

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>  
C11D 7/54

(45) 공고일자 1990년06월28일  
(11) 공고번호 특1990-0004496

(21) 출원번호	특1983-0002938	(65) 공개번호	특1984-0004941
(22) 출원일자	1983년06월29일	(43) 공개일자	1984년10월31일
(30) 우선권 주장	393,843 1982년06월30일 미국(US)		
(71) 출원인	더 푸록타 앤드 갬블 캄파니	아아르 시이 워트	
	미합중국 오하이오주 신시나티시 이이스트 제6스트리트 301		
(72) 발명자	스탠리 야트-밍 청		
	미합중국 오하이오주 신시나티시 포 월즈 드라이브 10번 8257		
	자이안프렌코 쿼기 스파디니		
	미합중국 오하이오주 와이오밍시 세노라 코트 343		
(74) 대리인	차윤근, 차순영		

**심사관 :** 이정우 (책자공보 제1919호)

**(54) 표백 조성물**

**요약**

내용 없음.

**명세서**

[발명의 명칭]

표백 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 표백 조성물, 특히 광범위한 표백 용액 온도에 걸쳐 효과적이고 능률적인 직물 표면 표백을 제공하는 표백 조성물에 관한 것이다. 직물의 표면 표백은 직물 표면에서 표백반응이 일어나서 얼룩 및/또는 때를 제거하는 표백이다. 본 발명의 표백 조성물은 수용액 중에서 과산화수소를 생성할 수 있는 과산화표백제; 및 특정 표백 활성제를 과산화수소 대 표백 활성제의 특정물비로 함유한다. 매우 바람직한 실시양태에 있어서, 본 발명의 표백 조성물은 세척제 조성물이다.

과산화표백제가 직물에서 때 및/또는 얼룩을 제거하는데 효과가 있음은 오래전부터 공지되어 왔으나 이들은 온도에 대한 의존성이 높다. 이러한 표백제는 본래 약 60℃ 이상의 표백 용액, 즉 표백제와 물의 혼합물에서만 실시될 수 있고/있거나 유효하다. 약 67℃의 표백 용액 온도에서 과산화표백제는 일부분만이 유효하며, 따라서 원하는 수준의 표백성능을 얻기 위해서는 극히 높은 수준의 과산화표백제를 계에 가해야만 한다. 이것은 비경제적이다.

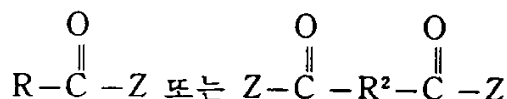
표백 용액의 온도가 60℃ 이하로 저하된 경우 계에 가한 과산화표백제의 수준에 관계없이 과산화표백제는 비효과적이다. 이러한 표백제는 60℃ 이하의 세탁수 온도로 세척하는 가정용 자동 세탁기를 사용하는 직물 세탁 과정에서 세정제보조제로 통상적으로 사용되므로 과산화표백제의 온도 의존도는 중요하다. 직물의 보호 및 에너지 관점에서 이러한 세탁 온도를 사용한다. 이러한 세탁 과정의 결과로, 일반적으로 표백 활성제로 칠해지는 60℃ 이하의 표백 용액 온도에서도 과산화표백제가 효과적이 되게 하는 물질을 개발하기 위한 많은 연구가 있었다. 표백 활성제로서 여러가지 물질이 공지되어 있다.

카복실산 에스테르 표백 활성제는 공지되어 있다. 햄프슨(Hampson) 등의 영국 특허 제864,798호(1961년 4월 6일)에는 무기 과산화 및 60메쉬 표준 시이브상에서 70% 이상이 남는 입자 크기의 지방족 카복실산 유기 에스테르를 함유하는 표백 조성물이 기술되어 있다. 탄소수 10 이하, 바람직하게는 8 미만의 지방족 카복실산에서 유도된 에스테르가 바람직하다. 반응성 에스테르는 분자 대 과산화수소의 사용가능한 산소 가 원자의 비율은 1/4 내지 4, 바람직하게는 1/2 내지 1.5이다. 이러한 표백 조성물은 보관도중 안정한 것으로 언급되어 있다.

데이비즈(Davies) 등의 영국 특허 제836,988호(1960년 6월 9일)에는 과산화수소 또는 무기 과산화 및 유기 카복실산 에스테르를 함유하는 표백 조성물이 기술되어 있다. 상기 발명에 따른 에스테르를 정의하는 시험이 기술되어 있다. 사용한 산소 한 원자당 에스테르의 몰수는 1/4 내지 2이며 특히 1/2 내지 1.5이다. 이러한 에스테르는 과산화수소 하나만으로 얻은 것에 비해 50 내지 60℃의 온도에서 개선된 표백을 제공한다고 언급되어 있다.

과산화표백제와 혼합하여 사용되는, 표면 활성을 보이는 것으로 믿어지는 표백 활성제는 특히 효과적인 표면 표백을 제공하는 것으로 이미 공지되어 있다. 디엘(Diehl) 등의 미합중국 특허 제4,283,301호(1981년 8월 11일)에는 과산화표백제 및 다음 일반식의 표백활성제를 함유하는 표백 조성물이 기술

되어 있다.



상기식에서, R은 탄소수 약 5 내지 약 13의 알킬쇄이고, R<sup>2</sup>는 탄소수 약 4 내지 약 24의 알킬쇄이며, Z는 각각 정의된 바와같은 이탈그룹이다.

이러한 표백제 및 표백활성제는 돌몰비로 존재하는 것이 바람직하다.

본 발명은 (a) 수용액중에서 과산화수소를 생성할 수 있는 과산표백화합물 : 및 (b) 일반식(I)의 표백활성제를 함유하는 표백 조성물(여기에서, (a)에서 생성된 과산화수소 대 표백 활성제(b)의 몰비는 약 1.5보다 크다)에 관한 것이다.



상기식에서, R은 탄소수 약 5 내지 약 8의 알킬그룹(여기에서, 카보닐탄소를 포함하여 이로부터 확장된 가장 긴 알킬 직쇄의 탄소수는 약 5 내지 약 10이다)이고, L은 이탈그룹이며, L의 공액산의 Pka는 약 6 내지 13의 범위이다.

본 발명은 수용액중에서 과산화수소를 생성할 수 있는 과산표백제, 및 특정 표백제를 과산화수소 대 표백 활성제의 특정 몰비로 함유하는 표백 조성물에 관한 것이다. 이러한 조성물은 극히 효과적이고 능률적인 식물 표면 표백을 제공함으로써 식물의 얼룩 및/또는 때를 제거한다. 이 조성물은 특히 식물로부터 거무죽죽한 얼룩을 제거하는데 효과적이다. 거무죽죽한 얼룩은 반복되는 사용 및 세탁후에 식물에 생성된 얼룩이므로 흰작물이 화색의 티를 갖게 한다. 이러한 얼룩은 입자 및 그리이스성 물질의 혼합물이다. 이러한 유형의 얼룩 제거는 종종 '거무죽죽한 식물의 세척'으로 칭해진다.

본 표백 조성물은 광범위한 표백 용액 온도에서 이러한 표백작용을 한다. 이러한 표백은 용액의 온도가 약 5℃ 이상인 표백 용액에서 수득된다. 표백 활성제 없이는 이러한 과산표백제는 약 60℃ 이하의 온도에서 비효과적이고/이거나 실시될 수 없다.

본 발명의 표백 조성물은 극히 유효하다. 카보닐탄소를 포함하는 가장 긴 알킬 직쇄의 탄소수가 약 2 내지 약 5인 유사한 표백 활성제로 수득된 표면 표백 성능과 같은 수준을 얻기 위해서 본 발명의 표백 활성제의 수준은 물을 기준으로 더 낮다. 이론에 관계없이, 본 발명의 표백 활성제가 표면 활성을 나타내기 때문에 이러한 효과가 나온다. 이를 다음과 같이 설명할 수 있다.

표백 메카니즘은, 특히 표면 표백 메카니즘은, 일반적으로 완전히 이해되지 않았다. 그러나, 과산표백제에 의해 생성된 과산화수소로부터 생성된 과산화수소이온에 의해 친핵성 공격을 받아서 표백 활성제가 카복실산을 형성한다고 일반적으로 믿어진다. 이 반응은 통상적으로 과가수분해(perhydrolysis)로 칭해진다. 이어서 과카복실산은 그것의 음이온과 반응성 이합체를 형성하며, 이것은 활성표백성분으로 믿어지는 발생기 산소(singlet oxygen)를 방출한다. 표면 표백을 위해서는 식물 표면에서 또는 인접한 곳에서 발생기 산소가 방출되어야 한다. 그렇지 않으면, 발생기 산소는 식물 표면이외의 곳에서 표백을 일으킬 것이다. 이러한 표백은 용액 표백, 즉 표백 용액중에서의 때의 표백으로 공지되어 있다.

식물표면에서 발생기 산소가 보다 효과적으로 발생되기 위해서는 과카복실산의 카보닐 탄소를 포함한 가장 긴 알킬 직쇄의 탄소수는 약 6 내지 약 10이어야 한다.

이러한 과카복실산은 표면활성이 있으며, 따라서 식물 표면에 집중하려는 경향이 있다. 이러한 알킬쇄에 더 적은 탄소원자수를 함유하는 과카복실산은 비슷한 산화환원 전위를 갖고 있지만 식물 표면에서 집중시키는 능력은 갖고 있지 않다. 따라서 본 발명의 표백 활성제는, 본 발명의 것이 아닌 이러한 알킬쇄에 더 적은 탄소원자를 함유하는 유사한 표백 활성제로 얻은 것과 같은 수준의 표면성을 얻기 위해서는 물을 기준하여 더 적은 양이 필요하므로 극히 효과적이다.

상기에서 요약한 이론에 근거할 때, 본 발명의 표백 활성제는 표백제를 활성화시켜 줄 필요가 없는 표백용액 온도, 즉, 약 60℃ 이상에서조차 과산표백제를 더 효과적이게 할 수 있다. 그러므로 본 발명의 표백조성물을 사용할 경우, 과산표백제만으로 수득되는 표면 표백성과 같은 수준을 얻기 위해 사용되는 과산표백제의 양이 적다.

바람직한 수준의 표면 표백 성능을 얻기 위해서는 과산표백제에 의해 생성되는 과산화수소 대 표백 활성제의 몰비는 중요하다. 이러한 성능을 얻기 위해서는 이러한 몰비가 약 1.5 이상, 바람직하게는 약 2.1 이상이어야 한다. 놀랍게도, 이 몰비를 1.5 이상으로 증가시킬 경우 과카복실산이 더 빨리 형성될 뿐아니라, 가장 중요하게는, 과카복실산이 더 많이 형성된다. 이 성분의 몰비가 약 1.5 이하일 경우 우세한 경쟁적 화학 반응이 있게 된다. 형성된 과카복실산은 미반응 표백 활성제와 더 반응하여 디아실과산화물을 형성한다.

이러한 경쟁적 화학 반응은 과카복실산의 아실그룹의 알킬쇄와 미반응 표백 활성제의 소수성-친수성 상호작용 때문에 우세하다.

결과적으로, 과카복실산의 농도가 더 낮게되므로 표백 성능은 매우 낮게 된다. 이러한 경쟁적 반응은 과산표백제를 더 많이 첨가함으로써 극소화될 수 있다. 따라서 표면 표백 성능은, 특히 거무죽죽한 식물에 대해 증가된다.

본 발명의 것과 비슷하나 카보닐 탄소를 포함하여 이로부터 확장된 가장 긴 알킬 직쇄가 C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>로 짧거나 또는 C 이상으로 길기 때문에 본 발명에서 제외되는 표백 활성제는 자산조백제에 의해 생성되는 과산화수소 대 표백 활성제의 몰비가 1.5이상으로 증가할 경우에도 훨씬 많은 과산화 카복실산을 형성하지는 않는다. 알킬 단쇄를 함유하는 이러한 표백 활성제로 실험하면 과산화표백제에 의해 생성된 과산화수소 대 표백 활성제의 몰비가 1일때 이론적으로 최대의 과카복실산이 형성된다. 즉, 생성된 과카복실산은 미반응 표백 활성제와 더 반응하지 않는다. 따라서 과산화표백제를 더 추가해도 추가의 과카복실산을 얻지 못한다. 알킬 장쇄를 함유하는 표백 활성제로 실험하면, 가하는 과산화표백제의 양에 관계없이 궁극적으로 형성되는 카복실산은 얼마되지 않는다. 이러한 표백 활성제는 소수성이 강하므로 과산화표백제의 수준에 관계없이 카복실산은 미반응 표백제와 우선 반응하여 디아실 과산화물에 의해 생성되는 과산화수소 대 표백활성제의 몰비가 약 1.5 이상일 때 유익한 영향을 준다.

계에 더 많은 과산화표백제를 첨가하는 것은 한정적이 아니므로 이러한 몰비에는 상한선이 없다.

그러나 약 10 이상의 비율때, 형성될 수 있는 거의 모든 이론적 양만큼의 카복실산이 형성된다. 이보다 더 많은 과산화표백제의 첨가는 비경제적이며 바람직하지 못하다.

그러나, 만일 과산화표백제를 활성화하기 위해 표백 활성제가 필요없는 60℃ 이상의 표백 용액 온도에서 표백할 경우 더 많은 과산화표백제를 가할 수 있으며 이것은 추가의 이익을 제거해 준다. 이것은 '비등 세척'을 사용하는 유럽식 세탁 조건에서는 특히 그러하다. 또한 유럽식 세정제 조성물은 극히 높은 과산화표백제를 함유하는 것이 통상적이다. 이에 따르면, 과산화표백제에 의해 생성되는 과산화수소 대 표백 활성제의 몰비는 상한선이 약 500이다.

거의 대부분의 과산화표백제는 과산화표백제 1몰당 과산화수소 1몰을 생성하므로 이러한 비율은 일반적으로 과산화표백제 대 표백활성제의 몰비로 표시된다.

최적의 표면 표백 성능은 pH가 약 8.5 내지 10.5, 바람직하게는 9 내지 10인 표백 용액을 사용하여 수득한다.

표면 표백 성능을 최적으로 하기 위해서 뿐만 아니라, 표백 용액이 바람직하지 못한 냄새를 갖지 않도록 하기 위해서는 pH는 9 이상인 것이 바람직하다. 일단 표백 용액의 pH가 9 이하로 저하되면 표백 용액에서 바람직하지 못한 냄새가 난다. 이러한 pH는 일반적으로 완충제로 공지된, 표백 조성물의 임의 성분인 물질을 사용하여 수득할 수 있다.

하기에 본 발명의 필수적 및 임의적 성분을 자세히 설명하였다. 모든 퍼센트, 부 및 비는 다른 지시가 없는 한 중량을 기준한 것이다.

#### [과산 표백 화합물]

본 명세서에 유용한 과산 표백 화합물은 수용액에서 과산화수소를 생성할 수 있는 것들이다. 이들 화합물들은 당분야에 공지되어 있으며 과산화수소 및 알칼리 금속과산화물, 요소과산화물과 같은 유기과산화 표백화합물, 및 알칼리 금속 과불산염, 과카본산염, 과인산염 등과 같은 무기 과산염 표백 화합물을 포함한다. 필요한 경우, 이러한 표백 화합물의 둘이상의 혼합물도 또한 사용될 수 있다.

바람직한 과산 표백 화합물에는 1-및 4-수화물, 카복산나트륨 과산화수화물, 피로인산나트륨 과산화수화물, 요소 과산화수화물, 및 과산화나트륨의 형태로 시판되는 과불산나트륨이 포함된다. 특히 바람직하게는 과불산나트륨 사수화물 및 특히 과불산나트륨 일수화물이다 보관도중 안정하고 또 표백 용액에 매우 빨리 용해하므로 과불산나트륨 일수화물은 특히 바람직하다. 이러한 급속한 용해는 과카복실산이 높은 수준으로 형성되기 때문으로 생각되며 따라서 표면 표백 성능이 증가한다.

본 발명의 조성물중의 과산화표백제의 수준은 약 0.1 내지 약 95%, 바람직하게는 약 1 내지 60%이다.

본 발명의 표백 조성물이 세정제 조성물로도 사용될 경우에는 과산화표백제의 수준은 약 1 내지 약 20%가 바람직하다

#### [표백 활성제]

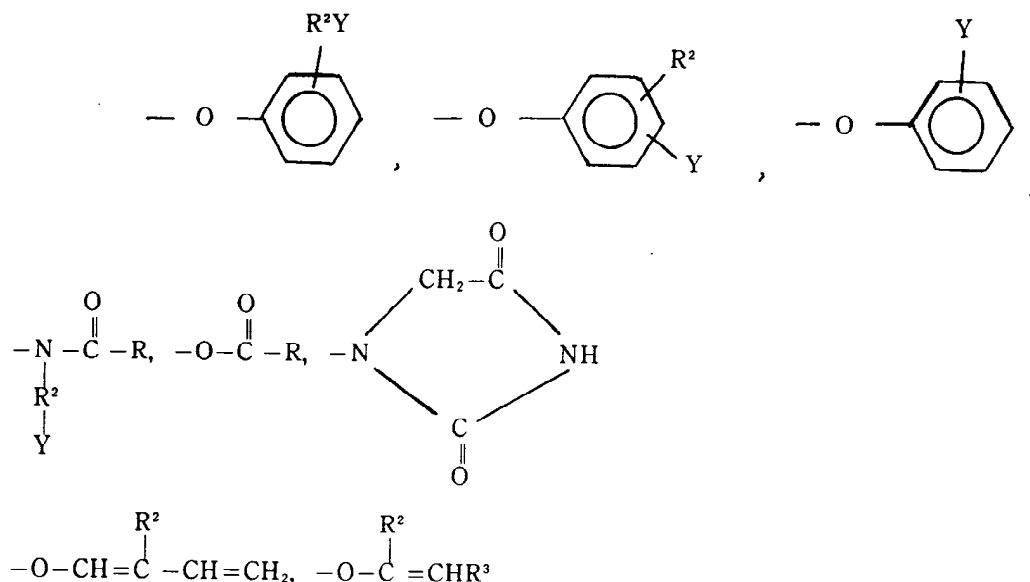
본 발명의 표백 활성제는 일반식(I)을 갖는다 :



상기식에서, R은 탄소수 약 5 내지 약 18의 알킬그룹(여기에서, 카보닐 탄소를 포함하여 이로부터 확장된 가장 긴 알킬 직쇄는 탄소수가 약 6 내지 약 10이다)이고, L은 이탈그룹이며, 이의 공액산의 Pka는 약 6 내지 약 13의 범위이다.

L은 필수적으로 어떠한 적합한 이탈그룹일 수 있다. 이탈그룹은 과수산화물 음이온의 표백 활성제에 친핵성 공격을 함으로써 표백 활성제에서 떨어져나가는 그룹이다. 이러한 과가수분해반응으로 과카복실산이 형성된다. 일반적으로, 적합한 이탈그룹일 수 있는 그룹은 전자 구인성 그룹이어야 한다. 이는 과수산화물 음이온에 의한 친핵성 공격을 유리하게 한다. 이러한 작용을 하는 이탈그룹은 그들의 공액산의 Pka 값이 약 6 내지 약 13, 바람직하게는 약 7 내지 약 11, 가장 바람직하게는 약 8 내지 약 11인 것들이다.

바람직한 표백 활성제는 R이 일반식에서 정의한 바와같고 L이 하기 그룹중에서 선택된 일반식(I)의 것이다.



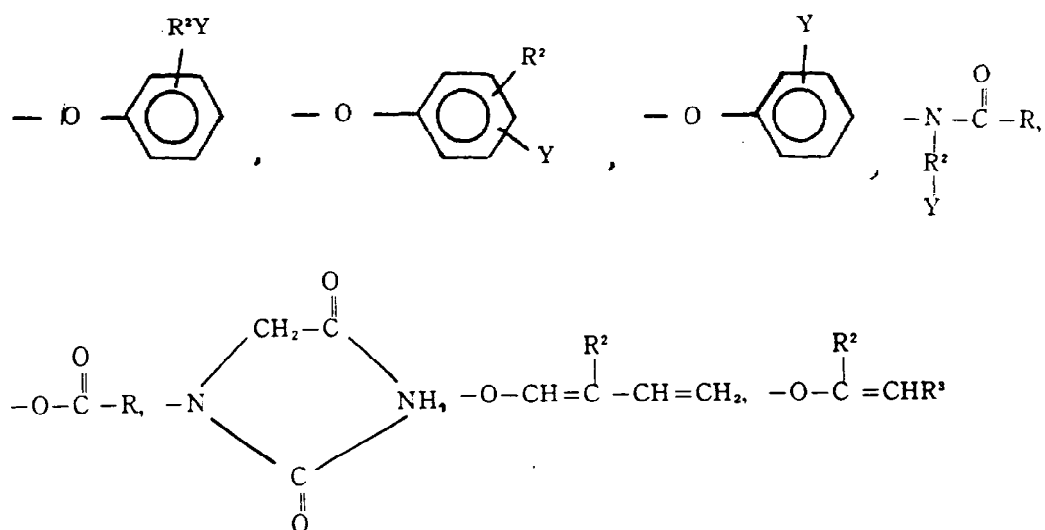
상기식에서, R은 상기 정의한 바와같고, R<sup>2</sup>는 탄소수 약 1 내지 약 8의 알킬쇄이며, R<sup>3</sup>는 H 또는 R<sup>3</sup>이고, Y는 H 또는 가용화그룹이다.

바람직한 가용화그룹은  $-\text{SO}_3\text{M}^+$ ,  $-\text{COO}^-\text{M}^+$ ,  $-\text{SO}_2\text{M}^+$ ,  $(-\text{N}^+\text{R}_3)\text{X}^-$  및  $\text{O}^-\text{NR}_2^+$ , 가장 바람직하게는  $-\text{SO}_3\text{M}^+$  및  $-\text{CO}_2\text{M}^+$  (여기에서, R<sup>4</sup>는 탄소수 약 1 내지 약 4의 알킬그룹이고, M은 표백 활성제에 용해성을 부여하는 양이온이며, X는 표백 활성제에 용해성을 부여하는 음이온이다)이다. M은 바람직하게는 알칼리금속, 암모늄 또는 치환된 암모늄 양이온, 가장 바람직하게는 나트륨 및 칼륨이고, X는 할로겐화물, 수산화물, 메틸설페이트 또는 아세트산 음이온이다. 이탈그룹이 가용화그룹을 함유하지 않는 표백 활성제는 그들의 용해를 돕기 위해서 표백 용액에서 잘 분산되어야 한다.

바람직한 표백 활성제는 L이 일반식에서 정의한 바와같고, R은 탄소수 약 5 내지 12의 알킬그룹(여기에서, 카보닐탄소를 포함하여 이로부터 확장된 가장 긴 선상 알킬쇄의 탄소수는 약 6 내지 약 10이다)인 일반식(1)의 것이다.

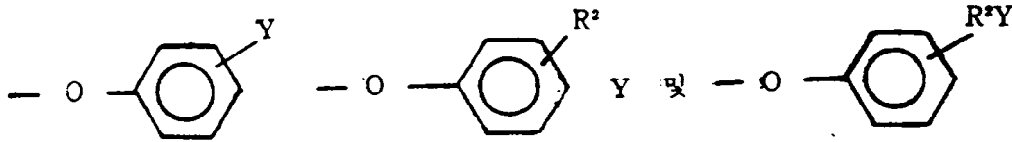
더욱 바람직한 것은 표백 활성제로는 L이 일반식에서 정의한 바와같고, R이 탄소수 약 5 내지 약 9, 바람직하게는 약 6 내지 약 8의 알킬 섹체인 일반식(1)의 것이다.

더 바람직한 표백 활성제는 R이 탄소수 약 5 내지 약 9, 바람직하게는 약 6 내지 약 8의 알킬직쇄이고 L이 하기 그룹중에서 선택된 일반식(1)의 것이다 :



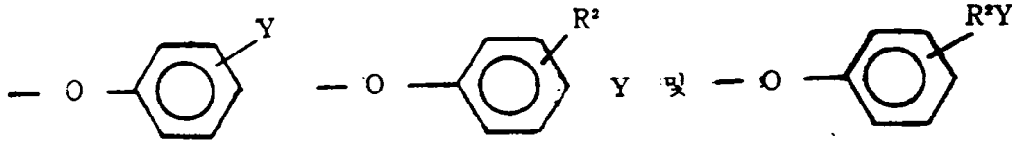
상기식에서, R, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 Y는 상기 정의된 바와같다.

특히 바람직한 표백 활성제는 R이 탄소수 약 5 내지 약 12의 알킬그룹(여기에서, 카보닐탄소를 포함하여 이로부터 확장된 알킬쇄의 가장 긴 선상 부분은 탄소수가 약 6 내지 약 10이다)이고, L이 하기 그룹중에서 선택된 일반식(1)의 것이다 :

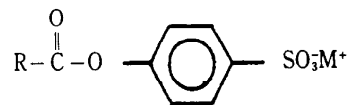


상기식에서,  $R^2$  는 상기 정의된 바와같고, Y는  $-\text{SO}_3\text{M}^+$  또는  $-\text{COO}^-\text{M}^+$  (여기서, M은 상기 정의된 바와같다) 이다.

특히 바람직한 표백 활성제는 R이 탄소수 약 5 내지 약 9, 바람직하게는 탄소수 약 6 내지 8의 직쇄 알킬쇄이고, L이 하기 그룹중에서 선택된 일반식(I)의 것이다 :



상기식에서,  $R^2$  는 상기 정의된 바와같고, Y는  $-\text{SO}_3\text{M}^+$  또는  $-\text{COO}^-\text{M}^+$  (여기서, M은 상기 정의된 바와같다)이다.



가장 바람직한 표백 활성제는 다른 일반식을 갖는다 :

상기식에서, R은 탄소수 약 5 내지 약 9, 바람직하게는 약 6 내지 약 8의 직쇄알킬이고, M은 나트륨 또는 칼륨이다.

본 발명의 조성물중의 표백 활성제의 수준은 약 0.1 내지 약 60%, 바람직하게는 약 0.5 내지 약 40% 이다. 본 발명의 조백 조성물은 또한 세정제조성물로 사용될 때는 표백 활성제의 수준이 약 0.5 내지 약 20%인 것이 바람직하다.

#### [임의 성분들]

바람직한 실시양태에 있어서, 된 발명의 표백 조성물은 세정제 조성물일 수 있다. 따라서 표백 조성물은 세정성 계면활성제와 세정성 증진제(detergency builder)와 같은 전형적인 세정제조성물 성분을 함유할 수 있다. 이러한 바람직한 실시양태에 있어서, 표백조성물은 특히 효과적이다. 본 발명의 표백조성물은 본 명세서에 참조로 인용한 바스커빌리(Baskerville)등의 미합중국 특허 제3,939,537호 기재된 성분을 포함하는 세정제 조성물의 통상적인 모든 성분을 함유할 수 있다. 이러한 성분에는 칼라 스펙클(color speckles), 거품 증폭제, 거품 억제제, 방녹제 및/또는 방부제, 흙-현탁제, 흙-이형제, 염료, 충전제, 광 선명제, 살균제, 염기원, 굴수제(屈水劑 : hydrotropes), 산화방지제, 효소, 효소 안정화제, 향료 등이 포함된다.

세정성 계면활성제는 음이온성, 비이온성, 쌍성이온성, 양쪽성 및 양이온류와 이들의 상용성 혼합물에서 선택된 하나 이상의 표면 활성제일 수 있다. 유용한 세정성 계면활성제는 본 명세서에 참조로 인용한 노리스(morris)의 미합중국 특허 제3,684,961호(1972년 5월 23일자 허여) 및 로그린(Laughlin)등의 미합중국 특허 제3,919,678호(1975년 12월 37일자 허여)에 기재되어 있다. 유용한 양이온성 계면활성제로는 커크렐(Cockrell)의 미합중국 특허 제4,222,905호(1980년 9월 16일자 허여) 및 머피(Murphy)의 미합중국 특허 제4,239,659호(1980년 12월 16일자 허여)에서 기술된 것들도 역시 포함된다. 다음은 본 발명 조성물에서 유용한 세정성 계면활성제의 대표적인 예들이다.

고급 지방산의 수용성 염 즉, '비누'는 본 발명의 조성물에서 유용한 음이온성 계면활성제이다. 여기에는 탄소수가 약 8 내지 약 24, 바람직하게는 약 12 내지 약 18인 고급 지방산의 나트륨, 칼륨, 암모늄 및 알킬을 암모늄과 같은 알칼리 금속 비누가 포함된다. 비누는 지방 및 오일을 직접 비누화하거나 또는 유리 지방산을 중화시켜 제조될 수 있다. 특히 유용한 것은 코코넛유 및 델로우로부터 유도된 지방산 혼합물의 나트륨 및 칼륨염, 즉 나트륨 또는 칼륨의 델로우 및 코코넛 비누이다.

유용한 음이온성 계면활성제에는 또한 분자구조식내에 탄소수 약 10 내지 약 20의 알킬그룹 및 설폰산 또는 황산 에스테르그룹을 함유하는 유기 황 반응 생성물의 수용성염, 바람직하게는 알킬리금속, 암모늄 및 알킬을 암모늄염이 포함된다('알킬'이라는 용어는 아실그룹의 알킬 부분이다). 이러한 그룹의 합성 계면활성제의 예로는 특히 델로우 또는 코코넛유의 글리세라이드를 환원하여 생성된 것과 같은 고급 알콜( $C_8$  내지  $C_{18}$ )을 환산화하여 수득한 나트륨 및 칼륨 알킬 설페이트 : 직쇄 또는 측쇄 알킬그룹의 탄소수가 약 9 내지 약 15인 나트륨 및 칼륨 알킬 벤젠 설포네이트[참조. 미합중국특허 제2,220,099호 및 제2,477,383호], 특히 가치있는 것으로는 알킬그룹의 평균 탄소수가 약 11 내지 13인,  $C_{11-13}$  LAS로 약칭되는 선상 직쇄 알킬 벤젠 설포네이트이다.

본 발명의 다른 음이온성 계면활성제는 나트륨 알킬 글리세릴에테르 설포네이트, 특히 델로우 및 코코넛유에서 유도된 고급 알콜의 이들 염 나트륨 코코넛유 지방산 모노글리세라이드 설포네이트 및 설페이트 : 분자당 에틸렌옥사이드를 약 1 내지 약 10단위를 함유하는 알킬 페놀 에틸렌옥사이드 에테르 설페이트의 나트륨 및 칼륨염(여기에서, 알킬그룹이 탄소수는 약 8 내지 약 12이다) ; 및 분자당 약 1 내지 약 10단위의 에틸렌옥사이드를 함유하는 알킬에틸렌 옥사이드 에테르 설페이트의 나트륨 또는 칼륨염(여기에서, 알킬그룹의 탄소수는 약 10 내지 약 20이다)이다.

본 발명의 또 다른 유용한 음이온 계면활성제에는 지방산 그룹의 탄소수가 약 6 내지 70이고 에스테르 그룹의 탄소수가 약 1 내지 10인 알파-설폰화된 지방산의 에스테르의 수용성염 ; 아실그룹의 탄소수가 약 2 내지 약 9인 알칸 잔기의 탄소수가 약 9 내지 약 23인 2-아실옥시알칸-1-설포네이트의 수용성염 ; 탄소수가 약 12 내지 27인 올레핀 및 파라핀 설포네이트의 수용성염 ; 알킬그룹의 탄소수가 약 1 내지 30이고 알킬 잔기의 탄소수가 약 8 내지 20인 베타-알킬옥시알칸 설포네이트의 수용성염 등이 포함된다.

수용성 비이온성 계면활성제도 또한 본 발명의 조성물에 유용하다. 이러한 비이온성 물질에는 알킬렌옥사이드그룹(친수성)과 지방족 또는 알킬 방향족 알 수 있는 유기 소수성 화합물의 축합으로 생성된 화합물이 포함된다. 어떠한 특정 소수성그룹과 축합될 폴리옥시 알킬렌그룹의 길이는 친수성 및 소수성 성분간에 바람직한 정도의 균형을 갖는 수용성 화합물을 생성하도록 조절될 수 있다.

적합한 비이온성 계면활성제는 알킬 페놀 분자당 약 3 내지 12몰의 에틸렌 옥사이드와 직쇄 또는 측쇄 구조로 탄소수가 약 6 내지 15인 알킬그룹을 갖는 알킬페놀의 축합물 같은 알킬 페놀의 폴리에틸렌 옥사이드 축합물이 포함된다.

바람직한 비이온성 계면활성제는 알콜 1몰당 약 3 내지 12몰의 에틸렌옥사이드와 직쇄 또는 측쇄 구조로 탄소수 8 내지 22의 지방족 알콜의 수용성 및 수분산성 축합생성물이다. 특히 바람직한 것은 알콜 1몰당 약 4내지 8몰의 에틸렌옥사이드와 탄소수 약 9내지 15의 알킬그룹을 갖는 알콜의 축합생성물이다.

반-극성 비이온성 계면 활성제에는 탄소수 약 10 내지 18의 알킬 잔기 1개, 탄소수 약 1 내지 약 3의 알킬그룹 및 하이드록시 알킬 잔기중에서 선택된 2개의 잔기를 함유하는 수용성 아민 산화물 ; 탄소수 약 10 내지 18의 알킬 잔기 1개와 탄소수 1 내지 3의 알킬그룹 및 하이드록시 알킬그룹중에서 선택된 2개의 잔기를 함유하는 수용성 포스핀 산화물, 및 탄소수 약 10 내지 18의 알킬 잔기 1개와 탄소수 약 1 내지 3의 알킬그룹 및 하이드록시 알킬 잔기중에서 선택된 하나의 잔기를 함유하는 수용성 설폭사이드가 포함된다.

양쪽성 계면활성제에는 지방족 잔기가 직쇄 또는 측쇄이고 지방족 치환체중 하나의 탄소수가 약 8 내지 18이고 하나이상의 지방족 치환체가 음이온성 수용성기를 함유하는 헥세로사이클릭 2급 및 3급 아민의 지방족 또는 지방족 유도체의 유도체가 포함된다.

쌍성 이온성 계면활성제에는 지방족, 4급 암모늄, 포스포늄 및 설포늄 화합물의 화합물의 유도체가 포함되며 지방족 치환체중 하나는 탄소수가 약 8 내지 18이다.

사용될 수 있는 세정성 계면활성제수준은 전체 조성물의 0 내지 약 50중량%, 바람직하게는 약 1 내지 약 30중량%, 가장 바람직하게는 약 10 내지 약 25중량%이다.

세정성 계면활성제 이외에, 세정성증진제를 표백 조성물중에 사용할 수 있다. 수용성 무기 또는 유기 전해질은 적합한 증진제이다. 증진제는 또한 수불용성 칼슘 이온 교환 물질일 수 있으며, 적합한 수용성 무기 세정성증진제의 비한정적인 예는 탄산, 붕산, 인산, 중탄산 및 규산의 알칼리 금속염을 포함한다. 이들 염의 특정 예로는 사붕산, 중탄산, 탄산, 오르토인산, 피로인산, 삼폴리인산 및 메타인산의 나트륨 및 칼륨염이 있다.

적합한 유기 염기성 세정성증진제의 예는(1) 수용성 아미노 카복실산염 및 아미노 폴리아세탄산염, 예를 들어, 니트릴로 트리아세트산염, 글리신산염, 에틸렌디아민 테트라아세트산염, 틴-(2-하이드록시에틸)니트릴로 디아세트산 염 및 디에틸렌트리아민 펜타아세트산염 ;(2) 피트산의 수용성염, 예를 들어, 나트륨 및 칼륨 피테이트 ; (3) 수용성 폴리포스폰산염, 예를 들어 에탄-1-하이드록시-1, 1-디포스폰산의 나트륨, 칼륨 및 리튬염, 및 데틸렌 디포스폰산의 나트륨, 칼륨 및 리튬염,(4) 수용성 폴리 카복실산염, 예를 들어 젯산, 석신산, 말론산, 말레산, 시트르산, 카복시메틸옥시석신산, 2-옥사-1,1,3-프로판 트리카복실산, 1,1,2,2-에탄 테트라카복실산, 멜리트산 및 피로멜리트산의 염 ; 및 (5) 수용성 폴리아세탈(참조 : 미합중국 특허 제4, 144,266호 및 제4,246,495호)이 포함된다.

또다른 유형의 본 발명에 유용한 세정성증진제는 경수(硬水)의 양이온과 수불용성 반응 생성물을 형성할 수 있는 수용성 물질을 함유하며, 바람직하게는 상기 반응 생성물을 위한 성장 부위를 제공할 수 있는 결정화 시드(seed)와 혼합하여 형성된다. 이런 '시드화 증진제' 조성물은 영국 특허 제 1,424,406호에 기술되어 있다.

본 발명에 유용한 또 다른 부류의 세정증진제 물질은 불용성 나트륨 알루미늄 실리케이트이며, 특히 벨기에왕국 특허 제814,874호(1974년 12월 12일자 허여)에 있는 것들이다. 이 특허에는 다음 식을 갖는 나트륨 알루미늄실리케이트를 함유하는 세정제조성물이 기술되어 있다.



상기식에서, z 및 y는 60이상의 정수이고, z 대 y의 몰비는 1.0:1내지 약 0.5:1의 범위이며, X는 약 15 내지 약 264의 정수이고, 상기 알루미늄 실리케이트는 20mg 당량/g이상의 칼슘 이온 교환 능력을 가지며 칼슘 이온 교환을 약 2그레인(grains)/겔론/분/g이상이다.

바람직한 물질은 다음 식의 제올라이트(Zeolite)A이다 :



표백 조성물의 세정증진제수준은 0% 내지 약 77%, 바람직하게는 약 10 내지 약 60%, 가장 바람직하게는 약 20% 내지 약 60%이다.

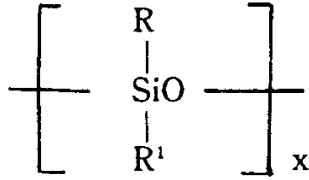
완충제는 표백 용액의 원하는 pH를 유지하기 위해서 사용될 수 있다. 완충제는 본 발명에서 기술된 많은 세정성증진제를 포함하나 한정되지는 않는다. 여기에서 사용되기에 적합한 완충제는 세정 분야

에 잘 알려져 있다.

바람직한 임의 성분으로는 거품 조절제(Sud modifier), 특히 실리콘과 실리카-실리콘 혼합물 같은 거품 억제형의 것들이 포함된다.

바르토로타(Bartolotta)등의 미합중국 특허 제3,933,672호(1976년 1월 20일자 허여) 및 골트(Gault)등의 제4,136,045호(1979년 1월 23일자 허여)에는 실리콘으로 만든 거품 조절제가 기술되어 있다.

이 실리콘 물질은 실리카 에어로겔(aerogel) 및 크세로겔(xerogel)같은 알킬화 폴리실록산 물질 및 여러가지 형태의 소수성 실리카에 의해 대표될 수 있다. 실리콘 물질은 다음 일반식의 실록산으로 기술될 수 있다.



상기식에서, X는 약 20 내지 2,000이고, R 및 R<sup>1</sup>은 각각 알킬 또는 아릴 그룹, 특히 메틸, 에틸, 프로필, 부틸 및 페닐이다.

폴리디메틸실록산(R 및 R<sup>1</sup>은 메틸)중 분자량이 약 200 내지 약 2,000,000이상의 범위에 있는 것은 모두 거품 조절제로 유용하다. 측쇄 그룹 R 및 R<sup>1</sup>이 알킬, 아릴 또는 혼합 알킬 또는 아릴 하이드로 카빌 그룹인 추가의 적합한 실리콘 물질은 유용한 거품 조절 성능을 보인다. 유사한 성분의 예로는 디에틸-, 디프로필-, 디부틸-, 에틸-, 에틸-, 페닐-, 메틸폴리-실록산 등이 포함된다. 추가의 유용한 실리콘 거품 조절제의 대표적인 것은 전술한 바와같은 알킬화 실록산과 고체 실리카의 혼합물이다. 이러한 혼합물은 실리콘을 고체 실리카의 표면에 부착함으로써 제조한다. 바람직한 실리콘 거품 조절제의 대표적인 예는 입자 크기가 약 10 내지 20μm이고 고유 표면적은 약 50m<sup>2</sup>/gm이상인 소수성 실란화된(가장 바람직하게는 트리메틸실란화된) 실리카이다.

실리콘 대 실란화 실리카의 비를 약 19:1 내지 약 1:2로 하여 분사량이 약 500 내지 200,000 범위에 있는 디메틸실리콘 유체와 즉시 혼합한다. 이 실리콘 거품 억제제는 수용성 또는 수분산성인 실질적인 비표면 활성인 세정제불투과성 담체에 방출될 수 있도록 혼합하는 것이 유리하다.

특히 유용한 거품 억제제는 골트 등의 미합중국 특허 제4,773, 118호(1978년 2월 21일자 허여)에 기술된 자체 유화성 실리콘 거품 억제제이다. 이러한 화합물의 예는 DB-544로, 이것은 실록산/글리콜의 공중합체이고, 다우 코닝사(Dow Corning)에서 시판하고 있다.

상기 거품 조절제는 계면활성제의 약 2중량%이하, 바람직하게는 약 0.1 내지 약 1 내지 1/2 중량%의 수준으로 사용된다.

테이트(Tate)등의 미합중국 특허 제4,056,481호(1977년 11월 1일자 허여)에 기술된 바에 의하면, 융점이 약 35° 내지 115℃의 범위이고 비누화 값이 100미만인 미세결정질 왁스는 본 발명의 조성물용으로 바람직한 거품 조절 성분의 대표적인 추가의 예이다. 미세 결정질 왁스는 실질적으로는 수-불용성이나, 유기 계면활성제존재하에 수분산성이 된다. 바람직한 미세 결정질 왁스는 융점 약 65 내지 100℃이고, 분자량은 400 내지 1,000의 범위에 있고, 또 ASTM-D1321에 의해서 77°F에서 측정된 투과치는 60이상이어야 한다. 상기 왁스의 적합한 예로는 미세 결정질 및 산화된 미세 결정질 석유 왁스 ; 피셔-트롭시(Fisher-Tropsch) 및 산화된 피셔-트롭시 왁스, 지랍(Ozokerite) ; 세레진(Ceresin) ; 몬탄(Montan)왁스 ; 밀랍 ; 캔델리라(Candelilla) ; 및 자나우바(Carnauba)왁스 등이 포함된다.

본 발명에서 사용하기에 바람직한 추가의 거품 억제제는 알킬 포스페이트 에스테르이다. 이들의 바람직한 포스페이트 에스테르는 주로 모노스테아릴 포스페이트이고, 여기에는 디스테아릴 및 트리스테아릴 포스페이트 및 모노 올레일 포스페이트가 포함되고 디- 및 트리올레일 포스페이트로 포함될 수 있다.

본 발명의 실시예에 유용한 다른 거품 조절제로는 미합중국 특허 제2,954,347호 및 제2,954,348호에 기술된 바와같은 비누 또는 비누와 비이온성 혼합물 등이 있다.

다음의 실시예는 본 발명에 속하는 변수 및 조성물을 예시한다. 모든 퍼센트, 부 및 비는 다른 언급이 없는 한 중량을 기준한다.

[실시예 1]

다음의 과립상 세정제조성물을 제조한다.

	%
나트륨 C <sub>14-15</sub> 알킬 설페이트	10.1
나트륨 C <sub>13</sub> 선상 알킬 벤젠설포네이트	6.7
C <sub>9-11</sub> 알킬 폴레에톡실레이트	1.5
C <sub>12</sub> 알킬 트리메틸 암모늄클로라이드	3.1
나트륨 트리폴리포스페이트	36.0
나트륨 니트릴로트리아세테이트	3.9
탄산나트륨	17.0
황산나트륨	10.1
규산나트륨(1.6r)	1.8
물	8.1
기타(예 방향, 광선명제 등)	1.8

\* 에톡시화가 낮은 부분과 지방 알콜은 제거한다.

평상복에 적용되는 가정용 세탁의 조건과 유사하도록 여섯개의 표준 직물로 된 5'×5'의 천조각 10셋트와 4개의 테리 섬유로 된 수건 5셋트에 모조 인체오물을 입혀서 미리 준비한다. 여섯개의 천조각 각각은 다른 표백될 수 있는 오물로 얼룩을 만든다. 얼룩의 반이 천조각 각각에 있는채로 20셋트의 천 반조각이 되도록 천조각을 반으로 자른다. 이어서 각 셋트의 테리 섬유 수건으로부터 테리 섬유 수건에 모조 인체 오물 및 진공정화기 오물의 혼합물로 얼룩을 묻혔다.

테리 섬유 수건 한 셋트와 천 반조각의 네 셋트로 구성된 세탁미래를 각각 다섯개의 미니 세탁기에 위치시켰다. 네 셋트의 천 반조각은 원래 다른 반조각과 다른 세탁기에 위치하도록 각각의 세탁기를 선택했다.

첫번째 미니 세탁기에 있는 세탁물은 전형적인 자동세탁 과정인 세척수에 1250ppm에 상응하는 양의 상기 조성물로 세탁했다. 이러한 세탁물을 갖는 미니 세탁기는 통상적인 자동세탁 과정과 유사하다. 세탁수의 온도는 37℃이고, 행구는 물의 온도는 22℃이며, 이들 모두는 물의 경도가 7그레인/갤론이었다.

이러한 세탁과정은 다른 네개의 미니 세탁기에서 수행되나, 각각의 미니 세탁기는 상기 세정제조성물로 구성된 표백 조성물 외에 다음의 표백 성분을 하나씩 더 추가했다 :

#### A

과붕산나트륨  
나트륨 아세틸옥시  
벤젠설포네이트

#### C

과붕산나트륨  
나트륨 직쇄 옥타노일  
옥시 벤젠설포네이트

#### B

과붕산나트륨  
나트륨 헥사노일옥시  
벤젠설포네이트

#### D

과붕산나트륨  
나트륨 직쇄 데카노일  
옥시 벤젠설포네이트

이들 각 표백계에 대해서 자붕산나트륨에 의해 생성된 과산화수소 대 표백 활성제의 몰비는 3이며 세척수에 첨가된 표백 활성제의 양은 과 카복실산에서 사용가능한 산소의 최대 이론양이 6ppm되는 양이다.



이어서 천조각 각각을 상대적인 얼룩제거를 결정하기 위해 그것의 원래 반쪽과 비교해서 등급을 매긴다.

등급 간격은 -4 내지 4이고, -4는 훨씬 적은 얼룩제거를, 0은 차이가 없음을, 4는 더 많은 얼룩제거를 나타낸다. 각각의 미니 세탁기의 각 얼룩에 대한 등급의 평균을 계산한다.

전반적인 상기 과정을 반복한다. 상기 평균의 측정치 2개의 평균을 계산한다. 최종적으로, 각 미니 세탁기에 대한 모든 평균의 평균을 계산한다. 이어서 각 세탁기의 평균을 최소의 얼룩제거를 0으로 하고 가장 많은 얼룩제거를 100으로 하여 크기를 정한다. 이 값은 표백지수로 나타낸다.

결과는 다음과 같다 :

	A	B	C	D	표백하지 않음
표백지수	19	52	100	91	0
최소유효차이 (least Significant Difference	(.05)				
	20	20	20	20	20

B, C 및 D의 표백계를 함유하는 표백 조성물은 본 발명에서 제외되는 표백 활성제를 포함하는 표백계 A를 함유하는 표백 조성물보다 훨씬 더 잘 얼룩을 제거한다.

[실시예 2]

실시예 1의 세척 조성물 및 붕산나트륨 및 나트륨 아세틸옥시 벤젠설포네이트로 구성된 표백계를 함유하는 표백 조성물을 물에 녹여 비이커에 놓는다. 세정제조성물 및 표백 활성제의 양은 각각 1250ppm 및 과복실산에서 사용가능한 산소의 최대 이론양이 10ppm 되는 양이다. 과붕산나트륨에 의해 생성되는 과산화수소 대 나트륨 아세틸옥시 벤젠설포네이트의 몰비는 10이다. 비이커속의 물의 온도는 37°C이며 물의 경도는 7그레인/갤론이다.

요도계 적정법(iodometric titration)을 이용하여 비이커에 표백 조성물을 놓아둔 후 5, 10 및 15분 후에 과카복실산에서 사용가능한 산소의 양을 측정한다. 이러한 3회의 측정을 평균하여 나트륨 아세틸옥시 벤젠설포네이트의 과카복실산으로의 전환율을 계산한다.

표백 활성제의 아실 그룹을 바꿔주며 또 과붕산나트륨의 수준을 조정함으로써 과붕산나트륨에 의해 생성되는 과산화수소 대 표백 활성제의 몰비를 변화시키면서 상기 과정을 반복한다. 결과는 다음과 같다 :

표백활성제	표백 활성제의 과카복실산으로의 전환율(%)				
	1 : 1	2 : 1	3 : 1	4 : 1	15 : 1
I. 아세틸	95	...	95	...	...
II. 직쇄 헥사노일	85	...	92	...	...
III. 직쇄 헵타노일	60	70	98	...	...
IV. 직쇄 옥타노일	50	70	83	90	...
V. 직쇄 데카노일	40	...	58	...	...
VI. 도데카노일	2	...	4	...	0

표백 활성제 I 및 VI(본 발명에 속하지 않음)를 함유하는 표백 조성물을 사용하여 과붕산나트륨에 의해 생성되는 과산화수소 대 표백 활성제의 몰비를 증가시키면 추가의 과카복실산은 거의 생성되지 않는다. 이러한 비율이 15일지라도, 표백 활성제 VI를 함유하는 표백 조성물은 거의 과카복실산을 생성하지 않는다. 본 발명의 표백 활성제인 II, III 및 IV를 함유하는 표백 조성물은 이 몰비가 10 이상으로 증가하면, 훨씬 더 많은 과카복실산을 생성한다.

[실시예 3]

다음의 과립상 세정제조성물을 준비한다.

	A %	B %
나트륨 C <sup>16-18</sup> 알킬 설페이트	5.5	0
나트륨 C <sup>12</sup> 직쇄 알킬 벤젠설포네이트	3.5	0
나트륨 C <sup>13</sup> 직쇄 알킬 벤젠설포네이트	0	7.1
나트륨 C <sup>14-15</sup> 알킬 설페이트	0	10.7
C <sup>14-16</sup> 알킬 폴리에톡실레이트	5.5	0
C <sup>12</sup> 알킬 트리메틸 암모늄클로라이드	0	3.2
C <sup>9-11</sup> 알킬 폴리에톡시레이트	0	1.6
나트륨 트리폴리포스페이트	24.4	38.0
나트륨 니트릴로트리아세테이트	0	4.1
제올라이트 A	17.6	0
탄산나트륨	10.5	12.0
구산나트륨 (2.0r)	1.9	0
구산나트륨 (1.6r)	0	1.9
황산나트륨	21.0	10.7
물	8.9	8.5
기타	1.2	1.8

과불산나트륨 및 나트륨 직쇄 옥타노일옥시 벤젠 설포네이트로 구성된 표백계를 준비한다.

이 표백계와 세척 조성물 A 및 B로 구성된 표백 조성물들의 얼룩제거 능력을 실시예 1과 동일한 방법으로 측정하였다. 과불산나트륨에 의해 생성되는 과산화수소 대 나트륨 직쇄 옥타노일옥시 벤젠설포네이트의 몰비는 3이고, 세척수에 첨가된 표백 활성제의 양은 과카복실산에서 사용가능한 최대 이론치가 4.5ppm 되는 양이다. 결과는 다음과 같다 :

	A	B	A+표백제	B+표백제
표백지수	0	10	100	91
최소유효차이(.05)	33	33	33	33

본 발명의 표백 조성물인 A+표백제 및 B+표백제로 세척 조성물 A 및 B보다 훨씬 더 많은 얼룩을 제거한다.

#### [실시예 3]

4개의 때문은 T-셔츠를 반으로 자른다. 반쪽의 T-셔츠 4개와(그것의 원래 다른 반쪽은 제외) 7.5파운드의 때문은 가정 세탁물을 보통의 자동 세탁기에 넣는다. 이들 직물을 보통 자동세척 과정에서 사용하는 농도에 해당하는 양의 실시예 1의 과립상의 세정제조성물과 과불산나트륨 및 나트륨 직쇄 옥타노일벤젠 설포네이트로 구성되는 표백제 조성물로 세척한다. 과불산나트륨에 의해 생성되고 과산화수소 대 나트륨 직쇄 옥타노일 벤젠설포네이트의 몰비는 1이며, 세척수에 가하는 세척제의 양은 과카복실산에서 사용가능한 산소의 최대 이론량이 4.5ppm되는 양이다. 세척수의 온도는 37℃이며 물의 경도는 5그레인/갤론이다.

남은 반쪽의 T-셔츠로 표백제 없이 상기 과정을 반복한다. 즉 세정제조성물만으로 한다.

그 다음 각 반쪽의 T-셔츠를 비교하여 섬유 얼룩이 깨끗해진 상대적인 정도를 측정하는 등급을 매긴다.

등급의 크기는 실시예 1에 기술된 -4 내지 4로 사용한다. 각 세척계에 대해서 4개의 등급의 평균을 계산한다.

상기 과정 전체를 3회 더 반복하여, 각 세척계에 대해 평균의 평균을 구한다.

이 과정을 여러번 되풀이하면서 과불산나트륨에 의해 생성되는 과산화수소 대 나트륨 직쇄 옥타노일옥시벤젠설포네이트의 몰비가 상이한 성분을 함유하는 표백 조성물을 비교한다. 이런 몰비는 과불산나트륨의 몰비를 바꿔침으로써 변한다. 다음에 각 세척계에 대한 평균을 0 내지 100로 추정한다(0은 세척계가 얼룩진 섬유를 깨끗하게 하는 정도가 최소이고, 100은 그 정도가 가장 큰 것이다) 이 숫자

는 표백지수로 나타낸다. 결과는 다음과 같다.

과산화붕산나트륨에 의해 생성된 과산화수소 대 나트륨 직쇄 옥타노일옥시 벤젠설포네이트의 몰비	표백지수	최소 유효 차이(.05)
세정제 조성물만 사용할 경우	0	20
1.0	38	20
1.5	29	20
2.0	65	20
3.0	100	20
4.0	82	20

과붕산나트륨에 의해 생성된 과산화수소 대 나트륨 직쇄 옥타노일옥시 벤젠설포네이트의 몰비가 1.5 보다 큰 본 발명의 표백 조성물은 이 몰비가 1.5 이하의 표백 조성물보다 훨씬 더 잘 얼룩진 직물을 깨끗이 한다.

[실시예 5]

실시예 1의 세정제 조성물과 테트라아세틸 에틸렌 디아민(TAED) 및 과붕산나트륨으로 구성된 표백계를 함유하는 표백 조성물을 준비했다. TAED는 표백 조성물 분야에서 는 공지된 표백 활성제이다. 과붕산나트륨에 의해 생성된 과산화수소 대 TAED의 몰비는 3이다.

실시예 1과 동일한 방법으로 상기 표백 조성물과 상기 세정제 조성물의 때제거 능력을 비교하였다. 세척수에 가하는 표백 활성제의 양은 과카복실산에서 사용가능한 산소의 이론적 최대량이 3ppm인 양이다.

상기 과정을 반복하여 상기 세척 조성물의 때제거 능력과 상기 세정제 조성물에 과붕산나트륨과 나트륨 직쇄 옥타노일옥시 벤젠설포네이트의 표백계를 가한 것으로 구성된 표백 조성물의 때제거 능력을 비교했다.

과붕산나트륨에 의해 생성된 과산화수소 대 나트륨 직쇄 옥타노일 옥시 벤젠 설포네이트의 몰비는 3 이고, 세척수에 가하는 표백계의 양은 과카복실산에서 사용가능한 이론적 최대량이 3ppm인 양이다. 결과는 다음과 같다 :

표백 활성제	표백 지수	최소유효차이(.05)
표백제 없음	0	33
TAED	33	33
나트륨 직쇄 옥타노일옥시 벤젠설포네이트	100	33

나트륨 직쇄 옥타노일옥시 벤젠설포네이트를 함유하는 표백 조성물이 TAED를 함유하는 표백 조성물 보다 훨씬 더 잘 때를 제거한다. 나트륨 직쇄 옥타노일옥시 벤젠설포네이트를 나트륨 헵타노일옥시 네이트로 대체하면 더 우수한 성능을 얻을 수 있다.

[실시예 6]

	%
나트륨 C <sub>13</sub> 알킬 벤젠설포네이트	7.5
나트륨 C <sub>14-15</sub> 알킬 설페이트	7.5
에톡시화되지 않은 알콜과 저급 에톡실레이트를	
제거한 C <sub>12-13</sub> 알킬 폴리에톡실레이트(6.5)	2.0
C <sub>12</sub> 알킬 트리메틸암모늄 클로라이드	1.0
나트륨 트리폴리포스페이트	32
탄산나트륨	10
과불산나트륨 수화물	5.3
나트륨 옥타노일옥시 벤젠설포네이트	5.8
나트륨 디에틸렌트리아민 펜타아세테이트	0.5
황산나트륨 H <sub>2</sub> O 및 기타	나머지

상기 조성에서 다음의 물질을 나트륨 디에틸렌트리아민 펜타아세테이트 대신 사용하면 표백작용에 대한 중금속 이온의 방해는 실질적으로 감소된다 : 나트륨 또는 칼륨 에틸렌디아민 테트라아세테이트 ; N, N-디(2-하이드록시에틸)글리신 ; 에틸렌디아민 테트라(메틸렌 포스포네이트) ; 헥사메틸렌 디아민 테트라(메틸렌 포스포네이트), 디에틸렌트리아민 펜타(메틸렌 포스포네이트), 이들의 1:1 혼합물.

## (57) 청구의 범위

### 청구항 1

a) 수용액중에서 과산화수소를 생성할 수 있는 과산 표백 화합물 ; 및 b) 일반식(I)의 표백 활성제를 함유하는 표백 조성물 [여기에서, 표백 활성제(b)에 대한(a)에 의해 생성된 과산화수소의 몰비는 약 1.5이상이다]



상기식에서, R은 탄소수 약 5 내지 18의 알킬 그룹(여기에서, 카보닐탄소를 포함하여 이로부터 확장된 가장 긴 알킬 직쇄의 탄소수는 약 6 내지 약 10이다)이고, L은 이탈 그룹이며, 이의 공액산의 PKa는 약 6 내지 약 13의 범위이다.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 표백 활성제(b)에 대한(a)에 의해 생성된 과산화수소의 몰비가 약 2.0 이상인 조성물.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 과산 표백 화합물을 과불산나트륨 1수화물, 과불산나트륨 4수화물, 탄산나트륨 과산화수화물, 피로인산나트륨 과산화수화물, 요소 과산화수화물, 과산화나트륨 및 이들의 혼합물 중에서 선택한 조성물.

### 청구항 4

제3항에 있어서, 과산 표백 화합물이 과불산나트륨 1수화물인 조성물.

### 청구항 5

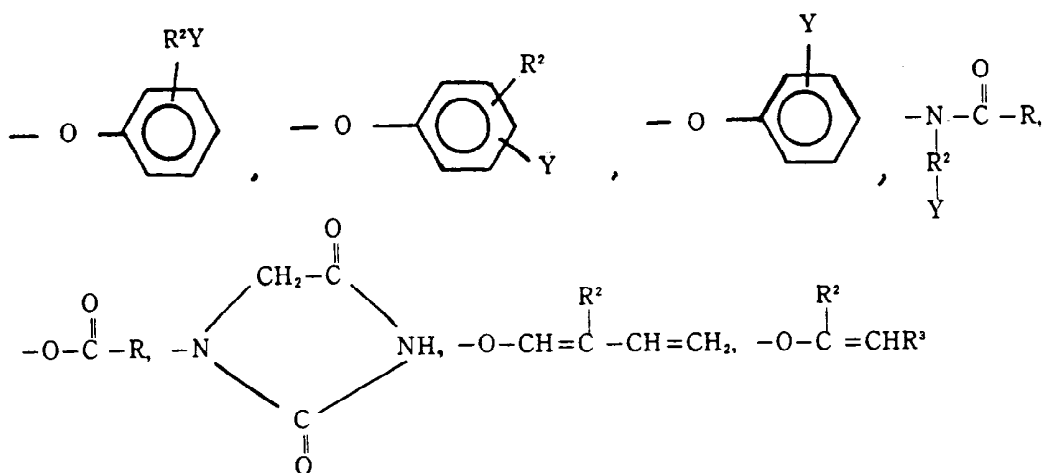
제2항에 있어서, L이 이탈 그룹이고, 이의 공액산의 PKa가 약 7 내지 약 11범위인 조성물.

### 청구항 6

제5항에 있어서, L이 이탈 그룹이고, 이의 공액산의 PKa가 약 8 내지 약 11범위인 조성물.

# 청구항 7

제1항에 있어서, L을 다음 그룹중에서 선택한 조성물.



상기식에서, R은 제1항에서 정의한 바와같고, R<sup>2</sup>는 탄소수 약 1 내지 약 8의 알킬쇄이며, R<sup>3</sup>는 H 또는 R<sup>2</sup>이고, Y는 H 또는 가용화 그룹이다.

# 청구항 8

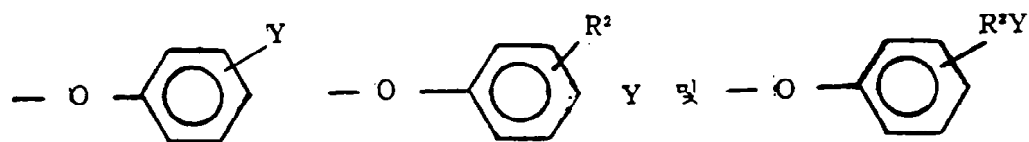
제7항에 있어서, Y를  $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$ ,  $-\text{COO}^-\text{M}^+$ ,  $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$ ,  $(-\text{N}^+\text{R}_3^+)\text{X}^-$  및  $\text{O}_2\text{NR}_2^+$  (여기에서, R<sup>4</sup>는 탄소수 약 1 내지 약 4의 알킬쇄이고, M은 표백 활성제에 용해성을 제공하는 양이온이며, X는 표백 활성제에 용해성을 제공하는 음이온이다) 및 이의 혼합물 중에서 선택한 조성물.

# 청구항 9

제8항에 있어서, Y를  $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$ ,  $-\text{COO}^-\text{M}^+$  (여기에서, M은 나트륨, 칼륨 및 이의 혼합물 중에서 선택된 그룹이다) 및 이의 혼합물 중에서 선택한 조성물.

# 청구항 10

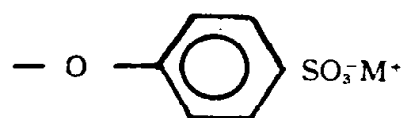
제7항에 있어서, L을 다음 그룹중에서 선택한 조성물.



상기식에서 R<sup>2</sup>는 탄소수 약 1 내지 약 8의 알킬쇄이고, Y는  $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$ ,  $-\text{COO}^-\text{M}^+$  (여기에서 M은 나트륨 또는 칼륨이다)이다.

# 청구항 11

제10항에 있어서, L이 다음 일반식을 갖는 조성물.



상기식에서, M은 나트륨 또는 칼륨이다.

# 청구항 12

제2항에 있어서, R이 탄소수 약 5 내지 약 12의 알킬 그룹(여기에서, 카보닐 탄소를 포함하여 이로 부터 확장된 가장 긴 알킬 직쇄의 탄소수는 약 6 내지 약 100이다)인 조성물.

# 청구항 13

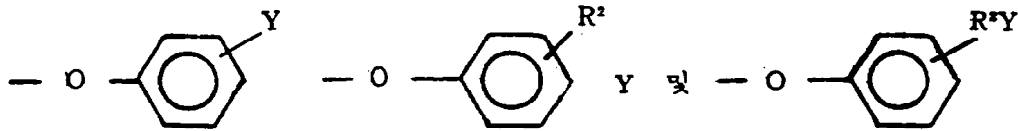
제12항에 있어서, R이 탄소수 약 5 내지 약 9의 알킬 직쇄인 조성물.

# 청구항 14

제13항에 있어서, R이 탄소수 약 6 내지 8의 알킬 직쇄인 조성물.

# 청구항 15

제2항에 있어서, R<sup>1</sup>이 탄소수 약 5 내지 약 12의 알킬 그룹(여기에서, 카보닐 탄소를 포함하여 이로 부터 확장된 가장 긴 알킬 직쇄의 탄소수는 약 6 내지 약 10이다)이고, L이



[여기에서, R<sup>2</sup>는 탄소수 약 1 내지 약 8의 알킬쇄이고, Y는  $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$ ,  $-\text{COO}^-\text{M}^+$  (여기에서, M은 나트륨 또는 칼륨이다)이다.]중에서 선택된 조성물.

# 청구항 16

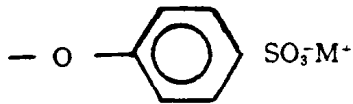
제15항에 있어서, R<sup>1</sup>이 탄소수 약 5 내지 약 9의 알킬 직쇄인 조성물.

# 청구항 17

제16항에 있어서, R<sup>1</sup>이 탄소수 약 6 내지 약 8의 알킬 직쇄인 조성물.

# 청구항 18

제2항에 있어서, R<sup>1</sup>이 탄소수 약 5 내지 약 12의 알킬 그룹(여기에서, 카보닐 탄소를 포함하여 이로 부터 확장된 가장 긴 알킬 직쇄의 탄소수는 약 6 내지 약 10이다)이고, L이



(여기에서, M은 나트륨 또는 칼륨이다)인 조성물.

# 청구항 19

제18항에 있어서, R<sup>1</sup>이 탄소수 약 5 내지 약 9의 알킬 직쇄인 조성물.

# 청구항 20

제19항에 있어서, R<sup>1</sup>이 탄소수 약 6 내지 약 8의 알킬 직쇄인 조성물.

# 청구항 21

제1항 내지 제20항중 어느 하나에 있어서, (a) 수용액중에서 과산화수소를 생성할 수 있는 과산화물 약 1 내지 60% : (b) 표백 활성제약 0.5 내지 약 40% : 및 (c) 세정성 계면활성제약 1 내지 약 30%를 함유하는 표백 조성물.

# 청구항 22

제21항에 있어서, 약 10 내지 약 60%의 세정성 증진제를 함유하는 조성물.