

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2017-0109524 (43) 공개일자 2017년09월29일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C11D 3/33 (2006.01) C11D 3/37 (2006.01) C11D 7/26 (2006.01) C11D 7/32 (2006.01)		(71) 출원인 바스프 에스이 독일 67056 루드비히스하펜 암 라인 칼-보쉬-슈트 라쎄 38 더 프록터 앤드 갬블 캄파니 미국 오하이오 45202 신시내티 프록터 앤드 갬블 플라자 1
(52) CPC특허분류 C11D 3/33 (2013.01) C11D 3/3723 (2013.01)		(72) 발명자 레이노소 가르시아 마르타 독일 69221 도젠하임 암 레브가르텐 29 빌 마르쿠스 크리슈티안 독일 68159 만하임 3 에7 (뒷면에 계속)
(21) 출원번호 10-2017-7014123		(74) 대리인 특허법인코리아나
(22) 출원일자(국제) 2015년11월20일 심사청구일자 없음		
(85) 번역문제출일자 2017년05월24일		
(86) 국제출원번호 PCT/EP2015/077194		
(87) 국제공개번호 WO 2016/083253 국제공개일자 2016년06월02일		
(30) 우선권주장 62/084,601 2014년11월26일 미국(US)		

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **착화제 조합을 함유하는 수용액**

(57) 요약

하기를 함유하는, 40% 내지 60% 범위의 (A) 및 (B)의 함량을 갖는 수성 제형:

(A) 적어도 부분적으로 알칼리 금속으로 중화되는 메틸글리신 디아세트산 (MGDA) 으로부터 선택되는 착화제, 및 MGDA 이외에 하기로부터 선택되는 하나 이상의 착화제,

(B) 적어도 부분적으로 알칼리 금속으로 중화되는 글루탐산 디아세트산 (GLDA), 및, 임의로,

(C) 폴리아민으로부터 선택되는 중합체, N 원자는 알칼리 금속 양이온으로 부분 또는 완전 중화되는 CH_2COOH 기로 부분 또는 완전 치환됨, 및, 임의로,

(D) 유기 산의 하나 이상의 알칼리 금속 염, 상기 산은 모노- 및 디카르복실산으로부터 선택됨,

이때, 착화제 (A) 대 착화제 (B)의 중량 비는 10:1 내지 1:10 범위임.

(52) CPC특허분류

C11D 3/3773 (2013.01)

C11D 7/265 (2013.01)

C11D 7/3245 (2013.01)

(72) 발명자

빅크 디터

독일 67117 림부르거호프 체펠린백 3

레첼터 나탈리 소피

영국 엔이12 9티에스 뉴캐슬 어폰 타인 엑스 롱벤
턴 휘틀리 로드

머컨드 로렌 고빈드

영국 엔이12 9티에스 뉴캐슬 어폰 타인 롱벤턴 휘
틀리 로드

휠스피터 프랑크

독일 67098 바트 뒤르크하임 임 논넨가르텐 41

고달 케뱅 조르쥬

벨기에 비-1853 브뤼셀 스트롬백-베프 템셀란 100

명세서

청구범위

청구항 1

하기를 함유하는, 40% 내지 60% 범위의 (A) 및 (B)의 함량을 갖는 수성 제형:

(A) 적어도 부분적으로 알칼리 금속으로 중화되는 메틸글리신 디아세트산 (MGDA) 으로부터 선택되는 착화제, 및 MGDA 이외에 하기로부터 선택되는 하나 이상의 착화제,

(B) 적어도 부분적으로 알칼리 금속으로 중화되는 글루탐산 디아세트산 (GLDA), 및, 임의로,

(C) 폴리아민으로부터 선택되는 중합체, N 원자는 알칼리 금속 양이온으로 부분 또는 완전 중화되는 CH_2COOH 기로 부분 또는 완전 치환됨, 및, 임의로,

(D) 유기 산의 하나 이상의 알칼리 금속 염, 상기 산은 모노- 및 디카르복실산으로부터 선택됨,

이때, 착화제 (A) 대 착화제 (B)의 중량 비는 10:1 내지 1:10 범위임.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 중합체 (C)가 알칼리 금속 양이온으로 부분 또는 완전 중화되는 CH_2COOH 기로 부분 또는 완전 치환되는 폴리알킬렌아민 및 폴리비닐아민으로부터 선택되는 수성 제형.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 염 (D)가 포타슘 포르메이트 및 포타슘 아세테이트로부터 선택되는 수성 제형.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 10.5 내지 11 범위의, 1 중량% 수용액에서 측정된 pH 값을 갖는 수성 제형.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 착화제 (A) 대 착화제 (B)의 중량 비가 4:1 내지 1:4 범위인 수성 제형.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 착화제 (A) 대 착화제 (B)의 중량 비가 1.5:1 내지 1:1.5 범위인 수성 제형.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 100 내지 400 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 범위의, 25°C 에서 DIN 53018-1:2008-09에 따라 측정된 동점도를 갖는 수성 제형.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 40 내지 70% 범위의 총 고체 함량을 갖는 수성 제형.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 착화제 (B)가 본질적으로 적어도 부분적으로 알칼리 금속으로 중화되는 L-글루탐산 (L-GLDA)인 수용액.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 하기를 함유하는 수성 제형:

10 내지 50 중량% 범위의 착화제 (A),

10 내지 50 중량% 범위의 착화제 (B),

0 내지 5 중량% 범위의 중합체 (C),

0 내지 30 중량% 범위의 염 (D),

백분율은 해당 수용액의 총 고체에 대한 것임.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 무-포스페이트인 수성 제형.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서, 가소제를 포함하는 수성 제형.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 하나 이상의 항에 따른 수용액의 제조 방법으로서, 착화제 (A) 의 수용액과 고체 착화제 (B) 및 염 (D) 를 조합하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 14

제 1 항 내지 제 12 항 중 하나 이상의 항에 따른 수용액의 제조 방법으로서, 착화제 (A) 의 수용액과 착화제 (B) 의 수용액 및 염 (D) 의 수용액을 조합하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 15

파이프 또는 컨테이너로의 운반을 위한, 제 1 항 내지 제 12 항 중 하나 이상의 항에 따른 수용액의 용도.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 하기를 함유하는, 40% 내지 60% 범위의 (A) 및 (B) 의 함량을 갖는 수성 제형에 관한 것이다:
- [0002] (A) 적어도 부분적으로 알칼리 금속으로 중화되는 메틸글리신 디아세트산 (MGDA) 으로부터 선택되는 착화제, 및 MGDA 이외에 하기로부터 선택되는 하나 이상의 착화제,
- [0003] (B) 적어도 부분적으로 알칼리 금속으로 중화되는 글루탐산 디아세트산 (GLDA), 및, 임의로,
- [0004] (C) 폴리아민으로부터 선택되는 중합체, N 원자는 알칼리 금속 양이온으로 부분 또는 완전 중화되는 CH_2COOH 기로 부분 또는 완전 치환됨, 및, 임의로,
- [0005] (D) 유기 산의 하나 이상의 알칼리 금속 염, 상기 산은 모노- 및 디카르복실산으로부터 선택됨,
- [0006] 이때, 착화제 (A) 대 착화제 (B) 의 중량 비는 10:1 내지 1:10 범위임.

배경 기술

- [0007] 메틸 글리신 디아세트산 (MGDA) 및 글루탐산 디아세트산 (GLDA) 및 이의 해당 알칼리 금속 염과 같은 착화제는 Ca^{2+} 및 Mg^{2+} 와 같은 알칼리 토금속 이온을 위한 유용한 금속이온봉쇄제이다. 이러한 이유로, 이는 세탁 세제 및 자동 식기세척 (ADW) 제형, 특히 소위 무-포스페이트 세탁 세제 및 무-포스페이트 ADW 제형과 같은 다양한 목적을 위해 권고 및 사용된다. 상기 착화제의 SHIPPING 을 위해, 대부분의 경우 과립과 같은 고체 또는 수용액이 적용된다.
- [0008] 다수의 산업 이용자들은 가능한 고농축 수용액 중의 착화제를 수득하고자 한다. 요구되는 착화제의 농도가 낮을수록 많은 물이 SHIPPING 된다. 상기 물은 운반 비용을 증가시키고, 후에 제거되어야 한다. 실온에서 약 40 중량% 의 MGDA 용액 및 심지어 45 중량% 의 GLDA 용액이 제조 및 저장될 수 있지만, 국소 또는 일시적으로

보다 저온의 용액은 해당 착화제의 침전, 및 불순물에 의한 핵형성을 야기할 수 있다. 상기 침전은 파이프 및 컨테이너에서 외피 및/또는 제형화 중 불순물 또는 불균질을 야기할 수 있다.

- [0009] 쉬핑된 물의 양은 무시될 수 있지만, 대부분 혼합 및 제형화 방법을 위한 추가 용해 단계가 요구되기 때문에 과립 및 분말이 유용하다.
- [0010] MGDA 및 GLDA 의 고농축 수용액은 특정 상황 하에서 제조될 수 있다. 그러나, 다수의 경우에 이의 점도는 개선의 여지가 있다. MGDA 의 수용액은 극히 낮은 점도를 갖고, 다수의 작업에서 예를 들어 가공 중 상기 용액의 스플래싱(splashing) 을 회피하기 위해 보다 높은 점도가 바람직하다. 반면, 주변 온도에서 GLDA 의 고농축 수용액은 높은 점도를 나타낸다. GLDA 및 MGDA 의 단순 조합은 문제를 해결하지 못한다.
- [0011] 해당 착화제의 용해도를 강화할 수 있는 첨가제가 고려될 수 있지만, 상기 첨가제는 해당 착화제의 특성에 악영향을 주어서는 안된다.

발명의 내용

- [0012] 따라서, 본 발명의 목적은 0 내지 50℃ 범위의 온도에서 안정한 착화제의 고농축 수용액을 제공하는 것이었다. 본 발명의 추가의 목적은 0 내지 50℃ 범위의 온도에서 안정한 착화제의 고농축 수용액의 제조 방법을 제공하는 것이었다. 상기 방법 및 상기 수용액은 해당 착화제의 특성에 악영향을 주는 첨가제의 사용을 요구하지는 안된다.
- [0013] 따라서, 초반에 정의된 제형, 이하 또한 (본) 발명에 따른 수성 제형으로 지칭되는 제형을 발견하였다.
- [0014] 본 발명에 따른 수용액은 하기를 함유한다:
- [0015] (A) 적어도 부분적으로 알칼리 금속으로 중화되는 메틸글리신 디아세트산 (MGDA) 으로부터 선택되는 착화제, 및 MGDA 이외에 하기로부터 선택되는 하나 이상의 착화제,
- [0016] (B) 적어도 부분적으로 알칼리 금속으로 중화되는 글루탐산 디아세트산 (GLDA), 및, 임의로,
- [0017] (C) 폴리아민으로부터 선택되는 중합체, N 원자는 알칼리 금속 양이온으로 부분 또는 완전 중화되는 CH_2COOH 기로 부분 또는 완전 치환됨, 및, 임의로,
- [0018] (D) 유기 산의 하나 이상의 알칼리 금속 염, 상기 산은 모노- 및 디카르복실산으로부터 선택됨,
- [0019] 이때, 착화제 (A) 대 착화제 (B) 의 중량 비는 10:1 내지 1:10 범위이고,
- [0020] (A) 및 (B) 의 함량은 40% 내지 60% 범위임.
- [0021] 본 발명에 따른 수성 제형은 바람직하게는 용액이다. 이는, 가시적 관찰에 의해, 본 발명에 따른 수성 제형이 맑고 투명하고, 예를 들어 주변 온도에서 0.5 cm 두께 층의 본 발명에 따른 수성 제형이 나타난다는 것을 의미한다.
- [0022] 본 발명의 맥락에서, 용어 "알칼리 금속으로 중화되는" 및 "알칼리 금속 양이온으로 중화되는" 은 상호교환적으로 사용된다.
- [0023] 본 발명의 맥락에서, 착화제 (A) 는 메틸글리신 디아세트산의 리튬 염, 포타슘 염, 바람직하게는 소듐 염으로부터 선택된다. 착화제 (A) 는 해당 알칼리 금속으로 부분 또는 바람직하게는 완전 중화될 수 있다. 바람직한 구현예에서, MGDA 의 분자 당 평균 2.7 내지 3 개의 COOH 기가 알칼리 금속, 바람직하게는 소듐으로 중화된다. 특히 바람직한 구현예에서, 착화제 (A) 는 MGDA 의 트리소듐 염이다.
- [0024] 착화제 (A) 는 MGDA 의 알칼리 금속 염 및 L-MGDA 의 알칼리 금속 염, D-MGDA 의 알칼리 금속 염과 같은 순수 거울상이성질체 및 거울상이성질체적으로 풍부한 이성질체의 혼합물의 라세미 혼합물로부터 선택될 수 있다.
- [0025] 어떤 면에서, 소량의 착화제 (A) 는 알칼리 금속 이외의 양이온을 가질 수 있다. 따라서, 소량, 예컨대 착화제 (A) 의 0.01 내지 5 mol-% 는 알칼리 토금속 양이온, 예컨대 Mg^{2+} 또는 Ca^{2+} , 또는 Fe^{2+} 또는 Fe^{+3} 양이온을 가질 수 있다.
- [0026] 본 발명의 맥락에서, 착화제 (B) 는 글루탐산 디아세트산의 리튬 염, 포타슘 염, 바람직하게는 소듐 염으로부터 선택된다. 착화제 (B) 는 해당 알칼리로 완전 또는 바람직하게는 부분 중화될 수 있다. 바람직한 구현예에서, GLDA 의 분자 당 평균 3.5 내지 4 개의 COOH 기는 알칼리 금속, 바람직하게는 소듐으로 중화된다.

특히 바람직한 구현예에서, GLDA 의 분자 당 평균 3.5 내지 3.8 개의 COOH 기는 소듐으로 중화된다.

- [0027] 어떤 면에서, 소량의 착화제 (B) 는 알칼리 금속 이외의 양이온을 가질 수 있다. 따라서, 소량, 예컨대 총 착화제 (B) 의 0.01 내지 5 mol-% 는 알칼리 토금속 양이온, 예컨대 Mg^{2+} 또는 Ca^{2+} , 또는 Fe^{+2} 또는 Fe^{+3} 양이온을 가질 수 있다.
- [0028] 착화제 (B) 는 GLDA 의 알칼리 금속 염 및 L-GLDA 의 알칼리 금속 염, D-GLDA 의 알칼리 금속 염과 같은 순수 거울상이성질체 및 거울상이성질체적으로 풍부한 이성질체의 혼합물의 라세미 혼합물로부터 선택될 수 있다. 바람직한 구현예에서, 착화제 (B) 는 본질적으로 적어도 부분적으로 알칼리 금속으로 중화되는 L-글루탐산 (L-GLDA) 이다. "본질적으로 L-글루탐산" 은 착화제 (B) 가 95 중량% 초과와 L-GLDA 및 5 중량% 미만의 D-GLDA 를 함유하고, 각각 적어도 부분적으로 알칼리 금속으로 중화된다는 것을 의미할 것이다.
- [0029] 본 발명의 한 구현예에서, 착화제 (B) 는 검출가능한 양의 D-GLDA 를 함유하지 않는다. 거울상이성질체 분석은 편광 (편광계류) 을 측정하거나, 바람직하게는 크로마토그래피, 예를 들어 키랄 컬럼으로의 HPLC 로 수행될 수 있다.
- [0030] 바람직하게는, 두 착화제 (A) 및 (B) 는 적어도 부분적으로 소듐으로 중화된다.
- [0031] 착화제 (A) 대 착화제 (B) 의 중량 비는 10:1 내지 1:10 범위이다. 본 발명의 한 구현예에서, 착화제 (A) 대 착화제 (B) 의 중량 비는 4:1 내지 1:4, 바람직하게는 2:1 내지 1:2, 보다 더욱 바람직하게는 1.5:1 내지 1:1.5 범위이다.
- [0032] 본 발명의 한 구현예에서, 본 발명에 따른 수성 제형은 9.5 내지 12, 바람직하게는 10.5 내지 11 의, 1 중량% 수용액, 바람직하게는 주변 온도에서 측정된 pH 값을 갖는다. 상기 pH 값을 갖는 본 발명에 따른 수성 제형은 각종 중합체를 포함하는 다수의 물질에 대해 무해하다. 특히, 10.5 내지 11 범위의 pH 값을 갖는 본 발명에 따른 수성 제형은 폴리비닐알코올 (PVA) 필름을 용해 및 팽윤시키지 않는다.
- [0033] 본 발명의 한 구현예에서, 본 발명에 따른 수성 제형은 40 내지 60%, 바람직하게는 45 내지 55% 범위의 착화제 (A) 및 착화제 (B) 의 함량을 갖는다. 용어 "착화제 (A) 및 착화제 (B) 의 함량" 은 착화제 (A) 및 착화제 (B) 의 함량의 합을 의미한다. 이는 적정에 의해 총 Fe^{3+} 결합 용량을 측정함으로써 결정된다.
- [0034] 본 발명에 따른 수용액은 추가로 중합체 (C) 를 함유할 수 있다. 중합체 (C) 는 폴리아민으로부터 선택되고, N 원자는 알칼리 금속 양이온으로 부분 또는 완전 중화되는 CH_2COOH 기로 부분 또는 완전 치환된다.
- [0035] 본 맥락에서, 용어 "폴리아민" 과 중합체 (C) 는 반복 단위 당 하나 이상의 아미노 기를 함유하는 중합체 및 공중합체를 의미한다. 상기 아미노 기는 NH_2 기, NH 기, 바람직하게는 3차 아미노 기로부터 선택될 수 있다. 중합체 (C) 에서, 염기성 폴리아민이 카르복시메틸 유도체로 전환되기 때문에 3차 아미노 기가 바람직하고, N 원자는 알칼리 금속 양이온으로 부분 또는 완전 중화되는 CH_2COOH 기로 완전 치환되거나 바람직하게는 부분 치환 (예를 들어 50 내지 95 mol-%, 바람직하게는 70 내지 90 mol-%) 된다. 본 발명의 맥락에서, 95 mol-% 초과 내지 100 mol-% 의 N 원자가 CH_2COOH 기로 치환되는 상기 중합체 (C) 는 CH_2COOH 기로 완전 치환된 것으로 간주될 것이다. 예를 들어, 폴리비닐아민 또는 폴리알킬렌아민으로부터의 NH_2 기는 N 원자 당 1 또는 2 개의 CH_2COOH 기(들), 바람직하게는 N 원자 당 2 개의 CH_2COOH 기로 치환될 수 있다.
- [0036] NH 기 당 1 개의 CH_2COOH 기 및 NH_2 기 당 2 개의 CH_2COOH 기라고 가정할 때, 중합체 (C) 중 CH_2COOH 기의 개수를 잠재적 CH_2COOH 기의 총 개수로 나눈 것을 또한 본 발명의 맥락에서 "치환도" 로 지칭할 것이다.
- [0037] 치환도는, 예를 들어 바람직하게는 ASTM D2074-07 에 따라 CH_2COOH -치환 중합체 (C) 로의 전환 전 중합체 (C) 및 이의 해당 폴리아민의 아민수 (아민가) 를 측정함으로써 결정될 수 있다.
- [0038] 폴리아민의 예는 폴리비닐아민, 폴리알킬렌폴리아민, 특히 폴리알킬렌아민, 예컨대 폴리프로필렌아민 및 폴리에틸렌아민이다.
- [0039] 본 발명의 맥락 내에서, 폴리알킬렌폴리아민은 바람직하게는 분자 당 6 개 이상의 질소 원자 및 5 개 이상의 C_2-C_{10} -알킬렌 단위, 바람직하게는 C_2-C_3 -알킬렌 단위를 포함하는 이러한 중합체, 예를 들어 펜타에틸렌헥사민, 특히 분자 당 6 내지 30 개의 에틸렌 단위를 갖는 폴리에틸렌아민을 의미하는 것으로 이해된다. 본 발명의

맥락 내에서, 폴리알킬렌폴리아민은 하나 이상의 시클릭 이민의 단독- 또는 공중합에 의해 획득되거나, 하나 이상의 시클릭 이민으로 (공)중합체를 그래프팅시킴으로써 획득되는 중합성 물질을 의미하는 것으로 이해되어야 한다. 예는 에틸렌이민으로 그래프팅된 폴리비닐아민 및 에틸렌이민으로 그래프팅된 폴리이미도아민이다.

[0040] 바람직한 중합체 (C) 는 폴리알킬렌이민, 예컨대 폴리에틸렌이민 및 폴리프로필렌이민이고, 폴리에틸렌이민이 바람직하다. 폴리알킬렌이민, 예컨대 폴리에틸렌이민 및 폴리프로필렌이민은 선형, 본질적으로 선형 또는 분지형일 수 있다.

[0041] 본 발명의 한 구현예에서, 폴리에틸렌이민은 고도 분지형 폴리에틸렌이민으로부터 선택된다. 고도 분지형 폴리에틸렌이민은 이의 높은 분지화도 (DB) 를 특징으로 한다. 분지화도는 예를 들어 바람직하게는 D₂O 에서의 ¹³C-NMR 분광학에 의해 측정될 수 있고, 하기와 같이 정의된다:

[0042] $DB = D+T / D+T+L$

[0043] [식 중, D (수지상) 는 3차 아미노 기의 분율에 해당하고, L (선형) 은 2차 아미노 기의 분율에 해당하고, T (말단) 는 1차 아미노 기의 분율에 해당함].

[0044] 본 발명의 맥락 내에서, 고도 분지형 폴리에틸렌이민은 DB 가 0.25 내지 0.90 범위인 폴리에틸렌이민이다.

[0045] 본 발명의 한 구현예에서, 폴리에틸렌이민은 평균 분자량 M_w 가 600 내지 75 000 g/mol 범위, 바람직하게는 800 내지 25 000 g/mol 범위인 고도 분지형 폴리에틸렌이민 (동중중합체) 으로부터 선택된다.

[0046] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 폴리에틸렌이민은 에틸렌이민의 공중합체, 예컨대 에틸렌이민과 에틸렌이민 이외의 분자 (예를 들어 프로필렌 이민) 당 2 개의 NH₂ 기를 갖는 하나 이상의 디아민, 또는 분자 당 3 개의 NH₂ 기를 갖는 하나 이상의 화합물, 예컨대 멜라민의 공중합체로부터 선택된다.

[0047] 본 발명의 한 구현예에서, 중합체 (C) 는 Na⁺ 로 부분 또는 완전 중화되는 CH₂COOH 기로 부분 또는 완전 치환되는 분지형 폴리에틸렌이민으로부터 선택된다.

[0048] 본 발명의 맥락 내에서, 중합체 (C) 는 공유결합 개질 형태로 사용되고, 특히 총 최대 100 mol-% 이하, 바람직하게는 총 50 내지 98 mol-% 의, 중합체 (C) 의 1차 및 2차 아미노 기의 질소 원자 - 백분율은 중합체 (C) 중 1차 및 2차 아미노 기의 총 N 원자를 기준으로 함 - 가 예를 들어 Cl-CH₂COOH 와 같은 하나 이상의 카르복실산과 반응하거나, 1 당량 이상의 히드로시안산 (또는 이의 염) 및 1 당량의 포름알데히드와 반응되도록 사용된다.

본 적용의 맥락 내에서, 상기 반응 (개질) 은 이에 따라 예를 들어 알킬화될 수 있다. 가장 바람직하게는, 최대 100 mol-% 이하, 바람직하게는 총 50 내지 99 mol-% 의, 중합체 (C) 의 1차 및 2차 아미노 기의 질소 원자를 포름알데히드 및 히드로시안산 (또는 이의 염) 과, 예를 들어 Strecker 합성을 이용하여 반응시켰다. 중합체 (C) 의 기준을 형성할 수 있는 폴리알킬렌이민의 3차 질소 원자는 일반적으로 CH₂COOH 기를 갖지 않는다.

[0049] 중합체 (C) 는, 예를 들어 500 g/mol 이상의 평균 분자량 (M_n) 을 가질 수 있고; 바람직하게는, 예를 들어, ASTM D2074-07 에 따라 알킬화 전후 해당 폴리아민의 아민수 (아민가) 측정 및 해당 CH₂COOH 기 개수의 산출로 측정된, 중합체 (C) 의 평균 분자량은 500 내지 1,000,000 g/mol, 특히 바람직하게는 800 내지 50,000 g/mol 범위이다. 분자량은 해당 과소됨 염에 대한 것이다.

[0050] 본 발명에 따른 수용액에서, 중합체 (C) 의 CH₂COOH 기는 알칼리 금속 양이온으로 부분 또는 완전 중화된다. 비(非)-중화 기 COOH 는, 예를 들어 유리 산일 수 있다. 바람직한 것은 90 내지 100 mol-% 의 중합체 (C) 의 CH₂COOH 기가 중화 형태인 것이다.

[0051] 중합체 (C) 의 중화 CH₂COOH 기가 착화제 (A) 와 동일한 알칼리 금속으로 중화되는 것이 바람직하다.

[0052] 중합체 (C) 의 CH₂COOH 기는 임의의 유형의 알칼리 금속 양이온, 바람직하게는 K⁺, 특히 바람직하게는 Na⁺ 로 부분 또는 완전 중화될 수 있다.

[0053] 본 발명의 한 구현예에서, 본 발명에 따른 수성 제형은 총 고체 함량이 40 내지 70%, 바람직하게는 48 내지 60%

범위이다. 고체 함량은 적정에 의해 Fe^{3+} 결합 용량을 측정함으로써 결정된다. 염 (D) 의 첨가는 산출에 의해 고려된다.

[0054] 본 발명에 따른 수용액은 추가로 하기를 함유한다:

[0055] (D) 유기 산의 하나 이상의 알칼리 금속 염, 상기 산은 디-, 바람직하게는 모노카르복실산으로부터 선택됨.

[0056] 디카르복실산의 예는 타르타르산, 아디프산, 글루탐산, 말레산, 푸마르산, 및 말산이다. 디카르복실산의 염은 모노-, 바람직하게는 디알칼리금속 염으로부터 선택될 수 있다.

[0057] 모노카르복실산의 예는 포름산 및 아세트산 및 락트산이고, 아세트산 및 포름산이 바람직하다.

[0058] 적합한 알칼리 금속은 리튬, 루비듐이고, 바람직한 것은 소듐, 특히 바람직한 것은 포타슘이다.

[0059] 바람직한 염 (D) 의 예는 포타슘 아세테이트 및 포타슘 포르메이트이다.

[0060] 본 발명의 한 구현예에서, 본 발명에 따른 수성 제형은 하기를 함유한다:

[0061] 10 내지 50 중량%, 바람직하게는 12.5 내지 40 중량%, 보다 바람직하게는 20 내지 35 중량% 범위의 착화제 (A),

[0062] 10 내지 50 중량%, 바람직하게는 12.5 내지 40 중량%, 보다 바람직하게는 20 내지 35 중량% 범위의 착화제 (B),

[0063] 0 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 1 중량%, 보다 더욱 바람직하게는 0.1 내지 0.5 중량% 범위의 중합체 (C),

[0064] 0 내지 30 중량%, 바람직하게는 1 내지 10 중량% 범위의 염 (D),

[0065] 백분율은 해당 수용액의 총 고체를 의미함.

[0066] 본 발명의 한 구현예에서, 본 발명에 따른 수성 제형은, 각각 25°C 에서 DIN 53018-1:2008-09 에 따라 측정된 동점도가 100 내지 400 mPa · s, 바람직하게는 200 내지 350 mPa · s 범위일 수 있다. 바람직한 측정 방식은 스피들 31 이다.

[0067] 본 발명의 한 구현예에서, 본 발명에 따른 수성 제형은, 25°C 에서 DIN EN 1557:1997-03 에 따라 측정된 Hazen 에 따른 색수가 15 내지 400, 바람직하게는 15 내지 360 범위일 수 있다.

[0068] 본 발명의 한 구현예에서, 본 발명에 따른 수성 제형은 무-포스페이트이다. 본 발명의 맥락에서 용어 "무-포스페이트" 는 비제한적으로 소듐 트리폴리포스페이트 ("STPP") 를 포함하는 무기 포스페이트를 0.5 중량% 이하로 함유하는 제형을 의미할 것이다. 백분율은 본 발명에 따른 해당 수성 제형의 총 고체 함량을 의미하고, 이는 중량측정법에 의해 측정될 수 있다.

[0069] 본 발명에 따른 수성 제형은 극도로 낮은 경향으로 고체 침전물, 예컨대 착화제 (A) 또는 착화제 (B) 또는 기타 고체 침전물을 갖는다. 따라서, 이는 심지어 본 발명에 따른 해당 수성 제형의 동결점에 근접한 온도에서도 임의의 잔류물 없이 파이프 및/또는 컨테이너로 저장 및 운반될 수 있다. 또한, 이는 유리한 레올로지 특성으로 인해 용이하게 펌핑 및 쉬핑될 수 있다. 본 발명의 맥락에서, 파이프 또는 컨테이너로의 운반은 바람직하게는 착화제 (A) 또는 착화제 (B) 가 제조되는 플랜트부에 대한 것이 아니고, 착화제 (A) 또는 착화제 (B) 가 제조되는 해당 제조 플랜트부를 형성하는 저장 빌딩에 대한 것도 아니다. 컨테이너는, 예를 들어 탱크, 바틀, 카트, 로드 컨테이너, 및 탱크 웨건으로부터 선택될 수 있다. 파이프는 예를 들어 5 cm 내지 1 m 범위에서 임의의 직경을 가질 수 있고, 이는 착화제 (A) 및 (B) 의 알칼리성 용액에 대해 안정한 임의의 물질로 제조될 수 있다. 또한, 파이프로의 운반은 전체 운반 시스템부를 형성하는 펌프를 포함할 수 있다.

[0070] 바람직하게는, 본 발명에 따른 수성 제형은 고체 중합체, 특히 가수분해성 변형에 민감한 중합체를 손상시키지 않는다. 상기 중합체는 본 발명에 따른 수성 제형과 밀접 접촉하여 저장될 수 있다. 상기 중합체의 예는 폴리비닐 알코올이다.

[0071] 바람직하게는, 본 발명에 따른 수성 제형은 하나 이상의 가소제를 포함한다. 가소제는 중합체로 구성된 컨테이너에서의 수성 제형의 저장 안정성을 개선한다. 가소제는, 가소제가 컨테이너를 구성하는 중합체에 대한 연화제로서 작용하도록 선택된다. 폴리비닐 알코올로 구성된 컨테이너에 저장된 수성 제형에서 사용하기 위한 바람직한 가소제는, 예를 들어 글리세롤, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 소르비톨 및 이의 혼합물이다. 가소제의 바람직한 양은 수성 제형의 총 중량을 기준으로 0.01 중량-% 내지 1.0 중량-% 이다.

- [0072] 본 발명의 또 다른 양상은 이하 본 발명의 방법으로 또한 지칭되는 본 발명에 따른 수성 제형의 제조 방법이다. 본 발명의 방법은 착화제 (A) 와 착화제 (B) 를 조합하는 단계를 포함한다. 중합체 (C) 가 첨가되는 구현예에서, 고체 또는 바람직하게는 수용액으로서 중합체 (C) 를 첨가할 수 있다. 염 (D) 가 첨가되는 구현예에서, 고체 또는 바람직하게는 수용액으로서 염 (D) 를 첨가할 수 있다. 착화제 (A), 착화제 (B), 및 - 목적하는 경우 - 하나 이상의 염 (D) 및/또는 중합체 (C) 의 성분 첨가 순서는 중요하지 않다. 그러나, 착화제 (A) 의 수용액으로 용기를 채운 다음, 착화제 (B) 이후, 임의로, 하나 이상의 염 (D) 를 첨가하거나, 착화제 (A) 의 수용액으로 용기를 채운 다음, 임의적 염 (D), 이후 착화제 (B) 를 첨가하거나, 착화제 (A) 의 수용액으로 용기를 채운 다음, 착화제 (B) 및 - 임의로 - 하나 이상의 염 (D) 를 동시에 첨가하고 - 각각의 경우 임의로 - 중합체 (C) 를 첨가하는 것이 바람직하다. 한 바람직한 구현예에서, 용기는 착화제 (A) 의 수용액으로 채워진 다음, 고체 착화제 (B) 및 고체 염 (D), 및 임의로 중합체 (C) 가 첨가된다. 기타 바람직한 구현예에서, 용기는 착화제 (A) 의 수용액으로 채워진다. 이후, 착화제 (B) 의 수용액 및 - 임의로 - 하나 이상의 염 (D) 및 - 임의로 - 중합체 (C) 가 첨가된다. 또 다른 바람직한 구현예에서, 용기는 착화제 (B) 의 수용액으로 채워진다. 이후, 고체 착화제 (A) 가 첨가된 다음 - 임의로 - 하나 이상의 염 (D) 의 수용액 및 - 임의로 - 중합체 (C) 의 수용액이 첨가된다.
- [0073] 염 (D) 는 그 자체로 첨가될 수 있거나, 제자리에서 생성될 수 있다. 염 (D) 의 제자리 합성은 해당 산, 예를 들어 해당 카르복실산 또는 디카르복실산, 및 알칼리 금속 수산화물, 예를 들어 수산화나트륨 또는 수산화칼륨을 첨가함으로써 달성될 수 있다. 예를 들어, 포타슘 포르메이트는 고체 또는 수용액으로서 첨가될 수 있거나, 포타슘 포르메이트는 포름산 및 수산화칼륨을 첨가함으로써 합성될 수 있다.
- [0074] 특정 구현예에서, 용기는 착화제 (A) 의 수용액으로 충전된다. 이후, 중합체 (C) 의 수용액이 첨가된 다음, 착화제 (B) 의 수용액이 첨가된다. 이어서, 염 (D) 는 해당 카르복실산 또는 디카르복실산을 첨가한 다음, 알칼리 금속 수산화물, 예를 들어 수산화나트륨 또는 수산화칼륨을 첨가함으로써 제자리에서 생성된다.
- [0075] 본 발명의 한 구현예에서, 본 발명의 방법은 30 내지 85℃, 바람직하게는 25 내지 50℃ 범위의 온도에서 수행될 수 있다. 본 발명의 또 다른 구현예에서, 착화제 (A) 의 수용액은 주변 온도 또는 약간 증가된 온도, 예를 들어 21 내지 29℃ 범위에서 착화제 (B) 및 염 (D) 와 조합될 수 있다.
- [0076] 본 발명의 방법은 임의의 압력, 예를 들어 500 mbar 내지 25 bar 범위의 압력에서 수행될 수 있다. 표준 압력이 바람직하다.
- [0077] 본 발명의 방법은 임의의 유형의 용기, 예를 들어 교반 탱크 반응기 또는 중합체 (C) 의 투여를 위한 수단을 갖는 파이프, 또는 비이커, 플라스크 또는 바틀에서 수행될 수 있다.
- [0078] 물 제거는, 예를 들어 막의 보조 또는 증발에 의해 달성될 수 있다. 물증발은, 교반하면서 또는 하지 않으면서, 20 내지 65℃ 범위의 온도에서 물을 증류시킴으로써 수행될 수 있다.
- [0079] 목적하는 경우 pH 값을 조정하기 위해, 유기 산, 예컨대 포름산, 아세트산, 락트산, 또는 디카르복실산, 예컨대 아디프산, 타르타르산, 말산, 말레산, 또는 푸마르산, 또는 상기 산 중 둘 이상의 혼합물이 첨가될 수 있다. 아세트산 또는 포름산의 첨가가 바람직하다. 기타 구현예에서, pH 값은 염기, 예를 들어 NaOH 또는 KOH 의 첨가에 의해 조정될 수 있다.
- [0080] 본 발명의 방법은 빠른 혼합을 지지하는 조건, 예를 들어 교반 하에서 수행될 수 있다.
- [0081] 본 발명의 또 다른 양상은 파이프 또는 컨테이너로의 운반을 위한 본 발명에 따른 수성 제형의 용도에 관한 것이다. 본 발명의 맥락에서, 파이프 또는 컨테이너로의 운반은 바람직하게는 착화제 (A) 또는 착화제 (B) 가 제조되는 플랜트부에 대한 것이 아니고, 착화제 (A) 또는 착화제 (B) 가 제조된 해당 제조 플랜트부를 형성하는 저장 빌딩에 대한 것도 아니다. 예를 들어, 컨테이너는 탱크, 바틀, 카트, 로드 컨테이너, 및 탱크 웨건으로부터 선택될 수 있다. 파이프는 예를 들어 5 cm 내지 1 m 범위에서 임의의 직경을 가질 수 있고, 착화제 (A) 및 (B) 의 알칼리성 용액에 대해 안정한 임의의 물질로 제조될 수 있다. 또한, 파이프로의 운반은 전체 운반 시스템을 형성하는 펌프를 포함할 수 있다.
- [0082] 본 발명에 따른 수용액은 홈케어 적용, 특히 자동 식기세척용으로 사용될 수 있다.
- [0083] 본 발명은 추가로 하기 작업예에 의해 예시된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0084] 작업에
- [0085] 본 발명의 맥락에서, 백분율은 달리 명백히 언급되지 않는 한 중량% 를 의미한다.
- [0086] 하기 물질을 사용하였다:
- [0087] 착화제 (A.1): MGDA 의 트리소듐 염 (40 중량% 수용액, pH 값: 13 으로, 또는 분말, 해당 1 중량% 수용액의 pH 값: 13, 잔류 수분: 15 중량% 로 제공됨)
- [0088] 착화제 (B.1): L-GLDA 의 테트라소듐 염 (47% 수용액)
- [0089] 염 (D.1): 포타슘 포르메이트 (50% KOH 수용액 및 농축 포름산의 첨가에 의해 제자리에서 생성됨)
- [0090] 중합체 (C.1): 폴리에틸렌이민 (N 원자는 CH_2COOH 기로 알킬화됨, 치환도: 80.0 mol-%, COOH 기는 NaOH 로 완전 중화됨, 분지형. M_n : 50,000 g/mol, 중합체 (B.1) 및 이의 해당 폴리에틸렌이민의 아민수의 측정 (각각 ASTM D2074-07, 2007 edition 에 따라 측정됨), 및 해당 CH_2COOH 기 개수의 산출로 측정됨. 분자량은 모든 COOH 기는 중화된 해당 소듐 염에 대한 것임. 중합체 (C.1) 을 40 중량% 수용액으로 적용시킴.
- [0091] I. 본 발명에 따른 착화제 (A) 및 (B) 를 함유하는 수성 제형의 제조
- [0092] I.1 (A.1), (B.1), (C.1) 및 (D.1) 을 함유하는 수용액의 제조
- [0093] 250 ml 플라스크를 60 g 의 40% 착화제 (A.1) 용액으로 채웠다. 이후, 0.3 g 의 40% 중합체 (C.1) 수용액을 첨가하고, 1 분 동안 교반하였다. 이후, 51.1 g 의 47% 착화제 (B.1) 수용액을 첨가하고, 1 분 동안 교반하였다. 이어서, 10.67 g 의 50% KOH 수용액을 첨가하고, 1 분 동안 교반한 다음, 6.02 g 의 농축 포름산을 15 분 이내에 첨가하여, 포타슘 포르메이트 (D.1) 을 제자리에서 형성시켰다. 이에 따라 수득된 제형을 1 시간 동안 교반한 다음, 증발에 의해 90℃, 표준 압력 및 공기 하에서 28.09 g 의 물을 제거하였다.
- [0094] 이에 따라 수득된 본 발명의 제형은 점도가 370 mPa · s (25℃) 이고, 밀도가 1.47 kg/l (23℃) 였다.
- [0095] 이에 따라 수득된 본 발명의 제형은 헤이즈 없이 3 주 초과 동안 -7℃ 에서 저장될 수 있었다.