

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                    |                                                                                                                                                                                                                         |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | (19) 대한민국특허청(KR)<br>(12) 공개특허공보(A) | (11) 공개번호 10-2015-0013273<br>(43) 공개일자 2015년02월04일                                                                                                                                                                      |
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/>C08G 73/02 (2006.01) C08G 73/04 (2006.01)<br/>C11D 1/62 (2006.01) C11D 3/37 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2014-7034664</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2013년05월02일<br/>심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2014년12월10일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2013/059170</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2013/167467<br/>국제공개일자 2013년11월14일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>12167675.3 2012년05월11일<br/>유럽특허청(EPO)(EP)</p> |                                    | <p>(71) 출원인<br/>바스프 에스이<br/>독일 데-67056 루트빅샤펜</p> <p>(72) 발명자<br/>도브라바 라이너<br/>중국 200040 상하이 산시 베이 루 173 노스 빌딩<br/>아파트먼트 24<br/>에베르트 조피아<br/>독일 68165 만하임 리하르트-바그너-슈트라쎈 53<br/>(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인<br/>특허법인코리아나</p> |

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **높은 4차화도를 가진 4차화된 폴리에틸렌이민**

**(57) 요약**

본 발명은 (a) 폴리에틸렌이민 백분, (b) 폴리에틸렌이민 백분 내 NH 의 단위 당 평균 1 내지 40 미만의 에틸렌 옥시드 단위를 갖는 폴리옥시에틸렌 사슬, (3) 50% 내지 100% 의 4차화도로 본질적으로 이루어지는 에폭시화 폴리에틸렌이민 중합체에 관한 것이다.

(72) 발명자

**스치알라 스테파노**

이탈리아 아이-00128 로마 비아 라스트렐리 81

**휠스피터 프랑크**

독일 67098 바트 뒤르크하임 임 노넨가르텐 41

**디 카푸아 글로리아**

이탈리아 아이-00040 로마 아르데아 비아 파비아 18

**델프란케 파트릭**

벨기에 비-1853 스트롬벡-베퍼 템셀란 100

**에페르스 마르크**

벨기에 비-1853 스트롬벡-베퍼 라켄세스트라트 37

**키스벳슨 멜리사**

영국 엔이12 9티에스 뉴캐슬 어폰 타인 롱헨튼 휘틀리 로드

**워드 글렌**

영국 엔이12 9티에스 뉴캐슬 어폰 타인 롱헨튼 휘틀리 로드

**브룩커 안주**

영국 엔이12 9티에스 뉴캐슬 어폰 타인 롱헨튼 휘틀리 로드

**립 판 쉬안**

영국 엔이12 9티에스 뉴캐슬 어폰 타인 롱헨튼 휘틀리 로드

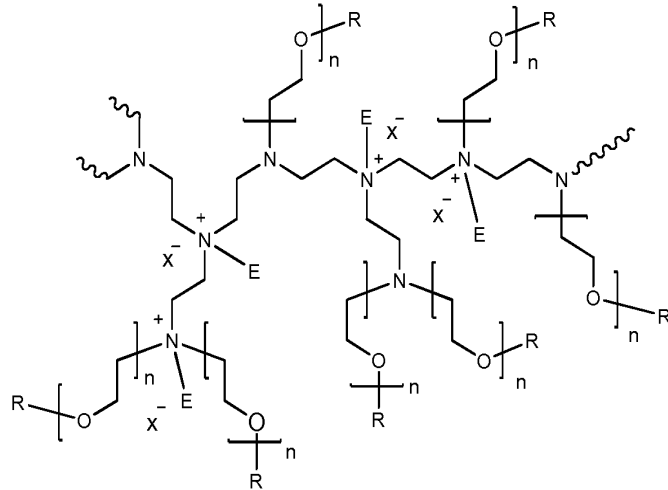
**쇼웰 마이클 스탠포드**

벨기에 비-1853 스트롬벡-베퍼 템셀란 100

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

하기 화학식 (I) 의 일반 구조를 갖는 에톡시화 폴리에틸렌이민:



(식 중  $n$  은 1 내지 40 의 범위의 값을 갖고,  $R$  은 수소,  $C_1$ - $C_4$  알킬 및 이의 혼합물로부터 선택되고,  $E$  는  $C_1$ - $C_{12}$  알킬 단위를 나타내고,  $X^-$  는 적합한 수용성 반대이온을 나타내며, 폴리에틸렌이민 백본에 존재하는 질소 원자의 4차화도 (the degree of quaternization) 는 50% 내지 100% 의 범위에 있음).

### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 폴리에틸렌이민 백본에 존재하는 질소 원자의 4차화도가 60% 내지 약 95% 의 범위에 있는 에톡시화 폴리에틸렌이민.

### 청구항 3

제 1 항에 있어서, 폴리에틸렌이민 백본에 존재하는 질소 원자의 4차화도가 70% 내지 90% 의 범위에 있는 에톡시화 폴리에틸렌이민.

### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리에틸렌이민 백본이 400 내지 10000g/mol 의 중량 평균 분자량을 갖는 에톡시화 폴리에틸렌이민.

### 청구항 5

화학 기술 적용, 세차, 화장품, 종이 및 판지 제조, 가죽 및 직물 산업에서의 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 따른 수용성 에톡시화 폴리에틸렌이민 중합체의 용도.

## 명세서

### 기술분야

[0001]

본 발명은 (a) 폴리에틸렌이민 백본, (b) 폴리에틸렌이민 백본 내 NH 의 단위 당 평균 1 내지 40 에톡시 단위를 갖는 폴리옥시에틸렌 사슬에 의한 수소 원자의 대체로 이루어지는 에톡시화 개질, (3) 50% 내지 100% 의 범위에 놓인 폴리에틸렌이민 백본에 존재하는 질소 원자의 4차화도로 본질적으로 이루어지는 에톡시화 폴리에틸렌이민 중합체에 관한 것이다.

### 배경기술

- [0002] 액체 세제를 이용한 표면 세정은 소비자에게 끊임없는 문제를 일으킨다. 경량(light-duty) 액체 식기세척 세제 조성물로서 또는 경질 표면 세정 조성물로서 액체 세제를 사용하는 소비자는 세정 후에 종종 더러움 잔여물, 줄무늬, 막 및/또는 얼룩과 같은 표면 결함을 발견한다. 게다가, 소비자는 세정 과정 후 세정 조성물이 빨리 건조되는 것을 선호한다. 그러므로, 경질 표면을 세정할 뿐 아니라, 개선된 광택 및 빠른-건조를 제공하는 액체 세정 조성물에 대한 필요성이 남아있다.
- [0003] 동시에, 자동 식기세척 시 세제를 사용하는 소비자는 종종 세척하고자 식기세척기에 둔 물품이 제거하기가 특히 어려운, 특히 홍차 및 커피 얼룩과 같은 상이한 종류의 얼룩에 의해 이염된 것을 발견한다. 세제에 포스페이트가 없는 경우 문제는 더욱 심하다.
- [0004] 경질 표면에 대한 세정 조성물에 첨가제로서 적합하고 개선된 광택 및 빠른-건조뿐 아니라 경질 표면으로부터 개선된 얼룩 제거를 제공하는 중합체를 제공하는 것이 본 발명의 목적이다.
- [0005] 세정 조성물 중의 폴리알킬렌이민의 용도는 공지되어 있다. 전통적으로, 폴리알킬렌이민은 더러움 현탁 장점을 제공하기 위해 세탁 세제에서 사용되어 왔다. 폴리에틸렌이민은 또한 상이한 장점을 제공하기 위해 경질 표면 세정 조성물에서 사용되어 왔다.
- [0006] W02011/051646 에는 블록 프로폭시화되고 이후 블록 에톡시화된 4차화 폴리아민을 포함하는 조성물을 표면에 적용하는 것을 포함하는, 더러움 저항성, 특히 유성 더러움에 대한 저항성을 개선하기 위해 경질 표면을 처리하는 방법이 기재되어 있다.
- [0007] W02010/020765 에는 세정 또는 행균 과정 동안 비-금속성 무기 제품의 부식의 방지를 위한 폴리알킬렌이민 및/또는 이의 염 또는 유도체를 포함하는 조성물의 용도가 기재되어 있다.
- [0008] US2007/0275868A1 에는 질소 원자 당 1 또는 2 개의 알콕시화 개질을 갖는 알콕시화 폴리에틸렌이민을 포함하는 액체 세제 조성물이 기재되어 있다. 영구적인 4차화도는 폴리에틸렌이민 백본 질소 원자의 0% 내지 30% 일 수 있다.
- [0009] W02006/108856 에는 세탁 세제 및 세정 조성물을 위한 첨가제로서 사용하기 위한 에틸렌옥시 및 프로필렌옥시 단위를 포함하고 50% 이하의 4차화도를 갖는 양친매성 수용성 알콕시화 폴리알킬렌이민이 기재되어 있다.
- [0010] W02009/060059 에는 세탁 세제를 위한 첨가제로서 사용하기 위한 에틸렌옥시 및 프로필렌옥시 단위를 포함하는 양친매성 수용성 알콕시화 폴리알킬렌이민이 기재되어 있다.

## 발명의 내용

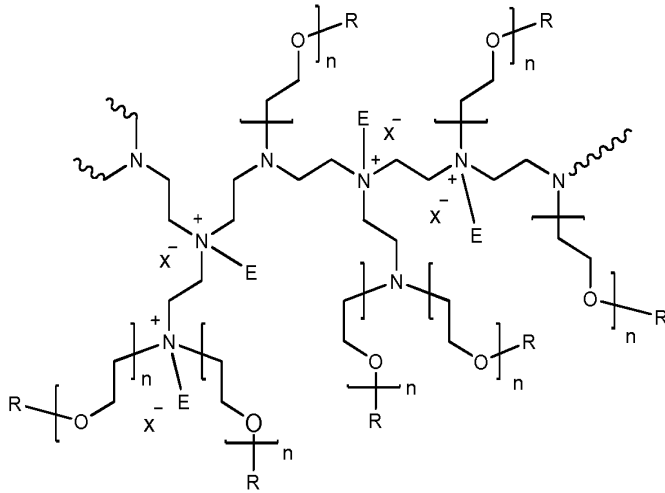
### 해결하려는 과제

- [0011] 놀랍게도 본 발명의 중합체는 표면 세정에 효과적일 뿐 아니라, 경량 식기세척에 또는 경질 표면 세정에 사용되는 경우 개선된 광택 장점 뿐 아니라 자동 식기세척에서 사용되는 경우 개선된 얼룩 제거를 제공한다는 것이 발견되었다.

### 과제의 해결 수단

- [0012] 에톡시화 폴리에틸렌이민 중합체

[0013] 본 발명의 에톡시화 폴리에틸렌이민은 하기 화학식 (I) 의 일반 구조를 갖는다:



[0014]

[0015] (식 중  $n$  은 1 내지 40 의 범위의 값을 갖고,  $R$  은 수소,  $C_1$ - $C_4$  알킬 및 이의 혼합물로부터 선택되고,  $E$  는  $C_1$ - $C_{12}$  알킬 단위를 나타내고,  $X^-$  는 적합한 수용성 반대이온을 나타내며, 폴리에틸렌이민 백본에 존재하는 질소 원자의 4차화도는 50% 내지 100% 의 범위에 있음).

[0016] 4차화는 바람직하게는 디메틸 술페이트와의 반응에 의해 달성된다.

[0017] 바람직한 구현예에서, 폴리에틸렌이민 백본에 존재하는 질소 원자의 4차화도는 60% 내지 약 95% 의 범위에 있다.

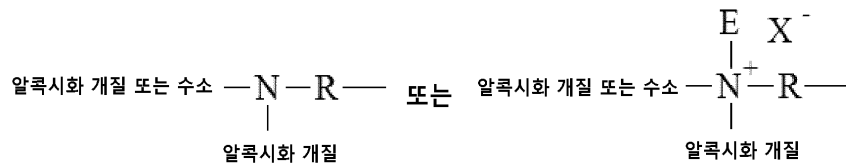
[0018] 또다른 바람직한 구현예에서, 폴리에틸렌이민 백본에 존재하는 질소 원자의 4차화도는 70% 내지 90% 의 범위에 있다.

[0019] 본 발명의 중합체는 약 400g/mol 내지 약 10000 g/mol 의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌이민 백본을 갖는다. 하나의 구현예에서, 중량 평균 분자량은 바람직하게는 약 400g/mol 내지 약 6000 g/mol, 더욱 바람직하게는 약 400 내지 약 1800 g/mol 이다. 대안적으로는, 또다른 구현예에서, 폴리에틸렌이민 백본은 약 3000 내지 약 10000 g/mol, 바람직하게는 약 4000 내지 약 6000 g/mol, 가장 바람직하게는 약 5000 g/mol 을 갖는다.

[0020] 폴리에틸렌이민 백본의 개질에는 하기가 포함된다: (1) 개질이 폴리에틸렌이민 백본 내 내부 질소 원자 또는 말단 질소 원자에서 일어나는지에 따라, 질소 원자 당 1 또는 2 개의 에톡시화 개질. 에톡시화 개질은 개질 당 평균 약 1 내지 약 40 에톡시 단위, 바람직하게는 약 1 내지 약 30 에톡시 단위, 더욱 바람직하게는 약 3 내지 약 20 에톡시 단위를 갖는 폴리옥시에틸렌 사슬에 의한 수소 원자의 대체로 이루어진다. 에톡시화 개질의 말단 에톡시 단위는 수소,  $C_1$ - $C_4$  알킬 또는 이의 혼합물로 캡핑된다. 폴리에틸렌이민의 에톡시 치환 수준은 NH 의 1 몰 당 약 3 몰 및 약 20 몰의 에틸렌 옥사이드, 바람직하게는 5-15, 가장 바람직하게는 6 - 10 이다. (2) 0, 1, 또는 2 개의 폴리옥시에틸렌 사슬을 갖는, 3차 질소 원자의 4차화. 4차화는 바람직하게는  $C_1$ - $C_{12}$  알킬, 아릴 또는 알킬아릴 기를 도입함으로써 달성되고, 상응하는 알킬-, 알킬아릴-, 할라이드 및 디알킬술페이트와의 반응에 의해 통상의 방식으로 착수될 수 있다.

[0021] 폴리에틸렌이민 백본에 존재하는 질소 원자의 4차화도는 폴리에틸렌이민 백본 질소 원자의 50% 내지 100%, 바람직하게는 50% 내지 95%, 가장 바람직하게는 70% 내지 90% 의 범위에 있다.

[0022] 예를 들어, 그러나 이에 제한 없이 하기에서 식 중  $R$  은 에틸렌 스페이서를 나타내고,  $E$  는  $C_1$ - $C_{12}$  알킬 단위를 나타내고,  $X^-$  는 적합한 수용성 반대이온, 예컨대 염소, 브롬 또는 요오드, 술페이트 (즉,  $-O-SO_3H$  또는  $-O-SO_3^-$ ), 알킬술페네이트, 예컨대 메틸술페네이트, 아릴술페네이트, 예컨대 톨릴술페네이트, 및 알킬 술페이트, 예컨대 메토술페이트 (즉,  $-O-SO_2-OMe$ ) 를 나타내는, 폴리에틸렌이민 백본 내 말단 질소 원자에 대한 가능한 개질을 보여준다.



또한 예를 들어, 그러나 이에 제한 없이 하기에서 식 중 R 은 에틸렌 스페이서를 나타내고, E 는 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬 단위를 나타내고, X<sup>-</sup> 는 적합한 수용성 반대이온을 나타내는, 폴리에틸렌이민 백본 내 내부 질소 원자에 대한 가능한 개질을 보여준다.



상기 폴리에틸렌이민은 예를 들어, 문헌 [G. Scherr, U. Steuerle and R. Fikentscher: "Imines, Cyclic" in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology and U. Steuerle, R. Feuerhake: "Aziridines" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry] 에 기재된 바와 같이, 이산화탄소, 나트륨 비술파이트, 황산, 과산화수소, 염산, 아세트산과 같은 촉매의 존재 하에 에틸렌이민을 중합함으로써 제조될 수 있다.

본 발명의 알콕시화 폴리알킬렌이민은 폴리알킬렌 이민과 에틸렌 옥시드의 반응에 의해 공지된 방식으로 제조될 수 있다.

하나의 바람직한 절차는 첫번째 단계에서 폴리알킬렌 이민의 오직 초기 알콕시화 만을 처음 착수하는 것으로 이루어진다. 본 단계에서, 폴리알킬렌 이민은 사용된 에틸렌 옥시드의 총 양의 오직 일부와 반응하는데, 이것은 NH 단위의 1 몰 당 에틸렌 옥시드 약 1 mol 에 상응한다. 상기 반응은 일반적으로 약 70 내지 약 200℃, 바람직하게는 약 80 내지 약 160℃ 의 반응 온도에서 수용액 중 촉매의 부재 하에 착수된다. 상기 반응은 약 10 bar 이하, 특히 약 8 bar 이하의 압력에서 영향을 받을 수 있다.

두번째 단계에서, 추가의 에톡시화는 이후 남은 양의 에틸렌 옥시드와의 후속 반응에 의해 영향을 받는다. 추가의 에톡시화는 전형적으로 염기성 촉매의 존재 하에 착수된다. 적합한 촉매의 예는 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 수소화물, 예컨대 수산화나트륨, 수산화칼륨 및 수산화칼슘, 알칼리 금속 알콕시드, 특히 나트륨 및 칼륨 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알콕시드, 예컨대 나트륨 메톡시드, 나트륨 에톡시드 및 칼륨 tert-부톡시드, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 수소화물, 예컨대 수소화나트륨 및 수소화칼슘, 및 알칼리 금속 탄산염, 예컨대 탄산나트륨 및 탄산칼륨이다. 알칼리 금속 수소화물 및 알칼리 금속 알콕시드가 바람직하고, 수산화칼륨 및 수산화나트륨이 특히 바람직하다. 염기의 전형적인 사용 양은 폴리알킬렌이민 및 알킬렌 옥시드의 총 양에 대해, 0.05 내지 10 중량%, 특히 0.5 내지 2 중량% 이다.

추가의 에톡시화는 물질 (변형 a)) 또는 유기 용매 (변형 b)) 에서 착수될 수 있다. 변형 a) 에서, 촉매의 첨가 후 첫번째 단계에서 수득된 초기 에톡시화 폴리알킬렌이민의 수용액이 처음으로 탈수된다. 이것은 약 80 내지 약 150℃ 로 가열하고 약 0.01 내지 약 0.5 bar 의 감압 하에서 물을 증류 제거함으로써 간단한 방식으로 수행될 수 있다. 에틸렌 옥시드와의 후속 반응은 전형적으로 약 70 내지 약 200℃, 바람직하게는 약 100 내지 약 180℃ 의 반응 온도에서 영향을 받는다. 알킬렌 옥시드와의 후속 반응은 전형적으로 약 10 bar 이하, 특히 8 bar 이하의 압력에서 영향을 받는다. 에틸렌 옥시드와의 후속 반응의 반응 시간은 일반적으로 약 0.5 내지 약 4 시간이다.

변형 b) 에 대한 적합한 유기 용매는 특히 무극성 및 극성 비양자성 유기 용매이다. 특히 적합한 무극성 비양자성 용매의 예에는 지방족 및 방향족 탄화수소, 예컨대 헥산, 시클로헥산, 톨루엔 및 자일렌이 포함된다.

특히 적합한 극성 비양자성 용매의 예는 에테르, 특히 시클릭 에테르, 예컨대 테트라히드로푸란 및 디옥산, N,N-디알킬아미드, 예컨대 디메틸포름아미드 및 디메틸아세트아미드, 및 N-알킬락탐, 예컨대 N-메틸피롤리돈이다.

물론 또한 상기 유기 용매의 혼합물을 사용하는 것이 가능하다. 바람직한 유기 용매는 자일렌 및 톨루엔이다.

- [0032] 변형 b) 에서, 촉매 및 용매의 첨가 후 첫번째 단계에서 수득된 용액이 처음으로 탈수되고, 이것은 유리하게는 약 120 내지 약 180℃ 의 온도에서 물을 분리함으로써 수행되고, 바람직하게는 완전한 질소 스트림에 의해 지지된다. 알킬렌 옥시드와의 후속 반응은 변형 a) 에서와 같이 영향을 받을 수 있다. 변형 a) 에서, 알콕시화 폴리알킬렌이민은 직접 물질에서 수득될 수 있고 원한다면 수용액으로 전환될 수 있다. 변형 b) 에서, 유기 용매는 전형적으로 제거되고 물로 대체된다. 생성물은 물론 물질에서 분리될 수 있다.
- [0033] 에톡시화 폴리에틸렌이민의 4차화는 예를 들어 W02009060059 에 기재된 바와 같이, 바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬, 아릴 또는 알킬아릴 기를 도입함으로써 달성되고, 상응하는 알킬-, 알킬아릴-, 할라이드 및 디알킬술페이트와의 반응에 의해 통상의 방식으로 착수될 수 있다.
- [0034] 에톡시화 폴리에틸렌이민의 4차화는 바람직하게는 아민을 화학식 EX (식 중, E 는 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬, 아릴 또는 알킬이고 X 는 질소에 의해 대체될 수 있는 이탈기임) 의 화합물로부터 선택되는 하나 이상의 알킬화 화합물 (및 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 알킬렌 옥시드, 특히 에틸렌 옥시드 또는 프로필렌 옥시드) 과 반응시킴으로써 달성된다.
- [0035] 적합한 이탈기 X 는 할로겐, 특히 염소, 브롬 또는 요오드, 술페이트 (즉, -O-SO<sub>3</sub>H 또는 -O-SO<sub>3</sub>-), 알킬술포네이트, 예컨대 메틸술포네이트, 아릴술포네이트, 예컨대 톨릴술포네이트, 및 알킬 술페이트, 예컨대 메토술페이트 (즉, -O-SO<sub>2</sub>-OMe) 이다. 바람직한 알킬화제 EX 는 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬 할라이드, 비스 (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-알킬)술페이트, 및 벤질 할라이드이다. 이러한 알킬화제의 예는 염화에틸, 브롬화에틸, 염화메틸, 브롬화메틸, 염화벤질, 디메틸 술페이트, 디에틸 술페이트이다.
- [0036] 알킬화제의 양은 중합체 내 아미노기의 4차화의 양, 즉, 4차화 부분의 양을 결정한다.
- [0037] 4차화 부분의 양은 비-4차화 아민 및 4차화 아민 내 아민 수의 차이로부터 계산될 수 있다.
- [0038] 아민 수는 DIN 16945 에 기재된 방법에 따라 측정될 수 있다.
- [0039] 반응은 임의의 용매 없이 실시될 수 있다. 그러나, 물, 아세토니트릴, 디메틸술포, N-메틸피롤리돈 등과 같은 용매 또는 희석제가 사용될 수 있다. 반응 온도는 통상 10℃ 내지 150℃ 의 범위이고, 바람직하게는 50℃ 내지 110℃ 의 범위이다.
- [0040] 본 발명의 목적을 위해, "~ 으로 본질적으로 이루어지는" 은 본 발명에 따른 공중합체가 특정 양의 불순물 또는 에틸렌 옥시드 이외의 기타 알킬렌옥시드 기를 함유할 수 있을 것이라는 관점에서 이해되어야 한다. 그러므로, 본 발명의 중합체는 폴리에틸렌이민 백본 내 NH 의 몰 당 에틸렌 옥시드 이외의 2 개 이하의 알킬렌옥시드 단위, 예컨대 프로필렌 옥시드 또는 부틸렌 옥시드를 함유할 수 있을 것이다.
- [0041] **본 발명에 따른 에톡시화 폴리에틸렌이민 중합체를 포함하는 조성물**
- [0042] 본 발명에 따른 에톡시화 폴리에틸렌이민 중합체는 경질 표면 세정 세제 조성물, 수동 식기세척 세제 조성물 또는 자동 식기세척 세제 조성물에 0.001 내지 10 중량%, 더욱 바람직하게는 0.01 wt% 내지 1.5 wt%, 가장 바람직하게는 0.05 중량% 내지 1.0 중량% 의 양으로 포함될 수 있다.
- [0043] 본 발명에 따른 에톡시화 폴리에틸렌이민 중합체를 포함하는 조성물은 액체, 젤, 및 고체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 형태일 수 있다.
- [0044] 본 발명에 따른 에톡시화 폴리에틸렌이민 중합체는 또한 화학 기술 적용, 세차, 화장품, 종이 및 판지 제조, 가죽 및 식물 산업에 포함될 수 있다.
- [0045] 바람직한 구현예에서, 본 발명에 따른 에톡시화 폴리알킬렌이민 중합체를 포함하는 경질 표면 세정 조성물은 가정용품 경질 표면 상에 빠른 건조를 제공하고 및/또는 광택을 주기 위해 사용된다. 대안적으로 바람직한 구현예에서, 본 발명에 따른 중합체를 포함하는 수동 식기세척 세제 조성물은 수동 식기세척 세정 작업에서 그릇, 접시제품, 유리제품, 식기제품 등 상에 빠른 건조를 제공하고 및/또는 광택을 주기 위해 사용된다. 또다른 바람직한 구현예에서, 본 발명에 따른 중합체를 포함하는 자동 식기세척 조성물은 자동 식기세척 작업에서 그릇, 접시제품, 유리제품, 식기제품 등 상에 빠른 건조를 제공하고 및/또는 광택을 주기 위해 및/또는 자동 식기세척에서 냄비류/식기류로부터, 표백가능한 얼룩, 바람직하게는 홍차 및 커피 얼룩의 제거를 위해 사용된다.
- [0046] 하나의 바람직한 구현예에서, 조성물은 경질 표면 세정 조성물이고, 조성물은 총 조성물의 약 70 중량% 내지 약 99 중량%, 바람직하게는 약 75 중량% 내지 약 95 중량%, 더욱 바람직하게는 약 80 중량% 내지 약 95 중량% 의,

물을 포함한다.

[0047] 대안적으로는, 또다른 바람직한 구현예에서, 조성물은 수동 식기세척 세제 조성물이고, 조성물은 총 조성물의 약 30 중량% 내지 약 95 중량%, 바람직하게는 약 40 중량% 내지 약 80 중량%, 더욱 바람직하게는 약 50 중량% 내지 약 75 중량% 의, 물을 포함한다.

[0048] 또다른 바람직한 본 발명에서, 조성물은 자동 식기세척 세정 조성물이다. 조성물은 알콕시화 폴리알킬렌이민 및 표백제 시스템을 포함한다. 본 발명의 조성물은 또한 표백제 및 표백제 촉매를 포함하는 표백제 시스템을 포함한다.

[0049] 조성물이 경질 표면 세정 조성물인 바람직한 구현예에서, 조성물은 25℃ 에서 측정된 바와 같이, 약 2 내지 약 14, 바람직하게는 약 2 내지 약 10, 더욱 바람직하게는 약 2 내지 약 9.5, 더 더욱 바람직하게는 약 2.1 내지 약 8 의 pH 를 갖는다. 조성물이 수동 식기세척 세제 조성물인 바람직한 구현예에서, 조성물은 약 3 내지 약 14, 바람직하게는 약 6 내지 약 13, 가장 바람직하게는 약 8 내지 약 11 의 pH 를 갖는다.

[0050] 1) 액체 세정 조성물

[0051] 모두 본 발명에 따른 에톡시화 폴리알킬렌이민 중합체를 포함하고, 가정용품 경질 표면 상에 빠른 건조를 제공하고 및/또는 광택을 주기 위해 사용되는 경질 표면 세정 조성물, 수동 식기세척 세제 조성물 및 자동 식기세척 조성물은 하기 추가의 성분을 함유할 수 있다:

[0052] 계면활성제

[0053] 계면활성제는 총 조성물의 0 내지 15 중량%, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 10 중량%, 가장 바람직하게는 0.25 중량% 내지 8 중량% 의 양으로 존재할 수 있다.

[0054] 계면활성제는 이들이 본 발명의 액체 세정 조성물의 세정 성능에 기여하기 때문에 본원에서 요구될 수 있다. 적합한 계면활성제는 비이온성 계면활성제 또는 이의 혼합물; 음이온성 계면활성제 또는 이의 혼합물; 양쪽성 계면활성제 또는 이의 혼합물; 썬비터성 계면활성제 또는 이의 혼합물; 양이온성 계면활성제 또는 이의 혼합물; 및 이의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

[0055] 조성물이 경질 표면 세정 조성물인 바람직한 구현예에서, 조성물은 총 조성물의 1 중량% 내지 60 중량%, 바람직하게는 5 중량% 내지 30 중량%, 더욱 바람직하게는 10 중량% 내지 25 중량% 의 계면활성제를 포함한다.

[0056] 조성물이 수동 식기세척 세정 조성물인 바람직한 구현예에서, 조성물은 총 조성물의 5 중량% 내지 80 중량%, 바람직하게는 10 중량% 내지 60 중량%, 더욱 바람직하게는 12 중량% 내지 45 중량% 의 계면활성제를 포함할 수 있다. 바람직한 구현예에서, 본원의 계면활성제는 총 계면활성제의 10 중량% 초과, 바람직하게는 20 중량% 초과, 더욱 바람직하게는 30 중량% 초과, 더 더욱 바람직하게는 40 중량% 초과 의 알킬 사슬(들) 의 평균 분지를 갖는다.

[0057] 비이온성 계면활성제

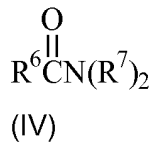
[0058] 하나의 바람직한 구현예에서, 액체 세정 조성물은 비이온성 계면활성제를 포함한다. 적합한 비이온성 계면활성제는, 당업계에 잘 공지된 축합 과정에 의해 쉽게 제조될 수 있는 알콕시화 알코올 비이온성 계면활성제일 수 있다.

[0059] 따라서, 본원에서 사용하기에 바람직한 알콕시화 알코올은 화학식  $R^1O(E)_e(P)_pH$  (식 중,  $R^1$  은 약 2 내지 약 24 개의 탄소 원자의 탄화수소 사슬이고, E 는 에틸렌 옥시드이고, P 는 프로필렌 옥시드이고, 각각 에톡시화 및 프로폭시화의 평균 정도를 나타내는 e 및 p 는 약 0 내지 약 24 (e + p 의 합은 1 이상임) 임) 에 따른 비이온성 계면활성제이다. 바람직하게는, 비이온성 화합물의 소수성 부분은 약 8 내지 약 24 개의 탄소 원자를 갖는 일차 또는 이차, 직쇄 또는 분지쇄 알코올일 수 있다.

[0060] 바람직하게는, 비이온성 계면활성제는 액체 세정 조성물의 약 2 중량% 내지 약 40 중량%, 바람직하게는 약 3 중량% 내지 약 30 중량%, 바람직하게는 총 조성물의 약 3 내지 약 20 중량% 의 전형적인 양으로 포함된다.

[0061] 또한 적합한 것은 화학식  $R^3O(C_nH_{2n}O)_t(\text{글리코실})_z$  (화학식 (III)) 를 갖는 알킬폴리글리코사이드이고, 식 중, 화학식 (III) 의  $R^3$  은 알킬 또는 이의 혼합물; 알킬-페닐 또는 이의 혼합물; 히드록시알킬 또는 이의 혼합물; 히드록시알킬페닐 또는 이의 혼합물; 및 이의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 식 중 알킬 기가 약 10 내지 약 18, 바람직하게는 약 12 내지 약 14 개의 탄소 원자를 함유하고; 화학식 (III) 의  $n$  은 약 2 또는 약 3, 바람직하게는 약 2; 화학식 (III) 의  $t$  가 약 0 내지 약 10, 바람직하게는 약 0 이고; 화학식 (III) 의  $z$  가 약 1.3 내지 약 10, 바람직하게는 약 1.3 내지 약 3, 가장 바람직하게는 약 1.3 내지 약 2.7 이다. 글리코실은 바람직하게는 글루코오스로부터 유래된다. 또한 적합한 것은 알킬 글리세롤 에테르 및 소르비탄 에스테르이다.

[0062] 또한 적합한 것은 하기 화학식 (IV) 을 갖는 지방산 아마이드 계면활성제이다:



[0063]

[0064] (식 중, 화학식 (IV) 의  $R^6$  은 약 7 내지 약 21, 바람직하게는 약 9 내지 약 17 개의 탄소 원자를 함유하는 알킬 기이고, 화학식 (IV) 의 각각의  $R^7$  은 수소;  $C_1$ - $C_4$  알킬 또는 이의 혼합물;  $C_1$ - $C_4$  히드록시알킬 또는 이의 혼합물; 및  $-(C_2H_4O)_yH$  또는 이의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 화학식 (IV) 의  $y$  는 약 1 내지 약 3 의 범위임). 바람직한 아마이드는  $C_8$ - $C_{20}$  암모니아 아마이드, 모노에탄올아מיד, 디에탄올아מיד, 및 이소프로판올아מיד일 수 있다.

[0065] 하나의 바람직한 구현예에서, 총 계면활성제 대 비이온성 계면활성제의 중량비는 약 2 내지 약 10, 바람직하게는 약 2 내지 약 7.5, 더욱 바람직하게는 약 2 내지 약 6 이다.

[0066] 음이온성 계면활성제

[0067] 액체 세정 조성물에서 사용하기에 적합한 음이온성 계면활성제는 술페이트, 술포숙시네이트, 술포아세테이트, 및/또는 술포네이트; 바람직하게는 알킬 술페이트 및/또는 알킬 에톡시 술페이트; 더욱 바람직하게는 알킬 술페이트 및/또는 알킬 에톡시 술페이트와 약 5 미만, 바람직하게는 약 3 미만, 더욱 바람직하게는 약 2 미만의 조합된 에톡시화도와의 조합일 수 있다.

[0068] 술페이트 또는 술포네이트 계면활성제는 액체 세정 조성물의 전형적으로 약 5 중량% 이상, 바람직하게는 약 5 중량% 내지 약 40 중량%, 더욱 바람직하게는 약 15 중량% 내지 약 30 중량%, 더 더욱 바람직하게는 약 15 중량% 내지 약 25 중량% 의 수준으로 존재한다.

[0069] 액체 세정 조성물에 사용하기에 적합한 술페이트 또는 술포네이트 계면활성제에는  $C_8$ - $C_{14}$  알킬 또는 히드록시알킬, 술페이트 또는 술포네이트의 수용성 염 또는 산이 포함된다. 적합한 반대이온에는 수소, 알칼리 금속 양이온 또는 암모늄 또는 치환된 암모늄, 그러나 바람직하게는 나트륨이 포함된다. 히드로카르빌 사슬이 분지형인 경우, 이것은 바람직하게는  $C_{1-4}$  알킬 분지화 단위를 포함한다. 술페이트 또는 술포네이트 계면활성제의 평균 % 분지화는 바람직하게는 총 히드로카르빌 사슬의 약 30% 초과, 더욱 바람직하게는 약 35% 내지 약 80%, 가장 바람직하게는 약 40% 내지 약 60% 이다.

[0070] 술페이트 또는 술포네이트 계면활성제는  $C_{11}$ - $C_{18}$  알킬 벤젠 술포네이트 (LAS),  $C_8$ - $C_{20}$  일차, 분지쇄 및 랜덤 알킬 술페이트 (AS);  $C_{10}$ - $C_{18}$  이차 (2,3) 알킬 술페이트;  $C_{10}$ - $C_{18}$  알킬 알콕시 술페이트 ( $AE_xS$ ) (식 중, 바람직하게는  $x$  는 1-30 임); 바람직하게는 약 1-5 에톡시 단위를 포함하는  $C_{10}$ - $C_{18}$  알킬 알콕시 카르복실레이트; US 6,020,303 및 US 6,060,443 에 논의된 바와 같은 중쇄 분지형 알킬 술페이트; US 6,008,181 및 US 6,020,303 에 논의된 바와 같은 중쇄 분지형 알킬 알콕시 술페이트; WO 99/05243, WO 99/05242, WO 99/05244, WO 99/05082, WO 99/05084, WO 99/05241, WO 99/07656, WO 00/23549, 및 WO 00/23548 에 논의된 바와 같은 개질 알킬벤젠 술포네이트 (MLAS); 메틸 에스테르 술포네이트 (MES); 및 알파-올레핀 술포네이트 (AOS) 로부터 선택될 수 있다.

- [0071] 파라핀 술포네이트는 약 10 내지 약 20 개의 탄소 원자의 파라핀을 술포화시킴으로써 수득되는, 모노술포네이트 또는 디술포네이트일 수 있고, 통상 이의 혼합물이다. 바람직한 술포네이트는  $C_{12-18}$  개의 탄소 원자 사슬의 것이고, 더욱 바람직하게는 이들은  $C_{14-17}$  개의 사슬이다.
- [0072] 또한 적합한 것은 알킬 글리세릴 술포네이트 계면활성제 및/또는 알킬 글리세릴 술포이트 계면활성제이다. 올리고머성 알킬 글리세릴 술포네이트 및/또는 술포이트 계면활성제의 혼합물은 이량체 또는 이의 혼합물; 3량체 또는 이의 혼합물; 4량체 또는 이의 혼합물; 5량체 또는 이의 혼합물; 6량체 또는 이의 혼합물; 7량체 또는 이의 혼합물; 및 이의 혼합물로부터 선택되고; 알킬 글리세릴 술포네이트 및/또는 술포이트 계면활성제 혼합물은 약 0 중량% 내지 약 60 중량% 의 단량체를 포함한다.
- [0073] 기타 적합한 음이온성 계면활성제는 알킬, 바람직하게는 디알킬 술포숙시네이트 및/또는 술포아세테이트이다. 디알킬 술포숙시네이트는  $C_{6-15}$  선형 또는 분지형 디알킬 술포숙시네이트일 수 있다. 알킬 부분은 대칭 (즉, 동일한 알킬 부분) 또는 비대칭 (즉, 상이한 알킬 부분) 일 수 있다. 바람직하게는, 알킬 부분은 대칭이다.
- [0074] 가장 흔한 분지형 음이온성 알킬 에테르 술포네이트는 분지형 알코올과 분지형 알코올 에톡실레이트의 혼합물의 황산화를 통해 수득된다. 또한 적합한 것은 약 50% 이하의 분지 (약 40% 메틸 (모노 또는 비) 약 10% 시클로헥실) 를 포함하는 Fischer & Tropsh 반응으로부터 기원하는 술포네이트화 지방 알코올, 예컨대 safol 알코올 (Sasol 사제) 로부터 제조된 것들; 알코올의 약 50 중량% 이상이  $C_2$  이성질체 (메틸 내지 펜틸) 인 옥소 반응으로부터 기원하는 술포네이트화 지방 알코올, 예컨대 Isalchem® 알코올 또는 Lial® 알코올 (Sasol 사제) 로부터 제조된 것들; 알코올의 약 15 중량% 이상이  $C_2$  이성질체 (메틸 내지 펜틸) 인 개질된 옥소 반응으로부터 기원하는 술포네이트화 지방 알코올, 예컨대 Neodol® 알코올 (Shell 사제) 로부터 제조된 것들이다.
- [0075] 쯔비터성 계면활성제 및 양쪽성 계면활성제
- [0076] 액체 세정 조성물에서 사용하기 위한 쯔비터성 및 양쪽성 계면활성제는 수동 식기세척 세정 조성물의 약 0.01 중량% 내지 약 20 중량%, 바람직하게는 약 0.2 중량% 내지 약 15 중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.5 중량% 내지 약 10 중량% 의 수준으로 포함될 수 있다.
- [0077] 적합한 쯔비터성 계면활성제는 바람직한 구현예에서 비교적 넓은 범위의 pH 에서, 동일한 분자 상에 양이온성 및 음이온성 친수성 기 모두를 제공하는 내부 염을 형성하는 염기성 및 산성 기 모두를 함유한다. 전형적인 양이온성 기는 4차 암모늄 기이지만, 포스포늄, 이미다졸륨 및 술포늄 기와 같은 다른 양전하된 기도 사용될 수 있다. 전형적인 음이온성 친수성 기는 카복실레이트 및 술포네이트이지만, 술포이트, 포스포네이트 등과 같은 다른 기도 사용될 수 있다.
- [0078] 액체 세정 조성물은 바람직하게는 아민 옥시드 및/또는 베타인을 추가로 포함할 수 있다. 가장 바람직한 아민 옥시드는 코코넛 디메틸 아민 옥시드 또는 코코넛 아미도 프로필 디메틸 아민 옥시드이다. 아민 옥시드는 선형 또는 중간-분지형 알킬 부분을 가질 수 있다. 전형적인 선형 아민 옥시드에는  $C_{1-3}$  알킬 기 및 이의 혼합물; 및  $C_{1-3}$  히드록시알킬 기 및 이의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나의  $R^4$   $C_{8-18}$  알킬 부분 및 2 개의  $R^5$  및  $R^8$  부분을 함유하는 수용성 아민 옥시드가 포함된다. 바람직하게는 아민 옥시드는 화학식  $R^4 - N(R^5)(R^8) \rightarrow O$  을 특징으로 하며, 식 중  $R^4$  는  $C_{8-18}$  알킬 및  $R^5$  및  $R^8$  은 메틸; 에틸; 프로필; 이소프로필; 2-히드록시에틸; 2-히드록시프로필; 및 3-히드록시프로필로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 선형 아민 옥시드 계면활성제에는 특히, 선형  $C_{10}-C_{18}$  알킬 디메틸 아민 옥시드 및 선형  $C_8-C_{12}$  알콕시 에틸 디히드록시 에틸 아민 옥시드가 포함될 수 있다. 바람직한 아민 옥시드에는 선형  $C_{10}$ , 선형  $C_{10}-C_{12}$ , 선형  $C_{12}-C_{14}$  알킬 디메틸 아민 옥시드가 포함된다.
- [0079] 본원에서 사용되는 "중간-분지형" 은 아민 옥시드가  $n_2$  탄소 원자를 갖는 알킬 부분 상에 하나의 알킬 분지가 있는  $n_1$  탄소 원자를 갖는 하나의 알킬 부분을 갖는 것을 의미한다. 알킬 분지는 알킬 부분 상의 질소로부터  $\alpha$  탄소 상에 위치한다. 아민 옥시드에 대한 상기 유형의 분지화는 또한 당업계에 내부 아민 옥시드로서 공

지되어 있다.  $n_1$  및  $n_2$  의 총 합은 약 10 내지 약 24 개의 탄소 원자, 바람직하게는 약 12 내지 약 20, 더욱 바람직하게는 약 10 내지 약 16 개의 탄소 원자이다. 하나의 알킬 부분 ( $n_1$ ) 에 대한 탄소 원자의 수는 하나의 알킬 부분 및 하나의 알킬 분지가 대칭인 식으로 하나의 알킬 분지 ( $n_2$ ) 와 대략 동일한 수의 탄소 원자 이어야만 한다. 본원에서 사용되는, "대칭" 은 본원에서 사용하기 위한 중간-분지형 아민 옥시드의 약 50 wt% 이상, 더욱 바람직하게는 약 75 wt% 이상 내지 약 100 wt% 에서  $|n_1 - n_2|$  가 약 5 이하, 바람직하게는 약 4, 가장 바람직하게는 약 0 내지 약 4 개의 탄소 원자인 것을 의미한다.

[0080] 아민 옥시드는  $C_{1-3}$  알킬;  $C_{1-3}$  히드록시알킬 기; 또는 평균 약 1 내지 약 3 개의 에틸렌 옥시드 기를 함유하는 폴리에틸렌 옥시드 기로부터 독립적으로 선택되는 2 개의 부분을 추가로 포함한다. 바람직하게는 2 개의 부분은  $C_{1-3}$  알킬로부터 선택되고, 더욱 바람직하게는 둘다  $C_1$  알킬로서 선택된다.

[0081] 다른 적합한 계면활성제에는 베타인, 예컨대 알킬 베타인, 알킬아미도베타인, 아미다졸리늄베타인, 술포베타인 (INCI Sultaines), 뿐 아니라 포스포베타인이 포함되고, 바람직하게는 화학식 I 을 충족한다:

[0082]  $R^{1'}-[CO-X(CH_2)_j]_g-N^+(R^{2'})_f(R^{3'})-(CH_2)_f-[CH(OH)-CH_2]_h-Y-$  (I), 식 중

[0083]  $R^{1'}$  는 포화 또는 불포화  $C_{6-22}$  알킬 잔기, 바람직하게는  $C_{8-18}$  알킬 잔기, 특히 포화  $C_{10-16}$  알킬 잔기, 예를 들어 포화  $C_{12-14}$  알킬 잔기이고;

[0084] X 는 NH,  $NR^{4'}$  ( $C_{1-4}$  알킬 잔기  $R^{4'}$  를 가짐), O 또는 S 이고,

[0085] j 는 약 1 내지 약 10, 바람직하게는 약 2 내지 약 5, 특히 약 3 의 수이고,

[0086] g 는 약 0 또는 약 1, 바람직하게는 약 1 이고,

[0087]  $R^{2'}$ ,  $R^{3'}$  는 독립적으로  $C_{1-4}$  알킬 잔기, 잠재적으로는 예컨대 히드록시에틸에 의해, 바람직하게는 메틸에 의해 치환된 히드록시이고,

[0088] f 는 약 1 내지 약 4, 특히 약 1, 2 또는 3 의 수이고,

[0089] h 는 약 0 또는 1 이고,

[0090] Y 는  $COO$ ,  $SO_3$ ,  $OPO(OR^{5'})O$  또는  $P(O)(OR^{5'})O$  로부터 선택되고, 이 때  $R^{5'}$  는 수소 원자 H 또는  $C_{1-4}$  알킬 잔기이다.

[0091] 바람직한 베타인은 하기 화학식 ( $I_a$ ) 의 알킬 베타인, 하기 화학식 ( $I_b$ ) 의 알킬 아미도 베타인, 하기 화학식 ( $I_c$ ) 의 술포 베타인, 및 하기 화학식 ( $I_d$ ) 의 아미도 술포베타인이다;

[0092]  $R^{1'}-N^+(CH_3)_2-CH_2COO^-$  ( $I_a$ )

[0093]  $R^{1'}-CO-NH(CH_2)_3-N^+(CH_3)_2-CH_2COO^-$  ( $I_b$ )

[0094]  $R^{1'}-N^+(CH_3)_2-CH_2CH(OH)CH_2SO_3^-$  ( $I_c$ )

[0095]  $R^{1'}-CO-NH-(CH_2)_3-N^+(CH_3)_2-CH_2CH(OH)CH_2SO_3^-$  ( $I_d$ )

[0096] (식 중,  $R^{1'}$  는 화학식 I 에서와 동일한 의미를 가짐). 특히 바람직한 베타인은 카르보베타인으로, 식 중  $Y^-$  는  $[COO^-]$ , 특히 화학식 ( $I_a$ ) 및 ( $I_b$ ) 의 카르보베타인이고, 더욱 바람직한 것은 화학식 ( $I_b$ ) 의 알킬아미도베타인이다.

[0097] 적합한 베타인 및 술포베타인의 예는 하기와 같다 (INCI 에 따라 지정됨): 베타인의 아몬드아미도프로필, 아프리콧아미도프로필 베타인, 베타인의 아보카드아미도프로필, 베타인의 바바스수아미도프로필, 베헨아미도프로필

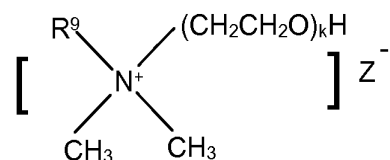
베타인, 베타인의 베헤닐, 베타인, 카놀아미도프로필 베타인, 카프릴/카프르아미도프로필 베타인, 카르니틴, 베타인의 세틸, 베타인의 코카미도에틸, 코카미도프로필 베타인, 코카미도프로필 히드록시술타인, 코코 베타인, 코코 히드록시술타인, 코코/올레아미도프로필 베타인, 코코 술타인, 베타인의 데실, 디히드록시에틸 올레일 글리시네이트, 디히드록시에틸 대두 글리시네이트, 디히드록시에틸 스테아릴 글리시네이트, 디히드록시에틸 수지 글리시네이트, PG-베타인의 디메티콘 프로필, 트룩아미도프로필 히드록시술타인, 베타인의 수소첨가 수지, 이소 스테아르아미도프로필 베타인, 라우르아미도프로필 베타인, 베타인의 라우릴, 라우릴 히드록시술타인, 라우릴 술타인, 우유 아미도프로필 베타인, 베타인의 우유아미도프로필, 미리스트아미도프로필 베타인, 베타인의 미리 스틸, 올레아미도프로필 베타인, 올레아미도프로필 히드록시술타인, 베타인의 올레일, 베타인의 올리브아미도프로필, 팜아미도프로필 베타인, 팔미트아미도프로필 베타인, 팔미토일 카르니틴, 팜 핵 아미도프로필 베타인, 베타인의 폴리테트라플루오로에틸렌 아세톡시프로필, 리신올레아미도프로필 베타인, 세스아미도프로필 베타인, 대두아미도프로필 베타인, 스테아르아미도프로필 베타인, 베타인의 스테아릴, 수지아미도프로필 베타인, 수지아미도프로필 히드록시술타인, 베타인의 수지, 베타인의 수지 디히드록시에틸, 운데실렌아미도프로필 베타인 및 맥아 아미도프로필 베타인. 바람직한 베타인은 예를 들어 코코아미도프로필 베타인이다.

[0098] 조성물이 경질 표면 세정 조성물인 바람직한 구현예에서 사용하기 위한 하나의 특히 바람직한 썬비터성 계면활성제는 술포베타인 계면활성제인데, 이것이 최적의 비누 찌꺼기 세정 장점을 나타내기 때문이다.

[0099] 특히 적합한 술포베타인 계면활성제의 예에는 수지 비스(히드록시에틸) 술포베타인 및 코코아미도 프로필 히드록시 술포베타인이 포함된다.

[0100] 양이온성 계면활성제

[0101] 하나의 바람직한 구현예에서, 액체 세정 조성물은 유효량으로, 더욱 바람직하게는 액체 세정 조성물의 약 0.1 중량% 내지 약 20 중량% 로 존재하는 양이온성 계면활성제를 포함할 수 있다. 적합한 양이온성 계면활성제는 4차 암모늄 계면활성제이다. 적합한 4차 암모늄 계면활성제는 모노 C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>, 바람직하게는 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> N-알킬 또는 알케닐 암모늄 계면활성제 또는 이의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되며, 나머지 N 위치는 메틸, 히드록시에틸 또는 히드록시프로필 기로 치환된다. 또다른 바람직한 양이온성 계면활성제는 4차 암모늄 알코올의 C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> 알킬 또는 알케닐 에스테르, 예컨대 4차 염소 에스테르이다. 더욱 바람직하게는, 양이온성 계면활성제는 하기 화학식 (V) 을 갖는다:



[0102] (V)

[0103] (식 중, 화학식 (V) 의 R<sup>9</sup> 는 C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> 히드록카르빌 또는 이의 혼합물, 바람직하게는, C<sub>8</sub>-14 알킬, 더욱 바람직하게는, C<sub>8</sub>, C<sub>10</sub> 또는 C<sub>12</sub> 알킬이고; 화학식 (V) 의 Z 는 음이온, 바람직하게는, 클로라이드 또는 브로마이드임).

[0104] 임의의 성분

[0105] 본 발명에 따른 액체 세정 조성물은 추구하는 기술적 장점 및 처리하는 표면에 따라 다양한 임의의 성분을 포함할 수 있다.

[0106] 본원에 사용하기에 적합한 임의의 성분에는 알칼리 물질 또는 이의 혼합물; 이의 무기 또는 유기 산 및 염 또는 이의 혼합물; 완충제 또는 이의 혼합물; 표면 개질 중합체 또는 이의 혼합물; 세정 중합체 또는 이의 혼합물; 과산화 표백제 또는 이의 혼합물; 라디칼 스캐빈저 또는 이의 혼합물; 킬레이트제 또는 이의 혼합물; 향수 또는 이의 혼합물; 염료 또는 이의 혼합물; 히드로트롭 또는 이의 혼합물; 중합체성 비누거품 안정화제 또는 이의 혼합물; 디아민 또는 이의 혼합물; 및 이의 혼합물이 포함된다.

[0107]

용매

[0108]

용매는 일반적으로 용해, 두께 및 심미성에 대한 바람직한 생성물 품질을 확보하기 위해 그리고 더 나은 가공을 확보하기 위해 사용된다. 본 발명의 액체 세정 조성물은 임의의 성분으로서, 용매 또는 이의 혼합물을 추가로 포함할 수 있다. 전형적으로, 조성물이 경질 표면 세정 조성물인 바람직한 구현예에서, 조성물은 총 조성물의 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량%, 바람직하게는 약 0.5 중량% 내지 약 5 중량%, 더욱 바람직하게는 약 1 중량% 내지 약 3 중량%의 용매 또는 이의 혼합물을 포함할 수 있다. 조성물이 수동 식기세척 세제 조성물인 바람직한 구현예에서, 조성물은 약 0.01 중량% 내지 약 20 중량%, 바람직하게는 약 0.5 중량% 내지 약 20 중량%, 더욱 바람직하게는 약 1 중량% 내지 약 10 중량%의 용매를 함유한다.

[0109]

본원의 적합한 용매에는 화학식  $R^{10}-OH$  (식 중,  $R^{10}$  은 약 1 내지 약 5 개의 탄소 원자, 바람직하게는 약 2 내지 약 4 개의 탄소 원자의 포화된 알킬 기임)에 따른  $C_1-C_5$  알코올이 포함된다. 적합한 알코올은 에탄올, 프로판올, 이소프로판올 또는 이의 혼합물이다. 기타 적합한 알코올은 화학식  $R^{11}-(A_q)-OH$  (식 중,  $R^{11}$  은 약 1 내지 약 8 개의 탄소 원자, 바람직하게는 약 3 내지 약 6 개의 탄소 원자의 알킬 기이고, A 는 알콕시 기, 바람직하게는 프로폭시 및/또는 에톡시이고, q 는 1 내지 5, 바람직하게는 1 내지 2 의 정수임)에 따른 알콕시화  $C_{1-8}$  알코올이다. 적합한 알코올은 부톡시 프로폭시 프로판올 (n-BPP), 부톡시 프로판올 (n-BP), 부톡시알코올, 또는 이의 혼합물이다. 본원에서 사용하고자 하는 적합한 알콕시화 방향족 알코올은 화학식  $R^{12}-(B)_r-OH$  (식 중,  $R^{12}$  는 약 1 내지 약 20 개의 탄소 원자, 바람직하게는 약 2 내지 약 15, 더욱 바람직하게는 약 2 내지 약 10 개의 탄소 원자의 알킬 치환된 또는 비-알킬 치환된 아릴 기이고, B 는 알콕시 기, 바람직하게는 부톡시, 프로폭시 및/또는 에톡시이고, r 은 1 내지 5, 바람직하게는 1 내지 2 의 정수임)에 따른 것들이다. 본원에서 사용하고자 하는 적합한 방향족 알코올은 벤질 알코올이다. 적합한 알콕시화 방향족 알코올은 벤질알코올 및 또는 벤질프로판올이다. 기타 적합한 용매에는 부틸 디글리콜에테르, 벤질알코올, 프로폭시프로폭시프로판올 (EP 0 859 044) 에테르 및 디에테르, 글리콜, 알콕시화 글리콜,  $C_6-C_{16}$  글리콜 에테르, 알콕시화 방향족 알코올, 방향족 알코올, 지방족 분지형 알코올, 알콕시화 지방족 분지형 알코올, 알콕시화 선형  $C_1-C_5$  알코올, 선형  $C_1-C_5$  알코올, 아민,  $C_8-C_{14}$  알킬 및 시클로알킬 탄화수소 및 할로탄화수소, 및 이의 혼합물이 포함된다.

[0110]

향수

[0111]

본 발명의 액체 세정 조성물은 향수 성분, 또는 이의 혼합물을, 총 조성물의 약 5.0 중량% 이하, 바람직하게는 약 0.1% 내지 약 1.5%의 양으로 포함할 수 있다. 본원에서 사용하기에 적합한 향수 화합물 및 조성물은 예를 들어 EP-A-0 957 156 의 페이지 13 에, 제목 "Perfume" 의 단란에 기재된 것들이다.

[0112]

염료

[0113]

본 발명에 따른 액체 세정 조성물은 착색될 수 있다. 따라서, 이것은 염료 또는 이의 혼합물을 포함할 수 있다. 본원에서 사용하기에 적합한 염료는 산-안정성 염료이다. "산-안정성" 은, 본원에서 본원의 조성물의 산성 환경에서 화학적 물리적으로 안정한 화합물을 의미한다.

[0114]

pH 조절제

[0115]

알칼리 물질

[0116]

바람직하게는, 알칼리 물질은 본 발명에 따른 조성물의 pH 를 조절 및/또는 pH 를 유지하기 위해 존재할 수 있다. 알칼리 물질의 양은 조성물의 약 0.001 중량% 내지 약 20 중량%, 바람직하게는 약 0.01 중량% 내지 약 10 중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.05 중량% 내지 약 3 중량%이다.

- [0117] 알칼리 물질의 예는 수산화나트륨, 수산화칼륨 및/또는 수산화리튬, 및/또는 알칼리 금속 산화물, 예컨대 나트륨 및/또는 칼륨 산화물, 또는 이의 혼합물이다. 바람직하게는, 알칼리성의 공급원은 수산화나트륨 또는 수산화칼륨, 바람직하게는 수산화나트륨이다.
- [0118] 산
- [0119] 본 발명의 액체 세정 조성물은 산을 포함할 수 있다. 당업자에게 공지된 임의의 산이 본원에서 사용될 수 있다. 전형적으로는 본원의 조성물은 총 조성물의 약 20 중량% 이하, 바람직하게는 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.1 중량% 내지 약 5 중량%, 더 더욱 바람직하게는 약 0.1 중량% 내지 약 3 중량%의 산을 포함할 수 있다.
- [0120] 적합한 산은 모노- 및 폴리-카르복실산 또는 이의 혼합물; 퍼카르복실산 또는 이의 혼합물; 치환된 카르복실산 또는 이의 혼합물; 및 이의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 본원에서 유용한 카르복실산에는 C<sub>1</sub>-<sub>6</sub> 선형 또는 약 3 개 이상의 탄소 함유 시클릭 산이 포함된다. 카르복실산의 선형 또는 시클릭 탄소-함유 사슬은 히드록실, 에스테르, 에테르, 약 1 내지 약 6, 더욱 바람직하게는 약 1 내지 약 4 개의 탄소 원자를 갖는 지방족 기, 및 이의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 치환기로 치환될 수 있다.
- [0121] 적합한 모노- 및 폴리-카르복실산은 시트르산, 락트산, 아스코르브산, 이소아스코르브산, 타르타르산, 포름산, 말레산, 말산, 말론산, 프로피온산, 아세트산, 데히드로아세트산, 벤조산, 히드록시 벤조산, 및 이의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된다.
- [0122] 적합한 퍼카르복실산은 퍼아세트산, 퍼카르본산, 과붕산, 및 이의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된다.
- [0123] 적합한 치환된 카르복실산은 아미노산 또는 이의 혼합물; 할로겐화 카르복실산 또는 이의 혼합물; 및 이의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된다.
- [0124] 본원에서 사용하기에 바람직한 산은 락트산, 시트르산, 및 아스코르브산 및 이의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 본원에서 사용하기에 더욱 바람직한 산은 락트산 및 시트르산 및 이의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 본원에서 사용하기에 더 더욱 바람직한 산은 락트산이다.
- [0125] 염
- [0126] 바람직한 구현예에서, 본 발명의 액체 세정 조성물은 또한 pH 완충제로서 기타 염을 포함한다. 염은 일반적으로 조성물의 약 0.01 중량% 내지 약 5 중량%, 바람직하게는 약 0.015 중량% 내지 약 3 중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.025 중량% 내지 약 2.0 중량%의 활성 수준으로 존재한다.
- [0127] 염이 포함되는 경우, 이온은 마그네슘, 나트륨, 칼륨, 칼슘, 및/또는 마그네슘으로부터, 바람직하게는 나트륨 및 마그네슘으로부터 선택될 수 있고, 히드록시드, 클로라이드, 아세테이트, 술페이트, 포르메이트, 옥시드 또는 니트레이트 염으로서 본 발명의 조성물에 첨가된다.
- [0128] 디아민
- [0129] 또다른 바람직한 구현예에서, 본 발명의 액체 세정 조성물은 pH 완충제로서 디아민 또는 이의 혼합물을 포함한다. 조성물은 바람직하게는 총 조성물의 약 0 중량% 내지 약 15 중량%, 바람직하게는 약 0.1 중량% 내지 약 15 중량%, 바람직하게는 약 0.2 중량% 내지 약 10 중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.25 중량% 내지 약 6 중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.5 중량% 내지 약 1.5 중량%의 하나 이상의 디아민을 함유할 것이다.
- [0130] 바람직한 유기 디아민은 pK<sub>1</sub> 및 pK<sub>2</sub>가 약 8.0 내지 약 11.5의 범위, 바람직하게는 약 8.4 내지 약 11, 더 더욱 바람직하게는 약 8.6 내지 약 10.75의 범위에 있는 것들이다. 바람직한 물질에는 1,3-비스(메틸아민) 시클로헥산 (pK<sub>a</sub> = 약 10 내지 약 10.5), 1,3-프로판 디아민 (pK<sub>1</sub> = 10.5; pK<sub>2</sub> = 8.8), 1,6-헥산 디아민 (pK<sub>1</sub> = 11; pK<sub>2</sub> = 10), 1,3-펜탄 디아민 (DYTEK EP®) (pK<sub>1</sub> = 10.5; pK<sub>2</sub> = 8.9), 2-메틸-1,5-펜탄 디아민 (DYTEK A®) (pK<sub>1</sub> = 11.2; pK<sub>2</sub> = 10.0)이 포함된다. 기타 바람직한 물질에는 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>8</sub>의 범위의 알킬렌 스페이서를

갖는 일차/일차 디아민이 포함된다. 일반적으로, 일차 디아민이 이차 및 삼차 디아민에 비해 바람직한 것으로 여겨진다.  $pK_a$  는 본원에서 화학 업계의 당업자에게 통상 공지된 바: 25°C 의 모든-수용액에서 그리고 약 0.1 내지 약 0.5 M. 값의 이온 강도에 대해, 동일한 방식으로 사용된다. 예컨대 ["Critical Stability Constants: Volume 2, Amines" by Smith and Martell, Plenum Press, NY and London, 1975] 와 같은 문헌을 참조할 수 있다.

[0131] 킬레이트제

[0132] 본 발명의 액체 세정 조성물 내 킬레이트제의 첨가가 이의 세정 능력과 관련하여 예상치 못한 개선을 제공한다. 는 것이 발견되었다. 바람직한 구현예에서, 본 발명의 조성물은 킬레이트제를 총 조성물의 약 0.1 중량% 내지 약 20 중량%, 바람직하게는 약 0.2 중량% 내지 약 5 중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.2 중량% 내지 약 3 중량% 의 수준으로 포함할 수 있다.

[0133] 적합한 킬레이트제는 아미노 카르복실레이트 또는 이의 혼합물; 아미노 포스포네이트 또는 이의 혼합물; 다작용성으로-치환된 방향족 킬레이트제 또는 이의 혼합물; 및 이의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.

[0134] 본원에서 사용하기에 바람직한 킬레이트제는 아미노산 기재 킬레이트제이고, 바람직하게는 글루탐-N,N-디아세트산 (GLDA) 및 유도체, 및/또는 포스포네이트 기재 킬레이트제, 바람직하게는 디에틸렌트리아민 펜타메틸포스포산이다. GLDA (이의 염 및 유도체) 가 본 발명에 따라 특히 바람직하며, 이의 테트라나트륨 염이 특히 바람직하다.

[0135] 또한 바람직한 것은 에틸렌디아민테트라-아세트레이트, N-히드록시에틸에틸렌디아민트리아세트레이트, 니트릴로-트리아세트레이트, 에틸렌디아민 테트라프로-프리오네이트, 트리에틸렌테트라아민헥사아세트레이트, 디에틸렌트리아민 펜타아세트레이트, 에탄올다-글리신을 비롯한 아미노 카르복실레이트; 및 이의 알칼리 금속, 암모늄, 및 치환된 암모늄 염; 및 이의 혼합물; 뿐 아니라 MGDA (메틸-글리신-디아세트산), 및 이의 염 및 유도체이다.

[0136] 기타 킬레이트제에는 폴리카르복실산의 단독중합체 및 공중합체 및 이들의 부분적으로 또는 완전히 중화된 염, 단량체성 폴리카르복실산 및 히드록시카르복실산 및 이들의 염이 포함된다. 상기 언급된 화합물의 바람직한 염은 암모늄 및/또는 알칼리 금속 염, 즉, 리튬, 나트륨, 및 칼륨 염이고, 특히 바람직한 염은 나트륨 염이다.

[0137] 적합한 폴리카르복실산은 비시클릭, 지환족, 헤테로시클릭 및 방향족 카르복실산이고, 이 경우 이들은 각각의 경우, 바람직하게는, 약 2 개 이하의 탄소 원자에 의해 서로 분리되는 약 2 개 이상의 카르복실 기를 함유한다. 2 개의 카르복실 기를 포함하는 폴리카르복실레이트에는 예를 들어, 말론산, (에틸렌디옥시) 디아세트산, 말레산, 디글리콜산, 타르타르산, 타르트론산 및 푸마르산의 수용성 염이 포함된다. 3 개의 카르복실 기를 함유하는 폴리카르복실레이트에는 예를 들어, 수용성 시트레이트가 포함된다. 따라서, 적합한 히드록시카르복실산은 예를 들어 시트르산이다. 또다른 적합한 폴리카르복실산은 아크릴산의 단독중합체이다. 바람직한 것은 술포네이트로 말단 캡핑된 폴리카르복실레이트이다.

[0138] 본원에서 사용하기에 추가의 적합한 폴리카르복실레이트 킬레이트제에는 아세트산, 숙신산, 포름산이; 모두 바람직하게는 수용성 염의 형태로 포함된다. 기타 적합한 폴리카르복실레이트는 US 4,663,071 에 기재된 바와 같이 옥소디숙시네이트, 카르복시메틸옥시숙시네이트 및 타르트레이트 모노숙신산 및 타르트레이트 디숙신산의 혼합물이다.

[0139] 아미노 포스포네이트가 또한 킬레이트제로서 사용하기에 적합하며, DEQUEST 로서 에틸렌디아민테트라키스 (메틸렌포스포네이트) 가 포함된다. 바람직하게는, 상기 아미노 포스포네이트는 약 6 개 초과와 탄소 원자를 갖는 알킬 또는 알케닐 기를 함유하지 않는다.

[0140] 다작용성으로-치환된 방향족 킬레이트제가 또한 미국 특허 3,812,044 에 기재된 바와 같이, 본원의 조성물에서 유용하다. 산 형태의 상기 유형의 바람직한 화합물은 디히드록시디술포벤젠, 예컨대 1,2-디히드록시-3,5-디술포벤젠이다.

[0141] 히드로트롭

[0142] 본 발명의 액체 세정 조성물은 조성물이 물과 적절하게 상용성이 되도록 유효량의 히드로트롭을 임의로 포함할 수 있다. 본 발명의 조성물은 전형적으로 총 조성물의 약 0 중량% 내지 약 15 중량%, 바람직하게는 약 1 중

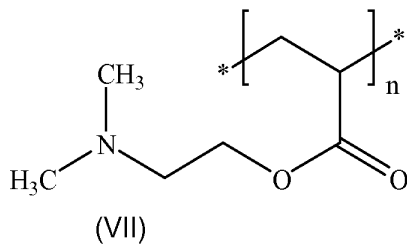
량% 내지 약 10 중량%, 가장 바람직하게는 약 3 중량% 내지 약 6 중량% 의 히드로트롭, 또는 이의 혼합물을 포함한다. 본원에서 사용하기에 적합한 히드로트롭에는 미국 특허 3,915,903 에 기재된 바와 같은, 음이온성-유형 히드로트롭, 특히 나트륨, 칼륨, 및 암모늄 자일렌 술포네이트, 나트륨, 칼륨 및 암모늄 톨루엔 술포네이트, 나트륨 칼륨 및 암모늄 큐멘 술포네이트, 및 이의 혼합물, 및 관련 화합물이 포함된다.

[0143] 중합체성 비누거품 안정화제

[0144] 본 발명의 액체 세정 조성물은 중합체성 비누거품 안정화제를 임의로 함유할 수 있다. 상기 중합체성 비누거품 안정화제는 조성물의 확장된 비누거품 부피 및 비누거품 기간을 제공한다. 조성물은 바람직하게는 총 조성물의 약 0.01 중량% 내지 약 15 중량%, 바람직하게는 약 0.05 중량% 내지 약 10 중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.1 중량% 내지 약 5 중량% 의, 중합체성 비누거품 촉진제/안정화제를 함유한다.

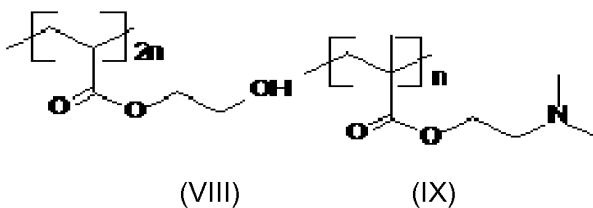
[0145] 상기 중합체성 비누거품 안정화제는 (N,N-디알킬아미노) 알킬 에스테르 및 (N,N-디알킬아미노) 알킬 아크릴레이트 에스테르의 단독중합체로부터 선택될 수 있다. 통상의 겔 투과 크로마토그래피를 통해 측정되는, 중합체성 비누거품 촉진제의 중량 평균 분자량은 약 1,000 내지 약 2,000,000, 바람직하게는 약 5,000 내지 약 1,000,000, 더욱 바람직하게는 약 10,000 내지 약 750,000, 더욱 바람직하게는 약 20,000 내지 약 500,000, 더 더욱 바람직하게는 약 35,000 내지 약 200,000 이다. 중합체성 비누거품 안정화제는 임의로 염의 형태, 무기 또는 유기 염, 예를 들어 (N,N-디메틸아미노)알킬 아크릴레이트 에스테르의 시트레이트, 술페이트, 또는 니트레이트 염으로 존재할 수 있다.

[0146] 하나의 바람직한 중합체성 비누거품 안정화제는 하기 화학식 (VII) 에 의해 나타내어지는 (N,N-디메틸아미노)알킬 아크릴레이트 에스테르, 즉 아크릴레이트 에스테르이다:



[0147]

[0148] 다른 바람직한 중합체성 비누거품 촉진제는 하기 화학식 VIII 및 IX 에 의해 나타내어지는 히드록시프로필아크릴레이트/디메틸 아미노에틸메타크릴레이트의 공중합체 (HPA/DMAM 의 공중합체) 이다:



[0149]

[0150] 또다른 바람직한 계열의 중합체성 비누거품 촉진제 중합체는 약 45,000 미만; 바람직하게는 약 10,000 내지 약 40,000; 더욱 바람직하게는 약 13,000 내지 약 25,000 의 중량 평균 분자량 ( $M_w$ ) 을 갖는 소수성으로 개질된 셀룰로오스 중합체이다. 소수성으로 개질된 셀룰로오스 중합체에는 수용성 셀룰로오스 에테르 유도체, 예컨대 비이온성 및 양이온성 셀룰로오스 유도체가 포함된다. 바람직한 셀룰로오스 유도체에는 메틸셀룰로오스, 히드록시프로필 메틸셀룰로오스, 히드록시에틸 메틸셀룰로오스, 및 이의 혼합물이 포함된다.

[0151] 2) 자동 식기세척 세제 조성물

[0152] 자동 식기세척 세제 조성물은 바람직하게는 폴리알킬렌이민을 세제 조성물의 약 0.0001 중량% 내지 약 10 중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.0005 중량% 내지 약 5 중량%, 가장 바람직하게는 약 0.001 중량% 내지 약 1 중량%,

특히 식기세척 세제 조성물의 약 0.005 중량% 내지 약 0.5 중량% 의 수준으로 포함한다.

[0153] 본 발명에 따른 조성물을 포함하는 자동 식기세척 조성물은 뛰어난 표백 이점을 제공한다. 이론에 구애됨 없이, 폴리알킬렌이민은 표백제 촉매와 복합체를 형성하고, 상기 복합체는 이것을 오염된 표면으로 유도하는 그러한 전하 및 입체 배열을 가져, 표백제 촉매가 대량의 세정 용액 (통상 일어나는 곳임) 대신 그 자리에서 얼룩을 제거할 때 작용할 수 있게 하는 것으로 여겨진다. 상기 메카니즘은 얼룩 제거에, 특히, 홍차 및 커피 얼룩의 제거에 매우 효과적인 것 같다. 폴리알킬렌이민 백분의 분자량과 알콕시화 폴리알킬렌이민의 총 분자량, 및 바람직하게는 폴리알킬렌이민의 4차화도 사이의 관계는 표백제 촉매의 효율을 향상시키는 표백가능 얼룩에 선택적으로 작용할 표백제 촉매/폴리알킬렌이민 복합체의 형성에 중요하다.

[0154] 4차화도는 또한 본 발명의 조성물 중의 폴리알킬렌이민의 안정성을 돕고, 특히 이것은 폴리알킬렌이민을 산화제, 예컨대 표백제로부터 보호하여, 조성물의 저장 안정성에 기여한다.

[0155] 바람직한 구현예에서, 표백제는 산소 표백제이고, 표백제 시스템은 표백 활성화제를 추가로 포함한다.

[0156] 최고의 표백가능 얼룩 제거 성능은 표백제 촉매가 코발트 또는 바람직하게는 망간 표백제 촉매인 경우 발생하지만, 기타 통상의 전이 금속, 예를 들어, 구리, 철, 몰리브덴, 텅스텐 등 기재의 표백제 촉매가 또한 사용될 수 있는 것으로 밝혀졌다.

[0157] 본 발명의 조성물은 심지어 포스페이트가 없는 경우에도 뛰어난 표백가능 얼룩 제거 장점을 제공한다. 특히 양호한 성능은 조성물이 숄론화 중합체를 포함하는 경우 수득된다.

[0158] 표백제 시스템

[0159] 본 발명의 조성물의 표백제 시스템은 표백제 및 임의로 표백 활성화제를 포함한다. 표백제 촉매와 본 발명의 폴리알킬렌이민 사이의 시너지는 표백가능 얼룩 제거 장점을 잃지 않으면서 그리고 심지어 증가시키면서 세제 조성물 내 표백제 시스템의 수준 감소를 허용한다.

[0160] 표백제

[0161] 무기 및 유기 표백제가 본원에서 사용하기에 적합하다. 무기 표백제에는 과산화물 (perhydrate) 염, 예컨대 퍼보레이트, 퍼카보네이트, 퍼포스페이트, 퍼술페이트 및 퍼실리케이트 염이 포함된다. 무기 과산화물 염은 통상 알칼리 금속 염이다. 무기 과산화물 염은 부가적인 보호 없이 결정성 고체로서 포함될 수 있다. 대안적으로는, 염은 코팅될 수 있다.

[0162] 알칼리 금속 퍼카보네이트, 특히 나트륨 퍼카보네이트는 본원에 사용하기에 바람직한 표백제이다. 퍼카보네이트는 가장 바람직하게는 제품-내 (in-product) 안정성을 제공하는 코팅된 형태로 생성물 내에 혼입된다.

[0163] 칼륨 퍼옥시모노퍼술페이트가 본원에서 사용되는 또다른 유기 퍼히드레이트 염이다.

[0164] 전형적인 유기 표백제는 유기 퍼옥시산, 특히 디퍼옥시도데칸디오산, 디퍼옥시테트라데칸디오산, 및 디퍼옥시헥사데칸디오산이다. 모노- 및 디퍼아젤라산, 모노- 및 디퍼브라실산도 또한 본원에 적합하다. 디아실 및 테트라아실퍼옥시드, 예를 들어 디벤조일 퍼옥시드 및 디라우로일 퍼옥시드는 본 발명의 문맥에서 사용될 수 있는 기타 유기 퍼옥시드이다.

[0165] 추가의 전형적인 유기 표백제에는 퍼옥시산이 포함되며, 특정 예는 알킬퍼옥시산 및 아릴퍼옥시산이다. 바람직한 대표예는 (a) 퍼옥시벤조산 및 이의 고리-치환 유도체, 예컨대 알킬퍼옥시벤조산 뿐 아니라, 또한 퍼옥시- $\alpha$ -나프토산 및 마그네슘 모노퍼프탈레이트, (b) 지방족 또는 치환 지방족 퍼옥시산, 예컨대 퍼옥시라우르산, 퍼옥시스테아르산,  $\epsilon$ -프탈이미도퍼옥시카프로산[프탈로이미도퍼옥시헥산산 (PAP)],  $\alpha$ -카르복시벤자미도퍼옥시카프로산, N-노네닐아미도퍼아디프산 및 N-노네닐아미도퍼옥시네이트, 및 (c) 지방족 및 아릴지방족 (araliphatic) 퍼옥시디카르복실산, 예컨대 1,12-디퍼옥시카르복실산, 1,9-디퍼옥시아젤라산, 디퍼옥시세바크산, 디퍼옥시브라실산, 디퍼옥시프탈산, 2-테실디퍼옥시부탄-1,4-디오산, N,N-테레프탈로일디(6-아미도퍼카프로산) 이다.

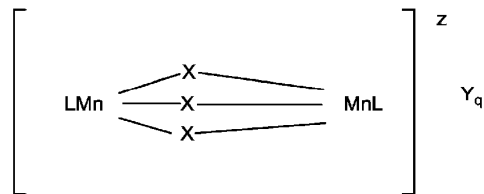
[0166] 바람직하게는, 본 발명의 조성물 내의 표백제의 수준은 조성물의 약 1 내지 약 20 중량%, 더욱 바람직하게는 약 2 내지 약 15 중량%, 더 더욱 바람직하게는 약 3 내지 약 12 중량%, 특히 약 4 내지 약 10 중량% 이다.

- [0167] 표백 활성화제
- [0168] 표백 활성화제는 전형적으로 60℃ 이하의 온도에서 세정 과정에서 표백 활성을 향상시키는 유기 과산 전구체이다. 본원에 사용하기에 적합한 표백 활성화제에는 과가수분해(perhydrolysis) 조건 하에서, 바람직하게는 1 내지 12 개의 탄소 원자, 특히 2 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 지방족 퍼옥시카르복실산, 및/또는 임의로 치환된 퍼벤조산을 제공하는 화합물이 포함된다. 적합한 성분은 구체화된 탄소 원자 수의 0-아실 및/또는 N-아실 기 및/또는 임의로 치환된 벤조일기를 가지고 있다. 바람직한 것은 폴리아실화 알킬렌디아민, 특히 테트라아세틸에틸렌디아민(TAED), 아실화 트리아진 유도체, 특히 1,5-디아세틸-2,4-디옥소헥사히드로-1,3,5-트리아진(DADHT), 아실화 글리콜루릴, 특히 테트라아세틸글리콜루릴(TAGU), N-아실이미드, 특히 N-노나노일숙신이미드(NOSI), 아실화 페놀술포네이트, 특히 n-노나노일- 또는 이소노나노일옥시벤젠술포네이트(n- 또는 이소-NOBS), 데카노닐옥시벤조산(DOBA), 카르복실 무수물, 특히 프탈 무수물, 아실화 다가 알코올, 특히 트리아세틴, 에틸렌 글리콜 디아세테이트 및 2,5-디아세톡시-2,5-디히드로푸란 및 또한 트리에틸아세틸 시트레이트(TEAC)이다. 본 발명의 조성물에 포함된다면 표백 활성화제는 총 조성물의 약 0.01 내지 약 10 중량%, 바람직하게는 약 0.1 내지 약 5 중량%, 더욱 바람직하게는 약 1 내지 약 4 중량%의 수준이다.
- [0169] 표백제 촉매
- [0170] 본원의 조성물은 표백제 촉매, 바람직하게는 금속 함유 표백제 촉매를 함유한다. 더욱 바람직하게는 금속 함유 표백제 촉매는 전이 금속 함유 표백제 촉매, 특히 망간 또는 코발트-함유 표백제 촉매이다.
- [0171] 본원에 사용하기에 바람직한 표백제 촉매에는 망간 트리아자시클로노난 및 관련 복합체(US-A-4246612, US-A-5227084); Co, Cu, Mn 및 Fe 비스피리딜아민 및 관련 복합체(US-A-5114611); 및 펜타민 아세테이트 코발트(III) 및 관련 복합체(US-A-4810410)가 포함된다. 본원에 사용하기에 적합한 표백제 촉매의 전체 기재는 WO 99/06521, 페이지 34, 라인 26 내지 페이지 40, 라인 16에서 찾을 수 있다.
- [0172] 본원에 사용하기에 적합한 촉매에는 하기 화학식을 갖는 코발트(III) 촉매가 포함된다:
- [0173] 
$$\text{Co}[(\text{NH}_3)_n\text{MmBbTtQqPp}] \text{Yy}$$
- [0174] (식 중, 코발트는 +3 산화 상태에 있고; n은 0 내지 5의 정수(바람직하게는 4 또는 5; 가장 바람직하게는 5)이고; M은 한자리 리간드를 나타내고; m은 0 내지 5의 정수(바람직하게는 1 또는 2; 가장 바람직하게는 1)이고; B는 두자리 리간드를 나타내고; b는 0 내지 2의 정수이고; T는 3자리 리간드를 나타내고; t는 0 또는 1이고; Q는 4자리 리간드를 나타내고; q는 0 또는 1이고; P는 5자리 리간드를 나타내고; p는 0 또는 1이고;  $n + m + 2b + 3t + 4q + 5p = 6$  이고; Y는 전하-균형 염을 수득하기 위해 수 y로 존재하는 하나 이상의 적합하게 선택된 반대이온이고, y는 1 내지 3의 정수(바람직하게는 2 내지 3; 가장 바람직하게는 Y가 -1 전하 음이온인 경우 2임)이며, 바람직한 Y는 클로라이드, 니트레이트, 니트라이트, 술페이트, 시트레이트, 아세테이트, 카보네이트, 및 이의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되고; 추가로 코발트에 부착된 배위 부위 중 하나 이상은 자동 식기세척 사용 조건 하에서 불안정하고 나머지 배위 부위는 자동 식기세척 조건 하에서 코발트를 안정화시켜 알칼리 조건 하에서 코발트(III)에 대한 코발트(II)로의 환원 잠재력이 정상 수소 전극에 대해 약 0.4 볼트 미만(바람직하게는 약 0.2 볼트 미만)이 되도록 한다).
- [0175] 바람직한 코발트 촉매는 하기 화학식을 갖는다:
- [0176] 
$$[\text{Co}(\text{NH}_3)_n(\text{M})_m] \text{Yy}$$
- [0177] (식 중, n은 3 내지 5의 정수(바람직하게는 4 또는 5; 가장 바람직하게는 5)이고; M은 염소, 브롬, 히드록시드, 물 및 (m이 1 초과인 경우) 이의 조합으로 이루어지는 군으로부터 바람직하게는 선택되는, 불안정한 배위 부분이고; m은 1 내지 3의 정수(바람직하게는 1 또는 2; 가장 바람직하게는 1)이고;  $m+n = 6$  이고; Y는 전하-균형 염을 수득하기 위해 수 y로 존재하는 적합하게 선택된 반대이온이고, y는 1 내지 3의 정수(바람직하게는 2 내지 3; 가장 바람직하게는 Y가 -1 전하 음이온인 경우 2임)이다).
- [0178] 본원에서 유용한 가장 바람직한 코발트 촉매는 하기 화학식  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] \text{Yy}$ , 및 특히  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 를 갖는다.
- [0179] 본원에 사용하기에 적합한 M, B, T, Q 및 P 리간드는 1989년 3월 7일에 발행된, 미국 특허 제 4,810,410호

(Diakun et al) 에 기재된 리간드가 공지되어 있다. 부가적으로, M 의 예에는 피리딘 및 SCN 가 포함되고; B 의 예에는 에틸렌디아민, 비피리딘, 아세테이트, 펜트올린, 비이미다졸, 및 트로폴론이 포함되고; T 의 예에는 테르피리딘, 살리실알데히드의 아실히드라존, 및 디에틸렌트리아민이 포함되고; Q 의 예에는 트리에틸렌테트라민, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, Schiff 염기 (예를 들어, HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C=NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N=CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH) 가 포함되고; P 의 예에는 폴리아미다졸 및 HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C=NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N=CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH 가 포함된다.

[0180] 상기 코발트 촉매는 예컨대 1989 년 3 월 7 일에 발행된, 미국 특허 제 4,810,410 호 (Diakun et al) 및 J. Chem. Ed. (1989), 66 (12), 1043-45; The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds, W.L. Jolly (Prentice-Hall; 1970), pp. 461-3 에 교시된, 공지된 절차에 의해 쉽게 제조된다.

[0181] 망간 표백제 촉매는 본 발명의 조성물에 사용하기에 바람직하다. 폴리알킬렌아민과 조합된 상기 촉매는 표백가능 얼룩의 제거에 있어 최고의 결과를 제공한다. 본원에서 사용하기에 특히 바람직한 촉매는 하기 일반식을 갖는 2핵 망간-복합체이다:



[0182] (식 중, Mn 은 개별적으로 III 또는 IV 산화 상태일 수 있는 망간이고; 각각의 x 는 H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub><sup>2-</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, HO<sub>2</sub><sup>-</sup>, SH<sup>-</sup>, S<sub>2</sub><sup>-</sup>, >SO, Cl<sup>-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, RCOO<sup>-</sup>, NH<sub>2</sub><sup>-</sup> 및 NR<sub>3</sub> 으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 배위 또는 가교 종류를 나타내고, R 은 H, 알킬 또는 아릴이고 (임의로 치환된); L 은 망간 중심에 이의 질소 원자의 모두 또는 일부를 통해 배위되는 다수의 질소 원자를 함유하는 유기 분자인 리간드이고; z 는 복합체의 전하를 나타내고, 양수 또는 음수일 수 있는 정수이고; Y 는 1가 또는 다가 반대이온이어서, 복합체의 전하 z 에 따라 달라지는 전하 중립을 야기하고; q = z/[전하 Y] 이다).

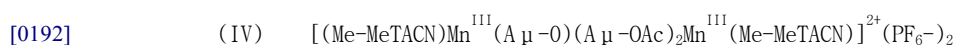
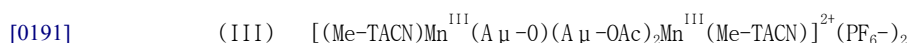
[0184] 바람직한 망간-복합체는 x 가 CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> 또는 O<sub>2</sub><sup>2-</sup> 또는 이의 혼합물인 것, 가장 바람직하게는 망간이 IV 산화 상태에 있고, x 가 O<sub>2</sub><sup>2-</sup> 인 것이다. 바람직한 리간드는 3 개의 질소 원자를 통해 망간 중심 중 하나에 대해 배위하는 것이고, 바람직하게는 마크로시클릭 특성의 것이다. 특히 바람직한 리간드는 하기이다:

[0185] (1) 1,4,7-트리메틸-1,4,7-트리아자시클로노난, (Me-TACN); 및

[0186] (2) 1,2,4,7-테트라메틸-1,4,7-트리아자시클로노난, (Me-Me TACN).

[0187] 전하 중립을 위한 반대이온 Y 의 유형은 복합체의 활성화에 중요하지 않고, 예를 들어, 하기 반대이온 중 임의의 것: 클로라이드; 술페이트; 니트레이트; 메틸술페이트; 계면활성제 음이온, 예컨대 장쇄 알킬술페이트, 알킬술포네이트, 알킬벤젠술포네이트, 토실레이트, 트리플루오로메틸술포네이트, 퍼클로레이트 (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>), BPh<sub>4</sub><sup>-</sup>, 및 PF<sub>6</sub><sup>-</sup> 으로부터 선택될 수 있지만, 일부 반대이온이 생성물 특성 및 안정성의 이유로 인해 다른 것보다 더욱 바람직하다.

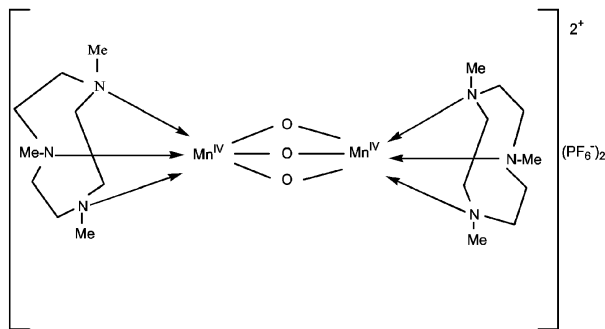
[0188] 따라서, 본 발명에서 사용가능한 바람직한 망간 복합체는 하기와 같다:



[0193] 이것은 본원에서 이하 또한 하기와 같이 약칭될 수 있다:

- [0194] (I)  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\text{A}\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$
- [0195] (II)  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\text{A}\mu\text{-O})_3(\text{Me-MeTACN})_2](\text{PF}_6)_2$
- [0196] (III)  $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{A}\mu\text{-O})(\text{A}\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$
- [0197] (IV)  $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{A}\mu\text{-O})(\text{A}\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$

[0198] I 의 구조가 하기에 제시된다:



[0199]

[0200]  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\text{A}\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$  로서 약칭됨.

[0201] 망간 복합체는 또한 EP-A-0458397 및 EP-A-0458398 에서 특히 효과적인 표백제 및 산화 촉매로서 기재되어 있다는 것을 유념한다. 본 발명의 추가 기재에서, 이들은 또한 "촉매" 로서 간단히 언급될 것이다.

[0202] 표백제 촉매는 본 발명의 조성물에 포함되고, 총 조성물의 약 0.001 내지 약 10 중량%, 바람직하게는 약 0.05 내지 약 2 중량% 의 바람직한 수준으로 있다.

[0203] 세제 조성물은 알콕시화 폴리알킬렌이민 및 표백제 시스템 외에, 계면활성제, 효소, 건조 보조제, 금속 케어제, 등으로부터 선택될 수 있는 하나 이상의 세제 활성 성분을 포함할 수 있다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0204] **합성예**

[0205] 알킬화제의 양은 중합체 내 아미노기의 4차화의 양, 즉, 4차화된 부분의 양을 결정한다.

[0206] 4차화된 부분의 양은 비-4차화 아민 및 4차화 아민 내 아민 수의 차이로부터 계산될 수 있다.

[0207] 아민 수는 DIN 16945 에 기재된 방법에 따라 측정될 수 있다.

[0208] 실시예 1: PEI5000 + 7EO/NH 의 합성, 디메틸 술페이트로 50% 4차화된

[0209] a) PEI5000+1EO/NH

[0210] 3.5 l 오토클레이브에, 2568.0 g 의 폴리에틸렌이민 5000 (5000 의 평균 분자량  $M_w$ , 50% 수용액) 을 80℃ 로 가열하고 5 bar 의 압력까지 질소로 3 회 퍼지하였다. 온도가 110℃ 로 증가된 후, 1314.2 g 에틸렌 옥시드를 7 bar 까지 조금씩 첨가하였다. 반응을 완료하기 위해, 혼합물을 2 시간 동안 110℃ 에서 후-반응을 허용하였다. 반응 혼합물을 질소로 스트리핑하고 휘발성 화합물을 진공 하 70℃ 에서 제거하였다. 온도를 90-110℃ 로 증가시키고 혼합물을 2 시간 동안 진공 하에 탈수시켰다.

[0211] NH 1 몰 당 1 몰의 에틸렌 옥시드를 가진 2580.0 g 의 폴리에틸렌이민 5000 을 진갈색 점성 오일 (아민 값: 512

mg KOH/g) 로서 수득하였다.

[0212]

b) PEI5000+7EO/NH

[0213]

5 l 오토클레이브에, 997,6 g 의 실시예 1 a) 에서 수득된 생성물 및 29.9 g 의 수산화칼륨의 50 중량% 수용액을 80℃ 로 가열하고, 질소로 3 회 퍼지하였다. 혼합물을 120℃ 및 10 mbar 의 진공에서 2 시간 동안 탈수하였다. 진공을 질소로 제거한 후, 온도를 140℃ 로 증가시키고, 3027.2 g 에틸렌 옥시드를 7 bar 까지 조금씩 첨가하였다. 반응을 완료하기 위해, 혼합물을 2 시간 동안 120℃ 에서 후-반응을 허용하였다. 반응 혼합물을 질소로 스트리핑하고 휘발성 화합물을 진공 하 70℃ 에서 제거하였다.

[0214]

NH 결합 1 몰 당 7 몰의 에틸렌 옥시드를 가진 4040.0 g 의 폴리에틸렌이민 5000 을 갈색 점성 액체 (아민 값: 137.4 mg KOH/g; 10 중량% 수용액의 pH: 11.7; 점도 (70℃): 325 mPas) 로서 수득하였다.

[0215]

c) PEI5000+7EO/NH, 디메틸 술페이트로 50% 4차화됨

[0216]

2 l 반응 용기에, 1500.0 g 의 실시예 1 b) 로부터의 생성물을 일정한 스트림의 질소 하에 70-75℃ 로 가열하였다. 232.0 g 디메틸 술페이트를 2 시간 내에 첨가하였다. 반응 혼합물을 추가 2 시간 동안 75℃ 에서 교반하였다.

[0217]

1720.0 g 의 연갈색 고체를 수득하였다 (아민 값: 63.3 mg KOH/g; 10 중량% 수용액의 pH: 7.8 ; 점도 (70℃): 838 mPas).

[0218]

실시예 2: PEI600 + 10EO/NH 의 합성, 디메틸 술페이트로 75% 4차화됨

[0219]

a) PEI600+1EO/NH

[0220]

3,5 l 오토클레이브에, 1328,5 g 의 폴리에틸렌이민 600 (600 의 평균 분자량  $M_n$ ) 및 66,4 g 물을 80℃ 로 가열하고 5 bar 의 압력까지 질소로 3 회 퍼지하였다. 온도가 120℃ 로 증가된 후, 1359,4 g 에틸렌 옥시드를 7 bar 까지 조금씩 첨가하였다. 반응을 완료하기 위해, 혼합물을 2 시간 동안 120℃ 에서 후-반응을 허용하였다. 반응 혼합물을 질소로 스트리핑하고 휘발성 화합물을 진공 하 70℃ 에서 제거하였다. 온도를 90-110℃ 로 증가시키고 혼합물을 2 시간 동안 진공 하에 탈수시켰다.

[0221]

NH 1 몰 당 1 몰의 에틸렌 옥시드를 가진 2688,0 g 의 폴리에틸렌이민 600 을 황색 점성 오일 (아민 값: 549 mg KOH/g; 1 중량% 수용액의 pH: 11.06) 로서 수득하였다.

[0222]

b) PEI600+10 EO/NH

[0223]

5 l 오토클레이브에, 704,5 g 의 실시예 1 a) 에서 수득된 생성물 및 21.1 g 의 수산화칼륨의 50 중량% 수용액을 80℃ 로 가열하고, 질소로 3 회 퍼지하였다. 혼합물을 120℃ 및 10 mbar 의 진공에서 2 시간 동안 탈수하였다. 진공을 질소로 제거한 후, 온도를 145℃ 로 증가시키고, 3206.7 g 에틸렌 옥시드를 7 bar 까지 조금씩 첨가하였다. 반응을 완료하기 위해, 혼합물을 2 시간 동안 120℃ 에서 후-반응을 허용하였다. 반응 혼합물을 질소로 스트리핑하고 휘발성 화합물을 진공 하 70℃ 에서 제거하였다.

[0224]

NH 결합 1 몰 당 10 몰의 에틸렌 옥시드를 가진 3968,0 g 의 폴리에틸렌이민 600 을 연갈색 점성 액체 (아민 값: 101,5 mg KOH/g; 10 중량% 수용액의 pH: 11,6) 로서 수득하였다.

[0225]

c) PEI600+10 EO/NH, 디메틸 술페이트로 75% 4차화됨

[0226]

0,5 l 반응 용기에, 120,0 g 의 실시예 1 b) 로부터의 생성물을 일정한 스트림의 질소 하에 70-75℃ 로 가열하였다. 20,5 g 디메틸 술페이트를 15 분 내에 첨가하였다. 반응 혼합물을 추가 2 시간 동안 75℃ 에서

교반하였다. pH 의 조정을 위해, 1,0 g NaOH (수 중 50 %) 를 첨가하였다.

[0227] 110,0 g 의 연갈색 고체를 수득하였다 (아민 값: 23,5 mg KOH/g; 10 중량% 수용액의 pH: 9,3).

[0228] 실시예 3: PEI600 + 7EO/NH 의 합성, 디메틸 술페이트로 75% 4차화됨

[0229] a) PEI600+7 EO/NH

[0230] 2 l 오토클레이브에, 261,0 g 의 실시예 1 a) 에서 수득된 생성물 및 7,8 g 의 수산화칼륨의 50 중량% 수용액을 80℃ 로 가열하고, 질소로 3 회 퍼지하였다. 혼합물을 120℃ 및 10 mbar 의 진공에서 2 시간 동안 탈수하였다. 진공을 질소로 제거한 후, 온도를 145℃ 로 증가시키고, 792,0 g 에틸렌 옥시드를 7 bar 까지 조금씩 첨가하였다. 반응을 완료하기 위해, 혼합물을 2 시간 동안 120℃ 에서 후-반응을 허용하였다. 반응 혼합물을 질소로 스트리핑하고 휘발성 화합물을 진공 하 70℃ 에서 제거하였다.

[0231] NH 결합 1 몰 당 7 몰의 에틸렌 옥시드를 가진 1056,0 g 의 폴리에틸렌이민 600 을 연갈색 점성 액체 (아민 값: 147,8 mg KOH/g; 10 중량% 수용액의 pH: 11,6) 로서 수득하였다.

[0232] b) PEI600+7 EO/NH, 디메틸 술페이트로 75% 4차화됨

[0233] 0,5 l 반응 용기에, 250,0 g 의 실시예 2 a) 로부터의 생성물을 일정한 스트립의 질소 하에 70-75℃ 로 가열하였다. 58,4 g 디메틸 술페이트를 15 분 내에 첨가하였다. 반응 혼합물을 추가 2 시간 동안 75℃ 에서 교반하였다.

[0234] 299,0 g 의 연갈색 고체를 수득하였다 (아민 값: 35,84 mg KOH/g; 10 중량% 수용액의 pH: 6,0; 요오드 색상 수 (수 중 10%): 4,0).

## [0235] 적용예

[0236] 1) 광택 시험

[0237] 사용 방법

[0238] 본 발명의 방법 양상에서, 오염된 접시를 유효량, 전형적으로 약 0.5 ml. 내지 약 20 ml. (처리되는 25 개의 접시 당), 바람직하게는 약 3 ml. 내지 약 10 ml. 의, 물에 희석된 본 발명의 액체 세제 조성물과 접촉시킨다.

사용된 액체 세제 조성물의 실제 양은 사용자의 판단에 근거할 것이며, 전형적으로는 조성물 내 유효 성분의 농도, 세정하고자 할 오염된 접시의 수, 접시에 대한 오염 정도 등을 비롯한 조성물의 특정 생성물 제형과 같은 인자에 따라 달라질 것이다. 특정 제품 제형은 차례로 수 많은 인자, 예컨대 조성물 제품에 대해 의도되는 시장 (즉, 미국, 유럽, 일본 등) 에 따라 달라질 것이다. 적합한 실시예가 하기 표 1 에 제시될 수 있다.

[0239] 일반적으로, 약 0.01 ml. 내지 약 150 ml., 바람직하게는 약 3 ml. 내지 약 40 ml. 의 본 발명의 액체 세제 조성물은 약 2000 ml. 내지 약 20000 ml., 더욱 전형적으로는 약 5000 ml. 내지 약 15000 ml. 의 물과, 약 1000 ml. 내지 약 20000 ml., 더욱 전형적으로는 약 5000 ml. 내지 약 15000 ml. 의 범위의 부피 용량을 갖는 싱크에서 조합된다. 오염된 접시는 이후 수득되는 희석된 조성물을 함유하는 싱크에 함침시키고, 여기서 접시의 오염된 표면의 천, 스폰지, 또는 유사한 물품과의 접촉이 이들을 세정한다. 천, 스폰지, 또는 유사한 물품을 접시 표면과 접촉시키기 전에 세제 조성물 및 물 혼합물에 함침시킬 수 있고, 전형적으로 약 1 내지 약 10 초의 범위의 시간 동안 접시 표면과 접촉시키는데, 실제 시간은 각각의 적용 및 사용자에 따라 달라질 것이다.

천, 스폰지, 또는 유사한 물품의 접시 표면에 대한 접촉은 바람직하게는 접시 표면의 동시 문지름에 의해 달성된다.

[0240] 또다른 사용 방법은 오염된 접시를 수조 내로 함침시키거나 또는 임의의 액체 식기세척 세제 없이 흐르는 물 아래에 두는 것을 포함할 것이다. 액체 식기세척 세제를 흡수하기 위한 장치, 예컨대 스폰지를 전형적으로 약 1 내지 약 5 초의 범위의 시간 동안 별도의 양의 미희석된 액체 식기세척 조성물 내로 직접 위치시킨다. 흡수 장치, 및 따라서 미희석된 액체 식기세척 조성물은 이후, 상기 더러움을 제거하기 위해 오염된 접시 각각의

표면과 개별적으로 접촉시킨다. 흡수 장치는 전형적으로 약 1 내지 약 10 초의 범위의 시간 동안 각각의 접시 표면과 접촉되지만, 실제 적용 시간은 접시의 오염도와 같은 인자에 따라 다를 것이다. 접시 표면에 대한 흡수 장치의 접촉은 바람직하게는 동시 문지름에 의해 달성된다.

#### [0241] 시험 방법

[0242] 분자량 측정:

[0243] 분자량은 겔 투과 크로마토그래피 (GPC) 컬럼 HEMA Bio linear, 40·8mm 10 $\mu$ m, HEMA Bio 100, 300·8mm, 10 $\mu$ m, HEMA Bio 1000, 300·8mm, 10 $\mu$ m 및 HEMA Bio 10000, 300·8mm, 10 $\mu$ m (PSS Polymer Standards Service GmbH, Mainz, Germany로부터 취득됨)의 연속 원심분리를 사용하는 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)에 의해 중량-평균 분자량 ( $M_w$ )으로서 측정된다. 용리액은 1.5% 수성 포름산이고, 흐름은 1 ml/분이고, 주입된 부피는 20  $\mu$ l 이고, 샘플 농도는 1% 이다. 방법은 Pullulan 표준 (MW 342 - 1660000 g/mol, PSS Polymer Standards Service GmbH, Mainz, Germany로부터 취득됨)을 이용하여 계산된다.

[0244] 광택 시험 방법

[0245] 본래 제형의 10% 용액을 수득하기 위해 시험하고자 하는 제형을 수돗물에 희석한다 (수 경도: 15 gpg, 온도: 40 $^{\circ}$ C). 상기 용액을 스폰지에 의해 3 개의 음료 유리컵에 적용하고, 이것을 이후 흐르는 물 (수 경도: 15 gpg (grains-per-gallon); 온도: 40 $^{\circ}$ C)로 10 초 동안 행구었다. 행군 후 유리컵을 수직으로 보관하고 주위 온도 (20 $^{\circ}$ C)에서 건조시켰다. 건조 후, 유리컵을 0 내지 6 점 척도 (0= 줄무늬의 완전한 부재; 6 = 극히 열악한 줄무늬)로 광택에 대해 2 명의 판단자에 의해 시각적으로 등급을 매긴다. 양호한 광택 결과는 2 미만의 등급에 상응하는 것이다.

[0246] 점도 시험 방법

[0247] 본 발명의 조성물의 점도는 Brookfield 점도계 모델 # LVDVII+로 20 $^{\circ}$ C에서 측정한다. 상기 측정에 사용되는 스피нд들은 상이한 점도의 생성물을 측정하기 위해 적합한 속도를 가진 S31 이다; 예를 들어, 1000 cps 초과인 점도의 생성물을 측정하기 위해 12 rpm; 500 cps 내지 1000 cps 의 점도의 생성물을 측정하기 위해 30 rpm; 500cps 미만의 점도의 생성물을 측정하기 위해 60 rpm.

[0248] 실시예

[0249] 수동 식기 예

[0250] 표 1 은 제조되었던 공지된 액체 세정 조성물을 제시한다. 조성물은 표 2 에 제시되는 바와 같은 특정 폴리에틸렌이민 구조의 첨가에 의해 수동 식기세척 에서 수득된 광택 장점을 나타내도록 제조되었다.

[0251] 표 1: 알콕시화 폴리에틸렌이민의 첨가 전 세정 조성물

표 1

| 예                                 | (% w/w) |
|-----------------------------------|---------|
| 알킬 에톡시 술페이트 AE <sub>x</sub> S*    | 16      |
| 아민 옥시드                            | 5.0     |
| C <sub>9-11</sub> EO <sub>8</sub> | 5       |
| Ethylan 1008®                     | -       |
| Lutensol® TO 7                    | -       |
| GLDA <sup>1</sup>                 | 0.7     |
| DTPMP <sup>2</sup>                | -       |
| 나트륨 시트레이트                         | -       |
| 용매                                | 1.3     |
| 폴리프로필렌 글리콜 (M <sub>n</sub> =2000) | 0.5     |
| 염화나트륨                             | 0.8     |
| 물                                 | 나머지     |

\* 알킬 사슬 내 탄소 원자의 수는 12 내지 13 이고; x 는 0.5 내지 2 이다.

Ethylan 1008® 은 AkzoNobel 에서 시판되는, 합성 일차 알코올 기재 비이온성 계면활성제이다.

Lutensol® TO 7 은 포화된 이소-C<sub>13</sub> 알코올로부터 제조된 비이온성 계면활성제이다.

용매는 에탄올이다.

아민 옥시드는 코코넛 디메틸 아민 옥시드이다.

1        글루탐-N,N-디아세트산

2        디에틸렌트리아민 펜타 메틸포스포산

\*\* 예는 기타 임의의 성분, 예컨대 염료, 불투명제, 향수, 방부제, 히드로트롭, 가공 보조제, 염, 안정화제 등을 가질 수 있다.

표 2 는 광택을 위해 제조되고 시험된 일련의 조성물을 보여준다. 모든 조성물에 대한 기재 제형은 상기 표 1 로부터의 제형 I 이었다. 대조 샘플 (2A) 을 제외하고, 각각의 조성물은 표에 구체화된 특성을 갖는 0.1% 의 에톡시화 폴리에틸렌이민을 포함한다. 광택 시험을 상기 기재된 방법에 따라 수행하였다. 모든 조성물은 양호한 세정을 전달한다. 조성물 2A 내지 2G 는 양호한 광택을 전달하지 않는다. 조성물 2H, 2I 및 2J 는 양호한 광택 결과를 전달한다.

표 2: 세정 조성물 내로 선택된 개질된 폴리에틸렌이민의 첨가로부터의 광택 장점

표 2

|           | 2A<br>(대조군) | 2B        | 2C        | 2D        | 2E        | 2F        | 2G        | 2H        | 2I        | 2J        |
|-----------|-------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| % 제형 I    | 100%        | 99.9<br>% | 99.9<br>% | 99.9<br>% | 99.9<br>% | 99.9<br>% | 99.9<br>% | 99.9<br>% | 99.9<br>% | 99.9<br>% |
| % PEI     | 0%          | 0.1%      | 0.1%      | 0.1%      | 0.1%      | 0.1%      | 0.1%      | 0.1%      | 0.1%      | 0.1%      |
| PEI 특성    |             |           |           |           |           |           |           |           |           |           |
| PEI 백본 MW | -           | 600       | 600       | 600       | 600       | 600       | 600       | 600       | 600       | 5000      |
| EO 치환*    | -           | 7         | 20        | 10        | 10        | 10        | 10        | 7         | 20        | 7         |
| PO 치환**   | -           | 0         | 0         | 16        | 16        | 16        | 16        | 0         | 0         | 0         |
| % 4 차화    | -           | 12%       | 8%        | 24%       | 48%       | 73%       | 90%       | 76%       | 100<br>%  | 50%       |
| 결과        |             |           |           |           |           |           |           |           |           |           |
| 광택 등급     | 2.7         | 3.0       | 2.5       | 3.0       | 2.25      | 2.5       | 2.2       | 1.0       | 1.0       | 1.0       |

\*NH 1 몰 당 에틸렌 옥시드의 몰

\*\*NH 1 몰 당 프로필렌 옥시드의 몰

[0263]

[0264]

2) 표백-강화 시험

[0265]

실시예에서 사용된 약어

[0266]

예에서, 약칭된 성분 식별은 하기 의미를 갖는다:

[0267]

퍼카보네이트 : 명목 화학식  $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$  의 나트륨 퍼카보네이트

[0268]

TAED : 테트라아세틸에틸렌디아민

[0269]

코발트 촉매 : 펜타아민 아세타토코발트 (III) 니트레이트

[0270]

MnTACN : 1,4,7-트리메틸 1,4,7 트리아자시클로노난

[0271]

나트륨 카보네이트 : 무수 나트륨 카보네이트

[0272]

Acusol 588 : Rohm & Haas 에서 공급되는 술폰화 중합체

[0273]

NI 계면활성제 : 비-이온성 계면활성제

[0274]

BTA : 벤조트리아졸

[0275]

HEDP : 1- 히드록시에틸리렌 -1, 1-디포스폰산

[0276]

MGDA : 메틸글리신디아세트산

[0277]

DPG : 디프로필렌 글리콜

[0278]

하기 실시예에서, 수준은 그램으로 인용된다.

[0279]

실시예

[0280]

하기 표에 제시된 조성물 (그램으로 제시됨) 은 고체 조성물 (분말 형태로) 을 포함하는 첫번째 구획 및 액체 조성물을 포함하는 액체 구획을 갖는 이중-구획 수용성 팩 내로 도입된다. 사용된 수용성 필름은 Monosol 에서 공급되는 바와 같은 Monosol M8630 필름이다.

| 분말                         | A      | B      | C      | D      |
|----------------------------|--------|--------|--------|--------|
| 퍼카보네이트                     | 1.41   | 1.41   | 1.41   | 1.41   |
| TAED                       | 0.32   | 0.32   | 0.32   | 0.32   |
| 코발트 촉매                     | 0.0013 | 0.0013 | -      | -      |
| Mn TACN                    | -      | -      | 0.0013 | 0.0013 |
| 나트륨<br>카보네이트               | 7.17   | 7.17   | 7.17   | 7.17   |
| 나트륨 술페이트                   | 2.5    | 2.5    | 2.5    | 2.5    |
| 아밀라아제                      | 0.0013 | 0.0013 | 0.0013 | 0.0013 |
| 프로테아제                      | 0.013  | 0.013  | 0.013  | 0.013  |
| Acusol 588                 | 1.20   | 1.20   | 1.20   | 1.20   |
| NI 계면활성제                   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   |
| BTA                        | 0.0080 | 0.0080 | 0.0080 | 0.0080 |
| HEDP                       | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   |
| MGDA                       | 2.20   | 2.20   | 2.20   | 2.20   |
| 액체 상부                      |        |        |        |        |
| NI 계면활성제                   | 1.17   | 1.17   | 1.17   | 1.17   |
| DPG                        | 0.44   | 0.44   | 0.44   | 0.44   |
| 아민 옥시드                     | 0.05   | 0.05   | 0.05   | 0.05   |
| 글리세린                       | 0.08   | 0.08   | 0.08   | 0.08   |
| PEI600 EO7<br>PO1 90% 4 차화 | -      | 0.25   | -      | 0.25   |

[0281]

[0282]

예시된 조성물은 50℃ 프로그램 (Cold Fill) 을 사용하는, 자동 식기세척기 Miele G1022SC 에서 홍차 얼룩 컵을 세척하기 위해 사용되었다. 경수가 사용되었다 (20-21gpg). 컵을 하기에 구체화된 50 g 의 오염물의 존재 하에 세척하였다. 오염물을 주 세척시 식기세척 칸에 첨가한다. 세제는 배분기 서랍을 연 후 주 세척 내로 전달된다.

[0283]

컵을 1-10 등급 척도 (1 = 매우 오염된 컵; 10 = 완전히 깨끗한 컵) 를 사용하여 등급화하였다. 하기 표로부터 제시될 수 있는 바와 같이, 본 발명의 폴리에틸렌이민을 포함하는 조성물에 의해 달성되는 얼룩 제거는 폴리에틸렌이민이 없는 조성물로 달성된 것보다 훨씬 더 양호하다.

[0284]

오염물은 하기 처방에 따라 제조된다:

[0285]

성분

[0286]

식물성 오일 1580g +/-1g

[0287]

식물성 오일 (분리된 용기에) 315g +/-1g

[0288]

마가린 315g +/-1g

[0289]

라드 315g +/-1g

[0290]

달걀 790g +/-1g

[0291]

크림 470g +/-1g

[0292]

우유 315g +/-1g

[0293]

감자 플레이크 110g +/-1g

|        |           |            |
|--------|-----------|------------|
| [0294] | 그래비 과일    | 85g +/-1g  |
| [0295] | 옥수수 가루    | 30g +/-1g  |
| [0296] | 치즈 분말     | 30g +/-1g  |
| [0297] | 벤조산       | 15g +/-1g  |
| [0298] | 토마토 케첩    | 315g +/-1g |
| [0299] | 잉글리시 머스타드 | 315g +/-1g |
| [0300] | 총         | 5000g      |

[0301] 오염물 제조

[0302] 1. 달걀과 다량의 식물성 오일을 함께 혼합하고 핸드 블렌더로 혼련시킨다.

[0303] 2. 머스타드와 케첩을 잘 섞으면서 첨가한다.

[0304] 3. 라드, 소량의 오일 및 마가린을 함께 녹인 다음, 대략 40℃ 로 냉각시키고 혼합물에 첨가하고 잘 혼련시킨다.

[0305] 4. 크림 및 우유에서 교반한다.

[0306] 5. 막자사발과 막자를 이용해 덩어리를 부수고 분말로 조각낸다. 분말화된 고체 성분을 첨가하고 모든 것을 매끈한 페이스트로 섞는다.

[0307]

| 조성물   | A   | B   | C   | D  |
|-------|-----|-----|-----|----|
| 등급 점수 | 3.8 | 7.3 | 7.3 | 10 |

[0308]

본 발명에 따른 부가적인 예가 하기에 제공된다.

| 분말                              | E      | F      | G      | H      |
|---------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| 퍼카보네이트                          | 1.41   | 1.41   | 1.41   | 1.41   |
| TAED                            | 0.32   | 0.32   | 0.32   | 0.32   |
| 코발트 촉매                          | 0.0013 | 0.0013 | -      | -      |
| Mn TACN                         | -      | -      | 0.0013 | 0.0013 |
| 나트륨<br>카보네이트                    | 7.17   | 7.17   | 7.17   | 7.17   |
| 나트륨 술페이트                        | 2.5    | 2.5    | 2.5    | 2.5    |
| 아밀라아제                           | 0.0013 | 0.0013 | 0.0013 | 0.0013 |
| 프로테아제                           | 0.013  | 0.013  | 0.013  | 0.013  |
| Acusol 588                      | 1.20   | 1.20   | 1.20   | 1.20   |
| NI 계면활성제                        | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   |
| BTA                             | 0.0080 | 0.0080 | 0.0080 | 0.0080 |
| HEDP                            | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   |
| MGDA                            | 2.20   | 2.20   | 2.20   | 2.20   |
| PEI600 EO7<br>PO1 90% 4 차화      |        |        | 0.25   |        |
| PEI600 EO7 (nil<br>PO) 75% 4차화  | 0.25   |        |        |        |
| 액체 상부                           |        |        |        |        |
| NI 계면활성제                        | 1.17   | 1.17   | 1.17   | 1.17   |
| DPG                             | 0.44   | 0.44   | 0.44   | 0.44   |
| 아민 옥시드                          | 0.05   | 0.05   | 0.05   | 0.05   |
| 글리세린                            | 0.08   | 0.08   | 0.08   | 0.08   |
| PEI600 EO7 (nil<br>PO) 75% 4 차화 |        | 0.25   |        | 0.25   |

[0309]

[0310]

조성물 E-H 는 또한 뛰어난 얼룩 제거를 제공한다.