

(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
2017年3月16日(16.03.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/043510 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 5/18 (2006.01) *C08K 5/053* (2006.01)
B65D 65/46 (2006.01) *C08L 29/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/076259
- (22) 国際出願日: 2016年9月7日(07.09.2016)
- (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 2015-179020 2015年9月11日(11.09.2015) JP
特願 2015-238634 2015年12月7日(07.12.2015) 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). 勝間 勝彦(KATSUMA Katsuhiko); 〒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 Yukihiro 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: WATER SOLUBLE FILM FOR LIQUID DETERGENT PACKAGING AND LIQUID DETERGENT PACKAGING BODY

(54) 発明の名称: 液体洗剤包装用水溶性フィルム及び液体洗剤包装体

(57) Abstract: A water soluble film for liquid detergent packaging that is a water soluble film which comprises a polyvinyl alcohol resin (A) and a polyhydric alcohol (X) and is for packaging a liquid detergent comprising a polyhydric alcohol (Y), wherein when x weight% represents the content ratio of the polyhydric alcohol (X) to the polyvinyl alcohol resin (A) and y weight% represents the content ratio of the polyhydric alcohol (Y) within the liquid detergent, the water soluble film satisfies the formula $x > y$. As a result, a water soluble film is obtained that can form an excellent packaging body and does not lose tension over time even in the form of a packaging body encasing a liquid detergent.

(57) 要約: ポリビニルアルコール系樹脂(A)及び多価アルコール(X)を含有してなる、多価アルコール(Y)を含有する液体洗剤の包装用水溶性フィルムであって、ポリビニルアルコール系樹脂(A)に対する多価アルコール(X)の含有割合をx重量%とし、液体洗剤中の多価アルコール(Y)の含有割合をy重量%としたときに、式: $x > y$ を満足する液体洗剤包装用水溶性フィルムである。このため、液体洗剤を包装して包装体とした状態であっても経時での水溶性フィルムの張りを損なわない、良好な包装体を形成し得る水溶性フィルムが得られる。

WO 2017/043510 A1

明 細 書

発明の名称：液体洗剤包装用水溶性フィルム及び液体洗剤包装体 技術分野

[0001] 本発明は、ポリビニルアルコール系樹脂（以下、ポリビニルアルコールをPVAと略記することがある。）を主成分として含有してなる液体洗剤包装用水溶性フィルムに関する。更に詳しくは、液体洗剤を包装して包装体とした状態であっても経時での水溶性フィルムの張りを損なわない、良好な包装体を形成し得る液体洗剤包装用水溶性フィルム、及び、それを用いた液体洗剤包装体に関するものである。

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、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包装用フィルムなどにも通常よく用いられる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] そして、従来より、PVA系樹脂の水溶性を生かして、農薬や洗剤等の各種薬剤を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。例えば、液体洗剤をPVA系樹脂のフィルムからなる袋に入れた薬剤のユニット包装においては、通常、20～30重量％程度の多価アルコールを含有する液体洗剤が袋内に封入されている。

[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（A）100重量部に対して、可塑剤（B）20～50重量部、フィラー（C）2～30重量部、界面活性剤（D

） 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] 上記特許文献1及び2に開示の水溶性フィルムは、水溶性に優れるものであり、液体洗剤などを包装した薬剤包装体として用いることができる。しかし、上記水溶性フィルムは、包装体として保管する場合に、経時において水溶性フィルムの張りがなくなり、見た目及び触感の良くない包装体となってしまうことがある。そのため、経時においても水溶性フィルムの張りを損なわない、良好な包装体を形成し得る水溶性フィルムが望まれるものであった。

また、内包する液体洗剤の組成と水溶性フィルムの組成との関係によっても、水溶性フィルムの張りに影響を及ぼすものと考えられるところ、上記特許文献1及び2では、かかる関係については全く考慮されていないものであった。

[0007] そこで、本発明ではこのような背景下において、液体洗剤を包装して包装体とした状態であっても経時での水溶性フィルムの張りを損なわない、良好な包装体を形成し得る液体洗剤包装用水溶性フィルム、及び、前記水溶性フィルムで液体洗剤が包装されてなる液体洗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

[0008] しかるに、本発明者等はかかる事情に鑑み鋭意研究した結果、PVA系樹脂と多価アルコールを含有してなる液体洗剤包装用水溶性フィルムにおいて、PVA系樹脂に対する多価アルコールの含有割合を、液体洗剤中の多価ア

ルコールの含有割合より大きくすることにより、液体洗剤を包装して包装体とした状態であっても経時での水溶性フィルムの張りを損なわない、良好な包装体を形成し得る水溶性フィルムを得ることができることを見出した。

[0009] 即ち、本発明の要旨は、PVA系樹脂（A）及び多価アルコール（X）を含有してなる、多価アルコール（Y）を含有する液体洗剤の包装用水溶性フィルムであって、PVA系樹脂（A）に対する多価アルコール（X）の含有割合を x 重量%とし、液体洗剤中の多価アルコール（Y）の含有割合を y 重量%としたときに、下式（1）を満足することを特徴とする液体洗剤包装用水溶性フィルムに関するものである。

$$x > y \quad \cdots (1)$$

[0010] 液体洗剤包装体によっては、経時において包装体を形成する水溶性フィルムの張りが失われるものがある。その原因は、液体洗剤中の成分、主に多価アルコールが水溶性フィルム中に移行することで、水溶性フィルムが伸長し、張りを失ってしまうことにあると考えたものであり、これに対して、本発明において、水溶性フィルム中の可塑剤に含まれる多価アルコールの含有割合を液体洗剤中の多価アルコールの含有割合よりも大きくすることにより、液体洗剤から水溶性フィルムへ多価アルコールが移行せず、逆に水溶性フィルムから液体洗剤へ多価アルコールが移行することとなり、水溶性フィルムが収縮し、水溶性フィルムの張りが維持できるものと推察される。

[0011] 更に、本発明においては、上記液体洗剤包装用水溶性フィルムで、多価アルコール（Y）を含有する液体洗剤が包装されてなる液体洗剤包装体も提供するものである。

発明の効果

[0012] 本発明の液体洗剤包装用水溶性フィルムは、優れた水溶性を有するとともに、液体洗剤を包装して包装体とした状態であっても経時での水溶性フィルムの張りを損なわない、良好な包装体を形成し得る水溶性フィルムであり、特に液体洗剤のユニット包装用途に有用である。

[0013] そして、PVA系樹脂（A）に対する多価アルコール（X）の含有割合（

x) が 25 重量%以上であると、水溶性フィルムの張りに関して一層良好なものが得られる。

[0014] 液体洗剤中の多価アルコール (Y) の含有割合 (y) が、5～50 重量%であると、界面活性剤の析出および洗浄性の低下が抑制される。

[0015] PVA系樹脂 (A) が、アニオン性基変性 PVA系樹脂を含有するものであると、水に対する溶解性が向上することとなる。

[0016] 水溶性フィルムの含水率が 3～15 重量%であると、水溶性フィルムの良好な柔軟性が得られるとともに、ブロッキングの発生を抑制することができるようになる。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明について具体的に説明する。

本発明の液体洗剤包装用水溶性フィルムは、PVA系樹脂 (A) 及び多価アルコール (X) を含有してなるものである。詳しくは、本発明は、多価アルコール (Y) を含有する液体洗剤の包装に用いられる、PVA系樹脂 (A) 及び多価アルコール (X) を含有する液体洗剤包装用の水溶性フィルム (以下、PVA系フィルムと記載することがある。) である。

そして、PVA系樹脂 (A) に対する多価アルコール (X) の含有割合を x 重量%とし、液体洗剤中の多価アルコール (Y) の含有割合を y 重量%としたときに、下式 (1)、好ましくは下式 (2)、特に好ましくは下式 (3)、更に好ましくは下式 (4) を満足するものである。

[0018] $x > y \quad \dots (1)$

$x - y \geq 5 \quad \dots (2)$

$40 \geq x - y \geq 8 \quad \dots (3)$

$30 \geq x - y \geq 10 \quad \dots (4)$

[0019] 上記 x と y の差が小さすぎると、経時において水溶性フィルムの張りが損なわれることとなり、見た目及び触感も悪くなってしまう。なお、x と y の差が大きすぎると水溶性フィルムにテンションが掛かりすぎて破袋するおそれがある。

[0020] 上記 x と y の関係を満足させる方法としては、例えば、水溶性フィルム中の成分組成と液体洗剤中の成分組成を考慮して調整する方法があげられる。

[0021] まず、本発明で用いられる P V A 系フィルムに含有される P V A 系樹脂 (A) について説明する。

本発明で用いられる P V A 系樹脂 (A) としては、未変性 P V A や変性 P V A 系樹脂が挙げられる。

[0022] 本発明で用いる P V A 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、特には 82 ~ 99.9 モル%、更には 85 ~ 98.5 モル%、殊には 90 ~ 97 モル%であることが好ましく、かかる平均ケン化度が小さすぎると、包装対象の薬剤の pH によっては経時的に水溶性フィルム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。更に本発明において、特に P V A 系樹脂 (A) として、未変性 P V A 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、特には 82 ~ 99.9 モル%、更には 85 ~ 90 モル%であることが好ましい。一方、P V A 系樹脂 (A) として、変性 P V A 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、特には 85 ~ 99.9 モル%、更には 90 ~ 98 モル%であることが好ましい。さらに、P V A 系樹脂 (A) として、アニオン性基変性 P V A 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、特には 88 ~ 99 モル%、更には 90 ~ 97 モル%であることが好ましい。

[0023] また、本発明の P V A 系樹脂 (A) の重合度は一般的に水溶液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 ~ 50 mPa · s であることが好ましく、更には 10 ~ 45 mPa · s、特には 15 ~ 40 mPa · s であることが好ましい。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。また、未変性 P V A の 20℃における4重量%水溶液粘度は、5 ~ 50 mPa · s であること

が好ましく、更には10～45 mPa・s、特に15～40 mPa・sであることが好ましい。一方、変性PVA系樹脂の20℃における4重量%水溶液粘度は、5～50 mPa・sであることが好ましく、更には10～45 mPa・s、特に15～40 mPa・sであることが好ましい。

[0024] 尚、上記の平均ケン化度は、JIS K 6726 3.5に準拠して測定され、4重量%水溶液粘度は、JIS K 6726 3.11.2に準じて測定される。

[0025] 変性PVA系樹脂は、ノニオン性基変性PVA系樹脂、カチオン性基変性PVA系樹脂、アニオン性基変性PVA系樹脂等があげられる。中でも、本発明で用いる変性PVA系樹脂としては、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、リン酸基等が挙げられるが、耐薬品性及び経時安定性の点で、カルボキシル基、スルホン酸基、特にカルボキシル基が好ましい。

[0026] 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、更に好ましくは2～9モル%、特に好ましくは2～8モル%、殊に好ましくは3～7モル%であり、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、多すぎると変性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。

[0027] 本発明において、上記のPVA系樹脂(A)は、未変性PVA、変性PVA系樹脂をそれぞれ単独で用いることもできる。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などもできる。中でも、本発明においては、薬液耐久性の点で、PVA系樹脂(A)が変性PVA系樹脂、とりわけアニオン性基変性PVA系樹脂を含有することが好ましい。また、水溶性フィルムの経時的な張りの点で、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。

[0028] 変性PVA系樹脂と未変性PVAとを併用する場合において、変性PVA系樹脂と未変性PVAの含有割合（重量比）としては、95/5～60/40であることが好ましく、特には94/6～70/30、更には93/7～80/20であることが好ましい。かかる含有割合が小さすぎると可塑剤がブリードアウトする傾向があり、大きすぎるとブロッキングが生じやすい傾向がある。

[0029] 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、特に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、更には8～45mPa・s、特には12～40mPa・s、殊には15～35mPa・sであることが好ましい。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] 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。

[0031] 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挙げられるが、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。

[0032] 上記変性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、等ことにより製造することができる。

[0033] 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

の単量体として、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などの誘導体、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挙げられる。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、上記共重合可能な単量体の含有割合は、通常、10モル%以下である。

[0034] また、変性PVA系樹脂としては、側鎖に一級水酸基を有するもので、例えば、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個であるものも挙げられる。とりわけ、一級水酸基以外にも二級水酸基を有することが好ましく、例えば、側鎖に1,2-ジオール構造単位を有するPVA系樹脂、側鎖にヒドロキシアルキル基を有するPVA系樹脂等があげられる。かかる側鎖に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及び脱炭酸する方法、(iii)酢酸ビニルと2,2-ジアリル-4-ビニル-1,3-ジオキソランとの共重合体をケン化及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。

[0035] PVA系樹脂(A)の作製における共重合方法としては、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

において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又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。

[0036] 重合触媒としては、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することができる。又、重合の反応温度は50℃～重合触媒の沸点程度の範囲から選択される。

[0037] 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なわれる。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のアルコールが挙げられる。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。

[0038] 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の如き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。

[0039] 変性PVA系樹脂において、例えば、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、(I)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、(II)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を挙げることができる。

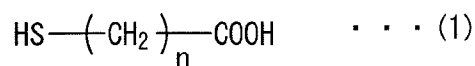
[0040] (I)または(II)の方法におけるビニルエステル系化合物としては、上記のものを用いることができるが、酢酸ビニルを用いることが好ましい。

[0041] 上記(I)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）、又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）、又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。〕、又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、及びそれらの塩が挙げられ、中でもマレイン酸、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）アクリル酸等を用いることが好ましく、更には、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、特にマレイン酸モノアルキルエステル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。

[0042] 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、以下の一般式（1）～（3）で表される化合物が挙げられる。

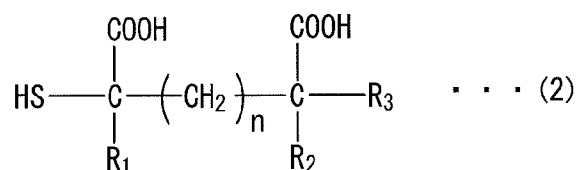
[0043] [化1]



[上記一般式（1）において、nは0～5の整数である。]

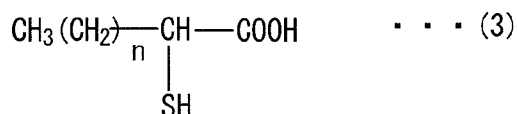
[0044]

[化2]



[上記一般式(2)において、 n は0～5の整数である。
また、 R_1 、 R_2 、 R_3 はそれぞれ水素原子又は低級アルキル基(置換基を含んでもよい)を示す。]

[0045] [化3]



[但し、上記一般式(3)において、 n は0～20の整数である。]

[0046] また、上記一般式(1)～(3)で表される化合物の塩も挙げられる。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挙げられる。

これら化合物は単独もしくは2種以上併せて用いることができる。

[0047] 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良く、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。これらは単独もしくは2種以上併せて用いることができる。

[0048] また、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(部分ケン化物又は完全ケン化物)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方法等も実施可能である。

[0049] 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。

[0050] 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挙げられる。

[0051] 本発明の水溶性フィルムでは、これを用いて液体洗剤包装体とする場合において、水溶性フィルムに柔軟性を持たせる点から、PVA系樹脂(A)に可塑剤として多価アルコール(X)を含有する。多価アルコール(X)は1種のみを用いることもできるが、少なくとも2種を併用することが好ましい。

[0052] かかる多価アルコール(X)の1種は、融点が80℃以上である多価アルコール(X1)(以下、多価アルコール(X1)と略記することがある。)であり、もう1種は、融点が50℃以下である多価アルコール(X2)(以下、多価アルコール(X2)と略記することがある。)である。

[0053] 上記の融点が80℃以上である多価アルコール(X1)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、中でも、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挙げられる。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、（ ）内は融点を示す。

上記の中でも、水溶性フィルムの引張強度の点で融点が８５℃以上、特に９０℃以上のものが好ましい。なお、融点の上限は３００℃、特に２００℃が好ましい。

[0054] 更に、本発明では、多価アルコール（X１）の中でも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、更に好ましくは５～１０個、特に好ましくは６～８個であり、具体的には、例えば、ソルビトール、スクロース、トレハロース等が好適なものとして挙げられる。

[0055] また、本発明においては、多価アルコール（X１）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、更には１６０～５００、特に１８０～４００であることが好ましく、具体的には、例えば、ソルビトール、スクロース等が好適なものとして挙げられる。

[0056] 一方、融点が５０℃以下である多価アルコール（X２）としては、脂肪族アルコール、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挙げられる。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、（ ）内は融点を示す。そして、水溶性フィルムの柔軟性の点で融点が３０℃以下、特には２０℃以下のものが好ましい。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。

[0057] 更に、本発明では、多価アルコール（Ｘ２）の中でも１分子中の水酸基の数が４個以下、特には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、例えば、グリセリン等が好適である。

[0058] また、本発明においては、多価アルコール（Ｘ２）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、更には５０～１００、特には６０～９５であることが好ましく、具体的には、例えば、グリセリン等が好適である。

[0059] 本発明においては、上記の多価アルコール（Ｘ１）や（Ｘ２）以外の可塑剤（Ｘ３）を併用することもでき、かかる可塑剤（Ｘ３）としては、例えば、トリメチロールプロパン（５８℃）、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、ポリプロピレングリコール等のアルコール類、ジブチルエーテルなどのエーテル類、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、アジピン酸などのカルボン酸類、シクロヘキサノンなどのケトン類、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挙げられる。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。

[0060] 本発明では、ＰＶＡ系樹脂（Ａ）に対する多価アルコール（Ｘ）の含有割合（ｘ）が２５重量％以上であることが好ましく、特には２７～７０重量％、更には３０～６０重量％、殊には３５～５０重量％であることが好ましい

。かかる多価アルコール（X）の含有割合が少なすぎると液体洗剤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、多すぎると機械強度が低下する傾向にある。

[0061] また、上記の多価アルコール（X1）と多価アルコール（X2）について、その含有割合（X1／X2）が重量比で0.1～5であることが好ましく、特には0.2～4.5、更には0.5～4、殊には0.7～3であることが好ましい。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すぎる傾向があり、ブロッキングが生じやすくなる傾向があり、大きすぎると水溶性フィルムが硬くなりすぎる傾向があり、低湿環境下でもろくなる傾向がある。

[0062] また、上記の多価アルコール（X1）と多価アルコール（X2）の含有量としては、PVA系樹脂（A）100重量部に対して、多価アルコール（X1）が5～40重量部、更には8～30重量部、特には10～25重量部であることが好ましく、多価アルコール（X2）が5～40重量部、更には10～35重量部、特には15～30重量部であることが好ましい。

かかる多価アルコール（X1）が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り、多すぎると水溶性フィルムが硬くなりすぎる傾向があり、低湿環境下でもろくなる傾向がある。また、多価アルコール（X2）が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り、低湿環境下でもろくなる傾向があり、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る。

[0063] 更に、多価アルコール（X）全体に対して、多価アルコール（X1）及び多価アルコール（X2）の合計量が70重量%以上であることが好ましく、更には80重量%以上、特には87重量%以上、殊には90重量%以上、更には95重量%以上であることが好ましい。殊に好ましくは多価アルコール（X）全体が上記多価アルコール（X1）及び多価アルコール（X2）のみからなる場合である。かかる多価アルコール（X1）と（X2）の合計量が

少なすぎると機械強度が低下する傾向がある。

[0064] 本発明においては、必要に応じて、更に、フィラー（B）や界面活性剤（C）等を含有させることができる。

[0065] 本発明で用いられるフィラー（B）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挙げられ、中でも有機フィラーが好ましい。また、平均粒子径としては、0.1～20 μm であることが好ましく、更には0.5～15 μm であることが好ましい。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。

[0066] かかる無機フィラーとしては、その平均粒子径が1～10 μm のもの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を成形加工するときに引き伸ばされた際にピンホールとなったり、外観が低下したりする傾向がある。

[0067] 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、ボロン繊維、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、クエン酸カルシウム等が挙げられる。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] 有機フィラーとしては、その平均粒子径が0.5～20 μm のものである

ことが好ましく、より好ましくは $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.5 \sim 7 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ 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を成形加工するときに引き伸ばされた際にピンホールとなる傾向がある。

[0069] 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挙げられる。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。

[0070] 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）等が挙げられる。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。中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。

[0071] 上記フィラー（B）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、更には2～25重量部、特に2.5～20重量部であることが好ましい。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を成形加工するときに引き伸ばされた際にピンホールとなる傾向がある。

[0072] 本発明で用いられる界面活性剤（C）としては、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含有されるものであり、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等があげられる。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のノニオン界面活性剤が挙げられ、1種又は2種以上併用して用いられる。中でも、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。

[0073] かかる界面活性剤（C）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、更には0.1～2.5重量部、特には0.5～2重量部であることが好ましい。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。

[0074] なお、本発明においては、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、ポリアクリル酸ソーダ、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、蛍光増白剤、流動パラフィン類、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。

[0075] また、本発明においては、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、ロンガリット等が挙げられ、中でも亜硫酸塩、特には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重量部が好ましく、更には0.2~5重量部、特には0.3~3重量部が好ましい。

[0076] 本発明においては、上記の通りPVA系樹脂(A)及び多価アルコール(X)、必要に応じて更に、フィラー(B)及び界面活性剤(C)等を含含有してなるPVA系樹脂組成物を得て、かかるPVA系樹脂組成物を、水を用いて溶解または分散して製膜原料を調製し、製膜してPVA系フィルム(水溶性フィルム)とする。かかる製膜に当たっては、例えば、熔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。

[0077] 本発明において、上記流延法を行うに際して、例えば、下記の通り行われる。

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、中でも、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。

溶解温度が、高温溶解の場合には、通常80~100℃、好ましくは90~100℃であり、加圧溶解の場合には、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、更に好ましくは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。

[0078] 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、プロペラ等が挙げられる。

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、二軸押出脱泡等が挙げられる。中でも静置脱泡、二軸押出脱泡が好ましい。

静置脱泡の温度としては、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。

[0079] 流延法においては、例えば、PVA系樹脂(A) (粉末) に水を加えてPVA系樹脂水溶液とし、更に多価アルコール(X) 及びその他の配合物を加え、PVA系樹脂組成物の水分散液または水溶液を得る。或いは、PVA系樹脂(A)、更に多価アルコール(X) 及び各種配合物を含有したPVA系樹脂組成物に水を加えてPVA系樹脂組成物の水分散液または水溶液を得る。かかるPVA系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15～40重量%、更には20～35重量%であることが好ましい。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、ドープ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。

[0080] 上記水分散液または水溶液を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して本発明のPVA系フィルム(水溶性フィルム)を得ることができる。

例えば、下記の製膜条件にて行うことができる。

[0081] 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。

[0082] 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5～60m/分、更には8～50m/分であることが好ましい。

また、熱処理においては、熱ロールにて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挙げられる。とりわけ、熱ロールにて行う

ことが生産性の点で好ましい。熱処理温度としては、 $50\sim150^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、特には $70\sim130^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、熱処理時間としては、 $1\sim60$ 秒であることが好ましく、特には $3\sim50$ 秒、更には $5\sim40$ 秒であることが好ましい。

[0083] 又、アプリケーションを用いて、PVA系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て、乾燥させてPVA系フィルム（水溶性フィルム）を得ることもできる。

[0084] PVA系フィルムの厚みとしては、用途等により適宜選択されるものであるが、好ましくは $10\sim120\mu\text{m}$ 、更には $15\sim110\mu\text{m}$ 、特には $20\sim100\mu\text{m}$ であることが好ましい。かかる厚みが薄すぎるとPVA系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。

[0085] PVA系フィルムの幅としては、用途等により適宜選択されるものであるが、好ましくは $300\sim5000\text{mm}$ 、更には $500\sim4000\text{mm}$ 、特には $800\sim3000\text{mm}$ であることが好ましい。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。

[0086] PVA系フィルムの長さとしては、用途等により適宜選択されるものであるが、好ましくは $500\sim20000\text{m}$ 、更には $800\sim15000\text{m}$ 、特には $1000\sim10000\text{m}$ であることが好ましい。かかる長さが短すぎるとPVA系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。

[0087] また、該PVA系フィルムの表面はプレーン（平滑）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、及び外観の点から、PVA系フィルムの片面或いは両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 $60\sim150^{\circ}\text{C}$ 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PVA系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。

[0088] また、本発明においては、得られたPVA系フィルム（水溶性フィルム）の含水率は、機械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5～14重量%、更には6～13重量%であることが好ましい。かかる含水率が低すぎるとPVA系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。

[0089] 本発明において、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。

[0090] 本発明において、得られたPVA系フィルムは、芯管（S1）に巻き取る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PVA系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。

[0091] PVA系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2～2

5 mmである。

芯管（S1）の長さは、PVA系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1～50 cm突出するようにするのが好ましい。

[0092] 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、軽量化及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、3～30 cmが好ましく、より好ましくは10～20 cmである。

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

芯管（S2）の長さは、製品のPVA系フィルム幅と同等或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～50 cm長いものである。

[0093] 芯管（S2）に巻き取る際には、PVA系フィルムは所望の幅にスリットされる。

かかるスリットに当たっては、シェア刃やレザー刃などを用いてスリットされるが、好ましくはシェア刃でスリットすることがスリット断面の平滑性の点で好ましい。

[0094] 本発明においては、得られたフィルムロールを水蒸気バリアー性樹脂の包装フィルムで包装するのであるが、かかる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、又は割布、紙、不織布との積層フィルム等が挙げられる。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例示される。

[0095] かかるフィルムは、帯電防止処理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良い。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0.01～1 g/m²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。

[0096] 次に、フィルムロールを水蒸気バリアー性樹脂の包装フィルムで包装した上から、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が、かかるフィルムとしては、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）等が挙げられ、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ー性樹脂の包装フィルム、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良い。

[0097] 本発明の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トを装着させることができる。

保護パットの形状は、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良い。又、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、前記保護パットに積層又は混入したりしておくこともできる。

保護パット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挙げられる。

[0098] 又、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挙げられる。

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。

[0099] 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4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。

[0100] 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、芯管が挿入し易いようにブラケットの上部から中心部までU字型にくりぬかれていても良い。

[0101] 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置くことが好ましい。

また、上記一对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（厚さ部分）にテープ幅と同程度のテープズレ防止溝を設けて置くのも実用的である。

[0102] 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であるのが良い。

[0103] <液体洗剤>

かくして液体洗剤包装用水溶性フィルムが得られるが、本発明においては、PVA系樹脂（A）に対する多価アルコール（X）の含有割合をx重量%とし、液体洗剤中の多価アルコール（Y）の含有割合をy重量%としたときに、上式を満足することが必要である。

[0104] PVA系樹脂（A）に対する多価アルコール（X）の含有割合（x）は、25重量%以上であることが好ましく、特に27～70重量%、更には30～60重量%、殊には35～50重量%である。また、液体洗剤中の多価アルコール（Y）の含有割合（y）は、5～50重量%であることが好ましく、更には10～45重量%、特に15～35重量%であることが好ましい。かかる含有割合（y）が小さすぎると界面活性剤が析出してくる傾向があり、多すぎると洗浄性が低下する傾向がある。

[0105] ここで、液体洗剤中の多価アルコール（Y）には、通常、エチレングリコ

ール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1, 2-ペンタンジオール、1, 2-ヘキサジオール、1, 6-ヘキサジオールなどの2価アルコール、グリセリンなどの3価アルコール、エリスリトール、ペンタエリスリトールなどの4価アルコール、ソルビトールなどの6価アルコール等が含まれるものであり、上記の多価アルコール（Y）の含有割合とは、これら多価アルコールの合計量である。

[0106] また、更に、液体洗剤中には、主に安定化剤としての上記多価アルコールの他に、水や一価アルコールなどの溶剤、石鹼や脂肪酸塩などの界面活性剤、分散剤、金属封鎖剤、香料、酵素、水軟化剤、蛍光増白剤、着色剤、漂白剤、泡調整剤、再付着防止剤、pH調整剤等の成分が含有されていることが多い。

[0107] 液体洗剤としては、水に溶解又は分散させた時のpH値が6～12であることが好ましく、特には7～11が好ましい。また、液体洗剤の水分量が15重量%以下であることが好ましく、特には0.1～10重量%、更には0.1～7重量%であるものが好ましく、水溶性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。

[0108] <液体洗剤包装体>

本発明の液体洗剤包装体としては、水溶性フィルムからなる包装体内に液体洗剤が内包されてなるものである。液体洗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、より好ましくは20～100 μ mである。内包される液体洗剤の量は、通常5～50mL、好ましくは10～40mLである。

[0109] 本発明の液体洗剤包装体は、その表面は、平滑であることがあげられる。さらには、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、及び外観の点から、包装体（水溶性フィルム）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ってもよい。また、本発明の液体洗剤包装体は、保存の際には液体洗剤を内包した形状が保持されている。そして、使用時（洗濯時）には、包装体（水溶性フィルム）が水と接触することにより、包装体が溶解して内包されている液体洗剤が包装体から流出することとなる。

[0110] 本発明において、上記の液体洗剤包装用水溶性フィルムを用いて、液体洗剤を包装して液体洗剤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、（１）熱シールする方法、（２）水シールする方法、（３）糊シールする方法などが挙げられ、中でも（２）水シールする方法が汎用的で有利である。

実施例

[0111] 以下、実施例を挙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。

尚、例中「部」、「％」とあるのは、重量基準を意味する。

[0112] PVA系樹脂として、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％

- ・未変性PVA（A4）：20℃における4％水溶液粘度22 mPa・s、平均ケン化度88モル％

- ・未変性PVA（A5）：20℃における4％水溶液粘度5 mPa・s、平均ケン化度88モル％

[0113] 多価アルコールとして、以下のものを用意した。

- ・ソルビトール (X 1)
- ・グリセリン (X 2)
- ・トリメチロールプロパン (X 3)

[0114] <実施例 1>

〔PVA系フィルムの作製〕

PVA系樹脂 (A) として、カルボキシル基変性 PVA (A 1) を 100 部、可塑剤となる多価アルコール (X) として、ソルビトール (X 1) を 20 部及びグリセリン (X 2) を 20 部、フィラー (B) として澱粉 (平均粒子径 $20\ \mu\text{m}$) を 8 部、界面活性剤 (C) 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 部及び水を混合して溶解処理し、澱粉が分散した PVA 水溶液 (固形分濃度 25%) を得た (PVA 系樹脂に対する多価アルコールの含有割合: 40%)。

得られた PVA 水溶液を 80°C にて脱泡し、 40°C まで冷やした。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、3 m の乾燥室 (105°C) の中を $0.350\ \text{m}/\text{min}$ の速度で通過させ乾燥し厚さ $94\ \mu\text{m}$ の PVA 系フィルム (水溶性フィルム) を得た。

[0115] 〔液体洗剤包装体の作製〕

上記で得られた PVA 系フィルムについて、Engel 社製包装体製造機を用いて、下記の手順にて包装体を作製した。

即ち、上記製造機の下部にある金型 (成型される包装体: 縦 $45\ \text{mm}$ 、横 $42\ \text{mm}$ 、高さ $30\ \text{mm}$) の上に、PVA 系フィルム (ボトムフィルム) を固定し、装置の上部にも PVA 系フィルム (トップフィルム) を固定した。ボトムフィルムを 10 秒間、 90°C の熱風を発生させるドライヤーで加熱し、ボトムフィルムを金型に真空成型した。その後、P & G 社製の「アリエールパワージェルボール」に包装された液体洗剤 (グリセリン 5.4%、プロピレングリコール 22.6%、水分 10.4% を含有 (液体洗剤中の多価アルコールの含有割合: 28%)) を、成型された PVA 系フィルムに 20 m

に投入した。トップフィルムに水を1.5 g 塗布し、トップフィルムとボトムフィルムを圧着した。30秒間圧着した後に、真空を解放し、包装体を得た。

得られた包装体について、下記の評価を行った。評価結果は表1に示す。

[0116] (水溶性フィルムの張りの評価)

上記で得られた包装体を、23℃、40%RHの環境下に2時間調湿した後、自然に自立する方向においた時の包装体の高さ(α mm)を測定したところ30 mmであった。

続いて、包装体作製後、40℃、65%RHの環境下で1週間放置した後、23℃、50%RHの環境下で1時間放置し、その後、自然に自立する方向においた時の包装体の高さ(β mm)を測定して、下記式で算出される値(γ mm)により、包装体の水溶性フィルムの張りを評価した。 γ の値が小さいほど水溶性フィルムの張り評価が良好であることを意味する。

$$(式) \quad \gamma = \alpha - \beta$$

[0117] <実施例2～13、比較例1～2>

実施例1において、表1および表2に示す通りに変更した以外は同様に行い、PVA系フィルム(水溶性フィルム)を得た。

得られたPVA系フィルム(水溶性フィルム)について、実施例1と同様にして、包装体を作製し、更に実施例1と同様の評価を行った。評価結果を表1および表2に示す。

[0118]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
	・カルボキシル基 変性PVA(A1) (100)	・カルボキシル基 変性PVA(A2) (90) ・未変性PVA(A) 3) (10)	・カルボキシル基 変性PVA(A2) (90) ・未変性PVA(A) 3) (10)	・カルボキシル基 変性PVA(A2) (90) ・未変性PVA(A) 3) (10)	・未変性PVA(A) 4) (65) ・未変性PVA(A) 5) (35)	・未変性PVA(A) 4) (65) ・未変性PVA(A) 5) (35)	・カルボキシル基 変性PVA(A2) (90) ・未変性PVA(A) 3) (10)	・カルボキシル基 変性PVA(A2) (90) ・未変性PVA(A) 3) (10)	・カルボキシル基 変性PVA(A2) (90) ・未変性PVA(A) 3) (10)	・カルボキシル基 変性PVA(A2) (90) ・未変性PVA(A) 3) (10)	・未変性PVA(A) 4) (65) ・未変性PVA(A) 5) (35)	・未変性PVA(A) 4) (65) ・未変性PVA(A) 5) (35)	・カルボキシル基 変性PVA(A2) (90) ・未変性PVA (A3) (10)
PVA系 フィルム (水溶性 フィルム)	・ソルビトール (X1) (20) ・グリセリン(X) 2) (20)	・ソルビトール(X) 1) (21) ・グリセリン(X2) (13)	・ソルビトール(X) 1) (18) ・グリセリン(X2) (15)	・ソルビトール(X) 1) (18) ・グリセリン(X2) (17)	・ソルビトール(X) 1) (20) ・グリセリン(X2) (10)	・ソルビトール(X) 1) (30) ・グリセリン(X2) (10)	・ソルビトール(X) 1) (20) ・グリセリン(X2) (20)	・ソルビトール(X) 1) (21) ・グリセリン(X2) (13)	・ソルビトール(X) 1) (18) ・グリセリン(X2) (15)	・ソルビトール(X) 1) (18) ・グリセリン(X) 2) (17)	・ソルビトール(X) 1) (20) ・グリセリン(X) 2) (10)	・ソルビトール(X) 1) (30) ・グリセリン(X) 2) (10)	・ソルビトール (X1) (20) ・グリセリン(X) 2) (20)
	厚さ (μm)	94	92	86	87	91	89	92	85	86	87	91	89
	PVA系樹脂(A)に対 する多価アルコール (X)の含有割合(x) (%)	40	34	35	30	40	40	34	33	35	30	40	40
液体状中の多価アル コール含有割合(y) (%)		28	28	28	28	28	30	30	30	30	30	30	30
x-y		12	6	7	2	12	10	4	3	5	0	10	10
包装体の 水溶性 フィルム	包装体 の高さ (αmm)	30	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	30
	包装体 の高さ (βmm)	24	26	25	26	29	26	25	25	25	25	27	27
	張り評価 (γmm)	6	5	6	5	2	5	6	6	6	6	4	3

[0119] [表2]

		比較例1	比較例2
PVA系 フィルム (水溶性 フィルム)	PVA系樹脂(A) (部)	・カルボキシル基 変性PVA(A1) (100)	・カルボキシル基 変性PVA(A2) (90) ・未変性PVA(A3) (10)
	多価アル コール(X) (部)	・グリセリン(X2) (16) ・トリメチロールプロ パン(X3) (10)	・ソルビトール(X1) (10) ・グリセリン(X2) (10)
	厚さ (μm)	86	87
PVA系樹脂(A)に対 する多価アルコール (X)の含有割合(x) (%)		26	20
液体洗剤中の多価アル コール含有割合(y) (%)		28	28
x-y		-2	-8
包装体の 水溶性 フィルム	包装体 の高さ (αmm)	30	30
	包装体 の高さ (βmm)	20	21
	張り評価 (γmm)	10	9

[0120] 上記結果から、実施例の水溶性フィルムを用いてなる包装体については、液体洗剤中の多価アルコールの含有割合(y)よりも、水溶性フィルム中のPVA系樹脂に対する多価アルコールの含有割合(x)のほうが大きいものであり、このような場合には、包装体の状態であっても経時での水溶性フィルムの張りの評価が良好であった。これに対して、比較例の水溶性フィルムを用いてなる包装体の場合は、含有割合(x)のほうが小さかったため張り評価においても劣るものであった。

[0121] 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

[0122] 本発明の液体洗剤包装用水溶性フィルムは、優れた水溶性を有するとともに、液体洗剤を包装して包装体とした状態であっても経時での水溶性フィル

ムの張りを損なわない、良好な包装体を形成し得る水溶性フィルムであり、液体洗剤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）及び多価アルコール（X）を含有してなる、多価アルコール（Y）を含有する液体洗剤の包装用水溶性フィルムであって、ポリビニルアルコール系樹脂（A）に対する多価アルコール（X）の含有割合を x 重量%とし、液体洗剤中の多価アルコール（Y）の含有割合を y 重量%としたときに、下式（1）を満足することを特徴とする液体洗剤包装用水溶性フィルム。
- $$x > y \quad \cdots (1)$$
- [請求項2] 下式（2）を満足することを特徴とする請求項1記載の液体洗剤包装用水溶性フィルム。
- $$x - y \geq 5 \quad \cdots (2)$$
- [請求項3] ポリビニルアルコール系樹脂（A）に対する多価アルコール（X）の含有割合（ x ）が25重量%以上であることを特徴とする請求項1又は2記載の液体洗剤包装用水溶性フィルム。
- [請求項4] 液体洗剤中の多価アルコール（Y）の含有割合（ y ）が、5～50重量%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液体洗剤包装用水溶性フィルム。
- [請求項5] ポリビニルアルコール系樹脂（A）が、アニオン性基変性ポリビニルアルコール系樹脂を含有してな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液体洗剤包装用水溶性フィルム。
- [請求項6] 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1～5のいずれか一項に記載の液体洗剤包装用水溶性フィルム。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか一項に記載の液体洗剤包装用水溶性フィルムで、多価アルコール（Y）を含有する液体洗剤が包装されてなることを特徴とする液体洗剤包装体。
- [請求項8] 液体洗剤が、水に溶解又は分散させた時のpH値が6～12で、水分量が15重量%以下であることを特徴とする請求項7記載の液体洗

剤包装体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/076259

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

C08J5/00-5/02, C08J5/12-5/22, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2013-518009 A (The Procter & Gamble Co.), 20 May 2013 (20.05.2013), claims; paragraphs [0052] to [0053], [0086], [0088] to [0089], [0114]; paragraph [0116], table 5 & WO 2011/094687 A1 claims; page 10, line 27 to page 11, line 40; page 20, lines 9 to 16; page 20, line 25 to page 21, line 6; page 28, lines 16 to 27; table V	1-4, 6-8 5-6, 8
X Y	US 2008/0146481 A1 (S. E. BROWN et al.), 19 June 2008 (19.06.2008), tables 1 to 3 & WO 2008/063468 A2 & EP 2079825 A2	1-4, 7 5-6, 8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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

02 December 2016 (02.12.16)

Date of mailing of the international search report

13 December 2016 (13.12.16)

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/JP2016/076259

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	EP 1400460 A1 (UNILEVER N.V., UNILEVER PLC), 24 March 2004 (24.03.2004), paragraphs [0029], [0056] to [0057] (Family: none)	1-4, 7 5-6, 8
Y	JP 2005-194295 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 21 July 2005 (21.07.2005), paragraph [0038] (Family: none)	5
Y	JP 2004-161823 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 10 June 2004 (10.06.2004), claim 8; paragraphs [0033], [0058] & US 2004/0092635 A1 claim 8; paragraphs [0031], [0058] & EP 1418196 A1	5, 8
Y	WO 2008/142835 A1 (Kuraray Co., Ltd.), 27 November 2008 (27.11.2008), paragraph [0047] & CN 101679651 A & TW 200904864 A & KR 10-2010-0017182 A	6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

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

Int.Cl. C08J5/00-5/02, C08J5/12-5/22, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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)

CAplus/REGISTRY (STN)

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 Y	JP 2013-518009 A (ザ プロクター アンド ギャンブル カンパニー) 2013.05.20, 【特許請求の範囲】、【0052】-【0053】、【0086】、【0088】-【0089】、【0114】、【0116】の【表5】 & WO 2011/094687 A1, Claims, line 27, p.10 to line 40, p.11, line 9 to line 16, p.20, line 25, p.20 to line 6, p.21, line 16 to line 27, p.28, Table V	1-4, 6-8 5-6, 8

☒ 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
「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
「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)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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
「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
「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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 2 . 1 2 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

1 3 . 1 2 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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)

佐藤 玲奈

4 F

3 6 3 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 0

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
X Y	US 2008/0146481 A1 (S. E. BROWN et al.) 2008.06.19, Tables 1-3 & WO 2008/063468 A2 & EP 2079825 A2	1-4, 7 5-6, 8
X Y	EP 1400460 A1 (UNILEVER N.V., UNILEVER PLC) 2004.03.24, 【0 0 2 9】、【0 0 5 6】－【0 0 5 7】（ファミリーなし）	1-4, 7 5-6, 8
Y	JP 2005-194295 A (日本合成化学工業株式会社) 2005.07.21, 【0 0 3 8】（ファミリーなし）	5
Y	JP 2004-161823 A (日本合成化学工業株式会社) 2004.06.10, 【請 求項8】、【0 0 3 3】、【0 0 5 8】 & US 2004/0092635 A1, Claim 8, [0031], [0058] & EP 1418196 A1	5, 8
Y	WO 2008/142835 A1 (株式会社クラレ) 2008.11.27, 【0 0 4 7】 & CN 101679651 A & TW 200904864 A & KR 10-2010-0017182 A	6