(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [7]
C11D 1/22

(45) 공고일자 2003년02월06일
(11) 등록번호 10-0371046
(24) 등록일자 2003년01월22일

(21) 출원번호 10-2000-7000702
(22) 출원일자 2000년01월21일
번역문 제출일자 2000년01월21일
(86) 국제출원번호 PCT/IB1998/01103
(86) 국제출원출원일자 1998년07월20일
(65) 공개번호 특2001-0022132
(43) 공개일자 2001년03월15일
(87) 국제공개번호 WO 1999/05244
(87) 국제공개일자 1999년02월04일

(81) 지정국 국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아-헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀랜드, 영국, 그루지야, 가나, 감비아, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기즈, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 라이베리아, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크메니스탄, 터어키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 유고슬라비아, 짐바브웨,
AP ARIPO특허: 가나, 감비아, 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 짐바브웨,
EA 유라시아특허: 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크메니스탄,
EP 유럽특허: 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀랜드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴,
OA OAPI특허: 부르키나파소, 베넹, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기네, 기네비쏘, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고,

(30) 우선권주장 60/053,321 1997년07월21일 미국(US)

(73) 특허권자
더 프록터 앤드 갬블 캄파니
미국 오하이오 45202 신시내티 프록터 앤드 갬블 플라자 1

(72) 발명자
쉐이벨제프리존
미국오하이오주45140러브랜드마이애미트레일즈드라이브6651
크라이프토마스앤소니
미국오하이오주45140-7345러브랜드트리침니즈레인599
콧트케빈리
미국오하이오주45251신시내티벤트브룩드라이브2920
코너다니엘스테드만
미국오하이오주45251신시내티세이지메도우드라이브9217
빈슨필립카일
미국오하이오주45014페어필드윈더미어레인5803

(74) 대리인 이병호

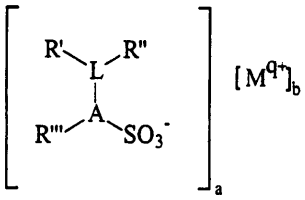
심사관 : 유기혁

(54) 개선된 알킬아릴설포네이트 계면활성제

요약

본 발명은 화학식 I의 알킬아릴설포네이트 계면활성제의 둘 이상의 이성체를 포함하는 알킬아릴설포네이트 계면활성제 시스템[당해 알킬아릴설포네이트 계면활성제 시스템은 L에 대한 R', R" 및 A의 결합 위치와 관련하여 둘 이상의 이성체를 포함하고, 당해 알킬아릴설포네이트 계면활성제 시스템의 60% 이상에서, A가 L의 2개의 말단 탄소 원자 중 하나에 대한 알파- 및 베타- 위치로부터 선택된 위치에서 L에 결합되어 있고, 추가로, 알킬아릴설포네이트 계면활성제 시스템은 L에 4급 탄소 원자가 존재하는 경우에 L의 4급이 아닌 탄소 원자 대 4급 탄소 원자의 중량비가 10:1 이상인 특성과 내경수 시험(Hardness Tolerance Test)으로 측정한 중량 손실율이 40% 이하인 특성 중 하나 이상(바람직하게는 둘 다)을 갖는다]을 포함하는 계면활성제 조성물에 관한 것이다.

화학식 I



위의 화학식 I에서,

L은 전체 탄소 원자수 6 내지 18의 비사이클릭 지방족 하이드로카빌이고;

M은 양이온 또는 양이온 혼합물이고 q는 그의 원자가이고;

a 및 b는 상기 조성물이 전기적으로 중성이도록 선택된 수이고;

R'는 H 및 C_1 내지 C_3 알킬로부터 선택되고;

R"는 H 및 C_1 내지 C_3 알킬로부터 선택되고;

R'''는 H 및 C_1 내지 C_3 알킬로부터 선택되고;

R'와 R" 둘 다 L의 말단이 아닌 위치에 결합되어 있고, R'와 R" 중의 하나 이상은 C_1 내지 C_3 알킬이고;

A는 아릴이다.

색인어
계면활성제, 알킬아릴설포네이트, 생분해성, 세정성, 내경수 시험, 세정제 조성물

명세서

발명의 분야

본 발명은 특정 유형의 알킬아릴설포네이트 계면활성제를 포함하는 개선된 세제 및 세정 제품에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 이들 알킬아릴설포네이트는 특정 국가들에서 여전히 시판중인 고도로 측쇄화된 비생분해성 또는 "경질(hard)" 알킬벤젠설포네이트와 상이하고; 최근에 도입된 이른바 "고급 2-페닐"형을 포함하여, 대부분의 지역에서 이들을 대체해온 이른바 선형 알킬벤젠설포네이트류와도 상이한 화학적 조성을 갖는다. 더욱이, 선택된 계면활성제는 특정 세제 부형제들과 조합함으로써 신규 세제 조성물로 제형화된다. 이들 조성물은 광범위한 물질들을 세정하는 데 유용하다.

발명의 배경

역사적으로, 고도로 측쇄화된 알킬벤젠설포네이트 계면활성제("ABS"로 공지됨), 예를 들면, 테트라프로필렌을 기본으로 하는 계면활성제는 세제에 사용되고 있다. 그러나, 이들 계면활성제는 거의 생분해되지 않는 것으로 밝혀졌다. 알킬벤젠설포네이트의 제조 공정을 개선시키고자 오랜 기간 노력을 한 후, 실질적으로 가능한 한 선형으로 만들게 되었다("LAS"). 선형 알킬벤젠설포네이트 계면활성제의 대규모 제조 업계의 대부분은 이것을 목적으로 하고 있다. 오늘날 사용중인 모든 관련된 대규모 상용 알킬벤젠설포네이트 공정은 선형 알킬벤젠설포네이트에 관한 것이다. 그러나, 선형 알킬벤젠설포네이트는 제한 없는 것은 아니고; 예를 들면, 이들은 경수 및/또는 냉수 세정 특성에 대해 개선된 경우에 보다 바람직할 수 있다. 따라서, 이들은 예를 들면 비인산염 빌더(builder)와 함께 제형화될 때 및/또는 경수 영역에 사용될 때 우수한 세정 결과를 가져오는 데 종종 실패할 수 있다.

당해 알킬벤젠설포네이트의 제한성으로 인해, 소비자 세정 제형은 주어진 우수한 알킬벤젠설포네이트에 필요한 것보다 더 높은 수준의 보조 계면활성제(cosurfactant), 빌더 및 기타 부가제를 포함하는 것이 종종 필요하다.

따라서, 세제 제형을 단순화시키고 소비자에게 보다 양호한 성능 및 보다 양호한 가격을 제공하는 것이 매우 바람직할 수 있다. 더욱이, 세계적으로 사용되는 알킬벤젠설포네이트 계면활성제 및 세제 제형의 매우 많은 톤수의 관점에서, 염기성 알킬벤젠설포네이트 세제의 성능의 적절한 개선이 큰 비중을 차지할 수 있다.

설폰화 알킬방향족 세제의 제조 기술 및 용도를 이해하는데, 그것은 많은 단계를 거쳐 왔으며, 이는 (a) 초기의 고도로 측쇄화된 비생분해성 LAS(ABS)의 제조; (b) HF 또는 $AlCl_3$ 촉매 공정과 같은 공정의 개발(각각의 공정은 상이한 조성, 예를 들면 저급 2-페닐을 제공하는 HF/올레핀 또는 아마도 용해도를 위해 유용하지만 생분해성이 바람직하지 않은 부산물을 전형적으로 제공하는 전통적인 $AlCl_3$/클로로파라핀); (c) 매우 큰 비율의 알킬이 선형인 LAS로의 시장 전환; (d) 이른바 '고급 2-페닐' 또는 DETAL 공정을 포함하는 개선(사실상 소수성 물질이 너무 선형일 때 용해도의 문제점들 때문에 실제로 "고급" 2-페닐은 아님); 및 (e) 생분해도를 이해하는 데 있어서 최근의 개선점들을 포함한다.

알킬벤젠설포네이트 세제 기술은 통상적으로 이들 조성물의 거의 대부분의 양태와 동일하게 및 반대로 교시하는 참고 문헌으로 충족된다. 예를 들면 이들 기술의 일부는 바람직한 것으로서 고급 2-페닐 LAS 쪽으로 지시하는 한편, 다른 기술은 정확히 그 반대 방향을 지시한다. 더욱이, 사용중인 상황 하에, 특히 내경수 분야에서 LAS 공정의 메카니즘에 관한 많은 잘못된 지시 및 기술적인 잘못된 생각들이 존재한다. 많은 양의 그러한 참고 문헌들은 그러한 기술을 전체적으로 데이터베이스화하고, 대량의 반복적인 실험 없이는 쓸모없는 것으로부터 유용한 기술들을 선택하기 곤란하게 만들고 있다. 당업계의 현황을 더욱 잘 이해하기 위해, 생분해도의 이해에 있어서 뿐만 아니라 경도의 존재 하에 LAS 공정의 기본적인 메카니즘에 있어서, 선형 LAS의 미해결된 문제점들을 처리하기 위해 어떠한 방식으로 진행해야 할 것인가

에 대한 명확성의 결여 뿐만 아니라, 광범위한 잘못된 생각들이 존재하는 것을 이해해야 한다. 문헌 및 일반적인 관행에 따르면, 비교적 불용성인 알칼리금속 염 또는 알칼리토금속 염을 갖는 계면활성제들[이들의 Na 또는 Ca 염은 비교적 높은 크라프트(Krafft) 온도를 가짐]은 용해도가 비교적 큰 알칼리금속 염 또는 알칼리토금속 염을 갖는 것들(이들의 Na 또는 Ca 염은 낮은 크라프트 온도를 가짐)보다 바람직하지 못하다. 문헌에서, 유리 Ca 또는 Mg 경도의 존재 하에 LAS 혼합물은 침전된다고 한다. LAS의 2- 또는 3-페닐 또는 "말단" 이성체는 말하자면 5- 또는 6-페닐 "내부" 이성체보다 더 높은 크라프트 온도를 갖는 것으로 공지되어 있다. 따라서, 2- 및 3-페닐 이성체 함량을 증가시키기 위한 LAS 조성의 변화는 내경수성 및 용해도를 감소시킬 것으로 기대된다: 좋지 않음. 다른 한편, 2- 및 3-페닐 이성체 및 동일한 사슬 길이의 내부-페닐 이성체 모두가 가용성일 수 있는 구성 조건에서, 2- 및 3-페닐 이성체들은 보다 계면활성이 큰 물질임이 역시 공지되어 있다. 따라서, 2- 및 3-페닐 이성체 함량을 증가시켜 LAS 조성을 변화시키는 것은 세정 성능을 증가시킬 수 있는 것으로 기대된다. 그러나, 용해도, 내경수 및 저온 성능과 관련된 미해결 문제점들이 여전히 남아 있다.

배경기술

미국 특허 제5,026,933호; 동 제4,990,718호; 동 제4,301,316호; 동 제4,301,417호; 동 제4,855,527호; 동 제4,870,038호; 동 제2,477,382호; EP 제466,558호, 1/15/92; 동 제469,940호, 2/5/92; 프랑스 특허 제2,697,246호, 4/29/94; SU 제793,972호, 1/7/81; 미국 특허 제2,564,072호; 동 제3,196,174호; 동 제3,238,249호; 동 제3,355,484호; 동 제3,442,964호; 동 제3,492,364호; 동 제4,959,491호; 국제 특허공보 제88/07030, 9/25/90; 미국 특허 제4,962,256호; 동 제5,196,624호; 동 제5,196,625호; EP 제364,012B호, 2/15/90; 미국 특허 제3,312,745호; 동 제3,341,614호; 동 제3,442,965호; 동 제3,674,885호; 동 제4,447,664호; 동 제4,533,651호; 동 제4,587,374호; 동 제4,996,386호; 동 제5,210,060호; 동 제5,510,306호; 국제 특허공보 제95/17961호, 7/6/95; 동 제95/18084호; 미국 특허 제5,510,306호; 동 제5,087,788호; 동 제4,301,316호; 동 제4,301,317호; 동 제4,855,527호; 동 제4,870,038호; 동 제5,026,933호; 동 제5,625,105호 및 동 제4,973,788호는 본 발명의 배경으로서 유용하다. 알킬벤젠설포네이트 계면활성제의 제조는 최근에 검토되어 왔다[참조: 297개의 참조 문헌을 포함하는, "계면활성제 과학(Surfactant Science)" 시리즈 제56권, Marcel Dekker, New York, 1996, 특히 제목 "알킬아릴설포네이트: 역사, 제법, 분석 및 환경적 특성(Alkylarylsulfonates: History, Manufacture, Analysis and Environmental Properties)"의 제2장, 제39-108페이지]. 이들 문헌은 참조 문헌으로서 본 명세서에 인용한다.

발명의 요약

본 발명의 한 양태는 특정 설폰화 알킬벤젠을 포함하는 개선된 세제 조성물을 제공하는 것이다. 다른 양태는 특정 설폰화 알킬벤젠을 포함하는 개선된 계면활성제 및 계면활성제 혼합물을 제공하는 것이다. 본 발명의 이들 양태들은 하기 설명으로 명백해질 것이다.

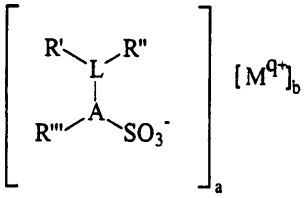
본 발명은 예를 들면 냉수 세탁을 위한 우수한 냉수 용해도; 우수한 내경수성; 및 우수한 세정성, 특히 저온 세탁 조건하에서의 우수한 세정성을 포함하지만 이들로만 제한되지 않는 상기 명시된 1개 이상의 양태를 만족시키는 것 이상의 수많은 장점을 갖는다. 더욱이, 본 발명은 세탁중인 직물로부터 묵은 섬유 유연제 잔류물의 축적(build-up)을 감소시키고, 직물로부터 지질 또는 기름기 있는 오염물의 개선된 제거를 제공할 것으로 기대된다. 접시 세정 등의 세탁 세정 이외의 용도에서 역시 유리할 것으로 기대된다. 그 개발은 비교적 고급 2-페닐 설포네이트 조성물의 제조 용이성의 실질적인 개선, 생성된 세제 제형의 제조 용이성 및 품질에 있어서의 개선 및 유리한 경제적인 장점을 제공한다.

본 발명은 예전의 고도로 측쇄화된 비생분해성 알킬벤젠설포네이트와 신규한 선형 물질의 중간 지점에 존재한다는 예상 밖의 발견에 기초하며, 특정 알킬벤젠설포네이트는 후자보다 더 큰 성능 및 전자보다 더 큰 생분해성을 갖는다.

신규 알킬벤젠설포네이트는 수백가지 공지된 알킬벤젠설포네이트 제조 공정으로 용이하게 이용할 수 있다. 예를 들면 특정 탈알루미늄화 모르데나이트를 사용함으로써 이들을 용이하게 제조할 수 있다.

본 발명의 제1 양태에 따라, 신규한 계면활성제 시스템이 제공된다. 이러한 신규 계면활성제 시스템은 화학식 I의 알킬아릴설포네이트 계면활성제의 둘 이상의 이성체를 포함한다[여기서, 알킬아릴설포네이트 계면활성제 시스템은 L에 대한 R', R" 및 A의 결합 위치와 관련하여 둘 이상의 이성체를 포함하고, 알킬아릴설포네이트 계면활성제 시스템의 60% 이상에서, A가 L의 2개의 말단 탄소 원자 중 하나에 대한 알파- 및 베타- 위치로부터 선택된 위치에서 L에 결합되어 있고, 추가로, 알킬아릴설포네이트 계면활성제 시스템은 L에 4급 탄소 원자가 존재하는 경우에 L에서 4급이 아닌 탄소 원자 대 4급 탄소 원자의 중량비가 약 10:1 이상(바람직하게는 약 20:1 이상, 더욱 바람직하게는 약 100:1 이상)인 특성과 내경수(耐硬水) 시험(Hardness Tolerance Test)으로 측정한 중량 손실율이 40% 이하인 특성 중 하나 이상(바람직하게는 둘 다)을 갖는다].

화학식 I



위의 화학식 I에서,

L은 전체 탄소 원자수 6 내지 18의 비사이클릭 지방족 하이드로카빌이고;

M은 양이온 또는 양이온 혼합물이고 q는 그의 원자가이고;

a 및 b는 상기 조성물이 전기적으로 중성이도록 선택된 수이고;

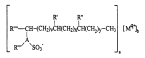
R'는 H 및 C_1 내지 C_3 알킬로부터 선택되고;

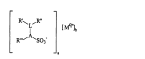
R"는 H 및 C_1 내지 C_3 알킬로부터 선택되고;

R'''는 H 및 C_1 내지 C_3 알킬로부터 선택되고;

R'와 R" 둘 다 L의 말단이 아닌 위치에 결합되어 있고, R'와 R" 중의 하나 이상은 C_1 내지 C_3 알킬이고;

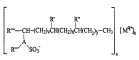
A는 아릴이다.

본 발명의 제2 양태에 따라, 신규 계면활성제 조성물이 제공된다. 이러한 신규 계면활성제 조성물은 화학식  의 알킬아릴설포네이트 계면활성제(여기서, M은 양이온이고, q는 상기 양이온의 원자가이고, a 및 b는 계면활성제 조성물이 전기적으로 중성이도록 선택된 수이고, A는 아릴이고, R'''는 H 및 C_1 내지 C_3 알킬로부터 선택되고, R'는 수소 및 C_1 내지 C_3 알킬로부터 선택되고, R"는 수소 및 C_1 내지 C_3 알킬로부터 선택되고, R""는 수소 및 C_1 내지 C_4 알킬로부터 선택되고, v는 0 내지 10의 정수이고, x는 0 내지 10의 정수이고, y는 0 내지 10의 정수이고, A에 결합된 탄소 원자들의 전체 수는 약 20 미만(바람직하게는 약 9 내지 약 18, 더욱 바람직하게는 약 10 내지 약 14)이고, R'와 R" 중의 하나 이상은 C_1 내지 C_3 알킬이고, R""가 C_1 인 경우, v+x+y의 합은 1 이상이고, R""가 H인 경우, v+x+y의 합은 2 이상이다)의 둘 이상의 이성체(오르토-, 메타-, 파라- 및 입체 이성체들은 제외함)를 포함하는 알킬아릴설포네이트 계면활성제 시스템[여기서, 알킬아릴설포네이트 계면활성제 시스템은 위의 화학식 중의 잔기 R""-C(-)H(CH_2)$_v$C(-)H(CH_2)$_x$C(-)H(CH_2)$_y$-CH_3에 대한 R', R" 및 A의 결합 위치와 관련하여 둘 이상의 이성체를 포함하고, 알킬아릴설포네이트 계면활성제 시스템의 60% 이상에서, A가 잔기 R""-C(-)H(CH_2)$_v$C(-)H(CH_2)$_x$C(-)H(CH_2)$_y$-CH_3의 2개의 말단 탄소 원자 중 하나에 대한 알파- 및 베타- 위치로부터 선택된 위치에서 당해 잔기에 결합되어 있고, 추가로, 알킬아릴설포네이트 계면활성제 시스템은 잔기 R""-C(-)H(CH_2)$_v$C(-)H(CH_2)$_x$C(-)H(CH_2)$_y$-CH_3에 4급 탄소 원자가 존재하는 경우에 당해 잔기에서 4급이 아닌 탄소 원자 대 4급 탄소 원자의 중량비가 약 10:1 이상인 특성과 내경수 시험으로 측정한 중량 손실율이 40% 이하인 특성 중 하나 이상(바람직하게는 둘 다)을 갖는다]을 포함한다.

본 발명의 제3 양태에 따라, 신규 계면활성제 조성물이 제공된다. 이러한 신규 계면활성제 조성물은 화학식  의 알킬아릴설포네이트 계면활성제(여기서, L은 전체 탄소수 6 내지 18의 비사이클릭 지방족 하이드로카빌이고, M은 양이온 또는 양이온 혼합물이고 q는 M의 원자가이고, a 및 b는 계면활성제 조성물이 전기적으로 중성이도록 선택된 수이고, R'는 H 및 C_1 내지 C_3 알킬로부터 선택되고, R"는 H 및 C_1 내지 C_3 알킬로부터 선택되고, R'''는 H 및 C_1 내지 C_3 알킬로부터 선택되고, R'와 R" 둘 다 L의 말단이 아닌 위치에 결합되어 있고, R'와 R" 중의 하나 이상은 C_1 내지 C_3 알킬이고, A는 아릴이다)의 둘 이상의 이성체를 포함하는 알킬아릴설포네이트 계면활성제 시스템[여기서, 알킬아릴설포네이트 계면활성제 시스템은 L에 대한 R', R" 및 A의 결합 위치와 관련하여 둘 이상의 이성체를 포함하고, 알킬아릴설포네이트 계면활성제 시스템의 약 60% 이상에서, A가 L의 2개의 말단 탄소 원자 중 하나에 대한 알파- 및 베타- 위치로부터 선택된 위치에서 L에 결합되어 있고, 추가로, 알킬아릴설포네이트 계면활성제 시스템은 L에 4급 탄소 원자가 존재하는 경우에 L에서 4급이 아닌 탄소 원자 대 4급 탄소 원자의 중량비가 약 10:1 이상인 특성과 내경수 시험으로 측정한 중량 손실율이 40% 이하인 특성 중 하나 이상(바람직하게는 둘 다)을 갖는다](a) 약 0.01 내지 약 99.99%와

알킬아릴설포네이트 계면활성제(a)의 선형 동족체의 하나 이상의 이성체(b) 약 0.01 내지 약 99.99중량%를 포함한다.

본 발명의 제4 양태에 따라, 신규 계면활성제 조성물이 제공된다. 이러한 신규 계면활성제 조성물은

화학식  의 알킬아릴설포네이트 계면활성제(여기서, M은 양이온이고, q는 상기 양이온의 원자가이고, a 및 b는 계면활성제 조성물이 전기적으로 중성이도록 선택된 수이고, A는 아릴이고, R'''는 H 및 C_1 내지 C_3 알킬로부터 선택되고, R'는 수소 및 C_1 내지 C_3 알킬로부터 선택되고, R"는 수소 및 C_1 내지 C_3 알킬로부터 선택되고, R""는 수소 및 C_1 내지 C_4 알킬로부터 선택되고, v는 0 내지 10의 정수이고, x는 0 내지 10의 정수이고, y는 0 내지 10의 정수이고, A에 결합된 탄소 원자들의 전체 수는 약 20 미만이고, R'와 R" 중의 하나 이상은 C_1 내지 C_3 알킬이고, R""가 C_1 인 경우, v+x+y의 합은 1 이상이고, R""가 H인 경우, v+x+y의 합은 2 이상이다)의 둘 이상의 이성체(오르토-, 메타-, 파라- 및 입체 이성체들은 제외함)를 포함하는 알킬아릴설포네이트 계면활성제 시스템[여기서, 알킬아릴설포네이트 계면활성제 시스템은 위의 화학식 중의 잔기 R""-C(-)H(CH_2)$_v$C(-)H(CH_2)$_x$C(-)H(CH_2)$_y$-CH_3에 대한 R', R" 및 A의 결합 위치와 관련하여 둘 이상의 이성체를 포함하고, 알킬아릴설포네이트 계면활성제 시스템의 약 60% 이상에서, A가 잔기 R""-C(-)H(CH_2)$_v$C(-)H(CH_2)$_x$C(-)H(CH_2)$_y$-CH_3의 2개의 말단 탄소 원자 중 하나에 대한 알파- 및 베타- 위치로부터 선택된 위치에서 당해 잔기에 결합되어 있고, 추가로, 알킬아릴설포네이트 계면활성제 시스템은 잔기 R""-C(-)H(CH_2)$_v$C(-)H(CH_2)$_x$C(-)H(CH_2)$_y$-CH_3에 4급 탄소 원자가 존재하는 경우에 당해 잔기에서 4급이 아닌 탄소 원자 대 4급 탄소 원자의 중량비가 약 10:1 이상인 특성과 내경수 시험으로 측정한 중량 손실율이 40% 이하인 특성 중 하나 이상(바람직하게는 둘 다)을 갖는다](a) 약 0.01 내지 약 99.99%와

알킬아릴설포네이트 계면활성제(a)의 선형 동족체의 하나 이상의 이성체(b) 약 0.01 내지 약 99.99중량%를 포함한다.

본 발명의 이들 4가지 양태 모두에서, 계면활성제 시스템은 화학식 I의 알킬아릴설포네이트 계면활성제의 이성체 및/또는 동족체를 2개 이상, 바람직하게는 4개 이상, 보다 바람직하게는 8개 이상, 훨씬 더 바람직하게는 12개 이상, 훨씬 더 바람직하게는 16개 이상 및 가장 바람직하게는 20개 이상 포함하는 것이 바람직하다. 이후에 보다 상세히 기재되는 "이성체"로는 특히 L 잔기에 대해 잔기 R' 및/또는 R"의 결합 위치가 상이한 화합물들을 들 수 있다. "동족체"는 L, R' 및 R"의 합에 포함된 탄소 원자들의 수가 변화한다.

본 발명의 제5 양태에 따라, 신규 세정용 조성물이 제공된다. 이러한 신규 세정용 조성물은 신규 계면활성제 조성물 약 0.01 내지 약 99.99중량% 및 이후에 보다 상세히 본 명세서에 기재되는 세정용 부가제 약 0.0001 내지 약 99.99중량%를 포함한다.

세정용 조성물은 계면활성제 시스템을 당해 조성물의 약 0.1중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 0.5중량% 이상, 훨씬 더 바람직하게는 약 1중량% 이상 포함한다. 또한, 세정용 조성물은 계면활성제 시스템을 당해 조성물의 약 80중량 이하, 보다 바람직하게는 약 60중량% 이하, 훨씬 더 바람직하게는 약 40중량% 이하 포함한다.

본 발명의 한 양태는 신규 세정용 조성물을 제공하는 것이다. 이들 양태 및 기타 양태, 특징 및 장점들은 하기 상세한 설명 및 첨부된 특허 청구의 범위로부터 명백해질 것이다.

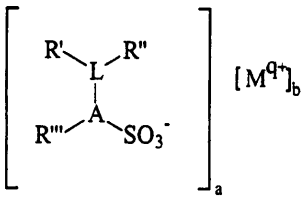
본 명세서에서 모든 백분율 및 비율은 달리 명시하지 않는 한 중량 단위이다. 모든 온도는 달리 명시하지 않는 한 섭씨(℃) 단위이다. 인용된 모든 문헌은 관련 부분에 있으며, 참조 문헌으로서 본 명세서에 인용한다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 신규 계면활성제 조성물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 신규 계면활성제 시스템을 함유하는 신규 세정용 조성물에 관한 것이다.

이 계면활성제 시스템은 화학식 I의 알킬아릴설포네이트 계면활성제의 둘 이상의 이성체를 포함한다.

화학식 I



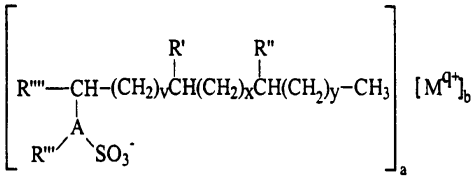
여기서, M은 양이온 또는 양이온 혼합물이다. 바람직하게는, M은 알칼리금속, 알칼리토금속, 암모늄, 치환된 암모늄 또는 이들의 혼합물이고, 보다 바람직하게는 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘 또는 이들의 혼합물이다. 상기 양이온의 원자가 q는 바람직하게는 1 또는 2이다. 숫자 a 및 b는 상기 조성물이 전기적으로 중성이도록 선택된 수이고; a 및 b는 각각 1 또는 2, 및 1인 것이 바람직하다.

A는 아릴로부터 선택된다. 바람직하게는, Ar은 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 나프탈렌 및 이들의 혼합물이고, 보다 바람직하게는 Ar은 벤젠 또는 톨루엔이고, 가장 바람직하게는 벤젠이다.

R'는 H 및 C_1 내지 C_3 알킬로부터 선택된다. 바람직하게는 R'는 H 및 C_1 내지 C_2 알킬이고, 보다 바람직하게는, R'는 메틸 또는 에틸이고, 가장 바람직하게는 R'는 메틸이다. R"는 H 및 C_1 내지 C_3 알킬로부터 선택된다. 바람직하게는, R"는 H 또는 C_1 내지 C_2 알킬이고, 보다 바람직하게는, R"는 H 또는 메틸이다. R'''는 H 및 C_1 내지 C_3 알킬로부터 선택된다. 바람직하게는, R'''는 H 또는 C_1 내지 C_2 알킬이고, 보다 바람직하게는, R'''는 H 또는 메틸이고, 가장 바람직하게는 R'''는 H이다. R'와 R" 모두는 L의 말단에 결합되지 않는다. 즉, R'와 R"는 L의 전체 사슬 길이에 부가되지 않고, 오히려 L로부터 측쇄화된 기들이다. 또한, R'와 R" 중의 하나 이상은 C_1 내지 C_3 알킬이다. 이는 L을 하나 이상의 알킬 측쇄를 갖는 하이드로카빌 분자로 제한시킨다.

L은 전체 탄소 원자수 6 내지 18, 바람직하게는 9 내지 14(단지 하나의 메틸이 측쇄화된 경우)의 비사이클릭 지방족 하이드로카빌이다. 바람직한 L은 하기 화학식 II에서 R""는 포함하지만, R', R" 또는 A 잔기는 포함하지 않는 잔기 R""-C(-)H$(CH_2)_v$C(-)H$(CH_2)_x$C(-)H$(CH_2)_y$-CH_3이다.

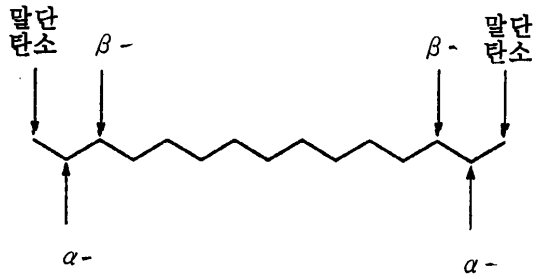
화학식 II



여기서, R', R", R''', A, M, q, a 및 b는 상기 정의한 바와 같고, R""는 H 및 C_1 내지 C_4 알킬로부터 선택된다. 바람직하게는, R""는 수소 및 C_1 내지 C_3 알킬이고, 보다 바람직하게는 R""는 수소 및 C_1 내지 C_2 알킬이고, 가장 바람직하게는 R""는 메틸 또는 에틸이다. 메틸렌 서브유니트인 v, x 및 y의 수는 각각 독립적으로 0 내지 10이고, 단, A에 결합된 탄소들의 전체수는 약 20 미만이다. 이 수는 R', R", R''' 및 R""의 탄소수를 포함한다. 더욱이, R""가 C_1 일 때, v+x+y의 합은 1 이상이고; R""가 H일 때, v+x+y의 합은 2 이상이다. 잔기 R""-C(-)H$(CH_2)_v$C(-)H$(CH_2)_x$C(-)H$(CH_2)_y$-CH_3에서, 3개의 C(-)는 A, R' 및 R"가 당해 잔기에 결합되어 있는 3개의 탄소 원자를 지시한다.

알킬아릴설포네이트 계면활성제 시스템은 L에 대한 R', R" 및 A의 결합 위치에 대하여 2개 이상의 이성체를 포함한다.

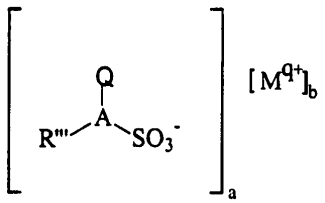
계면활성제 조성물의 약 60% 이상, 바람직하게는 약 80%, 보다 바람직하게는 100%에서, A는 L의 2개의 말단 탄소 원자들 중의 하나에 알파- 및 베타- 위치로부터 선택된 위치에서 L에 결합된다. 알파- 및 베타-라는 용어는 말단 탄소 원자들로부터 각각 1개 및 2개의 탄소 원자 만큼 떨어진 탄소 원자들을 의미한다. 이를 보다 잘 설명하기 위해, 아래 구조는 일반적인 선형 탄화수소에서 2개의 가능한 알파-위치 및 2개의 가능한 베타-위치를 보여준다.



더욱이, 본 발명의 제1 양태에서, 알킬아릴설포네이트 계면활성제 시스템은 L에 4급 탄소 원자들이 존재할 때 L에서 4급이 아닌 탄소 원자 대 4급 탄소 원자의 중량비가 약 10:1 이상이다. 바람직하게는 L에서 4급이 아닌 탄소 원자 대 4급 탄소 원자의 중량비는 약 20:1 이상이고, 가장 바람직하게는 약 100:1이다.

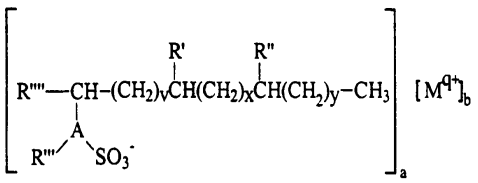
더욱이, 이후 기재하는 바와 같이, 내경수 시험에 의해 측정한 중량 손실율이 40중량% 이하, 바람직하게는 20중량%, 보다 바람직하게는 10중량%이다.

본 발명의 다른 양태에서, 계면활성제 조성물의 제2 양태는 상기 알킬아릴설포네이트 계면활성제의 선형 동족체의 하나 이상의 이성체를 포함하는 계면활성제 시스템을 함유할 수 있다. 선형 동족체는 알킬아릴설포네이트 계면활성제의 구조는 아래와 같음을 의미한다:



여기서, A, R'''', M, q, a 및 b는 상기 정의한 바와 같고, Q는 5 내지 20개의 탄소 원자를 포함하는 선형 하이드로카빌이다. 바람직하게는, Q의 전체 탄소 원자수는 상기 화학식 I의 계면활성제의 R', L 및 R"의 전체 탄소 원자수와 동일하다.

본 발명의 제2 양태에서, 계면활성제 조성물은 하기 화학식의 알킬아릴설포네이트 계면활성제의 둘 이상의 이성체(오르토-, 메타-, 파라- 및 입체이성체들은 제외함)를 포함하는 알킬아릴설포네이트 계면활성제 시스템을 포함한다.



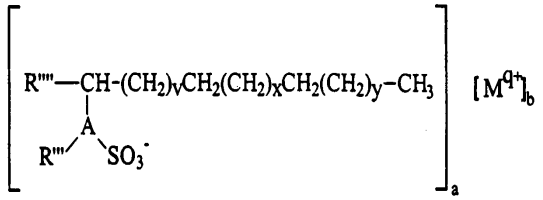
여기서, A, R', R", R'''', R"", M, q, a, b, v, x 및 y는 상기 정의한 바와 같다.

알킬아릴설포네이트 계면활성제 시스템은 L 잔기 $R""-C(-)H(CH_2)_vC(-)H(CH_2)_xC(-)H(CH_2)_y-CH_3$에 대한 R', R" 및 A의 결합 위치에 대하여 둘 이상의 이성체를 포함한다. 계면활성제 조성물의 약 60% 이상, 바람직하게는 약 80%, 보다 바람직하게는 약 100%에서, A는 L잔기 $R""-C(-)H(CH_2)_vC(-)H(CH_2)_xC(-)H(CH_2)_y-CH_3$의 2개의 말단 탄소 원자들 중 하나에 대한 알파- 및 베타- 위치로부터 선택된 위치에서 당해 잔기에 결합된다.

더욱이, 본 발명의 제1 양태에서, 알킬아릴설포네이트 계면활성제 시스템은 L 잔기 $R""-C(-)H(CH_2)_vC(-)H(CH_2)_xC(-)H(CH_2)_y-CH_3$에 4급 탄소 원자들이 존재하는 경우에 당해 잔기에서 4급이 아닌 탄소 원자 대 4급 탄소 원자들의 중량비가 약 10:1 이상이다. 바람직하게는, $R""-C(-)H(CH_2)_vC(-)H(CH_2)_xC(-)H(CH_2)_y-CH_3$에서 4급이 아닌 탄소 원자 대 4급 탄소 원자의 중량비는 적어도 약 20:1 이상, 가장 바람직하게는 약 100:1이다.

더욱이, 내경수 시험에 의해 측정한 중량 손실율은 40중량% 미만, 바람직하게는 20중량% 미만, 보다 바람직하게는 10중량% 미만이다.

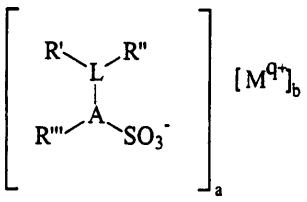
본 발명의 다른 양태에서, 계면활성제 조성물의 제2 양태는 상기 알킬아릴설포네이트 계면활성제의 선형 동족체의 하나 이상의 이성체를 포함하는 계면활성제 시스템을 함유할 수 있다. 선형 동족체는, 알킬아릴설포네이트 계면활성제의 구조는 하기 화학식임을 의미한다



여기서, A, R''', R"", M, q, a 및 b는 상기 정의한 바와 같고, 단 R""은 n-알킬이다. 다시 말해, R' 및 R"는 모두 수소이다. 이러한 선형 동족체는 알킬아릴설포네이트 계면활성제 시스템의 모든 특성을 가질 수는 없다. 즉, A가 잔기 $R""-C(-)H(CH_2)_vCH_2(CH_2)_xCH_2(CH_2)_y-CH_3$의 2개의 말단 탄소 원자들 중의 하나에 대한 알파- 및 베타- 위치로부터 선택된 위치에서 당해 잔기에 결합되어 있는 동족체가 약 60% 미만 존재할 수 있다. 마찬가지로, 내경수 시험에서 계면활성제 시스템으로서 시험할 때 동족체의 경우 중량 손실율이 40% 이상일 수 있다.

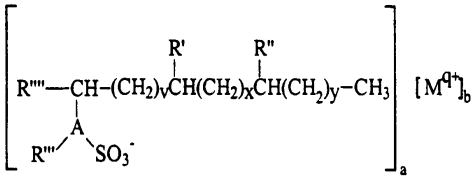
알킬아릴설포네이트 계면활성제 시스템

본 발명은 하기 화학식의 둘 이상의 이성체를 함유하는 알킬아릴설포네이트 계면활성제 시스템에 관한 것이다:

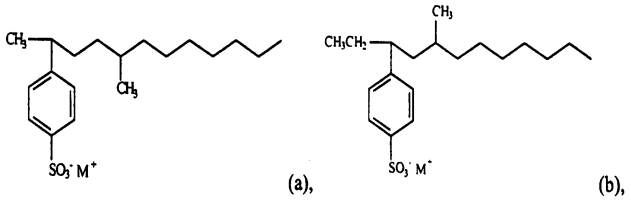


여기서, L, M, R', R", R''', q, a, b, A는 상기 정의한 바와 같다.

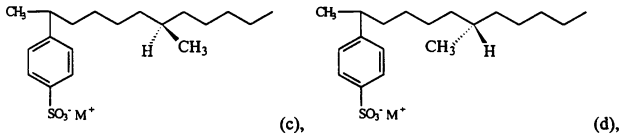
또한, 본 발명은 하기 화학식의 둘 이상의 이성체를 함유하는 알킬아릴설포네이트 계면활성제 시스템에 관한 것이다:



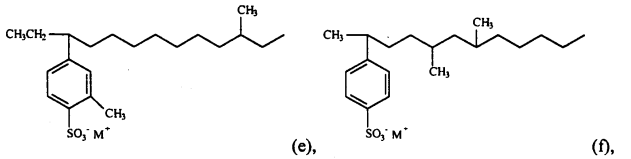
여기서, R"", M, R', R", R'''', q, a, b, A, v, x 및 y는 상기 정의한 바와 같다. 알킬아릴설포네이트 시스템 둘 다에 존재할 수 있는 이성체들은 다음과 같다:



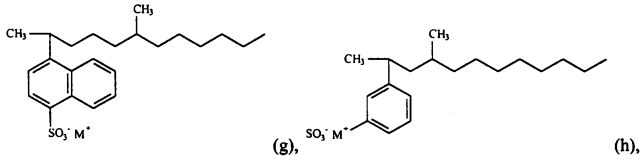
(a), (b),



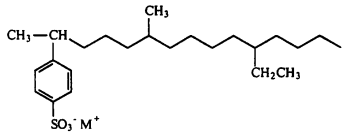
(c), (d),



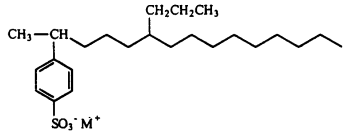
(e), (f),



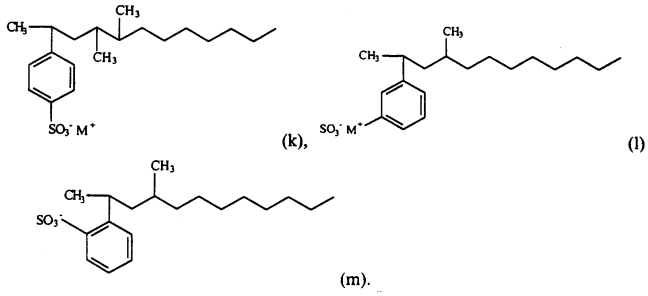
(g), (h),



(i),



(j),



(k), (l)

(m).

구조식(a) 내지 (m)은 단지 일부 가능한 알킬아릴설포네이트 계면활성제를 예시하는 것으로 본 발명의 범위에서 제한시키고자 하는 것이 아니다.

알킬아릴설포네이트 계면활성제는

i) L에 대한 치환체 R' 및 R"의 결합 위치에 기초한 위치 이성체;

ii) L 또는 이의 치환체에서 키랄 탄소 원자들에 기초한 입체이성체;

iii) Ar이 치환되거나 또는 미치환된 벤젠일 때, Ar에 대한 치환체의 결합 위치에 기초한 오르토-, 메타- 및 파라-이성체들로부터 선택된 둘 이상의 "이성체"를 포함하는 것이 바람직하다. 이는 L이 A에 대해 오르토-, 메타- 또는 파라- 위치일 수 있고, L은 L 이외의 A상의 치환체(예를 들면 R''') 또는 임의의 다른 가능한 치환체에 대해 오르토-, 메타- 및 파라- 위치일 수 있다.

2가지 유형(i)의 이성체의 예는 (a) 및 (c)이다. 그 차이점은 (a)에서 메틸이 5-위치에 결합되지만, (c)에서 메틸은 7-위치에 결합되는 것이다.

2가지 유형(ii)의 이성체의 예는 (c) 및 (d)이다. 그 차이점은 이들 이성체가 입체이성체이고, 키랄 탄소는 하이드로카빌 잔기에서 7번째 탄소 원자라는 것이다.

2가지 유형(iii)의 이성체의 예는 (l) 및 (m)이다. 그 차이점은 (l)에서 설포네이트기가 하이드로카빌 잔기에 대해 메타- 위치이지만, (m)에서 설포네이트는 하이드로카빌 잔기에 대해 오르토- 위치인 것이다.

실시예

실시예 1

골격에 의해 이성화된 선형 올레핀을 통해 제조된 개선된 알킬벤젠설포네이트 계면활성제 시스템

단계 (a): (세척 생성물 세척도에 적합한 쇄 길이로 수행된 올레핀의 골격 이성화에 의한) 올레핀의 선형도를 적어도 부분적으로 감소시킴

1-데센, 1-운데센, 1-도데센 및 1-트리데센(예를 들면 Chevron으로부터 이용가능함)의 1:2:2:1의 중량비의 혼합물을 약 220℃ 및 적합한 LHSV, 예를 들면, 1.0에서 Pt-SAPO 촉매에 통과시킨다. 상기 촉매는 미국 특허 제5,082,956호의 실시예 1의 방법으로 제조한다. 문헌 참조[WO 제95/21225, 예를 들면 실시예 1 및 이의 명세서]. 생성물은 소비제 세정용 조성물 혼합용 알킬벤젠설포네이트 계면활성제 시스템을 제조하는데 적합한 쇄 길이 범위를 갖는 골격

적으로 이성화된 약간 측쇄화된 올레핀이다. 보다 일반적으로, 본 단계에서 온도는 약 200℃ 내지 약 400℃, 바람직하게는, 약 230℃ 내지 약 320℃이다. 압력은 전형적으로 약 15 psig 내지 약 2000psig, 바람직하게는 약 15psig 내지 약 1000psig, 보다 바람직하게는 약 15psig 내지 약 600psig이다. 수소는 유용한 가압 가스이다. 공간 속도(LHSV 또는 WHSV)는 적합하게는 약 0.05 내지 약 20이다. 저압 및 낮은 시간 당 공간 속도는 개선된 선택도, 보다 많은 이성화 및 보다 적은 분해를 제공한다. 임의의 휘발물질을 40℃/10mmHg까지 가열하여 증류시켜 제거한다.

단계 (b): 방향족 탄화수소를 사용한 단계 (a)의 생성물의 알킬화

유리 오토블래이브 라이너(liner)에 단계 (a)에서 제조된 약간 측쇄화된 올레핀 혼합물 1 몰당량, 벤젠 20 몰당량 및 올레핀 혼합물을 기준으로 한 형태 선택적인 제올라이트 촉매(산성 모르데나이트 촉매 Zeocat ™ FM-8/25H) 20중량%를 부가한다. 상기 유리 라이너를 스테인레스 스틸 록킹 오토클래이브 내부에서 밀봉한다. 오토클래이브를 250psig N_2로 2회 퍼징하고, 1000psig N_2를 충전시킨다. 혼합하면서, 상기 혼합물을 170 내지 190℃까지 14 내지 15시간 동안 가열하고, 이후 이를 냉각시켜 오토클래이브로부터 제거한다. 반응 혼합물을 여과하여 촉매를 제거하고 반응하지 않은 출발 물질 및/또는 불순물(예를 들면, 벤젠, 올레핀, 파라핀, 미량 물질과 함께 바람직한 경우 재생하여 유용한 물질)을 증류시켜 농축하여 깨끗한 거의 무색의 액체 생성물을 수득한다. 형성된 생성물은 선택적으로, 소비재 세정용 조성물내의 설폰화 및 혼입의 부가적인 단계들이 달성될 수 있는 원격 제조 시설내로 수송될 수 있는 바람직하게 개선된 알킬벤젠이다.

단계 (c): 단계 (b)의 생성물의 설폰화

단계 (b)의 생성물을 용매로서 메틸렌 클로라이드를 사용하여 클로로설폰산 당량으로 설폰화시킨다.

단계 (d): 단계 (c)의 생성물의 중화

단계 (c)의 생성물을 메탄올 중 나트륨 메톡사이드로 중화시키고 상기 메탄올을 증발시켜 개선된 알킬벤젠설포네이트 계면활성제 시스템을 수득한다.

실시예 2

골격에 의해 이성화된 선형 올레핀을 통해 제조된 개선된 알킬벤젠설포네이트 계면활성제 시스템

실시예 1의 방법을 반복하지만, 설폰화 단계 (c)는 설폰화제로서 황 트로옥사이드(메틸렌 클로라이드 용매 없이)를 사용한다. 적합한 공기/황 트리옥사이드 혼합물을 사용한 설폰화의 상세한 기술은 문헌[미국 특허 제3,427,342호, Chemithon]에서 제공된다. 또한, 단계 (d)는 중화를 위해 나트륨 메톡사이드 대신에 나트륨 하이드록사이드를 사용한다.

실시예 3

골격에 의해 이성화된 선형 올레핀을 통해 제조된 개선된 알킬벤젠설포네이트 계면활성제 시스템

단계 (a): 올레핀의 선형도의 최소한 부분적인 감소

약간 측쇄화된 올레핀 혼합물은 430℃에서 C11, C12 및 C13 모노 올레핀의 1:3:1 중량비의 혼합물을 H-페리어라이트 촉매 상으로 통과시켜 제조한다. 문헌[미국 특허 제5,510,306호]의 방법 및 촉매를 본 단계에 사용할 수 있다. 40℃/10mmHg까지 가열하여 임의의 휘발물질을 증류시켜 제거한다.

단계 (b); 방향족 탄화수소를 사용한 단계 (a)의 생성물의 알킬화

유리 오토블래이브 라이너에 단계 (a)의 약간 측쇄화된 올레핀 혼합물 1 몰당량, 벤젠 20 몰당량 및, 올레핀 혼합물을 기준으로 하여, 형태 선택적인 제올라이트 촉매(산성 모르데나이트 촉매 Zeocat™ FM-8/25H)의 20중량%를 부가한다. 유리 라이너를 스테인레스 스틸 로킹 오토클래이브의 내부에서 밀봉한다. 오토클래이브를 250psig N_2를 사용하여 2회 퍼징하고 1000psig N_2로 충전시킨다. 혼합하면서, 상기 혼합물을 170 내지 190℃로 밤새 14 내지 15시간 동안 가열하고 이후, 이를 냉각시키고 오토크래이브로부터 제거한다. 반응 혼합물을 여과시켜 촉매를 제거한다. 벤젠을 증류시키고 재순환시키며, 휘발성 불순물을 또한 제거한다. 투명한 무색 또는 거의 무색의 액체 생성물이 수득된다.

단계 (c): 단계 (b)의 생성물의 설폰화

단계 (b)의 생성물을 용매로서 메틸렌 클로라이드를 사용하여 클로로설폰산 당량을 사용하여 설폰화시킨다. 메틸렌 클로라이드를 증류시켜 제거한다.

단계 (d): 단계 (c)의 생성물의 중화

단계 (c)의 생성물을 메탄올 중 나트륨 메톡사이드를 사용하여 중화시키고 메탄올을 증류시켜 개선된 알킬벤젠설포네이트 계면활성제 시스템, 나트륨 염 혼합물을 수득한다.

실시예 4

파라핀의 골격 이성화를 통해 제조된 개선된 알킬벤젠설포네이트 계면활성제 시스템

단계 (a i)

n-운데칸, n-도데칸, n-트리데칸 1:3:1 중량비의 혼합물을 2 내지 3의 중량 시간 당 공간 속도 및 30 몰 H2/몰 탄화수소와 함께, 수소 가스하에서 1000psig에서 약 300℃의 온도에서 90% 이상의 전환을 위해 Pt-SAPO-11 상에서 이성화시킨다. 상기 이성화의 보다 상세한 기술은 문헌[S.J. Miller, Microporous Materials, Vol. 2,(1994), 439-449]에서 제시된다. 추가의 예에서, 선형 출발 파라핀 혼합물은 통상적인 LAB 제조에서 사용되는 바와 동일할 수 있다. 임의의 휘발물질을 40℃/10mmHg까지 가열하여 증류 제거시킨다.

단계 (a ii)

단계 (a i)의 파라핀은 통상적인 방법을 사용하여 탈수소화시킬 수 있다. 문헌 참조[예를 들면, 미국 특허 제5,012,021호(4/30/91) 또는 제3,562,797호(2/9/71)]. 적합한 탈수소화 촉매는 문헌[미국 특허 제3,274,287호, 제3,315,007호, 제3,315,008호, 제3,745,112호, 제4,430,517호 및 제3,562,797호]에 기재된 촉매 중 하나이다. 본 실시예에 있어서, 문헌[미국 특허 제3,562,797호]에 따라 탈수소화시킨다. 촉매는 제올라이트 A이다. 탈수소화는 산소의 존재하에(파라핀:이산소 1:1 몰) 증기상으로 수행한다. 온도는 450℃ 내지 550℃의 범위이다. 시간 당 촉매의 그램 수 대 전체 공급 원료의 몰 비는 3.9이다.

단계 (b): 방향족 탄화수소르 사용한 단계 (a)의 생성물의 알킬화

유리 오토크래이브 내부에 단계 (a)의 혼합물 1 몰당량, 벤젠 5 몰당량 및 올레핀 혼합물에 기초하여, 형태 선택적인 제올라이트 촉매(산성 모르데나이트 촉매 Zeocat™ FM-8/25H) 20중량%를 부가한다. 유리 라이너를 스테인레스 스틸 로킹 오토클래이브 내부에서 밀봉한다. 오토크래이브를 250psig N_2를 사용하여 2회 퍼징한 후 1000psig N_2를 충전시킨다. 혼합하면서, 상기 혼합물을 170 내지 190℃까지 밤새 14 내지 15시간 동안 가열하고, 이후 이를 냉각시켜 오토클래이브로부터 제거한다. 반응 혼합물을 여과하여 촉매를 제거한다. 벤젠 및 임의의 비반응된 파라핀을 증류시키고 재순환시킨다. 투명한 무색 또는 거의 무색의 액체 생성물을 수득한다.

단계 (c): 단계 (b)의 생성물의 설폰화

단계 (b)의 생성물을 어떠한 용매도 없이 황 트리옥사이드/공기를 사용하여 설폰화시킨다. 문헌 참조[미국 특허 제3,427,342호]. 황 트리옥사이드 대 알킬벤젠의 몰비는 약 1.05:1 내지 약 1.15:1이다. 반응 스트림을 냉각시키고 과량의 황 트리옥사이드로부터 분리한다.

단계 (d): 단계 (c)의 생성물의 중화

단계 (c)의 생성물을 과량의 나트륨 하이드록사이드를 사용하여 중화시켜 개선된 알킬벤젠설포네이트 계면활성제 시스템을 수득한다.

실시예 5

그리나드 반응으로부터의 특정 3급 알콜 혼합물를 통해 제조된 개선된 알킬벤젠설포네이트 계면활성제 시스템

5-메틸-5-운데칸올, 6-메틸-6-도데칸올 및 7-메틸-7-트리데칸올의 혼합물을 하기 그리나드 반응을 통해 제조한다. 2-헥사논 28g, 2-헵타논 28g, 2-옥타논 14g 및 디에틸 에테르 100g의 혼합물을 부가 깔때기에 부가한다. 케톤 혼합물을 약 1.75시간 동안, 환류 컨덴서가 장착되고 디에틸 에테르 중 2.0M 헥실마그네슘 브로마이드 360㎖ 및 부가적인 디에틸 에테르 100㎖를 함유하는, 질소가 채워진 교반되는 3목 환저 프라스크에 적가한다. 부가를 완결시킨 후, 반응 혼합물을 20℃에서 추가로 1시간 동안 교반시킨다. 이후, 반응 혼합물을 교반과 함께 얼음 및 물의 혼합물 600g에 부가한다. 상기 혼합물에, 30% 황산 용액 228.6g을 부가한다. 생성되는 2개의 액체 상을 분별 깔때기에 부가한다. 수성층을 빼내고 잔류하는 에테르 층을 물 600㎖로 2회 세척한다. 이후, 에테르 층을 진공에서 증발시켜 바람직한 알콜 혼합물 115.45g을 수득한다. 담황색 알콜 혼합물 100g 샘플을 벤젠 300㎖ 및 형태 선택적인 제올라이트 촉매(산성 모르데나이트 촉매 Zeocat™ FM-8/25H) 20g과 함께 유리 오토블래이브 라이너로 부가한다. 유리 라이너를 스테인레스 스틸, 로킹 오토클래이브 내부에서 밀봉한다. 오토클래이브를 250psig N_2를 사용하여 2회 퍼징한 후 1000psig N_2로 충전시킨다. 혼합과 함께, 상기 혼합물을 170℃까지 밤새 14 내지 15시간 동안 가열한 후 이를 냉각시키고 오토크래이브로부터 제거한다. 반응 혼합물을 여과하여 촉매를 제거하고 벤젠을 증류하여 건조시켜 재순환시킴으로써 농축시킨다. 투명한 무색 또는 거의 무색의 약간 측쇄화된 올레핀 혼합물을 수득한다.

상기와 같이 그리나드 알콜 혼합물을 탈수소화시켜 제공되는 약간 측쇄화된 올레핀 혼합물 50g을 벤젠 150㎖ 및 형태 선택적인 제올라이트 촉매(산성 모르데나이트 촉매 Zeocat™ FM-8/25H) 10g과 함께 유리 오토블래이브 라이너에 부가한다. 유리 라이너를 스테인레스 스틸 로킹 오토클래이브 내부에서 밀봉한다. 상기 오토클래이브를 250psig N_2를 사용하여 2회 퍼징한 후, 1000psig N_2를 충전시킨다. 혼합과 함께, 상기 혼합물을 195℃까지 밤새 14 내지 15시간 동안 가열한 후 이를 냉각시키고 오토클래이브로부터 제거한다. 반응 혼합물을 여과하여 촉매를 제거하고 벤젠을 증류하여 건조시켜 재순환시킴으로써 농축한다. 생성물을 진공(1 내지 5mmHg)에서 증류시키고 95 내지 135℃의 분획을 유지시킨다.

유지된 분획, 즉 투명한 무색 또는 거의 무색의 액체 생성물을 SO_3 당량으로 설폰화시키고 생성된 생성물을 메탄올 중 나트륨 메톡사이드로 중화시키고 메탄올을 증발시켜 개선된 알킬벤젠설포네이트 계면활성제 시스템을 수득한다.

내경수 시험

본 발명의 알킬아릴설포네이트 계면활성제 시스템은 내경수 시험에 의해 측정한 바 40% 이하, 바람직하게는 20% 이하, 보다 바람직하게는 10% 이하의 중량 손실율을 갖는다. 이 시험에 대한 상세한 설명은 다음과 같다:

내경수 시험 -- 사용된 모든 유리 제품은 철저히 세척하고 건조시킨다. 사용된 샘플 농도는 본 발명의 알킬아릴설포네이트 계면활성제 시스템의 무수물 형태를 기준으로 한다. 이 실험은 22±1℃에서 수행된다.

내경수가 측정되어야 하는 알킬아릴설포네이트 계면활성제 시스템의 나트륨 염 4500ppm, 트리폴리인산 나트륨 5500 ppm, 탄산 나트륨 3250ppm, 및 황산 나트륨 5295ppm을 함유하는 계면활성제 용액 20g을 탈이온수 중에 각각의 성분을 지시된 농도로 용해시킴으로써 제조한다. 계면활성제 용액 20g은 3:1 몰비의 Ca^{++}:Mg^{++} 경도 용액(대응하는 황산염으로부터 제조됨)의 갤런당 27.8그레인 180g에 부가한다. 생성된 200g의 시험 용액을 30초 동안 격렬하게 진탕시키고, 이어서 정치시킨다. 40분 후, 시험 용액의 10ml 분획을 0.1μM Gelman Acrodisk 주사기 필터(VWR 사이언티픽, cat, no.28143-309)를 통해 여과시킨다. 여액의 최초의 2ml를 폐기시키고, 여액의 나머지 8ml를 분석을 위해 수집한다. 수집된 여액 중의 계면활성제 농도(ppm), C_{surf} 는 적절한 분석 기술, 예를 들면 Introduction To Surfactant Analysis; Cullum, D.C., Ed.; Blackie Academic and Professional, Glasgow, 1994; 59-64페이지에 기재된 국제 표준 방법 ISO 2271 등의 2-상 적정에 의해 정량적으로 측정한다.

이 시험에서 내경수 결과는 하기 식에 따라 시험되는 계면활성제 시스템의 손실율(%)로서 표현된다:

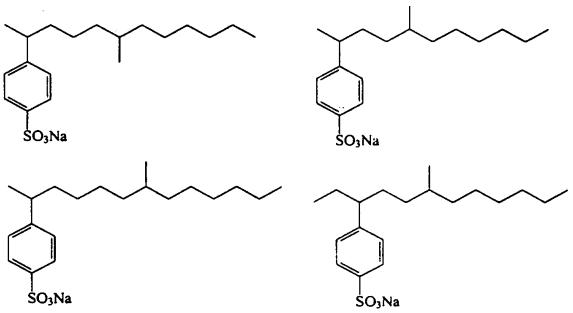
손실율(%) = ([450ppm - C_{surf} (ppm)]÷450ppm)x100%

예를 들면:

용액 경도	A	B
손실율(%)	49%	8%

A = HF 공정에 의해 제조된 시판중인 C_{11-8} 선형 알킬벤젠 설포네이트

B = 예를 들면 실시예 5에 따라 제조된 바와 같이 적어도 하기 결정체-분열된 계면활성제 이성체를 함유하는 본 발명의 알킬아릴설포네이트 계면활성제 시스



세정용 조성물

본 발명의 계면활성제 조성물은 분말, 액체, 과립, 겔, 페이스트, 정제, 낭, 바(bar), 이중-구획 용기로 전달되는 유형, 스프레이 또는 거품 세제 및 기타 동질성 또는 다상(multiphasic) 소비재 세정 생성물 형태를 포함하는 광범위한 소비재 세정용 조성물로 사용될 수 있다. 이들은 손으로 사용하거나 적용할 수 있고/있거나 단일한 또는 자유로이 변형될 수 있는 투여형으로, 또는 자동 분산 수단에 의해 적용될 수 있으며, 세탁기 또는 식기 세척기 같은 가정용 장치에서 유용하며, 예를 들면, 공공 시설에서의 개인 세정, 병 세척, 외과 장비 세정 또는 전기 부품 세정용을 포함하는, 제도적인 세척 상황에서 사용할 수 있다. 이들은 광범위한 pH, 예를 들면, 약 2 내지 약 12 또는 그 이상의 pH 범위를 가질 수 있

으며, 이들은 광범위한 알칼리도의 보존을 가지며 이는, NaOH 1 내지 10그램 당량 및 액상 손 세정제의 온화한 또는 저-알칼리도 범위에서 산성 손-표면 세정제 같은 산에 걸치는, 수십 그램의 NaOH 당량이 제형 100그램 당 존재할 수 있는 배수 비차단(drain unblocking) 같은 용도에서와 같은 매우 높은 알칼리도 보존을 포함할 수 있다. 고-발포성 및 저-발포성 세제 유형 모두를 포함한다.

소비재 생성물 세정용 조성물은 문헌["Surfactant Science Series", Marcel Dekker, New York, Volumes 1-67 and higher]에 기술되어 있다. 특히, 액상 조성물은 문헌[Volumes 67, "Liquid Detergents", Ed. Kuo-Yann Lai, 1997, ISBN 0-8247-9391-9, 이는 본원에 참조로 삽입된다]에 상세히 기술되어 있다. 보다 전통적인 제형, 특히 과립형은 문헌["Detergent Manufacture including Zeolite Builders and Other New Materials", Ed. M. Sittig, Noyes Data Corporation, 1979, 이는 본원에 참조로 삽입된다]에 기술되어 있다. 또한 문헌[Kirk Othmer's Enclopedia of Chemistry Technoplogy]에도 기술되어 있다.

본원의 소비재 생성물 세정용 조성물은 비제한적으로 하기를 포함한다:

경질 액상 세제(LDL): 이들 조성물은 계면활성을 개선시키는 마그네슘 이온[예를 들면, WO 제97/00930 A호; 영국 특허 제2,292,562 A호, 미국 특허 제5,376,310호, 제5,269,974호, 제5,230,823호, 제4,923,635호, 제4,681,704호, 제4,316,824호 및 제4,133,779호] 및/또는 유기 디아민 및/또는 다양한 발포 안정화제 및/또는 아민 옥사이드 같은 발포 촉진제[예를 들면, 미국 특허 제4,133,779호] 및/또는 계면활성제, 피부 완화제 및/또는 프로테아제를 포함하는 효소 유형의 피부 촉감 개질제; 및/또는 항미생물제를 갖는 LDL 조성물을 포함하며; 보다 포괄적인 특허 목록은 문헌[Surfactant Science Series, Vol. 67, pages 240-248]에서 제시된다.

경질 액상 세제(HDL): 이들 조성물은 소위 "구조적" 또는 다상(multi-phase)[예를 들면, 미국 특허 제4,452,717호, 제4,526,709호, 제4,530,780호, 제4,618,446호, 제4,793,943호, 제4,659,497호, 제4,871,467호, 제4,891,147호, 제5,006,273호, 제5,021,195호, 제5,147,576호, 제5,160,655호] 및 "비-구조적" 또는 등방성 액체 유형 모두를 포함할 수 있으며 일반적으로 수성 또는 비수성[예를 들면, 유럽 특허 제738,778 A호, WO 제97/00937 A호, WO 제97/00936 A호, 유럽 특허 제752,466 A호, 독일 특허 제19623623 A호, WO 제96/10073 A호, WO 제96/10072 A호, 미국 특허 제4,647,393호, 제4,648,983호, 제4,655,954호, 제4,661,280호, 유럽 특허 제225,654호, 미국 특허 제4,690,771호, 제4,744,916호, 제4,753,750호, 제4,950,424호, 제5,004,556호, 제5,102,574호, WO 제94/23009호]일 수 있으며; 표백제[예를 들면, 미국 특허 제4,470,919호, 제5,250,212호, 유럽 특허 제564,250호, 미국 특허 5,264,143호, 제5,275,753호, 제5,288,746호, WO 제94/11483호, 유럽 특허 제598,170호, 제598,973호, 제619,368호, 미국 특허 제5,431,848호, 제5,445,756호] 및/또는 효소[예를 들면, 미국 특허 제3,944,470호, 제4,111,855호 제4,261,868호, 제4,287,082호, 제4,305,837호, 제4,404,115호, 제4,462,922호, 제4,529,5225호, 제4,537,706호, 제4,537,707호, 제4,670,179호, 제4,842,758호, 제4,900,475호, 제4,908,150호, 제5,082,585호, 제5,156,773호, WO 제92/19709호, 유럽 특허 제583,535호, 제583,536호, WO 제94/04542호, 미국 특허 제5,269,960호, 유럽 특허 제633,311호, 미국 특허 제5,422,030호, 제5,431,842호, 제5,442,100호]를 함유할 수 있거나 표백제 및/또는 효소를 함유하지 않을 수 있다. 경질 액상 세제에 관한 기타 특허는 문헌에 기재되어 있다[참고: Surfactant Science Series, Vol 67, pages 309-324].

경질 과립 세제(HDG): 이들 조성물은 소위 "컴팩트" 또는 응집된 또는 그밖의 비-스프레이-건조된 뿐만 아니라 소위 "솜털 같은" 또는 스프레이-건조된 유형 모두를 포함한다. 인산화된 및 비인산화된 유형 모두를 포함한다. 상기 세제는 보다 일반적인 음이온성 계면활성제를 기본으로 하는 유형을 포함할 수 있거나 소위 "고도의 비이온성(high-nonionic) 계면활성제" 유형일 수 있으며 이때, 흔히 비이온성 계면활성제는 제올라이트 또는 기타 다공성 비이온성 염 같은

흡착제내에 또는 표면에 고정된다. HDG의 제조는 예를 들면, 문헌[유럽 특허 제753,571 A호, WO 96/38531 A호, 미국특허 제5,576,285호, 제5,573,697호, WO 제96/34082 A호, 미국 특허 제5,569,645호, 유럽 특허 제 739,977 A호, 미국 특허 제5,565,422호, 유럽 특허 제737,739 A호, WO 제96/27655 A호, 미국특허 제5,554,587호, WO 제96/25482 A호, WO 96/23048 A호, WO 제96/22352 A호, 유럽 특허 제709,449 A호, WO 제96/09370 A호, 미국 특허 제5,496,487호, 제5,489,392호 및 유럽 특허 제694,608 A호]에 기술되어 있다.

"연화제"(STW): 이들 조성물은 다양한 과립형 또는 액상[예를 들면, 유럽 특허 제753,569 A호, 미국 특허 제4,140,641호, 미국 특허 제4,639,321호, 제4,751,008호, 유럽 특허 제315,126호, 미국 특허 제4,844,821호, 제4,844,824호, 제4,873,001호, 제4,911,852호, 제5,017,296호, 유럽 특허 제422,787호]의 생성물의 세척 연화 유형을 포함하며 일반적으로 유기(예를 들면, 4급) 또는 무기(예를 들면, 점토) 연화제를 가질 수 있다.

경질 표면 세정제(HSC): 이들 조성물은 다용도 세정제, 예를 들면, 크림 세정제 및 액상 세정제; 유리 및 타일 세정제를 포함하는 다용도 스프레이 세정제; 및 곰팡이 제거, 표백제-함유, 항미생물제, 산성, 중성 및 염기성 유형을 포함하는 욕실 세정제를 포함한다. 문헌 참조[유럽 특허 제743,280 A호, 제743,279 A호]. 산성 세정제는 문헌[WO 제96/34938 A호]의 것들을 포함한다.

바 비누(BS HW): 이들 조성물은 소위 세탁용 바 뿐만 아니라 개인 세척 바[예를 들면, WO 제96/35772 A호]를 포함하며; 합성세제 및 비누계 유형 및 유연제를 함유하는 유형[미국 특허 제5,500,137호 또는 WO 제96/01889 A호]을 포함하며; 상기 조성물은 플로딩(plodding) 같은 통상적인 비누-제조 기술 및/또는 보다 캐스팅(casting), 계면활성제의 다공성 지지체에 대한 흡착 등과 같은 비통상적인 기술에 의해 제조되는 것들을 포함한다. 기타 바 비누[예를 들면, 브라질 특허 제9502268호, WO 제96/04361 A호, WO 제96/04360 A호, 미국 특허 제5,540,852호]가 또한 포함된다. 기타 세수 세제는 문헌[영국 특허 제2,292,155 A호 및 WO 제96/01306 A호]에 기술된 것과 같은 것들을 포함한다.

샴푸 및 컨디셔너(S C): 문헌 참조[예를 들면, WO 제96/37594 A호, WO 제96/17917 A호, WO 제96/17590 A호, WO 제96/17591 A호]. 상기 조성물은 일반적으로 단순한 샴푸 및 소위 "2가지 기능을 하나에" 또는 "컨디셔너를 함유하는" 유형 모두를 포함한다.

액체 비누(LS): 이들 조성물은 소위 "항세균성" 및 통상적인 유형, 뿐만 아니라 피부 컨디셔너를 갖는 것 또는 갖지 않는 것 모두를 포함하며, 펌프 분산기에서 사용하기에 적합한 유형 및 공공용으로 사용되는 벽에 걸린 장치 같은 기타 수단에 의한 유형을 포함한다.

섬유 유연제(FS): 이들 조성물은 통상적인 액체 및 액체 농축 유형[예를 들면, 유럽 특허 제754,749 A호, WO 제96/21715 A호, 미국 특허 제5,531,910호, 유럽 특허 제705,900 A호, 미국 특허 제5,500,138호] 뿐만 아니라 건조제-부가된 또는 기질-지지된 유형[예를 들면, 미국 특허 제5,562,847호, 미국 특허 제5,559,088호, 유럽 특허 제704,522 A호] 모두를 포함한다. 기타 섬유 유연제는 고체를 포함한다[예를 들면, 미국 특허 제5,505,866호]

특정 목적 세정제(SPC): 가정용 드라이 클리닝 시스템[예를 들면, WO 제96/30583 A호, Wo 제96/30472 A호, WO 제96/30471 A호, 미국 특허 제5,547,476호, WO 제96/37652 A호]; 세탁을 위한 표백 예비 처리 생성물[유럽 특허 제751,210 A호]; 섬유 보호 예비 처리 생성물[예를 들면, 유럽 특허 제752,469 A호]; 액체 고급 섬유 세제 유형, 특히 거품이 많이 나는 종류; 설겆이용 린스-보조제; 염소 유형 및 산소 표백제 유형 모두를 포함하는 액체 표백제, 및 살균제, 구강 세정제, 의치 세정제[예를 들면, WO 96/19563 A호, WO 제96/19562 A호], 차량 또는 카펫트 세정제 또는 샴푸[예를 들면, 유럽 특허 제751,213 A호, WO 제96/15308 A호], 모발 린스, 샤워 겔, 목욕용 거품 및 개인 보호 세정제[예를 들면, WO 제96/37595 A호, WO 제96/37592 A호, WO 제96/37591 A호, WO 제96/37589 A호, WO 제96/37588 A호, 영국 특허 제2,297,975 A호, 영국 특허 제2,297,762 A호, 영국 특허 제2,297,761 A호, WO 제96/17916 A호, WO 제96/12468 A호] 및 금속 세정제; 뿐만 아니라 표백 부가제 및 "오염-부착성" 같은 세정 보조제

또는 특정 발포 유형 세정제를 포함하는 기타 예비-처리 유형[예를 들면, 유럽 특허 제753,560 A호, 유럽 특허 제753,559 A호, 유럽 특허 제753,558 A호, 유럽 특허 제753,557 A호, 유럽 특허 제753,556 A호] 및 항-변색 처리제[WO 제96/03486 A호, WO 제96/03481 A호, WO 제96/03369 A호]가 또한 포함된다.

오래 지속되는 방향제를 함유하는 세제[예를 들면, 미국 특허 제5,500,154호, WO 제96/02490호]가 점차적으로 인기를 끌고 있다.

세탁 또는 세정 보조 물질 및 방법

일반적으로, 세탁 또는 세정 보조제는 단지 최소 필수 성분만을 함유하는 조성물을 세탁 또는 세척 목적에 유용한 조성물로 변형시키는데 필요한 임의의 물질이다. 보조제는 일반적으로 안정화제, 희석제, 구조 물질, 착색제, 프로-방향제 및 방향제 같은 미적 효과를 갖는 제제, 및 독립적 또는 비독립적으로 세정 작용을 하는 물질을 포함한다. 바람직한 양태에서, 세탁 또는 세정 보조제는 세탁 또는 세척 생성물의 확실한 특성, 특히 가정내 환경에서 소비자에 의한 직접적인 사용을 위한 세탁 또는 세척 생성물의 특성으로 인해 당해 분야의 숙련자에게 용이하게 인식될 수 있다.

가장 광범위하게 정의된 본 발명의 목적에는 필수적이진 않지만, 이후에 기재될 이러한 몇가지 통상적인 보조제는 인스턴트 세탁 및 세정용 조성물에 사용하기에 적합하고, 예를 들면, 세정할 기재 처리를 위해 세정 성능을 보조 또는 향상시키거나 방향제, 착색제, 염료 등을 사용하여 세제 조성물의 미적 기능을 변경하기 위해 본 발명의 바람직한 양태에 포함시키는 것이 바람직할 수 있다. 이러한 부가적인 성분들의 정확한 특성, 및 이의 혼입 정도는 조성물의 물질 형태 및 사용하고자 하는 세척 작업의 특성에 의존하게 된다.

바람직하게는, 표백제와 사용되는 경우 보조 성분은 이와 함께 뛰어난 안정성을 가져야만 한다. 본원의 특정 바람직한 세제 조성물은 법으로 제정된 바와 같이 붕소-비함유 및/또는 인산-비함유이어야 한다. 보조제의 수준은 조성물의 약 0.00001% 내지 약 99.9 중량%, 전형적으로는 약 70% 내지 약 95 중량%이다. 전체 조성물의 사용 수준은 의도된 적용, 예를 들면, 용액 중 수 ppm 내지 소위 세척하고자 하는 표면에 대한 순수한 세정용 조성물의 "직접 적용"에 이르는 적용에 따라 광범위하게 다양할 수 있다.

통상적인 보조제는 본 발명의 조성물의 필수 성분의 일부로서 상기에서 이미 정의된 임의 물질을 제외한 빌더, 계면활성제, 효소, 중합체, 표백제, 표백 활성제, 촉매 물질 등을 포함한다. 본원의 기타 보조제는 분산성 중합체(예를 들면, BASF Corp 또는 Rohm Haas사 제품), 착색 반점, 실버케어, 변색 방지제 및/또는 부식 방지제, 염료, 충전제, 살균제, 알칼리 제공물질, 향수성물질, 항-산화제, 효소 안정화제, 프로-방향제, 방향제, 용해제, 담체, 가공 보조제, 색소 및, 액체 제형의 경우 하기 상세히 기술되는 바와 같은 용매 같은 다양한 활성 성분 또는 특수 물질을 포함할 수 있다.

매우 전형적으로, 세탁용 세제, 세탁용 세제 보조제, 경질 표면 세정제, 합성 및 비누계 세탁 바, 섬유 유연제 및 섬유 처리 액체, 고체 및 모든 종류의 처리 품목 같은 세탁 또는 세정용 조성물은, 비록 표백 부가제 같은 특정 단순 제형의 생성물은 단지 예를 들면, 본원에서 기술되는 바와 같은 산소 표백제 및 계면활성제 만을 필요로 할 수도 있지만, 수 개의 보조제를 필요로 할 것이다. 적합한 세탁 또는 세정 보조 물질 및 방법의 포괄적인 목록은 문헌[1997년 7월 21일자로 출원되고 프록터 앤드 갬블사에 허여된 미국 가특허원 제60/053,321호]에서 확인할 수 있다.

세정성 계면활성제- 본 조성물은 바람직하게는 세정성 계면활성제를 포함한다. 세정성 계면활성제는 문헌[미국 특허 제3,929,678호(1975년 12월 30일 Laughlin et al.) 및 제4,259,217호(1981년 3월 31일, Murphy), the series "Surfactant Science", Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, "Handbook of Surfactants", M.R. Porter, Chapman and Hall, 2nd Ed., 1994, "Surfactants in Consumer Products", Ed. J. falbe, Springer-Verlag, 1987]; 및 프록터 앤드 갬블사 및 기타 세제 및 소비자 생성물 제조업체에 부여된 수 많은 세제-관련 특허에서 광범위하게 예시된다.

따라서, 본원의 세정성 계면활성제는 직물 세탁에서 세정제로서의 용도로 공지된 음이온성, 비이온성, 쯔비터이온성 또는 양쪽성 유형을 포함하지만, 완전히 거품이 발생하지 않거나 완전히 불용성인 계면활성제(비록 이들은 선택적인 보조제로서 사용될 수는 있다해도)은 포함하지 않는다. 본 목적에 선택적으로 고려되는 계면활성제의 유형의 예는 세정 계면활성제와 비교할 때 상대적으로 일반적이지는 않지만, 예를 들면, 디옥타데실디메틸암모늄 클로라이드 같은 일반적인 섬유 유연제 물질을 포함한다.

보다 상세히, 본원에서 유용한 세정성 계면활성제는 약 1% 내지 약 55 중량%의 수준으로 하기를 포함한다: (1) 통상적인 알킬벤젠설포네이트; (2) α-올레핀 설포네이트 및 지방산 및 지방 에스테르로부터 유도된 설포네이트를 포함하는, 올레핀 설포네이트; (3) 에톡시화 알콜 및 알칸올아미드로부터 유도된 설포석시네이트 같은 설포석시나메이트 및 기타 설포네이트/카복실레이트 계면활성제 유형 뿐만 아니라 디에스테르 및 반-에스테르 유형을 포함하는, 알킬 또는 알케닐 설포석시네이트; (4) 파라핀 또는 이설파이트의 알파 올레핀에 대한 부가에 의한 생성물을 포함하는 알칸 설포네이트- 및 알킬 또는 알케닐 카복실설포네이트 유형; (5) 알킬나프탈렌설포네이트; (6) 알킬 이세티오네이트 및 알콕시프로판설포네이트 뿐만 아니라 지방 이세티오네이트 에스테르, 에톡시화 이세티오네이트의 지방 에스테르 및 3-하이드록시프로판설포네이트의 에스테르 또는 아바넬 에스(AVANEL S) 유형 같은 기타 에스테르 설포네이트; (7) 벤젠, 쿠멘, 톨루엔, 크실렌 및 나프탈렌 설포네이트, 특히 이의 향수성 특성에 유용한 것; (8) 알킬 에테르 설포네이트; (9) 알킬 아미드 설포네이트; (10) α-설포 지방산 염 또는 에스테르 및 내부 설포 지방산 에스테르; (11) 알킬글리세릴설포네이트; (12) 리그닌설포네이트; (13) 석유 설포네이트, 때때로 중 알킬레이트 설포네이트로 공지됨; (14) 디페닐 옥사이드 디설포네이트; (15) 선형 또는 측쇄형 알킬설페이트 또는 알케닐 설페이트; (16) 알킬 또는 알킬페놀알콕시 설페이트 및 상응하는 폴리알콕실레이트, 때때로 알킬 에테르 설페이트로 공지됨, 뿐만 아니라 알케닐알콕시설페이트 또는 알케닐폴리알콕시설페이트; (17) 설페이트화 알칸올아미드 및 이의 알콕실레이트 및 폴리알콕실레이트를 포함하는, 알킬 아미드 설페이트 또는 알케닐 아미드 설페이트; (18) 설페이트화 오일, 설페이트화 알킬글리세라이드, 설페이트화 알킬폴리글리코사이드 또는 설페이트화 당-유도된 계면활성제; (19) 갈락투론산 염을 포함하는 알킬 알콕시카복실레이트 및 알콕시폴리알콕시카복실레이트; (20) 알킬 에스테르 카복실레이트 및 알케닐 에스테르 카복실레이트; (21) 또한 알킬- 및 알케닐석시네이트를 포함하는 알킬 또는 알케닐 카복실레이트, 특히 통상적인 비누 및 α,ω-디카복실레이트; (22) 알킬 또는 알케닐 아미드 알콕시- 및 폴리알콕시-카복실레이트; (23) 사르코시네이트, 타우라이드, 글리시네이트, 아미노프로피오네이트 및 이미노프로피오네이트를 포함하는 알킬 및 알케닐 아미도카복실레이트 계면활성제 유형; (24) 아미드 비누, 때때로 지방산 시안아미드로서 인요됨; (25) 알킬폴리아미노카복실레이트; (26) 알킬 또는 알케닐 포스페이트 에스테르, 이의 알콕시화 유도체를 포함하는 알킬 에테르 포스페이트, 레시틴 같은 양쪽성 포스페이트, 및 포스페이트/카복실레이트, 포스페이트/설페이트 및 포스페이트/설포네이트 유형을 포함하는 인-기초 계면활성제; (27) 플루론- 및 테트론-형 비이온성 계면활성제; (28) 이블록 및 삼블록 EPE 및 PEP 유형을 포함하는, 소위 EO/PO 블록 중합체; (30) 지방 알콜 폴리에틸렌 글리콜 에테르를 포함하는 캡핑되거나 되지 않은 알킬 또는 알킬페놀 에톡실레이트, 프로폭실레이트 및 부톡실레이트; (31) 지방 알콜, 특히 점성-개질화 계면활성제 및 비반응된 기타 계면활성제 성분으로서 존재하는 지방 알콜; (32) N-알킬 폴리하이드록시 지방산 아미드, 특히 알킬 N-알킬글루카미드; (33) 모노- 또는 폴리사카라이드 또는 솔비탄으로부터 유도되는 비이온성 계면활성제, 특히 알킬 폴리글리코사이드 뿐만 아니라 슈크로오스 지방산 에스테르; (34) 에틸렌 글리콜-, 프로필렌 글리콜-, 글리세롤- 및 폴리글리세릴- 에스테르 및 이의 알콕실레이트, 특히 글리세롤 에테르 및 지방산/글리세롤 모노에스테르 및 디에스테르; (35) 알도비온아미드 계면활성제; (36) 알킬 석신이미드 비이온성 계면활성제 유형; (37) 서피놀즈(SURFYNOL S) 같은 아세틸렌계 알콜 계면활성제; (38) 알카놀아미드 계면활성제 및 지방산 알카놀아미드 및 지방산 알칸올아미드 폴리글리콜 에테르를 포함하는 이의 알콕시화 유도체; (39) 알킬피롤리돈; (40) 알콕시화 또는 폴리알콕시화 아민 옥사이드 및 당으로부터 유도된 알킬 아민 옥사이드를 포함하는, 알킬 아민 옥사이드; (41) 알킬 포스핀 옥사이드; (42)

설폭사이드 계면활성제; (43) 양쪽성 설포네이트, 특히 설포베타인; (44) 아미노카복실레이트-유도된 유형을 포함하는, 베타인-유형 양쪽성 물질; (45) 알킬 암모니오 폴리에톡시설페이트 같은 양쪽성 설페이트; (46) 지방 및 석유 유도된 알킬아민 및 아민 염; (47) 알킬이미다졸린; (48) 알킬아미도아민 및 이의 알콕실레이트 및 폴리알콕실레이트 유도체; (49) 수용성 알킬트리메틸암모늄 염을 포함하는 통상적인 양이온성 계면활성제; (50) 알킬아미도아민 옥사이드, 카복실레이트 및 4급 염; (51) 상기 인용된 보다 통상적인 당이 아닌 유형 중 하나 이후 모델링된 당-유도된 계면활성제; (52) 플루오로계면활성제; (53) 바이오계면활성제; (54) 유기 규소 계면활성제; (55) 글루코오스로부터 유도되는 것을 포함하는, 상기 인용된-디페닐 옥사이드 디설포네이트 이외의 제미니 계면활성제; (56) 암포폴리카복시글리시네이트를 포함하는 중합체성 계면활성제; 및 (57) 볼라 형태(bolaform) 계면활성제.

특히, $AlCl_3$ 또는 HF 알킬화를 이용하여 제조된 것들을 포함하는 실질적으로 선형의, 전술된 통상적인 알킬 벤젠 설포네이트와 관련하여, 적합한 쇄 길이는 약 C10 내지 약 C14이다. 상기 선형 알킬 벤젠 설포네이트 계면활성제는 별도로 제조되어 혼합된 결과로서 필수적인 결정도-붕괴된 계면활성제의 하나 이상의 전구체로 존재한 결과로서 본 발명의 조성물에 존재할 수 있다. 선형 및 본 발명의 결정도-붕괴된 알킬 벤젠 설포네이트의 비율은 100:1 내지 1:100으로 다양할 수 있으며; 보다 전형적으로 알킬 벤젠 설포네이트를 사용하는 경우, 약 0.1 중량 분획 이상, 바람직하게는 약 0.25 중량분획 이상이 본 발명의 결정도-파괴된 계면활성제이다.

상기 세정성 계면활성제 중 하나에 있어서, 친수성 물질의 쇄 길이는 전형적으로 일반적으로 C8 내지 C20의 범위이며, C8 내지 C18 범위의 쇄 길이가 종종 바람직하며, 특히 세탁이 냉수에서 수행되는 경우 바람직하다. 통상적인 목적에 있어서 쇄 길이 및 알콕실화 정도의 선택은 표준 교재에서 교시된다. 세정성 계면활성제가 염인 경우, H(즉, 잠재적으로 산성인 계면활성제의 산 또는 부분적인 산 형태가 사용될 수 있다), Na, K, Mg, 암모늄 또는 알킬암모늄 또는 양이온의 혼합물을 포함하는 임의의 상용성 양이온이 존재할 수 있다. 상이한 전하를 갖는 세정성 계면활성제의 혼합물이 흔히 바람직하며, 특히 음이온성./양이온성, 음이온성/비이온성, 음이온성/비이온성/양이온성, 음이온성/비이온성/양쪽성, 비이온성/양이온성 및 비이온성/양쪽성 혼합물이 바람직하다. 또한, 임의의 단독 세정성 계면활성제는 상이한 쇄 길이, 불포화도 또는 분지도, 알콕실화 (특히, 에톡시화) 정도, 소수성 중 산소 원자 또는 이의 임의의 혼합물 같은 치환체의 삽입을 갖지만 그밖에는 유사한 세정성 계면활성제의 혼합물에 의해 치환될 수 있으며, 종종 냉수 세척에서 바람직한 결과를 갖는다.

상기-확인된 세정성 계면활성제 중 바람직한 것은 산, 나트륨 및 암모늄 C_9-C_{20} 선형 알킬벤젠설포네이트, 특히 나트륨 선형 2급 알킬 C_{10}-C_{15} 벤젠설포네이트(1); 올레핀설포네이트 염, 즉 반응성 올레핀, 특히 C_{10}-C_{20} α-올레펜과 황 트리옥사이드를 반응시킨 후 반응 생성물을 중화시키고 가수분해시켜 제조된 물질(2); 나트륨 및 암모늄 C_7-C_{12} 디알킬 설포석시네이트(3); C_8-C_{20} α-올레핀과 나트륨 비설파이트를 반응시켜 유도된 것 및 파라핀과 SO_2 및 Cl_2를 반응시키고 염기로 가수분해시켜 랜덤 설포네이트를 형성시켜 유도된 것과 같은 알칸 모노설포네이트(4); α-설포 지방산 염 또는 에스테르(10); 나트륨 알킬글리세릴설포네이트, 특히 지방조직 또는 코코넛 오일로부터 유도된 고급 알콜 및 석유로부터 유도된 합성 알콜의 에스테르(11); 1급 또는 2급, 포화되거나 불포화된, 측쇄화된 또는 분지되지 않은 알킬 또는 알케닐 설페이트(15)가 있다. 상기 화합물은 분지되는 경우 랜덤하게 또는 규칙적일 수 있다. 2급인 경우, 이들은 바람직하게는 화학식 $CH_3(CH_2)_x(CHOSO_3^-M^+)CH_3$ 또는 $CH_3(CH_2)_y(CHOSO_3^-M^+)CH_2CH_3$ (여기서 x 및 (y+1)은 7 이상의 정수, 바람직하게는 9 이상의 정수이며, M은 수용성 양이온, 바람직하게는 나트륨이다)을 갖는다. 불포화되는 경우, 올레일 설페이트 같은 설페이트가 바람직한 반면, 나트륨 및 암모늄 알킬 설페이트, 특히 예를 들면, 지방조직 또는 코코넛 오일로부터 생산된 C_8-C_{18} 알콜을 황산처리하여 제조되는 것이 또한 유용하며; 또한 알킬 또는 알케닐 에테르 설페이트(16), 특히 약 0.5몰 또는 그 이상의 에톡시화를 갖는, 바람직하게는 0.5 내지 8몰의 에톡시화도를 갖는 에톡시 설페이트가 바람직하며; 알킬에테르카복실레이트(19), 특히 EO 1-5 에톡시카복실레이트가 바람직하고; 비누 또는 지방산(21), 바람직하게는 보다 수용성인 유형이 바람직하며; 사르코시네이트, 특히 올레일 사르코시네이트 같은 아미노산-유형 계면활성제(23); 포스페이트 에스테르(26); 알킬 또는 알킬페놀 에톡실레이트, 프로폭실레이트 및 부톡실레이트(30), 특히 소위 좁은 피크의 알킬 에톡실레이트 및 C_6-C_{12} 알킬 페놀 알콕실레이트 뿐만 아니라 에틸렌 옥사이드를 갖는 1급 또는 2급 선형 또는 분지형 C_8-C_{18} 알콜, 일반적으로 2-30 EO를 포함하는 에톡실레이트 "AE"; N-알킬 폴리하이드록시 지방산 아미드 특히 C_{12}-C_{18} N-메틸글루카미드(32)[WO 제9206154호], 및 C_{10}-C_{18} N-(3-메톡시프로필) 글루카미드 같은 N-알콕시 폴리하이드록시 지방산 아미드, 반면 N-헥실 C_{12}-C_{18} 글루카미드를 통해 N-프로필은 저급 비누에 사용될 수 있다; 알킬 폴리글리코사이드(33); 아민 옥사이드(40), 바람직하게는 알킬디메틸아민 N- 옥사이드 및 이의 이수화물; 설포베타인 또는 "설타인"(43); 베타인(44); 및 제미니 계면활성제가 바람직하다.

본원의 음이온성 세정성 계면활성제의 적합한 수준은 세제 조성물의 약 1% 내지 약 50중량% 이상, 바람직하게는 약 2% 내지 약 30중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 5% 내지 약 20중량% 이상의 범위이다.

본원의 비이온성 세정성 계면활성제의 적합한 수준은 약 1% 내지 약 40%, 바람직하게는 약 2% 내지 약 30%, 보다 바람직하게는 약 5% 내지 약 20%이다.

조성물 중 음이온성:비이온성 계면활성제의 바람직한 중량비는 1.0:9.0 내지 1.0:0.25, 바람직하게는 1.0:1.5 내지 1.0:0.4를 포함한다.

본원의 양이온성 세정성 계면활성제의 적합한 수준은 비록 예를 들면, 약 30% 이상의 보다 높은 수준일 수 있지만, 약 0.1% 내지 약 20%, 바람직하게는 약 1% 내지 약 15%이며, 특히 비이온성:양이온성(즉, 음이온이 제한되거나 음이온을 함유하지 않는) 제형에서 유용할 것이다.

양쪽성 또는 쯔비터이온성 세정성 계면활성제는 존재하는 경우, 세제 조성물의 약 0.1% 내지 약 20중량%의 수준에서 일반적으로 유용하다. 특히, 양쪽성이 값이 비싼 경우 종종 수준은 약 5% 이하로 제한될 것이다.

세정성 효소- 효소는 바람직하게 기질로부터 단백질-기본, 탄수화물-기본, 또는 트리글리세라이드-기본 오염의 제거를 포함하는 다양한 목적을 위해서, 섬유 세탁시 분리된 염료 전이를 예방하기 위해서 및 섬유 복원을 위해서 본 세제 조성물에 포함된다. 본원에서 유용한 세제 중 최근 효소 기술은 표백제/아밀라제/프로테아제 혼합물[유럽 특허 제755,999 A호, 제756,001 A호, 제756,000 A호]; 콘드리오티나제[유럽 특허 제747,469 A호]; 프로테아제 변이체[WO 제96/28566 A호, WO 제96/28557 A호, WO 제96/28556 A호, WO 제96/25489 A호]; 크실라나제[유럽 특허 제709,452 A호]; 케라티나제[유럽 특허 제747,470 A호]; 리파제[영국 특허 제2,297,979 A호, WO 제96/16153 A호, WO 제96/12004 A호, 유럽 특허 제698,659 A호, WO 제96/16154 A호]; 셀룰라제[영국 특허 제2,294,269 A호, WO 제96/27649 A호, 영국 특허 제2,303,147 A호]; 테르미타제[WO 제96/28558 A호]를 포함한다. 보다 일반적으로, 적합한 효소는 식물, 동물, 세균, 진균 및 효모 기원 같은 임의의 적합한 기원의 프로테아제, 아밀라제, 리파제, 셀룰라제, 퍼옥시다제, 크실라나제, 케라티나제, 콘드리오티나제, 테르미타제, 큐티나제 및 이의 혼합물을 포함한다. 바람직한 선택은 pH-활성 및/또는 안정화 최적 조건, 열안정성, 및 활성 세제, 빌더 등에 대한 안정성 같은 인자들에 의해 영향을 받는다. 이와 관련하여, 세균 아밀라제 및 프로테아제, 및 진균 셀룰라제 같은 세균 또는 진균 효소가 바람직하다. 적합한 효소는 또한 문헌[미국 특허 제5,677,272호, 제5,679,230호, 제5,703,027호, 제5,703,034호, 제5,705,464호, 제5,707,950호, 제5,707,951호, 제5,710,115호, 제5,710,116호, 제5,710,118호, 제5,710,119호 및 제5,721,202호]에 기술되어 있다.

본원에서 사용되는 바와 같은 "세정성 효소"는 세탁, 경질 표면 세정 또는 개인 보호 세제 조성물에서 세척, 오염 제거 및 기타 유익한 효과를 갖는 임의의 효소를 의미한다. 바람직한 세정성 효소는 프로테아제, 아밀라제 및 리파제 같은 가수분해효소이다. 세탁 목적에 바람직한 효소는 프로테아제, 셀룰라제, 리파제 및 퍼옥시다제를 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다. 매우 바람직한 것은 아밀라제 및/또는 프로테아제이며, 이는 최근에 시판중인 유형 및 개선된 형태 모두를 포함하며, 상기 개선된 형태는 비록 표백제와의 상용성이 많이 향상되고 지속적으로 개선되고 있지만, 여전히 표백제에 의한 불활성화에 대한 민감성이 잔존한다.

효소는 일반적으로 세제 또는 세제 부가 조성물에 "세정-효과량"을 제공하기에 충분한 수준으로 혼입된다. 용어 "세정-효과량"은 섬유, 식기 등과 같은 기질 상에서 세정, 오염 제거, 얼룩 제거, 표백, 탈취 또는 상쾌함을 줄 수 있는 임의의 양을 의미한다. 최근 시판중인 제제에 있어서 실용적인 면에서, 전형적인 양은 세제 조성물 1g 당 활성 효소 약 5㎎, 보다 전형적으로 0.01㎎ 내지 3㎎이다. 특별히 언급되지 않는 한, 본원의 조성물은 전형적으로 0.001% 내지 5%, 바람직하게는 0.01% 내지 1중량%의 시판중인 효소 제제를 포함할 것이다. 프로테아제 효소는 일반적으로 상기 시판중인 제제에서 조성물 1g 당 활성의 0.005 내지 0.1 앤슨 단위(Anson unit)를 제공하기에 충분한 양으로 존재한다. 특정 세제에 있어서는, 시판중인 제제의 활성 효소 성분을 증가시켜 비-촉매적으로 활성인 물질의 전체량을 최소화시켜 얼룩 형성/피막 형성 또는 기타 최종 결과를 개선시키는 것이 바람직할 것이다. 보다 높은 활성 수준은 또한 고농축 세제 제형에서 바람직할 것이다.

적합한 프로테아제의 예는 비. 서브틸리스 및 비. 리체니포르미스의 특정 균주로부터 수득되는 서브틸리신이다. 한 가지 적합한 프로테아제는 바실러스로부터 수득되며, pH 8 내지 12 범위에서 최대 활성을 가지며 ESPERASE®(덴마크의 NOVO Industries, 이후로 "NOVO")로서 개발되어 시판중인 것이다. 상기 효소의 유사한 효소의 제조는 문헌[NOVO에 허여된 영국 특허 제1,243,784호]에 기술된다. 기타 적합한 프로테아제는 ALCALASE®및 SAVINASE®(NOVO) 및 MAXATASE®(International Bio-Sybthetics, Inc. 네덜란드); 뿐만 아니라 문헌[1985년 1월 9일자의 유럽 특허 제130,756 A호]에 기술된 바와 같은 프로테아제 A 및 문헌[1987년 4월28일자의 유럽 특허 제303,761 A호 및 1985년 1월 9일자의 유럽 특허 제130,756 A호]에 기술된 바와 같은 프로테아제 B를 포함한다. 문헌 참조[NOVO에 허여된 WO 제9318140 A호에 기술된 바실러스 종 NCIMB 제40338호로부터의 고 pH 프로테아제]. 프로테아제, 기타 효소 하나 이상 및 가역성 프로테아제 억제제를 포함하는 효소적 세제는 문헌[NOVO에 허용된 WO 제9203529 A호]에 기술된다. 기타 바람직한 프로테아제는 문헌[Procter Gamble에 허여된 WO 제9510591 A호]의 것들을 포함한다. 바람직한 경우, 감소된 흡착 및 증가된 가수분해를 갖는 프로테아제가 문헌[Procter Gamble에 허여된 WO 제9577901호]에 기술된 바와 같이 이용 가능하다. 본원에 적합한 세제용 재조합 티로신-형 프로테아제는 문헌[NOVO에 허여된 WO 제9425583호]에 기술된다.

보다 상세히, "프로테아제 D"로 인용되는 특히 바람직한 프로테아제는 자연계에서 발견되지 않는 아미노산 서열을 갖는 카보닐 하이드롤라제이며, 이는 상기 카보닐 하이드롤라제의 +76번 위치에 상응하는 위치에서 다수의 아미노산 잔기를 상이한 아미노산으로 치환시킴으로써 전구체 카보닐 하이드롤라제로부터 유도되며, 바람직하게는 또한 문헌[Genencor International에 의해 1995년 4월 20일에 허여된 WO 제95/10615호]에 기술된 바와 같이, 바실러스 아밀로리퀘패시언스 서브틸리신의 번호매김에 따라 +99, +101, +103, +104, +107, +123, +27, +105, +109, +126, +128, +135, +156, +166, +195, +197, +204, +206, +210, +216, +217, +218, +222, +260, +265, 및/또는 +274로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 것에 상응하는 하나 이상의 아미노산 잔기와 혼합된다.

유용한 프로테아제는 또한 PCT 문헌[The Procter Gamble Company에 의해 1995년 11월 9일에 허여된 WO 제95/30010호, The Procter Gamble Company에 의해 1995년 11월 9일에 허여된 WO 제95/30011호, 및 The Procter Gamble Company에 의해 1995년 11월 9일에 허여된 WO 제95/29979호]에서 기술된다.

본원에서 적합한 아밀라제는 예를 들면, 문헌[NONO에 허여된 영국 특허 제1,296,839호]에 기술된 α-아밀라제; RAPIDASE® (International Bio-Synthetics, Inc.) 및 TERMAMYL® (NOVO)를 포함한다. FUNGAMYL® (NOVO)은 특히 유용하다. 개선된 안정성, 예를 들면 산화 안정성을 위한 효소의 조작은 공지되어 있다. 문헌 참조[예를 들면, J. Biological Chem., Vol. 260, No. 11, June 1985, pp. 6518-6521]. 본 조성물의 특정 바람직한 양태는 세제 중 개선된 안정성, 특히, 1993년 시판중인 TERMAMYL®의 참조점에 대해 측정한 바와 같은 개선된 산화 안정성을 갖는 아밀라제를 사용할 수 있다. 본원에서 이러한 바람직한 아밀라제는 최소한, 상기-확인된 참조 아밀라제에 대해 측정된, 산화 안정성, 예를 들면, pH 9 내지 10에서 완충용액 중 과산화수소/테트라아세틸에틸렌디아민에 대한 안정성; 열 안정성, 예를 들면, 약 60℃ 같은 통상적인 세척 온도에서의 열 안정성; 또는 알칼리 안정성, 예를 들면, 약 8 내지 약 11의 pH에서의 알칼리 안정성 중 하나에서 측정가능한 개선에 의해 특성화되는 "안정성-강화된" 특성을 공유한다. 안정성은 당해 분야의 기술된 기술적인 시험 중 하나를 사용하여 측정할 수 있다. 문헌 참조[예를 들면, WO 제9402597호에 기술된 문헌들]. 안정성-강화된 아밀라제는 NOVO 또는 Genencor International사로부터 수득할 수 있다. 본원의 매우 바람직한 아밀라제의 한 부류는 하나, 둘 또는 다수의 아밀라제 균주가 직접적인 전구체인가는 관계없이, 바실러스 아밀라제, 특히 바실러스 α-아밀라제 하나 이상으로부터 부위-지시된 돌연변이 유발을 사용하여 유도되는 공통성을 갖는다. 산화 안정성-강화된 아밀라제 대 상기-확인된 참조 아밀라제는 본원의 염소 표백 세제 조성물과는 다른, 특히 표백, 보다 바람직하게는 산소 표백 용도에 바람직하다. 상기 바람직한 아밀라제는 (a) TERMAMYL®로 공지된 비. 리케니포르미스 알파-아밀라제의 197 위치에 위치하는 메티오닌 잔기의 알라닌 또는 트레오닌, 바람직하게는 트레오닌을 사용한 치환이 이루어지는 돌연변이체에 의해 또는 비. 아밀로리퀘패시언스, 비. 서브틸리스, 또는 비. 스테아로테르모필러스 같은 유사한 모 아밀라제의 상동 위치 변이에 의해 추가로 예증되는 바와 같이, 전술된 문헌[WO 제9442597호]에 따른 아밀라제; (b) 학회[207th American Chemical Society Mational Meeting, March 13-17 1994, by C. Mitchinson]에 제시된 "Oxidatively Resistant alpha-Amylases" 표제의 논문에서 Genencor International에 의해 기술된 바와 같은 안정성-강화된 아밀라제를 포함한다. 그점에 있어서, 자동화 식기세척기 세제 중 표백제는 알파-아밀라제를 불활성화시키지만, 개선된 산화 안정성 아밀라제는 Genencor에 의해 비. 리케니포르미스 NCIB8061로부터 제조된다는 것을 주지해야 한다. 메티오닌(Met)은 가장 개질되기 쉬운 잔기로 확인되었다. Met은 한번에 하나씩 8, 15, 197, 256, 304, 366 및 438 위치에서 치환되어 특정 돌연변이체를 야기하며, 특히, M197L 및 M197T가 중요하며 M197T 변이체가 가장 안정한 발현하는 변이체이다. 안정성은 CASCADE®및 SUNLIGHT®로 측정하며; (c) 본원의 특히 바람직한 아밀라제는 문헌[WO 제9510603 A호]에서 기술된 바와 같은 모 아밀라제에서 부가적인 변형을 갖는 아밀라제 변이체를 포함하며, NOVO로부터 DURAMYL®로서 이용가능하다. 기타 특히 바람직한 산화 안정성 강화된 아밀라제는 문헌[Genencor International에 허여된 WO 제9428314호 및 NOVO에 허여된 WO 제9402597호]에 기술된 것들을 포함한다. 임의의 기타 산화 아정성-강화된 아밀라제는 예를 들면, 이용 가능한 아밀라제의 공지된 키메라, 하이브리드 또는 단순 돌연변이 아밀라제 형태로부터 부위-지시된 돌연변이 유발에 의해 유도되는 것을 사용할 수 있다. 기타 바람직한 효소 변형이 가능하다. 문헌 참조[NOVO에 허여된 WO 제9509909 A호].

기타 아밀라제 효소는 문헌[WO 제95/26397호 및 공계류중인 NOVO Nordisk에 의한 출원 PCT/DK96/00056]에서 기술된 것들을 포함한다. 본 발명의 세제 조성물에서 사용하기 위한 특정 아밀라제 효소는 Phadebas ® α-아밀라제 활성 분석법으로 측정한, 25℃ 내지 55℃의 온도 범위 및 8 내지 10의 pH 값에서 Termamyl ®의 특정 활성에 비해 25% 이상 높은 활성을 갖는 α-아밀라제를 포함한다(상기 Phadebas ® α-아밀라제 활성 분석법은 문헌[WO 제95/26397호 페이지 9 내지 10에서 기술된다). 또한 본원에는 참조 문헌 중 서열 목록 중에 나타낸 아미노산과 80% 이상의 상동성인 α-아밀라제를 포함한다. 이러한 효소는 바람직하게는 전체 조성물 중 순수 효소 0.00018 내지 0.060중량%, 보다 바람직하게는 0.00024 내지 0.048중량%의 수준으로 세탁용 세제 조성물내로 혼입된다.

본원에서 이용가능한 셀룰라제는, 바람직하게는 5 내지 9.5의 최적 pH를 갖는 세균성 및 진균성 유형 모두를 포함한다. 문헌[미국 특허 제4,435,307호, Barvesgoard et al., March 6, 1984]은 헤미콜라 인솔렌스(Hemicola insolens) 또는 헤미콜라 균주 DSM1800 또는 에어로모나스 속에 속하는 셀룰로오스 212-생성 균주로의 적합한 진균 셀룰라제, 및 해양 연체동물인 돌라벨라 아우리쿨라 솔란더(Dolabella Auricula Solander)의 간췌장으로부터 추출된 셀룰라제를 기술한다. 적합한 셀룰라제는 또한 문헌[영국 특허원 제2.075.028호, 제2.095.275호 및 제DE-OS-2.247.832호]에 기술된다. CAREZYME®및 CELLUZYME®(NOVO)이 특히 유용하다. 문헌 참조[NOVO에 허여된 WO 제9117243호].

세제 용도로 적합한 리파제 효소는 문헌[영국 특허 제1,372,034호]에 기술된 바와 같이, 슈도모나스 수튜체리 ATCC 제19.154호 같은 슈도모나스 그룹의 미생물에 의해 생성되는 것들을 포함한다. 또한 문헌[1978년 2월 24일자로 공개된 일본 특허원 제53,20487호] 중 리파제를 참조. 상기 리파제는 피라제 P "Amano" 또는 "Amano P"의 상표명으로 Amano Pharmaceutical Co Ltd.로부터 이용 가능하다. 기타 적합한 시판용 리파제는 Amano-CES, 피라제 엑스 크로모박터 비스커슘, 예를 들면, 일본 다가타의 Toyo Jozo Co.로부터의 크로모박터 비스커슘 변종 리포리티쿰 NRRLB 3673; 미국 U.S. Biochemical Corp. 및 네덜란드의 Disoynth Co.로부터의 크로모박터 비스커슘 리파제들 및 리파제 엑스 슈도모나스 글라디올리를 포함한다. 휴미콜라 라누기노사(Humicola lanuginosa)로부터 유도되고 NOVO로부터 이용 가능한 LIPOLASE®[유럽 특허 제341,947호]는 본원의 용도에 바람직한 리파제이다. 퍼옥시다제 효소에 대해 안정화된 리파제 및 아밀라제 변이체는 문헌[NOVO에 허여된 WO 제9414951 A호]에 기술된다. 문헌 참조[WO 제9205249호 및 RD 제94359044호].

본원의 용도에 적한한 큐티나제 효소는 문헌[Genencor에 허여된 WO 제8809367호]에 기술된다.

퍼옥시다제 효소는 용액 표백" 또는 세척 동안 기질로부터 제거된 염료 또는 색소의 세척 용액중에 존재하는 다른 기질로의 전이에 대한 예방을 위해서, 산소 공급원, 예를 들면, 과탄산염, 과붕산염, 과산화수소 등과 혼용할 수 있다. 고지된 퍼옥시다제는 서양고추냉이 퍼옥시다제, 리그니나제 및 클로로- 및 브로모-퍼옥시다제 같은 할로퍼옥시다제를 포함한다. 퍼옥시다제-함유 세제 조성물은 문헌[NOVO에 허여된 1989년 10월 19일자 WO 제89099813 A호 및 WO 제8909813 A호]에서 기술된다.

효소 물질의 범위 및 합성 세제 조성물내로의 이의 혼입을 위한 방법은 또한 문헌[Genencor International에 허여된 WO 제9307263 A호 및 WO 제9307260 A호, NOVO에 허여된 WO 제8908694 A호, 및 1971년 1월 5일자로 McCarty 등에 허여된 미국 특허 제3,553,139호]에 기술된다. 효소들은 추가로 문헌[1978년 7월 18일자로 Place 등에 허여된 미국 특허 제4,101,457호, 및 1985년 3월 26일자로 Hughes에 허여된 미국 특허 제4,507,219호]에 기술된다. 액체 세제 조성물에 유용한 효소 물질 및 상기 조성물내로의 이의 혼입은 또한 문헌[1981년 4월 14일자로 Hora 등에 허여된 미국 특허 제4,261,868호]에 기술된다. 세제내에서 사용하기 위한 효소는 다양한 기술에 의해 안정화될 수 있다. 효소 안정화 기술은 문헌[1971년 8월 17일자로 Gedge 등에 허여된 미국 특허 제3,600,319호, 1986년 10월 29일자로 Venegas에 허여된 유럽 특허 제199,405호 및 유럽 특허 제200,586호]에 기술되고 예시된다. 효소 안정화 시스템은 또한 예를 들면 문헌[미국 특허 제3,519,570호]에 기술된다. 프로테아제, 크실라나제 및 셀룰라제를 생산하는 유용한 바실러스 종 AC13은 문헌[NOVO에 허여된 WO 제9401532 A호]

빌더- 세제 빌더는 예를 들면, 세척수 중 무기물, 특히 Ca 및/또는 Mg 경도를 조절하는 것을 보조하거나 표면으로부터 미립자 얼룩의 제거 및/또는 현탁을 보조하고 때때로 알칼리도 및/또는 완충 작용을 제공하기 위해서 본원의 조성물 중에 포함된다. 고체 제형에서, 빌더는 때때로 계면활성제를 위한 흡착제로서 작용한다. 대안으로, 특정 조성물은 또한 의도하는 용도에 따라 무기든 유기든 간에 완전한 수용성 빌더와 함께 제형화될 수 있다.

적합한 실리케이트 빌더는 수용성 및 함수 고체 유형 및 쇄-, 층-, 또는 3차원-구조를 갖는 것을 포함할 뿐만 아니라 비정형 고체 규산염 또는 예를 들면, 특히, 비구조성 액체 세제에서의 용도를 위해 채택되는 기타 유형을 포함한다. 바람직한 것은 알칼리 금속 규산염이며, 특히 상표명 BRITESIL^{R}하의 PQ Corp.에 의해 시판되는 고체 함수 2-비율 규산염, 예를 들면, BRITWSIL H2O; 및 층상 규산염, 예를 들면, 문헌[1987년 5월 12일자로 H.P. Rieck에 허여된 미국 특허 제4,664,839호]에 기술된 것을 포함하는, 1.6:1 내지 3.2:1의 범위로 SiO_2:Na_2O를 갖는 액체 및 고체의 것이 바람직하다. 때때로 "SKS-6"으로 약칭되는 NaSKS-6은 Hoechst에 의해 시판되는 결정성 층상 알루미늄 비함유 δ-Na_2SiO_5 형태의 규산염이며, 특히 과립 세탁 조성물에서 바람직하다. 문헌[독일 특허원 제3,417,649호 및 제3,742,043호]의 제조 방법을 참조한다. 화학식 $NaMSi_xO_{2x+1} \cdot yH_2O$(여기서, M은 나트륨 또는 수소이고, x는 1.9 내지 4, 바람직하게는 2의 수이며, y는 0 내지 20, 바람직하게는 0의 수이다)을 갖는 것들과 같은 기타 층상 규산염이 또한 대안적으로 본원에서 사용될 수 있다. Hoechst로부터의 층상 규산염은 또한 α, β, 및 γ 층-규산염 형태로서, NaSKS-5, NaSKS-7 및 NaSKS-11을 포함한다. 규산마그네슘 같은 기타 규산염이 또한 유용할 수 있으며, 이는 과립에서 크리스페닝제(crispening agent)로서, 표백제에 대한 안정화제로서, 및 비누거품 조절 시스템의 성분으로서 작용할 수 있다.

또한 본원의 용도에 적합한 것은 문헌[1995년 6월 27일자의 Sakaguchi 등에 허여된 미국 특허 제5,427,711호]에서 교시된 바와 같이, 무수물 형태에서 화학식 $xM_2O \cdot ySiO_2 \cdot zM'O$(여기서, M은 Na 및/또는 K이고, M'은 Ca 및/또는 Mg이고; y/x는 0.5 내지 2.0이며 z/x는 0.005 내지 1.0이다)의 쇄 구조 및 조성을 갖는 합성된 결정성 이온 교환 물질 또는 이의 수화물이 있다.

제올라이트 같은 알루미노실리케이트는 특히 과립 세제에 유용하지만, 또한 액상, 페이스트 겔 세제에도 혼입될 수 있다. 본 목적에 적합한 것은 증명할 수 있는 화학식 $[M_z(AlO_2)_z(SiO_2)_v] \cdot xH_2O$(여기서, z 및 v는 6 이상의 정수이며, z 대 v의 몰비는 1.0 내지 0.5이며, x는 15 내지 264의 정수이다)를 갖는 것이다. 알루미노실리케이트는 결정성 또는 무정형, 천연 또는 합성 유도될 수 있다. 알루미노실리케이트 제조 방법은 문헌[1976년 10월 12일자로 Krummel 등에 허여된 미국 특허 제3,985,669호]에 기술되어 있다. 바람직한 합성 결정성 알루미노실리케이트 이온 교환 물질은 제올라이트 A, 제올라이트 P(B), 제올라이트 X로서 이용가능하며, 이는 소위 제올라이트 MAP인 제올라이트 P와는 어느 정도는 상이하다. 클리노프틸로라이트를 포함하는 천연 유형이 사용될 수 있다. 제올라이트 A는 화학식 $Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot xH_2O$(여기서, x는 20 내지 30, 특히 27이다)를 갖는다. 탈수된 제올라이트(x=0 내지 10)가 또한 사용될 수 있다. 바람직하게는, 알루미노실리케이트는 직경 0.1 내지 10미크론의 입자 크기를 갖는다.

전술된 실리케이트 및 알루미노실리케이트 대신 또는 여기에 부가하여 세제 빌더를 예를 들면, 세척수에서 무기물, 특히 Ca 및/또는 Mg 경도를 조절하는 것을 보조하기 위해서, 또는 표면으로부터 미립자 오염을 제거하는 것을 보조하기 위해서 본원의 조성물에 임의로 포함시킬 수 있다. 빌더는 이온 교환에 의해 및 세척하고자 하는 입자의 표면 보다 경도 이온의 침전에 유익한 표면을 제공함으로써 경도 이온과 용해도 또는 불용성 복합체를 형성시키는 것을 포함하는 다양한 메카니즘을 통해 작용할 수 있다. 빌더 수준은 조성물의 최종 용도 및 물리적 형태에 따라 광범위하게 다양할 수 있다. 증진된 세제는 전형적으로 약 1% 이상의 빌더를 포함한다. 액체 제형은 전형적으로 약 5% 내지 약 50%, 보다 전형적으로는 5% 내지 35%의 빌더를 포함한다. 과립 제형은 전형적으로 세제 조성물의 약 10% 내지 약 80중량%, 보다 전형적으로 15% 내지 50중량%의 빌더를 포함한다. 보다 낮은 또는 보다 높은 수준의 빌더도 배제되지는 않는다. 예를 들면, 특정 세제 부가물 또는 높은 계면활성제 제형은 증진되지 않을 수 있다.

본원의 적합한 빌더는 지방족 및 방향족 유형을 포함하는 올리고머성 또는 수용성 저분자량 중합체 카복실레이트; 및 피트산 뿐만 아니라 인산염 및 다중인산염, 특히 나트륨 염; 탄산염, 중탄산염, 세스퀴카보네이트 및 탄산나트륨 또는 세스퀴나보네이트 이외의 탄산염 무기물; 유기 모노-, 디-, 트리-, 및 테트라카복실레이트, 특히 산, 나트륨, 칼륨 또

는 알칸올암모늄 염 형태의 수용성 비계면활성제 탄산염으로 이루어지는 그룹으로부터 선택될 수 있다. 이들은 예를 들면, pH 완충 목적을 위해서 붕산염에 의해, 또는 설페이트에 의해, 특히 황산나트륨 및 안정한 계면활성제 및/또는 빌더-함유 세제 조성물의 조작에 중요할 수 있는 임의의 충진제 또는 담체에 의해 보충될 수 있다.

때때로 "빌더 시스템"으로 불리는 빌더 혼합물을 사용할 수 있으며 전형적으로 임의로 킬란트(chelant), pH 완충액 또는 충전제(이들은 일반적으로 본원의 물질의 양을 기술할 때 독립적으로 평가된다)에 의해 보충되는 두 개 이상의 통상적인 빌더를 포함할 수 있다. 본 세제에서 계면활성제 및 빌더의 상대적인 양의 측면에서, 바람직한 빌더 시스템은 전형적으로 약 60:1 내지 약 1:80의 계면활성제 대 빌더의 중량비로 제형화된다. 특정 바람직한 세탁용 세제는 0.90:1.0 내지 4.0:1.0, 보다 바람직하게는 0.95:1.0 내지 3.0:1.0의 상기 비를 갖는다.

법률에 의해 허용되는 경우 종종 바람직하게 P-함유 세제 빌더가 포함되며, 트리폴리인산염, 피로인산염, 유리질 중합체성 메타-포스페이트; 및 인산염에 의해 예증되는 다중인산염의 알칼리 금속, 암모늄 및 알칸올암모늄 염을 포함하지만 이에 제한되지는 않는다.

적합한 탄산염 빌더는 문헌[1973년 11월 15일자 허여된 독일 특허원 제2,321,001호]에 기술된 바와 같이 알칼리 토 및 알칼리 금속 탄산염을 포함하지만, 중탄산나트륨, 탄산나트륨, 나트륨 세스퀴카보네이트, 및 트로나(trona) 같은 기타 탄산염 무기물, 또는 무수인 경우에 조성 $2Na_2CO_3 \cdot CaO_3$을 갖는 것과 같은 탄산나트륨 및 탄산칼슘의 편리한 다중 염, 및 칼사이트, 아라고나이트 및 바테라이트를 포함하는 칼슘 카보네이트, 특히, 조밀한 칼사이트에 비해 넓은 표면 영역을 갖는 형태가 예를 들면 씨드(seed)로서 또는 합성 세제 바에서 용도에 유용할 것이다.

알킬아릴설포네이트 계면활성제 시스템과의 용도를 위해서 본원에 기술된 바와 같이, 적합한 "유기 세제 빌더"는 수용성 비계면활성제 디카복실레이트 및 트리카복실레이트를 포함하는, 폴리카복실레이트 화합물을 포함한다. 보다 전형적으로 빌더 폴리카복실레이트는 다수의 카복실레이트 그룹, 바람직하게는 3개 이상의 카복실레이트를 갖는다. 카복실레이트 빌더는 산, 부분적인 중성, 중성 또는 과염기 형태로 제형화될 수 있다. 염 형태인 경우, 나트륨, 칼륨 및 리튬 같은 알칼리 금속 또는 알칸올암모늄 염이 바람직하다. 폴리카복실레이트 빌더는 옥시디석시네이트 같은 에테르 폴리카복실레이트[1964년 4월 7일자 Berg에 허여된 미국 특허 제3,128,287호 및 1972년 1월 18일자로 Lamberti 등에게 허여된 미국 특허 제3,635,830호]; 문헌[1987년 5월 5일자로 Bush 등에게 허여된 미국 특허제4,663,071호]의 "TMS/TDS" 빌더; 및 문헌[미국 특허 제3,923,679호, 제3,835,163호, 제4,158,635호, 제4,120,874호 및 제4,102,903호]에 기술된 것과 같은 환식 및 비환식 화합물을 포함하는 기타 에테르 카복실레이트를 포함한다.

기타 적합한 유기 세제 빌더는 멜리트산, 석신산, 폴리말산, 벤젠, 1,3,5-트리카복실산, 카복시메틸옥시석신산 및 이의 용해도 염 뿐만 아니라 에테르 하이드록시폴리카복실레이트, 말레산 무수물과 에틸렌 또는 비닐 메틸 에테르의 공중합체; 1,3,5-트리하이드록시벤젠-2,4,6-트리설폰산; 카복시메틸옥시석신산, 다양한 알칼리 금속, 에틸렌디아민 테트라아세트산 및 니트릴로트리아세트산 같은 폴리아세트산의 암모늄 및 치환된 암모늄 염이다.

시트르산염, 예를 들면, 시트르산 및 이의 용해도 염은 재생 공급원 및 생분해도의 이용 가능성으로 인해, 경질 액체 세제용의 중요한 카복실레이트 빌더가다. 시트르산염은 또한 과립 조성물, 특히 제올라이트 및/또는 층상 규산염과 혼합물 중에서 사용할 수 있다. 옥시디석시네이트는 또한 상기 조성물 및 혼합물에서 특히 유용하다.

허가되고, 특히 손 세탁 작업용으로 사용되는 바의 제형에서, 삼인산나트륨, 피로인산나트륨 및 오르토인산나트륨 같은 알칼리 금속 인산염이 사용될 수 있다. 에탄-1-하이드록시-1,1-디포스포네이트 및 기타 공지된 인산염, 예를 들면, 문헌[미국 특허 제3,159,581호, 제3,213,030호, 제3,422,021호, 제3,400,148호 및 제3,422,137호]의 것들은 또한 사용될 수 있으며 바람직한 스케일링 방지 (antiscaling) 특성을 가질 수 있다.

특정 세정성 계면활성제 또는 이의 단쇄 동족체는 또한 빌더 활성을 갖는다. 명백한 제형을 설명하는 목적에 있어서, 이들이 계면활성제 능력을 갖는 경우, 이들 물질은 세정성 계면활성제로서 요약된다. 빌더 작용에 대한 바람직한 유형은 문헌[1986년 1월 28일자로 Bush에게 허여된 미국 특허 제4,566,984호]에 기술된 3,3-디카복시-4-옥사-1,6-헥산디오에이트 및 관련 화합물에 의해 예증된다. 석신산 빌더는 C_5-C_{20} 알킬 및 알케닐 석신산 및 이의 염을 포함한다. 석신산염 빌더는 또한 라우릴석시네이트, 미리스틸석시네이트, 팔미틸석시네이트, 2-도데세닐석시네이트(바람직함), 2-펜타데세닐석시네이트 등을 포함한다. 라우릴-석시네이트는 문헌[1986년 11월 5일에 허여된 유럽 특허원 제86200690.5/0.200.263호]에 기술된다. 지방산 예를 들면, C_{12}-C_{18} 모노카복실산은 또한 계면활성제/빌더 물질로서 단독으로 또는 전술된 빌더, 특히 시트르산염 및/또는 석신산염 빌더와 함께 혼합하여 상기 조성물에 혼입되어 부가적인 빌더 활성을 제공할 수 있다. 기타 적합한 폴리카복실레이트는 문헌[1979년 3월 13일자로 Crutchfield 등에게 허여된 미국 특허 제4,144,226호 및 1967년 3월 7일자로 Diehl에게 허여된 미국특허 제3,308,067호]에 기술된다. 또한 문헌 참조[Diehl에게 허여된 미국 특허 제3,723,322호].

사용될 수 있는 기타 무기 빌더 물질의 유형은 화학식 $(M_x)_iCa_y(CO_3)_z$(여기서, x 및 i는 1 내지 15의 정수이고, y는 1 내지 10의 정수이고, z는 2 내지 25의 정수이며, M_i는 양이온이다)을 가지며, 이중 하나 이상은 수용성이며 방정식 $\sum_{i=1-15}(M_i의\ 원자가에\ 의해\ 곱해진\ x_i)+2y=2z$를 만족시키며 결과적으로 상기 화학식은 중성 또는 "균형잡힌" 전하를 갖는다. 이러한 빌더는 본원에 "무기물 빌더"로서 인용되며, 이러한 빌더의 예들, 이의 용도 및 제조 방법은 문헌[미국 특허 제5,707,959호]에서 확인할 수 있다. 또 다른 무기물 빌더의 적합한 부류는 마그네시오실리케이트이며 문헌[WO 제97/0179호]을 참조한다.

산소 표백제:

본 발명의 바람직한 조성물은 세탁 또는 세정 보조 물질의 일부 또는 전부로서, "산소 표백제"를 포함한다. 본 발명에서 유용한 산소 표백제는 세탁, 경질 표면 세척, 자동화 식기세척 및 의치 세척 목적에 공지된 임의의 산화제일 수 있다. 산소 표백제 또는 이의 혼합물이, 비록 산소, 효소에 의한 과산화수소 생산 시스템 또는 하이포클로라이트 같은 염소 표백제 같은 하이포할라이트 같은 기타 산화제 표백제가 또한 사용될 수 있지만, 바람직하다.

과산소 유형의 흔한 산소 표백제는 과산화수소, 무기 퍼옥소하이드레이트, 유기 퍼옥소하이드레이트 및 친수성 및 소수성 모노- 또는 디-퍼옥시산 같은 유기 퍼옥시산을 포함한다. 이들은 퍼옥시카복실산, 퍼옥시이미드산, 아미도퍼옥시카복실산, 또는 칼슘, 마그네슘, 또는 혼합된 양이온 염을 포함하는 이의 염일 수 있다. 다양한 종류의 과산이 유리된 형태 및 "표백 활성제" 또는 "표백 촉진제"로서 공지된 전구체로서 모두 사용될 수 있으며, 과산화수소의 공급원과 혼합되는 경우, 이는 과수소분해되어 상응하는 과산을 방출하게 된다.

또한 본원에서 산소 표백제로서 유용한 것은 Na_2O_2 같은 과산화물, KO_2 같은 슈퍼옥사이드, 쿠멘 하이드로퍼옥사이드 및 t-부틸 하이드로퍼옥사이드 같은 유기 하이드로퍼옥사이드, 및 퍼옥소설푸르산 염 같은 무기 퍼옥사산 및 이의 염, 특히 퍼옥소디설푸르산의 칼륨 염, 및 보다 바람직하게는, OXONE(듀 퐁 시판)로서 판매중인 상업용 삼중 염 및 CUROX(아크조 시판) 또는 CAROAT(데구사 시판)로서 판매중인 당량의 상업용으로 이용 가능한 형태를 포함하는 퍼옥소모노설푸르산의 염일 수 있다. 디벤조일 퍼옥사이드 같은 특정 유기 과산화물은 1급 산소 표백제로서 보다는 부가제로서 특히 유용할 수 있다.

혼합된 산소 표벽제 시스템은 일반적으로 임의의 산소 표백제와 공지된 표백 활성제, 유기 촉매, 효소적 촉매 및 이의 혼합물과의 혼합물로서 사용되며; 또한 상기 혼합물은 추가로 당해 분야에 숙지된 광택제, 사진표백제, 및 염료 전이 억제제를 포함할 수 있다.

주지된 바와 같이, 바람직한 산소 표백제는 때때로 퍼옥시하이드레이트 또는 퍼옥소하이드레이트로 공지된, 퍼옥소하이드레이트를 포함한다. 이들은 용이하게 과산화수소를 방출시킬 수 있는 유기 또는 보다 흔히, 무기 염이다. 퍼옥사하이드레이트는 가장 흔한 "과산화수소 공급원" 물질의 예이며, 퍼보레이트, 퍼카보네이트, 퍼포스페이트, 및 퍼실리케이트를 포함한다. 적합한 퍼옥사하이드레이트는 비록 나트륨 피로포스페이트 퍼옥시하이드레이트가 사용될 수 있지만, 나트

륨 카보네이트 퍼옥시하이드레이트 및 상응하는 시판중인 "퍼카보네이트" 표백제를 포함하며 소위 나트륨 퍼보레이트 하이드레이트 중 하나인, "테트라하이드레이트" 및 "모노하이드레이트"가 바람직하다. 많은 상기 퍼옥사하이드레이트가 실리케이트 및/또는 보레이트 및/또는 왁스 물질 및/또는 계면활성제 같은 코딩을 사용한 가공된 형태로 이용 가능하거나, 저장 안정성을 개선시키는 작은 구형 같은 입자 기하학을 갖는다. 유기 퍼옥사하이드레이트로, 우레아 퍼옥시하이드레이트가 또한 본원에서 유용할 수 있다.

퍼카보네이트 표백제는 예를 들면, 건조 입자의 평균 입자 크기가 약 500 마이크로미터 내지 약 1000 마이크로미터 범위이지만, 상기 입자의 약 10중량% 이하는 약 200 마이크로미터 보다 더 작고 상기 입자의 약 10중량% 이하는 약 1,250 마이크로미터 보다 더 크다. 퍼카보네이트 및 퍼보레이트는 예를 들면, FMC, Solvay 및 Tokai Denka로부터 시판중이다.

산소 표백제로서 본원에서 유용한 유기 퍼카복실산은 Interox로부터 이용 가능한 마그네슘 모노퍼옥시프탈레이트, m-클로로퍼벤조산 및 이의 염, 4-노닐아미노-4-옥사퍼옥시부티르산 및 디퍼옥시도데칸디오산 및 이의 염을 포함한다. 상기 표백제는 문헌[미국 특허 제4,483,781호, 1985년 6월 3일자로 Burns 등이 출원한 미국 특허원 제740,446호, 1985년 2월 20일에 허여된 유럽 특허원 제133,354호 및 미국 특허 제4,412,934호]에 기술되어 있다. 본원에서 이용할 수 있는 유기 퍼카복실산은 하나, 둘 또는 그 이상의 퍼옥시 그룹을 함유하는 것들을 포함하며, 지방족 또는 방향족일 수 있다. 매우 바람직한 산소 표백제는 또한 문헌[미국 특허 제4,634,551호]에 기술된 바와 같은 6-노닐아미노-6-옥사퍼옥시카프로산(NAPAA)을 포함한다.

무기 퍼옥사하이드레이트, 유기 퍼옥소하이드레이트 및 친수성 및 수소성 모노- 또는 디-퍼옥시산을 포함하는 유기 퍼옥시산, 퍼옥시카복실산, 퍼옥시이미드산, 아미도퍼옥시카복실산, 또는 칼슘, 마그네슘 또는 혼합된 양이온 염을 포함하는 이의 염은 문헌[미국 특허 제5,622,646호 및 제5,686,014호]에서 확인할 수 있다.

본원의 기타 유용한 과산 및 표백제 활성제는 이미도과산 및 이미도 표백 활성제의 부류에 속한다. 이들은 프탈오일이미도퍼옥시카프로산 및 관련된 아릴이미도-치환된 및 아실옥시니트로겐 유도체를 포함한다. 상기 화합물의 목록에 있어서, 제조 방법 및 과립 및 액체 모두를 포함하는 세탁 조성물내로의 혼입은 문헌[미국 특허 제5,487,818호, 제5,470,988호, 제5,466,825호, 제5,419,846호, 제5,415,796호, 제5,391,324호, 제5,328,634호, 제5,310,934호, 제5,279,757호, 제5,246,620호, 제5,245,075호, 제5,294,362호, 제5,423,998호, 제5,208,340호 제5,132,431호 및 제5,087,385호]을 참조한다.

유용한 디퍼옥시산은 예를 들면, 1,12-디퍼옥시도데칸디오산(DPDA); 1,9-디퍼옥시아젤라산; 디퍼옥시브라실산; 디퍼옥시세바스산 및 디퍼옥시이소프탈산; 2-데실디퍼옥시부탄-1,4-디오산; 및 4,4'-설포닐비스퍼옥시벤조산을 포함한다.

보다 일반적으로, 산소 표백제 중 하나, 특히 과산과 관련하여 및 표백제 활성제와 관련하여 본원에서 사용되는 용어 "친수성" 및 "소수성"은 제1 예에서 섬유 회색화 및 탈색을 예방함으로써 용액 중 변색하기 쉬운 염료의 표백을 수행하는가에 기초하고/하거나 티, 와인 및 포도 쥬스 같은 보다 친수성 얼룩을 제거하는가에 기초하는데-이러한 경우, 이는 "친수성"이라고 부른다. 산소 표백제 또는 표백 활성제가 더럽고, 기름기 있고, 카로테노이드 또는 소수성 오염 상에서 상당한 오염 제거, 백색-개선 또는 세척 효과를 갖는 경우, 이는 "소수성"이라고 부른다. 상기 용어는 과산과 표백 활성제가 과산화수소 공급원과 혼합되어 사용되는 경우 또한 적용할 수 있다. 산소 표백제 시스템의 친수성 성능에 대한 최근 시판중인 기준은 친수성 표백의 기준으로서 TAED 또는 퍼아세트산이 있다. NOBS 또는 NAPAA는 소수성 표백에 대한 상응하는 기준이다. 과산을 포함하는 산소 표백제 및 여기서 확장하여 표백 활성제에 대한 참조에 있어서 용어 "친수성", "소수성" 및 "향수성"은 또한 문헌에서 다소 더 좁게 사용되었다. 특히, 문헌 참조[Kirk Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 4., pages 284-285]. 이러한 참조는 크로마토그래피 지속 시간 및 기준의 결정

적인 미셀 농축-기초 세트를 제공하며, 본 발명에서 사용할 수 있는 바람직한 소수성, 친수성 및 향수성 산소 표백제 및 표백 활성제의 서브-부류를 확인하고/하거나 특성화하는데 유용하다.

표백 활성제

본원에서 유용한 표백 활성제는 아미드, 이미드, 에스테르 및 무수물을 포함한다. 흔히 하나 이상의 치환된 또는 비치환된 아실 잔기가 구조 R-C(O)-L에서와 같이 이탈 그룹에 공유 결합적으로 연결되어 존재한다. 바람직한 방식의 용도에서, 표백 활성제는 단일 생성물 중에 퍼보레이트 또는 퍼카보네이트 같은 과산화수소의 공급원과 혼합된다. 공유 결합적으로, 상기 단일 생성물은 표백 활성제에 상응하는 퍼카복실산의 수용액(즉, 세척 공정 동안) 중 동일계 생성을 야기한다. 생성물 그 자체는 함수성 예를 들면, 분말일 수 있지만, 단 물은 저장 안정성이 허용되도록 양과 이동성이 조절된다. 대안으로, 생성물은 무수 고체 또는 액체일 수 있다. 또 다른 방식에서, 표백 활성제 또는 산소 표백제는 오염 스틱 같은 예비 처리된 생성물에 혼입되고; 이후 오염되고 예비 처리된 기지은 추가로 예를 들면, 과산화수소 공급원에 노출될 수 있다. 상기 표백 활성제 구조 RC(O)L과 관련하여, 과산-형성 아실 잔기 R(C)-에 연결하는 이탈 그룹 중원자는 가장 전형적으로 O 또는 N이다. 표백 활성제는 하전되지 않거나 + 또는 -로 하전된 과산-형성 자기 및/또는 하전되지 않거나 + 또는 -로 하전된 이탈 그룹을 가질 수 있다. 하나 이상의 과산-형성 잔기 또는 이탈 그룹이 존재할 수 있다. 예를 들면 문헌 참조[미국 특허 제5,595,967호, 제5,561,235호, 제5,560,862호 또는 제5,534,179호(비스-(퍼옥시-카보닉)시스템)]. 적합한 표백 활성제의 혼합물이 또한 사용될 수 있다. 표백 활성제는 이탈 그룹 또는 과산-형성 잔기 또는 잔기들에서 전자 공여성 또는 전자-방출성 잔기와 치환되어 이들의 반응성이 변하고 이들이 보다 더 또는 보다 덜 특정 pH 또는 세척 조건에 적합하게 될 수 있다. 예를 들면, NO_2 같은 전자-제거 그룹은 온화한 pH(예를 들면, 약 7.5 내지 약 9.5) 세척 조건에서의 용도로 의도된 표백 활성제의 효능을 개선시킨다.

적합한 표백 활성제 및 이탈 그룹 뿐만 아니라 적합한 활성제를 결정하는 방법에 대한 광범위하고 완전한 기술은 문헌[미국 특허 제5,686,014호 및 제5,622,646호]에서 확인할 수 있다.

양이온성 표백 활성제는 세제에 일련의 양이온성 퍼옥시이미드-, 퍼옥시카본-, 퍼옥시카복실-산을 전달하는, 4급 카바메이트-, 4급 카보네이트-, 4급 에스테르- 및 4급 아미드-형을 포함한다. 동족체이지만 양이온성은 아닌 표백 활성제는 4급 유도체가 바람직하지 않은 경우에 이용 가능하다. 보다 상세하게는, 양이온성 활성제는 문헌[WO 제96-06915호, 미국 특허 제4,751,015호 및 제4,397,757호, 유럽 특허원 제284292호, 제331,229호 및 제03520호]의 4급 암모늄-치환된 활성제를 포함한다. 또한 유용한 것은 문헌[유럽 특허원 제303,520호 및 유럽 특허 제458,396호 및 제464,880호 명세서]에 기술된 바와 같은 양이온성 니트릴이다. 기타 니트릴 유형은 문헌[미국 특허 제5,591,378호]에 기술된 바와 같은 전자-제거 치환체이다.

기타 표백 활성제 기술은 문헌[영국 특허 제836,988호, 제864,798호, 제907,356호, 제1,003,310호, 및 제1.519,351호, 독일 특허 제3,337,921호, 유럽 특허원 제0174132호, 제0120591호, 미국 특허 제1,246,339호, 제3,332,882호, 제4,128,494호, 제4,412,934호 및 제4,675,393호]을 포함하며, 알카노일 아미노산의 페놀 설포네이트 에스테르는 문헌[미국 특허 제5,523,434호]에 기술된다. 적합한 표백 활성제는 특성이 친수성 또는 소수성인 것에 관계없이, 임의의 아세틸화된 디아민 유형을 포함한다.

상기 표백 전구체 부류 중에서, 바람직한 부류는 아실 페놀 설포네이트, 아실 알킬 페놀 설포네이트 또는 옥시벤젠설포네이트(OBS 이탈 그룹); 아실-아미드; 및 양이온성 니트릴을 포함하는 4급 암모늄 치환된 퍼옥시산 전구체를 포함하는 에스테르를 포함한다.

바람직한 표백 활성제는 N,N,N',N'-테트라아세틸 에틸렌 디아민(TAED) 또는 트리아세틸 또는 기타 비대칭성 유도체를 포함하는 이의 가까운 동족체 중 하나를 포함한다. TAED 및 글루코오스 펜타아세테이트 및 테트라아세틸 크실로오스 같은 아세틸화된 카보하이드레이트는 바람직한 친수성 표백 활성제이다. 적용에 따라서, 아세틸 트리에틸 시트레이트(액체)가 또한 페닐 벤조에이트가 그러한 것과 같이, 특정 유용성을 갖는다.

바람직한 소수성 표백 활성제는 나트륨 노나노일옥시벤젠 설포네이트(NOBS 또는 SNOBS), 문헌[미국 특허 제5,534,642호 및 유럽 특허원 제0 355 384 A호]에 기술된 바와 같은 4-[N-(노나노일)아미노헥사노일옥시]-벤젠 설포네이트 또는 (NACA-OBS) 같은 N-(알카노일)아미노알카노일옥시 벤젠 설포네이트, NAPAA와 관련된 활성제 같은 하기 상세히 기술되는 치환된 아미드 유형, 및 예를 들면 문헌[독일 프랑크푸르트 소재의 훽스트 아크티엔게젤샤프트에 허여된 미국 특허 제5,061,807호 및 일본 공개 특허공보 제4-28799호]에 기수된 바와 같은 특정 이미도과산 표백제에 관련된 활성제를 포함한다.

본원의 또 다른 과산 그룹 및 표백 활성제는 비사이클릭 이미도퍼옥시카복실 산 및 이의 염[미국 특허 제5415796호], 및 사이클릭 이미도퍼옥시카복실산 및 이의 염[미국 특허 제5,061,807호, 제5,132,431호, 제5,654,269호, 제5,246,620호, 제5,419,864호 및 제5,438,147호]으로부터 유도된 것들이다.

기타 적합한 표백 활성제는 나트륨-4-벤조일옥시 벤젠 설포네이트(SBOBS); 나트륨-1-메틸-2-벤조일옥시 벤젠-4-설포네이트; 나트륨-4-메틸-3-벤조일옥시 벤조에이트(SPCC); 트리메틸 암모늄 톨루일옥시-벤젠 설포네이트; 또는 나트륨-3,5,5-트리메틸 헥사노일벤젠 설포네이트(STHOBS)를 포함한다.

표백 활성제는 예를 들면, 매우 농축된 표백 부가 생성물 형태 또는 기구 자동화 투여를 위해 의도된 형태에서 조성물의 20% 미만, 바람직하게는 0.1 내지 10중량%,로 사용할 수 있으며, 보다 높은 수준, 40% 또는 그 이상도 허용된다.

본원에서 사용되는 매우 바람직한 표백 활성제는 아미드-치환된 것이며 이들 활성제에 대한 광범위하고 포괄적인 설명은 문헌[미국 특허 제5,686,014호 및 제5,622,646호]에서 확인할 수 있다.

문헌[미국 특허 제4,966,723호]에 기술된, 기타 유용한 활성제는 1,2-위치에서 잔기 -$_{O}$-C(O)OC(R^1)=N-가 융합되는 C_6H_4환 같은 벤즈옥사진-유형이다. 벤즈옥사진-형의 매우 바람직한 활성제는  이다.

활성제 및 정확한 적용에 따라서, 뛰어난 표백 결과는 약 6 내지 약 13, 바람직하게는 약 9.0 내지 약 10.5의 사용 pH를 갖는 표백 시스템으로부터 수득할 수 있다. 전형적으로, 예를 들면, 전자-제거 잔기를 갖는 활성제는 중성 근처, 또는 중성 이하 pH 범위로 사용된다. 알칼리 및 완충제는 상기 pH를 확보하기 위해서 사용할 수 있다.

아실 락탐 활성제는 본원에서 매우 유용하며, 특히 아실 카프로락탐[예를 들면, WO 제94-28102 A호] 및 아실 발레로락탐[미국 특허 제5,503,639호]이 유용하다. 나트륨 퍼보레이트에 흡착되는 벤조일 카프로락탐을 포함하는 아실 카프로락탐을 기술하는 문헌 참조[미국 특허 제4,545,784호]. 본 발명의 특정 바람직한 양태에서, NOBS, 락탐 활성제, 이미드 활성제 또는 아미드-기능성 활성제, 특히 보다 소수성 유도체는 바람직하게는 TAED 같은 친수성 활성제와 함께, 전형적으로 1:5 내지 5:1, 바람직하게는 약 1:1의 소수성 활성제:TAED의 중량비 범위로 혼합된다. 기타 적합한 락탐 활성제는 알파-개질된다[1996년 7월 25일자 WO 제96-22350호]. 락탐 활성제, 특히 보다 소수성 유형은 바람직하게는 TAED와 함께 전형적으로 1:5 내지 5:1, 바람직하게는 약 1:1의 아미도-유도된 또는 카프로락탐 활성제:TAED의 중량비로 혼합된다. 또한 사이클릭 아미딘 이탈 그룹을 갖는 표백 활성제에 대해서는 문헌 참조[미국 특허 제5,552,556호].

본원에서 유용한 부가적인 활성제의 비제한적인 예는 문헌[미국 특허 제4,915,854호, 제4,412,934호 및 제4,634,551호]에서 확인된다. 소수성 활성제 노나노일옥시벤젠 설포네이트(NOBS) 및 친수성 테트라아세틸 에틸렌 디아민(TAED) 활성제가 전형적이며, 이의 혼합물이 또한 사용될 수 있다.

본원에서 유용한 부가적인 활성제는 문헌[미국 특허 제5,545,349호]의 것들을 포함한다.

전이 금속 표백 촉매:

바람직한 경우, 표백 화합물은 마그네슘 화합물을 촉매로 사용할 수 있다. 상기 화합물은 당해 분야에 숙지되어 있으며, 예를 들면, 문헌[미국 특허 제5,246,621호, 제5,244,594호, 제5,194,416호, 제5,114,606호, 유럽 공개 특허원 제549,271A1호, 제549,272A1호, 제544,440A2호, 제544,490A1호, 및 PCT 출원 제PCT/IB98/00298호(대리인 소송 번호 제6527X호), 제PCT/IB98/00299호(대리인 소송 번호 제6537호), 제PCT/IB98/00300호(대리인 소송 번호 제6525XL호) 및 제PCT/IB98/00302호(대리인 소송 번호 제6524L#호)]에 기술된 마그네슘-기초 촉매를 포함하며; 이러한 촉매의 바람직한 예는 $Mn^{IV}_2(u\text{-}O)_3$(1,4,7-트리메틸-1,4,7-트리아자사이클로로난)$_2(PF_6)_2$, $Mn^{III}_2(u\text{-}O)_1(u\text{-}OAc)_2$(1,4,7-트리메틸-1,4,7-트리아자사이클로로난)$_2(ClO_4)_2$, $Mn^{IV}_4(u\text{-}O)_6$(1,4,7-트리메틸-1,4,7-트리아자사이클로로난)$_4(ClO_4)_4$, $Mn^{III}\text{-}Mn^{IV}_4(u\text{-}O)_1(u\text{-}OAc)_2$(1,4,7-트리메틸-1,4,7-트리아자사이클로로난)$_2(ClO_4)_3$, Mn^{IV}(1,4,7-트리메틸-1,4,7-트리아자사이클로로난)-$(OCH_3)_3(PF_6)$, 및 이의 혼합물을 포함한다. 기타 금속계 표백제 촉매는 문헌[미국 특허 제4,430,243호, 제5,114,611호, 제5,622,646호 및 제5,686,014호]에 기술된 것을 포함한다. 표백제를 강화하기 위한 다양한 복합체 리간드와의 마그네슘의 용도는 문헌[미국 특허 제4,728,455호, 제5,284,944호, 제5,246,612호, 제5,256,779호, 제5,280,117호, 제5,274,147호, 제5,153,161호 및 제5,227,084호]에서 또한 공지되어 있다.

본원에서 사용되는 코발트 표백 촉매는 공지되어 있으며, 예를 들면, 문헌[M.L. Tobe, "Base Hydrolysis of Transition-Metal Complexes", Adv. Inorg. Bioinorg. Mech., (1983), 2. pages 1-94]에 기술되어 있다. 본원에서 사용되는 가장 바람직한 코발트 촉매는 $[Co(NH_3)_5OAc](OAc)_2$; $[Co(NH_3)_5OAc](PF_6)_2$; $[Co(NH_3)_5OAc](SO_4)$; $[Co(NH_3)_5OAc](BF_4)_2$; 및 $[Co(NH_3)_5OAc](NO_3)_2$(본원에서는 "PAC"); 뿐만 아니라 화학식 $[Co(NH_3)_5OAc]T_y$(여기서, OAc는 아세테이트 잔기를 나타내며, T_y는 음이온이다)를 갖는 코발트 펜타아민 아세테이트 염, 특히 코발트 펜타아민 아세테이트 클로라이드, $[Co(NH_3)_5OAc]Cl_2$이다. 이러한 코발트 촉매는 공지된 방법, 예를 들면 문헌[Tobe article 및 본원에 인용되는 문헌들, 및 1989년 3월 7일자로 Diakun 등에 허여된 미국 특허 제4,810,410호]에서 교지되는 것과 같은 방법으로 용이하게 제조된다.

본원의 조성물은 또한 적합하게는 표백 촉매로서 마크로폴리사이클릭 강성 리간드의 전이 금속 복합체의 부류를 포함한다. 어구 "마크로폴리사이클릭 강성 리간드"는 때때로 "MRL"로서 약기된다. 하나의 유용한 MRL은 [mnBcyclamC12](여기서, "Bcyclam"은 (5,12-디메틸-1,5,8,12-테트타아자비사이클로[6.6.2]헥사데칸)이다)이다. 문헌 참조[PCT 출원 제PCT/IB98/00298호(대리인 소송 번호 제6527X), 제PCT/IB98/00299호(대리인 소송 번호 제6537), 제PCT/IB98/00300호(대리인 소송 번호 제6525XL), 및 제PCT/IB9800302호(대리인 소송 번호 제6524L#)]. 사용되는 양은 촉매적으로 유효량, 적합하게는 1 ppb 이상, 예를 들면, 약 99.9% , 보다 전형적으로 약 0.001 ppm 이상, 바람직하게는 약 0.05ppm 내지 약 500ppm이다(이때, "ppb"는 중량을 기준으로 한 십억분의 1이고 "ppm"은 중량을 기준으로 한 백만분의 1이다).

실용적인 문제로서, 제한없이, 본원의 조성물 및 세척 방법은 수성 세척 매질 중 활성 표백 촉매 종을 억분율 이상으로 제공하도록 조절할 수 있으며, 바람직하게는 약 0.01ppm 내지 약 25ppm, 보다 바람직하게는 약 0.05ppm 내지 약 10ppm, 및 가장 바람직하게는 약 0.1ppm 내지 약 5ppm의 표백 촉매 종을 세척액중에 제공할 것이다. 자동화 세척 공정에서 상기 수준을 수득하기 위해서, 본원의 전술한 조성물은 세정용 조성물의 약 0.0005 내지 약 0.2 중량%, 보다 바람직하게는 약 0.004 내지 약 0.08 중량%의 표백 촉매, 특히 마그네슘 또는 코발트 촉매를 포함한다.

과산화수소의 효소 공급원

상기 예증된 표백 활성제와는 다른 방법에서, 또 다른 적합한 과산화수소 발생 시스템은 C_1-C_4 알칸올 옥시다제 및 C_1-C_4 알칸올의 혼합, 특히, 메탄올 옥시다제(MOX) 및 에탄올의 혼합물이다. 퍼옥시다제, 할로퍼옥시다제, 옥시다제, 수퍼옥시다제, 디스무타제, 카탈라제, 및 이의 강화제 또는 보다 흔히 이의 억제 같은 표백 관련된 기타 효소적 물질이 본 조성물에서 선택적인 성분으로서 사용될 수 있다.

산소 전달제 및 전구체

본원에서 또한 사용되는 것은 공지된 유기 표백 촉매, 산소 전달제 또는 이의 전구체 중 하나이다. 이들은 화합물 그 자체 및/또는 이의 전구체, 예를 들면, 디옥시란 및/또는 헤테로-원자를 함유하는 디옥시란 전구체 또는 디옥시란의 동족체를 제조하는데 적합한 케톤, 즉 설폰이민, $R^1R^2C=NSO_2R^3$ [1991년 허여된 유럽 특허 제446 982 A호] 및 설포닐옥사지리딘[1991년 허여된 유럽 특허 제446,981 A호]을 포함한다. 상기 물질의 바람직한 예는 친수성 또는 소수성 케톤, 특히 모노퍼옥시설페이트와 연계하여 사용되어 동일계에서 디옥시란을 제조하는 케톤, 및/또는 문헌[미국 특허 제5,576,282호 및 이에 기술된 문헌들]이 기술된 이민을 포함한다. 바람직하게 상기 산소 전달제 또는 전구체와 함께 연계해서 사용되는 산소 표백제는 퍼카복실산 및 염, 퍼카본산 및 염, 퍼옥시모노설푸르산 및 염, 이의 혼합물을 포함한다. 문헌 참조[미국 특허 제5,360,568호, 제5,360,569호, 제5,370,826호 및 제5,442,066호].

비록 산소 표백 시스템 및/또는 이의 전구체가 저장 동안 습기, 산소(산소 및/또는 이산화탄소) 및 미량 금속(특히 전이 금속의 녹 또는 단순 염 또는 콜로이드성 옥사이드)의 존재하에 분해되기 쉽고 빛에 민감하지만, 안정성은 일반적인 고립제(킬란트) 및/또는 중합체성 분산제 및/또는 소량의 항산화제를 표백 시스템 또는 생성물에 부가함으로써 개선할 수 있다. 문헌 참조[미국 특허 제5,545,349호]. 항산화제는 종종 효소 내지 계면활성제 같은 세제 성분에 부가된다. 이의 존재는 강산화성 표백제의 사용과 필수적으로 상반되지는 않는다; 예를 들면, 상 차단제의 도입은 한편으로는, 효소 및 항산화제 및 다른 한편으로는, 표백제의 명백히 양립할 수 없는 혼합물 안정화시키는데 사용될 수 있다. 비록 통상적으로 공지된 기질이 항산화제로서 사용될 수 있지만 예를 들면[미국 특허 제5686014호, 제5622646호, 제5055218호, 제4853143호, 제4539130호 및 제4483778호], 바람직한 항산화제는 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시톨루엔, 2,5-디-3급-부틸하이드로퀴논 및 D,L-알파-토코페롤이다.

중합체성 얼룩 방출제- 본 발명에 따른 조성물은 임의로 하나 이상의 얼룩 방출제를 포함할 수 있다. 중합체성 얼룩 방출제는 폴리에스테르 및 나일론 같은 소수성 섬유 표면을 친수성화시키기 위한 친수성 부분 및 소수성 섬유 상에 축적되어 세탁 공정이 완전히 끝날 때까지 이에 부착되어 잔류하는 소수성 부분 모두를 가지며 따라서, 친수성 부분을 위한 고정제로서 작용하는 특성이 있다. 이는 얼룩 방출제를 사용한 처리에 후속적으로 일어나는 얼룩을 후속 세탁 공정에서 보다 용이하게 세척할 수 있게 한다.

유용한 경우, 얼룩 방출제는 일반적으로 조성물의 약 0.01% 내지 약 10중량%, 바람직하게는 약 0.1% 내지 약 5중량%, 보다 바람직하게는 약 0.2% 내지 약 3중량%를 포함한다.

모두 참조로 인용된 하기 문헌들은 본 발명에서 적합한 얼룩 방출 중합체를 기술한다. 문헌 참조[1997년 11월 27일자로 Gosselink 등에 허여된 미국 특허 제5,691,298호, 1997년 2월 4일자로 Pan 등에 허여된 제5,599,782호, 1995년 5우러 16일자로 Gosselink 등에 허여된 제5,415,807호, 1993년 1월 26일자로 Morral 등에 허여된 제5,182,043호, 1990년 9월 11일자로 Gosselink 등에 허여된 제4,956,447호, 1990년 11월 11일자로 Maldonado 등에 허여된 제4,976,879호, 1990년 11월 6일자로 Scheibel 등에 허여된 제4,968,451호, 1990년 5월 15일자로 Borche, Sr.등에 허여된 제4,925,577호, 1989년 8월 29일자 Gosselink 등에 허여된 제4,861,512호, 1989년 10월 31일자로 Maldonado 등에 허여된 제4,877,896호, 1987년 10월 27일자로 Gosselink 등에 허여된 제4,702,857호, 1987년 12월 8일자로 Gosselink 등에 허여된 제4,711,730호, 1988년 1월 26일라조 Gosselink 등에 허여된 제4,721,580호, 1976년 12월 28일자로 Nicol 등에 허여된 제4,000,093호, 1976년 5월 25일자로 Hayes 등에 허여된 제3,959,230호, 1975년 7월 8일자로 Basadur에게 허여된 제3,893,929호, 1987년 4월 22일에 Kud 등에 의해 공개된 유럽 특허원 제0 219 048호].

추가로 적합한 얼룩 방출제는 문헌[미국 특허 제4,201,824호(Voilland et al), 제4,240,918호(Lagasse et al.), 제4,525,524호(Tung et al.), 제4,579,681호(Ruppert et al.), 제4,220,918호, 제4,787,989호, 유럽 특허 제279,134 A호(1988, Rhone-Poulenc Chemie), 제457,205 A호(1991, BASF), 및 독일 특허 제2,335,044호(1974, Unilever N.V.)]에 기술되어 있으며, 이들 모두는 본원에 참조로 인용된다.

점토 얼룩 제거/재침착 억제제- 본 발명의 조성물은 또한 임의로 점토 얼룩 제거 및 재침착 억제 특성을 갖는 수용성 에톡시화 아민을 함유할 수 있다. 이러한 화합물을 함유하는 과립 세제 조성물은 전형적으로 수용성 에톡시화 아민의 약 0.01% 내지 약 10.0중량%를 함유하며; 액체 세제 조성물은 전형적으로 약 0.01% 내지 약 5%를 함유한다.

바람직한 얼룩 방출 및 재침착 억제제는 에톡시화 테트라에틸렌 펜타아민이다. 에톡시화 아민의 예는 추가로 문헌[1986년 7월 1일자로 VanderMeer에 허여된 미국 특허 제4,597,898호]에 기술된다. 또 다른 바람직한 점토 얼룩 제거-재침착 억제제는 문헌[1984년 6월 27일자로 Oh 및 Gosselink에 의한 유럽 특허원 제111,965호]에 기술된 양이온성 화합물이다. 사용할 수 있는 기타 점토 얼룩 제거/재침착 억제제는 문헌[1984년 6울 27일자로 공개된 Gosselink의 유럽 특허원 제111,984호]에 기술된 에톡시화 아민 중합체; 문헌[1984년 7월 4일자로 공개된 Gosselink의 유럽 특허원 제112,592호]에 기술된 쯔비터이온성 중합체; 및 문헌[1985년 10월 22일자로 Connor에거 허여된 미국 특허 제4,548,744호]에 기술된 아민 옥사이드를 포함한다. 당해 분야에 공지된 기타 점토 점토 제거/재침착 억제제는 또한 본원의 조성물 중에서 사용할 수 있다. 문헌 참조[1990년 1월 2일자로 VanderMeer에 허여된 미국 특허 제4,891,160호 및 1995년 11월 30일자로 공개된 WO 제95/32272호]. 또 다른 유형의 바람직한 재침착 억제제는 카복시 메틸 셀룰로오스(CMC) 물질을 포함한다. 이러한 물질들은 당해 분야에 숙지되어 있다.

중합체성 분산제- 중합체성 분산제는 유리하게는 특히, 제올라이트 및/또는 층상 실리케이트 빌더의 존재하에 본원의 조성물 중에 약 0.1% 내지 약 7 중량%의 수준으로 이용될 수 있다. 적합한 중합체성 분산제는 비록 당해 분야에 공지된 다른 것들을 또한 사용할 수 있지만, 중합체성 폴리카복실레이트 및 폴리에틸렌 글리콜을 포함한다. 비록 이론적으로 제한하고자 하는 것은 아니지만, 중합체성 분산제는 기타 빌더(저분자 폴리카복실레이트를 포함)와 혼용하는 경우, 결정 성장 억제, 미립자 얼룩 방출, 콜로이드 용액화 및 재침착 억제에 의해 전체적인 세제 빌더 성능을 강화시키는 것으로 사료된다.

중합체성 폴리카복실레이트 물질은 바람직하게는 이의 산 형태로 적합한 불포화된 단량체를 중합시키거나 공중합시킴으로써 제조할 수 있다. 중합되어 적합한 중합체성 폴리카복실레이트를 형성하는 불포화된 단량체성 산은 아크릴산, 말레산(또는 말레산 무수물), 푸마르산, 이타콘산, 아코니트산, 메사콘산, 시트라콘산 및 메틸렌말론산을 포함한다. 비닐 메틸 에테르, 스티렌, 에틸렌 등과 같은 어떠한 카복실레이트 라디칼도 함유하지 않는 본원의 중합체성 폴리카복실레이트 또는 단량체성 부분의 존재가 적합하며, 단 상기 부분은 약 40중량% 이상을 구성하지 않는다.

특히 적합한 중합체성 폴리카복실레이트는 아크릴산으로부터 유도될 수 있다. 본원에서 유용한 상기 아크릴산-기초 중합체는 중합체화된 아크릴산의 수용성 염이다. 산 중 상기 중합체의 평균 분자량은 바람직하게는약 2,000 내지 10,000, 보다 바람직하게는 약 4,000 내지 7,000, 및 가장 바람직하게는 약 4,000 내지 5,000의 범위를 형성한다. 상기 아크릴산 중합체의 수용성 염은 예를 들면, 알칼리 금속, 암모늄 및 치환된 암모늄 염을 포함한다. 이러한 유형의 용해도 중합체는 공지된 물질이다. 세제 조성물 중의 이러한 유형의 폴리아크릴레이트의 용도는 예를 들면, 문헌[1967년 3월 7일자로 Diehl에 허여된 미국 특허 제3,308,067호]에 기술되어 있다.

아크릴/멜레산-기초 공중합체는 또한 분산제/재침착 억제제의 바람직한 성분으로서 사용할 수 있다. 상기 물질은 아크릴산 및 말레산 공중합체의 수용성 염을 포함한다. 산 중의 상기 공중합체의 평균 분자량은 바람직하게는 약 2,000 내지 100,000, 보다 바람직하게는 약 5,000 내지 75,000, 가장 바람직하게는 약 7,000 내지 65,000의 범위를 형성한다. 상기 공중합체 중 아크릴레이트 대 말레에이트 부분의 비율은 일반적으로 약 30:1 내지 약 1:1, 보다 바람직하게는 10:1 내지 2:1이다. 상기 아크릴산/말레산 공중합체의 수용성 염은 예를 들면, 알칼리 금속, 암모늄 및 치환된 암모늄 염을 포함한다. 이러한 유형의 용해도 아크릴레이트/말레에이트 공중합체는, 또한 하이드록시프로필아크릴레이트를 포함하는 상기 중합체를 기술하는 문헌[1986년 9월 3일자로 공개된 유럽 특허 제193,360호] 뿐만 아니라 문헌[1982년 12월 15일자로 공개된 유럽 특허원 제66915호]에 기술되어 있는 공지된 물질이다. 상기 물질은 또한 예를 들면, 45/

45/10의 아크릴산/말레산/비닐 알콜의 삼원 중합체를 포함하여, 문헌[유럽 특허 제193,360호]에 기술된다.

포함될 수 있는 또 다른 중합체성 물질은 폴리에틸렌 글리콜(PEG)이다. PEG는 점토 얼룩 제거-재침착 억제제로서 작용할 뿐만 아니라 분산제 성능을 나타낼 수 있다. 상기 목적을 위한 전형적인 분자량 범위는 약 500 내지 약 100,000, 바람직하게는 약 1,000 내지 약 50,000, 보다 바람직하게는 약 1,500 내지 약 10,000의 범위이다.

폴리아스파르테이트 및 폴리글루타메이트 분산제가 또한 특히, 제올라이트 빌더와 연계하여 사용될 수 있다. 폴리아스파르테이트 같은 분산제는 바람직하게는 약 10,000의 분자량(avg.)을 갖는다.

생분해도, 개선된 표백 안정성, 또는 세척 목적에 있어서 보다 바람직할 수 있는 기타 중합체 유형은 제조원(Rohm Haas, BASF Corp., Nippon Shokubai)에 의해 시판중인 것들을 포함하는, 다양한 삼원 중합체 및 소수성적으로 개질된 공중합체, 및 수처리, 직물 처리, 또는 세제 적용의 모든 방식에 대한 다른 것들을 포함한다.

광택제- 당해 분야에 공지된 임의의 광 표백제 또는 기타 광택제 또는 표백제가, 이들이 직물 세척 또는 처리용으로 의도된 경우, 본원의 세제 조성물내로 전형적으로 약 0.01% 내지 약 1.2중량%로 혼입할 수 있다.

본 조성물에서 사용할 수 있는 광 표백제의 특정 예는 문헌[1988년 12월 13일에 Wixon에게 허여된 미국 특허 제4,790,856호]에서 확인되는 것들이다. 이러한 표백제는 Verona의 PHOTOWHITE 시리즈의 광택제를 포함한다. 상기 참조 문헌에 기술된 기타 광택제는 Tinopal UNPA, Tinopal CBS 및 Tinopal 5BM(시바 가이기로부터 이용 가능); Arcric White CC 및 Arctic White CWD, 2-(4-시티릴-페닐)-2H-나프토[1,2-d]트리아졸; 4,4'-비스-(1,2,3-트리아졸-2-일)-스틸벤; 4,4'-비스(스티릴)비스페닐; 및 아미노쿠마린을 포함한다. 이러한 광택제의 특정 예는 4-메틸-7-디에틸-아미노 쿠마린; 1,2-비스(벤즈이미다졸-2-일)에틸렌; 1,3-디페닐-피라졸린; 2,5-비스(벤족사졸-2-일)티오펜; 2-스티릴-나프토[1,2-d]옥사졸; 및 2-(스티벤-4-일)-2H-나프토[1,2-d]트리아졸을 포함한다. 문헌 참조[1972년 2월 29일자로 Hamilton에게 허여된 미국 특허 제3,646,015호].

염료 전이 억제제- 본 발명의 조성물은 또한 세척 공정 동안 한 섬유로부터 또 다른 섬유로 염료가 전이되는 것을 억제하기에 효과적인 하나 이상의 물질을 포함할 수 있다. 일반적으로, 상기 염료 전이 억제제는 폴리비닐 피롤리돈 중합체, 폴리아민 N-옥사이드 중합체, N-비닐피롤리돈 및 N-비닐이미다졸의 공중합체, 망간 프탈로시아닌, 퍼옥시다제 및 이의 혼합물을 포함한다. 사용되는 경우, 이러한 제제들은 전형적으로 조성물의 약 0.01% 내지 약 10중량%, 바람직하게는 약 0.01% 내지 약 5중량%, 및 보다 바람직하게는 약 0.05% 내지 약 2중량%를 포함한다. 문헌 참조[Feidj에 대한 미국 특허 제5,633,255호].

킬레이트제- 본원의 세제 조성물은 또한 임의로 킬레이트제, 특히 우연한 전이 금속에 대한 킬레이트제 하나 이상을 함유할 수 있다. 세척수에서 흔히 발견되는 것들로는 수용성, 콜로이드성 또는 미립자 형태의 이온 및/또는 망간을 포함하며, 옥사이드 또는 하이드록사이드로서 관련되거나 습한 물질 같은 얼룩과 관련하여 발견될 수 있다. 바람직한 킬레이트제는 상기 전이 금속을 효과적으로 조절하는 것들, 특히 섬유상의 상기 전이 금속 또는 이의 화합물의 침착을 조절하고/하거나 세척 매질 중에서 및/또는 섬유성 또는 경성 표면 접촉면에서 바람직하지 않은 산화환원 반응을 조절하는 것들을 포함한다. 상기 킬레이트제는 전형적으로 O 또는 N 같은 하나 이상의, 바람직하게는 두개 이상의 수여체 이종 원자를 갖는 중합체성 유형 뿐만 아니라 낮은 분자량을 가지며, 전이 금속과 공동 작용할 수 있는 것들을 포함한다. 통상적인 킬레이트제는 아미노카복실레이트, 아미노포스포네이트, 다기능성-치환된 방향족 킬레이트제 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택할 수 있다.

이용하는 경우, 킬레이트제는 본원의 세제 조성물의 약 0.001% 내지 약 15 중량%를 포함한다. 보다 바람직하게는, 이용하는 경우, 킬레이트제는 상기 조성물의 약 0.01% 내지 약 3.0중량%를 포함할 것이다.

거품 억제제- 비누 거품의 형성을 감소시키거나 억제하는 화합물은 의도된 용도, 특히 세척 장치 중 세탁물의 세척에서 요구되는 경우, 본 발명의 조성물내로 혼입할 수 있다. 손세탁을 위해 디자인된 것과 같은 기타 조성물은 바람직하게는 비누 발생량이 많으며 상기 성분이 생략될 수 있다. 거품 발생 억제는 특히 문헌[미국 특허 제4,489,455호 및 제4,498,574호]에 기술된 바와 같은 소위 "고농축 세척 방법"에서 및 앞쪽에서 넣는 유럽식 세탁기에서 중요할 수 있다.

광범위하게 다양한 물질이 거품 억제제로서 이용될 수 있으며 당해 분야에 숙지되어 있다. 예를 들면, 문헌 참조[Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Third Edition, Volume 7, pages 430-447(Wiley, 1979)].

본원의 조성물은 일반적으로 거품 억제제의 약 0% 내지 약 10%를 포함할 것이다. 거품 억제제로서 사용되는 경우, 모노카복실 지방산 및 이의 염은 비록 보다 높은 양을 사용할 수도 있지만, 전형적으로 세제 조성물의 약 5중량%, 바람직하게는 0.5% 내지 3중량%의 양으로 존재할 것이다. 바람직하게는 약 0.01% 내지 약 1%의 실리콘 거품 억제제가 사용되며, 보다 바람직하게는 약 0.25% 내지 약 0.5%가 사용된다. 이러한 중량% 값은 사용될 수 있는 임의의 거품 억제제 보조제로서 뿐만 아니라 폴리유기실록산과 혼합하여 사용될 수 있는 임의의 실리카를 포함한다. 모노스테아릴 포스페이트 거품 억제제는 일반적으로 조성물의 약 0.1% 내지 약 2중량%의 양으로 사용된다. 탄화수소 거품 억제제는 비록 보다 높은 수준으로 사용될 수도 있지만, 전형적으로 약 0.01% 내지 약 5.0%의 양으로 사용된다. 알콜 거품 억제제는 전형적으로 최종 조성물의 0.2% 내지 3중량%로 사용된다.

알콕시화 폴리카복실레이트- 폴리아크릴레이트로부터 제조된 것과 같은 알콕시화 폴리카복실레이트는 본원에서 부가적인 기름 제거 성능을 제공하는데 유용하다. 상기 물질은 문헌[WO 제91/08281호 및 제PCT 90/01815호 이하 참조, 이는 참조로 본원에 인용된다]에서 기술된다. 화학적으로, 이들 물질은 매 7 내지 8개 아크릴레이트 단위 마다 하나의 에톡시 측쇄를 갖는 폴리아크릴레이트를 포함한다. 상기 측쇄는 화학식 $-(CH_2CH_2O)_m(CH_2)_nCH_3$ (여기서, m은 2 내지 3이고, n은 6 내지 12이다)의 측쇄이다. 상기 측쇄는 폴리아크릴레이트 "골격"에 에스테르-결합되어 "콤(빗, comb)" 중합체 유형 구조를 제공한다. 분자량은 다양할 수 있지만, 전형적으로 약 2000 내지 약 50,000의 범위이다. 상기 알콕시화 폴리카복실레이트는 본원의 조성물의 약 0.05% 내지 약 10중량%를 포함한다.

섬유 유연제- 다양한 세척을 통한 섬유 유연제, 당해 분야에 공지된 기타 유연제 뿐만아니라 특히 매우 미세한 스멕타이트 점토[1077년 12월 13일자로 Storm 및 Nirschl에게 허여된 미국 특허 제4,062,647호]를 임의로 본 조성물 중에 약 0.5% 내지 약10중량%의 수준으로 사용하여 섬유 세척과 함께 섬유 유연화 잇점을 제공할 수 있다. 점토 유연제는 예들 들면, 문헌[1983년 3월 1일에 Crisp 등에 허여된 미국 특허 제4,375,416호 및 1981년 9월 22일에 Harris 등에 허여된 미국 특허 제4,291,071호]에 기술된 바와 같이 아민 및 양이온성 유연제와 혼합하여 사용할 수 있다. 또한, 본원의 세탁 세척 방법에서, 생분해성 유형을 포함하는 공지된 섬유 유연제를 예비 처리, 주세탁, 세탁후 및 건조-부가된 방식에서 사용할 수 있다.

방향제- 본 조성물 및 방법에서 유용한 방향제 및 방향성 성분은 알데하이드, 케톤, 에스테르 등과 같은 매우 다양한 천연 및 합성 화학 성분을 포함할 수 있지만, 이에 제한되지는 않는다. 또한 오렌지 오일, 레몬 오일, 장미 추출물, 라벤더, 사향, 파출리, 발삼 에센스, 백단 오일, 소나무 오일, 개잎갈나무 등과 같은 성분드의 복합 혼합물을 포함할 수 있는 다양한 천연 추출물 및 에센스를 포함한다. 최종적인 방향제는 본원의 세제 조성물의 약 0.01% 내지 약 2중량%를 포함하며, 개별적인 방향성 성분은 최종 방향 조성물의 약 0.0001% 내지 약 90%를 포함할 수 있다.

본 발명에 유용한 향료 성분의 비제한적인 예로는 7-아세틸-1,2,3,4,5,6,7,8-옥타하이드로-1,1,6,7-테트라메틸 나프탈렌; 이오논 메틸; 이오논 감마 메틸; 메틸 세오릴론; 메틸 디하이드로자스모네이트; 메틸 1,6,10-트리메틸-2,5,9-시클로도데카트리엔-1-일 케톤; 7-아세틸-1,1,3,4,4,6-헥사메틸 테트랄린; 4-아세틸-6-tert-부틸-1,1-디메틸 인단; 파라-하이드록시-페닐-부타논; 벤조페논; 메틸 베타-나프틸 케톤; 6-아세틸-1,1,2,3,3,5-헥사메틸 인단; 5-아세틸-3-이소프로필-1,1,2,6-테트라메틸 인단; 1-도데카날, 4-(4-하이드록시-4-메틸페닐)-3-시클로헥센-1-카르복스알데히드; 7-하이드록시-3,7-디메틸 옥탄알; 10-운데센-1-알; 이소-헥세닐 시클로헥실 카르복스알데히드; 포르밀 트리시클로데칸; 하이드록시시트로넬알과 메틸 안트라닐레이트의 축합 생성물, 하이드록시시트로넬알과 인돌의 축합 생성물, 페닐 아세트알데히드와 인돌의 축합 생성물; 2-메틸-3-(파라-tert-부틸페닐)-프로피온

알데히드; 에틸 바닐린; 헬리오트로핀; 헥실 신남산 알데히드; 아밀 신남산 알데히드; 2-메틸-2-(파라-이소-프로필페닐)-프로피온알데히드; 쿠마린; 데카락톤 감마; 시클로펜타데카놀리드; 16-하이드록시-9-헥사데세노산 락톤; 1,3,4,6,7,8-헥사하이드로-4,6,6,7,8,8-헥사메틸시클로펜타-감마-2-벤조피란; 베타-나프톨 메틸 에테르; 앰브록산; 도데카하이드로-3a,6,6,9a-테트라메틸-나프토[2,1b]푸란; 세드롤, 5-(2,2,3-트리메틸시클로펜트-3-엔일)-3-메틸펜탄-2-올; 2-에킬-4-(2,2,3-트리메틸-2-시클로펜텐-1-일)-2-부텐-1-올; 카리오필리엔 알콜; 트리시클로데세닐 프로피오네이트; 트리시클로데세닐 아세테이트; 벤질 살리실레이트; 세드릴 아세테이트; 및 파라-(tert-부틸)시클로헥실 아세테이트를 들 수 있다.

특히 바람직한 향료 물질은 셀룰라제를 함유하는 최종 제품 조성물에서 가장 큰 방향 개선을 제공하는 것들이다. 이들 향료는 헥실 신남산 알데히드; 2-메틸-3-(파라-tert-부틸페닐)-프로피온알데히드; 7-아세틸-1,2,3,4,5,6,7,8-옥타하이드로-1,1,6,7-테트라메틸 나프탈렌; 벤질 살리실레이트; 7-아세틸-1,1,3,4,4,6-헥사메틸 테트랄린; 파라-tert-부틸 시클로헥실 아세테이트; 메틸 디하이드로 자스모네이트; 베타-나프톨 메틸 에테르; 메틸 베타-나프틸 케톤; 2-메틸-2-(파라-이소-프로필페닐)-프로피온알데히드; 1,3,4,6,7,8-헥사하이드록-4,6,6,7,8,8-헥사메틸-시클로펜타-감마-2-벤조피란; 도데카하이드로-3a,6,6 9a-테트라메틸나프토[2,1b]푸란; 아니스알데히드; 쿠마린; 세드롤; 바닐린; 시클로펜타데카놀리드; 트리시클로데세닐 아세테이트; 및 트리시클로데세닐 프로피오네이트를 들 수 있으며, 이들로만 제한되지 않는다.

기타 향료 물질로는 페루 발삼, 올리바늄 레지노이드, 스티랙스, 라브다눔 수지, 너티네그, 피마자유, 벤조인 수지, 코리안더 및 라반딘을 포함하지만 이들로만 제한되지 않는 각종 소스로부터 필수 오일, 레지노이드, 및 수지를 포함한다. 또 다른 향료 화합물로는 페닐 에틸 알콜, 테르핀올, 리날로올, 리날릴 아세테이트, 게라니올, 네롤, 2-(1,1-디메틸에틸)-시클로헥산올 아세테이트, 벤질 아세테이트 및 유게놀을 들 수 있다. 디에틸프탈레이트 등의 담체가 최종 향료 조성물에 사용될 수 있다.

기타 성분- 세제 조성물에 유용한 다양한 기타 성분들이 포함될 수 있으며, 이에는 기타 활성 성분, 담체, 향수성제, 가공보조제, 염료 또는 색소, 액체 제형을 위한 용매, 바 조성물을 위한 고체 충진제 등을 포함한다. 많은 거품이 바람직한 경우,$_{10}$ -C_{16} 알칸올아미드 같은 거품 부스터가 전형적으로 1% 내지 10% 수준으로 조성물내에 혼입될 수 있다. C_{10}-C_{14} 모노에탄올 및 디에탄올 아미드는 상기 거품 부스터의 전형적인 부류를 예시한다. 상기 주지된 아민 옥사이드, 베타인 및 설타인과 함께 상기 거품 부스터를 사용하는 것이 또한 유리하다. 바람직한 경우, $MgCl_2$, $MgSO_4$, $CaCl_2$, $CaSO_4$ 등과 같은 수용성 마그네슘 및/또는 칼슘 염을 전형적으로 0.1% 내지 2% 수준으로 부가하여, 특히 식기세척 목적을 위해서 부가적인 거품을 제공하고 기름 제거 성능을 강화할 수 있다.

본 조성물에 임의로 사용되는 다양한 세척성 성분은 상기 성분들을 다공성 소수성 기질에 흡착시키고 상기 기질을 소수성 코팅을 사용하여 코팅함으로써 추가로 안정화시킬 수 있다. 바람직하게는, 세척성 성분은 다공성 기질에 흡착시키기 전에 계면활성제와 함께 혼합된다. 사용시, 상기 세척성 성분은 기질로부터 수성 세척액으로 방출되어, 이때 이의 의도된 세척 기능을 수행한다.

액체 세제 조성물은 물 및 담체 같은 기타 용매를 함유할 수 있다. 메탄올, 에탄올, 프로판올 및 이소프로판올에 의해 예시되는 저분자량 1급 또는 2급 알콜이 적합하다. 일가 알콜이 안정화 계면활성제로서 바람직하지만, 탄소수 2 내지 약 6개 및 하이드록실 그룹 2 내지 약 6개를 함유하는 것과 같은 폴리올(예를 들면, 1,3-프로판디올, 에틸렌 글리콜, 글리세린 및 1,2-프로판디올)이 또한 사용될 수 있다. 상기 조성물은 상기 담체 5% 내지 90%, 전형적으로 10% 내지 50%를 함유할 수 있다.

본원의 세제 조성물은 바람직하게는 수성 세척 작업에서 사용하는 동안, 세척수가 약 6.5 내지 약 11의 pH, 바람직하게는 약 7.0 내지 10.5, 보다 바람직하게는 약 7.0 내지 약 9.5의 pH를 갖게 되도록 제형화될 것이다. 액체 식기세척 생성물 제형은 바람직하게는 약 6.8 내지 약 9.0의 pH를 갖는다. 세탁 생성물은 전형적으로 9 내지 11의 pH를 갖는다. 권장 사용 수준에서 pH를 조절하기 위한 기술은 완충액, 알칼리, 산, 등의 용도를 포함하며 당해 분야의 숙련자에게 공지되어 있다.

조성물의 형태

본 발명에 따르는 조성물은 과립, 겔, 정제, 바 및 액체 형태를 포함하는 다양한 물리적 형태를 가질 수 있다. 상기 조성물은 오염된 섬유 세탁물과 함께 세탁기 드럼내에 위치한 분산 장치에 의해 세탁기내로 부가되도록 적용된 소위 농축된 과립 세제 조성물을 포함한다.

본 발명에 따른 과립 조성물의 성분의 평균 입자 크기는 바람직하게는 입자의 5% 이하의 직경이 1.7㎜ 보다 더 크고 입자의 5% 이하의 직경이 0.15㎜ 보다 작아야 한다.

본원에서 정의되는 바와 같이 용어 평균 입자 크기는 Tyer 체 시리즈 상에서 상기 조성물을 다수의 분획(전형적으로 5개 분획)으로 체질하여 측정한다. 수득된 이의 중량 분획을 체의 구멍 크기에 대해 플롯팅한다. 평균 입자 크기는 샘플의 50중량%가 통과되는 구멍 크기이다.

본 발명에 따르는 특정 바람직한 과립 세제 조성물은 흔히 시판중인 고밀도 유형이며, 이들은 전형적으로 600g/리터 이상의 고밀도, 보다 바람직하게는 650g/리터 내지 1200g/리터의 고밀도를 갖는다.

계면활성제 응집 입자

소비재에서 계면활성제를 전달하는 바람직한 방법 중 하나는 계면활성제 응집 입자를 만드는 것이며, 이는 플레이크, 프릴, 정립(marume), 누들, 리본 형을 취할 수 있지만, 과립 형태가 바람직하다. 입자를 가공하는 바람직한 방법은 분말(예를 들면, 알루미노실리케이트, 카보네이트)를 고활성 계면활성제 페이스트와 함께 응집화하고 특정 한계내에서 생성되는 응집의 입자 크기를 조절하는 것이다. 상기 방법은 유효량의 분말을 고활성 계면활성제 페이스트와 함께, 하나 이상의 팬 응집기, Z-블레이드 혼합기 또는 보다 바람직하게는 제조원(Schugi(네덜란드) BV, 29 Chroomstraat 8211, AS, Lelystad, Netherlands 및 Gebruder Lodige Maschinenbau GmbH, D-4790 Paserborn 1, Elseners trasse 7-9, Postfach 2050, Germany)에 의해 제조되는 것들과 같은 인-라인 혼합기에서 혼합하는 것과 관련된다. 가장 바람직하게는 고 전단력 혼합기, 예를 들면, Lodige CB(상품명)을 사용한다.

계면활성제의 50 내지 95중량%, 바람직하게는 70 내지 85중량%를 포함하는 고활성 계면활성제 페이스트가 전형적으로 사용된다. 상기 페이스트는 펌핑할 수 있는 점도를 유지하기에 충분히 높지만, 사용하는 음이온성 계면활성제의 분해를 피할 수 있는 온도에서 응집기내로 펌핑될 수 있다. 50℃ 내지 80℃의 페이스트의 작업 온도가 전형적이다.

세탁 방법

본원의 기계 세탁 방법은 전형적으로 본 발명에 따르는 유효량의 기계 세탁용 세제 조성물을 용해되거나 분산된 상태로 갖는 세탁기 중에 처리하는 얼룩진 세탁물과 수성 세척액을 포함한다. 유효량의 세제 조성물이란, 본원에서 5 내지 65 리터의 용적의 세척액 중에 용해되거나 분산된 40g 내지 300g의 생성물을 의미하며, 이는 통상적인 기계 세탁 방법에서 흔히 사용되는 전형적인 생성물 투여량 및 세척액 용적이다.

지적한 바와 같이, 계면활성제는 세척 성능에서 지향적인 개선을 달성하기에 효과적인 수준으로, 바람직하게는 기타 세정성 계면활성제와 혼합하여 세제 조성물 중에서 사용된다. 섬유 세탁 조성물의 성분에서, 상기 "투입량 수준"은 오염 및 얼룩의 유형 및 심각도 뿐만 아니라 세척수 온도, 세척수 용적 및 세탁기의 유형에 따라 광범위하게 다양할 수 있다.

바람직한 사용 양태에서, 분산 장치가 세척 방법에서 사용된다. 분산 장치는 세제 생성물로 충전시키고, 세척 주기의 개시전에 세탁기의 드럼내로 직접적으로 생성물을 도입하여 사용한다. 이의 용적 수용능은 세탁 방법에서 일반적으로 사용되는 만큼의 충분한 세제 생성물을 함유할 수 있어야 한다.

일단 세탁기에 세탁물을 적재하면, 세제 생성물을 함유하는 분산 장치는 드럼내로 위치하게 된다. 세탁기의 세척 주기가 개시될 때, 물이 드럼내로 도입되며 드럼은 주기적으로 회전하게 된다. 분산 장치의 디자인은 건조된 세제 생성물을 보유하는 것이 가능하지만, 세척 주기 동안 드럼이 회전함에 따라 및 또한 세척수와의 접촉의 결과로서 이의 자극에 반응하여 상기 생성물의 방출을 가능하게 하는 것이어야 한다.

또한, 분산 장치는 자루 또는 낭 같은 유연한 용기일 수 있다. 자루는 문헌[공개된 유럽 특허원 제0018678호]에 기술된 바와 같은 내용물을 보유할 수 있는 수불투과성 보호 물질로 코팅된 섬유 구조일 수 있다. 또한, 이는 문헌[공개된 유럽 특허원 제0011500호, 제0011501호, 제0011502호 및 제0011968호]에 기술된 바와 같이 수성 매질에서 파열되도록 디자인된 가장자리 밀봉 또는 밀폐된 수불용성 합성 중합체성 물질로 형성될 수 있다. 수 분해성 밀폐의 편리한 형태는 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 같은 수 불투과성 중합체성 필름으로 형성된 낭의 가장자리를 따라 배치되어 밀봉된 수용성 접착제를 포함한다.

실시예

하기 실시예에서, 본 조성물에 사용되는 다양한 성분들에 대한 약어는 하기 의미를 갖는다.

MLAS - 실시예 1 내지 5 중 어느 하나에 따른 제조된 알킬 벤젠 설포네이트 계

면활성제의 나트륨 염.

LAS - 나트륨 선형 알킬 벤젠 설포네이트

$MBAS_x$ - 중쇄 측쇄화된 1급 알킬(평균 전체 탄소=x) 설페이트

$MBAE_x S_z$ - 중쇄 측쇄화된 1급 알킬(평균 전체 탄소=z) 에톡실레이트(평균 EO=x) 설

페이트, 나트륨 염

C18 1,4 디설페이트 - 2-옥타데실 부탄 1,4 디설페이트

엔돌라제 - NOVO Industries A/S에 의해 시판중인 활성 3000 CEVU/g의 엔도글루나

제 효소

MEA - 모노에탄올아민

PG - 프로판디올

EtOH - 에탄올

NaOH - 수산화나트륨 용액

NaTS - 나트륨 톨루엔 설포네이트

시트르산(Citric acid) - 무수 시트르산

CxyFA - C_{1x} - C_{1y} 지방산

CxyEz - 에틸렌 옥사이드 평균 z 몰로 축합된 C_{1x} - C_{1y} 측쇄화된 1급 알콜

탄산염 - 200㎛ 내지 900㎛의 입자 크기를 갖는 무수 나트륨 카보네이트

시트르산염 - 425㎛ 내지 850㎛의 입자 크기 분포를 갖는 활성 86.4%의 트리-나트

시트레이트 디하이드레이트

TFAA - C16-18 알킬 N-메틸 글루카미드

LMFAA - C12-14 알킬 N-메틸 글루카미드

APA - C8-C10 아미도 프로필 디메틸 아민

지방산(C12/14) - C12-C14 지방산

지방산(TRK) - 자른 야자수 열매 지방산

지방산(RPS) - 평지씨 지방산

Borax - Na 테트라보레이트 데카하이드레이트

PAA - 폴리아크릴산(분자량=4500)

PEG - 폴에틸렌 글리콜(분자량=4600)

MES - 알킬 메틸 에스테르 설포네이트

SAS - 2급 알킬 설페이트

NaPS - 나트륨 파라핀 설포네이트

CxyAS - 나트륨 C_{1x} - C_{1y} 알킬 설페이트(또는 특정한 경우 기타 염)

CxyEzS - 에틸렌 옥사이드 z몰로 축합된 나트륨 C_{1x} - C_{1y} 알킬 설페이트(또는 특정한 경우 기타 염)

CxyEz - 에틸렌 옥사이드 평균 z몰로 축합된 C_{1x} - $_{1y}$ 측쇄화된 1급 알콜

QAS - $R_2N^+(CH_3)_x((C_2H_4O)_yH)_z$($R_2=C_8$ - C_{18} 이고, x+z=3이고, x=0 내지 3이고, y=1 내지 15이다)

STPP - 무수 나트륨 트리폴리포스페이트

제올라이트 A - 0.1 내지 10마이크로미터 범위의 1급 입자 크기를 갖는 화학식 $Na_{12}(AlO_2SiO_2)_{12} \cdot 27H_2O$인 수화된 나트륨 알루미노실리케이트

NaSKS-6 - δ-$Na_2Si_2O_5$인 결정성 층상 실리케이트

중탄산염 - 400㎛ 내지 1200㎛ 사이의 입자 크기를 갖는 무수 나트륨 비카보네이트

규산염 - 비정형 나트륨 실리케이트(SiO_2:Na_2O; 2.0 비율)

황산염 - 무수 나트륨 설페이트

PAE - 에톡시화 테트라에틸렌 펜타아민

PIE - 에톡시화 폴리에틸렌 이민

PAEC - 메틸 4급화된 에톡시화 디헥실렌 트리아민

MA/AA - 1:4 말레산/아크릴산의 공중합체 평균 분자량 약 70,000

CMC - 나트륨 카복시메틸 셀룰로오스

프로테아제 - 상표명 Savinase로 NOVO Industries A/S로부터 시판중인 활성

4KNPU/g의 단백질 분해 효소

셀룰라제 - 상표명 Carezyme으로 NOVO Industries A/S로부터 시판중인 활성 1000

CEVU/g의 셀룰로오스 분해 효소

아밀라제 - 상표명 Termamyl 60T로 NOVO Industries A/S로부터 시판중인 활성

60KNU/g의 아밀로오스 분해 효소

리파제 - 상표명 Lipolase로 NOVO Industries A/S로부터 시판중인 활성 100KLU/g/

의 지질 분해 효소

PB1 - 나트륨 퍼보레이트 모노하이드레이트 표백제

PB4 - 나트륨 퍼보레이트 테트라하이드레이트 표백제

과탄산염 - 화학식 $2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O$의 나트륨 퍼카보네이트

NaDCC - 나트륨 디클로로이소시아누레이트

NOBS - 노나노일옥시벤젠 설포네이트, 나트륨 염

TAED - 테트라아세틸렌디아민

DTPMP - Dequest 2060으로 Monsanto에 의해 시판중인 디에틸렌 트리아민 펜타(메

틸렌 포스포네이트)

광표백제 - 덱스트린 용해성 중합체내에 캡슐화된 설포네이트화된 아연 프탈로시아닌 표백제

광택제 1 - 디나트륨 4,4'-비스(2-설포스티릴)비페닐

광택제 2 - 디나트륨 4,4'-비스(4-아닐리노-6-모르폴리노-1,3,5-트리아진-2-일)아미노)스틸벤젠-2,2'-디설포네이트

HEDP - 1,1-하이드록시에탄 디포스폰산

SRP1 - 옥시에틸렌 옥시 및 테레프탈로일 골격을 가진 설포벤조일 말단 캡핑된 에스테르

SRP2 - 설포네이트화된 에톡실레이트화된 테레프탈레이트 중합체

SRP3 - 메틸 캡핑된 에톡실레이트화된 테레프탈레이트 중합체

실리콘 소포제 - 10:1 내지 100:1의 비율로 거품 조절제 대 분산제를 갖는 분산제로서 실록산-옥시알킬렌 공중합체를 갖는 폴리디메틸실록산 거품 조절제

이소폴 16 - C16(평균) Guerber 알콜에 대한 Condea의 상표

$CaCl_2$ - 염화칼슘

$MgCl_2$ - 염화마그네슘

디아민 - 알킬 디아민, 예를 들면, 1,3 프로판디아민, Dytek EP, Dytek A(여기서 Dytek는 Dupont 상표이다), 2-하이드록시 프로판 디아민

DTPA - 디에틸렌 트리아민 펜타아세트산

디메티온 - General Electric Silicones Division으로부터의 SE-76 디메티콘 검 및 350 centistoke의 점도를 갖는 디메티콘 유액의 40(검)/60(유액) 중량비의 혼합물

미량 성분 - 염료, 방향제 또는 착색제 및/또는 빌더 물질(예를 들면, 활석, NaCl, 설페이트) 같은 저수준 물질

특별한 언급이 없는 한, 성분은 무수이다.

하기 실시예에서, 모든 수준은 조성물의 중량%로서 인용된다. 하기 실시예는 본 발명의 예시이며, 이의 범위를 제한하거나 특별히 정의하고자 하는 것은 아니다. 본원에서 사용되는 모든 부, 퍼센트 및 비율은 특별한 언급이 없는 한 중량%으로서 표현된다.

실시예 6

오염된 직물을 손세탁하기에 적절한 하기 세탁용 세제 조성물 A 내지 D는 본 발명에 따라 제조된다:

[표 1]

	A	B	C	D
MLAS	18	22	18	22
STPP	20	40	22	28
탄산염	15	8	20	15
규산염	15	10	15	10
프로테아제	0	0	0.3	0.3
과붕산염	0	0	0	10
염화나트륨	25	15	20	10
광택제	0 - 0.3	0.2	0.2	0.2
수분 및 미량 성분	- - - 밸런스 - - -			

실시예 7

오염된 직물을 손세탁하기에 적절한 하기 세탁용 세제 조성물 E 내지 H는 본 발명에 따라 제조된다:

[표 2]

	E	F	G	H
MLAS	22	16	11	1 - 6
아래 성분들로 이루어진 혼합물:C45 ASC45E1SC45E3SLASMBAS16.5 MBAE2S15.5	0	0 - 5	5 - 15	10 - 20
QAS	0 - 5	0 - 1	0 - 5	0 - 3
아래 성분들로 이루어진 혼합물:C23E6.5C45E7	0 - 2	0 - 4	0 - 2	0 - 2
STPP	5 - 45	5 - 45	5 - 45	5 - 45
PAA	0 - 2	0 - 2	0 - 2	0 - 2
CMC	0 - 0.5	0 - 0.5	0 - 0.5	0 - 0.5
프로테아제	0 - 0.5	0 - 0.5	0 - 0.5	0 - 0.5
셀룰라제	0 - 0.3	0 - 0.3	0 - 0.3	0 - 0.3
아밀라제	0 - 0.5	0 - 0.5	0 - 0.5	0 - 0.5
SRP 1, 2 또는 3	0 - 0.5	0.4	0 - 0.5	0 - 0.5
광택제 1 또는 2,방향제	0 - 0.3	0 - 0.2	0 - 0.3	0 - 0.2
광표백제	0 - 0.1	0 - 0.1	0 - 0.1	0 - 0.1
탄산염	15	10	20	15
규산염	7	15	10	8
황산염	5	5	5	5
수분 및 미량 성분	- - - 밸런스 - - -			

실시예 8

오염된 직물을 손세탁하기에 적절한 하기 세탁용 세제 조성물 I 내지 L은 본 발명에 따라 제조된다:

[표 3]

	I	J	K	L
MLAS	18	25	15	18
QAS	0.6	0 - 1	0.5	0.6
아래 성분들로 이루어진 혼합물:C23E6.5C45E7	1.2	1.5	1.2	1.0
C25E3S	1.0	0	1.5	0
STPP	25	40	22	25
표백 활성화제(NOBS 또는 TAED)	1.9	1.2	0.7	0 - 0.8
PB1	2.3	2.4	1.5	0.7 - 1.7
DTPA 또는 DTPMP	0.9	0.5	0.5	0.3
PAA	1.0	0.8	0.5	0
CMC	0.5	1.0	0.4	0
프로테아제	0.3	0.5	0.7	0.5
셀룰라제	0.1	0.1	0.05	0.08
아밀라제	0.5	0	0.7	0
SRP 1, 2 또는 3	0.2	0.2	0.2	0
중합체성 분산제	0	0.5	0.4	0
광택제 1 또는 2	0.3	0.2	0.2	0.2
광표백제	0.005	0.005	0.002	0
탄산염	13	15	5	10
규산염	7	5	6	7
수분 및 미량 성분	- - - 밸런스 - - -			

실시예 9

하기 세탁용 세제 조성물 A 내지 E는 본 발명에 따라 제조한다:

[표 4]

	A	B	C	D	E
MLAS	22	16.5	11	1 - 5.5	10 - 25
아래 성분들로이루어진 혼합물:C45 ASC45E1SLASC16 SASC14-17 NaPSC14-18 MESMBAS16.5MBAE2S15.5	0	1 - 5.5	11	16.5	0 - 5
QAS	0 - 2	0 - 2	0 - 2	0 - 2	0 - 4
C23E6.5 또는 C45E7	1.5	1.5	1.5	1.5	0 - 4
제올라이트 A	27.8	27.8	27.8	27.8	20 - 30
PAA	2.3	2.3	2.3	2.3	0 - 5
탄산염	27.3	27.3	27.3	27.3	20 - 30
규산염	0.6	0.6	0.6	0.6	0 - 2
PB1	1.0	1.0	1.0	1.0	0 - 3
프로테아제	0 - 0.5	0 - 0.5	0 - 0.5	0 - 0.5	0 - 0.5
셀룰라제	0 - 0.3	0 - 0.3	0 - 0.3	0 - 0.3	0 - 0.5
아밀라제	0 - 0.5	0 - 0.5	0 - 0.5	0 - 0.5	0 - 1
SRP 1	0.4	0.4	0.4	0.4	0 - 1
광택제 1 또는 2	0.2	0.2	0.2	0.2	0 - 0.3
PEG	1.6	1.6	1.6	1.6	0 - 2
황산염	5.5	5.5	5.5	5.5	0 - 6
실리콘 소포제	0.42	0.42	0.42	0.42	0 - 0.5
수분 및 미량 성분	- - - 밸런스 - - -				

실시예 10

하기 세탁용 세제 조성물 F 내지 K는 본 발명에 따라 제조된다:

[표 5]

	F	G	H	I	J	K
MLAS	32	24	16	8	4	1 - 35
아래 성분들로이루어진 혼합물:C45 ASC45E1SLASC16 SASC14-17 NaPSC14-18 MESMBAS16.5MBAE1.5S15.5	0	8	16	24	28	0 - 35
C23E6.5 또는 C45E7	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	0 - 6
QAS	0 - 1	0 - 1	0 - 1	0 - 1	0 - 1	0 - 4
제올라이트 A	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	0 - 20
PAA 또는 MA/AA	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	0 - 10
탄산염	18.4	18.4	18.4	18.4	18.4	5 - 25
규산염	11.3	11.3	11.3	11.3	11.3	5 - 25
PB1	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	1 - 6
NOBS	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	0 - 6
프로테아제	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0 - 1.3
아밀라제	0 - 0.5	0 - 0.5	0 - 0.5	0 - 0.5	0 - 0.5	0 - 0.5
셀룰라제	0 - 0.3	0 - 0.3	0 - 0.3	0 - 0.3	0 - 0.3	0 - 0.3
SRP1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0 - 1
광택제 1 또는 2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0 - 0.5
PEG	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0 - 0.5
황산염	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	0 - 10
실리콘 소포제	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0 - 0.5
수분 및 미량 성분	- - - 밸런스 - - -					

실시예 11

하기 액체 세탁용 세제 조성물 L 내지 P는 본 발명에 따라 제조된다:

[표 6]

	L	M	N	O	P
MLAS	1 - 7	7 - 12	12 - 17	17 - 22	1 - 35
아래 성분들로 이루어진혼합물:C25 AExS*Na(x=1.8 - 2.5)MBAE1.8S15.5MBAS15.5C25 AS(선형 내지 고급 2-알킬)C14-17 NaPSC12-16 SASC18 1,4 디설페이트LASC12-16 MES	15 - 21	10 - 15	5 - 10	0 - 5	0 - 25
LMFAA	0 - 3.5	0 - 3.5	0 - 3.5	0 - 3.5	0 - 8
C23E9 또는 C23E6.5	0 - 2	0 - 2	0 - 2	0 - 2	0 - 8
APA	0 - 0.5	0 - 0.5	0 - 0.5	0 - 0.5	0 - 2
시트르산	5	5	5	5	0 - 8
지방산(TPK 또는 C12/14)	2 - 7.5	2 - 7.5	2 - 7.5	2 - 7.5	0 - 14
지방산(RPS)	0 - 3.1	0 - 3.1	0 - 3.1	0 - 3.1	0 - 3.1
EtOH	4	4	4	4	0 - 8
PG	6	6	6	6	0 - 10
MEA	1	1	1	1	0 - 3
NaOH	3	3	3	3	0 - 7
Na TS	2.3	2.3	2.3	2.3	0 - 4
Na 포르메이트	0.1	0.1	0.1	0.1	0 - 1
보락스	2.5	2.5	2.5	2.5	0 - 5
프로테아제	0.9	0.9	0.9	0.9	0 - 1.3
리파제	0.06	0.06	0.06	0.06	0 - 0.3
아밀라제	0.15	0.15	0.15	0.15	0 - 0.4
셀룰라제	0.05	0.05	0.05	0.05	0 - 0.2
PAE	0 - 0.6	0 - 0.6	0 - 0.6	0 - 0.6	0 - 2.5
PIE	1.2	1.2	1.2	1.2	0 - 2.5
PAEC	0 - 0.4	0 - 0.4	0 - 0.4	0 - 0.4	0 - 2
SRP 2	0.2	0.2	0.2	0.2	0 - 0.5
광택제 1 또는 2	0.15	0.15	0.15	0.15	0 - 0.5
실리콘 소포제	0.12	0.12	0.12	0.12	0 - 0.3
열분해 실리카	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015	0 - 0.003
방향제	0.3	0.3	0.3	0.3	0 - 0.6
염료	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0 - 0.003
수분/미량 성분	밸런스	밸런스	밸런스	밸런스	밸런스
생성물 pH (증류수 중 10%)	7.7	7.7	7.7	7.7	6 - 9.5

실시예 12

하기 조성을 갖는 표백제-함유 비수성 액체 세탁용 세제의 비제한적인 예가 제조된다:

[표 7]

성분	Q(중량%)	R범위(중량%)
액체 상		
MLAS	15	1 - 35
LAS	12	0 - 35
C24E5	14	10 - 20
헥실렌 글리콜	27	20 - 30
방향제	0.4	0 - 1
고체		
프로테아제	0.4	0 - 1
Na_3 시트레이트(무수)	4	3 - 6
PB1	3.5	2 - 7
NOBS	8	2 - 12
탄산염	14	5 - 20
DTPA	1	0 - 1.5
광택제 1 또는 2	0.4	0 - 0.6
거품 억제제	0.1	0 - 0.3
미량 성분	밸런스	밸런스

생성된 조성물은 통상적인 직물 세탁 공정에 사용될 때 우수한 얼룩 제거 및 오염 제거 성능을 제공하는 안정한 무수 경질 세탁용 세제이다.

실시예 13

하기 실시예는 손 식기세척액에 관하여 본 발명을 추가로 예시한다.

[표 8]

성분	S(중량%)	T범위(중량%)
MLAS	15	0.1 - 25
암모늄 C23AS	5	0 - 35
C24E1S	5	0 - 35
LMFAA	3	0 - 10
코코넛 아민 옥사이드	2.6	1 - 5
베타인/테트로닉(Tetronic)704 ® **	0.87/0.10	0 - 2/0 - 0.5
C9,11E9	5	2 - 10
NH_3 크실렌 설포네이트	4	1 - 6
EtOH	4	0 - 7
암모늄 시트레이트	0.1	0 - 1
MgCl2	3.3	0 - 4
CaCl2	2.5	0 - 4
디아민	2	0 - 8
황산암모늄	0.08	0 - 4
과산화수소	200ppm	10-300ppm
방향제	0.18	0 - 0.5
막사타제(Maxatase) ® 프로테아제	0.50	0 - 1.0
물 및 미량 성분	밸런스	밸런스
** 코코알킬 베타인		

실시예 14

하기 실시예들은 샴푸 제형에 관하여 본 발명을 추가로 예시한다.

[표 9]

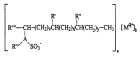
성분	NN	OO	PP	QQ	RR
암모늄 C24E2S	5	3	2	10	8
암모늄 C24AS	5	5	4	5	8
MLAS	0.6	1	4	5	7
코크아미드 MEA	0	0.68	0.68	0.8	0
PEG 14,000 mol. wt.	0.1	0.35	0.5	0.1	0
코코아미도프로필베타인	2.5	2.5	0	0	1.5
세틸알콜	0.42	0.42	0.42	0.5	0.5
스테아릴알콜	0.18	0.18	0.18	0.2	0.18
에틸렌 글리콜 디스테아레이트	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
디메티콘	1.75	1.75	1.75	1.75	2.0
방향제	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
물 및 미량 성분	밸런스	밸런스	밸런스	밸런스	밸런스

(57) 청구의 범위

청구항 1.

화학식  의 알킬아릴설포네이트 계면활성제(여기서, L은 전체 탄소수 6 내지 18의 비사이클릭 지방족 하이드로카빌이고, M은 양이온 또는 양이온 혼합물이고 q는 M의 원자가이고, a 및 b는 계면활성제 조성물이 전기적으로 중성이도록 선택된 수이고, R'는 H 및 C_1 내지 C_3 알킬로부터 선택되고, R"는 H 및 C_1 내지 C_3 알킬로부터 선택되고, R'''는 H 및 C_1 내지 C_3 알킬로부터 선택되고, R'와 R" 둘 다 L의 말단이 아닌 위치에 결합되어 있고, R'와 R" 중의 하나 이상은 C_1 내지 C_3 알킬이고, A는 아릴이다)의 둘 이상의 이성체를 포함하는 알킬아릴설포네이트 계면활성제 시스템[여기서, 알킬아릴설포네이트 계면활성제 시스템은 L에 대한 R', R" 및 A의 결합 위치와 관련하여 둘 이상의 이성체를 포함하고, 알킬아릴설포네이트 계면활성제 시스템의 60% 이상에서, A가 L의 2개의 말단 탄소 원자 중 하나에 대한 알파- 및 베타- 위치로부터 선택된 위치에서 L에 결합되어 있고, 추가로, 알킬아릴설포네이트 계면활성제 시스템은 L에 4급 탄소 원자가 존재하는 경우에 L에서 4급이 아닌 탄소 원자 대 4급 탄소 원자의 중량비가 10:1 이상인 특성과 내경수(耐硬水) 시험(Hardness Tolerance Test)으로 측정한 중량 손실율이 40% 이하인 특성 중 하나 이상을 갖는다]을 포함하는 계면활성제 조성물.

청구항 2.

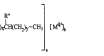
화학식  의 알킬아릴설포네이트 계면활성제(여기서, M은 양이온이고, q는 상기 양이온의 원자가이고, a 및 b는 계면활성제 조성물이 전기적으로 중성이도록 선택된 수이고, A는 아릴이고, R'''는 H 및 C_1 내지 C_3 알킬로부터 선택되고, R'는 수소 및 C_1 내지 C_3 알킬로부터 선택되고, R"는 수소 및 C_1 내지 C_3 알킬로부터 선택되고, R""는 수소 및 C_1 내지 C_4 알킬로부터 선택되고, v는 0 내지 10의 정수이고, x는 0 내지 10의 정수이고, y는 0 내지 10의 정수이고, A에 결합된 탄소 원자들의 전체 수는 20 미만이고, R'와 R" 중의 하나 이상은 C_1 내지 C_3 알킬이고, R""가 C_1 인 경우, v+x+y의 합은 1 이상이고, R""가 H인 경우, v+x+y의 합은 2 이상이다)의 둘 이상의 이성체(오르토-, 메타-, 파라- 및 입체 이성체들은 제외함)를 포함하는 알킬아릴설포네이트 계면활성제 시스템[여기서, 알킬아릴설포네이트 계면활성제 시스템은 위의 화학식 중의 잔기 R""-C(-)H(CH_2)$_v$C(-)H(CH_2)$_x$C(-)H(CH_2)$_y$-CH_3에 대한 R', R" 및 A의 결합 위치와 관련하여 둘 이상의 이성체를 포함하고, 알킬아릴설포네이트 계면활성제 시스템의 60% 이상에서, A가 잔기 R""-C(-)H(CH_2)$_v$C(-)H(CH_2)$_x$C(-)H(CH_2)$_y$-CH_3의 2개의 말단 탄소 원자 중 하나에 대한 알파- 및 베타- 위치로부터 선택된 위치에서 당해 잔기에 결합되어 있고, 추가로, 알킬아릴설포네이트 계면활성제 시스템은 잔기 R""-C(-)H(CH_2)$_v$C(-)H(CH_2)$_x$C(-)H(CH_2)$_y$-CH_3에 4급 탄소 원자가 존재하는 경우에 당해 잔기에서 4급이 아닌 탄소 원자 대 4급 탄소 원자의 중량비가 10:1 이상인 특성과 내경수 시험으로 측정한 중량 손실율이 40% 이하인 특성 중 하나 이상을 갖는다]을 포함하는 계면활성제 조성물.

청구항 3.

화학식 의 알킬아릴설포네이트 계면활성제(여기서, L은 전체 탄소수 6 내지 18의 비사이클릭 지방족 하이드로카빌이고, M은 양이온 또는 양이온 혼합물이고 q는 M의 원자가이고, a 및 b는 계면활성제 조성물이 전기적으로 중성이도록 선택된 수이고, R'는 H 및 C_1 내지 C_3 알킬로부터 선택되고, R"는 H 및 C_1 내지 C_3 알킬로부터 선택되고, R'''는 H 및 C_1 내지 C_3 알킬로부터 선택되고, R'와 R" 둘 다 L의 말단이 아닌 위치에 결합되어 있고, R'와 R" 중의 하나 이상은 C_1 내지 C_3 알킬이고, A는 아릴이다)의 둘 이상의 이성체를 포함하는 알킬아릴설포네이트 계면활성제 시스템[여기서, 알킬아릴설포네이트 계면활성제 시스템은 L에 대한 R', R" 및 A의 결합 위치와 관련하여 둘 이상의 이성체를 포함하고, 알킬아릴설포네이트 계면활성제 시스템의 60% 이상에서, A가 L의 2개의 말단 탄소 원자 중 하나에 대한 알파- 및 베타- 위치로부터 선택된 위치에서 L에 결합되어 있고, 추가로, 알킬아릴설포네이트 계면활성제 시스템은 L에 4급 탄소 원자가 존재하는 경우에 L에서 4급이 아닌 탄소 원자 대 4급 탄소 원자의 중량비가 10:1 이상인 특성과 내경수 시험으로 측정한 중량 손실율이 40% 이하인 특성 중 하나 이상을 갖는다](a) 0.01 내지 99.99%와

알킬아릴설포네이트 계면활성제(a)의 선형 동족체의 하나 이상의 이성체(b) 0.01 내지 99.99중량%를 포함하는 계면활성제 조성물.

청구항 4.

화학식  의 알킬아릴설포네이트 계면활성제(여기서, M은 양이온이고, q는 상기 양이온의 원자가이고, a 및 b는 계면활성제 조성물이 전기적으로 중성이도록 선택된 수이고, A는 아릴이고, R'''는 H 및 C_1 내지 C_3 알킬로부터 선택되고, R'는 수소 및 C_1 내지 C_3 알킬로부터 선택되고, R"는 수소 및 C_1 내지 C_3 알킬로부터 선택되고, R""는 수소 및 C_1 내지 C_4 알킬로부터 선택되고, v는 0 내지 10의 정수이고, x는 0 내지 10의 정수이고, y는 0 내지 10의 정수이고, A에 결합된 탄소 원자들의 전체 수는 20 미만이고, R'와 R" 중의 하나 이상은 C_1 내지 C_3 알킬이고, R""가 C_1 인 경우, v+x+y의 합은 1 이상이고, R""가 H인 경우, v+x+y의 합은 2 이상이다)의 둘 이상의 이성체(오르토-, 메타-, 파라- 및 입체 이성체들은 제외함)를 포함하는 알킬아릴설포네이트 계면활성제 시스템[여기서, 알킬아릴설포네이트 계면활성제 시스템은 위의 화학식 중의 잔기 R""-C(-)H(CH_2)$_v$C(-)H(CH_2)$_x$C(-)H(CH_2)$_y$-CH_3에 대한 R', R" 및 A의 결합 위치와 관련하여 둘 이상의 이성체를 포함하고, 알킬아릴설포네이트 계면활성제 시스템의 60% 이상에서, A가 잔기 R""-C(-)H(CH_2)$_v$C(-)H(CH_2)$_x$C(-)H(CH_2)$_y$-CH_3의 2개의 말단 탄소 원자 중 하나에 대한 알파- 및 베타- 위치로부터 선택된 위치에서 당해 잔기에 결합되어 있고, 추가로, 알킬아릴설포네이트 계면활성제 시스템은 잔기 R""-C(-)H(CH_2)$_v$C(-)H(CH_2)$_x$C(-)H(CH_2)$_y$-CH_3에 4급 탄소 원자가 존재하는 경우에 당해 잔기에서 4급이 아닌 탄소 원자 대 4급 탄소 원자의 중량비가 10:1 이상인 특성과 내경수 시험으로 측정한 중량 손실율이 40% 이하인 특성 중 하나 이상을 갖는다](a) 0.01 내지 99.99%와

알킬아릴설포네이트 계면활성제(a)의 선형 동족체의 하나 이상의 이성체(b) 0.01 내지 99.99중량%를 포함하는 계면활성제 조성물.

청구항 5.

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, A가 벤젠(i), 톨루엔(ii), 크실렌(iii), 나프탈렌(iv) 및 이들의 혼합물(v)로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 계면활성제 조성물.

청구항 6.

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, A가 벤젠인 계면활성제 조성물.

청구항 7.

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, R'와 R" 중의 하나가 메틸 또는 에틸인 계면활성제 조성물.

청구항 8.

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, R'와 R" 중의 하나가 메틸인 계면활성제 조성물.

청구항 9.

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 따른 계면활성제 조성물(i) 0.01 내지 99.99중량%와 세정용 부가제(ii) 0.0001 내지 99.99중량%를 포함하는 세정용 조성물.