

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6907115号  
(P6907115)

(45) 発行日 令和3年7月21日(2021.7.21)

(24) 登録日 令和3年7月2日(2021.7.2)

(51) Int.Cl. F I  
**CO8G 69/10 (2006.01)** C O 8 G 69/10  
**C 1 1 D 3/37 (2006.01)** C 1 1 D 3/37

請求項の数 13 (全 29 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2017-531385 (P2017-531385)                  (86) (22) 出願日 平成27年12月1日 (2015.12.1)                  (65) 公表番号 特表2018-500418 (P2018-500418A)                  (43) 公表日 平成30年1月11日 (2018.1.11)                  (86) 国際出願番号 PCT/EP2015/078188                  (87) 国際公開番号 W02016/091654                  (87) 国際公開日 平成28年6月16日 (2016.6.16)                  審査請求日 平成30年11月30日 (2018.11.30)                  (31) 優先権主張番号 14197589.6                  (32) 優先日 平成26年12月12日 (2014.12.12)                  (33) 優先権主張国・地域又は機関                  欧州特許庁 (EP)</p>	<p>(73) 特許権者 508020155                  ビーエイエスエフ・ソシエタス・エウロパ                  エア                  BASF SE                  ドイツ連邦共和国 67056 ルートヴ                  イヒスハーフェン・アム・ライン カール                  -ボッシュ-シュトラッセ 38                  Carl-Bosch-Strasse                  38, 67056 Ludwigsha                  fen am Rhein, Germa                  ny                  (74) 代理人 110002572                  特許業務法人平木国際特許事務所</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 予備縮合物を用いてポリアスパラギン酸を製造する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリアスパラギン酸を調製する方法であって、以下のステップ:

- (a) 酸性触媒の不在下、8%~40%の変換率まで、210~250 の温度で、アスパラギン酸を予備縮合させるステップ、
- (b) 任意選択で、(a)の予備縮合物を冷却するステップ、
- (c) アスパラギン酸の量に対して1~25モル%の酸性触媒を水溶液として添加するステップ、
- (d) (c)の後の反応混合物を、170~250 で重縮合させるステップ、
- (e) (d)の重縮合物を、塩基の添加によって加水分解するステップ、及び
- (f) 任意選択で、(e)で得られたポリアスパラギン酸の塩を酸性化するステップを含む方法。

【請求項 2】

ステップ(a)において、温度が、220~250 である、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

酸性化が、鉍酸又は酸性イオン交換体を用いて行われる、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項 4】

ポリアスパラギン酸を調製する方法であって、以下のステップ:

- (i) アスパラギン酸と、アスパラギン酸の量に対して3~25wt%のポリアスパルチミドとの混合物を、水及び1~25モル%の酸性触媒と、水以外の溶媒の不在下で、反応器中で接触さ

せるステップ、

(ii)(i)の混合物を、170～250 の温度で重縮合させるステップ、並びに

(iii)(ii)の重縮合物を、塩基の添加によって加水分解するステップ

を含む方法。

【請求項5】

ステップ(c)又は(i)において、3～15モル%の酸性触媒が添加される、請求項1～4のいずれか1項に記載の方法。

【請求項6】

酸性触媒が、メタンスルホン酸である、請求項1～5のいずれか1項に記載の方法。

【請求項7】

重縮合が、200～250 で行われる、請求項1～6のいずれか1項に記載の方法。

【請求項8】

塩基が、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、アンモニア及び水酸化アンモニウムからなる群から選択される、請求項1～7のいずれか1項に記載の方法。

【請求項9】

(i)の後の混合物が、5～25wt%のポリアスパルチミドを含む、請求項3～8のいずれか1項に記載の方法。

【請求項10】

水以外の溶媒の不在下でポリアスパラギン酸を調製するための、アスパラギン酸及び3～35wt%のポリアスパルチミドの混合物の使用。

【請求項11】

食器洗浄剤における添加剤としての、請求項1～9のいずれか1項に従って得られるポリアスパラギン酸の使用。

【請求項12】

食器洗浄剤が、食器洗浄機用である、請求項11に記載の使用。

【請求項13】

導水システムにおける、スケール阻害剤又は分散剤としての、請求項1～9のいずれか1項に従って得られるポリアスパラギン酸の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アスパラギン酸の予備縮合物及びポリアスパルチミドによってポリアスパラギン酸を調製する方法、このようにして得られたポリアスパラギン酸を含む組成物、並びにポリアスパラギン酸を調製するためのそのような予備縮合物の使用に関する。

【背景技術】

【0002】

酸触媒によるアスパラギン酸のポリアスパルチミドへの熱重縮合、及び続くポリアスパルチミドのアルカリ加水分解によるポリアスパラギン酸及びその塩の調製は、原則として公知である。使用される酸触媒は、例えば、リン酸、亜リン酸、硫酸、及び亜硫酸等の鉱酸である。メタンスルホン酸又はアミドスルホン酸等の有機酸を使用することも可能である。リン酸は、適度に強く、非酸化的な酸として、適切であることが証明されている。メタンスルホン酸(MSA)も、その非酸化的作用により、適切な触媒である。好ましくは、リン酸等の酸は、触媒としてだけでなく、溶媒としても機能する。リン酸が同時に触媒及び溶媒である場合、良く制御された重縮合の利点は、生成物の精製の必要性の欠点と比べられる。酸は、洗浄によって除去されなければならない、費用の理由のために、労力をかけて、回収されなければならない。代替としては、触媒の少量のみの使用であろう。しかしながら、酸性触媒の少量のみ(使用されるアスパラギン酸の量に対して、1～25モル%)を使用する場合、これは、縮合中に、ケーキ化する傾向がある非常に高粘度で非常に硬い縮合相

10

20

30

40

50

を生じ、これは、攪拌装置又は混練機によって、もはや攪拌又は混練できない。結果として、乾燥した固体の重縮合物を、再び微細化するため及び粉碎するために、縮合を停止しなければならないか、又は少なくとも中断しなければならない。こうして、重縮合を継続することができる。例えば、米国特許第5,457,176号は、触媒量のリン酸又はメタンスルホン酸を使用するアスパラギン酸の熱重縮合を記載している。両方の実施例において、重縮合を中断して、固体の中間生成物を、労力をかけて単離し、粉碎し、粉碎された中間生成物を反応容器に戻して、縮合を完結している。同様のプロセスはドイツ特許出願公開第4023463号に記載され、リン酸を、アスパラギン酸の縮合において触媒として使用し、得られた反応生成物を第2段階目で機械的に粉碎しなければならない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

この技術的な目的は、本明細書に記載され、特許請求の範囲に定義される本発明によって達成された。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明は、ポリアスパラギン酸を調製する方法であって、以下のステップ:

- (a) 少なくとも2%、少なくとも5%又は少なくとも8%、好ましくは50%まで、より好ましくは45%、より好ましくは40%まで、より好ましくは35%まで、より好ましくは30%まで、より好ましくは25%まで、より好ましくは22%まで、より好ましくは20%まで、特に好ましくは15%までの変換率まで、100~250 の温度で、アスパラギン酸を予備縮合させるステップ、
- (b) 任意選択で、(a)の予備縮合物を冷却するステップ、
- (c) 1~25モル%の酸性触媒を添加するステップ、
- (d) (c)の後の反応混合物を、170~250 で重縮合させるステップ、
- (e) (d)の重縮合物を、塩基の添加によって加水分解するステップ、及び
- (f) 任意選択で、(e)で得られたポリアスパラギン酸の塩を酸性化するステップを含む方法に関する。

【0005】

本発明の方法におけるポリアスパラギン酸塩の酸性化の任意選択のステップ(f)は、酸性形態のポリアスパラギン酸を得るように作用し、当業者に公知の方法で、例として本明細書に示すようにして、行うことができる。例えば、中間生成物として、ポリアスパラギン酸の塩のみを所望する場合、本発明の文脈におけるステップ(f)は省略することができる。本発明の文脈において、ポリアスパラギン酸が対象となる場合、これは、それに応じて、本発明の調製方法のステップ(e)に従って得ることができるか、又は得られ、かつ当業者によって認識される、その対応する塩も含む。この文脈における可能性のある適切な酸は、例えば、鉍酸又は酸性イオン交換体である。ここで、鉍酸は、例えば、硫酸又は塩酸であってもよい。しかしながら、対応する酸形態を得るためには、ポリアスパラギン酸の塩の酸性化に適切であることは当業者には明らかである任意の他の酸も可能である。ポリアスパラギン酸の酸形態はまた、ポリアスパラギン酸のNa塩の水溶液(又は別の適切な塩の溶液)を、例えば、酸性イオン交換体を充填したカラムに流すことによる、Amberlite IR120(水素型)等の酸性イオン交換体を用いる処理によって得てもよい。

【0006】

これは、本明細書に既に提供及び記載されているように、ポリアスパラギン酸を調製するための本発明の全ての方法に類似的に適用される。

【0007】

ポリアスパラギン酸又はその塩が、できる限り薄い色又は無色であることが所望される場合、ステップ(e)の後に得られたポリアスパラギン酸の塩を、次亜塩素酸塩、塩素、二酸化塩素、過酸化水素、ペルオキシ酸、オゾン又は過ホウ酸塩等の漂白剤を用いて処理してもよい。任意選択で、淡色化は、ステップ(d)に従って得られた重縮合物を、上述の漂白剤を用いて処理することによって達成することもできる。さらに、上述の漂白剤の存在

10

20

30

40

50

下で、ステップ(e)、すなわち、塩基の添加による(d)の重縮合物の加水分解を行うことも可能である。特に好ましい漂白剤は過酸化水素である。使用される漂白剤の正確な量は、所望の脱色の程度に依存する。淡色化は、ポリアスパラギン酸の合成において使用されるL-アスパラギン酸の量に対して、好ましくは0.1~20重量%、より好ましくは0.5~10重量%の漂白剤を使用して行われる。

#### 【0008】

見い出されたように、驚くべきことに、本発明の文脈において、酸性触媒の添加前に、最初に少なくとも2%の変換率まで(少なくとも5%又は少なくとも8%、好ましくは50%まで、より好ましくは45%、より好ましくは40%まで、より好ましくは35%まで、より好ましくは30%まで、より好ましくは25%まで、より好ましくは22%まで、より好ましくは20%まで、特に好ましくは15%まで)、アスパラギン酸を熱的に予備縮合させることにより、粘性で、硬く、かろうじて攪拌可能又は混練可能な縮合中間体相の発生を避けることができる。予備縮合物は、まだ未反応のアスパラギン酸及びポリアスパルチミドから形成される。次いで、本発明に従って、アスパラギン酸及びポリアスパルチミドを重縮合させて、最終的に完全に反応させてポリアスパラギン酸とするために、そのような予備縮合物に酸性触媒を添加することができる。理論に拘束されないが、本発明の文脈において、ポリアスパルチミドは、加工助剤として機能し、その使用により、粘性で、硬く、かろうじて攪拌可能又は混練可能な縮合中間体相が生じるアスパラギン酸の縮合の重要な局面が回避されると考えられる。この場合、ポリアスパルチミドは、例えば、本明細書に記載するようなアスパラギン酸の熱予備縮合によって調製することができる。

#### 【0009】

従って、本発明は、ポリアスパラギン酸を調製する方法であって、ポリアスパルチミドを、特にアスパラギン酸との混合物中で使用し、酸性触媒と接触させる方法にも関する。従って、本発明は、ポリアスパラギン酸を調製する方法であって、以下のステップ：  
(i)アスパラギン酸及び3~25wt%のポリアスパルチミドの混合物を、1~25mol%の酸性触媒と、反応器中で接触させるステップ、  
(ii)(i)の混合物を、170~250 の温度で重縮合させるステップ、  
(iii)(ii)の重縮合物を、塩基の添加によって加水分解するステップ、並びに  
(iv)任意選択で、(iii)で得られたポリアスパラギン酸の塩を酸性化するステップを含む方法に関する。

#### 【0010】

既に上記で示したように、本発明の方法におけるポリアスパラギン酸塩の酸性化の任意選択のステップ(iv)は、酸性形態のポリアスパラギン酸を得るように作用し、当業者に公知の方法で、例として本明細書に示すようにして、行うことができる。例えば、中間生成物として、ポリアスパラギン酸の塩のみを所望する場合において、本発明の文脈におけるステップ(f)は省略することができる。本発明の文脈において、ポリアスパラギン酸が対象となる場合、これは、それに応じて、本発明の調製方法のステップ(e)に従って得ることができるか、又は得られ、かつ当業者によって認識される、その対応する塩も含む。この文脈における可能性のある適切な酸は、例えば、鉱酸又は酸性イオン交換体である。ここで、鉱酸は、例えば、硫酸又は塩酸であってもよい。しかしながら、対応する酸形態を得るために、ポリアスパラギン酸の塩の酸性化に適切であることは当業者には明らかである任意の他の酸も可能である。ポリアスパラギン酸の酸形態はまた、ポリアスパラギン酸のNa塩の水溶液(又は別の適切な塩の溶液)を、例えば、酸性イオン交換体を充填したカラムに流すことによる、Amberlite IR120(水素型)等の酸性イオン交換体を用いる処理によって得てもよい。

#### 【0011】

ポリアスパラギン酸又はその塩が、できる限り薄い色又は無色であることが所望される場合、ステップ(e)の後に得られたポリアスパラギン酸の塩を、次亜塩素酸塩、塩素、二酸化塩素、過酸化水素、ペルオキシ酸、オゾン又は過ホウ酸塩等の漂白剤を用いて処理してもよい。任意選択で、淡色化は、ステップ(d)に従って得られた重縮合物を、上述の漂

10

20

30

40

50

白剤を用いて処理することによって達成することもできる。さらに、上述の漂白剤の存在下で、ステップ(e)、すなわち、塩基の添加による(d)の重縮合物の加水分解を行うことも可能である。特に好ましい漂白剤は過酸化水素である。使用される漂白剤の正確な量は、所望の脱色の程度に依存する。淡色化は、ポリアスパラギン酸の合成において使用されるL-アスパラギン酸の量に対して、好ましくは0.1~20重量%、より好ましくは0.5~10重量%の漂白剤を使用して行われる。

【0012】

本発明に従って調製されるポリアスパラギン酸は、例えば、洗浄用組成物、洗剤組成物及び食器洗浄用組成物、特に、排他的ではないが、自動食器洗浄機用の食器洗浄用洗剤において使用される。本発明に従って調製されるポリアスパラギン酸の更なる利点は、その  
10  
ような組成物に使用され、かつカルボキシル含有モノマーのフリーラジカル重合によって調製された他のポリマーとは対照的に、それらが好気性条件下で、生分解性であることである。

【0013】

本発明の調製方法において使用されるアスパラギン酸は、L-及びD-アスパラギン酸の両方、並びにDL-アスパラギン酸であり得る。L-アスパラギン酸を使用することが好ましい  
。

【0014】

本発明の文脈において、特に、本明細書に記載の本発明の方法のステップ(a)において、「予備縮合」は、酸性触媒なしでのアスパラギン酸(又はL-アスパラギン酸)の純粋な熱縮合を意味するものと理解される。ここで、本発明の温度は、それぞれの場合における1  
20  
パールの反応圧力で、100~250、好ましくは150~250、好ましくは180~250、好ましくは200~250、特に好ましくは220~250である。当業者には明瞭に明らかなように、圧力の上昇又は低下に対応して、より低い又はより高い温度も適用されてもよい。本発明によれば、予備縮合は、アスパラギン酸(又はL-アスパラギン酸)のポリアスパルチミドへの変換率が、少なくとも2%、5%又は8%、好ましくは50%まで、より好ましくは45%、より好ましくは40%まで、より好ましくは35%まで、より好ましくは30%まで、より好ましくは25%まで、より好ましくは22%まで、より好ましくは20%まで、特に好ましくは15%まで行われる。ここで、変換率は、例えば、例えば、未反応のモノマーのアスパラギン酸の定量によって決定してもよい。この目的のために、規定量X(g)の予備縮合後に得られた予備縮合  
30  
物を1H塩酸で抽出すると、アスパラギン酸塩酸塩の形成によって、未反応のモノマーのアスパラギン酸は溶液中に移動する。抽出物のアスパラギン酸の含量Y(g)の液体クロマトグラフィーによる定量により、本発明の文脈における変換率Cは、  
$$C=(X-Y)/X$$

によって計算することができる。

【0015】

代替としては、本発明の変換率はまた、主にポリスクシンイミドからなる、水及び塩酸に不溶性の残渣の重量測定によって決定してもよい(国際公開第WO1996/004330号参照)。この目的のために、水及び塩酸に不溶性の残渣を60、150ミリパールで恒量まで乾燥し、  
40  
秤量する。不溶性の残渣の測定された質量R(g)により、変換率は、  
$$C=R/X$$

によって計算することができる。

【0016】

本発明の文脈において、変換率は、好ましくは、予備縮合物中の未反応のモノマーのアスパラギン酸含量の液体クロマトグラフィー測定によって言及した第1の方法に従って決定される。

【0017】

当業者には明らかであるように、ここで使用される「予備縮合物」及び「予備縮合物混合物」等の用語は、同義語であると理解される。

【0018】

10

20

30

40

50

本発明の方法のステップ(a)に従って得られる予備縮合物は、酸性触媒の添加中により安全性を生じるために、ステップ(c)における酸性触媒の添加前に、ステップ(b)において、任意選択で、冷却されてもよい。本発明の文脈において、予備縮合物の温度を添加される酸性触媒の沸点より低い温度に冷却することは特に有利であり得る。例えば、ステップ(b)の予備縮合物の温度は120 未満、好ましくは100 未満に冷却される。

#### 【0019】

本発明の調製方法の、ステップ(c)において予備縮合物(すなわち、アスパラギン酸/ポリアスパルチミド混合物)が、又はステップ(i)においてアスパラギン酸/ポリアスパルチミド混合物が接触する有用な酸性触媒は、例えば、メタンスルホン酸、アミドスルホン酸、p-トルエンスルホン酸若しくはイセチオン酸等の有機酸;リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、硫酸若しくは亜硫酸等のリン若しくは硫黄の無機酸;塩酸等のハロゲン化水素、又は上記の酸の酸塩である。1つの実施形態において、本発明に従って使用される酸性触媒は、メタンスルホン酸(MSA)である。本発明の文脈において、メタンスルホン酸はまた、その塩の形態で使用してもよい。メタンスルホン酸の塩は、例えば、アルカリ金属水酸化物若しくはアルカリ土類金属水酸化物、水酸化アンモニウム、1級、2級若しくは3級脂肪族アミン、又はピリジン、イミダゾール、1-メチルイミダゾール等の複素環式芳香族アミンを用いて、メタンスルホン酸を部分的又は完全に中和することによって得ることができる。2級又は3級脂肪族アミンはまた、この場合において、環状の形態、例えばピペリジンであってもよい。本発明の調製方法におけるステップ(c)又は(i)において使用される酸性触媒(例えば、MSA)の量は、特に明記しない限り、ステップ(a)又は(i)において使用されるアスパラギン酸の量を指す。本発明によれば、1~25モル%の酸性触媒が使用される。すなわち、例えば、10モルのアスパラギン酸が本発明の方法において使用される場合、0.1~2.5モルの酸性触媒が使用される。それぞれの場合において使用されるアスパラギン酸の量(モル)に対して、好ましくは2~20モル%、特に好ましくは3~15モル%、又は3~10モル%の酸性触媒が使用される。

#### 【0020】

酸性触媒(例えば、メタンスルホン酸)の計量供給は、本発明の方法におけるステップ(c)又は(i)の最初に、一度に行うことができる。しかしながら、ステップ(c)又は(i)から出発して、1つ以上の部分で、又は重縮合のステップ(c)又は(i)全体にわたって連続的に、酸(例えば、メタンスルホン酸)を計量供給することも可能である。さらにまた、酸性触媒又は酸性触媒の水溶液はまた、反応混合物に、数回に分けて、若しくは所定の時間にわたって連続的に計量供給してもよく、又は縮合の全過程にわたって分配してもよい。

#### 【0021】

本発明の方法のステップ(c)において、任意選択で、使用される酸性触媒を粉末状の予備縮合物中でより均一に分散させるために、更なる水を添加することもできる。アスパラギン酸/ポリアスパルチミド混合物を酸性触媒と接触させる場合、本発明の方法のステップ(i)にも同様に適用される。更なる水は、酸性触媒とは別に、又は酸性触媒との混合物としてのいずれかで使用することができる。

#### 【0022】

本発明の調製方法のステップ(d)又は(ii)中の重縮合の温度は、170~250 、好ましくは180~250 、より好ましくは200~250 、特に好ましくは200~230 である。本発明の文脈において言及する温度は、特に明記しない限り、反応圧力が1パールでのそれぞれの反応温度を指す。当業者には明瞭に明らかなように、圧力の上昇又は低下に対応して、より低い又はより高い温度も適用されてもよい。重縮合は、理想的には、本発明の調製方法のステップ(e)又は(iii)に従って、例えば1分から50時間の間にわたって、重縮合物への反応パートナーの完全な変換まで行われる。本発明の文脈において、完全な変換とは、使用されたアスパラギン酸の量に対して、未反応のアスパラギン酸の残量が 0.5重量%であることを示す。

#### 【0023】

重縮合(熱処理)は、本発明に従って、例として、減圧下、又は不活性雰囲気下(例えば

10

20

30

40

50

、N<sub>2</sub>、アルゴン)、好ましく行われる。代替としては、重縮合は、昇圧下、又はガス流中、例えば、二酸化炭素、空気、酸素又は水蒸気中で引き起こすこともできる。選択された反応条件に応じて、縮合の反応時間は、通常、1分～50時間の間である。アスパラギン酸/ポリアスパルチミドの重縮合に必要な量の酸性触媒(例えば、MSA)は、種々の方法で添加することができる。例えば、重縮合は、固相中で、例えば、最初に、アスパラギン酸/ポリアスパルチミド及び酸性触媒の水溶液又は懸濁液を調製し、その溶液を蒸発させて乾固することによって行うことができる。この間に、縮合が既に進行している場合がある。さらにまた、酸性触媒又は酸性触媒の水溶液はまた、反応混合物に、数回に分けて、若しくは所定の時間にわたって連続的に計量してもよく、又は縮合の全過程にわたって分配してもよい。

10

#### 【0024】

重縮合を行うためには、加熱バンド、混練機、攪拌機、パドルドライヤー、硬質相ドライヤー、高粘度用反応器、押出機、回転式チューブオープン及び他の加熱可能な装置等の、当業者に公知の、連続式又はバッチ式で操作可能な全ての反応器及び装置が適切であり、その中で、反応の水を除去しながら固体の縮合を行うことができる。例えば、混合、又は混合及び自己洗浄のために1つ以上のシャフトを有する、連続式又はバッチ式で操作する装置も適切である。そのような装置は、例えば、商品名Discotherm(登録商標)B、ORP(逆回転プロセッサ)若しくはCRP(共回転プロセッサ)で、LIST AG(アリスドルフ、スイス)によって、又は商品名Reactotherm(登録商標)でBuss-SMS-Canzlerから、供給される。例えば、流動床反応器等の対流式の装置も縮合に適切である。低分子量の重縮合物は、同様に耐圧密封容器中で製造することができ、その場合、反応で生じた水は、もしあれば、部分的にのみ除去される。重縮合は、原則的に、例えば、電氣的加熱、蒸気、循環ガス、熱油又は塩浴によって直接的に加熱する装置において行うこともできる。重縮合は、主に所定の周波数(例えば、赤外、高周波、マイクロ波)の照射によって必要な熱エネルギーを供給する装置において行うこともできる。

20

#### 【0025】

既述したように、本発明の方法の1つのステップ(i)において、アスパラギン酸及びポリアスパルチミドの混合物を酸性触媒と接触させる。この場合における本発明の基本的な考え方は、既述したように、本発明の他の方法のステップ(a)の予備縮合物と同様に、もはや混練又は攪拌できない硬い中間生成物の相を避けるために、(アスパラギン酸との混合物中で)ポリアスパルチミドを使用することである。本発明のステップ(i)において、酸性触媒(例えば、MSA)との接触に至る、アスパラギン酸(例えば、L-アスパラギン酸)及びポリアスパルチミドの混合物は、この場合において、アスパラギン酸の使用量に関する基準で、3～35wt%、好ましくは4～30wt%、特に好ましくは5～25wt%のポリアスパルチミドを含む。

30

#### 【0026】

酸性触媒(例えば、メタンスルホン酸)を用いるアスパラギン酸の熱重縮合において、重縮合物は、通常、水不溶性のポリアスパルチミドの形態で生じる。ここで、使用される少量の酸性触媒は、適用において不利益を生じさせることなく、製品中に残存していてもよい。しかしながら、所望であれば、アスパラギン酸の重縮合物は、例えば、水不溶性のポリアスパルチミドを粉碎し、10～100 の温度の水で抽出することによって、酸性触媒を除去することができる。ここで、使用される酸性触媒は洗浄除去される。未変換のアスパラギン酸は、1N塩酸で抽出することによって、容易に浸出させることができる。

40

#### 【0027】

本発明の方法のステップ(d)又は(ii)の重縮合の後、得られた重縮合物は、塩基の添加によって加水分解される。ここで、本発明で使用される塩基は、原則的に、当業者にとって適切な任意の塩基であり得る。そのような塩基としては、とりわけ、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、水酸化カルシウム又は水酸化バリウム等のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の塩基;炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の炭酸塩;アンモニア及び1級、2級又は3級アミン;1級、2級又は3級アミノ基を有する他の塩基を含む。本発明の1つ

50

の実施形態において、本発明の方法のステップ(ii)で使用される塩基は、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、アンモニア及び水酸化アンモニウムからなる群から選択される。本発明の文脈において、水酸化ナトリウム溶液又は水酸化アンモニウムが好ましい。

**【0028】**

ポリアスパラギン酸(又は、上記したその塩)は、好ましくは、ステップ(d)又は(ii)の重縮合物から、重縮合物を水中でスラリー化し、好ましくは0 ~ 90 の範囲の温度で、本明細書に記載の適切な塩基を添加して加水分解し、中和することによって得られる。加水分解及び中和は、好ましくは、8~10のpH値で行われる。本発明の文脈において、例えば、先の縮合と同じ容器/反応器/装置内で加水分解を行うことによって、装置の点で縮合及び加水分解を互いに連結することも有利である。その後、このようにして得られたポリアスパラギン酸の塩は、本明細書の記載の対応する酸形態を得るために酸性化してもよい。

10

**【0029】**

本発明に従って、使用されるか又は製造される/製造できる、ポリアスパラギン酸又はその塩は、水溶液、又は固形形態、例えば、粉末形態若しくは顆粒形態で使用してもよい。当業者に公知のように、粉末又は顆粒形態は、例えば、ポリアスパラギン酸又はその塩の水溶液の、噴霧乾燥、噴霧造粒、流動床噴霧造粒、噴流床造粒、ドラム乾燥又は凍結乾燥によって得てもよい。

**【0030】**

本発明に従って調製されるポリアスパラギン酸は、種々の重量平均分子量、好ましくは6000~30000g/モルを有していてもよい。重量平均分子量は、ここで、本発明の調製方法のステップ(c)又は(i)において使用される酸性触媒として機能する量、またステップ(d)又は(ii)における重縮合中に適用される温度によって調整することができる。この場合において、6000~30000g/モルの重量平均分子量のポリアスパラギン酸を得るための最適な温度は、200 ~ 230 の間である。より低い又はより高い温度は、より多くの量の触媒を使用する場合であっても(例えば、>25モル%のメタンスルホン酸)、より低い重量平均分子量及び/又はより低い生成物の収率をもたらす。より高い温度では、収率、変換率及び分子量の調整に負の影響を及ぼす、酸性触媒の熱分解が増加するリスクもある。大過剰量の酸性触媒の使用はまた、通常、相当する量の酸性触媒が生成物中に残存する欠点を有し、それによって、生成物の適用を制限し得る。

20

30

**【0031】**

本発明の文脈において特定される分子量Mwは、とりわけ、当業者に公知で、本明細書に記載の、M=1250g/モル~M=130500g/モルの分子量を有するPolymer Standard Service製の狭い範囲で分布するポリアクリル酸ナトリウム標準を使用して作成できる検量線を用いて、計算することができる。また、M=150のNa-PAAと同義である、M=96の分子量を有するアクリル酸Na及びM=620のPEG標準を、とりわけ較正のために使用することができる。

**【0032】**

提供され、本明細書に記載の、本発明のポリアスパラギン酸を調製する方法において、例示した酸性触媒(例えば、MSA)に加えて、ステップ(c)又は(i)において更なる酸を導入することも本発明の文脈において可能である。例えば、ここで、さらにカルボン酸(モノカルボン酸又は多カルボン酸)、ヒドロキシカルボン酸及び/又はアミノ酸(アスパラギン酸を除く)を使用することが可能である。そのようなカルボン酸又はヒドロキシカルボン酸は、好ましくは多塩基性である。従って、この文脈において、ステップ(c)又は(i)における本発明のポリアスパラギン酸の調製において、例示した本明細書に記載の酸性触媒に加えて、多塩基性のカルボン酸及びその無水物、例えば、シュウ酸、アジピン酸、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、アコニット酸、コハク酸、無水コハク酸、マロン酸、スベリン酸、アゼライン酸、ジグリコール酸、グルタル酸、C<sub>1</sub>-C<sub>26</sub>アルキルコハク酸(例えば、オクチルコハク酸)、C<sub>2</sub>-C<sub>26</sub>アルケニルコハク酸(例えば、オクテニルコハク酸)、1,2,3-プロパントリカルボン酸、1,1,3,3-プロパンテトラカルボン酸、1,1,2

40

50



,2-エタンテトラカルボン酸、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸、1,2,2,3-プロパンテトラカルボン酸、1,3,3,5-ペンタンテトラカルボン酸、トリメリット酸又は無水トリメリット酸を使用してもよい。加えて、多塩基性のヒドロキシカルボン酸、例えば、クエン酸、イソクエン酸、ムチン酸、酒石酸、タルトロン酸又はリンゴ酸を使用することがこの文脈において可能である。この関係で使用されるアミノ酸としては、アミノカルボン酸(例えば、グルタミン酸、システイン)、塩基性ジアミノカルボン酸(例えば、リジン、アルギニン、ヒスチジン、アミノカプロラクタム)、無電荷アミノ酸(例えば、グリシン、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン、メチオニン、システイン、ノルロイシン、カプロラクタム、アスパラギン、イソアスパラギン、グルタミン、イソグルタミン)、アミノスルホン酸(例えば、タウリン)、ヒドロキシアミノ酸(例えば、ヒドロキシプロリン、セリン、スレオニン)、イミノカルボン酸(例えば、プロリン、イミノニ酢酸)、又は芳香族若しくは複素環式アミノ酸(例えば、アントラニル酸、トリプトファン、チロシン、ヒスチジン)が挙げられ得るが、アスパラギン酸は含まない。本発明に従って使用される改変ポリアスパラギン酸の調製の文脈における好ましいカルボキシ含有化合物(ii)は、ブタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸、クエン酸、グリシン、グルタミン酸、イタコン酸、コハク酸、タウリン、マレイン酸及びグルタル酸であり、特に好ましくはブタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸、クエン酸、グリシン及びグルタミン酸である。

10

**【0033】**

本発明はまた、ポリアスパラギン酸の調製のための、アスパラギン酸、及び使用されるアスパラギン酸の量に関する基準で、3~35wt%、好ましくは4~30wt%、特に好ましくは5~25wt%のポリアスパルチミドの混合物の使用をさらに含む。

20

**【0034】**

本発明に従って調製できるポリアスパラギン酸は、とりわけ、非常に良好なそれらのスケール阻害及び分散効果によって、特に、無機及び有機両方の沈着に関して、特徴付けられる。特に、それらは、炭酸カルシウム及び炭酸マグネシウム、並びにリン酸カルシウム及びホスホン酸カルシウム、並びにリン酸マグネシウム及びホスホン酸マグネシウムの沈着を阻害する。加えて、それらは、すすぎ液の汚れの成分、例えば、脂肪、タンパク質及びデンプンの沈着に由来する沈着を予防する。

**【0035】**

従って、本発明は、本発明に従って調製できるポリアスパラギン酸の、スケール阻害剤又は分散剤としての使用にも関する。ポリアスパラギン酸は、ここで、洗浄剤、食器洗浄剤(特に、食器洗浄機用剤)又は洗剤における添加剤として、及び本明細書に示し、記載する導水システムにおけるスケール阻害剤又は分散剤としての両方で使用することができる。

30

**【0036】**

本発明は、本発明の方法によって調製できる又は得られるポリアスパラギン酸を含む、組成物、特に洗浄用組成物、食器洗浄用組成物及び洗剤組成物にも関する。本発明の1つの実施形態は、特に、本明細書に記載のポリアスパラギン酸を含む、食器洗浄機用の食器洗浄用組成物に関する。そのような組成物は、本発明のポリアスパラギン酸に加えて、溶媒、界面活性剤又は錯化剤等の更なる成分を含む。本発明のポリアスパラギン酸は、当業者に公知の方法によって、それらの種々の投与形態で製剤(混合物)に直接組み込むことができる。ここで、粉末、錠剤等の固体製剤、ゲル及び液体製剤の例に言及する。本発明の食器洗浄機用組成物、及び他の洗浄用組成物、食器洗浄用組成物及び洗剤組成物は、液体、ゲル又は固体の形態で、単相又は多相の形態で、錠剤として又は他の適用単位の形態で、包装又は非包装形態で提供されてもよい。この文脈において、本発明に従って調製できるポリアスパラギン酸は、多成分製品システム(洗剤、すすぎ助剤及び再生塩の別々での使用)において、並びに洗剤、すすぎ助剤及び再生塩の機能が1つの製品に組み合わせられた食器洗浄剤(例えば、3イン1製品、6イン1製品、9イン1製品、オールインワン製品)などにおいての両方で使用することができる。

40

**【0037】**

50

従って、本発明は、本発明の方法に従って調製される又は調製できる、ポリアスパラギン酸を含む、更なる組成物を含む。この場合における1つの実施形態は、食器洗浄用組成物の形態をとり、特に、このものは食器洗浄機(ADW)用に適する。

【0038】

本発明の食器洗浄用組成物は、例えば、

(a)1~20重量%、好ましくは1~15重量%、特に好ましくは2~12重量%の、本明細書に記載の、本発明に従って調製される又は調製できる、ポリアスパラギン酸、

(b)0~50重量%の錯化剤、

(c)0.1~80重量%のビルダー及び/又はコビルダー、

(d)0.1~20重量%の非イオン性界面活性剤、

(e)0~30重量%の漂白剤、漂白活性化剤、及び漂白触媒、

(f)0~8重量%の酵素、並びに

(g)0~50重量%の添加剤

を含む。

【0039】

使用されてもよい錯化剤(b)は、例えば、ニトリロ三酢酸、エチレンジアミン四酢酸、ジエレントリアミン五酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、メチルグリシン二酢酸、グルタミン酸二酢酸、イミノニコハク酸、ヒドロキシイミノニコハク酸、エチレンジアミンニコハク酸、アスパラギン酸二酢酸、及びそれぞれの場合におけるそれらの塩である。好ましい錯化剤(b)は、メチルグリシン二酢酸及びグルタミン酸二酢酸、並びにそれらの塩である。特に好ましい錯化剤(b)は、メチルグリシン二酢酸及びその塩、特にモノ、ジ及びトリの、ナトリウム、カリウム、リチウム及びアンモニウム塩である。メチルグリシン二酢酸の塩は、D-及びL-エナンチオマーが等モル混合物で存在することを意味するラセミ体であってもよく、又は1つのエナンチオマー、例えばL-エナンチオマーが過剰に存在していてもよい。本発明の錯化剤(b)は5~50重量%であることが好ましい。

【0040】

使用されるビルダー及び/又はコビルダー(c)は、特に、主たる課題がカルシウム及びマグネシウムイオンと結合することからなる、水溶性又は水不溶性の物質であり得る。これらは、低分子量のカルボン酸、及びそれらの塩、例えば、アルカリ金属クエン酸塩、特に、クエン酸三ナトリウム無水物又はクエン酸三ナトリウム二水和物、アルカリ金属コハク酸塩、アルカリ金属マロン酸塩、脂肪酸スルホン酸塩、オキシジコハク酸塩、アルキル又はアルケニルジコハク酸塩、グルコン酸、オキサ二酢酸塩、カルボキシメチルオキシコハク酸塩、酒石酸モノコハク酸塩、酒石酸ジコハク酸塩、酒石酸モノ酢酸塩、酒石酸二酢酸塩及び -ヒドロキシプロピオン酸であってもよい。

【0041】

本発明の洗浄用組成物中に存在していてもよいコビルダーの性質を有する更なる物質の種類は、ホスホン酸塩類である。これらは、特に、ヒドロキシアルカンホスホン酸塩又はアミノアルカンホスホン酸塩である。ヒドロキシアルカンホスホン酸塩のうち、1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸塩(HEDP)は、コビルダーとして特に重要である。好ましくは、中性反応で得られるナトリウム塩、二ナトリウム塩の形態、及びアルカリ性反応(pH9)で得られる四ナトリウム塩の形態で使用される。適切なアミノアルカンホスホン酸塩は、好ましくは、エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸塩(EDTMP)、ジエレントリアミンペンタメチレンホスホン酸塩(DTPMP)及びこれら的高级な同族体である。それらは、好ましくは、中和反応するナトリウム塩の形態、例えば、EDTMPの六ナトリウム塩、又はDTPMPの七ナトリウム塩及び八ナトリウム塩として使用される。この場合において使用されるビルダーは、ホスホン酸塩の種類に由来し、好ましくはHEDPである。加えて、アミノアルカンホスホン酸塩は、顕著な重金属結合能を有する。従って、特に組成物が漂白剤も含む場合、アミノアルカンホスホン酸塩、特に、DTPMP、又は列挙したホスホン酸塩の混合物を使用することが好ましい場合がある。

【0042】

10

20

30

40

50

ケイ酸塩を、とりわけ、ビルダーとして使用してもよい。一般式 $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ を有する層状結晶のケイ酸塩が存在していてもよく、Mは、ナトリウム又は水素であり、xは、1.9~22、好ましくは1.9~4の数字、特にXとして好ましい値は、2、3又は4であり、yは、0~33、好ましくは0~20の数字である。加えて、1~3.5、好ましくは1.6~3、特に2~2.8の $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 比を有するアモルファスのケイ酸ナトリウムを使用してもよい。

## 【0043】

さらにまた、本発明の食器洗浄用組成物の文脈において、使用されるビルダー及び/又はコビルダー(c)は、炭酸塩及び炭酸水素塩であってもよく、この中でも、アルカリ金属塩、特にナトリウム塩が好ましい。

## 【0044】

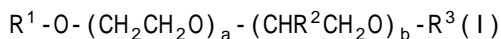
さらにまた、使用されるコビルダーは、アクリル酸又はメタクリル酸のホモポリマー及びコポリマーであってもよく、好ましくは重量平均分子量が2000~50000g/モルである。適切なコモノマーは、特に、マレイン酸、フマル酸及びイタコン酸等のモノエチレン性不飽和ジカルボン酸、並びに無水マレイン酸等のそれらの無水物である。2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アリルスルホン酸及びメタンスルホン酸等のスルホン酸基を含有するコモノマーも適切である。疎水性コモノマー、例えば、イソブテン、ジイソブテン、スチレン、10個以上の炭素原子を有するアルファ-オレフィンも適切である。ヒドロキシル官能基又はアルキレンオキシド基を有する親水性モノマーも、コモノマーとして使用してもよい。例としては、アリルアルコール及びイソプレノール並びにそれらのアルコキシレート、並びにメトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレートが挙げられる。

## 【0045】

本発明の食器洗浄用組成物の文脈におけるビルダー及び/又はコビルダーの好ましい量は、5~80wt%、より好ましくは10~75wt%、15~70wt%又は15~65wt%である。

## 【0046】

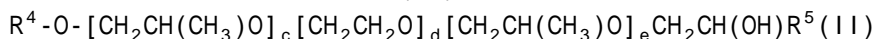
本発明の食器洗浄用組成物の文脈において、使用される非イオン性界面活性剤(d)は、例えば、弱又は低発泡性の非イオン性界面活性剤であり得る。これらは、0.1~20wt%、好ましくは0.1~15wt%、より好ましくは0.25~10wt%又は0.5~10wt%の割合で存在していてもよい。適切な非イオン性界面活性剤は、とりわけ、一般式(I)の界面活性剤



(式中、 $\text{R}^1$ は、8~22個の炭素原子を有する直鎖状又は分枝状のアルキル基であり、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ は、互いに独立して、水素、又は1~10個の炭素原子を有する直鎖状若しくは分枝状のアルキル基、又はHであり、 $\text{R}^2$ は、好ましくはメチルであり、a及びbは、互いに独立して、0~300であり、好ましくは、a=1~100及びb=0~30である)を含む。

## 【0047】

本発明の文脈において、式(II)の界面活性剤



(式中、 $\text{R}^4$ は、4~22個の炭素原子を有する直鎖状若しくは分枝状の脂肪族炭化水素基又はその混合物であり、

$\text{R}^5$ は、2~26個の炭素原子を有する直鎖状若しくは分枝状の炭化水素基であるか、又はその混合物を示し、

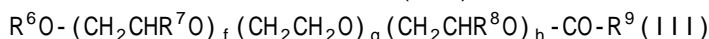
c及びeは、0及び40の間の値であり、

dは、少なくとも15の値である)

も適切である。

## 【0048】

本発明の文脈において、式(III)の界面活性剤



(式中、 $\text{R}^6$ は、8~16個の炭素原子を有する分枝状又は非分枝状のアルキル基であり、

$\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ は、互いに独立して、H、又は1~5個の炭素原子を有する分枝状若しくは非分枝状

10

20

30

40

50

のアルキル基であり、  
 $R^9$ は、5～17個の炭素原子を有する非分枝状のアルキル基であり、  
 $f$ 、 $h$ は、互いに独立して、1～5の数字であり、  
 $g$ は、13～35の数字である)  
 も適切である。

【0049】

式(I)、(II)及び(III)の界面活性剤は、ランダムコポリマー又はブロックコポリマーのいずれかであってもよく、好ましくはブロックコポリマーである。

【0050】

さらにまた、本発明の文脈において、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドから構成されるジ-及びマルチ-ブロックコポリマーを使用することができ、これは、例えば、Pluronic(登録商標)(BASF SE)又はTetronic(登録商標)(BASF Corporation)という名前で市販されている。さらにまた、ソルビタンエステルとエチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシドとの反応生成物を使用することができる。アミンオキシド又はアルキルグリコシドも適切である。適切な非イオン性界面活性剤の概要は、欧州特許公開第851023号及びドイツ特許公開第19819187号に開示されている。

【0051】

2種以上の異なる非イオン性界面活性剤の混合物も存在していてもよい。本発明の食器洗浄用組成物は、アニオン性又は相性イオン性界面活性剤、好ましくは非イオン性界面活性剤との混合物をさらに含んでもよい。適切なアニオン性及び相性イオン性界面活性剤は、同様に、欧州特許公開第851023号及びドイツ特許公開第19819187号に特定されている。

【0052】

本発明の食器洗浄用組成物の文脈において使用される漂白剤及び漂白活性化剤(e)は、当業者には公知の代表的なものであり得る。漂白剤は、酸素漂白剤及び塩素漂白剤に分類される。使用される酸素漂白剤は、アルカリ金属過ホウ酸塩及びその水和物であり、またアルカリ金属過炭酸塩である。この文脈における好ましい漂白剤は、一水和物若しくは四水和物の形態の過ホウ酸ナトリウム、又は過炭酸ナトリウム若しくは過炭酸ナトリウムの水和物である。同様に、酸素漂白剤として、過硫酸塩及び過酸化水素を使用可能である。典型的な酸素漂白剤はまた、過安息香酸、ペルオキシ-アルファ-ナフトエ酸、ペルオキシラウリン酸、ペルオキシステアリン酸、フタルイミドペルオキシカブロン酸、1,12-ジペルオキシドデカン二酸、1,9-ジペルオキシアゼライン酸、ジペルオキシソイソフタル酸又は2-デシルジペルオキシブタン-1,4-二酸等の有機過酸である。加えて、以下の酸素漂白剤もまた、食器洗浄用組成物において使用してもよい:米国特許第5,422,028号、米国特許第5,294,362号及び米国特許第5,292,447号の出願明細書に記載されているカチオン性ペルオキシ酸、並びに米国特許第5,039,447号の出願明細書に記載されているスルホンペルオキシ酸。酸素漂白剤は、通常、食器洗浄用組成物全体に対して、0.1～30wt%、好ましくは1～20wt%、より好ましくは3～15wt%の量で使用してもよい。

【0053】

塩素漂白剤、及び塩素漂白剤と過酸化物漂白剤の組み合わせもまた、本発明の食器洗浄用組成物の文脈において使用してもよい。公知の塩素漂白剤は、例えば、1,3-ジクロロ-5,5-ジメチルヒダントイン、N-クロロスルファミド、クロラミンT、ジクロラミンT、クロラミンB、N,N'-ジクロロベンゾイルウレア、p-トルエンスルホン酸ジクロロアミド、又はトリクロロエチルアミンである。この場合における好ましい塩素漂白剤は、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、ジクロロイソシアヌル酸カリウム、又はジクロロイソシアヌル酸ナトリウムである。塩素漂白剤は、この文脈において、食器洗浄用組成物の全量に対して、0.1～30wt%、好ましくは0.1～20wt%、好ましくは0.2～10wt%、より好ましくは0.3～8wt%の量で使用してもよい。

【0054】

加えて、少量の漂白剤安定剤、例えば、ホスホン酸塩、ホウ酸塩、メタホウ酸塩、メタ

10

20

30

40

50

ケイ酸塩、又はマグネシウム塩を添加してもよい。

【0055】

本発明の文脈における漂白活性化剤は、過加水分解条件下で、好ましくは1~10個の炭素原子、特に2~4個の炭素原子を有する脂肪族ペルオキシカルボン酸、及び/又は置換過安息香酸をもたらず化合物であり得る。この場合において、適切な化合物は、とりわけ、1個以上のN-又はO-アシル基、及び/又は、任意選択で置換ベンゾイル基を含み、例えば、無水物、エステル、イミド、アシル化イミダゾール又はオキシムの群に由来する物質である。例としては、テトラアセチルエチレンジアミン(TAED)、テトラアセチルメチレンジアミン(TAMD)、テトラアセチルグリコールウリル(TAGU)、テトラアセチルヘキシレンジアミン(TAHD)、N-ノナノイルスクシンイミド(NOSI)等のN-アシルイミド、n-ノナノイル若しくはイソノナノイルオキシベンゼンスルホネート(n-又はiso-NOBS)等のアシル化フェノールスルホネート、ペンタアセチルグルコース(PAG)、1,5-ジアセチル-2,2-ジオキソヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジン(DADHT)、又は無水イサト酸(ISA)である。N-メチルモルホリニウムアセトニトリル塩(MMA塩)又はトリメチルアンモニウムアセトニトリル塩(TMAQ塩)等のニトリルの4級化物も、漂白活性化剤として適切である。好適な漂白活性化剤は、ポリアシル化アルキレンジアミン、より好ましくはTAED、N-アシルイミド、より好ましくはNOSI、アシル化フェノールスルホネート、より好ましくはn-又はiso-NOBS、MMA及びTMAQからなる群に由来する。漂白活性化剤は、本発明の文脈において、食器洗浄用組成物全体に対して、0.1~30wt%、好ましくは0.1~10wt%、好ましくは1~9wt%、より好ましくは1.5~8wt%の量で使用してもよい。

10

20

【0056】

従来の漂白活性化剤に加えて、又はそれらの代わりに、いわゆる漂白触媒もまた、すぎ助剤粒子に組み込んでよい。これらの物質は、マンガン、鉄、コバルト、ルテニウム若しくはモリブデンのサレン錯体又はカルボニル錯体等の、漂白剤を増強する遷移金属塩又は遷移金属錯体である。窒素含有三脚型配位子とのマンガン、鉄、コバルト、ルテニウム、モリブデン、チタン、バナジウム及び銅の錯体、並びにコバルト、鉄、銅及びルテニウムのアミン錯体も、漂白触媒として有用である。

【0057】

本発明の食器洗浄用組成物は、成分(f)として、0~8重量%の酵素を含んでいてもよい。食器洗浄用組成物が酵素を含む場合、それらは、好ましくは0.1~8wt%の量で酵素を含む。酵素は、洗浄性能を向上させるために、又はより穏やかな条件(例えば、低温)で同程度の洗浄性能を保証するために、食器洗浄用組成物に添加してもよい。酵素は、遊離形態で、又は担体上若しくはカプセル形態内に、化学的又は物理的に固定化された形態で使用することができる。この文脈において最も多用される酵素としては、リパーゼ、アミラーゼ、セルラーゼ及びプロテアーゼが挙げられる。加えて、例えば、エステラーゼ、ペクチナーゼ、ラクターゼ及びペルオキシダーゼを使用することもできる。本発明によれば、アミラーゼ及びプロテアーゼを使用することが好ましい。

30

【0058】

本発明の食器洗浄用組成物の文脈において、使用される添加剤(g)は、例えば、アニオン性若しくは相性イオン性界面活性剤、アルカリ性担体、高分子分散剤、腐食防止剤、消泡剤、染料、香料、充填剤、錠剤崩壊剤、有機溶媒、錠剤化助剤、崩壊剤、増粘剤、可溶化剤又は水であり得る。使用されるアルカリ性担体は、例えば、ビルダー物質として既に言及したアンモニウム又はアルカリ金属の炭酸塩に加えて、アンモニウム又はアルカリ金属の炭酸水素塩、及びアンモニウム又はアルカリ金属のセスキ炭酸塩、また、アンモニウム又はアルカリ金属の水酸化物、アンモニウム又はアルカリ金属のケイ酸塩、及びアンモニウム又はアルカリ金属のメタケイ酸塩、また、上述の物質の混合物であってもよい。

40

【0059】

使用される腐食防止剤は、とりわけ、トリアゾール、ベンゾトリアゾール、ビスベンゾトリアゾール、アミノトリアゾール、アルキルアミノトリアゾール及び金属塩又は錯体の群に由来する銀防食剤であってもよい。

50

## 【0060】

ガラスにおいて、曇り、玉虫色、筋及び線として目立つガラスの腐食を防止するために、ガラス腐食防止剤を使用することが好ましい。好ましいガラス腐食防止剤は、例えば、マグネシウム、亜鉛及びビスマス塩並びに錯体である。

## 【0061】

パラフィン油及びシリコン油は、任意選択で、消泡剤として、並びにプラスチック及び金属の表面を保護するために、本発明に使用することもできる。消泡剤は、好ましくは、0.001wt%～5wt%の割合で使用される。加えて、染料、例えば、パテントブルー、防腐剤、例えば、Kathon CG、芳香剤及び他の香料を、本発明の洗浄用製剤に添加してもよい。

## 【0062】

本発明の食器洗浄用組成物の文脈において、適切な充填剤の例は、硫酸ナトリウムである。

## 【0063】

本発明との関連で言及すべきさらに可能な添加剤としては、両性及びカチオン性ポリマーが挙げられる。

## 【0064】

1つの実施形態において、本発明の食器洗浄用組成物は、リン酸塩を含まない。この文脈における「リン酸塩を含まない」という用語は、実質的にリン酸塩を含まない、すなわち技術的に効果のない量のリン酸塩を含む、食器洗浄用組成物も包含する。特に、これは、組成物全体に対して、1.0wt%未満、好ましくは0.5wt%未満のリン酸塩を含む組成物を包含する。

## 【0065】

本発明は、本発明に従って製造される若しくは製造できるポリアスパラギン酸の使用、又はこれを添加剤として食器用洗剤中に、特に、食器洗浄機(ADW)用の食器洗浄剤中に含む組成物をさらに含む。

## 【0066】

本発明は、洗剤組成物及び洗浄用組成物中の洗浄力増強剤、灰色化防止剤及び付着防止剤として(例えば、布地用の洗剤及び洗浄剤、洗浄助剤、洗濯後処理剤のための添加剤として)の、本発明に従って調製できるポリアスパラギン酸の使用にさらに関する。

## 【0067】

本発明は、本発明に従って調製できるポリアスパラギン酸を含む洗浄用組成物及び洗剤組成物にさらに関する。本発明に従って使用され得るポリアスパラギン酸の洗剤及び洗浄用組成物は、粉末、顆粒、錠剤、ペースト、ゲル又は液体の形態であってもよい。これらの例は、強力洗剤、穏やかな作用の洗剤、色物用洗剤、ウール用洗剤、カーテン用洗剤、モジュラー用洗剤、洗浄用錠剤、パー石けん、汚れ除去塩、洗濯のり及び補強剤、並びにアイロン補助剤である。それらは、少なくとも0.1重量%、好ましくは0.1～10重量%、特に好ましくは0.2～5重量%の、本発明に従って調製できるポリアスパラギン酸を含む。組成物は、洗浄すべき布地又は洗浄すべき表面のタイプとそれらの組成物の観点から、それらの使用意図に従って適合される。それらは、従来技術に対応するように、従来の洗剤及び洗浄成分を含む。このような洗剤及び洗浄成分、並びに組成物の代表例を以下に記載する。

## 【0068】

本発明は、  
 (A<sub>L</sub>)0.1～20重量%の、本明細書に記載され、本発明に従って使用される、少なくとも1つのポリアスパラギン酸、  
 (B<sub>L</sub>)1～80wt%の界面活性剤、  
 (C<sub>L</sub>)0.1～50wt%のビルダー、コビルダー及び/又は錯化剤  
 (D<sub>L</sub>)0～20wt%の漂白剤系、  
 (E<sub>L</sub>)0.1～60wt%の洗剤又は洗浄用組成物の成分、すなわち、アルカリ性担体、消泡剤、酵素(例えば、リパーゼ、プロテアーゼ、アミラーゼ、セルラーゼ)、染料、香料、芳香剤担

10

20

30

40

50

体、灰色化防止剤、染料移行防止剤、色保護添加剤、繊維保護添加剤、蛍光増白剤、汚れ放出ポリエステル、腐食防止剤、殺菌剤及び防腐剤、有機溶媒、可溶化剤、pH調整剤、ヒドロトロップ、増粘剤、レオロジー調整剤及び/又はアルカノールアミン等の他の通例の成分、並びに

(F<sub>L</sub>)0~98.7wt%の水

を含む、液体又はゲル形態の洗剤及び洗浄用組成物にさらに関する。

(A<sub>L</sub>)~(F<sub>L</sub>)の合計は100wt%である。

【0069】

個々の成分の量比は、液体及びゲル形態の洗剤並びに洗浄用組成物の特定の使用分野に応じて、当業者によって調整される。

【0070】

本発明は、

(A<sub>F</sub>)0.1~20重量%の、本明細書に記載され、本発明に従って使用される、少なくとも1つのポリアスパラギン酸、

(B<sub>F</sub>)1~50wt%の界面活性剤、

(C<sub>F</sub>)0.1~70wt%のビルダー、コビルダー及び/又は錯化剤、

(D<sub>F</sub>)0~30wt%の漂白剤系、並びに

(E<sub>F</sub>)0.1~70wt%の洗剤又は洗浄用組成物の成分、すなわち、調整剤(例えば、硫酸ナトリウム)、消泡剤、酵素(例えば、リパーゼ、プロテアーゼ、アミラーゼ、セルラーゼ)、染料、香料、芳香剤担体、灰色化防止剤、染料移行防止剤、色保護添加剤、繊維保護添加剤、蛍光増白剤、汚れ放出ポリエステル、腐食防止剤、殺菌剤及び防腐剤、溶解促進剤、崩壊剤、加工助剤及び/又は水等の他の通例の成分

を含む、固体の洗剤及び洗浄用組成物にさらに関する。

(A<sub>F</sub>)~(E<sub>F</sub>)の成分の合計は100wt%である。

【0071】

固体の洗剤及び洗浄用組成物は、例えば、粉末、顆粒、押出物又は錠剤の形態で存在することができる。

【0072】

個々の成分の量比は、固体の洗剤及び洗浄用組成物の特定の使用分野に応じて、当業者によって調整される。

【0073】

本発明の文脈において、使用される界面活性剤(B<sub>L</sub>又はB<sub>F</sub>)は、例えば、非イオン性界面活性剤(NIS)であってもよい。使用される非イオン性界面活性剤は、好ましくは、アルコキシ化された、有利にはエトキシ化された、特に好ましくは8~18個の炭素原子、及びアルコール1モルに対して平均で1~12モルのエチレンオキシド(EO)を有する1級アルコールであり、アルコール基は、オキソアルコール残基中に通常存在するように、直鎖状、又は好ましくは2-メチル分枝状であってよく、及び/又は直鎖状及びメチル分枝状の残基を混合物中に含むことができる。しかしながら、特に、12~18個の炭素原子を有する天然又は石油化学起源のアルコールに由来する、例えば、ヤシアルコール、パームアルコール、獣脂アルコール又はオレイルアルコールに由来する直鎖状又は分枝状の残基が、アルコール1モルに対して平均で2~8のEOでエトキシ化されたアルコールが好ましい。好ましいエトキシ化アルコールとしては、例えば、3EO、5EO、7EO若しくは9EOを有するC<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>アルコール、7EOを有するC<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>アルコール、3EO、5EO、7EO若しくは9EOを有するC<sub>13</sub>-C<sub>15</sub>アルコール、3EO、5EO、7EO若しくは9EOを有するC<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>アルコール、並びにこれらの混合物、例えば3EOを有するC<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>アルコールと7EOを有するC<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-アルコールの混合物、3~9EOを有する2-プロピルヘプタノールが挙げられる。短鎖のエトキシ化アルコール(例えば、2-プロピルヘプタノール×7EO)及び長鎖のエトキシ化アルコール(例えば、C<sub>16</sub>、18×7EO)の混合物。記載したエトキシ化度は、統計的な平均(数平均、Mn)であり、特定の生成物については、整数又は分数であってもよい。好ましいエトキシ化アルコールは、狭い同族体分布(狭い範囲のエトキシ化物、NRE)を有する。これらの非イオン性界面活性剤に加

10

20

30

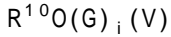
40

50

えて、12超のEOを有する脂肪アルコールを使用することも可能である。これらの例は、14EO、25EO、30EO又は40EOを有する獣脂アルコールである。分子内にエチレンオキシド(EO)及びプロピレンオキシド(PO)基を一緒に含む非イオン性界面活性剤も有用である。ここで、EO-POブロック単位又はPO-EOブロック単位を有するブロックコポリマーだけでなく、EO-PO-EOコポリマー又はPO-EO-POコポリマーを使用することも可能である。EO及びPO単位がブロックではなくランダムに分布した、混合アルコキシ化非イオン性界面活性剤を使用することも当然可能である。そのような生成物は、脂肪アルコールに対するエチレンオキシド及びプロピレンオキシドの同時作用により得ることができる。

【0074】

加えて、更なる非イオン性界面活性剤として、本発明に従って、一般式(V)



(式中、 $R^{10}$ は、1級の直鎖状、又はメチル分枝状、特に2-メチル分枝状の、8~22個、好ましくは12~18個の炭素原子を有する脂肪族基であり、Gは、5又は6個の炭素原子を有するグリコシド単位、好ましくはグルコースである。モノグリコシド及びオリゴグリコシドの分布を示すオリゴマー化度*i*は、1から10の間の任意の所望の数字、好ましくは1.2~1.4である)のアルキルグリコシドを使用することも可能である。

【0075】

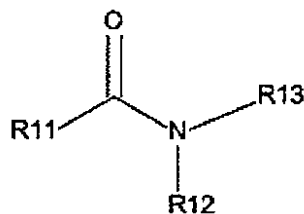
本発明の文脈において、単独の非イオン性界面活性剤又は他の非イオン性界面活性剤と組み合わせてのいずれかで使用される、好ましく使用される非イオン性界面活性剤の更なる種類は、好ましくはアルキル鎖に1~4個の炭素原子を有する、アルコキシ化された、好ましくはエトキシ化されたか若しくはエトキシ化及びプロポキシ化された脂肪酸アルキルエステル、特に、例えば特開昭58-217598に記載されたか、又は国際公開第W090/13533号に記載された方法によって好ましく調製されるような、脂肪酸メチルエステルである。アミンオキシドタイプの非イオン性界面活性剤、例えば、N-ココアルキル-N,N-ジメチルアミンオキシド及びN-タロウアルキル-N,N-ジヒドロキシエチルアミンオキシド、並びに脂肪酸アルカノールアミドも、本文脈において適切であり得る。これらの非イオン性界面活性剤の量(重量)は、好ましくはエトキシ化された脂肪アルコール以下の量であり、特にその半分以下である。

【0076】

さらに適切な界面活性剤( $B_L$ 又は $B_F$ )は、本発明によれば、式(VI)のポリヒドロキシ脂肪酸アミド

【0077】

【化1】



(VI)

(式中、 $R_{11}C(=O)$ は、6~22個の炭素原子を有する脂肪族アシル基であり、 $R_{12}$ は、水素、1~4個の炭素原子を有するアルキル又はヒドロキシルアルキル基であり、 $R_{13}$ は、3~10個の炭素原子及び3~10個のヒドロキシ基を有する、直鎖状又は分枝状のポリヒドロキシルアルキル基である)である。ポリヒドロキシ脂肪酸アミドは、典型的には、アンモニア、アルキルアミン又はアルカノールアミンを用いて糖を還元し、続いて脂肪酸、脂肪酸アルキルエステル又は脂肪酸塩化物を用いてアシル化する、還元的アミノ化によって得ることができる公知の物質である。ポリヒドロキシ脂肪酸アミドの群としては、この文脈において、式(VII)の化合物

【0078】

10

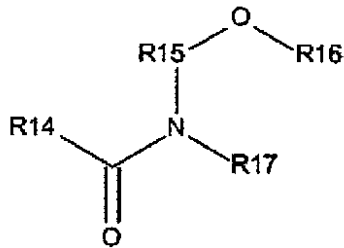
20

30

40



## 【化2】



(VII)

(式中、R14は、7～12個の炭素原子を有する、直鎖状若しくは分枝状のアルキル又はアルケニル基であり、R15は、2～8個の炭素原子を有する、直鎖状、分枝状若しくは環状のアルキレン基、又は6～8個の炭素原子を有するアリーレン基であり、R16は、1～8個の炭素原子を有する、直鎖状、分枝状若しくは環状のアルキル基、又はアリール基若しくはオキシアルキル基であり、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル又はフェニル残基が好ましく、R17は、直鎖状のポリヒドロキシアルキル基であって、アルキル鎖は、少なくとも2個のヒドロキシ基で置換されているか、又はアルコキシ化、好ましくはエトキシ化若しくはプロポキシ化された、当該基の誘導体である)も挙げられる。R17は、好ましくは、糖、例えば、グルコース、フルクトース、マルトース、ラクトース、ガラクトース、マンノース又はキシロースの還元的アミノ化によって得られる。N-アルコキシ又はN-アリールオキシ置換の化合物は、次いで、例えば、国際公開第WO95/07331号に従い、触媒としてアルコキシドの存在下、脂肪酸メチルエステルとの反応によって、所望のポリヒドロキシ脂肪酸アミドに変換することができる。

10

20

## 【0079】

界面活性剤(B<sub>L</sub>又はB<sub>F</sub>)はまた、本発明によれば、アニオン性界面活性剤であってもよい。本発明の文脈において、使用されるアニオン性界面活性剤は、例えば、スルホン酸塩及び硫酸塩タイプのものであってもよい。ここで、スルホン酸塩タイプの適切な界面活性剤は、好ましくは、C<sub>9</sub>-C<sub>13</sub>アルキルベンゼンスルホン酸塩、オレフィンスルホン酸塩、すなわち、アルケン及びヒドロキシアルカンスルホン酸塩の混合物、及び、例えば、三酸化硫黄ガスを用いるスルホン化と、続くスルホン化生成物のアルカリ又は酸加水分解によって、末端又は内部二重結合を有するC<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-モノオレフィンから得られたようなジスルホン酸塩である。例えば、スルホ塩素化又はスルホキシド化と、続く加水分解及び/又は中和によって、C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>アルカンから得られるアルカンスルホン酸塩も適切である。同様に、-スルホ脂肪酸のエステル(スルホン酸エステル)、例えば、水素化された、ヤシ脂肪酸、パームカーネル脂肪酸又はタロウ脂肪酸の -スルホン化されたメチルエステルも適切である。さらに適切なアニオン性界面活性剤は、本発明に従って、硫酸化脂肪酸グリセロールエステルであってもよい。脂肪酸グリセロールエステルは、とりわけ、1～3モルの脂肪酸を用いるモノグリセロールのエステル化、又は0.3～2モルのグリセロールを用いるトリグリセリドのエステル交換による調製において得られるような、モノ、ジ及びトリエステル、並びにこれらの混合物を意味するものと理解される。好ましい硫酸化脂肪酸グリセロールエステルは、ここで、6～22個の炭素原子を有する飽和脂肪酸、例えば、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ミリスチン酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸又はベヘン酸の硫酸化生成物である。

30

40

## 【0080】

アルキル(アルケニル)硫酸塩は、ここで、好ましくはC<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>脂肪アルコール、例えば、ヤシ脂肪アルコール、タロウ脂肪アルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール若しくはステアリルアルコール、又は、C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>オキシアルコールの硫酸半エステルの、アルカリ金属、特にナトリウムの塩、及び、これらの鎖長の2級アルコールの半エステルのものである。さらにまた、調製された、合成の石油化学系の直鎖アルキル基を含み、特定の鎖長のアルキル(アルケニル)硫酸塩が好ましく、これは、油脂化学の原材料に基づく適切な化合物と類似の分解挙動を有する。洗浄の観点から、C<sub>12</sub>-

50

C<sub>16</sub>アルキル硫酸塩及びC<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>アルキル硫酸塩が、またC<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>アルキル硫酸塩も好ましい。例えば、米国特許第3,234,258号又は第5,075,041号に従って調製され、DAN(登録商標)という名前でShell Oil Companyの市販品として入手できる、2,3-アルキル硫酸塩も適切なアニオン性界面活性剤である。1~6モルのエチレンオキシドでエトキシ化された直鎖状又は分枝状のC<sub>7</sub>-C<sub>21</sub>アルコール、例えば、平均3.5モルのエチレンオキシド(EO)を有する2-メチル分枝状のC<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>アルコール、又はとりわけ、1~4個のEOを有するC<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>脂肪アルコールの硫酸モノエステルも適切である。それらの高い発砲性のために、それらは、典型的には、洗浄用組成物において、相対的に少量のみで、例えば、1~5wt%の量で使用される。本発明の文脈におけるさらに適切なアニオン性界面活性剤はまた、アルキルスルホコハク酸の塩であり、これは、スルホコハク酸塩として、又はスルホコハク酸エステルとしても示され、アルコール、好ましくは脂肪アルコール、特にエトキシ化脂肪アルコールとの、スルホコハク酸のモノエステル及び/又はジエステルである。好ましいスルホコハク酸塩は、C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>脂肪アルコール基又はそれらの混合物を含む。特に好ましいスルホコハク酸塩は、エトキシ化脂肪アルコールから誘導された脂肪アルコール基を含む。この関係において、次に、脂肪アルコール残基が、狭い同族体分布を有するエトキシ化脂肪アルコールから誘導されたスルホコハク酸塩が特に好ましい。同様に、アルキル(アルケニル)鎖中に、好ましくは8~18個の炭素原子を有するアルキル(アルケニル)コハク酸、又はそれらの塩を使用することも可能である。

10

## 【0081】

特に好ましいアニオン性界面活性剤は石けんである。例えば、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、(水素化)エルカ酸及びベヘン酸の塩、特に、天然の脂肪酸、例えば、ヤシ脂肪酸、パームカーネル脂肪酸、オリーブ油脂肪酸又はタロウ脂肪酸に由来する石けん混合物である、飽和及び不飽和脂肪酸の石けんが適切である。

20

## 【0082】

石けんを含むアニオン性界面活性剤は、それらのナトリウム、カリウム又はアンモニウム塩の形態で、及び、有機塩基、例えばモノ、ジ若しくはトリエタノールアミンの可溶性の塩としても、本発明に従って存在し得る。アニオン性界面活性剤は、好ましくはそれらのナトリウム又はカリウム塩の形態、特にナトリウム塩の形態である。

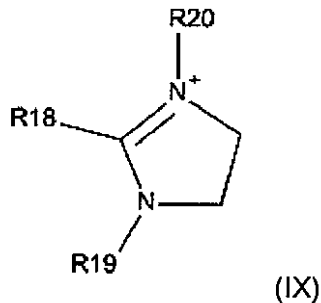
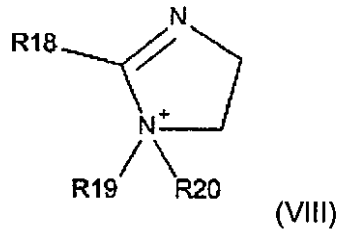
## 【0083】

本発明の文脈において、使用される界面活性剤(B<sub>L</sub>又はB<sub>F</sub>)はまた、カチオン性界面活性剤であってもよい。ここで列挙し得る特に適切なカチオン性界面活性剤は、例えば、C<sub>7</sub>-C<sub>25</sub>アルキルアミン、N,N-ジメチル-N-(ヒドロキシ-C<sub>7</sub>-C<sub>25</sub>アルキル)アンモニウム塩、アルキル化剤で4級化されたモノ及びジ(C<sub>7</sub>-C<sub>25</sub>アルキル)ジメチルアンモニウム化合物、エステルの4級化物、特に、C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>カルボン酸でエステル化された、4級エステル化モノ、ジ及びトリアルカノールアミン、イミダゾリンの4級化物、特に、式VIII又はIXの1-アルキルイミダゾリニウム塩

30

## 【0084】

## 【化3】



10

(式中、変数は以下のように定義される：

R18 C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>アルキル又はC<sub>2</sub>-C<sub>25</sub>アルケニル、

R19 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル又はヒドロキシ-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル、

R20 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル、ヒドロキシ-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル又はR<sub>1</sub>-(CO)-R<sup>21</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>j</sub>-(R<sup>21</sup>は、-O-又は-NH-であり、jは、2又は3である)基、

20

ここで、少なくとも1つのR18基は、C<sub>7</sub>-C<sub>22</sub>アルキルである)である。

## 【0085】

本発明の文脈において、界面活性剤(B<sub>L</sub>又はB<sub>F</sub>)はまた、両性界面活性剤であってもよい。適切な両性界面活性剤は、ここで、例えば、アルキルベタイン、アルキルアミドベタイン、アミノプロピオネート、アミノグリシネート及び両性イミダゾリウム化合物である。

## 【0086】

液体及びゲル形態の本発明の洗剤及び洗浄用組成物における界面活性剤の含量は、それぞれの場合における組成物全体に対して、好ましくは2~75wt%、特に5~65wt%である。

30

## 【0087】

固形の本発明の洗剤及び洗浄用組成物における界面活性剤の含量は、それぞれの場合における組成物全体に対して、好ましくは2~40wt%、特に5~35wt%である。

## 【0088】

本発明の文脈において、とりわけ、無機ビルダー、例えば、イオン交換能を有する結晶性及びアモルファスのアルミノケイ酸塩、例えば、特にゼオライト(種々の種類のゼオライト、特に、Na型、又はNaがLi、K、Ca、Mg又はアンモニウムなどの他のカチオンと部分的に交換される形態である、ゼオライトA、X、B、P、MAP及びHSが適切である)；

結晶性ケイ酸塩、例えば、特にジケイ酸塩及び層状ケイ酸塩、例えば、 $-$ 及び $-Na_2Si_2O_5$ (ケイ酸塩は、それらのアルカリ金属、アルカリ土類金属又はアンモニウム塩の形態で使用することができ、Na、Li及びMgのケイ酸塩が好ましい)；

40

アモルファスのケイ酸塩、例えば、ナトリウムメタケイ酸塩及びアモルファスのジケイ酸塩；

炭酸塩及び炭酸水素塩(これらは、それらのアルカリ金属、アルカリ土類金属又はアンモニウム塩の形態で使用することができる。Na、Li及びMgの炭酸塩及び炭酸水素塩、特に炭酸ナトリウム及び/又は炭酸水素ナトリウムが好ましい)；並びに

ポリリン酸塩、例えば、ペンタナトリウム三リン酸塩

が、ビルダー、コビルダー及び/又は錯化剤(C<sub>L</sub>又はC<sub>F</sub>)として適切である。

## 【0089】

50

本発明の文脈において、適切なコビルダー及び錯化剤( $C_L$ 又は $C_F$ )としては、クエン酸、疎水性の変性クエン酸等の低分子量カルボン酸、例えば、アガリン酸、リンゴ酸、酒石酸、グルコン酸、グルタル酸、コハク酸、イミドニコハク酸、オキシニコハク酸、プロパントリカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸、アルキル及びアルケニルコハク酸、並びにアミノポリカルボン酸、例えば、ニトリロ三酢酸、 $\alpha$ -アラニン二酢酸、エチレンジアミン四酢酸、セリン二酢酸、イソセリン二酢酸、N-(2-ヒドロキシエチル)イミノ酢酸、エチレンジアミンニコハク酸、グルタミン酸二酢酸、並びにメチル及びエチルグリシン二酢酸、又はこれらのアルカリ金属塩(特に好ましい錯化剤は、メチルグリシン二酢酸及びその塩、特に、その、モノ、ジ及びトリ-ナトリウム、カリウム、リチウム及びアンモニウム塩である。メチルグリシン二酢酸の塩は、D-及びL-エナンチオマーが等モル混合物で存在することを意味する、ラセミ体、又は1つのエナンチオマー、例えば、過剰に存在していてもよいL-エナンチオマーであってよい); オリゴマー及びポリマーのカルボン酸、例えば、アクリル酸のホモポリマー、アクリル酸とスルホン酸基含有コモノマー、例えば、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(AMPS)、アリルスルホン酸及びビニルスルホン酸、オリゴマレイン酸とのコポリマー、マレイン酸と、アクリル酸、メタクリル酸又は $C_2$ - $C_{22}$ オレフィン、例えば、イソブテン又は長鎖 $\alpha$ -オレフィン、ビニル $C_1$ - $C_8$ アルキルエーテル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、 $C_1$ - $C_8$ アルコール及びスチレンの(メタ)アクリル酸エステルとのコポリマー(アクリル酸のホモポリマー、及びアクリル酸とマレイン酸又はAMPSとのコポリマーが好ましい。オリゴマー及びポリマーのカルボン酸は、酸形態、又はナトリウム塩として使用される); ホスホン酸、例えば、1-ヒドロキシエチレン(1,1-二ホスホン酸)、アミノトリ(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)及びジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)、並びにこれらのアルカリ金属塩が挙げられる。

#### 【0090】

本発明の適切な漂白剤( $D_L$ 又は $D_F$ )としては、過ホウ素酸ナトリウム四水和物、過ホウ素酸ナトリウム一水和物、過炭酸ナトリウム、ペルオキシピロリン酸塩、クエン酸塩多水和物、及び過酸塩又は過酸、例えば、過安息香酸塩、ペルオキシフタル酸塩、ジペラゼリン酸(diperazelaic acid)、フタロイミノ過酸又はジペルデカン二酸等が挙げられる。60の温度で洗浄して、それによって改善された漂白効果を達成するために、漂白活性化剤は、本発明に従って、洗剤又は洗浄用組成物に組み込まれてもよい。使用される漂白活性化剤は、例えば、過加水分解条件の下で、好ましくは1~10個の炭素原子、特に2~4個の炭素原子を有する脂肪族ペルオキシカルボン酸、及び/又は任意選択で置換された過安息香酸をもたらし化合物であり得る。とりわけ、特定の数の炭素原子のO-アシル及び/又はN-アシル基、及び/又は任意選択で置換されたベンゾイル基を有する物質が適切である。本発明に従って、多アシル化されたアルキレンジアミン、特に、テトラアセチルエチレンジアミン(TAED)、アシル化トリアジン誘導体、特に、1,5-ジアセチル-2,4-ジオキソヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジン(DADHT)、アシル化グリコールウリル、特に、テトラアセチルグリコールウリル(TAGU)、1N-アシルイミド、特に、N-ノナノイルスクシンイミド(NOSI)、アシル化フェノールスルホネート、特にn-ノナノイル又はイソノナノイルオキシベンゼンスルホネート(n-又はiso-NOBS)、カルボン酸無水物、特に、無水フタル酸、アシル化多価アルコール、特に、トリアセチン、エチレングリコール二酢酸、及び2,5-ジアセトキシ-2,5-ジヒドロフランが好ましい。従来の漂白活性化剤に加えて、又はそれらの代わりに、漂白触媒と呼ばれるものも、液体の洗剤又は洗浄用組成物に、本発明に従って成分( $D_L$ )として組み込まれてもよい。これらの物質は、例えば、Mn、Fe、Co、Ru又はMoの、サレン錯体又はカルボニル錯体等の漂白を増強する遷移金属塩又は遷移金属錯体である。窒素含有三脚型配位子とのMn、Fe、Co、Ru、Mo、Ti、V及びCuの錯体、並びにCo、Fe、Cu及びRuのアミン錯体も、漂白触媒として有用である。

#### 【0091】

洗浄又は洗剤組成物( $E_L$ 又は $E_F$ )のための通例の成分は、当業者に公知であり、液体又は

10

20

30

40

50

ゲルタイプの洗浄用又は洗剤組成物( $E_L$ )のためには、例えば、アルカリ性担体、消泡剤、酵素(例えば、リパーゼ、プロテアーゼ、アミラーゼ、セルラーゼ)、染料、香料、芳香剤の担体、灰色化防止剤、染料移行防止剤、色保護添加剤、繊維保護添加剤、蛍光増白剤、汚れ放出ポリエステル、腐食防止剤、殺菌剤及び防腐剤、有機溶媒、可溶化剤、pH調整剤、ヒドロトロープ、増粘剤、レオロジー調整剤及び/又はアルカノールアミンを含み、或いは、固体の洗浄用又は洗剤組成物( $E_F$ )のためには、調整剤(例えば、硫酸ナトリウム)、消泡剤、酵素(例えば、リパーゼ、プロテアーゼ、アミラーゼ、セルラーゼ)、染料、香料、芳香剤の担体、灰色化防止剤、染料移行防止剤、色保護添加剤、繊維保護添加剤、蛍光増白剤、汚れ放出ポリエステル、腐食防止剤、殺菌剤及び防腐剤、可溶化促進剤、崩壊剤、加工助剤及び/又は水を含む。

10

## 【0092】

本発明の適切な酵素( $E_L$ 又は $E_F$ )は、特に、プロテアーゼ、エステラーゼ、リパーゼ又は脂肪分解酵素、アミラーゼ、セルラーゼ及び他のグリコシルヒドロラーゼ並びに前記酵素の混合物等のヒドロラーゼの分類のものである。これら全てのヒドロラーゼは、洗浄中に、タンパク質、脂肪又はデンプンを含む汚れ及び灰色化等の汚れの除去に寄与する。セルラーゼ及び他のグリコシルヒドロラーゼは、さらに、布地の色の保持、並びに毛羽立ち及び細毛繊維を除去することによる柔軟性の向上に寄与することができる。オキシレダクターゼは、漂白又は色移りの防止のために使用することもできる。パチルス スブチリス(*Bacillus subtilis*)、パチルス リケニフォルミス(*Bacillus licheniformis*)、ストレプトマイセス グリセウス(*Streptomyces griseus*)及びフミコーラ インソレンス(*Hu micola insolens*)等の細菌株又は真菌から得られる活性な酵素化合物が、特に好適である。スブチリシンタイプのプロテアーゼ、特にパチルス レンタス(*Bacillus lentus*)から得られるプロテアーゼを使用することが好ましい。ここで、例えば、プロテアーゼ及びアミラーゼ、又はプロテアーゼ及びリパーゼ若しくは脂肪分解酵素、又はプロテアーゼ及びセルラーゼ、又はセルラーゼ及びリパーゼ若しくは脂肪分解酵素、又はプロテアーゼ、アミラーゼ及びリパーゼ若しくは脂肪分解酵素、又はプロテアーゼ、リパーゼ若しくは脂肪分解酵素及びセルラーゼの酵素混合物、特に、プロテアーゼ及び/又はリパーゼを含む混合物、若しくは脂肪分解酵素との混合物が特に興味深い。そのような脂肪分解酵素の例は、公知のクチナーゼである。ペルオキシダーゼ又はオキシダーゼもこの場合において使用することができる。適切なアミラーゼとしては、特に  $\alpha$ -アミラーゼ、イソアミラーゼ、ブルナーゼ及びベクチナーゼが挙げられる。使用されるセルラーゼは、セロビオヒドロラーゼ、エンドグルカナーゼ、及びセロビアナーゼとも呼ばれる  $\beta$ -グルコシダーゼ、又はこれらの混合物が好ましい。異なるセルラーゼのタイプは、それらのCMCアーゼ及びアピセラナーゼ活性によって相違するので、選択したセルラーゼの混合物によって、所望の活性を確立することが可能である。

20

30

## 【0093】

酵素は、本発明に従って、途中での破壊からそれらを保護するために、担体物質に吸着させてもよい。酵素、酵素混合物又は酵素の顆粒の割合は、本発明に従って、例えば、それぞれの場合における製剤全体に対して、約0.1~5wt%、好ましくは0.12~約2.5wt%であってもよい。

40

## 【0094】

適切な灰色化防止剤( $E_L$ 又は $E_F$ )は、例えば、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレングリコールに対する酢酸ビニルのグラフトポリマー、及びポリエチレンイミンのアルコキシレートである。

## 【0095】

増粘剤( $E_L$ )としては、いわゆる会合性増粘剤を使用してもよい。増粘剤の適切な例は、当業者に公知であり、とりわけ、国際公開第W02009/019225号、欧州特許公開第013836号又は国際公開第W02006/016035号に記載されている。

## 【0096】

本発明の文脈において、蛍光増白剤(「白色化剤」と呼ばれる)( $E_L$ 又は $E_F$ )は、処理され

50

る布地の繊維の灰色化及び黄色化を取り除くために、液体の洗剤又は洗浄用組成物に添加することができる。これらの物質は繊維に付着して、不可視の紫外線を長波長の可視光に変換することによって、日光から吸収された紫外光を淡青色の蛍光として放出し、灰色化及び/又は黄色化した洗濯物の黄色の遮光によって純粋な白色を付与して、増白及び擬似的な漂白効果をもたらす。適切な化合物は、例えば、4,4'-ジアミノ-2,2'-スチルベンジスルホン酸(フラボン酸)、4,4'-ジスチリルピフェニレン、メチルウンベリフェロン、クマリン、ジヒドロキノリン、1,3-ジアリールピラゾリン、ナフタルイミド、ベンゾオキサゾール、ベンゾイソキサゾール及びベンゾイミダゾール系、並びに複素環によって置換されたピレン誘導体の種類の物質に由来する。蛍光増白剤は、典型的には、最終組成物に対して、0.03~0.3wt%の量で使用される。

10

## 【0097】

適切な染料移行防止剤( $E_L$ 又は $E_F$ )は、本発明に従って、例えば、1-ビニルピロリドン、1-ビニルイミダゾール又は4-ビニルピリジンN-オキシドの、ホモポリマー、コポリマー及びグラフトポリマーである。クロロ酢酸と反応した4-ビニルピリジンのホモポリマー及びコポリマーも染料移行防止剤として適切である。

## 【0098】

洗剤成分は、通常、その他について公知である。詳細な説明は、例えば、国際公開第WO 99/06524号及び第W099/04313号、in Liquid Detergents(編者:Kuo-Yann Lai)、Surfactant Sci. Ser.(67巻、Marcel Decker、ニューヨーク、1997、272-304頁)に見い出すことができる。洗剤及び洗浄剤の成分のさらに詳細な説明は、例えば、Handbook of Detergents (Part D:Formulation)、Surfactant Sci Ser(128巻、編者:Michael S. Showell、CRC Press、2006)、Liquid Detergents sec.Edition、Surfactant Sci Ser(129巻、編者:Kuo-Yann Lai、CRC Press 2006)又はWaschmittel:Chemie, Umwelt, Nachhaltigkeit(Detergents: chemistry, environment, sustainability)(Gunter Wagner、Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA、2010年8月)に見い出される。

20

## 【0099】

本発明の文脈において見い出されるように、本明細書に記載の本発明の方法に従って製造される又は調製できるポリアスパラギン酸は、炭酸カルシウムスケール阻害剤として、非常に適している。従って、本発明は、本発明に従って製造される又は調製できるポリアスパラギン酸の使用、又はこれらをスケール阻害剤、好ましくは炭酸カルシウムスケール阻害剤として含む組成物をさらに含む。

30

## 【0100】

本発明は、導水システムにおけるスケール阻害剤又は分散剤としての、本発明のポリアスパラギン酸又はそれらの混合物の使用にさらに関する。本発明の方法によって調製できるポリアスパラギン酸の導水システムは、原則的に、スケール形成が生じ得る、海水、汽水、河川水、都市若しくは工業排水等の水、又は冷却水等の工業プロセス水と、持続的又は定期的に接触する全てのシステムにおいて使用することができる。

## 【0101】

本発明のポリマーを使用できる導水システムは、特に、海水の淡水化プラント、汽水の淡水化プラント、冷却システム及びボイラー給水システム、ボイラー、ヒーター、連続フローヒーター、温水タンク、冷却塔、冷却水循環及び他の工業プロセス水である。淡水化プラントは、本質的に熱的、又は逆浸透若しくは電気透析等の膜プロセスに基づくものであってもよい。

40

## 【0102】

一般に、本発明のポリマーは、0.1mg/l~100mg/lの量で導水システムに添加される。最適な適用量は、それぞれの適用要件によって、又は関連プロセスの操作条件に従って、決定される。例えば、熱海水淡水化においては、ポリマーは0.5mg/l~10mg/lの濃度で好ましく使用される。100mg/lまでのポリマー濃度が、工業用冷却循環又はボイラー給水システムにおいて使用される。水の分析は、スケールを形成する塩の割合、従って最適な適用量を決定するために、しばしば行われる。

50

## 【0103】

製剤はまた、導水システムに添加されてもよく、これは、本発明のポリマーに加えて、要件に応じて、とりわけ、ホスホン酸塩、ポリリン酸塩、亜鉛塩、モリブデン酸塩、有機腐食防止剤、例えばベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、ベンズイミダゾール若しくはエチニルカルビノールアルコキシレート、殺生物剤、錯化剤及び/又は界面活性剤を含んでいてもよい。ホスホン酸塩の例は、1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸(HEDP)、2-ホスホノブタン-1,2,4-トリカルボン酸(PBTC)、アミノトリメチレンホスホン酸(ATMP)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)(DTPMP)及びエチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)(EDTMP)であり、これらは、それぞれの場合において、これらの酸形態又はナトリウム塩の形態で使用される。

10

## 【0104】

以下の実施例は、本発明を説明するために示すものであり、本発明を限定するものとして理解すべきではない。

## 【0105】

## [実施例]

ポリマーC1(比較例):ガラス反応器中、5モル%のメタンスルホン酸の存在下でのL-アスパラギン酸の重縮合

133.10gのL-アスパラギン酸、30gの水及び4.81gのメタンスルホン酸を、最初に、攪拌機及び温度センサーを備えた容量2lのガラス反応器に仕込んだ。反応混合物を、攪拌しながら、穏やかな窒素流の下、蒸留によって水を同時に除去しながら、210 ~ 220 の縮合温度に加熱した。15分後、非常に高粘度のペーストが生成し、これはもはや攪拌できなかった。さらに15分以内に、反応生成物は固形化して、固体になった。反応器を室温に冷却した。ケーキ化した反応混合物を、スパチュラを用いて反応器から取り出し、乳鉢及び乳鉢を使用して粉末に粉碎した。粉碎した反応混合物を再度反応器に入れ、攪拌しながら、穏やかな窒素流の下、210 ~ 220 の縮合温度に加熱し、蒸留によって水を同時に除去しながら、この温度でさらに5.5時間縮合した。ポリアスパラギン酸のナトリウム塩水溶液を調製するために、100gの冷却した反応生成物を、100gの水に分散させ、混合物を70 に加熱し、十分な50%水酸化ナトリウム水溶液をこの温度で添加して、pHを7~9の範囲にした。粉末を水に分散させ、ゆっくりと溶解させ、透明なポリアスパラギン酸のナトリウム塩水溶液を得た。重量平均分子量Mwは7700g/モルであった。

20

30

## 【0106】

C2:ガラス反応器中、5モル%のメタンスルホン酸の存在下での予備縮合したL-アスパラギン酸の重縮合

266.20gのL-アスパラギン酸を、最初に、攪拌機及び温度センサーを備えた容量2lのガラス反応器に仕込んだ。反応器の内容物を、攪拌しながら、穏やかな窒素流の下、蒸留によって水を同時に除去しながら、210 ~ 220 の縮合温度で15分間加熱し、その後、再度室温に冷却した。この予備縮合ステップ後のL-アスパラギン酸の変換率は、20%であった(下記記載のようにして測定)。次いで、9.61gのメタンスルホン酸の溶液を、攪拌しながら、60gの水に添加した。湿った微粉状の反応混合物を、攪拌しながら、穏やかな窒素流の下、蒸留によって水を同時に除去しながら、もはや攪拌することができない硬い反応混合物を形成することなく、210 ~ 220 の縮合温度で5.5時間加熱した。スパチュラ又は乳鉢を用いる手動での粉碎は必要なかった。ポリアスパラギン酸のナトリウム塩水溶液を得るために、得られた最終生成物の加水分解をC1の記載のようにして行った。重量平均分子量Mwは、7200g/モルであった。

40

## 【0107】

C3(比較例):0.7LのLIST Discotherm B反応器中、5モル%のメタンスルホン酸の存在下でのL-Aspの重縮合

266.20gのL-アスパラギン酸、60gの水及び9.62gのメタンスルホン酸を、最初に、0.7lのLIST Discotherm B反応器に仕込んだ。反応器の内容物を、1分あたり20回転で攪拌しながら、穏やかな窒素流の下、蒸留によって水を同時に除去しながら、230 の縮合温度に

50

加熱した。15分後、非常に高粘度で粘着性のペーストが生成し、高いトルクの上昇が観察された。さらに15分後、反応生成物は固形化して、固体になり、最終的に攪拌機のシャフトが停止した。室温に冷却後、ケーキ化した反応混合物を、スパチュラを用いて反応器から取り出し、乳棒及び乳鉢を使用して粉末に粉碎した。粉碎した反応混合物を再度反応器に入れ、攪拌しながら、穏やかな窒素流の下、230 の縮合温度に加熱し、蒸留によって水を同時に除去しながら、この温度でさらに5.5時間縮合した。ポリアスパラギン酸のナトリウム塩水溶液を得るために、得られた最終生成物の加水分解をC1の記載のようにして行った。重量平均分子量Mwは、7700g/モルであった。

【0108】

C4: Discotherm B反応器中、5モル%のメタンスルホン酸及び10wt%のポリアスパルチミドの存在下でのL-Aspの重縮合 10

239.4gのL-アスパラギン酸、23.9gのポリアスパルチミドT(C5において調製)、54gの水及び8.7gのメタンスルホン酸を、最初に、0.7lのLIST Discotherm B反応器に仕込んだ。反応器の内容物を、1分あたり20回転で攪拌しながら、穏やかな窒素流の下、蒸留によって水を同時に除去しながら、230 の縮合温度で6時間加熱した。反応混合物のケーキ化、従って装置の停止は発生しなかった。スパチュラ又は乳鉢を用いる手動での粉碎は必要なかった。ポリアスパラギン酸のナトリウム塩水溶液を得るために、得られた最終生成物の加水分解をC1の記載のようにして行った。重量平均分子量Mwは、7200g/モルであった。

【0109】

C5(比較例):ポリアスパルチミドTの調製 20

133.10gのL-アスパラギン酸を、ロータリーエバポレーター中で、220~240 の温度で、恒量まで重縮合した。重量平均分子量Mwは、5400g/モルであった。

【0110】

C6: ガラス反応器中、5モル%のメタンスルホン酸の存在下での予備縮合したL-アスパラギン酸の重縮合

266.20gのL-アスパラギン酸を、最初に、攪拌機及び温度センサーを備えた容量2lのガラス反応器に仕込んだ。反応器の内容物を、攪拌しながら、穏やかな窒素流の下、蒸留によって水を同時に除去しながら、210 ~220 の縮合温度で30分間加熱し、その後、再度室温に冷却した。この予備縮合ステップ後のL-アスパラギン酸の変換率は、36%であった(下記記載のようにして測定)。次いで、9.61gのメタンスルホン酸の溶液を、攪拌しながら、60gの水に添加した。湿った微粉状の反応混合物を、攪拌しながら、穏やかな窒素流の下、210 ~220 の縮合温度に加熱し、蒸留によって水を同時に除去しながら、もはや攪拌することができない硬い反応混合物を形成することなく、この温度で5.5時間重縮合した。スパチュラ又は乳鉢を用いる手動での粉碎は必要なかった。ポリアスパラギン酸のナトリウム塩水溶液を得るために、得られた最終生成物の加水分解をC1の記載のようにして行った。重量平均分子量Mwは、7100g/モルであった。 30

【0111】

C7: ガラス反応器中、5モル%のメタンスルホン酸の存在下での予備縮合したL-アスパラギン酸の重縮合 40

266.20gのL-アスパラギン酸を、最初に、攪拌機及び温度センサーを備えた容量2lのガラス反応器に仕込んだ。反応器の内容物を、攪拌しながら、穏やかな窒素流の下、蒸留によって水を同時に除去しながら、210 ~220 の縮合温度で5分間加熱し、その後、再度室温に冷却した。この予備縮合ステップ後のL-アスパラギン酸の変換率は、12%であった(下記記載のようにして測定)。次いで、9.61gのメタンスルホン酸の溶液を、攪拌しながら、60gの水に添加した。湿った微粉状の反応混合物を、攪拌しながら、穏やかな窒素流の下、210 ~220 の縮合温度に加熱し、蒸留によって水を同時に除去しながら、もはや攪拌することができない硬い反応混合物を形成することなく、この温度で5.5時間重縮合した。スパチュラ又は乳鉢を用いる手動での粉碎は必要なかった。ポリアスパラギン酸のナトリウム塩水溶液を得るために、得られた最終生成物の加水分解をC1の記載のようにして行った。重量平均分子量Mwは、7600g/モルであった。 50



## 【 0 1 1 2 】

C8: ガラス反応器中、5モル%のメタンスルホン酸及び20wt%のポリアスパルチミドの存在下でのL-アスパラギン酸の重縮合

266.2gのL-アスパラギン酸、53.2gのポリアスパルチミドT(C5において調製)、60gの水及び9.6gのメタンスルホン酸を、最初に、攪拌機及び温度センサーを備えた容量2lのガラス反応器に仕込んだ。反応器の内容物を、攪拌しながら、穏やかな窒素流の下、210 ~ 220 の縮合温度に加熱し、蒸留によって水を同時に除去しながら、もはや攪拌することができない硬い反応混合物を形成することなく、この温度で6時間重縮合した。スパチュラ又は乳鉢を用いる手動での粉碎は必要なかった。ポリアスパラギン酸のナトリウム塩水溶液を得るために、得られた最終生成物の加水分解をC1の記載のようにして行った。重量平均分子量Mwは、7000g/モルであった。

10

## 【 0 1 1 3 】

C9: ガラス反応器中、5モル%のメタンスルホン酸及び5wt%のポリアスパルチミドの存在下でのL-アスパラギン酸の重縮合

266.2gのL-アスパラギン酸、13.3gのポリアスパルチミドT(C5において調製)、60gの水及び9.6gのメタンスルホン酸を、最初に、攪拌機及び温度センサーを備えた容量2lのガラス反応器に仕込んだ。反応器の内容物を、攪拌しながら、穏やかな窒素流の下、210 ~ 220 の縮合温度に加熱し、蒸留によって水を同時に除去しながら、もはや攪拌することができない硬い反応混合物を形成することなく、この温度で6時間重縮合した。スパチュラ又は乳鉢を用いる手動での粉碎は必要なかった。ポリアスパラギン酸のナトリウム塩水溶液を得るために、得られた最終生成物の加水分解をC1の記載のようにして行った。重量平均分子量Mwは、7500g/モルであった。

20

## 【 0 1 1 4 】

C10: ガラス反応器中、7.5モル%のメタンスルホン酸及び30wt%のポリアスパルチミドの存在下でのL-アスパラギン酸の重縮合

199.7gのL-アスパラギン酸、59.9gのポリアスパルチミドT(C5において調製)、60gの水及び10.8gのメタンスルホン酸を、最初に、攪拌機及び温度センサーを備えた容量2lのガラス反応器に仕込んだ。反応器の内容物を、攪拌しながら、穏やかな窒素流の下、210 ~ 220 の縮合温度に加熱し、蒸留によって水を同時に除去しながら、もはや攪拌することができない硬い反応混合物を形成することなく、この温度で6時間重縮合した。スパチュラ又は乳鉢を用いる手動での粉碎は必要なかった。ポリアスパラギン酸のナトリウム塩水溶液を得るために、得られた最終生成物の加水分解をC1の記載のようにして行った。重量平均分子量Mwは、8000g/モルであった。

30

## 【 0 1 1 5 】

C11: ガラス反応器中、5モル%のリン酸の存在下での予備縮合したL-アスパラギン酸の重縮合

266.20gのL-アスパラギン酸を、最初に、攪拌機及び温度センサーを備えた容量2lのガラス反応器に仕込んだ。反応器の内容物を、攪拌しながら、穏やかな窒素流の下、蒸留によって水を同時に除去しながら、210 ~ 220 の縮合温度で15分間加熱し、その後、再度室温に冷却した。この予備縮合ステップ後のL-アスパラギン酸の変換率は、20%であった(下記記載のようにして測定)。次いで、11.53gのリン酸(85%)の溶液を、攪拌しながら、60gの水に添加した。湿った微粉状の反応混合物を、攪拌しながら、穏やかな窒素流の下、210 ~ 220 の縮合温度に加熱し、蒸留によって水を同時に除去しながら、もはや攪拌することができない硬い反応混合物を形成することなく、この温度で5.5時間重縮合した。スパチュラ又は乳鉢を用いる手動での粉碎は必要なかった。ポリアスパラギン酸のナトリウム塩水溶液を得るために、得られた最終生成物の加水分解をC1の記載のようにして行った。重量平均分子量Mwは、7800g/モルであった。

40

## 【 0 1 1 6 】

C12: ガラス反応器中、5モル%のリン酸及び10wt%のポリアスパルチミドの存在下でのL-アスパラギン酸の重縮合

50

266.2gのL-アスパラギン酸、26.6gのポリアスパルチミドT(C5において調製)、60gの水及び11.53gのリン酸(85%)を、最初に、攪拌機及び温度センサーを備えた容量2lのガラス反応器に仕込んだ。反応器の内容物を、攪拌しながら、穏やかな窒素流の下、210 ~ 220の縮合温度に加熱し、蒸留によって水を同時に除去しながら、もはや攪拌することができない硬い反応混合物を形成することなく、この温度で6時間重縮合した。スパチュラ又は乳鉢を用いる手動での粉碎は必要なかった。ポリアスパラギン酸のナトリウム塩水溶液を得るために、得られた最終生成物の加水分解をC1の記載のようにして行った。重量平均分子量Mwは、8200g/モルであった。

## 【0117】

分子量(Mw及びMn)の決定

実施例の重量平均分子量又は数平均分子量(Mw及びMn)を、以下の条件下、GPC(ゲル透過クロマトグラフィー)によって決定した。

## 【0118】

## 【表1】

カラム	PSS SUPREMA analytical linear M (材料:ポリヒドロキシメタクリレートコポリマーネットワーク、長さ: 300mm、直径 8mm、粒子径 10 $\mu$ )
溶出液	蒸留水中の 0.08 モル/L の TRIS 緩衝液(pH7.0)+0.15 モル/L の NaCl+0.01 モル/L の NaN <sub>3</sub>
カラム温度	35°C
流速	0.8 mL/分
注入	100 $\mu$ L
濃度	1.5 mg/mL
検出	DRI Agilent 1100UV GAT-LCD 503 (260nm)

## 【0119】

分子量を決定するために、重縮合ステップ後に形成されたポリアスパルチミドの少量を取り出し、使用したメタンスルホン酸を除去するために、水で繰り返し洗浄した。次いで、洗浄した粉末を、水酸化ナトリウム水溶液を用いて、記載のようにして加水分解した(すなわち、洗浄した粉末を水に分散させ、混合物を70 に加熱し、十分な50%水酸化ナトリウム水溶液を、pHが7~9の範囲になるように、この温度で添加した。水に分散した粉末が徐々に溶解し、透明なポリアスパラギン酸のナトリウム塩水溶液を得た)。試料用液を、Sartorius Minisart RC25(0.2  $\mu$ m)を通じてろ過した。M=1250g/モル~M=130500g/モルの分子量を有するPolymer Standard Service製の狭い分布のNa-PAA標準を使用して、較正を行った。加えて、M=150のNa-PAAと同義である、M=96の分子量を有するアクリル酸Na及びM=620のPEG標準を使用した。この溶出範囲外の値は推定した。評価の限界は122g/モルであった。

## 【0120】

変換率の決定

変換率を決定するために、予備縮合物中の未反応のモノマーのアスパラギン酸の割合を決定した。この目的のために、100mgの予備縮合物を50mlのガラスアンプルに秤量し、9.9 mLの1NのHClを添加し、混合物を350rpmで3時間攪拌した。次いで、Spartan 30mm/0.45  $\mu$ m RC syringe filter(GE Healthcare)を通じて試料をろ過し、水を用いて1:10(v/v)に希釈した。この希釈溶液のアスパラギン酸含量を高速液体クロマトグラフィー(HPLC)によって決定した。

## 【0121】

C2の例:80mgのアスパラギン酸含量が、100mgの予備縮合物中に認められた。次いで、変換率Cを以下のようにして計算した。

10

20

30

40

50

$$C = (100\text{mg} - 80\text{mg}) / 100\text{mg} = 20\%$$

【 0 1 2 2 】

【表 2】

装置	Agilent 1290 Infinity Series with diode array detector																		
分離カラム:	SIELC Primesep 100, 5 $\mu$ m 100 A (3.2 x 100 mm)																		
温度	25°C																		
注入量:	5 $\mu$ L																		
流速	1.0 mL/分																		
検出	205 nm																		
溶出液	溶出液 A: 水/アセトニトリル 7/3 v/v 溶出液 B: 水/アセトニトリル/リン酸 700/300/5 v/v/v  勾配: <table border="1" data-bbox="517 763 1327 898"> <thead> <tr> <th>ランタイム(分)</th> <th>0</th> <th>5</th> <th>6</th> <th>15</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>溶出液 A (容積%)</td> <td>95</td> <td>87.5</td> <td>100</td> <td>100</td> </tr> <tr> <td>溶出液 B (容積%)</td> <td>5</td> <td>12.5</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> </tbody> </table>				ランタイム(分)	0	5	6	15	溶出液 A (容積%)	95	87.5	100	100	溶出液 B (容積%)	5	12.5	0	0
ランタイム(分)	0	5	6	15															
溶出液 A (容積%)	95	87.5	100	100															
溶出液 B (容積%)	5	12.5	0	0															
較正	2つの重量のL-アスパラギン酸参照物質(Merck Millipore)を2mLの1MのHClに溶解し、水で補った。2つのストック溶液をさらに希釈して、4つのさらなる較正溶液を作成した。試料の含量が較正溶液の範囲内になるように、調製した6つの較正溶液の濃度を選択した。																		

10

20

本発明は例えば以下の態様を含む。

30

[ 項 1 ]

ポリアスパラギン酸を調製する方法であって、以下のステップ:

- 少なくとも2%の変換率まで、100~250 の温度で、アスパラギン酸を予備縮合させるステップ、
- 任意選択で、(a)の予備縮合物を冷却するステップ、
- 1~25モル%の酸性触媒を添加するステップ、
- (c)の後の反応混合物を、170~250 で重縮合させるステップ、
- (d)の重縮合物を、塩基の添加によって加水分解するステップ、及び
- 任意選択で、(e)で得られたポリアスパラギン酸の塩を酸性化するステップを含む方法。

40

[ 項 2 ]

ポリアスパラギン酸を調製する方法であって、以下のステップ:

- アスパラギン酸及び3~35wt%のポリアスパルチミドの混合物を、1~25モル%の酸性触媒と、反応器中で接触させるステップ、
- (i)の混合物を、170~250 の温度で重縮合させるステップ、
- (ii)の重縮合物を、塩基の添加によって加水分解するステップ、並びに
- 任意選択で、(iii)で得られたポリアスパラギン酸の塩を酸性化するステップを含む方法。

[ 項 3 ]

ステップ(c)又は(i)において、3~15モル%の酸性触媒が添加される、項1又は2に記載の

50

方法。

[ 項 4 ]

酸性触媒が、メタンスルホン酸である、項1~3のいずれか1項に記載の方法。

[ 項 5 ]

重縮合が、200~250で行われる、項1~4のいずれか1項に記載の方法。

[ 項 6 ]

塩基が、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、アンモニア及び水酸化アンモニウムからなる群から選択される、項1~5のいずれか1項に記載の方法。

[ 項 7 ]

酸性化が、鉱酸又は酸性イオン交換体を用いて行われる、項1~6のいずれか1項に記載の方法。

[ 項 8 ]

ステップ(a)において、アスパラギン酸の変換率が、少なくとも5%である、項1~7のいずれか1項に記載の方法。

[ 項 9 ]

ステップ(a)において、温度が、220~250である、項1~8のいずれか1項に記載の方法。

[ 項 1 0 ]

(i)の後の混合物が、5~25wt%のポリアスパルチミドを含む、項2~9のいずれか1項に記載の方法。

[ 項 1 1 ]

項1~10のいずれか1項に従って得られるポリアスパラギン酸を含む組成物であって、組成物が、食器洗浄用組成物、洗剤組成物及び洗浄用組成物からなる群から選択される、組成物。

[ 項 1 2 ]

ポリアスパラギン酸を調製するための、アスパラギン酸及び3~35wt%のポリアスパルチミドの混合物の使用。

[ 項 1 3 ]

食器洗浄剤における添加剤としての、項1~10のいずれか1項に従って得られるポリアスパラギン酸の使用。

[ 項 1 4 ]

食器洗浄剤が、食器洗浄機用である、項13に記載の使用。

[ 項 1 5 ]

導水システムにおける、スケール阻害剤又は分散剤としての、項1~10のいずれか1項に従って得られるポリアスパラギン酸の使用。

10

20

30

## フロントページの続き

- (72)発明者 トゥエーコグル, ガジ  
ドイツ連邦共和国 6 8 1 6 3 マンハイム, ヨハネス - ホファート - シュトラーセ 2 8
- (72)発明者 デテルイング, ユルゲン  
ドイツ連邦共和国 6 7 1 1 7 リンブルガーホフ, ロベルト - コッホ - ヴェーク 5
- (72)発明者 フェーリンガー, ディートリッヒ  
ドイツ連邦共和国 6 9 2 3 4 ディールハイム, ホルレンベルガー シュトラーセ1 1
- (72)発明者 ベンツ, クリティアン  
ドイツ連邦共和国 6 7 5 4 9 ヴォルムス, リーベナウアー シュトラーセ3 4

審査官 古妻 泰一

- (56)参考文献 特開2001 - 146516 (JP, A)  
特表2001 - 510506 (JP, A)  
特開2001 - 335635 (JP, A)  
特表平11 - 501079 (JP, A)  
特開2000 - 273173 (JP, A)  
特表平10 - 504339 (JP, A)  
中国特許出願公開第1498911 (CN, A)  
特開2001 - 213960 (JP, A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 G 7 3 / 0 0 ~ 7 3 / 2 6  
C 1 1 D 1 / 0 0 ~ 1 9 / 0 0  
C 0 8 G 6 9 / 0 0 ~ 6 9 / 5 0