



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0027198
(43) 공개일자 2016년03월09일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C08F 2/44</i> (2006.01) <i>C08F 120/06</i> (2006.01)
 <i>C08F 2/24</i> (2006.01) <i>C08F 220/06</i> (2006.01)
 <i>C09D 4/06</i> (2006.01) <i>C11D 3/37</i> (2006.01)
 (52) CPC특허분류
 <i>C08F 2/44</i> (2013.01)
 <i>C08F 120/06</i> (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2016-7003155
 (22) 출원일자(국제) 2014년07월02일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2016년02월03일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2014/064084
 (87) 국제공개번호 WO 2015/000970
 국제공개일자 2015년01월08일
 (30) 우선권주장
 13174938.4 2013년07월03일
 유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인
 바스프 에스이
 독일 데-67056 루트빅샤펜
 (72) 발명자
 푸히스 야너
 독일 69469 바인하임 뮌츠가쎄 2/1
 비텔러 헬무트
 독일 67157 바헨하임 임 힌하우젠 16
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 특허법인코리아나</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 49 항

(54) 발명의 명칭 **폴리에테르 화합물의 존재 하에서의 산기-함유 단량체의 중합에 의해 수득되는 고체 중합체 조성물**

(57) 요약

본 발명은 α, β -에틸렌성 불포화 카르복실산이 하나 이상의 폴리에테르 성분의 존재 하의 자유-라디칼 중합에 적용되는 중합체 조성물의 제조 방법, 이러한 방법에 의해 수득가능한 중합체 조성물, 및 그 용도에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08F 2/24 (2013.01)

C08F 220/06 (2013.01)

C09D 4/06 (2013.01)

C11D 3/3757 (2013.01)

(72) 발명자

베버 하이케

독일 68239 만하임 뒤넨백 3

가르시아 마르코스 알레한드라

독일 67063 루트비히사펜 에쎄바흐슈트라쎄 52

데터링 위르겐

독일 67117 림부르거호프 로베르트-코흐-백 5

명세서

청구범위

청구항 1

중합체 조성물의 제조 방법으로서,

a) 하기를 포함하는 단량체 조성물 M) 이 제공되고:

A) 하나 이상의 α, β -에틸렌성 불포화 카르복실산, 및

B) 단량체 조성물 M) 의 총 중량을 기준으로 0.1 중량% 미만의, 분자 당 2 개 또는 2 개 초과 중합가능한 α, β -에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 가교성 단량체,

여기에서 성분 A) 는 C) 하나 이상의 불포화 술폰산 또는 불포화 포스포산으로 일부 또는 전부 대체될 수 있음,

b) 단계 a) 에서 제공된 단량체 조성물 M) 이, 적어도 200 g/mol 의 수평균 분자량을 갖는 폴리에테롤 및 그의 모노- 및 디-(C₁-C₆-알킬) 에테르, 폴리에테르기를 함유하는 계면활성제 및 그의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 폴리에테르 성분 PE) 의 존재 하의 자유-라디칼 중합에 적용되는

제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

c) 단계 b) 에서 수득된 중합체가 필름으로, 기재 상의 고체 코팅으로 또는 입자로 전환되는 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 폴리에테르 성분 PE) 이 반복 프로필렌 옥시드 단위체를 갖는 폴리에테롤 또는 반복 프로필렌 옥시드 단위체를 갖는 폴리에테롤의 모노- 또는 디-(C₁-C₆-알킬 에테르) 를 포함하고, 이들 반복 프로필렌 옥시드 단위체의 비율이 평균적으로 분자 당 18 개 이하의 단위체, 바람직하게는 분자 당 17 개 이하의 단위체, 보다 바람직하게는 분자 당 15 개 이하의 단위체, 특히 분자 당 10 개 이하의 단위체인 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 b) 에서 자유-라디칼 중합이 부가적으로 물, C₁-C₆-알칸올, PE) 이외의 폴리올, 그의 모노- 및 디알킬 에테르, 및 그의 혼합물로부터 선택되는 용매 S) 의 존재 하에 실행되는 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, α, β -에틸렌성 불포화 카르복실산 A) 가 아크릴산, 메타크릴산, 에타크릴산, α -클로로아크릴산, 크로톤산, 말레산, 이타콘산, 시트라콘산, 메사콘산, 글루타콘산, 아코니트산, 푸마르산 및 그의 혼합물로부터 선택되는 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 단량체 조성물 M) 이, 성분 C) 로서, 바람직하게는 2-아크릴아미도-2-메틸프로판술폰산, 비닐술폰산, 알릴술폰산, 술포에틸 아크릴레이트, 술포에틸 메타크릴레이트, 술포프로필 아크릴레이트, 술포프로필 메타크릴레이트, 2-히드록시-3-아크릴로일옥시프로필술폰산, 2-히드록시-3-메타크릴로일옥시프로필술폰산, 스티렌술폰산, 비닐포스포산, 알릴포스포산 및 그의 혼합물로부터 선택되는, 하나 이상의 불포화 술폰산 또는 불포화 포스포산을 포함하는 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 단량체 조성물 M) 이 단량체 조성물 M) 의 총 중량을 기준으로 80 중량% 이상, 바람직하게는 90 중량% 이상, 특히 95 중량% 이상의, 아크릴산, 메타크릴산, 2-아크릴아미도-2-

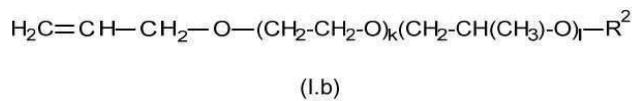
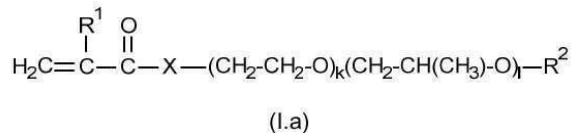
메틸프로판술폰산 및 그 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 α, β -에틸렌성 불포화 산으로 이루어지는 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 단량체 조성물 M) 이 단량체 조성물 M) 의 총 중량을 기준으로 80 중량% 이상, 바람직하게는 90 중량% 이상, 특히 95 중량% 이상으로의, 아크릴산으로 이루어지는 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 단량체 조성물 M) 이 하기 일반식 (I.a) 및 (I.b) 의 화합물로부터 선택되는 하나 이상의 단량체 D) 를 부가적으로 포함하는 방법:



(식 중,

알킬렌 옥시드 단위체의 순서는 임의적이고,

k 및 l 은 각각 독립적으로 0 내지 1000 의 정수이며, k 및 l 의 합계는 적어도 2, 바람직하게는 적어도 5 이고,

R^1 은 수소 또는 C_1 - C_8 -알킬이고,

R^2 는 수소, C_1 - C_{30} -알킬, C_2 - C_{30} -알케닐 또는 C_5 - C_8 -시클로알킬이고,

X 는 O 또는 식 NR^3 의 기이고, 여기서 R^3 은 H, 알킬, 알케닐, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴 또는 헤테로아릴임).

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 단량체 조성물 M) 이 하기로부터 선택되는 하나 이상의 공단량체를 부가적으로 포함하는 방법.

E) 비닐방향족,

F) C_2 - C_8 모노올레핀, 2 개 이상의 공액 이중 결합을 갖는 비방향족 탄화수소,

G) α, β -에틸렌성 불포화 모노- 및 디카르복실산과 C_1 - C_{30} -알칸올의 에스테르,

H) 분자 당 1 개의 자유-라디칼 중합가능한 α, β -에틸렌성 불포화 이중 결합 및 적어도 1 개의 양이온발생성 및/또는 양이온성 기를 갖는 화합물,

I) 비닐 알코올 또는 알릴 알코올과 C_1 - C_{30} -모노카르복실산의 에스테르,

K) 아미드 기를 함유하는 단량체,

L) α, β -에틸렌성 불포화 모노- 및 디카르복실산과 C_2 - C_{30} -알칸디올의 에스테르, α, β -에틸렌성 불포화 모노- 및 디카르복실산과 일차 또는 이차 아미노 기를 갖는 C_2 - C_{30} -아미노 알코올의 아미드,

M) α, β -에틸렌성 불포화 니트릴,

N) 비닐 할라이드, 비닐리덴 할라이드,

0) 우레아 기를 갖는 단량체,
및 그의 혼합물.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 단량체 조성물 M) 이 아크릴산 및, 아크릴산 이외의 α, β -에틸렌성 불포화 카르복실산 및 그의 유도체, C_2-C_{10} -모노올레핀, 2 개 이상의 공액 이중 결합을 갖는 비방향족 탄화수소, 비닐방향족, N-비닐락탐 및 그의 혼합물로부터 선택되는, 바람직하게는 에텐, 프로펜, 이소부텐, 디이소부텐, 이소프렌, 1,3-부타디엔, 메타크릴산, 말레산, 말레익 무수물, 비닐피롤리돈, 비닐카프로락탐, 스티렌 및 그의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 공단량체를 포함하는 방법.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리에테르 성분 PE) 이 약 200 내지 100 000 g/mol 범위의 수평균 분자량을 갖는 하나 이상의 폴리에테르 또는 그의 모노- 또는 디-(C_1-C_2 -알킬 에테르)를 포함하는 방법.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리에테르 성분 PE) 이 알킬렌 옥시드 단위체로서 오로지 에틸렌 옥시드 단위체를 포함하는 하나 이상의 폴리에테르 또는 그의 모노- 또는 디-(C_1-C_2 -알킬 에테르)를 포함하거나 그로 이루어지는 방법.

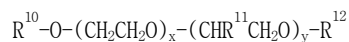
청구항 14

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리에테르 성분 PE) 이, 알킬 폴리옥시알킬렌 에테르, 아릴 폴리옥시알킬렌 에테르, 알킬아릴 폴리옥시알킬렌 에테르, 알콕실화 동물 및/또는 식물 지방 및/또는 오일, 지방 아민 알콕실레이트, 지방산 아마이드 알콕실레이트, 지방산 디에탄올아מיד 알콕실레이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 지방산 에스테르, 알킬 폴리에테르 술포이트, 아릴 폴리에테르 술포이트, 알킬아릴 폴리에테르 술포이트, 알킬 폴리에테르 술포네이트, 아릴 폴리에테르 술포네이트, 알킬아릴 폴리에테르 술포네이트, 알킬 폴리에테르 포스페이트, 아릴 폴리에테르 포스페이트, 알킬아릴 폴리에테르 포스페이트, 글리세릴 에테르 술포네이트, 글리세릴 에테르 술포이트, 모노글리세리드 (에테르) 술포이트, 지방산 아마이드 에테르 술포이트, 폴리옥시알킬렌 소르비탄 지방산 에스테르 및 그의 혼합물로부터 선택되는, 폴리에테르기를 함유하는 계면활성제를 하나 이상 포함하는 방법.

청구항 15

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리에테르 성분 PE) 이, 하기로부터 선택되는, 폴리에테르기를 함유하는 계면활성제를 하나 이상 포함하는 방법:

- 하기 일반식 (VI) 의 알킬 폴리옥시알킬렌 에테르:

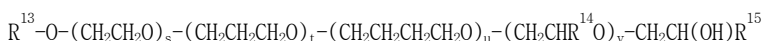


(식 중, R^{10} 은 8 내지 22 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼이고,

R^{11} 및 R^{12} 는 각각 독립적으로 수소, 또는 1 내지 10 개의 탄소 원자 또는 H 를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼이고, R^{12} 는 바람직하게는 메틸이고,

x 및 y 는 각각 독립적으로 0 내지 300 이고, x 및 y 의 합계는 > 0 임);

- 하기 일반식 (VII) 의 히드록실기를 함유하는 계면활성제:



(식 중,

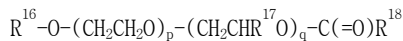
일반식 (VII) 의 화합물에서 알킬렌 옥시드 단위체의 순서는 임의적이고,

s, t, u 및 v 는 각각 독립적으로 0 내지 500 의 정수이고, s, t, u 및 v 의 합계는 > 0 이고,

R^{13} 및 R^{15} 은 각각 독립적으로 직쇄 또는 분지형 포화 C_1 - C_{40} -알킬 라디칼 또는 단일- 또는 다불포화 C_2 - C_{40} -알케닐 라디칼이고,

R^{14} 는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필 또는 n-부틸로부터 선택됨);

- 하기 일반식 (VIII) 의 지방 알코올 폴리옥시알킬렌 에스테르:



(식 중,

일반식 (VIII) 의 화합물에서 알킬렌 옥시드 단위체의 순서는 임의적이고,

p 및 q 는 각각 독립적으로 0 내지 500 의 정수이고, p 및 q 의 합계는 > 0 이고,

R^{16} 및 R^{18} 은 각각 독립적으로 직쇄 또는 분지형 포화 C_1 - C_{40} -알킬 라디칼 또는 단일- 또는 다불포화 C_2 - C_{40} -알케닐 라디칼이고,

R^{17} 은 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필 및 n-부틸로부터 선택됨).

청구항 16

제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 α, β -에틸렌성 불포화 카르복실산이 중합을 위해 비-중화된 형태로 사용되는 방법.

청구항 17

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 b) 에서의 자유-라디칼 중합이 20 내지 95 °C, 보다 바람직하게는 30 내지 90 °C, 특히 40 내지 80 °C 범위의 온도에서 실행되는 방법.

청구항 18

제 1 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 c) 에서의 자유-라디칼 중합이, 용매 S) 의 총 중량을 기준으로 50 중량% 이상, 바람직하게는 75 중량% 이상, 특히 90 중량% 이상, 보다 특히는 100 중량% 의 물로 이루어진 용매 S) 의 존재 하에서 실행되는 방법.

청구항 19

제 1 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 있어서, 단량체 혼합물 M) 대 성분 PE) 의 중량 비가 1:10 내지 10:1 범위인 방법.

청구항 20

제 1 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 PE) 대 성분 S) 의 중량 비가 0.3:1 내지 5:1 의 범위, 바람직하게는 0.5:1 내지 3:1 의 범위인 방법.

청구항 21

제 1 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 b) 에서 자유-라디칼 중합이, 적어도 일부의 폴리에테르 성분 PE) 및 임의로는, 존재할 경우, 적어도 일부의 용매 S) 를 먼저 충전하고, 단계 a) 에서 제공된 적어도 일부의 단량체 조성물 및 하나 이상의 자유-라디칼 개시제 FRI) 를 초기 충전물에 공급함으로써 피드 모드 (feed mode) 로 실행되는 방법.

청구항 22

제 1 항 내지 제 21 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 b) 에서 자유-라디칼 중합이 피드 모드로 실행되고, 하나

이상의 α , β -에틸렌성 불포화 카르복실산을 포함하는 피드는 용매 S)를 포함하지 않는 방법.

청구항 23

필름 형태의 제 1 항 내지 제 22 항 중 어느 한 항에 기재된 중합체 조성물의 제조 방법으로서,

a) 하기를 포함하는 단량체 조성물 M)이 제공되고:

A) 하나 이상의 α , β -에틸렌성 불포화 카르복실산, 및

B) 단량체 조성물 M)의 총 중량을 기준으로 0.1 중량% 미만의, 분자 당 2 개 또는 2 개 초과 중합가능한 α , β -에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 가교성 단량체,

b) 단계 a)에서 제공된 단량체 조성물 M)이, 적어도 200 g/mol의 수평균 분자량을 갖는 폴리에테롤 및 그의 모노- 및 디-(C₁-C₆-알킬) 에테르, 폴리에테르기를 함유하는 계면활성제 및 그의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 폴리에테르 성분 PE)의 존재 하의 자유-라디칼 중합에 적용되고, 그리고

c) 단계 b)에서 수득된 중합체가, 임의로 하나 이상의 활성 성분 및/또는 하나 이상의 첨가제의 첨가 이후, 바람직하게는 취입 성형, 열성형, 캐스팅 및 캘린더링으로부터 선택되는, 필름-형성 작업에 적용되는

제조 방법.

청구항 24

기재 상 고체 코팅 형태의 제 1 항 내지 제 22 항 중 어느 한 항에 기재된 중합체 조성물의 제조 방법으로서,

a) 하기를 포함하는 단량체 조성물 M)이 제공되고:

A) 하나 이상의 α , β -에틸렌성 불포화 카르복실산, 및

B) 단량체 조성물 M)의 총 중량을 기준으로 0.1 중량% 미만의, 분자 당 2 개 또는 2 개 초과 중합가능한 α , β -에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 가교성 단량체,

b) 단계 a)에서 제공된 단량체 조성물 M)이, 적어도 200 g/mol의 수평균 분자량을 갖는 폴리에테롤 및 그의 모노- 및 디-(C₁-C₆-알킬) 에테르, 폴리에테르기를 함유하는 계면활성제 및 그의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 폴리에테르 성분 PE)의 존재 하의 자유-라디칼 중합에 적용되고, 그리고

c) 단계 b)에서 수득된 중합체가, 임의로 하나 이상의 활성 성분 및/또는 하나 이상의 첨가제 및/또는 하나 이상의 용매의 첨가 이후 및 임의로 가열 하에, 자유-유동 형태로 전환되고, 기재에 적용되고, 고화되게 두는

제조 방법.

청구항 25

미립자 형태의 제 1 항 내지 제 22 항 중 어느 한 항에 기재된 중합체 조성물의 제조 방법으로서,

a) 하기를 포함하는 단량체 조성물 M)이 제공되고:

A) 하나 이상의 α , β -에틸렌성 불포화 카르복실산, 및

B) 단량체 조성물 M)의 총 중량을 기준으로 0.1 중량% 미만의, 분자 당 2 개 또는 2 개 초과 중합가능한 α , β -에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 가교성 단량체,

b) 단계 a)에서 제공된 단량체 조성물 M)이, 적어도 200 g/mol의 수평균 분자량을 갖는 폴리에테롤 및 그의 모노- 및 디-(C₁-C₆-알킬) 에테르, 폴리에테르기를 함유하는 계면활성제 및 그의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 폴리에테르 성분 PE)의 존재 하의 자유-라디칼 중합에 적용되고, 그리고

c) 단계 b)에서 수득된 중합체가, 임의로 하나 이상의 첨가제 및/또는 하나 이상의 용매의 첨가 이후 및 임의로 가열 하에, 자유-유동 형태로 전환되고, 미립자 조성물이 그로부터 형성되는

제조 방법.

청구항 26

제 1 항 내지 제 25 항 중 어느 한 항에 기재된 방법에 의해 수득가능한, 고체 형태의 중합체 조성물.

청구항 27

제 26 항에 있어서, 40 °C 및 pH 8 에서의 물에 대한 용해도가 5 g/l 이상인 중합체 조성물.

청구항 28

제 26 항 또는 제 27 항에 있어서, 중량 평균 분자량이 1000 내지 150 000 달톤 (dalton) 인 중합체 조성물.

청구항 29

제 26 항 내지 제 28 항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체 조성물 및 용매의 총 중량을 기준으로 10 중량% 이하, 보다 바람직하게는 5 중량% 이하, 특히 2 중량% 이하의 용매 함량을 갖는 중합체 조성물.

청구항 30

제 26 항 내지 제 29 항 중 어느 한 항에 있어서, 산기의 함량이 1.5 mmol/g 내지 15 mmol/g 인 중합체 조성물.

청구항 31

제 26 항 내지 제 30 항 중 어느 한 항에 기재된 바와 같거나 또는 제 1 항 내지 제 23 항 중 어느 한 항에 기재된 방법에 의해 수득가능한 필름 형태의 중합체 조성물.

청구항 32

제 31 항에 있어서, 물의 투명도를 기준으로 85% 이상, 보다 바람직하게는 90% 이상의, 500 nm 에서 측정된 T_L 로서 보고되는, 투명도를 갖는 중합체 조성물.

청구항 33

제 26 항 내지 제 32 항 중 어느 한 항에 기재된 바와 같거나 또는 제 1 항 내지 제 23 항 중 어느 한 항에 기재된 방법에 의해 수득가능한 필름 형태의 중합체 조성물로서, 바람직하게는 효소, 빌더, 표백제, 계면활성제, 염기, 부식 억제제, 소포제, 염료, 향료, 충전제, 타점 보조제, 봉해제, 증점제, 가용화제, 유기 용매, 전해질, pH 조정제, 향수 담체, 형광물질, 향수성물질, 재침착방지제, 형광증백제, 회색화 억제제, 수축 억제제, 주름 억제제, 염료 전사 억제제, 활성 향균 성분, 산화 방지제, 부식 억제제, 대전방지제, 다림질 보조제, 소수성화 (hydrophobizing) 및 함침 제제, 팽창 및 슬립방지 제제, 자외선 흡수제 및 그 혼합물로부터 선택되는, 하나 이상의 활성 성분을 포함하는, 필름 형태의 중합체 조성물.

청구항 34

제 26 항 내지 제 32 항 중 어느 한 항에 기재된 바와 같거나 또는 제 1 항 내지 제 23 항 중 어느 한 항에 기재된 방법에 의해 수득가능한 필름 형태의 중합체 조성물로서, 하나 이상의 효소를 포함하는 필름 형태의 중합체 조성물.

청구항 35

제 26 항 내지 제 30 항 중 어느 한 항에 기재된 바와 같거나 또는 제 1 항 내지 제 22 항 및 제 24 항 중 어느 한 항에 기재된 방법에 의해 수득가능한 기재 상의 코팅 형태의 중합체 조성물.

청구항 36

제 26 항 내지 제 30 항 중 어느 한 항에 기재된 바와 같거나 또는 제 1 항 내지 제 22 항 및 제 24 항 중 어느 한 항에 기재된 방법에 의해 수득가능한 기재 상의 코팅 형태의 중합체 조성물로서, 바람직하게는 효소, 빌더, 표백제, 계면활성제, 염기, 부식 억제제, 소포제, 염료, 향료, 충전제, 타점 보조제, 봉해제, 증점제, 가용화제, 유기 용매, 전해질, pH 조정제, 향수 담체, 형광물질, 향수성물질, 재침착방지제, 형광증백제, 회색화 억제제, 수축 억제제, 주름 억제제, 염료 전사 억제제, 활성 향균 성분, 산화 방지제, 부식 억제제, 대전방지제, 다림질 보조제, 소수성화 및 함침 제제, 팽창 및 슬립방지 제제, 자외선 흡수제 및 그 혼합물로부터 선택되는, 하나 이상의 활성 성분을 포함하는, 기재 상의 코팅 형태의 중합체 조성물.

청구항 37

제 26 항 내지 제 30 항 중 어느 한 항에 기재된 바와 같거나 또는 제 1 항 내지 제 22 항 및 제 24 항 중 어느 한 항에 기재된 방법에 의해 수득가능한 기재 상의 코팅 형태의 중합체 조성물로서, 하나 이상의 효소를 포함하는 코팅 형태의 중합체 조성물.

청구항 38

제 31 항 내지 제 37 항 중 어느 한 항에 있어서, 필름 또는 코팅의 두께가 0.5 μm 내지 10 mm, 보다 바람직하게는 1 μm 내지 5 mm 인, 필름 형태 또는 기재 상의 코팅 형태의 중합체 조성물.

청구항 39

제 31 항 내지 제 38 항 중 어느 한 항에 있어서, 0 내지 50 $^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 5 내지 20 $^{\circ}\text{C}$ 범위의 유리 전이 온도 T_g 를 갖는, 필름 형태 또는 기재 상의 코팅 형태의 중합체 조성물.

청구항 40

제 26 항 내지 제 30 항 중 어느 한 항에 기재된 바와 같거나 또는 제 1 항 내지 제 22 항 및 제 25 항 중 어느 한 항에 기재된 방법에 의해 수득가능한, 미립자 고체 물질 형태, 바람직하게는 분말 또는 펠릿화 물질 형태의 중합체 조성물.

청구항 41

50 μm 내지 10 mm, 바람직하게는 100 μm 내지 5 mm 범위 내의 입자 크기를 갖는 입자를 포함하거나, 또는 50 μm 내지 10 mm, 바람직하게는 100 μm 내지 5 mm 범위 내의 입자 크기를 갖는 입자로 이루어진, 미립자 고체 물질 형태의 중합체 조성물.

청구항 42

15 내지 150 $^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 30 내지 130 $^{\circ}\text{C}$ 범위의 유리 전이 온도 T_g 를 갖는, 미립자 고체 물질 형태의 중합체 조성물.

청구항 43

제 26 항 내지 제 42 항 중 어느 한 항에 기재된 바와 같거나 또는 제 1 항 내지 제 25 항 중 어느 한 항에 기재된 방법에 의해 수득가능한 중합체 조성물의 하기에서와 같은 용도:

- 세척 및 세정 조성물에서,
- 식기세척 조성물에서 및 린스 보조제에서,
- 위생 제품에서,
- 미용 조성물에서,
- 의약 조성물에서,
- 작물 보호 조성물에서,
- 습윤제에서,
- 래커, 코팅 조성물, 접착제, 가죽 처리 조성물 또는 식물 관리 조성물 등에서,
- 지하 광유 및/또는 천연 가스 퇴적물의 개발 및/또는 활용에서.

청구항 44

고체 표면을 위한 액체 또는 고체 세척 조성물에서 및 세정 조성물에서의, 제 26 항 내지 제 42 항 중 어느 한 항에 기재된 바와 같거나 또는 제 1 항 내지 제 25 항 중 어느 한 항에 기재된 방법에 의해 수득가능한 중합체 조성물의 용도.

청구항 45

액체 또는 고체 세척 및 세정 조성물을 적어도 일부 외피화 (ensheath) 하는 중합체 필름의 제조를 위한, 제 26 항 내지 제 42 항 중 어느 한 항에 기재된 바와 같거나 또는 제 1 항 내지 제 25 항 중 어느 한 항에 기재된 방법에 의해 수득가능한 중합체 조성물의 용도.

청구항 46

의약 조성물, 수의과 약물 또는 식품을 위한 코팅제로서 또는 코팅제의 성분으로서의, 특히 코팅 정제, 펠릿, 마이크로캡슐, 펠릿 또는 결정의 제조를 위한, 제 26 항 내지 제 42 항 중 어느 한 항에 기재된 바와 같거나 또는 제 1 항 내지 제 25 항 중 어느 한 항에 기재된 방법에 의해 수득가능한 중합체 조성물의 용도.

청구항 47

제 43 항 내지 제 46 항 중 어느 한 항에 있어서, 효소-함유 세척 조성물, 세정 조성물 또는 식기세척 조성물에서의 용도.

청구항 48

제 26 항 내지 제 39 항 중 어느 한 항에 기재된 바와 같거나 또는 제 1 항 내지 제 25 항 중 어느 한 항에 기재된 방법에 의해 수득가능한 중합체 조성물을 포함하거나 그로 이루어지는, 세척 조성물 부분, 세정 조성물 부분 또는 식기세척 조성물 부분을 위한 외피 또는 코팅.

청구항 49

제 1 항 내지 제 25 항 중 어느 한 항에 기재된 방법에 의해 수득가능한 중합체 조성물을 포함하거나 그로 이루어지는 접착제 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 α, β -에틸렌성 불포화 카르복실산이 하나 이상의 폴리에테르 성분의 존재 하의 자유-라디칼 중합에 적용되는 중합체 조성물의 제조 방법, 고체 물질 형태의, 특히 필름, 기재 상의 코팅 또는 미립자 고체 형태의, 상기 방법에 의해 수득가능한 중합체 조성물, 및 이러한 중합체 조성물의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

세척, 세정 및 식기세척 조성물에 있어서는, 세정 성능 및 제조 및 공급 형태 측면 모두에서 다수의 요구가 동시에 충족되어야 한다. 양호한 성능 특성은 편리한 사용자 용법 및 세척 또는 세정 절차를 수행하는데 필요한 단계의 단순화와 함께 가야만 한다. 이와 관련해, 종래의 분말 및 액체 제형 뿐만 아니라 타정 제품 ("tabs"), 필름-외피를 갖는 개개의 소분 및 세척 및 세정 조성물의 복수의 투여를 위한 투여 시스템을 비롯한, 다수의 투여 형태가 최근 시판되고 있다. 최근 투여 형태는 복수의 별도 제형화된 활성 성분 및 보조제를 포함할 수 있으며, 이는 세정 과정에서 개별적으로 방출된다. 상기 투여 형태를 위한 필름 및 코팅에 사용되는 활성 성분 및 성분이 모두 크게 요구되고 있다. 예를 들어 세정 조건 하에 가용성이고, 용해된 후에는, 세정 과정에 관여하는 필름-형성 성분으로서, 복수의 효과를 나타내는 성분이 바람직하다.

[0003]

폴리비닐 알코올은 세척, 세정 및 식기세척 조성물의 수-용해성 포장 및 코팅 물질 등으로서 사용될 수 있다고 알려져 있다. 폴리비닐 알코올 자체는 세척 작용을 갖지 않고 세정 과정에 적극적으로 관여하지 않는다는 단점이 있다.

[0004]

가정용 세제, 세척 조성물, 식기세척 조성물, 린스 보조제, 화장품, 의약에서, 및 농업적 적용을 위한 제형에서, 폴리에테르 또는 에테르기를 함유하는 계면활성제는 α, β -에틸렌성 불포화 카르복실산 및 특히 폴리아크릴산의 중합체와 함께 빈번히 사용되며, 여기서 폴리아크릴산은 종종 물때 (incrustation) 억제제 또는 분산제의 역할을 하는 것으로 추정된다.

[0005]

문제는 폴리에테르 및 에테르기를 함유하는 계면활성제가 빈번히 폴리아크릴산과의 상용성이 제로이거나 단지 제한되고, 따라서 혼합이 상 분리 또는 침전물을 형성시켜, 성분 중 하나 이상의 사용 가능성을 크게 제약한다

는 점이다. 더욱이, 폴리에테르 및 계면활성제는 빈번히 왁스와 같거나 또는 점성이 있는 농도로 되어 있다. 이는 통상 접착제 제형의 제조에 있어 비판적인 것은 아니지만, 이러한 성분들은 분말의 유동성이 달리 소실되지 않기 때문에 단지 적은 정도로만 가루 제형에 첨가된다. 또한, 불포화 카르복실산의 중합체와 함께 폴리에테르 또는 에테르기를 함유하는 계면활성제를 기반으로 한 투명 필름 및 코팅을 제조하는 것이 특히 어려운데, 이는 그 성능 특성 및 미적인 이유 둘 모두 때문에 소비자가 선호하는 것이다. 따라서, 고체 물질의 형태, 특히 필름 형태 (예를 들어 액체 식기세척, 세척 또는 세정 조성물을 위한 외피로서) 또는 기재 상의 코팅 (예를 들어, 식기세척, 세척 또는 세정 조성물 정제 상에) 또는 미립자 고체 형태 (예를 들어 펠릿화 물질 또는 분말) 로 제공될 수 있는 불포화 카르복실산 및 폴리에테르의 중합체를 기재로 한 조성물이 요구된다.

[0006] F.E. Bailey 등은 Polymer Preprints, American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry, 1960, vol. 1, issue 2, p. 202-205 및 거기에 인용된 문헌에서, 수용액에서의 매우 높은 분자량을 갖는 에틸렌 옥시드 중합체와 중합체성 산 예컨대 폴리아크릴산의 분자적 회합성 복합체의 형성을 기재한다. 에틸렌 옥시드 중합체의 존재 하의 아크릴산의 중합은 기재되어 있지 않다.

[0007] EP 0971997 B1 은 비이온성 계면활성제 및 음이온성 중합체를 포함하는 액체 세제 제형을 기재한다. 비이온성 계면활성제는 에톡실레이트화된 C_8 - C_{18} 알코올일 수 있고, 음이온성 중합체는 폴리아크릴산일 수 있다. 중합체는 100 000 g/mol 초과와 분자량을 갖는다. 산기를 함유하는 하나 이상의 중합체를 비이온성 계면활성제의 존재 하에 중합함으로써 제형을 생산하는 것에 대한 기재는 없다.

[0008] WO 2001/83660 은 분무 건조에 의해 계면활성제 및 수-용해성 중합체로부터의 분말의 제조를 기재한다. 분무 건조 방법은 폴리아크릴산을 포함하는 혼합물에는 특별히 적용가능하지 않는데, 그 이유는 폴리에테르 및 폴리에테르-함유 계면활성제와 함께, 그 점도 때문에 분무 타워에서 가공할 수 없는 고무와 같은 응집물을 형성하기 때문이다.

[0009] EP 0 499 068 A1 은 알콕실레이트 및 비닐 단량체 (이의 일부는 축합에서 알콕실레이트의 OH 기와 반응할 수 있는 관능성 기를 보유함) 의 반응 생성물을 기재한다. 상기 반응 생성물은 알콕실레이트의 존재 하에 비닐 단량체를 중합하고 그 후 중합 산물을 축합에 적용함으로써, 또는 먼저 비닐 단량체를 중합하고 그 후 중합 산물을 알콕실레이트와의 축합에 적용함으로써 제조된다. 아크릴산이 비닐 단량체로서 사용되는 경우에, 각 경우에 반응 생성물은 따라서 폴리아크릴산의 에스테르이다. 작업예에서, 사용되는 알콕실레이트는 오로지 폴리테트라히드로푸란 및 높은 PO 함량을 갖는 EO-PO 블록 공중합체이다. 기재된 중합체는 미가공 오일의 신속한 탈수를 위한 에멀전 파괴제 (breaker) 로서의 역할을 한다. 첫번째 변형예에서 그들은 벌크 중합에 의해 제조되고, 이 경우에 최종 산물은 고체화된 용융물로서 또는 미가공 오일 에멀전을 위한 용매에 용해된 후에 첨가된다. 두번째 변형예에서, 에멀전 파괴제로서 사용하기에 적합한 용매에서의 용액 중합에 의해 제조가 실행된다. 적합한 용매는 방향족, 지방족 및 시클로지방족 탄화수소, 아세톤, 시클로헥산, THF 및 디옥산이다. 고체 형태, 특히 필름 또는 기재 상의 고체 코팅 형태 또는 미립자 형태의 중합체의 사용은 기재되어 있지 않다.

[0010] 유사한 공정이 DE 4326772 A1 에 기재되어 있으며, 여기에서는 용매로서 톨루엔 또는 자일렌이 사용된다. 방향족 용매의 사용은 소비자에 사용될 제품에 바람직하지 않으며, 그 이유는 용매의 완전한 제거가 매우 시간 소모적이고 에너지 집약적이기 때문이다. 반응 산물은 에스테르화된 폴리아크릴산으로서 기재되는 액체이다. 에스테르 형성은 예를 들어 물때 억제제로서의 중합체의 효과에 반대 방향으로 일어나므로, 매우 상당히 순수한 폴리아크릴산의 사용이 요구되는 응용에서 바람직하지 않다.

[0011] X. Li 등, Journal of Solid State Electrochemistry (2011), 15(6), 1271-1277, 및 J. H. Wu 등, Advanced Materials, 2007, 19, 4006-4011 은 폴리아크릴산-폴리에틸렌 글리콜 겔의 제조 공정을 기재한다. 이들 문헌은 아크릴산 중합에서 가교제로서의 N,N'-메틸렌비스아크릴아미드의 사용을 교시하며, 따라서 수득되는 중합체는 수-용해성이 아니다. 더욱이, 가교제의 사용은 매우 높은 분자량을 초래하며, 이는 중합체를 물때 억제제로서 부적합하게 만든다. 필름 또는 기재 상의 고체 코팅 또는 중합체 입자 형태의 중합체의 사용은 기재되어 있지 않다.

[0012] WO 2008/139151 A1 은 폴리에틸렌 글리콜이 아크릴산, 이소보르닐 아크릴레이트 및 추가의 성분과 혼합되고, UV 노출에 의해 경화되어 고체 겔을 제공하는 공정을 기재한다. 상기 조성에 기초하여, 상기 겔이 수-용해성이 아니라는 것은 통상의 기술자에게 명백하다. 상기 겔은 데이터 매체, 예를 들어 컴퓨터-관독가능 콤팩트 디

스크가 이전에 사용된 적이 없다는 지표로서의 역할을 한다.

[0013] WO 2010/026178/A2 는 페이지 62 및 실시예 19 에서 아크릴산이 글리세릴 모노스테아레이트 및 알킬-말단 폴리 에틸렌 글리콜 메타크릴레이트의 존재 하에 중합되는 침전 중합을 기재한다. 후자는 회합성 단량체이고 본 발명의 맥락에서의 폴리에테르기를 함유하는 계면활성제는 아니다. 상기 공정은 비교적 소량의 아크릴산 및 계면활성제에 기초하는 다량의 유기 용매의 사용을 부가적으로 요구한다.

[0014] Lev Bromberg 는 Journal of Physical Chemistry B (1998), 102, 11, 1956-1963 에서 PEO-PPG-PEO 블록 공중 합체의 존재 하에 아크릴산을 중합하여 제조되는 겔 형성이 열가역적인 재료를 기재한다. 반응을 외부 용매 의 부재 하에 실행함으로써, 분자 및 가교 비율이 높은 산물이 수득된다. 이들은 수용성도 아니고, 투명하 지도 않다. 이들 중합체에 관해 언급되는 가능한 사용 분야는, 일반적으로 말하면, 약국 및 영양제이다 (p. 1956, 왼쪽 칼럼, "Introduction").

[0015] WO 2005/012378 은 음이온성 단량체의 수-용해성 중합체의 수성 분산물 및 수성 시스템용 증점제로서의 그것의 용도를 기재한다. 그들은 2 가지 상이한 부류의 수용성 중합체의 존재 하에 음이온성 단량체를 중합하여 제 조되고, 이들은 기타 중합체 중에서 폴리알킬렌 글리콜일 수 있다. 실시예 4 (페이지 19 라인 14-27) 는 2 가지 상이한 폴리프로필렌 글리콜 및 말토덱스트린의 존재 하의 아크릴산의 중합에 관한 것이다. 상기 분산 물은 특히 개인 관리 제품 및 세척 및 세정 조성물에서 사용된다. 필름, 고체 고팅 또는 중합체 입자 형태 의 사용은 기재되어 있지 않다.

[0016] EP 0 639 592 A1 은 80 mol% 초과인 에틸렌 옥시드 단위체를 갖는 폴리에테르 화합물의 존재 하에 (메트)아크릴 산-함유 중합체 조성물을 중합하여 수득가능한 그래프트 공중합체를 기재한다. 상기 중합은 본질적으로 용 매 없이 100°C 초과인 온도에서 실행된다. 반응 혼합물의 용매 함량이 5 중량% 를 초과하지 않는 것이 높은 그래프팅 수준을 달성하는데 중요하다고 여겨진다. 수득된 중합체는 액체 세척 조성물용 빌더로서 또는, 임 의로 후가공 뒤에, 물-흡수성 수지로서의 역할을 한다.

[0017] WO 2004/099274 는 폴리알킬렌 글리콜 구조를 갖는 화합물의 존재 하에 (메트)아크릴산 유형의 단량체를 중합하 는 것에 의한 중합체 혼합물의 제조 공정을 기재한다. 수득되는 중합체 혼합물은 그래프트 공중합체, 폴리 알킬렌 글리콜 성분 및 (메트)아크릴산 성분을 함유할 것이며, 혼합물 중 이들의 비율은 장기간 저장 후에도 균 일하게 유지될 것이다. 상기 중합은 필수적으로 물의 존재 하에 실행되며, 반응의 시작시 초기 충전물 중 물 함량이 높다. 상기 공정에 의해 수득되는 중합체 혼합물은 다양한 세제 응용물에, 특히 재오염의 방지에, 적합하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0018] 본 발명은 목적은 신규 중합체 조성물 및 그 제조 방법을 제공하는 것으로서, 상기 중합체 조성물은 폴리에테르 성분 및 고비율로 혼합된 산 단량체를 갖는 단독 또는 공중합체를 포함하는 것이다. 동시에, 상기 기재된 종래 기술의 단점이 회피되어야 한다. 고체 물질 형태, 특히 필름, 기재 상의 코팅 또는 미립자 고체 형태 의 중합체 조성물을 제공할 수 있다. 이들은 예컨대 세척, 세정 및 식기세척 조성물을 위한, 수-용해성 포 장 또는 코팅 물질로서 특히 적합하다. 또한, 이들 자체는 계면 활성, 퇴적 억제 작용, 물때 억제 작용 등, 하나 이상의 α, β -에틸렌성 불포화 카르복실산을 기재로 한 중합체의 전형적인 사용 특성을 갖는 것이다. 특히 또한 입자 형태 (예, 분말 또는 펠릿화된 물질) 의 본 발명의 중합체 조성물을 제공하는 것이 가능해지고, 이들은, 예를 들어 세척, 세정 및 식기세척 조성물을 위한 활성 성분으로서 적합하다.

[0019] 놀랍게도, 상기 목적은, 하나 이상의 α, β -에틸렌성 불포화 카르복실산에 기초하는 단량체 조성물을 폴리에테 르 성분의 존재 하에서의 자유-라디칼 중합에 적용함으로써 중합체 조성물을 제조하는 경우 달성된다는 것을 알 게 되었다.

과제의 해결 수단

[0020] 본 발명은 첫째로 중합체 조성물의 제조 방법으로서,

[0021] a) 하기를 포함하는 단량체 조성물 M) 이 제공되고:

[0022] A) 하나 이상의 α, β -에틸렌성 불포화 카르복실산, 및

- [0023] B) 단량체 조성물 M) 의 총 중량을 기준으로 0.1 중량% 미만의, 분자 당 2 개 또는 2 개 초과와 중합가능한 α, β -에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 가교성 단량체,
- [0024] b) 단계 a) 에서 제공된 단량체 조성물 M) 이, 적어도 200 g/mol 의 수평균 분자량을 갖는 폴리에테롤 및 그의 모노- 및 디-(C₁-C₆-알킬 에테르), 폴리에테르기를 함유하는 계면활성제 및 그의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 폴리에테르 성분 PE) 의 존재 하의 자유-라디칼 중합에 적용되는
- [0025] 제조 방법을 제공한다.
- [0026] 본 발명은 특히 필름 형태 또는 기재 상의 고체 코팅 형태 또는 미립자 형태의, 고체 중합체 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0027] 특정 구현예에서, 하나 이상의 α, β -에틸렌성 불포화 카르복실산 A) 은 하나 이상의 불포화 술폰산 또는 하나 이상의 불포화 포스포산 (= 성분 C) 으로 일부 또는 전부 대체된다.
- [0028] 특정 구현예에서, 폴리에테르 성분 PE) 은 알킬렌 옥시드 단위체로서 주로 또는 오로지 에틸렌 옥시드 단위체를 포함하는 하나 이상의 폴리에테롤 또는 그의 모노- 또는 디-(C₁-C₂-알킬 에테르) 를 포함하거나 그들로 이루어진다. 폴리에테르 성분 PE) 이 반복 프로필렌 옥시드 단위체를 갖는 폴리에테롤 또는 반복 프로필렌 옥시드 단위체를 갖는 폴리에테롤의 모노- 또는 디-(C₁-C₆-알킬 에테르)를 포함할 때, 이들 반복 프로필렌 옥시드 단위체의 비율은 바람직하게는 평균적으로 분자 당 18 개 이하의 단위체이다. 반복 프로필렌 옥시드 단위체의 비율은 특히 평균적으로 분자 당 15 개 이하의 단위체, 더욱 특히 분자 당 10 개 이하의 단위체이다.
- [0029] 추가의 특정 구현예에서, 단계 b) 에서의 중합시 반응 혼합물 및 단계 b) 에서 수득되는 중합체 조성물은 저분자량 반응 생성물의 제거 하에서 및/또는 축합 축매의 존재 하에서의 축합에는 적용되지 않는다.
- [0030] 본 발명에 따른 방법의 제 1 변형에서는, 중합체 조성물은 투명 필름 형태로 수득된다. 본 발명에 따른 방법의 제 2 변형에서는, 중합체 조성물은 기재 상의 고체 코팅 형태로 수득된다. 본 발명에 따른 방법의 제 3 변형에서는, 중합체 조성물은 미립자 고체 물질 형태로 수득된다.
- [0031] 본 발명은 필름 형태의 상기 또는 이후에 정의되는 바와 같은 중합체 조성물의 제조 방법으로서,
- [0032] a) 하기를 포함하는 단량체 조성물 M) 이 제공되고:
- [0033] A) 하나 이상의 α, β -에틸렌성 불포화 카르복실산, 및
- [0034] B) 단량체 조성물 M) 의 총 중량을 기준으로 0.1 중량% 미만의, 분자 당 2 개 또는 2 개 초과와 중합가능한 α, β -에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 가교성 단량체,
- [0035] b) 단계 a) 에서 제공된 단량체 조성물 M) 이, 적어도 200 g/mol 의 수평균 분자량을 갖는 폴리에테롤 및 그의 모노- 및 디-(C₁-C₆-알킬 에테르), 폴리에테르기를 함유하는 계면활성제 및 그의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 폴리에테르 성분 PE) 의 존재 하의 자유-라디칼 중합에 적용되고, 그리고
- [0036] c) 단계 b) 에서 수득된 중합체가, 임의로 하나 이상의 활성 성분 및/또는 하나 이상의 첨가제의 첨가 이후, 바람직하게는 취입 성형, 열성형, 캐스팅 및 캘린더링으로부터 선택되는, 필름-형성 작업에 적용되는
- [0037] 제조 방법을 추가로 제공한다.
- [0038] 본 발명은 기재 상의 고체 코팅 형태의 상기 또는 이후에 정의되는 바와 같은 중합체 조성물의 제조 방법으로서,
- [0039] a) 하기를 포함하는 단량체 조성물 M) 이 제공되고:
- [0040] A) 하나 이상의 α, β -에틸렌성 불포화 카르복실산, 및
- [0041] B) 단량체 조성물 M) 의 총 중량을 기준으로 0.1 중량% 미만의, 분자 당 2 개 또는 2 개 초과와 중합가능한 α, β -에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 가교성 단량체,
- [0042] b) 단계 a) 에서 제공된 단량체 조성물 M) 이, 적어도 200 g/mol 의 수평균 분자량을 갖는 폴리에테롤 및 그의 모노- 및 디-(C₁-C₆-알킬 에테르), 폴리에테르기를 함유하는 계면활성제 및 그의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 폴리에테르 성분 PE) 의 존재 하의 자유-라디칼 중합에 적용되고, 그리고

- [0043] c) 단계 b) 에서 수득된 중합체가, 임의로 하나 이상의 활성 성분 및/또는 하나 이상의 첨가제 및/또는 하나 이상의 용매의 첨가 이후 및 임의로 가열 하에, 자유-유동 형태로 전환되고, 기재에 적용되고, 고화되게 두는
- [0044] 제조 방법을 추가로 제공한다.
- [0045] 본 발명은 미립자 형태의 상기 또는 이후에 정의되는 바와 같은 중합체 조성물의 제조 방법으로서,
- [0046] a) 하기를 포함하는 단량체 조성물 M) 이 제공되고:
- [0047] A) 하나 이상의 α, β -에틸렌성 불포화 카르복실산, 및
- [0048] B) 단량체 조성물 M) 의 총 중량을 기준으로 0.1 중량% 미만의, 분자 당 2 개 또는 2 개 초과 중합가능한 α, β -에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 가교성 단량체,
- [0049] b) 단계 a) 에서 제공된 단량체 조성물 M) 이, 적어도 200 g/mol 의 수평균 분자량을 갖는 폴리에테롤 및 그의 모노- 및 디-(C₁-C₆-알킬 에테르), 폴리에테르기를 함유하는 계면활성제 및 그의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 폴리에테르 성분 PE) 의 존재 하의 자유-라디칼 중합에 적용되고, 그리고
- [0050] c) 단계 b) 에서 수득된 중합체가, 임의로 하나 이상의 첨가제 및/또는 하나 이상의 용매의 첨가 이후 및 임의로 가열 하에, 자유-유동 형태로 전환되고, 미립자 조성물이 그로부터 형성되는
- [0051] 제조 방법을 추가로 제공한다.
- [0052] 본 발명은 추가로 상기 및 이후에 정의되는 바와 같은 방법에 의해 수득가능한 중합체 조성물을 제공한다.
- [0053] 본 발명은 추가로 투명 필름, 기재 상의 고체 코팅 또는 미립자 고체 물질 형태의, 상기 및 이후에 정의되는 바와 같은 중합체 조성물을 제공한다.
- [0054] 본 발명은 추가로 하나 이상의 활성 성분을 포함하는 필름 또는 기재 상의 코팅 형태의 중합체 조성물을 제공한다.
- [0055] 특정 구현예에서, 활성 성분은 효소, 빌더, 표백제, 계면활성제, 염기, 부식 억제제, 소포제, 염료, 향료, 충전제, 타점 보조제, 봉해제, 증점제, 가용화제, 유기 용매, 전해질, pH 조정제, 향수 담체, 형광물질, 향수성분질, 제침착방지제, 형광증백제, 회색화 억제제, 수축 억제제, 주름 억제제, 염료 전사 억제제, 활성 향균 성분, 산화 방지제, 부식 억제제, 대전방지제, 다립질 보조제, 소수성화 및 함침 제제, 팽창 및 슬립방지 제제, 자외선 흡수제 및 그 혼합물로부터 선택된다.
- [0056] 본 발명의 특정 구현예는 하나 이상의 효소를 포함하는 필름, 또는 기재 상의 코팅 형태의 중합체 조성물이다.
본 발명의 추가의 특정 구현예는 하나 이상의 효소를 포함하는, 필름 또는 기재 상의 코팅 형태의, 세척 조성물 부분, 세정 조성물 부분 또는 식기세척 조성물 부분을 위한 외피이다.
- [0057] 본 발명은 추가로 상기 및 이후에 정의되는 바와 같은 중합체 조성물의 하기에서와 같은 용도를 제공한다:
- [0058] - 세척 및 세정 조성물에서,
- [0059] - 식기세척 조성물에서 및 린스 보조제에서,
- [0060] - 위생 제품에서,
- [0061] - 미용 조성물에서,
- [0062] - 의약 조성물에서,
- [0063] - 작물 보호 조성물에서,
- [0064] - 습윤제에서,
- [0065] - 래커, 코팅 조성물, 접착제, 가죽 처리 조성물 또는 식물 관리 조성물 등에서,
- [0066] - 지하 광유 및/또는 천연 가스 퇴적물의 개발 및/또는 활용에서.
- [0067] 본 발명은 추가로 고체 표면을 위한 액체 또는 고체 세척 조성물에서 및 세정 조성물에서의, 상기 및 이후에 정의되는 바와 같은 중합체 조성물의 용도를 제공한다.
- [0068] 본 발명은 추가로 액체 또는 고체 세척 및 세정 조성물의 외피 형성을 위한 또는 그 외피에서의, 상기 및 이후

에 정의되는 바와 같은 중합체 조성물의 용도를 제공한다.

[0069] 본 발명은 추가로 의약 조성물, 동물 약제 또는 먹을 수 있거나 마실 수 있는 조성물을 위한 코팅 필름으로서 또는 코팅 필름의 성분으로서의, 특히 코팅 정제, 펠릿, 마이크로캡슐, 펠릿 또는 결정의 제조를 위한, 상기 및 이후에 정의되는 바와 같은 중합체 조성물의 용도를 제공한다.

[0070] 본 발명은 추가로, 상기 및 이후에 정의되는 바와 같은 방법에 의해 수득가능한 중합체 조성물을 포함하거나 그로 이루어지는, 세척 조성물 부분, 세정 조성물 부분 또는 식기세척 조성물 부분을 위한 외피를 제공한다.

[0071] 본 발명은 추가로 상기 및 이후에 정의되는 바와 같은 방법에 의해 수득가능한 중합체 조성물을 포함하거나 그로 이루어지는 접착제 조성물을 제공한다. 본 발명의 접착제 조성물은 다수의 용도에, 예를 들어 코팅 라벨, 특히 가소화제-부재 및/또는 자가-접착성 및/또는 재탈착가능 종이 라벨에 적합하다.

발명의 효과

[0072] 본 발명에 따른 방법 및 그에 의해 수득된 중합체 조성물은 하기 이점을 가진다:

[0073] - 본 발명에 따른 방법은 불포화 산 (특히 불포화 카르복실산) 의 중합체 및 폴리에테르에 기초한 조성물의 제조에 적합하며, 상기 조성물은 고체 물질 형태로 제공될 수 있다. 상기 방법은 수득되는 고체 중합체 조성물의 측면에서 가변적이다. 우선, 필름 형태의 고체 중합체 조성물의 제조에 적합하다. 이러한 맥락에서, 처음으로 폴리아크릴산 및 폴리에테르에 기초한 투명 수-용해성 필름을 제공하는 것이 가능하다.

[0074] - 본 발명에 따른 방법은 또한 기재 상에, 예를 들어 식기세척, 세척 또는 세정 조성물 정제 안에 또는 그 위에 코팅의 제조에 적합하다.

[0075] - 본 발명에 따른 방법은 또한 고체 중합체 미립자 및 특히 펠릿화 및 가루 중합체 조성물의 제조에 적합하다. 유리하게는, 이들 중합체는 점성이 있다면 단지 경미한 정도이며, 자유-유동성 고체 제형의 제조에 적합하다. 이들 특정한 미립자 조성물의 제공은, 이후 상세히 설명하는 바와 같이, 적합한 유리 전이 온도 및/또는 폴리에테르 성분 PE) 의 선택을 통해 가능하다.

[0076] - 본 발명에 따른 방법은 첫째로 양호한 필름-형성 특성과, 둘째로 예를 들어 세척, 세정 및 식기세척 제형의 활성 성분으로서의 그의 적합성이 주목할 만하다. 즉, 본 발명의 중합체 조성물은, 예를 들어, 착화제, 방오 중합체 또는 물때 억제제로서 적합하다. 이들은 유리하게는 각종 투여 형태를 위한 필름 및 코팅의 제공에 있어서 폴리비닐 알코올의 대체물로서 적합하다.

[0077] - 상기 언급한 특성을 기반으로 하여, 본 발명의 중합체 조성물은 다수의 투여 형태 및 이들 투여 형태의 여러 성분에 사용될 수 있다. 예를 들어, 세척, 세정 또는 식기세척 제형의 단일 부분이 액체 또는 고체 활성 성분 중에 및/또는 하나 이상의 액체 또는 고체 활성 성분의 외피 중에 본 발명의 중합체 성분을 포함하는 것이 가능하다.

[0078] - 본 발명에 따른 방법은 중합체 조성물의 제조에 있어서 단량체의 가교결합을 실질적으로 또는 완전히 없애는 것을 가능하게 한다. 이들은 따라서 유리하게는 수-용해성이다.

[0079] - 본 발명에 따른 방법에 의해 수득된 중합체 조성물은 폴리에테르 성분과 폴리아크릴산 사이의 높은 상용성 및 추가의 계면활성제와의 높은 상용성으로 주목할 만하다.

[0080] - 본 발명에 따른 방법에 의해 수득된 중합체 조성물의 용해 특징은 예를 들어 사용된 단량체의 유형 및 양을 통해 넓은 범위 내에서 제어가능하다. 불용성 조성물 또는 낮은 용해 속도를 갖는 것이 유리하게는 지연된 방출 프로파일을 갖는 활성 조합물을 제공하는데 있어서 적합하다.

[0081] - 본 발명에 따른 방법에 의해 수득된 중합체 조성물은 유리하게는 하나 이상의 활성 성분을 포함하는 필름 또는 코팅의 제조에 적합하다. 예를 들어, 세척 조성물 부분, 세정 조성물 부분 또는 식기세척 조성물 부분을 위한 외피를 제공하는 것이 가능하며, 그로부터 하나 이상의 활성 성분이 세척 작업, 세정 작업 또는 식기세척 작업 과정에서 제어된 방식으로 방출되어 나온다.

[0082] - 본 발명에 따른 방법은 또한 접착제 조성물을 위한 중합체 조성물의 제조에 적합하다. 이들 특정 중합체 조성물의 제공은, 이후에 상세히 설명하는 바와 같은, 적합한 유리 전이 온도 및/또는 폴리에테르 성분 PE) 의 선택을 통해 가능하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0083] 이 출원의 맥락에서, 아크릴산 및 메타크릴산에서 유래할 수 있는 일부 화합물은 아크릴산에서 유래하는 화합물에 "(메트)" 음절을 삽입하여 축약된다.
- [0084] 본 발명의 맥락에서, C_1-C_6 -알킬은 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼이다. 이들의 예는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, 이소부틸, tert-부틸, 펜틸 및 그의 위치 이성질체이다.
- [0085] C_7-C_{30} -알킬은 7 내지 30 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼이다. 그의 예는 헵틸, 옥틸, 2-에틸헵실, 노닐, 데실, 2-프로필헵틸, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 노나데실, 에이코실, 헤니코실, 도코실, 트리코실, 테트라코실 및 그의 위치 이성질체이다.
- [0086] 본 발명의 중합체 조성물은 일반적으로 공중합가능한 이중 결합을 갖지 않는 하나 이상의 폴리에테르 성분 (PE)의 존재 하에 단량체 조성물 (M)의 자유-라디칼 중합에 의해 제조된다. 이는 유리한 특성을 갖는 특정 중합체 조성물을 제공한다. 이론에 구속되지 않으면서, 이는, 예를 들어, 보호성 콜로이드 또는 유화제로서의 폴리에테르 성분 (PE)의 효과에 기인할 수 있다. 이는 또한, 예를 들어, 그래프트 베이스인 폴리에테르 성분 상에 적어도 부분적인 그래프팅의 결과 얻어질 수 있다. 그러나, 그래프팅 이외의 메카니즘을 또한 생각할 수 있다. 본 발명의 중합체 조성물은 일반적으로 자유-라디칼 중합의 공정 산물을 포함하며, 공정 산물은, 예를 들어, 단량체 혼합물 (M)에 존재하는 단량체의 그래프트 중합체, 단독- 및 공중합체, 폴리에테르 성분 (PE) 중 그래프팅되지 않은 화합물과 그래프트 중합체의 혼합물 및 임의의 원하는 혼합물을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0087] 특정 바람직한 구현예에서, 단계 b)에서의 중합 동안 및 후에, 반응 혼합물 및 단계 b)에서 수득된 중합체 조성물은 저분자량 반응 산물의 제거 하 및/또는 축합 축매의 존재 하의 축합에 적용되지 않는다. 이는 구체적으로 본 발명에 따른 방법에 의해 수득된 중합체 조성물의 에스테르기 함량을 증가시키려는 목적으로 부가적 조치가 수행되지 않는다는 것을 의미한다고 이해된다. 또다른 구체적 실행예에서, 단계 b)에서의 중합 동안 및/또는 후에 에스테르 형성이 허용된다.
- [0088] 특히, 본 발명의 중합체 조성물은 표준 조건 (23 °C, 1013 mbar) 하에서 고체 형태이다. 본 발명의 맥락에서, 용어 "고체 물질" 및 "고체 형태"란 본 발명의 중합체 조성물 및 하나 이상의 용매를 포함하는 무용매 고체 또는 고체 조성물을 의미하는 것으로 이해된다. 바람직하게는, 고체 성분의 용매 함량은 중합체 조성물 및 용매의 총 중량%에 대해 10 중량% 이하, 보다 바람직하게는 5 중량% 이하, 특히 2 중량% 이하이다. 적합한 용매 및 용매 혼합물은 이후 성분 S)로서 기재된다.
- [0089] 본 발명의 중합체 조성물은 겔 형태가 아니다. 겔 형태의 조성물은 병행 출원의 대상이다. 일반적으로, 중합체 조성물 및 용매의 총 중량%에 대해 10 중량% 초과 용매를 포함하는 본 발명의 중합체 조성물이 겔을 형성할 수 있다.
- [0090] 본 발명의 맥락에서, 용어 "필름"은 본질적으로 2 차원 형태를 갖는 편평한 구조를 지칭한다. 본 발명의 필름의 두께는 바람직하게는 0.5 μm 내지 10 mm, 보다 바람직하게는 1 μm 내지 5 mm이다. 필름의 길이 및/또는 폭은 통상 5 mm 이상, 바람직하게는 10 mm 이상이다. 필름의 최대 길이 및/또는 폭은 일반적으로 중요하지 않고, 사용 분야 따라, 밀리미터, 센티미터 또는 미터 범위일 수 있다.
- [0091] 본 발명의 중합체 조성물이 기재 상의 고체 코팅 형태인 경우, 코팅의 두께는 바람직하게는 0.5 μm 내지 10 mm, 보다 바람직하게는 1 μm 내지 5 mm 범위이다.
- [0092] 본 발명의 맥락에서, 용어 "미립자 고체 물질" 및 "미립자 중합체 조성물"은 바람직하게는 가루 입자에서부터 펠릿 크기까지의 범위의 입자 크기를 갖는 입자를 포함하는 조성물을 지칭한다. 바람직하게는, 입자 크기는 약 50 μm 내지 10 mm, 보다 바람직하게는 100 μm 내지 5 mm 범위내이다.
- [0093] 이 출원의 맥락에서 기재되는 유리 전이 온도 (Tg)는 시차 주사 열량계 (DSC)에 의해 측정될 수 있다. 하나의 동일 시료에 대한 DSC 분석을 1 회 또는 2 회 적절히 반복하여, 각각의 폴리이미드의 한정된 열 이력을 확보할 수 있다. 가열 및 냉각 속도는 20 K/min 이었다.

- [0094] 필름 형태 또는 기재 상의 코팅 형태로 사용하기 위해서는, 낮은 유리 전이 온도 T_g 를 갖는 가요성의 본 발명의 중합체 조성물을 사용하는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 필름 형태로 또는 기재 상의 코팅 형태로 사용되는 본 발명의 중합체 조성물은 0 내지 50 °C, 바람직하게는 5 내지 20 °C 범위의 유리 전이 온도 T_g 를 가진다.
- [0095] 미립자 고체 물질 형태로 사용하기 위해, 높은 유리 전이 온도 T_g 를 갖는 취성의 본 발명의 중합체 조성물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0096] 바람직하게는, 미립자 고체 물질 형태로 사용되는 본 발명의 중합체 조성물은 15 내지 150 °C, 바람직하게는 30 내지 130 °C 범위의 유리 전이 온도 T_g 를 가진다.
- [0097] 접착제 조성물에서 사용하기 위해, 낮은 유리 전이 온도를 갖는 본 발명의 중합체 조성물을 사용하는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 접착제 조성물에서 사용되는 본 발명의 중합체 조성물은 -100 내지 +10°C, 바람직하게는 -80 내지 0°C 범위의 유리 전이 온도 T_g 를 갖는다.
- [0098] 유리 전이 온도 T_g 제어는 원칙적으로 단량체의 유형 및 비율 및 분자량을 통해 제어될 수 있다. 유리 전이 온도 T_g 의 추가의 제어 수단은 폴리에테르 성분 PE 의 선택에 있다. 바람직한 유리 전이 온도 T_g 를 갖는 본 발명의 중합체 조성물의 제공은 통상의 기술자의 능력 내이고, 일상적 측정에 의해 체크될 수 있다.
- [0099] 제 1 변형의 바람직한 구현예에서, 본 발명의 중합체 조성물은 투명 필름 형태이다. 재료의 투명도는 그것의 흡수 및 산란 특성, 즉, 재료를 통해 투과되는 광 및 보이는 모습에 의해 확인된다. 총 투과도 (투명도) 는 투과광 대 입사광의 비율이다. 투명도에 사용되는 척도는 투과율 τ 이다: 그것은 시험되는 재료의 뒤의 광속 $\Phi_{\parallel}$ 및 앞의 광속 $\Phi_{\perp}$ 의 나눈 몫이고, 퍼센트로 보고된다. 이 값은, 흡수 뿐만 아니라, 또한 산란 및 반사 손실을 포함한다. 투과율은 일반적으로 공기 중에서 확인되고, 파장의 함수로서 보고된다.
- [0100] 본 발명의 맥락에서, 투명도 (T_L) 는 500 nm 의 파장에서 확인된다. 최대 투명도 (100% 의 T_L) 에 사용되는 기준 파라미터는 물이다.
- [0101] 바람직하게는, 투명 필름 형태의 본 발명의 중합체 조성물은 물의 투명도를 기준으로 85% 이상, 보다 바람직하게는 90% 이상의, 500 nm 에서 측정된 T_L 를 갖는다.
- [0102] 본 발명에 따른 방법의 제 2 변형에서, 중합체 조성물은 고체 물질 형태로 수득된다.
- [0103] 고체 물질 형태의 중합체 조성물의 특성 평가를 위해 적합한 특징적인 물질 값은 저장 탄성률, 손실 탄성률 (G'') 및 몫 G''/G' 에 해당하는 손실 계수 $\tan(\delta)$ 이다.
- [0104] 단량체 조성물 M)
- [0105] 카르복실산 단량체 A)
- [0106] α, β -에틸렌성 불포화 카르복실산 A) 은 바람직하게는 아크릴산, 메타크릴산, 에타크릴산, α -클로로아크릴산, 크로톤산, 말레산, 이타콘산, 시트라콘산, 메사콘산, 글루타콘산, 아코니트산, 푸마르산 및 그의 혼합물로부터 선택된다. 단량체 A) 는 또한 앞서 언급된 산의 염, 특히 나트륨, 칼륨 및 암모늄 염, 및 또한 아민과의 염을 포함한다. 단량체 A) 는 단독으로 또는 서로와의 혼합물로서 사용될 수 있다. 언급된 중량에 의한 비율은 모두 산 형태를 나타낸다.
- [0107] 바람직하게는, 하나 이상의 α, β -에틸렌성 불포화 카르복실산은 중합을 위해 비-중화 형태로 사용된다.
- [0108] 보다 바람직하게는, 성분 A) 는 아크릴산, 메타크릴산 및 그의 혼합물로부터 선택된다.
- [0109] 더욱 특히, 오로지 아크릴산이 성분 A) 로서 사용된다.
- [0110] 성분 A) 는 단량체 조성물 M) 의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 50 중량% 내지 100 중량%, 보다 바람직하게는 60 중량% 내지 100 중량% 의 양으로 사용된다.
- [0111] 바람직한 구현예에서, 단량체 조성물 M) 은 사용되는 단량체의 총 중량을 기준으로 80 중량% 이상 정도의, 바람직하게는 90 중량% 이상 정도의, 특히 95 중량% 이상 정도의 아크릴산으로 이루어진다.

- [0112] 가교제 B)
- [0113] 본 발명의 중합체 조성물은 본질적으로 가교되지 않은 중합체를 포함한다. 그러므로 본 발명의 중합체 조성물의 제조에 사용되는 단량체 조성물 M) 은, 만약에 있다면, 오직 소량의 가교가능한 단량체 B) 를 포함한다. 본 발명의 맥락에서 가교제는 분자 당 2 개 또는 2 개 초과와 중합가능한 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 화합물이다.
- [0114] 바람직하게는, 가교제 B) 는 단량체 조성물 M) 의 총 중량을 기준으로 0 중량% 내지 0.1 중량%, 보다 바람직하게는 0 중량% 내지 0.05 중량% 의 양으로 사용된다. 특정 구현예에서, 단량체 조성물 M) 은 분자 당 2 개 또는 2 개 초과와 중합가능한 α, β -에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 가교가능한 단량체 B) 를 전혀 포함하지 않는다.
- [0115] 적합한 가교제 B) 는, 예를 들어, 적어도 2 가 알코올의 아크릴릭 에스테르, 메타크릴릭 에스테르, 알릴 에테르 또는 비닐 에테르이다. 부모 알코올의 OH 기는 전부 또는 일부 에테르화 또는 에스테르화될 수 있다; 그러나, 가교제는 2 개 이상의 에틸렌성 불포화 기를 포함한다.
- [0116] 부모 알코올의 예는 2 가 알코올 예컨대 1,2-에탄디올, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 2,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 부트-2-엔-1,4-디올, 1,2-펜탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,2-헥산디올, 1,6-헥산디올, 1,10-데칸디올, 1,2-도데칸디올, 1,12-도데칸디올, 네오펜틸 글리콜, 3-메틸펜탄-1,5-디올, 2,5-디메틸-1,3-헥산디올, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올, 1,2-시클로헥산디올, 1,4-시클로헥산디올, 1,4-비스(히드록시메틸)시클로헥산, 히드록시피발산 네오펜틸 글리콜 모노에스테르, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스[4-(2-히드록시프로필)페닐]프로판, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 테트라프로필렌 글리콜, 3-티오펜탄-1,5-디올, 및 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 및 폴리에테트라히드رو판(각각 분자량 200 내지 10 000 g/mol 을 가짐) 이다. 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드의 단독중합체 외에, 에틸렌 옥시드 또는 프로필렌 옥시드의 블록 공중합체 또는 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드 기를 포함하는 공중합체를 사용하는 것이 또한 가능하다. 2 개 초과와 OH 기를 갖는 부모 알코올의 예는 트리메틸올프로판, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 1,2,5-펜탄트리올, 1,2,6-헥산트리올, 트리에톡시시아누르산, 소르비탄, 당 예컨대 수크로스, 글루코스, 만노스이다. 다가 알코올은 물론 또한 에틸렌 옥시드 또는 프로필렌 옥시드와의 반응 후에, 각각 상응하는 에톡실레이트 및 프로폭실레이트 형태로 사용될 수 있다. 다가 알코올은 또한 먼저 에피클로로히드린과의 반응에 의해 상응하는 글리시딜 에테르로 전환될 수 있다.
- [0117] 추가로 적합한 가교제 B) 는 1 가 불포화 알코올과 에틸렌성 불포화 C_3-C_6 -카르복실산, 예를 들어 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레산 또는 푸마르산의 비닐 에스테르 또는 에스테르이다. 그러한 알코올의 예는 알릴 알코올, 1-부텐-3-올, 5-헥센-1-올, 1-옥텐-3-올, 9-데센-1-올, 디시클로펜테닐 알코올, 10-운데센-1-올, 신남일 알코올, 시트로넬올, 크로틸 알코올 또는 cis-9-옥타데센-1-올이다. 1 가, 불포화 알코올을 다염기 카르복실산, 예를 들어 말론산, 타르타르산, 트리멜리트산, 프탈산, 테레프탈산, 시트르산 또는 숙신산으로 에스테르화하는 것이 또한 가능하다.
- [0118] 추가로 적합한 가교제 B) 는 불포화 카르복실산과 상기 기재된 다가 알코올의 에스테르, 예를 들어 올레산, 크로톤산, 신남산 또는 10-운데센산이다.
- [0119] 적합한 가교제 B) 는 또한 2 개 이상의 이중 결합(지방족 탄화수소의 경우에, 공액되어 있지 않아야 함) 을 갖는 직쇄 또는 분지형, 선형 또는 시클릭, 지방족 또는 방향족 탄화수소, 예를 들어 디비닐벤젠, 디비닐톨루엔, 옥타-1,7-디엔, 데카-1,9-디엔, 4-비닐-1-시클로헥센, 트리비닐시클로헥산 또는 200 내지 20 000 g/mol 의 분자량을 갖는 폴리부타디엔이다.
- [0120] 가교제 B) 로서 또한 적합한 것은 적어도 이관능성 아민의 아크릴아미드, 메타크릴아미드 및 N-알릴아민이다. 그러한 아민은, 예를 들어, 1,2-디아미노에탄, 1,2-디아미노에탄, 1,3-디아미노프로판, 1,4-디아미노부탄, 1,6-디아미노헥산, 1,12-도데칸디아민, 피페라진, 디에틸렌트리아민 또는 이소포론디아민이다. 마찬가지로 적합한 것은 알릴아민 및 불포화 카르복실산 예컨대 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레산, 또는 상기 기재된 바와 같은 적어도 이염기 카르복실산의 아미드이다.
- [0121] 가교제 B) 로서 또한 적합한 것은 트리알릴아민 및 트리알릴모노알킬암모늄 염, 예를 들어 트리알릴메틸암모늄 클로라이드 또는 메틸술페이트이다.

[0122] 또한 적합한 것은 우레아 유도체, 적어도 이관능성 아미드, 시아누레이트 또는 우레탄, 예를 들어 우레아, 에틸렌우레아, 프로필렌우레아 또는 타르타르아미드의 N-비닐 화합물, 예를 들어 N,N'-디비닐에틸렌우레아 또는 N,N'-디비닐프로필렌우레아이다.

[0123] 추가로 적합한 가교제 B) 는 디비닐디옥산, 테트라알릴실란 또는 테트라비닐실란이다.

[0124] 불포화 술폰산 또는 포스폰산 C)

[0125] 단량체 조성물 M) 은 하나 이상의 불포화 술폰산 또는 포스폰산 C) 을 성분 A) 대신 포함할 수 있다. 단량체 조성물 M) 은 또한 부가적으로 하나 이상의 불포화 술폰산 또는 포스폰산을 성분 C) 로서 포함할 수 있다.

성분 C) 는 바람직하게는 2-아크릴아미도-2-메틸프로판술폰산, 비닐술폰산, 알릴술폰산, 술포에틸 아크릴레이트, 술포에틸 메타크릴레이트, 술포프로필 아크릴레이트, 술포프로필 메타크릴레이트, 2-히드록시-3-아크릴로일옥시프로필술폰산, 2-히드록시-3-메타크릴로일옥시프로필술폰산, 스티렌술폰산, 비닐포스폰산, 알릴포스폰산 및 그의 혼합물로부터 선택된다.

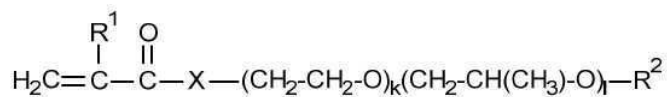
[0126] 바람직한 성분 C) 는 2-아크릴아미도-2-메틸프로판술폰산이다.

[0127] 단량체 C) 는 또한 앞서 언급된 산의 염, 특히 나트륨, 칼륨 및 암모늄 염, 및 또한 아민과의 염을 포함한다. 단량체 C) 는 단독으로 또는 서로와의 혼합물로서 사용될 수 있다. 언급된 중량에 의한 비율은 모두 산 형태를 나타낸다.

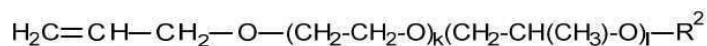
[0128] 바람직하게는, 단량체 조성물 M) 은 단량체 조성물 M) 의 총 중량을 기준으로 80 중량% 이상 정도, 바람직하게는 90 중량% 이상 정도, 특히 95 중량% 이상 정도로의, 단량체 A) 및 C) 로 이루어진다. 단량체 조성물 M) 이 하나 이상의 단량체 C) 를 포함할 때, 그것은 바람직하게는 단량체 조성물 M) 의 총 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 50 중량%, 보다 바람직하게는 1 중량% 내지 25 중량% 의 양으로 사용된다.

[0129] 에테르 기를 함유하는 단량체 D)

[0130] 단량체 조성물 M) 은 하기 일반식 (I.a) 및 (I.b) 의 화합물로부터 선택되는 하나 이상의 단량체 D) 를 부가적으로 포함할 수 있다:



(I.a)



(I.b)

[0132]

[0133] (식 중,

[0134] 알킬렌 옥시드 단위체의 순서는 임의적이고,

[0135] k 및 l 은 각각 독립적으로 0 내지 1000 의 정수이며, k 및 l 의 합계는 적어도 2, 바람직하게는 적어도 5 이고,

[0136] R¹은 수소 또는 C₁-C₈-알킬이고,

[0137] R²는 수소, C₁-C₃₀-알킬, C₂-C₃₀-알케닐 또는 C₅-C₈-시클로알킬이고,

[0138] X 는 O 또는 식 NR³ 의 기이고, 여기서 R³ 은 H, 알킬, 알케닐, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴 또는 헤테아릴임).

[0139] 일반식 I.a) 및 I.b) 에서, k 는 바람직하게는 1 내지 500, 보다 바람직하게는 2 내지 400, 특히 3 내지 250 의 정수이다. 바람직하게는, l 은 0 내지 100 의 정수이다.

[0140] 바람직하게는, 일반식 I.a) 에서 R¹ 은 수소, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸,

tert-부틸, n-펜틸 또는 n-헥실, 특히 수소, 메틸 또는 에틸이다.

- [0141] 바람직하게는, 일반식 I.a) 및 I.b) 에서 R^2 는 n-옥틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸, 에틸헥실, n-노닐, n-데실, n-운데실, 트리데실, 미리스틸, 펜타데실, 팔미틸, 헵타데실, 옥타데실, 노나데실, 아라키닐, 베헤닐, 리그노세틸, 세로티닐, 펠리실, 팔미톨레일, 올레일, 리놀레일, 리놀레닐, 스테아릴, 라우릴이다.
- [0142] 바람직하게는, 일반식 I.a) 에서 X 는 O 또는 NH, 특히 O 이다.
- [0143] 적합한 폴리에테르 아크릴레이트 I.a) 는, 예를 들어, 앞서 언급된 α, β -에틸렌성 불포화 모노- 및/또는 디카르복실산 및 산 클로라이드, 산 아마이드 및 그의 산 무수물과 폴리에테롤의 중축합 산물이다. 적합한 폴리에테롤은 에틸렌 옥시드, 프로필렌 1,2-옥시드 및/또는 에피클로로히드린을 스타터 (starter) 분자 예컨대 물 또는 짧은 사슬 알코올 R^2 -OH 과 반응시킴으로써 용이하게 제조될 수 있다. 알킬렌 옥시드는 개별적으로, 번갈아 연속으로, 또는 혼합물로서 사용될 수 있다. 폴리에테르 아크릴레이트 I.a) 는 단독으로 또는 혼합물로 사용되어 본 발명에 따라 사용되는 중합체를 제조할 수 있다.
- [0144] 적합한 알릴 알코올 알콕실레이트 I.b) 는, 예를 들어, 알릴 클로라이드와 적절한 폴리에테롤의 에테르화 산물이다. 적합한 폴리에테롤은 에틸렌 옥시드, 프로필렌 1,2-옥시드 및/또는 에피클로로히드린을 스타터 알코올 R^2 -OH 과 반응시켜 용이하게 제조될 수 있다. 알킬렌 옥시드는 개별적으로, 번갈아 연속으로, 또는 혼합물로서 사용될 수 있다. 알릴 알코올 알콕실레이트 I.b) 는 단독으로 또는 혼합물로 사용되어 본 발명에 따라 사용되는 중합체를 제조할 수 있다.
- [0145] 사용되는 단량체 D) 는 특히 메틸 디글리콜 아크릴레이트, 메틸 디글리콜 메타크릴레이트, 에틸 디글리콜 아크릴레이트 또는 에틸 디글리콜 메타크릴레이트이다. 바람직한 것은 에틸 디글리콜 아크릴레이트이다.
- [0146] 단량체 조성물 M) 은 단량체 조성물 M) 의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 0 중량% 내지 50 중량%, 보다 바람직하게는 0 중량% 내지 25 중량%, 특히 0 중량% 내지 10 중량% 의 에테르 기를 함유하는 하나 이상의 단량체 D) 를 포함한다. 단량체 조성물 M) 이 하나 이상의 단량체 D) 를 포함할 때, 단량체 조성물 M) 의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 0.1 중량% 내지 50 중량%, 보다 바람직하게는 1 중량% 내지 25 중량%, 특히 1.5 중량% 내지 10 중량% 의 양으로 포함한다.
- [0147] 추가 단량체 E) 내지 O)
- [0148] 단량체 조성물 M) 은 단량체 A) 내지 D) 이외의 하나 이상의 추가 단량체를 부가적으로 포함할 수 있다. 바람직하게는, 단량체 조성물 M) 은 하기로부터 선택되는 하나 이상의 공단량체를 부가적으로 포함한다:
- [0149] E) 비닐방향족,
- [0150] F) C_2 - C_8 모노올레핀, 2 개 이상의 공액 이중 결합을 갖는 비방향족 탄화수소,
- [0151] G) α, β -에틸렌성 불포화 모노- 및 디카르복실산과 C_1 - C_{20} -알칸올의 에스테르,
- [0152] H) 분자 당 1 개의 자유-라디칼 중합가능한 α, β -에틸렌성 불포화 이중 결합 및 적어도 1 개의 양이온발생성 및/또는 양이온성 기를 갖는 화합물,
- [0153] I) 비닐 알코올 또는 알릴 알코올과 C_1 - C_{30} -모노카르복실산의 에스테르,
- [0154] K) 아마이드 기를 함유하는 단량체,
- [0155] L) α, β -에틸렌성 불포화 모노- 및 디카르복실산과 C_2 - C_{30} -알칸디올의 에스테르, α, β -에틸렌성 불포화 모노- 및 디카르복실산과 일차 또는 이차 아마노 기를 갖는 C_2 - C_{30} -아미노 알코올의 아마이드,
- [0156] M) α, β -에틸렌성 불포화 니트릴,
- [0157] N) 비닐 할라이드, 비닐리덴 할라이드,
- [0158] O) 우레아 기를 갖는 단량체,
- [0159] 및 그의 혼합물.
- [0160] 단량체 조성물 M) 은 각각의 추가 단량체 E) 내지 O) 를 단량체 조성물 M) 의 총 중량을 기준으로 0 중량% 내

지 50 중량%, 보다 바람직하게는 0 중량% 내지 25 중량%, 특히 0 중량% 내지 10 중량% 의 양으로 포함할 수 있다. 단량체 조성물 M) 이 하나 이상의 단량체 E) 내지 O) 를 포함할 때, 바람직하게는 각각 단량체 조성물 M) 의 총 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 50 중량%, 보다 바람직하게는 1 중량% 내지 25 중량%, 특히 1.5 중량% 내지 10 중량% 의 양으로 포함한다. 구체적 실행예에서, 단량체 조성물 M) 은 추가의 단량체 E) 내지 O) 를 전혀 포함하지 않는다.

[0161] 단량체 E)

[0162] 바람직한 비닐방향족 E) 은 스티렌, 2-메틸스티렌, 4-메틸스티렌, 2-(n-부틸)스티렌, 4-(n-부틸)스티렌, 4-(n-데실)스티렌 및 그의 혼합물이다. 특히 바람직한 것은 스티렌 및 2-메틸스티렌, 특히 스티렌이다.

[0163] 단량체 F)

[0164] 바람직한 단량체 F) 는 에텐, 프로펜, 부텐, 이소부텐, 디이소부텐, 이소프렌, 1,3-부타디엔 및 그의 혼합물이다.

[0165] 단량체 G)

[0166] 적합한 α , β -에틸렌성 불포화 모노- 및 디카르복실산과 C_1 - C_{30} -알칸올의 에스테르는, 예를 들어, 메틸 (메트)아크릴레이트, 메틸 에타크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 에타크릴레이트, n-프로필 (메트)아크릴레이트, 이소프로필 (메트)아크릴레이트, n-부틸 (메트)아크릴레이트, tert-부틸 (메트)아크릴레이트, tert-부틸 에타크릴레이트, n-펜틸 (메트)아크릴레이트, n-헥실 (메트)아크릴레이트, n-헵틸 (메트)아크릴레이트, n-옥틸 (메트)아크릴레이트, 1,1,3,3-테트라메틸부틸 (메트)아크릴레이트, 에틸헥실 (메트)아크릴레이트, n-노닐 (메트)아크릴레이트, n-데실 (메트)아크릴레이트, n-운데실 (메트)아크릴레이트, 트리데실 (메트)아크릴레이트, 미리스틸 (메트)아크릴레이트, 펜타데실 (메트)아크릴레이트, 팔미틸 (메트)아크릴레이트, 헵타데실 (메트)아크릴레이트, 노나데실 (메트)아크릴레이트, 아라키닐 (메트)아크릴레이트, 베헤닐 (메트)아크릴레이트, 리그노세릴 (메트)아크릴레이트, 세로티닐 (메트)아크릴레이트, 펠리실 (메트)아크릴레이트, 팔미톨레일 (메트)아크릴레이트, 올레일 (메트)아크릴레이트, 리놀레일 (메트)아크릴레이트, 리놀레닐 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트 및 그의 혼합물이다.

[0167] 단량체 H)

[0168] 성분 H) 의 양이온발생성 및/또는 양이온성 기는 바람직하게는 질소-함유 기 예컨대 일차, 이차 및 삼차 아미노 기, 및 사차 암모늄 기이다. 바람직하게는, 질소-함유 기는 삼차 아미노 기 또는 사차 암모늄 기이다. 하전된 양이온성 기는 아민 질소로부터 양성자첨가에 의해 또는 산 또는 알킬화제를 이용한 사차화에 의해 생산될 수 있다. 이들의 예는 카르복실산 예컨대 락트산, 또는 미네랄 산 예컨대 인산, 황산 및 염산을 포함하고, 알킬화제의 예는 C_1 - C_4 -알킬 할라이드 또는 술포이트, 예컨대 에틸 클로라이드, 에틸 브로마이드, 메틸 클로라이드, 메틸 브로마이드, 디메틸 술포이트 및 디에틸 술포이트를 포함한다. 양성자첨가 또는 사차화는 일반적으로 중합에 선행 또는 후행할 수 있다.

[0169] 바람직하게는, 성분 H) 는 α , β -에틸렌성 불포화 모노- 및 디카르복실산과 아미노 알코올의 에스테르 (이는 아민 질소 상에서 모노- 또는 디알킬화될 수 있음), α , β -에틸렌성 불포화 모노- 및 디카르복실산과 하나 이상의 일차 또는 이차 아미노 기를 갖는 디아민의 아미드, N,N-디알릴아민, N,N-디알릴-N-알킬아민 및 그의 유도체, 비닐- 및 알릴-치환된 질소 헤테로사이클, 비닐- 및 알릴-치환된 헤테로방향족 화합물, 및 그의 혼합물로부터 선택된다.

[0170] 바람직한 단량체 H) 는 α , β -에틸렌성 불포화 모노- 및 디카르복실산과 아미노 알코올의 에스테르이다. 바람직한 아미노 알코올은 아민 질소 상에서 C_1 - C_8 모노- 또는 디알킬화된 C_2 - C_{12} 아미노 알코올이다. 이들 에스테르의 적합한 산 성분은, 예를 들어, 아크릴산, 메타크릴산, 푸마르산, 말레산, 이타콘산, 크로톤산, 말레익 무수물, 모노부틸 말레이트 및 그의 혼합물이다. 사용되는 산 성분은 바람직하게는 아크릴산, 메타크릴산 및 그의 혼합물이다.

[0171] 바람직한 단량체 H) 는 N-메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, N-에틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, N-(n-프로필)아미노에틸 (메트)아크릴레이트, N-(tert-부틸)아미노에틸 (메트)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노메틸 (메트)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, N,N-디에틸아미노메틸 (메트)아크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노프로필 (메트)아크릴레이트, N,N-디에틸아미노프로필

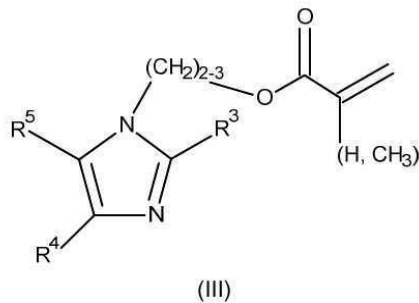
(메트)아크릴레이트 및 N,N-디메틸아미노시클로헥실 (메트)아크릴레이트이다.

[0172] 적합한 단량체 H) 는 부가적으로 앞서 언급된 α, β -에틸렌성 불포화 모노- 및 디카르복실산과 하나 이상의 일차 또는 이차 아미노기를 갖는 디아민의 아미드이다. 바람직한 것은 1 개의 삼차 아미노기 및 1 개의 일차 또는 이차 아미노기를 갖는 디아민이다.

[0173] 바람직한 단량체 H) 의 예는 N-[tert-부틸아미노에틸](메트)아크릴아미드, N-[2-(디메틸아미노)에틸]아크릴아미드, N-[2-(디메틸아미노)에틸]메타크릴아미드, N-[3-(디메틸아미노)프로필]아크릴아미드, N-[3-(디메틸아미노)프로필]메타크릴아미드, N-[4-(디메틸아미노)부틸]아크릴아미드, N-[4-(디메틸아미노)부틸]메타크릴아미드, N-[2-(디메틸아미노)에틸]아크릴아미드, N-[4-(디메틸아미노)시클로헥실]아크릴아미드 및 N-[4-(디메틸아미노)시클로헥실]메타크릴아미드이다.

[0174] 적합한 구현예에서, 성분 H) 는, 비닐-치환된 헤테로방향족 화합물로서, 하나 이상의 N-비닐이미다졸 화합물을 포함한다. 특정 구현예에서, 성분 H) 는 N-비닐이미다졸 화합물 및 하나 이상의 N-비닐이미다졸 화합물을 포함하는 혼합물로부터 선택된다.

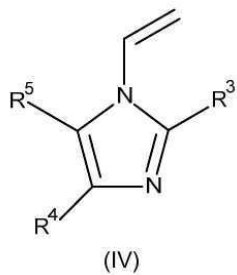
[0175] 적합한 N-비닐이미다졸 화합물은 하기 일반식 (III) 의 화합물이다:



[0176]

[0177] 식 중, R^3 내지 R^5 은 각각 독립적으로 수소, C_1 - C_4 -알킬 또는 페닐이다. 바람직하게는, R^1 내지 R^3 은 수소이다.

[0178] 부가적으로 적합한 것은 하기 일반식 (IV) 의 N-비닐이미다졸 화합물이다:



[0179]

[0180] 식 중, R^3 내지 R^5 은 각각 독립적으로 수소, C_1 - C_4 -알킬 또는 페닐이다.

[0181] 일반식 (IV) 의 화합물의 예는 하기 표에 제시되어 있다:

[0182]

표

R ³	R ⁴	R ⁵
H	H	H
Me	H	H
H	Me	H
H	H	Me
Me	Me	H
H	Me	Me
Me	H	Me
Ph	H	H
H	Ph	H
H	H	Ph
Ph	Me	H
Ph	H	Me
Me	Ph	H
H	Ph	Me
H	Me	Ph
Me	H	Ph

[0183]

[0184]

Me = 메틸

[0185]

Ph = 페닐

[0186]

바람직한 단량체 H) 는 1-비닐이미다졸 (N-비닐이미다졸) 및 N-비닐이미다졸을 포함하는 혼합물이다.

[0187]

적합한 단량체 H) 는 또한 앞서 언급된 N-비닐이미다졸 화합물의 양성자첨가 또는 사차화에 의해 수득가능한 화합물이다. 그러한 하전된 단량체 H) 의 예는 사차화된 비닐이미다졸, 특히 3-메틸-1-비닐이미다졸륨 클로라이드, 메토술페이트 및 에토술페이트이다. 적합한 산 및 알킬화제는 앞서 열거된 것들이다. 바람직한 것은 중합 후의 양성자첨가 또는 사차화이다.

[0188]

적합한 단량체 H) 는 부가적으로 비닐이미다졸 이외의 비닐- 및 알릴-치환된 질소 헤테로사이클, 예컨대 2- 및 4-비닐피리딘, 2- 및 4-알릴피리딘, 및 그의 염이다.

[0189]

단량체 I)

[0190]

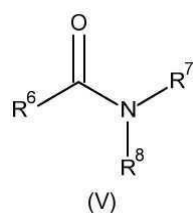
적합한 비닐 알코올과 C₁-C₃₀-모노카르복실산의 에스테르는, 예를 들어, 메틸 비닐 에스테르, 에틸 비닐 에스테르, n-프로필 비닐 에스테르, 이소프로필 비닐 에스테르, n-부틸 비닐 에스테르, tert-부틸 비닐 에스테르, n-펜틸 비닐 에스테르, n-헥실 비닐 에스테르, n-헵틸 비닐 에스테르, n-옥틸 비닐 에스테르, 1,1,3,3-테트라메틸부틸 비닐 에스테르, 에틸헥실 비닐 에스테르, n-노닐 비닐 에스테르, n-데실 비닐 에스테르, n-운데실 비닐 에스테르, 트리데실 비닐 에스테르, 미리스틸 비닐 에스테르, 펜타데실 비닐 에스테르, 팔미틸 비닐 에스테르, 헵타데실 비닐 에스테르, 옥타데실 비닐 에스테르, 노나데실 비닐 에스테르, 아라키닐 비닐 에스테르, 베헤닐 비닐 에스테르, 리그노세틸 비닐 에스테르, 세로틸 비닐 에스테르, 펠리실 비닐 에스테르, 팔미톨레일 비닐 에스테르, 올레일 비닐 에스테르, 리놀레일 비닐 에스테르, 리놀레닐 비닐 에스테르, 스테아릴 비닐 에스테르, 라우릴 비닐 에스테르 및 그의 혼합물이다.

[0191]

단량체 K)

[0192]

적합한 아마이드 기를 함유하는 단량체 K) 는 하기 일반식 (V) 의 화합물이다:



[0193]

[0194]

(식 중,

- [0195] R^6 내지 R^8 라디칼 중 하나는 일반식 $CH_2=CR^9-$ (식 중, $R^9 = H$ 또는 C_1-C_4 -알킬임) 의 기이고, 다른 R^6 내지 R^8 라디칼은 각각 독립적으로 H, 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴 또는 헤테로아릴이고,
- [0196] R^6 및 R^7 은 그들이 결합되어 있는 아미드 기와 함께 또한 5 내지 8 개의 고리 원자를 갖는 락탐일 수 있고,
- [0197] R^7 및 R^8 은 그들이 결합되어 있는 질소 원자와 함께 또한 5- 내지 7-원 헤테로사이클일 수 있음).
- [0198] 바람직하게는, 성분 K) 의 화합물은 α, β -에틸렌성 불포화 모노카르복실산의 일차 아미드, 포화 모노카르복실산의 N-비닐아미드, N-비닐락탐, α, β -에틸렌성 불포화 모노카르복실산의 N-알킬- 및 N,N-디알킬아미드 및 그의 혼합물로부터 선택된다.
- [0199] 바람직한 단량체 K) 는, 예를 들어, 하나 이상의 C_1-C_6 -알킬 치환기 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, tert-부틸 등을 가질 수 있는 N-비닐락탐 및 그의 유도체이다. 이들은, 예를 들어, N-비닐피롤리돈, N-비닐피페리돈, N-비닐카프로락탐, N-비닐-5-메틸-2-피롤리돈, N-비닐-5-에틸-2-피롤리돈, N-비닐-6-메틸-2-피페리돈, N-비닐-6-에틸-2-피페리돈, N-비닐-7-메틸-2-카프로락탐, N-비닐-7-에틸-2-카프로락탐 등을 포함한다.
- [0200] N-비닐피롤리돈 및/또는 N-비닐카프로락탐을 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0201] 적합한 단량체 K) 는 부가적으로 아크릴아미드 및 메타크릴아미드이다.
- [0202] 적합한 α, β -에틸렌성 불포화 모노카르복실산의 N-알킬- 및 N,N-디알킬아미드는, 예를 들어, 메틸(메트)아크릴아미드, 메틸에타크릴아미드, 에틸(메트)아크릴아미드, 에틸에타크릴아미드, n-프로필(메트)아크릴아미드, 이소프로필(메트)아크릴아미드, n-부틸(메트)아크릴아미드, tert-부틸(메트)아크릴아미드, tert-부틸에타크릴아미드, n-펜틸(메트)아크릴아미드, n-헥실(메트)아크릴아미드, n-헵틸(메트)아크릴아미드, n-옥틸(메트)아크릴아미드, 1,1,3,3-테트라메틸부틸(메트)아크릴아미드, 에틸헥실(메트)아크릴아미드, n-노닐(메트)아크릴아미드, n-데실(메트)아크릴아미드, n-운데실(메트)아크릴아미드, 트리데실(메트)아크릴아미드, 미리스틸(메트)아크릴아미드, 펜타데실(메트)아크릴아미드, 팔미틸(메트)아크릴아미드, 헵타데실(메트)아크릴아미드, 노나데실(메트)아크릴아미드, 아라키닐(메트)아크릴아미드, 베헤닐(메트)아크릴아미드, 리그노세틸(메트)아크릴아미드, 세로타닐(메트)아크릴아미드, 멜리실(메트)아크릴아미드, 팔미톨레일(메트)아크릴아미드, 올레일(메트)아크릴아미드, 리놀레일(메트)아크릴아미드, 리놀레닐(메트)아크릴아미드, 스테아릴(메트)아크릴아미드, 라우릴(메트)아크릴아미드, N-메틸-N-(n-옥틸)(메트)아크릴아미드, N,N-디(n-옥틸)(메트)아크릴아미드 및 그의 혼합물이다.
- [0203] 단량체 K) 로서 적합한 열린 사슬 N-비닐아미드 화합물은, 예를 들어, N-비닐포름아미드, N-비닐-N-메틸포름아미드, N-비닐아세트아미드, N-비닐-N-메틸아세트아미드, N-비닐-N-에틸아세트아미드, N-비닐프로피온아미드, N-비닐-N-메틸프로피온아미드, N-비닐부티르아미드 및 그의 혼합물이다. N-비닐포름아미드를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0204] 단량체 L)
- [0205] 적합한 α, β -에틸렌성 불포화 모노- 및 디카르복실산과 C_2-C_{30} -알칸디올의 에스테르는 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 2-히드록시에틸 에타크릴레이트, 2-히드록시프로필 아크릴레이트, 2-히드록시프로필 메타크릴레이트, 3-히드록시프로필 아크릴레이트, 3-히드록시프로필 메타크릴레이트, 3-히드록시부틸 아크릴레이트, 3-히드록시부틸 메타크릴레이트, 4-히드록시부틸 아크릴레이트, 4-히드록시부틸 메타크릴레이트, 6-히드록시헥실 아크릴레이트, 6-히드록시헥실 메타크릴레이트, 3-히드록시-2-에틸헥실 아크릴레이트, 3-히드록시-2-에틸헥실 메타크릴레이트 등이다.
- [0206] 적합한 α, β -에틸렌성 불포화 모노- 및 디카르복실산과 일차 또는 이차 아미노 기를 갖는 C_2-C_{30} -아미노 알코올의 아미드는 2-히드록시에틸아크릴아미드, 2-히드록시에틸메타크릴아미드, 2-히드록시에틸에타크릴아미드, 2-히드록시프로필아크릴아미드, 2-히드록시프로필메타크릴아미드, 3-히드록시프로필아크릴아미드, 3-히드록시프로필메타크릴아미드, 3-히드록시부틸아크릴아미드, 3-히드록시부틸메타크릴아미드, 4-히드록시부틸아크릴아미드, 4-히드록시부틸메타크릴아미드, 6-히드록시헥실아크릴아미드, 6-히드록시헥실메타크릴아미드, 3-히드록시-2-에틸헥실아크릴아미드 및 3-히드록시-2-에틸헥실메타크릴아미드이다.

- [0207] 단량체 M)
- [0208] 적합한 α , β -에틸렌성 불포화 니트릴은 아크릴로니트릴 또는 메타크릴로니트릴이다.
- [0209] 단량체 N)
- [0210] 적합한 비닐 할라이드 및 비닐리텐 할라이드는 비닐 클로라이드, 비닐리텐 클로라이드, 비닐 플루오라이드, 비닐리텐 플루오라이드 및 그의 혼합물이다.
- [0211] 단량체 O)
- [0212] 적합한 우레아 기를 갖는 단량체 O) 는 N-비닐우레아, N-알릴우레아 또는 이미다졸리딘-2-온의 유도체이다. 이들은 N-비닐- 및 N-알릴이미다졸리딘-2-온, N-비닐옥시에틸이미다졸리딘-2-온, N-(2-(메트)아크릴아미도에틸)이미다졸리딘-2-온, N-(2-(메트)아크릴로일옥시에틸)이미다졸리딘-2-온 (즉, 2-우레이도(메트)아크릴레이트), N-[2-((메트)아크릴로일옥시아세트아미도)에틸]이미다졸리딘-2-온 등을 포함한다.
- [0213] 폴리에테르 성분 PE)
- [0214] 적합한 폴리에테르 성분 PE) 은 적어도 200 g/mol 의 수평균 분자량을 갖는 폴리에테롤 및 그의 모노- 및 디(C₁-C₆-알킬 에테르) 이다.
- [0215] 적합한 폴리에테롤 및 그의 모노- 및 디(C₁-C₆-알킬 에테르) 는 선형 또는 분지형, 바람직하게는 선형일 수 있다. 적합한 폴리에테롤 및 그의 모노- 및 디(C₁-C₆-알킬 에테르) 는 일반적으로 약 200 내지 100 000, 바람직하게는 300 내지 50 000, 보다 바람직하게는 500 내지 40 000 범위의 수평균 분자량을 갖는다. 적합한 폴리에테롤은, 예를 들어, 반복 알킬렌 옥시드 단위체를 갖는 수용성 또는 수분산성 비이온성 중합체이다. 바람직하게는, 반복 알킬렌 옥시드 단위체의 비율은 화합물의 총 중량을 기준으로 적어도 30 중량% 이다. 적합한 폴리에테롤은 폴리알킬렌 글리콜, 에컨대 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리테트라히드로푸란 및 알킬렌 옥시드 공중합체이다. 알킬렌 옥시드 공중합체의 제조에 적합한 알킬렌 옥시드는, 예를 들어, 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 에피클로로하이드린, 1,2- 및 2,3-부틸렌 옥시드이다. 적합한 예는 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드의 공중합체, 에틸렌 옥시드 및 부틸렌 옥시드의 공중합체, 및 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드 및 하나 이상의 부틸렌 옥시드의 공중합체이다. 알킬렌 옥시드 공중합체는 공중합된 알킬렌 옥시드 단위체를 랜덤 분포로 또는 블록 형태로 포함할 수 있다. 바람직하게는, 에틸렌 옥시드/프로필렌 옥시드 공중합체 중 에틸렌 옥시드에서 유래하는 반복 단위체의 비율은 40 중량% 내지 99 중량% 이다. 특히 바람직한 폴리에테르 성분 PE) 은 에틸렌 옥시드 단독중합체 및 에틸렌 옥시드/프로필렌 옥시드 공중합체이다.
- [0216] 적합한 폴리에테르 성분 PE) 은 부가적으로 상기 기재된 폴리에테롤의 모노- 및 디(C₁-C₂-알킬 에테르) 이다. 바람직한 것은 폴리알킬렌 글리콜 모노메틸 에테르 및 폴리알킬렌 글리콜 디메틸 에테르이다.
- [0217] 적합한 폴리에테르 성분 PE) 은 부가적으로 폴리에테르기를 함유하는 계면활성제이다. 일반적으로, 하나 이상의 비극성 기 및 하나 이상의 극성 기를 갖고 폴리에테르기를 포함하는 비이온성 및 이온성 계면활성제가 적합하다.
- [0218] 폴리에테르기를 함유하는 계면활성제 PE) 는 바람직하게는 알킬 폴리옥시알킬렌 에테르, 아릴 폴리옥시알킬렌 에테르, 알킬아릴 폴리옥시알킬렌 에테르, 알콕실화 동물 및/또는 식물 지방 및/또는 오일, 지방 아민 알콕실레이트, 지방산 아마이드 알콕실레이트, 지방산 디에탄올아מיד 알콕실레이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 지방산 에스테르, 알킬 폴리에테르 술포이트, 아릴 폴리에테르 술포이트, 알킬아릴 폴리에테르 술포이트, 알킬 폴리에테르 술포네이트, 아릴 폴리에테르 술포네이트, 알킬아릴 폴리에테르 술포네이트, 알킬 폴리에테르 포스페이트, 아릴 폴리에테르 포스페이트, 알킬아릴 폴리에테르 포스페이트, 글리세릴 에테르 술포네이트, 글리세릴 에테르 술포이트, 모노글리세리드 (에테르) 술포이트, 지방산 아마이드 에테르 술포이트, 폴리옥시알킬렌 소르비탄 지방산 에스테르 및 그의 혼합물로부터 선택된다.
- [0219] 바람직한 폴리에테르기를 함유하는 비이온성 계면활성제 PE) 는, 예를 들어 하기이다:
- [0220] - 저분자량 C₃-C₆ 알코올에서 또는 C₇-C₃₀ 지방 알코올에서 유래하는 알킬 폴리옥시알킬렌 에테르. 여기에서 에테르 성분은 에틸렌 옥시드 단위체, 프로필렌 옥시드 단위체, 1,2-부틸렌 옥시드 단위체, 1,4-부틸렌 옥시드 단위체 및 그의 랜덤 공중합체 및 블록 공중합체에서 유래할 수 있다. 적합한 비이온성 계면활성제는, 특히, 하기 일반식 (VI) 의 계면활성제를 포함한다:

- [0221] $R^{10}-O-(CH_2CH_2O)_x-(CHR^{11}CH_2O)_y-R^{12}$ (VI)
- [0222] (식 중, R^{10} 은 6 내지 22 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼이고,
- [0223] R^{11} 및 R^{12} 은 각각 독립적으로 수소, 또는 1 내지 10 개의 탄소 원자 또는 H를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼이고, R^{12} 는 바람직하게는 메틸이고,
- [0224] x 및 y 는 각각 독립적으로 0 내지 300 이다. 바람직하게는, $x = 1$ 내지 100 이고, $y = 0$ 내지 30 이다).
- [0225] 이들은 특히 또한 지방 알코올 알콕실레이트 및 옥소 알코올 알콕실레이트, 예컨대 이소트리데실 알코올 폴리옥시에틸렌 에테르 및 올레일 알코올 폴리옥시에틸렌 에테르를 포함한다.
- [0226] - 하기 일반식 (VII) 의 히드록실기를 함유하는 계면활성제:
- [0227] $R^{13}-O-(CH_2CH_2O)_s-(CH_2CH_2CH_2O)_t-(CH_2CH_2CH_2CH_2O)_u-(CH_2CHR^{14}O)_v-CH_2CH(OH)R^{15}$ (VII)
- [0228] (식 중,
- [0229] 일반식 (VII) 의 화합물에서 알킬렌 옥시드 단위체의 순서는 임의적이고,
- [0230] s , t , u 및 v 는 각각 독립적으로 0 내지 500 의 정수이고, s , t , u 및 v 의 합계는 > 0 이고,
- [0231] R^{13} 및 R^{15} 은 각각 독립적으로 직쇄 또는 분지형 포화 C_1-C_{40} -알킬 라디칼 또는 단일- 또는 다불포화 C_2-C_{40} -알케닐 라디칼이고,
- [0232] R^{14} 은 메틸, 에틸, n -프로필, 이소프로필 및 n -부틸로부터 선택됨).
- [0233] 일반식 (VII) 의 화합물에서, s , t , u 및 v 의 합계는 바람직하게는 10 내지 300, 보다 바람직하게는 15 내지 200, 특히 20 내지 150 의 값이다.
- [0234] 바람직하게는, t 및 u 는 각각 0 이다. 그 경우에, s 및 v 의 합계는 바람직하게는 10 내지 300, 보다 바람직하게는 15 내지 200, 특히 20 내지 150 의 값이다.
- [0235] 일반식 (VII) 의 화합물에서, R^{13} 및 R^{15} 는 각각 독립적으로 직쇄 또는 분지형 포화 C_2-C_{30} -알킬 라디칼이다. 동시에, R^{13} 및 R^{15} 는 또한 상이한 알킬 라디칼의 혼합물일 수 있다.
- [0236] 일반식 (VII) 의 화합물에서, R^{14} 는 바람직하게는 메틸 또는 에틸, 특히 메틸이다.
- [0237] 바람직한 실행예는 하기 일반식 (VII.1) 의 히드록실기를 함유하는 계면활성제이다:
- [0238] $R^{13}-O-(CH_2CH_2O)_s-(CH_2CH(CH_3)O)_v-CH_2CH(OH)R^{15}$ (VII.1)
- [0239] (식 중,
- [0240] $-(CH_2CH_2O)-$ 및 $(CH_2CH(CH_3)O)-$ 단위체의 순서는 임의적이고,
- [0241] s 및 v 는 각각 독립적으로 0 내지 500 의 정수이고, s 및 v 의 합계는 > 0 이고,
- [0242] R^{13} 및 R^{15} 은 각각 독립적으로 직쇄 포화 C_1-C_{30} -알킬 라디칼 또는 분지형 포화 C_3-C_{30} -알킬 라디칼 또는 모노- 또는 다불포화 C_2-C_{30} -알케닐 라디칼임).
- [0243] 일반식 (VII.1) 의 화합물에서, s 및 v 의 합계는 바람직하게는 10 내지 300, 보다 바람직하게는 15 내지 200, 특히 20 내지 150 의 값이다.
- [0244] 이들 비이온성 계면활성제의 기는, 예를 들어, 일반식 $(C_{6-22}\text{-알킬})-CH(OH)CH_2O-(EO)_{20-120}-(C_{2-26}\text{-알킬})$ 의 히드록시 혼합된 에테르를 포함한다.

- [0245] - 하기 일반식 (VIII) 의 알코올 폴리옥시알킬렌 에스테르:
- [0246]
$$R^{16}-O-(CH_2CH_2O)_p-(CH_2CHR^{17}O)_q-C(=O)R^{18} \quad (VIII)$$
- [0247] (식 중,
- [0248] 일반식 (VIII) 의 화합물에서 알킬렌 옥시드 단위체의 순서는 임의적이고,
- [0249] p 및 q 는 각각 독립적으로 0 내지 500 의 정수이고, p 및 q 의 합계는 > 0 이고,
- [0250] R^{16} 및 R^{18} 은 각각 독립적으로 직쇄 또는 분지형 포화 C_1-C_{40} -알킬 라디칼 또는 단일- 또는 다불포화 C_2-C_{40} -알케닐 라디칼이고,
- [0251] R^{17} 은 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필 및 n-부틸로부터 선택됨).
- [0252] 일반식 (VIII) 의 화합물에서, p 및 q 의 합계는 바람직하게는 10 내지 300, 보다 바람직하게는 15 내지 200, 특히 20 내지 150 의 값이다.
- [0253] 일반식 (VIII) 의 화합물에서, R^{16} 및 R^{18} 은 각각 독립적으로 직쇄 또는 분지형 포화 C_4-C_{30} -알킬 라디칼이다. 동시에, R^{16} 및 R^{18} 은 또한 상이한 알킬 라디칼의 혼합물일 수 있다.
- [0254] 일반식 (VIII) 의 화합물에서, R^{17} 은 바람직하게는 메틸 또는 에틸, 특히 메틸이다.
- [0255] 이들은, 예를 들어, 라우릴 알코올 폴리옥시에틸렌 아세테이트를 포함한다.
- [0256] - 알킬아릴 알코올 폴리옥시에틸렌 에테르, 예를 들어 옥틸페놀 폴리옥시에틸렌 에테르,
- [0257] - 알콕실화 동물 및/또는 식물 지방 및/또는 오일, 예를 들어 옥수수 오일 에톡실레이트, 피마자 오일 에톡실레이트, 탈로우 (tallow) 지방 에톡실레이트,
- [0258] - 알킬페놀 알콕실레이트, 예를 들어 에톡실레이트화된 이소옥틸-, 옥틸- 또는 노닐페놀, 트리부틸페놀 폴리옥시에틸렌 에테르,
- [0259] - 지방 아민 알콕실레이트, 지방산 아마이드 및 지방산 디에탄올아מיד 알콕실레이트, 특히 그의 에톡실레이트,
- [0260] - 폴리옥시알킬렌 소르비탄 지방산 에스테르.
- [0261] 알킬 폴리에테르 술페이트의 하나의 예는 나트륨 도데실 폴리(옥시에틸렌) 술페이트 (나트륨 라우릴 에테르 술페이트, SLES) 이다. 바람직한 상업적으로 입수가능한 개질된 지방 알코올 폴리글리콜 에테르는 한쪽 말단에서 C_xH_{2x+1}/C_yH_{2y+1} -종결되고 자유 OH 기를 갖고 x, y = 6-14 인 폴리에틸렌 옥시드이다.
- [0262] 용매 S)
- [0263] 단계 b) 에서의 자유-라디칼 중합은 물, C_1-C_6 -알칸올, PE) 이외의 폴리올, 그의 모노- 및 디알킬 에테르, 및 그의 혼합물로부터 선택되는 용매 S) 의 존재 하에 실행될 수 있다. 적합한 폴리올 및 그의 모노- 및 디알킬 에테르는 또한 알킬렌 글리콜 모노(C_1-C_4 -알킬 에테르), 알킬렌 글리콜 디(C_1-C_4 -알킬)에테르, 200 g/mol 미만의 수평균 분자량을 갖는 올리고알킬렌 글리콜 및 그의 모노(C_1-C_4 -알킬 에테르) 및 디(C_1-C_4 -알킬 에테르) 를 포함한다.
- [0264] 용매 S) 는 바람직하게는 물, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 에틸렌 글리콜, 에틸렌 글리콜 모노(C_1-C_4 -알킬 에테르), 에틸렌 글리콜 디(C_1-C_4 -알킬)에테르, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜 모노(C_1-C_4 -알킬 에테르), 1,2-프로필렌 글리콜 디(C_1-C_4 -알킬 에테르), 글리세롤, 폴리글리세롤, 200 g/mol 미만의 수평균 분자량을 갖는 올리고알킬렌 글리콜 및 그의 혼합물로부터 선택된다.
- [0265] 적합한 올리고에틸렌 글리콜은 CTFA 명칭 PEG-6, PEG-8, PEG-12, PEG-6-32, PEG-20, PEG-150, PEG-7M, PEG-12M 및 PEG-115M 하에 상업적으로 입수가능하다. 이들은 특히 BASF SE 로부터의 Pluriol E[®] 제품을 포함한다. 적합한 알킬 폴리알킬렌 글리콜은 BASF SE 로부터의 상응하는 Pluriol A...E[®] 제품이다.

- [0266] 용매 S) 는 보다 바람직하게는 물, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,2-디프로필렌 글리콜 및 그의 혼합물로부터 선택된다.
- [0267] 특정 구현예에서, 사용되는 용매 S) 는 물 및 물과 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,2-디프로필렌 글리콜 및 그의 혼합물로부터 선택되는 물 이외의 하나 이상의 용매 S) 의 혼합물로부터 선택된다.
- [0268] 특정 구현예에서, 단계 c) 에서 자유-라디칼 중합은 용매 S) 의 총 중량을 기준으로 50 중량% 이상 정도의, 바람직하게는 75 중량% 이상 정도의, 특히 90 중량% 이상 정도도의 물로 이루어진 용매 S) 의 존재 하에 실행된다. 더욱 특히, 단계 c) 에서 자유-라디칼 중합은 전적으로 물로 이루어진 용매 S) 의 존재 하에 실행된다.
- [0269] 본 발명의 중합체 조성물의 제조
- [0270] 본 발명의 중합체 조성물의 제조는 하나 이상의 폴리에테르 성분 PE) 의 존재 하의 단량체 조성물 M) 의 자유-라디칼 중합을 포함한다. 그것은 바람직하게는 피드 (feed) 방법으로 수행된다. 이는 일반적으로 적어도 액체 형태의 단량체를 반응 혼합물 내로 계량 (metering) 해 넣는 것을 수반한다. 계량 조건 하에 액체인 단량체는 용매 S) 의 첨가 없이 반응 혼합물 내로 공급될 수 있다; 그렇지 않은 경우에, 단량체는 적합한 용매 S) 중 용액으로서 사용된다.
- [0271] 바람직하게는, 단계 b) 에서의 자유-라디칼 중합은 피드 모드로 실행되며, 이 경우에 하나 이상의 α, β -에틸렌성 불포화 카르복실산을 포함하는 피드는 용매 S) 를 포함하지 않는다.
- [0272] 단량체 피드(들) 및 임의의 추가의 피드 (개시제, 연쇄 전달제 등) 의 계량 속도는 바람직하게는 중합이 원하는 전환 속도에서 유지되도록 선택된다. 개별 피드는 계속적으로, 주기적으로, 일정한 또는 변하는 계량 속도로, 그리고 본질적으로 동시에 또는 이시에 첨가될 수 있다. 바람직하게는, 모든 피드는 반응 혼합물에 계속적으로 첨가된다.
- [0273] 단량체 혼합물 M) 대 성분 PE) 의 중량비는 바람직하게는 1:10 내지 10:1 범위이다.
- [0274] 중합체 조성물이 용매 S) 를 사용하여 제조되는 경우에, 성분 PE) 대 성분 S) 의 중량비는 바람직하게는 0.3:1 내지 5:1 범위, 보다 바람직하게는 0.5:1 내지 3:1 범위이다.
- [0275] 바람직하게는, 단계 b) 에서의 자유-라디칼 중합은 20 내지 95°C, 보다 바람직하게는 30 내지 90°C, 특히 40 내지 80°C 범위의 온도에서 실행된다.
- [0276] 바람직하게는, 자유-라디칼 중합은, 본 발명에 따른 방법의 단계 b) 에서, 하기를 포함한다:
- [0277] b1) 적어도 일부의 폴리에테르 성분 PE), 임의로 적어도 일부의 연쇄 전달제 CTA) 및, 중합이 용매 S) 의 존재 하에 실행되는 경우에, 임의로 적어도 일부의 S) 를 포함하는 초기 충전물을 제공하는 단계;
- [0278] b2) 단량체 조성물 M) 을 하나 이상의 피드(들)로 첨가하고, 하나 이상의 폴리에테르 성분 PE) 및/또는 용매 S) 의 일부에 용해된, 자유-라디칼 개시제 FRI) 를 포함하는 피드를 첨가하고, 임의로 초기 충전물에 사용되지 않은 양의 연쇄 전달제 CTA) 를 포함하는 피드를 첨가하는 단계;
- [0279] b3) 임의로 단계 b2) 에서 수득된 반응 혼합물의 중합을 계속하는 단계.
- [0280] 전형적으로, 초기 충전물은 교반하면서 피드를 첨가하기 전에 중합 온도로 가열된다.
- [0281] 바람직하게는, 개별 반응물은 동시에 별개의 피드로 첨가되며, 이 경우에 피드의 유속은 첨가 기간에 걸쳐 매우 거의 일정하게 유지된다.
- [0282] 단계 b2) 에서 피드의 첨가는 유리하게는 발열 중합에서 발생하는 반응열이 기술적으로 크게 복잡하지 않게, 예를 들어 환류 응축기를 사용하지 않고 제거될 수 있도록 선택되는 기간에 걸쳐 실행된다. 전형적으로, 피드는 1 내지 10 시간의 기간에 걸쳐 첨가된다. 바람직하게는, 피드는 2 내지 8 시간, 보다 바람직하게는 3 내지 5 시간의 기간에 걸쳐 첨가된다.
- [0283] 자유-라디칼 중합 동안, 임의로 사용되는 용매 및/또는 형성되는 임의의 축합 산물은 일반적으로 제거되지 않는다. 다시 말하면, 중합 동안, 전형적으로, 만약에 있다면, 기술적 가능성의 범위 내에서 환경과의 물질 전달은 오직 미미하다.

- [0284] 중합은 일반적으로 주위 압력 또는 감소된 또는 상승된 압력에서 실행될 수 있다. 바람직하게는, 중합은 주위 압력에서 수행된다.
- [0285] 중합은 일반적으로 일정한 온도에서 실행되나, 요구되는 경우에 중합 동안 달라질 수 있다. 바람직하게는, 중합 온도는 전체 반응 기간, 즉, 단계 b2) 및 b3) 에 걸쳐 매우 거의 일정하게 유지된다. 본 발명에 따른 방법에서 사용되는 공급원료에 따라, 중합 온도는 전형적으로 20 내지 95℃ 범위 내에서 다르다. 바람직하게는, 중합 온도는 30 내지 90℃ 범위 내에서, 특히 40 내지 80℃ 범위 내에서 다르다. 중합이 상승된 압력 하에 수행되지 않고 하나 이상의 임의적 용매 S) 가 반응 혼합물에 첨가된 경우에, 용매 또는 용매 혼합물이 상응하는 비등 온도를 통해 최대 반응 온도를 결정한다.
- [0286] 중합은 불활성 기체의 부재 또는 존재 하에 실행될 수 있다. 전형적으로, 중합은 불활성 기체의 존재 하에 수행된다. 불활성 기체는 일반적으로, 주어진 반응 조건 하에, 반응에 수반되는 반응물, 시약 또는 용매, 또는 형성되는 산물과 어떠한 반응에도 들어가지 않는 기체를 의미하는 것으로 이해된다.
- [0287] 중합이 용매의 존재 하에 수행되는 경우에, 용매는 상기 기재된 용매 S) 로부터 선택된다.
- [0288] 중합체를 제조하기 위해, 단량체는, 이후 자유-라디칼 개시제 또는 개시제로도 언급되는, 자유 라디칼-형성 개시제의 도움으로 중합될 수 있다. 자유-라디칼 중합에 유용한 자유-라디칼 개시제 (개시제) 는 원칙적으로 그것의 첨가시에 존재하는 반응 매질에 본질적으로 가용성이고 주어진 반응 온도에서 중합을 개시하기에 충분한 활성을 갖는 모든 자유-라디칼 개시제를 포함한다. 본 발명에 따른 방법에서 단일 자유-라디칼 개시제 또는 2 개 이상의 자유-라디칼 개시제의 조합을 사용하는 것이 가능하다. 후자의 경우에, 2 개 이상의 자유-라디칼 개시제는 혼합물로 또는 바람직하게는 별도로, 동시에 또는 연속적으로, 예를 들어 반응 과정에서 이시에 사용될 수 있다.
- [0289] 자유-라디칼 중합에 사용되는 자유-라디칼 개시제는 이러한 목적에 통상적인 퍼옥소 및/또는 아조 화합물, 예를 들어 알칼리 금속 또는 암모늄 퍼옥소디설페이트, 디아세틸 퍼옥시드, 디벤조일 퍼옥시드, 숙시닐 퍼옥시드, 디-tert-부틸 퍼옥시드, tert-부틸 퍼페조에이트, tert-부틸 퍼피발레이트, tert-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, tert-부틸 퍼말레에이트, 큐멘 히드로퍼옥시드, 디이소프로필 퍼옥소디카르바메이트, 비스(o-톨릴) 퍼옥시드, 디데카노일 퍼옥시드, 디옥타노일 퍼옥시드, tert-부틸 퍼옥토에이트, 디라우로일 퍼옥시드, tert-부틸 퍼이소부티레이트, tert-부틸 퍼아세테이트, 디-tert-아밀 퍼옥시드, tert-부틸 히드로퍼옥시드, 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴), 아조비스(2-아미디노프로판) 디히드로클로라이드, 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 또는 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴)일 수 있다.
- [0290] 또한 적합한 것은 개시제 혼합물 또는 산화환원반응 개시제 시스템, 예를 들어 아스코르브산/철(II) 술페이트/나트륨 퍼옥소디설페이트, tert-부틸 히드로퍼옥시드/나트륨 디설파이트, tert-부틸 히드로퍼옥시드/나트륨 히드록시메탄술포네이트, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Cu}^I$ 이다.
- [0291] 본 발명에 따른 방법에서, 사용되는 개시제 시스템 (개시제) 의 양은 0.01 중량% 내지 10 중량% 범위 내에서, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 5 중량% 범위 내에서, 보다 바람직하게는 0.2 중량% 내지 2 중량% 범위 내에서, 특히 0.3 중량% 내지 1.5 중량% 범위 내에서 다르다.
- [0292] 본 발명에 따른 방법에서, 자유-라디칼 개시제는 일반적으로 앞서 언급된 용매 S) 중 적어도 하나를 포함하는 용매 중 용액으로서 제공된다.
- [0293] 본 발명에 따른 방법에서 전형적으로 사용되는 연쇄 전달제의 양은 1 내지 40 ppm ("단량체 백당부 (parts per hundred of monomer)", 즉, 단량체 조성물 일백 중량부에 기초하는 중량부) 이다. 바람직하게는, 본 발명에 따른 방법에서 사용되는 연쇄 전달제의 양은 3 내지 30 ppm 범위 내, 보다 바람직하게는 5 내지 25 ppm 범위 이다.
- [0294] 전형적으로, 연쇄 전달제는 단계 b2) 에서 중합 혼합물에 전적으로 피드 중 하나를 통해 계속적으로 첨가된다. 그러나, 연쇄 전달제를 전적으로 초기 충전물에, 즉, 실제 중합 전에 첨가하는 것이 또한 가능하며, 또는 연쇄 전달제의 오직 일부만 초기 충전물에 포함되고 나머지는 단계 b2) 에서 중합 혼합물에 피드 중 하나를 통해 계속적으로 첨가된다. 연쇄 전달제는 각 경우에 용매 S) 없이 또는 용매 S) 와 함께 첨가될 수 있다.
- [0295] 연쇄 전달제의 양 및 그것이 반응 혼합물에 첨가되는 방식은 중합체 조성물의 평균 분자량에 큰 영향을 미친다. 더 적은 연쇄 전달제가 사용될 때 및/또는 첨가가 주로 중합 전에 실행될 때, 이는 일반적으로 형성되는 중

합체의 더 높은 평균 분자량을 초래한다. 그와 대조적으로, 더 많은 양의 연쇄 전달제가 사용되고/거나 연쇄 전달제의 첨가가 대부분 중합 (단계 b2)) 동안에 일어나는 경우에, 이는 일반적으로 더 낮은 평균 분자량을 초래한다.

[0296] 제 1 변형: 필름을 위한 중합체 조성물의 제조

[0297] 본 발명에 따른 방법은, 제 1 바람직한 구현예에서, 필름, 특히 투명 필름의 제공에 적합한 중합체 조성물의 제조에 기여한다.

[0298] 제 1 변형에서, 초기 단계 (단계 b1) 에서 폴리에테르 성분 PE) 은 바람직하게는 중합에 사용되는 폴리에테르 성분 PE) 의 총 중량에 대해 30 중량% 내지 100 중량%, 보다 바람직하게는 65 중량% 내지 100 중량%, 특히 80 중량% 내지 100 중량% 이다.

[0299] 제 1 변형에서, 중합체 조성물의 제조에 사용된 폴리에테르 성분 PE) 대 단량체 조성물 M) 의 비는 통상 1.0:0.8 내지 1.0:5 의 범위, 바람직하게는 1.0:1.0 내지 1.0:2.5 의 범위이다.

[0300] 본 구현예에서, 제 1 분획 중의 용매의 함량은 통상 제 1 분획에 존재하는 공급원료의 총 중량에 대해 70 중량% 이하이다. 바람직하게는, 제 1 분획 중의 용매의 함량은 제 1 분획에 존재하는 공급원료의 총 중량에 대해 40 중량% 이하, 특히 35 중량% 이하이다. 용매의 양은 대체로 공정의 전체 과정에 걸쳐 단지 수 중량% 만 변화한다. 통상, 표준 압력 (1 bar) 에서의 비점이 240 °C 미만인 용매 S) 사 사용된다. 일반적으로, 이러한 제 1 바람직한 구현예에 사용된 용매 S 는 물, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 에틸렌 글리콜, 에틸렌 글리콜 모노(C₁-C₄-알킬 에테르), 에틸렌 글리콜 디(C₁-C₄-알킬 에테르), 1,2-프로필렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜 모노(C₁-C₄-알킬 에테르), 1,2-프로필렌 글리콜 디(C₁-C₄-알킬 에테르), 디프로필렌 글리콜 또는 그 혼합물이다. 이러한 제 1 바람직한 구현예에서 바람직하게 사용되는 용매 S) 는 물, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올 또는 그 혼합물이다.

[0301] 이 구현예의 특정 변형에서, 초기 충전물은 어떠한 용매도 포함하지 않는다. 이는 하나 이상의 피드를 통해 단계 b2) 에서만 첨가된다. 이 구현예의 매우 특징한 변형에서, 어떠한 용매도 초기에 충전되지 않으며, 공정 전체 과정에서 용매가 첨가되지 않는다.

[0302] 이러한 제 1 바람직한 구현예에서, 중합이 종료된 후 (단계 b3)) 수득되는 중합체 조성물은 적합한 용기로 옮겨지고, 임의로는 상온 (20 °C) 으로 직접 냉각된다.

[0303] 이렇게 수득된 중합체 조성물은 필름 일관성을 갖고 투명한데, 이는 이들이 투명하며 물의 투명도를 기준으로 85% 이상, 특히 90% 이상의 투명도 (T_L) 를 가진다는 것을 의미한다. 이들은 예를 들어 식기세척, 세척 또는 세정 조성물을 위한 외피로서 필름 제조에 적합하다. 필름 및 그에 기초한 외피의 제조는 이후 상세히 설명한다.

[0304] 제 2 변형: 코팅을 위한 중합체 조성물의 제조

[0305] 본 발명에 따른 방법은, 제 2 바람직한 구현예에서, 기재 상의 고체 코팅의 제공에 적합한 중합체 조성물의 제조에 기여한다.

[0306] 제 2 변형에서, 초기 충전물 (단계 b1)) 중의 폴리에테르 성분 PE) 은 중합에 사용된 폴리에테르 성분 PE) 의 총 중량을 기준으로 30 중량% 내지 100 중량%, 보다 바람직하게는 65 중량% 내지 100 중량%, 특히 80 중량% 내지 100 중량% 이다.

[0307] 제 2 변형에서, 중합체 조성물의 제조에 사용된 폴리에테르 성분 PE) 대 단량체 조성물 M) 은 통상 1.0:0.8 내지 1.0:5 범위, 바람직하게는 1.0:1.0 내지 1.0:2.5 범위이다.

[0308] 제 2 변형에서, 제 1 분획 중의 용매의 함량은 통상 제 1 분획에 존재하는 공급원료의 총 중량을 기준으로 70 중량% 이하이다. 바람직하게는 제 1 분획 중의 용매의 함량은 제 1 분획 중에 존재하는 공급원료의 총 중량을 기준으로 40 중량% 이하, 특히 35 중량% 이하이다. 용매의 양은 통상 공정의 전체 과정에 걸쳐 단지 수 중량% 만 변화한다. 통상, 240 °C 미만의 표준 압력 (1 bar) 에서 비점을 갖는 용매 S) 가 사용된다. 일반적으로, 이러한 제 1 바람직한 구현예에 사용된 용매 S 는 물, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 에틸렌 글리콜, 에틸렌 글리콜 모노(C₁-C₄-알킬 에테르), 에틸렌 글리콜 디(C₁-C₄-알킬 에테르), 1,2-프로필렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜 모노(C₁-C₄-알킬 에테르), 1,2-프로필렌 글리콜 디(C₁-C₄-알킬 에테르), 디프

로필렌 글리콜 또는 그 혼합물이다. 이러한 제 1 바람직한 구현예에서 바람직하게 사용되는 용매 S)는 물, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올 또는 그 혼합물이다.

[0309] 이 구현예의 특정 변형에서, 초기 충전물은 어떠한 용매도 포함하지 않는다. 이는 하나 이상의 피드를 통해 단계 b2)에서만 첨가된다. 이 구현예의 매우 특정한 변형에서, 어떠한 용매도 초기에 충전되지 않으며, 공정 전체 과정에서 용매가 첨가되지 않는다.

[0310] 이러한 제 1 바람직한 구현예에서, 중합이 종료된 후 (단계 b3)) 수득되는 중합체 조성물은 적합한 용기로 옮겨지고, 임의로는 상온 (20 °C) 으로 직접 냉각된다.

[0311] 이렇게 수득된 중합체 조성물은 기재 상의 고체 코팅의, 예를 들어 식기세척, 세척 또는 세정 조성물 정제의 제조에 적합하다. 이러한 코팅의 제조를 이후 상세히 설명한다.

[0312] 제 3 변형: 고체 조성물의 제조

[0313] 본 발명에 따른 방법은, 제 3 바람직한 구현예에서, 고체, 특히 미립자, 중합체 조성물의 제공에 기여한다.

[0314] 본 발명에 따른 방법의 이러한 제 3 바람직한 구현예에서, 초기 충전물 (단계 b1)) 중의 폴리에테르 성분 PE)의 양은 통상 중합에 사용된 폴리에테르 성분 PE)의 총 중량에 대해 40 중량% 내지 100 중량%, 바람직하게는 90 중량% 내지 100 중량%, 특히 95 중량% 내지 100 중량% 이다. 특히, 폴리에테르 성분 PE)은 중합 전에 전부 초기에 충전된다.

[0315] 이러한 제 3 바람직한 구현예에서, 초기 충전물 중의 용매의 함량은 제 1 분획에 존재하는 모든 공급원료의 총 중량에 대해 25 중량% 내지 70 중량% 이다. 바람직하게는, 제 1 분획 중의 용매의 함량은 제 1 분획에 존재하는 모든 공급원료의 총 중량에 대해 30 중량% 내지 65 중량%, 특히 35 중량% 내지 60 중량% 이다. 사용된 용매 S)는 바람직하게는 물 또는 C₁-C₆-알칸올, 보다 바람직하게는 물, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 특히 물 또는 이소프로판올 및 그 혼합물이다.

[0316] 중합체 조성물의 제조에 사용된 폴리에테르 성분 PE) 대 사용된 단량체 성분 M)의 비는, 이러한 제 2 구현예에서, 통상 1:1 내지 1:10 범위이다.

[0317] 이러한 제 3 바람직한 구현예에서, 중합이 종료된 후 (단계 b3)) 수득되는 중합체 조성물은 적합한 용기로 옮겨지고, 임의로는 상온 (20 °C) 으로 직접 냉각된다. 일반적으로, 제 2 바람직한 구현예에서 수득되는 중합체 조성물은, 이후 기재되는 바와 같은, 건조 및/또는 분쇄 공정으로 즉시 보내진다.

[0318] 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 중합체 조성물은, 중합 이후, 추가의 재가공 단계로 처리될 수 있다. 이들로는, 예를 들어, 용융 공정, 성형 공정, 건조 공정, 세분화 (comminution) 공정, 정제 공정 또는 그 조합을 들 수 있다.

[0319] 적합한 구현예에서, 단계 b)에서 수득된 반응 생성물은 성형에 적용된다. 바람직하게는, 이에 의해 미립자 산물이 얻어진다. 중합체 조성물은 가루 입자에서부터 펠렛 크기까지의 범위의 입자 크기로 제공될 수 있다. 바람직한 구현예는 약 100 μm 내지 10 mm 범위 내의 입자 크기를 갖는 미립자 중합체 조성물이다.

[0320] 바람직하게는, 예비중합체의 성형은 예컨대 압출에 의한 가소화, 및 펠릿화 작업, 롤 성형 작업 및/또는 분쇄 작업을 포함한다. 중합체의 펠릿화, 롤 성형 및 분쇄에 적합한 공정은 당업자에게 공지되어 있다. 적합한 구현예에서, 중합체 조성물은 우선 성형을 위한 하나 이상의 스트랜드로 형성된다. 이를 위해, 당업계에 공지된 장비를 사용할 수 있다. 적합한 장비는, 예를 들어, 천공 판, 노즐 또는 다이 판이다. 적합한 구현예에서, 스트랜드로 형성된 중합체 조성물은 자유-유동 상태에서 세분화 처리되어 중합체 입자를 수득한다. 다른 구현예에서, 스트랜드로 형성된 중합체 조성물은 고화된 후, 세분화 처리되어 중합체 입자를 수득한다. 예비중합체의 분쇄를 위한 적합한 밀은, 예를 들어, 해머 밀, 롤 밀, 볼 밀 등이다.

[0321] 제 1 바람직한 재가공 변형에서, 본 발명의 투명 중합체 조성물은 우선 가열에 의해 자유 유동 상태로 전환된다. 이들 조성물은 이후 추가 단계에서 광범위한 상이한 성형 공정, 예를 들어 고체 담체 물질 상에의 스프레딩에 적용되어, 투명 필름을 제조하거나, 충전에 적합한 외피, 슬리브 또는 다른 중공체의 캐스팅에 적용된다. 성형 후, 필름 또는 중공체는 통상 12 내지 72 시간의 기간에 걸쳐 50 내지 110 °C 의 온도에서 건조된다.

[0322] 제 2 바람직한 재가공 변형에서, 본 발명의 중합체 조성물에 임의로 존재하는 용매는 감압 하에 증류된다. 이렇게 수득한 중합체성 고체는 이후 세분화되어 펠릿화 물질을 수득하거나, 또는 파쇄에 의해 분말로

전환된다. 이 재가공 변형에서, 본 발명의 중합체 조성물은 또한 중합 및 실온으로의 냉각 이후 바로 가공되어 펠릿화 물질 또는 분말 (필름 일관성을 갖을 경우) 을 수득할 수 있다. 일반적으로, 본 발명에 따른 방법의 제 2 바람직한 구현예의 본 발명의 중합체 조성물은 유리하게는 이러한 재가공 변형에 적합하다. 이들은 통상 필름, 자유-유동 분말 및/또는 펠릿을 수득하는데 사용될 수 있다.

[0323] 본 발명의 중합체 조성물의 산기는 중화되지 않거나, 또는 산기의 일부 또는 전부가 중화될 수 있다. 바람직하게는, 본 발명의 중합체 조성물의 산기는 중화되지 않거나 또는 산기의 오직 일부만 중화된다.

[0324] 중화에 사용되는 염기는 알칼리 금속 염기, 예컨대 나트륨 히드록시드 용액, 칼륨 히드록시드 용액, 나트륨 카르보네이트, 나트륨 수소카르보네이트, 칼륨 카르보네이트 또는 칼륨 수소카르보네이트, 및 알칼리 토금속 염기, 예컨대 칼슘 히드록시드, 칼슘 옥시드, 마그네슘 히드록시드 또는 마그네슘 카르보네이트, 및 암모니아 또는 아민일 수 있다. 적합한 아민은, 예를 들어, C₁-C₆-알킬아민, 바람직하게는 n-프로필아민 및 n-부틸아민, 디알킬아민, 바람직하게는 디에틸프로필아민 및 디프로필메틸아민, 트리알킬아민, 바람직하게는 트리에틸아민 및 트리아소프로필아민이다. 바람직한 것은 아미노 알코올, 예를 들어 트리알칸올아민 예컨대 트리에탄올아민, 알킬디알칸올아민 예컨대 메틸- 또는 에틸디에탄올아민, 및 디알킬알칸올아민 예컨대 디메틸에탄올아민, 및 또한 2-아미노-2-메틸-1-프로판올이다. 산기의 중화는 또한 둘 이상의 염기의 혼합물의 도움으로 실행될 수 있다. 염기는 보다 바람직하게는 NaOH, KOH, 2-아미노-2-메틸-1-프로판올, 트리에틸아민, 디에틸아미노프로필아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 트리아소프로판올아민 및 그의 혼합물로부터 선택된다.

[0325] 중합체 조성물의 특성분석

[0326] 본 발명의 중합체 조성물은 바람직하게는 1 mmol/g 초과, 보다 바람직하게는 1.3 mmol/g 초과, 산기의 함량을 갖는다. 본 발명의 중합체 조성물은 바람직하게는 15 mmol/g 이하의 산기의 함량을 갖는다. 본 발명의 중합체 조성물은 특히 1.5 mmol/g 내지 15 mmol/g 의 산기의 함량을 갖는다.

[0327] 고체 물질 형태의 중합체 조성물은 바람직하게는 1.5 mmol/g 내지 15 mmol/g 의 산기의 함량을 갖는다.

[0328] 제 1 바람직한 구현예에서, 본 발명의 중합체 조성물 중의 80 몰% 이하의 산기, 보다 바람직하게는 70 몰% 이하의 산기, 특히 20 몰% 이하의 산기는 중화된 형태이다.

[0329] 제 2 바람직한 구현예에서, 본 발명의 중합체 조성물의 산기는 비-중화된 형태이다.

[0330] 바람직하게는 중합체 조성물은 40 °C 및 pH 8 에서의 물에 대한 용해도가 5 g/l 이상이다.

[0331] 중화된 폴리아크릴산을 중합체 표준물로서 사용하여 겔 투과 크로마토그래피 (GPC) 에 의해 구한, 본 발명의 중합체 조성물의 중량-평균 분자량 M_w 은 바람직하게는 1000 내지 150 000 달톤이다.

[0332] 계면활성제-함유 조성물

[0333] 본 발명의 중합체 조성물은 특히 유리하게는 계면활성제-함유 조성물의 제형에 적합하다. 더욱 특히, 이들은 수성 계면활성제-함유 조성물이다. 본 발명의 중합체 조성물은 다수의 계면활성제와의 그것의 양호한 화합성으로 주목할 만하다.

[0334] 본 발명의 중합체 조성물을 포함하는 계면활성제-함유 조성물은 계면활성제-함유 조성물의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 0.1 중량% 내지 75 중량%, 보다 바람직하게는 0.5 중량% 내지 60 중량%, 특히 1 중량% 내지 50 중량% 의 총 계면활성제 함량을 갖는다.

[0335] 적합한 부가적 계면활성제는 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 양쪽성 계면활성제 및 그의 혼합물이다.

[0336] 음이온성 계면활성제의 전형적 예는 비누, 알킬술포네이트, 알킬벤젠술포네이트, 올레핀술포네이트, 메틸 에스테르 술포네이트, 술폰 지방산, 알킬 술페이트, 모노- 및 디알킬 술폰숙시네이트, 모노- 및 디알킬 술폰숙시나메이트, 술폰트리글리세리드, 아미드 비누, 에테르 카르복실산 및 그의 염, 지방산 이세티오네이트, 지방산 사르코시네이트, 지방산 타우리드, N-아실아미노 산, 예를 들어 아실 락티레이트, 아실 타르트레이트, 아실 글루타메이트 및 아실 아스파르테이트, 알킬 올리고글루코시드 술페이트, 알킬글루코스 카르복실레이트, 단백질 지방산 추출물 및 알킬 (에테르) 포스페이트이다.

[0337] 적합한 비누는, 예를 들어, 지방산의 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 암모늄 염, 예컨대 칼륨 스테아레이트.

[0338] 적합한 올레핀술포네이트는, 예를 들어, 식 $R^{15}-CH=CH-R^{16}$ (식 중, R^{15} 및 R^{16} 은 각각 독립적으로 H 또는 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼이고, 단 R^{15} 및 R^{16} 은 함께 적어도 6, 바람직하게는 8 내지 20, 특히 10 내지 16 개의 탄소 원자를 가짐)의 올레핀에 대한 SO_3 의 첨가 및 후속적인 가수분해 및 중화를 통해 수득된다. 제조 및 용도에 관하여, 리뷰 논문 "J. Am. Oil Chem. Soc.", 55, 70 (1978) 을 참조할 수 있다. 올레핀술포네이트는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 암모늄, 알킬암모늄, 알칸올암모늄 또는 글루카민염으로서 존재할 수 있다. 바람직하게는, 올레핀술포네이트는 나트륨 염으로서 존재한다. 가수분해된 알파-올레핀술포네이트 산물, 즉, 알파-올레핀술포네이트는 약 60 중량% 의 알칸술포네이트 및 약 40 중량% 의 히드록시알칸술포네이트로 구성된다; 예를 들어, 이의 80 중량% 내지 85 중량% 는 모노술포네이트이고 15 중량% 내지 20 중량% 는 디술포네이트이다.

[0339] 바람직한 메틸 에스테르 술포네이트 (MES) 는 식물 또는 동물 지방 또는 오일의 지방산 메틸 에스테르의 술포네이트에 의해 수득된다. 바람직한 것은 식물 지방 및 오일, 예를 들어 평지씨 오일, 해바라기 오일, 콩 오일, 팜 오일, 코코넛 지방 등으로부터의 메틸 에스테르 술포네이트이다.

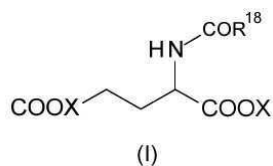
[0340] 바람직한 알킬 술포레이트는 하기 일반식 $R^{17}-O-SO_3Y$ (식 중, R^{17} 은 6 내지 22 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 탄화수소 라디칼이고, Y 는 알칼리 금속, 1 가 전하 당량의 알칼리 토금속, 암모늄, 모노-, 디-, 트리- 또는 테트라알킬암모늄, 알칸올암모늄 또는 글루카민염)의 지방 알코올의 술포레이트이다. 적합한 지방 알코올 술포레이트는 바람직하게는 천연 지방 알코올 또는 합성 옥소 알코올의 황산화 및 후속적 중화에 의해 수득될 것이다. 지방 알코올 술포레이트의 전형적 예는 카프로익 알코올, 카프릴릭 알코올, 2-에틸헥실 알코올, 카프릭 알코올, 라우릴 알코올, 이소트리데실 알코올, 미리스틸 알코올, 세틸 알코올, 팜올레일 알코올, 스테아릴 알코올, 이소스테아릴 알코올, 올레일 알코올, 알라일 알코올, 페트로셀리닐 알코올, 리놀레일 알코올, 리놀렌일 알코올, 베헤닐 알코올 및 엘레오스테아릴 알코올의 황산화 산물, 및 또한 그의 염 및 혼합물이다. 지방 알코올 술포레이트의 바람직한 염은 나트륨 및 칼륨 염, 특히 나트륨 염이다. 지방 알코올 술포레이트의 바람직한 혼합물은, 예를 들어, 지방 및 오일에 기초하는 공업용 메틸 에스테르의 고압 수소첨가에서 또는 옥소 공정으로부터의 알데히드의 수소첨가에서 또는 불포화 지방 알코올의 이량체화에서 수득되는 공업용 알코올 혼합물에 기초한다. 알킬 술포레이트의 제조를 위해, 12 내지 18 개의 탄소 원자를 갖는, 특히 16 내지 18 개의 탄소 원자를 갖는 지방 알코올 및 지방 알코올 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다. 그의 전형적 예는 식물 원료에 기초하는 공업용 알코올 술포레이트이다.

[0341] 바람직한 사르코시네이트는 나트륨 라우로일 사르코시네이트 또는 나트륨 스테아로일 사르코시네이트이다.

[0342] 바람직한 단백질 지방산 축합물은 밀-기반 식물성 생성물이다.

[0343] 바람직한 알킬 포스페이트는 알킬 모노- 및 디포스페이트이다.

[0344] 적합한 아실 글루타메이트는 하기 일반식 (I) 의 화합물이다:



[0345]

[0346] 식 중, COR^{18} 은 6 내지 22 개의 탄소 원자 및 0, 1, 2 또는 3 개의 이중 결합을 갖는 선형 또는 분지형 아실 라디칼이고, X 는 수소, 알칼리 금속, 1 가 전하 당량의 알칼리 토금속, 암모늄, 알킬암모늄, 알칸올암모늄 또는 글루카민염이다. 아실 글루타메이트는, 예를 들어, 지방산, 지방산 에스테르 또는 지방산 할라이드에 의한 글루탐산의 Schotten-Baumann 아실화에 의해 제조된다. 아실 글루타메이트는, 예를 들어, Clariant AG, Frankfurt, Germany, 또는 Ajinomoto Co. Inc., Tokyo, Japan로부터 상업적으로 입수가능하다. 아실 글루타메이트의 제조 및 특성의 개관을 M. Takehara et al., J. Am. Oil Chem. Soc. 49 (1972) 143 에서 찾을 수 있다. 성분 b)로서 적합한 전형적 아실 글루타메이트는 바람직하게는 6 내지 22, 특히 바람직하게는 12 내지 18 개의 탄소 원자를 갖는 지방산에서 유래한다. 특히, 아실 글루타메이트의 모노- 또는 디알칼리 금속 염이 사용된다. 이들은, 예를 들어 (괄호 안에 Ajinomoto, USA 의 상품명), 나트륨 코코일글루타메이트 (Amisoft CS-11), 이나트륨 코코일글루타메이트 (Amisoft ECS-22SB), 트리에탄올암모늄 코코일글루타메이트

(Amisoft CT-12), 트리에탄올암모늄 라우로일글루타메이트 (Amisoft LT-12), 나트륨 미리스토일글루타메이트 (Amisoft MS-11), 나트륨 스테아로일글루타메이트 (Amisoft HS-11 P) 및 그의 혼합물을 포함한다.

[0347] 부가적 비이온성 계면활성제는, 예를 들어, 하기를 포함한다:

[0348] - 글리세릴 에스테르, 예를 들어 글리세릴 모노스테아레이트,

[0349] - 당 계면활성제, 소르비톨 에스테르, 예를 들어 소르비탄 지방산 에스테르 (소르비탄 모노올레이트, 소르비탄 트리스테아레이트), 폴리옥시에틸렌소르비탄 지방산 에스테르, 알킬 폴리글리코시드, N-알킬글루콘아미드,

[0350] - 알킬 메틸 술폭시드,

[0351] - 알킬디메틸포스핀 옥시드, 예를 들어 테트라데실디메틸포스핀 옥시드.

[0352] 적합한 양쪽성 계면활성제는, 예를 들어, 알킬 베타인, 알킬아미도프로필 베타인, 알킬 술포베타인, 알킬 글리시네이트, 알킬 카르복시글리시네이트, 알킬 암포아세테이트 또는 암포프로피오네이트, 알킬 암포디아세테이트 또는 알킬 암포디프로피오네이트이다. 예를 들어, 코코디메틸술포프로필 베타인, 라우릴 베타인, 코카미도프로필 베타인, 나트륨 코캄포프로피오네이트 또는 테트라데실디메틸아민 옥시드를 사용하는 것이 가능하다.

[0353] 양이온성 계면활성제는, 예를 들어, 사차화된 암모늄 화합물, 특히 알킬트리메틸암모늄 및 디알킬디메틸암모늄 할라이드 및 알킬술포에이트, 및 또한 피리딘 및 이미다졸린 유도체, 특히 알킬피리디늄 할라이드를 포함한다. 예를 들어, 베헤닐- 또는 세틸트리메틸암모늄 클로라이드를 사용하는 것이 가능하다.

[0354] 세척, 세정 및 식기세척 조성물

[0355] 본 발명의 중합체 조성물은 유리하게는 세척 및 세정 조성물에서, 식기세척 조성물에서, 및 린스 보조제에서의 용도에 적합하다.

[0356] 본 발명의 맥락에서 세척 조성물은 높은 흡수성을 갖는 가요성 (flexible) 재료, 예를 들어 직물 특징을 갖는 재료를 세정하는데 사용되는 조성물을 의미하는 것으로 이해되며, 한편 본 발명의 맥락에서 세정 조성물은 단단한 표면을 갖고, 즉, 만약에 있다면, 오직 적은 수의 작은 공극을 갖는 표면을 갖고, 결과적으로 흡수성이 0 이거나 오직 낮은 재료를 세정하는데 사용되는 조성물을 의미하는 것으로 이해된다.

[0357] 높은 흡수성을 갖는 가요성 재료의 예는 천연, 합성 또는 반합성 섬유 재료를 포함하거나 그로 이루어지고, 그에 따라 일반적으로 적어도 일부 직물 특징을 갖는 것이다. 섬유질 재료 또는 섬유로 이루어지는 재료는 원칙적으로 사용에서 또는 제조 및 가공에서 발생하는 임의의 형태로 존재할 수 있다. 예를 들어, 섬유는 스테이플 (staple) 또는 집합체 (aggregate) 형태의 무질서한 형태로, 섬유, 얀 (yarn), 실 형태의 질서 있는 형태로, 또는 3 차원 구조 예컨대 눈우븐, 로덴 또는 펠트, 우븐, 니트 형태로, 모든 상상할 수 있는 결합 유형으로 존재할 수 있다. 섬유는 원료 섬유 또는 임의의 원하는 가공 단계의 섬유일 수 있다. 예는 천연 단백질 또는 셀룰로스 섬유, 예컨대 울, 실크, 면, 사이잘, 헴프 또는 코코넛 섬유, 또는 합성 섬유, 예를 들어 폴리에스테르, 폴리아미드 또는 폴리아크릴로니트릴 섬유이다.

[0358] 만약에 있다면, 오직 적은 수의 작은 공극을 갖고 흡수성이 0 이거나 오직 낮은 재료의 예는 금속, 유리, 에나멜 또는 세라믹이다. 이들 재료로 만들어진 전형적 물품은, 예를 들어, 금속성 싱크대, 커트러리 (cutlery), 유리 및 자기 식기류, 욕조, 세면기, 타일, 플래그 (flag), 경화된 합성 수지, 예를 들어 부엌 가구의 장식용 멜라민 수지 표면 또는 페인팅된 금속 표면, 예를 들어 냉장고 및 차 바디, 인쇄 회로 기판, 마이크로칩, 실링된 또는 페인팅된 목재, 예를 들어 파케트 (parquet) 또는 벽 피복재 (wall cladding), 창틀, 문, 플라스틱 덮개 예컨대 PVC 또는 경질 고무로 만들어진 바닥 덮개, 또는 실질적으로 단단한 표면을 갖는 견고한 또는 가요성 폼 (foam) 이다.

[0359] 본 발명의 중합체 조성물을 포함하는 세정 조성물의 예는 세척 및 세정 조성물, 식기세척 조성물 예컨대 수동 식기세척 조성물 또는 기계 식기세척 조성물 (= 기계 식기세척기를 위한 식기세척 조성물), 금속 탈지제, 유리 세정제, 바닥 세정제, 다목적 세정제, 고압 세정제, 중성 세정제, 알칼리성 세정제, 산성 세정제, 스프레이 탈지제, 낙농용 세정제, 상업용 부엌 세정제, 산업, 특히 화학 산업에서의 기계류 세정제, 세차용 세정제 및 또한 가정용 다목적 세정제를 포함한다.

[0360] 제 1 구현에는 본 발명의 중합체 조성물을 포함하고 실온 (20 °C) 에서 고체인 세척 및 세정 및 식기세척 조성물이다. 제 2 구현에는 실온 (20 °C) 에서 액체 또는 겔 형태의 본 발명이 아닌 중합체 조성물을 포함하고 세척, 세정 또는 식기세척 조성물 또는 그의 성분의 하나 이상의 외피 또는 코팅에 본 발명의 중합체 조성물을

포함하는 세척, 세정 또는 식기세척 조성물이다. 보다 특정한 구현에는 외피 또는 코팅 중에 본 발명의 중합체 조성물을 포함하는 세척 및 세정 및 식기세척 조성물이며, 상기 외피 또는 코팅은 추가적으로 하나 이상의 활성 성분을 포함한다. 하나 이상의 활성 성분이 이후 세척 및 세정 또는 식기세척 작업 과정에서 제어된 방식으로 방출된다.

[0361] 고체 세척 및 세정 조성물은 가루 또는 타정 제품 ("tabs") 일 수 있다. 특정 구현예에서, 이들은 타정 제품 ("tabs") 이다. 제 1 의 특히 바람직한 구현예에서, 이들은 이후 타정된 세정 조성물이다. 추가의 특히 바람직한 구현예에서, 이들은 이후 타정된 식기세척 조성물, 특히 타정된 기계 식기세척 조성물이다.

[0362] 타정된 식기세척 조성물은 "2 in 1", "3 in 1", "5 in 1" 또는 "7 in 1" 제품 (다기능 제품) 으로 불리는 단순한 tabs 동일 수 있다. 이들 제형의 추가 설명은 Hermann G. Hauthal, G. Wagner (eds.), Reinigungs- und Pflegemittel im Haushalt [Domestic Cleaning and Care Products], Verlag für chemische Industrie, H. Ziolkowsky GmbH, Augsburg 2003, Kapitel 4.2, pages 161-184 에서 확인할 수 있다. "2 in 1" 제품은, 기계 식기세척 세제의 통상적인 구성성분 뿐만 아니라, 추가적으로 린스 보조제를 포함한다. "3 in 1" 제품은 또한 물 연화제를 포함한다. "5 in 1" 제품은 일반적으로 또한 유리 보호제 및 행굴력 증강제를 포함한다. "7 in 1" 제품은 또한 스테인레스 스틸 광택제 및 물때제거제를 포함한다. 이들 타정된 식기세척 조성물에는, 본 발명의 중합체 조성물은 린스 보조제 코어에 존재할 수 있거나, 또는 타정된 식기세척 조성물 중에 고체 형태로 존재한다.

[0363] 본 발명의 중합체 조성물은 또한 고체 또는 액체 또는 겔-형태 세척, 세정 또는 식기세척 조성물 또는 그의 성분의 하나 이상을 포함하는 외피의 제조에 적합하다. 본 발명의 중합체 조성물은 또한 세척, 세정 또는 식기세척 조성물 상의 또는 그의 하나 이상의 고체 성분 상의 코팅의 제조에 적합하다.

[0364] 본 발명의 중합체 조성물은 코빌더, 계면활성제 또는 방오 중합체로서 우수한 작용을 하는 특별한 특징을 갖는다. 기계 식기세척기의 행균 사이클에 사용시, 또한 물때 억제제로서 작용한다. 중합체 조성물의 구성 성분은 또한 오염을 탈착 및 분산시킴으로써 전체 제형의 세정 성능을 지지한다.

[0365] 본 발명의 세척, 세정 및 식기세척 조성물은 바람직하게는 하기 구성성분을 포함한다:

[0366] a) 하나 이상의 본 발명의 중합체 조성물,

[0367] b) 하나 이상의 빌더 (또한 금속 이온 봉쇄제, 빌더 재료, 착화제, 킬레이터, 킬레이트제 또는 연화제로서도 언급됨),

[0368] c) 임의로 하나 이상의 효소,

[0369] d) 임의로 하나 이상의 표백제, 및

[0370] e) 임의로 하나 이상의 추가 첨가제로서, 바람직하게는 a) 이외의 하기 첨가제로부터 선택되는 첨가제: 계면활성제, 염기, 부식 억제제, 소포제, 염료, 향료, 충전제, 타정 보조제, 봉쇄제, 증점제, 가용화제, 유기 용매, 전해질, pH 조정제, 향수 담체, 형광물질, 향수성물질, 제침착방지제, 형광증백제, 회색화 억제제, 수축 억제제, 주름 억제제, 염료 전사 억제제, 활성 향균 성분, 향산화제, 부식 억제제, 대전방지제, 다림질 보조제, 소수성화 및 함침 제제, 팽창 및 슬립방지 제제, 자외선 흡수제 및 물.

[0371] 세척 및 세정 조성물

[0372] 바람직하게는, 본 발명의 세척 및 세정 조성물은 하기를 포함한다:

[0373] a) 하나 이상의 본 발명의 중합체 조성물: 0.1 중량% 내지 20 중량%;

[0374] b) 하나 이상의 빌더: 5 중량% 내지 80 중량%;

[0375] c) 하나 이상의 효소: 0 중량% 내지 8 중량%;

[0376] d) 하나 이상의 표백제: 0 중량% 내지 30 중량%; 및

[0377] e) 하나 이상의 추가의 첨가제: 0 중량% 내지 50 중량%.

[0378] 중량 백분율은 각각 세척 및 세정 조성물의 총 중량을 기준으로 한다. a) 내지 e) 의 중량은 합계가 100 중량% 이다.

[0379] 보다 바람직하게는, 본 발명의 세척 및 세정 조성물은 하나 이상의 효소를 포함한다.

- [0380] 보다 바람직하게는, 상기 언급한 구성성분은 본 발명의 세척 및 세정 조성물 중에 하기 비율로 존재한다:
- [0381] a) 하나 이상의 본 발명의 중합체 조성물: 0.1 중량% 내지 10 중량%;
- [0382] b) 하나 이상의 빌더: 20 중량% 내지 80 중량%;
- [0383] c) 하나 이상의 효소: 0.1 중량% 내지 6 중량%;
- [0384] d) 하나 이상의 표백제: 0 중량% 내지 30 중량%; 및
- [0385] e) 하나 이상의 추가의 첨가제: 0 중량% 내지 50 중량%.
- [0386] 중량 백분율은 각각 세척 및 세정 조성물의 총 중량을 기준으로 한다. a) 내지 e)의 중량은 합계가 100 중량% 이다.
- [0387] 보다 더 바람직하게는, 본 발명의 세척 및 세정 조성물은 또한 하나 이상의 표백제를 포함한다.
- [0388] 보다 더 바람직하게는, 상기 언급한 구성성분은 본 발명의 세척 및 세정 조성물 중에 하기 비율로 존재한다:
- [0389] a) 하나 이상의 본 발명의 중합체 조성물: 0.1 중량% 내지 10 중량%;
- [0390] b) 하나 이상의 빌더: 20 중량% 내지 80 중량%;
- [0391] c) 하나 이상의 효소: 0.1 중량% 내지 6 중량%;
- [0392] d) 하나 이상의 표백제: 5 중량% 내지 25 중량%; 및
- [0393] e) 하나 이상의 추가 첨가제: 0 중량% 내지 50 중량%.
- [0394] 중량 백분율은 각각 세척 및 세정 조성물의 총 중량을 기준으로 한다. a) 내지 e)의 중량은 합계가 100 중량% 이다.
- [0395] 적합하고 바람직한 본 발명의 중합체 조성물과 관련해서는, 상기 상세내용을 참조한다.
- [0396] 식기세척 조성물
- [0397] 상기 기재한 본 발명의 중합체 조성물은 특히 기계 식기세척 공정 (자동 식기세척, ADW) 을 위한, 식기류 세정 조성물에 사용하기에 특히 유리하게 적합하다. 본 발명의 중합체 조성물은 계면활성제 및 코빌더 모두로서 효과적이다. 식기세척을 위한 중합체 조성물을 포함하는 본 발명의 제형의 예는 따라서 기계 식기세척 세제, 린스 보조제, 및 린스 보조제 작용을 가진 기계 식기세척 세제를 포함한다. 제형은 특히 실온 (20℃) 에서 존재한다. 가정용 및 상업용 부문의 기계 식기세척 과정은, 느슨하게 부착된 음식 잔류물의 기계적 제거를 포함하는 첫번째, 기계 식기세척기에 의한 실제 세정 작업인 두번째, 및 행균 단계로 통상 이루어지는 세번째, 이후 세정된 식기류의 건조의, 복수의 연속 단계를 포함한다. 이들 작업은 대체로 자동화된 형태로 수행되고, 사용된 중심 장치는 적어도 세정 단계 및 통상 또한 후속 행균 단계 및/또는 건조 단계가 수행되는 기계 식기세척기이다.
- [0398] 가정용 부문의 기계 식기세척기에서, 오염된 식기류는 일반적으로 단일 챔버에서 세정되고, 상기 언급한 처리 단계가 제어된 프로그램에 따라 연이어 진행된다. 새로운 물은 연화 장치를 통과해 펌프 웰 (pump well) 로 가서, 이동식 스프레이 아암에 의해 행균 대상 식기류 위에 분무된다. 행구어 낸 수-불용성 물질이 펌프 웰 안에서 여과되어 나온다. 두번째 행균 사이클에서는, 대체로 알칼리성인 세정 조성물이 행균물에 가해져, 설정 온도로 가열되고, 행균 대상 식기류 위에 분포된다. 마지막 행균 사이클에서, 린스 보조제가 처리 액에 첨가되어, 표면 장력을 저하시키고, 그 결과 처리 액이 보다 쉽게 식기류에서 흘러가 버린다. 마지막 행균 사이클 후, 내용물이 건조된다. 행균 사이클에 사용된 성분들, 예컨대 수 처리제, 세정 조성물, 린스 보조제 등은, 개개의 성분의 형태나 또는 다성분 제형 중 하나로 사용될 수 있다. 이러한 종류의 다기능 세제는 행균용 계면활성제 및 물 연화용 중합체를 포함한다. 그 경우, 기계 식기세척기 안으로 물 연화용 염과 린스 보조제를 따로 분배할 필요는 없다.
- [0399] 시판 기계 식기세척기는 본질적으로 수성인 세정 용액을 식기류 위에 제트분사 또는 분무하는 고정식 욕조 탱크로 기본적으로 이루어지며, 상기 식기류는 컨베이어 벨트 상에서 이들 욕조를 지나쳐서, 사용된 용액이 다시 욕조 탱크 안으로 흘러 들어가게 된다. 물은 마지막 욕조 탱크 안으로 들어가고, 모든 다른 탱크에 걸쳐 단계식으로 오버플로우를 통해 흐르고, 첫번째 탱크의 오버플로우를 통해 기계를 떠난다. 일반적으로 매우 알칼리성인 세정 용액의 적용은 통상 제공된 노즐에 의해, 또는 기계의 중간 영역에 통상 배열된 특정 분무 시스템

에 의해 일어난다.

- [0400] 기계 식기세척을 위한 본 발명의 제형은 특히 기계 식기세척기의 행굼 사이클에서 사용되는 경우 우수한 침전물-억제 작용으로 주목할만 하다 (즉, 이것은 물때 억제제로서 작용함). 이들은 무기 및 유기 침전물 모두와 관련하여 억제 작용을 한다. 무기 침전물은 특히 칼슘 및 마그네슘 포스페이트, 칼슘 및 마그네슘 카르보네이트, 칼슘 및 마그네슘 실리케이트 및/또는 칼슘 및 마그네슘 포스포네이트이며, 이것은 물에 존재하는 칼슘 및 마그네슘 염 및 표준 식기세척 세제에 존재하는 빌더로부터 생성된다. 유기 침전물은 특히 행굼액으로부터의 오염 구성성분, 예를 들어 단백질, 전분 및 지방 침전물이다. 기계 식기세척을 위한 본 발명의 제형은 또한 기계 식기세척기의 바닥에 잔존하는 물로부터 기원하고 특히, 식기세척 조성물 잔류물 및 가능하게는 또한 기계 식기세척기의 이전 세척 사이클로부터의 오염 잔류물을 포함하는, 이월된 (carry-over) 침전물에 대해서도 효과적이다.
- [0401] 기계 식기세척을 위한 본 발명의 제형은 바람직하게는 하기 구성성분을 포함한다:
- [0402] a) 하나 이상의 본 발명의 중합체 조성물,
- [0403] b) 하나 이상의 빌더 (또한 격리제, 빌더 재료, 착화제, 킬레이터, 킬레이트제 또는 연화제로서도 불림),
- [0404] c) 임의로 하나 이상의 효소,
- [0405] d) 임의로 하나 이상의 표백제,
- [0406] e1) 물,
- [0407] e2) 임의로 하나 이상의 증점제, 및
- [0408] e3) 임의로, 바람직하게는 상기 a) 이외의 첨가제, 즉 계면활성제, 염기, 부식 억제제, 소포제, 염료, 향료, 충전제, 가용화제 및 유기 용매로부터 선택되는, 하나 이상의 첨가제.
- [0409] 기계 식기세척을 위한 본 발명의 제형은 제형의 총 중량에 대해, 바람직하게는 하기를 포함한다:
- [0410] a) 0.1 중량% 내지 50 중량% 의, 하나 이상의 본 발명의 중합체 조성물,
- [0411] b) 5 중량% 내지 90 중량% 의 하나 이상의 빌더 및/또는 코빌더,
- [0412] c) 0 중량% 내지 8 중량% 의 하나 이상의 효소,
- [0413] d) 0 중량% 내지 30 중량% 의 하나 이상의 표백제,
- [0414] e1) 0.1 중량% 내지 90 중량% 의 물,
- [0415] e2) 0 중량% 내지 8 중량% 의 하나 이상의 증점제,
- [0416] e3) 0 중량% 내지 25 중량% 의 하나 이상의 추가의 첨가제,
- [0417] 단, 성분 a) 내지 e) 의 중량은 합계 100 중량% 임.
- [0418] 바람직한 구현예에서, 기계 식기세척을 위한 본 발명의 제형은 제형의 총 중량에 대해, 바람직하게는 하기를 포함한다:
- [0419] a) 2 중량% 내지 40 중량% 의, 하나 이상의 본 발명의 중합체 조성물,
- [0420] b) 5 중량% 내지 80 중량% 의 하나 이상의 빌더 및/또는 코빌더,
- [0421] c) 0.1 중량% 내지 6 중량% 의 하나 이상의 효소,
- [0422] d) 0 중량% 내지 30 중량% 의 하나 이상의 표백제,
- [0423] e1) 0.1 중량% 내지 80 중량% 의 물,
- [0424] e2) 0 중량% 내지 6 중량% 의 하나 이상의 증점제,
- [0425] e3) 0 중량% 내지 25 중량% 의 하나 이상의 추가의 첨가제,
- [0426] 단, 성분 a) 내지 e) 의 중량은 합계 100 중량% 임.
- [0427] 보다 바람직하게는, 기계 식기세척을 위한 본 발명의 제형은 제형의 총 중량에 대해, 하기를 포함한다:

- [0428] a) 0.12 중량% 내지 30 중량% 의, 하나 이상의 본 발명의 중합체 조성물,
- [0429] b) 5 중량% 내지 75 중량% 의 하나 이상의 빌더 및/또는 코빌더,
- [0430] c) 0.1 중량% 내지 6 중량% 의 하나 이상의 효소,
- [0431] d) 0 중량% 내지 25 중량% 의 하나 이상의 표백제,
- [0432] e1) 0.1 중량% 내지 80 중량% 의 물,
- [0433] e2) 0.1 중량% 내지 5 중량% 의 하나 이상의 증점제,
- [0434] e3) 0 중량% 내지 25 중량% 의 하나 이상의 추가의 첨가제,
- [0435] 단, 성분 a) 내지 e) 의 중량은 합계 100 중량% 임.
- [0436] 중합체 조성물 a) 는 제형 내에 도입될 수 있거나 또는 다른 성분과 별도로 투명한 겔 성분으로서 (예를 들어, 필름, 예컨대 본 발명의 중합체 조성물 또는 폴리비닐 알코올의 필름에 의해 나누어진) 개별 영역으로 전체 제형에 존재할 수 있다.
- [0437] 식기세척 세정 제형은 정제 형태 또는 전적으로 액체인 제형일 수 있다. 그러나, 또한, 동일 또는 상이한 크기의 1 내지 6 개의 개별 구획을 갖는, 필름 또는 성형체로 제조된 용기가 제시되는 것이 또한 가능하다. 이들은 독립적으로 분말, 펠렛, 고체 또는 액체로 충전될 수 있다. 중합체 조성물 a) 는 바람직하게는 별도로 컴파르트먼트에 분배된다. 중합체 조성물 a) 는 추가로 증점화되거나 착색될 수 있다.
- [0438] 성분 a)
- [0439] 성분 a) 로서 적합한 바람직한 본 발명의 중합체 조성물에 관하여, 상기 세부사항을 참고한다.
- [0440] 성분 b)
- [0441] 본 발명의 세척, 세정 및 식기세척 조성물은 바람직하게는 하나 이상의 빌더를 포함한다.
- [0442] 때때로 또한 금속 이온 봉쇄제, 빌더 재료, 착화제, 킬레이터, 킬레이트제 또는 연화제로서 언급되는, 빌더는 알칼리 토금속 및 기타 수용성 금속 염에 침전 없이 결합한다. 빌더는 오염을 분해하는 것을 돕고, 오염 성분을 분산시키고, 오염을 탈착시키는 것을 돕고, 어떤 경우에는 스스로 세척 효과를 갖는다. 게다가, 빌더가 고체이고 가루 제형으로 사용될 때, 빌더는 분말의 자유-유동을 유지한다.
- [0443] 적합한 빌더는 분질상 유기 또는 무기일 수 있다. 예는 알루미늄실리케이트, 카르보네이트, 포스페이트 및 폴리포스페이트, 폴리카르복실산, 폴리카르복실레이트, 히드록시카르복실산, 포스포산, 예를 들어 히드록시알킬 포스포산, 포스포네이트, 아미노폴리카르복실산 및 그의 염, 및 카르복실산기 및 그의 염을 함유하는 중합체성 화합물이다.
- [0444] 적합한 무기 빌더는, 예를 들어, 이온 교환 특성을 갖는 결정질 또는 비결정질 알루미늄실리케이트, 예컨대 제올라이트이다. 다양한 유형의 제올라이트, 특히 나트륨 형태의, 또는 Na 이 부분적으로 기타 양이온 예컨대 Li, K, Ca, Mg 또는 암모늄으로 교환된 형태의 제올라이트 A, X, B, P, MAP 및 HS 가 적합하다. 적합한 제올라이트는, 예를 들어, US-A-4604224 에 기재되어 있다. 빌더로서 적합한 결정질 실리케이트는, 예를 들어, 디실리케이트 또는 시트 (sheet) 실리케이트, 예를 들어 $5\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 또는 $\text{B-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (SKS 6 또는 SKS 7) 이다. 실리케이트는 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 암모늄 염 형태로, 바람직하게는 나트륨, 리튬 및 마그네슘 실리케이트로서 사용될 수 있다. 비결정질 실리케이트, 예를 들어 중합체성 구조를 갖는 나트륨 메타실리케이트, 또는 비결정질 디실리케이트 (Britesil[®] H 20, 제조사: Akzo) 가 마찬가지로 사용가능하다. 이들 중에서, 바람직한 것은 나트륨 디실리케이트이다.
- [0445] 카르보네이트에 기초하는 적합한 무기 빌더 물질은 카르보네이트 및 수소카르보네이트이다. 이들은 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 암모늄 염 형태로 사용될 수 있다. 나트륨, 리튬 및 마그네슘 카르보네이트 또는 나트륨, 리튬 및 마그네슘 수소카르보네이트, 특히 나트륨 카르보네이트 및/또는 나트륨 수소카르보네이트를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0446] 무기 빌더로서 사용되는 통상적 포스페이트는 알칼리 금속 오르토포스페이트 및/또는 폴리포스페이트, 예를 들어 오나트륨 트리포스페이트이다.

- [0447] 적합한 유기 빌더는, 예를 들어, C_4-C_{30} -디-, -트리- 및 -테트라카르복실산, 예를 들어 숙신산, 프로판트리카르복실산, 부탄테트라카르복실산, 시클로펜탄테트라카르복실산, 및 C_2-C_{20} -알킬 또는 -알케닐 라디칼을 갖는 알킬- 및 알케닐숙신산이다.
- [0448] 적합한 유기 빌더는 또한 히드록시카르복실산 및 폴리히드록시카르복실산 (당 산) 이다. 이들은 C_4-C_{20} -히드록시카르복실산, 예를 들어 말산, 타르타르산, 글루콘산, 점액산, 락트산, 글루타르산, 시트르산, 타르트론산, 글루코헵톤산, 락토비온산, 및 수크로스모노-, -디- 및 -트리카르복실산을 포함한다. 이들 중에서, 바람직한 것은 시트르산 및 그의 염이다.
- [0449] 적합한 유기 빌더는 또한 포스포산, 예를 들어 히드록시알킬포스포산, 아미노포스포산 및 그의 염이다. 이들은, 예를 들어, 포스포부탄트리카르복실산, 아미노트리스(메틸렌포스포산), 에틸렌디아민테트라에틸렌포스포산, 헥사메틸렌디아민테트라메틸렌포스포산, 디에틸렌트리아민-펜타메틸렌포스포산, 모르폴리노메탄디포스포산, 1-히드록시- C_{1-} 내지 C_{10} -알킬-1,1-디포스포산 예컨대 1-히드록시에탄-1,1-디포스포산을 포함한다. 이들 중에서, 바람직한 것은 1-히드록시에탄-1,1-디포스포산 및 그의 염이다.
- [0450] 적합한 유기 빌더는 부가적으로 아미노폴리카르복실산, 예컨대 니트릴로트리아세트산 (NTA), 니트릴로모노아세트디프로피온산, 니트릴로트리프로피온산, β -알라닌디아세트산 (β -ADA), 에틸렌디아민테트라아세트산 (EDTA), 디에틸렌트리아민펜타아세트산, 1,3-프로필렌디아민테트라아세트산, 1,2-프로필렌디아민테트라아세트산, N-(알킬)에틸렌디아민트리아세트산, N (히드록시알킬)에틸렌디아민트리아세트산, 에틸렌디아민트리아세트산, 시클로헥실렌-1,2-디아민테트라아세트산, 이미노디숙신산, 에틸렌디아민디숙신산, 세린디아세트산, 이소세린디아세트산, L-아스파라긴디아세트산, L-글루타민디아세트산, 메틸글리신디아세트산 (MGDA), 및 앞서 언급된 아미노폴리카르복실산의 염이다. 이들 중에서, 바람직한 것은 L-글루타민디아세트산, 메틸글리신디아세트산 및 그의 염이다.
- [0451] 적합한 유기 빌더는 부가적으로 카르복실산기를 함유하는 중합체성 화합물, 예컨대 아크릴산 단독중합체이다. 이들은 바람직하게는 800 내지 70 000 g/mol, 보다 바람직하게는 900 내지 50 000 g/mol, 특히 1000 내지 20 000 g/mol, 특히 1000 내지 10 000 g/mol 범위의 수평균 분자량을 갖는다. 용어 "아크릴산 단독중합체"는 또한 카르복실산기의 일부 또는 전부가 중화된 형태인 중합체를 포함한다. 이들은 카르복실산기의 일부 또는 전부가 알칼리 금속 염 또는 암모늄 염 형태인 아크릴산 단독중합체를 포함한다. 바람직한 것은 카르복실산기가 양성자첨가된 또는 카르복실산기의 일부 또는 전부가 나트륨 염 형태인 아크릴산 단독중합체이다.
- [0452] 카르복실산기를 함유하는 적합한 중합체성 화합물은 또한, 예를 들어, EP-A 451 508 및 EP-A 396 303 에 기재된 바와 같은, 올리고말레산이다.
- [0453] 카르복실산기를 함유하는 적합한 중합체성 화합물은 또한 불포화 C_4-C_8 -디카르복실산의 삼중중합체이며, 여기에서 중합된 공단량체는 아래 명시된 군 (i) 로부터의 모노에틸렌성 불포화 단량체를 95 중량% 이하의 양으로, 군 (ii) 로부터의 모노에틸렌성 불포화 단량체를 60 중량% 이하의 양으로, 그리고 군 (iii) 로부터의 모노에틸렌성 불포화 단량체를 20 중량% 이하의 양으로 포함할 수 있다. 이러한 맥락에서 적합한 불포화 C_4-C_8 -디카르복실산은, 예를 들어, 말레산, 푸마르산, 이타콘산 및 시트라콘산이다. 바람직한 것은 말레산이다. 군 (i) 은 모노에틸렌성 불포화 C_3-C_8 -모노카르복실산, 예를 들어 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산 및 비닐아세트산을 포함한다. 군 (i) 로부터, 아크릴산 및 메타크릴산을 사용하는 것이 바람직하다. 군 (ii) 는 모노에틸렌성 불포화 C_2-C_{22} -올레핀, C_1-C_8 -알킬기를 갖는 비닐 알킬 에테르, 스티렌, C_1-C_8 -카르복실산의 비닐 에스테르, (메트)아크릴아미드 및 비닐피롤리돈을 포함한다. 군 (ii) 로부터, C_2-C_6 -올레핀, C_1-C_4 -알킬기를 갖는 비닐 알킬 에테르, 비닐 아세테이트 및 비닐 프로피오네이트를 사용하는 것이 바람직하다. 군 (ii) 의 중합체가 중합된 형태의 비닐 에스테르를 포함하는 경우에, 그들은 또한 비닐 알코올 구조 단위체로 일부 또는 전부 가수분해되어 존재할 수 있다. 적합한 공- 및 삼중중합체가, 예를 들어, US-A 3887806 및 DE-A 4313909 로부터 알려져 있다. 군 (iii) 은 C_1-C_8 알코올의 (메트)아크릴릭 에스테르, (메트)아크릴로니트릴, C_1-C_8 아민의 (메트)아크릴아미드, N-비닐포름아미드 및 N-비닐이미다졸을 포함한다.
- [0454] 카르복실산기를 함유하는 적합한 중합체성 화합물은 또한 모노에틸렌성 불포화 C_3-C_8 -모노카르복실산, 예를 들어 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산 및 비닐아세트산의, 특히 아크릴산 및 메타크릴산의 단독중합체, 디카르복실산의 공중합체, 예를 들어 말레산 및 아크릴산의 중량비 10:90 내지 95:5, 보다 바람직하게는 중량비 30:70 내지

90:10 의 물질량 1000 내지 150 000 의 공중합체; 말레산, 아크릴산 및 C_1-C_3 -카르복실산의 비닐 에스테르의 중량비 10 (말레산):90 (아크릴산 + 비닐 에스테르) 내지 95 (말레산):10 (아크릴산 + 비닐 에스테르) 의 삼중합체 [여기에서 아크릴산 대 비닐 에스테르의 중량비는 30:70 내지 70:30 범위 내에서 다를 수 있음]; 말레산과 C_2-C_8 -올레핀의 몰비 40:60 내지 80:20 의 공중합체, 특히 바람직하게는 말레산과 에틸렌, 프로필렌 또는 이소부텐의 몰비 50:50 의 공중합체이다.

[0455] 카르복실산기를 함유하는 적합한 중합체성 화합물은 또한, 예를 들어, EP-A-0877002 에 기재된 바와 같은, 50 중량% 내지 98 중량% 의 에틸렌성 불포화 약 (weak) 카르복실산과 2 중량% 내지 50 중량% 의 에틸렌성 불포화 술폰산의 공중합체이다. 적합한 약 에틸렌성 불포화 카르복실산은 특히 C_3-C_6 -모노카르복실산, 예컨대 아크릴산 및 메타크릴산이다. 적합한 에틸렌성 불포화 술폰산은 2-아세틸아미도메틸-1-프로판술폰산, 2-메타크릴아미도-2-메틸-1-프로판술폰산, 2-메타크릴아미도-2-히드록시프로판술폰산, 알릴술폰산, 메트알릴술폰산, 알릴옥시벤젠술폰산, 메트알릴옥시벤젠술폰산, 2-히드록시-3-(2-프로페닐옥시)프로판술폰산, 2-메틸-2-프로펜-1-술폰산, 스티렌술폰산, 비닐술폰산, 3-술포프로필 아크릴레이트, 3-술포프로필 메타크릴레이트, 술포메틸아크릴아미드, 술포메틸메타크릴아미드 및 이들 산의 염이다. 공중합체는 또한, 공중합된 형태로, 0 내지 30 중량% 의 에틸렌성 불포화 C_4-C_8 -디카르복실산, 예컨대 말레산, 및 0 내지 30 중량% 의 앞서 언급된 단량체와 공중합가능한 하나 이상의 단량체를 포함할 수 있다. 후자는, 예를 들어, (메트)아크릴산의 C_1-C_4 -알킬 에스테르, (메트)아크릴산의 C_1-C_4 -히드록시알킬 에스테르, 아크릴아미드, 알킬-치환된 아크릴아미드, N,N-디알킬-치환된 아크릴아미드, 비닐포스폰산, 비닐 아세테이트, 알릴 알코올, 술포네이트화된 알릴 알코올, 스티렌 및 기타 비닐방향족, 아크릴로니트릴, N-비닐피롤리돈, N-비닐포름아미드, N-비닐이미다졸 또는 N-비닐피리딘이다. 이들 공중합체의 중량-평균 분자량은 3000 내지 50 000 달톤 범위 내이다. 특히 적합한 공중합체는 약 77 중량% 의 하나 이상의 에틸렌성 불포화 C_3-C_6 -모노카르복실산 및 약 23 중량% 의 하나 이상의 에틸렌성 불포화 술폰산을 포함하는 중합체이다.

[0456] 저분자량 탄수화물 또는 수소첨가된 탄수화물에 대한 불포화 카르복실산의 그래프트 중합체 (참조: US-A 5227446, DE-A 4415623 및 DE-A 4313909) 가 마찬가지로 적합하다. 적합한 불포화 카르복실산은 이러한 맥락에서, 예를 들어, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 시트라콘산, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산 및 비닐아세트산 및 또한 아크릴산과 말레산의 혼합물이며, 이들은 그래프팅되는 성분에 기초하여 40 중량% 내지 95 중량% 의 양으로 그래프팅된다. 개질을 위해, 그래프팅되는 성분에 기초하여 30 중량% 이하의 추가의 모노에틸렌성 불포화 단량체가 중합된 형태로 존재하는 것이 또한 가능하다. 적합한 개질 단량체는 상기 언급된 군 (ii) 및 (iii) 의 단량체이다. 적합한 그래프트 베이스는 붕괴된 다당류, 예를 들어 산성으로 또는 효소적으로 붕괴된 전분, 이눌린 또는 셀룰로스, 단백질 가수분해물 및 환원된 (수소첨가된 또는 수소첨가적으로 아민화된) 붕괴된 다당류, 예를 들어 만니톨, 소르비톨, 아미노소르비톨 및 N-알킬글루카민 (이는 물질량 $M_n = 5000$ 이하의 폴리알킬렌 글리콜, 예를 들어 폴리에틸렌 글리콜임), 에틸렌 옥시드/프로필렌 옥시드 또는 에틸렌 옥시드/부틸렌 옥시드 또는 에틸렌 옥시드/프로필렌 옥시드/부틸렌 옥시드 블록 공중합체 및 알콕실화 알- 또는 다가 $C_{1-C_{22}}$ 알코올 (참조: US-A-5756456) 이다.

[0457] 마찬가지로 적합한 것은, 예를 들어, EP-B 001004, US-A-5399286, DE-A-4106355 및 EP-A-656914 에 기재된 바와 같은, 폴리글리옥실산이다. 폴리글리옥실산의 말단 기는 상이한 구조를 가질 수 있다.

[0458] 부가적으로 적합한 것은 폴리아미도카르복실산 및 개질된 폴리아미도카르복실산이다; 이들은, 예를 들어, EP-A-454126, EP-B-511037, WO-A-94/01486 및 EP-A-581452 로부터 알려져 있다.

[0459] 폴리아스파르트산 또는 아스파르트산과 추가의 아미노 산의 중축합물, C_4-C_{25} 모노- 또는 -디카르복실산 및/또는 C_4-C_{25} 모노- 또는 -디아민은 또한 카르복실산기를 함유하는 중합체성 화합물로서 사용될 수 있다. 인산 중 에서 제조되고 C_6-C_{22} 모노- 또는 -디카르복실산 또는 C_6-C_{22} 모노- 또는 -디아민으로 개질된 폴리아스파르트산을 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0460] 카르복실산기를 함유하는 중합체성 화합물 중에서, 일부 또는 전부 중화된 형태를 포함한, 폴리아크릴산이 바람직하다.

[0461] 적합한 유기 빌더는 또한 이미노디숙신산, 옥시디숙신산, 아미노폴리카르복실레이트, 알킬 폴리아미노카르복실레이트, 아미노폴리알킬렌포스포네이트, 폴리글루타메이트, 소수성으로 개질된 시트르산 예를 들어 아가릭산,

폴리- α -히드록시아크릴산, N-아실에틸렌디아민 트리아세테이트 예컨대 라우로일에틸렌디아민 트리아세테이트 및 에틸렌디아민테트라아세트산의 알킬아미드, 예컨대 EDTA 탈로우 아미드이다.

[0462] 게다가, 산화된 전분을 유기 빌더로서 사용하는 것이 또한 가능하다.

[0463] 성분 b) 로서, 상이한 빌더의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0464] 상이한 빌더의 혼합물은 바람직하게는 하기 구성성분 중 적어도 2 개를 포함한다: 하나 이상의 카르보네이트 (예를 들어 나트륨 카르보네이트), 하나 이상의 실리케이트 (예를 들어 나트륨 디실리케이트), 카르복실산기를 함유하는 하나 이상의 중합체성 화합물 또는 전부 또는 일부가 중화된 형태 (예를 들어 폴리아크릴산) 로 존재하는 카르복실산기를 함유하는 하나 이상의 중합체성 화합물, 하나 이상의 (폴리)히드록시카르복실산 또는 그의 염 (예를 들어 시트르산 또는 시트레이트), 하나 이상의 아미노폴리카르복실산 또는 그의 염 (예를 들어 메틸글리신디아세트산 또는 그의 염, 예를 들어 그의 나트륨 염), 하나 이상의 포스폰산 (예를 들어 1-히드록시에탄-1-(1,1-디포스폰산); HEDP), 하나 이상의 포스페이트. 보다 바람직하게는, 혼합물은 하나 이상의 카르보네이트, 하나 이상의 실리케이트 및 카르복실산기를 함유하는 하나 이상의 중합체성, 임의로 (부분적으로) 중화된 화합물, 및 임의로 하기 구성성분 중 적어도 하나를 포함한다: 하나 이상의 (폴리)히드록시카르복실산 또는 그의 염, 하나 이상의 포스폰산, 하나 이상의 포스페이트. 혼합물은 특히 포함한다 하나 이상의 카르보네이트, 하나 이상의 실리케이트, 카르복실산기를 함유하는 하나 이상의 중합체성, 임의로 (부분적으로) 중화된 화합물, 하나 이상의 (폴리)히드록시카르복실산 또는 그의 염, 및 하나 이상의 포스폰산, 및 임의로 하나 이상의 포스페이트.

[0465] 그러한 혼합물에서, 구성성분은 바람직하게는 하기 양으로 존재한다:

[0466] b1) 하나 이상의 카르보네이트: 10 중량% 내지 50 중량%;

[0467] b2) 하나 이상의 실리케이트: 1 중량% 내지 10 중량%;

[0468] b3) 카르복실산기를 함유하는 하나 이상의 중합체성, 임의로 (부분적으로) 중화된 화합물: 5 중량% 내지 20 중량%;

[0469] b4) 하나 이상의 (폴리)히드록시카르복실산 또는 그의 염: 0 중량% 내지 50 중량%;

[0470] b5) 하나 이상의 아미노폴리카르복실산 또는 그의 염: 0 중량% 내지 60 중량%;

[0471] b6) 하나 이상의 포스폰산: 0.2 중량% 내지 1 중량%;

[0472] b7) 하나 이상의 포스페이트: 0 중량% 내지 60 중량%.

[0473] 중량에 의한 백분율은 각각 빌더의 총 중량을 기준으로 한다. b1) 내지 b7) 의 중량은 합계가 100 중량% 이다.

[0474] 성분 c)

[0475] 본 발명의 세척 및 세정 및 식기세척 조성물은 바람직하게는 하나 이상의 효소를 포함한다.

[0476] 적합한 효소는 공업적 효소로 통상 사용되는 것들이다. 이들에는 중성 내지 알칼리성 pH 범위에서 최적 활성을 갖는 효소 및 산성 pH 범위에서 최적 활성을 갖는 효소가 모두 포함된다.

[0477] 효소는 바람직하게는 아미노펩티다아제, 아밀라아제, 아라비나아제, 카르보히드라아제, 카르복시펩티다아제, 카탈라아제, 셀룰라아제, 키티나아제, 쿠티나아제, 시클로렉스트린 글리코실트랜스퍼라아제, 데옥시리보뉴클레아제, 에르테라아제, 갈락타나아제, 알파-갈락토시다아제, 베타-갈락토시다아제, 글루카나아제, 글루코아밀라아제, 알파-글루코시다아제, 베타-글루코시다아제, 할로퍼옥시다아제, 히드롤라아제 인버타아제, 이소머라아제, 케라티나아제, 라카아제, 리파아제, 만나나아제, 만노시다아제, 옥시다아제, 펙틴분해 효소, 펩티도글루타미나아제, 퍼옥시다아제, 퍼옥시제나아제, 피타아제, 폴리페놀 옥시다아제, 단백질분해 효소, 리보뉴클레아제, 트랜스글루타미나아제, 트랜스퍼라아제, 자일라나아제 및 그 혼합물로부터 선택된다.

[0478] 효소는 특히 히드롤라아제, 예컨대 프로테아제, 에스테라아제, 글루코시다아제, 리파아제, 아밀라아제, 셀룰라아제, 만나나아제, 기타 글리코실 히드롤라아제 및 상기 언급된 효소의 혼합물로부터 선택된다. 모든 상기 히드롤라아제는 오염물 용해 및 단백질-, 그리스- 또는 전분-함유 얼룩으로부터의 제거에 기여한다. 또한 표백을 위해 산화환원효소 (oxireductase) 를 사용하는 것이 가능하다. 특히 양호한 적합성은 박테리아 균주 또는 진균, 예컨대 바실러스 서브틸리스 (Bacillus subtilis), 바실러스 리케니포르미스 (Bacillus

licheniformis), 스트렙토마이세스 그리세우스 (*Streptomyces griseus*) 및 후미콜라 인솔렌스 (*Humicola insolens*)로부터 수득되는 활성 효소 성분이다.

[0479] 바람직한 효소를 이하에 상세하게 설명한다:

[0480] 프로테아제:

[0481] 적합한 단백질분해 효소 (프로테아제)는 이론상 동물, 식물 또는 미생물 기원의 것일 수 있다. 바람직한 것은 미생물 기원의 단백질분해 효소이다. 이들에는 또한 화학적 또는 유전적으로 개질된 돌연변이도 포함한다.

[0482] 바람직한 프로테아제는 세린 프로테아제, 메탈로프로테아제 또는 트립신형 프로테아제이다. 알칼리성 미생물 프로테아제를 이용하는 것이 바람직하다. 알칼리성 프로테아제의 예는 서브틸리신류, 예를 들어 바실러스 유래의 것, 예컨대 서브틸리신 Novo, 서브틸리신 Carlsberg, 서브틸리신 309, 서브틸리신 147 및 서브틸리신 168 이다 (WO 89/06279 에 기재되어 있음). 트립신형 프로테아제의 예는 트립신 (예, 포르신 또는 보빈) 및 예를 들어 WO 89/06270 에 기재된 푸사리움 (*Fusarium*) 프로테아제이다.

[0483] 바람직한 상업적으로 입수가능한 프로테아제로는 하기 브랜드명으로 입수가능한 프로테아제를 포함한다: Novozymes A/S (Denmark) 사의 Alcalase™, Savinase™, Primase™, Durazym™, Esperase™, Neutrase™, DuPont/Genencor 사에 의해 Maxatase™, Maxacal™, Maxapem™, PREFERENZ™ P, EXCELLENZ™ P Properase™, Purafect™ 및 Purafect™ OXP 브랜드명으로 판매되는 제품, 및 Solvay Enzymes 사에 의해 Opticlean™ 및 Optimase™ 브랜드명으로 판매되는 제품.

[0484] 본 발명의 조성물은 바람직하게는 하나 이상의 프로테아제를 본 발명의 중합체 조성물의 총 중량을 기준으로 0.00001 중량% 내지 30 중량% 의 효소 단백질, 보다 바람직하게는 0.0001 중량% 내지 15 중량% 의 효소 단백질, 특히 0.001 중량% 내지 10 중량% 의 효소 단백질, 특히 0.001 중량% 내지 5 중량% 의 효소 단백질의 양으로 포함한다.

[0485] 보다 특히는, 본 발명의 조성물은 효소-함유 필름의 형태이다. 그 경우, 본 발명의 조성물은 바람직하게는 하나 이상의 프로테아제를 효소-함유 필름의 총 중량을 기준으로 0.00001 중량% 내지 30 중량% 의 효소 단백질, 보다 바람직하게는 0.0001 중량% 내지 15 중량% 의 효소 단백질, 특히 0.001 중량% 내지 10 중량% 의 효소 단백질, 특히 0.001 중량% 내지 5 중량% 의 효소 단백질의 양으로 포함한다.

[0486] 리파아제:

[0487] 적합한 리파아제는 이론상 세균 또는 진균으로부터 유래할 수 있다. 이들에는 또한 화학적 또는 유전적으로 개질된 돌연변이도 포함된다.

[0488] 적합한 리파아제의 예는 후미콜라 라누기노사 (*Humicola lanuginosa*) 리파아제, 예를 들어 EP 258 068 및 EP 305 216 에 기재된 것, 리조무코르 미에헤이 (*Rhizomucor miehei*) 리파아제, 예를 들어 EP 238 023 에 기재된 것, 칸디다 (*Candida*) 리파아제, 예를 들어 C. 안타르크티카 (*C. antarctica*) 리파아제, 예를 들어 EP 214 761 에 기재된 바와 같은 C. 안타르크티카 리파아제 A 또는 B, 슈도모나스 (*Pseudomonas*) 리파아제, 예컨대 EP 218 272 에 기재된 P. 알칼리제네스 리파아제 (*P. alcaligenes*) 및 P. 슈도알칼리제네스 (*P. pseudoalcaligenes*) 리파아제, 예컨대 EP 218,272 에 기재된 것, P. 세파시아 (*P. cepacia*) 리파아제, 예컨대 EP 331 376 에 기재된 것, P. 스튜트제리 (*P. stutzeri*) 리파아제, 예컨대 GB 1,372,034 에 기재된 것, P. 플루오레센스 (*P. fluorescens*) 리파아제, 바실러스 리파아제, 예를 들어 B. 서브틸리시스 리파아제 (Dartois et al., (1993), Biochemica et Biophysica acta 1131, 253-260), B. 스테아로테르모필러스 (*B. stearothermophilus*) 리파아제 (JP 64/744992) 및 B. 퍼미루스 (*B. pumilus*) 리파아제 (WO 91/16422) 이다.

[0489] 또한, Yamaguchi et al., (1991), Gene 103, 61-67 에 의해 기재된 페니실리움 카렘베르티 (*Penicillium camembertii*) 리파아제, 제오텐리쿰 칸디둠 (*Geotricum candidum*) 리파아제 (Schimada, Y. et al., (1989), J. Biochem., 106, 383-388), 및 각종 리조푸스 (*Rhizopus*) 리파아제, 예컨대 R. 델레마르 (*R. delemar*) 리파아제 (Hass, M. J et al., (1991), Gene 109, 117-113), R. 니베우스 (*R. niveus*) 리파아제 (Kugimiya et al., (1992), Biosci. Biotech. Biochem. 56, 716-719) 및 R. 오리자에 (*R. oryzae*) 리파아제를 포함한, 다수의 복제 리파아제가 적합하다.

[0490] 또한, 기타 유형의 지질분해 효소, 예를 들어 큐티나아제, 예컨대 WO 88/09367 에 기재된 바와 같은 슈도모나스 멘도시나 (*Pseudomonas mendocina*)로부터 유래된 큐티나아제, 또는 푸사리움 솔라니 피시 (예컨대 WO

90/09446 에 기재된 바와 같음)로부터 유래된 큐티나아제를 사용할 수 있다.

- [0491] 특히 적합한 리파아제는 M1 LipaseTM, Luma FastTM 및 Lipo-maxTM (Genencor), LipocleanTM, LipexTM, LipolexTM, LipolaseTM 및 Lipolase UltraTM (Novozymes A/S), 및 Lipase P "Amano" (Amano Pharmaceutical Co. Ltd.) 이다.
- [0492] 본 발명의 조성물을 바람직하게는 하나 이상의 리파아제를 본 발명의 중합체 조성물의 총 중량을 기준으로 0.00001 중량% 내지 30 중량% 의 효소 단백질, 보다 바람직하게는 0.0001 중량% 내지 15 중량% 의 효소 단백질, 특히 0.001 중량% 내지 10 중량% 의 효소 단백질, 특히 0.001 중량% 내지 5 중량% 의 효소 단백질의 양으로 포함한다.
- [0493] 보다 특히는, 본 발명의 조성물은 효소-함유 필름 형태이다.
- [0494] 그 경우, 본 발명의 조성물은 하나 이상의 리파아제를 효소-함유 필름의 총 중량을 기준으로 0.00001 중량% 내지 30 중량% 의 효소 단백질, 보다 바람직하게는 0.0001 중량% 내지 15 중량% 의 효소 단백질, 특히 0.001 중량% 내지 10 중량% 의 효소 단백질, 특히 0.001 중량% 내지 5 중량% 의 효소 단백질의 양으로 포함한다.
- [0495] 아밀라아제:
- [0496] 이론상, 모든 α - 및/또는 β -아밀라아제가 적합하다. 적합한 아밀라아제는 이론상 세균 또는 진균으로부터 유래할 수 있다. 이들에는 또한 화학적 또는 유전적으로 개질된 돌연변이도 포함된다.
- [0497] 적합한 아밀라아제의 예는, GB 1,296,839 에 상세히 기재되어 있는, B. 아밀로리퀴파시엔스 (B. amyloliquefaciens) 또는 B. 리케노포르미스 (B. licheniformis) 의 특정 균주로부터 수득된 α -아밀라아제이다. 추가의 적합한 아밀라아제는 바실러스 sp 로부터의 SP707, AP1378, BSG B. 스테레오테르모필러스 (BSG B. stearothermophilus) 알파-아밀라아제, 바실러스 sp 로부터의 AA560, SP690, 및 SP722 으로 알려져 있는 골격을 포함한다. 적합한 상업적으로 입수가 가능한 아밀라아제는 StainzymeTM, Stainzyme PlusTM, NatalaseTM, DuramylTM, TermamylTM, FungamylTM 및 BANTM (Novozymes A/S 로부터 입수가 가능), 및 RapidaseTM, PREFERENZTM S, EXCELLENZTM S 및 Maxamyl PTM (Genencor 로부터 입수가 가능) 이다.
- [0498] 본 발명의 조성물은 바람직하게는 하나 이상의 아밀라아제를 본 발명의 중합체 조성물의 총 중량을 기준으로 0.00001 중량% 내지 30 중량% 의 효소 단백질, 보다 바람직하게는 0.0001 중량% 내지 15 중량% 의 효소 단백질, 특히 0.001 중량% 내지 10 중량% 의 효소 단백질, 특히 0.001 중량% 내지 5 중량% 의 효소 단백질의 양으로 포함한다.
- [0499] 보다 특히는, 본 발명의 조성물은 효소-함유 필름 형태이다. 그 경우, 본 발명의 조성물은 바람직하게는 하나 이상의 아밀라아제를 효소-함유 필름의 총 중량을 기준으로 0.00001 중량% 내지 30 중량% 의 효소 단백질, 보다 바람직하게는 0.0001 중량% 내지 15 중량% 의 효소 단백질, 특히 0.001 중량% 내지 10 중량% 의 효소 단백질, 특히 0.001 중량% 내지 5 중량% 의 효소 단백질의 양으로 포함한다.
- [0500] 셀룰라아제:
- [0501] 이론상, 모든 셀룰라아제가 적합하다. 적합한 셀룰라아제는 이론상 세균 또는 진균으로부터 유래할 수 있다. 이들에는 또한 화학적 또는 유전적으로 개질된 돌연변이도 포함된다.
- [0502] 적합한 셀룰라아제는 US 4,435,307 에 기재되어 있다. 이들은 후미콜라 인솔렌스 (Humicola insolens) 로부터 생성된 진균 셀룰라아제이다. 칼러 케어 특성을 갖는 셀룰라아제가 특히 적합하다. 이와 같은 셀룰라아제의 예는 EP 0 495 257 에 기재되어 있다.
- [0503] 적합한 상업적으로 입수가 가능한 셀룰라아제는 후미콜라 인솔렌스 (Humicola insolens) 의 균주로부터 생성된 CelluzyneTM, CarezymeTM, CellucleanTM, EndolaseTM, WhitezymeTM (Novozymes A/S), REVITALLENZTM (DuPont), Biotouch CTM (AB Enzymes) 및 KAC-500(B)TM (Kao Corporation) 를 포함한다.
- [0504] 본 발명의 조성물은 바람직하게는 하나 이상의 셀룰라아제를 본 발명의 중합체 조성물의 총 중량을 기준으로 0.00001 중량% 내지 30 중량% 의 효소 단백질, 보다 바람직하게는 0.0001 중량% 내지 15 중량% 의 효소 단백질, 특히 0.001 중량% 내지 10 중량% 의 효소 단백질, 특히 0.001 중량% 내지 5 중량% 의 효소 단백질의 양으로 포함한다.
- [0505] 더욱 특히는, 본 발명의 조성물은 효소-함유 필름 형태이다. 그 경우, 본 발명의 조성물은 바람직하게는 하

나 이상의 셀룰라아제를 효소-함유 필름의 총 중량을 기준으로 0.00001 중량% 내지 30 중량% 의 효소 단백질, 보다 바람직하게는 0.0001 중량% 내지 15 중량% 의 효소 단백질, 특히 0.001 중량% 내지 10 중량% 의 효소 단백질, 특히 0.001 중량% 내지 5 중량% 의 효소 단백질의 양으로 포함한다.

[0506]

퍼옥시다아제/옥시다아제:

[0507]

적합한 퍼옥시다아제/옥시다아제는 이론상 식물, 세균 또는 진균으로부터 유래할 수 있다. 이들에는 또한 화학적 또는 유전적으로 개질된 돌연변이도 포함된다.

[0508]

퍼옥시다아제 효소는 과산화수소 또는 과산화수소 공급원 (예, 과탄산염, 과붕산염 또는 과황산염) 과 조합하여 사용된다. 옥시다아제 효소는 산소와 조합하여 사용된다. 두 효소 유형 모두 "용액 표백" 에 사용되어, 리퀴 (liquor) 중에서 함께 세척될 때 유색 식물로부터 다른 식물로 색 전사하는 것을 방지한다. 이들은 바람직하게는 예를 들어 WO 94/12621 및 WO 95/01426 에 기재된 작용 개선제와 함께 사용될 수 있다.

[0509]

본 발명의 조성물은 바람직하게는 하나 이상의 퍼옥시다아제 또는 옥시다아제를 본 발명의 중합체 조성물의 총 중량을 기준으로 0.00001 중량% 내지 30 중량% 의 효소 단백질, 보다 바람직하게는 0.0001 중량% 내지 15 중량% 의 효소 단백질, 특히 0.001 중량% 내지 10 중량% 의 효소 단백질, 특히 0.001 중량% 내지 5 중량% 의 효소 단백질의 양으로 포함한다.

[0510]

더욱 특히는, 본 발명의 조성물은 효소-함유 필름 형태이다. 그 경우, 본 발명의 조성물은 하나 이상의 퍼옥시다아제 또는 옥시다아제를 효소-함유 필름의 총 중량을 기준으로 0.00001 중량% 내지 30 중량% 의 효소 단백질, 보다 바람직하게는 0.0001 중량% 내지 15 중량% 의 효소 단백질, 특히 0.001 중량% 내지 10 중량% 의 효소 단백질, 특히 0.001 중량% 내지 5 중량% 의 효소 단백질의 양으로 포함한다.

[0511]

리아제:

[0512]

이론상, 모든 리아제가 적합하다. 적합한 리아제는 이론상 세균 또는 진균으로부터 유래할 수 있다. 이들에는 또한 화학적 또는 유전적으로 개질된 돌연변이도 포함된다.

[0513]

적합한 리아제는 펙타아제 리아제 또는 펙틴 리아제이다. 적합한 상업적으로 입수가 가능한 리아제는 XPect™ (Novozymes A/S) 및 PREFERENZ™ F (DuPont) 를 포함한다.

[0514]

본 발명의 조성물은 바람직하게는 하나 이상의 리아제를 본 발명의 중합체 조성물의 총 중량을 기준으로 0.00001 중량% 내지 30 중량% 의 효소 단백질, 보다 바람직하게는 0.0001 중량% 내지 15 중량% 의 효소 단백질, 특히 0.001 중량% 내지 10 중량% 의 효소 단백질, 특히 0.001 중량% 내지 5 중량% 의 효소 단백질의 양으로 포함한다.

[0515]

보다 특히는, 본 발명의 조성물은 효소-함유 필름 형태이다. 그 경우, 본 발명의 조성물은 바람직하게는 하나 이상의 리아제를 효소-함유 필름의 총 중량을 기준으로 0.00001 중량% 내지 30 중량% 의 효소 단백질, 보다 바람직하게는 0.0001 중량% 내지 15 중량% 의 효소 단백질, 특히 0.001 중량% 내지 10 중량% 의 효소 단백질, 특히 0.001 중량% 내지 5 중량% 의 효소 단백질의 양으로 포함한다.

[0516]

본 발명의 조성물은 용어 헤미셀룰라아제에 포함되는 효소를 추가로 포함할 수 있다. 이들로는 예를 들어 만나나아제, 잔탄 리아제, 펙티닐리아제 (= 펙티나아제), 펙틴 에스테라아제, 자일로글루카나아제 (= 자일라나아제), 플루란나아제 및 β-글루카나아제를 포함한다.

[0517]

본 발명의 조성물은 바람직하게는 하나 이상의 헤미셀룰라아제를 본 발명의 중합체 조성물의 총 중량을 기준으로 0.00001 중량% 내지 30 중량% 의 효소 단백질, 보다 바람직하게는 0.0001 중량% 내지 15 중량% 의 효소 단백질, 특히 0.001 중량% 내지 10 중량% 의 효소 단백질, 특히 0.001 중량% 내지 5 중량% 의 효소 단백질의 양으로 포함한다.

[0518]

더욱 특히는, 본 발명의 조성물은 효소-함유 필름 형태이다. 그 경우, 본 발명의 조성물은 바람직하게는 하나 이상의 헤미셀룰라아제를 효소-함유 필름의 총 중량을 기준으로 0.00001 중량% 내지 30 중량% 의 효소 단백질, 보다 바람직하게는 0.0001 중량% 내지 15 중량% 의 효소 단백질, 특히 0.001 중량% 내지 10 중량% 의 효소 단백질, 특히 0.001 중량% 내지 5 중량% 의 효소 단백질의 양으로 포함한다.

[0519]

본 발명의 세척, 세정 및 식기세척 조성물은 바람직하게는 프로테아제, 아밀라아제, 만나나아제, 셀룰라아제, 리파아제, 펙틴 리아제 및 그 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 효소를 포함한다.

- [0520] 본 발명의 세척, 세정 및 식기세척 조성물은 바람직하게는 하나 이상의 프로테아제 및/또는 아밀라아제를 포함한다.
- [0521] 본 발명의 세척, 세정 및 식기세척 조성물은 바람직하게는 하나 이상의 효소 혼합물을 포함한다. 예를 들어, 하기 효소를 포함하거나 그로 이루어진 효소 혼합물이 바람직하다:
- [0522] - 프로테아제 및 아밀라아제,
- [0523] - 프로테아제 및 리파아제 (또는 지질분해 효소),
- [0524] - 프로테아제 및 셀룰라아제,
- [0525] - 아밀라아제, 셀룰라아제 및 리파아제 (또는 지질분해 효소),
- [0526] - 프로테아제, 아밀라아제 및 리파아제 (또는 지질분해 효소),
- [0527] - 프로테아제, 리파아제 (또는 지질분해 효소) 및 셀룰라아제.
- [0528] 상기 효소는 조기 파괴를 방지하기 위해 담체 물질 상에 흡착될 수 있다.
- [0529] 임의적으로는, 본 발명의 세척, 세정 및 식기세척 조성물은 또한 효소 안정제를 포함할 수 있다. 이들의 예로는 칼슘 프로피오네이트, 나트륨 포르메이트, 붕산, 보로산 및 그 염, 예컨대 4-포르밀페닐보론산, 펩티드 및 펩티드 유도체, 예컨대 펩티드 알데히드, 폴리올, 예컨대 프로판-1,2-디올, 및 그 혼합물을 들 수 있다.
- [0530] 성분 d)
- [0531] 표백제 d) 는 바람직하게는, 표백제 뿐 아니라, 가능하게는 또한 표백 활성화제, 표백 촉매 및/또는 표백 안정화제도 포함하는 표백제 시스템이다.
- [0532] 적합한 표백제는 예를 들어, 퍼카르복실산, 예를 들어 디퍼옥소도데칸디카르복실산, 프탈이미도퍼카프로산 또는 모노퍼옥소프탈산 또는 -테레프탈산, 퍼카르복실산의 염, 예를 들어 나트륨 퍼카르보네이트, 과산화수소의 무기 염 상의 부가물, 예를 들어 나트륨 퍼보레이트 모노히드레이트, 나트륨 퍼보레이트 테트라히드레이트, 나트륨 카르보네이트 퍼히드레이트 또는 나트륨 포스페이트 퍼히드레이트, 과산화수소의 유기 화합물 상의 부가물, 예를 들어 우레아 퍼히드레이트, 또는 무기 퍼옥소 염의 부가물, 예를 들어 알칼리 금속 퍼술페이트 또는 퍼옥소 디술페이트이다.
- [0533] 적합한 표백 활성화제는 예를 들어, 폴리아실화 당, 예를 들어,
- [0534] 펜타아세틸글루코오스; 아실옥시벤젠술포산 및 이의 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 염, 예를 들어, 나트륨 p-노나노일옥시벤젠술포네이트 또는 나트륨 p-벤조일옥시벤젠술포네이트;
- [0535] - N,N-디아실화 및 N,N,N',N'-테트라아실화 아민, 예를 들어, N,N,N',N'-테트라아세틸메틸렌디아민 및 -에틸렌디아민 (TAED), N,N-디아세틸아닐린, N,N-디아세틸-p-톨루이딘 또는 1,3-디아실화 히단토인 예컨대 1,3-디아세틸-5,5-디메틸히단토인; N-알킬-N-술포닐카르보아미드, 예를 들어, N-메틸-N-메실아세타미드 또는 N-메틸-N-메실벤즈아미드; N-아실화 시클릭 히드라지드, 아실화 트리아졸 또는 우라졸, 예를 들어, 모노아세틸말레익 히드라지드; O,N,N-트리치환된 히드록실아민, 예를 들어, O-벤조일-N,N-숙시닐히드록실아민, O-아세틸-N,N-숙시닐히드록실아민 또는 O,N,N-트리아세틸히드록실아민; N,N'-디아실술포릴아미드, 예를 들어, N,N'-디메틸-N,N'-디아세틸술포릴아미드 또는 N,N'-디에틸-N,N'-디프로피오닐술포릴아미드; 아실화 락탐, 예를 들어 아세틸카프로락탐, 옥타노일카프로락탐, 벤조일카프로락탐 또는 카르보닐비스카프로락탐; 안트라닐 유도체, 예를 들어 2-메틸안트라닐 또는 2-페닐안트라닐; 트리아실 시아누레이드, 예를 들어, 트리아세틸 시아누레이드 또는 트리벤조일 시아누레이드; 옥심 에스테르 및 비스옥심 에스테르, 예를 들어 O-아세틸아세톤 옥심 또는 비스 이소프로필 이미노카르보네이트; 카르복실산 무수물, 예를 들어, 아세트산 무수물, 벤조산 무수물, m-클로로벤조산 무수물 또는 프탈산 무수물; 에놀 에스테르, 예를 들어 이소프로페닐 아세테이트; 1,3-디아실-4,5-디아실 옥시이미다졸린, 예를 들어, 1,3-디아세틸-4,5-디아세톡시이미다졸린; 테트라아세틸글리콜우릴 및 테트라프로피오닐글리콜우릴; 디아실화 2,5-디케토피페라진, 예를 들어, 1,4-디아세틸-2,5-디케토피페라진; 암모늄-치환된 니트릴, 예를 들어 N-메틸모르폴리니오아세토니트릴 메틸술페이트; 프로필렌디우레아 및 2,2-디메틸프로필렌디우레아의 아실화 생성물, 예를 들어, 테트라아세틸프로필렌디우레아; α-아실옥시폴리아실말론아미드, 예를 들어, α-아세톡시-N,N'-디아세틸말론아미드; 디아실디옥소헥사히드로-1,3,5-트리아진, 예컨대 1,5-디아세틸-2,4-디옥소헥사히드로-1,3,5-트리아진; 2 위치에 알킬 라디칼, 예를 들어, 메틸, 또는 방향족 라디칼, 예를 들어,

페닐을 가진 벤즈-(4H)-1,3-옥사진-4-온이다.

- [0536] 표백제 및 표백 활성화제로 구성된 표백제 시스템은 임의로 또한 표백 촉매를 포함할 수 있다. 적합한 표백 촉매는 예를 들어, US A 5 360 569 및 EP-A 453 003 에 기재된, 예를 들어, 4차화된 이민 및 술폰이민이다. 특히 효과적인 표백 촉매는, 예를 들어, WO-A 94/21777 에 기재된 망간 착물이다. 이들이 세척 및 세정 조성물에서 사용되는 경우, 이러한 화합물은 최대 1.5 중량% 이하, 특히 0.5 중량% 이하의 양으로 도입되고, 매우 활성인 망간 착물의 경우에는 0.1 중량% 이하의 양으로 도입된다. 표백제, 표백 활성화제 및 임의로 표백 촉매로 구성된 기재된 표백제 시스템 외에도, 효소적 과산화물 방출이 있는 시스템 또는 본 발명의 세척 및 세정 조성물을 위한 광활성화 표백제 시스템을 사용하는 것이 또한 가능하다.
- [0537] 성분 e)
- [0538] 본 발명의 세척, 세정 및 식기세척 조성물은 첨가제 e) 로서 물 (= 성분 e1) 을 포함할 수 있다. 특정 구현 예에서, 본 발명의 세척, 세정 및 식기세척 조성물은 0.1 중량% 내지 80 중량% 의 물을 포함한다.
- [0539] 본 발명의 세척, 세정 및 식기세척 조성물은 통상 중합체 조성물이 액체 형태 및 특히 수성 조성물로 존재하기 때문에 이미 유리한 유변학적 특성을 지닌다.
- [0540] 본 발명의 세척, 세정 및 식기세척 조성물의 액체 및 특히 수성 조성물에 원하는 점도를 부여하기 위해, 또한, 성분 e) 로서 하나 이상의 증점제 (= 성분 e2) 를 사용하는 것이 가능하다.
- [0541] 이론상, 세척 및 세정 조성물의 작용에 어떠한 악영향도 미치지 않는다면 임의의 공지의 증점제 (레올로지 개질제) 가 적합하다. 적합한 증점제는 성질 면에서 천연 기원 또는 합성의 것일 수 있다.
- [0542] 천연 기원의 증점제의 예로는 잔탄, 카로보씨 (carbo seed) 가루, 구아 가루, 카라기난, 아가, 트라가칸트, 아라비아검, 알기네이트, 개질 전분, 예컨대 히드록시에틸 전분, 인산 전분 에스테르, 전분 아세테이트, 텍스트린, 펙틴, 및 셀룰로오스 유도체 예컨대 카르복시메틸 셀룰로오스, 히드록시에틸 셀룰로오스, 히드록시프로필 셀룰로오스, 히드록시프로필메틸 셀룰로오스, 메틸 셀룰로오스 등이다.
- [0543] 천연 기원의 증점제는 또한 무기 증점제, 예컨대 폴리규산 및 점토 광물, 예컨대 시트상 실리케이트 및 또한 빌더에 특정화된 실리케이트이다.
- [0544] 합성 증점제의 예는 폴리아크릴게 및 폴리메타크릴게 화합물, 예컨대 펜타에리트리톨 또는 수크로스의 알릴 에테르와 (부분) 가교결합된 아크릴산의 단독중합체, 또는 프로필렌과 가교결합된 아크릴산의 단독중합체 (카보머), 예를 들어 BF Goodrich 사제의 Carbopol® 제품 (예를 들어 Carbopol® 676, 940, 941, 934 등) 또는 3V Sigma 사제의 Polygel® 제품 (예를 들어 Polygel® DA), 에틸렌성 불포화 모노- 또는 디카르복실산의 공중합체, 예를 들어 아크릴산, 메타크릴산 또는 말레산과, 메틸 또는 에틸 아크릴레이트와, 장쇄 에톡실화 알코올로부터 유래된 (메트)아크릴레이트와의 삼원중합체, 예를 들어 Rohm & Haas 사제의 Acusol® 제품 (예를 들어 Acusol® 820 또는 1206A), 아크릴산, 메타크릴산 및 이의 C₁-C₄-알킬 에스테르로부터 선택되는 둘 이상의 단량체의 공중합체, 예를 들어 메타크릴산, 부틸 아크릴레이트 및 메틸 메타크릴레이트의, 또는 부틸아크릴레이트 및 메틸 메타크릴레이트의, 공중합체, 예를 들어 Rohm & Haas 사제의 Aculyn® 및 Acusol® 제품 (예를 들어 Aculyn® 22, 28 또는 33 및 Acusol® 810, 823 및 830), 또는 가교결합된 고분자량 아크릴산 공중합체, 예를 들어 C₁₀-C₃₀-알킬 아크릴레이트와, 아크릴산, 메타크릴산 및 이의 C₁-C₄-알킬 에스테르로부터 선택된 하나 이상의 공단량체의, 펜타에리트리톨 또는 수크로스의 알릴 에테르와 가교결합된 공중합체 (예를 들어 Rohm & Haas 사제의 Carbopol® ETD 2623, Carbopol® 1382 또는 Carbopol® AQUA 30) 이다.
- [0545] 합성 증점제의 예는 또한 말레산 중합체와 에톡실화 장쇄 알코올의 반응 생성물, 예를 들어 Texaco Chemical Co. 사제의 Surfonic L 시리즈, 또는 ISP 사제의 Gantrez AN-119; 폴리에틸렌 글리콜, 폴리아미드, 폴리이민 및 폴리카르복실산이다.
- [0546] 상기 언급된 증점제의 혼합물이 또한 적합하다.
- [0547] 바람직한 증점제는 잔탄 및 상기 언급된 폴리아크릴게 및 폴리메타크릴게 화합물이다.
- [0548] 본 발명의 세척, 세정 및 식기세척 조성물은 첨가제 e) 로서 하나 이상의 추가의 첨가제를 포함할 수 있다.
- [0549] 성분 a) 이외의 그룹 e3) 으로부터의 계면활성제는 양이온성, 음이온성, 양쪽성 또는 비이온성일 수 있다. 적합한 계면활성제는 계면활성제 시스템에 대하여 상기 언급한 것들이다.

- [0550] 적합한 유기 용매 e3) 은 1 가 또는 다가 알코올, 알칸올아민 및 글리콜 에테르로부터 선택된다. 이들은 바람직하게는 에탄올, n- 또는 i-프로판올, 부탄올, 글리콜, 프로판- 또는 부탄디올, 글리세롤, 디글리콜, 프로필 또는 부틸 디글리콜, 헥실렌 글리콜, 에틸렌 글리콜 메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 프로필 에테르, 에틸렌 글리콜 모노-n-부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 에틸 에테르, 프로필렌 글리콜 메틸, 에틸 또는 프로필 에테르, 디프로필렌 글리콜 모노메틸 또는 모노에틸 에테르, 디이소프로필렌 글리콜 모노메틸 또는 모노에틸 에테르, 메톡시-, 에톡시- 또는 부톡시트리글리콜, i-부톡시에톡시-2-프로판올, 3-메틸-3-메톡시부탄올, 프로필렌 글리콜 t-부틸 에테르 및 이들 용매의 혼합물로부터 선택된다.
- [0551] 성분 e3) 을 위한 유용한 거품 억제제 또는 소포제로는, 예를 들어, 비누, 파라핀 또는 실리콘 오일을 들 수 있으며, 이들은 임의로는 지지체 물질에 적용될 수 있다.
- [0552] 성분 e3) 을 위한 적합한 염기는 알칼리 금속 수산화물, 알칼리 토금속 수산화물, 알칼리 금속 탄산염, 알칼리 토금속 탄산염, 암모늄 탄산염, 알칼리 금속 탄산수소염, 알칼리 토금속 탄산수소염, 암모늄 탄산수소염 및 이의 혼합물이다. 바람직한 것은 나트륨, 리튬 및 마그네슘 탄산염 또는 나트륨, 리튬 및 마그네슘 탄산수소염, 특히 나트륨 탄산염 및/또는 나트륨 탄산수소염을 사용하는 것이다.
- [0553] 또한, 본 발명의 세척, 세정 또는 식기세척 조성물은 성능 및/또는 미적 특성을 추가 향상시키는 추가의 첨가제 e) 를 포함할 수 있다. 일반적으로, 바람직한 조성물은, 상기 언급한 성분 이외에, 전해질, pH 조정제, 향료 담체, 형광물질, 향수성 물질, 재침착방지제, 형광증백제, 회색화 억제제, 수축 억제제, 주름 억제제, 염료 전사 억제제, 황성 향균 성분, 산화 방지제, 부식 억제제, 대전방지제, 다립질 보조제, 소수성화 및 함침 제제, 팽창 및 슬립방지 제제 및 자외선 흡수제로부터 선택된 하나 이상의 추가의 첨가제를 포함한다.
- [0554] 본 발명의 세척, 세정 또는 식기세척 조성물의 미적 인상을 개선시키기 위해, 적합한 염료를 이용해 착색시킬 수 있다. 바람직한 염료는, 당업자에게 있어 선택 상에 하등의 어려움이 없는 것으로서, 높은 저장 안정성을 가지며 조성물의 다른 성분 및 광에 대해 둔감하고, 직물 섬유에 대해 어떠한 현저한 직접성(substantivity) 도 갖지 않아, 이들을 오염시키지 않는 것이다.
- [0555] I & I 세정제
- [0556] 본 발명의 중합체 조성물은 산업(industrial) 및 기관(institutional) 세정제(I & I 세정제)에 특히 적합하다. 산업 및 기관 세정제는 통상 세척 조성물, 범용 세정제, 포움 세정제, 겔 세정제, 예컨대 산업용 세탁, 낙농장, 양조장, 식품 산업, 제약 산업 또는 약학 제형에서의 전문적 또는 일반적 자동 클리어링 작업을 위한 CIP(cleaning in place; 제자리세정) 세정제, 또는 위생도기 세정제이다.
- [0557] 세정제는 높은 전해질 함량을 갖는 강한 염기성일 수 있으며, 경우에 따라, 표백제(예컨대 과산화수소, 과염소산나트륨) 또는 살균제 및 소포제(예컨대 병 세정용)를 포함한다. 또한, 전술한 표준 효소가 산업 및 기관 세정제에 존재하는 것도 가능하다. 본 발명의 제형이 적합한 세정 타입에는 매우 다양성이 존재한다. 그 예로는 욕조(고정 또는 이동식) 세정, 스프레이 세정, 초음파 세정, 스팀 제트 세정 및 고압 세정을 포함하며, 이는 임의로는 예컨대 회전 솔을 이용한 기계적 세정과 조합된다.
- [0558] 상기 세정용 제형으로는 산업, 교통, 상업 및 산업을 위한, 및 사적인 분야를 위한 것을 들 수 있다. 구체 예로는 다음과 같다: 전문 세탁, 전문 청소 사업, 광석 가공 산업, 금속 및 금속가공 산업, 자동차 및 자동차 공급 산업, 전기 산업, 전자 산업, 사진 산업 및 사업, 레저 산업 및 사업, 건축 자재 산업, 양조 산업 및 사업; 식품 산업(예를 들어, 육류, 가금류, 유제품 및 생선 제품의 가공 또는 생산), 동물 영양 산업, 화장품 산업, 제약 산업, 농약 산업, 미식, 건강 분야, 워크샵, 및 대중 교통. 청소하려는 물체의 예는 기관 세탁물, 병원 세탁물, 세탁물 수거함으로부터의 세탁물, 생활 공간, 사무실 공간 또는 다른 종류의 다양한 상업 공간이 포함된 빌딩, 및 위생 공간, 창고, 양조장, 소기업 예컨대 제빵, 도축장 및 슈퍼마켓; 병원, 케어 주택, 노인을 위한 주택, 관리 건물, 공장 건물, 의사 업무실; 및 또한 자동차(승용차 및 트럭), 버스, 도로 유조선 차량(내부 및 외부), 철도 탱크 마차, 승객용 차량 및 물품용 차량, 및 항공기 및 선박; 및 또한 건물 외관, 타일 또는 페인팅 벽, 스크리드(screed) 또는 텍스타일 또는 플라스틱 외피, 신호전달 및 조명 설비를 지닌 나무 바닥(파케이(parquet), 보드), 가구, 난간, 오버헤드 간판, 기타 간판, 안전 반사경, 묘사 마커, 탱크, 식기류, 판유리, 도로와 길, 외부 포장, 도로와 철로 터널이다.
- [0559] 필름 적용
- [0560] 본 발명은 본 발명에 따른 방법에 의해 수득가능한 중합체가, 임의로는 하나 이상의 활성 성분 및/또는 하나 이

상의 첨가제의 첨가 후, 바람직하게는 취입 성형, 열성형, 캐스팅 및 캘린더링으로부터 선택되는 필름-형성 작업에 적용되는, 필름 형태의 본 발명의 중합체 조성물 제조 방법을 제공한다.

[0561] 필름에 적합하고 바람직한 중합체 조성물에 대해서는, 상기 주의사항 부분을 충분히 참고한다.

[0562] 상기 설명한 바와 같이, 필름 형태로 사용하기 위해서는, 낮은 유리 전이 온도 T_g 를 갖는 가요성의 본 발명의 중합체 조성물을 사용하는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 필름 형태로 사용되는 본 발명의 중합체 조성물은 0 내지 50 °C, 바람직하게는 5 내지 20 °C 범위의 유리 전이 온도 T_g 를 가진다.

[0563] 특정 구현에는 하나 이상의 활성 성분을 포함하는 필름 형태의 본 발명의 중합체 조성물의 제조 방법이다. 적합한 활성 성분은 성분 b) 내지 e) 로서 이미 앞서 언급한 것들이며, 이를 본원에 전부 참조한다. 활성 성분은 바람직하게는 효소, 빌더, 표백제, 계면활성제, 염기, 부식 억제제, 소포제, 염료, 향료, 충전제, 타점 보조제, 봉해제, 증점제, 가용화제, 유기 용매, 전해질, pH 조정제, 향수 담체, 형광물질, 향수성물질, 재침착 방지제, 형광증백제, 회색화 억제제, 수축 억제제, 주름 억제제, 염료 전사 억제제, 활성 향균 성분, 산화 방지제, 부식 억제제, 대전방지제, 다립질 보조제, 소수성화 및 함침 제제, 팽창 및 슬립방지 제제, 자외선 흡수제 및 그 혼합물로부터 선택된다.

[0564] 매우 특정한 구현에는 적어도 효소를 포함하는 필름 형태의 본 발명의 중합체 조성물의 제조 방법이다. 적합한 효소는 성분 c) 로서 상기 언급한 것들이며, 이를 본원에 전부 참조한다.

[0565] 필름 제조를 위해, 첨가제는 필름 제조 이전 및/또는 도중에 본 발명의 중합체 조성물에 첨가될 수 있다. 본 발명의 필름의 제조를 위한 첨가제는 바람직하게는 가소화제, 기체 투과성 및 수증기 투과성 변형을 위한 제제, 정전기방지제, 윤활제, 슬립제, 용해 보조제, 염료, 안료 및 그 혼합물로부터 선택된다. 특정 구현예에서, 하나 이상의 가소화제가 중합체 물질에 첨가되어, 필름 및 그로부터 제조된 외피에 영구적인 가요성을 부여한다. 적합한 가소화제는 알킬렌 글리콜, 올리고알킬렌 글리콜, 기타 폴리올, 알킬렌이민, 올리고알킬렌이민 및 그 혼합물이다. 가소화제는 바람직하게는 글리세롤, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 소르비톨, 디에틸렌이민, 트리에틸렌이민 및 그 혼합물로부터 선택된다.

[0566] 이론상, 필름 제조 공정은 특별한 제약이 적용되지 않고, 당업자는, 적합한 본 발명의 중합체 조성물을 이용하여, 그의 전문 지식으로부터 알려진 임의의 원하는 제조 공정을 이용할 수 있다. 본 발명의 필름을 기반으로 한 외피 제조에 대해서도 마찬가지로 적용된다. 압출 공정 및 캐스팅 공정이 특히 적합하다.

[0567] 압출에 의한 필름의 제조에 있어서는, 예를 들어, 본 발명에 따른 방법에 의해 수득가능한 중합체 조성물은, 임의로는 하나 이상의 활성 성분 및/또는 하나 이상의 첨가제의 첨가 이후, 압출되거나, 취입 공정에서 필름으로 취입 성형되거나, 또는 열성형 공정에서 필름으로 형성되고, 이렇게 수득된 필름은 임의로는 세척 조성물, 식기 세척 조성물 또는 세정 조성물 부분의 외피화 (ensheathing) 에 적합한 형태가 된다.

[0568] 캐스팅에 의한 필름의 제조에 있어서, 예를 들어, 본 발명에 따른 방법에 의해 수득가능한 중합체 조성물은, 임의로는 하나 이상의 첨가제의 첨가 후에, 적합한 용매 또는 용매 혼합물에 용융 또는 용해되고, 이렇게 수득된 자유-유동성 중합체는 캐스팅되어 필름을 형성하고, 용매 또는 용매 혼합물은 임의로는 증발에 의해 제거된다.

[0569] 적합한 용매 및 용매 혼합물은 성분 S) 로서 상기 기재한 것들이며, 이를 본원에 전부 참조한다. 용매는 보다 바람직하게는 물, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,2-디프로필렌 글리콜 및 그 혼합물로부터 선택된다. 특정 구현예에서, 사용된 용매는 물, 및 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,2-디프로필렌 글리콜 및 그 혼합물로부터 선택되는, 물 이외 하나 이상의 용매와 물의 혼합물로부터 선택된다.

[0570] 본 발명의 중합체 조성물은 통상 열가소성이며, 열성형 (예, 고온 성형, 딥 드로잉 또는 진공 딥 드로잉) 에 의해 성형될 수 있다. 고온 성형 또는 딥 드로잉 단계를 포함하는, 열성형 공정에 의한 수-용해성 필름 패키지의 제조 방법이 WO 00/55044 에 기재되어 있다.

[0571] 필름 부분의 제조를 위해, 필름 물질을 적합한 방식으로, 예컨대 원하는 크기로의 절단 및/또는 폴딩에 의해 가공하여 컴파트먼트를 형성할 수 있다. 이후, 모서리가 통상의 밀봉 공정, 예컨대 열 밀봉, 액체 밀봉 또는 가압 밀봉에 의해 밀폐될 수 있다.

[0572] 코팅

[0573] 본 발명은 또한 기재 상의 코팅 형태의 본 발명의 중합체 조성물의 제조 방법으로서, 본 발명에 따른 방법에

의해 수득가능한 중합체가, 임의로는 하나 이상의 활성 성분 및/또는 하나 이상의 첨가제 및/또는 하나 이상의 용매의 첨가 후 및 임의로는 가열시에, 기재에 적용되어 교체되게 하는 제조 방법을 제공한다.

[0574] 기재 상에 코팅을 위한 적합하고 바람직한 중합체 조성물과 관련해, 상기 주의사항 부분을 전부 참조한다.

[0575] 상기 설명한 바와 같이, 코팅 형태로 사용하기 위해서는, 낮은 유리 전이 온도 T_g 를 갖는 가요성의 본 발명의 중합체 조성물을 사용하는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 코팅 형태로 사용하기 위한 본 발명의 중합체 조성물은 0 내지 50 °C, 바람직하게는 5 내지 20 °C 범위의 유리 전이 온도 T_g 를 가진다.

[0576] 특정 구현예는, 하나 이상의 활성 성분을 포함하는, 기재 상의 코팅 형태로의 본 발명의 중합체 조성물의 제조 방법이다. 적합한 활성 성분은 성분 b) 내지 e) 로서 이미 상기 언급한 것들이며, 이를 본원에 전부 참조한다. 활성 성분은 바람직하게는 효소, 빌더, 표백제, 계면활성제, 염기, 부식 억제제, 소포제, 염료, 향료, 충전제, 타점 보조제, 봉해제, 증점제, 가용화제, 유기 용매, 전해질, pH 조정제, 향수 담체, 형광물질, 향수성 물질, 재침착방지제, 형광증백제, 회색화 억제제, 수축 억제제, 주름 억제제, 염료 전사 억제제, 활성 항균 성분, 산화 방지제, 부식 억제제, 대전방지제, 다립질 보조제, 소수성화 및 함침 제제, 팽창 및 슬립방지 제제, 자외선 흡수제 및 그 혼합물로부터 선택된다.

[0577] 매우 특정한 구현예는 하나 이상의 효소를 포함하는 기재 상의 코팅 형태의 본 발명의 중합체 조성물의 제조 방법이다. 적합한 효소는 성분 c) 로서 상기 언급한 것들이며, 이를 본원에 전부 참조한다.

[0578] 코팅 제조를 위한 첨가제가 코팅 제조 이전 및/또는 도중에 본 발명의 중합체 조성물에 첨가될 수 있다. 본 발명의 코팅의 제조를 위한 첨가제는 바람직하게는 필름 형성에 관해 상기 언급한 것들로부터 선택된다. 이것을 충분히 참조한다.

[0579] 코팅 제조를 위한 적합한 용매 및 용매 혼합물은 성분 S) 로서 상기 기재한 것들이며, 이를 본원에 전부 참조한다. 용매는 보다 바람직하게는 물, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,2-디프로필렌 글리콜 및 그 혼합물로부터 선택된다. 특정 구현예에서, 사용된 용매는 물, 및 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,2-디프로필렌 글리콜 및 그 혼합물로부터 선택된, 물 이외의 하나 이상의 용매와 물과의 혼합물로부터 선택된다.

[0580] 본 발명의 중합체 조성물은, 세척, 세정 또는 식기세척 조성물 정제와 같이, 기재 상의 코팅 생성에 적합하다. 수득한 코팅은 사용 조건 하에서 수용해성이다. 상기 코팅은 취약하지 않고 일반적으로 기분 좋게 매끄러운 느낌을 지닌다.

[0581] 기재 상에의 코팅 적용을 위해, 본 발명의 중합체 조성물은 용융된 형태이거나 용매 또는 용매 혼합물 중에 용해된 형태로 사용될 수 있다. 적합한 적용 방법은 이론상 당업자에게 공지되어 있으며, 통상적인 분무 및 침지 적용 공정을 포함한다. 분무 적용이 바람직하다. 그 경우, 중합체 조성물은 용융 형태로 사용될 수 있다. 바람직하게는, 분무 적용을 위한 중합체 조성물은 용매 또는 용매 혼합물 중에 용해된 형태이다. 마지막으로, 용매 또는 용매 혼합물이 증발에 의해 제거될 수 있다.

[0582] 접착제 조성물

[0583] 본 발명의 중합체 조성물은, 기재 자체에서의 현저한 변화 없이 기재를 결합시킬 수 있는 것을 의미하는, 접착성을 지닌, 접착제 조성물의 제조에 적합하며, 결합된 기재의 밀착성은 접착력 (접착제와 기재 사이의 인력) 및 응집력 (접착제의 내부 응집력)에 의해 결정된다.

[0584] 접착제 조성물의 제조를 위한 중합체 조성물은 상기 정의된 바와 같은 하나 이상의 α, β -에틸렌성 불포화 카르복실산 A) 을 포함하는 단량체 조성물 M) 의 자유-라디칼 중합에 의해 수득된다. 바람직한 단량체 A) 는 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레산 및 푸마르산으로부터 선택된다. 산기는 양성자화된 형태 또는 염 형태일 수 있다. 바람직하게는, 단량체 조성물은 단량체 조성물의 총 중량을 기준으로 0.5 내지 15 중량%, 보다 바람직하게는 1 내지 10 중량% 의 하나 이상의 α, β -에틸렌성 불포화 카르복실산 A) 를 포함한다. 아크릴산이 특히 바람직하다.

[0585] 적합한 공단량체는, 예를 들어, C_1 - C_{10} -알킬 라디칼을 갖는 알킬 (메트)아크릴레이트, 예컨대 메틸 메타크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트 및 에틸헥실 아크릴레이트이다. 특히, 알킬 (메트)아크릴레이트의 혼합물이 또한 적합하다. 탄소수 1 내지 20 의 카르복실산의 비닐 에스테르는, 예를 들어, 비닐 라우레이트, 비닐 스테아레이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 버사테이트 및 비닐

아세테이트이다. 유용한 비닐방향족 화합물로는 비닐톨루엔, α - 및 p-메틸스티렌, α -부틸스티렌, 4-n-부틸스티렌, 4-n-데실스티렌 및, 바람직하게는, 스티렌을 포함한다. 니트릴의 예는 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴이다. 비닐 할라이드는 염소, 불소 또는 브롬으로 치환된 에틸렌성 불포화 화합물, 바람직하게는 비닐 클로라이드 및 비닐리덴 클로라이드이다. 비닐 에테르의 예로는 비닐 메틸 에테르 또는 비닐 이소부틸 에테르를 포함한다. 탄소수 1 내지 4 의 알코올의 비닐 에테르가 바람직하다. 2 개의 올레핀성 이중 결합 및 4 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 적합한 탄화수소는, 예를 들어, 부타디엔, 이소프렌 및 클로로프렌이다. 추가의 단량체는, 예를 들어, 또한 히드록실기를 포함하는 단량체, 특히 C_1 - C_{10} -히드록시알킬 (메트)아크릴레이트 또는 (메트)아크릴아미드이다. 추가의 단량체는 추가적으로 페닐옥시에틸 글리콜 모노(메트)아크릴레이트, 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 아미노알킬 (메트)아크릴레이트, 예를 들어 2-아미노에틸 (메트)아크릴레이트를 포함한다. 알킬기는 바람직하게는 1 내지 20 개의 탄소 원자를 가진다. 추가의 단량체는 또한 가교결합 단량체를 포함한다.

- [0586] 바람직한 폴리에테르 성분 (PE) 은 상기 언급한 폴리에테롤 및 특히 폴리에틸렌 글리콜이다.
- [0587] 단량체의 유형 및 양, 및 상이한 공단량체 간의 비는 유리 전이 온도가 상기 언급한 범위 내에 있도록 하는 것이다.
- [0588] 본 발명의 접착제 조성물은 하나 이상의 용매 또는 분산매를 포함할 수 있다. 접착제 조성물 중의 용매 또는 분산매는 오직 물, 또는 물과 그와 혼화성의 액체, 예컨대 메탄올 또는 에탄올과의 혼합물로만 이루어질 수 있다. 접착제 조성물의 pH 는 바람직하게는 4.5 초과와 pH, 특히 5 내지 9.5 의 pH 로 조절된다.
- [0589] 접착제 조성물은 오직 용매 및 중합체 조성물로만 이루어질 수 있다. 접착제 조성물은, 그러나, 또한 추가의 첨가제, 예를 들어 충전제, 염료, 레벨링제, 증점제 (바람직하게는 회합성 증점제), 소포제, 안료, 습윤제 또는 점착부여제 (점착부여 수지) 를 추가로 포함할 수 있다. 표면의 양호한 습윤을 위해서는, 접착제는 습윤 보조제, 예를 들어 지방 알코올 에톡실레이트, 알킬페놀 에톡실레이트, 노닐페놀 에톡실레이트, 폴리옥시에틸렌, 폴리옥시프로필렌 또는 나트륨 도데실술포네이트를 포함할 수 있다. 접착제의 양은 통상 중합체 조성물 (고체) 100 중량부 당 0.05 내지 5 중량부, 특히 0.1 내지 3 중량부이다.
- [0590] 한 구현예에서, 접착제 조성물은 본질적으로 가소화제를 포함하지 않는다. 가소화제는 접착력을 저하시키는 첨가제이다. "본질적으로 가소화제를 포함하지 않는" 이란, 조성물이 전체 조성물을 기준으로 1 중량% 미만, 바람직하게는 0.5 중량% 미만의 가소화제를 포함하고, 보다 바람직하게는 어떠한 가소화제도 포함하지 않는 것을 의미한다.
- [0591] 본 발명의 접착제 조성물은 바람직하게는 감압성 접착제이다. 감압성 접착제는 영구적으로 점착성을 유지하고 건조 상태에서 점착성을 유지하는 실온 (20 °C) 에서 필름 형태로 경화된 점탄성 접착제이다. 기재에 대한 접착은 완전한 압력에 의해 즉시 달성된다.
- [0592] 본 발명의 접착제 조성물은 2 개 이상의 기재를 결합시키거나 자가-점착성 물품을 제조하는데 사용될 수 있다. 결합되어질 기재 또는 자가-점착성 물품은 감압성 접착제로 적어도 일부 코팅된다. 바람직하게는, 자가-점착성 물품은 결합 이후 재탈착가능하다. 자가-점착성 물품은, 예를 들어, 필름, 테이프 또는 라벨일 수 있다. 적합한 담체 물질은, 예를 들어, 종이, 중합체 필름 및 금속박이다. 본 발명의 자가-점착성 테이프는 한측 또는 양측이 코팅된 상기 물질의 테이프일 수 있다. 본 발명의 자가-점착성 라벨은 종이 또는 열가소성 필름으로 제조된 라벨일 수 있다. 유용한 열가소성 필름으로는, 예를 들어, 폴리올레핀의 필름 (예, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌), 폴리올레핀 공중합체, 폴리에스테르의 필름 (예, 폴리에틸렌 테레프탈레이트) 또는 폴리아세테이트를 포함한다. 열가소성 중합체 필름의 표면은 바람직하게는 코로나 처리될 수 있다. 라벨은 한 측이 접착제로 코팅된 것이다. 자가-점착성 물품에 대해 바람직한 기재는 종이 및 중합체 필름이다. 바람직한 자가-점착성 물품은 종이 라벨이다. 상기 물품은 하나 이상의 표면 상이 본 발명의 접착제 조성물로 적어도 일부 코팅된 것이다. 접착제는 나이프 코팅 또는 스프레이 등의 통상의 방법에 의해 물품에 적용될 수 있다. 적용량은 바람직하게는 m^2 당 0.1 내지 20 g, 보다 바람직하게는 2 내지 15 g 의 고체이다. 적용 이후에는 물 또는 용매를 제거하는 건조 단계가 이어질 수 있다. 서로 결합되거나 또는 자가-점착성 물품이 유리하게는 적용될 수 있는 기재는, 예를 들어, 금속, 목재, 유래, 종이 또는 플라스틱 될 수 있다. 자가-점착성 물품은 특히 포장면, 카드보드 박스, 플라스틱 포장, 책, 창문, 차량 본체 또는 차량 본체 부품에의 결합에 적합하다. 특정 구현예의 자가-점착성 물품은 물품 상에 접착제 잔류물을 남기는 일 없이 손으로 다시 물품에서 떼어내질 수 있다. 물품에 대한 접착은 양호하며; 그럼에도 불구하고, 필

름, 테이프 및 라벨을 용이하게 떼어내는 것이 가능하다.

[0593] 미용 및 제약 조성물

[0594] 본 발명의 중합체 조성물은 우선적으로는 미용 및 제약 제품, 특히 수성 미용 및 제약 제품의 제형에 적합하다.

[0595] 본 발명은 하기를 포함하는 미용 또는 제약 제제를 추가로 제공한다:

[0596] a) 상기 정의된 바와 같은, 하나 이상의 본 발명의 중합체 조성물,

[0597] b) 하나 이상의 미용적으로 또는 제약적으로 허용가능한 활성 성분, 및

[0598] c) 임의로 성분 a) 및 b) 이외의 하나 이상의 미용적으로 또는 제약적으로 허용가능한 보조성분.

[0599] 바람직하게는, 성분 c) 는 하나 이상의 미용적으로 또는 제약적으로 허용가능한 담체를 포함한다.

[0600] 바람직하게는, 담체 성분 c) 는 하기로부터 선택된다:

[0601] i) 물,

[0602] ii) 수산화성 유기 용매, 바람직하게는 C₂-C₄-알칸올, 특히 에탄올,

[0603] iii) 오일, 지방, 왁스,

[0604] iv) iii) 이외의, C₆-C₃₀-모노카르복실산과 일-, 이- 또는 삼가 알코올의 에스테르,

[0605] v) 포화 비(非)시클릭 및 시클릭 탄화수소,

[0606] vi) 지방산,

[0607] vii) 지방 알코올,

[0608] viii) 추진제 기체,

[0609] 및 그의 혼합물.

[0610] 적합한 친수성 성분 c) 은 앞서 언급된 유기 용매, 오일 및 지방이다.

[0611] 특히 적합한 미용적으로 허용가능한 오일 및 지방 성분 c) 은 Karl-Heinz Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, 2nd edition, Verlag Huethig, Heidelberg, p. 319-355 에 기재되어 있으며, 이 문헌은 본원에 참조로 포함된다.

[0612] 본 발명의 미용 조성물은 피부-미용, 헤어-미용, 피부과용, 위생 또는 제약 제품일 수 있다. 본 발명의 중합체 조성물은 특히 겔 제형에 또한 적합하다.

[0613] 본 발명의 제품은 바람직하게는 겔, 폼, 스프레이, 연고, 크림, 에멀전, 현탁액, 로션, 밀크 또는 페이스트 형태이다. 요망되는 경우에, 리포솜 또는 미소구체를 사용하는 것이 또한 가능하다. 본 발명의 중합체 조성물은 특히 겔 제형에 적합하다.

[0614] 본 발명의 미용 조성물은 미용 및/또는 피부과용 활성 및 유효 물질, 및 또한 보조성분을 부가적으로 포함할 수 있다. 바람직하게는, 본 발명의 미용 조성물은 상기 정의된 바와 같은 하나 이상의 본 발명의 중합체 조성물, 상기 정의된 바와 같은 하나 이상의 담체 C) 및 바람직하게는 미용 활성 성분, 유화제, 계면활성제, 보존제, 향수 오일, 부가적 증점제, 헤어 중합체, 헤어 및 피부 컨디셔너, 그래프트 중합체, 수용성 또는 분산성 실리콘-함유 중합체, 광 안정화제, 표백제, 겔 형성제, 관리제, 틴트, 태닝제, 염료, 안료, 점조도 조절제, 습윤제, 지방보충제 (refatting agent), 콜라겐, 단백질 가수분해물, 지질, 향산화제, 소포제, 정전기방지제, 에몰리언트 및 연화제로부터 선택되는 하나 이상의 상이한 구성성분을 포함한다.

[0615] 본 발명의 중합체 조성물에 더하여, 미용 조성물은 하나 이상의 관습적 증점제를 포함할 수 있다. 이들은, 예를 들어, 다당류 및 유기 시트 미네랄 예컨대 잔탄 검[®] (Kelco 로부터의 Kelzan[®]), Rhodopol[®] 23 (Rhône Poulenc) 또는 Veegum[®] (R. T. Vanderbilt 로부터의) 또는 Attaclay[®] (Engelhardt 로부터의) 를 포함한다. 적합한 증점제는 또한 유기 천연 증점제 (아가-아가, 카라기난, 트라가칸트, 검 아라빅, 알기네이트, 펙틴, 폴리오스, 구아 가루, 캐럽 종자 가루, 전분, 텍스트린, 젤라틴, 카세인) 및 무기 증점제 (폴리규산, 점토 미네랄 예컨대 몬트모릴로나이트, 제올라이트, 실리카) 이다. 추가의 증점제는 다당류 검, 예를 들어 검 아라빅,

아가, 알기네이트, 카라기난 및 그의 염, 구아, 구아란, 트라가칸트, 젤란, 람산, 텍스트란 또는 잔탄 및 그의 유도체, 예를 들어 프로폭실화된 구아, 및 그의 혼합물이다. 기타 다당류 증점제는, 예를 들어, 여러 가지 상이한 기원의 전분 및 전분 유도체, 예를 들어 히드록시에틸 전분, 전분 포스페이트 에스테르 또는 전분 아세테이트, 또는 카르복시메틸 셀룰로스 또는 그의 나트륨 염, 메틸 셀룰로스, 에틸 셀룰로스, 히드록시에틸 셀룰로스, 히드록시프로필 셀룰로스, 히드록시프로필 메틸 셀룰로스 또는 히드록시에틸 메틸 셀룰로스, 또는 셀룰로스 아세테이트이다. 사용되는 증점제는 부가적으로 시트 실리케이트일 수 있다. 이들은, 예를 들어, Solvay Alkali로부터 Laponite[®] 상품명 하에 입수가능한 마그네슘 또는 나트륨-마그네슘 시트 실리케이트, 및 Sued-Chemie로부터의 마그네슘 실리케이트를 포함한다.

[0616]

적합한 미용 및/또는 피부과용 활성 성분은, 예를 들어, 피부 및 헤어 착색제, 태닝제, 표백제, 케라틴-경화 물질, 향미생물제, 광 필터링 제제, 혐오 (repellent) 제제, 충혈 제제, 각질용해 및 각막이식 제제, 비듬방지 제제, 항염제, 각화 제제, 항산화제 및 자유 라디칼-소거 제제, 피부 보습제 또는 습윤제, 지방보충 제제, 탈취 제제, 피지조절 (sebostatic) 제제, 식물 추출물, 항홍반 (antierythematous) 또는 항알레르기 활성 성분 및 그의 혼합물이다.

[0617]

UV 선의 자연 또는 인공 조사 없이 피부를 태닝하는데 적합한 인공 태닝 제제는, 예를 들어, 디히드록시아세톤, 알록산 및 호두 껍질 추출물이다. 적합한 케라틴-경화 물질은 일반적으로 발한억제제에서도 사용되는 활성 성분, 예를 들어 칼륨 알루미늄 술페이트, 알루미늄 히드록시클로리드, 알루미늄 락테이트 등이다. 향미생물제가 사용되어 미생물을 파괴하거나 미생물의 성장을 저해하고 그에 따라 보존제로서의 역할 및 신체 냄새의 형성 또는 강도를 감소시키는 데오더란트로서의 역할을 둘다 한다. 이들은, 예를 들어, 통상의 기술자에게 알려진 통상적 보존제, 예컨대 p-히드록시벤조익 에스테르, 이미다졸리디닐우레아, 포름알데히드, 소르브산, 벤조산, 살리실산 등을 포함한다. 그러한 탈취 물질은 예를 들어, 아연 리시놀레이트, 트리클로산, 운데실렌산 알킬올아미드, 트리에틸 시트레이트, 클로르헥시딘 등이다. 적합한 광 필터링 제제는 UV-B 및/또는 UV-A 영역의 UV 선을 흡수하는 물질이다. 적합한 UV 필터는 상기 언급된 것들이다. 부가적으로 적합한 것은 p-아미노벤조익 에스테르, 신나믹 에스테르, 벤조페논, 캄포르 유도체, 및 UV 선을 막는 안료, 예컨대 티타늄 디옥사이드, 탈크 및 아연 옥사이드이다. 적합한 혐오 제제는 특정 동물, 특히 곤충을 인간으로부터 막거나 떠나게 할 수 있는 화합물이다. 이들은, 예를 들어, 2-에틸-1,3-헥산디올, N,N-디에틸-m-톨루아미드 등을 포함한다. 피부를 통한 혈류를 자극하는 적합한 충혈 활성 물질은, 예를 들어, 에센셜 오일, 예컨대 난쟁이 소나무, 라벤더, 로즈마리, 주니퍼베리, 구운 밤 추출물, 자작나무 잎 추출물, 썬쥬 추출물, 에틸 아세테이트, 캄포르, 멘톨, 페퍼민트 오일, 로즈마리 추출물, 유칼립투스 오일 등이다. 적합한 각질용해 및 각막이식 물질은, 예를 들어, 살리실산, 칼슘 티오글리콜레이트, 티오글리콜산 및 그것의 염, 황 등이다. 적합한 비듬방지 제제는, 예를 들어, 황, 황 폴리에틸렌 글리콜 소르비탄 모노올레이트, 황 리시놀 폴리옥실레이트, 아연 피리티온, 알루미늄 피리티온 등이다. 피부 자극에 대응하는 적합한 항염제는, 예를 들어, 알란토인, 비사볼롤, 드라고산톨 (Dragosantol), 카모마일 추출물, 판테놀 등이다.

[0618]

본 발명의 미용 조성물은, 미용적 활성 성분으로서 (및 임의로 또한 보조성분으로서), 하나 이상의 미용적으로 또는 제약적으로 허용가능한 중합체를 포함할 수 있다. 이들은, 일반적 용어로, 음이온성, 양이온성, 양쪽성 및 비하전 중합체를 포함한다.

[0619]

음이온성 중합체의 예는 아크릴산 및 아크릴아미드 및 그의 염의 공중합체; 폴리히드록시카르복실산의 나트륨 염, 수용성 또는 수분산성 폴리에스테르, 폴리우레탄, 예를 들어 BASF로부터의 Luviset PUR[®], 및 폴리우레아이다. 특히 적합한 중합체는 t-부틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 메타크릴산의 공중합체 (예를 들어 Luvimer[®] 100P), 에틸 아크릴레이트 및 메타크릴산의 공중합체 (예를 들어 Luvimer[®] MAE), N-tert-부틸아크릴아미드, 에틸 아크릴레이트, 아크릴산의 공중합체 (Ultrahold[®] 8, strong), 비닐 아세테이트, 크로톤산 및 임의로 추가의 비닐 에스테르의 공중합체 (예를 들어 Luviset[®] 제품), 임의로 알코올, 음이온성 폴리실록산, 예를 들어 카르복시-관능기, t-부틸 아크릴레이트, 메타크릴산과 반응된 말레익 무수물 공중합체 (예를 들어 Luviskol[®] VBM), 아크릴산 및 메타크릴산과 소수성 단량체의 공중합체, 예를 들어 (메트)아크릴산의 C₄-C₃₀-알킬 에스테르, C₄-C₃₀-알킬 비닐 에스테르, C₄-C₃₀-알킬 비닐 에테르 및 하이알루론산이다. 음이온성 중합체의 또 다른 예는 Luviset[®] Shape 명칭 (INCI 명칭: 폴리아크릴레이트-22) 하에 입수가능한 메틸 메타크릴레이트/메타크릴산/아크릴산/우레탄 아크릴레이트 공중합체이다. 음이온성 중합체의 추가의 예는, 예를 들어, Resyn[®]

(National Starch) 및 Gafset[®] (GAF) 명칭 하에 상업적으로 입수가 가능한 비닐 아세테이트/크로톤산 공중합체, 및, 예를 들어, Luviflex[®] (BASF) 상품명 하에 입수가 가능한 비닐피롤리돈/비닐 아크릴레이트 공중합체이다. 추가로 적합한 중합체는 Luviflex[®] VBM-35 (BASF) 명칭 하에 입수가 가능한 비닐피롤리돈/아크릴레이트 삼중합체, 및 나트륨 술포네이트-함유 폴리아미드 또는 나트륨 술포네이트-함유 폴리에스테르이다. 부가적으로 적합한 것은 Stepan 에 의해 Stepanhold-Extra 및 -R1 명칭 하에 판매되는 비닐피롤리돈/에틸 메타크릴레이트/메타크릴산 공중합체, 및 BF Goodrich 로부터의 Carboset[®] 제품이다.

[0620]

적합한 양이온성 중합체는, 예를 들어, INCI 명칭 폴리쿼터늄을 갖는 양이온성 중합체, 예를 들어 비닐피롤리돈/N-비닐이미다졸륨 염의 공중합체 (Luviquat[®] FC, Luviquat[®] HM, Luviquat[®] MS, Luviset Clear[®], Luviquat Supreme[®], Luviquat[®] Care), 디에틸 술페이트로 사차화된 N-비닐피롤리돈/디메틸아미노에틸 메타크릴레이트의 공중합체 (Luviquat[®] PQ 11), N-비닐카프로락탐/N-비닐피롤리돈/N-비닐이미다졸륨 염의 공중합체 (Luviquat[®] Hold); 양이온성 셀룰로스 유도체 (폴리쿼터늄-4 및 -10), 아크릴아미도 공중합체 (폴리쿼터늄-7) 및 키토산이다. 적합한 양이온성 (사차화된) 중합체는 또한 Merquat[®] (디메틸디알릴암모늄 클로라이드에 기초하는 중합체), Gafquat[®] (폴리비닐피롤리돈과 사차 암모늄 화합물의 반응을 통해 형성되는 사차 중합체), 중합체 JR (양이온성 기를 갖는 히드록시에틸 셀룰로스) 및 식물-기반 양이온성 중합체, 예를 들어 구아 중합체, 예컨대 Rhodia 로부터의 Jaguar[®] 제품이다.

[0621]

매우 특히 적합한 중합체는 비하전 중합체 예컨대 폴리비닐피롤리돈, N-비닐피롤리돈 및 비닐 아세테이트 및/또는 비닐 프로피오네이트의 공중합체, 폴리실록산, 폴리비닐카프로락탐 및 N-비닐피롤리돈과의 기타 공중합체, 폴리에틸렌이민 및 그의 염, 폴리비닐아민 및 그의 염, 셀룰로스 유도체, 폴리아스파르트염 및 유도체이다. 이들의 예는 Luviflex[®] Swing (BASF 로부터의 폴리비닐 아세테이트 및 폴리에틸렌 글리콜의 부분적으로 가수분해된 공중합체) 를 포함한다.

[0622]

적합한 중합체는 또한 비이온성, 수용성 또는 수분산성 중합체 또는 올리고머, 예컨대 폴리비닐카프로락탐, 예를 들어 Luviskol[®] Plus (BASF SE), 또는 폴리비닐피롤리돈 및 그의, 특히 비닐 에스테르 예컨대 비닐 아세테이트와의, 공중합체, 예를 들어 Luviskol[®] VA 37, VA 55, VA 64, VA 73 (BASF SE); 예를 들어, DE-A-43 33 238 에 기재된 바와 같은, 예를 들어 이타콘산 및 지방족 디아민에 기초하는, 폴리아미드이다.

[0623]

적합한 중합체는 또한 양쪽성 또는 쌍성이온성 중합체, 예컨대 Amphomer[®] 명칭 (National Starch) 하에 입수가 가능한 옥틸 아크릴아미드/메틸 메타크릴레이트/tert-부틸아미노에틸 메타크릴레이트/2-히드록시프로필 메타크릴레이트 공중합체, 및, 예를 들어, 독일 특허 출원 DE 39 29 973, DE 21 50 557, DE 28 17 369 및 DE 37 08 451 에 공개된 바와 같은 쌍성이온성 중합체이다. 아크릴아미도프로필트리메틸암모늄 클로라이드/아크릴산 또는 메타크릴산 공중합체 및 알칼리 금속 및 그의 암모늄 염이 바람직한 쌍성이온성 중합체이다. 추가로 적합한 쌍성이온성 중합체는 Amersette[®] 명칭 (AMERCHOL) 하에 상업적으로 입수가 가능한 메타크릴로일에틸 베타인/메타크릴레이트 공중합체, 및 히드록시에틸 메타크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 및 아크릴산의 공중합체 (Jordapon[®]) 이다.

[0624]

적합한 중합체는 또한 비이온성, 실록산-함유, 수용성 또는 -분산성 중합체, 예를 들어 폴리에테르실록산 예컨대 Tegopren[®] (Goldschmidt) 또는 Belsil[®] (Wacker) 이다.

[0625]

구체적 실험예에서, 본 발명의 조성물은 증점제로서 작용하는 하나 이상의 중합체를 포함한다.

[0626]

적합한 중합체성 증점제는, 예를 들어, 임의로 개질된 중합체성 천연 물질 (카르복시메틸 셀룰로스 및 기타 셀룰로스 에테르, 히드록시에틸 및 히드록시프로필 셀룰로스 등) 및 합성 중합체성 증점제 (폴리아크릴릭 및 폴리메타크릴릭 화합물, 비닐 중합체, 폴리카르복실산, 폴리에테르, 폴리이민, 폴리아미드) 이다. 이들은 폴리아크릴릭 및 폴리메타크릴릭 화합물 (이들의 일부는 이미 위에서 언급되었음), 예를 들어 폴리알케닐 폴리에테르, 특히 수크로스, 펜타에리트리톨 또는 프로필렌의 알릴 에테르로 가교된 아크릴산의 고분자량 단독중합체 (INCI 명칭: Carbomer) 을 포함한다. 이러한 종류의 폴리아크릴산은, 특히, BF Goodrich 로부터 Carbopol

® 상품명, 예를 들어 Carbopol 940 (분자량 약 4 000 000 달톤), Carbopol 941 (분자량 약 1 250 000 달톤) 또는 Carbopol 934 (분자량 약 3 000 000 달톤) 하에 입수가능하다. 이들은, 예를 들어, Rohm & Haas 로부터 Aculyn[®] 및 Acusol[®] 상품명 하에 입수가능한 아크릴산 공중합체, 예를 들어 음이온성, 비-연합성 중합체 Aculyn 22, Aculyn 28, Aculyn 33 (가교됨), Acusol 810, Acusol 823 및 Acusol 830 (CAS 25852-37-3) 을 부가적으로 포함한다. 또한 특히 적합한 것은, 예를 들어 개질된 폴리우레탄 (HEUR) 또는 소수성으로 개질된 아크릴릭 또는 메타크릴산 공중합체에 기초하는 연합성 증점제 (HASE 증점제, 높은 알칼리성 팽창성 에멀전 (High Alkali Swellable Emulsion)) 이다.

[0627]

바람직한 구현예에서, 본 발명의 제품은 피부 클렌저이다.

[0628]

바람직한 피부 클렌저는 액체 내지 겔 점조도를 갖는 비누, 예컨대 투명 비누, 렉서리 비누, 데오더란트 비누, 크림 비누, 유아용 비누, 피부 보호 비누, 연마 비누 및 합성세제, 반죽성 (pasty) 비누, 기름기 많은 (greasy) 비누 및 세척 페이스트, 액체 세척, 샤워 및 목욕 제제, 예컨대 세척 로션, 샤워 바스 및 겔, 폼 바스, 오일 바스 및 스크럽 제제, 웨이빙 폼, 로션 및 크림이다.

[0629]

추가 바람직한 구현예에서, 본 발명의 제품은 피부 관리 및 보호용 미용 조성물, 네일 케어 제품 또는 장식용 화장품을 위한 제제이다.

[0630]

적합한 피부-미용 조성물은, 예를 들어, 페이스 토닉, 페이스 마스크, 데오더란트 및 기타 미용 로션이다. 장식용 미용제품에 사용되는 제품은, 예를 들어, 컨실링 스틱, 무대 메이크업, 마스크라 및 아이섀도우, 립스틱, 콜 (kohl) 펜슬, 아이라이너, 블러셔, 파우더 및 아이브로우 펜슬을 포함한다.

[0631]

게다가, 본 발명의 중합체 조성물은 모공 청소용 코팩 (nose strip), 향여드름 조성물, 기피제, 웨이빙 조성물, 헤어 제거 조성물, 은밀한 관리 조성물, 발관리 조성물, 및 유아용품에서 사용될 수 있다.

[0632]

더욱 특히, 본 발명의 피부관리 제품은 W/O 또는 O/W 피부 크림, 낮 및 밤 크림, 아이 크림, 얼굴 크림, 주름방지 크림, 보습 크림, 표백 크림, 비타민 크림, 피부 로션, 관리 로션 및 보습 로션이다.

[0633]

상기 기재된 본 발명의 중합체 조성물에 기초하는 피부-미용 및 피부과용 제품은 유리한 효과를 보여준다. 중합체의 하나의 효과는 피부의 보습 및 컨디셔닝 및 피부 느낌 개선에 기여하는 것이다. 본 발명의 중합체의 첨가를 통해, 특정 제형에서 피부 화합성의 상당한 개선을 달성하는 것이 가능하다.

[0634]

피부-미용 및 피부과용 제품은 바람직하게는 하나 이상의 본 발명의 중합체 조성물을 제품의 총 중량을 기준으로 약 0.001 내지 30 중량%, 바람직하게는 0.01 내지 20 중량%, 가장 바람직하게는 0.1 내지 12 중량% 의 비율로 포함한다.

[0635]

사용 분야에 따라, 본 발명의 조성물은 피부관리에 적합한 형태로, 예를 들어 크림, 폼, 겔, 스틱, 무스, 밀크, 스프레이 (펌프 스프레이 또는 추진제-함유 스프레이) 또는 로션 형태로 적용될 수 있다.

[0636]

본 발명의 중합체 조성물 및 적합한 담체 뿐만 아니라, 피부-미용 제제는 상기 기재된 바와 같은 피부 미용제품에서 통상적인 추가의 활성 성분 및 보조성분을 또한 포함할 수 있다. 이들은 바람직하게는 유효제, 보존제, 향수 오일, 미용 활성 성분 예컨대 피탄트리올, 비타민 A, E 및 C, 레티놀, 비사볼롤, 판테놀, 광 안정화제, 표백제, 태닝제, 콜라겐, 단백질 가수분해물, 안정화제, pH 조절제, 염료, 염, 증점제, 겔 형성제, 점조도 조절제, 실리콘, 습윤제, 지방보충제 및 추가의 통상적 첨가제를 포함한다.

[0637]

피부-미용 및 피부과용 제품의 바람직한 오일 및 지방 성분은 앞서 언급된 미네랄 및 합성 오일, 예를 들어 파라핀, 실리콘 오일 및 8 개 초과 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소, 동물 및 식물 오일, 예를 들어 해바라기 오일, 코코넛 오일, 아보카도 오일, 올리브 오일, 라놀린, 또는 왁스, 지방산, 지방산 에스테르, 예를 들어 C₆-C₃₀ 지방산의 트리글리세리드, 왁스 에스테르, 예를 들어 호호바 오일, 지방 알코올, 바셀린, 수소첨가된 라놀린 및 아세틸화된 라놀린, 및 그의 혼합물이다.

[0638]

특별한 특성이 확립되어야 하는 경우에, 본 발명의 중합체 조성물과 상기 기재된 바와 같은 관습적 중합체를 블렌드하는 것이 또한 가능하다.

[0639]

특별한 특성을 확립하기 위해, 예를 들어 촉감 특성, 퍼짐 특성, 물 저항성 및/또는 활성 성분 및 보조성분, 예컨대 안료의 결합성을 개선하기 위해, 피부-미용 및 피부과용 제제는 실리콘 화합물에 기초하는 컨디셔닝 물질을 부가적으로 또한 포함할 수 있다. 적합한 실리콘 화합물은, 예를 들어, 폴리알킬실록산,

폴리아릴실록산, 폴리아릴알킬실록산, 폴리에테르실록산 또는 실리콘 수지이다.

[0640] 미용 또는 피부과용 제제는 통상의 기술자에게 알려진 통상적 방법에 의해 생산된다.

[0641] 바람직하게는, 미용 및 피부과용 제품은 에멀전, 특히 유중수 (W/O) 또는 수중유 (O/W) 에멀전 형태이다. 그러나, 기타 유형의 제형, 예를 들어 수분산물, 겔, 오일, 올레오겔, 예를 들어 W/O/W 또는 O/W/O 에멀전 형태의, 다중 에멀전, 무수 연고 또는 연고 염기 등을 선택하는 것이 또한 가능하다.

[0642] 에멀전은 알려진 방법에 의해 생산된다. 하나 이상의 본 발명의 중합체 조성물 뿐만 아니라, 에멀전은 일반적으로 통상적 구성성분 예컨대 지방 알코올, 지방산 에스테르 및 특히 지방산 트리글리세리드, 지방산, 라놀린 및 그의 유도체, 천연 또는 합성 오일, 또는 왁스 및 유화제를 물의 존재 하에 포함한다. 에멀전의 유형에 특정한 첨가제의 선택 및 적합한 에멀전의 생산이, 예를 들어, Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, Huethig Buch Verlag, Heidelberg, 2nd edition, 1989, part three 에 기재되어 있으며, 이 문헌은 본원에 명백히 참조로 포함된다.

[0643] 예를 들어 피부 크림 등에, 적합한 에멀전은 일반적으로 유상 또는 지방상 중에 적합한 유화제 시스템을 이용하여 에멀전화된 수성 상을 포함한다.

[0644] 에멀전의 지방상에 존재할 수 있는 바람직한 지방 성분은 하기와 같다: 탄화수소 오일, 예컨대 파라핀 오일, 푸르셀린 오일, 퍼히드로스쿠알렌 및 이들 오일 중 미세결정질 왁스의 용액; 동물 또는 식물 오일, 예컨대 스위트 아몬드 오일, 아보카도 오일, 칼로필룸 오일, 라놀린 및 그의 유도체, 피마자 오일, 참깨 오일, 올리브 오일, 호호바 오일, 카리테 오일, 호플로스테투스 (hoplostethus) 오일; 약 250°C 의 대기압 하의 초기 비등점 및 410°C 의 최종 비등점을 갖는 광유, 예를 들어 바셀린 오일; 포화 또는 불포화 지방산의 에스테르, 예컨대 알킬 미리스테이트, 예를 들어 이소프로필, 부틸 또는 세틸 미리스테이트, 헥사데실 스테아레이트, 에틸 또는 이소프로필 팔미테이트, 옥탄 또는 데칸 산 트리글리세리드 및 세틸 리시놀레에이트.

[0645] 지방상은 기타 오일에 가용성인 실리콘 오일, 예컨대 디메틸폴리실록산, 메틸페닐폴리실록산 및 실리콘 글리콜 공중합체, 지방산 및 지방 알코올을 또한 포함할 수 있다.

[0646] 왁스, 예를 들어 카르나우바 왁스, 칸데릴라 왁스, 비즈왁스, 미세결정질 왁스, 오조세라이트 왁스 및 Ca, Mg 및 Al 올레에이트, 미리스테이트, 리놀레에이트 및 스테아레이트를 사용하는 것이 또한 가능하다.

[0647] 게다가, 본 발명의 에멀전은 O/W 에멀전 형태를 취할 수 있다. 그러한 에멀전은 전형적으로 유상, 유상을 수상 중에서 안정화시키는 유화제, 및 보통 증점된 형태의 수성 상을 포함한다. 유용한 유화제는 바람직하게는 O/W 유화제, 예컨대 폴리글리세릴 에스테르, 소르비탄 에스테르 또는 부분적으로 에스테르화된 글리세리드이다.

[0648] 추가의 바람직한 구현예에서, 본 발명의 제품은 샤워 겔, 샴푸 제형 또는 목욕 제제이다.

[0649] 이러한 종류의 제형은 하나 이상의 본 발명의 중합체 조성물 및 전형적으로 베이스 계면활성제로서의 음이온성 계면활성제 및 보조계면활성제로서의 양쪽성 및/또는 비이온성 계면활성제를 포함한다. 추가로 적합한 활성 성분 및/또는 보조성분은 일반적으로 지질, 향수 오일, 염료, 유기 산, 보존제 및 향산화제, 및 또한 증점제/겔 형성제, 피부 컨디셔너 및 보습제로부터 선택된다.

[0650] 이들 제형은 바람직하게는 제형의 총 중량을 기준으로 2 중량% 내지 50 중량%, 바람직하게는 5 중량% 내지 40 중량%, 보다 바람직하게는 8 중량% 내지 30 중량% 의 계면활성제를 포함한다.

[0651] 세척, 샤워 및 목욕 제제에서, 개인 관리 제품에서 관습적으로 사용되는 임의의 음이온성, 비하전, 양쪽성 또는 양이온성 계면활성제를 사용하는 것이 가능하다.

[0652] 적합한 계면활성제는 상기 언급된 것들이다.

[0653] 게다가, 샤워 겔/샴푸 제형은 추가의 증점제, 예를 들어 나트륨 클로라이드, PEG-55, 프로필렌 글리콜 올레에이트, PEG-120 메틸글루코스 디올레에이트 등, 및 또한 보존제, 추가의 활성 성분 및 보조성분 및 물을 포함할 수 있다.

[0654] 추가의 바람직한 구현예에서, 본 발명의 제품은 헤어 트리트먼트 제품이다.

[0655] 본 발명의 헤어 트리트먼트 조성물은 바람직하게는 하나 이상의 본 발명의 중합체 조성물을 제품의 총 중량을 기준으로 약 0.1 중량% 내지 30 중량%, 바람직하게는 0.5 중량% 내지 20 중량% 범위의 양으로 포함한다.

- [0656] 바람직하게는, 본 발명의 헤어 트리트먼트 조성물은 샴푸 폼, 헤어 무스, 헤어 젤, 샴푸, 헤어스프레이, 헤어 폼, 엔드 플루이드(end fluid), 파마용 증화제 또는 핫 오일(hot-oil) 트리트먼트 형태이다. 응용 분야에 따라, 헤어-미용 제제는(에어로졸) 스프레이, (에어로졸) 폼, 젤, 젤 스프레이, 크림, 로션 또는 왁스 형태로 적용될 수 있다. 헤어스프레이는 에어로졸 스프레이 및 추진제 기체가 없는 펌프 스프레이를 둘다 포괄한다. 헤어 폼은 에어로졸 폼 및 추진제 기체가 없는 펌프 폼을 둘다 포괄한다. 헤어스프레이 및 헤어 폼은 바람직하게는 주로 또는 오로지 수용성 또는 수분산성 성분을 포함한다. 본 발명의 헤어스프레이 및 헤어 폼에서 사용되는 화합물이 수분산성인 경우에, 그들은 전형적으로 1 내지 350 nm, 바람직하게는 1 내지 250 nm 의 입자 직경을 갖는 수성 미세분산물 형태로 이용될 수 있다. 이들 제제의 고체 함량은 전형적으로 약 0.5 중량% 내지 20 중량% 범위 내이다. 이들 미세분산물은 일반적으로 그들의 안정화를 위해 임의의 유화제 또는 계면활성제를 요구하지 않는다.
- [0657] 바람직한 구현예에서, 본 발명의 헤어-미용 제형은 하기를 포함한다:
- [0658] a) 0.05 중량% 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 3 중량% 의 하나 이상의 본 발명의 중합체 조성물,
- [0659] b) 20 중량% 내지 99.95 중량% 의 물 및/또는 알코올,
- [0660] c) 0 중량% 내지 50 중량% 의 하나 이상의 추진제 기체,
- [0661] d) 0 중량% 내지 5 중량% 의 하나 이상의 유화제,
- [0662] e) 0.05 중량% 내지 5 중량% 의 하나 이상의 미용 활성 성분, 및
- [0663] f) 0 중량% 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 10 중량% 의, a) 내지 e) 및 g) 이외의, 하나 이상의 수용성 또는 수분산성 중합체,
- [0664] g) 0 중량% 내지 45 중량%, 바람직하게는 0.05 중량% 내지 25 중량% 의 추가의 구성성분,
- [0665] 여기에서 성분 a) 내지 g) 는 합계가 100 중량% 임.
- [0666] "알코올" 은 미용제품에서 통상적인 임의의 알코올, 예를 들어 에탄올, 이소프로판올, n-프로판올을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0667] "추가의 구성성분" 은 미용제품에서 통상적인 첨가제, 예를 들어 추진제, 소포제, 계면-활성 화합물, 즉, 계면활성제, 유화제, 폼 형성제 및 가용화제를 의미하는 것으로 이해된다. 사용되는 계면-활성 화합물은 음이온성, 양이온성, 양쪽성 또는 비하전일 수 있다. 추가의 통상적 구성성분은 또한, 예를 들어, 보존제, 향수 오일, 불투명화제(opacifier), 활성 성분, UV 필터, 관리 물질 예컨대 판테놀, 콜라겐, 비타민, 단백질 가수분해물, 알파- 및 베타-히드록시카르복실산, 안정화제, pH 조절제, 염료, 점도 조절제, 젤 형성제, 염, 습윤제, 지방보충제, 착화제 및 추가의 통상적 첨가제일 수 있다.
- [0668] 매우 특별한 특성이 확립되어야 하는 경우에, 여기에서 또한 포함되는 것은 본 발명의 중합체와의 조합으로 사용될 수 있는, 미용제품에서 알려진 모든 스타일링 및 컨디셔닝 중합체이다.
- [0669] 적합한 종래 헤어 미용 중합체는, 예를 들어, 앞서 언급된 양이온성, 음이온성, 비하전, 비이온성 및 양쪽성 중합체이며, 이를 본원에서 참조한다.
- [0670] 특정 특성을 확립하기 위해, 제제는 실리콘 화합물에 기초하는 컨디셔닝 물질을 부가적으로 또한 포함할 수 있다. 적합한 실리콘 화합물은, 예를 들어, 폴리알킬실록산, 폴리알릴실록산, 폴리알릴알킬실록산, 폴리메틸실록산, 실리콘 수지 또는 디메티콘 코폴리올(CTFA) 및 아미노관능성 실리콘 화합물 예컨대 아모디메티콘(CTFA) 이다.
- [0671] 본 발명의 중합체 조성물은 헤어스타일링 제형, 특히 헤어 폼 및 헤어 젤에서의 증점제로서 특히 적합하다.
- [0672] 사용되는 유화제는 헤어 폼에서 관습적으로 사용되는 임의의 유화제일 수 있다. 적합한 유화제는 비이온성, 양이온성 또는 음이온성, 또는 양쪽성일 수 있다.
- [0673] 본 발명의 중합체 조성물은 또한 스타일링 젤에 적합하다. 사용되는 부가적 젤 형성제는 미용제품에서 통상적인 임의의 젤 형성제일 수 있다. 이와 관련하여, 앞서 언급된 관습적 증점제를 참조한다.
- [0674] 본 발명의 중합체 조성물은 또한 통상적 계면활성제를 부가적으로 포함하는 샴푸 제형에 적합하다.
- [0675] 샴푸 제형에서, 본 발명의 중합체 조성물과의 조합으로 통상적 컨디셔너를 사용하여 특별한 효과가 달성될 수

있다. 이들의 예는 앞서 언급된 INCI 명칭이 폴리쿼터늄인 양이온성 중합체, 특히 비닐피롤리돈/N-비닐이미다졸류 염의 공중합체 (Luviquat[®] FC, Luviquat[®] HM, Luviquat[®] MS, Luviquat[®] Care), 디에틸 술페이트로 사차화된 N-비닐피롤리돈/디메틸아미노에틸 메타크릴레이트의 공중합체 (Luviquat[®] PQ 11), N-비닐카프로락탐/N-비닐피롤리돈/N-비닐이미다졸류 염의 공중합체 (Luviquat[®] Hold); 양이온성 셀룰로스 유도체 (폴리쿼터늄-4 및 -10), 아크릴아미드 공중합체 (폴리쿼터늄-7) 를 포함한다. 게다가, 단백질 가수분해물, 및 실리콘 화합물에 기초하는 컨디셔닝 물질, 예를 들어 폴리알킬실록산, 폴리아릴실록산, 폴리알킬알킬실록산, 폴리에테르실록산 또는 실리콘 수지를 사용하는 것이 가능하다. 추가로 적합한 실리콘 화합물은 디메틸콘 코폴리올 (CTFA) 및 아미노관능성 실리콘 화합물 예컨대 아모디메티콘 (CTFA) 이다. 게다가, 양이온성 구아 유도체 예컨대 구아 히드록시프로필트리모늄 클로라이드 (INCI) 를 사용하는 것이 가능하다.

[0676] 본 발명의 중합체 조성물은 또한 임의의 종류의 제약 제형에서 및 그러한 제약 제형의 코팅에서 사용하기에 적합하다.

[0677] 본 발명은 또한 약품 중 보조성분으로서의 상기 정의된 바와 같은 일반식 (I) 또는 일반식 (I.1) 의 화합물의 용도를 제공한다.

[0678] 전형적인 제약 조성물은 하기를 포함한다:

[0679] A) 상기 정의된 바와 같은 하나 이상의 본 발명의 중합체 조성물,

[0680] B) 하나 이상의 제약적으로 허용가능한 활성 성분, 및

[0681] C) 임의로, A) 및 B) 이외의, 하나 이상의 추가의 제약적으로 허용가능한 보조성분.

[0682] 제약적으로 허용가능한 보조성분 C) 은 제약 분야, 식품 기술 및 관련 분야에서 이용가능한 것으로 알려진 보조성분, 특히 관련 약전 (예를 들어 DAB, Ph. Eur., BP, NF) 에 열거된 것들, 및 생리적 적용을 불가능하게 하는 특성을 갖지 않는 기타 보조성분이다.

[0683] 적합한 보조성분 C) 은 하기일 수 있다: 윤활제, 습윤제, 유화제 및 현탁 매질, 보존제, 향산화제, 자극방지제, 킬레이트제, 에멀전 안정화제, 필름 형성제, 겔 형성제, 냄새-차폐제, 수지, 하이드로콜로이드, 용매, 가용화제, 중화제, 투과 가속제, 안료, 사차 암모늄 화합물, 지방보충 및 과다지방보충제 (superfatting agent), 연고, 크림 또는 오일 베이스, 실리콘 유도체, 안정화제, 멸균제, 추진제, 건조제, 불투명화제, 부가적 증점제, 왁스, 가소화제, 백색 오일. 이러한 종류의 구성은, 예를 들어, Fiedler, H.P. Lexikon der Hilfsstoffe fuer Pharmazie, Kosmetik und angrenzende Gebiete [Lexicon of Auxiliaries for Pharmacy, Cosmetics and Related Fields], 4th ed., Aulendorf: ECV-Editio-Kantor-Verlag, 1996 에 나타난 전문가 지식에 기초한다.

[0684] 본 발명의 제약 제품을 생산하기 위해, 활성 성분은 적합한 부형제와 혼합되거나 그것으로 희석될 수 있다. 부형제는 활성 성분의 운반체, 담체 또는 매질로서의 역할을 할 수 있는 고체, 반고체 또는 액체 재료일 수 있다. 추가의 보조성분이, 요망되는 경우에, 통상의 기술자에게 알려진 방식으로 첨가된다. 더욱 특히, 이들은 경구 또는 비경구 투여용 수성 용액 또는 피가용화물이다. 게다가, 본 발명에 따라 사용되는 공중합체는 또한 경구 투여 형태 예컨대 정제, 캡슐, 분말, 용액에서 사용하기에 적합하다. 여기에서, 그들은 증가된 생체이용률을 갖는 난용성 약물을 제공할 수 있다. 비경구 투여의 경우에, 피가용화물 뿐만 아니라, 에멀전, 예를 들어 지방 에멀전을 사용하는 것이 또한 가능하다.

[0685] 위에 명시된 유형의 제약 제형은 본 발명의 중합체 조성물을 제약 활성 성분과 함께 관습적 방법에 의해 그리고 알려진 새로운 활성 성분을 사용하여 가공하여 수득될 수 있다.

[0686] 활성 성분에 따라, 제약 조성물 중 하나 이상의 본 발명의 중합체 조성물의 함량은 제품의 총 중량을 기준으로 0.01 중량% 내지 50 중량%, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 40 중량%, 특히 바람직하게는 1 중량% 내지 30 중량% 범위이다.

[0687] 본 발명의 제약 제품의 생산에서, 원칙적으로 모든 제약 활성 성분 및 전구약물이 적합하다. 이들은 벤조디아제핀, 혈압강화제, 비타민, 세포분열정지제, 특히 탁솔, 마취제, 신경이완제, 항우울제, 항생제, 항진균제, 살진균제, 화학치료제, 비뇨기작용제 (urologics), 혈소판 응집 억제제, 술폰아미드, 진경제, 호르몬, 면역글로불린, 혈청, 갑상선 치료제, 항정신제, 파키슨병 약물 및 기타 항운동과다제, 안약, 신경병증 제제, 칼슘 대사 조절제, 근육 이완제, 마약성마취제, 항지혈제, 간 치료제, 관상동맥 약물, 심장 약물, 면역치료제, 조절성 펩

티드 및 그의 억제제, 최면제, 진정제, 부인과 약물, 통풍 치료제, 섬유소용해제, 효소 제제 및 수송 단백질, 효소 억제제, 구토제, 관류 촉진제, 이뇨제, 진단제, 코르티코이드, 콜린작용제, 담관 치료제, 천식약, 기관지약, 베타-수용체 차단제, 칼슘 길항제, ACE 억제제, 동맥경화증 치료제, 항염제, 항응고제, 항저혈압제, 항저혈당제, 항고혈압제, 항섬유소용해제, 항간질약, 구토방지제, 해독제, 당뇨병약, 항부정맥약, 항빈혈제, 항알레르기제, 구충제, 진통제, 체력회복제, 알도스테론 길항제 및 체중감량 약물을 포함한다. 적합한 제약 활성 성분의 예는 특히 US 2003/0157170 의 단락 0105 내지 0131 에서 언급된 활성 성분이다.

[0688] 미용제품 및 약품에서의 용도 뿐만 아니라, 본 발명의 중합체 조성물은 또한 식품 및 음료수 부문에서 적합하다. 본 발명의 맥락에서, 식품 및 음료수 제제는 또한 식품 보충제, 예를 들어 식품 및 음료수 염료를 포함하는 제제 및 식이요법 식품 및 음료수를 의미하는 것으로 이해된다. 더욱이, 본 발명의 중합체 조성물은 또한 동물 영양을 위한 사료 보충제에 적합하다.

[0689] 본 발명의 중합체 조성물은 또한 식품 보충제 예컨대 물에 불용성인 비타민 및 프로비타민 예컨대 비타민 A, 비타민 A 아세테이트, 비타민 D, 비타민 E, 토코페롤 유도체 예컨대 토코페롤 아세테이트, 및 비타민 K 의 제형의 생산에 적합하다.

[0690] 약학적 투여 형태를 위한 외부 코팅

[0691] 상기 기재한 중합체 조성물은 약학적 조성물의 제조에 있어 특별히 적합하다. 이들은, 예를 들어, 특히 약학적 투여 형태를 위한 코팅 필름의 제조를 위한, 중합체성 필름 형성제로서 작용한다.

[0692] 약학적 투여 형태를 위한 본 발명의 코팅 필름용 제형 베이스는 약학 제형에 관해 상기 언급한 하나 이상의 추가의 약학적으로 허용가능한 보조제를 포함할 수 있다.

[0693] 적합한 보조제는 하기일 수 있다: 향미료, 맛 개선제, 감미제 (당, 당 알코올, 감미료, 예컨대 아스파탐, 사카린-Na, 나트륨 시클라메이트), 활제, 젖음제, 이형제, 가소화제, 접착방지제, 산화방지제, 안정화제, 세공 형성제, 중화제, 증백제, 염료, 안료, 살균제 또는 방부제, 증점제 등. 이러한 종류의 물질은, 예를 들어, [Fiedler, H. P. Lexikon der Hilfsstoffe für Pharmazie, Kosmetik und angrenzende Gebiete, 4th edition, Aulendorf: ECV-Editio-Cantor-Verlag, 1996] 에 기재되어 있다.

[0694] 보조제의 통상적인 양은 코팅 필름의 총 중량을 기준으로 0 내지 50 중량%, 바람직하게는 0 내지 20 중량%, 특히 0.01 내지 10 중량% 범위내이다.

[0695] 코팅 필름은, 예를 들어, 본 발명의 중합체 조성물과 하나 이상의 보조제를 긴밀 혼합함으로써 제조될 수 있다. 특히 바람직한 구현예에서, 본 발명의 중합체 조성물은 사전 건조 없이, 코팅 필름의 제조를 위해, 그대로 사용된다. 그러나, 우선 본 발명의 중합체 조성물을 건조 작업에 적용하고, 이렇게 수득한 중합체 조성물을 코팅 제조에 사용하는 것도 가능하다. 중합체 조성물은 이후 예를 들어 분말 형태로 또는 코팅 제조를 위한 용액 또는 용융물로서 사용될 수 있다.

[0696] 본 발명은 추가로 이와 같은 수성 중합체 조성물 또는 건조에 의해 그로부터 수득가능한 중합체 조성물을 포함하는 코팅 필름을 제공한다.

[0697] 본 발명은 추가로 하기를 포함하는 약학적 조성물을 제공한다:

[0698] A) 하나 이상의 본 발명의 중합체 조성물,

[0699] B) 하나 이상의 약학적으로 허용가능한 활성 성분 및

[0700] C) 임의적으로 하나 이상의 약학적으로 허용가능한 보조제.

[0701] 본 발명의 중합체 조성물은 약학적 조성물에서, 예를 들어 결합제 또는 코팅 필름을 제조하기 위해 작용할 수 있다. 여기서 기능적 효과는 통상 코팅 필름 또는 결합제의 건조 및/또는 필름화의 결과로서 얻어진다. 이러한 건조 및/또는 필름화는, 에너지 공급을 통해, 적용 공정에 상관없이, 진행될 수 있다. 이는 대류 (열), 복사 (자외선 또는 마이크로파) 또는 전도를 통해 이루어질 수 있다. 적용시 분산매로서 사용된 물은 공정 중에서 증발되고, 임의로는 증발을 촉진시키기 위해 감압이 적용될 수 있다.

[0702] 본 발명의 코팅 필름은, 예를 들어, 펠릿화, 캐스팅, 스프레딩을 통해, 또는 분무 적용에 의해 분말 형태로 또는 용융물로서 이용될 수 있다. 본 발명의 코팅 필름은 하나 이상의 추가의 중합체 성분을 추가적으로 포함할 수 있다.

- [0703] 본 발명의 제형은 강압제, 베타 수용체 차단제, 항당뇨병제, 진통제, 소염제, 항류머티즘제, 항고혈압제, 항정신제, 진정제, 진토제, 근육 이완제, 글루코코르티코이드, 케양성 대장염 또는 크론병 치료용 약물, 항알레르기약, 항생제, 항간질제, 혈전방지제, 항진균제, 진해제, 동맥경화치료제, 이뇨제, 효소, 효소 억제제, 통풍 치료제, 호르몬 및 그의 억제제, 심장 배당제, 면역치료제 및 사이토카인, 완하제, 지질 강하제, 위장 치료제, 편두통 치료제, 미네랄 물질 제제, 이과약 (otologics), 파킨슨병약, 감상선치료제, 진경약, 혈소판 응집 억제제, 비타민, 세포증식억제제 및 전이억제제, 식물약학물질, 화학요법제, 영양제, 비타민, 카로테노이드 및 아미노산 등, 바람직하게는 단리 또는 보호 형태로 투여될 수 있는 임의의 원하는 약학적 활성 성분을 기본적으로 투여하는데 있어 적합하다.
- [0704] 본 발명의 중합체 조성물은 바람직하게는 정제, 압출물, 미니정제, 캡슐, 연질 캡슐, 과립, 펠릿, 마이크로펠릿, 마이크로캡슐, 결정의 코팅에 사용된다. 코팅된 과립, 펠릿, 마이크로펠릿, 마이크로캡슐, 결정을 적합한 보조제와 배합하여 압착하여, 물에 빠르게 분해하여 코팅 미세 물당을 다시 방출시키는 정제를 수득한다. 이렇게 하여, MUPS 형태로 불리는 것, 복수의 단위 미립자 시스템을 제조하는 것이 가능하다. 이들은, 섭취 후, 본 발명의 코팅 조성물로 코팅된 서브유닛을 분해 및 방출시키는 정제이다. 이와 관련해 특히 중요한 것은 구강 분해물로 불리는 것, 즉 단시간 내에 입안에서 분해되어 맛-차폐 소형 물당을 방출시키는 정제이다.
- [0705] 특정 변형예에서, 본 발명의 중합체 조성물은 활성 성분을, 임의로는 상응하는 보조제와 함께, 펠릿화하는데 사용되며, 그 펠릿을 이후 압착하여 정제를 수득한다.
- [0706] 본 발명의 중합체 조성물은 또한 경피형 활성 성분 패치 또는 스프레이를 제조하는데 사용될 수 있다.
- [0707] 폴리에틸렌 글리콜 또는 지질 중에 집합물을 매립시키는 것도 마찬가지로 좌제 또는 질 의약 형태를 제조하는데 적합하다.
- [0708] 활성 성분 및 종종 쓴맛을 유발할 수 있고 유리하게는 본 발명의 코팅 필름으로 제형화될 수 있는 물질 부류를 본 발명의 코팅 필름 및 결합제와 함께 제형화할 수 있으며, 예를 들어, 다음과 같다.
- [0709] 진통제 및 항류머티즘약, 예컨대 파라세타몰, 디클로페낙, 아세클로페낙, 이부프로펜, 케토프로펜, 플루비프로펜, 아세틸살리실산, 레바아세틸메타돌 및 옥시코돈;
- [0710] 항정신제, 예컨대 프로메타진, 도네페질, 모다피닐, 네파조돈, 레복세틴, 세르틴돌 및 세르탈린;
- [0711] 항생제, 예컨대 에리트로마이신, 록시트로마이신, 클라리트로마이신, 그레파플록사신, 시프로플록사신, 레보플록사신, 스파르플록사신, 트로바플록사신 및 네비라핀;
- [0712] 배차 차단약, 예컨대 프로파놀롤, 메토프롤롤, 비소프롤롤 및 네비볼롤;
- [0713] 항당뇨약, 예컨대 메트포르민, 미글리톨 및 레파글리니드;
- [0714] H1-항히스타민, 예컨대 디펜히드라민, 펙소페나딘 및 미졸라스틴;
- [0715] H2 항히스타민, 예컨대 시메티딘, 파모티딘, 록사티딘, 니자티딘, 티클로피딘, 세티리진 및 라니티딘;
- [0716] 비타민, 예컨대 티아민 니트레이트 및 퀴니딘 술페이트, 아밀로프릴로스 HCl, 슈도에페드린 HCl, 실데나필, 토피라메이트, 그라니세트론, 레바미피드, 퀴닌 HCl, 등.
- [0717] 본 발명의 코팅 필름은 낮은 수증기 및 산소 투과성을 갖고 따라서 수증기 또는 산소에 특히 민감한 약물, 예를 들어 아세틸살리실산, 에날라프릴, 코르티손 아세테이트, 오메프라졸, 카로테노이드의 제형화 및 안정화를 가능하게 한다. 이 경우, 코팅은 보호 특성을 가진다.
- [0718] 더욱이, 본 발명의 코팅은 하나 이상의 구성성분을 외피화하여 상호 접촉을 회피함으로써 투여 형태의 활성 성분 또는 보조제를 분리하는데 사용될 수 있다.
- [0719] 본 발명의 외부 필름의 예기치않게 매우 양호한 적용 특성은 중합체 조성물의 예외적인 균질한 필름화, 필름의 낮은 점착성 및 코팅의 양호한 가요성 또는 신장성에 의해 가능해져, 필름 코팅이 정제 또는 펠릿 코어의 팽윤 시에도 찢어지지 않게 된다. 이와 관련해, 중합체는 통상 견고하고, 즉 그다지 가요성이지만 점착성이 있거나 또는 부드러운, 즉 가요성이지만 점착성이 있는 것 중 하나이기 때문에, 높은 가요성과 극히 낮은 점착성의 조합이 특히 놀라운 점이다.

- [0720] 중합체 조성물은 낮은 점성을 지니는데, 이는 분무 현탁물 중의 높은 고체 농도 및 매우 짧은 분무 공정이 달성될 수 있다는 것을 의미한다. 분무 현탁물의 고체 농도는 통상 10 내지 60 중량%, 바람직하게는 20 내지 50 중량%, 특히 25 내지 40 중량% 이다. 본 발명에 따라 사용되는 아미노기를 함유하는 고체 중합체를 기준으로 한 농도는 통상 5 내지 50 중량%, 바람직하게는 10 내지 40 중량%, 특히 20 내지 30 중량% 범위내이다. 낮은 점도는 분무 노즐에서 매우 미세하고 균일한 미립자화, 정제 또는 펠릿의 표면 상에 매우 양호한 퍼발림 및 빠르고 균일한 필름화를 보장한다. 염료 및 안료의 혼입은 표준 방식으로 실시되지만, 매우 간단하고 빠르며 무용매이다. 간단한 취급은 본 발명에 따라 사용되는 아미노기를 함유한 중합체 조성물이 분무 현탁물 중의 안료를 안정화시킨다는 점에서 기인한다. 따라서, 약 10 분 이내에, 즉석 분무형 현탁물이 제조될 수 있다.
- [0721] 본 발명의 약학적 조성물의 제형화 베이스는 바람직하게는 약학적으로 허용가능한 보조제를 포함한다. 약학적으로 허용가능한 보조제는 의약 분야, 식품 기술 및 관련 분야, 특히 관련 약전 (예, DAB, Ph. Eur. BP, USP, JP) 에 나열된 것, 및 생리학적 적응을 못하게 하지 않는 특성을 지닌 다른 보조제이다.
- [0722] 적합한 보조제는 하기일 수 있다: 활제, 유화제 및 현탁제, 방부제, 산화방지제, 항자극제, 킬레이화제, 에멀전 안정화제, 막 형성제, 겔 형성제, 약취 마스킹제, 수지, 하이드로콜로이드, 용매, 가용화제, 중화제, 투과 촉진제, 안료, 염료, 안정화제, 봉해제, 건조제, 불투명화제, 증점제, 왁스, 가소화제, 향, 감미제, 투과 저하용 보조제 등. 이러한 종류의 구성은 전문가 지식에 기초하며, 예를 들어 [Fiedler, H.P. Lexikon der Hilfsstoffe für Pharmazie, Kosmetik und angrenzende Gebiete, 4th ed., Aulendorf: ECV-Editio-Kantor-Verlag, 1996] 에 제시된 바와 같다.
- [0723] 특히 적합한 가소화제는, 예를 들어, 하기이다: 트리에틸 시트레이트, 트리부틸 시트레이트, 트리아세틴, 아세틸 트리에틸시트레이트, 라브라졸, 글리코푸롤, 폴리프로필렌글리콜 400.
- [0724] 외부 필름 코팅의 투과성은 무기 고체 (안료, 예컨대 활석, 카올린, 이산화티탄) 또는 친유성 유기 고체, 예컨대 지방, 왁스, 글리세라이드, 지방산, 예컨대 스테아르산, 지방 알코올, 예컨대 스테아릴 알코올을 혼입함으로써 추가로 저하될 수 있다.
- [0725] 본 발명의 약학적 조성물을 제조하기 위해, 활성 성분은 적합한 보조제 (부형제) 와 혼합되거나 희석될 수 있다. 보조제는 활성 성분의 비이클, 담체 또는 매질로서 작용할 수 있는 고체 또는 반고체 물질일 수 있다. 추가의 보조제는, 필요에 따라, 당업자에게 공지된 방식으로 첨가된다.
- [0726] 유사하게, 또한 수의과적 의약 투여 형태, 특히 반추위-안정한 형태, 및 또한 비타민, 카로테노이드, 미량 성분, 영양의학물질, 아미노산 및 식품 보조제를 함유하는 투여 형태를 제조하는 것이 가능하다. 후자는 또한 식품 또는 보조제로서 작용할 수 있다.
- [0727] 본 발명은 또한 멤브레인 제조를 위해, 화장품에서, 작물 보호에서, 종자 코팅에서, 식품 및 음료에서, 동물 영양에서, 접착제 원료로서, 제지를 위해, 가죽 또는 직물을 위한 결합제 또는 보조제로서, 항균 표면 코팅으로서, 부직포 분야에서, 세척 및 세정 조성물에서, 페인트의 제조를 위해, 건설 분야에서의, 상기 정의된 바와 같은 본 발명의 중합체 조성물의 용도를 제공한다.
- [0728] 본 발명을 이후 기재하는 도면 및 실시예에 의해 상세히 설명한다. 동시에, 도면 및 실시예는 본 발명을 제약하는 것으로 이해되어서는 안된다.
- [0729] 이어지는 도면 및 실시예에서, 하기 약어가 사용된다:
- [0730] EO: 에틸렌 옥시드
- [0731] PO: 프로필렌 옥시드
- [0732] BO: 부틸렌 옥시드
- [0733] M_n : 수 평균 분자량
- [0734] M_w : 중량 평균 분자량
- [0735] PET: 폴리에틸렌 테레프탈레이트
- [0736] T_L : 투명도 값

- [0737] n.d.: 미검출
- [0738] rad/s: 1 초 당 라디언 (radiant per second)
- [0739] pphm: 단량체 100 중량부 당 중량부 (parts per hundred monomer).
- [0740] 도면의 상세한 설명
- [0741] 도 1:
- [0742] 도 1 은 흰색 바탕 앞에 검은색 글자로 본 발명의 중합체 조성물 10 을 기반으로 한 필름의 이미지를 나타낸다.
- [0743] 실시예
- [0744] I) 분석:
- [0745] I.a) 수 용해성의 측정
- [0746] 수 용해성을 측정하기 위해, 5 g 의 특정 중합체 조성물을 1 l 비이커 안에 넣고, 미리 40 °C 로 가열한 900 ml 의 물을 첨가하였다. 혼합물을 20 분 동안 40 °C 에서 자석 교반기를 이용해 교반하고, 수산화나트륨 용액 으로 pH 를 8 로 조절하였다. 수-용해성 중합체 겔은 투명하거나 약간 불투명한 용액을 생성하였다.
- [0747] I.b) 중량 평균 분자량 (M_w) 의 측정:
- [0748] 중합체의 중량 평균 분자량은 겔 투과 크로마토그래피 (GPC) 에 의해 측정하였다. 이를 위해, 이하의 기기 및 크로마토그래피법을 이용하였다:
- [0749] 표준물: 폴리아크릴산, 중화 형태
- [0750] 용리액: 탈이온수 중의 0.08 mol/l Tris, pH 7.0, + 0.15 mol/l NaCl + 0.01 mol/l NaN₃
- [0751] 유량: 0.8 ml/min
- [0752] 칼럼 세트: 1 개의 프리칼럼 (l = 5 cm), 2 개의 분리 칼럼 (각각 l = 30 cm)
- [0753] 칼럼 온도: 35 °C
- [0754] 검출기: DRI (굴절률 검출기) Agilent 1100
- [0755] I.c) 유리 전이 온도 (T_g) 의 측정
- [0756] 유리 전이 온도는 자체 공지된 방식으로 동적 시차 열량계 (DSC: 시차 주사 열량계) 에 의해 측정하였다. DSC 측정은 100 °C 로 가열한 열적 조절된 샘플에 대해 실시하고, 실제 측정 전에 빠르게 냉각시켰다. 유리 전이 온도는 20 K/min 의 가열 속도 및 냉각 속도로 개방 알루미늄 도가니에서 질소 하에 측정하였다.
- [0757] I.d) 건조 후 수분 함량의 측정
- [0758] 미립자 중합체의 수분 함량을 Karl Fischer 적정을 통한 전해식 수단에 의해 측정하였다.
- [0759] II) 제조예:
- [0760] 일반적인 제조 방법
- [0761] 3 개의 피드, 질소 유입구 및 앵커 교반기가 구비된 유리 반응기를 먼저 폴리에테르 성분 (PE), 연쇄 전달제 (CTA) 및 용매 (S) 를 표 1 또는 표 2 에 따른 양으로 채우고, 수 분간 질소 퍼징하고, 75 °C 로 가열하였다. 이후, 피드 1-3 을 동시에 75 °C 에서 100 회전/분으로 4 시간 안에 교반하면서 초기 충전물에 첨가하였다. 피드 1 은 단량체 (M) 를 포함하고, 피드 2 는 소량의 비이온성 계면활성제 (PE) 및/또는 용매 (S) 에 용해 시킨 개시제 (FRI) 를 포함하고, 피드 3 은 추가량의 연쇄 전달제 (CTA) 및 임의로 용매를 포함하였다. 피드 1, 2 및 3 의 첨가 후, 혼합물을 75 °C 에서 100 회전수/분으로 추가 시간 동안 교반하여 중합을 지속하였다. 이후, 중합체를 비이커에 붓고, 실온으로 즉시 냉각시켰다.
- [0762] 본 발명의 중합체 조성물의 제조를 위해, 이하의 공급원료를 사용하였다:
- [0763] M1: 아크릴산

- [0764] M2: 메타크릴산
- [0765] PE1: C_xH_{2x+1}/C_yH_{2y+1} (어느 하나의 말단이 종결되고 자유 OH 기를 가지며, x, y = 6-14 임) 를 갖는 폴리에틸렌 옥사이드
- [0766] PE2: 20 EO 를 갖는 C_{13} 옥소 알코올 에톡실레이트
- [0767] PE3: 50% 의 EO 함량을 갖는 프로폭실화 에틸렌 글리콜
- [0768] PE4: 폴리에틸렌 글리콜, 분자량 400 g/mol
- [0769] PE5: 폴리프로필렌 글리콜, 분자량 400 g/mol
- [0770] PE6: 알킬 폴리글루코시드
- [0771] R1: 2-머캅토에탄올
- [0772] S1: 물
- [0773] S2: 이소프로판올
- [0774] FRI1: tert-부틸 퍼옥소네오데카노에이트 (순도: 97%) (CAS No. 26748-41-4)
- [0775] FRI2: 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘) 디히드로클로라이드 (CAS No. 2997-92-4)
- [0776] 실시예 1 내지 15 의 본 발명의 중합체 조성물을 상기 기재된 일반적인 제조 방법에 의해 제조하였다. 사용된 단량체 성분 (M) 은 아크릴산 또는 메타크릴산이었다. 사용된 (메트)아크릴산 및 특정 폴리에테르 성분 (PE) 을, 중합체 혼합물 중의 용매 (S), 개시제 (FRI) 및 연쇄 전달제 (CTA) 의 양을 매우 다양하게 하여, 제시된 중량 비율로 첨가하였다. 공급원료의 양 ([g] 으로 나타냄) 을 하기 표 1 및 2 에 요약한다.
- [0777] 실시예 1 내지 9 의 중합체 조성물은 우선 겔 형태 또는 용매-함유 고체 형태로 수득되었다. 합성 후, 각각의 중합체 조성물 약 100 g 을 알루미늄 디쉬 안에 넣고, 우선 80 °C 및 표준 압력에서 이후 50 °C 및 100 mbar 에서 건조 캐비닛 안에서 추가 건조하였다. 이렇게 수득한 고체 중합체 물질을 절구공이에서 빻았다. 수득한 고체 중합체 조성물의 농도 및 분석 파라미터를 하기 표 3 에 요약한다.

표 1

실시 예 번호	초기 충전		피드 1	피드 2		피드 3	
	PE [g] (PE no.)	S [g] (S no.)	M [g]	FRI [g] (FRI no.)	S [g] (S no.)	CTA [g]	S [g] (S no.)
1	120 (1)	162 (1)	360 (1)	8.45 (1)	30 (2)	18 (1)	--
2	120 (1)	162 (1)	297 (1) + 63 (2)	9.1 (2)	41 (1)	18 (1)	--
3	120 (1)	162 (1)	252 (1) + 108 (2)	9.1 (2)	41 (1)	18 (1)	--
4	120 (1)	162 (1)	164 (1) + 196 (2)	9.1 (2)	41 (1)	18 (1)	--
5	200 (1)	263 (1)	158 (1) + 442 (2)	15.2 (2)	75 (1)	30 (1)	--
6	120 (1)	162 (1)	360 (2)	9.1 (2)	41 (1)	18 (1)	--
7	160 (1)	162 (1)	146 (1) + 174 (2)	8.1 (2)	42 (1)	16 (1)	--
8	150 (1)	243 (1)	273 (1) + 327 (2)	15.2 (2)	75 (1)	30 (1)	--
9	120 (1)	231 (1)	273 (1) + 327 (2)	15.2 (2)	75 (1)	30 (1)	--
10	256 (1)	259 (1)	512 (1)	12 (1)	41 (2)	26 (1)	--

표 2

실시예 번호	초기 충전		피드 1	피드 2		피드 3	
	PE [g] (PE No.)	S [g] (S no.)	M [g]	FRI [g] (FRI no.)	S [g] (S no.)	CTA [g]	S [g] (S no.)
11	250 (2)	247 (1)	500 (1)	3.55 (2)	46 (1)	10 (1) + 27 (2)	28 (1)
12	250 (3)	247 (1)	500 (1)	3.55 (2)	46 (1)	10 (1) + 27 (2)	28 (1)
13	250 (4)	247 (1)	500 (1)	3.55 (2)	46 (1)	10 (1) + 27 (2)	28 (1)
14	250 (5)	247 (1)	500 (1)	3.55 (2)	46 (1)	10 (1) + 27 (2)	28 (1)
15	250 (6)	247 (1)	500 (1)	3.55 (2)	46 (1)	10 (1) + 27 (2)	28 (1)

표 3

실시예 번호	Mw [g/mol]	형태	Tg [°C]	H ₂ O 농도 [%]
1	5700	펠릿	32	1.6
2	3800	펠릿	44	1.2
3	4200	펠릿	51	1.4
4	3500	펠릿	60	1.8
5	4100	펠릿	96	n.d.
6	3500	펠릿	108	5.5
7	3700	펠릿	39	1.9
8	4200	펠릿	74	n.d.
9	4500	펠릿	90	n.d.
10	4400	필름	13	n.d.

n.d. = 미측정

III) 중합체 필름의 제조를 위한 예시:

실시예 10의 중합체 조성물을 80 °C로 가열하여 완전히 액화시키고, 120 μm 코팅 바를 이용해 편평한 Si 표면 상에 코팅하였다. 이후, 필름을 24 시간 동안 실온에서 건조시켰다. 가요성 필름이 얻어졌으며, 이는 pH 8 및 40 °C에서 양호한 수 용해성을 가졌다.

도 1은 흰색 바탕 앞에 검은색 글자로 본 발명의 중합체 조성물 10을 기반으로 한 필름의 이미지를 나타낸다.

IV) 활성 성분-함유 중합체 필름의 제조를 위한 예시:

실시예 10의 중합체 조성물을 70 °C로 가열함으로써 액화시켰다. 그 후, 1% (w/w)의 바실러스 sp. 프로테아제 P3111 (Sigma Aldrich) 효소를, 균일한 혼합물이 형성될 때까지 교반하에 첨가하였다. 액체 중합체 조성물을 120 μm 코팅 바를 이용해 Si 표면 상에 코팅하고, 즉시 실온으로 냉각시켰다. 이후, 필름을 24 시간 동안 실온에서 건조시켰다. 가요성 필름이 수득되었으며, 이는 매립된 효소의 방출 (AAPF 프로테아제 활성법에 의해 측정) (AAPF = 알라닌 (A) - 알라닌 (A) - 프롤린 (P) - 페닐알라닌 (F))과 함께 pH 8 및 40 °C에서 양호한 수 용해성을 가졌다.