

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6808637号  
(P6808637)

(45) 発行日 令和3年1月6日(2021.1.6)

(24) 登録日 令和2年12月11日(2020.12.11)

(51) Int.Cl.		F I
C 1 1 D 3/33	(2006.01)	C 1 1 D 3/33
C 1 1 D 3/20	(2006.01)	C 1 1 D 3/20
C 1 1 D 7/32	(2006.01)	C 1 1 D 7/32
C 1 1 D 7/26	(2006.01)	C 1 1 D 7/26
C O 7 C 229/16	(2006.01)	C O 7 C 229/16

請求項の数 13 (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-548036 (P2017-548036)  
 (86) (22) 出願日 平成28年3月1日(2016.3.1)  
 (65) 公表番号 特表2018-507950 (P2018-507950A)  
 (43) 公表日 平成30年3月22日(2018.3.22)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2016/054329  
 (87) 国際公開番号 W02016/142220  
 (87) 国際公開日 平成28年9月15日(2016.9.15)  
 審査請求日 平成31年2月28日(2019.2.28)  
 (31) 優先権主張番号 15158581.7  
 (32) 優先日 平成27年3月11日(2015.3.11)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
 欧州特許庁 (EP)

(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ルートヴィヒ  
 スハーフェン、カーラーボッシュシュト  
 ラーセ38番  
 Carl-Bosch-Strasse  
 38, 67056 Ludwigsha  
 fen, Germany  
 (74) 代理人 100100354  
 弁理士 江藤 聡明  
 (72) 発明者 フランツケ, コンスタンツェ  
 ドイツ, 40237 デュッセルドルフ,  
 グラーフェンベルガー アレー 32  
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 キレート剤の混合物、及び該混合物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

混合物であって、

(A) 90～99.9質量%の、L-及びD-鏡像体の混合物であるメチルグリシン二酢酸(MGDA)、又はそのそれぞれのモノ-、ジ-若しくはトリアルカリ金属、又はモノ-、ジ-若しくはトリアンモニウム塩であり、10～99%の範囲の鏡像体過剰率(ee)を有するそれぞれのL-鏡像体を主に含有する前記L-及びD-鏡像体の混合物、並びに

(B) 0.1～10質量%の、遊離酸としての、バリンの二酢酸誘導体、又はそのモノ-、ジ-若しくはトリアルカリ金属塩、又はモノ-、ジ-若しくはトリアンモニウム塩 (パーセンテージは、(A)及び(B)の合計に関する)

を含み、

界面活性剤の総含有量が、混合物の量に対して0.1質量%以下であり、及び有機ポリマーの総含有量が、混合物の量に対して0.1質量%以下である、ことを特徴とする混合物。

【請求項2】

洗濯洗剤組成物の製造又は洗浄剤の洗浄組成物の製造に使用されることを特徴とする、請求項1に記載の混合物。

【請求項3】

(A)の鏡像体がMGDAの三ナトリウム塩から選択される、請求項1又は2に記載の

混合物。

【請求項 4】

混合物 (A) が、主に、12.5 ~ 85% の鏡像体過剰率 (ee) を有する L - 鏡像体である、請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載の混合物。

【請求項 5】

0.1 ~ 10 質量% の 1 種以上の光学不活性の不純物を含有し、少なくとも 1 つの前記不純物が、イミノ二酢酸、ギ酸、グリコール酸、プロピオン酸、酢酸及びそれらのそれぞれのアルカリ金属塩又はモノ -、ジ - 若しくはトリアンモニウム塩から選択される、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の混合物。

【請求項 6】

請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の混合物を 43 ~ 70 質量% 含有する水溶液。

【請求項 7】

前記水溶液が、アルカリ金属水酸化物及びアルカリ金属炭酸塩から選択される少なくとも 1 種の無機塩をさらに含有する、請求項 6 に記載の水溶液。

【請求項 8】

請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の混合物、又は請求項 6 又は 7 に記載の水溶液を製造する方法であって、以下の工程、

(a) L - アラニンと、バリン、ロイシン、イソロイシン及びチロシンから選択される少なくとも 1 種のさらなるアミノ酸との混合物を、水中に又はアルカリ金属水酸化物の水溶液中に溶解する工程と、

(b) ホルムアルデヒド及びシアン化水素酸又はアルカリ金属シアン化物を用いて、前記それぞれの溶解したアミノ酸及びそれらのそれぞれのアルカリ金属塩を、それぞれのジニトリルに変換する工程と、

(c) 異なる温度での 2 つの工程 (c1) と (c2) で、工程 (b) から得られた前記ジニトリルを醗化する工程であって、化学量論量の水酸化物、又は工程 (b) からのジニトリルの COOH 基とニトリル基の合計の 1 モル当たり 1.01 ~ 1.5 モルの過剰の水酸化物を使用する工程と、

を含む、方法。

【請求項 9】

工程 (c1) を 20 ~ 80 の範囲の温度で行い、工程 (c2) を 80 ~ 200 の範囲の温度で行い、工程 (c2) の温度が工程 (c1) の温度より高い、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

工程 (c2) を、工程 (b) からのジニトリルの COOH 基とニトリル基の合計の 1 モル当たり 1.01 ~ 1.2 モルの塩基過剰の水酸化物を用いて行う、請求項 8 又は 9 に記載の方法。

【請求項 11】

洗濯洗剤組成物の製造及び洗浄剤の洗浄組成物の製造における、請求項 6 又は 7 に記載の水溶液の使用方法。

【請求項 12】

洗濯洗剤組成物の製造及び洗浄剤の洗浄組成物の製造における、完全に又は部分的に中和された、請求項 6 又は 7 に記載の水溶液の使用方法であって、前記中和が無機酸を用いて行われる、使用方法。

【請求項 13】

洗濯洗剤組成物の製造及び洗浄剤の洗浄組成物の製造における、完全に又は部分的に中和された、請求項 6 又は 7 に記載の水溶液の使用方法であって、前記中和が有機酸を用いて行われる、使用方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

20

30

40

50

本発明は、

(A) 90 ~ 99.9 質量%の、メチルグリシン二酢酸 (methyl glycine diacetic acid) (MGDA)、又はそのそれぞれのモノ -、ジ - 若しくはトリアルカリ金属、又はモノ -、ジ - 若しくはトリアンモニウム塩の L - 及び D - 鏡像体 (鏡像異性体) の混合物であり、10 ~ 99% の範囲の鏡像体過剰率 (ee) を有するそれぞれの L - 異性体を主に含有する前記混合物、並びに

(B) 合計で 0.1 ~ 10 質量%の、遊離酸としての、バリン、ロイシン、イソロイシン及びチロシンから選択された少なくとも 1 種のアミノ酸の二酢酸誘導体、又はそれぞれのモノ -、ジ - 若しくはトリアルカリ金属塩、又はモノ -、ジ - 若しくはトリアンモニウム塩

10

を含む混合物に関し、前記パーセンテージが (A) と (B) の合計に基づく。

【背景技術】

【0002】

メチルグリシン二酢酸 (MGDA)、及びそれらのそれぞれのアルカリ金属塩のようなキレート剤は、 $Ca^{2+}$  及び  $Mg^{2+}$  などのアルカリ土類金属イオンに対して有用な金属イオン封鎖剤である。そのため、それらは、推奨されており、様々な目的、例えば洗濯洗剤、自動食器洗浄 (ADW) の製剤、特にいわゆる無リン酸塩洗濯洗剤及び無リン酸塩 ADW 製剤に使用されている。このようなキレート剤を輸送するために、多くの場合には、顆粒などの固体又は水溶液が利用されている。

【0003】

20

顆粒及び粉末は、輸送される水の量を無視することができるので有用であるが、殆どの混合及び製剤方法では、余分な溶解工程が必要である。

【0004】

多くの産業的使用者は、可能な限り高濃度の水溶液中でキレート剤を得ることを望んでいる。要求されるキレート剤の濃度が低いほど、より多くの水が輸送される。前記水は輸送費を増加させ、かつ、後で除去しなければならない。ラセミ MGDA 三ナトリウム塩の約 40 質量% 溶液が室温で製造及び貯蔵することができるが、局所又は一時的により冷たい溶液は、MGDA の沈殿、及び不純物による核生成を生じる可能性がある。前記沈殿は、パイプ及び容器中の沈着 (incrustations)、及び / 又は製剤中の不純物又は不均一性を生じる可能性がある。

30

【0005】

可溶化剤、例えば可溶性増強ポリマー又は界面活性剤を添加することによって、キレート剤の可溶性を増大させることを試みることができる。しかしながら、多くの使用者は、自分の洗剤製剤を自由に使用することを望み、キレート剤中の高分子添加剤又は界面活性剤を避けたいと望んでいる。

【0006】

それぞれのキレート剤の可溶性を増大する添加剤が考慮されてもよいが、そのような添加剤は、それぞれのキレート剤の特性に悪い影響を与えてはならない。しかしながら、多くの添加剤は負の効果の有するか、又は後者の製剤の自由度を制限する。

【0007】

40

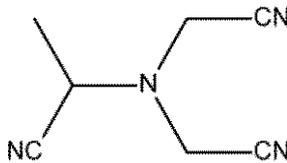
さらに、MGDA のある試料は、洗濯洗剤及び ADW などの分野におけるそれらの利用を制限する多くの不純物を含有することが見出された。このような不純物は、時に、特に 10 未満の pH 値での不利な着色、並びに、MGDA 及び他のキレート剤と共に伴う嗅覚挙動に起因することがある (例えば、US 7, 671, 234 の比較例を参照)。

【0008】

US 7, 671, 234 には、MGDN の改善した鹸化が開示されている。

【0009】

## 【化1】



## 【0010】

US 7,671,234は改善を示しているが、さらに改善した着色及び嗅覚挙動が望まれている。

10

## 【0011】

WO 2012/150155には、ラセミMGDAと比較して、純L-MGDAの改善した可溶性が開示されている。しかしながら、MGDAを製造し、任意のラセミ化を慎重に避けることは面倒である。ラセミMGDAを合成し、D-異性体を分離することは十分に可能であるが、そのような方法は、生成物の50%以上を処分することとなる。

## 【0012】

さらに、ラセミMGDAは、水酸化ナトリウムのような強塩基に対してある程度の不溶性を示すことが見出された。このことは、多くの場合には水酸化カリウム又は水酸化ナトリウムなどの大量の強塩基を含む産業及び施設洗浄剤などの特定の利用において、その有用性を制限する。

20

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0013】

【特許文献1】US 7,671,234

【特許文献2】WO 2012/150155

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0014】

したがって、本発明は、界面活性剤又は有機ポリマーを添加せず、0~50の範囲の温度で安定性を有するMGDAなどのキレート剤の高濃度水溶液を提供することを目的とする。さらに、本発明は、固体水酸化カリウム又は固体水酸化ナトリウムのような強塩基に対して改善した耐性を示すキレート剤を提供することを目的とする。さらに、本発明は、0~50の範囲の温度で安定性を有するMGDAなどのキレート剤の高濃度水溶液の製造方法を提供することを目的とする。当該方法も当該水溶液も、それぞれのキレート剤の特性に悪い影響を与える添加剤の使用を必要としない。特に、このような溶液を安定化させるために、有機ポリマーも有機酸の塩も必要ではない。

30

## 【課題を解決するための手段】

## 【0015】

したがって、上記の問題を解決する水溶液に変換することができる、最初に定義された混合物が見出された。最初に定義された本発明の混合物は、MGDAのラセミ混合物と比較して、改善した水中の溶解性、及びMGDAの純L-鏡像体と比較して、ほぼ同じ又は同じ又は好ましい改善した水中の溶解性を示すが、それらの製造は容易である。

40

## 【発明を実施するための形態】

## 【0016】

以下、本発明の混合物の成分を具体的に説明する。

## 【0017】

本発明の混合物は、

(A) 90~99.9質量%の、好ましくは95~99.5質量%の、メチルグリシン二酢酸(MGDA)、又はそのそれぞれのモノ-、ジ-若しくはトリアルカリ金属、又はモノ-、ジ-若しくはトリアンモニウム塩のL-及びD-鏡像体の混合物であり、10~

50

99%の範囲の鏡像体過剰率(ee)を有するそれぞれのL-異性体を主に含有する前記混合物(以下、「錯化剤(A)」、又は「成分(A)」と称し、又は「(A)」と略称する)、並びに

(B)合計で0.1~10質量%、好ましくは0.5~5質量%の、遊離酸としての、バリン、ロイシン、イソロイシン及びチロシンから選択された少なくとも1種のアミノ酸の二酢酸誘導体、又はそれぞれのモノ-、ジ-若しくはトリアルカリ金属塩、又はモノ-、ジ-若しくはトリアンモニウム塩(以下、「錯化剤(B)」、又は「成分(B)」と称し、又は「(B)」と略称する)

を含み、

前記パーセンテージが(A)と(B)の合計に基づく。

10

【0018】

好ましい実施態様において、本発明の混合物は、90~99.9質量%、好ましくは95~99.5質量%の、メチルグリシン二酢酸(MGDA)のL-及びD-鏡像体の混合物、並びに、合計で0.1~10質量%、好ましくは0.5~5質量%の、バリン二酢酸の、又はそれぞれの場合にそれぞれのモノ-、ジ-若しくはトリアルカリ金属、又はモノ-、ジ-若しくはトリアンモニウム塩の鏡像体の混合物を含む。

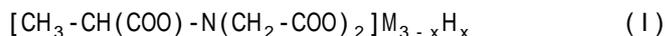
【0019】

本発明に使用されるアンモニウム塩という用語は、永久に又は一時的に四級化された窒素原子を持つカチオンの少なくとも1つを有する塩を指す。永久に四級化された窒素原子の少なくとも1つを持つカチオンの例には、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、ジメチルジエチルアンモニウム、及びn-C<sub>10</sub>~C<sub>20</sub>-アルキルトリメチルアンモニウムを含む。一時的に四級化されたの少なくとも1つ窒素原子を持つカチオンの例には、プロトン化アミン及びアンモニア、例えばモノメチルアンモニウム、ジメチルアンモニウム、トリメチルアンモニウム、モノエチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、n-C<sub>10</sub>~C<sub>20</sub>-アルキルジメチルアンモニウム2-ヒドロキシエチルアンモニウム、ビス(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム、トリス(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム、N-メチル2-ヒドロキシエチルアンモニウム、N,N-ジメチル-2-ヒドロキシエチルアンモニウム、及び特にNH<sub>4</sub><sup>+</sup>を含む。

20

【0020】

本発明の一実施態様において、成分(A)は、一般式(I)、



(式中、xは、0~0.5、好ましくは0~0.25の範囲であり、

Mは、置換又は非置換の、アンモニウム、カリウム、ナトリウム及びそれらの混合物、好ましくはナトリウムから選択される)

の分子のL-及びD-鏡像体の混合物である。

30

【0021】

好ましい成分(A)は、トリカリウム塩のようなMGDAのトリアルカリ金属塩であり、さらにより好ましくはトリナトリウム塩である。

【0022】

本発明の一実施態様において、成分(A)のそれぞれのL-鏡像体の鏡像体過剰率は、10~99%の範囲、好ましくは12.5~85%の範囲、さらにより好ましくは75%以下である。

40

【0023】

成分(A)が2種以上の化合物を含む場合の実施態様において、eeは、成分(A)中の全てのD-異性体と比較して、成分(A)中に存在している全てのL-鏡像体の鏡像体過剰率を指す。例えば、MGDAのジ-とトリナトリウム塩の混合物が存在している場合、eeは、D-MGDAのジナトリウム塩とトリナトリウム塩の合計に対して、L-MGDAのジナトリウム塩とトリナトリウム塩の合計を指す。

【0024】

鏡像体過剰率は、偏光(旋光分析)の測定により、又は好ましくはクロマトグラフィー

50

により、例えばキラルカラム（例えば、固定化相としての1つ以上のシクロデキストリン）を用いたHPLCにより決定することができる。好ましくは、D-ペニシラミンなどの固定化された光学活性アンモニウム塩を用いたHPLCにより、 $e_e$ を決定する。

【0025】

成分(B)は、バリン、ロイシン、イソロイシン及びチロシンから選択された少なくとも1種の遊離酸としてのアミノ酸、又はそれぞれのモノ-、ジ-若しくはトリアルカリ金属塩、又はモノ-、ジ-若しくはトリアンモニウム塩の二酢酸誘導体から選択される。「二酢酸誘導体」という用語は、それぞれのアミノ酸の $N(CH_2COO)_2$ -誘導体を指す。

【0026】

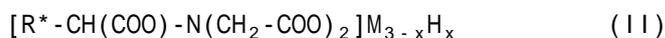
成分(B)は、ラセミ混合物として、又は好ましくは、例えば5~95%、より好ましくは15~90%の鏡像体過剰率を有する、L-鏡像体が主である鏡像体混合物の形態で存在してもよい。

【0027】

成分(B)は、遊離酸、又はそれぞれの塩（好ましくは、アルカリ金属塩）として存在してもよい。好ましい実施態様において、成分(A)及び成分(B)の中和度は、同じであるか、又はほぼ同じである。

【0028】

本発明の一実施態様において、成分(A)は、一般式(II)、



(式中、 $x$ は、0~0.5、好ましくは0~0.25の範囲であり、

$R^*$ は、 $-CH(CH_3)_2$ 、 $-CH_2 - CH(CH_3)_2$ 、 $-CH(CH_3)C_2H_5$ 、 $-CH_2 - OH$ 、 $-CH_2CH_2 - OH$ 及びパラ- $CH_2 - C_6H_4 - OH$ から選択され、

$M$ は、置換又は非置換の、アンモニウム、カリウム、ナトリウム及びそれらの混合物、好ましくはナトリウムから選択される)の分子のL-及びD-鏡像体の混合物である。

【0029】

本発明の一実施態様において、成分(B)は、バリンのトリナトリウム塩から選択される。

【0030】

本発明の一実施態様において、本発明の混合物は、0.1~10質量%の範囲の1種以上の光学不活性の不純物を含有してもよい。前記少なくとも1種の不純物は、イミノ二酢酸、ギ酸、グリコール酸、プロピオン酸、酢酸及びそれらのそれぞれのアルカリ金属塩又はモノ-、ジ-若しくはトリアンモニウム塩から選択される。

【0031】

本発明の一態様において、本発明の混合物は、0.2質量%未満、好ましくは0.01~0.1質量%のニトリロトリ酢酸(NTA)を含有してもよい。

【0032】

本発明の一実施態様において、本発明の混合物は、(A)と(B)の合計に対して、0.1~3質量%の、少なくとも1種のグルタミン酸の二酢酸誘導体、アスパラギン酸塩、又は0.1~3質量%のリジンのテトラ酢酸誘導体、又は0.1~3質量%のプロリンのモノ-酢酸塩をさらに含有してもよい。

【0033】

本発明の一実施態様において、本発明の混合物は、1種以上の光学活性の不純物を含有してもよい。光学活性の不純物の例としては、L-カルボキシメチルアラニン及びそれぞれのモノ-又はジアルカリ金属塩、並びに、ジニトリルの不完全鹼化から生成する光学活性のモノ-又はジアミド(下記を参照)が挙げられる。光学活性の不純物のさらなる例は、(B)のそれぞれのモノ-カルボキシメチル誘導体である。好ましくは、光学活性の不純物の量は、本発明の混合物溶液に対して、0.01~1.5質量%の範囲である。さら

10

20

30

40

50

により好ましくは、光学活性の不純物の量は0.1~0.2質量%の範囲である。

【0034】

本発明の一態様において、本発明の混合物は、少量の、アルカリ金属又はアンモニウム以外のカチオンを含有してもよい。したがって、少量、例えばアニオンに基づいて本発明の混合物全体の0.01~5モル%は、アルカリ土類金属カチオン、例えば $Mg^{2+}$ 若しくは $Ca^{2+}$ 、又は遷移金属イオン、例えば $Fe^{2+}$ 若しくは $Fe^{3+}$ カチオンを有することが可能である。

【0035】

本発明の混合物は、特に水中及びアルカリ金属水酸化物水溶液中の、非常に良好な溶解性を示す。当該非常に良好な溶解性は、例えば0~40の範囲の温度で、特に室温で及び/又は0で及び/又は+10で観察することができる。

10

【0036】

したがって、本発明の別の態様は、43~70質量%、好ましくは45~65質量%、さらにより好ましくは48~60質量%の範囲の前記本発明の混合物を含有する本発明の混合物の水溶液である。以下、当該水溶液を、本発明の溶液又は本発明による溶液とも称している。本発明の溶液は、室温で種結晶又は機械的応力を加える際に、沈殿又は結晶の量を示さない。本発明の溶液は、任意の可視の混濁を示さない。

【0037】

本発明の好ましい実施態様において、本発明による溶液は界面活性剤を含有しない。この明細書において、界面活性剤を含有しないことは、界面活性剤の総含有量が、本発明の混合物の量に対して0.1質量%以下であることを意味する。好ましい実施態様において、「界面活性剤を含有しない」という用語は、それぞれに、それぞれの本発明の溶液の合計に対して、50ppm~0.05%(ppm及び%の両方は、ppm質量又は質量%に関する)の範囲の濃度を包含すべきである。

20

【0038】

本発明の好ましい実施態様において、本発明による溶液は有機ポリマーを含有しない。この明細書において、有機ポリマーを含有しないことは、有機ポリマーの総含有量が、本発明の混合物の量に対して0.1質量%以下であることを意味する。好ましい実施態様において、「有機ポリマーを含有しない」という用語は、それぞれに、それぞれの本発明の溶液の合計に対して、50ppm~0.05%(ppm及び%の両方は、ppm質量又は質量%に関する)の範囲の濃度を包含すべきである。また、有機ポリマーは有機コポリマーも含み、ポリアクリレート、ポリエチレンイミン、及びポリビニルピロリドンも含む。この明細書において、有機(コ)ポリマーは、1,000g以上の分子量( $M_w$ )を有すべきである。

30

【0039】

本発明の好ましい実施態様において、本発明の溶液は、大量の、モノ-及びジカルボン酸(例えば、酢酸、プロピオン酸、マレイン酸、アクリル酸、アジピン酸、コハク酸及びそれらの類似物)のアルカリ金属を含有しない。この明細書において、大量は0.5質量%を超える量を指す。

【0040】

本発明の一実施態様において、本発明の溶液は、8~14、好ましくは10.0~13.5の範囲のpH値を有する。

40

【0041】

本発明の一実施態様において、本発明の溶液は、アルカリ金属水酸化物及びアルカリ金属炭酸塩から選択される少なくとも1種の無機塩基性塩をさらに含有してもよい。好ましい例は、例えば0.1~1.5質量%の、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化カリウム及び特に水酸化ナトリウムである。水酸化カリウム又は水酸化ナトリウムは、それぞれ、それぞれの本発明の溶液の製造から得ることができる。

【0042】

さらに、本発明の混合物も本発明の溶液も、アルカリ金属ハロゲン化物又は好ましくは

50

アルカリ金属硫酸塩、特に硫酸カリウム又はさらにより好ましくは硫酸ナトリウム（この限りではない）などの無機非塩基性塩の1種以上を含有してもよい。無機非塩基性塩の含有量は、それぞれの本発明の混合物又はそれぞれの本発明の溶液の固形分に対して、0.10～1.5質量%の範囲にある。さらにより好ましくは、本発明の混合物も本発明の溶液も、大量の無機非塩基性塩を含有しなく、それぞれの本発明の混合物又はそれぞれの本発明の溶液の固形分に対して、50ppm～0.05質量%の範囲で含有する。さらにより好ましくは、本発明の混合物は、塩化物と硫酸塩の合計を、それぞれの本発明の混合物に対して、1～50ppm質量で含有する。硫酸塩の含有量は、例えば、重量測定により又はイオンクロマトグラフィーにより決定することができる。

【0043】

さらに、本発明の混合物も本発明の溶液も、有利な嗅覚挙動、及び貯蔵時の黄変などの着色への非常に低い傾向を示す。

【0044】

さらに、本発明の混合物も本発明の溶液も、過炭酸ナトリウムなどの漂白剤に対する有利な挙動（behaviour）を示す。本発明の混合物は、MGDAのラセミ混合物よりも吸湿性が低い。本発明の混合物は、MGDAのラセミ混合物よりも容易に自由流動性粉末を形成する。

【0045】

さらに、本発明の混合物は、固体水酸化カリウム又は固体水酸化ナトリウムなどの強塩基に対する改善した挙動を示す。固体水酸化カリウム又は固体水酸化ナトリウムとの混合物として貯蔵され、その後水中で製剤化される際に、本発明の混合物は、貯蔵寿命の良い、透明で非混濁の溶液のように、製剤化することができる。

【0046】

本発明の混合物は、それぞれの量の、鏡像異性的に純粋なL-MGDA及びD-MGDA又はそれらのそれぞれの塩を、成分（B）から選択される少なくとも1種のさらなる錯化剤と混合することにより製造される。しかしながら、鏡像異性的に純粋なD-MGDAの製造は面倒であり、この明細書において、本発明の混合物の他の製造方法が見出された。

【0047】

本発明のさらなる態様は、本発明の混合物の製造方法（以下、本発明の方法とも称する）である。本発明の方法は、

（a）L-アラニンと、バリン、ロイシン、イソロイシン及びチロシンから選択される少なくとも1種のさらなるアミノ酸との混合物を、水中に又はアルカリ金属水酸化物の水溶液中に溶解する工程と、

（b）ホルムアルデヒド及びシアン化水素酸又はアルカリ金属シアン化物を用いて、前記それぞれの溶解したアミノ酸及びそれらのそれぞれのアルカリ金属塩を、それぞれのジニトリルに変換する工程と、

（c）2つの工程（c1）と（c2）で、工程（b）から得られた前記ジニトリルを鹼化する工程であって、工程（c1）及び（c2）は、異なる温度で行われ、化学量論量の水酸化物、又は工程（b）からのジニトリルのCOOH基とニトリル基の合計の1モル当たり1.01～1.5モルの過剰の水酸化物を使用する工程と、を含む。

【0048】

以下、本発明の方法をより具体的に説明する。

【0049】

バリン、ロイシン、イソロイシン又はチロシンは、それぞれ、ラセミ混合物として、又は鏡像異性的に濃縮した混合物として、又は鏡像異性的に純粋なL-アミノ酸として使用されてもよい。

【0050】

本発明の工程（a）において、L-アラニンと、バリン、ロイシン、イソロイシン及び

10

20

30

40

50

チロシンから選択される少なくとも1種のさらなるアミノ酸との混合物を、水中に又はアルカリ金属水酸化物の水溶液中に、純酸の形態で又は部分的に中和された酸として、溶解する。この明細書において、L-アラニンは、検出不能の量のD-アラニンを含有する純L-アラニン、又は鏡像体のL-アラニンとD-アラニンの混合物（ここで、鏡像体過剰率は、少なくとも96%、好ましくは少なくとも98%である）を指す。鏡像異性体L-アラニンが純粋であるほど、本発明の方法の工程(c)におけるラセミ化の進行が良好である。

**【0051】**

本発明の一実施態様において、L-アラニン及び、バリン、ロイシン、イソロイシン及びチロシンから選択される少なくとも1種のアミノ酸からの混合物は、水の存在又は不在下で、所要の量の前記アミノ酸を混合することにより製造される。

10

**【0052】**

本発明の別の実施態様において、L-アラニン及び、バリン、ロイシン、イソロイシン及びチロシンから選択される少なくとも1種のアミノ酸からの混合物は、1種以上のバクテリアの存在下でL-アラニンを合成し、次に前記バクテリアを破壊して、前記バクテリアのそれぞれのタンパク質残留物を加水分解することにより得ることができる。

**【0053】**

アルカリ金属水酸化物には、好ましくは水酸化カリウムであり、さらにより好ましくは水酸化ナトリウムである。2種以上の異なるアルカリ金属水酸化物からの混合物、例えば水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムからの混合物も使用可能である。

20

**【0054】**

本発明の工程(a)を様々な方法で行うことができる。L-アラニン及びL-アラニンのアルカリ金属塩と、バリン、ロイシン、イソロイシン及びチロシンから選択される少なくとも1種のさらなるアミノ酸との固体混合物を調製し、次にバリン、ロイシン、イソロイシン及びチロシンを添加し、その後このようにして得られた混合物を水に溶解することが可能である。しかし、好ましくは、水中にL-アラニンのスラリーを調製し、その後、所要の量の、固体として又は水溶液としてのアルカリ金属水酸化物を添加することである。

**【0055】**

本発明の一実施態様において、本発明の方法の工程(a)は、5~70、好ましくは15~60の範囲の温度で行われる。工程(a)を行う間に、多くの場合、特に、L-アラニンと、バリン、ロイシン、イソロイシン及びチロシンから選択される少なくとも1種のさらなるアミノ酸とをスラリーにして、その後所要の量のアルカリ金属水酸化物を固体として又は水溶液として添加する実施態様が選択された場合、温度の上昇が観察される。

30

**【0056】**

工程(a)から、L-アラニンと、バリン、ロイシン、イソロイシン及びチロシンから選択される少なくとも1種のさらなるアミノ酸と、対応するアルカリ金属塩との混合物の水溶液を得る。

**【0057】**

工程(a)の一実施態様において、10~50モル%の範囲のL-アラニン(遊離酸)、50~90モル%のL-アラニン(アルカリ金属塩)、及びそれぞれの割合(ration)のバリン、ロイシン、イソロイシン及びチロシンから選択される少なくとも1種のさらなるアミノ酸、及び対応する塩の混合物の水溶液が得られる。特に好ましくは、23~27モル%のL-アラニン(遊離酸)、63~67モル%のL-アラニンのアルカリ金属塩、及びバリン、ロイシン、イソロイシン及びチロシンから選択される少なくとも1種のさらなるアミノ酸の混合物である。工程(a)に従って得られる溶液は、以下、「アミノ酸溶液」とも称される。

40

**【0058】**

好ましくは、アミノ酸溶液は、10~35%の範囲の全固形分を有し得る。好ましくは

50

、L-アラニン及びその対応するアルカリ金属塩の混合物の前記水溶液は、6～12のpH値を有し得る。

【0059】

好ましくは、アミノ酸溶液は、水溶液の全固形分に基づいて、0.5質量%未満の、D-アラニン及びその対応するアルカリ金属塩以外の不純物を含有する。前記潜在的な不純物は、無機酸のマグネシウム塩又はカルシウム塩の1種以上であってもよい。使用されるL-アラニン又は水に由来する微量の不純物は、本発明とのさらなる関連において無視されるものとする。

【0060】

本発明の方法の工程(b)において、二重ストレッカー合成(double Strecker synthesis)は、ホルムアルデヒド及びシアン化水素酸又はアルカリ金属シアン化物を用いてアミノ酸溶液を処理することにより行われる。二重ストレッカー合成は、アミノ酸溶液に、アルカリ金属シアン化物、又はシアン化水素酸とアルカリ金属シアン化物との混合物、又は好ましくはシアン化水素酸とホルムアルデヒドとの混合物を添加することにより行うことができる。ホルムアルデヒド及びアルカリ金属シアン化物又は好ましくはシアン化水素酸の前記添加は、1つ以上の部分で行うことができる。ホルムアルデヒドは、ガスとして、又はホルマリン溶液として、又はパラホルムアルデヒドとして添加することができる。好ましくは、30～35質量%の水溶液としてのホルムアルデヒドを添加することである。

10

【0061】

本発明の特定の実施態様において、本発明の方法の工程(b)は、20～80、好ましくは35～65の範囲の温度で行われる。

20

【0062】

本発明の一実施態様において、本発明の方法の工程(b)は、上記範囲中の一定の温度で行われる。他の実施態様において、本発明の方法の工程(b)は、温度プロファイルを用いて、例えば、40で反応を開始し、その後50で反応混合物を攪拌させることにより行われる。

【0063】

本発明の一実施態様において、本発明の方法の工程(b)は、高圧、例えば1.01～6バールで行われる。他の実施態様において、本発明の方法の工程(b)は常圧(1バール)で行われる。

30

【0064】

本発明の一実施態様において、本発明の方法の工程(b)は一定のpHで行われ、pH値を一定に維持するために塩基及び酸を添加する。しかしながら、好ましくは、工程(b)の間にpH値が低下し、塩基も、任意にHCN以外の酸も添加しない。このような実施態様において、工程(b)の終わりに、pH値を2～4まで低下したものでよい。

【0065】

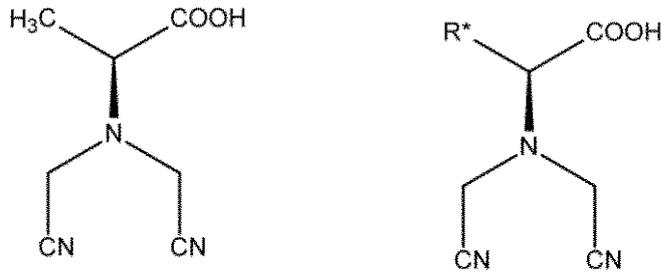
工程(b)は、シアン化水素酸の取り扱いを可能にする任意のタイプの反応容器中で行うことができる。有用な前記反応容器には、例えば、フラスコ、攪拌タンク反応器、及び2つ以上の攪拌タンク反応器のカスケードが挙げられる。

40

【0066】

工程(b)から、下記式

## 【化2】



のジニトリルのL-鏡像体と、それらの対応するアルカリ金属塩（以下、それぞれ、「ジニトリル」又は「アルカリ金属塩のジニトリル」とも略称する）との混合物の水溶液が得られる。

10

## 【0067】

工程(c)において、ジニトリルは、異なる温度での2つの工程(c1)及び(c2)で、化学量論量の水酸化物、又はジニトリルのCOOH基及びニトリル基の合計1モル当たり1.01~1.5モル、好ましくは1.01~1.2モル過剰の水酸化物を用いて、鹼化される。

## 【0068】

工程(c)に関して、異なる温度は、工程(c1)の平均温度が工程(c2)平均温度と異なることを意味する。好ましくは、工程(c1)は、工程(c2)より低い温度で行われる。さらにより好ましくは、工程(c2)は、工程(c1)の平均温度より少なくとも20 高い平均温度で行われる。ある実施態様において、工程(c2)は、工程(c1)の平均温度より少なくとも100 高い平均温度で行われる。工程(c)に関して、水酸化物は、アルカリ金属水酸化物、好ましくは水酸化カリウム、又は水酸化カリウムと水酸化ナトリウムの混合物、さらにより好ましくは水酸化ナトリウムを指す。

20

## 【0069】

工程(c1)は、アルカリ金属水酸化物の水溶液にニトリル(b)の溶液を添加すること、又はニトリル(b)の溶液にアルカリ金属水酸化物の水溶液を添加することにより開始することができる。他の実施態様において、工程(b)から得られた溶液とアルカリ金属水酸化物の水溶液は、同時に容器に添加される。

30

## 【0070】

工程(c1)で添加する水酸化物の化学量論量を計算する際に、ジニトリルの全理論量からのCOOH基及びニトリル基の合計に3を乗じ、工程(a)及び任意に工程(b)から既に存在するアルカリの量を差し引く。

## 【0071】

工程(c1)は、20~80、好ましくは40~70 の範囲の温度で行われてもよい。工程(c1)に関して、「温度」は平均温度を指す。

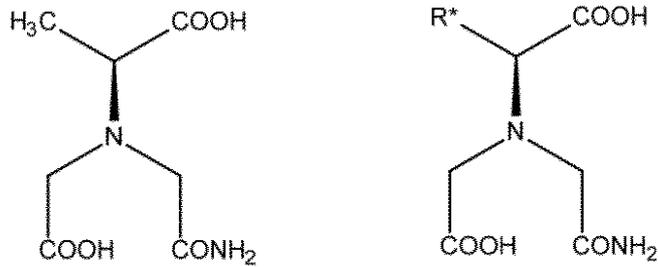
## 【0072】

工程(c1)の結果として、それぞれのジアミド及びそれらのそれぞれのアルカリ金属の水溶液を得ることができ、Mはアルカリ金属である。また、前記溶液は、L-MGDA及び対応するモノアミド及びノ又はそのモノ-又はジアルカリ金属塩も含有してもよい。

40

## 【0073】

## 【化3】



## 【0074】

工程(c2)は、80～200、好ましくは175～195の範囲の温度で行われてもよい。工程(c2)に関して、「温度」は平均温度を指す。

## 【0075】

本発明の一実施態様において、工程(c2)は、5～180分の平均滞留時間を有する。

## 【0076】

好ましい実施態様において、工程(c2)の温度範囲のより高い範囲、例えば190～200は、15～25分のような短い滞留時間と組み合わせられるか、又は工程(c2)の温度範囲の中間範囲、例えば175～180は、25～60分のようなより長い滞留時間と組み合わせられるか、又は185のような特定の温度は20～45分のような中間滞留時間と組み合わせられるか、又は80～100の範囲の温度は4～10時間の範囲の滞留時間と組み合わせられる。

## 【0077】

本発明の一実施態様において、工程(c1)は20～80の範囲の温度で行われ、工程(c2)は80～200の範囲の温度で行われ、工程(c2)の温度は工程(c1)の温度より高い。したがって、20～60の範囲の温度で工程(c1)を行い、80～200、好ましくは85～120の範囲の温度で工程(c2)を行うことが可能である。また、60～80の範囲の温度で工程(c1)を行い、110から200以下、好ましくは190以下の範囲の温度で工程(c2)を行うことも可能である。

## 【0078】

工程(c2)は、工程(c1)と同じ反応器中で、又は連続プロセスの場合に異なる反応器中で行うことができる。

## 【0079】

本発明の一実施態様において、工程(c2)は、ニトリル基の1モル当たり1.01～1.2モルの塩基過剰の水酸化物を用いて行われる。

## 【0080】

工程(c2)を行う反応器のタイプ、例えば理想的なプラグ流反応器(plug flow reactor)によって、平均滞留時間は、滞留時間に置き換えることができる。

## 【0081】

本発明の一実施態様において、工程(c1)は連続攪拌タンク反応器中で行われ、工程(c2)は第2の連続攪拌タンク反応器中で行われる。好ましい実施態様において、工程(c1)は連続攪拌タンク反応器中で行われ、工程(c2)はプラグ流反応器(例えば、管状反応器)中で行われる。

## 【0082】

本発明の一実施態様において、本発明の方法の工程(c1)は、高圧、例えば1.05～6バールで行われる。他の実施態様において、本発明の方法の工程(c1)は常圧で行われる。

## 【0083】

特に、工程(c2)がプラグ流反応器中で行われる実施態様において、工程(c2)は、高圧、例えば1.5～40バール、好ましくは少なくとも20バールで行われてもよい

10

20

30

40

50

。高圧は、ポンプを用いて、又は自発圧上昇 (autogenic pressure elevation) により達成することができる。

【0084】

好ましくは、工程(c1)及び工程(c2)の圧力条件は、工程(c2)が工程(c1)より高い圧力で行われるように組み合わせられる。

【0085】

工程(c2)の間に、部分ラセミ化は起こる。いずれの理論にも束縛されることを望まないが、ラセミ化は、おそらく、上記のL-ジアミド又はL-MGDAの段階で、及び、ジアミド、又はバリン、ロイシン、イソロイシン及びチロシンから選択される少なくとも1種のアミノ酸の二酢酸誘導体から選択される得られた錯化剤の段階で、起こる。

10

【0086】

本発明の一実施態様において、本発明の方法は、上述した工程(a)、(b)及び(c)以外のさらなる工程を含んでもよい。このようなさらなる工程は、例えば、例えば活性炭素又は $H_2O_2$ などの過酸化物を用いた、1つ以上の脱色工程であってもよい。

【0087】

工程(c2)後に好ましく行う、工程(a)、(b)及び(c)以外のさらなる工程は、アンモニアを除去するために窒素又は水蒸気を用いるストリッピング工程である。前記ストリッピング工程は、90~110の範囲の温度で行うことができる。窒素又は空気ストリッピングにより、水は、こうして得られた溶液から除去することができる。好ましくは、ストリッピングは、常圧未満の圧力、例えば650~950ミリバールで行われる。

20

【0088】

本発明の溶液が望ましい実施態様において、工程(c2)から得られた溶液は、冷却され、任意に、水を部分的に除去することによって濃縮される。本発明の混合物の乾燥試料が望ましい場合、水は、噴霧乾燥又は噴霧造粒によって除去することができる。

【0089】

本発明の方法は、バッチプロセスとして、又は半連続プロセス又は連続プロセスとして行うことができる。

【0090】

本発明のさらなる態様は、洗濯洗剤組成物の製造及び洗淨剤(cleaner)の洗淨組成物の製造における、本発明の混合物又は本発明の溶液の使用である。さらなる態様は、本発明の混合物又は本発明の溶液を使用することにより、洗濯洗剤及び洗剤組成物洗淨剤を製造する方法である。水性製剤中に又は乾物での混合は望ましいか否かにより、及び、液体又は固体洗剤組成物は望ましいか否かにより、異性体の本発明の水溶液又は本発明の混合物を使用することができる。混合は、それ自体公知の製剤工程によって行うことができる。

30

【0091】

特に、固体洗濯洗剤組成物又は洗淨剤の固体洗剤組成物の製造のために、本発明の溶液を用いて混合を行う場合、前記使用は、後で除去すべき水の低下した量のみを添加させるため、有利であり、かつ、洗剤製造業者の柔軟性(flexibility)を低下させない限り、ポリマー、界面活性剤又は塩のようなさらなる成分が存在しないため、大きな柔軟性が可能になる。

40

【0092】

本発明の一実施態様において、本発明の水溶液は、例えば、洗濯洗剤組成物又は洗淨剤の洗剤組成物の製造に使用されてもよい。他の実施態様において、洗濯洗剤組成物又は洗淨剤の洗剤組成物の製造のために、本発明の水溶液は、完全に又は好ましくは部分的(不完全)に中和された形態で使用されてもよい。一実施態様において、洗濯洗剤組成物又は洗淨剤の洗剤組成物の製造のために、本発明の水溶液は、完全に又は好ましくは部分的に中和された形態で使用されてもよく、ここで、前記中和は無機酸(鉱酸)を用いて行われる。好ましい無機酸は、 $H_2SO_4$ 、 $HCl$ 及び $H_3PO_4$ から選択される。他の実施態様において、洗濯洗剤組成物又は洗淨剤の洗剤組成物の製造のために、本発明の水溶液は

50

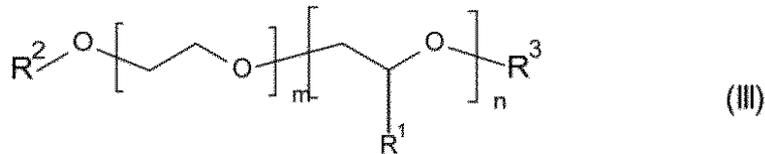


シアルキル混合のエーテル及びアミンオキsidである。

【0100】

アルコキシル化アルコール及びアルコキシル化脂肪アルコールの好ましい例は、例えば、一般式(III)、

【化4】



10

(式中、

$R^1$  は、同一又は異なり、水素及び直鎖  $C_1 \sim C_{10}$  - アルキルから選択され、好ましくはいずれの場合にも同一であり、エチル、特に好ましくは水素又はメチルであり、

$R^2$  は、分岐又は直鎖の  $C_8 \sim C_{22}$  - アルキルから選択され、例えば、 $n-C_8H_{17}$ 、 $n-C_{10}H_{21}$ 、 $n-C_{12}H_{25}$ 、 $n-C_{14}H_{29}$ 、 $n-C_{16}H_{33}$  又は  $n-C_{18}H_{37}$  であり、

$R^3$  は、 $C_1 \sim C_{10}$  - アルキル、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、イソプロピル、 $n$ -ブチル、イソブチル、 $sec$ -ブチル、 $tert$ -ブチル、 $n$ -ペンチル、イソペンチル、 $sec$ -ペンチル、ネオペンチル、1,2-ジメチルプロピル、イソアミル、 $n$ -ヘキシル、イソヘキシル、 $sec$ -ヘキシル、 $n$ -ヘプチル、 $n$ -オクチル、2-エチルヘキシル、 $n$ -ノニル、 $n$ -デシル又はイソデシルから選択される)

20

の化合物である。

【0101】

変数  $m$  及び  $n$  は、0 ~ 300 の範囲にあり、ここで、 $n$  及び  $m$  の合計は、少なくとも1、好ましくは3 ~ 50 の範囲にある。好ましくは、 $m$  は1 ~ 100 の範囲にあり、 $n$  は0 ~ 30 の範囲にある。

【0102】

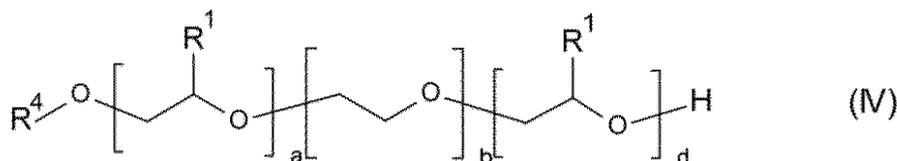
一実施態様において、一般式(III)の化合物は、ブロックコポリマー又はランダムコポリマーであってもよく、好ましくはブロックコポリマーである。

30

【0103】

アルコキシル化アルコールの他の好ましい例は、例えば、一般式(IV)、

【化5】



(式中、

40

$R^1$  は、同一又は異なり、水素及び直鎖  $C_1 \sim C_{10}$  - アルキルから選択され、好ましくはいずれの場合にも同一であり、エチル、特に好ましくは水素又はメチルであり、

$R^2$  は、分岐又は直鎖の  $C_6 \sim C_{20}$  - アルキルから選択され、特に、 $n-C_8H_{17}$ 、 $n-C_{10}H_{21}$ 、 $n-C_{12}H_{25}$ 、 $n-C_{13}H_{27}$ 、 $n-C_{15}H_{31}$ 、 $n-C_{14}H_{29}$ 、 $n-C_{16}H_{33}$ 、 $n-C_{18}H_{37}$  であり、

$a$  は、0 ~ 10、好ましくは1 ~ 6 の範囲の数字であり、

$b$  は、1 ~ 80、好ましくは4 ~ 20 の範囲の数字であり、

$d$  は、0 ~ 50、好ましくは4 ~ 25 の範囲の数字である)

の化合物である。

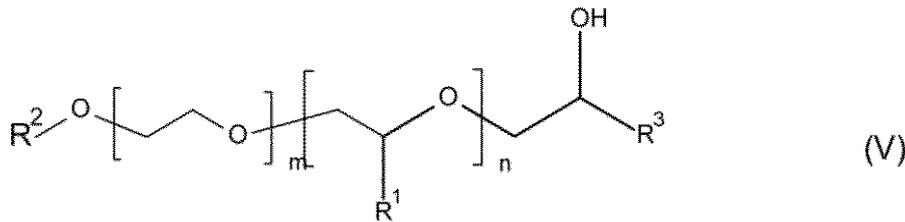
【0104】

50

a + b + d の合計は、好ましくは 5 ~ 100 の範囲、さらにより好ましくは 9 ~ 50 の範囲にある。

【0105】

ヒドロキシアルキル混合エーテルの好ましい例は、一般式 (V)、  
【化6】



10

(式中、

R<sup>1</sup> は、同一又は異なり、水素及び直鎖 C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> - アルキルから選択され、好ましくはいずれの場合にも同一であり、エチル、特に好ましくは水素又はメチルであり、

R<sup>2</sup> は、分岐又は直鎖の C<sub>8</sub> ~ C<sub>22</sub> - アルキルから選択され、例えば、イソ - C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>、イソ - C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>、n - C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>、n - C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>、n - C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>、n - C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>、n - C<sub>16</sub>H<sub>33</sub> 又は n - C<sub>18</sub>H<sub>37</sub> であり、

R<sup>3</sup> は、C<sub>1</sub> ~ C<sub>18</sub> - アルキル、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、イソブチル、sec - ブチル、tert - ブチル、n - ペンチル、イソペンチル、sec - ペンチル、ネオペンチル、1,2 - ジメチルプロピル、イソアミル、n - ヘキシル、イソヘキシル、sec - ヘキシル、n - ヘプチル、n - オクチル、2 - エチルヘキシル、n - ノニル、n - デシル、イソデシル、n - ドデシル、n - テトラデシル、n - ヘキサデシル、及び n - オクタデシルから選択される)

20

の化合物である。

【0106】

変数 m 及び n は、0 ~ 300 の範囲にあり、ここで、n 及び m の合計は、少なくとも 1、好ましくは 5 ~ 50 の範囲にある。好ましくは、m は 1 ~ 100 の範囲にあり、n は 0 ~ 30 の範囲にある。

30

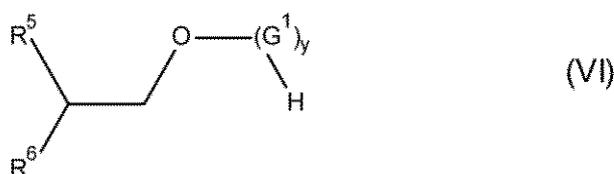
【0107】

一般式 (IV) 及び (V) の化合物は、ブロックコポリマー又はランダムコポリマーであってもよく、好ましくはブロックコポリマーである。

【0108】

さらなる好適な非イオン性界面活性剤は、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドからなるジ - 及びマルチブロックコポリマーから選択される。さらなる好適な非イオン性界面活性剤は、エトキシル化又はプロピシル化ソルビタンエステルから選択される。アミノオキシド又はアルキルポリグリコシド、特に直鎖 C<sub>4</sub> ~ C<sub>16</sub> - アルキルポリグリコシド、及び分岐の C<sub>8</sub> ~ C<sub>14</sub> - アルキルポリグリコシド、例えば一般平均式 (VI)、

【化7】



40

(式中、

R<sup>5</sup> は、C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> - アルキル、特にエチル、n - プロピル又はイソプロピルであり、

R<sup>6</sup> は、- (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - R<sup>5</sup> であり、

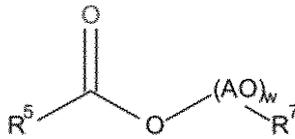
50

G<sup>1</sup> は、4個～6個の炭素原子を有する単糖から、特にグルコース及びキシロースから選択され、

y は、1.1～4の範囲にあり、y は平均数である)  
の化合物は、同様に好適である。

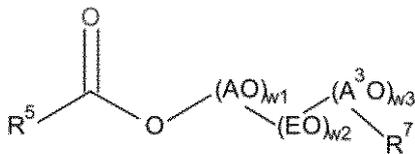
【0109】

非イオン性界面活性剤のさらなる例は、一般式(VII)及び(VIII)、  
【化8】



(VII)

10



(VIII)

(式中、

AOは、エチレンオキシド、プロピレンオキシド及びブチレンオキシドから選択され、

EOは、エチレンオキシド、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Oであり、

R<sup>7</sup>は、分岐又は直鎖のC<sub>8</sub>～C<sub>18</sub>-アルキルから選択され、

A<sup>3</sup>Oは、プロピレンオキシド及びブチレンオキシドから選択され、

wは、15～70、好ましくは30～50の範囲の数字であり、

w<sub>1</sub>及びw<sub>3</sub>は、1～5の数字であり、

w<sub>2</sub>は、13～35の範囲の数字である)

の化合物である。

【0110】

好適なさらなる非イオン性界面活性剤の概要は、EP-A 0 851 023及びDE  
A 1 98 19 187に見出される。

30

【0111】

また、2種以上の異なる非イオン性界面活性剤の混合物が存在してもよい。

【0112】

存在する可能性がある他の界面活性剤は、両性(双性イオン)界面活性剤、アニオン性界面活性剤及びそれらの混合物から選択される。

【0113】

両性界面活性剤の例としては、使用条件下で同一の分子中に正電荷及び負電荷を持つものが挙げられる。両性界面活性剤の好ましい例は、いわゆるベタイン型界面活性剤である。ベタイン型界面活性剤の多くの例は、1分子当たり、1つの四級化窒素原子及び1つのカルボン酸基を持つ。両性界面活性剤の特に好ましい例は、ココミドプロピルベタイン(ラウラミドプロピルベタイン)である。

40

【0114】

アミノオキシド界面活性剤の例は、一般式(IX)、



の化合物であり、

R<sup>10</sup>、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>は、互いに独立して、脂肪族、脂環式又はC<sub>2</sub>～C<sub>4</sub>-アルキレンC<sub>10</sub>～C<sub>20</sub>-アルキルアミド部分から選択される。好ましくは、R<sup>10</sup>はC<sub>8</sub>～C<sub>20</sub>-アルキル又はC<sub>2</sub>～C<sub>4</sub>-アルキレンC<sub>10</sub>～C<sub>20</sub>-アルキルアミドから選択され、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>の両方ともメチルである。

50

## 【0115】

特に好ましい例は、時にラウラミンオキシドとも称される、ラウリルジメチルアミノオキシドである。さらなる特に好ましい例は、時にココミドプロピルアミノオキシドとも称される、ココミジルプロピルジメチルアミノオキシドである。

## 【0116】

好適なアニオン性界面活性剤の例としては、アルカリ金属及びアンモニウムの、 $C_8 \sim C_{18}$  - アルキル硫酸塩、 $C_8 \sim C_{18}$  - 脂肪アルコールポリエーテル硫酸塩、エトキシ化 $C_4 \sim C_{12}$  - アルキルフェノール（エトキシ化度：1～50モルのエチレンオキシド/モル）の硫酸半エステル、 $C_{12} \sim C_{18}$  - スルホ脂肪酸アルキルエステル、例えば $C_{12} \sim C_{18}$  - スルホ脂肪酸メチルエステル、さらに $C_{12} \sim C_{18}$  - アルキルスルホン酸塩、及び $C_{10} \sim C_{18}$  - アルキルアリールスルホン酸塩が挙げられる。好ましくは、前述した化合物の、アルカリ金属塩、特に好ましくはナトリウム塩である。

10

## 【0117】

好適なアニオン性界面活性剤のさらなる例としては、石鹼、例えば、ステアリン酸、オレイン酸、パルミチン酸のナトリウム塩又はカリウム塩、エーテルカルボン酸塩、及びアルキルエーテルリン酸塩が挙げられる。

## 【0118】

好ましくは、洗濯洗剤組成物は、少なくとも1種のアニオン性界面活性剤を含有する。

## 【0119】

本発明の一実施態様において、洗濯洗剤組成物は、アニオン性界面活性剤、両性界面活性剤及びアミノオキシド界面活性剤から選択される界面活性剤の少なくとも1種を、0.1～60質量%で含有してもよい。

20

## 【0120】

本発明の一実施態様において、洗剤の洗剤組成物は、アニオン性界面活性剤、両性界面活性剤及びアミノオキシド界面活性剤から選択される界面活性剤の少なくとも1種を、0.1～60質量%で含有してもよい。

## 【0121】

好ましい実施態様において、洗剤の洗剤組成物、特に食器自動洗剤のためのものは、任意のアニオン性界面活性剤を含有しない。

## 【0122】

洗剤の洗剤組成物及び洗濯洗剤組成物は、漂白剤とも称される、少なくとも1種の漂白剤を含有してもよい。漂白剤は、塩素系漂白剤及び過酸化漂白剤から選択されてもよく、過酸化漂白剤は、無機過酸化漂白剤及び有機過酸化漂白剤から選択されてもよい。好ましくは、過炭酸アルカリ金属塩、過ホウ酸アルカリ金属塩、及び過硫酸アルカリ金属塩から選択される無機過酸化漂白剤である。

30

## 【0123】

硬質表面洗浄のための本発明の固体洗剤組成物、及び本発明の固体洗濯洗剤組成物において、好ましくは、アルカリ金属過炭酸塩、特に過炭酸ナトリウムは被覆された形態で使用される。このようなコーティングは、有機又は無機天然物であってもよい。例としては、グリセロール、硫酸ナトリウム、ケイ酸塩、炭酸ナトリウム、及び前記の少なくとも2つの組合せ、例えば炭酸ナトリウムと硫酸ナトリウムの組合せが挙げられる。

40

## 【0124】

有機過酸化漂白剤の例としては、有機過カルボン酸、特に有機過カルボン酸が挙げられる。

## 【0125】

好適な塩素含有の漂白剤は、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、クロラミンB、次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カルシウム、次亜塩素酸マグネシウム、次亜塩素酸カリウム、ジクロロイソシアヌル酸カリウム及びジクロロイソシアヌル酸ナトリウムである。

## 【0126】

50

洗浄剤の洗剤組成物及び洗濯洗剤組成物は、例えば、3～10質量%の塩素含有の漂白剤を含んでもよい。

【0127】

洗浄剤の洗剤組成物及び洗濯洗剤組成物は、1種以上の漂白触媒を含んでもよい。漂白触媒は、漂白促進の遷移金属塩又は遷移金属複合体、例えばマンガン-、鉄-、コバルト-、ルテニウム-若しくはモリブデン-サレン複合体、又はカルボニル複合体から選択することができる。窒素含有の三脚型配位子を有するマンガン、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複合体、並びに、コバルト-、鉄-、銅-及びルテニウム-アミン複合体も、漂白触媒として使用することができる。

【0128】

洗浄剤の洗剤組成物及び洗濯洗剤組成物は、1種以上の漂白活性剤、例えば、N-メチルモルホリニウム-アセトニトリル塩(「MMA塩」)、トリメチルアンモニウムアセトニトリル塩、N-アシルイミド、例えばN-ノナノイルスクシンイミド、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」)又はニトリルクワット(nitrile quats)(トリメチルアンモニウムアセトニトリル塩)を含んでもよい。

【0129】

好適な漂白活性剤のさらなる例としては、テトラアセチルエチレンジアミン(TAED)及びテトラアセチルヘキシレンジアミンが挙げられる。

【0130】

洗浄剤の洗剤組成物及び洗濯洗剤組成物は、1種以上の腐食防止剤を含んでもよい。本発明の場合、金属の腐食を抑制する化合物を含むと理解されるべきである。好適な腐食防止剤の例としては、トリアゾール、特に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、及びフェノール誘導体、例えばヒドロキノン、ピロカテコール、ヒドロキシヒドロキノン、没食子酸、フロログルシノール又はピロガロールが挙げられる。

【0131】

本発明の一実施態様において、洗浄剤の洗剤組成物及び洗濯洗剤組成物は、合計で、0.1～1.5質量%の腐食防止剤を含む。

【0132】

洗浄剤の洗剤組成物及び洗濯洗剤組成物は、有機及び無機ビルダーから選択される1種以上のビルダーを含んでもよい。好適な無機ビルダーの例としては、硫酸ナトリウム又は炭酸ナトリウム又はケイ酸塩、特にジケイ酸ナトリウム及びメタケイ酸ナトリウム、ゼオライト、層状ケイ酸塩、特に式  $-Na_2Si_2O_5$ 、 $-Na_2Si_2O_5$  及び  $-Na_2Si_2O_5$  のもの、また、脂肪酸スルホン酸塩、 $-$ ヒドロキシプロピオン酸、マロン酸アルカリ金属塩、脂肪酸スルホン酸塩、ジコハク酸アルキル及びアルケニル、ジ酢酸酒石酸、モノ酢酸酒石酸、酸化澱粉、並びに、ポリマービルダー、例えばポリカルボン酸塩及びポリアスパラギン酸が挙げられる。

【0133】

有機ビルダーの例は、特にポリマー及びコポリマーである。本発明の一実施態様において、有機ビルダーは、ポリカルボキシレート、例えば(メタ)アクリル酸ホモポリマー又は(メタ)アクリル酸コポリマーのアルカリ金属塩から選択される。

【0134】

好適なモノマーは、モノエチレン性不飽和ジカルボン酸、例えばマレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸及びシトラコン酸である。好適なポリマーは、特に、2000～40000g/mol、好ましくは2000～10000g/mol、特に3000～8000g/molの範囲の平均分子量 $M_w$ を好ましく有するポリアクリル酸である。また、好適であるのは、同様の範囲の分子量を有する、コポリマーポリカルボキシレート、特にメタアクリル酸とアクリル酸、及びマレイン酸及び/又はフマル酸とアクリル酸又はメタアクリル酸のコポリマーポリカルボキシレートである。

10

20

30

40

50

## 【0135】

また、モノエチレン性不飽和  $C_3 \sim C_{10}$  - モノ - 若しくは  $C_4 \sim C_{10}$  - ジカルボン酸又はそれらの無水物、例えばマレイン酸、無水マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸からなる群からの少なくとも1種のモノマーと、下記の少なくとも1種の親水性又は疎水性モノマーとのコポリマーを使用することが可能である。

## 【0136】

好適な疎水性モノマーは、例えば、イソブテン、ジイソブテン、ブテン、ペンテン、ヘキセン及びスチレン、10個以上の炭素原子を有するオレフィン、例えば1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、1-ドコセン、1-テトラコセン及び1-ヘキサコセン、又はそれらの混合物、 $C_{22}$  - オレフィン、 $C_{20} \sim C_{24}$  - オレフィンと1分子当たり平均12～100個の炭素原子を有するポリイソブテンとの混合物である。

10

## 【0137】

好適な親水性モノマーは、スルホン酸基又はホスホン酸基を有するモノマー、及び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非イオン性モノマーである。例としては、ア릴アルコール、イソプレノール、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリブチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリ(プロピレンオキシド-コ-エチレンオキシド)(メタ)アクリレート、エトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシポリブチレングリコール(メタ)アクリレート及びエトキシポリ(プロピレンオキシド-コ-エチレンオキシド)(メタ)アクリレートが挙げられる。ここで、ポリアルキレングリコールは、1分子当たり、3～50個、特に5～40個、特に10～30個アルキレンオキシド単位を含んでもよい。

20

## 【0138】

ここで、特に好ましいスルホン酸基含有のモノマーは、1-アクリルアミド-1-プロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-プロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-メタクリルアミド-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、ア릴スルホン酸、メタア릴スルホン酸、ア릴オキシベンゼンスルホン酸、メタア릴オキシベンゼンスルホン酸、2-ヒドロキシ-3-(2-プロペニルオキシ)プロパンスルホン酸、2-メチル-2-プロペン-1-スルホン酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、3-スルホプロピルアクリレート、2-スルホエチルメタクリレート、3-スルホプロピルメタクリレート、スルホメタアクリルアミド、スルホメチルメタアクリルアミド、及び前記酸の塩、例えばそれらのナトリウム、カリウム又はアンモニウム塩である。

30

## 【0139】

特に好ましいホスホン酸基含有のモノマーは、ビニルホスホン酸及びその塩である。

## 【0140】

さらに、両性ポリマーもビルダーとして使用することができる。

40

## 【0141】

本発明による洗浄剤の洗剤組成物及び洗濯洗剤組成物は、例えば、合計で、10～70質量%、好ましくは50質量%以下のビルダーを含んでもよい。本発明に関して、MGDAはビルダーと見なされない。

## 【0142】

本発明の一実施態様において、本発明による洗浄剤の洗剤組成物及び洗濯洗剤組成物は、1種以上のコビルダーを含んでもよい。

## 【0143】

洗浄剤の洗剤組成物及び洗濯洗剤組成物は、例えばシリコンオイル及びパラフィンオイルから選択される少なくとも1種の消泡剤を含んでもよい。

50

## 【0144】

本発明の一実施態様において、洗浄剤の洗剤組成物及び洗濯洗剤組成物は、合計で、0.05～0.5質量%の範囲の消泡剤を含む。

## 【0145】

本発明による洗浄剤の洗剤組成物及び洗濯洗剤組成物は、1種以上の酵素を含んでもよい。酵素の例としては、リパーゼ、加水分解酵素、アミラーゼ、プロテアーゼ、セルラーゼ、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が挙げられる。

## 【0146】

本発明の一実施態様において、本発明による洗浄剤の洗剤組成物及び洗濯洗剤組成物は、例えば、5質量%以下、好ましくは0.1～3質量%の酵素を含んでもよい。前記酵素は、例えば少なくとも1種のC<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>-カルボン酸又はC<sub>4</sub>～C<sub>10</sub>-ジカルボン酸のナトリウム塩で安定化されてもよい。好ましくは、ギ酸塩、酢酸塩、アジピン酸塩及びコハク酸塩である。

10

## 【0147】

本発明の一実施態様において、本発明による洗浄剤の洗剤組成物及び洗濯洗剤組成物は、少なくとも1種の亜鉛塩を含む。亜鉛塩は、水溶性又は非水溶性亜鉛塩から選択することができる。これに関して、本発明の範囲内において、非水溶性という用語は、25で0.1g/l以下の蒸留水中の溶解性を有する亜鉛塩を指す。したがって、より高い水溶性を有する亜鉛塩は、本発明の範囲内において水溶性亜鉛塩を指す。

## 【0148】

本発明の一実施態様において、亜鉛塩は、安息香酸亜鉛、グルコン酸亜鉛、乳酸亜鉛、ギ酸亜鉛、ZnCl<sub>2</sub>、ZnSO<sub>4</sub>、酢酸亜鉛、クエン酸亜鉛、Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Zn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>及び没食子酸亜鉛、好ましくはZnCl<sub>2</sub>、ZnSO<sub>4</sub>、酢酸亜鉛、クエン酸亜鉛、Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Zn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>及び没食子酸亜鉛から選択される。

20

## 【0149】

本発明の他の実施態様において、亜鉛塩は、ZnO、ZnO・aq、Zn(OH)<sub>2</sub>及びZnCO<sub>3</sub>から選択される。好ましくはZnO・aqである。

## 【0150】

本発明の一実施態様において、亜鉛塩は、10nm～100μmの範囲の平均粒径(質量平均)を有する酸化亜鉛から選択される。

30

## 【0151】

亜鉛塩中のカチオンは、複合形態、例えばアンモニア配位子又は水配位子と複合される形態で存在することができ、特に水和形態で存在することができる。表記を簡略化するために、本発明の範囲内において、配位子が水配位子である場合、一般に配位子を省略する。

## 【0152】

本発明の混合物のpHをどのように調節するかによって、亜鉛塩が変化することができる。したがって、例えば、本発明による製剤を製造するために酢酸亜鉛又はZnCl<sub>2</sub>を使用することが可能であるが、8又は9のpHで、水性環境で、これらは、複合されていない又は複合される形態で存在し得るZnO、Zn(OH)<sub>2</sub>又はZnO・aqに変換する。

40

## 【0153】

室温で固体である、本発明による洗浄剤の洗剤組成物中に存在することができる亜鉛塩は、好ましくは、X線散乱により決定された、例えば、10nm～100μm、好ましくは100nm～5μmの範囲の平均直径(数平均)を有する粒子の形態で存在する。

## 【0154】

亜鉛塩は、室温で液体である家庭用洗剤組成物中に、溶解した形態、又は固体形態、又はコロイド形態で存在することができる。

## 【0155】

50

本発明の一実施態様において、洗浄剤の洗剤組成物及び洗濯洗剤組成物は、それぞれの場合に当該組成物の固形分に基づいて、合計で0.05～0.4質量%の範囲の亜鉛塩を含む。

【0156】

ここで、亜鉛塩の部分は、亜鉛又は亜鉛イオンとして提供される。これから、対イオン部分を計算することが可能である。

【0157】

本発明の一実施態様において、本発明による洗浄剤の洗剤組成物及び洗濯洗剤組成物は、亜鉛塩のほかに重金属を含有しない。本発明の範囲内において、これは、本発明による洗浄剤の洗剤組成物及び洗濯洗剤組成物が、漂白触媒として作用しない重金属化合物、特に鉄及びビスマスの化合物を含有しないことを意味すると理解される。本発明の範囲内において、重金属化合物に関する「含有しない」は、漂白触媒として作用しない重金属化合物の含有量が、浸出法により決定され、固形分に基づいて、合計で0～100ppmの範囲にあることを意味すると理解される。好ましくは、本発明による製剤は、亜鉛のほかに、当該洗剤の固形分に基づいて、0.05ppm未満の重金属含有量を有する。したがって、亜鉛の部分を含まない。

10

【0158】

本発明の範囲内において、「重金属」は、亜鉛のほかに、少なくとも $6\text{ g/m}^3$ の比重(specific density)を有する全ての金属と考えられる。特に、重金属は、ビスマス、鉄、銅、鉛、スズ、ニッケル、カドミウム及びクロムなどの金属である。

20

【0159】

好ましくは、本発明による洗浄剤の洗剤組成物及び洗濯洗剤組成物は、測定可能な量のビスマス化合物を含まなく、換言すれば、例えば1ppm未満のビスマス化合物を含む。

【0160】

本発明の一実施態様において、本発明による洗剤組成物は、1種以上のさらなる成分、例えば芳香剤、染料、有機溶媒、バッファー、タブ用の崩壊剤及び/又はメチルスルホン酸などの酸を含む。

【0161】

食器自動洗浄の洗剤組成物の好ましい例は、表1によって選択されてもよい。

【0162】

30

## 【表 1】

表 1：食器自動洗浄の洗剤組成物の例

全ての量は g / 試料で表示する	ADW.1	ADW.2	ADW.3
本発明の混合物、e e : 3 0 . 6 %	30	22.5	15
プロテアーゼ	2.5	2.5	2.5
アミラーゼ	1	1	1
n-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> -O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> H	5	5	5
ポリアクリル酸M <sub>w</sub> 4 0 0 0 g / m o l のナトリウム塩、完全に中和された	10	10	10
過炭酸ナトリウム	10.5	10.5	10.5
TAED	4	4	4
Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2	2	2
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	19.5	19.5	19.5
クエン酸ナトリウム二水和物	15	22.5	30
HEDP	0.5	0.5	0.5
エトキシ化ポリエチレンイミン、20個のEO/NH基、M <sub>n</sub> : 3 0, 0 0 0 g / m o l	任意に : 0 . 1	任意に : 0 . 1	任意に : 0 . 1

10

20

## 【 0 1 6 3 】

本発明による洗濯洗剤組成物は、任意のタイプの洗濯物及び任意のタイプの繊維 ( fibers ) を洗濯することに有用である。繊維は、天然又は合成由来のものであり得るか、又は天然繊維と合成繊維の混合物であり得る。天然由来の繊維の例は、コットン及びウールである。合成由来の繊維の例は、ポリウレタン繊維、例えば Spandex (登録商標) 又は Lycra (登録商標)、ポリエステル繊維、又はポリアミド繊維である。繊維は、単繊維、又は編み物、織布若しくは不織布のような織物の部分であってもよい。

## 【 0 1 6 4 】

実施例により、本発明をさらに説明する。

30

## 【実施例】

## 【 0 1 6 5 】

概説：

カラム Chirex 3126 ( ( D ) - ペニシラミン、5 μm、250 x 4 . 6 mm ) を使用する HPLC により、e e 値を決定した。移動相 ( 溶離液 ) は 0 . 5 mM の CuSO<sub>4</sub> 水溶液であった。注射量 : 10 μl、流速 : 1 . 5 ml / 分。254 nm の紫外光により検出した。温度 : 20 。実行時間は 20 分であった。L - 及び D - MGDA ピークの面積 % の差として、( A ) の e e 値を決定した。試料の作製 : 5 mg の試験材料を 5 ml の測定フラスコ中に入れ、次に溶離液でマークを充填し、次に均質化した。

## 【 0 1 6 6 】

それぞれの場合、溶解度は、水和水を含まない純粋な MGDA に関して、計算した。

40

## 【 0 1 6 7 】

I . 本発明の混合物の合成

実施例に関して、特に明記しない限り、e e 値以外のパーセンテージは質量 % を指す。

## 【 0 1 6 8 】

I . 1 L - バリン - ビス - アセトニトリル ( VBAN ) を含有し、部分的に中和された L - アラニンビス - アセトニトリル ( ABAN ) 溶液の合成、工程 ( a . 1 ) 及び ( b . 1 )

工程 ( a . 1 ) : 室温で、265 g の脱イオン水を、1 リットルの攪拌フラスコ中に入れた。126 . 8 g の量の L - アラニン ( 1 . 42 モル ) 及び 8 . 79 g の L - バリン (

50

0.08モル)を添加した。得られたスラリーに、78.0gの50質量%水酸化ナトリウム水溶液(0.98モル)を添加した。添加を完了した後、50 でスラリーを30分攪拌した。透明な溶液を得た。

【0169】

工程(b.1):室温で、100mlの水を、1.5リットルの攪拌フラスコ中に入れた。その後、40 で60分以内に、工程(a.1)による溶液479g、30質量%ホルムアルデヒド水溶液(3.08モル)308.0g、及びシアン化水素(99%、2.44モル)66.4gを同時に添加した。その後、得られた溶液を、さらなるシアン化水素(99%、0.61モル)16.6gと一緒に、40 で60分以内に、1.5リットルのフラスコ中に添加した。添加を完了した際に、40 で、反応混合物をさらに30分攪拌した。部分的に中和されたL-アラニンビス-アセトニトリル(ABAN)及びL-バリンビス-アセトニトリルを含有する溶液を得た。

10

【0170】

I.2:MGDA-Na<sub>3</sub>及びバリン-N,N-二酢酸三ナトリウム塩(VDA-Na<sub>3</sub>)の水溶液の合成、工程(c.1)及び(c.2)

工程(c.1):100mlの水、及び29.2gの50質量%水酸化ナトリウム水溶液を、1.5リットルの攪拌フラスコ中に入れ、40 まで加熱した。その後、工程(b.1)に従って調製した溶液1,131g、及び50質量%水酸化ナトリウム水溶液260.0gを同時に滴下した。発熱反応を観察することができる。60 で、反応混合物を2時間攪拌した。

20

【0171】

工程(c.2):工程(c.1)により得られた反応混合物を、94~95 で5時間攪拌した。反応混合物の色は淡黄色に変わった。反応の間に生成したNH<sub>3</sub>を、ストリッピングにより持続的に除去した。水の添加を繰り返すことにより、反応混合物の体積を一定に維持した。

【0172】

99%のeeを有するL-MGDA-Na<sub>3</sub>及びVDA-Na<sub>3</sub>の40質量%溶液を得た。FeCl<sub>3</sub>水溶液の形態でのFe(III)の滴定により測定した、総収率は94%であった。得られた水溶液を、59質量%まで濃縮し、その後、室温で少なくとも2ヶ月間安定したままであった。

30

【0173】

II.連続プロセス

工程(a.1)を上記の通り行った。

【0174】

約40%の本発明の溶液の連続製造を、総容積8.5lの6つの攪拌タンク反応器のカスケードで行った。反応混合物は、全ての6つの攪拌タンク反応器(STR.1~STR.6)を連続的に通過した。最後に通過する攪拌タンク反応器STR.6を管状反応器TR.7に接続した。最初の3つの攪拌タンク反応器STR.1~STR.3では、ABAN及びVDNの部分的に中和した混合物を合成し、STR.1~STR.3を40~45 で運転した。STR.1~STR.3中の平均滞留時間は、合計で45~90分であった。3つの攪拌タンク反応器STR.4~STR.6において、鹼化を行った。STR.4~STR.6を60 で運転した。STR.4~STR.6の平均滞留時間は、合計で170~400分であった。その後、180 で運転した管状反応器TR.7中で、鹼化を完了した。TR.7中の圧力は22バールであり、滞留時間は31分であった。蒸気を用いて、標準圧下でカラム中で最後のアンモニアストリッピングを行った。ホルムアルデヒド(30%の水溶液)、1の工程(a.1)による、部分的に中和したL-アラニン及びL-バリンの水溶液、並びに80モル%の所要のHCNをSTR.1に添加し、残りの20%の所要のHCNをSTR.2に添加し、所要の水酸化ナトリウム溶液をSTR.4に添加した。

40

【0175】

50

供給材料のモル比は、下記である：

ホルムアルデヒド = 1.95 ~ 2.07、

H C N = 1.95 ~ 2.10、及び

水酸化ナトリウム = 3.15 (工程 ( a . 1 ) で添加した水酸化ナトリウムを含む)。

【 0 1 7 6 】

39%の e e を有する L - M G D A - N a <sub>3</sub> 及び V D A - N a <sub>3</sub> の 40 質量% 溶液を得た。F e C l <sub>3</sub> 水溶液の形態での F e ( I I I + ) の滴定により測定した、総収率は 94% であった。得られた水溶液を、59 質量% まで濃縮し、その後、室温で少なくとも 2 ヶ月間安定したままであった。

【 0 1 7 7 】

さらに、室温で、M G D A の e e 値に依存する飽和溶液の濃度を、( b ) の濃度によって決定した。飽和溶液は、室温で 2 週間後に目に見える沈殿を示さないものであった。

【 0 1 7 8 】

【表 2】

表 2 : 相関 e e 値と飽和溶液の濃度との比較

M G D A - N a <sub>3</sub> の e e 値 (%)	V D A - N a <sub>3</sub> の添加 [質量%]			
	ゼロ	2.8	5.5	8.3
ゼロ	≤ 40	n.d.	n.d.	n.d.
11	n.d.	n.d.	49	n.d.
39	n.d.	48	47	43
82	46	58	n.d.	53
96	49	n.d.	57	n.d.

【 0 1 7 9 】

飽和溶液の濃度を質量% で提供する。

【 0 1 8 0 】

n . d . は、未測定を意味する。

10

20

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 7 C 227/16 (2006.01) C 0 7 C 227/16

(72)発明者 イェケル, フランク  
ドイツ、6 8 1 6 1 マンハイム、ヘーベルシュトラーセ 1 1

(72)発明者 ジュリンク, カルシュテン  
ドイツ、6 7 2 2 7 フランケンタール、アルプレヒト - デュラー - リング 2 0 ツェー

審査官 柴田 啓二

(56)参考文献 特表平08 - 5 1 1 2 5 5 ( J P , A )  
特表2 0 1 4 - 5 1 6 3 5 2 ( J P , A )  
特開2 0 0 0 - 0 2 6 8 9 0 ( J P , A )  
特開2 0 0 4 - 2 0 4 0 5 5 ( J P , A )  
特表2 0 0 8 - 5 4 0 3 7 5 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)  
C 1 1 D 3 / 3 3  
C 1 1 D 7 / 3 2  
C 0 7 C 2 2 7 / 1 6  
C 0 7 C 2 2 9 / 1 6