



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년03월06일

(11) 등록번호 10-1955058

(24) 등록일자 2019년02월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C11D 3/00 (2006.01) C11D 11/00 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7013603

(22) 출원일자(국제) 2012년10월24일

심사청구일자 2017년07월27일

(85) 번역문제출일자 2014년05월21일

(65) 공개번호 10-2014-0091560

(43) 공개일자 2014년07월21일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2012/071018

(87) 국제공개번호 WO 2013/060706

국제공개일자 2013년05월02일

(30) 우선권주장

11186445.0 2011년10월25일

유럽특허청(EPO)(EP)

61/550,935 2011년10월25일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020100016215 A*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 윤미란

(54) 발명의 명칭 세탁 과정에서의 오염 재부착방지제 및 방오제로서의 아크릴레이트 공중합체의 용도

(57) 요약

본 발명은 세탁 과정에서의 오염 재부착방지제 및 방오제로서의 아크릴레이트 공중합체에 관한 것이다. 본 발명의 추가 측면은 세탁 과정에서 오염 재부착을 방지하고 텍스타일로부터 오염을 보다 용이하게 방출시키는 방법, 및 상기 아크릴레이트 공중합체를 함유하는 세제 제제이다.

(72) 발명자

페레라, 다리오

스위스 체하-4054 바젤 블라우엔스트라쎄 17

바렐라이오, 폴라

독일 40593 뒤셀도르프 파울-게르하르트-스트라쎄
2

준케스, 크리스타

독일 40595 뒤셀도르프 안 데르 가라테르 모떼 6

폰 리빈스키, 볼프강

독일 40593 뒤셀도르프 라이넨베버베크 12

(56) 선행기술조사문현

WO2011112944 A1*

JP2006111869 A

JP2003252934 A

JP2004359947 A

JP2005206833 A

JP2006219554 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문현

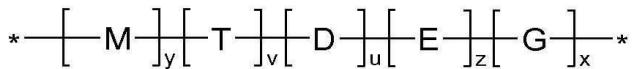
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 I의 1종 이상의 아크릴레이트 랜덤 공중합체를 포함하는, 수성 세탁 과정에서의 오염 재부착방지제 및 방오제로서의 작용제.

<화학식 I>



상기 식에서,

u, v, x, y 및 z는 각각의 반복 단위 또는 유도된 단량체가 공중합체 내에 함유되어 있는 중량 백분율을 나타내고;

u, v, x, y 및 z의 합은 공중합체의 총 중량에 대해 총 100 중량%이고;

y는 공중합체의 0 중량% 내지 40 중량%이고;

v는 공중합체의 5 중량% 내지 75 중량%이고;

u는 공중합체의 5 중량% 내지 80 중량%이고;

z는 공중합체의 0 중량% 내지 60 중량%이고;

x는 공중합체의 1 중량% 내지 50 중량%이고;

*는 말단 기, 또는 촉매 잔기이고;

M, T, D, E 및 G는 서로 공유 결합되고;

M은 2-비닐톨루엔, 3-비닐톨루엔, 4-비닐톨루엔, 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체로부터 유도되고;

T, D 및 E는 각각 2-에틸헥실 아크릴레이트, 모노메톡시폴리에틸렌 글리콜 모노메타크릴레이트 및 2-히드록시에틸 메타크릴레이트이고;

G는 비닐이미다졸로부터 유도되고;

단, T, D 및 E는 서로 상이하고, 화학식 I의 아크릴레이트 랜덤 공중합체는 1,000 내지 75,000 amu의 중량 평균 분자량을 갖는 작용제.

청구항 2

제1항에 있어서, 화학식 I의 아크릴레이트 랜덤 공중합체가 친양쪽성 특성을 갖는 것인 작용제.

청구항 3

제1항에 있어서, 수성 세탁 과정이 가정 세탁 과정인 작용제.

청구항 4

제1항에 정의된 바와 같은 화학식 I을 갖는 1종 이상의 아크릴레이트 랜덤 공중합체를 수성 세탁 과정에서 오염 재부착방지제 및 방오제로서 적용하는 것을 포함하는, 수성 세탁 과정 동안 텍스타일 상의 오염 재부착을 방지하고 텍스타일로부터 오염을 방출시키는 방법.

청구항 5

I) 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 1 내지 50 중량%의 A) 1종 이상의 계면활성제;

- II) 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 0 내지 70 중량%의 B) 1종 이상의 빌더 물질;
- III) 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 0 내지 30 중량%의 C) 1종 이상의 퍼옥시드 및/또는 퍼옥시드-형성 물질;
- IV) 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 0.05 내지 10 중량%, 0.05 내지 5 중량%, 또는 0.1 내지 4 중량%의 D) 제1항에 정의된 바와 같은 1종 이상의 아크릴레이트 랜덤 공중합체;
- V) 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 0 내지 60 중량%의 E) 1종 이상의 추가의 첨가제; 및
- VI) 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 0 내지 90 중량%의 F) 물
을 포함하는 세제 조성물.

청구항 6

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 세탁 과정에서의 오염 재부착방지제 및 방오제로서의 아크릴레이트 공중합체에 관한 것이다. 본 발명의 추가 측면은 세탁 과정에서 오염 재부착을 방지하고 텍스타일로부터 오염을 보다 용이하게 방출시키는 방법, 및 상기 아크릴레이트 공중합체를 함유하는 세제 제제이다.

배경 기술

[0002] 통상의 가정 세척 방법에서, 오염은, 특히 차선의 세제 제제를 사용하는 경우에 및/또는 보다 낮은 세척 온도에서, 더러운 텍스타일로부터 세척액으로 방출된 후에 다시 텍스타일에 재부착될 수 있다. 이러한 경우에, 다중-사이클 세척 후에 세탁물의 회색화가 나타나게 된다. 추가의 문제점은 차선의 세제 제제를 사용하는 경우에 및/또는 보다 낮은 세척 온도에서 텍스타일로부터 일부 유형의 오염 및 오물을 제거하기 어렵다는 점이며, 이는 이러한 오염 및 오물이 섬유 표면에 강하게 붙어 있거나 섬유 내에 강하게 흡수되어 있기 때문이다.

[0003] 세탁 과정에서의 오염 재부착방지제 및 방오제로서의 여러 작용제의 용도는 공지되어 있다. 예는 카르복시메틸 셀룰로스 또는 테레프탈산 및 폴리에틸렌 글리콜로부터의 중합체의 음이온성 유도체이다 (예를 들어, 문헌 [E. Smulders in "Laundry Detergents" Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002, page 88] 참조). 오염 재부착방지제는 다양한 메카니즘에 의해 작용할 수 있다. 방오제에 관하여, 이들은 세탁물 세척 동안 섬유 표면 상에 부착 및 축적되어서, 섬유의 표면 특성을 변형시키는 것으로 종종 추정된다. 이러한 변형된 섬유 표면 상에 후속적으로 부착되는 오염 및 오물을 후속 세척 사이클에서 보다 용이하게 방출된다.

발명의 내용

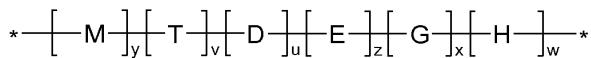
[0004] 본 발명의 목적은, 세탁 과정에서 오염 재부착을 방지할 수 있고 텍스타일로부터 오염 및 오물을 보다 용이하게 방출시킬 수 있게 하는, 가정 분야에 적합한 개선된 방법을 제공하는 것이다. 추가의 목적은 그 방법에 적합한 세척 제제를 제공하는 것이다.

[0005] 놀랍게도, 언급된 목적은 특정한 아크릴레이트 공중합체의 사용에 의해 대부분 충족될 수 있는 것으로 밝혀졌다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0006] 본 발명의 한 측면은 수성 세탁 과정에서의 오염 재부착방지제 및 방오제로서의 하기 화학식 I을 갖는 1종 이상의 아크릴레이트 공중합체의 용도이다.

[0007] <화학식 I>



[0008]

[0009] 상기 식에서,

[0010] u, v, w, x, y 및 z는 각각의 반복 단위 또는 유도된 단량체가 공중합체 내에 함유되어 있는 중량 백분율을 나타내고;

[0011] u, v, w, x, y 및 z의 합은 공중합체의 총 중량에 대해 총 100 중량%이고;

[0012] y는 공중합체의 약 0 중량% 내지 약 40 중량%이고;

[0013] v는 공중합체의 약 5 중량% 내지 약 75 중량%이고;

[0014] u는 공중합체의 약 5 중량% 내지 약 80 중량%이고;

[0015] z는 공중합체의 약 0 중량% 내지 약 60 중량%이고;

[0016] x는 공중합체의 약 1 중량% 내지 약 50 중량%이고;

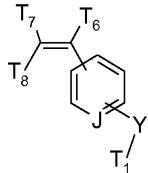
[0017] w는 공중합체의 약 0 중량% 내지 약 50 중량%이고;

[0018] *는 말단 기, 예를 들어 촉매 잔기이고;

[0019] M, T, D, E, G 및 H는 서로 공유 결합되고;

[0020] M은 하기 화학식 II의 1종 이상의 단량체로부터 유도되고;

[0021] <화학식 II>

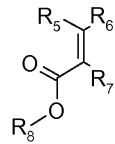


[0022]

[0023] (상기 식에서, T₆, T₇ 및 T₈은 C₁-C₄알킬 또는 수소이고; Y는 직접 결합, -O-, -S-, -N(H)- 또는 -N(T₁)-이고; T₁은 수소 또는 C₁-C₄알킬이고; J는 질소 또는 탄소 원자임)

[0024] T, D 및 E는 독립적으로 하기 화학식 III의 1종 이상의 단량체로부터 유도된다.

[0025] <화학식 III>



[0026]

[0027] (상기 식에서, R₅, R₆ 및 R₇은 동일하거나 상이할 수 있고 수소 또는 C₁-C₂₂ 알킬을 나타내고;

[0028] R₈은 C₁-C₃₀ 알킬, C₆-C₁₅ 시클로알킬 또는 C₆-C₁₅ 아릴이며; 상기 치환된 알킬, 상기 시클로알킬 또는 상기 아릴은 또한 1개 이상의 -OH 및/또는 NH₂ 기에 의해 치환될 수 있거나; 또는 상기 알킬 또는 상기 시클로알킬에는 1개 이상의 -O- 기 및/또는 -N(H)- 기가 개재될 수 있고; w는 알킬 또는 시클로알킬이 1개 이상의 -OH 및/또는 NH₂ 기에 의해 치환된 경우에 0 초과임)

[0029] G는 1개 이상의 염기성 고리 질소 원자를 갖는 헤테로시클릭 기를 포함하거나 이러한 헤테로시클릭 기가 중합 후에 부착되는 1종 이상의 단량체로부터 유도되고;

[0030] H는 톨루엔 디이소시아네이트 (모든 이성질체), 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 톨리딘 디이소시아네이트, 디아니시딘 디이소시아네이트, m-크실릴렌 디이소시아네이트, p-페닐렌 디이소시아네이트, m-페닐렌 디이소시아네이트, 1-클로로-2,4-페닐렌 디이소시아네이트, 3,3'-디메틸-4,4'-비스페닐렌 디이소시아네이트, 4,4'-비스(2-메틸이소시아네이토페닐)메탄, 4,4'-비스페닐렌 디이소시아네이트,

4,4'-비스(2-메톡시이소시아네이토페닐)메탄, 1-니트로페닐-3,5-디이소시아네이트, 4,4'-디이소시아네이토디페닐 에테르, 3,3'-디클로로-4,4'-디이소시아네이토디페닐 에테르, 3,3'-디클로로-4,4'-디이소시아네이토디페닐 메탄, 4,4'-디이소시아네이토디벤질, 3,3'-디메톡시-4,4'-디이소시아네이토디페닐, 2,2'-디메틸-4,4'-디이소시아네이토디페닐, 2,2'-디클로로-5,5'-디메톡시-4,4'-디이소시아네이토디페닐, 3,3'-디클로로-4,4'-디이소시아네이토디페닐, 1,2-나프탈렌 디이소시아네이트, 4-클로로-1,2-나프탈렌 디이소시아네이트, 4-메틸-1,2-나프탈렌 디이소시아네이트, 1,5-나프탈렌 디이소시아네이트, 1,6-나프탈렌 디이소시아네이트, 1,7-나프탈렌 디이소시아네이트, 1,8-나프탈렌 디이소시아네이트, 4-클로로-1,8-나프탈렌 디이소시아네이트, 2,3-나프탈렌 디이소시아네이트, 2,7-나프탈렌 디이소시아네이트, 1,8-디니트로-2,7-나프탈렌 디이소시아네이트, 1-메틸-2,4-나프탈렌 디이소시아네이트, 1-메틸-5,7-나프탈렌 디이소시아네이트, 6-메틸-1,3-나프탈렌 디이소시아네이트, 7-메틸-1,3-나프탈렌 디이소시아네이트, 1,2-에탄 디이소시아네이트, 1,3-프로판 디이소시아네이트, 1,4-부탄 디이소시아네이트, 2-클로로프로판-1,3-디이소시아네이트, 웨타메틸렌 디이소시아네이트, 프로필렌-1,2-디이소시아네이트, 1,8-옥탄 디이소시아네이트, 1,10-데칸 디이소시아네이트, 1,12-도데칸 디이소시아네이트, 1,16-헥사데칸 디이소시아네이트, 1,3- 및 1,4-시클로헥산 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 2,2,4- 및 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이량체화 리놀레산으로부터 수득된 이량체 산 유도된 디이소시아네이트인 디이소시아네이트 또는 그의 혼합물, 4,4'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 3-이소시아네이토메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥실 디이소시아네이트, 리신 메틸 에스테르 디이소시아네이트, 비스(2-이소시아네이토에틸) 푸마레이트, 비스(2-이소시아네이토에틸) 카르보네이트, m-테트라메틸크릴렌 디이소시아네이트, 아크릴로나트릴 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체로부터 유도되며;

[0031]

단, T, D 및 E는 서로 상이하다.

[0032]

화학식 I의 아크릴레이트 공중합체에 대해, $u+v+w+x+y+z$ 는 공중합체의 총 중량에 대해 100 중량%이다.

[0033]

본 발명에 따른 화학식 I의 아크릴레이트 공중합체는 3종 이상의 다양한 단량체들로부터 유도된다. 본 발명의 또 다른 측면은 4종 이상의 다양한 단량체들로부터 유도된 화학식 I의 아크릴레이트 공중합체이다.

[0034]

예를 들어 M은 스티렌, 알파-메틸스티렌, 2-비닐톨루엔, 3-비닐톨루엔, 4-비닐톨루엔, 에틸비닐벤젠 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체로부터 유도된다.

[0035]

예를 들어 D 및 E는 독립적으로 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 프로필 (메트)아크릴레이트, 부틸 (메트)아크릴레이트, 이소부틸 (메트)아크릴레이트, 헥실 (메트)아크릴레이트, 시클로헥실 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 옥틸 (메트)아크릴레이트, 테실 (메트)아크릴레이트, 도데실 (메트)아크릴레이트, 2-에틸 헥실 (메트)아크릴레이트, 디메틸 아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 이소보르닐 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 베헤닐 (메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트, 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트, EO-PO-모노(메트)아크릴레이트 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체로부터 유도된다.

[0036]

전형적으로 G는 비닐이미다졸, 2-비닐파리딘, 4-비닐파리딘, 2-메틸-N-비닐이미다졸, 비닐파롤리돈, 비닐카르바졸 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0037]

구체적 실시양태에서, G는 1-(2-히드록시에틸)-페롤리딘, 2-(1-페롤리딜)-에틸아민, 2-(1-페페리딜)-에틸아민, 1-(2-히드록시에틸)-페페리딘, 1-(2-아미노프로필)-페페리딘, N-(2-히드록시에틸)-헥사메틸렌아민, 4-(2-히드록시에틸)-모르폴린, 2-(4-모르폴리닐)-에틸아민, 4-(3-아미노프로필)-모르폴린, 1-(2-히드록시에틸)-페페라진, 1-(2-아미노에틸)-페페라진, 1-(2-히드록시에틸)-2-알킬이미다졸린, 1-(3-아미노프로필)-이미다졸, (2-아미노에틸)-페리딘, (2-히드록시에틸)-페리딘, (3-히드록시프로필)-페리딘, (히드록시메틸)-페리딘, N-메틸-2-히드록시-메틸-페페리딘, 1-(2-히드록시에틸)-이미다졸, 2-아미노-6-메톡시벤조티아졸, 4-아미노메틸-페리딘, 4-아미노-2-메톡시페리미딘, 2-메르캅토페리미딘, 2-메르캅토-벤즈이미다졸, 3-메르캅토-1,2,4-트리아졸, 3-아미노-1,2,4-트리아졸, 2-이소프로필-이미다졸, 2-에틸-이미다졸, 4-메틸-이미다졸, 2-메틸-이미다졸, 2-에틸-4-메틸-이미다졸, 2-페닐-이미다졸, 4-니트로-이미다졸 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

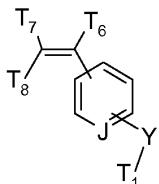
[0038]

예를 들어 H는 톨루엔 디이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 톨리딘 디이소시아네이트, m-크실릴렌 디이소시아네이트, p-페닐렌 디이소시아네이트, m-페닐렌 디이소시아네이트, 1-클로로-2,4-페닐렌 디이소시아네이트, 3,3'-디메틸-4,4'-비스페닐렌 디이소시아네이트, 4,4'-비스페닐렌 디이소시아네이트, 4,4'-비스(2-메톡시이소시아네이토페닐)메탄, 4,4'-디이소시아네이토디페닐 에테르, 4,4'-디이소시아네이토디벤질, 3,3'-디

메톡시-4,4'-디이소시아네이토디페닐, 2,2'-디메틸-4,4'-디이소시아네이토디페닐, 2,2'-디클로로-5,5'-디메톡시-4,4'-디이소시아네이토디페닐, 3,3'-디클로로-4,4'-디이소시아네이토디페닐, 1,3-프로판 디이소시아네이트, 1,4-부탄 디이소시아네이트, 2-클로로프로판-1,3-디이소시아네이트, 펜타메틸렌 디이소시아네이트, 프로필렌-1,2-디이소시아네이트, 1,8-옥탄 디이소시아네이트, 1,10-데칸 디이소시아네이트, 1,12-도데칸 디이소시아네이트, 1,16-헥사데칸 디이소시아네이트, 1,3- 및 1,4-시클로헥산 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 2,2,4- 및 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 4,4'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 3-이소시아네이토메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥실 디이소시아네이트, 리신 메틸 에스테르 디이소시아네이트, m-테트라메틸크릴렌 디이소시아네이트 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체로부터 유도된다.

[0039] 화학식 I의 화합물에 대한 본 발명의 또 다른 실시양태는 M이 하기 화학식 II의 1종 이상의 단량체로부터 유도된다는 것이다.

[0040] <화학식 II>

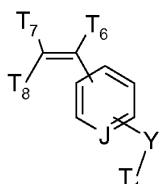


[0041]

[0042] 상기 식에서, T₆, T₇ 및 T₈은 메틸, 에틸 또는 수소이고; Y는 직접 결합이고; T₁은 수소 또는 C₁-C₄ 알킬이고; J는 탄소 원자이다.

[0043] 화학식 I의 화합물에 대한 본 발명의 또 다른 실시양태는 M이 하기 화학식 II의 1종 이상의 단량체로부터 유도된다는 것이다.

[0044] <화학식 II>



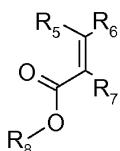
[0045]

[0046] 상기 식에서, T₆, T₇ 및 T₈은 메틸 또는 수소이고; Y는 직접 결합이고; T₁은 수소, 메틸 또는 에틸이고; J는 탄소 원자이다.

[0047] 화학식 I의 화합물에 대한 본 발명의 또 다른 실시양태는 M이 스티렌, 알파-메틸스티렌, 2-비닐톨루엔, 3-비닐톨루엔, 4-비닐톨루엔, 에틸비닐벤젠 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체로부터 유도된다는 것이다.

[0048] 화학식 I의 화합물에 대한 본 발명의 또 다른 실시양태는 T, D 및 E가 독립적으로 하기 화학식 III의 1종 이상의 단량체로부터 유도된다는 것이다.

[0049] <화학식 III>



[0050]

[0051] 상기 식에서, R₅, R₆ 및 R₇은 동일하거나 상이할 수 있고 수소 또는 C₁-C₁₂ 알킬을 나타내고;

- [0052] R_8 은 $C_{1-C_{18}}$ 알킬 또는 $C_{6-C_{15}}$ 시클로알킬이며; 상기 치환된 알킬 또는 상기 시클로알킬은 또한 1개 이상의 -OH 및/또는 NH_2 기에 의해 치환될 수 있고; 상기 알킬 또는 상기 시클로알킬에는 1개 이상의 -O- 기 및/또는 -N(H)- 기가 개재될 수 있다.
- [0053] 화학식 I의 화합물에 대한 본 발명의 또 다른 실시양태는 T, D 및 E가 독립적으로 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 프로필(메트)아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트, 이소부틸(메트)아크릴레이트, 헥실(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 옥틸(메트)아크릴레이트, 데실(메트)아크릴레이트, 도데실(메트)아크릴레이트, 디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 이소보르닐(메트)아크릴레이트, 스테아릴(메트)아크릴레이트, 베헤닐(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜모노(메트)아크릴레이트, 글리시딜(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜모노(메트)아크릴레이트, EO-PO-모노(메트)아크릴레이트 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체로부터 유도된다는 것이다. 괄호는 화학식 III의 단량체가 메타크릴산 또는 아크릴산 기재의 에스테르인 것을 나타낸다.
- [0054] 본 발명의 또 다른 실시양태는 염기성 질소 원자를 갖는 헤테로시클릭 기를 함유하는 G로부터 유도된 단량체가 부착되어 있는 중합체 쇄를 포함하는 화학식 I의 아크릴레이트 공중합체이다. 이러한 쇄는 비닐 및 이러한 헤테로시클릭 기를 둘 다 함유하는 화합물을 계내-중합시킴으로써, 또는 상응하는 반응성 기를 함유하는 중합체 쇄에 헤테로시클릭 기를 추후 부착시킴으로써 수득될 수 있다.
- [0055] 바람직한 것은 2 내지 14, 보다 특히 5 내지 14, 가장 바람직하게는 5 내지 12의 pKa 값을 갖는 염기성 질소 기를 갖는 헤테로시클릭 기이다. 이를 pKa 값은 25°C에서의 물 중 0.01 몰 농도에서의 그의 측정에 관한 것이다. 이를 염기성 기는 본 발명에 따른 아크릴레이트 공중합체에 염기 특성을 부여한다. 이러한 염기성 기는 아크릴레이트 공중합체가 유기 및/또는 무기 염을 형성하도록 한다. 따라서, 아크릴레이트 공중합체는 이러한 염의 형태로 사용될 수 있다.
- [0056] 이를 염은 유기 산, 예를 들어 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 방향족 산 또는 22개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 및 시클로지방족 산을 사용하여 중합체를 중화함으로써 수득된다. 바람직한 것은 중합체와 유기 모노카르복실산의 염이다. 무기 산은, 예를 들어 염산, 브로민화수소산, 아황산, 황산 등이다.
- [0057] 계내-중합하기에 적합한 화학식 I의 G의 화합물은 비닐이미다졸, 2-비닐피리딘, 4-비닐피리딘, 2-메틸-N-비닐이미다졸, 비닐피롤리돈, 비닐카르바졸 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0058] 1개 이상의 염기성 질소 원자를 함유하고 화학식 I의 중합체 쇄 G에 부착될 수 있는 적합한 화합물은 특히 EP-A-154,678에 기재되어 있다.
- [0059] 1개 이상의 염기성 질소 원자를 함유하고 화학식 I의 중합체 쇄 G에 부착될 수 있는 적합한 화합물은 1-(2-히드록시에틸)-피롤리딘, 2-(1-피롤리딜)-에틸아민, 2-(1-피페리딜)-에틸아민, 1-(2-히드록시에틸)-피페리딘, 1-(2-아미노프로필)-피페리딘, N-(2-히드록시에틸)-헥사메틸렌이민, 4-(2-히드록시에틸)-모르폴린, 2-(4-모르폴리닐)-에틸아민, 4-(3-아미노프로필)-모르풀린, 1-(2-히드록시에틸)-피페라진, 1-(2-아미노에틸)-피페라진, 1-(2-히드록시에틸)-2-알킬이미다졸린, 1-(3-아미노프로필)-이미다졸, (2-아미노에틸)-피리딘, (2-히드록시에틸)-피리딘, (3-히드록시프로필)-피리딘, (히드록시메틸)-피리딘, N-메틸-2-히드록시-메틸-피페리딘, 1-(2-히드록시에틸)-이미다졸, 2-아미노-6-메톡시벤조티아졸, 4-아미노메틸-피리딘, 4-아미노-2-메톡시피리미딘, 2-메르캅토피리미딘, 2-메르캅토-벤즈이미다졸, 3-메르캅토-1,2,4-트리아졸, 3-아미노-1,2,4-트리아졸, 2-이소프로필-이미다졸, 2-에틸-이미다졸, 4-메틸-이미다졸, 2-메틸-이미다졸, 2-에틸-4-메틸-이미다졸, 2-페닐-이미다졸, 4-니트로-이미다졸 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0060] 화학식 I의 화합물에 대한 본 발명의 또 다른 실시양태는 H가 톨루엔 디이소시아네이트(모든 이성질체), 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 톨리딘 디이소시아네이트, 디아니시딘 디이소시아네이트, m-크실릴렌 디이소시아네이트, p-페닐렌 디이소시아네이트, m-페닐렌 디이소시아네이트, 1-클로로-2,4-페닐렌 디이소시아네이트, 3,3'-디메틸-4,4'-비스페닐렌 디이소시아네이트, 4,4'-비스(2-메톡시이소시아네이토페닐)메탄, 4,4'-디이소시아네이토디페닐 에테르, 3,3'-디클로로-4,4'-디이소시아네이토디페닐 에테르, 3,3'-디클로로-4,4'-디이소시아네이토디페닐 에테르, 2,2'-디메틸-4,4'-디이소시아네이토디페닐, 2,2'-디클로로-5,5'-디메톡시-4,4'-디이소시아네이토디페닐, 3,3'-디클로로-4,4'-디이소시아네이토디페닐, 1,2-에탄 디이소시아네이트, 1,3-프로판 디이소시아네이트, 1,4-부탄 디이소시아네이트, 2-클로로프로판-1,3-디이소시아네이트, 펜타메틸렌 디이소시아네이트, 프로필렌-1,2-디이소시아네이트, 1,8-옥탄 디이소시아네이트, 1,10-데칸 디이소시아네이트, 1,12-도데칸 디이소시아네이트이다.

네이트, 1,16-헥사데칸 디이소시아네이트, 1,3- 및 1,4-시클로헥산 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 2,2,4- 및 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이량체화 리놀레산으로부터 수득된 이량체산 유도된 디이소시아네이트인 디이소시아네이트 또는 그의 혼합물, 4,4'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 3-이소시아네이토메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥실 디이소시아네이트, 리신 메틸 에스테르 디이소시아네이트, m-테트라메틸크릴렌 디이소시아네이트 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체로부터 유도된다는 것이다.

[0061] 본 발명에 따른 화학식 I의 아크릴레이트 공중합체는 다관능성 단량체에 의해 가교될 수 있다. 이러한 다관능성 단량체는 디비닐 벤젠, 트리비닐벤젠, 디비닐톨루엔, 디비닐피리딘, 디비닐나프탈렌, 디비닐크릴렌, 에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디비닐 에테르, 트리비닐시클로헥산, 알릴 (메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 프로필렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 2,2-디메틸프로판-1,3-디(메트)아크릴레이트, 1,3-부틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 200 디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 600 디(메트)아크릴레이트, 에톡실화 비스페놀 A 디(메트)아크릴레이트, 폴리(부탄디올) 디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리에톡시 트리(메트)아크릴레이트, 글리세릴 프로포시 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 모노하드록시펜타(메트)아크릴레이트, 디비닐 실란, 트리비닐 실란, 디메틸 디비닐 실란, 디비닐 메틸 실란, 메틸 트리비닐 실란, 디페닐 디비닐 실란, 디비닐 페닐 실란, 트리비닐 페닐 실란, 디비닐 메틸 페닐 실란, 테트라비닐 실란, 디메틸 비닐 디실록산, 폴리(메틸 비닐 실록산), 폴리(비닐 히드로 실록산), 폴리(페닐 비닐 실록산) 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0062] 전형적으로 지수 x, y, z, u, v, w는 다음 의미를 갖는다:

[0063] y는 화학식 I의 공중합체의 약 0.1 중량% 내지 약 35 중량%이고;

[0064] v는 화학식 I의 공중합체의 약 5 중량% 내지 약 70 중량%이고;

[0065] u는 화학식 I의 공중합체의 약 5 중량% 내지 약 75 중량%이고;

[0066] z는 화학식 I의 공중합체의 약 0.1 중량% 내지 약 50 중량%이고;

[0067] x는 화학식 I의 공중합체의 약 1 중량% 내지 약 40 중량%이고;

[0068] w는 화학식 I의 공중합체의 약 0.1 중량% 내지 약 45 중량%이다.

[0069] 성분 (b)인 화학식 I에 따른 랜덤 공중합체의 중량-평균 분자량은 약 500 amu 내지 약 1,000,000 원자 질량 단위 (amu)의 중량-평균 분자량을 나타낸다. 본 발명의 또 다른 측면에서, 성분 (b)인 화학식 I의 랜덤 공중합체의 중량-평균 분자량은 약 500 amu 내지 약 500,000 amu의 중량-평균 분자량을 나타낸다. 본 발명의 또 다른 측면에서, 성분 (b)인 화학식 I의 랜덤 공중합체의 중량-평균 분자량은 약 500 amu 내지 약 100,000 amu의 중량-평균 분자량을 나타낸다. 본 발명의 또 다른 측면에서, 성분 (b)인 화학식 I의 랜덤 공중합체의 중량-평균 분자량은 약 1000 amu 내지 약 75,000 amu의 중량-평균 분자량을 나타낸다.

[0070] 아크릴레이트 공중합체는 공지되어 있으며, 일부는 시판 품목이다. 이들은, 예를 들어 WO 08/122517에 기재되어 있다.

[0071] 특히 바람직한 랜덤 공중합체는 WO 08/122517에 기재된 실시예 13의 것이다. 공중합체는 전형적 라디칼 중합에 의해 제조된다.

[0072] 예를 들어 화학식 I의 랜덤 공중합체는 친양쪽성 특성을 갖는다.

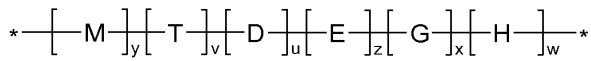
[0073] 수성 세탁 과정은 가정용 세탁 과정인 것으로 의도된다.

[0074] 예를 들어 텍스타일은 폴리에스테르, 폴리아크릴, 면, 울, 폴리아미드 또는 그의 혼합물로부터 제조되며, 바람직하게는 텍스타일은 면이다.

[0075] 본 발명의 또 다른 측면은, 하기 화학식 I을 갖는 1종 이상의 아크릴레이트 공중합체를 수성 세탁 과정에서 오염 재부착방지제 및 방오제로서 적용하는 것을 포함하는, 수성 세탁 과정 동안 텍스타일 상의 오염 재부착을 방

지하고 텍스타일로부터 오염을 방출시키는 방법이다.

[0076] <화학식 I>



상기 식에서,

[0079] u, v, w, x, y 및 z는 각각의 반복 단위 또는 유도된 단량체가 공중합체 내에 함유되어 있는 중량 백분율을 나타내고;

[0080] u, v, w, x, y 및 z의 합은 공중합체의 총 중량에 대해 총 100 중량%이고;

[0081] y는 공중합체의 약 0 중량% 내지 약 40 중량%이고;

[0082] v는 공중합체의 약 5 중량% 내지 약 75 중량%이고;

[0083] u는 공중합체의 약 5 중량% 내지 약 80 중량%이고;

[0084] z는 공중합체의 약 0 중량% 내지 약 60 중량%이고;

[0085] x는 공중합체의 약 1 중량% 내지 약 50 중량%이고;

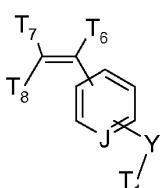
[0086] w는 공중합체의 약 0 중량% 내지 약 50 중량%이고;

[0087] *는 말단 기, 예를 들어 촉매 잔기이고;

[0088] M, T, D, E, G 및 H는 서로 공유 결합되고;

[0089] M은 하기 화학식 II의 1종 이상의 단량체로부터 유도되고;

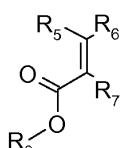
[0090] <화학식 II>



[0091] (상기 식에서, T₆, T₇ 및 T₈은 C₁-C₄ 알킬 또는 수소이고; Y는 직접 결합, -O-, -S-, -N(H)- 또는 -N(T₁)-이고; T₁은 수소 또는 C₁-C₄ 알킬이고; J는 질소 또는 탄소 원자임)

[0093] T, D 및 E는 독립적으로 하기 화학식 III의 1종 이상의 단량체로부터 유도되고;

[0094] <화학식 III>



[0095] (상기 식에서, R₅, R₆ 및 R₇은 동일하거나 상이할 수 있고 수소 또는 C₁-C₂₂-알킬을 나타내고;

[0097] R₈은 C₁-C₃₀ 알킬, C₆-C₁₅ 시클로알킬 또는 C₆-C₁₅ 아릴이며; 상기 치환된 알킬, 상기 시클로알킬 또는 상기 아릴은 또한 1개 이상의 -OH 및/또는 NH₂기에 의해 치환될 수 있거나; 또는 상기 알킬 또는 상기 시클로알킬에는 1개 이상의 -O- 기 및/또는 -N(H)- 기가 개재될 수 있음)

[0098] G는 1개 이상의 염기성 고리 질소 원자를 갖는 헤테로시클릭 기를 포함하거나 이러한 헤�테로시클릭 기가 중합

후에 부착되는 1종 이상의 단량체로부터 유도되고;

[0099] H는 툴루엔 디이소시아네이트 (모든 이성질체), 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 툴리딘 디이소시아네이트, 디아니시딘 디이소시아네이트, m-크실릴렌 디이소시아네이트, p-페닐렌 디이소시아네이트, m-페닐렌 디이소시아네이트, 1-클로로-2,4-페닐렌 디이소시아네이트, 3,3'-디메틸-4,4'-비스페닐렌 디이소시아네이트, 4,4'-비스(2-메틸이소시아네이토페닐)메탄, 4,4'-비스페닐렌 디이소시아네이트, 4,4'-비스(2-메톡시이소시아네이토페닐)메탄, 1-니트로페닐-3,5-디이소시아네이트, 4,4'-디이소시아네이토디페닐 에테르, 3,3'-디클로로-4,4'-디이소시아네이토디페닐 에테르, 3,3'-디클로로-4,4'-디이소시아네이토디페닐 메탄, 4,4'-디이소시아네이토디벤질, 3,3'-디메톡시-4,4'-디이소시아네이토디페닐, 2,2'-디메틸-4,4'-디이소시아네이토디페닐, 2,2'-디클로로-5,5'-디메톡시-4,4'-디이소시아네이토디페닐, 3,3'-디클로로-4,4'-디이소시아네이토디페닐, 1,2-나프탈렌 디이소시아네이트, 4-클로로-1,2-나프탈렌 디이소시아네이트, 4-메틸-1,2-나프탈렌 디이소시아네이트, 1,5-나프탈렌 디이소시아네이트, 1,6-나프탈렌 디이소시아네이트, 1,7-나프탈렌 디이소시아네이트, 1,8-나프탈렌 디이소시아네이트, 4-클로로-1,8-나프탈렌 디이소시아네이트, 2,3-나프탈렌 디이소시아네이트, 2,7-나프탈렌 디이소시아네이트, 1,8-디니트로-2,7-나프탈렌 디이소시아네이트, 1-메틸-2,4-나프탈렌 디이소시아네이트, 1-메틸-5,7-나프탈렌 디이소시아네이트, 6-메틸-1,3-나프탈렌 디이소시아네이트, 7-메틸-1,3-나프탈렌 디이소시아네이트, 1,2-에탄 디이소시아네이트, 1,3-프로판 디이소시아네이트, 1,4-부탄 디이소시아네이트, 2-클로로프로판-1,3-디이소시아네이트, 펜타메틸렌 디이소시아네이트, 프로필렌-1,2-디이소시아네이트, 1,8-옥탄 디이소시아네이트, 1,10-데칸 디이소시아네이트, 1,12-도데칸 디이소시아네이트, 1,16-헥사데칸 디이소시아네이트, 1,3- 및 1,4-시클로헥산 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 2,2,4- 및 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이량체화 리놀레산으로부터 수득된 이량체 산 유도된 디이소시아네이트인 디이소시아네이트 또는 그의 혼합물, 4,4'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 3-이소시아네이토메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥실 디이소시아네이트, 리신 메틸 에스테르 디이소시아네이트, 비스(2-이소시아네이토에틸) 푸마레이트, 비스(2-이소시아네이토에틸) 카르보네이트, m-테트라메틸크실릴렌 디이소시아네이트, 아크릴로니트릴 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체로부터 유도되며;

[0100] 단, T, D 및 E는 서로 상이하다.

[0101] 랜덤 공중합체가 세제의 일부로서 사용되는 경우에, 이는 전체 세제 조성물의 중량을 기준으로 하여 0.05 내지 20 중량%의 양으로 존재할 수 있다.

[0102] 본 발명의 추가 측면은 다음을 포함하는 세제 조성물이다:

[0103] I) 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 1 내지 50 중량%의 A) 1종 이상의 계면활성제;

[0104] II) 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 0 내지 70 중량%의 B) 1종 이상의 빌더 물질;

[0105] III) 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 0 내지 30 중량%의 C) 1종 이상의 퍼옥시드 및/또는 퍼옥시드-형성 물질;

[0106] IV) 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 0.05 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 5 중량%, 보다 바람직하게는 0.1 내지 4 중량%의 D) 청구항 제1항에 정의된 바와 같은 1종 이상의 랜덤 공중합체;

[0107] V) 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 0 내지 60 중량%의 E) 1종 이상의 추가의 첨가제; 및

[0108] VI) 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 0 내지 90 중량%의 F) 물.

[0109] 본 발명에 따른 조성물은, 예를 들어 고체 퍼옥시드-함유 중질 세제, 섬세한 텍스타일을 위한 세제 분말, 유색 상품을 위한 세탁 세제 분말, 또는 구조화 (즉, 혼탁) 또는 비구조화 (즉, 투명) 수계 액체 세제일 수 있다.

[0110] 성분 A)의 계면활성제

[0111] 세제 제제는 통상적으로 음이온성, 양이온성, 비이온성 또는 양쪽성일 수 있는 1종 이상의 계면활성제를 포함할 것이다.

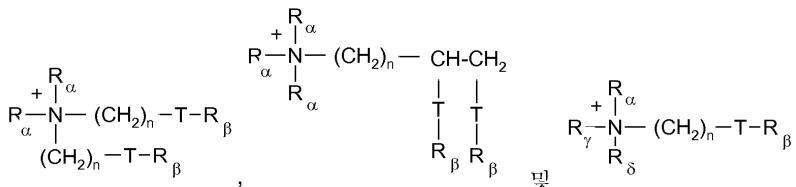
[0112] 음이온성 계면활성제는, 예를 들어 슬레이트, 슬포네이트 또는 카르복실레이트 계면활성제 또는 그의 혼합물일 수 있다. 바람직한 것은 알킬벤젠슬포네이트, 알킬 슬레이트, 알킬 에테르 슬레이트, 올레핀 슬포네이트, 지방산 염, 알킬 및 알케닐 에테르 카르복실레이트, 또는 α -술폰산 지방산 염 또는 그의 에스테르이다.

[0113] 바람직한 술포네이트는, 예를 들어 알킬 라디칼 내에 10 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬벤젠술포네이트, 알킬 라디칼 내에 8 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬 술페이트, 알킬 라디칼 내에 8 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬 에테르 술페이트, 및 팜 오일 또는 탈로우로부터 유도되고 알킬 모이어티 내에 8 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 지방산 염이다. 알킬 에테르 술페이트에 부가된 에틸렌 옥시드 단위의 평균 몰 수는 1 내지 20이고, 바람직하게는 1 내지 10이다. 음이온성 계면활성제의 양이온은 바람직하게는 알칼리 금속 양이온, 특히 나트륨 또는 칼륨, 보다 특히 나트륨이다. 바람직한 카르복실레이트는 화학식 $R_{19'}-\text{CON}(R_{20'})\text{CH}_2\text{COOM}_1$ 의 알칼리 금속 사르코시네이트이며, 여기서 $R_{19'}$ 은 C_9-C_{17} 알킬 또는 C_9-C_{17} 알케닐이고, $R_{20'}$ 은 C_1-C_4 알킬이고, M_1 은 알칼리 금속, 특히 나트륨이다.

[0114] 비이온성 계면활성제는, 예를 들어 1급 또는 2급 알콜 에톡실레이트, 특히 알콜 기당 평균 1 내지 20 mol의 에틸렌 옥시드로 에톡실화된 C_8-C_{20} 지방족 알콜일 수 있다. 바람직한 것은 알콜 기당 평균 1 내지 10 mol의 에틸렌 옥시드로 에톡실화된 1급 및 2급 $C_{10}-C_{15}$ 지방족 알콜이다. 비-에톡실화 비이온성 계면활성제, 예를 들어 알킬폴리글리코시드, 글리세롤 모노에테르 및 폴리히드록시아미드 (글루카미드)도 마찬가지로 사용될 수 있다.

[0115] 음이온성 및/또는 비이온성 계면활성제 이외에, 조성물은 양이온성 계면활성제를 함유할 수 있다. 가능한 양이온성 계면활성제는 모든 통상의 양이온성 표면-활성 화합물, 특히 텍스타일 유연화 효과를 갖는 계면활성제를 포함한다.

[0116] 양이온성 계면활성제의 비제한적 예는 하기 화학식으로 나타내어진다:



[0117]

[0118] 상기 식에서,

[0119] 각각의 라디칼 R_{α} 는 서로 독립적으로 C_{1-6} -알킬-, -알케닐- 또는 -히드록시알킬이고; 각각의 라디칼 R_{β} 는 서로 독립적으로 C_{8-28} -알킬- 또는 알케닐이고;

[0120] R_{γ} 는 R_{α} 또는 $(\text{CH}_2\text{)}_n-\text{T}-\text{R}_{\beta}$ 이고;

[0121] R_{δ} 는 R_{α} 또는 R_{β} 또는 $(\text{CH}_2\text{)}_n-\text{T}-\text{R}_{\beta}$ 이고; $\text{T} = -\text{CH}_2-, -\text{O}-\text{CO}-$ 또는 $-\text{CO}-\text{O}-$ 이고;

[0122] n 은 0 내지 5이다.

[0123] 본 발명에 따른 조성물 중에 존재하는 바람직한 양이온성 계면활성제는 히드록시알킬-트리알킬-암모늄-화합물, 특히 $C_{12}-C_{18}$ -알킬(히드록시에틸)디메틸암모늄 화합물, 특히 바람직하게는 상응하는 클로라이드 염을 포함한다.

[0124] 본 발명의 조성물은 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 0.5 중량% 내지 15 중량%의 양이온성 계면활성제를 함유 할 수 있다.

[0125] 계면활성제의 총량은 바람직하게는 1 내지 50 중량%, 특히 1 내지 40 중량%, 보다 특히 1 내지 30 중량%이다.

[0126] 빌더 물질 B)

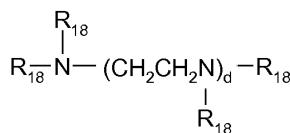
[0127] 빌더 물질 B)로서는, 예를 들어 알칼리 금속 포스페이트, 특히 트리폴리포스페이트, 카르보네이트 및 히드로겐 카르보네이트, 특히 그의 나트륨 염, 실리케이트, 규산알루미늄, 폴리카르복실레이트, 폴리카르복실산, 유기 포스포네이트, 아미노알킬렌폴리(알킬렌포스포네이트) 및 이러한 화합물들의 혼합물이 고려된다.

[0128] 특히 적합한 실리케이트는 화학식 $\text{NaHSi}_t\text{O}_{2t+1}\cdot\text{pH}_2\text{O}$ 또는 $\text{Na}_2\text{Si}_t\text{O}_{2t+1}\cdot\text{pH}_2\text{O}$ 의 결정질 층상 실리케이트의 나트륨 염이며, 여기서 t 는 1.9 내지 4의 수이고, p 는 0 내지 20의 수이다.

[0129] 규산알루미늄 중에서는, 명칭 제올라이트 A, B, X 및 HS 하에 상업적으로 입수 가능한 것들, 및 또한 2종 이상의 이러한 성분들을 포함하는 혼합물이 바람직하다. 제올라이트 A가 특히 바람직하다.

[0130] 폴리카르복실레이트 중에서는, 폴리히드록시카르복실레이트, 특히 시트레이트 및 아크릴레이트, 및 또한 그와 말레산 무수불과의 공중합체가 바람직하다. 바람직한 폴리카르복실산은 라세미 형태 또는 겨울상이성질체적으로 순수한 (S,S) 형태의 니트릴로트리아세트산, 에틸렌디아민테트라아세트산 및 에틸렌디아민디숙시네이트이다.

[0131] 특히 적합한 포스포네이트 또는 아미노알킬렌폴리(알킬렌포스포네이트)는 1-히드록시에탄-1,1-디포스폰산, 니트릴로트리스(메틸렌포스폰산), 에틸렌디아민테트라메틸렌포스폰산 및 디에틸렌트리아민펜타메틸렌포스폰산의 알칼리 금속 염, 및 또한 그의 염이다. 또한 바람직한 폴리포스포네이트는 하기 화학식을 갖는다:



[0132]

상기 식에서,

[0134]

R_{18} 은 $\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ 또는 그의 수용성 염이고,

[0135]

d는 값 0, 1, 2 또는 3의 정수이다.

[0136]

특히 바람직한 것은 b가 값 1의 정수인 폴리포스포네이트이다.

[0137]

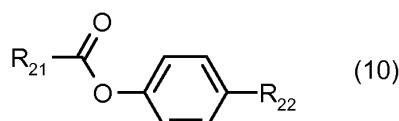
페옥시드 성분 C)

[0138]

페옥시드 성분 C)로서는, 수용액 중에서 과산화수소를 생성할 수 있는 모든 화합물, 예를 들어 통상의 세척 온도, 예를 들어 10 내지 95°C에서 텍스타일 물질을 표백하는, 문헌에 공지되어 있고 상업적으로 입수 가능한 유기 및 무기 페옥시드가 고려된다. 그러나, 바람직하게는 무기 페옥시드, 예를 들어 퍼설페이트, 퍼보레이트, 퍼카르보네이트 및/또는 퍼실리케이트가 사용된다.

[0139]

모든 이를 페옥시 화합물은 단독으로 또는 페옥시산 표백 전구체 및/또는 표백 촉매와 함께 이용될 수 있다. 페옥시산 전구체는 종종 표백 활성화제로 지칭된다. 적합한 표백 활성화제는 O- 및/또는 N-아실 기 및/또는 비치환 또는 치환된 벤조일 기를 보유하는 표백 활성화제를 포함한다. 바람직한 것은 폴리아실화 알킬렌디아민, 특히 테트라아세틸에틸렌디아민 (TAED); 아실화 글리콜우릴, 특히 테트라아세틸 글리콜 우레아 (TAGU), N,N-디아세틸-N,N-디메틸우레아 (DDU); 소듐-4-벤조일옥시 벤젠 술포네이트 (SBOBS); 소듐-1-메틸-2-벤조일옥시 벤젠-4-술포네이트; 소듐-4-메틸-3-벤졸-술포닐옥시 벤조에이트; 트리메틸 암모늄 톨루일옥시-벤젠 술포네이트; 아실화 트리아진 유도체, 특히 1,5-디아세틸-2,4-디옥소헥사하이드로-1,3,5-트리아진 (DADHT); 화학식 6의 화합물:



[0140]

[0141] (상기 식에서, R_{22} 는 술포네이트 기, 카르복실산 기 또는 카르복실레이트 기이고, 여기서 R_{21} 은 선형 또는 분지형 ($\text{C}_7\text{-C}_{15}$) 알킬임), 특히 명칭 SNOBS, SLOBS 및 DOBA 하에 공지된 활성화제이며; 페옥시드를 사용하여 퍼아민산을 형성시킨 니트릴 화합물이 표백 활성화제로서 또한 고려된다. 이러한 표백 활성화제는 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 12 중량% 이하, 바람직하게는 2-10 중량%의 양으로 사용될 수 있다.

[0142]

통상적으로 공지된 추가의 표백 촉매, 예를 들어 EP 1194514, EP 1383857 또는 WO04/007657에 개시된 바와 같은 전이 금속 촉매를 사용하는 것이 또한 가능하다.

[0143]

추가의 표백 촉매는 US2001044401, EP0458397, WO9606154, EP1038946, EP0900264, EP0909809, EP1001009, WO9965905, WO0248301, WO0060045, WO02077145, WO0185717, WO0164826, EP0923635, DE 19639603, DE102007017654, DE102007017657, DE102007017656, US20030060388, EP0918840B1, EP1174491A2, EP0805794B1, WO9707192A1, US6235695B1, EP0912690B1, EP832969B1, US6479450B1, WO9933947A1, WO0032731A1, WO03054128A1, DE102004003710, EP1083730, EP1148117, EP1445305, US6476996, EP0877078, EP0869171, EP0783035, EP0761809 및 EP1520910에 개시되어 있다.

- [0144] 조성물은, 본 발명에 따른 조합 이외에, 예를 들어 비스-트리아지닐아미노-스틸벤디술폰산, 비스-트리아졸릴-스틸벤디술폰산, 비스-스티릴-비페닐 또는 비스-벤조푸라닐비페닐, α-비스-벤족살릴 유도체, 비스-벤즈이미다졸릴 유도체 또는 쿠마린 유도체 또는 피라졸린 유도체 부류로부터의 1종 이상의 광학 증백제를 포함할 수 있다.
- [0145] 조성물은 또한 1종 이상의 추가의 첨가제를 포함할 수 있다. 이러한 첨가제는, 예를 들어 오물-현탁화제, 예를 들어 소듐 카르복시메틸셀룰로스이고; pH 조절제, 예를 들어 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 실리케이트; 거품 조절제, 예를 들어 비누; 분무 건조 및 과립화 특성의 조절을 위한 염, 예를 들어 황산나트륨; 퍼퓸; 및 또한 적절한 경우에 대전방지제 및 연화제, 예컨대 스멕타이트; 표백제; 안료; 및/또는 토닝제이다. 이들 구성성분은 특히 이용되는 어떠한 표백제에 대해서도 안정해야 한다.
- [0146] 이러한 보조제가 사용되는 경우에, 이들은 세제 제제의 총 중량을 기준으로 하여 0.1 - 20 중량%, 바람직하게는 0.5 - 10 중량%, 특히 0.5 - 5 중량%의 총량으로 첨가된다.
- [0147] 또한, 세제는 또한 효소를 임의로 포함할 수 있다. 효소는 얼룩 제거를 위해 첨가될 수 있다. 통상적으로 효소는, 예를 들어 혈액, 우유, 풀 또는 과일 주스와 같은 단백질 또는 전분으로 인한 얼룩에 대한 작용을 개선한다. 바람직한 효소는 셀룰라제 및 프로테아제, 특히 프로테아제이다. 셀룰라제는 셀룰로스 및 그의 유도체와 반응하여 이를 가수분해시켜 글루코스, 셀로비오스 및 셀로올리고사카라이드를 형성하는 효소이다. 셀룰라제는 오물을 제거하고, 또한 직물의 유연한 촉감을 증진시키는 효과를 갖는다.
- [0148] 통상적인 효소의 예는 비제한적으로 다음을 포함한다:
- [0149] US-B-6 242 405, 칼럼 14, 라인 21 내지 32에 기재된 바와 같은 프로테아제;
- [0150] US-B-6 242 405, 칼럼 14, 라인 33 내지 46에 기재된 바와 같은 리파제;
- [0151] US-B-6 242 405, 칼럼 14, 라인 47 내지 56에 기재된 바와 같은 아밀라제; 및
- [0152] US-B-6 242 405, 칼럼 14, 라인 57 내지 64에 기재된 바와 같은 셀룰라제;
- [0153] 상업적으로 입수 가능한 세제 프로테아제, 예컨대 알칼라제(Alcalase)®, 에스페라제(Esperase)®, 에버라제(Everlase)®, 사비나제(Savinase)®, 칸나제(Kannase)® 및 듀라짐(Durazym)® (예를 들어 노보자임스 에이/에스(NOVOCYME A/S)에 의해 시판됨);
- [0154] 상업적으로 입수 가능한 세제 아밀라제, 예컨대 테르마일(Termamyl)®, 듀라밀(Duramyl)®, 스테인자임(Stainzyme)®, 나탈라제(Natalase)®, 반(Ban)® 및 편가밀(Fungamyl)® (예를 들어 노보자임스 에이/에스에 의해 시판됨);
- [0155] 상업적으로 입수 가능한 세제 셀룰라제, 예컨대 셀루자임(Celluzyme)®, 케어자임(Carezyme)® 및 엔돌라제(Endolase)® (예를 들어 노보자임스 에이/에스에 의해 시판됨);
- [0156] 상업적으로 입수 가능한 세제 리파제, 예컨대 리포라제(Lipolase)®, 리포라제 울트라(Lipolase Ultra)® 및 리포프라임(Lipoprime)® (예를 들어 노보자임스 에이/에스에 의해 시판됨);
- [0157] 적합한 만난아제, 예컨대 만난어웨이(Mannanaway)® (노보자임스 에이/에스에 의해 시판됨).
- [0158] 효소는, 사용되는 경우에, 세제 제제의 총 중량을 기준으로 하여 0.01 내지 5 중량%, 특히 0.05 내지 5 중량%, 보다 특히 0.1 내지 4 중량%의 총량으로 존재할 수 있다.
- [0159] 본 발명에 따른 조성물을 위한 추가의 바람직한 첨가제는, 텍스타일의 세척 동안, 세척 조건 하에 텍스타일로부터 방출된 세척액 중 염료로 인한 얼룩을 방지하는 염료-고정 작용제 및/또는 중합체이다. 이러한 중합체는 바람직하게는 음이온성 또는 양이온성 치환기의 도입에 의해 개질된 것일 수도 있는 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐이미다졸 또는 폴리비닐피리딘-N-옥시드, 특히 5000 내지 60,000 범위, 보다 특히 10,000 내지 50,000 범위의 분자량을 갖는 것들이다. 이러한 중합체가 사용되는 경우에, 이는 세제 제제의 총 중량을 기준으로 하여 통상적으로 0.01 내지 5 중량%, 특히 0.05 내지 5 중량%, 보다 특히 0.1 내지 2 중량%의 총량으로 사용된다. 바람직한 중합체는 WO-A-02/02865 (특히 1 페이지, 마지막 단락 및 2 페이지, 첫번째 단락 참조)에 언급된 것들 및 WO-A-04/05688에 언급된 것들이다.
- [0160] 본원에서 본 발명의 조성물은 또한 1종 이상의 중금속 칼레이트화제, 예컨대 히드록시에틸디포스포네이트(HEDP)를 임의로 함유할 수 있다. 보다 일반적으로, 본원에서 사용하기에 적합한 칼레이트화제는 아미노 카르복실레이트, 아미노 포스포네이트, 다관능성-치환된 방향족 칼레이트화제 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부

터 선택될 수 있다. 본원에서 사용하기에 적합한 다른 퀼레이트화제는 상업용 데퀘스트(DEQUEST) 시리즈 및 날코, 인크(Nalco, Inc)의 퀼레이트화제이다.

[0161] 임의적 퀼레이트화제로서 유용한 아미노카르복실레이트는 에틸렌디아민테트라아세테이트, N-히드록시에틸에틸렌디아민트리아세테이트, 니트릴로트리아세테이트, 에틸렌디아민 테트라프로파이드, 트리에틸렌테트라아민헥사아세테이트, 디에틸렌트리아민-펜타아세테이트 및 에탄올디클리신, 그의 알칼리 금속, 암모늄 및 치환된 암모늄 염, 및 그의 혼합물을 포함한다.

[0162] 아미노포스포네이트는 세제 조성물 중에서 전체 인의 적어도 낮은 수준이 허용되는 경우에 본 발명의 조성물 중에서 퀼레이트화제로서 사용하기에 또한 적합하며, 에틸렌디아민테트라카스(메틸렌포스포네이트)를 포함한다.

[0163] 추가의 생분해성 격리제는, 예를 들어 아미노산 아세테이트, 예컨대 트릴론(Trilon) M(巴斯夫(BASF)) 및 디졸빈(Dissolvine) GL(악조(AKZO)), 및 또한 아스파라긴산 유도체, 예컨대 베이퓨어(Baypure) CX이다.

[0164] 바람직하게는, 아미노포스포네이트는 약 6개 초과의 탄소 원자를 갖는 알킬 또는 알케닐 기를 함유하지 않는다.

[0165] 본원에서 사용하기에 매우 바람직한 생분해성 퀼레이트화제는 에틸렌디아민 디숙시네이트("EDDS")이다.

[0166] 이용되는 경우에, 이들 퀼레이트화제 또는 전이-금속 선택적 격리제는 본원의 세탁 세제 제제 중 일반적으로 약 0.001 중량% 내지 약 10 중량%, 보다 바람직하게는 약 0.05 중량% 내지 약 1 중량%를 차지할 것이다.

[0167] 본원에서 바람직한 조성물은 분산제 중합체를 추가로 함유할 수 있다. 존재하는 경우에, 분산제 중합체는 세제 조성물 중 전형적으로 0 중량% 내지 약 25 중량%, 바람직하게는 약 0.5 중량% 내지 약 20 중량%, 보다 바람직하게는 약 1 중량% 내지 약 8 중량% 범위의 수준이다.

[0168] 적합한 중합체는 바람직하게는 적어도 부분적으로 중화되거나 또는 폴리카르복실산의 알칼리 금속, 암모늄 또는 치환된 암모늄(예컨대 모노-, 디- 또는 트리에탄올암모늄) 염이다. 알칼리 금속, 특히 나트륨 염이 가장 바람직하다. 중합체의 분자량은 넓은 범위에 걸쳐 변화할 수 있지만, 이는 바람직하게는 약 1,000 내지 약 500,000, 보다 바람직하게는 약 1,000 내지 약 250,000이다.

[0169] 중합되어 적합한 분산제 중합체를 형성할 수 있는 불포화 단량체 산은 아크릴산, 말레산(또는 말레산 무수물), 푸마르산, 이타콘산, 아코니트산, 메사콘산, 시트라콘산 및 메틸렌말론산을 포함한다. 메틸 비닐 에테르, 스티렌, 에틸렌 등과 같이 카르복실레이트 라디칼을 함유하지 않는 단량체 분절의 존재는, 이러한 분절이 분산제 중합체 중 약 50 중량% 초과를 구성하지 않는 한 적합하다.

[0170] 약 3,000 내지 약 100,000, 바람직하게는 약 4,000 내지 약 20,000의 분자량 및 분산제 중합체 중 약 50 중량% 미만, 바람직하게는 약 20 중량% 미만의 아크릴아미드 함량을 갖는 아크릴아미드 및 아크릴레이트의 공중합체가 또한 사용될 수 있다. 가장 바람직하게는, 이러한 분산제 중합체는 약 4,000 내지 약 20,000의 분자량 및 중합체의 총 중량을 기준으로 하여 약 0 중량% 내지 약 15 중량%의 아크릴아미드 함량을 갖는다.

[0171] 특히 바람직한 분산제 중합체는 저분자량의 개질된 폴리아크릴레이트 공중합체이다. 이러한 공중합체는 단량체 단위로서 a) 약 90 중량% 내지 약 10 중량%, 바람직하게는 약 80 중량% 내지 약 20 중량%의 아크릴산 또는 그의 염, 및 b) 약 10 중량% 내지 약 90 중량%, 바람직하게는 약 20 중량% 내지 약 80 중량%의 치환된 아크릴 단량체 또는 그의 염을 함유하고, 화학식: $-[(C(R_a)C(R_b)(C(O)OR_c)]$ 을 가지며, 여기서 외관상 채워지지 않은 원자는 사실상 수소에 의해 점유되고, 치환기 R_a , R_b 또는 R_c , 바람직하게는 R_a 또는 R_b 중 적어도 1개는 탄소수 1 내지 4의 알킬 또는 히드록시알킬 기이고; R_a 또는 R_b 은 수소일 수 있고, R_c 은 수소 또는 알칼리 금속 염일 수 있다. R_a 이 메틸이고, R_b 이 수소이고, R_c 이 나트륨인 치환된 아크릴 단량체가 가장 바람직하다.

[0172] 바람직하게는, 적합한 저분자량의 폴리아크릴레이트 분산제 중합체는 약 15,000 미만, 바람직하게는 약 500 내지 약 10,000, 가장 바람직하게는 약 1,000 내지 약 5,000의 분자량을 갖는다. 본원에서 사용하기에 가장 바람직한 폴리아크릴레이트 공중합체는 약 3,500의 분자량을 가지며, 약 70 중량% 아크릴산 및 약 30 중량% 메타크릴산을 포함하는 중합체의 완전 중화 형태이다.

[0173] 본원에서 유용한 다른 분산제 중합체는 약 950 내지 약 30,000의 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜 및 폴리프로필렌 글리콜을 포함한다.

[0174] 본원에서 유용한 또 다른 분산제 중합체는 셀룰로스 술페이트 에스테르, 예컨대 셀룰로스 아세테이트 술페이트, 셀룰로스 술페이트, 히드록시에틸 셀룰로스 술페이트, 메틸셀룰로스 술페이트 및 히드록시프로필셀룰로스 술페이트

이트를 포함한다. 소듐 셀룰로스 슬레이트는 상기 군 중 가장 바람직한 중합체이다.

[0175] 다른 적합한 분산제 중합체는 카르복실화 폴리사카라이드, 특히 전분, 셀룰로스 및 알기네이트이다.

[0176] 허용되는 분산제의 또 다른 군은 유기 분산제 중합체, 예컨대 폴리아스파르테이트이다.

[0177] 본 발명에 따른 세정 제제에 사용될 수 있는 유기 용매는, 특히 세정 제제가 액체 또는 페이스트 형태인 경우에, 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알콜, 특히 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 및 tert-부탄올, 2 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 디올, 특히 에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜, 및 그의 혼합물, 및 언급된 부류의 화합물로부터 유도가능한 에테르를 포함한다. 이러한 수흔화성 용매는 본 발명에 따른 세정 제제 중에 바람직하게는 20 중량%를 초과하지 않는 양, 특히 1 중량% 내지 15 중량%의 양으로 존재한다.

[0178] 세제 제제는, 예를 들어 분말 과립, 정제(정), 젤 및 액체와 같은 다양한 물리적 형상을 취할 수 있다. 그의 예는, 특히 통상의 고성능 세제 분말, 초압축형 고성능 세제 분말, 통상의 중질 액체 세제, 고농축 젤 및 정을 포함한다.

[0179] 세제 제제는 또한 5 중량% 내지 90 중량%, 바람직하게는 10 중량% 내지 70 중량%의 물을 함유하는 수성 액체의 형태, 또는 5 중량% 미만, 바람직하게는 0 중량% 내지 1 중량%의 물을 함유하는 비-수성 액체의 형태일 수 있다. 비-수성 액체 세제 제제는 다른 용매를 담체로서 포함할 수 있다. 저분자량의 1급 또는 2급 알콜, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 프로판올 및 이소프로판올이 이러한 목적에 적합하다. 사용되는 가용화 계면활성제는 바람직하게는 모노히드록시 알콜이지만, 폴리올, 예컨대 2 내지 6개의 탄소 원자 및 2 내지 6개의 히드록시 기를 함유하는 것들(예를 들어, 1,3-프로판디올, 에틸렌 글리콜, 글리세롤 및 1,2-프로판디올)도 또한 사용될 수 있다. 이러한 담체는 세제 제제의 총 중량을 기준으로 하여 통상적으로 5 중량% 내지 90 중량%, 바람직하게는 10 중량% 내지 50 중량%의 총량으로 사용된다. 세제 제제는 또한 소위 "단위 액체 용량" 형태로 사용될 수도 있다.

[0180] 상기 주어진 정의 및 바람직한 것은 본 발명의 모든 측면에 대해 동등하게 적용된다.

[0181] 하기 실시예는 본 발명을 예시한다.

[0182] 랜덤 공중합체

[0183] WO 08/122517의 실시예 13에 따라 제조된 화합물 D1.

[0184] 적용 결과

[0185] 세제에서의 본 발명의 공중합체의 재부착방지 효과의 시험

[0186] 16° 독일 경도의 물, 4.7 g/l 농도의 표준 세척제(AATCC 2003 표준 액체 규격 세제 WOB 오더 넘버(AATCC 2003 Standard Liquid Reference Detergent WOB Order No.) 08804), 0.03 g/L 농도의 그을음(코락스(Corax) N765) 및 임의로 0.075 g/L의 1종의 본 발명의 활성 중합체를 함유하는 세척액을 제조하였다. 세척액을 먼저 자기 교반기를 사용하여 10분 동안 교반한 다음, 초음파조 중에서 10분 동안 처리하고, 최종적으로 자기 교반기를 사용하여 10분 동안 다시 교반하였다. 교반 하에 100 g의 세척액을 리니테스트(Linitest) 장치의 비커에 채우고, 5 g의 백색 면 직물(WfK 13AK)의 포를 첨가하였다. 비커를 밀폐하고, 백색 면포를 세척액 중에서 40°C에서 30분 동안 처리하였다. 텍스타일을 흐르는 수돗물 하에 세정한 후에, 회전 건조시키고, 45°C에서 30분 동안 건조시켰다. 동일한 면포를 사용하지만 새로운 세척액 및 새로운 그을음을 사용하여 상기 절차를 2회 반복하였다(이에 따라 총 3회의 세척 사이클). 그 후에, 포의 CIE 명도 Y를 데이터-컬러 스펙트럼 플래쉬(DATA-COLOR Spectra Flash) SF500 재방출 분광계로 측정하였다.

[0187] 3회의 세척 사이클 후 면포의 명도 Y는 본 발명의 공중합체를 함유하는 세척액의 재부착방지 성능에 대한 측정치이다. 그을음을 첨가하지 않은 것을 제외하고는 동일한 방식으로 포를 세척한 경우에, 포는 약 89의 명도 Y를 가졌다.

[0188] 본 발명의 중합체, 화합물 D1에 대한 Y 값을 하기 표 1에 나타내었다.

[0189]

<표 1>

방오 시험의 성능 결과

중합체	Y(%)
중합체 없음 (참조)	67.4
소듐 카르복시메틸셀룰로스	72.5
D1	77.4

[0190]

본 발명의 중합체를 함유하는 세척액에 대해 3회의 세척 사이클 후 면포의 명도 Y의 현저한 증가가 관찰되었다. 소듐 카르복시메틸셀룰로스, 현재 기술 현황에 비해 현저한 개선이 관찰되었다.