



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0093650
 (43) 공개일자 2019년08월09일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C11D 17/04 (2006.01) *B32B 27/08* (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) *C08L 1/10* (2006.01)
C08L 1/12 (2006.01) *C08L 29/04* (2006.01)
C08L 33/14 (2006.01) *C08L 5/02* (2006.01)
C11D 17/06 (2006.01) *C11D 17/08* (2006.01)
C11D 3/37 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C11D 17/042 (2013.01)
C08J 5/18 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7020215
- (22) 출원일자(국제) 2017년12월15일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2019년07월11일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2017/083133
- (87) 국제공개번호 WO 2018/109201
 국제공개일자 2018년06월21일
- (30) 우선권주장
 16204781.5 2016년12월16일
 유럽특허청(EPO)(EP)
 17189669.9 2017년09월06일
 유럽특허청(EPO)(EP)

- (71) 출원인
바스프 에스이
 독일 루트비히샤펜 67056, 칼-보쉬-슈트라세 38
- (72) 발명자
푸히스 야닉
 독일 67056 루트비히샤펜 칼-보쉬-슈트라세 38
데터링 위르겐
 독일 67056 루트비히샤펜 칼-보쉬-슈트라세 38
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **세척 및 세정 다층 필름, 이의 제조 방법 및 용도**

(57) 요약

본 발명은 하나 이상의 α, β -에틸렌성 불포화 카르복실산 또는 이의 염 또는 무수물을 함유하는 단량체 조성물의 라디칼 중합에 의해 획득가능한 중합체 조성물을 포함하거나 이로 이루어지는 하나 이상의 층을 포함하는 세척 및 세정 다층 필름에 관한 것으로서, 라디칼 중합이 하나 이상의 폴리에테르 성분의 존재 하에서 수행되는 다층 필름에 관한 것이다. 추가로 본 발명은 이와 같은 다층 필름의 제조 방법, 이와 같은 다층 필름의 용도 및 이와 같은 다층 필름을 포함하거나 이로 이루어지는 세척 또는 세정 조성물 부분의 커버링 또는 코팅에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08L 1/10 (2013.01)
C08L 1/12 (2013.01)
C08L 29/04 (2013.01)
C08L 31/02 (2013.01)
C08L 33/14 (2013.01)
C08L 5/02 (2013.01)
C11D 17/06 (2013.01)
C11D 17/08 (2013.01)
C11D 3/37 (2013.01)

(72) 발명자

마이제 마르쿠스

독일 67056 루트비히샤펜 칼-보쉬-슈트라쎬 38

슈미트-한스베르크 벤야민

독일 67056 루트비히샤펜 칼-보쉬-슈트라쎬 38

에스퍼 클라우디아

독일 67056 루트비히샤펜 칼-보쉬-슈트라쎬 38

노이만 예쎬카

독일 67056 루트비히샤펜 칼-보쉬-슈트라쎬 38

명세서

청구범위

청구항 1

분자 당 평균 3 내지 12 개의 알킬렌 옥시드 단위를 갖는 하나 이상의 C₈-C₁₈-알킬 폴리옥시알킬렌 에테르 PE)의 존재 하에서, α, β-에틸렌성 불포화 모노- 및 디카르복실산, α, β-에틸렌성 불포화 모노- 및 디카르복실산의 염, α, β-에틸렌성 불포화 모노- 및 디카르복실산의 무수물 및 이의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 단량체 A) 를 포함하는 단량체 조성물 M1) 의 자유-라디칼 중합에 의해 수득가능한 중합체 조성물 P1) 을 포함하거나 이로 이루어지는 하나 이상의 층을 포함하는 세척- 및 세정-활성 다층 필름.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 하기로부터 선택된 하나 이상의 중합체 P2) 를 포함하거나 이로 이루어지는 하나 이상의 추가 층을 포함하는 다층 필름:

- 천연 및 개질된 다당류,
- 비닐 알코올, 비닐 에스테르, 알콕시화 비닐 알코올 또는 이의 혼합물에서 유래하는 반복 단위를 포함하는 동종- 및 공중합체,
- N-비닐피롤리돈, N-비닐카프로락탐, N-비닐이미다졸, 2-비닐피리딘, 4-비닐피리딘, 마지막 세 단량체의 염, 비닐피리딘 N-옥시드, N-카르복시메틸-4-비닐피리딘 할라이드 및 이의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 공중합 단량체를 포함하는 동종- 및 공중합체,
- 아크릴산 및/또는 메타크릴산의 동종- 및 공중합체, 특히 아크릴산, 아크릴릭 염 및 이의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 공중합 아크릴릭 단량체, 및 말레산, 말레산 무수물, 말레익 염 및 이의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 공중합 말레익 단량체를 포함하는 공중합체,
- 아크릴산, 메타크릴산, 이의 염 및 이의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 공중합 (메트)아크릴릭 단량체 및 (메트)아크릴산의 C₁-C₈-알킬 에스테르, C₂-C₁₀ 올레핀, 스티렌 및 α-메틸스티렌으로부터 선택된 하나 이상의 공중합 소수성 단량체를 포함하는 공중합체,
- 말레산, 말레산 무수물, 말레익 염 및 이의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 공중합 말레익 단량체 및 하나 이상의 공중합 C₂-C₈ 올레핀을 포함하는 공중합체,
- 아크릴아미드 및/또는 메타크릴아미드의 동종- 및 공중합체,
- 폴리아미노산,
- 수용성 또는 수분산성 폴리아미드,
- 폴리알킬렌 글리콜, 폴리알킬렌 글리콜의 모노- 또는 디에테르, 및
- 이의 혼합물.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 중합체 P2) 가 하기로부터 선택되는 다층 필름:

- 셀룰로오스 에테르 및 셀룰로오스 에스테르,
- 비닐 알코올, 비닐 에스테르, 알콕시화 비닐 알코올 또는 이의 혼합물에서 유래하는 반복 단위를 포함하는 동종- 및 공중합체,
- 폴리비닐피롤리돈 동종중합체, 폴리비닐이미다졸 동종중합체, 공중합 비닐피롤리돈 및 비닐이미다졸을 포함하는 공중합체, 폴리비닐피리딘 N-옥시드, 폴리-N-카르복시메틸-4-비닐피리딘 할라이드로부터 선택된 중합체,
- 이의 혼합물.

청구항 4

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서, 중합체 P2) 가 셀룰로오스 유도체, 바람직하게는 카르복시알킬 셀룰로오스 및 이의 염, 술포알킬 셀룰로오스 및 이의 염, 셀룰로오스의 산성 황산 에스테르 염, 알킬 셀룰로오스, 히드록시알킬 셀룰로오스, 히드록시알킬 알킬 셀룰로오스 및 이들 셀룰로오스 유도체 중 둘 이상의 혼합물로부터 선택되는 다층 필름.

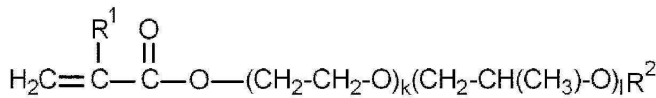
청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 단량체 조성물 M1) 이 하나 이상의 단량체 A) 이외에, 올레핀성 불포화 술포산, 올레핀성 불포화 술포산의 염, 올레핀성 불포화 포스폰산, 올레핀성 불포화 포스폰산의 염 및 이의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 단량체 B) 를 포함하는 다층 필름.

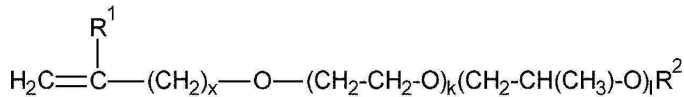
청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 단량체 조성물 M1) 이 부가적으로 하기로부터 선택된 하나 이상의 공단량체 C) 를 포함하는 다층 필름:

- C1) 자유-라디칼 중합성 α, β -에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 질소 헤테로사이클,
- C2) 아미드 기를 함유하는 단량체,
- C3) 일반식 (I.a) 및 (I.b) 의 화합물



(I.a)



(I.b)

[식 중,

알킬렌 옥시드 단위의 순서는 임의적이고,

x 는 0, 1 또는 2 이고,

k 및 l 은 독립적으로 0 내지 100 의 정수이고, k 및 l 의 합은 적어도 2, 바람직하게는 적어도 5 이고,

R¹은 수소 또는 메틸이고,

R²는 수소 또는 C₁-C₄-알킬임],

및 상기 언급된 단량체 C1) 내지 C3) 중 둘 이상의 혼합물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 단량체 조성물 M1) 이, 총 중량을 기준으로, 0.1 중량% 미만, 바람직하게는 0.05 중량% 미만, 특히 0.001 중량% 미만의 분자 당 둘 이상의 자유-라디칼 중합성 α, β -에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 가교결합 단량체를 포함하는 다층 필름.

청구항 8

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 단량체 조성물 M1) 이 분자 당 둘 이상의 자유-라디칼 중합성

α, β -에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 임의의 가교결합 단량체를 포함하지 않는 다층 필름.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 자유-라디칼 중합에 사용되는 단량체 조성물 M1) 이 아크릴산 및/또는 아크릴산 염을 포함하거나 이로 이루어지는 다층 필름.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 단량체 조성물 M1) 의 자유-라디칼 중합이 알킬렌 옥시드 단위로서 단지 에틸렌 옥시드 단위만을 혼입하는 하나 이상의 C₈-C₁₈-알킬 폴리옥시알킬렌 에테르의 존재 하에서 실시되는 다층 필름.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, C₈-C₁₈-알킬 폴리옥시알킬렌 에테르가 분자 당 평균 3 내지 10 개의 에틸렌 옥시드 단위, 바람직하게는 분자 당 평균 5 내지 9 개의 에틸렌 옥시드 단위를 포함하는 다층 필름.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 층이 하나 이상의 첨가제를 포함하고/하거나 하나 이상의 첨가제가 적어도 두 층 사이에 존재하고, 상기 첨가제가 바람직하게는 비이온성, 음이온성, 양이온성 및 양쪽성 계면활성제, 빌더, 착화제, 예컨대 메틸글리신디아세트산, 글루타민디아세트산, 글루탐산 디아세트산 및 시트르산 및 이의 소듐 및 포타슘 염, 표백제, 효소, 염기, 부식 억제제, 소포제 및 발포 억제제, 습윤제, 염료, 안료, 향료, 충전제, 타블렛화 보조제, 봉해제, 증점제, 가용화제, 유기 용매, 전해질, pH 조정제, 퍼폼 캐리어, 고미 물질, 형광물질, 퍼폼성물질, 재침착방지제, 형광 증백제, 회색화 억제제, 수축방지제, 주름방지제, 염료 전사 억제제, 항균 활성 성분, 산화방지제, 황색화방지제, 부식 억제제, 대전방지제, 다립질 보조제, 소수성화 및 함침제, 팽창방지 및 슬립방지제, 가소제, 스캐빈저, 중합체 조성물 P1) 및 중합체 P2) 이외의 중합체, 기체 투과성 및 수증기 투과성 개질제, 대전방지제, 활택제, 슬립제 및 UV 흡수제 및 이의 혼합물로부터 선택되는 다층 필름.

청구항 13

하기와 같은, 제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 따른 다층 필름의 제조 방법:

- a1) 필름을 형성할 수 있는 제 1 자유-유동 조성물을 캐리어 물질에 적용하여 제 1 층을 수득하는 단계,
- a2) 캐리어 물질에 적용된 제 1 층을 임의로 점도 증가시키는 단계,
- a3) 필름을 형성할 수 있는 제 2 자유-유동 조성물을 단계 a1) 또는 단계 a2) 에서 수득된 제 1 층에 적용하여 제 2 층을 수득하는 단계,
- a4) 제 2 층을 임의로 점도 증가시키는 단계,
- a5) 단계 a3) 을 필름을 형성할 수 있는 추가의 조성물로 임의로 반복하여 추가 층을 수득한 다음, 단계 a4) 를 임의로 반복하는 단계로서, 단계 a3) 및 a4) 를 한 번 이상 반복할 수 있는 단계,
- a6) 캐리어 물질에 적용된 층을 임의로 추가 점도 증가시키는 단계,
- a7) 수득된 다층 필름을 임의로 캐리어 물질로부터 탈착하는 단계,

단, 각각의 자유-유동 조성물은 필름을 형성할 수 있는 성분을 포함하고, 독립적으로 하나 이상의 중합체 조성물 P1), 하나 이상의 중합체 P2) 또는 이의 혼합물로부터 선택되고, 단 하나 이상의 자유-유동 조성물 및/또는 캐리어 물질은 제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 정의된 중합체 조성물 P1) 을 포함하거나 이로 이루어짐.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 중합체 조성물 P1) 이 하기에 의해 제공되는 다층 필름의 제조 방법:

A) α , β -에틸렌성 불포화 모노- 및 디카르복실산, α , β -에틸렌성 불포화 모노- 및 디카르복실산의 염, α , β -에틸렌성 불포화 모노- 및 디카르복실산의 무수물 및 이의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 단량체 A) 를 포함하는 단량체 조성물 M1) 을 제공하는 단계,

B) 분자 당 3 내지 12 개의 알킬렌 옥시드 단위를 갖는 하나 이상의 C_8 - C_{18} -알킬 폴리옥시알킬렌 에테르 및 임의로 하나 이상의 첨가제의 존재 하에서, 단계 a) 에서 제공된 단량체 조성물 M1) 을 자유-라디칼 중합에 적용시키는 단계.

청구항 15

제 14 항에 있어서, 단계 B) 의 자유-라디칼 중합이, 분자 당 3 내지 12 개의 알킬렌 옥시드 단위를 갖는 적어도 일부의 C_8 - C_{18} -알킬 폴리옥시알킬렌 에테르 및 임의로, 존재하는 경우, 적어도 일부의 용매를 초기 충전하고, 단계 a) 에서 제공된 적어도 일부의 단량체 조성물 M) 및 하나 이상의 자유-라디칼 개시제를 초기 충전물에 공급하는 공급 (feed) 방식으로 실시되는 다층 필름의 제조 방법.

청구항 16

세척 조성물 또는 세정 조성물로서의, 제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 정의되거나 제 13 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 정의된 방법으로 수득가능한 다층 필름의 용도.

청구항 17

액체 또는 고체 세척 및 세정 조성물의 적어도 부분 외피화 (ensheathing) 를 위한, 제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 정의되거나 제 13 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 정의된 방법으로 수득가능한 다층 필름의 용도.

청구항 18

세탁물로부터 오염물의 탈착을 개선시키는 것 (일차 세척력의 개선) 및/또는 세탁물에 대한 탈착된 오염물의 재침착을 방지하는 것 (이차 세척력의 개선) 및/또는 염료 전사를 방지하는 것을 위한 세척 조성물에서의, 제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 정의되거나 제 13 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 정의된 방법으로 수득가능한 다층 필름의 용도.

청구항 19

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 정의되거나 제 13 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 정의된 방법으로 수득가능한 다층 필름을 포함하거나, 이로 이루어지는 세척 조성물 부분 또는 세정 조성물 부분을 위한 외피 또는 코팅.

청구항 20

하기를 포함하는 세척 또는 세정 조성물:

A) 제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 정의되거나 제 13 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 정의된 방법으로 수득가능한 세척- 및 세정-활성 다층 필름을 포함하거나 이로 이루어지는 하나 이상의 외피 및/또는 코팅,

B) 하나 이상의 계면활성제,

C) 임의로 하나 이상의 빌더,

D) 임의로 하나 이상의 표백 시스템,

E) 임의로 바람직하게는 효소, 염기, 부식 억제제, 소포제 및 발포 억제제, 염료, 향료, 충전제, 타블렛화 보조제, 붕해제, 증점제, 가용화제, 유기 용매, 전해질, pH 조정제, 퍼폼 캐리어, 고미 물질, 형광물질, 퍼폼성물질, 재침착방지제, 형광 증백제, 회색화 억제제, 수축방지제, 주름방지제, 염료 전사 억제제, 향균 활성 성분, 산화방지제, 황색화방지제, 부식 억제제, 대전방지제, 다립질 보조제, 소수성화 및 함침제, 팽창방지 및 슬립방지제 및 UV 흡수제로부터 선택된, 하나 이상의 추가의 첨가제, 및

F) 임의로 물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 하나 이상의 α, β -에틸렌성 불포화 카르복실산 또는 이의 염 또는 무수물을 포함하는 단량체 조성물의 자유-라디칼 중합에 의해 수득가능한 중합체 조성물을 포함하거나 이로 이루어지는 하나 이상의 층을 포함하는 세척- 및 세정-활성 다층 필름에 관한 것으로서, 자유-라디칼 중합은 하나 이상의 폴리에테르 성분의 존재 하에서 실시된다. 본 발명은 추가로 이와 같은 다층 필름의 제조 방법, 이와 같은 다층 필름의 용도 및 이와 같은 다층 필름을 포함하거나 이로 이루어지는 세척 또는 세정 조성물 부분용 외피 (sheath) 또는 코팅에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리비닐 알코올의 수용성 필름은 부분으로서 액체, 겔 및 고체 형태의 세척 및 세정 조성물의 포장을 위해 사용될 수 있다는 것이 알려져 있다. 세척 및 세정 방법의 시작시에 폴리비닐 알코올 필름은 용해되어, 세척 및 세정 조성물을 방출하고, 따라서 이들은 이의 효과를 나타낼 수 있다. 소비자를 위한 부분 (단일 용량 단위 또는 모노 용량 단위로 지칭됨) 으로 포장된 세척 및 세정 조성물의 이점은 다양하다. 이는 부정확한 용량의 회피, 핸들링의 용이성, 및 소비자가 세척 및 세정 조성물의 구성성분과 물리적으로 접촉하지 않는다는 사실을 포함한다. 이는 부가적으로 또한 부분 포장된 세척 및 세정 조성물에 대한 신호를 유도하는 미적 측면도 포함한다. 현재의 투여 형태는 다수의 별도 제형화된 활성 성분 및 보조제를 포함할 수 있으며, 이는 세정 방법에서 개별적으로 방출된다. 상기 다중챔버 시스템은 예를 들어 비상용성 구성성분의 분리를 허용하여, 새로운 제형 개념의 생성을 허용한다. 세척 또는 세정 조성물 부분 (단일 단위 용량) 의 총 중량 중 폴리비닐 알코올 필름의 비율은 적용에 따라 2 중량% 내지 20 중량% 이다.

[0003] 폴리비닐 알코올 필름의 하나의 단점은 이들이 단지 포장 물질로서 작용하고, 세척 및 세정 성능에 대해서는 전혀 기여하지 않는다는 점이다. 따라서, 세척- 및 세정-활성 중합체 필름에 대한 요구가 존재한다.

[0004] Lev Bromberg 는 Journal of Physical Chemistry B (1998), 102, 11, 1956-1963 에서 겔 형성이 열가역적인 물질 (이의 제조는 PEO-PPO-PEO 블록 공중합체의 존재 하에서 아크릴산을 중합하는 것을 수반함) 을 기재한다. 반응을 외부 용매의 부재 하에서 진행함으로써, 수득된 생성물의 높은 비율의 분지화 및 가교결합이 달성된다. 이들은 수용성도 아니고, 투명하지도 않다. 이들 중합체에 관해 언급되는 가능한 사용 분야는 단지 매우 일반적으로 약학 및 식품 보조제이다 (p. 1956, 왼쪽 컬럼, "Introduction").

[0005] Lev Bromberg 는 Ind. Eng. Chem. Res. 1998, 37, 4267-4274 에서, PEO-PPO-PEO 블록 공중합체의 존재 하에서 특히 부분 중화된 아크릴산의 중합에 의한 폴리에테르-개질된 폴리아크릴산을 기재한다.

[0006] WO 2005/012378 은 음이온성 단량체의 수용해성 중합체의 수분산액 및 수성 시스템용 증점제로서의 이의 용도를 기재한다. 이의 제조를 위해, 상이한 부류로부터의 두 수용성 중합체의 존재 하에서 음이온성 단량체가 중합되고, 이는 또한 폴리알킬렌 글리콜을 포함할 수 있다. 실시예 4 (페이지 19, 라인 14-27) 는 2 가지 상이한 폴리프로필렌 글리콜 및 말토크스트린의 존재 하의 아크릴산의 중합에 관한 것이다. 상기 분산액은 특히 퍼스널 케어 제품 및 세척 및 세정 조성물에서 사용된다. 필름 형태의 사용은 기재되어 있지 않다.

[0007] WO 2015/000969 는 식기세척기용 제형에서의, 하기와 같은 방법에 의해 수득가능한, 겔 형태의 중합체 조성물의 용도를 기재한다:

- [0008] a) 하기로 이루어지는, 단량체 조성물 M1) 이 제공되고:
- [0009] A) 하나 이상의 α, β -에틸렌성 불포화 산, 및
- [0010] B) 단량체 조성물 M1) 의 총 중량을 기준으로 0 중량% 내지 0.1 중량% 의, 분자 당 둘 이상의 중합성 α, β -에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 가교결합 단량체,
- [0011] b) 단계 a) 에서 제공된 단량체 조성물 M1) 이, 적어도 200 g/mol 의 수평균 분자량을 갖는 폴리에테롤 및 이의 모노- 및 디-(C₁-C₆-알킬) 에테르, 폴리에테르 기를 함유하는 계면활성제 및 이의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 폴리에테르 성분 PE) 의 존재 하에서 자유-라디칼 중합에 적용된다.

[0012] 다시 한 번, 필름 형태의 용도에 대한 설명은 없다.

- [0013] WO 2015/000971 은 WO 2015/000969 에 기재된 바와 같은 추가 사용을 위한 겔 형태 (그러나, 필름 형태는 아님) 의 중합체 조성물의 용도를 기재한다.
- [0014] WO 2015/000970 는, 하기와 같은, 특히 필름 형태 또는 기재 상의 고체 코팅 형태 또는 입자 형태의 고체 중합체 조성물의 제조 방법을 기재한다:
- [0015] a) 하기를 포함하는 단량체 조성물 M1) 이 제공되고:
- [0016] A) 하나 이상의 α, β -에틸렌성 불포화 카르복실산, 및
- [0017] B) 단량체 조성물 M1) 의 총 중량을 기준으로 0.1 중량% 미만의, 분자 당 둘 이상의 중합성 α, β -에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 가교결합 단량체,
- [0018] 및
- [0019] b) 단계 a) 에서 제공된 단량체 조성물 M1) 이 적어도 200 g/mol 의 수평균 분자량을 갖는 폴리에테롤 및 이의 모노- 및 디-(C₁-C₆-알킬) 에테르, 폴리에테르 기를 함유하는 계면활성제 및 이의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 폴리에테르 성분 PE) 의 존재 하의 자유-라디칼 중합에 적용된다.
- [0020] WO 01/00781 은 하나 이상의 세척-, 세정- 또는 식기세척-활성 제제를 포함하는 활성 성분 부분 팩 및 세척-, 세정- 또는 식기세척-활성 제제를 전부 또는 일부 감싸는 엔벨로프 (envelope) 를 기재하고, 여기서 엔벨로프는 세척, 세정 또는 식기세척 조건 하에서 가용성이고, 결합 형태의 세척-, 세정- 또는 식기세척-활성 제제의 하나 이상의 개별 성분을 포함한다. 엔벨로프의 물질 그 자체가 세척 또는 세정 작업에서 활성을 갖는다는 것은 언급되어 있지 않다.
- [0021] 공개되지 않은 유럽 특허 출원 16160745.2 는, 분자 당 평균 3 내지 12 개의 알킬렌 옥시드 단위를 갖는 하나 이상의 C₈-C₁₈-알킬 폴리옥시알킬렌 에테르의 존재 하에서, α, β -에틸렌성 불포화 카르복실산, α, β -에틸렌성 불포화 카르복실산의 염 및 이의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 단량체 A) 를 포함하는 단량체 조성물 M1) 의 자유-라디칼 중합에 의해 수득가능한 중합체 조성물 P1) 을 포함하거나 이로 이루어지는 모노라미나 (monolaminar) 세척- 및 세정-활성 중합체 필름에 관한 것이다. 또한 기재된 것은 이와 같은 세척- 및 세정-활성 중합체 필름의 제조 방법, 이와 같은 중합체 필름의 용도 및 이와 같은 중합체 필름을 포함하거나 이로 이루어지는 세척 또는 세정 조성물 부분용 외피 또는 코팅이다. 다중라미나 중합체 필름에 대한 설명은 없다.
- [0022] US 2011/0301070 은 필름 형태의 캐리어, 하나 이상의 활성 성분 및 열발생제 및 분해 가속화제로부터 선택된 하나 이상의 작용제를 포함하는 수용성 스트립을 기재한다. 필름 형태의 캐리어는 수용성 중합체를 포함하고, 이는 필름 형태의 캐리어가 물에서 용해될 수 있도록 하고, 이렇게 함으로써 활성 성분(들)을 방출하도록 한다. 활성 성분 및 작용제는 필름 형태의 캐리어로 혼합되거나 적용될 수 있다. 언급된 적합한 수용성 중합체는 다수의 상이한 아크릴레이트 중합체, 폴리비닐 알코올 및 다당류이다. 수용성 스트립은 제거가능한 보호성 코팅을 전부 또는 일부 제공하여, 이의 사용 전 산소 및/또는 물로부터 이를 보호할 수 있도록 한다.
- [0023] EP 0 957 158 A1 은 두 표면에 수용성 시트를 갖는, 무(無)-포스페이트, 계면활성제-함유 세제 조성물의 얇은 층을 포함하는, 세척용 시트형 물품을 기재한다. 수용성 시트는 수용성 중합체 섬유로 구성된 수용성 필름 또는 텍스타일을 포함할 수 있다. 언급된 적합한 수용성 중합체는 폴리비닐 알코올, 폴리비닐피롤리돈, 폴루란, 폴리아크릴아미드, 폴리(메트)아크릴산, 폴리에틸렌 옥시드, 카르복시메틸 셀룰로오스 및 히드록시알킬 셀룰로오스를 포함한다.
- [0024] 적어도 두 필름 라미나로 구성된 층 구성을 갖는 다층 필름이 제공될 수 있다는 것이 알려져 있다.
- [0025] WO 2010/069553 은 하기로 구성된, 적어도 플러시가능한 (flushable) 열가소성 층 구성을 포함하는 다층 필름을 기재한다:
- [0026] A) 하나 이상의 적어도 부분 가수분해된 폴리비닐 아세테이트를 기반으로 하는, 물의 작용에 의해 적어도 파손될 수 있고, 저온 물에 대해 저항성이거나 여기서 비교적 서서히 용해될 수 있는 하나 이상의 층, 및
- [0027] B) 하나 이상의 적어도 부분 가수분해된 폴리비닐 아세테이트 및 생분해성 중합체, 계면활성제, 무기 안료 및 충전제를 포함하는 균으로부터 선택된 하나 이상의 수용해도-향상 물질을 기반으로 하는, 하나 이상의 저온 물-가용성 층.

[0028] 플러시가능한 층 구성은 수득된 포장이 물로 플러싱하는 경우, 예를 들어 화장실에서 플러싱의 경우, 배수구의 막힘을 야기하지 않는 것을 의미하는 것으로 이해된다. 이들은 별도의 부분 (예를 들어, 탭의 형태) 으로 포장된 세척 조성물 또는 식기세척 조성물과 같은 매우 다양한 상이한 제품, 및 플러시가능한 포장과 함께 사용되는 탐폰 또는 생리대와 같은 위생 물품의 보호용 포장의 역할을 한다. 이러한 물품의 사용을 위한 포장의 제거 후, 포장은 간단히 이를 화장실에서 플러싱함으로써 폐기될 수 있다.

[0029] US 7,727,946 은 세정품을 위한 기능화된 필름의 제조 방법을 기재하고, 여기서 수용성 필름은 특정 기능을 발휘하는 조성물의 코팅을 갖는다. 이를 위해, 기능성 물질의 수용액이 단계적으로 수용성 필름의 하나 이상의 면에 적용되어, 필름 상에 다층 코팅을 생성한다. 이를 위해, 적용된 각각의 층은 다음 층이 적용되기 전에 적어도 부분적으로 건조된다. 각각의 층은 세정 특성, 배리어 특성 및/또는 용해도-개질 특성을 갖는 상이한 기능성 물질을 포함할 수 있다. 또한, 수용액은 젖더라도 용해 또는 팽윤되지 않도록, 수용성 필름의 용해도를 일시적으로 감소시키는 작용제를 포함한다. 개별 층은 바람직하게는 프린팅 방법, 예컨대 플렉소그래픽 프린팅에 의해 적용된다. 언급된 적합한 필름-형성 중합체는 폴리비닐 알코올, 폴리비닐피롤리돈, 폴리알킬렌 옥시드, 폴리아크릴아미드, 폴리아크릴산, 셀룰로오스, 셀룰로오스 에테르, 셀룰로오스 에스테르, 셀룰로오스 아미드, 폴리비닐 아세테이트, 폴리카르복실산 및 이의 염, 폴리아미노산, 폴리아미드, 폴리아크릴아미드, 말레산/아크릴산 공중합체, 다당류 및 이의 혼합물이다. 특히 바람직한 것은 명칭 Monosol M8630 으로 시판되는 폴리비닐 알코올 필름을 사용하는 것이다. 일시적으로 수용성 필름의 용해도를 감소시키는 사용된 작용제는 염, 예컨대 소듐 술페이트, 소듐 시트레이트, 등이다. 필름-형성 중합체와 기능성 물질을 함께 적용하는 것의 설명은 없다. 그러나, 기재된 것은 기능성 물질의 마지막 층의 적용 후, 추가의 필름-형성 중합체, 예를 들어 폴리비닐 알코올의 적용이다.

발명의 내용

[0030] 본 발명의 목적은 하나 이상의 하기 특성을 갖는 다층 필름을 제공하는 것이다:

[0031] - 다층 필름의 하나 이상의 층은 분산, 필름-억제, 에멀전화 및/또는 계면활성 특성을 가져, 세척 및 세정 성능에 기여하는 필름-형성 중합체 조성물을 포함해야 한다.

[0032] - 상기 층은 최대 수의 세척 및 세정 조성물의 상이한 구성성분과 상용가능해야 한다.

[0033] - 상기 층은 저장-안정성 제형의 제조에 적합해야 한다. 다층 필름은 외부 효과, 예를 들어 공기 또는 습도에 대해, 및 내부 효과, 예를 들어 내장 또는 외피화 (ensheath) 구성성분에 대해 적절한 안정성을 가져야 한다. 추가로, 다층 필름에 내장되고/되거나 다층 필름에 의해 외피화된 구성성분은 또한 이의 특성의 임의의 손실에 대해 안정화되어야 한다.

[0034] - 다층 필름의 하나 이상의 층은 세척 또는 세정 작업의 과정에서 방출되는 하나 이상의 구성성분을 포함할 수 있어야 한다. 이러한 구성성분은 바람직하게는 수용성 또는 수분산성 구성성분을 포함한다. 이는 바람직하게는 제어된 방식으로 실시되고, 특히 세척 또는 세정 작업의 특정 단계에서 실시되어야 한다.

[0035] - 본 발명의 다층 필름은 또한 세척 또는 세정 조성물 부분의 외피 또는 외피의 일부로서 적합해야 한다. 세척 또는 세정 작업에서 외피화된 구성성분은 방출될 수 있어야 한다. 또한, 이러한 방출은 바람직하게는 제어된 방식으로 실시되고, 특히 세척 또는 세정 작업의 특정 단계에서 실시되어야 한다.

[0036] - 다층 필름은 다수의 상이한 제형의 제조에 적합해야 한다. 먼저, 그 자체의 다층 필름이 이미 최종 생성물을 구성할 수 있어야 한다. 또한, 다층 필름이 복합 제형의 통합 구성성분일 수 있어야 한다. 이는, 예를 들어, 백, 예컨대 파우치 (액체 탭) 또는 압축 성형된 바디, 예컨대 타블렛 ("탭"), 블록, 브리켓 (briquet), 또는 다중챔버 시스템, 등을 포함할 수 있다.

[0037] 놀랍게도, α , β -에틸렌성 불포화 모노- 및 디카르복실산, α , β -에틸렌성 불포화 모노- 및 디카르복실산의 염, α , β -에틸렌성 불포화 모노- 및 디카르복실산의 무수물 및 이의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 단량체를 포함하는 단량체 조성물의, 하나 이상의 폴리테르 성분의 존재 하에서 실시되는 자유-라디칼 중합에 의해 수득 가능한 중합체 조성물을 포함하거나 이로 이루어지는 하나 이상의 층을 포함하는 경우, 각각의 최종 사용에 맞추어진 사용 특성을 갖고/갖거나 유리한 물리화학적 특성을 갖는 다층 필름을 제공할 수 있다는 것을 발견하였다.

[0038] 발명의 요약

- [0039] 먼저, 본 발명은 분자 당 평균 3 내지 12 개의 알킬렌 옥시드 단위를 갖는 하나 이상의 C₈-C₁₈-알킬 폴리옥시알킬렌 에테르 PE) 의 존재 하에서, α, β-에틸렌성 불포화 모노- 및 디카르복실산, α, β-에틸렌성 불포화 모노- 및 디카르복실산의 염, α, β-에틸렌성 불포화 모노- 및 디카르복실산의 무수물 및 이의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 단량체 A) 를 포함하는 단량체 조성물 M1) 의 자유-라디칼 중합에 의해 수득가능한 중합체 조성물 P1) 을 포함하거나 이로 이루어지는 하나 이상의 층을 포함하는 세척- 및 세정-활성 다층 필름을 제공한다.
- [0040] 바람직한 구현예에서, 다층 필름은 필름을 형성할 수 있는 하나 이상의 자유-유동 조성물이 캐리어 물질에 적용되는 방법에 의해 제조되고, 여기서 캐리어 물질 및/또는 하나 이상의 자유-유동 조성물은 상기 및 하기 정의된 중합체 조성물 P1) 을 포함하거나 이로 이루어진다.
- [0041] 본 발명은 추가로 상기 및 하기 정의된 다층 필름의 제조 방법을 제공하고, 이는 하기와 같다:
- [0042] a1) 필름을 형성할 수 있는 제 1 자유-유동 조성물을 캐리어 물질에 적용하여 제 1 층을 수득하는 단계,
- [0043] a2) 캐리어 물질에 적용된 제 1 층을 임의로 점도 증가시키는 단계,
- [0044] a3) 필름을 형성할 수 있는 제 2 자유-유동 조성물을 단계 a1) 또는 단계 a2) 에서 수득된 제 1 층에 적용하여 제 2 층을 수득하는 단계,
- [0045] a4) 제 2 층을 임의로 점도 증가시키는 단계,
- [0046] a5) 단계 a3) 을 필름을 형성할 수 있는 추가의 조성물로 임의로 반복하여 추가 층을 수득한 다음, 단계 a4) 를 임의로 반복하는 단계로서, 단계 a3) 및 a4) 를 한 번 이상 반복할 수 있는 단계,
- [0047] a6) 캐리어 물질에 적용된 층을 임의로 추가 점도 증가시키는 단계,
- [0048] a7) 수득된 다층 필름을 캐리어 물질로부터 탈착하는 단계,
- [0049] 단, 각각의 자유-유동 조성물은 필름을 형성할 수 있는 성분을 포함하고, 독립적으로 하나 이상의 중합체 조성물 P1), 하나 이상의 중합체 P2) 또는 이의 혼합물로부터 선택되고, 단 하나 이상의 자유-유동 조성물 및/또는 캐리어 물질은 상기 및 하기 정의된 중합체 조성물 P1) 을 포함하거나 이로 이루어짐.
- [0050] 다층 필름은 또한 라미네이션 (lamination) 방법에 의해 제조될 수 있다. 라미네이팅은 다층 필름의 둘 이상의 층을 이의 영역에 걸쳐 서로 결합하는 것을 수반한다. 다층 필름이 라미네이션에 의해서만 제조되는 경우, 다층 필름의 모든 층은 이의 영역에 걸쳐 서로 결합된다. 라미네이션은 연속적으로 (층과 층) 실시될 수 있거나, 라미네이트는 이미 서로 결합된 둘 이상의 층으로 이루어져 있다.
- [0051] 다층 필름은 또한 웨트-온-웨트 (wet-on-wet) 적용 방법으로 제조될 수 있다. 또한, 다층 필름은 상기 언급된 제조 방법의 조합을 사용하여 제조될 수 있다.
- [0052] 상기 및 하기 정의된 중합체 조성물 P1) 은 바람직하게는 하기에 의해 제조된다:
- [0053] A) α, β-에틸렌성 불포화 모노- 및 디카르복실산, α, β-에틸렌성 불포화 모노- 및 디카르복실산의 염, α, β-에틸렌성 불포화 모노- 및 디카르복실산의 무수물 및 이의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 단량체 A) 를 포함하는 단량체 조성물 M1) 을 제공하는 단계,
- [0054] B) 분자 당 3 내지 12 개의 알킬렌 옥시드 단위를 갖는 하나 이상의 C₈-C₁₈-알킬 폴리옥시알킬렌 에테르의 존재 하에서, 임의로 하나 이상의 첨가제의 존재 하에서, 단계 A) 에서 제공된 단량체 조성물 M1) 을 자유-라디칼 중합하는 단계.
- [0055] 본 발명은 추가로 상기 및 이하 정의된 다층 필름 또는 상기 및 이하 정의된 방법으로 수득가능한 다층 필름의 세척 조성물 또는 세정 조성물로서의 용도를 제공한다.
- [0056] 본 발명은 추가로 상기 및 하기 정의된 다층 필름, 또는 상기 및 하기 정의된 방법으로 수득가능한 다층 필름의, 액체 또는 고체 세척 및 세정 조성물의 적어도 부분 외피화를 위한 용도를 제공한다.
- [0057] 본 발명은 추가로 상기 및 하기 정의된 다층 필름, 또는 상기 및 하기 정의된 방법으로 수득가능한 다층 필름을 포함하거나 이로 이루어지는 세척 조성물 부분 또는 세정 조성물 부분의 외피 또는 코팅을 제공한다.
- [0058] 본 발명은 추가로 하기를 포함하는 세척 또는 세정 조성물을 제공한다:
- [0059] A) 상기 및 하기 정의된 다층 필름, 또는 상기 및 하기 정의된 방법으로 수득가능한 다층 필름을 포함하거나 이

로 이루어지는 하나 이상의 외피 및/또는 코팅,

[0060]

B) 하나 이상의 계면활성제,

[0061]

C) 임의로 하나 이상의 빌더,

[0062]

D) 임의로 하나 이상의 표백 시스템,

[0063]

E) 임의로 바람직하게는 효소, 효소 안정화제, 염기, 부식 억제제, 소포제 및 발포 억제제, 염료, 향료, 충전제, 타블렛화 보조제, 봉해제, 증점제, 가용화제, 유기 용매, 전해질, pH 조정제, 퍼폼 캐리어, 고미 물질, 형광물질, 퍼폼성물질, 재침착방지제, 형광 증백제, 회색화 억제제, 수축방지제, 주름방지제, 염료 전사 억제제, 항균 활성 성분, 산화방지제, 황색화방지제, 부식 억제제, 대전방지제, 다립질 보조제, 소수성화 및 합침제, 팽창방지 및 슬립방지제 및 UV 흡수제로부터 선택된, 하나 이상의 추가의 첨가제, 및

[0064]

F) 임의로 물.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0065]

본 발명의 맥락에서 "다층 필름" 은, 적어도 두 필름이 이의 영역의 유의한 부분에 걸쳐 영구적으로 및 완전히 결합된 필름 복합체를 의미하는 것으로 이해된다. 이는 적어도 두 필름이 이의 영역의 50% 이상에 걸쳐 영구적으로 및 완전히 결합된 것을 의미하는 것으로 이해된다. 상이한 크기의 두 필름이 서로 결합되어 있는 경우, 적어도 보다 작은 영역을 갖는 필름이 이의 영역의 50% 이상에 걸쳐 영구적으로 및 완전히 결합되어 있다. 따라서, 본 발명의 다층 필름은 세척 및 세정 조성물 부분을 위해 알려진 필름과 상이하고, 여기서 개별 필름 또는 둘 이상의 필름은 적어도 하나의 용접된 심(seam)에 의해 서로 연결된다. 후자의 필름은 이의 영역의 최대 10%에 걸쳐 서로 영구적으로 및 완전히 결합되어 있다.

[0066]

본 발명의 맥락에서, 용어 "다층 필름" 은 적어도 두 필름 층을 갖는 자가-지지 플랫폼 구조를 지칭한다. 본 발명의 다층 필름의 최대 두께는 바람직하게는 최대 30 mm, 보다 바람직하게는 최대 20 mm, 특히 최대 15 mm이다. 본 발명의 다층 필름의 최대 두께가 이의 사용 분야에 의존한다는 것은 명백할 것이다. 세척 조성물 부분 또는 세정 조성물 부분의 외피화 또는 코팅용 다층 필름은 바람직하게는 두께가 1500 μm 이하, 보다 바람직하게는 1000 μm 이하이다. 그 자체로 세척 조성물 또는 세정 조성물로서 작용하는 다층 필름은 바람직하게는 두께가 30 mm 이하, 보다 바람직하게는 20 mm 이하이다.

[0067]

나아가, 본 발명의 다층 필름의 두께는 길이 및 폭에 비해 작다. 바람직하게는, 다층 필름의 두께는 가장 긴 세로축의 길이보다 적어도 2배, 보다 바람직하게는 적어도 5배, 특히 적어도 10배 더 작다. 특정 구현예에서, 다층 필름의 두께는 가장 긴 세로축의 길이보다 적어도 20배, 보다 특히 적어도 50배, 보다 더욱 특히 적어도 100배, 매우 특히 적어도 500배 더 작다. 원칙적으로, 본 발명의 다층 필름의 가장 긴 세로 범위에 대한 상한 값은 중요하지 않다. 본 발명의 다층 필름은 예를 들어 필름 롤의 형태로 제조될 수 있고, 여기서 가장 긴 길이는 심지어 100 m 이상의 범위일 수 있다.

[0068]

본 발명의 다층 필름은 본질적으로 2차원 범위를 갖는다. 필름의 길이 및/또는 폭은 일반적으로 적어도 5 mm, 바람직하게는 적어도 10 mm이다. 필름의 최대 길이 및/또는 폭은 일반적으로 중요하지 않고, 본 출원의 분야에 따라 밀리미터, 센티미터 또는 미터 범위일 수 있다.

[0069]

본 발명의 다층 필름 및 본 발명의 방법으로 제조된 것은 그 자체로 세척 및 세정 조성물로서 사용되기 적합하다. 이를 위해, 세척 또는 세정 조성물의 개별 성분 또는 완전 세척 또는 세정 조성물은 다층 필름 형태로 제형화될 수 있다. 다층 필름 형태의 세척 또는 세정 조성물은 시작시 및/또는 각각의 사용 과정에서 (예를 들어, 세척수 또는 행굼수 중) 용해되고, 이에 따라 용해된 형태의 세척 및 세정 조성물의 구성성분을 방출하고, 존재하는 중합체 조성물 P1) 및 임의의 추가 활성 층의 분산, 필름-억제, 에멀전화 및 계면활성 특성으로 인해, 세척 및 세정 성능에 상당히 기여한다.

[0070]

본 발명의 다층 필름 또는 본 발명의 방법으로 제조된 다층 필름은 또한 부분으로서 액체, 겔 및 고체 형태의 세척 및 세정 조성물의 포장에 적합하다. 이는 시작시 및/또는 각각의 사용 과정에서 (예를 들어, 세척수 또는 행굼수 중) 용해되고, 이에 따라 용해된 형태의 세척 및 세정 조성물의 구성성분을 방출하고, 존재하는 중합체 조성물 P1) 및 임의의 추가 활성 층의 분산, 필름-억제, 에멀전화 및 계면활성 특성으로 인해 세척 및 세정 성능에 상당히 기여한다.

[0071]

본 발명의 맥락에서, 용어 "세척 조성물 부분" 및 "세정 조성물 부분" 은 수성 상에서 발생하는 세척 또는 세정

작업에 충분한 세척 조성물 또는 세정 조성물의 양을 의미하는 것으로 이해된다. 이는 예를 들어 상업 세척기로 실시된 기계 세척 작업일 수 있다. 본 발명에 있어서, 이러한 용어는 또한 수동 세척 작업 또는 수동으로 수행된 세정 작업 (예를 들어, 핸드워시 세면대, 싱크 또는 보울 (bowl) 에서 수행됨) 을 위한 활성 성분 부분을 의미하는 것으로 이해된다. 본 발명의 세척- 및 세정-활성 다층 필름은 바람직하게는 기계 세척 또는 세정 작업을 위한 활성 성분 부분의 제조를 위해 사용된다.

- [0072] 본 출원의 맥락에서, 아크릴산 및 메타크릴산으로부터 유래될 수 있는 일부 화합물은 아크릴산으로부터 유래된 화합물에 "(메트)" 음절을 삽입함으로써 나타내어진다.
- [0073] 적합한 C₁-C₄-알킬 기, C₁-C₇-알킬 기, C₈-C₁₈-알킬 기 및 C₁₂-C₁₈-알킬 기는 각각의 경우 선형 및 (3 개 이상의 탄소 원자) 분지형 알킬 기이다.
- [0074] 본 발명의 맥락에서, C₁-C₄-알킬은 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼이다. 적합한 C₁-C₄-알킬은 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, 이소부틸 및 tert-부틸이다.
- [0075] 본 발명의 맥락에서, C₁-C₇-알킬은 1 내지 7 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼이다. 적합한 C₁-C₇-알킬은 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, 이소부틸, tert-부틸, n-펜틸, n-헥실, n-헵틸 및 이의 구조 이성질체이다.
- [0076] C₁₂-C₁₈-알킬은 12 내지 18 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼이다. 적합한 C₁₂-C₁₈-알킬은 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 노나데실, 에이코실, 헨에이코실, 도코실, 트리코실, 테트라코실 및 이의 구조 이성질체이다. 바람직한 구현예에서, 이는 대부분 대부분 또한 천연 또는 합성 지방 알코올, 및 옥소 방법 알코올에서 발생하는, 선형 C₁₂-C₁₈-알킬 라디칼이다.
- [0077] C₈-C₁₈-알킬은 8 내지 18 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼이다. 적합한 C₈-C₁₈-알킬은 옥틸, 2-에틸헥실, 노닐, 데실, 2-프로필헵틸, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 노나데실, 에이코실, 헨에이코실, 도코실, 트리코실, 테트라코실 및 이의 구조 이성질체이다. 바람직한 구현예에서, 이는 대부분 또한 천연 또는 합성 지방 알코올, 및 옥소 방법 알코올에서 발생하는, 선형 C₈-C₁₈-알킬 라디칼이다.
- [0078] 본 출원의 맥락에서, 표현 C₉-C₁₁ 알코올은 9 개의 탄소 원자를 갖는 알코올 및 11 개의 탄소 원자를 갖는 알코올을 포함하는 혼합물을 나타낸다. C₁₂-C₁₄ 알코올은 12 개의 탄소 원자를 갖는 알코올 및 14 개의 탄소 원자를 갖는 알코올을 포함하는 혼합물이다. C₁₃-C₁₅ 알코올은 13 개의 탄소 원자를 갖는 알코올 및 15 개의 탄소 원자를 갖는 알코올을 포함하는 혼합물이다. C₁₂-C₁₈ 알코올은 12 개의 탄소 원자를 갖는 알코올, 14 개의 탄소 원자를 갖는 알코올, 16 개의 탄소 원자를 갖는 알코올 및 18 개의 탄소 원자를 갖는 알코올을 포함하는 혼합물이다.
- [0079] 중합체 조성물 P1)
- [0080] 중합체 조성물 P1) 은 분자 당 평균 3 내지 12 개의 알킬렌 옥시드 단위를 갖는 하나 이상의 C₈-C₁₈-알킬 폴리옥시알킬렌 에테르의 존재 하에서 단량체 조성물 M1) 의 자유-라디칼 중합에 의해 제조된다. 이는 유리한 특성을 갖는 특정 중합체 조성물 P1) 을 제공한다. 이론에 구속되지 않으면서, 수소 결합은 성장하는 중합체 및 알킬렌 옥시드 단위 사이에서 형성될 수 있고, 이는 수득된 중합체 조성물의 특성에 영향을 준다. 따라서, 높은 함량의 C₈-C₁₈-알킬 폴리옥시알킬렌 에테르를 갖는 중합체 조성물 P1) 이 달성될 수 있고; 이는 별도로 제조된 중합체와 C₈-C₁₈-알킬 폴리옥시알킬렌 에테르를 혼합함으로써 제조될 수 없다. 자유-라디칼 계면활성제 분해는 유리하게는 여기서 수행되지 않는다.
- [0081] 본 발명의 세척- 및 세정-활성 다층 필름의 제조를 위해, 바람직한 것은 낮은 유리 전이 온도 T_g 를 갖는 중합체 조성물 P1) 을 사용하는 것이다. 바람직하게는, 본 발명의 세척- 및 세정-활성 다층 필름의 제조를 위해 사용된 중합체 조성물 P1) 은 0 내지 80°C, 바람직하게는 0 내지 60°C, 특히 0 내지 30°C 범위의 유리 전이 온도 T_g 를 갖는다.

- [0082] 본 출원의 맥락에서 기재된 유리 전이 온도 (Tg) 는 시차 주사 열량계 (DSC) 를 이용하여 측정될 수 있다.
- [0083] 바람직한 구현예에서, 본 발명의 세척- 및 세정-활성 다층 필름의 제조를 위해 사용된 중합체 조성물 P1) 은 투명 필름의 형태를 취한다.
- [0084] 단량체 조성물 M1)
- [0085] 단량체 A)
- [0086] 중합체 조성물 P1) 의 제조를 위해 사용된 단량체 조성물 M1) 은 α, β -에틸렌성 불포화 모노- 및 디카르복실산, α, β -에틸렌성 불포화 모노- 및 디카르복실산의 염, α, β -에틸렌성 불포화 모노- 및 디카르복실산의 무수물 및 이의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 단량체 A) 를 포함한다.
- [0087] 특정 구현예에서, 단량체 조성물 M1) 은 단독으로 α, β -에틸렌성 불포화 카르복실산, α, β -에틸렌성 불포화 카르복실산의 염 및 이의 혼합물로부터 이루어진다.
- [0088] α, β -에틸렌성 불포화 카르복실산은 바람직하게는 아크릴산, 메타크릴산, 에타크릴산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, α -클로로아크릴산, 크로톤산, 시트라콘산, 메사콘산, 글루타콘산 및 아코니트산으로부터 선택된다. 상기 언급된 산의 적합한 염은 특히 소듐, 포타슘 및 암모늄 염, 및 아민과의 염이다. 단량체 A) 는 그 자체로 또는 서로와의 혼합물로서 사용될 수 있다. 언급된 중량 비율은 모두 산 형태를 나타낸다.
- [0089] 바람직하게는, 하나 이상의 α, β -에틸렌성 불포화 카르복실산은 중화되지 않은 형태의 중합을 위해 사용된다. α, β -에틸렌성 불포화 카르복실산이 부분적으로 중화된 형태로 중합에 사용되는 경우, 산 기는 바람직하게는 최대 50 mol% 정도, 특히 바람직하게는 최대 30 mol% 정도로 중화된다. 부분 또는 전체 중화가 또한 중합 도중 또는 중합이 종료된 후 실시될 수 있다.
- [0090] α, β -에틸렌성 불포화 카르복실산, 및 또한 이하 언급된 불포화 술폰산 및 포스폰산의 중화를 위한 적합한 염 기는 NaOH 및 KOH 와 같은 알칼리 금속 히드록시드, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 및 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 와 같은 알칼리 토금속 히드록시드, 암모니아 및 아민 염기이다. 바람직한 아민은 알칸올아민, 예컨대 에탄올아민, 디에탄올아민 및 트리에탄올아민이다. 목적하는 경우, 산 기의 부분 또는 전체 중화가 또한 중합 후 후행할 수 있다.
- [0091] 보다 바람직하게는, 단량체 A) 는 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 상기 언급된 카르복실산의 염 및 이의 혼합물로부터 선택된다.
- [0092] 보다 특히, 단량체 A) 는 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴산의 염, 메타크릴산의 염 및 이의 혼합물로부터 선택된다.
- [0093] 특정 구현예에서, 아크릴산만이 단량체 A) 로 사용된다.
- [0094] 단량체 A) 는 단량체 조성물 M1) 의 총 중량을 기준으로, 바람직하게는 50 중량% 내지 100 중량%, 보다 바람직하게는 60 중량% 내지 100 중량% 의 양으로 사용된다.
- [0095] 바람직한 구현예에서, 단량체 조성물 M1) 은 단량체 조성물 M1) 의 총 중량을 기준으로, 적어도 50 중량% 정도, 바람직하게는 적어도 80 중량% 정도, 특히 적어도 90 중량% 정도의 아크릴산 및/또는 아크릴산 염으로 이루어진다.
- [0096] 단량체 B)
- [0097] 단량체 조성물 M1) 은, 단량체 A) 이외에, 불포화 술폰산, 불포화 술폰산의 염, 불포화 포스폰산, 불포화 포스폰산의 염 및 이의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 단량체 B) 를 포함할 수 있다.
- [0098] 단량체 B) 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, 상기 언급된 산의 염 및 이의 혼합물로부터 선택된다.
- [0099] 바람직한 단량체 B) 는 2-아크릴아미도-2-메틸프로판술폰산이다.
- [0100] 상기 언급된 산의 적합한 염은 특히 소듐, 포타슘 및 암모늄 염, 및 아민과의 염이다. 단량체 B) 는 그 자체로 사용될 수 있거나 서로와의 혼합물로서 사용될 수 있다. 언급된 중량 비율은 모두 산 형태를 나타낸다.

[0101] 바람직하게는, 이러한 경우 단량체 조성물 M1) 은 단량체 조성물 M1) 의 총 중량을 기준으로, 적어도 50 중량% 정도, 보다 바람직하게는 적어도 80 중량% 정도, 특히 적어도 90 중량% 정도의 단량체 A) 및 B) 로 이루어진다. 단량체 조성물 M1) 이 하나 이상의 단량체 B) 를 포함하는 경우, 바람직하게는 단량체 조성물 M1) 의 총 중량을 기준으로, 0.1 중량% 내지 50 중량%, 보다 바람직하게는 1 중량% 내지 25 중량% 의 양으로 사용된다.

[0102] 추가 단량체 C)

[0103] 단량체 조성물 M1) 은 부가적으로 산 기 및 이의 염을 함유하는 단량체 이외에 하나 이상의 추가의 단량체 (= 단량체 C) 를 포함할 수 있다.

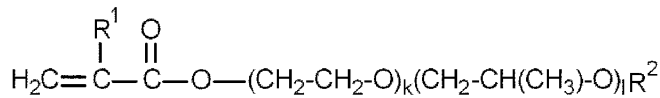
[0104] 따라서, 단량체 조성물 M1) 은 하기 단량체 조성을 가질 수 있다: A) 또는 A) + B) 또는 A) + C) 또는 A) + B) + C).

[0105] 바람직하게는, 단량체 조성물 M1) 은 부가적으로 하기로부터 선택된 하나 이상의 단량체 C) 를 포함한다:

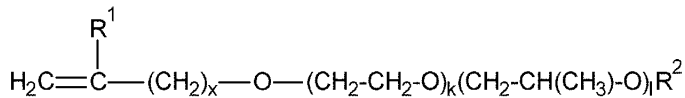
[0106] C1) 자유-라디칼 중합성 α, β -에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 질소 헤테로사이클,

[0107] C2) 아미드 기를 함유하는 단량체,

[0108] C3) 일반식 (I.a) 및 (I.b) 의 화합물



(I.a)



(I.b)

[0109]

[0110] [식 중,

[0111] 알킬렌 옥시드 단위의 순서는 임의적이고,

[0112] x 는 0, 1 또는 2 이고,

[0113] k 및 l 은 독립적으로 0 내지 100 의 정수이고, k 및 l 의 합은 적어도 2, 바람직하게는 적어도 5 이고,

[0114] R¹은 수소 또는 메틸이고,

[0115] R²는 수소, C₁-C₄-알킬임].

[0116] 및 상기 언급된 단량체 C1) 내지 C3) 중 둘 이상의 혼합물.

[0117] 단량체 C1)

[0118] 자유-라디칼 중합성 α, β -에틸렌성 불포화 이중 결합 C1) 을 갖는 바람직한 질소 헤테로사이클은 1-비닐이미다졸 (N-비닐이미다졸), 1-비닐이미다졸 이외의 비닐- 및 알릴-치환 질소 헤테로사이클, 및 이의 혼합물로부터 선택된다.

[0119] 상기 언급된 화합물의 아민 질소는 산에 의한 양성자화 또는 알킬화제에 의한 사차화에 의해 하전된 양이온성기를 생성하기 위해 사용될 수 있다. 적합한 단량체 C1) 은 또한 1-비닐이미다졸 및 비닐- 및 알릴-치환 질소 헤테로사이클의 양성자화 및 사차화에 의해 수득된 화합물이다. 양성자화에 적합한 산은 예를 들어 카복실산, 예컨대 락트산 또는 미네랄 산, 예컨대 인산, 황산 및 염산이다. 사차화에 적합한 알킬화제는 C₁-C₄-알킬 할라이드 또는 디(C₁-C₄-알킬) 술포이트, 예컨대 에틸 클로라이드, 에틸 브로마이드, 메틸 클로라이드, 메틸 브로마이드, 디메틸 술포이트 및 디에틸 술포이트이다. 양성자화 또는 사차화는 일반적으로 중합에 선

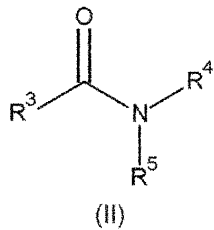
행 또는 후행할 수 있다. 바람직하게는, 양성자화 또는 사차화는 중합에 후행한다. 상기 하전된 단량체 C1) 의 예는 사차화 비닐이미다졸, 특히 3-메틸-1-비닐이미다졸류 염화물, 메토술페이트 및 에토술페이트이다.

[0120] 바람직한 단량체 C1) 은 또한 2-비닐피리딘, 4-비닐피리딘, 2-알릴피리딘, 4-알릴피리딘, 2-비닐피페리딘, 4-비닐피페리딘 및 양성자화 또는 사차화에 의해 수득된 이의 염으로부터 선택된, 비닐이미다졸 이외의 비닐- 및 알릴-치환 질소 헤테로사이클이다.

[0121] 보다 특히, 단량체 조성물 M) 은 1-비닐이미다졸, 2-비닐피리딘, 4-비닐피리딘, 2-알릴피리딘, 4-알릴피리딘 및 양성자화 또는 사차화에 의해 수득된 이의 염으로부터 선택된 하나 이상의 공단량체 C1) 을 포함한다. 특히, 단량체 조성물 M1) 은 1-비닐이미다졸을 공단량체 C1) 으로서 포함한다.

[0122] 단량체 C2)

[0123] 아마이드 기를 함유하는 적합한 단량체 C2) 는 일반식 (II) 의 화합물이다:



[0124] [식 중,

[0125] R^3 내지 R^5 라디칼 중 하나는 식 $CH_2=CR^6-$ (식 중, $R^6 = H$ 또는 C_1-C_4 -알킬) 의 기이고, 다른 R^3 내지 R^5 라디칼은 각각 독립적으로 H 또는 C_1-C_7 -알킬이고,

[0126] R^3 및 R^4 는 이들이 결합되어 있는 아마이드 기와 함께 또한 5 내지 8 개의 고리 원자를 갖는 락탐일 수 있고,

[0127] R^4 및 R^5 는 이들이 결합되어 있는 질소 원자와 함께 또한 5- 내지 7-원 헤테로사이클일 수 있음].

[0128] 바람직하게는, 단량체 C2) 은 α, β -에틸렌성 불포화 모노카르복실산의 일차 아마이드, 포화 모노카르복실산의 N-비닐아מיד, α, β -에틸렌성 불포화 모노카르복실산의 N-비닐락탐, N-알킬- 및 N,N-디알킬아מיד 및 이의 혼합물로부터 선택된다.

[0129] 바람직한 단량체 C2) 은 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 이의 유도체이다. 이는, 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, 및 N-비닐-7-에틸-2-카프로락탐을 포함한다.

[0130] 특히 바람직한 것은 N-비닐피롤리돈 및/또는 N-비닐카프로락탐을 사용하는 것이다.

[0131] 적합한 단량체 C2) 는 또한 아크릴아מיד 및 메타크릴아מיד이다.

[0132] 단량체 C2) 로서 적합한 α, β -에틸렌성 불포화 모노카르복실산의 N-알킬- 및 N,N-디알킬아미드는, 예를 들어 메틸(메트)아크릴아מיד, 메틸에타크릴아מיד, 에틸(메트)아크릴아מיד, 에틸에타크릴아מיד, n-프로필(메트)아크릴아מיד, 이소프로필(메트)아크릴아מיד, n-부틸(메트)아크릴아מיד, tert-부틸(메트)아크릴아מיד, tert-부틸에타크릴아מיד 및 이의 혼합물이다.

[0133] 단량체 C2) 로서 적합한 개방-사슬 N-비닐아מיד 화합물은 예를 들어 N-비닐포름아מיד, N-비닐-N-메틸포름아מיד, N-비닐아세트아מיד, N-비닐-N-메틸아세트아מיד, N-비닐-N-에틸아세트아מיד, N-비닐프로피온아מיד, N-비닐-N-메틸프로피온아מיד, N-비닐부티라מיד 및 이의 혼합물이다. 바람직한 것은 N-비닐포름아מיד를 사용하는 것이다.

[0134] 에테르 기를 함유하는 단량체 C3)

- [0136] 단량체 조성물 M1) 은 부가적으로 상기 정의된 바와 같은 일반식 (I.a) 및 (I.b) 의 화합물로부터 선택된 하나 이상의 단량체 C3) 를 포함할 수 있다.
- [0137] 식 I.a) 및 I.b) 에서, k 는 바람직하게는 1 내지 100, 보다 바람직하게는 2 내지 50, 특히 3 내지 30 의 정수이다. 바람직하게는, l 은 0 내지 50 의 정수이다.
- [0138] 바람직하게는, 식 I.a) 및 I.b) 의 R² 는 수소, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸 또는 tert-부틸이다.
- [0139] 식 I.b) 에서, x 는 바람직하게는 1 또는 2 이다.
- [0140] 단량체 조성물 M1) 은 단량체 조성물 M1) 의 총 중량을 기준으로 각각의 추가 단량체 C1) 내지 C3) 를 바람직하게는 0 중량% 내지 30 중량%, 보다 바람직하게는 0 중량% 내지 20 중량%, 특히 0 중량% 내지 10 중량% 의 양으로 포함할 수 있다. 단량체 조성물 M1) 이 C1) 내지 C3) 로부터 선택된 하나 이상의 단량체를 포함하는 경우, 이는 이를 각각의 경우 단량체 조성물 M1) 의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 0.1 중량% 내지 30 중량%, 보다 바람직하게는 1 중량% 내지 20 중량%, 특히 1.5 중량% 내지 10 중량% 의 양으로 포함한다. 특정 구현예에서, 단량체 조성물 M1) 은 단량체 A) 를 제외하고 임의의 추가 공단량체를 포함하지 않는다.
- [0141] 중합체 조성물 P1) 은 필수적으로 비가교결합 중합체를 포함한다. 따라서, 본 발명의 중합체 조성물 P1) 의 제조에 사용된 단량체 조성물 M1) 은 특히 임의의 첨가된 가교결합 단량체를 포함하지 않는다. 본 발명의 맥락에서, 가교결합 단량체는 분자 당 둘 이상의 중합성 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 화합물이다.
- [0142] 특히, 단량체 조성물 M1) 은, 총 중량을 기준으로, 0.1 중량% 미만, 보다 특히 0.01 중량% 미만의 분자 당 둘 이상의 자유-라디칼 중합성 α, β-에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 가교결합 단량체를 포함한다.
- [0143] 바람직한 구현예에서, 단량체 조성물 M1) 은 분자 당 둘 이상의 중합성 α, β-에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 임의의 가교 단량체를 포함하지 않는다.
- [0144] C₈-C₁₈-알킬 폴리옥시알킬렌 에테르 PE)
- [0145] 본 발명의 세척- 및 세정-활성 다층 필름은 분자 당 평균 3 내지 12 개의 알킬렌 옥시드 단위를 갖는 하나 이상의 C₈-C₁₈-알킬 폴리옥시알킬렌 에테르 PE) 의 존재 하에서, 상기 정의된 바와 같은 단량체 조성물 M1) 의 자유-라디칼 중합에 의해 수득가능한 중합체 조성물 P1) 을 포함하거나 이로 이루어지는 하나 이상의 층을 포함한다.
- [0146] 적합한 C₈-C₁₈-알킬 폴리옥시알킬렌 에테르 PE) 는 일반적으로 일반식 (III) 의 화합물이다:
- [0147] $R^7O-(R^8O)_sR^9$
- [0148] (III)
- [0149] [식 중,
- [0150] R⁷은 C₈-C₁₈-알킬이고,
- [0151] 각각의 반복 (R⁸O) 단위 중 R⁸ 은 독립적으로 하기로부터 선택되고:
- $$CH_2CH_2, \begin{array}{c} CHCH_2 \\ | \\ CH_3 \end{array}, \begin{array}{c} CHCH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{array} \text{ 및 } CH_2CH_2CH_2CH_2$$
- [0152]
- [0153] R⁹은 수소 또는 C₁-C₄-알킬이고,
- [0154] s 는 3 내지 12 의 정수임].
- [0155] C₈-C₁₈-알킬 폴리옥시알킬렌 에테르 PE) 의 C₈-C₁₈-알킬 라디칼은 상응하는 알코올, 특히 일반식 R⁷-OH 의 알코올로부터, OH 기의 포멸 제거에 의해 유래될 수 있다. C₈-C₁₈-알킬 폴리옥시알킬렌 에테르 PE) 의 C₈-C₁₈-알킬

라디칼은 순수 알코올 또는 알코올 혼합물로부터 유래될 수 있다. 바람직한 것은 산업적 규모로 입수가능한 알코올 또는 알코올 혼합물이다.

- [0156] 본 발명에 따라 사용된 C₈-C₁₈-알킬 폴리옥시알킬렌 에테르 (PE) 의 C₈-C₁₈-알킬 라디칼 또는 이의 제조를 위해 사용된 알코올 R⁷-OH 는 또한 재사용가능한, 천연 및/또는 재성장하는 공급원으로부터 유래될 수 있다. 본 발명의 맥락에서 재생가능한 공급원은 천연 (생물기원) 및/또는 재성장하는 공급원이고, 미네랄 오일, 천연 가스 또는 석탄과 같은 화석 연료가 아니라는 것을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0157] 적합한 C₈-C₁₈-알킬 폴리옥시알킬렌 에테르는 일반적으로 수-평균 분자량이 260 내지 1000 g/mol, 바람직하게는 300 내지 800 g/mol 범위이다.
- [0158] 적합한 C₈-C₁₈-알킬 폴리옥시알킬렌 에테르는 반복 알킬렌 옥시드 단위를 갖는 수용성 비이온성 중합체이다.
- [0159] 본 발명에 따라 사용된 C₈-C₁₈-알킬 폴리옥시알킬렌 에테르 (PE) 의 C₈-C₁₈-알킬 라디칼 또는 R⁷ 라디칼은 8 내지 18 개의 탄소 원자를 갖는 천연 또는 석유화학 유래의 알코올 및 알코올 혼합물로부터 유래될 수 있다. C₈-C₁₈-알킬 라디칼 또는 R⁷ 라디칼은 일차, 이차, 삼차 또는 사차 알코올로부터 유래될 수 있다. 바람직하게는, C₈-C₁₈-알킬 라디칼 또는 R⁷ 라디칼은 일차 알코올로부터 유래된다. C₈-C₁₈-알킬 폴리옥시알킬렌 에테르의 C₈-C₁₈-알킬 라디칼 또는 R⁷ 라디칼은 또한 직쇄 또는 분지형일 수 있다. 바람직하게는, C₈-C₁₈-알킬 라디칼 또는 R⁷ 라디칼은 선형 또는 대부분 선형 알킬 라디칼이다. 대부분 선형 알킬 라디칼은 본질적으로 메틸 기 분지를 갖고 본질적으로 장쇄 분지를 갖지 않는 것을 의미하는 것으로 이해된다. 제 1 바람직한 구현예에서, C₈-C₁₈-알킬 라디칼은 선형 알킬 라디칼이다. 제 2 바람직한 구현예에서, C₈-C₁₈-알킬 라디칼은 또한 천연 또는 합성 지방산 및 지방 알코올 및 옥소 방법 알코올에서 발생하는 것과 같이 대부분 선형 알킬 라디칼이다. 특히, C₈-C₁₈-알킬 라디칼은 선형 또는 바람직하게는 2-메틸-분지형일 수 있거나, 전형적으로 옥소 방법 알코올 라디칼에 존재하는 것과 같이, 선형 및 메틸-분지형 라디칼을 혼합물로 포함할 수 있다. 추가의 바람직한 구현예에서, C₈-C₁₈-알킬 라디칼은 게르베 (Guerbet) 축합에 의해 수득되는 보다 장쇄 알코올이 갖는 분지형 알킬 라디칼이다. 게르베 축합에서, 일차 또는 이차 알코올은 고온 및 고압에서 알칼리 금속 히드록시드 또는 알콕시드의 존재 하에서 축합되어, 또한 게르베 알코올로 지칭되는 보다 장쇄 알코올을 제공한다. 적합한 게르베 알코올은 분자 당 7 내지 8 개의 에틸렌 옥시드 기로 알콕시화된 n-부틸-말단화 C₁₆-C₂₀ 알코올이다.
- [0160] C₈-C₁₈-알킬 폴리옥시알킬렌 에테르 (PE) 의 C₈-C₁₈-알킬 라디칼은 바람직하게는 C₁₂-C₁₈-알킬 라디칼, 예를 들어 C₉-C₁₆-알킬 라디칼 또는 C₁₀-C₁₄-알킬 라디칼이다. 일반식 (III) 의 화합물에서, R⁷ 은 바람직하게는 C₁₂-C₁₈-알킬, 예컨대 C₉-C₁₆-알킬 또는 C₁₀-C₁₄-알킬이다.
- [0161] 적합한 C₈-C₁₈-알킬 폴리옥시알킬렌 에테르는 12 내지 18 개의 탄소 원자, 예를 들어 9 내지 16 개의 탄소 원자 또는 10 내지 14 개의 탄소 원자를 갖는 단일 알코올로부터 유래하는 것이다. 이는 예를 들어 코코넛 알코올, 팜 알코올, 탈로우 알코올 또는 올레일 알코올을 포함한다.
- [0162] 적합한 C₈-C₁₈-알킬 폴리옥시알킬렌 에테르는 또한 예를 들어 C₁₂C₁₄ 알코올, C₉C₁₁ 알코올, C₁₃C₁₅ 알코올, C₁₂C₁₈ 알코올 및 C₁₂C₁₄ 알코올로부터 선택된 알코올 혼합물로부터 유래하는 것이다.
- [0163] C₈-C₁₈-알킬 폴리옥시알킬렌 에테르는 폴리옥시알킬렌 에테르 기에, 바람직하게는 알코올 1 몰 당 평균 3 내지 10 개, 보다 바람직하게는 5 내지 9 개의 알킬렌 옥시드 단위를 포함한다. 일반식 (III) 의 화합물에서, s 는 바람직하게는 3 내지 10, 특히 5 내지 9 이다.
- [0164] C₈-C₁₈-알킬 폴리옥시알킬렌 에테르의 제조에 적합한 알킬렌 옥시드는 예를 들어 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 에피클로로하이드린, 1,2- 및 2,3-부틸렌 옥시드이다.

- [0165] 언급된 알콕시화 수준, 특히 에톡시화 수준은 통계적 평균 (수 평균, M_n) 이고, 이는 특정 생성물에 대한 분율 또는 정수일 수 있다. 바람직한 알코올 에톡실레이트는 좁은 동족체 분포 (좁은 범위 에톡실레이트, NRE) 를 갖는다.
- [0166] 적합한 폴리옥시알킬렌 에테르 기는 예를 들어 에틸렌 옥시드의 동중중합체, 프로필렌 옥시드의 동중중합체, 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드의 공중합체, 에틸렌 옥시드 및 부틸렌 옥시드의 공중합체, 및 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드 및 하나 이상의 부틸렌 옥시드의 공중합체이다. 다양한 공중합된 알킬렌 옥시드를 포함하는 폴리옥시알킬렌 에테르 기는 랜덤 분포 또는 블록 형태의 알킬렌 옥시드 단위를 포함할 수 있다. 특정한 구현예는 공중합된 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드를 포함하는 폴리옥시알킬렌 에테르 기이다. 바람직하게는, 에틸렌 옥시드/프로필렌 옥시드 공중합체에서, 에틸렌 옥시드-유래 반복 단위의 비율은 40 중량% 내지 99 중량% 이다. 특히 바람직한 것은 폴리옥시알킬렌 에테르 기가 오직 반복 에틸렌 옥시드 단위만을 포함하는 C_8 - C_{18} -알킬 폴리옥시알킬렌 에테르이다.
- [0167] C_8 - C_{18} -알킬 폴리옥시알킬렌 에테르 PE) 의 폴리에테르 기는, 비- C_8 - C_{18} -알킬-말단화 끝에, 수소 원자를 갖거나 C_1 - C_4 -알킬 기에 의해 말단화 (즉, 말단 기-캐핑) 될 수 있다. 일반식 (III) 의 화합물에서, R^9 는 이에 따라 H 또는 C_1 - C_4 -알킬이다. 바람직하게는, R^9 는 H 또는 메틸이다. 특히 바람직한 구현예에서, 비- C_8 - C_{18} -알킬-말단화 끝의 폴리에테르 기는 수소 원자를 갖고; 즉, R^9 는 보다 바람직하게는 H 이다.
- [0168] 사용된 C_8 - C_{18} -알킬 폴리옥시알킬렌 에테르 PE) 는 바람직하게는 알콕시화, 유리하게는 에톡시화된, 특히 바람직하게는 8 내지 18 개의 탄소 원자 및 알코올 1 몰 당 평균 3 내지 12, 바람직하게는 3 내지 10, 보다 바람직하게는 5 내지 9 mol 의 에틸렌 옥시드 (EO) 를 갖는 일차 알코올이고, 여기서 알코올 라디칼은 선형 또는 바람직하게는 2-메틸-분지형일 수 있거나, 전형적으로 옥소 방법 알코올 라디칼에 존재하는 것과 같이, 선형 및 메틸-분지형 라디칼을 혼합물로 포함할 수 있다.
- [0169] C_8 - C_{18} -알킬 폴리옥시알킬렌 에테르 PE) 는 바람직하게는 하기로부터 선택된다:
- [0170] - 3 개 EO, 5 개 EO, 7 개 EO 또는 9 개 EO 를 갖는 $C_{12}C_{14}$ 지방 알코올,
- [0171] - 7 개 EO 를 갖는 C_9C_{11} 옥소 방법 알코올,
- [0172] - 3 개 EO, 5 개 EO, 7 개 EO 또는 9 개 EO 를 갖는 C_{13} 옥소 방법 알코올,
- [0173] - 3 개 EO, 5 개 EO, 7 개 EO 또는 9 개 EO 를 갖는 $C_{13}C_{15}$ 옥소 방법 알코올,
- [0174] - 3 개 EO, 5 개 EO, 7 개 EO 또는 9 개 EO 를 갖는 $C_{12}C_{18}$ 지방 알코올과 이의 혼합물,
- [0175] - 3 개 EO, 4 개 EO, 5 개 EO, 6 개 EO, 7 개 EO, 8 개 EO 및 9 개 EO 를 갖는 2-프로필헥탄올
- [0176] 및 둘 이상의 상기 언급된 에톡시화 알코올의 혼합물.
- [0177] 바람직한 에톡시화된 알코올의 혼합물은 3 개의 EO 를 갖는 $C_{12}C_{14}$ 알코올 및 7 개의 EO 를 갖는 $C_{12}C_{18}$ 알코올의 혼합물이다. 바람직한 에톡시화된 알코올의 혼합물은 또한 단쇄 알코올 에톡실레이트 (예를 들어, 7 개의 EO 를 갖는 2-프로필헥탄올) 및 장쇄 알코올 에톡실레이트 (예를 들어, 7 개의 EO 를 갖는 $C_{16}C_{18}$ 알코올) 의 혼합물이다.
- [0178] 중합체 P2)
- [0179] 본 발명의 다층 필름은 중합체 조성물 P1) 을 포함하거나 이로 이루어지는 하나 이상의 층을 포함한다. 바람직하게는, 본 발명의 다층 필름은 중합체 조성물 P1) 에 존재하는 중합체 이외에 하나 이상의 중합체 P2) 를 포함하거나 이로 이루어지는 하나 이상의 추가 층을 포함한다.
- [0180] 바람직한 구현예에서, 본 발명의 다층 필름의 개별 층은 수용성 또는 수분산성이다. 본 발명의 다층 필름의 사용 분야에 있어서, 개별 층이 특정 수용해도를 갖는 것이 유용할 수 있다. 예를 들어, 상이한 층이 상이한 수용해도를 갖는 것이 바람직할 수 있다. 또한, 예를 들어 외부 표면 층이 높은 습도 및/또는 높은 접촉

모이스처 (예를 들어, 핸드 모이스처) 인 경우, 블로킹 및/또는 부분 용해를 방지하기 위해, 보다 낮은 수용해도를 갖는 것이 바람직할 수 있다. 대안적으로, 또한 외부 표면 층이 물과 접촉하여 외피화되거나 존재하는 활성 성분을 신속하게 방출하기 위해 높은 수용해도를 갖는 것이 바람직할 수 있다. 이와 같은 필름은 물과 원치 않는 접촉을 방지하기 위해 수불용성 외부 포장을 가질 수 있다.

- [0181] 본 발명의 다층 필름의 사용 분야에 있어서, 또한 개별 층이 온도-의존성 수용해도를 갖는 것이 유리할 수 있다.
- [0182] 본 발명의 다층 필름은 바람직하게는 하기로부터 선택된 하나 이상의 중합체 P2) 를 포함하거나 이로 이루어지는 하나 이상의 추가 층을 포함한다:
- [0183] - 천연 및 개질된 다당류,
- [0184] - 비닐 알코올, 비닐 에스테르, 알콕시화 비닐 알코올 또는 이의 혼합물에서 유래하는 반복 단위를 포함하는 동종- 및 공중합체,
- [0185] - N-비닐피롤리돈, N-비닐카프로락탐, N-비닐이미다졸, 2-비닐피리딘, 4-비닐피리딘, 마지막 세 단량체의 염, 비닐피리딘 N-옥시드, N-카르복시메틸-4-비닐피리딘 할라이드 및 이의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 공중합 단량체를 포함하는 동종- 및 공중합체,
- [0186] - 아크릴산 및/또는 메타크릴산의 동종- 및 공중합체, 특히 아크릴산, 아크릴릭 염 및 이의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 공중합 아크릴릭 단량체, 및 말레산, 말레산 무수물, 말레익 염 및 이의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 공중합 말레익 단량체를 포함하는 공중합체,
- [0187] - 아크릴산, 메타크릴산, 이의 염 및 이의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 공중합 (메트)아크릴릭 단량체 및 (메트)아크릴산의 C₁-C₈-알킬 에스테르, C₂-C₁₀ 올레핀, 스티렌 및 α-메틸스티렌으로부터 선택된 하나 이상의 공중합 소수성 단량체를 포함하는 공중합체,
- [0188] - 말레산, 말레산 무수물, 말레익 염 및 이의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 공중합 말레익 단량체 및 하나 이상의 공중합 C₂-C₈ 올레핀을 포함하는 공중합체,
- [0189] - 아크릴아미드 및/또는 메타크릴아미드의 동종- 및 공중합체,
- [0190] - 폴리아미노산,
- [0191] - 수용성 또는 수분산성 폴리아미드,
- [0192] - 폴리알킬렌 글리콜, 폴리알킬렌 글리콜의 모노- 또는 디에테르,
- [0193] - 이축 배향 폴리스티렌, 및
- [0194] - 이의 혼합물.
- [0195] 본 발명의 다층 필름은 바람직하게는 하기로부터 선택된 하나 이상의 중합체 P2) 를 포함하거나 이로 이루어지는 하나 이상의 추가 층을 포함한다:
- [0196] - 셀룰로오스 에테르 및 셀룰로오스 에스테르,
- [0197] - 비닐 알코올, 비닐 에스테르, 알콕시화 비닐 알코올 또는 이의 혼합물에서 유래하는 반복 단위를 포함하는 동종- 및 공중합체,
- [0198] - 폴리비닐피롤리돈 동종중합체, 폴리비닐이미다졸 동종중합체, 공중합 비닐피롤리돈 및 비닐이미다졸을 포함하는 공중합체, 폴리비닐피리딘 N-옥시드, 폴리-N-카르복시메틸-4-비닐피리딘 할라이드로부터 선택된 중합체,
- [0199] - 이의 혼합물.
- [0200] 본 발명의 다층 필름은 특히 셀룰로오스 유도체, 바람직하게는 카르복시알킬 셀룰로오스 및 이의 염, 술폰알킬 셀룰로오스 및 이의 염, 셀룰로오스의 산성 황산 에스테르 염, 알킬 셀룰로오스, 히드록시알킬 셀룰로오스, 히드록시알킬 알킬 셀룰로오스 및 둘 이상의 이들 셀룰로오스 유도체의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 중합체 P2) 를 포함하거나 이로 이루어지는 하나 이상의 추가의 층을 포함한다.
- [0201] 중합체 P2) 로서 적합한 다당류는 천연 다당류, 예를 들어 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 자일로글루칸, 글리코

겐, 전분 (아밀로오스 및 아밀로펙틴), 텍스트란, 펙틴, 이눌린, 잔탄, 키틴, 칼로오스, 및 열, 가수분해 또는 효소 분해된 천연 다당류, 예를 들어 말토덱스트린 등이다.

- [0202] 바람직한 개질된 다당류는 예를 들어 셀룰로오스 에테르, 셀룰로오스 에스테르, 셀룰로오스 아마이드, 등이다.
- [0203] 셀룰로오스 에테르는 셀룰로오스의 히드록실 기 중 수소 원자의 부분 또는 완전 치환을 통해 발생하는 셀룰로오스의 유도체이다. 하나 초과와 에테르화제와 셀룰로오스의 반응으로부터의 셀룰로오스 에테르는 또한 셀룰로오스 혼합 에테르로 지칭된다.
- [0204] 바람직한 셀룰로오스 에테르는 알킬 셀룰로오스, 히드록시알킬 셀룰로오스, 히드록시알킬 알킬 셀룰로오스, 카르복시알킬 셀룰로오스 및 이의 염, 카르복시알킬 알킬 셀룰로오스 및 이의 염, 카르복시알킬 히드록시알킬 셀룰로오스 및 이의 염, 카르복시알킬 히드록시알킬 알킬 셀룰로오스 및 염, 술포알킬 셀룰로오스 및 이의 염으로부터 선택된다.
- [0205] 바람직한 카르복시알킬 라디칼은 카르복시메틸 라디칼 및 카르복시에틸 라디칼이다. 특히 바람직한 카르복시알킬 라디칼은 카르복시메틸 라디칼이다. 바람직한 술포알킬 라디칼은 술포메틸 라디칼 및 술포에틸 라디칼이다. 특히 바람직한 술포알킬 라디칼은 술포메틸 라디칼이다. 바람직한 염은 소듐, 포타슘, 칼슘 및 암모늄 염이다.
- [0206] 특히 바람직한 셀룰로오스 에테르는 카르복시메틸 셀룰로오스, 카르복시에틸 셀룰로오스, 메틸 셀룰로오스, 에틸 셀룰로오스, n-프로필 셀룰로오스, 에틸 메틸 셀룰로오스, 히드록시에틸 셀룰로오스, 히드록시프로필 셀룰로오스, 히드록시부틸 셀룰로오스, 히드록시에틸 메틸 셀룰로오스, 히드록시프로필 메틸 셀룰로오스, 히드록시에틸 에틸 셀룰로오스, 히드록시프로필 에틸 셀룰로오스, 카르복시메틸 메틸 셀룰로오스, 카르복시메틸 에틸 셀룰로오스, 카르복시메틸 히드록시에틸 셀룰로오스, 카르복시메틸 히드록시에틸 메틸 셀룰로오스, 카르복시메틸 히드록시에틸 에틸 셀룰로오스, 술포메틸 셀룰로오스 및 술포에틸 셀룰로오스로부터 선택된다. 카르복시알킬 라디칼 및 술포알킬 라디칼은 또한 염 형태일 수 있다.
- [0207] 셀룰로오스 에스테르는 산과 히드록실 기의 에스테르화의 결과로서 형성되는 셀룰로오스의 유도체이다. 바람직한 것은 셀룰로오스의 황산 에스테르이다. 특정 구현예에서, 황산은 단지 부분 에스테르화하여, 수득된 황산 에스테르가 여전히 유리 산 기 또는 이의 염을 갖도록 한다. 특히 바람직한 것은 셀룰로오스의 산성 황산 에스테르 염을 사용하는 것이다. 이는 이의 회색화-억제 효과로 주목할 만하다.
- [0208] 바람직한 개질된 다당류는 메틸 셀룰로오스, 에틸 셀룰로오스, 프로필 셀룰로오스, 메틸/에틸 셀룰로오스, 에틸/프로필 셀룰로오스, 카르복시메틸 셀룰로오스, 카르복시메틸 셀룰로오스, 히드록시에틸 셀룰로오스, 히드록시프로필 셀룰로오스, 히드록시에틸 메틸 셀룰로오스, 히드록시에틸 에틸 셀룰로오스, 히드록시프로필 메틸 셀룰로오스, 히드록시프로필 에틸 셀룰로오스의 염 등으로부터 선택된다.
- [0209] 추가의 바람직한 구현예에서, 중합체 P2) 는 비닐 알코올, 비닐 에스테르, 알콕시화 비닐 알코올 또는 이의 혼합물에서 유래한 반복 단위를 포함하는 동중- 및 공중합체로부터 선택된다.
- [0210] 적합한 비닐 에스테르 (비닐 아크릴레이트) 는 일반적으로 비닐 알코올과 C₁-C₁₅ 카르복실산, 바람직하게는 C₁-C₈ 카르복실산, 보다 바람직하게는 C₁-C₄ 카르복실산의 에스테르이다. 바람직한 비닐 아크릴레이트는 비닐 아세테이트, 비닐 n-프로피오네이트, 비닐 n-부티레이트, 비닐 2-에틸헥사노에이트, 비닐 라우레이트, 등이다. 특히 바람직한 것은 비닐 아세테이트이다.
- [0211] 부분 또는 완전 가수분해된 폴리비닐 아세테이트 (PVA) 는 일반적으로 "폴리비닐 알코올 (PVOH)" 로 지칭된다. 부분 가수분해된 폴리비닐 아세테이트는 폴리비닐 아세테이트의 불완전 가수분해에 의해 수득되고, 이는 부분 가수분해된 중합체가 에스테르 기 및 히드록실 기 둘 모두를 갖는다는 것을 의미한다. 폴리비닐 아세테이트의 가수분해는 알칼리성 또는 산성 조건 하에서, 즉 산 또는 염기의 첨가에 의해 그 자체로 알려진 방식으로 실시될 수 있다.
- [0212] 폴리비닐 알코올의 성능 특성은 중합 수준 및 가수분해 수준 (가수분해의 수준) 을 비롯한 요소에 의해 결정된다. 가수분해 수준의 상승에 따라, 수용해도는 감소한다. 약 90 mol% 이하의 가수분해 수준을 갖는 폴리비닐 알코올은 일반적으로 저온의 물에서 가용성이다. 약 90 내지 약 99.9 mol% 의 가수분해 수준을 갖는 폴리비닐 알코올은 일반적으로 저온의 물에서 더 이상 가용성이 아니지만 고온의 물에서 가용성이다.
- [0213] 중합체 P2) 로서 적합한 폴리비닐 알코올은 바람직하게는 가수분해 수준이 50 내지 99.9 mol%, 보다 바람직하게

는 70 내지 99 mol%, 특히 80 내지 98 mol% 이다.

- [0214] 중합체 P2) 로서 적합한 폴리비닐 알코올은 바람직하게는 중량 평균 분자량이 10 000 내지 300 000 g/mol, 보다 바람직하게는 15 000 내지 250 000 g/mol 이다.
- [0215] 중합체 P2) 로서 적합한 폴리비닐 알코올은 바람직하게는 4% 수용액에서 DIN 53015 에 따라 측정된 점도가 2 내지 120 mPa · s, 보다 바람직하게는 7 내지 70 mPa · s, 특히 15 내지 60 mPa · s 이다.
- [0216] 추가의 바람직한 구현예에서, 중합체 P2) 는 하기로부터 선택된 하나 이상의 공중합 단량체를 포함하는 동중- 및 공중합체로부터 선택된다: N-비닐피롤리돈, N-비닐카프로락탐, N-비닐이미다졸, 2-비닐피리딘, 4-비닐피리딘, 마지막 세 단량체의 염, 비닐피리딘 N-옥시드, N-카르복시메틸-4-비닐피리딘 할라이드 및 이의 혼합물.
- [0217] N-비닐이미다졸, 2-비닐피리딘 및 4-비닐피리딘은 양성자화 또는 사차화에 의해 상응하는 염으로 전환될 수 있다. 적합한 산은 예를 들어 미네랄 산, 예컨대 황산, 염산 및 인산, 및 카르복실산이다. 사차화에 적합한 알킬화제는 C₁-C₄-알킬 할라이드 또는 C₁-C₄-알킬 술페이트, 예컨대 에틸 클로라이드, 에틸 브로마이드, 메틸 클로라이드, 메틸 브로마이드, 디메틸 술페이트 및 디에틸 술페이트이다.
- [0218] 바람직한 것은 공중합 N-비닐피롤리돈 및 또 다른 상이한 공중합 에틸렌성 불포화 단량체를 포함하는 폴리비닐 피롤리돈 동중중합체 및 공중합체이다. 적합한 N-비닐피롤리돈 공중합체는 꽤 일반적으로 비하전, 음이온성, 양이온성 및 양쪽성 중합체이다.
- [0219] 특히 바람직한 N-비닐피롤리돈 공중합체는 하기로부터 선택된다:
- [0220] N-비닐피롤리돈 및 비닐 아세테이트의 공중합체,
- [0221] N-비닐피롤리돈 및 비닐 프로피오네이트의 공중합체,
- [0222] N-비닐피롤리돈, 비닐 아세테이트 및 비닐 프로피오네이트의 공중합체,
- [0223] N-비닐피롤리돈 및 비닐 아크릴레이트의 공중합체,
- [0224] N-비닐피롤리돈, 에틸 메타크릴레이트 및 메타크릴산의 공중합체,
- [0225] N-비닐피롤리돈 및 N-비닐이미다졸의 공중합체 및 양성자화 및/또는 사차화에 의해 수득된 이의 유도체,
- [0226] N-비닐피롤리돈 및 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트의 공중합체 및 양성자화 및/또는 사차화에 의해 수득된 이의 유도체,
- [0227] N-비닐피롤리돈, N-비닐카프로락탐 및 N-비닐이미다졸의 공중합체 및 양성자화 및/또는 사차화에 의해 수득된 이의 유도체.
- [0228] 추가의 바람직한 구현예에서, 중합체 P2) 는 아크릴산 및/또는 메타크릴산의 동중- 및 공중합체로부터 선택된다.
- [0229] 아크릴산 및/또는 메타크릴산의 동중- 및 공중합체의 제 1 특정 구현예에서, 사용된 중합체 P2) 는 아크릴산 동중중합체이다. 아크릴산 동중중합체 P2) 는 바람직하게는 수평균 분자량이 800 내지 70 000 g/mol 범위, 보다 바람직하게는 900 내지 50 000 g/mol 범위, 특히 1000 내지 20 000 g/mol 범위, 특히 1000 내지 10 000 g/mol 범위이다. 이러한 맥락에서, 용어 "아크릴산 동중중합체" 는 또한 카르복실산 기가 부분 또는 전부 중화된 형태인 중합체를 포함한다. 이는 카르복실산 기가 부분 또는 전부 알칼리 금속 염 또는 암모늄 염 형태로 존재하는 아크릴산 동중중합체를 포함한다. 바람직한 것은 카르복실산 기가 양성자화되거나 부분 또는 전부 소듐 염의 형태인 아크릴산 동중중합체이다. 중합체 P2) 로서 특히 적합한 아크릴산의 동중중합체는 BASF SE 사제 Sokalan ® PA 브랜드이다.
- [0230] 아크릴산 및/또는 메타크릴산의 동중- 및 공중합체의 제 2 특정 구현예에서, 사용된 중합체 P2) 는 아크릴산, 아크릴릭 염 및 이의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 공중합 아크릴산 단량체 및 말레산, 말레산 무수물, 말레익 염 및 이의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 공중합 말레익 단량체를 포함하는 공중합체이다. 이는 바람직하게는 수평균 분자량이 2500 내지 150 000 g/mol 범위, 보다 바람직하게는 2800 내지 70 000 g/mol 범위, 특히 2900 내지 50 000 g/mol 범위, 특히 3000 내지 30 000 g/mol 범위이다. 여기 또한 포함된 것은 카르복실산 기가 부분 또는 전부 중화된 형태인 공중합체이다. 이를 위해, 중합을 위한 염 형태의 단량체를

사용할 수 있거나, 수득한 공중합체를 부분 또는 완전 중화에 적용할 수 있다. 바람직한 것은 카르복실산기가 양성자화되거나 부분 또는 완전 알칼리 금속 염 또는 암모늄 염 형태인 공중합체이다. 바람직한 알칼리 금속 염은 소듐 또는 포타슘 염, 특히 소듐 염이다.

- [0231] 바람직한 중합체 P2) 는 중량 비가 10:90 내지 95:5, 보다 바람직하게는 30:70 내지 90:10 인 말레산 (또는 말레익 단량체) 및 아크릴산 (또는 아크릴릭 단량체) 의 공중합체이다.
- [0232] 또한, 바람직한 중합체 P2) 는 중량 비가 10 (말레산):90 (아크릴산 + 비닐 에스테르) 내지 95 (말레산):10 (아크릴산 + 비닐 에스테르) 인 말레산 (또는 말레익 단량체), 아크릴산 (또는 아크릴릭 단량체) 및 C₁-C₃ 카르복실산의 비닐 에스테르의 삼원중합체이다. 아크릴산 대 비닐 에스테르의 중량 비는 바람직하게는 30:70 내지 70:30 범위 내이다.
- [0233] 아크릴릭 단량체 및 말레익 단량체를 기반으로 하는 특히 적합한 중합체 P2) 는 BASF SE 사제 상응하는 Sokalan ® CP 브랜드이다.
- [0234] 아크릴산 및/또는 메타크릴산의 동중- 및 공중합체의 제 3 특정 구현예에서, 사용된 중합체 P2) 는 (메트)아크릴산, (메트)아크릴릭 염 및 이의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 (메트)아크릴산 단량체 및 하나 이상의 소수성 단량체를 포함하는 공중합체이다. 소수성 단량체는 특히 (메트)아크릴산의 C₁-C₈-알킬 에스테르, 예를 들어 (메트)아크릴산의 메틸, 에틸, n- 및 이소프로필, n-부틸 및 2-에틸헥실 에스테르 및 C₂-C₁₀ 올레핀, 예를 들어 에텐, 프로펜, 1,2-부텐, 이소부텐, 디이소부텐, 스티렌 및 α-메틸스티렌으로부터 선택된다.
- [0235] 추가의 바람직한 구현예에서, 사용된 중합체 P2) 는 말레산, 말레산 무수물, 말레익 염 및 이의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 말레익 단량체와 하나 이상의 C₂-C₈ 올레핀의 공중합체이다. 또한 적합한 것은 말레산, 말레산 무수물, 말레익 염 및 이의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 공중합 말레익 단량체, 하나 이상의 공중합 C₂-C₈ 올레핀 및 하나 이상의 다른 상이한 공중합 공단량체를 포함하는 공중합체이다.
- [0236] 특히 바람직한 것은 말레산, 말레산 무수물, 말레익 염 및 이의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 공중합 말레익 단량체 및 하나 이상의 공중합 C₂-C₈ 올레핀 (단독 단량체로서) 을 포함하는 공중합체이다. 이는 바람직하게는 수평균 분자량이 3000 내지 150 000 g/mol 범위, 보다 바람직하게는 5000 내지 70 000 g/mol 범위, 특히 8000 내지 50 000 g/mol 범위, 특히 10 000 내지 30 000 g/mol 범위이다. 또한 여기에 포함된 것은 카르복실산기가 부분 또는 완전 중화된 형태인 공중합체이다. 이를 위해, 중합을 위한 말레익 염을 사용할 수 있거나, 수득한 공중합체를 부분 또는 완전 중화에 적용할 수 있다. 바람직한 것은 카르복실산기가 양성자화되거나 부분 또는 완전 알칼리 금속 염 또는 암모늄 염 형태인 공중합체이다. 바람직한 알칼리 금속 염은 소듐 또는 포타슘 염, 특히 소듐 염이다.
- [0237] 특정한 구현예는 몰 비가 40:60 내지 80:20 인 말레산과 C₂-C₈ 올레핀의 공중합체이고, 특히 바람직한 것은 말레산과 에틸렌, 프로필렌, 이소부텐, 디이소부텐 또는 스티렌의 공중합체이다. 카르복실산기를 함유하고, 올레핀 및 말레산을 기반으로 하는 특히 적합한 화합물은 마찬가지로 BASF SE 사제 상응하는 Sokalan ® CP 브랜드이다.
- [0238] 추가로 바람직한 구현예는 말레산, 말레산 무수물, 말레익 염 및 이의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 공중합 말레익 단량체, 하나 이상의 공중합 C₂-C₈ 올레핀 및 아크릴산, 아크릴릭 염 및 이의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 공중합 아크릴릭 단량체를 포함하는 공중합체이다.
- [0239] 추가의 바람직한 구현예는 말레산, 말레산 무수물, 말레익 염 및 이의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 공중합 말레익 단량체, 하나 이상의 공중합 C₂-C₈ 올레핀 및 (메트)아크릴산의 하나 이상의 공중합 에스테르를 포함하는 공중합체이다. 이러한 경우, (메트)아크릴산의 에스테르는 특히 (메트)아크릴산의 C₁-C₈-알킬 에스테르, 예를 들어 (메트)아크릴산의 메틸, 에틸, n- 및 이소프로필, n-부틸 및 2-에틸헥실 에스테르로부터 선택된다.
- [0240] 추가의 바람직한 구현예에서, 중합체 P2) 는 아크릴아미드, 메타크릴아미드 및 이의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 공중합 단량체를 포함하는 동중- 및 공중합체로부터 선택된다. 이러한 중합체 P2) 는 바람직하게는 수용성 또는 수분산성이다. 이러한 중합체 P2) 는 특히 수용성이다.
- [0241] 특정 구현예에서, 중합체 P2) 는 아크릴아미드 또는 메타크릴아미드의 동중중합체로부터 선택된다.

- [0242] 추가의 특정한 구현예에서, 중합체 P2) 는 아크릴아미드 및/또는 메타크릴아미드의 공중합체로부터 선택된다. 이는 아크릴아미드 및 메타크릴아미드 이외의 친수성 단량체 (A1), 모노에틸렌성 불포화 양친매성 단량체 (A2) 및 추가의 에틸렌성 불포화 단량체 (A3) 로부터 선택된 하나 이상의 공중합 공단량체를 포함한다.
- [0243] 적합한 친수성 모노에틸렌성 불포화 단량체 (A1) 는 비하전 단량체, 예컨대 N-메틸(메트)아크릴아미드, N,N'-디메틸(메트)아크릴아미드 또는 N-메틸올(메트)아크릴아미드, 히드록실 및/또는 에테르 기 포함 단량체, 예를 들어 히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 알릴 알코올, 히드록시비닐 에틸 에테르, 히드록시비닐 프로필 에테르, 히드록시비닐 부틸 에테르, 폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, N-비닐 포름아미드, N-비닐아세트아미드, N-비닐-피롤리돈 또는 N-비닐카프로락탐, 및 비닐 에스테르, 예를 들어 비닐 포르메이트 또는 비닐 아세테이트이다. 중합 후, N-비닐 유도체는 비닐아민 단위, 비닐 에스테르에서 비닐 알코올 단위로 가수분해될 수 있다. 적합한 친수성 모노에틸렌성 불포화 단량체 (A1) 는 또한 하나 이상의 산성 기 또는 이의 염을 포함하는 단량체이다. 이는 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 이타콘산, 말레산, 푸마르산, 비닐술포산, 알릴술포산, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판술포산, 2-메타크릴아미도-2-메틸프로판술포산, 2-아크릴아미도부탄술포산, 3-아크릴아미도-3-메틸부탄술포산, 2-아크릴아미도-2,4,4-트리메틸펜탄술포산, 비닐포스포산, 알릴포스포산, N-(메트)아크릴아미도알킬포스포산, (메트)아크릴로일옥시알킬포스포산 및 이의 염 및 혼합물을 포함한다. 추가의 모노에틸렌성 불포화 친수성 단량체는 친수성 양이온성 단량체일 수 있다. 적합한 양이온성 단량체 (A1c) 는 특히 암모늄 기를 갖는 단량체, 특히 N-(ω -아미노알킬)(메트)아크릴아미드 또는 ω -아미노알킬 (메트)아크릴레이트의 암모늄 유도체를 포함한다.
- [0244] 양친매성 단량체 (A2) 는 하나 이상의 친수성 기 및 하나 이상의, 바람직하게는 말단, 소수성 기를 갖는 모노에틸렌성 불포화 단량체이다.
- [0245] 단량체 (A3) 는, 예를 들어, 친수성 단량체 (A1) 보다 소수성 특징을 더 갖는 모노에틸렌성 불포화 단량체일 수 있고, 이에 따라 낮은 정도로만 수용성이다. 상기 단량체의 예는 N-알킬- 및 N,N'-디알킬(메트)아크릴아미드를 포함하고, 여기서 알킬 라디칼의 탄소 원자 수는 함께 적어도 3, 바람직하게는 적어도 4 이다. 상기 단량체의 예는 N-부틸(메트)아크릴아미드, N-시클로헥실(메트)아크릴아미드 또는 N-벤질(메트)아크릴아미드를 포함한다.
- [0246] 추가의 바람직한 구현예에서, 중합체 P2) 는 폴리아미노산으로부터 선택된다. 적합한 폴리아미노산은 원칙적으로 하나 이상의 공중합 아미노산, 예컨대 아스파르트산, 글루탐산, 리신, 글리신, 등을 포함하는 화합물이다. 폴리아미노산은 또한 중합체-유사 반응, 예컨대 에스테르화, 아미드화, 등에 의해 수득가능한 유도체를 포함한다. 바람직한 폴리아미노산은 폴리아스파르트산, 폴리아스파르트산 유도체, 폴리글루탐산, 폴리글루탐산 유도체 및 이의 혼합물이다.
- [0247] 폴리아스파르트산은 예를 들어 폴리숙신이미드 (PSI, 안히드로폴리아스파르트산) 의 알칼리성 가수분해에 의해 제조될 수 있다. 폴리숙신이미드는 암모니아 및 말레산으로부터 또는 아스파르트산의 열 축합에 의해 제조될 수 있다. 폴리아스파르트산은 예를 들어 생분해성 착화제 및 코빌더로서 세척 및 세정 조성물에서 사용될 수 있다.
- [0248] 계면활성 특성을 갖는 폴리아미노산은 적어도 부분적으로 폴리아스파르트산 또는 폴리글루탐산의 유리 카르복실산 기를 N-알킬아미드 및/또는 에스테르로 전환하여 수득될 수 있다. 폴리아스파르타미드는 또한 폴리숙신이미드와 아민의 반응에 의해 제조될 수 있다. 히드록시에틸아스파르타미드의 제조를 위해, 폴리숙신이미드의 고리 열림이 에탄올아민으로 수행될 수 있다. DE 37 00 128 A 및 EP 0 458 079 A 는 상기 히드록시에틸 유도체의 카르복실산 유도체와의 후속 에스테르화를 기재한다. 공중합체성 폴리아스파르틱 에스테르는, 암모니아의 첨가에 의한 말레산 또는 푸마르산의 모노알킬 에스테르의 축합에 의해 DE 195 45 678 A 에 기재된 바와 같이 수득가능하다. DE 195 45 678 A 는 추가로 공중합체성 폴리아스파르틱 에스테르가 폴리숙신이미드와 알코올의 반응, 임의로 이후 가수분해에 의해 수득가능한 것을 언급한다. 알코올 성분의 소수성 및 에스테르화 수준에 따라, 폴리아스파르틱 에스테르는, 이의 생분해성 이외에, O/W 및 W/O 에멀전에 대한 안정화제로서, 세척 및 세정 조성물의 발포-안정화 및 발포-부스팅 보조계면활성제로서, 및 금속 양이온에 대한 착화제로서 탁월한 특성으로 주목할 만하다.
- [0249] 추가의 바람직한 구현예에서, 중합체 P2) 는 폴리알킬렌 글리콜 및 폴리알킬렌 글리콜의 모노- 또는 디에테르로부터 선택된다. 바람직한 폴리알킬렌 글리콜은 수평균 분자량이 1000 내지 4 000 000 g/mol 범위, 보다 바람직하게는 1500 내지 1 000 000 g/mol 범위이다.

- [0250] 적합한 폴리알킬렌 글리콜 및 이의 모노- 및 디에테르는 선형 또는 분지형일 수 있고, 바람직하게는 선형일 수 있다. 적합한 폴리알킬렌 글리콜은, 예를 들어 반복 알킬렌 옥시드 단위를 갖는 수용성 또는 수분산성 비이온성 중합체이다. 바람직하게는, 반복 알킬렌 옥시드 단위의 비율은 화합물의 총 중량을 기준으로 적어도 30 중량%, 바람직하게는 적어도 50 중량%, 특히 적어도 75 중량% 이다. 적합한 폴리알킬렌 글리콜은 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리테트라히드로푸란 및 알킬렌 옥시드 공중합체이다. 알킬렌 옥시드 공중합체의 제조를 위한 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 랜덤하게 분포된 형태 또는 블록 형태의 공중합 알킬렌 옥시드 단위를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 에틸렌 옥시드/프로필렌 옥시드 공중합체 중 에틸렌 옥시드로부터 유래된 반복 단위의 비율은 40 중량% 내지 99 중량% 이다. 특히 바람직한 것은 에틸렌 옥시드 동중합체 및 에틸렌 옥시드/프로필렌 옥시드 공중합체이다.
- [0251] 폴리알킬렌 글리콜의 적합한 모노- 및 디에테르는 모노-(C₁-C₁₈-알킬 에테르) 및 디-(C₁-C₁₈-알킬 에테르) 이다. 폴리알킬렌 글리콜의 바람직한 모노- 및 디에테르는 모노-(C₁-C₆-알킬 에테르) 및 디-(C₁-C₆-알킬 에테르) 이다. 특히 바람직한 것은 모노-(C₁-C₂-알킬 에테르) 및 디-(C₁-C₂-알킬 에테르) 이다. 특히 바람직한 것은 폴리알킬렌 글리콜 모노메틸 에테르 및 폴리알킬렌 글리콜 디메틸 에테르이다.
- [0252] 중합체 혼합물은 예를 들어 본 발명의 다층 필름의 기계적 특성 및/또는 용해 특성을 조정하기에 적합하다. 중합체 혼합물에서 사용된 중합체는 이의 화학적 조성 및/또는 이의 물리화학적 특성에 관해 상이할 수 있다.
- [0253] 특정 구현예에서, 본 발명의 다층 필름은 2 개 이상의 중합체의 혼합물을 포함하는 하나 이상의 층을 포함한다. 적합한 혼합물은 2 개 이상의 상이한 중합체 조성물 P1) 또는 하나 이상의 중합체 조성물 P1) 및 하나 이상의 중합체 P2) 또는 2 개 이상의 상이한 중합체 P2) 를 포함할 수 있다.
- [0254] 제 1 구현예에서, 화학적 조성이 상이한 2 개 이상의 중합체를 포함하는 중합체 혼합물이 사용된다. 제 2 구현예에서, 분자량이 상이한 2 개 이상의 중합체를 포함하는 중합체 혼합물이 사용된다. 이러한 제 2 구현예에 있어서, 예를 들어 비닐 알코올 유래 반복 단위를 포함하는 적어도 두 중합체 P2) 를 포함하는 중합체 혼합물이 사용된다.
- [0255] 다층 필름의 특징
- [0256] 본 발명의 다층 필름은 바람직하게는 2 내지 20 개의 층, 보다 바람직하게는 2 내지 15 개의 층, 특히 2 내지 10 개의 층으로 이루어진다. 이는 특히 2, 3, 4, 5, 6, 7 또는 8 개의 층으로 이루어지는 다층 필름을 포함한다. 이러한 모든 층은 상이한 조성일 수 있거나, 둘 이상의 층은 동일한 조성일 수 있다. 개별 층의 조성은 본 발명의 다층 필름의 사용 분야에 의존한다.
- [0257] 바람직하게는, 본 발명의 다층 필름은 0.1 내지 100 mg/필름의 cm², 보다 바람직하게는 1 내지 80 mg/필름의 cm² 범위의 층 당 총 중합체 중량 (즉, 존재하는 모든 성분 P1) 및 P2)) 을 갖는다.
- [0258] 상기 설명된 바, 본 발명의 다층 필름의 층 두께는 넓은 범위 내에서 가변적이고, 본 발명의 다층 필름의 사용 분야에 의존한다.
- [0259] 바람직하게는, 세척 또는 세정 조성물의 외피화 또는 코팅을 위한 본 발명의 다층 필름은, 층 당 층 두께가 0.5 내지 500 μm, 바람직하게는 1 내지 250 μm 범위이다.
- [0260] 바람직하게는, 세척 또는 세정 조성물의 외피화 또는 코팅을 위한 본 발명의 2-층 필름은 층 당 두께가 1 내지 1000 μm, 바람직하게는 2 내지 750 μm 범위이다.
- [0261] 바람직하게는, 세척 또는 세정 조성물의 외피화 또는 코팅을 위한 본 발명의 3-층 필름은 층 당 두께가 1.5 내지 1500 μm, 바람직하게는 2 내지 1250 μm 범위이다.
- [0262] 상기 설명된 바, 그 자체로 세척 조성물 또는 세정 조성물로서 사용되는 다층 필름은 바람직하게는 두께가 30 mm 이하, 보다 바람직하게는 25 mm 이하이다.
- [0263] 본 발명의 다층 필름은 양호한 기계적 특성을 특징으로 한다. 이는 예를 들어 표준 EN ISO 527-1 및 ASTM D882-12 에 기재된 바와 같은 다층 필름의 필름 스트립에서의 인장 시험에서 나타난다. EN ISO 527-1 (현재

ISO 버전 2012년 2월) 은 인장 특성의 측정을 위한 플라스틱에 대한 유럽 표준이며, 이는 인장 시험기에 의한 인장 시험에 의해 확인된다. 이러한 시험을 위해, 표준 장치, 예를 들어 Zwick GmbH 사제 유니버설 시험기 (모델 TMTC-FR2.5TN.D09) 를 사용할 수 있다. 균일한 시험 조건을 달성하기 위해, 다층 필름은 먼저 주변 습도 (20-25°C 에서 35-40% 상대 습도) 에 의한 평형에서 수 일 동안 저장될 수 있다.

[0264] 인장 강도는 파손/테어링 (breaking/tearing) 전 물질이 견디는 최대 기계적 인장 응력을 나타내는 물질 특성이다. 바람직하게는, 본 발명의 다층 필름은 인장 강도가 3 내지 40 N/mm² 범위이다.

[0265] 신장율은 백분율로 보고되는 무차원 파라미터이다. 바람직하게는, 본 발명의 다층 필름은 신장율이 20% 내지 500% 이다.

[0266] 다층 필름의 제조

[0267] 본 발명의 다층 필름은 중합체 조성물 P1) 을 포함하거나 이로 이루어지는 하나 이상의 층을 포함한다.

[0268] 바람직하게는, 중합체 조성물 P1) 은 하기에 의해 제조된다.

[0269] A) α, β-에틸렌성 불포화 모노- 및 디카르복실산, α, β-에틸렌성 불포화 모노- 및 디카르복실산의 염, α, β-에틸렌성 불포화 모노- 및 디카르복실산의 무수물 및 이의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 단량체 A) 를 포함하는 단량체 조성물 M1) 을 제공하는 단계,

[0270] B) 분자 당 3 내지 12 개의 알킬렌 옥시드 단위를 갖는 하나 이상의 C₈-C₁₈-알킬 폴리옥시알킬렌 에테르의 존재 하에서, 임의로 하나 이상의 첨가제의 존재 하에서, 단계 A) 에서 제공된 단량체 조성물 M1) 을 자유-라디칼 중합시키는 단계.

[0271] 단계 A) 에서 제공된 단량체 조성물에 관하여, 상기 언급된 적합하고, 바람직한 단량체 A) 및 임의적 공단량체 B) 및 C) 가 완전히 참조된다.

[0272] 단계 B) 의 단량체 조성물 M1) 의 자유-라디칼 중합은 바람직하게는 공급 (feed) 방법에 의해 실시된다. 이는 일반적으로 적어도 액체 형태의 단량체를 반응 혼합물로 미터링하는 것을 수반한다. 미터링 조건 하에서 액체인 단량체는 용매 S1) 의 첨가 없이 반응 혼합물로 공급될 수 있고; 아니면 단량체는 적합한 용매 S1) 중 용액으로서 사용된다. 물론, 또한 고체 형태인 단량체를 사용할 수 있다.

[0273] 중합체 조성물 P1) 의 제조를 위한 자유-라디칼 중합은 물, C₁-C₆-알칸올, PE) 이외의 폴리올 및 모노- 및 디알킬 에테르 및 이의 혼합물로부터 선택된 용매 S1) 의 존재 하에서 실시될 수 있다. 적합한 폴리올 및 이의 모노- 및 디알킬 에테르는 또한 알킬렌 글리콜 모노(C₁-C₄-알킬) 에테르, 알킬렌 글리콜 디(C₁-C₄-알킬) 에테르, 올리고알킬렌 글리콜 및 이의 모노(C₁-C₄-알킬) 에테르 및 디(C₁-C₄-알킬) 에테르를 포함한다.

[0274] 용매 S1) 은 바람직하게는 물, 메탄올, 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, 글리세롤, 폴리글리세롤, 올리고알킬렌 글리콜 (수평균 분자량이 1000 g/mol 미만임) 및 이의 혼합물로부터 선택된다.

[0275] 적합한 올리고에틸렌 글리콜은 CTFA 하 명칭 PEG-6, PEG-8, PEG-12, PEG-6-32, PEG-20, PEG-150, PEG-200, PEG-400, PEG-7M, PEG-12M 및 PEG-115M 로 시판된다. 이는 특히 BASF SE 사제 Pluriol E® 브랜드를 포함한다. 적합한 알킬 폴리알킬렌 글리콜은 BASF SE 사제 상응하는 Pluriol A...E® 브랜드이다.

[0276] 용매 S1) 은 보다 바람직하게는 물, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리 에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,2-디프로필렌 글리콜 및 이의 혼합물로부터 선택된다.

[0277] 특정 구현예에서, 사용된 용매 S1) 은 물 및 물과 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,2-디프로필렌 글리콜 및 이의 혼합물로부터 선택된 물 이외의 하나 이상의 용매 S1) 의 혼합물로부터 선택된다.

[0278] 특정 구현예에서, 단계 B) 의 자유-라디칼 중합은 용매 S1) 의 총 중량을 기준으로 적어도 50 중량% 정도, 바람직하게는 적어도 75 중량% 정도, 특히 적어도 90 중량% 정도의 물로 이루어지는 용매 S1) 의 존재 하에서 실시된다. 보다 특히, 단계 B) 의 자유-라디칼 중합은 전부 물로 이루어진 용매 S1) 의 존재 하에서 실시된다.

- [0279] 바람직하게는, 단계 B)의 자유-라디칼 중합은 공급 방식으로 실시되고, 이러한 경우 하나 이상의 α, β -에틸렌 성 불포화 카르복실산을 포함하는 공급물은 임의의 용매 S1)을 포함하지 않는다.
- [0280] 단량체 공급물(들) 및 임의의 추가의 공급물(개시제, 사슬이동제 등)의 미터링 속도는 바람직하게는 중합이 목적하는 전환 속도로 유지되도록 선택된다. 개별 공급물의 첨가는 여기서 일정하거나 변화하는 미터링 속도로, 본질적으로 동시 또는 상이한 시점에서 연속적, 정기적일 수 있다. 바람직하게는, 반응 혼합물로의 모든 공급물의 첨가는 연속적이다.
- [0281] 바람직하게는, 자유-라디칼 중합의 경우, 단량체 조성물 M1) 및 분자 당 3 내지 12 개의 알킬렌 옥시드 단위를 갖는 C_8 - C_{18} -알킬 폴리옥시알킬렌 에테르는 0.5:1 내지 5:1, 보다 바람직하게는 0.7:1 내지 3:1의 중량 비로 사용된다.
- [0282] 중합체 조성물이 용매 S1)을 사용하여 제조되는 경우, C_8 - C_{18} -알킬 폴리옥시알킬렌 에테르 PE) 대 성분 S1)의 중량 비는 바람직하게는 0.1:1 내지 5:1, 보다 바람직하게는 0.5:1 내지 3:1 범위이다.
- [0283] 바람직하게는, 단계 B)의 자유-라디칼 중합은 20 내지 95°C, 보다 바람직하게는 30 내지 90°C, 특히 40 내지 80°C 범위의 온도에서 실시된다.
- [0284] 단계 B)의 자유-라디칼 중합은 하나 이상의 첨가제의 존재 하에서 실시될 수 있다. 적합한 첨가제는, 예를 들어 부식 억제제, 소포제 및 발포 억제제, 염료, 향료, 고미 물질, 증점제, 가용화제, 유기 용매, 전해질, 항균 활성 성분, 산화방지제, UV 흡수제 및 이의 혼합물이다.
- [0285] 바람직하게는, 방법의 단계 B)의 자유-라디칼 중합은 하기를 포함한다:
- [0286] B1) 적어도 일부의 C_8 - C_{18} -알킬 폴리옥시알킬렌 에테르, 임의로 적어도 일부의 사슬이동제 CTA) 및, 중합이 용매 S1)의 존재 하에서 실시되는 경우, 임의로 적어도 일부의 S1)을 포함하는 초기 충전물을 제공하는 단계;
- [0287] B2) 하나 이상의 공급물(들) 중 단량체 조성물 M1) 및 일부의 하나 이상의 C_8 - C_{18} -알킬 폴리옥시알킬렌 에테르 및/또는 용매 S1)에 용해된 자유-라디칼 개시제 FRI)를 포함하는 공급물을 첨가하고, 임의로 초기 충전물에서 사용되지 않은 소정량의 사슬이동제 CTA)를 포함하는 공급물을 첨가하는 단계;
- [0288] B3) 단계 B2)에서 수득된 반응 혼합물의 임의적 후-중합.
- [0289] 전형적으로, 초기 충전물은 중합 온도까지 가열된 후 교반하면서 공급물을 첨가한다.
- [0290] 바람직하게는, 개별 반응물은 별도의 공급물에 동시에 첨가되고, 공급물의 유속은 일반적으로 첨가 기간에 걸쳐 매우 상당히 일정하게 유지된다.
- [0291] 바람직하게는, 초기 충전물 중 C_8 - C_{18} -알킬 폴리옥시알킬렌 에테르 PE)의 양(단계 B1))은 중합에 사용된 C_8 - C_{18} -알킬 폴리옥시알킬렌 에테르 PE)의 총 중량을 기준으로 30 중량% 내지 100 중량%, 보다 바람직하게는 65 중량% 내지 100 중량%, 특히 80 중량% 내지 100 중량%이다.
- [0292] 바람직하게는, 초기 충전물 중 용매 S1)의 함량은 초기 충전물 중 공급원료의 총 중량을 기준으로 70 중량% 이하이다. 바람직하게는, 초기 충전물(forerun) 중 용매의 함량은 초기 충전물 중 공급원료의 총 중량을 기준으로 40 중량% 이하, 특히 35 중량% 이하이다. 용매의 양은 일반적으로 방법의 전 과정에 걸쳐 단지 약간의 중량 백분율만이 변경된다. 전형적으로, 표준 압력(1 bar)에서 240°C 미만의 비등점을 갖는 용매 S1)이 사용된다.
- [0293] 특정한 변형에서, 초기 충전물은 임의의 용매를 포함하지 않는다. 용매는 하나 이상의 공급물을 통해 단계 B2)까지 첨가되지 않는다. 매우 특정한 변형에서, 용매는 초기 충전물에 포함되지 않고, 용매는 방법의 전 과정에 걸쳐 첨가되지 않는다.
- [0294] 추가의 특정한 변형에서, 용매는 이의 전체가 초기 충전된다.
- [0295] 추가의 특정한 변형에서, 초기 충전물은 임의의 사슬이동제를 포함하지 않는다. 사슬이동제가 사용된 경우, 이는 하나 이상의 공급물을 통해 단계 B2)까지 첨가되지 않는다.
- [0296] 공급물은 일정 기간에 걸쳐 단계 B2)에서 첨가되고, 이는 임의의 큰 기술적 복잡성 없이, 예를 들어 환류 응축기를 사용하지 않고 발열 중합 반응 과정에서 발생하는 반응의 열이 제거될 수 있도록 유리하게 선택된다.

전형적으로, 공급물은 1 내지 10 시간의 기간에 걸쳐 첨가된다. 바람직하게는, 공급물은 2 내지 8 시간, 보다 바람직하게는 2 내지 6 시간에 걸쳐 첨가된다.

[0297] 대안의 구현예에서, 방법의 단계 B)의 자유-라디칼 중합은 연속적이다. 이러한 경우, 단량체 조성물 M1), C₈-C₁₈-알킬 폴리옥시알킬렌 에테르 PE), 하나 이상의 개시제, 임의로 하나 이상의 사슬이동제 CTA) 및 임의로 하나 이상의 용매 S1)은 하나의 액체 스트림 또는 바람직하게는 적어도 두 액체 스트림 형태로 반응기에 첨가된다. 일반적으로, 개시제를 포함하는 스트림은 또한 일반적으로 사슬이동제를 포함하지 않는다. 적어도 두 액체 스트림이 사용된 경우, 이는 전형적으로 반응 혼합물을 수득하기 위해 혼합된다. 중합은 한 단계 또는 둘 이상, 즉 2, 3, 4, 5 이상의 단계로 실시될 수 있다. 적합한 구현예에서, 다단계 중합의 경우, 하나 이상의 부가적인 스트림은 적어도 두 중합 단계 사이에서 혼합된다. 이는 단량체-함유 스트림, 개시제-함유 스트림, 용매-함유 스트림, 사슬이동제-함유 스트림, 이의 혼합물 및/또는 임의의 다른 물질의 스트림일 수 있다.

[0298] 자유-라디칼 중합 중, 형성되는 임의로 사용된 용매 및/또는 임의의 촉합 생성물은 일반적으로 제거되지 않는다. 즉, 중합 중, 존재하는 경우, 기술 옵션의 범위 내의, 주변으로의 매우 적은 매스 이동만이 전형적으로 존재한다.

[0299] 중합은 일반적으로 주변압 또는 감압 또는 증압에서 실시될 수 있다. 바람직하게는, 중합은 주변압에서 실시된다.

[0300] 중합은 일반적으로 일정한 압력에서 실시되지만, 이는 또한 요구되는 경우 중합 중 변화할 수 있다. 바람직하게는, 중합 온도는 전체 반응 기간, 즉 단계 B2) 및 B3)에 걸쳐 매우 상당히 일정하게 유지된다. 본 발명의 방법에서 사용되는 공급원료에 따라, 중합 온도는 전형적으로 20 내지 95°C 범위 내에서 가변적이다. 바람직하게는, 중합 온도는 30 내지 90°C 범위 내에서 가변적이고, 특히 40 내지 80°C 범위 내에서 가변적이다. 중합이 증압 하에서 실시되지 않고, 하나 이상의 임의적 용매 S1)이 반응 혼합물에 첨가된 경우, 용매 또는 용매 혼합물은 상응하는 비등 온도에 의해 최대 반응 온도를 결정한다.

[0301] 중합은 불활성 기체의 부재 또는 존재 하에서 실시될 수 있다. 전형적으로, 중합은 불활성 기체의 존재 하에서 실시된다. 불활성 기체는 일반적으로 제시된 반응 조건 하에서, 반응에 수반된 반응물, 시약 또는 용매 또는 형성되는 생성물과 임의의 반응을 하지 않는 기체를 의미하는 것으로 이해된다.

[0302] 중합이 용매의 존재 하에서 실시되는 경우, 이는 상기 기재된 용매 S1)로부터 선택된다.

[0303] 중합체의 제조를 위해, 단량체는 또한 이하에서 자유-라디칼 개시제 또는 개시제로 지칭되는 자유 라디칼-형성 개시제의 도움으로 중합될 수 있다. 원칙적으로 자유-라디칼 중합을 위한 유용한 자유-라디칼 개시제는 모두 제시된 반응 온도에서 중합을 개시하기 위한 충분한 활성을 갖고 첨가되는 시점에서 존재하는 반응 매질 중 본질적으로 가용성인 자유-라디칼 개시제이다. 본 발명의 방법에 하나의 개별 자유-라디칼 개시제 또는 적어도 두 자유-라디칼 개시제의 조합을 도입할 수 있다. 후자의 경우, 적어도 두 자유-라디칼 개시제는 혼합물로 또는 바람직하게는 별도로, 동시에 또는 연속적으로, 예를 들어 반응 과정 중 상이한 시점에서 사용될 수 있다.

[0304] 자유-라디칼 중합을 위해 사용될 수 있는 자유-라디칼 개시제는 본 목적에 통상적인 퍼옥소 및/또는 아조 화합물, 예를 들어 과산화수소, 알칼리 금속 또는 암모늄 퍼옥소디술페이트 (예를 들어 소듐 퍼옥소디술페이트), 디아세틸 퍼옥시드, 디벤조일 퍼옥시드, 숙시닐 퍼옥시드, 디-tert-부틸 퍼옥시드, tert-부틸 퍼옥시벤조에이트, tert-부틸 퍼옥시피발레이트, tert-부틸 퍼옥시네오데카노에이트, tert-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, tert-부틸 퍼옥시말레에이트, 큐멘 히드رو퍼옥시드, 디소프로필 퍼옥시디카르바메이트, 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 히드رو퍼옥시드, 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판) 디히드로클로라이드 (= 아조비스(2-메틸프로피온아미딘) 디히드로클로라이드), 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 또는 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴)이다.

[0305] 또한 적합한 것은 개시제 혼합물 또는 레독스 개시제 시스템, 예를 들어

[0306] 아스코르브산/철(II) 술페이트/소듐 퍼옥소디술페이트,

[0307] tert-부틸 히드رو퍼옥시드/소듐 디술페이트,

- [0308] tert-부틸 히드로퍼옥시드/소듐 히드록시메탄술폰페네이트,
- [0309] H_2O_2/Cu^I 이다.
- [0310] 본 발명의 방법에서, 사용된 개시제 시스템 (개시제) 의 양은 0.01 내지 10 ppm 범위 내, 바람직하게는 0.1 내지 5 ppm 범위 내, 보다 바람직하게는 0.2 내지 2 ppm 범위 내, 특히 0.3 내지 1.5 ppm (100 단량체 당 부 (parts per hundred monomer) = 단량체의 100 중량부 당 중량부) 범위 내에서 가변적이다.
- [0311] 본 발명의 방법에서, 자유-라디칼 개시제는 일반적으로 하나 이상의 상기 언급된 용매 (S1) 및 임의로 추가적으로 하나 이상의 C_8-C_{18} -알킬 폴리옥시알킬렌 에테르 (PE) 를 포함하는 용매 중 용액 형태로 제공된다.
- [0312] 중합은 사슬이동제 (중합 사슬이동제) 를 사용하지 않거나 하나 이상의 사슬이동제의 존재 하에서 실시될 수 있다. 사슬이동제는 일반적으로 사슬 이동 반응을 촉진하고 이에 따라 수득된 중합체의 중합도의 감소를 유도하는 높은 이동 상수를 갖는 화합물을 지칭한다. 사슬이동제는 하나 이상의 사슬 이동 반응을 유도할 수 있는 분자 중 관능성 기의 수에 따라 모노-, 바이- 및 폴리관능성 사슬이동제로 나누어질 수 있다. 적합한 사슬이동제는 예를 들어 K. C. Berger 및 G. Brandrup 에 의한 J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook, 3rd edition, John Wiley & Sons, New York, 1989, pp. II/81 - II/141 에 상세하게 기재되어 있다.
- [0313] 적합한 사슬이동제는, 예를 들어 알데히드, 예컨대 포름알데히드, 아세트알데히드, 프로피온알데히드, n-부티랄데히드, 이소부티랄데히드이다.
- [0314] 추가의 사용가능한 사슬이동제는 포름산 및 이의 염 또는 에스테르, 예컨대 암모늄 포르메이트, 2,5-디페닐-1-헥센, 히드록시암모늄 술폰페이트 및 히드록시암모늄 포스페이트이다.
- [0315] 추가의 적합한 사슬이동제는 알릴 화합물, 예를 들어 알릴 알코올, 관능화 알릴 에테르, 예컨대 알릴 에톡실레이트, 알킬 알릴 에테르, 또는 글리세롤 모노알릴 에테르이다.
- [0316] 사용된 사슬이동제는 바람직하게는 결합된 형태의 황을 포함하는 화합물이다. 이러한 유형의 화합물은 예를 들어 무기 수소술폰화이트, 디술폰화이트 및 디티오나이트 또는 유기 술폰화이트, 디술폰화이트, 폴리술폰화이트, 술폰사이드 및 술폰이다. 이는 디-n-부틸 술폰화이트, 디-n-옥틸 술폰화이트, 디페닐 술폰화이트, 티오디글리콜, 에틸티오에탄올, 디이소프로필 디술폰화이트, 디-n-부틸 디술폰화이트, 디-n-헥실 디술폰화이트, 디아세틸 디술폰화이트, 디에탄올 술폰화이트, 디-t-부틸 트리술폰화이트, 디메틸 술폰사이드, 디알킬 술폰화이트, 디알킬 디술폰화이트 및/또는 디아릴 술폰화이트를 포함한다. 또한 중합 사슬이동제로서 적합한 것은 티올 (SH 기, 또한 메르캅탄으로 지칭되는 형태의 황을 포함하는 화합물) 이다. 바람직한 사슬이동제는 모노-, 바이- 및 폴리관능성 메르캅탄, 메르캅토알코올 및/또는 메르캅토카르복실산이다. 이들 화합물의 예는 알릴 티오글리콜레이트, 에틸 티오글리콜레이트, 시스테인, 2-메르캅토에탄올, 1,3-메르캅토프로판올, 3-메르캅토프로판-1,2-디올, 1,4-메르캅토프탄올, 메르캅토아세트산, 3-메르캅토프로피온산, 메르캅토숙신산, 티오글리세롤, 티오아세트산, 티오우레아 및 알킬 메르캅탄, 예컨대 n-부틸 메르캅탄, n-헥실 메르캅탄 또는 n-도데실 메르캅탄이다. 결합된 형태의 2 개의 황 원자를 포함하는 바이관능성 사슬이동제의 예는 바이관능성 티올, 예를 들어 디메르캅토프로판술폰산 (소듐 염), 디메르캅토숙신산, 디메르캅토-1-프로판올, 디메르캅토에탄, 디메르캅토프로판, 디메르캅토프탄, 디메르캅토펜탄, 디메르캅토힥산, 에틸렌 글리콜 비스티오글리콜레이트 및 부탄디올 비스티오글리콜레이트이다. 폴리관능성 사슬이동제의 예는 결합된 형태의 2 개 초과 황 원자를 포함하는 화합물이다. 이는 예는 트리관능성 및/또는 테트라관능성 메르캅탄이다.
- [0317] 사슬이동제는 보다 바람직하게는 메르캅토에탄올, 메르캅토아세트산, 메르캅토프로피온산, 에틸헥실 티오글리콜레이트 및 소듐 수소술폰화이트로부터 선택된다.
- [0318] 바람직한 사슬이동제는 또한 차아인산 (포스핀산) 및 차아인산 염이다. 바람직한 차아인산의 염은 소듐 염이다.
- [0319] 본 발명의 방법에서 사슬이동제가 사용되는 경우, 양은 전형적으로 1 내지 40 ppm ("100 단량체 당 부", 즉 단량체 조성물의 100 중량부 기준 중량부) 이다. 바람직하게는, 본 발명의 방법에서 사용된 사슬이동제의 양은 3 내지 30 ppm 범위, 보다 바람직하게는 5 내지 25 ppm 범위이다. 또한, 사슬이동제를 첨가하지 않고 중합을 실시할 수 있다.
- [0320] 전형적으로, 사슬이동제는 이의 전체가 단계 B2) 에서 하나의 공급물을 통해 중합 혼합물로 연속적으로 첨가된다. 그러나, 또한 사슬이동제는 이의 전체가 초기 충전물에 첨가될 수 있고, 즉 실제 중합 전 첨가될 수 있

거나, 초기 충전물에 단지 일부의 사슬이동제를 포함하고 나머지가 단계 B2) 에서 하나의 공급물을 통해 중합 혼합물로 연속적으로 첨가될 수 있다. 사슬이동제는 각각의 경우 용매 S1) 을 미포함하거나 포함하여 여기에 첨가될 수 있다.

- [0321] 사슬이동제의 양 및 이것이 반응 혼합물에 첨가되는 방식은 중합체 조성물의 평균 분자량에 대한 주요한 영향을 갖는다. 사슬이동제가 사용되지 않거나 단지 소량의 사슬이동제가 사용되고/사용되거나 첨가가 대부분 중합에 선행하는 경우, 이는 일반적으로 형성된 중합체의 보다 높은 평균 분자량을 유도한다. 대조적으로, 비교적 다량의 사슬이동제가 사용되고/사용되거나 사슬이동제가 대부분 중합 도중 (단계 B2)) 첨가되는 경우, 이는 일반적으로 보다 낮은 평균 분자량을 유도한다.
- [0322] 합성 중 원하지 않는 발포 형성을 감소시키거나 회피하기 위해, 수송 (예를 들어 펌핑) 및 저장, 및 또한 필름 제조에서, 소포제 및 발포 억제제가 사용될 수 있다. 원칙적으로, 모든 알려진 발포 억제제 또는 소포제가 유용하다. 여기서 언급될 수 있는 것은 예를 들어 (1) 미네랄 오일 또는 식물성 오일을 기반으로 하는 오일-기반 시스템으로서, 부가적으로 왁스 또는 실리카 입자를 포함할 수 있는 오일-기반 시스템, (2) 오일 및 왁스가 분산되어 있는 물-기반 시스템, (3) 예를 들어 수용성 형태, 오일 또는 물-기반 에멀전으로서의 실리콘-기반 시스템 (폴리실록산), (4) EO/PO-기반 폴리알콕실레이트, (5) 알킬 폴리아크릴레이트, (6) 지방산 및 지방산 에스테르, 특히 지방산의 모노- 및 디글리세리드, (8) 지방 알코올 알콕실레이트, (9) 인산 에스테르 및 이의 염, 예컨대 소듐 (C₆-C₂₀-알킬)포스페이트, 예를 들어 소듐 옥틸포스페이트 또는 트리(C₁-C₂₀-알킬) 포스페이트, 예를 들어 트리부틸 포스페이트의 부류로부터의 소포제, 및 (10) 금속 비누, 예컨대 알루미늄 스테아레이트 또는 칼슘 올레에이트이다.
- [0323] 폴리실록산 (폴리디메틸실록산) 은 또한 개질된 형태로 사용될 수 있고, 예를 들어 알킬 기-개질된 또는 폴리에테르 기-개질된 형태로 사용될 수 있다. 이들이 바람직하게는 사용된다.
- [0324] 바람직하게는, 중합 종료 (단계 B3)) 후 수득된 중합체 조성물은 적합한 용기로 이동되고, 주변 온도 (20°C) 로 바로 임의 냉각된다.
- [0325] 이러한 방식으로 수득된 중합체 조성물 P1) 은 유리하게는 예를 들어 세척 또는 세정 조성물 또는 액체 세척 또는 세정 조성물용 외피로서 사용하기 위한 세척- 및 세정-활성 다층 필름의 제조에 적합하다. 이를 기반으로 하는 다층 필름 및 외피의 제조는 이하에 상세하게 기재되어 있다.
- [0326] 본 발명의 중합체 조성물의 중량-평균 분자량 M_w 는 중합체 표준물로서 중화된 폴리아크릴산을 사용하여 수용액 중 겔 투과 크로마토그래피 (GPC) 를 이용하여 측정하였다. 이러한 유형의 분자량 측정은 공중합 형태의 단량체 M1) 을 포함하는 중합체 조성물의 성분을 포함한다. 중합체 조성물 P1) 은 바람직하게는 중량-평균 분자량이 2000 내지 100 000 g/mol, 바람직하게는 3000 내지 80 000 g/mol 이다.
- [0327] 중합체 조성물 P1) 은 필름 형성에 적합한 충분히 낮은 유리 전이 온도 T_g 를 갖는다. 바람직하게는, 중합체 조성물 P1) 은 유리 전이 온도 T_g 가 0 내지 80°C 범위, 보다 바람직하게는 0 내지 60°C 범위, 특히 0 내지 30°C 범위이다.
- [0328] 필름 제조를 위한 사용 전 (즉, 건조 작업을 통과하기 전), 중합체 조성물 P1) 은 바람직하게는 산 기 함량이 1 mmol/g 초과, 보다 바람직하게는 1.3 mmol/g 이다. 필름 제조를 위한 사용 전, 중합체 조성물 P1) 은 바람직하게는 산 기 함량이 15 mmol/g 이하이다. 필름 제조를 위한 사용 전, 중합체 조성물 P1) 은 특히 산 기 함량이 1.5 mmol/g 내지 10 mmol/g 이다.
- [0329] 바람직한 구현예에서, 본 발명의 중합체 조성물 P1) 의 산 기는 비중화된 형태이다.
- [0330] 처음에 언급된 바, 다층 필름은 라미네이션 방법에 의해 제조될 수 있다. 둘 이상의 필름 층이 이의 영역에 걸쳐 서로 결합되어 있는 라미네이션 방법은 당업자에게 알려져 있다. 라미네이션은 승압 및/또는 승온에서 둘 이상의 필름을 함께 가압하는 것을 포함한다. 처음에 언급된 것과 마찬가지로, 다층 필름은 또한 웨트-온-웨트 적용 방법으로 제조될 수 있다. 또한, 다층 필름은 또한 상기 언급된 제조 방법 및 이하 기재된 적용 방법의 조합을 사용하여 제조될 수 있다.
- [0331] 바람직한 구현예에서, 다층 필름은 필름을 형성할 수 있는 하나 이상의 자유-유동 조성물을 캐리어 물질에 적용하는 방법에 의해 제조되고, 캐리어 물질 및/또는 하나 이상의 자유-유동 조성물은 상기 및 하기 정의된 중합체 조성물 P1) 을 포함하거나 이로 이루어진다.

- [0332] 본 발명은 하기와 같은 상기 정의된 다층 필름의 제조 방법을 추가로 제공한다:
- [0333] a1) 필름을 형성할 수 있는 제 1 자유-유동 조성물을 캐리어 물질에 적용하여 제 1 층을 수득하는 단계,
- [0334] a2) 캐리어 물질에 적용된 제 1 층을 임의로 점도 증가시키는 단계,
- [0335] a3) 필름을 형성할 수 있는 제 2 자유-유동 조성물을 단계 a1) 또는 단계 a2) 에서 수득된 제 1 층에 적용하여 제 2 층을 수득하는 단계,
- [0336] a4) 제 2 층을 임의로 점도 증가시키는 단계,
- [0337] a5) 단계 a3) 을 필름을 형성할 수 있는 추가의 조성물로 임의로 반복하여 추가 층을 수득한 다음, 단계 a4) 를 임의로 반복하는 단계로서, 단계 a3) 및 a4) 를 한 번 이상 반복할 수 있는 단계,
- [0338] a6) 캐리어 물질에 적용된 층을 임의로 추가 점도 증가시키는 단계,
- [0339] a7) 수득된 다층 필름을 임의로 캐리어 물질로부터 탈착하는 단계,
- [0340] 단, 각각의 자유-유동 조성물은 필름을 형성할 수 있는 성분을 포함하고, 독립적으로 하나 이상의 중합체 조성물 P1), 하나 이상의 중합체 P2) 또는 이의 혼합물로부터 선택되고, 단 하나 이상의 자유-유동 조성물 및/또는 캐리어 물질은 상기 정의된 중합체 조성물 P1) 을 포함하거나 이로 이루어짐.
- [0341] 특정 구현예에서, 둘 이상의 자유-유동 조성물의 적용은 또한 부분적으로 또는 완전히 동시에 실시될 수 있다. 이를 위해, 예를 들어 (n+1)번째 조성물의 적용은 n번째 조성물의 적용이 완전히 종료된 후 시작될 수 있다.
- [0342] 추가의 특정한 구현예에서, 다층 필름의 제조는 다층 필름의 제 1 필름 층 및 임의로 또한 추가의 필름 층을 이미 포함하는 캐리어 물질로부터 진행된다. 다시 말해서, 이미 다층 필름의 제 1 필름 층 및 임의로 추가의 필름 층을 포함하는 캐리어 물질이 단계 a1) 에서 사용된다. 이러한 경우, 캐리어 물질은 일부의 다층 필름을 형성하고, 모든 추가 층의 적용 후 다층 필름에 남아 있다. 이는 캐리어 물질에 적용된 추가 층이 이후 캐리어 물질로부터 다시 탈착되지 않는다는 것을 의미한다. 이러한 구현예에서, 상기 기재된 방법의 단계 a7) 은 이에 따라 존재하지 않는다.
- [0343] 자유-유동 조성물의 점도는 제조 방법의 기술적 요구에 맞춰지고, 필름을 형성할 수 있는 성분의 농도, 용매 함량 (물), 첨가된 첨가제 및 온도를 비롯한 요소에 의해 결정된다.
- [0344] 필름을 형성할 수 있는 자유-유동 조성물은 단계 a1), a3) 및 a5) 에서 적용되고, 이는 일반적으로 표준 방법, 예를 들어 에어블레이드 코팅, 나이프 코팅, 에어나이프 코팅, 스퀴지 코팅, 합침 코팅, 딥 코팅, 리버스 롤 코팅, 트랜스퍼 롤 코팅, 그라비에 코팅, 키스 코팅, 플로우 코팅, 계단식 플로우 코팅, 슬라이드 코팅, 커텐 코팅, 모노- 및 다중라미나 슬롯 다이 코팅, 스프레이 코팅, 스핀 코팅, 또는 프린팅 방법, 예컨대 릴리프 프린팅, 인타글리오 프린팅, 로토그라비에 프린팅, 플렉소그래픽 프린팅, 오프셋 프린팅, 잉크젯 프린팅, 레터프레스 프린팅, 패드 프린팅, 열밀봉 프린팅 또는 스크린프린팅 방법으로부터 선택되는 방법을 이용하여 적용된다. 적용은 또한 예를 들어 영구적 또는 간헐적 무빙 벨트로, 예를 들어 캐리어 물질이 움직일 때, 연속적이거나 반연속적일 수 있다.
- [0345] 적합한 캐리어 물질은 먼저 완성된 다층 필름의 간단한 탈착을 가능하게 하는 모든 물질이다. 이의 예는 유리, 금속, 예컨대 갈바나이징된 (galvanized) 스틸 시트 또는 스테인리스 스틸, 중합체, 예컨대 실리콘 또는 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 중합체-코팅된 종이, 예컨대 실리콘 종이, 등을 포함한다. 적합한 캐리어 물질은 둘째로 본 발명의 다층 필름에서 필름 층으로서 남아 있는 모노라미나 또는 다중라미나 중합체 필름이다. 이러한 캐리어 물질의 조성에 관해, 중합체 조성물 P1) 및 중합체 P2) 에 관한 개시가 참조된다.
- [0346] 층 a2), a4) 및 a6) 에서 점도의 증가는 표준 방법에 의해 실시될 수 있고, 일반적으로 단계 a1), a3) 및 a5) 에서 적용된 필름을 형성할 수 있는 자유-유동 조성물 형태에 따른다. 이들이 벨트로서 적용된 경우, 예를 들어 일반적으로 냉각 과정 중 이미 점도 증가가 존재한다. 냉각은 캐리어 물질을 단순히 정치시키거나 활성 냉각, 예컨대 캐리어 물질의 냉각, 냉각 기체로의 제팅 (제트, jet), 저온 방/냉각기 등에서의 냉각에 의해 실시될 수 있다. 필름을 형성할 수 있는 자유-유동 조성물이 용액 또는 분산액의 형태로 적용된 경우, 일반적으로 적어도 일부 용매를 제거해야 하고, 이는 예를 들어 캐리어 물질을 단순히 정치시키고, 에어 젯 또는 고온 에어 젯으로 건조시키고, 건조 캐비닛에서 건조시키고, 캐리어 물질을 가열하고, 임의로 열, IR 조사, 마이크로웨이브 복사 (예를 들어, 상응하는 오븐에서) 와 동시에 감압 적용 등에 의해 실시될 수 있다. 예를 들어 존재하는 중합체가 아직 미전환 중합성/축합성 기를 포함하기 때문에, 조성물이 경화가능성인 경우, 점도의

증가는 중합체의 경화에 의해 대안적으로 또는 부가적으로 실시될 수 있다. 경화에 적합한 수단은 존재하는 중합성/축합성 기에 따른다. 예를 들어, 에틸렌성 불포화 가교결합성 기는 특히 UV 방사선에 의해 경화되고; 대조적으로 축합성 기는 일반적으로 이를 정지시키거나, 열 공급에 의해 경화된다. 열은 상기 기재된 바와 같이 제공될 수 있고, 즉 예를 들어 가온 또는 고온 공기 또는 다른 가온 또는 고온 기체의 발생, 건조 캐비닛에서 건조, 캐리어 물질의 가열, IR 조사 등에 의해 제공될 수 있다. 또한, 거시적 차원을 넘어 확장된 물리적 네트워크를 형성한다는 맥락에서, 냉각에 의해 적용된 용액 또는 분산액을 겔화시킬 수 있고, 이는 마찬가지로 점도 증가를 유도한다.

[0347] 특정 구현예에서, 다층 필름을 형성하는 둘 이상의 층을 위한, 필름을 형성할 수 있는 자유-유동 조성물은 웨트-온-웨트 적용 방법으로 적용된다. a3), a5) 등에서 적용은 이에 따라 웨트-온-웨트로 실시될 수 있고, 이는 또한 사전 실시되었던 점도 증가를 위한 명시적인 단계 없이, 단계 a1), a3) 및/또는 a5) 에서 적용된 층에 다음 층이 적용될 수 있다는 것을 의미한다. 이는 특히 다음 층이 적용되기 전 명시적으로 정치, 건조, 가열, 경화 등이 되지 않더라도 충분히 고체화되도록 다음 중합체 층이 적용되는 층이 충분히 얇고, 다음 층의 성분과 완전한 혼합이 없는 경우 그러하다. 이는 또한 두 층, 즉 적용이 실시되는 층, 및 후속하여 적용된 층이, 예를 들어 하나의 층이, 중합체 수용액/수분산액을 기반으로 하고, 다른 하나의 층이 소수성 유기 용액/분산액 또는 소수성 멜트를 기반으로 하기 때문에, 혼합에 대한 임의의 강한 경향성이 없는 경우 그러하다.

[0348] 단계 a1), a3), a5) 등에서 적용된 중합체는 필름-형성 중합체이다.

[0349] 특정 구현예에서, 단계 a1), a2), a3), a4), a5) 및/또는 a6) 후, 또한 임의의 필름-형성 중합체를 포함하지 않는 하나 이상의 층을 적용할 수 있다. 이는 특히 다층 필름의 목적하는 최종 사용과 관련된 성분 (기능성 물질) 을 포함하는 층이다. 필름이 예를 들어 세척 조성물 또는 세척 조성물용 외피로서 또는 이들 중에서 작용해야 하는 경우, 이러한 임의적 추가 층은 계면활성제, 빌더, 코빌더, 표백제, 효소, 효소 안정화제, 희석화 억제제, 형광 증백제, 향료, 고미 물질, 염료, 등을 포함할 수 있다. 이러한 성분은, 예컨대 중합체 층도, 용액/분산액 또는 멜트에 적용될 수 있다. 적합한 적용 기술은 또한 여기에 상기 언급된 것이다.

[0350] 이러한 층의 적용 다음 또한 점도 증가 단계가 이어질 수 있거나, 다음 층은 웨트-온-웨트로 적용될 수 있다. 상기 언급된 것이 유사하게 적용된다.

[0351] 상기 기재된 적용된 층이 임의의 필름-형성 중합체를 포함하지 않지만, 다층 필름의 목적하는 최종 사용에 관련된 성분을 포함하는 경우, 단계 a1), a2), a3), a4), a5) 및/또는 a6) 후, 특히 단계 a1), a3) 및/또는 a5) 후, 중합체 층을 엠보싱하거나 (emboss) 편칭하여, 후속 단계에서 적용된 기능성 물질이 비교적 다량 수용될 수 있는 리세스 (recess) 를 발생시킬 수 있다. 이는 표준 엠보싱 (embossing), 프린팅, 스탬핑 및 편칭 도구를 이용하여 실시될 수 있다.

[0352] 본 발명의 방법은 개별 필름이 서로 결합되어야 하는 복합 라미네이션 방법을 사용하지 않는 다층 필름의 제조를 허용한다. 본 발명의 다층 필름은 또한 상기 기재된 바와 같이, 라미네이팅에 의해 둘 이상의 필름 층을 서로 결합하여 제조할 수 있다는 것이 인식될 것이다. 예를 들어, 추가의 필름 층의 적용을 위한 캐리어 물질로서 작용하는 다중라미나 중합체 필름은 라미네이팅에 의해 둘 이상의 필름 층을 서로 결합하여 제공될 수 있다.

[0353] 단계 a1), a3), a5) 등에서 적용된 조성물의 제공을 위해, 예를 들어 필름을 형성할 수 있고 하나 이상의 중합체 조성물 P1), 하나 이상의 중합체 P2) 또는 이의 혼합물로부터 선택되는 성분은, 임의로 하나 이상의 첨가제의 첨가 후, 적합한 용매 또는 용매 혼합물 중 용융되거나 용해되고, 이에 따라 수득된 자유-유동 조성물은 층을 형성하기 위해 부어지고, 용매 또는 용매 혼합물은 증발에 의해 임의 제거된다.

[0354] 적합한 용매 및 용매 혼합물은 성분 S1) 으로서 상기 기재된 것이고, 여기에 이의 전체가 참조된다. 용매는 보다 바람직하게는 물, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,2-디프로필렌 글리콜 및 이의 혼합물로부터 선택된다. 특정 구현예에서, 사용된 용매는 물 및 물과 물 이외의 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,2-디프로필렌 글리콜 및 이의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 용매의 혼합물로부터 선택된다.

[0355] 본 발명의 특정 구현예에서, 제 1 디라미나 필름은 라미네이션 방식으로 제 2 디라미나 필름과 조합된다.

[0356] 바람직하게는, 제 1 디라미나 필름은 중합체 조성물 P1) 을 포함하거나 중합체 조성물 P1) 으로 이루어지는 층 S1) 및 하나 이상의 중합체 P2) 를 포함하거나 하나 이상의 중합체 P2) 로 이루어지는 층 S2) 를 포함한다. 제 1 디라미나 필름은 라미네이션 방식으로, 임의로 제 2 층의 건조 후, 단계 a1) 내지 a4) 에 의해 제 2 디라

미나 필름과 조합될 수 있다.

- [0357] 마찬가지로, 제 2 디라미나 필름은 상기 기재된 바와 같이 단계 (a) 내지 (d) 에 따라 동시에 제조될 수 있거나, 직렬로 연결된 플랜트에서 제조될 수 있다. 동일한 조성물이 접촉하고 있는 두 필름의 라미나로 사용되는 경우, 라미네이션을 통해 이러한 방식으로 제조된 다중라미나 필름은 3 개의 라미나로 이루어진다. 이러한 경우, 외부 라미나가 화학적으로 상이한 경우, 수득된 다층 필름은 3 개의 화학적으로 상이한 라미나를 갖는다. 외부 라미나가 또한 화학적으로 동일한 경우, 수득된 다층 필름은 단지 2 개의 화학적으로 상이한 라미나를 갖는다.
- [0358] 본 발명의 추가의 구현예에서, 디라미나 필름을 반으로 자른 다음, 2 개의 수득된 필름의 반을 라미네이트한다. 필름 시트의 제조를 위해 통상의 기계가 사용되는 경우, 이는 기계 방향으로 중앙에서 절단될 수 있고, 하나를 다른 하나의 상부에 둔 다음, 라미네이트될 수 있다. 이러한 구현예에서도, 디라미나 필름은 단계 a1) 내지 a4), 임의로 제 2 층의 건조에 의해 제조될 수 있다. 이러한 구현예에서, 또한 화학적으로 동일한 계면을 서로 라미네이트하여, 2 개의 외부 라미나가 화학적으로 동일한, 3 개의 라미나로 구성된 다층 필름을 효과적으로 수득할 수 있다.
- [0359] 본 발명의 2 개의 상기 언급된 구현예의 이점은 감소된 층 두께로 인한 뚜렷하게 가속화된 건조이며, 이는 상승된 제조 속도와 직접 관련되어 있다. 이론에 제한되지 않으면서, 일정한 확산 계수로의 필름을 통한 용매의 매스 이동은 1/필름 두께에 비례한다.
- [0360] 특정한 구현예는 하나 이상의 첨가제를 포함하는 본 발명의 세척- 및 세정-활성 다층 필름의 제조 방법이다. 이러한 경우, 개별 층 또는 다수의 층 (하지만 모든 층은 아님) 또는 모든 층은 각각 하나 이상의 첨가제를 포함할 수 있다. 대안적으로 또는 부가적으로, 하나 이상의 첨가제가 적어도 두 층 사이에 존재할 수 있다. 첨가제는, 상기 기재된 바와 같이, 단계 B) 의 자유-라디칼 중합 과정에서 이미 첨가될 수 있거나, 단계 a1), a3), a5) 등에서 필름을 형성할 수 있는 자유-유동 조성물의 제공에서 첨가될 수 있다. 첨가가 단계 B) 에서 이미 실시되거나, 단지 필름을 형성할 수 있는 자유-유동 조성물의 제공에서만 실시되는지는, 특정 첨가제의 성질 및 효과에 따른다.
- [0361] 첨가제는 필름을 형성할 수 있는 자유-유동 조성물의 특성을 조정하기 위한 보조제, 세척 및 세정 조성물 또는 이의 혼합물의 전형적인 첨가제일 수 있다.
- [0362] 바람직한 것은 하나 이상의 층이 첨가제를 포함하는 다층 필름이다. 특히 바람직한 것은 하나 이상의 층이 세척 및 세정 조성물에 대해 통상적인 구성성분인 첨가제를 포함하는 다층 필름이다. 이러한 경우, 첨가제는 바람직하게는 비이온성, 음이온성, 양이온성 및 양쪽성 계면활성제, 빌더, 착화제, 예컨대 메틸글리신디아세트산, 글루타민디아세트산, 글루탐산 디아세트산 및 시트르산 및 이의 소듐 및 포타슘 염, 표백제, 효소, 효소 안정화제, 염기, 부식 억제제, 소포제 및 발포 억제제, 습윤제, 염료, 안료, 향료, 충전제, 타블렛화 보조제, 봉해제, 증점제, 가용화제, 유기 용매, 전해질, pH 조정제, 퍼폼 캐리어, 고미 물질, 형광물질, 퍼폼성물질, 재침착방지제, 형광 증백제, 희색화 억제제, 수축방지제, 주름방지제, 염료 전사 억제제, 향균 활성 성분, 산화방지제, 황색화방지제, 부식 억제제, 대전방지제, 다림질 보조제, 소수성화 및 함침제, 팽창방지 및 슬립방지제, 가소제, 스캐빈저, 중합체 조성물 P1) 및 중합체 P2) 이외의 중합체, 기체 투과성 및 수증기 투과성 개질제, 대전방지제, 활택제, 슬립제, UV 흡수제 및 이의 혼합물로부터 선택된다.
- [0363] 바람직한 구현예에서, 본 발명의 다층 필름 중 하나의 층은 하나 이상의 효소를 첨가제로서 포함한다. 특정한 구현예에서, 본 발명의 다층 필름 중 한 층은 폴리비닐피롤리돈 동중중합체 및 하나 이상의 효소를 첨가제로서 포함한다.
- [0364] 적합한 효소 및 효소 안정화제는 이하에서 성분 E1) 으로 언급된다.
- [0365] 적합한 고미 물질은 이하에서 성분 E6) 로서 언급된다.
- [0366] 일부 첨가제는 하나 초과 기능의 이행을 할 수 있다 (예를 들어, 용매 S1) 및 가소제로서).
- [0367] 본 발명의 다층 필름을 보다 가요성으로 만들기 위해, 가소제가 제조 과정 중 이에 첨가될 수 있다. 필름을 형성할 수 있는 자유-유동 조성물의 제조를 위해, 조성물의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 0.5 중량% 내지 30 중량%, 보다 바람직하게는 2 중량% 내지 20 중량%, 특히 3 중량% 내지 15 중량% 의 가소제가 사용된다.
- [0368] 적합한 가소제는 알킬렌아민, 알칸올아민, 폴리올, 예컨대 알킬렌 글리콜 및 올리고알킬렌 글리콜, 예를 들어 2-메틸프로판-1,3-디올, 3-메틸펜탄-1,5-디올, 히드록시프로필글리세롤, 네오펜틸 글리콜, 알콕시화 글리세롤

(예를 들어 Dow Chemicals 사제 Voranol®), 수용성 폴리에스테르폴리올 (예를 들어 Geo Specialty Chemicals 사제 TriRez) 및 이의 혼합물이다. 적합한 가스제는 또한 BASF SE 사제 상표명 Lupranol® 로 입수가능한 폴리에테르폴리올이다. 용어 "알킬렌아민" 은 암모니아 또는 일차 아민과 알칸올아민의 축합 생성물이고; 예를 들어, 에틸렌아민은 축매의 존재 하에서 모노에탄올아민과 암모니아의 반응에 의해 수득된다. 이는 하기 주 성분을 산출한다: 에틸렌디아민, 피페라진, 디에틸렌트리아민 및 아미노에탄올아민.

[0369] 바람직하게는, 가스제는 글리세롤, 디글리세롤, 프로필렌 글리콜 (400 g/mol 이하의 중량-평균 분자량을 가짐), 에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜 (400 g/mol 이하의 중량-평균 분자량을 가짐), 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 당 알코올, 예컨대 소르비톨, 만니톨, 자일리톨, 이소말트, 락티톨, 이소헨틸디올, 네오헨틸 글리콜, 트리메틸올프로판, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌펜타아민, 트리에탄올아민 및 이의 혼합물로부터 선택된다.

[0370] 본 발명의 다층 필름을 공격성 성분 (예를 들어 물 소독 분야에서 사용된 염소-방출 화합물) 에 대해 보다 저항성으로 만들기 위해, 소위 "스캐빈저" (캡처 분자) 를 필름에 첨가할 수 있다. 적합한 스캐빈저는 폴리아민, 중합체성 폴리아민, 예컨대 폴리에틸렌아민, 폴리(아미도아민) 및 폴리아미드이다. 또한, 암모늄 술페이트, 낮은 증기압을 갖는 일차 및 이차 아민, 예컨대 에탄올아민, 아미노산 및 이의 염, 및 또한 폴리아미노산 및 이의 염, 지방 아민, 글루코사민 및 다른 아민화 당을 또한 사용할 수 있다. 추가로, 환원제, 예컨대 술포이트, 바이술포이트, 티오술포이트, 티오술포에이트, 요오다이드, 니트라이트 및 산화방지제, 예컨대 카르바메이트, 아스코르베이트 및 이의 혼합물을 사용할 수 있다.

[0371] 본 발명의 다층 필름의 제조를 위해, 필름 제조 전 및/또는 도중에, 중합체 형태의 추가의 첨가제를 중합체 조성물 P1) 및/또는 중합체 P2) 에 첨가할 수 있다. 전형적으로, 0.05 중량% 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 15 중량%, 보다 바람직하게는 0.2 중량% 내지 10 중량% 의 중합체 (중합체 조성물 P1), 중합체 P2) 및 부가 중합체의 총 중량을 기준으로) 가 사용된다. 상기 첨가제는 동시에 다층 필름의 세척 특성을 개선하고, 다층 필름의 기계적 특성을 개선하고, 다층 필름의 세척 조성물 성분 에 대한 저항성을 증가시킬 수 있다. 적합한 추가의 중합체는 예를 들어 올리고당류 및 다당류, 전분, 분해된 전분 (말토덱스트린), 셀룰로오스 에테르, 특히 히드록시에틸 셀룰로오스, 히드록시프로필 셀룰로오스, 메틸 셀룰로오스, 에틸 셀룰로오스, 히드록시프로필 메틸 셀룰로오스, 히드록시프로필 에틸 셀룰로오스, 미정질 셀룰로오스, 이눌린, 카르복시메틸셀룰로오스, (예를 들어 소듐 염 형태), 알긴산 및 알기네이트, 펙틴산 및 펙틴, 폴리에틸렌아민, 알콕시화, 특히 에톡시화 폴리에틸렌아민, 폴리알킬렌 글리콜, 특히 폴리에틸렌 글리콜 상의 비닐 아세테이트의 그래프트 중합체, N-비닐피롤리돈의 동중중합체, N-비닐피롤리돈 및 N-비닐이미다졸의 공중합체, N-비닐피롤리돈의 비닐 아세테이트 및 비닐카프로락탐과의 공중합체, 폴리알킬렌 옥사이드, 폴리비닐 알코올, 가수분해되지 않은 비닐 아세테이트의 분율을 갖는 폴리비닐 알코올, 증점제, 예를 들어 잔탄 검, 구아 검, 겔라틴, 아가-아가 및 이의 혼합물이다.

[0372] 부가적으로, 본 발명의 다층 필름의 하나 이상의 표면 또는 양 표면을 하나 이상의 첨가제에 의해 적어도 부분적으로 코팅할 수 있다. 이와 같은 처리는 예를 들어 특정 특성, 예컨대 비점착 작용, 대전방지 작용, 친수성 또는 소수성 특성, 등을 갖는 표면을 제공하는 역할을 할 수 있다. 따라서, 예를 들어 제조에서 사용된 캐리어 물질로부터의 보다 양호한 탈착 특성, 양호한 롤-오프 (roll-off) 특성, 양호한 글라이드 (glide) 특성, 감소된 점착, 이와 코팅되거나 외피화된 특정 성분과의 양호한 상용성을 갖는 다층 필름을 제공할 수 있다. 첨가제의 성질 및 제형에 따라, 표준 방법, 예를 들어 스프레이, 디핑, 분말 적용 등에 의해 적용이 실시될 수 있다. 본 발명의 다층 필름의 표면의 코팅을 위한 적합한 첨가제는 예를 들어, 탈크, 계면활성제, 예컨대 실리콘-함유 계면활성제, 왁스, 등이다.

[0373] 예를 들어, 패턴, 모티프 또는 명각 (inscription) 을 갖는 것을 제공하기 위해 본 발명의 다층 필름의 프린팅 또는 엠보싱이 또한 가능하다. 프린팅은 다층 필름 제조를 따를 수 있거나 층의 빌드업 중 중간 단계에서 실시될 수 있다. 이러한 프린팅 단계는 바람직하게는, 별도의 프린팅 또는 전환 방법에서, 필름 제조 후 인라인 (inline) 을 바로 따르거나, 포드 (pod) 제조의 인라인을 따른다. 적합한 프린팅 방법은 잉크젯 프린팅이고, 또한 인타글리오 및 평판 프린팅 방법, 예컨대 플렉소그래픽 프린팅, 그라비에 프린팅, 오프셋 프린팅 또는 잉크젯 프린팅이다.

[0374] 상기 언급된 바, 필름 제조 방법은 임의의 특정 제한에 적용되지 않고, 당업자는 그의 업계 지식으로 인해 인지하고 있는 임의의 바람직한 제조 방법을 적용할 수 있다. 동일한 것이 그 자체로 세척 조성물 또는 세정 조성물로서의 용도를 위해 사용될 다층 필름의 제조에 적용된다. 동일한 것이 본 발명의 다층 필름을 기반으

로 하는 외피 및 코팅의 제조에 적용된다. 특히 적합한 방법은 코팅 바 방법, 캐스팅 방법, 롤 적용 방법 및 압출 방법이다.

- [0375] 본 발명의 다층 필름은 일반적으로 열가소성이고, 열성형 (즉, 가열 성형, 딥 드로잉 (deep drawing) 또는 진공 딥 드로잉) 에 의한 성형 작업에 적용될 수 있다. 가열 성형 또는 딥 드로잉 단계를 포함하는 열성형 방법에 의한 수용성 필름 포장의 제조 방법은 WO 00/55044 에 기재되어 있다.
- [0376] 필름 부분의 제조를 위해, 본 발명의 다층 필름은 적합한 방식, 예를 들어 목적하는 크기로의 절단 및/또는 구획 형성을 위한 폴딩에 의해 가공될 수 있다. 이후, 예지는 가열 밀봉 또는 액체 밀봉 또는 가압 밀봉과 같은 표준 밀봉 방법에 의해 밀봉될 수 있다.
- [0377] 상기 언급된 바, 본 발명의 다층 필름은 바람직하게는 2 내지 20 개의 층, 보다 바람직하게는 2 내지 15 개의 층, 특히 2 내지 10 개의 층으로 이루어질 수 있다. 이는 특히 2, 3, 4, 5, 6, 7 또는 8 개의 층으로 이루어지는 다층 필름을 포함한다. 본 발명의 다층 필름의 층의 순서는 목적하는 최종 사용에 의해 안내된다.
- [0378] 본 발명에 있어서, 본 발명의 다층 필름의 하나 이상의 층은 중합체 조성물 P1) 을 포함한다. 특정 구현예에서, 본 발명의 다층 필름의 한 층은 중합체 조성물 P1) 으로 이루어진다.
- [0379] 바람직한 구현예에서, 본 발명의 다층 필름의 하나 이상의 층은 비닐 알코올, 비닐 에스테르 또는 이의 혼합물로부터 유래하는 반복 단위를 포함하는 동중- 또는 공중합체 P2) 를 포함한다. 바람직한 중합체 P2) 는 가수분해 수준이 50 내지 99 mol%, 보다 바람직하게는 70 내지 98 mol% 인 폴리비닐 알코올이다.
- [0380] 특정 구현예에서, 본 발명의 다층 필름의 하나 이상의 층은 가수분해 수준이 90 mol% 이하인 저온 수용성 폴리비닐 알코올 P2) 를 포함한다.
- [0381] 추가의 특정한 구현예에서, 본 발명의 다층 필름의 하나 이상의 층은 가수분해 수준이 약 90 내지 약 99 mol% 인 고온 수용성 폴리비닐 알코올 P2) 를 포함한다.
- [0382] 추가의 바람직한 구현예에서, 본 발명의 다층 필름의 하나 이상의 층은 하나 이상의 셀룰로오스 에테르 P2) 를 포함한다. 바람직한 셀룰로오스 에테르는 알킬 셀룰로오스, 히드록시알킬 셀룰로오스, 히드록시알킬 알킬 셀룰로오스, 카르복시알킬 셀룰로오스 및 이의 염, 카르복시알킬 알킬 셀룰로오스 및 이의 염, 카르복시알킬 히드록시알킬 알킬 셀룰로오스 및 염, 술폰알킬 셀룰로오스 및 이의 염으로부터 선택된다. 특히 바람직한 셀룰로오스 에테르는 카르복시메틸 셀룰로오스로부터 선택된다. 카르복시 알킬 라디칼은 또한 염 형태일 수 있다.
- [0383] 추가의 바람직한 구현예에서, 본 발명의 다층 필름의 하나 이상의 층은 N-비닐피롤리돈, N-비닐카프로락탐, N-비닐이미다졸, 2-비닐피리딘, 4-비닐피리딘, 마지막 세 단량체의 염, 비닐피리딘 N-옥시드, N-카르복시메틸-4-비닐피리딘 할라이드 및 이의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 공중합 단량체를 포함하는 하나 이상의 동중- 또는 공중합체를 포함한다.
- [0384] 특정 구현예에서, 본 발명의 다층 필름의 하나 이상의 층은 폴리비닐피롤리돈 동중중합체를 포함한다.
- [0385] 추가의 특정한 구현예에서, 본 발명의 다층 필름의 하나 이상의 층은 공중합 비닐피롤리돈 및 비닐이미다졸을 포함하는 공중합체를 포함한다.
- [0386] 바람직한 것은 하기 층 순서를 갖는 다층 필름이다:
- [0387] - 제 1 층: 비닐피롤리돈-비닐이미다졸 공중합체, 제 2 층: 중합체 조성물 P1),
- [0388] - 제 1 층: 카르복시메틸 셀룰로오스, 제 2 층: 중합체 조성물 P1),
- [0389] - 제 1 층: 폴리비닐 알코올, 제 2 층: 중합체 조성물 P1), 제 3 층: 비닐피롤리돈-비닐이미다졸 공중합체,
- [0390] - 제 1 층: 카르복시메틸 셀룰로오스, 제 2 층: 비닐피롤리돈-비닐이미다졸 공중합체, 제 3 층: 중합체 조성물 P1),
- [0391] - 제 1 층: 중합체 조성물 P1), 제 2 층: 폴리비닐피롤리돈 동중중합체.
- [0392] - 제 1 층: 폴리비닐 알코올, 제 2 층: 중합체 조성물 P1), 제 3 층: 폴리비닐 알코올
- [0393] - 제 1 층: 폴리비닐 알코올, 제 2 층: 중합체 조성물 P1).

- [0394] 세척 및 세정 조성물
- [0395] 본 발명의 다층 필름은 그 자체로 세척 조성물 또는 세정 조성물로서 사용되기에 적합하다. 다층 필름의 하나 이상의 층이 중합체 조성물 P1) 을 포함하기 때문에, 이는 분산, 필름-억제, 에멀전화 및/또는 계면활성 특성을 특징으로 하고, 이에 따라 중합체 조성물 P1) 은 또한 세척 및 세정 성능에 기여한다. 본 발명의 다층 필름은 단지 일차 세척력을 개선하는 것이 아니라, 즉 패브릭으로부터의 오염물을 제거하는 것뿐 아니라 수반된 세척된 패브릭 상의 탈착된 오염물의 재침착을 방지하는 것을 활발히 보조하고, 이는 이들이 회색화-억제 효과 (이차 세척력) 를 갖는다는 것을 의미한다. 이의 세척 및 세정 효과로 인해, 이는 세탁 세제의 제형으로 특히 적합하다. 이러한 구현예에서도, 본 발명의 다층 필름은 적어도 두 필름 층을 갖는 자가-지지 플랫폼 구조 형태를 취한다.
- [0396] 세척 조성물 또는 세정 조성물로서 사용하기 위한 본 발명의 다층 필름의 최대 두께는 바람직하게는 30 mm 이하, 보다 바람직하게는 20 mm 이하, 특히 15 mm 이하이다.
- [0397] 세척 조성물 또는 세정 조성물로서 사용하기 위한 다층 필름의 두께는 바람직하게는 가장 긴 세로축의 길이보다 적어도 2배, 보다 바람직하게는 적어도 5배, 특히 적어도 10배 미만이다.
- [0398] 바람직하게는, 세척 조성물 또는 세정 조성물로서 사용하기 위한 다층 필름은 중합체 층의 평면의 면적이 적어도 1 cm², 보다 바람직하게는 적어도 2 cm², 특히 적어도 3 cm² 이다.
- [0399] 바람직하게는, 세척 조성물 또는 세정 조성물로서 사용하기 위한 다층 필름은 중합체 층의 평면의 면적이 1 내지 500 cm², 보다 바람직하게는 2 내지 400 cm², 특히 3 내지 300 cm² 이다.
- [0400] 바람직하게는, 세척 조성물 또는 세정 조성물로서 사용하기 위한 다층 필름은 부피가 1 내지 100 cm³, 보다 바람직하게는 2 내지 80 cm³, 특히 3 내지 60 cm³ 이다.
- [0401] 세척 조성물 또는 세정 조성물로서 사용하기 위한 다층 필름의 외부 형상은 일반적으로 중요하지 않다. 적합한 구조는 본질적으로 라운드형, 타원형 또는 직사각형 풋프린트를 갖는 것이다. 미적 이유로 인해, 또한 다른 형상, 예컨대 나뭇잎형, 꽃형, 동물형, 등을 선택할 수 있다.
- [0402] 본 발명의 세척- 및 세정-활성 다층 필름은 유리하게는 또한 부분으로서 세척 및 세정 조성물의 포장을 위해 사용하기에 적합하다. 이는 첫째로 특히 고체 또는 액체 또는 겔 형태의 세척 또는 세정 조성물 또는 이의 하나 이상의 성분을 포함하는 외피의 제조에 적합하다. 본 발명의 세척- 및 세정-활성 다층 필름은 부가적으로 고체 세척 또는 세정 조성물 또는 이의 하나 이상의 고체 성분 상의 코팅의 제조에 적합하다. 다층 필름은 각각의 사용 시작시에 용해되고 (예를 들어 세척수 또는 행굼수 중), 이에 따라 용해된 형태의 세척 및 세정 조성물의 구성성분을 방출하는데 이는 이의 분산, 필름-억제, 에멀전화 및 계면활성 특성이 세척 및 세정 성능에 상당히 기여하기 때문이다. 이는 단지 일차 세척력을 개선하는 것이 아니라, 즉 패브릭으로부터의 오염물을 제거하는 것뿐 아니라 수반된 세척된 패브릭 상의 탈착된 오염물의 재침착을 방지하는 것을 활발히 보조하고, 이는 이들이 회색화-억제 효과 (이차 세척력) 를 갖는다는 것을 의미한다. 이는 특히 미립자 오염물, 예를 들어 클레이 입자, 그을음 입자 및 착색 안료의 재침착을 방지한다. 이의 세척 작용으로 인해, 이는 특히 세척 조성물의 제형으로 적합하다.
- [0403] 본 발명의 세척 또는 세정 조성물 부분은 외피 및/또는 코팅으로서, 하나 이상의 본 발명의 세척- 또는 세정-활성 다층 필름을 포함한다. 다층 필름의 층은 첨가제로서 세척-활성 또는 세정-활성 성분을 포함할 수 있다. 또한, 본 발명의 세척 또는 세정 조성물 부분은 외피 또는 코팅 내에 측정된 양의 하나 이상의 세척-활성 또는 세정-활성 조성물을 포함한다. 여기서 세척 조성물 또는 세정 조성물 부분은 단지 하나의 개별 세척- 또는 세정-활성 조성물을 포함할 수 있다. 또한 본 발명의 세척 조성물 또는 세정 조성물 부분은 둘 이상의 상이한 세척- 또는 세정-활성 조성물을 포함할 수 있다. 상이한 조성물은 동일하거나 상이한 외피 및/또는 코팅에 의해 둘러싸일 수 있다. 이러한 경우, 하나 이상의 외피 및/또는 코팅은 본 발명의 세척- 또는 세정-활성 다층 필름을 포함한다. 상이한 조성물은 개별 성분의 농도에 관해 (정량적 관점) 및/또는 개별 성분의 성질에 관해 (정성적 관점) 상이할 수 있다. 보다 바람직한 것은, 유형 및 농도의 관점에서, 성분이 세척 또는 세정 작업에서 활성 성분 부분 포장이 충족시켜야 하는 과업에 맞추어지는 것이다.
- [0404] 본 발명의 세척- 및 세정-활성 다층 필름은 또한 유리하게는 소위 다중챔버 시스템의 제조에 적합하다. 다중챔버 시스템은 2, 3, 4, 5 개 이상의 챔버를 갖고, 이는 각각 세척 또는 세정 조성물의 단일 성분 또는 다수의 성분을 포함한다. 이는 원칙적으로 단일 세척- 또는 세정-활성 성분, 단일 보조제 또는 둘 이상의 활성

성분 및/또는 보조제의 임의의 목적하는 혼합물일 수 있다. 개별 챔버의 구성성분은 각각 액체, 겔 또는 고체 형태일 수 있다. 다중챔버 시스템은 예를 들어 서로 매우 상용성이 아니거나 비상용성인 세척 또는 세정 조성물의 성분을 분리하기 위한 옵션이다. 예를 들어, 하나의 챔버는 하나 이상의 효소(들)을 포함할 수 있고, 또 다른 챔버는 하나 이상의 표백제를 포함할 수 있다. 다중챔버 시스템은 또한 예를 들어, 세척 또는 세정 작업의 특정 한 시점에서, 예를 들어 특정 성분의 제어된 방출을 촉진하기 위한 옵션이다. 이를 위해, 예를 들어 상이한 물질 두께의 필름 물질을 사용할 수 있다. 또한, 개별 챔버는 본 발명의 다층 필름을 사용하여 제조될 수 있고, 나머지는 상이한 종래의 필름을 사용하여 제조될 수 있다.

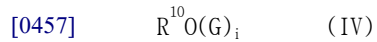
- [0405] 세척 및 세정 조성물의 정성적 및 정량적 조성에 관해 이하 언급되는 경우, 이는 항상 외피화 또는 코팅된 성분 및 다층 필름으로 구성된 전체 제형을 포함할 것이다. 다중챔버 시스템으로서 이러한 조성의 제형의 경우, 챔버는 각각 제형의 개별 성분 또는 다수의 성분을 포함할 수 있거나, 임의의 성분의 총량은 2 개 이상의 챔버 사이에서 나뉘어질 수 있다.
- [0406] 본 발명의 세척 조성물 또는 세정 조성물 부분은 하나 이상의 세척- 또는 세정-활성 조성물을 포함한다. 이러한 조성물은 세척 또는 세정 작업에 관련된 임의의 목적하는 물질 또는 물질 혼합물일 수 있다. 이는 주로 이하 상세하게 설명된 개별 성분을 갖는 실제 세척 조성물 또는 세정 조성물이다.
- [0407] 본 발명의 맥락에서, 세척 조성물은 높은 흡수율을 갖는 가요성 물질, 예를 들어 텍스타일 특징을 갖는 물질의 세정에 사용되는 이러한 조성물을 의미하는 것으로 이해되는 반면, 본 발명의 맥락에서 세정 조성물은 단힌 표면을 갖는 물질, 즉 존재하는 경우, 단지 약간의 작은 포어를 갖고, 그 결과 존재하는 경우, 단지 낮은 흡수율을 갖는 표면을 갖는 물질의 세정에 사용되는 이러한 조성물을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0408] 높은 흡수율을 갖는 가요성 물질의 예는 천연, 합성 또는 반합성 섬유 물질을 포함하거나 이로 이루어지고, 이에 따라 일반적으로 적어도 일부 텍스타일 특징을 갖는 것이다. 섬유성 물질 또는 섬유로 이루어지는 물질은 원칙적으로 사용 또는 제조 및 가공에서 발생하는 임의의 형태로 존재할 수 있다. 예를 들어 섬유는 스테이플 (staple) 또는 집합체 형태의 무질서한 형태로, 섬유, 안 (yarn), 실 형태의 질서 있는 형태로, 또는 3 차원 구조, 예컨대 논우븐 (nonwoven) 패브릭, 로덴 (loden) 또는 펠트, 우븐 패브릭, 니트 패브릭 형태로, 모든 상상할 수 있는 결합 유형으로 존재할 수 있다. 섬유는 원료 섬유 또는 임의의 목적하는 가공 단계의 섬유일 수 있다. 예는 천연 단백질 또는 셀룰로오스 섬유, 예컨대 울, 실크, 면, 사이잘, 헴프 또는 코코넛 섬유, 또는 합성 섬유, 예를 들어 폴리에스테르, 폴리아미드 또는 폴리아크릴로니트릴 섬유이다.
- [0409] 존재하는 경우, 단지 약간의 작은 포어를 갖고 0 이거나 단지 낮은 흡수율을 갖는 물질의 예는 금속, 유리, 에나멜 또는 세라믹이다. 이들 물질로 만들어진 전형적인 물품은, 예를 들어 금속성 싱크, 커트러리 (cutlery), 유리 및 자기 식기류, 배쓰, 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 단힌 표면을 갖는 견고한 또는 가요성 발포체이다.
- [0410] 본 발명의 세척- 및 세정-활성 다층 필름을 포함할 수 있는 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.
- [0411] 본 발명의 세척 또는 세정 조성물은 또한 파우치에 포장된 고체, 액체 또는 겔 형태의 세척 또는 세정 조성물의 부분일 수 있다. 특정 구현예에서, 이는 파우치 (액체 탭) 으로 지칭된다. 또한, 생성물은 압축 성형된 바디, 예컨대 타블렛 ("탭"), 블록, 브리켓, 동일 수 있다. 특정 구현예에서, 이는 타블렛화된 세척 또는 세정 조성물이다.
- [0412] 본 발명의 세척 또는 세정 조성물은 바람직하게는 하기 구성성분을 포함한다:
- [0413] A) 본 발명의 세척- 및 세정-활성 다층 필름을 포함하거나 이로 이루어지는 하나 이상의 외피 및/또는 코팅,
- [0414] B) 하나 이상의 계면활성제,
- [0415] C) 임의로 하나 이상의 빌더,

- [0416] D) 임의로 하나 이상의 표백 시스템,
- [0417] E) 임의로 하나 이상의 추가 첨가제로서, 바람직하게는 효소, 효소 안정화제, 염기, 부식 억제제, 소포제 및 발포 억제제, 염료, 향료, 충전제, 타블렛화 보조제, 봉쇄제, 증점제, 가용화제, 유기 용매, 전해질, pH 조정제, 펄프 캐리어, 고미 물질, 형광물질, 펄프성물질, 재침착방지제, 형광 증백제, 회색화 억제제, 수축방지제, 주름방지제, 염료 전사 억제제, 항균 활성 성분, 산화방지제, 황색화방지제, 부식 억제제, 대전방지제, 다림질 보조제, 소수성화 및 함침제, 팽창방지 및 슬립방지제 및 UV 흡수제로부터 선택된 하나 이상의 추가의 첨가제,
- [0418] F) 임의로 물.
- [0419] 본 발명의 맥락에서, 빌더 C) 는 또한 금속 이온 봉쇄제, 착화제, 킬레이터 (chelator), 킬레이트제 또는 연화제로서도 언급되는 화합물을 포함한다.
- [0420] 표백제 시스템 D) 는 표백제뿐 아니라, 임의로 또한 표백 활성화제, 표백 촉매 및/또는 표백제 안정화제를 포함한다.
- [0421] 보다 바람직하게는, 본 발명의 세척 및 세정 조성물은 첨가제 E) 로서 하나 이상의 효소를 포함한다.
- [0422] 바람직한 구현에는 하기를 포함하는 액체 또는 겔 형태의 세척 또는 세정 조성물에 관한 것이다:
- [0423] A) 0.1 중량% 내지 20 중량% 의 본 발명의 세척- 및 세정-활성 다층 필름을 포함하거나 이로 이루어지는 하나 이상의 외피 및/또는 코팅,
- [0424] B) 1 중량% 내지 80 중량% 의 하나 이상의 계면활성제,
- [0425] C) 0.1 중량% 내지 50 중량% 의 하나 이상의 빌더,
- [0426] D) 0 중량% 내지 20 중량% 의 표백 시스템,
- [0427] E) 0.1 중량% 내지 60 중량% 의 하나 이상의 추가의 첨가제로서, 바람직하게는 효소, 염기, 부식 억제제, 소포제 및 발포 억제제, 염료, 향료, 충전제, 타블렛화 보조제, 봉쇄제, 증점제, 가용화제, 유기 용매, 전해질, pH 조정제, 펄프 캐리어, 고미 물질, 형광물질, 펄프성물질, 재침착방지제, 형광 증백제, 회색화 억제제, 수축방지제, 주름방지제, 염료 전사 억제제, 항균 활성 성분, 산화방지제, 황색화방지제, 부식 억제제, 대전방지제, 다림질 보조제, 소수성화 및 함침제, 팽창방지 및 슬립방지제 및 UV 흡수제로부터 선택되는 하나 이상의 추가의 첨가제, 및
- [0428] F) 0 중량% 내지 98.7 중량% 의 물.
- [0429] 중량 백분율 데이터는 세척 및 세정 조성물의 총 중량에 대한 것이다. A) 내지 F) 의 중량 양은 합하여 100 중량% 이하이다.
- [0430] 바람직하게는, 액체 또는 겔 형태의 세척 또는 세정 조성물은 70 중량% 이하의 물, 보다 바람직하게는 50 중량% 이하의 물, 특히 30 중량% 이하의 물을 포함한다.
- [0431] 추가의 바람직한 구현에는 하기를 포함하는 고체 세척 또는 세정 조성물에 관한 것이다:
- [0432] A) 0.1 중량% 내지 20 중량% 의 본 발명의 세척- 및 세정-활성 다층 필름을 포함하거나 이로 이루어지는 하나 이상의 외피 및/또는 코팅,
- [0433] B) 1 중량% 내지 50 중량% 의 하나 이상의 계면활성제,
- [0434] C) 0.1 중량% 내지 70 중량% 의 하나 이상의 빌더,
- [0435] D) 0 중량% 내지 30 중량% 의 표백 시스템,
- [0436] E) 0.1 중량% 내지 70 중량% 의 하나 이상의 추가의 첨가제로서, 바람직하게는 효소, 염기, 부식 억제제, 소포제 및 발포 억제제, 염료, 향료, 충전제, 타블렛화 보조제, 봉쇄제, 증점제, 가용화제, 유기 용매, 전해질, pH 조정제, 펄프 캐리어, 고미 물질, 형광물질, 펄프성물질, 재침착방지제, 형광 증백제, 회색화 억제제, 수축방지제, 주름방지제, 염료 전사 억제제, 항균 활성 성분, 산화방지제, 황색화방지제, 부식 억제제, 대전방지제, 다림질 보조제, 소수성화 및 함침제, 팽창방지 및 슬립방지제 및 UV 흡수제로부터 선택되는 하나 이상의 추가의 첨가제, 및
- [0437] F) 임의로 물.

- [0438] 중량 백분율 데이터는 세척 및 세정 조성물의 총 중량에 대한 것이다. A) 내지 F) 의 중량 양은 합하여 100 중량% 이하이다.
- [0439] 성분 A)
- [0440] 적합하고 바람직한 본 발명의 세척- 및 세정-활성 다층 필름에 관하여, 상기 세부사항이 참조된다.
- [0441] 성분 B)
- [0442] 본 발명의 세척 및 세정 조성물은 성분 B) 로서 하나 이상의 계면활성제를 포함한다. 적합한 계면활성제 B) 는 비이온성, 음이온성, 양이온성 또는 양쪽성 계면활성제이다.
- [0443] 본 발명의 맥락에서 사용될 수 있는 계면활성제 B) 의 예는 비이온성 계면활성제 (NIS) 를 포함한다. 사용된 비이온성 계면활성제는 바람직하게는 알콕시화 알코올이다. 바람직한 것은 알콕시화 일차 알코올이다. 바람직한 알콕시화 알코올은 알킬 라디칼에 바람직하게는 8 내지 18 개의 탄소 원자 및 알코올 몰 당 평균 1 내지 12 mol 의 에틸렌 옥시드 (EO) 를 갖는 에톡시화 알코올이다. 알코올 라디칼은 선형 또는 바람직하게는 2-메틸-분지형일 수 있거나, 옥소 방법 알코올 라디칼에 전형적으로 존재하는 것과 같이, 선형 및 메틸-분지형 라디칼을 혼합물로 포함할 수 있다. 특히 바람직한 것은 12 내지 18 개의 탄소 원자를 갖는 천연 또는 석유화학 유래의 알코올, 예를 들어 코코넛 알코올, 팜 알코올, 탈로우 알코올 또는 올레일 알코올로부터의 선형 또는 분지형 라디칼 및 알코올 몰 당 평균 2 내지 8 개 EO 를 갖는 알코올 에톡실레이트이다.
- [0444] 에톡시화 알코올은 바람직하게는 하기로부터 선택된다:
- [0445] - 3 개 EO, 5 개 EO, 7 개 EO 또는 9 개 EO 를 갖는 C₁₂C₁₄ 알코올,
- [0446] - 7 개 EO 를 갖는 C₉C₁₁ 알코올,
- [0447] - 3 개 EO, 5 개 EO, 7 개 EO 또는 9 개 EO 를 갖는 C₁₃ 옥소 방법 알코올,
- [0448] - 3 개 EO, 5 개 EO, 7 개 EO 또는 9 개 EO 를 갖는 C₁₃C₁₅ 알코올,
- [0449] - 3 개 EO, 5 개 EO, 7 개 EO 또는 9 개 EO 를 갖는 C₁₂-C₁₈-알코올과 이의 혼합물,
- [0450] - 3 개 EO, 4 개 EO, 5 개 EO, 6 개 EO, 7 개 EO, 8 개 EO 및 9 개 EO 를 갖는 2-프로필헵탄올
- [0451] 및 둘 이상의 상기 언급된 에톡시화 알코올의 혼합물.
- [0452] 비이온성 계면활성제의 바람직한 혼합물은 3 개 EO 를 갖는 C₁₂C₁₄-알코올 (라우릴 알코올/미리스틸 알코올) 및 7 개 EO 를 갖는 C₁₂C₁₈-알코올 (라우릴 알코올/미리스틸 알코올/세틸 알코올/스테아릴 알코올) 의 혼합물이다. 바람직한 것은 또한 단쇄 알코올 에톡실레이트 (예를 들어, 7 개의 EO 를 갖는 2-프로필헵탄올) 및 장쇄 알코올 에톡실레이트 (예를 들어, 7 개의 EO 를 갖는 C₁₆C₁₈) 의 혼합물이다.
- [0453] 언급된 에톡시화 수준은 통계적 평균 (수 평균, M_n) 이고, 이는 특정 생성물에 대한 분율 또는 정수일 수 있다. 바람직한 알코올 에톡실레이트는 좁은 동족체 분포 (좁은 범위 에톡실레이트, NRE) 를 갖는다. 또한 이러한 비이온성 계면활성제 이외에, 또한 12 개 초과 EO 를 갖는 지방 알코올을 사용할 수 있다. 이의 예는 14 개 EO, 25 개 EO, 30 개 EO 또는 40 개 EO 를 갖는 탈로우 알코올이다. 또한 사용가능한 것은 분자에서 함께 에틸렌 옥시드 (EO) 및 프로필렌 옥시드 (PO) 기를 포함하는 비이온성 계면활성제이다. 여기서, EO-PO 블록 단위 또는 PO-EO 블록 단위를 갖는 블록 공중합체뿐 아니라 또한 EO-PO-EO 공중합체 또는 PO-EO-PO 공중합체를 사용할 수 있다. 물론, 또한 EO 및 PO 단위가 블록이 아닌 랜덤 분포로 존재하는 혼합된 알콕시화 비이온성 계면활성제를 사용할 수 있다. 상기 생성물은 지방 알코올에 대한 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드의 동시 작용에 의해 수득가능하다.
- [0454] 성분 B) 로서 적합한 계면활성제는 또한 바람직하게는 수평균 분자량이 적어도 200 g/mol 인 폴리에테롤이다.
- [0455] 적합한 폴리에테롤은 선형 또는 분지형, 바람직하게는 선형일 수 있다. 적합한 폴리에테롤은 일반적으로 수평균 분자량이 약 200 내지 100 000 g/mol, 바람직하게는 300 내지 50 000 g/mol, 보다 바람직하게는 500 내지 40 000 g/mol 범위이다. 적합한 폴리에테롤은, 예를 들어 반복 알킬렌 옥시드 단위를 갖는 수용성 또는 수분산성 비이온성 중합체이다. 바람직하게는, 반복 알킬렌 옥시드 단위의 비율은 화합물의 총 중량을 기준으로

로 적어도 30 중량% 이다. 적합한 폴리에테롤은 폴리알킬렌 글리콜, 예컨대 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리테트라히드로푸란 및 알킬렌 옥시드 공중합체이다. 알킬렌 옥시드 공중합체의 제조를 위한 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 랜덤 분포 또는 블록 형태의 공중합 알킬렌 옥시드 단위를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 에틸렌 옥시드/프로필렌 옥시드 공중합체 중 에틸렌 옥시드로부터 유래된 반복 단위의 비율은 40 중량% 내지 99 중량% 이다. 특히 바람직한 것은 에틸렌 옥시드 동중합체 및 에틸렌 옥시드/프로필렌 옥시드 공중합체이다.

[0456] 또한, 사용될 수 있는 추가의 비이온성 계면활성제는 또한 일반식 (IV) 의 알킬 글리코시드이다:



[0458] [식 중,

[0459] R^{10} 은 8 내지 22 개의 탄소 원자를 갖는 일차 직쇄 또는 메틸-분지형 지방족 라디칼이고,

[0460] G 는 5 또는 6 개의 탄소 원자를 갖는 글리코시드 단위이고, 및

[0461] i 는 1 내지 10 사이의 임의의 수이다.

[0462] 식 (IV) 의 화합물에서, R^{10} 은 바람직하게는 8 내지 22 개의, 바람직하게는 12 내지 18 개의 탄소 원자를 갖는 2-메틸-분지형 지방족 라디칼이다.

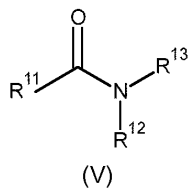
[0463] G 는 바람직하게는 글루코오스이다].

[0464] 모노글리코시드 및 올리고글리코시드의 분포를 언급하는 올리고머화 수준 i 는 바람직하게는 1.2 내지 1.4 범위 내이다.

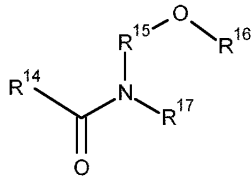
[0465] 본 발명의 맥락에서 바람직한 것으로 사용되고, 단독 비이온성 계면활성제로서 사용되거나, 다른 비이온성 계면활성제와 조합으로 사용되는 추가의 부류의 비이온성 계면활성제는 바람직하게는 알킬 사슬에 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 알콕시화, 바람직하게는 에톡시화 또는 에톡시화 및 프로폭시화된 지방산 알킬 에스테르이다. 특히 바람직한 것은 예를 들어 일본 특허 출원 JP 58/217598 에 기재된 지방산 메틸 에스테르, 또는 바람직하게는 국제 특허 출원 WO 90/13533 에 기재된 방법으로 제조된 것이다.

[0466] 추가의 적합한 비이온성 계면활성제는 아민 옥시드, 예를 들어 N-코코알킬-N,N-디메틸아민 옥시드 및 N-탈로우알킬-N,N-디히드록시에틸아민 옥시드, 및 지방산 알칸올아미드이다. 이러한 비이온성 계면활성제는 바람직하게는 알콕시화 알코올과의 혼합물로서 사용된다. 바람직한 것은 에톡시화 지방 알코올과의 혼합물이다. 이러한 비이온성 계면활성제의 중량은 바람직하게는 에톡시화 지방 알코올 이하이고, 특히 이의 절반 이하이다.

[0467] 추가의 적합한 계면활성제 B) 는 식 (V) 의 폴리히드록시 지방산 아미드이다:



[0468] [식 중, $R^{11}-C(=O)$ 기는 6 내지 22 개의 탄소 원자를 갖는 지방족 아실 라디칼이고, R^{12} 는 수소, 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼, 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 히드록시알킬 라디칼이고, R^{13} 은 3 내지 10 개의 탄소 원자 및 3 내지 10 개의 히드록실 기를 갖는 선형 또는 분지형 폴리히드록시알킬 라디칼임]. 폴리히드록시 지방산 아미드는 전형적으로 암모니아, 알킬아민 또는 알칸올아민으로의 당의 환원의 환원성 아민화 및 이후 지방산, 지방산 알킬 에스테르 또는 지방산 클로라이드와의 아실화에 의해 수득될 수 있는 알려진 물질이다. 이와 관련해서 폴리히드록시 지방산 아미드의 기는 또한 식 (VI) 의 화합물을 포함한다:



(VI)

[0470]

[0471]

[식 중, R¹⁴ 는 7 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 또는 알케닐 라디칼이고, R¹⁵ 는 2 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 선형, 분지형 또는 시클릭 알킬렌 라디칼 또는 6 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 아릴렌 라디칼이고, R¹⁶ 은 1 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 선형, 분지형 또는 시클릭 알킬 라디칼 또는 아릴 라디칼 또는 옥시알킬 라디칼이고, 바람직한 것은 C₁-C₄-알킬 또는 페닐 라디칼이고, R¹⁷ 은 알킬 사슬이 적어도 두 히드록실 기에 의해 치환되는 선형 폴리히드록시알킬 라디칼이거나, 또는 이러한 라디칼의 알콕시화, 바람직하게는 에톡시화 또는 프로폭시화 유도체임]. R¹⁷ 은 바람직하게는 당, 예를 들어 글루코오스, 프룩토오스, 말토오스, 락토오스, 갈락토오스, 만노오스 또는 자일로오스의 환원성 아민화에 의해 수득된다. N-알콕시- 또는 N-아릴옥시-치환 화합물은 이후, 촉매로서 알콕시드의 존재 하에서 지방산 메틸 에스테르와의 반응에 의해, 예를 들어 WO 95/07331 에 따라 목적하는 폴리히드록시 지방산 아마이드로 전환될 수 있다.

[0472]

적합한 계면활성제 B) 는 또한 음이온성 계면활성제이다. 음이온성 계면활성제의 전형적인 예는 비누, 알킬 술포네이트, 알킬벤젠술포네이트, 올레핀술포네이트, 메틸 에스테르 술포네이트, 술폰 지방산, 알킬 술페이트, 모노- 및 디알킬 술폰숙시네이트, 모노- 및 디알킬 술폰숙시나메이트, 술폰트리글리세리드, 아마이드 비누, 에테르카르복실산 및 이의 염, 지방산 이세티오네이트, 지방산 사르코시네이트, 지방산 타우라이드, N-아실아미노산, 예를 들어 아실 락틸레이트, 아실 타르트레이트, 아실 글루타메이트 및 아실 아스파르테이트, 알킬 올리고글루코시드 술페이트, 알킬글루코오스 카르복실레이트, 단백질 지방산 축합물 및 알킬 (에테르) 포스페이트이다.

[0473]

제 1 바람직한 구현에는 술포네이트 및 술페이트 유형의 음이온성 계면활성제이다. 술포네이트 유형의 바람직한 계면활성제는 C₉-C₁₃-알킬벤젠술포네이트, 올레핀술포네이트, 즉 알켄- 및 히드록시알칸술포네이트의 혼합물, 및 디술포네이트 (예를 들어 기체 황 트리옥시드로의 술폰화 이후 술폰화 생성물의 알칼리성 또는 산성 가수분해에 의해 말단 또는 내부 이중 결합을 갖는 C₁₂-C₁₈-모노올레핀으로부터 수득됨) 이다. 또한 적합한 것은 예를 들어 술폰염소화 또는 술폰산화와 후속 가수분해 및/또는 중화에 의해 C₁₂-C₁₈-알칸으로부터 수득되는 알칸술포네이트이다. 또한 마찬가지로 적합한 것은 α-술폰 지방산의 에스테르 (에스테르술포네이트), 예를 들어 수소첨가 코코넛, 팜 커넬 또는 탈로우 지방산의 α-술포네이트화 메틸 에스테르이다. 추가의 적합한 음이온성 계면활성제는 술페이트화 지방산 글리세롤 에스테르이다. 지방산 글리세롤 에스테르는 특히 0.3 내지 2 mol 의 글리세롤과 트리글리세리드의 트랜스에스테르화 또는 1 내지 3 mol 의 지방산과 모노글리세롤의 에스테르화에 의한 제조에서 수득된 것과 같은, 모노-, 디- 및 트리에스테르, 및 이의 혼합물을 의미하는 것으로 이해된다. 여기서 바람직한 술페이트화 지방산 글리세롤 에스테르는 6 내지 22 개의 탄소 원자를 갖는 포화 지방산, 예를 들어 카프로산, 카프릴산, 카프르산, 미리스트산, 라우르산, 팔미트산, 스테아르산 또는 베헨산의 황산화 생성물이다.

[0474]

바람직한 알킬(알케닐) 술페이트는 C₁₂-C₁₈-지방 알코올, 예를 들어 코코넛 알코올, 탈로우 알코올 또는 라우릴, 미리스틸, 세틸 또는 스테아릴 알코올의 황산 모노에스테르, 또는 이차 C₁₀-C₂₀-알코올의 모노에스테르 및 C₁₀-C₂₀-옥소 방법 알코올의 황산 모노에스테르의 알칼리 금속, 특히 소듐 염이다. 부가적으로 바람직한 것은 합성 석유화학-기반 직쇄 C₁₀-C₂₀-알킬 라디칼을 포함하는 알킬(알케닐) 술페이트이다. 이는 유지화학 원료를 기반으로 하는 동등한 화합물에 대해 유사한 분해 거동을 갖는다. 세척의 관점에서부터, 바람직한 것은 C₁₂-C₁₆-알킬 술페이트 및 C₁₂-C₁₅-알킬 술페이트, 및 또한 C₁₄-C₁₅-알킬 술페이트, 2,3-알킬 술페이트이고, 이는 예를 들어 US 특허 3,234,258 또는 5,075,041 에 따라 제조되고, Shell Oil Company 사의 DAN® 명칭 시판품으로서 수득될 수 있고, 또한 적합한 음이온성 계면활성제이다. 물질 중에서 또한 적합한 것은 1 내지 6 mol 의 에틸렌 옥시드로 에톡시화된 직쇄 또는 분지형 C₇-C₂₁ 알코올 (예컨대 평균 3.5 mol 의 에틸렌 옥시드 (EO) 를 갖

는 2-메틸-분지형 C₉-C₁₁ 알코올 또는 1 내지 4 개의 EO 를 갖는 C₁₂-C₁₈ 지방 알코올) 의 황산 모노에스테르이다. 이의 높은 발포 수준으로 인해, 이는 통상적으로 단지 비교적 적은 양, 예를 들어 1 중량% 내지 5 중량% 의 양으로 세정 조성물에서 사용된다. 또한, 본 발명의 맥락에서 추가의 적합한 음이온성 계면활성제는 또한 술포숙시네이트 또는 술포숙신산 에스테르로서 지칭되는 알킬술포숙신산의 염, 및 술포숙신산과 알코올의, 바람직하게는 지방 알코올, 특히 에톡시화 지방 알코올의 모노에스테르 및/또는 디에스테르이다. 바람직한 술포숙시네이트는 C₈-C₁₈ 지방 알코올 라디칼 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

특히 바람직한 술포숙시네이트는 에톡시화 지방 알코올로부터 유래된 지방 알코올 라디칼을 포함한다. 여기서 특히 바람직한 것은 결과적으로 지방 알코올 라디칼이 좁은 동족체 분포를 갖는 에톡시화 지방 알코올로부터 유래된 술포숙시네이트이다. 마찬가지로 또한 알킬(알케닐) 사슬 또는 이의 염에 바람직하게는 8 내지 18 개의 탄소 원자를 갖는 알킬(알케닐)숙신산을 사용할 수 있다.

[0475] 특히 바람직한 음이온성 계면활성제는 비누이다. 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, (수소첨가) 에루스산 및 베헨산의 염과 같은, 포화 및 불포화 지방산 비누가 적합하고, 특히 천연 지방산, 예를 들어 코코넛 지방산, 팜 커널 지방산, 올리브 오일 지방산 또는 탈로우 지방산으로부터 유래된 비누 혼합물이 적합하다.

[0476] 비누를 포함하는 음이온성 계면활성제는 이의 소듐, 포타슘 또는 암모늄 염 또는 유기 염기의 가용성 염 형태, 예컨대 모노-, 디- 또는 트리에탄올아민으로 존재할 수 있다. 음이온성 계면활성제는 바람직하게는 이의 소듐 또는 포타슘 염, 특히 소듐 염 형태이다.

[0477] 적합한 계면활성제 B) 는 또한 양이온성 계면활성제이다. 특히 바람직한 양이온성 계면활성제는 다음과 같다:

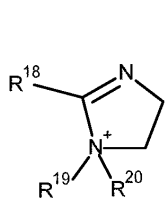
[0478] - C₇-C₂₅-알킬아민;

[0479] - N,N-디메틸-N-(히드록시-C₇-C₂₅-알킬)암모늄 염;

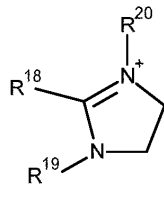
[0480] - 알킬화제로 사차화된 모노- 및 디(C₇-C₂₅-알킬)디메틸암모늄 화합물;

[0481] - 에스테르 쿼트, 특히 C₈-C₂₂-카르복실산과 에스테르화된 사차 에스테르화 모노-, 디- 및 트리알칸올아민;

[0482] - 이미다졸린 쿼트, 특히 식 VII 또는 VIII 의 1-알킬이미다졸리늄 염:



(VII)



(VIII)

[0483]

[0484] [식 중, 변수는 하기와 같이 정의된다:

[0485]

R¹⁸ 은 C₁-C₂₅-알킬 또는 C₂-C₂₅-알케닐이고,

[0486]

R¹⁹ 는 C₁-C₄-알킬 또는 히드록시-C₁-C₄-알킬이고,

[0487]

R²⁰ 은 C₁-C₄-알킬, 히드록시-C₁-C₄-알킬 또는 R²¹-(CO)-R²²-(CH₂)_r- 라디칼 (여기서, R²¹ 은 H 또는 C₁-C₄-알킬이고, R²² 는 -O- 또는 -NH- 이고, r 은 2 또는 3임), 이고,

[0488]

하나 이상의 R¹⁸ 라디칼은 C₇-C₂₂-알킬 라디칼임].

[0489]

계면활성제 B) 는 또한 양쪽성 계면활성제일 수 있다. 적합한 양쪽성 계면활성제는 알킬 베타인, 알킬 아미도베타인, 알킬 술포베타인, 아미노프로피오네이트, 아미노글리시네이트 및 양쪽성 이미다졸륨 화합물이다. 예를 들어, 코코디메틸술포프로필 베타인, 라우릴 베타인, 코카미도프로필 베타인, 소듐 코캄포프로피오네이트

또는 테트라테실디메틸아민 옥시드를 사용할 수 있다.

- [0490] 액체 및 겔 형태의 세척 및 세정 조성물 중 계면활성제의 함량은 각각의 경우 전체 조성물을 기준으로 바람직하게는 2 중량% 내지 75 중량%, 특히 5 중량% 내지 65 중량% 이다.
- [0491] 고체 세척 및 세정 조성물 중 계면활성제의 함량은 각각의 경우 전체 조성물을 기준으로 바람직하게는 2 중량% 내지 40 중량%, 특히 5 중량% 내지 35 중량% 이다.
- [0492] 성분 C)
- [0493] 때때로 또한 금속 이온 봉쇄제, 착화제, 킬레이터, 킬레이트제 또는 연화제로서 언급되는 빌더는 침전 없이 알칼리 토금속과 기타 수용성 금속 염을 결합시킨다. 이는 오염물을 분해하는 것을 돕고, 오염물 입자를 분산시키고, 오염물을 탈착시키는 것을 돕고, 때때로 그 자체로 세척 효과를 갖는다.
- [0494] 적합한 빌더는 성질 면에서 유기 또는 무기일 수 있다. 예는 알루미늄 실리케이트, 카르보네이트, 포스페이트 및 폴리포스페이트, 폴리카르복실산, 폴리카르복실레이트, 히드록시카르복실산, 포스포산, 예를 들어 히드록시알킬포스포산, 포스포네이트, 아미노폴리카르복실산 및 이의 염 및 카르복실산 기, 및 이의 염을 함유하는 중합체성 화합물이다.
- [0495] 적합한 무기 빌더는, 예를 들어 이온 교환 특성을 갖는 결정질 또는 비정질 알루미늄실리케이트, 예컨대 제올라이트이다. 상이한 유형의 제올라이트, 특히 소듐 형태의, 또는 소듐이 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-Na₂Si₂O₅ 또는 B-Na₂Si₂O₅ (SKS 6 또는 SKS 7) 이다. 실리케이트는 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 암모늄 염 형태로, 바람직하게는 소듐, 리튬 및 마그네슘 실리케이트로서 사용될 수 있다. 마찬가지로 사용가능한 것은 비정질 실리케이트, 예를 들어 중합체성 구조를 갖는 소듐 메타실리케이트, 또는 비정질 디실리케이트 (Britesil[®] H 20, 제조사: Akzo) 이다. 이들 중에서, 바람직한 것은 소듐 디실리케이트이다.
- [0496] 카르보네이트를 기반으로 하는 적합한 무기 빌더 물질은 카르보네이트 및 수소카르보네이트이다. 이들은 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 암모늄 염 형태로 사용될 수 있다. 소듐 카르보네이트 및 수소카르보네이트, 리튬 카르보네이트 및 수소카르보네이트 및 마그네슘 카르보네이트 및 수소카르보네이트, 특히 소듐 카르보네이트 및/또는 소듐 수소카르보네이트를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0497] 무기 빌더로서 사용되는 통상적 포스페이트는 알칼리 금속 오르토포스페이트 및/또는 폴리포스페이트, 예를 들어 오소듐 트리포스페이트이다.
- [0498] 적합한 유기 빌더는, 예를 들어, C₄-C₃₀-디-, -트리- 및 -테트라카르복실산, 예를 들어 숙신산, 프로판트리카르복실산, 부탄테트라카르복실산, 시클로헥탄테트라카르복실산, 및 C₂-C₂₀-알킬 또는 -알케닐 라디칼을 갖는 알킬- 및 알케닐숙신산이다.
- [0499] 적합한 유기 빌더는 또한 히드록시카르복실산 및 폴리히드록시카르복실산 (당 산) 이다. 이들은 C₄-C₂₀-히드록시카르복실산, 예를 들어 말산, 타르타르산, 글루콘산, 점액산, 락트산, 글루타르산, 시트르산, 타르트론산, 글루코헵톤산, 락토비온산, 및 수크로오스모노-, -디- 및 트리카르복실산을 포함한다. 이들 중에서, 바람직한 것은 시트르산 및 이의 염이다.
- [0500] 적합한 유기 빌더는 부가적으로 포스포산, 예를 들어 히드록시알킬 포스포산, 아미노포스포산 및 이의 염이다. 이들은, 예를 들어, 포스포노부탄트리카르복실산, 아미노트리스메틸렌포스포산, 에틸렌디아민테트라에틸렌포스포산, 헥사메틸렌디아민테트라메틸렌포스포산, 디에틸렌트리아민펜타메틸렌포스포산, 모로폴리노 메탄디포스포산, 1-히드록시-C₁- 내지 C₁₀-알킬-1,1-디포스포산 예컨대 1-히드록시에탄-1,1-디포스포산을 포함한다. 이들 중에서, 바람직한 것은 1-히드록시에탄-1,1-디포스포산 및 이의 염이다.
- [0501] 적합한 유기 빌더는 또한 아미노폴리카르복실산, 예컨대 니트릴로트리아세트산 (NTA), 니트릴로모노아세트디프로피온산, 니트릴로트리프로피온산, β-알라닌디아세트산 (β-ADA), 에틸렌디아민테트라아세트산 (EDTA), 디에틸렌트리아민펜타아세트산, 프로필렌-1,3-디아민테트라아세트산, 프로필렌-1,2-디아민테트라아세트산, N-(알킬)에틸렌디아민트리아세트산, N-(히드록시알킬)-에틸렌디아민트리아세트산, 에틸렌디아민트리아세트산, 시클로

헥실렌-1,2-디아민테트라아세트산, 이미노디숙신산, 히드록시이미노 디숙신산, 에틸렌디아민디숙신산, 세린 디아세트산, 이소세린디아세트산, L-아스파라긴디아세트산, L-글루타민디아세트산, 글루탐산, 디아세트산, 메틸글리신 디아세트산 (MGDA) 및 상기 언급된 아미노폴리카르복실산의 염이다. 바람직한 것은 메틸글리신 디아세트산, 글루탐산, 디아세트산 및 이의 염이다. 메틸글리신디아세트산의 염은 라세미 형태일 수 있거나 (이는 D 및 L 거울상이성질체가 등몰 혼합물에 존재하는 것을 의미함), 하나의 거울상이성질체, 예를 들어 L 거울상이성질체가 과량으로 존재할 수 있다.

[0502] 적합한 유기 빌더는 또한 카르복실산 기를 함유하는 중합체성 화합물, 예컨대 아크릴산 동중중합체이다. 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. 이러한 맥락에서, 용어 "아크릴산 동중중합체" 는 또한 카르복실산 기의 일부 또는 전부가 중화된 형태인 중합체를 포함한다. 이들은 카르복실산 기의 일부 또는 전부가 알칼리 금속 염 또는 암모늄 염 형태인 아크릴산 동중중합체를 포함한다. 바람직한 것은 카르복실산 기가 양성자화된 또는 카르복실산 기의 일부 또는 전부가 소듐 염 형태인 아크릴산 동중중합체이다.

[0503] 카르복실산 기를 함유하는 적합한 중합체성 화합물은 또한, 예를 들어, EP-A 451 508 및 EP-A 396 303 에 기재된 바와 같은, 올리고말레산이다.

[0504] 카르복실산 기를 함유하는 적합한 중합체성 화합물은 또한 불포화 C₄-C₈-디카르복실산의 삼원중합체이며, 이는 공단량체로서 하기 언급된 군 (i) 로부터의 공중합된 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. 여기서, 적합한 불포화 C₄-C₈-디카르복실산은, 예를 들어, 말레산, 푸마르산, 이타콘산 및 시트라콘산이다. 바람직한 것은 말레산이다. 군 (i) 은 모노에틸렌성 불포화 C₃-C₈-모노카르복실산, 예를 들어 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산 및 비닐아세트산을 포함한다. 군 (i) 로부터, 아크릴산 및 메타크릴산을 사용하는 것이 바람직하다. 군 (ii) 는 모노에틸렌성 불포화 C₂-C₂₂-올레핀, C₁-C₈-알킬기를 갖는 비닐 알킬 에테르, 스티렌, C₁-C₈-카르복실산의 비닐 에스테르, (메트)아크릴아미드 및 비닐피롤리돈을 포함한다. 군 (ii) 로부터, C₂-C₆-올레핀, C₁-C₄-알킬기를 갖는 비닐 알킬 에테르, 비닐 아세테이트 및 비닐 프로피오네이트를 사용하는 것이 바람직하다. 군 (ii) 의 중합체가 공중합된 비닐 에스테르를 포함하는 경우에, 이는 또한 비닐 알코올 구조 단위체를 제공하기 위해, 일부 또는 전부 가수분해된 형태일 수 있다. 적합한 공- 및 삼원중합체가, 예를 들어, US-A 3887806 및 DE-A 4313909 로부터 알려져 있다. 군 (iii) 은 C₁-C₈ 알코올의 (메트)아크릴릭 에스테르, (메트)아크릴로니트릴, C₁-C₈ 아민의 (메트)아크릴아미드, N-비닐포름아미드 및 N-비닐이미다졸을 포함한다.

[0505] 카르복실산 기를 함유하는 적합한 중합체성 화합물은 또한 모노에틸렌성 불포화 C₃-C₈-모노카르복실산, 예를 들어 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산 및 비닐아세트산의, 특히 아크릴산 및 메타크릴산의 동중중합체, 디카르복실산의 공중합체, 예를 들어 말레산 또는 이타콘산 및 아크릴산의 중량비 10:90 내지 95:5, 보다 바람직하게는 중량비 30:70 내지 90:10 의 물질량 1000 내지 150 000 g/mol 의 공중합체; 말레산, 아크릴산 및 C₁-C₃-카르복실산의 비닐 에스테르의 중량비 10 (말레산):90 (아크릴산 + 비닐 에스테르) 내지 95 (말레산):10 (아크릴산 + 비닐 에스테르) 의 삼원중합체 [여기에서 아크릴산 대 비닐 에스테르의 중량비는 30:70 내지 70:30 범위 내에서 다를 수 있음]; 말레산과 C₂-C₈-올레핀의 몰비 40:60 내지 80:20 의 공중합체, 특히 바람직하게는 말레산과 에틸렌, 프로필렌 또는 이소부텐의 몰비 50:50 의 공중합체이다.

[0506] 카르복실산 기를 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 C₃-C₆-모노카르복실산, 예컨대 아크릴산 및 메타크릴산이다. 적합한 에틸렌성 불포화 술폰산은 2-아세틸아미도메틸-1-프로판술폰산, 2-메타크릴아미도-2-메틸-1-프로판술폰산, 2-메타크릴아미도-2-히드록시 프로판술폰산, 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, 0 중량% 내지 30 중량% 의 공중합된 에틸렌성 불포화 C₄-C₈-디카르복실산, 예컨대 말레산, 및 0 중량% 내지 30 중량% 의 앞서 언급된 단량체와

공중합성 하나 이상의 단량체를 포함할 수 있다. 후자 단량체는, 예를 들어 (메트)아크릴산의 C₁-C₄-알킬 에스테르, (메트)아크릴산의 C₁-C₄-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-비닐피리딘을 포함한다. 이들 공중합체의 중량-평균 분자량은 3000 내지 50 000 달톤 범위 내이다. 약 77 중량%의 하나 이상의 에틸렌성 불포화 C₃-C₆-모노카르복실산 및 약 23 중량%의 하나 이상의 에틸렌성 불포화 술포산을 갖는 공중합체가 특히 적합하다.

- [0507] 저분자량 탄수화물 또는 수소첨가된 탄수화물에 대한 불포화 카르복실산의 그래프트 중합체, 참조: US-A 5227446, DE-A 4415623 및 DE-A 4313909 가 마찬가지로 적합하다. 여기서, 적합한 불포화 카르복실산은 예를 들어 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 시트라콘산, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산 및 비닐아세트산 및 아크릴산과 말레산의 혼합물이며, 이들은 그래프팅되는 성분을 기준으로 40 중량% 내지 95 중량%의 양으로 그래프팅된다. 개질을 위해, 그래프팅되는 성분에 기준으로 30 중량% 이하의 추가의 모노에틸렌성 불포화 단량체가 공중합된 형태로 존재하는 것이 또한 가능하다. 적합한 개질 단량체는 상기 언급된 군 (ii) 및 (iii)의 단량체이다. 적합한 그래프트 베이스는 분해된 다당류, 예를 들어 산성으로 또는 효소적으로 분해된 전분, 이눌린 또는 셀룰로스, 단백질 가수분해물 및 환원된 (수소첨가된 또는 환원적으로 아민화된) 분해된 다당류, 예를 들어 만니톨, 소르비톨, 아미노소르비톨 및 N-알킬글루카민 및 또한 물질량 M_w = 5000 이하의 폴리알킬렌 글리콜, 예를 들어 폴리에틸렌 글리콜, 에틸렌 옥시드/프로필렌 옥시드 또는 에틸렌 옥시드/부틸렌 옥시드 또는 에틸렌 옥시드/프로필렌 옥시드/부틸렌 옥시드 블록 공중합체 및 알콕시화 일- 또는 다가 C₁-C₂₂ 알코올 (참조: US-A-5756456) 이다.
- [0508] 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.
- [0509] 또한 적합한 것은 폴리아미도카르복실산 및 개질된 폴리아미도카르복실산이다; 이들은, 예를 들어, EP-A-454126, EP-B-511037, WOA-94/01486 및 EP-A-581452 로부터 알려져 있다.
- [0510] 또한 폴리아스파르트산 및 이의 알칼리 금속 염 또는 아스파르트산과 다른 아미노산의 중축합물, 예를 들어 글리신, 글루탐산 또는 리신, C₄-C₂₅ 모노- 또는 디카르복실산 및/또는 C₄-C₂₅ 모노- 또는 디아민을 카르복실산 기를 함유하는 중합체성 화합물로서 사용할 수 있다.
- [0511] 카르복실산 기를 함유하는 중합체성 화합물 중에서, 바람직한 것은 폴리아크릴산 또한 일부 또는 전부 중화된 형태가 바람직하다.
- [0512] 적합한 유기 빌더는 또한 이미노디숙신산, 옥시디숙신산, 아미노 폴리카르복실레이트, 알킬폴리아미노카르복실레이트, 아미노폴리알킬렌포스포네이트, 폴리글루타메이트, 소수성으로 개질된 시트르산 예를 들어 아가릭산, 폴리-[알파]-히드록시아크릴산, N-아실에틸렌디아민 트리아세테이트, 예컨대 라우로일에틸렌 디아민 트리아세테이트 및 에틸렌디아민테트라아세트산의 알킬아미드, 예컨대 EDTA 탈로우 아미드이다.
- [0513] 또한, 산화된 전분을 유기 빌더로서 사용하는 것이 또한 가능하다.
- [0514] 성분 D)
- [0515] 표백제 시스템 D) 는 하나 이상의 표백제 및 임의로 표백 활성화제, 표백 촉매 및 표백제 안정화제로부터 선택된 하나 이상의 추가의 성분을 포함한다.
- [0516] 적합한 표백제는 예를 들어 퍼카르복실산, 예를 들어 디퍼옥소도데칸디카르복실산, 프탈이미도퍼카프로산 또는 모노퍼옥소프탈산 또는 -테레프탈산, 퍼카르복실산의 염, 예를 들어 소듐 퍼카르보네이트, 과산화수소의 무기 염 상의 부가물, 예를 들어 소듐 퍼보레이트 모노히드레이트, 소듐 퍼보레이트 테트라히드레이트, 소듐 카르보네이트 퍼히드레이트 또는 소듐 포스페이트 퍼히드레이트, 과산화수소의 유기 화합물 상의 부가물, 예를 들어 우레아 퍼히드레이트, 또는 무기 퍼옥소 염의 부가물, 예를 들어 알칼리 금속 퍼술페이트 또는 퍼옥소디술페이트이다.
- [0517] 적합한 표백 활성화제는 예를 들어 폴리아실화 당, 예를 들어 펜타아세틸글루코오스; 아실옥시벤젠술포산 및 이의 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 염, 예를 들어 소듐 p-노나노일옥시벤젠술포네이트 또는 소듐 p-벤조일옥시벤젠술포네이트; - N,N-디아실화 및 N,N,N',N'-테트라아실화 아민, 예를 들어 N,N,N',N'-테트라아세틸메틸렌디아

민 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 모노아세틸말레산 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 아세틸 카프로락탐, 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 비스이소프로필 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-디아실옥시이미다졸린, 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-메틸모르폴리노아세토니트릴 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.

[0518] 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 사차화된 이민 및 술포이민이다. 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.

[0519] 성분 E)

[0520] 적합한 효소 (= 성분 E1) 는 공업적 효소로 통상적으로 사용되는 것들이다. 이들에는 중성 내지 알칼리성 pH 범위에서 최적 활성을 갖는 효소 및 산성 pH 범위에서 최적 활성을 갖는 효소가 모두 포함된다. 특정 구현예에서, 성분 E1) 은 부가적으로 하나 이상의 효소 안정화제를 포함한다. 적합한 효소 안정화제 E1) 는 통상적으로 사용된 것이다.

[0521] 효소는 바람직하게는 아미노펩티다아제, 아밀라아제, 아라비나아제, 카르보히드라아제, 카르복시펩티다아제, 카탈라아제, 셀룰라아제, 키티나아제, 쿠티나아제, 시클로텍스트린 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.

[0522] 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 오염물의 제거에 기여한다. 또한 산화환원효소 (oxireductase) 는 표백을 위해 사용될 수 있다. 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 효소 활성 성분이다.

[0523] 바람직한 효소는 하기에 보다 구체적으로 설명된다:

[0524] 프로테아제:

[0525] 적합한 단백질분해 효소 (프로테아제) 는 이론상 동물, 식물 또는 미생물 유래의 것일 수 있다. 바람직한

것은 미생물 유래의 단백질분해 효소이다. 이들에게는 또한 화학적 또는 유전적으로 개질된 돌연변이도 포함한다.

- [0526] 리파아제:
- [0527] 적합한 리파아제는 이론상 세균 또는 진균으로부터 유래할 수 있다. 이들에게는 또한 화학적 또는 유전적으로 개질된 돌연변이도 포함된다.
- [0528] 아밀라아제:
- [0529] 이론상, 모든 α - 및/또는 β -아밀라아제가 적합하다. 적합한 아밀라아제는 이론상 세균 또는 진균으로부터 유래할 수 있다. 이들에게는 또한 화학적 또는 유전적으로 개질된 돌연변이도 포함된다.
- [0530] 셀룰라아제:
- [0531] 이론상, 모든 셀룰라아제가 적합하다. 적합한 셀룰라아제는 이론상 세균 또는 진균으로부터 유래할 수 있다. 이들에게는 또한 화학적 또는 유전적으로 개질된 돌연변이도 포함된다.
- [0532] 퍼옥시다아제/옥시다아제:
- [0533] 적합한 퍼옥시다아제/옥시다아제는 이론상 식물, 세균 또는 진균으로부터 유래할 수 있다. 이들에게는 또한 화학적 또는 유전적으로 개질된 돌연변이도 포함된다.
- [0534] 리아제:
- [0535] 이론상, 모든 리아제가 적합하다. 적합한 리아제는 이론상 세균 또는 진균으로부터 유래할 수 있다. 이들에게는 또한 화학적 또는 유전적으로 개질된 돌연변이도 포함된다.
- [0536] 본 발명의 조성물은 용어 헤미셀룰라아제로 총괄하여 지칭되는 추가의 효소를 포함할 수 있다. 이는 예를 들어 만나나아제, 잔탄 리아제, 펙티닐리아제 (= 펙티니아제), 펙틴 에스테라아제, 자일로글루카나아제 (= 자일라나아제), 플루란나아제 및 β -글루카나아제를 포함한다.
- [0537] 바람직하게는, 본 발명의 세척 또는 세정 조성물은 프로테아제, 아밀라아제, 만나나아제, 셀룰라아제, 리파아제, 펙틴 리아제 및 이의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 효소를 포함한다.
- [0538] 바람직하게는, 본 발명의 세척 또는 세정 조성물은 하나 이상의 프로테아제 및/또는 아밀라아제를 포함한다.
- [0539] 바람직하게는, 본 발명의 세척 또는 세정 조성물은 효소 혼합물을 포함한다. 예를 들어, 하기 효소를 포함하거나 그로 이루어진 효소 혼합물이 바람직하다:
- [0540] - 프로테아제 및 아밀라아제,
- [0541] - 프로테아제 및 리파아제 (또는 지질분해 효소),
- [0542] - 프로테아제 및 셀룰라아제,
- [0543] - 아밀라아제, 셀룰라아제 및 리파아제 (또는 지질분해 효소),
- [0544] - 프로테아제, 아밀라아제 및 리파아제 (또는 지질분해 효소),
- [0545] - 프로테아제, 리파아제 (또는 지질분해 효소) 및 셀룰라아제.
- [0546] 효소는 조기 분해를 방지하기 위해 캐리어 물질 상에 흡착될 수 있다.
- [0547] 본 발명의 세척 또는 세정 조성물은 임의로 또한 효소 안정화제 E1) 을 포함할 수 있다. 이는 예를 들어 칼슘 프로피오네이트, 소듐 포르메이트, 붕산, 보로산 및 이의 염, 예컨대 4-포르밀페닐보론산, 펩티드 및 펩티드 유도체, 예컨대 펩티드 알데히드, 폴리올, 예컨대 프로판-1,2-디올, 및 이의 혼합물을 포함한다.
- [0548] 본 발명의 세척 또는 세정 조성물은 세척 또는 세정 조성물의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 0.1 중량% 내지 5 중량%, 보다 바람직하게는 0.12 중량% 내지 2.5 중량% 의 양으로 효소를 포함한다.
- [0549] 액체, 특히 수성 조성물에 목적하는 점도를 부여하기 위해, 부가적으로 성분 E) 로서 하나 이상의 증점제 (= 성분 E2) 를 사용할 수 있다.
- [0550] 원칙적으로, 적합한 증점제는 세척 및 세정 조성물의 작용에 어떠한 악영향도 미치지 않는다면 임의의 공지의

증점제 (레올로지 조정제) 가 적합하다. 적합한 증점제는 성질 면에서 천연 유래 또는 합성의 것일 수 있다.

- [0551] 천연 유래의 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, 히드록시프로필 메틸 셀룰로오스, 메틸 셀룰로오스 등이다.
- [0552] 천연 유래의 증점제는 또한 무기 증점제, 예컨대 폴리규산 및 점토 광물, 예컨대 시트 실리케이트 및 또한 빌더에 특정화된 실리케이트이다.
- [0553] 합성 증점제의 예는 폴리아크릴릭 및 폴리메타크릴릭 화합물, 예컨대 (부분) 가교결합된 아크릴산의 동중중합체, 예를 들어 프로필렌 또는 펜타에리트리톨 또는 수크로오스의 알릴 에테르와 가교결합된 동중중합체, 아크릴산의 동중중합체 (카르보머), 예를 들어 BF Goodridge 사제의 Carbopol® 브랜드 (예를 들어 Carbopol® 676, 940, 941, 934 등) 또는 3V Sigma 사제의 Polygel® 브랜드 (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® 브랜드 (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® 브랜드 (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 수크로오스의 알릴 에테르와 가교결합된 공중합체 (예를 들어 Rohm & Haas 사제의 Carbopol® ETD 2623, Carbopol® 1382 또는 Carbopol® AQUA 30) 이다.
- [0554] 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, 폴리이미드, 폴리이민 및 폴리카르복실산이다.
- [0555] 또한 적합한 것은 상기 언급된 증점제의 혼합물이다.
- [0556] 바람직한 증점제는 잔탄 및 상기 언급된 폴리아크릴릭 및 폴리메타크릴릭 화합물이다.
- [0557] 적합한 유기 용매 (= 성분 E3) 는 1 가 또는 다가 알코올, 알칸올아민 또는 글리콜 에테르로부터 선택된다. 바람직하게는 이들은 에탄올, n- 또는 이소프로판올, 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 에틸 에테르, 디이소프로필렌 글리콜 모노메틸 또는 에틸 에테르, 메톡시, 에톡시 또는 부톡시 트리글리콜, 이소부톡시에톡시-2-프로판올, 3-메틸-3-메톡시부탄올, 프로필렌 글리콜 t-부틸 에테르 및 이들 용매의 혼합물로부터 선택된다.
- [0558] 유용한 발포 억제제 또는 소포제 (= 성분 E4) 는, 예를 들어 비누, 파라핀 또는 실리콘 오일을 들 수 있으며, 이들은 임의로는 캐리어 물질에 적용될 수 있다.
- [0559] 적합한 염기 (= 성분 E5) 는 알칼리 금속 히드록시드, 알칼리 토금속 히드록시드, 알칼리 금속 카르보네이트, 알칼리 토금속 카르보네이트, 암모늄 카르보네이트, 알칼리 금속 수소카르보네이트, 알칼리 토금속 수소카르보네이트, 암모늄 수소카르보네이트 및 이의 혼합물이다. 바람직한 것은 소듐, 리튬 및 마그네슘 카르보네이트 또는 소듐, 리튬 및 마그네슘 수소카르보네이트, 특히 소듐 카르보네이트 및/또는 소듐 수소카르보네이트를 사용하는 것이다.
- [0560] 또한, 본 발명의 세척, 세정 또는 식기세척 조성물은 성능 및/또는 미적 특성을 추가 향상시키는 추가의 첨가제 (E6) 를 포함할 수 있다. 일반적으로, 바람직한 조성물은, 상기 언급한 성분 이외에, 전해질, pH 조정제, 향료 캐리어, 고미 물질, 형광물질, 퍼프성물질, 재침착방지제, 형광 증백제, 회색화 억제제, 수축방지제, 주름방지제, 염료 전사 억제제, 향균 활성 성분, 산화방지제, 황색화방지제, 부식 억제제, 대전방지제, 다립질

보조제, 소수성화 및 합침제, 팽창방지 및 슬립방지제 및 UV 흡수제로부터 선택된 하나 이상의 추가의 첨가제를 포함한다.

[0561] 적합한 염료 전사 억제제는 특히 N-비닐피롤리돈, N-비닐카프로락탐, N-비닐이미다졸, 2-비닐피리딘, 4-비닐피리딘, 마지막 세 단량체의 염, 4-비닐피리딘 N-옥시드, N-카르복시메틸-4-비닐피리디늄 할라이드 및 이의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 공중합 단량체를 포함하는 동중- 또는 공중합체이다.

[0562] 적합한 회색화 억제제 및/또는 세척력 부스터는 특히 하기와 같다:

[0563] - 카르복시메틸셀룰로오스,

[0564] - 탄수화물, 예를 들어 분해된 전분 상의 비닐 아세테이트의 그래프트 중합체,

[0565] - 폴리에틸렌 글리콜 상의 비닐 아세테이트의 그래프트 중합체,

[0566] - 알콕시화 올리고- 및 폴리아민, 예를 들어 부가적으로 또한 사차화 및/또는 술페이트화 형태로 존재할 수 있는 에톡시화 헥사메틸렌디아민, 또는 NH 당 16 내지 24 개의 EO 를 갖는 알콕시화 폴리에틸렌이민,

[0567] - 부가적으로 또한 말단 기-캐핑된 폴리에틸렌 글리콜로 개질된, 스티렌 및 말레산을 기반으로 하는 공중합체,

[0568] - 스티렌 및 아크릴산을 기반으로 하는 공중합체.

[0569] 본 발명의 세척, 세정 또는 식기세척 조성물의 미적 인상을 개선하기 위해, 이는 적합한 염료를 사용하여 착색될 수 있다. 바람직한 염료의 선택은 당업자에게 전혀 어떠한 어려움도 주지 않고, 높은 저장 안정성을 가지며 조성물의 다른 성분 및 광에 대해 둔감하고, 텍스타일 섬유에 대해 어떠한 현저한 직접성 (substantivity) 도 갖지 않아, 이들을 오염시키지 않는다.

[0570] 본 발명의 세척, 세정 또는 식기세척 조성물은 하나 이상의 고미 물질을 포함할 수 있다. 고미 물질은 특히 예를 들어 신생아에 의한 의도되지 않은 조성물의 삼킴을 방지하기 위해 사용된다. 적합한 고미 물질은 당업자에게 알려져 있다. 이는 예를 들어 테나토늄 벤조에이트 (벤질디에틸-(2,6-자일릴카르바모일)메틸암모늄 벤조에이트), 현재까지 알려진 가장 쓴 맛이 나는 (bitterest-tasting) 물질 (이는 명칭 Bitrex® 로 시판됨) 을 포함한다.

[0571] I & I 세정제

[0572] 본 발명의 세척- 및 세정-활성 다층 필름은 산업 (industrial) 및 기관 (institutional) 세정제 (I & I 세정제) 를 위한 적어도 부분적인 코팅 또는 외피화에 또한 적합하다. 산업 및 기관 세정제는 통상 세척 조성물, 범용 세정제, 발포 세정제, 예를 들어 산업용 세탁, 낙농장, 양조장, 식음료 산업, 제약 산업 또는 약학 제형에서의 전문적 또는 일반적 자동 클리어링 작업을 위한 CIP (cleaning in place; 제자리 세정) 세정제, 또는 위생 세정제이다.

[0573] 세정제는 높은 전해질 함량을 갖는 강한 염기성일 수 있으며, 경우에 따라, 표백제 (예컨대 과산화수소, 과염소 산소듐) 또는 살균제 및 소포제 (예컨대, 병 세정용) 를 포함한다. 또한, 진술한 표준 효소가 산업 및 기관 세정제에 존재하는 것도 가능하다. 본 발명의 제형이 적합한 세정 유형은 매우 다양하다. 예는 배스 (고정 또는 이동식) 세정, 스프레이 세정, 초음파 세정, 스팀 제트 세정 및 고압 세정을 포함하며, 이는 임의로는 예컨대 회전 솔을 이용한 기계적 세정과 조합된다.

[0574] 상기 세정용 제형으로는 산업, 교통, 상업 및 산업을 위한, 및 사적인 분야를 위한 것을 들 수 있다. 특정 예는 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. 세정하려는 물품의 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 탱커 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, 관유리, 도로와 길, 외부 포장, 도로와 철로 터널이다.

[0575] 본 발명을 이하 기재된 실시예에 의해 상세히 예시한다. 동시에, 실시예는 본 발명을 한정하는 것으로 간주해서는 안된다.

[0576] 실시예

[0577] I) 모든 중합체 조성물 P1) 의 제조를 위한 실시예를 동일한 일반 제조 방법으로 제조하였다. 개별 제조된 본 발명의 중합체 조성물을 이하에서 P1-1) 내지 P1-8) 으로 지칭한다.

[0578] 중합체 조성물 P1) 에 대한 일반 제조 방법

[0579] 초기 충전물을 100 rpm 에서 교반하면서 75°C 로 가열하였다. 이후, 공급물 1, 2 및 3 을 4 h 이내에 미터링하고, 반응 혼합물을 추가 한 시간 동안 중합하였다. 이후, 혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 중합체 조성물 P1) 을 투명한 점성 용액 형태로 수득한다.

[0580] 중합체 표준물질로서 중화된 폴리아크릴산을 사용하여, 수용액 중 겔 투과 크로마토그래피 (GPC) 를 이용하여, 수득된 중합체 조성물 P1) 의 중량-평균 분자량 M_w 을 측정하였다. 이러한 유형의 분자량 측정에서, 공중합된 형태의 상기 언급된 단량체 M) 을 포함하는 중합체 조성물 P1) 의 성분이 확인된다.

[0581] · 표준물: 중화된 폴리아크릴산. 분자량이 $M = 1250$ 내지 $M = 1\ 100\ 000$ g/mol 인, PSS (Polymer Standards Service GmbH) 로부터의 좁은 분포 Na-PAA 표준물을 이용하여, 보정을 수행하였다. 또한, American Polymer Standards Corporation 로부터의 분자량이 $M = 1770$ 및 $M = 900$ g/mol 인 PAA 표준물을 사용하였다. 이러한 용리 범위 외부의 값은 외삽되었다.

[0582] · 용리액: 0.01 M $NaNO_3$ 를 갖는 증류수 중 0.01 mol/L 포스페이트 완충액 pH=7.4

[0583] · 유속: 0.8 mL/min

[0584] · 주입량: 100 μ L

[0585] · 농도: 1.5 mg/mL

[0586] · 샘플 용액을 Millipore IC Millex-LG 필터 (0.2 μ m) 를 통해 여과하였다.

[0587] · 컬럼 유형: TSKgel GMPWXL

[0588] · 컬럼 세트: 2 개의 분리 컬럼 (길이 = 각각 30 cm), 배제 한계 1000-8 000 000 g/mol

[0589] 검출기: DRI Agilent 1200 UV Agilent 1200 VWD [260 nm]

[0590] 중합체 조성물 P1-1) 의 제조

[0591] 표 1

	공급원료	양 (wt%)	함량(%)
초기 충전물	7 개의 EO 를 갖는 $C_{13}C_{15}$ 옥소 방법 알코올	24.40	100.00
	물 a)	18.40	100.00
공급물 1	아크릴산	48.80	100.00
공급물 2	개시제 b)	0.34	100.00
	물 a)	3.89	100.00
공급물 3	2-메르캅토에탄올	0.49	100.00
	소듐 하이포포스파이트	1.33	55.00
	물 a)	2.42	100.00

[0592]

[0593] a) 탈염수

[0594] b) 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘) 디히드로클로라이드 (CAS No. 2997-92-4)

[0595] 수득된 중합체 조성물 P1-1) 의 중량-평균 분자량 M_w 는 12 100 g/mol 였다.

[0596] 중합체 조성물 P1-2) 의 제조

[0597] 표 2

	공급원료	양 (wt%)	함량(%)
초기 충전물	7 개의 EO 를 갖는 C ₁₃ C ₁₅ 옥소 방법 알코올	24.00	100.00
	물 a)	18.00	100.00
공급물 1	아크릴산	48.00	100.00
공급물 2	개시제 b)	0.34	100.00
	물 a)	3.83	100.00
공급물 3	2-메르캅토에탄올	0.96	100.00
	소듐 하이포포스파이트	2.62	55.00
	물 a)	2.25	100.00

[0598]

[0599] a) 탈염수

[0600] b) 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘) 디히드로클로라이드 (CAS No. 2997-92-4)

[0601] 수득된 중합체 조성물 P1-2) 의 중량-평균 분자량 M_w 는 5330 g/mol 였다.

[0602] 중합체 조성물 P1-3) 의 제조

[0603] 표 3

	공급원료	양 (wt%)	함량(%)
초기 충전물	7 개의 EO 를 갖는 C ₁₃ C ₁₅ 옥소 방법 알코올	22.81	100.00
	물 a)	16.86	100.00
	아크릴산	40.35	100.00
공급물 1	메타크릴산	5.37	100.00
	개시제 b)	0.33	100.00
공급물 2	물 a)	3.76	100.00
	2-메르캅토에탄올	0.45	100.00
공급물 3	소듐 하이포포스파이트	1.25	55.00
	물 a)	2.36	100.00

[0604]

[0605] a) 탈염수

[0606] b) 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘) 디히드로클로라이드 (CAS No. 2997-92-4)

[0607] 수득된 중합체 조성물 P1-3) 의 중량-평균 분자량 M_w 는 13 600 g/mol 였다.

[0608] 중합체 조성물 P1-4) 의 제조

[0609] 표 4

	공급원료	양 (wt%)	함량(%)
초기 충전물	7 개의 EO 를 갖는 C ₁₃ C ₁₅ 옥소 방법 알코올	22.83	100.00
	물 ^{a)}	4.92	100.00
	아크릴산	33.76	100.00
공급물 1	2-아크릴아미도-2-메틸프로판술폰산, Na 염	23.86	50.00
	개시제 ^{b)}	0.32	100.00
공급물 2	물 ^{a)}	3.74	100.00
	2-메르캅토에탄올	0.46	100.00
공급물 3	소듐 하이포포스파이트	1.25	55.00
	물 ^{a)}	2.36	100.00

[0610]

[0611] a) 탈염수

[0612] b) 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘) 디히드로클로라이드 (CAS No. 2997-92-4)

[0613] 수득된 중합체 조성물 P1-4) 의 중량-평균 분자량 M_w 는 10 900 g/mol 였다.

[0614] 중합체 조성물 P1-5) 의 제조

[0615] 표 5

	공급원료	양 (wt%)	함량(%)
초기 충전물	7 개의 EO 를 갖는 C ₁₃ C ₁₅ 옥소 방법 알코올	21.55	100.00
	물 ^{a)}	15.90	100.00
	이타콘산	7.22	100.00
공급물 1	아크릴산	37.80	100.00
공급물 2	개시제 ^{b)}	0.48	100.00
	물 ^{a)}	5.30	100.00
공급물 3	2-메르캅토에탄올	0.66	100.00
	소듐 하이포포스파이트	1.78	55.00
	물 ^{a)}	3.35	100.00

[0616]

[0617] a) 탈염수

[0618] b) 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘) 디히드로클로라이드 (CAS No. 2997-92-4)

[0619] 수득된 중합체 조성물 P1-5) 의 중량-평균 분자량 M_w 는 14 700 g/mol 였다.

[0620] 중합체 조성물 P1-6) 의 제조

[0621] 표 6

	공급원료	양 (wt%)	함량(%)
초기 충전물	7 개의 EO 를 갖는 C ₁₃ C ₁₅ 옥소 방법 알코올	24.85	100.00
	물 ^{a)}	15.51	100.00
	아크릴산	49.70	100.00
공급물 1	개시제 ^{b)}	0.35	100.00
	물 ^{a)}	4.62	100.00
공급물 2	2-메르캅토에탄올	0.10	100.00
	물 ^{a)}	4.87	100.00

[0622]

- [0623] a) 탈염수
- [0624] b) 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘) 디히드로클로라이드 (CAS No. 2997-92-4)
- [0625] 수득된 중합체 조성물 P1-6) 의 중량-평균 분자량 M_w 는 59 700 g/mol 였다.
- [0626] 중합체 조성물 P1-7) 의 제조
- [0627] 표 7

	공급원료	양 (wt%)	함량(%)
초기 충전물	7 개의 EO 를 갖는 C ₁₂ -C ₁₈ 지방 알코올	24.42	100.00
	물 a)	16.70	100.00
	공급물 1	아크릴산	48.92
공급물 2	개시제 b)	0.35	100.00
	물 a)	4.55	100.00
공급물 3	2-메르캅토에탄올	0.49	100.00
	소듐 하이포포스파이트	1.50	55.00
	물 a)	3.07	100.00

- [0628]
- [0629] a) 탈염수
- [0630] b) 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘) 디히드로클로라이드 (CAS No. 2997-92-4)
- [0631] 수득된 중합체 조성물 P1-7) 의 중량-평균 분자량 M_w 는 11 000 g/mol 였다.
- [0632] 중합체 조성물 P1-8) 의 제조
- [0633] 표 8

	공급원료	양 (wt%)	함량(%)
초기 충전물	7 개의 EO 를 갖는 C ₁₂ -C ₁₈ 지방 알코올	18.31	100.00
	물 a)	16.59	100.00
	공급물 1	아크릴산	54.93
공급물 2	개시제 b)	0.39	100.00
	물 a)	4.70	100.00
공급물 3	2-메르캅토에탄올	0.55	100.00
	소듐 하이포포스파이트	1.50	55.00
	물 a)	3.03	100.00

- [0634]
- [0635] a) 탈염수
- [0636] b) 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘) 디히드로클로라이드 (CAS No. 2997-92-4)
- [0637] 수득된 중합체 조성물 P1-8) 의 중량-평균 분자량 M_w 는 13 400 g/mol 였다.

II) 필름 제조를 위한 적용 용액의 제조

- [0639] 카르복시메틸 셀룰로오스의 필름 층 (CMC 필름 층) 에 대한 적용 용액 A 의 제조:
- [0640] 교반하면서 60°C 에서, 10 g 의 소듐 카르복시메틸 셀룰로오스 (Dow Wolff Cellulosics 사제 WALOCCEL® CRT 2000 PA, 고체 함량: 92%) 를 90 g 의 탈염수에 용해시켰다. 2.5 g 의 글리세롤을 이에 따라 제조된 100 g 의 카르복시메틸 셀룰로오스 용액에 첨가하였다. 용액을 80°C 로 가열하였다. 이후, 탈염수의 첨가에 의해, 용액의 카르복시메틸 셀룰로오스 농도를 6.9 중량% 로 조정하였다. 카르복시메틸 셀룰로오스 적용 용액을 잘 혼합하고 교반된 공기가 완전히 배출될 때까지 80°C 에서 가열하였다.
- [0641] 폴리비닐 알코올의 필름 층 (PVOH 필름) 에 대한 적용 용액 B1-B3 의 제조:

- [0642] 교반하면서 60℃ 에서, 20 g 의 고체 폴리비닐 알코올을 80 g 의 탈염수에 용해시켰다. 5.0 g 의 글리세롤을 이에 따라 제조된 100 g 의 폴리비닐 알코올 용액에 첨가하였다. 용액을 80℃ 로 가열하였다. 이후, 탈염수의 첨가에 의해, 용액의 폴리비닐 알코올 농도를 18.0 중량% 로 조정하였다. 폴리비닐 알코올 적용 용액을 잘 혼합하고 교반된 공기가 완전히 배출될 때까지 80℃ 에서 가열하였다.
- [0643] B1: 폴리비닐 알코올 = Kuraray 사제 Poval® 26-88, 비휘발성 성분: 97.5%
- [0644] B2: 폴리비닐 알코올 = Kuraray 사제 Poval® 40-88, 비휘발성 성분: 97.5%
- [0645] B3: 폴리비닐 알코올 = Kuraray 사제 Poval® 8-88, 비휘발성 성분: 97.5%
- [0646] 폴리비닐 알코올의 필름 층 (PVOH 필름) 에 대한 적용 용액 B4 의 제조
- [0647] 교반하면서 60℃ 에서, 20 g 의 고체 폴리비닐 알코올 (Kuraray 사제 Poval® 26-88, 비휘발성 성분: 97.5%) 을 80 g 의 탈염수에 용해시켰다. 2.0 g 의 글리세롤 및 0.20 g 의 7 개의 E0 를 갖는 C₁₃C₁₅ 옥소 방법 알코올을 이에 따라 제조된 100 g 의 폴리비닐 알코올 용액에 첨가하였다. 용액을 80℃ 로 가열하였다. 이후, 탈염수의 첨가에 의해, 용액의 폴리비닐 알코올 농도를 18.0 중량% 로 조정하였다. 폴리비닐 알코올 적용 용액을 잘 혼합하고 교반된 공기가 완전히 배출될 때까지 80℃ 에서 가열하였다.
- [0648] 염료 전사 억제제로서 작용하는 공중합체를 포함하는 필름 층 (DTI 필름) 에 대한 적용 용액 C 의 제조:
- [0649] 교반하면서, 51.55 g 의 1-비닐피롤리돈 및 1-비닐이미다졸의 공중합체 (BASF SE 사제 Sokalan® HP 56 과립, 고체 함량: 97%) 를 48.45 g 의 탈염수에 용해시켰다. 12.5 g 의 글리세롤을 제조된 100 g 의 염료 전사 억제제 용액에 첨가하였다. 이후, 탈염수의 첨가에 의해, 용액의 중합체 농도를 35.0 중량% 로 조정하였다. 중합체 적용 용액을 잘 혼합하고 교반된 공기가 완전히 배출될 때까지 80℃ 에서 가열하였다.
- [0650] 중합체 조성물 P1-1) 의 필름 층에 대한 적용 용액 D1 의 제조:
- [0651] 100 g 의 중합체 조성물 P1-1) 을 80℃ 로 가열하였다. 7.0 g 의 글리세롤의 첨가 후, 중합체 조성물의 농도를 탈염수로 60 중량% 까지 희석하였다. 적용 용액을 잘 혼합하고 교반된 공기가 완전히 배출될 때까지 80℃ 에서 가열하였다.
- [0652] 중합체 조성물 P1-2) 의 필름 층에 대한 적용 용액 D2 의 제조:
- [0653] 100 g 의 중합체 조성물 P1-2) 를 80℃ 로 가열하였다. 4.2 g 의 글리세롤의 첨가 후, 중합체 조성물의 농도를 탈염수로 65 중량% 까지 희석하였다. 적용 용액을 잘 혼합하고 교반된 공기가 완전히 배출될 때까지 80℃ 에서 가열하였다.
- [0654] 중합체 조성물 P1-3) 의 필름 층에 대한 적용 용액 D3 의 제조:
- [0655] 100 g 의 중합체 조성물 P1-3) 를 80℃ 로 가열하였다. 3.5 g 의 트리에틸렌 글리콜의 첨가 후, 중합체 조성물의 농도를 탈염수로 65 중량% 까지 희석하였다. 적용 용액을 잘 혼합하고 교반된 공기가 완전히 배출될 때까지 80℃ 에서 가열하였다.
- [0656] 중합체 조성물 P1-4) 의 필름 층에 대한 적용 용액 D4 의 제조:
- [0657] 100 g 의 중합체 조성물 P1-4) 를 80℃ 로 가열하였다. 3.5 g 의 트리에틸렌 글리콜의 첨가 후, 중합체 조성물의 농도를 탈염수로 65 중량% 까지 희석하였다. 적용 용액을 잘 혼합하고 교반된 공기가 완전히 배출될 때까지 80℃ 에서 가열하였다.
- [0658] 중합체 조성물 P1-5) 의 필름 층에 대한 적용 용액 D5 의 제조:
- [0659] 100 g 의 중합체 조성물 P1-5) 를 80℃ 로 가열하였다. 3.5 g 의 트리에틸렌 글리콜의 첨가 후, 중합체 조성물의 농도를 탈염수로 65 중량% 까지 희석하였다. 적용 용액을 잘 혼합하고 교반된 공기가 완전히 배출될 때까지 80℃ 에서 가열하였다.
- [0660] 중합체 조성물 P1-6) 의 필름 층에 대한 적용 용액 D6 의 제조:
- [0661] 100 g 의 중합체 조성물 P1-6) 를 80℃ 로 가열하였다. 7.0 g 의 글리세롤의 첨가 후, 중합체 조성물의 농도를 탈염수로 55 중량% 까지 희석하였다. 적용 용액을 잘 혼합하고 교반된 공기가 완전히 배출될 때까지 80℃ 에서 가열하였다.

- [0662] 중합체 조성물 P1-7) 의 필름 층에 대한 적용 용액 D7 의 제조:
- [0663] 100 g 의 중합체 조성물 P1-7) 을 80℃ 로 가열하였다. 7.0 g 의 글리세롤의 첨가 후, 중합체 조성물의 농도를 탈염수로 65 중량% 까지 희석하였다. 적용 용액을 잘 혼합하고 교반된 공기가 완전히 배출될 때까지 80℃ 에서 가열하였다.
- [0664] 중합체 조성물 P1-8) 의 필름 층에 대한 적용 용액 D8 의 제조:
- [0665] 100 g 의 중합체 조성물 P1-8) 을 80℃ 로 가열하였다. 7.0 g 의 글리세롤의 첨가 후, 중합체 조성물의 농도를 탈염수로 65 중량% 까지 희석하였다. 적용 용액을 잘 혼합하고 교반된 공기가 완전히 배출될 때까지 80℃ 에서 가열하였다.
- [0666] 폴리비닐피롤리돈의 필름 층 (PVP 필름) 에 대한 적용 용액 E 의 제조:
- [0667] 교반하면서 80℃ 에서, 273.5 g 의 고체 폴리-N-비닐피롤리돈 (BASF SE 사제 Sokalan® K30P) 을 273.5 g 의 탈염수에 용해시킨 후, 실온으로 냉각시켰다.
- [0668] 폴리비닐피롤리돈의 효소-함유 필름 층 (효소-함유 PVP 필름) 에 대한 적용 용액 F 의 제조:
- [0669] 0.75 g 의 효소 용액 (Novozymes 사제 Savinase 16L) 을 적용 용액 E 로서 제조된 15 g 의 PVP 용액에 첨가하고, 실온에서 교반하였다.
- [0670] III) 다층 필름의 제조
- [0671] 다층 필름의 제조를 위한 하기 실시예에서, 실시예 6) 을 제외하고 코팅을 웨트 온 드라이 (wet on dry) 로 실시하였다.
- [0672] 실시예 1a 및 1b:
- [0673] 2-층 필름: 폴리비닐 알코올의 제 1 층, 중합체 조성물 P1-1) 의 제 2 층
- [0674] 다층 필름의 제조를 위해, 자동 필름 어플리케이터 및 유니버설 어플리케이터 (Zehntner 사제) 를 사용하였다. 적용 용액 B1 을 유리 캐리어 (실시예 1a) 또는 갈바나이징된 스틸 시트로 만들어진 사전 에탄올-탈지 금속 캐리어의 표면에 적용하였다. 코팅 바의 갭 폭을 실온에서 건조 후, 30 μm (실시예 1a) 또는 20 μm (실시예 1b) 의 두께를 갖도록 선택하였다. 폴리비닐 알코올 층을 건조시킨 후, 80℃ 로 가열된 적용 용액 D1 을 적용하였다. 코팅 바의 갭 폭을 실온에서 건조 후, 필름의 전체 층 두께가 130 μm (실시예 1a) 또는 150 μm (실시예 1b) 가 되도록 조정하였다.
- [0675] 실시예 1c-1e:
- [0676] 2-층 필름: 폴리비닐 알코올의 제 1 층, 중합체 조성물 P1-2) 의 제 2 층
- [0677] 실시예 1c:
- [0678] 다층 필름의 제조를 위해, 자동 필름 어플리케이터 및 유니버설 어플리케이터 (Zehntner 사제) 를 사용하였다. 적용 용액 B1 을 갈바나이징된 스틸 시트로 만들어진 사전 에탄올-탈지 금속 캐리어의 표면에 적용하였다. 코팅 바의 갭 폭을 실온에서 건조 후, 51 μm 의 두께를 갖도록 선택하였다. 폴리비닐 알코올 층을 건조시킨 후, 80℃ 로 가열된 적용 용액 D2 를 적용하였다. 코팅 바의 갭 폭을 실온에서 건조 후, 필름의 전체 층 두께가 196 μm 가 되도록 조정하였다.
- [0679] 실시예 1d 를 실시예 1c 와 유사하게 실시하였다. 적용 용액 B2 및 D2 를 이용하였다. PVOH 층의 층 두께: 44 μm, 전체 층 두께 194 μm.
- [0680] 실시예 1e 를 실시예 1c 와 유사하게 실시하였다. 적용 용액 B3 및 D2 를 이용하였다. PVOH 층의 층 두께: 52 μm, 전체 층 두께 178 μm.
- [0681] 실시예 1f:
- [0682] 2-층 필름: 폴리비닐 알코올의 제 1 층, 중합체 조성물 P1-3) 의 제 2 층
- [0683] 다층 필름의 제조를 위해, 자동 필름 어플리케이터 및 유니버설 어플리케이터 (Zehntner 사제) 를 사용하였다. 적용 용액 B1 을 갈바나이징된 스틸 시트로 만들어진 사전 에탄올-탈지 금속 캐리어의 표면에 적용하였다. 코팅 바의 갭 폭을 실온에서 건조 후, 45 μm 의 두께를 갖도록 선택하였다. 폴리비닐 알코올 층을 건조

시킨 후, 80℃ 로 가열된 적용 용액 D3 를 적용하였다. 코팅 바의 갭 폭을 실온에서 건조 후, 필름의 전체 층 두께가 209 μm 가 되도록 조정하였다.

- [0684] 실시예 1g:
- [0685] 2-층 필름: 폴리비닐 알코올의 제 1 층, 중합체 조성물 P1-4) 의 제 2 층
- [0686] 실시예 1g 를 실시예 1f 와 유사하게 실시하였다. 적용 용액 B1 및 D4 를 이용하였다. PVOH 층: 43 μm, 전체 층 두께 198 μm.
- [0687] 실시예 1h:
- [0688] 2-층 필름: 폴리비닐 알코올의 제 1 층, 중합체 조성물 P1-5) 의 제 2 층
- [0689] 실시예 1h 를 실시예 1f 와 유사하게 실시하였다. 적용 용액 B1 및 D5 를 이용하였다. PVOH 층: 44 μm, 전체 층 두께 201 μm.
- [0690] 실시예 1i:
- [0691] 2-층 필름: 폴리비닐 알코올의 제 1 층, 중합체 조성물 P1-6) 의 제 2 층
- [0692] 실시예 1i 를 실시예 1c 와 유사하게 실시하였다. 적용 용액 B3 및 D6 를 이용하였다. PVOH 층: 28 μm, 전체 층 두께 133 μm.
- [0693] 실시예 1j:
- [0694] 2-층 필름: 폴리비닐 알코올의 제 1 층, 중합체 조성물 P1-7) 의 제 2 층
- [0695] 실시예 1j 를 실시예 1c 와 유사하게 실시하였다. 적용 용액 B1 및 D7 을 이용하였다. PVOH 층: 49 μm, 전체 층 두께 201 μm.
- [0696] 실시예 1k:
- [0697] 2-층 필름: 폴리비닐 알코올의 제 1 층, 중합체 조성물 P1-8) 의 제 2 층
- [0698] 실시예 1k 를 실시예 1c 와 유사하게 실시하였다. 적용 용액 B1 및 D8 을 이용하였다. PVOH 층: 54 μm, 전체 층 두께 246 μm.
- [0699] 실시예 1l:
- [0700] 3-층 필름: 폴리비닐 알코올의 제 1 층, 중합체 조성물 P1-2) 의 제 2 층, 폴리비닐 알코올의 제 3 층
- [0701] 다층 필름의 제조를 위해, 자동 필름 어플리케이터 및 유니버설 어플리케이터 (Zehntner 사제) 를 사용하였다. 적용 용액 B4 를 갈바나이징된 스틸 시트로 만들어진 사전 에탄올-탈지 금속 캐리어의 표면에 적용하였다. 코팅 바의 갭 폭을 실온에서 건조 후, 23 μm 의 두께를 갖도록 선택하였다. 폴리비닐 알코올 층을 건조시킨 후, 80℃ 로 가열된 적용 용액 D2 를 적용하였다. 코팅 바의 갭 폭을 실온에서 건조 후, 필름의 전체 층 두께가 155 μm 가 되도록 조정하였다. 이후, 적용 용액 B4 를 다시 적용하였다. 코팅 바의 갭 폭을 실온에서 건조 후, 필름의 전체 층 두께가 178 μm 가 되도록 조정하였다.
- [0702] 실시예 2:
- [0703] 2-층 필름: 1-비닐피롤리돈-1-비닐이미다졸 공중합체 (염료 전사 억제제) 의 제 1 층, 중합체 조성물 P1-1) 의 제 2 층
- [0704] 다층 필름의 제조를 위해, 자동 필름 어플리케이터 및 유니버설 어플리케이터 (Zehntner 사제) 를 사용하였다. 80℃ 로 가열된 적용 용액 C 를 실리콘 페이퍼의 표면에 적용하였다. 유니버설 어플리케이터의 코팅 바의 갭 폭을 실온에서 건조 후, 층이 4-5 mg/필름의 cm² 의 1-비닐피롤리돈-1-비닐이미다졸 공중합체의 평량을 갖도록 선택하였다. 중합체 층을 건조시킨 후, 80℃ 로 가열된 적용 용액 D1 을 적용하였다. 코팅 바의 갭 폭을 실온에서 건조 후, 2-층 필름이 14-16 mg 의 중합체 조성물/필름의 cm² 이 되도록 조정하였다.
- [0705] 실시예 3:
- [0706] 2-층 필름: 카르복시메틸 셀룰로오스의 제 1 층, 중합체 조성물 P1-1) 의 제 2 층
- [0707] 다층 필름의 제조를 위해, 자동 필름 어플리케이터 및 유니버설 어플리케이터 (Zehntner 사제) 를 사용하였다.

80℃ 로 가열된 적용 용액 A 를 사전 에탄올-탈지 갈바나이징된 스틸 시트의 표면에 적용하였다. 유니버설 어플리케이션어의 코팅 바의 갭 폭을 실온으로 건조 후, 층이 8-10 mg/필름의 cm² 의 카르복시메틸 셀룰로오스의 평량을 갖도록 선택하였다. 카르복시메틸 셀룰로오스 층을 건조시킨 후, 80℃ 로 가열된 적용 용액 D1 을 적용하였다. 코팅 바의 갭 폭을 실온에서 건조 후, 2-층 필름이 14-16 mg 의 중합체 조성물/필름의 cm² 를 갖도록 조정하였다.

[0708] 실시예 4:

[0709] 3-층 필름: 폴리비닐 알코올의 제 1 층, 중합체 조성물 P1-1 의 제 2 층; 1-비닐피롤리돈-1-비닐이미다졸 공중합체 (염료 전사 억제제) 의 제 3 층

[0710] 다층 필름의 제조를 위해, 자동 필름 어플리케이션 및 유니버설 어플리케이션 (Zehntner 사제) 를 사용하였다. 적용 용액 B4 를 사전 에탄올-탈지 갈바나이징된 스틸 시트의 표면에 적용하였다. 유니버설 어플리케이션어의 코팅 바의 갭 폭을 실온으로 건조 후, 층이 5-6 mg/필름의 cm² 의 폴리비닐 알코올 평량을 갖도록 선택하였다. 폴리비닐 알코올 층을 건조시킨 후, 80℃ 로 가열된 적용 용액 D1 을 적용하였다. 코팅 바의 갭 폭을 실온에서 건조 후, 2-층 필름이 20 - 25 mg 의 중합체 조성물 P1-1/필름의 cm² 를 갖도록 조정하였다. 이후, 80℃ 로 가열된 적용 용액 C 를 건조된 제 2 층에 적용하였다. 코팅 바의 갭 폭을 실온에서 건조 후, 3-층 필름이 8-10 mg 의 1-비닐피롤리돈-1-비닐이미다졸 공중합체/필름의 cm² 를 갖도록 조정하였다.

[0711] 실시예 5:

[0712] 3-층 필름: 카르복시메틸 셀룰로오스의 제 1 층, 비닐피롤리돈-1-비닐-이미다졸 공중합체 (염료 전사 억제제) 의 제 2 층, 중합체 조성물 P1-1) 의 제 3 층

[0713] 다층 필름의 제조를 위해, 자동 필름 어플리케이션 및 유니버설 어플리케이션 (Zehntner 사제) 를 사용하였다. 80℃ 로 가열된 적용 용액 A 를 사전 에탄올-탈지 갈바나이징된 스틸 시트의 표면에 적용하였다. 유니버설 어플리케이션어의 코팅 바의 갭 폭을 실온으로 건조 후, 층이 10-15 mg/필름의 cm² 의 카르복시메틸 셀룰로오스의 평량을 갖도록 선택하였다. 카르복시메틸 셀룰로오스 층을 건조시킨 후, 80℃ 로 가열된 적용 용액 C 를 적용하였다. 코팅 바의 갭 폭을 실온에서 건조 후, 2-층 필름이 3-5 mg 의 비닐피롤리돈-1-비닐이미다졸 공중합체/필름의 cm² 를 갖도록 조정하였다. 이후, 80℃ 로 가열된 적용 용액 D1 을 건조된 제 2 층에 적용하였다. 코팅 바의 갭 폭을 실온에서 건조 후, 3-층 필름이 25-30 mg 의 중합체 조성물/필름의 cm² 를 갖도록 조정하였다.

[0714] 실시예 6a, 6b 및 6c: (웨트-온-웨트 제조)

[0715] 2-층 필름: 폴리비닐 알코올의 제 1 층, 중합체 조성물 P1-1) 의 제 2 층

[0716] 다층 필름의 제조를 위해, 자동 필름 어플리케이션 및 상이한 코팅 바 폭 (전면 코팅 바 폭 60 mm 및 후면 코팅 바 폭 100 mm) 을 갖는 2 개의 유니버설 어플리케이션 (Zehntner 사제) 를 사용하였다 (후자는 연속으로 배열됨). 적용 용액 B1 을 전면 코팅 바 이전의 중합체 필름 (Hostaphan Mitsubishi 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름) 에 적용하고, 80℃ 로 가열된 적용 용액 D1 을 두 코팅 바 사이에서 적용하였다. 두 코팅 바의 갭 폭을 실온에서 건조 후, 하부 PVOH 층이 10 μm (6a), 20 μm (6b) 또는 30 μm (6c) 의 두께를 갖고, 필름의 전체 층 두께가 110 μm (6a), 130 μm (6b) 또는 150 μm (6c) 가 되도록 선택하였다.

[0717] 실시예 7a:

[0718] 2-층 필름: 중합체 조성물 P1-1) 의 제 1 층, 폴리비닐피롤리돈 동중합체의 제 2 층

[0719] 다층 필름의 제조를 위해, 자동 필름 어플리케이션 및 유니버설 어플리케이션 (Zehntner 사제) 를 사용하였다. 80℃ 로 가열된 적용 용액 D1 을 중합체 필름 (Hostaphan Mitsubishi 폴리에스테르 필름) 의 표면에 적용하였다. 코팅 바의 갭 폭을 실온에서 건조 후, 층이 10 mg/cm² 의 평량을 갖도록 선택하였다. 중합체 조성물 P1-1) 의 층을 건조시킨 후, 적용 용액 E 를 적용하였다. 코팅 바의 갭 폭을 실온에서 건조 후, 전체 필름의 평량이 20 mg/cm² 가 되도록 조정하였다.

[0720] 실시예 7b:

[0721] 2-층 필름: 중합체 조성물 P1-1) 의 제 1 층, 효소-함유 폴리비닐피롤리돈 동중합체의 제 2 층

[0722] 다층 필름의 제조를 위해, 자동 필름 어플리케이션 및 유니버설 어플리케이션 (Zehntner 사제) 를 사용하였다.

80°C 로 가열된 적용 용액 D1 을 중합체 필름 (Hostaphan Mitsubishi 폴리에스테르 필름) 의 표면에 적용하였다. 코팅 바의 갭 폭을 실온에서 건조 후, 층이 10 mg/cm² 의 평량을 갖도록 선택하였다. 중합체 조성물 P1-1) 의 층을 건조시킨 후, 적용 용액 F 를 적용하였다. 코팅 바의 갭 폭을 실온에서 건조 후, 전체 필름의 평량이 20 mg/cm² 가 되도록 조정하였다.

- [0723] 실시예 8:
- [0724] 3-층 필름 (두 필름의 라미네이션): 필름 1: 폴리비닐 알코올의 제 1 층, 중합체 조성물 P1-1) 의 제 2 층, 필름 2: 폴리비닐 알코올의 모노라미나 필름
- [0725] 실시예 1 및 6 에 기재된 바, 2-층 필름을 적용 용액 B1 및 중합체 조성물 P1-1) 으로부터 제조한다. 고온 영역 또는 고온 대류 공기 스트림과의 접촉을 통해 또는 약한 적외선에 의해 또는 불완전 건조 (즉, 환경에 의한 평형 습도의 달성 이전에) 에 의해 표면을 가열시킴으로써, 점착성 표면을 갖는 중합체 조성물 P1-1) 의 층을 제조할 수 있다. 제 2 필름 (폴리비닐 알코올 필름, Kuraray 사제 Monosol M8630, 76 μm) 을 점착성 표면에 적용하여 이후 건조 및 냉각되는 두 필름의 라미네이트를 형성한다.
- [0726] 비교예 A 및 B (모노라미나 필름):
- [0727] 모노라미나 필름의 제조를 위해, 자동 필름 어플리케이터 및 유니버설 어플리케이터 (Zehntner 사제) 를 사용한다. 80°C 로 가열된 적용 용액 D1 을 실리콘 페이퍼의 표면에 적용한다. 코팅 바의 갭 폭을 실온에서 건조 후, 필름의 전체 층 두께가 95-100 μm (A) 또는 130 μm (B) 가 되도록 조정한다.
- [0728] 비교예 C (모노라미나 필름)
- [0729] 모노라미나 필름의 제조를 위해, 자동 필름 어플리케이터 및 유니버설 어플리케이터 (Zehntner 사제) 를 사용한다. 80°C 로 가열된 적용 용액 D3 를 실리콘 페이퍼의 표면에 적용한다. 코팅 바의 갭 폭을 실온에서 건조 후, 필름의 전체 층 두께가 173 μm 가 되도록 조정한다.
- [0730] 비교예 D (모노라미나 필름)
- [0731] 모노라미나 필름의 제조를 위해, 자동 필름 어플리케이터 및 유니버설 어플리케이터 (Zehntner 사제) 를 사용한다. 80°C 로 가열된 적용 용액 D8 을 실리콘 페이퍼의 표면에 적용한다. 코팅 바의 갭 폭을 실온에서 건조 후, 필름의 전체 층 두께가 168 μm 가 되도록 조정한다.
- [0732] 두께 측정:
- [0733] 직경이 5 mm 인 플랫폼, 원형 스타일러스 (stylus) 를 갖는 디지털 게이지 (Mitutoyo Absolute Digimatic gauge, ID-H 모델) 을 이용하여 필름 두께를 측정하였다. 필름 당 평균 10 개 이상의 측정 위치에 걸쳐 두께를 측정하였다. 층 두께 변동은 ± 10% 범위 내이다.
- [0734] 인장 시험:
- [0735] 기계적 필름 특성을 시험하기 위해, 유니버설 시험기 (Zwick GmbH, 모델 TMTC-FR2.5TN.D09) 에서 필름 스트립 상에서 인장 시험을 실시하였다. 목적은 다중라미나 필름의 층 구조로 인한 개선된 기계적 특성의 측정이었다. 제조된 필름은 수 일 동안 저장 후 주변 습도 (20-25°C 에서 35-40% 상대 습도) 와 수축 평형 (sorption equilibrium) 이었다. 20 mm 폭의 스트립을 필름으로부터 절단하고, 30 mm 의 클램프 분리 (= 개시 길이 L₀) 로 시험기에 클램핑하였다. 주변 조건 하에서 힘 제어 하에 개시 속도 2.0 mm/min 로 인장 시험을 실시하였다. 각각의 필름 유형에 대해, 적어도 3 번의 독립적인 인장 시험을 실시하였다. 실험은 기계적 특성의 평가를 위한, 특징적인 파라미터, 예를 들어 최대 힘 및 연신율 (길이/개시 길이의 변화) 를 확인하는데 사용될 수 있다. 인장 시험에 관한 추가의 정보는 표준 ISO 527-1 및 ASTM D882-12 에서 확인될 수 있다. 결과를 표 9 에 나타낸다.

[0736] 표 9: 인장 시험 결과

	인장 강도 [1N/mm ² = 1000kPa]	연신율 [%]	최대 인장력 [N]
실시예 A	2.718	60	5.9
실시예 B	2.642	78	7.6
실시예 C	1.078	36	3.7
실시예 D	1.381	38	4.6
실시예 1a	12.857	315	34.2
실시예 1b	6.059	131	20.5
실시예 1c	9.242	278	36.2
실시예 1d	8.084	191	33.8
실시예 1e	6.576	247	26.0
실시예 1f	7.092	214	28.5
실시예 1g	6.518	278	25.3
실시예 1h	5.193	203	18.3
실시예 1i	7.402	243	19.7
실시예 1j	5.264	222	21.2
실시예 1k	5.346	269	21.6
실시예 1l	5.604	280	20.0
실시예 6a	6.603	159	14.8
실시예 6b	10.569	240	27.5
실시예 6c	11.632	243	35.1

[0737]

[0738] 세척 시험:

[0739] A) 본 발명의 필름 (실시예 2, 4 및 5) 의 염료 전사-억제 작용을 하기와 같이 측정하였다:

[0740] A1) 필름의 첨가와 함께, 백색 시험 패브릭 및 폴리에스테르 발라스트 패브릭의 존재 하에서 40°C 에서 선택된 색상 패브릭 (EMPA 130, 133) 을 세척하였다. 세척액을 pH 8 로 조정하였다. 세척 사이클 후, 패브릭을 행구고, 회전시키고, 건조시켰다. 염료 전사-억제 작용을 측정하기 위해, 백색 시험 패브릭의 얼룩을 광도 측정 수단을 이용하여 확인하였다. 560 nm (EMPA 130) 또는 600 nm (EMPA 133) 에서 Datalogic 광도계 (Elrepho 2000) 로 반사율을 측정하였다. 표 10 은 세척 조건을 나타내고, 표 11 및 12 는 세척 결과를 나타낸다.

[0741] 표 10: 세척 조건:

기계	룬더-오-미터, LP2 형, SDL Atlas Inc., USA
세척액	250 ml 물
세척 기간/세척 온도	40°C 에서 20 min
리큐어 비	1:12.5
세척 사이클	1
물 경도	2.5 mmol/l Ca ²⁺ :Mg ²⁺ :HCO ₃ ⁻ 4:1:8
발라스트 패브릭	5 g wfk 30 폴리에스테르 패브릭
색상 패브릭	1 g EMPA 130 ³⁾ 1 g EMPA 133 ⁴⁾
시험 패브릭	10 g wfk 10 A ¹⁾ 5g wfk 20 A ²⁾

[0742]

[0743] 투여량: 50 ppm 의 염료 전사 억제제 (DTI) 가 세척액에 존재하도록 필름의 양을 선택하였다. 사용된 비교는 적용 용액 D 로부터 제조된 DTI 가 없는 모노라미나 필름이며, 이는 실온에서 건조 후, 14-16 mg 의 중합체 조성물/필름의 cm² 을 가졌다.

- [0744] ¹⁾ wfk 10 A 면 패브릭, 반사율 80.8 (540 nm), 82.1 (600 nm)
- [0745] ²⁾ wfk 20 A 폴리에스테르-면 패브릭, 반사율 82.7% (540 nm), 82.7 (600 nm)
- [0746] ³⁾ Direct Red 83.1 로 염색된 EMPA 130 면 패브릭
- [0747] ⁴⁾ Direct Blue 71 로 염색된 EMPA 133 면 패브릭
- [0748] ¹⁾²⁾ 제조사/공급사: wfk Testgewebe GmbH, Bruggen, Germany
- [0749] ^{3,4)} 제조사/공급사: EMPA Testmaterialien AG, Sankt Gallen, Switzerland

[0750] 표 11: EMPA 130 색상 패브릭에 대한 세척 결과 (% 반사율의 평가)

필름	wfk 10 A	wfk 20 A
DTI 없음	74.4	77.3
Ex. 2	81.4	82.6
Ex. 4	81.4	82.4
Ex. 5	81.3	82.0

- [0751]
- [0752] 표 12: EMPA 133 색상 패브릭에 대한 세척 결과 (% 반사율의 평가)

필름	wfk 10 A	wfk 20 A
DTI 없음	64.4	67.5
Ex. 2	81.7	82.6
Ex. 4	81.6	82.1
Ex. 5	81.8	81.9

- [0753]
- [0754] A2) 액체 세척 조성물 (세척액의 투여량 5 g/l) 의 존재 하에서 세척 시험 A1) 을 실시하였다. 표 13 은 액체 세척 조성물의 조성을 나타내고, 표 14 및 표 15 는 세척 결과를 나타낸다.

[0755] 표 13: 액체 세척 조성물의 조성

성분	[wt%]
7 개의 EO 를 갖는 C ₁₃ C ₁₅ 옥소 방법 알코올	5.4
선형 도데실벤젠술포산	5.5
코코넛 지방산 K 12-18	2.4
2 개의 EO 를 갖는 C ₁₂ C ₁₄ 지방 알코올 에테르 술페이트, Na 염	5.4
KOH	2.2
1,2 프로필렌 글리콜	6.0
에탄올	2.0
물	100 까지

- [0756]
- [0757] 표 14: EMPA 130 색상 패브릭에 대한 세척 결과 (% 반사율의 평가)

필름	wfk 10 A	wfk 20 A
DTI 없음	72.9	77.0
Ex. 2	81.5	82.6
Ex. 4	81.5	82.1
Ex. 5	81.9	82.5

[0758]

[0759] 표 15: EMPA 133 색상 패브릭에 대한 세척 결과 (% 반사율의 평가)

필름	wfk 10 A	wfk 20 A
DTI 없음	63.8	69.1
Ex. 2	82.4	82.7
Ex. 4	81.8	82.5
Ex. 5	82.1	82.8

[0760]

[0761]

B) 본 발명의 필름 (실시예 3 및 5) 의 회색화-억제 효과를 하기와 같이 측정하였다:

[0762]

B1) 필름의 첨가와 함께, EMPA 101/SBL 2004 오염물 캐리어의 존재 하에서 40°C 에서 선택된 시험 패브릭을 세척하였다. 세척액을 pH 8 로 조정하였다. 세척 사이클 후, 시험 패브릭을 행구고, 회전시켰다. 세척 사이클을, 수분이 있는 시험 패브릭으로, 필름의 또 다른 첨가와 함께 새로운 오염물 캐리어의 존재 하에서 2회 더 반복하였다. 마지막으로, 시험 패브릭을 건조시켰다. 회색화-억제 효과를 측정하기 위해, 시험 패브릭의 회색화를 광도측정에 의해 확인하였다. 460 nm 에서 Datacolor 광도계 (Elrepho 2000) 로 반사율을 측정하였다. 표 16 은 세척 조건을 나타내고, 표 17 은 세척 결과를 나타낸다.

[0763]

표 16: 세척 조건:

기계	론더-오-미터, LP2 형, SDL Atlas Inc., USA
세척액	250 ml 물
세척 기간/세척 온도	40°C 에서 20 min
리큐어 비	1:10
세척 사이클	3
물 경도	2.5 mmol/l Ca ²⁺ :Mg ²⁺ :HCO ₃ ⁻ 4:1:8
오염물 담체	1.25 g EMPA 101 ⁵⁾ 1.25 g SBL 2004 ⁶⁾
시험 패브릭, 각각 10 cm*10 cm	wfk 10A, wfk 80A, wfk12A, EMPA 221 ¹⁾ wfk 20A ²⁾ wfk 30A ³⁾ EMPA 406 ⁴⁾

[0764]

[0765]

투여량: 50 ppm 의 카르복시메틸 셀룰로오스 (CMC) 가 세척액에 존재하도록 필름의 양을 선택하였다. 사용된 비교는 적용 용액 D1 로부터 제조된 CMC 가 없는 모노라미나 필름이며, 이는 실온에서 건조 후, 14-16 mg 의 중합체 조성물/필름의 cm² 을 가졌다. CMC 가 없는 모노라미나 필름의 양을 250 ppm 의 중합체 조성물이 세척액에 존재하도록 선택하였다.

[0766]

¹⁾ 면 패브릭

[0767]

wfk 10A, 반사율 81.8

[0768]

wfk 80A, 반사율 85.7

[0769]

wfk 12A, 반사율 94.4

[0770]

EMPA 221, 반사율 87.1

[0771]

²⁾ wfk 20 A 폴리에스테르 면 패브릭, 반사율 83.4%

[0772]

³⁾ wfk 30 A 폴리에스테르 패브릭, 반사율 81.2

[0773]

⁴⁾ EMPA 406 폴리아미드 패브릭, 반사율 77.1%

[0774]

⁵⁾ EMPA 101, 그을음/올리브 오일

[0775]

⁶⁾ SBL 2004, 오염물-라텐 견본

[0776] 1),2),3),6) 제조사/공급사: wfk Testgewebe GmbH, Bruggen, Germany

[0777] 1),4),5) 제조사/공급사: EMPA Testmaterialien AG, Sankt Gallen, Switzerland

[0778] 표 17: 세척 결과 (% 반사율의 평가)

필름	면 패브릭에 대한 총합	wfk 20 A, 30 A, EMPA 406 에 대한 총합
필름 없음	251.8	165.7
CMC 미포함 필름	273.3	176.2
필름 ex. 3	304.3	180.9
필름 ex. 5	302.2	197.1

[0779]

[0780] B2) 액체 세척 조성물 (세척액의 투여량 5 g/l, 조성은 표 13 참조) 의 존재 하에서 세척 시험 B1) 을 실시하였다. 첨가된 필름의 양을 100 ppm 의 카르복시메틸 셀룰로오스 (CMC) 가 세척액에 존재하도록 선택하였다. 세척 결과를 표 18 에 나타낸다.

[0781] 표 18: 세척 결과 (% 반사율의 평가)

필름	면 패브릭에 대한 총합	wfk 20 A, 30 A, EMPA 406 에 대한 총합
CMC 없음	275.3	215.6
Ex. 3	314.4	216.3
Ex. 5	318.2	227.0

[0782]

[0783] B3) Ex. 1c 로부터의 2-층 필름의 첨가와 함께, 세척 시험 B1) 을 실시하였다. 세척액 중 필름의 양은 300 ppm 이었다. 사용된 비교는 폴리비닐 알코올의 1-층 필름 (Kuraray 사제 Monosol M8630, 76 μm) 이었으며, 이는 300 ppm 의 양으로 첨가되었다. 세척 결과는 표 19 에 나타낸다.

[0784] 표 19: 세척 결과 (% 반사율의 평가)

	면 패브릭에 대한 총합	wfk 20 A, 30 A, EMPA 406 에 대한 총합
필름 없음	252.7	165.2
PVOH 필름 (Monosol)	253.2	165.8
ex. 1c 로부터의 필름	279.5	180.9

[0785]

[0786] C) 효소-함유 필름 (실시에 7b) 의 세척 효과를 하기와 같이 측정하였다:

[0787] 필름의 첨가와 함께, 면 발라스트 패브릭의 존재 하에서 25°C 에서 선택된 색상 패브릭을 세척하였다. 세척액을 pH 8 로 조정하였다. 세척 사이클 후, 시험 패브릭을 행구고, 회전시키고, 건조시켰다. 세척 효과를 측정하기 위해, 세척 사이클 전후에 시험 패브릭의 반사율을 광도측정으로 측정하였다. 460 nm 에서 Daticolor (Elrepho 2000) 로 반사율을 측정하였다. 세척 조건은 표 20 에 나타나고 결과는 표 21 에 나타낸다.

[0788] 표 20: 세척 조건:

기계	론더-오-미터, LP2 형, SDL Atlas Inc., USA
세척액	250 ml 물
세척 기간/세척 온도	25°C 에서 30 min
리큐어 비	1:12.5
세척 사이클	1
물 경도	2.5 mmol/l Ca ²⁺ :Mg ²⁺ :HCO ₃ ⁻ 4:1:8
투여량	425 mg/l 의 ex. 7a 필름 (효소 없음) 또는 425 mg/l 의 ex. 7b 필름 (효소-함유)
시험 패브릭	시험 1: 4 x 2.5 g EMPA 117 ¹⁾ 시험 2: 4 x 2.5 g CFT C-10 ²⁾
발라스트 패브릭	시험 1 및 2: 각각 10 g 면 패브릭

[0789]

[0790] ¹⁾ 혈액, 우유 및 인디언 잉크로 얼룩진 EMPA 117 폴리에스테르-면 패브릭, 반사율 8.0%

[0791] ¹⁾ 제조사/공급사: EMPA Testmaterialien AG, Sankt Gallen, Switzerland

[0792] ²⁾ 안료, 오일 및 우유로 얼룩진 CFT C-10 면 패브릭, 반사율 33.6%

[0793] ²⁾ 제조사/공급사: Center for Testmaterials B.V., Vlaardingen, the Netherlands

[0794] 표 21: 세척 결과 (% 반사율의 평가)

필름	EMPA 117 (T1)	CFT C-10 (T2)
Ex. 7a	13.2	37.6
Ex. 7b	19.3	40.2

[0795]

[0796] D) 본 발명의 필름 1a 및 1c 의 첨가와 함께, 발라스트 면 패브릭의 존재 하에서 40°C 에서 선택된 오염된 패브릭을 세척하였다. 세척 사이클 후, 패브릭을 행구고, 회전시키고, 건조시켰다.

[0797] 세척 효과를 측정하기 위해, 세척 전후에 오염된 패브릭의 반사율을 460 nm 에서 Datacolor (Elrepho 2000) 의 광도계로 측정하였다. 반사율 값이 높을수록, 세척 능력은 더 양호하다. 세척 조건은 표 22 에 나타나고 결과는 표 23 에 나타난다.

[0798] 표 22: 세척 조건

기계	론더-오-미터, LP2 형, SDL Atlas Inc., USA
세척액	250 ml
세척 기간/세척 온도	40°C 에서 20 min
세탁 세제	Persil Duo Caps, D (캡슐 당 25 g)
세탁 세제 투여량	5 g/l
필름 투여량	0.25 g/l (필름의 교체 함량 기준 중량, 2 h 동안 120°C 에서 공기 순환 캐비닛에서 건조 후 측정됨)
리큐어 비	1:12.5
세척 사이클	1
물 경도	2.5 mmol/l Ca ²⁺ :Mg ²⁺ :HCO ₃ ⁻ 4:1:8 4.0 mmol/l Ca ²⁺ :Mg ²⁺ :HCO ₃ ⁻ 4:1:8
벨러스트 패브릭	10 g 283 면 패브릭
벨러스트 패브릭 + 오염된 패브릭의 총합	20 g
오염된 패브릭	10 g wfk 10 J ¹⁾ 10 g CFT C-03 ²⁾ 10 g EMPA 117 ³⁾ 10 g EMPA 125 ⁴⁾

[0799]

[0800] ¹⁾ 차 (tea) 로 얼룩진 wfk 10 J 면 패브릭, 반사율 28.5%

[0801] ²⁾ 초콜릿 밀크셰이크-/그을음으로 얼룩진 CFT C-03 면 패브릭, 반사율 33.3%

[0802] ³⁾ 혈액-/우유-/인디언 잉크로 얼룩진 EMPA 117 면/폴리에스테르 블렌드 패브릭, 반사율 8.0%

[0803] ⁴⁾ 계면활성제 시험을 위한 EMPA 125 면 패브릭, 반사율 21.0 %

[0804] 오염된 패브릭의 총 반사율: 90.8%

[0805] ¹⁾ 제조사/공급사: wfk Testgewebe GmbH, Bruggen, Germany

[0806] ²⁾ 제조사/공급사: CFT - Center for Testmaterials B.V. Vlaardingen, the Netherlands

[0807] ³⁾⁴⁾ 제조사/공급사: EMPA Testmaterialien AG, Sankt Gallen, Switzerland

[0808] 표 23: 세척 결과 (% 반사율의 평가, 보고된 수치는 모든 4 개의 오염된 패브릭에 대한 총 합계임)

필름	총 반사율 (2.5 mmol/l 물 경도)	총 반사율 (4.0 mmol/l 물 경도)
없음	134.8	120.1
Ex. 1a	155.5	136.6
Ex. 1c	155.2	140.2

[0809]