

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-528586

(P2017-528586A)

(43) 公表日 平成29年9月28日(2017.9.28)

| | | | | | | |
|--------------------|------------------|-------------|-------------|--------|-----|----------|
| (51) Int. Cl. | | F I | テーマコード (参考) | | | |
| CO8L 71/02 | (2006.01) | CO8L 71/02 | 4 F 0 7 0 | | | |
| CO7C 217/42 | (2006.01) | CO7C 217/42 | 4 H 0 0 6 | | | |
| CO8G 65/325 | (2006.01) | CO8G 65/325 | 4 J 0 0 2 | | | |
| CO8L 33/02 | (2006.01) | CO8L 33/02 | 4 J 0 0 5 | | | |
| CO8J 3/12 | (2006.01) | CO8J 3/12 | CEZ | | | |
| | | 審査請求 | 未請求 | 予備審査請求 | 未請求 | (全 33 頁) |

| | | | |
|---------------|------------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2017-533698 (P2017-533698) | (71) 出願人 | 508020155 |
| (86) (22) 出願日 | 平成27年8月11日 (2015.8.11) | | ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア |
| (85) 翻訳文提出日 | 平成29年5月15日 (2017.5.15) | | A |
| (86) 国際出願番号 | PCT/EP2015/068447 | | B A S F S E |
| (87) 国際公開番号 | W02016/041697 | | ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし) |
| (87) 国際公開日 | 平成28年3月24日 (2016.3.24) | | D-67056 Ludwigshafen, Germany |
| (31) 優先権主張番号 | 62/050, 210 | (74) 代理人 | 100100354 |
| (32) 優先日 | 平成26年9月15日 (2014.9.15) | | 弁理士 江藤 聡明 |
| (33) 優先権主張国 | 米国 (US) | (72) 発明者 | ファカーノ, ペルンハルト ウルリヒ フォン |
| | | | ドイツ、68165 マンハイム、リヒャルト-ヴァーグナー-シュトラッセ 27 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エーテルアミン及びポリカルボン酸の塩

(57) 【要約】

本発明は、エーテルアミン及びポリマー酸の塩、特にエーテルアミン及びポリカルボン酸の塩、及びそれらの製造方法に関する。

疎水性エーテルアミンが、少なくとも2つのプロピレンオキシドユニット及び/又は少なくとも2つのブチレンオキシドユニットを含む。疎水性エーテルアミン及びポリマー酸の塩は、室温で固体であり、白色の非晶質粉末を形成することが見出された。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

疎水性エーテルアミン及びポリマー酸の塩であって、前記疎水性エーテルアミンが、少なくとも2つのプロピレンオキシドユニット及び/又は少なくとも2つのブチレンオキシドユニットを含む、塩。

【請求項 2】

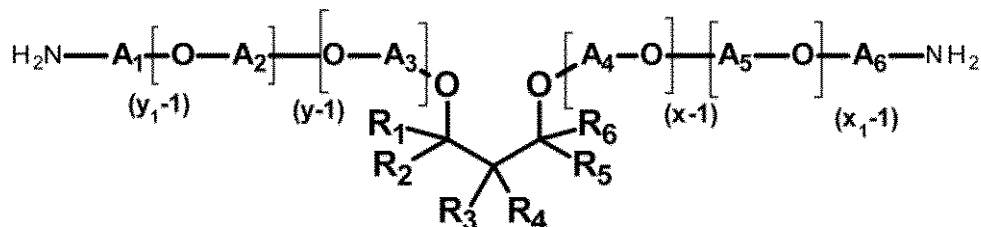
前記疎水性エーテルアミンが、エーテルジアミン又はエーテルトリアミンである、請求項 1 に記載の塩。

【請求項 3】

前記疎水性エーテルアミンが、一般式 (I) 又は一般式 (II)、

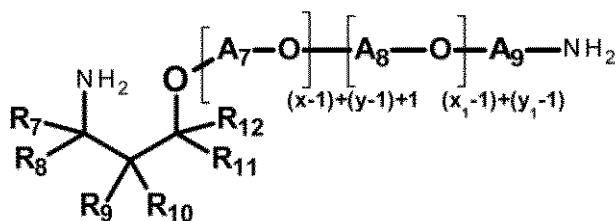
10

【化 1】



(I)

20



(II)

(式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_{12}$ は、独立して、H、アルキル、シクロアルキル、アリール、アルキルアリール又はアリールアルキルから選択され、

30

$\text{R}_1 \sim \text{R}_6$ の少なくとも1つ及び $\text{R}_7 \sim \text{R}_{12}$ の少なくとも1つは、Hと異なり、

$\text{A}_1 \sim \text{A}_9$ は、互いに独立して、直鎖若しくは分岐状のプロピレン、又は直鎖若しくは分岐状のブチレンであり、

$x + y$ の合計は、2 ~ 200 の範囲であり、

$x \geq 1$ 、 $y \geq 1$ 、

$x_1 + y_1$ は、2 ~ 200 の範囲であり、

$x_1 \geq 1$ 、 $y_1 \geq 1$)

のエーテルアミン、又は一般式 (I) 及び一般式 (II) のエーテルアミンの混合物である、請求項 1 又は 2 に記載の塩。

40

【請求項 4】

個々の $\text{A}_1 \sim \text{A}_9$ が、直鎖又は分岐状のプロピレンである、請求項 3 に記載の塩。

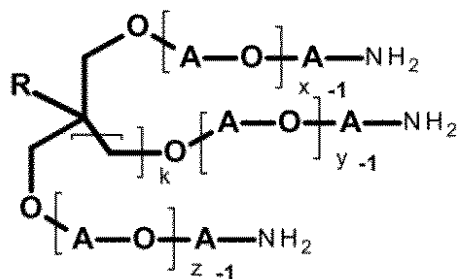
【請求項 5】

R_3 及び R_9 が、それぞれエチル基であり、 R_1 、 R_2 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_{11} 及び R_{12} が、それぞれHであり、 R_4 及び R_{10} が、それぞれブチル基である、請求項 3 又は 4 に記載の塩。

【請求項 6】

前記疎水性エーテルアミンが、一般式 (IV)、

【化 2】



(IV)

10

(式中、R は、H 又はエチルであり、

k は 0 又は 1 であり、

A は、直鎖又は分岐状プロピレン及びノ又は直鎖又は分岐状ブチレン基を表し、A は、互いに同一又は異なってもよく、

x、y 及び z の合計は、3 ~ 100 の範囲であり、

x ≥ 1、y ≥ 1、z ≥ 1)

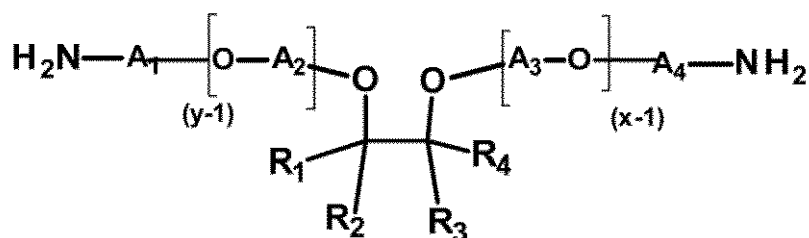
のエーテルアミンである、請求項 1 又は 2 に記載の塩。

【請求項 7】

前記疎水性エーテルアミンが、一般式 (I) 又は一般式 (II)、

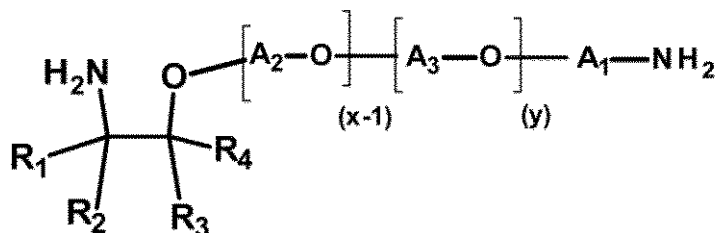
20

【化 3】



(V)

30



(VI)

40

(式中、R₁、R₂、R₃ 及び R₄ は、独立して、H、及び 2 ~ 16 個の炭素原子を有する直鎖又は分岐状アルキル基からなる群から選択され、

A₁、A₂、A₃ 及び A₄ は、独立して、直鎖若しくは分岐状のプロピレン、及びノ又は直鎖若しくは分岐状のブチレンから選択され、

x + y の合計は、2 ~ 100 の範囲であり、

x ≥ 1、y ≥ 1)

のエーテルアミン、又は一般式 (V) 及び一般式 (VI) のエーテルアミンの混合物である、請求項 1 又は 2 に記載の塩。

【請求項 8】

A₁、A₂、A₃ 及び A₄ がプロピレンである、請求項 7 に記載の塩。

50

【請求項 9】

R_1 が、2～8 個の炭素原子を有する直鎖アルキル基であり、 R_2 、 R_3 及び R_4 が水素である、請求項 7 又は 8 に記載の塩。

【請求項 10】

R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 が、独立して、H、メチル基及びエチル基からなる群から選択され、 A_1 、 A_2 、 A_3 及び A_4 が、直鎖又は分岐状のブチレンである、請求項 7 に記載の塩。

【請求項 11】

前記ポリマー酸が、カルボン酸のホモポリマー、又はアクリル酸とマレイン酸とのコポリマーである、請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の塩。

10

【請求項 12】

前記ポリマー酸が、ゲル浸透クロマトグラフィーにより測定される遊離酸に関する分子量 M_w が $1000 \text{ g/mol} \sim 1000000 \text{ g/mol}$ のポリアクリル酸である、請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の塩。

【請求項 13】

前記ポリマー酸が、 $1000 \text{ g/mol} \sim 1000000 \text{ g/mol}$ の分子量を有する、アクリル酸とマレイン酸とのコポリマーである、請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の塩。

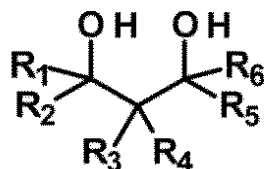
【請求項 14】

以下の工程、

20

a) 一般式 (III)、

【化 4】



(III)

30

(式中、 $R_1 \sim R_6$ は、互いに独立して、H、アルキル、シクロアルキル、アリール、アルキルアリール、アリールアルキルから選択され、 $R_1 \sim R_6$ から選択された基の少なくとも 1 つは H と異なる)

の 1, 3 - ジオールをプロピレンオキシド及び / 又はエチレンオキシドと反応させる工程 (化合物 A) であって、1, 3 - ジオールとプロピレンオキシド及び / 又はエチレンオキシドとのモル比が 1 : 2 ~ 1 : 10 の範囲である工程と、

b) 触媒 (化合物 B) の存在下で、アルコキシ化 1, 3 - ジオール (化合物 A) をアンモニアでアミノ化させる工程と、

c) 25 で、化合物 B とポリマー酸の水性溶液とを混合する工程であって、化合物 B においてポリカルボン酸基とアミノ基とのモル比が 100 : 1 ~ 1 : 1 の範囲にある工程と、

40

d) 少なくとも 125 の注入温度のガスを用いる噴霧乾燥若しくは噴霧造粒により、又は減圧下での蒸留により若しくは蒸留後の相分離により、前記水性溶液から水を除去する工程と、

e) 任意に、得た固体を粉砕する工程と、

を含む方法により得られうる、疎水性エーテルアミン及びポリマー酸の塩。

【請求項 15】

以下の工程、

a) グリセリン又は 1, 1, 1 - トリメチロールプロパンをブチレンオキシド及び / 又はプロピレンオキシドと反応させる工程 (化合物 C) であって、グリセリン又は 1, 1,

50

1 - トリメチロールプロパンとブチレンオキシド及び / 又はプロピレンオキシドとのモル比が 1 : 3 ~ 1 : 10 である工程と、

b) 触媒 (化合物 D) の存在下で、アルコキシル化グリセリン又は 1 , 1 , 1 - トリメチロールプロパン (化合物 A) をアンモニアでアミノ化させる工程と、

c) 25 で、化合物 D とポリマー酸の水性溶液とを混合する工程であって、化合物中のポリカルボン酸基とアミノ基の比が 100 : 1 ~ 1 : 1 の範囲にある工程と、

d) 少なくとも 125 の注入温度のガスを用いる噴霧乾燥若しくは噴霧造粒により、又は減圧下での蒸留により若しくは蒸留後の相分離により、前記水性溶液から水を除去する工程と、

e) 任意に、得た固体を粉砕する工程と、

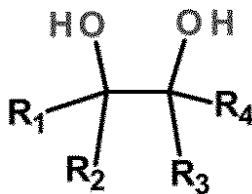
を含む方法により得られうる、疎水性エーテルアミン及びポリマー酸の塩。

【請求項 16】

以下の工程、

a) 一般式 (V I I) 、

【化 5】



(VII)

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、独立して、H、2 ~ 16 個の炭素原子を有する直鎖又は分岐状アルキル基からなる群から選択される)

の 1 , 2 - ジアルコールをプロピレンオキシド及び / 又はブチレンオキシドを反応させる工程 (化合物 E) であって、1 , 2 - ジアルコールとプロピレンオキシド及び / 又はブチレンオキシドとのモル比が 1 : 2 ~ 1 : 100 である工程と、

b) 触媒 (化合物 F) の存在下で、アルコキシル化 1 , 2 - ジアルコール (化合物 E) をアンモニアでアミノ化させる工程と、

c) 25 で、化合物 F とポリマー酸の水性溶液とを混合する工程であって、化合物 B 中のポリカルボン酸基とアミノ基の比が 100 : 1 ~ 1 : 1 の範囲にある工程と、

d) 少なくとも 125 の注入温度のガスを用いる噴霧乾燥若しくは噴霧造粒により、又は減圧下での蒸留により、又は蒸留後の相分離により、前記水性溶液から水を除去する工程と、

e) 任意に、得た固体を粉砕する工程と、

を含む方法により得られうる、疎水性エーテルアミン及びポリマー酸の塩。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エーテルアミン及びポリマー酸の塩、特にエーテルアミン及びポリカルボン酸の塩に関する。疎水性エーテルアミンは、少なくとも 2 つのプロピレンオキシドユニット及び / 又は少なくとも 2 つのブチレンオキシドユニットを含む。

【背景技術】

【0002】

合成繊維で作られたイージーケア織物 (fabrics) の人気が高まっていることと、エネルギーコストを増加することと、洗剤使用者の環境へ関心が高まっていることから、現在、過去に人気のあった温水洗浄よりも、冷水中での織物洗濯が優先されている。さらに、多くの市販の洗濯洗剤は、30 又は 40 、又はさらに室温での織物洗濯に適することが宣伝されている。このような低温で、温水洗浄で得られた結果と同様に満足のいく洗浄

10

20

30

40

50

を行うために、低温洗剤の要求は特に高い。

【0003】

60 以下の低温で油しみの除去を向上させるように、従来の界面活性剤の洗浄力を向上させるために、洗剤組成物にある添加剤を含有していることは公知である。

【0004】

WO 2004/020506 A2には、1, 2 - グリコール、例えばエチレングリコール、及びプロピレングリコール又はより高分子量のジオール、例えばジエチレングリコール若しくはジプロピレングリコールからなることが可能である出発物質のアルコキシル化により製造されるポリアミン組成物が開示されている。よって、該ポリオールがアミノ化されてもよい。このようなポリアミン前駆体はエポキシ樹脂の製造に有用である。

10

【0005】

US 6,347,055 B1には、反復のジアルコールコアユニットを含有するポリオキシアルキレンポリアミンを含む硬化可能なコーティング組成物が開示されている。

【0006】

さらに、US 3,654,370には、エチレンオキシド、プロピレンオキシド又はそれらの混合物を、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン又はトリメチロールプロパンに添加することにより製造されるポリオキシアルキレンポリアミンが開示されている。

【0007】

このようなポリエーテルアミンは、室温で液体であり、結晶化しない。これらの製品を、固体洗剤（例えば、粉末又は顆粒）に組み込むために、又は輸送のために、固体成分が有利であり得る。

20

【0008】

プロポキシル化又はブトキシル化のジオールをベースとするポリエーテルジアミンは、無機又は有機酸、例えば塩酸、硫酸、酢酸、乳酸、リン酸などでプロトン化することができるが、形成されたアンモニウム塩は結晶化しない。

【0009】

非ポリマー酸で形成されたポリエーテルアミンの塩は、WO 2004007897に記載されている。これらの塩はシェール水和抑制剤として使用される。

【0010】

WO 2011068658には、ポリマー酸及び親水性アミンからの反応生成物が記載されている。親水性アミンは、が58:8~19:3のエチレンオキシドとプロピレンオキシドとの比を有するポリエーテルモノアミンとして記載されている。ポリマー酸は、アクリル酸及びマレイン酸からのコポリマーとして記載されている。ポリマー酸及びポリエーテルモノアミンからの反応生成物の使用は、無機顔料の水性分散液である。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】WO 2004/020506 A2

【特許文献2】US 6,347,055 B1

40

【特許文献3】US 3,654,370

【特許文献4】WO 2004007897

【特許文献5】WO 2011068658

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

したがって、本発明は、固体洗剤の製造方法を単純化するだけでなく、そのような材料の輸送を容易にする、粉末又は顆粒の形態のエーテルアミンを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

50

【 0 0 1 3 】

現在、驚いたことには、疎水性エーテルアミン及びポリマー酸の塩は、室温で固体であり、白色の非晶質粉末を形成し、粉末又は顆粒の洗剤を形成することに使用することができるが見出され、ここでは、前記疎水性エーテルアミンが、少なくとも2つのプロピレンオキシドユニット及び／又は少なくとも2つのブチレンオキシドユニットを含む。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 4 】

この明細書で使用される用語「疎水性ポリエーテルアミン」は、アミノ反応前のポリオール中のプロピレンオキシドユニットとブチレンオキシドユニットとの合計がエチレンオキシドユニットの数より高いことを意味する。狭義では、これは、エチレンオキシドユニットを含まない又は実質的に含まない化合物を意味する。

10

【 0 0 1 5 】

好ましくは、疎水性エーテルアミンはエチレンオキシドユニットを含まない。

【 0 0 1 6 】

好ましくは、エーテルアミンはエーテルジアミン又はエーテルトリアミンである。

【 0 0 1 7 】

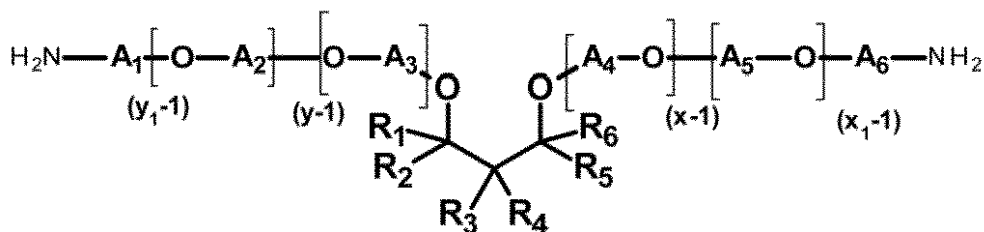
エーテルアミンは、ポリマー酸により、部分的に、又は好ましくは完全に中和することができる。

【 0 0 1 8 】

本発明の一実施態様において、疎水性エーテルアミンは、一般式 (I) 又は一般式 (I I) 、

20

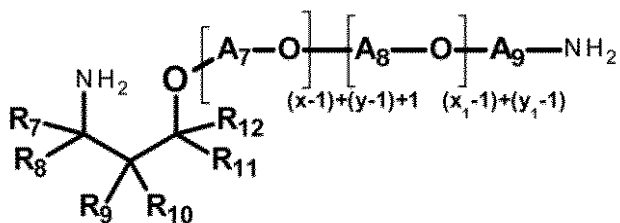
【 化 1 】



(I)

30

【 化 2 】



(II)

40

(式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_{12}$ は、独立して、H、アルキル、シクロアルキル、アリール、アルキルアリール又はアリールアルキルから選択され、

$\text{R}_1 \sim \text{R}_6$ の少なくとも1つ及び $\text{R}_7 \sim \text{R}_{12}$ の少なくとも1つは、Hと異なり、

$\text{A}_1 \sim \text{A}_9$ は、互いに独立して、直鎖若しくは分岐状のプロピレン、又は直鎖若しくは分岐状のブチレンであり、

$x + y$ の合計は、2 ~ 200 の範囲であり、

$x \geq 1$ 、 $y \geq 1$ 、

$x_1 + y_1$ は、2 ~ 200 の範囲であり、

$x_1 \geq 1$ 、 $y_1 \geq 1$)

50

のエーテルアミン、又は一般式 (I) 及び一般式 (II) のエーテルアミンの混合物である。

【0019】

疎水性エーテルアミンは、エチレンオキシドユニットを含まない、又は実質的に含まない。

【0020】

好ましくは、 $A_1 \sim A_6$ の少なくとも1つ及び $A_7 \sim A_9$ の少なくとも1つはプロピレンであり、極めて好ましくは $A_1 \sim A_9$ の全体は直鎖又は分岐状のプロピレンである。

【0021】

好ましくは、 x 及び y の合計は、3～8の範囲、より好ましくは4～6の範囲である。好ましくは、 x_1 及び y_1 の合計は、3～8の範囲、より好ましくは4～6の範囲である。

10

【0022】

好ましくは、一般式 (I) 又は (II) において、 R_1 、 R_2 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_{11} 及び R_{12} はHであり、 R_3 、 R_4 、 R_9 及び R_{10} は、独立して、ブチル基、エチル基、メチル基、プロピル基、ペンチル基又はフェニル基から選択される。

【0023】

極めて好ましくは、一般式 (I) 又は (II) において、 R_3 及び R_9 は、それぞれエチル基であり、 R_1 、 R_2 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_{11} 及び R_{12} は、それぞれHであり、 R_4 及び R_{10} は、それぞれブチル基である。

20

【0024】

一般式 (I) 又は (II) のポリエーテルアミンは、約290～約1000グラム/モル、好ましくは約300～約700グラム/モル、極めて好ましくは約300～約500グラム/モルの質量平均分子量を有する。

【0025】

好ましい実施態様において、ポリマー酸は、カルボン酸のホモポリマー、又はアクリル酸及びマレイン酸のコポリマーである。ポリマー酸は、例えば水酸化ナトリウムにより、部分的に中和することができるので、ポリマーはカルボン酸基のナトリウム塩を含有することもできる。好ましくは、ポリマー酸は、1000g/mol～10000000g/molの、ゲル浸透クロマトグラフィーにより測定し、遊離酸に関する分子量 M_n を有するポリアクリル酸である。別の実施態様において、ポリマー酸は、1000g/mol～10000000g/molの分子量を有するアクリル酸とマレイン酸のコポリマーである。

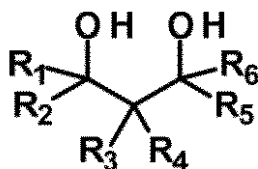
30

【0026】

疎水性エーテルアミン及びポリマー酸の塩は、以下の工程、

a) 一般式 (III)、

【化3】



40

(III)

(式中、 $R_1 \sim R_6$ は、互いに独立して、H、アルキル、シクロアルキル、アリール、アルキルアリール、アリールアルキルから選択され、 $R_1 \sim R_6$ から選択された基の少なくとも1つはHと異なる)

の1, 3-ジオール(化合物A)をプロピレンオキシド及び/又はエチレンオキシドと反応させる工程であって、1, 3-ジオールとプロピレンオキシド及び/又はエチレンオキシドとのモル比が1:2～1:10の範囲である工程と、

50

b) 触媒 (化合物 B) の存在下で、アルコキシ化 1, 3 - ジオール (化合物 A) をアンモニアでアミノ化させる工程と、

c) 25 で、化合物 B とポリマー酸の水性溶液とを混合する工程であって、化合物 B においてポリカルボン酸基とアミノ基とのモル比が 100 : 1 ~ 1 : 1 の範囲にある工程と、

d) 少なくとも 125 の注入温度のガスを用いて、噴霧乾燥又は噴霧造粒により前記水性溶液から水を除去する工程。別の実施態様において、好ましくは減圧下で、蒸留により水を除去する。別の実施態様において、蒸留の前に、相分離により一部の水を除去する。任意に、得た固体を粉砕する工程と、
を含む方法により得られうる。

10

【0027】

好ましい実施態様において、1, 3 - ジオールとプロピレンオキシド及び / 又はエチレンオキシドとのモル比は、1 : 3 ~ 1 : 8 の範囲、極めて好ましくは 1 : 4 ~ 1 : 6 の範囲である。

【0028】

好ましくは、一般式 (III) の 1, 3 - ジオールにおいて、 R_1 、 R_2 、 R_5 、 R_6 は H であり、 R_3 、 R_4 は C1 ~ 16 アルキル又はアリールである。

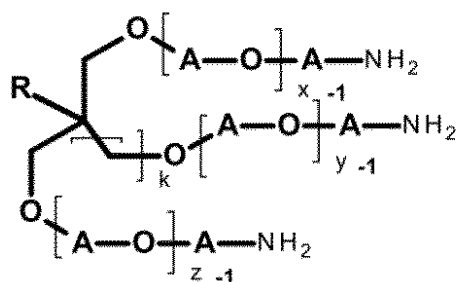
【0029】

好ましくは、一般式 (III) の 1, 3 - ジオールは、2 - ブチル - 2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - メチル - 2 - プロピル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - メチル - 2 - フェニル - 1, 3 - プロパンジオール、2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - エチル - 1, 3 - ヘキサンジオール、2 - ペンチル - 2 - プロピル - 1, 3 - プロパンジオールからなる群から選択される。

20

【0030】

本発明の別の実施態様において、疎水性エーテルアミンは、一般式 (IV)、
【化 4】



30

(IV)

(式中、R は、H 又はエチルであり、

k は 0 又は 1 であり、

A は、直鎖又は分岐状プロピレン及び / 又は直鎖又は分岐状ブチレン基を表し、A は、互いに同一又は異なってもよく、

40

x、y 及び z の合計は、3 ~ 100 の範囲であり、

x - 1、y - 1、z - 1)

のエーテルアミンである。

【0031】

疎水性エーテルアミンは、エチレンオキシドユニットを含まない、又は実質的に含まない。

【0032】

好ましい実施態様において、少なくとも 2 つの A は直鎖又は分岐状ブチレン基を表し、好ましくは、少なくとも 3 つの A は直鎖又は分岐状ブチレン基を表し、別の実施態様において、全ての A は直鎖又は分岐状ブチレン基を表す。

50

【 0 0 3 3 】

好ましくは、 x 、 y 及び z の合計は、 $3 \sim 30$ の範囲、より好ましくは $3 \sim 10$ の範囲、極めて好ましくは $5 \sim 10$ の範囲である。

【 0 0 3 4 】

一般式 (I V) の疎水性エーテルアミン及びポリマー酸の塩は、以下の工程、

a) グリセリン又は 1, 1, 1 - トリメチロールプロパンをブチレンオキシド及び / 又はプロピレンオキシドと反応させる工程であって、グリセリン又は 1, 1, 1 - トリメチロールプロパンとブチレンオキシド及び / 又はプロピレンオキシドとのモル比が $1 : 3 \sim 1 : 10$ である工程と (化合物 C)、

b) 触媒 (化合物 D) の存在下で、アルコキシル化グリセリン又は 1, 1, 1 - トリメチロールプロパン (化合物 A) をアンモニアでアミノ化させる工程と、

c) 25 で、化合物 D とポリマー酸の水性溶液とを混合する工程であって、化合物中のポリカルボン酸基とアミノ基の比が $100 : 1 \sim 1 : 1$ の範囲にある工程と、

d) 少なくとも 125 の注入温度のガスを用いて、噴霧乾燥又は噴霧造粒により前記水性溶液から水を除去する工程。別の実施態様において、好ましくは減圧下で、蒸留により水を除去する。別の実施態様において、蒸留の前に、相分離により一部の水を除去する。任意に、得た固体を粉砕する工程と、を含む方法により得られうる。

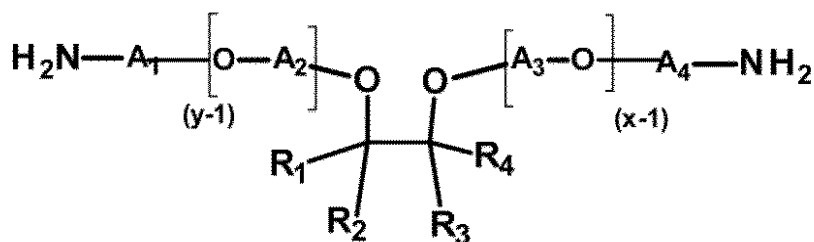
【 0 0 3 5 】

好ましい実施態様において、グリセリン又は 1, 1, 1 - トリメチロールプロパンとブチレンオキシド及び / 又はプロピレンオキシドとのモル比は、 $1 : 3 \sim 1 : 6$ の範囲である。

【 0 0 3 6 】

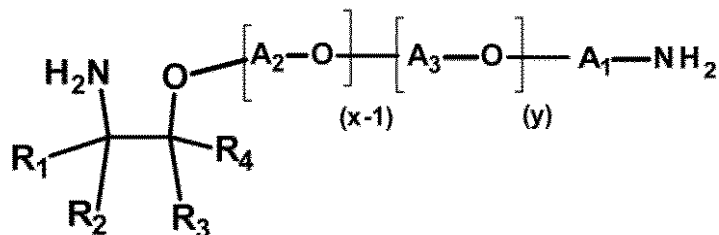
本発明の別の実施態様において、疎水性エーテルアミンは、一般式 (V) 又は一般式 (VI)、

【化 5】



(V)

【化 6】



(VI)

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、独立して、 H 、及び $2 \sim 16$ 個の炭素原子を有する直鎖又は分岐状アルキル基からなる群から選択され、

A_1 、 A_2 、 A_3 及び A_4 は、独立して、直鎖若しくは分岐状のプロピレン、又は直鎖

若しくは分岐状のブチレンから選択され、

$x + y$ の合計は、2 ~ 100 の範囲であり、

$x \geq 1$ 、 $y \geq 1$

のエーテルアミン、又は一般式 (V) 及び一般式 (VI) のエーテルアミンの混合物である。

【0037】

疎水性エーテルアミンは、エチレンオキシドユニットを含まない、又は実質的に含まない。

【0038】

一実施態様において、 A_1 、 A_2 、 A_3 及び A_4 はプロピレンである。好ましくは、 R_1 は、2 ~ 8 個の炭素原子を有する直鎖アルキル基であり、 R_2 、 R_3 及び R_4 は水素である。

10

【0039】

別の実施態様において、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、独立して、H、メチル基及びエチル基からなる群から選択され、 A_1 、 A_2 、 A_3 及び A_4 は直鎖又は分岐状のブチレンである。

【0040】

好ましくは、 x 及び y の合計は、3 ~ 8 の範囲、より好ましくは 4 ~ 6 の範囲である。

【0041】

一般式 (V) 又は一般式 (VI) のエーテルアミンは、約 250 ~ 約 700 グラム / モル、好ましくは約 270 ~ 約 700 グラム / モル、極めて好ましくは約 370 ~ 約 570 グラム / モルの質量平均分子量を有する。

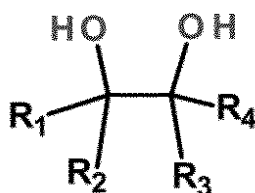
20

【0042】

疎水性エーテルアミン及びポリマー酸の塩は、以下の工程、

a) 一般式 (VII) 、

【化7】



30

(VII)

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、独立して、H、2 ~ 16 個の炭素原子を有する直鎖又は分岐状アルキル基からなる群から選択される)

の 1, 2 - ジアルコールをプロピレンオキシド及び / 又はブチレンオキシドを反応させる工程であって、1, 2 - ジアルコールとプロピレンオキシド及び / 又はブチレンオキシドとのモル比が 1 : 2 ~ 1 : 100 である工程と (化合物 E) 、

b) 触媒 (化合物 F) の存在下で、アルコキシ化 1, 2 - ジアルコール (化合物 E) をアンモニアでアミノ化させる工程と、

40

c) 25 で、化合物 F とポリマー酸の水性溶液とを混合する工程であって、化合物 B 中のポリカルボン酸基とアミノ基の比が 100 : 1 ~ 1 : 1 の範囲にある工程と、

d) 少なくとも 125 の注入温度のガスを用いて、噴霧乾燥又は噴霧造粒により前記水性溶液から水を除去する工程。別の実施態様において、好ましくは減圧下で、蒸留により水を除去する。別の実施態様において、蒸留の前に、相分離により一部の水を除去する。任意に、得た固体を粉碎する工程と、を含む方法により得られうる。

【0043】

好ましい実施態様において、1, 2 - ジアルコールとプロピレンオキシド及び / 又はエ

50

チレンオキシドとのモル比は、1 : 3 ~ 1 : 8 の範囲、好ましくは 1 : 3 ~ 1 : 6 の範囲、極めて好ましくは 1 : 3 ~ 1 : 4 の範囲である。

【0044】

一実施態様において、 A_1 、 A_2 、 A_3 及び A_4 はプロピレンである。好ましくは、 R_1 は、3 ~ 8 個の炭素原子を有する直鎖アルキル基であり、 R_2 、 R_3 及び R_4 は水素である。別の実施態様において、 R_1 はメチル基であり、 R_2 、 R_3 及び R_4 は H である。別の実施態様において、 R_1 はエチル基であり、 R_2 、 R_3 及び R_4 は H である。さらなる実施態様において、 R_1 及び R_3 はメチル基であり、 R_2 及び R_4 は H である。

【0045】

好ましくは、一般式 (V I I) のジアルコールは、1, 2 - プロパンジオール、1, 2 - ブタンジオール、1, 2 - エタンジオール、3, 4 - ヘキサジオール、2, 3 - ペンタンジオールからなる群から選択される。別の実施態様において、好ましくは、式 (V I I) のジアルコールは、1, 2 - ペンタンジオール、1, 2 - ヘキサジオール、1, 2 - ヘプタンジオール、1, 2 - オクタンジオール、1, 2 - ノナンジオール、1, 2 - デカンジオール、1, 2 - ドデカンジオール、1, 2 - テトラデカンジオール、1, 2 - ヘキサデカンジオール及び 1, 2 - オクタデカンジオールからなる群から選択される。

10

【0046】

工程 a) : アルコキシル化

置換された 1, 3 - ジオール (一般式 I I I) は、WO 1 0 0 2 6 0 3 0、WO 1 0 0 2 6 0 6 6、WO 0 9 1 3 8 3 8 7、WO 0 9 1 5 3 1 9 3、WO 1 0 0 1 0 0 7 5 に従って合成される。好適な 1, 3 - ジオール (一般式 I I I) は、例えば、2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - ブチル - 2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - ペンチル - 2 - プロピル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - (2 - メチル) ブチル - 2 - プロピル - 1, 3 - プロパンジオール、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 3 - プロパンジオール、2, 2 - ジエチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - メチル - 2 - プロピル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - エチル - 1, 3 - ヘキサジオール、2 - フェニル - 2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - エチル - 2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、2, 2 - ジブチル - 1, 3 - プロパンジオール、2, 2 - ジ (2 - メチルプロピル) - 1, 3 - プロパンジオール、2 - イソプロピル - 2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオールなどである。好ましい 1, 3 - ジオールは、2 - ブチル - 2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - メチル - 2 - プロピル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - メチル - 2 - フェニル - 1, 3 - プロパンジオールである。

20

30

【0047】

化合物 A、C 及び E は、それぞれ、一般式 (I I I) のジアルコールの反応、グリセリン又は 1, 1, 1 - トリメチロールプロパンの反応、一般式 (V I I) のジアルコールとアルキレンオキシドとの反応により得られ、当技術分野では公知である一般的なアルコキシル化手順により行うことができる。

【0048】

一般式 (I I I) のジアルコールとブチレンオキシド及び / 又はプロピレンオキシドとの、アルコキシル化反応が行われるモル比は、1 : 3 ~ 1 : 10 の範囲、好ましくは 1 : 3 ~ 1 : 8 の範囲、極めて好ましくは 1 : 4 ~ 1 : 6 の範囲である。

40

【0049】

グリセリン又は 1, 1, 1 - トリメチロールプロパンと C_4 - アルキレンオキシド及び任意にプロピレンとの、アルコキシル化反応が行われるモル比は、1 : 3 ~ 1 : 10 の範囲、好ましくは 1 : 3 ~ 1 : 6 の範囲、極めて好ましくは 1 : 5 ~ 1 : 10 の範囲である。

【0050】

一般式 (V I I) のジアルコールとプロピレンオキシド及び / 又はブチレンオキシドとの、アルコキシル化反応が行われるモル比は、1 : 3 ~ 1 : 10 の範囲、好ましくは 1 :

50

3 ~ 1 : 8 の範囲、極めて好ましくは 1 : 3 ~ 1 : 4 の範囲である。

【 0 0 5 1 】

一般的には、この反応は、約 7 0 ~ 約 2 0 0 、好ましくは約 8 0 ~ 約 1 6 0 の反応温度で、水溶液中で触媒の存在下で、行われる。この反応は、約 1 0 パール以下、子特に 8 パール以下のある力で行われてもよい。

【 0 0 5 2 】

好適な触媒の例としては、塩基触媒、例えば、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の水酸化物、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及び水酸化カルシウム、アルカリ金属アルコキシド、特にナトリウム及びカリウム $C_1 \sim C_4$ - アルコキシド、例えばナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド及びカリウム *tert* - ブトキシド、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の水素化物、例えば水素化ナトリウム及び水素化カルシウム、並びに、アルカリ金属炭酸塩、例えば炭酸ナトリウム及び炭酸カリウムが挙げられる。好ましくはアルカリ金属水酸化物であり、特に好ましくは水酸化カリウム及び水酸化ナトリウムである。塩基の典型的な使用量は、ポリアルキレンイミン及びアルキレンオキシドの総量に基づいて、0 . 0 5 ~ 1 0 質量%、特に 0 . 1 ~ 2 質量%である。

【 0 0 5 3 】

工程 b) : アミノ化

アミノ化は、銅 - 、ニッケル - 及びコバルト - 含有の触媒の存在下で行われる。

【 0 0 5 4 】

触媒の触媒活性材料は、水素で還元される前に、アルミニウム、銅、ニッケル及びコバルトの酸素化合物を含み、スズの酸素化合物 (SnO として計算される) の 0 . 2 ~ 5 . 0 質量%である。

【 0 0 5 5 】

化合物 B、D 又は F は、水素及びニッケル含有触媒の存在下で化合物 A、C 又は E とアンモニアでの還元的アミノ化により得られる。好適な触媒は、WO 2 0 1 1 / 0 6 7 1 9 9 A 1、WO 2 0 1 1 / 0 6 7 2 0 0 A 1 及び EP 0 6 9 6 5 7 2 B 1 に記載されている。好ましい触媒は、担持された銅 - 、ニッケル - 及びコバルト - 含有の触媒であり、ここでは、触媒の触媒活性物質は、水素で還元される前に、アルミニウム、銅、ニッケル及びコバルトの酸素化合物を、スズの酸素化合物 (SnO として計算される) の 0 . 2 ~ 5 . 0 質量%の範囲で含む。他の好ましい触媒は、担持された銅 - 、ニッケル - 及びコバルト - 含有の触媒であり、ここでは、触媒の触媒活性物質は、水素で還元される前に、アルミニウム、銅、ニッケル、コバルト及びスズの酸素化合物を、イットリウム、ランタン、セリウム及び / 又はハフニウムの酸素化合物 (それぞれに Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Ce_2O_3 及び Hf_2O_3 として計算される) の 0 . 2 ~ 5 . 0 質量%の範囲で含む。別の好ましい触媒は、ジルコニウム、銅、ニッケル触媒であり、ここでは、触媒活性組成物は、2 0 ~ 8 5 質量%の酸素含有のジルコニウム化合物 (ZrO_2 として計算される)、1 ~ 3 0 質量%の銅の酸素含有化合物 (CuO として計算される)、3 0 ~ 7 0 質量%のニッケルの酸素含有化合物 (NiO として計算される)、0 . 1 ~ 5 質量%のアルミニウム及び / 又はマンガンの酸素含有化合物 (それぞれに Al_2O_3 及び MnO_2 として計算される) を含む。

【 0 0 5 6 】

還元性アミノ化工程において、担持されている触媒も担持されていない触媒も使用することができる。担持されている触媒は、例えば、アルミナ、シリカ、活性炭、カーボン、グラファイト、粘土及びモルデナイトの既知形態 (この限りではない) を含む当技術分野で周知の技術を用いて、当業者に公知の担持材料に、触媒組成物の金属成分を堆積することにより、並びに、担持されている触媒を提供するための分子篩により得られる。触媒が担持される場合、触媒の担持粒子は、任意の幾何学的形状、例えば、規則的又は不規則的なバージョンの球形、タブレット又はシリンダーの形状を有してもよい。この方法は、連続のモード又は不連続のモードで、例えば、攪拌タンク反応器又は管型反応器、特に固定床反応器で行うことができる。また、反応器の配置は狭義に制限されていない。そこへの

10

20

30

40

50

供給は上昇流式又は下向流式であってもよく、反応器中の栓流を最適化する反応器の配置特徴を使用してもよい。

【0057】

第2級又は第3級アミノ官能基を含む副生成物は、アミノ化反応条件下で形成されることが可能である。第2級アミンは、例えば、完全にまたは部分的にアミノ化されたジオールと別の完全に及び／又は部分的にアミノ化されたジオールとの反応から得られる。第3級アミンは、例えば、第2級アミンと別の完全に及び／又は部分的にアミノ化されたジオールとの反応により生成される。

【0058】

アミノ化度は、50～100%の間、好ましくは60～100%の間、より好ましくは70～100%の間、極めて好ましくは90～100%の間である。

10

【0059】

アミノ化度は、100を乗じる全アセチル化可能物質価(AC)と第3級アミン価(tert. AZ)との合計を全アミン価(AZ)で割られること(全AZ: (AC + tert. AZ) × 100)により計算される。

【0060】

全アミン価(AZ)はDIN 16945に従って測定される。

【0061】

全アセチル化可能物質価(AC)はDIN 53240に従って測定される。

【0062】

第2級及び第3級アミンはASTM D2074-07に従って測定される。

20

【0063】

ヒドロキシル価は、(全アセチル化可能物質価 + 第3級アミン価) - 全アミン価により計算される。

【0064】

工程c): エーテルアミンにポリマー酸の添加

エーテルアミン(化合物B、D又はF)は、25 で、ポリマー酸の水性溶液と混合され、ここでは、化合物B、D又はFにおいてポリマー酸基とアミノ基とのモル比が100:1～1:1の範囲、好ましくは10:1～2:1の範囲にある。

【0065】

好ましい実施態様において、ポリマー酸は、カルボン酸のホモポリマー、又はアクリル酸及びマレイン酸のコポリマーである。好ましいポリマー酸は、1000g/mol～1000000g/molの、ゲル浸透クロマトグラフィーにより測定し、遊離酸に関する分子量Mnを有するポリアクリル酸である。別の実施態様において、ポリマー酸は、1000g/mol～1000000g/molの分子量を有するアクリル酸とマレイン酸のコポリマーである。

30

【0066】

エーテルアミン(化合物A、C又はF)とポリマー酸との混合は、水の存在下で行われる。前記混合は、ポリマー酸の水性溶液およびエーテルアミン(化合物A、C又はF)の水性溶液又はエマルジョンを容器中で組み合わせる方法で、好ましくは攪拌で行うことができる。好ましい実施態様において、ポリマー酸の溶液は室温で提供され、エーテルアミン(化合物A、C又はF)は溶液として添加される。

40

【0067】

本発明の一実施態様において、混合の結果として生成したこのような溶液の全固形分は、10～90%の範囲である。

【0068】

本発明の一実施態様において、混合の結果として生成したこのような溶液又はスラリーは、3～9の範囲、好ましくは5～8の範囲、極めて好ましくは6～8の範囲のpH値を有する。

【0069】

50

混合は、機械の助け、例えば振動又は攪拌を用いて行われてもよい。

【0070】

工程d)：水の除去

工程d)において、噴霧乾燥又は噴霧造粒は、少なくとも125の注入温度のガスを用いて行われる。前記ガス(以下「高温ガス」とも称される)は、窒素、希ガス又は好ましくは空気であってもよい。工程d)の過程で、工程c)の後に溶液中に存在する水の大部分、例えば少なくとも55%、好ましくは少なくとも65%の水を除去される。本発明の一実施態様において、最大99%の水が除去される。

【0071】

本発明の一実施態様において、乾燥容器、例えば噴霧室又は噴霧塔は、流動床の使用により行われる噴霧造粒プロセスに使用される。このような乾燥容器に、エーテルアミン(化合物A、C又はF)の固体混合物の流動床、及び任意の乾燥方法(例えば、噴霧乾燥又は蒸発結晶化)により得られるポリマー酸を入れ、エーテルアミン(化合物A、C又はF)及びポリマー酸の溶液を、高温ガス流と共に、この流動床の上又は中に噴霧する。高温ガスの注入流は、125~350、好ましくは160~220の範囲の温度を有してもよい。

【0072】

本発明の一実施態様において、流動床は、80~150、好ましくは100~120の範囲の温度を有してもよい。

【0073】

噴霧は、1つの乾燥容器当たり1つ以上のノズルにより行われる。好適なノズルは、例えば、高圧回転式ドラム噴霧器、回転式噴霧器、一流体ノズル及び二流体ノズルであり、好ましくは二流体ノズル及び回転式噴霧器である。第1の流体は、工程c)の後に得られた溶液であり、第2の流体は、例えば1.1~7バールの圧力を有する圧縮ガスである。

【0074】

本発明の一実施態様において、噴霧造粒の間に形成した液滴は、10~500 μ m、好ましくは20~180 μ m、極めて好ましくは30~100 μ mの範囲の平均直径を有する。

【0075】

本発明の一実施態様において、乾燥容器から放出された排ガスは、40~140、好ましくは80~110の範囲の温度を有するが、如何にも高温ガス流より冷たい。好ましくは、乾燥容器から放出された排ガスの温度は、乾燥容器中に存在する固体生成物の温度と同一である。

【0076】

本発明の別の実施態様において、噴霧造粒は、2つ以上の連続噴霧乾燥プロセス、例えば少なくとも2つの段階的な噴霧乾燥機、例えば少なくとも2つの段階的な連続噴霧塔、又は噴霧塔と噴霧室(該噴霧室が流動床を備える)との組み合わせにより行われる。第1の乾燥機では、以下のように噴霧乾燥プロセスが行われる。

【0077】

噴霧乾燥は、噴霧乾燥機、例えば噴霧室又は噴霧塔で行われてもよい。好ましくは室温より高い温度(例えば、50~95)を有する、工程c)の後に得た溶液を、1つ以上の噴霧ノズルにより噴霧乾燥機に、高温ガス注入流(例えば窒素又はエア)に導入し、該溶液又はスラリーが液滴に変化され、水が蒸発される。高温ガス注入流は、125~350の範囲の温度を有してもよい。

【0078】

第2の噴霧乾燥機には、第1の噴霧乾燥機からの固体を有する流動床が導入され、上記工程に従って得られた溶液又はスラリーは、高温ガス注入流と共に、流体流動層の上又は中に噴霧される。高温ガス注入流は、125~350、好ましくは160~220の範囲の温度を有してもよい。

【0079】

10

20

30

40

50

本発明の一実施態様において、特に本発明の顆粒の製造方法において、工程 d) におけるエーテルアミン（化合物 A、C 又は F）及びポリマー酸のそれぞれの平均滞留時間は、2 分～4 時間、好ましくは 30 分～2 時間の範囲である。

【0080】

本発明の一実施態様において、工程 d) における乾燥容器の圧力は、標準圧 ± 100 ミリバール、好ましくは標準圧 ± 20 ミリバール、例えば標準圧より 1 ミリバール低い圧力である。

【0081】

本発明の一実施態様において、1 種以上の添加剤は、工程 d) 前の工程 c) により得られた溶液に添加することができる。

10

【0082】

合成例：

実施例 1

商品名 Polyetheramine（登録商標）D230（BASF）で販売されているポリエーテルアミン（2 - アミノメチルエチル） - オメガ - （2 - アミノメチルエトキシ） - ポリ（オキシ（メチル - 1, 2 - エタンジイル）2.5 g を、アクリル酸とマレイン酸との共重合体の 50 質量 % 水溶液 10.0 g に添加した。アクリル酸とマレイン酸とのコポリマーは、約 70000 g/mol（ゲル浸透クロマトグラフィーによって測定し、ポリスチレンスルホン酸塩で校正した）の平均分子量 M_n 、及び 4 : 1 のアクリル酸対マレイン酸のモル比を有する。温度を 50 まで上がった。外部加熱の無いで、混合物をさらに 1 時間攪拌した。真空中で（0.7 ミリバール）水を除去した。粉碎した後、4.5 g の白色無臭の結晶を得た。10 % 水溶液の pH は 6 であった。

20

【0083】

実施例 2

商品名 Polyetheramine（登録商標）D230（BASF）で販売されているポリエーテルアミン（2 - アミノメチルエチル） - オメガ - （2 - アミノメチルエトキシ） - ポリ（オキシ（メチル - 1, 2 - エタンジイル）25.0 g を、アクリル酸のホモポリマーのナトリウム塩の 50 質量 % 水溶液 100.0 g に添加した。アクリル酸のホモポリマーのナトリウム塩は、約 4000 g/mol（ゲル浸透クロマトグラフィーによって測定し、ポリスチレンスルホン酸塩で校正した）の分子量を有する。温度を 41 まで上がった。60 で、混合物をさらに 2 時間攪拌した。真空中で（0.7 ミリバール）水を除去した。粉碎した後、70.0 g の淡黄色の結晶を得た。10 % 水溶液の pH は 6 であった。

30

【0084】

実施例 3

OH 当たり 2.0 モルのプロピレンオキシドでアルコキシル化し、アミノ化した（アミン価 278.2 mg KOH/g）2 - ブチル - 2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオールからのポリエチレンジアミン 62.5 g を、室温でアクリル酸とマレイン酸との共重合体の 50 質量 % 水溶液 250.0 g に添加した。アクリル酸とマレイン酸とのコポリマーは、約 70000 g/mol（ゲル浸透クロマトグラフィーによって測定し、ポリスチレンスルホン酸塩で校正した）の分子量、及び 4 : 1 のアクリル酸対マレイン酸のモル比を有する。温度を 50 まで上がった。60 で、混合物をさらに 2 時間攪拌した。真空中で（0.7 ミリバール）水を除去した。粉碎した後、85.0 g の白色無臭の結晶を得た。10 % 水溶液の pH は 6 であり、含水量は 0.9 % であった。

40

【0085】

実施例 4

OH 当たり 2.0 モルのプロピレンオキシドでアルコキシル化し、アミノ化した（アミン価 278.2 mg KOH/g）2 - ブチル - 2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオールからのポリエチレンジアミン 25.0 g を、室温でアクリル酸のホモポリマーのナトリウム塩の 50 質量 % 水溶液 100.0 g に添加した。アクリル酸のホモポリマーのナトリウ

50

ム塩は、約 4000 g/mol (ゲル浸透クロマトグラフィーによって測定し、ポリスチレンスルホン酸塩で校正した) の分子量を有する。温度を 42℃ まで上がった。60℃ で、混合物をさらに 2 時間撹拌した。60℃ で、真空中で (0.7 ミリバール) 有機相を乾燥した。粉碎した後、71.0 g の白色無臭の結晶を得た。10% 水溶液の pH は 4.1 であり、含水量は 0.9% であった。

【0086】

実施例 5

OH 当たり 2.0 モルのプロピレンオキシドでアルコキシル化し、アミノ化した (アミン価 278.2 mg KOH/g) 2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオールからのポリエチレンジアミン 25 g を、室温でアクリル酸とマレイン酸との共重合体の 50 質量% 水溶液 100.0 g に添加した。アクリル酸とマレイン酸とのコポリマーは、約 3000 g/mol (ゲル浸透クロマトグラフィーによって測定し、ポリスチレンスルホン酸塩で校正した) の分子量、及び 1.7:1 のアクリル酸対マレイン酸のモル比を有する。温度を 39℃ まで上がった。60℃ で、混合物をさらに 2 時間撹拌した。真空中で (0.7 ミリバール) 水を除去了。粉碎した後、71.5 g の粘着性の黄色結晶を得た。10% 水溶液の pH は 3.5 であり、含水量は 0.9% であった。

【0087】

利用例:

本発明の疎水性エーテルアミン及びポリマー酸の塩は、本発明の塩の組成物の質量に基づいて、約 0.1 質量% ~ 約 20 質量%、一部の実施例において約 0.2 質量% ~ 約 5 質量%、別の実施例において約 0.5 質量% ~ 約 3 質量% を含んでもよい洗浄組成物に使用することができる。

【0088】

洗浄組成物は、1 種以上の界面活性剤を含む。洗浄組成物は、十分な量で 1 種以上の界面活性剤を含み、所望の洗浄特性を提供する。洗浄組成物は、組成物の質量に基づいて、約 1 質量% ~ 約 70 質量% の 1 種以上の界面活性剤を含んでもよい。洗剤組成物は、組成物の質量に基づいて、約 2 質量% ~ 約 60 質量% の 1 種以上の界面活性剤を含んでもよい。洗剤組成物は、組成物の質量に基づいて、約 5 質量% ~ 約 30 質量% の 1 種以上の界面活性剤を含んでもよい。界面活性剤は、アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性イオン性界面活性剤、両性界面活性剤 (amphoteric surfactants)、両性界面活性剤 (ampholytic surfactants)、及びこれらの混合物からなる群から選択される洗浄性界面活性剤を含んでもよい。当業者であれば、洗浄性界面活性剤は、汚れた材料に洗浄、汚れ除去又は洗濯の利益をもたらす任意の界面活性剤又は界面活性剤の混合物を包含することを理解するであろう。

【0089】

アニオン性界面活性剤

1 種以上の界面活性剤は、アニオン性界面活性剤から本質的になってもよく、又はそれからなってもよい。

【0090】

好適なアニオン性界面活性剤の特定の非限定的な例には、任意の従来のアニオン性界面活性剤が含まれる。これは、硫酸塩洗浄性界面活性剤、例えばアルコキシル化及び/又は非アルコキシル化のアルキルサルフェート材料、及び/又はスルホン化洗浄性界面活性剤、例えばアルキルベンゼンスルホン酸塩を含んでもよい。

【0091】

洗浄組成物は、非イオン性界面活性剤を含んでもよい。一部の実施例において、洗浄組成物は、該洗浄組成物の質量に基づいて、最大約 25 質量% の 1 種以上の非イオン性界面活性剤 (例えば、共界面活性剤) を含む。一部の実施例において、洗浄組成物は、該洗浄組成物の質量に基づいて、約 0.1 質量% ~ 約 15 質量% の 1 種以上の非イオン性界面活性剤を含む。さらなる実施例において、洗浄組成物は、該洗浄組成物の質量に基づいて、約 0.3 質量% ~ 約 10 質量% の 1 種以上の非イオン性界面活性剤を含む。

【 0 0 9 2 】

界面活性系は、アニオン性及び非イオン性界面活性材料の組み合わせを含んでもよい。一部の実施例において、アニオン性界面活性剤と非イオン性界面活性剤との質量比は、少なくとも約 2 : 1 である。別の実施例において、アニオン性界面活性剤と非イオン性界面活性剤との質量比は、少なくとも約 5 : 1 である。さらなる実施例において、アニオン性界面活性剤と非イオン性界面活性剤との質量比は、少なくとも約 1 0 : 1 である。

【 0 0 9 3 】

また、本発明の洗浄組成物は、補助洗浄添加剤を含んでもよい。好適な補助洗浄添加剤は、ビルダー、構造化剤又は増粘剤、粘土汚れ除去 / 再付着防止剤、ポリマー汚れ放出剤、ポリマー分散剤、ポリマーグリース洗浄剤、酵素、酵素安定系、漂白化合物、漂白剤、漂白活性化剤、漂白剤触媒、光沢剤、染料、色相剤、転染阻害剤、キレート剤、泡抑制剤、軟化剤及び香料を含む。

【 0 0 9 4 】

使用方法

本発明は汚れた材料の洗浄方法を含む。当業者に受け入れられるように、本発明の洗浄組成物は、洗濯前処理用、洗濯洗浄用、家庭ケア利用における使用に適する。

【 0 0 9 5 】

このような方法は、少なくとも一部の汚れた材料を整った形態又は洗濯水中に溶解された洗浄組成物と接触させる工程、及びその後任意に、該汚れた材料をすすぐ工程（この限りではない）を含む。前記汚れた材料は、任意のすすぎ工程の前に、洗浄工程を受けてもよい。

【 0 0 9 6 】

洗濯前処理用における使用において、方法は、汚れた織物をここに記載される洗浄組成物と接触させる工程を含んでもよい。前処理の次に、汚れた織物は、洗濯機で洗濯され、又は別の方法ですすいでもよい。

【 0 0 9 7 】

機洗浄方法は、本発明の機洗浄組成物の有効量をその中に溶解又は分散された洗濯機中に、洗濯水溶液で、汚れた洗濯物を処理する工程を含んでもよい。洗浄組成物の「有効量」は、約 5 リットル～約 6 5 リットル体積の洗濯溶液に約 2 0 g ～約 3 0 0 g の製品を溶解又は分散されることを意味する。水温は約 5 ～約 1 0 0 の範囲であってもよい。水と汚れた材料（例えば、繊維）との比は約 1 : 1 ～約 3 0 : 1 であってもよい。組成物は、約 5 0 0 p p m ～約 1 5 0 0 0 p p m の濃度で溶液中に使用されてもよい。本発明の繊維洗濯組成物において、また、使用量のレベルは、汚れ及び染みの種類及び重度だけでなく、洗濯水温、洗濯水の体積、洗濯機の種類（例えば、トップローダー、フロントローダー、トップローダー、垂直軸の日本式全自動洗濯機）にもよって異なる。

【 0 0 9 8 】

ここでは、洗浄組成物は、低下された洗濯温度で、織物の洗濯に使用される。これらの繊維洗濯方法は、洗濯洗浄組成物を水に投入して洗濯水溶液を形成する工程、及び前記洗濯水溶液に洗濯織物を入れる工程を含み、ここでは、前記洗濯水溶液が約 0 ～約 2 0 、約 0 ～約 1 5 、又は約 0 ～約 9 の温度を有する。織物は、洗濯洗浄組成物を水と接触させる前に、後に又は同時に、水と接触させてもよい。

【 0 0 9 9 】

他の方法は、実施態様の洗浄組成物に含浸させた不織布素地に汚れた材料を接触させる工程を含む。ここで使用される「不織布素地」は、好適な基本質量、キャリアー（厚さ）、吸収性及び強度特性を有する任意の従来のファッション不織布シート（fashioned nonwoven sheet）又は織物を含み得る。好適な市販の不織布素地の限定されない例としては、DuPontからのSONTARA（登録商標）及びJames River Corp製のPOLYWEB（登録商標）の商品名で販売されるものを含む。

【 0 1 0 0 】

また、手洗い方法 / 浸漬法、及び半自動洗濯機と手洗いとの組み合わせも含まれる。

【 0 1 0 1 】

食器の機洗浄方法

汚れた食器、食卓用食器、銀製食器又は他の台所用具の機洗浄又は手洗い方法を含む。

1つの機洗浄方法は、本発明に記載の食器の機洗浄組成物の有効量をそれに溶解又は分散された水溶液によって汚れた食器、食卓用食器、銀製食器又は他の台所用具を処理する工程を含む。食器の機洗浄組成物の有効量は、約3リットル～約10リットル体積の洗濯液に約8g～約60gの製品を溶解又は分散されることを意味する。

【 0 1 0 2 】

1つの食器手洗い方法は、水を有する容器中に洗浄組成物を溶解する工程、次に食器洗浄液体に汚れた食器、食卓用食器、銀製食器又は他の台所用具を接触する工程、及びその後、汚れた食器、食卓用食器、銀製食器又は他の台所用具を手洗い、拭き又はすすぐ工程を含む。他の食器手洗い方法は、汚れた食器、食卓用食器、銀製食器又は他の台所用具に洗浄組成物を直接に適用する工程、及びその後、汚れた食器、食卓用食器、銀製食器又は他の台所用具を手洗い、拭き又はすすぐ工程を含む。ある実施例において、食器手洗いの洗浄組成物の有効量は、水に溶解される約0.5ml～約20mlである。

10

【 0 1 0 3 】

組成物の包装

ここに記載の洗浄組成物は、紙、ボール紙 (cardboard)、プラスチック材料及び任意の好適な積層板で構成されるものを含む任意の好適な容器中に包装することができる。任意の包装タイプは、ヨーロッパ出願 No. 9 4 9 2 1 5 0 5 . 7 に記載されている。

20

【 0 1 0 4 】

多区画の小袋添加剤

また、ここに記載の洗浄組成物は、多区画の洗浄組成物として包装されてもよい。

【 実施例 】

【 0 1 0 5 】

以下の実施例において、洗剤組成物内の個々の成分を、洗剤組成物の質量%として表示する。

【 0 1 0 6 】

実施例 1

【 0 1 0 7 】

30

【表 1】

表 1 :

| | 1 (質量%) |
|--|------------|
| 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩 ¹ | 8.2 |
| AE3S ² | 1.9 |
| ゼオライトA ³ | 1.8 |
| クエン酸 | 1.5 |
| 炭酸ナトリウム ⁵ | 29.7 |
| ケイ酸塩 1.6R (SiO ₂ :Na ₂ O) ⁴ | 3.4 |
| 汚れ放出剤 ⁶ | 0.2 |
| アクリル酸/マレイン酸のコポリマー ⁷ | 2.2 |
| カルボキシメチルセルロース | 0.9 |
| プロテアーゼ Purafect (登録商標) (84 mg 活性/g) ⁹ | 0.08 |
| アミラーゼ Stainzyme Plus (登録商標) (20 mg 活性/g) ⁸ | 0.16 |
| リパーゼ Lipex (登録商標) (18.00 mg 活性/g) ⁸ | 0.24 |
| セルラーゼ Celluclean (商標) (15.6 mg 活性/g) ⁸ | 0.1 |
| ポリエーテルアミン及びポリマー酸の塩 ¹⁰ | 2.0 |
| TAED ¹¹ | 3.26 |
| 過炭酸塩 ¹² | 14.1 |
| エチレンジアミン-N, N'-ジコハク酸のNa塩、(S, S)異性体(EDDS) ¹³ | 2.19 |
| ヒドロキシエタンジホスホン酸塩 ¹⁴ | 0.54 |
| MgSO ₄ | 0.38 |
| 香料 | 0.38 |
| 泡抑制剤凝集体 ¹⁵ | 0.04 |
| スルホン酸亜鉛フタロシアン (活性) ¹⁶ | 0.0012 |
| 硫酸塩/水&混合物 | 残り |

10

20

30

【0108】

1は、Stepan, Northfield, Illinois, USAから購入した、C₁₁~C₁₂の平均芳香族炭素鎖長を有する直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩である。

【0109】

2. AE3Sは、Stepan, Northfield, Illinois, USAから購入した、C₁₂~C₁₅のアルキルエトキシ(3)硫酸塩である。

【0110】

3. ゼオライトAは、Industrial Zeolite (UK) 有限会社, Grays, Essex, UKから購入するものである。

【0111】

4. 1.6Rケイ酸塩は、Koma, Nestemica, チェコ共和国から購入するものである。

【0112】

5. 炭酸ナトリウムは、Solvay, Houston, Texas, USAから購入

40

50

するものである。

【0113】

6. 汚れ放出剤は、Rhodia, パリ, フランスから購入した、Repel - o - t
ex (登録商標) PFである。

【0114】

7. アクリル酸/マレイン酸のコポリマーには、BASF, Ludwigshafen
, ドイツから購入するものであり、分子量が70000であり、アクリレート:マレエー
トの比が70:30である。

【0115】

8. Savinase (登録商標)、Natalase (登録商標)、Stainzyme (登録商標)、Lipex (登録商標)、Celluclean (商標)、Mann
away (登録商標) 及びWhitexzyme (登録商標) は、全てNovozymes
, Bagsvaerd, Denmarkの製品である。

10

【0116】

9. プロテアーゼは、Genencor International, Palo Al
to, California, USA (例えば、Purafect Prime (登録商
標)) 又はNovozymes, Bagsvaerd, Denmark (例えば、Li
quanase (登録商標)、Coronase (登録商標)) から購入するものである。

【0117】

10. ポリエーテルアミン及びポリマー酸の塩は、合成例3、4又は5である。

20

【0118】

11. TAEDは、Peractive (登録商標)の商品名でClariant G
mbH, Sulzbach, ドイツから購入した、テトラアセチルエチレンジアミンであ
る。

【0119】

12. 過炭酸塩は、Solvay, Houston, Texas, USAから購入する
ものである。

【0120】

13. エチレンジアミン - N, N' - ジコハク酸のNa塩、(S, S) 異性体 (EDD
S) は、Octel, Ellesmere Port, UKから購入するものである。

30

【0121】

14. ヒドロキシエタンジホスホン酸塩 (HEDP) は、Dow Chemical,
Midland, Michigan, USAから購入するものである。

【0122】

15. 泡抑制剤凝集体は、Dow Corning, Midland, Michiga
n, USAから購入するものである。

【0123】

16. 蛍光増白剤1はTinopal (登録商標) AMSであり、蛍光増白剤2はTi
nopal (登録商標) CBS - Xであり、スルホン酸亜鉛フタロシアニン及びDire
ct Violet 9は、全てCiba Specialty Chemicals, Ba
sel, Switzerlandから購入したPergasol (登録商標) Viole
t BN - Zである。

40

【0124】

実施例2~7

手洗い又はトップローディング洗濯機のために開発した顆粒洗濯洗剤組成物を、十分な
水に添加して、処理すべき表面と直接接触させるための、濃縮した洗浄組成物を形成する
ペーストを形成することが可能である。

【0125】

【表 2】

表 2 :

| | 2 (質量%) | 3 (質量%) | 4 (質量%) | 5 (質量%) | 6 (質量%) | 7 (質量%) |
|--|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 直鎖アルキルベンゼンスルホン 酸塩 | 20 | 22 | 20 | 15 | 20 | 20 |
| C ₁₂₋₁₄ ジメチルヒドロキシ エチル塩化アンモニア | 0.7 | 0.2 | 1 | 0.6 | 0.0 | 0 |
| AE 3 S | 0.9 | 1 | 0.9 | 0.0 | 0.5 | 0.9 |
| AE 7 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0.0 | 3 |
| トリポリリン酸ナトリウム | 5 | 0.0 | 4 | 9 | 2 | 0.0 |
| ゼオライト A | 0.0 | 1 | 0.0 | 1 | 4 | 1 |
| 1. 6 R ケイ酸塩 (SiO ₂ : Na ₂ O の比が 1. 6 : 1) | 7 | 5 | 2 | 3 | 3 | 5 |
| 炭酸ナトリウム | 25 | 20 | 25 | 17 | 18 | 19 |
| ポリアクリル酸塩 MW 450 0 | 1 | 0.6 | 1 | 1 | 1.5 | 1 |
| ランダムグラフトコポリマー | 0.1 | 0.2 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| カルボキシメチルセルロース | 1 | 0.3 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Stainzyme (登録商標) (20 mg 活性/g) | 0.1 | 0.2 | 0.1 | 0.2 | 0.1 | 0.1 |
| 細菌プロテアーゼ (Savin ase (登録商標)、32. 8 9 mg 活性/g) | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | | 0.1 |
| Natalase (登録商標) (8. 65 mg 活性/g) | 0.1 | 0.0 | 0.1 | 0.0 | 0.1 | 0.1 |
| Lipex (登録商標) (18 mg 活性/g) | 0.03 | 0.07 | 0.3 | 0.1 | 0.07 | 0.4 |
| Biotouch (登録商標) ROC (20 mg 活性/g) | 0.1 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.1 | 0.4 |
| *ポリエーテルアミン及びポリ マー酸の塩 | 2.0 | 3.0 | 2.0 | 2.0 | 3.0 | 2.0 |
| 蛍光増白剤 1 | 0.06 | 0.0 | 0.06 | 0.18 | 0.06 | 0.06 |
| 蛍光増白剤 2 | 0.1 | 0.06 | 0.1 | 0.0 | 0.1 | 0.1 |
| DTPA | 0.6 | 0.8 | 0.6 | 0.25 | 0.6 | 0.6 |
| MgSO ₄ | 1 | 1 | 1 | 0.5 | 1 | 1 |
| 過炭酸ナトリウム | 0.0 | 5.2 | 0.1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 過ホウ酸ナトリウム 一水和物 | 4.4 | 0.0 | 3.85 | 2.09 | 0.78 | 3.63 |
| NOBS | 1.9 | 0.0 | 1.66 | 0.0 | 0.33 | 0.75 |
| c | 0.58 | 1.2 | 0.51 | 0.0 | 0.015 | 0.28 |
| スルホン酸亜鉛フタロシアニン | 0.0030 | 0.0 | 0.0012 | 0.0030 | 0.0021 | 0.0 |
| S-ACMC | 0.1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.06 | 0.0 |
| Direct Violet 9 | 0.0 | 0.0 | 0.0003 | 0.0005 | 0.0003 | 0.0 |
| Acid Blue 29 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0003 |
| 硫酸塩/水分 | 残り | | | | | |

【0126】

実施例 8 ~ 13

フロントローディング洗濯機のために開発した顆粒洗濯洗剤組成物を、十分な水に添加して、処理すべき表面と直接接触させるための、濃縮した洗浄組成物を形成するペーストを形成することが可能である。

【0127】

【表 3】

表 3 :

| | 8 (質量 %) | 9 (質量 %) | 10 (質量 %) | 11 (質量 %) | 12 (質量 %) | 13 (質量 %) |
|--|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩 | 8 | 7.1 | 7 | 6.5 | 7.5 | 7.5 |
| A E 3 S | 0 | 4.8 | 0 | 5.2 | 4 | 4 |
| C 1 2 - 1 4 アルキル硫酸塩 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| A E 7 | 2.2 | 0 | 3.2 | 0 | 0 | 0 |
| C ₁₀₋₁₂ ジメチルヒドロキシエチル塩化アンモニア | 0.75 | 0.94 | 0.98 | 0.98 | 0 | 0 |
| 結晶性層状ケイ酸塩 (δ -Na ₂ Si ₂ O ₅) | 4.1 | 0 | 4.8 | 0 | 0 | 0 |
| ゼオライト A | 5 | 0 | 5 | 0 | 2 | 2 |
| クエン酸 | 3 | 5 | 3 | 4 | 2.5 | 3 |
| 炭酸ナトリウム | 15 | 20 | 14 | 20 | 23 | 23 |
| ケイ酸塩 2 R (SiO ₂ :Na ₂ Oの比が 2 : 1) | 0.08 | 0 | 0.11 | 0 | 0 | 0 |
| *ポリエーテルアミン及びポリマー酸の塩 | 2.0 | 3.0 | 2.0 | 3.0 | 3.0 | 2.0 |
| 汚れ放出剤 | 0.75 | 0.72 | 0.71 | 0.72 | 0 | 0 |
| アクリル酸/マレイン酸のコポリマー | 1.1 | 3.7 | 1.0 | 3.7 | 2.6 | 3.8 |
| カルボキシメチルセルロース | 0.15 | 1.4 | 0.2 | 1.4 | 1 | 0.5 |
| 細菌プロテアーゼ (84mg 活性/g) | 0.2 | 0.2 | 0.3 | 0.15 | 0.12 | 0.13 |
| Stainzyme (登録商標) (20mg 活性/g) | 0.2 | 0.15 | 0.2 | 0.3 | 0.15 | 0.15 |
| Lipex (登録商標) (18.00mg 活性/g) | 0.05 | 0.15 | 0.1 | 0 | 0 | 0 |
| Natalase (登録商標) (8.65mg 活性/g) | 0.1 | 0.2 | 0 | 0 | 0.15 | 0.15 |
| Celluclean (商標) (15.6mg 活性/g) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.1 | 0.1 |
| Biotouch (登録商標) ROC (20mg 活性/g) | 0.2 | 0.1 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| TAED | 3.6 | 4.0 | 3.6 | 4.0 | 2.2 | 1.4 |
| 過炭酸塩 ¹ | 13 | 13.2 | 13 | 13.2 | 16 | 14 |
| エチレンジアミン-N, N'-ジコハク酸の Na 塩、(S, S) 異性体 (EDDS) | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| ヒドロキシエタンジホスホン酸塩 (HEDP) | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| MgSO ₄ | 0.42 | 0.42 | 0.42 | 0.42 | 0.4 | 0.4 |
| 香料 | 0.5 | 0.6 | 0.5 | 0.6 | 0.6 | 0.6 |
| 泡抑制剤凝集体 | 0.05 | 0.1 | 0.05 | 0.1 | 0.06 | 0.05 |
| せっけん | 0.45 | 0.45 | 0.45 | 0.45 | 0 | 0 |
| スルホン酸亜鉛フタロシアニン (活性) | 0.0007 | 0.0012 | 0.0007 | 0 | 0 | 0 |
| S-ACMC | 0.01 | 0.01 | 0 | 0.01 | 0 | 0 |
| Direct Violet 9 (活性) | 0 | 0 | 0.0001 | 0.0001 | 0 | 0 |
| 硫酸塩/水&混合物 | 残り | | | | | |

10

20

30

40

【0128】

組成物実施例 2 ~ 13 のための原料及び注釈

* は、合成実施例 3、4 又は 5 のポリエーテルアミン及びポリマー酸の塩である。

【0129】

直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩は、Stepan, Northfield, Illinois, USA から購入した、C₁₁ ~ C₁₂ の平均芳香族炭素鎖長を有する。

【0130】

50

AE3Sは、Stepan, Northfield, Illinois, USAから購入した、 $C_{12} \sim C_{15}$ のアルキルエトキシ(3)硫酸塩である。

【0131】

AE7は、Huntsman, Salt Lake City, Utah, USAから購入するものであり、7の平均エトキシ化度を有する、 $C_{12} \sim C_{15}$ アルコールエトキシレートである。

【0132】

AE9は、Huntsman, Salt Lake City, Utah, USAから購入するものであり、9の平均エトキシ化度を有する、 $C_{12} \sim C_{13}$ アルコールエトキシレートである。

10

【0133】

HSASは、約16～17の炭素鎖長を有する中間分岐(mid-branched)の第1級硫酸アルキルである。

【0134】

トリポリリン酸ナトリウムは、Rhodia, パリ, フランスから購入するものである。

【0135】

ゼオライトAは、Industrial Zeolite(UK)有限会社, Grays, Essex, UKから購入するものである。

【0136】

1.6Rケイ酸塩は、Koma, Nestemica, チェコ共和国から購入するものである。

20

【0137】

炭酸ナトリウムは、Solvay, Houston, Texas, USAから購入するものである。

【0138】

ポリアクリル酸塩 MW 4500は、Solvay, Houston, Texas, USAから購入するものである。

【0139】

カルボキシメチルセルロースは、CP Kelco, Arnhem, Netherlandsから購入したFinnfix(登録商標)Vである。

30

【0140】

好適なキレート剤は、例えば、Dow Chemical, Midland, Michigan, USAから購入したジエチレンテトラアミンペンタ酢酸(DTPA)、又はSolutia, St Louis, Missouri, USA Bagsvaerd, Denmarkから購入したヒドロキシエタンジホスホン酸塩(HEDP)である。

【0141】

Savinase(登録商標)、Natalase(登録商標)、Stainzyme(登録商標)、Lipex(登録商標)、Celluclean(商標)、Mannaway(登録商標)及びWhitezyme(登録商標)は、全てNovozymes, Bagsvaerd, Denmarkの製品である。

40

【0142】

Biotouch(登録商標)ROCは、AB Enzymes, Darmstadt, ドイツの製品である。

【0143】

US 6,312,936 B1に記載の細菌プロテアーゼ(実施例8～13)は、Genencor International, Palo Alto, California, USAから購入するものである。

【0144】

US 4,760,025に記載の細菌プロテアーゼ(実施例14～20)は、Gen

50

encor International, Palo Alto, California, USAから購入するものである。

【0145】

蛍光増白剤1はTinopal(登録商標)AMSであり、蛍光増白剤2はTinopal(登録商標)CBS-Xであり、スルホン酸亜鉛フタロシアニン及びDirect Violet 9は、全てCiba Specialty Chemicals, Basel, Switzerlandから購入したPergasol(登録商標)Violet BN-Zである。

【0146】

過炭酸ナトリウムは、Solvay, Houston, Texas, USAから購入するものである。

【0147】

過ホウ酸ナトリウムは、Degussa, Hanau, ドイツから購入するものである。

【0148】

NOBSは、Future Fuels, Batesville, Arkansas, USAから購入した、ノナノールオキシベンゼンスルホン酸ナトリウムである。

【0149】

TAEDは、商品名Peractive(登録商標)としてClariant GmbH, Sulzbach, ドイツから購入した、テトラアセチルエチレンジアミンである。

【0150】

S-ACMCは、商品名AZO-CM-CELLULOSE、製品コードS-ACMCとしてMegazyme Wicklow, Irelandから購入した、C.I. Reactive Blue 19と結合されたカルボキシメチルセルロースである。

【0151】

汚れ放出剤は、Rhodia, パリ, フランスから購入した、Repel-o-tex(登録商標)PFである。

【0152】

アクリル酸/マレイン酸のコポリマーには、BASF, Ludwigshafen, ドイツから購入するものであり、分子量が70000であり、アクリレート:マレエートの比が70:30である。

【0153】

エチレンジアミン-N,N'-ジコハク酸のNa塩、(S,S)異性体(EDDS)は、Octel, Ellesmere Port, UKから購入するものである。

【0154】

ヒドロキシエタンジホスホン酸塩は、Dow Chemical, Midland, Michigan, USAから購入するものである。

【0155】

HSASは、US 6,020,303及びUS 6,060,443に記載の中間分岐硫酸アルキルである。

【0156】

C₁₂~C₁₄ジメチルアミンオキシドは、Procter & Gamble Chemicals, Cincinnati, Ohio, USAから購入するものである。

【0157】

Liquitint(登録商標)Violet CTは、Milliken, Spartanburg, South Carolina, USAから購入するものである。

【0158】

実施例14:多区画の単位用量組成物

本発明の多区画の単位用量洗濯洗剤製剤を、以下のように提供する。これらの実施例において、単位用量は3つの区画を有するが、同様の組成物は、2つ、4つまたは5つの区

10

20

30

40

50

画で製造することができる。区画を封入するためのフィルムは、ポリビニルアルコールである。

【 0 1 5 9 】

【 表 4 】

表 4 :

| 塩基組成物 1 | % |
|---|--------|
| 成分 | |
| グリセロール | 5.3 |
| 1, 2-プロパンジオール | 10.0 |
| クエン酸 | 0.5 |
| モノエタノールアミン | 10.0 |
| 苛性ソーダ | - |
| ヒドロキシエタンジホスホン酸 | 1.1 |
| 亜硫酸カリウム | 0.2 |
| 非イオン性 Marlipal C 24 EO ₇ | 20.1 |
| HLAS | 24.6 |
| 蛍光増白剤 2 | 0.2 |
| C 1 2 ~ 1 5 脂肪酸 | 16.4 |
| 以下の一般構造を有する化合物： ビス（（C ₂ H ₅ O）（C ₂ H ₄ O） _n ）（CH ₃ ）-N ⁺ -C _x H _{2x} -N ⁺ -（CH ₃ ）-ビス（（C ₂ H ₅ O）（C ₂ H ₄ O） _n ）、式中、n = 20 ~ 30、x = 3 ~ 8、 又はそれらの硫酸塩若しくはスルホン酸化の変形 | 2.9 |
| ポリエチレンイミンエトキシレート PEI 600 E 20 | 1.1 |
| MgCl ₂ | 0.2 |
| 溶媒（1, 2プロパンジオール、エタノール） | 100%まで |

10

20

30

【 0 1 6 0 】

【表 5】

表 5：多区画の製剤

| 組成物 | 1 | | | 2 | | |
|-------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 区画 | A | B | C | A | B | C |
| 個々の区画の体積 | 40 ml | 5 ml | 5 ml | 40 ml | 5 ml | 5 ml |
| 質量%の活性材料 | | | | | | |
| 香料 | 1.6 | 1.6 | | 1.6 | 1.6 | |
| 染料 | < 0.01 | < 0.01 | | < 0.01 | < 0.01 | |
| TiO ₂ | 0.1 | | | — | 0.1 | |
| 亜硫酸ナトリウム | 0.4 | 0.4 | | 0.3 | 0.3 | |
| ポリエーテルアミン 及びポリマー酸の塩 ¹ | | | 4-40% | | | 4-40% |
| Acusol 305, Rohm&Haas | 1.2 | | | 2 | | |
| 水素化ヒマシ油 | 0.14 | 0.14 | | 0.14 | 0.14 | |
| 固体の非活性充填剤 ² | | | 100% まで添加 する | | | 100% まで添加 する |
| 塩基組成物 1 | 100% まで添加 する | 100% まで添加 する | | 100% まで添加 する | 100% まで添加 する | 100% まで添加 する |

¹ は、合成実施例 3、4 又は 5 のポリエーテルアミン及びポリマー酸の塩である。

² 固体の非活性充填剤は、硫酸ナトリウム、シリカ、ケイ酸塩、ゼオライトを含む。

10

20

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/068447

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08L33/02 C08L79/02 C08L71/02
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)

C08L C08G C07C C08F C08J 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, CHEM ABS Data, WPI Data, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X | <p>WANG Y ET AL: "Association behavior between end-functionalized block copolymers PEO-PP0-PEO and poly(acrylic acid)", MACROMOLECULAR CHEMISTRY AND PHYSICS, WILEY-VCH VERLAG, WEINHEIM, DE, vol. 205, no. 13, 30 August 2004 (2004-08-30), pages 1774-1781, XP009174717, ISSN: 1022-1352, DOI: 10.1002/MACP.200400119 [retrieved on 2004-08-18] page 1774, Summary page 1774 - page 1775, left-hand column, paragraph 2 page 1775, left-hand column, last paragraph page 1775, right-hand column, "Preparation of Complex Systems"</p> <p style="text-align: center;">-/--</p> | 1,2, 11-13 |

☒ 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

19 November 2015

Date of mailing of the international search report

08/02/2016

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

Hollender, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| |
|---|
| International application No PCT/EP2015/068447 |
|---|

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|--|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | <p>page 1776 - page 1780</p> <p>-----</p> <p>US 2013/121948 A1 (DUSSAUD ANNE [US] ET AL) 16 May 2013 (2013-05-16) claims 1-3,7,18 paragraphs [0033], [0044], [0074]</p> <p>-----</p> | <p>1,2, 11-13</p> |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No.
PCT/EP2015/068447

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
1, 2(completely); 11-13(partially)

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 Application No. PCT/ EP2015/ 068447

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, 2(completely); 11-13(partially)

A salt a hydrophobic etheramine and of a polymeric acid, as defined in independent claim 1, wherein the hydrophobic etheramine contains at least two propylene oxide units and/or at least two butylene oxide units.

The salt of dependent claim 2 wherein the hydrophobic etheramine is an etherdiamine or an ethertriamine.

The salt according to claims 1-2, wherein the polymeric acid is as defined in dependent claims 11-13.

2. claims: 3-5, 14(completely); 11-13(partially)

A salt of a hydrophobic etheramine and of a polymeric acid, wherein the hydrophobic etheramine is an etheramine of formula (I) or formula (II) as defined in dependent claims 3-5.

The salt according to claims 3-5, wherein the polymeric acid is as defined in dependent claims 11-13.

The salt of a hydrophobic etheramine and of a polymeric acid obtainable by a process comprising the steps defined in independent claim 14.

3. claims: 6, 15(completely); 11-13(partially)

A salt of a hydrophobic etheramine and of a polymeric acid, wherein the hydrophobic etheramine is an etheramine of formula (IV) as defined in dependent claim 6.

The salt according to claims 6, wherein the polymeric acid is as defined in dependent claims 11-13.

The salt of a hydrophobic etheramine and of a polymeric acid obtainable by a process comprising the steps as defined in independent claim 15.

4. claims: 7-10, 16(completely); 11-13(partially)

A salt of a hydrophobic etheramine and of a polymeric acid, wherein the hydrophobic etheramine is an etheramine of formula (V) or formula (VI) as defined in dependent claims 7-10.

The salt according to claims 7-10, wherein the polymeric acid is as defined in dependent claims 11-13.

The salt of a hydrophobic etheramine and of a polymeric acid obtainable by a process comprising the steps defined in independent claim 16.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/068447

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 2013121948 A1 | 16-05-2013 | CA 2854918 A1 | 23-05-2013 |
| | | CN 104039887 A | 10-09-2014 |
| | | EP 2780416 A1 | 24-09-2014 |
| | | JP 2015500353 A | 05-01-2015 |
| | | KR 20140091556 A | 21-07-2014 |
| | | US 2013121948 A1 | 16-05-2013 |
| | | WO 2013074931 A1 | 23-05-2013 |
| ----- | | | |

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 エベルト, ソフィア

ドイツ、6 8 1 6 5 マンハイム、リヒャルト - ヴァーグナー - シュトラーセ 5 3

(72)発明者 ルドルフ, ビョルン

ドイツ、6 7 0 6 3 ルートヴィヒスハーフェン、マリーンシュトラーセ 1 4 - 1 6

(72)発明者 ヴィグバース, クリストフ ヴィルヘルム

ドイツ、6 8 1 6 7 マンハイム、ランゲ レターシュトラーセ 1 0 2

(72)発明者 アイダムスハウス, クリスティアン

ドイツ、6 8 1 6 1 マンハイム、ウー 6、2 5

(72)発明者 ラフナン, ブライアン ジェイ.

アメリカ合衆国、4 5 2 4 1 オハイオ州、シャロンビル、ベンカート ドライブ 4 1 2 1

(72)発明者 フュールスケッター, フランク

ドイツ、6 7 0 9 8 バート デュルクハイム、イム ノンネンガルテン 4 1

(72)発明者 シャラ, ステファノ

イタリア、I - 0 0 1 2 8 ローマ、ヴィア ラストレリ 8 1

F ターム(参考) 4F070 AA29 AA52 AB05 DA21 DA41 DA48

4H006 AA01 AB70 BP10 BU32

4J002 BG01X CH05W GD00 GK02

4J005 AA04 AA06 AA12 BD05