



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년01월04일
 (11) 등록번호 10-1935227
 (24) 등록일자 2018년12월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C11D 3/33 (2006.01) *C05D 9/02* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-7002070
 (22) 출원일자(국제) 2012년06월25일
 심사청구일자 2017년06월23일
 (85) 번역문제출일자 2014년01월24일
 (65) 공개번호 10-2014-0053132
 (43) 공개일자 2014년05월07일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2012/062187
 (87) 국제공개번호 WO 2013/000848
 국제공개일자 2013년01월03일
 (30) 우선권주장
 11171904.3 2011년06월29일
 유럽특허청(EPO)(EP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2009046635 A*
 (뒷면에 계속)
 전체 청구항 수 : 총 14 항

(73) 특허권자
바스프 에스이
 독일 루트빅샤펜 67056, 칼-보슈-스트라세 38
 (72) 발명자
랑 프랑크-페터
 독일 65795 하터스하임 임 회흘헨 1
마르쿠스 하르트만
 독일 67434 노이슈타트 카슈타닌백 24
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인코리아나

심사관 : 윤미란

(54) 발명의 명칭 **개선된 보관 수명 및 가공 특성을 갖는 개질 아미노카르복실레이트**

(57) 요약

본 발명은 비교적 높은 보관 수명 및 개선된 가공능을 갖는 고체 형태의 아미노카르복실레이트, 및 가정 용품, 더욱 특히 세탁 세제, 기타 세제 및 폴리쉬 및 산업 공정에서 이의 용도에 관한 것이다.

(72) 발명자

알레한드라 가르시아 마르코스

독일 67063 루드비히샤펜 에쎌바흐슈트라쎌 52

슈테판 휘퍼

독일 67063 루드비히샤펜 바우에른비젠슈트라쎌 19

(56) 선행기술조사문헌

JP09500171 A

JP2002543270 A

DE000010247201 A

US20040052736 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

하기를 포함하는, 분말, 과립 또는 펠릿 형태로 존재하는 혼합물:

- (A) 하나 이상의 아미노카르복실레이트(들),
- (B) 발열성 실리카 및 침강 실리카로부터 선택되는 첨가제, 및 임의로는
- (C) 하나 이상의 고체 보조제

로서, 이때 아미노카르복실레이트(들) (A) 대 첨가제(들) (B) 의 중량비는 전체적으로 9:1 내지 9999:1 범위이고, 상기 혼합물은 아미노카르복실레이트(들) (A) 와 첨가제 (B) 의 합계를 기준으로 50 중량% 이하의 보조제 (C) 를 임의로 포함하는 혼합물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 술페이트도 시트레이트도 포함하지 않는 혼합물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 첨가제 (B) 가 1 nm 내지 500 μm 범위의 평균 입자 직경을 갖는 혼합물.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 아미노카르복실레이트 (A) 가 NTA, EDTA, DTPA, HEDTA, MGDA, GLDA, PDTA, EDDHA, HEIDA, IDS, EDDS 및 β -ADA 로 이루어진 군으로부터 선택되는 혼합물.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 첨가제 (B) 가 25 내지 800 m^2/g 범위의 비표면적을 갖는 실리카로부터 선택되는 혼합물.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 첨가제 (B) 가 50 내지 300 g/l 의 충전 밀도를 갖는 실리카로부터 선택되는 혼합물.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 아미노카르복실레이트(들) (A) 대 첨가제(들) (B) 의 중량비는 전체적으로 95:5 내지 999:1 범위인 혼합물.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 세제, 클리너 및 관리 조성물 제조에 사용되는 혼합물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 미량 영양소 제조에 사용되는 혼합물.

청구항 10

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 액체 연화를 위해 사용되는 혼합물.

청구항 11

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 혼합물을 포함하는 세제.

청구항 12

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 혼합물을 포함하는 클리너.

청구항 13

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 혼합물을 포함하는 관리 조성물.

청구항 14

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 혼합물을 포함하는 미량영양소.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 비교적 높은 보관 안정성 및 개선된 가공능을 갖는 고체 형태의 아미노카르복실레이트, 및 가정용품, 특히 세제, 클리너, 및 관리 조성물에서, 식물의 미량 영양소 비료로서, 및 산업 공정에서 이의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 아미노카르복실레이트는 매우 중요한 착화제 그룹이다. 착화제, 특히 아미노카르복실레이트는 최근 물이 관여하는 모든 공정에서 중요한 역할을 한다. 본원에서 중심적인 문제는, 바람직하지 않은 금속 이온, 예를 들어 물 경도 형성제인 Ca^{2+} 및 Mg^{2+} , Ba^{2+} 및 중금속 이온의 도입 결과로, 상기 공정에 지장을 초래한다는 점이다. 공정의 지장 원인은, 한편으로 알칼리 토금속 염 또는 중금속 염의 난용성 (sparingly soluble) 침전물 형성이 흔하다는 점이다. 그 결과, 예를 들어 가열 교환기 표면에서의 침착물이 쌓이고, 이에 따라 라인, 밸브 또는 노즐의 열 전달 또는 차단에 악영향을 끼친다. 게다가, Fe^{3+} , Mn^{2+} 또는 Cu^{2+} 등의 특정 중금속 이온에 의해 촉매 반응이 촉진된다. 이들은 제형 구성성분들의 원치않던 분해, 예를 들어 일반 세제에서 표백 시스템의 분해 또는 제지 펄프의 표백 동안 과산화수소의 분해를 야기할 수 있다. 이러한 고질적인 작용을 피하기 위해, 착화제로써 금속 이온을 차폐하는 것이 가장 성공적인 것으로 판명된 바 있다. 이는 예를 들어 난용성 침전물의 형성 또는 바람직하지 않은 화학 반응의 촉매 작용을 회피하도록 유리 금속 이온의 농도를 낮춘다. 다른 제형 구성성분 또는 가공 보조제, 예컨대 산, 알칼리 물질, 산화제 또는 환원제와 비교시, 아미노카르복실레이트는 그의 양호한 안정성으로 인해, 또한 열적 영향하에서의 양호한 안정성으로 인해, 다수의 다양한 분야에서 착화제로서 유용하다.

[0003] 아미노카르복실레이트는 예를 들어 하기 적용 분야에서 사용된다: 물, 특히 보일러 급수의 연화; 주된 세정력 및 2차 세정력 개선을 위한 (섬유 외피형성 및 낡음 감소), 나아가 열막대 상 침착 저지를 위한 및 표준 세제 및 표백제에서의 표백 시스템 (퍼보레이트, 퍼카르보네이트) 의 안정화를 위한, 식물용 세제; 미량의 중금속에 의해 야기되는, 산패 (rancidification) 저지용 및 변색 저지용 비누; 가정용 및 상업용 산성, 중성 또는 알칼리성 클리너, 예를 들어 자동차 클리닝 조성물, 저온 클리너, 다용도 클리너, 소독 클리너, 낙농용 클리너, 위생 클리너, 병-세정 조성물에서 및 식기세척기용 세제; 페이퍼 및 펄프 제조에서, 예컨대 펄프 표백, 설펁펄프 표백 및 폐지의 재활용 동안 탈잉크화; 금속 전처리, 예컨대 클리닝될 표면 및 기기 부품 상 음이온성 계면활성제의 알칼리 토금속 및 중금속 포스페이트, 카르보네이트, 실리케이트, 비누 및 불용성 염에 침전물을 피하도록, 철, 강철, 아연, 주석, 알루미늄, 구리, 황동 및 기타 금속의 클리닝; 표면 기술, 예컨대 a) 조 (bath) 의 안정성 개선 및 애노드 및 캐소드에서 발생하는 반응을 최적화하기 위한 전기 도금조에서, 및 b) 무전류, 화학 구리 도금에서; 에멀전 및 용액 농축물 제조를 위한 금속 작업에서, 예를 들어 윤활제 및 함침 조성물, 석유 시추, 인발유 에멀전, 수-희석 (water-thinnable) 및 수용성 금속 작업 보조제, 유압 용액 및 에멀전; 정련, 세척 (kiering), 표백, 염색 및 섬유 수지 마무리 등의 가공 및 마무리 작업에서의 직물 완성; 태닝 유성 범으로의 가죽 제조, 특히 철함유 물의 경우에서; 사진용 배쓰, 특히 본원에서는 Ca^{2+} , Fe^{2+} 및 Cu^{2+} 의 착화를 위한 것, 예를 들어 a) 사진층 상 흐림을 야기하고, 현상 장치를 오염시키는 칼슘 숄파이트 및 칼슘 숄페이트의 침착을 피하기 위한 현상기 조, 및 b) 하나의 프로세스 단계로 표백 및 고정을 수행하기 위한 컬러 포토그래픽 재료, 특히 Fe^{3+} - EDTA 착물의 처리 동안 표백 및 표백-고정 배쓰; 산패 및 변색을 피하기 위한 중금속 이온의 차폐용 화장품 (특히, EDTA); 농작물 (예를 들어, 와인, 열매 및 홉 경작에서) 을 위해, 미량의 원소 공급을 지연시키기 위한 철, 망간, 마그네슘, 구리, 아연, 몰리브덴 또는 코발트와 같은 중요한 미량 원소를 갖는 착화물의 형태로, 미량 영양소 비료 (미량 원소), 특히 EDTA; 고무의 조속 노화를 야기하고, 첨가제, 예를 들어 염료에 의해 추가적으로 도입될 수 있으며, 오염물로서 생고무에 이미 존재하는 중금속, 특히 미량의 구리 및 망간

으로부터 보호하기 위한 고무의 제조 및 가공; 산화환원 촉매 시스템의 구성성분으로서, 합성 고무, 특히 부타디엔-공중합체의 제조; 야금학, 예를 들어 성공하지 못한 금속 코팅 (예, 니켈) 제거용 박리 용액의 성분으로서 금속 스트리퍼로서 또는 녹제거 및 세척 배스에서; 잉크 프린팅, 예를 들어 빌드업 및 그리이징 회피를 위한 오프셋 프린팅에서의 첨가제로서; 필터 상 또는 보일러, 증발 플랜트, 열교환기에서의 칼슘 술페이트, 칼슘 카르보네이트 또는 칼슘 포스페이트의 침착물 방지 또는 제거를 위한 수처리; 예를 들어 소위 동시 프로세스 수단으로써 연도 가스에서 NO_x 및 SO₂ 를 제거하기 위한 EDTA 킬레이트 형태로, 연도 스크러빙; 가열 사이클에서, 및 열동력 플랜트의 증기 발생기에서 증착물, 특히 자철석 제거; 페인트, 특히 에멀전 페인트; 식품 가공; 약학 산업; 정제 화학 분리 방법, 예를 들어 희토류 획득을 위한 정제 화학 분리 방법; 다수의 기타 산업적 적용에서 및 이온 교환기의 도움으로 특정 분리 공정에서의 용리제.

[0004] 상술된 분야에서의 착화제의 적용에 대한 더욱 자세한 사항은 브로셔 "Trilon® complexing agents" 및 "Industrial cleaners" (BASF) 에서 찾아볼 수 있다.

[0005] 착화제로서 이용된 아미노카르복실레이트에는, 예를 들어 하기 아미노카르복실산의 염을 들 수 있다: 니트릴로트리아세트산 (NTA), 에틸렌디아민테트라아세트산 (EDTA), 디에틸렌트리아민펜타아세트산 (DTPA), 히드록시에틸 에틸렌디아민트리아세트산 (HEDTA), 메틸글리신디아세트산 (MGDA), 글루탐산 디아세트산 (GLDA), 1,3-프로필렌디아민테트라아세트산 (PDTA), 에틸렌디아민-N,N'-비스(2-히드록시페닐아세트산) (EDDHA), 히드록시에틸이미노디아세트산 (HEIDA), 이미노디숙신산 (IDS), 에틸렌디아민디숙신산 (EDDS), β-알라닌디아세트산 (β-ADA). 아미노카르복실레이트는 유리 아미노카르복실산으로서 시중에서 입수가 가능하고, Li 염, Na 염, K 염, 암모늄 염, Mg 염, Ca 염, 또는 혼합염, 예컨대 Na-Ca 염 형태로서 완전히 또는 부분적으로 중화된다. 더욱이, 이들은 또한 예를 들어 Cu²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Cr³⁺ 또는 Co²⁺ 과의 금속 킬레이트 형태로 시중에서 공급된다.

[0006] 상술된 적용 분야에서 아미노카르복실레이트를 이용함에 있어서, 아미노카르복실레이트는 수성 용액으로서, 또는 고체 형태로, 분말로서 과립으로서 또는 펠릿으로서 공급된다.

[0007] 수성 용액은 오로지 상대적으로 낮은 고체 함량으로만 제조될 수 있어, 소비자에게 운송 비용 증가의 부담을 안기는 단점이 있다.

[0008] 나아가, 수성 용액은, 그 입고를 위해서는, 예를 들어 펌프, 파이프라인 및 노즐 등과 같이, 각 산업 적용에서 이들을 이용가능하게 하는 가열 탱크 및 사용 시스템을 요구하므로, 적지 않은 기술적인 지출 비용이 들 것이다.

[0009] 차례로, 분말, 과립 또는 펠릿 등의 시판중인 고체 형태의 아미노카르복실레이트는 고흡습성인 단점이 있다. 이는 취급시에 상당한 방해가 되며, 특히 상대적으로 고습도를 갖는 기후대에서 그러하다. 결과적으로, 통제된 기후 조건이 자주 제공되어야 하고, 마찬가지로 유의미한 기술적 비용을 포함하게 된다. 또한, 개봉된 팩은 아미노카르복실레이트에 따라 다시 밀봉해야 하나, 자루 또는 대형의 백의 경우에는 가능하지 않다. 흡습성과 관계 없이, 아미노카르복실레이트는, 운반 및 정확한 계량, 예를 들어 가루비누 제조에서의 운반 및 정확한 계량을 현저하게 저해하는, 입자들 간 고응집력, 나아가 매우 열악한 유동 거동의 결과로서, 분말 형태로 출품된다. 마지막으로, 포장된 제품에 대형의 백을 적재할 때와 같이, 압력이라는 기계 작용시에, 제품의 보관 안정성은 열악하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 따라서, 본 발명의 목적은, 양호한 물리적 안정성을 갖고, 사용자가 보관 및 처리하기 용이한, 분말, 과립 또는 펠릿 형태의, 자유, 부분 중화 또는 완전히 중화된 아미노카르복실산을 제공하는 것이다.

[0011] 이제, 하나 이상의 첨가제 (B) 를 고체 형태로 존재하는 아미노카르복실레이트 (A) 에 첨가함으로써 상기의 목표가 달성될 수 있음을 발견하였다. 이와 관련해, 아미노카르복실레이트 (A) 는 순수 형태 또는 하나 이상의 보조제 (C) 와의 혼합물로서, 예를 들어 과립 또는 펠릿으로서 존재할 수 있으며, 이때 첨가제(들) (B) 로 처리될 수 있다.

[0012] 따라서, 본 발명은 하나 이상의 아미노카르복실레이트(들) (A) 및 지방산 염 (소위 금속 비누로도 지칭), 셀룰로오스, 마그네슘 옥시드, 탈크, 트리칼슘 포스페이트, 발열성 실리카 및 침강 실리카로부터 선택된 첨가제(들)

(B) 및 임의로는 (C) 하나 이상의 보조제를 함유하는 혼합물을 제공한다.

- [0013] 미분, 과립 또는 펠릿 형태로 존재하는 혼합물이 여기서는 바람직하다.
- [0014] 본 출원의 맥락 내에서, 미분 물질은 1 μm 이상 내지 0.1 mm 이하의 입자 직경을 갖고, 과립 물질은 0.1 mm 이상 내지 2 mm 이하의 입자 직경을 갖고, 펠릿-형 물질은 2 mm 이상 내지 5 mm 이하의 입자 직경을 갖는다 (각 경우, 체분적으로 측정).
- [0015] 사용될 수 있는 아미노카르복실레이트 (A) 는 하기의 아미노카르복실산이다: 에틸렌디아민디(o-히드록시페닐) 아세트산 (EDDHA); 에틸렌디아민-N-(o-히드록시페닐) 아세트산-N'-(p-히드록시페닐) 아세트산 (EDDHA), 2-히드록시 에틸렌디아민트리아세트산 (HEEDTA), 에틸렌디아민디(o-히드록시-o-메틸페닐) 아세트산 (EDDHMA), 에틸렌디아민디(o-히드록시-p-메틸페닐) 아세트산 (EDDHMA), 에틸렌디아민디(p-히드록시-o-메틸페닐) 아세트산 (EDDHMA), 에틸렌디아민디(2-히드록시-4-카르복시페닐) 아세트산 (EDDCHA), 에틸렌디아민디(2-카르복시-5-히드록시-페닐) 아세트산 (EDDCHA), 에틸렌디아민디(5-카르복시-2-히드록시페닐) 아세트산 (EDDCHA); 또는 바람직하게 니트릴로 트리아세트산 (NTA), 에틸렌디아민테트라아세트산 (EDTA), 디에틸렌트리아민펜타아세트산 (DTPA), 히드록시에틸 에틸렌디아민트리아세트산 (HEDTA), 메틸글리신디아세트산 (MGDA), 글루탐산 디아세트산 (GLDA), 1,3-프로필렌 디아민테트라아세트산 (PDTA), 에틸렌디아민-N,N'-비스(2-히드록시페닐아세트산) (EDDHA), 히드록시에틸이미노 디아세트산 (HEIDA), 이미노디숙신산 (IDS), 에틸렌디아민디숙신산 (EDDS), β -알라닌디아세트산 (β -ADA).
- [0016] 본원에서, 아미노카르복실레이트 (A) 는 자유 아미노카르복실산으로서, 또는 Na 염, K 염, Ba 염, Li 염, 암모늄 염, Mg 염, Ca 염으로서, 또는 임의의 원하는 혼합 염의 형태로, 예컨대 Na/Ca 염으로 완전 또는 부분 중화되어 사용될 수 있다. 용어 암모늄 염은 본원에서 1차, 2차 또는 3차 아민 R-NH₂, R₁-NH-R₂ 및 NR₁R₂R₃ (식 중, R, R₁, R₂, R₃ 은 서로 독립적으로 C1- 내지 C18-알킬, 벤질, 에틸페닐, 시클로헥실 또는 페닐임) 과의 또는 암모니아와의 아미노카르복실산의 염을 포함한다.
- [0017] 아미노카르복실레이트 (A) 는 또한 본 발명에 따른 혼합물에서 Al³⁺, Cr³⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Sr²⁺, Zn²⁺, Sn²⁺ 와의 금속 킬레이트 형태로 존재할 수 있다.
- [0018] 적절한 첨가제 (B) 는 예를 들어 지방산 염, 특히 C₁₂-C₂₂ 지방산, 예컨대 라우르산, 팔미트산, 올레산, 탈라우 지방산, 스테아르산, 베헨산의 염인 금속 비누, 바람직하게는 알칼리 토금속 이온 함유, 특히 바람직하게 Ca²⁺ 및 Mg²⁺ 함유의 지방산 염인 금속비누; 셀룰로오스 분말; 마그네슘 옥시드; 카올린; 탈크, 트리칼슘 포스페이트 및 실리카이다. 본원에서, 용어 첨가제 (B) 는 또한 상술된 물질들 중 2 이상의 혼합물을 포함한다.
- [0019] 바람직한 첨가제 (B) 는 금속 비누, 예를 들어 C₁₂-C₂₂ 지방산의 염, 바람직하게 C₁₂-C₂₂ 지방산의 Ca²⁺ 및 Mg²⁺ 염, 특히 Ca 스테아레이트 및 Mg 스테아레이트를 포함한다.
- [0020] 특히 바람직한 첨가제 (B) 는 발열성 실리카 및 침강 실리카이다. 발열성 실리카는 산수소 불꽃에서 규소 테트라클로라이드의 고온 불꽃 가수분해에 의해 수득된다. 침강 실리카는 산 첨가에 의해 알칼리 금속 실리 케이트 용액으로부터 습식-화학 방법에 의해 수득된다. 이와 관련하여, 발열성 실리카는 침강 실리카와 같 이 결정질이 아닌 무정형 구조의 것이다.
- [0021] 발열성 실리카의 예는, Aerosil® 등급 (Evonik), 특히 Aerosil®200 이다. 침강 실리카의 예는 Sipernat ®등급 (Evonik), 특히 Sipernat®320, Sipernat®320 DS, Sipernat®360, Sipernat®500 LS, Sipernat® 2200, Sipernat®22, Sipernat®22 S, Sipernat®22 LS, Sipernat®50, Sipernat®50 S, Sipernat®C 600, Sipernat®C 630, Sipernat®820 A 및 Sipernat®880 이다.
- [0022] 본 발명에 따른 혼합물에서, 상술된 친수성 실리카 또는 그 밖의 소수성 개질된 실리카를 이용 가능하다. 소수성 실리카는 예를 들어 Sipernat®D 10, Sipernat®D 17 및 Aerosil®R 812 및 R 972 이다. 소수 성 개질된 침강 실리카 및 소수성 개질된 발열성 실리카는 매우 특히 바람직한 첨가제이다.
- [0023] 소수성 개질된 실리카는 실란, 예를 들어 트리메틸클로로실란 또는 디메틸디클로로실란과 같은 후처리제로, 또 는 실록산으로 실리카를 후처리함으로써 수득가능하다. 소수성 개질된 실리카에 있어서, 후처리제는 화학 결합을 통해 실리카에 결합된다.

- [0024] 본 발명의 한 구현예에서, 첨가제 (B) 는 비표면적 (BET) 가 30 내지 800 m^2/g 범위인 실리카로부터 선택된다.
- [0025] 바람직한 침강 실리카는, 25 내지 800 m^2/g , 바람직하게 30-500 m^2/g , 특히 바람직하게 150-450 m^2/g (면적 측정법 ISO 5794-1, 부록 D) 의 비표면적을 특징으로 한다. 소수성 개질된 침강 실리카는 바람직하게 75-125 m^2/g 의 비표면적을 갖는다 (면적 측정법 ISO 5794-1, 부록 D).
- [0026] 본 발명의 한 구현예에서, 활용된 침강 실리카의 충전 밀도 (tamped density) 는 50-300 g/l , 바람직하게 75-200 g/l 및 매우 특히 바람직하게 90-150 g/l (DIN ISO 787/11 에 준수해 측정) 의 범위이다.
- [0027] 침강 실리카의 경우, 첨가제 (B) 는 바람직하게 평균 직경이 1 내지 200 μm , 바람직하게 5 내지 150 μm , 특히 바람직하게 6 내지 120 μm , 및 매우 특히 바람직하게 8 내지 20 μm (d50) 범위이고, 이때 각 경우는 ISO 13320-1 에 따른 광산란에 의해 측정된 것이다.
- [0028] 발열성 실리카 형태의 첨가제 (B) 는 바람직하게 비표면적이 100 내지 400 m^2/g 범위이고, 평균 입자 직경은 1 nm - 50 nm (1차 입자 기준) 이다. 1차 입자는 서로 뒤얽혀 존재해 응집물 또는 집괴물을 형성할 수 있다. 충전 밀도는 약 50 내지 150 g/l 이다. 본 발명의 한 구현예에서, 비표면적이 100 내지 400 m^2/g 범위이고, 평균 입자 직경이 1 nm 내지 50 nm 인 소수성 개질된 발열성 실리카가 선택된다.
- [0029] 상술된 실리카는 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} 또는 Fe^{3+} 와 같은 금속 이온을 소량으로, 즉, 각 경우에 특정 실리카의 총 중량을 기준으로 하고, 옥시드로서 측정시 < 6, 바람직하게 < 5 중량%, 바람직하게 3 중량% 미만, 특히 바람직하게 2 중량% 미만, 특히 바람직하게 1.5 중량% 미만 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 각 실리카의 총 중량을 기준으로 하고 옥시드로서 측정된, 0.001 중량% 이상의 상술된 각 금속 이온이 존재할 수 있다. 첨가제 (B) 가 발열성 실리카로부터 선택되는 구현예에서, 금속 이온, 예컨대 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} 또는 Fe^{3+} 의 함량은, 각 실리카의 총 중량을 기준으로 하고, 옥시드로서 측정시, 0.05 중량% 이하이고, 침강 실리카의 경우에는 1 중량% 이하이다 (베이킹된 물질, 2h, 1000°C). 이들은 실리카의 필수 또는 적합 성분으로서 구성되는 것은 아니나, 생성 결과로서 존재되는 불순물이다. 따라서, 예를 들어 Na_2O (ISO 3262-18) 로서 측정된 Na 함량은 < 1.5 중량% 이다. 결정질 실리케이트, 시트 실리케이트 및 제올라이트는 바람직한 첨가제 (B) 에 속하지 않는다.
- [0030] 바람직한 금속 비누는 입자 직경 (d50) 이 1차 입자 기준으로, 1 μm 내지 100 μm , 바람직하게 5 μm 내지 50 μm 이다. 응집력으로, 이들은 응집물 또는 집괴물을 형성할 수 있다.
- [0031] 첨가제 (B) 는 아미노카르복실레이트/아미노카르복실레이트들 (A) 의 1차 입자를 적어도 부분적으로 코팅 또는 적어도 부분적으로 피복하는 임무를 맡는다.
- [0032] 한 구현예에서, 아미노카르복실레이트 또는 아미노카르복실레이트들 (A) 는 분말, 과립 또는 펠릿의 형태로, 하나 이상의 고체 보조제 (C) 와의 혼합물로, 존재할 수 있으며, 여기서 분말, 과립 또는 펠릿의 경우, 존재하는 입자들은 그 자체가, 육안으로 또는 광학 현미경을 통했을 때 균일하게 보이는 아미노카르복실레이트(들) (A) 와 보조제 (C) 의 혼합물을 구성하며, 첨가제와는 대조적으로 보조제는 1차 입자를 완전히 코팅하지 않거나 또는 바람직하게는 부분적으로 코팅한다. 그러나, 또한, 보조제(들) (C) 의 층과 함께 아미노카르복실레이트(들) (A) 로 이루어진 과립 입자 또는 펠릿 입자의 완전한 코팅이 존재하는 것이 가능하다. 여기서, 완전한 코팅이란, 아미노카르복실레이트(들) (A) 상 보조제(들) (C) 의 연속 층을 의미하고, 첨가제 (B) 에 대해 바람직하게 기술된 바와 같은 부분적 코팅은 아니다.
- [0033] 보조제 (C) 는 본원에서 사실상 무기 또는 유기성일 수 있고, 용융점은 > 20°C 인 것을 특징으로 한다.
- [0034] 무기 보조제 (C) 는 예를 들어 세제 빌더 (builder) 또는 세정력 빌더의 군으로부터 선택될 수 있다. 이들은 특히 식 $\text{Na}_z[(\text{AlO}_2)_z(\text{SiO}_2)_y] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (식 중, z 및 y 는 6 이상의 정수이고, y 에 대한 z 의 비율은 1.0 내지 약 0.5 이고, x 는 15 내지 264 의 정수임) 을 갖는 제올라이트를 포함한다. 이들 제올라이트는 결정질 또는 무정형 구조일 수 있고, 천연 발생 또는 합성될 수 있다. 알루미늄실리케이트 기재 이온 교환기 제조 방법은 US-3,985,669 및 US-4,605,509 에 기재되어 있다. 특히 바람직한 것은, 합성, 결정질 알루미늄실리케이트, 예컨대 제올라이트 A, 제올라이트 P(B) 및 제올라이트 X 이다. 게다가, 알칼리 금속 실리케이트, 특히 $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 비가 1.6:1 내지 3.2:1 인 것, 나아가 시트 실리케이트, 예를 들어 나트륨 시트 실리케이트 (US-4,664,839 기재), 예컨대 SKS 6®(Clariant) 는, 보조, 벤토나이트, 예를 들어 Laundrosil®DGA

(Suechemie) 및 카올린으로서 사용될 수 있다. 또한, SiO₂ 대 Na₂O 의 비 = 1:1 내지 4:1, 특히 1.6:1 내지 3.2:1 이고, 예를 들어 Na 오르토실리케이트, Na 메타실리케이트, 디나트륨 디실리케이트 및 디나트륨 트리실리케이트를 포함하는 무정형 나트륨 실리케이트, 또한 결정질 나트륨 시트 실리케이트, 예컨대 카네마이트, 마카타이트, 마가다이트, 케니아이트 (kenyaite), 나트로실라이트, 특히 델타-디실리케이트 (SKS-6® Clariant) 가 적절하다.

[0035] 카르보네이트, 예컨대 Na₂CO₃ 및 K₂CO₃, 히드로젠카르보네이트, 예컨대 NaHCO₃ 및 KHCO₃, 포스페이트, 특히 펜타나트륨 트리포스페이트 (나트륨 트리폴리포스페이트의 주 구성성분), 나트륨 디포스페이트 (나트륨 피로포스페이트) 및 나트륨 오르토포스페이트가 또한 적절하다.

[0036] 유기 보조제 (C) 는 C₁₂-C₂₂-지방산, 바람직하게 C₁₆-C₂₂-지방산, 예컨대 탈라우 지방산, 스테아르산 및 베헨산; C₁₂-C₂₂-지방 알코올; 몰 질량 (Mw) 이 800 내지 35 000 g/mol, 바람직하게 6000 내지 35 000 g/mol, 특히 바람직하게 10 000 내지 35 000 g/mol 인 폴리알킬렌 글리콜, 예컨대 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 에틸렌 옥시드와 프로필렌 옥시드 기체의 공중합체; 알킬기로 완전히 또는 1 회 말단에 캡핑된 폴리알킬렌 글리콜, 예컨대 메틸 폴리에틸렌 글리콜 (MPEGs); 왁스 예컨대 폴리에틸렌 왁스, 폴리에틸렌 왁스 옥시데이트, 몬탄 왁스, 파라핀 왁스, 에스테르 왁스 및 폴리올레핀 왁스; 실리콘; 부분 비누화, 수용성 폴리비닐 아세테이트; 자유, 부분 중화 또는 완전 중화 형태의 폴리카르복실산, 특히 폴리카르복실산 및 아크릴산-말레산 공중합체 및 몰 질량이 2000 g/mol 내지 100 000 g/mol 범위인 그의 염, 특히 바람직한 것으로서 Na 염으로서 존재하는 부분 중화 카르복실산; 계면활성제, 특히 20 내지 200 mol 의 에틸렌 옥시드를 갖는 유형 C₁₂-C₂₂-알킬에톡실레이트의 비이온성 계면활성제, 바람직하게 탈라우 지방 알코올 1 mol 당 20 내지 80 mol 의 에틸렌 옥시드를 갖는 탈라우 지방 알코올 에톡실레이트; 소수성 양이온성 계면활성제, 예컨대 C₁₂-C₂₂-모노알킬트리메틸암모늄-클로라이드 및 메토술페이트 및 디-C₁₂-C₂₂-알킬디메틸암모늄-클로라이드 및 메토-술페이트, 예를 들어 디스테아릴디메틸암모늄 클로라이드, 및 나아가 C₁₂-C₂₂-지방산 1 내지 3 몰로의 디에탄올메틸아민 또는 트리에탄올아민의 에스테르화 후 메틸 클로라이드 또는 디메틸 술페이트로의 4차화 (quaternization) 로써 수득되는 소위 에스테르 쿼트 (ester quat) 로부터 선택된다.

[0037] 특히 바람직한 유기 보조제 (C) 는 예를 들어, C₁₂-C₂₂-지방산, 바람직하게 스테아르산, 실온에서 폴리알킬렌 글리콜 고체, 특히 10 000 내지 35 000 g/mol 의 몰 질량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜, 4000 g/mol 내지 20 000 g/mol 의 몰 질량을 갖는 부분 중화 형태의 폴리카르복실산, 예를 들어 Sokalan®PA 25 CL PN 및 Sokalan®PA 30 CL PN, 및 탈라우 지방 알코올 1 mol 당 20 내지 80 mol 의 에틸렌 옥시드를 갖는 탈라우 지방 알코올 에톡실레이트로부터 선택될 수 있다. 보조제 (C) 의 용도는 아미노카르복실레이트 (A) 가 과립화 또는 펠릿화 형태로 존재되는 경우에 바람직하다. 그러나, 과립 및 펠릿은 또한 보조제 (C) 이 용 없이 상기로부터 제조될 수 있다.

[0038] 본 발명의 한 구현예에서, 아미노카르복실레이트(들) (A) 대 첨가제(들) (B) 의 중량비는 전체적으로 9:1 내지 9999:1, 바람직하게 95:5 내지 999:1 범위, 특히 바람직하게 97:3 내지 998:2 범위, 매우 특히 바람직하게 98:2 내지 995:5 범위이다.

[0039] 본 발명의 한 구현예에서, 본 발명에 따른 혼합물은, 아미노카르복실레이트(들) (A) 와 첨가제(들) (B) 의 총합 기준, 50 중량% 이하의 보조제 (C), 바람직하게 5 내지 30 중량%, 특히 바람직하게 10 내지 20 중량% 를 포함할 수 있다.

[0040] 보조제(들) (C) 는, 아미노카르복실레이트 (A) 가 균일 분포 형태로 내장되어 있는 과립 입자 또는 펠릿으로 연속 상을 형성할 수 있거나, 또는 아미노카르복실레이트(들) (A) 로 이루어진 과립 또는 펠릿 상 코팅을 형성할 수 있다.

[0041] 아미노카르복실레이트(들)와 보조제(들) (A+C) 및 첨가제(들) (B) 의 혼합물이 직물을 위한 세제로 사용되는 경우, 이때 유기 보조제 (C) 는 바람직하게 지방산 및 폴리카르복실레이트이다.

[0042] 아미노카르복실레이트(들)와 보조제(들) (A+C) 및 첨가제(들) (B) 의 혼합물이 식기 세척기용 클리너로 사용되는 경우, 이때 유기 보조제 (C) 는 특히 바람직하게 약 발포 (foaming) 또는 비(非)발포 물질, 특히 폴리알킬렌 글리콜, 비이온성 계면활성제 및 용융점이 각 경우에 40°C 내지 60°C 인 왁스, 폴리카르복실레이트이다.

[0043] 아미노카르복실레이트(들) (A)와 보조제(들) (C) 로 이루어진 과립 (A+C) 은 예를 들어 하기와 같이 제조될 수

있다.

- [0044] (a) 아미노카르복실레이트(들) (A) 를 과립 형태 또는 펠릿으로서 믹서 (예, 플라우셰어 믹서 (plowshare mixer), 금환식층 믹서, Schugi 믹서) 에 도입하고, 보조제 (C) 의 (I) 용융물 또는 (II) 용액, 예를 들어 유기 용매 중의 용액으로 분무하는 분무 혼합 공정 이후에. 상기 공정은 (A) 가 코팅 (C) 로 둘러싸인 과립 (A+C) 또는 펠릿 (A+C) 를 제공한다. 첨가제 (B) 의 혼화가 이때 일어날 수 있다.
- [0045] 분무에 있어서, 용융점이 30°C 내지 100°C 인 보조제가 (I) 용융물로서 바람직하다. 이들은 유기 보조제, 특히 지방산, 예컨대 스테아르산, 폴리알킬렌 글리콜, 실리콘 및 비이온성 계면활성제를 포함한다. (II) 용액으로서의 적용은 바람직하게 무기 보조제 (C) 의 경우에서, 그러나 또한 폴리카르복실산 및 그들의 염의 경우에서도 일어날 수 있다. 여기서, 아미노카르복실레이트는 그 자체가 용이하게 수용성인 물질이므로, 충분히 신속한 수분의 증발을 보장하는 것이 필수적이다. 유기 용매 중 보조제 (C) 의 분무 (II) 는, 이것이 소수성이고, 용융점이 > 100°C 이며, 불활성 기체 (질소 분위기) 하 가공될 수 있는 경우에 바람직하다. 이의 예는 이소프로판올 제조에서 상업적으로 이용가능한 기재되어 있는 양이온의 계면활성제이다.
- [0046] (b) 후속의 분쇄 및 체질로의 압밀작용 (compaction) 을 통해. 이를 위해, 제 1 단계에서, 아미노카르복실레이트(들) (A) 및 보조제(들) (C) 를 믹서 (예, 플라우셰어 믹서) 에서 균일하게 혼합한다. 제 2 단계에서, 혼합물 (A+C) 가 롤 콤팩터를 통해 압축된다. 이후, 압밀물을 세분/분쇄하고, 원하는 입자 크기 범위를 선택한다. 상기 목적을 위해 투쓰-디스크 롤 (toothed-disk roll) 및/또는 체 통과가 적합하다. 미분 (fine) 및 조분 (coarse) 물질은 체질로 걸러내어져 다시 공정으로 되돌아간다. 여기서, 조분 분획은 직접 다시 세분되도록 통과되고, 미분 분획은 압밀 단계에 추가된다. 상기 공정은 아미노카르복실레이트(들) (A) 및 보조제(들) (C) 가 균일의 연합물을 형성하는 과립 (압밀물) (A+C) 을 제공한다. 이러한 유형의 과립은 500 g/리터 초과, 바람직하게 600 g/리터 초과와 벌크 밀도를 특징으로 한다.
- [0047] (c) 유동화-층 기기 상에서 분무 과립화로서. 이를 위해, 바람직하게 아미노카르복실레이트(들)와 보조제(들) (C) 의 수성 용액을, 초기 충전량의 과립 (A+C) 의 공압식으로 제조된 유동층 상으로 분무하고, 수분을 증발시키고, 과립은 연속해서 방출시킨다. 상기 공정은 아미노카르복실레이트(들) (A) 와 보조제(들) (C) 가 균일의 연합물을 형성하는 과립 (압밀물) (A+C) 을 제공한다.
- [0048] (d) 분무 타워에서. 이를 위해, 바람직하게 아미노카르복실레이트(들) (A) 및 보조제(들) (C) 의 수성 용액을 고온 공기 스트림으로 분무하고, 용매, 바람직하게 물을 증발시킨다. 이는 균일하게 보이는 아미노카르복실레이트(들) (A) 및 보조제(들) (C) 의 분말을 제공한다.
- [0049] (e) 코팅 목적을 위한 유동화층 기기에서. 이를 위해, 보조제(들) (C) 의 (바람직하게 수성) 용액 또는 용융물을, 과립 형태 또는 펠릿 형태의, 공압식 생성된 아미노카르복실레이트(들) (A) 의 유동화층 상으로 분무하고, 이때 (A) 는 완전히 (C) 로 코팅된다. 수성 용액의 분무 동안, 충분하게 신속한 물 증발이 보장되어야 한다. 용융물 분무 동안, 열처리가 이룰 수 있다. 이는 특정 보조제 (C) 의 용융 또는 연화 온도와 동일한 온도 또는 미만에서 사용된 기체 (공기) 를 통해 유동화층에서 고체의 열처리를 의미하는 것으로서 이해된다. 보조제 (C) 의 용융 또는 연화 온도 바로 아래 온도에서 작업하는 것이 바람직하다.
- [0050] 본 발명의 한 바람직한 구현예에서, 본 발명에 따른 혼합물은 숄레이트도 시트레이트도 포함하지 않는다. 이는 시트레이트 및 숄레이트의 총 최대 함량은 아미노카르복실레이트(들) (A) 기준으로 500 ppm 미만, 바람직하게 총 50 ppm 미만인 것을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0051] 본 발명은 본 발명에 따른 혼합물을 제조하는 방법을 추가로 제공한다. 본 발명에 따른 혼합물의 제조는 바람직하게 분말, 과립 또는 펠릿으로 존재하는 아미노카르복실레이트(들) (A), 또는 아미노카르복실레이트(들) (A) 및 보조제 (C) 로 이루어진 분말-, 과립- 또는 펠릿-형 혼합물을 첨가제 (B) 와 혼합함으로써 일어난다.
- [0052] 본원에서, 아미노카르복실레이트 (A) 를 포함하는 1차 입자의 통상적인 입자 크기는 10 내지 2500 μm , 바람직하게 20 내지 1500 μm , 특히 바람직하게 50 내지 1000 μm , 매우 특히 바람직하게 100 내지 700 μm 범위이다.
- [0053] 첨가제 (B) 에 대해서, "미세 분할된" 이란, 평균 입자 직경이 1 nm 내지 500 μm (ISO13320-1 에 준수하여 광산란으로써 측정된 (d50) 값), 바람직하게 1 nm 내지 200 μm 인 것을 의미한다. 침강 실리카를 기준으로, 평균 입자 크기 직경은 바람직하게 1 μm 내지 200 μm 이고, 발열성 실리카의 경우에는, 바람직하게 1 nm 내지 50 nm 이다.
- [0054] 혼합 조작은 본원에서, 통상의 혼합 단위체, 예컨대 드럼 믹서, V-블렌더, 텀블 (tumble) 또는 Turbula 믹서,

콘 믹서 (예, Nauta 믹서), 플라우쉐어 믹서 (Loedige 믹서, Eirich 믹서) 에서 발생할 수 있다. 하나의 바람직한 구현예에서, 혼합 공정은 혼합될 물질에 저 전단력을 발휘하는 텀블 믹서, 콘 믹서 및 플라우쉐어 믹서와 같은 믹서에서 발생한다.

- [0055] 바람직하게, 아미노카르복실레이트 (A) 또는 아미노카르복실레이트 화합물 (A+C) 을 초기 충전물로서 도입하고, 이후 첨가제 (B) 를 첨가한 다음 혼합한다. 온화한 혼합을 확보하기 위해, 가능한 가장 짧은 혼합 시간을 이용한다. 따라서, 예를 들어 Turbula 믹서에서 100 g 의 본 발명에 따른 혼합물의 제조를 위해, 3 분의 혼합 시간이면 매우 적절하다.
- [0056] 아미노카르복실레이트 (A) 또는 아미노카르복실레이트 화합물 (A+C) 이 분무-건조 수단에 의해 분말 형태로 제조되는 경우, 첨가제 (B) 는 아미노카르복실레이트 (A) 또는 그의 화합물 (A+C) 의 수성 용액과 분리된 분무 타워 내로 직접 유리하게 계측된다. 첨가 계량을 위한 가능한 위치는 고온 공기 스트림을 통한 첨가 계량, 투시창을 통한 계량 연결부, 분무 건조기의 상단이다. 원칙적으로 동일하게 분무-과립화에 적용된다.
- [0057] 첨가제의 분무 타워로의 계량 첨가가 가능하지 않는 경우, 앞서 기재된 바와 같이 분리된 혼합 단위체에서 계량될 수 있다.
- [0058] 아미노카르복실레이트를 포함하는 1 차 입자 (A) 로 혼합되는 첨가제 (B) 가 적절하게 미세 분할되지 않아서, 그리하여 예를 들어 가열에 의해 용융되고, 통으로 부은 후 고화된 물질로서만 이용가능하다면, 이때에는 아미노카르복실레이트 (A) 를 포함하는 1차 입자는, 성분들의 철두철미한 혼합이 비슷하게 보장되는 동안, 첨가제 (B) 와 함께 분쇄될 수 있다. 이는, 아미노카르복실레이트를 보조제 (C) 의 첨가와 함께 또는 첨가 없이 압밀을 통해 압축하여 어느 경우에서든 분쇄를 통해 미세 분할된 형태로 변환되어야 하는 시트 또는 덩어리 (lump) 를 먼저 제공하는 경우 특히 바람직한 절차이다. 예를 들어 충격 밀 및 커팅 밀 등의 모든 분쇄 기기가 원칙적으로 상기 공정 단계에 적절하다.
- [0059] 세제 및 클리너에서, 아미노카르복실레이트 (A) 또는 아미노카르복실레이트-함유 화합물 (A+C) 및 첨가제 (B) 를 포함하는 본 발명에 따른 혼합물의 사용 농도는 아미노카르복실레이트 (A) 를 기준으로 0.1 내지 90 중량%, 바람직하게 1 내지 50 중량%, 특히 바람직하게 3 내지 40 중량%, 매우 특히 바람직하게 6 내지 30 중량%, 특히 바람직하게 10 내지 25 중량% 이다.
- [0060] 본 발명에 따른 혼합물이 사용될 수 있는 세제 및 클리너 제형물은 바람직하게 고체 세제로, 이는 분말, 과립, 펠릿, 정제 또는 세정 바 ("바 비누 (bar soap)") 형태이다. 그러나, 더욱이 이들은 액체 세제, 세정 젤 및 세정 페이스트에 혼입될 수 있다. 이는 사용자까지의 장거리의 운송 루트로 인해 당해 아미노카르복실레이트가 수성 용액으로서가 아닌 가능한 고농축 형태로 획득되는 경우로, 운송 루트에서 (예, 배) 제품은 수분 흡수로 인한 케이킹 (caking) 으로부터 더 양호하게 보호될 것이다.
- [0061] 본 발명에 따른 혼합물을 포함하는 세제 및 클리너는 추가 통상의 구성성분을 포함할 수 있다. 이들은 하기에 기재한다:
- [0062] 음이온성 계면활성제
- [0063] 적합한 음이온성 계면활성제는 바람직하게 알킬벤젠설포네이트, 알칸설포네이트, 올레핀설포네이트, 알킬 에스테르 설포네이트, 알킬 술페이트, 알킬 에테르 술페이트, 알킬 카르복실레이트 (비누) 및 알킬 포스페이트이다. 적절한 반대이온 M 은 알칼리 금속 양이온, 바람직하게 나트륨 또는 칼륨, 또는 반 등가의 알칼리 토금속 양이온, 예를 들어 반 등가의 칼슘 또는 반 등가의 마그네슘 또는 암모늄 NH_4^+ 및 치환된 암모늄 양이온, 예컨대 모노-, 디- 또는 트리에탄올암모늄 양이온, 및 이의 상술된 양이온의 혼합물이다.
- [0064] 알케닐- 또는 알킬벤젠설포네이트는 히드록실기로 임의 치환된 분지형 또는 선형 알케닐 또는 알킬기를 포함할 수 있다. 바람직한 것은, 9 내지 25 개의 탄소 원자, 특히 바람직하게는 10 내지 약 13 개의 탄소 원자를 갖는 선형 알킬 사슬이다.
- [0065] 알칸설포네이트는 술포기가 알킬 라디칼의 제 2 의 탄소 원자에 결합된 2차 알칸 설포네이트의 형태로 산업적으로 이용가능하다. 알킬기는 원칙적으로 포화, 불포화, 분지형 또는 선형일 수 있고, 임의로는 히드록실기로 치환될 수 있다. 바람직한 2차 알칸설포네이트는 선형 C_9 내지 C_{25} -알킬 라디칼, 바람직하게 C_{10} 내지 C_{20} -알

- [0077] 알코올 및 에틸렌 옥시드 및 추가 알킬렌 옥시드의 부가 생성물. 이들은 식 $R^{10}-O-EO-AO$ 또는 $R^{10}-O-AO-EO$ (식 중, R^{10} 은 1 차 또는 2 차, 분지형 또는 선형 C_8 내지 C_{22} -알킬기, 바람직하게 C_{10} 내지 C_{18} -알킬기일 수 있고, EO 는 에틸렌 옥시드이고, AO 는 알킬렌 옥시드, 바람직하게 프로필렌 옥시드, 부틸렌 옥시드 또는 펜틸렌 옥시드임) 에 따라 증대될 수 있다.
- [0078] 폴리프로필렌 글리콜 및 에틸렌 옥시드의 부가 생성물. 성분 폴리프로필렌 글리콜은 바람직하게 분자량 Mw 이 약 1500 내지 약 1800 g/mol 이다. 약 40 mol 이하의 에틸렌 옥시드의 상기 소수성 부분으로의 첨가는 양쪽친매성 화합물을 도모한다.
- [0079] 에틸렌 옥시드의 부가 생성물 및 프로필렌 옥시드 및 에틸렌디아민의 반응 생성물. 이들 화합물의 소수성 부분은 에틸렌디아민과 프로필렌 옥시드의 반응 생성물로 이루어지고, 일반적으로 분자량 Mw 는 약 2500 내지 3000 g/mol 이다. 에틸렌 옥시드는 상기 소수성 부분으로, 약 40 내지 약 80 중량% 의 폴리옥시에틸렌의 함량 및 약 5000 내지 11 000 의 총 분자량까지 부가된다.
- [0080] 지방산 아마이드
- [0081] 적합한 지방산 아마이드는 식 $R^{11}-CO-N(R^{12})_2$ 을 가지며, 이때 R^{11} 는 7 내지 21 개의 탄소 원자, 바람직하게 9 내지 17 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼이다.
- [0082] 2 개의 알킬 라디칼 R^{12} 는 상동 또는 상이할 수 있고, 서로 무관하게 수소, C_1-C_4 -알킬, C_1-C_4 -히드록시알킬 또는 $(C_2H_4O)_xH$ (식 중, x 는 1 내지 3 범위에서 선택됨) 일 수 있다. 모노에탄올아미드, 디에탄올아미드 및 디이소프로판올아미드로서의 C_8-C_{20} -아미드가 바람직하다.
- [0083] 반극성 비이온성 계면활성제
- [0084] 본 발명의 문맥 내에서, 비이온성 계면활성제는 또한, 양쪽친매성 특성을 관련 비이온성 계면활성제에 부여하는 하나 이상의 C_8-C_{18} -알킬 라디칼, 바람직하게 C_{10} 내지 C_{14} -알킬 라디칼을 갖는 수용성 아민 옥시드, 수용성 포스핀 옥시드 및 수용성 술폰시드를 포함한다. 바람직한 것은 세제 및 클리너에서 $C_{10}-C_{18}$ -알킬디메틸아민 옥시드 및 C_8-C_{12} -알록시에틸디히드록시에틸아민 옥시드를 이용하는 것이다.
- [0085] 추가 적합한 비이온성 계면활성제는 알킬 및 알케닐 올리고글리코시드, 나아가 지방산 N-알킬글루카미드 및 지방 알킬 라디칼에 8 내지 20, 바람직하게 12 내지 18 개의 탄소 원자를 갖는 지방산 폴리글리콜 에스테르 또는 지방 아민 폴리글리콜 에스테르이다.
- [0086] 쯔비터이온성 계면활성제
- [0087] 양성이온성 (amphoteric) 및/또는 쯔비터이온성 계면활성제의 전형적인 예는 알킬 베타인, 알킬아미도베타인, 아미노프로피오네이트, 아미노글리시네이트 및 양성이온성 이미다졸리늄 화합물이다. 특히 바람직한 것은 N-알킬-N,N-디메틸-N-카르복시메틸베타인, 및 나아가 N-(알킬아미도프로필)-N,N-디메틸-N-카르복시메틸베타인, 및 알킬디폴리에톡시베타인으로, 각 경우 선형 또는 분지형의 탄소수 8 내지 22, 바람직하게 탄소수 8 내지 18, 특히 바람직하게 탄소수 약 12 내지 약 18 의 알킬 라디칼을 가진다.
- [0088] 양이온성 계면활성제
- [0089] 양이온성 계면활성제의 예는 유형 $R^{13}N(CH_3)_3^+X^-$, $R^{13,14}N(CH_3)_2^+X^-$, $R^{13,14,15}N(CH_3)^+X^-$ 또는 $R^{13,14,15,16}N^+X^-$ 의 치환 또는 비치환 직쇄 또는 분지형 4 차 암모늄 염이다. 라디칼 R^{13} , R^{14} , R^{15} 및 R^{16} 은 바람직하게 서로 독립적으로 8 내지 24 개의 탄소 원자, 특히 10 내지 18 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 길이의 비치환된 알킬, 약 1 내

지 약 4 개의 탄소 원자를 갖는 히드록시알킬, 페닐, C₂- 내지 C₁₈-알케닐, C₇- 내지 C₂₄-아르알킬, (C₂H₄O)_xH (식 중, x 는 약 1 내지 약 3), 하나 이상의 에스테르기를 포함하는 알킬 라디칼 또는 시클릭 4차 암모늄 염일 수 있다. X⁻ 가 적절한 음이온, 예를 들어 메틸 술페이트, 클로라이드 또는 반 등가의 술페이트이다.

[0090]

무기성 및/또는 유기성 빌더

[0091]

이들 빌더는 본 발명에 따른 세제 및 클리너에서 약 5% 내지 약 80% 의 중량 분획으로 존재할 수 있다. 무기성 빌더는 예를 들어 트리폴리포스페이트, 피로포스페이트, 글래스-유사 중합체성 메타포스페이트, 오르토포스페이트, 포스포네이트, 실리케이트, 바이카르보네이트 및 세스퀴카르보네이트를 비롯한 카르보네이트, 술페이트 및 알루미늄실리케이트와 같이 폴리포스페이트의 알칼리 금속, 암모늄 및 알칸올암모늄 염을 포함한다.

[0092]

알루미늄실리케이트 빌더는 본 발명에 바람직하다. 특히 바람직한 것은, 식 Na_z[(AlO₂)_z(SiO₂)_y] · xH₂O (식 중, z 및 y 는 6 이상의 정수이고, y 에 대한 z 의 비율은 1.0 내지 0.5 이고, x 는 15 내지 264 의 정수임) 을 갖는 제올라이트이다. 알루미늄실리케이트 빌더는 결정질 또는 무정형의 구조일 수 있고, 이는 천연 발생 또는 합성적으로 제조될 수 있다. 알루미늄실리케이트 빌더의 제조 방법은 US-3,985,669 및 US-4,605,509 에 기재되어 있다. 특히 바람직한 것은, 합성, 결정질 알루미늄실리케이트 빌더, 예컨대 제올라이트 A, 제올라이트 P(B) 및 제올라이트 X 이다.

[0093]

알루미늄실리케이트 빌더의 추가 예는 알칼리 금속 실리케이트, 특히 SiO₂:Na₂O 비가 1.6:1 내지 3.2:1 인 것, 또한 결정질 시트 실리케이트, 예를 들어 결정질 나트륨 시트 실리케이트 (US-4,664,839 에 기재되어 있음), 예컨대 SKS 6[®] (Clariant) 이다.

[0094]

중요한 유기 빌더는 말레산 및 아크릴산 기재의 폴리카르복실레이트, 또한 시트레이트, 예컨대 Na 시트레이트 및 시트르산의 기타 가용성 염 기재의 빌더이다.

[0095]

적절한 유기 빌더 (코빌더 (cobuilder)) 는 폴리카르복실산 화합물, 예를 들어 에테르 폴리카르복실레이트 및 옥시디숙시네이트 (US-3,128,287 및 US-3,635,830 기재), 나아가 "TMS/TDS" 빌더 (US-4,663,071 기재), 또한 에테르 히드록시폴리카르복실레이트, 에틸렌 또는 비닐 메틸 에테르와의 말레산 무수물의 공중합체, 1,3,5-트리히드록시벤젠-2,4,6-트리술포산 및 카르복시메틸옥시숙신산 및 폴리카르복실산, 예컨대 벨리트산, 숙신산, 옥시디숙신산, 폴리말레산, 벤젠-1,3,5-트리카르복실산, 카르복시메틸옥시숙신산, 및 그 가용성 염을 포함한다.

[0096]

표백제

[0097]

본 발명에 따른 하나 이상의 혼합물을 포함하는 본 발명에 따른 세제 및 클리너는 또한 하나 이상의 표백제, 나아가 표백 활성화제, 표백 촉매 및 적합한 안정화제를 포함할 수도 있다. 사용된 표백제는 과염, 예컨대 퍼보레이트 (퍼보레이트 모노히드레이트, 퍼보레이트 테트라히드레이트) 및 퍼카르보네이트이다. 과염은 통상 소위 표백 활성화제, 바람직하게 테트라아세틸에틸렌디아민과 조합된다. 표백 활성화제는 종종 종래 기술에서 유기 퍼옥시산 전구체로 지칭되는데, 그 이유는 과염과의 반응 결과, 이들이 과산, 예컨대 과아세트산을 방출하기 때문이다. 당해 과산의 안정성, 이의 응집 상태 및 세제 형태에 따라, 이것은 세제에 직접 사용될 수 있다. 본 발명에서 사용하기에 바람직한 퍼옥시산의 예는 퍼옥시도데칸디오산 (DPDA), 퍼옥시숙신산의 노닐아미드 (NAPSA), 퍼옥시아디프산의 노닐아미드 (NAPAA) 및 데실디퍼옥시숙신산 (DDPSA), 노나노일아미도카프로일옥시벤젠술포산 및 알카노일옥시벤젠술포산, 예컨대 노나노일옥시벤젠술포산 (NOBS) 및 라우로일옥시벤젠술포산 (LOBS) 을 포함한다. 특히 바람직한 것은 본 발명에 따른 세제 및 클리너 내 표백 활성화제 테트라아세틸에틸렌디아민 (TAED) 를 갖는 퍼보레이트 및/또는 퍼카르보네이트 기재 표백 시스템을 이용하는 것이다.

[0098]

더욱이, 본 발명에 따른 세제 및 클리너는 하나 이상의 표백 촉매, 예를 들어 망간 옥살레이트 디히드레이트 또는 망간-살렌 착물을 포함할 수 있다.

[0099]

본 발명에 따른 혼합물을 포함하는 본 발명에 따른 세제 및 클리너는 또한 세정 효과를 부스팅하거나, 세정될 직물을 보호하는 역할을 하거나 또는 본 발명에 따른 세제의 이용 특성에 영향을 끼치는 통상의 보조제를 포함할 수 있다. 적절한 보조제는 예를 들어 효소, 특히 프로테아제, 리파아제, 셀룰라아제 및 아밀라아제, 만나아제, 글리코시다아제, 더욱이 효소 안정화제, 폼 (foam) 부스터, 폼 억제제, 변색 및/또는 부식 억제제, 서

스펜션화제, 염료, 필터, 토양-방출 폴리머, 광학 브라이트너, 소독약, 알칼리, 굴수성 화합물, 항산화제, 향수, 용매, 용해도 증진제, 노화 억제제, 색전이 억제제, 분산제, 프로세싱 보조제, 연화제 및 정전기방지제를 포함한다.

[0100] 본 발명은 미량원소 (미량양분 비료) 생성을 위하여 또는 이로서의 본 발명에 따른 혼합물의 용도를 추가로 제공한다. 본 발명은 본 발명에 따른 하나 이상의 혼합물을 포함하는 미량원소를 추가로 제공한다.

[0101] 본 발명의 맥락 하에서, 미량원소는 붕소, 철, 망간, 코발트, 구리, 아연 또는 몰리브덴의 하나 이상의 착물을 포함하는 고체 혼합물을 의미하는 것으로 이해된다. 이러한 유형의 미량원소는 농업 작물 (예, 와인, 열매 및 홉 경작) 에 적합하고, 비료에 예를 들어 Nitrophoska 비료에 5 중량% 이하의 분획으로 첨가될 수 있다.

[0102] 본 발명은 액체, 예를 들어 물을 연화하기 위한 본 발명에 따른 혼합물의 용도를 추가로 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0103] 실시예

[0104] 실시예 1

[0105] 2 중량% 의 소수성 개질된 실리카 Sipernat®D 17 가 부가된 Trilon®A 92 R 의 혼합물을 제조했다. 이를 위해, 필요량의 두 성분들을 3 분 동안 텀블 믹서 내 용기에서 온화하게 혼합하였다. 이로부터의 물 흡수 및 저장 안정성을 조사하기 위해, 혼합물을 38°C/78% 상대 습도에서 기후 조절 컵보드에 보관하고, 유출능 (pourability) 을 규칙적인 간격으로 시작적으로 평가했다. 비교를 위해, Trilon®A 92 R 을 실리카 부가 없이 보관했다.

[0106] 표 1: Sipernat®D 17 을 부가한 및 부가하지 않은 Trilon®A 92 R 의 보관 테스트. 38°C/78% 상대 습도에서 시각적 평가

Trilon® A 92 R	38°C/78% 상대 습도에서 보관 후 시각적 평가							
	0 시간	8 시간	1 일	2 일	3 일	4 일	5 일	1 주
a) 첨가제 부재	유출성 (pourability)	함께 뭉쳐짐	함께 뭉쳐짐, 케이킹됨	페이스트 성, 탁한 덩어리	페이스트 성, 사실상 선명한 덩어리	보관 시험 종료	---	---
b) 2.0 중량% Sipernat® D 17 와 함께	유출성	유출성	유출성	유출성	과립 팽윤, 유출성	과립 팽윤, 유출성	과립 팽윤, 유출성	과립 팽윤, 유출성

[0107]

[0108] 실시예 2

[0109] 5 중량% 의 소수성 개질된 실리카 Sipernat®D 10 이 부가된 Trilon®M SG 의 혼합물을 제조했다. 이를 위해, 필요량의 두 성분들을 3 분 동안 텀블 믹서 내 용기에서 온화하게 혼합했다. 이로부터 물 흡수 및 보관 안정성을 조사하기 위해, 혼합물을 35°C/65% 상대 습도에서 기후 조절식 컵보드에 보관하고, 유출능을 시각적으로 정기적으로 평가했다. 비교를 위해, Trilon®M SG 을 실리카의 부가 없이 보관했다.

[0110] 표 2: Sipernat®D 10 부가와 함께 및 부가 없이 Trilon®M SG 의 보관 테스트. 35°C/65% 상대습도에서의 시각적 평가.

Trilon® M SG	35°C/65% 상대습도에서 보관 후 시각적 평가				
	0 시간	1 일	2 일	3 일	6 일
a) 첨가제 부재	유출성	완전히 함께 뭉쳐짐, 외피로 덮혀진 표면	페이스트성 , 탁한 덩어리	페이스트성, 탁한 덩어리	—
b) 5 중량% Sipernat® D 10 과 함께	유출성	유출성	유출성	약하게 함께 뭉쳐진 팽윤 과립, 대다수 유출성	함께 뭉쳐진, 팽윤 과립, 여전히 부분적으로 유출성

[0111]

[0112] 사용된 상표명 목록:

[0113] Trilon®A 92 R (BASF) 니트릴로트리아세테이트, 트리-Na 염, 분말 약 92%

[0114] Trilon®M SG (BASF) 메틸글리신 디아세테이트, 트리-Na 염, 과립, min. 76%

[0115] Sipernat®D 10 (Evonik) 소수성 개질된 침강 실리카

[0116] Sipernat®D 17 (Evonik) 소수성 개질된 침강 실리카