



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0012209
(43) 공개일자 2016년02월02일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C11D 7/26 (2006.01) C11D 7/32 (2006.01)
C11D 7/34 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C11D 7/265 (2013.01)
C11D 7/3245 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7036430
- (22) 출원일자(국제) 2014년05월13일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2015년12월23일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2014/059727
- (87) 국제공개번호 WO 2014/191199
국제공개일자 2014년12월04일
- (30) 우선권주장
13169341.8 2013년05월27일
유럽특허청(EPO)(EP)

- (71) 출원인
바스프 에스이
독일 데-67056 루트빅샤펜
- (72) 발명자
빌 마르쿠스 크리슈티안
독일 68159 만하임 예7 3
그라인들 토마스
독일 67133 막스도르프 리츠부르크슈트라쎄 23
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **고농도의 착물화제를 함유하는 수용액**

(57) 요약

하기를 포함하는 수용액:

- (A) 메틸글리신 디아세트산의 알칼리 금속 염 및 글루탐산 디아세트산의 알칼리 금속 염으로부터 선택되는, 30 내지 60 중량% 범위의 착물화제,
 - (B) 1 내지 25 중량% 범위의 하나 이상의 술폰산 또는 유기산의 염,
- 백분율은 전체 각각의 수용액에 대한 것임.

(52) CPC특허분류

C11D 7/34 (2013.01)

(72) 발명자

하르트만 마르쿠스

독일 67434 노이슈타트 카슈타닌백 24

슈타펠 볼프강

독일 67166 오테슈타트 네메터슈트라쎄 53

레이노소 가르시아 마르타

독일 69221 도셴하임 암 레브가르텐 29

명세서

청구범위

청구항 1

하기를 포함하는 수용액:

(A) 메틸글리신 디아세트산의 알칼리 금속 염 및 글루탐산 디아세트산의 알칼리 금속 염으로부터 선택되는, 30 내지 60 중량% 범위의 착물화제,

(B) 1 내지 25 중량% 범위의 하나 이상의 술폰산 또는 유기산의 염,

백분율은 전체 각각의 수용액에 대한 것이고,

상기 수용액은 계면활성제가 없음.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 9 내지 13 범위의 pH 값을 갖는 수용액.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, (B) 가 아세트산, 타르타르산, 락트산, 말레산, 푸마르산, 및 말산의 알칼리 금속 염으로부터 선택되는 수용액.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 염 (B) 가 메틸 술폰산의 알칼리 금속 염으로부터 선택되는 수용액.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 하기를 추가로 포함하는 수용액:

(C) 평균 분자량 M_n 이 400 내지 10,000 g/mol 범위인 하나 이상의 폴리에틸렌 글리콜.

청구항 6

착물화제 (A) 의 수용액을 염 (B) 와 조합하는 단계를 포함하는, 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 수용액의 제조 방법.

청구항 7

세탁 관리 또는 식기 세척 제형의 제조를 위한, 제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 수용액의 용도.

발명의 설명

기술분야

본 발명은 하기를 포함하는 수용액에 관한 것이다:

[0002] (A) 메틸글리신 디아세트산의 알칼리 금속 염 및 글루탐산 디아세트산의 알칼리 금속 염으로부터 선택되는, 30 내지 60 중량% 범위의 착물화제,

[0003] (B) 1 내지 25 중량% 범위의 하나 이상의 술폰산 또는 유기산의 염,

[0004] 백분율은 전체 각각의 수용액에 대한 것이고,

[0005] 상기 수용액은 계면활성제가 없음.

발명의 내용

[0001]

[0002]

[0003]

[0004]

[0005]

해결하려는 과제

- [0006] 메틸 글리신 디아세트산 (MGDA) 및 글루탐산 디아세트산 (GLDA) 및 그 각각의 알칼리 금속 염과 같은 착물화제는 Ca^{2+} 및 Mg^{2+} 과 같은 알칼리 토금속 이온을 위한 유용한 금속이온봉쇄제이다. 그러한 이유로, 이들이 권고되고, 세탁 세제 및 자동 식기세척 (ADW) 제형, 특히 소위 무(無)포스페이트 세탁 세제 및 무포스페이트 ADW 제형용과 같은 각종 목적을 위해 사용된다. 상기 착물화제의 적하(shipping) 를 위해, 대부분의 경우에 과립과 같은 고체 또는 수용액이 적용된다.
- [0007] 과립 및 분말은 적하되는 물의 양이 무시될 수 있기 때문에 유용하지만, 대부분의 혼합 및 제형 방법에서 추가의 용해 단계가 요구된다.
- [0008] 수많은 제조업체들은 가능한 고농도인 수용액의 착물화제를 수득하기를 원한다. 요구되는 착물화제의 농도가 낮을수록, 더 많은 물이 적하된다. 상기 물은 운송비에 추가되고, 추후에 제거되어야 한다. 약 40 중량% 의 MGDA 용액 및 심지어는 45 중량% 의 GLDA 용액이 실온에서 제조 및 저장될 수 있지만, 국소 또는 일시적으로 보다 차가운 용액은 각각의 착물화제의 침전, 뿐만 아니라 불순물에 의한 핵형성을 초래할 수 있다. 상기 침전은 파이프 및 컨테이너에서 외피 및/또는 제형시 불순물 또는 불균질을 초래할 수 있다.
- [0009] 가용화제, 예를 들어 용해도 향상 폴리머 또는 계면활성제를 첨가함으로써 착물화제의 용해도를 증가시키려 시도할 수 있다. 그러나, 많은 이용자들은 그 자신의 세제 제형으로 탄력적으로 대처하기를 원하고, 착물화제에서 폴리머성 또는 계면 활성 첨가제를 피하기를 원한다.
- [0010] 각각의 착물화제의 용해도를 향상시킬 수 있는 첨가제가 간주될 수 있지만, 상기 첨가제는 각각의 착물화제의 특성에 악영향을 미쳐서는 안된다.

과제의 해결 수단

- [0011] 따라서, 본 발명의 목적은 계면활성제 또는 폴리머의 첨가 없이 0 내지 50°C 범위의 온도에서 안정한 MGDA 또는 GLDA 와 같은 착물화제의 고농도의 수용액을 제공하는 것이었다. 추가로, 본 발명의 목적은 0 내지 50°C 범위의 온도에서 안정한 MGDA 또는 GLDA 와 같은 착물화제의 고농도의 수용액의 제조 방법을 제공하는 것이었다. 상기 방법과 상기 수용액 모두가 각각의 착물화제의 특성에 악영향을 미치는 첨가제의 사용을 필요로 하지 않아야 한다.
- [0012] 따라서, 초반에 정의된 수용액을 발견하였다 (이하에서, 본 발명에 따른 수용액으로도 칭함).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 본 발명에 따른 수용액은 하기를 함유한다:
- [0014] (A) 메틸글리신 디아세트산의 알칼리 금속 염 및 글루탐산 디아세트산의 알칼리 금속 염으로부터 선택되는, 30 내지 60 중량% 범위의 착물화제 (이하에서, "착물화제 (A)" 로도 칭함),
- [0015] (B) 1 내지 25 중량% 범위의 하나 이상의 술폰산 또는 유기산의 염 (상기 염은 이하에서 "염 (B)" 로도 칭함),
- [0016] 상기 수용액은 계면활성제가 없고,
- [0017] 백분율은 전체 각각의 본 발명에 따른 수용액에 대한 것임.
- [0018] 착물화제 (A) 는 메틸글리신 디아세트산의 알칼리 금속 염 및 글루탐산 디아세트산의 알칼리 금속 염으로부터 선택된다.
- [0019] 본 발명의 맥락상, 메틸글리신 디아세트산의 알칼리 금속 염은 메틸글리신 디아세트산의 리튬 염, 칼륨 염 및 바람직하게는 나트륨 염으로부터 선택된다. 메틸글리신 디아세트산은 각각의 알칼리로 부분 또는 바람직하게는 완전 중화될 수 있다. 바람직한 구현예에서, MGDA 의 평균 2.7 내지 3 개의 COOH 기는 알칼리 금속, 바람직하게는 나트륨으로 중화된다. 특히 바람직한 구현예에서, 착물화제 (A) 는 MGDA 의 트리나트륨 염이다.
- [0020] 마찬가지로, 글루탐산 디아세트산의 알칼리 금속 염은 글루탐산 디아세트산의 리튬 염, 칼륨 염 및 바람직하게는 나트륨 염으로부터 선택된다. 글루탐산 디아세트산은 각각의 알칼리로 부분 또는 바람직하게는 완전 중화될 수 있다. 바람직한 구현예에서, GLDA 의 평균 3.5 내지 4 개의 COOH 기는 알칼리 금속, 바람직하게는

나트륨으로 중화된다. 특히 바람직한 구현예에서, 착물화제 (A) 는 GLDA 의 테트라나트륨 염이다.

- [0021] 본 발명의 하나의 구현예에서, 본 발명에 따른 수용액은 착물화제 (A) 로서 30 내지 60 중량%, 바람직하게는 35 내지 50 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 37 내지 45 중량% 범위의 MGDA 의 알칼리 금속 염을 함유한다.
- [0022] 본 발명의 하나의 구현예에서, 본 발명에 따른 수용액은 착물화제 (A) 로서 30 내지 60 중량%, 바람직하게는 45 내지 58 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 46 내지 53 중량% 범위의 GDA 의 알칼리 금속 염을 함유한다.
- [0023] 착물화제 (A) 는 MGDA 또는 GLDA 의 알칼리 금속 염, 및 L-MGDA 의 알칼리 금속 염, L-GLDA 의 알칼리 금속 염, D-MGDA 의 알칼리 금속 염 및 D-GLDA 의 알칼리 금속 염과 같은 순수한 거울상이성질체, 및 거울상이성질체 적으로 풍부한 이성질체들의 혼합물의 라세믹 혼합물로부터 선택될 수 있다.
- [0024] 임의의 방식으로, 소량의 착물화제 (A) 는 알칼리 금속 이외의 양이온을 지닐 수 있다. 따라서, 소량, 예컨대 0.01 내지 5 mol-% 의 전체 착물화제 (A) 는 Mg^{2+} 또는 Ca^{2+} , 또는 Fe^{2+} 또는 Fe^{3+} 양이온과 같은 알칼리 토금속 양이온을 지닐 수 있다.
- [0025] 본 발명에 따른 수용액은 추가로 하기를 포함한다:
- [0026] (B) 1 내지 25 중량%, 바람직하게는 3 내지 15 중량% 범위의 염 (B).
- [0027] 본 발명의 맥락상, 염 (B) 는 모노- 및 디카르복실산의 염으로부터 선택된다. 나아가, 염 (B) 는 따라서 착물화제 (A) 와 상이하다.
- [0028] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 염 (B) 는 아세트산, 타르타르산, 락트산, 말레산, 푸마르산, 및 말산의 알칼리 금속 염으로부터 선택된다.
- [0029] 염 (B) 의 바람직한 예는 칼륨 아세테이트 및 나트륨 아세테이트이다.
- [0030] 본 발명의 하나의 구현예에서, 염 (B) 는 메틸 술폰산의 칼륨 염 및 바람직하게는 메틸 술폰산의 나트륨 염이다.
- [0031] 본 발명에 따른 수용액은 나아가 물을 함유한다. 본 발명의 하나의 구현예에서, 본 발명에 따른 수용액에서, 착물화제 (A) 및 염 (B) 및 임의로는 무기 염기의 나머지는 물이다. 기타 구현예에서, 본 발명에 따른 수용액은 착물화제 (A) 및 염 (B) 및 물 이외의 하나 이상의 액체 또는 고체를 함유할 수 있다.
- [0032] 본 발명에 따른 수성은 계면활성제가 없다. 계면활성제가 없다는 것은 본 발명의 맥락상 계면활성제의 전체 함량이 착물화제 (A) 의 양에 대해 0.1 중량% 이하인 것을 의미해야 한다. 바람직한 구현예에서, 용어 "계면활성제가 없다는 것" 은 50 ppm 내지 0.05% 범위의 농도를 포함해야 한다 (ppm 및 % 둘 모두는 각각 중량 ppm 또는 중량% 로 칭하고, 전체의 각각의 수용액에 대한 것임).
- [0033] 본 발명의 하나의 구현예에서, 본 발명에 따른 수용액의 pH 값은 9 내지 14, 바람직하게는 10.5 내지 13 범위이다. pH 값은 주위 온도에서 측정된다.
- [0034] 본 발명에 따른 수용액은 바람직하게는 폴리머가 없다. 폴리머가 없다는 것은 본 발명의 맥락상 계면활성제의 전체 함량이 착물화제 (A) 의 양에 대해 0.1 중량% 이하인 것을 의미해야 한다. 그러나, 폴리에틸렌 글리콜 (C) 는 본 발명의 맥락상 폴리머인 것으로 간주되지 않는다.
- [0035] 본 발명의 하나의 구현예에서, 본 발명에 따른 수용액은 하나 이상의 무기 염기, 예를 들어 수산화칼륨 또는 바람직하게는 수산화나트륨을 함유할 수 있다. 착물화제의 COOH 기 전체에 대해 0.1 내지 20 mol-% 양의 무기 염기가 바람직하다.
- [0036] 본 발명의 하나의 구현예에서, 본 발명에 따른 수용액은 추가로 하기를 포함한다:
- [0037] (C) 평균 분자량 M_n 이 400 내지 10,000 g/mol, 바람직하게는 600 내지 6,000 g/mol 인 하나 이상의 폴리에틸렌 글리콜 (이하에서, "폴리에틸렌 글리콜 (C)" 로도 칭함).
- [0038] 본 발명의 하나의 구현예에서, 폴리에테르로 전환되는, 폴리에틸렌 글리콜 (C) 는 예를 들어 분자 당 하나의 메틸기로 캡핑될 수 있다. 또 다른 구현예에서, 폴리에틸렌 글리콜 (C) 는 분자 당 2 개의 히드록실기를 지닌다.
- [0039] 본 발명의 하나의 구현예에서, 본 발명에 따른 수용액은 1 내지 20 중량%, 바람직하게는 5 내지 15 중량% 범위

의 폴리에틸렌 글리콜 (C) 를 함유할 수 있다.

- [0040] 폴리에틸렌 글리콜 (C) 의 평균 분자량 M_n 은 바람직하게는 DIN 53240-1:2012-07 에 따라 히드록실가를 측정함으로써 결정될 수 있다.
- [0041] 본 발명의 기타 구현예에서, 본 발명에 따른 수용액은 어떠한 폴리에틸렌 글리콜 (C) 도 함유하지 않는다.
- [0042] 본 발명의 하나의 구현예에서, 착물화제 (A) 는 그 합성 유래의 소량의 불순물, 예컨대 락트산, 알라닌, 프로피온산 등을 함유할 수 있다. 본 맥락상 "소량" 은 착물화제 (A) 에 대해 전체 0.1 내지 1 중량% 인 것이다.
- [0043] 본 발명의 하나의 구현예에서, 본 발명에 따른 수용액은 25°C 에서 DIN 53018-1:2008-09 에 따라 측정되는 동점성이 80 내지 500 mPa·s, 바람직하게는 100 mPa·s 이하 범위일 수 있다.
- [0044] 본 발명의 하나의 구현예에서, 본 발명에 따른 수용액은 25°C 에서 DIN EN 1557:1997-03 에 따라 측정되는 Hazen 에 따른 색수가 15 내지 400, 바람직하게는 내지 360 범위일 수 있다.
- [0045] 본 발명의 하나의 구현예에서, 본 발명에 따른 수용액은 전체 고체 함량이 31 내지 65 중량%, 바람직하게는 38 중량% 이상 범위이다.
- [0046] 본 발명에 따른 수용액은 착물화제 (A) 의 고체 침전물 또는 기타 고체를 극히 낮은 경향으로 가질 수 있음을 나타낸다. 따라서, 이들은 각각의 본 발명에 따른 수용액의 동결점 근처의 온도에서조차도 어떠한 잔류물 없이 파이프 및/또는 컨테이너에서 저장 및 운송될 수 있다.
- [0047] 따라서, 본 발명의 또 다른 양태는 파이프 또는 컨테이너로의 운송을 위한 본 발명에 따른 수용액의 용도이다. 본 발명의 맥락상, 파이프 또는 컨테이너로의 운송은 바람직하게는 착물화제 (A) 가 제조되는 플랜트부에 대한 것이 아니고, 착물화제 (A) 가 제조되는 각각의 제조 플랜트부를 형성하는 저장 빌딩에 대한 것도 아니다. 컨테이너는, 예를 들어 탱크, 보틀, 카트, 로드 컨테이너, 및 탱크차로부터 선택될 수 있다. 파이프는, 예를 들어 5 cm 내지 1 m 범위의 임의의 직경을 가질 수 있고, 착물화제 (A) 의 알칼리 용액에 안정한 임의의 물질로 구성될 수 있다. 파이프로의 운송은 또한 전체 운송 시스템부를 형성하는 펌프를 포함할 수 있다.
- [0048] 본 발명의 또 다른 양태는 본 발명에 따른 수용액의 제조 방법으로서, 상기 방법은 본 방법으로도 칭한다. 본 방법은 착물화제 (A) 의 수용액을 염 (B) 와 조합하는 단계를 포함하는 것으로, 상기 염 (B) 를 고체로서 또는 수용액 중에서 적용한다.
- [0049] 하나의 구현예에서, 상기 조합 단계 이후에 과잉의 물을 제거할 수 있다. 물을, 본 방법의 수단으로서, 특히 상기 구현예에서 착물화제 (A) 의 수용액의 농도가 40 중량% 미만, 특히 35 중량% 미만인 경우에 제거할 것이다.
- [0050] 본 발명의 하나의 구현예에서, 착물화제 (A) 의 수용액과 염 (B) 와의 조합을 30 내지 75°C, 바람직하게는 25 내지 50°C 범위의 온도에서 수행할 수 있다. 본 발명의 또 다른 구현예에서, 착물화제 (A) 의 수용액을 주위 온도 또는 약간 승온에서, 예를 들어 21 내지 29°C 범위에서 염 (B) 와 조합할 수 있다.
- [0051] 본 방법을 임의의 압력에서, 예를 들어 500 mbar 내지 25 bar 범위의 압력에서 수행할 수 있다. 정상 압력이 바람직하다.
- [0052] 본 방법을 임의 유형의 용기, 예를 들어 교반 탱크 반응기 또는 염 (B) 의 투여 수단을 갖는 파이프, 또는 비이커, 플라스크 또는 보틀에서 수행할 수 있다.
- [0053] 물의 제거를, 예를 들어 막의 도움으로 또는 증발로 달성할 수 있다. 물의 증발을 20 내지 65°C 범위의 온도에서 교반 하에 또는 교반 없이 물을 증류해냄으로써 수행할 수 있다.
- [0054] 본 발명의 또 다른 양태는 세탁 관리 또는 식시 세척 제형의 제조를 위한 본 발명에 따른 수용액의 용도로서, 상기 양태는 본 용도 또는 본 적용으로도 칭한다. 본 발명의 또 다른 양태는 하나 이상의 본 발명에 따른 수용액을 사용함으로써의 세탁 관리 또는 식시 세척 제형의 제조 방법이다. 본 용도 및 각각의 방법은 하나 이상의 본 발명에 따른 수용액을 세탁 관리 또는 식시 세척 제형을 위한 하나 이상의 성분, 예를 들어 하나 이상의 계면활성제와 혼합한 후, 임의로는 물을 적어도 부분 제거하는 단계를 포함한다.
- [0055] 본 발명은 추가로 하기 작업예로 예시된다.
- [0056] 작업예

- [0057] 백분율은 달리 명백히 지시되지 않는한 중량% 로 칭한다.
- [0058] 하기 물질을 사용하였다:
- [0059] 착물화제 (A.1): MGDA 의 트리나트륨 염, 40 중량% 수용액, pH 값: 13 으로서 제공
- [0060] 염 (B.1): 나트륨 아세테이트, 고체
- [0061] 염 (B.2): 칼륨 아세테이트, 고체
- [0062] I. 본 발명에 따른 농축된 수용액의 제조
- [0063] I.1 (A.1) 및 (B.1) 을 함유하는 수용액의 제조
- [0064] 플라스틱 스톱퍼(stopper) 가 구비된 25 ml 유리 보틀에 22.5 g 의 상기 (A.1) 의 40 중량% 수용액을 충전하였다. 이를 75℃ 로 가온하였다. 상기 용액에, 2.5 g 의 (B.1) 을 반복 웨이킹 하에 첨가하였다. 수득한 수용액의 전체 고체 함량은 46 중량% 였다. 이는 투명 용액이었고, 23℃ 에서 30 일 후조차도 MGDA 의 결정화 또는 침전의 어떠한 조짐도 나타내지 않았다.
- [0065] I.2 (A.1) 및 (B.1) 을 함유하는 수용액의 제조
- [0066] 플라스틱 스톱퍼가 구비된 25 ml 유리 보틀에 20 g 의 상기 (A.1) 의 40 중량% 수용액을 충전하였다. 이를 75℃ 로 가온하였다. 상기 용액에, 5 g 의 (B.1) 을 반복 웨이킹 하에 첨가하였다. 수득한 수용액의 전체 고체 함량은 52 중량% 였다. 이는 투명 용액이었고, 23℃ 에서 30 일 후조차도 MGDA 의 결정화 또는 침전의 어떠한 조짐도 나타내지 않았다.
- [0067] I.3 (A.1) 및 (B.2) 를 함유하는 수용액의 제조
- [0068] 플라스틱 스톱퍼가 구비된 25 ml 유리 보틀에 22.5 g 의 상기 (A.1) 의 40 중량% 수용액을 충전하였다. 이를 75℃ 로 가온하였다. 상기 용액에, 2.5 g 의 (B.2) 를 반복 웨이킹 하에 첨가하였다. 수득한 수용액의 전체 고체 함량은 46 중량% 였다. 이는 투명 용액이었고, 23℃ 에서 30 일 후조차도 MGDA 의 결정화 또는 침전의 어떠한 조짐도 나타내지 않았다.
- [0069] I.4 (A.1) 및 (B.2) 를 함유하는 수용액의 제조
- [0070] 플라스틱 스톱퍼가 구비된 25 ml 유리 보틀에 20 g 의 상기 (A.1) 의 40 중량% 수용액을 충전하였다. 이를 75℃ 로 가온하였다. 상기 용액에, 5 g 의 (B.2) 를 반복 웨이킹 하에 첨가하였다. 수득한 수용액의 전체 고체 함량은 52 중량% 였다. 이는 투명 용액이었고, 23℃ 에서 30 일 후조차도 MGDA 의 결정화 또는 침전의 어떠한 조짐도 나타내지 않았다.