

(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
2024年5月23日(23.05.2024)



(10) 国際公開番号
WO 2024/106541 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 5/00 (2006.01) *C08F 216/06* (2006.01)
B29C 41/36 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
B65D 65/46 (2006.01) *C08L 29/04* (2006.01)
C08F 8/00 (2006.01)

PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/041526

(22) 国際出願日: 2023年11月17日(17.11.2023)

(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 2022-184960 2022年11月18日(18.11.2022) JP

(71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社
(**MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION**)
[JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内
一丁目1番1号 Tokyo (JP).

(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, CV, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))

(72) 発明者: 村松 雄介 (**MURAMATSU Yusuke**);
〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番
1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).
谷川 巧真(**TANIGAWA Takuma**); 〒1008251 東
京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱
ケミカル株式会社内 Tokyo (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,

(54) **Title:** WATER-SOLUBLE FILM, METHOD FOR PRODUCING SAME, DRUG PACKAGING BODY, AND
METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 水溶性フィルム及びその製造方法、薬剤包装体及びその製造方法

(57) **Abstract:** Provided is a water-soluble film that contains pullulan and a modified polyvinyl alcohol resin modified by
a hydrophilic group, exhibits sufficiently high compatibility between the pullulan and the polyvinyl alcohol resin despite
containing both of these items, has excellent water solubility and film mechanical properties, and is useful for packaging
purposes.

(57) 要約: プルランとポリビニルアルコール系樹脂を含有していても、これらの相溶性が十分に高く、水
溶性及びフィルムの機械物性に優れ、包装用途に有用な水溶性フィルムとして、プルランと、親水基で
変性されている変性ポリビニルアルコール系樹脂とを含有する水溶性フィルムを提供する。

WO 2024/106541 A1

明 細 書

発明の名称：

水溶性フィルム及びその製造方法、薬剤包装体及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、プルランを含有する水溶性フィルムに関する。詳しくは、プルランとポリビニルアルコール系樹脂とを含有する水溶性フィルム及びそれを用いた薬剤包装体、それらの製造方法に関するものである。

[0002] 近年、地球環境の保護の点から、従来の石油由来原料からなるプラスチックフィルムに代わり、天然由来原料を用いた生分解性のより高いフィルムの開発が期待されている。

[0003] 一方、特許文献1、2に示すように、水溶性の多糖であるプルランを、天然由来原料として用いた水溶性フィルムが知られている。例えば、特許文献1には、プルランとポリビニルアルコールを含有する水溶性フィルムが記載されており、印刷適性及び接着性に優れることが記載されている。また特許文献2には、プルランと水溶性ポリマーを含有するフィルムが記載されており、可食用途に用いることができることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平5－001198号公報

特許文献2：特表2005－528328号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、プルランは、ポリビニルアルコール系樹脂等の他の水溶性ポリマーとの相溶性が十分でない場合があり、上記特許文献1及び2の水溶性フィルムでは、得られるフィルムの物性や外観が悪く、特に、優れたフィルム成型性が求められる食品や薬剤等の個包装用途においては、強度や延伸性等の機械物性が不十分であり、より強靱で成形性に優れたフィルムとするために

更なる改良が求められるものであった。また、個包装用途においては外観も重視されるため、更なる改良が求められるものであった。

[0006] そこで、本発明ではこのような背景の下において、プルランとポリビニルアルコール系樹脂の相溶性が十分に高く、しかも優れた水溶性を有し、かつフィルム強度や伸度等の機械物性に優れ、包装用途に有用な、水溶性フィルム及びその製造方法、薬剤包装体及びその製造方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0007] 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、プルランと併用するポリビニルアルコール系樹脂として、親水基で変性されている変性ポリビニルアルコール系樹脂を用いることで、相溶性、水溶性、フィルムの機械物性に優れる水溶性フィルムが得られることを見出した。

また、ポリビニルアルコール系樹脂は生分解性の樹脂であるため、水溶性フィルム全体としての生分解性を大きく低下させることなく上記課題を解決することが可能である。

[0008] すなわち、本発明は、以下の態様を有する。

[1] プルランと、親水基で変性されている変性ポリビニルアルコール系樹脂と、を含有することを特徴とする水溶性フィルム。

[2] 前記親水基で変性されている変性ポリビニルアルコール系樹脂が、アニオン性基変性ポリビニルアルコール系樹脂であることを特徴とする [1] 記載の水溶性フィルム。

[3] 前記プルランと親水基で変性されている変性ポリビニルアルコール系樹脂との含有比率（質量比）が $1/99 \sim 99/1$ であることを特徴とする [1] 又は [2] 記載の水溶性フィルム。

[4] 更に可塑剤を含有することを特徴とする [1] ～ [3] のいずれかに記載の水溶性フィルム。

[5] 前記プルランと前記親水基で変性されている変性ポリビニルアルコール系樹脂との含有比率（質量比）が $5/95 \sim 80/20$ であり、前記可塑剤の含有量が前記プルランと前記親水基で変性されている変性ポリビニル

アルコール系樹脂の合計 100 質量部に対して 5～60 質量部であることを特徴とする〔4〕記載の水溶性フィルム。

〔6〕 更にフィラーを含有することを特徴とする〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の水溶性フィルム。

〔7〕 前記フィラーが澱粉であることを特徴とする〔6〕記載の水溶性フィルム。

〔8〕 前記プルラン 100 質量部に対し前記澱粉を 2～60 質量部含有することを特徴とする〔7〕記載の水溶性フィルム。

〔9〕 前記親水基で変性されている変性ポリビニルアルコール系樹脂がアニオン性基変性ポリビニルアルコール系樹脂であり、前記プルランと前記アニオン性基変性ポリビニルアルコール系樹脂との含有比率（質量比）が 5／95～80／20であることを特徴とする〔6〕～〔8〕のいずれかに記載の水溶性フィルム。

〔10〕 含水率が 3～15 質量％であることを特徴とする〔1〕～〔9〕のいずれかに記載の水溶性フィルム。

〔11〕 薬剤包装に用いることを特徴とする〔1〕～〔10〕のいずれかに記載の水溶性フィルム。

〔12〕 食品包装に用いることを特徴とする〔1〕～〔10〕のいずれかに記載の水溶性フィルム。

〔13〕 プルランと、親水基で変性されている変性ポリビニルアルコール系樹脂とを含有してなる製膜原料を調製し、前記製膜原料をキャスト面に流延する流延工程と、前記キャスト面に流延された製膜原料を乾燥する乾燥工程とを有することを特徴とする〔1〕～〔12〕のいずれかに記載の水溶性フィルムの製造方法。

〔14〕 〔11〕記載の水溶性フィルムからなる包装体と、前記包装体に内包された薬剤と、からなる薬剤包装体。

〔15〕 前記薬剤が液体洗剤であることを特徴とする〔14〕記載の薬剤包装体。

〔１６〕 第１の水溶性フィルムと第２の水溶性フィルムと薬剤とを準備し、前記第１の水溶性フィルムと第２の水溶性フィルムとを対峙させ、前記第１の水溶性フィルムと前記第２の水溶性フィルムとの間に前記薬剤を配置し、前記第１の水溶性フィルムと前記第２の水溶性フィルムを重ね合わせることで前記薬剤の周囲の前記第１の水溶性フィルムと前記第２の水溶性フィルムとを当接させ、その当接部分を圧着する工程とを有することを特徴とする〔１４〕又は〔１５〕記載の薬剤包装体の製造方法。

発明の効果

〔０００９〕 本発明の水溶性フィルムは、相溶性、水溶性、フィルムの機械物性に優れ、と共に、成型性、シール性にも優れている。このため、個包装用途に適しており、特に、薬剤や食品の個包装体としても優れている。

発明を実施するための形態

〔００１０〕 以下に、本発明を実施するための形態の例に基づいて本発明を説明する。但し、本発明が、次に説明する実施形態に限定されるものではない。

なお、本発明において「フィルム」とは「テープ」や「シート」をも含めた意味である。

〔００１１〕 また、本発明において「 $X \sim Y$ 」（ X 、 Y は任意の数字）と表現する場合、特にことわらない限り「 X 以上 Y 以下」の意と共に、「好ましくは X より大きい」又は「好ましくは Y より小さい」の意も包含する。

また、「 X 以上」（ X は任意の数字）又は「 Y 以下」（ Y は任意の数字）と表現した場合、「 X より大きいことが好ましい」又は「 Y 未満であることが好ましい」旨の意も包含する。

〔００１２〕 以下、本発明について具体的に説明する。

〔００１３〕 本発明の水溶性フィルムとは、常温（ 20°C ）程度の水に溶解するフィルムを意味する。

本発明において、フィルムの溶解は以下のように判断するものである。

すなわち、フィルムを $3\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ のサイズにカットし、水（１リットル）を入れた１リットルビーカーに入れ治具で固定し、水温を 20°C に保ち

つつ、スターラーにより攪拌（回転子長 3 c m、回転数 7 5 0 r p m）し、直径 1 m m 以上の上記フィルムの不溶微粒子が見られない場合を溶解とする。

[0014] そして、本発明の水溶性フィルムは、プルランと、親水基で変性されている変性ポリビニルアルコール系樹脂とを含有する。また、本発明の薬剤包装体は、上記水溶性フィルムからなる包装体と、この包装体に内包される薬剤とからなる。これらについて以下に説明を行う。

なお、本発明において、ポリビニルアルコールを「P V A」と略記することがある。

[0015] <<水溶性フィルム>>

<プルラン>

プルランは、グルコースのみからなる多糖類の一種であり、グルコース 3 分子が α 1 - 4 結合したマルトトリオースが α 1 - 6 結合で繋がった構造を有している。通常、水あめを有する培地で微生物（糸状菌の一種）を培養することによって得られ、水に溶けやすく、潤滑性、接着性、固結性、付着性、粘着性、被膜性、成形性等の特性を有している。

また、官能基を導入してさらなる特性を付与した変性プルランもある。

[0016] 上記プルランの含有量は、水溶性フィルムの 3 質量%以上であることが好ましく、より好ましくは 4 質量%以上、更に好ましくは 5 質量%以上、特に好ましくは 8 質量%以上、とりわけ好ましくは 1 0 質量%以上である。また、上限は 9 0 質量%以下であることが好ましく、より好ましくは 8 0 質量%以下、更に好ましくは 7 0 質量%以下、特に好ましくは 6 0 質量%以下である。プルランの含有量が上記範囲内にあるとフィルムの機械物性、特にフィルム強度や透明性に優れる傾向がある。

[0017] <親水基で変性されている変性 P V A 系樹脂>

本発明で用いる親水基で変性されている変性 P V A 系樹脂（以下、単に「親水基変性 P V A 系樹脂」とすることがある）は、例えば、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基等のアニオン性基や、ピロリドン環、アミノ基から

なる群より選択される少なくとも1種の親水基を有するものであることが好ましい。なかでも、アニオン性基を有することが好ましく、特にカルボキシ基、スルホン酸基が好ましい。上記親水基には、上述した官能基のナトリウム、カリウム等の塩も含まれる。

[0018] 上記親水基変性PVA系樹脂としては、例えば、カルボキシ基変性PVA系樹脂、スルホン酸基変性PVA系樹脂、リン酸基変性PVA系樹脂等のアニオン性基変性PVA系樹脂、ピロリドン環変性PVA系樹脂、アミノ基変性PVA系樹脂が挙げられる。

[0019] [アニオン性基変性PVA系樹脂]

上記アニオン性基変性PVA系樹脂は、アニオン性基を有するものであり、上記アニオン性基として、例えば、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基等が挙げられる。なかでも、水への溶解性や耐薬剤性に優れる点で、上記アニオン性基が、カルボキシ基、スルホン酸基であることが好ましい。

[0020] 上記アニオン性基変性PVA系樹脂は、例えば、ビニルエステル系単量体とアニオン性を有する不飽和単量体との共重合体をケン化したり、PVA系樹脂を後変性したりして製造することができる。

[0021] 上記のアニオン性基を有する不飽和単量体としては、例えば、カルボキシ基含有不飽和単量体、スルホン酸基又はスルホン酸塩基含有不飽和単量体、リン酸基含有不飽和単量体等が挙げられる。

[0022] カルボキシ基含有不飽和単量体としては、例えば、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、フマル酸、イタコン酸等のカルボキシ基含有不飽和化合物、及びこれらのカルボキシ基が、アルカリ化合物（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等）等の塩基によって、全体的あるいは部分的に中和されたもの、あるいはアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、フマル酸モノメチル、マレイン酸モノメチル等の上記カルボキシ基含有不飽和化合物のモノアルキルエステル、フマル酸ジエチル、マレイン酸ジエチル等、上記カルボキシ基含有不飽和化合物のジアルキルエステルが挙げられる。これらのエステルの炭素数は、経

済性と実用性の点から通常炭素数 1 ～ 20、更には炭素数 1 ～ 10 が好ましく、特には炭素数 1 ～ 4 が好ましい。

これらのなかでもマレイン酸系の化合物が好ましく、更にマレイン酸モノメチルが好ましい。

[0023] スルホン酸基又はスルホン酸塩基含有不飽和単量体としては、例えば、ビニルスルホン酸、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又はその塩；ナトリウムスルホプロピルー 2-エチルヘキシルマレート、ナトリウムスルホプロピルー 2-エチルヘキシルマレート、ナトリウムスルホプロピルトリデシルマレート、ナトリウムスルホプロピルエイコシルマレート等のスルホアルキルマレート；ナトリウムスルホメチルアクリルアミド、ナトリウムスルホ α -ブチルアクリルアミド、ナトリウムスルホ α -ブチルアクリルアミド、ナトリウムスルホ α -ブチルメタクリルアミド等のスルホアルキル（メタ）アクリルアミド；ナトリウムスルホメチルアクリルアミド、ナトリウムスルホ α -ブチルアクリルアミド、ナトリウムスルホ α -ブチルメタクリルアミド等のスルホアルキル（メタ）アクリレート等；を挙げることができ、これら不飽和単量体から選ばれる 1 種又は 2 種以上の不飽和単量体を用いられ得る。

[0024] リン酸基含有不飽和単量体としては、ホスホノカルボン酸化合物又はそのアルカリ金属塩等が挙げられる。

[0025] 上記の不飽和単量体と共重合されるビニルエステル系単量体としては、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、バ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。これらは単独又は 2 種以上併せて用いることができるが、実用上は酢酸ビニルが好適である。

[0026] 上記重合方法としては、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アルコールを溶媒とする溶液重合法により行われる。

[0027] 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、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、反応温度は35℃～溶媒の沸点程度の範囲から選択される。

[0028] ケン化も公知の方法で行うことができ、通常、得られた重合体をアルコールに溶解してケン化触媒の存在下で行なわれる。アルコールとしてはメタノール、エタノール、ブタノール等が挙げられる。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。アルコール中の共重合体の濃度は、溶解率の点から20～50質量%の範囲から選択される。

[0029] 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、酸触媒を用い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。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。

[0030] 本発明で用いられるアニオン性基変性PVA系樹脂の変性量は、1～15モル%であることが好ましく、更に好ましくは2～10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。

[0031] 本発明で用いられるアニオン性基変性PVA系樹脂の20℃における4質量%水溶液粘度は、5～50mPa・sであることが好ましく、更に好ましくは13～40mPa・s、特に好ましくは17～30mPa・sである。

かかる粘度が小さすぎると、水溶性フィルムの機械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なり生産性が低下する傾向がある。

[0032] 本発明で用いられるアニオン性基変性PVA系樹脂の平均ケン化度は、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88～99モル%、殊に好ましくは90～98モル%である。かかるケン化度が高すぎると水への溶解性が低下する傾向があり、低すぎると包装する剤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。

[0033] 本発明において、上記の親水基変性PVA系樹脂はそれぞれ単独で用いることもできるし、また、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もできる。

[0034] 本発明においてはプルランとの相溶性の点から、親水基変性PVA系樹脂としてアニオン性基変性PVA系樹脂を含有することが好ましい。

特に、相溶性と水溶性とのバランスや取扱い易さの点において、カルボキシ基変性PVA系樹脂、スルホン酸基変性PVA系樹脂が好ましく用いられ、特に、カルボキシ基変性PVAが好ましく用いられる。

[0035] 本発明の親水基変性PVA系樹脂の平均ケン化度は、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85～99モル%、殊に好ましくは90～98モル%である。かかる平均ケン化度が小さすぎると、フィルムの水への溶解性が低下したり、包装する剤によっては経時的にフィルムの溶解性が低下したりする傾向がある。なお、平均ケン化度が大きすぎても水への溶解性が低下する傾向がある。

[0036] 本発明で用いられる親水基変性PVA系樹脂の20℃における4質量%水溶液粘度は5～60mPa・sであることが好ましく、特に好ましくは10～45mPa・s、更に好ましくは15～40mPa・sである。かかる粘度が小さすぎると、水溶性フィルムの機械強度が低下する傾向があり、大きすぎると製膜時の水溶液粘度が高くなり生産性が低下する傾向がある。

[0037] 上記親水基変性PVA系樹脂の含有量は、水溶性フィルムの10～90質量%であることが好ましく、より好ましくは20～80質量%、更に好ましくは30～70質量%である。親水基変性PVA系樹脂の含有量が上記範囲内にあると、フィルム機械物性、特にフィルムの伸度に優れる傾向がある。

[0038] また、プルランと親水基変性PVA系樹脂との含有比率（質量比）は、プルラン／親水基変性PVA系樹脂＝1／99～99／1であることが好ましく、特に好ましくは5／95～80／20、更に好ましくは10／90～60／40、殊には15／85～45／55であることが好ましい。

プルランの含有割合が多すぎると、親水基変性PVA系樹脂との相溶性が悪くなる傾向があり、フィルムの水への溶解性が低下するおそれがある。また、フィルム強度等の機械物性が低下する傾向がある。

[0039] 本発明の水溶性フィルムは、発明の目的を阻害しない範囲で上記親水基変性PVA系樹脂以外のPVA系樹脂を用いることができ、例えば、シール性や粘弾性等のフィルム物性を調整する点から未変性PVAを併用することもできる。

[0040] 未変性PVAを併用する場合における含有割合（質量比）については、親水基変性PVA系樹脂／未変性PVA＝97／3～50／50であることが好ましく、更に好ましくは95／5～70／30、特に好ましくは93／7～85／15である。かかる含有割合が大きすぎるとPVA系樹脂とプルランとの相溶性が低下する傾向がある。

[0041] <可塑剤>

本発明は、フィルムに適度な柔軟性を付与する点から、プルラン及び親水基変性PVA系樹脂に加えて可塑剤を用いることが好ましい。可塑剤は1種のみを用いたり、2種以上を併用したりできるが、フィルムの機械物性や成型性の点から2種以上を併用することも好ましい。

[0042] かかる可塑剤としては、例えば、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン等のグリセリン類、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、

ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ジプロピリレングリコール等のアルキレングリコール類やトリメチロールプロパン、ソルビトール、キシリトールやマルチトール等の糖アルコール等が挙げられる。これらは単独であるいは2種以上併せて用いられる。なかでも、グリセリン、ジグリセリン、ポリエチレングリコールは入手が容易であり少量で可塑効果が得られる点で好ましく、また包装体の経時安定性の点ではソルビトールを用いることが好ましい。

[0043] 可塑剤の含有量は、プルランと親水基変性PVA系樹脂の合計100質量部に対して5～60質量部であることが好ましく、より好ましくは10～55質量部、特に好ましくは15～55質量部、更に好ましくは18～50質量部、20～45質量部である。かかる可塑剤の含有量が少なすぎると可塑効果が低く加工性が低下したり、包装体とした場合に経時で水溶性フィルムの強靱さを損なう傾向があり、多すぎるとフィルムの強度が低下したり、ブロッキングが生じやすくなる傾向がある。

[0044] <フィラー>

本発明においては、必要に応じて、更に、フィラーを含有させてもよい。

[0045] 上記フィラーは、耐ブロッキング性を高める目的で含有させるものである。このようなフィラーとしては、特に限定されるものではなく、有機フィラー、無機フィラーのいずれを用いてもよいが、とりわけ有機フィラー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。フィラーの平均粒子径としては、0.1～50 μm であることが好ましく、特に好ましくは1～35 μm である。

なお、上記フィラーの平均粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定装置で測定した値であり、得られた累計体積分布のD50値（累積50%の粒子径）より算出したものである。

[0046] 上記有機フィラーとは、有機化合物で構成された針状・棒状、層状、鱗片状、球状等の任意の形状からなる粒子状物質（1次粒子）、もしくはその粒子状物質の集合体（2次粒子）のことを示す。

かかる有機フィラーとしては、主に高分子化合物の中から選択され、例えば、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、澱粉、ポリ乳酸等の生分解性樹脂等が挙げられる。なかでも、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ましく、特に親水基変性PVA系樹脂に対する分散性の点から澱粉が好ましい。

[0047] 上記澱粉としては、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、キャッサバ澱粉、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。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。

[0048] 上記澱粉を用いる場合のプルランとの質量比は、プルラン100質量部に対して2～60質量部であることが好ましく、より好ましくは10～50質量部、更に好ましくは20～40質量部、である。かかる含有割合が少なすぎると、ブロッキング性傾向があり、多すぎるとフィルムのシール性が低下したり、包装体作成時の成型性が低下したりする傾向がある。

[0049] 有機フィラーの平均粒子径は、2～50 μm であることが好ましく、より好ましくは4～45 μm 、特に好ましくは10～40 μm 、更に好ましくは15～35 μm である。かかる平均粒子径が小さすぎるとフィルムのブロッキング性が高くなる傾向があり、大きすぎるとフィラー同士が凝集しやすくなり分散性が低下したり、フィルムを成形加工時に引き伸ばした際にピンホールとなったりする傾向がある。

[0050] 上記無機フィラーとは、無機化合物で構成された針状・棒状、層状、鱗片

状、球状等の任意の形状からなる粒子状物質（１次粒子）、もしくはその粒子状物質の集合体（２次粒子）のことを示す。

無機フィラーとしては、例えば、シリカ（二酸化ケイ素）、珪藻土、酸化チタン、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化バリウム、酸化ゲルマニウム、酸化スズ、酸化亜鉛等の酸化物系無機化合物や、タルク、クレー、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、加工鋤物繊維、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。

[0051] なかでも、酸化物系無機化合物、タルクを用いることが好ましく、特に、酸化チタン、タルク、シリカを用いることが好ましく、更には、シリカを用いることが好ましい。

[0052] 無機フィラーの平均粒子径は、１～２０μmであることが好ましく、特に好ましくは２～１５μm、更に好ましくは３～１０μmである。かかる平均粒子径が小さすぎるとフィルムの柔軟性や靱性が低下したり、ブロッキング性が高くなったりする等の傾向があり、大きすぎるとフィルムを成形加工時に引き伸ばした際にピンホールとなる傾向がある。

[0053] 上記フィラーの含有量は、プルランと親水基変性ＰＶＡ系樹脂の合計１００質量部に対して１～３０質量部であることが好ましく、特に好ましくは１．５～２５質量部、更に好ましくは２～２０質量部である。かかる含有割合

が少なすぎるとフィルムのブロッキング性が高くなる傾向があり、多すぎるとフィルムの柔軟性や強靱性が低下する傾向がある。

[0054] <界面活性剤>

本発明においては、必要に応じて、更に界面活性剤等を含有させることができる。

本発明で用いられる界面活性剤は、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、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挙げられる。

このような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、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ステアリン酸グリセリンエステル、ショ糖脂肪酸エステル等が挙げられ、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。これらの界面活性剤は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0055] 上記界面活性剤の含有量は、プルランと親水基変性PVA系樹脂の合計100質量部に対して0.01～3質量部であることが好ましく、特に好ましくは0.05～2.5質量部、更に好ましくは0.1～2質量部である。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、多すぎるとブロッキングしや

すくなったり、フィルムを用いて包装体とする場合のシール時の接着強度が低下したりする傾向がある。

[0056] <その他の成分>

なお、発明の目的を阻害しない範囲で、その他の成分として、親水基変性PVA系樹脂以外の他の水溶性高分子（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、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）等を含むことも可能である。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。

[0057] 上記その他の成分の含有量は、親水基変性PVA系樹脂100質量部に対して5質量部以下であることが好ましく、特に好ましくは1質量部以下、更に好ましくは0.5質量部以下である。下限値は通常0質量部である。かかる含有量が多すぎるとプルランとの相溶性が低下し、耐久性が低下する傾向がある。

[0058] また、本発明においては、酸化防止剤を配合してもよい。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、テコール、ロンガリット等が挙げられ、なかでも、亜硫酸塩、特に亜硫酸ナトリウムが好ましい。かかる配合量は親水基変性PVA系樹脂100質量部に対して0.1～10質量部であることが好ましく、特に好ましくは0.2～5質量部、更に好ましくは0.3～3質量部である。

[0059] <<水溶性フィルムの製造>>

本発明においては、上記の通りプルランと親水基変性PVA系樹脂、好ましくは更に可塑剤、必要に応じて更に、フィラー及び界面活性剤等のその他の成分を配合し、水を用いて溶解又は分散して製膜原料を調製し、これを製膜してフィルムとするものである。

[0060] <溶解工程>

溶解工程では、上記配合した各成分を水に溶解又は分散して、製膜原料となる水溶液又は水分散液を調製する。

製膜原料の調製に際しては、プルランと親水基変性PVA系樹脂、その他の添加剤の混合方法は特に限定されるものではなく、例えば、プルランと親水基変性PVA系樹脂とその他の添加剤を混合して混合物として、これを水と混合して溶解させる方法、プルランと、親水基変性PVA系樹脂及びその他の添加剤とをそれぞれ別に水に溶解させた後、これらを混合する方法、プルランと親水基変性PVA系樹脂をそれぞれ別に水に溶解させた後、これらとその他の添加剤とを混合して溶解する方法等が挙げられる。

[0061] 水に溶解する際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。

溶解温度としては、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。

[0062] 更に、溶解した後、得られた製膜原料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、なかでも、静置脱泡、二軸押出脱泡が好ましい。

脱泡温度は通常50～100℃であり、好ましくは60～95℃、特に好ましくは65～80℃である。脱泡温度が高すぎるとプルランの分子鎖が切断され製膜原料の粘度が低下する傾向があり、低すぎると粘度が高くなり脱泡に時間を要し、生産性が低下する傾向がある。

脱泡時間は、通常2～30時間、好ましくは5～25時間である。

[0063] かかる製膜原料の固形分濃度は、10～60質量%であることが好ましく、特に好ましくは12～50質量%、更に好ましくは15～40質量%であ

る。かかる濃度が低すぎると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、製膜原料の脱泡に時間を要したり、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。

製膜原料のpHは、通常4～8であり、好ましくは4.8～7.5である。

[0064] <製膜工程>

製膜工程では、溶解工程で調製した製膜原料を膜状に賦形し、必要に応じて乾燥処理を施すことで、含水率15質量%未満にした水溶性フィルムに調製する。

製膜方法としては、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。

流延法を行うに際しては、例えば、上記製膜原料を、T型スリットダイ等のスリットから吐出させ、エンドレスベルトやドラムロールの金属表面等、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水溶性フィルムを製造することができる。

[0065] 製膜工程でプラスチック基材表面等のキャスト面から剥離した水溶性フィルムは搬送され芯管に巻き取ることによりフィルムロールが得られる。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、好ましくは水溶性フィルムを所望サイズのフィルム幅にスリットしたフィルムロールとして供給することもできる。

[0066] 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、及び外観の点から、フィルムの片面ある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。

[0067] 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10～120 μm 、特に好ましくは15～110 μm 、更に好ましくは20～100 μm である。かかる厚みが薄すぎるとフィルムの機械強度

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。

[0068] 水溶性フィルムの幅は、用途等により適宜選択されるものであるが、好ましくは300～5000mm、特に好ましくは500～4000mm、更に好ましくは600～3000mmである。かかる幅が狭すぎると生産性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。

[0069] 水溶性フィルムの長さは、用途等により適宜選択されるものであるが、好ましくは100～20000m、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フィルムの切り替えに手間を要するため生産性が低下する傾向があり、長すぎると巻き締まりによる外観不良が発生する傾向がある。

[0070] また、得られた水溶性フィルムの含水率は、機械強度やヒートシール性の点から3～15質量%であることが好ましく、特に好ましくは5～9質量%、更に好ましくは6～8質量%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て、包装体とする際の成型性や包装体の耐衝撃性が低下する傾向があり、高すぎるとブロッキングが生じやすくなる傾向がある。かかる含水率を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。

[0071] 本発明の水溶性フィルムは、単層で用いてもよいし、他のフィルムや樹脂層を積層した多層構造として用いてもよい。

[0072] かくして得られた本発明の水溶性フィルムは、農薬や洗剤等の薬剤の包装（ユニット包装）用途、可食用途（食品包装）に特に有用である。フィルムで包装する食品は、顆粒状、錠剤状、粉状等であってよく、またインスタント食品等の具材、かやく等の乾燥食品であることも好ましい。

[0073] <<薬剤包装体>>

本発明の一実施形態である薬剤包装体は、得られた水溶性フィルムからな

る包装体で薬剤を被覆してなるものである。この薬剤包装体は、水溶性フィルムからなる包装体で薬剤が包装されているため、薬剤を包装体ごと水に投入すると、表面の包装体（水溶性フィルム）が溶解して薬剤が露出し、水に溶解又は分散し、薬剤の効果を発現させることができる。よって、本発明の一実施形態である薬剤包装体は、1回分等の比較的少量の薬剤が内包する薬剤包装体として好適である。

[0074] 上記薬剤としては、例えば、殺虫剤、殺菌剤、除草剤等の農薬、肥料、洗剤等が挙げられ、特に洗濯用洗剤、食器洗浄用洗剤等の洗剤が好ましい。このような薬剤は、液体であっても固体であってもよく、固体の場合の形状としては、例えば、顆粒状、錠剤状、粉状等が挙げられる。薬剤は、水に溶解又は分散させて用いる薬剤が好ましく、とりわけ液体洗剤を内包することが好ましい。このような薬剤のpHは、アルカリ性、中性、酸性のいずれであってもよい。

[0075] 上記液体洗剤としては、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7～11が好ましい。また、液体洗剤の水分量が15質量%以下であることが好ましく、特に好ましくは0.1～10質量%、更に好ましくは0.1～7質量%である。液体洗剤の水分量が上記範囲内であると、水溶性フィルムがゲル化したり不溶化したりすることがなく水溶性に優れる傾向がある。

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。

[0076] <<薬剤包装体の製造>>

本発明の水溶性フィルムを用いて、液体洗剤等の薬剤を包装して薬剤包装体とするには、公知の方法を採用することができる。

例えば、対峙させた2枚の水溶性フィルム（第1の水溶性フィルム及び第2の水溶性フィルム）の間に薬剤を配置し、上記薬剤の周囲の水溶性フィルムの重なる部分（当接部分）を圧着して貼り合わせるにより製造するこ

とができる。

具体的には、成型装置の下金型として内部に薬剤を配置できる形状を有する凹部を設けたものを準備し、上記下金型に、第1の水溶性フィルム（ボトムフィルム）を固定し、上記ボトムフィルムを上記下金型に沿った形状に成型する。

一方、成型装置の上金型にも第2の水溶性フィルム（トップフィルム）を固定する。そして、上記成型されたボトムフィルム内に、別途準備した液体洗剤等の薬剤を配置（投入）した後、上金型と下金型を圧縮し、上記薬剤の周囲のトップフィルムとボトムフィルムとを当接させ、この当接部分を真空下で圧着する。圧着した後は真空を解放することにより、薬剤が水溶性フィルムに内包された薬剤包装体を得ることができる。

[0077] 上記フィルムの圧着方法としては、例えば、熱シールする方法、水シールする方法、糊シールする方法等が挙げられ、なかでも、圧着条件等の制御がし易い点で、水シールする方法が好ましく用いられる。

実施例

[0078] 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。

なお、例中、「部」とあるのは、質量基準を意味する。

[0079] 水溶性フィルムの材料成分として、以下のものを用意した。

（PVA樹脂）

・親水基変性PVA系樹脂。

（1）カルボキシ基変性PVA系樹脂：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%。

（2）スルホン酸基変性PVA系樹脂：20℃における4%水溶液粘度2.5 mPa・s、平均ケン化度88モル%、アリルスルホン酸ナトリウムによる変性量2.5モル%。

（3）スルホン酸基変性PVA系樹脂：20℃における4%水溶液粘度2

・ 8 m P a ・ s、平均ケン化度 99 モル%以上、アリルスルホン酸ナトリウムによる変性量 2.5 モル%。

・ 未変性 P V A。

(4) 未変性 P V A : 20℃における 4%水溶液粘度 18 m P a ・ s、平均ケン化度 88 モル%。

(プルラン)

・ プルラン (林原社製)

(可塑剤)

・ グリセリン

・ ソルビトール

(フィラー)

・ 澱粉 (コーンスターチ、平均粒子径 20 μ m)

[0080] [実施例 1]

水溶性フィルムの作製

カルボキシ基変性 P V A 系樹脂 (1) 10%水溶液、プルラン 10%水溶液を、カルボキシ基変性 P V A 系樹脂 80 部、プルラン 20 部になるように混合し、更にグリセリン 15 部を混合し、固形分濃度 10%の樹脂組成物の水分散液である製膜原料を得た。得られた製膜原料を室温にて静置することで脱泡した。

静置脱泡後の製膜原料を、ポリエステルフィルム上に作成した 10 c m × 10 c m の枠に流し込み、23℃×50% R H の環境下で静置することにより乾燥させ、厚み 100 μ m の水溶性フィルムを得た。この水溶性フィルムの含水率は 7.5 質量%であった。

[0081] [実施例 2]

実施例 1 において、カルボキシ基変性 P V A 系樹脂 (1) とプルランの含有量を後記の表 1 に示す量に変更した以外は同様にして水溶性フィルムを作製し、同様に評価した。

[0082] [実施例 3]

実施例 1 において、カルボキシ基変性 P V A 系樹脂（1）とプルランの含有量を後記の表 1 に示す量に変更し、可塑剤の種類とフィラーとを追加し、後記の表 1 に示す内容に変更した以外は同様にして水溶性フィルムを作製し、同様に評価した。

[0083] [実施例 4]

実施例 1 において、カルボキシ基変性 P V A 系樹脂（1）とプルランの含有量を後記の表 1 に示す量に変更した以外は同様にして水溶性フィルムを作製し、同様に評価した。

[0084] [実施例 5]

実施例 1 において、P V A 系樹脂として、カルボキシ基変性 P V A 系樹脂（1）と未変性 P V A 系樹脂（4）を後記の表 1 に示す量で併用した以外は同様にして水溶性フィルムを作製し、同様に評価した。

[0085] [実施例 6]

実施例 5 において、カルボキシ基変性 P V A 系樹脂（1）と未変性 P V A 系樹脂（4）を後記の表 1 に示す量に変更した以外は同様にして水溶性フィルムを作製し、同様に評価した。

[0086] [実施例 7]

実施例 4 において、P V A 系樹脂として、スルホン酸基変性 P V A 系樹脂（2）を用いた以外は同様にして水溶性フィルムを作製し、同様に評価した。

[0087] [実施例 8]

実施例 4 において、P V A 系樹脂として、スルホン酸基変性 P V A 系樹脂（3）を用いた以外は同様にして水溶性フィルムを作製し、同様に評価した。

[0088] [比較例 1]

実施例 1 において、P V A 系樹脂として、未変性 P V A 系樹脂（4）を用いた以外は同様にして水溶性フィルムを作製し、同様に評価した。

なお、調製した製膜原料は相溶性が悪くやや相分離していた。

[0089] [比較例 2]

比較例 1 において、未変性 P V A 系樹脂（4）とプルランの含有量を後記の表 1 に示す量に変更した以外は同様にして水溶性フィルムを作製し、同様に評価した。

なお、調製した製膜原料は相溶性が悪く相分離していた。

[0090] これらの得られた水溶性フィルムを用い、それぞれの相溶性、溶解性、機械物性を下記に示す方法及び基準に基づいて評価した。結果を後記の表 1 に示す。

[0091] <相溶性>

[評価方法]

水溶性フィルムの海島構造の有無を目視観察し、下記の基準に基づいて評価した。

[評価基準]

○（very good）・・・海島構造が少なく相分離がほぼ見られず、透明であった。

×（poor）・・・海島構造の島が大きく明らかに相分離していた。

[0092] <溶解性>

[評価方法]

上記で得られた水溶性フィルムを 3.5 cm × 3.5 cm のサイズにカットし、水（1 リットル）を入れた 1 リットルビーカーに入れ治具で固定し、スターラーにより攪拌（回転子長 3 cm、回転数 750 rpm）しながら水温を 20℃ に保ちつつ、上記フィルムが直径 1 mm 以上の不溶微粒子の分散が見られない場合を溶解とし、溶解に要する時間を下記の基準に基づいて評価した。

[評価基準]

○（very good）・・・120 秒未満で溶解した。

△（good）・・・120～300 秒で溶解した。

×（poor）・・・300 秒を超えた後でも溶解しなかった。

[0093] <機械物性>

[評価方法]

上記で得られた水溶性フィルムを用い、J I S K 7 1 2 7 (1 9 9 9) に準拠して「引張強度」と「引張伸度」を測定した。即ち、測定前に23℃、50%RH調湿条件下に24時間放置した後、この環境下で水溶性フィルムを、オートグラフAG-X Plus (島津製作所社製)を用いて、引張速度200mm/分で、引張強度と引張伸度を測定した(フィルム幅15mm、チャック間距離50mm)。これらの測定値を下記の基準に基づいて評価した。

[評価基準]

◎ (excellent) . . . 引張強度が10MPa以上で、かつ引張伸度が300%超であった。

○ (very good) . . . 引張強度が10MPa以上で、かつ引張伸度が200～300%であった、又は引張強度が5MPa以上10MPa未満で、かつ引張伸度が300%超であった。

△ (good) . . . 引張強度が5MPa以上10MPa未満で、かつ引張伸度が200～300%であった。

× (poor) . . . 引張強度が0～5MPa未満及び/又は引張伸度が200%未満であった。

[0094] また、実施例1、4、5、7、8の水溶性フィルムを用いて下記に示す方法で包装体を作製し、成型性を評価した。

更に、実施例1及び5の水溶性フィルムについては、複数の区画を有する包装体を作製し、成型性、圧縮強度を下記に示す方法及び基準に基づいて評価した。

これらの結果を後記の表2に示す。

[0095] 包装体の作製

上記で得られた水溶性フィルムについて、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。

すなわち、水溶性フィルムを23℃、40%RH調湿条件下に24時間静置して調湿した後、この環境下で、装置の下部にある凹部を有する金型（A）（成型される包装体：縦45mm、横42mm、高さ30mm）の上に、第1の水溶性フィルム（ボトムフィルム）を固定し、装置の上部にも第2の水溶性フィルム（トップフィルム）をボトムフィルムと対峙させた状態で固定した。ボトムフィルムを4秒間、100℃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沿った形状となるように真空成型した。

その後、市販の衣類用液体洗濯洗剤（組成概要：プロピレングリコール11%、グリセリン7.5%、界面活性剤67%、水14.2%、pH7.5）を成型されたボトムフィルムの凹部に34mL注入した。トップフィルム全面（縦80mm、横140mm）に水を0.25g塗布し、トップフィルムとボトムフィルムを圧着し、10秒間圧着した後に、真空を解放し、包装体（A）を作製した。

[0096] また、3つの区画に分かれた凹部を有する金型（B）（成型される包装体：縦45mm、横45mm、高さ20mm）を用い、上記と同様の条件で洗剤を含有しない空の包装体（B）を作製した。

[0097] <成型性>

包装体の作製において、真空成型時のボトムフィルムの金型への追従性を目視で確認し、下記の基準に基づいて評価した。このとき、包装体（A）を作製した際の評価を「成型性（A）」とし、包装体（B）を作製した際の評価を「成型性（B）」とした。

[評価基準]

○（very good）・・・フィルムが金型に沿って30秒未満で十分に追従した。

△（good）・・・フィルムと金型の間にやや隙間が見られた、又は金型に十分に追従するまでに30秒以上かかった。

×（poor）・・・フィルムが明らかに金型より浮いており追従していなかった。

[0098] <圧縮強度>

上記包装体の製造において金型（A）を用いて得られた液体洗剤包装体を用いて、下記に示す方法に従い圧縮強度を測定し、下記の基準に基づいて評価した。

[評価方法]

上記の方法で作製した液体洗剤包装体を、23℃、40%RHの環境下で1時間静置した後に、この環境下でオートグラフAG-X Plus（島津製作所社製）を用いて、試験速度200mm／分で液体洗剤包装体が破袋する際の圧縮強度を測定した。なお、ロードセルは5kNを使用した。

[評価基準]

○（very good）・・・圧縮強度が1000N超であった。

△（good）・・・圧縮強度が300以上、1000N以下であった。

×（poor）・・・圧縮強度が300N未満で容易に破袋した、又はシール面が容易に剥離することで破袋した。

[0099]

[表1]

	製膜原料（組成）						水性フィルム				(部)
	PVA樹脂		ブレン	可塑剤		ファイバー	相溶性	溶解性	機械物性		
				グセリン	ソルビトール						
実施例 1	PVA（1）カルボキシ基変性	80	20	15	—	—	○	○	○	○	
実施例 2	PVA（1）カルボキシ基変性	50	50	15	—	—	○	○	○	○	
実施例 3	PVA（1）カルボキシ基変性	76	24	20	20	8	○	○	○	○	
実施例 4	PVA（1）カルボキシ基変性	40	60	15	—	—	○	○	○	○	
実施例 5	PVA（1）カルボキシ基変性	72	20	15	—	—	○	○	○	○	
	PVA（4）未変性	8									
実施例 6	PVA（1）カルボキシ基変性	40	20	15	—	—	△	△	○	○	
	PVA（4）未変性	40									
実施例 7	PVA（2）スルホン酸基変性	40	60	15	—	—	○	○	△	△	
実施例 8	PVA（3）スルホン酸基変性	40	60	15	—	—	○	○	△	△	
比較例 1	PVA（4）未変性	80	20	15	—	—	×	△	○	○	
比較例 2	PVA（4）未変性	60	40	15	—	—	×	×	○	○	

[0100]

[表2]

	製膜原料 (組成)					包装体		
	PVA樹脂	プルラン	可塑剤		ファイバー	成型性 (A)	成型性 (B)	圧縮強度
			グリセリン	ソルビトール				
実施例 1	PVA (1) カルボキシ基変性	80	20	15	—	○	○	○
実施例 4	PVA (1) カルボキシ基変性	40	60	15	—	○	—	—
実施例 5	PVA (1) カルボキシ基変性	72	20	15	—	○	○	○
	PVA (4) 未変性	8						
実施例 7	PVA (2) スルホン酸基変性	40	60	15	—	○	—	—
実施例 8	PVA (3) スルホン酸基変性	40	60	15	—	○	—	—

[0101] 実施例の結果より、プルランと親水基で変性されている変性PVA系樹脂

を含有する本発明の水溶性フィルムは、プルランとPVA系樹脂との相溶性が良好で、透明性のある外観に優れたフィルムが得られ、水溶性にも優れることがわかる。また機械物性にも優れており、フィルムを用いて包装体を作製する際に優れた成型性を有するため個包装用途として実用に適したものであることがわかる。

更に、本発明の水溶性フィルムは、複雑な形状においても優れた成型性を有し、また圧縮強度の評価において十分な強度を示し、かつシール面で容易に剥離して破袋したものはなく、水シール性にも優れることがわかる。

[0102] 一方で、PVA系樹脂として未変性PVA系樹脂を用いた比較例は、プルランとの相溶性が悪く、均一な製膜原料が得られないためフィルムの製膜時に非相溶部分が欠点となったり、フィルムの巻取りに不具合が生じたりする等、製膜性に劣り、得られたフィルムにおいても透明性や外観に劣ることがわかる。また、溶解性にも劣り、個包装用途として実用に適さないものであることがわかる。

[0103] 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

[0104] 本発明の水溶性フィルムは、農薬や洗剤等の薬剤の包装（ユニット包装）用途、（水圧）転写用フィルム、ナプキン・紙おむつ等の生理用品、オストミーバッグ等の汚物処理用品、吸血シート等の医療用品、育苗シート・シードテープ・刺繍用基布等の一時的基材等に用いることができる。

また食品や医薬品にも用いられているPVA系樹脂と天然由来原料とのブレンドフィルムである本発明のフィルムは可食用途（食品包装）にも有用である。

請求の範囲

- [請求項1] プルランと、親水基で変性されている変性ポリビニルアルコール系樹脂と、を含有することを特徴とする水溶性フィルム。
- [請求項2] 前記親水基で変性されている変性ポリビニルアルコール系樹脂が、アニオン性基変性ポリビニルアルコール系樹脂であ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] 前記プルランと親水基で変性されている変性ポリビニルアルコール系樹脂との含有比率（質量比）が1／99～99／1であることを特徴とする請求項1又は2記載の水溶性フィルム。
- [請求項4] 更に可塑剤を含有す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] 前記プルランと前記親水基で変性されている変性ポリビニルアルコール系樹脂との含有比率（質量比）が5／95～80／20であり、前記可塑剤の含有量が前記プルランと前記親水基で変性されている変性ポリビニルアルコール系樹脂の合計100質量部に対して5～60質量部であることを特徴とする請求項4記載の水溶性フィルム。
- [請求項6] 更にフィラーを含有す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] 前記フィラーが澱粉であることを特徴とする請求項6に記載の水溶性フィルム。
- [請求項8] 前記プルラン100質量部に対し前記澱粉を2～60質量部含有することを特徴とする請求項7に記載の水溶性フィルム。
- [請求項9] 前記親水基で変性されている変性ポリビニルアルコール系樹脂がアニオン性基変性ポリビニルアルコール系樹脂であり、
前記プルランと前記アニオン性基変性ポリビニルアルコール系樹脂との含有比率（質量比）が5／95～80／20であることを特徴とする請求項6～8のいずれか一項に記載の水溶性フィルム。
- [請求項10] 含水率が3～15質量％であ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水溶性フィルム。

[請求項11] 薬剤包装に用いることを特徴とする請求項1～10のいずれか一項に記載の水溶性フィルム。

[請求項12] 食品包装に用いることを特徴とする請求項1～10のいずれか一項に記載の水溶性フィルム。

[請求項13] プルランと、親水基で変性されている変性ポリビニルアルコール系樹脂とを含有してなる製膜原料を調製し、前記製膜原料をキャスト面に流延する流延工程と、前記キャスト面に流延された製膜原料を乾燥する乾燥工程とを有することを特徴とする請求項1～12のいずれか一項に記載の水溶性フィルムの製造方法。

[請求項14] 請求項11記載の水溶性フィルムからなる包装体と、前記包装体に内包された薬剤と、からなる薬剤包装体。

[請求項15] 前記薬剤が液体洗剤であることを特徴とする請求項14記載の薬剤包装体。

[請求項16] 第1の水溶性フィルムと第2の水溶性フィルムと薬剤とを準備し、前記第1の水溶性フィルムと第2の水溶性フィルムとを対峙させ、前記第1の水溶性フィルムと前記第2の水溶性フィルムとの間に前記薬剤を配置し、前記第1の水溶性フィルムと前記第2の水溶性フィルムを重ね合わせることにより前記薬剤の周囲の前記第1の水溶性フィルムと前記第2の水溶性フィルムとを当接させ、その当接部分を圧着する工程とを有することを特徴とする請求項14又は15記載の薬剤包装体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/041526

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 5/00(2006.01)i; **B29C 41/36**(2006.01)i; **B65D 65/46**(2006.01)i; **C08F 8/00**(2006.01)i; **C08F 216/06**(2006.01)i;
C08J 5/18(2006.01)i; **C08L 29/04**(2006.01)i
 FI: C08L5/00; B29C41/36; C08F216/06; C08F8/00; B65D65/46; C08J5/18 CEX; C08L29/04 B

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)

C08L5/00; B29C41/36; B65D65/46; C08F8/00; C08F216/06; C08J5/18; C08L29/04

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 1971-2024
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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	KR 10-2013-0122180 A (KIM, Young Jin) 07 November 2013 (2013-11-07) paragraphs [0011], [0012], [0019], [0046]-[0050], [0060], [0061], [0073]-[0076]	1-6, 9, 10, 13
Y		7, 8
A		11, 12, 14-16
X	CN 109825017 A (ANHUI MINZHEN ACTIVE PACKAGING MATERIAL CO., LTD.) 31 May 2019 (2019-05-31) paragraphs [0032], [0044]-[0052]	1, 3-6, 10, 12, 13
Y		7, 8, 11, 14-16
A		2, 9
Y	WO 2022/202750 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 29 September 2022 (2022-09-29) paragraphs [0072], [0099], [0118]	7, 8, 11, 14-16

☐ 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
 “D” document cited by the applicant in the international application
 “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

12 January 2024

Date of mailing of the international search report

23 January 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/041526

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR	10-2013-0122180	A	07 November 2013	(Family: none)	
CN	109825017	A	31 May 2019	(Family: none)	
WO	2022/202750	A1	29 September 2022	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 5/00(2006.01)i; B29C 41/36(2006.01)i; B65D 65/46(2006.01)i; C08F 8/00(2006.01)i; C08F 216/06(2006.01)i; C08J 5/18(2006.01)i; C08L 29/04(2006.01)i FI: C08L5/00; B29C41/36; C08F216/06; C08F8/00; B65D65/46; C08J5/18 CEX; C08L29/04 B		
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）） C08L5/00; B29C41/36; B65D65/46; C08F8/00; C08F216/06; C08J5/18; C08L29/04 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 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024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 Y A	KR 10-2013-0122180 A (KIM, Young Jin) 07.11.2013 (2013-11-07) [0011], [0012], [0019], [0046] ~ [0050], [0060], [0061], [0073] ~ [0076]	1-6, 9, 10, 13 7, 8 11, 12, 14-16
X Y A	CN 109825017 A (ANHUI MINZHEN ACTIVE PACKAGING MATERIAL CO., LTD.) 31.05.2019 (2019-05-31) [0032], [0044] ~ [0052]	1, 3-6, 10, 12, 13 7, 8, 11, 14-16 2, 9
Y	WO 2022/202750 A1 (三菱ケミカル株式会社) 29.09.2022 (2022-09-29) [0072], [0099], [0118]	7, 8, 11, 14-16
☐ 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、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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抵触するものではなく、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 12.01.2024		国際調査報告の発送日 23.01.2024
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 西山 義之 4J 3129 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/041526

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
KR	10-2013-0122180	A	07.11.2013	(ファミリーなし)	
CN	109825017	A	31.05.2019	(ファミリーなし)	
WO	2022/202750	A1	29.09.2022	(ファミリーなし)	