



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, 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.

- (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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

and has a specified cross-sectional density and a specified structural feature. The multilayer object hence has excellent handleability during application to adherends and excellent durability in a dry state and in which there is no difference between both sides.

(57) 要約: 本発明は、被着体への貼付時の取り扱い性に優れ、かつ、乾燥状態において優れた耐久性を有し、かつ両面の最外層の特性に差異がない積層体を提供することを目的としている。本発明は、ポリ乳酸系樹脂からなる厚みが10~500nmの癒着防止層(A)、水溶性樹脂からなる厚みが1~18μmの水溶性フィルム(B)及び厚みが80~550μmの水溶性不織布(C)を、A/B/C/B/Aの順に積層し、かつ、断面の密度及び構造の特徴を規定することにより、被着体への貼付時の取り扱い性に優れ、かつ、乾燥状態において優れた耐久性を有し、かつ両面に差異がない積層体を提供する。

## 明 細 書

発明の名称：積層体

技術分野

[0001] 本発明は、積層体に関する。

背景技術

[0002] 腹部外科、整形外科、脳神経外科等に代表される切開手術では、術後の合併症のひとつに臓器間の癒着問題がある。これは手術によって乾燥及び酸化により損傷を受けた組織同士を縫って閉じると、創傷治癒によって自己治癒していく過程で、癒着現象、つまり、本来接合してはいけない臓器組織同士が接合することがある。切開手術では高い確率で癒着が発生すると言われており、痛みや、腸閉塞（イレウス）、不妊症等の深刻な病状を引き起こす合併症に繋がることもある。

[0003] 一度できた癒着の投薬治療は難しい。また、手術後数年経過してから癒着による腸閉塞を起こす場合もある。癒着治療は、切開手術を行って癒着箇所を剥離する癒着剥離術しかないとされており、切開手術では癒着防止及び治癒遅延の防止が重要である。

[0004] 上記の癒着防止効果や治癒遅延防止効果を有する材料としては、臓器組織を物理的に分離するために、生体吸収性が期待できるゼラチンやコラーゲン等を用いた癒着防止材が従来から知られている。また、癒着防止材は、手術後に体内に留置する必要性があり、また手術部位の治癒後は分解されることが好ましいことから、感染症の危険が低く、生体に対する安全性や生体内での分解・吸収性が高い必要がある。

[0005] さらに、特定の機能を有する層を複数積層させることで、複数の機能を持たせた癒着防止材が知られている。例えば、水溶性ポリマーを含む繊維構造体と、ナノメートル単位の厚みを持つポリ乳酸系樹脂の積層体が、被着体への貼付け時には繊維構造体の厚みにより取り扱い性に優れ、かつ被着体への貼付後は水を繊維構造体に付着させることで、ポリ乳酸系樹脂を含む層のみ

を組織上に残すことが可能であり、かつ、ポリ乳酸系樹脂と繊維構造体の間に、水溶性ポリマーを含む層を設けることで、ポリ乳酸系樹脂と繊維構造体の接着性を向上することが報告されている（特許文献1）。

[0006] また、特許文献1に記載の積層体は、ナノメートル単位の厚みを持つポリ乳酸系樹脂と水溶性ポリマーを含む繊維構造体を、その間に水溶性ポリマーを含む層を挟んで積層することで、密着性を上げつつ取り扱い性を向上させることを開示しているが、水溶性ポリマーを含む繊維構造体が最表層に露出しているため、繊維構造の目付けムラ等によって貼付後の溶解性にバラツキが出る可能性だけでなく、被着体への貼付時に誤って濡らしてしまった際に容易に溶解してしまうため、貼付時の取扱い性が悪くなる可能性が存在する。その課題に対する改善方法として、繊維構造体表面に水溶性ポリマーを含む膜が積層された構成によって取扱い時の耐水性と臓器貼り付け後の水溶解性と兼ね合わせた積層体が開示されている。（特許文献2）

[0007] また、癒着防止材に用いられる原材料は生体適合性及び生分解性を有する材料を用いることが多く一般的に長期保管安定性の観点から、酸素を通しにくいガスバリア包装や、水を通しにくい防湿包装によって保護されることがある。特に水分による材質劣化の影響を低く抑制する目的として包装材内部を長期間の間、低湿度に保てるように、乾燥材を同封する対策等が取られることがある。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0008] 特許文献1：特許第6119863号公報

特許文献2：特許第7077621号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0009] 特許文献1及び2に記載の積層体は、臓器への貼付時の取扱いを向上させるために必要な、積層すべき層の材料、厚み、微細構造（膜、繊維）、積層

数について開示されたが、包装材料に包まれる、もしくは包装材料からの開封直後等、乾燥した環境下及び乾燥状態での耐久性については開示されていなかった。

[0010] そこで本発明は、被着体への貼付時の取り扱い性に優れ、かつ、乾燥状態において優れた耐久性を有する積層体を提供することを目的としている。

### 課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、上記課題を克服するために鋭意検討を重ねた結果、以下（１）～（３）の発明を見出すに至った。

（１） ポリ乳酸系樹脂からなり、厚みが $10\sim 500\text{nm}$ である癒着防止層（Ａ）と、水溶性樹脂からなり、厚みが $1\sim 18\mu\text{m}$ である水溶性フィルム（Ｂ）と、水溶性樹脂からなり、厚みが $80\sim 550\mu\text{m}$ である水溶性不織布（Ｃ）と、を有し、上記癒着防止層（Ａ）、上記水溶性フィルム（Ｂ）及び上記水溶性不織布（Ｃ）は、（Ａ）／（Ｂ）／（Ｃ）／（Ｂ）／（Ａ）の順に積層され、断面を走査型電子顕微鏡により倍率 $500$ 倍で観察したデジタル画像から $720\times 720$ 画素で切り出した画像（Ｘ）を、判別分析法にて分離度が最大となる閾値により二値化した画像（Ｙ）を高速フーリエ変換し、得られたパワースペクトル強度をデシベル換算した後に、中心部を原点、正の $x$ 軸をゼロ度とし、半時計周りの方向を正の角度として、 $0\sim 180$ 度まで角度 $5$ 度毎に積分して得られる散布図が、縦軸を平均強度（ $I$ ）、横軸を角度とした場合に以下の式１を満たす、積層体。

$$0.90 \leq I_{10-45} \div I_{\max} \leq 0.99 \quad \dots \text{式1}$$

（式１において、 $I_{10-45}$ は、角度 $10\sim 45$ 度の平均強度であり、 $I_{\max}$ は、 $0\sim 180$ 度における最大平均強度を示す。）

（２） 断面を走査型電子顕微鏡により倍率 $500$ 倍で観察したデジタル画像から $720\times 720$ 画素で切り出した画像（Ｘ）を、判別分析法にて分離度が最大となる閾値により二値化した画像（Ｙ）が、以下の式２を満たす、

（１）記載の積層体。

$$0.30 \leq a \div \{a + b\} \leq 0.45 \quad \dots \text{式2}$$

(式2において、aは、上記癒着防止層(A)、上記水溶性フィルム(B)及び上記水溶性不織布(C)の部分の撮影面積であり、bは、上記癒着防止層(A)、上記水溶性フィルム(B)及び上記水溶性不織布(C)に囲まれた空隙部分の撮影面積を示す。)

(3) 上記水溶性樹脂は、プルランである、(1)又は(2)記載の積層体。

## 発明の効果

[0012] 本発明の積層体は、積層体の断面について、特定のパラメータを有する構造パターンを持たせることで、乾燥状態下において水溶性フィルム及び水溶性不織布の機械強度の変化に伴う積層体全体の脆化を抑制することができる。

## 図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明の積層体が有する断面の模式図の一例である。

[図2]本発明の積層体を走査型電子顕微鏡で撮影した画像の一例である。

[図3]本発明の積層体の画像をフーリエ変換する前の画像の一例である。

[図4]図3の画像をフーリエ変換した後の画像の一例である。

[図5]本発明の積層体における強度Iの位置と散布図の一例である。

[図6]本発明の積層体の耐久性試験の方法を示す模式図である。

## 発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の積層体について、実施の形態とともに詳細に説明する。

[0015] なお、本明細書において「フィルム」「膜」「シート」及び「層」とは、二次元的な広がりを持つ平面状の構造物の意味に用いる。また、本発明の「積層体」とは、単層若しくは多層からなる膜及びフィルムと、単層若しくは多層からなる不織布とを積層した複数の層からなるシート状の構成体を示す。また、本明細書において「積層体の断面」とは、シート状の積層体に対し、シート平面に対し垂直になるようにカットした際に生じる断裁面であり、厚み方向に直行する方向から観測する面の意味に用いる。

[0016] 本発明の積層体は、以下に示す癒着防止層(A)、水溶性フィルム(B)

及び水溶性不織布（C）が特定の順序で積層された構造を有する。

[0017] <癒着防止層（A）>

癒着防止層（A）は、ポリ乳酸系樹脂からなり、厚みは被着体への形状追従性の観点から、10nm～500nmとされるが、10nm～300nmがより好ましく、50nm～200nmがさらにより好ましい。厚みが10nmより薄くなると、積層体としての耐水性が不十分であったり、癒着防止層としての形状の保持が困難となる場合があり、厚みが500nmを超えると被着体に貼り付けた際に皺が発生したり、目的の貼付位置と癒着防止層の間にズレが起きやすくなったり、生体内での分解に時間を要する場合がある。

[0018] 癒着防止層（A）は、機械強度を向上させる目的で、ポリ乳酸系樹脂の層全体100質量%に対して耐衝撃性改良剤を2質量%以上20質量%以下含有してもよい。好ましくは2.5質量%以上15質量%以下である。耐衝撃性改良剤の含有量が多くなるほど、耐衝撃性の改良効果は向上するが、20質量%を超えて含有しても機械強度の大幅な向上は得られない場合がある。

[0019] 本発明の効果を損なわない範囲であれば、各種の添加剤を癒着防止層（A）全体100質量%に対して30質量%以下含まれていてもよい。該各種の添加剤としては、酸化防止剤、耐候剤、熱安定剤、滑剤、結晶核剤、紫外線吸収剤、着色剤等が使用できる。添加剤の含有量の下限は特に制限なく、癒着防止層（A）全体100質量%に対して0質量%であっても問題ない。

[0020] また、その他の添加剤として、ゼラチン、コラーゲン、ヒアルロン酸、キトサン及び合成ポリペプチド等からなる生体吸収性材料を添加し、生分解性速度を適宜調整してもよい。

[0021] また、本発明の効果を損なわない範囲であれば、無機又は有機の粒子を癒着防止層（A）全体100質量%に対して20質量%以下含んでもよい。無機又は有機の粒子としては、炭酸カルシウム、酸化チタン、酸化珪素、フッ化カルシウム、フッ化リチウム、アルミナ、硫酸バリウム、ジルコニア、リン酸カルシウム、架橋ポリスチレン系粒子及び金属ナノ粒子等が挙げら

れる。無機又は有機の粒子の含有量の下限は特に制限なく、癒着防止層（A）全体100質量%に対して0質量%であってもよい。

[0022] 本発明の癒着防止層（A）は透明であるため、貼付面が目立たないことから、外科手術のみならず、皮膚への貼付も可能であり、絆創膏としての使用もできる。

[0023] さらには、癒着防止層（A）を基材にして様々な薬剤の担持、徐放が可能であり、ドラッグデリバリーシステムとしても使用できる。

[0024] <水溶性フィルム（B）>

本発明における水溶性フィルム（B）は、1種類の水溶性樹脂から構成されていてもよく、2種類以上の水溶性樹脂から構成されていても差し支えない。

[0025] 上記の水溶性フィルム（B）の厚みは、水溶性不織布（C）への接着強度や積層体としての取扱い性、被着体への形状追従性の観点から、 $1\mu\text{m}\sim 18\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $2\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ がより好ましい。 $1\mu\text{m}$ より薄くなると基材フィルムから剥離する際に破れたりする場合や、コシがないため癒着防止層との積層フィルムの状態で取扱いにくくなり水溶性不織布（C）への貼り付け工程が難しくなる場合がある。 $18\mu\text{m}$ を超えると被着体に貼り付けた際に皺が発生したり、また、被着体への貼り付け後に水又は水溶液への溶解に時間がかかり被着体への密着性が低下したり、積層体を折り曲げた際に、折り跡、クラック、割れ、平面性の悪化が発生しやすくなる場合がある。

[0026] <水溶性不織布（C）>

本発明における水溶性不織布（C）は、1種類の水溶性樹脂から構成されていてもよく、2種類以上の水溶性樹脂から構成されていてもよい。

[0027] 上記の不織布の製造方法は特に限定されないが、乾式法、湿式法、メルトブロー法、スパンボンド法等を用いてフリースを形成し、ケミカルボンド法、サーマルボンド法、ニードルパンチ法、水流絡合法等を用いて繊維間の結合を行って不織布を製造することができる。

- [0028] 上記の不織布の厚みは、 $80\ \mu\text{m}$ ～ $2000\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。上記の不織布の厚みを $80\ \mu\text{m}$ 以上とすることで、紡糸機のロール搬送性に優れ、また、 $2000\ \mu\text{m}$ 以下とすることで、紡糸機で一度に巻き取れる長さが長くなり生産性に優れる。
- [0029] なお、上記の厚みとは、JIS L1912：1997に準じて、試料から $2500\ \text{mm}^2$ 以上の大きさの試験片を10枚採取し、定圧厚み測定器（株式会社尾崎製作所製、商品名：PEACOCK（登録商標） デジタルゲージ 型式PDN-21、測定圧  $0.5 \pm 0.1\ \text{kPa}$ 、プレッサーフート面積 $2500\ \text{mm}^2$ 、ダイヤルゲージスタンド 型式SIS-6）を用い10点測定した平均値をいう。
- [0030] 上記の不織布中の繊維の平均繊維直径は、水への溶解性、繊維強度の観点から、 $0.001\ \mu\text{m}$ ～ $100\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。また、上記の不織布中の繊維の平均繊維直径は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $1\ \mu\text{m}$ 以上がさらにより好ましい。上記の不織布の平均繊維直径が、 $0.001\ \mu\text{m}$ 以上であれば、紡糸時において安定的に製糸することができる。また、上記の不織布の平均繊維直径は、 $100\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $50\ \mu\text{m}$ 以下であることがさらにより好ましい。上記の不織布の平均繊維直径が、 $100\ \mu\text{m}$ 以下であれば、十分な柔軟性を付与することができる。
- [0031] 上記の不織布の目付は、 $1\ \text{g}/\text{m}^2$ ～ $1,000\ \text{g}/\text{m}^2$ であることが好ましい。また、上記の不織布の目付は、 $10\ \text{g}/\text{m}^2$ 以上であることがより好ましく、 $15\ \text{g}/\text{m}^2$ 以上であることがさらにより好ましい。上記の不織布の目付が、 $1\ \text{g}/\text{m}^2$ 以上であれば、繊維構造体の形態安定性・寸法安定性が向上し、水溶性フィルム（B）との貼合時の伸びによる加工ムラ、破れの発生を抑えることができる。また、上記の不織布の目付は、 $400\ \text{g}/\text{m}^2$ 以下であることがより好ましく、 $150\ \text{g}/\text{m}^2$ 以下であることがさらにより好ましい。上記の不織布の目付が、 $1,000\ \text{g}/\text{m}^2$ 以下であれば、不織布をロール状にした時の取扱い性が容易となり、また、不織布のクッション性を適度に抑え、水溶性フィルム（B）との貼合時において押付圧を繊維構造体の表面に適

度に維持でき効率的な貼合加工を行うことができる。

[0032] 上記の不織布は、プレス等の処理を施してもよい。プレス処理は、不織布を得る工程後から水溶性フィルム（B）との貼合後のいずれの工程間で処理してもよい。プレス時のセット性を高めるため、熱プレスをするのが好ましい。

[0033] 本発明において、水溶性不織布（C）と水溶性フィルム（B）は、水溶性ポリマーを含むもの同士であるため、水溶性不織布（C）と水溶性フィルム（B）との間の接着性がよい積層体を作成することができ、積層体として外力に対して安定した形状を保持し、鉗子や手による取扱い性に優れる。

[0034] <積層体>

本発明の積層体は、ポリ乳酸系樹脂からなり、厚みが10～500nmである癒着防止層（A）と、水溶性樹脂からなり、厚みが1～18μmである水溶性フィルム（B）と、水溶性樹脂からなり、厚みが80～550μmである水溶性不織布（C）と、を有する。また、この積層体は、一方の面から順に、癒着防止層（A）／水溶性フィルム（B）／水溶性不織布（C）／水溶性フィルム（B）／癒着防止層（A）の順番で積層されて構成されている。本発明の積層体が有する断面の模式図の一例として、図1を示す。

[0035] また、本発明の積層体は、積層体の断面を走査型電子顕微鏡により倍率500倍で観察したデジタル画像から720×720画素で切り出した画像（X）を、判別分析法にて分離度が最大となる閾値により二値化した画像（Y）を高速フーリエ変換し、得られたパワースペクトル強度をデシベル換算した後に、中心部を原点、正のx軸をゼロ度とし、半時計周りの方向を正の角度として、0～180度まで角度5度毎に積分して得られる散布図が、縦軸を平均強度（I）、横軸を角度とした場合に以下の式1を満たす。

$$0.90 \leq I_{10-45} \div I_{max} \leq 0.99 \quad \dots \text{式1}$$

（式1において、 $I_{10-45}$ は、角度10度～45度の平均強度であり、 $I_{max}$ は、0～180度における最大平均強度を示す。）

[0036] また、本発明の積層体は、積層体の断面を走査型電子顕微鏡により倍率5

00倍で観察したデジタル画像から720×720画素で切り出した画像（X）を、判別分析法にて分離度が最大となる閾値により二値化した画像（Y）が、以下の式2を満たすようにしてもよい。

$$0.30 \leq a \div \{a + b\} \leq 0.45 \quad \dots \text{式2}$$

（式2において、aは、癒着防止層（A）、水溶性フィルム（B）及び水溶性不織布（C）の部分の撮影面積であり、bは、癒着防止層（A）、水溶性フィルム（B）及び水溶性不織布（C）に囲まれた空隙部分の撮影面積を示す。）

[0037] 本発明の積層体の断面の厚みは、次の測定方法によって測定される。具体的には、切片作製用・面出し用ロータリー式マイクロトム（（株）日本マイクロトム研究所製）にて作成した観察用試験片（積層体の断面）を、超深度マルチアングル顕微鏡 VHX-D500（（株）キーエンス製）等の走査型電子顕微鏡（SEM）の機能を用いて、各観察層が視野角の10%～90%に収まるように倍率を500倍～100,000倍の範囲で調整し観察することで得ることができる。これにより得られた、本発明の積層体を走査型電子顕微鏡で撮影した画像の一例を図2に示す。ここで、断面の厚みとは、縦14.7cm、横12.7cmの長方形の試験片に対し、試験片の中心を原点として、5cm間隔で、短軸方向又は、長軸方向に対し並行する格子状となる9点から観察用試験片をそれぞれ採取し、測定して得られた平均値で定義される。試験片が縦14.7cm、横12.7cmより小さく、5cm間隔で観察用試験片が採取できない場合は、複数の試験片から観察用試験片を採取してもよい。なお、断面は、短軸方向に平行であっても、長軸方向に平行であってもよい。

[0038] 厚みの測定方法の前処理として、観察用試験片は、電子による帯電を防止するため「オートファインコーター JEC-3000FC」（日本電子（株））等のイオンスパッタ装置を用いて金、白金、カーボン等の導電性材料にて、表面がコーティングされることが好ましい。

[0039] なお、各層の厚みが100nm以下となり上述の方法で観察が難しい場合

、「JEM-2100Plus」（日本電子社（株）製）等の透過型電子顕微鏡（TEM）を用い倍率を500,000倍～1,000,000倍とし同様に観察してもよい。それでも判断が難しい場合は観察画像を保存しその画像を適宜拡大（例えばA3サイズで印刷する、画像ズームを使う等）して、観察された厚みを算出してもよい。

[0040] 本発明の積層体において、積層体の断面のデジタル画像（W）を得る方法は、特に限定されないが、厚みの測定方法と同等の方法で所望する画像（倍率500倍）を得ることができる。後述する高速フーリエ変換を容易にするため、デジタル画像（W）から720×720画素で画像（X）を切り出す際、デジタル画像（W）の視野は、実寸で横800 $\mu$ m、縦600 $\mu$ mの長方形に相当するように、横1600画素、縦1200画素で撮影した後、積層体の厚みを確認し、積層体の厚みが450 $\mu$ m未満の場合、全体が横1280画素、縦960画素となるように80%の画像圧縮を行い、また、積層体の厚みが450 $\mu$ m以上の場合は、全体が横960画素、縦720画素となるように60%の画像圧縮を行う。圧縮後の画像から720×720画素を切り出す。

[0041] 切り取られた積層体画像の重心は、画像（X）の中心になるように、かつ、2つの水溶性フィルム（B）が画像（X）の領域の上下限線に対し、全体的に最も平行となるように位置を選ぶものとする。

[0042] 本発明において、画像（X）を二値化する方法は、判別分析法にて分離度が最大となる閾値により二値化する方法（いわゆる大津の二値化法）を用いる。画像の情報処理は、「ScionImage」（Scion Corporation社製）等の市販の画像解析ソフトウェアを用いることができる。なお、二値化を実施する前に、画像（X）中の積層体以外の部分（積層体の外側）は、ノイズとならないように、黒塗り（マスキング）を行なう。

[0043] 上記癒着防止層（A）、上記水溶性フィルム（B）及び上記水溶性不織布（C）の部分の撮影面積（a）及び上記癒着防止層（A）、上記水溶性フィルム（B）及び上記水溶性不織布（C）に囲まれた空隙部分の撮影面積（b

)の面積の計算は、該当する部分の画素数を数えることで得ることができ、例えば「Analyze Particle」等の各種画像解析ソフトウェアが使用できる。

[0044] なお、上記癒着防止層(A)、上記水溶性フィルム(B)及び上記水溶性不織布(C)の部分の撮影面積(a)及び上記癒着防止層(A)、上記水溶性フィルム(B)及び上記水溶性不織布(C)に囲まれた空隙部分の撮影面積(b)の割合は、縦14.7cm、横12.7cmの長方形の試験片に対し、試験片の中心を原点として、5cm間隔で、短軸方向又は、長軸方向に対し並行する格子状となる9点から観察用試験片をそれぞれ採取し、評価し得られた平均値を意味する。なお、試験片が縦14.7cm、横12.7cmより小さく、5cm間隔で観察用試験片が採取できない場合は、複数の試験片から観察用試験片を採取してもよい。なお、断面は、短軸方向に平行であっても、長軸方向に平行であってもよい。

[0045] また、本発明の積層体は、積層体の断面を走査型電子顕微鏡により倍率500倍で観察したデジタル画像から720×720画素で切り出した画像(X)を、判別分析法にて分離度が最大となる閾値により二値化した画像(Y)を高速フーリエ変換で分析するが、この高速フーリエ変換は、たとえば「Image-Pro」(Media Cybernetics社製)等の市販の画像解析ソフトを使って行うことができ、また、デシベル化はプログラミング言語「C++」、「Java」(登録商標)、「Python」(及びOpenCV、NumPy等複数のライブラリ)等を用いて行うこともできる。本発明の積層体の画像をフーリエ変換する前の画像の一例を図3に示し、図3の画像をフーリエ変換した後の画像の一例を図4に示す。

[0046] なお、上記の一連の画像解析(トリミング、二値化、フーリエ変換、面積計算)についても、機械言語「C++」、「Mathematica」(登録商標)、「Python」(及び「OpenCV」、「Numpy」、「Matplotlib」等複数のライブラリ)を用いてもよい。

[0047] なお、不織布単体に関する画像処理については、「Microstruc

tural Analysis of Fiber Segments in Nonwoven Fabrics Using SEM and Image Processing」(雑誌「INTERNATIONAL Nonwovens Journal」Volume 10, No. 2, pp. 26-31, Summer, 2001)に一部、関連する内容が記載されている。

[0048] 本発明の積層体は、特定の積層体の断面が有する構造に特徴を有するため、屈曲時に発生するひずみを分散することができ、低湿度環境下の乾燥状態においても優れた耐久性を有することができる。これにより、長期保存のために乾燥状態で包装された状態においても、外力による破損を受けにくく、かつ、袋開封直後においても、割れにくい。

[0049] また、医療現場では、速やかに被着体への貼付作業が必要である、創傷被覆材や癒着防止材等の医療製品、並びにスキンケア用品や絆創膏等の皮膚外用材に好適に利用できる。なお、両面をポリ乳酸系樹脂からなる癒着防止層とすることで、被着体への貼付けの際に面の裏表の確認を行う必要がなく、また、積層体を折る方向で耐久性の違いを生じることがなく、取り扱いが容易となっている。

[0050] <基材>

後述する癒着防止層(A)及び水溶性フィルム(B)の製造方法の項における基材について説明する。

[0051] 本発明において用いられる基材は、高分子物質からなるフィルムであることが好ましい。基材に用いるフィルム(以下、基材フィルム)の材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート等のポリエステル、ナイロン6、ナイロン12等のポリアミド、ポリ塩化ビニル、エチレン酢酸ビニル共重合体又はその鹼化物、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリフェニレンサルファイド、芳香族ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイ

ミド、セルロース、酢酸セルロース、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、及びこれらの共重合体等が挙げられる。

[0052] 水溶性フィルム（B）と基材フィルムとの密着性、水溶性フィルム（B）及び癒着防止層（A）の厚みの均一性を確保する観点から、基材フィルムの材料としては、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル又はポリエチレン並びにポリプロピレン等のポリオレフィンが好ましい。表面の濡れ張力が高いことから、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステルが特に好ましい。

[0053] 水溶性樹脂を用いて水溶性フィルム（B）を基材フィルム上に形成する前に、基材フィルムにコロナ放電処理、火炎処理、プラズマ処理又は紫外線照射処理等の表面処理を施すことがより好ましい。

[0054] 基材フィルムは、未延伸フィルム、一軸延伸フィルム又は二軸延伸フィルムのいずれでもよいが、寸法安定性及び機械特性の観点から、二軸延伸フィルムが好ましい。

[0055] また、基材フィルムには、各種の添加剤が含まれていてもよい。

[0056] 基材フィルムの厚さは、特に限定されないが、 $2\ \mu\text{m}\sim 1,000\ \mu\text{m}$ が好ましく、経済性の観点から $10\ \mu\text{m}\sim 500\ \mu\text{m}$ がより好ましい。

[0057] <ポリ乳酸系樹脂>

本発明の積層体に用いるポリ乳酸系樹脂とは、ポリ-D-ラクチド、ポリ-L-ラクチド及びポリ-D, L-ラクチドをモノマーとして含むポリマーのことであり、具体的には、ポリ乳酸、ポリ-L-乳酸（L体）、ポリ-D-乳酸（D体）及びポリ-DL-乳酸（DL体）等が挙げられる。

[0058] また、ポリ乳酸系樹脂の重量平均分子量は、1万～40万が好ましく、2万～30万がより好ましく、さらに好ましくは3万～20万である。なお、本発明でいうポリ乳酸系樹脂の重量平均分子量とは、ゲルパーミテーションクロマトグラフィー（以下GPC）で、5mMとなるようにヘキサフルオロイソプロパノール（HFIP）にトリフルオロ酢酸ナトリウムを添加して溶解させた溶媒にて測定を行い、ポリメチルメタクリレート（PMMA）換算

法により計算した重量平均分子量をいう。

- [0059] 上記ポリ乳酸系樹脂は、塗膜塗工液作成時の溶媒への溶解性向上を目的として、結晶性を有するホモポリ乳酸系樹脂と非晶性のホモポリ乳酸系樹脂を混合してもよい。この場合、非晶性のホモポリ乳酸系樹脂の割合は本発明の効果を損ねない範囲で決定すればよい。また、生分解性材料の層に比較的高い耐熱性を付与したい場合は、使用するポリ乳酸系樹脂のうち少なくとも1種の光学純度が95%以上のポリ乳酸系樹脂を含むことが好ましい。
- [0060] 上記ポリ乳酸系樹脂は、ポリL-乳酸及び／又はポリD-乳酸を主成分とすることが好ましい。ここでいう主成分とは、乳酸由来の成分が、ポリ乳酸系樹脂を構成する全ての単量体成分100mol%において70mol%以上100mol%以下のものをいい、実質的にポリL-乳酸及び／又はポリD-乳酸のみからなるホモポリ乳酸系樹脂が好ましく用いられる。
- [0061] また、上記のポリ乳酸系樹脂の全体100mol%に対するポリD-乳酸の量は、4mol%～50mol%が好ましく、6mol%～13mol%がより好ましい。上記のポリ乳酸系樹脂の全体100mol%に対するポリD-乳酸の量が4mol%以上であれば、適度な有機溶媒への溶解性を持つため、塗剤化しやすく、上記のポリ乳酸系樹脂の全体100mol%に対するポリD-乳酸の量が50mol%以下であれば、代謝に悪影響を与えないため好ましい。
- [0062] また、上記ポリ乳酸系樹脂は、L-乳酸、D-乳酸のほかにエステル形成能を有するその他の単量体成分を共重合した共重合ポリ乳酸系樹脂であってもよい。
- [0063] 共重合可能な単量体成分としては、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ吉草酸及び6-ヒドロキシカプロン酸等のヒドロキシカルボン酸類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン及びペンタエリトリール等の分子内に複数の水酸基を含有する化合物類又はそれらの誘導体、コハク酸、アジピン酸、セバ

シン酸、フマル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸及び5-テトラブチルホスホニウムスルホイソフタル酸等の分子内に複数のカルボン酸基を含有する化合物類又はそれらの誘導体並びにグルコース、フルクトース、キシロース、ガラクトース、マンノース、エリトロース、アラビノース、スクロース、マルトースラクトース、トレハロース及びセロビオース等の糖類が挙げられる。

[0064] なお、上記した共重合成分の中でも、用途に応じて生分解性を有する成分を選択することが好ましい。これらの共重合成分は、ポリ乳酸系樹脂を構成する全ての単量体成分100mol%に対して40mol%以下含有することが好ましい。

[0065] ポリ乳酸系樹脂の製造方法としては、詳細は後述するが、乳酸からの直接重合法、ラクチドを介する開環重合法等を挙げることができる。

[0066] 上記のポリ乳酸系樹脂は、加水分解による強度低下を抑制し、良好な耐久性（長期保管性）を付与する観点から、ポリ乳酸系樹脂中のカルボキシル基末端濃度が30当量/103kg以下であることが好ましく、より好ましくは20当量/103kg以下、さらに好ましくは10当量/103kg以下である。ポリ乳酸系樹脂中のカルボキシル基末端濃度が30当量/103kg以下であると、加水分解の自己触媒ともなるカルボキシル基末端濃度が十分低いために、実用的に良好な耐久性を付与できるため好ましい。ポリ乳酸系樹脂中のカルボキシル基末端濃度の下限については特に制限はなく、限りなく0当量に近くても問題ない。

[0067] ポリ乳酸系樹脂中のカルボキシル基末端濃度を30当量/103kg以下とする方法としては、例えば、ポリ乳酸系樹脂の合成時の触媒や熱履歴により制御する方法、層状に成形する際の加工温度の低下若しくは加熱時間の短縮によって熱履歴を低減する方法及び反応型化合物を用いポリ乳酸系樹脂中のカルボキシル基末端を封鎖する方法等が挙げられる。

[0068] 反応型化合物を用いポリ乳酸系樹脂中のカルボキシル基末端を封鎖する方法では、ポリ乳酸系樹脂中のカルボキシル基末端の少なくとも一部が封鎖さ

れていることが好ましく、全量が封鎖されていることがより好ましい。反応型化合物としては、例えば、脂肪族アルコールやアミド化合物等の縮合反応型化合物やカルボジイミド化合物、エポキシ化合物、オキサゾリン化合物等の付加反応型化合物が挙げられるが、反応時に余分な副生成物が発生しにくい点で付加反応型化合物が好ましく、中でも反応効率の点からカルボジイミド化合物が好ましい。

[0069] 本発明に用いる耐衝撃性の向上に用いる耐衝撃性改良剤としては、ポリ乳酸系樹脂中において好適な分散性を有し少量でより高い効果が得られる点で、ポリ乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステルが好ましい。

[0070] ポリ乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステルとしては、特に限定されるものではなく、具体的には、ポリグリコール酸、ポリ3-ヒドロキシ酪酸、ポリ4-ヒドロキシ酪酸、ポリ4-ヒドロキシ吉草酸、ポリ3-ヒドロキシヘキサ酸又はポリカプロラクトン、ポリエチレンアジペート、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート・アジペート等が挙げられる。

[0071] さらに機械強度を向上させ、かつ、生分解性を維持するためには、ポリ乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステルであるポリブチレンサクシネート系ポリマーを用いることが好ましい。より好ましくは、機械強度向上の効果が大きくポリ乳酸系樹脂と相溶性のよいポリブチレンサクシネートやポリブチレンサクシネート・アジペートである。

[0072] 上記のポリブチレンサクシネート系ポリマーの重量平均分子量は、10万～30万であることが好ましい。なお、ポリブチレンサクシネート系ポリマーは1,4-ブタンジオールとコハク酸を重縮合して得られる。

[0073] 上記のポリ乳酸系樹脂は、例えば、次のような方法で得ることができる。原料としては、L-乳酸又はD-乳酸の乳酸成分と、前述した乳酸成分以外のヒドロキシカルボン酸等を併用することができる。またヒドロキシカルボン酸の環状エステル中間体、例えば、ラクチド、グリコリドを原料として使用することもできる。更にジカルボン酸類やグリコール類等も使用すること

ができる。

[0074] ポリ乳酸系樹脂は、上記のラクチド、グリコリド等の原料を直接脱水縮合する方法又は上記の環状エステル中間体を開環重合する方法によって得ることができる。例えば直接脱水縮合して製造する場合、乳酸類又は乳酸類とヒドロキシカルボン酸類を好ましくは有機溶媒、特にフェニルエーテル系溶媒の存在下で共沸脱水縮合し、好ましくは共沸により留出した溶媒から水を除き実質的に無水の状態にした溶媒を反応系に戻す方法によって重合することにより高分子量のポリマーが得られる。

[0075] また、ラクチド等の環状エステル中間体をオクチル酸錫等の触媒を用い、減圧下開環重合することによっても高分子量のポリマーが得られることも知られている。このとき、有機溶媒中での加熱還流時の水分及び低分子化合物を除去する条件を調整する方法や、重合反応終了後に触媒を失活させ解重合反応を抑える方法、製造したポリマーを熱処理する方法等を用いることにより、ラクチド量の少ないポリマーを得ることができる。

[0076] <水溶性樹脂>

本発明に用いる水溶性樹脂は、水、温水や生理食塩水、グルコース溶液等の水溶液に溶解可能な高分子物質である。具体的には、ポリビニルアルコール又はその共重合体、デキストラン、アガロース、プルラン、キトサン、マンナン、カラギーナン、アルギン酸、デンプン類（酸化でんぷん、エーテル化でんぷん、デキストリン等）、アミロース、アミロペクチン、ペクチン、レンチナン、ヒアルロン酸、ハイラン、セルロース誘導体（メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等）等の多糖類、ゼラチン、コラーゲン、エラスチン、アルブミン、ヘモグロビン、トランスフェリン、グロブリン、フィブリン、フィブリノーゲン、ケラチン硫酸等のポリペプチド、ポリビニルピロリドン、スルホイソフタル酸等の極性基を含有する共重合ポリエステル、ポリヒドロキシエチルメタクリレート又はその共重合体等のビニル系重合体、アクリル系高分子、ウレタン

系高分子、エーテル系高分子等が好ましく挙げられる。

[0077] また、これらの各種重合体をカルボキシル基、アミノ基、メチロール基等の官能基で変性した重合体も好ましく用いることができる。中でも製造コスト、入手し易さ及び衛生性の観点から、ポリビニルアルコール及びプルランが好ましい。

[0078] 上記のポリビニルアルコールは、ポリ酢酸ビニルの鹼化物であり、鹼化度は80mol%~99.9mol%が好ましく、85mol%~98mol%がより好ましい。ポリビニルアルコールの鹼化度が99.9mol%以下であれば、得られる水溶性不織布及び水溶性フィルム(B)への水又は水溶液への溶解性が好ましい範囲になる。

[0079] なお、本発明におけるポリビニルアルコールにはポリビニルアルコール共重合体も含む。ポリビニルアルコール共重合体としては、ビニルアルコール単位は80mol%~98mol%が好ましく、85mol%~98mol%がより好ましい。

[0080] 上記の鹼化度とは、ポリビニルアルコール又はその共重合体が有する鹼化によってビニルアルコール単位に変換され得る構造単位(典型的にはビニルエステル単位)とビニルアルコール単位との合計mol数に対して当該ビニルアルコール単位のmol数が占める割合(mol%)をいう。なお、鹼化度はJIS K6726:1994に準じて測定することができる。

[0081] プルランは、通常、入手しやすさ及び価格の点で有利であることから、澱粉分解物を含有する培地中でオーレオバシディウム属等の酵母を培養することにより製造されたプルランが有利に用いられる。例えば、プルラン(株式会社林原製、日本薬局方プルラン)が好適に使用できる。ただし、これらに限定されず、本発明の目的を逸脱しない範囲で、他のプルラン製品を用いることもできる。また、必要に応じて、任意の置換度のエステル化等の修飾を施す等して誘導体化したマルトトリオースを反復単位としてもよい。

[0082] 本発明に用いるプルランの重量平均分子量としては、通常、1万~100万、好ましくは、5万~50万が好ましい。なお、プルランの重量平均分子

量や分子量分布を選択することによって、所望の溶解速度に調節することができる。配合する他の成分にもよるが、重量平均分子量が1万以上であれば、皮膜形成がし易くなるため好ましく、100万以下であれば、水性溶媒への溶解を好ましくすることができる。

[0083] 本発明においては、2種類以上の水溶性樹脂を混合して使用してもよい。これにより、塗膜としての高い機械強度と水溶液への再溶解性に加えて、ポリ乳酸系樹脂との密着性も良好な塗膜が得られるため好ましい。なお、本発明でいう水溶性樹脂の重量平均分子量とは、GPCで、0.1Mとなるように蒸留水に塩化ナトリウムを添加して溶解させた溶媒にて測定を行い、プルラン、マルトペンタオース、グルコース基準の換算法により計算した重量平均分子量をいう。

[0084] 本発明の効果を損ねない範囲であれば、各種の添加剤の添加量が水溶性樹脂の全体100質量%に対して30質量%以下含まれていてもよい。下限値は特に制限なく、該各種の添加剤の添加量が全体100質量%に対して0質量%であっても問題ない。

[0085] 該各種の添加剤としては、酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、結晶核剤、紫外線吸収剤、X線吸収剤、着色剤等が使用できる。また、本発明の効果を損ねない範囲であれば、無機又は有機の粒子が、全体100質量%に対して20質量%以下含まれていてもよい。下限値は特に制限なく、該各種の添加剤の添加量が全体100質量%に対して0質量%であっても問題ない。例えば、炭酸カルシウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化珪素、フッ化カルシウム、フッ化リチウム、アルミナ、硫酸バリウム、ジルコニア、リン酸カルシウム、架橋ポリスチレン系粒子、金及び銀等の金属ナノ粒子等が使用できる。

[0086] <脂肪族ポリエステルを含む塗剤>

ポリ乳酸系樹脂を含む塗剤としては、構成成分が均一に溶解した溶液が好ましい。溶媒としては、特に限定しないが、ブチルアルコール、クロロホルム、シクロヘキサン、アセトニトリル、ジクロロメタン、ジクロロエタン、

酢酸エチル、プロピオン酸エチル、エチルエーテル、ジプロピルエーテル及びトルエンからなる群から選択される少なくとも単一溶媒又は2種類以上の混合溶液を用いることが好ましい。生産性、取扱い性の観点から、ジクロロメタン、酢酸エチルが特に好ましい。

[0087] ポリ乳酸系樹脂を含む塗剤の固形分濃度は、特に限定しないが塗剤の粘度、乾燥効率、塗工性等の生産性の観点から1.0質量%以上が好ましく、10質量%以下が好ましい。

[0088] また、塗布性を付与するために、ポリ乳酸系樹脂を含む塗剤の安定性が維持される範囲内であれば、溶液中に第3成分として他の有機化合物が含まれていてもよい。

[0089] <水溶性樹脂を含む塗剤>

水溶性樹脂を含む塗剤は、水溶性不織布(C)や水溶性フィルム(B)の作成及び、水溶性不織布(C)と水溶性フィルム(B)を貼り合わせる際の水溶液に使用することができる。

[0090] 水溶性樹脂を含む塗剤としては、構成成分が均一に溶解した溶液が好ましい。溶媒としては、水又は水と低級アルコールの混合溶液が好ましく用いられる。水と低級アルコールの混合溶液を用いることがより好ましい。

[0091] 水溶性樹脂を含む塗剤の固形分濃度は、水溶性フィルム(B)の作成に用いる場合、送液性、乾燥効率、塗工性等の生産性の観点から、1.0質量%以上が好ましく、15質量%以下が好ましい。15質量%を超える高濃度塗剤を用いると溶液粘度が高くなりすぎ、水溶性フィルム(B)の厚みを制御することが難しくなる場合があり、1.0質量%未満の低濃度塗剤を用いる場合は、ハジキ等による塗布抜けを生じる場合がある。

[0092] また、塗布性を付与するために、水溶性樹脂を含む塗剤の安定性が維持される範囲内であれば、混合溶媒中に第3成分として他の水溶性有機化合物が含まれていてもよい。水溶性有機化合物としては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール及びイソプロパノール等のアルコール類、エチレングリコール及びプロピレングリコール等のグリコール類、メチルセロソ

ルブ、エチルセロソルブ及びn-ブチルセロソルブ等のグリコール誘導体、グリセリン及びワックス類等の多価アルコール類、ジオキサン等のエーテル類、酢酸エチル等のエステル類、並びに、メチルエチルケトン等のケトン類が挙げられる。また、分散溶液のpHは溶液の安定性の点から2~11が好ましい。

[0093] 水溶性不織布(C)に用いる場合、曳糸性、乾燥効率等の生産性の観点から、10質量%以上が好ましく、30質量%以下が好ましい。30質量%を超える高濃度液を用いると溶液粘度が高くなりすぎ、口金より吐出することが難しくなる場合がある。10質量%未満の場合、ショット発生率が高くなり外観を損ねる場合がある。

水溶性不織布(C)と水溶性フィルム(B)を貼り合わせる際の水溶液に用いる場合、吐出性、乾燥効率、貼合性等の生産性の観点から、20質量%以下が好ましい。20質量%を超える高濃度液を用いると溶液粘度が高くなりすぎ、スプレーノズルの目詰まりを生じる場合がある。

[0094] <製造方法>

次に、本発明の積層体の代表的な製造方法について述べる。

[0095] [塗剤の調製方法]

水溶性樹脂を含む塗剤及びポリ乳酸系樹脂を含む塗剤の調製方法は、特に限定されないが、本発明の効果を損ねない範囲で架橋剤、粒子等の各種の添加剤を加える場合は、塗剤中でポリマーと該添加剤が均一に分散していることが好ましい。必要に応じて、ヒーター等で溶媒の温度を上げてポリマーの溶解度を上げたり、せん断力、ずり応力のかかるホモキサー、ジェットアジター、ボールミル、ビーズミル、ニーダー、サンドミル及び3本ロール等の装置を用いて、機械的な強制分散処理をしたりする方法を用いてもよい。

[0096] [積層体を製造する方法]

本発明における積層体を製造する方法は、特に限定されないが、例えば次のような方法を用いることができる。

(1) 基材フィルム上に、水溶性樹脂からなる水溶性フィルム(B)を作成

し、その上に、ポリ乳酸系樹脂からなる癒着防止層（A）を形成する。

（2）形成した水溶性フィルム（B）と癒着防止層（A）が積層した積層フィルムを、基材フィルムから機械的に剥離し基材フィルムと積層フィルムを分離する。

（3）水溶性樹脂からなる不織布（C）の上記積層フィルムの水溶性フィルム面（B）と水溶性不織布（C）が接するように貼り合わせる。その後、水溶性不織布（C）のもう一つの面に、（2）とは別に準備した積層フィルムの水溶性フィルム（B）面と水溶性不織布（C）が接するように貼り合わせる。接着方法としては、水溶性フィルム（B）又は水溶性不織布（C）の表面を熱、水溶液等で軟化、溶解させ、接着、融着させる方法等を用いることができる。

[0097] [水溶性不織布（C）の作成方法]

作成方法は特に限定しないが、溶媒に溶解して得た紡糸原液を、ノズルを通して加熱空気中に押し出して溶媒を蒸発除去する乾式紡糸が、水溶性樹脂の種類に対して広く適応可能のため望ましい。

[0098] [癒着防止層（A）及び水溶性フィルム（B）の作成方法]

1. 成膜方法

塗工方法は特に限定しないが、グラビアコーティング、ダイレクトリップコーティング、スロットコーティング、コンマコーティング、インクジェット、シルクスクリーン印刷等が挙げられる。基材としては特に限定しないが硝子板、金属板、プラスチックフィルム等が挙げられ、経済性の観点から、プラスチックフィルムを基材フィルムとして用いるのが望ましく、特に表面平滑性を有するプラスチックフィルムが望ましい。

[0099] 基材フィルムとして、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル又はポリプロピレン等のポリオレフィンの二軸延伸フィルムを用いる場合には、二軸延伸フィルム製膜工程後にコートするオフラインコート、二軸延伸フィルム製膜工程内でコートするインラインコートのどちらの方法を用いてもよい。

- [0100] インラインコートが用いられる場合には、フィルムが熱固定される前にコーティングを行うことが好ましい。熱固定とは、延伸されたフィルムを延伸温度より高く、またフィルムの融点より低い温度で保持したまま熱処理することによって、フィルムを結晶化させることである。したがって、未延伸フィルム、長手方向又は横手方向への一軸延伸直後のフィルム若しくは二軸延伸直後のフィルムへのコーティングが好ましい。より好ましくは一軸延伸直後のフィルムへのコーティングであり、その後フィルムをさらに一軸以上に延伸、熱固定することがさらに好ましい。塗膜の乾燥方法は、熱ロール接触法、熱媒（空気、オイル等）接触法、赤外線加熱法及びマイクロ波加熱法等を用いることができる。
- [0101] 基材フィルムの上にオフラインコートで塗膜を形成する方法は、高速で薄膜コートすることが可能である点で、塗膜の構成成分を各種溶媒に分散させた溶液を、グラビアコート、リバースコート、スプレーコート、キスコート、コンマコート、ダイコート、ナイフコート、エアナイフコート又はメタリングバーコートするのが好適である。基材フィルムは、塗布前に接着促進処理、例えば空気中、窒素ガス中、窒素／炭酸ガスの混合ガス、その他の雰囲気下でのコロナ放電処理、減圧下でのプラズマ処理、火炎処理又は紫外線処理等を施すことがより好ましい。さらに、ウレタンポリマー、エポキシポリマー又はポリエチレンイミン等のアンカー処理剤を用いてアンカー処理を施してもよい。
- [0102] 水溶性樹脂からなる水溶性フィルム（B）を得るための塗膜の乾燥は、オフラインコートの場合には60℃～180℃、インラインコートの場合には80℃～250℃の範囲内で行われることが好ましい。乾燥時間は、好ましくは1秒～60秒、より好ましくは3秒～30秒である。
- [0103] ポリ乳酸系樹脂からなる癒着防止層（A）を得るための塗膜の乾燥は、オフラインコートの場合には60℃～110℃、インラインコートの場合には80℃～180℃の範囲内で行われることが好ましい。乾燥時間は、好ましくは1秒～60秒、より好ましくは3秒～30秒である。

[0104] なお、基材フィルム上には、基材フィルム／水溶性フィルム（B）／癒着防止層（A）の順番に積層されることが望ましいが、基材フィルムからの積層フィルムの剥離性を損なわないのであれば、基材フィルム／癒着防止層（A）／水溶性フィルム（B）であってもよい。

[0105] 2. 基材フィルムからの剥離

次に、水溶性フィルム（B）と癒着防止層（A）の層が積層した積層フィルムを基材フィルムから機械的に剥離する。

[0106] 3. 積層フィルムの支持体への固定

さらに、積層フィルムは、水溶性不織布（C）との貼合わせ作業時の取扱い性を容易にするため、支持体／癒着防止層（A）／水溶性フィルム（B）の順に並ぶように、支持体の上に積層フィルムを設置する。支持体は特に限定しないが、硝子板、金属板、プラスチックフィルム等が挙げられ、経済性の観点から、プラスチックフィルムを支持体として用いるのが好ましく、特に、表面離型性を有するプラスチックフィルムが好ましい。

[0107] 4. 積層体の作成

積層フィルムを水溶性不織布（C）と貼合せる方法は、特に限定されないが、積層フィルムの水溶性フィルム（B）面もしくは水溶性不織布（C）の一方の面を熱で軟化させ、両者を圧着させる方法や、水溶性フィルム（B）面もしくは水溶性不織布（C）の一方の面の表面を水溶性樹脂で溶解して、両者を圧着し溶着させ、水溶性不織布（C）のもう一方の面に対し、同様の作業を行うことにより、癒着防止層（A）／水溶性フィルム（B）／水溶性不織布（C）／水溶性フィルム（B）／癒着防止層（A）の順に積層された積層体を形成する。

[0108] 水溶液は特に限定しないが、純水、アルコール水溶液、ミネラル分散液、薬剤分散水溶液、水溶性樹脂溶液（20質量%以下）等が挙げられるが、経済面から純水が好ましい。

[0109] なお、上記の通り水溶性樹脂を熱又は水等を用いて軟化、溶解させ密着させることから、不織布と水溶性フィルム（B）の各層の厚みは積層前に比べ

積層後の方が小さくなることがある。

[0110] [水又は水溶液の噴霧方法]

上記水又は水溶液の噴霧方法は特に限定されないが、スプレーやシャワー等の噴霧器を用いて液体を微細な形状で広範囲に均一分散できればよく、例えば、蓄圧式スプレー、ノズルスプレー法（二流体ノズル、三流体ノズル、四流体ノズル）、インクジェット法等を用いることができる。また、スプレー方式には、エアースプレー方式とエアレススプレー方式と静電方式があり、エアースプレー方式は霧吹きの実理によるもので、スプレーガンから圧搾空気と共に液体を霧状に吹き出す。エアレススプレー方式は、エアを使わず液体自体に圧力を負荷し微小孔径のノズルから微細水粒子を吐出できる液化霧化方式であり、いずれであってもよい。

[0111] 噴霧する水又は水溶液の温度は、特に限定されないが、微細水粒子の形状安定性の観点から $5^{\circ}\text{C}$ ～ $35^{\circ}\text{C}$ が好ましい。噴霧作業時の環境は、作業性の観点から温度は $5^{\circ}\text{C}$ ～ $35^{\circ}\text{C}$ 、湿度は $45\% \text{RH}$ ～ $85\% \text{RH}$ が好ましく、さらに、微細水粒子の形状安定性の観点から温度は $10^{\circ}\text{C}$ ～ $25^{\circ}\text{C}$ 、湿度は $45\% \text{RH}$ ～ $65\% \text{RH}$ が好ましい。平均水粒子径は、 $1\sim 100\mu\text{m}$ が好ましい。ここでいう平均水粒子径とは、噴霧ノズルから鉛直に出た水粒子が不織布と衝突する直前の場所に相当する地点で、位相ドップラ流速計にて、水粒子 $10000$ 個分の粒子径を測定することを1回の測定として、ノズル鉛直を中心に貼り合わせ面に対し水平に $10\text{mm}$ 間隔の格子状となる各点でザウター平均粒子径を3回測定し、それらの全平均値を求めたものである。

[0112] 噴霧する水又は水溶液の不織布への水付着密度は、乾燥状態における積層体の耐久性の観点から、 $1.9\text{g}/\text{m}^2$ 以下が好ましく、かつ、積層フィルムと不織布との密着性の観点から、 $0.7\text{g}/\text{m}^2$ 以上が好ましく、さらに、生産効率の観点からは $1.6\text{g}/\text{m}^2$ 以下、 $1.0\text{g}/\text{m}^2$ 以上が好ましい。ここでいう水付着密度は、噴霧ノズルから鉛直に出た水粒子が不織布と衝突する直前の場所に相当する地点に、ノズル鉛直を中心に貼り合わせ面に対し水平に、感水紙片（ $5\text{cm}$ 四方）を4枚置き、水又は水溶液の噴霧完了後、濡

れた感水紙片の重量を電子天秤にて10秒以内に測定し、予め測定しておいた噴霧前の各感水紙片との重量差の平均を算出し、その値を感水紙の面積（5cm四方）で割り算したものである。スプレーパターン（濡れ跡）に異方性がある場合は、スプレーノズルと感水紙の距離を一定に保ちながら、適宜水平方向にスプレーを揺動してもよい。

[0113] 水又は水溶液を噴霧する時間は、不織布繊維の溶解性の観点から、20秒以下が好ましく、生産効率の観点からは、10秒以下がより好ましい。

[0114] 水又は水溶液の噴霧終了から積層フィルムと不織布を貼合せるまでの時間は、水溶性樹脂の自然乾燥の観点から30秒以内が好ましく、生産効率の観点からは、0秒に近い方がより好ましい。

[0115] [貼合せ方法]

水溶性不織布（C）に対し、癒着防止層（A）と水溶性フィルム（B）の積層フィルムの水溶性フィルム（B）面を貼合せる方法は、特に限定しないが、各々を枚葉にカットされた状態で、金属等の平板の間に挟んでプレスする方法や、各々を連続した長尺シートの状態、2本ロールの間で挟んでプレスする方法等がある。

## 実施例

[0116] 以下に、本発明に係る積層体についての実施例、比較例（実施例1～14、比較例1～9）について説明する。まず、本発明において用いた特性の評価方法は以下の通りである。

[0117] (1) 積層体の各構成要素（癒着防止層（A）、水溶性フィルム（B）、水溶性不織布（C））の厚みの測定

縦14.7cm、横12.7cmの長方形の試験片を重ねずに台の上に置き、標準状態で48時間以上静置した。その後、片作製用・面出し用ロータリー式マイクロトム（（株）日本マイクロトム研究所製）にて作成した観察用試験片を、「オートファインコーター JEC-3000FC」（日本電子（株））を用いて、スパッタ時間：120秒、電流値：30mAで、表面を金コーティングした。なお、標準状態とは、JIS L 0105 5.

2 (2006) に従い、温度  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 、相対湿度  $65 \pm 4\%$  を示す。

[0118] 超深度マルチアングル顕微鏡「VHX-D500」(株)キーエンス製)、及び透過型電子顕微鏡「JEM-2100Plus」(日本電子社(株)製)を用いて、縦14.7cm、横12.7cmの長方形の試験片に対し、中心を原点として、5cm間隔で、短軸方向又は長軸方向に対し並行する格子状となる9点の断面を測定し得られた平均値を求めた。

[0119] (2) 撮影面積(a)と撮影面積(b)の割合

(1)と同様にして観察用試験片に対して、積層体の断面を超深度マルチアングル顕微鏡「VHX-D500」(株)キーエンス製)により倍率500倍で観察したデジタル画像(W)を得た。

[0120] さらに、プログラミング言語「Python」にて作成したトリミングプログラムを用いて、上記の画像(W)から $720 \times 720$ 画素でデジタル画像(X)を切り出した。なお、デジタル画像(W)から画像(X)を切り出す際、切り取られた積層体画像の重心が、画像(X)の中心になるように、かつ、2つの水溶性フィルム(B)がデジタル画像(X)領域の上下限線に対し、全体的に最も平行となるように位置を調整した。

[0121] さらに、積層体の外部を黒塗り(マスキング)した後、プログラミング言語「Python」にて作成した大津の二値化法の処理プログラムを用いて、上記の画像を二値化した。

[0122] さらに、プログラミング言語「Python」にて作成した面積計算プログラムにて、水溶性不織布(C)、水溶性フィルム(B)及び癒着防止層(A)の撮影面積及び(a)と水溶性不織布(C)、水溶性フィルム(B)及び癒着防止層(A)に囲まれた空隙部分の撮影面積を、各々該当する部分の画素数を数えて算出した。具体的には、デジタル画像(X)を二値化することにより得られた画像のうち、白色(256階調で画素値255)の画素の部分、癒着防止層(A)水溶性フィルム(B)及び水溶性不織布(C)の部分の撮影面積とし、黒色(256階調で画素値0)の画素の部分、癒着防止層(A)水溶性フィルム(B)及び水溶性不織布(C)に囲まれた空隙

部分の撮影面積とした。また、画像（Y）の全画素数から、別途算出しておいたマスキングした部分の面積を引き算することで、空隙部分を含む積層体全体の面積  $\{a + b\}$  を算出した。

[0123] 上記で得られた数値を用いて、下記の割合（ $r_1$ ）を下記の式3で計算した。

$$r_1 = a \div \{a + b\} \quad \dots \text{式3}$$

なお、 $r_1$ の値は小数点以下3桁を丸めた。

[0124] 割合（ $r_1$ ）は、積層体断面のデジタル画像によって得られる、積層体の見かけ密度を意味する。 $r_1$ が、0.30以上であると、積層体としてのコシが充分にありハンドリング性に優れ、また、0.45以下であると、折り曲げ時に生じる機械的負荷を積層体が吸収することができ破損が生じない。

[0125] (3) スペクトルのピーク位置及び強度比（ $r_2$ ）

まず、上記（2）で用いた画像（Y）を用いて水溶性フィルム（B）が向いている方向をx軸、x軸に直行する方向をy軸とし、画像（Y）を、プログラミング言語「Python」にて作成した計算プログラムを用いて高速フーリエ変換し、さらにパワースペクトル強度をデシベル換算しスペクトル画像を得た。

[0126] さらに、上記で得たスペクトル画像の中心部を原点、正のx軸をゼロ度とし、半時計周りの方向を正の角度として、0～180度まで角度5度毎に強度を積分し平均した平均強度（ $I$ ）を用いて、横軸を角度、縦軸を平均強度（ $I$ ）とした散布図を作成した。次の平均強度（ $I$ ）のピークの位置を読み取った。さらに、最大平均強度（ $I_{max}$ ）に対する角度10～45度の平均強度（ $I_{10-45}$ ）の比（ $r_2$ ）を、下記の式4で計算した。

$$r_2 = I_{10-45} \div I_{max} \quad \dots \text{式4}$$

なお、 $r_2$ の値は小数点以下3桁を丸めた。この一連の強度 $I$ の位置から得られる散布図の一例を、図5に示す。

[0127] 比（ $r_2$ ）は、積層体断面のデジタル画像によって得られる、積層体を構成する樹脂が作る構造パターンのフーリエ変換によって得られるスペクトラム

において、最も強い特徴を示す角度成分を基準に、10度～45度の成分が積層体構造パターンに寄与している度合いを示したものである。 $r_2$ は、0.90以上が好ましく、限りなく1.0に近い方が望ましい。 $r_2$ が、0.90以上であると、折り曲げ時に生じる機械的負荷を積層体が吸収することができ、より破損が生じにくい。

[0128] (4) 耐久性試験

図6に、積層体の耐久性試験の方法を示す模式図を示す。温度20℃、湿度1%RH以下のドライルームにて、平らな台の上に縦14.7cm、横12.7cmの長方形の試験片を重ねずに置き、48時間以上静置した。その後、ドライルーム内にて試験片の面積（及び横の長さ）が半分となるように、手で横に180度折り曲げた後、一旦、元の平面状に戻す（1回目の折り曲げ）。同一の試験片を、さらに、試験片の面積（及び横の長さ）が半分となるように1回目の折り曲げと同じ面側に手で縦に180度折り曲げた後、元の平面状に戻す（2回目の折り曲げ）。次に、同一の試験片を、1回目の折り曲げ面の逆面に対し同様に、横に180度折り曲げた後、元の平面状に戻し（3回目の折り曲げ）、縦に180度折り曲げた後、元の平面状に戻す（4回目の折り曲げ）。

[0129] 2回目及び4回目の折り曲げ毎に目視にて、折り目に割れが生じていないか確認した。4回の折り曲げ後に割れが生じていないものは評価S、2回目の折り曲げ後に割れが生ず4回目の折り曲げ後に割れが生じているものは評価A、2回目の折り曲げ後に割れが生じているものは評価Bとした。

[0130] (5) 耐水性試験

標準状態の実験室にて、平らな台の上に縦14.7cm、横12.7cmの長方形の試験片を重ねずに置き、48時間以上静置した。その後、試験片の中心を原点として、5cm間隔で、短軸方向及び長軸方向に対し並行する格子状となる9点に、マイクロピペットを用いて測り取った常温の水（約0.04ml）を、試験片の上面表面からマイクロピペットの先端までが10mmとなる位置から滴下した。水滴が試験片に接地したときを開始時間とし

て、15秒後までの試験片の形状変化を目視観察した。積層体の溶解に伴う透明化が、15秒後に生じていない場合は評価S、15秒以内に生じるが5秒後に生じていない場合は評価A、5秒未満で溶解が生じている場合は評価Bとした。

[0131] (6) 密着性試験

縦14.7cm、横12.7cmの長方形の試験片を正方形(3cm×3cm)にカットし純水が入ったシャーレに投入し、水溶性樹脂を溶解し癒着防止層(A)のみの単膜を作成した。100mgの純水を噴霧し、湿らせた正方形のポリエステルフィルム(東レ株式会社製、“ルミラー”(登録商標) #100T60、サイズ:5cm×5cm)の中央に、先に採取した癒着防止層(A)を貼り付け、5秒間乾燥したシリコンゴム(共和工業株式会社製、硬度20度、サイズ:3cm×1cm)で押さえて密着させた。次に、癒着防止層(A)を貼り付けたポリエステルフィルムを温度25℃、相対湿度90%環境の恒温恒湿槽(エスペック株式会社製、LHU-113)内にて縦置きした状態で1時間以上放置し、余分な水分を試験片から取り除いた。

[0132] 続いて、癒着防止層(A)を貼り付けたポリエステルフィルムを恒温恒湿機より取り出し、ポリエステルフィルムと癒着防止層(A)がずれるかどうか、癒着防止層(A)側から指で800~900g重の力で10回擦った。癒着防止層(A)の端部もしくは薄膜起因による干涉縞を目視確認し、ズレなかったものを評価A、ズレたり試験片の確認が取れなかったものを評価Bとした。

[0133] 実施例1~14、比較例1~9に使用した材料装置のそれぞれについて以下に説明する。

[0134] [使用した基材フィルム]

(ポリエステルフィルム-1(以下、「PET-1」):

2軸延伸ポリエステルフィルム(東レ株式会社製、“ルミラー”(登録商標)、タイプ:T60、厚み100μm)。

[0135] [使用したポリ乳酸系樹脂]

(ポリ乳酸系樹脂-1 (以下、「PLA-1」)) :

全体に対するポリD-乳酸量が50mol%、PMMA換算の重量平均分子量40万のポリL-乳酸-D-乳酸共重合系ポリマー (Corbion社製 PURASORB (登録商標) PDL20)。

[0136] (ポリ乳酸系樹脂-2 (以下、「PLA-2」)) :

全体に対するポリD-乳酸量が12mol%、PMMA換算の重量平均分子量20万のポリL-乳酸系ポリマー (Nature Works社製、4060D)。

[0137] (ポリ乳酸系樹脂-3 (以下、「PLA-3」)) :

アルゴン気流下において、フラスコに以下の3つの原料を110℃にて加熱しながら混合した。

・L-ラクチド

(Corbion社製 PURASORB (登録商標) L) : 220g

・グリコリド

(Corbion社製 PURASORB (登録商標) G) : 40g

・ペンタエリトリトールポリエチレングリコール

(日油株式会社製 SUNBRIGHT (登録商標) PTE-10000S、分子量1万) : 60g

[0138] 次に混合物を100℃に加熱し、エチルヘキサン酸スズII (富士フィルム和光純薬工業社製) 0.32gを添加して反応させて、ブロック共重合体を得た。得られたポリマーをクロロホルムに溶解し、希塩酸で洗浄した後に大過剰のアセトン中へ滴下した。沈殿物として、ポリ乳酸-ポリグリコール酸-ポリエチレングリコールブロック共重合体 (PLA-3) を得た。

[0139] また、<sup>1</sup>H-NMR (装置名: EX-270、測定周波数: 400MHz、測定溶媒: 重クロロホルム、積算回数: 8回、測定温度: 室温 (約25℃)) によって評価した、ポリヒドロキシアルカン酸とポリアルキレングリコールとのそれぞれに特徴的な化学構造に由来するプロトンのケミカルシフトの

シグナルの積分値、繰り返し単位に含まれる水素原子の数及び繰り返しモノマーの数分子量を用いて、グリコール酸のモル数1.0に対する乳酸のモル数の比率を算出したところ、1:4であった。また、全質量に対するポリエチレングリコールブロックの質量比率は6%であった。

[0140] なお、GPCによるPLA-3のPMMA換算の重量平均分子量は16万であった。また、癒着防止層(A)を製膜際に用いる塗工液を作成する際には溶媒としてはジクロロメタンを用いた。

[0141] (ポリ乳酸系樹脂-4 (以下、「PLA-4」)) :

原料を以下に変更したこと以外はPLA-3の作成方法と同様にして、ポリ乳酸-ポリエチレングリコールブロック共重合体(PLA-4)を得た。

[0142] ・DL-ラクチド :

(Corbion社製 PURASORB (登録商標) DL) : 340g

・8分岐型ポリエチレングリコール誘導体

(日油株式会社製 SUNBRIGHT (登録商標) HGEO-150CS、分子量1.5万) : 60g

[0143] なお、GPCによるPLA-4のPMMA換算の重量平均分子量は11万であった。全質量に対するポリエチレングリコールブロックの質量比率は13%であり、ポリ乳酸ブロックの平均分子量を分岐鎖数である8で除した値は1.2万であった。また、癒着防止層(A)を製膜際に用いる塗工液を作成する際には溶媒としてはジクロロメタンを用いた。

[0144] [使用した水溶性樹脂]

(プルラン-1)

重量平均分子量 約300,000、動粘度100~180mm<sup>2</sup>/秒(粘度の測定条件:温度30℃、固形分濃度10質量%水溶液)のプルラン(日本薬局方 プルラン)。

[0145] (ポリビニルアルコール-1 (以下、「PVA-1」))

鹼化度88mol%、粘度10mPa·s(4質量%水溶液、20℃)の

ポリビニルアルコール（日本酢ビ・ポバール株式会社製 JP-10）。

[0146] （ポリビニルアルコール-2（以下、「PVA-2」）

鹸化度96.5mol%、粘度27.5mPa·s（4質量%水溶液、20℃）のポリビニルアルコール（日本酢ビ・ポバール（株）社製 JM-17）。

[0147] （ゼラチン-1）

局方精製ゼラチン（新田ゼラチン（株）社製 beMatrix（登録商標）ゼラチン HG）。

[0148] [使用した水溶性不織布（C）]

（不織布-1）

水溶性樹脂としてプルラン-1を用いて乾式紡糸方式にて得られた平均繊維径3μmの糸条を捕集コンベア上に集積し、厚みが370μm、目付が32g/m<sup>2</sup>の不織布を作成した。なお、厚みはJIS L1912:1997に準じて、試料から3600mm<sup>2</sup>の大きさの試験片を10枚採取し、定圧厚み測定器（株式会社尾崎製作所製、商品名：PEACOCK（登録商標）デジタルゲージ 型式PDN-21、測定圧 0.5±0.1kPa、プレッサーフット面積2500mm<sup>2</sup>、ダイヤルゲージスタンド 型式SIS-6）を用い10点測定した数値を平均した。

[0149] また、目付はJIS L 1096 8.3.2（1999）に準じて測定した。具体的には、200mm角の試験片2枚を採取し、標準状態における単位面積当たりの質量（g）を量り、次式によって1m<sup>2</sup>当たりの質量（g/m<sup>2</sup>）を求め、その平均を算出し、小数点以下1桁を丸めた。

$$S_m = W / A$$

ここに、 $S_m$ ：標準状態における単位面積当たりの質量（g/m<sup>2</sup>）

$W$ ：標準状態における試験片の質量（g）

$A$ ：試験片の面積（m<sup>2</sup>）

[0150] また、平均繊維径は、次のようにして測定した。縦14.7cm、横12.7cmの長方形の試験片を重ねずに台の上に置き、標準状態で48時間以

上静置した。その後、試験片を「オートファインコーター JEC-3000FC」（日本電子（株））を用いて、スパッタ時間：120秒、電流値：30mAで、表面を金コーティングした。次に、超深度マルチアングル顕微鏡 VHX-D500（（株）キーエンス製）を用いて、14.7cm×12.7cmの長方形の試験片に対し、中心を原点として、5cm間隔で、短軸方向又は、長軸方向に対し並行する格子状となる9点について、3000倍の表面画像を撮影した。得られた各地点の画像をVHX-D500付属のソフトウェアを用いて、平面2点間機能で測定できる繊維を一地点あたり200本測定し平均した。なお、1画角で合計200点満たない場合は、重複しない、別の近傍の画角を選定し200か所となるように測定した。

[0151]（不織布-2）

厚みを1100 $\mu$ m、目付を95g/m<sup>2</sup>に変更した以外は、不織布-1と同様にして不織布を作成した。

[0152]（不織布-3）

厚みを280 $\mu$ m、目付を24g/m<sup>2</sup>に変更した以外は、不織布-1と同様にして不織布を作成した。

[0153]（不織布-4）

厚みを1200 $\mu$ m、目付を110g/m<sup>2</sup>に変更した以外は、不織布-1と同様にして不織布を作成した。

[0154]（不織布-5）

厚みを200 $\mu$ m、目付を18g/m<sup>2</sup>に変更した以外は、不織布-1と同様にして不織布を作成した。

[0155]（不織布-6）

厚みを620 $\mu$ m、目付を50g/m<sup>2</sup>に変更した以外は、不織布-1と同様にして不織布を作成した。

[0156]（不織布-7）

厚みを140 $\mu$ m、目付を12g/m<sup>2</sup>に変更した以外は、不織布-1と同様にして不織布を作成した。

## [0157] (不織布-8)

厚みを1700 $\mu\text{m}$ 、目付を150 $\text{g}/\text{m}^2$ に変更した以外は、不織布-1と同様にして不織布を作成した。

## [0158] (不織布-9)

厚みを1300 $\mu\text{m}$ 、目付を110 $\text{g}/\text{m}^2$ に変更した以外は、不織布-1と同様にして不織布を作成した。

## [0159] (不織布-10)

不織布の材料として水溶性樹脂をPVA-1に変更し、製造方法は不織布-1と同様に行った。これにより、厚みが370 $\mu\text{m}$ 、目付が32 $\text{g}/\text{m}^2$ の不織布を作成した。

## [0160] (不織布-11)

不織布の材料として水溶性樹脂をPVA-2に変更し、製造方法は不織布-1と同様に行った。これにより、厚みが370 $\mu\text{m}$ 、目付が32 $\text{g}/\text{m}^2$ の不織布を作成した。

## [0161] (不織布-12)

不織布の材料として水溶性樹脂をゼラチン-1に変更し、製造方法は不織布-1と同様に行った。これにより、厚みが1300 $\mu\text{m}$ 、目付が110 $\text{g}/\text{m}^2$ の不織布を作成した。

## [0162] (不織布-13)

不織布の材料として水溶性樹脂をゼラチン-1に変更し、製造方法は不織布-1と同様に行った。これにより、厚みが1800 $\mu\text{m}$ 、目付が160 $\text{g}/\text{m}^2$ の不織布を作成した。

## [0163] (実施例1)

水溶性樹脂としてプルラン-1を用いた。具体的には、加温式ホモジナイザーを用いてプルラン-1を水に溶解してエマルジョン液を作成した。基材フィルムの片面に、アプリケーション法にて乾燥後の膜厚が5 $\mu\text{m}$ になるようにプルラン-1を塗布し、熱風乾燥式ドライヤー内にて90 $^{\circ}\text{C}$ で20秒間乾燥し、水溶性フィルム(B)を成膜した。

- [0164] 次にポリ乳酸系樹脂としてPLA-1を用い、癒着防止層(A)を作成した。具体的には、基材フィルム上に成膜された水溶性フィルム(B)に対し、PLA-1をジクロロメタンに溶解した溶液を、メタリングバーを用いて乾燥後の膜厚が200nmになるように塗布し、熱風乾燥式ドライヤー内にて80℃で20秒間乾燥させることで、ポリ乳酸系樹脂からなる癒着防止層(A)及び水溶性フィルム(B)が積層した積層フィルムを作成した。その後、積層フィルムを基材フィルムから機械的に剥がした。
- [0165] その後、不織布-1の一方の面にスプレーノズルより純水を1.6g/m<sup>2</sup>となるように均等に塗布した後、不織布-1と積層フィルムの水溶性フィルム(B)とを貼合せた。さらにその後、不織布-1のもう片面に対し貼り合わせ作業を同様に行い、不織布-1の両面に積層フィルムが積層した積層体を作成した。
- [0166] (実施例2)
- 癒着防止層(A)の厚みを300nmに変更し、水溶性フィルム(B)の厚みを7μmに変更し、積層フィルムと水溶性不織布(C)を積層する際の純水の噴霧量を1.2g/m<sup>2</sup>となるように塗布した以外は実施例1と同様にして積層体を作成した。
- [0167] (実施例3)
- 癒着防止層(A)の厚みを120nmに変更し、水溶性フィルム(B)の厚みを10μmに変更し、積層フィルムと水溶性不織布(C)を積層する際の純水の噴霧量を1.0g/m<sup>2</sup>となるように塗布した以外は実施例1と同様にして積層体を作成した。
- [0168] (実施例4)
- 癒着防止層(A)の厚みを150nmに変更し、積層フィルムと水溶性不織布(C)を積層する際の純水の噴霧量を0.8g/m<sup>2</sup>となるように塗布した以外は実施例1と同様にして積層体を作成した。
- [0169] (実施例5)
- 癒着防止層(A)の厚みを50nmに変更し、水溶性フィルム(B)の厚

みを  $18\ \mu\text{m}$  に変更し、水溶性不織布 (C) を不織布-2 に変更し、積層フィルムと水溶性不織布 (C) を積層する際の純水の噴霧量を  $1.4\ \text{g}/\text{m}^2$  となるように塗布した以外は実施例 1 と同様にして積層体を作成した。

[0170] (実施例 6)

癒着防止層 (A) の厚みを  $150\ \text{nm}$  に変更し、水溶性フィルム (B) の厚みを  $12\ \mu\text{m}$  に変更し、水溶性不織布 (C) を不織布-3 に変更し、積層フィルムと水溶性不織布 (C) を積層する際の純水の噴霧量を  $1.0\ \text{g}/\text{m}^2$  となるように塗布した以外は実施例 1 と同様にして積層体を作成した。

[0171] (実施例 7)

癒着防止層 (A) の厚みを  $100\ \text{nm}$  に変更し、水溶性不織布 (C) を不織布-4 に変更し、積層フィルムと水溶性不織布 (C) を積層する際の純水の噴霧量を  $1.0\ \text{g}/\text{m}^2$  となるように塗布した以外は実施例 1 と同様にして積層体を作成した。

[0172] (実施例 8)

癒着防止層 (A) の厚みを  $500\ \text{nm}$  に変更し、水溶性フィルム (B) の厚みを  $2\ \mu\text{m}$  に変更し、水溶性不織布 (C) を不織布-2 に変更し、積層フィルムと水溶性不織布 (C) を積層する際の純水の噴霧量を  $1.4\ \text{g}/\text{m}^2$  となるように塗布した以外は実施例 1 と同様にして積層体を作成した。

[0173] (実施例 9)

癒着防止層 (A) の厚みを  $500\ \text{nm}$  に変更し、水溶性フィルム (B) の厚みを  $8\ \mu\text{m}$  に変更し、水溶性不織布 (C) を不織布-5 に変更し、積層フィルムと水溶性不織布 (C) を積層する際の純水の噴霧量を  $0.7\ \text{g}/\text{m}^2$  となるように塗布した以外は実施例 1 と同様にして積層体を作成した。

[0174] (実施例 10)

癒着防止層 (A) の厚みを  $300\ \text{nm}$  に変更し、水溶性フィルム (B) に用いる樹脂を PVA-1 に変更し、水溶性フィルム (B) の厚みを  $7\ \mu\text{m}$  に変更し、水溶性不織布 (C) を不織布-10 に変更し、積層フィルムと水溶性不織布 (C) を積層する際の純水の噴霧量を  $1.2\ \text{g}/\text{m}^2$  となるように塗

布した以外は実施例 1 と同様にして積層体を作成した。

[0175] (実施例 1 1)

癒着防止層 (A) の厚みを 120 nm に変更し、水溶性フィルム (B) に用いる樹脂を PVA-1 に変更し、水溶性フィルム (B) の厚みを 10  $\mu$ m に変更し、水溶性不織布 (C) を不織布-10 に変更し、積層フィルムと水溶性不織布 (C) を積層する際の純水の噴霧量を 1.0 g/m<sup>2</sup> となるように塗布した以外は実施例 1 と同様にして積層体を作成した。

[0176] (実施例 1 2)

水溶性フィルム (B) に用いる樹脂を PVA-2 に変更し、水溶性不織布 (C) を不織布-11 に変更した以外は実施例 1 と同様にして積層体を作成した。

[0177] (実施例 1 3)

癒着防止層 (A) の厚みを 400 nm に変更し、水溶性フィルム (B) に用いる樹脂をゼラチン-1 に変更し、水溶性フィルム (B) の厚みを 18  $\mu$ m に変更し、水溶性不織布 (C) を不織布-12 に変更し、積層フィルムと水溶性不織布 (C) を積層する際の純水の噴霧量を 1.4 g/m<sup>2</sup> となるように塗布した以外は実施例 1 と同様にして積層体を作成した。

[0178] (実施例 1 4)

癒着防止層 (A) の厚みを 180 nm に変更し、水溶性フィルム (B) に用いる樹脂をゼラチン-1 に変更し、水溶性フィルム (B) の厚みを 16  $\mu$ m に変更し、水溶性不織布 (C) を不織布-13 に変更し、積層フィルムと水溶性不織布 (C) を積層する際の純水の噴霧量を 1.4 g/m<sup>2</sup> となるように塗布した以外は実施例 1 と同様にして積層体を作成した。

[0179] (比較例 1)

癒着防止層 (A) の厚みを 150 nm に変更し、積層フィルムと水溶性不織布 (C) を積層する際の純水の噴霧量を 2.4 g/m<sup>2</sup> となるように塗布した以外は実施例 1 と同様にして積層体を作成した。

[0180] (比較例 2)

癒着防止層（A）の厚みを150nmに変更し、積層フィルムと水溶性不織布（C）を積層する際の純水の噴霧量を $2.0\text{ g/m}^2$ となるように塗布した以外は実施例1と同様にして積層体を作成した。

[0181]（比較例3）

癒着防止層（A）の厚みを150nmに変更し、水溶性不織布（C）を不織布-6に変更し、積層フィルムと水溶性不織布（C）を積層する際の純水の噴霧量を $0.7\text{ g/m}^2$ となるように塗布した以外は実施例1と同様にして積層体を作成した。

[0182]（比較例4）

癒着防止層（A）の厚みを150nmに変更し、水溶性フィルム（B）の厚みを $23\text{ }\mu\text{m}$ に変更し、水溶性不織布（C）を不織布-2に変更した以外は実施例1と同様にして積層体を作成した。

[0183]（比較例5）

癒着防止層（A）の厚みを150nmに変更し、水溶性不織布（C）を不織布-7に変更し、積層フィルムと水溶性不織布（C）を積層する際の純水の噴霧量を $2.0\text{ g/m}^2$ となるように塗布した以外外は実施例1と同様にして積層体を作成した。

[0184]（比較例6）

癒着防止層（A）の厚みを150nmに変更し、水溶性不織布（C）を不織布-2に変更し、積層フィルムと水溶性不織布（C）を積層する際の純水の噴霧量を $1.0\text{ g/m}^2$ となるように塗布し、水溶性不織布（C）の一方の面のみを積層フィルムと貼り合わせ、他方の面には、純水の噴霧量を $1.0\text{ g/m}^2$ となるように塗布し、水溶性フィルム（B）のみを貼り合わせて、層構成をA/B/C/Bとした以外は実施例1と同様にして積層体を作成した。

[0185]（比較例7）

癒着防止層（A）の厚みを9nmに変更し、水溶性不織布（C）を不織布-8に変更し、積層フィルムと水溶性不織布（C）を積層する際の純水の噴

霧量を  $1.8 \text{ g/m}^2$  となるように塗布した以外は実施例 1 と同様にして積層体を作成した。

[0186] (比較例 8)

癒着防止層 (A) の厚みを  $1500 \text{ nm}$  に変更し、水溶性フィルム (B) の厚みを  $1.5 \mu\text{m}$  に変更し、水溶性不織布 (C) を不織布-9 に変更し、積層フィルムと水溶性不織布 (C) を積層する際の純水の噴霧量を  $1.8 \text{ g/m}^2$  となるように塗布した以外は実施例 1 と同様にして積層体を作成した。

[0187] (比較例 9)

癒着防止層 (A) の厚みを  $150 \text{ nm}$  に変更し、水溶性不織布 (C) を不織布-10 に変更し、水溶性フィルム (B) に用いる樹脂を、PVA-1 に変更し、積層フィルムと水溶性不織布 (C) を積層する際の純水の噴霧量を  $2.4 \text{ g/m}^2$  となるように塗布した以外は実施例 1 と同様にして積層体を作成した。

[0188] 実施例 1 ~ 14 の特性結果を表 1 に、比較例 1 ~ 9 の特性結果を表 2 に示した。

[0189] [表1]

【表 1】

項目			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
水溶性樹脂の種類			プルラン-1	プルラン-1	プルラン-1	プルラン-1	プルラン-1	プルラン-1	プルラン-1
積層構成			A/B/C/B/A	A/B/C/B/A	A/B/C/B/A	A/B/C/B/A	A/B/C/B/A	A/B/C/B/A	A/B/C/B/A
積層体の各層の厚み	(A)	nm	200	300	120	150	50	150	100
	(B)	$\mu\text{m}$	5	7	10	5	18	12	5
	(C)	$\mu\text{m}$	110	125	133	140	350	100	450
貼合時の水分量			$\text{g/m}^2$	1.6	1.2	1.0	0.8	1.4	1.0
面積(a)の割合	$(r_1)$	—	0.45	0.35	0.30	0.30	0.40	0.45	0.32
パワー	ビークの位置	度	95	95	95	95	90	95	95
スペクトル	強度比 ( $r_2$ )	—	0.90~0.91	0.91~0.92	0.92~0.93	0.93~0.94	0.91~0.92	0.90~0.91	0.92~0.93
	耐久性		A	S	S	S	A	S	A
評価	耐水性		S	S	A	S	A	S	A
	密着性		A	A	A	A	A	A	A
項目			実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14
水溶性樹脂の種類			プルラン-1	プルラン-1	PVA-1	PVA-1	PVA-2	ゼラチン-1	ゼラチン-1
積層構成			A/B/C/B/A	A/B/C/B/A	A/B/C/B/A	A/B/C/B/A	A/B/C/B/A	A/B/C/B/A	A/B/C/B/A
積層体の各層の厚み	(A)	nm	500	500	300	120	200	400	180
	(B)	$\mu\text{m}$	2	8	7	10	5	18	16
	(C)	$\mu\text{m}$	350	80	125	133	110	350	520
貼合時の水分量			$\text{g/m}^2$	1.4	0.7	1.2	1.0	1.6	1.4
面積(a)の割合	$(r_1)$	—	0.40	0.43	0.35	0.30	0.45	0.40	0.33
パワー	ビークの位置	度	95	95	95	95	95	90	95
スペクトル	強度比 ( $r_2$ )	—	0.91~0.92	0.90~0.91	0.91~0.92	0.92~0.93	0.90~0.91	0.91~0.92	0.92~0.93
	耐久性		A	A	S	S	A	A	A
評価	耐水性		S	S	S	A	S	S	S
	密着性		A	A	A	A	A	A	A

[0190] [表2]

【表 2】

項目		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
水溶性樹脂の種類		プルラン-1	プルラン-1	プルラン-1	プルラン-1	プルラン-1
積層構成		A/B/C/B/A	A/B/C/B/A	A/B/C/B/A	A/B/C/B/A	A/B/C/B/A
積層体の各層の厚み	(A)	nm	150	150	150	150
	(B)	μm	5	5	5	23
	(C)	μm	70	80	240	350
貼合時の水分量		g/m <sup>2</sup>	2.4	2.0	0.7	1.6
面積(a)の割合	(r <sub>1</sub> )	—	0.65	0.55	0.28	0.49
パワー スペクトル	ピークの位置	度	95	95	—	90
	強度比 (r <sub>2</sub> )	—	0.86~0.87	0.89~0.90	—	0.91~0.92
評価	耐久性		B	B	B	B
	耐水性		A	A	A	A
	密着性		A	A	A	A
項目		比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	
水溶性樹脂の種類		プルラン-1	プルラン-1	プルラン-1	PVA-1	
積層構成		A/B/C/B/	A/B/C/B/A	A/B/C/B/A	A/B/C/B/A	
積層体の各層の厚み	(A)	nm	150	9	1500	150
	(B)	μm	5	5	1.5	5
	(C)	μm	350	470	350	70
貼合時の水分量		g/m <sup>2</sup>	1.0	1.8	1.8	2.4
面積(a)の割合	(r <sub>1</sub> )	--	0.74	0.60	0.40	0.65
パワー スペクトル	ピークの位置	度	95	95	85、95	95
	強度比 (r <sub>2</sub> )	—	0.89~0.90	0.90	0.88~0.89	0.86~0.87
評価	耐久性		B	B	B	B
	耐水性		B	B	A	A
	密着性		A	A	B	A

[0191] 表 1 に記載した通り、実施例 1 ~ 14 は耐久性、耐水性、密着性の評価は良好であった。一方、表 2 に記載した通り、比較例 1 ~ 9 はいずれかの項目で不良な点があった。

[0192] 具体的には、耐久性に関しては、比較例において積層体の構造の特徴を示す r<sub>1</sub> 及び r<sub>2</sub> が発明の範囲を満たさないものは、折り曲げ時に生じる機械的負荷を積層体が吸収することができず破損が生じたため B 判定となった。

[0193] また、比較例 3 は、水溶性フィルム (B) と水溶性不織布 (C) の密着性が充分でなく、容易に剥離してしまい、安定して耐久性試験並びに積層体断面観察を行うことができなかった。

[0194] また、比較例 8 は、密着性に関して癒着防止層 (A) の厚みが 1, 500 nm と厚すぎたために、密着力が不足し、被着体に対して容易にズレが発生したため B 判定となった。

[0195] 耐水性に関して、比較例 6 では水溶性フィルム (B) が癒着防止層 (A)

に覆われていないことから比較例 7 では癒着防止層（A）の厚みが充分でないことから、水滴の接触により瞬時に溶解し B 判定となった。

### 産業上の利用可能性

[0196] 本発明に係る積層体は、特に創傷被覆材、癒着防止材等の医療製品や、スキンケア用品や絆創膏等の皮膚外用材に好適に用いることが出来る。

## 請求の範囲

### [請求項1]

ポリ乳酸系樹脂からなり、厚みが10～500nmである癒着防止層（A）と、

水溶性樹脂からなり、厚みが1～18μmである水溶性フィルム（B）と、

水溶性樹脂からなり、厚みが80～550μmである水溶性不織布（C）と、

を有し、

前記癒着防止層（A）、前記水溶性フィルム（B）及び前記水溶性不織布（C）は、（A）／（B）／（C）／（B）／（A）の順に積層され、

断面を走査型電子顕微鏡により倍率500倍で観察したデジタル画像から720×720画素で切り出した画像（X）を、判別分析法にて分離度が最大となる閾値により二値化した画像（Y）を高速フーリエ変換し、得られたパワースペクトル強度をデシベル換算した後に、中心部を原点、正のx軸をゼロ度とし、半時計周りの方向を正の角度として、0～180度まで角度5度毎に積分して得られる散布図が、縦軸を平均強度（I）、横軸を角度とした場合に以下の式1を満たす、積層体。

$$0.90 \leq I_{10-45} \div I_{max} \leq 0.99 \quad \dots \text{式1}$$

（式1において、 $I_{10-45}$ は、角度10～45度の平均強度であり、 $I_{max}$ は、0～180度における最大平均強度を示す。）

### [請求項2]

断面を走査型電子顕微鏡により倍率500倍で観察したデジタル画像から720×720画素で切り出した画像（X）を、判別分析法にて分離度が最大となる閾値により二値化した画像（Y）が、以下の式2を満たす、請求項1記載の積層体。

$$0.30 \leq a \div \{a + b\} \leq 0.45 \quad \dots \text{式2}$$

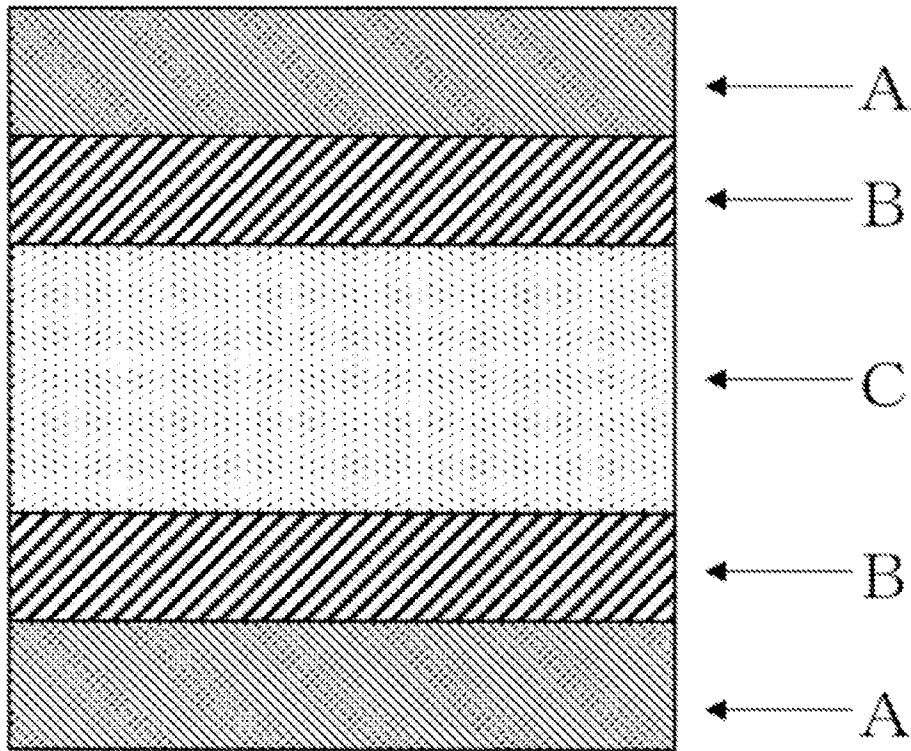
（式2において、aは、前記癒着防止層（A）、前記水溶性フィル

ム（B）及び前記水溶性不織布（C）の部分の撮影面積であり、bは、前記癒着防止層（A）、前記水溶性フィルム（B）及び前記水溶性不織布（C）に囲まれた空隙部分の撮影面積を示す。）

[請求項3] 前記水溶性樹脂は、プルランである、請求項1又は2記載の積層体。

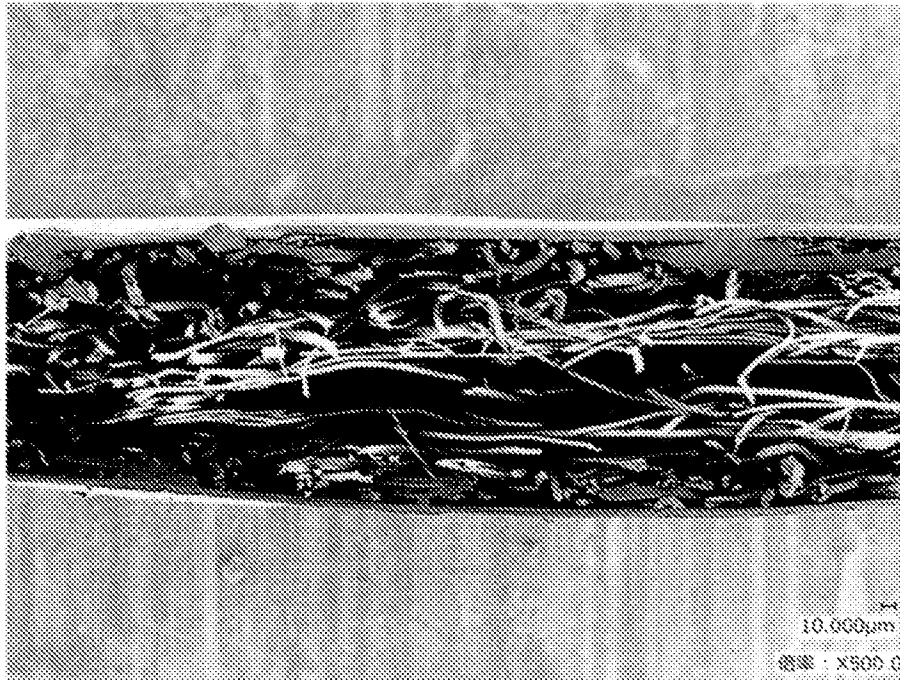
[図1]

【図 1】



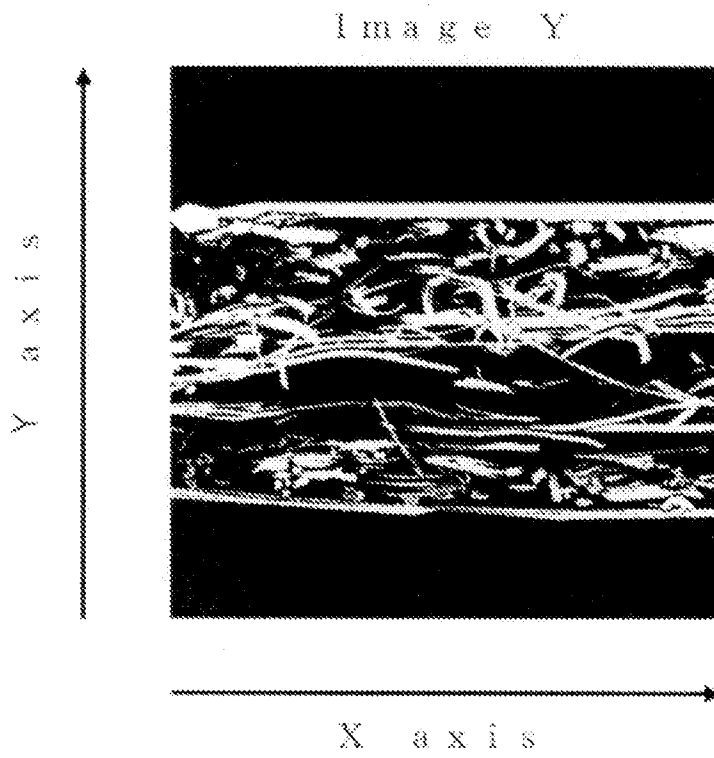
[図2]

【図 2】



[図3]

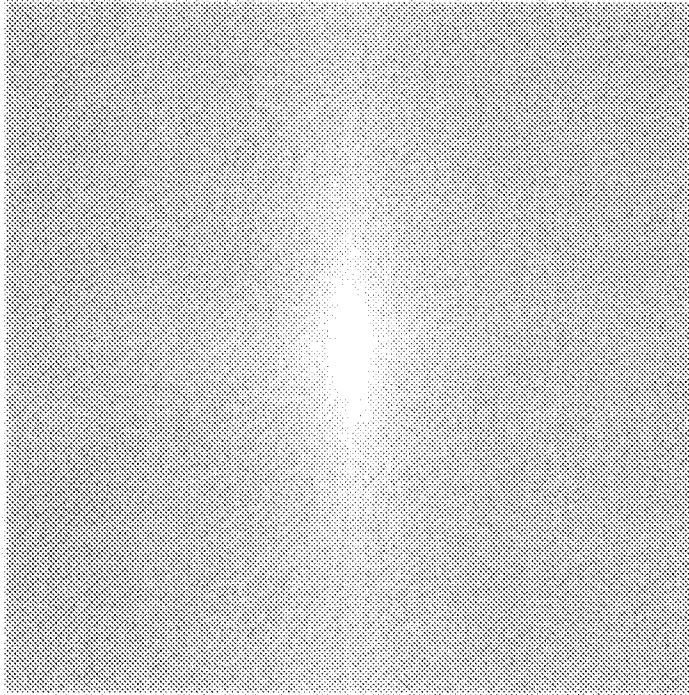
【図3】



[図4]

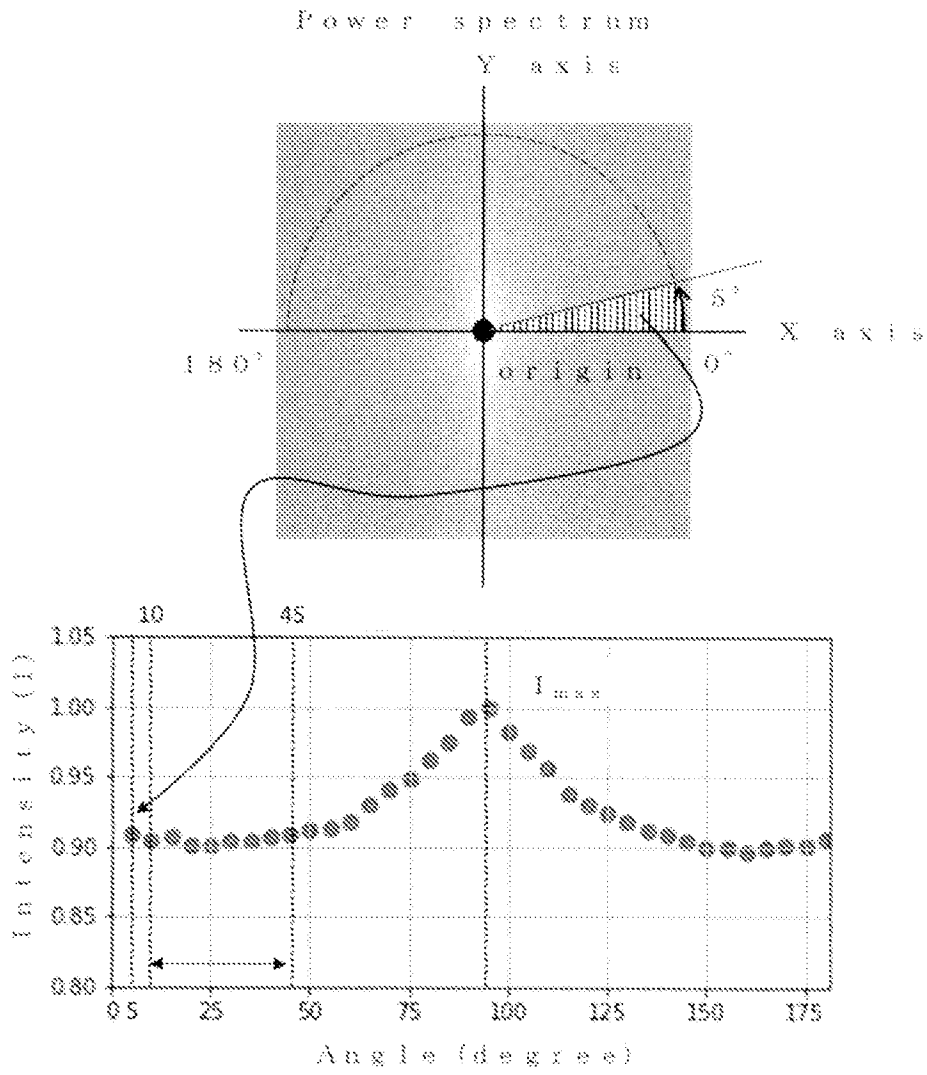
【図4】

Power spectrum



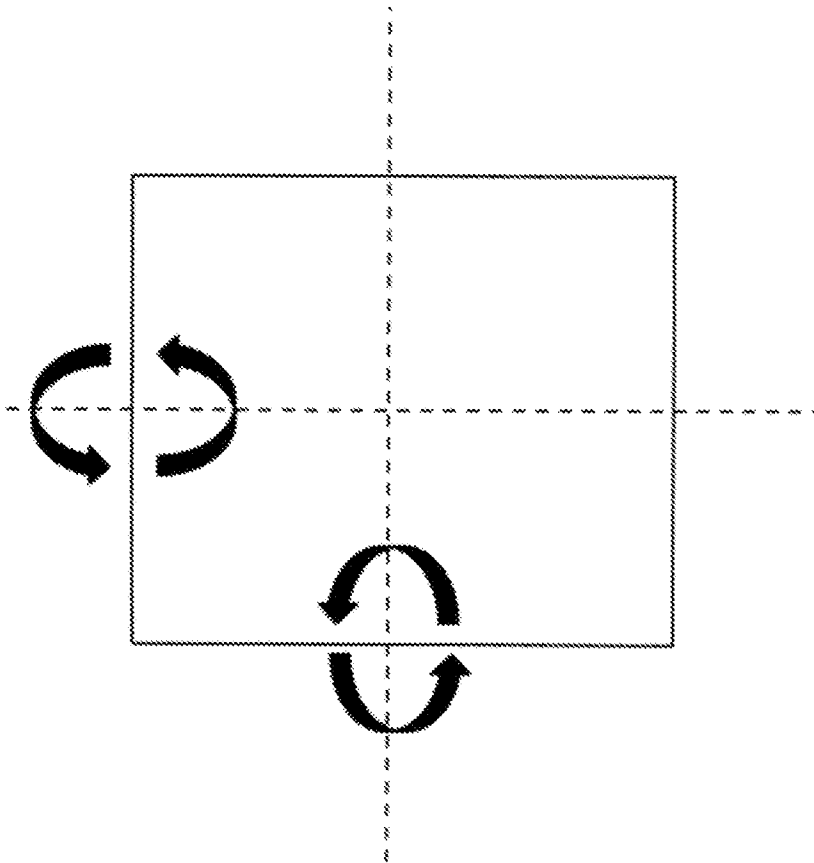
[図5]

【図5】



[図6]

【 図 6 】



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/027115

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>B32B 27/12</i> (2006.01)i; <i>A61L 15/26</i> (2006.01)i; <i>A61L 15/28</i> (2006.01)i; <i>A61L 15/42</i> (2006.01)i; <i>A61P 17/02</i> (2006.01)i; <i>B32B 5/02</i> (2006.01)i; <i>B32B 27/36</i> (2006.01)i FI: B32B27/12; A61L15/26 100; A61L15/28 100; A61L15/42 100; A61P17/02; B32B5/02 Z; B32B27/36		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B32B27/12; A61L15/26; A61L15/28; A61L15/42; A61P17/02; B32B5/02; B32B27/36		
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 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/152204 A1 (TORAY INDUSTRIES) 08 October 2015 (2015-10-08) claims, paragraphs [0011], [0035]-[0042], [0053], [0093]-[0106], examples, fig. 2	1-3
A	JP 2012-95731 A (GUNZE LTD) 24 May 2012 (2012-05-24) claims, paragraphs [0007], [0018]-[0025], example 9, fig. 1	1-3
A	WO 2018/062464 A1 (TORAY INDUSTRIES) 05 April 2018 (2018-04-05) claims, paragraphs [0050]-[0053]	1-3
A	JP 2022-523952 A (BAER, Hans Ulrich) 27 April 2022 (2022-04-27) claims, paragraphs [0025]-[0034], fig. 1	1-3
A	JP 2015-16613 A (HITACHI CHEMICAL CO LTD) 29 January 2015 (2015-01-29) claims, paragraphs [0002], [0027]-[0032], fig. 1	1-3
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>12 October 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>24 October 2023</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2023/027115**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2015/152204	A1	08 October 2015	US 2017/0136157 A1 claims, paragraphs [0011], [0035]-[0042], [0053], [0093]- [0106], examples, fig. 2 EP 3132927 A1 CA 2940435 A KR 10-2016-0138379 A CN 106457750 A	
JP	2012-95731	A	24 May 2012	(Family: none)	
WO	2018/062464	A1	05 April 2018	US 2019/0216971 A1 claims, paragraphs [0030]- [0033] EP 3520825 A1 CA 3038959 A CN 109715222 A KR 10-2019-0065240 A RU 2019113140 A CN 114681683 A	
JP	2022-523952	A	27 April 2022	US 2022/0133959 A1 claims, paragraphs [0027]- [0038], fig. 1 WO 2020/178271 A1 EP 3705142 A1 AU 2020231037 A ES 2941614 T	
JP	2015-16613	A	29 January 2015	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>B32B 27/12(2006.01)i; A61L 15/26(2006.01)i; A61L 15/28(2006.01)i; A61L 15/42(2006.01)i; A61P 17/02(2006.01)i; B32B 5/02(2006.01)i; B32B 27/36(2006.01)i                  FI: B32B27/12; A61L15/26 100; A61L15/28 100; A61L15/42 100; A61P17/02; B32B5/02 Z; B32B27/36</p>																				
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））                  B32B27/12; A61L15/26; A61L15/28; A61L15/42; A61P17/02; B32B5/02; B32B27/36</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年										
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																			
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年																			
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年																			
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年																			
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>WO 2015/152204 A1（東レ株式会社）08.10.2015（2015-10-08） 請求の範囲, [0011], [0035]-[0042], [0053], [0093]-[0106], 実施例, 図2</td> <td>1-3</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2012-95731 A（グンゼ株式会社）24.05.2012（2012-05-24） 特許請求の範囲, [0007], [0018]-[0025], 実施例9, 図1</td> <td>1-3</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2018/062464 A1（東レ株式会社）05.04.2018（2018-04-05） 請求の範囲, [0050]-[0053]</td> <td>1-3</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2022-523952 A（ハンス ウー ベーア）27.04.2022（2022-04-27） 特許請求の範囲, [0025]-[0034], 図1</td> <td>1-3</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2015-16613 A（日立化成株式会社）29.01.2015（2015-01-29） 特許請求の範囲, [0002], [0027]-[0032], 図1</td> <td>1-3</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	A	WO 2015/152204 A1（東レ株式会社）08.10.2015（2015-10-08） 請求の範囲, [0011], [0035]-[0042], [0053], [0093]-[0106], 実施例, 図2	1-3	A	JP 2012-95731 A（グンゼ株式会社）24.05.2012（2012-05-24） 特許請求の範囲, [0007], [0018]-[0025], 実施例9, 図1	1-3	A	WO 2018/062464 A1（東レ株式会社）05.04.2018（2018-04-05） 請求の範囲, [0050]-[0053]	1-3	A	JP 2022-523952 A（ハンス ウー ベーア）27.04.2022（2022-04-27） 特許請求の範囲, [0025]-[0034], 図1	1-3	A	JP 2015-16613 A（日立化成株式会社）29.01.2015（2015-01-29） 特許請求の範囲, [0002], [0027]-[0032], 図1	1-3
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																		
A	WO 2015/152204 A1（東レ株式会社）08.10.2015（2015-10-08） 請求の範囲, [0011], [0035]-[0042], [0053], [0093]-[0106], 実施例, 図2	1-3																		
A	JP 2012-95731 A（グンゼ株式会社）24.05.2012（2012-05-24） 特許請求の範囲, [0007], [0018]-[0025], 実施例9, 図1	1-3																		
A	WO 2018/062464 A1（東レ株式会社）05.04.2018（2018-04-05） 請求の範囲, [0050]-[0053]	1-3																		
A	JP 2022-523952 A（ハンス ウー ベーア）27.04.2022（2022-04-27） 特許請求の範囲, [0025]-[0034], 図1	1-3																		
A	JP 2015-16613 A（日立化成株式会社）29.01.2015（2015-01-29） 特許請求の範囲, [0002], [0027]-[0032], 図1	1-3																		
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																				
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</p>																				
<p>国際調査を完了した日</p> <p>12.10.2023</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>24.10.2023</p>																			
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>増田 亮子 4S 9267</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3474</p>																			

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/JP2023/027115

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2015/152204	A1	08.10.2015	US 2017/0136157 A1 クレーム, [0011], [0035]- [0042], [0053], [0093]- [0106], 実施例, 図2 EP 3132927 A1 CA 2940435 A KR 10-2016-0138379 A CN 106457750 A	
JP	2012-95731	A	24.05.2012	(ファミリーなし)	
WO	2018/062464	A1	05.04.2018	US 2019/0216971 A1 クレーム, [0030]-[0033] EP 3520825 A1 CA 3038959 A CN 109715222 A KR 10-2019-0065240 A RU 2019113140 A CN 114681683 A	
JP	2022-523952	A	27.04.2022	US 2022/0133959 A1 クレーム, [0027]-[0038], 図 1 WO 2020/178271 A1 EP 3705142 A1 AU 2020231037 A ES 2941614 T	
JP	2015-16613	A	29.01.2015	(ファミリーなし)	