	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2017-0052620 (43) 공개일자 2017년05월12일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C08F 8/32</i> (2006.01) <i>C08F 20/18</i> (2006.01) <i>C08F 22/06</i> (2006.01) <i>C11D 11/00</i> (2006.01) <i>C11D 3/37</i> (2006.01) (52) CPC특허분류 <i>C08F 8/32</i> (2013.01) <i>C08F 20/18</i> (2013.01) (21) 출원번호 10-2017-7008907 (22) 출원일자(국제) 2015년08월11일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2017년03월31일 (86) 국제출원번호 PCT/EP2015/068447 (87) 국제공개번호 WO 2016/041697 국제공개일자 2016년03월24일 (30) 우선권주장 62/050,210 2014년09월15일 미국(US)		(71) 출원인 바스프 에스이 독일 테-67056 루트빅샤펜 (72) 발명자 파카노 베른하르트 올리히 폰 독일 68165 만하임 리하르트-바그너-슈트라쎈 27 에베르트 조피아 독일 68165 만하임 리하르트-바그너-슈트라쎈 53 (뒷면에 계속) (74) 대리인 특허법인코리아나
전체 청구항 수 : 총 16 항		
(54) 발명의 명칭 에테르아민 및 중합체성 산의 염		

(57) 요약

본 발명은 에테르아민 및 중합체성 산의 염, 특히 에테르아민 및 폴리카르복실산의 염 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 소수성 에테르아민 및 중합체성 산의 염 (이때 소수성 에테르아민은 적어도 2 개의 프로필렌 옥시드 단위 및/또는 적어도 2 개의 부틸렌 옥시드 단위를 함유함) 이 실온에서 고체이고 백색의, 무정형 분말을 형성한다는 것이 밝혀졌다.

(52) CPC특허분류

C08F 22/06 (2013.01)

C11D 11/0017 (2013.01)

C11D 3/3707 (2013.01)

C11D 3/3723 (2013.01)

(72) 발명자

루돌프 비외른

독일 67063 루드비히샤펜 마리엔슈트라쎄 14-16

비그베르스 크리스토프 빌헬름

독일 68167 만하임 랑게 뢰터슈트라쎄 102

아이담스하우스 크리스티안

독일 68161 만하임 25 유6

러프네인 브라이언 제이

미국 45241 오하이오주 샤론빌 벤커트 드라이브
4121

헬스콧터 프랑크

독일 67098 바트 뒤르크하임 임 논넨가르텐 41

스치알라 스테파노

이탈리아 아이-00128 로마 비아 라스트렐리 81

명세서

청구범위

청구항 1

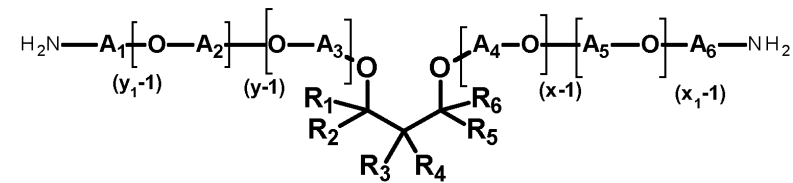
소수성 에테르아민 및 중합체성 산의 염으로서, 소수성 에테르아민이 적어도 2 개의 프로필렌 옥시드 단위 및/또는 적어도 2 개의 부틸렌 옥시드 단위를 함유하는 염.

청구항 2

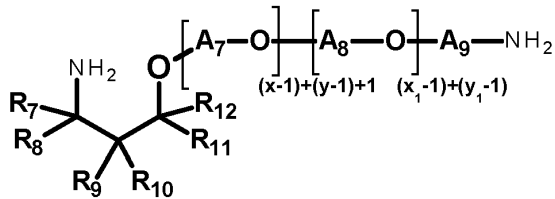
제 1 항에 있어서, 소수성 에테르아민이 에테르디아민 또는 에테르트리아민인 염.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 소수성 에테르아민이 화학식 (I) 또는 화학식 (II) 의 에테르아민:



(I)



(II)

또는 화학식 (I) 및 화학식 (II) 의 에테르아민의 혼합물인 염 (식 중,

R_1-R_{12} 는 독립적으로 H, 알킬, 시클로알킬, 아릴, 알킬아릴, 또는 아릴알킬로부터 선택되고,

R_1-R_6 중 적어도 하나 및 R_7-R_{12} 중 적어도 하나는 H 와 상이하고,

A_1-A_9 는 서로 독립적으로 선형 또는 분지형 프로필렌 또는 선형 또는 분지형 부틸렌이고,

$x+y$ 의 합은 2 내지 200 의 범위이고,

$x \geq 1$ 및 $y \geq 1$ 이고,

$x_1 + y_1$ 은 2 내지 200 의 범위이고, $x_1 \geq 1$ 및 $y_1 \geq 1$ 임).

청구항 4

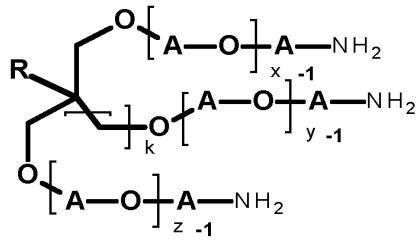
제 3 항에 있어서, 각각의 A_1-A_9 가 선형 또는 분지형 프로필렌인 염.

청구항 5

제 3 항 또는 제 4 항에 있어서, R_3 및 R_9 는 각각 에틸 기이고, R_1 , R_2 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_{11} , R_{12} 각각은 H 이고, R_4 및 R_{10} 은 각각 부틸 기인 염.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 소수성 에테르아민이 화학식 (IV) 의 에테르아민인 염:



(IV)

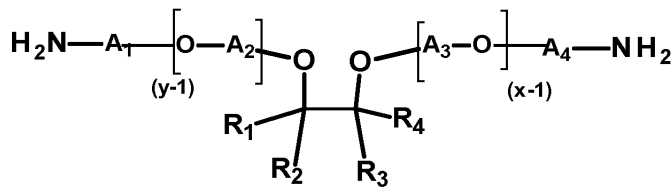
(식 중, R = H 또는 에틸이고, k = 0 또는 1 이고,

A 는 선형 또는 분지형 프로필렌 및/또는 선형 또는 분지형 부틸렌 기를 나타내고, A 는 서로 동일 또는 상이할 수 있고,

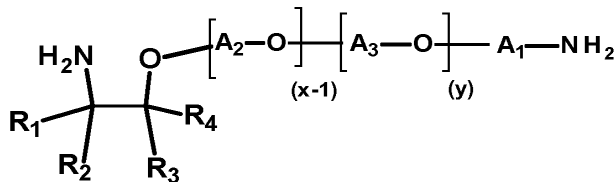
x, y 및 z 의 합은 3 내지 100 의 범위이고, x ≥ 1, y ≥ 1 및 z ≥ 1 임).

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 소수성 에테르아민이 화학식 (I) 또는 화학식 (II) 의 에테르아민:



(V)



(VI)

또는 화학식 (V) 및 화학식 (VI) 의 에테르아민의 혼합물인 염 (식 중,

R₁, R₂, R₃ 및 R₄ 는 독립적으로 H 및 2 내지 16 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기로 이루어지는 군으로부터 선택되고;

A₁, A₂, A₃ 및 A₄ 는 독립적으로 선형 또는 분지형 프로필렌 및/또는 선형 또는 분지형 부틸렌으로부터 선택되고,

x+y 의 합은 2 내지 100 의 범위이고, x ≥ 1 및 y ≥ 1 임).

청구항 8

제 7 항에 있어서, A₁, A₂, A₃ 및 A₄ 가 프로필렌인 염.

청구항 9

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서, R₁ 이 2 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 선형 알킬 기이고, R₂, R₃ 및 R₄ 가 수소인 염.

청구항 10

제 7 항에 있어서, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 가 독립적으로 H, 메틸 기 및 에틸 기로 이루어지는 군으로부터 선택되고, A_1 , A_2 , A_3 및 A_4 가 선형 또는 분지형 부틸렌인 염.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체성 산이 카르복실산의 단독중합체 또는 아크릴산 및 말레산의 공중합체인 염.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체성 산이 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정되는 1000 g/mol 내지 1000 000 g/mol 의 분자량 M_w 를 갖고 유리 산으로 언급되는 폴리아크릴산인 염.

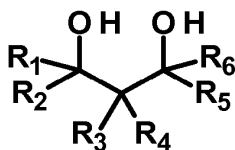
청구항 13

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체성 산이 1000 g/mol 내지 1000 000 g/mol 의 분자량을 갖는 아크릴산 및 말레산의 공중합체인 염.

청구항 14

하기 단계를 포함하는 방법에 의해 수득가능한 소수성 에테르아민 및 중합체성 산의 염:

a) 화학식 (III) 의 1,3-디올과 프로필렌 옥시드 및/또는 부틸렌 옥시드와의 반응, 1,3-디올 대 프로필렌 옥시드 및/또는 부틸렌 옥시드의 몰 비는 1:2 내지 1:10 의 범위임,



(III)

식 중, R_1 - R_6 은 서로 독립적으로 H, 알킬, 시클로알킬, 아릴, 알킬아릴, 아릴알킬이고, R_1 - R_6 으로부터 선택되는 적어도 하나의 기는 H 와 상이함 (화합물 A),

b) 촉매의 존재 하에 알콕실화 1,3-디올 (화합물 A) 의 암모니아로의 아미노화 (화합물 B),

c) 25°C 에서의 화합물 B 의 중합체성 산의 수용액에 대한 혼합, 화합물 B 중의 폴리카르복실산 기 대 아미노기의 몰 비는 100:1 내지 1:1 의 범위임,

d) 적어도 125°C 의 주입구 온도를 갖는 기체를 사용하는 분무-건조 또는 분무 과립화에 의한 또는 감압 하의 증류에 의한 또는 상 분리 후 증류에 의한 수용액으로부터 물의 제거,

e) 임의로, 산출되는 고체의 분쇄.

청구항 15

하기 단계를 포함하는 방법에 의해 수득가능한 소수성 에테르아민 및 중합체성 산의 염:

a) 글리세린 또는 1,1,1-트리메틸올프로판과 부틸렌 옥시드 및/또는 프로필렌 옥시드와의 반응, 글리세린 또는 1,1,1-트리메틸올프로판 대 부틸렌 옥시드 및/또는 프로필렌 옥시드의 몰 비는 1:3 내지 1:10 의 범위임 (화합물 C),

b) 촉매의 존재 하에서의 알콕실화 글리세린 또는 1,1,1-트리메틸올프로판 (화합물 A) 의 암모니아로의 아미노화 (화합물 D),

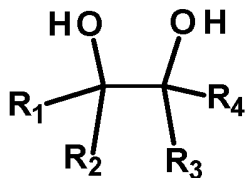
c) 25°C 에서의 화합물 D 의 중합체성 산의 수용액에 대한 혼합, 화합물 B 중의 폴리카르복실산 기 대 아미노기의 몰 비는 100:1 내지 1:1 의 범위임,

- d) 적어도 125℃ 의 주입구 온도를 갖는 기체를 사용하는 분무-건조 또는 분무 과립화에 의한 또는 감압 하의 증류에 의한 또는 상 분리 후 증류에 의한 수용액으로부터 물의 제거,
e) 임의로, 산출되는 고체의 분쇄.

청구항 16

하기 단계를 포함하는 방법에 의해 수득가능한 소수성 에테르아민 및 중합체성 산의 염:

- a) 화학식 (VII) 의 1,2-디알코올의 프로필렌 옥사이드 및/또는 부틸렌 옥사이드와의 반응, 1,2-디알코올 대 프로필렌 옥사이드 및/또는 부틸렌 옥사이드의 몰 비는 1:2 내지 1:100 의 범위임,



(VII)

- 식 중, R₁, R₂, R₃ 및 R₄ 는 독립적으로 H 및 2 내지 16 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기로 이루어지는 군으로부터 선택됨 (화합물 E),
b) 촉매의 존재 하에서의 알콕실화 1,2-디알코올 (화합물 E) 의 암모니아로의 아미노화 (화합물 F),
c) 25℃ 에서의 화합물 F 의 중합체성 산의 수용액에 대한 혼합, 화합물 B 중의 폴리카르복실산 기 대 아미노기의 몰 비는 100:1 내지 1:1 의 범위임,
d) 적어도 125℃ 의 주입구 온도를 갖는 기체를 사용하는 분무-건조 또는 분무 과립화에 의한 또는 감압 하의 증류에 의한 또는 상 분리 후 증류에 의한 수용액으로부터 물의 제거,
e) 임의로, 산출되는 고체의 분쇄.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 에테르아민 및 중합체성 산의 염, 특히 에테르아민 및 폴리카르복실산의 염에 관한 것이다. 소수성 에테르아민은 적어도 2 개의 프로필렌 옥사이드 단위 및/또는 적어도 2 개의 부틸렌 옥사이드 단위를 함유한다.

배경 기술

- [0002] 합성 섬유로 제조된 관리-용이 직물의 인기 증가 뿐 아니라 에너지 비용 증가 및 세제 사용자의 생태학적 관심 증가로 인해, 한때 인기있는 온수 세탁은 이제 냉수에서 직물을 세탁하는 것에 밀렸다. 많은 시판되는 세탁 세제가 40℃ 또는 30℃ 에서 또는 심지어 실온에서 직물 세탁에 적합한 것으로 심지어 광고된다. 온수 세척으로 수득된 것에 필적하는 결과인 이러한 저온에서의 만족스러운 세탁 결과를 달성하기 위해, 저온 세제에 대한 요구가 특히 높다.
- [0003] 통상의 계면활성제의 세제력을 향상시키기 위해 세제 조성물에 특정 첨가제를 포함하여, 60℃ 및 미만의 온도에서 그리스 (grease) 얼룩의 제거를 향상시키도록 하는 것이 공지된다.
- [0004] WO 2004/020506 A2 는 1,2-글리콜, 예컨대 에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜 또는 고차 디올, 예컨대 디에틸렌 글리콜 또는 디프로필렌 글리콜로 이루어질 수 있는 출발 물질의 알콕실화를 통해 제조된 폴리아민 조성물을 기재한다. 그렇게 수득된 폴리올은 아미노화될 수 있다. 이러한 폴리아민 전구체는 에폭시 수지의 제조에 유용하다.
- [0005] US 6,437,055 B1 은 반복적 디알코올 코어 단위를 함유하는 폴리옥시알킬렌 폴리아민을 포함하는 경화성 코팅

조성물에 관한 것이다.

- [0006] 부가적으로, US 3,654,370 은 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드 또는 이의 혼합물의 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 글리세린 또는 트리메틸올프로판에 대한 부가에 의해 제조되는 폴리옥시알킬렌 폴리아민을 기재한다.
- [0007] 이러한 폴리에테르아민은 실온에서 액체이고 결정화되지 않는다. 상기 생생물을 고체 세제, 예컨대 분말 또는 과립 내로 혼입하기 위해, 또는 운반하기 위해, 고체 성분이 유리할 수 있다.
- [0008] 프로폭실화 또는 부톡실화 디올 기재의 폴리에테르디아민은 무기 또는 유기 산 예컨대 염산, 황산, 아세트산, 락트산, 인산 등으로 양자화될 수 있으나, 형성된 암모늄 염은 결정화되지 않는다.
- [0009] 비-중합체성 산으로 형성된 폴리에테르아민의 염이 W02004007897 에 기재되어 있다. 이들 염은 세일 수화 역제제로서 사용된다.
- [0010] W02011068658 은 중합체성 산 및 친수성 아민으로부터의 반응 생성물을 청구한다. 친수성 아민은 58:8 내지 19:3 의 에틸렌 옥시드 대 프로필렌 옥시드의 비를 가진 폴리에테르 모노아민으로서 기재된다. 중합체성 산은 아크릴산 및 말레산으로부터 공중합체로서 기재된다. 중합체성 산 및 폴리에테르 모노아민으로부터의 반응 생성물의 용도는 무기 안료의 수성 분산액이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

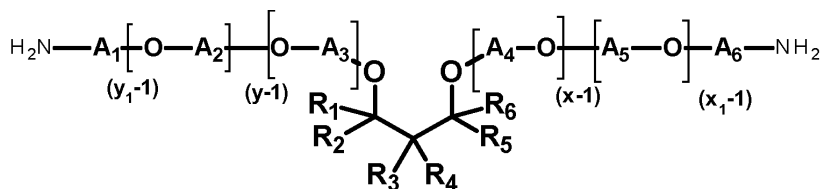
- [0011] 따라서 이러한 재료를 더 쉽게 운반하도록 하는 것 뿐 아니라 고체 세제의 제조 방법을 단순화할 수 있는, 에테르아민을 분말 또는 과립의 형태로 제공하는 것이 본 발명의 목적이었다.

과제의 해결 수단

- [0012] 이제 놀랍게도 소수성 에테르아민 및 중합체성 산의 염 (이때 소수성 에테르아민은 적어도 2 개의 프로필렌 옥시드 단위 및/또는 적어도 2 개의 부틸렌 옥시드 단위를 함유함) 이, 실온에서 고체이고 백색의, 무정형 분말을 형성하며, 분말 또는 과립화된 세제를 제형화하는데 사용될 수 있다는 것이 발견되었다.

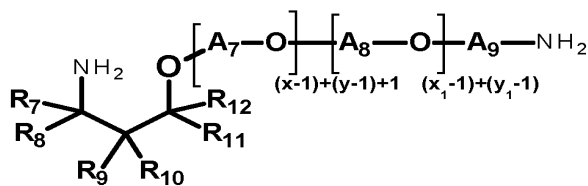
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 본원에서 사용되는 바와 같은, 용어 "소수성 폴리에테르아민" 은 아미노화 반응 전의 폴리올 내의 프로필렌 옥시드 단위 및 부틸렌 옥시드 단위의 합이 에틸렌 옥시드 단위의 수보다 크다는 것을 의미한다. 좁은 의미에서, 이것은 화합물에 에틸렌 옥시드 단위가 없다는 또는 실질적으로 없다는 것을 의미한다.
- [0014] 바람직하게는 소수성 에테르아민은 에틸렌 옥시드 단위를 함유하지 않는다.
- [0015] 바람직하게는 에테르아민은 에테르디아민 또는 에테르트리아민이다.
- [0016] 에테르아민은 중합체성 산으로 부분적으로 또는 바람직하게는 전체적으로 중화될 수 있다.
- [0017] 본 발명의 하나의 구현예에서, 소수성 에테르아민은 화학식 (I) 또는 화학식 (II) 의 에테르아민,



[0018]

[0019] (I)



[0020]

[0021] (II)

[0022] 또는 화학식 (I) 및 화학식 (II) 의 에테르아민의 혼합물이다 (식 중,

[0023] R_1 - R_{12} 는 독립적으로 H, 알킬, 시클로알킬, 아릴, 알킬아릴, 또는 아릴알킬로부터 선택되고,

[0024] R_1 - R_6 중 적어도 하나 및 R_7 - R_{12} 중 적어도 하나는 H 와 상이하고,

[0025] A_1 - A_9 는 서로 독립적으로 선형 또는 분지형 프로필렌 또는 선형 또는 분지형 부틸렌이고,

[0026] $x+y$ 의 합은 2 내지 200 의 범위이고,

[0027] $x \geq 1$ 및 $y \geq 1$ 이고, $x_1 + y_1$ 은 2 내지 200 의 범위이고, $x_1 \geq 1$ 및 $y_1 \geq 1$ 임).

[0028] 소수성 에테르아민에는 에틸렌 옥시드 단위가 없거나 또는 실질적으로 없다.

[0029] 바람직하게는 A_1 내지 A_6 중 적어도 하나 및 A_7 내지 A_9 중 적어도 하나는 프로필렌이고, 더 더욱 바람직하게는 A_1 내지 A_9 모두는 선형 또는 분지형 프로필렌이다.

[0030] 바람직하게는, x 및 y 의 합은 3 내지 8 의 범위, 더욱 바람직하게는 4 내지 6 의 범위이다. 바람직하게는, x_1 및 y_1 의 합은 3 내지 8 의 범위, 더욱 바람직하게는 4 내지 6 의 범위이다.

[0031] 바람직하게는, 화학식 (I) 또는 (II) 에서, R_1 , R_2 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_{11} , 및 R_{12} 는 H 이고, R_3 , R_4 , R_9 , 및 R_{10} 은 독립적으로 부틸 기, 에틸 기, 메틸 기, 프로필 기, 펜틸 기 또는 헥실 기로부터 선택된다.

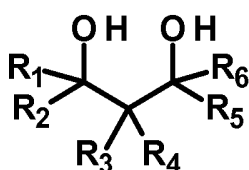
[0032] 더 더욱 바람직하게는, 화학식 (I) 또는 (II) 에서, R_3 및 R_9 는 각각 에틸 기이고, R_1 , R_2 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_{11} , 및 R_{12} 는 각각 H 이고, R_4 및 R_{10} 은 각각 부틸 기이다.

[0033] 화학식 (I) 또는 화학식 (II) 의 폴리에테르아민은 약 290 내지 약 1000 그램/mole, 바람직하게는, 약 300 내지 약 700 그램/mole, 더 더욱 바람직하게는 약 300 내지 약 500 그램/mole 의 중량 평균 분자량을 가는다.

[0034] 바람직한 구현예에서 중합체성 산은 카르복실산의 단독중합체 또는 아크릴산 및 말레산의 공중합체이다. 중합체성 산은 예를 들어, 나트륨 히드록시드로 부분적으로 중화될 수 있고, 따라서 중합체는 또한 카르복실산 기의 나트륨 염을 함유할 수 있다. 바람직하게는 중합체성 산은 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정되고 유리 산으로 언급되는 1000 g/mol 내지 1 000 000 g/mol 의 분자량 Mn 을 갖는 폴리아크릴산이다. 또다른 구현예에서, 중합체성 산은 1000 g/mol 내지 1000 000 g/mol 의 분자량을 가진 아크릴산 및 말레산의 공중합체이다.

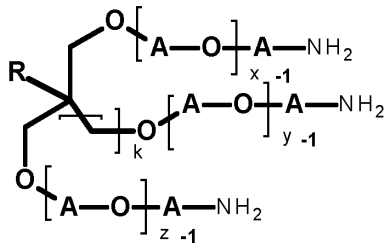
[0035] 소수성 에테르아민 및 중합체성 산의 염은 하기 단계를 포함하는 방법에 의해 수득가능하다:

[0036] a) 화학식 (III) 의 1,3-디올과 프로필렌 옥시드 및/또는 부틸렌 옥시드와의 반응, 1,3-디올 대 프로필렌 옥시드 및/또는 부틸렌 옥시드의 몰 비는 1:2 내지 1:10 의 범위임,



[0037]

- [0038] (III)
- [0039] 식 중, R_1 - R_6 은 서로 독립적으로 H, 알킬, 시클로알킬, 아릴, 알킬아릴, 아릴알킬이고, R_1 - R_6 으로부터 선택되는 적어도 하나의 기는 H 와 상이함 (화합물 A),
- [0040] b) 촉매의 존재 하에 알콕실화 1,3-디올 (화합물 A) 의 암모니아로의 아미노화 (화합물 B),
- [0041] c) 25℃ 에서의 화합물 B 의 중합체성 산의 수용액에 대한 혼합, 화합물 B 중의 폴리카르복실산 기 대 아미노기의 물 비는 100:1 내지 1:1 의 범위임,
- [0042] d) 적어도 125℃ 의 주입구 온도를 갖는 기체를 사용하는 분무-건조 또는 분무 과립화에 의한 수용액으로부터 물의 제거. 또다른 구현예에서 물은 증류를 통해, 바람직하게는 감압 하에서 제거된다. 또다른 구현예에서 물의 일부는 증류 전에 상 분리를 통해 제거된다. 임의로 산출되는 고체는 분쇄된다.
- [0043] 바람직한 구현예에서 1,3-디올 대 프로필렌 옥시드 및/또는 부틸렌 옥시드의 물 비는 1:3 내지 1:8 의 범위, 더 더욱 바람직하게는 1:4 내지 1:6 의 범위이다.
- [0044] 바람직하게는 화학식 (III) 의 1,3-디올에서 R_1 , R_2 , R_5 , R_6 은 H 이고, R_3 , R_4 는 C1-16 알킬 또는 아릴이다.
- [0045] 화학식 (III) 의 1,3-디올은 바람직하게는 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올, 2-메틸-2-프로필-1,3-프로판디올, 2-메틸-2-페닐-1,3-프로판디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 2-에틸-1,3-헥산디올, 2-펜틸-2-프로필-1,3-프로판디올로 이루어지는 군으로부터 선택된다.
- [0046] 본 발명의 또다른 구현예에서, 소수성 에테르아민은 하기 화학식 (IV) 의 에테르아민이다:



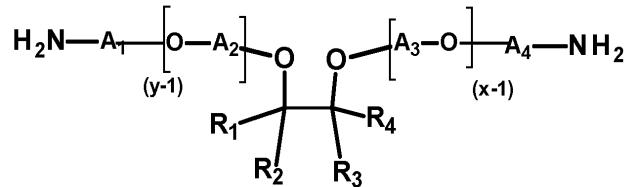
- [0047]
- [0048] (IV)
- [0049] (식 중, $R = \text{H}$ 또는 에틸이고, $k = 0$ 또는 1 이고,
- [0050] A 는 선형 또는 분지형 프로필렌 및/또는 선형 또는 분지형 부틸렌 기를 나타내고, A 는 서로 동일 또는 상이할 수 있고,
- [0051] x , y 및 z 의 합은 3 내지 100 의 범위이고, $x \geq 1$, $y \geq 1$ 및 $z \geq 1$ 임).
- [0052] 소수성 에테르아민에는 에틸렌 옥시드 단위가 없거나 또는 실질적으로 없다.
- [0053] 바람직한 구현예에서 적어도 2 개의 A 는 선형 또는 분지형 부틸렌 기를 나타내고, 바람직하게는 적어도 3 개의 A 는 선형 또는 분지형 부틸렌 기를 나타내고, 또다른 바람직한 구현예에서, 모든 A 기는 선형 또는 분지형 부틸렌 기를 나타낸다.
- [0054] 바람직하게는 x , y 및 z 의 합은 3 내지 30 의 범위, 더 더욱 바람직하게는 3 내지 10 의 범위, 더 더욱 바람직하게는 5 내지 10 의 범위이다.
- [0055] 화학식 (IV) 의 소수성 에테르아민 및 중합체성 산의 염은 하기 단계를 포함하는 방법에 의해 수득가능하다:
- [0056] a) 글리세린 또는 1,1,1-트리메틸올프로판과 부틸렌 옥시드 및/또는 프로필렌 옥시드와의 반응, 글리세린 또는 1,1,1-트리메틸올프로판 대 부틸렌 옥시드 및/또는 프로필렌 옥시드의 물 비는 1:3 내지 1:10 의 범위임 (화합물 C),
- [0057] b) 촉매의 존재 하에서의 알콕실화 글리세린 또는 1,1,1-트리메틸올프로판 (화합물 A) 의 암모니아로의 아미노화 (화합물 D),
- [0058] c) 25℃ 에서의 화합물 D 의 중합체성 산의 수용액에 대한 혼합, 화합물 B 중의 폴리카르복실산 기 대 아미노

기의 물 비는 100:1 내지 1:1 의 범위임,

[0059] d) 적어도 125℃ 의 주입구 온도를 갖는 기체를 사용하는 분무-건조 또는 분무 과립화에 의한 수용액으로부터 물의 제거. 또다른 구현예에서 물은 증류를 통해, 바람직하게는 감압 하에서 제거된다. 또다른 구현예에서 물의 일부는 증류 전에 상 분리를 통해 제거된다. 임의로 산출되는 고체는 분쇄된다.

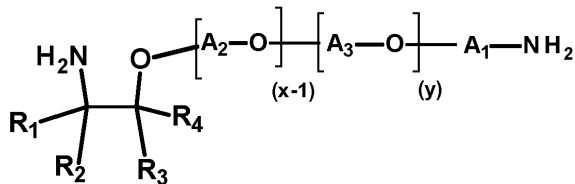
[0060] 바람직한 구현예에서 글리세린 또는 1,1,1-트리메틸올프로판 대 부틸렌 옥시드 및/또는 프로필렌 옥시드의 물 비는 1:3 내지 1:6 의 범위이다.

[0061] 본 발명의 또다른 구현예에서, 소수성 에테르아민은 화학식 (V) 또는 화학식 (VI) 의 에테르아민,



[0062]

[0063] (V)



[0064]

[0065] (VI)

[0066] 또는 화학식 (V) 및 화학식 (VI) 의 에테르아민의 혼합물이다 (식 중,

[0067] R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 독립적으로 H 및 2 내지 16 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기로 이루어지는 군으로부터 선택되고,

[0068] A_1 , A_2 , A_3 및 A_4 는 독립적으로 선형 또는 분지형 프로필렌 및/또는 선형 또는 분지형 부틸렌으로부터 선택되고,

[0069] $x+y$ 의 합은 2 내지 100 의 범위이고, $x \geq 1$ 및 $y \geq 1$ 임).

[0070] 소수성 에테르아민에는 에틸렌 옥시드 단위가 없거나 또는 실질적으로 없다.

[0071] 하나의 구현예에서, A_1 , A_2 , A_3 및 A_4 는 프로필렌이다. 바람직하게는 R_1 은 2 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 선형 알킬 기이고, R_2 , R_3 및 R_4 는 수소이다.

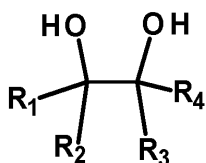
[0072] 또다른 구현예에서, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 독립적으로 H, 메틸 기 및 에틸 기로 이루어지는 군으로부터 선택되고, A_1 , A_2 , A_3 및 A_4 는 선형 또는 분지형 부틸렌이다.

[0073] 바람직하게는, x 및 y 의 합은 3 내지 8 의 범위, 더욱 바람직하게는 4 내지 6 의 범위이다.

[0074] 화학식 (V) 또는 화학식 (VI) 의 에테르아민은 약 250 내지 약 700 그램/mole, 바람직하게는, 약 270 내지 약 700 그램/mole, 더 더욱 바람직하게는 약 370 내지 약 570 그램/mole 의 중량 평균 분자량을 갖는다.

[0075] 소수성 에테르아민 및 중합체성 산의 염은 하기 단계를 포함하는 방법에 의해 수득가능하다:

[0076] a) 화학식 (VII) 의 1,2-디알코올의 프로필렌 옥시드 및/또는 부틸렌 옥시드와의 반응, 1,2-디알코올 대 프로필렌 옥시드 및/또는 부틸렌 옥시드의 물 비는 1:2 내지 1:100 의 범위임,



[0077]

[0078] (VII)

[0079] 식 중, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 독립적으로 H 및 2 내지 16 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기로 이루어지는 군으로부터 선택됨 (화합물 E),

[0080] b) 촉매의 존재 하에서의 알콕실화 1,2-디알코올 (화합물 E) 의 암모니아로의 아미노화 (화합물 F),

[0081] c) 25°C 에서의 화합물 F 의 중합체성 산의 수용액에 대한 혼합, 화합물 B 중의 폴리카르복실산 기 대 아미노기의 물 비는 100:1 내지 1:1 의 범위임,

[0082] d) 적어도 125°C 의 주입구 온도를 갖는 기체를 사용하는 분무-건조 또는 분무 과립화에 의한 수용액으로부터 물의 제거. 또다른 구현예에서 물은 증류를 통해, 바람직하게는 감압 하에서 제거된다. 또다른 구현예에서 물의 일부는 증류 전에 상 분리를 통해 제거된다. 임의로 산출되는 고체는 분쇄된다.

[0083] 바람직한 구현예에서 디알코올 대 프로필렌 옥시드 및/또는 부틸렌 옥시드의 물 비는 1:3 내지 1:8 의 범위, 바람직하게는 1:3 내지 1:6 의 범위, 더 더욱 바람직하게는 1:3 내지 1:4 의 범위이다.

[0084] 하나의 구현예에서, A_1 , A_2 , A_3 및 A_4 는 프로필렌이다. 바람직하게는 R_1 은 3 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 선형 알킬 기이고, R_2 , R_3 및 R_4 는 수소이다. 또다른 구현예에서, R_1 은 메틸 기이고, R_2 , R_3 및 R_4 는 H 이다. 또다른 바람직한 구현예에서, R_1 은 에틸 기이고, R_2 , R_3 및 R_4 는 H 이다. 추가의 바람직한 구현예에서, R_1 및 R_3 은 메틸 기이고, R_2 및 R_4 는 H 이다.

[0085] 화학식 (VII) 의 디알코올은 바람직하게는 1,2-프로판디올, 1,2-부탄디올, 1,2-에탄디올, 3,4-헥산디올, 2,3-펜탄디올로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 또다른 구현예에서, 화학식 (VII) 의 디알코올은 바람직하게는 1,2-펜탄디올, 1,2-헥산디올, 1,2-헵탄디올, 1,2-옥탄디올, 1,2-노난디올, 1,2-데칸디올 및 1,2-도데칸디올, 1,2-테트라데칸디올, 1,2-헥사데칸디올 및 1,2-옥타데칸디올로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

[0086] 단계 a): 알콕실화

[0087] 치환된 1,3-디올 (화학식 III) 은 W010026030, W010026066, W009138387, W009153193, W010010075 에 따라 합성된다. 적합한 1,3-디올 (화학식 III) 은 예를 들어: 2,2-디메틸-1,3-프로판 디올, 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판 디올, 2-펜틸-2-프로필-1,3-프로판 디올, 2-(2-메틸)부틸-2-프로필-1,3-프로판 디올, 2,2,4-트리메틸-1,3-프로판 디올, 2,2-디에틸-1,3-프로판 디올, 2-메틸-2-프로필-1,3-프로판 디올, 2-에틸-1,3-헥산 디올, 2-페닐-2-메틸-1,3-프로판 디올, 2-메틸-1,3-프로판 디올, 2-에틸-2-메틸-1,3-프로판 디올, 2,2-디부틸-1,3-프로판 디올, 2,2-디(2-메틸프로필)-1,3-프로판 디올, 2-이소프로필-2-메틸-1,3-프로판 디올 등이다. 바람직한 1,3-디올은 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올, 2-메틸-2-프로필-1,3-프로판디올, 2-메틸-2-페닐-1,3-프로판디올이다.

[0088] 화합물 A, C 및 E 는 각각 화학식 (III) 의 디알코올, 글리세린 또는 1,1,1-트리메틸올프로판, 화학식 (VII) 의 디알코올과 알킬렌 옥시드와의 반응에 의해 수득되고, 당업계에 공지된 일반적인 알콕실화 절차에 따라 수행될 수 있다.

[0089] 알콕실화 반응이 실시되는 화학식 (III) 의 디알코올 대 프로필렌 옥시드 및/또는 부틸렌 옥시드의 물 비의 물 비는 1:2 내지 1:10 의 범위, 바람직하게는 1:3 내지 1:8 의 범위, 더 더욱 바람직하게는 1:4 내지 1:6 의 범위이다.

[0090] 알콕실화 반응이 실시되는 글리세린 또는 1,1,1-트리메틸올프로판 대 C_4 -알킬렌 옥시드 및 임의로 프로필렌의 물 비는 1:3 내지 1:10 의 범위, 바람직하게는 1:3 내지 1:6 의 범위, 더 더욱 바람직하게는 1:5 내지 1:10 의 범위이다.

- [0091] 알콕실화 반응이 실시되는 화학식 (VII) 의 디알코올 대 프로필렌 옥시드 및/또는 부틸렌 옥시드의 몰 비의 몰 비는 1:3 내지 1:10 의 범위, 바람직하게는 1:3 내지 1:8 의 범위, 더 더욱 바람직하게는 1:3 내지 1:4 의 범위이다.
- [0092] 상기 반응은 일반적으로 수용액 중의 촉매의 존재 하에 약 70 내지 약 200℃, 바람직하게는 약 80 내지 약 160℃ 의 반응 온도에서 수행된다. 상기 반응은 약 10 bar 이하, 특히 약 8 bar 이하의 압력에서 수행될 수 있다.
- [0093] 적합한 촉매의 예는 염기성 촉매, 예컨대 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 히드록시드 예컨대 나트륨 히드록시드, 칼륨 히드록시드 및 칼슘 히드록시드, 알칼리 금속 알콕시드, 특히 나트륨 및 칼륨 C₁-C₄-알콕시드, 예컨대 나트륨 메톡시드, 나트륨 에톡시드 및 칼륨 tert-부톡시드, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 히드라이드 예컨대 나트륨 히드라이드 및 칼슘 히드라이드, 및 알칼리 금속 카보네이트 예컨대 탄산나트륨 및 탄산칼륨이다. 바람직할 것은 알칼리 금속 히드록시드이고, 특히 바람직할 것은 칼륨 히드록시드 및 나트륨 히드록시드이다. 염기에 대한 전형적인 사용량은 폴리알킬렌이민 및 알킬렌 옥시드의 총 양에 대해 0.05 내지 10 중량%, 특히 0.1 내지 2 중량% 이다.
- [0094] 단계 b): 아미노화
- [0095] 아미노화는 구리-, 니켈- 및 코발트-함유 촉매의 존재 하에 실시된다.
- [0096] 촉매의 촉매적으로 활성인 물질 (이의 수소로의 환원 전에) 은, 알루미늄, 구리, 니켈 및 코발트의 산소 화합물을 포함하고, 0.2 내지 5.0 중량% 의 범위의, SnO₂ 로서 계산된, 주석의 산소 화합물이다.
- [0097] 화합물 B, D 또는 F 는 수소 및 니켈을 함유하는 촉매의 존재 하에 화합물 A, C 또는 E 의 암모니아로의 환원적 아미노화에 의해 수득된다. 적합한 촉매는 WO 2011/067199 A1 및 WO2011/067200 A1, 및 EP0696572 B1 에 기재되어 있다. 바람직할 촉매는 지지된 구리-, 니켈- 및 코발트-함유 촉매이고, 촉매의 촉매적으로 활성인 물질 (이의 수소로의 환원 전에) 은 알루미늄, 구리, 니켈 및 코발트의 산소 화합물을 포함하고, 0.2 내지 5.0 중량% 의 범위의, SnO₂ 로서 계산된, 주석의 산소 화합물이다. 다른 바람직할 촉매는 지지된 구리-, 니켈- 및 코발트-함유 촉매이고, 촉매의 촉매적으로 활성인 물질 (이의 수소로의 환원 전에) 은 알루미늄, 구리, 니켈, 코발트 및 주석의 산소 화합물을, 0.2 내지 5.0 중량% 의 범위의, 각각 Y₂O₃, La₂O₃, Ce₂O₃ 및 Hf₂O₃ 으로서 계산된, 이트륨, 란타넘, 세륨 및/또는 하프늄의 산소 화합물을 포함한다. 또다른 바람직할 촉매는 지르코늄, 구리, 니켈 촉매이고, 화학적으로 활성인 조성물은 20 내지 85 중량% 의, ZrO₂ 로서 계산된, 산소-함유 지르코늄 화합물, 1 내지 30 중량% 의, CuO 로서 계산된, 구리의 산소-함유 화합물, 30 내지 70 중량% 의, NiO 로서 계산된, 니켈의 산소-함유 화합물, 0.1 내지 5 중량% 의, 각각 Al₂O₃ 및 MnO₂ 로서 계산된, 알루미늄 및/또는 망간의 산소-함유 화합물을 포함한다.
- [0098] 환원적 아미노화 단계를 위해 잘 지지된 및 비-지지된 촉매가 사용될 수 있다. 지지된 촉매는 예를 들어, 제한 없이, 공지된 형태의 알루미늄, 실리카, 숯, 탄소, 흑연, 점토, 모테나이트; 및 지지된 촉매를 제공하기 위한 분자체를 포함하는 당업계에 잘 공지된 기술을 사용하여, 당업자에게 공지된 지지체 재료 상에 촉매 조성물의 금속 성분의 증착에 의해 수득된다. 촉매가 지지되는 경우, 촉매의 지지 입자는 임의의 기하학적 형상, 예를 들어 규칙적 또는 불규칙적 형태로의 구체, 정제 또는 원기둥의 형상을 가질 수 있다.
- [0099] 상기 방법은 연속적 또는 불연속적인 방식으로, 예를 들어, 교반된 탱크 반응기 또는 튜브 반응기, 및 특히 고정층 반응기에서 실시될 수 있다. 반응기 디자인은 또한 크게 중요하지 않다. 그곳으로의 공급물은 상향유동 또는 하향유동일 수 있고, 반응기 중의 플러그 흐름을 최적화하는 반응기 내의 디자인 특징이 사용될 수 있다.
- [0100] 이차 또는 삼차 아미노 작용기를 함유하는 부산물은 아미노화 반응 조건 하에 형성될 수 있다. 이차 아민은 예를 들어, 완전히 또는 부분적으로 아미노화된 디올의 또다른 완전히 및/또는 부분적으로 아미노화된 디올과의 반응으로부터 수득된다. 삼차 아민은 예를 들어, 이차 아민과 또다른 완전히 또는 부분적으로 아미노화된 디올과의 반응을 통해 형성된다.
- [0101] 아미노화도는 50 내지 100%, 바람직하게는 60 내지 100%, 더욱 바람직하게는 70-100%, 더 더욱 바람직하게는 90 내지 100% 이다.

- [0102] 아미노화도는 총 아민 가 (AZ) 를 총 아세틸 가 (acetylables value) (AC) 및 삼차 아민 가 (tert. AZ) 의 합으로 나누고 100 을 곱하여 계산한다: (Total AZ: (AC+tert. AZ)x100).
- [0103] 총 아민 가 (AZ) 는 DIN 16945 에 따라 측정된다.
- [0104] 총 아세틸 가 (AC) 는 DIN 53240 에 따라 측정된다.
- [0105] 이차 및 삼차 아민은 ASTM D2074-07 에 따라 측정된다.
- [0106] 히드록실 가는 (총 아세틸 가 + 삼차 아민 가) - 총 아민 가로부터 계산한다.
- [0107] 단계 c): 중합체성 산의 에테르아민에 대한 부가
- [0108] 에테르아민 (화합물 B, D 또는 F) 을 폴리카르복실산의 수용액에 25℃ 에서 혼합하고, 화합물 B, D 또는 F 중의 중합체성 산 기 대 아미노 기의 물 비는 100:1 내지 1:1 의 범위, 바람직하게는 10:1 내지 2:1 의 범위이다.
- [0109] 바람직한 구현예에서 중합체성 산은 카르복실산의 단독중합체 또는 아크릴산 및 말레산의 공중합체이다. 바람직하게는 중합체성 산은 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정되고 유리 산으로 언급되는 1000 g/mol 내지 1 000 000 g/mol 의 분자량 Mn 을 갖는 폴리아크릴산이다. 또다른 구현예에서, 중합체성 산은 1000 g/mol 내지 1000 000 g/mol 의 분자량을 가진 아크릴산 및 말레산의 공중합체이다.
- [0110] 에테르아민 (화합물 A, C 또는 F) 및 중합체성 산의 혼합은 물의 존재 하에 수행된다. 상기 혼합은 중합체성 산의 수용액 및 에테르아민 (화합물 A, C 또는 F) 의 수용액 또는 에멀전이 용기 내에서, 바람직하게는 교반 하에 조합되는 방식으로 수행될 수 있다. 바람직한 구현예에서, 중합체성 산의 용액은 주위 온도에서 제공되고, 에테르아민 (화합물 A, C 또는 F) 은 용액으로서 첨가된다.
- [0111] 본 발명의 하나의 구현예에서, 혼합의 결과로서 형성된 이러한 용액의 총 고체 함량은 10 내지 90% 의 범위이다.
- [0112] 본 발명의 하나의 구현예에서, 혼합의 결과로서 형성된 이러한 용액 또는 슬러리는 3 내지 9, 바람직하게는 5 내지 8, 더 더욱 바람직하게는 6 내지 8 의 범위의 pH 값을 갖는다.
- [0113] 혼합은 기계적 지지체로, 예를 들어 진탕 또는 교반으로 수행될 수 있다.
- [0114] 단계 d) 물의 제거
- [0115] 단계 d) 에서, 분무-건조 또는 분무 과립화는 적어도 125℃ 의 주입구 온도로 기체를 사용하여 수행된다. 상기 기체 (분원에서 이하 또한 "고온 기체" 로서 언급됨) 는 질소, 회가스 또는 바람직하게는 공기일 수 있다. 단계 d) 의 과정에서, 단계 c) 후 용액 내에 존재하는 대부분의 물이, 예를 들어 적어도 55%, 바람직하게는 적어도 65% 의 물이 제거될 것이다. 본 발명의 하나의 구현예에서, 최대 99% 의 물이 제거될 것이다.
- [0116] 본 발명의 하나의 구현예에서, 건조 용기, 예를 들어 분무 챔버 또는 분무 타워가 사용되며, 이때 분무-과립화 공정이 유동층을 사용함으로써 수행된다. 이러한 건조 용기는 임의의 건조 방법, 예컨대 분무 건조 또는 증발 결정화에 의해 수득되는 에테르아민 (화합물 A, C 또는 F) 및 중합체성 산의 고체 혼합물의 유동층으로 채우고, 에테르아민 (화합물 A, C 또는 F) 및 중합체성 산의 용액은 고온 기체 스트림과 함께 이러한 유동층 상에 또는 내에 분무된다. 고온 기체 주입구 스트림은 125 내지 350℃, 바람직하게는 160 내지 220℃ 의 범위 내의 온도를 가질 수 있다.
- [0117] 본 발명의 하나의 구현예에서, 유동층은 80 내지 150℃, 바람직하게는 100 내지 120℃ 의 범위의 온도를 가질 수 있다.
- [0118] 분무는 분무 용기 당 하나 이상의 노즐을 통해 수행된다. 적합한 노즐은 예를 들어, 고압 회전 드럼 분무기, 회전 분무기, 단일-유체 노즐 및 2-유체 노즐이고, 2-유체 노즐 및 회전 분무기가 바람직하다. 첫 번째 유체는 단계 c) 후에 수득되는 용액이고, 두 번째 유체는, 예를 들어 1.1 내지 7 bar 의 압력으로 압착된 기체이다.
- [0119] 본 발명의 하나의 구현예에서, 분무-과립화 동안 형성된 액적은 10 내지 500 μm, 바람직하게는 20 내지 180 μ

m, 더 더욱 바람직하게는 30 내지 100 μm 의 범위의 평균 직경을 갖는다.

- [0120] 본 발명의 하나의 구현예에서, 건조 용기를 떠나는 오프-기체 (off-gas) 는 40 내지 140℃, 바람직하게는 80 내지 110℃ 의 범위의 온도를 가질 수 있으나, 고온 기체 스트림보다 어떤식으로든 차가울 수 있다. 바람직하게는, 건조 용기를 떠나는 오프-기체의 온도 및 건조 용기 내에 존재하는 고체 생성물의 온도는 일치한다.
- [0121] 본 발명의 또다른 구현예에서, 분무-과립화는 2 개 이상의 연속 분무-건조 공정, 예를 들어 적어도 2 개의 분무 건조기의 캐스케이드로, 예를 들어 적어도 2 개의 연속 분무 타워의 캐스케이드로 또는 분무 타워 및 분무 챔버 (상기 분무 챔버는 유동층을 함유함) 의 조합을 수행함으로써 수행된다. 첫번째 건조기에서, 분무-건조 공정은 하기와 같은 방식으로 수행된다.
- [0122] 분무-건조는 분무 건조기, 예를 들어 분무 챔버 또는 분무 타워에서 바람직할 수 있다. 바람직하게는 주위 온도보다 높은 온도, 예를 들어 50 내지 95℃ 의 범위의 온도를 갖는 단계 c) 후에 수득된 용액은, 분무 건조기 내에 하나 이상의 분무 노즐을 통해 고온 기체 주입구 스트림 내에 도입되고, 예를 들어 질소 또는 공기, 용액 또는 슬러리는 액적으로 전환되고 물은 증발된다. 고온 기체 주입구 스트림은 125 내지 350℃ 의 범위의 온도를 가질 수 있다.
- [0123] 두번째 분무 건조기를 첫번째 분무 건조기로부터의 고체와 함께 유동층으로 충전시키고, 상기 단계에 따라 수득된 용액 또는 슬러리는 고온 기체 주입구 스트림과 함께, 유동층 상에 또는 내에 분무된다. 고온 기체 주입구 스트림은 125 내지 350℃, 바람직하게는 160 내지 220℃ 의 범위의 온도를 가질 수 있다.
- [0124] 본 발명의 하나의 구현예에서, 특히 본 발명의 과립을 제조하기 위한 방법에서, 단계 d) 중의 에테르아민 (화합물 A, C 또는 F) 및 중합체성 산, 각각의 평균 잔류 시간은, 2 분 내지 4 시간, 바람직하게는 30 분 내지 2 시간의 범위이다.
- [0125] 본 발명의 하나의 구현예에서, 단계 d) 에서 건조 용기 내의 압력은 정상압 \pm 100 mbar, 바람직하게는 정상압 \pm 20 mbar, 예를 들어 정상압보다 1 mbar 적다.
- [0126] 본 발명의 하나의 구현예에서, 하나 이상의 첨가제가 단계 d) 를 수행하기 전에 단계 c) 에 따라 수득된 용액에 첨가될 수 있다.
- [0127] 합성예:
- [0128] 실시예 1
- [0129] 상표명 Polyetheramine® D 230 (BASF) 로 판매되는, 2.5 g 의 폴리에테르아민 (2-아미노메틸에틸)-오메가-(2-아미노메틸에톡시)-폴리(옥시(메틸-1,2-에탄디일)) 을 실온에서 아크릴산 및 말레산의 공중합체의, 10.0 g 의 50 wt% 수용액에 첨가하였다. 아크릴산 및 말레산의 공중합체는 약 70000 g/mol 의 평균 분자량 Mn (폴리스티렌술포네이트로 검정된, 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정됨) 및 4:1 의 아크릴산 대 말레산의 몰 비를 갖는다. 온도를 50℃ 로 증가시켰다. 혼합물을 외부 가열 없이 추가 1 시간 동안 교반하였다. 물을 진공에서 (0.7 mbar) 제거하였다. 분쇄 후, 4.5 g 백색 무취 결정을 수득하였다. 물 중 10 % 용액의 pH : 6.
- [0130] 실시예 2
- [0131] 상표명 Polyetheramine® D 230 (BASF) 로 판매되는, 25.0 g 의 폴리에테르아민 (2-아미노메틸에틸)-오메가-(2-아미노메틸에톡시)-폴리(옥시(메틸-1,2-에탄디일)) 을 실온에서 아크릴산의 단독중합체의 나트륨 염의, 100.0 g 의 50 wt% 수용액에 첨가하였다. 아크릴산의 단독중합체의 나트륨 염은 약 4000g/mol 의 분자량 (폴리스티렌술포네이트로 검정된, 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정됨) 을 갖는다. 온도를 41℃ 로 증가시켰다. 혼합물을 추가 2 시간 동안 60℃ 에서 교반하였다. 물을 진공에서 (0.7 mbar) 제거하였다. 분쇄 후, 70.0 g 연황색 결정을 수득하였다. 물 중 10 % 용액의 pH 는 6 이었다.
- [0132] 실시예 3
- [0133] OH 당 2.0 mol 프로필렌 옥시드로 알콕실화되고, 아미노화된 (아민 가 278.2 mg KOH/g), 2-부틸-2-에틸-1,3-프

로판디올로부터의 62.5 g 의 폴리에테르디아민을 실온에서 아크릴산 및 말레산의 공중합체의 250.0 g 의 50 wt% 수용액에 첨가하였다. 아크릴산 및 말레산의 공중합체는 약 70000g/mol 의 분자량 (폴리스티렌술포네이트로 검정된, 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정됨) 및 4:1 의 아크릴산 대 말레산의 몰 비를 갖는다. 온도를 50℃ 로 증가시켰다. 혼합물을 추가 2 시간 동안 60℃ 에서 교반하였다. 물을 진공에서 (0.7 mbar) 제거하였다. 분쇄 후, 85.0 g 백색 무취 결정을 수득하였다. 물 중 10 % 용액의 pH 는 6 이었고, 물 함량은: 0.9% 이었다.

[0134] 실시예 4

[0135] OH 당 2.0 mol 프로필렌 옥시드로 알콕실화되고, 아미노화된 (아민 가 278.2 mg KOH/g), 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올로부터의 25.0 g 의 폴리에테르디아민을 실온에서 아크릴산의 단독중합체의 나트륨 염의, 100.0 g 의 50 wt% 수용액에 첨가하였다. 아크릴산의 단독중합체의 나트륨 염은 약 4000 g/mol 의 분자량 (폴리스티렌술포네이트로 검정된, 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정됨) 을 갖는다. 온도를 42℃ 로 증가시켰다. 혼합물을 추가 2 시간 동안 60℃ 에서 교반하였다. 2-상 시스템을 수득하였고, 수상을 폐기하였다. 유기상을 60℃ 에서 진공 하에 (0.7 mbar) 건조시켰다. 분쇄 후, 71.0 g 백색 무취 결정을 수득하였다. 물 중 10 % 용액의 pH 는 4.1 이었고, 물 함량은: 0.9% 이었다.

[0136] 실시예 5

[0137] OH 당 2.0 mol 프로필렌 옥시드로 알콕실화되고, 아미노화된 (아민 가 278.2 mg KOH/g), 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올로부터의 25 g 의 폴리에테르디아민을 실온에서 아크릴산 및 말레산의 공중합체의, 100.0 g 의 50 wt% 수용액에 첨가하였다. 아크릴산 및 말레산의 공중합체는 약 3000 g/mol 의 분자량 (폴리스티렌술포네이트로 검정된, 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정됨) 및 1.7:1 의 아크릴산 대 말레산의 몰 비를 갖는다. 온도를 39℃ 로 증가시켰다. 혼합물을 추가 2 시간 동안 60℃ 에서 교반하였다. 물을 진공에서 (0.7 mbar) 제거하였다. 분쇄 후 71.5 g 점성의 황색 결정을 수득하였다. 물 중 10 % 용액의 pH 는 3.5 이었고, 물 함량은: 0.9% 이었다.

[0138] 적용예:

[0139] 소수성 폴리에테르아민 및 중합체성 산의 본 발명의 염은 조성물의 중량에 의해, 약 0.1% 내지 약 10%, 일부 예에서, 약 0.2% 내지 약 5%, 다른 예에서, 약 0.5% 내지 약 3% 의, 본 발명에 따른 염을 포함할 수 있는 세정 조성물에서 사용될 수 있다.

[0140] 세정 조성물은 하나 이상의 계면활성제를 포함한다. 세정 조성물은 하나 이상의 계면활성제를 원하는 세정 특성을 제공하기에 충분한 양으로 포함한다. 세정 조성물은 조성물의 중량에 의해, 약 1% 내지 약 70% 의 하나 이상의 계면활성제를 포함할 수 있다. 세제 조성물은 조성물의 중량에 의해, 약 2% 내지 약 60% 의 하나 이상의 계면활성제를 포함할 수 있다. 세제 조성물은 조성물의 중량에 의해, 약 5% 내지 약 30% 의 하나 이상의 계면활성제를 포함할 수 있다. 계면활성제는 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 썬비터성 계면활성제, 양쪽성 계면활성제, 양성 (ampholytic) 계면활성제, 및 이의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 세척성 계면활성제를 포함할 수 있다. 당업자는 세척성 계면활성제가 오염된 물질에 세정, 얼룩 제거, 또는 세탁 이점을 제공하는 임의의 계면활성제 또는 계면활성제의 혼합물을 포함하는 것으로 이해할 것이다.

[0141] 음이온성 계면활성제

[0142] 하나 이상의 계면활성제는 음이온성 계면활성제로 본질적으로 이루어지거나, 또는 심지어 이것으로 이루어질 수 있다.

[0143] 적합한 음이온성 계면활성제의 특이적인, 비-제한적인 예는 임의의 통상의 음이온성 계면활성제를 포함한다. 이것은 술포네이트 세척성 계면활성제, 예를 들어, 알콕실화 및/또는 비-알콕실화 알킬 술포네이트 물질, 및/또는 술포 세척성 계면활성제, 예를 들어, 알킬 벤젠 술포네이트를 포함할 수 있다.

- [0144] 세정 조성물은 비이온성 계면활성제를 포함할 수 있다. 일부 예에서, 세정 조성물은 세정 조성물의 중량에 의해, 약 25% 이하의 하나 이상의 비이온성 계면활성제를, 예를 들어, 조-계면활성제로서 포함한다. 일부 예에서, 세정 조성물은 세정 조성물의 중량에 의해, 약 0.1% 내지 약 15% 의 하나 이상의 비이온성 계면활성제를 포함한다. 추가 예에서, 세정 조성물은 세정 조성물의 중량에 의해, 약 0.3% 내지 약 10% 의, 하나 이상의 비이온성 계면활성제를 포함한다.
- [0145] 계면활성제 시스템은 음이온성 및 비이온성 계면활성제 물질의 조합을 포함할 수 있다. 일부 예에서, 음이온성 계면활성제 대 비이온성 계면활성제의 중량비는 적어도 약 2:1 이다. 다른 예에서, 음이온성 계면활성제 대 비이온성 계면활성제의 중량비는 적어도 약 5:1 이다. 추가 예에서, 음이온성 계면활성제 대 비이온성 계면활성제의 중량비는 적어도 약 10:1 이다.
- [0146] 본 발명의 세정 조성물은 또한 부가적 세정 첨가제를 함유할 수 있다. 적합한 부가적 세정 첨가제는 빌더(builder), 구조화제(structurant) 또는 증점제, 진흙 제거/재오염방지제, 중합체성 방오 가공제, 중합체성 분산제, 중합체성 그리스 세정제, 효소, 효소 안정화 시스템, 표백 화합물, 표백제, 표백 활성화제, 표백 촉매, 광택제, 염료, 색조화제(hueing agent), 염료 전이 방지제, 킬레이트제, 거품 억제제, 유연화제, 및 향수를 포함한다.
- [0147] 사용 방법
- [0148] 본 발명은 오염된 재료의 세정 방법을 포함한다. 당업자에게 명백하듯이, 본 발명의 세정 조성물은 세탁 전처리 적용, 세탁 세정 적용, 및 홈케어 적용에서 사용하기에 적합하다.
- [0149] 이러한 방법은 말끔한 형태로의 또는 세척액에 희석된 세정 조성물을, 적어도 일부의 오염된 재료와 접촉시킨 다음, 임의로 오염된 재료를 린스하는 단계를 포함하나 이에 제한되지 않는다. 오염된 재료는 임의의 린스 단계 전에 세척 단계에 적용될 수 있다.
- [0150] 세탁 전처리 적용에서 사용하기 위해, 상기 방법은 본원에 기재된 세정 조성물을 오염된 직물과 접촉시키는 것을 포함할 수 있다. 전처리에 이어, 오염된 직물은 세탁기에서 세탁되거나 다르게는 린스될 수 있다.
- [0151] 기계 세탁 방법은 오염된 빨래를 유효량의, 본 발명에 따른 기계 세탁 세정 조성물이 그 안에 용해된 또는 분산된 세탁기 중에 세척 수용액으로 처리하는 것을 포함할 수 있다. "유효량"의 세정 조성물은 약 5 L 내지 약 65 L 의 부피의 세척액에 용해된 또는 분산된 약 20 g 내지 약 300 g 의 제품을 의미한다. 물 온도는 약 5°C 내지 약 100°C 의 범위일 수 있다. 물 대 오염된 물질(예를 들어, 직물) 비는 약 1:1 내지 약 30:1 일 수 있다. 조성물은 용액 중에 약 500 ppm 내지 약 15,000 ppm 의 농도로 사용될 수 있다. 직물 빨래 조성물의 문맥에서, 사용 수준은 또한 오염물 및 얼룩의 유형 및 심각도 뿐 아니라, 또한 세척 물 온도, 세척 물의 부피, 및 세탁기의 유형(예를 들어, 상부-로딩(top-loading), 전방-로딩, 상부-로딩, 수직축 일본식-유형 자동 세탁기)에 따라서 매우 다를 수 있다.
- [0152] 본원의 세정 조성물은 감소된 세척 온도에서 직물의 세탁에 사용될 수 있다. 이러한 직물 세탁 방법은 세탁 세정 조성물을 물에 전달하여 세척액을 형성하는 단계 및 세탁할 직물을 상기 세척액에 첨가하는 단계(이때, 세척액은 약 0°C 내지 약 20°C, 또는 약 0°C 내지 약 15°C, 또는 약 0°C 내지 약 9°C 의 온도를 가짐)를 포함한다. 직물은 세탁 세정 조성물을 물과 접촉시키기 전, 또는 그 후, 또는 그와 동시에 물에 접촉될 수 있다.
- [0153] 또다른 방법은 하나의 구현예의 세정 조성물로 함침된 부직포 기질을 오염된 재료와 접촉시키는 것을 포함한다. 본원에서 사용되는 바와 같은, "부직포 기질"은 적합한 기초 중량, 측경(caliper)(두께), 흡수성, 및 강도 특성을 갖는 임의의 통상적인 방식의 부직포 시이트 또는 웹(web)을 포함할 수 있다. 적합한 시판 이용가능한 부직포 기질의 비-제한적인 예는 상표명 SONTARA®(DuPont 사제) 및 POLYWEB®(James River Corp 사제)로 시판되는 것들을 포함한다.
- [0154] 수동 세척/담금 방법, 및 반-자동 세탁기와 조합된 수동세척이 또한 포함된다.
- [0155] 기계 식기세정 방법
- [0156] 오염된 접시, 식기, 은식기류, 또는 기타 부엌용품을 기계-식기세정 또는 수동 식기세정하기 위한 방법이 포함

된다. 기계 식기세정을 위한 하나의 방법은 오염된 접시, 식기, 은식기류, 또는 기타 부엌용품을 본 발명에 따른 유효량의 기계 식기세정 조성물이 그안에 용해된 또는 분산된 수성 액체로 처리하는 것을 포함한다.

유효량의 기계 식기세정 조성물이라는 것은, 약 3 L 내지 약 10 L 의 세척 용액 부피 내에 용해된 또는 분산된 약 8 g 내지 약 60 g 의 제품을 의미한다.

[0157] 수동 식기세정을 위한 하나의 방법은 세정 조성물의 물을 담고있는 용기 내로의 용해에 이어, 오염된 접시, 식기, 은식기류, 또는 기타 부엌용품의 식기세정액과의 접촉 이후, 오염된 접시, 식기, 은식기류, 또는 기타 부엌용품의 수동 문지름, 닦아냄, 또는 린스를 포함한다. 수동 식기세정을 위한 또다른 방법은 세정 조성물의 오염된 접시, 식기, 은식기류, 또는 기타 부엌용품 상에의 직접적인 적용 이후, 오염된 접시, 식기, 은식기류, 또는 기타 부엌용품의 수동 문지름, 닦아냄, 또는 린스를 포함한다. 일부 예에서, 수동 식기세정을 위한 유효량의 세정 조성물은 물에 희석된 약 0.5 ml. 내지 약 20 ml. 이다.

[0158] 조성물을 위한 포장

[0159] 본원에 기재된 세정 조성물은 종이, 판지, 플라스틱 재료, 및 임의의 적합한 라미네이트로부터 구성된 것들을 포함하는 임의의 적합한 용기 내에 포장될 수 있다. 임의의 포장 유형은 유럽 출원 번호 94921505.7 에 기재된다.

[0160] 다-구획 파우치 첨가제

[0161] 본원에 기재된 세정 조성물은 또한 다-구획 세정 조성물으로서 포장될 수 있다.

[0162] 실시예

[0163] 하기 실시예에서, 세제 조성물 내의 개별 성분을 세제 조성물의 중량에 대한 백분율로서 표현한다.

[0164]

[0165] 실시예 1

	1 (wt %)
선형 알킬벤젠술포네이트 ¹	8.2
AE3S ²	1.9
제올라이트 A ³	1.8
시트르산	1.5
탄산나트륨 ⁵	29.7
실리케이트 1.6R (SiO ₂ :Na ₂ O) ⁴	3.4
방오 가공제 ⁶	0.2
아크릴산/말레산 공중합체 ⁷	2.2
카르복시메틸셀룰로오스	0.9
프로테아제 - Purafect® (84 mg 활성/g) ⁹	0.08
아밀라아제 - Stainzyme Plus® (20 mg 활성/g) ⁸	0.16
리파아제 - Lipex® (18.00 mg 활성/g) ⁸	0.24
셀룰라아제 - Celluclean™ (15.6 mg 활성/g) ⁸	0.1
폴리에테르아민 및 중합체성 산의 염 ¹⁰	2.0
TAED ¹¹	3.26
퍼카보네이트 ¹²	14.1
에틸렌디아민-N,N'-디숙신산, (S,S) 이성질체의 Na 염 (EDDS) ¹³	2.19
히드록시에탄 디 포스포네이트 (HEDP) ¹⁴	0.54
MgSO ₄	0.38
향수	0.38
거품 억제제 응집체 ¹⁵	0.04
술포화된 아연 포탈로시아닌 (활성) ¹⁶	0.0012
술포이트/ 물 & 기타	잔량

1. Stepan, Northfield, Illinois, USA 에 의해 공급되는 평균 지방족 탄소 사슬 길이 C₁₁-C₁₂ 를 갖는 선형 알킬벤젠술포네이트
2. AE3S 는 Stepan, Northfield, Illinois, USA 에 의해 공급되는 C₁₂₋₁₅ 알킬 에톡시 (3) 술포레이트이다
3. 제올라이트 A 는 Industrial Zeolite (UK) Ltd, Grays, Essex, UK 에 의해 공급된다
4. 1.6R 실리케이트는 Koma, Nestemica, Czech Republic 에 의해 공급된다
5. 탄산나트륨은 Solvay, Houston, Texas, USA 에 의해 공급된다
6. 방오 가공제는 Rhodia, Paris, France 에 의해 공급되는, Repel-o-tex® PF 이다
7. 아크릴산/말레산 공중합체는 BASF, Ludwigshafen, Germany 에 의해 공급되는, 분자량 70,000 및 아크릴레이트:말레레이트 비 70:30 이다
8. Savinase®, Natalase®, Stainzyme®, Lipex®, Celluclean™, Mannaway® 및 Whitezyme® 는 모두 Novozymes, Bagsvaerd, Denmark 의 제품이다.

[0166]

9. 프로테아제는 Genencor International, Palo Alto, California, USA (예, Purafect Prime®) 또는 Novozymes, Bagsvaerd, Denmark (예, Liquanase®, Coronase®) 에 의해 공급될 수 있다.
10. 합성에 3, 4, 또는 5 의 폴리에테르아민 및 중합체성 산의 염.
11. TAED 는 Peractive® 상표명으로 Clariant GmbH, Sulzbach, Germany 에 의해 공급되는, 테트라아세틸에틸렌디아민이다
12. Solvay, Houston, Texas, USA 에 의해 공급되는 나트륨 퍼카보네이트
13. 에틸렌디아민-N,N'-디숙신산, (S,S) 이성질체의 Na 염 (EDDS) 은 Octel, Ellesmere Port, UK 에 의해 공급된다
14. 히드록시에탄 디 포스포네이트 (HEDP) 는 Dow Chemical, Midland, Michigan, USA 에 의해 공급된다
15. 거품 억제제 응집체는 Dow Corning, Midland, Michigan, USA 에 의해 공급된다
16. 형광 증백제 1 은 Tinopal® AMS 이고, 형광 증백제 2 는 Tinopal® CBS-X 이고, 술폰화된 아연 프탈로시아닌 및 Direct Violet 9 는 Pergasol® Violet BN-Z 이다 (모두 Ciba Specialty Chemicals, Basel, Switzerland 에 의해 공급됨)

[0167]

[0168]

실시예 2-7

[0169]

수동 세척 또는 상부-로딩 세척 기계를 위해 디자인된 과일형 세탁 세제 조성물을 충분한 물에 첨가하여 처리될 표면과 직접 접촉하기 위한 페이스트를 형성하여, 농축된 세정 조성물을 형성할 수 있다.

	2 (wt %)	3 (wt %)	4 (wt %)	5 (wt %)	6 (wt %)	7 (wt %)
선형 알킬벤젠술포네이트	20	22	20	15	20	20
C ₁₂₋₁₄ 디메틸히드록시에틸 암모늄 클로라이드	0.7	0.2	1	0.6	0.0	0
AE3S	0.9	1	0.9	0.0	0.5	0.9
AE7	0.0	0.0	0.0	1	0.0	3
나트륨 트리폴리포스페이트	5	0.0	4	9	2	0.0
제올라이트 A	0.0	1	0.0	1	4	1
1.6R 실리케이트 (SiO ₂ :Na ₂ O, 비 1.6:1)	7	5	2	3	3	5
탄산나트륨	25	20	25	17	18	19
폴리아크릴레이트 MW 4500	1	0.6	1	1	1.5	1
랜덤 그래프트 공중합체	0.1	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0
카르복시메틸 셀룰로오스	1	0.3	1	1	1	1
Stainzyme® (20 mg 활성/g)	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1
박테리아 프로테아제 (Savinase®, 32.89 mg 활성/g)	0.1	0.1	0.1	0.1		0.1
Natalase® (8.65 mg 활성 /g)	0.1	0.0	0.1	0.0	0.1	0.1
Lipex® (18 mg 활성 /g)	0.03	0.07	0.3	0.1	0.07	0.4
Biotouch® ROC (20mg 활성/g)	0.1	0.2	0.2	0.2	0.1	0.4
폴리에테르아민 및 중합체성 산의 염	2.0	3.0	2.0	2.0	3.0	2.0
형광 증백제 1	0.06	0.0	0.06	0.18	0.06	0.06
형광 증백제 2	0.1	0.06	0.1	0.0	0.1	0.1
DTPA	0.6	0.8	0.6	0.25	0.6	0.6
MgSO ₄	1	1	1	0.5	1	1
나트륨 퍼카보네이트	0.0	5.2	0.1	0.0	0.0	0.0
나트륨 퍼보레이트 일수화물	4.4	0.0	3.85	2.09	0.78	3.63
NOBS	1.9	0.0	1.66	0.0	0.33	0.75
TAED	0.58	1.2	0.51	0.0	0.015	0.28
술포화된 아연 프탈로시아닌	0.0030	0.0	0.0012	0.0030	0.0021	0.0
S-ACMC	0.1	0.0	0.0	0.0	0.06	0.0
Direct Violet 9	0.0	0.0	0.0003	0.0005	0.0003	0.0
Acid Blue 29	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0003
술페이트/습기	잔량					

[0170]

[0171] 실시예 8-13

[0172] 전면-로딩 자동 세탁기를 위해 디자인된 과립형 세탁 세제 조성물을 충분한 물에 첨가하여 처리될 표면과 직접 접촉하기 위한 페이스트를 형성하여, 농축된 세정 조성물을 형성할 수 있다.

	8 (wt%)	9 (wt%)	10 (wt%)	11 (wt%)	12 (wt%)	13 (wt%)
선형 알킬벤젠술포네이트	8	7.1	7	6.5	7.5	7.5
AE3S	0	4.8	0	5.2	4	4
C12-14 알킬술포이트	1	0	1	0	0	0
AE7	2.2	0	3.2	0	0	0
C ₁₀₋₁₂ 디메틸 히드록시에틸암모늄 클로라이드	0.75	0.94	0.98	0.98	0	0
결정질 층 실리케이트 (δ - Na ₂ Si ₂ O ₅)	4.1	0	4.8	0	0	0
제올라이트 A	5	0	5	0	2	2
시트르산	3	5	3	4	2.5	3
탄산나트륨	15	20	14	20	23	23
실리케이트 2R (SiO ₂ :Na ₂ O, 비 2:1)	0.08	0	0.11	0	0	0
*폴리에테르아민 및 중합체성 산의 염	2.0	3.0	2.0	3.0	3.0	2.0
방오 가공제	0.75	0.72	0.71	0.72	0	0
아크릴산/말레산 공중합체	1.1	3.7	1.0	3.7	2.6	3.8
카르복시메틸셀룰로오스	0.15	1.4	0.2	1.4	1	0.5
박테리아 프로테아제 (84 mg 활성/g)	0.2	0.2	0.3	0.15	0.12	0.13
Stainzyme® (20 mg 활성/g)	0.2	0.15	0.2	0.3	0.15	0.15
Lipex® (18.00 mg 활성/g)	0.05	0.15	0.1	0	0	0
Natalase® (8.65 mg 활성/g)	0.1	0.2	0	0	0.15	0.15
Celluclean™ (15.6 mg 활성/g)	0	0	0	0	0.1	0.1
Biotouch® ROC (20mg 활성/g)	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2
TAED	3.6	4.0	3.6	4.0	2.2	1.4
퍼카보네이트	13	13.2	13	13.2	16	14
에틸렌디아민-N,N'-디숙신산, (S,S) 이성질체의 Na 염 (EDDS)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

[0173]

히드록시에탄 디 포스포네이트 (HEDP)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
MgSO ₄	0.42	0.42	0.42	0.42	0.4	0.4
향수	0.5	0.6	0.5	0.6	0.6	0.6
거품 억제제 응집체	0.05	0.1	0.05	0.1	0.06	0.05
비누	0.45	0.45	0.45	0.45	0	0
술포화된 아연 프탈로시아닌 (활성)	0.0007	0.0012	0.0007	0	0	0
S-ACMC	0.01	0.01	0	0.01	0	0
Direct Violet 9 (활성)	0	0	0.0001	0.0001	0	0
술포이트/ 물 & 기타	잔량					

[0174]

[0175] 조성물 실시예 2-13 에 대한 원료 및 주석

[0176] *합성에 3, 4, 또는 5 의 폴리에테르아민 및 중합체성 산의 염.

[0177] Stepan, Northfield, Illinois, USA 에 의해 공급되는 평균 지방족 탄소 사슬 길이 C₁₁-C₁₂ 를 갖는 선형 알킬벤젠술포네이트

- [0178] Clariant GmbH, Sulzbach, Germany 에 의해 공급되는, C₁₂₋₁₄ 디메틸히드록시에틸 암모늄 클로라이드
- [0179] AE3S 는 Stepan, Northfield, Illinois, USA 에 의해 공급되는 C₁₂₋₁₅ 알킬 에톡시 (3) 술페이트이다
- [0180] AE7 은 Huntsman, Salt Lake City, Utah, USA 에 의해 공급되는, 7 의 평균 에톡실화도를 갖는 C₁₂₋₁₅ 알코올 에톡실레이트이다
- [0181] AE9 는 Huntsman, Salt Lake City, Utah, USA 에 의해 공급되는, 9 의 평균 에톡실화도를 갖는 C₁₂₋₁₃ 알코올 에톡실레이트이다
- [0182] HSAS 는 약 16-17 의 탄소 사슬 길이를 갖는 중쇄 일차 알킬 술페이트이다
- [0183] 나트륨 트리폴리포스페이트는 Rhodia, Paris, France 에 의해 공급된다
- [0184] 제올라이트 A 는 Industrial Zeolite (UK) Ltd, Grays, Essex, UK 에 의해 공급된다
- [0185] 1.6R 실리케이트는 Koma, Nestemica, Czech Republic 에 의해 공급된다
- [0186] 탄산나트륨은 Solvay, Houston, Texas, USA 에 의해 공급된다
- [0187] 폴리아크릴레이트 MW 4500 은 BASF, Ludwigshafen, Germany 에 의해 공급된다
- [0188] 카르복시메틸 셀룰로오스는 CP Kelco, Arnhem, Netherlands 에 의해 공급되는 Finnfix® V 이다
- [0189] 적합한 킬레이트제는 예를 들어, Dow Chemical, Midland, Michigan, USA 에 의해 공급되는 디에틸렌테트라아민 펜타아세트산 (DTPA) 또는 Solutia, St Louis, Missouri, USA Bagsvaerd, Denmark 에 의해 공급되는 히드록시 에탄 디 포스포네이트 (HEDP) 이다
- [0190] Savinase®, Natalase®, Stainzyme®, Lipex®, Celluclean™, Mannaway® 및 Whitezyme® 은 모두 Novozymes, Bagsvaerd, Denmark 의 제품이다.
- [0191] Biotouch® ROC 는 AB Enzymes, Darmstadt, Germany 의 제품이다.
- [0192] US 6,312,936 B1 에 기재되는 박테리아 프로테아제 (실시예 8-13) 는 Genencor International, Palo Alto, California, USA 에 의해 공급된다
- [0193] US 4,760,025 에 기재되는 박테리아 프로테아제 (실시예 14-20) 는 Genencor International, Palo Alto, California, USA 에 의해 공급된다
- [0194] 형광 증백제 1 은 Tinopal® AMS 이고, 형광 증백제 2 는 Tinopal® CBS-X 이고, 술폰화된 아연 프탈로시아닌 및 Direct Violet 9 는 Pergasol® Violet BN-Z 이다 (모두 Ciba Specialty Chemicals, Basel, Switzerland 에 의해 공급됨)
- [0195] Solvay, Houston, Texas, USA 에 의해 공급되는 나트륨 퍼카보네이트
- [0196] 나트륨 퍼보레이트는 Degussa, Hanau, Germany 에 의해 공급된다
- [0197] NOBS 는 Future Fuels, Batesville, Arkansas, USA 에 의해 공급되는, 나트륨 노나노일옥시벤젠술포네이트이다
- [0198] TAED 는 Peractive® 상표명으로 Clariant GmbH, Sulzbach, Germany 에 의해 공급되는, 테트라아세틸에틸렌디아민이다
- [0199] S-ACMC 는 Megazyme, Wicklow, Ireland 에 의해 상품명 AZO-CM-CELLULOSE, 상품 코드 S-ACMC 로 판매되는, C.I. Reactive Blue 19 로 콘쥬게이션된 카르복시메틸셀룰로오스이다.
- [0200] 방오 가공제는 Rhodia, Paris, France 에 의해 공급되는, Repel-o-tex® PF 이다
- [0201] 아크릴산/말레산 공중합체는 BASF, Ludwigshafen, Germany 에 의해 공급되는, 분자량 70,000 및 아크릴레이트:말레레이트 비 70:30 이다
- [0202] 에틸렌디아민-N,N'-디숙신산, (S,S) 이성질체의 Na 염 (EDDS) 은 Octel, Ellesmere Port, UK 에 의해 공급된다
- [0203] 히드록시에탄 디 포스포네이트 (HEDP) 는 Dow Chemical, Midland, Michigan, USA 에 의해 공급된다

- [0204] 거품 억제제 응집체는 Dow Corning, Midland, Michigan, USA 에 의해 공급된다
- [0205] HSAS 는 US 6,020,303 및 US 6,060,443 에 기재된 바와 같은 중간-분지 알킬 술페이트이다
- [0206] C₁₂₋₁₄ 디메틸 아민 옥시드는 Procter & Gamble Chemicals, Cincinnati, Ohio, USA 에 의해 공급된다
- [0207] Liquitint® Violet CT 는 Milliken, Spartanburg, South Carolina, USA 에 의해 공급된다.

[0208] **실시예 14: 다중 구획 단위 용량 조성물**

- [0209] 본 발명의 다중 구획 단위 용량 세탁 세제 제형이 하기에 제공된다. 상기 예에서, 단위 용량은 3 개의 구획을 갖지만, 유사한 조성물이 2 개, 4 개 또는 5 개의 구획으로 만들어질 수 있다. 구획을 캡슐화하는데 사용되는 필름은 폴리비닐 알코올이다.

기본 조성물 1	%
성분	
글리세롤	5.3
1,2-프로판디올	10.0
시트르산	0.5
모노에탄올아민	10.0
가성 소다	-
히드록시에탄 디포스폰산	1.1
칼륨 술페이트	0.2
비이온성 Marlupal C24EO ₇	20.1
HLAS	24.6
형광 증백제 2	0.2
C12-15 지방산	16.4
하기 일반 구조를 갖는 화합물: bis((C ₂ H ₅ O)(C ₂ H ₄ O) _n)(CH ₃)-N ⁺ -C _x H _{2x} -N ⁺ -(CH ₃)-bis((C ₂ H ₅ O)(C ₂ H ₄ O) _n), 식 중 n = 20 내지 30, 및 x = 3 내지 8, 또는 이의 술페이트화 또는 술폰화된 변이체	2.9
폴리에틸렌이민 에톡실레이트 PEI600 E20	1.1
MgCl ₂	0.2
용매 (1,2 프로판디올, 에탄올)	100% 까지

[0210]

[0211] 다-구획 제형

조성물	1				2		
구획	A	B	C		A	B	C
각 구획의 부피	40 ml	5 ml	5 ml		40 ml	5 ml	5 ml
활성 물질 (Wt.%)							
향수	1.6	1.6			1.6	1.6	
염료	< 0.01	< 0.01			< 0.01	< 0.01	
TiO ₂	0.1				-	0.1	
나트륨 술파이트	0.4	0.4			0.3	0.3	
폴리에테르아민 및 중합체성 산의 염 ¹			4-40%				4-40%
Acusol 305, Rohm&Haas	1.2				2		
수소첨가된 피마자유	0.14	0.14			0.14	0.14	
고체 비-활성 충전제 ²			100% 까지 첨가				100% 까지 첨가
기본 조성물 1	100% 까지 첨가	100% 까지 첨가			100% 까지 첨가	100% 까지 첨가	100% 까지 첨가

¹ 합성에 3, 4, 또는 5 의 폴리에테르아민 및 중합체성 산의 염.

² 고체 비-활성 충전제는 나트륨 술파이트, 실리카, 실리케이트, 제올라이트를 포함한다.

[0212]