

(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  
2018年7月5日(05.07.2018)



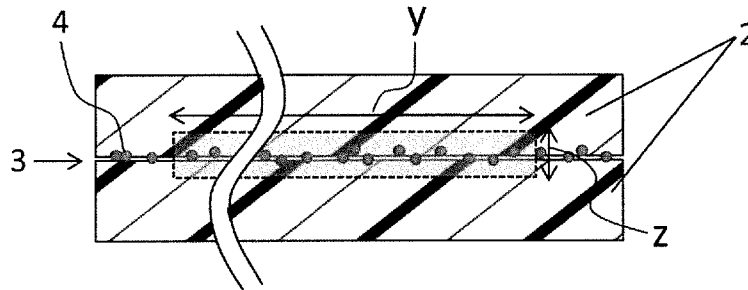
(10) 国際公開番号

WO 2018/123893 A1

- (51) 国際特許分類:  
B65D 77/20 (2006.01) B65D 65/46 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/046199
- (22) 国際出願日: 2017年12月22日(22.12.2017)
- (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 2016-252833 2016年12月27日(27.12.2016) JP
- (71) 出願人: 日本合成化学工業株式会社 (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5300018 大阪府大阪市北区小松原町2番4号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 日裏 貴裕 (HIURA Takahiro); 〒5300018 大阪府大阪市北区小松原町2番4号 日本合成化学工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 西藤 征彦, 外 (SAITOH Yukihiko et al.); 〒5300054 大阪府大阪市北区南森町2丁目2番7号 シティ・コーポ南森町802 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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,

(54) Title: LIQUID DRUG PACKAGING BODY AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 液体薬剤包装体及びその製造方法



(57) Abstract: Provided is a liquid drug packaging body that, in addition to water solubility, has high adhesiveness of a water sealing section, excellent sealing properties, and little ageing impact from after water application to water sealing, is capable of maintaining high sealing properties, and has: a packaging body comprising a water-soluble film containing a polyvinyl alcohol-based resin (A), that is bonded together; and a liquid drug encased in the packaging body. In a cross section of the vertical direction relative to the water-soluble film bonding surface, the liquid drug packaging body contains at least 20 inorganic particles having a particle diameter of at least 2 μm, within a range from the interface of the bonding surface of ±10 μm in the vertical direction and a width of 900 μm.

(57) 要約: 水溶性はもとより、水シール部分の密着性が高くシール性に優れるとともに、水塗布後から水シールするまでの経時の影響が少なく、高いシール性を維持できる液体薬剤包装体として、ポリビニルアルコール系樹脂(A)を含有する水溶性フィルムを貼り合わせてなる包装体と、上記包装体内に包された液体薬剤とを有する液体薬剤包装体であって、上記水溶性フィルムの貼り合わせ面に対して垂直方向の断面において、上記貼り合わせ面の界面から垂直方向に±10μm、幅900μmの範囲内に、粒子径2μm以上の無機粒子を20個以上含有する液体薬剤包装体を提供する。

WO 2018/123893 A1

SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

## 明 細 書

発明の名称：液体薬剤包装体及びその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、ポリビニルアルコール系樹脂を主成分として含有する水溶性フィルムに液体薬剤を内包した液体薬剤包装体及びその製造方法に関する。更に詳しくは、水シールした際の水シール部分の水溶性フィルム同士の密着性が高くシール性に優れるとともに、水塗布後から水シールするまでの経時の影響が少なく、高いシール性を維持できる液体薬剤包装体及びその製造方法に関するものである。

以下、ポリビニルアルコールを「PVA」と略記することがあり、ポリビニルアルコール系樹脂を主成分とする水溶性フィルムを「PVA系水溶性フィルム」もしくは単に「水溶性フィルム」と略記することがある。

### 背景技術

[0002] PVA系フィルムは、熱可塑性樹脂でありながら水溶性を有するPVA系樹脂からなるフィルムであり、ポリエチレンテレフタレートフィルムやポリオレフィンフィルム等の包装用フィルム等にも通常よく用いられる疎水性フィルムとは、フィルムの諸物性や手触り感等が大きく異なるものである。

[0003] そして、従来、PVA系樹脂の水溶性を活かして、農薬や洗剤等の各種薬剤をPVA系樹脂のフィルムからなる袋に入れた薬剤の分包（ユニット包装）が提案され、幅広い用途に用いられている。

[0004] かかる用途に用いる水溶性ユニット包装袋として、例えば、PVA100重量部に対して、可塑剤5～30重量部、澱粉1～10重量部及び界面活性剤0.01～2重量部を配合してなる水溶性フィルム（例えば、特許文献1参照。）や、20℃における4重量%水溶液粘度が10～35mPa・s、平均ケン化度80.0～99.9モル%、アニオン性基変性量1～10モル%のアニオン性基変性PVA系樹脂100重量部に対して、可塑剤20～50重量部、フィラー2～30重量部、界面活性剤0.01～2.5重量部を

含有してなる樹脂組成物からなる水溶性フィルム（例えば、特許文献2参照。）等が知られている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0005] 特許文献1：特開2001-329130号公報

特許文献2：特開2004-161823号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、上記特許文献1及び2に開示の水溶性フィルムは、水溶性に優れるものであり、液体洗剤等を包装した薬剤包装体として用いることができるが、一方では、液体洗剤等の液体を包装して包装体とする際に、水溶性フィルムの貼り合わせを水シールにて行った場合には、水シール部分の接着性が充分ではなく、液漏れ等が懸念されるものであり、更なる改良が求められるものであった。また、水塗布後から水シールするまでの所要時間が短すぎると、シール性に影響が生じることがあり、生産性の点からも改善の余地があるものであった。

[0007] そこで、本発明ではこのような背景下において、水溶性はもとより、水シール部分の密着性が高くシール性に優れるとともに、水塗布後から水シールするまでの経時の影響が少なく、高いシール性を維持できる液体薬剤包装体及びその製造方法を提供する。

### 課題を解決するための手段

[0008] しかるに、本発明者はかかる事情に鑑み鋭意研究した結果、PVA系樹脂を主成分とする水溶性フィルムを用いて、液体薬剤包装体を作製する際、水溶性フィルムの貼り合わせ面の界面に無機粒子を存在させることにより、水溶性フィルムの水溶性を損なうことなく、水シール部分の密着性が高くシール性に優れるとともに、水塗布後から水シールするまでの経時の影響が少なく、高いシール性を維持できる液体薬剤包装体を得ることができることを見

出した。

[0009] 即ち、本発明の要旨は、PVA系樹脂(A)を含有する水溶性フィルムを貼り合わせてなる包装体と、上記包装体に内包された液体薬剤とを有する液体薬剤包装体であって、上記水溶性フィルムの貼り合わせ面に対して垂直方向の断面において、上記貼り合わせ面の界面から垂直方向に $\pm 10 \mu\text{m}$ 、幅 $900 \mu\text{m}$ の範囲内に、粒子径 $2 \mu\text{m}$ 以上の無機粒子を20個以上含有する液体薬剤包装体に関するものである。

[0010] 更に、本発明では、上記液体薬剤包装体を製造する方法をも提供するものである。

### 発明の効果

[0011] 本発明の液体薬剤包装体は、PVA系樹脂(A)を含有する水溶性フィルムを貼り合わせてなる包装体と、上記包装体に内包された液体薬剤とを有する液体薬剤包装体であって、上記水溶性フィルムの貼り合わせ面に対して垂直方向の断面において、上記貼り合わせ面の界面から垂直方向に $\pm 10 \mu\text{m}$ 、幅 $900 \mu\text{m}$ の範囲内(以下、「シール断面部」と略することがある。)に、粒子径 $2 \mu\text{m}$ 以上の無機粒子を20個以上含有することから、水シール部分の密着性が高くシール性に優れるとともに、水塗布後から水シールするまでの経時の影響が少なく、高いシール性を維持できるようになる。

[0012] また、上記PVA系樹脂(A)が、アニオン性基変性PVA系樹脂及び未変性PVAを含有するものであると、シール部分のシール性により優れるようになる。

[0013] 更に、上記水溶性フィルムが、更に可塑剤(B)を含有すると、液体薬剤包装体とする場合に、より柔軟性に優れるようになる。

[0014] そして、上記水溶性フィルムの含水率が3~15重量%であると、柔軟性により一層優れるようになる。

[0015] また、上記液体薬剤が、水に溶解または分散させた時のpH値が6~12で、上記液体薬剤の水分量が15重量%以下であると、水溶性フィルムがゲル化したり不溶化したりすることがなく水溶性に優れるようになる。

[0016] そして、PVA系樹脂(A)を含有する水溶性フィルムを貼り合わせることによって液体薬剤が内包された液体薬剤包装体の製造方法であって、上記水溶性フィルムを貼り合わせる前に、少なくとも一方の上記水溶性フィルムの貼り合わせ面に、平均粒子径 $2\mu\text{m}$ 以上の無機粒子を $0.1\sim 50$ 重量%含有する無機粒子分散水( $\alpha$ )を塗布する工程を有する製造方法によると、水シール部分の密着性が高くシール性に優れ、液体薬剤の液漏れを防ぐことができるようになる。

[0017] また、上記無機粒子分散水( $\alpha$ )を、水溶性フィルムの貼り合わせ面に、 $0.5\sim 50\text{g}/\text{cm}^2$ 塗工すると、より一層シール性に優れるようになる。

### 図面の簡単な説明

[0018] [図1]シール断面部における無機粒子の個数測定方法に際し、シール断面部の形成方法を示すための模式図であり、水溶性フィルムを治具で挟み固定した状態の、平面図(a)及びその平面図(a)をX方向から見た側面図(b)を示す。

[図2]本発明の液体薬剤包装体におけるシール断面図を示す模式図を示す。該図では、無機粒子として、水溶性フィルム2の貼り合わせ面の界面3から垂直方向距離 $\pm 10\mu\text{m}$ の範囲(z)に存在する粒子径 $2\mu\text{m}$ 以上の無機粒子4を模式的に示したものである。 $2\mu\text{m}$ 未満の無機粒子や(z)の範囲以外に無機粒子が存在していても本発明の液体薬剤包装体の範囲内である。

### 発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明の構成につき詳細に説明するが、これらは望ましい実施態様の一例を示すものであり、本発明はこれらの内容に特定されるものではない。

なお、本発明において、(メタ)アクリルとはアクリルあるいはメタクリルを、(メタ)アクリレートとはアクリレートあるいはメタクリレートをそれぞれ意味するものである。

[0020] 以下、本発明の液体薬剤包装体について具体的に説明する。

本発明の液体薬剤包装体は、PVA系樹脂(A)を含有する水溶性フィル

ム同士を貼り合わせてなる包装体と、上記包装体に内包された液体薬剤とを有する液体薬剤包装体であって、図2に示すように、上記水溶性フィルム2の貼り合わせ面に対して垂直方向の断面において、上記貼り合わせ面の界面3から垂直方向に $\pm 10 \mu\text{m}$  (z)、界面3と平行方向に幅 $900 \mu\text{m}$  (y)の範囲内(シール断面部)に、粒子径 $2 \mu\text{m}$ 以上の無機粒子4を20個以上含有するものである。

[0021] ここで、本発明の液体薬剤包装体は、包装体を作製する際、水溶性フィルム同士を水シールして得られるものであり、この水シール用の水として、無機粒子が分散した無機粒子分散水を用いると、飛躍的にシール性が向上するようになったものである。そのため、得られた液体薬剤包装体のシール断面部には、水シールに用いた無機粒子分散水中の無機粒子が存在することから、本発明は無機粒子の個数を規定したものである。

[0022] 上記のように、本発明の液体薬剤包装体は、シール断面部において、粒子径 $2 \mu\text{m}$ 以上の無機粒子を20個以上含有する。シール性向上の点から、更に30個以上、特に40個以上含有することが好ましい。粒子径 $2 \mu\text{m}$ 以上の無機粒子の個数の上限は、通常、400個であり、好ましくは300個以下、更に好ましくは200個以下である。

[0023] シール断面部の無機粒子の個数の測定に際しては下記の通りにて行われる。

[0024] [シール断面部における無機粒子の個数測定方法]

図1の平面図(a)及びその平面図(a)をX方向から見た側面図(b)に示すように、水シールされた水溶性フィルム2を、両側から治具1で挟み固定した後、剃刀を治具上部の水平方向にスライドすることによって、治具1からはみ出ている水溶性フィルム2をカットして、水溶性フィルム2のシール断面部を形成する。そして、図1に示す治具1にて固定されたシール断面部を、デジタルマイクロスコープ(HIROX社製、KH-8700)のステージ上に載せ、その後、デジタルマイクロスコープにより、シール断面部(凹凸面)の表面観察を行う。なお、観察は15型モニタ上倍率:100

0倍の視野で行い、シール断面部に存在する粒子径 $2\mu\text{m}$ 以上の無機粒子の個数を数える。この操作をシール界面の直線距離 $900\mu\text{m}$ になるまで測定を行う。

[0025] また、上記無機粒子としては、特に限定されるものではないが、例えば、シリカ（二酸化ケイ素）、珪藻土、酸化チタン、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化バリウム、酸化ゲルマニウム、酸化スズ、酸化亜鉛等の酸化物系無機化合物や、タルク、クレー、カオリン、雲母、アスベスト、石膏、グラファイト、ガラスバルーン、ガラスビーズ、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸アンモニウム、亜硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、ウイスキー状炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドーソナイト、ドロマイト、チタン酸カリウム、カーボンブラック、ガラス繊維、アルミナ繊維、ボロン繊維、加工鉱物繊維、炭素繊維、炭素中空球、ベントナイト、モンモリロナイト、銅粉、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸亜鉛、硫酸銅、硫酸鉄、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、硫酸アルミニウムカリウム、硝酸アンモニウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸アルミニウム、塩化アンモニウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、リン酸ナトリウム、クロム酸カリウム等があげられる。これらは、単独で、もしくは2種以上併せて用いることができる。

[0026] なかでも、本発明においては、PVA系樹脂（A）との水素結合作用に優れ、水シール性の向上効果が高くなる点から、酸化物系無機化合物、タルクを用いることが好ましく、更に好ましくは酸化チタン、タルク、シリカを用いることが好ましく、特には、シリカを用いることが好ましい。水溶性フィルムの貼り合わせ面に存在するシリカ同士の相互作用により水シール時の接着力が向上するものと推測される。

[0027] 上記のシリカとしては、非晶質の合成シリカがあげられ、例えば、（I）乾式法（四塩化ケイ素、酸素、水素を燃焼して合成）で得られる乾式シリカ、フュームドシリカ、（II）湿式法（ケイ酸ナトリウムに鉱酸を添加して湿式で合成）で得られる沈降シリカ、シリカゲル（多孔質シリカ）、ゾルゲ

ル法で合成したコロイダルシリカ等があげられる。また、これらのシリカ表面にカップリング剤等を修飾したものをを用いてもよい。

本発明においては、水シール性向上の点から、細孔構造による吸水補助作用とPVA系樹脂(A)との補強作用に優れる多孔質シリカを用いることがより好ましい。

[0028] 本発明の液体薬剤包装体の水シール時に用いる無機粒子分散水( $\alpha$ )中の無機粒子としては、平均粒子径が $2\mu\text{m}$ 以上の無機粒子が用いられ、更には、平均粒子径が $4\mu\text{m}$ 以上、特には、 $6\mu\text{m}$ 以上の無機粒子を用いることが好ましい。無機粒子の平均粒子径の上限は、 $10\mu\text{m}$ である。

[0029] なお、上記平均粒子径は、例えば、レーザ回折式粒度分布測定装置等で測定することができる。

[0030] シール性向上は、貼り合わせた水溶性フィルム同士の剥離強度を測定することにより確認することができる。水溶性フィルム同士の剥離強度は、包装体の耐久性の点から、 $140\text{g}/15\text{mm}$ 以上が好ましく、更には $150\text{g}/15\text{mm}$ 以上、特には $160\text{g}/15\text{mm}$ 以上が好ましい。上記水溶性フィルム同士の剥離強度が低すぎると液体薬剤包装後、端面から液漏れが起こる可能性がある。なお、上限は通常 $10000\text{g}/15\text{mm}$ 、好ましくは $5000\text{g}/15\text{mm}$ 、更に好ましくは $2000\text{g}/15\text{mm}$ である。

[0031] <水溶性フィルム>

本発明で用いられる水溶性フィルムは、PVA系樹脂(A)を通常主成分として含有する樹脂組成物を製膜したものである。水溶性フィルムの説明に際し、その製膜材料としての樹脂組成物に含有されているPVA系樹脂(A)についてまず説明する。

ここで主成分とは、全体の過半を示す成分のことをいい、全体が主成分のみからなる場合も含む意味である。なかでも、樹脂組成物中にPVA系樹脂(A)を50重量%以上、特に70重量%以上含有させることがより好ましい。

[0032] <PVA系樹脂(A)>

本発明で用いられるPVA系樹脂(A)としては、未変性PVAや変性PVA系樹脂があげられる。

[0033] これらのPVA系樹脂(A)の平均ケン化度は、80モル%以上であることが好ましく、特に好ましくは82~99.9モル%、更に好ましくは85~98.5モル%、殊に好ましくは90~97モル%である。また、PVA系樹脂(A)として、未変性PVAを用いる場合には、その平均ケン化度は、80モル%以上であることが好ましく、特に好ましくは82~99モル%、更に好ましくは85~90モル%である。そして、PVA系樹脂(A)として、変性PVA系樹脂を用いる場合には、その平均ケン化度は、80モル%以上であることが好ましく、特に好ましくは85~99.9モル%、更に好ましくは90~98モル%である。更に、PVA系樹脂(A)として、アニオン性基変性PVA系樹脂を用いる場合には、その平均ケン化度は、85モル%以上であることが好ましく、特に好ましくは88~99モル%、更に好ましくは90~97モル%である。かかる平均ケン化度が小さすぎると、包装対象である液体薬剤のpHによっては経時的に水溶性フィルムの水への溶解性が低下する傾向がある。なお、平均ケン化度が大きすぎると製膜時の熱履歴により水への溶解性が大きく低下する傾向がある。

[0034] 上記PVA系樹脂(A)の重合度は一般的に水溶液粘度で示すことができ、20℃における4重量%水溶液粘度は、5~50mPa·sであることが好ましく、特に好ましくは13~45mPa·s、更に好ましくは17~40mPa·sである。また、PVA系樹脂(A)として、未変性PVAを用いる場合には、未変性PVAの20℃における4重量%水溶液粘度は、5~50mPa·sであることが好ましく、特に好ましくは13~45mPa·s、更に好ましくは17~40mPa·sである。そして、PVA系樹脂(A)として、変性PVA系樹脂を用いる場合には、変性PVA系樹脂の20℃における4重量%水溶液粘度は、5~50mPa·sであることが好ましく、特に好ましくは13~40mPa·s、更に好ましくは17~30mPa·sである。かかる粘度が小さすぎると、包装材料としての水溶性フィル

ムの機械的強度が低下する傾向があり、一方、大きすぎると製膜時の水溶液粘度が高く生産性が低下する傾向がある。

[0035] なお、上記の平均ケン化度は、J I S K 6 7 2 6 3. 5 に準拠して測定され、4 重量%水溶液粘度は、J I S K 6 7 2 6 3. 1 1. 2 に準じて測定される。

[0036] 本発明で用いる変性PVA系樹脂としては、アニオン性基変性PVA系樹脂、カチオン性基変性PVA系樹脂、ノニオン性基変性PVA系樹脂等があげられる。なかでも、水に対する溶解性の点で、アニオン性基変性PVA系樹脂を用いることが好ましい。アニオン性基の種類としては、例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等があげられるが、耐薬品性及び経時安定性の点で、カルボキシル基、スルホン酸基が好ましく、特にカルボキシル基が好ましい。

[0037] 上記アニオン性基変性PVA系樹脂の変性量は、1～10モル%であることが好ましく、特に好ましくは2～9モル%、更に好ましくは2～8モル%、殊に好ましくは3～7モル%である。かかる変性量が少なすぎると、水に対する溶解性が低下する傾向があり、多すぎるとPVA系樹脂(A)の生産性が低下したり、生分解性が低下したりする傾向があり、また、ブロッキングを引き起こしやすくなる傾向もある。

[0038] 本発明において、上記のPVA系樹脂(A)はそれぞれ単独で用いることもできるし、また、未変性PVA同士を併用すること、変性PVA系樹脂同士を併用すること、未変性PVAと変性PVA系樹脂を併用すること、更に、ケン化度、粘度、変性種、変性量等が異なる2種以上を併用すること等もできる。

なかでも、本発明においては、PVA系樹脂(A)が、溶解性を長く保持できる点で、変性PVA系樹脂を含有することが好ましく、更にはアニオン性基変性PVA系樹脂を含有することが好ましく、特にカルボキシル基変性PVA系樹脂を含有することが好ましい。更に、フィルム強度の点や水シール部分の密着性に優れる点で、アニオン性基変性PVA系樹脂と未変性P

V Aを含有することが好ましく、特にアニオン性基変性P V A系樹脂（A 1）と、互いに粘度の異なる未変性P V A（A 2）及び未変性P V A（A 3）を含有することが好ましい。

[0039] 変性P V A系樹脂の未変性P V Aに対する含有重量割合（変性P V A系樹脂／未変性P V A）については、9 5 / 5 ~ 6 0 / 4 0であることが好ましく、特に好ましくは9 4 / 6 ~ 7 0 / 3 0、更に好ましくは9 3 / 7 ~ 8 0 / 2 0である。かかる含有重量割合が小さすぎると水への溶解性が低下する傾向があり、大きすぎるとシール性が低下する傾向がある。

[0040] また、上記変性P V A系樹脂と未変性P V Aの併用に際しては、未変性P V Aは、特に2 0℃における4重量%水溶液粘度が、5 ~ 5 0 m P a · sであることが好ましく、特に好ましくは8 ~ 4 5 m P a · s、更に好ましくは1 2 ~ 4 0 m P a · s、殊に好ましくは1 5 ~ 3 5 m P a · sである。かかる粘度が小さすぎると、包装材料としての水溶性フィルムの機械的強度が低下する傾向があり、一方、大きすぎると製膜時の水溶液粘度が高く生産性が低下する傾向がある。

[0041] 更に、上記アニオン性基変性P V A系樹脂（A 1）と、粘度の異なる未変性P V A（A 2）及び未変性P V A（A 3）との併用に際しては、上記未変性P V A（A 2）の2 0℃における4重量%水溶液粘度は、通常、2 1 ~ 8 0 m P a · sであることが好ましく、特に好ましくは2 5 ~ 7 0 m P a · s、更に好ましくは3 0 ~ 6 0 m P a · s、殊に好ましくは3 5 ~ 5 0 m P a · sである。一方、未変性P V A（A 3）の2 0℃における4重量%水溶液粘度は、通常、1 ~ 2 0 m P a · sであることが好ましく、特に好ましくは2 ~ 1 8 m P a · s、更に好ましくは3 ~ 1 5 m P a · s、殊に好ましくは4 ~ 1 3 m P a · sである。かかる粘度が小さすぎると、水シール時のシール強度が低下したり、フィルムの機械的強度が低下したりする傾向があり、大きすぎると製膜時の水溶液粘度が高く生産性が低下する傾向がある。

[0042] 上記未変性P V A（A 2）及び未変性P V A（A 3）の平均ケン化度は、通常8 0モル%以上、好ましくは8 2 ~ 9 9モル%、特に好ましくは8 5 ~

90モル%である。かかる平均ケン化度が小さすぎると、包装対象である薬剤のpHによっては経時的に水溶性フィルムの水への溶解性が低下する傾向があり、平均ケン化度が大きすぎると製膜時の熱履歴により水への溶解性が大きく低下する傾向がある。

[0043] また、上記アニオン性基変性PVA系樹脂(A1)と、粘度の異なる未変性PVA(A2)及び未変性PVA(A3)との併用に際しては、上記アニオン性基変性PVA系樹脂(A1)を主成分として未変性PVA(A2)及び未変性PVA(A3)を含有することが好ましい。ここで、主成分とは、全体の過半を占める成分のことをいい、アニオン性基変性PVA系樹脂(A1)の含有量はPVA系樹脂(A)の70重量%以上がより好ましく、80重量%以上含有させることが更に好ましい。

[0044] PVA系樹脂(A)における未変性PVA(A2)の含有量は、アニオン性基変性PVA系樹脂(A1)100重量部に対して、1~20重量部であることが好ましく、特に好ましくは3~15重量部、更に好ましくは5~13重量部、殊に好ましくは6~10重量部である。また、PVA系樹脂(A)における未変性PVA(A3)の含有量は、アニオン性基変性PVA系樹脂(A1)100重量部に対して、0.5~10重量部であることが好ましく、特に好ましくは1~7重量部、更に好ましくは1.5~5重量部、殊に好ましくは2~4重量部である。かかる含有量が少なすぎると水シール強度が低下する傾向があり、含有量が多すぎると水溶性が低下する傾向がある。

[0045] また、未変性PVA(A3)に対する未変性PVA(A2)の含有割合(A2/A3)は、重量比で、通常1/9~9/1、好ましくは5/5~9/1、特に好ましくは6/4~8/2である。未変性PVA(A3)に対して未変性PVA(A2)の含有割合が少なすぎると水シール強度が低下したり、機械的強度が低下したりする傾向があり、多すぎると水溶性が低下する傾向がある。

[0046] 更に、上記アニオン性基変性PVA系樹脂(A1)と、粘度の異なる未変性PVA(A2)及び未変性PVA(A3)との併用に際しては、上記アニ

オン性基変性PVA系樹脂(A1)、未変性PVA(A2)及び未変性PVA(A3)以外の樹脂、例えば、ケン化度、粘度、変性種、変性量等が異なるPVA系樹脂を、本発明の効果を阻害しない範囲内でPVA系樹脂(A)に含有させてもよい。

[0047] 上記PVA系樹脂(A)は、例えば、以下の通り製造される。

[0048] PVA系樹脂(A)としては、未変性PVAや変性PVA系樹脂があげられるが、未変性PVAは、ビニルエステル系化合物を重合して得られるビニルエステル系重合体をケン化することにより製造することができる。

[0049] かかるビニルエステル系化合物としては、例えば、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリル酸ビニル、バーサティック酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル等があげられ、なかでも、酢酸ビニルを用いることが好ましい。上記ビニルエステル系化合物は単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0050] 変性PVA系樹脂は、上記ビニルエステル系化合物と、ビニルエステル系化合物と共重合可能な変性基を有する不飽和単量体とを共重合させた後、ケン化する方法または、未変性PVAを後変性する方法等により製造することができる。

[0051] 本発明においては、上記ビニルエステル系化合物と共重合可能な以下の不飽和単量体を共重合させてもよいが、変性PVA系樹脂を得る場合は、以下の不飽和単量体のうち、変性基を有する不飽和単量体を共重合させる必要がある。不飽和単量体としては、例えば、エチレンやプロピレン、イソブチレン、 $\alpha$ -オクテン、 $\alpha$ -ドデセン、 $\alpha$ -オクタデセン等のオレフィン類、3-ブテン-1-オール、4-ペンテン-1-オール、5-ヘキセン-1-オール等のヒドロキシ基含有 $\alpha$ -オレフィン類及びそのアシル化物等の誘導体、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、ウンデシレン酸等の不飽和酸類、その塩、モノエステル、あるいはジアルキルエステル、ジアセトンアクリルアミド、アクリルアミド、メ

タクリルアミド等のアミド類、エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸等のオレフィンスルホン酸類あるいはその塩等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。なお、上記共重合可能な不飽和単量体の含有割合は、通常、ビニルエステル系化合物と共重合可能な不飽和単量体との合計に対して10モル%以下である。

[0052] また、変性PVA系樹脂として、側鎖に一級水酸基を有するもので、例えば、側鎖の一級水酸基の数が、通常1～5個、好ましくは1～2個、特に好ましくは1個であるものもあげられ、更には、一級水酸基以外にも二級水酸基を有することが好ましい。かかる変性PVA系樹脂としては、例えば、側鎖にヒドロキシアルキル基を有するPVA系樹脂、側鎖に1,2-ジオール構造単位を有するPVA系樹脂等があげられる。側鎖に1,2-ジオール構造単位を有するPVA系樹脂は、例えば、(i)酢酸ビニルと3,4-ジアセトキシ-1-ブテンとの共重合体をケン化する方法、(ii)酢酸ビニルとビニルエチレンカーボネートとの共重合体をケン化及び脱炭酸する方法、(iii)酢酸ビニルと2,2-ジアルキル-4-ビニル-1,3-ジオキサソランとの共重合体をケン化及び脱ケタール化する方法、(iv)酢酸ビニルとグリセリンモノアリルエーテルとの共重合体をケン化する方法、等により製造することができる。

[0053] PVA系樹脂(A)の製造における重合方法としては、例えば、溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法等、公知の重合方法を任意に用いることができるが、通常、メタノール、エタノールあるいはイソプロピルアルコール等の低級アルコールを溶媒とする溶液重合法により行われる。かかる溶液重合法における単量体の仕込み方法としては、変性PVA系樹脂の場合、まず、ビニルエステル系化合物の全量と、例えば前記のカルボキシル基を有する不飽和単量体の一部を仕込み、重合を開始し、残りの不飽和単量体を重合期間中に連続的にまたは分割的に添加する方法、前記のカルボキシル基を有する不飽和単量体を一括仕込みする方法等任意の方法を用いることができる。

[0054] 重合方法に応じて、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系触媒、過酸化

アセチル、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の過酸化触媒等の公知の重合触媒を適宜選択し、配合することができる。また、重合の反応温度は50℃～重合触媒の沸点程度の範囲から選択される。

[0055] ケン化にあたっては、得られた共重合体をアルコールに溶解してケン化触媒の存在下に行なわれる。アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、ブタノール等の炭素数1～5のアルコールがあげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。また、アルコール中の共重合体の濃度は、20～50重量%の範囲から選択される。

[0056] ケン化触媒としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、カリウムメチラート等のアルカリ金属の水酸化物やアルコラートの如きアルカリ触媒を用いることができ、また、酸触媒を用いることも可能である。ケン化触媒の使用量はビニルエステル系化合物に対して1～100ミリモル当量にすることが好ましい。これらのケン化触媒は、単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0057] 本発明においては、PVA系樹脂(A)として、カルボキシル基変性PVA系樹脂を用いることが好ましく、以下、好ましい変性種であるカルボキシル基変性PVA系樹脂について説明する。

[0058] 上記カルボキシル基変性PVA系樹脂は、任意の方法で製造することができ、例えば、(I)カルボキシル基を有する不飽和単量体とビニルエステル系化合物を共重合した後にケン化する方法、(II)カルボキシル基を有するアルコールやアルデヒドあるいはチオール等を連鎖移動剤として共存させてビニルエステル系化合物を重合した後にケン化する方法等があげられる。

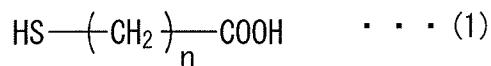
[0059] 上記(I)または(II)の方法におけるビニルエステル系化合物としては、前記のものを用いることができるが、酢酸ビニルを用いることが好ましい。

[0060] 上記(I)の方法におけるカルボキシル基を有する不飽和単量体としては、例えば、エチレン性不飽和ジカルボン酸(マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等)、エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステル(マレイン酸モノア

ルキルエステル、フマル酸モノアルキルエステル、イタコン酸モノアルキルエステル等)、エチレン性不飽和ジカルボン酸ジエステル(マレイン酸ジアルキルエステル、フマル酸ジアルキルエステル、イタコン酸ジアルキルエステル等)〔但し、これらのジエステルは共重合体のケン化時に加水分解によりカルボキシル基に変化することが必要である。〕、エチレン性不飽和カルボン酸無水物(無水マレイン酸、無水イタコン酸等)、あるいはエチレン性不飽和モノカルボン酸((メタ)アクリル酸、クロトン酸等)等の単量体、及びそれらの塩があげられる。なかでも、マレイン酸、マレイン酸モノアルキルエステル、マレイン酸ジアルキルエステル、マレイン酸塩、無水マレイン酸、イタコン酸、イタコン酸モノアルキルエステル、イタコン酸ジアルキルエステル、(メタ)アクリル酸等を用いることが好ましく、特に好ましくは、マレイン酸、マレイン酸モノアルキルエステル、マレイン酸ジアルキルエステル、マレイン酸塩、無水マレイン酸、更に好ましくはマレイン酸モノアルキルエステルである。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0061] 上記(11)の方法においては、特に連鎖移動効果の大きいチオールに由来する化合物が有効であり、例えば、以下の一般式(1)~(3)で表される化合物があげられる。

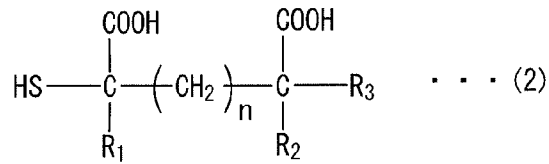
[0062] [化1]



[上記一般式(1)において、nは0~5の整数である。]

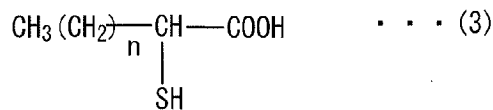
[0063]

[化2]



[上記一般式(2)において、nは0～5の整数である。また、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>はそれぞれ水素原子または低級アルキル基(置換基を含んでもよい)を示す。]

[0064] [化3]



[上記一般式(3)において、nは0～20の整数である。]

[0065] また、上記一般式(1)～(3)で表される化合物の塩もあげられる。具体的には、例えば、メルカプト酢酸塩、2-メルカプトプロピオン酸塩、3-メルカプトプロピオン酸塩、2-メルカプトステアリン酸塩等があげられる。これらの化合物は、単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0066] 上記カルボキシル基変性PVA系樹脂の製造方法としては、上記方法に限らず、例えば、PVA系樹脂(部分ケン化物または完全ケン化物)にジカルボン酸、アルデヒドカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸等の水酸基と反応性のある官能基をもつカルボキシル基含有化合物を後反応させる後変性方法等も実施可能である。

[0067] また、スルホン酸基で変性されたスルホン酸変性PVA系樹脂を用いる場合は、例えば、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等の共重合成分を、ビニルエステル系化合物と共重合した後、ケン化する方法、ビニルスルホン酸もしくはその塩、2-アクリルアミド-2-メチ

ルプロパンスルホン酸もしくはその塩等をPVA系樹脂にマイケル付加させる方法等により製造することができる。

[0068] 一方、上記未変性PVAを後変性する方法としては、未変性PVAをアセト酢酸エステル化、アセタール化、ウレタン化、エーテル化、グラフト化、リン酸エステル化、オキシアルキレン化する方法等があげられる。

[0069] なお、上記カルボキシル基を有する不飽和単量体、ビニルエステル系化合物以外に、その他の一般の単量体を、水溶性を損なわない範囲で含有させて重合を行なってもよく、これらの単量体としては、例えば、エチレン性不飽和カルボン酸のアルキルエステル、飽和カルボン酸のアリルエステル、 $\alpha$ -オレフィン、アルキルビニルエーテル、アルキルアリルエーテル、その他に（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロニトリル、スチレン、塩化ビニル等を用いることができる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0070] このようにしてPVA系樹脂（A）が得られるが、製膜材料としての樹脂組成物には、上記PVA系樹脂（A）に加え、好ましくは可塑剤（B）を含有し、必要に応じて更に、フィラー（C）、界面活性剤（D）、及びその他の成分を含有してもよい。

[0071] 〈可塑剤（B）〉

本発明において、製膜材料としての樹脂組成物として、PVA系樹脂（A）に加え、可塑剤（B）を含有させることが液体薬剤包装体とする場合に水溶性フィルムに柔軟性を持たせる点で好ましい。可塑剤（B）は1種のみを用いても、2種以上を併用してもよいが2種を併用することが包装体とした場合の水溶性フィルム自身の強靱さの点で好ましい。

[0072] かかる可塑剤（B）を2種以上併用する場合は、融点が80℃以上である多価アルコール（b1）（以下、「可塑剤（b1）」と略記することがある。）及び、融点が50℃以下である多価アルコール（b2）（以下、「可塑剤（b2）」と略記することがある。）の2種の可塑剤を用いることが水溶性フィルム製造時や包装体製造時の強靱さ及び液体薬剤用の包装体とした際

の経時的な形状安定性の点で好ましい。

[0073] 上記の融点が80℃以上である多価アルコール(b1)、すなわち可塑剤(b1)としては、糖アルコール、単糖類、多糖類の多くが適用可能であるが、なかでも、例えば、サリチルアルコール(83℃)、カテコール(105℃)、レゾルシノール(110℃)、ヒドロキノン(172℃)、ビスフェノールA(158℃)、ビスフェノールF(162℃)、ネオペンチルグリコール(127℃)等の2価アルコール、フロログルシノール(218℃)等の3価アルコール、エリスリトール(121℃)、トレイトール(88℃)、ペンタエリスリトール(260℃)等の4価アルコール、キシリトール(92℃)、アラビトール(103℃)、フシトール(153℃)、グルコース(146℃)、フルクトース(104℃)等の5価アルコール、マンニトール(166℃)、ソルビトール(95℃)、イノシトール(225℃)等の6価アルコール、ラクチトール(146℃)、スクロース(186℃)、トレハロース(97℃)等の8価アルコール、マルチトール(145℃)等の9価以上のアルコールがあげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。なお、上記( )内は、各化合物の融点を示す。

上記の可塑剤(b1)の中でも、水溶性フィルムの引張強度の点で融点が85℃以上、特には90℃以上のものが好ましい。なお、融点の上限は通常300℃、特には200℃が好ましい。

[0074] 更に、本発明では、可塑剤(b1)の中でも、1分子中の水酸基の数が4個以上であることがPVA系樹脂(A)との相溶性の点で好ましく、特に好ましくは5~10個、更に好ましくは6~8個であり、具体的には、ソルビトール、スクロース、トレハロースが好適なものとしてあげられる。

[0075] また、本発明においては、可塑剤(b1)として、水溶性フィルムの強靱さの点で、分子量が150以上であることが好ましく、特に好ましくは160~500、更に好ましくは180~400であり、具体的には、ソルビトール、スクロースが好適なものとしてあげられる。

[0076] 一方、融点が50℃以下である多価アルコール（b2）、すなわち可塑剤（b2）としては、脂肪族系アルコールの多くが適用可能であり、例えば、好ましくはエチレングリコール（−13℃）、ジエチレングリコール（−11℃）、トリエチレングリコール（−7℃）、プロピレングリコール（−59℃）、テトラエチレングリコール（−5.6℃）、1,3-プロパンジオール（−27℃）、1,4-ブタンジオール（20℃）、1,6-ヘキサンジオール（40℃）、トリプロピレングリコール、分子量2000以下のポリエチレングリコール等の2価アルコール、グリセリン（18℃）、ジグリセリン、トリエタノールアミン（21℃）等の3価以上のアルコールがあげられる。そして、水溶性フィルムの柔軟性の点で融点が30℃以下であることが好ましく、特に20℃以下が好ましい。なお、融点の下限は通常−80℃であり、好ましくは−10℃、特に好ましくは0℃である。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。なお、上記（ ）内は、各化合物の融点を示す。

[0077] 更に、本発明では、可塑剤（b2）の中でも、1分子中の水酸基の数が4個以下であることが好ましく、特に3個以下であることが室温（25℃）近傍での柔軟性を制御しやすい点で好ましく、具体的には、グリセリンが好適である。

[0078] また、本発明においては、可塑剤（b2）として、柔軟性を制御しやすい点で、分子量が100以下であることが好ましく、特に好ましくは50~100、更に好ましくは60~95であり、具体的には、グリセリンが好適である。

[0079] 本発明においては、上記の可塑剤（b1）や（b2）以外の可塑剤（b3）を、本発明の効果を阻害しない範囲で併用することもできる。かかる可塑剤（b3）としては、例えば、トリメチロールプロパン（58℃）、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノール、カルビトール、ポリプロピレングリコール等のアルコール類、ジブチルエーテル等のエーテル類、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、ソルビン酸、

クエン酸、アジピン酸等のカルボン酸類、シクロヘキサノン等のケトン類、モノエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、イミダゾール化合物等のアミン類、アラニン、グリシン、アスパラギン酸、グルタミン酸、ヒスチジン、リシン、システイン等のアミノ酸類等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0080] 本発明では、可塑剤 (B) の含有量は、PVA系樹脂 (A) 100重量部に対して、20重量部以上であることが好ましく、特に好ましくは25~70重量部、更に好ましくは30~60重量部、殊に好ましくは35~50重量部である。かかる可塑剤 (B) の含有量が少なすぎると液体薬剤等の液体を包装して包装体とした場合に経時で水溶性フィルムの強靱さが損なわれる傾向がある。なお、多すぎると機械的強度が低下する傾向にある。

[0081] また、上記の可塑剤 (b1) と可塑剤 (b2) について、可塑剤 (b2) に対する可塑剤 (b1) の含有重量割合 ( $b1/b2$ ) が0.1~5であることが好ましく、特に好ましくは0.35~4.5、更に好ましくは0.4~4、殊に好ましくは0.5~3.5、最も好ましくは0.7~3である。含有重量割合が小さすぎると水溶性フィルムが柔らかくなりすぎる傾向があり、低温でのシール強度が低下する傾向があり、ブロッキングが生じやすくなる傾向があり、大きすぎると水溶性フィルムが硬くなりすぎる傾向があり、低湿環境下でもろくなる傾向がある。

[0082] また、上記の可塑剤 (b1) と可塑剤 (b2) の含有量としては、PVA系樹脂 (A) 100重量部に対して、可塑剤 (b1) が5~40重量部であることが好ましく、特に好ましくは8~30重量部、更に好ましくは10~25重量部であり、可塑剤 (b2) が5~40重量部であることが好ましく、特に好ましくは10~35重量部、更に好ましくは15~30重量部であることが好ましい。

かかる可塑剤 (b1) が少なすぎると水溶性フィルムが柔らかくなりすぎて、ブロッキングが生じやすくなる傾向があり、多すぎると水溶性フィルムが硬くなりすぎて、低湿環境下でもろくなる傾向がある。また、可塑剤 (b

2) が少なすぎると水溶性フィルムが硬くなりすぎる傾向があり、低湿環境下でもろくなる傾向があり、多すぎると水溶性フィルムが柔らかくなりすぎて、ブロッキングが生じやすくなる傾向がある。

[0083] 更に、可塑剤 (B) 全体に対して、可塑剤 (b 1) 及び可塑剤 (b 2) の合計量が70重量%以上であることが好ましく、より好ましくは80重量%以上、特に好ましくは87重量%以上、更に好ましくは90重量%以上、殊に好ましくは95重量%以上であり、最も好ましくは可塑剤 (B) 全体が上記可塑剤 (b 1) 及び可塑剤 (b 2) のみからなる場合である。かかる可塑剤 (b 1) と (b 2) の合計量が少なすぎると機械的強度が低下する傾向がある。

[0084] 〈フィラー (C) 〉

本発明において、製膜材料としての樹脂組成物として、フィラー (C) を含有させることが耐ブロッキング性の点から好ましい。かかるフィラー (C) は、具体例としては、無機フィラーや有機フィラーがあげられ、なかでも、有機フィラーが好ましい。また、平均粒子径としては、0.1~50 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、特に好ましくは0.5~40 $\mu\text{m}$ である。なお、上記平均粒子径は、例えば、レーザ回折式粒度分布測定装置等で測定することができる。

[0085] かかる無機フィラーとしては、その平均粒子径が1~10 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、かかる平均粒子径が小さすぎると水溶性フィルムの水中への分散性の効果が少ない傾向があり、大きすぎると水溶性フィルムが成形加工で引き伸ばされた際にピンホールとなったり、外観が低下する傾向がある。

[0086] 無機フィラーの具体例としては、例えば、タルク、クレイ、二酸化ケイ素 (シリカ)、ケイ藻土、カオリン、雲母、アスベスト、石膏、グラファイト、ガラスバルーン、ガラスビーズ、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸アンモニウム、亜硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、ウィスカー状炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドーソナイト、ドロマイト、チタン酸カリウム、カーボンブラック、ガラス繊維、アルミナ繊維、ボロン繊維、加工鋳物繊維

、炭素繊維、炭素中空球、ベントナイト、モンモリロナイト、銅粉、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸亜鉛、硫酸銅、硫酸鉄、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、硫酸アルミニウムカリウム、硝酸アンモニウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸アルミニウム、塩化アンモニウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、リン酸ナトリウム、クロム酸カリウム等があげられ、なかでも、シリカが好ましい。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0087] 無機フィラーを用いる場合には、水シール用の無機粒子分散水 ( $\alpha$ ) に用いる無機粒子と同様であっても異なってもよいが、好ましくは、同じであるほうがよく、好適にはシリカが用いられる。

[0088] 有機フィラーとしては、その平均粒子径が0.5~50  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、特に好ましくは1~40  $\mu\text{m}$ 、更に好ましくは2~30  $\mu\text{m}$ 、殊に好ましくは3~25  $\mu\text{m}$ である。かかる平均粒子径が小さすぎるとコストが高くなる傾向があり、大きすぎると水溶性フィルムが成形加工で引き伸ばされた際にピンホールとなる傾向がある。

[0089] かかる有機フィラーとしては、例えば、澱粉、メラミン系樹脂、ポリメチル(メタ)アクリレート系樹脂、ポリスチレン系樹脂の他、ポリ乳酸等の生分解性樹脂等があげられる。有機フィラーとして、特にポリメチル(メタ)アクリレート系樹脂、ポリスチレン系樹脂、澱粉等の生分解性樹脂が好適に用いられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0090] 上記の澱粉としては、例えば、生澱粉(トウモロコシ澱粉、馬鈴薯澱粉、甘藷澱粉、コムギ澱粉、キッサバ澱粉、サゴ澱粉、タピオカ澱粉、モロコシ澱粉、コメ澱粉、マメ澱粉、クズ澱粉、ワラビ澱粉、ハス澱粉、ヒシ澱粉等)、物理的変性澱粉( $\alpha$ -澱粉、分別アミロース、湿熱処理澱粉等)、酵素変性澱粉(加水分解デキストリン、酵素分解デキストリン、アミロース等)、化学分解変性澱粉(酸処理澱粉、次亜塩素酸酸化澱粉、ジアルデヒド澱粉等)、化学変性澱粉誘導体(エステル化澱粉、エーテル化澱粉、カチオン化

澱粉、架橋澱粉等)等があげられる。なかでも、入手の容易さや経済性の点から、生澱粉、とりわけトウモロコシ澱粉、コメ澱粉を用いることが好ましい。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0091] 上記フィラー (C) の含有量については、PVA系樹脂 (A) 100重量部に対して1~30重量部であることが好ましく、特に好ましくは2~25重量部、更に好ましくは2.5~20重量部である。かかる含有量が少なすぎると耐ブロッキング性が低下する傾向があり、多すぎると水溶性フィルムが成形加工で引き伸ばされた際にピンホールとなる傾向がある。

[0092] 〈界面活性剤 (D) 〉

製膜材料としての樹脂組成物には、水溶性フィルム製造時のキャスト面からの剥離性改善の目的で、界面活性剤 (D) を含有させることが好ましい。

界面活性剤 (D) としては、通常、ノニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤があげられる。ノニオン界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルノニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアシルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸エステルモノエタノールアミン塩、ポリオキシエチレンラウリルアミノエーテル、ポリオキシエチレンステアリルアミノエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアミノエーテル等があげられる。なかでも、製造安定性の点でポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸エステルモノエタノールアミン塩、ポリオキシエチレンラウリルアミノエーテルが好適である。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0093] かかる界面活性剤 (D) の含有量については、PVA系樹脂 (A) 100重量部に対して0.01~3重量部であることが好ましく、特に好ましくは0.1~2.5重量部、更に好ましくは0.5~2重量部である。かかる含

有量が少なすぎると製膜装置のキャスト面と製膜した水溶性フィルムとの剥離性が低下して生産性が低下する傾向があり、多すぎると水溶性フィルムを包装体とする場合に実施するシール時の接着強度が低下する等の不都合を生じる傾向がある。

[0094] なお、本発明においては、発明の目的を阻害しない範囲で、更に他の水溶性高分子（例えば、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、デキストリン、キトサン、キチン、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等）や、香料、防錆剤、着色剤、増量剤、消泡剤、紫外線吸収剤、流動パラフィン類、蛍光増白剤、苦味成分（例えば、安息香酸デナトニウム等）等を含むことも可能である。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0095] また、本発明においては、黄変抑制の点で酸化防止剤を配合することが好ましい。かかる酸化防止剤としては、例えば、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸カルシウム、亜硫酸アンモニウム等の亜硫酸塩、酒石酸、アスコルビン酸、チオ硫酸ナトリウム、カテコール、ロンガリット等があげられ、なかでも、亜硫酸塩、特に亜硫酸ナトリウムが好ましい。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。かかる配合量はPVA系樹脂（A）100重量部に対して0.1～10重量部であること好ましく、特に好ましくは0.2～5重量部、更に好ましくは0.3～3重量部である。

[0096] 本発明に用いる水溶性フィルムは、例えば、つぎのようにして得ることができる。すなわち、上記PVA系樹脂（A）及び可塑剤（B）、必要に応じて更に、フィラー（C）及び界面活性剤（D）等を含む樹脂組成物を、水を用いて溶解または分散して製膜原料とする。そして、この製膜原料を製膜することにより、目的とする水溶性フィルムを得る。かかる製膜の方法としては、例えば、溶融押出法や流延法等の方法を採用することができ、膜厚の精度の点で流延法が好ましい。

[0097] 上記流延法による製膜は、例えば、以下のようにして行われる。まず、P

V A系樹脂（A）（粉末）に水を加えてP V A系樹脂水溶液とし、更に可塑剤（B）及び必要に応じてフィラー（C）、界面活性剤（D）等の配合物を加え、樹脂組成物の水分散液または水溶液を得る。あるいは、P V A系樹脂（A）、更に可塑剤（B）及び各種配合物を含有した樹脂組成物に水を加えて樹脂組成物の水分散液または水溶液を得る。

[0098] かかる樹脂組成物の水分散液または水溶液の固形分濃度は、10～50重量%であることが好ましく、特に好ましくは15～40重量%、更に好ましくは20～35重量%である。かかる濃度が低すぎると水溶性フィルムの生産性が低下する傾向があり、高すぎると粘度が高くなりすぎ、ドーブの脱泡に時間を要したり、水溶性フィルム製膜時にダイラインが発生したりする傾向がある。更に、エンドレスベルトやドラムロールの金属表面の温度が低すぎると乾燥に時間がかかる傾向があり、高すぎると製膜時に発泡する傾向がある。

[0099] 上記樹脂組成物の溶解方法としては、通常、常温溶解、高温溶解、加圧溶解等が採用され、なかでも、未溶解物が少なく、生産性に優れる点から高温溶解、加圧溶解が好ましい。溶解温度は、高温溶解の場合、通常80～100℃、好ましくは90～100℃であり、加圧溶解の場合、通常80～130℃、好ましくは90～120℃である。溶解時間としては、通常1～20時間、好ましくは2～15時間、特に好ましくは3～10時間である。溶解時間が短すぎると未溶解物が残る傾向にあり、長すぎると生産性が低下する傾向にある。

[0100] また、溶解工程において、攪拌翼としては、例えば、パドル、フルゾーン、マックスブレンド、ツイスター、アンカー、リボン、プロペラ等があげられる。

更に、溶解した後、得られたP V A系樹脂水溶液に対して脱泡処理が行われるが、かかる脱泡方法としては、例えば、静置脱泡、真空脱泡、二軸押出脱泡等があげられる。なかでも、静置脱泡、二軸押出脱泡が好ましい。

静置脱泡の温度としては、通常50～100℃、好ましくは70～95℃

であり、脱泡時間は、通常2～30時間、好ましくは5～20時間である。

[0101] 上記水分散液または水溶液からなる製膜原料を、T-ダイ等のスリットを通過させ、エンドレスベルトやドラムロールの金属表面やポリエチレンテレフタレートフィルム等のプラスチック基材表面等のキャスト面に流延、乾燥し、必要に応じて更に熱処理して水溶性フィルムを得ることができる。

例えば、下記の製膜条件にて行うことができる。

[0102] 樹脂組成物の水分散液または水溶液における吐出部の温度は、60～98℃であることが好ましく、特に好ましくは70～95℃である。かかる温度が低すぎると乾燥時間が長くなり生産性が低下する傾向があり、高すぎると発泡等が生じる傾向がある。

[0103] 製膜に際して、製膜速度は3～80m/分であることが好ましく、特に好ましくは5～60m/分、更に好ましくは8～50m/分である。

また、熱処理においては、熱ロールにて行うこともできるが、その他、フローティングや遠赤外線処理等もあげられる。とりわけ、熱ロールにて行うことが生産性の点で好ましい。熱処理温度としては、50～150℃であることが好ましく、特に好ましくは70～130℃であり、熱処理時間としては、1～60秒間であることが好ましく、特に好ましくは3～50秒間、更に好ましくは5～40秒間である。

[0104] また、アプリケーターを用いて、樹脂組成物の水分散液または水溶液をポリエチレンテレフタレートフィルムやポリエチレンフィルム等のプラスチック基材あるいは金属基材上にキャストして、乾燥させて水溶性フィルムを得ることもできる。

[0105] 本発明において、上記製膜は、例えば、10～35℃、特に15～30℃の環境下にて行うことが好ましい。なお、湿度については、通常70%RH以下である。

[0106] かくして得られた水溶性フィルムの厚みとしては、用途等により適宜選択されるものであるが、好ましくは10～120μm、更には30～110μm、特に45～100μmであることが好ましい。かかる厚みが薄すぎる

と水溶性フィルムの機械的強度が低下する傾向があり、厚すぎると水への溶解速度が遅くなる傾向があり、製膜効率も低下する傾向がある。

[0107] 水溶性フィルムの幅としては、用途等により適宜選択されるものであるが、好ましくは300～5000mm、更には500～4000mm、特に800～3000mmであることが好ましい。かかる幅が狭すぎると生産効率が低下する傾向があり、広すぎると弛みや膜厚の制御が困難になる傾向がある。

[0108] 水溶性フィルムの長さとしては、用途等により適宜選択されるものであるが、好ましくは500～20000m、更には800～15000m、特に1000～10000mであることが好ましい。かかる長さが短すぎるとフィルムの切り替えに手間を要する傾向があり、長すぎると巻き締まりによる外観不良や重量が重くなりすぎる傾向がある。

[0109] また、該水溶性フィルムの表面はプレーンであってもよいが、耐ブロッキング性、加工時の滑り性、製品同士の密着性軽減、及び外観の点から、水溶性フィルムの片面或いは両面にエンボス模様や微細凹凸模様、特殊彫刻柄等の凹凸加工を施しておくことも好ましい。

かかる凹凸加工に際しては、加工温度は、通常60～150℃であり、好ましくは80～140℃である。加工圧力は、通常2～8MPa、好ましくは3～7MPaである。加工時間は、上記加工圧力、製膜速度にもよるが、通常0.01～5秒間であり、好ましくは0.1～3秒間である。

また、必要に応じて、凹凸加工処理の後に、熱による水溶性フィルムの意図しない延伸を防止するために、冷却処理を施してもよい。

[0110] また、本発明においては、得られた水溶性フィルムの含水率は、機械的強度やシール性の点で3～15重量%であることが好ましく、特に好ましくは5～14重量%、更に好ましくは6～13重量%である。かかる含水率が低すぎると水溶性フィルムが硬くなりすぎる傾向があり、高すぎるとブロッキングが生じやすくなる傾向がある。かかる含水率に調整するに際しては、乾燥条件や調湿条件を適宜設定することにより達成することができる。

なお、上記含水率は、J I S K 6 7 2 6 3. 4に準拠して測定され、得られた揮発分の値を含水率とする。

[0111] 得られた水溶性フィルムは、各種の包装用途等に有用であり、なかでも、液体薬剤等のユニット包装用途に有用である。

[0112] <液体薬剤包装体>

本発明の液体薬剤包装体は、水溶性フィルムからなる包装体内に液体薬剤が内包されてなるものである。そして、運搬や保存の際には液体薬剤を内包した形状を保持し、使用時（洗濯時等）には、水溶性フィルムからなる包装体が水と接触して溶解し、内包されている液体薬剤が水中に流出し拡散して対象物に薬剤が接触して薬効を発揮するようになっている。

[0113] 上記液体薬剤包装体の大きさは、通常長さ10～50mm、好ましくは20～40mmである。また、水溶性フィルムからなる包装体のフィルムの厚みは、通常10～120 $\mu$ m、好ましくは30～110 $\mu$ m、特に好ましくは45～100 $\mu$ mである。内包される液体薬剤の量は、通常5～50mL、好ましくは10～40mLである。

[0114] <内包される液体薬剤>

水溶性フィルムからなる包装体内に内包される液体薬剤としては、特に制限はなく、アルカリ性、中性、酸性のいずれであってもよいが、水溶性フィルムの水溶性の点から、水に溶解または分散させた時のpH値が6～12であることが好ましく、特に7～11が好ましい。

[0115] また、液体薬剤の水分量としては、水溶性フィルムの水溶性の点から、15重量%以下であることが好ましく、特に好ましくは0.1～10重量%、更に好ましくは0.1～7重量%である。

[0116] なお、上記pH値は、J I S K 3 3 6 2 8. 3に準拠して測定される。また、水分量は、J I S K 3 3 6 2 7. 2 1. 3に準じて測定される。

[0117] 液体薬剤は、流動性で、容器に合わせて形を変える液状の薬剤であれば、その粘度は特に限定されないが、好ましくは10～200mPa $\cdot$ sである

。なお、かかる液体薬剤の粘度は、常温下におけるB型回転粘度計にて測定される。

[0118] 上記液体薬剤としては、衣料等の洗濯や食器等の洗浄等、各種の洗浄や殺菌、表面仕上げ等に用いられる液状の薬剤があげられる。具体的には、例えば、液体洗剤、柔軟仕上げ剤、芳香仕上げ剤、漂白・殺菌剤等があげられ、なかでも、液体洗剤に用いることが好ましい。

[0119] <液体薬剤包装体の製造方法>

本発明の液体薬剤包装体の製造方法としては、公知の製造方法を用いることができ、例えば、水溶性フィルムを容器状にする工程と、その容器状の水溶性フィルムに液体薬剤を充填する工程と、水溶性フィルムを貼り合わせて圧着するシール工程とを備える方法で製造することができる。

[0120] 具体的には、水溶性フィルムを、多数の凹部が並ぶ型上に載置し、型を高温（例えば50～60℃）に加熱して水溶性フィルムを軟化させる。そして、真空成形により水溶性フィルムを各凹部に沿わせて凹凸状に成形した後、上記水溶性フィルムの各凹部内に、所定量ずつ計量された液体薬剤を充填し、その上に、もう一枚の水溶性フィルムを重ねる。そして、各凹部の開口をシールすることにより、液体薬剤が所定量ずつ密封された中間成形品を得る。そして、この中間成形品を脱型し、個別に裁断することにより、ユニット包装タイプの液体薬剤包装体を得ることができる。

[0121] 本発明においては、上記水溶性フィルムを貼り合わせて圧着するシール工程において、水溶性フィルム同士を無機粒子分散水（ $\alpha$ ）を介して圧着（水シール）するシール工程を備える方法で製造することが好ましい。

[0122] 本発明の液体薬剤包装体は、特に上記シール工程を備えることによって、水シール部分の密着性が高くシール性に優れるものであり、液漏れ等もない良好な液体薬剤包装体を得ることができる。

[0123] 水溶性フィルムを貼り合わせて圧着するシール工程として具体的には、少なくとも一方の水溶性フィルムの貼り合わせ面に、平均粒子径2  $\mu$ m以上の無機粒子を0.1～50重量%含有する無機粒子分散水（ $\alpha$ ）を塗布した後

に、貼り合わせることが好ましい。

[0124] 上記無機粒子分散水 ( $\alpha$ ) としては、上記無機粒子を 0.1~50 重量% 含有することが好ましく、更には 0.5~30 重量%、特には 1~20 重量%、殊には 3~15 重量% 含有することがシール性の点から好ましい。かかる含有量が少なすぎると水シール強度が低下する傾向があり、多すぎるとシール端面に無機粒子が多すぎてクラックが生じる傾向がある。

[0125] 上記シール工程においては、少なくとも一方の水溶性フィルムの貼り合わせ面に、無機粒子分散水 ( $\alpha$ ) を塗布し、0.01~10 MPa の圧力をかけ、貼り合わせることが好ましい。

[0126] また、上記無機粒子分散水 ( $\alpha$ ) の塗布においては、上記無機粒子分散水 ( $\alpha$ ) を、水溶性フィルムの貼り合わせ面に、0.5~50 g/cm<sup>2</sup> 塗工することがシール性の点から好ましく、更に好ましくは 1~40 g/cm<sup>2</sup>、特には 1.5~20 g/cm<sup>2</sup> 塗工することが好ましい。かかる塗工量が少なすぎると水シール強度が低下する傾向があり、多すぎると塗布面が水によって破れる傾向がある。

[0127] 液体薬剤包装体の製造には包装体製造装置を用いることが好ましく、具体的には、まず、装置の下部にある金型の上に、水溶性フィルム（ボトムフィルム）を固定し、装置の上部にも水溶性フィルム（トップフィルム）を固定する。その後、ボトムフィルムを、例えば、1~20 秒間、50~120℃ の熱風を発生させるドライヤーで加熱し、ボトムフィルムを金型に真空成形する。その成形されたボトムフィルムに液体薬剤を充填する。そして、トップフィルムに無機粒子分散水 ( $\alpha$ ) を塗布し、トップフィルムとボトムフィルムとを圧着することにより、本発明の液体薬剤包装体が得られる。

[0128] このようにして、水溶性フィルムからなる包装体内に液体薬剤が内包された、本発明の液体薬剤包装体が得られる。

## 実施例

[0129] 以下、実施例をあげて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

なお、例中「部」、「%」とあるのは、重量基準を意味する。

[0130] 実施例に先立って、下記のカルボキシル基変性PVA並びに20℃における4%水溶液粘度の異なる未変性PVA2種類を用意し、これらを用いて、水溶性フィルムの作製を行い、実施例及び比較例のために準備した。

[0131] ・カルボキシル基変性PVA(A1-1)：20℃における4%水溶液粘度22mPa・s、平均ケン化度94モル%、マレイン酸モノメチルエステルによる変性量2.0モル%

・未変性PVA(A2-1)：20℃における4%水溶液粘度40mPa・s、平均ケン化度88モル%

・未変性PVA(A3-1)：20℃における4%水溶液粘度5mPa・s、平均ケン化度88モル%

[0132] [水溶性フィルムの作製]

PVA系樹脂(A)として、カルボキシル基変性PVA(A1-1)を90部、未変性PVA(A2-1)を8部、未変性PVA(A3-1)を2部、可塑剤(B)として、ソルビトール(b1)を20部、グリセリン(b2)を20部、フィラー(C)として、澱粉(平均粒子径20 $\mu$ m)を8部、界面活性剤(D)として、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸エステルモノエタノールアミン塩を1.4部及び水を混合して、溶解処理をし、澱粉が分散したPVA水溶液(固形分濃度25%)を得た。

得られたPVA水溶液を80℃にて脱泡し、40℃まで冷やした。そのPVA水溶液をポリエチレンテレフタレートフィルム上に流延し、3mの乾燥室(105℃)の中を0.35m/分の速度で通過させ乾燥し、厚み89 $\mu$ mのPVA系水溶性フィルム(含水率5%)を得た。

[0133] <実施例1>

(測定試験片の調製)

上記で得られたPVA系水溶性フィルムを23℃、40%RHに24時間調湿を行った後、フィルムの幅方向における中央部から、一辺がMD方向(流れ方向)と平行となるように50mm×50mmの正形状にPVA系水

溶性フィルムを切り出し、PVA系水溶性フィルム（1）とした。また、フィルムの幅方向における中央部から、MD方向（流れ方向）と平行な一辺が70mm、TD方向（幅方向）と平行な一辺が15mmの長方形となるようにPVA系水溶性フィルムを切り出し、PVA系水溶性フィルム（2）とした。

[0134] 30cm角のガラス板上に、上記PVA系水溶性フィルム（1）のキャスト面を上側にして載せ、無機粒子としてシリカ粒子（富士サイリシア社製、平均粒子径8 $\mu$ m）を9%濃度で分散させたシリカ粒子分散水（以下「分散水」と略すことがある）を十分に含ませた綿棒（ジャストネオ社製抗菌綿棒）で、PVA系水溶性フィルム（1）に、分散水を直径1cmの円形に1g/cm<sup>2</sup>の塗工量で塗布した。その後、もう1枚の上記PVA系水溶性フィルム（2）のキャスト面側を、分散水を塗布してから5秒後のPVA系水溶性フィルム（1）の上に載せ、85gの重りをゆっくりのせてPVA系水溶性フィルム2枚を水シール（接着）した。

[0135] <実施例2>

実施例1において、使用するシリカ粒子分散水を5%濃度に変更した以外は同様に行い、水シールしたPVA系水溶性フィルムを作製した。

[0136] <実施例3>

実施例1において使用するシリカ粒子分散水を1%濃度に変更した以外は同様に行い、水シールしたPVA系水溶性フィルムを作製した。

[0137] <比較例1>

実施例1において、使用するシリカ粒子分散水を蒸留水に変更した以外は同様に行い、水シールしたPVA系水溶性フィルムを作製した。

[0138] 上記水シールしたPVA系水溶性フィルムについて、それぞれ以下の通り測定を行った。その結果を後記の表1に示した。

[0139] [シール断面部における無機粒子の個数測定方法]

図1（（a）：平面図、（b）：側面図）のように、水シールしたPVA系水溶性フィルム2を、両側から治具1で挟み固定した後、剃刀（フェザー

安全剃刀社製、099001)を治具上部の水平方向にスライドすることによって、治具1からはみ出している水溶性フィルム2をカットして、水溶性フィルム2のシール断面部を形成した。

[0140] 上記シール断面部における無機粒子の個数を、デジタルマイクロスコープ(HIROX社製、KH-8700)で測定した。

図1に示す治具1にて固定されたシール断面部をステージ上に載せ、デジタルマイクロスコープにより、シール断面部(凹凸面)の表面を観察し、シール界面の直線距離900 $\mu$ m幅の範囲で、水溶性フィルム2の貼り合わせ面の界面から垂直方向に $\pm 10\mu$ mの範囲に存在する粒子径2 $\mu$ m以上の無機粒子の個数を数え測定した。なお、無機粒子の個数の測定は15型モニタ上倍率:1000倍の視野で行った。結果を表1に示す。

[0141] [水シール部分の剥離強度測定]

水シールしたPVA系水溶性フィルムを10秒間放置した後、下部のPVA系水溶性フィルム(1)を基板ガラスに固定し、上部のPVA系水溶性フィルム(2)の端面に、ばねばかりを取り付け、上方に2mm/秒の速さで引っ張ることで、剥離強度(g/15mm)を測定した。水シール部分の剥離強度が大きいほど、シール部分の密着性が高く、水シール性に優れる。なお、測定は、23 $^{\circ}$ C、40%RH環境下で行った。結果を表1に示す。

[0142] [表1]

	無機粒子 の個数	剥離強度(g/15mm) 5秒*
実施例1	96個	170
実施例2	92個	160
実施例3	51個	150
比較例1	0個	130

※水塗布後から水シールするまでの時間

[0143] 上記実施例1～3においては、PVA系水溶性フィルムを貼り合わせたシ

ール断面部において粒子径  $2 \mu\text{m}$  以上の無機粒子を 20 個以上含有することから、水シール部分の剥離強度が高く、そのため液体薬剤を包装して包装体とした状態であっても、液体の液漏れの心配もないものであることが分かった。これに対して、PVA系水溶性フィルムを貼り合わせたシール断面部において粒子径  $2 \mu\text{m}$  以上の無機粒子を 20 個以上含有しない比較例 1 は、水シール部分の剥離強度が低いため液漏れの懸念が残るものであり、実施例品の方が良好な液体薬剤包装体を形成できるものであることが分かった。

また、実施例 1 で用いた PVA系水溶性フィルムと分散水を用いた水シールにより、液体薬剤を包装して包装体を作製すると、液漏れの心配のない包装体を得ることができる。

[0144] 更に、実施例 1 及び比較例 1 について、上記測定試験片の調製において、PVA系水溶性フィルム (1) を分散水で濡らしてから PVA系水溶性フィルム (2) のキャスト面側を乗せるまでの時間を 5 秒後から 10 秒後に変更した以外は同様にして、PVA系水溶性フィルム 2 枚を水シールし、水シール部分の剥離強度を測定した。結果を表 2 に示す。

[0145] [表2]

	無機粒子 の個数	剥離強度 (g/15mm) 10秒※
実施例1	96個	150
比較例1	0個	100

※水塗布後から水シールするまでの時間

[0146] 上記表 2 の結果より、PVA系水溶性フィルムを貼り合わせたシール断面部において粒子径  $2 \mu\text{m}$  以上の無機粒子を 20 個以上含有する実施例 1 においては、分散水塗布後から水シールするまでの時間が長くなっても水シール部分の剥離強度が高く、水塗布後から水シールするまでの経時の影響が少なく、高いシール性を維持できる液体薬剤包装体を得ることができることがわかる。

[0147] 上記実施例においては、本発明における具体的な形態について示したが、上記実施例は単なる例示にすぎず、限定的に解釈されるものではない。当業者に明らかな様々な変形は、本発明の範囲内であることが企図されている。

### 産業上の利用可能性

[0148] 本発明の液体薬剤包装体は、各種の包装用途に用いることができ、薬剤等、とりわけ液体洗剤のユニット包装用途に有用である。

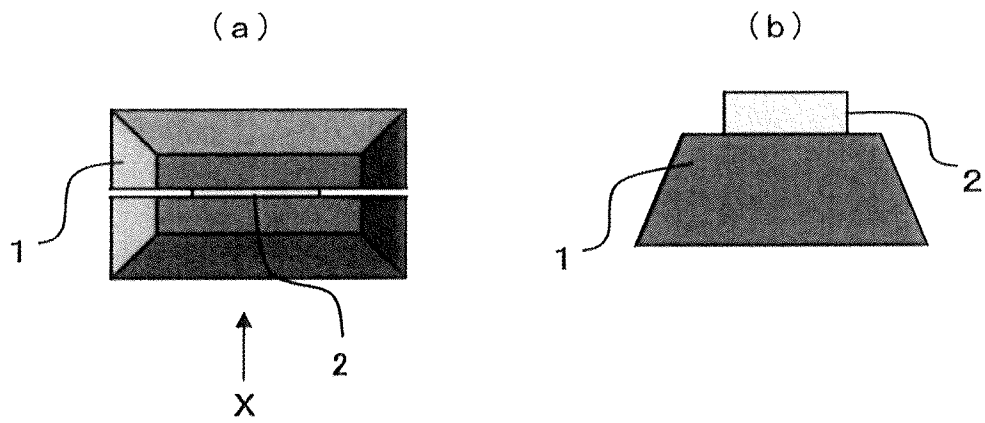
### 符号の説明

- [0149] 1 治具  
2 水溶性フィルム  
3 界面  
4 無機粒子  
y シール界面の直線距離  $900 \mu\text{m}$   
z シール界面から垂直方向距離  $\pm 10 \mu\text{m}$

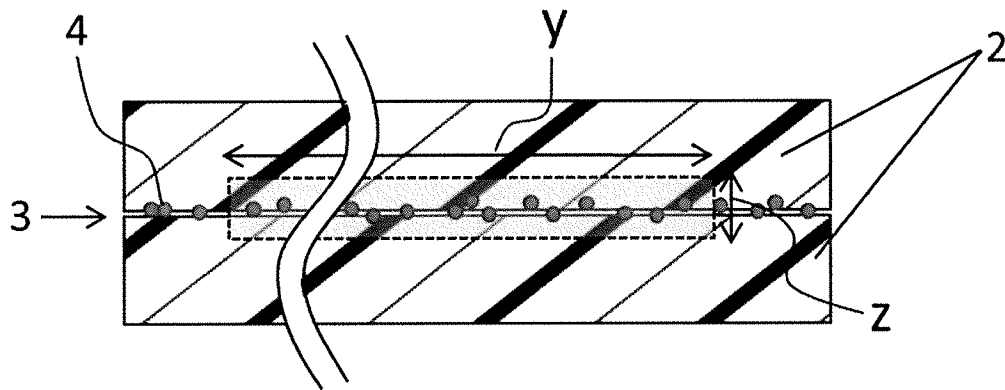
## 請求の範囲

- [請求項1]           ポリビニルアルコール系樹脂（A）を含有する水溶性フィルムを貼り合わせてなる包装体と、上記包装体に内包された液体薬剤とを含有する液体薬剤包装体であって、
- 上記水溶性フィルムの貼り合わせ面に対して垂直方向の断面において、上記貼り合わせ面の界面から垂直方向に $\pm 10 \mu\text{m}$ 、幅 $900 \mu\text{m}$ の範囲内に、粒子径 $2 \mu\text{m}$ 以上の無機粒子を20個以上含有することを特徴とする液体薬剤包装体。
- [請求項2]           上記ポリビニルアルコール系樹脂（A）として、アニオン性基変性ポリビニルアルコール系樹脂及び未変性ポリビニルアルコールを含有することを特徴とする請求項1記載の液体薬剤包装体。
- [請求項3]           上記水溶性フィルムが、更に可塑剤（B）を含有することを特徴とする請求項1または2記載の液体薬剤包装体。
- [請求項4]           上記水溶性フィルムの含水率が3～15重量%であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の液体薬剤包装体。
- [請求項5]           上記液体薬剤が、水に溶解または分散させた時のpH値が6～12で、上記液体薬剤の水分量が15重量%以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の液体薬剤包装体。
- [請求項6]           ポリビニルアルコール系樹脂（A）を含有する水溶性フィルムを貼り合わせることによって液体薬剤が内包された液体薬剤包装体の製造方法であって、
- 上記水溶性フィルムを貼り合わせる前に、少なくとも一方の上記水溶性フィルムの貼り合わせ面に、平均粒子径 $2 \mu\text{m}$ 以上の無機粒子を0.1～50重量%含有する無機粒子分散水（ $\alpha$ ）を塗布する工程を有することを特徴とする液体薬剤包装体の製造方法。
- [請求項7]           上記無機粒子分散水（ $\alpha$ ）を、水溶性フィルムの貼り合わせ面に、0.5～50g/cm<sup>2</sup>塗工することを特徴とする請求項6記載の液体薬剤包装体の製造方法。

[図1]



[図2]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2017/046199

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 Int.Cl. B65D77/20 (2006.01) i, B65D65/46 (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)  
 Int.Cl. B65D77/20, B65D65/46, B32B1/00-43/00, C09J1/00-5/10, C09J9/00-201/10

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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.
A	JP 2016-529335 A (MONOSOL, LLC) 23 September 2016, claims, paragraphs [0027]-[0033], [0047]-[0049], [0059], examples, fig. 1 & US 2014/0356603 A1, claims, paragraphs [0039]-[0045], [0059]-[0061], [0071], examples, fig. 1 & WO 2014/197415 A1 & EP 3004224 A1 & KR 10-2016-0014720 A & CN 105377965 A	1-7
A	JP 6-501276 A (ECOLAB INC.) 10 February 1994, entire text, all drawings & US 5384364 A & WO 1992/001037 A1 & EP 537256 A1	1-7
A	WO 2016/061054 A1 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 21 April 2016, entire text, all drawings & JP 2017-533304 A & US 2016/0102279 A1 & EP 3207084 A1 & CN 106795353 A & KR 10-2017-0054474 A	1-7
A	JP 2009-541086 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 26 November 2009, entire text, all drawings & US 2008/0008873 A1 & WO 2008/004201 A2 & EP 2038184 A2	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 08 March 2018 (08.03.2018)	Date of mailing of the international search report 20 March 2018 (20.03.2018)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--	---

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2017/046199

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-257225 A (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 28 September 2006, entire text, all drawings (Family: none)	1-7
P, A	JP 2017-110213 A (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 22 June 2017, entire text, all drawings (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B65D77/20(2006.01)i, B65D65/46(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 (IPC))

Int.Cl. B65D77/20, B65D65/46, B32B1/00-43/00, C09J1/00-5/10, C09J9/00-201/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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
A	JP 2016-529335 A (モノソル リミテッド ライアビリティ カンパニー) 2016.09.23, 特許請求の範囲, 【0027】 - 【0033】, 【0047】 - 【0049】, 【0059】, 実施例, 図1 & US 2014/0356603 A1, CLAIMS, [0039]-[0045], [0059]-[0061], [0071], EXAMPLES, Figure1 & WO 2014/197415 A1 & EP 3004224 A1 & KR 10-2016-0014720 A & CN 105377965 A	1-7
A	JP 6-501276 A (エコラップ・インコーポレーテッド) 1994.02.10, 全文、全図 & US 5384364 A & WO 1992/001037 A1 & EP 537256 A1	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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 08.03.2018	国際調査報告の発送日 20.03.2018
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/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) 家城 雅美 電話番号 03-3581-1101 内線 3361
	3N 4170

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2016/061054 A1 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 2016.04.21, 全文、全図 & JP 2017-533304 A & US 2016/0102279 A1 & EP 3207084 A1 & CN 106795353 A & KR 10-2017-0054474 A	1-7
A	JP 2009-541086 A (ザ プロクター アンド ギャンブル カンパニー) 2009.11.26, 全文、全図 & US 2008/0008873 A1 & WO 2008/004201 A2 & EP 2038184 A2	1-7
A	JP 2006-257225 A (日本合成化学工業株式会社) 2006.09.28, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-7
P, A	JP 2017-110213 A (日本合成化学工業株式会社) 2017.06.22, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-7