

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C11D 3/37(45) 공고일자 1992년07월13일
(11) 공고번호 92-005709

(21) 출원번호	특1985-0006426	(65) 공개번호	특1986-0002562
(22) 출원일자	1985년09월03일	(43) 공개일자	1986년04월26일

(30) 우선권주장	646.982 1984년09월04일 미국(US)
(71) 출원인	콜게이트-파아모울리브 캄파니 해롤드 오브스트러 미합중국 뉴욕주 뉴욕시 파아크 아바뉴 500

(72) 발명자	로레타 캐슬린 싸이어렐라 미합중국 뉴우저어지주 콜로니아시 세인트 조오지 아바뉴 1275
(74) 대리인	차윤근, 차순영

심사관 : 김효정 (책자공보 제2853호)

(54) 폴리에틸렌 테레프탈레이트-폴리옥시에틸렌 테레프탈레이트로된 얼룩제거 촉진용 중합체 안정화 방법
--

요약

내용 없음.

영세서

[발명의 명칭]

폴리에틸렌 테레프탈레이트-폴리옥시에틸렌 테레프탈레이트로된 얼룩제거 촉진용 중합체 안정화 방법

[발명의 상세한 설명]

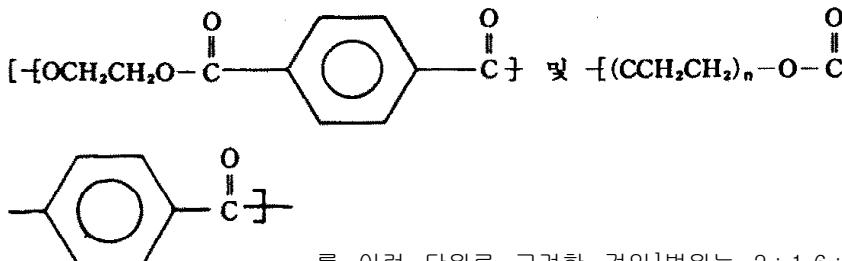
본 발명은 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)-폴리옥시에틸렌 테레프탈레이트(POET)로 된 얼룩(soil) 제거 촉진용 중합체의 안정화 방법에 관한 것이다. 특히 본 발명은 PET-POET 중합체와 폴리아크릴레이트가 균질 용융물을 형성하도록 높은 온도에서 폴리아크릴레이트와 더불어 상기 중합체를 요융시키고 이 용융물을 입상(粒狀)으로 만들어서 PET-POET 중합체와 폴리아크릴레이트가 균질하게 접촉하여 있도록 하는 방법에 관한 것이다. 이렇게 해서 제조된 안정화된 PET-POET 중합체는 이중합체를 세제 조성물에 첨가했을 때 이 세제 조성물용의 알칼리성 증강제 같은 알칼리성 물질과 높은 온도에서라도 접촉되어 저장되었을 경우에도 우수한 얼룩제거 촉진특성을 나타내는 것으로 보아 그 안정성이 우수하다. 현재 확인된 바로서는 상기 안정성은 폴리아크릴레이트로 코우팅된 PET-POET 중합체나 미분말 형태의 폴리아크릴레이트와 균질 혼합된 PET-POET 중합체의 안정성 보다 우수하다는 점이다. 안정화된 입상의 얼룩 제거 촉진용 중합체를 비이온 세제-기재 세제 조성물에 첨가하면 이 조성물의 오점이나 얼룩제거 특성이 PET-POET 중합체와 폴리아크릴레이트가 혼합된 각각의 분말로 존재하는 유사한 조성물에 비해 향상된다.

PET-POET 중합체는 이것을 함유한 세제조성물로 세척하므로써 이런 중합체로 이제까지 처리한 세탁물로부터 얼룩제거를 촉진시키는데 유용한 것으로 특허문헌에 나와 있다. 미국특허 제 3,962,152호와 영국 특허 제 1,088,984호에서는 얼룩제거 효과가 있다고 하고 있다. 이런 중합체 물질을 음이온 세제 및/또는 알칼리성 화합물로 불안정화할 수 있다고 밝혀졌다. 따라서 PET-POET 중합체를 함유한 세제 조성물을 만들 경우 세제 조성물중에 탄산나트륨이나 기타 알칼리성 물질 같은 알칼리성 증강제 염이 함유되면 이들 중합체는 저장도중 얼룩제거 촉진성이 없어지는 경향이 있으며 가장 심각하게는, 보다 강한 알칼리성이며 고온에서 장기간 저장되는 이들 조성물에 있어서 그 활성을 상실하게 된다. 따라서 이런 얼룩제거 촉진용 중합체를 안정시켜 증강된 세제 조성물에 첨가되더라도 소요의 특성을 상실하지 않도록 여러가지 노력이 기울어져 왔다.

본 출원인이 발견한 바로서는 PET-POET 중합체를 용융시키고 분자량이 약 1,000-5,000, 예컨대 약 2000인 폴리아크릴산 나트륨 같은 수용성 폴리아크릴레이트와 약 2 : 1-8 : 1의 혼합비 범위(PET-POET 중합체 : 폴리아크릴레이트)에서 혼합한 후 용융물을 입상의 고형물로 전환시키고 이 중합체들이 입상형으로 균질하게 접촉해 있도록 하므로서 증강된 입상의 세제조성물에 가끔 존재하는 합성유기 세제용 증강제염 같은 입상의 알칼리성 물질과 접촉시켜 원하는 입자들을 저장하더라도 PET-POET 중합체의 얼룩 제거 특성을 그대로 유지한다는 점이다. 특히 여러가지 다른 종합 물질들이 PET-POET 중합체의 안정화에는 만족스럽지 못하다는 이유로 해서 이런 발견은 놀라운 것이다. 또한 분말상의 PET-POET 중합체를 폴리아크릴산 나트륨의 용액으로 코우팅한 다음 건조시키면 마찬가지의 바람직한 안정화가 초래되지도 않고 이런 중합체들의 미세한 분말을 함께 혼합할 수 없게 된다. 본 출원인에 의한 결과를 얻자면 이를 중합체를 초기에 함께 용융시켜야 한다. 높은 온도에서는 중합체 간에 상호작용이 있게 되거나 높은 온도로 인해 얼룩제거 촉진용 중합체가 불안정화되는 점이 있기 때문에 이런 조건은 놀라운 것이다. 주목할 만한 또 다른 효과는, 본 발명의 얼룩제거 촉진용 안정

화된 입상의 중합체를 함유한 증가된 비이온 세제 조성물로 세척하는 도중 여러가지 종류의 오물이나 얼룩물질을 세정함에 있어서의 개선이다. 이러한 세척에 의해 PET-POET 중합체와 분말상의 폴리아크릴산 나트륨을 함유한 세제 조성물로 세정할 때에 비하여 직물을 훨씬 깨끗하게 세척할 수 있다. 이러한 결과는 세정효과가 얼룩제거 촉진제에만 관련되어 있는 것이 아니라는 이유만으로도 놀라운 것이며, 이런 얼룩진 직물은 이제까지는 얼룩제거 촉진제로 처리되지 않았다.

PET-POET 중합체의 분자량 범위는 약 15,000~50,000인데 약 19,000~43,000이 바람직하고, 약 19,000~25,000이 예컨대 약 22,000이 더욱 바람직하다. 이러한 분자량은 중량 평균 분자량으로서 수평균분자량(본 발명 중합체의 경우에 훤히 더 낮음)과는 상이하다. 사용된 중합체에 있어서 폴리옥시에틸렌은 분자량 범위가 약 1,000~10,000, 바람직하게는 약 2,500~5,000, 더욱 바람직하게는 3,000~4,000 예컨대 3,400인 것이다. 이런 중합체들에 있어서 폴리에틸렌 테레프탈레이트 : 폴리시에틸옥센 테레프탈레이트 단위의 몰비



를 이런 단위로 고려한 것임] 범위는 2 : 1~6 : 1인데 바람직한 범위는 5 : 2~5 : 2이고 더욱 바람직한 범위는 3 : 1~4 : 1, 예컨대 약 3 : 1이다. 중합체에 있어서의 산화에틸렌 : 흐탈산 성분의 비율은 최소한 10 : 10이어야 하며, 20 : 1 또는 그 이상일 때도 있고 바람직한 범위는 20 : 1~30 : 1이고 더욱 바람직한 범위는 22 : 10이다.

따라서 물기준 또는 중량기준으로 계산한 시간에 프탈산 성분을 단지 부성분으로 하는 개질된 산화에틸렌 중합체로 필수적으로 생각되는 중합체이어야 한다는 점이다. 여기서 놀랍다고 생각되는 것은 중합체 중에서 에틸렌 테레프탈레이트 또는 폴리에틸렌 테레프탈레이트의 비율을 작게 하더라도 중합체는 세척, 행굼 및 건조 조작도 중 잔류하고 있는 폴리에스테르 섬유기질의 중합체(또는 폴리아미드 같은, 기질이 부착되어 있는 기타 중합체)와 아주 유사하다는 점이다.

PET-POET 중합체가 본 발명에 따라 보통 사용되고 있고 원하는 기능 발휘에 극히 바람직한 것이라고 하더라도 이미 언급된 미국 및 영국 특허에 나와 있는 것들과 같은 기타 PET-POET 중합체도 사용할 수 있으며, 본 발명의 방법에 따라 개선(안정화)될 수 있다. 그러나 이러한 물질들의 얼룩제거 촉진성은 바람직한 중합체의 촉진성 만큼 양호한 것은 아니다.

사용한 폴리아크릴레이트는 저분자량 폴리아크릴레이트인데 이것의 분자량 범위는 약 1,000~5,000인 것이 보통이고 바람직한 범위는 1,000~3,000이며, 가장 바람직한 범위는 1,000~2,000 예컨대 약 2,000이다. 평균 분자량 범위는 1,200~2,500, 예컨대 1,300~1,700인 것이 보통이다. 폴리아크릴산 칼륨 기타 알칼리금속의 폴리아크릴레이트 일부를 포함하는 폴리아크릴산 나트륨 대신에 부분적으로 수용성 폴리아크릴레이트를 사용할 때도 자주 있겠지만 여기서 바람직한 것은 허용이 된다면 대체 사용을 물질의 부수적인 부분에 한정시키고, 바람직하게는 사용되는 폴리아크릴레이트를 미치환 폴리아크릴산 나트륨으로 해야 한다는 점이다. 이런 물질로는 알코퍼스(Alcopers, Alco Chemical Corporation 제)가 있다. 폴리아크릴산 나트륨은 투명한 흥갈색 액체 또는 분말로서 완전히 수용성이고 용액은 고형분이 약 25~40%, 예로서 30%인 것이며, 이 용액 또는 분말로 된 30% 수용액의 pH 범위는 7.5~9.5이다. 이런 제품들 중에도 바람직한 것들은 알코퍼스 104, 107, 107D, 109 및 149가 있는데 이중 알코퍼스 107D는 100% 고형분으로서, 극히 바람직한 것이고 알코퍼스 107은 30% 수용액인 대 알코퍼스 107D 대신에 사용해도 결과에 있어서 별 차이가 없다(단, 먼저 건조시킨다). 이를 두 가지는 폴리아크릴산 나트륨인데 액체인 알코퍼스 107은 pH 범위가 8.5~9.5이고 알코퍼스 107D는 pH 범위가 7.0~8.0이다(이 범위들은 물에 대한 30% 농도일 때임). 분말은 바람직하게는 무수물이어야 하지만 보통 10% 이하의 소량의 수분을 함유할 수도 있는데 이것은 용융 처리도 중 거의 제거된다.

본 발명의 방법을 실시하고 얼룩제거 촉진용의 안정화된 중합체를 제조하자면 PET-POET 중합체를 용점이사의 온도, 바람직하게는 70~150°C의 온도까지 올림으로써 용융시켜 액상으로 만들고 여기에다 분말고체의 폴리아크릴산 나트륨을 첨가한다. 균일 용융물이 되면 냉각시키고 고화된 덩어리를 적당한 수단으로 분쇄한다. 바람직한 것은 저온 분쇄법이나 저온 플레이킹(flaking)법을 사용하여 증강된 세제 조성물의 기타 성분과 쉽게 혼화되고 조성물로부터 분리되지 않는 미분말이나 플레이크(flake) 상태로 생성물을 만들도록 한다. 저온 분쇄법은 대개 0°C 이하에서 실시하는데 050°C 이하에서 할 때도 있고 이 분쇄법은 액체 질소나 기타 저온 물질 존재 하에 분쇄 또는 기타 방법으로 분쇄한다. 또 다른 방법으로는 헴머 밀(hammer mill), 케이지 밀(cage mill) 또는 레이몬드 임프밀(Raymond Imp Mill) 같은 적당한 분쇄기를 사용하여 액체 질소나 기타 액상의 저온 냉각제 대신 고체 이산화탄소(드라이아이스)를 분쇄되는 수지와 혼합하거나 기타 냉각 시설을 사용하여 원료 물질이 과열되지 않도록 하고 차거운 상태에서 분쇄되기 쉬운 상태로 유지하도록 한다. 위에서 나온 분쇄장치 대신에, 내부 분리기를 포함하고 미세한 분말상 수지 물질을 만들 수 있는 레이몬드 링 로울 밀(Raymond Ring Roll Mill)을 비롯한 기타 동일한 기능을 가진 장치가 사용될 수 있다.

극저온 또는 저온 분쇄장치를 사용하여 PET-POET 및 폴리아크릴레이트의 고화된 용융물을 분쇄하는 대신 용융물을 냉각된 상태에서 원하는 크기를 가진 비이드가 되게 분무하면 10번체(No. 10 sieve, U.S. Sieve Series)를 통과하는 정도의 것이 되는데 바람직한 것은 30번체를 통과하도록 하는 정도의 비이드이다.

본 발명의 방법을 적용하여서 되는 제품을 폴리아크릴레이트를 함유하는 PET-POET 중합체로 생각할 수 있다. 폴리아크릴레이트의 비율이 비교적 작기 때문에(그 효과는 상당하겠으나) PET-POET 중합체

로 의해 혼합되는 세제 조성물속으로 골고루 폴리아크릴레이트를 분산시키는 매체가 제공된다. 따라서 폴리아크릴레이트가 PET-POET 종합체에 미치는 안정화 효과이외에도 이 종합체는 폴리아크릴레이트의 분산을 도와 세제 조성물속에 더 골고루 분산이 되며 이로인해 이런 조성물에 폴리아크릴레이트의 바람직한 특성을 더 균일하게 부여하도록 하는데, 이 바람직한 특성은 세탁도중 세탁물로부터 진흙 얼룩의 제거 촉진 및 세탁도중 세탁물상의 얼룩 재침착 방지이다. 안정화된 종합체에 폴리아크릴레이트가 있으므로 해서 폴리아크릴레이트 용액을 세제 조성물 비이드 또는 기본 비이드에 분무하여 세제 조성물속에 균일하게 폴리아크릴레이트를 분산시킬 필요가 없어진다.

안정화된 PET-POET 종합체의 주된 용도는 세제 조성물에 있어서 얼룩 제거를 촉진시키는 것이다. 세탁물, 특히 직물이 폴리에스테르나 폴리에스테르 혼방물(보통 면혼방물)로 된 세탁물에서는 PET-POET종합체를 함유한 세제 조성물로 세탁하고난 후에 세탁물이 얼룩이 지게되면 합성 유기 세제 조성물, 특히 비이온 세제로 된 것으로 세탁하는 도중 여러가지 얼룩을 보다 쉽사리 제거하게 된다는 것을 발견하였다. 이종합체중 어떤 것은 세척 공정도중 세탁물에 잔류하므로 해서 세탁물이 얼룩지게 되더라도 그 다음 세탁중에 얼룩 및/또는 오물을 쉽사리 제거할 수 있게 된다.

PET-POET 종합체와 동일한 입자상태의 폴리아크릴레이트는 종합체의 분산을 촉진시키고 세탁물에 이들의 부착을 저해하지만 그러한 경우는 없다. 그 대신에 폴리아크릴레이트는 증강제 염이 알칼리성이 증강된 세제 조성물의 경우처럼 알칼리성 물질과 접촉시킬때 종합체의 분해를 억제하므로 세제 조성물중의 PET-POET 종합체의 얼룩 제거 촉진 능력을 크게 해준다.

본 발명의 안정화된 PET-POET 종합체가 첨가되거나 포함되어 세제 조성물에 바람직한 얼룩제거 촉진성을 부여하게 되는 세제 조성물은 증강된 합성 유기 세제 조성물이다. 합성 유기 세제는 어떤 경우에는 음이온 세제가 유용할 수 있지만 일반적으로는 비이온 세제이다. 음이온 세제는 보통 PET-POET 종합체를 불활성으로 만드는 경향이 있으나 근본적으로 비이온 세제 조성물을 소량 사용하면 본 발명에 의한 안정화된 PET-POET 종합체는 이전에 용융되어 있던 폴리아크릴레이트를 안정시킬 필요없이 PET-POET 종합체를 사용할때 나타나는 것보다는 훨씬 양호한 얼룩제거 촉진성을 가진 조성물이 된다.

비이온 세제 가운데서 사용하기에 바람직한 것들은 산화에틸렌 및/또는 산화프로필렌 상호간의 축합반응 생성물과 고급 지방 알코올, 옥소형 알코올 및 노니페놀 같은 히드록실 함유 염기와의 축합반응 생성물이다. 가장 바람직한 것은 탄소원자수가 10-20개, 바람직하게는 12-15 또는 16개인 고급 지방 알코올을 사용하는 것이고 비이온 세제중에 1몰당 산화 에틸렌이 약 3-20 또는 30개, 바람직하게는 6-11 또는 12개있는 것들이다. 가장 바람직한 비이온 세제는 탄소원자수가 약 12-15개이거나 12-14개인 고급 지방 알코올과 산화 에틸렌을 6 또는 7-11을 함유한 것들이다. 이런 세제중에는 알포닉(Alfonic® 1214-60C(E.I.DuPont De Nemours, Inc., 제품)과 네오돌스(Neodols,)23-6.6 및 25-7(Shell Chemical Co. 제)가 있다. 세탁이 될 세탁물상에 있는 기름기 있는 얼룩 침착물에 대한 양호한 세척력과, 존재하고 있는 종합체제거제와의 우수한 혼화성외에도 특히 매력적인 특성으로서는 실온이상의 비교적 낮은 융점을 가지고 있다는 것인데 이로 인해 액상으로서 기본 비이드위에다 분무시켜 그 액상을 비이드속에 침투시키고 난후에는 빠르게 고화하게 된다.

비이온 합성 유기 세제(들)의 세척작용을 보완해주고 이런 작용을 향상시키는데 효과적인 각종 증강제와 이들의 병용물에는 수용성 증강제와 수불용성 증강제가 있다. 혼합물중에 사용되는 수용성 증강제 가운데는 무기증강제와 유기증강제가 모두 사용될 수 있다. 바람직한 무기증강제로서는 여려가지 포스페이트, 보통 폴리포스페이트[트리폴리포스페이트, 피로포스페이트, 특히 나트륨 트리폴리포스트페이트(예 : 5나트륨 트리폴리포스페이트)와 나트륨 피로포스페이트(예 : 4 나트륨 프로포스페이트)].탄산나트륨, 종탄산 나트륨 및 규산나트륨과 이들의 혼합물이 있다. 탄산나트륨 또는 종탄산나트륨의 혼합물 대신에 세스퀴탄산나트륨도 흔히 사용할 수 있다. 사용할 경우 규산나트륨의 $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ 비가 1 : 1.6-1 : 3인 것이 보통인데 1 : 2.0-1 : 2.40이거나 1 : 2.8(예: 1 : 2.4)인 것이 바람직하다.

수용성 무기 증강제염 가운데 규산나트륨 소량과 함께 인산염을 사용하는 것이 보통인데 탄산염은 중탄산염과 더불어 사용하며 간혹 규산나트륨 소량과 사용할 때로 있으며, 규산염 만을 사용할 때는 거의 없다. 사용되는 각 폴리포스 페이트 대신에 간혹 바람직한 것은 나트륨 피로포스페이트와 나트륨 트리폴리포스페이틀을 1 : 10-10 : 1, 바람직하게는 1 : 5-5 : 1의 비율로 혼합한 것을 사용하는 것이다. 물론 포스페이트의 화학구조에 있어서 크러칭(crutching)과 분무건조도중 변화가 일어나서 크러쳐(crutcher)에 공급될 때의 성분과 최종 생성물이 다소 다를 수 있다.

수용성 유기 증강제 가운데서 바람직하게 일수화물고서 사용된, 3나트륨 니트릴로트리아세테이트(NTA)같은 니트릴로 트리아세트산염이 바람직하다. 2나트륨 니트릴로트리아세테이트 같은 다른 니트릴로트리아세이테이트도 사용할 수 있다. 각종 수용성 증강제염을 수화물 형태로 사용하는 것이 바람직할 때도 있다. 기타 효과가 있다고 생각되는 수용성 증강제로는 무기 및 유기 인산염, 봉산염(예: 봉사, 시트로산염, 클루콘산염, 에틸렌디아민테트라아세테이트 및 아리노다아세테이트)이 있다. 바람직하게는 나트륨염이던 칼륨염이던 또는 이들의 혼합물이던 각종 증강제가 이들의 알칼리 금속염 형태이지만 나트륨염이 보다 더 바람직하다. 어떤 경우에 있어서는 중성 또는 약산성의 세제 조성물을 제조하는 경우처럼 산성형태의 증강제, 특히 산성형태의 유기증강제가 바람직한데 대개 성질이 중성 또는 염기성인 염을 사용하며, 1% 세제 조성물 수용액의 pH범위를 9-11.5, 예컨대 9-10.5로 한다.

제올라이트 A형의 불용성 증강제를 본 발명의 조성물에서 이롭게 사용할 수 있으며, 이들중에서 수화된 제올라이트 X와 Y도 사용하며, 천연산 네올라이트와 제올라이트 유사물질 및 기타 이온교환성 불용성 화합물이 세제 증강제로서 작용할 수 있다. 여러가지 네올라이트 A제품중에서 제올라이트 4A가 바람직한것으로 밝혀졌다. 그러한 물질들이 당 분야에 잘 공지되어 있으며 이들의 제조방법에 대해서는 여기서 언급할 필요가 없다. 보통 이런 화합물들은 다음과 같은 화학식을 가지고 있다.

$(Na_2O)_x \cdot (Al_2O_3)_y \cdot (SiO_2)_z \cdot wH_2O$, 위의 식에서 x 는 1, y 는 0.8-1.2, 바람직하게는 약 1, z 는 1.5-3.5, 바람직하게는 2-3 또는 약 2, w 는 0-9, 바람직하게는 2.5-60이다.

제올라이트 증강제는 1가 양이온 교환성 제올라이트라야 하는데 즉, 나트륨, 칼륨, 리튬(사용할 수 있는 경우) 또는 기타 알칼리금속이나 암모늄 같은 1가 양이온의 알루미노실리케이트라야 한다. 바람직하게 제올라이트 분자제(molecular sieve)의 1가 양이온으로서는 특히 나트륨이나 칼륨같은 알칼리금속의 양이온인데 가장 바람직한 것이 나트륨이다. 결정질이건 비정질이건간에 제올라이트는 경수중에서 칼슘이온과 충분히 빠르게 반응할 수 있기 때문에 세제 조성물중에서 단독으로나 기타 연수화(軟水化) 화합물과 같이 사용되어 합성 유기 세제 조성물의 기타 성분과 이 이온과의 역반응이 일어나기전에 세척수를 연화시킨다. 사용되는 제올라이트의 특징은 칼슘이온에 대해서 큰 교환능력을 가지고 있다는 것인데 대개 알루미노실리케이트 1g당 탄산칼슘 경도로 약 200-400mg 당량 이상 인데 바람직한 것은 무수 제올라이트에 대해서 250-350mg.eq/g. 인 것이다. 또한 이들은 세척수중에서 경도를 신속히 저하시키는데 대개 첨가된지 첫번째 30초-5분이내이고 이 시간내에 경도를 1mg.CaCO₃ / 1 이하로 저하시킨다. 수화된 제올라이트의 수분함량은 대개 5-30%이고, 약 15-25% 인 것

이 바람직하며, 17-22%인 것이 보다 바람직하다. 기본 비이드가 만들어지는 크러쳐 혼합물에 가해지는 제올라이트는 미분말 상태라야 하는데 결정적인 경우에는 최대 입자 직경이 20μ까지(예 : 0.005-20μ)이어야 하며, 평균 0.01-8μ(예 : 3-7μ)인 것이 바람직하고 비결정질인 경우에는 0.01-0.1μ(예 : 0.01-0.05μ)인 것이 바람직하다. 최대 입자 크기가 훨씬 작다하더라도 기본 비이드의 제조시에 장입되는 제올라이트 입자의 크기는 대개 100번-400번 체(Sieve)이내라야 하는데 140번-325번 체의 것이 좋다. 기본 비이드에 있어서 탄산나트륨, 중탄산나트륨 같은 적당한 증강제염 또는 염들에 의해 제올라이트들이 수분되는 것이 흔히 바람직하다. 규산나트륨은 제올라이트와 더불어 응집되는 경향이 있으므로 제올라이트로 증강된 기본 비이드에 존재하는 규산나트륨의 비율을 2-3%로 한정하거나 특히 탄산염을 함유하는 배합물의 경우에는 생략할 때도 있으나 NTA로 증강된 제품에서는 5-10%정도로 많이 함유될 때도 있다. 본 발명의 분말 또는 플레이크가 첨가도어 얼룩제거 촉진성을 부여하는 세제 조성물에 바람직한 비이온세제를 사용할 경우 인산염 증강제가 사용되겠지만 탄산염 증강제도 바람직할 때가 있다. 알칼리도가 높은 탄산염은 PET-POET 중합체의 안정성에 치명적인 영향을 미치므로 이것으로 증강되어 있고 안정화되지 않은 PET-POET 중합체를 함유하는 세제 조성물은 비교적 단기간의 저장후에는 중합체의 얼룩제거 촉진능력을 상실할 때가 많다. 따라서 본 발명의 필요성은 탄산염으로 증강된 세제 조성물에 있어서 더욱 커진다.

합성 유기 세제와 증강제외에 세제 조성물은 한정된 양의 수분과 각종 보조제도 함유한다. 이들 보조제중에는 벤토나이트 같은 직물 연화물질과 기타 점토계 직물 연화제, 형광증백제(예 : 디스틸벤증백제), 효소(예 : 단백질 분해효소, 녹말 분해효소), 착색제(예 : 염료, 안료) 및 향료등이 있다. 바람직한 세제에 있어서 비이온 세제(바람직한 것은 Neodol 23-6.5)는 기본 비이드(주로 증강제)상에 후-분무되며 최종 조성물의 10-30%, 보다 바람직하게는 15-25%, 더욱 바람직하게는 약 20%를 구성한다.

최종 조성물에 있어서의, 수분함량은 보통 4-14%이고 5-10%인 것이 바람직하며(예 : 7 또는 8%), 직물 연화용 점토함량은 보통 1-5%이고, 2-4%(예 : 3%)인 것이 바람직하고, 효소 함량은 보통 0.5-3%로 하며, 1-2%(예 : 1.5%)인 것이 바람직하며, 폴리아크릴레이트 함량 범위를 0.3-3%로 하는데 0.5-2%(예 : 1% 또는 약 1%)인 것이 바람직하고 PET-POET 중합체 함량은 2-10%로 하며 2-6%인 것이 바람직하다고 보다 바람직한 것은 약 4%인 것이다. 이런 조성물중에 황산 마그네슘을 비교적 소량, 대체로 0.5-3% 첨가하여 기본 비이드용 크러쳐 혼합물이 불필요하게 경화되지 않도록 한다.

세제 조성물을 제조하자면 크러쳐 혼합물을 약 50-70°C에서 만들고 점토, 황산 마그네슘, 착색제 및 형광증백제 같은 것의 수분 함량이 약 30-60%인 것을 통상의 제조 분무탑을 사용하여 정상적인 방식으로 분무건조하는데, 이 분무탑에서는 고온의 연소 생성물이 기본 비이드에 크러쳐 혼합물의 액체 입자(입자크기 : 10-100, U.S. Sieve Series)를 건조 분무시킨다. 이렇게 건조된 입자에다 용융된 비이온 세제를 분무하거나 적가하여 비이드가 흡수하게 하고 비이드내에서 응고시킨 다음 증강된 세제 조성물과 혼합하면 안정화된 PET-POET 중합체의 분말 또는 플레이크(입자크기 : U.S. Sieve Series No. 30이하, No. 30-100인 것이 바람직함)가 된다. 필요에 따라 효소분말을 첨가한다. 또다른 방법으로는 어떤 공정에 있어서는 안정화된 중합체와 효소분말을 혼합한 후에 나머지 입상의 세제와 혼합한다. 어떤 방법에 있어서는 안정화된 중합체와 기본 비이드를 혼한한후 비이온 세제를 적용하는데 이때 비이온 세제는 중합체 입자를 베이스 비이드에 보다 강력히 부착되게 한다.

종래의 경사식 드럼이나 트윈 쉘 블렌더(twin-shell blender) 또는 기타 적당한 장치에서 여러가지 혼합 작업을 할 수 있다. 필요에 따라 향료를 임의의 적당한 공정단계에서 첨가하는데 대개 마지막으로 첨가하는 성분이다.

하기 실시예는 본 발명을 설명하나 이에 한정되지는 않는다. 별달리 명시하지 않는 한 실시예, 명세서 및 특허청구의 범위에서 모든 부와 백분율은 중량에 의하여 모든 온도는 °C이다.

실시예1

<u>성분</u>	<u>퍼센트</u>
제올라이트 4A, 수화물(수분함량 20%, 분말)	26.0
탄산나트륨, 무수물	18.3
중탄산 나트륨	15.7
벤토라이트 L(직물 연화용 점토)	3.0
형광증백제(스틸 벤형)	1.7
단백질 분해효소(Maxatase MP)	1.5
황산 마그네슘	1.0
청색 염료	0.1
네오돌 23-6.5	20.0
알카릴(Alkariil) QCF(PET-POET 얼룩제거 촉진제)	4.0
알코스퍼스(Alcosperse) 107D(안정제)	1.0
향료	0.2
수분	7.5
	100.0

위에 나온 세제 조성물을 제조하자면 우선 약 50%의 물과 제올라이트, 탄산염, 중탄산염, 벤토라이트L, 형광증백제, 황산마그네슘 및 염료의 조합비율을 함유한 액상의 크러처 혼합물을 약 60°C에서 만들어 각종 상업용 세제 조성을 분무 건조에 사용되고 있는 형식의 통상의 제조 분무 건조탑에서 분무 건조한다. 이렇게 해서 만든 기본 비이드(입자크기 : U.S. Sieve Series No. 10-100 범위)를 액상의(용융된) 비이온 세제와 더불어 약 55-60°C에서 회전식 경사 드럼이나 트윈-헬 블렌더 같은 적당한 혼합기로 분무한다. 이어서 세제 조성물과 효소분말을 혼합한 다음 안정화된 PET-POET 중합체(폴리아크릴산 나트륨 함유)를 첨가하여 혼합한다. 안정화된 중합체는 약 82°C에서 알카릴 QCF(무수물인 것이 좋으나 소량의 수분을 함유할 수도 있음) 배합 비율을 용융시켜 여기에다 알코퍼스 107D(폴리아크릴산 나트륨) 배합 비율을 첨가하여 혼합해서 미리 만들어 둔 것이다. 이를 성분을 철저히 혼합하여 균일 용융물로 만든 후 용융물을 고형화 되도록 냉각시켜 얻은 덩어리를 상기한 임의의 분쇄기, 바람직하게는 행마 밀이나 케이지 밀로 저온분쇄하여 분말(U.S. Sieve Series No. 30 통과분이지만 No. 30-100 범위의 것이 바람직함)로 만든다. 입자상태로 있는 안정화용 폴리아크릴레이트와 더불어 안정화된 PET-POET 중합체를 세제 조성을 입자와 혼합한 후, 상기한 것들중 하나와 같은 장치내에서 혼합함으로써 그 혼합 작용을 유지시키면서 배합 비율의 향료를 혼합물상에 분무한다. 여기서 얻은 제품은 세척력이 양호하고 얼룩제거 촉진 특성이 있는 증강된 비이온 합성유기 세제 조성물이다. 높은 온도에서 2주간 보관하던지 장기간 보관후 알카릴 QCF사(폴리아크릴레이트가 첨가되지 않은)세제 조성을 입자에 단독으로 첨가되거나 기본 비이드내에 존재하는 동일한 배합의 대조 조성물보다 조성물의 얼룩제거 촉진 작용이 현저히 우수하도록 얼룩제거 촉진용 중합체를 안정시킨다.

놀랍게도 본 발명에서 본 실시예의 세제 조성물의 얼룩제거 촉진 작용은 QCF와 알코퍼스 분말을 함께 혼합한 후 세제 조성을 비이드에다 첨가해서 된 동일한 배합(PET-POET) 폴리아크릴레이트 4:1의 조성물보다 우수하였으며, 본 발명의 조성물들은 세제 조성을 비이드에다 QCF분말을 첨가한 후 세제 조성을 입자에다 액상의 알코퍼스 107D(또는 알코퍼스 107)을 분무해서 된 본 실시예의 조성물에 비해 얼룩제거 촉진 작용이 우수하였다.

세제 조성물에 동일한 양의 PET-POET 중합체를 첨가해서 만든 기본 세제 조성물과 본 발명의 제품과의 얼룩제거 촉진작용을 비교 시험하기 위해 앞서 나온 바 있는 세제 조성물을 만들어 이중 어느 하나에다 안정화된 얼굴제거 촉진용 중합체를 첨가하고 나머지에다 앞서와 같은 안정화 처리를 하지 않고 동일한 양의 상기 중합체를 첨가하였다. 이어서 이들 두 생성물을 창고 내부의 온도와 유사한 43°C에서 2주간 보관한후 "실험용" 조성물과 "대조" 조성물을 사용하여 탄산칼슘을 경도 150ppm으로 함유한(칼슘 : 마그네슘 경도 염 비율=3:2) 49°C의 세탁수(세제조성물 농도 0.06%)중에서 자동 세탁기를 사용하여 깨끗한 폴리에스테르 이중편직물 조각을 세탁하여 얼룩제거 촉진용 중합체를 이 조각 위에 침착시킨 후 동일 농도에서 동일한 세제 조성물이 있는 동일한 형식의 세탁수중에서 얼룩진 천 조각을 세탁했다. 얼룩제거율을 계산한 결과 실험용 조성물은 초기의 얼룩제거력(숙성전)의 1.2%를 상실한데 비해 "정상적인" PET-POET중합체를 함유하는 조성물은 초기의 얼룩제거력의 84.5%를 상실했다. 숙성전 이들 두 가지 조성물의 얼룩제거력은 본질적으로 동일했다.

폴리아크릴레이트를 얼룩제거 촉진용 중합체와 더불어 용융시킨 후 냉각시켜 분쇄하는 대신에 PET-POET 중합체와 폴리아크릴레이트 분말을 세제 조성물과 혼합하여 본 실시예에서 주어진 것과 동일한 배합의 생성물을 만들어 가속 숙성시험을 한 후의 결과에서는 불안정한 중합체와 세제 조성물을 주어진 비율로 혼합하여 액상의 배합 비율의 폴리아크릴레이트를 중합체와 기타 세제 조성을 성분에다 분무했을 경우 얼룩제거 촉진용 중합체는 그 성능이 떨어졌고 마찬가지 결과가 나타났다.

다중열록 시험으로 알려진 세정 시험에 있어서는 세제 조성물의 세정력을 측정하는 것인데, 포도주스, 딸기파이, 양조차, 덩국월귤파이, 소의 간장헐액, 초콜렛퍼지, 푸딩, 브랜디 블랙클레이, 액상 메이크업, 세붐/입상토양, 바베큐 소오스, 흑색잉크, 적색 쇼오터닝, 프렌치 드레싱 같은 각종 오물들을 데이크론,[®] /면흔방물, 케아나, [®] 나일론, 면 이중편직 데이크론등 여려가지 직물에다 침착시켜 시험용 세탁기에서 오염된 직물들을 세탁하고 건조한 후 각종 천조각의 반사율(세정력 지수)을 측정했다.

본 실시예에서 처럼 본 발명의 숙성처리되지 않은 제품을 PET-POET 중합체와 폴리아크릴레이트가 없는 대조 제품(기타는 동일함)과 비교하여 본 결과 사용된 총 22가지의 상이한 천조각의 총 Rd 값은 대조 제품의 것보다 실험용 제품에서 훨씬 크게 나타났는데 이것은 바로 세정력이 향상되었음을 뜻하는 것이다. 오염시키기 전 PET-POET 중합체를 침착시키기 위해 천조각을 세제 조성물로 세탁하지 않았으므로 이 값은 얼룩제거 촉진력을 나타내는 것은 아님을 주의하라.

실시예2

PET-POET 중합체와 폴리아크릴레이트를 130°C-150°C에서 용융시키는 것 외에는 실시예 1의 방법에 따라 안정화된 PET-POET 중합체를 함유하는 세제 조성물을 만든다. 30번체(sieve) 대신에 16번체(U.S. Seive Series)를 통과하는 입자의 크기의 안정화된 중합체 입자를 갖는 실시예 1의 경우와 동일한 조성을 가진 제품을 만든다. 이제품을 실시예1과 동일한 방법에 따라 얼룩제거 촉진제 안정성을 시험한 결과는 2주간의 가속 숙성처리한 후의 열화(熱火) 정도는 불과 9.6%였다.

본 실시예를 변경시켜 안정화된 중합체(폴리아크릴레이트 함유)를 기본 비이드에도 적용한 후 비이온 세제를 그위에 분무한다. 여기서 만든 제품의 얼룩제거 촉진력 손실(또는 PET-POET 중합체의 열화도)은 9.1%이다. PET-POET 중합체와 폴리아크릴산 나트륨을 기본 비이드나 세제 조성을 비이드(분말 혼합물로서 미리 용융시키지 않고 냉각시키고 분쇄한 것)에다 적용했을 때 얼룩제거 촉진력 손실율은 약 30%로서 훨씬 크게 나타났다.

실시예 3

실시예 1의 배합물의 성분을 첨가비율을 ±10%, ±20% 및 ±30%로 변화시키는 한편 위에 나온 범위내로 유지시켰을때 본 발명의 안정화된 PET-POET 중합체를 함유하지 않은 대조 조성물에 비해 향상된 안정성을 가진 세제 조성물을 얻었다. 마찬가지로 안정화된 중합체제조방법을 앞서처럼 변화시켰을 때의 제품은 PET-POET 중합체의 안정성이 개선되어 알칼리성 증강제 물질을 함유한 세제 조성물에 적합하게 사용할 수 있었고 이 조성물을 장기간 보관하거나 일정하게 높은 온도에서도 보관이 가능하였다.

본 발명은 각종 예증과 실시양태에 관하여 기술하고 있지만 이것으로 한정되는 것은 아니며, 그 이유는 그것이 당 분야의 숙련인들에게는 자명한 것이기 때문이다. 본 명세서는 본 발명을 벗어나지 않는 대체물과 등가물을 이용할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)와 폴리옥시에틸렌 테레프탈레이트(POET)로 된 얼룩제거 촉진용 중합체를 가열하여 용융시키고, 이 용융물을 수용성 폴리아크릴레이트(PA)와 혼합하고, 이 용융물을 혼합된 PET-POET 및 PA 중합체가 함유된 고체 입자로 전환시키는 것으로 구성되는, 세제 조성을 용이 알칼리성 증강제 같은 알칼리성 물질과 접촉시켜 저장할 때 얼룩제거 촉진성의 상실과 열화에 대한 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)와 폴리옥시에틸렌 테레프탈레이트(POET)로 된 얼룩제거 촉진용 중합체의 안정화 방법

청구항 2

제1항에 있어서, PET-POET 중합체의 분자량의 범위가 약 15,000-50,000이고, POET의 폴리옥시에틸렌의 분자량의 범위가 약 1,000-10,000이며, 에틸렌 테레프탈레이트 대 POET 단위의 몰비 범위가 2:1-6:1이며, 폴리아크릴레이트가 분자량 범위 약 1,000-5,000의 폴리아크릴산 나트륨인 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 폴리에틸렌 테레프탈레이트-폴리옥시에틸렌 테레프탈레이트 중합체의 가열온도가 최소한 70°C인 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, PET-POET 중합체와 폴리아크릴레이트의 혼합온도 범위가 70-150°C인 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 용융된 중합체를 혼합한 후에 냉각시키고 고화시키고 결과 생성된 고형물을 저온에서 분쇄하여 PET-POET 및 폴리아크릴레이트 중합체들이 균질하게 접촉하고 있는 입자로 만드는 방법.

청구항 6

제 1항에 있어서, 입자에서의 PET-POET 대 폴리아크릴레이트의 비가 2:1-8:1리고 입자가 플레이크상 또는 분말상인 방법.

청구항 7

제5항에 있어서, PET-POET 중합체 대 폴리아크릴레이트의 비가 약 4 : 1인 방법.

청구항 8

PET-POET 중합체와 수용성 폴리아크릴레이트의 용융물을 고체 입자로 전환시켜 얻은 입자로 된 안정화된 얼룩제거 촉진용 PET-POET 중합체.

청구항 9

제8항에 있어서, PET-POET 중합체의 분자량 범위가 15,000-50,000이고, POET의 폴리옥시에틸렌의 분자량 범위가 약 1,000-10,000이며, 에틸렌 테레프탈레이트 대 POET 단위의 몰비 범위가 2 : 1-6 : 10이고 폴리 아크릴레이트가 약 1,000-5,000정도의 분자량 범위를 가진 폴리아크릴산 나트륨인, PET와 POET로 된 안정한 입상의 얼룩제거 촉진용 중합체.

청구항 10

제 9항에 있어서, PET-POET와 폴리아크릴레이트 중합체들의 비율이 2 : 1-8 : 1인, 알칼리성 물질과 접촉하여 보관시에 얼룩제거 촉진성의 상실과 열화에 대해 안정한 입상의 얼룩제거 촉진용 중합체.

청구항 11

제10항에 있어서, PET-POET중합체 대 폴리아크릴레이트 중합체의 비가 약 4 : 1인 안정화된 입상의 얼룩제거 촉진용 중합체.

청구항 12

제11항에 있어서, 10번체(U.S. Sieve Series)를 통과하는 정도의 입자 크기를 가진 안정화된 입상의 얼룩제거 촉진용 중합체.