

(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
2015 年 9 月 17 日(17.09.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/137331 A1

- (51) 国際特許分類:
B65D 65/40 (2006.01) **B65D 75/36** (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/056994
- (22) 国際出願日: 2015 年 3 月 10 日(10.03.2015)
- (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 2014-046488 2014 年 3 月 10 日(10.03.2014) JP
- (71) 出願人: ダイキン工業株式会社(DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル Osaka (JP).
- (72) 発明者: 田中 義人(TANAKA Yoshito). 神原 將(KANBARA Tadashi). 久保田 浩治(KUBOTA Kouji). 三木 淳(MIKI Jun).
- (74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所(YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原 3 丁目 5 番 3 6 号 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロアジア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

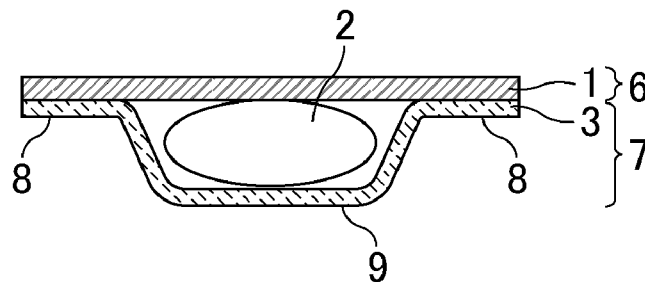
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: BLISTER PACKAGING

(54) 発明の名称: ブリスター包装

[図1]



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a blister packaging with low water vapor permeability and excellent transparency in which layers that constitute a base member are strongly adhered to each other and the base member is strongly adhered to a lid member, without requiring surface treatment or use of an adhesive. The present invention is a blister packaging comprising a base member in which a recess is formed for accommodating contents and a lid member adhered to a flange part of the base member, and is characterized in that the base member includes a fluorine-containing polymer layer formed from a fluorine-containing copolymer having at least fluorine-containing olefin units and vinyl alcohol units.

(57) 要約: 本発明は、低水蒸気透過性及び透明性に優れ、表面処理や接着剤を使用しなくても、底材を構成する各層間、並びに、底材及び蓋材が強固に接着しているブリスター包装を提供することを目的とする。本発明は、内容物を収容するための凹部が形成された底材と、前記底材のフランジ部と接着した蓋材と、からなるブリスター包装であって、前記底材は、少なくとも含フッ素オレフィン単位及びビニルアルコール単位を有する含フッ素共重合体から形成された含フッ素ポリマー層を含むことを特徴とするブリスター包装である。



WO 2015/137331 A1

明 細 書

発明の名称： ブリスター包装

技術分野

[0001] 本発明は、ブリスター包装に関する。

背景技術

[0002] 含フッ素重合体を含む層とその他の層とを積層させた含フッ素積層体は、フッ素原子に由来する耐熱性、耐薬品性等の性質から広く用いられ、含フッ素重合体の構造、基材となる他の層の種類等により様々な用途への展開が試みられている。

[0003] 従来、食料品、化粧品または医薬品等を包装する形態として、通常のブリスターパックにおいて内容物収納用の凹部が形成されているプラスチック成形体からなる底材と、該底材における内容物収納用の凹部を閉塞し、押圧破断可能なアルミニウム箔を用いた形式の所謂プレススルーパック〔PTP〕が広く使用されている。

[0004] 特許文献1には、ポリクロロトリフルオロエチレン〔PCTFE〕（A）とフッ素樹脂（B）とを含有するフッ素樹脂組成物であり、前記フッ素樹脂（B）は、テトラフルオロエチレン〔TFE〕、エチレン〔Et〕、ビニリデンフルオライド〔VdF〕、ヘキサフルオロプロピレン〔HFP〕及びパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）〔PAVE〕よりなる群から選ばれる少なくとも1種の単量体に由来する単量体単位が合計で90～100モル%であり、含フッ素単量体に由来する単量体単位が40モル%以上であり、融点が80～270℃であり、前記PCTFE（A）と前記フッ素樹脂（B）との合計質量の0.1～50質量%であるものであることを特徴とするフッ素樹脂組成物が開示されており、この組成物から薬包用フィルムが作られることが開示されている。

[0005] 特許文献2には、a) ポリマーベース層とb) 第1の中間接着連結層を介して前記ポリマーベース層と接着した、PCTFE等を含むフッ素ポリマー層

とc) 第2の中間接着連結層を介して前記フッ素ポリマー層と接着した支持体層とd) 第3の中間接着連結層を介して前記支持体層と接着した金属箔層とを含む多層フィルムからなるブリスター包装が開示されており、低水蒸気透過性の向上が図られている。

[0006] 特許文献3には、ポリ塩化ビニルの容器にエチレンアクリル酸ホモポリマー層と配向PCTFE層を積層したものを蓋としたブリスター包装が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2008-189775号公報

特許文献2：特表2005-523188号公報

特許文献3：特表2009-504524号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] ブリスター包装は、内容物を収容するための凹部（キャビティー）を設けた底材を真空成形等により作成し、底材における内容物収容用の凹部を、アルミ箔等の蓋材により覆うことにより密閉して、作成される。

[0009] 従って、底材を積層体により構成する場合、積層体には成形される際に剥離しない程度の層間接着性が要求される。また、底材と蓋材とはヒートシールにより接着されるので、ヒートシールによって両者が強固に接着することも要求される。

[0010] しかし、特許文献1～3で用いられるPCTFEは、非常に良好な低水蒸気透過性を示すものの、十分な層間密着性及びヒートシール性を得るためには、PCTFEの表面を放電処理したり、接着剤を介して接着させる必要があった。

[0011] 本発明は、このような現状を鑑み、低水蒸気透過性及び透明性に優れ、表面処理や接着剤を使用しなくても、底材を構成する各層間、並びに、底材及び

蓋材が強固に接着しているブリスター包装を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、底材を構成する層のうち、少なくとも 1 層を特定の組成を有する含フッ素ポリマーにより形成すると、上記の課題が一気に解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0013] すなわち、本発明は、内容物を収容するための凹部が形成された底材と、上記底材のフランジ部と接着した蓋材と、からなるブリスター包装であって、上記底材は、少なくとも含フッ素オレフィン単位及びビニルアルコール単位を有する含フッ素共重合体から形成された含フッ素ポリマー層を含むことを特徴とするブリスター包装である。

[0014] 上記含フッ素オレフィンは、テトラフルオロエチレンであることが好ましい。

[0015] 上記含フッ素共重合体における含フッ素オレフィン単位の含有率が 40 モル % 以上であることが好ましい。

[0016] 上記含フッ素共重合体における含フッ素オレフィン単位とビニルアルコール単位との交互率が 94 % 以下であることが好ましい。

[0017] 上記含フッ素共重合体は、含フッ素オレフィン単位、ビニルアルコール単位及びビニルエステルモノマー単位を有することが好ましい。

[0018] 上記含フッ素共重合体は、含フッ素オレフィン単位及びビニルエステルモノマー単位を有する共重合体を水酸基化して得られた共重合体であることが好ましい。

[0019] 上記蓋材は、アルミニウム箔層を含むことが好ましい。

発明の効果

[0020] 本発明のブリスター包装は、上述の構成であるため、低水蒸気透過性、透明性に優れ、表面処理することなく他の材料との密着性に優れる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1] 図 1 は、ブリスター包装の第 1 の構造の概略断面図である。

[図2] 図 2 は、ブリスター包装の第 2 の構造の概略断面図である。

[図3]図3は、ブリスター包装の第3の構造の概略断面図である。

[図4]図4は、ブリスター包装の第4の構造の概略断面図である。

[図5]図5は、ブリスター包装の第5の構造の概略断面図である。

[図6]図6は、ブリスター包装の第6の構造の概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、本発明を具体的に説明する。

[0023] 本発明のブリスター包装は、内容物を収容するための凹部が形成された底材と、上記底材のフランジ部（平らな部分）と接着した蓋材と、からなるブリスター包装であって、上記底材は、少なくとも含フッ素オレフィン単位及びビニルアルコール単位を有する含フッ素共重合体から形成された含フッ素ポリマー層を含む。

[0024] 上記含フッ素共重合体は、含フッ素オレフィン単位及びビニルアルコール単位（ $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$ ）を有する。

[0025] 上記含フッ素オレフィン単位とは、含フッ素オレフィンに基づく重合単位を表している。該含フッ素オレフィンは、フッ素原子を有する単量体である。

[0026] 上記含フッ素オレフィンとしては、テトラフルオロエチレン〔TFE〕、フッ化ビニリデン〔VdF〕、クロロトリフルオロエチレン〔CTFE〕、フッ化ビニル、ヘキサフルオロプロピレン〔HFP〕、ヘキサフルオロイソブテン、 $\text{CH}_2=\text{CZ}^1(\text{CF}_2)_{n1}\text{Z}^2$ （式中、 Z^1 はH、F又はCl、 Z^2 はH、F又はCl、 $n1$ は1～10の整数である。）で示される単量体、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{ORf}^1$ （式中、 Rf^1 は、炭素数1～8のパーフルオロアルキル基を表す。）で表されるパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）〔PAVE〕、及び、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCH}_2-\text{Rf}^2$ （式中、 Rf^2 は、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基）で表されるアルキルパーフルオロビニルエーテル誘導体からなる群より選択される少なくとも1種の含フッ素オレフィンであることが好ましい。

[0027] 上記 $\text{CH}_2=\text{CZ}^1(\text{CF}_2)_{n1}\text{Z}^2$ で示される単量体としては、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCHF}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CClCF}_3$ 等が

挙げられる。

- [0028] 上記P A V Eとしては、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）〔P M V E〕、パーフルオロ（エチルビニルエーテル）〔P E V E〕、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）〔P P V E〕、パーフルオロ（ブチルビニルエーテル）等が挙げられ、なかでも、P M V E、P E V E又はP P V Eがより好ましい。
- [0029] 上記アルキルパーフルオロビニルエーテル誘導体としては、 Rf^2 が炭素数1～3のパーフルオロアルキル基であるものが好ましく、 $CF_2=CF-OC(H)_2-CF_2CF_3$ がより好ましい。
- [0030] 上記含フッ素オレフィンとしては、T F E、C T F E及びH F Pからなる群より選択される少なくとも1種がより好ましく、T F Eが更に好ましい。
- [0031] 上記含フッ素共重合体は、含フッ素共重合体における含フッ素オレフィン単位の含有率が40モル%以上であることが好ましく、含フッ素オレフィン単位が40モル%以上80モル%以下であり、ビニルアルコール単位が20モル%以上60モル%以下であることがより好ましい。上記含フッ素共重合体の各モノマー単位の含有率がこのような範囲であることによって、得られるブリスター包装の低水蒸気透過性及び他の材料との密着性が優れたものとなる。各モノマー単位の含有率としては、含フッ素オレフィン単位が45モル%以上75モル%以下であり、ビニルアルコール単位が25モル%以上55モル%以下であることが更に好ましく、含フッ素オレフィン単位が50モル%以上70モル%以下であり、ビニルアルコール単位が30モル%以上50モル%以下であることが特に好ましい。
- [0032] 上記含フッ素共重合体は、含フッ素オレフィン単位とビニルアルコール単位との交互率が94%以下であることが好ましい。交互率がこのような範囲であると、フィルムとしての可撓性に優れるという効果が得られる。より好ましくは90%以下であり、更に好ましくは80%以下である。また、好ましくは30%以上であり、より好ましくは35%以上であり、更に好ましくは40%以上である。交互率が低すぎると耐熱性が低下するおそれがあるため

、好ましくない。

[0033] 含フッ素オレフィン単位とビニルアルコール単位との交互率は、重アセトン等の含フッ素共重合体が溶解する溶媒を用いて、含フッ素共重合体の¹H-NMR測定を行い、以下の式より3連鎖の交互率として算出できる。

$$\text{交互率 (\%)} = C / (A + B + C) \times 100$$

A : $-V-V-V-$ のように2つのVと結合したVの個数

B : $-V-V-T-$ のようにVとTとに結合したVの個数

C : $-T-V-T-$ のように2つのTに結合したVの個数

(T : 含フッ素オレフィン単位、V : ビニルアルコール単位)

A、B、CのVの数は、¹H-NMR測定のビニルアルコール単位($-CH_2-CH(OH)-$)の3級炭素に結合する主鎖のHの強度比より算出する。¹H-NMR測定による主鎖のHの強度比の見積もりは、水酸化前の含フッ素共重合体で実施する。

[0034] 上記含フッ素共重合体は、更に、 $-CH_2-CH(O(C=O)R)-$ (式中、Rは、水素原子又は炭素数1～17の炭化水素基を表す。)で表されるビニルエステルモノマー単位を有するものであってもよい。このように、上記含フッ素共重合体が、含フッ素オレフィン単位、ビニルアルコール単位及びビニルエステルモノマー単位を有することもまた、好ましい。そして更には、実質的に含フッ素オレフィン単位、ビニルアルコール単位及びビニルエステルモノマー単位のみからなる含フッ素オレフィン/ビニルアルコール/ビニルエステルモノマー共重合体であることもまた、好ましい。

[0035] 上記ビニルエステルモノマー単位は、 $-CH_2-CH(O(C=O)R)-$ (式中、Rは、水素原子又は炭素数1～17の炭化水素基を表す。)で表されるモノマー単位であるが、上記式中のRとしては、炭素数1～11のアルキル基が好ましく、炭素数1～5のアルキル基がより好ましい。特に好ましくは、炭素数1～3のアルキル基である。

[0036] 上記ビニルエステルモノマー単位としては、中でも、以下のビニルエステルに由来するモノマー単位などが例示される。

ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、バレリン酸ビニル、イソバレリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、ヘプチル酸ビニル、カプリル酸ビニル、ピバリン酸ビニル、ペラルゴン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ミリスチン酸ビニル、ペンタデシル酸ビニル、パルチミン酸ビニル、マルガリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、オクチル酸ビニル、ベオバー 9（昭和シェル石油（株）製）、ベオバー 10（昭和シェル石油（株）製）、安息香酸ビニル、バーサチック酸ビニル。これらの中でも、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バーサチック酸ビニルに由来するモノマー単位が好ましい。より好ましくは、酢酸ビニルモノマー単位、ステアリン酸ビニルモノマー単位、プロピオン酸ビニルモノマー単位であり、更に好ましくは、酢酸ビニルモノマー単位、ステアリン酸ビニルモノマー単位であり、更により好ましくは、酢酸ビニルモノマー単位である。

[0037] 上記含フッ素共重合体が、含フッ素オレフィン単位、ビニルアルコール単位及びビニルエステルモノマー単位を有する場合の、各モノマー単位の含有率としては、含フッ素オレフィン単位が40モル%以上80モル%以下であり、ビニルアルコール単位が0モル%より多く60モル%未満であり、ビニルエステルモノマー単位が0モル%より多く60モル%未満であることが好ましい。各モノマー単位の含有率がこのような範囲であることによって、得られるブリスター包装の低水蒸気透過性及び他の材料との密着性が優れたものとなる。各モノマー単位の含有率としては、含フッ素オレフィン単位が45モル%以上75モル%以下であり、ビニルアルコール単位が5モル%以上50モル%以下であり、ビニルエステルモノマー単位が5モル%以上50モル%以下であることがより好ましく、含フッ素オレフィン単位が50モル%以上70モル%以下であり、ビニルアルコール単位が10モル%以上40モル%以下であり、ビニルエステルモノマー単位が10モル%以上40モル%以下であることが更に好ましい。

[0038] 上記含フッ素共重合体が、含フッ素オレフィン単位、ビニルアルコール単位及びビニルエステルモノマー単位を有する場合、含フッ素オレフィン単位と

ビニルアルコール単位及びビニルエステルモノマー単位との交互率は、94%以下であることが好ましい。交互率がこのような範囲であると、フィルムとしての可撓性に優れるという効果が得られる。より好ましくは90%以下であり、更に好ましくは80%以下である。また、好ましくは30%以上であり、より好ましくは35%以上であり、更に好ましくは40%以上である。交互率が低すぎると耐熱性が低下するおそれがあるため、好ましくない。

[0039] 含フッ素オレフィン単位とビニルアルコール単位及びビニルエステルモノマー単位との交互率は、重アセトン等の含フッ素共重合体が溶解する溶媒を用いて、含フッ素共重合体の $^1\text{H-NMR}$ 測定を行い、以下の式より3連鎖の交互率として算出できる。

$$\text{交互率 (\%)} = C / (A + B + C) \times 100$$

A : $-\text{V}-\text{V}-\text{V}-$ のように2つのVと結合したVの個数

B : $-\text{V}-\text{V}-\text{T}-$ のようにVとTとに結合したVの個数

C : $-\text{T}-\text{V}-\text{T}-$ のように2つのTに結合したVの個数

(T : 含フッ素オレフィン単位、V : ビニルアルコール単位又はビニルエステルモノマー単位)

A、B、CのVの数は、 $^1\text{H-NMR}$ 測定のビニルアルコール単位 ($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$) 及びビニルエステルモノマー単位 ($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{R})-$) の3級炭素に結合する主鎖のHの強度比より算出する。 $^1\text{H-NMR}$ 測定による主鎖のHの強度比の見積もりは、水酸基化前の含フッ素共重合体で実施する。

[0040] 上記含フッ素共重合体は、本発明の効果を損なわない範囲で、含フッ素オレフィン単位、ビニルアルコール単位及びビニルエステルモノマー単位以外の他の単量体単位を有していてもよい。

[0041] 上記他の単量体としては、フッ素原子を含まない単量体（但し、ビニルアルコール及びビニルエステル単量体を除く）として、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ビニルエーテル単量体、及び、不飽和カルボン酸からなる群より選択される少なくとも

も1種のフッ素非含有エチレン性単量体が好ましい。

[0042] 上記他の単量体単位の合計含有率は、含フッ素共重合体の全単量体単位の0～50モル%であることが好ましく、0～40モル%であることがより好ましく、0～30モル%であることが更に好ましい。

[0043] 本明細書において、含フッ素共重合体を構成する各単量体単位の含有量は、NMR、FT-IR、元素分析を単量体の種類によって適宜組み合わせることとで算出できる。

[0044] 上記含フッ素共重合体の重量平均分子量は、特に制限されないが、9,000以上であることが好ましく、10,000以上であることがより好ましい。更に好ましくは、20,000～2,000,000であり、特に好ましくは、30,000～1,000,000である。

上記重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により求めることができる。

[0045] 上記含フッ素共重合体は、後述するように、含フッ素オレフィン単位及びビニルエステルモノマー単位を有する共重合体を水酸化することにより製造することができる。すなわち、上記含フッ素共重合体が、含フッ素オレフィン単位及びビニルエステルモノマー単位を有する共重合体を水酸化して得られた共重合体であることもまた、好ましい。

[0046] 以下に、上記含フッ素共重合体の製造方法について説明する。

通常、上記含フッ素共重合体は、テトラフルオロエチレン等の含フッ素オレフィンと酢酸ビニル等のビニルエステルモノマーとを共重合して、その後、得られた共重合体を水酸化することにより製造することができる。上記含フッ素共重合体の重合方法としては、含フッ素オレフィンとビニルエステルモノマーの組成比を、ほぼ一定に保つ条件下で重合を行うことが好ましい。すなわち、上記含フッ素共重合体は、含フッ素オレフィンとビニルエステルモノマーの組成比を、ほぼ一定に保つ条件下で重合して、含フッ素オレフィン単位とビニルエステルモノマー単位とを有する共重合体を得る工程、及び、得られた共重合体を水酸化して、含フッ素オレフィン単位及びビニルア

ルコール単位を有する共重合体を得る工程、からなる製造方法により得られたものであることが好ましい。

[0047] 上記ビニルエステルモノマーとしては、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、バレリン酸ビニル、イソバレリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、ヘプチル酸ビニル、カプリル酸ビニル、ピバリン酸ビニル、ペラルゴン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ミリスチン酸ビニル、ペンタデシル酸ビニル、パルチミン酸ビニル、マルガリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、オクチル酸ビニル、ベオバー 9（昭和シェル石油（株）製）、ベオバー 10（昭和シェル石油（株）製）、安息香酸ビニル、バーサチック酸ビニル等が挙げられるが、中でも入手が容易で安価である点から、酢酸ビニル、ステアリン酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バーサチック酸ビニルが好ましく用いられる。

上記ビニルエステルモノマーとしてはこれらの 1 種を用いてもよいし、2 種以上を混合して用いてもよい。

[0048] 含フッ素オレフィンとビニルエステルモノマーとを共重合させる方法としては、溶液重合、塊状重合、乳化重合、懸濁重合等の重合方法を挙げることができ、工業的に実施が容易であることから乳化重合、溶液重合又は懸濁重合により製造することが好ましいが、この限りではない。

[0049] 乳化重合、溶液重合又は懸濁重合においては、重合開始剤、溶媒、連鎖移動剤、界面活性剤、分散剤等を使用することができ、それぞれ通常用いられるものを使用することができる。

[0050] 溶液重合において使用する溶媒は、含フッ素オレフィンとビニルエステルモノマー、及び、合成される含フッ素共重合体を溶解することができるものが好ましく、例えば、酢酸 n-ブチル、酢酸 t-ブチル、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸プロピル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；ヘキサン、シクロヘキサン、オクタン等の脂肪族炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；メタノール、エタノール、t-ブタノール、イソプロパノール等のアルコール類

；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類；H C F C - 2 2 5等の含フッ素溶媒；ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、又はこれらの混合物等が挙げられる。

乳化重合において使用する溶媒としては、例えば、水、水とアルコールとの混合溶媒等が挙げられる。

[0051] 上記重合開始剤としては、例えば、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート（I P P）、ジー n - プロピルパーオキシジカーボネート（N P P）等のパーオキシカーボネート類に代表される油溶性ラジカル重合開始剤や、t - ブチルパーオキシピバレートなどのアルキルパーオキシエステル類や、例えば、過硫酸、過ホウ酸、過塩素酸、過リン酸、過炭酸のアンモニウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩等の水溶性ラジカル重合開始剤等を使用できる。特に乳化重合においては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムが好ましい。

[0052] 懸濁重合において用いられる上記分散剤としては、通常の懸濁重合に用いられる部分鹼化ポリ酢酸ビニル、メチルセルロース、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、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどの水溶性セルロースエーテル、アクリル酸系重合体、ゼラチンなどの水溶性ポリマーを例示できる。水／単量体の比率は通常重量比で1．5／1～3／1で行なわれ、分散剤は単量体100部に対し0．01～0．1部が用いられる。また、必要に応じて、ポリリン酸塩のようなp H緩衝剤を用いることもできる。

[0053] 上記界面活性剤としては、通常用いられる界面活性剤が使用でき、例えば、非イオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤等が使用できる。また、含フッ素系界面活性剤を用いてもよい。

[0054] 上記連鎖移動剤としては、例えば、エタン、イソペンタン、n - ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素類；トルエン、キシレン等の芳香族類；アセトン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類；メタノール、エタノール等のアルコール類；メチルメルカプタン等のメルカプタン類；四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、塩化メチル等のハロゲン化炭化

水素等が挙げられる。

上記連鎖移動剤の添加量是用いる化合物の連鎖移動定数の大きさにより変わりうるが、通常重合溶媒に対して0.001～10質量%の範囲で使用される。

[0055] 重合温度としては、含フッ素オレフィンとビニルエステルモノマーの反応中の組成比がほぼ一定になる範囲であればよく、0～100℃であってよい。

[0056] 重合圧力としては、含フッ素オレフィンとビニルエステルモノマーの反応中の組成比がほぼ一定になる範囲であればよく、0～10MPaGであってよい。

[0057] 酢酸ビニルに由来するアセテート基の水酸基化は従来よく知られており、アルコールシスや酸や塩基を用いた加水分解等の従来公知の方法によって行うことができる。この中で塩基を用いた加水分解を一般にケン化と呼ばれているが、この明細書においては、以降、ビニルエステルモノマーの水酸基化を方法によらず、ケン化と呼ぶ。このケン化によって、アセテート基（ $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ ）は、水酸基（ $-\text{OH}$ ）に変換される。他のビニルエステルモノマーにおいても同様に、従来公知の方法によってケン化され、水酸基を得ることができる。

[0058] 含フッ素オレフィン単位とビニルエステルモノマー単位とを有する共重合体をケン化して上記含フッ素共重合体を得る場合のケン化度は、上記含フッ素共重合体の各モノマー単位の含有率が上述した範囲となるような範囲であればよく、具体的には50%以上が好ましく、60%以上がより好ましく、70%以上が更に好ましい。

[0059] 上記ケン化度は、含フッ素共重合体のIR測定又は ^1H -NMR測定により、以下の式から算出される。

$$\text{ケン化度 (\%)} = D / (D + E) \times 100$$

D：含フッ素共重合体中のビニルアルコール単位数

E：含フッ素共重合体中のビニルエステルモノマー単位数

[0060] 上記含フッ素共重合体は、含フッ素オレフィンと脱保護反応によりビニルア

ルコールに変換されうる保護基（R）が結合したビニルエーテル単量体（ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OR}$ ）（以下、単にビニルエーテル単量体と記述する）とを共重合させて含フッ素オレフィン／ビニルエーテル共重合体を得る工程、及び、上記含フッ素オレフィン／ビニルエーテル共重合体を脱保護することにより含フッ素オレフィン／ビニルアルコール共重合体を得る工程、からなる製造方法によっても得ることができる。

[0061] 上記含フッ素オレフィンとビニルエーテル単量体とを共重合させる方法、及び、上記含フッ素オレフィン／ビニルエーテル共重合体を脱保護する方法は、従来からよく知られており、従来公知の方法を本発明でも行うことができる。含フッ素オレフィン／ビニルエーテル共重合体を脱保護反応させることによって、保護基アルコキシ基が水酸基に変換され、含フッ素オレフィン／ビニルアルコール共重合体を得られる。

[0062] 上記含フッ素オレフィンとビニルエーテル単量体とを共重合させて得られる含フッ素オレフィン／ビニルエーテル共重合体は、含フッ素オレフィンとビニルエーテル単量体とのモル比である（含フッ素オレフィン）／（ビニルエーテル単量体）が（40～60）／（60～40）であることが好ましく、（45～55）／（55～45）であることがより好ましい。モル比が上記範囲内にあって、かつ、脱保護が後述の範囲内にあることにより、各重合単位のモル比が上述した範囲にある含フッ素共重合体を製造することができる。

[0063] 上記含フッ素オレフィン／ビニルエーテル共重合体の脱保護は、脱保護度が1～100％になるように行うことが好ましく、30～100％になるように行うことがより好ましい。

[0064] 上記脱保護度は、 $^1\text{H-NMR}$ により、脱保護前後での1.0～1.3 ppm付近のt-ブチル基（ $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ）由来のプロトンの積分値と、2.2～2.7 ppmの主鎖メチレン基（ $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ ）由来のプロトンの積分値を定量することにより測定できる。

$^1\text{H-NMR}$: Varian社製のGEMINI-300

[0065] 上記ビニルエーテル単量体は、フッ素原子を含まないことが好ましい。当該ビニルエーテル単量体としては、脱保護されるものであれば特に制限はないが、入手の容易さから、*t*-ブチルビニルエーテルが好ましい。

[0066] 上記含フッ素共重合体が、含フッ素オレフィン単位、ビニルアルコール単位及びビニルエーテル単位を有する場合、含フッ素オレフィン単位とビニルアルコール単位及びビニルエーテル単位との交互率は、94%以下であることが好ましい。交互率がこのような範囲であると、溶剤溶解性が高いという効果が得られる。より好ましくは90%以下であり、特に好ましくは80%である。また、好ましくは30%以上であり、より好ましくは35%以上であり、更に好ましくは40%である。交互率が低すぎると耐熱性が低下するおそれがあるため、好ましくない。

[0067] 含フッ素オレフィン単位とビニルアルコール単位及びビニルエーテル単位との交互率は、重アセトン等の含フッ素共重合体が溶解する溶媒を用いて、含フッ素共重合体の¹H-NMR測定を行い、以下の式より3連鎖の交互率として算出できる。

$$\text{交互率 (\%)} = C / (A + B + C) \times 100$$

A: -V-V-V-のように2つのVと結合したVの個数

B: -V-V-T-のようにVとTとに結合したVの個数

C: -T-V-T-のように2つのTに結合したVの個数

(T: 含フッ素オレフィン単位、V: ビニルアルコール単位又はビニルエーテル単位)

A、B、CのVの数は、¹H-NMR測定 of ビニルアルコール単位 (-CH₂-CH(OH)-) 及びビニルエーテル単位 (-CH₂-CH(OR)-) の3級炭素に結合する主鎖のHの強度比より算出する。¹H-NMR測定による主鎖のHの強度比の見積もりは、水酸化前含フッ素共重合体で実施する。

[0068] 上記含フッ素オレフィンとビニルエーテル単量体とを共重合させる方法としては、溶液重合、塊状重合、乳化重合、懸濁重合等の重合方法を挙げることができ、工業的に実施が容易であることから乳化重合、溶液重合又は懸濁重

合により製造することが好ましいが、この限りではない。

[0069] 上記乳化重合、溶液重合又は懸濁重合においては、重合開始剤、溶媒、連鎖移動剤、界面活性剤、分散剤等を使用することができ、それぞれ通常用いられるものを使用することができる。

[0070] 上記溶液重合において使用する溶媒は、含フッ素オレフィンとビニルエーテル単量体、及び、合成される含フッ素共重合体を溶解することができるものが好ましく、例えば、酢酸 *n*-ブチル、酢酸 *t*-ブチル、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸プロピル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；ヘキサン、シクロヘキサン、オクタン等の脂肪族炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；メタノール、エタノール、*t*-ブタノール、イソプロパノール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類；HCF₃、H₂CF₂等の含フッ素溶媒；ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、又はこれらの混合物等が挙げられる。

乳化重合において使用する溶媒としては、例えば、水、水とアルコールとの混合溶媒等が挙げられる。

[0071] 上記重合開始剤としては、例えば、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート（I P P）、ジ-*n*-プロピルパーオキシジカーボネート（N P P）等のパーオキシカーボネート類に代表される油溶性ラジカル重合開始剤や、*t*-ブチルパーオキシピバレートなどのアルキルパーオキシエステル類や、例えば、過硫酸、過ホウ酸、過塩素酸、過リン酸、過炭酸のアンモニウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩等の水溶性ラジカル重合開始剤等を使用できる。特に乳化重合においては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムが好ましい。

[0072] 上記界面活性剤としては、通常用いられる界面活性剤が使用でき、例えば、非イオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤等が使用できる。また、含フッ素系界面活性剤を用いてもよい。

[0073] 懸濁重合において用いられる上記分散剤としては、通常の懸濁重合に用いられる部分鹼化ポリ酢酸ビニル、メチルセルロース、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、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどの水溶性セルロースエーテル、アクリル酸系重合体、ゼラチンなどの水溶性ポリマーを例示できる。水／単量体の比率は通常重量比で1.5／1～3／1で行なわれ、分散剤は単量体100部に対し0.01～0.1部が用いられる。また、必要に応じて、ポリリン酸塩のようなpH緩衝剤を用いることもできる。

[0074] 上記連鎖移動剤としては、例えば、エタン、イソペンタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素類；トルエン、キシレン等の芳香族類；アセトン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類；メタノール、エタノール等のアルコール類；メチルメルカプタン等のメルカプタン類；四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、塩化メチル等のハロゲン化炭化水素等が挙げられる。

上記連鎖移動剤の添加量是用いる化合物の連鎖移動定数の大きさにより変わりが、通常重合溶媒に対して0.001～10質量%の範囲で使用される。

[0075] 重合温度としては、含フッ素オレフィンとビニルエーテル単量体の反応中の組成比がほぼ一定になる範囲であればよく、0～100℃であってよい。

[0076] 重合圧力としては、含フッ素オレフィンとビニルエーテル単量体の反応中の組成比がほぼ一定になる範囲であればよく、0～10MPaGであってよい。

[0077] 上記ビニルエーテル単量体の脱保護は、酸、熱、光等の従来公知の方法によって行うことができる。この脱保護によって、脱離基（例えば、 $-C(CH_3)_3$ ）は、水素に置換され、水酸基を得ることができる。

[0078] 上記含フッ素オレフィン単位とビニルエーテル単量体単位とを有する共重合体を脱保護して上記含フッ素共重合体を得る場合の脱保護度は、上記含フッ素共重合体の各モノマー単位の含有率が上述した範囲となるような範囲であればよく、具体的には50%以上が好ましく、60%以上がより好ましく、70%以上が更に好ましい。

[0079] 上記脱保護度は、含フッ素共重合体のIR測定又は前述の $^1\text{H-NMR}$ 測定により、以下の式から算出される。

$$\text{脱保護度 (\%)} = D / (D + E) \times 100$$

D：含フッ素共重合体中のビニルアルコール単位数

E：含フッ素共重合体中のビニルエーテル単量体単位数

t-ブチル基 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$) 由来のプロトンの積分値はEに相当し、主鎖メチレン基 ($-\text{CH}_2-\text{CH}-$) 由来のプロトンの積分値はD+Eに相当する。上記2つの値より、Dが求められる。

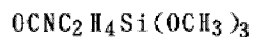
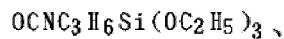
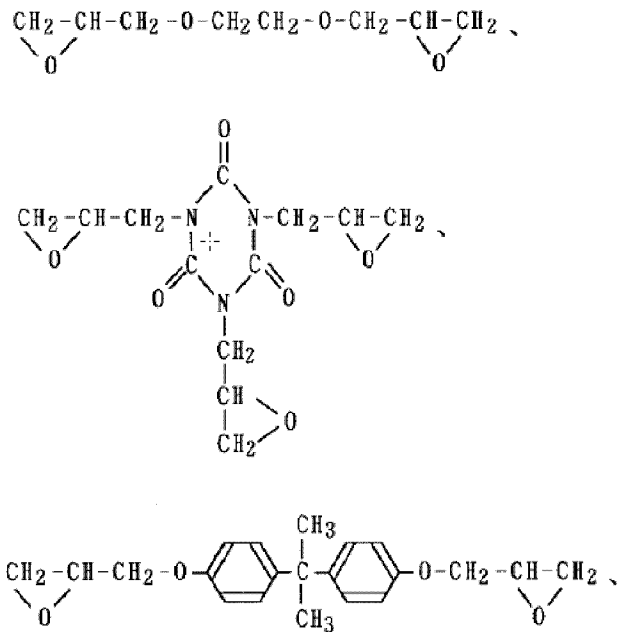
[0080] 上記含フッ素ポリマー層は、上記含フッ素共重合体を含む塗料又は上記含フッ素共重合体の粉末から得ることができる。上記塗料は、溶剤型塗料、水性型塗料、粉体型塗料等の形態に、常法により調製することができる。なかでも成膜の容易さ、乾燥性の良好さ等の点からは溶剤型塗料の形態が好ましい。すなわち、上記塗料は、更に、溶剤を含むことが好ましい。溶剤を含むことにより、薄膜コーティングが一層容易になり、得られる塗膜を一層薄膜化することができる。

[0081] 上記溶剤としては、有機溶剤が好ましく、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピル、酢酸イソブチル、酢酸セロソルブ、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類；N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド等のアミド類；キシレン、トルエン、ソルベントナフサ等の芳香族炭化水素類；プロピレングリコールメチルエーテル、エチルセロソルブ等のグリコールエーテル類；カルビトールアセテート等のジエチレングリコールエステル類；n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン、n-ウンデカン、n-ドデカン、ミネラルスピリット等の脂肪族炭化水素類；これらの混合溶剤等が挙げられる。

中でも、エステル類が好ましく、酢酸ブチルが特に好ましい。

- [0082] 上記塗料を溶剤型塗料とする場合、塗料の総量100質量%に対する含フッ素共重合体の濃度を5～95質量%とすることが好ましく、10～70質量%とすることがより好ましい。
- [0083] 上記塗料は、架橋剤を含むことも好ましい。
- [0084] 上記架橋剤としては含フッ素共重合体のビニルアルコールの水酸基と反応して架橋する化合物であり、たとえばイソシアネート類やアミノ樹脂類、酸無水物類、ポリエポキシ化合物、イソシアネート基含有シラン化合物などが通常用いられる。
- [0085] 上記イソシアネート類の具体例としては、たとえば2,4-トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、リジンメチルエステルジイソシアネート、メチルシクロヘキシルジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、n-ペンタン-1,4-ジイソシアネート、これらの三量体、これらのアダクト体やビュレット体、これらの重合体で2個以上のイソシアネート基を有するもの、さらにブロック化されたイソシアネート類などがあげられるが、これらに限定されるものではない。
- [0086] 上記アミノ樹脂類の具体例としては、たとえば尿素樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、グリコールウリル樹脂のほか、メラミンをメチロール化したメチロール化メラミン樹脂、メチロール化メラミンをメタノール、エタノール、ブタノールなどのアルコール類でエーテル化したアルキルエーテル化メラミン樹脂などがあげられるが、これらに限定されるものではない。
- [0087] 上記酸無水物類の具体例としては、たとえば無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水メリット酸などがあげられるが、これらに限定されるものではない。
- [0088] 上記ポリエポキシ化合物やイソシアネート基含有シラン化合物としては、たとえば特開平2-232250号公報、特開平2-232251号公報などに記載されているものが使用できる。好適な例としては、たとえば、

[0089] [化1]



[0090] などがあげられる。

[0091] 上記架橋剤の配合量は、本発明における含フッ素共重合体中の化学的硬化反応性基 1 当量に対して 0.1 ～ 5 当量、好ましくは 0.5 ～ 1.5 当量である。上記組成物は通常 0 ～ 200℃ で数分間ないし 10 日間程度で硬化させることができる。

[0092] また、上記塗料はかかる硬化を促進させるものとして硬化促進剤を添加することができる。

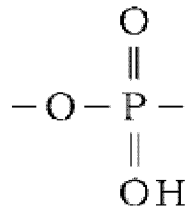
[0093] 上記硬化促進剤としては、たとえば有機スズ化合物、酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステルとアミンとの反応物、飽和または不飽和の多価カルボン酸またはその酸無水物、有機チタネート化合物、アミン系化合物、オクチル酸鉛などがあげられる。

[0094] 上記有機スズ化合物の具体例としては、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレエート、ジオクチルスズマレエート、ジブチルスズジアセテート

、ジブチルスズフタレート、オクチル酸スズ、ナフテン酸スズ、ジブチルスズメトキシドなどがあげられる。

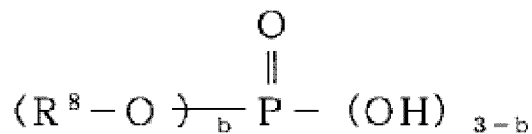
[0095] また上記酸性リン酸エステルとは、

[0096] [化2]



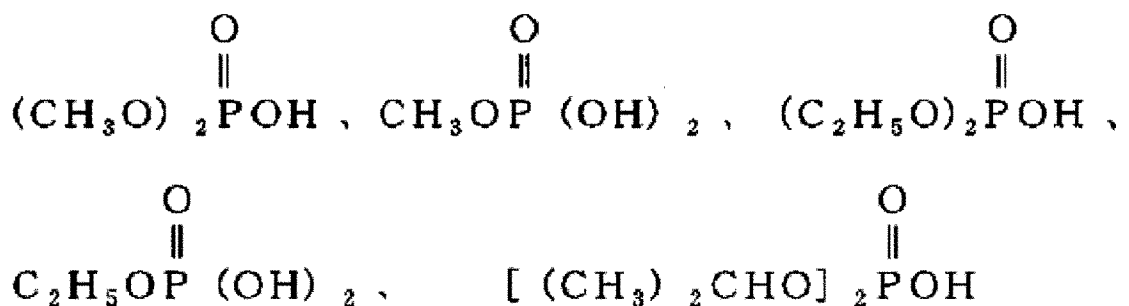
[0097] 部分を含むリン酸エステルのことであり、たとえば

[0098] [化3]



[0099] (式中、bは1または2、R⁸は有機残基を示す)で示される有機酸性リン酸エステルなどがあげられる。具体的には、

[0100] [化4]



[0101] などがあげられる。

[0102] 上記有機チタネート化合物としては、たとえばテトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、トリエタノールアミンチタネートなどのチタン酸エステルがあげられる。

[0103] さらに上記アミン系化合物の具体例としては、たとえばブチルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン

、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、1, 8-ジアザビシクロ（5. 4. 0）ウンデセン-7（DBU）などのアミン系化合物、さらにはそれらのカルボン酸などの塩、過剰のポリアミンと多塩基酸よりえられる低分子量ポリアミド樹脂、過剰のポリアミンとエポキシ化合物の反応生成物などがあげられる。

[0104] 上記硬化促進剤は、1種を用いてもよく、2種以上を併用してもよい。硬化促進剤の配合割合は、本発明における含フッ素共重合体100重量部に対して $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ 重量部程度が好ましく、 $5.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ 重量部程度がより好ましい。

[0105] また、密着性を向上させる目的でシランカップリング剤等の密着向上用の添加剤を加えても良い。かかるシランカップリング剤とし、具体的には、テトラアルコキシシラン類（例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシランなど）、トリアルコキシシラン類（例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、3, 4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン、3, 4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシランなど）などが挙げられる。また、これらシランカップリング剤のうちの1種類を、もしくは2種類以

上の混合物を縮合したものを用いることもできる。それらは、上記塗料の架橋剤として働き、硬化物の強度の向上や耐熱性の向上に寄与する。

なかでも好ましいものとしては、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシランおよび、これらの縮合物が挙げられる。

[0106] 上記シランカップリング剤の、上記塗料中の配合量としては、本発明における含フッ素共重合体 100 質量%に対して、0～99 質量%の範囲で調整することができる。

[0107] 上記塗料には、更に、本発明の効果を損なわない範囲で、要求特性に応じて各種の添加剤を配合することができる。添加剤としては、顔料、顔料分散剤、消泡剤、レベリング剤、紫外線吸収剤、光安定剤、増粘剤、密着改良剤、つや消し剤等が挙げられる。

[0108] 上記底材を形成する底材シートは、上記塗料から得られる塗膜のみからなる単層構造であってもよく、上記塗料から得られる塗膜と、他の材料層とからなる多層構造であってもよい。上記塗料から得られる塗膜は、単独で十分な低水蒸気透過性及び透明性を発揮することに加え、蓋材と強固に接着するため、ブリスター包装の工程の簡略化の観点から、単層構造が好ましい。

[0109] 上記の単層構造の底材シートは、例えば、(1) 基材上に塗布し乾燥して得られる塗布膜を、所望により、例えば水中への投入等により上記基材から剥離することよりなる方法（キャスト製膜）により製造することができる。

[0110] 上記塗料を塗布する方法としては特に限定されず、塗料形態に応じて従来公知の方法を採用してよい。乾燥についても、従来公知の方法を採用してよい。

[0111] 単層構造の場合、上記塗料から得られる塗膜の厚さは 5～1000 μm であることが耐薬品性、耐湿性の観点から好ましい。より好ましくは、7～500 μm であり、更に好ましくは、10～250 μm である。

[0112] 上記の多層構造の底材シートは、(2) 他の材料層の少なくとも一方の面に

上記塗料を塗布し、必要に応じて乾燥を行うことにより塗膜を形成する方法により製造することができる。

[0113] 更に、上記の多層構造の底材シートは、(3) 底材の構成材料の種類や形態、形状に応じて適宜選択することができるが、例えば、上記含フッ素共重合体を用いて含フッ素接着性フィルムを作製し、他の材料のフィルムと重ね合わせ、加熱による熱活性化によって積層する方法や、他の材料のフィルム上に、上記含フッ素共重合体を水性又は有機溶剤分散体、有機溶剤可溶体、粉体などの塗料の形態とし、塗布し、加熱などにより熱活性化させる方法、インサート成形法等により製造することもできる。また、上記含フッ素共重合体と熔融成形可能な熱可塑性ポリマーとを積層する場合には、共押出法などが採用できる。

[0114] 多層構造の場合、上記塗料から得られる塗膜の厚さは5～1000 μm であることが耐薬品性、耐湿性の観点から好ましい。より好ましくは、7～500 μm であり、更に好ましくは、10～100 μm である。

[0115] 上記多層構造における他の材料層としては、例えば、ポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィンのような材料を含み、こうしたものとしては、ポリエチレン〔PE〕及びポリプロピレン〔PP〕、ポリ(塩化ビニル)〔PVC〕、ポリ塩化ビニリデン〔PVdC〕、環状オレフィン共重合体〔COC〕、ポリスチレン〔PS〕、アクリル樹脂等が挙げられ、ポリアミド、ポリオレフィン、環状オレフィン共重合体〔COC〕、ポリエステル、ポリ(塩化ビニル)〔PVC〕、ポリ塩化ビニリデン〔PVdC〕、ポリスチレン及びアクリル樹脂からなる群から選択される材料を含むことが好ましく、ポリエステル、ポリ(塩化ビニル)〔PVC〕が最も好ましい。上記ポリエチレンとしては、低密度ポリエチレン〔LDPE〕、線状低密度ポリエチレン〔LLDPE〕、線状中密度ポリエチレン〔LMDPE〕、線状で非常に低密度のポリエチレン〔VLDPE〕、線状超低密度ポリエチレン〔ULDPE〕、高密度ポリエチレン〔HDPE〕が挙げられ、低密度ポリエチレンが好ましい。ポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート〔PET〕及び

グリコール変性ポリエチレンテレフタレート〔PETG〕が挙げられる。環状オレフィン共重合体〔COC〕は、エチレン及びノルボルネンの共重合体が好ましい。

- [0116] 上記ポリアミドとしては、ポリアミドホモポリマーまたは共重合体であることが好ましい。ポリアミドホモポリマーとしては、ポリ（４－アミノ酪酸）〔ナイロン４〕、ポリ（６－アミノヘキサン酸）〔ナイロン６、またポリ（カプロラクタム）〕、ポリ（７－アミノヘプタン酸）〔ナイロン７〕、ポリ（８－アミノオクタン酸）〔ナイロン８〕、ポリ（９－アミノノナン酸）〔ナイロン９〕、ポリ（１０－アミノデカン酸）〔ナイロン１０〕、ポリ（１１－アミノウンデカン酸）〔ナイロン１１〕、ポリ（１２－アミノドデカン酸）〔ナイロン１２〕等が挙げられる。ポリアミド共重合体としては、ナイロン４，６、ポリ（ヘキサメチレンアジポアミド）〔ナイロン６，６〕、ポリ（ヘキサメチレンセバカミド）〔ナイロン６，１０〕、ポリ（ヘプタメチレンピメルアミド）〔ナイロン７，７〕、ポリ（オクタメチレンスベラミド）〔ナイロン８，８〕、ポリ（ヘキサメチレンアゼラミド）〔ナイロン６，９〕、ポリ（ノナメチレンアゼラミド）〔ナイロン９，９〕、ポリ（デカメチレンアゼラミド）〔ナイロン１０，９〕、ポリ（テトラメチレンジアミン－ｃｏ－シュウ酸）〔ナイロン４，２〕、ｎ－ドデカンジオン酸及びヘキサメチレンジアミンのポリアミド〔ナイロン６，１２〕、ドデカメチレンジアミン及びｎ－ドデカンジオン酸のポリアミド〔ナイロン１２，１２〕等が挙げられる。他の有用なポリアミド共重合体としては、カプロラクタム／ヘキサメチレンアジポアミド共重合体〔ナイロン６，６／６〕、ヘキサメチレンアジポアミド／カプロラクタム共重合体〔ナイロン６／６，６〕、トリメチレンアジポアミド／ヘキサメチレンアゼライアミド共重合体〔ナイロントリメチル６，２／６，２〕、ヘキサメチレンアジポアミド－ヘキサメチレンアゼライアミドカプロラクタム共重合体〔ナイロン６，６／６，９／６〕、ポリ（テトラメチレンジアミン－ｃｏ－イソフタル酸）〔ナイロン４，１〕、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド〔ナイロン６，１〕、ヘキサメチレ

ンアジポアミド／ヘキサメチレンーイソフタルアミド〔ナイロン6， 6／6 I〕、ヘキサメチレンアジポアミド／ヘキサメチレンテレフタルアミド〔ナイロン6， 6／6 T〕、ポリ（2， 2， 2－トリメチルヘキサメチレンテレフタルアミド）、ポリ（m－キシリレンアジポアミド）〔MXD 6〕、ポリ（p－キシリレンアジポアミド）、ポリ（ヘキサメチレンテレフタルアミド）、ポリ（ドデカメチレンテレフタルアミド）、ポリアミド6 T／6 I、ポリアミド6／MXD T／I、ポリアミドMXD I等が挙げられる。また挙げられるのは、本明細書において特に説明しない他のナイロン、並びに本明細書において説明するものの組合せである。これらの中で、ポリアミドとしては、ナイロン6、ナイロン6， 6、ナイロン6／6， 6又はその混合物がより好ましく、ナイロン6が更に好ましい。

[0117] 上記他の材料層の厚さは、通常50～250 μ m程度である。また、特に防湿性が必要な場合はSiO_x蒸着PETシートが好ましい。厚さは通常10～20 μ m程度である。

[0118] 上記蓋材としては、ヒートシールによって、収容された内容物を密封できることから、ヒートシール性樹脂層を有するものが好ましい。ヒートシール性樹脂層とは、ヒートシールの際に、内容物が収容された底材の表面と融着する層である限り特に限定されないが、たとえば、低密度ポリエチレン〔LDPE〕、中密度ポリエチレン〔MDPE〕、高密度ポリエチレン〔HDPE〕、線状低密度ポリエチレン〔LLDPE〕、エチレン酢酸ビニル共重合体〔EVA〕、ポリプロピレン〔PP〕、エチレン・アクリル酸共重合体〔EAA〕、エチレン・メタアクリル酸共重合体〔EMA〕、エチレン・メチルアクリレート共重合体〔EMAA〕、エチレン・エチルアクリレート共重合体〔EEA〕、エチレン・メチルメタアクリル酸共重合体〔EMMA〕、アイオノマー〔IO〕などを、1種または2種以上含む層が挙げられる。

[0119] また、蓋材は、低水蒸気透過性が良好である点から、アルミニウム層などの金属蒸着膜層や金属箔層等の金属層を含むことが好ましく、アルミニウム箔層を含むことがより好ましい。

[0120] 本発明のブリスター包装は、上記底材及び蓋材を用いて、以下の製造方法により製造することができる。

本発明のブリスター包装は、内容物を収容するための凹部が形成された底材と、上記底材のフランジ部と接着した蓋材とからなるブリスター包装である。

上記ブリスター包装は、底材シートへ所定数の凹部を成形し、次に成形された各凹部へ錠剤等の内容物を収容し、ブリスター包装用の成形充填シール機を使用して底材のフランジ部へ蓋材をヒートシールして、製造することができる。

[0121] 上記底材シートの凹部の成形方法としては、以下のような成形方法がある。

- ・加熱圧空成形法：底材シートを高温、高圧のエアが供給される孔を有する下型と、ポケット形状の凹部を有する上型に挟み、加熱軟化させながらエアを供給して凹部を形成する方法。

- ・プレヒーター平板式圧空成形法：底材シートを加熱軟化させた後、高圧のエアが供給される孔を有する下型と、ポケット形状の凹部を有する上型に挟み、エアを供給して凹部を形成する方法。

- ・ドラム式真空成形法：底材シートを加熱ドラムで部分的に加熱軟化後、ポケット形状の凹部を有するドラムの該凹部を真空引きして凹部を形成する方法。

- ・ピン成形法：底材シートを加熱軟化後ポケット形状の凹凸金型で圧着する方法。

- ・プレヒータープラグアシスト圧空成形法：底材シートを加熱軟化させた後、高圧のエアが供給される孔を有する下型と、ポケット形状の凹部を有する上型に挟み、エアを供給して凹部を形成する方法であって、成形の際に、凸形状のプラグを上昇及び降下をさせて成形を補助する方法。

なかでも、加熱真空成形法であるプレヒータープラグアシスト圧空成形法が、成形後の底材の肉厚が均一に得られるという点で好ましいものである。

[0122] 本発明のブリスター包装は、底材シートを真空または圧空成形等の方法によ

り凹部を形成した底材と、蓋材とからなるものである。上記底材は内容物の形状にほぼ合わせた輪郭をなし、内容物を収容する凹部、およびこの凹部の周辺部に形成されたフランジ部を有し、このフランジ部に蓋材がヒートシールなどにより固着されたものである。このような底材で包装するには、内容物を底材の凹部と蓋材との間に封入し、フランジ部と蓋材とをヒートシールなどの固着手段により固着して包装する。

[0123] 次に、本発明のブリスター包装を図面を用いて説明する。

図1に示される第1の構造において、本発明のブリスター包装は、底材7および蓋材6からなり、内容物2を収容している。第1の構造において、底材7は含フッ素ポリマー層3のみから、蓋材6は金属層1のみから構成されている。

[0124] 第1の構造のブリスター包装は、例えば、まず、上述した(1)の方法により、含フッ素ポリマー層3のみからなる底材シートを成形する。上記底材シートから成形される底材7の凹部9に内容物2を収容し、金属層1からなる蓋材6を重ねて、フランジ部8とヒートシールにより固着することにより製造することができる。

[0125] 図2に示される第2の構造において、底材7は含フッ素ポリマー層3および他の材料層4から、蓋材6は金属層1からなり、含フッ素ポリマー層3と金属層1とが直接接するように設けられている。他の材料層4については、上述したとおりである。

[0126] 第2の構造のブリスター包装は、例えば、まず、上述した(2)の方法により、含フッ素ポリマー層3および他の材料層4からなる底材シートを成形する。上記底材シートから成形される底材7の凹部9に内容物2を収容し、金属層1からなる蓋材6を重ねて、フランジ部8とヒートシールにより固着することにより製造することができる。

[0127] 図3に示される第3の構造において、底材7は含フッ素ポリマー層3および他の材料層4から、蓋材6は金属層1のみからなり、他の材料層4と金属層1とが直接接するように設けられている。

- [0128] 第3の構造のブリスター包装は、例えば、まず、上述した（2）の方法により、含フッ素ポリマー層3および他の材料層4からなる底材シートを成形する。上記底材シートから成形される底材7の凹部9に内容物2を収容し、金属層1からなる蓋材6を重ねて、フランジ部8とヒートシールにより固着することにより製造することができる。
- [0129] 図4に示される第4の構造において、底材7は含フッ素ポリマー層3のみから、蓋材6は金属層1およびヒートシール性樹脂層5からなり、含フッ素ポリマー層3と金属層1とが直接接するように設けられている。ヒートシール性樹脂層については、上述したとおりである。
- [0130] 第4の構造のブリスター包装は、例えば、まず、上述した（1）の方法により、含フッ素ポリマー層3のみからなる底材シートを成形する。上記底材シートから成形される底材7の凹部9に内容物2を収容し、蓋材6は金属層1にヒートシール性樹脂層5が予め積層されたものであり、ヒートシール性樹脂層5の面を底材7側にして重ねて、フランジ部8とヒートシールにより固着することにより製造することができる。
- [0131] 図5に示される第5の構造において、底材7は含フッ素ポリマー層3および他の材料層4から、蓋材6は金属層1およびヒートシール性樹脂層5からなり、含フッ素ポリマー層3とヒートシール性樹脂層5とが直接接するように設けられている。
- [0132] 第5の構造のブリスター包装は、例えば、まず、上述した（2）の方法により、含フッ素ポリマー層3および他の材料層4からなる底材シートを成形する。上記底材シートから成形される底材7の凹部9に内容物2を収容し、蓋材6は金属層1にヒートシール性樹脂層5が予め積層されたものであり、ヒートシール性樹脂層5の面を底材7側にして重ねて、フランジ部8とヒートシールにより固着することにより製造することができる。
- [0133] 図6に示される第6の構造において、底材7は含フッ素ポリマー層3および他の材料層4から、蓋材6は金属層1およびヒートシール性樹脂層5からなり、他の材料層4とヒートシール性樹脂層5とが直接接するように設けられ

ている。

[0134] 第6の構造のブリスター包装は、例えば、まず、上述した(2)の方法により、含フッ素ポリマー層3および他の材料層4からなる底材シートを成形する。上記底材シートから成形される底材7の凹部9に内容物2を収容し、蓋材6は金属層1にヒートシール性樹脂層5が予め積層されたものであり、ヒートシール性樹脂層5の面を底材7側にして重ねて、フランジ部8とヒートシールにより固着することにより製造することができる。

実施例

[0135] 次に本発明を実施例を挙げて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

[0136] 実施例の各数値は以下の方法により測定した。

[0137] [NMR(核磁気共鳴法)によるフルオロポリマーの組成、および交互率の測定]

^1H -NMR(核磁気共鳴法)測定には、JNM-EX270(JEOL社製:270MHz)を用いた。溶媒は重アセトンを用いた。

[0138] [^{19}F -NMR測定]

^{19}F -NMR測定条件:376MHz(トリクロロフルオロメタン=0ppm)

[0139] [分子量及び分子量分布]

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により、東ソー(株)製のGPC HLC-8020を用い、Shodex社製のカラム(GPC KF-801を1本、GPC KF-802を1本、GPC KF-806Mを2本直列に接続)を使用し、溶媒としてテトラヒドロフラン(THF)を流速1ml/分で流して測定したデータより、平均分子量を算出した。

また、THFにサンプルが溶解しない場合は、以下の方法にて平均分子量を算出した。日本分光社製の高速液体クロマトグラフを用い、分析カラムセットは、ガードカラム(Shodex GPC KD-G [4.6mm I

、D. × 10 mm L]) 1本、分析カラム (KD-806M [8.0 mm I. D. × 300 mm L]) 3本を使用した。移動溶媒に10 mM LiBrを含むN-メチル-2-ピロリドン、検出器にはRI、検量線サンプルはポリスチレン標準サンプルを使用し、流速1 mL/分、サンプル打込量200 μLで測定を行った。データ解析にはデータステーション (ChromNAV) を使用した。

[0140] [ガラス転移温度 (T_g)]

DSC (示差走査熱量計 : SEIKO社製、RTG220) を用いて、-50℃から200℃までの温度範囲を10℃/分の条件で昇温 (ファーストラン) - 降温 - 昇温 (セカンドラン) させ、セカンドランにおける吸熱曲線の間接点をT_g (℃) とした。

[0141] [融点 (T_m)]

DSC (示差走査熱量計 : SEIKO社製、RTG220) を用いて、10℃/分の条件で昇温 (ファーストラン) - 降温 - 昇温 (セカンドラン) させ、セカンドランにおける融解熱曲線における極大値に対応する温度をT_m (℃) とした。

[0142] [IR分析]

Perkin Elmer社製フーリエ変換赤外分光光度計1760Xで室温にて測定した。

[0143] [フッ素含有率]

酸素フラスコ燃焼法により試料10 mgを燃焼し、分解ガスを脱イオン水20 mLに吸収させ、吸収液中のフッ素イオン濃度をフッ素選択電極法 (フッ素イオンメーター、オリオン社製 901型) で測定することにより求めた (質量%) 。

[0144] 合成例 1

2. 5 Lステンレス製オートクレーブ中に溶媒として酢酸ブチル980 gとビニルエステル単量体として酢酸ビニル17 gを仕込み、重合開始剤としてt-ブチルパーオキシピバレート4.3 gを加え、フランジを締め、オート

クレーブを真空置換して、槽温を60℃まで昇温した。これに攪拌下、フッ素オレフィンガスとしてテトラフルオロエチレンを93g封入して反応を開始した。このとき槽内の圧力は0.740MPaとなり、攪拌速度は200rpmであった。

反応開始時に酢酸ビニルの追加を開始し、4時間かけて93gの酢酸ビニルを追加した。反応中は酢酸ビニル／テトラフルオロエチレンの比率が一定になるように、テトラフルオロエチレンを連続供給した。

[0145] 具体的には、テトラフルオロエチレンが消費されて槽内が0.720MPaになるとテトラフルオロエチレンを供給し、0.740MPaになるとテトラフルオロエチレンの供給を停止しテトラフルオロエチレンの供給と圧力を制御しながら、テトラフルオロエチレンの消費量に合わせて酢酸ビニルを追加した。

[0146] 反応開始から4時間後にテトラフルオロエチレンと酢酸ビニルの供給を停止した。その後槽内を常温常圧に戻して重合を停止し、酢酸ビニル／テトラフルオロエチレン共重合体の酢酸ブチル溶液1110g（固形分濃度21.0質量％）を得た。

反応終了後、ポリマー溶液を大量のメタノール溶液に再沈させ、ポリマーの精製を行い、ポリマーA1を得た。

[0147] ポリマーA1の組成をフッ素の元素分析から求め、フッ素オレフィンとビニルエステルとの交互率を¹H-NMRから計算し、重量平均分子量および分子量分布（M_w／M_n）をGPCから求めた。またガラス転移温度はDSCを用いて測定した。結果を表2に示す。

[0148] 合成例2

3Lステンレス製オートクレーブに純水1000g、酢酸ビニル23.2g、ネオコールP（ジオクチルスルホコハク酸ナトリウムの76.4質量％イソプロピルアルコール溶液：第一工業製薬（株）製）を入れ、窒素置換し、テトラフルオロエチレン37gを加え、槽内を80℃まで昇温した。その後、テトラフルオロエチレンを30g加えた。このとき槽内の圧力は0.80

9 MPaとなった。これに攪拌下、過硫酸アンモニウム（APS）の1質量%水溶液22 gを加え、反応を開始した。反応開始時に酢酸ビニルの追加を開始し、6時間かけて283 gの酢酸ビニルを追加した。反応中は酢酸ビニル／テトラフルオロエチレンの比率が一定になるように、テトラフルオロエチレンを連続供給した。

[0149] 具体的には、テトラフルオロエチレンが消費されて槽内が0.775 MPaになるとテトラフルオロエチレンを供給し、0.800 MPaになるとテトラフルオロエチレンの供給を停止しテトラフルオロエチレンの供給と圧力を制御しながら、テトラフルオロエチレンの消費量に合わせて酢酸ビニルを追加した。

[0150] 反応開始から6時間後にテトラフルオロエチレンと酢酸ビニルの供給を停止した。その後1時間反応させた後に、槽内を常温常圧に戻して重合を停止し、酢酸ビニル／テトラフルオロエチレン共重合体のエマルジョン1661 g（固形分濃度38.5質量%）を得た。

[0151] 得られた酢酸ビニル／テトラフルオロエチレン共重合体（ポリマーA2）のガラス転移温度は40℃であり、粒子径は116 nmであった。なお、粒子径は、レーザー光散乱粒径測定装置（大塚電子（株）製、商品名ELS-3000）を用いて測定した。結果を表2に示す。

[0152] 合成例3

3 Lステンレス製オートクレーブ中に溶媒として酢酸ブチル1200 gとビニルエステル単量体として酢酸ビニル140 gを仕込み、重合開始剤としてt-ブチルパーオキシピバレート5.0 gを加え、フランジを締め、オートクレーブを真空置換して、槽温を60℃まで昇温した。これに攪拌下、フッ素オレフィンガスとしてテトラフルオロエチレンを封入して反応を開始した。このとき槽内の圧力は1.00 MPaとなり、攪拌速度は500 rpmであった。重合圧力が低下していることからガスモノマーの消費を確認し、6時間で槽内を常温常圧に戻して重合を停止し、残ガスをブローして反応を終了した。

[0153] 反応終了後、ポリマー溶液を大量のメタノール溶液に再沈させ、ポリマーの精製を行い、ポリマーA3を得た。

[0154] ポリマーA3の組成をフッ素の元素分析から求め、フッ素オレフィンとビニルエステルとの交互率を $^1\text{H-NMR}$ から計算し、重量平均分子量および分子量分布 (M_w/M_n) をGPCから求めた。またガラス転移温度はDSCを用いて測定した。結果を表2に示す。

[0155] 合成例4

300 mLステンレス製オートクレーブ中に酢酸ブチル溶媒50 gとステアリン酸ビニルモノマー10 gを仕込み、重合開始剤として t -ブチルパーオキシピバレート 0.3 g を加え、フランジを締め、オートクレーブを真空置換して、フッ素オレフィンガスとして、 8.0 g のテトラフルオロエチレンを封入し、引き続いて 2.6 g のヘキサフルオロプロピレンを封入し 60°C の振とう式恒温槽に入れて反応を開始した。重合圧力が低下していることからガスモノマーの消費を確認し、15時間で振とうを止め、残ガスをブローして反応を終了した。

[0156] 反応終了後、ポリマー溶液を大量のメタノール溶液に再沈させ、ポリマーの精製を行い、ポリマーB1を得た。

[0157] ガラス転移温度の代わりに融点を測定したこと、ポリマーB1の組成をフッ素の元素分析及び $^{19}\text{F-NMR}$ から求めたこと以外は合成例1と同様の分析を行った。結果を表2に示す。

[0158] 合成例5

300 mLステンレス製オートクレーブ中に溶媒として酢酸ブチル50 gとビニルエステル単量体として酢酸ビニル10 gを仕込み、重合開始剤として t -ブチルパーオキシピバレート 0.3 g を加え、フランジを締め、オートクレーブを真空置換して、フッ素オレフィンガスとして、 17 g のクロロトリフルオロエチレンを封入し、 60°C の振とう式恒温槽に入れて反応を開始した。重合圧力が低下していることからガスモノマーの消費を確認し、4時間で振とうを止め、残ガスをブローして反応を終了し、ポリマーB2を得た。

。反応条件を表 1 に、得られたポリマーの物性を表 2 にまとめる。

[0159] 合成例 6

(*t*-ブチルビニルエーテル／テトラフルオロエチレン共重合体の合成)

300 ml ステンレス製オートクレーブ中に溶媒として *t*-ブタノール 150 g と *t*-ブチルビニルエーテル 26.7 g、炭酸カリウム 0.48 g を仕込み、重合開始剤として *t*-ブチルパーオキシピバレート 0.32 g を加え、フランジを締め、オートクレーブを真空置換して、テトラフルオロエチレンを 26.7 g 封入し、60℃の振とう式恒温槽に入れて反応を開始した。重合圧力が低下していることからガスモノマーの消費を確認し、3時間で振とうを止め、残ガスをブローして反応を終了した。

反応終了後、ポリマー溶液を大量のメタノール溶液に再沈させ、ポリマーの精製を行い、*t*-ブチルビニルエーテル／テトラフルオロエチレン共重合体（ポリマー C 1）を得た。フッ素の元素分析より求めた、*t*-ブチルビニルエーテル／テトラフルオロエチレン共重合体（ポリマー C 1）の組成は、52／48（モル比）であった。反応条件を表 1 に、得られたポリマーの物性を表 2 にまとめる。

[0160]

[表1]

	スケール	溶媒		ビニルエステル		フッ素オレフィン		開始剤(g)	重合時間	
		種類	仕込み量(g)	種類	仕込み量(g)	種類	仕込み量(g)		(h)	
合成例1	2.5L	酢酸ブチル	980	酢酸ビニル	110	TFE	93	4.3	4	
合成例2	3L	水	1000	酢酸ビニル	306	TFE	356	22	7	
合成例3	3L	酢酸ブチル	1200	酢酸ビニル	140	TFE	200	5.0	6	
合成例4	300mL	酢酸ブチル	50	ステアリン酸ビニル	10	TFE/HFP	8.0/2.6	0.3	15	
合成例5	300mL	酢酸ブチル	50	酢酸ビニル	10	CTFE	17	0.3	4	
	スケール	溶媒		ビニルエーテル		フッ素オレフィン		開始剤(g)	重合時間	
		種類	仕込み量(g)	種類	仕込み量(g)	種類	仕込み量(g)		(h)	
合成例6	300mL	t-ブタノール	150	t-ブチルビニルエーテル	26.7	TFE	26.7	0.32	3	

[0161] [表2]

	ポリマー	組成(モル比)		交互率(%)	重量平均 分子量	Mw/Mn	Tg(°C)	収率(%)	
合成例1	A1	TFE/酢酸ビニル		57/43	77	9,459	1.22	29	75.2
合成例2	A2	TFE/酢酸ビニル		49/51	70	537,650	4.30	40	72.4
合成例3	A3	TFE/酢酸ビニル		43/57	40	42,293	2.06	28	73.1
合成例4	B1	TFE/HFP/ステアリン酸ビニル		48/13/39	51	79,500	4.61	39(Tm)	98.0
合成例5	B2	CTFE/酢酸ビニル		53/47	72	420,486	3.52	42	33.1
合成例6	C1	TFE/t-ブチルビニルエーテル		48/52	95	19,028	1.39	32	62.5

[0162] 合成例7 (ケン化 均一系)

合成例3で得られたTFE/酢酸ビニルポリマーA3を50g THF溶媒中に濃度が10質量%になるように均一溶解させた。その後、0.6NのNa

OH溶液をポリマー中の酢酸ビニル当量になるように添加し、30分後にポリマーを大量の水中に再沈させた。1NのHClで洗浄後、イオン交換水でよく洗浄し、再沈したポリマーを吸引ろ過し、乾燥機で80℃、2時間乾燥させた。IRにより、カルボニルピークの相対強度から加水分解率（ケン化度）を計算した結果、34%である、TFE／ビニルアルコール／酢酸ビニルポリマー A3-34を得た。結果を表3にまとめる。

[0163] 合成例8～10（ケン化 均一系）

合成例7のケン化時間を変えることにより、TFE／ビニルアルコール／酢酸ビニルポリマーであるA3-45、A3-86、A3-96を得た。結果を表3にまとめる。

[0164] 合成例11～13（ケン化 均一系）

合成例7のケン化時間を1日とし、合成例1および合成例4～5で得られたポリマーを用いる以外は合成例7と同様にして、ケン化ポリマー、A1-98、B1-97およびB2-96を得た。結果を表3にまとめる。

[0165] 合成例14

合成例2で得られた酢酸ビニル／テトラフルオロエチレン共重合体のエマルションを凍結凝析させ、純水で洗い流した後乾燥させたTFE／酢酸ビニルポリマー（ポリマーA2）を50g THF溶媒中に濃度が10質量%になるように均一溶解させた。その後、0.6NのNaOH溶液をポリマー中の酢酸ビニル当量になるように添加し、24時間攪拌後に1NのHClで中和後、大量の純水に再沈させ、イオン交換水でよく洗浄し、再沈したポリマーを吸引ろ過し、乾燥機で80℃、2時間乾燥させた。IRにより、カルボニルピークの相対強度から加水分解率（ケン化度）を計算した結果、96%である、TFE／ビニルアルコール／酢酸ビニルポリマー（A2-96）を得た。結果を表3にまとめる。

[0166] 合成例15（脱保護工程）：

（加水分解：ビニルアルコール／テトラフルオロエチレン共重合体の合成）

100mlナスフラスコに、合成例6で得られたt-ブチルビニルエーテル

／テトラフルオロエチレン共重合体（ポリマーC1）（*t*-ブチルビニルエーテル／テトラフルオロエチレン＝52／48（モル比））5.26g、1,4-ジオキサン2.4ml、4N HCl水溶液100mlを入れ、80℃で加熱攪拌した。2時間後、加熱を止め放冷し、析出したポリマーを純水で3回洗浄した。ポリマーをテトラヒドロフラン（THF）に溶解させ、エタノール／水（50／50体積％）の溶液に再沈殿し、真空乾燥することで精製したビニルアルコール／テトラフルオロエチレン共重合体を得た（C1-95）。脱保護度は95％であった。結果を表3にまとめる。

[0167] [表3]

	加水分解前のポリマー	時間	ケン化度(%)	加水分解後のポリマー
合成例7	A3	30分	34	A3-34
合成例8	A3	60分	45	A3-45
合成例9	A3	120分	86	A3-86
合成例10	A3	1日	96	A3-96
合成例11	A1	1日	98	A1-98
合成例12	B1	1日	97	B1-97
合成例13	B2	1日	96	B2-96
合成例14	A2	1日	96	A2-96
合成例15	C1	120分	95(脱保護度)	C1-95

[0168] 実施例 1

合成例 14 で得られたポリマー A 2-96 を酢酸ブチル溶媒に 40 質量%となるよう溶解させた。その後、バーコート（# 10）を用いてアルミ板上に塗布した。室温で 30 分間予備乾燥後、120℃の条件で送風式乾燥機中で 30 分間乾燥させた。乾燥後の膜厚をマイクロメーターで測定した結果、28 μ m であった。

得られた塗膜について、下記の方法によりアルミに対する密着性を評価した。評価結果を表 4 に示す。

[0169] （密着性）

J I S K 5 6 0 0 の基盤目セロハンテープ剥離試験により評価した。塗膜にカッターナイフで 1 mm 間隔の基盤目状の切込みを入れ、セロハンテープを貼り付けた後剥離し、剥離部分が無いものを 10 点、0%超 5%未満のものを 8 点、5～15%未満のものを 6 点、15～35%未満のものを 4 点、35～65%未満のものを 2 点、65%以上のものを 0 点とした。

[0170] [表4]

	密着性(アルミ)
実施例 1	10 点

[0171] 実施例 2

実施例 1 で用いたポリマー A 2-96 のかわりに合成例 8 で得られたポリマー A 3-45 を用いる以外は、実施例 1 と同様にして、アルミに対する密着性を評価した。結果を表 5 に示す。

[0172] 実施例 3～5

実施例 2 と同様にして、ポリマー B 1-97、B 2-96、C 1-95 に関しても、アルミに対する密着性を評価した。結果を表 5 に示す。

[0173]

[表5]

	ポリマー	密着性(アルミ)
実施例2	A3-45	10点
実施例3	B1-97	10点
実施例4	B2-96	8点
実施例5	C1-95	8点

[0174] 実施例6～8

合成例7、9、10で得られた各ポリマー1gを酢酸ブチル溶媒に溶解させ、全体を5gとした。その後、 $0.45\mu\text{m}$ のPTFE製フィルターを用いて濾過後、バーコート(#24)を用いて、厚み $104\mu\text{m}$ のPETフィルム(東レ社製ルミラー)上に塗布した。室温で1時間予備乾燥後、 60°C の条件で送風式乾燥機中で1日間乾燥させ、積層フィルムを得た。

[0175] 硬化後の積層フィルム全体の膜厚をマイクロメーターで10点測定し、その平均値をもとめ、基材のPETフィルムとの差から、積層したポリマーの厚みを求めた。結果を表6にまとめる。

[0176] 作製したそれぞれの積層フィルムを $100\text{mm}\times 100\text{mm}$ のサイズにカットして、JIS K7129(A法)に基づく、Dr. Lyssey社製水蒸気透過度計L80-5000を用いて、積層フィルムの水蒸気透過度を測定した。なお、水蒸気が直接接する面側はPETで、乾燥空気側が本発明の膜である。

また、得られた水蒸気透過度の値を積層フィルムの全体の厚みで割った値を水蒸気透過係数とした。結果を表6にまとめる。

[0177] 比較例1

基板のPETフィルムのみ得水蒸気透過度を測定した。結果を表6にまとめる。

明らかに積層膜はPET単独膜より、低い水蒸気透過係数を示した。

[0178]

[表6]

	膜構成	厚み (μm)	水蒸気透過度 ($\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$)	水蒸気透過係数 ($\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{mm}$)
実施例6	PET/A3-34	104/5.4	5.42	49.5
実施例7	PET/A3-86	104/6.6	5.19	46.9
実施例8	PET/A3-96	104/8.1	4.79	42.7
比較例1	PET	104	6.58	63.3

[0179] 実施例9

合成例11で得られたポリマーA1-98を酢酸ブチル溶媒に55質量%となるよう溶解させた。その後、架橋剤としてイソシアネート系硬化剤であるスミジュールN3300（住化バイエルウレタン株式会社製）を溶液100部に対して12部添加し、硬化性組成物とした。この組成物をバーコート（#24）を用いて厚み104 μm のPETフィルム（東レ社製ルミラー）基板上に塗布した。塗布後、室温で60分間予備乾燥後、100℃で送風式乾燥機中で60分間硬化させた。その後50℃の条件でさらに2日間エージングさせた。硬化後の膜厚をマイクロメーターで測定した。その結果、15 μm であった。実施例1と同様に、PETフィルムに対する密着性を評価したが、10点であった。次に、この積層体のヘイズ値および全光線透過率をASTM D1003に従い測定した。その結果、全光線透過率93.5、ヘイズ値9.8と非常に透明性が高かった。

符号の説明

[0180] 1：金属層

2：内容物

3：含フッ素ポリマー層

4：他の材料層

5：ヒートシール性樹脂層

6：蓋材

7 : 底材

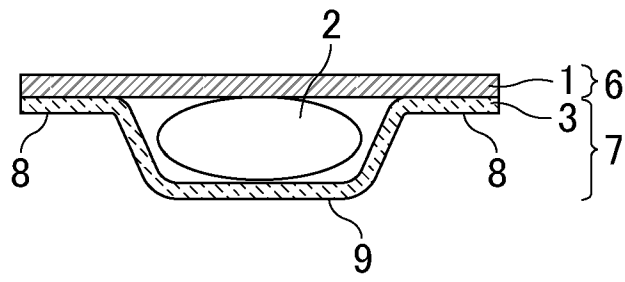
8 : フランジ部

9 : 凹部

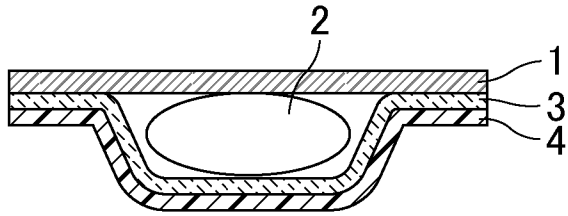
請求の範囲

- [請求項1] 内容物を収容するための凹部が形成された底材と、前記底材のフランジ部と接着した蓋材と、からなるブリスター包装であって、前記底材は、少なくとも含フッ素オレフィン単位及びビニルアルコール単位を有する含フッ素共重合体から形成された含フッ素ポリマー層を含むことを特徴とするブリスター包装。
- [請求項2] 前記含フッ素オレフィンは、テトラフルオロエチレンである請求項1記載のブリスター包装。
- [請求項3] 前記含フッ素共重合体における含フッ素オレフィン単位の含有率が40モル%以上である請求項1又は2記載のブリスター包装。
- [請求項4] 前記含フッ素共重合体における含フッ素オレフィン単位とビニルアルコール単位との交互率が94%以下である請求項1、2又は3記載のブリスター包装。
- [請求項5] 前記含フッ素共重合体は、含フッ素オレフィン単位、ビニルアルコール単位及びビニルエステルモノマー単位を有する請求項1、2、3又は4記載のブリスター包装。
- [請求項6] 前記含フッ素共重合体は、含フッ素オレフィン単位及びビニルエステルモノマー単位を有する共重合体を水酸基化して得られた共重合体である請求項1、2、3、4又は5記載のブリスター包装。
- [請求項7] 前記蓋材は、アルミニウム箔層を含む請求項1、2、3、4、5又は6記載のブリスター包装。

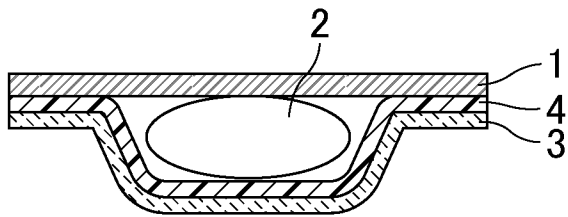
[図1]



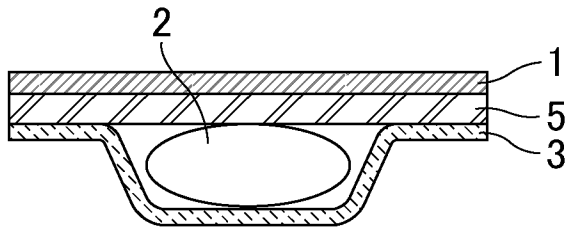
[図2]



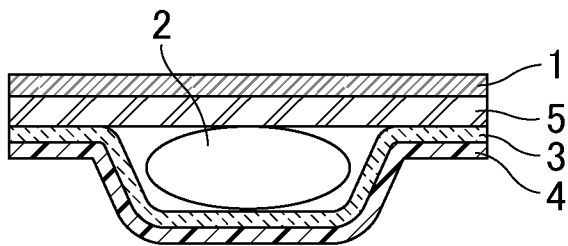
[図3]



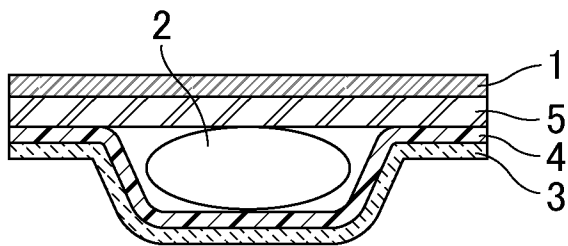
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/056994

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B65D65/40(2006.01)i, B65D75/36(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B65D65/40, B65D75/36

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
Y	JP 2013-177570 A (Daikin Industries, Ltd.), 09 September 2013 (09.09.2013), paragraph [0155]; tables 1 to 2 & WO 2013/115267 A1	1-7
Y	JP 2012-106771 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 07 June 2012 (07.06.2012), paragraphs [0032] to [0033], [0037], [0056]; fig. 2, 6 (Family: none)	1-7
Y	WO 2014/002623 A1 (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 03 January 2014 (03.01.2014), paragraph [0075]; tables 1 to 2; paragraph [0109] & JP 2014-28508 A	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 May 2015 (27.05.15)

Date of mailing of the international search report
09 June 2015 (09.06.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B65D65/40(2006.01)i, B65D75/36(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B65D65/40, B65D75/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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
Y	JP 2013-177570 A（ダイキン工業株式会社）2013.09.09, [0155], [表1] - [表2] & WO 2013/115267 A1	1 - 7
Y	JP 2012-106771 A（住友ベークライト株式会社）2012.06.07, [0032] - [0033], [0037], [0056], [図2], [図6]（ファミリーなし）	1 - 7
Y	WO 2014/002623 A1（日本合成化学工業株式会社）2014.01.03, [0075], [表1] - [表2], [0109] & JP 2014-28508 A	1 - 7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 7 . 0 5 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 9 . 0 6 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

種子島 貴裕

3 N

3 9 3 9

電話番号 03-3581-1101 内線 3361