

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年7月5日(05.07.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/123892 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 29/04 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
B65D 65/46 (2006.01) *C08K 5/053* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/046198
- (22) 国際出願日: 2017年12月22日(22.12.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-252832 2016年12月27日(27.12.2016) JP
- (71) 出願人: 日本合成化学工業株式会社 (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5300018 大阪府大阪市北区小松原町2番4号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 日裏 貴裕 (HIURA Takahiro); 〒5300018 大阪府大阪市北区小松原町2番4号 日本合成化学工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 西藤 征彦, 外 (SAITOH Yukihiko et al.); 〒5300054 大阪府大阪市北区南森町2丁目2番7号 シティ・コーポ南森町802 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: WATER-SOLUBLE FILM AND DRUG PACKAGING BODY

(54) 発明の名称: 水溶性フィルムおよび薬剤包装体

(57) Abstract: Provided is a water-soluble film having: little change between film hardness normally and film hardness at high temperature during molding or immediately after molding; good molding properties; and excellent pinhole resistance and bag breakage resistance. The water-soluble film contains a polyvinyl alcohol-based resin (A) and a plasticizer (B). The plasticizer (B) contains: a polyhydric alcohol (b1) having a melting point of at least 80°C; a polyhydric alcohol (b2) having a melting point of no more than 50°C; and a polyhydric alcohol (b3) having a melting point of greater than 50°C but less than 80°C. The content ratio (X) of (b3) relative to the total content of (b1), (b2), and (b3) is no more than 15% by weight.

(57) 要約: 常態時のフィルム硬さと成形時または成形直後の高い温度でのフィルム硬さの変化が小さく、成形性が良好で耐ピンホール性や耐破袋性にも優れた水溶性フィルムとして、ポリビニルアルコール系樹脂(A)および可塑剤(B)を含有し、上記可塑剤(B)が、融点が80°C以上である多価アルコール(b1)、融点が50°C以下である多価アルコール(b2)および融点が50°Cより大きく80°C未満である多価アルコール(b3)を含有し、(b1)、(b2)、(b3)の合計量に対する(b3)の含有割合(X)が15重量%以下である水溶性フィルムを提供する。



WO 2018/123892 A1

明 細 書

発明の名称：水溶性フィルムおよび薬剤包装体

技術分野

[0001] 本発明は、ポリビニルアルコール系樹脂を主成分として含有してなる水溶性フィルムに関し、更に詳しくは、成形性に優れ、薬剤包装体とした際に耐ピンホール性や耐破袋性に優れた水溶性フィルムおよびそれを用いてなる薬剤包装体に関するものである。

以下、ポリビニルアルコールを「PVA」と略記することがあり、ポリビニルアルコール系樹脂を主成分とする水溶性フィルムを「PVA系水溶性フィルム」もしくは単に「水溶性フィルム」と略記することがある。

背景技術

[0002] PVA系フィルムは、熱可塑性樹脂でありながら水溶性を有するPVA系樹脂からなるフィルムであり、包装用フィルム等にも通常よく用いられるポリエチレンテレフタレートフィルムやポリオレフィンフィルム等の疎水性フィルムとは、フィルムの諸物性や手触り感等が大きく異なるものである。

[0003] 従来、上記PVA系樹脂の水溶性を活かして、農薬や洗剤等の各種薬剤をこのPVA系樹脂のフィルムからなる袋に入れた薬剤の分包（ユニット包装）が提案され、幅広い用途に用いられている。

[0004] かかる用途に用いる水溶性ユニット包装袋として、例えば、PVA100重量部に対して、可塑剤5～30重量部、澱粉1～10重量部および界面活性剤0.01～2重量部を配合してなる水溶性フィルム（例えば、特許文献1参照）や、20℃における4重量%水溶液粘度が10～35mPa・s、平均ケン化度80.0～99.9モル%、アニオン性基変性量1～10モル%のアニオン性基変性PVA系樹脂100重量部に対して、可塑剤20～50重量部、フィラー2～30重量部、界面活性剤0.01～2.5重量部を含有してなる樹脂組成物からなる水溶性フィルム（例えば、特許文献2参照）等が知られている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2001-329130号公報
特許文献2：特開2004-161823号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] このような水溶性フィルムには、液体洗剤等を包装した薬剤包装体として成形する際の成形容易性が要求される。すなわち、例えば50～60℃といった成形時の加熱下でフィルムが軟化して目的とする形状に容易に賦形され、常温（約25℃）に戻った状態では、その賦形された形状を保つことが求められる。
- [0007] そのため、上記のような水溶性フィルムには、通常、可塑剤が配合され、成形時の加熱温度によって水溶性フィルムが成形可能な程度に軟化するようになっている。しかしながら、成形時の加熱によって水溶性フィルムが軟化した状態で、水溶性フィルムを加圧して型に押し付ける等の動作を行うと、場合によっては、加圧部においてフィルムの厚みが薄くなりすぎてフィルムの歪みや破れを招くおそれがある。その場合、加熱条件や圧力条件を微妙に調整する必要があり、煩雑な手間を要する。
- [0008] また、水溶性フィルムが、常温下での比較的硬い状態から成形時の加熱による軟化した状態を経由して、再び常温下に戻るため、その状態変化の影響で、水溶性フィルムの高分子構造が部分的に損傷を受け、ピンホールや破袋の原因となるおそれがある。
- [0009] しかし、上記特許文献1、2に開示された水溶性フィルムは、水溶性フィルムの成形性についてまでは十分に考慮されていないことから、薬剤包装体等に用いられる水溶性フィルムについて、さらなる改善が求められている。
- [0010] そこで、本発明ではこのような背景下において、常態〔常温・常圧（通常、25℃・1気圧）に置かれた状態〕でのフィルム硬さと成形時または成形

直後の高い温度でのフィルム硬さの変化が小さく、成形性が良好で耐ピンホール性や耐破袋性にも優れた水溶性フィルムと、この水溶性フィルムを薬剤包装に用いた薬剤包装体を提供するものである。

課題を解決するための手段

- [0011] しかるに、本発明者が鋭意検討を重ねた結果、PVA系樹脂(A)および可塑剤(B)を含有してなる水溶性フィルムにおいて、融点の異なる3種の多価アルコールを併用し、更に、中程度の融点を有する多価アルコールを所定量以下である可塑剤組成とすることにより、求める特性が得られることを見いだしたものである。
- [0012] すなわち、水溶性フィルムには、通常、成形時の成形成易性を付与するために可塑剤が配合されており、なかでも、可塑剤としてトリメチロールプロパンを用いると、比較的高温での成形性が得られるが、その一方で、成形時の加熱によって水溶性フィルムが軟化した状態で加圧成形を行うと、加圧部においてフィルムの厚みが薄くなりすぎてフィルムの歪みや破れを招くおそれがある。そこで、かかる成形性との関係において、水溶性フィルムが最適な物性となるような可塑剤組成の組み合わせを詳細に検討することにより、求められる特性が得られたものである。
- [0013] これらのことから、本発明は、PVA系樹脂(A)および可塑剤(B)を含有してなる水溶性フィルムであって、上記可塑剤(B)が、融点が80℃以上である多価アルコール(b1)、融点が50℃以下である多価アルコール(b2)および融点が50℃より大きく80℃未満である多価アルコール(b3)を含有し、上記多価アルコール(b1)、上記多価アルコール(b2)および上記多価アルコール(b3)の合計量に対する上記多価アルコール(b3)の含有割合(X)が15重量%以下である水溶性フィルムを第1の要旨とする。
- [0014] また、本発明は、上記水溶性フィルムを貼り合わせてなる包装体と、上記包装体によって内包された液体薬剤とを含有する薬剤包装体を第2の要旨とする。

発明の効果

- [0015] 本発明の水溶性フィルムは、水溶性フィルムに含有させる可塑剤（B）として、上記のように、融点の異なる3種類の多価アルコール（b1）、（b2）、（b3）を組み合わせ、かつ多価アルコール（b1）～（b3）の合計量に対する多価アルコール（b3）の含有割合（X）が特定の範囲となるよう限定したものである。
- [0016] 本発明の水溶性フィルムによれば、フィルムが優れた水溶性を有するだけでなく、常態でのフィルム硬さと成形時もしくは成形直後の高温下でのフィルム硬さの変化が小さく、状態変化によるフィルム構造に対する影響が小さい、という特殊な物性を有している。したがって、従来のように、成形時の加圧によってフィルムが薄くなりすぎて破れたり歪んだりすることがない。また、耐ピンホール性および耐破袋性に優れているため、各種の用途、とりわけ包装材として広く用いることができる。
- [0017] そして、本発明の水溶性フィルムを用いて液体洗剤等の液体薬剤を包装して包装体とした薬剤包装体は、水溶性フィルムにピンホールや破袋が生じることがなく、液体薬剤を、長期にわたって安定した状態で維持することができる。
- [0018] また、本発明の水溶性フィルムにおいて、PVA系樹脂（A）として、アニオン性基変性PVA系樹脂を含有したものは、水に対する溶解性がより優れたものとなる。
- [0019] 更に、本発明の水溶性フィルムにおいて、PVA系樹脂（A）としてアニオン性基変性PVA系樹脂および未変性PVAの両方を含有したものは、水シール性がより優れたものとなる。
- [0020] また、本発明の水溶性フィルムにおいて、可塑剤（B）の含有量が、PVA系樹脂（A）100重量部に対して25重量部以上であるものは、水溶性フィルムの成形容易性がより優れたものとなる。
- [0021] そして、本発明の水溶性フィルムにおいて、多価アルコール（b1）に対する多価アルコール（b3）の含有割合（ $b3/b1$ ）が重量比で0.02

～8である場合、あるいは多価アルコール（b2）に対する多価アルコール（b3）の含有割合（b3／b2）が重量比で0.02～8である場合には、とりわけ、耐ピンホール性および耐破袋性が、より優れたものとなる。

[0022] また、本発明の水溶性フィルムにおいて、水溶性フィルムの含水率が3～15重量%であるものは、フィルムの機械的強度およびシール性がより優れたものとなる。

[0023] 前記水溶性フィルムを貼り合わせてなる包装体と、上記包装体に内包された液体薬剤とを含有する薬剤包装体は、運搬や保存の際には液体薬剤を内包した形状を保持し、使用時には水にスムーズに溶解して内包された薬剤が水中に拡散するため、好適な薬剤の使用形態となる。また、薬剤を個包装する包装体としても好適である。

[0024] そして、本発明の薬剤包装体において、上記液体薬剤が、水に溶解または分散させた時のpH値が6～12で、液体薬剤の水分量が15重量%以下であるものは、フィルムがゲル化したり不溶化したりすることがなく、使用時に、よりスムーズに溶解して液体薬剤の拡散が妨げられることがない。

発明を実施するための形態

[0025] 以下、本発明について具体的に説明するが、これらは望ましい実施態様の一例を示すものであり、本発明はこれらの内容に特定されるものではない。

なお、本発明において、「（メタ）アクリル」とは、アクリルおよびメタクリルの少なくとも一方を示す趣旨であり、「（メタ）アクリレート」とは、アクリレートおよびメタクリレートの少なくとも一方を示す趣旨である。

[0026] 本発明の水溶性フィルムは、PVA系樹脂（A）を主成分とし、さらに可塑剤（B）を含有してなるものである。ここで、主成分とは、全体の過半数を示す成分のことをいい、全体が主成分のみからなる場合も含む意味である。なかでも、水溶性フィルム中にPVA系樹脂（A）を50重量%以上、特に70重量%以上含有させることがより好ましい。

[0027] まず、上記PVA系樹脂（A）について説明する。

本発明で用いるPVA系樹脂（A）としては、未変性PVAや変性PVA

系樹脂があげられる。

[0028] 本発明で用いるPVA系樹脂(A)の平均ケン化度は、80モル%以上であることが好ましく、特に好ましくは82~99.9モル%、更に好ましくは85~98.5モル%、殊に好ましくは90~97モル%である。また、PVA系樹脂(A)として、未変性PVAを用いる場合には、その平均ケン化度は、80モル%以上であることが好ましく、特に好ましくは82~99モル%、更に好ましくは85~90モル%である。そして、PVA系樹脂(A)として、変性PVA系樹脂を用いる場合には、その平均ケン化度は、80モル%以上であることが好ましく、特に好ましくは85~99.9モル%、更に好ましくは90~98モル%である。更に、PVA系樹脂(A)として、アニオン性基変性PVA系樹脂を用いる場合には、その平均ケン化度は、85モル%以上であることが好ましく、特に好ましくは88~99モル%、更に好ましくは90~97モル%である。かかる平均ケン化度が小さすぎると、包装対象である薬剤のpHによっては経時的に水溶性フィルムの水への溶解性が低下する傾向がある。なお、平均ケン化度が大きすぎると製膜時の熱履歴により水への溶解性が大きく低下する傾向がある。

[0029] 上記PVA系樹脂(A)の重合度は、一般的に水溶性粘度で示すことができ、20℃における4重量%水溶液粘度は、5~50mPa・sであることが好ましく、特に好ましくは13~45mPa・s、更に好ましくは17~40mPa・sである。また、PVA系樹脂(A)として、未変性PVAを用いる場合には、未変性PVAの20℃における4重量%水溶液粘度は、5~50mPa・sであることが好ましく、特に好ましくは13~45mPa・s、更に好ましくは17~40mPa・sである。そして、PVA系樹脂(A)として、変性PVA系樹脂を用いる場合には、変性PVA系樹脂の20℃における4重量%水溶液粘度は、5~50mPa・sであることが好ましく、特に好ましくは13~45mPa・s、更に好ましくは17~30mPa・sである。かかる粘度が小さすぎると、包装材料としての水溶性フィルムの機械的強度が低下する傾向があり、一方、大きすぎると製膜時の水溶

液粘度が高く生産性が低下する傾向がある。

- [0030] なお、上記の平均ケン化度は、J I S K 6 7 2 6 3. 5 に準拠して測定され、4 重量%水溶液粘度は、J I S K 6 7 2 6 3. 1 1. 2 に準じて測定される（以下、同じ）。
- [0031] 本発明で用いる変性PVA系樹脂としては、アニオン性基変性PVA系樹脂、カチオン性基変性PVA系樹脂、ノニオン性基変性PVA系樹脂等があげられる。なかでも、水に対する溶解性の点で、アニオン性基変性PVA系樹脂を用いることが好ましい。アニオン性基の種類としては、例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等があげられるが、耐薬品性および経時安定性の点で、カルボキシル基、スルホン酸基が好ましく、特にカルボキシル基が好ましい。
- [0032] 本発明において、上記アニオン性基変性PVA系樹脂の変性量は、1～10モル%であることが好ましく、特に好ましくは2～9モル%、更に好ましくは2～8モル%、殊に好ましくは3～7モル%である。かかる変性量が少なすぎると、水に対する溶解性が低下する傾向があり、多すぎるとPVA系樹脂の生産性が低下したり、生分解性が低下したりする傾向があり、また、ブロッキングを引き起こしやすくなる傾向があり、実用性が低下するものとなる。
- [0033] 本発明において、上記のPVA系樹脂（A）はそれぞれ単独で用いることもできるし、また、未変性PVAと変性PVA系樹脂を併用すること、更に、ケン化度、粘度、変性種、変性量等が異なる2種以上を併用すること等もできる。なかでも、本発明においては、PVA系樹脂（A）として、変性PVA系樹脂を含有することが好ましい。とりわけ、水に対する溶解性およびシール性の点からアニオン性基変性PVA系樹脂を含有すること、または、アニオン性基変性PVA系樹脂と未変性PVAを含有することが好ましく、特に、アニオン性基変性PVA系樹脂と未変性PVAを含有することが好ましい。
- [0034] 変性PVA系樹脂の未変性PVAに対する含有割合（変性PVA系樹脂／

未変性PVA)については、重量比で95/5~60/40であることが好ましく、特に好ましくは94/6~70/30、更に好ましくは93/7~80/20である。かかる含有重量割合が小さすぎると水への溶解性が低下する傾向があり、大きすぎるとシール性が低下する傾向がある。

[0035] また、上記変性PVA系樹脂と未変性PVAの併用に際しては、未変性PVAは、20℃における4重量%水溶液粘度が、5~50mPa・sであることが好ましく、特に好ましくは8~45mPa・s、更に好ましくは12~40mPa・s、殊に好ましくは15~35mPa・sである。かかる粘度が小さすぎると、包装材料としての水溶性フィルムの機械的強度が低下する傾向があり、一方、大きすぎると製膜時の水溶液粘度が高く生産性が低下する傾向がある。

[0036] つぎに、本発明で用いるPVA系樹脂(A)は、例えば、以下の通り製造される。

[0037] 未変性PVAは、ビニルエステル系化合物を重合して得られるビニルエステル系重合体をケン化することにより製造することができる。

[0038] かかるビニルエステル系化合物としては、例えば、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリル酸ビニル、パーサティック酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル等があげられ、なかでも、酢酸ビニルを用いることが好ましい。上記ビニルエステル系化合物は単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0039] 変性PVA系樹脂は、上記ビニルエステル系化合物と、ビニルエステル系化合物と共重合可能な不飽和単量体とを共重合させた後、ケン化する方法または、未変性PVAを後変性する方法等により製造することができる。

[0040] 本発明においては、上記ビニルエステル系化合物と共重合可能な以下の不飽和単量体を共重合させてもよいが、変性PVA系樹脂を得る場合は、以下の不飽和単量体のうち、変性基を有する不飽和単量体を共重合させる必要がある。不飽和単量体としては、例えば、エチレンやプロピレン、イソブチレ

ン、 α -オクテン、 α -ドデセン、 α -オクタデセン等のオレフィン類、3-ブテン-1-オール、4-ペンテン-1-オール、5-ヘキセン-1-オール等のヒドロキシ基含有 α -オレフィン類およびそのアシル化物等の誘導体、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、ウンデシレン酸等の不飽和酸類、その塩、モノエステル、あるいはジアルキルエステル、ジアセトンアクリルアミド、アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド類、エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸等のオレフィンスルホン酸類あるいはその塩等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。なお、上記共重合可能な不飽和単量体の含有割合は、通常、ビニルエステル系化合物と共重合可能な不飽和単量体との合計に対して、10モル%以下である。

[0041] また、変性PVA系樹脂として、側鎖に一級水酸基を有するもので、例えば、側鎖の一級水酸基の数が、通常1~5個、好ましくは1~2個、特に好ましくは1個であるものもあげられ、更には、一級水酸基以外にも二級水酸基を有することが好ましい。かかる変性PVA系樹脂としては、例えば、側鎖にヒドロキシアルキル基を有するPVA系樹脂、側鎖に1,2-ジオール構造単位を有するPVA系樹脂等があげられる。側鎖に1,2-ジオール構造単位を有するPVA系樹脂は、例えば、(i)酢酸ビニルと3,4-ジアセトキシ-1-ブテンとの共重合体をケン化する方法、(ii)酢酸ビニルとビニルエチレンカーボネートとの共重合体をケン化および脱炭酸する方法、(iii)酢酸ビニルと2,2-ジアルキル-4-ビニル-1,3-ジオキソランとの共重合体をケン化および脱ケタール化する方法、(iv)酢酸ビニルとグリセリンモノアリルエーテルとの共重合体をケン化する方法、等により製造することができる。

[0042] PVA系樹脂(A)の調製における重合方法としては、例えば、溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法等、公知の重合方法を任意に用いることができるが、通常、メタノール、エタノールあるいはイソプロピルアルコール等の

低級アルコールを溶媒とする溶液重合法により行われる。かかる溶液重合法における単量体の仕込み方法としては、変性PVA系樹脂の場合、まず、ビニルエステル系化合物の全量と、例えば前記のカルボキシル基を有する不飽和単量体の一部を仕込み、重合を開始し、残りの不飽和単量体を重合期間中に連続的にまたは分割的に添加する方法、前記のカルボキシル基を有する不飽和単量体を一括仕込みする方法等、任意の方法を用いることができる。

[0043] 重合方法に応じて、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系触媒、過酸化アセチル、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の過酸化触媒等の公知の重合触媒を適宜選択し、配合することができる。また、重合の反応温度は、50℃～重合触媒の沸点程度までの範囲から適宜選択される。

[0044] ケン化にあたっては、得られた共重合体をアルコールに溶解してケン化触媒の存在下に行われる。アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、ブタノール等の炭素数1～5のアルコールがあげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。また、アルコール中の共重合体の濃度は、20～50重量%の範囲から選択される。

[0045] ケン化触媒としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、カリウムメチラート等のアルカリ金属の水酸化物やアルコラート等のアルカリ触媒を用いることができ、また、酸触媒を用いることも可能である。ケン化触媒の使用量はビニルエステル系化合物に対して1～100ミリモル当量にすることが好ましい。これらのケン化触媒は、単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0046] 上記変性PVA系樹脂におけるカルボキシル基変性PVA系樹脂は、任意の方法で製造することができ、例えば、(1)カルボキシル基を有する不飽和単量体とビニルエステル系化合物を共重合した後にケン化する方法、(11)カルボキシル基を有するアルコールやアルデヒドあるいはチオール等を連鎖移動剤として共存させてビニルエステル系化合物を重合した後にケン化する方法等があげられる。

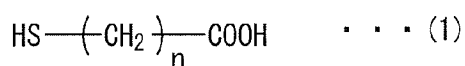
[0047] (1)または(11)の方法におけるビニルエステル系化合物としては、

前述の各種のビニルエステル系化合物を用いることができるが、なかでも、酢酸ビニルを用いることが好ましい。

[0048] 上記(1)の方法におけるカルボキシル基を有する不飽和単量体としては、例えば、エチレン性不飽和ジカルボン酸（マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等）、またはエチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステル（マレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸モノアルキルエステル、イタコン酸モノアルキルエステル等）、またはエチレン性不飽和ジカルボン酸ジエステル（マレイン酸ジアルキルエステル、フマル酸ジアルキルエステル、イタコン酸ジアルキルエステル等）〔但し、これらのジエステルは共重合体のケン化時に加水分解によりカルボキシル基に変化することが必要である〕、またはエチレン性不飽和カルボン酸無水物（無水マレイン酸、無水イタコン酸等）、あるいはエチレン性不飽和モノカルボン酸（（メタ）アクリル酸、クロトン酸等）等の単量体、およびそれらの塩があげられ、なかでもマレイン酸、マレイン酸モノアルキルエステル、マレイン酸ジアルキルエステル、マレイン酸塩、無水マレイン酸、イタコン酸、イタコン酸モノアルキルエステル、イタコン酸ジアルキルエステル、（メタ）アクリル酸を用いることが好ましく、特に好ましくは、マレイン酸、マレイン酸モノアルキルエステル、マレイン酸ジアルキルエステル、マレイン酸塩、無水マレイン酸、更に好ましくは、マレイン酸モノアルキルエステルである。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

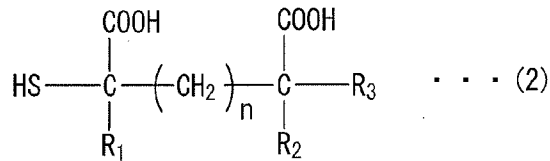
[0049] 上記(11)の方法においては、特に連鎖移動効果の大きいチオールに由来する化合物が有効であり、例えば、以下の一般式(1)～(3)で表される化合物があげられる。

[0050] [化1]



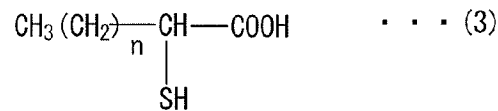
[上記一般式(1)において、nは0～5の整数である。]

[0051] [化2]



[上記一般式(2)において、nは0～5の整数である。また、R₁、R₂、R₃はそれぞれ水素原子または低級アルキル基(置換基を含んでもよい)を示す。]

[0052] [化3]



[上記一般式(3)において、nは0～20の整数である。]

[0053] また、上記一般式(1)～(3)で表される化合物の塩もあげられる。具体的には、例えば、メルカプト酢酸塩、2-メルカプトプロピオン酸塩、3-メルカプトプロピオン酸塩、2-メルカプトステアリン酸塩等があげられる。これらの化合物は、単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0054] 上記カルボキシル基変性PVA系樹脂の製造方法としては、上記方法に限らず、例えば、PVA系樹脂(部分ケン化物または完全ケン化物)にジカルボン酸、アルデヒドカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸等の水酸基と反応性のある官能基をもつカルボキシル基含有化合物を後反応させる後変性方法等も実施可能である。

[0055] また、スルホン酸基で変性されたスルホン酸変性PVA系樹脂を用いる場合は、例えば、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のスルホン酸またはその塩の共重合成分を、ビニルエステル系化合物と共重合した後、ケン化する方法、ビニルスルホン酸もしくはその塩、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸もしくはその塩等をPVA

系樹脂にマイケル付加させる方法等により製造することができる。

- [0056] 一方、上記未変性PVAを後変性する方法としては、未変性PVAをアセト酢酸エステル化、アセタール化、ウレタン化、エーテル化、グラフト化、リン酸エステル化、オキシアルキレン化する方法等があげられる。
- [0057] なお、上記カルボキシル基を有する不飽和単量体、ビニルエステル系化合物以外に、その他の一般の単量体を、水溶性を損なわない範囲で含有させて重合を行なってもよく、これらの単量体としては、例えば、エチレン性不飽和カルボン酸のアルキルエステル、飽和カルボン酸のアリルエステル、 α -オレフィン、アルキルビニルエーテル、アルキルアリルエーテル、その他に（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロニトリル、スチレン、塩化ビニル等を用いることができる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。
- [0058] 本発明において、PVA系樹脂（A）とともに用いられる可塑剤（B）は、本発明の水溶性フィルムを用いて薬剤包装体とする場合に、水溶性フィルムに柔軟性を与えるとともに成形する際の成形容易性を与える役割を果たす。可塑剤（B）は以下に述べる3種類を組み合わせ用いることが重要である。
- [0059] すなわち、本発明で用いる可塑剤（B）は、融点が80℃以上である多価アルコール（b1）（以下、「多価アルコール（b1）」と略記することがある）と、融点が50℃以下である多価アルコール（b2）（以下、「多価アルコール（b2）」と略記することがある）と、融点が50℃より大きく80℃未満である多価アルコール（b3）（以下、「多価アルコール（b3）」と略記することがある）の3種類を含有するものである。
- [0060] 上記の融点が80℃以上である多価アルコール（b1）としては、糖アルコール、単糖類、多糖類の多くが適用可能であるが、なかでも、例えば、サリチルアルコール（83℃）、カテコール（105℃）、レゾルシノール（110℃）、ヒドロキノン（172℃）、ビスフェノールA（158℃）、ビスフェノールF（162℃）、ネオペンチルグリコール（127℃）等の

2価アルコール、フロログルシノール（218℃）等の3価アルコール、エリスリトール（121℃）、トレイトール（88℃）、ペンタエリスリトール（260℃）等の4価アルコール、キシリトール（92℃）、アラビトール（103℃）、フシトール（153℃）、グルコース（146℃）、フルクトース（104℃）等の5価アルコール、マンニトール（166℃）、ソルビトール（95℃）、イノシトール（225℃）等の6価アルコール、ラクチトール（146℃）、スクロース（186℃）、トレハロース（97℃）等の8価アルコール、マルチトール（145℃）等の9価以上のアルコールがあげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。なお、上記（ ）内は、各化合物の融点を示す（以下、同じ）。

上記のなかでも、水溶性フィルムの引張強度の点で融点が85℃以上、特に90℃以上が好ましい。なお、融点の上限は300℃であり、特に200℃が好ましく、更にはフィルムの弾性率をコントロールしやすい点から100℃が好ましい。

[0061] 更に、本発明では、多価アルコール（b1）のなかでも1分子中の水酸基の数が4個以上であることがPVA系樹脂（A）との相溶性の点で好ましく、特に好ましくは5～10個、更に好ましくは6～8個であり、具体的には、ソルビトール、スクロース、トレハロースが好適なものとしてあげられる。

[0062] また、本発明においては、多価アルコール（b1）として、水溶性フィルムの張りの点で、分子量が150以上であることが好ましく、特に好ましくは160～500、更に好ましくは180～400であり、具体的には、ソルビトール、スクロースが好適なものとしてあげられる。

[0063] 一方、融点が50℃以下である多価アルコール（b2）としては、脂肪族系アルコールの多くが適用可能であり、例えば、好ましくは、エチレングリコール（-13℃）、ジエチレングリコール（-11℃）、トリエチレングリコール（-7℃）、プロピレングリコール（-59℃）、テトラエチレングリコール（-5.6℃）、1,3-プロパンジオール（-27℃）、1,

4-ブタンジオール（20℃）、1,6-ヘキサジオール（40℃）、トリプロピレングリコール、分子量2000以下のポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール（-31℃）等の2価アルコール、グリセリン（18℃）、ジグリセリン、トリエタノールアミン（21℃）等の3価以上のアルコールがあげられる。そして、水溶性フィルムの柔軟性の点で融点が30℃以下であることが好ましく、特に20℃以下が好ましい。なお、融点の下限は通常-80℃であり、好ましくは-10℃、特に好ましくは0℃である。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0064] 更に、本発明では、多価アルコール（b2）のなかでも1分子中の水酸基の数が4個以下であることが好ましく、特に3個以下であることが室温（25℃）近傍での柔軟性を制御しやすい点で好ましく、具体的には、グリセリンが好適である。

[0065] また、本発明においては、多価アルコール（b2）として、柔軟性を制御しやすい点で、分子量が100以下であることが好ましく、特に好ましくは50~100、更に好ましくは60~95であり、具体的には、グリセリンが好適である。

[0066] 更に、融点が50℃より大きく80℃未満である多価アルコール（b3）としては、具体的には、トリメチロールプロパン（58℃）が好適なものとしてあげられる。

[0067] なお、可塑剤（B）には、上記3種類の多価アルコール（b1）、（b2）、（b3）以外の可塑剤を併用することができる。このような可塑剤としては、例えば、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノール、カルビトール等のアルコール類；ジブチルエーテル等のエーテル類；ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、ソルビン酸、クエン酸、アジピン酸等のカルボン酸類；シクロヘキサノン等のケトン類；モノエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、イミダゾール化合物等のアミン類；アラニン、グリシン、アスパラギン酸、グルタミン酸、ヒスチジン、リシン、システイン等のアミノ酸類等があげられる。これら

は単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0068] 本発明では、可塑剤(B)の含有量は、PVA系樹脂(A)100重量部に対して、25重量部以上であることが好ましく、特に好ましくは27~70重量部、更に好ましくは30~60重量部、殊に好ましくは35~50重量部である。かかる可塑剤(B)の含有量が少なすぎると液体薬剤等の液体を包装して包装体とした場合に経時で水溶性フィルムの張りを損なう傾向がある。なお、多すぎると機械的強度が低下する傾向にある。

[0069] 上記の多価アルコール(b1)の含有量は、PVA系樹脂(A)100重量部に対して、1~40重量部であることが好ましく、特に好ましくは5~30重量部、更に好ましくは10~25重量部である。かかる多価アルコール(b1)の含有割合が多すぎると水溶性フィルムが硬くなりすぎる傾向があるとともに低湿環境下でもろくなる傾向があり、少なすぎると水溶性フィルムが柔らかくなりすぎてブロッキングが生じやすくなる傾向がある。

[0070] また、上記の多価アルコール(b2)の含有量は、PVA系樹脂(A)100重量部に対して、1~40重量部であることが好ましく、特に好ましくは5~35重量部、更に好ましくは10~30重量部である。かかる多価アルコール(b2)の含有割合が多すぎると水溶性フィルムが柔らかくなりすぎてブロッキングが生じやすくなる傾向があり、少なすぎると水溶性フィルムが硬くなりすぎる傾向があるとともに低湿環境下でもろくなる傾向がある。

[0071] 更に、上記の多価アルコール(b3)の含有量は、PVA系樹脂(A)100重量部に対して、0.5~20重量部であることが好ましく、特に好ましくは2~15重量部、更に好ましくは3~10重量部である。かかる多価アルコール(b3)の含有割合が少なすぎると成形性が低下する傾向があり、多すぎると耐ピンホール性が低下する傾向がある。

[0072] そして、可塑剤(B)に含有させる3種類の多価アルコール(b1)、(b2)、(b3)の相互の割合については、まず、多価アルコール(b1)、(b2)、(b3)の合計量に対する多価アルコール(b3)の含有割合

(X) が、15重量%以下でなければならない。すなわち、上記多価アルコール (b3) の含有割合 (X) が大きすぎると、常温時と高温時の状態変化が大きくなり耐ピンホール性および耐破袋性が低下するおそれがあるからである。上記含有割合 (X) は、なかでも、成形容易性、耐ピンホール性および耐破袋性の点から、0.5~15重量%であることが好ましく、特に好ましくは2~14重量%、更に好ましくは4~13重量%である。

[0073] なお、上記多価アルコール (b2) の含有量は、柔軟性の点から、他の多価アルコール (b1) および (b3) の各々の含有量に比べて多いことが好ましく、特に多価アルコール (b1)、(b2)、(b3) の合計量に対する含有割合が50重量%以上であることが好ましい。

[0074] また、上記の多価アルコール (b1) に対する多価アルコール (b3) の含有割合 (b3/b1) は、重量比で0.02~8であることが好ましく、特に好ましくは0.05~5、更に好ましくは0.1~3である。かかる含有割合が小さすぎると成形性が低下する傾向があり、逆に、上記含有割合が大きすぎると耐ピンホール性および耐破袋性が低下する傾向がある。

[0075] 更に、上記の多価アルコール (b2) に対する多価アルコール (b3) の含有割合 (b3/b2) は、重量比で0.02~8であることが好ましく、特に好ましくは0.05~5であり、更に好ましくは0.1~3である。かかる含有割合が小さすぎると水溶性フィルムが柔らかくなり破袋するおそれがあり、逆に、上記含有割合が大きすぎると耐ピンホール性および耐破袋性が低下する傾向がある。

[0076] 本発明の水溶性フィルムにおいては、必要に応じて、更に、フィラー (C) や界面活性剤 (D) 等を含有させることができる。

[0077] 上記フィラー (C) は、耐ブロッキング性の目的で含有されるものであり、具体例としては、無機フィラーや有機フィラーがあげられ、なかでも有機フィラーが好適に用いられる。そして、フィラー (C) の平均粒子径は、0.1~50 μm であることが好ましく、特に好ましくは0.5~40 μm である。なお、上記平均粒子径は、例えば、レーザー回折式粒度分布測定装置

等で測定することができる。

[0078] かかる無機フィラーとしては、その平均粒子径が1～10 μm であることが好ましく、かかる平均粒子径が小さすぎると水溶性フィルムの水中への分散性の効果が少ない傾向があり、大きすぎると水溶性フィルムが成形加工で引き伸ばされた際にピンホールとなったり、外観が低下する傾向がある。

[0079] 無機フィラーの具体例としては、例えば、タルク、クレー、二酸化ケイ素、ケイ藻土、カオリン、雲母、アスベスト、石膏、グラファイト、ガラスバルーン、ガラスビーズ、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸アンモニウム、亜硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、ウィスカー状炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドーソナイト、ドロマイト、チタン酸カリウム、カーボンブラック、ガラス繊維、アルミナ繊維、ポロン繊維、加工鋳物繊維、炭素繊維、炭素中空球、ベントナイト、モンモリロナイト、銅粉、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸亜鉛、硫酸銅、硫酸鉄、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、硫酸アルミニウムカリウム、硝酸アンモニウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸アルミニウム、塩化アンモニウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、リン酸ナトリウム、クロム酸カリウム等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0080] 有機フィラーとしては、その平均粒子径が0.5～50 μm であることが好ましく、特に好ましくは1～40 μm 、更に好ましくは2～30 μm 、殊に好ましくは3～25 μm である。かかる平均粒子径が小さすぎるとコストが高くなる傾向があり、大きすぎると水溶性フィルムが成形加工で引き伸ばされた際にピンホールとなる傾向がある。

[0081] かかる有機フィラーとしては、例えば、澱粉、メラミン系樹脂、ポリメチル（メタ）アクリレート系樹脂、ポリスチレン系樹脂の他、ポリ乳酸等の生分解性樹脂等があげられる。有機フィラーとして、特にポリメチル（メタ）アクリレート系樹脂、ポリスチレン系樹脂、澱粉等の生分解性樹脂が好適に用いられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

- 。
- [0082] 上記の澱粉としては、例えば、生澱粉（トウモロコシ澱粉、馬鈴薯澱粉、甘藷澱粉、コムギ澱粉、キッサバ澱粉、サゴ澱粉、タピオカ澱粉、モロコシ澱粉、コメ澱粉、マメ澱粉、クズ澱粉、ワラビ澱粉、ハス澱粉、ヒシ澱粉等）、物理的変性澱粉（ α -澱粉、分別アミロース、湿熱処理澱粉等）、酵素変性澱粉（加水分解デキストリン、酵素分解デキストリン、アミロース等）、化学分解変性澱粉（酸処理澱粉、次亜塩素酸酸化澱粉、ジアルデヒド澱粉等）、化学変性澱粉誘導体（エステル化澱粉、エーテル化澱粉、カチオン化澱粉、架橋澱粉等）等があげられる。なかでも入手の容易さや経済性の点から、生澱粉、とりわけトウモロコシ澱粉、コメ澱粉を用いることが好ましい。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。
- [0083] 上記フィラー（C）の含有量については、PVA系樹脂（A）100重量部に対して1～30重量部であることが好ましく、特に好ましくは2～25重量部、更に好ましくは2.5～20重量部である。かかる含有量が少なすぎると耐ブロッキング性が低下する傾向があり、多すぎると水溶性フィルムが成形加工で引き伸ばされた際にピンホールとなる傾向がある。
- [0084] また、本発明の任意成分である界面活性剤（D）は、水溶性フィルム製造時のキャスト面からの剥離性改善の目的で用いられるもので、通常、ノニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤があげられる。ノニオン界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルノニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸エステルモノエタノールアミン塩、ポリオキシエチレンラウリルアミノエーテル、ポリオキシエチレンステアリルアミノエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアミノエーテル等があげられる。なかでも、

製造安定性の点でポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸エステルモノエタノールアミン塩、ポリオキシエチレンラウリルアミノエーテルが好適である。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0085] かかる界面活性剤(D)の含有量については、PVA系樹脂(A)100重量部に対して0.01~3重量部であることが好ましく、特に好ましくは0.1~2.5重量部、更に好ましくは0.5~2重量部である。かかる含有量が少なすぎると製膜装置のキャスト面と製膜した水溶性フィルムとの剥離性が低下して生産性が低下する傾向があり、多すぎると水溶性フィルムを包装体とする場合に実施するシール時の接着強度が低下する等の不都合を生じる傾向がある。

[0086] なお、本発明の水溶性フィルムにおいては、発明の目的を阻害しない範囲で、更に他の水溶性高分子(例えば、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、デキストリン、キトサン、キチン、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等)や、香料、防錆剤、着色剤、増量剤、消泡剤、紫外線吸収剤、流動パラフィン類、蛍光増白剤、苦味成分(例えば、安息香酸デナトニウム等)等を含有させることも可能である。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0087] また、本発明の水溶性フィルムにおいては、黄変抑制の点で酸化防止剤を配合することが好ましい。かかる酸化防止剤としては、例えば、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸カルシウム、亜硫酸アンモニウム等の亜硫酸塩、酒石酸、アスコルビン酸、チオ硫酸ナトリウム、カテコール、ロンガリット等があげられ、なかでも亜硫酸塩、特に亜硫酸ナトリウムが好ましい。かかる配合量はPVA系樹脂(A)100重量部に対して0.1~10重量部であることが好ましく、特に好ましくは0.2~5重量部、更に好ましくは0.3~3重量部である。

[0088] 本発明の水溶性フィルムは、例えば、つぎのようにして得ることができる。すなわち、上記PVA系樹脂(A)および可塑剤(B)、必要に応じて更に、フィラー(C)および界面活性剤(D)等を含有してなる樹脂組成物を

、水を用いて溶解または分散して製膜原料とする。そして、この製膜原料を製膜することにより、目的とする水溶性フィルムを得る。かかる製膜の方法としては、例えば、溶融押出法や流延法等の方法を採用することができ、膜厚の精度の点で流延法が好ましい。

[0089] 上記流延法による製膜は、例えば、以下のようにして行われる。まず、PVA系樹脂(A)(粉末)に水を加えてPVA系樹脂水溶液とし、更に可塑剤(B)および必要に応じてフィラー(C)、界面活性剤(D)等の配合物を加え、樹脂組成物の水分散液または水溶液を得る。あるいは、PVA系樹脂(A)、更に可塑剤(B)および各種配合物を含有した樹脂組成物に水を加えて樹脂組成物の水分散液または水溶液を得る。

[0090] かかる樹脂組成物の水分散液または水溶液の固形分濃度は、10~50重量%であることが好ましく、特に好ましくは15~40重量%、更に好ましくは20~35重量%である。かかる濃度が低すぎると水溶性フィルムの生産性が低下する傾向があり、高すぎると粘度が高くなりすぎ、ドーブの脱泡に時間を要したり、水溶性フィルム製膜時にダイラインが発生したりする傾向がある。更に、エンドレスベルトやドラムロールの金属表面の温度が低すぎると乾燥に時間がかかる傾向があり、高すぎると製膜時に発泡する傾向がある。

[0091] 上記樹脂組成物の溶解方法としては、通常、常温溶解、高温溶解、加圧溶解等が採用され、なかでも、未溶解物が少なく、生産性に優れる点から高温溶解、加圧溶解が好ましい。溶解温度は、高温溶解の場合、通常80~100℃、好ましくは90~100℃であり、加圧溶解の場合、通常80~130℃、好ましくは90~120℃である。溶解時間としては、通常1~20時間、好ましくは2~15時間、特に好ましくは3~10時間である。溶解時間が短すぎると未溶解物が残る傾向にあり、長すぎると生産性が低下する傾向にある。

[0092] また、溶解工程において、攪拌翼としては、例えば、パドル、フルゾーン、マックスブレンド、ツイスター、アンカー、リボン、プロペラ等があげら

れる。

更に、溶解した後、得られたPVA系樹脂水溶液に対して脱泡処理が行われるが、かかる脱泡方法としては、例えば、静置脱泡、真空脱泡、二軸押出脱泡等があげられる。なかでも静置脱泡、二軸押出脱泡が好ましい。そして、例えば静置脱泡の場合、その温度としては、通常50～100℃、好ましくは70～95℃であり、脱泡時間は、通常2～30時間、好ましくは5～20時間である。

[0093] そして、上記水分散液または水溶液からなる製膜原料を、T-ダイ等のスリットを通過させ、エンドレスベルトやドラムロールの金属表面やポリエチレンテレフタレートフィルム等のプラスチック基材表面等のキャスト面に流延し、乾燥し、必要に応じて更に熱処理することにより製膜する。このようにして、本発明の水溶性フィルムを得ることができる。好ましい製膜条件は、以下のとおりである。

[0094] まず、PVA系樹脂組成物の水分散液または水溶液における吐出部の温度は、60～98℃であることが好ましく、特に好ましくは70～95℃である。かかる温度が低すぎると乾燥時間が長くなり生産性が低下する傾向があり、高すぎると発泡等が生じる傾向がある。

[0095] また、製膜に際して、製膜速度は3～80m/分であることが好ましく、特に好ましくは5～60m/分、更に好ましくは8～50m/分である。そして、熱処理においては、熱ロールを用いて処理を行うこともできるが、その他、フローティングや遠赤外線処理等もあげられる。とりわけ、熱ロールによる熱処理が生産性の点で好ましい。熱処理温度としては、50～150℃であることが好ましく、特に好ましくは70～130℃であり、熱処理時間としては、1～60秒間であることが好ましく、特に好ましくは3～50秒間、更に好ましくは5～40秒間である。

[0096] また、アプリケーターを用いて、樹脂組成物の水分散液または水溶液をポリエチレンテレフタレートフィルムやポリエチレンフィルム等のプラスチック基材あるいは金属基材上にキャストし、乾燥させることにより、水溶性フ

ィルムを得ることもできる。

[0097] そして、上記製膜は、例えば、10～35℃、特に15～30℃の環境下にて行うことが好ましい。なお、湿度については、通常70%RH以下である。

[0098] このようにして得られる、本発明の水溶性フィルムの厚みは、用途等により適宜選択されるものであるが、好ましくは10～120μm、特に好ましくは30～110μm、更に好ましくは45～100μmである。かかる厚みが薄すぎるとフィルムの機械的強度が低下する傾向があり、厚すぎると水への溶解速度が遅くなる傾向があり、製膜効率も低下する傾向がある。

[0099] また、上記水溶性フィルムの幅も、用途等により適宜選択されるものであるが、好ましくは300～5000mm、特に好ましくは500～4000mm、更に好ましくは800～3000mmである。かかる幅が狭すぎると生産効率が低下する傾向があり、広すぎると弛みや膜厚の制御が困難になる傾向がある。

[0100] 更に、上記水溶性フィルムの長さも、用途等により適宜選択されるものであるが、好ましくは500～20000m、特に好ましくは800～15000m、更に好ましくは1000～10000mである。かかる長さが短すぎると上記フィルムの切り替えに手間を要する傾向があり、長すぎると巻き締めによる外観不良や重量が重くなりすぎる傾向がある。

[0101] また、上記水溶性フィルムの表面はプレーンであってもよいが、耐ブロッキング性、加工時の滑り性、製品同士の密着性軽減、および外観の点から、上記フィルムの片面あるいは両面にエンボス模様、微細凹凸模様、特殊彫刻柄、等の凹凸加工を施しておくことも好ましい。

かかる凹凸加工に際しては、加工温度は、通常60～150℃であり、好ましくは80～140℃である。加工圧力は、通常2～8MPa、好ましくは3～7MPaである。加工時間は、上記加工圧力、製膜速度にもよるが、通常0.01～5秒であり、好ましくは0.1～3秒である。

また、必要に応じて、凹凸加工処理の後に、熱によるフィルムの意図しな

い延伸を防止するために、冷却処理を施してもよい。

[0102] そして、本発明においては、得られた水溶性フィルムの含水率は、機械的強度やシール性の点で3～15重量%であることが好ましく、特に好ましくは5～14重量%、更に好ましくは6～13重量%である。かかる含水率が低すぎるとフィルムが硬くなりすぎる傾向があり、高すぎるとブロッキングが生じやすくなる傾向がある。かかる含水率に調整するに際しては、乾燥条件や調湿条件を適宜設定することにより達成することができる。

なお、上記含水率は、JIS K 6726 3.4に準拠して測定され、得られた揮発分の値を含水率とする。

[0103] 本発明において、得られた水溶性フィルムは、芯管(S1)に巻き取ることによりフィルムロールとすることができる。得られたフィルムロールは、そのまま製品として供給することもできるが、好ましくは所望サイズのフィルム幅に見合った長さの芯管(S2)に巻き取り、フィルムロールとして供給する。

[0104] 水溶性フィルムを巻き取る芯管(S1)は円筒状のもので、その材質は金属、プラスチック等、適宜選択できるが、堅牢性、強度の点で金属であることが好ましい。

芯管(S1)の内径は、3～30cmが好ましく、より好ましくは10～20cmである。

芯管(S1)の肉厚は、1～30mmが好ましく、より好ましくは2～25mmである。

芯管(S1)の長さは、上記フィルムの幅より長くすることが必要で、フィルムロールの端部から1～50cm突出するようにするのが好ましい。

[0105] また、芯管(S2)は円筒状のもので、その材質は紙や金属、プラスチック等、適宜選択できるが、軽量化および取扱いの点で紙であることが好ましい。

芯管(S2)の内径は、3～30cmが好ましく、より好ましくは10～20cmである。

芯管（S2）の肉厚は、1～30mmが好ましく、より好ましくは3～25mmである。

芯管（S2）の長さは、製品として用意された水溶性フィルムのフィルム幅と同等あるいはそれ以上の長さのものであればよく、好ましくは同等～50cm長いものである。

[0106] なお、水溶性フィルムを芯管（S2）に巻き取る際には、水溶性フィルムに対し、所望の幅にスリットを入れることが好ましい。かかるスリットの形成には、シェア刃やレザー刃等を用いるが、好ましくはシェア刃でスリットを形成することが、スリット断面の平滑性の点で好ましい。

[0107] そして、本発明の水溶性フィルムをロール状に巻き取ったもの（この状態のものを、以下「フィルムロール」という）は、水蒸気バリア性樹脂からなるカバーフィルムで包装することが好ましい。かかるカバーフィルムとしては特に限定されないが、透湿度が $10\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ hr}$ （JIS Z 0208に準じて測定）以下のものが使用可能である。具体例としては、例えば、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリ塩化ビニリデンコートポリプロピレン、ガラス蒸着ポリエステル等の単層フィルム、あるいはこれらの積層フィルム、または割布、紙、不織布との積層フィルム等があげられる。積層フィルムとしては、例えば、ガラス蒸着ポリエステルとポリエチレンの積層フィルム、ポリ塩化ビニリデンコートポリプロピレンとポリエチレンの積層フィルム等があげられる。

[0108] かかるカバーフィルムは、帯電防止処理をしておくことも異物の混入を防ぐ点で好ましく、帯電防止剤はフィルムに練り込まれていても、表面にコーティングされていてもよい。練り込みの場合は樹脂に対して0.01～5重量%程度、表面コーティングの場合は $0.01\sim 1\text{ g/m}^2$ 程度の帯電防止剤が使用される。

帯電防止剤としては、例えば、アルキルジエタノールアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、高級脂肪酸アルカノールアミド、ソルビタン脂肪酸エステル等が使用される。

[0109] つぎに、上記カバーフィルムで包装されたフィルムロールを、更にアルミニウム素材からなる包装フィルムを包装することが好ましい。かかる包装フィルムとしては、アルミニウム箔、アルミニウム箔と耐湿性プラスチックフィルムの積層フィルム（例えばアルミニウム箔とポリエチレンフィルムの積層フィルム）、アルミニウム蒸着フィルムと耐湿性プラスチックフィルムの積層フィルム（例えばアルミニウム蒸着ポリエステルフィルムとポリエチレンフィルムの積層フィルム）、アルミナ蒸着フィルムと耐湿性プラスチックフィルムの積層フィルム（例えばアルミナ蒸着ポリエステルフィルムとポリエチレンフィルムの積層フィルム）等があげられ、本発明では特に、アルミニウム箔とポリオレフィンフィルムの積層フィルム、アルミニウム蒸着フィルムとポリオレフィンフィルムの積層フィルムが有用で、特に延伸ポリプロピレンフィルム／ポリエチレンフィルム／アルミニウム箔／ポリエチレンフィルムの構成よりなる積層フィルム、延伸ポリプロピレンフィルム／低密度ポリエチレンフィルム／アルミニウム箔の構成よりなる積層フィルム等が有用である。

包装に当たっては内側の水蒸気バリア性樹脂からなるカバーフィルム、外側のアルミニウム素材からなる包装フィルムで順次包装を行い、幅方向に余った部分を芯管に押し込めばよい。

[0110] 上記フィルムロールには、端部の傷付きやゴミ等の異物の付着を防止するため、フィルムロールに直接、あるいは包装フィルムで包装した上から、フィルムロールの両端部に芯管貫通孔をもつ保護パッドを装着させることができる。

保護パッドの形状は、フィルムロールにあわせて、円盤状のシート、フィルムが実用的である。保護効果を顕著にするため発泡体、織物状、不織布状等の緩衝機能を付加させるのがよい。また、湿気からフィルムロールを守るため乾燥剤を別途封入したり、前記保護パッドに積層または混入したりしておくこともできる。

保護パッドの素材はプラスチックが有利であり、その具体例としては、例

例えば、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリ塩化ビニル等があげられる。

- [0111] また、上記乾燥剤入りの保護パッドとしては、例えば、塩化カルシウム、シリカゲル、モレキュラーシーブス、糖類、特に浸透圧の高い糖類、吸水性樹脂等の乾燥剤または吸水剤を天然セルロース類、合成セルロース類、ガラスクロス、不織布等の成形可能な材料に分散、含浸、塗布乾燥した吸湿層としたものや、これら乾燥剤または吸水剤を上記の成形可能な材料やポリエステルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、テフロン（登録商標）フィルム等の熱可塑性樹脂フィルムでサンドイッチ状に挟んだりしたものがあげられる。

市販されているシート状乾燥剤の例としては、アイディ社製の「アイディシート」や品川化成社製の「アローシート」、「ゼオシート」、ハイシート工業社製の「ハイシートドライ」等がある。

- [0112] かかる手段によって包装されたフィルムロールは、芯管の両端突出部にブラケット（支持板）を設けたり、該両端突出部を架台に載置したりして支えられ、接地することなく、いわゆる宙に浮いた状態で保管や輸送が行われることが好ましい。フィルムの幅が比較的小さい場合はブラケットが、フィルムの幅が比較的大きい場合は架台が使用される。

ブラケットはベニヤ板やプラスチック板からなるものであり、その大きさはブラケットの四辺がフィルムロールの直径より大きいものであればよい。

- [0113] そして、前記フィルムロールの両端の芯管突出部に一对のブラケットを互いに向かい合うように直立して配置、嵌合させフィルムロールに設けられる。嵌合は、ブラケットの中央部に芯管直径よりやや大きめのくりぬき穴を設けたり、芯管が挿入しやすいようにブラケットの上部から中心部までU字型にくりぬかれたりしていてもよい。

- [0114] ブラケットで支持されたフィルムロールは段ボール箱等のカートンに収納されて保管や輸送がなされるが、収納時の作業を円滑にするため矩形のブラケットを使用するときはその四隅を切り落としておくことが好ましい。

また、上記一対のブラケットがぐらつかないように、両者を結束テープで固定するのが有利であり、そのときテープの移動や弛みが起こらないようにブラケットの側面（厚み部分）にテープ幅と同程度のテープズレ防止溝を設けておくのも実用的である。

[0115] 包装したフィルムロールの保管または輸送にあたっては、極端な高温や低温、低湿度、高湿度条件を避けるのが望ましく、具体的には温度10～30℃、湿度40～75%RHであるのがよい。

[0116] このように、本発明の水溶性フィルムは、様々な形態で提供することができる。そして、その用途は、特に限定されるものではないが、なかでも、各種の包装用途等に有用であり、とりわけ薬剤等のユニット包装用途に有用である。薬剤としては、特に制限はなく、アルカリ性、中性、酸性のいずれであってもよく、薬剤の形状も顆粒、錠剤、粉体、粉末、液状等いずれの形状でもよい。特に、水に溶解または分散させて用いる、液体洗剤等の液体薬剤を包装するのに有用である。

[0117] 液体薬剤としては、水に溶解または分散させた時のpH値が6～12であることが好ましく、特に7～11が好ましく、液体薬剤の水分量が15重量%以下であることが好ましく、特に好ましくは0.1～10重量%、更に好ましくは0.1～7重量%であり、フィルムがゲル化したり不溶化することがなく水溶性に優れることとなる。

なお、上記pH値は、JIS K 3362 8.3に準拠して測定される。また、水分量は、JIS K 3362 7.21.3に準じて測定される。

[0118] 上記液体薬剤としては、衣料等の洗濯や食器等の洗浄等、各種の洗浄や殺菌、表面仕上げ等に用いられる液状の薬剤があげられる。具体的には、例えば、液体洗剤、柔軟仕上げ剤、芳香仕上げ剤、漂白・殺菌剤等があげられ、なかでも、液体洗剤に用いることが好適である。

[0119] <薬剤包装体>

本発明の薬剤包装体は、水溶性フィルムからなる包装体内に液体薬剤が内

包されてなるものである。そして、運搬や保存の際には液体薬剤を内包した形状を保持し、使用時（洗濯時等）には、水溶性フィルムからなる包装体が水と接触して溶解し、内包されている液体薬剤が水中に流出し拡散して対象物に薬剤が接触して薬効を発揮するようになっている。

[0120] 本発明の薬剤包装体の大きさは、通常長さ10～50mm、好ましくは20～40mmである。また、水溶性フィルムからなる包装体のフィルムの厚みは、通常10～120 μ m、好ましくは15～110 μ m、特に好ましくは20～100 μ mである。内包される液体薬剤の量は、通常5～50mL、好ましくは10～40mLである。

[0121] また、本発明の薬剤包装体は、その表面が、耐ブロッキング性、加工時の滑り性、製品（包装体）同士の密着性軽減、および外観の点から、水溶性フィルムからなる包装体の外表面に、エンボス模様や微細凹凸模様、特殊彫刻柄等の凹凸加工が施されたものであることが好ましいが、平滑であってもよい。

[0122] 本発明の水溶性フィルムを用いて、液体薬剤を包装して包装体とするに際しては、公知の方法を採用することができる。例えば、まず、水溶性フィルムを、多数の凹部が並ぶ型上に載置し、型を高温（例えば50～60 $^{\circ}$ C）に加熱して水溶性フィルムを軟化させる。そして、真空成形により水溶性フィルムを各凹部に沿わせて凹凸状に成形した後、上記水溶性フィルムの各凹部に、所定量ずつ計量された液体薬剤を充填し、その上に、もう一枚の水溶性フィルムを重ねる。そして、各凹部の開口をシールすることにより、液体薬剤が所定量ずつ密封された中間成形品を得る。そして、この中間成形品を脱型し、個別に裁断することにより、ユニット包装タイプの薬剤包装体を得ることができる。

[0123] なお、上記水溶性フィルム同士を重ねてシールするには、少なくとも一方の水溶性フィルムを加熱して軟化させた状態でシールする熱シールの他、水を用いた水シール、糊を用いた糊シール等があげられ、なかでも水を用いた水シールによる方法が汎用的で有利である。

実施例

[0124] 以下、実施例をあげて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

なお、例中「部」、「%」とあるのは、重量基準を意味する。

[0125] PVA系樹脂(A)として、以下のものを用意した。

・カルボキシル基変性PVA(A1) : 20℃における4%水溶液粘度22 mPa・s、平均ケン化度96モル%、マレイン酸モノメチルエステルによる変性量4.0モル%

・カルボキシル基変性PVA(A2) : 20℃における4%水溶液粘度22 mPa・s、平均ケン化度94モル%、マレイン酸モノメチルエステルによる変性量2.0モル%

・未変性PVA(A3) : 20℃における4%水溶液粘度18 mPa・s、平均ケン化度88モル%

[0126] 可塑剤(B)として、以下のものを用意した。

・多価アルコール(b1) : ソルビトール(融点95℃)

・多価アルコール(b2) : グリセリン(融点18℃)

・多価アルコール(b3) : トリメチロールプロパン(融点58℃)

[0127] フィラー(C)として、以下のものを用意した。

・シリカ(c1) : 平均粒子径8 μm

・澱粉(c2) : 平均粒子径20 μm

[0128] [実施例1]

PVA系樹脂(A)として、カルボキシル基変性PVA(A1)を90部と未変性PVA(A3)を10部、可塑剤(B)として、ソルビトール(b1)を13.5部、グリセリン(b2)を24部およびトリメチロールプロパン(b3)を5部、フィラー(C)として、シリカ(c1)(平均粒子径8 μm)を4部、界面活性剤(D)として、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸エステルモノエタノールアミン塩を2部および水を混合して、溶解処理をし、フィラーが分散したPVA水溶液(固形分濃度25%)を

得た。

得られたPVA水溶液を80℃にて脱泡し、40℃まで放冷した。そのPVA水溶液をポリエチレンテレフタレートフィルム上に流延し、3mの乾燥室(105℃)の中を0.350m/分の速度で通過させ乾燥し、厚み89μmの水溶性フィルムを得た。

[0129] [実施例2、比較例1～3]

表1に示すように変更した以外は、実施例1と同様にして、実施例1とは組成等の異なる4種類の水溶性フィルムを得た。

[0130] 得られた各水溶性フィルムについて、以下の方法により、フィルム温度が23℃の時と60℃の時の引張貯蔵弾性率(E_{23} 、 E_{60})をそれぞれ測定し、23℃と60℃の温度間での引張貯蔵弾性率の変化率 Y (E_{23}/E_{60})を算出して評価した。その結果を後記の表1に示す。

[0131] <引張貯蔵弾性率(E_{23})、(E_{60})の測定方法>

対象とする水溶性フィルムの幅方向における中央部から、フィルムを縦2cm、横5mmに切り出し、80℃で真空乾燥した後、五酸化ニリンにて更に乾燥し、測定試験サンプルを調製した。得られた測定試験サンプルを、動的粘弾性測定装置「EVA-225」を用いて、測定周波数10Hz、-70℃から180℃まで昇温速度5℃/minでフィルムを昇温しながら、連続的に引張貯蔵弾性率を測定し、23℃での引張貯蔵弾性率(E_{23})および60℃での引張貯蔵弾性率(E_{60})を測定した。

[0132] <23℃と60℃における弾性率の変化率(Y)の算出方法>

上記のようにして測定された23℃での引張貯蔵弾性率(E_{23})と60℃での引張貯蔵弾性率(E_{60})を用いて、その変化率(Y)を下記の式(1)により算出した。

$$Y = E_{23} / E_{60} \quad \dots (1)$$

[0133]

[表1]

(重量部)

		実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3
PVA系樹脂 (A)	カルボキシシル基変性P VA(A1)	90	90	90	90	--
	カルボキシシル基変性P VA(A2)	--	--	--	--	100
可塑剤 (B)	未変性PVA(A3)	10	10	10	10	--
	ソルビトール (b1)	13.5	15	20	12.5	--
	グリセリン (b2)	24	20	20	18.8	16
	トリメチロールプロパ ン (b3)	5	5	--	6.3	10
水溶性フ ィルムの 特徴	シリカ (c1)	4	--	4	4	--
	澱粉 (c2)	--	8	--	--	8
(b1)、(b2)、(b3)の合計量に対する (b3)の含有割合X (%)		11.8	12.5	--	16.8	38
厚み (μm)		89	91	87	90	91
引張貯蔵弾性率 (23°C) E ₂₃ (MPa)		1530	1790	2370	1970	2150
引張貯蔵弾性率 (60°C) E ₆₀ (MPa)		59.9	75.2	82.9	66.8	74.9
引張貯蔵弾性率の変化率Y (E ₂₃ /E ₆₀)		25.5	23.8	28.6	29.5	28.7

[0134] 上記表1の結果より、可塑剤 (B) において、多価アルコール (b3) の、(b1) + (b2) + (b3) に対する含有割合Xが15%以下に設計されている実施例1、2のフィルムは、引張貯蔵弾性率の変化率Yが小さく抑えられている。したがって、常態時と成形時での温度変化の影響も受けにく

いフィルムであり、耐ピンホール性や耐破袋性に優れたものとなることがわかる。一方、多価アルコール（b 3）を含有しない比較例 1 や、多価アルコール（b 1）を含有しない比較例 3、多価アルコール（b 3）の含有割合 X が 15% より大きい比較例 2 のフィルムは、いずれも、引張貯蔵弾性率の変化率 Y が大きく、使用時にピンホールや破袋を生じやすいものであることがわかる。かかる結果より、実施例の水溶性フィルムは、例えば、液体洗剤を包装して薬剤包装体とする場合にも耐ピンホール性や耐破袋性にも優れた薬剤包装体を製造することができ、得られた薬剤包装体はフィルムがゲル化したり不溶化したりすることがなく、良好な薬剤包装体となることがわかる。

[0135] 上記実施例においては、本発明における具体的な形態について示したが、上記実施例は単なる例示にすぎず、限定的に解釈されるものではない。当業者に明らかな様々な変形は、本発明の範囲内であることが企図されている。

産業上の利用可能性

[0136] 本発明の水溶性フィルムは、優れた水溶性と包装体にする際の成形容易性を有し、しかも水溶性フィルムの温度変化に伴う引張貯蔵弾性率の変化が小さく、耐ピンホール性や耐破袋性に優れている。とりわけ、液体洗剤等の液体を包装した包装体とした状態であっても安定した形状を維持することのできる、優れた水溶性フィルムであり、各種の包装用途に用いることができ、特に薬剤、とりわけ液体洗剤等の液体薬剤等のユニット包装用途に有用である。

請求の範囲

- [請求項1] ポリビニルアルコール系樹脂（A）および可塑剤（B）を含有してなる水溶性フィルムであって、上記可塑剤（B）が、融点が80℃以上である多価アルコール（b1）、融点が50℃以下である多価アルコール（b2）および融点が50℃より大きく80℃未満である多価アルコール（b3）を含有し、上記多価アルコール（b1）、上記多価アルコール（b2）および上記多価アルコール（b3）の合計量に対する上記多価アルコール（b3）の含有割合（X）が15重量%以下であることを特徴とする水溶性フィルム。
- [請求項2] 上記ポリビニルアルコール系樹脂（A）として、アニオン性基変性ポリビニルアルコール系樹脂を含有することを特徴とする請求項1記載の水溶性フィルム。
- [請求項3] 上記ポリビニルアルコール系樹脂（A）として、アニオン性基変性ポリビニルアルコール系樹脂および未変性ポリビニルアルコールを含有することを特徴とする請求項1または2記載の水溶性フィルム。
- [請求項4] 上記可塑剤（B）の含有量が、上記ポリビニルアルコール系樹脂（A）100重量部に対して25重量部以上であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の水溶性フィルム。
- [請求項5] 上記多価アルコール（b1）に対する上記多価アルコール（b3）の含有割合（ $b3/b1$ ）が、重量比で0.02～8であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の水溶性フィルム。
- [請求項6] 上記多価アルコール（b2）に対する上記多価アルコール（b3）の含有割合（ $b3/b2$ ）が、重量比で0.02～8であることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の水溶性フィルム。
- [請求項7] 上記水溶性フィルムの含水率が3～15重量%であることを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載の水溶性フィルム。
- [請求項8] 薬剤包装に用いることを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載の水溶性フィルム。

[請求項9] 請求項1～8いずれか一項に記載の水溶性フィルムを貼り合わせた包装体と、上記包装体に内包された液体薬剤とを含有することを特徴とする薬剤包装体。

[請求項10] 上記液体薬剤が、水に溶解または分散させた時のpH値が6～12で、上記液体薬剤の水分量が15重量%以下であることを特徴とする請求項9記載の薬剤包装体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/046198

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int.Cl. C08L29/04 (2006.01) i, B65D65/46 (2006.01) i, C08J5/18 (2006.01) i,
 C08K5/053 (2006.01) i
 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)
 Int.Cl. C08L29/04, B65D65/46, C08J5/18, C08K5/053

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2016/160116 A1 (MONOSOL, LLC) 06 October 2016, claims, paragraphs [0047]-[0060], [0071]-[0079], [0102], [0103], [0195]-[0199], examples & US 2016/0280869 A1	1-10
A	WO 2016/061026 A1 (MONOSOL, LLC) 21 April 2016, claims, examples & JP 2017-531088 A & US 2017/0233539 A1 & EP 3207082 A1 & KR 10-2017-0068556 A & CN 107001754 A & TW 201620978 A	1-10
A	WO 2016/061054 A1 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 21 April 2016, claims, examples & JP 2017-533304 A & US 2016/0102279 A1 & EP 3207084 A1 & CA 2962807 A & CN 106795353 A & KR 10-2017-0054474 A	1-10
A	JP 2016-503121 A (MONOSOL, LLC) 01 February 2016, claims, examples & US 2014/0199460 A1, claims, examples & WO 2014/110356 A1 & EP 2943075 A1 & TW 201440664 A & CA 2897577 A & AU 2014205288 A & KR 10-2015-0130981 A & CN 105188403 A	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 01 March 2018 (01.03.2018)	Date of mailing of the international search report 13 March 2018 (13.03.2018)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/046198

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-161823 A (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 10 June 2004, claims, examples & US 2004/0092635 A1, claims, examples & EP 1418196 A1	1-10
P, A	WO 2017/043505 A1 (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 16 March 2017, claims, examples & WO 2017/043506 A1 & WO 2017/043507 A1 & WO 2017/043508 A1 & WO 2017/043509 A1 & WO 2017/043510 A1 & WO 2017/043511 A1 & WO 2017/043512 A1 & WO 2017/043513 A1 & WO 2017/043514 A1	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L29/04(2006.01)i, B65D65/46(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08K5/053(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L29/04, B65D65/46, C08J5/18, C08K5/053

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2016/160116 A1 (MONOSOL, LLC) 2016.10.06, claims, [0047] - [0060], [0071] - [0079], [0102], [0103], [0195] - [0199], examples & US 2016/0280869 A1	1-10
A	WO 2016/061026 A1 (MONOSOL, LLC) 2016.04.21, claims, examples & JP 2017-531088 A & US 2017/0233539 A1 & EP 3207082 A1 & KR 10-2017-0068556 A & CN 107001754 A & TW 201620978 A	1-10

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- | | |
|--|---|
| 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの | 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの |
| 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの | 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの |
| 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) | 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの |
| 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | 「&」 同一パテントファミリー文献 |
| 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | |

国際調査を完了した日

01.03.2018

国際調査報告の発送日

13.03.2018

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大▲わき▼ 弘子

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

3346

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2016/061054 A1 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 2016. 04. 21, claims, examples & JP 2017-533304 A & US 2016/0102279 A1 & EP 3207084 A1 & CA 2962807 A & CN 106795353 A & KR 10-2017-0054474 A	1-10
A	JP 2016-503121 A (モノソル リミテッド ライアビリティ カン パニー) 2016. 02. 01, 特許請求の範囲、実施例 & US 2014/0199460 A1; claims, examples & WO 2014/110356 A1 & EP 2943075 A1 & TW 201440664 A & CA 2897577 A & AU 2014205288 A & KR 10-2015-0130981 A & CN 105188403 A	1-10
A	JP 2004-161823 A (日本合成化学工業株式会社) 2004. 06. 10, 特許 請求の範囲、実施例 & US 2004/0092635 A1 ; claims, examples & EP 1418196 A1	1-10
P, A	WO 2017/043505 A1 (日本合成化学工業株式会社) 2017. 03. 16, 特許 請求の範囲、実施例 & WO 2017/043506 A1 & WO 2017/043507 A1 & WO 2017/043508 A1 & WO 2017/043509 A1 & WO 2017/043510 A1 & WO 2017/043511 A1 & WO 2017/043512 A1 & WO 2017/043513 A1 & WO 2017/043514 A1	1-10