(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[6]
C11D 3/60

(45) 공고일자 2003년09월13일
(11) 등록번호 10-0390720
(24) 등록일자 2003년06월27일

(21) 출원번호 10-1994-0010077
(22) 출원일자 1994년05월07일

(65) 공개번호 특1994-0026191
(43) 공개일자 1994년12월09일

(30) 우선권주장

9309475.3	1993년05월07일	영국(GB)
9312195.2	1993년06월14일	영국(GB)
9321142.3	1993년10월13일	영국(GB)
9406678.4	1994년04월05일	영국(GB)

(73) 특허권자
로우디아 컨수머 스페셜티즈 리미티드
영국, 허츠 더블유디24 4큐피, 왓포드, 리즈 크레선트, 오크 하우스

(72) 발명자
리챠드말콤클래퍼톤
영국웨스트미들랜즈디와이9브라우트나우어브릿지밸우드하우스오춰어드9

존레지널드굴딩
영국요크셔와이오25ㄴ스윅크노스라이딩드리필드클래사우스게이트9

보이드윌리암그로우버
영국우스터셔비60우이제드브로움스그로우브하우드파크로즐린클로우스10

이언포스터거스리
영국컴브리아씨에이25드107ㅣ지클리이터무어보우손로우

윌리암폴해스롭
영국컴브리아씨에이28ㅓ배일하ㅐ드헨싱햄네더앤드넨우스

에드워드턴스톨메신저
영국컴브리아씨에이14우슨비워킹톤캐머어톤램지하

질엘리자베스뉴우튼
영국웨스트미들랜즈디와이8어브릿지스라이딩스타우워드슬레이실버데일가든즈27

스튜워트알렉산더와버톤
영국컴브리아화이트해븐헨싱햄로우즈뱅크11

(74) 대리인
황광현

심사관 : 유호일

(54) 구정상 구조화 계면활성제 조성물

요약

본 발명은 농축시킨 수성 기저 계면활성제 조성물에 관한 것으로, 계면활성제를 응집시킬 수 있는 액체 매질과, 응집 가능한 계면활성제를 포함하는 계의 응집을 감소시키거나 억제하기 위해 탄화수소 - 가용성 소수성기에 한쪽 말단이 결합된, 300 amu 이상의 질량을 가지며 4개 이상의 친수성 단량체 그룹을 가지는 친수성 중합체 사슬을 포함하며 적어도 1 중량 % 의 농도에서 미셀 용액으로 존재할 수 있는 안정화제의 용도를 제공한다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

도입부
본 발명은 두 상의 계를 갖는 구조화 계면활성제 및 바람직하지 않은 높은 점성도를 갖는 생성물, 또는 방치시 둘 이상의 상으로 분리되거나 계면활성제의 과도한 응집을 나타내는 생성물을 제공하는 높은 수준의 전해질 및/또는 계면활성제를 포함하는, 농축시킨 수성 계면활성제 조성물에 관한 것이다.
세탁용 액상 세제는 전체 세탁용 세제 시장에서 상당한 비율을 차지하며 주도해 온 분말 제품과 비교할 때 많은 이점이 있다. 유동성의 수성 계면활성제 매질에 제올라이트와 같은 불용성 빌더(builder) 또는 트리폴리인산나트륨과 같은 약간 가용성인 빌더를 현탁시켜야 하는 필요성이 구조화 계면활성제(structured surfactant)의 발전을 이루게 하였다. 이는 그 구조체가 계면활성제이거나 계면활성제/물 용매변성 중간상(lyotropic mesophase)인 유사가소성(pseudoplastic) 조성물이다.
종래의 분말 세제보다 더 높은 농도의 활성성분을 함유하는 치밀한 분말 세제를 개발하여 액상 세제로의 추세에 대항하였다. 이러한 도전에 직면하여 더 농축 시킨 액상 세제에 대한 시장 수요가 있으며, 특히 용해시키거나 현탁시킨 빌더의 염을 포함하는 농축 수성 계면활성제 조성물에 대한 시장 수요가 있다. 계면활성제 및/또는 용해시킨 전해질을 높은 수준으로 가하면 구조화 계면활성제의 응집이 촉진되어 높은 점성도 및/또는 불안정화를 초래할 수 있다.
물에 녹지 않거나 약간 녹는 살충제를 액체 매질에 현탁시키는 문제로 환경적으로 부적합한 용매의 사용을 피하기 위한 새로운 접근 방법이 요구되었다. 구조화 계면활성제 계는 이러한 접근법 중 하나이다. 그러나, 현탁된 고체의 결정성장을 동반하는 계의 응집은 적합한 제품의 개발에 심각한 문제가 되었다.
물에 녹지 않거나 약간 녹는 염료 및 안료 역시 염욕(dyebath) 제조시 미세 분말의 취급을 피하거나, 인쇄 잉크를 제공하기 위해 유동성의 액상 농축물에 현탁시킬 필요가 있다.
구조화 계면활성제에 염료 및 안료를 현탁시키려는 시도는 일반적으로 분쇄에 앞서 안료에 가해져서 분쇄 보조제로 작용하는 고분자전해질의 존재시 이 구조화 계면활성제가 응집하거나 분해되는 경향을 보임에 따라 실패해 왔다.
화장용 및 제약학적 조성물 역시 종종 전해질, 계면활성제 또는 둘다에 관해 고도로 농축될 필요가 있거나 고분자전해질을 포함할 필요가 있는 유동성의 수성 매질에 분산된 고체 또는 액체의 안정한 현탁액의 제조를 필요로 한다.
유전시추니토(oilfield drilling muds)는 드릴 비트를 매끄럽게 하고 암반 절삭물을 비트에서 지면으로 이송하는 데 사용된다. 구조화 계면활성제는 필요한 유동학(rheology) 및 고체 현탁력을 제공하는 것으로 알려져 왔다. 이러한 점토는 예를 들어 시추공이 암염통(a salt dome)을 관통할 때 매우 높은 전해될 농도를 허용할 수 있어야 한다. 이들은 대개 깊은 곳에도 쉽게 침투할 수 있도록 중정석, 방해석 또는 대자석과 같은 증량제를 함유한다. 그러나 시추의 최종 단계에서 이들은 종종 염화칼슘이나 브롬화칼슘과 같은 가용성 증량제를 함유하는 완전액(completion fluid)으로 대체된다. 이들 용해된 알칼리토금속 전해질은 대부분의 계면활성제 구조에 대하여 고도 응집된다.
종래에 액상 세제 또는 기타 계면활성제 계를 농축시키는 능력은 대부분의 계면활성제가, 물과 계면활성제의 중량을 기준으로, 30 중량% 이상의 농도에서 점성의 중간상을 형성하는 경향에 의해 제한되어 왔다. 중간상 혹은 액체결정상은 전형적인 액체보다는 높지만 고체보다는 낮은 질서도를 보이는 상으로, 예를 들면 삼차원 모두가 아니라 일차원 또는 이차원에서 질서가 있다.
약 30 % 까지의 농도에서 다수의 계면활성제는 계면활성제가 물에 미셀(micelle) 형태로 분산되어 있는 미셀 용액(L_1-상)을 형성하는데, 이 미셀은 계면활성제 분자들의 응집체로서 너무 작아 광학 현미경을 통해 볼 수가 없다.
미셀 용액은 대부분의 용도에 대해서 참용액과 같이 보이며 작용한다. 약 30 % 의 농도에서 다수의 세제 계면활성제는 M-상을 형성하는데, 이는 육방 대칭성(hexagonal symmetry)을 갖는 액체결정이며 보통 부동의 왁스 유사물질이다. 이러한 생성물은 비유동성이며, 액상 세제로 사용할 수 없다. 더 높은 농도, 예를 들면 약 50 중량% 이상에서, 대개 60 중량% 이상과 80 중량% 이하의 일부 농도 범 위에서 보다 유동성의 상인 G-상이 형성된다.
G-상은 보통 비뉴튼성(전단력이 커지면 점성이 감소함)의 통상적으로 유동성인 상이지만, 전형적으로 점성, 유동성 및 탁한 유백광의 외관을 갖는데, 이는 소비자들에게 매력적이지 못하며 예를 들어 세탁용 세제로 직접 사용하기에는 부적합하다. 전형적인 G-상에서 고체를 현탁시키긴 위한 초기의 시도는 비유동성 생성물이 생성됨으로써 실패하였다. 그러나 비교적 넓은 d-간격을 갖는 저점성의 유동성인 G-상이 보고되었는데, 이 상은 고체를 현탁시키는 것이 가

능하여 유동성 현탁액을 형성한다.
예를 들어 약 70 또는 80 % 이상의 매우 높은 농도에서 대부분의 계면활성제는 수화 고체를 형성한다. 몇몇 계면활성제, 특히 비이온성 계면활성제는 물로부터 분산된 미셀 크기의 물방울(droplet)을 함유하는 액체상(L_2-상)을 형성한다. L_2 상은 물에 쉽게 분산되지 않지만 겔을 형성하는 경향이 있으므로 액상 세제로 사용하기에는 부적합한 것으로 밝혀 졌다. 이들은 고체를 현탁시킬 수 없다. 관찰할 수 있는 다른 상으로는 부동이며 유리질인 점성의 등방성(V) 상이 포함된다.
편광 현미경, 전자 현미경법 및 X-선 회절법이나 중성자 산란법 하에서는 외관, 유동학 및 조직의 조합에 의해 다른 상이 인지될 수 있다.
정 의
본 명세서에서 기술하는 다른 상에 관하여 다음 용어의 설명이나 정의가 필요할 것이다 : ' 광학적으로 등방성인(optically isotropic)' 계면활성제 상은 보 통 평면 편광의 편광면을 회전시키기가 쉽지 않다. 만일 편광면이 직각을 이루는 광학적으로 편광인 물질로 된 두 판 사이에 한 방울의 시료를 점적한 후 한쪽 판 위에 빛을 비춘다면, 광학적으로 등방성인 계면활성제 시료는 다른쪽 판을 통해 보았을 때 그 주변보다 그다지 더 밝게 보이지는 않는다. 광학적으로 비등방성인 물질은 상당히 더 밝게 보인다. 교차시킨 편광체 사이를 현미경을 통해 볼 때, 광학적으로 비등방성인 중간상은 전형적으로 특유의 조직을 보이는 반면, 광학적으로 등방성인 상은 대개 어둡고, 본질적으로 특징이 없는 연속체(cuntinuum)를 보인다.
' 뉴튼성 액체(Newtonian liquid)' 는 전단 속도를 달리 해도 일정한 점성도를 갖는다. 본 명세서의 목적상, 1000 초$^{-1}$ 까지의 전단 속도에서 사실상 점성도가 변하지 않으면, 이 액체를 뉴튼성으로 간주한다.
L_1 상은 유동적이고, 광학적으로 등방성이며, 편광 현미경 하에서 어떤 조직도 보이지 않는 전형적인 뉴튼성 액체이다. 전자 현미경 법은 매우 높은 배율에서만 상기 상의 조직을 분별할 수 있고, X-선 회절법 또는 중성자 산란법은 보통 매우 작은 각도에서, 액체 구조에서 전형적으로 나타나는 단일 광폭 피크만을 보여준다. L_1 - 상의 점성도는 대개 낮지만, 농도가 상부 상 경계에 가까울수록 현저하게 증가할 수 있다.
L_1 상은 열역학적으로 안정한 단일상이며 용질 분자가 구형, 막대형 또는 원판형의 대체로 직경이 약 4 내지 10 nm 인 미셀로 응집되는 수용액으로 간주될 수 있다.
' 라멜라(lamellar)' 상은 평행하게 배열되고, 액체 매질에 의해 분리된 다수의 계면활성제 이중층을 포함하는 상이다. 이 상은 고체상과 전형적인 형태의 액체결정 G-상을 모두 포함한다. G-상 물질은 일반적으로 유동성이고, 비뉴튼성이며 비등방성인 생성물이다. G-상 물질은 흐를 때 특징적으로 '끈적이는(smeary)' 형태를 갖는, 점성으로 보이는 유백광 물질이다. G-상 물질은 편광 현미경 하에서 특유의 조직을 형성하며, 동결 파쇄시킨 시료는 전자 현미경 하에서 라멜라 형태를 갖는다. X-선 회절법이나 중성자 산란법도 마찬가지로 전형적으로 4 내지 10 nm, 대개 5 내지 6 nm 에서 주피크를 갖는 라멜라 구조를 보여준다. 존재한다면, 보다 높은 차수의 피크는 주피크의 Q 값의 두 배 또는 더 큰 정수배에서 나타난다. Q 는 운동량 전달 벡터이며, 라멜라 상의 경우,

식 $Q = \frac{2n[\pi]}{d}$ (여기서 n 은 피크의 차수이다)

에 의하여 반복 간격(repeat spacing) d 와 관계가 있다.
그러나, G-상은 상기한 전형적인 G-상의 대부분을 구성하는 평행한 판 영역(domain)과, 수많은 동심 구상 껍질(concentric spheroidal shell)로 형성되는 구정(球晶, spherulite)의 영역을 포함하는, 각각이 계면활성제 이중층인 몇 가지 다른 형태로 존재할 수 있다. 본 명세서에서, ' 라멜라' 라는 용어는 적어도 부분적으로 상기한 것 중 전자의 형태인 조성물로 한정할 것이다. 연속상이 분산된 구정을 포함하는 실질적으로 등방성 용액인 후자의 형태가 적어도 우세한 불투명 조성물은 여기서 ' 구정상(spherulitic)' 으로 언급한다. 이 구정은 전형적으로 약 0.1 내지 50 μ 의 직경을 가지므로 미셀과는 근본적으로 다르다. 미셀 용액과는 달리, 구정상 조성물은 실질적으로 최소한 두 개의 상을 포함하는 불균일계이다. 이들은 비등방성이며 비뉴튼성이다. 구정은 밀집구조이고 안정할 때 양호한 고체 현탁 특성을 갖는다. 연속상이 비 - 구정상 이중층을 포함하는 조성물은 대개 약간의 구정을 포함하지만, 분산된 고체나 기타 상이 없을 때는 전형적으로 반투명하며, 본 명세서에서는 이를 ' G-상 조성물' 로 언급한다. G-상은 때때로 문헌에서 L_α 상으로 언급되기도 한다.
M 상은 전형적으로 부동이며, 비등방성인 왁스와 유사한 생성물이다. M 상은 편광 현미경 하에서 특유의 조직을 나타내며, X-선 또는 중성자 회절에 의하여 육방 회절 무늬를 나타내는데, 이 회절 무늬는 보통 반복 간격 4 내지 10 nm 에 대응하는 값에서 주피크를 가지며, 때때로 주피크 Q 값의 $3^{0.5}$ 배의 Q 값을 갖는 첫 번째 피크와 주피크 Q 값의 2 배의 Q 값을 갖는 그 다음 피크 같은 더 높은 차수의 피크를 포함한다. M-상은 문헌에서 가끔 H-상으로도 언급한다.
L_2 상은 L_1 상의 역상으로, 연속 액체 계면활성제 매질내에 물의 미셀이 들어있는 용액을 포함한다. L_1 상과 마찬가지로, L_2 상은 등방성이며 뉴튼성이다.
점성의 등방성 상 또는 ' VI' 상은 전형적으로 부동이며 비뉴튼성이고 광학적으로 등방성이며 적어도 순수할 때는 일반적으로 투명하다. VI 상은 X-선 회절이나 중성자 산란 하에서 주피크 및 주피크 Q-값의 $2^{0.5}$ 배 및 $3^{0.5}$ 배에서 보다 높은 차수의 피크를 보여주는 등방 대칭성 회절 무늬를 갖는다.
계면활성제의 농도가 증가함에 따라 주위온도에서 미셀상의 뒤를 이어 즉시 입방의 액체결정상이 형성된다. 때때로 I_1 상으로 언급하기도 하는 이러한 VI 상은 입방격자내에 미셀[아마도 구상(spherical)일 것임]이 쌓여서 수득된다. 주위온도에서 계면활성제의 농도가 더 증가하면 대개 육방상(M_1)이 형성된 다음 라멜라상(G)이 형성될 수 있다. I_1 상은 보통 L_1 상이 형성되는 농도 이상의 좁은 농도 범위에서만 대개 관찰된다. 상태도에서 이러한 VI 상의 위치는

이 상이 물 연속체 내에 작게 밀집된 계면활성제 응집체로 되어있음을 나타낸다.
I_1 상의 역상인 I_2 상 역시 역육방상(M_2 상)과 L_2 상 사이에 존재한다고 보고되었다. I_2 상은 입방으로 배열된 물의 미셀을 함유하는 계면활성제 연속체로 구성된다. V_1 상이라고도 불리는 VI 상의 대체형태는 M 상과 G 상 사이의 농도에서 관찰되었으며 이연속성(bicontinuous)계를 포함할 수 있다. 이것은 I_1 보다 좀더 높은 점성도를 나타낼 것이다. G 상과 M_2 상 사이의, 역상인 V_2 상 역시 필요하다.
실 같은 구조로 된 네마틱(nematic)상을 포함하여 몇 가지 다른 중간상도 관찰되거나 제안되었다.
본 명세서에서 사용하는 용어 ' 구조화 계면활성제(structured surfactant)' 란 계면활성제 중간상 또는 고체상의 존재에 의해 고체 입자를 물리적으로 현탁시킬 수 있는 유동성이고 유체이며 비뉴튼성인 조성물을 나타내며, 이는 용매상에 산 재될 수 있다. 여기서 용매상은 일반적으로 수성 전해질상이다. 계면활성제상은 대개 수성상에 분산된, 빽빽하게 채워진 구정으로 존재한다. 선택적으로 저점성의 유동성인 라멜라상 또는 수성상과 라멜라상으로 된 이연속성 망상 산재물이 존재할 수 있다. 육방상 물질은 대개 구조화 계면활성제의 주성분이 되기에는 불충분한 유동성을 갖지만 예외도 존재할 수 있다. 입방상은 그다지 유동적이지 않았다. L_1 상이나 L_2 상은 본질적으로 구조화되지 않으며 현탁 특성이 부족하지만, 예를 들어 라멜라상이나 구정상이 분산된 연속 액체상 또는 예를 들어 연속 라멜라상 또는 등방성상에 분산된 분산상으로 존재할 수 있다.
구조화 계면활성제는 열역학적으로 안정한 계인 마이크로에멀젼(microemulsion)과는 다르다. 마이크로에멀젼은 본질적으로 소수성 물질이 미셀에 둘러싸여 있는 미셀 용액(L_1 상)이다.
구조화 계면활성제는 또한 반응속도론적으로 안정한 콜로이드계와도 다르다. 콜로이드계에서, 분산된 상의 입자는 매우 미세하여(예로, 1 미크론 미만) 브라운 운동의 영향을 받을 수 있다. 따라서 이 분산계는 내부상의 일정한 교반에 의해 유지된다. 반대로 구조화 계면활성제는 기계적으로 안정해 보이며, 계면활성제 구조내의 입자들은 유동적이지 못하다. 계면활성제 계가 정지되어 있을 때에는 현탁된 입자의 움직임이 전혀 감지되지 않으나, 유동성과 관련된 전단응력은 이 구조를 파괴하고 생성물이 유동적이게 하기에는 충분하다.
본 명세서에서 대조 표준을 지정할 경우 외에, 점성도는 100 rpm, 20 ℃ 에 서 브룩필드(Brookfield) 점도계 스핀들 4 로 측정한 점성도이다. 이는 대략 21 초 $^{-1}$ 의 전단 속도에 해당하며 비뉴튼성 액체의 유출 능력을 나타낸다.
기술적 문제
종종 수성 매질에 고체나 액체를 용해도의 초과량으로 분산시키는 것이 바람직하다. 이러한 분산계는 이상적으로 유동적이어야 하며 장기적인 방치 후에도 여전히 분산 상태가 유지되어야 한다.
구조화 계면활성제는 콜로이드, 마이크로에멀젼이나 점성화제의 사용, 또는 광물 구조체와 같은 보다 통상적인 분산 방법에 비해 현탁 매질로서 많은 이점을 제공하는 것으로 밝혀졌다.
구조화 계면활성제를 사용한 계의 예로는 고체 빌더를 함유한 세탁용 세제, 연마제 입자를 함유한 경질표면세정제, 화장용품, 염료와 안료 현탁액, 살충제 현탁액, 시추니토 및 윤활제가 포함된다.
세탁용 액상 세제, 화장품 및 살충제, 염료 및 기타 고체의 현탁 매질과 같은 수성의 구조화 계면활성제 조성물은 종종 높은 수준의 계면 활성제나 전해질 또는 둘다를 포함하는 것이 필요하다.
계면활성제는 대개 구정으로 존재한다. 이 구정은 특히 전해질 농도가 높을 때 현저히 응집되는 경향이 있다. 이러한 경향은 불안정성 또는 과도하게 높은 점성을 유발시킬 수 있다.
유사한 결과들이 다른 구조화 계면활성제 계에서도 관찰되었다. 본 발명의 목적은 점성을 지니며 응집되고 불안정한 구조화 계면활성제의 응집 또는 점성도를 감소시키는 것이며 안정도를 증가시키는 것이다.
종종 불안정성 또는 응집의 문제를 야기하는 특별한 형태의 계면활성제는 직물 컨디셔너를 포함하는 그룹이다. 이들은 전형적으로 2 개의 C_{15} 내지 C_{25} 알킬기 혹은 알켄일기[대개 수지기(獸脂基)]를 가지며 대개 양이온성이거나 양쪽성이다.
합성 직물을 세탁하기 위해 효과적인 계면활성제 조합을 함유하는 조성물 내에 높은 수준의 빌더를 포함시키는 것이 특히 문제이다. 트리폴리인산나트륨 또는 제올라이트와 같은 고체 빌더를 높은 수준으로 포함하면 부적합하게 높은 점성을 갖게 되는 것으로 밝혀졌다.
계면활성제의 안정성이나 응집성의 문제가 항상 과도한 수준의 전해질을 함유하는 조성물에만 국한되는 것은 아니다. 이 문제는 구조화 계면활성제 계 내에 가용성 중합체를 포함시키려 할 때도 발생한다. 상기 가용성 중합체로는 예를 들어 토양현탁제, 분쇄보조제, 페인트나 에나멜에서의 막형성제 또는 살충제 현탁액에서 결정 성장을 방지하기 위한 것 등이 바람직하다.
제올라이트 함유 세제와 관련한 또 다른 문제는 이들이 폴리포스페이트 함유 세제보다 오물제거 면에서 덜 효과적이라는 점이다. 빌더로서 제올라이트의 효능은 대개 올리고머 형태로 수득되는 특정의 아미노포스피네이트의 공-빌더로 존재할 때 크게 증대될 수 있음이 유럽 특허 제 A-0 419 264 호에 기재되어 있다. 불행히도 상분리 없이 제올라이트 함유 액상 세제 내에 상당량의 아미노포스피네이트를 포함 시키는 것이 불가능한 것으로 밝혀졌다.
세제 내의 구조화 계면활성제에 대해서는 영국 특허 제 2 123 846 호, 영국 특허 제 2 153 380 호, 유럽 특허 제 A-0 452 106 호 및 유럽 특허 제 A-0 530 708 호 등 매우 많은 수의 문헌에서 설명하고 있다.
다음의 명세서 역시 구조화 세제된 대하여 기술하고 있다 :

호주		영국		미국	
특허	제 482374 호	특허	제 855679 호	특허	제 2920045 호
	제 507431 호		제 855893 호		제 3039971 호
	제 522983 호		제 882569 호		제 3075922 호
	제 537506 호		제 943217 호		제 3232878 호
	제 542079 호		제 955082 호		제 3235505 호
	제 547579 호		제 1262280 호		제 3281367 호
	제 548438 호		제 1405165 호		제 3328309 호
	제 550003 호		제 1427011 호		제 3346503 호
	제 555411 호		제 1468181 호		제 3346504 호

제 1506427 호
제 3351557 호

캐나다
제 1577120 호
제 3509059 호

특허 제 917031 호
제 1589971 호
제 3374922 호

영국
미국

CS
특허 제 2600981 호
특허 제 3629125 호

특허 제 216492 호
제 2028365 호
제 3638288 호

제 2031455 호
제 3813349 호

독일
제 2054634 호
제 3956158 호

특허 제 A1567656 호
제 2079305 호
제 4019720 호

제 2447945 호
제 4057506 호

유럽
일본
제 4107067 호

특허 제 0028038 호
특허 제 A-52-146407 호
제 4169817 호

제 0038101 호
제 A-56-86999 호
제 4265777 호

제 0059280 호
SU
제 4279786 호

제 0079646 호
특허 제 498331 호
제 4299740 호

제 0084154 호
제 922066 호
제 4302347 호

제 0103926 호
제 929545 호

프랑스

특허 제 2283951 호

대부분의 실례에서 기술된 바와 같이 제제형 내에 존재하는 구조는 현탁액 내에 고체를 유지시키기에는 안정성이 떨어졌다.

유럽 특허 제 A-0 388 239 호에는 살충제 제제형에서의 구조화 계면활성제에 대해 기재되어 있다.

유럽 특허 제 A-0 430 602 호에는 시추니토 및 기타 기능액에서의 구조화 계면활성제에 대해 기재되어 있다.

유럽 특허 제 A-0 472 089 호에는 염료와 안료의 현탁액에서의 구조화 계면활성제에 대해 기재되어 있다.

유럽 특허 제 0 301 883 호에는 액상 세제에서 점성감소제로 사용하는 특정 중합체에 대해 기재되어 있다. 그러나 상기 공개문헌에 기술된 중합체가 특별히 효과적인 것은 아니다. 따라서, 더 우수한 점성도 감소 효과를 제공하는 좀더 특별한 중합체에 대한 다수의 특허가 공개되어 있다(예를 들면 유럽 특허 제 A-0 346 993 호, 유럽 특허 제 A-0 346 994 호, 유럽 특허 제 A-0 346 995 호, 유럽 특허 제 A-0 415 698 호, 유럽 특허 제 A-0 458 599 호, 영국 특허 제 2 237 813 호, 제 WO 91/05844 호, 제 WO 91/05845 호, 제 WO 91/06622 호, 제 WO 91/06623 호, 제 WO 91/08280 호, 제 WO 91/08281 호, 제 WO 91/09102 호, 제 WO 91/09107 호, 제 WO 91/09108 호, 제 WO 91/09109 호 및 제 WO 91/09932 호 참조). 이들 중합체 중 일부는 해응제(deflocculant)라 불리며, 다른 것들은 구정의 삼투성 수축을 야기한다. 이들 중합체는 비교적 값이 비싸며, 제제 형의 세탁 효능에 기여하는 바가 거의 없다. 이들은 일반적으로 다수의 소수성 곁사슬을 지지(支持)하는 친수성 중합체 골격으로 이루어진 빗 모양의 구조를 가지며, 그 역 또한 성립한다.

본 발명

본 출원인은 미셀을 형성하며 구조화 계면활성제의 수성 전해질 상에 최소한 1 중량% 까지 용해될 수 있는 계면활성제가, 응집된 구정이나 다른 계면활성제 계의 응집을 해체하여 과도하게 점성인 계의 점성도를 낮추고 불안정한 구조화 계면활성제 제제형을 안정화하는 데에 매우 효과적임을 알게 되었다. 더욱이, 이러한 계면활성제는 계면활성에 기

여하며 때때로 제제형의 사용효과를 증강시키는 데에도 기여한다.
본 발명에 사용하는 안정화제 및/또는 해응제는 C_{5-25} 알킬 알켄일기나 알킬페닐기, 특히 C_{6-20} 알킬, 알켄일 또는 알킬페닐기인 소수성기 및 전형적으로 친수성 단량체의 중합체, 특히 친수성 작용치환기를 갖는 단량체들의 중합체나 친수성 치환기가 도입되어 상기 소수성기의 한쪽 말단에 연결된 사슬인 친수성기를 갖는 계면활성제이다. 상기 친수성기는 300 amu 이상, 대개 500 amu 이상, 바람직하게는 900 amu 이상 및 특히 1,000 amu 이상의 평균 질량을 갖는 것이 바람직하다. 이 친수성 기는 단량체의 크기와 계면활성제 구조의 반복간격의 크기에 따라 대개 4 이상, 예를 들어 약 6 내지 8개의 단량체 단위를 갖는 중합체이다. 300 amu 이상의 질량을 가지고 4개 이상의 친수성 단량체 단위를 포함하는 하나 이상의 친수성기와 이 친수성기의 한쪽 말단에 결합된 탄소수 5 이상의 소수성기를 가지며 응집이 해체된 계면활성제와 양립되는, 응집이 해체된 계의 수성상에서 미셀을 형성하는 화합물을 본 명세서에서는 ' 안정화제' 라 한다. 안정화제로 작용할 계면활성제는 전해질상과 바람직하게 응집이 해체된 계면활성제의 성질과 농도에 따라 선택한다.
안정화제는 응집이 해체된 계면활성제상과 양립되어야 한다. 따라서 음이온성 안정화제는 양이온성 계면활성제와 함께 사용될 수 없으며, 그 반대도 마찬가지이다. 구조화 계면활성제는 대개 음이온성 또는 비이온성이며 대개 미량 성분으로 때때로 양쪽성을 포함한다. 이러한 계에서는 음이온성 또는 비이온성 안정화제가 바람직하다. 양이온성의 구조화 계에 있어서는 양이온성 또는 비이온성 안정화제가 바람직하다.
달리 언급하지 않는 한 다음의 논의는 계면활성제가 기본적으로 음이온성 및/또는 비이온성이라는 가정을 근거로 한다.
특히 세탁용 세제에서 일반적인 전해질의 종류는 트리폴리인산나트륨 및/또는 트리폴리인산칼륨 또는 시트르산칼륨이나 시트르산나트륨과 같은 다가(multivalent) 음이온 종류로서, 이들의 용해도와 세탁효능을 증강시키는 능력 때문에 높은 전해질 농도가 필요한 경우에 종종 사용된다.
고농도(예를 들면 15 % wt/wf 이상)의 시트르산나트륨 또는 기타 다가 음이온성 전해질 용액을 포함하는 용액에서, 안정화제로 바람직한 예로는 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트 또는 폴리크로토네이트 같은, 알칸올 또는 알킬티올로 종결되는 고분자전해질이 있다.
알칸올 또는 머캅탄 사슬 말단기를 갖는 수용성 폴리아크릴레이트는 코팅지, 접착지 및 부직포 산업에서의 용도가 공지되어 있으며(예를 들면 일본 특허 제 04081405 호, 일본 특허 제 01038405 호 및 일본 특허 제 62085089 호), 라텍스 제조시의 용도 또한 공지되어 있다(예를 들면 일본 특허 제 62280203 호 및 독일 특 허 제 1947384 호). 물에 카본 블랙 또는 산화철을 분산시키기 위한 분산제로 유사 중합체의 칼슘염 또한 사용될 수 있음이 일본 특허 제 01310730 호에 기술되어 있다.
본 출원인은 예를 들어 C_{6-25} 지방족 알콜, 티올 또는 아민 혹은 C_{6-25} 지방족 카르복시레이트, 포스페이트, 포스포네이트, 포스피네이트 또는 아인산 에스테르기로 캐핑(capping)된 사슬로 된 4 개 이상의 친수성 단량체 단위를 갖는 폴리카르복시레이트 또는 기타 고분자전해질(이하 ' 고분자 전해질 안정화제' 라고도 함)이, 다가 음이온을 갖는 전해질을 함유하는 액상 세제를 안정화하거나 응집을 해체시키고, 점성도를 낮추는 데 있어서 앞서 제안된 중합체보다 더 효과적임을 알게 되었다. 또한 상기 고분자전해질 안정화제는 액상 세제의 효능을 증대시킨다.
다가 음이온을 갖는 전해질에서 안정화제로 사용되는 또다른 종래의 고분자전해질로는 예를 들어 자유 라디칼 개시제를 사용하는 폴리에톡시화 알콜과 같이 C_{8-25} 알킬기 및 폴리옥시에틸렌 사슬을 갖는 화합물에 이타콘산, 말레산 또는 푸마르산 또는 이들의 염과 같은 불포화 카르복시산을 가하여 형성되는 알킬에테르폴리카르복시레이트 생성물이 있다. 이러한 생성물은 전형적으로 하나 또는 바람직하게는 그 이상의 에톡시기 및 하나 또는 바람직하게는 그 이상의 1,2-디카르복시에틸기를 가질 수 있다.
상기 알킬에테르폴리카르복시레이트는 예를 들어 유럽 특허 제 0129328 호 및 공동계류중인 영국 특허 출원 제 9314277.6 호에 기술되어 있다.
상기 안정화제의 다른 예로는 알킬기로 캐핑된 폴리술포말레이트가 있다.
다가 음이온성 전해질에서 효과적인 상기 안정화제의 또 다른 예로는 비교적 높은 중합도를 갖는 알킬 폴리글리코시드가 있다. 본 출원인은 이 알킬 폴리글리코시드가 점성도를 낮추고 농축된 수성 구조화 계면활성제의 안정성을 개선시키며 동시에 효능을 증대시키는 데 매우 효과적임을 알았다.
다가 음이온성 전해질에서 유용한 상기 안정화제의 다른 예로는 당 지질 또는 당에스테르가 있다. 단당류 에스테르는 효과적이지 않으며, 수크로스 및 말토스 에스테르와 같은 이당류 에스테르도 매우 제한된 용도로만 사용하나, 팔미트산 말토펜타오스 등의 고급 올리고당류 에스테르는 효과적이다. 4 개 이상의 글리코시드기를 갖는 에스테르가 바람직하다. 응집된 리포좀에 대한 당지질류의 효과에 대해서는 J. Colloid and Interface Sci. Vol 152 No. 2 (1992 년 9 월)에 기술되어 있다.
본 출원인은 알킬 에톡시레이트류가 일반적으로 상기 계에서 안정화제로 작용하는 고농도의 다가 음이온성 전해질에 충분히 용해되지는 않음을 알았다. 예를 들어 C_{12} 내지 C_{14} 의 50 몰 에톡시화물은 15 % wt/wt 시트르산 나트륨 수용액에서 미셀을 형성하나 20 % 농도에서는 형성하지 않음이 밝혀졌다. 에톡시레이트의 이러한 안정화 활성도는 용해도의 차이를 반영하는 것이다.
두 번째 형태의 전해질은 예를 들어 시추니토에서 가용성 증량제로 요구되는 염화칼슘 같은 다가 양이온성 전해질이다. 폴리카르복시레이트류는 일반적으로 고 농도의 다가 양이온의 존재하에서 상기 안정화제에 충분히 용해되지는 않는다. 알킬 폴리비닐술포네이트 또는 알킬 폴리(2-아크릴아미도-2-메틸 프로판 술포네이트)와 같은 폴리술포네이트가 바람직하며, 예를 들면 6 개 이상 또는 20 개 이상의 에틸렌 옥시 단위를 갖는 알킬 폴리에톡시레이트 역시 효과적이다.

세 번째 형태의 전해질은 예를 들어 고농도의 염화칼륨과 같은 1 가 양이온과 음이온을 포함한다. 고분자전해질은 이러한 계에 잘 용해되지 않으나, 알킬 7 내지 80 몰 폴리에톡시레이트와 같은 고급 폴리에톡시레이트는 상기 안정화제로 잘 작용한다.

비교적 낮은 농도에서조차도 응집되어 심각한 문제를 야기할 수 있는 전해질의 다른 예로는 나프탈렌 술포네이트 포름알데히드 공중합체, 카르복시메틸 셀룰로스 또는 캐핑되지 않은 폴리아크릴레이트나 폴리말레이트와 같은 통상적인 고분자전해질이 있다. 이러한(전형적으로) 미셀을 형성하지 않는 중합체들이 종종 구조화 계면활성제 계에 필요하다. 예를 들어 안료 현탁액에는 매우 미세한 분말로 분쇄하기 위해 종종 소량의 고분자전해질을 분쇄 보조제로 가하는데, 이로 인해 구조화 계면활성제가 응집되어 심각한 문제가 야기된다.

본 출원인은 알콜 에톡시레이트가 대개 이러한 계의 응집을 해소하는 데에 매우 효과적이며, 다른 종류의 가용성 중합체로 인해 불안정하거나 높은 점성을 갖는 계에도 역시 효과적임을 알아냈다.

본 출원인은 더 나아가 상기 안정화제의 존재하에서 비교적 높은 수준의 아미노포스피네이트가 심각한 불안정 상태를 전혀 일으키지 않으면서 액상 세제 조성 물에 도입될 수 있음을 알아냈다.

본 출원인은 또한 상기 안정화제와 같은 해응제를 불안정하거나 점성을 지닌 제제형에 점차로 가하면 초기에 이 점성도가 감소하여 안정한 유체 생성물을 얻을 수 있음을 알아냈다. 만일 해응제를 더 많이 첨가하면 점성도가 다시 떨어지기 전 최대로 상승하며, 여기에 해응제를 더 많이 가하면, 우수한 현탁 특성을 갖는 반투명한 고유동성의 G-상 조성물이 얻어진다. 해응제를 더 첨가하면 확실히 구조화되지 않은 투명한 L_1 상을 얻을 수 있다. 이 생성물은 고체 현탁 특성을 필요로 하지 않는 응용부문에서 투명한 세제나 샴푸로서의 잠재적 가치가 있다.

본 출원인은 피로인산칼륨 또는 트리폴리인산칼륨과 같은 수용성 빌더를, 특히 트리폴리인산나트륨과 같은 현탁된 빌더와 함께 비교적 높은 수준의 비이온성 계면활성제와 혼합함으로써 합성 직물에 매우 효과적인 세탁 성능 및 높은 수준의 빌더를 얻을 수 있음을 알아냈다.

본 출원인은 높은 농도의 전해질과 높은 비율의 비이온성 계면활성제, 특히 폴리에톡시레이트 형태의 비이온성 계면활성제를 필요로 하는 계에서, 일반적으로 매우 점성인 새로운 형태의 불균일 구조화 계면활성제 계가 형성됨을 알아냈다. 이 새로운 계는 L_1 상과 같은 등방성 상이거나 이런 상을 포함하는 연속상 또는 어떤 경우에는 라멜라상과 같은 비등방성 상에서 분산되는, L_2 상과 같은 계면활성제가 풍부한 상인 등방성 상을 포함한다. 선택적으로, 특별한 경우에 이 분산된 상은 연속 라멜라상 내에 L_1 상을 포함할 수 있다. 또한 L_2 상 내에 L_1 상 분산의 형성을 배 제할 수 없다.

본 출원인은 이러한 새로운 구조화 계면활성제 계가 상기 안정화제로 안정화되어 유용한 고체 현탁계를 형성할 수 있음을 알아냈다.

발명의 기술

첫 번째 형태로, 본 발명은 물, 해응제 부재시에 응집계를 형성할 수 있도록 상대적 비율의 계면활성제와 계면활성제-불용화제 및 계의 응집을 억제하기 위해 소수성 부분과 친수성 부분을 포함하는 해응제를 포함하는 구정상 구조화 계면활성제 조성물에 관한 것으로, 이 해응제는 조성물의 중량을 기준으로 0.01 내지 5 중량% 를 차지하며 다음 화학식을 갖는 화합물 중 하나 이상으로 구성됨을 특징으로 하는 구정상 구조화 계면활성제 조성물 :

RXA

위 식에서, R 은 C_{5-25} 알킬, 알카릴 또는 알켄일기이고, X 는 O, S, NR^1, PO_4R^1 또는 PO_3R^1 을 나타내며, 이 중 R^1 은 수소이거나 C_{1-4} 알킬기이고, A 는 X 한쪽 말단에 결합되는 4 내지 60 개의 단량체 단위를 포함하는 중합체성 친수성기이며, 물과 비례하여 조성물내 농도와 동일한 후자의 농도에서 상기 화합물이 계면활성제 - 불용화제의 수용액에서 미셀 용액을 형성할 수 있도록 친수성이다.

두 번째 형태로, 본 발명은 계면활성제를 응집시킬 수 있고 상기 안정화제가 미셀 용액으로 존재할 수 있는 액체 매질 및 상기 안정화제와 양립되는 응집가능한 계면활성제를 포함하는 계의 응집을 감소시키거나 막기 위해 질량이 300 amu 이상이거나 4 개 이상의 친수성 단량체기를 포함하거나, 또는 이 두 조건 모두를 만족하는 중합체 사슬인 적어도 하나의 친수성기가 한쪽 말단에 결합된 탄화수소 - 가용성 소수성기를 포함하는 안정화제를 사용할 것을 제안한다.

세 번째 형태로, 본 발명은 점성을 지닌 구조화 계면활성제 계의 점성도를 낮추고 불안정한 계면활성제 계를 안정한 구조화 계면활성제 계 혹은 미셀 계면활성제 계로 전환시키기 위해, 질량이 300 amu 이상이거나 4 개 이상의 친수성 단량체 단위를 포함하거나, 또는 이 두 조건 모두를 만족하는 적어도 하나의 친수성기 말단에 결합된, C_6 내지 C_{25} 지방족 또는 알카릴 소수성기를 포함하며 18 중량% 시트르산칼륨 수용액에서 미셀을 형성하는 화합물을 사용할 것을 제안하는데, 여기서 상기 계들은 다가 음이온을 갖는 용해된 계면활성제 - 불용화 전해질을 계의 전체 중량을 기준으로 적어도 10 중량% 함유한다.

네 번째 형태로, 본 발명은 다가 음이온을 갖는 용해된 전해질을 포함하는 수성의 음이온성, 비이온성 및/또는 양쪽성 계면활성제 함유 조성물을 안정화하거나 이 조성물의 점성도를 감소시키기 위해, C_{5-25} 알킬, 알켄일 또는 알카릴 에테르 폴리카르복시레이트, C_{5-25} 알킬, 알켄일 또는 알카릴 폴리글리코시드 또는 앞서 정의한 바와 같은 상기 고분자전해질 안정화제를 사용할 것을 제안한다.

다섯 번째 형태로, 본 발명은 단독으로 또는 응집제 존재시 응집계를 형성시킬 수 있는 적어도 하나의 계면활성제; 필요시 상기 계면활성제와 함께 응집계를 형성시키기에 충분한 응집제를 함유하는 수성 연속상 ; 및 상기 수성 상에서 미셀을 형성할 수 있는 화합물인 안정화제를 포함하는 수성 계면활성제 조성물을 제공하는데, 이 안정화제는 계의 응집을 억제하기에 충분한 양으로 존재하며, 적어도 5 개의 친수성 단량체 단위 또는 300 amu 이상의 질량을 갖거나 이 두 조건을 모두 만족하는 적어도 하나의 친수성기의 한쪽 말단에 그 말단이 결합된 적어도 5 개의 탄소원자를 포함하는 소수성 기를 갖는다.

여섯 번째 형태로, 본 발명은 물 ; 적어도 하나의 구조 - 형성 계면활성제 ; 상기 구조 - 형성 계면활성제 및 물과 함께 (ⅰ) 응집되고 (ⅱ) 불안정하며 (iii) 점성인 구조화 계면활성제 조성물을 형성하기에 충분한 비율(물의 중량을 기준으로 함)의 용해된 계면활성제 - 응집제 ; 및 질량이 300 amu 이상이거나 4 개 이상의 친수성 단량체 단위를 갖거나 또는 이 두 조건을 모두 만족하는 중합체를 포함하는 친수성기의 한쪽 말단에 결합된 C_{5} 내지 C_{20} 알킬기를 포함하는, 미셀을 형성하는 화합물인 적어도 하나의 안정화제를 필수적으로 포함하는 수성의 구조화 계면활성제 조성물을 제공하는데, 이 안정화제는 상기 전해질을 상기 비율로 함유한 수용액에서 미셀을 형성할 수 있으며, (ⅰ) 보다 적게 응집되고, (ⅱ) 보다 더 안정하며 (iii) 보다 적은 점성을 갖는 구조화 계면활성제 조성물을 각기 제공하기에 충분한 양으로 존재한다.

일곱 번째 형태로, 본 발명은 물 ; 적어도 하나의 구조 - 형성 계면활성제 ; 상기 물 및 계면활성제와 함께 (ⅰ) 응집되고 (ⅱ) 불안정하며 (iii) 점성인 구조화 계면활성제 조성물을 형성하기에 충분한 비율(상기 조성물의 중량을 기준으로 함)의 용해된 계면활성제 - 불용화 전해질 ; 및 질량이 300 amu 이상이거나 적어도 4 개의 친수성 단량체 단위를 갖거나, 또는 이 두 조건을 모두 만족하는 중합체를 포함하는 적어도 하나의 친수성기와 이 친수성기의 한쪽 말단에 결합된, C_{5} 내지 C_{25} 알킬, 알켄일 또는 알카릴 기를 포함하여 상기 전해질을 상기 비율로 함유한 수용액에서 미셀을 형성할 수 있는 화합물을 포함하는 안정화제를 포함하는 수성 구조화 계면활성제 조성물을 제공하는데, 이 안정화제는 (ⅰ) 덜 응집되고, (ⅱ) 보다 더 안정하며 (iii) 보다 적은 점성을 갖는 구조화 계면활성제 조성물을 각기 제공하기에 충분한 양으로 존재한다.

여덟 번째 형태로, 본 발명은 조성물의 중량을 기준으로 적어도 10 중량%의 계면활성제 ; 안정화제가 없을 경우 (ⅰ) 방치시 둘 또는 그 이상의 부분으로 분리되는 조성물 또는 (ⅱ) 본원에서 정의한 바대로 0.8 Pa s 이상의 점성도를 갖는 안정한 조성물을 형성하기에 적합한, 조성물의 중량을 기준으로 적어도 10 중량%의 용해된 전해질 ; 및 (ⅰ) 상기의 분리를 감소시키거나 억제하고 (ⅱ) 점성도를 각기 낮추기에 충분한 안정화제를 포함하는 수성 구정상 조성물을 제공한다.

아홉 번째 형태로, 본 발명은 물 ; 전해질 존재시 구조를 형성하기에 충분한 계면활성제 ; 상기 물 및 계면활성제와 함께 (ⅰ)불안정하며 (ⅱ) 상기 물 내에서의 농도가 응집된 구정상 구조화 계면활성제 조성물을 형성하기에 충분한, 다가 음이온을 갖는 적어도 10 중량% 의 용해된 계면활성제 - 불용화 염 ; 및 300 amu 이 상의 질량을 가지며 다수의 히드록시기, 카르복시레이트기, 술포네이트기, 포스포네이트기, 설페이트기 또는 포스페이트기를 갖는 적어도 하나의 친수성기 및 이 친수성기의 한쪽 말단에 결합된 C_{5-20} 알킬기를 가짐으로써 상기 농도의 상기 염의 수용액에 용해되는 안정화제를 포함하는 안정하고 유동적인 구정상 구조화 계면활성제 조성물을 제공하는데, 이 안정화제는 (ⅰ) 보다 더 안정하며 (ⅱ) 덜 점성인 구정상 조성물을 각기 제공하기에 충분한 양으로 존재한다.

열 번째 형태로, 본 발명은 물 ; 전해질 존재시 구조를 형성하기에 충분한 계면활성제 ; 상기한 물 속에서의 농도가 상기 계면활성제와 함께 (ⅰ) 불안정하며 (ⅱ) 0.8 Pa s 이상의 점성도를 갖는 응집된 구정상계를 형성시키기에 충분한, 상기 계면활성제를 불용화시키는 용해된 다가 금속염 ; 및 300 amu 이상의 질량을 가지며 다수의 에톡시레이트기, 술포네이트기, 포스포네이트기, 설페이트기 또는 포스페이트기를 갖는 친수성기와 C_{5-20} 알킬기를 포함하는 화합물로 이루어진 안정화제를 포함하는 수성의 구조화 계면활성제 조성물을 제공하는데, 이 안정화제는 상기 농도에서 상기 다가 금속염의 수용액내에 미셀을 형성하며, (ⅰ) 안정하고 (ⅱ) 덜 점성인 구정상 조성물을 각기 제공하기에 충분한 양으로 존재한다.

열한 번째 형태로, 본 발명은 물 ; 전해질 존재시 구조를 형성하기에 충분한 계면활성제 ; 상기 계면활성제와 함께 (ⅰ) 불안정한 구정상 계 및 (ⅱ) 0.8 Pa s 이상의 점성도를 갖는 응집계를 형성하기에 충분한 농도를 갖는, 일가 음이온의 알칼리 금속염 또는 암모늄염 적어도 10 중량% ; 및 (ⅰ) 안정한 구정상 조성물 또는 (ⅱ) 보다 적은 점성의 구정상 조성물을 각각 형성하기에 충분한 양으로 적어도 8 개, 바람직하게는 25 내지 75 개의 에틸렌옥시기 및 선택적으로 분자당 10개까지의 프로필렌옥시기를 갖는 알콕시화 C_{6-20} 알킬, 알켄일 또는 알카릴을 포함하는 수성 구조화 계면활성제 조성물을 제공한다.

열두 번째 형태로, 본 발명은 물 ; 2 개의 C_{15-25} 알킬 또는 알켄일기를 갖는 양이온성 직물 컨디셔너 ; 상기 직물 컨디셔너 및 물과 함께 점성의 응집되고 불안정한 계를 형성하기에 충분한 응집제 ; 및 점성도 및 응집도를 낮추고 상기 조성물을 안정화하기 위해, 질량이 300 amu 이상이거나 적어도 5 개의 친수성 단량체 단위를 포함하거나 또는 이 두 조건을 모두 만족하는 적어도 하나의 비이온성 또는 양이온성의 친수성기와 이 기의 한쪽 말단에 결합된 C_{5} 내지 C_{25} 소수성기를 가지며 상기 물 및 응집제 존재시 미셀을 형성할 수 있는 충분한 안정화제를 포함하는 직물 컨디셔너 조성물을 제공한다.

열세 번째 형태로, 본 발명은 물 ; 구조 - 형성 계면활성제 ; 구조화 계면활성제 계를 형성하기에 충분한 용해된 전해질 ; 상기 구조화 계면활성제 계를 응집시키고, 계의 점성도를 높이며 이 계를 불안정화시키기에 충분한, 용해되고 미셀을 형성하지 않는 중합체 ; 및 상기 조성물의 응집도 및 점성도를 낮추고 이 조성물을 안정화하기에 충분한 상기 안정화제를 포함하는 계면활성제 조성물을 제공한다.

열네 번째 형태로, 본 발명은 물 ; 구조 - 형성 계면활성제 ; 상기 물 및 계면활성제와 함께 구조를 형성하는 데 필요한 용해된 계면활성제 불용화제 ; 상기 구조를 응집시키기에 충분한, 미셀을 형성하지 않는 고분자전해질(예를 들면, 분쇄 보조제) ; 현탁된 고체 입자 ; 및 덜 응집된 구조화 계면활성제 조성물을 형성하기에 충분한 양으로, 300 amu 이상의 질량을 가지며 4 개 이상의 친수성 단량체 단위를 갖는 적어도 하나의 친수성기와 이 기에 한쪽 말단이 결합된 C_{5-25} 알킬기를 갖는 미셀 형성 화합물을 포함하는 안정화제를 포함하며, 안료 또는 살충제와 같은 고체 현탁물에 사용하기에 적합한 계면활성제 조성물을 제공한다.

열다섯 번째 형태로, 본 발명은 물 ; 구조 - 형성 계면활성제 ; 필요시, 상기 물 및 계면활성제와 함께 구조화 계면활성제 계를 형성하기에 충분한 용해된 전해질 ; 현탁된 제올라이트 빌더 ; 상기 계를 응집 시키거나 불안정화하고 또는

점성도를 높이기에 충분한 양으로 존재하는 다음 식(Ⅰ)의 아미노포스피네이트 또는 식(Ⅱ)의 반복 단위를 갖는 중합체나 올리고머 :

RR'NCR'$_2$PO(OH)CR'$_2$NRR' (Ⅰ)

[-PO(OH)CR'$_2$NR(R"NR)$_n$CR'$_2$-] (Ⅱ)

여기서, R 은 같거나 다르며 한 번 혹은 그 이상 치환될 수 있는 1 - 20 개의 탄소 원자를 갖는 선택적으로 치환된 알킬기, 시클로알킬기, 알켄일기, 아릴기, 아랄킬기, 알카릴기 또는 알콕시알킬기이고, R' 은 같거나 다르며 수소 또는 앞서 정의한 R 기이고 R' 은 산소 원자 또는 아릴렌기에 의해 선택적으로 차단된 이가(divalent) 알킬렌, 시클로알킬렌, 알카릴렌, 알킬렌기이고, n 은 0 또는 1 내지 10 의 정수이며, 상기 조성물의 점성도 및 응집도를 낮추고 이 조성물을 안정화 시키기에 충분한 안정화제를 포함하는 액상 세제 조성물을 제공한다.

열여섯 번째 형태로, 본 발명은 물 ; 계면활성제 ; 선택적으로, 방치시 둘 또는 그 이상의 부분으로 분리되며 0.8 Pa s 보다 큰 점성도를 갖는 중간상 - 함유 조성물을 형성시키기에 적합한, 용해된 전해질 및/또는 현탁 고체 ; 및 안정한 G-상 조성물 및/또는 점성도가 낮은 G-상을 형성하는 안정화제와 같은 충분한 해응제를 포함하는 G-상 조성물을 제공한다.

열일곱 번째 형태로, 본 발명은 물 ; 계면활성제 ; 선택적으로, 해응제가 없을 때에 중간상을 함유하는 조성물을 형성시키기에 적합한 용해된 전해질 ; 및 투명한 L_1 미셀 용액을 형성하기에 충분한, 안정화제와 같은 해응제를 포함하는 투명한 액상 미셀 용액을 제공한다.

열여덟 번째 형태로, 본 발명은 물 ; 전체 계면활성제를 기준으로 적어도 30 중량% 의 비이온성 계면활성제를 포함하는 구조 - 형성 계면활성제 ; 및 비등방성(예를 들어, 라멜라) 연속상에 등방성의 액상 계면활성제 또는 계면활성제/물 상의 구조화된 분산을 형성시키기에 충분한 수용성 전해질을 포함하는 구조화 계면활성제 조성물을 제공한다. 등방성 계면활성제/물 상은 L_2 상인 것이 바람직하다. 선택적으로, 상기 계면활성제/물 상은 L_1 상을 포함할 수 있다.

열아홉 번째 형태로, 본 발명은 물 ; 적어도 30 중량% 의 비이온성 계면활성제를 포함하는 구조 - 형성 계면활성제 ; 및 등방성의 수성(예를 들어 L_1) 상에 등 방성의 액상 계면활성제 또는 계면활성제/물 상(예를 들어 L_2 상)의 구조화된 분산을 형성하기에 충분한 수용성 전해질을 포함하는 구조화 계면활성제 조성물을 제공한다.

상기 열여덟 번째와 열아홉 번째 형태에 따른 새로운 상(phase)은 상기 안정화제로 안정화시키는 것이 바람직하다.

수성 매질

몇몇 계면활성제, 특히 이소프로필아민 알킬 벤젠 술포네이트와 같이 오일에 가용성인 계면활성제는 전해질이 없을 때에도 물에 응집되고, 구조화 계를 형성할 수 있다. 이러한 경우에, 수성 매질은 필수적으로 물로 구성된다. 그러나, 대부분의 계면활성제는 용해된 전해질의 존재시에만 응집하며, 특히 고도로 농축된 전해질 용액의 존재시에 응집한다.

따라서 본 발명의 조성물은 전형적으로 계면활성제를 불용화하는 높은 수준의 용해된 전해질을 함유한다. 전형적으로 용해된 전해질은 제제형의 중량을 기준으로 포화될 때까지 10 % 이상, 예를 들면 14 % 이상, 특히 15 % 이상의 농도로 존재한다. 예를 들어 충분히 가용성인 전해질은 16 내지 40 % 농도로 존재할 수 있다. 전해질 고체는 포화농도를 초과하여 존재할 수 있는데, 이 과량의 전해질은 현탁 고체의 일부를 이른다.

전해질은 전형적으로 다음 4 가지 주요 형태 가운데 하나이다.

(ⅰ) 다가 음이온 염류 : 이들 중 피로인산칼륨, 트리폴리인산칼륨 및 시트 르산나트륨 또는 시트르산칼륨이 바람직하다.

이러한 전해질은 일반적으로 세제용 살충제 및 안료, 염욕 제제형에서 사용하는 것이 바람직하다.

(ⅱ) 다가 양이온 염류 : 이들은 전형적으로 알칼리 토금속염, 특히 할로겐화물이다. 바람직한 염으로는 염화칼슘과 브롬화칼슘이 있다. 기타 염으로 할로겐화아연, 염화바륨 및 질산칼슘 등이 포함된다. 이러한 전해질은 시추수에서 가용성 증량제로 사용하기에 적합하다. 이러한 염류는 완전액 및 패킹(packing) 유체로 특히 유용하지만 현탁된 고체 증량제는 바람직하지 못하다. 이들은 또한 직물 컨디셔너로 널리 사용한다.

(iii) 일가(monovalent) 음이온을 갖는 일가 양이온의 염류 : 여기에는 염화칼륨, 염화나트륨, 요오드화칼륨, 브롬화나트륨 또는 브롬화암모늄과 같은 알칼리 금속이나 암모늄의 할로겐화물, 또는 알칼리 금속이나 암모늄의 질산염이 포함된다. 염화나트륨은 염 함유 제제를 통해 시추하는 동안 시추수로 특히 유용하다.

(iv) 고분자전해질 : 여기에는 캐핑되지 않은 폴리아크릴레이트, 폴리말레이트 또는 기타 폴리카르복시레이트, 술폰산리그닌 또는 나프탈렌 술포네이트 포름알데히드 공중합체와 같은 미셀을 형성하지 않는 고분자전해질을 포함한다. 이러한 고분자전해질은 특히 낮은 농도에서도 구조화 계면활성제를 고도로 응집시키는 효과를 갖는다. 고분자전해질 안정화제나 알킬 폴리에톡시레이트 또는 알킬 폴리글리코시드를 사용하여 이들의 응집을 해체할 수 있다.

전형적으로 용해도에 비해 존재하는 계면활성제의 양이 많아질수록 고체 물 질을 지지할 수 있는 구조를 형성하고/형성하거나 구조화 계면활성제의 응집을 유발하기 위해 더 적은 양의 전해질이 필요하다. 일반적으로 조성물의 작용에 기여하는 전해질을 선택하며 경제적으로 값이 싼 전해질을 사용하는 것이 바람직하다. 이때 가하는 전해질의 비율은 충분한 효능(예를 들어 세제의 경우는 세탁 효능)을 제공하는 데 요구되는 양으로 결정한다. 상기 안정화제는 바람직한 점성도와 안정도를 얻기 위해 사용한다.

그러나 전해질 농도는 또한 비용과 성능의 문제 뿐 아니라 다른 무엇보다도 구조의 형태와 요구되는 점성도에 좌우될 수 있다. 일반적으로 현탁 고체의 유동성과 높은 페이로드(payload) 간에 만족스런 균형을 이루기 위해 본 출원인의 영국 특허 출원 제 A-2,153,380 호 및 유럽 특허 출원 제 A-0530708 호에 기술된 바와 같은 구정상 계를 형성하는

것이 바람직하다. 이러한 구조들은 일반적으로 특정량의 전해질이 존재하는 경우 이외에는 얻을 수가 없다.
전해질의 선택은 비용 외에도 현탁액의 의도된 용도에 좌우될 수 있다. 세제는 용해된 빌더 염을 포함하는 것이 바람직하다. 조성물은 전해질 또는 그 일부로서 보조 물질 또는 상승 물질을 함유할 수 있다. 선택된 전해질은 또한 현탁되는 물질들과 화학적으로 양립되어야 한다. 본 발명에서 사용하는 전형적인 전해질로는 염화 물, 브롬화물, 요오드화물, 플루오르화물, 오르토포스페이트와 이를테면 피로인산칼륨 또는 트리폴리인산나트륨과 같은 축합 포스페이트, 이를테면 아세트디포스포네이트 또는 아미노 트리스(메틸렌 포스포네이트), 에틸렌 디아민 테트라키스(메틸렌 포스포네이트) 및 디에틸렌 트리아민 펜타키스(메틸렌 포스포네이트)와 같 은 포스포네이트, 설페이트, 비카보네이트, 카보네이트, 보레이트, 니트레이트, 클로레이트, 크로메이트, 포르메이트, 아세테이트, 옥살레이트, 시트레이트, 락테이트, 타르타레이트, 실리케이트, 하이포클로리트를 포함하는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 암모늄 또는 아민의 염이 포함되며, 예를 들어 현탁된 고체 또는 분산된 액체의 안정도를 향상시키거나 독성을 낮추기 위해 pH 를 조절하는 것이 필요할 경우, 하이포아염소산, 황산, 인산 또는 아세트산, 또는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화 암모늄 또는 수산화칼슘, 또는 알칼리 규산염과 같은 산이나 염기가 포함된다.
계면활성제와 함께 불용성 침전물을 형성하거나 방치시 예를 들어 1 mm 이상의 큰 결정을 형성할 수 있는 전해질은 피하는 것이 바람직하다. 따라서, 예를 들어 황산나트륨의 농도가 20 ℃, 조성물에서 포화 농도보다 높거나 근접한 것은 바람직하지 못하다. 이에 따라, 20 ℃ 에서 포화 농도를 초과하는 황산나트륨을 함유하지 않으며 특히 15 ℃ 에서 포화 농도 이하의 황산나트륨을 함유하는 조성물이 바람직하다.
종종 전해질에 칼륨염을 포함시켜 더 낮은 점성도 또는 더 높은 전해질 농도를 얻는 것이 바람직함에도 불구하고, 비용상의 이유로 나트륨 염을 전해질로 사용하는 것이 좋다. 리튬 및 세슘염 또한 성공적으로 시험되었지만, 상업용 제제로 사용하기는 쉽지 않다. 칼슘염의 비교적 높은 밀도가 시추니토에 중량을 가하는 데 이점이 있을 경우 염화칼슘이나 브롬화칼슘 같은 칼슘염이 시추니토 계에 사용되었다. 유기 염기 같은 기타 염기, 예를 들면 모노에탄올아민, 트리에탄올아민 및 이 소프로필아민을 포함하는 저급 알킬 아민과 알칸올 아민도 사용할 수 있다.
용해된 전해질 대신 혹은 이에 부가하여 수성 매질이 계면활성제를 응집시켜 불안정화할 수 있는 양의 응집되거나 불안정화된 비 - 전해질 중합체를 함유하게 하는 것도 가능하다. 예로서 폴리비닐알콜 또는 폴리에틸렌글리콜이 포함된다.
안정화제
안정화제는 주로 응집억제제로 작용하는 것으로 여겨진다. 고도로 응집된 계면활성제 계에 안정화제를 가하는 것으로부터 특히 괄목할만한 이점을 관찰했다.
이 안정화제가 없을 경우에는 종종 유동학적 특성과 세탁 효능이 정확하게 배합된 조성물을 수득하기가 어렵다. 이 조성물은 쉽게 쏟아 붓기에는 점성이 너무 강하여, 컵에 접착되어 있거나 불안정하여 둘 또는 그 이상의 층으로 분리된다. 계면활성제 및/또는 빌더의 전체 농도가 증가함에 따라 어려움이 가중된다. 따라서 보다 농축시킨 액상 세제에 대한 상업적 압력은 이 안정화제를 이용하는 것에 관한 문제를 해결하는 제제형에 대해 특정한 문제점을 야기시켜 왔다.
계면활성제 및/또는 전해질의 농도는 주변 온도, 바람직하게는 0 ℃ 또는 40 ℃, 가장 바람직하게는 두 온도 모두에서 3 개월 동안 방치한 결과 침전되지 않는 조성물을 제공하도록 조절하는 것이 바람직하다. 또한 바람직하게 이 농도는 전단안정한 조성물을 제공할 수 있도록 조절되며 정상적인 전단에 노출된 후에도 실질적으로 점성도가 증가되지 않는 것이 바람직하다. 상기 안정화제가 존재하지 않을 때 높은 점성도에서 상기 특성들을 얻기 위해 계면활성제와 전해질의 농도를 선택하는 일은 때때로 가능한 일이다. 그 다음 점성도를 감소시키기 위해 안정화제를 첨가한다.
본 발명에 따른 조성물은 조성물의 중량을 기준으로 0.005 ~ 20 중량%, 바람직하게 0.01 ~ 5 중량%, 특히 0.05 ~ 2 중량% 의 안정화제를 포함하는 것이 바람직하다.
전해질이 예를 들어 시트레이트 또는 피로포스페이트와 같은 다가음 이온을 가지며, 계면활성제가 음이온성 또는 비이온성일 때, 안정화제의 친수성 부분은 예를 들어 특히 알킬 에테르 폴리카르복시레이트, 알킬 폴리글리코시드, 알킬 폴리글리카미드 및/또는 상기 고분자전해질 안정화제와 같이 카르복시기 및/또는 히드록시기를 다수 갖는 것이 바람직하다.
전해질이 다가 양이온을 포함할 경우, 고급 알킬 폴리에톡시레이트, 폴리비닐알콜, 알킬 폴리글리코시드, 알킬 폴리비닐술포네이트, 알킬 폴리(2,2-아크릴 아미도메틸프로판 술포네이트), 황산화 알킬 폴리비닐 알콜, 폴리술폰산화 알킬 폴리스티렌, 알킬 폴리비닐 포스포네이트, 알킬 폴리비닐 포스페이트, 또는 폴리(비닐술폰산화) 알킬 폴리알킬옥실레이트와 같은 대다수의 에톡시레이트, 히드록시기, 술포네이트, 포스포네이트, 설페이트 또는 포스페이트기를 갖는 안정화제를 사용하는 것이 바람직하다.
전해질이 할로겐화 알칼리 금속이나 유사한 일가 계일 경우, 바람직하게 7 이상, 특히 10 이상, 전형적으로 20 이상, 예를 들면 25 ~ 75, 특히 30 ~ 60, 가장 바람직하게는 40 ~ 55 의 에톡시기를 갖는 알킬 에톡시레이트를 사용하는 것이 바람직하다.
본 발명에 따른 조성물은 하나 또는 그 이상의 안정화제를 포함할 수 있다.
본 발명의 용도를 위한 안정화제는 친수성 부분과 소수성 부분을 갖는 계면활성제로 특징지어진다. 일반적으로 소수성 부분은 C_{5-25} 알킬이나 알켄일기, 바람직하게는 C_{6-25}, 예를 들어 C_{8-20} 알킬기나 알켄일기, 예를 들어 직쇄 알킬기를 포함한다. 대안적으로 소수성 부분은 아릴, 알카릴, 시클로알킬, 측쇄 알킬, 알킬 폴리프로필렌옥시 또는 알킬 폴리부틸렌옥시기를 포함한다. 어떤 특별한 경우에는 소수성 부분에 아밀기를 사용하는 것이 바람직할 수도 있다. 친수성 부분은 비교적 큰 것이 좋은데, 히드록시기나 카르복시레이트기 또는 술포네이트기와 같은 대다수의 친수성 작용기와 함께 제공하는 것이 바람직하다.

친수성 부분의 요구되는 크기는 3, 4, 5, 6 및 7 개 또는 그 이상의 글리코시드 잔기가 점차로 높은 효과를 나타내는 반면에 1 또는 2 개의 글리코시드 잔기를 갖는 알킬 글리코시드 또는 3 개의 에톡시레이트 잔기를 갖는 에톡시레이트는 보통 효과를 나타내지 않는다는 사실에 의해 나타난다. 유사하게, 5, 6, 7 또는 8 개의 에톡시레이트 잔기를 갖는 에톡시레이트도 이들이 용해될 수 있는 수성 매질에서 점차로 높은 효과를 나타낸다. 넓은 분포를 가지며 그 결과 유의량(significant amounts)의 고급 글리코시드를 함유한, 약 1.2, 바람직하게 1.3 보다 큰 중합도를 갖는 알킬 폴리클리코시드는 중합도를 증가시킴에 따라 증가된 효과를 나타내어 유용하다. 그러나, 근본적으로 말토시드와 같은 디글리코시드, 트리글리코시드 또는 심지어 테트라글리코시드로 구성된 알킬 폴리글리코시드 부분 이 소량의 고급 올리고머를 포함하는 혼합물보다 효과가 적음이 밝혀졌다. 그러나 실질적으로 헵타글리코시드로 구성된 부분은 농축시킨 시트르산나트륨 용액내에서 고분자전해질 안정화제의 최적의 실시예와 비교해 볼 때 매우 효과적이다. 2 개의 잔기를 갖는 알킬 폴리글리코시드는 매우 높은 농도, 예를 들면 40 % 의 전해질을 함유하는 계에서 응집해체 효과가 적음이 밝혀졌다. 이 효과는 중합도가 증가함에 따라 증가하는데, 완전한 효과를 내기 위해서는 전해질 농도에 따라 4 개 이상, 예를 들어 7 개의 글리코시드 잔기가 요구된다. 최소 중합도가 클수록 더 낮은 농도를 필요로 한다. 이는 구정의 라멜라간 간격에서 전해질 농도의 영향일 수 있으며, 차례로 구정의 면에 제한되는 안정화제의 양을 결정한다.
3 개 이상 특히 8 개 이상의 산화에틸렌 잔기와 4 개 이상 특히 8 개 이상의 카르복시기를 갖는 알킬 에테르 폴리카르복시레이트가 일반적으로 좀 더 효과가 있는 반면에, 1 ~ 3 개의 산화에틸렌 잔기와 분자당 평균 2 ~ 3 개의 카르복시기를 갖는 알킬 에테르 폴리카르복시레이트는 비교적 효과가 없다. 예를 들어, 10 또는 그 이상의 카르복시기를 갖는 11 몰의 에톡시레이트는 시트레이트 용액내에서는 매우 효과적이다.
글루코스 에스테르류는 일반적으로 효과가 없지만, 말토스 에스테르를 함유한 농축된 전해질 용액에서는 약간의 효과가 관찰된다. 말토펜타오즈나 고급 올리고당과 같은 올리고당 에스테르류, 예를 들어 부분적으로 가수분해된 전분의 에스테르류는 유용하다.
25 % 의 염화칼륨과 같은 계에서 7 - 80 몰 예를 들어 20 ~ 50 몰의 에톡시 레이트와 같은 고급 에톡시레이트는 매우 효과적이지만 3 몰의 에톡시레이트와 같은 저급 에톡시레이트는 비교적 효과가 없다.
일반적으로 중합체 계면활성제의 효과는 계면활성제의 친수성 부분의 평균 중합도보다도 고급 성분(예를 들어, 1000 amu 보다 큰 질량을 갖는 친수성기 또는 4 량체보다 큰 중합체를 갖는 성분)의 비율에 더 좌우되는 것처럼 보인다.
특정 화합물이 필요한 용해도를 나타내는 지를 결정하는 한 방법은 농축시킨 전해질 수용액내에서 그의 용해도를 측정하는 것이며 이 전해질은 조성물내에 존재하거나 화학적 특성에 일치하는 것이 바람직하다.
일반적으로 효과적인 안정화제는 전해질 용액에서 미셀을 형성하며, 기타 응집제는 조성물에서처럼 비교적 같은 비율의 물에 제제화되어 존재한다. 수성 전해질 실험 용액 및 오일에 가용성인 염료와 함께 적당량의 예상 안정화제(예를 들면 시험 용액의 중량을 기준으로 3 중량%)를 흔들어 섞어 미셀 형성을 확인하였다. 이 혼합물은 맑은 수성 층을 형성시키도록 분리(예를 들면 원심분리에 의해)시킬 수 있으며 이 수성층의 색은 주목할 만하다. 만일 수성층이 무색이면 거의 미셀이 형성되지 않으며, 색을 가질 경우 미셀이 형성되는데, 주로 동일한 전해질을 유사한 농도로 포함한 계에서 좋은 안정화제가 발견될 것이다.
예를 들어 시트레이트 증강 액상 세제나 주로 다가 음이온을 함유하는 화합물로 구성된 이와 유사한 계의 경우에 있어서, 적당한 전해질은 시트르산칼륨을 15 중량% 내지 포화농도까지, 예를 들어 16 ~ 18 중량% 로 포함하는 용액과 같은 시트르산칼륨이다. 실험 용액에서 안정화제의 용해도는 보통 중량에 대하여 적어도 1 중량%, 바람직하게는 적어도 2 중량%, 더욱 바람직하게는 적어도 3 중량%, 가장 바람직하게는 적어도 5 중량% 이다. 예를 들어 이 실험은 30 % 이상으로 충분히 농축시킨 안정화제 수용액을 물내의 18 % 시트르산칼륨 용액에 첨가하여 최종용액 내에 1 또는 5 중량% 의 안정화제를 제공하거나, 상기 염료 실험으로 미셀의 증거를 제공하는 것에 기초를 두고 있다.
특정 이론에 얽매이고자 하는 것은 아니지만, 안정화제의 소수성 부분은 구정의 외부 이중층에 삽입되고 친수성 부분은 응집을 막는 구정 표면 밖으로 튀어나올 정도로 충분히 커서 주변 수용성 매질내에서 충분하게 용해되어 제공되는 것으로 여겨진다.
본 발명의 안정화제의 모양은 본질적으로 소수성 부분과 친수성 부분의 말단과 말단이 맞닿는 배향이다. 통상적으로 이 배향은 실질적으로 선형인 구조를 제공하는데, 이것은 소수성 기에 의해 한 말단 부분이 캐핑된 (일반적으로) 본질적으로 선형의 친수성 중합체 기를 갖는 전형적인 표준 계면활성제의 전형이다. 빗 모양과 대조를 이루는 이러한 모양은 친수성 사슬이 다수의 소수성 곁사슬을 갖거나 이와 반대인 응집해체에 관한 선행 기술에 의해 강조되고 있다.
본 발명에 따른 계면활성제 안정화제는 조성물의 전반적인 계면활성에 기여할 뿐만 아니라 보다 효과적인 응집해체성을 제공한다. 본 발명은 예를 들어 에테르 폴리카르복시레이트와 같이 친수성 부분이 가지난 계면활성제 또는 측쇄 또는 이차 알킬기와 같은 가지난 소수성 기를 갖는 계면활성제를 배제하지 않으며, 예를 들어 에톡시화된 디에탄올아미드류처럼 하나 이상의 친수성 기를 갖는 화합물도 배제하지 않는다. 그러나 근본적 인 구조는 말단과 말단이 맞닿는 배향 구조 내의 한 말단이 단지 하나 또는 그 이상의 친수성 기와 결합된 단일 소수성 기로 이루어진다.
바람직하게 안정화제는 0.5 미만, 더 바람직하게는 0.4 미만, 특히 0.35 미만, 더욱 특별하게는 0.3 미만의 임계 미셀 농도(25 ℃ 물의 중량에 대한 중량%)를 갖는다. 1×10^{-5} 농도보다 진한 임계 미셀 농도를 갖는 안정화제가 특히 바람직하다.
바람직하게 안정화제는 20 내지 50 mN m^{-1}, 예를 들어 28 내지 38 mN m^{-1} 의 표면 장력을 제공할 수 있다.
안정화제는 응집이 해체될 계면활성제와 화학적으로 양립되어야 한다. 전형적으로 음이온성 안정화제는 양이온성 계면활성제 구조물의 해응제로 사용하기에 부적합하며 양이온성 안정화제는 음이온성 계면활성제 구조물의 응집을 해체하는 데 사용할 수 없다. 그러나 비이온성 안정화제는 음이온성 및 양이온성 계면활성제 모두와 양립된다.
상기 안정화제는 전형적으로 일반식 RXA 의 화합물인데 여기서 R 은 C_{5-25} 알킬, 알카릴 또는 알켄일기이다. X 는 O, CO_2, S, NR^1, PO_4R^1 또는 PO_3R^1 을 나타내며, 이 중 R^1 은 수소이거나 C_{1-4} 알킬기 또는 A 기와 같

은 알킬기이며, A 는 예를 들어 X 한쪽 말단과 결합되고 4 개 이상의 단량체 단위 사슬을 포함하는 친수성 기이며, 이 사슬은 응집해체시킬 계에서 물 함량에 비례하는 농도로 존재하는 전해질 수용액내에서 미셀 용액(특히 용액의 전체 중량을 기준으로 5 중량% 이상을 함유하는 용액) 형성 능력을 안정화제에 부여할 수 있을 정도로 충분히 친수성이다. 전해질 용액에서 단지 부분적으로 가용성인 생성물이 사용될 수 있다. 가용성 부분은 상기한 안정화제로서 부가적으로 작용하는 반면에 비가용성 부분은 전체 계면활성도에 기여할 것이다. 예를 들어 A 는 적어도 6 단량체 기를 갖는 고분자전해질기 또는 폴리글리코시드기, 폴리비닐알콜기 또는 폴리비닐 피롤리돈기 또는 폴리에톡시레이트기이다.

고분자전해질 안정화제

상기한 고분자전해질 안정화제는 바람직하게 하기와 같이 나타낸다 (I)

(I) R - X - [CZ$_2$ - CZ$_2$]$_n$H

이 식에서 R 과 X 는 앞서 정의한 바와 같으며, 적어도 하나의 Z 는 카르복시레이트기(COOM)를 나타내고, M 은 중합체가 수용성이 되도록 하는 수소나 금속 또는 염기이며, 나머지 다른 Z 는 수소 또는 C $_{1-4}$ 알킬기이고 n 은 1 ~ 100, 바람직하게는 5 ~ 50, 가장 바람직하게는 10 ~ 30 이다.

바람직하게 알킬기나 알켄일기 R 은 8 ~ 24, 더 바람직하게는 10 ~ 20, 특히 12 ~ 18 개의 탄소원자를 갖는다. R 은 코코일, 라우릴, 세틸, 스테아릴, 파트미틸, 헥사데실, 탈로우일, 올레일, 데실, 리노레일, 도데실 또는 리노레닐기와 같은 직쇄나 측쇄 일차 알킬기 또는 알켄일기이다. 택일적으로 R 은 C $_{6-18}$ 알킬페닐기일 수 있다.

안정화제 (I)내의 소수성 부분 대 친수성 부분의 비는 바람직하게 중합체가 탄산나트륨 포화 용액 내에서 용해될 수 있게 하기에 충분해야 한다.

따라서 고분자전해질 안정화제는 소수성 부분(R)과 적어도 하나의 친수성 부분[CZ $_2$ -CZ $_2$]을 포함하는 선형이고 수용성이며 말단이 정지된 폴리아크릴레이트, 폴리말레이트, 폴리메타크릴레이트 또는 폴리크로토네이트 등이 바람직하다. 공중합체, 예를 들어 아크릴레이트/말레이트 공중합체도 사용할 수 있다.

아크릴산이나 말레산 단량체 단위는 중성염이나 산 형태 또는 이들의 혼합물로서 존재할 수 있다. 바람직하게, 아크릴산 단량체 단위는 나트륨으로 중화된다. 대안적으로 아크릴산 단량체 단위는 칼륨, 리튬, 암모늄, 칼슘 또는 유기 염기로 중화될 수 있다.

고분자전해질 안정화제의 소수성 부분과 친수성 부분은 황 원자와 결합되는 것이 바람직한데, 즉 이 중합체는 티올에 의해 캐핑되는 것이 바람직하다.

(I)로 표시된 계면활성제의 평균 질량은 250 amu 이상, 바람직하게는 500 amu 이상, 가장 바람직하게는 1000 amu 이상이 바람직하다.

전형적으로 고분자전해질 안정화제는 조성물의 전체 중량을 기준으로 0.01 ~ 5 중량%, 바람직하게는 0.05 ~ 3 중량%, 예를 들어 0.1 ~ 2 중량% 의 수준으로, 본 발명에 의해 제공된 수성 기제 계면활성제 조성물내에 존재한다.

전형적으로 고분자전해질 안정화제(I)는 하기 방법에 의해 제조된다 ;

아크릴산과 같은 친수성 단량체 및 헥사데칸 티올과 같은 소수성 사슬종결제(chain terminator)는 바람직하게 90 : 10 ~ 50 : 50, 예를 들어 70 : 30 ~ 80 : 20 의 적합한 비율로 아세톤과 같은 용매 및 아조비스이소부티로 니트릴과 같은 자유 라디칼 개시제의 존재하에서 이 중합 반응이 약 2 시간 동안의 환류에 의해 완결될 때까지 함께 반응한다. 반응의 완결시 이 용매는 회전식 증발에 의해 제거되며, NaOH 용액과 같은 염기를 첨가시켜 결과산물인 중합체를 중화시켜 고분자전해질 안정화제(I)를 제조한다.

알킬 에테르 폴리카르복시레이트

이 안정화제는 선택적으로 화학식(I)의 폴리카르복시화된 폴리알콕시레이트이다 :

[화학식 I]

R(R^1)$_x$[R^2(R^3)$_z$H]$_y$R^4

위 식에서, R 은 직쇄 또는 측쇄 알킬, 알카릴 또는 알켄일기이거나 직쇄 또는 측쇄 알킬 또는 알켄일 카르복시기로 각각 6 - 25 개의 탄소원자를 가지며, R ^{1} 은 OCH $_2$ CH $_2$ 또는 OCH(CH $_3$)CH $_2$ 기이고, R ^{2} 는 OC $_2$ H $_3$ 또는 OC $_3$ H $_5$ 기이고, R ^{3} 는 C(R ^{5}) $_2$ C(R ^{5}) $_2$ 기이며, 여기서 R ^{3} 기당 1 내지 4, 바람직하게는 2 개의 R ^{5} 기는 CO $_2$ B 기이고, 나머지 R ^{5} 기는 C $_1$ -C $_2$ 알킬, 히드록시 알킬 또는 카르복시알킬기 또는 바람직하게 H 이고, R ^{4} 는 OH, SO $_4$ B, SO $_3$ B, OR, 술포숙신일, OCH $_2$ CO $_2$ B 또는 R ^{6} $_2$ NR ^{7} 이고, R ^{6} 는 C $_1$ -C $_4$ 알킬 또는 히드록시알킬기이고, R ^{7} 은 C $_1$ -C $_{20}$ 알킬기, 벤질기, CH $_2$ CO $_2$ B 또는 -> 0 기 또는 PO $_4$ B $_2$ 이고, B 는 알칼리 금속이나 알칼리 토금속과 같은 카르복시산의 수용성 염을 형성할 수 있는 양이온이고, z 는 1 내지 5, 바람직하게는 1 이고, y 는 적어도 1 이고 (x + y)는 1 ~ 50 의 평균값을 가지며, 여기서 R ^{1} 과 R ^{2} 기는 무작위로 배열되거나 폴리알콕시레이트 사슬 순서대로 배열된다.

예를 들어 자유 라디칼 개시제를 사용하고 폴리에톡시화된 알콜이나 지방산과 같은 알킬 폴리에톡시레이트에 적어도 1, 바람직하게 2 이상, 예를 들어 3 ~ 30 몰의 불포화 카르복시레이트 산(예를들어 이타콘산, 푸마르산 또는 바람직하게 말레산)이나 이들의 염을 첨가하여 수득한 알킬 에테르 폴리카르복시레이트를 사용하는 것이 바람직하다.

예를 들어 폴리에톡시화된 알콜과 같은 폴리에톡시 화합물 수용액과 말레산나트륨과 같은 불포화산의 나트륨염을 디벤조일과산화물과 같은 과산화 화합물의 존재하에서 가열한다. 사용될 수 있는 다른 카르복시 산은 아크릴-, 이타콘-, 아코니트-, 안젤-, 메타아크릴-, 푸마르- 및 티글리- 를 포함한다.

바람직하게 폴리카르복시레이트는 2 ~ 50, 더 바람직하게는 3 ~ 40, 예를 들 어 5 ~ 30, 특히 8 ~ 20 의 에틸렌 옥시기를 포함하는 ' 골격' , 및 예를 들어 1,2-디카르복시 에틸, 1,2,3,4-테트라카르복시 부틸 또는 카르복시산의 고급

텔로머(teleomeric) 유도체를 포함하는 대다수의 곁사슬을 갖는다. 바람직하게 알킬 에테르 폴리카르복시레이트는 적어도 4 개, 더 바람직하게는 적어도 6 개, 예를 들어 8 ~ 50 개의 카르복시기를 갖는다.

알킬 폴리글리코시드

선택적으로 안정화제는 알킬 폴리글리코시드일 수 있다. 알킬 폴리글리코시드는 프룩토스 또는 바람직하게 글루코스와 같은 환원당을 알킬화하거나, 전형적으로 술폰산 촉매제의 존재하에서 지방 알콜과 반응시키거나 또는 C_{6-25} 알콜과 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸 폴리글리코시드와 같은 저급 알킬 폴리글리코시드의 에테르 교환반응에 의해 수득한 산물이다. 그러나 아밀 폴리글리코시드의 사용을 배제하지는 않는다. 글리코시드 잔기의 중합도는 알콜 비율 및 반응조건에 좌우되지만 전형적으로 1.2 ~ 10 이다. 본 발명에서는 1.3 이상, 더 바람직하게는 1.5 이상, 특히 1.7 이상, 예를 들어 2 ~ 20 이상의 중합도를 갖는 알킬 폴리글리코시드가 바람직하다. 특히 4 개 이상의 단위를 갖는 물질을 상당 비율 함유한 알킬 폴리글리코시드가 바람직하다.

폴리알콕시레이트

C_{8-20} 알킬 폴리에톡시레이트 같은 알킬 폴리알콕시레이트 또는 혼합된 에톡시레이트/프로폭시레이트는 특히 희석된 고분자전해질이나 예를 들어 할로겐화물이 나 질산염류와 같은 일가 음이온의 농축된 알칼리 또는 알칼리토염에서 안정화제로 사용될 수 있다. 알콕시화된 알콜과는 별도로 에톡시화된 카르복시산, 에톡시화된 지방 아민, 알킬 글리세릴 에톡시레이트, 알킬 소르비탄 에톡시레이트, 에톡시화된 알킬 포스페이트 또는 에톡시화된 모노 또는 디에탄올아미드와 같은 C_{6-20} 알킬기를 갖는 다른 폴리알콕시레이트가 사용될 수 있다.

6 개 이상, 예를 들면 7 개 이상, 특히 8 개 이상의 에틸렌옥시기를 갖는 알콕시레이트가 일반적으로 바람직하다. 특히 10 내지 60, 예를 들면 12 내지 50 개의 에틸렌옥시기를 갖는 에톡시레이트가 바람직하다. 프로필렌옥시기는 존재한다면 보통 소수성 기의 일부, 예를 들면 알킬 프로필렌옥시기에서 소수성 기의 일부이다. 그러나 프로필렌옥시기는 안정화제의 친수성 부분에서도 에틸렌옥시기와 함께 나타날 수 있으며(예를 들면 무작위 공중합체에서), 응집을 해체할 계의 수성 상에 가용성이도록 제공된다.

전형적으로 프로필렌옥시기는 안정화제의 친수성 부분에서 전체 알킬렌옥시기의 50 % 미만, 예를 들면 30 % 미만, 대개 20 % 미만으로 구성되는 것이 필요하다.

일반적으로 분자의 친수성 부분은 8개 미만, 예를 들면 4 개 미만의 프로필렌옥시기를 포함하는 것이 바람직하다.

다른 안정화제

안정화제는 또한 알킬이나 알킬 티올로 캐핑된 폴리비닐 알콜 또는 알킬 폴 리비닐 피롤리돈일 수 있다. 선택적으로 알콜이나 카르복시산은 에피할로히드린과 반응시켜 알킬 폴리 에피할로히드린을 형성하고 이 산물을 뜨거운 수용성 알칼리로 가수분해시킨다. 당지질(당에스테르) 및 특히 수크로스 스테아레이트나 말토펜토스 팔미테이트와 같은 디 또는 올리고당 에스테르 또한 안정화제로 유용하고 알킬 폴리술포말레이트도 안정화제로 유용하다. 기타 잠재적으로 유용한 안정화제로는 알킬 에테르 카르복시레이트, 알킬 에테르 설페이트, 알킬 에테르 포스페이트, 알킬 폴리비닐 술포네이트, 알킬 폴리(2-아크릴아미도-2-메틸프로판 술포네이트) 및 4 차 알킬아미도 펜타 에틸렌 헥사민과 같은 4 차 알킬아미도 폴리알킬렌아민이 포함된다.

안정화제의 첨가

안정화제는 일반적으로 이미 응집이 이루어진 제제형을 해체시킬 때 보다는 응집을 막을 때 더 효과적이다. 그러나, 안정화제를 전해질보다 먼저 계면활성제에 첨가했을 경우 때때로 저장시 점성도의 심각한 연속적인 변화가 관찰되었다. 그러므로 전해질을 첨가한 후에 적어도 대다수의 안정화제를 첨가하는 것이 바람직하다. 일반적으로 성분들을 혼합시키기에 충분한 정도의 유동성을 유지하도록 초기에 적어도 소량의 안정화제를 첨가하는 것이 바람직하지만, 초기에 첨가한 양은 혼합 가능한 계를 제공하도록 최소량을 유지하는 것이 바람직하다. 그러나, 전해질을 첨가한 후 가능한한 빨리 잔여 전해질을 가하는 것도 바람직하다.

점성도

안정화제가 없을 경우 본 발명에 의해 제공된 수성의 농축시키거나 구조화되 거나 중간상을 포함하는 계면활성제 조성물은 통상적으로 불안정하고 점성이 높거나 부동이어서 예를 들어 세제 조성물이나 고형 현탁 매질용으로는 부적합하다. 스핀들 5, 100 rpm 의 브룩필드 RVT 점도계를 사용하여 20 ℃ 에서 측정한 바와 같이 4 Pa s 이상의 점성도는 이러한 몇가지 조성물에 대해서는 일반적이며, 다른 것들은 방치시 상대적으로 점성도가 낮은 수성층과 실제 비율의 계면활성제를 포함하는 상대적으로 점성도가 높은 층으로 분리되거나 때때로 첨가한 성분에 따라 다른 층으로 분리된다.

본 발명에 따른 수성 구조화 계면활성제 조성물은 상기 언급한 점성계 조건이나 21 s^{-1} 전단 속도에서 2 Pa s 를 넘지 않는, 바람직하게는 1.6 Pa s 를 넘지 않는 점성도를 갖는다. 1.4 Pa s를 넘지 않는 점성도를 나타내는 계면활성제 조성물이 특히 바람직하다. 일반적으로 1.2 Pa s 이하, 특히 1 Pa s 이하, 예를 들어 0.8 Pa s 이하의 점성도를 갖는 조성물을 제공하는 것이 목적이다.

실제로 본 발명의 계면활성제 조성물은 일반적으로 상기와 같은 조건하에서 0.3 Pa s 이상, 예를 들어 0.5 Pa s 이상의 점성도를 갖는다.

이상적으로, 앞서 측정했던 바와 같이 소비자들이 선호하는 세제용으로서의 본 발명의 조성물의 점성도는 요구되는 유동성을 나타낼 수 있는 0.7 - 1.2 Pa s 이다.

계면활성제

일반적으로 본 발명의 조성물은 적어도 구조화계를 형성하기에 충분한 계면 활성제를 포함한다. 몇몇의 계면활성제에 대해 계면활성제는 2 중량% 미만일 수도 있지만, 일반적으로 적어도 3 중량% 이상, 적어도 4 중량% 이상이고, 통상적으로는 5 중량% 이상을 요구한다.

본 발명의 세제 조성물은 조성물의 전체 중량을 기준으로 전체 계면활성제의 적어도 10 중량%, 가장 바람직하게는 적어도 20 중량%, 특히 25 중량% 이상, 예를 들어 30 중량% 이상을 포함한다. 실질적으로 계면활성제의 농도가 조성물의 중량을 기준으로 80 중량% 를 초과하는 것은 가능성이 없는 일이다. 안정화제는 전체 계면활성제의 일부이다. 조성물내에 존재하는 계면활성제의 양은 안정한 고체 - 현탁 구조화 계면활성제 계를 형성하도록 충분한 양의 계면활성제 - 불용화 전해질의 존재하에서 가능한 최소치보다 큰 것이 바람직하다.

이 계면활성제는 음이온성, 양이온성, 비이온성, 양쪽성 및/또는 쯔비터 이온류나 그의 혼합물을 포함한다.

음이온성 계면활성제는 C_{10-20} 알킬 벤젠 술포네이트 또는 알킬 에테르 설페이트를 포함하는데, 이것은 천연 지방족 또는 합성 C_{10-20} (예를 들어, 1 - 20, 바람직하게 2 - 10, 예를 들어 3 - 4 개의 에틸렌옥시기를 갖는 C_{12-14} 알콜)을 에톡시화하고, 선택적으로 미반응 알콜을 스트리핑한 후 에톡시화 산물을 황산염화제와 반응시키고 결과산물인 알킬 에테르 황산을 염기로 중화시켜 수득한 바람직한 산물이다. 또한 음이온성 계면활성제는 알킬 글리세릴 설페이트 및 무작위(random) 또는 블록(block) 공중합된 알킬에톡시/프로폭시 설페이트를 포함한다.

또한 음이온성 계면활성제는 C_{16-20} , 예를 들어 C_{12-18} 알킬 설페이트를 포함할 수 있다.

바람직하게 이 계면활성제는 C_{8-20} , 예를 들어 C_{10-18} 지방족 비누를 포함할 수 있다. 이 비누는 포화되거나 불포화될 수 있고, 직쇄 혹은 측쇄일 수 있다.

바람직한 실시예는 도데카노에이트 미리스테이트, 스테아레이트, 올레이트, 리놀레이트, 리놀리네이트, 팔미테이트 및 코코넛과 수지(獸脂) 비누 등을 포함한다. 거품 조절이 주요인자인 경우, 특히 예를 들어 에탄올아민 비누와 특히 모노에탄올아민 비누 등을 포함하는 것이 바람직하며 이는 특히 우수한 냉저장 및 세탁 특성을 제공한다.

다른 실시형태에 따르면, 이 비누 및/또는 카르복시산은 계면활성제의 전체 중량을 기준으로 적어도 20 중량%, 더 바람직하게는 20 ~ 75 중량%, 가장 바람직하게는 25 ~ 50 중량%, 예를 들어 29 ~ 40 중량% 의 전체 중량비로 존재한다.

이 계면활성제는 올레핀 술포네이트, 파라핀 술포네이트, 타우린화물, 이세티오네이트, 에테르 술포네이트, 에테르 카르복시레이트, 지방족 에스테르 술포네이트 예를 들어, 알킬 글리세릴 술포네이트, 술포숙시네이트 또는 술포숙시나메이트와 같은 기타 음이온성 계면활성제를 포함한다. 바람직하게 기타 음이온성 계면활성제는 계면활성제의 전체 중량을 기준으로 45 중량% 미만, 더 바람직하게는 40 중량% 미만, 가장 바람직하게는 30 중량% 미만, 예를 들어 20 중량% 미만의 총비율 로 존재한다.

음이온성 계면활성제의 양이온은 통상적으로 나트륨이지만 선택적으로 칼륨, 리튬, 칼슘, 마그네슘, 암모늄 또는 이소프로필암모늄, 모노에탄올암모늄, 디에탄올암모늄 및 트리에탄올암모늄 등을 포함하는, 6 개까지의 지방족 탄소원자를 갖는 알킬 암모늄일 수도 있다.

암모늄과 에탄올암모늄염은 일반적으로 나트륨염보다는 더 잘 용해된다. 상기 양이온 혼합물도 사용가능하다.

계면활성제는 하나 또는 바람직하게는 그 이상의 비이온성 계면활성제를 포함하는 것이 바람직하다. 이는 알콕시화된 C_{8-20} , 바람직하게는 C_{12-18} 알콜을 포함하는 것이 바람직하다. 알콕시레이트는 에톡시레이트, 프로폭시레이트 또는 혼합된 에톡시화/프로폭시화 알콜을 포함한다. 2 - 20, 특히 2.5 - 15 개의 에틸렌옥시기를 갖는 에톡시레이트가 특히 바람직하다.

알콜은 지방족 알콜이거나 합성 알콜, 예를 들어 측쇄 알콜이다. 바람직하게 비이온성 성분은 6 - 16.5, 특히 7 - 16, 예를 들어 8 - 15.5 의 HLB 를 갖는다. 특히 상기 수치에 따라 가중된 평균 HLB 를 갖는 둘 또는 그 이상의 비이온성 계면활성제 혼합물이 바람직하다.

존재가능한 기타 에톡시화 및/또는 프로폭시화 비이온성 계면활성제는 C_{6-16} 알킬페놀 알콕시레이트, 알콕시화된 지방산, 알콕시화된 아민, 알콕시화된 알칸올아미드 및 알콕시화된 알킬 소르비탄 및/또는 글리세릴 에스테르를 포함한다.

존재가능한 기타 비이온성 계면활성제로는 산화 아민류, 코코넛 모노 에탄올아미드 및 코코넛 디에탄올아미드와 같은 지방 알칸올아미드류 및 알킬아미노에틸 프룩토시드류와 글루코시드류가 포함된다.

비이온성 계면활성제의 중량비는 계면활성제의 전체 중량을 기준으로 바람직하게 적어도 2 %, 일반적으로는 40 % 미만, 전형적으로는 30 % 미만, 예를 들어 3 - 25 %, 특히 5 - 20 % 이다. 그러나 비이온성 계면활성제가 계면활성제 전체 중량의 40 - 100 % 인 조성물도 포함되며 이는 일부 부분에 대한 적용에 바람직하다.

이 계면활성제는 다량 또는 소량의 양쪽성 및/또는 양이온성 계면활성제이거나 이를 포함하며 그 예로 베타인, 이미다졸린, 아미도아민, 4 차 암모늄 계면활성제와 특히 수지기와 같은 2 개의 긴 사슬 알킬기를 갖는 양이온성 직물 컨디셔너 등이다. 본 발명에 따라 응집이 해체될 수 있는 직물 컨디셔너의 예에는 디탈로우일 디메틸 암모늄염, 디탈로우일 메틸 벤질암모늄염, 디탈로우일 이미다졸린, 디탈로우일 아미도아민 및 4 차 디탈로우일 이미다졸린과 아미도아민이 포함된다. 직물 컨디셔너의 음이온은 예를 들어 메토설페이트, 염화물, 설페이트, 아세테이트, 락테이트, 타르트레이트, 시트레이트 또는 포르메이트를 포함한다. 본 발명의 조성물은 음이온성과 양이온성 계면활성제 모두를 상당량 포함하지 않는 것이 바람직하다.

아미노포스피네이트

본 발명의 독특한 특징은 현탁된 제올라이트와 아미노포스피네이트 공빌더(cobuilder)를 포함하는 구조화 액상 세제 조성물을 안정시키기 위한 용도이 다.

공빌더는 하기의 일반식(Ⅰ)을 갖는 화합물 :

$$RR'NCR'_2PO(OH)CR'_2NRR' \qquad (Ⅰ)$$

또는 하기 일반식(Ⅱ)의 반복 단위를 갖는 중합체 또는 올리고머를 포함한다 :

[-PO(OH)CR'$_2$ NR(R"NR)$_n$CR'$_2$-] (II)

여기서, 각각의 R 기는 서로 같거나 다르며, 한 번 혹은 그 이상 선택적으로 치환될 수 있는 1 - 20 개의 탄소 원자를 갖는 선택적으로 치환된 알킬기, 시클로알킬기, 알켄일기, 아릴기, 아랄킬기, 알카릴기 또는 알콕시 알킬기이며, 각각의 R' 기는 서로 같거나 다르며 수소 또는 앞서 정의한 R 기이고, R' 은 산소 원자에 의해 선택적으로 차단될 수 있는 이가 알킬렌, 시클로알킬렌, 알카릴렌, 알킬렌기 또는 아릴렌기이며 n 은 0 또는 1 내지 10 의 정수로, 이들은 중합체이거나 혹은 올리고머이다. R, R' 또는 R' 상에 내재하는 모든 작용기는 카르보닐 화합물이나 하이포아인산 또는 무기산의 존재하에서 비가역적으로 분해해서는 안된다.

공빌더는 일반식(II)의 반복 단위를 갖는 중합체 혹은 올리고머 아미노 포스피네이트이거나 일반식(I)의 화합물이며, 일반식에서 R 은 적어도 하나의 인이나 황 원자를 포함한다. 이것은 리신, 1 - 아미노 소르비톨, 4 - 아미노 부티르산이나 6 - 아미노 카프로산으로부터 유도된 것이다. 중합체 또는 올리고머 포스피네이트는 일반식(II)의 2 단위와 상응하는 질량을 갖거나 많게는 1000 정도, 예를 들어 200 의 질량을 가지며, 예를 들어 최저 244 amu 또는 최고 100,000 amu 정도, 더 높게는 500,000 amu 정도의 질량을 갖는다.

이 포스피네이트는 유리 산 또는 적어도 부분적으로 중화된 그의 염의 형태이다. 양이온은 바람직하게 알칼리 금속 이온, 바람직하게는 나트륨 또는 선택적으로 리튬의 칼륨이지만, 암모늄과 트리에틸- 또는 트리에탄올암모늄과 같이 치환된 유기성 암모늄(4 차 암모늄 포함) 및 암모늄과 같은 1 가, 2 가 또는 3 가의 양이온, 테트라키스 히드록시 메틸 포스포늄 같은 4 차 포스포늄, 칼슘과 마그네슘 또는 알루미늄 같은 다른 금속이온과 같은 알칼리 토금속 등이다. 바람직하게 염이나 부분염은 수용성이되, 예를 들어 20 ℃ 물에서 적어도 10 g/ℓ, 특히 적어도 100 g/ℓ 의 용해도를 갖는다.

R' 기는 바람직하게 모두 수소 원자이다. 선택적으로 이들은 각각 알킬(메틸이나 에틸), 아릴(페닐이나 톨릴), 시클로알킬, 아랄킬(벤질), 알콕시알킬(알콕시헥실)이거나 치환된 알킬(할로알킬 카르복시알킬 또는 포스포노알킬), 치환된 아릴(히드록시페닐 또는 니트로페닐)과 같이 적어도 한 번이나 적어도 두 번정도 임의대로 치환된 기들이다.

바람직하게 R 기는 치환된 알킬(에틸이나 메틸) 또는 아릴(페닐이나 톨릴)기, 또는 티아졸이나 트리아졸기와 같은 헤테로고리 등을 나타내고, 특히 적어도 하나 및 바람직하게는 모든 기가 카르보닐, 카르복시, 아미노, 이미노, 아미도, 포스폰산, 히드록시, 술폰산, 아스네이트, 예를 들어 설페이트나 포스페이트 같은 무기 에스테르 및 유기 에스테르, 그들의 염과 같이 금속 이온에 배위결합될 수 있는 하나 또는 그 이상의 작용기를 수반하는 기를 나타낸다. 분리시킨 반응 혼합물에 하나 이상의 아민을 첨가시킨 경우에서처럼 포스피네이트는 수많은 상이한 R 기를 수반한다.

공빌더로서 바람직한 포스피네이트는 R 기들 중 적어도 하나가, 적어도 하나의 카르복시산 치환체, 예를 들어 -C$_6$H$_4$COOH 를 수반하지만, 특히 2 ~ 12 개의 탄소원자를 포함하는 카르복시알킬기, 예를 들어 글리신을 사용하여 포스피네이트를 합성할 때는 -CH$_2$COOH 를, 아스파르트산을 사용하여 포스피네이트를 합성할 때는 -CH(COOH)CH$_2$COOH 를, 글루탐산을 사용하여 포스피네이트를 합성할 때는 -CH(COOH)CH$_2$CH$_2$COOH 를 수반하는 것들이다.

포스피네이트는 R, R', R' 기들 중 적어도 하나가 비대칭이거나 일반식(I) 또는 (II)의 하나 또는 그 이상의 탄소 원자 상의 두 R' 기가 동일하지 않을 경우 광학 활성이다. 각 비대칭 중심원자 주위에 치환기의 배열은 어느 하나로 배열될 수 있다. 원한다면 라세미 혼합물은 상기 공지된 방법에 의해 광학 이성질체로 세분되어질 수 있다.

케톤이나 알데히드 또는 그의 혼합물 및 무기산 중의 하나인 카르보닐 화합물의 존재하에서 하이포아인산을 아인과 반응시키면 포스피네이트를 제조할 수 있다. 하이포아인산을 산 또는 그의 염(예를 들면 하이포아인산나트륨)으로 반응물에 첨가시킬 수 있다. 이 반응은 수분의 증발을 수반한다.

공빌더의 제조에 대해서는 유럽 특허 제 0 419 264 호에 더 자세히 기술되어 있다.

구조화 액상 계면활성제 내의 공빌더의 양은 일반적으로 구조화 계면활성제를 불안정하게 하는 경향에 의해 약 2 중량% 또는 더 낮은 수치의 미만으로 제한된다. 안정화제를 사용함으로써 실질적으로 더 많은 양의 공빌더를 혼합시키는 것이 가능하되, 조성물의 전체 중량을 기준으로 예를 들어 10 중량% 까지, 바람직하게는 2 - 8 중량%, 예를 들어 3 - 6 중량% 정도가 바람직하다.

따라서 이 제제형은 구조화 계면활성제(예를 들면 5 내지 50 중량%) ; 구조(바람직하게는 구정상 구조)를 형성하기 위해, 필요하다면 충분히 용해시킨 전해질 ; 현탁시킨 제올라이트(예를 들어 10 내지 40 중량%) ; 구조화 계면활성제의 응집 또는 불안정성을 유발시키기에 충분한 양의 아미노포스피네이트 공빌더(예를 들면 3 내지 8 중량%) : 및 제제형의 응집을 감소시키거나 조성물을 안정화하기에 충분한 양의 안정화제(예를 들면 0.01 내지 3 중량%)를 포함한다.

현탁된 고체

본 발명의 바람직한 조성물의 주요 장점은 고체 입자를 현탁시켜 불침전 유동성 현탁액을 제공하도록 하는 그들의 능력이다.

임의대로 이 조성물은 조성물의 중량을 기준으로 예를 들어 80 중량%, 더 일반적으로는 30 중량%까지, 예를 들어 10 - 25 중량% 정도의 현탁된 고체를 포함할 수 있다. 이 양은 조성물의 성질과 계획된 용도에 좌우된다. 예를 들어, 세제 조성물내의 현탁된 고체는 제올라이트 같은 물에 녹지 않는 빌더 또는 구조화 계면활성제 매질내에서 현탁될 수 있는 트리폴리인산나트륨과 같이 한정적으로 용해되는 빌 더를 포함하는 것이 종종 바람직하다.

또한 본 발명에 따른 계면활성제 계는 다음의 것들을 현탁시키는 데 사용될 수 있다 : 활석, 실리카, 방해석 또는 거친 제올라이트 같은 경질표면세정제용 연마제 ; 또는 독성 먼지나 환경적으로 해로운 용매의 해로움 없이 물에 녹지 않는 살충제를 포함하는 수분산성이며 유동적인 조성물을 제공하기 위한 살충제. 이 계는 안료, 염료, 제약, 살생물제의 현탁액 또는 현탁된 셰일 및/또는 염화나트륨, 방해석, 중정석, 방연광이나 적철광과 같은 증량제를 포함하는 시추니

토를 제공하는 데 있어 유용하다.
이 계는 활석, 점토, 중합체 비드, 톱밥, 실리카, 종자, 낙화생 껍질 또는 인산 이칼슘 등을 포함하는 박리제, 운모, 글리세롤 모노 - 또는 디 - 스테아레이트나 에틸렌 글리콜 모노 - 또는 디 - 스테아레이트와 같은 진주화제, 코코넛, 금달맞이꽃, 낙화생, 메도우 폼(meadow foam ; 목초의 일종), 살구씨, 아보카도, 복숭아씨 또는 호호바(JoJoba) 오일과 같은 천연오일, 실리콘유와 같은 합성 오일, 비타민류, 오마딘 아연 및 이황화셀레늄 같은 항비듬제, 단백질, 리놀린이나 이소프로필데리스트레이트 같은 연화제, 왁스류 및 이산화티타늄 같은 일광 차단물질 및 산화아연을 현탁시키는 데 이용할 수 있다.
빌더
완전히 증강된 액상 세제를 제공하기 위해서는 용해된 빌더 및/또는 고체 빌더의 현탁된 입자를 포함하는 본 발명의 세제 조성물이 바람직하다. 본 명세서에서 '빌더' 란 용해된 칼슘 및/또는 마그네슘의 효과를 개선시켜 계면활성제의 세탁작 용을 보조해 주는 화합물을 의미한다. 일반적으로 빌더는 또한 세제액의 알칼리도를 유지시키는 것을 돕는다. 전형적인 빌더는 트리폴리인산나트륨, 피로인산칼륨, 인산삼나트륨, 에틸렌디아민 테트라아세트산나트륨, 시트르산나트륨 또는 니트릴로트리아세트산나트륨과 같은 분리제 및 착화제, 제올라이트 같은 이온교환제와 탄산나트륨이나 탄산칼륨 같은 침전제 및 규산나트륨과 같은 기타 알칼리 침전제를 포함한다. 또한 이 안정화제는 전체 빌더를 돕는다. 바람직한 빌더로는 제올라이트와 트리폴리인산나트륨이 있다. 이 빌더는 전형적으로 조성물의 50 중량% 까지, 예를 들어 15 ~ 30 중량%의 농도로 존재한다.
pH
세탁용 조성물의 pH 는 조성물을 물로 희석시켜 1 중량% 농도의 용액의 pH 측정시 알칼리인 것이 바람직한데, 예를 들면 7 내지 12, 더 바람직하게는 8 내지 12, 가장 바람직하게는 9 내지 11 이다.
굴수성유발물질
본 발명의 조성물은 예를 들어 조성물의 전체 중량을 기준으로 5 중량% 까지, 바람직하게는 많아야 2 중량% 정도, 예를 들어 0.1 - 1 % 농도인 소듐 크실렌 술포네이트, 소듐 톨루엔 술포네이트 또는 소듐 큐멘술포네이트와 같은 굴수성유발물질을 소량 포함한다. 굴수성유발물질이 계면활성제 표면을 파괴시키는 경향이 있으므로 과량을 사용하는 것은 좋지 않다. 굴수성유발물질은 주로 제제형의 점성도를 감소시키는데 유용하지만 너무 많은 양은 제제형을 불안정하게 만들 수도 있다.
용매
조성물은 물과 함께 용매를 포함한다. 그러나 굴수성유발물질과 같은 용매는 계면활성제의 구조를 파괴하는 경향이 있다. 더구나, 굴수성유발물질은 실질적으로 세척력을 증가시키지도 않으면서 제제형의 제조비용을 올리는 데 한 몫을 한다. 더욱이 환경적인 면에서도 바람직하지 않으므로 본 발명은 용매를 함유하지 않는 조성물을 제공하는 데 중점을 두고 있다. 그러므로 조성물의 전체 중량을 기준으로, 물과 혼합되는 알콜이나 글리세롤과 같은 용매를 6 중량% 미만, 더 바람직하게는 5 중량% 미만, 가장 바람직하게는 3 중량% 미만, 특히 2 중량% 미만, 더 특히는 1 중량% 미만, 예를 들어 0.5 중량% 미만으로 포함하는 것이 바람직하다. 소량의 글리세롤과 프로필렌 글리콜이 때로는 바람직함에도 불구하고 본 조성물은 근본적으로 무용매이어야 한다. 향기를 증진시키기 위해 때때로 약 3 중량% 까지, 예를 들어 1 - 2 중량% 농도의 에탄올이 요구된다. 이러한 농도는 상기 계를 불안정하게 하는 일 없이 종종 용인될 수 있다.
중합체
본 발명의 조성물은 여러가지 중합체를 포함한다. 특히 캐핑되지 않은 폴리아크릴레이트나 폴리말레이트와 같은 고분자전해질의 유효량을 혼합시키는 것이 가능하다. 이러한 중합체는 점성도를 감소시키고 세제 증강 효과를 갖기 때문에 유용하며 항부식 활성을 갖는다. 유감스럽게도 이 중합체는 또한 계면활성제 구조를 파괴시키는 경향이 있으며 일반적으로 이 계를 불안정하게 하지 않으면서 유의량을 구조화 계면 활성제에 포함시킬 수 없었다. 본 출원인은 이 구조를 불안정하게 하는 일 없이 비교적 높은 농도의 고분자전해질을 안정화제와 함께 구조화 세제에 가 할 수 있음을 알아냈다. 중합체는 안정화제만으로 수득할 수 있는 것보다 더 낮은 점성도를 갖는 안정한 제품을 제공할 수 있다. 제제형내에 포함될 수 있는 몇 가지 예의 중합체는 나트륨 카르복시메틸 셀룰로스와 같은 재침전방지제, 실리콘 거품방지제와 같은 거품방지제, 폴리비닐 알콜 및 폴리비닐 피롤리돈과 같은 효소 안정화제, 리그닌 술포네이트와 같은 분산물 및 고무, 수지와 같은 캡슐화제(encapsulents)등이다. 조성물내의 현탁된 고체가 염료나 살충제 제제형의 경우에서처럼 제분이 필요한 경우 나트륨 디메틸나프탈렌 술포네이트/포름알데히드 응축물과 같은 제분 보조제가 유용하게 쓰인다는 사실이 밝혀졌다.
중합체 첨가량은 사용 목적에 좌우된다. 몇 가지 경우에 있어서, 이 양은 0.01 중량% 정도이거나 심지어는 이보다 작다. 더 일반적으로는 0.1 - 10 중량%, 특히 0.2 - 5 중량%, 예를 들어 0.5 - 2 중량% 범위일 수 있다.
기타 세제 첨가제
본 발명의 고체 - 현탁성 세제 조성물은 재침전방지제(전형적으로 나트륨 카르복시메틸 셀룰로스), 광택제, 분리제, 거품방지제, 효소, 효소 안정화제, 방부제, 염료, 안료, 향수, 직물 컨디셔너, 예를 들어 양이온 성 직물 연화제 또는 벤토나이트, 불투명제, 표백 활성제 및/또는 화학적으로 적합한 표백제와 같은 통상적인 세제 첨가제를 포함한다. 과붕산나트륨 같은 과산소 표백제나 특히 캡슐화에 의해 보호되는 표백제는 통상적인 액상 세제내에서보다 본 발명의 제제형 내에서 분해되는 것이 더 안정적이라는 사실이 밝혀졌다. 일반적으로 모든 통상적인 세제 첨가제는 세제내에서 그들의 과용해도로 고체 입자나 액체 점적으로서 세제 조성물내에 분산되며 화학적으로 반응하지 않으며 조성물내에서 현탁될 수 있다.
적용

본 발명의 안정한 구조화 계면활성제는 새로운 세탁용 세제, 직물 컨디셔너 및 정련용 크림을 제공하는 것 이외에 샴푸, 액체 비누, 크림, 로션, 방향제, 연고, 방부제, 치약 및 수렴 지혈제를 포함하는 화장용품으로 사용할 수 있다.
염료 및 안료 농축물 및 인쇄용 잉크, 살충제 농축물 및 시추니토에 대한 여러 가지 현탁 매질을 제공한다. 브롬화칼슘과 같은 높은 밀도로 용해된 전해질 존재시 이들은 특히 유전 충전액(기계적 응력으로부터 성형기를 보호하기 위해 파이프와 보어 홀 내부사이의 통을 채우는 데 사용) 및 유정(oil wells) 내의 완전액 또는 컷팅액이나 윤활유에 유용하다.
새로운 상
본 발명에 따른 G-상 조성물은 유동성은 크지만 고체 현탁계로도 유용하다. 이들은 상기 안정화제를 사용하여 형성하는 것이 바람직하나 택일적으로 유럽 특허 제 0346995 호, 영국 특허 제 2287813 호 및 제 WO9106622 호에 기술된 중합체와 같은 다른 해응제를 사용하여 수득할 수도 있다.
유사하게, 본 발명의 안정화되고 새로운 L_1 계는 상기 안정화제 이외에 다른 해응제로도 제조할 수 있다. 이들은 현탁 매질로서는 유용하지 않으나 고 수준의 계면활성제 및 전해질에서 투명한 액상 세제 및 샴푸에 대한 필요조건을 제공한다.
특히, 비교적 높은 비율의 비 - 이온성 계면활성제를 포함하는 조성물을 피로인산칼륨과 같은 매우 높은 농도의 수용성 전해질과 함께 제제화할 때, 전형적으로 1 내지 50 미크론의 직경을 갖는 입자들을 함유하는 등방성 분산성을 포함하는, 앞서 보고되지 않은 구조상이 수득됨을 발견했으며, 이는 아마 L_2 가 미셀상이나 다소의 경우에서 무수 액체 계면활성제로 전환되는 미셀상 및 전형적으로 아마도 L_1 이나 수성 전해질일 수 있는 등방성 상 또는 라멜라 G-상으로 생각되는 묽은 비등방성 상과 같은 유동적인 중간상의 둘 중 하나로 된 연속상으로 구성된다고 여겨진다.
비교적 높은 비율의 비 - 이온성 계면활성제를 포함하는 조성물에 충분한 가용성 전해질을 점진적으로 가하면, 이 조성물의 전기 전도도가 피크 상에서 최소점으로 떨어진 후 이차 최대점으로 급격히 올라가는 동안 전형적인 구정상 조성물이 초기에 형성된다. 최소점 부근에서 분산 상이, 작고 꽉 찬 비등방성 구정에서 우세한 등방성 또는 약한 비등방성 연속상의 보다 크고 넓은 간격을 지닌 등방성 점적으로 변화되는 뚜렷한 변화가 생긴다. 최적의 고체 현탁계는 전도도의 최소점에 가까운 일차 전도도의 골(trough) 이내에서 발견된다.
전형적으로 본 발명의 신규한 구조화 계는 계면활성제의 전체 중량을 기준으로 알킬 벤젠 술포네이트, 알킬 설페이트 또는 알킬 에톡시 설페이트와 같은 음이온성 계면활성제와 함께 에톡시화 알콜이나 에톡시화 알킬 페놀과 같은 비 - 이온성 계면활성제를 15 % 내지 100 % 포함하며, 보다 일반적으로는 적어도 30 %, 예를 들어 40 % 내지 90 %, 특히 50 % 내지 80 % 를 포함한다. 본 조성물은 피로인산칼륨 및/또는 시트르산칼륨과 같은 가용성 전해질을 적어도 15 중량%, 특히 18 중량% 이상, 더 바람직하게는 20 중량% 의 높은 수준으로 포함한다.
본 발명의 신규한 구조화 조성물은 일반적으로 응집되는 경향이 있으므로 유동성을 지니기 위해 상기 안정화제를 필요로 한다.
본 발명은 하기 실시예로 더 설명될 것이다.
다음 실시예에서 상기 안정화제로 사용된 티올 폴리아크릴레이트 계면활성제는 아조비스 디이소부티로니트릴의 0.005 중량부 존재하에서, 헥사데칸티올과 아크릴산을 24 : 76 의 중량비로 반응시켜 제조하고 용액의 전체 중량을 기준으로 총 시약 중 55 % 농도의 아세톤에 용해시켰다. 이 혼합물을 1 시간 동안 환류시킨 후, 아세톤을 증류하여 제거하고 잔류물을 17 중량% 의 수성 수산화나트륨 용액에 용해시켜 35 중량% 의 계면활성제 용액을 형성하였다. 이 생성물은 18 % 의 시트르산칼륨 용액에서 5 % 이상 용해될 수 있다. 또한 25 % 의 시트르산칼륨에서 가용성이며 35 % 의 염화칼륨 용액에서 적어도 1 % 가용성이다.
실시예 1
세탁용 액상 세제 조성물을 다음 성분으로 구성한다 :

	중량 %
소듐 알킬 벤젠 술포네이트	8
트리에탄올아민 알킬 설페이트	2
지방족 알콜 3 몰 에톡시레이트	11
트리폴리인산나트륨	20
피로인산칼륨	20
실리콘 거품방지제	0.33
포스폰산나트륨 분리제	1
광학 광택제	0.05
향료	0.8
물	잔여분

본 조성물은 여러가지 농도의 티올 폴리아크릴레이트 안정화제로 제조하였으며 20 ℃, 100 rpm 에서 ' 브룩필드(Bro

okfield) RVT' 점도계 스핀들 4 로 점성도를 측정하였다. 이 결과는 표 1 에 나타내었다.
[표 1]

안정화제 (중량 %)	점성도 (Pa s)
0	> 4.0
0.1	1.31
0.26	1.17
0.52	1.39
0.78	1.6
1.25	2.8

이 생성물은 등방성으로 보이는 연속상에 L_2 상처럼 나타나는 등방성 점적을 포함한다.
실시예 2
하기 표 2 에 나타나 있는 바와 같이 다수의 수성 계면활성제 조성물을 제조하였다. 시트르산나트륨을 16.3 중량% (일수화물로 측정)가 될 때까지 각각에 점진적으로 가하였다. 각 조성물은 특정 시트르산 농도 부근에서 점성인 것을 제외하고는 균일하고 안정하나, 시트르산의 최대 농도에 가까워짐에 따라 응집되고 분리되었다. 각 경우에서 전술한 티올 폴리아크릴레이트 안정화제의 27 중량% 의 수성 용액의 2 중량% 를 교반하면서 가하여 균일하고 응집이 해체된 유동맥이 생성되었으며, 이는 현미경 조사로 구정상임이 밝혀졌다.
[표 2]

	소듐 C_{12-14} 알킬벤젠 술포네이트	C_{12-14} 알콜 3 몰 에톡시레이트	소듐 C_{12-14} 알킬 3 몰 에톡시 설페이트
A	35.7	10.2	0
B	35.7	5.1	5.1
C	30.6	15.3	0
D	30.6	10.2	5.1
E	25.5	20.4	0
F	25.5	15.3	5.1
G	20.4	25.5	0
H	20.4	20.4	5.1
I	15.3	30.6	0
J	15.3	25.5	5.1
K	13.2	32.6	0
L	13.2	30.6	2.0
M	13.2	26.5	6.12
N	5.1	30.6	10.2
O	5.1	25.5	15.3
P	5.1	20.4	20.4
Q	5.1	15.3	25.5
R	5.1	10.2	30.6

실시예 3
표 3 에 제시된 조성물은 모두 안정하고, 유동성인 구정상 액체였다. 상기 안정화제가 없을 때 이들은 점성의 응집된 페이스트였는데, 방치시 응결된 물질로 분리되었고 맑은 밑바닥 층의 약 10 부피% 였다.
주의. 모든 성분은 100 % 고체로 나타냈다.
[표 3]

성분	A	B	C	D	E	F	G
물	~100	~100	~100	~100	~100	~100	~100
수산화칼륨	1.64	1.9	-	-	3.45	3.45	1.0
수산화나트륨	-	-	1.7	1.7	-	-	-
모노에탄올아민	2.87	3.06	2.6	2.6	2.8	2.8	-
황화합물	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
염화합물	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
소듐 에틸렌디아민 테트라아세테이트	-	-	0.55	0.55	-	-	-
C_{12}-C_{14} 알킬렌젠 술폰산	19.0	22.0	27.6	27.6	20.0	20.0	8.5
C_{12}-C_{14} 알킬 3 몰 에톡시레이트	7.0	7.0	9.0	2.0	5.0	5.0	9.0
소듐 C_{12}-C_{14} 알킬 8 몰 에톡시레이트	-	-	-	-	-	-	-
시트르산나트륨 이수화물	-	-	14.5	14.5	-	-	12.0
시트르산칼륨 일수화물	12.5	12.5	-	-	12.5	-	24.0
제올라이트	18.0	18.0	-	-	-	-	-
피로황산나트륨	2.0	2.0	4.0	4.0	3.0	3.0	-
메타붕산나트륨	-	-	-	-	-	-	1.0
탄산칼륨	-	-	-	-	-	-	-
소듐 디에틸렌트리아민 펜타키스 (메틸렌 포스포네이트)	3.0	3.0	-	-	4.0	4.0	-
효소	0.4	0.4	1.4	1.4	0.4	0.4	0.4
알킬트리글리코시드 (dp=1.35)	0.7	0.7	-	4.3	-	-	-
티올 폴리아크릴레이트	-	-	0.25	-	0.25	0.25	0.25
트리폴리인산칼륨	-	-	-	-	-	12.5	-
지방산 C_{12}-C_{18} (STPK)	-	-	-	-	10.0	-	4.5
점성도 브룩필드 스핀들 4, 100 rpm. (Pa s)	1.05	1 575	0.6	0.85	0.42	0.36	1.26

실시예 4

알칼리성 세탁용 세제를 예를 들어 병원에서와 같은 규정 용도 및 자동 분배에 적합하도록 다음과 같이 제조하였다 :

	중량 %
수산화나트륨	6.8
노닐페닐 - 9 몰 에톡시레이트	13.4
소듐 C_{12-14} 선형 알킬 벤젠 술포네이트	14.0
소듐 디에틸렌 트리아민 펜타키스(메틸렌 포스포네이트)	7.0
재침전 방지제	7.0
광학 광택제	0.05
티올 폴리아크릴레이트	0.4

티올 폴리아크릴레이트 안정화제가 없을 때, 이 생성물은 높은 점성을 보였고 외부의 얇은 액체상으로 분리되어 응결 덩어리를 나타내는 경향이 있었다. 상기 안정화제를 가하여 유동적이고 안정한 구정상 조성물을 형성하였다. 티올 폴리아크릴레이트의 과량을 점진적으로 가하면 점성도가 최대로 증가하였다. 그러나 티올 폴리아크릴레이트 계면활성제를 총 3 % 가하면 우수한 고체 현탁 특성을 수반한 농도가 옅고 유동적인 반투명의 G 상이 나타난다. 안정화제를

더 가하면 투명하고 광학적 등방성인, 뉴튼성의 미셀 용액이 형성되었다.

실시예 5

고농축된 세탁용 액상 세제는 제시된 순서에 따라 하기 성분들을 함께 혼합 하여 제조하였다.

성분/부가 순서	% w/w 성분	성분의 형태
물	잔여분	
수산화나트륨	5.92	(47 % 용액)
시트르산	9.47	분말
티올 폴리아크릴레이트	0.4	
C_{12-14} 알콜 9 몰 에톡시레이트	9.0	
모노에탄올아민	5.2	
선형 C_{12-14} 알킬 벤젠 술폰산	27.6	(96.5 %)
염료	0.025	(1 % 용액)
광학 광택제	0.15	
염화칼슘	0.2	
소듐 에틸렌 디아민		
테트라아세테이트 이수화물	0.55	
메타붕산 나트륨	4.0	
티올 폴리아크릴레이트	0.6	
액체 프로테아제	0.05	
액체 아밀라아제	1.4	

이 생성물은 21 초 $^{-1}$ 에서 0.65 Pas 의 점성도를 갖는 불투명하고 안정하며, 유동성인 구정상 세제 조성물이었다.

실시예 6

다음의 세탁용 액상 세제 조성물을 제조하였다.

성분	활성 성분(%)	
	A	B
광학 광택제	0.5	0.5
소듐 선형 C_{12-14} 알킬		
벤젠 술포네이트	12	12
티올 폴리아크릴레이트	.75	.5
탄산칼륨	6.0	6.0
트리폴리인산칼륨	14.0	-
피로인산사칼륨	-	7.5
소듐 C_{12-14} 알킬 3 몰		
에톡시 설페이트	3.0	3.0
에톡시레이티드 지방족 알콜[1]	8.0	4.5
트리폴리인산나트륨	20	23.5
향료	.5	.5
염료	.0075	.0075
물	잔여분	잔여분

[1] C_{12-14} 3 몰 에톡시레이트 및 C_{12-14} 8 몰 에톡시레이트를 동중량으로 포함함.

실시예 7

농축시킨 염료 현탁액을 다음 중량% 의 성분으로 제조하였다 :

황색 염료[“ 테라실 겔프(Terasil Gelb)"]	35 %
소듐 선형 C_{12-14} 알킬 벤젠 술포네이트	6.5 %
소듐 알킬 에톡시 설페이트	3.25 %
염화칼륨	2 %
소듐 디메틸나프탈렌술포네이트 포름알데히드 농축물	6 %
26 % 수성 티올 아크릴레이트 안정화제 용액	5 %
물	42.25 %

이 조성물은 유동적이고 안정하며 물에 분산가능하였다. 안정화제가 없을 때 이 조성물은 점성이며 고도로 응집되었다.

실시예 8

농축시킨 염료 현탁액을 다음 중량% 의 성분으로 제조하였다 :

황색 염료 (“ 테라실” 겔프)	35 %
95 % 활성 이소프로필아민 선형 C_{12-14} 알킬 벤젠 설페이트	5 %
30 % 수성 티올 폴리아크릴레이트 안정화제 용액	5 %
40 % 수성 디메틸나프탈렌술폰산나트륨/포름알데히드 농축물	6 %
물	49 %

이 조성물은 유동적이고 안정하며 물에 쉽게 분산되었다. 상기 안정화제가 없을 때 이 조성물은 분산된 염료의 침전으로 수반되는 계면활성제의 분리물과 함께 응집되었다.

실시예 9

금속 탈지제를 다음 중량% 의 성분으로 제조하였다.

노닐 페닐 9 몰 에톡시레이트	8.2 %
C_{12-14} 알킬 3 몰 에톡시레이트	10.3 %
30 % 수성 티올 아크릴레이트 용액	1.5 %
40 % 수성 소듐 에틸헥실 설페이트 용액	6.8 %
트리폴리인산나트륨	24.0 %
15 % 수성 오르토인산나트륨 용액	47.9 %
25 % 수성 수산화나트륨 용액	1.3 %

이 조성물은 유동적이고 안정하였다. 상기 안정화제가 없을 때 조성물은 점성이고 방치시 분리되었다.

실시예 10

두 가지 시추니토를 다음 중량% 의 성분으로 제제화하였다 :

	A	B
칼슘 C_{12-14} 알킬 3 몰 에톡시 설페이트	6.8	6.7
산화칼슘	0.8	0.8
물	54.5	53.6
실리콘 거품방지제	0.2	0.4
염화칼슘 이수화물	34.1	34.0
C_{12-14} 알킬벤젠 술폰산	3.6	3.9
C_{12-16} 알킬 20 몰 에톡시레이트(안정화제)	0	1.2

시료 A 는 고도로 응집되어 있으며, 300 rpm 에서 교반하여 전단시키면 즉시 겔로 변하는 점탄성액이었다. A 를 전단시키기 전 초기 항복강도는 0.1 N 이고 21 초 $^{-1}$ 에서의 점성도는 0.5 Pas 였다. 전단 력이 증가됨에 따라 이 점성도는 감소하였고, 사실상 일정한 점성도는 0.17 Pas 였다.
대조적으로 안정화제를 포함하는 시료 B 는 안정하고, 초기 항복강도가 0.1 N 이고 21 초 $^{-1}$ 에서의 점성도는 0.55 Pas 이며 전단력이 증가됨에 따라 일정한 점성도 값은 0.09 Pas 인 액체였다.
이 생성물을 300 rpm 에서 15 분간 혼합시킨 후 초기 항복강도는 0.17 N 이고 21 초 $^{-1}$ 에서의 점성도는 0.38 Pas 이며, 더 높은 전단 속도에서는 0.087 의 일정값으로 떨어진다. 이 조성물은 시추니토, 스페이서액, 완전액 또는 충전액으로 사용하기에 적합하였다.

실시예 11

시추니토를 다음 성분으로 제조하였다 :

	중량 %
칼슘 C_{12-14} 알킬 3 몰 에톡시 설페이트	6.7
산화칼슘	0.8
H_2O	51.8
실리콘 거품방지제	0.4
염화칼슘 이수화물	34.0
C_{12-14} 알킬벤젠 술폰산	3.9
폴리 AMPS 안정화제*	3.0

* 이 안정화제는 평균 중합도가 12 인 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 술폰산 의 중합체였다.

이 생성물은 안정하고, 초기 항복강도는 0.17 N 이고 21 초 $^{-1}$ 에서의 점성도는 1.7 Pas 이며 일정한 점성도는 0.13 Pas 였다. 300 rpm 에서 15 분간 교반시킨 후 초기 항복강도는 0.3 N 이고 21 초 $^{-1}$ 에서의 점성도가 1.0 Pas 이며 증가시킨 전단력에서 일정값은 0.9 Pas 로 떨어졌다.

실시예 12

다음의 농축 계면활성제 계를 염화칼륨 전해질로 제조하고 20 몰 알콜 에톡시레이트를 가하여 응집을 해체시켰다.

소듐 선형 C_{12-14} 알킬 벤젠 설페이트	12 %
소듐 알킬 에톡시 설페이트	6 %
염화칼륨	18 %
C_{16-18} 알콜(20EO) 에톡시레이트	0.5 %
물	63.5 %

이 조성물은 유동적이고 안정했으며, 0.35 Pas 의 점성도(전단 속도 21 초 $^{-1}$)를 지녔다. 알콜 에톡시레이트 안정화제가 없을 때, 조성물은 점성이고 방치시 분리되었다.

실시예 13

상기 안정화제의 응집해체 효과 및 이 응집해체 계의 점성도는 부가한 불안정화제의 농도에 의해 조절된다. 응집을 해체시키기 위해 최소량의 안정화제가 필 요하며, 이 양은 해응제의 구조 및 응집된 계의 조성물에 따른다. 일단 응집이 해체되면, 불안정화제의 농도를 증가시킴에 따라 이 계의 점성도는 최소가 된 다음 최대로 증가한다.

실시예 14

각 응집된 계면활성제 계열에 대하여, 응집을 해체하기에 충분히 큰 헤드 그룹을 지닌 이들 종류와 최소의 응집해체 효과를 지닌 이들 종류 사이에 헤드 그룹 크기에 기초하여 분명한 차이가 있는 것으로 여겨진다.

성 분	A	B	C	D	E	F	G
물	45 %	44.99	45.95	45.75	45.75	45.5	44
모노에탄올아민 C_{12-14} 알킬 벤젠 술폰산	30 %	30 %	30 %	30 %	30 %	30 %	30 %
C_{12-14} 알킬 8 몰 에톡시레이트	10 %	10 %	10 %	10 %	10 %	10 %	10 %
시트르산칼륨 일수화물	15 %	15 %	15 %	15 %	15 %	15 %	15 %
알킬 티올 폴리아크릴레이트	0 %	0.01	0.05	0.1	0.25	0.5	1 %
점성도 Pas(21 초$^{-1}$)	응집	응집	0.11	0.08	0.89	1.28	겔

성분	H	I	J	K	L	M	N
물	45	44.95	44.9	44.75	44.5	44	43
시트르산칼륨 일수화물	25 %	25 %	25 %	25 %	25 %	25 %	25 %
C_{12-14} 아민 산화물	7.5 %	7.5 %	7.5 %	7.5 %	7.5 %	7.5 %	7.5 %
올레산나트륨	7.5 %	7.5 %	7.5 %	7.5 %	7.5 %	7.5 %	7.5 %
소듐 알킬 에톡시 설페이트	7.5 %	7.5 %	7.5 %	7.5 %	7.5 %	7.5 %	7.5 %
알킬 티올 폴리아크릴레이트	0 %	0.05	0.10	0.25	0.5	1	2
점성도 Pas(21 초$^{-1}$)	응집	0.05	0.10	0.59	1.0	겔	겔

알킬 폴리 글루코시드에 의해 응집해체될 수 있는 다음 계면활성제 계로 이 를 설명한다. X 는 응집해체에 필요한 알킬 폴리글리코시드의 최소 중량% 이다.

모노에탄올아민 C_{12-14} 알킬 벤젠 술포네이트	30 %
C_{12-14} 알킬 8 몰 에톡시레이트	10 %
시트르산칼륨 일수화물	15 %
알킬 폴리글리코시드	X %
물	잔여분

알킬 폴리 글루코시드의 중합도(DP)는 알킬 폴리 글루코시드 분자 당 글루코시드 반복단위의 평균수로 정의할 수 있고, GLC 또는 GPC 기술로 결정할 수 있다.
따라서, 응집해체를 위한 해응제의 헤드 그룹 크기의 효과는 응집해체에 대한 알킬 폴리 글루코시드 DP 의 효과를 관찰함으로써 설명할 수 있다. 상기 계에서, X 는 응집해체를 유발시키기에 필요한 APG 의 최소량이다.

	DP(GLC 로 측정)	X
APG 1	1.27	4 %
APG 2	1.32	4 %
APG 3	1.50	3.0 - 4.0 %
APG 4	1.67	2.5 - 2.7 %
APG 5	1.71	1 %
APG 6	2.02	0.75 %

실시예 15
응집해체에 가장 영향을 미치는 알킬 폴리글리코시드 생성물의 성분을 결정하기 위해, 더 높은 범위의 DP 를 지닌 알킬 폴리글리코시드를 사용하여 실시예 14 를 반복하였다.
다음 표는 시험한 각각의 알킬 폴리글리코시드 생성물에 대한 글리코시드 올리고머의 예상 분포를 나타낸 것이다. 이 계면활성제 계에서, 7 보다 크거나 같은 중합도를 지닌 올리고머에 있어서 효과적인 응집해체 현상을 관찰하였다. 더 적은 중합도를 지닌 것은 단지 약하게 응집해체될 뿐이다.

X	% 모노	% 디	% 트리	% 테트라	% 펜타	% 헥사	% >/헵타
0.1 %	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0
0.2 %	0.2	1.1	2.6	5.9	8.5	10.7	71.0
1 %	1.1	6.6	15.1	20.2	20.2	16.8	20.0
2 %	16.0	16.0	14.6	12.7	11.6	9.6	19.5
*>>2 %	35.8	26.8	16.3	8.9	5.3	3.2	3.7
* 5 %	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

* 단지 약하게 응집해체됨

실시예 16
헤드 그룹 크기와 응집해체 효과 사이의 관계는 헤드 그룹 크기와 구정의 라멜라간 반복간격 사이의 관계에서 어느 정도 유도되는 듯 하다.
응집해체에 대해 더 작은 크기의 헤드 그룹을 필요로 하는 더 작은 반복간격을 관찰하였다. 이는 다음 예로 설명할 수 있다 :

	계 1	계 2
모노에탄올아민 C_{12-14} 알킬 벤젠 술포네이트	30 %	30 %
C_{12-14} 알킬 8 몰 에톡시레이트	10 %	10 %
시트르산칼륨 일수화물	15 %	40 %
알킬 폴리글루코시드 DP1.27	X %	X %
물	잔여분	잔여분

라멜라간 반복간격(X - 선 회절에 의한 것)은 사실상 전해질 함량의 증가에 의해 감소하였다.

X %	점성도 (21 초$^{-1}$) 계 1	점성도 (21 초$^{-1}$) 계 2
1	응 집	응 집
2	응 집	응집해체 - 0.4 Pas
3	응 집	응집해체 - 0.2 Pas
4	응집해체 - 0.8 Pas	응집해체 - 0.29 Pas
5	응집해체 - 1.0 Pas	응집해체 - 0.9 Pas

실시예 17

제시된 순서에 따라 다음 성분들을 혼합하였다.

성 분	고체 (% w/w)
물	100 % 까지 잔여분
C_{12-14} 알킬 1.32 dp 글리코시드(70 % 용액으로 첨가됨)	1.00
광학 광택제[티노팔(TINOPAL) CBS/X]	0.15
아세트산칼슘	0.20
수산화칼륨 (50 % 용액으로 첨가됨)	1.64
모노에탄올아민	2.87
벗긴(stripped) 팜핵 지방산	4.00
시트르산삼칼륨 일수화물	11.50
소듐 C_{12-14} 알킬 벤젠술포네이트	19.00
거품방지제	0.05
제올라이트	18.00
향료	1.30
C_{12-14} 알콜 3 몰 에톡시레이트	7.00
붕사	2.00
거품방지제	0.05
효소[사비나제(SAVINASE) 16.0L EX]	0.40
정균제[프록셀(PROXEL) GXL]	0.05
염료	0.002
C_{12-14} 알킬 1.32 dp 글리코시드 (70 % 용액)	1.00

' 티노팔(TINOPAL)' , ' 사비나제(SAVINASE)' 및 ' 프록셀(PROXEL)' 은 등록상표이다.

이 조성물은 하기 특성을 갖는 유동적이고 안정하며 불투명한 구정상 액체였다 :

pH (농축된 것)	9.5
pH (1 % 용액)	9.0
점성도 (브룩필드 RVT 스핀들 4 100 rpm)	1.0 Pas
밀도	1.25 g/cm

알킬 폴리글리코시드가 없을 때 이 생성물은 고도로 응집되었다. 혼합 말기에 관찰된 약간의 침전농축은 알킬 폴리글리코시드를 최종적으로 가함으로써 제거하였다.

실시예 18

제시된 순서에 따라 다음 성분들을 혼합하였다.

성 분	고체 (% w/w)
물	100 % 까지 잔여분
광학 광택제(티노팔 CBS/X)	0.1
디소듐 에틸렌디아민 테트라아세테이트	0.55
염화칼슘 이수화물	0.20
염료	0.025
수산화나트륨	5.92
모노에탄올아민	5.20
시트르산	9.47
티올 폴리아크릴레이트 안정화제	0.0625
선형 알킬벤젠 술폰산	12.00
메타붕산나트륨	4.00
티올 폴리아크릴레이트 안정화제	0.1875
효소	1.40

이 생성물은 안정하고 유동적인 구정상 액체였다. 상기 안정화제가 없을 때 이 생성물은 고도로 응집되었다.

실시예 19 - 21

제시된 순서에 따라 다음 성분들을 혼합하였다.

성 분	% w/w		
	실시예 19	실시예 20	실시예 21
물	잔여분	잔여분	잔여분
광학 광택제(티노팔 CBS/X)	0.1	0.1	0.1
소듐 에틸렌디아민 테트라아세테이트	0.55	0.55	0.55
수산화나트륨	8.75	6.14	6.14
선형 알킬벤젠 술폰산	25.48	18.65	18.65
노닐페닐 9 몰 에톡시레이트	12.00	-	6.0
C_{12-14} 알킬 12 몰 에톡시레이트	-	8.0	6.0
C_{12-14} 알킬 9 몰 에톡시레이트	-	4.0	-
메타붕산나트륨	2.0	2.0	2.0
염화칼슘	0.2	0.2	0.2
정균제 (프록셀 GXL)	0.05	0.05	0.05
시트르산	9.15	6.53	6.53
염료	0.025	0.025	0.025
티올 폴리아크릴레이트 안정화제	1.0	1.0	1.0

이 생성물은 유동성이고 불투명하며 고체가 없는 안정한 액체이다. 상기 안정화제가 없을 때 이 생성물은 부동이다.

실시예 22 - 23

제시된 순서에 따라 다음 성분들을 혼합하였다 :

성 분	고체 (% w/w)	
	실시예 22	실시예 23
수산화칼륨	3.38	3.38
C_{12-14} 알콜 8 몰 에톡시레이트	5.0	5.0
C_{12-14} 알콜 3 몰 에톡시레이트	5.0	5.0
코코넛 지방산	10.0	10.0
선형 C_{12-14} 알킬 벤젠 술포네이트	20.7	20.7
트리폴리인산칼륨	-	12.5
시트르산삼칼륨 일수화물	12.5	-
소듐 디에틸렌트리아민 펜타키스 (메틸렌포스포네이트)	4.0	4.0
정균제(프록셀 CGL)	0.05	0.05
효소(사비나제 16. OLEX)	0.4	0.4
광학 광택제(티노팔 CBS/X)	0.15	0.15
염화칼슘 이수화물	0.2	0.2
메타붕산나트륨	3	3
티올 폴리아크릴레이트 안정화제	1	1
물	잔여분	잔여분
점성도(브룩필드 RVT, 스핀들 4 100 rpm)	0.38 Pas	0.6 Pas
비중	1.13 g/cm^3	1.13 g/cm^3
pH 농도	10.9	10.7

각 경우에서 이 생성물은 유동성 액체였다. 안정화제 없이 동일 제제형을 제조하면 높은 점성의 응결된 생성물이 수득된다.

실시예 24

다음 조성물은 아미노포스피네이트가 없을 때 안정하고 유동적이었다. 제 EP-A-0 419 264 호의 실시예 1 에 기재된 방법에 따라 아미노포스피네이트를 제조하였다. 이 생성물의 세탁 효능은 트리폴리포스페이트로 증강된 세제보다 실질적으로 하급이었다. 아미노포스피네이트를 가하면 세탁 효능은 실질적으로 증진되지만, 2 중량% 이상의 농도에서는 묽은 액체와 점성 응결층으로 분리되어 고도의 응집이 유발되었다.

상기 안정화제를 가하여 아미노포스피네이트의 양을 이 생성물의 안정성이나 점성도에 역효과를 야기시키지 않는 5. 75 중량% 로 올릴 수 있었다.

성 분	조성물의 중량에 기초한 중량 %
광학 광택제	0.13
아세트산칼슘	0.09
C_{12-14} 알콜 3 몰 에톡시레이트	2.65
실리콘 소포제	0.18
트리에탄올아민	2.08
시트르산삼칼륨 일수화물	12 17
제올라이트 분말	21.24
소듐 디에틸렌트리아민 펜타키스 (메틸렌포스포네이트)	0.66
C_{10-18} 지방산 나트륨	4.25

소듐 선형 C_{12-14} 알킬 벤젠 술포네이트	2.78
소듐 C_{12-14} 알킬 3 몰 에톡시설페이트	4.35
탄산칼륨	1 77
효소	0.8
향료	0.35
아미노포스피네이트	5.75
티올 폴리아크릴레이트 안정화제	0.25
물	잔여분

실시예 25 및 26
다음 직물 컨디셔너 제제형을 제조하였다. 알킬 에톡시레이트 안정화제가 없을 때, 이들은 점성이고 불안정하며 방치시 빠르게 분리된다. 에톡시레이트를 함유시키면 안정하고 유동적인 조성물을 제공하는 데 효과적이다.
티올 폴리아크릴레이트와 같은 음이온성 계면활성제는 효과적이지 않았다.

성 분	고체 (% w/w)	
	실시예 25	실시예 26
1-메틸-1-탈로우일 아미도에틸-2 탈로우일 이미다졸리늄 메토설페이트 (75 % 활성 수성 이소프로판올)	31.7	31.7
트리폴리인산나트륨	2.5	-
시트르산삼나트륨 이수화물	-	2.5
C_{12-14} 알콜 8 몰 에톡시레이트	0.1	
C_{16-18} 알콜 15 몰 에톡시레이트		0.1
물	잔여분	잔여분

(57) 청구의 범위

청구항 1.
물, 해응제 부재시에 응집계를 형성할 수 있도록 상대적 비율의 계면활성제와 계면활성제-불용화제 및 계의 응집을 억제하기 위해 소수성 부분과 친수성 부분을 포함하는 해응제를 포함하는 구정상 구조화 계면활성제 조성물에 있어서, 이 해응제는 조성물의 중량을 기준으로 0.01 내지 5 중량% 를 차지하며 다음 화학식을 갖는 화합물 중 하나 이상으로 구성됨을 특징으로 하는 구정상 구조화 계면활성제 조성물 :
RXA
위 식에서, R 은 C_{5-25} 알킬, 알카릴 또는 알켄일기이고, X 는 O, S, NR^1, PO_4R^1 또는 PO_3R^1 을 나타내며, 이 중 R^1 은 수소이거나 C_{1-4} 알킬기이고, A 는 X 한쪽 말단에 결합되는 4 내지 60 개의 단량체 단위를 포함하는 중합체성 친수성기이며, 물과 비례하여 조성물내 농도와 동일한 후자의 농도에서 상기 화합물이 계면활성제 - 불용화제의 수용액에서 미셀 용액을 형성할 수 있도록 친수성이다.

청구항 2.
제 1 항에 있어서, 해응제는 다음 화학시을 갖는 고분자전해질을 포함함을 특징으로 하는 조성물 :

$$RX[CZ_2CZ_2]_nH$$

위 식에서, R 및 X 는 동일한 의미를 가지며 하나 또는 두 개의 Z 는 카르복시레이트기 CO_2M 을 나타내며, 이 중 M 은 수소이거나 중합체가 수용성이 되도록 금속 또는 염기이고, 나머지 다른 Z 는 수소이거나 C_{1-4} 알킬이고, n 은 5 내지 50 이다.

청구항 3.
제 2 항에 있어서, R 은 C_{8-24} 직쇄 또는 측쇄 알킬 또는 알켄일기 또는 C_{6-18} 알킬 페닐기이고, X 는 황임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 4.
제 1 항에 있어서, 해응제는 말레산, 아크릴산, 메타크릴산 또는 크로톤산의 티올로 캐핑된 중합체 또는 공중합체임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 5.
제 4 항에 있어서, 해응제는 알킬 티올 폴리아크릴레이트를 포함함을 특징으로 하는 조성물.

청구항 6.
제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 해응제는 다음 화학식 I 을 갖는 폴리카르복시화된 폴리알콕시레이트를 포함함을 특징으로 하는 조성물 :
화학식 I

$$R(R^1)_x[R^2(R^3)H]_yR^4$$

위 식에서, R 은 각 경우에 있어서 6 내지 25 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄 알킬, 알카릴 또는 알켄일기이거나 직쇄 또는 측쇄 알킬 또는 알켄일 카르복시기이고, 각 R^1 은 OCH_2CH_2 기이며, 각 R^2 는 OC_2H_3 이고, 각 R^3 는 $C(R^5)_2C(R^5)_2$ 기이며, 이 중 R^3 당 1 내지 4 개의 R^5 기는 CO_2B 기이고 나머지 R^5 기는 C_1-C_2 알킬, 히드록시 알킬 또는 카르복시알킬기이며, R^4 는 OH, SO_4B, SO_3B, OR, 술폭시숙신일, OCH_2CO_2B 또는 $R^6{}_2NR^7$ 이고, R^6 은 C_1-C_4 알킬 또는 히드록시알킬기이며, R^7 은 C_1-C_{20} 알킬기, 벤질기 CH_2CO_2B 또는 ->O 기 또는 PO_4B_2 이고, B 는 상기 카르복시산의 수용성 염을 형성할 수 있는 양이온이며, y 는 1 내지 29 이고, (x + y)는 5 내지 30 의 평균값을 가지며, R^1 및 R^2 기는 무작위로 또는 폴리알콕시레이트 사슬 순서대로 배열된다.

청구항 7.
제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 해응제는 4 내지 7 개의 단위를 갖는 알킬 폴리글리코시드를 포함함을 특징으로 하는 조성물.

청구항 8.
제 7 항에 있어서, 해응제는 1.3 내지 20 의 중합도를 갖는 C_{6-25} 알킬 폴리글루코시드를 포함함을 특징으로 하는 조성물.

청구항 9.
제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 해응제는 10 내지 60 개의 에톡시기를 갖는 C_{8-20} 알킬 에톡시레이트를 포함함을 특징으로 하는 조성물.

청구항 10.
제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 현탁 고체를 함유함을 특징으로 하는 조성물.

청구항 11.
제 10 항에 있어서, 현탁 고체는 안료 또는 살충제이고, 계면활성제 불용화제는 고분자전해질 분쇄 보조제임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 12.
제 11 항에 있어서, 현탁 고체는 트리폴리인산나트륨, 제올라이트 또는 둘다를 포함함으로써 세탁용 세제로 사용함을 특징으로 하는 조성물.

청구항 13.
제 11 항에 있어서, 현탁 고체는 벤토나이트를 포함함으로써 직물 컨디셔너로 사용함을 특징으로 하는 조성물.

청구항 14.
제 11 항에 있어서, 현탁 고체는 연마제를 포함함으로써 경질표면세정제로 사용함을 특징으로 하는 조성물.

청구항 15.
제 11 항에 있어서, 현탁 고체는 암반 절삭물, 증량제 또는 둘다를 포함함으로써 시추수로 사용함을 특징으로 하는 조성물.

청구항 16.
제 15 항에 있어서, 증량제는 방해석, 중정석, 대자석, 황철광, 황동 광, 염화나트륨 또는 방연광을 포함함을 특징으로 하는 조성물.

청구항 17.
제 11 항에 있어서, 현탁 고체는 활석, 박리제, 진주화제, 항비듬제 또는 점활약을 포함함으로써 화장용 제제형으로 사용함을 특징으로 하는 조성물.

청구항 18.
제 11 항에 있어서, 현탁 고체는 살충제임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 19.
제 1 항에 있어서, 물 ; 조성물의 전체 중량을 기준으로 20 내지 60 중량% 의 계면활성제, 이 계면활성제는 계면활성제의 전체 중량을 기준으로 0 내지 80 중량% 의 음이온성 계면활성제와 20 내지 100 중량% 의 비이온성 계면활성제를 포함함 ; 계면활성제 및 물과 함께 점성의, 응집되고 불안정한 구정상 계를 제공할 수 있는 농도의 용해된 전해질로서, 트리폴리포스페이트, 피로포스페이트 및 시트레이트 중에서 선택하며 조성물의 중량을 기준으로 8 내지 50 중량% 인 용해된 칼륨염 ; 및 조성물의 점성도나 응집도를 감소시키며 조성물을 안정화시킬 수 있는 해응제를 포함함을 특징으로 하는 조성물.

청구항 20.
제 19 항에 있어서, 조성물의 중량을 기준으로 15 중량% 내지 35 중량% 의 현탁 고체 빌더를 함유함을 특징으로 하는 조성물.

청구항 21.

제 19 항 또는 제 20 항에 있어서, 계면활성제는 알킬 벤젠 술포네이트, 알킬 설페이트, 알킬 에테르 설페이트 및 비누 중에서 선택한 음이온성 계면활성제를 계면활성제의 전체 중량을 기준으로 10 내지 75 중량% 포함함을 특징으로 하는 조성물.

청구항 22.

제 19 항 또는 제 20 항에 있어서, 비이온성 계면활성제는 1 내지 10 개의 에톡시기를 갖는 알킬 에톡시레이트를 포함함을 특징으로 하는 조성물.

청구항 23.

제 19 항 또는 제 20 항에 있어서, 해응제는 고분자전해질 안정화제를 포함함을 특징으로 하는 조성물.

청구항 24.

제 6 항에 있어서, R^5 기는 H 임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 25.

제 6 항에 있어서, B 는 알칼리 금속 또는 알칼리토금속임을 특징으로 하는 조성물.