



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0068579  
(43) 공개일자 2017년06월19일

- |   |  |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/>C11D 17/04 (2006.01) C11D 3/33 (2006.01)<br/>C11D 3/40 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류<br/>C11D 17/046 (2013.01)<br/>C11D 17/043 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2017-7013155</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2015년10월07일<br/>심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2016년05월16일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2015/073149</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2016/058888<br/>국제공개일자 2016년04월21일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>14189418.8 2014년10월17일<br/>유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인<br/>바스프 에스이<br/>독일 데-67056 루트빅샤펜</p> <p>(72) 발명자<br/>레이노소 가르시아 마르타<br/>독일 69221 도쾨하임 암 레브가르텐 29<br/>슈미트 토마스<br/>독일 67433 노이슈타트 파르가췌 8</p> <p>(74) 대리인<br/>특허법인코리아나</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 MGDA 를 함유하는 세제 조성물을 포함하는 용기

(57) 요약

수성 매질 중에 용해된 하나 이상의 착화제 (A) 를 함유하는 단일 단위 투여량의 세제 조성물을 포함하는 용기로  
서, 상기 착화제 (A) 가 메틸 글리신 디아세트산 (MGDA) 의 L- 및 D-거울상이성질체, 또는 그 각각의 모노-, 디-  
또는 트리알칼리 금속 또는 모노-, 디- 또는 트리암모늄 염의 혼합물이고, 상기 혼합물이 주로 각각의 L-이성질  
체를 5 내지 85% 범위의 거울상이성질체적 과량 (ee) 으로 함유하고, 상기 용기가 중합체로부터 만들어진 용기.

(52) CPC특허분류

**C11D 17/045** (2013.01)

**C11D 3/33** (2013.01)

**C11D 3/40** (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

수성 매질 중에 용해된 하나 이상의 착화제 (A) 를 함유하는 단일 단위 투여량의 세제 조성물을 포함하는 용기로서, 상기 착화제 (A) 가 메틸 글리신 디아세트산 (MGDA) 의 L- 및 D-거울상이성질체, 또는 그 각각의 모노-, 디- 또는 트리알칼리 금속 또는 모노-, 디- 또는 트리암모늄 염의 혼합물이고, 상기 혼합물이 주로 각각의 L-이성질체를 5 내지 85% 범위의 거울상이성질체적 과량 (ee) 으로 함유하고, 상기 용기가 중합체로부터 만들어진 용기.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 2 개 이상의 구획을 포함하는 용기.

#### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 기계적 유연성 또는 강성인 용기.

#### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 구획을 갖는 박스 형태, 또는 하나 이상의 구획을 갖는 사체(sachet) 형태, 또는 하나 이상의 구획을 갖는 파우치 형태, 또는 박스 및 파우치의 조합 형태인 용기.

#### 청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 파우치가 중합체 필름으로부터 만들어지며, 상기 중합체가 1℃ 이상의 온도에서 수중에서 수용성인 용기.

#### 청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 2 개 이상의 구획을 포함하는 용기로서, 하나의 구획이 수성 매질 중 착화제 (A) 를 함유하고 하나 이상의 추가 구획이 본질적으로 고체인 조성물을 함유하는 용기.

#### 청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 착화제 (A) 가 MGDA 의 트리나트륨 염, MGDA 의 디나트륨 모노칼륨 염, MGDA 의 디칼륨 모노나트륨 염, MGDA 의 트리알칼리 금속 염 (이때, 알칼리의 20 내지 25 mole-% 가 칼륨이고, 그 나머지 75 내지 80 mole-% 가 나트륨임), 트리알칼리 금속 염 (이때, 알칼리 금속의 20 내지 25 mole-% 가 나트륨이고 그 나머지 75 내지 80 mole-% 가 칼륨임), 및 트리칼륨 염의 L- 및 D-이성질체의 혼합물로부터 선택되는 용기.

#### 청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수성 매질이 35 내지 75 중량% 범위의 착화제 (A) 를 함유하는 용기.

#### 청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수성 매질이 하나 이상의 염료를 추가 함유하는 용기.

#### 청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체가 폴리비닐 알코올인 용기.

#### 청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 용기가 2 개 이상의 구획을 포함하며, 이때 상기 세제가

무기 퍼옥시드를 추가 포함하고, 상기 무기 퍼옥시드가 착화제 (A) 를 함유하는 수성 매질을 함유하는 구획에 있지 않은 용기.

#### 청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 용기가 중합체 필름으로부터 만들어진 파우치인 용기.

#### 청구항 13

식기세척 또는 세탁 클리닝을 위한, 제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 따른 용기의 용도.

#### 청구항 14

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 따른 용기 또는 용기의 구획의 제조 방법으로서, 상기 방법이 하기 단계를 포함하는 방법:

- (a) 중합체를 제공하는 단계,
- (b) 중합체가 액체를 함유할 수 있도록 하나 이상의 함몰부(recess) 를 갖는 방식으로 중합체를 형상화하는 단계,
- (c) 수성 매질 중에 용해된 착화제 (A) 를 제공하는 단계 (상기 착화제 (A) 는 메틸 글리신 디아세트산 (MGDA) 의 L- 및 D-거울상이성질체, 또는 그 각각의 모노-, 디- 또는 트리알칼리 금속 또는 모노-, 디- 또는 트리암모늄 염의 혼합물이고, 상기 혼합물은 주로 각각의 L-이성질체를 5 내지 85% 범위의 거울상이성질체적 과량 (ee) 으로 함유함),
- (d) 단계 (c) 에 따른 착화제 (A) 를 함유하는 상기 수성 매질을 단계 (b) 에 따라 형성된 함몰부에 두는 단계,
- (e) 개방 용기 또는 구획을 각각 폐쇄하는 단계.

#### 청구항 15

제 14 항에 있어서, 중합체가 중합체 필름 형태로 제공되는 방법.

#### 청구항 16

제 14 항 또는 제 15 항에 있어서, 단계 (e) 가 밀봉에 의해 수행되는 방법.

#### 청구항 17

제 14 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (b) 가 하나 이상의 공동을 갖는 성형 다이의 도움으로 수행되는 방법.

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 수성 매질 중에 용해된 하나 이상의 착화제 (A) 를 함유하는 단일 단위 투여량의 세제 조성물을 포함하는 용기로서, 상기 착화제 (A) 가 메틸 글리신 디아세트산 (MGDA) 의 L- 및 D-거울상이성질체, 또는 그 각각의 모노-, 디- 또는 트리알칼리 금속 또는 모노-, 디- 또는 트리암모늄 염의 혼합물이고, 상기 혼합물이 주로 각각의 L-이성질체를 5 내지 85% 범위의 거울상이성질체 과량 (ee) 으로 함유하고, 상기 용기가 중합체로부터 만들어진 것에 관한 것이다.

[0002] 킬레이트제, 예컨대 메틸 글리신 디아세트산 (MGDA) 및 그 각각의 알칼리 금속 염은 알칼리 토금속 이온, 예컨대  $\text{Ca}^{2+}$  및  $\text{Mg}^{2+}$  을 위해 유용하고, 환경 친화적인 금속이온봉쇄제이다. 이들은 포스페이트-유형 금속이온봉쇄제, 예컨대 나트륨 트리폴리포스페이트 ("STPP") (이는 현재 수많은 국가에서 환경적인 이유로 대체됨) 를 대체할 수 있다. 따라서, MGDA 및 관련 화합물이 각종 목적을 위해, 예컨대 세탁 세제 및 자동 식기세척 (ADW) 제형, 특히 소위 무(無)포스페이트 세탁 세제 및 무포스페이트 ADW 제형을 위해 권고 및 사용된다. 상기 킬레이트제의 수송을 위해, 대부분 경우 고체, 예컨대 과립, 또는 수용액이 적용된다.

## 배경 기술

- [0003] 자동 식기세척 및 세탁 케어에 있어서, 소위 단위 단위 투여는 상업적으로 중요성이 증가되고 있다. 이들은 상기 단위 투여가 세정 및 행굼 단계를 위한 적당량의 성분을 함유하기 때문에 및 이들이 최종 사용자에게 의해 자동 식기세척기 또는 세정기에 용이하게 둘 수 있기 때문에 최종 사용자에게 크게 편의적이고, 예를 들어 WO 2002/042400 및 WO 2011/072017 을 참조하라. 단위 투여의 예는 정제 및 펠릿 및 특히 파우치이다. 다 구획 파우치 형태의 파우치 역시 개시되어 있으며, WO 2009/112994 를 참조하라.
- [0004] 그러나, 특히 무기 퍼옥시드를 기초로 하는 표백제의 존재 하에, 때로는 단점이 관찰될 수 있다. 특히, 여름에 수 개월과 같은 장기간 저장시에, 세제 조성물에서 황색화 또는 심지어는 갈색빛 얼룩의 형성이 관찰될 수 있다. 상기 착색은 각각의 세제 조성물의 질이 악화될 수 있다는 것을 시사할 수 있기 때문에 상업적으로 보기 안 좋다.
- [0005] 상기 단점의 방지 방법은 수 개의 구획을 포함하는 용기에 세제 조성물을 제공하는 것이다. 하나의 구획은 표백제를 함유하고, 또다른 하나는 산화-민감 성분, 예컨대 효소를 포함한다. 세정 사이클 동안 제거되는 구획은 중합체 필름으로부터 만들어질 수 있으며, 예를 들어 WO 2003/084836 을 참조하라. 그러나, 상기 필름과의 조합에서 저장시에 물이 상기 필름에 손상을 끼칠 수 있기 때문에 불리하다. MGDA 용액은 주위 온도에서 40 중량% 이하의 MGDA 가 제공될 수 있다. 보다 높은 농도는 실현가능하지 않다. 사실상, MGDA 의 침전 및 결정화가 관찰될 수 있다.
- [0006] 그러나, 금속이온봉쇄제가 세정 사이클의 초기 단계에서 세정 리큐어에 제공되는 것이 요망된다. 고체 MGDA 와 같은 금속이온봉쇄제로는, 모든 조건 하에서 작동되지 않는다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0007] 따라서, 본 발명의 목적은 상기 설명된 단점들을 극복할 수 있는, 특히 단위 투여 형태의 세제 조성물을 제공하는 것이었다. 또한, 본 발명의 목적은 상기 설명된 단점들을 극복할 수 있는 세제 조성물의 제조 방법을 제공하는 것이었다. 추가로, 목적은 상기 단점들을 극복할 수 있는 세제 조성물용 장치 및 상기 장치의 제조 방법을 제공하는 것이었다.

### 과제의 해결 수단

- [0008] 따라서, 초반에 정의된 바와 같은 단일 단위 투여량을 포함하는 용기를 발견하였다. 이들은 이하에서 또한 (본) 발명에 따른 용기로서, 또는 단일 단위 투여량을 포함하는 본 발명의 용기로서, 또는 본 발명의 용기로서 정의된다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0009] 본 발명의 용기는 단위 투여 형태이다. 본 발명의 맥락상, 용어 "단위 투여량" 은 세탁기에서 1 회의 세정 또는 자동 식기세척기에서 1 회의 식기세척을 위해 고안된 세제 조성물의 양으로 칭한다. 단위 투여량은 홈케어 적용, 또는 산업 또는 시설 적용 (예컨대, 비제한적으로 병원, 구내식당, 레스토랑, 호텔, 유스호스텔 또는 상업 세탁소) 을 위해 고안될 수 있다. 바람직하게는, 단위 투여량은 본 발명의 맥락상 홈케어 적용을 위해 고안된다. 단위 투여량은 또한 단일 단위 투여량으로서 정의될 수 있으며, 두 용어 모두는 본 발명의 맥락상 통용되어 사용된다.
- [0010] 단일 단위 투여량을 포함하는 본 발명의 용기는 각종 적용에서, 특히 자동 식기세척 또는 세탁 적용을 위해 적용될 수 있다. 적용에 따라 세제 조성물은 착화제 (A) 외에 상이한 성분을 함유할 수 있고, 목적하는 적용에 따라 크기는 상이할 수 있다. 홈케어에 사용되는 본 발명의 용기가 산업 또는 시설 적용에 사용되는 본 발명의 용기보다 크기가 작은 것이 바람직하고, 자동 식기세척 적용에 사용되는 용기가 세탁 클리닝 적용에 사용되는 본 발명의 용기보다 크기가 작은 것이 바람직하다.
- [0011] 본 발명의 하나의 구현예에서, 단일 단위 투여량을 포함하는 본 발명의 용기는 각각의 세제 조성물의 모든 성분을 포함하는 단일 구획을 포함한다. 바람직한 구현예에서, 본 발명의 용기는 2 개 이상의 구획, 예를 들어 2, 3 또는 4 개의 구획을 포함한다.

- [0012] 본 발명의 하나의 구현예에서, 본 발명의 용기는 하나 이상의 구획을 갖는 박스 형태, 또는 하나 이상의 구획을 갖는 사체(sachet) 형태, 또는 하나 이상의 구획을 갖는 파우치 형태, 또는 박스 및 하나 이상의 파우치의 조합 형태, 특히 박스 및 하나의 파우치의 조합 형태이다. 박스 및 파우치의 상기 조합에서는, 예를 들어 이들을 함께 풀칠함으로써 서로 연결할 수 있다. 2 개의 구획을 갖는 파우치는 2-챔버 파우치로도 칭할 수 있다. 단일 구획을 갖는 파우치는 1-챔버 파우치로도 칭할 수 있다. 따라서, 특정 구현예에서, 본 발명에 따른 용기는 2-챔버 파우치 형태, 또는 박스 및 1-챔버 파우치의 조합 형태일 수 있다.
- [0013] 상기 용기는 기계적 유연성 또는 강성일 수 있다. 기계적 유연성 및 기계적 강성 사이의 차이는 평균 최종 사용자에게 의한 두 손가락으로의 변형도의 수동 측정으로 실시될 수 있다. 상기 평균 최종 사용자가 상기 용기의 모양을 일차원으로 5% 이상 변형시킬 수 있는 경우, 각각의 용기는 기계적 유연성이 있는 것으로 간주되고, 그렇지 않으면 강성인 것으로 간주된다.
- [0014] 특정 구현예에서, 본 발명의 용기는 정제 당 하나 이상의 공동을 갖는 정제이다. 공동 당 하나 이상의 파우치가 존재하고, 바람직하게는 공동 내에 두었고 정제에 부착된 하나 이상의 파우치가 존재한다. 특정 구현예에서, 착화제 (A) 의 용액을 포함하는 파우치의 부피는 공동의 부피에 상응하며, 예를 들어 이들은 동일한 부피  $\pm 10\%$ , 바람직하게는  $\pm 5\%$  를 가질 수 있다. 착화제 (A) 의 용액을 포함하는 파우치 및 공동의 모양 및 크기가 보다 양호하게 서로 상응할수록, 수송시 파단이 거의 관찰될 수 없다. 상기 정제는, 예를 들어 폴리비닐 알코올의 필름으로 패키징될 수 있다. 정제는 각각의 세제 조성물의 성분, 예컨대 계면활성제, 빌더(들), 효소, 및/또는 표백제를 포함한다.
- [0015] 또다른 특정 구현예에서, 본 발명의 용기는 박스 당 하나 이상의 공동을 갖는 박스이다. 공동 당 하나 이상의 파우치가 존재하고, 바람직하게는 공동 내에 두었고 박스에 부착된 하나 이상의 파우치가 존재한다. 특정 구현예에서, 착화제 (A) 의 용액을 포함하는 파우치의 부피는 공동의 부피에 상응하며, 예를 들어 이들은 동일한 부피  $\pm 10\%$ , 바람직하게는  $\pm 5\%$  를 가질 수 있다. 착화제 (A) 의 용액을 포함하는 파우치 및 공동의 모양 및 크기가 보다 양호하게 서로 상응할수록, 수송시 파단이 거의 관찰될 수 없다. 박스는 각각의 세제 조성물의 성분, 예컨대 계면활성제, 빌더(들), 효소, 및/또는 표백제를 포함한다.
- [0016] 또다른 특정 구현예에서, 본 발명의 용기는 2 개 이상의 구획, 예를 들어 2, 3 또는 4 개의 구획을 포함하는 파우치이다. 구획 중 하나는 착화제 (A) 의 용액을 함유한다. 각각의 세제 조성물의 기타 성분은 하나 이상의 기타 구획(들)에 있다.
- [0017] 본 발명의 하나의 구현예에서, 본 발명의 용기에 포함되는 모든 착화제 (A) 는 용해 형태로 바로 그 구획에 존재한다. 본 발명의 또다른 구현예에서, 소정량의 착화제 (A) 는 상기 언급된 바와 같이 용해 형태로 하나의 구획에 포함되고, 더 많은 착화제 (A) 는 적용가능한 바 본 발명의 용기의 기타 구획 또는 하나의 다른 구획에 포함된다.
- [0018] 고체 세제 조성물은 잔류 수분을 함유할 수 있다. 잔류 수분은 착화제 (A) 가 용해된 수성 매질의 부분인 물 이외의 물로 칭한다. 본 발명의 하나의 구현예에서, 잔류 수분 함량은 전체 각각의 세제 조성물에 대해 0.1 내지 10 중량% 범위이다. 잔류 수분 함량은, 예를 들어 Karl-Fischer-Titration 또는 건조시 중량 손실의 측정으로 측정될 수 있다.
- [0019] 본 발명의 맥락상, 용어 "파우치" 는 유연성 필름으로 만들어진 용기로 칭한다. 상기 용기는 각각의 식기세척 세제 조성물의 저장시 본질적으로 밀폐된다. 식기세척 방법 동안, 파우치의 내용물을 파우치 그 자체로부터, 바람직하게는 파우치를 용해시킴으로써 제거한다.
- [0020] 용기 및 특히 파우치는 본 발명의 맥락상 각종 모양을 가질 수 있다. 예를 들어, 용기는 볼, 타원체, 정육면체, 직육면체 형태일 수 있거나, 또는 이들은 기하구조적 불규칙 모양일 수 있다. 특정 예에서, 파우치는 엔빌로프(envelope), 필로우(pillow), 유연성 슬리브 또는 유연성 튜브 (양 말단이 밀폐됨), 볼 또는 정육면체 형태를 가질 수 있다.
- [0021] 본 발명의 하나의 구현예에서, 본 발명에 따른 용기 및 특히 파우치의 직경은 0.5 내지 7 cm 범위이다.
- [0022] 본 발명의 하나의 구현예에서, 본 발명에 따른 용기 및 특히 파우치는 (밀폐된 상태로) 15 내지 70 ml, 바람직하게는 18 ml 내지 50 ml, 특히 20 내지 30 ml 범위의 부피를 갖는다. 상기 본 발명의 용기는 홈케어 적용에 있어서 자동 식기세척에서 특히 유용하다. 홈케어 적용에서 패브릭 케어에 특히 유용한 본 발명의 용기는 15 내지 40 ml, 바람직하게는 25 내지 30 ml 범위의 부피를 가질 수 있다.

- [0023] 본 발명의 하나의 구현예에서, 각 구획은 0.5 내지 50 ml, 바람직하게는 5 내지 25 ml 범위의 함량을 갖는다. 본 발명의 용기가 2 개 이상의 구획을 포함하는 구현예에서, 상기 구획은 동일한 크기 또는 상이한 크기를 가질 수 있다. 바람직하게는, 본 발명의 용기가 2 개 이상의 구획을 포함하는 구현예에서, 상기 용기는 하나의 주요 구획 및 1 또는 2 또는 3 개의 보다 소형의 구획을 포함한다.
- [0024] 본 발명의 용기는 중합체, 바람직하게는 수용성 중합체로부터 만들어진다. 파우치는 본 발명의 맥락상 중합체 필름으로부터 만들어진다.
- [0025] 상기 중합체는 천연 중합체, 개질된 천연 중합체, 및 합성 중합체로부터 선택될 수 있다. 적합한 천연 중합체의 예는 알기네이트, 특히 나트륨 알기네이트, 나아가 크산툼, 카라검, 텍스트린, 말토텍스트린, 젤라틴, 전분, 및 펙틴이다. 적합한 개질된 천연 중합체의 예는 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 카르복시메틸 셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 히드록시프로필 메틸 셀룰로오스 (HPMC), 및 히드록시메틸 셀룰로오스이다. 적합한 합성 중합체의 예는 폴리비닐 피롤리돈, 폴리아크릴아미드, 폴리알킬렌 글리콜, 바람직하게는 폴리프로필렌 글리콜 및 폴리에틸렌 글리콜, 특히 폴리에틸렌 글리콜 (분자량  $M_w$  2,000 g/mol 이상, 바람직하게는 3,000 내지 100,000 g/mol 범위), 및 특히 폴리비닐 알코올이다.
- [0026] 본원에 사용된 바와 같은 용어 "폴리비닐 알코올" 은 비닐 아세테이트의 자유-라디칼 중합, 이후에 모든 또는 대부분의 에스테르기의 차후의 가수분해 (비누화) 에 의해 만들어질 수 있는 폴리비닐 알코올의 단독중합체만을 포함하지 않는다. 폴리비닐 알코올은 또한 비닐 아세테이트 및 말레산, 말레산 무수물, 이타콘산 무수물, 메틸 (메트)아크릴레이트 및 2-아크릴아미도-2-메틸 프로판술포산 ("AMPS") 으로부터 선택되는 하나 이상의 공단량체의 자유-라디칼 공중합에 의해 수득가능한 공중합체를 포함한다.
- [0027] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 용기 및 특히 파우치의 제조에 사용되는 바와 같은 폴리비닐 알코올의 평균 중합도 (중량 평균) 는 500 내지 3,000 g/mol 범위이다. 상기 폴리비닐 알코올의 분자량  $M_w$  는 바람직하게는 6,000 내지 250,000 g/mol, 바람직하게는 75,000 g/mol 이하 범위이다. 분자량은 바람직하게는 비누화 전에 각각의 폴리비닐 아세테이트 또는 각각의 공중합체의 겔 침투 크로마토그래피로 측정된다.
- [0028] 바람직하게는, 용기 및 특히 파우치의 제조에 사용되는 폴리비닐 알코올은  $^1\text{H}$  NMR 분광법으로 측정되는 바 혼성 배열이다.
- [0029] 용기 (특히, 파우치) 의 제조에 사용되는 폴리비닐 알코올은 본질적으로  $(\text{CH}_2\text{-CHOH})$  의 반복 단위를 갖는다. 폴리비닐 알코올에서 히드록실기는 주로 1,3-위치이고, 이로써 유형  $\text{-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-CH(OH)-}$  의 구조 단위를 형성한다. 미량으로 (1 내지 2 mole-%) 제르미날(germinal) 히드록실기가 존재하고, 이로써  $\text{-CH}_2\text{-CH(OH)-CH(OH)-CH}_2\text{-}$  의 구조 단위를 형성한다.
- [0030] 하나 이상의 개질된 폴리비닐 알코올은 폴리비닐 알코올 대신에 중합체로서, 또는 폴리에틸렌 글리콜 또는 폴리비닐 알코올과의 조합으로 활용될 수 있다. 예는 그래프트 공중합체, 예컨대 폴리비닐 아세테이트로의 그래프트 이후 에스테르기의 차후의 가수분해/비누화를 통한 폴리알킬렌 글리콜이다.
- [0031] 중합체는 하나 이상의 첨가제의 부재 또는 존재 하에 사용될 수 있다. 적합한 첨가제는 특히 가소제, 예컨대  $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ -디카르복시산, 예를 들어 아디프산, 및 글리콜, 예컨대 에틸렌 글리콜 및 디에틸렌 글리콜이다.
- [0032] 그 제조로 인해, 시판 폴리비닐 알코올은 통상 잔류 비(非)비누화 에스테르기, 특히 아세테이트기를 갖는다. 본 발명의 구현예를 위한 용기 및 특히 파우치의 제조에 사용되는 폴리비닐 알코올은 본질적으로 87 내지 89 mole-% 범위의 비누화도를 갖는다. 비누화도는, 예를 들어 DIN EN ISO 3681 (2007-10) 에 따라 에스테르기의 측정에 따라서 측정될 수 있다.
- [0033] 본 발명의 하나의 구현예에서, 본 발명의 구현예를 위한 용기 및 특히 파우치의 제조에 사용되는 폴리비닐 알코올은, 예를 들어 DIN 53765: 1994-03, 또는 ISO 11357-2: 1999-03 에 따라 측정가능한 유리 전이 온도가 55 내지 60°C 범위, 바람직하게는 58°C 이다.
- [0034] 본 발명의 하나의 구현예에서, 본 발명의 구현예를 위한 용기 및 특히 파우치의 제조에 사용되는 폴리비닐 알코올은 185 내지 187°C 범위의 용점을 갖는다.
- [0035] 본 발명의 하나의 구현예에서, 본 발명의 구현예를 위해 제조에 사용되고, 특히 단일 단위 투여량을 포함하는



파우치의 제조에 사용되는 폴리비닐 알코올은 당, 예컨대, 글루코오스, 프룩토오스, 또는 전분으로 부분 아세탈화 또는 케탈화된다. 본 발명의 또다른 구현예에서, 용기 및 특히 파우치의 제조에 사용되는 폴리비닐 알코올은, 예를 들어 말레인산 또는 이타콘산으로 부분 에스테르화된다.

[0036] 본 발명의 하나의 구현예에서, 폴리비닐 알코올 필름은 가소제를 함유할 수 있다. 가소제는 상기 폴리비닐 알코올 필름의 강성을 감소시키는데 사용될 수 있다. 폴리비닐 알코올을 위한 가소제로서 사용가능한 적합한 화합물은 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜 (예를 들어, 평균 분자량  $M_w$  400 g/mol 이하), 글리세롤, 트리메틸올 프로판, 트리에탄올아민, 및 네오펜틸 글리콜이다. 각각의 폴리비닐 알코올의 25 중량% 이하는 가소제일 수 있다.

[0037] 본 발명의 하나의 구현예에서, 상기 파우치는 중합체 필름으로부터 만들어지며, 상기 중합체는 40°C 이상, 예를 들어 40 내지 95°C 범위의 온도에서 수용성이지만, 5 내지 30°C 범위의 온도에서 수중에서 불용성이다. 기타 구현예에서, 상기 파우치는 심지어 1°C 에서 수중에 용해성인 중합체 필름으로부터 만들어진다. 본 발명의 맥락상, 용어 수용성 및 수중에 용해성은 통용되어 사용된다. 이들은 모두 20°C 에서 수중에서 용해되는 중합체로 칭한다 (측정 방법은 하기에 논의됨). 그러나, 상기 중합체는 착화제 (A) 를 함유하는 수성 매질에서 훨씬 더 느리게 또는 전혀 침출가능하지 않게 용해된다. 중합체는 용해성의 백분율이 90% 이상인 경우 수용성인 것으로 간주된다. 적합한 백분율의 측정 방법이 하기 개시되어 있다.

[0038] 1°C 이상에서 용해성인 중합체 필름, 및 40°C 에서 용해성인 중합체 필름의 예는 상표명 Solublon® 하에 Syntana E. Harke GmbH & Co로부터 입수가능한 폴리비닐 알코올 필름이다.

[0039] 본 발명의 하나의 구현예에서, 본 발명에 사용될 수 있는 파우치의 제조에 사용되는 중합체 필름 및 바람직하게는 폴리비닐 알코올 필름은 10 내지 100  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 20 내지 90  $\mu\text{m}$ , 훨씬 더 바람직하게는 25 내지 35  $\mu\text{m}$  범위의 두께 (강도) 를 갖는다. 중합체 필름 및 특히 폴리비닐 알코올 필름의 강도가 100  $\mu\text{m}$  를 초과하는 경우, 세정 사이클 동안 이들을 용해하는데 너무 긴 시간이 걸린다. 중합체 필름 및 특히 폴리비닐 알코올 필름의 강도가 10  $\mu\text{m}$  미만인 경우, 이들은 기계적 응력에 너무 민감하다.

[0040] 본 발명의 하나의 구현예에서, 착화제 (A) 를 함유하는 용액은 하나 이상의 염료를 함유한다. 염료의 예는 Acid Red 1, Acid Red 52, Acid Blue 9, Acid Yellow 3, Acid Yellow 23, Acid Yellow 73, Pigment Yellow 101, Acid Green 1, Solvent Green 7, 및 Acid Green 25 이다.

[0041] 본 발명의 하나의 구현예에서, 착화제 (A) 를 함유하는 용액은 MGDA 외에 하나 이상의 킬레이트제를 함유한다. 예는 시트르산 및 그 각각의 알칼리 금속 염 및 아미노폴리카르복실레이트 및 그 각각의 알칼리 금속 염, 예컨대 IDS 및 IDS- $\text{Na}_4$  이다. 기타 구현예에서, 착화제 (A) 를 함유하는 용액은 MGDA 외에 어떠한 킬레이트제도 함유하지 않는다.

[0042] 본 발명의 하나의 구현예에서, 착화제 (A) 를 함유하는 용액은 하나 이상의 점도 개질제, 예를 들어 하나의 증점제를 함유한다. 증점제의 예는 한천(agar-agar), 카라젠, 트래거캔스, 아라비아 검, 알기네이트, 펙틴, 히드록시에틸 셀룰로오스, 히드록시프로필 셀룰로오스, 전분, 젤라틴, 로커스트 빈 검, 가교된 폴리(메트)아크릴레이트, 예를 들어 메틸렌 비스-(메트)아크릴아미드와 가교된 폴리아크릴산, 나아가 규산, 클레이 (예컨대, 비제한적으로 몬트모릴리온나이트, 제올라이트), 및 나아가 텍스트린 및 카세인이다.

[0043] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 상기 용기 및 바람직하게는 상기 파우치는 퍼옥시드도 효소도 함유하지 않는다. 상기 바람직한 구현예는 통상적으로 보다 긴 저장수명을 갖는다.

[0044] 용기 및 특히 파우치는 무색일 수 있다. 기타 구현예에서, 이들은 색이 있을 수 있다. 장식 또는 광고 목적을 위해, 사진, 로고 또는 글이 이들에 인쇄될 수 있다.

[0045] 단일 단위 투여량의 세제 조성물을 포함하는 용기는 수성 매질에 용해된 하나 이상의 착물제 (A) 를 함유하며, 상기 착화제 (A) 는 메틸 글리신 디아세트산 (MGDA) 의 L- 및 D-거울상이성질체, 또는 그 각각의 모노-, 디- 또는 트리알칼리 금속 또는 모노-, 디- 또는 트리암모늄 염의 혼합물이고, 상기 혼합물은 주로 각각의 L-이성질체를 5 내지 85% 범위의 거울상이성질체적 과량 (ee) 으로 함유한다.

[0046] 본원에 사용된 바와 같은 표현 수성 매질은 주위 온도에서 액체 또는 겔-유형이고, 전체 연속상에 대해 33 중량% 이상의 물을 함유하는 매질로 칭한다 (따라서, MGDA 는 미포함). 본 발명의 하나의 구현예에서, 상기 수성 매질은 물과 혼화성인 하나 이상의 유기 용매 (예컨대, 비제한적으로 에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, N,N-디에탄올아민, N,N-디이소프로판올아민, 및 N-메틸



N,N-디에탄올아민) 을 함유한다. 기타 구현예에서, 상기 수성 매질은 어떠한 유기 용매도 함유하지 않는다.

[0047] 본 발명에 사용된 바와 같은 용어 암모늄 염은 영구적 또는 일시적 4 차화된 질소 원자를 지닌 하나 이상의 양이온을 갖는 염으로 칭한다. 영구적 4 차화된 하나 이상의 질소 원자를 지닌 양이온의 예는 테트라메틸암모늄, 테트라에틸암모늄, 디메틸디에틸 암모늄, 및 n-C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>-알킬 트리메틸 암모늄을 포함한다. 일시적 4 차화된 하나 이상의 질소 원자를 지닌 양이온의 예는 양성자화 아민 및 암모니아, 예컨대 모노메틸 암모늄, 디메틸 암모늄, 트리메틸 암모늄, 모노에틸 암모늄, 디에틸 암모늄, 트리에틸 암모늄, n-C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>-알킬 디메틸 암모늄 2-히드록시에틸암모늄, 비스(2-히드록시에틸) 암모늄, 트리스(2-히드록시에틸)암모늄, N-메틸 2-히드록시에틸 암모늄, N,N-디메틸-2-히드록시에틸암모늄, 및 특히 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 를 포함한다.

[0048] 본 발명의 하나의 구현예에서, 착화제 (A) 는 일반식 (I) 의 분자의 L- 및 D-거울상이성질체의 혼합물로부터 선택된다:

[0049]  $[\text{CH}_3\text{-CH}(\text{COO})\text{-N}(\text{CH}_2\text{-COO})_2]\text{M}_{3-x}\text{H}_x$  (I)

[0050] [식 중,

[0051] x 는 0 내지 0.5, 바람직하게는 0 내지 0.25 범위이고,

[0052] M 은 암모늄 (치환 또는 미치환) 및 칼륨 및 나트륨 및 그 혼합물, 바람직하게는 나트륨으로부터 선택됨. M<sub>3-x</sub>H<sub>x</sub> 의 예는 Na<sub>3-x</sub>H<sub>x</sub>, [Na<sub>0.7</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>0.3</sub>]<sub>3-x</sub>H<sub>x</sub>, [(NH<sub>4</sub>)<sub>0.7</sub>Na<sub>0.3</sub>]<sub>3-x</sub>H<sub>x</sub>, (K<sub>0.7</sub>Na<sub>0.3</sub>)<sub>3-x</sub>H<sub>x</sub>, (Na<sub>0.7</sub>K<sub>0.3</sub>)<sub>3-x</sub>H<sub>x</sub>, (K<sub>0.22</sub>Na<sub>0.78</sub>)<sub>3-x</sub>H<sub>x</sub>, (Na<sub>0.22</sub>K<sub>0.78</sub>)<sub>3-x</sub>H<sub>x</sub>, 및 K<sub>3-x</sub>H<sub>x</sub> 임. M<sub>3-x</sub>H<sub>x</sub> 의 바람직한 예는 Na<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>K, K<sub>2</sub>Na, Na<sub>2.65</sub>K<sub>0.35</sub>, K<sub>2.65</sub>Na<sub>0.35</sub>, K<sub>3</sub>, (K<sub>0.85</sub>Na<sub>0.15</sub>)<sub>3-x</sub>H<sub>x</sub>, 및 (Na<sub>0.85</sub>K<sub>0.15</sub>)<sub>3-x</sub>H<sub>x</sub> 로부터 선택됨].

[0053] 바람직한 것은 MGDA 의 트리알칼리 금속 염, 예컨대 트리칼륨 염, MGDA 의 디나트륨 모노칼륨 염, MGDA 의 디칼륨 모노나트륨 염, MGDA 의 트리알칼리 금속 염 (이때, 알칼리의 20 내지 25 mole-% 는 칼륨이고, 그 나머지 75 내지 80 mole-% 는 나트륨임), 트리알칼리 금속 염 (이때, 알칼리 금속의 20 내지 25 mole-% 는 나트륨이고, 그 나머지 75 내지 80 mole-% 는 칼륨임) 및 트리칼륨 염이다.

[0054] 본 발명의 하나의 구현예에서, 착화제 (A) 에서 각각의 L-이성질체의 거울상이성질체적 과량은 5 내지 85% 범위, 바람직하게는 10 내지 75%, 훨씬 더 바람직하게는 20 내지 60% 범위이다.

[0055] 2 개 이상의 일반식 (I) 의 화합물이 존재하는 구현예에서, ee 는 모든 D-이성질체와 비교되는, 각각의 혼합물에 존재하는 모든 L-이성질체의 거울상이성질체적 과량으로 칭한다. 예를 들어, MGDA 의 디- 및 트리나트륨 염의 혼합물이 존재하는 경우, ee 는 D-MGDA 의 디나트륨 염 및 트리나트륨 염의 합계에 대한 L-MGDA 의 디나트륨 염 및 트리나트륨 염의 합계로 칭한다.

[0056] 거울상이성질체적 과량은 편광화 (편광측정법) 의 측정에 의해, 또는 바람직하게는 크로마토그래피, 예를 들어 고정상으로서 하나 이상의 시클로텍스트린, 또는 리간드 교환 (Pirkle-brush) 개념 키랄 고정상을 사용하는 키랄 컬럼을 갖는 HPLC 에 의해 측정될 수 있다. 바람직한 것은 구리(II) 염의 존재 하에 D-페니실라민과 같은 고정된 광학 활성 아민을 갖는 HPLC 에 의한 ee 의 측정이다.

[0057] 본 발명의 하나의 구현예에서, 착화제 (A) 는 0.1 내지 10 중량% 범위의 하나 이상의 광학 불활성 불순물을 함유할 수 있으며, 불순물 중 하나 이상은 이미노디아세트산, 포름산, 글리콜산, 프로피온산, 아세트산 및 그 각각의 알칼리 금속 또는 모노-, 디- 또는 트리암모늄 염으로부터 선택된다. 본 발명의 하나의 구현예에서, 본 발명의 혼합물은 0.2 중량% 미만, 바람직하게는 0.01 내지 0.1 중량% 의 니트릴로트리아세트산 (NTA) 을 함유할 수 있다. 백분율은 전체 착화제 (A) 에 대한 것이다.

[0058] 본 발명의 하나의 구현예에서, 착화제 (A) 는 0.1 내지 10 중량% 범위의 하나 이상의 광학 활성 불순물을 함유할 수 있으며, 불순물 중 하나 이상은 L-카복시메틸알라닌 및 그 각각의 모노- 또는 디알칼리 금속 염, 및 광학 활성 모노- 또는 디아미드 (착화제 (A) 의 합성시 불완전한 비누화로부터 초래) 로부터 선택된다. 바람직하게는, 광학 활성 불순물의 양은 착화제 (A) 에 대해 0.01 내지 1.5 중량% 범위이다. 훨씬 더 바람직하게는, 광학 활성 불순물의 양은 0.1 내지 0.2 중량% 범위이다.

[0059] 본 발명의 하나의 양태에서, 착화제 (A) 는 알칼리 금속 또는 암모늄 외에 미량의 양이온을 함유할 수 있다. 이는 따라서 음이온을 기준으로 미량의, 예컨대 0.01 내지 5 mol-% 의 전체 킬레이트제가 알칼리 토금속 양이

온, 예컨대  $Mg^{2+}$  또는  $Ca^{2+}$ , 또는 전이 금속 이온, 예컨대  $Fe^{2+}$  또는  $Fe^{3+}$  양이온을 지닐 수 있다.

[0060] 본 발명의 하나의 구현예에서, 수성 매질은 35 내지 75 중량%, 바람직하게는 40 내지 70 중량%, 더 바람직하게는 45 내지 70 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 48 내지 65 중량% 범위의 착화제 (A) 를 함유한다.

[0061] 수성 매질은 용매가 본질적으로 물인 매질로 칭한다. 하나의 구현예에서, 상기 수성 매질에서 물은 단일 용매이다. 기타 구현예에서, 물과 하나 이상의 수혼화성 용매와의 혼합물은 수성 매질로서 사용된다. 용어 수혼화성 용매는 상-분리 없이 주위 온도에서 물과 혼화성인 유기 용매로 칭한다. 예는 에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 이소프로판올, 및 디에틸렌 글리콜이다. 바람직하게는, 용매에 대해 50 부피% 이상의 각각의 수성 매질은 물이다.

[0062] 본 발명의 하나의 구현예에서, 착화제 (A) 를 함유하는 수성 매질은 8 내지 14, 바람직하게는 10.0 내지 13.5 범위의 pH 값 범위의 pH 값을 갖는다

[0063] 본 발명의 하나의 구현예에서, 착화제 (A) 를 함유하는 수성 매질은 알칼리 금속 히드록시드 및 알칼리 금속 카르보네이트로부터 선택되는 하나 이상의 무기 염기 염을 함유한다. 바람직한 예는 나트륨 카르보네이트, 칼륨 카르보네이트, 칼륨 히드록시드 및 특히 나트륨 히드록시드 (예를 들어 0.1 내지 1.5 중량%) 이다. 각각, 칼륨 히드록시드 또는 나트륨 히드록시드는 각각의 착화제 (A) 의 제조로부터 산출될 수 있다.

[0064] 본 발명의 용기에 포함된 세제 조성물은 겔-유형, 액체-유형, 또는 특히 고체일 수 있다. 겔-유형의 본 발명의 조성물은 몰드로서 제공될 수 있다. 액체-유형의 본 발명의 조성물은 2 개 이상의 구획 (용해된 착화제 (A) 를 함유하는 하나의 구획, 및 착화제 (A) 외에 식기세척 세제 조성물의 하나 이상의 성분 (예컨대, 비제한적으로 착화제 (A) 외에 계면활성제 또는 계면활성제들의 조합, 효소 또는 효소들의 조합, 표백제, 표백 촉매, 또는 빌터) 을 함유하는 제 2 구획) 을 갖는 용기에 제공될 수 있다.

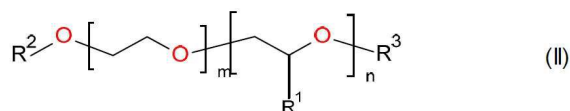
[0065] 상기 설명에 따라, 본 발명의 용기에 포함된 세제 조성물은 착화제 (A) 외의 성분을 함유한다. 착화제 (A) 외의 성분의 예는 착화제 (A) 외에 계면활성제 또는 계면활성제들의 조합, 하나 이상의 효소, 표백제, 표백 촉매, 또는 빌터이다.

[0066] 본 발명의 용기에 포함된 세제 조성물은 MGDA 외에 하나 이상의 착화제를 함유할 수 있다. MGDA 외의 착화제에 대한 예는 시트레이트, 포스포산 유도체, 예를 들어 히드록시에탄-1,1-디포스포산 ("HEDP") 의 디나트륨 염, 예를 들어 트리나트륨 시트레이트, 및 포스페이트, 예컨대 STPP (나트륨 트리폴리포스페이트) 이다. 포스페이트가 환경 문제를 일으킨다는 사실로 인해, 본 발명의 용기에 포함된 세제 조성물에 포스페이트가 없는 것이 바람직하다. "포스페이트가 없는 것" 은 본 발명의 맥락상 포스페이트 및 폴리포스페이트의 함량이 합쳐서 전체 세제 조성물에 대해 10 ppm 내지 0.2 중량% 범위인 것 (중량 분석으로 측정됨) 을 의미하는 것으로 여겨진다.

[0067] 본 발명의 용기에 포함된 세제 조성물은 하나 이상의 계면활성제, 바람직하게는 하나 이상의 비이온 계면활성제를 함유할 수 있다.

[0068] 바람직한 비이온 계면활성제는 알콕시화 알코올, 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드의 디- 및 멀티블록 공중합체, 및 소르비탄과 에틸렌 옥시드 또는 프로필렌 옥시드와의 반응 생성물, 알킬 폴리글리코시드 (APG), 히드록시알킬 혼합 에테르 및 아민 옥시드이다.

[0069] 알콕시화 알코올 및 알콕시화 지방 알코올의 바람직한 예는, 예를 들어 일반식 (II) 의 화합물이다:



[0070]

[0071] [식 중, 변수는 하기와 같이 정의됨:

[0072]  $R^1$ 은 동일 또는 상이하고, 수소 및 선형  $C_1$ - $C_{10}$ -알킬로부터 선택되고, 바람직하게는 각 경우에 동일하고, 에틸 및 특히 바람직하게는 수소 또는 메틸로부터 선택되고,

[0073]  $R^2$ 은  $C_8$ - $C_{22}$ -알킬 (분지형 또는 선형), 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  $n$ - $C_{18}H_{37}$  로부

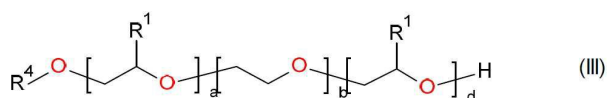
터 선택되고,

[0074]  $R^3$ 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 이소데실로부터 선택됨].

[0075] 변수 m 및 n 은 0 내지 300 범위이며, 이때 n 및 m 의 합계는 1 이상, 바람직하게는 3 내지 50 범위이다. 바람직하게는, m 은 1 내지 100 범위이고, n 은 0 내지 30 범위이다.

[0076] 하나의 구현예에서, 일반식 (II) 의 화합물은 블록 공중합체 또는 랜덤 공중합체일 수 있으며, 바람직한 것은 블록 공중합체이다.

[0077] 알콕시화 알코올의 기타 바람직한 예는, 예를 들어 일반식 (III) 의 화합물이다:



[0078]

[0079] [식 중, 변수는 하기와 같이 정의됨:

[0080]  $R^1$ 은 동일 또는 상이하고, 수소 및 선형  $C_1$ - $C_6$ -알킬로부터 선택되고, 바람직하게는 각 경우에 동일하고, 에틸 및 특히 바람직하게는 수소 또는 메틸로부터 선택되고,

[0081]  $R^4$ 는  $C_6$ - $C_{20}$ -알킬 (분지형 또는 선형), 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- $C_{18}H_{37}$ 로부터 선택되고,

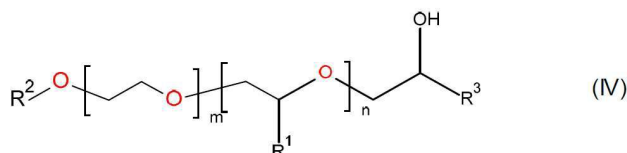
[0082] a 는 0 내지 10, 바람직하게는 1 내지 6 범위의 수이고,

[0083] b 는 1 내지 80, 바람직하게는 4 내지 20 범위의 수이고,

[0084] d 는 0 내지 50, 바람직하게는 4 내지 25 범위의 수임].

[0085] 합계 a + b + d 는 바람직하게는 5 내지 100 범위, 훨씬 더 바람직하게는 9 내지 50 범위이다.

[0086] 히드록시알킬 혼합 에테르에 관한 바람직한 예는 일반식 (IV) 의 화합물이다:



[0087]

[0088] [식 중, 변수는 하기와 같이 정의됨:

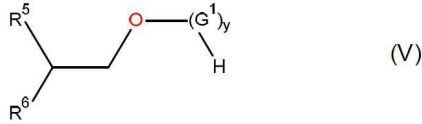
[0089]  $R^1$ 은 동일 또는 상이하고, 수소 및 선형  $C_1$ - $C_{10}$ -알킬로부터 선택되고, 바람직하게는 각 경우에 동일하고, 에틸 및 특히 바람직하게는 수소 또는 메틸로부터 선택되고,

[0090]  $R^2$ 는  $C_8$ - $C_{22}$ -알킬 (분지형 또는 선형), 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- $C_{18}H_{37}$ 로부터 선택되고,

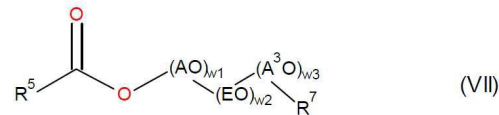
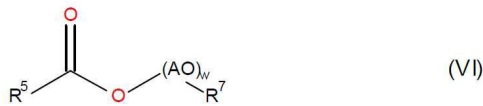
[0091]  $R^3$ 은  $C_1$ - $C_{18}$ -알킬, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, n-펜틸, 이소펜틸, sec-펜틸, 네오펜틸, 1,2-디메틸프로필, 이소아밀, n-헥실, 이소헥실, sec-헥실, n-헵틸, n-옥틸, 2-에틸헥실, n-노닐, n-데실, 이소데실, n-도데실, n-테트라데실, n-헥사데실, 및 n-옥타데실로부터 선택됨].

[0092] 변수 m 및 n 은 0 내지 300 범위이고, 여기서 n 및 m 의 합계는 1 이상, 바람직하게는 5 내지 50 범위이다. 바람직하게는, m 은 1 내지 100 범위이고, n 은 0 내지 30 범위이다.

- [0093] 화학식 (III) 및 (IV) 의 화합물은 블록 공중합체 또는 랜덤 공중합체일 수 있고, 블록 공중합체가 바람직하다.
- [0094] 또한 적합한 비이온성 계면활성제는 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드로 구성된 2- 및 다블록 공중합체로부터 선택된다. 또한 적합한 비이온성 계면활성제는 에톡시화 또는 프로폭시화 소르비탄 에스테르로부터 선택된다. 아민 옥시드 또는 알킬 폴리글리코시드, 특히 선형 C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub>-알킬 폴리글루코시드 및 분지형 C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub>-알킬 폴리글리코시드, 예컨대 하기 평균 화학식 (V) 의 화합물이 또한 적합하다.



- [0095]
- [0096] [식 중,
- [0097] R<sup>5</sup> 은 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬, 특히 에틸, n-프로필 또는 이소프로필이고,
- [0098] R<sup>6</sup> 은 -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-R<sup>5</sup> 이고,
- [0099] G<sup>1</sup> 은 탄소수 4 내지 6 의 단당류, 특히 글루코오스 및 자일로오스로부터 선택되고,
- [0100] y 는 1.1 내지 4 범위이고, y 는 평균 수임].
- [0101] 비이온성 계면활성제의 추가 예는 하기 화학식 (VI) 및 (VII) 의 화합물이다:



- [0102]
- [0103] [식 중,
- [0104] AO 는 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드 및 부틸렌 옥시드로부터 선택되고,
- [0105] EO 는 에틸렌 옥시드, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O 이고,
- [0106] R<sup>7</sup> 은 분지형 또는 선형 C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-알킬로부터 선택되고,
- [0107] A<sup>3</sup>O 는 프로필렌 옥시드 및 부틸렌 옥시드로부터 선택되고,
- [0108] w 는 15 내지 70, 바람직하게는 30 내지 50 범위의 수이고,
- [0109] w<sub>1</sub> 및 w<sub>3</sub> 은 1 내지 5 범위의 수이고,
- [0110] w<sub>2</sub> 는 13 내지 35 범위의 수임].
- [0111] 적합한 추가 비이온성 계면활성제의 개괄은 EP-A 0 851 023 및 DE-A 198 19 187 에서 찾을 수 있다.
- [0112] 둘 이상의 상이한 비이온성 계면활성제의 혼합물이 또한 존재할 수 있다.
- [0113] 존재할 수 있는 기타 계면활성제는 양쪽성 (즈비터이온성) 계면활성제 및 음이온성 계면활성제 및 그 혼합물로부터 선택된다.
- [0114] 양쪽성 계면활성제의 예는 사용 조건 하에 동일한 분자에 양성 및 음성 전하를 포함하는 것이다. 양쪽성 계면활성제의 바람직한 예는 소위 베타인-계면활성제이다. 베타인-계면활성제의 많은 예는 분자 당 하나의 4

차화 질소 원자 및 하나의 카르복시산기를 포함한다. 양쪽성 계면활성제의 특히 바람직한 예는 코카미도프로필 베타인 (라우르아미도프로필 베타인) 이다.

[0115] 아민 옥시드 계면활성제의 예는 하기 일반식 (VIII) 의 화합물이다:



[0117] [식 중,  $R^{10}$ ,  $R^8$  및  $R^9$  는 서로 독립적으로 지방족, 시클로지방족 또는  $C_2$ - $C_4$ -알킬렌  $C_{10}$ - $C_{20}$ -알킬아미도 잔기로부터 선택됨. 바람직하게는,  $R^{10}$  은  $C_8$ - $C_{20}$ -알킬 또는  $C_2$ - $C_4$ -알킬렌  $C_{10}$ - $C_{20}$ -알킬아미도로부터 선택되고,  $R^8$  및  $R^9$  은 모두 메틸임].

[0118] 특히 바람직한 예는 라우릴 디메틸 아민옥시드 (때때로 소위 라우르아민 옥시드로도 칭함) 이다. 또한 특히 바람직한 예는 코카미도프로필 디메틸아민옥시드 (때때로 소위 코카미도프로필아민 옥시드로도 칭함) 이다.

[0119] 적합한 음이온성 계면활성제의 예는  $C_8$ - $C_{18}$ -알킬 술페이트,  $C_8$ - $C_{18}$ -지방 알코올 폴리에테르 술페이트, 에톡시화  $C_4$ - $C_{12}$ -알킬페놀 (에톡시화: 1 내지 50 mol 의 에틸렌 옥시드/mol) 의 황산 하프-에스테르(half-ester),  $C_{12}$ - $C_{18}$  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 암모늄 염이다. 상기 언급된 화합물의 알칼리 금속 염, 특히 바람직하게는 나트륨 염이 바람직하다.

[0120] 적합한 음이온성 계면활성제의 추가 예는 비누, 예를 들어 스테아르산, 올레산, 팔미트산, 에테르 카르복실레이트 및 알킬에테르 포스페이트의 나트륨 또는 칼륨 염이다.

[0121] 본 발명의 하나의 구현예에서, 본 발명의 용기에 포함된 세제 조성물은 음이온성 계면활성제, 양쪽성 계면활성제 및 아민 옥시드 계면활성제로부터 선택되는 하나 이상의 계면활성제를 0.1 내지 60 중량% 함유할 수 있다.

[0122] 바람직한 구현예에서, 본 발명의 용기에 포함된 세제 조성물은 임의의 음이온성 계면활성제를 함유하지 않는다.

[0123] 본 발명의 용기에 포함된 세제 조성물은 표백제로 또한 나타내어지는 표백제 하나 이상을 함유할 수 있다. 표백제는 염소 표백제 및 과옥시드 표백제로부터 선택될 수 있고, 과옥시드 표백제는 무기 과옥시드 표백제 및 유기 과옥시드 표백제로부터 선택될 수 있다. 바람직한 것은 알칼리 금속 퍼카르보네이트, 알칼리 금속 퍼보레이트 및 알칼리 금속 퍼술페이트로부터 선택되는 무기 과옥시드 표백제이다.

[0124] 유기 과옥시드 표백제의 예는 유기 퍼카르복시산, 특히 유기 퍼카르복시산이다.

[0125] 적합한 염소-함유 표백제는, 예를 들어 1,3-디클로로-5,5-디메틸히단토인, N-클로로술폰아미드, 클로르아민 T, 클로르아민 B, 나트륨 하이포클로라이트, 칼슘 하이포클로라이트, 마그네슘 하이포클로라이트, 칼륨 하이포클로라이트, 칼륨 디클로로이소시아누레이트 및 나트륨 디클로로이소시아누레이트이다.

[0126] 본 발명의 용기에 포함된 세제 조성물은, 예를 들어 3 내지 10 중량% 범위의 염소-함유 표백제를 포함할 수 있다.

[0127] 본 발명의 용기에 포함된 세제 조성물은 하나 이상의 표백 촉매를 포함할 수 있다. 표백 촉매는 표백-증진 전이 금속 염 또는 전이 금속 착물, 예를 들어 망간-, 철-, 코발트-, 루테튬- 또는 몰리브덴-살렌 착물 또는 카르보닐 착물로부터 선택될 수 있다. 질소-함유 3각 리간드와의 망간, 철, 코발트, 루테튬, 몰리브덴, 티타늄, 바나듐 및 구리 착물, 및 또한 코발트-, 철-, 구리- 및 루테튬-아민 착물이 또한 표백 촉매로서 사용될 수 있다.

[0128] 본 발명의 용기에 포함된 세제 조성물은 하나 이상의 표백 활성화제, 예를 들어 N-메틸모르폴리늄-아세토니트릴 염 ("MMA 염"), 트리메틸암모늄 아세토니트릴 염, N-아실이미드, 예를 들어 N-노나노일숙신이미드, 1,5-디아세틸-2,2-디옥소헥사히드로-1,3,5-트리아진 ("DADHT") 또는 니트릴 쿼트 (트리메틸암모늄 아세토니트릴 염) 을 포함할 수 있다.

[0129] 적합한 표백 활성화제의 추가 예는 테트라아세틸에틸렌디아민 (TAED) 및 테트라아세틸헥실렌디아민이다.

[0130] 본 발명의 용기에 포함된 세제 조성물은 하나 이상의 부식 저해제를 포함할 수 있다. 본 발명의 경우, 이는 금속의 부식을 저해하는 화합물을 포함하는 것으로 이해된다. 적합한 부식 저해제의 예는 트리아졸, 특히



벤조트리아졸, 비스벤조트리아졸, 아미노트리아졸, 알킬아미노트리아졸, 또한 페놀 유도체, 예를 들어 히드로퀴논, 피코카테콜, 히드로히드로퀴논, 갈산, 프롤로글루시놀 또는 피코갈롤이다.

[0131] 본 발명의 하나의 구현예에서, 본 발명의 용기에 포함된 세제 조성물은 총 0.1 내지 1.5 중량%의 부식 저해제를 포함한다.

[0132] 본 발명의 용기에 포함된 세제 조성물은 유기 및 무기 빌더로부터 선택되는 하나 이상의 빌더를 포함할 수 있다. 적합한 무기 빌더의 예는 나트륨 술포이트 또는 나트륨 카르보네이트 또는 실리케이트, 특히 나트륨 디실리케이트 및 나트륨 메타실리케이트, 제올라이트, 시트 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,  $\alpha$ -히드록시프로피온산, 알칼리 금속 말로네이트, 지방산 술포네이트, 알킬 및 알케닐 디숙시네이트, 타르타르산 디아세테이트, 타르타르산 모노아세테이트, 산화 전분, 및 중합체성 빌더, 예를 들어 폴리카르복실레이트 및 폴리아스파르트산이다.

[0133] 유기 빌더의 예는 특히 중합체 및 공중합체이다. 본 발명의 하나의 구현예에서, 유기 빌더는 폴리카르복실레이트, 예를 들어 (메트)아크릴산 단독중합체 또는 (메트)아크릴산 공중합체의 알칼리 금속 염으로부터 선택된다.

[0134] 적합한 공단량체는 모노에틸렌성 불포화 디카르복시산, 예컨대 말레산, 푸마르산, 말레산 무수물, 이타콘산 및 시트라콘산이다. 적합한 중합체는 특히 바람직하게는 평균 분자량  $M_w$ 이 2000 내지 40 000 g/mol, 바람직하게는 2000 내지 10 000 g/mol, 특히 3000 내지 8000 g/mol 범위인 폴리아크릴산이다. 또한 적합한 것은 공중합체성 폴리카르복실레이트, 특히 아크릴산과 메타크릴산의 것 및 아크릴산 또는 메타크릴산과 말레산 및/또는 푸마르산의 것 (동일한 범위의 분자량)이다.

[0135] 또한 모노에틸렌성 불포화  $C_3\text{-}C_{10}$ -모노- 또는  $C_4\text{-}C_{10}$ -디카르복시산 또는 그 무수물, 예컨대 말레산, 말레산 무수물, 아크릴산, 메타크릴산, 푸마르산, 이타콘산 및 시트라콘산으로 이루어지는 군으로부터의 하나 이상의 단량체와 아래 열거된 하나 이상의 친수성 또는 소수성 단량체의 공중합체를 사용할 수 있다.

[0136] 적합한 소수성 단량체는, 예를 들어 이소부텐, 디이소부텐, 부텐, 펜텐, 헥센 및 스티렌, 10 개 이상의 탄소 원자를 갖는 올레핀 또는 그 혼합물, 예를 들어 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-에이코센, 1-도코센, 1-테트라코센 및 1-헥사코센,  $C_{22}$ - $\alpha$ -올레핀,  $C_{20}\text{-}C_{24}$ - $\alpha$ -올레핀의 혼합물, 및 분자 당 평균 12 내지 100 개의 탄소 원자를 갖는 폴리이소부텐이다.

[0137] 적합한 친수성 단량체는 술포네이트 또는 포스포네이트 기를 갖는 단량체, 및 또한 히드록실 관능기 또는 알킬렌 옥시드 기를 갖는 비이온성 단량체이다. 예로서, 하기가 언급될 수 있다: 알릴 알코올, 이소프렌올, 메톡시폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 메톡시폴리프로필렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 메톡시폴리부틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 메톡시폴리(프로필렌 옥시드-코-에틸렌 옥시드) (메트)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 메톡시폴리프로필렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 메톡시폴리부틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트 및 메톡시폴리(프로필렌 옥시드-코-에틸렌 옥시드) (메트)아크릴레이트이다. 여기서 폴리알킬렌 글리콜은 분자 당 3 내지 50, 특히 5 내지 40, 특히 10 내지 30 개의 알킬렌 옥시드 단위를 포함할 수 있다.

[0138] 특히 바람직한 술포산-기-함유 단량체는 여기서 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 그 나트륨, 칼륨 또는 암모늄 염이다.

[0139] 특히 바람직한 포스포네이트-기-함유 단량체는 비닐포스포산 및 그 염이다.

[0140] 빌더의 추가 예는 카르복시메틸 이눌린이다.

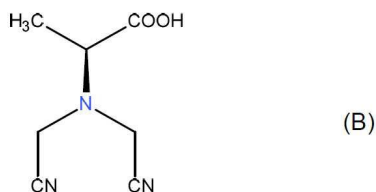
[0141] 또한, 양쪽성 중합체가 또한 빌더로서 사용될 수 있다.

[0142] 본 발명의 용기에 포함된 세제 조성물은, 예를 들어 총 10 내지 70 중량% 범위, 바람직하게는 50 중량% 이하의 빌더를 포함할 수 있다. 본 발명의 맥락에서 MGDA는 빌더로서 계수되지 않는다.



- [0143] 본 발명의 하나의 구현예에서, 본 발명의 용기에 포함된 상기 세제 조성물은 하나 이상의 코빌더를 포함할 수 있다.
- [0144] 본 발명의 용기에 포함된 세제 조성물은, 예를 들어 실리콘 오일 및 파라핀 오일로부터 선택되는 하나 이상의 소포제를 포함할 수 있다. 본 발명의 하나의 구현예에서, 본 발명의 용기에 포함된 세제 조성물은 총 0.05 내지 0.5 중량% 범위의 소포제를 포함한다.
- [0145] 본 발명의 용기에 포함된 세제 조성물은 하나 이상의 효소를 포함할 수 있다. 효소의 예는 리파아제, 히드롤라아제, 아밀라아제, 프로테아제, 셀룰라아제, 에스테라아제, 펙티나아제, 락타아제 및 퍼옥시다아제이다.
- [0146] 본 발명의 하나의 구현예에서, 본 발명의 용기에 포함된 세제 조성물은, 예를 들어 5 중량% 이하, 바람직하게는 0.1 내지 3 중량% 의 효소를 포함할 수 있다. 상기 효소는, 예를 들어 하나 이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-카르복시산 또는 C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-디카르복시산의 나트륨 염에 의해 안정화될 수 있다. 바람직한 것은 포르메이트, 아세테이트, 아디페이트 및 숙시네이트이다.
- [0147] 본 발명의 하나의 구현예에서, 본 발명의 용기에 포함된 세제 조성물은 하나 이상의 아연 염을 포함한다. 아연 염은 수용성 및 수불용성 아연 염으로부터 선택될 수 있다. 이러한 맥락에서, 본 발명의 내용에서 수불용성은 25℃ 에서 증류수 중에 0.1 g/ℓ 이하의 용해도를 갖는 아연 염을 나타내는데 사용된다. 더 높은 수중 용해도를 갖는 아연 염은 이에 따라 본 발명의 내용에서 수용성 아연 염으로서 나타내어진다.
- [0148] 본 발명의 하나의 구현예에서, 아연 염은 아연 벤조에이트, 아연 글루코네이트, 아연 락테이트, 아연 포르메이트, ZnCl<sub>2</sub>, ZnSO<sub>4</sub>, 아연 아세테이트, 아연 시트레이트, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Zn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 및 아연 갈레이트, 바람직하게는 ZnCl<sub>2</sub>, ZnSO<sub>4</sub>, 아연 아세테이트, 아연 시트레이트, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Zn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 및 아연 갈레이트로부터 선택된다.
- [0149] 본 발명의 또다른 구현예에서, 아연 염은 ZnO, ZnO · aq, Zn(OH)<sub>2</sub> 및 ZnCO<sub>3</sub>로부터 선택된다. 바람직한 것은 ZnO · aq 이다.
- [0150] 본 발명의 하나의 구현예에서, 아연 염은 10 nm 내지 100 μm 범위의 평균 입자 직경 (중량-평균) 을 갖는 아연 옥사이드로부터 선택된다.
- [0151] 아연 염의 양이온은 착화된 형태, 예를 들어 암모니아 리간드 또는 물 리간드와 착화된 형태로 존재할 수 있고, 특히 수화된 형태로 존재할 수 있다. 표기를 간략화하기 위해, 본 발명의 내용에서 리간드가 일반적으로 물 리간드인 경우 생략된다.
- [0152] 본 발명의 용기에 포함된 세제 조성물은 수많은 이점을 갖는다. 이는 자동 식기세척 적용물에서 양호한 세정 특성을 나타낸다. 이는 양호한 저장 및 품질 수명 거동 및 낮은 착색 경향, 특히 황색화 경향을 나타낸다. 착화제 (A) 는 라세믹 MGDA 에 비해 개선된 용액 거동을 나타내고, 용기에서 원치않는 침전물 형성 경향이 극히 적거나 없다.
- [0153] 본 발명의 또다른 양태는 식기세척 또는 세탁 세정을 위한 본 발명의 용기의 사용에 관한 것이다. 식기세척 및 세탁 세정은 홈케어 또는 산업 및 시설 적용을 나타낼 수 있고, 홈케어 적용이 바람직하다. 특히 바람직한 것은 홈케어 적용에서의 자동 식기세척이다.
- [0154] 본 발명의 또다른 양태는 단일 단위 투여량을 포함하는 본 발명의 용기를 제조하는 방법에 관한 것이고, 상기 방법은 또한 본 발명의 방법으로 나타내어진다. 본 발명의 또다른 양태는 본 발명에 따른 용기의 구획을 제조하는 방법에 관한 것이고, 이하에서 또한 본 발명의 방법으로 나타내어진다. 본 발명의 방법은 이하에서 또한 단계 (a) 내지 (e) 로 나타내어지는 여러 단계를 포함하고, 상기 단계는 간략하게 하기와 같이 요약된다:
- [0155] (a) 중합체를 제공하는 단계,
- [0156] (b) 중합체가 액체를 함유할 수 있도록 하나 이상의 함몰부(recess) 를 갖는 방식으로 중합체를 형상화하는 단계,
- [0157] (c) 수성 매질에 용해된 착화제 (A) 를 제공하는 단계 (상기 착화제 (A) 는 메틸 글리신 디아세트산 (MGDA) 의 L- 및 D-거울상이성질체 또는 그 각각의 모노-, 디- 또는 트리알칼리 금속 또는 모노-, 디- 또는 트리암모늄 염의 혼합물이고, 상기 혼합물은 주로 각각의 L-이성질체를 5 내지 85% 범위의 거울상이성질체적 과량 (ee) 으로 함유함),

- [0158] (d) 단계 (c) 에 따른 착화제 (A) 를 함유하는 상기 수성 매질을 단계 (b) 에 따라 형성된 함몰부에 두는 단계,
- [0159] (e) 각각의 개방 용기 또는 구획을 폐쇄하는 단계.
- [0160] 바람직한 구현예에서, 용기는 중합체 필름으로 제조된 파우치이다. 바람직하게는, 중합체는 폴리비닐 알코올이다. 단계 (a) 내지 (e) 는 이하 더 상세히 기재된다.
- [0161] 단계 (a) 는 중합체, 바람직하게는 중합체 필름, 보다 더 바람직하게는 폴리비닐 알코올로부터의 필름을 제공하는 것을 나타낸다.
- [0162] 용기 또는 그 각각의 구획이 파우치와 상이한 구현예에서, 상기 중합체는 필름에 비해 상이한 두께, 바람직하게는 더 두꺼운 두께를 가질 수 있다. 이는 과립의 형태일 수 있고, 단계 (b) (중합체의 형상화 단계) 는, 예를 들어 주입 성형에 의해 수행될 수 있다.
- [0163] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 중합체 필름 및 바람직하게는 파우치를 제조하는데 사용된 폴리비닐 알코올은, 10 내지 100  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 20 내지 90  $\mu\text{m}$ , 보다 더 바람직하게는 25 내지 35  $\mu\text{m}$  범위의 두께 (강도) 를 갖는다. 중합체 필름 및 특히 폴리비닐 알코올 필름의 강도가 100  $\mu\text{m}$  를 초과하는 경우, 세척 사이클 동안 이를 용해시키기에 너무 오래 걸린다. 중합체 필름 및 특히 폴리비닐 알코올 필름의 강도가 10  $\mu\text{m}$  미만인 경우, 기계적 응력에 너무 민감하다.
- [0164] 단계 (b) 에서, 중합체 (바람직하게는, 중합체 필름) 가 액체를 함유할 수 있도록 하나 이상의 함몰부를 갖는 방식으로 형상화된다. 예는 특히 각각의 중합체의 용점의 5 내지 20 $^{\circ}\text{C}$  아래의 온도에서의 열성형 방법이다.
- [0165] 상기 용기가 파우치인 구현예에서, 형상화는 호스를 형상화하고 호스를 더 짧은 조각으로 절단하고 각각 한 면을 폐쇄하여, 사체를 형상화하는 것을 통해 수행될 수 있다.
- [0166] 본 발명의 방법의 특정 구현예에서, 단계 (b) 는 하나 이상의 공동, 바람직하게는 복수의 공동을 갖는 성형 다이의 도움으로 수행된다. 상기 공동은 감소된 압력 ("진공") 이 적용될 수 있는 조리개 (구멍) 를 가질 수 있다. 상기 특정 구현예에서, 중합체 필름은 다이에 놓여진다. 중합체는 이후 가열 장치를 통해 가열된다. 필름화된 중합체는, 예를 들어 공동/공동들의 조리개를 통한 진공의 적용에 의해 동시에 형상화된다.
- [0167] 진공을 적용하는 것 외에, 중합체 필름에 대해 공기 또는 불활성 기체를 취입하여, 이를 다이와 밀접하게 접촉시킬 수 있다.
- [0168] 단계 (c) 에서, 수성 매질에 용해된 착화제 (A) 가 제공된다. 상기 착화제 (A) 의 용액을 제조하는 방법이 이하 기재된다.
- [0169] 각각의 거울상이성질체를, 예를 들어 수용액으로서 혼합할 수 있기는 하지만, 상기 방법은 D-MGDA 의 합성이 지루하기 때문에 바람직하지 않다. 일부 중성화된 L-알라닌으로 출발하여, 이를 이중 Strecker 합성의 의미에서 히드로시안산 및 포름알데히드와 반응시키고 이후 부분 라세미화가 발생하는 조건 하에 니트릴기를 비누화하는 것이 바람직하다.
- [0170] 예를 들어, 이중 Strecker 합성에 적용될 수 있는 33 내지 37 mole-% 의 L-알라닌 (자유 산) 및 63 내지 67 mole% 의 L-알라닌의 알칼리 금속 염의 혼합물이 바람직하다. 상기 이중 Strecker 합성은 2 mole 의 HCN (자유 산 또는 알칼리 금속 염으로서) 및 2 몰의 포름알데히드를 수성 매질에 첨가하여 수행될 수 있다. 이중 Strecker 합성은 20 내지 80 $^{\circ}\text{C}$ , 바람직하게는 35 내지 65 $^{\circ}\text{C}$  범위의 온도에서 수행될 수 있다. L-ABAN (B) 가 바람직하게는 일부 중성화된 형태로 수득된다.



- [0171]
- [0172] 비누화는 알칼리 금속 히드록시드에 의해 수행된다. 양 (및 원하는 경우 상이한 알칼리 금속의 비율) 은 비율이 일반식 (I) 의 M 의 원하는 비율과 매칭되도록 설정된다. 비누화는 이후 2 단계 방법으로 수행되고, 2 개의 단계는 상이한 온도에서 수행된다. 제 1 단계 (그 동안 일반적으로 검출가능한 라세미화가 발생하지 않음) 는 20 내지 100 $^{\circ}\text{C}$ , 바람직하게는 40 내지 90 $^{\circ}\text{C}$  범위의 온도에서 수행된다. 바람직한 압력은 정상 압

력이다.

- [0173] 비누화의 제 2 단계는 155 내지 195℃, 바람직하게는 175 내지 195℃ 범위의 평균 온도, 및 5 내지 180 분 범위의 평균 체류 시간에서 수행될 수 있다. 상기 반응 조건은 상승된 압력, 예를 들어 3 내지 40 atm 에서 달성된다.
- [0174] M 이 Na 인 구현예에서, 190 내지 195℃ 와 같은 비누화의 제 2 단계의 보다 높은 온도 간격 범위는 5 내지 20 분과 같은 짧은 체류 시간과 조합되거나, 또는 155℃ 내지 170℃ 와 같은 비누화의 제 2 단계의 보다 낮은 온도 간격 범위는 50 내지 70 분과 같은 보다 긴 체류 시간과 조합되거나, 또는 175 내지 185℃ 와 같은 중간 온도는 21 내지 49 분과 같은 중간 체류 시간과 조합된다.
- [0175] 알칼리 금속의 적어도 일부가 칼륨인 구현예에서, 심지어 보다 짧은 체류 시간이 가능하다 (예를 들어, 15 내지 20 분의 체류 시간 내에서 160℃).
- [0176] 상기 합성 이후, 이렇게 수득된 착화제 (A) 의 용액은, 예를 들어 하나 이상의 정제 단계를 수행하여 워크업 (work up) 될 수 있다. 적합한 정제 단계는 암모니아 스트리핑, 솟을 이용한 처리, 및 퍼옥시드를 이용한 표백이다.
- [0177] 착화제 (A) 의 용액이 수득된다. 착화제 (A) 가 적용되는 농도에 따라, 합성 이후에 물이, 예를 들어 증발에 의해 제거되는 하나 이상의 농축 단계가 뒤따를 수 있다.
- [0178] 단계 (d) 에서, 이렇게 수득된 착화제 (A) 를 함유하는 수성 매질은 이후 단계 (b) 에서 수득된 함몰부에 놓여진다. 단계 (d) 는 압력을 적용하여 또는 단순히 중력을 사용하여 수행될 수 있다. 압력의 적용이 바람직하다. 복수의 공동을 갖는 다이가 사용된 구현예에서, 착화제 (A) 를 함유하는 수성 매질을 하나 초과 of 함몰부에 동시에 놓는 것이 바람직하다.
- [0179] 하나의 구현예에서, 함몰부는 완전히 충전된다. 기타 구현예에서, 함몰부는 오로지 일부만, 예를 들어 50 내지 90 부피% 가 충전되는데, 후자의 구현예가 뒤따르는 단계 (e) 에서 수성 매질의 유출을 방지하기 위해 바람직하다.
- [0180] 본 발명의 방법의 단계 (e) 에서, 충전되어 있지만 여전히 개방된 용기는 폐쇄된다. 밀봉, 예를 들어 가열-밀봉에 의해 상기 폐쇄 단계를 수행하는 것이 바람직하다. 기타 구현예는 개방 용기, 예를 들어 중합체 필름, 바람직하게는 수용성 중합체로 제조된 필름에 폐쇄 장치를 붙이는 것을 나타낸다.
- [0181] 파우치의 밀봉 또는 가열-밀봉을 달성하기 위해, 또다른 중합체 필름을 제공하고, 이를 착화제 (A) 를 함유하는 수성 매질을 함유하는 형상화된 필름을 함유하는 다이에 놓는 것이 바람직하다.
- [0182] 중합체 필름의 사쇄가 형성되고 착화제 (A) 를 함유하는 수성 매질로 적어도 부분 충전된 기타 구현예에서, 이는 사쇄의 상부 가장자리에, 예를 들어 가열된 금속 장치를 통해 단순히 열을 적용하여 폐쇄될 수 있다. 기타 구현예에서, 중합체 필름으로부터 제조된 용기는 밀봉 성분의 화학적 반응을 수행하여 폐쇄될 수 있다. 상기 화학 반응은 진공을 적용하여 촉진될 수 있다.
- [0183] 기타 구현예에서, 단계 (b), (d) 및 (e) 는 수직 형태-충전-밀봉 경로로서 수행되어, 착화제 (A) 를 함유하는 수성 매질을 함유하는 봉투형 파우치를 수득한다.
- [0184] 본 발명은 작업예에 의해 추가로 예시된다.
- [0185] ee 값을 Chirex 3126 컬럼; (D)-페니실라민, 5 $\mu$ m, 250x4.6mm 를 사용하는 HPLC 로 측정하였다. 이동상 (용리액) 은 0.5 mM 수성 CuSO<sub>4</sub>-용액이었다. 주입: 10  $\mu$ l, 유속: 1.3 ml/min. 254nm 에서 UV 광으로의 검출. 온도: 20℃. 러닝 타임은 25 min 이었다. ee 값을 L- 및 D-MGDA 피크의 면적% 의 합계로 나눈 L- 및 D-MGDA 피크의 면적% 의 차이로서 측정하였다. 샘플 준비: 10 ml 측정 플라스크에 50 mg 의 시험 물질을 충전한 후, 용리액으로 표시 충전한 다음, 균질화하였다.
- [0186] 수중의 중합체의 용해성을 하기와 같이 측정한다: 사전-칭량된 400 ml 비이커에 50 g  $\pm$  0.1 g 의 각각의 중합체 및 245 ml  $\pm$  1 ml 의 증류수를 충전한다. 이렇게 수득한 혼합물을 30 분 동안 (주위 온도) 600 회/분에서 자석 교반으로 교반한다. 이렇게 수득한 용액을 최대 기공 직경이 20  $\mu$ m 인 여과되는 정성적 소결-유리 필터를 통해 여과한다. 물을 증발로 여과물로부터 제거한다. 잔류물은 수용성 부분에 상응한다. 진공 하에 50℃ 의 온도에서 건조시킨 후, % 용해성을 측정할 수 있다.

[0187] I. L- 및 D-MGDA-Na<sub>3</sub> 의 혼합물의 합성

[0188] ee 값을 제외하고는, 백분율은 실시예의 맥락상 달리 분명히 지시되지 않는 한 중량% 로 칭한다.

[0189] I.1 L-알라닌의 부분 중화된 용액의 합성

[0190] 5-리터 교반 플라스크에 2,100 g 의 탈이온수를 충전하고, 40℃ 로 가열하였다. 1,200 g 의 L-알라닌 (13.47 mol, 98% ee) 을 첨가하였다. 수득한 슬러리에 700 g 의 50 중량% 수성 나트륨 히드록시드 용액 (8.75 mol) 을 30 분에 걸쳐 첨가하였다. 첨가 동안 온도는 60℃ 로 상승되었다. 나트륨 히드록시드의 완전 첨가 후에, 슬러리를 60℃ 에서 30 분 동안 교반하였다. 투명 용액을 수득하였다.

[0191] I.2 착화제 (A.1), (A.2) 및 (A.3) 의 수용액의 합성

[0192] 착화제 (A.1) 내지 (A.3) 의 대략 40% 용액의 연속 합성을 6 개의 교반 탱크 반응기의 캐스케이드로 수행하였다 (전체 부피 8.5 l). 반응 혼합물을 연속하여 모든 6 개의 교반 탱크 반응기 (STR.1 내지 STR.6) 에 통과시켰다. 통과되는 최종 교반 탱크 반응기, STR.6 을 관형 반응기, TR.7 에 연결하였다. 제 1 의 3 개의 교반 탱크 반응기, STR.1 내지 STR.3 에서 이중 Strecker 합성을 수행하고, STR.1 내지 STR.3 을 40℃ 에서 작동시켰다. STR.1 내지 STR.3 에서의 평균 체류 시간은 전체 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℃ 에서 작동시켰다. STR.4 내지 STR.6 에서의 평균 체류 시간은 전체 150 내지 400 min 이었다. 이후, 비누화를 관형 반응기 TR.7 (130 내지 195℃ 의 온도 프로파일로 작동시킴) 에서 완료하였다. 최종 암모니아 스트리핑을 스팀을 사용하는 정상압 하의 컬럼에서 수행한다. 포름알데히드 (30% 수용액), I.1 에 따라 수득한 L-알라닌 (I) 및 그 나트륨 염의 수용액, 및 80 mol-% 의 요구되는 HCN 을 STR.1 에 첨가하고, 그 나머지 20% 의 요구되는 HCN 을 STR.2 에 첨가하고, 요구되는 나트륨 히드록시드 용액을 STR.4 에 첨가하였다.

[0193] 공급 물질의 몰비는 하기와 같았다:

[0194] L-알라닌 및 그 나트륨 염의 합계: 1.00,

[0195] 포름알데히드 = 1.95 내지 2.05,

[0196] HCN = 1.95 내지 2.10 및

[0197] 나트륨 히드록시드 = 3.15 (단계 (I.1) 에 첨가된 나트륨 히드록시드를 포함하는, 나트륨 히드록시드의 전체량).

[0198] 착화제 (A) 의 40 중량% 용액은 탁월한 후각 거동을 나타냈고, 이들은 특히 차콜을 사용한 처리 또는 수소 퍼옥시드를 사용한 표백 후에 낮은 황색화 경향을 가졌다.

[0199] 표 1: 제 2 비누화 단계의 온도 및 체류 시간의 영향

	온도 [°C]	제 2 비누화 단계를 위한 체류 시간 [min]	ee [%]
(A.1)	180	70	10.0
(A.2)	180	30	30.6
(A.3)	178	30	36.2

[0200]

용액의 농도는 전환율이 50% 가 될 때까지 70℃ 에서의 물의 증발로 상승되었다.

[0202] II. 본 발명의 파우치의 제조

[0203] 두께 25 μm, 비누화도 88 mole-% 의 폴리비닐 알코올 필름은 각각 0.5 ml 의 부피를 갖는 6 개의 반구 형상의 공동을 갖는 다이 위에 놓여진다. 수동 압력의 적용에 의해, 함몰부가 공동 당 1 개 형성될 수 있다. 피펫에 의해, 7 내지 8 액적의 착화제 용액 (A.1), (A.2) 또는 (A.3) 을 각각의 함몰부에 둔다 (1 ml 는 20 액적에 상응함). 이후, 25 μm 두께의 또다른 폴리비닐 알코올 필름은 제 1 다이 위에 놓여진다. 열, 즉 180℃, 또는 진공의 각각 짧은 시간, 예컨대 1 내지 5 초 동안의 적용에 의해, 함몰부가 밀봉된다. 충전된 예비-형상화 파우치는 이후 손으로 절단될 수 있다. 구체으로서 역할하는 본 발명의 파우치가 수득된다. 이는 각각의 착화제 (A.1) 내지 (A.3) 의 용액을 함유한다. 심지어 5℃ 에서의 냉장고에서 저장시에도 용액으로부터의 고체의 침전은 관찰되지 않을 수 있다.

[0204] III. 세제 조성물의 제조

[0205] 표 2 에 따른 예시적 세제 조성물은 건조 상태의 각각의 성분을 혼합하여 제조된다.

[0206] 표 2: 자동 식기세척용 세제 조성물의 예

모든 양 (g)/샘플	ADW.1	ADW.2	ADW.3
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 나트륨 염으로서 폴리아크릴산 $M_w$ 4000 g/mol	10	10	10
나트륨 퍼카르보네이트	10.5	10.5	10.5
TAED	4	4	4
$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	2	2	2
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	19.5	19.5	19.5
나트륨 시트레이트 디하이드레이트	15	22.5	30
HEDP	0.5	0.5	0.5

[0207]

[0208] 정제는 상기 혼합물 중 임의의 것으로 형성 (중량: 18 g) 될 수 있고, (II) 로부터의 1 개의 파우치가 각각의 정제에 배치될 수 있다. 정제는 (파우치와 함께) 폴리비닐 알코올의 필름 (비누화도: 88 mole-%, 두께: 35  $\mu\text{m}$ ) 에 패키징된다. 이는 자동 식기세척기에서 단위 투여량으로서 사용되고, 우수한 식기세척 결과를 산출한다. 이의 사용은 간편하다.

[0209] 라세믹 MGDA- $\text{Na}_3$  을 상기 적용된 비라세믹 혼합물 대신에 사용시에, 수 시간 후에 침전물 형성이 MGDA 가 존재하는 파우치에서 관찰될 수 있다.