	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2017-0127493 (43) 공개일자 2017년11월21일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C07C 229/24</i> (2006.01) <i>C07C 227/18</i> (2006.01) <i>C11D 3/33</i> (2006.01)		(71) 출원인 바스프 에스이 독일 67056 루드비히스하펜 암 라인 칼-보쉬-슈트 라쎄 38
(52) CPC특허분류 <i>C07C 229/24</i> (2013.01) <i>C07C 227/18</i> (2013.01)		(72) 발명자 프란츠케 콘슈탄제 독일 40237 뒤셀도르프 그라펜베르거 알레 32
(21) 출원번호 10-2017-7027748		예켈 프랑크 독일 68161 만하임 헤벨슈트라쎄 11
(22) 출원일자(국제) 2016년03월01일 심사청구일자 없음		쉴링 카르슈텐 독일 67227 프랑켄탈 알브레흐트-뒤러-링 20체
(85) 번역문제출일자 2017년09월28일		(74) 대리인 특허법인코리아나
(86) 국제출원번호 PCT/EP2016/054329		
(87) 국제공개번호 WO 2016/142220 국제공개일자 2016년09월15일		
(30) 우선권주장 15158581.7 2015년03월11일 유럽특허청(EPO)(EP)		

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **킬레이트제의 혼합물, 및 이러한 혼합물의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은 하기를 포함하는 혼합물에 관한 것이다:

(A) 메틸 글리신 디아세트산 (MGDA) 또는 이의 각각의 모노-, 디- 또는 트리알칼리 금속 또는 모노-, 디- 또는 트리암모늄염의 L- 및 D-거울상 이성질체의 혼합물 90 내지 99.9 중량%, 상기 혼합물은 각각의 L-거울상 이성질체를 10 내지 99 % 의 범위의 거울상 이성질체적 과량 (ee) 으로 주로 함유한다, 및

(B) 유리 산 또는 각각의 모노-, 디- 또는 트리알칼리 금속 또는 모노-, 디- 또는 트리암모늄염으로서, 발린, 류신, 이소류신 및 티로신에서 선택되는 하나 이상의 아미노산의 디아세트산 유도체 총 0.1 내지 10 중량%,

% 는 (A) 와 (B) 의 합을 나타낸다.

(52) CPC특허분류
C11D 3/33 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

하기를 포함하는 혼합물:

(A) 메틸 글리신 디아세트산 (MGDA) 또는 이의 각각의 모노-, 디- 또는 트리알칼리 금속 또는 모노-, 디- 또는 트리암모늄염의 L- 및 D-거울상 이성질체의 혼합물 90 내지 99.9 중량%, 상기 혼합물은 각각의 L-거울상 이성질체를 10 내지 99 %의 범위의 거울상 이성질체적 과량 (ee) 으로 주로 함유한다, 및

(B) 유리 산 또는 각각의 모노-, 디- 또는 트리알칼리 금속 또는 모노-, 디- 또는 트리암모늄염으로서, 발린, 류신, 이소류신 및 티로신에서 선택되는 하나 이상의 아미노산의 디아세트산 유도체 총 0.1 내지 10 중량%,

% 는 (A) 와 (B) 의 합을 나타낸다.

청구항 2

제 1 항에 있어서, (A) 의 거울상 이성질체가 MGDA 의 트리나트륨염에서 선택되는 혼합물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 혼합물 (A) 가 주로 12.5 내지 85 % 범위의 거울상 이성질체적 과량 (ee) 의 L-거울상 이성질체인 혼합물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 광학 비활성 불순물을 0.1 내지 10 중량% 의 범위로 함유하며, 하나 이상의 불순물은 이미노디아세트산, 포름산, 글리콜산, 프로피온산, 아세트산 및 이들의 각각의 알칼리 금속 또는 모노-, 디- 또는 트리암모늄염에서 선택되는 혼합물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, (B) 가 발린의 거울상 이성질체의 혼합물에서 선택되는 혼합물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 혼합물을 43 내지 70 중량% 범위로 함유하는 수용액.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기 수용액이 알칼리 금속 수산화물 및 알칼리 금속 탄산염에서 선택되는 하나 이상의 무기염을 추가로 함유하는 수용액.

청구항 8

하기의 단계를 포함하는, 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 혼합물 또는 제 6 항 또는 제 7 항에 따른 수용액의 제조 방법:

(a) L-알라닌과, 발린, 류신, 이소류신 및 티로신에서 선택되는 하나 이상의 또다른 아미노산의 혼합물을 물 또는 알칼리 금속 수산화물의 수용액에 용해시키는 단계,

(b) 각각의 용해된 아미노산 및 이들의 각각의 알칼리 금속염을 포름알데히드 및 시안화 수소산 또는 알칼리 금속 시안화물에 의해 각각의 디니트릴로 전환시키는 단계,

(c) 화학양론적 양의 수산화물, 또는 COOH 기와 단계 (b) 로부터의 디니트릴의 니트릴기의 합계 1 몰당 1.01 내지 1.5 몰의 과량의 수산화물을 사용하여, 상이한 온도에서, 단계 (b) 에서 생성된 디니트릴을 2 개의 단계 (c1) 및 (c2) 에서 비누화시키는 단계.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 단계 (c1) 이 20 내지 80 °C 범위의 온도에서 수행되고, 단계 (c2) 가 80 내지 200 °C 범위의 온도에서 수행되며, 단계 (c2) 에서의 온도는 단계 (c1) 에서의 온도보다 높은 방법.

청구항 10

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서, 단계 (c2) 가 COOH 와 단계 (b) 로부터의 디니트릴의 니트릴기의 합계 1 몰당 1.01 내지 1.2 몰의 수산화물의 과량의 염기로 수행되는 방법.

청구항 11

세탁용 세제 조성물 및 세정제용 세제 조성물의 제조를 위한, 제 6 항 또는 제 7 항에 따른 수용액의 용도.

청구항 12

세탁용 세제 조성물 또는 세정제용 세제 조성물의 제조를 위한, 완전히 또는 부분적으로 중성화된 형태이며, 상기 중성화는 무기 산으로 수행되는, 제 6 항 또는 제 7 항에 따른 수용액의 용도.

청구항 13

세탁용 세제 조성물 또는 세정제용 세제 조성물의 제조를 위한, 완전히 또는 부분적으로 중성화된 형태이며, 상기 중성화는 유기 산으로 수행되는, 제 6 항 또는 제 7 항에 따른 수용액의 용도.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 하기를 포함하는 혼합물에 관한 것이다:

[0002]

(A) 메틸 글리신 디아세트산 (MGDA) 또는 이의 각각의 모노-, 디- 또는 트리알칼리 금속 또는 모노-, 디- 또는 트리암모늄염의 L- 및 D-거울상 이성질체의 혼합물 90 내지 99.9 중량%, 상기 혼합물은 각각의 L-거울상 이성질체를 10 내지 99 %의 범위의 거울상 이성질체적 과량 (ee) 으로 주로 함유한다, 및

[0003]

(B) 유리 산 또는 각각의 모노-, 디- 또는 트리알칼리 금속 또는 모노-, 디- 또는 트리암모늄염으로서, 발린, 류신, 이소류신 및 티로신에서 선택되는 하나 이상의 아미노산의 디아세트산 유도체 총 0.1 내지 10 중량%,

[0004]

% 는 (A) 와 (B) 의 합을 나타낸다.

배경 기술

[0005]

메틸 글리신 디아세트산 (MGDA) 및 이들의 각각의 알칼리 금속염과 같은 킬레이트제는 Ca^{2+} 및 Mg^{2+} 와 같은 알칼리 토금속 이온에 대한 유용한 금속 이온 봉쇄제이다. 이러한 이유로, 이들은 세탁 세제 및 자동 식기 세척 (ADW) 제제, 특히 소위 포스페이트-비함유 세탁 세제 및 포스페이트-비함유 ADW 제제와 같은 다양한 목적에 권장되고, 사용된다. 이러한 킬레이트제를 함유시키기 위해, 대부분의 경우에는 과립과 같은 고체 또는 수용액이 적용된다.

[0006]

과립 및 분말은 함유되는 물의 양을 무시할 수 있기 때문에 유용하지만, 대부분의 혼합 및 제제화 공정에서는 추가의 용해 공정이 필요하다.

[0007]

많은 산업 사용자들은 가능한 한 고도로 농축된 수용액 중에서 킬레이트제를 수득하기를 원한다. 요구되는 킬레이트제의 농도가 낮을수록, 보다 많은 물이 함유된다. 상기 물은 운송 비용을 증가시키며, MGDA 가 고형 제품에 혼입되는 경우에는, 나중에 제거해야만 한다. 라세미 MGDA 트리나트륨염의 약 40 중량% 용액을 제조할 수 있으며, 실온에서 저장할 수 있지만, 국소적으로 또는 일시적으로 보다 차가운 용액은 MGDA 의 침전 뿐만 아니라, 불순물에 의한 핵 형성을 유도할 수 있다. 상기 침전은 파이프 및 용기에서의 부설을 초래할 수 있으며, 및/또는 제제화 동안에 불순물 또는 비균질성을 초래할 수 있다.

[0008]

가용화제, 예를 들어 용해도 향상 중합체 또는 계면활성제를 첨가함으로써, 킬레이트제의 용해도를 증가시키는 것을 시도할 수 있다. 그러나, 많은 사용자들은 자신의 세제 제제로 유연하게 되기를 원하고 있으며, 이들은 킬레이트제에서 중합체성 또는 표면 활성 첨가제를 회피하기 원한다.

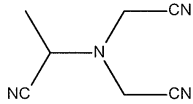
[0009]

각각의 킬레이트제의 용해도를 향상시킬 수 있는 첨가제가 고려될 수 있지만, 이러한 첨가제는 각각의 킬레이트

제의 특성에 부정적인 영향을 주어서는 안된다. 그러나, 많은 첨가제는 부정적인 효과를 갖거나, 또는 이들은 이후의 제제에 대한 유연성을 제한한다.

[0010] 또한, MGDA 의 일부 샘플은 세탁 세제 및 ADW 와 같은 분야에서의 이들의 적용 가능성을 제한할 수 있는 많은 불순물을 함유하고 있다는 것이 밝혀졌다. 이러한 불순물은 때때로 특히 10 미만의 pH 값에서 불리한 착색 및 때때로 MGDA 및 다른 킬레이트제와 함께 나타나는 후각 거동에 기인하며, 예를 들어 US 7,671,234 의 비교예를 참고한다.

[0011] US 7,671,234 는 MGDN 의 개선된 비누화를 개시하고 있다.



[0012]

[0013] US 7,671,234 는 개선을 나타내고 있지만, 더욱 향상된 착색 및 후각 거동이 요구된다.

[0014] WO 2012/150155 는 라세미 MGDA 와 비교하여, 순수한 L-MGDA 의 개선된 용해도를 개시하고 있다. 그러나, MGDA 를 제조하고, 임의의 라세미화를 신중하게 회피하는 것은 지루하다. 라세미 MGDA 를 합성하고, D-이성 질체를 분리하는 것은 충분히 가능하지만, 이러한 방법은 수율의 50 % 이상을 처분하게 된다.

[0015] 또한, 라세미 MGDA 는 수산화 나트륨과 같은 강 염기에 대해 약간의 내성을 나타낸다는 것이 밝혀졌다. 이것은 많은 경우에 수산화 칼륨 또는 수산화 나트륨과 같은 상당한 양의 강 염기를 함유하는 산업용 및 시설용 세정제와 같은 특정한 용도에서 이의 유용성을 제한한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0016] 그러므로, 본 발명의 목적은 계면활성제 또는 유기 중합체를 첨가하지 않고서, 0 내지 50 °C 범위의 온도에서 안정한 MGDA 와 같은 킬레이트제의 고농축 수용액을 제공하는 것이었다. 본 발명의 또다른 목적은 고체 수산화 칼륨 또는 고체 수산화 나트륨과 같은 강 염기에 대해 개선된 내성을 나타내는 킬레이트제를 제공하는 것이었다. 본 발명의 또다른 목적은 0 내지 50 °C 범위의 온도에서 안정한 MGDA 와 같은 킬레이트제의 고농축 수용액의 제조 방법을 제공하는 것이었다. 이러한 방법 및 이러한 수용액은 각각의 킬레이트제의 특성에 부정적인 영향을 미치는 첨가제의 사용을 요구하지 않아야 한다. 특히, 이러한 용액을 안정화시키기 위해서 유기 중합체 및 유기 산의 염은 필요하지 않아야 한다.

과제의 해결 수단

[0017] 따라서, 상기 과제를 해결하는 수용액으로 전환될 수 있는, 상기에서 정의한 혼합물이 발견되었다. 상기에서 정의한 본 발명의 혼합물은 MGDA 의 라세미 혼합물과 비교하여, 향상된 수중 용해도를 나타내며, 또한 MGDA 의 순수한 L-거울상 이성질체와 비교하여, 거의 동일한 또는 동일한 또는 바람직하게는 향상된 수중 용해도를 나타내지만, 이들은 제조면에서 보다 용이하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하, 본 발명의 혼합물의 성분에 대해 보다 상세히 설명한다.

[0019] 본 발명의 혼합물은 하기를 포함한다:

[0020] (A) 메틸 글리신 디아세트산 (MGDA) 또는 이의 각각의 모노-, 디- 또는 트리알칼리 금속 또는 모노-, 디- 또는 트리암모늄염의 L- 및 D-거울상 이성질체의 혼합물 90 내지 99.9 중량%, 바람직하게는 95 내지 99.5 중량%, 상기 혼합물은 각각의 L-거울상 이성질체를 10 내지 99 % 의 범위의 거울상 이성질체적 과량 (ee) 으로 주로 함유한다 (이하, "착화제 (A)" 또는 "성분 (A)" 또는 간단히 "(A)" 라고도 한다), 및

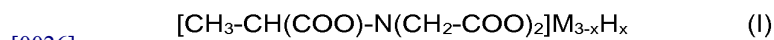
[0021] (B) 유리 산 또는 각각의 모노-, 디- 또는 트리알칼리 금속 또는 모노-, 디- 또는 트리암모늄염으로서, 발린, 류신, 이소류신 및 티로신에서 선택되는 하나 이상의 아미노산의 디아세트산 유도체 0.1 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 5 중량% (이하, "착화제 (B)" 또는 "성분 (B)" 또는 간단히 "(B)" 라고도 한다),

[0022] % 는 (A) 와 (B) 의 합을 나타낸다.

[0023] 바람직한 구현예에 있어서, 본 발명의 혼합물은 메틸 글리신 디아세트산 (MGDA) 의 L- 및 D-거울상 이성질체의 혼합물 90 내지 99.9 중량%, 바람직하게는 95 내지 99.5 중량%, 및 발린 디아세트산 또는 각 경우 각각의 모노-, 디- 또는 트리알칼리 금속 또는 모노-, 디- 또는 트리암모늄염의 거울상 이성질체의 혼합물 총 0.1 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 5 중량% 를 포함한다.

[0024] 본 발명에서 사용되는 용어 암모늄염은 영구적으로 또는 일시적으로 4차화된 질소 원자를 갖는 하나 이상의 양이온과의 염을 나타낸다. 영구적으로 4차화된 하나 이상의 질소 원자를 갖는 양이온의 예는 테트라메틸 암모늄, 테트라에틸 암모늄, 디메틸디에틸 암모늄 및 n-C₁₀-C₂₀-알킬 트리메틸 암모늄을 포함한다. 일시적으로 4차화된 하나 이상의 질소 원자를 갖는 양이온의 예는 프로톤화 아민 및 암모니아, 예컨대 모노메틸 암모늄, 디메틸 암모늄, 트리메틸 암모늄, 모노에틸 암모늄, 디에틸 암모늄, 트리에틸 암모늄, n-C₁₀-C₂₀-알킬 디메틸 암모늄 2-히드록시에틸 암모늄, 비스(2-히드록시에틸) 암모늄, 트리스(2-히드록시에틸) 암모늄, N-메틸-2-히드록시에틸 암모늄, N,N-디메틸-2-히드록시에틸 암모늄, 및 특히 NH₄⁺ 를 포함한다.

[0025] 본 발명의 하나의 구현예에 있어서, 성분 (A) 는 화학식 (I) 의 분자의 L- 및 D-거울상 이성질체의 혼합물이다:



[0027] (식 중,

[0028] x 는 0 내지 0.5, 바람직하게는 0 내지 0.25 의 범위이고,

[0029] M 은 치환 또는 비치환 암모늄, 및 칼륨 및 나트륨 및 이의 혼합물, 바람직하게는 나트륨에서 선택된다).

[0030] 바람직한 성분 (A) 는 MGDA 의 트리알칼리 금속염, 예컨대 트리칼륨염 및 보다 바람직하게는 트리나트륨염이다.

[0031] 본 발명의 하나의 구현예에 있어서, 성분 (A) 의 각각의 L-거울상 이성질체의 거울상 이성질체적 과량은 10 내지 99 % 의 범위, 바람직하게는 12.5 내지 85 % 의 범위 및 보다 바람직하게는 75 % 이하이다.

[0032] 성분 (A) 가 2 종 이상의 화합물을 포함하는 구현예에 있어서, 거울상 이성질체적 과량은 성분 (A) 에서의 모든 D-이성질체와 비교하여, 성분 (A) 에 존재하는 모든 L-거울상 이성질체의 거울상 이성질체적 과량을 나타낸다. 예를 들어, MGDA 의 디- 및 트리나트륨염의 혼합물이 존재하는 경우, 거울상 이성질체적 과량은 D-MGDA 의 디나트륨염 및 트리나트륨염의 합에 대한 L-MGDA 의 디나트륨염 및 트리나트륨염의 합을 나타낸다.

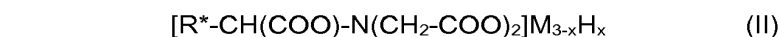
[0033] 거울상 이성질체적 과량은 분극 (편광 측정법) 을 측정함으로써, 또는 바람직하게는 크로마토그래피에 의해, 예를 들어 키랄 컬럼을 갖는 HPLC 에 의해, 예를 들어 고정상으로서 하나 이상의 시클로텍스트린을 이용하여 결정할 수 있다. D-페니실라민과 같은 고정된 광학 활성 암모늄염을 이용한 HPLC 에 의한 거울상 이성질체적 과량의 측정이 바람직하다.

[0034] 성분 (B) 는 유리 산 또는 각각의 모노-, 디- 또는 트리알칼리 금속 또는 모노-, 디- 또는 트리암모늄염으로서, 발린, 류신, 이소류신 및 티로신에서 선택되는 하나 이상의 아미노산의 디아세트산 유도체에서 선택된다. 용어 "디아세트산 유도체" 는 각각의 아미노산의 N(CH₂COO)₂-유도체를 나타낸다.

[0035] 성분 (B) 는 라세미 혼합물로서 존재할 수 있거나, 또는 바람직하게는 L-거울상 이성질체가 예를 들어 5 내지 95 %, 보다 바람직하게는 15 내지 90 % 범위의 거울상 이성질체적 과량으로 우세한 거울상 이성질체의 혼합물의 형태로 존재할 수 있다.

[0036] 성분 (B) 는 유리 산 또는 각각의 염으로서 존재할 수 있으며, 알칼리 금속염이 바람직하다. 바람직한 구현예에 있어서, 성분 (A) 및 성분 (B) 의 중성화 정도는 동일하거나 또는 거의 동일하다.

[0037] 본 발명의 하나의 구현예에 있어서, 성분 (A) 는 화학식 (II) 의 분자의 L- 및 D-거울상 이성질체의 혼합물이다:



[0039] (식 중,

[0040] x 는 0 내지 0.5, 바람직하게는 0 내지 0.25 의 범위이고,

- [0041] R^* 는 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{CH}_2-\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ 및 *para*- $\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ 에서 선택되고,
- [0042] M 은 치환 또는 비치환 암모늄, 및 칼륨 및 나트륨 및 이의 혼합물, 바람직하게는 나트륨에서 선택된다).
- [0043] 본 발명의 하나의 구현예에 있어서, 성분 (B) 는 발린의 트리나트륨염에서 선택된다.
- [0044] 본 발명의 하나의 구현예에 있어서, 본 발명의 혼합물은 하나 이상의 광학 비활성 불순물을 0.1 내지 10 중량%의 범위로 함유할 수 있으며, 하나 이상의 불순물은 이미노디아세트산, 포름산, 글리콜산, 프로피온산, 아세트산 및 이들의 각각의 알칼리 금속 또는 모노-, 디- 또는 트리암모늄염에서 선택되는 하나 이상의 불순물이다.
- [0045] 본 발명의 하나의 양태에 있어서, 본 발명의 혼합물은 0.2 중량% 미만, 바람직하게는 0.01 내지 0.1 중량%의 니트릴로트리아세트산 (NTA) 을 함유할 수 있다.
- [0046] 본 발명의 하나의 구현예에 있어서, 본 발명의 혼합물은 추가로 (A) 및 (B) 의 합계에 대해서, 0.1 내지 3 중량%의 글루탐산의 하나 이상의 디아세트산 유도체, 아스파르테이트, 또는 0.1 내지 3 중량%의 리신의 테트라아세트산 유도체, 또는 0.1 내지 3 중량%의 프롤린의 모노-아세테이트를 함유할 수 있다.
- [0047] 본 발명의 하나의 구현예에 있어서, 본 발명의 혼합물은 하나 이상의 광학 활성 불순물을 함유할 수 있다. 광학 활성 불순물의 예는 L-카르복시메틸알라닌 및 이의 각각의 모노- 또는 디알칼리 금속염, 및 디니트릴의 불완전한 비누화에 기인하는 광학 활성 모노- 또는 디아미드이며, 하기를 참고한다. 광학 활성 불순물의 또다른 예는 (B) 의 각각의 모노-카르복시메틸 유도체이다. 바람직하게는, 광학 활성 불순물의 양은 본 발명의 혼합물 용액을 기준으로, 0.01 내지 1.5 중량%의 범위이다. 더욱 바람직하게는, 광학 활성 불순물의 양은 0.1 내지 0.2 중량%의 범위이다.
- [0048] 본 발명의 하나의 양태에 있어서, 본 발명의 혼합물은 알칼리 금속 또는 암모늄 이외의 양이온을 소량 함유할 수 있다. 따라서, 음이온에 기초한 소량, 예컨대 본 발명의 혼합물 전체의 0.01 내지 5 mol-%는 Mg^{2+} 또는 Ca^{2+} 와 같은 알칼리 토금속 양이온 또는 Fe^{2+} 또는 Fe^{3+} 양이온과 같은 전이 금속 이온을 가지는 것이 가능하다.
- [0049] 본 발명의 혼합물은 특히 물 및 알칼리 금속 수산화물 수용액 중에서 매우 양호한 용해도를 나타낸다. 이러한 매우 양호한 용해도는, 예를 들어 0 °C 내지 40 °C의 온도 범위에서, 특히 실온에서 및/또는 0 및/또는 +10 °C에서 확인할 수 있다.
- [0050] 그러므로, 본 발명의 또다른 양태는 상기 본 발명의 혼합물을 43 내지 70 중량%, 바람직하게는 45 내지 65 중량%, 보다 바람직하게는 48 내지 60 중량%의 범위로 함유하는, 본 발명의 혼합물의 수용액이다. 이러한 수용액은, 이하에서 본 발명의 용액 또는 본 발명에 따른 용액이라고도 한다. 본 발명의 용액은 주위 온도에서 종 결정 또는 기계적 응력의 첨가시에, 침전 또는 결정화의 양을 나타내지 않는다. 본 발명의 용액은 임의의 가시적인 탁도를 나타내지 않는다.
- [0051] 본 발명의 바람직한 구현예에 있어서, 본 발명에 따른 용액은 계면활성제를 함유하지 않는다. 계면활성제를 함유하지 않는다는 것은, 본 발명의 문맥에서, 계면활성제의 총 함량이 본 발명의 혼합물의 양을 기준으로, 0.1 중량% 이하인 것을 의미한다. 바람직한 구현예에 있어서, 용어 "계면활성제를 함유하지 않는다"는 50 ppm 내지 0.05 % 범위의 농도를 포함하며, 상기 ppm 및 %는 각각 중량ppm 또는 중량%를 나타내고, 각각의 본 발명의 용액 전체를 기준으로 한다.
- [0052] 본 발명의 바람직한 구현예에 있어서, 본 발명에 따른 용액은 유기 중합체를 함유하지 않는다. 유기 중합체를 함유하지 않는다는 것은, 본 발명의 문맥에서, 유기 중합체의 총 함량이 본 발명의 혼합물의 양을 기준으로, 0.1 중량% 이하인 것을 의미한다. 바람직한 구현예에 있어서, 용어 "유기 중합체를 함유하지 않는다"는 50 ppm 내지 0.05 % 범위의 농도를 포함하며, 상기 ppm 및 %는 각각 중량ppm 또는 중량%를 나타내고, 각각의 본 발명의 용액 전체를 기준으로 한다. 유기 중합체는 또한 유기 공중합체를 포함하며, 폴리아크릴레이트, 폴리에틸렌민 및 폴리비닐피롤리돈을 포함한다. 본 발명의 문맥에서의 유기 (공)중합체는 1,000 g 이상의 분자량 (M_n)을 가진다.
- [0053] 본 발명의 바람직한 구현예에 있어서, 본 발명의 용액은 아세트산, 프로피온산, 말레산, 아크릴산, 아디프산, 숙신산 등과 같은 모노- 및 디카르복실산의 알칼리 금속을 다량으로 함유하지 않는다. 이 문맥에서의 다량은 0.5 중량% 초과를 나타낸다.
- [0054] 본 발명의 하나의 구현예에 있어서, 본 발명의 용액은 8 내지 14, 바람직하게는 10.0 내지 13.5 범위의 pH 값을

가진다.

- [0055] 본 발명의 하나의 구현예에 있어서, 본 발명의 용액은 추가로 알칼리 금속 수산화물 및 알칼리 금속 탄산염에서 선택되는 하나 이상의 무기 염기성 염을 함유한다. 바람직한 예는 탄산 나트륨, 탄산 칼륨, 수산화 칼륨 및 특히 수산화 나트륨, 예를 들어 0.1 내지 1.5 중량% 이다. 수산화 칼륨 또는 수산화 나트륨은 각각, 각각의 본 발명의 용액의 제조로부터 생성될 수 있다.
- [0056] 또한, 본 발명의 혼합물 및 본 발명의 용액은 하나 이상의 무기 비-염기성 염, 예컨대 - 비제한적으로 - 알칼리 금속 할로겐화물 또는 바람직하게는 알칼리 금속 황산염, 특히 황산 칼륨 또는 보다 바람직하게는 황산 나트륨을 함유할 수 있다. 무기 비-염기성 염의 함량은 각각의 본 발명의 혼합물 또는 각각의 본 발명의 용액의 고체 함량을 기준으로, 0.10 내지 1.5 중량% 의 범위일 수 있다. 보다 바람직하게는, 본 발명의 혼합물 및 본 발명의 용액은 유의한 양의 무기 비-염기성 염을 함유하지 않으며, 예를 들어 각각의 본 발명의 혼합물 또는 각각의 본 발명의 용액의 고체 함량을 기준으로, 50 중량ppm 내지 0.05 중량% 의 범위로 함유한다. 더욱 바람직하게는, 본 발명의 혼합물은 각각의 본 발명의 혼합물을 기준으로, 염화물과 황산염의 합계 1 내지 50 중량 ppm 을 함유한다. 황산염의 함량은, 예를 들어 중량 측정법에 의해 또는 이온 크로마토그래피에 의해 결정할 수 있다.
- [0057] 또한, 본 발명의 혼합물 및 본 발명의 용액은 유리한 후각 거동을 나타내며, 또한 저장시 황변과 같은 색상화 경향이 매우 낮다.
- [0058] 또한, 본 발명의 혼합물 및 본 발명의 용액은 과탄산 나트륨과 같은 표백제에 대해 유리한 거동을 나타내며, 본 발명의 혼합물은 MGDA 의 라세미 혼합물보다 습기가 적다. 본 발명의 혼합물은 MGDA 의 라세미 혼합물보다 더욱 용이하게 자유 유동성 분말을 형성한다.
- [0059] 또한, 본 발명의 혼합물은 고체 수산화 칼륨 또는 고체 수산화 나트륨과 같은 강 염기에 대해 개선된 거동을 나타낸다. 고체 수산화 칼륨 또는 고체 수산화 나트륨과의 혼합물로서 저장하고, 이후에 물 중에서 제제화하는 경우, 이들은 양호한 수명을 갖는, 투명한, 혼탁하지 않은 용액으로서 제제화할 수 있다.
- [0060] 본 발명의 혼합물은 각각의 양의 거울상 이성질체적으로 순수한 L-MGDA 및 D-MGDA 또는 이들의 각각의 염과 성분 (B) 에서 선택되는 하나 이상의 또다른 착화제를 혼합함으로써 제조할 수 있다. 그러나, 거울상 이성질체적으로 순수한 D-MGDA 의 제조는 지루하며, 본 발명의 혼합물의 다른 제조 방법이 본 발명의 맥락에서 발견되었다.
- [0061] 본 발명의 또다른 양태는 본 발명의 혼합물의 제조 방법이며, 이하에서 본 발명의 방법이라고도 한다. 본 발명의 방법은 하기의 단계를 포함한다:
- [0062] (a) L-알라닌과, 발린, 류신, 이소류신 및 티로신에서 선택되는 하나 이상의 또다른 아미노산의 혼합물을 물 또는 알칼리 금속 수산화물의 수용액에 용해시키는 단계,
- [0063] (b) 각각의 용해된 아미노산 및 이들의 각각의 알칼리 금속염을 포름알데히드 및 시안화 수소산 또는 알칼리 금속 시안화물에 의해 각각의 디니트릴로 전환시키는 단계,
- [0064] (c) 단계 (b) 에서 생성된 디니트릴을 2 개의 단계 (c1) 및 (c2) 에서 비누화시키는 단계, 상기 단계 (c1) 및 (c2) 는 화학양론적 양의 수산화물, 또는 COOH 기와 단계 (b) 로부터의 디니트릴의 니트릴기의 합계 1 몰당 1.01 내지 1.5 몰의 과량의 수산화물을 사용하여, 상이한 온도에서 수행된다.
- [0065] 이하, 본 발명의 방법에 대해 보다 상세히 설명한다.
- [0066] 발린, 류신, 이소류신 또는 티로신은 각각 라세미 혼합물로서, 또는 거울상 이성질체적으로 풍부한 혼합물로서, 또는 거울상 이성질체적으로 순수한 L-아미노산으로서 사용될 수 있다.
- [0067] 본 발명의 방법의 단계 (a) 에 있어서, L-알라닌과, 발린, 류신, 이소류신 및 티로신에서 선택되는 하나 이상의 또다른 아미노산의 혼합물을 순수한 산의 형태로 또는 부분적으로 중성화된 산으로서, 물 또는 알칼리 금속 수산화물의 수용액에 용해시킨다. 본 발명의 문맥에서의 L-알라닌은 검출할 수 없는 양의 D-알라닌을 갖는 순수한 L-알라닌, 또는 L-알라닌 및 D-알라닌의 거울상 이성질체의 혼합물을 나타내며, 상기 거울상 이성질체적 과량은 96 % 이상, 바람직하게는 98 % 이상이다. 거울상 이성질체 L-알라닌이 순수할수록, 본 발명의 방법의 단계 (c) 에서의 라세미화의 조절이 양호하다.
- [0068] 본 발명의 하나의 구현예에 있어서, L-알라닌, 및 발린, 류신, 이소류신 및 티로신에서 선택되는 하나 이상의

L-아미노산으로부터의 혼합물은 물의 부재 또는 존재하에서, 이러한 아미노산을 원하는 양으로 혼합함으로써 제조할 수 있다.

[0069] 본 발명의 대안적인 구현예에 있어서, L-알라닌, 및 발린, 류신, 이소류신 및 티로신에서 선택되는 하나 이상의 L-아미노산으로부터의 혼합물은 적어도 하나 이상의 박테리아의 존재하에서 L-알라닌을 합성한 후, 상기 박테리아를 파괴하고, 상기 박테리아의 각각의 단백질 잔기를 가수분해시킴으로써 수득할 수 있다.

[0070] 알칼리 금속 수산화물 중에서, 수산화 칼륨이 바람직하고, 수산화 나트륨이 보다 바람직하다. 2 종 이상의 상이한 알칼리 금속 수산화물로부터의 혼합물, 예를 들어 수산화 나트륨과 수산화 칼륨으로부터의 혼합물이 또한 실현 가능하다.

[0071] 본 발명의 방법의 단계 (a) 를 수행하기 위한 다양한 방식이 있다. L-알라닌 및 L-알라닌의 알칼리 금속염과, 발린, 류신, 이소류신 및 티로신에서 선택되는 하나 이상의 또다른 아미노산의 고체 혼합물을 제조하고, 이어서 이렇게 수득된 혼합물을 물에 용해시킨 후, 발린, 류신, 이소류신 및 티로신을 첨가하는 것이 가능하다. 그러나, L-알라닌을 물 중에서 슬러리화한 후, 요구되는 양의 알칼리 금속 수산화물을 고체로서 또는 수용액으로서 첨가하는 것이 바람직하다.

[0072] 본 발명의 하나의 구현예에 있어서, 본 발명의 방법의 단계 (a) 는 5 내지 70 °C 의 범위, 바람직하게는 15 내지 60 °C 범위의 온도에서 수행된다. 단계 (a) 의 수행 동안, 많은 경우에, 특히 L-알라닌, 및 발린, 류신, 이소류신 및 티로신에서 선택되는 하나 이상의 또다른 아미노산을 물 중에서 슬러리화한 후, 요구되는 양의 알칼리 금속 수산화물을 고체로서 또는 수용액으로서 첨가하는 구현예가 선택될 때, 온도의 상승이 관찰될 수 있다.

[0073] L-알라닌과, 발린, 류신, 이소류신 및 티로신에서 선택되는 하나 이상의 또다른 아미노산, 및 상응하는 알칼리 금속염의 혼합물의 수용액은 단계 (a) 로부터 수득될 것이다.

[0074] 단계 (a) 의 하나의 구현예에 있어서는, L-알라닌 (유리 산) 10 내지 50 mole-% 와 L-알라닌 (알칼리 금속염) 50 내지 90 mole-% 및 각각의 비율의 발린, 류신, 이소류신 및 티로신에서 선택되는 하나 이상의 또다른 아미노산 및 상응하는 염의 혼합물의 수용액이 수득된다. L-알라닌 (유리 산) 23 내지 27 mole-% 와 L-알라닌의 알칼리 금속염 63 내지 67 mole-%, 및 발린, 류신, 이소류신 및 티로신에서 선택되는 하나 이상의 또다른 아미노산의 혼합물이 특히 바람직하다. 단계 (a) 에 따라서 수득되는 용액은, 이하에서 "아미노산 용액" 이라고도 한다.

[0075] 바람직하게는, 아미노산 용액은 10 내지 35 % 범위의 전체 고체 함량을 가질 수 있다. 바람직하게는, 이러한 L-알라닌 및 이의 상응하는 알칼리 금속염의 혼합물의 수용액은 6 내지 12 범위의 pH 값을 가질 수 있다.

[0076] 바람직하게는, 아미노산 용액은 D-알라닌 및 이의 상응하는 알칼리 금속염 이외의 불순물을 0.5 중량% 미만으로 함유하며, 상기 % 는 수용액의 전체 고체 함량을 기준으로 한다. 이러한 잠재적 불순물은 무기 산의 마그네슘 또는 칼슘염 중 하나 이상일 수 있다. L-알라닌 또는 사용되는 물에서 유래하는 미량의 불순물은 본 발명의 또다른 맥락에서 무시해야 한다.

[0077] 본 발명의 방법의 단계 (b) 에 있어서, 이중 스트레커 (Strecker) 합성은 아미노산 용액을 포름알데히드 및 시안화 수소산 또는 알칼리 금속 시안화물로 처리함으로써 수행된다. 이중 스트레커 합성은 알칼리 금속 시안화물, 또는 시안화 수소산과 알칼리 금속 시안화물로부터의 혼합물, 또는 바람직하게는 시안화 수소산과 포름알데히드로부터의 혼합물을 아미노산 용액에 첨가함으로써 수행될 수 있다. 상기 포름알데히드 및 알칼리 금속 시안화물 또는 바람직하게는 시안화 수소산의 첨가는 하나 이상의 부분에서 수행될 수 있다. 포름알데히드는 기체로서 또는 포르말린 용액으로서 또는 파라포름알데히드로서 첨가될 수 있다. 포름알데히드를 30 내지 35 중량% 수용액으로서 첨가하는 것이 바람직하다.

[0078] 본 발명의 특정한 구현예에 있어서, 본 발명의 방법의 단계 (b) 는 20 내지 80 °C, 바람직하게는 35 내지 65 °C 범위의 온도에서 수행된다.

[0079] 본 발명의 하나의 구현예에 있어서, 본 발명의 방법의 단계 (b) 는 상기 범위의 일정한 온도에서 수행된다. 또다른 구현예에 있어서, 본 발명의 방법의 단계 (b) 는 온도 프로파일을 사용하여, 예를 들어 반응을 40 °C 에서 개시하고, 이어서 반응 혼합물을 50 °C 에서 교반함으로써 수행된다.

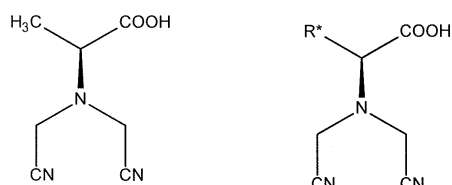
[0080] 본 발명의 하나의 구현예에 있어서, 본 발명의 방법의 단계 (b) 는 고압, 예를 들어 1.01 내지 6 bar 에서 수행

된다. 또다른 구현예에 있어서, 본 발명의 방법의 단계 (b) 는 정상 압력 (1 bar) 에서 수행된다.

[0081] 본 발명의 하나의 구현예에 있어서, 본 발명의 방법의 단계 (b) 는 일정한 pH 값에서 수행되며, pH 값을 일정하게 유지시키기 위해서 염기 또는 산이 첨가된다. 그러나, 바람직하게는, 단계 (b) 동안에 pH 값은 감소하며, 임의로 HCN 이외의 염기 및 산은 첨가하지 않는다. 이러한 구현예에 있어서, 단계 (b) 의 종료시에, pH 값은 2 내지 4 로 하락할 수 있다.

[0082] 단계 (b) 는 시안화 수소산의 취급을 허용하는 임의의 유형의 반응 용기에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 플라스크, 교반 탱크 반응기 및 2 개 이상의 교반 탱크 반응기의 캐스케이드가 유용하다.

[0083] 단계 (b) 로부터, L-거울상 이성질체, 하기 화학식의 디니트릴



[0084]

[0085] 및 이들의 상응하는 알칼리 금속염의 혼합물의 수용액이 수득될 것이며, 이하에서 간단히, 각각 "디니트릴" 또는 "디니트릴의 알칼리 금속염" 이라고도 한다.

[0086] 단계 (c) 에 있어서는, 디니트릴을 2 개의 단계 (c1) 및 (c2) 에서, 화학양론적 양의 수산화물, 또는 COOH 기와 디니트릴의 니트릴기의 합계 1 몰당 1.01 내지 1.5 몰, 바람직하게는 1.01 내지 1.2 몰의 과량의 수산화물을 사용하여, 상이한 온도에서 비누화시킨다.

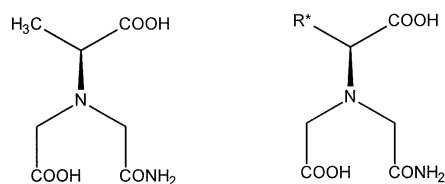
[0087] 상이한 온도는 단계 (c) 의 문맥에서, 단계 (c1) 의 평균 온도가 단계 (c2) 의 평균 온도와 상이하다는 것을 의미한다. 바람직하게는, 단계 (c1) 은 단계 (c2) 보다 낮은 온도에서 수행된다. 보다 바람직하게는, 단계 (c2) 는 단계 (c1) 의 평균 온도보다 20 °C 이상 높은 평균 온도에서 수행된다. 일부 구현예에 있어서, 단계 (c2) 는 단계 (c1) 의 평균 온도보다 100 °C 이상 높은 평균 온도에서 수행된다. 단계 (c) 의 문맥에서의 수산화물은 알칼리 금속 수산화물, 바람직하게는 수산화 칼륨 또는 수산화 칼륨과 수산화 나트륨으로부터의 혼합물, 및 보다 바람직하게는 수산화 나트륨을 나타낸다.

[0088] 단계 (c1) 은 니트릴 (b) 의 용액을 알칼리 금속 수산화물의 수용액에 첨가하거나, 또는 알칼리 금속 수산화물의 수용액을 니트릴 (b) 의 용액에 첨가함으로써 개시할 수 있다. 또다른 구현예에 있어서는, 단계 (b) 로부터 생성되는 용액 및 알칼리 금속 수산화물의 수용액을 용기에 동시에 첨가한다.

[0089] 단계 (c1) 에서 첨가되는 수산화물의 화학양론적 양을 계산하는 경우, COOH 기와 디니트릴의 이론적인 총량으로부터의 니트릴기의 합계에 3 을 곱하고, 단계 (a) 및, 임의로, 단계 (b) 로부터의 이미 존재하는 알칼리의 양을 감한다.

[0090] 단계 (c1) 은 20 내지 80 °C, 바람직하게는 40 내지 70 °C 범위의 온도에서 수행될 수 있다. 단계 (c1) 의 문맥에 있어서, "온도" 는 평균 온도를 나타낸다.

[0091] 단계 (c1) 의 결과로서, 각각의 디아미드 및 이들의 각각의 알칼리 금속염의 수용액이 수득될 수 있으며, M 은 알칼리 금속이다. 상기 용액은 또한 L-MGDA 및 상응하는 모노아미드 및/또는 이의 모노- 또는 디알칼리 금속염을 함유할 수 있다.



[0092]

[0093] 단계 (c2) 는 80 내지 200 °C, 바람직하게는 175 내지 195 °C 범위의 온도에서 수행될 수 있다. 단계 (c2) 의 문맥에 있어서, "온도" 는 평균 온도를 나타낸다.

[0094] 본 발명의 하나의 구현예에 있어서, 단계 (c2) 는 5 내지 180 분 범위의 평균 체류 시간을 가진다.

[0095] 바람직한 구현예에 있어서, 190 내지 200 °C 와 같은 단계 (c2) 의 온도 간격의 높은 범위는 15 내지 25 분과

같은 짧은 체류 시간과 조합되거나, 또는 175 °C 내지 180 °C 와 같은 단계 (c2) 의 온도 간격의 중간 범위는 25 내지 60 분과 같은 긴 체류 시간과 조합되거나, 또는 185 °C 와 같은 특정한 온도는 20 내지 45 분과 같은 중간 체류 시간과 조합되거나, 또는 80 내지 110 °C 범위의 온도는 4 내지 10 시간 범위의 체류 시간과 조합된다.

[0096] 본 발명의 하나의 구현예에 있어서, 단계 (c1) 은 20 내지 80 °C 범위의 온도에서 수행되고, 단계 (c2) 는 80 내지 200 °C 범위의 온도에서 수행되며, 단계 (c2) 에서의 온도는 단계 (c1) 에서의 온도보다 높다. 따라서, 단계 (c1) 을 20 내지 60 °C 범위의 온도에서, 및 단계 (c2) 를 80 내지 200 °C, 바람직하게는 85 내지 120 °C 범위의 온도에서 수행하는 것이 가능하다. 또한, 단계 (c1) 을 60 내지 80 °C 범위의 온도에서, 및 단계 (c2) 를 110 °C 내지 200 °C 이하, 바람직하게는 190 °C 이하의 범위의 온도에서 수행하는 것이 가능하다.

[0097] 단계 (c2) 는 단계 (c1) 과 동일한 반응기에서, 또는 - 연속 공정의 경우 - 상이한 반응기에서 수행될 수 있다.

[0098] 본 발명의 하나의 구현예에 있어서, 단계 (c2) 는 니트릴기 1 몰당 1.01 내지 1.2 몰의 수산화물의 과량의 염기를 사용하여 수행된다.

[0099] 이상적인 플러그 흐름 반응기와 같은, 단계 (c2) 가 수행되는 반응기의 유형에 따라, 평균 체류 시간은 체류 시간으로 대체될 수 있다.

[0100] 본 발명의 하나의 구현예에 있어서, 단계 (c1) 은 연속 교반 탱크 반응기에서 수행되고, 단계 (c2) 는 제 2 연속 교반 탱크 반응기에서 수행된다. 바람직한 구현예에 있어서, 단계 (c1) 은 연속 교반 탱크 반응기에서 수행되고, 단계 (c2) 는 관형 반응기와 같은 플러그 흐름 반응기에서 수행된다.

[0101] 본 발명의 하나의 구현예에 있어서, 본 발명의 방법의 단계 (c1) 은 고압에서, 예를 들어 1.05 내지 6 bar 에서 수행된다. 또다른 구현예에 있어서, 본 발명의 방법의 단계 (c1) 은 정상 압력에서 수행된다.

[0102] 특히, 단계 (c2) 가 플러그 흐름 반응기에서 수행되는 구현예에 있어서, 단계 (c2) 는 고압, 예컨대 1.5 내지 40 bar, 바람직하게는 20 bar 이상에서 수행될 수 있다. 고압은 펌프의 도움으로, 또는 자발 압력 상승에 의해 달성될 수 있다.

[0103] 바람직하게는, 단계 (c1) 및 (c2) 의 압력 조건은, 단계 (c2) 가 단계 (c1) 보다 높은 압력에서 수행되는 방식으로 조합된다.

[0104] 단계 (c2) 동안에, 부분 라세미화가 발생한다. 임의의 이론에 구속되기를 바라지 않고, 라세미화는 상기 L-디아미드 또는 L-MGDA 의 단계에서, 및 상기 디아미드 또는 발린, 류신, 이소류신 및 티로신에서 선택되는 하나 이상의 아미노산의 디아세트산 유도체에서 선택되는 생성된 착화제의 단계에서 발생할 수 있다.

[0105] 본 발명의 하나의 구현예에 있어서, 본 발명의 방법은 상기 개시된 단계 (a), (b) 및 (c) 이외의 추가의 단계를 포함할 수 있다. 이러한 추가의 단계는, 예를 들어 활성탄 또는 H₂O₂ 와 같은 과산화물을 사용한 하나 이상의 탈색 단계일 수 있다.

[0106] 단계 (c2) 이후에 바람직하게 수행되는 단계 (a), (b) 또는 (c) 이외의 또다른 단계는 암모니아를 제거하도록 질소 또는 스트림에 의한 제거이다. 상기 제거는 90 내지 110 °C 범위의 온도에서 수행될 수 있다. 질소 또는 공기 제거에 의해, 이렇게 수득된 용액으로부터 물을 제거할 수 있다. 제거는 바람직하게는 650 내지 950 mbar 와 같은 정상 압력 미만의 압력에서 수행된다.

[0107] 본 발명의 용액이 요구되는 구현예에 있어서, 단계 (c2) 로부터 수득된 용액은 바로 냉각시키고, 임의로 물을 부분적으로 제거함으로써 농축시킨다. 본 발명의 혼합물의 건조 샘플이 요구되는 경우, 물은 분무 건조 또는 분무 과립화에 의해 제거할 수 있다.

[0108] 본 발명의 방법은 배치 공정으로, 또는 반-연속 또는 연속 공정으로 수행될 수 있다.

[0109] 본 발명의 또다른 양태는 세탁용 세제 조성물 및 세정제용 세제 조성물의 제조를 위한 본 발명의 혼합물 또는 본 발명의 용액의 용도이다. 또다른 양태는 본 발명의 혼합물 또는 본 발명의 용액을 사용하는 세탁용 세제 및 세정제용 세제 조성물의 제조 방법이다. 수성 세제 중에서 또는 건조 물질 중에서 혼합이 요구되는지에 따라, 그리고 액체 또는 고체 세제 조성물이 요구되는지에 따라, 본 발명의 수용액 또는 본 발명의 이성질체 혼합물이 사용될 수 있다. 혼합은 자체 공지의 제제화 단계에 의해 수행될 수 있다.

[0110] 특히, 고체 세탁용 세제 조성물 또는 고체 세정제용 세제 조성물의 제조를 위해 본 발명의 용액으로 혼합을 수

행하는 경우, 이후에 제거되는 단지 감소된 양의 물을 첨가하는 것을 허용하며, 또한 다르게는 세제 제조사의 유연성을 감소시키는 중합체, 계면활성제 또는 염과 같은 추가의 성분이 존재하지 않아 뛰어난 유연성을 허용하기 때문에, 이러한 사용은 유리하다.

[0111] 본 발명의 하나의 구현예에 있어서, 본 발명의 수용액은 세탁용 세제 조성물의 제조를 위해 또는 세정제용 세제 조성물을 위해, 그대로 사용될 수 있다. 다른 구현예에 있어서, 본 발명의 수용액은 세탁용 세제 조성물의 제조를 위해 또는 세정제용 세제 조성물을 위해, 완전히 또는 바람직하게는 부분적으로 중성화된 형태로 사용될 수 있다. 하나의 구현예에 있어서, 본 발명의 수용액은 세탁용 세제 조성물 또는 세정제용 세제 조성물의 제조를 위해, 완전히 또는 바람직하게는 부분적으로 중성화된 형태로 사용될 수 있으며, 상기 중성화는 무기 산(광물 산)에 의해 수행된다. 바람직한 무기 산은 H_2SO_4 , HCl 및 H_3PO_4 에서 선택된다. 다른 구현예에 있어서, 본 발명의 수용액은 세탁용 세제 조성물 또는 세정제용 세제 조성물의 제조를 위해, 완전히 또는 바람직하게는 부분적으로 중성화된 형태로 사용될 수 있으며, 상기 중성화는 유기 산에 의해 수행된다. 바람직한 유기 산은 CH_3SO_3H , 아세트산, 프로피온산 및 시트르산에서 선택된다.

[0112] 본 발명의 문맥에 있어서, 용어 "세정제용 세제 조성물"은 홈 케어용 및 산업 또는 시설용 세정제를 포함한다. 용어 "세정제용 세제 조성물"은 식기 세척, 특히 수동 식기 세척 및 자동 식기 세척 및 도자기-세척용 조성물, 및 경질 표면 세정용 조성물, 예컨대 비제한적으로, 욕실 세정, 주방 세정, 바닥 세정, 파이프의 탈스케일링, 창문 세정, 트럭 세정을 포함한 자동차 세정, 또한 개방 공장 세정, 제자리 세정, 금속 세정, 소독약 세정, 농장 세정, 고압 세정용 조성물을 포함하지만, 세탁용 세제 조성물은 포함하지 않는다.

[0113] 본 발명의 문맥에서 달리 명시하지 않는 한, 세탁용 세제 조성물의 성분의 문맥에서의 %는 중량%이며, 각각의 세탁용 세제 조성물의 전체 고체 함량을 나타낸다. 본 발명의 문맥에서 달리 명시하지 않는 한, 세정제용 세제 조성물의 성분의 문맥에서의 %는 중량%이며, 세정제용 세제 조성물의 전체 고체 함량을 나타낸다.

[0114] 본 발명의 하나의 구현예에 있어서, 본 발명에 따른 세탁용 세제 조성물은 본 발명의 혼합물을 1 내지 30 중량%의 범위로 함유할 수 있다. %는 각각의 세탁용 세제 조성물의 전체 고체 함량을 나타낸다.

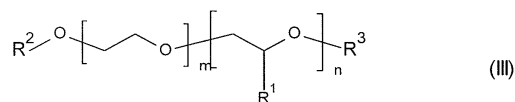
[0115] 본 발명의 하나의 구현예에 있어서, 본 발명에 따른 세정제용 세제 조성물은 본 발명의 혼합물을 1 내지 50 중량%, 바람직하게는 5 내지 40 중량% 및 보다 바람직하게는 10 내지 25 중량%의 범위로 함유할 수 있다. %는 각각의 홈 케어용 세제 조성물의 전체 고체 함량을 나타낸다.

[0116] 특히 유리한 세탁용 세제 조성물 및 세정제용, 특히 홈 케어용 세제 조성물은 MGDA 이외의 하나 이상의 착화제를 함유할 수 있다. 유리한 세정제용 세제 조성물 및 유리한 세탁용 세제 조성물은 본 발명에 따른 혼합물 이외의 하나 이상의 착화제(본 발명의 문맥에서, 금속 이온 봉쇄제라고도 한다)를 함유할 수 있다. 본 발명에 따른 혼합물 이외의 금속 이온 봉쇄제의 예는 GLDA, IDS (이미노디숙시네이트), IDA (이미노디아세테이트), 시트레이트, 포스포산 유도체, 예를 들어 히드록시에탄-1,1-디포스포산 ("HEDP")의 디나트륨염, 및 착화기를 갖는 중합체, 예를 들어 N-원자의 20 내지 90 mole-%가 하나 이상의 CH_2COO^- 기를 갖는 폴리에틸렌이민, 및 이들의 각각의 알칼리 금속염, 특히 이들의 나트륨염, 예를 들어 $GLDA-Na_4$, $IDS-Na_4$, 및 트리나트륨 시트레이트, 및 포스페이트, 예컨대 STPP (나트륨 트리폴리포스페이트)이다. 포스페이트가 환경 문제를 제기한다는 사실로 인해, 유리한 세정제용 세제 조성물 및 유리한 세탁용 세제 조성물은 포스페이트를 함유하지 않는 것이 바람직하다. "포스페이트를 함유하지 않는다"는 본 발명의 문맥에서, 포스페이트 및 폴리포스페이트의 함량이 중량 측정법에 의해 결정되는, 합계 10 중량ppm 내지 0.2 중량%의 범위인 것을 의미하는 것으로 이해해야 한다.

[0117] 유리한 세정제용 세제 조성물 및 유리한 세탁용 세제 조성물은 하나 이상의 계면활성제, 바람직하게는 하나 이상의 비이온성 계면활성제를 함유할 수 있다.

[0118] 바람직한 비이온성 계면활성제는 알콕시화 알코올, 에틸렌 옥사이드와 프로필렌 옥사이드의 이- 및 다블록 공중합체 및 소르비탄과 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드의 반응 생성물, 알킬 폴리글리코시드 (APG), 히드록시알킬 혼합 에테르 및 아민 옥사이드이다.

[0119] 알콕시화 알코올 및 알콕시화 지방 알코올의 바람직한 예는, 예를 들어 화학식 (III)의 화합물이다:



[0120]

[0121] (식 중, 변수는 다음과 같이 정의된다:

[0122] R^1 은 동일 또는 상이하고, 수소 및 선형 C_1 - C_{10} -알킬에서 선택되며, 바람직하게는 각 경우 동일하고, 에틸 및 특히 바람직하게는 수소 또는 메틸이며,

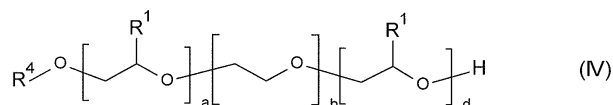
[0123] R^2 는 분지형 또는 선형 C_8 - C_{22} -알킬, 예를 들어 n - C_8H_{17} , n - $C_{10}H_{21}$, n - $C_{12}H_{25}$, n - $C_{14}H_{29}$, n - $C_{16}H_{33}$ 또는 n - $C_{18}H_{37}$ 에서 선택되고,

[0124] R^3 은 C_1 - C_{10} -알킬, 메틸, 에틸, n -프로필, 이소프로필, n -부틸, 이소부틸, sec -부틸, $tert$ -부틸, n -펜틸, 이소펜틸, sec -펜틸, 네오펜틸, 1,2-디메틸프로필, 이소아밀, n -헥실, 이소헥실, sec -헥실, n -헵틸, n -옥틸, 2-에틸헥실, n -노닐, n -데실 또는 이소데실에서 선택되고,

[0125] m 및 n 은 0 내지 300의 범위이고, n 과 m 의 합은 1 이상, 바람직하게는 3 내지 50의 범위이다. 바람직하게는, m 은 1 내지 100의 범위이고, n 은 0 내지 30의 범위이다).

[0126] 하나의 구현예에 있어서, 화학식 (III)의 화합물은 블록 공중합체 또는 랜덤 공중합체일 수 있으며, 블록 공중합체가 바람직하다.

[0127] 알콕시화 알코올의 다른 바람직한 예는, 예를 들어 화학식 (IV)의 화합물이다:



[0128]

[0129] (식 중, 변수는 다음과 같이 정의된다:

[0130] R^1 은 동일 또는 상이하고, 수소 및 선형 C_1 - C_{10} -알킬에서 선택되며, 바람직하게는 각 경우 동일하고, 에틸 및 특히 바람직하게는 수소 또는 메틸이며,

[0131] R^4 는 분지형 또는 선형 C_6 - C_{20} -알킬, 특히 n - C_8H_{17} , n - $C_{10}H_{21}$, n - $C_{12}H_{25}$, n - $C_{13}H_{27}$, n - $C_{15}H_{31}$, n - $C_{14}H_{29}$, n - $C_{16}H_{33}$, n - $C_{18}H_{37}$ 에서 선택되고,

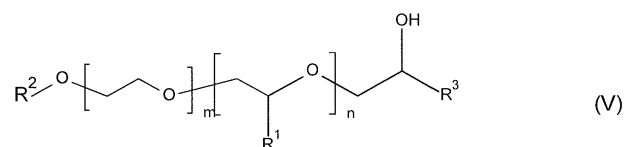
[0132] a 는 0 내지 10, 바람직하게는 1 내지 6 범위의 수이고,

[0133] b 는 1 내지 80, 바람직하게는 4 내지 20 범위의 수이고,

[0134] d 는 0 내지 50, 바람직하게는 4 내지 25 범위의 수이다).

[0135] 합계 $a + b + d$ 는 바람직하게는 5 내지 100의 범위, 보다 바람직하게는 9 내지 50의 범위이다.

[0136] 히드록시알킬 혼합 에테르의 바람직한 예는 화학식 (V)의 화합물이다:



[0137]

[0138] (식 중, 변수는 다음과 같이 정의된다:

[0139] R^1 은 동일 또는 상이하고, 수소 및 선형 C_1 - C_{10} -알킬에서 선택되며, 바람직하게는 각 경우 동일하고, 에틸 및 특히 바람직하게는 수소 또는 메틸이며,

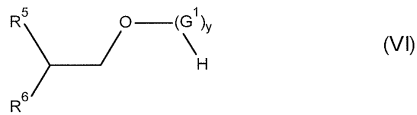
[0140] R^2 는 분지형 또는 선형 C_8-C_{22} -알킬, 예를 들어 이소- $C_{11}H_{23}$, 이소- $C_{13}H_{27}$, n- C_8H_{17} , n- $C_{10}H_{21}$, n- $C_{12}H_{25}$, n- $C_{14}H_{29}$, n- $C_{16}H_{33}$ 또는 n- $C_{18}H_{37}$ 에서 선택되고,

[0141] R^3 은 C_1-C_{18} -알킬, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, n-펜틸, 이소펜틸, sec-펜틸, 네오펜틸, 1,2-디메틸프로필, 이소아밀, n-헥실, 이소헥실, sec-헥실, n-헵틸, n-옥틸, 2-에틸헥실, n-노닐, n-데실, 이소데실, n-도데실, n-테트라데실, n-헥사데실 및 n-옥타데실에서 선택된다).

[0142] 정수 m 및 n 은 0 내지 300 의 범위이고, n 과 m 의 합은 1 이상, 바람직하게는 5 내지 50 의 범위이다. 바람직하게는, m 은 1 내지 100 의 범위이고, n 은 0 내지 30 의 범위이다.

[0143] 화학식 (IV) 및 (V) 의 화합물은 블록 공중합체 또는 랜덤 공중합체일 수 있으며, 블록 공중합체가 바람직하다.

[0144] 또다른 적합한 비이온성 계면활성제는 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드로 구성된 이- 및 다블록 공중합체에서 선택된다. 또다른 적합한 비이온성 계면활성제는 에톡시화 또는 프로폭시화 소르비탄 에스테르에서 선택된다. 아민 옥사이드 또는 알킬 폴리글리코시드, 특히 선형 C_4-C_{16} -알킬 폴리글루코시드 및 분지형 C_8-C_{14} -알킬 폴리글리코시드, 예컨대 평균 화학식 (VI) 의 화합물이 마찬가지로 적합하다:



[0145]

[0146] (식 중:

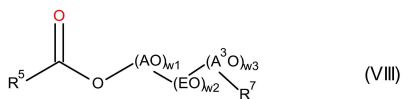
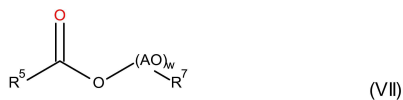
[0147] R^5 는 C_1-C_4 -알킬, 특히 에틸, n-프로필 또는 이소프로필이고,

[0148] R^6 은 $-(CH_2)_2-R^5$ 이고,

[0149] G^1 은 4 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 당당류에서, 특히 글루코오스 및 자일로오스에서 선택되고,

[0150] y 는 1.1 내지 4 의 범위이고, y 는 평균 수이다).

[0151] 비이온성 계면활성제의 또다른 예는 화학식 (VII) 및 (VIII) 의 화합물이다:



[0152]

[0153] (식 중:

[0154] AO 는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 및 부틸렌 옥사이드에서 선택되고,

[0155] EO 는 에틸렌 옥사이드, CH_2CH_2-O 이고,

[0156] R^7 은 분지형 또는 선형 C_8-C_{18} -알킬에서 선택되고,

[0157] A^3O 는 프로필렌 옥사이드 및 부틸렌 옥사이드에서 선택되고,

[0158] w 는 15 내지 70, 바람직하게는 30 내지 50 범위의 수이고,

[0159] w1 및 w3 은 1 내지 5 범위의 수이고,

[0160] w2 는 13 내지 35 범위의 수이다).

- [0161] 적합한 또다른 비이온성 계면활성제의 개요는 EP-A 0 851 023 및 DE-A 198 19 187 에서 확인할 수 있다.
- [0162] 또한, 2 종 이상의 상이한 비이온성 계면활성제의 혼합물이 존재할 수 있다.
- [0163] 존재할 수 있는 다른 계면활성제는 양쪽성 (즈비터이온성) 계면활성제 및 음이온성 계면활성제 및 이의 혼합물에서 선택된다.
- [0164] 양쪽성 계면활성제의 예는 사용 조건하에서 동일한 분자내에 양전하 및 음전하를 갖는 것이다. 양쪽성 계면활성제의 바람직한 예는, 소위 베타인-계면활성제이다. 베타인-계면활성제의 많은 예는, 분자당 하나의 4차 화 질소 원자 및 하나의 카르복실산기를 가진다. 양쪽성 계면활성제의 특히 바람직한 예는 코카미도프로필 베타인 (라우라미도프로필 베타인) 이다.
- [0165] 아민 옥사이드 계면활성제의 예는 화학식 (IX) 의 화합물이다:
- [0166]
$$R^8R^9R^{10}N \rightarrow O \quad (IX)$$
- [0167] (식 중:
- [0168] R^{10} , R^8 및 R^9 는 서로 독립적으로 지방족, 시클로지방족 또는 C_2 - C_4 -알킬렌 C_{10} - C_{20} -알킬아미도 부분에서 독립적으로 선택된다. 바람직하게는, R^{10} 은 C_8 - C_{20} -알킬 또는 C_2 - C_4 -알킬렌 C_{10} - C_{20} -알킬아미도에서 선택되고, R^8 및 R^9 는 모두 메틸이다).
- [0169] 특히 바람직한 예는 라우릴 디메틸 아민옥사이드이며, 때때로 라우라민 옥사이드라고도 불린다. 또다른 특히 바람직한 예는 코카미도프로필 디메틸아민옥사이드이며, 때때로 코카미도프로필아민 옥사이드라고도 불린다.
- [0170] 적합한 음이온성 계면활성제의 예는 C_8 - C_{18} -알킬 술페이트, C_8 - C_{18} -지방 알코올 폴리에테르 술페이트, 에톡시화 C_4 - C_{12} -알킬페놀의 황산 반-에스테르 (에톡시화: 에틸렌 옥사이드 1 내지 50 mol/mol), C_{12} - C_{18} 술폰 지방산 알킬 에스테르, 예를 들어 C_{12} - C_{18} 술폰 지방산 메틸 에스테르, 또한 C_{12} - C_{18} -알킬술폰산 및 C_{10} - C_{18} -알킬아릴술폰산의 알칼리 금속 및 암모늄염이다. 바람직하게는, 상기 언급한 화합물의 알칼리 금속염, 특히 바람직하게는, 나트륨염이다.
- [0171] 적합한 음이온성 계면활성제의 또다른 예는 비누, 예를 들어 스테아르산, 올레산, 팔미트산, 에테르 카르복실레이트 및 알킬에테르 포스페이트의 나트륨 또는 칼륨염이다.
- [0172] 바람직하게는, 세탁용 세제 조성물은 하나 이상의 음이온성 계면활성제를 함유한다.
- [0173] 본 발명의 하나의 구현예에 있어서, 세탁용 세제 조성물은 음이온성 계면활성제, 양쪽성 계면활성제 및 아민 옥사이드 계면활성제에서 선택되는 하나 이상의 계면활성제를 0.1 내지 60 중량% 함유할 수 있다.
- [0174] 본 발명의 하나의 구현예에 있어서, 세정제용 세제 조성물은 음이온성 계면활성제, 양쪽성 계면활성제 및 아민 옥사이드 계면활성제에서 선택되는 하나 이상의 계면활성제를 0.1 내지 60 중량% 함유할 수 있다.
- [0175] 바람직한 구현예에 있어서, 세정제용 세제 조성물 및 특히 자동 식기 세척용 세제 조성물은 임의의 음이온성 계면활성제를 함유하지 않는다.
- [0176] 세정제용 세제 조성물 및 세탁용 세제 조성물은 표백제라고도 불리는 하나 이상의 표백제를 함유할 수 있다. 표백제는 염소 표백제 및 과산화물 표백제에서 선택될 수 있으며, 과산화물 표백제는 무기 과산화물 표백제 및 유기 과산화물 표백제에서 선택될 수 있다. 알칼리 금속 과탄산염, 알칼리 금속 과붕산염 및 알칼리 금속 과황산염에서 선택되는 무기 과산화물 표백제가 바람직하다.
- [0177] 경질 표면 세정을 위한 본 발명의 고체 세제 조성물 및 본 발명의 고체 세탁용 세제 조성물에 있어서, 알칼리 금속 과탄산염, 특히 과탄산 나트륨은 바람직하게는 코팅된 형태로 사용된다. 이러한 코팅은 유기 또는 무기 성질일 수 있다. 그 예는 글리세롤, 황산 나트륨, 실리케이트, 탄산 나트륨, 및 이의 2 종 이상의 조합물, 예를 들어 탄산 나트륨과 황산 나트륨의 조합물이다.
- [0178] 유기 과산화물 표백제의 예는 유기 과카르복실산, 특히 유기 과카르복실산이다.
- [0179] 적합한 염소-함유 표백제는, 예를 들어 1,3-디클로로-5,5-디메틸히단토인, N-클로로술폰아미드, 클로라민 T, 클로

라민 B, 차아염소산 나트륨, 차아염소산 칼슘, 차아염소산 마그네슘, 차아염소산 칼륨, 칼륨 디클로로이소시아누레이트 및 나트륨 디클로로이소시아누레이트이다.

- [0180] 세정제용 세제 조성물 및 세탁용 세제 조성물은, 예를 들어 염소-함유 표백제를 3 내지 10 중량% 범위로 포함할 수 있다.
- [0181] 세정제용 세제 조성물 및 세탁용 세제 조성물은 하나 이상의 표백 촉매를 포함할 수 있다. 표백 촉매는 표백-촉진 전이 금속염 또는 전이 금속 착물, 예를 들어 망간-, 철-, 코발트-, 루테튬- 또는 몰리브덴-살렌 착물 또는 카르보닐 착물에서 선택될 수 있다. 또한, 질소-함유 3각 리간드와의 망간, 철, 코발트, 루테튬, 몰리브덴, 티탄, 바나듐 및 구리 착물, 및 또한 코발트-, 철-, 구리- 및 루테튬-아민 착물이 표백 촉매로서 사용될 수 있다.
- [0182] 세정제용 세제 조성물 및 세탁용 세제 조성물은 하나 이상의 표백 활성화제, 예를 들어 N-메틸모르폴리늄-아세토니트릴염 ("MMA 염"), 트리메틸암모늄 아세토니트릴염, N-아실이미드, 예를 들어 N-노나노일숙신이미드, 1,5-디아세틸-2,2-디옥소헥사히드로-1,3,5-트리아진 ("DADHT") 또는 니트릴 쿼트 (트리메틸암모늄 아세토니트릴염)를 포함할 수 있다.
- [0183] 적합한 표백 활성화제의 또다른 예는 테트라아세틸에틸렌디아민 (TAED) 및 테트라아세틸헥실렌디아민이다.
- [0184] 세정제용 세제 조성물 및 세탁용 세제 조성물은 하나 이상의 부식 억제제를 포함할 수 있다. 이 경우에 있어서, 이것은 금속의 부식을 억제하는 화합물을 포함하는 것으로 이해해야 한다. 적합한 부식 억제제의 예는 트리아졸, 특히 벤조트리아졸, 비스벤조트리아졸, 아미노트리아졸, 알킬아미노트리아졸, 또한 페놀 유도체, 예를 들어 히드로퀴논, 피로카테콜, 히드록시히드로퀴논, 갈산, 플로로글루시놀 또는 피로갈롤이다.
- [0185] 본 발명의 하나의 구현예에 있어서, 세정제용 세제 조성물 및 세탁용 세제 조성물은 부식 억제제를 총 0.1 내지 1.5 중량%의 범위로 포함한다.
- [0186] 세정제용 세제 조성물 및 세탁용 세제 조성물은 유기 및 무기 빌더에서 선택되는 하나 이상의 빌더를 포함할 수 있다. 적합한 무기 빌더의 예는 황산 나트륨 또는 탄산 나트륨 또는 실리케이트, 특히 나트륨 디실리케이트 및 나트륨 메타실리케이트, 제올라이트, 시이트 실리케이트, 특히 화학식 $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 및 $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 의 것, 또한 지방산 술포네이트, α -히드록시프로피온산, 알칼리 금속 말로네이트, 지방산 술포네이트, 알킬 및 알케닐 디숙시네이트, 타르타르산 디아세테이트, 타르타르산 모노아세테이트, 산화 전분, 및 중합체 빌더, 예를 들어 폴리카르복실레이트 및 폴리아스파르트산이다.
- [0187] 유기 빌더의 예는 특히 중합체 및 공중합체이다. 본 발명의 하나의 구현예에 있어서, 유기 빌더는 폴리카르복실레이트, 예를 들어 (메트)아크릴산 단일중합체 또는 (메트)아크릴산 공중합체의 알칼리 금속염에서 선택된다.
- [0188] 적합한 공단량체는 말레산, 푸마르산, 말레산 무수물, 이타콘산 및 시트라콘산과 같은 모노에틸렌 불포화 디카르복실산이다. 적합한 중합체는 특히, 바람직하게는 2,000 내지 40,000 g/mol, 바람직하게는 2,000 내지 10,000 g/mol, 특히 3,000 내지 8,000 g/mol 범위의 평균 분자량 M_w 를 갖는 폴리아크릴산이다. 또한, 동일한 분자량 범위의, 공중합체성 폴리카르복실레이트, 특히 아크릴산과 메타크릴산의 것, 및 아크릴산 또는 메타크릴산과 말레산 및/또는 푸마르산의 것이 적합하다.
- [0189] 또한, 모노에틸렌 불포화 $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ -모노- 또는 $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ -디카르복실산 또는 이의 무수물, 예컨대 말레산, 말레산 무수물, 아크릴산, 메타크릴산, 푸마르산, 이타콘산 및 시트라콘산으로 이루어진 군으로부터의 하나 이상의 단량체와, 하기에 나열하는 바와 같은 하나 이상의 친수성 또는 소수성 단량체의 공중합체를 사용하는 것이 가능하다.
- [0190] 적합한 소수성 단량체는, 예를 들어 이소부텐, 디이소부텐, 부텐, 펜텐, 헥센 및 스티렌, 10 개 이상의 탄소 원자를 갖는 올레핀 또는 이의 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, $\text{C}_{20}\text{-C}_{24}$ - α -올레핀의 혼합물 및 분자당 평균 12 내지 100 개의 탄소 원자를 갖는 폴리이소부텐이다.
- [0191] 적합한 친수성 단량체는 술포네이트 또는 포스포네이트기를 갖는 단량체, 및 또한 히드록실 관능기 또는 알킬렌 옥사이드기를 갖는 비이온성 단량체이다. 예를 들어, 하기의 것을 언급할 수 있다: 알릴 알코올, 이소프레

놀, 메톡시폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 메톡시폴리프로필렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 메톡시폴리부틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 메톡시폴리(프로필렌 옥사이드-코-에틸렌 옥사이드) (메트)아크릴레이트, 에톡시폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 에톡시폴리프로필렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 에톡시폴리부틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트 및 에톡시폴리(프로필렌 옥사이드-코-에틸렌 옥사이드) (메트)아크릴레이트. 여기서, 폴리알킬렌 글리콜은 분자당 3 내지 50, 특히 5 내지 40 및 특히 10 내지 30 개의 알킬렌 옥사이드 단위를 포함할 수 있다.

- [0192] 여기서, 특히 바람직한 술포산기-함유 단량체는 1-아크릴아미도-1-프로판술포산, 2-아크릴아미도-2-프로판술포산, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판술포산, 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, 술포메틸메타크릴아미드, 및 상기 산의 염, 예컨대 이의 나트륨, 칼륨 또는 암모늄염이다.
- [0193] 특히 바람직한 포스포네이트기-함유 단량체는 비닐포스포산 및 이의 염이다.
- [0194] 또한, 양쪽성 중합체는 빌더로서 사용될 수 있다.
- [0195] 본 발명에 따른 세정제용 세제 조성물 및 세탁용 세제 조성물은 빌더를, 예를 들어 총 10 내지 70 중량%, 바람직하게는 50 중량% 이하의 범위로 포함할 수 있다. 본 발명의 문맥에 있어서, MGDA 는 빌더로서 간주되지 않는다.
- [0196] 본 발명의 하나의 구현예에 있어서, 본 발명에 따른 세정제용 세제 조성물 및 세탁용 세제 조성물은 하나 이상의 공빌더를 포함할 수 있다.
- [0197] 세정제용 세제 조성물 및 세탁용 세제 조성물은, 예를 들어 실리콘 오일 및 파라핀 오일에서 선택되는 하나 이상의 소포제를 포함할 수 있다.
- [0198] 본 발명의 하나의 구현예에 있어서, 세정제용 세제 조성물 및 세탁용 세제 조성물은 소포제를 총 0.05 내지 0.5 중량% 의 범위로 포함한다.
- [0199] 본 발명에 따른 세정제용 세제 조성물 및 세탁용 세제 조성물은 하나 이상의 효소를 포함할 수 있다. 효소의 예는 리파아제, 히드롤라아제, 아밀라아제, 프로테아제, 셀룰라아제, 에스테라아제, 펙티나아제, 락타아제 및 퍼옥시다아제이다.
- [0200] 본 발명의 하나의 구현예에 있어서, 본 발명에 따른 세정제용 세제 조성물 및 세탁용 세제 조성물은 효소를, 예를 들어 5 중량% 이하, 바람직하게는 0.1 내지 3 중량% 포함할 수 있다. 상기 효소는, 예를 들어 하나 이상의 C₁-C₃-카르복실산 또는 C₄-C₁₀-디카르복실산의 나트륨염에 의해 안정화될 수 있다. 포르메이트, 아세테이트, 아디페이트 및 숙시네이트가 바람직하다.
- [0201] 본 발명의 하나의 구현예에 있어서, 본 발명에 따른 세정제용 세제 조성물 및 세탁용 세제 조성물은 하나 이상의 아연염을 포함한다. 아연염은 수용성 및 수불용성 아연염에서 선택될 수 있다. 이와 관련하여, 본 발명의 문맥내에서, 수불용성은 25 °C 의 증류수 중에서 0.1 g/l 이하의 용해도를 갖는 아연염을 나타내기 위해서 사용된다. 따라서, 높은 수중 용해도를 갖는 아연염은 본 발명의 문맥내에서, 수용성 아연염으로서 나타난다.
- [0202] 본 발명의 하나의 구현예에 있어서, 아연염은 아연 벤조에이트, 아연 글루코네이트, 아연 락테이트, 아연 포르메이트, ZnCl₂, ZnSO₄, 아연 아세테이트, 아연 시트레이트, Zn(NO₃)₂, Zn(CH₃SO₃)₂ 및 아연 갈레이트, 바람직하게는 ZnCl₂, ZnSO₄, 아연 아세테이트, 아연 시트레이트, Zn(NO₃)₂, Zn(CH₃SO₃)₂ 및 아연 갈레이트에서 선택된다.
- [0203] 본 발명의 또다른 구현예에 있어서, 아연염은 ZnO, ZnO · aq, Zn(OH)₂ 및 ZnCO₃ 에서 선택된다. ZnO · aq 가 바람직하다.
- [0204] 본 발명의 하나의 구현예에 있어서, 아연염은 10 nm 내지 100 μm 범위의 평균 입자 직경 (중량-평균) 을 갖는 산화 아연에서 선택된다.
- [0205] 아연염에서의 양이온은 착화된 형태, 예를 들어 암모니아 리간드 또는 물 리간드와 착화된 형태로 존재할 수 있으며, 특히 수화된 형태로 존재할 수 있다. 표기를 단순화하기 위해서, 본 발명의 문맥내에서, 리간드는 물

리간드인 경우, 일반적으로 생략된다.

- [0206] 본 발명에 따른 혼합물의 pH 를 조정하는 방법에 따라, 아연염은 변화할 수 있다. 따라서, 예를 들어 본 발명에 따른 제제를 제조하기 위해 아연 아세테이트 또는 $ZnCl_2$ 를 사용하는 것이 가능하지만, 이것은 수성 환경에서 pH 8 또는 9 에서 ZnO , $Zn(OH)_2$ 또는 $ZnO \cdot aq$ 로 전환되며, 이것은 비-착화된 형태로 또는 착화된 형태로 존재할 수 있다.
- [0207] 아연염은, 예를 들어 X-선 산란에 의해 측정되는, 예를 들어 10 nm 내지 100 μm , 바람직하게는 100 nm 내지 5 μm 범위의 평균 직경 (수-평균) 을 갖는 입자의 형태로 바람직하게는 존재하는, 실온에서 고체인 본 발명에 따른 세정제용 세제 조성물에 존재할 수 있다.
- [0208] 아연염은, 용해된 형태 또는 고체 형태 또는 콜로이드 형태로 실온에서 액체인 가정용 세제 조성물에 존재할 수 있다.
- [0209] 본 발명의 하나의 구현예에 있어서, 세정제용 세제 조성물 및 세탁용 세제 조성물은, 각 경우 상기 조성물의 고체 함량을 기준으로, 아연염을 총 0.05 내지 0.4 중량% 의 범위로 포함한다.
- [0210] 여기에서, 아연염의 분율은 아연 또는 아연 이온으로서 주어진다. 이것으로부터, 반대 이온 분율을 계산하는 것이 가능하다.
- [0211] 본 발명의 하나의 구현예에 있어서, 본 발명에 따른 세정제용 세제 조성물 및 세탁용 세제 조성물은 아연 화합물 외에는, 중금속을 함유하지 않는다. 본 발명의 문맥내에서, 이것은 본 발명에 따른 세정제용 세제 조성물 및 세탁용 세제 조성물이 표백 촉매, 특히 철 및 비스무스의 화합물로서 작용하지 않는 중금속 화합물을 함유하지 않는 것을 의미하는 것으로 이해해야 한다. 본 발명의 문맥내에서, 중금속 화합물과 관련한 "함유하지 않는다" 는 표백 촉매로서 작용하지 않는 중금속 화합물의 함량이, 침출 방법에 의해 결정되며 고체 함량을 기준으로 하는, 합계 0 내지 100 ppm 의 범위인 것을 의미하는 것으로 이해해야 한다. 바람직하게는, 본 발명에 따른 제제는 아연 외에는, 상기 제제의 고체 함량을 기준으로 0.05 ppm 미만의 중금속 함량을 가진다. 따라서, 아연의 분율은 포함되지 않는다.
- [0212] 본 발명의 문맥내에서, "중금속" 은 아연을 제외하고는, 6 g/cm³ 이상의 특정한 밀도를 갖는 모든 금속인 것으로 간주된다. 특히, 중금속은 비스무스, 철, 구리, 납, 주석, 니켈, 카드뮴 및 크롬과 같은 금속이다.
- [0213] 바람직하게는, 본 발명에 따른 세정제용 세제 조성물 및 세탁용 세제 조성물은 비스무스 화합물의 측정 가능하지 않은 분율, 즉, 예를 들어 1 ppm 미만을 포함한다.
- [0214] 본 발명의 하나의 구현예에 있어서, 본 발명에 따른 세제 조성물은 하나 이상의 또다른 성분, 예컨대 방향제, 염료, 유기 용매, 완충제, 탭용 붕괴제, 및/또는 메틸술폰산과 같은 산을 포함한다.
- [0215] 자동 식기 세척용 세제 조성물의 바람직한 예는 표 1 에 따라서 선택될 수 있다.

표 1: 자동 식기 세척용 세제 조성물의 예

모든 양 (g/샘플)	ADW.1	ADW.2	ADW.3
본 발명의 혼합물, 거울상 이성질체적 과량: 30.6 %	30	22.5	15
프로테아제	2.5	2.5	2.5
아밀라아제	1	1	1
$n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{-O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9\text{H}$	5	5	5
완전히 중성화된, 나트륨염으로서의 폴리아크릴산 M_w 4000 g/mol	10	10	10
과탄산 나트륨	10.5	10.5	10.5
TAED	4	4	4
$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	2	2	2
Na_2CO_3	19.5	19.5	19.5
나트륨 시트레이트 이수화물	15	22.5	30
HEDP	0.5	0.5	0.5
에톡시화 폴리에틸렌이민, 20 EO/NH 기, M_n : 30,000 g/mol	임의로: 0.1	임의로: 0.1	임의로: 0.1

본 발명에 따른 세탁용 세제 조성물은 임의의 유형의 세탁물 및 임의의 유형의 섬유를 세탁하는데 유용하다. 섬유는 천연 또는 합성 기원일 수 있거나, 또는 이들은 천연 섬유와 합성 섬유의 혼합물일 수 있다. 천연 기원의 섬유의 예는 면 및 양모이다. 합성 기원의 섬유의 예는 Spandex[®] 또는 Lycra[®] 과 같은 폴리우레탄 섬유, 폴리에스테르 섬유 또는 폴리아미드 섬유이다. 섬유는 단섬유, 또는 니트웨어, 직포 또는 부직포와 같은 직물의 일부일 수 있다.

본 발명을 실시예에 의해 더 설명한다.

총론:

거울상 이성질체적 과량 값은, 컬럼으로서 Chirex 3126; (D)-페니실라민, 5 μm , 250 \cdot 4.6 mm 를 사용하여 HPLC에 의해 측정하였다. 이동상 (용리액) 은 0.5 mM CuSO_4 수용액이었다. 주입: 10 μl , 유량: 1.5 ml/min. 254 nm 에서 UV 광에 의한 검출. 온도: 20 $^{\circ}\text{C}$. 실행 시간은 20 min 이다. (A) 의 거울상 이성질체적 과량 값은 L- 및 D-MGDA 피크의 면적-% 의 차이로서 측정하였다. 샘플 제조: 5 ml 메스 플라스크에 시험 물질 5 mg 을 충전하고, 이어서 용리액으로 마크를 채운 후, 균질화시켰다.

각 경우, 용해도는 수화 수 없이, 순수한 MGDA 를 나타내는 것으로 계산하였다.

I. 본 발명의 혼합물의 합성

거울상 이성질체적 과량 값을 제외하고, 실시예의 문맥에서의 % 는 달리 명시하지 않는 한, 중량% 를 나타낸다.

I.1 L-발린-비스-아세트오닐리드 (VBAN) 을 함유하는 부분적으로 중성화된 L-알라닌 비스-아세트오닐리드 (ABAN) 의 용액의 합성, 단계 (a.1) 및 (b.1)

단계 (a.1): 1 ℓ 교반 플라스크에 탈이온수 265 g 을 실온에서 충전하였다. L-알라닌 126.8 g (1.42 mole) 및 L-발린 8.79 g (0.08 mole) 의 양을 첨가하였다. 생성된 슬러리에, 50 중량% 수산화 나트륨 수용액 78.0 g (0.98 mole) 을 첨가하였다. 첨가 완료후, 슬러리를 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30 분간 교반하였다. 투명한 용액을 수득하였다.

단계 (b.1): 1.5 ℓ 교반 플라스크에 물 100 ml 를 실온에서 충전하였다. 이어서, 단계 (a.1) 에 따른 용액 479 g, 30 중량% 포름알데히드 수용액 308.0 g (3.08 mole) 및 시안화 수소 66.4 g (99 %, 2.44 mole) 을 40 $^{\circ}\text{C}$ 에서 60 분 내에 동시에 첨가하였다. 이어서, 생성된 용액을 추가의 시안화 수소 16.6 g (99 %, 0.61 mole) 과 함께 40 $^{\circ}\text{C}$ 에서 60 분 내에 1.5 ℓ 플라스크에 동시에 첨가하였다. 첨가 완료시, 반응 혼합물을 40 $^{\circ}\text{C}$ 에서 추가로 30 분간 교반하였다. 부분적으로 중성화된 L-알라닌 비스-아세트오닐리드 (ABAN) 및 L-발

린 비스-아세토니트릴을 함유하는 용액을 수득하였다.

- [0228] I.2: MGDA- Na_3 및 발린-N,N-디아세트산 트리-나트륨염, VDA- Na_3 의 수용액의 합성, 단계 (c.1) 및 (c.2)
- [0229] 단계 (c.1): 1.5 ℓ 교반 플라스크에 물 100 ml 및 50 중량% 수산화 나트륨 수용액 29.2 g 을 충전하고, 40 °C 로 가열하였다. 이어서, 단계 (b.1) 에 따라서 제조한 용액 1,131 g 및 50 중량% 수산화 나트륨 수용액 260.0 g 을 동시에 적하하였다. 발열 반응이 관찰될 수 있다. 반응 혼합물을 60 °C 에서 2 시간 동안 교반하였다.
- [0230] 단계 (c.2): 단계 (c.1) 에 따라서 수득된 반응 혼합물을 94 내지 95 °C 에서 5 시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물의 색이 연황색으로 변하였다. 반응 동안에 형성된 NH_3 를 스트리핑에 의해 연속적으로 제거하였다. 반응 혼합물의 부피는 물의 반복 첨가에 의해 일정하게 유지하였다.
- [0231] 99 % 거울상 이성질체적 과량의 L-MGDA- Na_3 및 VDA- Na_3 의 40 중량% 용액을 수득하였다. 전체 수율은 수용액 중에서 FeCl_3 형태의 Fe (III+) 의 적정에 의해 측정되는, 94 % 였다. 생성된 수용액을 59 중량% 로 농축시킨 후, 2 개월 이상 동안 주위 온도에서 안정하게 유지시켰다.
- [0232] II. 연속 공정
- [0233] 단계 (a.1) 은 상기와 같이 수행하였다.
- [0234] 본 발명의 용액의 약 40 % 용액의 연속 제조를 총 부피 8.5 ℓ 의 6 개의 교반 탱크 반응기의 캐스케이드에서 수행하였다. 반응 혼합물을 모든 6 개의 교반 탱크 반응기 (STR.1 내지 STR.6) 에 연속적으로 통과시켰다. 통과시키는 마지막 교반 탱크 반응기 STR.6 을 관형 반응기 TR.7 에 연결시켰다. 처음 3 개의 교반 탱크 반응기 STR.1 내지 STR.3 에서, ABAN 과 VDN 의 부분적으로 중성화된 혼합물을 합성하였으며, STR.1 내지 STR.3 을 40-45 °C 에서 작동시켰다. STR.1 내지 STR.3 에서의 평균 체류 시간은 총 45 내지 90 min 이었다. 3 개의 교반 탱크 반응기 STR.4 내지 STR.6 에서, 비누화를 수행하였다. STR.4 내지 STR.6 을 60 °C 에서 작동시켰다. STR.4 내지 STR.6 에서의 평균 체류 시간은 총 170 내지 400 min 이었다. 이어서, 180 °C 의 온도로 작동시킨 관형 반응기 TR.7 에서 비누화를 완료하였다. TR.7 에서의 압력은 22 bar 였으며, 체류 시간은 31 분이였다. 최종 암모니아 제거는 증기를 사용하여 정상 압력하에 컬럼에서 수행하였다. 포름알데히드 (30 % 수용액), 상기 1, 단계 (a.1) 에 따른 부분적으로 중성화된 L-알라닌 및 L-발린의 수용액, 및 요구되는 HCN 80 mole-% 를 STR.1 에 첨가하였고, 요구되는 HCN 의 나머지 20 % 를 STR.2 에 첨가하였으며, 요구되는 수산화 나트륨 용액을 STR.4 에 첨가하였다.
- [0235] 공급 물질의 몰비는 다음과 같았다:
- [0236] 포름알데히드 = 1.95 내지 2.07,
- [0237] HCN = 1.95 내지 2.10 및
- [0238] 수산화 나트륨 = 3.15 (단계 (a.1) 에서 첨가된 수산화 나트륨을 포함).
- [0239] 39 % 의 거울상 이성질체적 과량의 L-MGDA- Na_3 및 VDA- Na_3 의 40 중량% 용액을 수득하였다. 전체 수율은 수용액 중에서 FeCl_3 형태의 Fe (III+) 의 적정에 의해 측정되는, 94 % 였다. 생성된 수용액을 59 중량% 로 농축시킨 후, 2 개월 이상 동안 주위 온도에서 안정하게 유지시켰다.
- [0240] 또한, MGDA 의 거울상 이성질체적 과량 값 및 (B) 의 농도에 따라, 주위 온도에서의 포화 용액의 농도를 측정하였다. 포화 용액은 2 주 후에 주위 온도에서 가시적인 침전 징후를 나타내지 않는 것이었다.

[0241] 표 2: 거울상 이성질체적 과량 값 대 포화 용액의 농도의 상관 관계

MGDA-Na ₃ 의 거울상 이성질체적 과량 값 (%)	VDA-Na ₃ 의 첨가 [중량-%]			
	0	2.8	5.5	8.3
0	≤ 40	n.d.	n.d.	n.d.
11	n.d.	n.d.	49	n.d.
39	n.d.	48	47	43
82	46	58	n.d.	53
96	49	n.d.	57	n.d.

포화 용액의 농도는 중량-% 로 주어진다.

n.d. 는 측정 불가.

[0242]