055960520, American Chemical Society, Washington, DC, US ISSN: 0022-3263, DOI: 10.1021/jo01349a053 page 3717, right-hand column, lines 51-68	1-13
	----- -/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2023/058285

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JUNJIE WU, ET AL.: "Highly efficient and eco-friendly synthesis of tertiary amines by reductive alkylation of aldehydes with secondary amines over a Pt nanowires catalyst", RSC ADVANCES, vol. 5, no. 99, 21 September 2015 (2015-09-21), pages 81395-81398, XP055960510, DOI: 10.1039/c5ra12299f table 2, entry 11 -----	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				International application No PCT/EP2023/058285	
Information on patent family members					
Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 2010267948	A1	21-10-2010	CN	101460445 A	17-06-2009
			EP	2029521 A1	04-03-2009
			ES	2388682 T3	17-10-2012
			JP	5528104 B2	25-06-2014
			JP	2009538863 A	12-11-2009
			US	2010267948 A1	21-10-2010
			WO	2007137990 A1	06-12-2007

JP 2020055754	A	09-04-2020	NONE		

10

20

30

40

50

International Application No. PCT/EP2023/058285

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

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

1. claims: 1-13

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

2. claims: 14-16

Certain tertiary amines and their use in surfactant compositions

10

20

30

40

50

フロントページの続き

,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,C
O,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,I
R,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 キーンレ, マーセル パトリック

ドイツ連邦共和国 6 7 1 1 7 リンブルガーホーフ, シュパイヤラー シュトラッセ 2

(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

(72)発明者 クンスマンーカイトル, ダグマー パスカル

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 CA03 CA04 CA12 CA13 CA15 DC10Z DC39Z DC42Z

4G169 AA03 BA08A BA08B BC65A BC68A BC69A BC72A BC72B BC75A CB77

DA08 EA02Y

4H006 AA02 AA03 AB68 AC52 BA25 BA55 BE20 BN10 BU32

4H039 CB30