

(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2010-535181

(P2010-535181A)

(43) 公表日 平成22年11月18日(2010.11.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 7 D 493/04 (2006.01)	C 0 7 D 493/04	1 O 1 D 3 E 0 6 7
B 3 2 B 27/32 (2006.01)	B 3 2 B 27/32	E 4 C 0 7 1
B 6 5 D 81/24 (2006.01)	B 6 5 D 81/24	F 4 F 1 0 0
	B 6 5 D 81/24	A

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2010-518715 (P2010-518715)	(71) 出願人	591169401
(86) (22) 出願日	平成20年7月10日 (2008.7.10)		ロケット フレール
(85) 翻訳文提出日	平成22年2月2日 (2010.2.2)		ROQUETTE FRERES
(86) 国際出願番号	PCT/FR2008/051296		フランス国 62136 レストレム (
(87) 国際公開番号	W02009/019371		番地なし)
(87) 国際公開日	平成21年2月12日 (2009.2.12)	(74) 代理人	110000338
(31) 優先権主張番号	0705653		特許業務法人原謙三国際特許事務所
(32) 優先日	平成19年8月2日 (2007.8.2)	(72) 発明者	フエルテス, パトリック
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		フランス, エフ-59160 ロム, リュ
			デ ゾルノ 5
		(72) 発明者	アングレ, マクシーマ
			フランス, エフ-62400 ベテューヌ
			, プラス ドゥ マレシャル フォッシュ
			レジダンス フォッシュ アパルトマン
			20
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジアンヒドロヘキシトールを包装するための高含量の抗酸化剤を有する熱可塑性ポリマーベースの材料の使用

(57) 【要約】

本発明はジアンヒドロヘキシトールを包装するための熱可塑性ポリマーベースの包装材料の使用に関し、包装材料は少なくとも0.1重量%の少なくとも1つの抗酸化剤を含有する少なくとも1つの熱可塑性ポリマー層(層(A))を含み、前記層(A)はジアンヒドロヘキシトールと直接接するか、または最大で150 μ mに等しい厚さを有する熱可塑性ポリマー層(層(B))によってジアンヒドロヘキシトールから隔てられるかのどちらかであり、かつ層(A)および/または層(B)の熱可塑性ポリマーは、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/ポリプロピレンのコポリマー、およびそれらの混合物から独立して選択される。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

熱可塑性ポリマーベースの包装材料内に包装される好ましくは固形形態のジアンヒドロヘキシトールであって、

前記包装材料が、少なくとも 0.1 重量%、好ましくは少なくとも 0.2 重量%の少なくとも 1 つの抗酸化剤（層（A））を含有する熱可塑性ポリマー層を少なくとも 1 つ含み、前記層（A）が、直接ジアンヒドロヘキシトールと接するか、または最大で 150 μm に等しく、好ましくは最大で 120 μm に等しい厚さを有する熱可塑性ポリマー（層（B））からできた層によってジアンヒドロヘキシトールから隔てられるかのどちらかであり、かつ前記層（A）および / または前記層（B）の熱可塑性ポリマーが、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンおよびプロピレンのコポリマー、並びにそれらの混合物から独立して選択されることを特徴とするジアンヒドロヘキシトール。

10

【請求項 2】

前記層（B）が 10 μm ~ 100 μm の間、好ましくは 15 μm ~ 50 μm の間の厚さを有することを特徴とする、請求項 1 に記載の包装されたジアンヒドロヘキシトール。

【請求項 3】

前記ジアンヒドロヘキシトールがイソソルビドを含み、または本質的にイソソルビドからなることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の包装されたジアンヒドロヘキシトール。

【請求項 4】

前記層（A）および / または前記層（B）の熱可塑性ポリマーが、ポリエチレン、好ましくは分枝ポリエチレン、直鎖ポリエチレンおよびメタロセンポリエチレンの少なくとも 1 つ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包装されたジアンヒドロヘキシトール。

20

【請求項 5】

前記ジアンヒドロヘキシトールが好ましくは不活性雰囲気下で密封包装され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包装されたジアンヒドロヘキシトール。

【請求項 6】

前記抗酸化剤がカーボンブラック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包装されたジアンヒドロヘキシトール。

30

【請求項 7】

前記包装材料が、カーボンブラックで充填されたポリエチレン製の層（A）と、ポリエチレン製でありカーボンブラックで充填されておらずジアンヒドロヘキシトールと直接接する層（B）とを含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の包装されたジアンヒドロヘキシトール。

【請求項 8】

前記包装材料が、水蒸気および酸素に対してあまり透過性でなくまたは不透過性であり層（A）の外側に位置するバリア層（層（C））も含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の包装されたジアンヒドロヘキシトール。

【請求項 9】

熱可塑性ポリマーベースの前記包装材料が、最大で 300 μm に等しく、好ましくは 30 μm ~ 250 μm の間の全厚を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の包装されたジアンヒドロヘキシトール。

40

【請求項 10】

前記層（A）が 0.1 重量% ~ 10 重量%、好ましくは 0.2 重量% ~ 5 重量%、特に 0.3 重量% ~ 3 重量%の抗酸化剤を含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の包装されたジアンヒドロヘキシトール。

【請求項 11】

好ましくは固形形態のジアンヒドロヘキシトールを包装するための熱可塑性ポリマーベースの包装材料の使用であって、

50

前記包装材料が、少なくとも 0.1 重量%、好ましくは少なくとも 0.2 重量%の少なくとも 1 つの抗酸化剤（層（A））を含有する熱可塑性ポリマー層を少なくとも 1 つ含み、前記層（A）が、直接ジアンヒドロヘキシトールと接するか、または最大で 150 μm に等しく、好ましくは最大で 120 μm に等しい厚さを有する熱可塑性ポリマー（層（B））からできた層によってジアンヒドロヘキシトールから隔てられるかのどちらかであり、かつ前記層（A）および前記層（B）の少なくとも 1 つの熱可塑性ポリマーが、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンおよびプロピレンのコポリマー、並びにそれらの混合物から独立して選択されることを特徴とする使用。

【請求項 12】

熱可塑性ポリマーベースの材料からできた包装にジアンヒドロヘキシトールを入れるステップと、前記包装を密封するステップを含む、好ましくは固形形態のジアンヒドロヘキシトールを包装する方法であって、

前記包装材料が、少なくとも 0.1 重量%、好ましくは少なくとも 0.2 重量%の少なくとも 1 つの抗酸化剤（層（A））を含有する熱可塑性ポリマー層を少なくとも 1 つ含み、前記層（A）が、直接ジアンヒドロヘキシトールと接するか、または最大で 150 μm に等しく、好ましくは最大で 120 μm に等しい厚さを有する熱可塑性ポリマー（層（B））からできた層によってジアンヒドロヘキシトールから隔てられるかのどちらかであり、かつ前記層（A）および前記層（B）の少なくとも 1 つの熱可塑性ポリマーが、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンおよびプロピレンコポリマー、並びにそれらの混合物から独立して選択されることを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ジアンヒドロヘキシトールを包装するための高含量の抗酸化剤を有する層を含有する特定の熱可塑性材料の使用に関する。

【背景技術】

【0002】

イソヘキシドとしてもまた知られているジアンヒドロヘキシトールは、ソルビトール、マンニトール、およびイジトールなどの C_6 水素添加糖（ヘキシトール）の内部脱水の生成物である。

【0003】

上記生成物の二重に脱水された水素添加糖の内、現在それに対して最も多くの産業上の用途が開発されているのはイソソルビドであり、特に製薬分野、化学合成中間体分野、およびプラスチック分野における開発が想定される。

【0004】

これらの用途の大多数では、できる限り純粋な組成物、特に少なくとも 98.5 重量%に等しく、好ましくは少なくとも 99.5 重量%に等しいジアンヒドロヘキシトール含量を有することが一般に必要である。

【0005】

ジアンヒドロヘキシトール、特にイソソルビドが高度に吸湿性の製品であるだけでなく、化学的にもあまり安定していないという観察は、比較的最近のものである。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】欧州特許出願第 EP 1 287 000 号明細書

【特許文献 2】国際特許出願公開第 WO 03 / 043 959 号パンフレット

【特許文献 3】特開 2006 - 117649 号公報

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献 1】「Plastics Additives Handbook」（20

10

20

30

40

50

01), Carl Hanser Verlag, Munich (Germany)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本出願人は、特に既知のプロセスに従って製造されたイソソルビドの保存が、大気中水分から保護された場合でさえ、特定の温度条件下では、とりわけギ酸の形成を引き起こす化学分解をもたらし得ることを観察した。ギ酸は特に製薬用途またはその他の用途において面倒である特徴的で不快な臭気を有する。

【0009】

上記観察により、本出願人は、特に、特許文献1および特許文献2に記載されているジアンヒドロヘキシトールを精製し、安定化するプロセスの開発に至った。

10

【0010】

これらの出願で開示される発明を導いた研究の文脈では、それぞれ60 または40に等しいサーモスタットで調温された温度において、それぞれプラスチック製（特許文献1）またはガラス製（特許文献2）の容器内に試験されるサンプルを保存することで製品の安定性を評価した。したがってこれらの安定性試験は、本出願人によって販売される製品の保存安定性を予測することを可能にした。

【0011】

特許文献1および特許文献2で記載されている安定性試験の条件下で判定されたジアンヒドロヘキシトールの貯蔵寿命が、実際の輸送および保存条件下にあるこれらの同製品の安定性を不完全にのみ反映することに本出願人が気付いたのは、ごく最近のことである。本出願人は特に場合によっては、ポリエチレン包装フィルム近傍に比較的高濃度のギ酸があることを明らかにした。この局所的に高い濃度は、イソソルビド、およびジアンヒドロヘキシトール一般の分解が、内在性の温度依存性動力学的経路に従ってのみ起きたのではなく、とりわけ包装材料との相互作用にも関連していることを示唆するかもしれない。

20

【0012】

この発見は、少なくとも意外であった。実際、技術製品、医薬品、および食品の包装のために汎用的に使用されるプラスチックであるポリエチレンは、安定性のある不活性で無害な材料であるという評判を有する。それを異なるプラスチックで置き換えることは、いくつかの問題を提起する。具体的には、ポリエチレンは、販売される最も安価なポリマーの一つであり、とりわけ優れたヒートシール性を有する。この特徴は、酸素および水蒸気に対して不透過性である密封包装内に好ましくは保存される、ジアンヒドロヘキシトールなどの吸湿性および/または化学不安定性製品の包装のために必須であることが判明するかもしれない。

30

【0013】

したがって本出願人は、高純度のジアンヒドロヘキシトール組成物を包装できるようにし、従来のポリエチレンとは異なりジアンヒドロヘキシトールの化学分解を加速しない、安価でヒートシール可能なプラスチックを見いだすことを目指した。

【0014】

特許文献3は、イソソルビドを吸水から保護して、それを流体粉末形態に保ち凝集形成を防止するための、イソソルビドを包装するためのフィルムタイプ包装材料の使用を開示する。包装フィルムはプラスチックベースの多層フィルムであり、アルミニウムの上にあると非常に漠然と定義されている。さらに特許文献3は、包装材料と接するジアンヒドロヘキシトールの化学不安定性問題について言及していない。

40

【0015】

このような包装材料の開発または既知の包装材料からのその選択を目標とする研究の文脈で、本出願人は、製品と接するプラスチック層の抗酸化剤濃度を実質的に増大させることにより、ジアンヒドロヘキシトール、特にイソソルビドの安定性を大幅に改善できることを意外にも観察した。さらに本出願人は、なおもより意外にも、抗酸化剤が製品と直接接する層内にある場合だけでなく、製品と接する層に直接隣接する層内にそれが導入され

50

た場合にも、製品が過剰な厚さを有さないという条件で、このような量の抗酸化剤の組み込みが安定化効果を与えることを発見した。

【課題を解決するための手段】

【0016】

したがって本発明の一主題は、熱可塑性ポリマーベースの包装材料内に包装されるジアンヒドロヘキシトールであって、包装材料が、少なくとも0.1重量%、好ましくは少なくとも0.2重量%の少なくとも1つの抗酸化剤(層(A))を含有する熱可塑性ポリマー層を少なくとも1つ含み、前記層(A)が、直接ジアンヒドロヘキシトールと接するか、または最大で150 μ mに等しく、好ましくは最大で120 μ mに等しい厚さを有する熱可塑性ポリマー(層(B))からできた補助層によってジアンヒドロヘキシトールから隔てられるかのどちらかであり、かつ層(A)および/または層(B)の熱可塑性ポリマーが、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンおよびプロピレンのコポリマー、並びにそれらの混合物から独立して選択されることを特徴とするジアンヒドロヘキシトールである。

10

【発明を実施するための形態】

【0017】

さらに本発明の一主題は、ジアンヒドロヘキシトールを包装するためのこのような熱可塑性ポリマーベース包装材料の使用、または前記ジアンヒドロヘキシトールをこのような材料からできた包装内に導入するステップと、前記包装を密封するステップとを含む、ジアンヒドロヘキシトールを包装する方法である。

20

【0018】

ジアンヒドロヘキシトール(1,4:3,6-ジアンヒドロヘキシトール)は、イソソルビド(1,4:3,6-ジアンヒドロソルビトール)、イソマンニド(1,4:3,6-ジアンヒドロマンニトール)、イソイジド(1,4:3,6-ジアンヒドロイジトール)、および少なくとも2つのこれらの生成物の混合物を包含する。好ましくは本発明による包装されたジアンヒドロヘキシトールはイソソルビドを含み、または本質的にイソソルビドからなる。それは好ましくはイソソルビド含量が少なくとも98.5重量%(乾燥重量/乾燥重量)に等しい組成物である。

【0019】

本発明の用途は、原則としてジアンヒドロヘキシトールの固体および液体双方の組成物にあてはまるが、上記用途は特に固形形態にとって重要である。

30

【0020】

固形形態としては、これらは例えば冷却および凝固された留出物または結晶であってもよく、これらの全ての生成物は、おそらく特に粉末またはフレークの形態である。

【0021】

したがって固形形態、特に無水結晶形態のジアンヒドロヘキシトールを包装するための本出願で定義されるようなプラスチックの使用は、本発明の好ましい一実施態様を構成する。

【0022】

本発明で使用される「抗酸化剤」という用語は、自己酸化という用語によっても知られている、有機化合物、特に有機ポリマーの熱酸化的分解を制限または排除できる全ての化合物を包含する。

40

【0023】

これらの化合物の非包括的一覧は、非特許文献1の「抗酸化剤(Antioxidants)」と題された第1章にある。

【0024】

好ましい抗酸化剤化合物としては、次が挙げられる。

- 二級芳香族アミンおよび立体障害の大きなヒンダードフェノールなどの水素供与体、
- ホスファイトおよびホスホナイトなどのリンベースのヒドロペルオキシド分解剤、および3,3-チオジプロピオン酸エステルなどのイオウベースのヒドロペルオキシド分解剤

50

、および

- カーボンブラックと、立体障害の大きなヒンダードアミンと、ヒドロキシルアミンと、ベンゾフラノン誘導体と、アクリロイル基によって修飾されたフェノールなどのフリーラジカル捕捉剤。

【0025】

フェノールタイプの水素供与体には、例えば次のCAS番号を有するものが包含される。10191-41-0(トコフェロール)、128-37-0、2082-79-3、12643-61-0、119-47-1、35074-77-2、23128-74-7、976-56-7、65140-91-2、36443-68-2、85-60-9、90498-90-1、1709-70-2、1843-03-4、34137-09-2、27676-62-6、40601-76-1、6683-19-8、32509-66-3、31851-03-3、134701-20-5、96-69-5、90-66-4、110553-27-0、41484-35-9、991-84-4、103-99-1、63843-89-0、4221-80-1、67845-93-6、136-36-7、61167-58-6、128961-68-2、181314-48-7、143925-92-2、135-88-6、26780-96-1、101-72-4、90-30-2、68411-46-1、10081-67-1、および118832-72-7。

10

【0026】

ホスファイトまたはホスホナイトタイプのヒドロペルオキシド分解剤には、例えば次のCAS番号を有するものが包含される。26523-78-4、31570-04-4、26741-53-7、80693-00-1、140221-14-3、119345-01-6/38613-77-3、118337-09-0、3806-34-6、80410-33-9、145650-60-8、161717-32-4、および154862-43-8。イオウベースのヒドロペルオキシド分解剤には、次のCAS番号を有するものが包含される。693-36-7、123-28-4、16545-54-3、および2500-88-1。

20

【0027】

立体障害の大きなヒンダードアミンには、次のCAS番号を有する化合物が包含される。52829-07-9、65447-77-0、71878-19-8、106990-43-6、41556-26-7、63843-89-0、129757-67-1、192268-64-7、90751-07-8、219920-30-6、79720-19-7、106917-30-0、24860-22-8、131290-28-3、109-423-00-9、124172-53-8、199-237-39-3、91788-83-9、64022-61-3、107119-91-5、100631-43-4、115055-30-6、100631-44-5、95078-42-5、85099-51-1/85099-50-9、78276-66-1、76505-58-3、136504-96-6、71029-16-8、96204-36-3、130277-45-1、85099-51-0、147783-69-5、154636-12-1、84214-94-8、99473-08-2、164648-93-5、および42774-15-2。

30

40

【0028】

本発明の特に好ましい一実施態様では、抗酸化剤はカーボンブラックを含み、または本質的にカーボンブラックからなる。層(A)中に均質に組み込まれるためには、このカーボンブラックは有利には十分に細かい粒度を有さなくてはならない。したがってカーボンブラックの最も適切な粒度は、特に層(A)の厚さに左右される。

【0029】

それがカーボンブラックであるか、または上記で参照した非特許文献1に指定されるものから選択される別の抗酸化剤であるかに関わらず、抗酸化剤濃度は、好ましくは0.1重量%~10重量%の間、特に0.2重量%~5重量%の間、なおもより好ましくは0.

50

3重量%～3重量%の間である。

【0030】

上述の通り、抗酸化剤を含有する層(A)は、直接ジアンヒドロヘキシトールと接してもよい。この実施態様では、前記抗酸化剤、特にカーボンブラックの粒度が層(A)の厚さと比較して相対的に小さくなることを確実にすることが特に推奨される。包装の内面が平滑であって、剥がれたりまたは壊れることにより包装製品を汚染し得る突出粒子を含まないように、前記抗酸化剤、特にカーボンブラックの粒子がポリエチレン層、ポリプロピレン層、および、エチレンとプロピレンとのコポリマーの少なくとも1つの層内に完全に組み込まれることが、実際、特に有利である。

【0031】

第2の実施態様では、抗酸化剤を含有する層(A)は、抗酸化剤を含まないか、または0.1重量%未満、好ましくは0.05重量%未満の抗酸化剤含量を有する熱可塑性ポリマーからできた層(B)によって、ジアンヒドロヘキシトールから隔てられる。

【0032】

この補助層(B)は、ジアンヒドロヘキシトールと、抗酸化剤が充填される層(A)との間に挿入され、好ましくはポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、エチレンとプロピレンのコポリマー(PE/PP)、またはそれらの混合物から本質的になる。

【0033】

1つの有利な変形によれば、層(B)にはカーボンブラックが充填されておらず、ジアンヒドロヘキシトールと直接接するポリエチレン層である。

【0034】

しかしこの層(B)は、その1つ以上がPE、PP、PE/PPまたはその混合物ベースであり、任意に1つ以上のその他の層が異なる熱可塑性ポリマーベースである、それ自体が2つ以上の層から構成される多層タイプ構造であってもよい。

【0035】

当然ながら、本発明で使用される包装の層(B)の厚さに関する指標は、単層構造の厚さ、または適切であれば多層構造を形成する層のアセンブリーの全厚のどちらかである。

【0036】

導入部で示唆されたように、この層(B)の厚さは、それが単層または多層であるかに関わらず150 μ mを超えてはならない。この最大値を超えると、隣接する層(A)中に存在する抗酸化剤の安定化効果は実質的に不十分になる。層(B)は好ましくは最大で120 μ mに等しく、有利には10 μ m～100 μ mの間、特に15 μ m～50 μ mの間の厚さを有する。

【0037】

上述の通り、本発明の包装材料は、PE、PP、PE/PPまたはその混合物ベースの少なくとも1つの層を含む。これらのポリマーまたはポリマーの組み合わせは、それらの優れたヒートシール性、それらの低価格、およびそれらの広範な入手可能性のために選択される。

【0038】

層(A)および/または層(B)の熱可塑性ポリマーは、好ましくはポリエチレンである。これは特にラジカル重合によって得られる分枝ポリエチレン、チーグラマー・ナッタ重合によって調製される直鎖ポリエチレンおよび/または亜鉛/ジルコニウム触媒重合によって得られるメタロセンポリエチレンである。

【0039】

本発明の好ましい実施態様に従って、層(A)はカーボンブラックが充填されたポリエチレンからできており、層(B)はカーボンブラックが充填されていないポリエチレンからできており、ジアンヒドロヘキシトールと直接接する。

【0040】

別の好ましい実施態様では、ジアンヒドロヘキシトールは密封包装され、すなわちジアンヒドロヘキシトールを含有する、例えば小袋、ライナーまたはパウチまたはバッグなど

10

20

30

40

50

の包装は、包装内部と周囲空気との間のあらゆるガス交換をできる限り制限し、可能ならば排除するように、例えばヒートシールによって、または適切な留め具によって密封される。包装の密封性能は、固体状態では極めて吸湿性の製品であるイソソルビドのために特に重要である。

【0041】

特定の条件下では、例えば窒素雰囲気下などの無水および／または不活性雰囲気下でジアンヒドロヘキシトールを包装することが有利かもしれない。

【0042】

輸送および保存中におけるジアンヒドロヘキシトールの最適安定性を保証するために、空气中酸素、水蒸気および／または光に対して部分的にまたは完全に保護された補助層を提供することが、時に有用かもしれない、または必要でさえあるかもしれない。水蒸気および酸素に対して、好ましくは光に対してもあまり透過性でなく、不透過性でさえあるこのようなバリア層（層（C））は、好ましくは層（A）の外側に位置し、すなわちそれは層（A）と包装製品との間に挿入されない。この層（C）は好ましくは層（A）の外面と直接接触する。

10

【0043】

このようなバリア層（C）の一例としては、エチレン／ビニルアルコールコポリマー（「EVOH」）、ポリ塩化ビニリデン（「PVDC」）、ポリアミド（「PA」）、ポリアクリロニトリル（「PAN」）および／またはポリグリコール酸（「PGA」）ベースの層が挙げられる。バリア層（C）はまた、例えば層（A）外面に蒸着されるアルミニウムおよび／または別の適切な金属の蒸着であっても、または好ましくは層（A）外面と直接接触するアルミニウムおよび／または別の適切な金属のシートであってもよい。

20

【0044】

包装の全厚は、本発明において決定的役割を果たさない。それは実際、例えばその厚さが数十 μm または数百 μm を超えないフィルムまたはシートタイプなどの薄い可撓性材料であってもよいが、また一定形状を有する容器形態のより硬質の材料であってもよい。主にコストの理由から、包装材料は好ましくは最大で300 μm に等しい全厚を有する。30 μm ～250 μm の間の全厚を有する本発明による包装材料は、十分な機械的堅固さと製造コスト間の満足できる両立を一般に達成できるようにする。次に包装は、有利には任意の形状、寸法、および容量の小袋、ライナーまたはパウチまたはバックの形態であり、例えばジアンヒドロヘキシトールの輸送または保存を考慮して、アルミニウムバッグなどの可撓性の容器、または布帛または織物製の「ビッグバッグ」または「可撓性中間容器」（FIS）、またはボール箱などの硬質容器に既に入っているように、またはその中に入ることが意図されてもよい、ライナーまたはパウチの形態である。

30

【0045】

本出願人は、約2重量％のカーボンブラックが充填されたポリエチレン製の層（A）と、総重量の0.05％未満の抗酸化剤を含有して特にカーボンブラックを含まずジアンヒドロヘキシトールと直接接触するポリエチレン製の層（B）とを含む、150 μm 未満の全厚を有するフィルムで、特に貯蔵安定性の観点から優れた結果を得た。内部ポリエチレンコーティング（層（B））のおかげで、フィルムは従来のヒートシール機で容易に融着され、カーボンブラックによる包装製品汚染のリスクがない。

40

【0046】

純粋に例示的な性質を有する下の実施例において、総重量の0.05％未満の抗酸化剤を含有して特にカーボンブラックを含まない4種の従来のポリエチレンフィルムに対する、このような包装フィルムの優位性を例示する。

【実施例1】

【0047】

試験される包装材料から構成される小袋（25cm×25cm）に、50gの固形形態（フレーク）のイソソルビドを入れる。インパルスヒートシーラー（Joisten & Kettenbaum GmbH & Co, Bergisch Gladbach,

50

Germany) によって販売されるモデル S Z 380) を使用して、小袋を融着によって即座に密封する。

【0048】

次にこのように密封された小袋を外気に対する密封性能を確実にするために、ポリエチレンコーティングを含むアルミニウム製の第2の小袋に入れて、同じヒートシーラーを使用して融着によって密封する。このようにして包装されたサンプルを50の温度サーモスタットで調温される通気オープン内に入れる。対照サンプルはガラスフラスコ内に封入して、同一条件下に保存する。

【0049】

一定期間後、イソソルビドサンプル全体を包装から取りだして、純水 (osmosed water) に40重量%固形分になるまで溶解する。各サンプルについて溶液のpHを測定する。

【0050】

pH測定結果を下の表1に示す。

【0051】

【表1】

異なるポリエチレンベース包装フィルム内のイソソルビドの貯蔵安定性

保存期間	PE+ カーボンブラック (本発明に準拠)	小袋1 (比較) R*/L* (50%/50%)	小袋2 (比較) R*/L* (70%/30%)	小袋3 (比較) 100%R*	小袋4 (比較) 100%L*
0日	pH7.6	pH7.6	pH7.6	pH7.6	pH7.6
2週間	pH7.2	pH7.5	pH7.5	pH3.6	pH7.2
1ヶ月	pH7.3	pH7.4	pH3.1		pH2.9
1.5ヶ月	pH7.4	pH7.4			
2ヶ月	pH7.5	pH3.0			
2.5ヶ月	pH7.5				
3ヶ月	pH7.6				
4ヶ月	pH7.7				

R*=分枝ポリエチレン; L*=直鎖ポリエチレン

【0052】

ガラス容器内で保存された対照サンプルのpHは、3ヶ月めまで、全体的に安定していた(7.2~7.7の間のpH変化)。しかし4ヶ月の保存後には、3.0の値に低下するpHの非常に顕著な低下が測定された。

【0053】

本実施例は、低含量の抗酸化剤を含有してカーボンブラックを含まない4種の従来のポリエチレンフィルムと比較して、そしてガラス包装と比べた場合でさえも、本発明に従って使用できる包装フィルムの優位性を明らかに示した。

【0054】

本発明に従って包装されなかった全サンプルは、4ヶ月後(ガラス包装)、またはわずか2ヶ月後(小袋1)、1ヶ月後(小袋2および4)、またはさらには2週間後(小袋3)に、4を顕著に下回るpHとギ酸に特徴的な臭気を有していた。

【0055】

逆に本発明に従って包装されたイソソルビドは、4ヶ月の保存後にpHの低下を示さなかった。その時点で包装製品について実施した分析では、酸化現象、ひいては不安定性の指標である、いかなる過酸化物の存在も示されなかった。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		International application No
INV. B32B27/18 B32B27/32 A61K31/34 A61K9/14 B65D81/24		PCT/FR2008/051296
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) A61K B65D		
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 practical, 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.
A	EP 1 287 000 B (ROQUETTE FRERES [FR]) 12 October 2005 (2005-10-12) cited in the application paragraphs [0036] - [0038]; example 1	1-12
A	WO 03/043959 A (ROQUETTE FRERES [FR]; FUERTES PATRICK [FR]) 30 May 2003 (2003-05-30) cited in the application page 7 - page 9	1-12
A	DATABASE WPI Week 200634 Thomson Scientific, London, GB; AN 2006-324989 XP002473828 & JP 2006 117649 A (NIKKEN CHEM CO LTD) 11 May 2006 (2006-05-11) abstract -/--	1-12
☒ 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 document 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 12 février 2009		Date of mailing of the international search report 02/03/2009
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 Ibarrola Torres, O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2008/051296

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 2006 117649 A (NIKKEN CHEMICALS CO LTD) 11 May 2006 (2006-05-11) cited in the application abstract	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2008/051296

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1287000	B	12-10-2005	AT 306490 T	15-10-2005
			AU 7415501 A	17-12-2001
			AU 2001274155 B2	09-02-2006
			CA 2411741 A1	13-12-2001
			CN 1434826 A	06-08-2003
			DE 60113991 D1	17-11-2005
			DE 60113991 T2	27-07-2006
			EP 1287000 A1	05-03-2003
			EP 1627878 A1	22-02-2006
			ES 2250414 T3	16-04-2006
			FR 2810040 A1	14-12-2001
			WO 0194352 A1	13-12-2001
			JP 2003535866 T	02-12-2003
			MX PA02012151 A	06-06-2003
			NO 20025876 A	06-12-2002
			US 2004110969 A1	10-06-2004
WO 03043959	A	30-05-2003	AU 2002365953 A1	10-06-2003
			CA 2466935 A1	30-05-2003
			CN 1589247 A	02-03-2005
			EP 1446373 A1	18-08-2004
			FR 2832407 A1	23-05-2003
			JP 2005509667 T	14-04-2005
			MX PA04004800 A	11-08-2004
			US 2008213439 A1	04-09-2008
			US 2003097028 A1	22-05-2003
JP 2006117649	A	11-05-2006	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2008/051296

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE		
INV. B32B27/18	B32B27/32	A61K31/34 A61K9/14 B65D81/24
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) A61K B65D		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 1 287 000 B (ROQUETTE FRERES [FR]) 12 octobre 2005 (2005-10-12) cité dans la demande alinéas [0036] - [0038]; exemple 1	1-12
A	WO 03/043959 A (ROQUETTE FRERES [FR]; FUERTES PATRICK [FR]) 30 mai 2003 (2003-05-30) cité dans la demande page 7 - page 9	1-12
A	DATABASE WPI Week 200634 Thomson Scientific, London, GB; AN 2006-324989 XP002473828 & JP 2006 117649 A (NIKKEN CHEM CO LTD) 11 mai 2006 (2006-05-11) abrégi -/-	1-12
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier *& document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 12 février 2009		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationaux 02/03/2009
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Ibarrola Torres, O

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2008/051296

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	& JP 2006 117649 A (NIKKEN CHEMICALS CO LTD) 11 mai 2006 (2006-05-11) cité dans la demande abrégé -----	1-12

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2008/051296

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1287000	B	12-10-2005	AT 306490 T 15-10-2005
			AU 7415501 A 17-12-2001
			AU 2001274155 B2 09-02-2006
			CA 2411741 A1 13-12-2001
			CN 1434826 A 06-08-2003
			DE 60113991 D1 17-11-2005
			DE 60113991 T2 27-07-2006
			EP 1287000 A1 05-03-2003
			EP 1627878 A1 22-02-2006
			ES 2250414 T3 16-04-2006
			FR 2810040 A1 14-12-2001
			WO 0194352 A1 13-12-2001
			JP 2003535866 T 02-12-2003
			MX PA02012151 A 06-06-2003
			NO 20025876 A 06-12-2002
			US 2004110969 A1 10-06-2004
WO 03043959	A	30-05-2003	AU 2002365953 A1 10-06-2003
			CA 2466935 A1 30-05-2003
			CN 1589247 A 02-03-2005
			EP 1446373 A1 18-08-2004
			FR 2832407 A1 23-05-2003
			JP 2005509667 T 14-04-2005
			MX PA04004800 A 11-08-2004
			US 2008213439 A1 04-09-2008
JP 2006117649	A	11-05-2006	AUCUN

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ランバン, アンヌ

フランス, エフ - 5 9 1 6 0 ロム, リュ グベ, 1

(72)発明者 ヴィアール, エルヴェ

フランス, エフ - 6 2 1 4 9 クアンシー, リュ ジャン - ジョレス 1

F ターム(参考) 3E067 AA11 AB96 AC01 BA12A BB14A BB15A BB16A BB25A CA05 CA06

FC01 GA19 GD02 GD10

4C071 AA01 BB01 CC12 DD04 EE05 FF15 HH05 KK30 LL07

4F100 AA37A AB10 AK01A AK01B AK04A AK04B AK07A AK07B AK64A AK64B

AL01A AL01B AL05A AL05B AR00C BA03 BA07 BA10B BA10C CA06A

GB15 GB66 JB16A JB16B JD03C JD04C YY00A YY00B