

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3942011号
(P3942011)

(45) 発行日 平成19年7月11日(2007.7.11)

(24) 登録日 平成19年4月13日(2007.4.13)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 43/11 (2006.01)
 C O 7 C 41/06 (2006.01)
 C O 7 C 41/08 (2006.01)
 C O 7 C 41/09 (2006.01)
 C O 7 C 43/164 (2006.01)

C O 7 C 43/11
 C O 7 C 41/06
 C O 7 C 41/08
 C O 7 C 41/09
 C O 7 C 43/164

請求項の数 14 (全 81 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-544285 (P2001-544285)
 (86) (22) 出願日 平成12年12月8日(2000.12.8)
 (65) 公表番号 特表2003-516424 (P2003-516424A)
 (43) 公表日 平成15年5月13日(2003.5.13)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2000/033352
 (87) 国際公開番号 W02001/042408
 (87) 国際公開日 平成13年6月14日(2001.6.14)
 審査請求日 平成14年6月6日(2002.6.6)
 (31) 優先権主張番号 60/169,706
 (32) 優先日 平成11年12月8日(1999.12.8)
 (33) 優先権主張国 米国(US)
 (31) 優先権主張番号 60/169,569
 (32) 優先日 平成11年12月8日(1999.12.8)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 590005058
 ザ プロクター アンド ギャンブル カ
 ンパニー
 アメリカ合衆国オハイオ州、シンシナティ
 ー、ワン プロクター アンド ギャンブ
 ル プラザ (番地なし)
 (74) 代理人 100057874
 弁理士 曾我 道照
 (74) 代理人 100110423
 弁理士 曾我 道治
 (74) 代理人 100084010
 弁理士 古川 秀利
 (74) 代理人 100094695
 弁理士 鈴木 憲七

前置審査

最終頁に続く

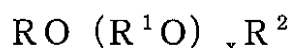
(54) 【発明の名称】 エーテル末端処理ポリ(オキシアルキル化)アルコール界面活性剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

次式を有するエーテル末端処理ポリ(オキシアルキル化)アルコール:

【化1】

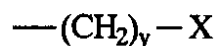


(式中、Rは、線状又は分枝状の、飽和又は不飽和の、置換又は非置換の、脂肪族又は芳香族の、1~30の炭素原子を有する炭化水素基から成る群から選択され; R¹は、所定の任意の分子中において、同一であっても異なってもよく、独立して、分枝状又は線状のC₂~C₇のアルキレンから成る群から選択され; R²は:

(i) 置換又は非置換の7~13員の多環状環;

(ii) 次式の炭化水素基:

【化2】



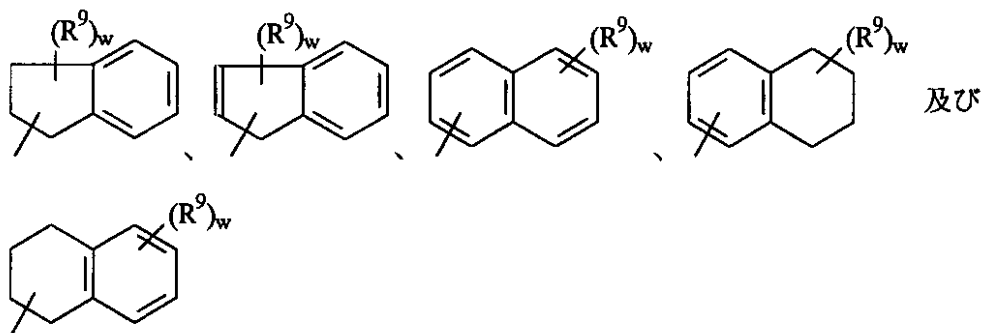
(式中、yは1~7の整数、Xは:

(ii-A) 置換又は非置換の、部分的に不飽和の、4~8員の環状炭化水素基;と

(ii-B) 4、5、7又は8員の置換又は非置換の芳香族炭化水素基;と

(ii-C)

【化 3】



10

から成る群から選択される芳香族炭化水素（その際、 R^9 はそれぞれ独立して水素、線状又は分枝状の、飽和又は不飽和の、置換又は非置換の、1～10の炭素原子を有する脂肪族炭化水素又はアルコキシ基から成る群から選択され、 w は1～3の整数である）；と
から成る群から選択される）；及び

（iii）次式の炭化水素基：

【化 4】



（式中、 R^3 は：

20

（iii-A）線状又は分岐状の、飽和又は不飽和の、2～30の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基；と

（iii-B）メチル（その際、 R は分岐状の、飽和又は不飽和の、1～4の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基）；と

（iii-C）飽和又は不飽和の、15～30の炭素原子を有する芳香族炭化水素基；と

から成る群から選択される）

から選択され、；

x は1～30の数である）。

【請求項 2】

30

R が、線状又は分岐状の、飽和又は不飽和の、置換又は非置換の、1～20の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基である請求項1に記載の化合物。

【請求項 3】

R^2 が、次式の炭化水素基：

【化 5】



（式中、 R^3 は上記と同義）である請求項1又は2のいずれかに記載の化合物。

【請求項 4】

R が、線状又は分岐状の、7～11の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基から成る群から選択され； R^1 がエチルであり； x が6～10の数であり；且つ R^2 が次式の炭化水素基：

40

【化 6】



（式中、 R^3 は、線状又は分岐状の、2～5の炭素原子を有する脂肪族基から成る群から選択される）

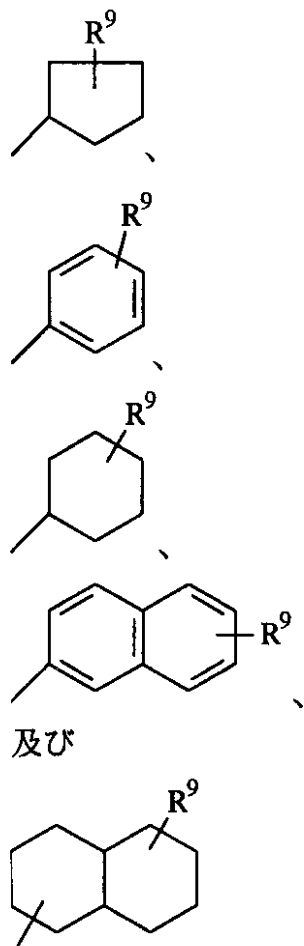
からなる群から選択される請求項1～3のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項 5】

X が：

50

【化 7】



10

20

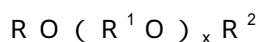
(式中、 R^9 は上記と同義である)

から成る群から選択される請求項 1 又は 2 に記載の化合物。

【請求項 6】

次式を有するエーテル末端処理ポリ(オキシアルキル化)アルコールの製造方法であつて：

30

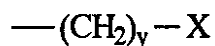


(式中、 R は、線状又は分枝状の、飽和又は不飽和の、置換又は非置換の、脂肪族又は芳香族の、1～30の炭素原子を有する炭化水素基から成る群から選択され； R^1 は、任意の所定の分子中で、同一でも異なってもよく、且つ独立して、分枝状又は線状の $C_2 \sim C_7$ のアルキレンから成る群から選択され； R^2 は：

(i) 置換又は非置換の7～13員の多環状の環；

(ii) 次式の炭化水素基：

【化 8】



40

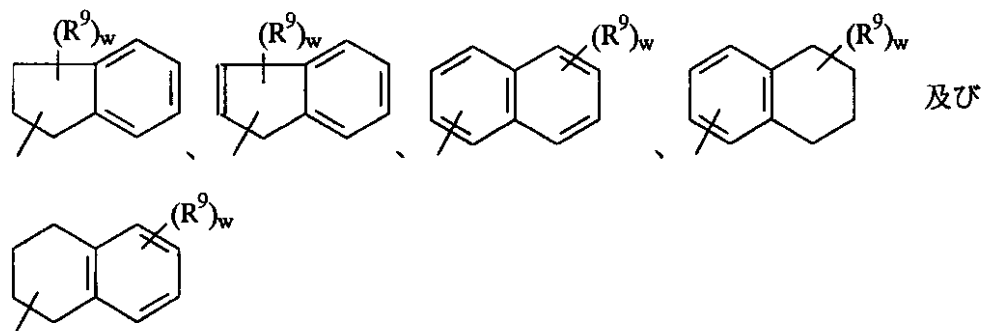
(式中、 y は1～7の整数であり、 X は：

(ii-A) 置換又は非置換の、部分的に不飽和の、4～8員の環状炭化水素基；と

(ii-B) 4、5、7又は8員の置換又は非置換の芳香族炭化水素基；と

(ii-C)

【化 9】



10

から成る群から選択される芳香族炭化水素（その際、 R^9 はそれぞれ独立して水素、線状又は分枝状の、飽和又は不飽和の、置換又は非置換の、1～10の炭素原子を有する脂肪族炭化水素又はアルコキシ基から成る群から選択され、 w は1～3の整数である）；とから成る群から選択される）；及び

（iii）次式の炭化水素基：

【化 10】



（式中、 R^3 は：

20

（iii-A）線状又は分枝状の、飽和又は不飽和の、2～30の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基；と

（iii-B）メチル（その際、 R は分枝状の、飽和又は不飽和の、1～4の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基）；と

（iii-C）飽和又は不飽和の、15～30の炭素原子を有する芳香族炭化水素基；と

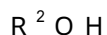
から成る群から選択される）

から選択され； x は1～30の数である）；

次の工程：

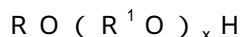
（a）次式のアルコールを提供すること

30



（式中、 R^2 は上記と同義である）；

（b）次式のアルコキシ化アルコールを提供すること



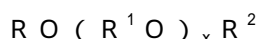
（式中、 R 、 R^1 、及び x は上記と同義である）；

（c）触媒の存在下にて前記アルコールを前記アルコキシ化アルコールと反応させ、前記エーテル末端処理ポリ（オキシアルキル化）アルコールを形成することを含む製造方法。

【請求項 7】

次式を有するエーテル末端処理ポリ（オキシアルキル化）アルコールの製造方法であつて：

40

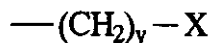


（式中、 R は、線状又は分枝状の、飽和又は不飽和の、置換又は非置換の、脂肪族又は芳香族の、1～30の炭素原子を有する炭化水素基から成る群から選択され； R^1 は、任意の所定の分子中で、同一でも異なってもよく、且つ独立して、分枝状又は線状の $C_2 \sim C_7$ のアルキレンから成る群から選択され； R^2 は：

（i）置換又は非置換の7～13員の多環状環；

（ii）次式の炭化水素基：

【化 1 1】



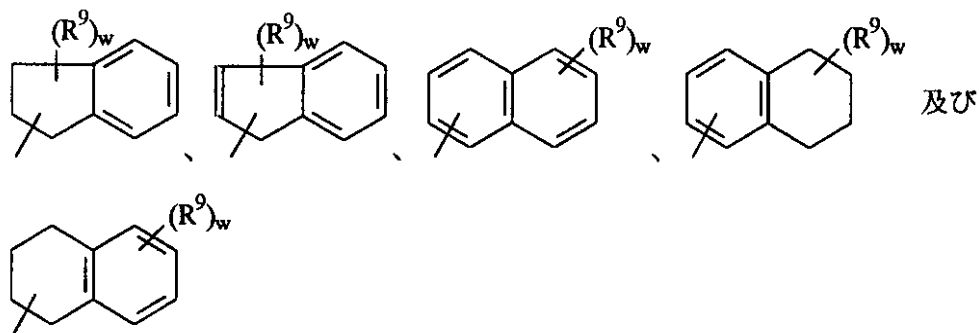
(式中、 y は 1 ~ 7 の整数であり、 X は：

(i i - A) 置換又は非置換の、部分的に不飽和の、4 ~ 8 員の環状炭化水素基；と

(i i - B) 4、5、7 又は 8 員の置換又は非置換の芳香族炭化水素基；と

(i i - C)

【化 1 2】



10

から成る群から選択される芳香族炭化水素（その際、 R^9 はそれぞれ独立して水素、線状又は分枝状の、飽和又は不飽和の、置換又は非置換の、1 ~ 10 の炭素原子を有する脂肪族炭化水素又はアルコキシ基から成る群から選択され、 w は 1 ~ 3 の整数である）；とから成る群から選択される）；及び

20

(i i i) 次式の炭化水素基：

【化 1 3】



(式中、 R^3 は：

(i i i - A) 線状又は分岐状の、飽和又は不飽和の、2 ~ 30 の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基；と

30

(i i i - B) メチル（その際、 R は分岐状の、飽和又は不飽和の、1 ~ 4 の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基）；と

(i i i - C) 飽和又は不飽和の、15 ~ 30 の炭素原子を有する芳香族炭化水素基；と

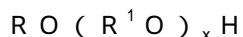
から成る群から選択される）

から選択され； x は 1 ~ 30 の数である）

次の工程：

(a) アルファ-オレフィンを提供すること

(b) 次式のアлкоキシル化アルコールを提供すること



40

(式中、 R 、 R^1 、及び x は上記と同義である）；

(c) 前記アルコールを前記アルファ-オレフィンと反応させ、前記エーテルで末端処理ポリ（オキシアルキル化）アルコールを形成することを含む製造方法。

【請求項 8】

触媒の存在下にてアルファ-オレフィンをアルコキシル化アルコールと反応させる前記工程を行う請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記触媒が、鉍酸、カルボン酸、スルホン酸、スルフィン酸、ハロゲン化カルボン酸、ピリジニウム p -トルエンスルホネート、高分子触媒、 TiCl_4 、 $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ 、 ZnCl_2 、 SnCl_4 、 AlCl_3 、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 、アンベリルスト（AMBERLYST）（登

50

録商標) 15及びそれらの混合物から成る群から選択される請求項6又は8に記載の方法。

【請求項10】

前記触媒が、酢酸、シュウ酸、グリコール酸、クエン酸、酒石酸、グリコール酸、マレイン酸オキシジコハク酸、トリフルオロ酢酸、ヘptaフルオロ酪酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、p-トルエンスルホン酸、p-トルエンスルフィン酸、メタンスルホン酸、4-ブロモベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、(±)-10-カンファースルホン酸及び異性体、アルキルベンゼンスルホン酸、キシレンスルホン酸、クメンスルホン酸及びそれらの混合物から成る群から選択される請求項6又は8に記載の方法。

【請求項11】

前記反応工程(c)が溶媒の存在下で行われ、その際、前記溶媒が、ベンゼン、トルエン、ジクロロメタン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、メチル-tert-ブチルエーテル、及びそれらの混合物から成る群から選択される請求項6～10のいずれか一項に記載の方法。

【請求項12】

前記反応工程が溶媒の非存在下で行われる請求項6～10のいずれか一項に記載の方法。

【請求項13】

前記反応工程(c)が、-20～300の温度にて行われる請求項6～12のいずれか一項に記載の方法。

【請求項14】

請求項1～5のいずれか一項に記載のエーテル末端処理ポリ(オキシアルキル化)アルコールを含む洗剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、食器洗浄及び硬質面洗浄の適用において優れたシミ抜き及び膜形成利益を有する起泡性の低い非イオン系界面活性剤、さらに詳しくはエーテルで末端処理ポリエーテル末端処理ポリ(オキシアルキル化)アルコール界面活性剤に関する。

【0002】

【発明が解決しようとする課題】

様々な洗浄用組成物の多様な性質のために、様々な界面活性剤が、ある適用ではさらに好適となる一方で、ほかの適用では全体としてあまり好適ではないことがある。アルコールエトキシレート類、アルキルポリグリコシド類、及びアルキルグルコースアミド類のような非イオン系界面活性剤は、洗剤製品において相当に重要である。例えば、ある条件下では、非イオン系界面活性剤は油性の汚れを洗浄するのを助け、カルシウム石鹸の形成を防止する。しかしながら、洗濯用製品における効果的な洗浄のために設計された従来の非イオン系界面活性剤は、水との混合の際に液状結晶相を形成する。このような相は水との混合割合を妨げ、溶液が乾燥する際に薄膜の望ましくない視覚的特性を生じる。例えば、目標密度を達成するために表面にスプレーされた顆粒の従来の非イオン性物質では、分配機の水平軸において顆粒があまり溶解せず、残留物を生じる。液状製品において高レベルで配合された従来の非イオン性物質は、水との乏しい混合割合及び消費者の関心が低くなる可能性がある。窓や床の洗浄剤における従来の非イオン性物質は、乾燥する際、目に見える液状の結晶性の膜を形成することがあるので、それは、良好な結果を達成するために消費者に要求される骨折りを増している。同様に、自動食器洗浄で使用するための非イオン系界面活性剤は起泡をできるだけ抑え、洗浄表面に望ましくないシミや膜を残さないことが必要である。

【0003】

技術的な制約、並びに消費者のニーズ及び需要のために、製品組成物は、継続的な変更及び改善を受けている。生分解性材料の必要性、リン酸の制約、少ない製品で今までよりも

10

20

30

40

50

良好な清浄結果を提供すること、少ない熱エネルギー需要を提供すること、及び少ない水で洗浄工程を助けることの望ましさのような環境要因はすべて改善された組成物への必要性を駆り立てている。

【0004】

従って、そのほかの清浄性界面活性剤及び／又は漂白剤との不相溶性を避けつつ、固形製品（例えば、固形石鹼及び錠剤）及び顆粒製品の溶解の改善、液状製品とのように水との混合割合の改善、硬質面洗剤及び自動食器洗浄におけるようなストリーキング及び膜形成の改善、良好な清浄、泡制御及び良好な生分解性を提供することができる種々の組成物での使用に好適である新しい界面活性剤に対するニーズが依然として存在する。

【0005】

10

【従来技術】

米国特許第4,272,394号、WO第94/22800号、及びWO第93/04153号。

【0006】

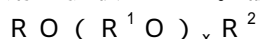
【課題を解決するための手段】

このニーズは起泡性の低い非イオン系界面活性剤を提供する本発明によって満たされる。起泡性の低い非イオン系界面活性剤は、単独でも、そのほかの界面活性剤と組み合わせても、特定の適用において油性の汚れにおけるクリーニング性能及び泡又は泡状物の抑制の改善と同様に、改善されたシミ抜き及び膜形成能を提供する。理論によって拘束されることを意図しなければ、本発明のアルコール性界面活性剤は、改善されたシーティング作用を介して優れたシミ抜き利益及び膜形成利益を提供すると考えられている。油性の汚れにおける改善されたクリーニング性能に関しては、本明細書で詳細が開示されるような高い曇点を持つ非イオン系界面活性剤と併せて本発明のアルコール性界面活性剤を用いる場合、そのような利益が示される。最後に、本発明の特定のアルコール性界面活性剤は、食物の汚れ又は種々のそのほかの清浄剤と関係した泡又は泡状物を軽減するように作用するであろう。

20

【0007】

本発明の態様に従って、エーテル末端処理ポリ（オキシアルキル化）アルコールの界面活性剤が提供される。該アルコールは次式を有する：

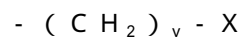


30

式中、Rは、線状又は分枝状の、飽和又は不飽和の、置換又は非置換の、脂肪族又は芳香族の約1～約30の炭素原子を有する炭化水素基から成る群から選択され；R¹は同一でも異なっていてよく、且つ独立していかなる任意の分子においても分枝状又は線状のC₂～C₇のアルキレンから成る群から選択され；R²は：

(i) 置換又は非置換の7～13員の多環状環；

(ii) 次式の炭化水素基：



式中、yは1～7の整数であり、Xは：

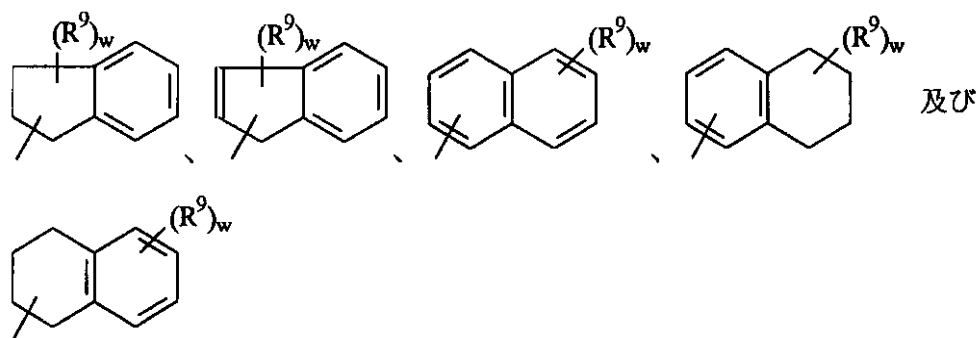
(ii-A) 置換又は非置換の、部分的に不飽和の、4～8員の環状炭化水素基；と

(ii-B) 4、5、7又は8員の置換又は非置換の芳香族炭化水素基；と

40

(ii-C)

【化14】



10

から成る群から選択される芳香族炭化水素（その際、 R^9 はそれぞれ独立して水素、線状又は分枝状の、飽和又は不飽和の、置換又は非置換の、1～10の炭素原子を有する脂肪族炭化水素又はアルコキシ基から成る群から選択され、 w は1～3の整数である）；と

（iii）次式の炭化水素基：

【化15】



式中、 R^3 は：

（iii-A）線状又は分岐状の、飽和又は不飽和の、2～30の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基；と

（iii-B）メチル（その際、 R は分岐状の、飽和又は不飽和の、1～4の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基）；と

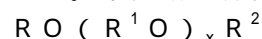
（iii-C）飽和又は不飽和の、15～30の炭素原子を有する芳香族炭化水素基；とから成る群から選択される；
から成る群から選択され、その際、 x は1～約30の数である。

【0008】

以下の詳細な説明及び添付する請求の範囲を読むことにより、このような及びそのほかの態様、特徴及び利点は当業者に明らかになるであろう。ここでのすべてのパーセンテージ、比率および部は特に指定のない限り質量による。本明細書で用いられる温度は特に記述がない限り、すべて摂氏温度（ ）により表される。全ての引用文献は、関連部分において引用することにより、本明細書中に組み込まれる。

30

また、本発明は、洗剤組成物で使用するための起泡性の低い非イオン系界面活性剤を指向する。本発明の界面活性剤は次式のものである：



【0009】

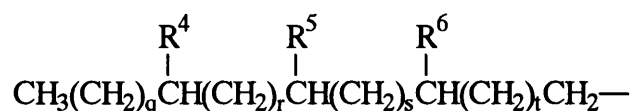
本発明の1つの態様では、 R は線状又は分岐状の、飽和又は不飽和、置換又は非置換の、約1～約20の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基であり、一層さらに好ましくは R は、線状又は分岐状の、飽和、約4～約18の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基である。

本発明の1つの態様では R 、 R^1 及び R^2 は、エーテルで末端処理ポリエーテル末端処理ポリ（オキシアルキル化）アルコール界面活性剤が、1又はそれより多くのキラル炭素原子を含有するように選択される。

40

本発明の1つの態様では、 R は次式の炭化水素基である：

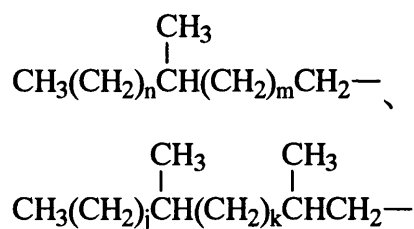
【化16】



式中、 R^4 、 R^5 、及び R^6 はそれぞれ独立して水素、及び C_1 ～ C_3 のアルキル、さらに好ましくは水素、 C_1 ～ C_2 のアルキル、一層さらに好ましくは水素、及びメチルから選択さ

50

れるが、 R^4 、 R^5 、及び R^6 はすべてが水素というわけではなく、 t が0の場合、少なくとも R^4 又は R^5 は水素ではないという条件を伴い； q 、 r 、 s 、 t はそれぞれ独立して0～13の整数である。本発明の態様の1つの実施態様では、 R は次式から選択される：
【化17】



10

式中 n 、 m 、 j 及び k はそれぞれ独立して0～13の整数である。

本発明の1つの態様では、 R^2 は、次式の炭化水素基である：

【化18】



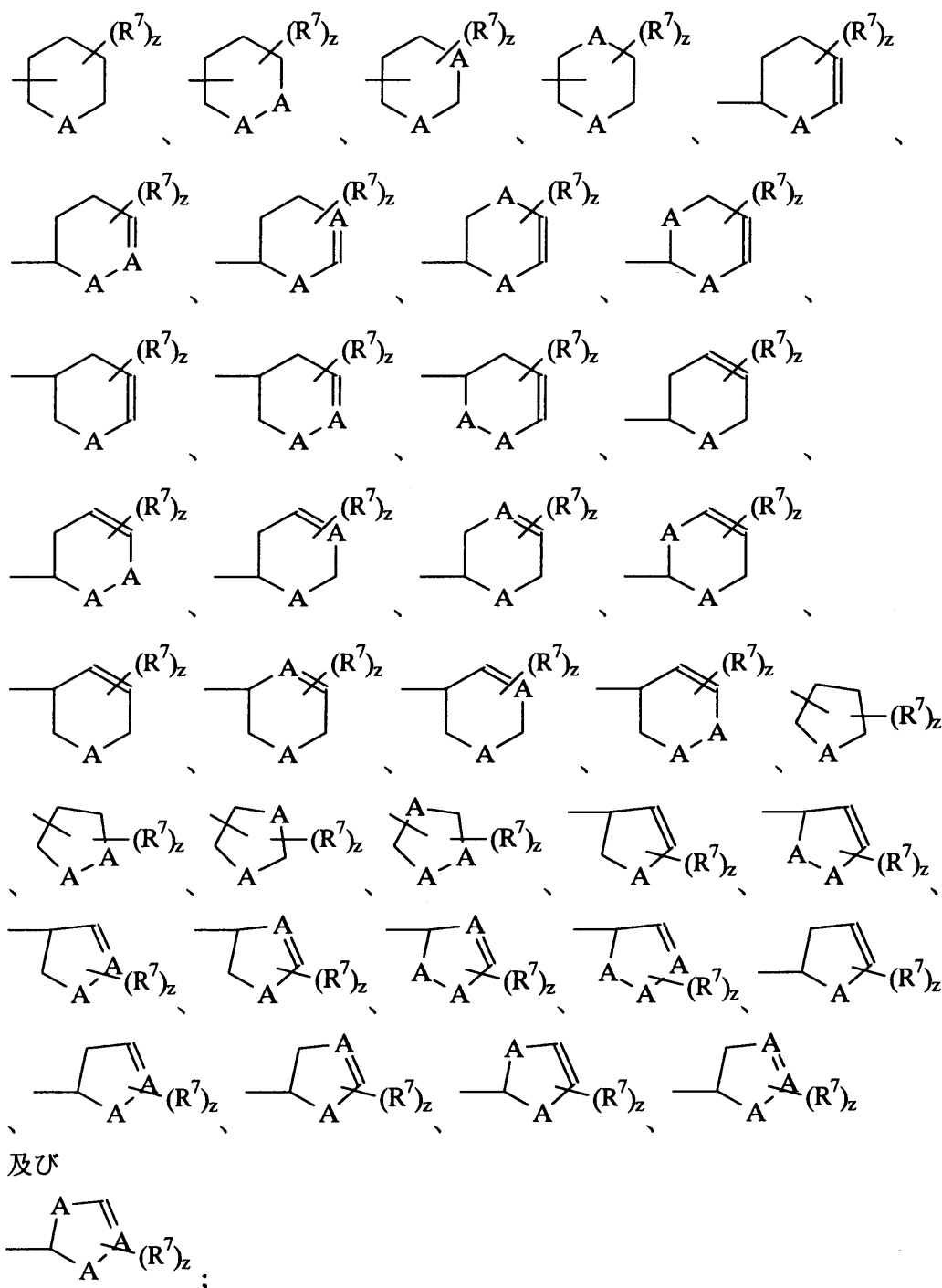
R^3 は、線状又は分枝状の、飽和又は不飽和の、置換又は非置換の、脂肪族又は芳香族の約1～約30、さらに好ましくは1～20、一層さらに好ましくは1～15の炭素原子を有する炭化水素基から成る群から選択され、 R^3 がメチルの場合、 R は分枝状であるという条件を伴う。本発明の態様の1つの実施態様では、 R^3 はエチルである。

20

【0010】

本発明の1つの態様では、 R^2 は、4～8員環員の置換された又は置換又は非置換の1～3のヘテロ原子を含有する複素環の環である。本発明の本態様の1つの実施態様では、ヘテロ原子は、酸素、窒素、イオウ及びそれらの混合物を含む群から選択される。本発明の本態様の1つの実施態様では R^2 は、5又は6員環員の複素環である。本発明の本態様のもう1つの実施態様では R^2 は、：

【化19】



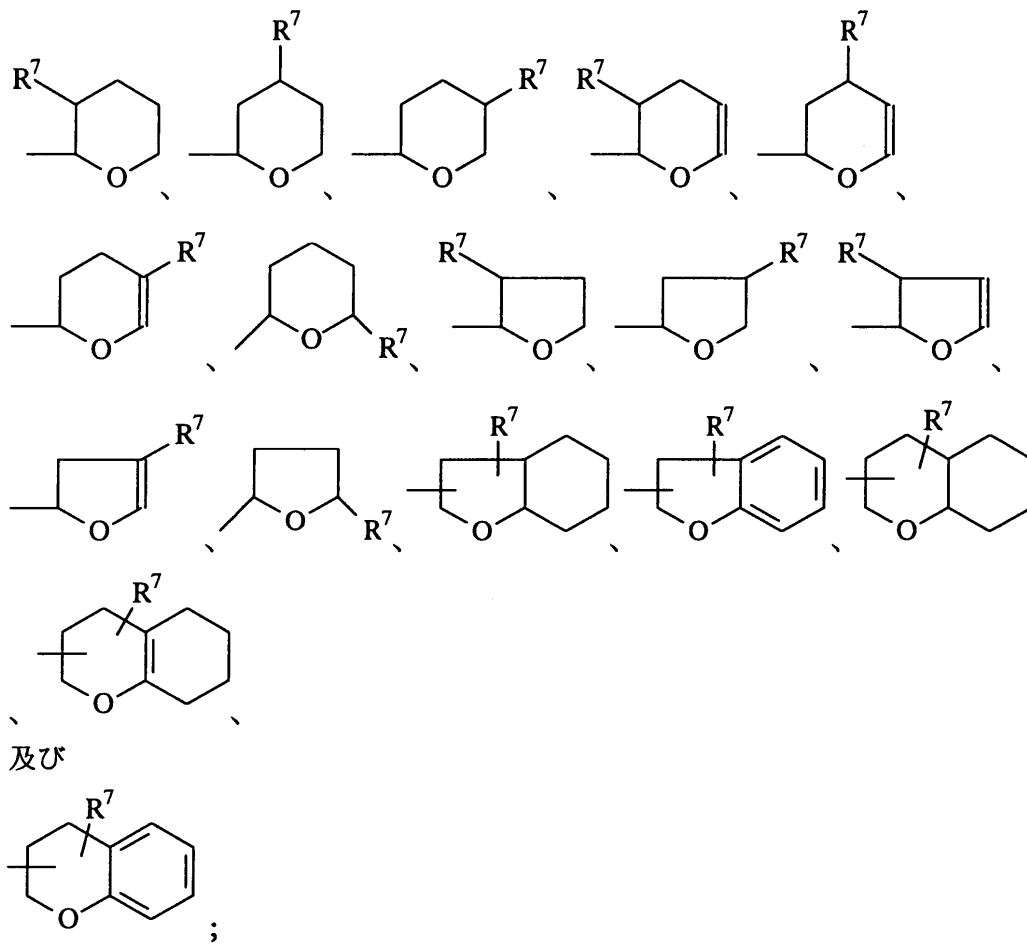
から成る群から選択され

その際、 R^7 は独立して、水素、線状又は分枝状の、飽和又は不飽和の、置換又は非置換の、約1～約10の炭素原子を有する脂肪族炭化水素又はアルコキシ基から成る群から選択され、若しくは R^7 は、飽和又は不飽和の、置換又は非置換の、脂環族又は芳香族の約1～約10の炭素原子を有する炭化水素基であって、それは複素環の環に結合し；Aはそれぞれ独立して、O、及びN(R^8)_zから成る群から選択され、その際 R^8 は独立して、水素、線状又は分枝状の、飽和又は不飽和の、置換又は非置換の、約1～約10の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基から成る群から選択され、aは0又は1のいずれかであり；zは1～3の整数である。

【 0 0 1 1 】

本発明の本態様のもう 1 つの実施態様では R^2 は：

【化 2 0】



から成る群から選択され

その際、R⁷は上記と同義である。

【0012】

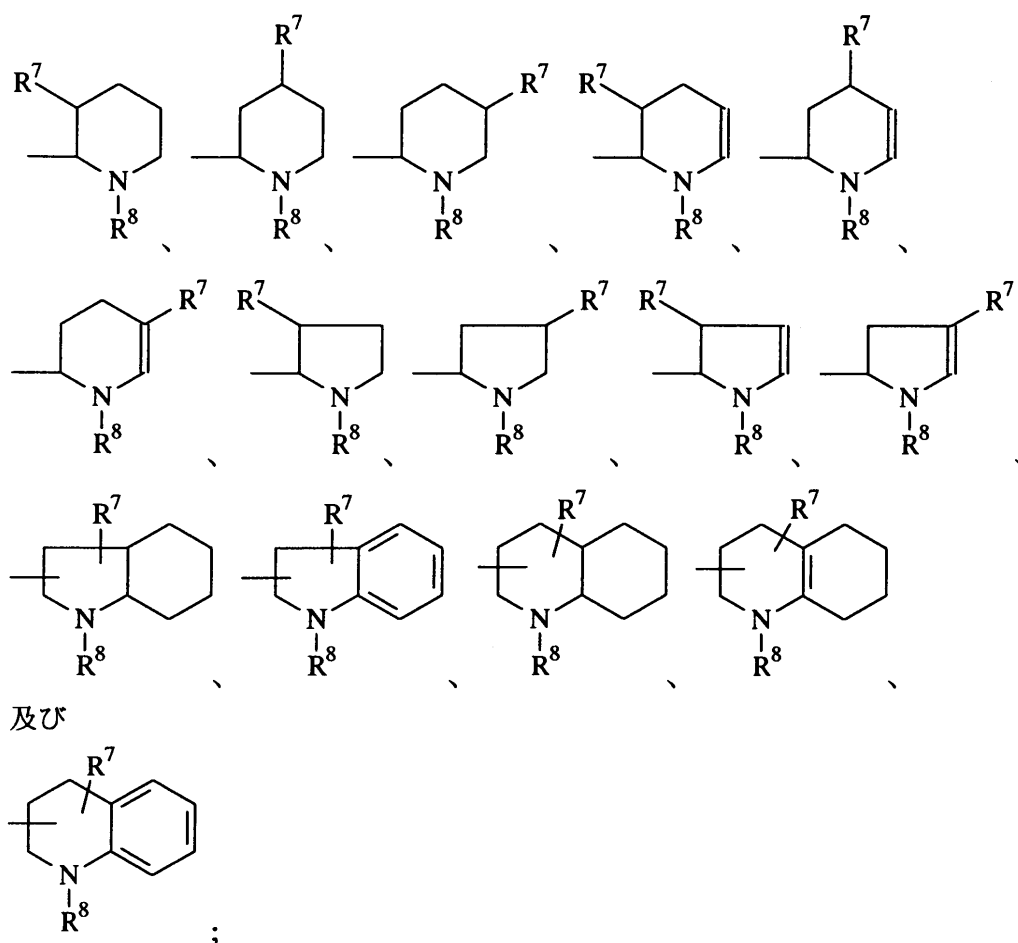
本発明の本態様のもう1つの実施態様ではR²は：

【化21】

10

20

30

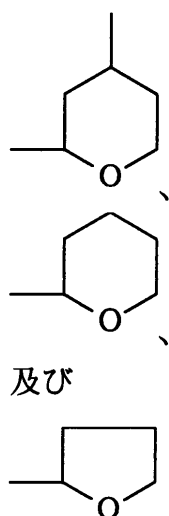


から成る群から選択され
 その際 R^7 及び R^8 は上記と同義である。

【 0 0 1 3 】

本発明の本態様のもう 1 つの実施態様では R^2 は：

【 化 2 2 】



から成る群から選択される。

【 0 0 1 4 】

本発明の本態様のもう 1 つの実施態様では R^2 は、：

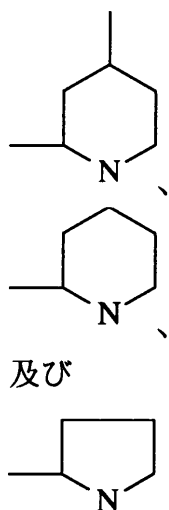
【 化 2 3 】

10

20

30

40



10

から成る群から選択される。

【 0 0 1 5 】

本発明の 1 つの態様では R^2 は、7 ~ 13 員環員の置換された又は置換又は非置換の多環状環である。本発明の本態様の 1 つの実施態様では R^2 は、置換又は非置換のアダマンタン、置換又は非置換のノルボルナン、置換又は非置換のノルトリサイクレン、及び置換又は非置換のビシクロ [2 . 2 . 2] オクタンから成る群から選択される。本発明の本態様のもう 1 つの実施態様では R^2 は置換又は非置換のアダマンタンである。

20

【 0 0 1 6 】

本発明の 1 つの態様では R^2 は、次式の炭化水素である：

【 化 2 4 】



式中、 y は 1 ~ 7 の整数であり、 X は 4 ~ 8 員環員の置換又は非置換の、飽和又は不飽和の環状又は芳香族の炭化水素基である。本発明の本態様のもう 1 つの実施態様では、 y は 1 ~ 2 の整数であり、 X は、5 ~ 8 員環員の置換又は非置換の芳香族の炭化水素基から成る群から選択される。

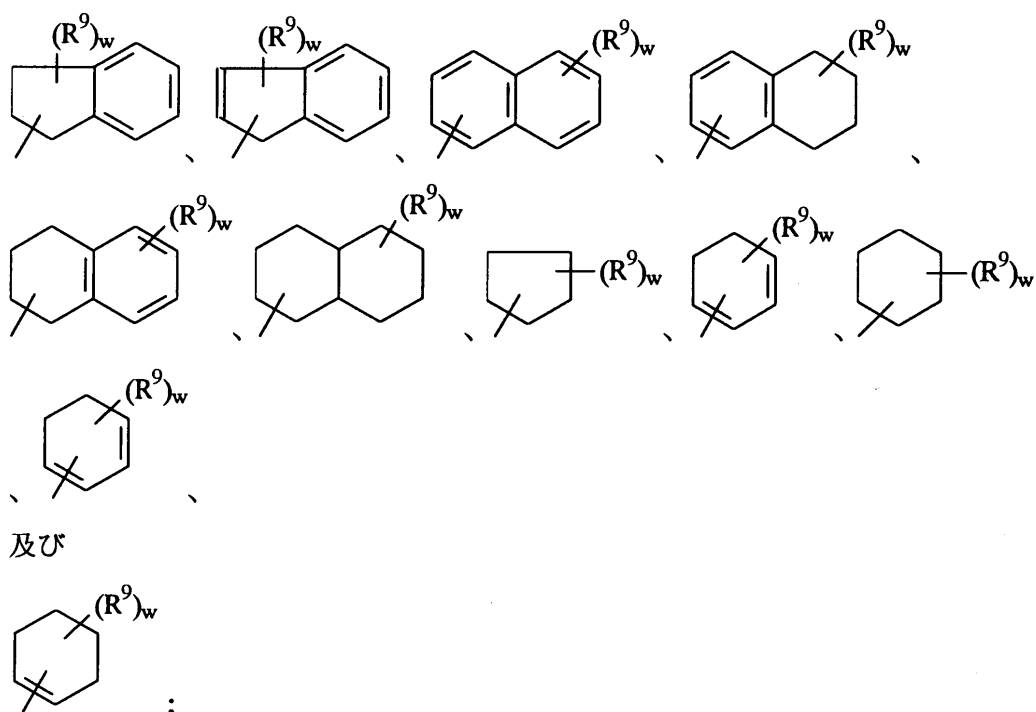
30

本発明の本態様のもう 1 つの実施態様では、 y は 0 であり、 X は、5 ~ 6 員環員の置換又は非置換の、飽和又は不飽和の環状又は芳香族の炭化水素基である。

【 0 0 1 7 】

本発明の本態様のもう 1 つの実施態様では、 X は：

【 化 2 5 】



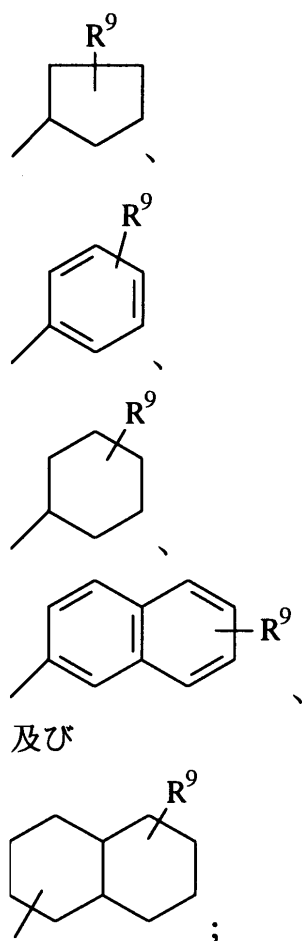
から成る群から選択され

その際、 R^9 はそれぞれ独立して水素、線状又は分枝状の、飽和又は不飽和の、置換又は非置換の、約1～約10の炭素原子を有する脂肪族炭化水素又はアルコキシ基から成る群から選択され、若しくは R^9 は、飽和又は不飽和の、置換又は非置換の、脂環状又は芳香族の、環に結合する環に縮合する約1～約10の炭素原子を有する炭化水素基であり；wは1～3の整数である。

【 0 0 1 8 】

本発明の本態様のもう 1 つの実施態様では、X は：

【化 2 6】



10

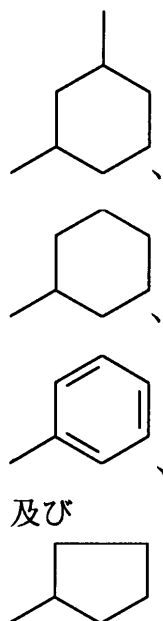
20

から成る群から選択され
 その際、 R^9 は上記と同義である。

【0019】

本発明の本態様のもう1つの実施態様では、 X は：

【化27】



30

40

から成る群から選択される。

【0020】

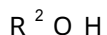
本発明の1つの態様では、 x が2より大きい場合、 R^1 は同一でも異なってもよい。

50

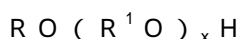
すなわち、 R^1 は、上記のように、分枝状又は線状の $C_2 \sim C_7$ のアルキレン単位のいずれの間で変化してもよい。例えば、 x が3であれば、 R^1 は、エチレンオキシ(E O)又はプロピレンオキシ(P O)を形成するように選択されてもよく、(E O)(P O)(E O)、(E O)(E O)(P O)；(E O)(E O)(E O)；(P O)(E O)(P O)；(P O)(P O)(E O)及び(P O)(P O)(P O)の順で変化してもよい。当然、例示のためのみに整数3は選択され、変異は、 x に関するさらに高い整数値を伴ってさらに大きくてもよく、例えば、複数の(E O)単位及び極めて少ない数の(P O)単位が挙げられる。同様に、エチレン、及びプロピレンは例示のためにのみ選択され、変異は、線状又は分枝状のブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、及びノ又はヘプチレンの選択と共にさらに大きくてもよい。

10

種々の異なった工程を介して本発明の界面活性剤を調製することができる。本発明の1つの態様では、 R^2 が複素環以外の場合、触媒の存在下、アルコール式：



(式中、 R^2 は上記と同義であるが、複素環以外である)を；次式のアルコキシル化アルコール：



(式中 R 、 R^1 、及び x は上記と同義)と反応させて、エーテルで末端処理ポリエーテル末端処理ポリ(オキシアシル化)アルコールを形成することにより界面活性剤を調製してもよい。

【0021】

20

本発明の本態様の1つの実施態様では、アルコールをアルコキシル化アルコールと反応させる工程は触媒の存在下で行われる。好適な触媒には、ルイス酸；酸；ポリマー；粘土、スペイン海泡石粘土、G I R D L E R K - 10のような粘土；H Z S - 360ゼオライト、H - Yゼオライトのようなゼオライト；スルホン化チャコール；及びそれらの混合物が挙げられる。

好適なルイス酸には、 $TiCl_4$ 、 $Ti(O^iPr)_4$ 、 $ZnCl_2$ 、 $SnCl_2$ 、 $AlCl_3$ 、プラチナジクロリド、塩化第2銅、リンペンタクロリド、リントリクロリド、塩化第2コバルト、酸化亜鉛、塩化第2鉄及び $BF_3 \cdot OEt_2$ が挙げられるがこれに限定されない。

好適な無機酸及びその塩には、リン酸、硫酸、塩酸、リンオキシクロリドのような鉱酸が挙げられる。さらに、鉱酸及びその塩は、任意でシリカゲル又はアルミナのような基材に吸着することができる。例えば、シリカゲルに吸着した硫酸、又は塩化亜鉛を含浸したアルミナである。

30

【0022】

好適な有機酸及びその塩には：トリフルオロ酢酸、ヘプタフルオロ酢酸、ジクロロ酢酸、及びトリクロロ酢酸のようなハロゲン化カルボン酸；並びにp - トルエンスルホン酸、p - トルエンスルフィン酸、メタンスルホン酸、4 - プロモベンゾスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、(±) - 10 - カンファースルホン酸及び異性体、及びアルキルベンゼンスルホン酸、キシレンスルホン酸及びクメンスルホン酸のようにスルホン酸及びスルフィン酸及びその塩が挙げられる。

40

好適なポリマーには、高分子イオン交換樹脂が挙げられるが、これに限定されない。好適な高分子イオン交換樹脂には、ローム & ハス(Rohm & Haas)から入手可能なアンベリスト(AMBERYLST)(登録商標)15のようなアンベリスト(Amberlyst)シリーズ、ダウから入手可能なダウエックス50X8 - 50のようなダウエックス(DOWEX)(登録商標)シリーズ；レイリーインダストリーズ(Reilly Industries)から入手可能なレイレックス(Reillex)424；ローム & ハスから入手可能なアンバーライト(AMBERLITE)IRA - 400、又はアンバーライトIR - 118のようなアンバーライトシリーズ；ユナイテッドカタリスト(United Catalyst)から入手可能なもの；コントラクトケミカルズ(Contract Chemicals)から入手可能なエンビロキャット(ENVIROCAT)EPZGのようなエンビロキャットシリーズのようなもの；及びそれらの組合せが挙げられる。

50

その他の好適な触媒には、トリフルオロ酢酸第2水銀、アルキルエーテル硫酸、アルキル硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸（トリフル酸）及び無水物、スルホン化陽イオン系交換樹脂、成形イオン性触媒、リン酸タングステン錯体、ポリソープ1、塩化第3セリウム、フルオロリン酸、クロム（ Cr^{3+} ）、HF改質粘土、トリフル酸改質粘土、過塩素酸、硫酸水素カリウム、ヘキサメチルトリアミノホスフィン、及びそれらの混合物が挙げられる。

10

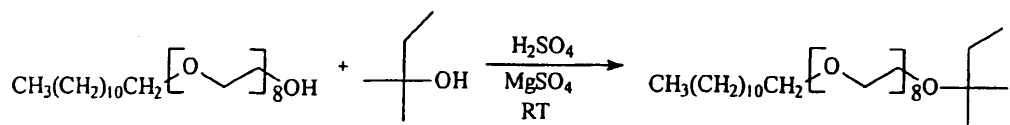
触媒は、好ましくは、約 0.1 モル% ~ 約 50.0 モル%、さらに好ましくは約 0.1 モル% ~ 約 25.0 モル%、一層さらに好ましくは約 0.1 モル% ~ 約 20.0 モル%、なお一層さらに好ましくは約 0.1 モル% ~ 約 10.0 モル%、なお一層さらに好ましくは約 0.2 モル% ~ 約 10.0 モル%の量にて用いられる。その他の好適な触媒は、米国特許第 4,272,394 号、及び PTC 出願、WO 第 94/22800 号、WO 第 93/04153 号、WO 第 96/00253 号及び WO 第 98/17379 号に見い出されることができ、それらすべてを参考として本明細書に組み入れる。

20

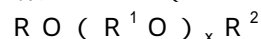
好適な溶媒及び触媒のさらなる開示は、ジェリー・マーチ (Jerry March) 著「最新有機化学」(Advanced Organic Chemistry) の第 4 版 (Wiley-Interscience Publisher、1992 年) に見い出すことができ、その関連する部分を参考として本明細書に組み入れる。

30

【化 2 8】



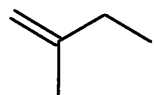
40



50

ドロ - 2 H - チオフェンが挙げられるが、これに限定されない。そのほかの好適なアルファ - オレフィンの例には、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、3, 3 - ジメチル - 1 - ペンテンが挙げられる。例えば、好適なアルファ - オレフィンには：

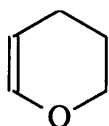
【化 2 9】



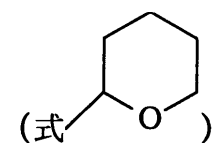
であって、それが R^2



を生じるもの；



であって、それが R^2



を生じるもの；

10

20

が挙げられるが、これに限定されない。

【0028】

本発明の本態様の1つの実施態様において、アルファ - オレフィンをアルコキシ化アルコールと反応させる工程は、触媒の存在下で行われる。好適な触媒には、ルイス酸；酸及びその塩、有機及び無機の双方；ピリジニウム塩；ポリマー；スペイン海泡石粘土、G I R D L E R K - 10のような粘土；H Z S - 360ゼオライト、H - Yゼオライトのようなアルミノシリケート又はゼオライト；スルホン化チャコールのような活性炭；モリブデニル (V I) アセチルアセトンのような遷移金属錯体；ランタントリクロリド、含セリウム硝酸アンモニウムのような遷移金属塩；2, 3 - ジクロロ - 5, 6, ジシアノ - p - ベンゾキノン；ビス (トリメチルシリル) サルフェート、及びそれらの混合物が挙げられる。

30

好適なルイス酸及びその塩には、 $TiCl_4$ 、 $Ti(O^iPr)_4$ 、 $ZnCl_2$ 、 $SnCl_2$ 、 $AlCl_3$ 、プラチナジクロリド、塩化第2銅、リンペンタクロリド、リントリクロリド、塩化第2コバルト、酸化亜鉛、塩化第2鉄及び $BF_3 \cdot OEt_2$ が挙げられるがこれに限定されない。

【0029】

好適な無機酸及びその塩には、リン酸、硫酸、塩酸、リンオキシクロリド、リン酸アルミニウム及び塩酸アンモニウムのような鉱酸が挙げられる。さらに、鉱酸及びその塩は、任意でシリカゲル又はアルミナのような基材に吸着することができる。例えば、シリカゲルに吸着した硫酸、又は塩化亜鉛を含浸したアルミナである。

40

好適な有機酸及びその塩には：酢酸、シュウ酸、グリコール酸、クエン酸、酒石酸、グリコール酸、マレイン酸及びオキシジコハク酸のようなカルボン酸；トリフルオロ酢酸、ヘptaフルオロ酪酸、ジクロロ酢酸、及びトリクロロ酢酸のようなハロゲン化カルボン酸；並びにp - トルエンスルホン酸、p - トルエンスルフィン酸、メタンスルホン酸、4 - ブロモベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、(±) - 10 - カンファースルホン酸及び異性体、及びアルキルベンゼンスルホン酸、キシレンスルホン酸及びクメンスルホン酸のようなスルホン酸及びスルフィン酸及びその塩が挙げられる。

50

【0030】

好適なピリジニウム塩には、ピリジニウム p - トルエンスルホネート (P P T S)、ピリジニウム p - トルエンスルフィネート、ピリジニウムヒドロクロリド、ピリジニウムヒドロプロミド、ピリジニウム水素ビスルフェート、ピリジニウム水素サルフェート及びそれらの混合物が挙げられるが、これに限定されない。

好適な遷移金属には、モリブデニル (V I) アセチルアセトン ; ランタントリクロリド、含セリウム硝酸アンモニウムのような遷移金属塩 ; 2 , 3 - ジクロロ - 5 , 6 , ジシアノ - p - ベンゾキノン、酢酸第 2 水銀、トリフルオロ酢酸第 2 水銀、アセチルアセトン第 2 銅及びテトラカルボニルビス (シクロペンタジエニル) ジイロンが挙げられるが、これに限定されない。

10

【0031】

好適なポリマーには、高分子イオン交換樹脂、又はポリビニルピリジンが挙げられるが、これに限定されない。好適な高分子イオン交換樹脂には、ローム & ハス (Rohm & Haas) から入手可能なアンベリスト (AMBERYLST) (登録商標) 1 5 のようなアンベリスト (Amberylst) シリーズ、ダウから入手可能なダウエックス 5 0 X 8 - 5 0 のようなダウエックス (DOWEX) (登録商標) シリーズ ; レイリーインダストリーズ (Reilly Industries) から入手可能なレイレックス (Reillex) 4 2 4 ; ローム & ハスから入手可能なアンバーライト (AMBERLITE) I R A - 4 0 0、又はアンバーライト I R - 1 1 8 のようなアンバーライトシリーズ ; ユナイテッドカタリスト (United Catalyst) から入手可能なもの ; コントラクトケミカルズ (Contract Chemicals) から入手可能なエンピロキャット (ENVIRO CAT) E P Z G のようなエンピロキャットシリーズのようなもの ; 及びそれらの組合せが挙げられる。好適なポリビニルピリジンは、非置換のもの又はビニル基及び / 又はピリジン環上で置換されたもののような、置換されたものであることができる。好適なポリビニルピリジンの例には、ポリ (4 - ビニルピリジントリフルオロメタンスルフォネート)、ポリ (2 - ビニルピリジントリフルオロメタンスルフォネート)、ポリ (4 - ビニルピリジン p - トルエンスルホネート)、ポリ (2 - ビニルピリジン p - トルエンスルホネート)、ポリ (4 - ビニルピリジנקロリド)、ポリ (2 - ビニルピリジנקロリド)、ポリ (4 - ビニルピリジンプロミド)、ポリ (2 - ビニルピリジンプロミド)、及びそれらの混合物が挙げられるが、これに限定されない。このような高分子触媒は、生成される界面活性剤から容易に分離されるという追加的な利点を有する。

20

30

【0032】

そのほかの好適な触媒には、ビス (トリメチルシリル) サルフェート、ヨードトリメチルシラン、アリルトリメチルシラン、ヘキサメチルジシラン、ヨウ素、臭素、硫酸第 2 鉄、トリフェニルホスフィン、硫酸アルミニウム、アルキルエーテル硫酸、アルキル硫酸、過塩素酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、アセチルトリフェニルホスホニウムプロミド、水酸化ジルコニウム、シアン化カリウム、及び酸化プラチナが挙げられるが、これに限定されない。

好ましい触媒には、スルホン酸、ルイス酸、ポリビニルピリジン、メタンスルホン酸、アンベリスト (AMBERYLST) (登録商標) 1 5、ダウエックス (DOWEX) (登録商標) の酸性仕様及びポリビニルピリジンを持つピリジニウム p - トルエンスルホネート (P P T S) が挙げられるが、ピリジニウム p - トルエンスルホネート (P P T S)、ダウエックス (登録商標) アンベリスト (登録商標) 1 5 が挙げられ、メタンスルホン酸が最も好ましい。

40

触媒の混合物も本発明の範囲内である。同様に、連続的反応に対するカラムのような支持体の使用、及び支持体なしの触媒も本発明の範囲内である。

【0033】

本発明の本態様のもう 1 つの実施態様では、触媒はゼオライト型であることができる。このような型の触媒は、主として 2 部位でエーテル形成が生じるような方法で生じた生成物の分布を制御することができる。これはオレフィンの型、すなわち、内部的又はアルファにかかわりなく、これに反しない。この型の触媒は通常、オレフィン部位を迅速に異性化

50

し、制約のある孔サイズにより形状選択性を示す能力を有する酸性ゼオライトによって表される。このような好適な触媒の例には、H - フェリエライト、酸性モルデナイト、オフレタイト、H - ZSM - 12、酸性ベータゼオライトのような酸性ゼオライトが挙げられるが、これに限定されない。上記例のようなHF - 処理した形態のゼオライトも好適である。市販のモルデナイト触媒の例には、UOPから入手可能なゼオキャット (Zeocat) (商標) FM - 8 / 25 Hが挙げられる。

触媒は、好ましくは、約0.1モル% ~ 約50.0モル%、さらに好ましくは約0.1モル% ~ 約25.0モル%、一層さらに好ましくは約0.1モル% ~ 約20.0モル%、なお一層さらに好ましくは約0.1モル% ~ 約10.0モル%、なお一層さらに好ましくは約0.2モル% ~ 約10.0モル%の量にて用いられる。そのほかの好適な触媒は、米国

10

特許第4,272,394号、及びPTC出願、WO第94/22800号、WO第93/04153号、WO第96/00253号及びWO第98/17379号に見い出されることができ、それらすべてを参考として本明細書に組み入れる。

本発明の本態様のもう1つの実施態様において、アルファ - オレフィンをアルコキシ化アルコールと反応させる工程は、触媒の非存在下で行われる。

【0034】

本発明の本態様の1つの実施態様では、ベンゼン、トルエン、ジクロロメタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、メチル第3級 - ブチルエーテルなどの好適な溶媒、又は溶媒の混合物の存在下、反応が行われる。最後に、反応は好ましくは、約 - 20 ~ 約300、さらに好ましくは約 - 10 ~ 約250 の範囲の温度にて行われ

20

る。本発明の本態様のもう1つの実施態様において、アルファ - オレフィンをアルコキシ化アルコールと反応させる工程は、溶媒の非存在下で行われる。

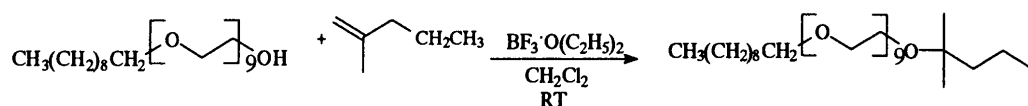
好適な溶媒及び触媒のさらなる開示は、ジェリー・マーチ (Jerry March) 著「最新有機化学」 (Advanced Organic Chemistry) の第4版 (Wiley - Interscience、1992年)、リチャードC・ラロック (Richard C. Larock) 著「包括的有機変換」 (Comprehensive Organic Transformations) (VCH Publishers、1989年)、及びテオドラW・グリーン及びペーターG・M・ワッツ (Theodora W. Greene and Peter G.M. Wuts) 著「有機合成における保護基」 (Protective Groups in Organic Synthesis) の第3版 (Wiley-Interscience、1999年)に見い出すことができ、関連する部分を参考として本明細書に組み

30

【0035】

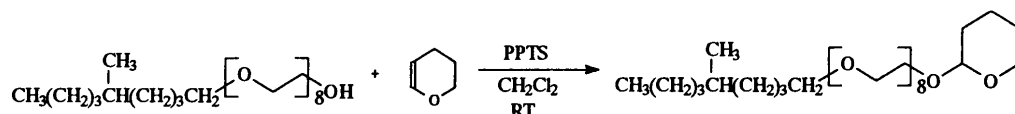
発明の本態様の代表的な合成経路の1つは、以下の図式に実証されている。

【化30】



発明の本態様の代表的なもう1つの合成経路は、以下の図式に実証されている。

【化31】



40

次いで抽出のような当該技術で一般的な手段によってエーテルで末端処理ポリエーテル末端処理ポリ (オキシアルキル化) アルコール界面活性剤生成物を回収する。所望であれば、使用前にストリッピング、蒸留又はそのほかの種々の手段によって界面活性剤をさらに処理してもよい。本明細書で開示された工程によって製造される界面活性剤は、性能に有害に影響することのない関連する不純物を含有してもよい。

【0036】

50

清浄用添加物材料及び方法：

一般に、清浄用添加物は、最低限の必須成分を含有する組成物を布地洗濯、食器洗浄、硬質面清浄、又はパーソナル清浄（例えば、身体清浄又はシャンプー）のような清浄目的のための組成物を変換するのに必要とされる材料である。好ましい実施態様では、清浄用添加物は、清浄製品、特に家庭内環境において消費者が直接使用することを意図した清浄製品に絶対的に特徴的なものとして当業者に容易に理解可能である。

このような追加的成分の正確な性質、及びそれを組み入れるレベルは、組成物の物理的形態及び使用されるべき清浄操作の性質に依存している。

好ましくは、漂白剤と共に使用する場合、添加物成分はそれとの良好な安定性を有するべきである。本明細書における特定の好ましい洗浄用組成物は法規で求められるようにホウ素を含まず及び／又はリン酸を含まない。添加物のレベルは、組成物の約 0.00001 質量%～約 99.9 質量%である全体としての組成物の使用レベルは、例えば、溶液におけるわずかに ppm のレベルから清浄されるべき表面への薄めていない清浄用組成物のいわゆる「直接適用」まで、意図される適用に幅広く依存して変化することができる。

【0037】

一般的な添加物には、発明的組成物の必須成分の一部として上記ですでに定義されているいかなる材料も除外した、ビルダー、補助界面活性剤、酵素、ポリマー、漂白剤、漂白活性化剤、触媒材料などが挙げられる。本明細書のその他の添加物には、多様な活性成分又は専門的材料、例えば、以下に詳細に記載されるような、分散性ポリマー（例えば、BAS F コープ又はローム&ハスのもの）、着色スペckル、シルバーケア、曇り止め剤及び／又は腐食止め剤、染料、充填剤、殺菌剤、殺菌剤、アルカリ性資源、屈水性誘発物質、酸化防止剤、酵素安定化剤、起泡剤、緩衝液、抗真菌剤、白カビ制御剤、昆虫忌避剤、錆止め助剤、キレート泡抑制剤増粘剤、研磨剤、プロ香料、香料、可溶化剤、キャリア、処理助剤、色素、及び、液状処方のための溶媒を挙げることができる。

【0038】補助界面活性剤：

本発明に基づいた組成物の界面活性剤システムは、好ましくはアルキルアルコキシレートサルフェート、アルキルサルフェート、アルキルジサルフェート、及び／又は線状アルキルベンゼンスルホネート界面活性剤の群から選択される陰イオン系界面活性剤；好ましくは第四級アンモニウム界面活性剤から選択される陽イオン系界面活性剤；非イオン系界面活性剤、好ましくはアルキルエトキシレート、アルキルポリグルコシド、ポリヒドロキシ脂肪酸アミド、及び／又はアミン又はアミンオキシド界面活性剤；好ましくはベタイン及び／又はポリカルボキシレート（例えばポリグリシネート）から選択される両性界面活性剤；及び双性イオン界面活性剤から好ましくは選択される本明細書では補助界面活性剤ともいう追加的な界面活性剤をさらに含んでもよい。

【0039】

本発明の清浄組成物においては、広範なこのような補助界面活性剤を用いることができる。陰イオン系、非イオン系、両性系及び双極性系の部類及びこのような補助界面活性剤の種の典型的な列記は、米国特許第 3,664,961 号（1972 年 5 月 23 日発光、ノリス（Norris））に与えられている。両性界面活性剤は、E. G. ロマックス（Lomax）編、「両性界面活性剤」の第 2 版（1996 年、マーセルデッカー（Marcel Dekker）社により出版）にも詳しく記載されている。好適な界面活性剤は、米国特許出願出願番号第 60/032,035 号（事件整理番号 6401P）、同第 60/031,845 号（事件整理番号 6402P）、同第 60/031,916 号（事件整理番号 6403P）、同第 60/031,917 号（事件整理番号 6404P）、同第 60/031,761 号（事件整理番号 6405P）、同第 60/031,762 号（事件整理番号 6406P）、同第 60/031,844 号（事件整理番号 6409P）、同第 60/061,971 号、法的代理人の事件整理番号 6881P（1997 年 10 月 14 日）、同第 60/061,975 号、法的代理人の事件整理番号 6882P（1997 年 10 月 14 日）、同第 60/062,086 号、法的代理人の事件整理番号 6883P（1997 年 10 月 14 日）

10

20

30

40

50

）、同第60/061, 916号、法的代理人の事件整理番号6884P(1997年10月14日)、同第60/061, 970号、法的代理人の事件整理番号6885P(1997年10月14日)、同第60/062, 407号、法的代理人の事件整理番号6886P(1997年10月14日)、同第60/053, 319号(1997年7月21日出願)(事件整理番号6766P)、同第60/053, 318号(1997年7月21日出願)(事件整理番号6767P)、同第60/053, 321号(1997年7月21日出願)(事件整理番号6768P)、同第60/053, 209号(1997年7月21日出願)(事件整理番号6769P)、同第60/053, 328号(1997年7月21日出願)(事件整理番号6770P)、同第60/053, 186号(1997年7月21日出願)(事件整理番号6771P)、同第60/053, 437号(1997年8月8日出願)(事件整理番号6796P)、同第60/105, 017号(1998年10月20日出願)(事件整理番号7303P)、及び同第60/104, 962号(1998年10月20日出願)(事件整理番号7304P)に見い出すことができ、そのすべてを参考として本明細書に組み入れる。

本発明の組成物は好ましくは、約0.01質量%~約55質量%、さらに好ましくは約0.1質量%~約45質量%、さらに好ましくは約0.25質量%~約30質量%、さらに好ましくは約0.5質量%~約20質量%の補助界面活性剤を含む。選択された補助界面活性剤はさらに以下のように同定される。

【0040】

(1) 陰イオン系補助界面活性剤：

通常約0.1質量%~約50質量%のレベルにて、本明細書で有用な陰イオン系補助界面活性剤の非限定例には、従来の $C_{11} \sim C_{18}$ のアルキルベンゼンスルホネート類(「LAS」)及び第1級、分枝鎖及びランダム $C_{10} \sim C_{20}$ のアルキルサルフェート類(「AS」)、 $C_{10} \sim C_{18}$ の第2級(2, 3)アルキルサルフェート類で式 $CH_3(CH_2)_x(CHOSO_3^-M^+)CH_3$ 及び $CH_3(CH_2)_y(CHOSO_3^-M^+)CH_2CH_3$ を持つものでその際 x 及び $(y+1)$ が少なくとも約7、好ましくは少なくとも約9の整数であり、 M が水溶性陽イオン、オレイル硫酸のような特に不飽和の硫酸ナトリウムであるもの、 $C_{10} \sim C_{18}$ のアルファ-スルホン化脂肪酸エステル、 $C_{10} \sim C_{18}$ の硫酸化アルキルポリグリコシド類、 $C_{10} \sim C_{18}$ のアルキルアルコキシサルフェート類(「AES」；特に、EO1-7エトキシサルフェート)、及び $C_{10} \sim C_{18}$ のアルキルアルコキシカルボキシレート類(特にEO1-5のエトキシカルボキシレート類)が挙げられる。 $C_{12} \sim C_{18}$ のベタイン類及びスルホベタイン類(「スルタイン類」)、 $C_{10} \sim C_{18}$ のアミノオキシド類なども全体としての組成物に包含されることができる。 $C_{10} \sim C_{20}$ の従来の石鹸も用いることができる。高い泡立ちが所望であれば、分枝鎖の $C_{10} \sim C_{16}$ の石鹸を用いてもよい。そのほかの従来の有用な陰イオン系補助界面活性剤は教科書に列記されている。

【0041】

使用することができるそのほかの好適な陰イオン系界面活性剤は、 $C_8 \sim C_{20}$ のカルボン酸(すなわち、脂肪酸)でジャーナル・オブ・アメリカン・オイル・ケミスト・ソサエティ(The Journal of the American Oil Chemists Society)の第52巻(1975年)の323~329に従ってガス状 SO_3 でスルホン化されているものの線状エステルを含むアルキルエステルスルホネート界面活性剤である。好適な出発物質は、タロー、パーム油などに由来する天然の脂肪物質を包含する。

有用な界面活性剤のもう1つの型は、いわゆるジ陰イオンである。界面活性剤分子に存在する少なくとも2つの陰イオン基を有する界面活性剤がある。好適なジ陰イオン系界面活性剤の一部は、米国特許一部係属出願出願番号第60/020, 503号(事件整理番号6160P)、同第60/020, 772号(事件整理番号6161P)、同第60/020, 928号(事件整理番号6158P)、同第60/020, 832号(事件整理番号6159P)及び同第60/020, 773号(事件整理番号6162P)(すべて1996年6月28日出願)、及び同第60/023, 539号(事件整理番号6192P)、同第60/023, 493号(事件整理番号6194P)、同第60/023, 540

10

20

30

40

50

号（事件整理番号 6 1 9 3 P）及び同第 6 0 / 0 2 3 , 5 2 7 号（事件整理番号 6 1 9 5 P）（1996 年 8 月 8 日出願）にさらに記載されており、この開示を参考として本明細書に組み入れる。

【0042】

加えて及び好ましくは、界面活性剤は、分枝状アルキルサルフェート、分枝状アルキルアルコキシレート、又は分枝状アルキルアルコキシレートサルフェートであってもよい。このような界面活性剤は、第 6 0 / 0 6 1 , 9 7 1 号、法的代理人の事件整理番号 6 8 8 1 P（1997 年 10 月 14 日）、第 6 0 / 0 6 1 , 9 7 5 号、法的代理人の事件整理番号 6 8 8 2 P（1997 年 10 月 14 日）、第 6 0 / 0 6 2 , 0 8 6 号、法的代理人の事件整理番号 6 8 8 3 P（1997 年 10 月 14 日）、第 6 0 / 0 6 1 , 9 1 6 号、法的代理人の事件整理番号 6 8 8 4 P（1997 年 10 月 14 日）、第 6 0 / 0 6 1 , 9 7 0 号、法的代理人の事件整理番号 6 8 8 5 P（1997 年 10 月 14 日）、第 6 0 / 0 6 2 , 4 0 7 号、法的代理人の事件整理番号 6 8 8 6 P（1997 年 10 月 14 日）にさらに記載されている。そのほかの好適な中間の鎖が分枝した界面活性剤は、米国特許出願出願番号第 6 0 / 0 3 2 , 0 3 5 号（事件整理番号 6 4 0 1 P）、同第 6 0 / 0 3 1 , 8 4 5 号（事件整理番号 6 4 0 2 P）、同第 6 0 / 0 3 1 , 9 1 6 号（事件整理番号 6 4 0 3 P）、同第 6 0 / 0 3 1 , 9 1 7 号（事件整理番号 6 4 0 4 P）、同第 6 0 / 0 3 1 , 7 6 1 号（事件整理番号 6 4 0 5 P）、同第 6 0 / 0 3 1 , 7 6 2 号（事件整理番号 6 4 0 6 P）及び同第 6 0 / 0 3 1 , 8 4 4 号（事件整理番号 6 4 0 9 P）に見い出すことができる。このような分枝状界面活性剤と従来の線状界面活性剤との混合物も本組成物での使用に好適である。

【0043】

加えて、界面活性剤は、修飾されたアルキルベンゼンスルホネート界面活性剤、又は M L A S であってもよい。好適な M L A S 界面活性剤は、米国特許出願出願番号第 6 0 / 0 5 3 , 3 1 9 号（1997 年 7 月 21 日出願）（事件整理番号 6 7 6 6 P）、同第 6 0 / 0 5 3 , 3 1 8 号（1997 年 7 月 21 日出願）（事件整理番号 6 7 6 7 P）、同第 6 0 / 0 5 3 , 3 2 1 号（1997 年 7 月 21 日出願）（事件整理番号 6 7 6 8 P）、同第 6 0 / 0 5 3 , 2 0 9 号（1997 年 7 月 21 日出願）（事件整理番号 6 7 6 9 P）、同第 6 0 / 0 5 3 , 3 2 8 号（1997 年 7 月 21 日出願）（事件整理番号 6 7 7 0 P）、同第 6 0 / 0 5 3 , 1 8 6 号（1997 年 7 月 21 日出願）（事件整理番号 6 7 7 1 P）、同第 6 0 / 0 5 3 , 4 3 7 号（1997 年 8 月 8 日出願）（事件整理番号 6 7 9 6 P）、同第 6 0 / 1 0 5 , 0 1 7 号（1998 年 10 月 20 日出願）（事件整理番号 7 3 0 3 P）、及び同第 6 0 / 1 0 4 , 9 6 2 号（1998 年 10 月 20 日出願）（事件整理番号 7 3 0 4 P）に見い出すことができる。このような分枝状界面活性剤と従来の線状界面活性剤との混合物も本組成物での使用に好適である。

【0044】

本発明の L D L で有用な陰イオン系界面活性剤は好ましくは、線状アルキルベンゼンスルホネート、アルファ - オレフィンスルホネート、パラフィンスルホネート類、アルキルエステルスルホネート類、アルキルサルフェート類、アルキルアルコキシサルフェート、アルキルスルホネート類、アルキルアルコキシカルボキシレート、アルキルアルコキシ化サルフェート、サルコシネート類、タウリネート類、及びそれらの混合物から成る群から選択される。有効量の、通常、約 0 . 5 質量% ~ 約 9 0 質量%、好ましくは約 5 質量% ~ 約 5 0 質量%、さらに好ましくは約 1 0 ~ 約 3 0 質量%の陰イオン系洗浄性界面活性剤を、本発明の L D L 組成物において用いることができる。

それに包含する場合、本発明の洗濯用洗剤組成物は通常、約 0 . 1 質量% ~ 約 5 0 質量%、好ましくは約 1 質量% ~ 約 4 0 質量%の陰イオン系界面活性剤を含む。

【0045】

（2）非イオン系補助界面活性剤：

通常、約 0 . 1 質量% ~ 約 5 0 質量%レベルにて、本明細書で有用な非イオン系補助界面活性剤の非限定例には、アルコキシ化アルコール（A E の）及びアルキルフェノール類

10

20

30

40

50

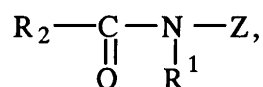
、ポリヒドロキシ脂肪酸アミド類（PFAAの）、アルキルポリグリコシド類（APGの）、 $C_{10} \sim C_{18}$ のグリセロールエーテル類などが挙げられる。

この種の市販の非イオン系界面活性剤の例には：双方ともユニオン・カーバイドコーポレーションから市販されているターギトール（Tergitol）（商標）15-S-9（ $C_{11} \sim C_{15}$ の線状アルコールと9モルのエチレンオキシドの縮合生成物）及びターギトール（商標）24-L-6NMW（狭い分子量分布での $C_{12} \sim C_{14}$ の第1級アルコールと6モルのエチレンオキシドとの縮合生成物）；シェルケミカルカンパニーから市販されているネオドール（Neodol）（商標）45-9（ $C_{14} \sim C_{15}$ の線状アルコールと9モルのエチレンオキシドとの縮合生成物）、ネオドール（商標）23-3（ $C_{12} \sim C_{13}$ の線状アルコールと3モルのエチレンオキシドとの縮合生成物）、ネオドール（商標）45-7（ $C_{14} \sim C_{15}$ の線状アルコールと7モルのエチレンオキシドとの縮合生成物）及びネオドール（商標）45-5（ $C_{14} \sim C_{15}$ の線状アルコールと5モルのエチレンオキシドとの縮合生成物）；プロクター&ギャンブル社により市販されているキロ（Kyro）（商標）EOB（ $C_{13} \sim C_{15}$ のアルコールと9モルのエチレンオキシドとの縮合生成物）；及びヘキストから市販されているゲナポール（Genapol）LAO3O又はO5O（ $C_{12} \sim C_{14}$ のアルコールと3モル又は5モルのエチレンオキシドとの縮合生成物）が挙げられる。このようなAE非イオン系界面活性剤における好ましいHLBの範囲は、8～17であり、最も好ましいのは8～14である。プロピレンオキシドとブチレンオキシドとの縮合物も用いてもよい。

【0046】

本明細書で使用するためのもう1つの部類の好ましい非イオン系補助界面活性剤は、次式のポリヒドロキシ脂肪酸アミド界面活性剤である。

【化32】

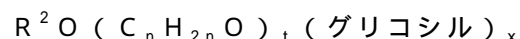


式中、 R^1 は、H、又は C_{1-4} のヒドロカルビル、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル又はそれらの混合物であり、 R^2 は、 C_{5-31} のヒドロカルビルであり、及びZは、鎖に直接結合した少なくとも3つのヒドロキシルを持つ線状ヒドロカルビルを有するポリヒドロキシヒドロカルビル、又はそのアルコキシ化誘導体である。典型的な例には、 $C_{12} \sim C_{18}$ 及び $C_{12} \sim C_{14}$ のN-メチルグルカミド類が挙げられる。米国特許第5,194,639号及び同第5,298,636号を参照のこと。N-アルコキシポリヒドロキシ脂肪酸アミド類も用いることができる。；米国特許第5,489,393号を参照のこと。

【0047】

また、非イオン系補助界面活性剤として本発明で有用なのは、米国特許第4,565,647号（1986年1月21日発行、レナード（Llenado））に記載されるもののようなアルキル多糖類である。

好ましいアルキルポリグリコシド類は次式を有する：



式中、 R^2 は、アルキル、アルキルフェニル、ヒドロキシアルキル、ヒドロキシアルキルフェニル、及びそれらの混合物から成る群から選択され、その際、アルキル基は、約10～約18、好ましくは約12～約14の炭素原子を含有し；nは2又は3、好ましくは2であり；tは0～約10、好ましくは0であり；且つ、xは約1.3～約10、好ましくは約1.3～約3、最も好ましくは約1.3～約2.7である。グリコシルはグルコースから誘導されることが好ましい。これらの化合物を製造するため、アルコール又はアルキルポリエトキシアルコールが最初に形成され、しかる後グルコース又はグルコース源と反応せしめられて、グリコシドを形成する（1位で結合）。次いで追加グリコシル単位はそれらの1位と既存グリコシル単位の2、3、4及び/又は6位、好ましくは主に2位との間で結合させることができる。この種の化合物及び洗剤におけるその使用は、欧州特許B

10

20

30

40

50

0 0 7 0 0 7 7 号、同 0 0 7 5 9 9 6 号及び同 0 0 9 4 1 1 8 号に開示されている。

【0048】

アルキルフェノールとの ポリエチレン、 ポリプロピレン、 及びポリブチレンオキシド縮合物も本発明の界面活性剤システムの非イオン系界面活性剤として好適であり、 ポリエチレンオキシドの縮合物が好ましい。このような化合物には、アルキレンオキシドとの直鎖又は分枝鎖構造のいずれかで約 6 ～ 約 1 4 の炭素原子、好ましくは約 8 ～ 約 1 4 の炭素原子を含有するアルキル基を有するアルキルフェノールの縮合生成物が挙げられる。好ましい実施態様では、エチレンオキシドは、アルキルフェノールのモル当り約 2 ～ 約 2 5 モル、さらに好ましくは約 3 ～ 約 1 5 モルのエチレンオキシドに等しい量で存在する。この種の市販の非イオン系界面活性剤には、G A F コーポレーションにより市販されているイゲパル (Igepal) (商標) C O - 6 3 0 ; 及びすべてローム & ハスにより市販されているトリトン (Triton) (商標) X - 4 5、X - 1 1 4、X - 1 0 0 及び X - 1 0 2 が挙げられる。このような界面活性剤は一般にアルキルフェノールアルコキシレート類 (例えば、アルキルフェノールエトキシレート類) といわれる。

10

【0049】

プロピレンオキシドとプロピレングリコールとの縮合によって形成されるエチレンオキシドと疎水性ベースの縮合生成物も、本発明における追加的な非イオン系界面活性剤として用いるのに好適である。このような化合物の疎水性部分は好ましくは、約 1 5 0 0 ～ 約 1 8 0 0 の分子量を有し、非水溶性を呈する。この疎水性部分へのポリオキシエチレン部分の添加は全体としての分子の水溶解度を高める傾向があり、ポリオキシエチレン含量が縮合生成物全体の質量の約 5 0 % であり、約 4 0 モルまでのエチレンオキシドとの縮合に相当する点まで生成物の液体形質が保持される。この種の化合物の例には、B A S F から市販されている特定の市販のブルニック (商標) 界面活性剤が挙げられる。

20

【0050】

プロピレンオキシドとエチレンジアミンとの反応で生じる生成物とのエチレンオキシドの縮合生成物もまた、本発明の非イオン系界面活性剤システムの非イオン系界面活性剤として使用するのに好適である。この生成物の疎水部分は、エチレンジアミンと過剰のプロピレンオキシドとの反応生成物から成り、一般に、約 2 5 0 0 ～ 約 3 0 0 0 の分子量を有する。この疎水部分は、縮合生成物が約 4 0 質量% ～ 約 8 0 質量% のポリオキシエチレンを含有し、約 5 , 0 0 0 ～ 約 1 1 , 0 0 0 の分子量を有する程度にエチレンオキシドと縮合される。この種の非イオン系界面活性剤の例には、B A S F から市販されている特定の市販のテトロニック (Tetronic) (商標) 化合物が挙げられる。

30

【0051】

組成物が自動食器洗浄用の組成物 (A D W) である場合、好ましくは、それは非イオン系補助界面活性剤を含有する。一般に、漂白に安定の非イオン系補助界面活性剤が好まれる。そのような非イオン系補助界面活性剤は存在する場合、組成物の約 0 . 1 % ～ 約 1 5 % のレベルで包含される。非イオン系補助界面活性剤は、低い曇点の非イオン系補助界面活性剤であっても、高い曇点の非イオン系補助界面活性剤であっても又はそれらの混合物であってもよい。本発明の好ましい A D W 組成物の 1 つは、本発明の界面活性剤に加えて低い曇点の非イオン系補助界面活性剤、及び / 又は高い曇点の非イオン系補助界面活性剤を包含する。非イオン系界面活性剤は一般に周知であり、カーク・オスマー (Kirk Othmer) の「化学技術百科事典」(Encyclopedia of Chemical Technology) の第 3 巻 2 2 号の 3 6 0 ～ 3 7 9 ページ、「界面活性剤と洗剤のシステム」にさらに詳細に記載されており、参考として本明細書に組み入れる。

40

【0052】

本明細書で使用されるとき、「曇点」は、温度の上昇とともに界面活性剤が可溶性でなくなる結果である、非イオン系界面活性剤の周知の特性であり、第 2 相の出現が観察可能となる温度を「曇点」という (前記、カーク・オスマーの 3 6 0 ～ 3 6 2 ページを参照のこと)。

50

本明細書で使用されるとき、「低い曇点」の非イオン系補助界面活性剤は、30 未満、好ましくは約 20 未満、最も好ましくは約 10 未満の曇点を有する非イオン系界面活性剤システム成分として定義される。典型的な低い曇点の非イオン系補助界面活性剤には、非イオン系アルコキシ化界面活性剤、特に第 1 級アルコールに由来するエトキシレート、及びポリオキシプロピレン/ポリオキシエチレン/ポリオキシプロピレン (PO/EO/PO) 逆相ブロックポリマーが挙げられる。また、かかる低い曇点の非イオン系補助界面活性剤には、例えば、WO 94 / 22800 号 (オリンコーポレーションにより 1994 年 10 月 13 日公開) に記載されるような、例えば、エトキシ化 - プロポキシ化アルコール (例えば、オリンコーポレーション (Olin Corporation) のポリ - ターゲント (Tergent) (登録商標) SLF 18) 及びエポキシキャップのポリ (オキシアルキル化) アルコール (例えば、オリンコーポレーションのポリ - ターゲント (Tergent) (登録商標) SLF 18 非イオン B シリーズが挙げられる。

10

非イオン系補助界面活性剤は、任意で約 15 質量%までの量でプロピレンオキシドを含有することができる。そのほかの好ましい非イオン系補助界面活性剤は、参考として本明細書に組み入れる米国特許第 4,223,163 号 (1980 年 9 月 16 日発行、ブイロティ (Builloty)) に記載される方法によって調製することができる。

【0053】

低い曇点の非イオン系補助界面活性剤は追加的にポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレンブロックポリマー化合物を含む。ブロックポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレンポリマー化合物には、指標である反応性水素化合物としてエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセロール、トリメチロールプロパン及びエチレンジアミンに基づくものが挙げられる。BASF - ワイアンドット (Wyandotte) コーポレーション (ミシガン州、ワイアンドット) によりプルロニック (登録商標)、リバースト (REVERSED) プルロニック (登録商標)、及びテトロニック (TETRONIC) (登録商標) と命名された特定のブロックポリマー界面活性剤化合物は、発明の ADD 組成物において好適である。好ましい例には、リバーストプルロニック (登録商標) 25R2 及びテトロニック (登録商標) 702 が挙げられ、かかる補助界面活性剤は、低い曇点の非イオン系界面活性剤として通常本明細書で有用である。

20

【0054】

本明細書で使用されるとき、「高い曇点」の非イオン系補助界面活性剤は、40 より高い、好ましくは約 50 より高い、さらに好ましくは約 60 より高い曇点を有する非イオン系界面活性剤システム成分として定義される。好ましくは非イオン系補助界面活性剤システムは、約 8 ~ 約 20 の炭素原子を含有するモノヒドロキシアアルコール又はアルキルフェノールとアルコール又はアルキルフェノールもモル当り平均で約 6 ~ 約 15 モルのエチレンオキシドとの反応に由来するエトキシ化界面活性剤を含む。かかる高い曇点の非イオン系補助界面活性剤には、例えば、ターギトール (Tergitol) 15S9 (ユニオン・カーバイド製)、ローダサーフ (Rhodasurf) TMD 8.5 (ローヌプーラン製)、及びネオドール (Neodol) 91-8 (シェル製) が挙げられる。

30

高い曇点の非イオン系補助界面活性剤がさらに約 9 ~ 約 15、好ましくは 11 ~ 15 の範囲内で親水性親油性バランス (「HLB」前記のカル・オスマーを参照のこと) 値を有することも本発明の目的にとって好ましい。かかる物質には、例えば、ターギトール (Tergitol) 15S9 (ユニオン・カーバイド製)、ローダサーフ (Rhodasurf) TMD 8.5 (ローヌプーラン製)、及びネオドール (Neodol) 91-8 (シェル製) が挙げられる。

40

【0055】

もう 1 つの好ましい高い曇点の非イオン系補助界面活性剤は、第 2 級アルコール及び分枝鎖第 1 級アルコールを含む約 6 ~ 約 20 の炭素原子を含有する直鎖又は好ましくは分枝鎖又は第 2 級脂肪族アルコール (C₆ ~ C₂₀ アルコール) に由来する。好ましくは、高い曇点の非イオン系補助界面活性剤は、アルコールのモル当り平均で約 6 ~ 約 15 モル、好ましくは約 6 ~ 約 12 モル、最も好ましくは約 6 ~ 約 9 モルのエチレンオキシドと縮合され

50

た分枝状又は第2級アルコールエトキシレート類、さらに好ましくは混合されたC9/11又はC11/15の分枝状アルコールエトキシレート類である。好ましくはそのようなエトキシ化非イオン系補助非界面活性剤は、平均して狭いエトキシレート分布を有する。任意選択の補助界面活性剤が低い曇点の非イオン物と高い曇点の非イオン物の混合物である場合、約10:1~約1:10の範囲内の質量比にて混合物を配合することが好ましい。

【0056】

アミノオキシド界面活性剤も好ましい非イオン物である。本発明の組成物は一般式Iに基づいてアミノオキシドを含んでもよい：



10

一般に、構造(I)は1つの長鎖部分 $R^1(EO)_x(PO)_y(BO)_z$ 及び2つの短鎖部分、 CH_2R' を提供することを知ることができる。 R' は好ましくは水素、メチル及び $-CH_2OH$ から選択される。一般に、 R^1 は、飽和又は不飽和であることができる第1級又は分枝状のヒドロカルビル部分であり、好ましくは、 R^1 は、第1級アルキル部分である。 $x+y+z=0$ である場合、 R^1 は、約8~約18の鎖長を有するヒドロカルビル部分である。 $x+y+z$ が0とは異なる場合、 R^1 は幾分長くてもよく、 $C_{12} \sim C_{24}$ の範囲における鎖長を有する。 $x+y+z=0$ 、 $R^1=C_8 \sim C_{18}$ 、 $R'=H$ 及び $q=0 \sim 2$ 、好ましくは2である一般式もアミノオキシドを包含する。このようなアミノオキシドは、 $C_{12} \sim C_{14}$ のアルキルジメチルアミノオキシド、テトラデシルジメチルアミノオキシド、ヘキサデシルジメチルアミノオキシド、オクタデシルアミノオキシド及びそれらの水和物、特に、参考として本明細書に組み入れられる米国特許第5,075,501及び5,071,594号に記載されるような二水和物で説明される。

20

【0057】

発明は、 $x+y+z$ が0とは異なり、特に $x+y+z$ が約1~約10であり、 R^1 が8~約24の炭素、好ましくは約12~約16の炭素原子を含有する第1級アルキル基であるアミノオキシドも包含する；このような実施態様では $y+z$ は好ましくは0であり、 x は好ましくは約1~約6、さらに好ましくは約2~約4であり；EOはエチレンオキシを表し；POはプロピレンオキシを表し；且つBOはブチレンオキシを表す。かかるアミノオキシドは、従来の合成方法、例えば、アルキルエトキシサルフェートとジメチルアミンとの反応の後、エトキシ化アミンを過酸化水素により酸化することによって調製することができる。

30

本明細書で極めて好ましいアミノオキシドは室温にて溶液である。本明細書で使用するのに好適なアミノオキシドは、アクゾケミー(Akzo Chemie)、エチルコープ(Ethyl Corp.)、及びプロクター&ギャンブル(Procter & Gamble)を含めて多数の供給元により商業的に製造されている。別のアミノオキシドの製造元に関しては、マッカーチェオンズの編集物及びカーク・オスマーの概説論文を参照のこと。

【0058】

特定の好ましい実施態様では R' はHであるが、Hよりやや大きい R' を有することに関しては許容範囲がある。具体的に、発明はさらに R' がヘキサデシル(2-ヒドロキシエチル)アミノオキシド、タローピス(2-ヒドロキシエチル)アミノオキシド、ステアリル(2-ヒドロキシエチル)アミノオキシド及びオレイルピス(2-ヒドロキシエチル)アミノオキシド、ドデシルジメチルアミノオキシド二水和物のような CH_2OH である実施態様も包含する。

40

本発明の本態様のもう1つの実施態様では、組成物は、長さ10~22で14~18がさらに好ましい線状又は分枝状のアルキル鎖長を持ったアミノオキシドを含有してもよい。本発明の本態様のもう1つの実施態様では、アミノオキシドは、平均炭素数、16/17の分枝状アミノオキシドであってもよく、例えば分枝状アルキル鎖がイソステアリルであってもよい。

【0059】

(3)陽イオン系補助界面活性剤：

50

通常約 0.1 質量% ~ 約 50 質量% のレベルにて、本明細書で有用な陽イオン系補助界面活性剤の非限定例には、コリンエステル型クワット及びアルコキシル化第四級アンモニウム (AQA) 界面活性剤化合物などが挙げられる。本明細書における水性液状組成物に最も好ましいのは、生成物の中で容易に加水分解しない可溶性陽イオン系補助界面活性剤である。

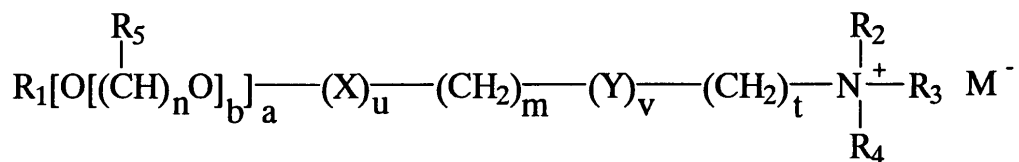
界面活性剤システムの成分として有用な陽イオン系補助界面活性剤は、好ましくは界面活性剤特性を有する水分散性化合物であり、少なくとも 1 つのエステル (すなわち -COO-) 結合及び少なくとも 1 つの陽イオンに荷電した基を含む陽イオン系コリンエステル型クワット界面活性剤である。コリンエステル界面活性剤を含む好適な陽イオン系エステル界面活性剤は、例えば、米国特許第 4,228,042 号、同第 4,239,660 号及び同第 4,260,529 号に開示されている。

10

【0060】

陽イオン系エステル界面活性剤は次式を有するものを包含する：

【化 3 3】



(式中、 R_1 は、 $C_5 \sim C_{31}$ の線状又は分枝状のアルキル、アルケニル又はアルカリル鎖又は $M^- \cdot N^+ (R_6 R_7 R_8) (CH_2)_s$ であり； X 及び Y は独立して、 COO 、 OCO 、 O 、 CO 、 $OCOO$ 、 $CONH$ 、 $NHCO$ 、 $OCONH$ 及び $NHCOO$ から成る群から選択され、その際、 X 又は Y の少なくとも 1 つは、 COO 、 OCO 、 $OCOO$ 、 $OCONH$ 又は $NHCOO$ 基であり； R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_6 、 R_7 及び R_8 は独立して、1 ~ 4 の炭素原子を有するアルキル、アルケニル、ヒドロキシアルキル、ヒドロキシアルケニル及びアルカリル基から成る群から選択され；且つ R_5 は独立して、 H 又は $C_1 \sim C_3$ のアルキル基であり；その際、 m 、 n 、 s 及び t の値は独立して 0 ~ 8 の範囲にあり、 b の値は 0 ~ 20 の範囲にあり、並び u 又は v の少なくとも 1 つが 1 でなければならないという条件付きで a 、 u 及び v の値は独立して 0 又は 1 であり、その際、 M は対陰イオンである)。

20

好ましくは R_2 、 R_3 及び R_4 は独立して CH_3 及び $-CH_2CH_2OH$ から選択される。

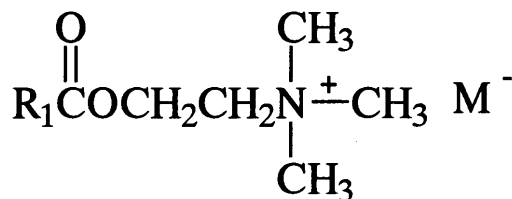
30

好ましくは M は、ハライド、メチルサルフェート、サルフェート、及びニトレート、さらに好ましくはメチルサルフェート、クロリド、プロミド又はヨウ化物から成る群から選択される。

【0061】

好ましい水分散性の陽イオン系エステル界面活性剤は、次式を有するコリンエステルである：

【化 3 4】



40

式中、 R_1 は $C_{11} \sim C_{19}$ の線状又は分枝状のアルキル鎖である。

【0062】

特に好ましいこの種のコリンエステルには、ステロイルコリンエステル第四級メチルアンモニウムハライド ($R^1 = C_{17}$ のアルキル)、パルミトイルコリンエステル第四級メチルアンモニウムハライド ($R^1 = C_{15}$ のアルキル)、ミリストイルコリンエステル第四級メチルアンモニウムハライド ($R^1 = C_{13}$ のアルキル)、라우ロイルコリンエステル第四級メチルアンモニウムハライド ($R^1 = C_{11}$ のアルキル)、ココイルコリンエステル第四級メ

50

チルアンモニウムハライド ($R^1 = C_{11} \sim C_{13}$ のアルキル)、タローイルコリンエステル
第四級メチルアンモニウムハライド ($R^1 = C_{15} \sim C_{17}$ のアルキル)、及びそれらの混合
物が挙げられる。

【0063】

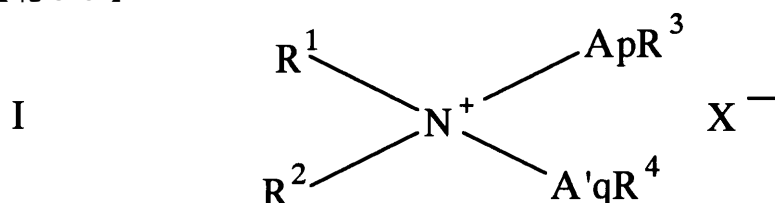
上述で特に好ましいコリンエステルは、酸触媒の存在下にてジメチルアミノエタノールと
所望の鎖長の脂肪酸の直接エステル化によって調製してもよい。反応生成物は、次いで、
好ましくは、エタノール、プロピレングリコール又は好ましくは形成する所望の陽イオン
系物質のモル当り 3 ~ 50 のエトキシ基エトキシ化度を有する $C_{10} \sim C_{18}$ の脂肪族アル
コールエトキシレートのような脂肪族アルコールエトキシレートのような溶媒の存在下にて
メチルハライドによって四級化される。酸触媒の存在下にて、2 - ハロエタノールと共に
所望の鎖長の長鎖脂肪酸の直接エステル化によってそれらを調製してもよい。次いで、
トリメチルアミンによって反応生成物を四級化し、所望の陽イオン系物質を形成する。
好ましい態様では、陽イオン系エステル界面活性剤は、洗濯洗浄方法の条件下で加水分解
可能である。

10

【0064】

本明細書で有用な陽イオン系補助界面活性剤にはまた、次式を有するアルコキシル化第四
級アンモニウム (AQA) 界面活性剤化合物 (以後「AQA 化合物」という) が挙げら
れる：

【化35】



20

式中、 R^1 は、約 8 ~ 約 18 の炭素原子、好ましくは 10 ~ 約 16 の炭素原子、最も好ま
しくは約 10 ~ 約 14 の炭素原子を含有するアルキル又はアルケニル部分であり； R^2 は
、1 ~ 3 の炭素原子を含有するアルキル基、好ましくはメチルであり； R^3 及び R^4 は独立
して変化することができ、水素 (好ましい)、メチル及びエチルから選択され； X^- は、
クロリド、ブロミド、メチルサルフェート、サルフェートなどのような電気的中性を提供
するのに十分な陰イオンである。A 及び A' は、独立して変化することができ、それぞれ
 $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ、特に、エトキシ (すなわち、 $-CH_2CH_2O-$)、プロポキシ、
ブトキシ及びエトキシ / プロポキシの混合物から選択され；p は 0 ~ 約 30、好ましくは
1 ~ 約 4 であり、且つ q は 0 ~ 約 30、好ましくは 1 ~ 約 4、最も好ましくは約 4 までで
あり；好ましくは p および q の双方が 1 である。本明細書で有用な陽イオン系補助界面活
性剤を記載している欧州特許第 2,084 号 (1979 年 5 月 30 日プロクター & ギャン
ブルカンパニーによって公開) も参照のこと。

30

仕上った洗濯用洗剤組成物を調製するのに用いられる AQA 界面活性剤のレベルは、通常
、約 0.1 質量% ~ 約 5 質量%、好ましくは約 0.45 質量% ~ 約 2.5 質量% の範囲で
ある。

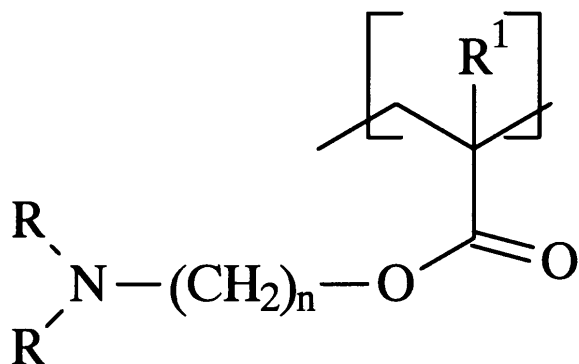
40

【0065】

高分子泡安定剤 - 本発明の組成物は任意で高分子泡安定剤を含有してもよい。このような
高分子泡安定剤は、液状洗剤組成物の油脂切断能を犠牲にすることなく、広がる泡容量及
び泡立ち持続時間を提供する。このような高分子泡安定剤は：

i) 次式を有する (N, N - ジアルキルアミノ) アルキルアクリレートエステルのホモポリ
マー：

【化36】

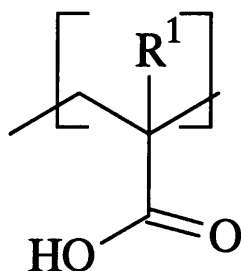


10

式中、R はそれぞれ独立して水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ のアルキル、及びそれらの混合物であり、 R^1 は水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ のアルキル、及びそれらの混合物であり、 n は 2 ～ 約 6 である) ; 及び

ii) (i) と次式のコポリマー

【化 37】



20

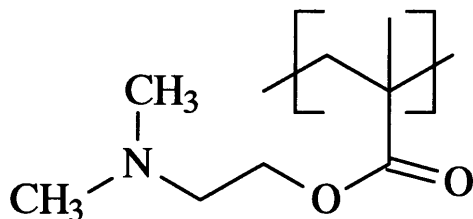
式中、(ii) 対 (i) の比が約 2 対 1 ～ 約 1 対 2 であるという条件で R^1 は、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ のアルキル、及びそれらの混合物である ; 従来のゲル透過性クロマトグラフィーにより決定される高分子泡促進剤の分子量は、約 1,000 ～ 約 2,000,000、好ましくは約 5,000 ～ 約 1,000,000、さらに好ましくは約 10,000 ～ 約 750,000、さらに好ましくは約 20,000 ～ 約 500,000、一層さらに好ましくは約 35,000 ～ 約 200,000 である。高分子泡安定剤は任意で、無機塩又は有機塩のいずれかで、例えば、(N,N-ジメチルアミノ)アルキルアクリレートエステルのシトレート、サルフェート、又はニトレート塩のような塩の形態にて存在することができる。

30

【0066】

好ましい高分子泡安定剤の 1 つは、すなわち、(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。

【化 38】



40

組成物に存在する場合、高分子泡促進剤は、約 0.01 質量% ～ 約 15 質量%、好ましくは約 0.05 質量% ～ 約 10 質量%、さらに好ましくは約 0.1 質量% ～ 約 5 質量% で組成物に存在する。

タンパク質泡安定剤及び双極性泡安定剤を含むそのほかの好適な高分子泡安定剤は、PCT/米国第 98/24853 号 (1998 年 11 月 20 日出願) (事件整理番号 6938)、PCT/米国第 98/24707 号 (1998 年 11 月 20 日出願) (事件整理番号

50

6939)、PCT/米国第98/24699号(1998年11月20日出願)(事件整理番号6943)、及びPCT/米国第98/24852号(1998年11月20日出願)(事件整理番号6944)に見い出すことができる。陽イオン系コポリマー安定剤も好適であり、米国特許第4454060号に見い出すことができる。

【0067】

酵素 - 本発明の洗剤組成物は、クリーニング性能利益を提供する1又はそれより多くの酵素をさらに含んでもよい。前記酵素には、セルラーゼ、ヘミセルラーゼ、過オキシダーゼ、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、
- 10
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。好ましい配合は、プロテアーゼ、アミラーゼ、リパーゼ、クチナーゼ及び/又はセルラーゼのような従来の適用可能な酵素のカクテルを有する洗剤組成物である。酵素は、組成物に存在する場合、洗剤組成物の約0.0001質量%~約5質量%の活性のある酵素である。

【0068】

タンパク分解酵素 - タンパク分解酵素は、動物、植物又は微生物(好ましい)を起源とすることができる。本明細書における洗剤組成物で使用するプロテアーゼには、トリプシン、サブチリシン、キモトリプシン及びエラスターゼ型プロテアーゼが挙げられるが、これに限定されない。本明細書で使用に好ましいのは、サブチリシン-型タンパク分解酵素である。特に好ましいのは、*Bacillus subtilis* 及び/又は *Bacillus licheniformis* から調達できる細菌性のセリントタンパク分解酵素である。 20

好適なタンパク分解酵素には、ノボインダストリ(Novo Industri) A/S アルカラーゼ(登録商標)(好ましい)、エスパーゼ(登録商標)、サビナーゼ(登録商標)(デンマークのコペンハーゲン)、ギスト・ブロケイド(Gist-brocades)のマクサターゼ(Maxatase)(登録商標)、マクサカル(Maxacal)(登録商標)及びマクサペム(Maxapem) 15(登録商標)(タンパク質操作したマクサカル(登録商標))(オランダ、デルフト)、及びサブチリシンBPN及びBPN'(好ましい)が挙げられ、これらは市販されている。好ましいタンパク分解酵素はまた、ジェネンコール・インターナショナル社(Genencor International)(カリフォルニア州、サンフランシスコ)により製造され、欧州特許第251,446B号(1994年12月28日許可)(特に17、24及び28ページ)に記載されており、本明細書では「プロテアーゼB」とも呼ばれている、修飾された細菌性セリンプロテアーゼである。米国特許第5,030,378号(1991年7月9日発行、ベネガス(Venegas))は本明細書では「プロテアーゼA」(BPN'と同一)と呼ばれる修飾された細菌性のセリントタンパク分解酵素(ジェネンコール・インターナショナル)を引用している。特に、プロテアーゼA及びその変異体のアミノ酸配列を含む完全な記載に関して米国特許第5,030,378号の縦列2及び3を参照のこと。そのほかのプロテアーゼは、商品名:プリマーゼ(Primase)、ドラジム(Durazym)、オブティクリーン(Opticlean)及びオブティマーゼ(Optimase)のもとで販売されている。好ま 40
しいタンパク分解酵素は、アルカラーゼ(登録商標)(ノボインダストリA/S)、BPN'、プロテアーゼA及びプロテアーゼB(ジェネンコール)、及びそれらの混合物から成る群から選択される。プロテアーゼBが好ましい。

本明細書での使用に関して特に関心があるのは、米国特許第5,470,733号に記載されるプロテアーゼである。

我々の同時係属出願US 5,813,797号に記載されるプロテアーゼも本発明の洗剤組成物に包含することができる。

【0069】

「プロテアーゼD」といわれるもう1つの好ましいプロテアーゼは、天然には見い出されないアミノ酸配列を有するカルボニルヒドロラーゼ変異体であり、WO 95/10615 50

号(1995年4月20日ジェネンコール・インターナショナルにより公開)(1994年10月13日に出版された米国特許出願出願番号08/322,676号を有するA.ベック(Baek)らの表題「プロテアーゼ含有清浄組成物」)に記載されるようなBacillus amyloliquefaciensのサブチリシンの番号付けに従って、部位+76と同等の前記カルボニルヒドロラーゼの部位において、好ましくは、+99、+101、+103、+104、+107、+123、+27、+105、+109、+126、+128、+135、+156、+166、+195、+197、+204、+206、+210、+216、+217、+218、+222、+260、+265、及び/又は+274から成る群から選択されるものに同等の1又はそれより多くのアミノ酸残基部位との組み合わせにおいて、複数のアミノ酸残基について異なったアミノ酸を置換することによる前駆体カルボニルヒドロラーゼに由来する。

10

有用なプロテアーゼはまたPCT公報：プロクターアンドギャンブルカンパニー(The Procter & Gamble Company)のWO95/30010(1995年11月9日公開)、プロクターアンドギャンブルカンパニーのWO95/30011(1995年11月9日公開)、プロクターアンドギャンブルカンパニーのWO95/29979(1995年11月9日公開)にも記載されている。

プロテアーゼ酵素は本発明に関する組成物に、組成物の質量の約0.0001%~約2%の活性酵素濃度で混合されてもよい。

【0070】

アミラーゼ - アミラーゼ(及び/又は)は、炭水化物が基になっているシミの除去に包含されることができる。好適なアミラーゼは、ターマミル(Termamyl)(登録商標)(ノボノルディスク)、ファンガミル(Fungamyl)(登録商標)及びBAN(登録商標)(ノボノルディスク)である。酵素は、植物、動物、細菌、真菌及び酵母起源のようないかなる好適な起源であってもよい。アミラーゼ酵素は通常、洗剤組成物の0.0001%~2%、好ましくは約0.0001質量%~約0.5質量%、さらに好ましくは約0.0005質量%~約0.1質量%、一層さらに好ましくは約0.001質量%~約0.05質量%の活性のある酵素レベルにて洗剤組成物に組み入れられる。

20

アミラーゼ酵素は、WO95/26397号及びノボノルディスクによる同時係属出願PCT/デンマーク96/00056号に記載されるものも包含する。

好適なアミラーゼ酵素の1つは、ノボノルディスクから入手可能なナタラーゼ(NATALASE)(登録商標)である。

30

本明細書で好適なそのほかのアミラーゼには、例えば、ノボに対するGB1,296,839号に記載される - アミラーゼ;インターナショナル・バイオシンセティック社のラピダーゼ(RAPIDASE)(登録商標)、及びノボのターマミル(TERMAMYL)(登録商標)が挙げられる。ノボのファンガミル(FUNGAMYL)(登録商標)が特に有用である。

【0071】

本明細書で特に好ましいアミラーゼには、WO9510603Aに記載されるような直前の親における追加的な修飾を有するアミラーゼ変異体が挙げられ、及びデュラミル(DURAMYL)(登録商標)として譲受人、ノボから入手可能である。そのほかの特に好ましい酸化安定性を高めるアミラーゼには、ジェネンコールインターナショナルへのWO9418314号及びノボへのWO9402597号に記載されるものが挙げられる。例えば、既知のキメラハイブリッドからの部位特異的突然変異誘発又は利用可能なアミラーゼの単純な変異母型に由来するような、そのほかの酸化安定性を高めるいかなるアミラーゼも使用することができる。そのほかの好ましい酵素の修飾は、入手可能である。ノボへのWO9509909Aを参照のこと。

40

抗菌活性を付与する種々のカルボヒドラーゼ酵素も本発明に包含してもよい。かかる酵素には、米国特許第5,041,236号、同第5,395,541号、同第5,238,843号及び同第5,356,803号に記載されるようなエンドグリコシダーゼ、II型エンドグリコシダーゼ及びグルコシダーゼが挙げられ、この開示は参考として本明細書に組み入れられる。当然、過オキシダーゼ、オキシダーゼ及び種々のそのほかの酵素の含

50

めて、抗菌活性を有するそのほかの酵素も同様に用いてもよい。

酵素が組成物に存在する場合、酵素安定化システムを本発明の組成物に包含することも可能である。

【0072】

抗菌活性を付与する種々のカルボヒドラーゼ酵素も本発明に包含してもよい。かかる酵素には、米国特許第5,041,236号、同第5,395,541号、同第5,238,843号及び同第5,356,803号に記載されるようなエンドグリコシダーゼ、II型エンドグリコシダーゼ及びグルコシダーゼが挙げられ、この開示は参考として本明細書に組み入れられる。当然、過オキシダーゼ、オキシダーゼ及び種々のそのほかの酵素を含めて、抗菌活性を有するそのほかの酵素も同様に用いてもよい。

10

酵素が組成物に存在する場合、酵素安定化システムを本発明の組成物に包含することも可能である。

例えば、過炭酸、ホウ酸過ホウ酸、過硫酸、過酸化水素、などの酸素供給源を組み合わせることで過オキシダーゼ酵素を用いることができる。それらは通常、「溶液漂白」、すなわち洗浄操作の間に基材から除去された染料又は色素が洗浄溶液中のほかの基材に移るのを防ぐために用いられる。過オキシダーゼ酵素は公知であり、例えば、西洋ワサビ過オキシダーゼ、リグニナーゼ、及びクロロ-及びブromo-過オキシダーゼのようなハロ過オキシダーゼが挙げられる。過オキシダーゼ含有の洗剤組成物は、例えば、PCT国際出願WO 89/099813号(1989年10月19日カークにより公開され、ノボノルディスクに譲渡)に開示されている。本発明は、過オキシダーゼを含まない自動食器洗浄用組成物の実施態様を包含する。

20

【0073】

合成洗剤組成物に組み入れるための多種多様な酵素材料及び手段も米国特許第3,553,139号(1971年1月5日、マッカーティ(McCarty)ら)で開示されている。酵素はさらに、米国特許第4,101,457号(1978年7月18日発行、プレイス(Place)ら)及び米国特許第4,507,219号(1985年3月26日発行、ヒュージ(Hughes))に開示されている。種々の技法によって洗剤で使用する酵素を安定化することができる。酵素安定化技法は、米国特許第3,600,319号(1971年8月17日発行、ゲッジ(Gedge)ら)及び欧州特許出願公開番号第0199405号、出願番号第86200586.5号(1986年10月29日公開、ベネガス)で開示され、例示されている。酵素安定化システムは、例えば、米国特許第3,519,570号にも開示されている。

30

酵素は、懸濁液、「マルメス(marumes)」又は「小球」の形態で本明細書における洗剤組成物に組み入れられてもよい。もう1つの好適な種類の酵素は、非イオン系界面活性剤中の酵素のスラリーの形態のもの、例えば、商品名「SL」でノボノルディスクから市販されている酵素又は商品名「LDP」でノボノルディスクから市販されている微小カプセルに入った酵素を含む。

【0074】

従来の酵素小球の形態で本明細書における組成物に添加される酵素が本明細書での使用に特に好ましい。かかる小球は一般に約100~1,000ミクロン、さらに好ましくは約200~800ミクロンのサイズの範囲であり、組成物の非水性液状相に懸濁される。本発明の組成物における小球は、ほかの酵素形態との比較において、長い間酵素活性を保持するという点において特に望ましい酵素安定性を示すことが判明している。従って、酵素小球を利用する組成物は、酵素を水性液状洗剤に組み入れる場合、頻繁に使用しなければならないような従来の酵素安定剤を含有する必要がない。

40

用いる場合、酵素は通常、組成物のグラムあたり質量約10mgまで、さらに通常では約0.01mg~約5mgの活性のある酵素を提供するのに十分なレベルで、本明細書における非水性液状組成物に組み入れられる。別な言い方言えば、本明細書における非水性液状洗剤組成物は通常、約0.001質量%~5質量%、好ましくは約0.01質量%~1質量%の酵素の市販製剤を含む。プロテアーゼ酵素は、例えば、通常、組成物のグラム

50

当り 0.005 ~ 0.1 アンソン単位 (AU) の活性を提供するのに十分なレベルでかかる市販の製剤に存在する。

【0075】

酵素安定化システム - 本明細書における酵素を含有する組成物は任意で、約 0.001 質量% ~ 約 10 質量%、好ましくは約 0.005 質量% ~ 約 8 質量%、最も好ましくは約 0.01% ~ 約 6% の酵素安定化システムも含んでもよい。酵素安定化システムは、洗浄性酵素と相溶性であるいかなる安定化システムであってもよい。かかるシステムは、そのほかの配合活性物質により固有に提供されてもよいし、又は例えば、洗剤用酵素の配合者若しくは製造者によって別に添加されてもよい。かかる安定化システムは、例えば、カルシウムイオン、ホウ酸、プロピレングリコール、短鎖カルボン酸、ホウ素酸、及びそれらの混合物を含むことができ、洗剤組成物の種類及び物理的形態による様々な安定化の問題に対処するように設計される。

10

【0076】

香料 - 本組成物及び工程に有用な香料及び香料的成分は、アルデヒド、ケトン類、エステル類などを含むが、これに限定されない多種多様な天然の及び合成の化学成分を含む。オレンジ油、レモン油、パラ抽出物、ラベンダー、麝香、パチョリ、パルサムのエキス、白檀油、松根油、スギなどのような成分の複雑な混合物を含むことができる、種々の天然の抽出物及びエキスも包含される。完成した香料は、かかる成分の極めて複雑な混合物を含むことができる。完成した香料は通常、本明細書における洗剤組成物の約 0.01 質量% ~ 約 2 質量% 含まれ、個々の香料的成分は、完成した香料組成物約 0.0001% ~ 約 9

20

【0077】

分散性ポリマー - 本発明の組成物は追加的に分散性ポリマーを含有してもよい。存在する場合、即座の組成物における分散性ポリマーは通常、組成物の 0 ~ 約 25 質量%、好ましくは約 0.5 質量% ~ 約 20 質量%、さらに好ましくは約 1 質量% ~ 約 8 質量% の範囲におけるレベルである。分散性ポリマーは、特に洗浄 pH が約 9.5 を超える、pH の高い実施態様において、本組成物の膜形成能の改善に有用である。特に好ましいのは、食器類における炭酸カルシウム又は珪酸マグネシウムの沈着を抑制するポリマーである。

本明細書での使用に好適な分散性ポリマーは、米国特許第 4,379,080 号 (1983 年 4 月 5 日発行、マーフィ (Murphy)) で記載される膜形成ポリマーによってさらに説明されている。

30

好適なポリマーは好ましくは、ポリカルボン酸の少なくとも部分的に中和された又はアルカリ金属、アンモニウム又は置換されたアンモニウム (例えば、モノ -、ジ - 又はトリエタノールアンモニウム) 塩である。アルカリ金属は、特にナトリウム塩が、最も好ましい。ポリマーの分子量は広い範囲で変化することができるが、好ましくは約 1,000 ~ 約 500,000、さらに好ましくは約 1,000 ~ 約 250,000 であり、及び最も好ましくは、特に組成物が北米の自動食器洗浄装置における使用のためであれば、約 1,000 ~ 約 5,000 である。

【0078】

そのほかの好適な分散性ポリマーには、米国特許第 3,308,067 号、同第 4,530,766 号、同第 3,723,322 号、同第 3,929,107 号、同第 3,803,285 号、同第 3,629,121 号、同第 4,141,841 号、及び同第 5,084,535 号; 欧州特許第 66,915 号で開示されるものが挙げられる。

40

約 3,000 ~ 約 100,000、好ましくは約 4,000 ~ 約 20,000 の分子量を有し、且つアクリルアミドの含有量が同第の約 50 質量% 未満、好ましくは約 20 質量% 未満であるアクリルアミドとアクリレートのコポリマーも用いることができる。

特に好ましい分散性ポリマーは、低分子量の修飾されたポリアクリレートコポリマーである。

好適な低分子量のポリアクリレート分散性ポリマーは好ましくは、約 15,000 未満、好ましくは約 500 ~ 約 10,000、最も好ましくは約 1,000 ~ 約 5,000 の分

50

子量を有する。本明細書での使用に最も好ましいポリアクリレートコポリマーは、約 3,500 の分子量を有し、約 70 質量%のアクリル酸及び約 30 質量%のメタクリル酸を含む完全に中和された形態のポリマーである。

本明細書で有用なそのほかの分散性ポリマーには、約 950 ~ 約 30,000 の分子量を有し、ミシガン州のミッドランドのダウケミカルカンパニーから入手することができるポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコールが挙げられる。

本明細書で有用なさらにそのほかの分散性ポリマーには、セルロースアセテートサルフェート、セルロースサルフェート、ヒドロキシエチルセルロースサルフェート、メチルセルロースサルフェート、及びヒドロキシプロピルセルロースサルフェートのようなセルロースサルフェートエステルが挙げられる。セルロース硫酸ナトリウムがこの群の最も好ましいポリマーである。

10

許容可能な分散剤のさらにもう 1 つの群はポリアスパルテートのような有機分散性ポリマーである。

【0079】

物質ケア剤 - 本発明の組成物が自動食器洗浄用組成物である場合、腐食抑制剤及び/又は変色防止助剤として有効な、1又はそれより多くの物質ケア剤を含有してもよい。特に、電気メッキしたニッケル銀及び純銀の使用が家庭内の皿類で未だに比較的一般的である特定の欧州の国において、又はアルミニウム保護が関心事であり、組成物の珪酸塩が少ない場合、かかる物質は、機械による食器洗浄用の組成物の好ましい構成成分である。一般に、かかる物質ケア剤には、メタシリケート、シリケート、ビスマス塩、マンガン塩、パラフィン、トリアゾール、ピラゾール、チオール、メルカプタン、アルミニウム脂肪酸塩、及びそれらの混合物が挙げられる。

20

存在する場合、かかる保護物質は好ましくは、低いレベル、例えば、組成物の約 0.01% ~ 約 5% にて組み入れられる。好適な腐食抑制剤には、パラフィン油、通常主として約 20 ~ 約 50 の範囲での炭素原子数を有する分枝状脂肪族炭化水素が挙げられ；好ましいパラフィン油は、主として、約 32 : 68 の環状と非環状の炭化水素の比を持つ分枝状 $C_{25} - 45$ の種から選択される。このような特徴を満たすパラフィン油は、商品名 W I N O G 70 にてドイツ、ザルツベルゲン (Salzbergen) のウインターシェル (Wintershall) から販売されている。加えて、低レベルのビスマスニトレート (すなわち、 $Bi(NO_3)_3$) の添加の好ましい。

30

そのほかの腐食抑制剤化合物には、ベンゾトリアゾール及び匹敵する化合物；メルカプタン又はチオナフトール及びチオアントラノールを含むチオール；及びアルミニウムトリステアレートのような微細に分割したアルミニウム脂肪酸塩が挙げられる。配合者は、ガラス製品にシミ又は膜を作る傾向又は組成物の漂白作用を弱める傾向を避けることができるように、かかる物質が一般に慎重に限られた量で用いられることを認識するであろう。このような理由で、極めて強い漂白剤反応性であるメルカプタン変色防止剤及び特にカルシウムと共に沈殿する一般の脂肪族カルボン酸は避けるのが好ましい。

【0080】

キレート剤 - 本明細書における洗剤組成物は任意で 1 又はそれより多くの鉄及び/又はマンガンキレート剤を含有してもよい。かかるキレート剤は、すべて以下で定義する、アミノカルボキシレート類、アミノホスフォネート類、多官能 - 置換芳香族キレート剤及びその中の混合物から成る群から選択することができる。理論により束縛されることを意図しないで、このような物質の利益は、部分的には可溶性キレートの形成により洗浄溶液から鉄及びマンガンイオンを除くそれらの並外れた能力によると考えられている。

40

任意のキレート剤として有用なアミノカルボキシレート類には、エチレンジアミンテトラアセテート、N - ヒドロキシエチルエチレンジアミンテトラアセテート、ニトリロ - トリ - アセテート、エチレンジアミンテトラプロ - プリオネート、トリエチレントトラアミンヘキサアセテート、ジエチレントリアミンペンタアセテート、及びエタノールジグリシン、そのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、及び置換アンモニウム塩及びその混合物が挙げられる。

50

洗剤組成物において少なくとも低レベルの総リンが許容される場合、アミノホスフォネート類も発明の組成物におけるキレート剤としての使用に好適であり、デクエスト (DEQUEST) としてエチレンジアミンテトラキス (メチレンホスフォネート) が挙げられる。好ましい、このようなアミノホスフォネート類は、約 6 を超える炭素原子を持つアルキル基又はアルケニル基を含有しない。

多官能 - 置換の芳香族キレート剤も本明細書の組成物において有用である。米国特許第 3, 812, 044 号 (1974 年 5 月 21 日発行、コナー (Connor) ら) を参照のこと。酸性形態でのこの種の好ましい化合物は、1, 2 - ジヒドロキシ - 3, 5 - ジスルホベンゼンのようなジヒドロキシジスルホベンゼンである。

本明細書での使用に好ましい生分解性キレート剤は、エチレンジアミンジスクシネート (「EDDS」)、特に、米国特許第 4, 704, 233 号 (1987 年、11 月 3 日発行、ハートマン及びパーキンス (Hartman and Perkins)) に記載される [S, S] 異性体である。

本明細書における組成物は、キレート剤又は補助ビルダーとして水溶性メチルグリシン二酢酸 (MGDA) 塩 (又は酸の形態) も含有してもよい。同様に、シトレートのような「弱い」ビルダーをキレート剤として用いることができる。

利用するのであれば、このようなキレート剤は一般に、本明細書における洗剤組成物の約 0.1% ~ 約 15 質量% に含まれる。さらに好ましくは、利用するのであれば、該キレート剤は、かかる組成物の約 0.1 質量% ~ 約 3.0 質量% 含まれる。

【0081】

組成物の pH

本発明の界面活性剤は酸性から塩基性まで及び様々なその中間で、幅広い範囲をカバーする組成物において用いてもよい。本発明の組成物は 2 ~ 12 の pH を有することができる。7 を超える pH を持つ組成物がさらに有効であれば、好ましくは、一般に組成物及び希釈溶液においてさらにアルカリ性の pH を提供することが可能な緩衝剤、すなわち、組成物の約 0.1 質量% ~ 0.4 質量% の水溶液を含有すべきである。この緩衝剤の pK 値は、組成物の所望の pH 値よりも 0.5 ~ 1.0 pH 単位低くすべきである (上述のように決定する)。好ましくは、緩衝剤の pK 値は、約 7 ~ 約 10 とすべきである。このような条件下で緩衝剤は、その最小限の量を用いながら、最も効果的に pH を制御する。同様に、組成物の pH を維持するために酸性の緩衝システムを用いることができる。

緩衝剤は、それ自体で活性のある洗剤であってもよく、又は、単にアルカリ性の pH を維持するためにだけこの組成物で利用される、低分子量の有機若しくは無機物質であってもよい。本発明の組成物に好ましい緩衝剤の 1 種は、窒素含有物質である。例の一部は、リジンのようなアミノ酸又モノ -、ジ -、及びトリエタノールアミンのような低級アルコールアミンである。そのほかの好ましい窒素含有緩衝剤は、トリ (ヒドロキシメチル) アミノメタン ($\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_3$ (トリス)、2 - アミノ - 2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - アミノ - 2 - メチル - プロパノール、2 - アミノ - 2 - メチル - 1, 3 - プロパノール、二ナトリウムグルタメート、N - メチルジエタノールアミド、1, 3 - ジアミノ - プロパノール N, N' - テトラ - メチル - 1, 3 - ジアミノ - 2 - プロパノール、N, N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) グリシン (ピシン) 及び N - トリス (ヒドロキシメチル) メチルグリシン (トリシン) である。上記のいかなるものの混合物も許容可能である。有用な無機緩衝液 / アルカリ性供給源には、アルカリ金属カーボネート類及びアルカリ金属ホスフェート類、例えば、炭酸ナトリウム、ポリリン酸ナトリウムが挙げられる。クエン酸、酢酸などの有機酸も好適である。追加的な緩衝液については、マッカーチェオンの乳化剤及び洗剤 (北米版、1997 年、マッカーチェオンズディビジョン MC パブリッシングカンパニー・カーク) 及び WO 95 / 07971 号を参照のこと。双方とも参考として本明細書に組み入れる。

【0082】

特に LDL 組成物において極めて好ましい緩衝液の群の 1 つは、ジアミン類である。好ましい有機ジアミン類は、pK₁ 及び pK₂ が約 8.0 ~ 約 11.5 の範囲、好ましくは約

10

20

30

40

50

8.4 ~ 約 11 の範囲、一層さらに好ましくは約 8.6 ~ 約 10.75 にあるものである。性能及び供給の検討に関して好ましい物質は、1,3-ビス(メチルアミン)-シクロヘキサン、1,3-プロパンジアミン($pK_1 = 10.5$; $pK_2 = 8.8$)、1,6-ヘキサングジアミン($pK_1 = 11$; $pK_2 = 10$)、1,3-ペンタンジアミン(Dytek EP)($pK_1 = 10.5$; $pK_2 = 8.9$)、2-メチル1,5-ペンタンジアミン(Dytek A)($pK_1 = 11.2$; $pK_2 = 10.0$)である。そのほかの好ましい物質は、アルキレンスペーサーがC4 ~ C8の範囲の第1級/第1級ジアミン類である。一般に、第1級ジアミンは、第2級及び第3級ジアミンよりも好ましいと考えられている。

【0083】

pK₁及びpK₂の定義 - 本明細書で使用されるとき、「pK_{a1}」及び「pK_{a2}」は、当業者にはまとめて「pK_a」として既知の量の種類であり、pK_aは、化学の当業者に一般に知られるのと同様の様式にて本明細書で使用される。本明細書で参照される値は、スミス及びマーテル(Martel)著、「重要な安定性定数：第2巻、アミン類」(Critical Stability Constants: Volume 2, Amines)(Plenum Press, NY及びロンドン、1975年)のような文献から得ることができる。pK_aに関する追加的な情報は、ジアミンの供給元であるデュポンにより供給される情報のような関連会社の文献から得ることができる。さらに詳しいpK_aに関する情報は、米国特許出願第08/770,972号(1996年12月29日発行、プロクター&ギャンブル)(法的代理人の事件整理番号6459)に見い出すことができる。

好ましいジアミンの例は以下に挙げられる：

ジメチルアミノプロピルアミン、1,6-ヘキサングジアミン、1,3-プロパンジアミン、2-メチル1,5-ペンタンジアミン、1,3-ペンタンジアミン、1,3-ジアミノブタン、1,2-ビス(2-アミノエトキシ)エタン、イソホロングジアミン、1,3-ビス(メチルアミン)-シクロヘキサン及びそれらの混合物。

種々の水溶性、アルカリ金属のホウ酸塩、ホウ酸アンモニウム又は置換されたホウ酸アンモニウム、ヒドロキシルホネート類、ポリアセテート類、及びポリカルボキシレート類を含む公知のモノホスフェート洗浄性ビルダーから選択される任意の洗浄性ビルダーによって緩衝剤を補完することができる(すなわち、硬水における改善された金属封鎖)。好ましいは、アルカリ金属、特にかかる物質のナトリウム塩である。金属封鎖特性のために、別の水溶性、非リン有機ビルダーを用いることができる。ポリアセテート及びポリカルボキシレートビルダーの例は、エチレンジアミン四酢酸のナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、アンモニウム塩及び置換アンモニウム塩；ニトリロ三酢酸、酒石酸モノコハク酸、酒石酸ジコハク酸、オキシコハク酸、カルボキシメトキシコハク酸、メリト酸、及びナトリウムベンゼンポリカルボキシレート塩である。

【0084】

緩衝剤は、用いるならば、組成物の約0.1質量%にて~15質量%、好ましくは約1質量%~10質量%、最も好ましくは約2質量%~8質量%のレベル本明細書の発明の組成物に存在する。用いられる任意の緩衝液剤がジアミンであれば、組成物は好ましくは、前記組成物の少なくとも約0.1質量%、さらに好ましくは少なくとも約0.2質量%、一層さらに好ましくは、少なくとも約0.25質量%、尚一層さらに好ましくは少なくとも約0.5質量%のジアミンを含有する。組成物はまた好ましくは、前記組成物の約15質量%を超える、さらに好ましくは約10質量%を超える、一層さらに好ましくは約6質量%を超える、一層さらに好ましくは約5質量%を超える、尚一層さらに好ましくは約1.5質量%を超えるジアミンを含有する。

【0085】

水溶性シリケート類

本組成物はさらに水溶性シリケート類を含んでもよい。本明細書の水溶性シリケート類は、組成物のシミ抜き/膜形成特性に有害に影響を及ぼさない程度に可溶性のあらゆるシリケート類である。

シリケート類の例は、ナトリウムメタシリケートであり、さらに一般的にはアルカリ金属

10

20

30

40

50

シリケート類であり、 $1.6 : 1 \sim 3.2 : 1$ の範囲の $SiO_2 : Na_2O$ 比を有するものであり；且つ米国特許第4,664,839号(1987年5月12日発行、H.P.リーク(Rieck))に記載される層状珪酸ナトリウムのような層状シリケート類である。NaSKS-6(登録商標)は、ヘキストにより市販されている結晶性層状シリケート(本明細書では通常「SKS-6」と略す)である。ゼオライトビルダーとは異なって、MaSKS-6及び本明細書で有用なその他の水溶性シリケート類はアルミニウムを含有しない。NaSKS-6は、層状シリケートの $-Na_2SiO_5$ 形態であり、ドイツDE-A第3,417,649号及びDE-A第3,742,043号に記載されるもののような方法によって調製することができる。SKS-6は、本明細書での使用に好ましい層状シリケートであるが、一般式 $NaMSi_xO_{2x+1}yH_2O$ (式中、Mはナトリウム又は水素であり、 x は $1.9 \sim 4$ の数、好ましくは2であり、 y は $0 \sim 20$ の数、好ましくは0である)を有するようなその他のかかる層状シリケート類も使用することができる。-、-及び-形態としてのNaSKS-5、NaSKS-7及びNaSKS-11を含むヘキストの種々のその他の層状シリケート類。例えば、顆粒状製剤中でクリスペン剤として、酸素漂白剤に対する安定剤として、及び泡制御システムの構成成分として作用する珪酸マグネシウムのようなその他のシリケート類も有用である。

ADD組成物が液状形態である場合、種々のシリケート類の液状等級を使用することができるが、特に自動食器洗浄(ADD)適用において有用であるシリケート類には、PQコープのブリテシル(BRITESIL)(登録商標)H20、及び一般に調達されるブリテシル(登録商標)H24のような顆粒状含水2-比率シリケート類が挙げられる。安全性の限度の範囲内で、洗浄pHを所望のレベルに押し上げるために、メタ珪酸ナトリウム又は水酸化ナトリウムを単独又はその他のシリケート類との組み合わせでADDに用いてもよい。

10

20

【0086】

漂白化合物

漂白剤及び漂白活性化剤

本明細書における組成物は好ましくは、漂白剤及び/又は漂白活性化剤をさらに含有する。漂白剤は通常、存在する場合、特に布地の洗濯のための洗剤組成物の約1%~約30%、さらに通常では約5%~約20%のレベルである。存在すれば、漂白活性化剤の量は通常、漂白剤プラス漂白活性化剤を含む組成物の約0.1%~約60%、さらに通常では約0.5%~約40%である。

30

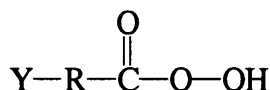
本明細書で使用される漂白剤は、織物清浄、硬質面清浄、又はその他の既知の又は知られるようになる清浄目的において洗剤組成物に有用であるいかなる漂白剤であってもよい。これらにはその他の漂白剤同様に酸素漂白剤が含まれる。過ホウ酸塩漂白剤、例えば、過ホウ酸ナトリウム(例えば、モノ-又はテトラ-水和物)も本明細書で使用することができる。有機又は無機の過酸も好適である。本明細書で使用するのに好適な有機又は無機の過酸には：過カルボン酸及び塩；過炭酸及び塩；過イミド酸及び塩；過オキシモノ硫酸及び塩；モノ過硫酸のような過硫酸；ジ過オキシドデカン二酸(DPDA)のような過オキシ過オキソ酸；パーフタル酸マグネシウム；パーラウリン酸；フタロイルアミド過オキシカブロン酸(PAP)；過安息香酸及びアルキル過安息香酸；及びそれらの混合物が挙げられる。

40

【0087】

好適な有機過オキシカルボン酸の部類の1つは下記一般式を有する

【化39】



式中、Rは、1~約22の炭素原子を含有するアルキレン基又は置換アルキレン基若しくはフェニレン基又は置換フェニレン基であり、Yは水素、ハロゲン、アルキル、アリール

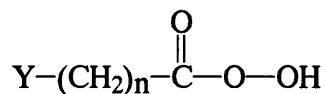
50

、 $-C(O)OH$ 又は $-C(O)OOH$ である。

【0088】

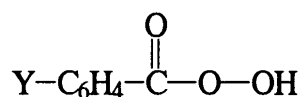
本発明での使用に好適な有機過オキシ過オキソ酸は、1又は2の過オキシ基を含有することができ、脂肪族又は芳香族のいずれでもよい。有機過オキシカルボン酸が脂肪族である場合、非置換の酸は下記一般式を有する：

【化40】



式中、Yは例えば、H、 CH_3 、 CH_2Cl 、 $C(O)OH$ 、又は $C(O)OOH$ であることができ；nは1～20の整数である。有機過オキシカルボン酸が芳香族である場合、非置換の酸は下記一般式を有する：

【化41】



式中、Yは例えば、水素、アルキル、アルキルハロゲン、ハロゲン、 $C(O)OH$ 又は $C(O)OOH$ であることができる。

【0089】

本明細書で有用な典型的なモノ過オキシ過オキソ酸には、以下のようなアルキル及びアリール過オキシ過オキソ酸が挙げられる：

(i) 過オキシ安息香酸及び環置換の過オキシ安息香酸、例えば過オキシ-a-ナフトエ酸、モノ過オキシナフタル酸（マグネシウム塩ヘキサヒドレート）、及びo-カルボキシベンゾアミド過オキシヘキサン酸（ナトリウム塩）；

(ii) 脂肪族、置換脂肪族及びアリールアルキルモノ過オキシ過オキソ酸、例えば過オキシラウリン酸、過オキシステアリン酸、N-ノナノイルアミノ過オキシカブロン酸（NAPCA）、N,N-(3-オクチルスクシノイル)アミノ過オキシカブロン酸（SAPA）及びN,N-タロイルアミノ過オキシカブロン酸（PAP）；

(iii) アミド過オキシ過オキソ酸、例えば過オキシコハク酸（NAPSA）又は過オキシアジピン酸（NAPAA）のいずれかのモノノニルアミド

【0090】

本明細書で有用な典型的なジ過オキシ過オキソ酸には以下のようなアルキルジ過オキシ過オキソ酸及びアリールジ過オキシ過オキソ酸が挙げられる：

(iv) 1,12-ジ過オキシドデカン二酸；

(v) 1,9-ジ過オキシアゼライン酸；

(vi) ジ過オキシブラシル酸；ジ過オキシセバシン酸及びジ過オキシイソフタル酸；

(vii) 2-デシルジ過オキシブタン-1,4-二酸；

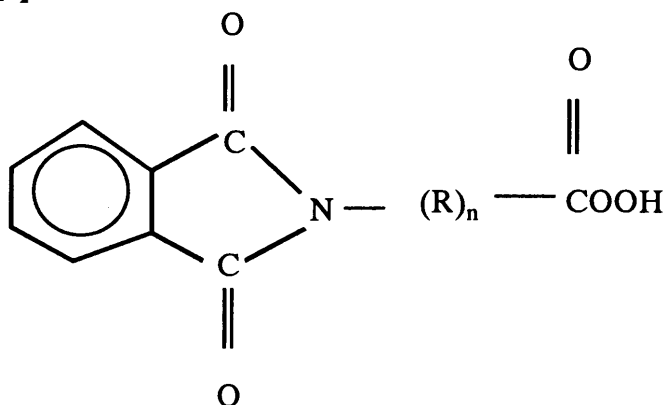
(viii) 4,4'-スルホニルビス過オキシ安息香酸

かかる漂白剤は、米国特許第4,483,781号（1984年11月20日発行、ハートマン（Hartman））、米国特許第4,634,551号（バーンズ（Burns）ら）、欧州特許出願第0,133,354号（1985年2月20日公開、バンクス（Banks）ら）及び米国特許第4,412,934号（1983年11月1日発行、チャン（Chung）ら）に開示されている。供給源には、米国特許4,634,551号（1987年1月6日発行、バーンズ（Burns）ら）に記載されるような6-ノニルアミノ-6-オキソ過オキシカブロン酸も挙げられる。デラウェア州、ウィルミントンのE.I.デュポン・デ・ネモウス（Nemours）により商業的に製造されている例えばオキソン（oxone）のような過硫酸塩化合物も過オキシモノ硫酸の好適な供給源として用いることができる。

【0091】

特に好ましい過酸化合物は、次式を有するものである：

【化 4 2】



10

式中、Rは C_{1-4} のアルキルであり、nは1～5の整数である。特に好ましい過酸は、Rが CH_2 及びnが5である式を有するすなわち、米国特許第5,487,818号、同第5,310,934号、同第5,246,620号、同第5,279,757号及び同第5,132,431号に記載されるようなフタロイルアミノ過オキシカプロン酸(PAP)であり、PAPは商品名ユーロコ(Euroco)のもとでオージモント(Ausimont)SpAから入手可能である。

本明細書で使用される過酸は好ましくは、20にて測定される約10ppm～約1500ppm、さらに好ましくは約50ppm～約1000ppm、最も好ましくは約50ppm～約800ppmの溶解度が20にて測定される水性液状組成物における溶解度を有する。

20

【0092】

本発明の特に好ましい実施態様では、過酸は、100ミクロン未満、さらに好ましくは80ミクロン未満、一層さらに好ましくは60ミクロン未満の平均粒度を有する。最も好ましくは、過酸がPAPである場合、その平均粒度は、約20と約50ミクロンの間である。

別の方法では、好ましくないが、漂白剤は塩素系漂白剤であることができる。塩素系漂白剤は、従来の都合のいいかなる塩素系漂白剤であってもよい。かかる化合物は、主として、無機塩素系漂白剤及び有機塩素系漂白剤の2つのカテゴリーに分けられることが多い。前者の例は、次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カルシウム、次亜塩素酸カリウム、次亜塩素酸マグネシウムのような次亜塩素酸塩である。本発明で使用可能な無機塩素系漂白剤のもう1つの例は、塩素化したリン酸ドデカ水酸化三ナトリウムである。後者の例は、ジクロロイソシアヌール酸カリウム、ジクロロイソシアヌール酸ナトリウムのようなイソシアヌレートである。本発明で使用可能なそのほかの有機塩素系漂白剤の例は、1,3-ジクロロ-5,5-ジメチルヒダントイン、N-クロロスルファニド、クロラミンT、ジクロラミンT、クロラミンB、ジクロラミンT、N,N'-ジクロロベンゾイレン尿素、パラトルエンスルホジクロアミド、トリクロロメチルアミン、N-クロロアメリン、N-クロロスクシンイミド、N,N'-ジクロロアゾジカルボンアミド、N-クロロアセチル尿素、N,N'-ジクロロビウレット及び塩素化ジシアングアミドである。好ましくは、塩素系漂白剤は、無機塩素系漂白剤であり、さらに好ましくは次亜塩素酸ナトリウムである。

30

40

【0093】

制約なしに使用することができるもう1つの漂白剤のカテゴリーは、過カルボン酸漂白剤及びその塩を包含する。この部類の作用剤の好適な例には、マグネシウムモノ過オキシフタレートヘキサヒドレート、メタクロロ過安息香酸のマグネシウム塩、4-ノニルアミノ-4-オキシ過オキシ酪酸及びジ過オキシドデカン二酸が挙げられる。かかる漂白剤は、米国特許第4,483,781号(1984年11月20日発行、ハートマン(Hartman))、米国特許出願第740,446号(1985年6月3日出願、バーンズ(Burns))

50

ら)、欧州特許出願第0,133,354号(1985年2月20日公開、バンクス(Banks)ら)、及び米国特許第4,412,934号(1983年11月1日発行、チャン(Chung)ら)に開示されている。極めて好ましい漂白剤には、米国特許第4,634,551号(1987年1月6日発行、バーンズ(Burns)ら)に記載されるような6-ノニルアミノ-6-オキソ過オキシカプロン酸も挙げられる。

過酸素漂白剤も用いることができる。好適な過酸素漂白化合物には、炭酸ナトリウム過オキシヒドレート及び等価の「過炭酸塩」漂白剤、ピロリン酸ナトリウム過オキシヒドレート、尿素過オキシヒドレート、及び過酸化ナトリウムが挙げられる。過硫酸塩漂白剤(例えば、デュボンにより商業的に製造されているオキシソ(OXONE))も用いることができる。

10

【0094】

好ましい過炭酸塩漂白剤は、約500マイクロメートル~約1,000マイクロメートルの範囲における平均粒度を有し、約10質量%を超えない約200マイクロメートルより小さい前記粒子及び約10質量%を超えない約1,250マイクロメートルより大きな前記粒子の乾燥粒子を含む。任意で、シリケート、ホウ酸又は水溶性界面活性剤にて過炭酸塩を被覆することができる。過炭酸塩は、FMC、ソルベイ(Solvay)及び東海電化(Tokai Denka)のような種々の商業的供給源から入手可能である。

漂白剤の混合物も用いることができる。

過酸素漂白剤、過ホウ酸塩、過炭酸塩などは、好ましくは、水溶液中において(すなわち、洗浄工程中に)漂白活性化剤に相当する過オキシ過オキソ酸のその場の生成を導く漂白活性化剤と組み合わせられる。活性化剤の種々の非限定例が、米国特許第4,915,854号(1990年4月10日発行、マオ(Mao)ら)、及び米国特許第4,412,934号に開示されている。ノナノイルオキシベンゼンスルホネート(NOB S)及びテトラアセチルエチレンジアミン(TAED)活性化剤は典型的であり、それらの混合物も用いることができる。本明細書で有用なそのほかの典型的な漂白剤及び活性化剤については米国特許第4,634,551号も参照のこと。

20

【0095】

漂白活性化剤

本明細書で有用な漂白活性化剤には、アミド、イミド、エステル及び無水物が挙げられる。一般に、構造R-C(O)-Lのように脱離基に共有結合して少なくとも1つの置換又は非置換のアシル部分が存在する。好ましい使用様式の1つでは、漂白活性化剤は、単一生成物の中で、過ホウ酸塩又は過炭酸塩のような過酸化水素の供給源と組み合わせる。都合の良いことに、単一生成物は、水溶液(すなわち、洗浄工程中に)において、漂白活性化剤に相当する過カルボン酸のその場での生成を導く。保存安定性が許容可能であるように量及び流動性において水が制御されるという条件で、製品それ自体は含水の、例えば粉末であることができる。別の方法では、製品は無水の固形物又は液体であることができる。もう1つの方式では、漂白活性化剤又は酸素漂白剤は、ステインスティックのような前処理した担体に組み入れられ、;次いで、汚れた前処理された担体を、例えば、過酸化水素供給源のさらなる処理にさらすことができる。上記漂白活性化剤の構造R-C(O)-Lに関して、過酸を形成するアシル部分R-C(O)-に結合する脱離基における原子は、ほとんど通常、O又はNである。漂白活性化剤は、荷電していない、正に荷電した又は負に荷電した過酸を形成する部分及び/又は荷電していない、正に荷電した又は負に荷電した脱離基を有することができる。1又はそれより多くの過酸形成部分又は脱離基が存在する。例えば、米国特許第5,595,967号、米国特許第5,561,235号、米国特許第5,560,862号又は米国特許第5,534,179号のビス-(過オキシ-カルボン)システムを参照のこと。好適な漂白活性化剤の混合物も用いることができる。漂白活性化剤は、脱離基又は過酸形成部分(単数)若しくは部分(複数)のいずれかにおいて電子供与性の又は電子放出性の部分で置換することができ、その反応性を変更し、それらを多少、特定のpH又は洗浄条件にふさわしくすることができる。例えば、NO₂のような電子求引性の基は、穏かなpH(例えば、約7.5~約9.5)の洗浄条件での使用が

30

40

50

意図される漂白活性化剤の有効性を改善する。

好適な漂白活性化剤及び好適な脱離基の広範囲の及び完全な開示、並びに好適な活性化剤の決定方法は、米国特許第 5, 686, 014 号及び同第 5, 622, 646 号に見い出すことができる。

【0096】

陽イオン系漂白活性化剤には、第四級カルバメート型、第四級カーボネート型、第四級エステル型及び第四級アミド型が挙げられ、陽イオン系過オキシイミド酸、過オキシ炭酸又は過オキシカルボン酸の範囲を洗浄物に送達する。第四級誘導体が所望でない場合、同様のしかし陽イオン系ではない漂白活性化剤が利用可能である。さらに詳細には、陽イオン系活性化剤には、WO 96 - 06915 号、米国特許第 4, 751, 015 号及び同第 4, 397, 757 号、欧州特許出願第 284292 号、欧州特許出願第 331, 229 号及び欧州特許出願第 03520 号の第四級アンモニウム置換の活性化剤が挙げられる。欧州特許出願第 303, 520 号及び欧州特許明細書第 458, 396 号及び同第 464, 880 号に開示されているような陽イオン系ニトリルも有用である。そのほかのニトリル型は、米国特許第 5, 591, 378 号に記載されるような電子求引性の置換基を有する。

10

そのほかの漂白活性化剤の開示には、英国特許第 836, 988 号；同第 864, 798 号；同第 907, 356 号；同第 1, 003, 310 号及び同第 1, 519, 351 号；ドイツ特許第 3, 337, 921 号；欧州特許出願第 0185522 号；欧州特許出願第 0174132 号；欧州特許出願第 0120591 号；米国特許第 1, 246, 339 号；同第 3, 332, 882 号；同第 4, 128, 494 号；同第 4, 412, 934 号及び同第 4, 675, 393 号が挙げられ、並びに米国特許第 5, 523, 434 号で開示されているアルカノイルアミノ酸のフェノールスルホネートエステルが挙げられる。好適な漂白活性化剤には、親水性の性質であれ、疎水性の性質であれ、アセチル化ジアミン型のいかなるものも挙げられる。

20

漂白剤前駆体の上記の部類の中で、好ましい部類には、アシルフェノールスルホネート類、アシルアルキルフェノールスルホネート類又はアシルオキシベンゼンスルホネート類（OBS 脱離基）を含むエステル；アシルアミド類；及び陽イオン系ニトリルを含む第四級アンモニウム置換した過オキシ過オキソ酸前駆体が挙げられる。

【0097】

30

好ましい漂白活性化剤には、N, N, N', N' - テトラアセチルエチレンジアミン（TEED）若しくはトリアセチル又はそのほかの非対称の誘導体を含むそれに密接に関連したものが挙げられる。TEED 並びにグルコースペンタアセテート及びテトラアセチルキシロースのようなアセチル化炭水化物は、好ましい親水性の漂白活性化剤である。適用によって、アセチルトリエチルシトレート、液体も、フェニルベンゾエートのように幾分の有用性を有する。

好ましい疎水性の漂白活性化剤には、ナトリウムノナノイルオキシベンゼンスルホネート（NOBS 又は SNOBS）、米国特許第 5, 534, 642 号及び欧州特許出願 0355384 A1 号に記載される N - （ノナノイル）アミノヘキサノイロキシ - ベンゼンスルホネート又は（NACA - OBS）のような N - （アルカノイル）アミノアルカノイロキシベンゼンスルホネート類、例えば米国特許第 5, 061, 807 号（1991 年 10 月 29 日発行、ドイツ・フランクフルトのヘキスト社に譲渡）及び特開平特許出願（公開）第 4 - 28799 号に記載されるような NAPA に関する活性化剤、及び特定のイミド過酸に関する活性化剤のような、以下の詳説される置換されたアミド型が挙げられる。

40

本明細書での過酸及び漂白活性化剤のもう 1 つの群は、アクリルイミド過オキシカルボン酸及びその塩に由来可能なものが挙げられ、米国特許第 5415796 号を参照のこと、及び環式イミド過オキシカルボン酸及びその塩が挙げられ、米国特許第 5, 061, 807 号、同第 5, 132, 431 号、同第 5, 6542, 69 号、同第 5, 246, 620 号、同第 5, 419, 864 号及び同第 5, 438, 147 号を参照のこと。

50

【 0 0 9 8 】

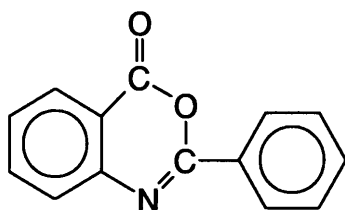
そのほかの好適な漂白活性化剤には、ナトリウム - 4 - ベンゾイロキシベンゼンスルホネート (S B O B S) ; ナトリウム - 1 - メチル - 2 - ベンゾイロキシベンゼン - 4 - スルホネート ; ナトリウム - 4 - メチル - 3 - ベンゾイロキシベンゾエート (S P C C) ; トリメチルアンモニウムトルイロキシ - ベンゼンスルホネート ; 又はナトリウム 3 , 5 , 5 - トリメチルヘキサノイルオキシベンゼンスルホネート (S T H O B S) が挙げられる。例えば、自動配合装置を意図された非常に濃縮された添加剤製品形態ではさらに高いレベル、40質量%以上も許容可能であるが、漂白活性化剤は、組成物の20質量%まで、好ましくは0.1~10質量%の量で用いてもよい。

本明細書で有用な極めて好ましい漂白活性化剤は、アミド置換されたものであり、そのような活性化剤の広範な且つ完全な開示は、米国特許第5,686,014号及び同第5,622,646号に見い出すことができる。

【 0 0 9 9 】

米国特許第4,966,723号に開示されているそのほかの有用な活性化剤は、 C_6H_4 環に1,2位にて $-C(O)OC(R^1)=N-$ 部分を結合したようなベンゾキサジン型である。極めて好ましいベンゾキサジン型の活性化剤は以下である：

【 化 4 3 】



活性化剤及び正確な適用に依存して、約6~約13、好ましくは約9.0~約10.5の使用中的pHを有する漂白剤システムから良好な漂白結果を得ることができる。通常、例えば、電子求引性の部分を持つ活性化剤は、中性近く又はほぼ中性のpH範囲で用いられる。かかるpHを確保するにはアルカリ剤及び緩衝剤を用いることができる。

アシルラクタム活性化剤、特にアシルカプロラクタム（例えばWO94-28102Aを参照のこと）及びアシルバレロラクタム（米国特許第5,503,639号を参照のこと）は、本明細書で極めて有用である。過ホウ酸ナトリウムに吸収されたベンゾイルカプロラクタムを含むアシルカプロラクタムを開示している、米国特許第4,545,784号も参照のこと。発明の特定の好ましい実施態様では、NOBS、ラクタム活性化剤、イミド活性化剤又はアミド官能性活性化剤、特にさらに疎水性の誘導体は、望ましくは、通常、1:5~5:1の範囲、好ましくは約1:1の疎水性活性化剤：T A E Dの質量比にてT A E Dのような親水性活性化剤と組み合わせる。そのほかの好適なラクタム活性化剤は、アルファ修飾型であり、WO96-22350A1（1996年7月25日）を参照のこと。ラクタム活性化剤、特にさらに疎水性の型は、望ましくは、1:5~5:1の範囲、好ましくは約1:1のアミド誘導活性化剤又はカプロラクタム活性化剤：T A E Dの質量比にてT A E Dと組み合わせて使用される。米国特許第5,552,556号に開示される環式アミジン脱離基を有する漂白活性化剤も参照のこと。

【 0 1 0 0 】

本明細書で有用な追加的な活性化剤の非限定例は、米国特許第4,915,854号、同第4,412,934号及び同第4,634,551号に見い出すことができる。疎水性活性化剤ノナノイロキシベンゼンスルホネート (N O B S) 及び親水性のテトラアセチルエチレンジアミン (T A E D) 活性化剤が典型であり、それらの混合物を用いることもできる。

本明細書で有用な追加的な活性化剤には、米国特許第5,545,349号のものが挙げられ、参考として本明細書に組み入れる。

酸素漂白剤以外の漂白剤も公知であり、本明細書で利用することができる。特に関心のあ

10

20

30

40

50

る非酸素漂白剤の1つには、スルホン化亜鉛及び/又はアルミニウムフタロシアニンのような光活性化漂白剤が挙げられる。米国特許第4,033,718号(1977年7月5日発行、ホルコーベ(Holcombe)ら)を参照のこと。用いるならば、洗剤組成物は通常、約0.025質量%~約1.25質量%のかかる漂白剤、特にスルホネート亜鉛フタロシアニンを含有する。

【0101】

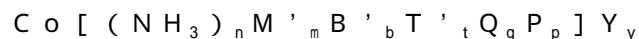
漂白触媒

本発明の組成物及び方法は任意で、ADD、洗濯用又は漂白組成物で使用するのに効果的な金属含有の漂白触媒を利用してもよい。好ましいのは、マンガン及びコバルト含有の漂白触媒である。

好適な漂白触媒の例については、米国特許第4,246,612号、同第5,804,542号、同第5,798,326号、同第5,246,621号、同第4,430,243号、同第5,244,594号、同第5,597,936号、同第5,705,464号、同第4,810,410号、同第4,601,845号、同第5,194,416号、同第5,703,030号、同第4,728,455号、同第4,711,748号、同第4,626,373号、同第4,119,557号、同第5,114,606号、同第5,599,781号、同第5,703,034号、同第5,114,611号、同第4,430,243号、同第4,728,455号、及び同第5,227,084号；欧州特許第408,131号、同第549,271号、同第384,503号、同第549,272号、同第224,952号、及び同第306,089号；ドイツ特許第2,054,019号；カナダ特許第866,191号を参照のこと。

【0102】

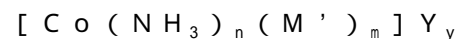
好ましいのは、次式を有するコバルト(III)触媒である：



式中、コバルトは+3酸化状態にあり；nは0~5の整数であり(好ましくは4又は5；最も好ましくは5)；M'は単座配位子を表し；mは0~5の整数であり(好ましくは1又は2；最も好ましくは1)；B'は二座配位子を表し；bは0~2の整数であり；T'は三座配位子を表し；tは0又は1であり；Qは四座配位子を表し；qは0又は1であり；Pは五座配位子を表し；pは0又は1であり；且つ $n + m + 2b + 3t + 4q + 5p = 6$ であり；Yは1又はそれより多くの数yに存在する適当に選択された対陰イオンであり、その際、yは1~3の整数(Yが-1荷電した陰イオンの場合、好ましくは2~3；最も好ましくは2)であり、荷電平衡の塩を得るために、好ましいYは、クロリド、ヨウ化物、 I_3^- 、ホルメート、ニトレート、ニトリト、サルフェート、スルフィト、シトレート、アセテート、マロネート、スクシネート、アジペート、マレイン酸、カーボネート、ブロミド、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 $\text{B}(\text{ph})_4^-$ 、ホスフェート、ホスフィト、シリケート、トシレート、メタンスルホネート、など及びそれらの組合せから成る群から選択され[例えば、 HPO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 H_2PO_4^- 、などのように、Yに1より多くの陰イオン基が存在すれば任意で、Yをプロトン化することができ、さらに、Yは、例えば、線状アルキルベンゼンスルホネート類(LAS)、アルキルサルフェート類(AS)、アルキルエトキシスルホネート類(AES)、などのような陰イオン系界面活性剤、及び/又は、例えば、ポリアクリレート類、ポリメタクリレート類などのような陰イオン系ポリマーのような非伝統的な無機陰イオン類から成る群から選択されてもよい]；その際、さらに、アルカリ条件下でのコバルト(III)からコバルト(II)への還元電位が通常の水素電極に対して約0.4ボルト未満(好ましくは約0.2ボルト未満)となるように、コバルトに結合する配位部位の少なくとも1つは、自動食器洗浄の条件下で不安定であり、残りの配位部位は自動食器洗浄の条件下でコバルトを安定化する。

【0103】

この種の好ましいコバルト触媒は次式を有する：



式中、nは3~5の整数(好ましくは4又は5；最も好ましくは5)であり；M'は不安

10

20

30

40

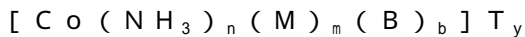
50

定な配位部分であり、好ましくは塩素、臭素、水酸化物、水及び（ m が1より大きい場合）その組み合わせから成る群から選択され； m は1～3の整数（好ましくは1又は2；最も好ましくは1）であり； $m+n=6$ であり；且つ Y は、荷電平衡の塩を得るために、数 y において存在する適当に選択された対陰イオンであり、その際、 y は1～3の整数（ Y が-1に荷電する陰イオンの場合好ましくは2又は3；最も好ましくは2）である。

本明細書で有用なこの種の好ましいコバルト触媒は、式 $[Co(NH_3)_5Cl]Y_y$ 、及び特に $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ を有するコバルトペンタアミンクロリド塩である。

【0104】

さらに好ましいのは、次式を有するコバルト（III）漂白触媒を利用する本発明の組成物である：



式中、コバルトは、+3の酸化状態にあり； n は4又は5（好ましくは5）であり； M は1カ所でコバルトに配位する1又はそれより多くの配位子であり； m は0、1又は2（好ましくは1）であり； B は2カ所でコバルトに配位する配位子であり； b は0又は1（好ましくは0）であり、且つ、 $b=0$ のとき、 $m+n=6$ であり、 $b=1$ のとき、 $m=0$ で $n=4$ であり；且つ、 T は、数 y において存在する適当に選択された1又はそれより多くの対陰イオンであり、その際、 y は荷電平衡塩を得るための整数（ T が-1に荷電する陰イオンの場合、好ましくは y は1～3；最も好ましくは2）；及びその際、前記触媒はさらに $0.23M^{-1}s^{-1}$ （25℃）未満の塩基加水分解速度定数を有する。

本明細書で有用な最も好ましいコバルト触媒は、式中、 OAc はアセテート部分、特にコバルトペンタアミンアセテートクロリドを表す、式 $[Co(NH_3)_5OAc]T_y$ を有するコバルトペンタアミンアセテート塩であり、 $[Co(NH_3)_5OAc]Cl_2$ ；並びに $[Co(NH_3)_5OAc](OAc)_2$ ； $[Co(NH_3)_5OAc](PF_6)_2$ ； $[Co(NH_3)_5OAc](SO_4)$ ； $[Co(NH_3)_5OAc](BF_4)_2$ ；及び $[Co(NH_3)_5OAc](NO_3)_2$ である。

実用的な事柄として、限定する目的ではないが、本明細書の清浄組成物及び清浄方法は、少なくとも百万分の1のオーダーで活性のある漂白触媒種を提供するように調整することができ、水性洗浄媒体に存在する場合、さらに好ましくは、洗浄液中で約0.01ppm～約25ppm、さらに好ましくは約0.05ppm～約10ppm、最も好ましくは約0.1ppm～約5ppmの漂白触媒を提供する。自動食器洗浄方法にて洗浄液中でかかるレベルを得るために、本明細書における自動食器洗浄用組成物は通常、清浄組成物の約0.0005質量%～約0.2質量%、さらに好ましくは約0.004質量%～約0.08質量%の漂白触媒を含む。

【0105】

ビルダー - ビルダーは、硬度イオンとの可溶性又は不溶性の錯体を形成することを含む種々のメカニズムを介して、イオン交換によって、及び清浄すべき物品の表面よりも硬度イオンの沈殿に好ましい表面を提供することによって作用することができる。ビルダーのレベルは組成物の最終用途及び物理的形態によって幅広く変化することができる。例えば、界面活性剤の多い処方ではビルダーは作用できない。ビルダーのレベルは組成物の最終用途及び所望の物理的形態によって幅広く変化することができる。組成物は、少なくとも約0.1質量%、好ましくは約1質量%～約90質量%、さらに好ましくは約5質量%～約80質量%、一層さらに好ましくは約10質量%～約40質量%の洗浄性ビルダーを含む。しかしながら、さらに高いレベル又は低いレベルのビルダーを除外しない。

本明細書で好適なビルダーは、ホスフェート及びポリホスフェート、特にナトリウム塩；カーボネート類、ピカーボネート類、セスキカーボネート類及び炭酸ナトリウム又はセスキ炭酸ナトリウム以外のカーボネート鉱物；有機モノ-、ジ-、トリ-、及びテトラカルボキシレート特に酸における水溶性の非界面活性剤カルボキシレート、ナトリウム、カリウム又はアルカノールアンモニウム塩の形態、並びに脂肪族及び芳香族型を含むオリゴ又は水溶性の低分子量ポリマーカルボキシレート類；及びフィチン酸から成る群から選択することができる。ホウ酸によって、例えばpHの緩衝目的で、又はサルフェート特に硫酸

10

20

30

40

50

ナトリウムによって、及び安定な界面活性剤及び／又はビルダー含有洗剤組成物の操作に重要であるかもしれないそのほかの充填剤又はキャリアによってそれらを補完してもよい。

「ビルダーシステム」とも言われるビルダー混合物を使用することができ、通常、2以上のビルダーが含まれ、任意でキレート剤、pH緩衝剤又は充填剤で補完されるが、後者の物質は本明細書の物質の量を記載する場合、一般に分けて説明される。本顆粒状組成物における界面活性剤とビルダーの相対的な量という点で、好ましいビルダーシステムは通常、約60:1～約1:80の界面活性剤対ビルダーの質量比で配合される。特定の好ましい顆粒状洗剤は、0.90:1.0～4.0:1.0、さらに好ましくは0.95:1.0～3.0:1.0の前記比を有する。

10

【0106】

法規により許可された好まれることが多いP含有洗浄性ビルダーには、アルカリ金属、アンモニウム及びトリポリホスフォネート類、ピロホスフェート類、ガラス状の高分子メタホスフェート；及びホスフォネート類で例示されるポリホスフォネートのアルカノールアンモニウム塩が挙げられるが、これに限定されない。リンを基にしたビルダーを用いることができる場合、周知のナトリウムトリポリホスフォネート、ナトリウムピロホスフェート及びナトリウムオルソホスフォネートのような種々のアルカリ金属ホスフェートを用いることができる。キレート剤又は安定剤として一般にさらに低いレベルで用いられるが、エタン-1-ヒドロキシ-1,1-ジホスフェート及びそのほかのホスフォネートのよう

20

なホスフォネートビルダー（例えば、米国特許第3,159,581号；同第3,213,030号；同第3,422,021；同第3,400,148及び同第3,422,137号を参照のこと）を用いることができる。顆粒状組成物での使用に対してホスフェート洗浄性ビルダーは周知である。それらにはポリホスフェートのアルカリ金属塩、アンモニウム塩及びアルカノールアンモニウム塩（トリポリホスフォネート、ピロホスフェート、及びガラス状の高分子メタホスフェートで例示される）が挙げられるが、これに限定されない。ホスフェートビルダーの供給源は、カール・オスマー（Kirk Othmer）著、の第3版17巻の426～472ページ及びコットン及びウイルクソン（Cotton and Wilkinson）著、「最新無機化学」（Advanced Inorganic Chemistry）の394～400ページ（John Wiley and Sons, Inc.；1972年）に詳細に記載されている。

30

本明細書のホスフェートビルダーの好ましいレベルは、約10%～約75%、好ましくは約15%～約50%のホスフェートビルダーである。

ホスフェートビルダーは、鉱物の硬度を制御するのを助けるために、任意で本明細書における組成物に包含することができる。ビルダーは通常、ひどい汚れの除去を助けるために自動食器洗浄で用いられる。

【0107】

無水炭酸カルシウム、及びさらに炭酸カルシウムが方解石、霰石及びバテライト、特に小型の方解石に対して広い表面積を有する形態を含む場合、組成物 $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ を有するもののような炭酸ナトリウム及び炭酸カルシウムのトロナ又は使い易い複数の塩のような重炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、セスキ炭酸ナトリウム、及びそのほかのカーボネート鉱物は、例えばシードするように有用である可能性があるけれども、好適なカーボネートビルダーには、ドイツ特許出願第2,321,001号（1973年11月15日公開）に開示されるようなアルカリ土類及びアルカリ金属カーボネートが挙げられる。炭酸ナトリウム及びセスキ炭酸ナトリウムの種々の等級及び種類を用いてもよく、それらのあるものは、そのほかの成分のためのキャリア、洗浄界面活性剤として特に有用である。

40

好適な有機洗浄性ビルダーには、水溶性の非界面活性剤のジカルボキシレート及びトリカルボキシレートを含むポリカルボキシレート化合物が挙げられる。さらに通常では、ビルダーポリカルボキシレートは、複数のカルボキシレート基、好ましくは少なくとも3つのカルボキシレートを有する。カルボキシレートビルダーは、酸、部分的に中性、中性又は

50

過剰な塩基性形態で配合することができる。塩の形態の場合、ナトリウム、カリウム、及びリチウムのようなアルカリ金属、又はアルカノールアンモニウム塩が好ましい。ポリカルボキシレートビルダーには、オキシジスクシネートのようなエーテルポリカルボキシレート類が挙げられ、米国特許第3,128,287号(1964年4月7日、ベルグ(Berg))、及び米国特許第3,635,830号(1972年1月18日、ランベルチ(Lamberti)ら))を参照のこと；米国特許第4,663,071号(1987年5月5日、ブッシュら)の「TMS/TDS」ビルダー；及び米国特許第3,923,679号；同第3,835,163号；同第4,158,635号；同第4,120,874号及び同第4,102,903号に記載されるような環式及び脂環式化合物を含むそのほかのエーテルカルボキシレート参照のこと。

10

【0108】

そのほかの好適なビルダーは、エーテルヒドロキシポリカルボキシレート、エチレン又はビニルメチルエーテルとの無水マレイン酸のコポリマー；1,3,5-トリヒドロキシベンゼン-2,4,6-トリスルホン酸；カルボキシメチルコハク酸；種々の、エチレンジアミン四酢酸及びニトリロ三酢酸のようなポリ酢酸のアルカリ金属塩、アンモニウム塩及び置換アンモニウム塩；並びにメリト酸、コハク酸、オキシジコハク酸、ポリマレイン酸、ベンゼン1,3,5-トリカルボン酸、カルボキシメチルオキシコハク酸、及びその可溶性の塩である。

シトレート、例えば、クエン酸及びその可溶性塩は、再生可能な資源からの利用可能性及び生分解性のために重要なカルボキシレートビルダーである。シトレートは、本顆粒状組成物で、特に、ゼオライト及び/又は層状シリケートとの組み合わせにおいて用いることができる。シトレートは、以後ブリテシル(BRITESIL)型といわれるゼオライト、及び/又は層状シリケートビルダーとの組み合わせで用いることができる。オキシジスクシネート類もかかる組成物及び組み合わせにおいて有用である。オキシジスクシネート類はかかる組成物及び組み合わせにおいて特に有用である。

20

ナトリウムトリポリホスフォネートのようなアルカリ金属ホスフェートが許可される場合、ナトリウムピロホスフェート及びナトリウムオルソホスフェートを用いることができる。エタン-1-ヒドロキシ-1,1-ジホスフォネート及びそのほかの既知のホスフォネート、例えば、米国特許第3,159,581号；同第3,213,030号；同第3,422,021号；同第3,400,148号及び同第3,422,137号のものの

30

【0109】

特定の洗浄界面活性剤又はその短鎖類縁体もビルダー作用を有する。目的を説明する明白な式については、それらが界面活性剤能力を有する場合、このような物質は洗浄界面活性剤として総計される。ビルダーの機能性に関する好ましいタイプは、米国特許第4,566,984号(1986年1月28日、ブッシュ)に開示される3,3-ジカルボキシ-4-オキサ-1,6-ヘキサンジオエート及び関連する化合物によって説明される。コハク酸ビルダーには、 $C_5 \sim C_{20}$ のアルキル及びアルケニルコハク酸及びその塩が挙げられる。スクシネートビルダーにはまた：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(好ましい)、2-ペンタデセニルスクシネートなどが挙げられる。ラウリルスクシネートは、欧州特許出願第86200690.5/0,200,263号(1986年11月5日公開)に記載されている。脂肪酸、例えば、 $C_{12} \sim C_{18}$ のモノカルボン酸は、界面活性剤/ビルダー物質単独として、又は上述のビルダー、特にシトレート及び/又はスクシネートビルダーとの組み合わせで組成物に組み入れ、一般的には所望ではないが、追加のビルダー活性を提供することができる。脂肪酸のかかる使用は一般に、配合者による説明を必要とする可能性のある洗濯用組成物における泡の減少を招く。脂肪酸又はその塩は、石鹸泡のカスが形成し、食器に沈着しうる状況において自動食器洗浄(ADD)実施態様には望ましくない。そのほかの好適なポリカルボキシレートは、米国特許第4,144,226号(1979年3月13日、クルッチフィールド(Crutchfield)ら)及び米国特許第3,308,067号(19

40

50

67年3月7日、ディール(Diehl)に開示されている。米国特許第3,723,322号(ディール)も参照のこと。

【0110】

使用することができる無機ビルダー物質のそのほかの型は、式 $(M_x)_i Ca_y (CO_3)_z$ を有し、式中、 x 及び i は1~15の整数であり、 y は1~10の整数であり、 z は2~25の整数であり、 M_i は陽イオン、少なくともその1つが水溶性であり、式が中性又は「バランスの取れた」電荷を有するように、方程式 $i = 1 - 15$ (x_i に M_i の原子価を乗じた) $+ 2y = 2z$ を満たす。このようなビルダーを本明細書では「ミネラルビルダー」という。全体的な電荷がバランスがとれている又は中性であるという条件で、水和の水又はカーボネート以外の陰イオンを加えてもよい。そのような陰イオンの電荷効果又は原子価効果は、上記方程式の右側に加えるべきである。好ましくは、水素、水溶性金属、水素、ホウ素、アンモニウム、ケイ素、及びそれらの混合物、さらに好ましくは、ナトリウム、カリウム、水素、リチウム、アンモニウム及びそれらの混合物から成る群から選択される水溶性陽イオンが存在し、ナトリウム及びカリウムが極めて好ましい。非カーボネートの陰イオンの非限定例には、クロリド、サルフェート、フッ化物、酸素、水酸化物、二酸化ケイ素、クロメート、ニトレート、ホウ酸及びそれらの混合物から成る群から選択されるものが挙げられる。最も単純な形態におけるこの種の好ましいビルダーは、 $Na_2Ca(CO_3)_2$ 、 $K_2Ca(CO_3)_2$ 、 $Na_2Ca_2(CO_3)_3$ 、 $NaKCa(CO_3)_2$ 、 $NaKCa_2(CO_3)_3$ 、 $K_2Ca_2(CO_3)_3$ 、及びそれらの組合せから成る群から選択される。本明細書で記載されるビルダーについて特に好ましい物質は、そのいかなる結晶性の改質においても $Na_2Ca(CO_3)_2$ である。上記で定義した型の好適なビルダーはさらに以下の鉱物のいずれか1つ又は組み合わせの天然又は合成の形態により説明され、それらを包含する：アフガナイト(Afghanite)、アンダーソナイト(Andersonite)、アスコルフチンY(AshcroftineY)、ベイライト(Beyerite)、ボルカライト(Borcarite)、ブルバンカイト(Burbankite)、フッシュライト(Butschliite)、カンクリナイト(Cancrinite)、カルボセルナイト(Carbocernaite)、カーレトナイト(Carletonite)、ダビン(Davyne)、ドナイトY(DonnayiteY)、フェアチルダイト(Fairchildite)、フェリスライト(Ferrisurite)、フラジナイト(Franzinite)、ガウデフロイト(Gaudefruyite)、ガイルシト(Gaylussite)、ギルバサイト(Girvasite)、グレゴライト(Gregoryite)、ジョラプスカイト(Jouravskite)、カンファウガイトY(KamphaugiteY)、ケトネライト(Kettnerite)、カーネスハイト(Khanneshite)、レパーソナイトGd(LepersonniteGd)、リオタイト(Liottite)、マッケルベバイトY(MckelveyiteY)、ミクロソマイト(Microsommite)モルセイト(Mroseite)、ナトロフェアチルダイト(Natrfairchildite)、ネレイト(Nyerereite)、レモンダイトCe(RemonditeCe)、サクロファナイト(Sacrofanite)、シュロッキングライト(Schrockingerite)、ショートタイト(Shortite)、スライト(Surite)、ツニサイト(Tunisite)、ツスカナイト(Tuscanite)、チロライト(Tyrolite)、ビシュネバイト(Vishnevite)、及びゼムコライト(Zemkorite)。好ましい鉱物形態には、ニエレライト、フェアチルダイト及びショートタイトが挙げられる。

例えば、洗浄水における鉱物、特にCa及び/又はMgの硬度を制御するのを助けるために、又は表面から粒子状の汚れを除去するのを助けるために、洗浄性ビルダーをアルミノシリケート類及びシリケート類から選択することもできる。

【0111】

好適なシリケートビルダーには、水溶性及び含水の固形型が挙げられ、鎖状-、層状-、又は3次元構造並びに不定形の固形物又は非構造の液状型を有するものが含まれる。好ましいのは、アルカリ金属シリケートであり、1.6:1~3.2:1のSiO₂:Na₂O比を有する特に液体及び固形物であり、特に、自動食器洗浄用で、商品名ブリテシル(BRITESIL)(登録商標)、例えば、ブリテシルH₂OのもとでPQコーブから市販されている固形状含水2-比シリケート；及び例えば、米国特許第4,664,839号(1987年5月12日、H.P.リーク(Rieck))に記載されるような層状シリケートが挙げ

られる。「SKS-6」と略されることもあるNaSKS-6は、ヘキストにより市販されている結晶性の層状でアルミニウムを含まない Na_2SiO_5 形態のシリケートであり、顆粒状の洗濯用組成物で特に好まれる。調製方法は、ドイツのドイツ特許出願第3,417,649号及び同第3,742,043号を参照のこと。一般式 $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+y}\text{H}_2\text{O}$ （式中、Mはナトリウム又は水素であり、 x は1.9~4の数、好ましくは2であり、 y は0~20の数、好ましくは0である）を有するもののようなそのほかの層状シリケートもまた、若しくは別の方法にて本明細書で用いることができる。ヘキストの層状シリケートにはまた、 NaSKS-5 、 NaSKS-7 及び NaSKS-11 が挙げられる。顆粒中でクリスペン剤として、漂白剤に対する安定剤として、及び泡制御システムの構成成分として作用する珪酸マグネシウムのようなそのほかのシリケート類も有用である。

10

また、本明細書での使用に好適なのは、無水物形態において以下の、鎖状構造及び一般式： $x\text{M}_2\text{O}_y\text{SiO}_2z\text{M}'\text{O}$ （式中MはNa及び/又はKであり、 M' はCa及び/又はMgであり、 y/x は0.5~2.0及び z/x は0.005~1.0である）を有する合成された結晶性イオン交換物質又はその水和物であり、米国特許第5,427,711号（1995年6月27日、サカグチら）に教示されている。

【0112】

アルミノシリケートビルダーは、顆粒状組成物において特に有用であるが、液状物、ペースト又はゲルに組み入れることもできる。本目的に好適なのは、実験式： $[\text{M}_z(\text{AlO}_2)_z(\text{SiO}_2)_v] \times \text{H}_2\text{O}$ （式中、 z 及び v は少なくとも6の整数であり、 z と v のモル比は1.0~0.5の範囲内であり、 x は15~264の整数である）を有するものである。アルミノシリケートは、結晶性であっても、非晶性であっても、天然のものでも又は合成に由来するものでもよい。アルミノシリケートの製造方法は、米国特許第3,985,669号（1976年10月12日、クルメル（Krummel）ら）にある。好ましい合成の結晶性アルミノシリケートイオン交換物質は、ゼオライトA、ゼオライトP（B）、ゼオライトX及び、これがゼオライトPからどの程度異なっていようと、いわゆるゼオライトMAPとして入手可能である。クリノプチロライトを含む天然型を用いてもよい。ゼオライトAは、式： $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \times \text{H}_2\text{O}$ （式中、 x は20~30、特に27である）を有する。脱水ゼオライト（ $x=0\sim10$ ）も用いてもよい。好ましくは、アルミノシリケートは直径0.1~10ミクロンの粒度を有する。

20

30

本明細書における組成物ではシリケート以外の洗浄性ビルダーを用い、鈹物の硬度を制御するのを助けることができる。アルミノシリケート類及びシリケート類と組み合わせ、又はその代わりにそれらを用いることができる。有機ビルダー同様に無機ビルダーを用いることができる。ビルダーを自動食器洗浄に用いて、ひどい汚れの除去を助けることができる。

無機の、又はホスフェート非含有の洗浄性ビルダーには、ホスフォネート、フィチン酸、カーボネート（ピカーボネート及びセスキカーボネートを含む）、サルフェート、シトレート、ゼオライト、及びアルミノシリケートが挙げられるが、これに限定されない。

自動食器洗浄用洗剤では好まれないが、本組成物においてアルミノシリケートビルダーを用いてもよい。（好ましいアルミノシリケートの例については米国特許第4,605,509号を参照のこと。）アルミノシリケートビルダーは、現在市販されている重質顆粒洗剤用組成物のほとんどにおいて極めて重要であり、液状の洗剤配合においても重要なビルダー成分でありうる。アルミノシリケートビルダーには、実験式： $\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3 \times \text{SiO}_2y\text{H}_2\text{O}$ （式中、 z 及び y は少なくとも6の整数であり、 z と y のモル比は1.0~約0.5の範囲内であり、 x は約15~約264の整数である）を有するものが挙げられる。

40

【0113】

有用なアルミノシリケートイオン交換物質は市販されている。このようなアルミノシリケートは、構造において結晶性であっても非晶性であってもよく、且つ天然に生じるアルミノシリケートであってもよいし、合成に由来してもよい。アルミノシリケートイオン交換

50

物質の製造方法は、米国特許第 3,985,669 号(1976 年 10 月 12 日発行、クルメル(Krummel)ら)に開示されている。本明細書で有用な好ましい合成の結晶性アルミノシリケートイオン交換物質は、名称ゼオライト A、ゼオライト P(B)、ゼオライト MAP 及びゼオライト X のもとで入手可能である。もう 1 つの実施態様では、結晶性アルミノシリケートイオン交換物質は式： $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \times \text{H}_2\text{O}$ (式中、x は約 20 ~ 約 30、特に約 27 である)を有する。この物質はゼオライト A として知られる。脱水ゼオライト(x = 0 ~ 10)も本明細書で用いてもよい。好ましくは、アルミノシリケートは、直径約 0.1 ~ 10 ミクロンの粒度を有する。表面積の最大化を介して交換の動態をさらに助けるために個々の粒子は望ましくは、0.1 ミクロンよりさらに小さい。高い表面積も界面活性剤のための吸着剤として、特に顆粒状組成物においてアルミノシリケートの有用性を高める。アルミノシリケート粒子の凝集も有用であり、凝集した粒子は、洗浄中、ミクロン程度の個々の粒子に分散性を保ったまま、1 つの凝集物は、顆粒状組成物において分離を最小限にとどめるように誂えられた直径を有する。カーボネートのようなその他のビルダーのように、界面活性剤のキャリア機能を促進するように適応したいかなる物理的又は形態的形態においてもゼオライトを使用することが望ましく、配合者は適当な粒度を自由に選択してもよい。

【0114】

高分子の汚れ放出剤 - 本発明に基づいた組成物は、任意で 1 又はそれより多くの汚れ放出剤を含んでもよい。高分子の汚れ放出剤は、ポリエステル及びナイロンのような疎水性繊維の表面を親水化するための親水性部分、及び、疎水性繊維上に沈着し、洗濯サイクルの完了を介してそれに付着性を残し従って親水性部分とのアンカーとして作用するための疎水性部分の双方を有することを特徴とする。これによって後半の洗浄工程でさらに容易に清浄されるために汚れ放出剤による処理に続いて生じるシミ抜きを可能にすることができる。

汚れ放出剤を利用するならば、一般に組成物の約 0.01 質量% ~ 約 10 質量% 好ましくは約 0.1 質量% ~ 約 5 質量%、さらに好ましくは約 0.2 質量% ~ 約 3 質量% 含まれる。

【0115】

以下はすべて参考として本明細書に含めるが、本発明における我々に好適な汚れ放出ポリマーを記載している。米国特許第 5,691,298 号(1997 年 11 月 25 日発行、ゴスリンク(Gosselink)ら)；米国特許第 5,599,782 号(1997 年 2 月 4 日発行、パン(Pan)ら)；米国特許第 5,415,807 号(1995 年 5 月 16 日発行、ゴスリンク(Gosselink)ら)；米国特許第 5,182,043 号(1993 年 1 月 26 日モラル(Morrall)ら)；米国特許第 4,956,447 号(1990 年 9 月 11 日、ゴスリンク(Gosselink)ら)；米国特許第 4,976,879 号(1990 年 12 月 11 日発行、マルドナド(Maldonado)ら)；米国特許第 4,968,451 号(1990 年 11 月 6 日発行、シェイベル(Scheibel)ら)；米国特許第 4,925,577 号(1990 年 5 月 15 日発行、ボーシェー(Borcher)ら)；米国特許第 4,861,512 号(1989 年 8 月 29 日発行、ゴスリンク(Gosselink))；米国特許第 4,877,896 号(1989 年 10 月 31 日発行、マルドナド(Maldonado)ら)；米国特許第 4,702,857 号(1987 年 10 月 27 日発行、ゴスリンク(Gosselink)ら)；米国特許第 4,711,730 号(1987 年 12 月 8 日発行、ゴスリンク(Gosselink)ら)；米国特許第 4,721,580 号(1988 年 1 月 26 日発行、ゴスリンク(Gosselink))；米国特許第 4,000,093 号(1976 年 12 月 28 日発行、ニコル(Nicol)ら)；米国特許第 3,959,230 号(1976 年 5 月 25 日発行、ハイス(Hayes))；米国特許第 3,893,929 号(1975 年 7 月 8 日発行、バサドウ(Basador))；及び欧州特許出願第 0219048 号(1987 年 4 月 22 日公開、クッド(Kud)ら)。

さらに好適な汚れ放出剤は、米国特許第 4,201,824 号ボイランド(Voilland)ら；米国特許第 4,240,918 号ラガッセ(Lagasse)ら；米国特許第 4,525,5

10

20

30

40

50

24号ツング (Tung) ら ; 米国特許第 4, 579, 681 号ラパート (Ruppert) ら ; 米国特許第 4, 220, 918 号 ; 米国特許第 4, 787, 989 号 ; 欧州特許第 279, 134 A 号 (1988 年、ローヌプーラン・ケミー) ; 欧州特許第 457, 205 A 号 (1991 年、BASF) ; 及びドイツ特許第 2, 335, 044 号 (1974 年、ユニレバー (Unilever)) に記載されており、すべて参考として本明細書に組み入れる。

【0116】

粘土汚れ除去剤 / 再沈着防止剤 - 本発明の組成物は任意で粘土汚れ除去特性及び再沈着防止特性を有する水溶性エトキシ化アミンも含有することができる。このような化合物を含有する顆粒状組成物は通常、約 0.01 質量% ~ 約 10.0 質量% の水溶性エトキシレートアミン類を含有し ; 液状洗剤組成物は通常、約 0.01 質量% ~ 約 5 質量% を含有する。

10

【0117】

高分子分散剤 - 本明細書における組成物において、特にゼオライト及び / 又は層状シリケートビルダーの存在下にて、約 0.1 質量% ~ 約 7 質量% のレベルで、高分子分散剤を有利に利用することができる。好適な高分子分散剤には、ほかの既知のものも使用することができるが、高分子ポリカルボキシレート類及びポリエチレングリコール類が挙げられる。理論によって限定されることは意図しないが、高分子分散剤は、ほかのビルダー (低分子量のポリカルボキシレート類を含む) と組み合わせると結晶成長抑制、ひどい汚れ放出解膠、及び再沈着防止によって洗浄性ビルダーの性能を高めると考えられている。

高分子ポリカルボキシレート物質は、好適な不飽和モノマーを、好ましくはその酸形態にて重合する又は共重合することによって調製することができる。好適な高分子ポリカルボキシレート類を形成するために重合することができる不飽和モノマー酸には、アクリル酸、マレイン酸 (又は無水マレイン酸)、フマル酸、イタコン酸、アコニット酸、メサコン酸、シトラコン酸及びメチレンマロン酸が挙げられる。ビニルメチルエーテル、スチレン、エチレンなどのカルボキシレート基を含有しない本明細書の高分子ポリカルボキシレート又はモノマー部分の存在は、そのような部分が約 40 質量% を超えないという条件で好適である。

20

【0118】

特に好適な高分子ポリカルボキシレートは、アクリル酸に由来することができる。かかるアクリル酸に基づいた本明細書で有用なポリマーは、重合したアクリル酸の水溶性塩である。酸形態におけるかかるポリマーの平均分子量は好ましくは約 2,000 ~ 10,000、さらに好ましくは約 4,000 ~ 7,000、最も好ましくは約 4,000 ~ 5,000 の範囲である。かかるアクリル酸ポリマーの水溶性塩には、例えば、アルカリ金属、アンモニウム及び置換されたアンモニウムの塩が挙げられる。この種の可溶性ポリマーは、既知の物質である。洗剤組成物におけるこの種のポリアクリレートの使用は、例えば、米国特許第 3,308,067 号 (1967 年 3 月 7 日発行、ディール (Diehl)) に開示されている。

30

アクリル酸 / マレイン酸を基にしたコポリマーも分散剤 / 再沈着防止剤の好ましい成分として用いてもよい。かかる物質には、アクリル酸とマレイン酸のコポリマーの水溶性塩が挙げられる。酸形態におけるかかるコポリマーの平均分子量は好ましくは約 2,000 ~ 10,000、さらに好ましくは約 5,000 ~ 75,000、最も好ましくは約 7,000 ~ 65,000 の範囲である。かかるコポリマーにおけるアクリル酸部分とマレイン酸部の比は、一般に約 30 : 1 ~ 約 1 : 1、さらに好ましくは約 10 : 1 ~ 2 : 1 の範囲である。かかるアクリル酸 / マレイン酸コポリマーの水溶性塩には、例えば、アルカリ金属、アンモニウム及び置換されたアンモニウムの塩を挙げることができる。この種の可溶性アクリル酸 / マレイン酸コポリマーは、欧州特許出願第 66915 号 (1982 年 12 月 15 日公開) 並びに欧州特許第 193,360 号 (1986 年 9 月 3 日公開) に記載されている既知の物質であり、それらはまた、ヒドロキシプロピルアクリレートを含むかかるポリマーも記載している。さらにそのほかの有用な分散剤には、マレイン酸 / アクリル酸 / ビニルアルコールターポリマーが挙げられる。例えば、アクリル酸 / マレイン酸 /

40

50

ビニルアルコールの 45 / 45 / 10 ターポリマーを含むかかる物質は、欧州特許第 193,360 号にも開示されている。

包含することができるもう 1 つのポリマー物質は、ポリエチレングリコール (PEG) である。PEG は、粘土汚れ除去 - 再沈着防止剤として作用すると同様に分散剤性能を示すことができる。このような目的に対する典型的な分子量の範囲は、約 500 ~ 約 100,000、好ましくは約 1,000 ~ 約 50,000、さらに好ましくは約 1,500 ~ 約 10,000 の範囲である。

ポリアスパルテート及びポリグルタメート分散剤も、特にゼオライトビルダーと併せて使用してもよい。ポリアスパルテートのような分散剤は好ましくは約 10,000 の分子量 (平均) を有する。

【0119】

光沢剤 - 公知のいかなる光学的光沢剤又は増白剤又は美白剤も、通常約 0.01 質量% ~ 約 1.2 質量% のレベルにて、本明細書の洗剤組成物に組み入れることができる。本発明で有用である可能性がある市販の光学的光沢剤は、スチルベンの誘導体、ピラゾリン、クマリン、カルボン酸、メチンシアニン、ジベンゾチオフェン - 5,5 - ジオキシド、アゾール、5 - 及び 6 - 員環員の複素環、及びそのほかの作用剤を含むサブグループに分類することができるが、必ずしも限定するものではない。かかる光沢剤の例は、M. ザラディニク (Zahradnik) 著、「蛍光光沢剤の製造及び適用」(The Production and Application of Fluorescent Brightening Agents) (ニューヨーク州の John Wiley & Sons により 1982 年出版) に開示されている。

本組成物で有用な光学的光沢剤の具体例は、米国特許第 4,790,856 号 (1988 年 12 月 13 日発行、ウィクソン (Wixon)) で同定されるものである。このような光沢剤には、ペロナ (Verona) の光沢剤のフォアホワイト (PHORWHITE) シリーズが挙げられる。この引用に開示されるそのほかの光沢剤には：チノパル (Tinopal) UNPA、チノパル CBS 及びチノパル 5BM；チバ - ガイギーから入手可能；アーチック (Artic) ホワイト CC 及びアーチックホワイト CWD、2 - (4 - スチリル - フェニル) - 2H - ナフト [1,2 - d] トリアゾール；4,4' - ビス - (1,2,3 - トリアゾール - 2 - イル) - スチルベン；4,4' - ビス (スチリル) ビスフェニル；及びアミノクマリン類が挙げられる。このような光沢剤の具体例には、4 - メチル - 7 - ジエチルアミノクマリン；1,2 - ビス (ベンゾイミダゾール - 2 - イル) エチレン；1,3 - ジフェニル - ピラゾリン；2,5 - ビス (ベンゾキサゾール - 2 - イル) チオフェン；2 - スチリル - ナフト [1,2 - d] オキサゾール；及び 2 - (スチルベン - 4 - イル) - 2H - ナフト [1,2 - d] トリアゾールが挙げられる。米国特許第 3,646,015 号 (1972 年 2 月 29 日発行、ハミルトン (Hamilton)) も参照のこと。

【0120】

染料移行抑制剤 - 本発明の組成物は、清浄工程中に一方の布地からもう 1 つの布地に染料が移行するのを抑制するのに効果的な 1 又はそれより多くの物質を包含してもよい。一般に、かかる染料移行抑制剤には、ポリビニルピロリドンポリマー類、ポリアミン N - オキシドポリマー類、N - ビニルピロリドンと N - ビニルイミダゾールのコポリマー類、マンガフタロシアニン、過オキシダーゼ類、及びそれらの混合物が挙げられる。使用するならば、このような作用剤は通常、組成物の約 0.01 質量% ~ 約 10 質量%、好ましくは約 0.01 質量% ~ 約 5 質量%、さらに好ましくは約 0.05 質量% ~ 約 2 質量% 含まれる。

さらに具体的には、本明細書で使用するのに好ましいポリアミン N - オキシドポリマー類は、以下の構造式： $R - A_x - P$ ；(式中、P は N - O 基を結合することができる又は N - O 基が重合可能単位の一部を形成することができる又は N - O 基が双方の単位に結合することができる重合可能単位であり；A は以下の構造の 1 つであり： $-NC(O)-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-N=$ ；x は 0 又は 1 であり；且つ、R は N - O 基の N (nitrogen) が結合することができる又は N - O 基がこれらの基の一部である脂肪族、エトキシ化脂肪族、芳香族、複素環又は環状基、又はその組み合わせである) を有する単位

10

20

30

40

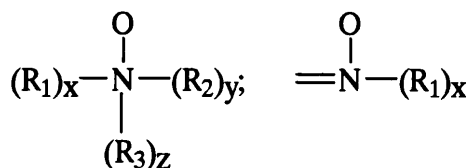
50

を含有する。好ましいポリアミン N - オキシドは、R がピリジン、ピロール、イミダゾール、ピロリジン、ピペリジン及びそれらの誘導体のような複素環基であるものである。

【 0 1 2 1 】

N - O 基は以下の一般構造で表すことができる：

【 化 4 4 】



10

式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は、脂肪族、芳香族、複素環又は脂環族基又はその組み合わせであり； x 、 y 及び z は0又は1であり；且つ、N - O 基の窒素は、前述の基のいずれかに結合することができるか又はその一部を形成することができる。ポリアミン N - オキシドのアミノキシド単位は $\text{pK a} < 10$ 、好ましくは $\text{pK a} < 7$ 、さらに好ましい $\text{pK a} < 6$ を有する。

形成されるアミノキシドポリマーが水溶性であり、且つ染料移行抑制特性を有する限り、いかなるポリマー主鎖を用いることもできる。好適なポリマー主鎖の例は、ポリビニル類、ポリアルキレン類、ポリエステル類、ポリエーテル類、ポリアミド、ポリイミド類、ポリアクリレート類及びそれらの混合物である。このようなポリマーには、1つのモノマー型がアミン N - オキシド及びもう1つのモノマー型が N - オキシドであるランダムコポリマー類又はブロックコポリマー類が挙げられる。アミン N - オキシドポリマーは通常、10 : 1 ~ 1 : 1, 000, 000 のアミン対アミン N - オキシドの比を有する。しかしながら、ポリアミンオキシドポリマーに存在するアミノキシド基の数は、適当な共重合又は N 酸化の適当な程度によって変化することができる。ほとんどいかなる程度の重合においてもポリアミンオキシド類を得ることができる。通常、平均分子量は、500 ~ 1,000,000；さらに好ましい1,000 ~ 500,000；さらに好ましい5,000 ~ 100,000 の範囲内である。この好ましい部類の物質を「PVNO」ということができる。

20

【 0 1 2 2 】

本明細書の洗剤組成物はで有用な最も好ましいポリアミン N - オキシドは、ポリ(4 - ビニルピリジン - N - オキシド)であり、その平均分子量は約50,000であり、アミン対アミン N - オキシドの比は約1 : 4である。

30

N - ビニルピロリドンポリマーと N - ビニルイミダゾールポリマーのコポリマー(「PVPVI」としての部類という)も本明細書で使用するのに好ましい。好ましくはPVPVIは、5,000 ~ 1,000,000、さらに好ましくは5,000 ~ 200,000、最も好ましくは10,000 ~ 20,000 の範囲の平均分子量を有する。(平均分子量の範囲は、バース(Barth)ら著、化学分析(Chemical Analysis)の第113巻「ポリマーの性状分析における最新の方法」(Modern Methods of Polymer Characterization)に記載される光散乱によって決定し、この開示を参考として本明細書に組み入れる)PVPVIコポリマーは通常、1 : 1 ~ 0.2 : 1、さらに好ましくは0.8 : 1 ~ 0.3 : 1、最も好ましくは0.6 : 1 ~ 0.4 : 1のN - ビニルイミダゾール対N - ビニルピロリドンのモル比を有する。このようなコポリマーは線状であっても、分枝状であってもよい。

40

本発明の組成物は、約5,000 ~ 約400,000、好ましくは約5,000 ~ 約200,000、さらに好ましくは約5,000 ~ 約50,000の平均分子量を有するポリビニルピロリドン(「PVP」)を用いてもよい。洗剤分野ではPVPは当業者に既知であり；例えば、参考として本明細書に組み入れる欧州特許出願第262,897号及び欧州特許出願第256,696号を参照のこと。PVPを含有する組成物は、平均分子量、約500 ~ 約100,000、好ましくは約1,000 ~ 約10,000を有するポリエチレングリコール(「PEG」)も含有することができる。好ましくは、洗浄溶液に提供

50

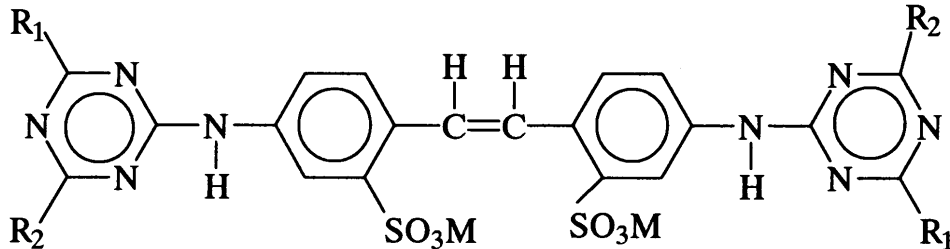
される PEG と PVP の比は ppm を基準にして約 2 : 1 ~ 約 50 : 1、さらに好ましくは約 3 : 1 ~ 約 10 : 1 である。

本明細書における組成物は任意で、約 0.005 質量% ~ 5 質量% の、染料移行抑制作用も提供する特定の型の親水性光学的光沢剤も含有してもよい。使用するならば、本明細書における組成物は好ましくは約 0.01 質量% ~ 1 質量% のかかる光学的光沢剤を含む。

【0123】

本発明で有用な親水性光学的光沢剤は、下記の構造式を有するものである：

【化45】



式中、 R_1 は、アニリノ、N - 2 - ビス - ヒドロキシエチル及び NH - 2 - ヒドロキシエチルから選択され； R_2 は、N - 2 - ビス - ヒドロキシエチル、N - 2 - ヒドロキシエチル - N - メチルアミノ、モルフィリノ、クロロ及びアミノから選択され；及び M は、ナトリウム又はカリウムのような塩形成性陽イオンである。

上記式において、 R_1 がアニリノ、 R_2 が N - 2 - ビス - ヒドロキシエチル及び M がナトリウムのような陽イオンである場合、光沢剤は 4, 4' - ビス [(4 - アニリノ - 6 - (N - 2 - ビス - ヒドロキシエチル) - s - トリアジン - 2 - イル) アミノ] - 2, 2' - スチルベンジスルホン酸及び二ナトリウム塩である。この特定の光沢剤種は、チバ・ガイギーコーポレーションからチノパル (Tinopal) - UNPA - GX の商品名で市販されている。チノパル (Tinopal) - UNPA - GX は、本明細書の洗剤組成物において有用な、好ましい親水性光学的光沢剤である。

上記式において、 R_1 がアニリノ、 R_2 が N - 2 - ヒドロキシエチル - N - 2 - メチルアミノ及び M がナトリウムのような陽イオンである場合、光沢剤は 4, 4' - ビス [(4 - アニリノ - 6 - (N - 2 - ヒドロキシエチル - N - メチルアミノ) - s - トリアジン - 2 - イル) アミノ] 2, 2' - スチルベンジスルホン酸二ナトリウム塩である。この特定の光沢剤種は、チバ・ガイギーコーポレーションからチノパル (Tinopal) - 5BG - GX の商品名で市販されている。

上記式において、 R_1 がアニリノ、 R_2 がモルフィリノ及び M がナトリウムのような陽イオンである場合、光沢剤は 4, 4' - ビス [(4 - アニリノ - 6 - モルフィリノ - s - トリアジン - 2 - イル) アミノ] 2, 2' - スチルベンジスルホン酸ナトリウム塩である。この特定の光沢剤種は、チバ・ガイギーコーポレーションからチノパル (Tinopal) - AMX - GX の商品名で市販されている。

【0124】

本発明で使用するために選択される具体的な光学的光沢剤は、選択された上記のポリマー染料移行抑制剤と組み合わせて使用する場合、特に効果的な染料移行抑制性能の利益を提供する。かかる選択されたポリマー物質 (例えば、PVNO 及び / 又は PVPVI) とかかる選択された光学的光沢剤 (例えば、チノパル UNPA - GX、チノパル 5BM - GX 及び / 又はチノパル AMS - GX) との組み合わせは、単独で用いた場合、これら 2 つの顆粒状組成物の成分のいずれかが提供するよりも、水性洗浄溶液において有意に良好な染料移行抑制を提供する。理論により束縛されずに、かかる光沢剤は、洗浄溶液の中で布地に対して高い親和性を有し、相対的に素早くこのような布地に沈着するのでこのような働きがあると考えられている。光沢剤が洗浄溶液中で布地に沈着する程度は、「染着係数」と呼ばれるパラメータによって定義することができる。染着係数は一般に、a) 布地に沈着する光沢剤物質対 b) 洗浄液における最初の光沢剤濃度の比としてである。相対的に高

い染着係数を持つ光沢剤は、本発明の背景において染料の移行を抑制するのに最も好適である。

当然、そのほかの従来の光学的光沢剤化合物が任意で本組成物に用いられ、本物の染料移行抑制効果よりもむしろ従来の布地の「明るさ利益」を提供することができることも十分理解される。かかる用法は従来のものであり、洗剤処方には周知である。

【0125】

泡抑制剤 - 泡の形成を軽減する又は抑制するための化合物を本発明の組成物に組み入れることができる。米国特許第4,489,455号及び同第4,489,574号に記載されるような、いわゆる「高濃度清浄方法」及び前入れ式の欧州型洗濯機において泡の抑制は特に重要であることができる。

多種多様な物質を泡抑制剤として用いてもよく、泡抑制剤は、当業者に周知である。例えば、カーク・オスマー (Kirk Othmer) の化学技術百科事典の第3版7巻の430~447ページ (John Wiley & Sons社、1979年) を参照のこと。特に関心のある泡抑制剤のカテゴリーの1つには、モノカルボン酸脂肪酸及びその可溶性塩が挙げられる。米国特許第2,954,347号 (1960年9月27日発行、ウエイン (Wayne) St. ジョン) を参照のこと。泡抑制剤として用いられるモノカルボン酸脂肪酸及びその塩は通常、10~約24の炭素原子、好ましくは12~18の炭素原子のヒドロカルビル鎖を有する。好適な塩には、ナトリウム塩、カリウム塩、及びリチウム塩、及びアンモニウム塩及びアルカノールアンモニウム塩のようなアルカリ金属塩が挙げられる。

【0126】

本明細書における組成物はまた、非界面活性剤の泡抑制剤を含有してもよい。これらには、例えば：パラフィン、脂肪酸エステル (例えば、脂肪酸トリグリセリド)、一価のアルコールの脂肪酸エステル、脂肪族 $C_{18} \sim C_{40}$ のケトン類 (例えば、ステアロン)、などのような高分子量炭化水素が挙げられる。そのほかの泡抑制剤には、2又は3モルの第1級又は第2級アミンとの塩化シアヌル酸の生成物を形成するトリ - ヘキサ - アルキルメルアミン又はジ - テトラ - アルキルジアミンクロロトリアジンのような1~24の炭素原子を含有するN - アルキル化アミノトリアジン、プロピレンオキシド、並びにモノステアリルアルコールホスフェートエステル及びモノステアリルジ - アルカリ金属 (例えば、K、Na、及びLi) ホスフェート及びホスフェートエステルのようなモノステアリルホスフェートが挙げられる。パラフィン及びハロパラフィンのような炭化水素は、液状形態で利用することができる。液状炭化水素は室温及び大気圧にて液体であり、約-40と約50の範囲の凝固点温度、及び約110 (大気圧) 未満ではない最低沸点を有する。好ましくは約100 未満の融点を有する蠟状炭化水素を利用することも既知である。炭化水素は、洗剤組成物の泡抑制剤における好ましいカテゴリーを構成する。炭化水素の泡抑制剤は、例えば、米国特許第4,265,779号 (1981年5月5日発行、ガンドルホ (Gandolfo) ら) に記載されている。炭化水素には従って、約12~約70の炭素原子を有する脂肪族、脂環族、芳香族、及び複素環の飽和又は不飽和の炭化水素が挙げられる。本泡抑制剤の議論で使用されるとき、用語「パラフィン」は、本物のパラフィンと環状炭化水素の混合物を含めることを意図する。

【0127】

非界面活性剤の泡抑制剤のもう1つの好ましいカテゴリーは、シリコーン泡抑制剤を含む。このカテゴリーには、ポリジメチルシロキサンのようなポリオルガノシロキサン油、ポリオルガノシロキサン油又は樹脂の分散物又はエマルジョン、及びポリオルガノシロキサンがシリカに化学吸着している又は融合しているポリオルガノシロキサンとシリカ粒子の組み合わせの使用が挙げられる。シリコーン泡抑制剤は当業者に周知であり、例えば、米国特許第4,265,779号 (1981年5月5日発行ガンドルホ (Gandolfo) ら) 及び欧州特許出願第89307851.9号 (1990年2月7日公開、M. S. スターチ (Starch)) に開示されている。

そのほかのシリコーン泡抑制剤は、米国特許第3,455,839号に開示されており、それは、少量のポリジメチルシロキサン液をその中に組み入れることにより水溶液を脱泡

10

20

30

40

50

する組成物及び方法に関する。

シリコーンとシラン化シリカの混合物は、例えば、ドイツ特許出願DOS第2,124,526号に記載されている。顆粒状洗剤組成物におけるシリコーンの消泡剤及び泡剤制御剤は、米国特許第3,933,672号(パートロッタ(Bartolotta)ら)、及び米国特許第4,652,392号(1987年3月24日発行、バギンスキー(Baginski)ら)に開示されている。

【0128】

本明細書で使用するための例示となるシリコーンを基にした泡抑制剤は、本質的に：

(i) 25 にて約20 c s . ~ 約1,500 c s . の粘度を有するポリジメチルシロキサン液；

(ii) (i) の100質量部あたり約5 ~ 約50質量部の、 SiO_2 単位の $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位で $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位から SiO_2 単位への比が約0.6 : 1 ~ 約1.2 : 1 であるものから構成されるシロキサン樹脂；及び

(iii) (i) の100質量部当り約1 ~ 約20質量部の固形状シリカゲルから成る、泡を抑制する量の泡制御剤である。

本明細書で用いられる好ましいシリコーン泡抑制剤では、連続相に対する溶媒は、特定のポリエチレングリコール又はポリエチレン - ポリプロピレングリコールのコポリマー又はそれらの混合物(好ましい)、又はポリプロピレングリコールで構成される。主なシリコーン泡抑制剤は、分枝状/架橋したものであり、好ましくは線状ではない。

【0129】

この点をさらに説明するために、泡を制御された典型的な液状の洗濯用洗剤組成物は、任意で約0.001 ~ 約1質量%、好ましくは約0.01 ~ 約0.7質量%、最も好ましくは約0.05 ~ 約0.5質量%の前記シリコーン泡抑制剤を含み、泡抑制剤は(1)(a) ポリオルガノシロキサン、(b) 樹脂状シロキサン又はシリコーン樹脂を生成するシリコーン化合物、(c) 微細に分割された充填剤物質、及び(d) (a)、(b) 及び(c) の混合物成分のシラノレートを形成する反応を促進するための触媒の混合物である主な消泡剤の非水性エマルジョン；(2) 少なくとも1つの非イオン系シリコーン界面活性剤；及び(3) ポリエチレングリコール又は室温にて約2質量%を超える水への溶解度を有するポリエチレン - ポリプロピレングリコールのコポリマーを含み；且つポリプロピレングリコールを含まない。顆粒状組成物、ゲルなどで同様の量を用いることができる。米国特許第4,978,471号(1990年12月18日発行、スターチ(Starch))、及び同第4,983,316号(1991年1月8日発行、スターチ)、同第5,288,431号(1994年2月22日発行、フバー(Huber)ら)、及び米国特許第4,639,489号及び同第4,749,740号(アイザワら、縦列1の46行目 ~ 縦列4の35行目)も参照のこと。

本明細書のシリコーン泡抑制剤は好ましくは、ポリエチレングリコール及びポリエチレングリコール/ポリプロピレングリコールのコポリマーを含み、すべて約1,000未満、好ましくは約100と800の間の平均分子量を有する。本明細書のポリエチレングリコール及びポリエチレン/ポリプロピレンコポリマーは、室温にて約2質量%より高い、好ましくは約5質量%より高い水溶解度を有する。

【0130】

本明細書の好ましい溶媒は、約1,000未満、さらに好ましくは約100と800の間、最も好ましくは200と400の間の平均分子量を有するポリエチレングリコール、及びポリエチレングリコール/ポリプロピレングリコールのコポリマー、好ましくはPPG200/PEG300である。好ましいのは、約1 : 1と1 : 10の間、最も好ましくは1 : 3と1 : 6の間のポリエチレングリコール : ポリエチレン - ポリプロピレングリコールコポリマーの質量比である。

本明細書で用いられる好ましいシリコーン泡抑制剤は、特に分子量4,000のポリプロピレングリコールを含有しない。それらはまた好ましくは、プルロニックL101のようなエチレンオキシドとプロピレンオキシドのコポリマーを含有しない。

本明細書で有用なそのほかの泡抑制剤は、第2級アルコール（例えば、2-アルキルアルコール類）及び米国特許第4,798,679号、同第4,075,118号及び欧州特許第150,872号に開示されるシリコーンのようなかかるアルコールとシリコーン油の混合物を含む。第2級アルコールには、 $C_1 \sim C_{16}$ の鎖を有する $C_6 \sim C_{16}$ のアルキルアルコールが挙げられる。好ましいアルコールは、商標イソフォル（ISOFOL）12のもとでコンデア（Condea）から入手可能な2-ブチルオクタノールである。第2級アルコールの混合物は、商標イサルケム（ISALCHEM）123のもとでエニケム（Enichem）から入手可能である。混合された泡抑制剤は通常、質量比1:5～5:1のアルコール+シリコーン混合物を含む。

洗濯用自動洗濯機で使用されるべきいかなる顆粒状組成物についても、洗濯機から溢れる程度に泡は形成されるべきではない。泡抑制剤が利用される場合、好ましくは「泡を抑制する量」で存在する。「泡を抑制する量」によって、組成物の配合者が、十分に泡を制御し、結果的に洗濯用自動洗濯機での使用に対して低い泡立ちの顆粒状洗剤を生じるこの泡抑制剤の量を選択できることを意味する。

【0131】

本明細書における組成物は、0%～約10%の泡抑制剤を含んでもよい。泡抑制剤として利用される場合、モノカルボン酸脂肪酸、及びその塩は通常、洗剤組成物の約5質量%までの量で存在する。好ましくは、約0.5%～約3%の脂肪モノカルボキシレート泡抑制剤が利用される。シリコーン泡抑制剤は、さらに高い量を使用してもよいが、通常、洗剤組成物の約2.0質量%までの量にて利用される。主としてコストを極力抑えること及び効果的に泡を制御するための少ない量での有効性に関与するために、この上限は、現実には実用的である。好ましくは約0.01%～約1%、さらに好ましくは約0.25%～約0.5%のシリコーン泡抑制剤が用いられる。本明細書で使用されるとき、このような質量パーセンテージ値は、ポリオルガノシロキサンと組み合わせて利用してもよいいかなるシリカ、並びに利用してもよいいかなる添加物物質も包含する。モノステアリルホスフェート泡抑制剤は一般に組成物の約0.1質量%～約2質量%の範囲の量で利用される。炭化水素泡抑制剤は、さらに高いレベルを用いることもできるが、通常、約0.01質量%～約5.0質量%の範囲の量で利用される。アルコール泡抑制剤は、通常、仕上り組成物の0.2質量%～3質量%で用いられる。

【0132】

アルコキシル化ポリカルボキシレート類 - ポリアクリレートから調製されるもののようなアルコキシル化ポリカルボキシレート類は、追加的な油脂除去性能を提供するために本明細書で有用である。かかる物質は、WO 91/08281号及びPCT 90/01815号（4ページ以下参照）に記載されており、参考として本明細書に組み入れる。化学的に、このような物質は、7～8のアクリル酸単位あたり1つのエトキシ側鎖を有するポリアクリレートを含む。側鎖は、式 $-(CH_2CH_2O)_m(CH_2)_nCH_3$ （式中、 m は2～3、 n は6～12である）のものである。側鎖は、ポリアクリレート「主鎖」にエーテル結合し、「櫛」ポリマー型構造を提供する。分子量は変化することができるが、通常、約2000～約50,000の範囲である。かかるアルコキシル化ポリカルボキシレートは、本明細書の組成物の約0.05質量%～約10質量%含まれることができる。

【0133】

布地柔軟剤 - 種々の洗浄中の布地柔軟剤、特に米国特許第4,062,647号（1977年12月13日発行、ストームとニシエル（Storm and Nirschl））の微細なスメクタイトクレ、並びに公知のそのほかの柔軟剤クレは任意で、本組成物の通常、約0.5質量%～約10質量%のレベルで用い、布地の清浄と同時に布地柔軟剤の利益を提供することができる。クレ柔軟剤は、例えば、米国特許第4,375,416号（1983年3月1日発行、クリスプ（Crisp）ら）、及び米国特許第4,291,071号（1981年9月22日発行、ハリス（Harris）ら）で開示されるようなアミン及び陽イオン系柔軟剤と組み合わせて用いることができる。

本発明の組成物は、組成物の最終使用に依存して物理的形状であってもよい。通常、本発

10

20

30

40

50

明の組成物は、液状、液状 - ゲル、ゲル、揺変性のゲル、粉末、顆粒（例えば、高い嵩密度の顆粒、又はいわゆる「フワフワした」顆粒）、ペースト、錠剤、棒などの形態であってもよい。

同様に、本発明の組成物は種々の異なった適用で用いることができる。かかる組成物には、硬質面クリーナー、漂白、自動食器洗浄、LDL、HDL（水性及び非水性の双方）、重質洗濯用組成物、洗濯の前処理、シャンプー、個人用クリーナーなどが挙げられる。本発明の組成物は、自動食器洗浄、漂白及びHDLの組成物での使用に特に好適である。

【0134】

本発明の組成物は、身体用洗剤組成物又はシャンプーの形態であってもよい。通常、このような組成物は、好ましくは、フケ防止剤（好ましくは血小板ピリジンチオン塩結晶、イオウ、オクトピロックス、硫化セレン、ケトコナゾール及びピリジンチオン塩）、補助界面活性剤（好ましくは陰イオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤、陽イオン系界面活性剤、両性界面活性剤、双極性界面活性剤、及びそれらの混合物から選択される）、シリコーンヘアコンディショニング剤、ポリアルキレングリコール、懸濁剤、水、水溶性陽イオン系ポリマーコンディショニング剤、炭化水素コンディショニング剤、起泡剤、保存剤、増粘剤、補助界面活性剤、染料、香料、溶媒、スタイリングポリマー、静電気防止剤、沈着性ポリマー、スタイリングポリマー及び溶媒、分散相ポリマー、非揮発性炭化水素コンディショニング剤、シリコーンコンディショニング剤、懸濁剤、陽イオン系展着剤相分離開始剤及びシラミ撲滅剤及びそれらの混合物から選択されるシャンプー組成物の添加成分を含有する。このような及びシャンプー組成物に組みこむのにそのほかの好適な物質は、米国特許出願出願番号第60/061,975号（1997年10月17日出願、（事件整理番号6882P）、及び同第60/061,916号（1997年10月17日出願（事件整理番号6884P））に見い出すことができる。

【0135】

本発明の組成物はLDL組成物の形態であることもできる。このようなLDL組成物には、前に詳説したものに加えて、ジアミン、二価のイオン、起泡性ポリマー、汚れ放出ポリマー、高分子分散剤、多糖類、研磨剤、殺菌剤、曇り防止剤、ビルダー、酵素、染料、香料、増粘剤、酸化防止剤、処理助剤、起泡剤、緩衝液、抗真菌剤又は白カビ制御剤、昆虫忌避剤、錆止め助剤、及びキレート剤のようなLDL処方に通常用いられる添加剤が挙げられる。

本発明の組成物は、非水性、液状、固形物の安定な懸濁の形態における重質洗濯用組成物、構造化された界面活性剤を含有する液体相を通して分散される実質的に不溶性の粒子状物質の形態であってもよい。

本明細書の組成物の液体相を形成するために用いることができる好適な種類の非水性界面活性剤液体には、アルコキシ化アルコール、エチレンオキシド（EO）- プロピレンオキシド（PO）ブロックポリマー、ポリヒドロキシ脂肪酸アミド、アルキル多糖類などが挙げられる。

本明細書のLDL組成物の液体相は、1又はそれより多くの非界面活性剤、非水性の有機溶媒も含んでもよい。本明細書の非水性液状洗剤組成物に有用な好適な種類の極性の低い溶媒には、非ビシナルのC₄~C₈アルキレングリコール類、アルキレングリコールモノ低級アルキルエーテル類、低分子量のポリエチレングリコール類、低分子量のメチルエステル類及びアミド類などが挙げられる。非界面活性剤、非水性の有機溶媒及び非水性の界面活性剤液の混合物も熟考される。

【0136】

本発明のHDL組成物の非水性液体相は、本明細書の洗剤組成物の非水性液体相に構造体を添加するために一般に、しかし必ずしもではないが選択される界面活性剤を前述の非水性有機液体希釈液と組み合わせることによって調製される。構造化界面活性剤は、陰イオン系、非イオン系、陽イオン系、及び/又は両性の種類であることができる。

本明細書のHDL組成物における構造化剤として用いるために最も好ましい種類の陰イオン系界面活性剤は、線状アルキルベンゼンスルホネート（LAS）界面活性剤を含む。

本明細書の非水性HDL組成物は好ましくは、液体相に分散され、懸濁される固体相の粒子状物質を含む。一般に、かかる粒子状物質は、約0.1～1500ミクロン、さらに好ましくは約0.1～900ミクロンのサイズの範囲内である。最も好ましくは、サイズではかかる物質は約5～200ミクロンの範囲内である。

本明細書で利用される粒子状物質は、粒子状形態において組成物の非水性液体相に実質的に不溶性である1又はそれより多くの種類の洗剤組成物成分を含むことができる。利用されることができ、記載される粒子状物質の種類は、過酸漂白剤、有機ビルダー、無機のアルカリ性供給源（好ましくは水溶性アルカリ金属のカーボネート、ピカーボネート、ホウ酸、ピロホスフェート、オルソホスフェート、ポリホスフェートホスフォネート、シリケート及びメタシリケートを含む）、着色したスペckル及びそれらの混合物である。

10

【0137】

本発明はまた、水性基剤の液状洗剤組成物を含む。本発明の水性液状洗剤組成物は、上記で開示された分枝状界面活性剤に加えて1又はそれより多くの洗浄性補助界面活性剤を含有する界面活性剤システムを含む。追加の補助界面活性剤は、非イオン系洗浄性界面活性剤、陰イオン系洗浄性界面活性剤、双極性洗浄性界面活性剤、アミノオキシド洗浄性界面活性剤、及びそれらの混合物から選択することができる。界面活性剤システムは通常、洗剤組成物の約5質量%～約70質量%、好ましくは約15質量%～約30質量%含まれる。このような界面活性剤は上記で記載されている。

【0138】

前述したような液体相及び固体相の成分に加えて、水性基剤及び非水性基剤の洗剤組成物は、種々のそのほかの任意成分を含有することができるし、好ましくは含有するであろう。かかる任意成分は、液状形態であっても固体状形態であってもよい。任意成分は、液体相に溶解されてもよく、微粒子又は液滴の形態にて液体相に分散されてもよい。好適な任意物質には、例示するために、僅かな任意成分であるが、例えばキレート剤、酵素、ビルダー、漂白触媒、漂白活性化剤、増粘剤、粘度制御剤及び/又は分散剤起泡剤、液状漂白活性化剤、染料移行抑制剤、溶媒、泡抑制剤、構造可塑剤、再沈着防止剤が挙げられる。本明細書の組成物において任意に利用される可能性のある物質の一部をさらに詳しく記載する。HDL組成物への好適な添加成分、その調製方法及び組成物における使用に関するさらなる詳細は、米国特許出願出願番号第60/062,087号（事件整理番号6876P）、及び同第60/061,924号（事件整理番号6877P）に見い出すことができる。

20

30

【0139】

そのほかの成分 - 洗剤組成物は、さらに、好ましくは、1又はそれより多くの以下から選択される洗浄性添加物を含む：電解質（例えば塩化ナトリウム）、多糖類、研磨剤、殺菌剤、曇り防止剤、染料、抗真菌剤及び白カビ制御剤、昆虫忌避剤、香料、屈水性誘発物質、増粘剤、処理助剤、起泡剤、錆止め助剤、安定剤及び酸化防止剤。洗剤組成物で有用な多種多様のそのほかの成分は、そのほかの活性成分、キャリア、屈水性誘発物質、酸化防止剤、処理助剤、染料又は色素、液状処方のための溶媒などを含めて本明細書の組成物に包含することができる。高い泡立ちが所望であれば、 $C_{10} \sim C_{16}$ のアルカノールアミドのような泡立ち促進剤を、通常1%～10%のレベルにて組成物に組み入れることができる。 $C_{10} \sim C_{14}$ のモノエタノール及びジエタノールアミドはかかる泡立ち促進剤の典型的な部類を例示する。上述のようなアミノオキシド、ベタイン及びスルタイン類のような高い泡立ち添加界面活性剤と共にかかる泡立ち促進剤を使用することも有利である。

40

【0140】

抗酸化剤も本発明の洗剤組成物に任意で加えることができる。それらは、2,6-ジ-第3級-ブチル-4-メチルフェノール（BHT）、カルバメート、アスコルベート、チオサルフェート、モノエタノールアミン（MEA）、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのような洗剤組成物において使用される従来の抗酸化剤のいかなるものであってもよい。存在する場合、抗酸化剤は約0.001質量%～約5質量%で組成物に存在することが好ましい。

50

前記成分を多孔性の疎水性基材に吸着させ、次いで疎水性被膜で前記基材を被覆することにより、本組成物で用いられる種々の洗浄性成分を任意でさらに安定化することができる。好ましくは、洗浄性成分は、多孔性基材に吸着させる前に界面活性剤と混合する。使用中、洗浄性成分は、基材から水性洗浄液に放出され、そこで意図された洗浄性の機能を実行する。

【0141】

この技法をさらに詳細に説明するために、多孔性疎水性シリカ（商標シベルナット（SIPE RNAT）D 10、デグッサ（DeGussa））を3%～5%のC₁₃₋₁₅のエトキシ化アルコール（EO7）非イオン系界面活性剤を含有するタンパク分解酵素溶液と混合する。通常、酵素/界面活性剤溶液はシリカの質量の2.5倍である。得られた粉末を攪拌しながらシリコーン油（500～12,500の範囲の種々のシリコーン油の粘度を用いることができる）に分散する。得られたシリコーン油分散物を乳化する、さもなければ最終洗剤マトリックスに加える。この方法によって、前述の酵素、漂白剤、漂白活性化剤、漂白触媒、光活性化剤、染料、蛍光剤、布地コンディショナーのような成分及び加水分解可能な界面活性剤を液状の洗濯用洗剤組成物を含む洗剤における使用に対して「保護する」ことができる。

さらに、組成物は任意で屈水性誘発物質を含んでもよい。好適な屈水性誘発物質には、トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、クメンスルホン酸、キシレンスルホン酸のナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩又は水溶性の置換されたアンモニウム塩が挙げられる。

【0142】

非水性キャリア媒体を含むLDL組成物の製造は、米国特許第4,753,570号；同第4,767,558号；同第4,772,413号；同第4,889,652号；同第4,892,673号；英国特許出願第2,158,838号；英国特許出願第2,195,125号；英国特許出願第2,195,649号；米国特許第4,988,462号；米国特許第5,266,233号；欧州特許出願第225,654号（6/16/87）欧州特許出願第510,762号（10/28/92）；欧州特許出願第540,089号（5/5/93）；欧州特許出願第540,090号（5/5/93）；米国特許第4,615,820号；欧州特許出願第565,017号（10/13/93）；欧州特許出願第030,096号（6/10/81）の開示に従って調製することができ、それらを参考として本明細書に組み入れる。かかる組成物は、その中に安定して懸濁される種々の粒子状洗浄性成分を含有することができる。従って、かかる非水性組成物は、「液体相」及び、任意でしかし好ましくは「固体相」を含み、すべて、詳細は以下で及び引用文献で記載される。

本発明のLDL組成物は、手洗い食器洗浄のための水性洗浄溶液を形成するために用いることができる。一般に、かかるLDL組成物の有効量を水に加え、かかる水性の清浄溶液又は温洗溶液を形成する。そのように形成される水溶液を次いで皿類、食器類及び調理用器具に接触させる。

水性清浄溶液を形成するために水に加えられる本明細書のLDL組成物の有効量は、水溶液において約500～20,000ppmの組成物を形成するのに十分な量を含むことができる。さらに好ましくは、約800～5,000ppmの本明細書の洗剤組成物が水性清浄液に提供される。

発明に基づいた顆粒状組成物の成分の平均粒度は、好ましくは5%を超えない粒子が、直径1.7mmより大きく、又5%を超えない粒子が直径0.15mm未満となるようにすべきである。

本明細書で定義するとき、用語、平均粒度は、一連のタイラーふるいで多くの分画（通常5分画）に組成物の試料を篩い分けることによって算出する。それによって得られた質量分画をふるいの孔サイズに対してプロットする。平均粒度は、50質量%の試料が通過する孔サイズとして得られる。

本発明に基づいた顆粒状洗濯用組成物は通常、100g/リットル～400g/リットル

10

20

30

40

50

、さらに好ましくは300g/リットル～1200g/リットル、650g/リットル～1000g/リットルの高密度を有する。

【0143】

高密度洗剤組成物の製法

高密度（すなわち、約550グラム/リットルを超える、好ましくは約650グラム/リットル、又はg/lを超える）、溶解度の高い、流動性の高い、本発明に基づいた顆粒状洗剤組成物を調製するのに種々の手段及び器具を利用することができる。この分野の現在の商業的慣行では、約500g/l未満の密度を有することが多い顆粒状洗濯洗剤を製造するにはスプレー乾燥タワーを用いる。この手段では、最終的な洗剤組成物における種々の熱安定成分の水性スラリーが、約175～約225の温度にて従来の技法を用い、スプレー/乾燥タワーを通過することにより、均一な顆粒に形成される。しかしながら、スプレー/乾燥を本明細書の全工程の一部として用いるならば、最新の小型化した、低容量の洗剤製品に求められる密度レベル（すなわち、>650g/l）を得るためには、以下に記載するような追加の、又は別の方法の工程を用いなければならない。

例えば、タワーでスプレー乾燥された顆粒は、水又は非イオン系界面活性剤のような液体を顆粒の孔に詰めることによって及び/又は1又はそれより多くの高速ミキサー/加密度機にそれらを載せることによって密度が高められている。この方法に好適な高速ミキサー/加密度機は、中心の回転シャフトをその上に載せた混合/切断ブレードとともに有する静止円筒状混合ドラムを含む、商品名「ロジゲ（Loedige）CB30」又は「ロジゲCB30リサイクラー」のもとで市販されている装置である。使用中、洗剤組成物のための成分はドラムに導入され、シャフト/ブレードの組み合わせが100～2500rpmの範囲の速度で回転して十分な混合/緻密化を提供する。米国特許第5,149,455号（1992年9月22日発行、ヤコブ（Jacobs）ら）、及び米国特許第5,565,422号（1996年10月15日発行、デルグレコ（Del Greco）ら）を参照のこと。そのほかのかかる装置には、商品名「シュギ造粒機」（Shugi Granulator）及び商品名「ドライス（Drais）K-TTP80」のもとで市販されている装置が挙げられる。

【0144】

スプレー乾燥された顆粒をさらに高密度にするために用いることができるもう1つの方法の工程には、スプレー乾燥された顆粒を中速度のミキサー/加密度機で処理することが挙げられる。商品名「ロジゲ（Loedige）KM（300又は600シリーズ）又は「ロジゲ・プラウシェア」（Loedige Ploughshare）ミキサー/加密度機のもとで市販されているような装置がこの方法の工程に好適である。かかる装置は通常、40～160rpmにて操作される。中速度のミキサー/加密度機における洗剤成分の滞留時間は、静止状態のミキサー/加密度機の質量を処理速度（例えば、kg/時間）で割ることによって都合よく評価される約0.1～1.2分である。そのほかの有用な装置は、商品名「ドライス（Drais）K-T160」のもとで利用可能であるような装置である。中速度のミキサー/加密度機（例えばロジゲKM）を用いるこの方法の工程は、それ自体を用いることによって、又は前述の高速度ミキサー/加密度機（例えば、ロジゲCB）に続いて用いることにより、所望の密度を達成することができる。本明細書で有用なその他の種類の顆粒製造装置は、米国特許第2,306,898号（1942年12月29日発行、G.L.ヘラー（G.L.Heller））で開示されている装置が挙げられる。

高速度のミキサー/加密度機に続いて低速度のミキサー/加密度機を用いることがさらに好適である可能性がある一方で、逆の順でミキサー/加密度機の遠心を用いることもできる。ミキサー/加密度機における滞留時間、装置の操作温度、顆粒の温度及び/又は組成、液状ビルダー及び流速助剤のような添加成分の使用を含む種々のパラメータの1つ又は組み合わせを用いて、発明の方法におけるスプレー乾燥された顆粒の緻密化を最適化することができる。例示の目的で、米国特許第5,133,924号（1992年7月28日発行、アペル（Appel）ら）；米国特許第4,637,891号（1987年1月20日発行、デルウエル（Delwel）ら）；米国特許第4,726,908号（1988年2月23日発行、クルーズ（Kruse）ら）；及び米国特許第5,160,657号（1992年

10

20

30

40

50

1 1月3日発行、ボルトロッティ (Bortolotti) ら) の方法を参照のこと。

【0145】

熱感受性が高い又は揮発性が高い洗剤成分を最終洗剤組成物に導入すべきような状況では、スプレー乾燥タワーを含まない方法が好ましい。配合者は、連続方式又はバッチ方式のいずれかで、出発洗剤成分を市販の混合装置に直接送りこむことによってスプレー乾燥工程を除くことができる。特に好ましい実施態様の1つは、界面活性剤ペースト及び無水物質を高速度のミキサー/加密度機(例えば、ロジゲCB)次いで中速度のミキサー/加密度機(例えば、ロジゲKM)に装填して高密度の洗剤凝集体を形成することを含む。米国特許第5,366,652号(1994年11月22日発行、カペシ(Capeci)ら)、及び米国特許第5,486,303号(1996年1月23日発行、カペシ(Capeci)ら)を参照のこと。任意で、かかる方法における出発洗剤成分の液体/固体比を選択して、さらに流動性の高い、サクサクした高密度の凝集体を得ることができる。米国特許第5,565,137号(1996年10月15日発行、カペシ(Capeci)ら)を参照のこと。

10

【0146】

任意で、方法は、1又はそれより多くの方法で製造される標準より小さい粒子のリサイクルの流れを包含して、ミキサー/加密度機に送り戻しさらに凝集体を形成する又は成形してもよい。この方法で製造される標準より大きい粒子を粉碎装置に送り、次いでミキサー/加密度機装置に送り戻すことができる。このような追加のリサイクル方法工程によって出発洗剤成分の凝集体成形を促進し、結果として所望の粒度(400~700ミクロン)及び密度(>550g/l)の均一な分布を有する完成組成物を生じる。米国特許第5,516,448号(1996年5月14日発行、カペシら)及び米国特許第5,489,392号(1996年2月6日発行、カペシら)を参照のこと。スプレー乾燥タワーの使用を求めないそのほかの好適な方法は、米国特許第4,828,721号(1989年5月9日発行、ボリアー(Bollier)ら);米国特許第5,108,646号(1992年4月28日発行、ビアーズ(Beerse)ら);及び米国特許第5,178,798号(1993年1月12日発行、ジョリコアール(Jolicoeur))に記載されている。

20

【0147】

さらにもう1つの実施態様における、流動床ミキサーを用いる高密度の洗剤組成物。この方法では、完成組成物の種々の成分を水性スラリー(通常80%の固形分)と組み合わせ、流動床にスプレーして完成した洗剤用顆粒を提供する。流動床に先立って、この方法は任意で、前述のロジゲCBミキサー/加密度機又はシュギから入手可能な「フレクソミックス(Flexomix)160」ミキサー/加密度機を用いてスラリーを混合する工程を含むことができる。商品名「エスカーウイス」(Escher Wyss)のもとで入手可能な種類の流動床又は移動床を用いることができる。

30

本明細書で用いることができるもう1つの好適な方法は、部分的に又は全体として中和された陰イオン系界面活性剤塩及びそのほかの出発洗剤成分を含有する粒子を形成することができるように、陰イオン系界面活性剤の液状酸前駆体、アルカリ性無機物質(例えば炭酸ナトリウム)及び任意でそのほかの洗剤成分を高速度ミキサー/加密度機に送りこむことを含む。任意で、さらに混合し、結果として高密度の洗剤組成物を生じるために、高速度ミキサー/加密度機の中味を中速度ミキサー/加密度機(例えば、ロジゲKM)に送ることができる。米国特許第5,164,108号(1992年11月17日発行、アペル(Appel)ら)を参照のこと。

40

任意で、従来の洗剤用顆粒又は密度を高めたスプレー乾燥した洗剤用顆粒を、種々の比率(例えば、顆粒対凝集体の質量比60:40)にて本明細書で議論される方法の1つ又は組み合わせによって製造される洗剤凝集体と混合することによって発明に基づいた高密度の洗剤組成物を製造することができる。米国特許第5,569,645号(1996年10月29日発行、ディニウエル(Dinniwell)ら)を参照のこと。酵素、香料、光沢剤などの追加的な添加成分を、本明細書で議論される方法により製造される凝集体、顆粒又はそれらの混合物とともにスプレーする又は混合することができる。

【0148】

50

洗濯洗浄方法

本明細書の機械による洗濯方法は通常、有効量の、発明に基づいた機械による洗濯用の洗剤組成物をその中に溶解した、又は分配した洗濯機における水性洗浄溶液によって汚れた洗濯物を処理することを含む。洗剤組成物の有効量によってここでは、従来の機械による洗濯方法において一般的に採用される典型的な製品使用量及び洗浄溶液容量として、5～65リットルの容量の洗浄溶液に溶解した又は分散した40g～300gの製品を意味する。

述べたように、界面活性剤は、クリーニング性能の少なくとも方向性改善を達成するために有効なレベルにて、好ましくはそのほかの洗浄界面活性剤との組み合わせで、洗剤組成物において本明細書で用いられる。布地洗濯用組成物の背景において、かかる「使用レベル」は、汚れやシミの種類やひどさのみならず、洗浄水の温度、洗浄水の容量及び洗濯機の種類によって幅広く変化することができる。

10

【0149】

組成物の包装

組成物の市販実行品は、紙、ダンボール、プラスチック素材及びいかなる好適な積層品から構成されるものを含むいかなる好適な容器においても包装することができる。好ましい包装の遂行は、欧州特許出願第94921505.7号に記載されている。

当業者に周知の種々の好適な洗剤用包装において本明細書における組成物を包装してもよい。液状組成物は好ましくは、従来の洗剤用プラスチックビンに包装する。

以下の実施例は本発明を説明するものであるが、その範囲を限定したり、別に定義したりすることを意味するものではない。本明細書で使用されるあらゆる部分、パーセンテージ及び比率は特に指示がないかぎり質量%として表される。

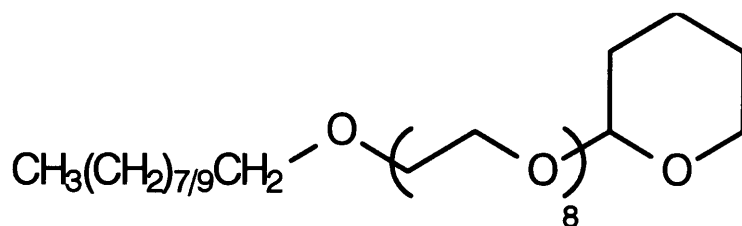
20

【0150】

【実施例】

実施例 1

【化46】



30

C_{9/11}H_{19/23}O(C₂H₄O)₈ - ピラニルアセタールの調製

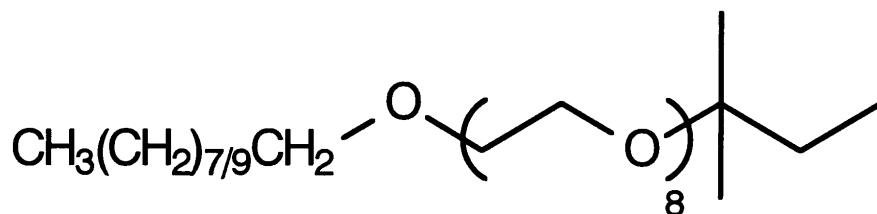
ネオドール91-8(50.00g、97.9ミリモル)を、加熱マントル、磁石攪拌子、内部温度計及びアルゴン注入口を取りつけた1000mlの三栓丸底フラスコに入れ、75℃にて真空下乾燥する。室温まで冷却し、アルゴンで真空を解除した後、塩化メチレン(500ml)、3,4-ジヒドロ-2H-ピラン(24.71g、293.7ミリモル)及びピリジニウムp-トルエンスルホネート(2.46g、9.8ミリモル)を加える。室温にて混合物を18時間攪拌し、飽和重炭酸ナトリウムにて2回洗浄する。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、回転蒸発により濃縮し、さらに真空にて乾燥してほとんど無色の液体を得る。

40

【0151】

実施例 2

【化47】



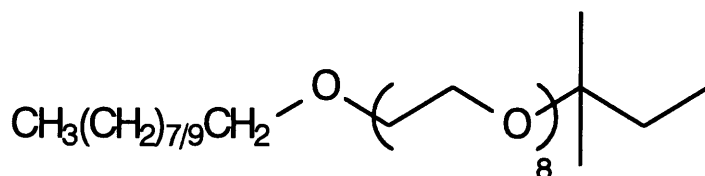
第3級 - アミルアルコールからの $C_{9/11}H_{19/23}O(C_2H_4O)_8$ - 第3級 - アミルアセタールの調製

塩化メチレン (300 ml) 及び硫酸マグネシウム (47.14 g、391.6 ミリモル) を磁石攪拌子を取りつけた 1000 ml の単栓丸底フラスコに入れる。激しく攪拌している溶液に濃硫酸 (9.60 g、97.9 ミリモル) を加える。15 分間攪拌した後、t - アミルアルコール (43.15 g、489.5 ミリモル) 及びネオドール 91 - 8 (50.00 g、97.9 ミリモル) の塩化メチレン (100 ml) 溶液を加える。フラスコを固く密封し、室温にて5日間攪拌する。4 L の三角フラスコに混合物を移した後、5 % の重炭酸ナトリウム溶液 (750 ml) を慎重に加え、硫酸マグネシウムがすべて溶解するまで混合物を攪拌する。この混合物を4 L の分液漏斗に移し、ブラインで2回洗浄する。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、回転蒸発にて濃縮し、さらに真空にて乾燥して黄色 - 金色の液体を得る。

【0152】

実施例 3

【化48】



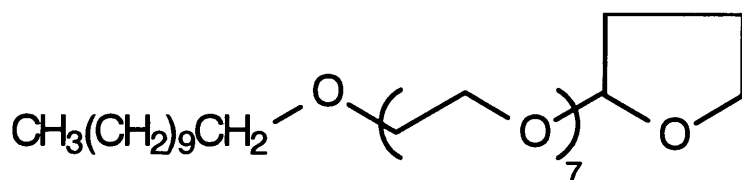
2 - メチル - 1 - ブテンからの $C_{9/11}H_{19/23}O(C_2H_4O)_8$ - 第3級 - アミルアセタールの調製

ネオドール 91 - 8 (109.22 g、213.9 ミリモル) を、加熱マントル、磁石攪拌子、内部温度計及びアルゴン注入口を取りつけた 1000 ml の三栓丸底フラスコに入れ、75 °C にて真空下乾燥する。室温まで冷却し、アルゴンで真空を解除した後、塩化メチレン (225 ml) 及び 2 - メチル - 1 - ブテン (75.00 g、1069.3 ミリモル) を加える。次いで、ホウ素トリフッ化物ジエチルエーテル化物 (7.59 g、53.5 ミリモル) を一気に加える。この混合物を室温にて5日間攪拌する。28 % 水酸化アンモニウムにて pH 8 ~ 10 に混合物を中和し、硫酸マグネシウムのもとで乾燥して回転蒸発にて濃縮する。400 ml の無水テトラヒドロフランを加えた後、三酸化イオウピリジン錯体 (17.02 g、106.9 ミリモル) を加え、24 時間攪拌しながら混合物を硫酸化する。固形物をろ過した後、メタノール中の 25 % $NaOCH_3$ にてろ過物を pH 8 ~ 10 に中和し、回転蒸発にて濃縮する。この混合物をフラッシュクロマトグラフィー (5 : 95 MeOH : CH_2Cl_2) にて精製し、真空にて乾燥して黄色 - 金色の液体を得る。

【0153】

実施例 4

【化49】



$C_{11}H_{23}O(C_2H_4O)_8$ - フラニルアセタールの調製

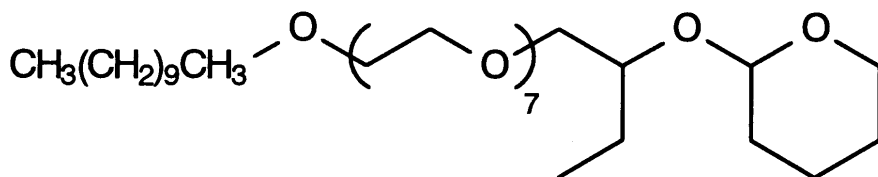
ネオドール 1 - 7 (100 . 00 g、207 . 9ミリモル) を、加熱マントル、磁石攪拌子、内部温度計及びアルゴン注入口を取りつけた 1000 ml の三栓丸底フラスコに入れ、75 にて真空下乾燥する。室温まで冷却し、アルゴンで真空を解除した後、塩化メチレン (500 ml)、2 , 3 - ジヒドロフラン (43 . 72 g、623 . 7ミリモル) 及びピリジニウム p - トルエンスルホネート (5 . 22 g、20 . 8ミリモル) を加える。室温にて混合物を 18 時間攪拌し、飽和重炭酸ナトリウムにて 2 回洗浄する。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、回転蒸発により濃縮し、さらに真空にて乾燥して無色の液体を得る。

10

【 0154 】

実施例 5

【 化 50 】



20

$C_{11}H_{23}O(C_2H_4O)_7(C_4H_8O)$ - ピラニルアセタールの調製

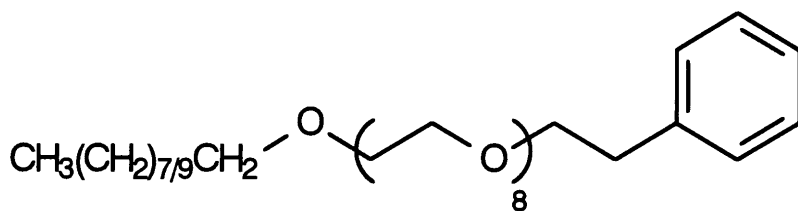
ネオドール 1 - 7 (31 . 22 g、64 . 9ミリモル) を、加熱マントル、磁石攪拌子、内部温度計及びアルゴン注入口を取りつけた 250 ml の三栓丸底フラスコに入れ、75 にて真空下乾燥する。アルゴンにて真空を解除した後、金属ナトリウム (0 . 07 g、3 . 2ミリモル) を加え、120 にて混合物を 1 時間攪拌する。反応温度を 140 に上げた後、1 , 2 - エポキシブテン (4 . 68 g、64 . 9ミリモル) を 30 分かけて 1 滴ずつ加える。添加が完了した後、140 にて混合物をさらに 1 時間攪拌する。溶液を 90 まで冷却し、濃 HCl にて中和する。水及び残りの微量の 1 , 2 - エポキシブテンを真空下で除き、室温に冷却した後、中間生成物 (20 . 00 g、36 . 2ミリモル) に 3 , 4 - ジヒドロ - 2H - ピラン (9 . 13 g、108 . 5ミリモル)、塩化メチレン (100 ml) 及びピリジニウム p - トルエンスルホネート (0 . 91 g、3 . 6ミリモル) を加える。混合物を室温にて 18 時間攪拌し、次いで飽和重炭酸ナトリウムにて 2 回洗浄する。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、回転蒸発により濃縮し、さらに真空にて乾燥して黄色の液体を得る。

30

【 0155 】

実施例 6

【 化 51 】



40

$C_{9/11}H_{19/23}O(C_2H_4O)_8$ - フェネチルアセタールの調製

シュレンクフラスコに CsOH · H₂O (329 mg、1 . 96ミリモル) を充填する。 1

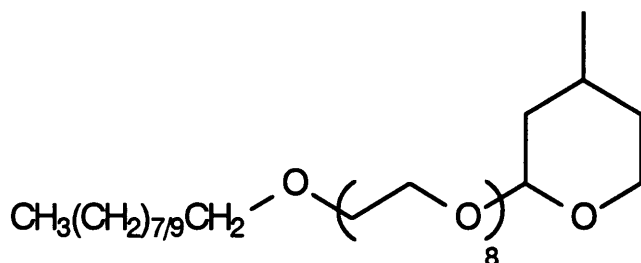
50

-メチル-2-ピロリジノン(10ml)、ネオドール91-8(5.01g、9.8ミリモル)及びフェニルアセチレン(1.00g、9.8ミリモル)を順に加える。反応混合物を激しく攪拌して、100℃にて12時間加熱する。室温に冷却した後、溶液をブラインに注ぎ、エーテルで洗浄する。エーテルを含んだ層を集めて水で抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥し、回転蒸発にて濃縮し、さらに真空にて乾燥して黄色の液体を得る。中間生成物に水素添加して所望の生成物を得る。

【0156】

実施例 7

【化52】



10

$C_{9/11}H_{19/23}O(C_2H_4O)_8$ -4-メチルピラニルアセタールの調製

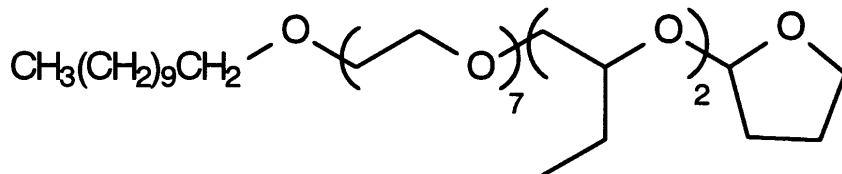
3,4-ジヒドロ-2H-ピランを3,4-ジヒドロ-4-メチル-2H-ピランで置き換えて実施例1の手順を繰り返す。

20

【0157】

実施例 8

【化53】



$C_{11}H_{23}O(C_2H_4O)_7(C_4H_8O)_2$ -フラニルアセタールの調製

30

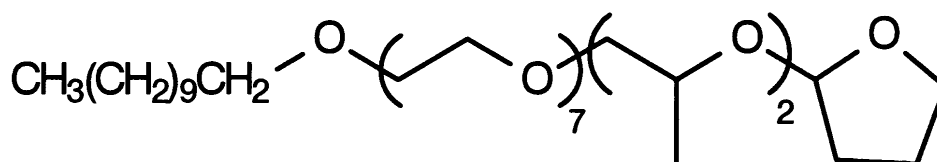
ネオドール1-7(200.00g、415.8ミリモル)を、加熱マントル、磁石攪拌子、内部温度計及びアルゴン注入口を取りつけた500mlの三栓丸底フラスコに入れ、75℃にて真空下乾燥する。アルゴンにて真空を解除した後、金属ナトリウム(0.48g、20.8ミリモル)を加え、120℃にて混合物を1時間攪拌する。反応温度を140℃に上げた後、1,2-エポキシブテン(59.97g、831.6ミリモル)を30分かけて滴下する。添加が完了した後、140℃にて混合物をさらに1時間攪拌する。溶液を90℃まで冷却し、濃HClにて中和する。水及び残りの微量の1,2-エポキシブテンを真空下で除き、室温に冷却した後、BO末端処理した生成物(50.00g、80.0ミリモル)に2,3-ジヒドロフラン(16.82g、240.0ミリモル)、塩化メチレン(250ml)及びピリジニウムp-トルエンスルホネート(2.01g、8.0ミリモル)を加える。混合物を室温にて18時間攪拌し、次いで飽和重炭酸ナトリウムにて2回洗浄する。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、回転蒸発により濃縮し、さらに真空にて乾燥して黄色の液体を得る。

40

【0158】

実施例 9

【化54】



$C_{11}H_{23}O(C_2H_4O)_7(C_3H_6O)_2$ - フラニルアセタールの調製

1, 2 - エポキシブテンをプロピレンオキシドに置き換えて実施例 8 の手順を繰り返す。

【0159】

以下の実施例は本発明を説明するものであるが、その範囲を限定したり、別に定義したり
 10 することを意味するものではない。本明細書で使用されるあらゆる部分、パーセンテージ
 及び比率は特に指示がないかぎり質量%として表される。

以下の実施例では、組成物に対して使用される種々の成分に関する略語は、以下の意味を
 有する。

L A S ナトリウム線状 C_{12} アルキルベンゼンスルホネート

M B A S_x 中間鎖で分枝した第 1 級アルキル (平均の総炭素 = x) サルフェート

M B A E_x S_z 中間鎖で分枝した第 1 級アルキル (平均の総炭素 = z) エトキシレ
 ト (平均 EO = x) サルフェート、ナトリウム塩

M B A E_x 中間鎖で分枝した第 1 級アルキル (平均の総炭素 = x) エトキシレート
 (平均 EO = 8) サルフェート、ナトリウム塩

T F A A $C_{16} \sim C_{18}$ アルキル N - メチルグルカミド

C x y E z S z モルのエチレンオキシドと縮合したナトリウム $C_{1x} \sim C_{1y}$ 分枝状ア
 ルキルサルフェート

C x y F A $C_{1x} \sim C_{1y}$ 脂肪酸

C x y E z z モルのエチレンオキシドと縮合した A $C_{1x} \sim C_{1y}$ 分枝状第 1 級アルコー
 ル

C 2 4 N - M e グルカミド $C_{12} \sim C_{14}$ N - メチルグルカミド

C x A P A アルキルアミドプロピルアミン

クエン酸 無水クエン酸

カーボネート 粒度 200 μm と 900 μm の間の無水炭酸ナトリウム

【0160】

シトレート 425 μm と 850 μm の間の粒度分布を持つ活性 86.4% のトリ -
 クエン酸ナトリウム二水和物

プロテアーゼ 商品名サビナーゼ (Savinase) のもとでノボインダストリーズ A / S
 により販売されている活性 4 K N P U のタンパク分解酵素

セルラーゼ 商品名カレザイム (Carezyme) のもとでノボインダストリーズ A / S に
 より販売されている活性 1000 C E V U / g のセルロース分解酵素

アミラーゼ 商品名ターマミル 60 T (Termamyl) のもとでノボインダストリーズ A
 / S により販売されている活性 60 K N U / g のアミロース分解酵素

リパーゼ 商品名リポラーゼ (Lipolase) のもとでノボインダストリーズ A / S によ
 り販売されている活性 100 k L U / g の脂質分解酵素

エンドラーゼ ノボインダストリーズ A / S により販売されている活性 3000 C E
 V U / g のエンドグルナーゼ酵素

P B 1 名目上の式 $NaBO_2 \cdot H_2O_2$ の無水過ホウ酸ナトリウム漂白剤

N O B S ナトリウム塩の形態のノナノイルオキシベンゼンスルホネート

D T P M P 商品名デクエスト (Dequest) 2060 のもとでモンサント (Monsanto)
) から市販されているジエチレントリアミンペンタ (メチレンホスフォネート)

M E A モノエタノールアミン

P G プロパンジオール

E t O H エタノール

光沢剤 1 ニナトリウム 4, 4' - ビス (2 - スルホスチリル) ビフェニル
 光沢剤 2 ニナトリウム 4, 4' - ビス (4 - アニリノ - 6 - モルフォリノ - 1, 3
 . 5 - トリアジン - 2 - イル) アミノ) スチルベン - 2 : 2' - ジスルホネート
 シリコーン消泡剤 分散剤としてシロキサン - オキシアルキレンコポリマーを伴うポリジメチルシロキサン泡制御剤であって、前記泡制御剤対前記分散剤の比が 10 : 1 ~ 100 : 1 である。

【 0 1 6 1 】

NaOH 水酸化ナトリウム溶液
 DTPA ジエチレントリアミン五酢酸
 NaTS トルエンスルホン酸ナトリウム 10
 脂肪酸 (C₁₂ / 14) C₁₂ ~ C₁₄ 脂肪酸
 脂肪酸 (TP K) トップドパーム核脂肪酸
 脂肪酸 (RP S) ナタネ脂肪酸
 ボラックス Na テトラホウ酸デカヒドレート
 PAA ポリアクリル酸 (mw = 4500)
 PEG ポリエチレングリコール (mw = 4600)
 MES アルキルメチルエステルスルホネート
 SAS 第 2 級アルキルサルフェート
 NaPS ナトリウムパラフィンスルホネート
 C₄₅AS ナトリウム C₁₄ ~ C₁₅ 線状アルキルサルフェート 20
 C_xyAS ナトリウム C_{1x} ~ C_{1y} アルキルサルフェート (又は指定があればそのほかの塩)
 AQA R₂ . N⁺ (CH₃)_x ((C₂H₄O)_y H)_z で R₂ = C₈ ~ C₁₈ を伴い、その際、x + z = 3、x = 0 ~ 3、z = 0 ~ 3、y = 1 ~ 15。
 STPP 無水ナトリウムトリポリホスフォネート
 ゼオライト A 0.1 ~ 10 マイクロメートルの範囲の主な粒度を有する、
 式 Na₁₂ (A₁O₂SiO₂)₁₂ . 27 H₂O の水和されたアルミノ珪酸塩ナトリウム
 NaSKS - 6 式 - Na₂Si₂O₅ の結晶性層状シリケート
 ビカーボネート 400 μm ~ 1200 μm の間の粒度分布を持つ無水重炭酸ナトリウム 30
 シリケート 非晶性珪酸ナトリウム (SiO₂Na₂O ; 比 2 . 0)
 サルフェート 無水硫酸ナトリウム
 PAE エトキシ化テトラエチレンペンタアミン
 PIE エトキシ化ポリエチレンイミン
 PAEC メチル四級化エトキシ化ジヘキシレントリアミン
 MA / AA マレイン酸 / アクリル酸の 1 : 4 コポリマー、平均分子量は約 70,000

【 0 1 6 2 】

CMC ナトリウムカルボキシメチルセルロース
 プロテアーゼ 商品名サビナーゼ (Savinase) のもとでノボインダストリーズ A / S 40
 により販売されている活性 4 KNU のタンパク分解酵素
 セルラーゼ 商品名カレザイム (Carezyme) のもとでノボインダストリーズ A / S
 により販売されている活性 1000 CEVU / g のセルロース分解酵素
 アミラーゼ 商品名ターマミル 60 T (Termamyl) のもとでノボインダストリーズ A / S
 により販売されている活性 60 KNU / g のアミロース分解酵素
 リパーゼ 商品名リポラーゼ (Lipolase) のもとでノボインダストリーズ A / S により
 販売されている活性 100 kLU / g の脂質分解酵素
 過炭酸 名目上の式 2 Na₂CO₃ . 3 H₂O₂ の過炭酸ナトリウム
 NaDCC ナトリウムジクロロイソシアヌール酸
 TAED テトラアセチルエチレンジアミン 50

D T P M P 商品名デクエスト (Dequest) 2 0 6 0 のもとでモンサント (Monsanto)
() から市販されているジエチレントリアミンペンタ (メチレンホスフォネート)
光活性化漂白剤 デキストリン可溶性ポリマーに内包されたスルホン化亜鉛フタロシ
アニン漂白剤

H E D P 1 , 1 - ヒドロキシエタンジホスホン酸

S R P 1 オキシエタンオキシ及びテレフタロイル主鎖によってスルホベンゾイル末
端キャップされたエステル

S R P 2 スルホン化エトキシ化テレフタレートポリマー

S R P 3 メチルキャップされたエトキシ化テレフタレートポリマー

イソフォル 1 6 C 1 6 (平均) グアベットアルコールに対するコンデアの商標

10

C a C l 2 塩化カルシウム

M g C l 2 塩化マグネシウム

D T P A ジエチレントリアミン五酢酸

【 0 1 6 3 】

実施例 1 0 A ~ 1 0 E : 非水性液状の洗濯用洗剤組成物

漂白剤を含有する非水性液状の洗濯用洗剤の非限定例は以下のように調製する。

【 0 1 6 4 】

構造化剤として使用するための L A S 粉末の調製

ナトリウム C₁₂ 線状アルキルベンゼンスルホネート (N a L A S) を 2 つの相を含有する
粉末に加工する。これらのうち 1 つの相は本明細書の非水性液状洗剤組成物に可溶であり
、もう 1 つの相は不溶である。本明細書における組成物の非水性相に対して構造及び粒子
を懸濁する能力を添加する役目を果すのは不溶性分画である。

20

溶解した硫酸ナトリウム (3 ~ 1 5 %) 及び屈水性誘発物質、ナトリウムスルホスクシネ
ート (1 ~ 3 %) と組み合わせた水中の N a L A S のスラリー (およそ 4 0 ~ 5 0 % 活性
を持つ) を利用することによって N a L A S 粉末が製造される。乾燥粉末の特徴を改善す
るために屈水性誘発物質及びサルフェートを用いる。スラリーを薄片に乾燥するためにド
ラム乾燥機を用いる。N a L A S を硫酸ナトリウムと共に乾燥すると、薄片の中に 2 つの
識別可能な相が創られる。不溶性の相は、凝集した小さな粒子 (0 . 4 ~ 2 μ m) の網状
構造を創り、それによって安定して固形物を懸濁する仕上り非水性洗剤製品が可能になる
。

30

【 0 1 6 5 】

この実施例に従って調製する N a L A S 粉末は表 1 に示す以下の構成を有する。

表 I

L A S 粉末

【 表 1 】

成分	質量%
NaLAS	85%
サルフェート	11%
スルホスクシネート	2%
水	2. 5%
未反応、その他	100%にバランスをとる
%不溶性のLAS	17%
相の番号(X線回折による)	2

40

【 0 1 6 6 】

本発明のキャップされた非イオン系界面活性剤を含む非水性基剤の重質液状の洗濯用洗剤

50

組成物を以下に提示する。

【表 2】

成分	A	B	C	D	E
実施例1からのLAS	15	15	15	15	5
実施例1からの非イオン系物質	21.5	15	—	5	—
実施例3からの非イオン系物質	—	—	—	—	25
実施例4からの非イオン系物質	—	—	10	5	—
C12、13EO5	—	6.5	11.5	16.5	6.5
BPP	19.5	19	19	19	19
クエン酸ナトリウム二水和物	7	7	7	7	7
漂白活性化剤	6	6	6	6	6
炭酸ナトリウム	9	9	9	9	9
マレイン酸－アクリル酸コポリマー	3	3	3	3	3
着色スペックル	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
EDDS	1	1	1	1	1
セルラーゼ小球	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
アミラーゼ小球	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
エトキシ化ジアミンクワット	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
過ホウ酸ナトリウム	12	12	12	12	12
任意で含まれるもの:光沢剤、着色剤、香料、増粘剤、泡抑制剤、着色スペックルなど	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス
	100%	100%	100%	100%	100%

得られる組成物は安定した、無水の重質液状の洗濯用洗剤であり、通常の布地洗濯操作に用いると、水との優れた混合比率並びに良好なシミ抜き及び汚れ除去性能を提供する。

【0167】

実施例11：手洗い食器洗浄用液状組成物

手洗い食器洗浄用液に関して以下の実施例は、本明細書の発明をさらに説明する。

実施例11：

【表 3】

10

20

30

成分	% (質量)	範囲 (質量%)
実施例2からの非イオン系物質	5.0	1~20
MBAE ₂ S ₁₅	2.0	0.5~10
アンモニウムC _{12~13} アルキルサルフェート	7.0	2~35
C ₁₂ ~C ₁₄ エトキシ(1)サルフェート	20.5	5~35
ココナッツアミノキシド	2.6	2~5
ベタイン/テトロニック704(登録商標)**	0.87~0.10	0~2(ミックス)
アルコールエトキシレートC _{9~11} E ₉	1.0	0.5~10
キシレンスルホン酸アンモニウム	4.0	1~6
エタノール	4.0	0~7
クエン酸アンモニウム	0.06	0~1.0
塩化マグネシウム	3.3	0~4.0
塩化カルシウム	2.5	0~4.0
硫酸アンモニウム	0.08	0~4.0
香料	0.18	0~0.5
マクサターゼ(Maxatase)(登録商標)プロテアーゼ	0.50	0~1.0
水及び微量成分	--- バランス ---	

** ココアルキルベタイン

【 0 1 6 8 】

実施例 10 ~ 14 : シャンプー組成物

【 表 4 】

10

20

	実施例番号				
構成成分	12	13	14	15	16
アンモニウムラウレスー2サルフェート	5	3	2	10	8
ラウリル硫酸アンモニウム	5	5	4	5	8
実施例3からの非イオン系物質	2	0	0	4	7
実施例6からの非イオン系物質	0	3	0	0	0
実施例9からの非イオン系物質	0	0	4	1	0
コカミドMEA	0	0.68	0.68	0.8	0
PEG14M	0.1	0.35	0.5	0.1	0
ココアミドプロピルベタイン	2.5	2.5	0	0	1.5
セチルアルコール	0.42	0.42	0.42	0.5	0.5
ステアリルアルコール	0.18	0.18	0.18	0.2	0.18
エチレングリコールジステアレート	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ジメチコーン ¹	1.75	1.75	1.75	1.75	2.0
香料溶液	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
DMDMヒダントイン	0.37	0.37	0.37	0.37	0.37
着色溶液(ppm)	64	64	64	64	64
水及び微量成分	残部(100%とする)				

¹ジメチコーンは、質量比40(ゴム)/60(液)のゼネラル・エレクトリックシリコーンディビジョンから入手可能なSE-76ジメチコーンゴムと350センチストークスの粘度を有するジメチコーン液の混合物である。

【0169】

実施例17～32：顆粒状洗濯洗剤

以下の洗濯用洗剤組成物が発明に従って調製される：

【表5】

10

20

30

	17	18	19	20	21	22
MBSA _{14.4}	8.0	4.0	4.0	8.0	4.0	4.0
C45AS	-	4.0	2.8	-	4.0	2.8
LAS	-	-	1.2	-	-	1.2
実施例4からの非イオン系物質	-	3.4	-	1.7	-	-
実施例1からの非イオン系物質	3.4	-	-	1.7	-	3.4
実施例7からの非イオン系物質	-	-	3.4	-	3.4	-
AQA	0.4	0.5	0.6	0.8	0.8	0.8
ゼオライトA	18.1	18.1	18.1	18.1	18.1	18.1
カーボネート	13.0	13.0	13.0	27.0	27.0	27.0
シリケート	1.4	1.4	1.4	3.0	3.0	3.0
サルフェート	26.1	26.1	26.1	26.1	26.1	26.1
PB4	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
TAED	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
DTPMP	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
HEDP	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
プロテアーゼ	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26
アミラーゼ	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
MA/AA	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
CMC	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
光活性化漂白剤	15ppm	15ppm	15ppm	15ppm	15ppm	15ppm
光沢剤1	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
香料	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
シリコーン系消泡剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
微量成分で100%にする						
g/リットルでの密度	850	850	850	850	850	850

10

20

30

【 0 1 7 0 】

以下の洗濯用洗剤組成物が発明に従って調製される：

【 表 6 】

	23	24	25	26	27
MBAS14. 4	22	16.5	11	1～5.5	10～25
以下のいずれかの組み合わせ: C45 AS C45E1S LAS C16SAS C14～17NaPS C14～18MES MBAE2S14. 3	0	1～5.5	11	16.5	0～5
AQA	2	2	2	2	0.5～4
実施例2からの非イオン系物質	—	1.5	—	—	1～4
実施例5からの非イオン系物質	1.5	—	—	1.5	1～4
実施例1からの非イオン系物質	—	—	1.5	—	1～4
ゼオライトA	27.8	27.8	27.8	27.8	20～30
PAA	2.3	2.3	2.3	2.3	0～5
カーボネート	27.3	27.3	27.3	27.3	20～30
シリケート	0.6	0.6	0.6	0.6	0～2
PB1	1.0	1.0	1.0	1.0	0～3
プロテアーゼ	0～0.5	0～0.5	0～0.5	0～0.5	0～0.5
セルラーゼ	0～0.3	0～0.3	0～0.3	0～0.3	0～0.5
アミラーゼ	0～0.5	0～0.5	0～0.5	0～0.5	0～1
SRP1	0.4	0.4	0.4	0.4	0～1
光沢剤1又は2	0.2	0.2	0.2	0.2	0～0.3
PEG	1.6	1.6	1.6	1.6	0～2
サルフェート	5.5	5.5	5.5	5.5	0～6
シリコーン消泡剤	0.42	0.42	0.42	0.42	0～0.5
水分及び微量成分	——バランス——				
密度 (g/L)	663	663	663	663	600～ 700

【 0 1 7 1 】

以下の洗濯用洗剤組成物が発明に従って調製される：

【 表 7 】

10

20

30

40

	28	29	30	31	32
MBAS14. 4	16. 5	12. 5	8. 5	4	1~25
以下のいずれかの組み合わせ: C45AS C45E1S LAS C16SAS C14~17NaPS C14~18MES MBAE2S14. 3	0~6	10	14	18. 5	0~20
AQA	2	2	2	2	1~4
TFAA	1. 6	1. 6	1. 6	1. 6	0~4
実施例6からの非イオン系物質	5	—	—	5	1~6
実施例4からの非イオン系物質	—	5	—	—	1~6
実施例3からの非イオン系物質	—	—	5	—	1~6
ゼオライトA	15	15	15	15	10~30
NaSKS-6	11	11	11	11	5~15
シトレート	3	3	3	3	0~8
MA/AA	4. 8	4. 8	4. 8	4. 8	0~8
HEDP	0. 5	0. 5	0. 5	0. 5	0~1
カーボネート	8. 5	8. 5	8. 5	8. 5	0~15
過炭酸又はPB1	20. 7	20. 7	20. 7	20. 7	0~25
TAED	4. 8	4. 8	4. 8	4. 8	0~8
プロテアーゼ	0. 9	0. 9	0. 9	0. 9	0~1
リパーゼ	0. 15	0. 15	0. 15	0. 15	0~0. 3
セルラーゼ	0. 26	0. 26	0. 26	0. 26	0~0. 5
アミラーゼ	0. 36	0. 36	0. 36	0. 36	0~0. 5
SRP1	0. 2	0. 2	0. 2	0. 2	0~0. 5
光沢剤1又は2	0. 2	0. 2	0. 2	0. 2	0~0. 4
サルフェート	2. 3	2. 3	2. 3	2. 3	0~25
シリコーン系消泡剤		0. 4	0. 4	0. 4	0~1
水分及び微量成分	———バランス———				
密度(g/L)	850	850		850	850

【 0 1 7 2 】

実施例 3 3 ~ 4 0 : 硬質面洗剤

列記した比率において列記した成分を混合することによって以下の組成物を製造する。このような組成物は薄めないで大理石を清浄するのに、及び希釈して塗料仕上げした木製の床をきれいにするのに使用された。優れた清浄性能及び表面への安全性能が認められた。

【 表 8 】

10

20

30

40

50

	33	34	35	36	37	38	39	40
実施例7からの非イオン系物質	3.0	-	1.0	-	3.2	-	-	-
実施例1からの非イオン系物質	-	3.0	2.0	-	-	-	4.0	8.0
実施例1からの非イオン系物質	-	-	2.0	3.2	-	3.2	4.0	-
C23E3	1.0	1.0	1.5	1.3	1.3	1.5	3.0	3.5
C24E21	2.0	2.0	2.5	1.9	1.9	2.0	5.0	6.0
NaPS	2.0	1.5	1.2	1.2	1.0	1.7	3.0	2.5
NaTS	1.2	3.0	2.2	2.0	2.0	1.5	4.0	5.0
MgSO4	0.20	0.9	0.30	0.50	1.3	2.0	1.0	3.0
シトレート	0.3	1.0	0.5	0.75	1.8	3.0	1.5	6.0
NaHCO3	0.06	0.1	-	0.1	-	0.2	-	-
Na2HPO4	-	-	0.1	-	0.3	-	-	-
Na2H2P2O7	-	-	-	-	-	-	0.2	0.5
pH	8.0	7.5	7.0	7.25	8.0	7.4	7.5	7.2
水及び微量成分	残部(100%とする)							

【 0 1 7 3 】

実施例 4 1

自動食器洗浄用組成物：

【表 9】

成分:	質量%	
	A	B
ナトリウムトリポリホスフォネート(STPP)	24. 0	45. 0
炭酸ナトリウム	20. 0	13. 5
水和物2. 0rシリケート	15. 0	13. 5
非イオン系界面活性剤 ¹	3. 0	3. 0
C ₁₄ アミノオキシド	1. 0	1. 0
ポリマー ²	4. 0	—
プロテアーゼ(有効分4%)	0. 83	0. 83
アミラーゼ(有効分0. 8%)	0. 5	0. 5
過ホウ酸モノヒドレート(有効AvO15. 5%) ³	14. 5	14. 5
コバルト触媒 ⁴	0. 008	—
ジベンゾイル過オキシド(有効分18%)	4. 4	4. 4
水、硫酸ナトリウム、その他	バランス	バランス

¹ 実施例 1 に基づいた非イオン系界面活性剤² 6 0 % アクリル酸 / 2 0 % マレイン酸 / 2 0 % エチルアクリレート、又は 7 0 % アクリル酸 / 1 0 % マレイン酸 / 2 0 % エチルアクリレートのいずれかから選択されるターポリマー³ 上記式の A v O レベルは 2 . 2 % である。

⁴ 上述のように調製されるペンタアミンアセテートコバルト(III)ニトレート；MnTacNで置き換えてもよい。

【0174】

以下の実施例は、漂白剤／酵素粒子を含有するホスフェート成形ADD組成物をさらに説明するが、その限定を意図するものではない。このような組成物は、本発明の方法で使用するのに好適である。パーセンテージは、AvOとして列記されている過ホウ酸塩（モノヒドレート）成分以外はすべて、仕上り組成物の質量によるものである。

実施例 42～43

【表10】

成分:	質量%	
	42	43
STPP	30.0	32.0
Na ₂ CO ₃	30.5	20.5
2Rシリケート(SiO ₂)	8.0	4.0
触媒 ¹	0.008	0.004
サビナーゼ(Savinase)(商標)12T	—	1.1
プロテアーゼD	0.9	—
過ホウ酸塩(AvO)	5.0	0.7
ポリマー ²	4.0	—
ジベンゾイル過オキシド	0.2	0.15
パラフィン	0.5	0.5
ベンゾトリアゾール	0.10	0.3
C ₁₄ アミノオキシド	0.5	0.5
非イオン系界面活性剤 ³	2.0	2.0
硫酸ナトリウム、水分	——バランス——	

¹ ペンタアミンアセテートコバルト(III)ニトレート；MnTacNで置き換えてもよい。

² ポリアクリレート又はアクソール480N又はポリアクリレート／ポリメタクリレートコポリマー

³ 実施例7に基づく非イオン系界面活性剤

【0175】

実施例42及び43の組成物では、スプレー被覆、流動床造粒、マルマライジング(marumarizing)、小球化、又は薄片化／粉碎操作によって調製された200～2400ミクロンの複合粒子としての組成物にそれぞれ、触媒及び酵素が導入される。所望であれば、安定性の理由で、プロテアーゼ及びアミラーゼ酵素をそれぞれの触媒／酵素複合粒子に別々に成形してもよく、そのような別々の組成物を組成物に加える。

【0176】

以下の実施例は、この本発明の方法で使用するのに好適な塩素系漂白剤を伴ったADD顆粒状組成物をさらに説明する。

実施例 44～45

【表11】

成分:	質量%	
	<u>44</u>	<u>45</u>
STPP	25	31
Na ₂ CO ₃	23.0	15.0
2Rシリケート(SiO ₂)	17.5	25.0
次亜塩素酸塩	1.0	3.0
ポリマー ¹	2.0	—
ジベンゾイル過オキシド	—	0.15
パラフィン	1.0	1.0
C ₁₄ アミノオキシド	0.5	1.0
非イオン系界面活性剤 ²	2.0	3.0
硫酸ナトリウム、その他	———バランス———	

¹ ポリアクリレート又はアクソール 480 N 又はポリアクリレート / ポリメタクリレート
コポリマー

³ 実施例 8 に基づく非イオン系界面活性剤

【 0 1 7 7 】

以下の実施例は、この本発明の方法で使用するのに好適な A D D 液状ゲル組成物をさらに説明する。

実施例 4 6 ~ 4 7

【 表 1 2 】

成分:	質量%	
	<u>46</u>	<u>47</u>
STPP	32.0	25.0
Na ₂ CO ₃	0.7	2.0
2Rシリケート(SiO ₂)	0.3	1.0
サビナーゼ(Savinase) (商標) 12T	2.0	1.0
ターマミル(Termamyl) (商標)	1.4	0.5
過ホウ酸塩(AvO)	3.5	—
C ₁₆ アミノオキシド	0.8	0.8
非イオン系界面活性剤 ¹	3.5	3.5
硫酸ナトリウム、水分	———バランス———	

¹ 実施例 3 に基づいた非イオン系界面活性剤

【 0 1 7 8 】

以下の実施例は、この本発明の方法で使用するのに好適な A D D リンス助剤組成物をさらに説明する。

実施例 4 8 ~ 4 9

【 表 1 3 】

10

20

30

40

成分:	質量%	
	<u>48</u>	<u>49</u>
クエン酸	10.0	15.0
エタノール	5.0	10.0
HEDP酸 ¹	1.0	0.7
クメンスルホン酸ナトリウム	15.0	10.0
ポリマー ²	—	1.0
C ₁₄ アミノキシド	2.0	0.5
非イオン系界面活性剤 ³	8.0	8.0
非イオン系界面活性剤 ⁴	6.0	—
水分	——— バランス ———	

¹ 1 - ヒドロキシエチリデン - 1 , 1 - ジホスホン酸

² ポリアクリレート又はアクソール 4 8 0 N 又はポリアクリレート / ポリメタクリレート
コポリマー

³ 実施例 1 に基づいた非イオン系界面活性剤

⁴ 実施例 5 に基づいた非イオン系界面活性剤

【 0 1 7 9 】

以下の実施例は、この本発明の方法で使用するのに好適な A D D 錠剤組成物をさらに説明する。

実施例 5 0 ~ 5 1

【 表 1 4 】

成分:	質量%	
	<u>50</u>	<u>51</u>
STPP	48.0	30
Na ₂ CO ₃	15.0	25.0
2Rシリケート(SiO ₂)	4.0	8.0
触媒 ¹	0.008	0.004
サビナーゼ(Savinase)(商標)12T	—	1.0
ターマミル(Termamyl)(商標)	0.6	0.5
過ホウ酸塩(AvO)	10.0	15.0
ポリマー ²	2.0	2.0
ジベンゾイル過酸化水素	0.2	0.15
パラフィン	1.0	1.0
ベンゾトリアゾール	0.5	0.5
C ₁₆ アミノキシド	1.0	1.0
非イオン系界面活性剤 ³	3.0	3.0
硫酸ナトリウム、水分	——— バランス ———	

¹ ペンタアミンアセテートコバルト(III)ニトレート; Mn Tac N で置き換えてもよい。

² ポリアクリレート又はアクソール 4 8 0 N 又はポリアクリレート / ポリメタクリレート
コポリマー

³ 実施例 5 に基づく非イオン系界面活性剤

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I
C 0 7 D 307/20	(2006.01)	C 0 7 D 307/20
C 0 7 D 309/10	(2006.01)	C 0 7 D 309/10
C 0 7 D 309/12	(2006.01)	C 0 7 D 309/12
C 1 1 D 1/72	(2006.01)	C 1 1 D 1/72
C 0 7 B 61/00	(2006.01)	C 0 7 B 61/00 3 0 0

(74)代理人 100111648

弁理士 梶並 順

(74)代理人 100122437

弁理士 大宅 一宏

(72)発明者 シヴィク, マーク ロバート

アメリカ合衆国オハイオ州、メイソン、ヴィレッジ、リッジ、ドライブ 4 4 2 4

(72)発明者 ジョーダン, グレン トーマス ザ、フォース

アメリカ合衆国オハイオ州、インディアン、スプリングス、リッジビュー、ドライブ 5 7 5 0

(72)発明者 クルースナー, バーナード ウィリアム

アメリカ合衆国オハイオ州、ハリソン、ニュー、ビッディングー、ロード 1 1 6 1 9

(72)発明者 シェパー, ウィリアム マイケル

アメリカ合衆国インディアナ州、ローレンスバーグ、ピクニック、ウッズ、ドライブ 2 3 9 3

(72)発明者 ヘグバーグ, ドナ ジーン

アメリカ合衆国オハイオ州、シンシナチ、グリーンパイン、ドライブ 2 0 6 7

(72)発明者 マッケンジー, クリステン リン

アメリカ合衆国オハイオ州、メイソン、ハーヴェストデイル、ドライブ 5 3 6 5

審査官 山田 泰之

(56)参考文献 英国特許出願公開第 0 1 0 5 2 3 0 1 (GB, A)

英国特許出願公開第 0 2 1 5 8 0 8 0 (GB, A)

国際公開第 9 8 / 0 2 8 2 4 9 (WO, A 1)

特開平 1 1 - 1 8 9 7 8 7 (JP, A)

特開平 1 1 - 1 5 2 4 9 7 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 43/11

A61K 8/00

A61K 8/49

A61Q 5/02

C07C 41/06

C07C 41/08

C07C 41/09

C07C 43/164

C07D307/20

C07D309/10

C07D309/12

C11D 1/72

C07B 61/00