



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호

10-2014-0101842

(43) 공개일자

2014년08월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C11D 3/37 (2006.01) C11D 1/72 (2006.01)

(21) 출원번호

10-2014-7018872

(22) 출원일자(국제)

2012년12월05일

심사청구일자

없음

(85) 번역문제출일자

2014년07월08일

(86) 국제출원번호

PCT/EP2012/074393

(87) 국제공개번호

WO 2013/083577

국제공개일자

2013년06월13일

(30) 우선권주장

11192855.2 2011년12월09일

유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인

바스프 에스이

독일 데-67056 루트빅샤펜

(72) 발명자

피셔 소냐

독일 68723 플랑크슈타트 비지엠 베르너-바이크-슈트라쎈 17

트로프쉬 위르겐

독일 67354 뢰머베르크 임 오베렌 베르크 81

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 식기세척기를 위한 제형물의 용도

(57) 요약

식기세척기를 위한 제형물에서의, 하기를 포함하는 제형물의 용도:

(a1) 하기의 공중합을 통해 수득가능한 하나 이상의 공중합체:

- (a1.1) 하나 이상의 N-비닐아미드,
- (a1.2) 비닐 아세테이트,
- (a1.3) 하나 이상의 폴리에테르,
- (a1.4) 임의로는 하나 이상의 추가의 공단량체,

(a2) 일반식 (I) $R^1-(OCH_2CHR^2)_mOR^3$ 의 하나 이상의 알콕실레이트, 이때 변수는 각각 하기와 같이 정의됨:

R^1 은 선형 또는 분지형인 C_8-C_{24} -알킬이고,

R^2 는 각 경우에 동일 또는 상이하고, 선형 또는 분지형인 C_1-C_{10} -알킬, 또는 수소이고,

R^3 은 수소, 또는 선형 또는 분지형인 C_1-C_4 -알킬이고,

m 은 1 내지 100 임.

(72) 발명자

베버 하이케

독일 68239 만하임 뒤넨백 3

에틀 롤란트

독일 68804 알트루쓰하임 한스-토마-백 12아

특허청구의 범위

청구항 1

식기세척기를 위한 제형물에서의, 하기를 포함하는 제제의 용도:

(a1) 하기의 공중합에 의해 수득가능한 하나 이상의 공중합체:

(a1.1) 하나 이상의 N-비닐아미드,

(a1.2) 비닐 아세테이트,

(a1.3) 하나 이상의 폴리에테르,

(a1.4) 임의로는 하나 이상의 추가의 공단량체,

(a2) 하기 일반식 (I) 의 하나 이상의 알콕실레이트:



[식 중, 변수는 하기와 같이 정의됨:

R^1 은 선형 또는 분지형인 C_8 - C_{24} -알킬이고,

R^2 는 각 경우에 동일 또는 상이하고, 선형 또는 분지형인 C_1 - C_{10} -알킬, 또는 수소이고,

R^3 은 수소, 또는 선형 또는 분지형인 C_1 - C_4 -알킬이고,

m 은 1 내지 100 범위의 수임].

청구항 2

제 1 항에 있어서, 1 내지 50 중량% 범위의 공중합체 (a1) 및 50 내지 99 중량% 의 알콕실레이트 (a2) 를 포함하는 용도.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 공중합체 (a1) 이 하기의 공중합에 의해 수득가능한 용도:

전체 30 내지 80 중량% 범위의 N-비닐아미드 (a1.1),

전체 10 내지 50 중량% 범위의 비닐 아세테이트 (a1.2),

전체 10 내지 50 중량% 범위의 폴리에테르 (a1.3),

전체 0 내지 10 중량% 범위의 공단량체(들) (a1.4),

각 경우에, 총 공중합체 (a1) 의 질량을 기준으로 함.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 공중합체 (a1) 이 그래프트 공중합체인 용도.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, N-비닐아미드 (a1.1) 이 N-비닐락탐으로부터 선택되는 용도.

청구항 6

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, N-비닐아미드 (a1.1) 이 N-비닐피롤리돈 및 N-비닐카프로락탐으로부터 선택되는 용도.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리에테르 (a1.3) 이 평균 분자량 M_w 가 1000 내지 100 000 g/mol 범위인 폴리에틸렌 글리콜로부터 선택되는 용도.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 알콕실레이트 (a.2) 가 선형 C_{16} - C_{18} -알칸올의 mole 당 평균 8.5 내지 9.5 mol 의 에틸렌 산화물을 갖는 선형 C_{16} - C_{18} -알칸올의 에톡실레이트로부터 선택되는 용도.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 알콕실레이트 (a2) 가 식 (I) 의 선형 C_{16} - C_{18} -알코올의 하나 이상의 에톡실레이트 80 중량% 이상을 포함하며, 이때 m 이 8, 9 및 10 으로부터 선택되는 용도.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 공중합체 (a1) 및 알콕실레이트 (a2) 가 고체 용액으로서 존재하는 용도.

청구항 11

하기를 포함하는 하나 이상의 제형물을 사용하는 식기세척 방법:

- (a) 전체 0.1 내지 20 중량% 범위의 제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 제제,
 - (b) 공중합체 (a1) 및 알콕실레이트 (a2) 와는 상이한, 전체 0 내지 10 중량% 범위의 비이온 계면활성제,
 - (c) 전체 0 내지 20 중량% 범위의 하나 이상의 폴리카르복실레이트,
 - (d) 무기 포스페이트와는 상이한, 전체 0 내지 50 중량% 범위의 착물 형성제,
 - (e) 전체 0 내지 70 중량% 범위의 하나 이상의 무기 포스페이트,
 - (f) 각 경우에 착물 형성제 (d) 와는 상이한, 전체 0 내지 60 중량% 범위의 추가의 특히는 무(無)포스페이트 빌더 (builder) 및 코빌더 (cobuilder),
 - (g) 전체 0 내지 30 중량% 범위의 표백제 및 임의로는 표백 활성화제 또는 표백 촉매,
 - (h) 전체 0 내지 8 중량% 범위의 효소(들),
 - (i) 전체 0 내지 50 중량% 범위의 하나 이상의 추가의 첨가제,
- 및 임의로는 물.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 첨가제가 음이온 또는 켄비터이온 계면활성제, 알칼리 담체, 부식 저해제, 소포제, 염료, 프레이그런스, 보존제, 충전제, 유기 용매, 정제화 보조제, 붕괴제, 증점제 및 용해성 촉진제로부터 선택되는 방법.

청구항 13

식기세척기를 위한 제형물에서의, 하기의 공중합에 의해 수득가능한 공중합체 (a1) 의 용도:

- (a1.1) 하나 이상의 N-비닐아미드,
- (a1.2) 비닐 아세테이트,
- (a1.3) 하나 이상의 폴리에테르,
- (a1.4) 임의로는 하나 이상의 추가의 공단량체.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 공중합체 (a1) 이 하기의 공중합에 의해 수득가능한 용도:

전체 30 내지 80 중량% 범위의 N-비닐아미드 (a1.1),
 전체 10 내지 50 중량% 범위의 비닐 아세테이트 (a1.2),
 전체 10 내지 50 중량% 범위의 폴리에테르 (a1.3),
 전체 0 내지 10 중량% 범위의 공단량체(들) (a1.4),
 각 경우에, 총 공중합체 (a1) 의 질량을 기준으로 함.

명세서

기술 분야

- [0001] 본 발명은 자동 식기세척을 위한 제형물에서의, 하기를 포함하는 제제의 용도에 관한 것이다:
- [0002] (a1) 하기의 공중합에 의해 수득가능한 하나 이상의 공중합체:
- [0003] (a1.1) 하나 이상의 N-비닐아미드,
- [0004] (a1.2) 비닐 아세테이트,
- [0005] (a1.3) 하나 이상의 폴리에테르,
- [0006] (a1.4) 임의로는 하나 이상의 추가의 공단량체,
- [0007] (a2) 하기 일반식 (I) 의 하나 이상의 알콕실레이트:
- [0008] $R^1-(OCH_2CHR^2)_mOR^3$ (I)
- [0009] [식 중, 변수는 하기와 같이 정의됨:
- [0010] R^1 은 선형 또는 분지형인 C_8-C_{24} -알킬이고,
- [0011] R^2 는 각 경우에 동일 또는 상이하고, 선형 또는 분지형인 C_1-C_{10} -알킬, 또는 수소이고,
- [0012] R^3 은 수소, 또는 선형 또는 분지형인 C_1-C_4 -알킬이고,
- [0013] m 은 1 내지 100 범위의 수임].
- [0014] 본 발명은 추가로 특정 공중합체의 용도에 관한 것이다.
- [0015] 식기세척기를 위한 제형물에 대한 요청이 요구되고 있다. 실제 무(無)잔류 클리닝 이외에, 결점 없이 빛나는 접시, 금속물 및 유리를 수득하는 것이 요망된다. 따라서, 약 2001 년까지, 수많은 경우에, 세제, 행굼 보조제 및 소위 재생 염은 식기세척기 내에서 개별적으로 칭량되는데, 재생 염은 칼슘 이온 및 마그네슘 이온의 결합 작업을 갖고, 행굼 보조제는 물이 용품의 전 면적을 흐르도록 보장하는 작업을 갖고 석회 자국 및 물 자국의 형성을 방지한다.
- [0016] 그 이후로 도입시킨 "1 중의 3" 식기세척 세제는 한 제품 내에 세제, 행굼 보조제 및 재생 염의 기능을 조합한다. 그 결과, 소비자가 디시워셔 (dishwasher) 내에 행굼 보조제 및 염을 보충할 필요가 없다. 추가 기능 (예를 들어, 유리 부식에 대한 보호 및 은 변색에 대한 보호) 의 혼입은 1 중의 x (이때, 예를 들어 x = 6 또는 9) 또는 "하나 중의 모두 (all in one)" 제품의 발달을 유도하였다.

배경 기술

- [0017] WO 2008/132131 은 포스페이트-포함 및 무포스페이트 식기세척기 세제에서의 클리어-린스 (clear-rinse) 성능의 개선을 위한, 일반적으로 종래의 추가 성분과 함께 하나 이상의 알코올 알콕실레이트, 하나 이상의 단쇄 알코올 에톡실레이트, 하나 이상의 술포네이트기-포함 중합체 및/또는 하나 이상의 친수성 개질된 폴리카르복실레이트 및 임의로는 폴리카르복실레이트의 조합의 용도를 개시한다.
- [0018] DE 102 33 834 A 는 식기세척기를 위한 조성물 중의 비이온 계면활성제로서 알코올의 mole 당 평균 1 내지 12

mol 의 에틸렌 산화물 (EO) 및 8 내지 18 개의 탄소 원자를 갖는 알콕실화, 바람직하게는 에톡실화 1 차 알코올을 개시한다. 바람직한 것은 알코올의 mole 당 평균 2 내지 8 mol 의 EO 를 갖는, 코코넛, 야자, 우지 알코올 (tallow fatty alcohol) 또는 올레일 알코올과 같은 12 내지 18 개의 탄소 원자를 갖는 원생 기원의 알코올의 알코올 에톡실레이트이다.

[0019] 수많은 "1 중의 X" 또는 "하나 중의 모두" 식기세척 세제는 여전히 개별 행굼 보조제를 사용해 달성될 수 있는 양호한 클리어-런스 결과, 즉 빗나는 형태로 및 건조 물방울 (스포팅 (spotting)) 없이 수득되도록 접시로부터의 물의 무얼룩 및 무액적 흐름 (run-off) 을 달성하지 못한다. 또한, 특히 다소 경수에서, 즉 10° German 경도 이상에서 세척시, 필름링 (filming) 이 또한 개선될 수 있는 것으로 밝혀졌다. 이와 관련해, 필름링은 영역에 걸쳐 목적하지 않은 침착물의 형성을 의미하는 것으로 여겨진다. 따라서, 세척되는 물체의 표면에 발생하는 침착물이 균일하고 작을수록, 필름링에 대한 가치는 양호해진다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0020] 따라서, 그 목적은 행굼 보조제 또는 행굼 보조제들이, 예를 들어 주 세척 사이클에서 정제를 통해 투여될 수 있도록 "1 중의 X" 또는 "하나 중의 모두" 식기세척 세제에 사용될 수 있는 제형물을 제공하는 것이며, 양호한 효과는 클리어-런스 사이클에서만 관찰된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 따라서, 식기세척기를 위한 제형물에서의 도입부에 정의된 제제 (요약해서, 본 발명에 따라 사용되는 제제로도 칭함) 가 발견되었다.

[0022] 본 발명에 따라 사용되는 제제는 (a1) 하나 이상의 공중합체 (요약해서, 공중합체 (a1) 로도 칭함) 를 포함한다. 공중합체 (a1) 은

[0023] (a1.1) 하나 이상의 N-비닐아미드, 예를 들어 N-비닐포름아미드 또는 N-비닐아세트아미드, 바람직하게는 하나 이상의 N-비닐락탐, 예를 들어 N-비닐피롤리돈 및 N-비닐카프로락탐,

[0024] (a1.2) 비닐 아세테이트,

[0025] (a1.3) 하나 이상의 폴리에테르,

[0026] (a1.4) 임의로는 하나 이상의 추가의 공단량체, 예를 들어 (메트)아크릴산, (메트)아크릴로니트릴 및 C₁-C₄-알킬 (메트)아크릴레이트의 공중합에 의해 수득가능하다.

[0027] 적합한 폴리에테르 (a1.3) 의 예는 2,3-디메틸옥시란 또는 2-에틸옥시란의 중합에 의해 수득가능한 폴리부틸렌 글리콜이다. 바람직한 폴리에테르 (a1.3) 은 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 및 폴리테트라히드로푸란, 및 에틸렌 산화물 및 프로필렌 산화물 및/또는 2,3-디메틸옥시란 또는 2-에틸옥시란의 혼합 중합체로부터 선택된다. 에틸렌 산화물 및 프로필렌 산화물 및/또는 2,3-디메틸옥시란 또는 2-에틸옥시란의 상기 언급된 혼합 중합체는 랜덤 공중합체 또는 블록 공중합체, 예를 들어 에틸렌 산화물 및 프로필렌 산화물의 혼합 중합체는 AB 유형 또는 ABA 유형일 수 있다.

[0028] 폴리에테르 (a1.3) 은 C₁-C₂₀-알칸올 또는 알킬화제 (각 경우에, 동일 또는 상이함), 바람직하게는 C₁-C₁₈-알칸올, 예를 들어 메탄올, 에탄올, n-부탄올, 이소프로판올, n-프로판올, 이소부탄올, n-헥산올, n-옥탄올, n-노난올, n-데칸올, n-도데실 알코올, n-트리데칸올, n-헥사데칸올 또는 n-옥타데칸올로 한방향 또는 양방향 에테르화될 수 있다.

[0029] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 폴리에테르 (a1.3) 은 디올이다.

[0030] 본 발명의 하나의 구현예에서, 폴리에테르 (a1.3) 은 평균 분자량 M_w 가 1000 내지 100 000 g/mol, 바람직하게는 1500 내지 35 000 g/mol 범위, 특히 바람직하게는 10 000 g/mol 이다. 평균 분자량 M_w 는 DIN 53240 에 따라 측정되는 OH 가로부터 개시되어, 또는 겔 투과 크로마토그래피 (GPC) 로 측정된다.

[0031] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 공중합체 (a1) 은, 예를 들어 자유-라디칼 공중합에 의해 하나 이상의 폴리에테르 (a1.3) 이 N-비닐아미드 (a1.1), 비닐 아세테이트 (a1.2) 및 임의로는 하나 이상의 추가의 공단량체

(a1.4) 에 그래프트되는 그래프트 베이스로서 기여하는 그래프트 공중합체이다.

- [0032] 본 발명의 하나의 구현예에서, 그래프트 공중합체인 이들 공중합체 (a1) 에서, N-비닐아미드 (a1.1), 비닐 아세테이트 (a1.2) 및 임의로는 하나 이상의 추가의 공단량체 (a1.4) 가 측쇄에서 랜덤으로 그래프트된다. 본 발명의 또 다른 구현예에서, 그래프트 공중합체인 상기 공중합체 (a1) 의 분지는 각 경우에 중합된 N-비닐아미드 (a1.1) 만, 또는 비닐 아세테이트 (a1.2) 만, 또는 임의로는 추가의 공단량체 (a1.4) 만을 포함한다.
- [0033] 적합한 추가의 공단량체 (a1.4) 의 예는 (메트)아크릴산, (메트)아크릴로니트릴 및 C₁-C₄-알킬 (메트)아크릴레이트, 바람직하게는 아크릴산, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트 및 n-부틸 아크릴레이트이다.
- [0034] 본 발명의 하나의 구현예에서, 공중합체 (a1) 은 GPC 로 측정되는 평균 분자량 M_w 가 90 000 내지 140 000 g/mol 범위이다.
- [0035] 본 발명의 하나의 구현예에서, 공중합체 (a1) 은 실온에서 1 중량% 에탄올성 용액 중에서 측정되는 Fikentscher 에 따른 K 값이 10 내지 60, 바람직하게는 15 내지 40 범위이다.
- [0036] 본 발명의 하나의 구현예에서, 공중합체 (a1) 은 중합 형태로 하기를 포함한다:
- [0037] 전체 30 내지 80 중량%, 바람직하게는 40 내지 70 중량%, 특히 바람직하게는 50 내지 60 중량% 범위의 N-비닐아미드 (a1.1),
- [0038] 전체 10 내지 50 중량%, 바람직하게는 15 내지 35 중량%, 특히 바람직하게는 25 내지 35 중량% 범위의 비닐 아세테이트 (a1.2),
- [0039] 전체 10 내지 50 중량% 범위, 바람직하게는 30 중량% 이하, 특히 바람직하게는 25 중량% 이하, 매우 특히 바람직하게는 20 중량% 이하의 폴리에테르 (a1.3),
- [0040] 전체 0 내지 10 중량% 범위의 공단량체(들) (a1.4),
- [0041] 각 경우에, 총 공중합체 (a1) 의 질량을 기준으로 함.
- [0042] 나아가, 본 발명에 따라 사용되는 제제는 하기를 포함한다:
- [0043] (a2) 하기 일반식 (I) 의 하나 이상의 알콕실레이트 (요약해서, 알콕실레이트 (a2) 로도 칭함):
- [0044] $R^1-(OCH_2CHR^2)_mOR^3$ (I)
- [0045] [식 중, 변수는 하기임:
- [0046] R¹ 은 분지형 또는 바람직하게는 선형인 C₈-C₂₄-알킬, 예를 들어 n-옥틸, n-데실, n-도데실, n-테트라데실, n-헥사데실, n-옥타데실, n-에이코실이고,
- [0047] R² 는 각 경우에 동일 또는 상이하고, 선형 또는 분지형인 C₁-C₁₀-알킬, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, n-펜틸, 이소아밀, 이소펜틸; n-헥실, 이소헥실, sec.-헥실, n-옥틸, n-데실, 이소데실, 특히 바람직하게는 메틸,
- [0048] 또는 바람직하게는 수소이고,
- [0049] R³ 은 수소, 또는 분지형 또는 바람직하게는 선형인 C₁-C₄-알킬, 예를 들어 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, 특히 바람직하게는 메틸 또는 n-부틸이고,
- [0050] m 은 1 내지 100 범위의 수임]. 수 m 은 평균값으로 칭하고, 정수일 수 있지만, 정수가 될 필요는 없다.
- [0051] 식 (I) 의 알콕실레이트는, m 이 1 초과인 것으로 선택되고 2 개 이상의 R² 가 서로 상이한 경우, 랜덤 공중합체 또는 블록 공중합체일 수 있고; 이들은 바람직하게는 블록 공중합체이다. 기 R² 가 상이하고, m 이 3 초과, 바람직하게는 5 초과인 것으로 선택되는 구현예에서, 상이한 알콕시드 단위는 알콕실레이트 (a2) 에서 랜덤 분포 또는 블록형, 바람직하게는 블록형으로 배열될 수 있다.
- [0052] 바람직한 알콕실레이트 (a2) 는 알칸올의 mole 당 평균 1 내지 12 mol 의 에틸렌 산화물 (EO) 및 8 내지 18 개

의 탄소 원자를 갖는 알콕실화, 바람직하게는 에톡실화 1 차 알칸올이다. 특히 바람직한 것은 C₈-C₁₈-알칸올의 mole 당 평균 2 내지 8 mol 의 EO 로 에톡실화시킨, 코코넛, 야자, 우지 또는 올레일 알코올과 같은 12 내지 18 개의 탄소 원자를 갖는 원생 기원의 알코올의 알콕실레이트이다. 예로서, 구체적으로 알칸올의 mole 당 평균 3 또는 4 mol 의 EO 로 에톡실화시킨 C₁₂-C₁₄-알칸올, 알칸올의 mole 당 평균 7 mol 의 EO 로 에톡실화시킨 C₉-C₁₁-알칸올, 알칸올의 mole 당 평균 3, 5, 7 또는 8 mol 의 EO 로 에톡실화시킨 C₁₃-C₁₅-알코올 및 또한 알칸올의 mole 당 평균 5 mol 의 EO 로 에톡실화시킨 C₁₂-C₁₈-알코올이 언급될 수 있다.

[0053] 나아가, 구체적으로 하기가 언급될 수 있다:

[0054] - mole 당 9 mol 의 에틸렌 산화물 및 2 mol 의 부틸렌 산화물로 알콕실화시킨 C₁₃- 내지 C₁₅-옥소 알코올의 혼합물,

[0055] - 10 mol 의 에틸렌 산화물 및 평균 1.5 mol 의 1,2-펜텐 산화물로 알콕실화시킨 이소-C₁₀ 펜텐 산화물,

[0056] - 9 mol 의 에틸렌 산화물 및 5 mol 의 프로필렌 산화물로 알콕실화시킨 C₁₀- 내지 C₁₂-지방 알코올,

[0057] - 단일 위치에서 메틸기로 말단 캡핑된, 평균 4.46 mol 의 에틸렌 산화물 + 0.86 mol 의 부틸렌 산화물로 알콕실화시킨 C₁₃- 내지 C₁₅-옥소 알코올,

[0058] - 4.5 mol 의 에틸렌 산화물 및 평균 0.9 mol 의 프로필렌 산화물로 알콕실화시킨 2-프로필헵탄올,

[0059] 및 2 개 이상의 상기 언급된 알콕시드 (a2) 의 혼합물.

[0060] 식 (I) 의 알콕실레이트 중에서, 바람직한 것은 하기 식 (II) 의 에톡실레이트이다:

[0061] $R^1-(OCH_2CH_2)_x-OR^3$ (II)

[0062] [식 중,

[0063] R¹ 은 선형 C₁₆-C₁₈-알킬 라디칼이고,

[0064] R³ 은 선형 또는 분지형 C₁-C₆-알킬, 또는 바람직하게는 수소이고,

[0065] x 는 8 내지 10 범위, 바람직하게는 8, 9 또는 10 임].

[0066] 식 (II) 의 특히 바람직한 에톡실레이트는 우지 알코올의 mole 당 평균 9 mol 의 에틸렌 산화물을 갖는 우지 알코올 (C₁₆-C₁₈-알코올) 기재의 것들이다.

[0067] 바람직한 선형 C₁₆-C₁₈-알칸올은 n-헥사데칸올 및 n-옥타데칸올이다. 이들은 천연 우지의 수소화에 의해 수득될 수 있다. 그러나, 또한 적합한 것은 선형 C₁₇-알칸올이다.

[0068] 천연 기원의 선형 C₁₆- 및 C₁₈-알칸올의 혼합물은 우지 알코올로도 공지되어 있다. 우지 알코올은 소비율의 불포화 분획, 특히 단일 또는 고도불포화 C₁₆- 및 C₁₈-알코올의 분획을 갖는다. 그러나, 알코올의 양을 기준으로, 이들은 일반적으로 5 중량% 이하, 바람직하게는 0.1 내지 2 중량% 이다. 본 발명의 맥락상, 불포화 알칸올로의 단지 약간의 오염의 이유로 우지 알코올은 바람직하게는 C₁₆-C₁₈-알칸올 하에 포함되어야 한다.

[0069] 본 발명의 하나의 구현예에서, 본 발명에 따라 사용되는 제제는 1 내지 60 중량% 범위의 공중합체 (a1) 및 40 내지 99 중량% 의 알콕실레이트 (a2), 바람직하게는 1 내지 50 중량% 의 공중합체 (a1) 및 50 내지 99 중량% 의 알콕실레이트 (a2) 를 포함한다.

[0070] 본 발명의 하나의 구현예에서, 공중합체 (a1) 및 알콕실레이트 (a2) 는 고체 용액으로서 본 발명에 따라 사용되는 제제에 존재한다. 상기 맥락에서, 용어 "고체 용액" 은, 예를 들어 현미경관찰에 의해 보일 수 있는바, 공중합체 (a1) 이 알콕실레이트 (a2) 의 고체 매트릭스 중에 마이크로분산 분포, 또는 이상적으로는 분자적 분산 분포된 상태로 칭한다.

[0071] 본 발명의 하나의 구현예에서, 본 발명에 따라 사용되는 제제 (a) 는 주입성 및 유동성 수용성 분말 형태이다.

- [0072] 본 발명의 하나의 구현예에서, 본 발명에 따라 사용되는 제제 (a) 는 평균 입자 직경이 100 내지 1500 μm 범위인 분말 형태이다. 본 발명의 또 다른 구현예에서, 본 발명에 따라 사용되는 제제 (a) 는 과립 형태이다.
- [0073] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 본 발명에 따라 사용되는 제제 (a) 는 압축 혼합물 또는 층 형태, 예를 들어 디시워서 정제를 위한 구형 또는 반구형으로서, 또는 전 디시워서 정제 코팅물 형태, 또는 디시워서 정제의 일부, 예를 들어 디시워서 정제의 개개의 표면 또는 표면 세그먼트 (segment) 코팅물로서이다.
- [0074] 식기세척을 위한 제형물로서 또는 그의 제조를 위한 본 발명에 따라 사용되는 제제를 사용함으로써, 최상으로 청결하고, 특히 석회 자국이 거의 없는 접시를 수득한다. 나아가, 상기 기재된 제형물을 사용하는 경우, 세척된 접시는 매우 양호한 필름링 특성을 나타낸다.
- [0075] 본 발명은 추가로 식기세척기를 위한 제형에 있어서의, 본 발명에 따라 사용되는 제제의 용도 (요약해서, 본 발명에 따른 용도로도 칭함) 를 제공한다. 본 발명은 추가로 본 발명에 따라 사용되는 하나 이상의 제형물을 사용하는 식기세척 방법을 제공한다. 본 발명은 추가로 예를 들어 본 발명에 따라 사용되는 제형물을 기준으로 0.1 내지 20 중량% 범위로 본 발명에 따라 사용되는 하나 이상의 제제를 포함하는 식기세척기를 위한 제형물을 제공한다.
- [0076] 본 발명의 하나의 구현예에서, 본 발명에 따라 사용되는 제형물은 하기를 포함한다:
- [0077] (a) 전체 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 15 중량%, 특히 바람직하게는 1 내지 10 중량% 범위의 본 발명에 따라 사용되는 하나 이상의 제제,
- [0078] (b) 공중합체 (a1) 및 알콕실레이트 (a2) 와는 상이한, 전체 0 내지 10 중량% 범위의 비이온 계면활성제 (요약해서, 계면활성제 (b) 로도 칭함),
- [0079] (c) 전체 0 내지 20 중량% 범위의 하나 이상의 폴리카르복실레이트 (요약해서, 폴리카르복실레이트 (c) 로도 칭함),
- [0080] (d) 무기 포스페이트와는 상이한, 전체 0 내지 50 중량% 범위의 착물 형성제 (요약해서, 착물 형성제 (d) 로도 칭함),
- [0081] (e) 전체 0 내지 70 중량% 범위의 하나 이상의 무기 포스페이트 (요약해서, 포스페이트 (e) 로도 칭함),
- [0082] (f) 각 경우에 착물 형성제 (d) 와는 상이한, 전체 0 내지 60 중량% 범위의 추가의 빌더 (builder) 및 코빌더 (cobuilder) (요약해서, 빌더 (f) 또는 코빌더 (f) 로도 칭함),
- [0083] (g) 전체 0 내지 30 중량% 범위의 표백제 (요약해서, 표백제 (g) 로도 칭함) 및 임의로는 표백 활성화제 또는 표백 촉매,
- [0084] (h) 전체 0 내지 8 중량% 범위의 효소(들),
- [0085] (i) 전체 0 내지 50 중량% 범위의 하나 이상의 추가의 첨가제,
- [0086] 및 임의로는 물.
- [0087] 여기서, 중량% 의 데이터는 본 발명에 따라 사용되는 제형물의 총 고체 함량을 기준으로 한다.
- [0088] 본 발명의 하나의 구현예에서, 본 발명에 따라 사용되는 제형물의 pH 는 5 내지 14, 바람직하게는 8 내지 13 범위이다.
- [0089] 본 발명의 하나의 구현예에서, 본 발명에 따라 사용되는 제형물의 물 함량은 본 발명에 따라 사용되는 제형물의 총 고체 함량을 기준으로 0.1 내지 10 중량% 범위일 수 있다.
- [0090] 계면활성제 (b) 는 하기에 성분 (b) 로도 칭할 수 있다. 폴리카르복실레이트 (c) 는 하기에 성분 (c) 로도 칭할 수 있다. 착물 형성제 (d) 는 하기에 성분 (d) 로도 칭할 수 있다 (등등). 바람직하게는, 본 발명에 따라 사용되는 제형물은 성분 (b) 내지 성분 (i) 로부터 선택되는 하나 이상의 물질을 포함하며, 이때 성분 (i) 는 물과는 상이하다.
- [0091] 본 발명의 하나의 구현예에서, 첨가제 (i) 는 음이온 또는 쯔비터이온 계면활성제, 알칼리 담체, 부식 저해제, 소포제, 염료, 프레이그런스 (fragrance), 충전제, 유기 용매, 정제화 보조제, 붕괴제, 증점제 및 용해성 촉진제로부터 선택된다.

- [0092] 성분 (b) 내지 (i) 는 하기에 예로서 더 상세히 기재되어 있다.
- [0093] 본 발명에 따라 사용되는 제제 (a) 에 존재하는 성분 (a) 의 비이온 계면활성제 이외에, 본 발명에 따라 사용되는 제형물은 10 중량% 이하의 계면활성제(들) (b), 예를 들어 약 (weakly) 또는 저발포 비이온 계면활성제를 포함할 수 있다.
- [0094] 바람직하게는, 본 발명에 따라 사용되는 제형물은 전체 0.1 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.25 내지 5 중량% 범위의 계면활성제 (b) 를 포함한다.
- [0095] 본 발명의 하나의 구현예에서, 계면활성제 (b) 는 C_1 - C_{20} -알칸올, 에틸렌 산화물 및 프로필렌 산화물로 구성되는 디 및 멀티블록 공중합체로부터 선택된다.
- [0096] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 계면활성제 (b) 는 에틸렌 산화물 및/또는 프로필렌 산화물과의 소르비탄 에스테르의 반응 생성물로부터 선택된다. 추가의 적합한 계면활성제 (b) 는 에톡실화 또는 프로폭실화 소르비탄 에스테르로부터 선택된다. 마찬가지로, 아민 산화물 또는 알킬 글리코시드가 적합하다. 적합한 추가의 비이온 계면활성제의 개요가 EP-A 0 851 023 및 DE-A 198 19 187 에서 발견될 수 있다.
- [0097] 본 발명의 하나의 구현예에서, 본 발명에 따라 사용되는 제형물은 2 개 이상의 상이한 계면활성제 (b) 의 혼합물을 포함한다.
- [0098] 본 발명의 하나의 구현예에서, 본 발명에 따라 사용되는 제제는 하나 이상의 폴리카르복실레이트 (c), 예를 들어 (메트)아크릴산 단일중합체 또는 (메트)아크릴산 공중합체의 알칼리 금속 염을 포함한다. 바람직하게는, 본 발명에 따라 사용되는 제형물은 전체 0.1 내지 20 중량% 범위의 폴리카르복실레이트(들) (c) 를 포함한다.
- [0099] (메트)아크릴산 공중합체에 적합한 공단량체는 모노에틸렌성 불포화 디카르복실산, 예컨대 말레산, 푸마르산, 말레산 무수물, 이타콘산 및 시트라콘산이다. 적합한 아크릴산 중합체는 특히 바람직하게는 평균 분자량 M_w 가 2000 내지 40 000 g/mol, 바람직하게는 2000 내지 10 000 g/mol, 특히 3000 내지 8000 g/mol 범위인 폴리아크릴산이다. 또한, 적합한 것은 공중합체성 폴리카르복실레이트 (c), 특히 메타크릴산과의 아크릴산, 및 말레산 및/또는 푸마르산과의 아크릴산 또는 메타크릴산의 공중합체성 폴리카르복실레이트이다.
- [0100] 또한, 하기 나열된 바와 같이, 하나 이상의 친수성 또는 소수성 개질된 단량체와 모노에틸렌성 불포화 C_3 - C_{10} -모노- 또는 디카르복실산 또는 그 무수물, 예컨대 말레산, 말레산 무수물, 아크릴산, 메타크릴산, 푸마르산, 이타콘산 및 시트라콘산으로 이루어진 군으로부터의 하나 이상의 단량체와의 공중합체를 사용할 수 있다.
- [0101] 적합한 소수성 단량체는, 예를 들어 이소부텐, 디이소부텐, 부텐, 펜텐, 헥센 및 스티렌, 10 개 이상의 탄소 원자를 갖는 올레핀 또는 그 혼합물, 예를 들어 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-에이코센, 1-도코센, 1-테트라코센 및 1-헥사코센, C_{22} - α -올레핀, 평균 12 내지 100 개의 탄소 원자를 갖는 폴리이소부텐 및 C_{20} - C_{24} - α -올레핀의 혼합물이다.
- [0102] 적합한 친수성 단량체는 술포네이트 또는 포스포네이트기와 단량체, 및 또한 히드록시 관능기 또는 알킬렌 산화물 기와의 비이온 단량체이다. 예로서, 하기가 언급될 수 있다: 알릴 알코올, 이소프레놀, 메톡시폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 메톡시폴리프로필렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 메톡시폴리부틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 메톡시폴리(프로필렌 산화물-코-에틸렌 산화물) (메트)아크릴레이트, 에톡시폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 에톡시폴리프로필렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 에톡시폴리부틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트 및 에톡시폴리(프로필렌 산화물-코-에틸렌 산화물) (메트)아크릴레이트. 여기서, 폴리알킬렌 글리콜은 3 내지 50 개, 특히 5 내지 40 개, 특히 10 내지 30 개의 알킬렌 산화물 단위를 포함한다.
- [0103] 여기서, 특히 바람직한 술포산기-포함 단량체는 1-아크릴아미도-1-프로판술포산, 2-아크릴아미도-2-프로판술포산, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판-술포산, 2-메타크릴아미도-2-메틸프로판술포산, 3-메타크릴아미도-2-히드록시프로판술포산, 알릴술포산, 메탈릴술포산, 알릴옥시벤젠술포산, 메탈릴옥시벤젠술포산, 2-히드록시-3-(2-프로페닐옥시)프로판술포산, 2-메틸-2-프로펜-1-술포산, 스티렌술포산, 비닐술포산, 3-술포프로필 아크릴레이트, 2-술포에틸 메타크릴레이트, 3-술포프로필 메타크릴레이트, 술포메타크릴아미드, 술포메틸-메타크릴아미드 및 상기 산의 염, 예컨대 그 나트륨, 칼륨 또는 암모늄 염이다.
- [0104] 특히 바람직한 포스포네이트기-포함 단량체는 비닐포스포산 및 그 염이다.
- [0105] 본 발명의 하나의 구현예에서, 본 발명에 따라 사용되는 제형물은 50 중량% 이하, 예를 들어 0.1 중량% 이상,

바람직하게는 1 내지 45 중량%, 특히 바람직하게는 1 내지 40 중량% 범위의 착물 형성제 (d) 를 포함한다.

[0106] 바람직한 착물 형성제 (d) 는 아미노카르복실레이트 및 폴리아미노카르복실레이트 및 그 염, 특히 알칼리 금속 염 및 그 유도체, 예를 들어 메틸 에스테르로부터 선택된다.

[0107] 본 발명의 맥락상, 아미노카르복실레이트는, (상기 언급된 바와 같이) 부분 또는 완전 중화될 수 있는 1 또는 2 개의 $\text{CH}_2\text{-COOH}$ 기를 갖는 3 차 기를 갖는 이들 유기 화합물 및 니트릴로트리아세트산을 의미하는 것으로 여겨진다. 본 발명의 맥락상, 폴리아미노카르복실레이트는, (상기 언급된 바와 같이) 부분 또는 완전 중화될 수 있는 1 또는 2 개의 $\text{CH}_2\text{-COOH}$ 기를 서로 독립적으로 각각 갖는 2 개 이상의 3 차 아미노기를 갖는 이들 유기 화합물을 의미하는 것으로 여겨진다.

[0108] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 아미노카르복실레이트는, (상기 언급된 바와 같이) 부분 또는 완전 중화될 수 있는 1 또는 2 개의 $\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{-COOH}$ 기(들) 를 갖는 2 차 아미노기를 갖는 이들 유기 화합물로부터 선택된다.

본 발명의 또 다른 구현예에서, 폴리아미노카르복실레이트는, (상기 언급된 바와 같이) 부분 또는 완전 중화될 수 있는 $\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{-COOH}$ 기를 각각 갖는 2 개 이상의 2 차 아미노기를 갖는 이들 유기 화합물로부터 선택된다.

[0109] 특히 바람직한 아미노카르복실레이트 및 폴리아미노카르복실레이트는 니트릴로-트리아세트산 (NTA), 에틸렌디아민테트라아세트산 (EDTA), 디에틸렌트리아민펜타아세트산, 히드록시에틸에틸렌디아민트리아세트산 및 메틸글리신디아세트산 (MGDA), 글루탐산-디아세트산, 이미노디숙신산, 히드록시이미노디숙신산, 에틸렌디아민-디숙신산, 아스파르트산-디아세트산 및 그 염, 예를 들어 그 알칼리 금속 염, 특히 그 칼륨 및 나트륨 염으로부터 선택된다. 특히 바람직한 착물 형성제 (d) 는 메틸글리신디아세트산 및 그 염이다.

[0110] 성분 (e) 로서, 본 발명에 따라 사용되는 제형물은 70 중량% 이하 범위, 예를 들어 5 내지 60 중량% 범위, 특히 바람직하게는 20 내지 55 중량% 범위의 포스페이트 (e) 를 포함할 수 있다.

[0111] 포스페이트 (e) 의 예는 특히 그 알칼리, 중성 또는 산성 나트륨 또는 칼륨 염 형태로 선택될 수 있는 알칼리 금속 포스페이트 및 중합체성 알칼리 금속 포스페이트이다. 상기 포스페이트 (e) 의 예는 트리나트륨 포스페이트, 테트라나트륨 디포스페이트, 디나트륨 디수소디포스페이트, 펜타나트륨 트리폴리포스페이트, 소위 나트륨 헥사메타포스페이트, 올리고머성 트리나트륨 포스페이트 (이의 올리고머화도는 5 내지 1000, 바람직하게는 5 내지 50 임) 및 상응하는 칼륨 염, 또는 나트륨 헥사메타포스페이트 및 상응하는 칼륨 염의 혼합물, 또는 나트륨 및 칼륨 염의 혼합물이다. 바람직한 포스페이트 (e) 는 알칼리 금속 포스페이트, 특히 펜타나트륨 또는 펜타칼륨 트리포스페이트 (나트륨 또는 칼륨 트리폴리포스페이트), 또한 나트륨 메타포스페이트이다.

[0112] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 본 발명에 따라 사용되는 제형물은 포스페이트 (e) 를 포함하지 않고; 본 발명에 따라 사용되는 특정 제형물의 고체 함량을 기준으로 100 중량ppm 미만의 포스페이트 (e) 를 갖는 제형물은 본 발명의 맥락상 포스페이트가 없는 것으로 여겨진다.

[0113] 성분 (f) 로서, 본 발명에 따라 사용되는 제형물은 60 중량% 이하 범위, 예를 들어 0.1 내지 60 중량% 범위의 빌더 (f) 또는 코빌더 (f) 를 포함할 수 있다. 본 발명의 맥락상, 빌더 (f) 및 코빌더 (f) 는 무기 포스페이트 및 착물 형성제 (d) 와는 상이하고 그 주 목적이 칼슘 이온 및 마그네슘 이온의 결합으로 이루어진 수용성 또는 불수용성 물질을 의미하는 것으로 여겨진다.

[0114] 빌더 (f) 는 저분자량 카르복실산 및 그 염, 예컨대 시트르산 및 그 알칼리 금속 염, 특히 무수 트리나트륨 시트레이트 또는 트리나트륨 시트레이트 2 수화물로부터 선택될 수 있다. 추가의 적합한 빌더 (f) 는 또한 속신산 및 그 알칼리 금속 염, 지방산 술포네이트, α -히드록시프로피온산, 알칼리 금속 말로네이트, 지방산 술포네이트, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -알킬 또는 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -알케닐 디숙시네이트, 타르타르산 디아세테이트, 타르타르산 모노아세테이트, 산화 전분, 옥시디숙시네이트, 글루콘산, 옥사디아세테이트, 카르복시메틸옥시숙시네이트, 타르트레이트 모노숙시네이트, 타르트레이트 디숙시네이트, 타르트레이트 모노아세테이트, 타르트레이트 디아세테이트 및 α -히드록시프로피온산이다.

[0115] 적합한 빌더 (f) 의 추가예는 실리케이트, 특히 나트륨디실리케이트 및 나트륨 메타실리케이트, 제올라이트, 시이트 실리케이트, 특히 식 $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 및 $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 의 것들이다.

[0116] 코빌더 (f) 의 예는 포스포네이트, 예를 들어 히드록시알칸포스포네이트 및 아미노알칸포스포네이트이다. 히드록시알칸포스포네이트 중에서, 1-히드록시에탄-1,1-디포스포네이트 (HEDP) 가 코빌더 (f) 로서 바람직하다.

이는 바람직하게는 나트륨 염으로서 사용되고, 디나트륨 염은 중성 반응을 제공하고, 테트라나트륨 염은 알칼리 반응 (pH 9) 을 제공한다. 적합한 아미노알칸포스포네이트는 바람직하게는 에틸렌디아민테트라메틸렌포스포네이트 (EDTMP), 디에틸렌트리아민펜타메틸렌포스포네이트 (DTPMP), 및 그 고급 동족체이다. 이들은 바람직하게는 중성 반응 나트륨 염 형태로, 예를 들어 EDTMP 의 헥사나트륨 염, 또는 DTPMP 의 헵타- 및 옥타나트륨 염으로서 사용된다.

- [0117] 나아가, 카르보네이트 및 수소카르보네이트가 사용되며, 바람직한 것은 알칼리 금속 염, 특히 나트륨 염, 예를 들어 탄산나트륨 및 탄산수소나트륨이다.
- [0118] 본 발명의 하나의 구현예에서, 본 발명에 따라 사용되는 제형물은 30 중량% 이하 범위의 표백제 (g) 및 임의로는 하나 이상의 표백 활성화제 또는 표백 촉매를 포함한다.
- [0119] 본 발명의 하나의 구현예에서, 본 발명에 따라 사용되는 제형물은 하나 이상의 산소 표백제 또는 하나 이상의 염소-포함 표백제를 포함한다. 적합한 산소 표백제의 예는 무수 또는 예를 들어 1 수화물 또는 4 수화물 또는 소위 2 수화물로서의 과불산나트륨, 무수 또는 예를 들어 1 수화물로서의 나트륨 퍼카르보네이트, 과산화수소, 퍼솔페이트, 유기 과산, 예컨대 퍼옥시라우르산, 퍼옥시스테아르산, 퍼옥시- α -나프토산, 1,12-디퍼옥시도데칸디오산, 퍼벤조산, 1,9-디퍼옥시아젤라산, 디퍼옥시이소프탈산 (각 경우에, 유리산 또는 알칼리 금속 염, 특히 나트륨 염으로서), 또한 술폰일퍼옥시산 및 양이온 퍼옥시산이다.
- [0120] 본 발명에 따라 사용되는 제형물은, 예를 들어 0.5 내지 15 중량% 범위의 산소 표백제를 포함할 수 있다.
- [0121] 적합한 염소-포함 표백제는, 예를 들어 1,3-디클로로-5,5-디메틸히단토인, N 클로로술폰아미드, 클로르아민 T, 클로르아민 B, 나트륨 하이포클로라이트, 칼슘 하이포클로라이트, 마그네슘 하이포클로라이트, 칼륨 하이포클로라이트, 칼륨 디클로로이소시아누레이트 및 나트륨 디클로로이소시아누레이트이다.
- [0122] 본 발명에 따라 사용되는 제형물은, 예를 들어 3 내지 10 중량% 범위의 염소-포함 표백제를 포함할 수 있다.
- [0123] 본 발명에 따라 사용되는 제형물은 하나 이상의 표백 촉매를 포함할 수 있다. 표백 촉매는 표백제-부스팅 (boosting) 전이금속 염 또는 전이금속 착물, 예를 들어 망간-, 철-, 코발트-, 루테튬- 또는 몰리브덴-살렌 착물, 또는 망간-, 철-, 코발트-, 루테튬- 또는 몰리브덴-카르보닐 착물로부터 선택될 수 있다. 질소-포함 3 각 리간드와의 망간, 철, 코발트, 루테튬, 몰리브덴, 티탄, 바나듐 및 구리 착물, 및 또한 코발트-, 철-, 구리- 및 루테튬-아민 착물이 또한 표백 촉매로서 사용될 수 있다.
- [0124] 본 발명에 따라 사용되는 제형물은 하나 이상의 표백 활성화제, 예를 들어 N-메틸모르폴리늄-아세토니트릴 염 ("MMA 염"), 트리메틸암모늄 아세토니트릴 염, N-아실이미드, 예를 들어 N-노나노일숙신이미드, 1,5-디아세틸-2,2-디옥소헥사히드로-1,3,5-트리아진 ("DADHT") 또는 니트릴 쿼트 (quat), 즉 트리메틸암모늄 아세토니트릴 염 (들) 을 포함할 수 있다.
- [0125] 본 발명의 하나의 구현예에서, 본 발명에 따라 사용되는 제형물은 본 발명에 따라 사용되는 총 제형물을 기준으로 0.1 내지 10 중량%, 바람직하게는 1 내지 9 중량%, 특히 바람직하게는 1.5 내지 8 중량% 범위의 표백 활성화제를 포함한다.
- [0126] 본 발명에 따라 사용되는 제형물은, 예를 들어 각 경우에 본 발명에 따라 사용되는 제형물의 총 고체 함량을 기준으로 전체 8 중량% 이하, 바람직하게는 0.1 내지 3 중량% 의 효소 (h) 를 포함할 수 있다. 효소 (h) 의 예는 리파아제, 가수분해효소, 아밀라아제, 프로테아제, 셀룰라아제, 에스테라아제, 펙티나아제, 락타아제 및 퍼옥시다아제이다.
- [0127] 본 발명의 하나의 구현예에서, 본 발명에 따라 사용되는 제형물은 전체 0.1 내지 50 중량% 범위의 하나 이상의 첨가제 (i) 를 포함할 수 있다. 첨가제 (i) 의 예는 음이온 또는 쪼비터이온 계면활성제, 알칼리 담체, 부식 저해제, 소포제, 염료, 프레이그린스, 충전제, 유기 용매, 정제화 보조제, 붕괴제, 증점제 및 용해성 촉진제이다.
- [0128] 붕괴제는 정제 붕괴제로도 칭한다. 예는 가교된 폴리비닐-피롤리돈이다.
- [0129] 정제화 보조제의 예는, 예를 들어 분자량 M_w 가 1500 g/mol 이상인 폴리에틸렌 글리콜이다. 정제화 보조제의 예는, 예를 들어 분자량 M_w 가 1500 g/mol 초과 8000 g/mol 이하인 폴리에틸렌 글리콜이다.
- [0130] 음이온 계면활성제의 예는 분자 당 1 내지 6 개의 에틸렌 산화물 단위를 갖는 C_8 - C_{20} -알킬 술페이트, C_8 - C_{20} -알킬

술포네이트 및 C_8 - C_{20} -알킬 에테르 술포네이트이다.

- [0131] 켄비터이온 계면활성제의 예는 지방족 기가 미분지형 또는 분지형일 수 있고, 지방족 치환기 중 하나가 C_6 - C_{20} -알킬렌 라디칼, 바람직하게는 C_8 - C_{18} -알킬렌 라디칼 (음이온기 보유), 예를 들어 카르복실기, 술포네이트기, 포스페이트기 또는 포스포산기를 갖는 4 차 지방족 암모늄 염 또는 포스포늄 염 또는 3 차 술포늄 염의 유도체이다.
- [0132] 켄비터이온 계면활성제의 구체예는 베타인, 예를 들어 코카미도프로필베타인이다.
- [0133] 본 발명에 따라 사용되는 제형물은 하나 이상의 알칼리 담체를 포함할 수 있다. 알칼리 담체는, 예를 들어 알칼리 pH 가 요망되는 경우 9 이상의 pH 를 보장한다. 적합한 것은, 예를 들어 알칼리 금속 카르보네이트, 알칼리 금속 수소카르보네이트, 알칼리 금속 수산화물 및 알칼리 금속 메타실리케이트이다. 바람직한 알칼리 금속은 각 경우에 칼륨, 특히 바람직하게는 나트륨이다.
- [0134] 본 발명에 따라 사용되는 제형물은 하나 이상의 부식 저해제를 포함할 수 있다. 본 경우에, 이들은 금속의 부식을 저해하는 이들 화합물을 의미하는 것으로 여겨진다. 적합한 부식 저해제의 예는 트리아졸, 특히 벤조-트리아졸, 비스벤조트리아졸, 아미노트리아졸, 알킬아미노트리아졸, 또한 페놀 유도체, 예를 들어 히드로퀴논, 피로카테콜, 히드록시히드로퀴논, 갈산, 폴로로글루신 또는 피로갈롤이다.
- [0135] 본 발명의 하나의 구현예에서, 본 발명에 따라 사용되는 제형물은 전체 0.1 내지 1.5 중량% 범위의 부식 저해제를 포함한다.
- [0136] 본 발명의 하나의 구현예에서, 본 발명에 따라 사용되는 제형물은 유리 부식 저해제를 포함한다. 유리 부식은 유리 표면 상에 클라우딩 (clouding), 혼색, 스트리킹 (streaking) 및 선으로부터 자명할 수 있다. 바람직한 유리 부식 저해제는 마그네슘, 아연 및 비스무트 염, 및 아연, 마그네슘 또는 비스무트의 착화합물의 군으로부터 선택된다.
- [0137] 본 발명에 따라 사용되는 제형물은, 예를 들어 실리콘유 및 파라핀유로부터 선택되는 하나 이상의 소포제를 포함할 수 있다.
- [0138] 본 발명의 하나의 구현예에서, 본 발명에 따라 사용되는 제형물은 전체 0.05 내지 0.5 중량% 범위의 소포제를 포함한다.
- [0139] 본 발명의 하나의 구현예에서, 본 발명에 따라 사용되는 제형물은 하나 이상의 산, 예를 들어 메탄술포산 또는 그 염을 포함할 수 있다.
- [0140] 본 발명의 하나의 구현예에서, 본 발명에 따라 사용되는 제형물은 하나 이상의 염료를 가질 수 있다. 적합한 염료의 예는 페이턴트 블루 (patent blue) 이다.
- [0141] 본 발명의 하나의 구현예에서, 본 발명에 따라 사용되는 제형물은 하나 이상의 프레이그런스, 예를 들어 향료를 포함할 수 있다.
- [0142] 본 발명의 하나의 구현예에서, 본 발명에 따라 사용되는 제형물은 하나 이상의 보존제, 예를 들어 2-메틸-2H-이소티아졸-3-온 (Kathon (CG)) 을 포함할 수 있다.
- [0143] 적합한 충전제는, 예를 들어 황산나트륨이다.
- [0144] 적합한 유기 용매의 예는 에탄올, 이소프로판올 및 프로필렌 글리콜이다.
- [0145] 본 발명에 따라 사용되는 클리닝 제형물은 액체, 겔 또는 고체 형태, 단일상 또는 다상 (multiphase), 정제 형태, 또는 기타 투여 단위 형태일 수 있다.
- [0146] 본 발명에 따라 사용되는 제형물이 식기세척에 사용되는 경우, 최상으로 청결하고, 특히 석회 자국이 거의 없는 접시가 수득된다. 나아가, 본 발명에 따라 사용되는 제형물을 사용해 세척된 접시는 매우 양호한 필름링 특성을 나타낸다.
- [0147] 본 발명은 추가로 식기세척기를 위한 본 발명에 따라 사용되는 제형물의 용도를 제공한다. 본 발명은 추가로 상기 기재된 하나 이상의 제형물을 사용하는 식기세척기를 위한 방법을 제공한다.
- [0148] 본 맥락상, 식기세척과 관련된 표현 "접시" 는 자기 그릇 및 플라스틱 접시, 뿐만 아니라 커트러리 (cutlery),

예를 들어 은 커트러리 또는 플라스틱 커트러리, 및 또한 포트, 팬, 주방용구, 예를 들어 레몬 프레스 또는 마늘 프레스, 또는 계량컵, 및 또한 유리 및 요리용 유리 용기를 의미하는 것으로 여겨져야 한다.

- [0149] 바람직하게는, 식기세척기는 디시워셔 (자동 디시워셔) 를 사용해 세척하는 것이다.
- [0150] 본 발명의 하나의 구현예에서, 1 내지 30° German 정도, 바람직하게는 2 내지 25° German 정도 범위의 정도를 갖는 물이 사용되며, German 정도는 특히 칼슘 정도를 의미하는 것으로 여겨진다.
- [0151] 본 발명에 따른 세척 방법의 결과로서, 최상으로 청결하고, 특히 석회 자국이 거의 없는 접시가 수득된다. 나아가, 본 발명에 따라 사용되는 제형물을 사용해 세척된 접시는 매우 양호한 필름링 특성을 나타낸다.
- [0152] 본 발명은 추가로 식기세척기를 위한 제형물에서의, 하기의 공중합에 의해 수득가능한 공중합체 (a1) 의 용도를 제공한다:
- [0153] (a1.1) 하나 이상의 N-비닐아미드,
- [0154] (a1.2) 비닐 아세테이트,
- [0155] (a1.3) 하나 이상의 폴리에테르,
- [0156] (a1.4) 임의로는 하나 이상의 추가의 공단량체.
- [0157] 하나의 바람직한 변형법으로, 공중합체 (a1) 은 하기의 공중합에 의해 수득가능하다:
- [0158] 전체 30 내지 80 중량% 범위의 N-비닐아미드 (a1.1),
- [0159] 전체 10 내지 50 중량% 범위의 비닐 아세테이트 (a1.2),
- [0160] 전체 10 내지 50 중량% 범위의 폴리에테르 (a1.3),
- [0161] 전체 0 내지 10 중량% 범위의 공단량체(들) (a1.4),
- [0162] 각 경우에, 총 공중합체 (a1) 의 질량을 기준으로 함.
- [0163] 공중합체 (a1) 의 추가 특성이 상기 기재되어 있다.
- [0164] 본 발명은 추가로 본 발명에 따라 사용되는 제제의 제조 방법을 제공하며, 이때 하나 이상의 공중합체 (a1) 및 하나 이상의 알콕실레이트 (a2) 를 함께 혼합한다.
- [0165] 바람직한 변이법으로, 그 절차는 하나 이상의 공중합체 (a1) 또는 하나 이상의 알콕실레이트 (a2) 를 용융시키고, 이를 공중합체 (a1) 또는 알콕실레이트 (a2) 와 혼합한 후, 이를 냉각시키게 두는 것을 포함한다.
- [0166] 또 다른 바람직한 변이법으로, 그 절차는 각각 용융 상태의 하나 이상의 공중합체 (a1) 및 하나 이상의 알콕실레이트 (a2) 를 함께 혼합한 후, 이들을 냉각시키게 두는 것을 포함한다.
- [0167] 하나의 구현예에서, 공중합체 (a1) 및 알콕실레이트 (a2) 를, 예를 들어 희석 없이 또는 물의 존재 하에 함께 혼합한 후, 물을 임의로는 제거한다. 물을, 예를 들어 증발에 의해 제거할 수 있다.
- [0168] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 공중합체 (a1) 을, 예를 들어 교반 용기, 가열가능 튜브 또는 압출기에서 용융시킨 후, 고체 또는 용융 형태로 알콕실레이트 (a2) 와 혼합한다. 이후, 이를 냉각시키게 둘 수 있다. 본 발명의 또 다른 구현예에서, 알콕실레이트 (a2) 를, 예를 들어 교반 용기, 가열가능 튜브 또는 압출기에서 용융시킨 후, 고체 또는 용융 형태로 공중합체 (a1) 과 혼합한다. 이후, 이를 냉각시키게 둘 수 있다.
- [0169] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 각각 고체 형태의 공중합체 (a1) 및 알콕실레이트 (a2) 를 혼합한 후, 수득한 혼합물을, 예를 들어 교반 용기, 가열가능 튜브 또는 압출기에서 용융시킨 후, 냉각시키게 둔다.
- [0170] 본 발명의 또 다른 바람직한 구현예에서, 공중합체 (a1) 을 용융 형태로 고체 알콕실레이트 (a2) 와 부가혼합할 수 있으며, 이때 알콕실레이트 (a2) 가 용융된다. 상기 동안 또는 그 이후에, 혼합을 수행한 후, 상기 혼합물을 냉각시키게 둔다.
- [0171] 본 발명의 또 다른 바람직한 구현예에서, 공중합체 (a1) 및 알콕실레이트 (a2) 를 별개로 용융시키고, 2 개의 용융물을 혼합한 후, 냉각시키게 둔다.
- [0172] 따라서, 예를 들어 추가 단계로, 그 제조를 뒤따르는 정제 작업 후에 제조되는 바와 같은, 용융-액체 공중합체 (a1) 을 추가 가공할 수 있다. 예를 들어, 용융-액체 공중합체 (a1) 을 적합한 혼합기 내에 혼입시키고, 하

나 이상의 알콕실레이트 (a2) 와 혼합할 수 있다. 적합한 혼합기는, 예를 들어 제 2 압출기, 혼련기, 동적 및 정적 혼합기, 및 그 조합이다.

[0173] 적합한 구현에는 공중합체 (a1) 을 용융시키고, 알콕실레이트 (a2) 와 혼합하는 것이다. 여기서, 그 절차는 개별적으로 또는 혼합물로서 공중합체 (a1) 및 알콕실레이트 (a2) 를 압출기의 하나 이상의 주입구 내에서 계량하고, 이들을 혼합 하에 용융시킨 후, 다시 냉각하고, 과립화하는 것을 포함할 수 있다. 또는, 공중합체 (a1) 만을 용융시키고, 알콕실레이트 (a2) 를 측면 투여 (측면 컨베이어 벨트) 를 통해 하나 이상의 지점에서 공중합체 (a1) 의 액체 용융물 내에서 계량한다. 상기 구현예에서, 압출기 스크류에 적합한 혼합기가 제공되어야 한다. 적합한 혼합기는, 예를 들어 운송 및 미운송 혼련 블록, 톱니 혼합기, 구멍이 난 막대를 갖춘 기기, 터보혼합기, 널링 (knurling) 혼합기, 톱니 블록 등일 수 있다.

[0174] 하나의 구현예에 따라, 건조 공중합체 (a1) 을 알콕실레이트 (a2) 의 존재 하에 수득한다. 상기를 위해, 알콕실레이트 (a2) 를 공중합체 (a1) 의 용액 또는 분산물, 또는 용융 공중합체 (a1) 에 첨가할 수 있고, 수득한 혼합물을 압출기에 통과시킬 수 있거나, 또는 알콕실레이트 (a2) 를 개별적으로 압출기에 도입시킨다. 예를 들어, 비이온 계면활성제 (a2) 를 초기 충전물로서 고체 또는 액체 형태로 저온 압출기 내에 도입시킬 수 있고, 중합체 용액을 그에 펌핑할 수 있고, 그 둘 모두를 함께 탈기시키거나, 또는 중합체 용액을 초기 충전물로서 도입시킬 수 있는데, 즉 가열 압출기 내에 펌핑하고, 우선 특정 분율 (예를 들어, 50-95%) 의 용매를 증발시킨 후, 이후 단계에서 비이온 계면활성제 (a2) 를 고체 또는 현탁물 (슬러리) 로서 첨가하고, 용매를 함께 증발시킨다.

[0175] 공중합체 (a1) 및 알콕실레이트 (a2) 의 혼합물의 냉각 후에, 냉각시키게 두고, 임의로는 분쇄할 수 있다. 분쇄에 적합한 것은 이론상 상기 목적을 위해 공지된 모든 종래의 기법, 예컨대 고온 또는 저온 비팅 (beating) 이다. 냉각시키게 두는 것 및 분쇄를 임의의 목적하는 순서로 수행할 수 있다. 따라서, 예를 들어 회전 나이프로 또는 공기를 사출시켜 공중합체 (a1) 및 알콕실레이트 (a2) 의 압출물을 비팅한 후, 이를 공기로 또는 보호 기체 하에 냉각시킬 수 있다. 또 다른 변이법으로, 저온 벨트 (스테인리스 강, Teflon, 체인 벨트) 상에 용융물 가닥으로서 공중합체 (a1) 및 알콕실레이트 (a2) 의 압출물을 놓고, 고화 후에 이를 과립화 또는 분쇄할 수 있다.

[0176] 기타 분쇄 방법, 예를 들어 분무-고화가 또한 가능하다.

[0177] 일반식 (I) 의 화합물은 상응하는 C₈-C₂₄-알코올과 알킬렌 산화물과의 알콕실화에 의해 수득될 수 있다. 여기서, 알콕실화 이후에 예를 들어 적합한 알코올 또는 또 다른 알킬화제, 특히 디메틸 술페이트와의 에테르화, 또는 카르복실산과의 에스테르화가 있을 수 있다.

[0178] 바람직하게는, R² 는 수소이다.

[0179] 알콕실화를, 예를 들어 알칼리 촉매, 예컨대 알칼리 금속 수산화물 또는 알칼리 금속 알코올레이트를 사용해, 또는 산성 촉매, 예를 들어 BF₃ · H₃PO₄, BF₃ · 2 (C₂H₅)₂O, BF₃, SbCl₅, SnCl₄ · 2 H₂O 또는 히드로탈사이트로, 또는 이중 금속 시아니드 촉매로 수행할 수 있다.

[0180] 공중합체 (a1) 의 제조 방법이 그 자체로 공지되어 있으며, 예를 들어 WO 2007/051743 을 참조하라. 제조는 라디칼 개시 중합으로 바람직하게는 용액, 비수성 유기 용매 또는 물과 비수성 유기 용매의 혼합물 중에 발생한다. 적합한 비수성 유기 용매는, 예를 들어 알코올, 예컨대 메탄올, 에탄올, n-프로판올 및 이소프로판올, 및 또한 글리콜, 예컨대 에틸렌 글리콜 및 글리세롤이다. 또한, 용매로서 적합한 것은 에스테르, 예를 들어 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 이소프로필 아세테이트, 이소부틸 아세테이트 또는 부틸 아세테이트이며, 이때 에틸 아세테이트가 바람직하다. 자유-라디칼 공중합을 수행하기 위해, 바람직한 것은 초기 충전물로서 폴리에테르 (a1.3) 을 도입시키고, N-비닐아미드 (a1.1), 비닐 아세테이트 (a1.2) 및 임의로는 추가의 공단량체 (a1.4) 를 함께 또는 개별적으로, 동시에 또는 연속적으로 첨가하는 것이다.

[0181] 자유-라디칼 공중합을 바람직하게는 60 내지 100 °C 의 온도에서 수행한다. 적합한 압력은, 예를 들어 대기압이지만, 또한 더 높거나 또는 낮은 압력을 선택할 수 있다.

[0182] 본 발명은 하기 작업예에 의해 더 상세히 예시된다.

[0183] 작업예

[0184] I. 사용되는 물질

- [0185] I.1 공중합체 (a1) 의 제조
- [0186] I.1.1 공중합체 (a1-1) 의 제조
- [0187] 공급물 1: 240 g 의 비닐 아세테이트 (a1.2)
- [0188] 공급물 2: 240 g 의 에틸 아세테이트 중에 용해시킨 456 g 의 비닐카프로락탐 (a1.1-1)
- [0189] 공급물 3: 67.90 g 의 에틸 아세테이트로 희석시킨 10.44 g 의 tert-부틸 퍼피발레이트 (지방족 혼합물 중 75 중량%)
- [0190] 25 g 의 에틸 아세테이트 중에 용해시킨 104.0 g 의 폴리에틸렌 글리콜 (M_w : 6000 g/mol) (a1.3-1) 을 초기 충전물로서 교반 장치에 도입시키고, N_2 분위기 하에 77 °C 로 가열한다. 내부 온도가 77 °C 에 도달하자마자, 1 g 의 공급물 3 을 첨가하고, 상기 혼합물을 15 분 동안 중합시켰다. 이후, 공급물 1, 공급물 2 및 공급물 3 의 계량 첨가를 동시에 개시하였다. 공급물 1 및 공급물 2 를 5 시간에 걸쳐 계량하고, 공급물 3 을 2 시간에 걸쳐 계량하였다. 모든 공급물을 계량한 후, 반응 혼합물을 추가적인 3 시간 동안 77 °C 에서 교반하였다. 이후, 반응 혼합물을 500 ml 의 물로 희석하였다. 이후, 휘발성 성분을 스팀 증류에 의해 제거하였다. 상기 방식으로 수득가능한 공중합체 (a1-1) 의 수용액을 동결-건조시켰다. 공중합체 (a1-1) 을 분쇄 후에 매우 용이하게 유동성인 분말로서 수득하였다. M_w : 44 000 g/mol
- [0191] I.1.2 공중합체 (a1-2) 의 제조
- [0192] 공급물 1: 100 g 의 에틸 아세테이트 중에 용해시킨 500 g 의 비닐카프로락탐 (a1.1-1) 및 180 g 비닐 아세테이트 (a1.2)
- [0193] 공급물 2: 94.50 g 의 에틸 아세테이트로 희석시킨 10.50 g 의 tert-부틸 퍼에틸헥사노에이트 (98 중량%)
- [0194] 165 g 의 에틸 아세테이트 중에 용해시킨 100.0 g 의 폴리에틸렌 글리콜 (M_w : 6000 g/mol) (a1.3-1) 및 20 g 의 비닐 아세테이트 (a1.2) 를 초기 충전물로서 교반 장치에 도입시키고, N_2 분위기 하에 77 °C 로 가열하였다. 내부 온도가 77 °C 에 도달하자마자, 10.5 g 의 공급물 2 를 첨가하고, 상기 혼합물을 15 분 동안 부분 중합시켰다. 이후, 공급물 1 및 공급물 2 의 계량 첨가를 동시에 개시하였다. 공급물 1 을 5 시간에 걸쳐 계량하고, 공급물 2 를 2 시간에 걸쳐 계량하였다. 모든 공급물을 계량한 후, 반응 혼합물을 추가적인 3 시간 동안 77 °C 에서 교반하였다. 이후, 반응 혼합물을 500 ml 의 물로 희석하였다. 이후, 휘발성 성분을 스팀 증류에 의해 제거하였다. 상기 방식으로 수득가능한 공중합체 (a1-1) 의 수용액을 동결-건조시켰다. 공중합체 (a1-2) 를 분쇄 후에 매우 용이하게 유동성인 분말로서 수득하였다.
- [0195] I.1.3 추가 공중합체 (a1-3) 내지 (a1-5) 의 제조
- [0196] 각 경우에 공급물 1 및 공급물 2 의 상이한 조성을 선택하는 것을 제외하고는, 그 절차는 실시예 I.1.2 에 기재된 바와 같았다.
- [0197] 상기는 표 1 에 따른 하기 공중합체를 제공하였다.

표 1: 공중합체 (a1-1) 내지 (a1-5) 의 조성

공중합체	조성 (중량%)			K 값 (에탄올 중 1 중량%)
	(a1.3-1)	(a1.1-1)	(a1.2)	
(a1-1)	13	57	30	19.8
(a1-2)	12.5	62.5	25	18.5
(a1-3)	12.5	60	27.5	40.4
(a1-4)	14	51	35	25.2
(a1-5)	14	53.5	32.5	22.4

- [0198]
- [0199] 사용된 알콕실레이트 (a2-1) 은 $n-C_{18}H_{37}-(OCH_2CH_2)_9-OH$ 였다.

[0200] II. 본 발명에 따라 사용되는 제형물 및 또한 비교 제형물의 제조

[0201] II.1 기본 혼합물의 제조

- [0202] 사용된 폴리카르복실레이트 (c-1) 은 하기였다: 아크릴산/AMPS (2-아크릴아미도-2-메틸프로판술포산) 의 랜덤

공중합체, 중량비 7:3, NaOH 로 부분 중화, Mw: 20 000 g/mol, K 값: 40, pH 5 (증류수 중 1%).

[0203] 기본 혼합물의 제조를 위해, 각 경우에 표 2 에서와 같이 논의된 물질들을 주방기기 내에서 건조 상태로 함께 혼합하고, 샘플 디바이더 (sample divider) 로 나누었다.

표 2: 기본 혼합물의 조성

	BF-P-부재(不在)물	BF-P-포함물
프로테아제	1	1
아밀라아제	0.2	0.2
폴리카르복실레이트 (c-1)	10	6.5
나트륨 퍼카르보네이트	10.5	14
테트라아세틸에틸렌디아민	4	4
나트륨 트리폴리포스페이트	-	50
Na ₂ Si ₂ O ₅	2	2
Na ₂ CO ₃	18.8	18.8
나트륨 시트레이트 2 수화물	33	-
메틸글리신디아세트산, 트리나트륨 염	15	-
HEDP	0.5	0.5

[0204]

[0205] HEDP: 히드록시에탄-(1,1-디포스폰산) 의 디나트륨 염

[0206]

모든 정량적 데이터는 g 임.

[0207]

II.2 본 발명에 따라 사용되는 제제 및 비교 제제의 제조

[0208]

본 발명에 따른 제제 EZ-1 의 제조

[0209]

10 g 의 알콕실레이트 (a2-1) 을 용융시키고, 5 g 의 고체 공중합체 (a1-1) 과 혼합하였다. 상기를 통해 우선 클라우디 (cloudy) 용액 형태의 불균일 혼합물을 제조하였다. 실온으로 냉각하고, 재용융시킨 후, 균일 혼합물을 투명 용액의 형태로 수득하였다. 상기를 실온으로 냉각시켜 덩으로써 제제 EZ-1 을 수득하였다. EZ-1 은 실온에서 고체였다.

[0210]

II.3 본 발명에 따라 사용되는 무포스페이트 제형물 EF-1 의 제조

[0211]

19.95 g 의 기본 혼합물 BP-P-부재물을 초기 충전물로서 도입시켰다. 이후, EZ-1 을 용융시키고, 1.05 g 의 (a2-1) 및 0.55 g 의 (a1-1) 을 포함하는 1.6 g 의 EZ-1 을 BP-P 부재물에 첨가하였다. 상기 방식으로 수득가능한 제형물 EF-1 을 고화시키게 두었다.

[0212]

II.4 본 발명에 따라 사용되는 포스페이트-포함 제형물 및 비교 제형물의 제조

[0213]

II.4.1 본 발명에 따라 사용되는 제형물 EF-1P 의 제조

[0214]

20.4 g 의 기본 혼합물 BP-P-포함물을 초기 충전물로서 도입시켰다. 이후, 0.9 g 의 EZ-1 을 용융시키고, BP-P-포함물에 첨가하였다. 상기 방식으로 수득가능한 제형물 EF-1P 를 고화시키게 두었다.

[0215]

II.4.2 비교 제형물 V-F-2P 의 제조

[0216]

20.4 g 의 기본 혼합물 BP-P-포함물을 초기 충전물로서 도입시켰다. 이후, 0.6 g 의 알콕실레이트 (a2-1) 을 용융시키고, BP-P-포함물에 첨가하였다. 상기 방식으로 수득가능한 비교 제형물 V-F-2P 를 고화시키게 두었다.

[0217]

III. 본 발명에 따라 사용되는 제형물 및 비교 제형물의 시험

[0218]

식기세척기를 위한 시험을 위해, 하기 실험 조건을 선택하였다:

[0219]

디시워셔: Miele G 1222 SCL

[0220]

프로그램: R-시간 2 (8 분) 로 50 °C (예비 행균 없음)

[0221]

용품: 3 개의 나이프 (WMF Tafelmesser Berlin, Monoblock)

[0222]

3 개의 Amsterdam 0.2 l 음용 유리

[0223]

3 개의 "OCEAN BLUE" BREAKFAST PLATE (멜라민 수지로 만들어짐)

- [0224] 3 개의 자기 플레이트 RIMMED PLATE FLAT 19 CM
- [0225] 배열: 커트러리 트레이에 나이프, 상부 바스켓에 유리, 하부 바스켓에 플레이트
- [0226] 식기세척 세제: 21 g
- [0227] 오염물 첨가: 100 g 의 클리어-린스 오염물 (달걀, 전분 및 그리즈 (grease) 포함) 을 동결 상태로 투여하였음
- [0228] 클리어-린스 온도: 65 °C
- [0229] 물 경도: 21° German 경도 (Ca/Mg):HCO₃ (3:1):1.35
- [0230] 세척 사이클: 6; 각 경우에 1 시간 휴지 (식기세척기 문을 열어 놓은 채 10 분, 식기세척기 문을 닫은 채 50 분)
- [0231] 평가: 6 회 세척 사이클 후, 구멍이 난 플레이트 뒤편에서 광 하에 암흑 챔버에서 육안으로
- [0232] 용품을 10 (매우 양호) 에서 1 (매우 불량) 의 등급 스케일을 사용해 6 회 세척 사이클 후에 평가하였다. 1 - 10 의 등급을 스포팅 (매우 많고 몰려있는 스포트 = 1 에서 스포트 없음 = 10 범위) 에 대해서 부여하고, 필름링 에 대해서 등급 1 - 10 을 부여하였다 (1 = 매우 상당한 침착물, 10 = 침착물 없음).
- [0233] IV.1 무포스페이트 제형물을 사용한 결과
- [0234] 시험 결과가 표 3 에 요약되어 있다 (하기 페이지 참조)
- [0235] IV.2 포스페이트-포함 제형물을 사용한 결과
- [0236] 시험 결과가 표 4 에 요약되어 있다 (하기 페이지 참조)

[0237]

표 3: 무 포스페이트 제형물 EF-1 을 사용한 디시위셔 시험

제형물	스포팅				필름잉			
	나이프	유리	멜라민 플레이트	자기 플레이트	나이프	유리	멜라민 플레이트	자기 플레이트
EF-1	10	10	8	7	5	6	6	6

표 4: 포스페이트-포함 제형물을 사용한 디시위셔 시험

제형물	스포팅				필름잉			
	나이프	유리	멜라민 플레이트	자기 플레이트	나이프	유리	멜라민 플레이트	자기 플레이트
EF-1P	7	7	9	8	5	7	8	7
V-F-2P	7	2	2	3	6	7	8	8