

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2020-502326
(P2020-502326A)

(43) 公表日 令和2年1月23日(2020.1.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 1 1 D 7/22 (2006.01)	C 1 1 D 7/22	4 H 0 0 3
C 1 1 D 3/37 (2006.01)	C 1 1 D 3/37	4 J 0 1 1
C O 8 F 283/06 (2006.01)	C O 8 F 283/06	4 J 0 2 6
C O 8 F 2/44 (2006.01)	C O 8 F 2/44	B

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 86 頁)

(21) 出願番号 特願2019-531958 (P2019-531958)	(71) 出願人 508020155 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロッパ BASF SE ドイツ連邦共和国 67056 ルートヴ イヒスハーフェン・アム・ライン カール -ボッシュ-シュトラッセ 38 Carl-Bosch-Strasse 38, 67056 Ludwigsha fen am Rhein, Germa ny
(86) (22) 出願日 平成29年12月15日(2017.12.15)	(74) 代理人 110002572 特許業務法人平木国際特許事務所
(85) 翻訳文提出日 令和1年8月2日(2019.8.2)	
(86) 国際出願番号 PCT/EP2017/083133	
(87) 国際公開番号 W02018/109201	
(87) 国際公開日 平成30年6月21日(2018.6.21)	
(31) 優先権主張番号 16204781.5	
(32) 優先日 平成28年12月16日(2016.12.16)	
(33) 優先権主張国・地域又は機関 欧州特許庁 (EP)	
(31) 優先権主張番号 17189669.9	
(32) 優先日 平成29年9月6日(2017.9.6)	
(33) 優先権主張国・地域又は機関 欧州特許庁 (EP)	

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 洗浄用及び清浄用多層フィルム、その製造方法及び使用

(57) 【要約】

本発明は、少なくとも1種の ， -エチレン性不飽和カルボン酸又はその塩もしくは無水物を含有するモノマー組成物のラジカル重合によって得ることができるポリマー組成物を含有するか又はポリマー組成物からなる少なくとも1つの層を含む洗浄用及び清浄用多層フィルムであって、ラジカル重合が、少なくとも1種のポリエーテル構成成分の存在下で行われる、多層フィルムに関する。本発明はさらに、このような多層フィルムを製造する方法、このような多層フィルムの使用、及びこのような多層フィルムを含むか又はそれからなる洗浄用又は清浄用組成物部分のための被覆又はコーティングに関する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

分子1つ当たり平均3~12個のアルキレンオキシド単位を有する少なくとも1種の $C_8 \sim C_{18}$ -アルキルポリオキシアルキレンエーテル(PE)の存在下で、 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ エチレン性不飽和モノ-及びジカルボン酸、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$ エチレン性不飽和モノ-及びジカルボン酸の塩、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$ エチレン性不飽和モノ-及びジカルボン酸の無水物、並びにそれらの混合物から選択される少なくとも1種のモノマー(A)を含むモノマー組成物(M1)のフリーラジカル重合によって得ることができるポリマー組成物(P1)を含むか又はそれからなる少なくとも1つの層を含む、洗浄活性及び清浄活性のある多層フィルム。

【請求項 2】

- 天然及び修飾多糖類、
 - ビニルアルコール、ビニルエステル、アルコキシル化ビニルアルコール又はそれらの混合物から誘導される繰り返し単位を含むホモ及びコポリマー、
 - N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルイミダゾール、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、直前の3種のモノマーの塩、ビニルピリジンN-オキシド、N-カルボキシメチル-4-ビニルピリジウムハロゲン化物、及びそれらの混合物から選択される少なくとも1種の共重合モノマーを含むホモ及びコポリマー、
 - アクリル酸及び/又はメタクリル酸のホモ及びコポリマー、特にアクリル酸、アクリル酸塩及びそれらの混合物から選択される少なくとも1種の共重合アクリル酸モノマー、並びにマレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸塩及びそれらの混合物から選択される少なくとも1種の共重合マレイン酸モノマーを含むコポリマー、
 - アクリル酸、メタクリル酸、その塩及びそれらの混合物から選択される少なくとも1種の共重合(メタ)アクリルモノマー、並びに(メタ)アクリル酸の $C_1 \sim C_8$ -アルキルエステル、 $C_2 \sim C_{10}$ オレフィン、スチレン及び $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$ メチルスチレンから選択される少なくとも1種の共重合疎水性モノマーを含むコポリマー、
 - マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸塩及びそれらの混合物から選択される少なくとも1種の共重合マレイン酸モノマー、並びに少なくとも1種の共重合 $C_2 \sim C_8$ オレフィンを含むコポリマー、
 - アクリルアミド及び/又はメタクリルアミドのホモ及びコポリマー、
 - ポリアミノ酸、
 - 水溶性又は水分散性ポリアミド、
 - ポリアルキレングリコール、ポリアルキレングリコールのモノ又はジエーテル、並びに
 - それらの混合物
 から選択される少なくとも1種のポリマー(P2)を含むか又はそれからなる少なくとも1つのさらなる層を含む、請求項 1 に記載の多層フィルム。

【請求項 3】

ポリマー(P2)が、

- セルロースエーテル及びセルロースエステル、
 - ビニルアルコール、ビニルエステル、アルコキシル化ビニルアルコール又はそれらの混合物から誘導される繰り返し単位を含むホモ及びコポリマー、
 - ポリビニルピロリドンホモポリマー、ポリビニルイミダゾールホモポリマー、共重合されたビニルピロリドン及びビニルイミダゾールを含むコポリマー、ポリビニルピリジンN-オキシド、ポリ-N-カルボキシメチル-4-ビニルピリジウムハロゲン化物から選択されるポリマー、
 - それらの混合物
 から選択される、請求項 2 に記載の多層フィルム。

【請求項 4】

ポリマー(P2)が、セルロース誘導體、好ましくは、カルボキシアルキルセルロース及びその塩、スルホアルキルセルロース及びその塩、セルロースの酸性硫酸エステル塩、アル

10

20

30

40

50

キルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、ヒドロキシアルキルアルキルセルロース、並びにこれらのセルロース誘導体の2つ以上の混合物から選択される、請求項2又は3に記載の多層フィルム。

【請求項5】

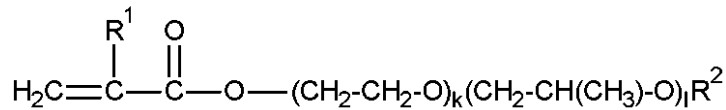
モノマー組成物M1)が、少なくとも1種のモノマーA)に加えて、オレフィン性不飽和スルホン酸、オレフィン性不飽和スルホン酸の塩、オレフィン性不飽和ホスホン酸、オレフィン性不飽和ホスホン酸の塩、及びそれらの混合物から選択される少なくとも1種のモノマーB)を含む、請求項1～4のいずれか一項に記載の多層フィルム。

【請求項6】

モノマー組成物M1)が、
C1)フリーラジカル重合可能な、 α -エチレン性不飽和二重結合を有する窒素複素環化合物、
C2)アミド基を含むモノマー、
C3)一般式(I.a)及び(I.b)

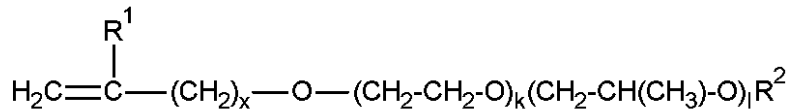
10

【化1】



(I.a)

20



(I.b)

[式中、

アルキレンオキシド単位の配列は、任意であり、

xは、0、1又は2であり、

k及びlは、独立に、0～100の整数であり、k及びlの合計は、少なくとも2、好ましくは、少なくとも5であり、

R¹は、水素又はメチルであり、

R²は、水素又はC₁～C₄-アルキルである]

の化合物、

並びに前述のモノマーC1)～C3)の2つ以上の混合物

から選択される少なくとも1種のコモノマーC)をさらに含む、請求項1～5のいずれか一項に記載の多層フィルム。

【請求項7】

モノマー組成物M1)が、総重量に対して、0.1重量%未満、好ましくは、0.05重量%未満、特に、0.001重量%未満の、分子1つ当たり2つ以上のフリーラジカル重合可能な、 α -エチレン性不飽和二重結合を有する架橋性モノマーを含む、請求項1～6のいずれか一項に記載の多層フィルム。

40

【請求項8】

モノマー組成物M1)が、分子1つ当たり2つ以上のフリーラジカル重合可能な、 α -エチレン性不飽和二重結合を有する架橋性モノマーを含まない、請求項1～6のいずれか一項に記載の多層フィルム。

【請求項9】

フリーラジカル重合のために使用されるモノマー組成物M1)が、アクリル酸及び/又はアクリル酸塩を含むか又はそれからなる、請求項1～8のいずれか一項に記載の多層フィルム

50

ム。

【請求項 1 0】

モノマー組成物M1)のフリーラジカル重合が、アルキレンオキシド単位としてエチレンオキシド単位だけを組み込む少なくとも1種の $C_8 \sim C_{18}$ -アルキルポリオキシアルキレンエーテルの存在下で実施される、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の多層フィルム。

【請求項 1 1】

$C_8 \sim C_{18}$ -アルキルポリオキシアルキレンエーテルが、分子1つ当たり平均3~10個のエチレンオキシド単位、好ましくは平均5~9個のエチレンオキシド単位を含む、請求項 1 ~ 1 0 のいずれか一項に記載の多層フィルム。

【請求項 1 2】

層の少なくとも1つが、少なくとも1種の添加剤を含み、且つ/又は少なくとも1種の添加剤が、少なくとも2つの層の間に存在し、前記添加剤が、好ましくは、非イオン性、アニオン性、カチオン性及び両性界面活性剤、ビルダー、錯化剤、例えばメチルグリシン二酢酸、グルタミン二酢酸、グルタミン酸二酢酸及びクエン酸、並びにそれらのナトリウム塩及びカリウム塩、漂白剤、酵素、塩基、腐食抑制剤、消泡剤及び発泡抑制剤、湿潤剤、染料、顔料、芳香剤、充填剤、打錠助剤、崩壊剤、増粘剤、可溶化剤、有機溶媒、電解質、pH調整剤、香料担体、苦味物質、蛍光剤、ハイドロトロープ、再沈着防止剤、蛍光増白剤、灰色化抑制剤、収縮防止剤、しわ防止剤、移染防止剤、抗菌活性成分、酸化防止剤、黄変防止剤、腐食抑制剤、帯電防止剤、アイロンがけ補助剤、疎水化剤及び含浸剤、膨張防止剤及びスリップ防止剤、可塑剤、捕捉剤、ポリマー組成物P1)及びポリマーP2)以外のポリマー、ガス透過性及び水蒸気透過性を改変するための薬剤、帯電防止剤、滑剤、スリップ剤及びUV吸収剤、並びにそれらの混合物から選択される、請求項 1 ~ 1 1 のいずれか一項に記載の多層フィルム。

【請求項 1 3】

請求項 1 ~ 1 2 のいずれか一項に記載の多層フィルムを製造する方法であって、
a1)フィルムを形成することができる第1の自由流動性組成物を、担体材料に適用して、第1の層を得、

a2)担体材料に適用された第1の層を、任意選択で粘度上昇させ、

a3)フィルムを形成することができる第2の自由流動性組成物を、ステップa1)又はステップa2)で得られた第1の層に適用して、第2の層を得、

a4)第2の層を、任意選択で粘度上昇させ、

a5)ステップa3)を、フィルムを形成することができるさらなる組成物を用いて任意選択で反復して、さらなる層を得、次にステップa4)を、任意選択で反復し(ステップa3)及びa4)は、1回又は2回以上反復することが可能である)、

a6)担体材料に適用された層を、任意選択でさらに粘度上昇させ、

a7)得られた多層フィルムを、任意選択で担体材料から剥離し、

ただし、自由流動性組成物がそれぞれ、フィルムを形成することができ、少なくとも1種のポリマー組成物P1)、少なくとも1種のポリマーP2)又はその混合物から独立に選択される構成成分を含み、ただし自由流動性組成物及び/又は担体材料の少なくとも1つが、請求項 1 ~ 1 2 のいずれか一項に記載のポリマー組成物P1)を含むか又はそれからなる、方法

【請求項 1 4】

ポリマー組成物P1)が、

A) , -エチレン性不飽和モノ-及びジカルボン酸、 , -エチレン性不飽和モノ-及びジカルボン酸の塩、 , -エチレン性不飽和モノ-及びジカルボン酸の無水物、並びにそれらの混合物から選択される少なくとも1種のモノマーA)を含むモノマー組成物M1)を提供するステップと、

B)ステップa)で提供されたモノマー組成物M1)を、分子1つ当たり3~12個のアルキレンオキシド単位を有する少なくとも1種の $C_8 \sim C_{18}$ -アルキルポリオキシアルキレンエーテルの存在下、及び任意選択で、少なくとも1種の添加剤の存在下で、フリーラジカル重合に供

するステップと

によって提供される、請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 5】

ステップB)のフリーラジカル重合が、供給モードによって行われ、分子1つ当たり3~12個のアルキレンオキシド単位を有する $C_8 \sim C_{18}$ -アルキルポリオキシアルキレンエーテルの少なくとも一部、及び任意選択で、存在する場合には溶媒の少なくとも一部が、最初に装填され、ステップa)で提供されたモノマー組成物M)の少なくとも一部、及び少なくとも1種のフリーラジカル開始剤が、初期装填材料に供給される、請求項 1 4 に記載の方法。

【請求項 1 6】

洗浄用組成物として又は清浄用組成物としての、請求項 1 ~ 1 2 のいずれか一項に記載の、又は請求項 1 3 ~ 1 5 のいずれか一項に記載の方法によって得ることができる多層フィルム、の使用。

10

【請求項 1 7】

液体又は固体洗浄用及び清浄用組成物を少なくとも部分的に覆うための、請求項 1 ~ 1 2 のいずれか一項に記載の、又は請求項 1 3 ~ 1 5 のいずれか一項に記載の方法によって得ることができる多層フィルム、の使用。

【請求項 1 8】

洗濯物からの汚れの剥離を改善するため(一次洗浄力の改善)、及び/又は剥離した汚れが洗濯物上に再沈着するのを防止するため(二次洗浄力の改善)、及び/又は移染を防止するための洗浄用組成物における、請求項 1 ~ 1 2 のいずれか一項に記載の、又は請求項 1 3 ~ 1 5 のいずれか一項に記載の方法によって得ることができる多層フィルム、の使用。

20

【請求項 1 9】

請求項 1 ~ 1 2 のいずれか一項に記載の、又は請求項 1 3 ~ 1 5 のいずれか一項に記載の方法によって得ることができる多層フィルムを含むか又はそれからなる、洗浄用組成物部分又は清浄用組成物部分のための、覆い又はコーティング。

【請求項 2 0】

A)請求項 1 ~ 1 2 のいずれか一項に記載の、又は請求項 1 3 ~ 1 5 のいずれか一項に記載の方法によって得ることができる、洗浄活性及び清浄活性のある多層フィルムを含むか又はそれからなる、少なくとも1つの覆い及び/又はコーティング、

30

B)少なくとも1種の界面活性剤、

C)任意選択で、少なくとも1種のビルダー、

D)任意選択で、少なくとも1種の漂白系、

E)任意選択で、好ましくは、酵素、塩基、腐食抑制剤、消泡剤及び発泡抑制剤、染料、芳香剤、充填剤、打錠助剤、崩壊剤、増粘剤、可溶化剤、有機溶媒、電解質、pH調整剤、香料担体、苦味物質、蛍光剤、ヒドロトロップ、再沈着防止剤、蛍光増白剤、灰色化抑制剤、収縮防止剤、しわ防止剤、移染防止剤、抗菌活性成分、酸化防止剤、黄変防止剤、腐食抑制剤、帯電防止剤、アイロンがけ補助剤、疎水化剤及び含浸剤、膨張防止剤及びスリップ防止剤及びUV吸収剤から選択される、少なくとも1種のさらなる添加剤、並びに

F)任意選択で、水

40

を含む、洗浄用又は清浄用組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくとも1種の $\text{C}_8 \sim \text{C}_{18}$ -エチレン性不飽和カルボン酸又はその塩もしくは無水物を含むモノマー組成物のフリーラジカル重合によって得ることができるポリマー組成物を含むか又はそれからなる少なくとも1つの層を含む、洗浄活性及び清浄活性のある多層フィルムであって、フリーラジカル重合が、少なくとも1種のポリエーテル構成成分の存在下で行われる、多層フィルムに関する。本発明はさらに、このような多層フィルムを製造する方法、このような多層フィルムの使用、及びこのような多層フィルムを含むか又はそれからなる洗浄用又は清浄用組成物部分のための覆い又はコーティングに関する。

50

【背景技術】

【0002】

ポリビニルアルコールの水溶性フィルムは、液体、ゲル及び固体形態の洗浄用及び清浄用組成物を部分的にパッケージするために使用され得ることが公知である。ポリビニルアルコールフィルムは、洗浄及び清浄方法の開始時に溶解し、洗浄用及び清浄用組成物を放出し、それにより、それらの効果を示すことができる。消費者にとって、部分的にパッケージされた洗浄用及び清浄用組成物(単回投与単位又は単一用量単位と呼ばれる)の利点は、多種多様である。これらには、誤った投与量を回避できること、処理が容易になること、並びに消費者が洗浄用及び清浄用組成物の構成物と身体的に接触しないことが含まれる。これらにはさらに、部分的にパッケージされた洗浄用及び清浄用組成物を好ましいものにする審美的な様相も含まれる。現在の剤形は、複数の別個に配合された活性成分及び助剤を含むことができ、それらは清浄方法において個々に放出される。このようなマルチチャンパー系は、例えば不適合性の構成物を分離することができ、したがって、新しい配合概念を創出することができる。洗浄用又は清浄用組成物部分(単回投与単位)の総重量におけるポリビニルアルコールフィルムの割合は、適用に従って2重量%~20重量%の間である。

10

【0003】

ポリビニルアルコールフィルムの1つの不利益は、それがパッケージ材料として働くだけであり、洗浄及び清浄性能に全く寄与しないことである。したがって、洗浄活性及び清浄活性のあるポリマーフィルムが必要とされている。

20

【0004】

Lev Brombergは、(非特許文献1)において、熱可逆性ゲル形成を伴う材料を記載しており、その生成は、PEO-PPO-PEOブロックコポリマーの存在下でアクリル酸を重合することを含む。反応は、得られる生成物において高い割合の分岐及び架橋を達成するために、外部の溶媒がない状態で進行する。これらは、水溶性でも透明でもない。これらのポリマーについて言及される可能な使用分野は、ごく非常に一般的には薬事及び栄養補助食品である(1956頁、「Introduction」、左の段)。

【0005】

Lev Brombergは、(非特許文献2)において、具体的にはPEO-PPO-PEOブロックコポリマーの存在下で部分的に中和されたアクリル酸を重合することによってポリエーテルで修飾されたポリアクリル酸を記載している。

30

【0006】

(特許文献1)は、アニオン性モノマーの水溶性ポリマーの水溶性分散液、及び水性系のための増粘剤としてのその使用を記載している。それらの調製のために、アニオン性モノマーは、ポリアルキレングリコールも含まれ得る異なるクラスの2種の水溶性ポリマーの存在下で重合される。実施例4(19頁、14~27行)は、2種の異なるポリプロピレングリコール及びマルトデキストリンの存在下でのアクリル酸の重合に関する。その分散液は、とりわけ個人用ケア製品において、並びに洗浄用及び清浄用組成物において使用される。フィルム形態での使用については、説明されていない。

【0007】

40

(特許文献2)は、

- a)A)少なくとも1種の $\text{C}_1\text{-C}_6$ -エチレン性不飽和酸、及び
 B)モノマー組成物M1)の総重量に対して0重量%~0.1重量%の、分子1つ当たり2つ以上の重合可能な $\text{C}_1\text{-C}_6$ -エチレン性不飽和二重結合を有する架橋性モノマーからなるモノマー組成物M1)を提供し、
 b)ステップa)で提供されたモノマー組成物M1)を、少なくとも200g/molの数平均分子量を有するポリエーテルオール並びにそのモノ及びジ($\text{C}_1\text{-C}_6$ -アルキル)エーテル、ポリエーテル基を含む界面活性剤並びにそれらの混合物から選択される少なくとも1種のポリエーテル構成成分PE)の存在下でフリーラジカル重合に供する、
 方法によって得ることができる、ゲル形態のポリマー組成物の、機械食器洗浄のための配

50

合物における使用を記載している。ここでも、フィルム形態での使用については、説明されていない。

【0008】

(特許文献3)は、(特許文献2)に記載されているゲル形態のポリマー組成物をさらに使用するための使用を記載しているが、それらはフィルム形態ではない。

【0009】

(特許文献4)は、特にフィルム形態、又は基材上の固体コーティング形態、又は粒子形態の固体ポリマー組成物を生成する方法であって、

a)A)少なくとも1種の、 α -エチレン性不飽和カルボン酸、及び

B)モノマー組成物M1)の総重量に対して0.1重量%未満の、分子1つ当たり2つ以上の重合可能な、 α -エチレン性不飽和二重結合を有する架橋性モノマーを含むモノマー組成物M1)が提供され、

b)ステップa)で提供されたモノマー組成物M1)は、少なくとも200g/molの数平均分子量を有するポリエーテルオール並びにそのモノ及びジ(C₁~C₆-アルキル)エーテル、ポリエーテル基を含む界面活性剤、並びにそれらの混合物から選択される少なくとも1種のポリエーテル構成成分PE)の存在下でフリーラジカル重合を受ける、方法を記載している。

【0010】

(特許文献5)は、少なくとも1種の洗浄、清浄又は食器洗浄活性のある調製物、及び洗浄、清浄又は食器洗浄活性のある調製物を完全に又は部分的に被包する外被を含む活性成分部分パックであって、外被が、洗浄、清浄又は食器洗浄の条件下で可溶性であり、結合形態の洗浄、清浄又は食器洗浄活性のある調製物の少なくとも1種の個々の構成成分を含む、活性成分部分パックを記載している。外被の材料自体が、洗浄又は清浄操作に活性に關与することについては記述されていない。

【0011】

未公開の欧州特許出願16160745.2は、分子1つ当たり平均で3~12個のアルキレンオキシド単位を有する少なくとも1種のC₈~C₁₈-アルキルポリオキシアルキレンエーテルの存在下で、 α -エチレン性不飽和カルボン酸、 α -エチレン性不飽和カルボン酸の塩、及びそれらの混合物から選択される少なくとも1種のモノマーA)を含むモノマー組成物M1)のフリーラジカル重合によって得ることができるポリマー組成物P1)を含むか又はそれからなる、洗浄活性及び清浄活性のある単層状ポリマーフィルムに關する。また、このような洗浄活性及び清浄活性のあるポリマーフィルムを製造する方法、このようなポリマーフィルムの使用、並びにこのようなポリマーフィルムを含むか又はそれからなる洗浄用又は清浄用組成物部分のための覆い又はコーティングが記載されている。多層状ポリマーフィルムについては、説明されていない。

【0012】

(特許文献6)は、フィルム形態の担体、少なくとも1種の活性成分、並びに発熱剤及び崩壊促進剤から選択される少なくとも1種の薬剤を含む水溶性ストリップを記載している。フィルム形態の担体は、水に溶解することができ、それにより活性成分を放出することができるフィルム形態の担体を作製する水溶性ポリマーを含む。活性成分及び薬剤は、フィルム形態の担体に適用されるか又は組み込まれ得る。列挙されている適切な水溶性ポリマーは、複数の様々なアクリレートポリマー、ポリビニルアルコール及び多糖類である。水溶性ストリップには、その使用前にストリップを酸素及び/又は水から保護するために、除去可能な保護コーティングが完全に又は部分的に提供され得る。

【0013】

(特許文献7)は、両方の表面上に水溶性シートを有する、ホスフェートを含まず、界面活性剤を含有する洗剤組成物の薄層を含む、洗浄のためのシート状物品を記載している。水溶性シートは、水溶性ポリマー繊維から構成された水溶性フィルム又は織物を含むことができる。列挙されている適切な水溶性ポリマーには、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、プルラン、ポリアクリルアミド、ポリ(メタ)アクリル酸、ポリエチレン

10

20

30

40

50

オキシド、カルボキシメチルセルロース及びヒドロキシアルキルセルロースが含まれる。

【0014】

少なくとも2つのフィルム薄膜から構成された層構造を有する多層フィルムが提供され得ることが公知である。

【0015】

(特許文献8)は、

A)少なくとも水の作用によって崩壊することができ、冷水には耐性があるか、又は冷水に相対的にゆっくり溶解することができる、少なくとも1種の少なくとも部分的に加水分解されたポリビニルアセテートをベースとする、少なくとも1つの層、並びに

B)少なくとも1種の少なくとも部分的に加水分解されたポリビニルアセテート、並びに生分解性ポリマー、界面活性剤、無機顔料及び充填剤を含む群から選択される少なくとも1種の水溶性増強物質をベースとする、少なくとも1つの冷水可溶性層から構成された、少なくとも水に流せる熱可塑性の層構造を含む多層フィルムを記載している。

10

【0016】

水に流せる層構造とは、得られるパッケージが、水で流す事象、例えばトイレの水洗で下水管を詰まらせないことを意味すると理解される。水に流せる層構造は、個々の部分にパッケージされた洗浄用組成物又は食器洗浄用組成物(例えば、タブレット形態)等の、多種多様な異なる物品のため、及び水に流せるパッケージと一緒に使用される衛生物品、例えばタンポン又は生理用ナプキンのための、保護パッケージとして働く。これらの物品を使用するためにパッケージを除去した後、そのパッケージは、トイレの水洗を利用して単に流すことによって破棄することができる。

20

【0017】

(特許文献9)は、生成物を清浄にするための機能性フィルムを製造する方法であって、水溶性フィルムが、特定の機能を発揮する組成物のコーティングを有する、方法を記載している。この目的では、機能的材料の水溶液は、フィルム上に多層コーティングを生成するために、水溶性フィルムの少なくとも片側に、段階的に塗布される。この目的では、適用された各層は、次の層が適用される前に少なくとも部分的に乾燥させられる。各層は、清浄特性、バリア特性及び/又は溶解度変性特性を有する様々な機能的材料を含むことができる。さらに、水溶液は、フィルムが湿潤するが、溶解又は膨潤しないように、水溶性フィルムの溶解度を一時的に低減する薬剤を含む。個々の層は、好ましくは印刷法、例えばフレキソ印刷によって適用される。列挙される適切なフィルム形成ポリマーは、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキシド、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、セルロース、セルロースエーテル、セルロースエステル、セルロースアミド、ポリ酢酸ビニル、ポリカルボン酸及びその塩、ポリアミノ酸、ポリアミド、ポリアクリルアミド、マレイン酸/アクリル酸コポリマー、多糖類、並びにそれらの混合物である。名称Monosol M8630で商業的に利用可能なポリビニルアルコールフィルムを使用することが、特に好ましい。水溶性フィルムの溶解度を一時的に低減する、使用される薬剤は、硫酸ナトリウム、クエン酸ナトリウム等の塩である。機能的材料をフィルム形成ポリマーと一緒に適用することについては、説明されていない。しかし、機能的材料の最終層を適用した後、さらなるフィルム形成ポリマー、例えば、ポリビニルアルコールを適用することが記載されている。

30

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0018】

【特許文献1】国際公開第2005/012378号

【特許文献2】国際公開第2015/000969号

【特許文献3】国際公開第2015/000971号

【特許文献4】国際公開第2015/000970号

【特許文献5】国際公開第01/00781号

50

【特許文献6】米国特許出願公開第2011/0301070号明細書

【特許文献7】欧州特許出願公開第0957158号明細書

【特許文献8】国際公開第2010/069553号

【特許文献9】米国特許第7,727,946号明細書

【非特許文献】

【0019】

【非特許文献1】Journal of Physical Chemistry B (1998), 102, 11, 1956-1963

【非特許文献2】Ind. Eng. Chem. Res. 1998, 37, 4267-4274

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0020】

本発明の一目的は、以下の特性の少なくとも1つを有する多層フィルムを提供することである。

- 多層フィルムの少なくとも1つの層は、分散化、被膜抑制、乳化及び/又は界面活性特性を有し、したがって、洗浄及び清浄性能に寄与するフィルム形成ポリマー組成物を含むべきである。

- 前記層は、洗浄用及び清浄用組成物の、最大限の数の様々な構成物と適合性があるべきである。

- 前記層は、保存に安定な配合物の生成に適しているべきである。多層フィルムは、外部効果、例えば、空気又は空気湿度、及び内部効果、例えば包埋された又は覆われた構成物の両方に関して、適切な安定性を有しているべきである。さらに、多層フィルムに包埋された且つ/又は多層フィルムによって覆われた構成物は、それらの特性のいかなる損失に対しても安定であるべきである。

20

- 多層フィルムの少なくとも1つの層は、洗浄又は清浄操作の過程に放出される少なくとも1種の構成物を含むことが可能であるべきである。この構成物は、好ましくは、水溶性又は水分散性構成物を含む。この放出は、好ましくは、制御された方式で、特に洗浄又は清浄操作の特定の段階で行われるべきである。

- 本発明の多層フィルムは、洗浄用又は清浄用組成物部分の覆い又は覆いの一部としても適しているべきである。覆われた構成物は、洗浄又は清浄操作において放出されることが可能であるべきである。この放出も、好ましくは、制御された方式で、特に洗浄又は清浄操作の特定の段階で行われるべきである。

30

- 多層フィルムは、多数の様々な配合物の生成に適しているべきである。第一に、多層フィルム自体は、予め最終生成物を構成することが可能であるべきである。さらに、多層フィルムは、複合配合物の一体構成物になることが可能であるべきである。多層フィルムは、例えば、バッグ、例えばパウチ(液体タブレット)又は圧縮成型体、例えば錠剤(「タブレット」)、ブロック、ブリケット(briquet)、又はマルチチャンバー系等を含むことができる。

【課題を解決するための手段】

【0021】

今回、驚くべきことに、多層フィルムが、 $\text{C}_8\text{--C}_{18}$ -アルキレンオキシド、 $\text{C}_8\text{--C}_{18}$ -エチレン性不飽和モノ及びジカルボン酸、 $\text{C}_8\text{--C}_{18}$ -エチレン性不飽和モノ及びジカルボン酸の塩、 $\text{C}_8\text{--C}_{18}$ -エチレン性不飽和モノ及びジカルボン酸の無水物、並びにそれらの混合物から選択される少なくとも1種のモノマーを含むモノマー組成物のフリーラジカル重合によって得ることができるポリマー組成物を含むか又はそれからなる少なくとも1つの層を含み、フリーラジカル重合が、少なくとも1種のポリエーテル構成成分の存在下で行われる場合、有利な物理化学特性を有し、且つ/又はそれぞれの最終用途に合わせて調整された使用特性を有する多層フィルムを提供することが可能であることが見出された。

40

【0022】

本発明は、第一に、分子1つ当たり平均3~12個のアルキレンオキシド単位を有する少なくとも1種の $\text{C}_8\text{--C}_{18}$ -アルキルポリオキシアルキレンエーテル(PE)の存在下で、 $\text{C}_8\text{--C}_{18}$ -エチ

50

レン性不飽和モノ及びジカルボン酸、
、
-エチレン性不飽和モノ及びジカルボン酸の塩、
、
-エチレン性不飽和モノ及びジカルボン酸の無水物、並びにそれらの混合物から選択される少なくとも1種のモノマーA)を含むモノマー組成物M1)のフリーラジカル重合によって得ることができるポリマー組成物P1)を含むか又はそれからなる少なくとも1つの層を含む、洗浄活性及び清浄活性のある多層フィルムを提供する。

【0023】

好ましい実施形態では、多層フィルムは、フィルムを形成することができる少なくとも1種の自由流動性組成物を担体材料に適用する方法であって、担体材料及び/又は少なくとも1種の自由流動性組成物が、先及び以下に定義される通り、ポリマー組成物P1)を含むか又はそれからなる、方法によって生成される。

10

【0024】

本発明はさらに、先及び以下に定義される多層フィルムを製造する方法であって、
a1)フィルムを形成することができる第1の自由流動性組成物を、担体材料に適用して、第1の層を得、

a2)担体材料に適用された第1の層を、任意選択で粘度上昇させ、

a3)フィルムを形成することができる第2の自由流動性組成物を、ステップa1)又はステップa2)で得られた第1の層に適用して、第2の層を得、

a4)第2の層を、任意選択で粘度上昇させ、

a5)ステップa3)を、フィルムを形成することができるさらなる組成物を用いて任意選択で反復して、さらなる層を得、次にステップa4)を、任意選択で反復し(ステップa3)及びa4)

20

は、1回又は2回以上反復することが可能である)、

a6)担体材料に適用された層を、任意選択でさらに粘度上昇させ、

a7)得られた多層フィルムを、担体材料から剥離し、

ただし、自由流動性組成物がそれぞれ、フィルムを形成することができ、少なくとも1種のポリマー組成物P1)、少なくとも1種のポリマーP2)又はその混合物から独立に選択される構成成分を含み、ただし自由流動性組成物及び/又は担体材料の少なくとも1つが、先及び以下に定義される通り、ポリマー組成物P1)を含むか又はそれからなる、方法を提供する。

【0025】

多層フィルムはまた、積層法によって製造され得る。積層は、多層フィルムの2つ以上の層を、互いにそれらの領域上に結合させることを含む。多層フィルムが、積層だけによって製造される場合、多層フィルムのすべての層は、互いにそれらの領域上に結合される。積層は、逐次的に(層ごとに)行うことができ、又は既に2つ以上の層からなっている積層が、互いに結合させられる。

30

【0026】

多層フィルムはまた、ウェットオンウェット適用法によって製造することができる。さらに、多層フィルムは、前述の製造方法の組合せを使用して製造することができる。

【0027】

先及び以下に定義されるポリマー組成物P1)は、好ましくは、

A)
、
-エチレン性不飽和モノ及びジカルボン酸、
、
-エチレン性不飽和モノ及びジカルボン酸の塩、
、
-エチレン性不飽和モノ及びジカルボン酸の無水物、並びにそれらの混合物から選択される少なくとも1種のモノマーA)を含むモノマー組成物M1)を提供すること、

40

B)ステップA)で提供されたモノマー組成物M1)を、分子1つ当たり3~12個のアルキレンオキシド単位を有する少なくとも1種のC₈~C₁₈-アルキルポリオキシアルキレンエーテルの存在下、及び任意選択で少なくとも1種の添加剤の存在下で、フリーラジカル重合させること

によって生成される。

【0028】

本発明はさらに、洗浄用組成物として又は清浄用組成物としての、先及び以下に定義さ

50

れるか、又は先及び以下に定義される方法によって得ることができる多層フィルムの使用を提供する。

【0029】

本発明はさらに、液体又は固体の洗浄用及び清浄用組成物の少なくとも一部を覆うための、先及び以下に定義されるか、又は先及び以下に定義される方法によって得ることができる多層フィルムの使用を提供する。

【0030】

本発明はさらに、先及び以下に定義されるか、又は先及び以下に定義される方法によって得ることができる多層フィルムを含むか又はそれからなる、洗浄用組成物部分又は清浄用組成物部分のための覆い又はコーティングを提供する。

10

【0031】

本発明はさらに、

A)先及び以下に定義されるか、又は先及び以下に定義される方法によって得ることができる多層フィルムを含むか又はそれからなる、少なくとも1つの覆い及び/又はコーティング

B)少なくとも1種の界面活性剤、

C)任意選択で、少なくとも1種のビルダー、

D)任意選択で、少なくとも1種の漂白系、

E)任意選択で、好ましくは、酵素、酵素安定剤、塩基、腐食抑制剤、消泡剤及び発泡抑制剤、染料、芳香剤、充填剤、打錠助剤、崩壊剤、増粘剤、可溶化剤、有機溶媒、電解質、pH調整剤、香料担体、苦味物質、蛍光剤、ハイドロトロップ、再沈着防止剤、蛍光増白剤、灰色化抑制剤、収縮防止剤、しわ防止剤、移染防止剤(dye transfer inhibitor)、抗菌活性成分、酸化防止剤、黄変防止剤、腐食抑制剤、帯電防止剤、アイロンがけ補助剤、疎水化剤及び含浸剤、膨張防止剤及びスリップ防止剤及びUV吸収剤から選択される、少なくとも1種のさらなる添加剤、並びに

20

F)任意選択で、水

を含む、洗浄用又は清浄用組成物を提供する。

【発明を実施するための形態】

【0032】

本発明の文脈における「多層フィルム」とは、少なくとも2つのフィルムが、それらの領域の大部分にわたって永久的且つ完全に結合している、フィルム複合体を意味すると理解される。多層フィルムとは、少なくとも2つのフィルムが、それらの領域の少なくとも50%にわたって永久的且つ完全に結合していることを意味すると理解される。異なるサイズの2つのフィルムが、互いに結合している場合、少なくとも小さい方の領域を有するフィルムは、その領域の少なくとも50%にわたって永久的且つ完全に結合している。したがって、本発明の多層フィルムは、個々のフィルム又は2つ以上のフィルムが、互いに少なくとも1つの溶接線によって互いに結合している、洗浄用及び清浄用組成物部分のための公知のフィルムとは異なっている。後者のフィルムは、それらの領域の最大で10%にわたって永久的且つ完全に互いに結合している。

30

【0033】

本発明の文脈における「多層フィルム」という用語は、少なくとも2つのフィルム層を有する自立型平坦構造を指す。本発明の多層フィルムの最大厚は、好ましくは、最大で30mm、より好ましくは、最大で20mm、特に、最大で15mmである。本発明の多層フィルムの最大厚は、それらの使用分野に応じて変わることが明らかである。洗浄用組成物部分又は清浄用組成物部分を覆うか、又はコーティングするための多層フィルムは、好ましくは、1500µm以下、より好ましくは、1000µm以下の厚さを有する。洗浄用組成物として、又は清浄用組成物としてそれ自体が働く多層フィルムは、好ましくは、30mm以下、より好ましくは、20mm以下の厚さを有する。

40

【0034】

さらに、本発明の多層フィルムの厚さは、長さ及び幅に対して小さい。好ましくは、多

50

層フィルムの厚さは、最長縦軸の長さよりも、2分の1以下、より好ましくは、5分の1以下、特に、10分の1以下小さい。特定の実施形態では、多層フィルムの厚さは、最長縦軸の長さよりも、20分の1以下、より具体的には、50分の1以下、さらにより具体的には、100分の1以下、非常に具体的には、500分の1以下小さい。原則として、本発明の多層フィルムの最長縦軸規模の上限値は、重要ではない。本発明の多層フィルムは、例えば、フィルムロールの形態で製造することができ、最大長は、約100m以上でさえあり得る。

【0035】

本発明の多層フィルムは、本質的に二次元規模を有する。フィルムの長さ及び/又は幅は、一般に、少なくとも5mm、好ましくは、少なくとも10mmである。フィルムの最大長及び/又は幅は、一般に重要ではなく、適用分野に従って、ミリメートル、センチメートル又はメートルの範囲であり得る。

10

【0036】

本発明の多層フィルム及び本発明の方法によって製造された多層フィルムは、それ自体、洗浄用及び清浄用組成物として使用するのに適している。この目的では、洗浄用もしくは清浄用組成物の個々の構成成分、又は完全な洗浄用もしくは清浄用組成物は、多層フィルムの形態で配合され得る。多層フィルムの形態の洗浄用又は清浄用組成物は、それぞれの使用の開始時及び/又は過程において溶解し(例えば、洗浄水又はすすぎ水に)、したがって、洗浄用及び清浄用組成物の構成物を放出し、存在するポリマー組成物P1)及び任意のさらなる活性層の分散化、被膜抑制、乳化及び界面活性特性により、溶解形態で洗浄及び清浄性能に著しく寄与する。

20

【0037】

また、本発明の多層フィルム又は本発明の方法によって製造された多層フィルムは、液体、ゲル及び固体形態の洗浄用及び清浄用組成物を部分的にパッケージするのに適している。それらの多層フィルムは、それぞれの使用の開始時及び/又は過程において溶解し(例えば、洗浄水又はすすぎ水に)、したがって、洗浄用及び清浄用組成物の構成物を放出し、存在するポリマー組成物P1)及び任意のさらなる活性層の分散化、被膜抑制、乳化及び界面活性特性により、溶解形態で洗浄及び清浄性能に著しく寄与する。

【0038】

本発明の文脈において、「洗浄用組成物部分」及び「清浄用組成物部分」という用語は、水相中で行われる洗浄又は清浄操作に十分な量の洗浄用組成物又は清浄用組成物を意味すると理解される。これは、例えば、商業用の洗浄機で実施される通り、機械洗浄操作であり得る。本発明によれば、この用語はまた、手動洗浄操作又は手動で実施される清浄操作(例えば、手洗器、流し又はボウルで実施される通り)のための活性成分部分を意味すると理解される。本発明の洗浄活性及び清浄活性のある多層フィルムは、好ましくは、機械洗浄又は清浄操作のための活性成分部分を生成するために使用される。

30

【0039】

本願の文脈では、アクリル酸及びメタクリル酸から誘導され得るいくつかの化合物は、アクリル酸から誘導された化合物に「(メタ)」という用語を挿入することによって言及される。

【0040】

適切な $C_1 \sim C_4$ -アルキル基、 $C_1 \sim C_7$ -アルキル基、 $C_8 \sim C_{18}$ -アルキル基及び $C_{12} \sim C_{18}$ -アルキル基は、各場合、直鎖及び(3個以上の炭素原子の)分岐アルキル基である。

40

【0041】

本発明の文脈において、 $C_1 \sim C_4$ -アルキルは、1~4個の炭素原子を有する直鎖又は分岐アルキルラジカルである。適切な $C_1 \sim C_4$ -アルキルは、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、イソブチル及び*tert*-ブチルである。

【0042】

本発明の文脈において、 $C_1 \sim C_7$ -アルキルは、1~7個の炭素原子を有する直鎖又は分岐アルキルラジカルである。適切な $C_1 \sim C_7$ -アルキルは、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル

50

、n-ヘプチル、及びその構造異性体である。

【0043】

$C_{12} \sim C_{18}$ -アルキルは、12~18個の炭素原子を有する直鎖又は分岐アルキルラジカルである。適切な $C_{12} \sim C_{18}$ -アルキルは、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル、エイコシル、ヘンエイコシル、ドコシル、トリコシル、テトラコシル及びその構造異性体である。好ましい実施形態では、 $C_{12} \sim C_{18}$ -アルキルは、天然又は合成脂肪アルコール及びオキシ処理アルコールにも生じる通り、主に直鎖の $C_{12} \sim C_{18}$ -アルキルラジカルである。

【0044】

$C_8 \sim C_{18}$ -アルキルは、8~18個の炭素原子を有する直鎖又は分岐アルキルラジカルである。適切な $C_8 \sim C_{18}$ -アルキルは、オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、デシル、2-プロピルヘプチル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル、エイコシル、ヘンエイコシル、ドコシル、トリコシル、テトラコシル及びその構造異性体である。好ましい実施形態では、 $C_8 \sim C_{18}$ -アルキルは、天然又は合成脂肪アルコール及びオキシ処理アルコールにも生じる通り、主に直鎖の $C_8 \sim C_{18}$ -アルキルラジカルである。

10

【0045】

本願の文脈では、 $C_9 \sim C_{11}$ アルコールという表現は、9個の炭素原子を有するアルコール及び11個の炭素原子を有するアルコールを含む混合物を表す。 $C_{12} \sim C_{14}$ アルコールは、12個の炭素原子を有するアルコール及び14個の炭素原子を有するアルコールを含む混合物である。 $C_{13} \sim C_{15}$ アルコールは、13個の炭素原子を有するアルコール及び15個の炭素原子を有するアルコールを含む混合物である。 $C_{12} \sim C_{18}$ アルコールは、12個の炭素原子を有するアルコール、14個の炭素原子を有するアルコール、16個の炭素原子を有するアルコール及び18個の炭素原子を有するアルコールを含む混合物である。

20

【0046】

ポリマー組成物P1)

ポリマー組成物P1)は、分子1つ当たり平均3~12個のアルキレンオキシド単位を有する少なくとも1種の $C_8 \sim C_{18}$ -アルキルポリオキシアルキレンエーテルの存在下で、モノマー組成物M1)のフリーラジカル重合によって調製される。これによって、有利な特性を有する特異的なポリマー組成物P1)が得られる。理論に拘泥するものではないが、成長ポリマーとアルキレンオキシド単位の間には水素結合を形成することができ、これらは、得られるポリマー組成物の特性に影響を及ぼす。したがって、高含量の $C_8 \sim C_{18}$ -アルキルポリオキシアルキレンエーテルを有するポリマー組成物P1)を得ることができるが、これらは、別個に調製したポリマーを $C_8 \sim C_{18}$ -アルキルポリオキシアルキレンエーテルと混合することによって調製することができない。有利なことには、ここではフリーラジカル界面活性剤の分解は生じない。

30

【0047】

本発明の洗浄活性及び清浄活性のある多層フィルムの製造では、低いガラス転移温度 T_g を有するポリマー組成物P1)を使用することが好ましい。好ましくは、本発明の洗浄活性及び清浄活性のある多層フィルムを製造するために使用されるポリマー組成物P1)は、0~80、好ましくは、0~60、特に、0~30の範囲のガラス転移温度 T_g を有する。

40

【0048】

本願の文脈において記載されるガラス転移温度(T_g)は、示差走査熱量測定(DSC)を用いることによって決定され得る。

【0049】

好ましい実施形態では、本発明の洗浄活性及び清浄活性のある多層フィルムを製造するために使用されるポリマー組成物P1)は、透明フィルムの形態である。

【0050】

モノマー組成物M1)

モノマーA)

50

ポリマー組成物P1)を生成するために使用されるモノマー組成物M1)は、
性不飽和モノ及びジカルボン酸、
、
-エチレン性不飽和モノ及びジカルボン酸の塩、
、
-エチレン性不飽和モノ及びジカルボン酸の無水物、並びにそれらの混合物から選択される少なくとも1種のモノマーA)を含む。

【0051】

特定の実施形態では、モノマー組成物M1)は、
、
-エチレン性不飽和カルボン酸、
、
-エチレン性不飽和カルボン酸の塩、及びそれらの混合物だけからなる。

【0052】

、
-エチレン性不飽和カルボン酸は、好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸、エタ
クリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、
-クロロアクリル酸、クロトン酸、シ
トラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸及びアコニット酸から選択される。前述の酸の適
切な塩は、特に、ナトリウム塩、カリウム塩及びアンモニウム塩、並びにアミンとの塩で
ある。モノマーA)は、それ自体で、又は互いの混合物として使用することができる。記載
されるすべての重量割合は、酸形態を指す。

10

【0053】

好ましくは、少なくとも1種の
、
-エチレン性不飽和カルボン酸は、非中和形態で重
合に使用される。
、
-エチレン性不飽和カルボン酸が、部分的に中和された形態で重
合に使用される場合、酸基は、好ましくは、最大で50mol%程度まで、特に好ましくは、最大
で30mol%程度まで中和される。部分的又は完全な中和は、重合中又は重合が終了した後に
行うこともできる。

20

【0054】

、
-エチレン性不飽和カルボン酸、並びに以下に列挙される不飽和スルホン酸及びホ
スホン酸を中和するのに適した塩基は、アルカリ金属水酸化物、例えばNaOH及びKOH、ア
ルカリ土類金属水酸化物、例えばCa(OH)₂及びMg(OH)₂、アンモニア及びアミン塩基である
。好ましいアミンは、アルカノールアミン、例えばエタノールアミン、ジエタノールアミ
ン及びトリエタノールアミンである。所望に応じて、酸基の部分的又は完全な中和を、重
合後に行うこともできる。

【0055】

より好ましくは、モノマーA)は、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、
イタコン酸、前述のカルボン酸の塩、及びそれらの混合物から選択される。

30

【0056】

さらに具体的には、モノマーA)は、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸の塩、メタ
クリル酸の塩、及びそれらの混合物から選択される。

【0057】

特定の実施形態では、アクリル酸だけが、モノマーA)として使用される。

【0058】

モノマーA)は、モノマー組成物M1)の総重量に対して、好ましくは、50重量%~100重量%
、より好ましくは、60重量%~100重量%の量で使用される。

【0059】

好ましい実施形態では、モノマー組成物M1)は、モノマー組成物M1)の総重量に対して、
少なくとも50重量%程度までの、好ましくは、少なくとも80重量%程度までの、特に、少な
くとも90重量%程度までのアクリル酸及び/又はアクリル酸塩を含む。

40

【0060】

モノマーB)

モノマー組成物M1)は、モノマーA)に加えて、不飽和スルホン酸、不飽和スルホン酸の
塩、不飽和ホスホン酸、不飽和ホスホン酸の塩、及びそれらの混合物から選択される少な
くとも1種のモノマーB)を含むことができる。

【0061】

モノマーB)は、好ましくは、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニル
スルホン酸、アリルスルホン酸、スルホエチルアクリレート、スルホエチルメタクリレー

50

ト、スルホプロピルアクリレート、スルホプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロピルスルホン酸、2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピルスルホン酸、スチレンスルホン酸、ビニルホスホン酸、アリルホスホン酸、前述の酸の塩、及びそれらの混合物から選択される。

【0062】

好ましいモノマーB)は、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸である。

【0063】

前述の酸の適切な塩は、特に、ナトリウム塩、カリウム塩及びアンモニウム塩、並びにアミンとの塩である。モノマーB)は、それ自体で、又は互いの混合物として使用することができる。記載されるすべての重量割合は、酸形態を指す。

10

【0064】

好ましくは、その場合のモノマー組成物M1)は、モノマー組成物M1)の総重量に対して、少なくとも50重量%程度までの、より好ましくは、少なくとも80重量%程度までの、特に、少なくとも90重量%程度までのモノマーA)及びB)を含む。モノマー組成物M1)が、少なくとも1種のモノマーB)を含む場合、モノマー組成物M1)の総重量に対して、好ましくは、0.1重量%~50重量%、より好ましくは、1重量%~25重量%の量で使用される。

【0065】

さらなるモノマーC)

モノマー組成物M1)は、さらに、酸基及びその塩を含むモノマー以外の少なくとも1種のさらなるモノマー(=モノマーC)を含むことができる。

20

【0066】

したがって、モノマー組成物M1)は、以下のモノマー組成を有することができる。

A)又はA)+B)又はA)+C)又はA)+B)+C)。

【0067】

好ましくは、モノマー組成物M1)は、さらに、

C1)フリーラジカル重合可能な、-エチレン性不飽和二重結合を有する窒素複素環化合物、

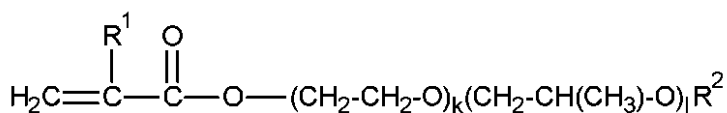
C2)アミド基を含むモノマー、

C3)一般式(1.a)及び(1.b)

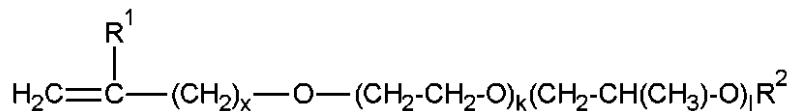
【0068】

30

【化1】



(1.a)



(1.b)

40

[式中、

アルキレンオキシド単位の配列は、任意であり、

xは、0、1又は2であり、

k及びlは、独立に、0~100の整数であり、k及びlの合計は、少なくとも2、好ましくは、少なくとも5であり、

R¹は、水素又はメチルであり、

R²は、水素、C₁~C₄-アルキルである]、

50

の化合物、
並びに前述のモノマー(C1)~(C3)の2つ以上の混合物
から選択される少なくとも1種のモノマー(C)を含む。

【0069】

モノマー(C1)

フリーラジカル重合可能な、-エチレン性不飽和二重結合を有する好ましい窒素複素環化合物(C1)は、1-ビニルイミダゾール(N-ビニルイミダゾール)、1-ビニルイミダゾール以外のビニル置換及びアリル置換窒素複素環化合物、並びにそれらの混合物から選択される。

【0070】

前述の化合物のアミン窒素は、酸を用いるプロトン化又はアルキル化剤を用いる四級化のいずれかによって、帯電したカチオン基を生成するために使用することができる。適切なモノマー(C1)はまた、1-ビニルイミダゾール、並びに様々なビニル置換及びアリル置換窒素複素環化合物のプロトン化又は四級化によって得られた化合物である。プロトン化に適した酸は、例えば、カルボン酸、例えば乳酸又は鉱酸、例えばリン酸、硫酸及び塩酸である。四級化に適したアルキル化剤は、C₁~C₄-アルキルハロゲン化物又はジ(C₁~C₄-アルキル)スルフェート、例えば塩化エチル、臭化エチル、塩化メチル、臭化メチル、硫酸ジメチル及び硫酸ジエチルである。プロトン化又は四級化は、一般に、重合の前又は後のいずれかに行うことができる。好ましくは、プロトン化又は四級化は、重合の後に行われる。このような帯電したモノマー(C1)の例は、四級化ビニルイミダゾール、特に、3-メチル-1-ビニルイミダゾリウム塩化物、-メトサルフェート及びエトサルフェートである。

【0071】

好ましいモノマー(C1)はまた、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、2-アリルピリジン、4-アリルピリジン、2-ビニルピペリジン、4-ビニルピペリジン、及びプロトン化又は四級化によって得られたそれらの塩から選択される、ビニルイミダゾール以外のビニル置換及びアリル置換窒素複素環化合物である。

【0072】

さらに具体的には、モノマー組成物(M)は、1-ビニルイミダゾール、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、2-アリルピリジン、4-アリルピリジン、及びプロトン化又は四級化によって得られたそれらの塩から選択される、少なくとも1種のモノマー(C1)を含む。具体的には、モノマー組成物(M1)は、モノマー(C1)として1-ビニルイミダゾールを含む。

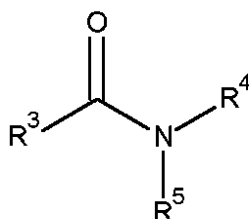
【0073】

モノマー(C2)

アミド基を含むモノマー適切なモノマー(C2)は、一般式(II)

【0074】

【化2】



(II)

[式中、

R³~R⁵ラジカルは、式CH₂=CR⁶-の基であり、R⁶=H又はC₁~C₄-アルキルであり、その他のR⁶~R⁸ラジカルは、それぞれ独立に、H又はC₁~C₇-アルキルであり、

R³及びR⁴は、それらが結合するアミド基と一緒に、5~8個の環原子を有するラクタムであってもよく、

R⁴及びR⁵は、それらが結合する窒素原子と一緒に、5~7員の複素環であってもよい

10

20

30

40

50

]
の化合物である。

【0075】

好ましくは、モノマーC2)は、 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ エチレン性不飽和モノカルボン酸の第一級アミド、飽和モノカルボン酸のN-ビニルアミド、N-ビニルラクタム、 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ エチレン性不飽和モノカルボン酸のN-アルキル-及びN,N-ジアルキルアミド、並びにそれらの混合物から選択される。

【0076】

好ましいモノマーC2)は、N-ビニルラクタム、及び例えば、1つ以上のC₁~C₆-アルキル置換基、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル等を有することができるその誘導體である。これらには、例えば、N-ビニルピロリドン、N-ビニルピペリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニル-5-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-5-エチル-2-ピロリドン、N-ビニル-6-メチル-2-ピペリドン、N-ビニル-6-エチル-2-ピペリドン、N-ビニル-7-メチル-2-カプロラクタム及びN-ビニル-7-エチル-2-カプロラクタムが含まれる。

10

【0077】

N-ビニルピロリドン及び/又はN-ビニルカプロラクタムを使用することが、特に好ましい。

【0078】

適切なモノマーC2)はまた、アクリルアミド及びメタクリルアミドである。

20

【0079】

モノマーC2)として適した $\text{CH}_2=\text{CH}-$ エチレン性不飽和モノカルボン酸のN-アルキル-及びN,N-ジアルキルアミドは、例えば、メチル(メタ)アクリルアミド、メチルエトアクリルアミド、エチル(メタ)アクリルアミド、エチルエトアクリルアミド、n-プロピル(メタ)アクリルアミド、イソプロピル(メタ)アクリルアミド、n-ブチル(メタ)アクリルアミド、tert-ブチル(メタ)アクリルアミド、tert-ブチルエトアクリルアミド、及びそれらの混合物である。

【0080】

モノマーC2)として適した開鎖N-ビニルアミド化合物は、例えば、N-ビニルホルムアミド、N-ビニル-N-メチルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニル-N-メチルアセトアミド、N-ビニル-N-エチルアセトアミド、N-ビニルプロピオンアミド、N-ビニル-N-メチルプロピオンアミド、N-ビニルブチルアミド、及びそれらの混合物である。N-ビニルホルムアミドを使用することが好ましい。

30

【0081】

エーテル基を含むモノマーC3)

モノマー組成物M1)はさらに、先に定義される一般式(1.a)及び(1.b)の化合物から選択される少なくとも1種のモノマーC3)を含むことができる。

【0082】

式1.a)及び1.b)において、kは、好ましくは、1~100、より好ましくは、2~50、特に、3~30の整数である。好ましくは、lは、0~50の整数である。

40

【0083】

好ましくは、式1.a)及び1.b)のR²は、水素、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル又はtert-ブチルである。

【0084】

1.b)において、xは、好ましくは、1又は2である。

【0085】

モノマー組成物M1)は、モノマー組成物M1)の総重量に対して、好ましくは、0重量%~30重量%、より好ましくは、0重量%~20重量%、特に、0重量%~10重量%の量のさらなるモノマーC1)~C3)のそれぞれを含むことができる。モノマー組成物M1)が、C1)~C3)から選択される少なくとも1種のモノマーを含む場合、各場合、モノマー組成物M1)の総重量に対し

50

て、好ましくは、0.1重量%~30重量%、より好ましくは、1重量%~20重量%、特に、1.5重量%~10重量%の量で実際に含む。特定の実施形態では、モノマー組成物M1)は、モノマーA)以外の任意のさらなるモノマーを含まない。

【0086】

ポリマー組成物P1)は、本質的に未架橋のポリマーを含む。したがって、本発明のポリマー組成物P1)を生成するために使用されるモノマー組成物M1)は、特に、添加される架橋性モノマーを含まない。本発明の文脈において、架橋性モノマーは、分子1つ当たり2つ以上の重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物である。

【0087】

具体的には、モノマー組成物M1)は、総重量に対して、0.1重量%未満、より具体的には、0.001重量%未満の、分子1つ当たり2つ以上のフリーラジカル重合可能な、 α -エチレン性不飽和二重結合を有する架橋性モノマーを含む。

10

【0088】

好ましい実施形態では、モノマー組成物M1)は、分子1つ当たり2つ以上の重合可能な、 α -エチレン性不飽和二重結合を有する架橋性モノマーを含まない。

【0089】

$C_8 \sim C_{18}$ -アルキルポリオキシアルキレンエーテルPE)

本発明の洗浄活性及び清浄活性のある多層フィルムは、分子1つ当たり平均3~12個のアルキレンオキシド単位を有する少なくとも1種の $C_8 \sim C_{18}$ -アルキルポリオキシアルキレンエーテルPE)の存在下で、先に定義される通り、モノマー組成物M1)のフリーラジカル重合によって得ることができるポリマー組成物P1)を含むか又はそれからなる少なくとも1つの層を含む。

20

【0090】

適切な $C_8 \sim C_{18}$ -アルキルポリオキシアルキレンエーテルPE)は、一般に、一般式(III)
 $R^7O-(R^8O)_sR^9$ (III)

[式中、

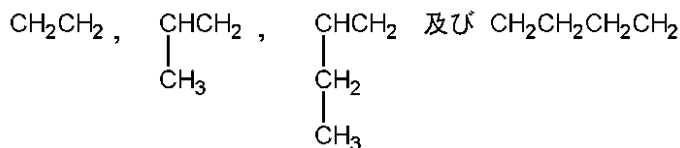
R^7 は、 $C_8 \sim C_{18}$ -アルキルであり、

繰り返し (R^8O) 単位のそれぞれにおける R^8 は、独立に、

【0091】

【化3】

30



から選択され、

R^9 は、水素又は $C_1 \sim C_4$ -アルキルであり、

sは、3~12の整数である]

の化合物である。

【0092】

40

$C_8 \sim C_{18}$ -アルキルポリオキシアルキレンエーテルPE)の $C_8 \sim C_{18}$ -アルキルラジカルは、対応するアルコール、具体的には、一般式 R^7-OH のアルコールから、OH基のホルマール排除によって誘導され得る。 $C_8 \sim C_{18}$ -アルキルポリオキシアルキレンエーテルPE)の $C_8 \sim C_{18}$ -アルキルラジカルは、純粋なアルコールから、又はアルコール混合物から誘導され得る。工業規模で利用可能なアルコール又はアルコール混合物が好ましい。

【0093】

本発明に従って使用される $C_8 \sim C_{18}$ -アルキルポリオキシアルキレンエーテル(PE)の $C_8 \sim C_{18}$ -アルキルラジカル、又はその調製に使用されるアルコール R^7-OH は、再生可能な、天然の、且つ/又は再生性の供給源に由来するものであってもよい。本発明の文脈における再生可能な供給源とは、天然(生物起源)の、且つ/又は再生性の供給源を意味し、化石燃

50

料、例えば鉱油、天然ガス又は石炭ではないことが理解される。

【0094】

適切な $C_8 \sim C_{18}$ -アルキルポリオキシアルキレンエーテルは、一般に、260～1000g/mol、好ましくは、300～800g/molの範囲の数平均分子量を有する。

【0095】

適切な $C_8 \sim C_{18}$ -アルキルポリオキシアルキレンエーテルは、繰り返しアルキレンオキシド単位を有する水溶性の非イオン性ポリマーである。

【0096】

本発明に従って使用される $C_8 \sim C_{18}$ -アルキルポリオキシアルキレンエーテル(PE)の $C_8 \sim C_{18}$ -アルキルラジカル、又は R^7 ラジカルは、8～18個の炭素原子を有する天然又は石油化学起源のアルコール及びアルコール混合物から誘導され得る。 $C_8 \sim C_{18}$ -アルキルラジカル又は R^7 ラジカルは、第一級、第二級、第三級又は第四級アルコールから誘導され得る。好ましくは、 $C_8 \sim C_{18}$ -アルキルラジカル又は R^7 ラジカルは、第一級アルコールから誘導される。 $C_8 \sim C_{18}$ -アルキルポリオキシアルキレンエーテルの $C_8 \sim C_{18}$ -アルキルラジカル、又は R^7 ラジカルはまた、直鎖又は分岐であり得る。好ましくは、 $C_8 \sim C_{18}$ -アルキルラジカル又は R^7 ラジカルは、直鎖であるか、又は主に直鎖のアルキルラジカルである。主に直鎖のアルキルラジカルとは、本質的にメチル基分岐を有し、本質的に長鎖分岐を有していないものを意味すると理解される。第1の好ましい実施形態では、 $C_8 \sim C_{18}$ -アルキルラジカルは、直鎖アルキルラジカルである。第2の好ましい実施形態では、 $C_8 \sim C_{18}$ -アルキルラジカルは、天然又は合成酸及び脂肪アルコール及びオキシ処理アルコールにも生じる通り、主に直鎖アルキルラジカルである。具体的には、 $C_8 \sim C_{18}$ -アルキルラジカルは、直鎖であってよく、もしくは好ましくは2-メチル分岐であってよく、又は典型的にオキシ処理アルコールラジカルに存在する通り、直鎖及びメチル分岐ラジカルを混合物で含むことができる。さらに好ましい一実施形態では、 $C_8 \sim C_{18}$ -アルキルラジカルは、ゲルベ縮合によって得られる、より長鎖のアルコールによって担持される通り、分岐アルキルラジカルである。ゲルベ縮合では、第一級又は第二級アルコールを、高温及び高圧において、アルカリ金属水酸化物又はアルコキシドの存在下で縮合させて、ゲルベアルコールとも呼ばれる、より長鎖のアルコールを得る。適切なゲルベアルコールは、分子1つ当たり7～8個のエチレンオキシド基でアルコキシ化された、n-ブチル末端化 $C_{16} \sim C_{20}$ アルコールである。

【0097】

$C_8 \sim C_{18}$ -アルキルポリオキシアルキレンエーテル(PE)の $C_8 \sim C_{18}$ -アルキルラジカルは、好ましくは、 $C_{12} \sim C_{18}$ -アルキルラジカル、例えば、 $C_9 \sim C_{16}$ -アルキルラジカル又は $C_{10} \sim C_{14}$ -アルキルラジカルである。一般式(III)の化合物において、 R^7 は、好ましくは、 $C_{12} \sim C_{18}$ -アルキル、例えば、 $C_9 \sim C_{16}$ -アルキル又は $C_{10} \sim C_{14}$ -アルキルである。

【0098】

適切な $C_8 \sim C_{18}$ -アルキルポリオキシアルキレンエーテルは、12～18個の炭素原子、例えば、9～16個の炭素原子又は10～14個の炭素原子を有する単一のアルコールから誘導されるものである。これらには、例えば、ココナツアルコール、ヤシアルコール、獣脂アルコール又はオレイルアルコールが含まれる。

【0099】

適切な $C_8 \sim C_{18}$ -アルキルポリオキシアルキレンエーテルはまた、例えば、 $C_{12}C_{14}$ アルコール、 C_9C_{11} アルコール、 $C_{13}C_{15}$ アルコール、 $C_{12}C_{18}$ アルコール及び $C_{12}C_{14}$ アルコールから選択されるアルコール混合物から誘導されるものである。

【0100】

$C_8 \sim C_{18}$ -アルキルポリオキシアルキレンエーテルは、ポリオキシアルキレンエーテル基において、アルコール1モル当たり、好ましくは、平均3～10個、より好ましくは、5～9個のアルキレンオキシド単位を含む。一般式(III)の化合物において、sは、好ましくは、3～10、特に5～9である。

【0101】

$C_8 \sim C_{18}$ -アルキルポリオキシアルキレンエーテルを調製するのに適したアルキレンオキ

シドは、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、エピクロロヒドリン、1,2-及び2,3-ブチレンオキシドである。

【0102】

記載されるアルコキシ化レベル、具体的にはエトキシ化レベルは、統計的平均(数平均、Mn)であり、これは、具体的な生成物に関する整数又は分数であり得る。好ましいアルコールエトキシレートは、狭い同族体分布(狭い範囲のエトキシレート、NRE)を有する。

【0103】

適切なポリオキシアルキレンエーテル基は、例えば、エチレンオキシドのホモポリマー、プロピレンオキシドのホモポリマー、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのコポリマー、エチレンオキシドとブチレンオキシドのコポリマー、及びエチレンオキシドとプロピレンオキシドと少なくとも1種のブチレンオキシドのコポリマーである。様々な共重合アルキレンオキシドを含むポリオキシアルキレンエーテル基は、無作為分布又はブロックの形態のアルキレンオキシド単位を含むことができる。特定の実施形態は、共重合エチレンオキシド及びプロピレンオキシドを含むポリオキシアルキレンエーテル基の実施形態である。好ましくは、エチレンオキシド/プロピレンオキシドコポリマーにおいて、エチレンオキシドから誘導される繰り返し単位の割合は、40重量%~99重量%である。ポリオキシアルキレンエーテル基が繰り返しエチレンオキシド単位だけを含む $C_8 \sim C_{18}$ -アルキルポリオキシアルキレンエーテルが、特に好ましい。

【0104】

$C_8 \sim C_{18}$ -アルキルポリオキシアルキレンエーテルPE)のポリエーテル基は、非 $C_8 \sim C_{18}$ -アルキル末端化末端において、水素原子を有することができるか、又は $C_1 \sim C_4$ -アルキル基によって終端してよい(換言すれば、末端基でキャップされてよい)。それに応じて、一般式(III)の化合物では、 R^9 は、H又は $C_1 \sim C_4$ -アルキルである。好ましくは、 R^9 は、H又はメチルである。特に好ましい一実施形態では、非 $C_8 \sim C_{18}$ -アルキル末端化末端上のポリエーテル基は、水素原子を有し、換言すれば、 R^9 は、より好ましくは、Hである。

【0105】

使用される $C_8 \sim C_{18}$ -アルキルポリオキシアルキレンエーテルPE)は、好ましくはアルコキシ化された、有利なことにはエトキシ化された、特に、好ましくは8~18個の炭素原子を有し、アルコール1モル当たり平均3~12mol、好ましくは3~10mol、より好ましくは5~9molのエチレンオキシド(EO)を有する第一級アルコールであり、ここで、アルコールラジカルは、直鎖であってよく、もしくは好ましくは、2-メチル分岐であってよく、又は典型的にオキシ処理アルコールラジカルに存在する通り、直鎖及びメチル分岐ラジカルを混合物で含むことができる。

【0106】

$C_8 \sim C_{18}$ -アルキルポリオキシアルキレンエーテルPE)は、好ましくは、以下から選択される。

- 3個のEO、5個のEO、7個のEO又は9個のEOを有する $C_{12}C_{14}$ 脂肪アルコール、
 - 7個のEOを有する C_9C_{11} オキシ処理アルコール、
 - 3個のEO、5個のEO、7個のEO又は9個のEOを有する C_{13} オキシ処理アルコール、
 - 3個のEO、5個のEO、7個のEO又は9個のEOを有する $C_{13}C_{15}$ オキシ処理アルコール、
 - 3個のEO、5個のEO、7個のEO又は9個のEOを有する $C_{12}C_{18}$ 脂肪アルコール、及びそれらの混合物、
 - 3個のEO、4個のEO、5個のEO、6個のEO、7個のEO、8個のEO及び9個のEOを有する2-プロピルヘプタノール、
- 並びに前述のエトキシ化アルコールの2つ以上の混合物。

【0107】

エトキシ化アルコールの好ましい混合物は、3個のEOを有する $C_{12}C_{14}$ アルコール及び7個のEOを有する $C_{12}C_{18}$ アルコールの混合物である。また、エトキシ化アルコールの好ましい

混合物は、短鎖アルコールエトキシレート(例えば、7個のEOを有する2-プロピルヘプタノール)及び長鎖アルコールエトキシレート(例えば、7個のEOを有するC₁₆C₁₈アルコール)の混合物である。

【0108】

ポリマーP2)

本発明の多層フィルムは、ポリマー組成物P1)を含むか又はそれからなる少なくとも1つの層を含む。好ましくは、本発明の多層フィルムは、ポリマー組成物P1)中に存在するポリマー以外の少なくとも1種のポリマーP2)を含むか又はそれからなる、少なくとも1つのさらなる層を含む。

【0109】

好ましい実施形態では、本発明の多層フィルムの個々の層は、水溶性又は水分散性である。本発明の多層フィルムの使用分野に従って、個々の層が、水への特定の溶解度を有することが有利になる場合がある。例えば、異なる層が、水への様々な溶解度を有することが望ましい場合がある。例えば、高い空気湿度及び/又は高い水分接触(例えば、手の水分)の事象におけるブロッキング及び/又は部分的溶解を防止するために、外表面層が、より低い度合いの水溶解度を有することが望ましい場合もある。あるいは、外表面層に存在するか、又は外表面層で包まれた活性成分が、水と接触して急速に放出されるように、外表面層が高い水溶解度を有することが望ましい場合もある。次に、このようなフィルムは、水との望ましくない接触を防止するために、水不溶性の外側パッケージを有することができる。

【0110】

本発明の多層フィルムの使用分野に従って、個々の層が、水への温度依存性の溶解度を有することが有利になる場合もある。

【0111】

本発明の多層フィルムは、好ましくは、

- 天然及び修飾多糖類、
 - ビニルアルコール、ビニルエステル、アルコキシル化ビニルアルコール又はそれらの混合物から誘導される繰り返し単位を含むホモ及びコポリマー、
 - N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルイミダゾール、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、直前の3つのモノマーの塩、ビニルピリジンN-オキシド、N-カルボキシメチル-4-ビニルピリジウムハロゲン化物、及びそれらの混合物から選択される少なくとも1種の共重合モノマーを含むホモ及びコポリマー、
 - アクリル酸及び/又はメタクリル酸のホモ及びコポリマー、特にアクリル酸、アクリル酸塩及びそれらの混合物から選択される少なくとも1種の共重合アクリル酸モノマー、並びにマレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸塩及びそれらの混合物から選択される少なくとも1種の共重合マレイン酸モノマーを含むコポリマー、
 - アクリル酸、メタクリル酸、その塩及びそれらの混合物から選択される少なくとも1種の共重合(メタ)アクリルモノマー、並びに(メタ)アクリル酸のC₁~C₈-アルキルエステル、C₂~C₁₀オレフィン、スチレン及び -メチルスチレンから選択される少なくとも1種の共重合疎水性モノマーを含むコポリマー、
 - マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸塩及びそれらの混合物から選択される少なくとも1種の共重合マレイン酸モノマー、並びに少なくとも1種の共重合C₂~C₈オレフィンを含むコポリマー、
 - アクリルアミド及び/又はメタクリルアミドのホモ及びコポリマー、
 - ポリアミノ酸、
 - 水溶性又は水分散性ポリアミド、
 - ポリアルキレングリコール、ポリアルキレングリコールのモノ-又はジエーテル、
 - 二軸延伸ポリスチレン、並びに
 - それらの混合物
- から選択される少なくとも1種のポリマーP2)を含むか又はそれからなる、少なくとも1種

10

20

30

40

50

のさらなる層を含む。

【0112】

本発明の多層フィルムは、より好ましくは、

- セルロースエーテル及びセルロースエステル、
 - ビニルアルコール、ビニルエステル、アルコキシ化ビニルアルコール又はそれらの混合物から誘導される繰り返し単位を含むホモ及びコポリマー、
 - ポリビニルピロリドンホモポリマー、ポリビニルイミダゾールホモポリマー、共重合されたビニルピロリドン及びビニルイミダゾールを含むコポリマー、ポリビニルピリジンN-オキシド、ポリ-N-カルボキシメチル-4-ビニルピリジウムハロゲン化物から選択されるポリマー、
 - それらの混合物
- から選択される少なくとも1種のポリマー(P2)を含むか又はそれからなる、少なくとも1つのさらなる層を含む。

10

【0113】

本発明の多層フィルムは、特に、セルロース誘導体、好ましくは、カルボキシアルキルセルロース及びその塩、スルホアルキルセルロース及びその塩、セルロースの酸性硫酸エステル塩、アルキルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、ヒドロキシアルキルアルキルセルロース、並びにこれらのセルロース誘導体の2つ以上の混合物から選択される少なくとも1種のポリマー(P2)を含むか又はそれからなる、少なくとも1つのさらなる層を含む。

20

【0114】

ポリマー(P2)として適した多糖類は、天然多糖類、例えば、セルロース、ヘミセルロース、キシログルカン、グリコーゲン、デンプン(アミロース及びアミロペクチン)、デキストラン、ペクチン、イヌリン、キサントラン、キチン、カロース、及び熱的、加水分解的又は酵素的に分解された天然多糖類、例えば、マルトデキストリン等である。

【0115】

好ましい修飾多糖類は、例えば、セルロースエーテル、セルロースエステル、セルロースアミド等である。

【0116】

セルロースエーテルは、セルロースのヒドロキシル基における水素原子を部分的又は完全に置換することによって生じるセルロースの誘導体である。セルロースと2種以上のエーテル化剤の反応によって生じたセルロースエーテルは、セルロース混合エーテルとも呼ばれる。

30

【0117】

好ましいセルロースエーテルは、アルキルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、ヒドロキシアルキルアルキルセルロース、カルボキシアルキルセルロース及びその塩、カルボキシアルキルアルキルセルロース及びその塩、カルボキシアルキルヒドロキシアルキルセルロース及びその塩、カルボキシアルキルヒドロキシアルキルアルキルセルロース及び塩、スルホアルキルセルロース及びその塩から選択される。

【0118】

好ましいカルボキシアルキルラジカルは、カルボキシメチルラジカル及びカルボキシエチルラジカルである。特に好ましいカルボキシアルキルラジカルは、カルボキシメチルラジカルである。好ましいスルホアルキルラジカルは、スルホメチルラジカル及びスルホエチルラジカルである。特に好ましいスルホアルキルラジカルは、スルホメチルラジカルである。好ましい塩は、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩及びアンモニウム塩である。

40

【0119】

特に好ましいセルロースエーテルは、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、n-プロピルセルロース、エチルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキ

50

シブチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルエチルセルロース、ヒドロキシプロピルエチルセルロース、カルボキシメチルメチルセルロース、カルボキシメチルエチルセルロース、カルボキシメチルヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルヒドロキシエチルメチルセルロース、カルボキシメチルヒドロキシエチルエチルセルロース、スルホメチルセルロース及びスルホエチルセルロースから選択される。カルボキシアルキルラジカル及びスルホアルキルラジカルは、塩形態であってもよい。

【0120】

セルロースエステルは、ヒドロキシル基と酸のエステル化の結果として形成されるセルロースの誘導体である。好ましいのは、セルロースの硫酸エステルである。特定の実施形態では、硫酸は、部分エステル化だけを受け、したがって得られた硫酸エステルは、依然、遊離酸基又はその塩を有する。セルロースの酸性硫酸エステル塩を使用することが、特に好ましい。これらは、それらの灰色化抑制効果で知られている。

10

【0121】

好ましい修飾多糖類は、メチルセルロース、エチルセルロース、プロピルセルロース、メチル/エチルセルロース、エチル/プロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースの塩、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシエチルエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルエチルセルロース等から選択される。

20

【0122】

さらに好ましい実施形態では、ポリマーP2)は、ビニルアルコール、ビニルエステル、アルコキシ化ビニルアルコール又はそれらの混合物から誘導される繰り返し単位を含むホモ及びコポリマーから選択される。

【0123】

適切なビニルエステル(ビニルアシレート)は、一般に、ビニルアルコールと $C_1 \sim C_{15}$ カルボン酸、好ましくは、 $C_1 \sim C_8$ カルボン酸、より好ましくは、 $C_1 \sim C_4$ カルボン酸のエステルである。好ましいビニルアシレートは、酢酸ビニル、n-プロピオン酸ビニル、n-酪酸ビニル、2-エチルヘキサン酸ビニル、ラウリン酸ビニル等である。特に好ましいのは、酢酸ビニルである。

30

【0124】

部分的又は完全に加水分解されたポリ酢酸ビニル(PVA)は、一般に、「ポリビニルアルコール(PVOH)」と呼ばれる。部分的に加水分解されたポリ酢酸ビニルは、ポリ酢酸ビニルの不完全な加水分解によって得られ、このことは、部分的に加水分解されたポリマーが、エステル基及びヒドロキシル基の両方を有することを意味する。ポリ酢酸ビニルの加水分解は、それ自体公知の方式で、アルカリ性又は酸性条件下で、すなわち酸又は塩基を添加することにより行うことができる。

【0125】

ポリビニルアルコールの性能特性は、重合レベル及び加水分解レベル(加水分解のレベル)を含む因子によって決定される。加水分解レベルが上昇すると、水溶度が低下する。約90mol%までの加水分解レベルを有するポリビニルアルコールは、一般に、冷水に可溶性である。約90~約99.9mol%の加水分解レベルを有するポリビニルアルコールは、一般に、それ以上冷水に溶解しないが、温水には溶解する。

40

【0126】

ポリマーP2)として適したポリビニルアルコールは、好ましくは、50~99.9mol%、より好ましくは、70~99mol%、特に、80~98mol%の加水分解レベルを有する。

【0127】

ポリマーP2)として適したポリビニルアルコールは、好ましくは、10000~300000g/mol、より好ましくは、15000~250000g/molの重量平均分子量を有する。

【0128】

50

ポリマーP2)として適したポリビニルアルコールは、DIN 53015により4%水溶液で測定して、好ましくは、2~120mPa・s、より好ましくは、7~70mPa・s、特に、15~60mPa・sの粘度を有する。

【0129】

さらに好ましい実施形態では、ポリマーP2)は、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルイミダゾール、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、直前の3種のモノマーの塩、ビニルピリジンN-オキシド、N-カルボキシメチル-4-ビニルピリジウムハロゲン化物、及びそれらの混合物から選択される少なくとも1種の共重合モノマーを含むホモ及びコポリマーから選択される。

【0130】

N-ビニルイミダゾール、2-ビニルピリジン及び4-ビニルピリジンは、プロトン化又は四級化によって対応する塩に変換され得る。適切な酸は、例えば、鉱酸、例えば硫酸、塩酸及びリン酸、並びにカルボン酸である。四級化に適したアルキル化剤は、C₁~C₄-アルキルハロゲン化物又はC₁~C₄-アルキルスルフェート、例えば塩化エチル、臭化エチル、塩化メチル、臭化メチル、硫酸ジメチル及び硫酸ジエチルである。

【0131】

好ましいのは、共重合N-ビニルピロリドン及び別の異なる共重合エチレン性不飽和モノマーを含むポリビニルピロリドンホモポリマー及びコポリマーである。適切なN-ビニルピロリドンコポリマーは、非常に一般には、無電荷、アニオン性、カチオン性及び両性ポリマーである。

【0132】

特に好ましいN-ビニルピロリドンコポリマーは、
 N-ビニルピロリドンと酢酸ビニルのコポリマー、
 N-ビニルピロリドンとプロピオン酸ビニルのコポリマー、
 N-ビニルピロリドンと酢酸ビニルとプロピオン酸ビニルのコポリマー、
 N-ビニルピロリドンとビニルアクリレートのコポリマー、
 N-ビニルピロリドンとエチルメタクリレートとメタクリル酸のコポリマー、
 N-ビニルピロリドンとN-ビニルイミダゾールのコポリマー、並びにプロトン化及び/又は四級化によって得られたその誘導体、
 N-ビニルピロリドンとジメチルアミノエチルメタクリレートのコポリマー、並びにプロトン化及び/又は四級化によって得られたその誘導体、
 N-ビニルピロリドンとN-ビニルカプロラクタムとN-ビニルイミダゾールのコポリマー、並びにプロトン化及び/又は四級化によって得られたその誘導体
 から選択される。

【0133】

さらに好ましい実施形態では、ポリマーP2)は、アクリル酸及び/又はメタクリル酸のホモ及びコポリマーから選択される。

【0134】

アクリル酸及び/又はメタクリル酸のホモ及びコポリマーの第1の特定の実施形態では、使用されるポリマーP2)は、アクリル酸ホモポリマーである。アクリル酸ホモポリマーP2)は、好ましくは、800~70000g/mol、より好ましくは、900~50000g/mol、特に、1000~20000g/mol、特に、1000~10000g/molの範囲の数平均分子量を有する。この文脈では、「アクリル酸ホモポリマー」という用語は、カルボン酸基が、部分的又は完全に中和された形態であるポリマーも包含する。これらには、カルボン酸基が、部分的又は完全にアルカリ金属塩又はアンモニウム塩の形態で存在する、アクリル酸ホモポリマーが含まれる。好ましいのは、カルボン酸基が、プロトン化されるか、又は部分的もしくは完全にナトリウム塩の形態で存在する、アクリル酸ホモポリマーである。ポリマーP2)として特に適したアクリル酸のホモポリマーは、BASF SE製のSokalan(登録商標)PAブランドである。

【0135】

アクリル酸及び/又はメタクリル酸のホモ及びコポリマーの第2の特定の実施形態では、

10

20

30

40

50

使用されるポリマーP2)は、アクリル酸、アクリル酸塩及びそれらの混合物から選択される少なくとも1種の共重合アクリル酸モノマー、並びにマレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸塩及びそれらの混合物から選択される少なくとも1種の共重合マレイン酸モノマーを含むコポリマーである。これらは、好ましくは、2500~150000g/mol、より好ましくは、2800~70000g/mol、特に、2900~50000g/mol、特に、3000~30000g/molの範囲の数平均分子量を有する。ここで、カルボン酸基が部分的又は完全に中和された形態であるコポリマーも含まれる。この目的では、重合のために塩形態のモノマーを使用することが可能であり、又は得られたコポリマーを、部分的もしくは完全に中和することが可能である。好ましいのは、カルボン酸基がプロトン化されるか、又は部分的もしくは完全にアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩の形態である、コポリマーである。好ましいアルカリ金属塩は、ナトリウム塩又はカリウム塩、特に、ナトリウム塩である。

10

【0136】

好ましいポリマーP2)は、重量比10:90~95:5、より好ましくは、重量比30:70~90:10の、マレイン酸(又はマレイン酸モノマー)及びアクリル酸(又はアクリル酸モノマー)のコポリマーである。

【0137】

好ましいポリマーP2)はまた、重量比10(マレイン酸):90(アクリル酸+ビニルエステル)~95(マレイン酸):10(アクリル酸+ビニルエステル)の、マレイン酸(又はマレイン酸モノマー)、アクリル酸(又はアクリル酸モノマー)及びC₁~C₃カルボン酸のビニルエステルのターポリマーである。アクリル酸とビニルエステルとの重量比は、好ましくは、30:70~70:30の範囲内である。

20

【0138】

アクリル酸モノマー及びマレイン酸モノマーをベースとする、特に適切なポリマーP2)は、BASF SE製の対応するSokalan(登録商標)CPブランドである。

【0139】

アクリル酸及び/又はメタクリル酸のホモ及びコポリマーの第3の特定の実施形態では、使用されるポリマーP2)は、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸塩及びそれらの混合物から選択される少なくとも1種の(メタ)アクリル酸モノマー、並びに少なくとも1種の疎水性モノマーを含むコポリマーである。疎水性モノマーは、特に、(メタ)アクリル酸のC₁~C₈-アルキルエステル、例えば、(メタ)アクリル酸のメチル、エチル、n-及びイソプロピル、n-ブチル及び2-エチルヘキシルエステル、並びにC₂~C₁₀オレフィン、例えば、エテン、プロペン、1,2-ブテン、イソブテン、ジイソブテン、スチレン及びn-メチルスチレンから選択される。

30

【0140】

さらに好ましい実施形態では、使用されるポリマーP2)は、マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸塩及びそれらの混合物から選択される少なくとも1種のマレイン酸モノマーと、少なくとも1種のC₂~C₈オレフィンのコポリマーである。マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸塩及びそれらの混合物から選択される少なくとも1種の共重合マレイン酸モノマー、少なくとも1種の共重合C₂~C₈オレフィン、並びに少なくとも1種の他の異なる共重合モノマーを含むコポリマーも適している。

40

【0141】

特に好ましいのは、マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸塩及びそれらの混合物から選択される少なくとも1種の共重合マレイン酸モノマー、並びに少なくとも1種の共重合C₂~C₈オレフィンを唯一のモノマーとして含むコポリマーである。これらは、好ましくは、3000~150000g/mol、より好ましくは、5000~70000g/mol、特に、8000~50000g/mol、特に、10000~30000g/molの範囲の数平均分子量を有する。ここで、カルボン酸基が部分的又は完全に中和された形態であるコポリマーも含まれる。この目的では、重合のためにマレイン酸塩を使用することが可能であり、又は得られたコポリマーを、部分的もしくは完全に中和することが可能である。好ましいのは、カルボン酸基がプロトン化されるか、又は部分的もしくは完全にアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩の形態である、コポリ

50

マーである。好ましいアルカリ金属塩は、ナトリウム塩又はカリウム塩、特に、ナトリウム塩である。

【0142】

特定の実施形態は、40:60～80:20のモル比のマレイン酸とC₂～C₈オレフィンのコポリマーであり、特に好ましいのは、マレイン酸とエチレン、プロピレン、イソブテン、ジイソブテン又はスチレンのコポリマーである。特に、カルボン酸基を含み、オレフィン及びマレイン酸をベースとする適切な化合物は、同様に、BASF SE製の対応するSokalan(登録商標)CPブランドである。

【0143】

さらに好ましい実施形態は、マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸塩及びそれらの混合物から選択される少なくとも1種の共重合マレイン酸モノマー、少なくとも1種の共重合C₂～C₈オレフィン、並びにアクリル酸、アクリル酸塩及びそれらの混合物から選択される少なくとも1種の共重合アクリル酸モノマーを含むコポリマーの実施形態である。

10

【0144】

さらに好ましい実施形態は、マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸塩及びそれらの混合物から選択される少なくとも1種の共重合マレイン酸モノマー、少なくとも1種の共重合C₂～C₈オレフィン、並びに(メタ)アクリル酸の少なくとも1種の共重合エステルを含むコポリマーの実施形態である。その場合、(メタ)アクリル酸のエステルは、特に、(メタ)アクリル酸のC₁～C₈-アルキルエステル、例えば、(メタ)アクリル酸のメチル、エチル、n-及びイソプロピル、n-ブチル、並びに2-エチルヘキシルエステルから選択される。

20

【0145】

さらに好ましい実施形態では、ポリマーP2)は、アクリルアミド、メタクリルアミド、及びそれらの混合物から選択される少なくとも1種の共重合モノマーを含むホモ及びコポリマーから選択される。これらのポリマーP2)は、好ましくは、水溶性又は水分散性である。これらのポリマーP2)は、特に、水溶性である。

【0146】

特定の実施形態では、ポリマーP2)は、アクリルアミド又はメタクリルアミドのホモポリマーから選択される。

【0147】

さらなる特定の実施形態では、ポリマーP2)は、アクリルアミド及び/又はメタクリルアミドのコポリマーから選択される。これらは、アクリルアミド及びメタクリルアミド以外の親水性モノマー(A1)、モノエチレン性不飽和両親媒性のモノマー(A2)、並びにさらなるエチレン性不飽和モノマー(A3)から選択される少なくとも1種の共重合モノマーを含む。

30

【0148】

適切な親水性モノエチレン性不飽和モノマー(A1)は、無電荷モノマー、例えばN-メチル(メタ)アクリルアミド、N,N'-ジメチル(メタ)アクリルアミド又はN-メチロール(メタ)アクリルアミド、ヒドロキシル及び/又はエーテル基を含むモノマー、例えば、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、アリルアルコール、ヒドロキシビニルエチルエーテル、ヒドロキシビニルプロピルエーテル、ヒドロキシビニルブチルエーテル、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルピロリドン又はN-ビニルカプロラクタム、並びにビニルエステル、例えば、ギ酸ビニル又は酢酸ビニルである。重合後、N-ビニル誘導体は、ビニルアミン単位に加水分解され、ビニルエステルはビニルアルコール単位に加水分解され得る。適切な親水性モノエチレン性不飽和モノマー(A1)はまた、少なくとも1種の酸性基又はその塩を含むモノマーである。これらには、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミドブタンスルホン酸、3-アクリルアミド-3-メチルブタンスルホン酸、2-アクリルアミド-2,4,4-トリメチルペンタンスルホン酸、ビニルホスホン酸、アリ

40

50

ルホスホン酸、N-(メタ)アクリルアミドアルキルホスホン酸、(メタ)アクリロイルオキシアルキルホスホン酸及び塩、並びにそれらの混合物が含まれる。さらなるモノエチレン性不飽和親水性モノマーは、親水性カチオン性モノマーであり得る。適切なカチオン性モノマー(A1c)には、特に、アンモニウム基を有するモノマー、特に、N-(-アミノアルキル)(メタ)アクリルアミド又は -アミノアルキル(メタ)アクリレートのアンモニウム誘導体が含まれる。

【0149】

両親媒性のモノマー(A2)は、少なくとも1種の親水性基、及び少なくとも1種の好ましくは末端疎水性基を有するモノエチレン性不飽和モノマーである。

【0150】

モノマー(A3)は、例えば、親水性モノマー(A1)よりも疎水性が高い特徴を有し、したがって、わずかな度合いだけ水溶性であるモノエチレン性不飽和モノマーであり得る。このようなモノマーの例として、N-アルキル-及びN,N'-ジアルキル(メタ)アクリルアミド(アルキルラジカルにおける炭素原子の数は、全体で、少なくとも3、好ましくは、少なくとも4である)が挙げられる。このようなモノマーの例として、N-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-シクロヘキシル(メタ)アクリルアミド又はN-ベンジル(メタ)アクリルアミドが挙げられる。

【0151】

さらに好ましい実施形態では、ポリマーP2)は、ポリアミノ酸から選択される。適切なポリアミノ酸は、原則として、少なくとも1種の共重合されたアミノ酸、例えばアスパラギン酸、グルタミン酸、リシン、グリシン等を含む化合物である。ポリアミノ酸には、重合に類似の反応、例えばエステル化、アミド化等によって得ることができる誘導体も含まれる。好ましいポリアミノ酸は、ポリアスパラギン酸、ポリアスパラギン酸誘導体、ポリグルタミン酸、ポリグルタミン酸誘導体、及びそれらの混合物である。

【0152】

ポリアスパラギン酸は、例えば、ポリスクシンイミド(PSI、無水ポリアスパラギン酸)のアルカリ加水分解によって調製され得る。ポリスクシンイミドは、アスパラギン酸の熱縮合によって、又はアンモニア及びマレイン酸から調製され得る。ポリアスパラギン酸は、洗浄用及び清浄用組成物において、例えば、生分解性錯化剤及びコビルダーとして使用され得る。

【0153】

界面活性特性を有するポリアミノ酸は、ポリアスパラギン酸又はポリグルタミン酸の遊離カルボン酸基を、N-アルキルアミド及び/又はエステルに少なくとも部分的に変換することによって得ることができる。またポリアスパルトアミドは、ポリスクシンイミドとアミンの反応によって調製され得る。ヒドロキシエチルポリアスパルトアミドを調製するために、ポリスクシンイミドの開環は、エタノールアミンを用いて実施され得る。独国特許出願公開第3700128号明細書及び欧州特許出願公開第0458079号明細書は、カルボン酸誘導体を用いるこのようなヒドロキシエチル誘導体のその後のエステル化を記載している。コポリマー性ポリアスパラギン酸エステルは、独国特許出願公開第19545678号明細書に記載されている通り、マレイン酸又はフマル酸のモノアルキルエステルを、アンモニア付加を用いて縮合することによって得ることができる。独国特許出願公開第19545678号明細書はさらに、コポリマー性ポリアスパラギン酸エステルが、ポリスクシンイミドをアルコールと反応させ、任意選択でその後、加水分解することによって得ることができることを記載している。アルコール構成成分のエステル化レベル及び疎水性に従って、ポリアスパラギン酸エステルは、それらの生分解性以外に、O/W及びW/Oエマルジョンのための安定剤として、洗浄用及び清浄用組成物における発泡安定化及び発泡促進性の共界面活性剤(cosurfactant)として、並びに金属カチオンのための錯化剤としての優れた特性について知られている。

【0154】

さらに好ましい実施形態では、ポリマーP2)は、ポリアルキレングリコール、及びポリ

10

20

30

40

50

アルキレングリコールのモノ又はジエーテルから選択される。好ましいポリアルキレングリコールは、1000~4000000g/mol、より好ましくは、1500~1000000g/molの範囲の数平均分子量を有する。

【0155】

適切なポリアルキレングリコール、並びにそのモノ及びジエーテルは、直鎖又は分岐、好ましくは、直鎖であり得る。適切なポリエーテルオールは、例えば、繰り返しアルキレンオキシド単位を有する水溶性又は水分散性非イオン性ポリマーである。好ましくは、繰り返しアルキレンオキシド単位の割合は、化合物の総重量に対して、少なくとも30重量%、好ましくは、少なくとも50重量%、特に、少なくとも75重量%である。適切なポリアルキレングリコールは、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラヒドロフラン及びアルキレンオキシドコポリマーである。アルキレンオキシドコポリマーを調製するのに適したアルキレンオキシドは、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、エピクロロヒドリン、1,2-及び2,3-ブチレンオキシドである。適切な例は、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのコポリマー、エチレンオキシドとブチレンオキシドのコポリマー、及びエチレンオキシドとプロピレンオキシドと少なくとも1種のブチレンオキシドのコポリマーである。アルキレンオキシドコポリマーは、無作為に分布した形態又はブロックの形態の共重合アルキレンオキシド単位を含むことができる。好ましくは、エチレンオキシド/プロピレンオキシドコポリマーにおけるエチレンオキシドから誘導される繰り返し単位の割合は、40重量%~99重量%である。特に好ましいのは、エチレンオキシドホモポリマー及びエチレンオキシド/プロピレンオキシドコポリマーである。

10

20

【0156】

ポリアルキレングリコールの適切なモノ及びジエーテルは、モノ-($C_1 \sim C_{18}$ -アルキルエーテル)及びジ-($C_1 \sim C_{18}$ -アルキルエーテル)である。ポリアルキレングリコールの好ましいモノ及びジエーテルは、モノ-($C_1 \sim C_6$ -アルキルエーテル)及びジ-($C_1 \sim C_6$ -アルキルエーテル)である。特に好ましいのは、モノ-($C_1 \sim C_2$ -アルキルエーテル)及びジ-($C_1 \sim C_2$ -アルキルエーテル)である。特に好ましいのは、ポリアルキレングリコールモノメチルエーテル及びポリアルキレングリコールジメチルエーテルである。

【0157】

ポリマー混合物は、例えば、本発明の多層フィルムの機械特性及び/又は溶解特性を調整するのに適している。ポリマー混合物において使用されるポリマーは、それらの化学組成に関して、且つ/又はそれらの物理化学特性に関して異なっていてよい。

30

【0158】

特定の実施形態では、本発明の多層フィルムは、2種以上のポリマーの混合物を含む少なくとも1つの層を含む。適切な混合物は、2種以上の異なるポリマー組成物P1)、又は少なくとも1種のポリマー組成物P1)及び少なくとも1種のポリマーP2)、又は2種以上の異なるポリマーP2)を含むことができる。

【0159】

第1の実施形態では、それらの化学組成に関して異なっている2種以上のポリマーを含むポリマー混合物が使用される。第2の実施形態では、それらの分子量に関して異なっている2種以上のポリマーを含むポリマー混合物が使用される。この第2の実施形態に従って、例えば、ビニルアルコールから誘導される繰り返し単位を含む少なくとも2種のポリマーP2)を含むポリマー混合物が使用される。

40

【0160】

多層フィルムの特徴の決定

本発明の多層フィルムは、好ましくは、2~20個の層、より好ましくは、2~15個の層、特に、2~10個の層からなる。これらには、特に、2、3、4、5、6、7又は8個の層からなる多層フィルムが含まれる。これらすべての層は異なる組成であってよく、又は層の2つ以上が同じ組成であってよい。個々の層の組成は、本発明の多層フィルムの使用分野に応じて決まる。

【0161】

50

好ましくは、本発明の多層フィルムは、層1つ当たり、 $0.1 \sim 100 \text{mg/cm}^2$ (フィルム)、より好ましくは、 $1 \sim 80 \text{mg/cm}^2$ (フィルム)の範囲のポリマー総重量(すなわち、存在するすべての構成成分P1)及びP2))を有する。

【0162】

先に説明した通り、本発明の多層フィルムの層厚は、広範囲内で変わり、本発明の多層フィルムの使用分野に依存して決まる。

【0163】

好ましくは、洗浄用又は清浄用組成物を覆う又はコーティングするための本発明の多層フィルムは、層1つ当たり、 $0.5 \sim 500 \mu\text{m}$ 、好ましくは、 $1 \sim 250 \mu\text{m}$ の範囲の層厚を有する。

10

【0164】

好ましくは、洗浄用又は清浄用組成物を覆う又はコーティングするため本発明の2層フィルムは、 $1 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、好ましくは、 $2 \sim 750 \mu\text{m}$ の範囲の全層厚を有する。

【0165】

好ましくは、洗浄用又は清浄用組成物を覆う又はコーティングするための本発明の3層フィルムは、 $1.5 \sim 1500 \mu\text{m}$ 、好ましくは、 $2 \sim 1250 \mu\text{m}$ の範囲の全層厚を有する。

【0166】

先に説明した通り、それ自体が洗浄用組成物として、又は清浄用組成物として使用される多層フィルムは、好ましくは、30mm以下、より好ましくは、25mm以下の厚さを有する。

【0167】

本発明の多層フィルムは、良好な機械特性を特徴とする。これらは、標準EN ISO 527-1及びASTM D882-12に記載されている通り、多層フィルムのフィルムストリップによる引張試験において示される。EN ISO 527-1(現在のISO版、2012年2月)は、引張試験機を用いる引張試験によって確認される、引張特性を決定するためのプラスチックについての欧州標準である。これらの試験のために、標準装置、例えばZwick GmbH製の万能試験機、モデルTMTC-FR2.5TN.D09を使用することが可能である。均一な試験条件を達成するために、多層フィルムは、まず、周囲湿度($20 \sim 25$ で $35 \sim 40\%$ の相対湿度)と平衡状態で数日間保存され得る。

20

【0168】

引張強度は、破断/引裂きまでに材料が耐えられる機械的な最大引張応力を説明する材料特性である。好ましくは、本発明の多層フィルムは、 $3 \sim 40 \text{N/mm}^2$ の範囲の引張強度を有する。

30

【0169】

伸び率は、パーセントで記録される無次元パラメーターである。好ましくは、本発明の多層フィルムは、 $20\% \sim 500\%$ の伸び率を有する。

【0170】

多層フィルムの製造

本発明の多層フィルムは、ポリマー組成物P1)を含むか又はそれからなる、少なくとも1つの層を含む。

【0171】

40

好ましくは、ポリマー組成物P1)は、

A) C_2 -エチレン性不飽和モノ及びジカルボン酸、 C_3 -エチレン性不飽和モノ及びジカルボン酸の塩、 C_4 -エチレン性不飽和モノ及びジカルボン酸の無水物、並びにそれらの混合物から選択される少なくとも1種のモノマーA)を含むモノマー組成物M1)を提供すること、

B) ステップA)で提供されたモノマー組成物M1)を、分子1つ当たり $3 \sim 12$ 個のアルキレンオキシド単位を有する少なくとも1種の $\text{C}_8 \sim \text{C}_{18}$ -アルキルポリオキシアルキレンエーテルの存在下、及び任意選択で少なくとも1種の添加剤の存在下で、フリーラジカル重合させること

によって生成される。

50

【0172】

ステップA)で提供されたモノマー組成物に関して、前述の適切な好ましいモノマーA)、並びに任意選択のコモノマーB)及びC)全体が参照される。

【0173】

ステップB)におけるモノマー組成物M1)のフリーラジカル重合は、好ましくは、供給法によって実施される。供給法は、一般に、少なくとも液体形態のモノマーを計量して反応混合物にすることを含む。計量条件下で液体のモノマーは、溶媒S1)を添加せずに反応混合物に供給することができ、それ以外では、モノマーは、適切な溶媒S1)の溶液として使用される。当然のことながら、固体形態のモノマーを使用することも可能である。

【0174】

ポリマー組成物P1)を生成するためのフリーラジカル重合は、水、 $C_1 \sim C_6$ -アルカノール、PE)以外のポリオール、並びにそれらのモノ及びジアルキルエーテル、並びにそれらの混合物から選択される溶媒S1)の存在下で行われ得る。適切なポリオール、並びにそのモノ及びジアルキルエーテルには、アルキレングリコールモノ($C_1 \sim C_4$ -アルキル)エーテル、アルキレングリコールジ($C_1 \sim C_4$ -アルキル)エーテル、オリゴアルキレングリコール及びモノ($C_1 \sim C_4$ -アルキル)エーテル、並びにそれらのジ($C_1 \sim C_4$ -アルキル)エーテルも含まれる。

【0175】

溶媒S1)は、好ましくは、水、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノ($C_1 \sim C_4$ -アルキル)エーテル、エチレングリコールジ($C_1 \sim C_4$ -アルキル)エーテル、1,2-プロピレングリコール、1,2-プロピレングリコールモノ($C_1 \sim C_4$ -アルキル)エーテル、1,2-プロピレングリコールジ($C_1 \sim C_4$ -アルキル)エーテル、グリセロール、ポリグリセリン、1000g/mol未満の数平均分子量を有するオリゴアルキレングリコール、及びそれらの混合物から選択される。

【0176】

適切なオリゴエチレングリコールは、CTFA名PEG-6、PEG-8、PEG-12、PEG-6-32、PEG-20、PEG-150、PEG-200、PEG-400、PEG-7M、PEG-12M及びPEG-115Mで商業的に利用可能である。これらには、特に、BASF SE製のPluriol E(登録商標)ブランドが含まれる。適切なアルキルポリアルキレングリコールは、BASF SE製の対応するPluriol A~E(登録商標)のブランドである。

【0177】

溶媒S1)は、より好ましくは、水、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,2-ジプロピレングリコール、及びそれらの混合物から選択される。

【0178】

特定の実施形態では、使用される溶媒S1)は、水、並びに水とエタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,2-ジプロピレングリコール及びそれらの混合物から選択される水以外の少なくとも1種の溶媒S1)の混合物から選択される。

【0179】

特定の実施形態では、ステップB)におけるフリーラジカル重合は、溶媒S1)の総重量に対して、少なくとも50重量%程度までの、好ましくは、少なくとも75重量%程度までの、特に、少なくとも90重量%程度までの水を含む溶媒S1)の存在下で行われる。さらに具体的には、ステップB)におけるフリーラジカル重合は、完全に水からなる溶媒S1)の存在下で行われる。

【0180】

好ましくは、ステップB)におけるフリーラジカル重合は、供給モードで行われ、その場合、少なくとも1種の、 α -エチレン性不飽和カルボン酸を含む供給材料は、溶媒S1)を含まない。

【0181】

10

20

30

40

50

モノマー供給材料及び任意のさらなる供給材料(開始剤、連鎖移動剤等)の計量比率は、好ましくは、重合が所望の変換比率で維持されるように選択される。ここで、個々の供給材料の添加は、連続的に、周期的に、一定のもしくは変動する計量比率により、本質的に同時に、又は異なる時間に行われ得る。好ましくは、反応混合物へのすべての供給材料の添加は、連続的に行われる。

【0182】

好ましくは、フリーラジカル重合のために、モノマー組成物M1)及び分子1つ当たり3~12個のアルキレンオキシド単位を有する $C_8 \sim C_{18}$ -アルキルポリオキシアルキレンエーテルは、0.5:1~5:1、より好ましくは、0.7:1~3:1の重量比で使用される。

【0183】

ポリマー組成物が溶媒S1)を使用して生成される場合、 $C_8 \sim C_{18}$ -アルキルポリオキシアルキレンエーテルPE)と構成成分S1)との重量比は、好ましくは、0.1:1~5:1、より好ましくは、0.5:1~3:1の範囲である。

【0184】

好ましくは、ステップB)におけるフリーラジカル重合は、20~95、より好ましくは、30~90、特に、40~80の範囲の温度で行われる。

【0185】

ステップB)におけるフリーラジカル重合は、少なくとも1種の添加剤の存在下で行われ得る。適切な添加剤は、例えば、腐食抑制剤、消泡剤及び発泡抑制剤、染料、芳香剤、苦味物質、増粘剤、可溶化剤、有機溶媒、電解質、抗菌活性成分、酸化防止剤、UV吸収剤、並びにそれらの混合物である。

【0186】

好ましくは、この方法のステップB)におけるフリーラジカル重合は、B1) $C_8 \sim C_{18}$ -アルキルポリオキシアルキレンエーテルの少なくとも一部、任意選択で連鎖移動剤CTA)の少なくとも一部、及び重合がS1)溶媒の存在下で行われる場合には、任意選択でS1)の少なくとも一部を含む初期装填材料を提供するステップと、B2)モノマー組成物M1)を1つ以上の供給材料として添加し、少なくとも1種の $C_8 \sim C_{18}$ -アルキルポリオキシアルキレンエーテル及び/又は溶媒S1)の一部に溶解した、フリーラジカル開始剤FRI)を含む供給材料を添加し、任意選択で初期装填材料において使用されない量の連鎖移動剤CTA)を含む供給材料を添加するステップと、B3)任意選択で、ステップB2)で得られた反応混合物を後重合するステップとを含む。

【0187】

典型的に、初期装填材料は、供給材料を攪拌しながら添加する前に、重合温度に加熱される。

【0188】

好ましくは、個々の反応物は、別個の供給材料で同時に添加され、供給材料の流速は、一般に、添加期間にわたって非常に実質的に一定に維持される。

【0189】

好ましくは、初期装填材料における $C_8 \sim C_{18}$ -アルキルポリオキシアルキレンエーテルPE)の量(ステップB1))は、重合のために使用される $C_8 \sim C_{18}$ -アルキルポリオキシアルキレンエーテルPE)の総重量に対して、30重量%~100重量%、より好ましくは、65重量%~100重量%、特に、80重量%~100重量%である。

【0190】

好ましくは、初期装填材料における溶媒S1)の含量は、初期装填材料における供給原料の総重量に対して、70重量%以下である。好ましくは、前述の初期装填材料における溶媒の含量は、初期装填材料における供給原料の総重量に対して、40重量%以下、特に、35重量%以下である。溶媒の量は、一般に、この方法の全過程にわたって数重量パーセントだけ変化する。典型的に、標準圧力(1パール)で240未満の沸点を有する溶媒S1)が使用される。

10

20

30

40

50

【0191】

具体的な変更形態では、初期装填材料は、溶媒を含まない。溶媒は、供給材料の少なくとも1つを介するステップB2)までは添加されない。非常に具体的な変更形態では、溶媒は初期装填材料に含まれず、この方法の全過程にわたって溶媒は添加されない。

【0192】

さらなる具体的な変更形態では、溶媒は、最初に全体が装填される。

【0193】

さらなる具体的な変更形態では、初期装填材料は、連鎖移動剤を含まない。連鎖移動剤が使用される場合、連鎖移動剤は、供給材料の少なくとも1つを介するステップB2)までは添加されない。

10

【0194】

供給材料は、発熱重合反応の過程において生じる反応熱が、大きな技術的複雑性を全く伴わずに、例えば還流冷却器を使用せずに除去できるように有利に選択される期間にわたって、ステップB2)で添加される。典型的に、供給材料は、1~10時間の期間にわたって添加される。好ましくは、供給材料は、2~8時間の期間にわたって、より好ましくは、2~6時間にわたって添加される。

【0195】

代替の実施形態では、この方法のステップB)におけるフリーラジカル重合は、連続的に行われる。その場合、モノマー組成物M1)、 $C_8 \sim C_{18}$ -アルキルポリオキシアルキレンエーテルPE)、少なくとも1種の開始剤、任意選択で少なくとも1種の連鎖移動剤CTA)、及び任意選択で少なくとも1種の溶媒S1)は、1つの液体ストリーム又は好ましくは、少なくとも2つの液体ストリームの形態で反応器に添加される。一般に、開始剤を含むストリームは、一般に、連鎖移動剤も同様に含まない。少なくとも2つの液体ストリームが使用される場合、これらは典型的に、反応混合物を得るために混合される。重合は、1つの段階で、又は2つ以上の、すなわち2つ、3つ、4つ、5つもしくはそれよりも多い段階で行われ得る。適切な実施形態では、多段階重合の場合、重合段階の少なくとも2つの間で、少なくとも1つの追加のストリームが混合される。追加のストリームは、モノマー含有ストリーム、開始剤含有ストリーム、溶媒含有ストリーム、連鎖移動剤含有ストリーム、それらの混合物及び/又は任意の他の物質ストリームであり得る。

20

【0196】

フリーラジカル重合中、任意選択で使用される溶媒及び/又は形成される任意の縮合生成物は、一般に、除去されない。換言すれば、重合中、環境に伴う質量移動は典型的にごくわずかであり、もしあるとしても技術的選択肢の範囲内である。

30

【0197】

重合は、一般に、周囲圧力で、又は低圧もしくは高圧で行われ得る。好ましくは、重合は、周囲圧力で行われる。

【0198】

重合は、一般に一定温度で行われるが、必要に応じて重合中に変わってもよい。好ましくは、重合温度は、反応期間全体、すなわち、ステップB2)及びB3)にわたって非常に実質的に一定に維持される。本発明の方法において使用される供給原料に従って、重合温度は、典型的に20~95 の範囲内で変わる。好ましくは、重合温度は、30~90 の範囲内、特に、40~80 の範囲内で変わる。重合が高圧で実施されず、少なくとも1種の任意選択の溶媒S1)が、反応混合物に添加されている場合、溶媒又は溶媒混合物によって、対応する沸点に基づいて最大反応温度が決定される。

40

【0199】

重合は、不活性ガスの非存在又は存在下で行われ得る。典型的に、重合は、不活性ガスの存在下で行われる。不活性ガスとは、一般に、所与の反応条件下で、反応物、反応に関与する試薬もしくは溶媒、又は形成される生成物と全く反応しないガスを意味すると理解される。

【0200】

50

重合が溶媒の存在下で実施される場合、溶媒は、前述の溶媒S1)から選択される。

【0201】

ポリマーを調製するために、モノマーは、以下、フリーラジカル開始剤又は開始剤とも呼ばれるフリーラジカル形成開始剤を用いて重合させ得る。フリーラジカル重合に有用なフリーラジカル開始剤は、原則として、それが添加されるときに存在する反応媒体に本質的に可溶性であり、所与の反応温度で重合を開始するのに十分な活性を有する、あらゆるフリーラジカル開始剤である。個々の1種のフリーラジカル開始剤、又は少なくとも2種のフリーラジカル開始剤の組合せを、本発明の方法に導入することが可能である。後者の場合、少なくとも2種のフリーラジカル開始剤は、混合物で、又は好ましくは別個に、同時にもしくは逐次的に、例えば反応過程の異なる時間において使用され得る。

10

【0202】

フリーラジカル重合のために使用され得るフリーラジカル開始剤は、その目的で通例のペルオキシ及び/又はアゾ化合物、例えば、過酸化水素、ペルオキシ二硫酸アルカリ金属もしくはペルオキシ二硫酸アンモニウム(例えば、ペルオキシ二硫酸ナトリウム)、ジアセチルペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、スクシニルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシベンゾエート、tert-ブチルペルオキシピバレート、tert-ブチルペルオキシネオデカノエート、tert-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ブチルペルオキシマレエート、クメンヒドロペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシジカルバメート、ビス(o-トリル)ペルオキシド、ジデカノイルペルオキシド、ジオクタノイルペルオキシド、tert-ブチルペルオクトエート、ジラウロイルペルオキシド、tert-ブチルペルイソブチレート、tert-ブチルペルアセテート、ジ-tert-アミルペルオキシド、tert-ブチルヒドロペルオキシド、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロリド(=アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ジヒドロクロリド)、アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、又は2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)である。

20

【0203】

開始剤混合物又は酸化還元開始剤系、例えばアスコルビン酸/硫酸鉄(II)/ペルオキシ二硫酸ナトリウム、tert-ブチルヒドロペルオキシド/二亜硫酸ナトリウム、tert-ブチルヒドロペルオキシド/ナトリウムヒドロキシメタンスルフィネート、 H_2O_2/Cu^I も適している。

30

【0204】

本発明の方法では、使用される開始剤系(開始剤)の量は、0.01~10ppmの範囲内、好ましくは、0.1~5ppmの範囲内、より好ましくは、0.2~2ppmの範囲内、特に、0.3~1.5ppmの範囲内で変わる(モノマー百分率=モノマーの百重量部に対する重量部)。

【0205】

本発明の方法では、フリーラジカル開始剤は、一般に、前述の溶媒S1)の少なくとも1種及び任意選択でさらに少なくとも1種の $C_8 \sim C_{18}$ -アルキルポリオキシアルキレンエーテルPEを含む、溶媒溶液の形態で提供される。

【0206】

重合は、連鎖移動剤(重合連鎖移動剤)を使用せずに、又は少なくとも1種の連鎖移動剤の存在下で行われ得る。連鎖移動剤は、一般に、高い移動定数を有し、それによって、連鎖移動反応を加速させ、したがって、得られたポリマーの重合度を低減する化合物を指す。連鎖移動剤は、1つ以上の連鎖移動反応をもたらす分子における官能基の数に従って、単官能性、二官能性及び多官能性連鎖移動剤に分けることができる。適切な連鎖移動剤は、例えば、K. C. Berger及びG. BrandrupによりJ. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook, 第3版、John Wiley & Sons, New York, 1989, 11/81-11/141頁において詳説されている。

40

【0207】

適切な連鎖移動剤は、例えば、アルデヒド、例えばホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、n-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒドである。

50

【0208】

使用することができるさらなる連鎖移動剤は、ギ酸及びその塩又はエステル、例えばギ酸アンモニウム、2,5-ジフェニル-1-ヘキセン、ヒドロキシアンモニウムスルフェート及びヒドロキシアンモニウムホスフェートである。

【0209】

さらなる適切な連鎖移動剤は、アリル化合物、例えば、アリルアルコール、官能化アリルエーテル、例えばアリルエトキシレート、アルキルアリルエーテル、又はグリセロールモノアリルエーテルである。

【0210】

使用される連鎖移動剤は、好ましくは、結合形態の硫黄を含む化合物である。この種の化合物は、例えば、無機亜硫酸水素塩、二亜硫酸塩及び亜ジチオン酸塩又は有機スルフィド、ジスルフィド、ポリスルフィド、スルホキシド及びスルホンである。これらには、ジ-n-ブチルスルフィド、ジ-n-オクチルスルフィド、ジフェニルスルフィド、チオジグリコール、エチルチオエタノール、ジイソプロピルジスルフィド、ジ-n-ブチルジスルフィド、ジ-n-ヘキシルジスルフィド、ジアセチルジスルフィド、ジエタノールスルフィド、ジ-t-ブチルトリスルフィド、ジメチルスルホキシド、ジアルキルスルフィド、ジアルキルジスルフィド及び/又はジアリールスルフィドが含まれる。チオール(メルカプタンとも呼ばれる、SH基形態の硫黄を含む化合物)も、重合連鎖移動剤として適している。好ましい連鎖移動剤は、単官能性、二官能性及び多官能性メルカプタン、メルカプトアルコール及び/又はメルカプトカルボン酸である。これらの化合物の例は、アリルチオグリコレート、エチルチオグリコレート、システイン、2-メルカプトエタノール、1,3-メルカプトプロパノール、3-メルカプトプロパン-1,2-ジオール、1,4-メルカプトブタノール、メルカプト酢酸、3-メルカプトプロピオン酸、メルカプトコハク酸、チオグリセロール、チオ酢酸、チオ尿素及びアルキルメルカプタン、例えばn-ブチルメルカプタン、n-ヘキシルメルカプタン又はn-ドデシルメルカプタンである。結合形態の2つの硫黄原子を含む二官能性連鎖移動剤の例は、二官能性チオール、例えば、ジメルカプトプロパンスルホン酸(ナトリウム塩)、ジメルカプトコハク酸、ジメルカプト-1-プロパノール、ジメルカプトエタン、ジメルカプトプロパン、ジメルカプトブタン、ジメルカプトペンタン、ジメルカプトヘキサン、エチレングリコールビスチオグリコレート及びブタンジオールビスチオグリコレートである。多官能性連鎖移動剤の例は、結合形態の2つ以上の硫黄を含む化合物である。その例は、三官能性及び/又は四官能性メルカプタンである。

10

20

30

【0211】

連鎖移動剤は、より好ましくは、メルカプトエタノール、メルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸、チオグリコール酸エチルヘキシル及び二亜硫酸水素ナトリウムから選択される。

【0212】

また、好ましい連鎖移動剤は、次亜リン酸(ホスフィン酸)及び次亜リン酸の塩である。次亜リン酸の好ましい塩は、ナトリウム塩である。

【0213】

連鎖移動剤が本発明の方法において使用される場合、その量は、典型的に1~40pphm(「モノマー百分率」、すなわち、モノマー組成物の百重量部に対する重量部)である。好ましくは、本発明の方法において使用される連鎖移動剤の量は、3~30pphmの範囲、より好ましくは、5~25pphmの範囲である。連鎖移動剤を添加せずに重合を実施することも可能である。

40

【0214】

典型的に、連鎖移動剤は、ステップB2)で供給材料の1つを介して、その全体が重合混合物に連続的に添加される。しかし、初期装填材料に、すなわち実際の重合の前に連鎖移動剤全体を添加するか、又は連鎖移動剤のごく一部を、初期装填材料に含み、残部を、ステップB2)において供給材料の1つを介して重合混合物に連続的に添加することも可能である。ここで連鎖移動剤は、各場合において、溶媒S1)を伴わずに、又は伴って添加され得る

50

。

【0215】

連鎖移動剤の量及び連鎖移動剤を反応混合物に添加するやり方は、ポリマー組成物の平均分子量に対して大きな影響を与える。連鎖移動剤が使用されないかもしくはごく少量の連鎖移動剤が使用される場合、及び/又は添加が主に重合の前に行われる場合、これにより、一般に、形成されるポリマーの平均分子量がより高くなる。それに対して、相対的に多量の連鎖移動剤が使用される場合、及び/又は連鎖移動剤が、重合中(ステップB2))にその大部分が添加される場合、これにより、一般に平均分子量がより低くなる。

【0216】

合成、運搬(例えば、ポンプ注入)及び保存、並びにフィルム製造において望ましくない発泡の形成を回避又は低減するために、消泡剤及び抑制剤が使用され得る。原則として、あらゆる公知の発泡抑制剤又は消泡剤が有用である。ここでは、例えば、(1)ワックス又はシリカ粒子をさらに含むことができる、鉱油又は植物油をベースとする油ベース系、(2)油及びワックスが分散している水ベース系、(3)例えば、水溶性形態の、油又は水ベースのエマルジョンとしてのシリコンベース系(ポリシロキサン)、(4)EO/POベースのポリアルコキシレート、(5)アルキルポリアクリレート、(6)脂肪酸及び脂肪酸エステル、特に、脂肪酸のモノ及びジグリセリド、(8)脂肪アルコールアルコキシレート、(9)リン酸エステル及びその塩のクラス、例えばリン酸ナトリウム(C₆~C₂₀-アルキル)、例えば、オクチルリン酸ナトリウム又はリン酸トリ(C₁~C₂₀-アルキル)、例えばリン酸トリブチル由来の消泡剤、並びに(10)金属石けん、例えばステアリン酸アルミニウム又はオレイン酸カルシウムが列挙されるべきである。

【0217】

ポリシロキサン(ポリジメチルシロキサン)は、修飾形態で、例えば、アルキル基で修飾された又はポリエーテル基で修飾された形で使用することもできる。これらは、好みに応じて使用される。

【0218】

好ましくは、重合(ステップB3))が終了した後に得られるポリマー組成物は、適切な容器に移され、任意選択で周囲温度(20)に直接冷却される。

【0219】

このやり方で得られたポリマー組成物P1)は、有利なことに、洗浄活性及び清浄活性のある多層フィルムの製造にとって、例えば洗浄用もしくは清浄用組成物として、又は液体の洗浄用もしくは清浄用組成物のための覆いとして使用するのに適している。多層フィルム及びそれをベースとする覆いの製造は、以下に詳説される。

【0220】

本発明のポリマー組成物の重量平均分子量M_wは、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いることによって、水溶液中で、中和されたポリアクリル酸をポリマー標準として使用して決定した。このタイプの分子量の決定は、共重合形態のモノマーM1)を含むポリマー組成物の構成成分に及ぶ。ポリマー組成物P1)は、好ましくは、2000~100000g/mol、好ましくは、3000~80000g/molの重量平均分子量を有する。

【0221】

ポリマー組成物P1)は、フィルム形成に適した、十分に低いガラス転移温度T_gを有する。好ましくは、ポリマー組成物P1)は、0~80 、より好ましくは、0~60 、特に、0~30 の範囲のガラス転移温度T_gを有する。

【0222】

ポリマー組成物P1)は、フィルムを製造するために使用される前(すなわち、乾燥操作を通過する前)、好ましくは、1mmol/g超、より好ましくは、1.3mmol/g超の含量の酸基を有する。ポリマー組成物P1)は、フィルムを製造するために使用される前、好ましくは、15mmol/g以下の含量の酸基を有する。ポリマー組成物P1)は、フィルムを製造するために使用される前、特に、1.5mmol/g~10mmol/gの含量の酸基を有する。

【0223】

10
20
30
40
40
50

好ましい実施形態では、本発明のポリマー組成物P1)の酸基は、非中和形態である。

【0224】

最初に言及した通り、多層フィルムは、積層法によって製造され得る。2つ以上のフィルム層が、それらの領域にわたって互いに結合させられている積層法は、当業者に公知である。積層は、2つ以上のフィルムを、高圧下において及び/又は高温で一緒に圧縮することを含む。同様に、最初に言及した通り、多層フィルムは、ウェットオンウェット適用法によって製造することもできる。さらに、多層フィルムは、前述の製造方法及び下記の適用方法の組合せを使用することによって製造することもできる。

【0225】

好ましい実施形態では、多層フィルムは、フィルムを形成することができる少なくとも1種の自由流動性組成物を担体材料に適用する方法であって、担体材料及び/又は少なくとも1種の自由流動性組成物が、先及び以下に定義される通り、ポリマー組成物P1)を含むか又はそれからなる、方法によって製造される。

【0226】

本発明はさらに、先に定義される通り多層フィルムを製造するための方法する方法であって、

a1)フィルムを形成することができる第1の自由流動性組成物を、担体材料に適用して、第1の層を得、

a2)担体材料に適用された第1の層を、任意選択で粘度上昇させ、

a3)フィルムを形成することができる第2の自由流動性組成物を、ステップa1)又はステップa2)で得られた第1の層に適用して、第2の層を得、

a4)第2の層を、任意選択で粘度上昇させ、

a5)ステップa3)を、フィルムを形成することができるさらなる組成物を用いて任意選択で反復して、さらなる層を得、次にステップa4)を、任意選択で反復し(ステップa3)及びa4)は、1回又は2回以上反復することが可能である)、

a6)担体材料に適用された層を、任意選択でさらに粘度上昇させ、

a7)得られた多層フィルムを、任意選択で担体材料から剥離し、

ただし、自由流動性組成物がそれぞれ、フィルムを形成することができ、少なくとも1種のポリマー組成物P1)、少なくとも1種のポリマーP2)又はその混合物から独立に選択される構成成分を含み、ただし自由流動性組成物及び/又は担体材料の少なくとも1つが、先に定義される通り、ポリマー組成物P1)を含むか又はそれからなる、方法を提供する。

【0227】

特定の実施形態では、自由流動性組成物の2つ以上の適用は、部分的又は完全に同時に行うこともできる。この目的では、例えば、(n+1)番目の組成物の適用は、n番目の組成物の適用が完全に終了する前に始めることができる。

【0228】

さらなる特定の実施形態では、多層フィルムの製造は、第1のフィルム層を予め含んでおり、任意選択で予め多層フィルムのさらなるフィルム層も含んでいる担体材料から進行する。換言すれば、第1のフィルム層及び任意選択で多層フィルムのさらなるフィルム層を予め含んでいる担体材料は、ステップa1)において使用される。この場合、担体材料は、多層フィルムの一部を形成し、さらなるすべての層を適用した後、多層フィルムに残留する。このことは、担体材料に適用されたさらなる層が、その後、担体材料から二度と剥離されないことを意味する。したがって、この実施形態では、前述の方法のステップa7)は存在しない。

【0229】

自由流動性組成物の粘度は、生成方法の技術的要求に合致するものであり、フィルムを形成することができる構成成分の濃度、溶媒含量(水)、添加される添加剤及び温度を含む因子によって決定される。

【0230】

10

20

30

40

50

フィルムを形成することができる自由流動性組成物は、一般に標準的な方法を用いることによって、例えば、エアブレードコーティング、ナイフコーティング、エアナイフコーティング、スクイージーコーティング、含浸コーティング、ディップコーティング、リバースロールコーティング、トランスファーロールコーティング、グラビアコーティング、キスクーティング、フローコーティング、カスケードフローコーティング、スライドコーティング、カーテンコーティング、単層及び多層状スロットダイコーティング、噴霧コーティング、スピンコーティング、又は印刷法、例えば、凸版印刷、インタリオ印刷、輪転式グラビア印刷、フレキソ印刷、オフセット印刷、インクジェット印刷、活版印刷、パッド印刷、ヒートシール印刷もしくはスクリーン印刷法から選択される方法を用いることによって、ステップa1)、a3)及びa5)において適用される。適用は、例えば、担体材料が移動する場合、例えば永久的又は間欠的に移動するベルトの場合、連続的又は半連続的であってもよい。

10

【0231】

適切な担体材料は、第一に、最終的な多層フィルムを簡単に剥離することができる材料である。これらの例として、ガラス、金属、例えば亜鉛めっき鋼シート又はステンレス鋼、ポリマー、例えばシリコン又はポリエチレンテレフタレート、ポリマーでコーティングされた紙、例えばシリコン紙等が挙げられる。適切な担体材料は、第二に、本発明の多層フィルムにおいてフィルム層として残存する、単層状又は多層状ポリマーフィルムである。これらの担体材料の組成に関しては、ポリマー組成物P1)及びポリマーP2)に関する開示が参照される。

20

【0232】

層a2)、a4)及びa6)の粘度上昇は、標準的な方法を用いることによって行うことができ、一般に、フィルムを形成することができる自由流動性組成物が、ステップa1)、a3)及びa5)に適用されている形態に応じて決まる。組成物が溶融物として適用されている場合、例えば一般に、粘度上昇は、冷却過程において既に生じている。冷却は、単に担体材料を静置するか、又は能動的冷却、例えば担体材料の冷却、冷却ガス(ジェット)を用いる噴出、冷却室/冷蔵庫による冷却等によって行うことができる。フィルムを形成することができる自由流動性組成物が、溶液又は分散液で適用されている場合、一般に、溶媒の少なくとも一部を除去することが必要であり、これは例えば、単に担体材料を静置すること、空気ジェット又は温風ジェットを用いて乾燥させること、乾燥キャビネット内で乾燥させること、担体材料を加熱すること、減圧を適用することによって、例えば任意選択で対応するオープン内で熱、IR照射、マイクロ波放射線を同時に供給する等して行うことができる。組成物が硬化性であるならば、例えば、組成物中に存在するポリマーは、まだ変換されていない重合可能/縮合可能な基を含むので、粘度上昇は、代替として又は追加として、ポリマーの硬化によって生じ得る。硬化に適した手段は、存在する重合可能/縮合可能な基に応じて決まる。例えば、エチレン性不飽和架橋可能な基は、特に、UV放射線によって硬化され、それに対して、縮合可能な基は、一般に、静置されるか又は熱を供給されるかのいずれかによって硬化する。熱は、この場合も前述の通り供給され、すなわち、例えば温風もしくは熱風、又は他の加温もしくは加熱ガスを生じさせること、乾燥キャビネット内で乾燥させること、担体材料を加熱すること、IR照射等によって供給され得る。巨視的次元で広がる物理的網目構を形成し、それによって同様に粘度上昇をもたらすという意味で、適用された溶液又は分散液を冷却によってゲル化することも可能である。

30

40

【0233】

特定の実施形態では、多層フィルムを形成する2つ以上の層のためのフィルムを形成することができる自由流動性組成物は、ウェットオンウェット適用法によって適用される。したがって、a3)、a5)等における適用は、ウェットオンウェットによって行うことができ、このことは、事前に粘度上昇のための明確なステップを行わずに、ステップa1)、a3)及び/又はa5)において適用された層に、次の層も適用できることを意味する。このことは、特に、次のポリマー層を適用される側の層が、十分に薄く、したがって、次の層が適用される前に、明確な静置、乾燥、加熱、硬化等がなくても十分に固化し、次の層の構成成分

50

と完全に混合しない場合に当てはまる。またこのことは、例えば一方の層が、ポリマー水溶液/分散液ベースのものであり、他方の層が、疎水性有機溶液/分散液もしくは疎水性溶融物ベースのものであるため、2つの層が、すなわち適用される側の層と、その後適用される層が、混ぜ合わさる任意の強い傾向を有していない場合に当てはまる。

【0234】

ステップa1)、a3)、a5)等で適用されるポリマーは、フィルム形成ポリマーである。

【0235】

特定の実施形態では、ステップa1)、a2)、a3)、a4)、a5)及び/又はa6)の後、任意のフィルム形成ポリマーを含まない1つ以上の層を適用することも可能である。これらは、特に、多層フィルムの所望の最終用途に関連する構成成分(機能的材料)を含む層である。フィルムが、例えば洗浄用組成物においてもしくは洗浄用組成物として、又は洗浄用組成物のための覆いとして働くならば、これらの任意選択のさらなる層は、界面活性剤、ビルダー、コビルダー、漂白剤、酵素、酵素安定剤、灰色化抑制剤、蛍光増白剤、芳香剤、苦味物質、染料等を含むことができる。これらの構成成分は、やはりポリマー層と同様に、溶液/分散液又は溶融物で適用され得る。ここでも、適切な適用技術は、先に列挙されるものである。

10

【0236】

これらの層を適用した後、粘度上昇ステップを行うこともでき、又は次の層をウェットオンウェットで適用することができる。前述のものが同様に適用される。

【0237】

適用される前述の層が、任意のフィルム形成ポリマーを含んでいないが、多層フィルムの所望の最終用途と関連する構成成分を含んでいる場合、ステップa1)、a2)、a3)、a4)、a5)及び/又はa6)の後、特にステップa1)、a3)及び/又はa5)の後に、後期に適用される機能的材料を、相対的に多量に入れることができる凹部を生じさせるために、ポリマー層にエンボス加工するか、又は穴を開けることが可能である。これは、標準的エンボス加工、印刷、スタンプ及び穴開けツールを用いることによって行われ得る。

20

【0238】

本発明の方法は、個々のフィルムを互いに結合しなければならない複雑な積層法を用いずに、多層フィルムを製造することができる。本発明の多層フィルムは、前述の通り、2つ以上のフィルム層を積層によって互いに結合することによっても製造され得ることを理解されよう。例えば、さらなるフィルム層を適用するための担体材料として働く多層状ポリマーフィルムは、2つ以上のフィルム層を積層によって互いに結合することによって提供され得る。

30

【0239】

ステップa1)、a3)、a5)等で適用される組成物を提供するために、例えば、フィルムを形成することができ、少なくとも1種のポリマー組成物P1)、少なくとも1種のポリマーP2)又はその混合物から選択される構成成分を、任意選択で少なくとも1種の添加剤を添加した後に、適切な溶媒又は溶媒混合物に溶融又は溶解させ、こうして得られた自由流動性組成物を注いで、層を形成し、任意選択で溶媒又は溶媒混合物を蒸発によって除去する。

【0240】

適切な溶媒及び溶媒混合物は、構成成分S1)として前述されるものであり、ここでその全体が参照される。溶媒は、より好ましくは、水、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,2-ジプロピレングリコール、及びそれらの混合物から選択される。特定の実施形態では、使用される溶媒は、水、並びに水とエタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,2-ジプロピレングリコール及びそれらの混合物から選択される水以外の少なくとも1種の溶媒の混合物から選択される。

40

【0241】

本発明の特定の実施形態では、第1の二層フィルムは、積層方式で第2の二層フィルムと

50

組み合わせられる。

【0242】

好ましくは、第1の二層フィルムは、ポリマー組成物P1)を含むか、又はポリマー組成物P1)からなる層S1)、及び少なくとも1種のポリマーP2)を含むか、又は少なくとも1種のポリマーP2)からなる層S2)を含む。第1の二層フィルムは、任意選択で第2の層を乾燥させた後に、ステップa1)~a4)によって積層方式で第2の二層フィルムと組み合わせることができる。

【0243】

第2の二層フィルムも同様に、前述の通りステップ(a)~(d)に従って同時に、又は並列に接続された工場で製造され得る。同じ組成物が、接触させられる2つのフィルムの薄層のために使用される場合、このやり方で積層によって製造された多層状フィルムは、3つの薄層からなる。その場合、外側の薄層が化学的に異なっていれば、得られる多層フィルムは、3つの化学的に異なる薄層を有する。また、外側の薄層が化学的に同じであれば、得られる多層フィルムは、2つの化学的に異なる薄層だけを有する。

10

【0244】

本発明のさらなる実施形態では、二層フィルムは、半分に切断され、次に、得られたフィルムの2つの半部分が積層される。フィルムシートを製造するための通例の機械が使用される場合、これらは、機械方向の真ん中で切断され、他方の上に置かれ、次に積層される。この実施形態でも、二層フィルムは、ステップa1)~a4)によって製造することができ、任意選択で第2の層が乾燥させられる。この実施形態では、外側の2つの薄層が化学的に同じである3つの薄層から構成された多層フィルムを有効に得るために、互いに化学的に同じ界面を積層することも可能である。

20

【0245】

本発明の前述の2つの実施形態の利点は、層厚が低減することによって乾燥が明らかに加速されることであり、これは、製造速度の上昇に直接的に関連する。理論に拘泥するものではないが、一定の拡散係数を有するフィルムを介する溶媒の質量移動は、1/フィルムの厚さに比例する。

【0246】

特定の実施形態は、少なくとも1種の添加剤を含む本発明の洗浄活性及び清浄活性のある多層フィルムを製造する方法である。この場合、個々の層、又はすべてではないが複数の層、又はすべての層は、それぞれ、1種又は2種以上の添加剤を含み得る。代替として又は追加として、少なくとも2つの層の間に少なくとも1種の添加剤が存在することが可能である。添加剤は、前述の通り、ステップB)のフリーラジカル重合の過程において、又はステップa1)、a3)、a5)等のフィルムを形成することができる自由流動性組成物を提供するときに、予め添加され得る。添加が、予めステップB)で行われるか、又はフィルムを形成することができる自由流動性組成物を提供するときに初めて行われるかは、特定の添加剤の性質及び効果に応じて決まる。

30

【0247】

添加剤は、フィルムを形成することができる自由流動性組成物の特性を調整するための助剤、洗浄用及び清浄用組成物の典型的な添加剤、又はそれらの混合物であり得る。

40

【0248】

好ましいのは、層の少なくとも1つが添加剤を含む、多層フィルムである。特に好ましいのは、層の少なくとも1つが、洗浄用及び清浄用組成物に通例の構成物である添加剤を含む、多層フィルムである。その場合、添加剤は、好ましくは、非イオン性、アニオン性、カチオン性及び両性界面活性剤、ビルダー、錯化剤、例えばメチルグリシン二酢酸、グルタミン二酢酸、グルタミン酸二酢酸及びクエン酸、並びにそれらのナトリウム塩及びカリウム塩、漂白剤、酵素、酵素安定剤、塩基、腐食抑制剤、消泡剤及び発泡抑制剤、湿潤剤、染料、顔料、芳香剤、充填剤、打錠助剤、崩壊剤、増粘剤、可溶化剤、有機溶媒、電解質、pH調整剤、香料担体、苦味物質、蛍光剤、ハイドロトロップ、再沈着防止剤、蛍光増白剤、灰色化抑制剤、収縮防止剤、しわ防止剤、移染防止剤、抗菌活性成分、酸化防止

50

剤、黄変防止剤、腐食抑制剤、帯電防止剤、アイロンがけ補助剤、疎水化剤及び含浸剤、膨張防止剤及びスリップ防止剤、可塑剤、捕捉剤、ポリマー組成物P1)及びポリマーP2)以外のポリマー、ガス透過性及び水蒸気透過性を改変するための薬剤、帯電防止剤、滑剤、スリップ剤、UV吸収剤、並びにそれらの混合物から選択される。

【0249】

好ましい実施形態では、本発明の多層フィルムの1つの層は、添加剤として、少なくとも1種の酵素を含む。特定の一実施形態では、本発明の多層フィルムの1つの層は、ポリビニルピロリドンホモポリマー及び添加剤としての少なくとも1種の酵素を含む。

【0250】

適切な酵素及び酵素安定剤は、構成成分E1)として以下に列挙されるものである。

10

【0251】

適切な苦味物質は、以下、構成成分E6)として以下に言及されるものである。

【0252】

いくつかの添加剤は、例えば溶媒S1)として且つ可塑剤として、2つ以上の機能を満たすことができる。

【0253】

本発明の多層フィルムをより可撓性にするために、本発明の多層フィルムに、製造過程において可塑剤を添加することができる。フィルムを形成することができる自由流動性組成物を生成するために、組成物の総重量に対して、好ましくは、0.5重量%~30重量%、より好ましくは、2重量%~20重量%、特に、3重量%~15重量%の可塑剤が使用される。

20

【0254】

適切な可塑剤は、アルキレンアミン、アルカノールアミン、ポリオール、例えばアルキレングリコール及びオリゴアルキレングリコール、例えば、2-メチルプロパン-1,3-ジオール、3-メチルペンタン-1,5-ジオール、ヒドロキシプロピルグリセロール、ネオペンチルグリコール、アルコキシル化グリセロール(例えば、Dow Chemicals製のVoranol(登録商標))、水溶性ポリエステルポリオール(例えば、Geo Specialty Chemicals製のTriRez)、並びにそれらの混合物である。適切な可塑剤はまた、BASF SEからLupranol(登録商標)の名称で利用可能なポリエーテルポリオールである。「アルキレンアミン」という用語は、アルカノールアミンとアンモニア又は第一級アミンの縮合生成物を指し、例えば、エチレンアミンは、触媒の存在下で、モノエタノールアミンとアンモニアの反応によって得られる。これによって、以下の主な構成成分、エチレンジアミン、ピペラジン、ジエチレントリアミン及びアミノエチルエタノールアミンが得られる。

30

【0255】

好ましくは、可塑剤は、グリセロール、ジグリセロール、400g/molまでの重量平均分子量を有するプロピレングリコール、エチレングリコール、400g/molまでの重量平均分子量を有するポリエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、糖アルコール、例えばソルビトール、マンニトール、キシリトール、イソマルト、ラクチトール、イソペンチルジオール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ジエチレントリアミン、トリエチレンペンタアミン、トリエタノールアミン、及びそれらの混合物から選択される。

40

【0256】

侵襲性成分(例えば、水の殺菌分野で使用される通り、塩素放出化合物等)に対して、本発明の多層フィルムの抵抗性を高めるために、フィルムに「捕捉剤」(捕捉分子)と呼ばれるものを添加することが可能である。適切な捕捉剤は、ポリアミン、ポリマー性ポリアミン、例えばポリエチレンジアミン、ポリ(アミドアミン)及びポリアミドである。さらに、硫酸アンモニウム、低蒸気圧を有する第一級及び第二級アミン、例えばエタノールアミン、アミノ酸及びその塩、並びにポリアミノ酸及びその塩、脂肪アミン、グルコサミン及び他のアミノ化糖を使用することも可能である。さらに、還元剤、例えば亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、チオ亜硫酸塩、チオ硫酸塩、ヨウ化物、亜硝酸塩、及び酸化防止剤、例えばカルバミン酸塩、アスコルビン酸塩、並びにそれらの混合物を使用することが可能である。

50

【0257】

本発明の多層フィルムを製造するために、フィルムを製造する前及び/又はその最中に、ポリマー組成物P1)及び/又はポリマーP2)に、ポリマー形態のさらなる添加剤を添加することが可能である。典型的に、0.05重量%~20重量%、好ましくは、0.1重量%~15重量%、より好ましくは、0.2重量%~10重量%のポリマー(ポリマー組成物P1)、ポリマーP2)及び追加のポリマーの総重量に対して)が使用される。このような添加剤は、同時に、多層フィルムの洗浄特性を改善し、多層フィルムの機械特性を改善し、洗浄用組成物構成成分に対する多層フィルムの抵抗性を増大することができる。適切なさらなるポリマーは、例えば、オリゴ糖及び多糖類、デンプン、分解デンプン(マルトデキストリン)、セルロースエーテル、特に、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルエチルセルロース、微結晶性セルロース、イヌリン、カルボキシメチルセルロース(例えば、ナトリウム塩の形態)、アルギン酸及びアルギネート、ペクチン酸及びペクチン、ポリエチレンイミン、アルコキシル化、特にエトキシ化ポリエチレンイミン、ポリアルキレングリコールへの、特にポリエチレングリコールへの酢酸ビニルのグラフトポリマー、N-ビニルピロリドンのホモポリマー、N-ビニルピロリドンとN-ビニルイミダゾールのコポリマー、N-ビニルピロリドンと酢酸ビニルとのコポリマー及びビニルカプロラクタムとのコポリマー、ポリアルキレンオキシド、ポリビニルアルコール、非加水分解性酢酸ビニルの画分を有するポリビニルアルコール、増粘剤、例えば、キサンタンガム、グアーガム、ゼラチン、寒天、並びにそれらの混合物である。

10

20

【0258】

さらに、本発明の多層フィルムの少なくとも一方の表面又は両面を、少なくとも1種の添加剤で少なくとも部分的にコーティングすることが可能である。このような処理は、例えば、粘着防止作用、帯電防止性作用、親水性又は疎水性特性等々の特定の特性を有する表面を提供するために働くことができる。したがって、例えば、製造に使用される担体材料からより良好に剥離する特性、より良好なロールオフ特性、より良好な滑り特性、粘着性の低減、それで覆う又はコーティングする特定の構成成分とのより良好な適合性等を有する多層フィルムを提供することが可能である。添加剤の性質及び配合に従って、適用は、標準的な方法によって、例えば噴霧、浸漬、粉末適用等によって行うことができる。本発明の多層フィルムの表面をコーティングするのに適した添加剤は、例えば、タルク、界面活性剤、例えばシリコン含有界面活性剤、ワックス等である。

30

【0259】

これらを提供するために、本発明の多層フィルムに、例えばパターン、モチーフ又は刻銘を用いて印刷又はエンボス加工することも可能である。印刷は、多層フィルムの製造後に行うことができ、又は層の構築中の中間ステップで行うことができる。この印刷ステップは、好ましくはフィルム製造後に、別個の印刷もしくは変換方法においてインラインで直接行うか、又はポッド生成と共にインラインで行うことができる。適切な印刷法は、インクジェット印刷、並びにインタリオ及び平板印刷法、例えばフレキソ印刷、グラビア印刷、オフセット印刷又はインクジェット印刷である。

40

【0260】

前述の通り、フィルム製造方法は、いかなる特定の制限も受けず、当業者は、技術的知識により思い付く任意の望ましい製造方法を適用することができる。フィルム製造方法は、洗浄用組成物として又は清浄用組成物としての使用のためにそれ自体が使用される多層フィルムの製造に適用される。同様に、本発明の多層フィルムをベースとする覆い及びコーティングの製造にも適用される。特に適切な方法は、コーティングバー法、流延法、ロール適用法及び押出法である。

【0261】

本発明の多層フィルムは、一般に、熱可塑性であり、熱成形(すなわち、加熱成形、深絞り又は真空深絞り)による成形操作を受けることができる。加熱成形又は深絞りステップを含む熱成形法によって水溶性フィルムのパッケージを生成する方法は、国際公開第00

50

/55044号に記載されている。

【0262】

フィルム部分を生成するために、本発明の多層フィルムは、区画を形成するために、例えば所望のサイズに切断する且つ/又は折り畳むことによって適切な方式で処理され得る。その後、端部を、標準のシーリング法、例えば熱シーリング、液体シーリング又は圧力シーリングによってシールすることができる。

【0263】

前述の通り、本発明の多層フィルムは、好ましくは、2~20個の層、より好ましくは、2~15個の層、特に、2~10個の層からなり得る。これらには、特に、2、3、4、5、6、7又は8個の層からなる多層フィルムが含まれる。本発明の多層フィルムの層の配列は、所望の最終用途によって決まる。

10

【0264】

本発明によれば、本発明の多層フィルムの1つ以上の層は、ポリマー組成物P1)を含む。特定の実施形態では、本発明の多層フィルムの1つの層は、ポリマー組成物P1)からなる。

【0265】

好ましい実施形態では、本発明の多層フィルムの1つ以上の層は、ビニルアルコール、ビニルエステル又はそれらの混合物が誘導される繰り返し単位を含むホモ又はコポリマーP2)を含む。好ましいポリマーP2)は、50~99mol%、より好ましくは、70~98mol%の加水分解レベルを有するポリビニルアルコールである。

【0266】

特定の実施形態では、本発明の多層フィルムの1つ以上の層は、90mol%以下の加水分解レベルを有する冷水可溶性ポリビニルアルコールP2)を含む。

20

【0267】

さらなる特定の実施形態では、本発明の多層フィルムの1つ以上の層は、約90~約99mol%の加水分解レベルを有する温水可溶性ポリビニルアルコールP2)を含む。

【0268】

さらに好ましい実施形態では、本発明の多層フィルムの1つ以上の層は、少なくとも1種のセルロースエーテルP2)を含む。好ましいセルロースエーテルは、アルキルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、ヒドロキシアルキルアルキルセルロース、カルボキシアルキルセルロース及びその塩、カルボキシアルキルアルキルセルロース及びその塩、カルボキシアルキルヒドロキシアルキルセルロース及びその塩、カルボキシアルキルヒドロキシアルキルアルキルセルロース及び塩、スルホアルキルセルロース及びその塩から選択される。特に好ましいセルロースエーテルは、カルボキシメチルセルロースから選択される。カルボキシアルキルラジカルは、塩形態であってもよい。

30

【0269】

さらに好ましい実施形態では、本発明の多層フィルムの1つ以上の層は、N-ビニルピロリドン、N-ビニルプロラクタム、N-ビニルイミダゾール、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、直前の3種のモノマーの塩、ビニルピリジンN-オキシド、N-カルボキシメチル-4-ビニルピリジウムハロゲン化物、及びそれらの混合物から選択される少なくとも1種の共重合モノマーを含む少なくとも1種のホモ又はコポリマーを含む。

40

【0270】

特定の実施形態では、本発明の多層フィルムの1つ以上の層は、ポリビニルピロリドンホモポリマーを含む。

【0271】

さらなる特定の実施形態では、本発明の多層フィルムの1つ以上の層は、共重合されたビニルピロリドン及びビニルイミダゾールを含むコポリマーを含む。

【0272】

以下の層配列を有する多層フィルムが好ましい。

- 第1層:ビニルピロリドン-ビニルイミダゾールコポリマー、第2層:ポリマー組成物P1)、
- 第1層:カルボキシメチルセルロース、第2層:ポリマー組成物P1)、

50

- 第1層:ポリビニルアルコール、第2層:ポリマー組成物P1)、第3層:ビニルピロリドン-ビニルイミダゾールコポリマー、
- 第1層:カルボキシメチルセルロース、第2層:ビニルピロリドン-ビニルイミダゾールコポリマー、第3層:ポリマー組成物P1)、
- 第1層:ポリマー組成物P1)、第2層:ポリビニルピロリドンホモポリマー、
- 第1層:ポリビニルアルコール、第2層:ポリマー組成物P1)、第3層:ポリビニルアルコール、
- 第1層:ポリビニルアルコール、第2層:ポリマー組成物P1)。

【0273】

洗浄用及び清浄用組成物

本発明の多層フィルムは、それ自体、洗浄用組成物として、又は清浄用組成物として使用するのに適している。多層フィルムの少なくとも1つの層は、ポリマー組成物P1)を含むので、分散化、被膜抑制、乳化及び/又は界面活性特性を特徴とし、したがって、ポリマー組成物P1)は、洗浄及び清浄性能にも寄与する。本発明の多層フィルムは、一次洗浄力を改善するだけでなく、すなわち織物から汚れを活性に除去する助けになるだけでなく、剥離した汚れが、同時に洗浄された織物上に再沈着するのを防止し、このことは、本発明の多層フィルムが、灰色化抑制効果を有することを意味する(二次洗浄力)。本発明の多層フィルムは、それらの洗浄及び清浄効果のおかげで、洗濯洗剤の配合に特に適している。この実施形態でも、本発明の多層フィルムは、少なくとも2つのフィルム層を有する自立型平坦構造の形態である。

【0274】

洗浄用組成物として、又は清浄用組成物として使用するための本発明の多層フィルムの最大厚は、好ましくは30mm以下、より好ましくは20mm以下、特に15mm以下である。

【0275】

洗浄用組成物として、又は清浄用組成物として使用するための多層フィルムの厚さは、最長縦軸の長さの、好ましくは2分の1以下、より好ましくは5分の1以下、特に10分の1以下未満である。

【0276】

好ましくは、洗浄用組成物として、又は清浄用組成物として使用するための多層フィルムは、少なくとも1cm²、より好ましくは少なくとも2cm²、特に少なくとも3cm³の、ポリマー層の平面面積を有する。

【0277】

好ましくは、洗浄用組成物として、又は清浄用組成物として使用するための多層フィルムは、1~500cm²、より好ましくは2~400cm²、特に3~300cm²の、ポリマー層の平面面積を有する。

【0278】

好ましくは、洗浄用組成物として、又は清浄用組成物として使用するための多層フィルムは、1~100cm³、より好ましくは2~80cm³、特に3~60cm³の体積を有する。

【0279】

洗浄用組成物として、又は清浄用組成物として使用するための多層フィルムの外形は、一般に重要でない。適切な構造は、本質的に円形、楕円形又は四角形の形状を有する構造である。審美的な理由で、葉、花、動物等の他の形状を選択することも可能である。

【0280】

また本発明の洗浄活性及び清浄活性のある多層フィルムは、有利なことに、洗浄用及び清浄用組成物を部分的にパッケージするために使用するのに適している。本発明の多層フィルムは、まず具体的には、固体もしくは液体もしくはゲル形態の洗浄用もしくは清浄用組成物、又はその構成成分の少なくとも1つを含む覆いを生成するのに適している。本発明の洗浄活性及び清浄活性のある多層フィルムはさらに、固体の洗浄用もしくは清浄用組成物、又はそれらの少なくとも1種の固体構成成分のコーティングを生成するのに適している。多層フィルムは、それぞれの使用の開始時に溶解し(例えば、洗浄水又はすすぎ水

10

20

30

40

50

に)、したがって、洗浄用及び清浄用組成物の構成物を放出し、それらの分散化、被膜抑制、乳化及び界面活性特性により、溶解形態で洗浄及び清浄性能に著しく寄与する。多層フィルムは、一次洗浄力を改善するだけでなく、すなわち織物から汚れを活性に除去する助けになるだけでなく、剥離した汚れが、同時に洗浄された織物上に再沈着するのを防止し、このことは、多層フィルムが、灰色化抑制効果を有することを意味する(二次洗浄力)。多層フィルムは、特に、微粒子汚れ、例えば、粘土粒子、煤煙粒子及び有色顔料の再沈着を防止する。多層フィルムは、それらの洗浄作用のおかげで、洗浄用組成物の配合に特に適している。

【0281】

本発明の洗浄用又は清浄用組成物部分は、覆い及び/又はコーティングとして、本発明の少なくとも1種の洗浄活性又は清浄活性のある多層フィルムを含む。多層フィルムの層は、洗浄活性又は清浄活性のある構成成分を添加剤として含み得る。さらに、本発明の洗浄用又は清浄用組成物部分は、覆い又はコーティング内に、測定量の少なくとも1種の洗浄活性又は清浄活性のある組成物を含む。ここで、洗浄用組成物又は清浄用組成物部分は、個々のただ1種の洗浄活性又は清浄活性のある組成物を含むことが可能である。本発明の洗浄用組成物又は清浄用組成物部分は、2種以上の異なる洗浄活性又は清浄活性のある組成物を含むことも可能である。異なる組成物は、同じ又は異なる覆い及び/又はコーティングによって取り囲まれ得る。この場合、覆い及び/又はコーティングの少なくとも1つは、本発明の洗浄活性又は清浄活性のある多層フィルムを含む。異なる組成物は、個々の構成成分の濃度に関して(定量的に)、且つ/又は個々の構成成分の性質に関して(質的に)、異なっていてよい。構成成分は、タイプ及び濃度に関して、活性成分部分のパッケージを、洗浄又は清浄操作において遂行しなければならない作業に合致させることが、より好ましい。

【0282】

本発明の洗浄活性及び清浄活性のある多層フィルムはまた、有利なことには、マルチチャンパー系と呼ばれるものの生成に適している。マルチチャンパー系は、それぞれが洗浄用又は清浄用組成物の単一の構成成分又は複数の構成成分を含む、2個、3個、4個、5個又は6個以上のチャンパーを有する。これは、原則として、単一の洗浄活性もしくは清浄活性のある成分、単一の助剤、又は2種以上の活性成分及び/もしくは助剤の任意の所望の混合物であり得る。個々のチャンパーの構成物は、それぞれ、液体、ゲル又は固体形態であり得る。マルチチャンパー系は、例えば、互いに適合性がないか、又はあまり適合性がない洗浄用又は清浄用組成物の構成成分を分離するための選択肢である。例えば、1つのチャンパーは、1種以上の酵素を含むことができ、別のチャンパーは、少なくとも1種の漂白剤を含むことができる。またマルチチャンパー系は、例えば、洗浄又は清浄操作のある特定の時点で、特定の構成成分の制御放出を容易にするための選択肢である。この目的では、例えば、様々な材料の厚さのフィルム材料を使用することが可能である。さらに、個々のチャンパーは、本発明の多層フィルム及び従来様々なフィルムを使用する他のものを使用して生成することができる。

【0283】

以下、洗浄用及び清浄用組成物の質的及び定量的組成に関して記載される場合、これらは常に、多層フィルム、及び覆われた又はコーティングされた構成成分から構成された配合物全体を包含するものとする。この組成物がマルチチャンパー系として配合される場合、チャンパーは、それぞれ、配合物の個々の構成成分もしくは複数の構成成分を含むことができ、又は任意の構成成分の総量を、2つ以上のチャンパーに分割することができる。

【0284】

本発明の洗浄用組成物又は清浄用組成物部分は、その中に少なくとも1種の洗浄活性又は清浄活性のある組成物を含む。これらの組成物は、洗浄又は清浄操作と関連する任意の所望の物質又は物質混合物であり得る。これらは、主に、実際の洗浄用組成物又は清浄用組成物であり、それらの個々の構成成分を以下に詳説する。

【0285】

10

20

30

40

50

本発明の文脈において、洗浄用組成物は、例えば織物の特徴を有する材料の高い吸収力を有する可撓性材料を清浄にするために使用される組成物を意味すると理解され、一方、本発明の文脈における清浄用組成物は、閉鎖された表面を有する、すなわち、あるとしてもごく少数の小さい細孔を有し、その結果、あるとしても吸収力がごくわずかである表面を有する材料を清浄にするために使用される組成物を意味すると理解される。

【0286】

高い吸収力を有する可撓性材料の例は、天然、合成又は半合成繊維材料を含むか又はそれからなり、したがって一般に、少なくとも一部が織物の特徴を有する材料である。繊維性材料又は繊維からなる材料は、原則として、使用又は製造及び処理において生じる任意の形態であり得る。例えば、繊維は、ステープルもしくは凝集体の形態の非秩序形態、繊維、糸、より糸の形態の秩序形態、又は考え得るあらゆる結合タイプの三次元構造の形態、例えば不織布、ローデンもしくはフェルト、織布、編み布であり得る。繊維は、原料繊維であってよく、又は処理の任意の所望の段階における繊維であり得る。その例は、天然タンパク質又はセルロース繊維、例えば羊毛、絹、綿、サイザル、大麻もしくはココナツ繊維、又は合成繊維、例えば、ポリエステル、ポリアミドもしくはポリアクリロニトリル繊維である。

10

【0287】

あるとしても、ごく少数の小さい細孔を有し、吸収力が全くないか又はごくわずかな吸収力を有する材料の例は、金属、ガラス、エナメル又はセラミックである。これらの材料から作製された典型的な物体は、例えば、金属製シンク、カトラリー、ガラス及び磁器食器、浴槽、洗面器、タイル、敷石、硬化合成樹脂、例えば、台所用家具上の装飾的メラミン樹脂表面もしくは塗装金属表面、例えば、冷蔵庫及び車体、印刷回路基板、マイクロチップ、シールもしくは塗装された木材、例えば、寄せ木張りもしくはウォールクラッド、窓枠、ドア、プラスチックカバー、例えばPVCもしくは硬質ゴムから作製されたフロアカバー、又は実質的に閉鎖された表面を有する剛性もしくは可撓性の発泡体である。

20

【0288】

本発明の洗浄活性及び清浄活性のある多層フィルムを含むことができる清浄用組成物の例として、洗浄用及び清浄用組成物、食器洗浄用組成物、例えば手動食器洗浄用組成物又は機械食器洗浄用組成物(=食器洗浄機のための食器洗浄用組成物)、金属脱脂剤、ガラスクリーナー、床クリーナー、多目的クリーナー、高圧クリーナー、中性クリーナー、アルカリ性クリーナー、酸性クリーナー、噴霧脱脂剤、酪農用クリーナー、商業厨房用クリーナー、工業、特に化学工業における機械クリーナー、洗車用クリーナー、及び家庭用の多目的クリーナーが挙げられる。

30

【0289】

本発明の洗浄用又は清浄用組成物は、パウチにパッケージされた固体、液体又はゲル形態の洗浄用又は清浄用組成物の一部であってもよい。特定の実施形態では、これらは、パウチ(液体タブレット)と呼ばれる。製品はまた、圧縮成形体、例えば錠剤(「タブレット」)、ブロック、ブリケット等であり得る。特定の実施形態では、製品は、タブレット状洗浄用又は清浄用組成物である。

【0290】

本発明の洗浄用又は清浄用組成物は、好ましくは、以下の構成物を含む。

40

- A) 本発明の洗浄活性及び清浄活性のある多層フィルムを含むか又はそれからなる、少なくとも1つの覆い及び/又はコーティング、
- B) 少なくとも1種の界面活性剤、
- C) 任意選択で、少なくとも1種のビルダー、
- D) 任意選択で、少なくとも1種の漂白系、
- E) 任意選択で、好ましくは、酵素、酵素安定剤、塩基、腐食抑制剤、消泡剤及び発泡抑制剤、染料、芳香剤、充填剤、打錠助剤、崩壊剤、増粘剤、可溶化剤、有機溶媒、電解質、pH調整剤、香料担体、苦味物質、蛍光剤、ハイドロトロープ、再沈着防止剤、蛍光増白剤、灰色化抑制剤、収縮防止剤、しわ防止剤、移染防止剤、抗菌活性成分、酸化防止剤、黄

50

変防止剤、腐食抑制剤、帯電防止剤、アイロンがけ補助剤、疎水化剤及び含浸剤、膨張防止剤及びスリップ防止剤及びUV吸収剤から選択される、少なくとも1種のさらなる添加剤、並びに

F)任意選択で、水。

【0291】

本発明の文脈において、ビルダーC)は、金属イオン封鎖剤、錯化剤、キレート剤、キレート剤又は軟化剤と呼ばれる化合物も含む。

【0292】

漂白系D)は、漂白剤と同様に、任意選択で漂白活性化剤、漂白触媒及び/又は漂白安定剤も含む。

【0293】

より好ましくは、本発明の洗浄用及び清浄用組成物は、添加剤E)として少なくとも1種の酵素を含む。

【0294】

好ましい実施形態は、液体又はゲル形態の洗浄用又は清浄用組成物に関し、この組成物は、

A)0.1重量%~20重量%の、本発明の洗浄活性及び清浄活性のある多層フィルムを含むか又はそれからなる、少なくとも1つの覆い及び/又はコーティング、

B)1重量%~80重量%の少なくとも1種の界面活性剤、

C)0.1重量%~50重量%の少なくとも1種のビルダー、

D)0重量%~20重量%の漂白系、

E)0.1重量%~60重量%の、好ましくは、酵素、塩基、腐食抑制剤、消泡剤及び発泡抑制剤、染料、芳香剤、充填剤、打錠助剤、崩壊剤、増粘剤、可溶化剤、有機溶媒、電解質、pH調整剤、香料担体、苦味物質、蛍光剤、ハイドロトロープ、再沈着防止剤、蛍光増白剤、灰色化抑制剤、収縮防止剤、しわ防止剤、移染防止剤、抗菌活性成分、酸化防止剤、黄変防止剤、腐食抑制剤、帯電防止剤、アイロンがけ補助剤、疎水化剤及び含浸剤、膨張防止剤及びスリップ防止剤及びUV吸収剤から選択される、少なくとも1種のさらなる添加剤、並びに

F)0重量%~98.7重量%の水を含む。

【0295】

重量パーセントによるデータは、洗浄用及び清浄用組成物の総重量に関するものである。A)からF)の重量は、合計100重量%になる。

【0296】

好ましくは、液体又はゲル形態の洗浄用又は清浄用組成物は、70重量%までの水、より好ましくは、50重量%までの水、特に、30重量%までの水を含む。

【0297】

さらに好ましい実施形態は、固体の洗浄用又は清浄用組成物に関し、この組成物は、

A)0.1重量%~20重量%の、本発明の洗浄活性及び清浄活性のある多層フィルムを含むか又はそれからなる、少なくとも1つの覆い及び/又はコーティング、

B)1重量%~50重量%の少なくとも1種の界面活性剤、

C)0.1重量%~70重量%の少なくとも1種のビルダー、

D)0重量%~30重量%の漂白系、

E)0.1重量%~70重量%の、好ましくは、酵素、塩基、腐食抑制剤、消泡剤及び発泡抑制剤、染料、芳香剤、充填剤、打錠助剤、崩壊剤、増粘剤、可溶化剤、有機溶媒、電解質、pH調整剤、香料担体、苦味物質、蛍光剤、ハイドロトロープ、再沈着防止剤、蛍光増白剤、灰色化抑制剤、収縮防止剤、しわ防止剤、移染防止剤、抗菌活性成分、酸化防止剤、黄変防止剤、腐食抑制剤、帯電防止剤、アイロンがけ補助剤、疎水化剤及び含浸剤、膨張防止剤及びスリップ防止剤及びUV吸収剤から選択される、少なくとも1種のさらなる添加剤、並びに

10

20

30

40

50

F)任意選択で、水を含む。

【0298】

重量パーセントによるデータは、洗浄用及び清浄用組成物の総重量に関するものである。A)からF)の重量は、合計100重量%になる。

【0299】

構成成分A)

本発明の適切な好ましい洗浄活性及び清浄活性のある多層フィルムに関しては、前述の詳細が参照される。

【0300】

構成成分B)

本発明の洗浄用及び清浄用組成物は、構成成分B)として少なくとも1種の界面活性剤を含む。適切な界面活性剤B)は、非イオン性、アニオン性、カチオン性又は両性界面活性剤である。

【0301】

本発明の文脈において使用され得る界面活性剤B)の例として、非イオン性界面活性剤(NIS)が挙げられる。使用される非イオン性界面活性剤は、好ましくは、アルコキシル化アルコールである。好ましいのは、アルコキシル化第一級アルコールである。好ましいアルコキシル化アルコールは、好ましくは、アルキルラジカルに8~18個の炭素原子を有し、アルコール1モル当たり平均1~12molのエチレンオキシド(EO)を有するエトキシ化アルコールである。アルコールラジカルは、直鎖であってよく、もしくは好ましくは、2-メチル分岐であってよく、又は典型的にオキシ処理アルコールラジカルに存在する通り、直鎖及びメチル分岐ラジカルを混合物で含むことができる。特に好ましいのは、12~18個の炭素原子を有する天然又は石油化学起源のアルコール由来の、例えば、ココナツアルコール、ヤシアルコール、獣脂アルコール又はオレイルアルコール由来の直鎖又は分岐ラジカルを有し、アルコール1モル当たり平均2~8個のEOを有する、アルコールエトキシレートである。

【0302】

エトキシ化アルコールは、好ましくは、以下から選択される。

- 3個のEO、5個のEO、7個のEO又は9個のEOを有する $C_{12}C_{14}$ アルコール、
 - 7個のEOを有する C_9C_{11} アルコール、
 - 3個のEO、5個のEO、7個のEO又は9個のEOを有する C_{13} オキシ処理アルコール、
 - 3個のEO、5個のEO、7個のEO又は9個のEOを有する $C_{13}C_{15}$ アルコール、
 - 3個のEO、5個のEO、7個のEO又は9個のEOを有する $C_{12} \sim C_{18}$ アルコール、及びそれらの混合物、
 - 3個のEO、4個のEO、5個のEO、6個のEO、7個のEO、8個のEO及び9個のEOを有する2-プロピルヘプタノール、
- 並びに前述のエトキシ化アルコールの2つ以上の混合物。

【0303】

非イオン性界面活性剤の好ましい混合物は、3個のEOを有する $C_{12}C_{14}$ -アルコール(ラウリルアルコール/ミリスチルアルコール)及び7個のEOを有する $C_{12}C_{18}$ -アルコール(ラウリルアルコール/ミリスチルアルコール/セチルアルコール/ステアリルアルコール)の混合物である。短鎖アルコールエトキシレート(例えば、7個のEOを有する2-プロピルヘプタノール)及び長鎖アルコールエトキシレート(例えば、7個のEOを有する $C_{16}C_{18}$)の混合物も好ましい。

【0304】

記載されるエトキシ化レベルは、統計的平均(数平均、 M_N)であり、これは、具体的な生成物に関する整数又は分数であり得る。好ましいアルコールエトキシレートは、狭い同族体分布(狭い範囲のエトキシレート、NRE)を有する。これらの非イオン性界面活性剤に加えて、12個を超えるEOを有する脂肪アルコールを使用することも可能である。これらの

10

20

30

40

50

例は、14個のEO、25個のEO、30個のEO又は40個のEOを有する獣脂アルコールである。分子内にエチレンオキシド(EO)及びプロピレンオキシド(PO)基を一緒に含む非イオン性界面活性剤を使用することもできる。ここで、EO-POブロック単位又はPO-EOブロック単位を有するブロックコポリマーを使用することが可能であるが、EO-PO-EOコポリマー又はPO-EO-POコポリマーを有するブロックコポリマーを使用することも可能である。当然のことながら、EO及びPO単位が、ブロックではなくランダムに分布している混合アルコキシル化非イオン性界面活性剤を使用することも可能である。このような生成物は、脂肪アルコールに対するエチレンオキシド及びプロピレンオキシドの同時作用によって得ることができる。

【0305】

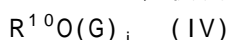
また、構成成分B)として適した界面活性剤は、好ましくは、少なくとも200g/molの数平均分子量を有するポリエーテルオールである。

【0306】

適切なポリエーテルオールは、直鎖又は分岐、好ましくは、直鎖であり得る。適切なポリエーテルオールは、一般に、約200~100000g/mol、好ましくは、300~50000g/mol、より好ましくは、500~40000g/molの範囲の数平均分子量を有する。適切なポリエーテルオールは、例えば、繰り返しアルキレンオキシド単位を有する水溶性又は水分散性非イオン性ポリマーである。好ましくは、繰り返しアルキレンオキシド単位の割合は、化合物の総重量に対して、少なくとも30重量%である。適切なポリエーテルオールは、ポリアルキレングリコール、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラヒドロフラン及びアルキレンオキシドコポリマーである。アルキレンオキシドコポリマーの調製に適したアルキレンオキシドは、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、エピクロロヒドリン、1,2-及び2,3-ブチレンオキシドである。適切な例は、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのコポリマー、エチレンオキシドとブチレンオキシドのコポリマー、及びエチレンオキシドとプロピレンオキシドと少なくとも1種のブチレンオキシドのコポリマーである。アルキレンオキシドコポリマーは、無作為に分布した形態又はブロックの形態の共重合アルキレンオキシド単位を含むことができる。好ましくは、エチレンオキシド/プロピレンオキシドコポリマーにおけるエチレンオキシドから誘導される繰り返し単位の割合は、40重量%~99重量%である。特に好ましいのは、エチレンオキシドホモポリマー及びエチレンオキシド/プロピレンオキシドコポリマーである。

【0307】

さらに、使用され得るさらなる非イオン性界面活性剤はまた、一般式(IV)



[式中、

R^{10} は、8~22個の炭素原子を有する主に直鎖又はメチル分岐の脂肪族ラジカルであり、

Gは、5個又は6個の炭素原子を有するグリコシド単位であり、

iは、1~10の間の任意の数である]

のアルキルグリコシドである。

【0308】

式(IV)の化合物において、 R^{10} は、好ましくは、8~22個、好ましくは、12~18個の炭素原子を有する2-メチル分岐脂肪族ラジカルである。

【0309】

Gは、好ましくは、グルコースである。

【0310】

オリゴマー化レベルiは、モノグリコシド及びオリゴグリコシドの分布を説明するものであり、好ましくは、1.2~1.4の範囲内である。

【0311】

本発明の文脈において好ましく使用され、唯一の非イオン性界面活性剤として、又は他の非イオン性界面活性剤との組合せのいずれかで使用される、さらなるクラスの非イオン性界面活性剤は、好ましくは、アルキル鎖中に1~4個の炭素原子を有する、アルコキシル化、好ましくは、エトキシ化又はエトキシ化及びプロポキシ化された脂肪酸アルキルエ

10

20

30

40

50

ステルのものである。特に好ましいのは、例えば日本特許出願である特開昭58-217598号公報に記載されている脂肪酸メチルエステル、又は好ましくは、国際特許出願である国際公開第90/13533号に記載されている方法によって調製されるものである。

【0312】

さらなる適切な非イオン性界面活性剤は、酸化アミン、例えば、N-ココアルキル-N,N-ジメチルアミンオキシド及びN-獣脂アルキル-N,N-ジヒドロキシエチルアミンオキシド、並びに脂肪酸アルカノールアミドである。これらの非イオン性界面活性剤は、好ましくは、アルコキシル化アルコールとの混合物として使用される。好ましいのは、エトキシ化脂肪アルコールとの混合物である。これらの非イオン性界面活性剤の重量は、好ましくは、エトキシ化脂肪アルコールの重量以下であり、特にエトキシ化脂肪アルコールの重量の半分以下である。

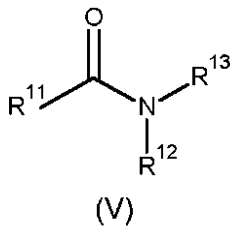
10

【0313】

さらなる適切な界面活性剤Bは、式(V)

【0314】

【化4】



20

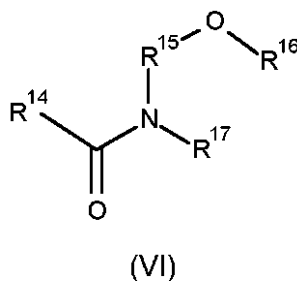
[式中、 R^{11} -C(=O)基は、6~22個の炭素原子を有する脂肪族アシルラジカルであり、 R^{12} は、水素、1~4個の炭素原子を有するアルキルラジカル又は1~4個の炭素原子を有するヒドロキシルアルキルラジカルであり、 R^{13} は、3~10個の炭素原子及び3~10個のヒドロキシル基を有する直鎖又は分岐ポリヒドロキシルアルキルラジカルである]

のポリヒドロキシ脂肪酸アミドである。ポリヒドロキシ脂肪酸アミドは、アンモニア、アルキルアミン又はアルカノールアミンを用いる還元糖の還元的アミノ化、及びその後の脂肪酸、脂肪酸アルキルエステル又は脂肪酸塩化物を用いるアシル化によって典型的に得ることができる、公知の物質である。これに関して、ポリヒドロキシ脂肪酸アミドの群には、式(VI)

30

【0315】

【化5】



40

[式中、 R^{14} は、7~12個の炭素原子を有する直鎖又は分岐アルキル又はアルケニルラジカルであり、 R^{15} は、2~8個の炭素原子を有する直鎖、分岐もしくは環式アルキレンラジカル、又は6~8個の炭素原子を有するアリーレンラジカルであり、 R^{16} は、1~8個の炭素原子を有する直鎖、分岐もしくは環式アルキルラジカル、又はアリールラジカル、又はオキシルアルキルラジカルであり、好ましいのは、 C_1 ~ C_4 -アルキル又はフェニルラジカルであり、 R^{17} は、直鎖ポリヒドロキシルアルキルラジカル(アルキル鎖は、少なくとも2つのヒドロキシル基によって置換されている)、又はこのラジカルのアルコキシル化、好ましくは、エトキシ化もしくはプロポキシル化誘導体である]

50

の化合物も含まれる。R¹⁷は、好ましくは、糖、例えば、グルコース、フルクトース、マルトース、ラクトース、ガラクトース、マンノース又はキシロースの還元的アミノ化によって得られる。次に、N-アルコキシ-又はN-アリアルコキシ置換化合物は、例えば国際公開第95/07331号に従って、触媒としてのアルコキシドの存在下で、脂肪酸メチルエステルとの反応によって、所望のポリヒドロキシ脂肪酸アミドに変換され得る。

【0316】

また、適切な界面活性剤B)は、アニオン性界面活性剤である。アニオン性界面活性剤の典型的な例は、石けん、アルキルスルホネート、アルキルベンゼンスルホネート、オレフィンスルホネート、メチルエステルスルホネート、スルホ脂肪酸、アルキルスルフェート、モノ及びジアルキルスルホスクシネート、モノ及びジアルキルスルホスクシナメート、スルホトリグリセリド、アミド石けん、エーテルカルボン酸及びその塩、脂肪酸イセチオネート、脂肪酸サルコシネート、脂肪酸タウリド、N-アシルアミノ酸、例えば、乳酸アシル、酒石酸アシル、グルタミン酸アシル及びアスパラギン酸アシル、アルキルオリゴグルコシドスルフェート、アルキルグルコースカルボキシレート、タンパク質脂肪酸縮合物、並びにアルキル(エーテル)ホスフェートである。

10

【0317】

第1の好ましい実施形態は、スルホネート及びスルフェートタイプのアニオン性界面活性剤の実施形態である。スルホネートタイプの好ましい界面活性剤は、C₉~C₁₃-アルキルベンゼンスルホネート、オレフィンスルホネート、すなわち、アルケン-及びヒドロキシアルカンスルホネートの混合物、並びに例えば、ガス状三酸化硫黄を用いるスルホン化及びその後のスルホン化生成物のアルカリ性又は酸性加水分解によって、末端又は内部二重結合を有するC₁₂~C₁₈-モノオレフィンから得られるジスルホネートである。また、C₁₂~C₁₈-アルカンから、例えばスルホ塩素化又はスルホキシド化と、その後の加水分解及び/又は中和によって得られるアルカンスルホネートも適している。同様に、-スルホ脂肪酸のエステル(エステルスルホネート)、例えば、水素化ココナツ、パーム核又は獣脂脂肪酸の-スルホン化メチルエステルも適している。さらなる適切なアニオン性界面活性剤は、硫酸化脂肪酸グリセロールエステルである。脂肪酸グリセロールエステルは、とりわけ、1~3molの脂肪酸を用いるモノグリセロールのエステル化による調製において、又は0.3~2molのグリセロールを用いるトリグリセリドのエステル交換において得られる通り、モノ、ジ及びトリエステル、並びにそれらの混合物を意味すると理解される。ここで、好ましい硫酸化脂肪酸グリセロールエステルは、6~22個の炭素原子を有する飽和脂肪酸、例えば、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ミリスチン酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸又はベヘン酸の硫酸化生成物である。

20

30

【0318】

好ましいアルキル(アルケニル)スルフェートは、C₁₂~C₁₈-脂肪アルコール、例えば、ココナツアルコール、獣脂アルコール、又はラウリル、ミリスチル、セチルもしくはステアリルアルコール、あるいはC₁₀~C₂₀-オキシ処理アルコールの硫酸モノエステル、及び第二級C₁₀~C₂₀-アルコールのモノエステルのアルカリ金属、特にナトリウム塩である。さらに好ましいのは、合成石油化学のベースの直鎖C₁₀~C₂₀-アルキルラジカルを含むアルキル(アルケニル)スルフェートである。これらは、油脂化学原料をベースとする等価な化合物と類似の分解挙動を有する。洗浄の観点から好ましいのは、C₁₂~C₁₆-アルキルスルフェート及びC₁₂~C₁₅-アルキルスルフェート、並びにC₁₄~C₁₅-アルキルスルフェートである。例えば、特許文書である米国特許第3,234,258号明細書又は米国特許第5,075,041号明細書に従って調製され、Shell Oil CompanyからDAN(登録商標)の名称で市販されている製品として得ることができる2,3-アルキルスルフェートも、適切なアニオン性界面活性剤である。また、他の物質の中でも、1~6molのエチレンオキシドを用いてエトキシ化されている直鎖又は分岐C₇~C₂₁アルコール、例えば、平均3.5molのエチレンオキシド(EO)を有する2-メチル分岐C₉~C₁₁アルコール又は1~4個のEOを有するC₁₂~C₁₈脂肪アルコールの硫酸モノエステルが適している。それらは従来、高い発泡レベルに起因して、相対的にごく少量で、例えば1重量%~5重量%の量で、清浄用組成物において使用されている。ま

40

50

た、本発明の文脈において適しているさらなるアニオン性界面活性剤は、アルキルスルホコハク酸の塩であり、これは、スルホスクシネート又はスルホコハク酸エステルとも呼ばれ、スルホコハク酸とアルコール、好ましくは、脂肪アルコール、特に、エトキシ化脂肪アルコールのモノエステル及び/又はジエステルである。好ましいスルホスクシネートは、 $C_8 \sim C_{18}$ 脂肪アルコールラジカル又はこれらの混合物を含む。特に好ましいスルホスクシネートは、エトキシ化脂肪アルコールから誘導された脂肪アルコールラジカルを含む。ここでまた、特に好ましいのは、脂肪アルコールラジカルが、狭い同族体分布を有するエトキシ化脂肪アルコールから誘導されるスルホスクシネートである。同様に、アルキル(アルケニル)鎖において好ましくは8~18個の炭素原子を有するアルキル(アルケニル)コハク酸又はその塩を使用することも可能である。

10

【0319】

特に好ましいアニオン性界面活性剤は、石けんである。飽和及び不飽和脂肪酸石けん、例えばラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、(水素化)エルカ酸及びベヘン酸の塩、特に、天然脂肪酸、例えば、ココナツ脂肪酸、パーム核脂肪酸、オリーブ油脂肪酸又は獣脂脂肪酸から誘導された石けん混合物が適している。

【0320】

石けんを含むアニオン性界面活性剤は、それらのナトリウム塩、カリウム塩もしくはアンモニウム塩の形態で、又は有機塩基の可溶性塩、例えばモノ、ジもしくはトリエタノールアミンとして存在することができる。アニオン性界面活性剤は、好ましくは、それらのナトリウム塩又はカリウム塩の形態、特に、ナトリウム塩の形態である。

20

【0321】

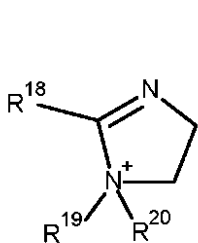
また、適切な界面活性剤B)は、カチオン性界面活性剤である。特に好ましいカチオン性界面活性剤は、

- $C_7 \sim C_{25}$ -アルキルアミン、
- N,N -ジメチル- N -(ヒドロキシ- $C_7 \sim C_{25}$ -アルキル)アンモニウム塩、
- アルキル化剤で四級化されたモノ及びジ($C_7 \sim C_{25}$ -アルキル)ジメチルアンモニウム化合物、
- エステル四級塩、特に、 $C_8 \sim C_{22}$ -カルボン酸によりエステル化された、第四級エステル化モノ、ジ及びトリアルカノールアミン、
- イミダゾリン四級塩、特に、式VII又はVIII

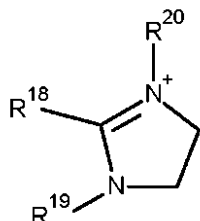
30

【0322】

【化6】



(VII)



(VIII)

40

[式中、変数は、以下の通り定義され、

R^{18} は、 $C_1 \sim C_{25}$ -アルキル又は $C_2 \sim C_{25}$ -アルケニルであり、

R^{19} は、 $C_1 \sim C_4$ -アルキル又はヒドロキシ- $C_1 \sim C_4$ -アルキルであり、

R^{20} は、 $C_1 \sim C_4$ -アルキル、ヒドロキシ- $C_1 \sim C_4$ -アルキル又は $R^{21}-(CO)-R^{22}-(CH_2)_r$ -ラジカルであり、 R^{21} は、H又は $C_1 \sim C_4$ -アルキルであり、 R^{22} は、-O-又は-NH-であり、 r は、2又は3であり、

少なくとも1つの R^{18} ラジカルは、 $C_7 \sim C_{22}$ -アルキルラジカルである]

の1-アルキルイミダゾリニウム塩

50

である。

【0323】

界面活性剤B)は、両性界面活性剤であってもよい。適切な両性界面活性剤は、アルキルベタイン、アルキルアミドベタイン、アルキルスルホベタイン、アミノプロピオネート、アミノグリシネート及び両性イミダゾリウム化合物である。例えば、ココジメチルスルホプロピルベタイン、ラウリルベタイン、ココアミドプロピルベタイン、ココアンホプロピオン酸(cocamphopropionate)ナトリウム又はテトラデシルジメチルアミンオキsidを使用することが可能である。

【0324】

液体及びゲル形態の洗浄用及び清浄用組成物における界面活性剤の含量は、各場合、全組成物に対して、好ましくは、2重量%~75重量%、特に、5重量%~65重量%である。

10

【0325】

固体の洗浄用及び清浄用組成物における界面活性剤の含量は、各場合、全組成物に対して、好ましくは、2重量%~40重量%、特に、5重量%~35重量%である。

【0326】

構成成分C)

時として金属イオン封鎖剤、錯化剤、キレーター、キレート剤又は軟化剤とも呼ばれるビルダーは、アルカリ土類金属及び他の水溶性金属塩と沈殿せずに結合する。ビルダーは、汚れを破碎し、汚れ微粒子を分散させ、汚れを剥離する一助になり、時としてそれ自体が洗浄効果を有する。

20

【0327】

適切なビルダーは、有機又は無機のいずれかの性質であり得る。その例は、アルミノシリケート、カーボネート、ホスフェート及びポリホスフェート、ポリカルボン酸、ポリカルボキシレート、ヒドロキシカルボン酸、ホスホン酸、例えば、ヒドロキシアルキルホスホン酸、ホスホネート、アミノポリカルボン酸及びその塩、並びにカルボン酸基及びその塩を含むポリマー化合物である。

【0328】

適切な無機ビルダーは、例えば、ゼオライト等のイオン交換特性を有する結晶性又は非晶質アルミノシリケートである。様々なタイプのゼオライト、特にナトリウム形態の、又はナトリウムが他のカチオン、例えばLi、K、Ca、Mgもしくはアンモニウムと部分的に交換されている形態の、ゼオライトA、X、B、P、MAP及びHSが適している。適切なゼオライトは、例えば、米国特許第4604224号明細書に記載されている。ビルダーとして適した結晶性シリケートは、ジシリケート又はシートシリケート例えば、5- $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 又はB- $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (SKS6又はSKS7)である。シリケートは、それらのアルカリ金属、アルカリ土類金属又はアンモニウム塩の形態で、好ましくは、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸リチウム及びケイ酸マグネシウムとして使用することができる。同様に、非晶質シリケート、例えば、ポリマー構造を有するメタケイ酸ナトリウム、又は非晶質ジシリケート(Britesil(登録商標)H 20、製造者: Akzo)を使用することができる。これらの中でも、ナトリウムジシリケートが好ましい。

30

【0329】

カーボネートをベースとする適切な無機ビルダー物質は、炭酸塩及び炭酸水素塩である。これらは、それらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩又はアンモニウム塩の形態で使用することができる。炭酸ナトリウム及び炭酸水素ナトリウム、炭酸リチウム及び炭酸水素リチウム、並びに炭酸マグネシウム及び炭酸水素マグネシウム、特に、炭酸ナトリウム及び/又は炭酸水素ナトリウムを使用することが好ましい。

40

【0330】

無機ビルダーとして使用される通例のホスフェートは、アルカリ金属オルトホスフェート及び/又はポリホスフェート、例えば、三リン酸五ナトリウムである。

【0331】

適切な有機ビルダーは、例えば、 $\text{C}_4 \sim \text{C}_{30}$ -ジ、トリ及びテトラカルボン酸、例えば、コ

50

ハク酸、プロパントリカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸、並びに $C_2 \sim C_{20}$ -アルキル又は-アルケニルラジカルを有するアルキル-及びアルケニルコハク酸である。

【0332】

また、適切な有機ビルダーは、ヒドロキシカルボン酸及びポリヒドロキシカルボン酸(糖酸)である。これらには、 $C_4 \sim C_{20}$ -ヒドロキシカルボン酸、例えば、リンゴ酸、酒石酸、グルコン酸、粘液酸、乳酸、グルタル酸、クエン酸、タルトロン酸、グルコヘプトン酸、ラクトビオン酸、並びにスクロースホモ-、ジ-及びトリカルボン酸が含まれる。これらの中でも、クエン酸及びその塩が好ましい。

【0333】

適切な有機ビルダーは、さらに、ホスホン酸、例えば、ヒドロキシアルキルホスホン酸、アミノホスホン酸及びその塩である。これらには、例えば、ホスホノブタントリカルボン酸、アミノトリスメチレンホスホン酸、エチレンジアミンテトラエチレンホスホン酸、ヘキサメチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸、ジエチレントリアミンペンタメチレンホスホン酸、モルホリノ-メタンジホスホン酸、1-ヒドロキシ- $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル-1,1-ジホスホン酸、例えば1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸が含まれる。これらの中でも、1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸及びその塩が好ましい。

【0334】

また、適切な有機ビルダーは、アミノポリカルボン酸、例えばニトリロ三酢酸(NTA)、ニトリロ酢酸ジプロピオン酸、ニトリロトリプロピオン酸、 α -アラニン二酢酸(α -ADA)、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、ジエチレントリアミン五酢酸、プロピレン-1,3-ジアミン四酢酸、プロピレン-1,2-ジアミン四酢酸、N-(アルキル)エチレンジアミン三酢酸、N-(ヒドロキシアルキル)-エチレンジアミン三酢酸、エチレンジアミン三酢酸、シクロヘキシル-1,2-ジアミン四酢酸、イミノジコハク酸、ヒドロキシイミノジコハク酸、エチレンジアミンジコハク酸、セリン二酢酸、イソセリン二酢酸、L-アスパラギン二酢酸、L-グルタミン二酢酸、グルタミン酸、二酢酸、メチルグリシン二酢酸(MGDA)、及び前述のアミノポリカルボン酸の塩である。好ましいのは、メチルグリシン二酢酸、グルタミン酸二酢酸及びその塩である。メチルグリシン二酢酸の塩は、ラセミ形態であってよく、このことは、D及びLエナンチオマーが、等モル混合物で存在するか、又は一方のエナンチオマー、例えばLエナンチオマーが、過剰に存在し得ることを意味する。

【0335】

また、適切な有機ビルダーは、カルボン酸基を含むポリマー化合物、例えばアクリル酸ホモポリマーである。これらは、好ましくは、 $800 \sim 70000 \text{g/mol}$ 、より好ましくは、 $900 \sim 50000 \text{g/mol}$ 、特に、 $1000 \sim 20000 \text{g/mol}$ 、特に、 $1000 \sim 10000 \text{g/mol}$ の範囲の数平均分子量を有する。この文脈では、「アクリル酸ホモポリマー」という用語は、カルボン酸基が部分的又は完全に中和された形態であるポリマーも包含する。これらには、カルボン酸基が、部分的又は完全にアルカリ金属塩又はアンモニウム塩の形態である、アクリル酸ホモポリマーが含まれる。好ましいのは、カルボン酸基がプロトン化されるか、又は部分的もしくは完全にナトリウム塩である、アクリル酸ホモポリマーである。

【0336】

また、カルボン酸基を含む適切なポリマー化合物は、例えば、欧州特許出願公開第451508号明細書及び欧州特許出願公開第396303号明細書に記載されている通り、オリゴマレイン酸である。

【0337】

また、カルボン酸基を含む適切なポリマー化合物は、モノマーとしての、95重量%までの量の以下に列挙される群(i)、60重量%までの量の群(ii)、及び20重量%までの量の群(iii)の共重合モノエチレン性不飽和モノマーを含むことができる、不飽和 $C_4 \sim C_8$ ジカルボン酸のターポリマーである。ここで、適切な不飽和 $C_4 \sim C_8$ ジカルボン酸は、例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸及びシトラコン酸である。好ましいのは、マレイン酸である。群(i)は、モノエチレン性不飽和 $C_3 \sim C_8$ モノカルボン酸、例えば、アクリル酸、メタク

10

20

30

40

50

リル酸、クロトン酸及びビニル酢酸を包含する。群(i)の中でも、アクリル酸及びメタクリル酸を使用することが好ましい。群(ii)は、モノエチレン性不飽和 $C_2 \sim C_{22}$ オレフィン、 $C_1 \sim C_8$ -アルキル基を有するビニルアルキルエーテル、スチレン、 $C_1 \sim C_8$ カルボン酸のビニルエステル、(メタ)アクリルアミド及びビニルピロリドンを含む。群(ii)の中でも、 $C_2 \sim C_6$ オレフィン、 $C_1 \sim C_4$ -アルキル基を有するビニルアルキルエーテル、酢酸ビニル及びプロピオン酸ビニルを使用することが好ましい。群(ii)のポリマーが共重合ビニルエステルを含む場合、これらは、部分的又は完全に加水分解形態となって、ビニルアルコール構造単位を生じることにもできる。適切なコポリマー及びターポリマーは、例えば、米国特許第3887806号明細書及び独国特許出願公開第4313909号明細書から公知である。群(iii)は、 $C_1 \sim C_8$ アルコールの(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリロニトリル、 $C_1 \sim C_8$ アミンの(メタ)アクリルアミド、N-ビニルホルムアミド及びN-ビニルイミダゾールを包含する。

【0338】

また、カルボン酸基を含む適切なポリマー化合物は、モノエチレン性不飽和 $C_3 \sim C_8$ モノカルボン酸、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸及びビニル酢酸、特に、アクリル酸及びメタクリル酸のホモポリマー、ジカルボン酸のコポリマー、例えば、モル質量1000~150000g/molを有する、重量比10:90~95:5のマレイン酸又はイタコン酸及びアクリル酸のコポリマー、より好ましくは重量比30:70~90:10のもの;重量比10(マレイン酸):90(アクリル酸+ビニルエステル)~95(マレイン酸):10(アクリル酸+ビニルエステル)の、マレイン酸、アクリル酸及び $C_1 \sim C_3$ カルボン酸のビニルエステルのターポリマー(ここでアクリル酸とビニルエステルとの重量比は、30:70~70:30の範囲内で変わり得る);モル比40:60~80:20のマレイン酸と $C_2 \sim C_8$ オレフィンのコポリマーであり、特に好ましいのは、モル比50:50のマレイン酸とエチレン、プロピレン又はイソブテンのコポリマーである。

【0339】

また、カルボン酸基を含む適切なポリマー化合物は、例えば、欧州特許出願公開第0877002号明細書に記載されている通り、50重量%~98重量%のエチレン性不飽和弱カルボン酸と2重量%~50重量%のエチレン性不飽和スルホン酸のコポリマーである。適切な弱エチレン性不飽和カルボン酸は、特に、 $C_3 \sim C_6$ モノカルボン酸、例えばアクリル酸及びメタクリル酸である。適切なエチレン性不飽和スルホン酸は、2-アセチルアミドメチル-1-プロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-ヒドロキシ-プロパンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、アリルオキシベンゼンスルホン酸、メタリルオキシベンゼンスルホン酸、2-ヒドロキシ-3-(2-プロペニルオキシ)プロパンスルホン酸、2-メチル-2-プロペン-1-スルホン酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、3-スルホプロピルアクリレート、3-スルホプロピルメタクリレート、スルホメチルアクリルアミド、スルホメチルメタクリルアミド及びこれらの酸の塩である。コポリマーはまた、0重量%~30重量%の共重合されたエチレン性不飽和 $C_4 \sim C_8$ ジカルボン酸、例えばマレイン酸、及び前述のモノマーと共重合可能な0重量%~30重量%の少なくとも1種のモノマーを含むことができる。後者のモノマーは、例えば、(メタ)アクリル酸の $C_1 \sim C_4$ -アルキルエステル、(メタ)アクリル酸の $C_1 \sim C_4$ -ヒドロキシアルキルエステル、アクリルアミド、アルキル置換アクリルアミド、N,N-ジアルキル置換アクリルアミド、ビニルホスホン酸、酢酸ビニル、アリルアルコール、スルホン化アリルアルコール、スチレン及び他のビニル芳香族化合物、アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルイミダゾール又はN-ビニルピリジンを含む。これらのコポリマーの重量平均分子量は、3000~50000ダルトンの範囲である。約77重量%の少なくとも1種のエチレン性不飽和 $C_3 \sim C_6$ モノカルボン酸、及び約23重量%の少なくとも1種のエチレン性不飽和スルホン酸のコポリマーが、特に適している。

【0340】

米国特許第5227446号明細書、独国特許出願公開第4415623号明細書及び独国特許出願公開第4313909号明細書を参照すると、低分子量炭水化物又は水素化炭水化物上の不飽和カルボン酸のグラフトポリマーも同様に適している。ここで、適切な不飽和カルボン酸は、

例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸及びビニル酢酸、並びにアクリル酸及びマレイン酸の混合物であり、それらは、グラフト化される構成成分に対して、40重量%~95重量%の量でグラフト化される。さらに修飾形態では、グラフト化される構成成分に対して、30重量%までのさらなるモノエチレン性不飽和モノマーが共重合形態で存在することが可能である。適切な修飾性モノマーは、群(ii)及び(iii)の前述のモノマーである。適切なグラフト塩基は、分解多糖類、例えば、酸又は酵素的に分解されたデンプン、イヌリン又はセルロース、タンパク質加水分解物及び還元された(水素化された又は還元的にアミノ化された)分解多糖類、例えば、マンニトール、ソルビトール、アミノソルビトール及びN-アルキルグルカミン、並びに $M_w=5000$ までのモル質量を有するポリアルキレングリコール、例えば、ポリエチレングリコール、エチレンオキシド/プロピレンオキシド又はエチレンオキシド/ブチレンオキシド又はエチレンオキシド/プロピレンオキシド/ブチレンオキシドブロックコポリマー及びアルコキシル化一価又は多価 $C_1 \sim C_{22}$ アルコールである(米国特許第5756456号明細書を参照されたい)。

10

【0341】

同様に、例えば、欧州特許第001004号明細書、米国特許第5399286号明細書、独国特許出願公開第4106355号明細書及び欧州特許出願公開第656914号明細書に記載されている通り、ポリグリオキシル酸も適している。ポリグリオキシル酸の末端基は、様々な構造を有することができる。

【0342】

また、ポリアミドカルボン酸及び修飾ポリアミドカルボン酸も適しており、これらは、例えば欧州特許出願公開第454126号明細書、欧州特許第511037号明細書、国際公開第94/01486号及び欧州特許出願公開第581452号明細書から公知である。

20

【0343】

カルボン酸基を含むポリマー化合物として、ポリアスパラギン酸及びそのアルカリ金属塩、あるいはアスパラギン酸と他のアミノ酸、例えば、グリシン、グルタミン酸又はリシンの共縮合物、 $C_4 \sim C_{25}$ モノもしくはジカルボン酸及び/又は $C_4 \sim C_{25}$ モノもしくはジアミンを使用することも可能である。

【0344】

カルボン酸基を含むポリマー化合物の中でも、部分的又は完全に中和された形態でもあるポリアクリル酸が好ましい。

30

【0345】

適切な有機ビルダーはまた、イミノジコハク酸、オキシジコハク酸、アミノポリカルボキシレート、アルキルポリアミノカルボキシレート、アミノポリアルキレンホスホネート、ポリグルタメート、疎水性修飾クエン酸、例えば、アガリン酸、ポリ-[アルファ]-ヒドロキシアクリル酸、N-アシルエチレンジアミントリアセテート、例えばラウロイルエチレンジアミントリアセテート、及びエチレンジアミン四酢酸のアルキルアミド、例えばEDTA獣脂アミドである。

【0346】

さらに、有機ビルダーとして酸化デンプンを使用することも可能である。

40

【0347】

構成成分D)

漂白系D)は、少なくとも1種の漂白剤、並びに任意選択で漂白活性化剤、漂白触媒及び漂白安定剤から選択される少なくとも1種のさらなる構成成分を含む。

【0348】

適切な漂白剤は、例えば、過カルボン酸、例えば、ジペルオキシドデカンジカルボン酸、フタルイミド過カプロン酸又はモノペルオキシフタル酸又はモノペルオキシテレフタル酸、過カルボン酸の塩、例えば、過炭酸ナトリウム、無機塩への過酸化水素の付加物、例えば、過ホウ酸ナトリウム一水和物、過ホウ酸ナトリウム四水和物、炭酸ナトリウム過酸化水素化物又はリン酸ナトリウム過酸化水素化物、有機化合物への過酸化水素の付加物、

50

例えば、尿素過酸化水素化物、又は無機ペルオキシ塩の付加物、例えば、アルカリ金属過硫酸塩、又はペルオキシ二硫酸塩である。

【0349】

適切な漂白活性化剤は、例えば、ポリアシル化糖、例えば、ペントアセチルグルコース；アシルオキシベンゼンスルホン酸並びにそれらのアルカリ金属及びアルカリ土類金属塩、例えば、ナトリウムp-ノナノイルオキシベンゼンスルホネート又はナトリウムp-ベンゾイルオキシベンゼンスルホネート；-N,N-ジアシル化及びN,N,N',N'-テトラアシル化アミン、例えば、N,N,N',N'-テトラアセチルメチレンジアミン及び-エチレンジアミン(TAED)、N,N-ジアセチルアニリン、N,N-ジアセチル-p-トルイジン又は1,3-ジアシル化ヒダントイン、例えば1,3-ジアセチル-5,5-ジメチルヒダントイン；N-アルキル-N-スルホニルカルボキサミド、例えば、N-メチル-N-メシルアセトアミド又はN-メチル-N-メシルベンズアミド；N-アシル化環式ヒドラジド、アシル化トリアゾール又はウラゾール、例えば、モノアセチルマレイン酸ヒドラジド；O,N,N-三置換ヒドロキシルアミン、例えば、O-ベンゾイル-N,N-スクシニルヒドロキシルアミン、O-アセチル-N,N-スクシニルヒドロキシルアミン又はO,N,N-トリアセチルヒドロキシルアミン；N,N'-ジアシルスルフリルアミド、例えば、N,N'-ジメチル-N,N'-ジアセチルスルフリルアミド又はN,N'-ジエチル-N,N'-ジプロピオニルスルフリルアミド；アシル化ラクタム、例えば、アセチルカプロラクタム、オクタノイルカプロラクタム、ベンゾイルカプロラクタム又はカルボニルビスカプロラクタム；アントラニル誘導体、例えば2-メチルアントラニル又は2-フェニルアントラニル；トリアシルシアヌレート、例えば、トリアセチルシアヌレート又はトリベンゾイルシアヌレート；オキシムエステル及びビスオキシムエステル、例えば、O-アセチルアセトンオキシム又はビスイソプロピルイミノカーボネート；カルボン酸無水物、例えば、無水酢酸、無水安息香酸、無水m-クロロ安息香酸又は無水フタル酸；エノールエステル、例えば、酢酸イソプロペニル；1,3-ジアシル-4,5-ジアシルオキシイミダゾリン、例えば、1,3-ジアセチル-4,5-ジアセトキシイミダゾリン；テトラアセチルグリコールウリル及びテトラプロピオニルグリコールウリル；ジアシル化2,5-ジケトピペラジン、例えば、1,4-ジアセチル-2,5-ジケトピペラジン；アンモニウム置換ニトリル、例えば、N-メチルモルホリノアセトニトリルメチルスルフェート；プロピレンジウレア及び2,2-ジメチルプロピレンジウレアのアシル化生成物、例えば、テトラアセチルプロピレンジウレア；-アシルオキシポリアシルマロンアミド、例えば、-アセトキシ-N,N'-ジアセチルマロンアミド；ジアシルジオキソヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジン、例えば、1,5-ジアセチル-2,4-ジオキソヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジン；2位にアルキルラジカル、例えばメチル、又は芳香族ラジカル、例えばフェニルを有するベンゾ-(4H)-1,3-オキサジン-4-オンである。

【0350】

漂白剤及び漂白活性化剤から構成された漂白系は、任意選択で漂白触媒を含むこともできる。適切な漂白触媒は、例えば、四級化イミン及びスルホニイミンであり、それらは例えば、米国特許出願公開第5360569号明細書及び欧州特許出願公開第453003号明細書に記載されている。特に、有効な漂白触媒は、例えば、国際公開第94/21777号に記載されているマンガン錯体である。漂白系が洗浄用及び清浄用組成物において使用される場合、このような化合物は、1.5重量%まで、特に0.5重量%までの最大量で組み込まれ、非常に活性なマンガン錯体の場合には、0.1重量%までの量で組み込まれる。記載される漂白剤、漂白活性化剤及び任意選択で漂白触媒から構成された漂白系と同様に、本発明の洗浄用及び清浄用組成物では、酵素的ペルオキシド放出系又は光活性化漂白系を使用することも可能である。

【0351】

構成成分E)

適切な酵素(=構成成分E1)は、工業用酵素として慣用されている酵素である。これらには、中性からアルカリ性のpH範囲において最適な活性を有する酵素、及び酸性のpH範囲において最適な活性を有する酵素の両方が含まれる。特定の実施形態では、構成成分E1)は、さらに、少なくとも1種の酵素安定剤を含む。適切な酵素安定剤E1)は、慣用されている

ものである。

【0352】

酵素は、好ましくは、アミノペプチダーゼ、アミラーゼ、アラビナーゼ、カルボヒドラーゼ、カルボキシペプチダーゼ、カタラーゼ、セルラーゼ、キチナーゼ、クチナーゼ、シクロデキストリングリコシルトランスフェラーゼ、デオキシリボヌクレアーゼ、エステラーゼ、ガラクターゼ、アルファ-ガラクトシダーゼ、ベータ-ガラクトシダーゼ、グルカナナーゼ、グルコアミラーゼ、アルファ-グルコシダーゼ、ベータ-グルコシダーゼ、ハロペルオキシダーゼ、ヒドロラーゼインベルターゼ、イソメラーゼ、ケラチナーゼ、ラッカーゼ、リパーゼ、マンナーゼ、マンノシダーゼ、オキシダーゼ、ペクチン分解酵素、ペプチドグルタミナーゼ、ペルオキシダーゼ、ペルオキシゲナーゼ、フィターゼ、ポリフェノールオキシダーゼ、タンパク質分解酵素、リボヌクレアーゼ、トランスグルタミナーゼ、トランスフェラーゼ、キシラーゼ、及びそれらの混合物から選択される。

10

【0353】

酵素は、特に、ヒドロラーゼ、例えばプロテアーゼ、エステラーゼ、グルコシダーゼ、リパーゼ、アミラーゼ、セルラーゼ、マンナーゼ、他のグリコシルヒドロラーゼ及び前述の酵素の混合物から選択される。これらのすべてのヒドロラーゼは、汚れの溶解、及びタンパク質、グリース又はデンプン含有する汚れの除去に寄与する。酸化還元酵素(oxidase)も、漂白のために使用され得る。細菌の菌株又は菌類、例えば枯草菌(*Bacillus subtilis*)、パチルス・リケニフォルミス(*Bacillus licheniformis*)、ストレプトマイセス・グリセウス(*Streptomyces griseus*)及びフミコーラ・インソレンス(*Humicola insolens*)から得られた酵素活性成分は、特に良好な適切性を有する。

20

【0354】

好ましい酵素を、以下にさらに具体的に記載する。

【0355】

プロテアーゼ

適切なタンパク質分解酵素(プロテアーゼ)は、原則として、動物、植物又は微生物起源のものであり得る。好ましいのは、微生物起源のタンパク質分解酵素である。これらには、化学的又は遺伝的に修飾された変異体も含まれる。

【0356】

リパーゼ

適切なリパーゼは、原則として、細菌又は菌類起源であり得る。これらには、化学的又は遺伝的に修飾された変異体も含まれる。

30

【0357】

アミラーゼ

原則として、あらゆる - 及び/又は -アミラーゼが適している。適切なアミラーゼは、原則として、細菌又は菌類起源であり得る。これらには、化学的又は遺伝的に修飾された変異体も含まれる。

【0358】

セルラーゼ

原則として、あらゆるセルラーゼが適している。適切なセルラーゼは、原則として、細菌又は菌類起源であり得る。これらには、化学的又は遺伝的に修飾された変異体も含まれる。

40

【0359】

ペルオキシダーゼ/オキシダーゼ

適切なペルオキシダーゼ/オキシダーゼは、原則として、植物、細菌又は菌類起源であり得る。これらには、化学的又は遺伝的に修飾された変異体も含まれる。

【0360】

リアーゼ

原則として、あらゆるリアーゼが適している。適切なリアーゼは、原則として、細菌又は菌類起源であり得る。これらには、化学的又は遺伝的に修飾された変異体も含まれる。

50

【0361】

本発明の組成物は、まとめてヘミセルラーゼと呼ばれるさらなる酵素を含むことができる。これらには、例えば、マンナーゼ、キサンタンリアーゼ、ペクチニラーゼ(=ペクチナーゼ)、ペクチンエステラーゼ、キシログルカナーゼ(=キシラーゼ)、プルラーゼ及びグルカナーゼが含まれる。

【0362】

好ましくは、本発明の洗浄用又は清浄用組成物は、プロテアーゼ、アミラーゼ、マンナーゼ、セルラーゼ、リパーゼ、ペクチンリアーゼ、及びそれらの混合物から選択される少なくとも1種の酵素を含む。

【0363】

好ましくは、本発明の洗浄用又は清浄用組成物は、少なくとも1種のプロテアーゼ及び/又はアミラーゼを含む。

【0364】

好ましくは、本発明の洗浄用又は清浄用組成物は、酵素混合物を含む。例えば、以下の酵素を含むか又はそれからなる酵素混合物が好ましい。

- プロテアーゼ及びアミラーゼ、
- プロテアーゼ及びリパーゼ(又は脂肪分解酵素)、
- プロテアーゼ及びセルラーゼ、
- アミラーゼ、セルラーゼ及びリパーゼ(又は脂肪分解酵素)、
- プロテアーゼ、アミラーゼ及びリパーゼ(又は脂肪分解酵素)、
- プロテアーゼ、リパーゼ(又は脂肪分解酵素)及びセルラーゼ。

【0365】

酵素は、それらを早計の分解から保護するために、担体物質上に吸着され得る。

【0366】

本発明の洗浄用又は清浄用組成物は、任意選択で、酵素安定剤(E1)を含むこともできる。これらには、例えば、プロピオン酸カルシウム、ギ酸ナトリウム、ホウ酸、ボロン酸及びその塩、例えば4-ホルミルフェニルボロン酸、ペプチド及びペプチド誘導体、例えば、ペプチドアルデヒド、ポリオール、例えばプロパン-1,2-ジオール、並びにそれらの混合物が含まれる。

【0367】

本発明の洗浄用又は清浄用組成物は、洗浄用又は清浄用組成物の総重量に対して、好ましくは、0.1重量%~5重量%、より好ましくは、0.12重量%~2.5重量%の量の酵素を含む。

【0368】

さらに、液体、具体的には水性組成物に所望の粘度を付与するために、少なくとも1種の増粘剤(=構成成分E2)を構成成分E)として使用することが可能である。

【0369】

適切な増粘剤は、原則として、洗浄用及び清浄用組成物の作用にいかなる有害作用も及ぼさないという条件で、任意の公知の増粘剤(レオロジー変性剤)である。適切な増粘剤は、天然起源又は合成のいずれかの性質であり得る。

【0370】

天然起源の増粘剤の例は、キサンタン、イナゴマメ種子粉末、グアー粉末、カラゲニン、寒天、トラガント、アラビアゴム、アルギネート、加工デンプン、例えばヒドロキシエチルデンプン、デンプンリン酸エステル又は酢酸デンプン、デキストリン、ペクチン及びセルロース誘導体、例えばカルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース等である。

【0371】

天然起源の増粘剤はまた、無機増粘剤、例えばポリケイ酸及び粘土無機物、例えば、シートシリケート、並びにビルダーとして特定されるシリケートである。

【0372】

合成増粘剤の例は、ポリアクリル酸及びポリメタクリル酸化合物、例えば、アクリル酸の(部分的に)架橋されたホモポリマー、例えば、スクロースもしくはペンタエリスリトールのアリルエーテルで、又はアクリル酸のプロピレンで架橋されたホモポリマー(カルボマー)、例えば、BF Goodridge製のCarbopol(登録商標)ブランド(例えば、Carbopol(登録商標)676、940、941、934等)又は3V Sigma製のPolygel(登録商標)ブランド(例えば、Polygel(登録商標)DA)、エチレン性不飽和モノ又はジカルボン酸のコポリマー、例えば、アクリル酸、メタクリル酸又はマレイン酸とメチルアクリレート又はエチルアクリレート及び長鎖エトキシ化アルコールから誘導された(メタ)アクリレートのターポリマー、例えば、Rohm & Haas製のAcusol(登録商標)ブランド(例えば、Acusol(登録商標)820又は1206A)、アクリル酸、メタクリル酸及びそれらのC₁~C₄-アルキルエステルから選択される2種以上のモノマーのコポリマー、例えば、メタクリル酸、ブチルアクリレート及びメチルメタクリレート、又はブチルアクリレート及びメチルメタクリレートのコポリマー、例えば、Rohm & Haas製のAculyn(登録商標)及びAcusol(登録商標)ブランド(例えば、Aculyn(登録商標)22、28又は33、及びAcusol(登録商標)810、823及び830)、又は架橋高分子量アクリル酸コポリマー、例えば、スクロース又はペンタエリスリトールのアリルエーテルで架橋された、C₁₀~C₃₀-アクリル酸アルキルとアクリル酸、メタクリル酸及びそれらのC₁~C₄-アルキルエステルから選択される1種以上のコモノマーのコポリマー(例えば、Rohm & Haas製のCarbopol(登録商標)ETD 2623、Carbopol(登録商標)1382又はCarbopol(登録商標)AQUA 30)である。

10

【0373】

20

また合成増粘剤の例は、マレイン酸ポリマーとエトキシ化長鎖アルコールの反応生成物、例えばTexaco Chemical Co.製のSurfonic Lシリーズ、又はISP製のGantrez AN-119、ポリエチレングリコール、ポリアミド、ポリイミン及びポリカルボン酸である。

【0374】

前述の増粘剤の混合物も適している。

【0375】

好ましい増粘剤は、キサントラン、並びに前述のポリアクリル酸及びポリメタクリル酸化合物である。

【0376】

適切な有機溶媒(=構成成分E3)は、一価又は多価アルコール、アルカノールアミン、又はグリコールエーテルから選択される。好ましくは、構成成分E3は、エタノール、n-又はイソプロパノール、ブタノール、グリコール、プロパン-又はブタンジオール、グリセロール、ジグリコール、プロピル又はブチルジグリコール、ヘキシレングリコール、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコールプロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールメチル、エチル又はプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチル又は-エチルエーテル、ジイソプロピレングリコールモノメチル又は-エチルエーテル、メトキシ、エトキシ又はブトキシトリグリコール、イソブトキシエトキシ-2-プロパノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、プロピレングリコールt-ブチルエーテル、及びこれらの溶媒の混合物から

30

40

【0377】

有用な発泡抑制剤又は消泡剤(=構成成分E4)は、任意選択で担体材料に適用され得る、例えば、石けん、パラフィン又はシリコン油である。

【0378】

適切な塩基(=構成成分E5)は、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ土類金属炭酸塩、炭酸アンモニウム、アルカリ金属炭酸水素塩、アルカリ土類金属炭酸水素塩、炭酸水素アンモニウム、及びそれらの混合物である。炭酸ナトリウム、炭酸リチウム及び炭酸マグネシウム、又は炭酸水素ナトリウム、炭酸水素リチウム及び炭酸水素マグネシウム、特に、炭酸ナトリウム及び/又は炭酸水素ナトリ

50

ウムを使用することが、好ましい。

【0379】

さらに、本発明の洗浄用、清浄用又は食器洗浄用組成物は、性能及び/又は審美的特性をさらに改善するさらなる添加剤E6)を含むことができる。一般に、好ましい組成物は、前述の構成成分に加えて、電解質、pH調整剤、香料担体、苦味物質、蛍光剤、ハイドロトロップ、再沈着防止剤、蛍光増白剤、灰色化抑制剤、収縮防止剤、しわ防止剤、移染防止剤、抗菌活性成分、酸化防止剤、黄変防止剤、腐食抑制剤、帯電防止剤、アイロンがけ補助剤、疎水化剤及び含浸剤、膨張防止剤及びスリップ防止剤、並びにUV吸収剤から選択される少なくとも1種のさらなる添加剤を含む。

【0380】

適切な移染防止剤は、特に、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルイミダゾール、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、直前の3種のモノマーの塩、4-ビニルピリジンN-オキシド、N-カルボキシメチル-4-ビニルピリジニウムハロゲン化物、及びそれらの混合物から選択される少なくとも1種の共重合モノマーを含むホモ又はコポリマーである。

【0381】

適切な灰色化抑制剤及び/又は洗浄力促進剤は、特に、

- カルボキシメチルセルロース、
 - 炭水化物、例えば、分解デンプンへの酢酸ビニルのグラフトポリマー、
 - ポリエチレングリコールへの酢酸ビニルのグラフトポリマー、
 - アルコキシル化オリゴ-及びポリアミン、例えば、エトキシ化ヘキサメチレンジアミン(さらに、四級化及び/又は硫酸化された形態であってもよい)、又はNH1個当たり16~24個のEOを有するアルコキシル化ポリエチレンイミン、
 - スチレン及びマレイン酸をベースとするコポリマー(末端基でキャップされたポリエチレングリコールでさらに修飾されていてもよい)、
 - スチレン及びアクリル酸をベースとするコポリマー
- である。

【0382】

本発明の洗浄用、清浄用又は食器洗浄用組成物は、それらの審美的印象を改善するために、適切な染料を使用して着色され得る。好ましい染料は、その選択が当業者にとっていかなる困難も生じず、保存安定性が高く、組成物のその他の成分及び光に対して非感受性であり、織物繊維を染色しないように、織物繊維に関していかなる著しい持続性もないものである。

【0383】

本発明の洗浄用、清浄用又は食器洗浄用組成物は、少なくとも1種の苦味物質を含むことができる。苦味物質は、特に、例えば乳児による組成物の不可避の嚥下を防止するために使用される。適切な苦味物質は、当業者に公知である。これらには、例えば、現在まで公知の最も苦みのある物質である、名称Bitrex(登録商標)で商業的に利用可能な安息香酸デナトニウム(ベンジルジエチル-(2,6-キシリルカルバモイル)メチルアンモニウムベンゾエート)が含まれる。

【0384】

I&Iクリーナー

本発明の洗浄活性及び清浄活性のある多層フィルムはまた、工業用及び施設用クリーナー(I&Iクリーナー)を少なくとも部分的にコーティングするか又は覆うのに適している。工業用及び施設用クリーナーは、典型的に、洗浄用組成物、多目的クリーナー、発泡クリーナー、例えば、工業洗濯、酪農、醸造、食品及び飲料産業、製薬産業もしくは医薬配合における専門及び一般に自動化清浄操作のためのCIP(定置洗浄)クリーナー、又は衛生用クリーナーである。

【0385】

クリーナーは、高い電解質含量で強塩基性であり得、必要に応じて、漂白剤(例えば、

10

20

30

40

50

過酸化水素、次亜塩素酸塩ナトリウム)又は殺菌消毒薬、及び消泡剤(例えば、瓶清浄における)を含み得る。標準的な前述の酵素が、工業用及び施設用クリーナーに存在することも可能である。清浄のタイプに関して、本発明の配合物が適している多種多様なものがある。その例として、例えば回転ブラシを用いることによる機械的清浄と任意選択で組み合わせられる、清浄浴(固定又は可動)、噴霧清浄、超音波清浄、蒸気噴射清浄及び高圧清浄が挙げられる。

【0386】

洗浄するための前記配合物は、産業、運搬、商業及び工業のためのもの、並びに個人部門のものが含まれる。具体例として、専門洗濯、専門清浄ビジネス、鉱石処理工業、金属及び金属加工工業、自動車及び自動車用品工業、電気工業、電子機器工業、写真産業及びビジネス、レジャー産業及びビジネス、建築材料工業、醸造産業及びビジネス;食品産業(例えば、食肉、家禽、乳製品及び魚製品の処理又は生産)、動物栄養産業、化粧品産業、製薬産業、農芸化学産業、調理、健康部門、作業場、並びに公共運搬が挙げられる。清浄にされる対象の例は、施設用洗濯、病院洗濯、洗濯収集からの洗濯、多種多様な異なる種類の生活空間、オフィス空間又は商業空間、及び公衆衛生空間を含む建物、倉庫、醸造所、小規模ビジネス、例えば製パン所、食肉処理場及びスーパーマーケット;病院、ケアホーム、高齢者用ホーム、管理建物、工場建物、医師診療所;並びに自動車両(車及びトラック)、バス、道路タンカー車両(内部及び外部)、鉄道タンカー貨車、旅客車両及び貨物車両、並びに航空機及び船舶;並びに建物サファード、タイル壁又は塗装壁、スクリーン又は織物又はプラスチックのカバーを有する木製床(寄せ木張り又は板)、信号設備及び照明設備、家具、手すり、頭上標識、他の標識、安全反射体、表示用マーカー、タンク、食器、ガラス枠、道路及び小道、屋外舗装、道路トンネル及び鉄道トンネルである。

【0387】

本発明は、下記の実施例によって詳細に示される。同時に、実施例は、本発明を制限するものとみなされるべきではない。

【実施例】

【0388】

1)ポリマー組成物P1)を生成するためのすべての実施例は、同じ一般的な生成方法によって作製した。個々に生成した本発明のポリマー組成物を、以下、P1-1)~P1-8)と呼ぶ。

【0389】

ポリマー組成物P1)の一般的な生成方法

初期装填材料を、100rpmで撹拌しながら75℃に加熱した。次に、供給材料1、2及び3を、4時間以内に計量し、反応混合物をさらに1時間にわたって重合させた。次に、混合物を室温に冷却した。ポリマー組成物P1)は、透明な粘性の液体の形態で得られる。

【0390】

得られたポリマー組成物P1)の重量平均分子量 M_w を、水溶液中、ゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)を用いることによって、ポリマー標準として中和ポリアクリル酸を使用して決定した。このタイプの分子量の決定では、共重合形態の前述のモノマー(M)を含むポリマー組成物P1)の構成成分を確認する。

【0391】

・標準:中和ポリアクリル酸。較正を、 $M=1250 \sim M=1100000 \text{g/mol}$ の分子量を有するPSS(Polymer Standards Service GmbH)製の狭い分布のNa-PAA標準を用いて行った。さらに、 $M=170$ 及び $M=900 \text{g/mol}$ の分子量を有するAmerican Polymer Standards Corporation製のPAA標準を使用した。この溶出範囲の外側の値を外挿した。

- ・溶離剤:蒸留水中0.01mol/Lのリン酸緩衝液、 $\text{pH}=7.4$ と0.01Mの NaN_3
- ・流量:0.8mL/分
- ・注入量:100 μL
- ・濃度:1.5mg/mL
- ・試料溶液を、Millipore IC Millex-LGフィルター(0.2 μm)を介して濾過した。
- ・カラムタイプ:TSKgel GMPWXL

10

20

30

40

50

・カラム一式:2つの分離カラム(長さ=各30cm)、排除限界1000~8000000g/mol
 検出器:DRI Agilent 1200 UV Agilent 1200 VWD[260nm]

【0392】

【表1】

ポリマー組成物 P1-1)の生成

表 1

	供給原料	量(wt%)	含量(%)
初期装填材料	7個のEOを有するC ₁₃ C ₁₅ オキシ処理アルコール	24.48	100.00
	水 ^{a)}	18.40	100.00
供給材料 1	アクリル酸	48.80	100.00
供給材料 2	開始剤 ^{b)}	0.34	100.00
	水 ^{a)}	3.89	100.00
供給材料 3	2-メルカプトエタノール	0.49	100.00
	次亜リン酸ナトリウム	1.33	55.00
	水 ^{a)}	2.42	100.00

a) 脱塩水

b) 2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ジヒドロクロリド(CAS番号 2997-92-4)

【0393】

得られたポリマー組成物P1-1)の重量平均分子量Mwは、12100g/molであった。

【0394】

【表2】

ポリマー組成物 P1-2)の生成

表 2

	供給原料	量(wt%)	含量(%)
初期装填材料	7個のEOを有するC ₁₃ C ₁₅ オキシ処理アルコール	24.00	100.00
	水 ^{a)}	18.00	100.00
供給材料 1	アクリル酸	48.00	100.00
供給材料 2	開始剤 ^{b)}	0.34	100.00
	水 ^{a)}	3.83	100.00
供給材料 3	2-メルカプトエタノール	0.96	100.00
	次亜リン酸ナトリウム	2.62	55.00
	水 ^{a)}	2.25	100.00

a) 脱塩水

b) 2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ジヒドロクロリド(CAS番号 2997-92-4)

【0395】

得られたポリマー組成物P1-2)の重量平均分子量Mwは、5330g/molであった。

【0396】

【表 3】

ポリマー組成物 P1-3)の生成

表 3

	供給原料	量(wt%)	含量(%)
初期装填材料	7 個の EO を有する C ₁₃ C ₁₅ オキシ処理アルコール	22.81	100.00
	水 ^{a)}	16.86	100.00
供給材料 1	アクリル酸	40.35	100.00
	メタクリル酸	5.37	100.00
供給材料 2	開始剤 ^{b)}	0.33	100.00
	水 ^{a)}	3.76	100.00
供給材料 3	2-メルカプトエタノール	0.45	100.00
	次亜リン酸ナトリウム	1.25	55.00
	水 ^{a)}	2.36	100.00

a) 脱塩水

b) 2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ジヒドロクロリド(CAS 番号 2997-92-4)

10

【0397】

得られたポリマー組成物P1-3)の重量平均分子量Mwは、13600g/molであった。

20

【0398】

【表 4】

ポリマー組成物 P1-4)の生成

表 4

	供給原料	量(wt%)	含量(%)
初期装填材料	7 個の EO を有する C ₁₃ C ₁₅ オキシ処理アルコール	22.83	100.00
	水 ^{a)}	4.92	100.00
供給材料 1	アクリル酸	33.76	100.00
	2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、Na 塩	23.86	50.00
供給材料 2	開始剤 ^{b)}	0.32	100.00
	水 ^{a)}	3.74	100.00
供給材料 3	2-メルカプトエタノール	0.46	100.00
	次亜リン酸ナトリウム	1.25	55.00
	水 ^{a)}	2.36	100.00

a) 脱塩水

b) 2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ジヒドロクロリド(CAS 番号 2997-92-4)

30

40

【0399】

得られたポリマー組成物P1-4)の重量平均分子量Mwは、10900g/molであった。

【0400】

【表 5】

ポリマー組成物P1-5)の生成

表 5

	供給原料	量(wt%)	含量(%)
初期装填材料	7個のEOを有するC ₁₃ C ₁₅ オキシ処理アルコール	21.55	100.00
	水 ^{a)}	15.90	100.00
	イタコン酸	7.22	100.00
供給材料 1	アクリル酸	37.80	100.00
供給材料 2	開始剤 ^{b)}	0.48	100.00
	水 ^{a)}	5.30	100.00
供給材料 3	2-メルカプトエタノール	0.66	100.00
	次亜リン酸ナトリウム	1.78	55.00
	水 ^{a)}	3.35	100.00

a) 脱塩水

b) 2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ジヒドロクロリド(CAS 番号 2997-92-4)

10

【0401】

得られたポリマー組成物P1-5)の重量平均分子量Mwは、14700g/molであった。

20

【0402】

【表 6】

ポリマー組成物 P1-6)の生成

表 6

	供給原料	量(wt%)	含量(%)
初期装填材料	7個のEOを有するC ₁₃ C ₁₅ オキシ処理アルコール	24.85	100.00
	水 ^{a)}	15.51	100.00
供給材料 1	アクリル酸	49.70	100.00
供給材料 2	開始剤 ^{b)}	0.35	100.00
	水 ^{a)}	4.62	100.00
供給材料 3	2-メルカプトエタノール	0.10	100.00
	水 ^{a)}	4.87	100.00

a) 脱塩水

b) 2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ジヒドロクロリド(CAS 番号 2997-92-4)

30

40

【0403】

得られたポリマー組成物P1-6)の重量平均分子量Mwは、59700g/molであった。

【0404】

【表 7】

ポリマー組成物P1-7)の生成

表7

	供給原料	量(% by wt.)	含量(%)
初期装填材料	7個のEOを有するC ₁₂ ~C ₁₈ 脂肪アルコール	24.42	100.00
	水 ^{a)}	16.70	100.00
供給材料 1	アクリル酸	48.92	100.00
供給材料 2	開始剤 ^{b)}	0.35	100.00
	水 ^{a)}	4.55	100.00
供給材料 3	2-メルカプトエタノール	0.49	100.00
	次亜リン酸ナトリウム	1.50	55.00
	水 ^{a)}	3.07	100.00

a)脱塩水

b)2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ジヒドロクロリド(CAS番号2997-92-4)

10

【0405】

得られたポリマー組成物P1-7)の重量平均分子量M_wは、11000g/molであった。

20

【0406】

【表 8】

ポリマー組成物P1-8)の生成

表8

	供給原料	量(% by wt.)	含量(%)
初期装填材料	7個のEOを有するC ₁₂ ~C ₁₈ 脂肪アルコール	18.31	100.00
	水 ^{a)}	16.59	100.00
供給材料 1	アクリル酸	54.93	100.00
供給材料 2	開始剤 ^{b)}	0.39	100.00
	水 ^{a)}	4.70	100.00
供給材料 3	2-メルカプトエタノール	0.55	100.00
	次亜リン酸ナトリウム	1.50	55.00
	水 ^{a)}	3.03	100.00

a)脱塩水

b)2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ジヒドロクロリド(CAS番号2997-92-4)

30

【0407】

得られたポリマー組成物P1-8)の重量平均分子量M_wは、13400g/molであった。

40

【0408】

II) フィルムを製造するための塗布溶液の生成

カルボキシメチルセルロースのフィルム層(CMCフィルム層)のための塗布溶液Aの生成

ナトリウムカルボキシメチルセルロース(Dow Wolff Cellulosics製のWALOCCEL(登録商標)CRT 2000 PA、固体含量:92%)10gを、攪拌しながら脱イオン水90gに60℃で溶解させた。こうして調製したカルボキシメチルセルロース溶液100gに、グリセロール2.5gを添加した。溶液を80℃に加熱した。その後、脱イオン水を添加することによって、溶液のカルボキシメチルセルロース濃度を、6.9重量%に調整した。カルボキシメチルセルロース塗布溶液を、十分に混合し、混ぜ込まれた空気が完全に逃散するまで、80℃で加熱した。

50

【0409】

ポリビニルアルコールのフィルム層(PVOHフィルム)のための塗布溶液B1~B3の生成

固体ポリビニルアルコール20gを、攪拌しながら脱イオン水80gに60 で溶解させた。こうして調製したポリビニルアルコール溶液100gに、グリセロール5.0gを添加した。溶液を80 に加熱した。その後、脱イオン水を添加することによって、溶液のポリビニルアルコール濃度を、18.0重量%に調整した。ポリビニルアルコール塗布溶液を、十分に混合し、混ぜ込まれた空気が完全に逃散するまで、80 で加熱した。

【0410】

B1:ポリビニルアルコール=クラレ製のPoval(登録商標)26-88、不揮発性の構成成分:97.5%

B2:ポリビニルアルコール=クラレ製のPoval(登録商標)40-88、不揮発性の構成成分:97.5%

B3:ポリビニルアルコール=クラレ製のPoval(登録商標)8-88、不揮発性の構成成分:97.5%

10

【0411】

ポリビニルアルコールのフィルム層(PVOHフィルム)のための塗布溶液B4の生成

固体ポリビニルアルコール(クラレ製のPoval(登録商標)26-88、不揮発性の構成成分:97.5%)20gを、攪拌しながら脱イオン水80gに60 で溶解させた。こうして調製したポリビニルアルコール溶液100gに、グリセロール2.0g及び7個のEOを有するC₁₃C₁₅オキシ処理アルコール0.20gを添加した。溶液を80 に加熱した。その後、脱イオン水を添加することによって、溶液のポリビニルアルコール濃度を、18.0重量%に調整した。ポリビニルアルコール塗布溶液を、十分に混合し、混ぜ込まれた空気が完全に逃散するまで、80 で加熱した。

20

【0412】

移染防止剤として作用するコポリマーを含むフィルム層(DTIフィルム)のための塗布溶液Cの生成

1-ビニルピロリドン及び1-ビニルイミダゾールのコポリマー(BASF SE製のSokalan(登録商標)HP 56顆粒、固体含量:97%)51.55gを、攪拌しながら脱イオン水48.45gに溶解させた。調製した移染防止剤溶液100gに、グリセロール12.5gを添加した。その後、脱イオン水を添加することによって、溶液のポリマー濃度を、35.0重量%に調整した。ポリマー塗布溶液を、十分に混合し、混ぜ込まれた空気が完全に逃散するまで、80 で加熱した。

【0413】

ポリマー組成物P1-1)のフィルム層のための塗布溶液D1の生成

ポリマー組成物P1-1)100gを80 に加熱した。グリセロール7.0gを添加した後、ポリマー組成物の濃度を、脱イオン水で60重量%に希釈した。塗布溶液を、十分に混合し、混ぜ込まれた空気が完全に逃散するまで、80 で加熱した。

30

【0414】

ポリマー組成物P1-2)のフィルム層のための塗布溶液D2の生成

ポリマー組成物P1-2)100gを80 に加熱した。グリセロール4.2gを添加した後、ポリマー組成物の濃度を、脱イオン水で65重量%に希釈した。塗布溶液を、十分に混合し、混ぜ込まれた空気が完全に逃散するまで、80 で加熱した。

【0415】

ポリマー組成物P1-3)のフィルム層のための塗布溶液D3の生成

ポリマー組成物P1-3)100gを80 に加熱した。トリエチレングリコール3.5gを添加した後、ポリマー組成物の濃度を、脱イオン水で65重量%に希釈した。塗布溶液を、十分に混合し、混ぜ込まれた空気が完全に逃散するまで、80 で加熱した。

40

【0416】

ポリマー組成物P1-4)のフィルム層のための塗布溶液D4の生成

ポリマー組成物P1-4)100gを80 に加熱した。トリエチレングリコール3.5gを添加した後、ポリマー組成物の濃度を、脱イオン水で65重量%に希釈した。塗布溶液を、十分に混合し、混ぜ込まれた空気が完全に逃散するまで、80 で加熱した。

【0417】

ポリマー組成物P1-5)のフィルム層のための塗布溶液D5の生成

50

ポリマー組成物P1-5)100gを80 に加熱した。トリエチレングリコール3.5gを添加した後、ポリマー組成物の濃度を、脱イオン水で65重量%に希釈した。塗布溶液を、十分に混合し、混ぜ込まれた空気が完全に逃散するまで、80 で加熱した。

【0418】

ポリマー組成物P1-6)のフィルム層のための塗布溶液D6の生成

ポリマー組成物P1-6)100gを80 に加熱した。グリセロール7.0gを添加した後、ポリマー組成物の濃度を、脱イオン水で55重量%に希釈した。塗布溶液を、十分に混合し、混ぜ込まれた空気が完全に逃散するまで、80 で加熱した。

【0419】

ポリマー組成物P1-7)のフィルム層のための塗布溶液D7の生成

ポリマー組成物P1-7)100gを80 に加熱した。グリセロール7.0gを添加した後、ポリマー組成物の濃度を、脱イオン水で65重量%に希釈した。塗布溶液を、十分に混合し、混ぜ込まれた空気が完全に逃散するまで、80 で加熱した。

【0420】

ポリマー組成物P1-8)のフィルム層のための塗布溶液D8の生成

ポリマー組成物P1-8)100gを80 に加熱した。グリセロール7.0gを添加した後、ポリマー組成物の濃度を、脱イオン水で65重量%に希釈した。塗布溶液を、十分に混合し、混ぜ込まれた空気が完全に逃散するまで、80 で加熱した。

【0421】

ポリビニルピロリドンのフィルム層(PVPフィルム)のための塗布溶液Eの生成

固体ポリ-N-ビニルピロリドン(BASF SE製のSokalan(登録商標)K30P)273.5gを、攪拌しながら脱イオン水273.5gに80 で溶解させ、次に室温に冷却した。

【0422】

ポリビニルピロリドンの酸素含有フィルム層(酵素含有PVPフィルム)のための塗布溶液Fの生成

酵素溶液(Novozymes製のSavinase 16L)0.75gを、塗布溶液Eとして調製したPVP溶液15gに添加し、室温で攪拌した。

【0423】

III)多層フィルムの製造

多層フィルムの製造に従う実施例では、実施例6)を除いて、コーティングをウェットオンドライで行った。

【0424】

[実施例1a及び1b]

2層フィルム:ポリビニルアルコールの第1層、ポリマー組成物P1-1)の第2層

多層フィルムを製造するために、Zehntner製の自動フィルムアプリケーションター及び万能アプリケーションターを使用した。塗布溶液B1を、ガラス担体(実施例1a)、又は亜鉛めっき鋼シートから作製された、予めエタノール脱脂処理した金属担体(実施例1b)の表面に塗布した。コーティングバーの間隙幅は、室温で乾燥させた後に、層が厚さ30 μ m(実施例1a)又は20 μ m(実施例1b)を有するように選択した。ポリビニルアルコール層を乾燥させた後、80 に加熱した塗布溶液D1を塗布した。コーティングバーの間隙幅を、室温で乾燥させた後に、フィルムの全層厚が130 μ m(実施例1a)又は150 μ m(実施例1b)になるように調整した。

【0425】

[実施例1c~1e]

2層フィルム:ポリビニルアルコールの第1層、ポリマー組成物P1-2)の第2層

[実施例1c]

多層フィルムを製造するために、Zehntner製の自動フィルムアプリケーションター及び万能アプリケーションターを使用した。塗布溶液B1を、亜鉛めっき鋼シートから作製された、予めエタノール脱脂処理した金属担体の表面に塗布した。コーティングバーの間隙幅を、室温で乾燥させた後に、層が厚さ51 μ mを有するように選択した。ポリビニルアルコール層を乾燥させた後、80 に加熱した塗布溶液D2を塗布した。コーティングバーの間隙幅を、室温で

10

20

30

40

50

乾燥させた後に、フィルムの全層厚が196 μm になるように調整した。

【0426】

実施例1dを、実施例1cと同様に実施した。塗布溶液B2及びD2を用いた。PVOH層の層厚:44 μm 、全層厚194 μm 。

【0427】

実施例1eを、実施例1cと同様に実施した。塗布溶液B3及びD2を用いた。PVOH層の層厚:52 μm 、全層厚178 μm 。

【0428】

[実施例1f]

2層フィルム:ポリビニルアルコールの第1層、ポリマー組成物P1-3)の第2層

10

多層フィルムを製造するために、Zehntner製の自動フィルムアプリケーションター及び万能アプリケーションターを使用した。塗布溶液B1を、亜鉛めっき鋼シートから作製された、予めエタノール脱脂処理した金属担体の表面に塗布した。コーティングバーの間隙幅を、室温で乾燥させた後に、層が厚さ45 μm を有するように選択した。ポリビニルアルコール層を乾燥させた後、80 $^{\circ}\text{C}$ に加熱した塗布溶液D3を塗布した。コーティングバーの間隙幅を、室温で乾燥させた後に、フィルムの全層厚が209 μm になるように調整した。

【0429】

[実施例1g]

2層フィルム:ポリビニルアルコールの第1層、ポリマー組成物P1-4)の第2層

20

実施例1gを、実施例1fと同様に実施した。塗布溶液B1及びD4を用いた。PVOH層:43 μm 、全層厚198 μm 。

【0430】

[実施例1h]

2層フィルム:ポリビニルアルコールの第1層、ポリマー組成物P1-5)の第2層

実施例1hを、実施例1fと同様に実施した。塗布溶液B1及びD5を用いた。PVOH層:44 μm 、全層厚201 μm 。

【0431】

[実施例1i]

2層フィルム:ポリビニルアルコールの第1層、ポリマー組成物P1-6)の第2層

30

実施例1iを、実施例1cと同様に実施した。塗布溶液B3及びD6を用いた。PVOH層:28 μm 、全層厚133 μm 。

【0432】

[実施例1j]

2層フィルム:ポリビニルアルコールの第1層、ポリマー組成物P1-7)の第2層

実施例1jを、実施例1cと同様に実施した。塗布溶液B1及びD7を用いた。PVOH層:49 μm 、全層厚201 μm 。

【0433】

[実施例1k]

2層フィルム:ポリビニルアルコールの第1層、ポリマー組成物P1-8)の第2層

40

実施例1kを、実施例1cと同様に実施した。塗布溶液B1及びD8を用いた。PVOH層:54 μm 、全層厚246 μm 。

【0434】

[実施例1l]

3層フィルム:ポリビニルアルコールの第1層、ポリマー組成物P1-2)の第2層、ポリビニルアルコールの第3層

多層フィルムを製造するために、Zehntner製の自動フィルムアプリケーションター及び万能アプリケーションターを使用した。塗布溶液B4を、亜鉛めっき鋼シートから作製された、予めエタノール脱脂処理した金属担体の表面に塗布した。コーティングバーの間隙幅を、室温で乾燥させた後に、層が厚さ23 μm を有するように選択した。ポリビニルアルコール層を乾燥させた後、80 $^{\circ}\text{C}$ に加熱した塗布溶液D2を塗布した。コーティングバーの間隙幅を、室温で

50

乾燥させた後に、フィルムの全層厚が155 μm になるように調整した。その後、塗布溶液B4を再び塗布した。コーティングバーの間隙幅を、室温で乾燥させた後に、フィルムの全層厚が178 μm になるように調整した。

【0435】

[実施例2]

2層フィルム:1-ビニルピロリドン-1-ビニルイミダゾールコポリマー(移染防止剤)の第1層、ポリマー組成物P1-1)の第2層

多層フィルムを製造するために、Zehntner製の自動フィルムアプリケーションター及び万能アプリケーションターを使用した。80 に加熱した塗布溶液Cを、シリコンペーパーの表面に塗布した。万能アプリケーションターのコーティングバーの間隙幅を、室温で乾燥させた後に、層が4~5 mg/cm^2 (フィルム)の1-ビニルピロリドン-1-ビニルイミダゾールコポリマーの基本重量を有するように選択した。ポリマー層を乾燥させた後に、80 に加熱した塗布溶液D1を塗布した。コーティングバーの間隙幅を、室温で乾燥させた後に、2層フィルムがポリマー組成物14~16 mg/cm^2 (フィルム)を有するように調整した。

【0436】

[実施例3]

2層フィルム:カルボキシメチルセルロースの第1層、ポリマー組成物P1-1)の第2層

多層フィルムを製造するために、Zehntner製の自動フィルムアプリケーションター及び万能アプリケーションターを使用した。80 に加熱した塗布溶液Aを、予めエタノール脱脂処理した亜鉛めっき鋼シートの表面に塗布した。万能アプリケーションターのコーティングバーの間隙幅を、室温で乾燥させた後に、層が8~10 mg/cm^2 (フィルム)のカルボキシメチルセルロースの基本重量を有するように選択した。カルボキシメチルセルロース層を乾燥させた後に、80 に加熱した塗布溶液D1を塗布した。コーティングバーの間隙幅を、室温で乾燥させた後に、2層フィルムがポリマー組成物14~16 mg/cm^2 (フィルム)を有するように調整した。

【0437】

[実施例4]

3層フィルム:ポリビニルアルコールの第1層、ポリマー組成物P1-1)の第2層、1-ビニルピロリドン-1-ビニルイミダゾールコポリマー(移染防止剤)の第3層

多層フィルムを製造するために、Zehntner製の自動フィルムアプリケーションター及び万能アプリケーションターを使用した。塗布溶液B4を、予めエタノール脱脂処理した亜鉛めっき鋼シートの表面に塗布した。万能アプリケーションターのコーティングバーの間隙幅を、室温で乾燥させた後に、層が5~6 mg/cm^2 (フィルム)のポリビニルアルコールの基本重量を有するように選択した。ポリビニルアルコール層を乾燥させた後に、80 に加熱した塗布溶液D1を塗布した。コーティングバーの間隙幅を、室温で乾燥させた後に、2層フィルムが、ポリマー組成物P1-1)を20~25 mg/cm^2 (フィルム)有するように調整した。その後、80 に加熱した塗布溶液Cを、乾燥させた第2層に塗布した。コーティングバーの間隙幅を、室温で乾燥させた後に、3層フィルムが1-ビニルピロリドン-1-ビニルイミダゾールコポリマー-8~10 mg/cm^2 (フィルム)を有するように調整した。

【0438】

[実施例5]

3層フィルム:カルボキシメチルセルロースの第1層、ビニルピロリドン-1-ビニルイミダゾールコポリマー(移染防止剤)の第2層、ポリマー組成物P1-1)の第3層

多層フィルムを製造するために、Zehntner製の自動フィルムアプリケーションター及び万能アプリケーションターを使用した。80 に加熱した塗布溶液Aを、予めエタノール脱脂処理した亜鉛めっき鋼シートの表面に塗布した。万能アプリケーションターのコーティングバーの間隙幅を、室温で乾燥させた後に、層が10~15 mg/cm^2 (フィルム)のカルボキシメチルセルロースの基本重量を有するように選択した。カルボキシメチルセルロース層を乾燥させた後に、80 に加熱した塗布溶液Cを塗布した。コーティングバーの間隙幅を、室温で乾燥させた後に、2層フィルムがビニルピロリドン-1-ビニルイミダゾールコポリマー-3~5 mg/cm^2 (フィルム)を有するように調整した。その後、80 に加熱した塗布溶液D1を、乾燥させた第2層

に塗布した。コーティングバーの間隙幅を、室温で乾燥させた後に、3層フィルムがポリマー組成物25~30mg/cm²(フィルム)を有するように調整した。

【0439】

[実施例6a、6b及び6c](ウェットオンウェット製造)

2層フィルム:ポリビニルアルコールの第1層、ポリマー組成物P1-1)の第2層

多層フィルムを製造するために、異なるコーティングバー幅を有する、Zehntner製の自動フィルムアプリケーション及び万能アプリケーションを使用し(正面コーティングバー幅60mm及び後部コーティングバー幅100mm)、後者を連続して配置した。塗布溶液B1を、正面コーティングバーの前にポリマーフィルム(Hostaphan三菱ポリエチレンテレフタレートフィルム)に塗布し、80℃に加熱した塗布溶液D1を2つのコーティングバーの間に塗布した。2つのコーティングバーの間隙幅は、室温で乾燥させた後に、下層のPV0H層が10µm(6a)、20µm(6b)又は30µm(6c)の厚さを有し、フィルムの全層厚が110µm(6a)、130µm(6b)又は150µm(6c)になるように選択した。

10

【0440】

[実施例7a]

2層フィルム:ポリマー組成物P1-1)の第1層、ポリビニルピロリドンホモポリマーの第2層

多層フィルムを製造するために、Zehntner製の自動フィルムアプリケーション及び万能アプリケーションを使用した。80℃に加熱した塗布溶液D1を、ポリマーフィルム(Hostaphan三菱ポリエチレンテレフタレートフィルム)の表面に塗布した。コーティングバーの間隙幅を、室温で乾燥させた後に、層が10mg/cm²の基本重量を有するように調整した。ポリマー組成物P1-1)の層を乾燥させた後、塗布溶液Eを塗布した。コーティングバーの間隙幅を、室温で乾燥させた後に、フィルム全体の基本重量が20mg/cm²になるように調整した。

20

【0441】

[実施例7b]

2層フィルム:ポリマー組成物P1-1)の第1層、酵素含有ポリビニルピロリドンホモポリマーの第2層

多層フィルムを製造するために、Zehntner製の自動フィルムアプリケーション及び万能アプリケーションを使用した。80℃に加熱した塗布溶液D1を、ポリマーフィルム(Hostaphan三菱ポリエチレンテレフタレートフィルム)の表面に塗布した。コーティングバーの間隙幅を、室温で乾燥させた後に、層が10mg/cm²の基本重量を有するように調整した。ポリマー組成物P1-1)の層を乾燥させた後、塗布溶液Fを塗布した。コーティングバーの間隙幅を、室温で乾燥させた後に、フィルム全体の重量が20mg/cm²になるように調整した。

30

【0442】

[実施例8]

3層フィルム(2つのフィルムの積層):フィルム1:ポリビニルアルコールの第1層、ポリマー組成物P1-1)の第2層、フィルム2:ポリビニルアルコールの単層状フィルム

実施例1及び6に記載される通り、2層フィルムを塗布溶液B1及びポリマー組成物P1-1)から製造する。加熱領域との接触もしくは空気ストリームの熱対流を介する表面の加熱によって、又は簡単な赤外線放射によって、又は不完全乾燥(すなわち環境との平衡温度を得る前)によって、粘性表面を有するポリマー組成物P1-1)の層を製造することができる。第2のフィルム(ポリビニルアルコールフィルム、クラレ製のMonosol M8630、76µm)を、粘性表面に塗布し、2つのフィルムの積層を形成し、それを次に乾燥させ、冷却する。

40

【0443】

[比較例A及びB](単層状フィルム)

単層状フィルムを製造するために、Zehntner製の自動フィルムアプリケーション及び万能アプリケーションを使用する。80℃に加熱した塗布溶液D1を、シリコンペーパーの表面に塗布する。コーティングバーの間隙幅を、室温で乾燥させた後に、フィルムの全層厚が95~100µm(A)又は130µm(B)になるように調整する。

【0444】

[比較例C](単層状フィルム)

50

単層状フィルムを製造するために、Zehntner製の自動フィルムアプリケーション及び万能アプリケーションを使用する。80 に加熱した塗布溶液D3を、シリコンペーパーの表面に塗布する。コーティングバーの間隙幅を、室温で乾燥させた後に、フィルムの全層厚が173 μm になるように調整する。

【0445】

[比較例D](単層状フィルム)

単層状フィルムを製造するために、Zehntner製の自動フィルムアプリケーション及び万能アプリケーションを使用する。80 に加熱した塗布溶液D8を、シリコンペーパーの表面に塗布する。コーティングバーの間隙幅を、室温で乾燥させた後に、フィルムの全層厚が168 μm になるように調整する。

【0446】

厚さの測定

フィルムの厚さを、直径5mmの平坦な円形針を有するデジタルゲージ(ミットヨ製Absolute Digimaticゲージ、ID-Hモデル)を用いることによって決定した。厚さを、フィルム1つ当たり平均で少なくとも10の測定位置にわたって測定した。層厚の変動は、 $\pm 10\%$ の範囲内である。

【0447】

引張試験

機械的フィルム特性を調査するために、万能試験機(Zwick GmbH、モデルTMTTC-FR2.5TN.D09)により、フィルムストリップで引張試験を実施した。目的は、多層状フィルムの層構造により改善された機械特性を決定することである。製造したフィルムを、数日間保存した後、周囲湿度(20~25 で35~40%相対湿度)と収着平衡状態にした。幅20mmのストリップを、フィルムから切り出し、30mmの固定分離(=出発長さ L_0)で試験機に固定した。引張試験を、力制御により周囲条件下で出発速度2.0mm/分において実施した。フィルムタイプごとに、少なくとも3回の独立な引張試験を実施した。この実験を使用して、機械特性を評価するための特徴パラメーター、例えば、最大力及び伸び率(長さ/出発長さの変化)を確認することができる。引張試験に関するさらなる情報は、標準ISO 527-1及びASTM D882-12に見出すことができる。結果は、表9に示されている。

【0448】

【表 9】

表9:引張試験の結果

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

10

20

30

【 0 4 4 9 】

洗浄試験

A) 本発明のフィルム(実施例2、4及び5)の移染防止作用を、以下の通り決定した。

A1) 選択した有色織物(EMPA 130、133)を、白色試験織物及びポリエステルバラスト織物の存在下で、フィルムを添加して40 で洗浄した。洗浄液をpH8に調整した。洗浄サイクル後、織物をすすぎ、回転させ、乾燥させた。移染防止作用を決定するために、白色試験織物への染色を、高度計を用いることによって確認した。反射率を、Datacolor光度計(EI repho 2000)を用いて、560nm(EMPA 130)又は600nm(EMPA 133)で決定した。表10は、洗浄条件を示し、表11及び12は、洗浄結果を示している。

【 0 4 5 0 】

40

【表 1 0】

表 10:洗浄条件

洗濯機	Laundry-o-meter、LP2タイプ、SDL Atlas Inc.、USA
洗浄液	水 250ml
洗浄期間/洗浄温度	40°Cで 20 分間
液の比率	1:12.5
洗浄サイクル	1
水の硬度	2.5 mmol/l Ca ²⁺ :Mg ²⁺ :HCO ₃ ⁻ 4:1:8
バラスト織物	5 gwfk 30A ポリエステル織物
有色織物	1 g EMPA 130 ³⁾ 1 g EMPA 133 ⁴⁾
試験織物	10 g wfk 10 A ¹⁾ 5g wfk 20 A ²⁾

10

【 0 4 5 1】

投与量:フィルムの量は、50ppmの移染防止剤(DTI)が洗浄液に存在するように選択した。使用した比較物は、室温で乾燥させた後にポリマー組成物14~16mg/cm²(フィルム)を有していた塗布溶液Dから製造された、DTIを含まない単層状フィルムであった。

20

【 0 4 5 2】

1) wfk 10A綿織物、反射率80.8(540nm)、82.1(600nm)

2) wfk 20Aポリエステル-綿織物、反射率82.7%(540nm)、82.7(600nm)

3) ダイレクトレッド83.1で染色したEMPA 130綿織物

4) ダイレクトブルー71で染色したEMPA 133綿織物

1) 2) 製造者/供給者:wfk Testgewebe GmbH、Bruggen、ドイツ

3、4) 製造者/供給者:EMPA Testmaterialien AG、Sankt Gallen、スイス

【 0 4 5 3】

【表 1 1】

表11:EMPA 130有色織物の洗浄結果
(反射率%の評価)

フィルム	wfk 10 A	wfk 20 A
DTI を含まない	74.4	77.3
実施例 2	81.4	82.6
実施例 4	81.4	82.4
実施例 5	81.3	82.0

30

【 0 4 5 4】

40

【表 1 2】

表12:EMPA 133有色織物の洗浄結果
(反射率%の評価)

フィルム	wfk 10 A	wfk 20 A
DTI を含まない	64.4	67.5
実施例 2	81.7	82.6
実施例 4	81.6	82.1
実施例 5	81.8	81.9

10

【 0 4 5 5 】

A2) 洗浄試験A1)を、液体の洗浄用組成物(投与量5g/l(洗浄液))の存在下で実施した。表13は、液体の洗浄用組成物の組成を示し、表14及び15は、洗浄の結果を示している。

【 0 4 5 6 】

【表 1 3】

表13:液体の洗浄用組成物の組成

成分	[% by wt.]
7個のEOを有するC ₁₃ C ₁₅ オキソ処理アルコール	5.4
直鎖ドデシルベンゼンスルホン酸	5.5
ココナツ脂肪酸K12-18	2.4
2個のEOを有するC ₁₂ C ₁₄ 脂肪アルコールエーテルスルフェート、Na塩	5.4
KOH	2.2
1,2プロピレングリコール	6.0
エタノール	2.0
水	100 まで

20

30

【 0 4 5 7 】

【表 1 4】

表14:EMPA 130有色織物の洗浄結果
(反射率%の評価)

フィルム	wfk 10 A	wfk 20 A
DTI を含まない	72.9	77.0
実施例 2	81.5	82.6
実施例 4	81.5	82.1
実施例 5	81.9	82.5

40

【 0 4 5 8 】

【表 1 5】

表15:EMPA 133有色織物の洗淨結果
(反射率%の評価)

フィルム	wfk 10 A	wfk 20 A
DTI を含まない	63.8	69.1
実施例 2	82.4	82.7
実施例 4	81.8	82.5
実施例 5	82.1	82.8

10

【 0 4 5 9】

B)本発明のフィルム(実施例3及び5)の灰色化抑制効果を、以下の通り決定した。

B1)選択した試験織物を、EMPA 101/SBL 2004汚れ担体の存在下で、フィルムを添加して40 で洗淨した。洗淨液をpH8に調整した。洗淨サイクル後、試験織物をすすぎ、回転させた。洗淨サイクルを、濡れた試験織物で、フィルムをさらに添加し、新しい汚れ担体の存在下でさらに2回反復した。最後に、試験織物を乾燥させた。灰色化抑制効果を決定するために、試験織物の灰色化を、測光法によって確認した。反射率を、Datacolor光度計(Elrepho 2000)を用いて、460nmで決定した。表16は、洗淨条件を示し、表17は、洗淨結果を示している。

20

【 0 4 6 0】

【表 1 6】

表16:洗淨条件

洗濯機	Launder-o-meter、LP2タイプ、SDL Atlas Inc.、USA
洗淨液	水 250ml
洗淨期間/洗淨温度	40°Cで 20 分間
液の比率	1:10
洗淨サイクル	3
水の硬度	2.5 mmol/l Ca ²⁺ :Mg ²⁺ :HCO ₃ ⁻ 4:1:8
汚れ担体	1.25 g EMPA 101 ⁵⁾ 1.25 g SBL 2004 ⁶⁾
試験織物、各10cm×10cm	wfk 10A, wfk 80A, wfk12A, EMPA 221 ¹⁾ wfk 20A ²⁾ wfk 30A ³⁾ EMPA 406 ⁴⁾

30

40

【 0 4 6 1】

投与量:フィルムの量は、50ppmのカルボキシメチルセルローズ(CMC)が洗淨液に存在するように選択した。使用した比較物は、室温で乾燥させた後にポリマー組成物14~16mg/cm²(フィルム)を有していた塗布溶液D1から製造された、CMCを含まない単層状フィルムであった。CMCを含まない単層状フィルムの量は、250ppmのポリマー組成物が洗淨液に存在するように選択した。

【 0 4 6 2】

¹⁾綿織物

wfk 10A、反射率81.8

wfk 80A、反射率85.7

50

wfk 12A、反射率94.4

EMPA 221、反射率87.1

2) wfk 20Aポリエステル綿織物、反射率83.4%

3) wfk 30Aポリエステル織物、反射率81.2

4) EMPA 406ポリアミド織物、反射率77.1%

5) EMPA 101、煤煙/オリーブ油

6) SBL 2004、汚れを付けた見本

1), 2), 3), 6) 製造者/供給者:wfk Testgewebe GmbH、Bruggen、ドイツ

1), 4), 5) 製造者/供給者:EMPA Testmaterialien AG、Sankt Gallen、スイス

【 0 4 6 3 】

【 表 1 7 】

10

表17:洗浄結果(反射率%の評価)

フィルム	綿織物の合計	wfk 20A、30A、 EMPA 406 の合計
フィルムなし	251.8	165.7
CMC を含まないフィルム	273.3	176.2
フィルム実施例3	304.3	180.9
フィルム実施例5	302.2	197.1

20

【 0 4 6 4 】

B2) 洗浄試験B1)を、液体の洗浄用組成物(組成物の投与量5g/l(洗浄液)、表13を参照)の存在下で実施した。添加するフィルムの量は、100ppmのカルボキシメチルセルロース(CMC)が洗浄液に存在するように選択した。洗浄結果は、表18に示されている。

【 0 4 6 5 】

【 表 1 8 】

表18:洗浄結果(反射率%の評価)

フィルム	綿織物の合計	wfk 20A、30A、 EMPA 406 の合計
フィルムなし	275.3	215.6
実施例 3	314.4	216.3
実施例 5	318.2	227.0

30

【 0 4 6 6 】

B3) 洗浄試験B1)を、実施例1cの2層フィルムを添加して実施した。洗浄液におけるフィルムの量は、300ppmであった。使用した比較物は、ポリビニルアルコールの一層フィルム(クラレ製のMonosol M8630、76 μm)であり、これを300ppmの量で添加した。洗浄結果は、表19に示されている。

40

【 0 4 6 7 】

【表 19】

表19:洗浄結果(反射率%の評価)

	綿織物の合計	wfk 20A、30A、 EMPA 406 の合計
フィルムなし	252.7	165.2
PVOHフィルム(Monosol)	253.2	165.8
実施例1cのフィルム	279.5	180.9

10

【0468】

C) 酵素含有フィルム(実施例7b)の洗浄効果を、以下の通り決定した。

選択した試験織物を、綿パラスト織物の存在下で、フィルムを添加して25 で洗浄した。洗浄液をpH8に調整した。洗浄サイクル後、試験織物をすすぎ、回転させ、乾燥させた。洗浄効果を決定するために、試験織物の反射率を、洗浄サイクルの前及び後に測光法によって決定した。反射率を、Datacolor(Elrepho 2000)光度計を用いて、460nmで決定した。洗浄条件は、表20に示され、結果は、表21に示されている。

【0469】

【表 20】

表20:洗浄条件

洗濯機	Launder-o-meter、LP2タイプ、SDL Atlas Inc.、USA
洗浄液	水250ml
洗浄期間/洗浄温度	25°Cで30分間
液の比率	1:12.5
洗浄サイクル	1
水の硬度	2.5 mmol/l Ca ²⁺ :Mg ²⁺ :HCO ₃ ⁻ 4:1:8
投与量	425mg/lの実施例7aフィルム(酵素を含まない)又は 425mg/lの実施例7bフィルム(酵素を含有する)
試験織物	試験1:4×2.5gのEMPA 117 ¹⁾ 試験2:4×2.5gのCFT C-10 ²⁾
パラスト織物	試験1及び2:それぞれ10gの綿織物

20

¹⁾血液、乳及び墨汁で染色したEMPA 117ポリエステル-綿織物、反射率8.0%

¹⁾製造者/供給者:EMPA Testmaterialien AG、Sankt Gallen、スイス

²⁾色素、油及び乳で染色したCFT C-10綿織物、反射率33.6%

²⁾製造者/供給者:Center for Testmaterials B.V.、Vlaardingen、オランダ

30

40

【0470】

【表 21】

表21:洗浄結果(反射率%の評価)

フィルム	EMPA 117 (T1)	CFT C-10 (T2)
実施例 7a	13.2	37.6
実施例 7b	19.3	40.2

【0471】

50

D) 選択した汚れた織物を、バラスト綿織物の存在下で、本発明のフィルム1a及びcを添加して40 で洗浄した。洗浄サイクル後、織物をすすぎ、回転させ、乾燥させた。

【0472】

洗浄効果を決定するために、洗浄の前及び後の汚れた織物の反射率を、Datacolor製の光度計(Elrepho 2000)を用いて460nmで測定した。反射率値が高いほど、洗浄能が良好である。洗浄条件は、表22に示され、結果は、表23に示されている。

【0473】

【表22】

表22:洗浄条件

洗濯機	Launder-o-meter、LP2タイプ、SDL Atlas Inc.、USA	10
洗浄液	250 ml	
洗浄期間/洗浄温度	40°Cで20分間	
洗濯洗剤	Persil Duo Caps、D(カプセル1つ当たり25g)	
洗濯洗剤の投与量	5 g/l	
フィルムの投与量	0.25g/l(空気循環キャビネット内で120°Cにおいて2時間乾燥させた後に決定した、フィルムの固体含量に対する重量)	20
液の比率	1:12.5	
洗浄サイクル	1	
水の硬度	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	
バラスト織物	10g 283綿織物	
バラスト織物+汚れた織物の合計	20 g	
汚れた織物	10 g wfk 10 J ¹⁾ 10 g CFT C-03 ²⁾ 10 g EMPA 117 ³⁾ 10 g EMPA 125 ⁴⁾	30

¹⁾お茶で染色したwfk 10J綿織物、反射率28.5%

²⁾チョコレートミルクシェイク/煤煙で染色したCFT C-03綿織物、反射率33.3%

³⁾血液/乳/墨汁で染色したEMPA 117綿/ポリエステルブレンド織物、反射率8.0%

⁴⁾界面活性剤試験のためのEMPA 125綿織物、反射率21.0%

汚れた織物の全反射率:90.8%

¹⁾製造者/供給者:wfk Testgewebe GmbH、Bruggen、ドイツ

²⁾製造者/供給者:CFT-Center for Testmaterials B.V. Vlaardingen、オランダ

³⁾⁴⁾製造者/供給者:EMPA Testmaterialien AG、Sankt Gallen、スイス

【0474】

【表 2 3】

表 23:洗浄結果(反射率%の評価、記録された数値は、すべての4種の汚れた織物の総合計である)

フィルム	全反射率 (2.5mmol/lの水の硬度)	全反射率 (4.0mmol/lの水の硬度)
なし	134.8	120.1
実施例 1a	155.5	136.6
実施例 1c	155.2	140.2

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2017/083133

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	C08F220/06 C08F20/06 C08F2/30 C08J5/18 C11D3/37	
	B32B27/30	
ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
C08F C11D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 01/00781 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 4 January 2001 (2001-01-04) cited in the application claims	1-20
Y	US 2006/257596 A1 (CATALFAMO VINCENZO [US] ET AL) 16 November 2006 (2006-11-16) claims	1-20
Y	WO 2015/000970 A1 (BASF SE [DE]) 8 January 2015 (2015-01-08) cited in the application claims	1-20
X,P	WO 2017/158002 A1 (BASF SE [DE]) 21 September 2017 (2017-09-21) the whole document	1-20
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier application or patent but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *&* document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
8 February 2018		14/02/2018
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Kaumann, Edgar

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2017/083133

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
L	<p>LEV BROMBERG: "Polyether-Modified Poly(acrylic acid): Synthesis and Applications", INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH, vol. 37, no. 11, 1 November 1998 (1998-11-01), pages 4267-4274, XP055139606, ISSN: 0888-5885, DOI: 10.1021/ie980358s -----</p>	1
L	<p>LEV BROMBERG: "Novel Family of Thermogelling Materials via C-C Bonding between Poly(acrylic acid) and Poly(ethylene oxide)- b -poly(propylene oxide)- b -poly(ethylene oxide)", THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B, vol. 102, no. 11, 1 March 1998 (1998-03-01), pages 1956-1963, XP055113924, ISSN: 1520-6106, DOI: 10.1021/jp9803687 -----</p>	1

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/083133

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0100781	A1	04-01-2001	AU 5405300 A 31-01-2001
			CA 2312157 A1 25-12-2000
			WO 0100781 A1 04-01-2001

US 2006257596	A1	16-11-2006	AT 481444 T 15-10-2010
			AU 2006247779 A1 23-11-2006
			BR P10610804 A2 27-07-2010
			CA 2605504 A1 23-11-2006
			CN 101175798 A 07-05-2008
			EP 1879949 A1 23-01-2008
			ES 2353156 T3 25-02-2011
			JP 5031736 B2 26-09-2012
			JP 2008540102 A 20-11-2008
			JP 2012162081 A 30-08-2012
			JP 2016135478 A 28-07-2016
			KR 20080007595 A 22-01-2008
			US 2006257596 A1 16-11-2006
			WO 2006124484 A1 23-11-2006

WO 2015000970	A1	08-01-2015	CA 2915717 A1 08-01-2015
			CA 2915723 A1 08-01-2015
			CA 2916807 A1 08-01-2015
			CN 105358593 A 24-02-2016
			CN 105518038 A 20-04-2016
			CN 105555817 A 04-05-2016
			EP 3016984 A2 11-05-2016
			EP 3016986 A1 11-05-2016
			EP 3016987 A1 11-05-2016
			JP 2016530349 A 29-09-2016
			JP 2016530350 A 29-09-2016
			JP 2016530351 A 29-09-2016
			KR 20160027198 A 09-03-2016
			KR 20160030243 A 16-03-2016
			KR 20160030244 A 16-03-2016
			RU 2016103332 A 08-08-2017
			RU 2016103333 A 08-08-2017
			RU 2016103334 A 09-08-2017
			US 2016152928 A1 02-06-2016
			US 2016369209 A1 22-12-2016
US 2016369210 A1 22-12-2016			
WO 2015000969 A2 08-01-2015			
WO 2015000970 A1 08-01-2015			
WO 2015000971 A1 08-01-2015			

WO 2017158002	A1	21-09-2017	NONE

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/083133

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV. C08F220/06 C08F20/06 C08F2/30 C08J5/18 C11D3/37 B32B27/30		
ADD. Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08F C11D		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	
	Betr. Anspruch Nr.	
Y	WO 01/00781 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 4. Januar 2001 (2001-01-04) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche	1-20
Y	US 2006/257596 A1 (CATALFAMO VINCENZO [US] ET AL) 16. November 2006 (2006-11-16) Ansprüche	1-20
Y	WO 2015/000970 A1 (BASF SE [DE]) 8. Januar 2015 (2015-01-08) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche	1-20
X,P	WO 2017/158002 A1 (BASF SE [DE]) 21. September 2017 (2017-09-21) das ganze Dokument	1-20
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :		
A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist		
E frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		
L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)		
O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht		
P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist		
X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden		
Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist		
Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
8. Februar 2018	14/02/2018	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Kaumann, Edgar	

1

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/083133

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
L	<p>LEV BROMBERG: "Polyether-Modified Poly(acrylic acid): Synthesis and Applications", INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH, Bd. 37, Nr. 11, 1. November 1998 (1998-11-01), Seiten 4267-4274, XP055139606, ISSN: 0888-5885, DOI: 10.1021/ie980358s -----</p>	1
L	<p>LEV BROMBERG: "Novel Family of Thermogelling Materials via C-C Bonding between Poly(acrylic acid) and Poly(ethylene oxide)- b -poly(propylene oxide)- b -poly(ethylene oxide)", THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B, Bd. 102, Nr. 11, 1. März 1998 (1998-03-01), Seiten 1956-1963, XP055113924, ISSN: 1520-6106, DOI: 10.1021/jp9803687 -----</p>	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/083133

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0100781 A1	04-01-2001	AU 5405300 A	31-01-2001
		CA 2312157 A1	25-12-2000
		WO 0100781 A1	04-01-2001
US 2006257596 A1	16-11-2006	AT 481444 T	15-10-2010
		AU 2006247779 A1	23-11-2006
		BR P10610804 A2	27-07-2010
		CA 2605504 A1	23-11-2006
		CN 101175798 A	07-05-2008
		EP 1879949 A1	23-01-2008
		ES 2353156 T3	25-02-2011
		JP 5031736 B2	26-09-2012
		JP 2008540102 A	20-11-2008
		JP 2012162081 A	30-08-2012
		JP 2016135478 A	28-07-2016
		KR 20080007595 A	22-01-2008
		US 2006257596 A1	16-11-2006
		WO 2006124484 A1	23-11-2006
		WO 2015000970 A1	08-01-2015
CA 2915723 A1	08-01-2015		
CA 2916807 A1	08-01-2015		
CN 105358593 A	24-02-2016		
CN 105518038 A	20-04-2016		
CN 105555817 A	04-05-2016		
EP 3016984 A2	11-05-2016		
EP 3016986 A1	11-05-2016		
EP 3016987 A1	11-05-2016		
JP 2016530349 A	29-09-2016		
JP 2016530350 A	29-09-2016		
JP 2016530351 A	29-09-2016		
KR 20160027198 A	09-03-2016		
KR 20160030243 A	16-03-2016		
KR 20160030244 A	16-03-2016		
RU 2016103332 A	08-08-2017		
RU 2016103333 A	08-08-2017		
RU 2016103334 A	09-08-2017		
US 2016152928 A1	02-06-2016		
US 2016369209 A1	22-12-2016		
US 2016369210 A1	22-12-2016		
WO 2015000969 A2	08-01-2015		
WO 2015000970 A1	08-01-2015		
WO 2015000971 A1	08-01-2015		
WO 2017158002 A1	21-09-2017	KEINE	

フロントページの続き

(81) 指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

(72) 発明者 フックス, ヤニック
ドイツ連邦共和国 67056 ルートヴィヒスハーフェン, カール - ボッシュ - シュトラッセ
38

(72) 発明者 デテルリング, ユルゲン
ドイツ連邦共和国 67056 ルートヴィヒスハーフェン, カール - ボッシュ - シュトラッセ
38

(72) 発明者 マイゼ, マルクス
ドイツ連邦共和国 67056 ルートヴィヒスハーフェン, カール - ボッシュ - シュトラッセ
38

(72) 発明者 シュミット - ハンスベルク, ベンジャミン
ドイツ連邦共和国 67056 ルートヴィヒスハーフェン, カール - ボッシュ - シュトラッセ
38

(72) 発明者 エスパー, クラウディア
ドイツ連邦共和国 67056 ルートヴィヒスハーフェン, カール - ボッシュ - シュトラッセ
38

(72) 発明者 ノイマン, ジェシカ
ドイツ連邦共和国 67056 ルートヴィヒスハーフェン, カール - ボッシュ - シュトラッセ
38

F ターム(参考) 4H003 AB03 AB19 AB31 AC08 BA12 BA18 DA01 EA21 EB04 EB28
EB30 EB32 EB38 EB41 ED02 ED28 FA04
4J011 AA05 PA26 PB40 PC02
4J026 AB19 AB20 BA24 BA25 BA32 BA34