

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年12月21日 (21.12.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/134657 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 5/18 (2006.01) C08L 29/04 (2006.01)
B65D 85/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/011071
- (22) 国際出願日: 2005年6月16日 (16.06.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本合成化学工業株式会社 (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒5310076 大阪府大阪市北区大淀中一丁目1番88号 梅田スカイビルタワーイースト Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 北村 秀一 (KITA-MURA, Shuichi). 水谷 知由 (MIZUTANI, Tomoyoshi). 長谷川 充広 (HASEGAWA, Mitsuhiro).
- (74) 代理人: 小栗 昌平 (OGURI, Shohei); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 栄光特許事務所 Tokyo, 外 (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: WATER-SOLUBLE FILM

(54) 発明の名称: 水溶性フィルム

(57) Abstract: This invention provides a water-soluble film, which is a polyvinyl alcohol film containing a polyvinyl alcohol resin (A), has a time of dissolution in water of 20°C of not more than 60 sec in terms of a film thickness of 76 μm and has a film b value of not more than 0.5 and, after standing at 80°C for 72 hr, a film b value of not more than 1.0, preferably a water-soluble film comprising a polyvinyl alcohol resin (A), at least two plasticizers (B), and a bisulfite (C), the content of the plasticizer (B) based on 100 parts by weight of the polyvinyl alcohol resin (A) being 5 to 50 parts by weight based on 100 parts by weight of the polyvinyl alcohol resin (A), the content ratio of the bisulfite (C) to the plasticizer (B) (C/B: weight ratio) being more than 0.02 and not more than 0.35. The water-soluble film composed mainly of PVA resin is less likely to cause coloration at the time of film formation and coloration with the elapse of time even upon contact with a chemical.

(57) 要約: 本発明は、ポリビニルアルコール系樹脂 (A) を含有してなるポリビニルアルコール系フィルムであって、20°Cの水に対する溶解時間が膜厚76 μm換算で60秒以下であり、フィルムのb値が0.5以下で、かつ、80°C、72時間放置した後のフィルムのb値が1.0以下である水溶性フィルム、好ましくは、ポリビニルアルコール系樹脂 (A)、少なくとも2種類の可塑剤 (B) 及び亜硫酸塩 (C) を含有してなり、かつ、ポリビニルアルコール系樹脂 (A) 100重量部に対する可塑剤 (B) の含有量が5~50重量部であり、可塑剤 (B) に対する亜硫酸塩 (C) の含有割合 (C/B: 重量比) が0.02を越えて0.35以下である水溶性フィルムに関する。本発明によれば、製膜時の着色が少なく、かつ、薬剤と接触しても経時的な着色が少ない、PVA系樹脂を主成分とする水溶性フィルムが提供される。

WO 2006/134657 A1

明 細 書

水溶性フィルム

技術分野

- [0001] 本発明は、ポリビニルアルコール(以下、「PVA」とも称する)系樹脂を主成分とする水溶性フィルムに関し、さらに詳しくは、製膜時の着色が少なく、かつ薬剤と接触しても経時的な着色が少ない、水溶性に優れた水溶性フィルムに関する。

背景技術

- [0002] 従来より、PVA系フィルムは、その水溶性を生かして、農薬や洗剤等の薬剤の包装(ユニット包装)用途、(水圧)転写用フィルム、ナプキン・紙おむつ等の生理用品、オストミーバッグ等の汚物処理用品、吸血シート等の医療用品、育苗シート・シードテープ・刺繍用基布等の一時的基材、等に用いられている。
- [0003] 中でも、農薬や洗剤等の薬剤のユニット包装用途では、使用時に薬剤量を一々計量する手間が省けるうえ、手を汚したりすることも少ないという利点がある。
- [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、カルボキシル基を1～10モル%含有し、ケン化度が80モル%以上で、かつ20℃における4重量%水溶液粘度が46cps以上の変性ポリビニルアルコールからなる水溶性フィルム(例えば、特許文献1参照)や、アニオン性基による変性率が2.0～40.0モル%の変性PVAと平均粒径150 μ m以下の水不溶もしくは難溶性の微粉末とを含有してなる水溶性フィルム(例えば、特許文献2参照)、更には、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3参照)、PVA系樹脂100重量部に対して還元剤を0.1～20重量部配合した水溶性フィルム(例えば、特許文献4参照)等が知られている。
- [0005] しかしながら、かかる公知の水溶性フィルムは、フィルムの製膜時に受ける熱履歴や、充填する薬剤との接触により、フィルムが徐々に淡黄色に変色し、製品の商品価値を著しく損なう等の問題があった。

特許文献1:特開平4-170405号公報

特許文献2:特開平10-060207号公報

特許文献3:特開2001-329130号公報

特許文献4:特開平9-316270号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の目的は、製膜時の着色が少なく、かつ、薬剤と接触しても経時的な着色が少ない、PVA系樹脂を主成分とする水溶性フィルムを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、鋭意研究の結果、PVA系樹脂(A)を含有してなるPVA系フィルムであって、20℃の水に対する溶解時間が膜厚76 μ m換算で60秒以下であり、フィルムのb値が0.5以下で、かつ、80℃、72時間放置した後のフィルムのb値が1.0以下である水溶性フィルムが、上記目的に合致することを見出し、本発明を完成した。

[0008] すなわち、本発明は以下のとおりである。

[1] PVA系樹脂(A)を含有してなるPVA系フィルムであって、20℃の水に対する溶解時間が膜厚76 μ m換算で60秒以下であり、フィルムのb値が0.5以下で、かつ、80℃、72時間放置した後のフィルムのb値が1.0以下である水溶性フィルム。

[2] PVA系樹脂(A)、少なくとも2種類の可塑剤(B)及び亜硫酸塩(C)を含有してなり、かつ、PVA系樹脂(A)100重量部に対する可塑剤(B)の含有量が5~50重量部であり、可塑剤(B)に対する亜硫酸塩(C)の含有割合(C/B:重量比)が0.02を越えて0.35以下である水溶性フィルム。

[3] PVA系樹脂(A)が、アニオン性基変性量1~10モル%のアニオン性基変性PVA系樹脂である、[1]又は[2]記載の水溶性フィルム。

[4] アニオン性基変性PVA系樹脂が、カルボキシル基変性PVA系樹脂である、[3]記載の水溶性フィルム。

[5] カルボキシル基変性PVA系樹脂が、マレイン酸、マレイン酸塩、マレイン酸モノアルキルエステル及び無水マレイン酸のいずれかで変性されたポリビニルアルコール系樹脂である、[4]記載の水溶性フィルム。

[6] PVA系樹脂(A)の平均ケン化度が80.0~99.9モル%である、[1]~[5]のいずれかに記載の水溶性フィルム。

[7] PVA系樹脂(A)の20°Cにおける4重量%水溶液粘度が10~35mPa・sである、[1]~[6]のいずれかに記載の水溶性フィルム。

[8] 可塑剤(B)が、少なくとも

(1)分子量が100未満で、かつ、分子内に水酸基を3個有する可塑剤(B1)と、

(2)分子量が100以上200以下で、かつ、分子内に水酸基を3個以上有する可塑剤(B2)を含んでなる、[2]~[7]のいずれかに記載の水溶性フィルム。

[9] 可塑剤(B1)がグリセリンであり、可塑剤(B2)がジグリセリン及び/又はトリメチロールプロパンである、[8]記載の水溶性フィルム。

[10] 亜硫酸塩(C)が亜硫酸ソーダである、[2]~[9]のいずれかに記載の水溶性フィルム。

[11] 更に、界面活性剤(D)を含有してなる、[2]~[10]のいずれかに記載の水溶性フィルム。

[12] フィルム膜厚が5~100 μ mである、[1]~[11]のいずれかに記載の水溶性フィルム。

[13] pHが6~12で、水分量が10重量%未満の液体洗剤の包装用である、[1]~[12]のいずれかに記載の水溶性フィルム。

[14] [1]~[13]のいずれかに記載の水溶性フィルムで、5~50gの液体薬剤又は粉末薬剤を密封包装してなる薬剤包装体。

発明の効果

[0009] 本発明の水溶性フィルムは、水溶性に優れ、製膜時の着色がなく、かつ、薬剤と接触しても経時的な着色が少ない非常に優れた水溶性フィルムであるため、各種用途、例えば農薬や洗剤等の薬剤の包装(ユニット包装)用途、(水圧)転写用フィルム、ナプキン・紙おむつ等の生理用品、オストミーバッグ等の汚物処理用品、吸血シート等の医療用品、育苗シート・シードテープ・刺繍用基布等の一時的基材等の用途に利用することができ、中でも薬剤(特に液体洗剤)包装用途に非常に有用である。

発明を実施するための最良の形態

[0010] 本発明の水溶性フィルムは、PVA系樹脂(A)を含有してなるPVA系フィルムであって、20°Cの水に対する溶解時間が膜厚76 μ m換算で60秒以下であり、フィルム

のb値が0.5以下で、かつ、80℃、72時間放置した後のフィルムのb値が1.0以下である。

- [0011] また、本発明のフィルムは、20℃の水に対する溶解性として、その溶解時間がフィルム膜厚76 μ m換算で60秒以下、好ましくは50秒以下、更に好ましくは40秒以下である。かかる溶解時間が60秒を超えると本発明の目的とする水溶性が得られない。即ち、60秒を超えても溶解しない場合、例えばフィルムに包装した洗剤を使用して洗濯を行ったときに、洗剤が水槽中にうまく分散しなかったり、あるいはフィルムの一部が衣類に付着するなどの不都合が発生したり、長期間フィルムを保存すると水に溶解しなくなるなどの不都合が生じることとなる。
- [0012] ここでいう「20℃の水に対する溶解時間」とは、フィルムサンプルを40mm×40mmのサイズにカットし、スライドマウントに挟んで固定し、次に、1リットルビーカーに精製水(1リットル)を入れ、マグネットスターラーにより攪拌(回転子長3cm、回転数200～300rpm)しながら水温を20℃に保ちつつ、スライドマウントに固定したフィルムをかか水中に浸漬し、攪拌を続けた場合のフィルムが溶解するまでの時間(秒)をいう。又、ここでいう「溶解」とはフィルムを水中に浸漬したときにフィルムの残渣が視認できなくなることをいうものであるが、このとき直径1mm以下の不溶微粒子が分散している場合も本発明では溶解の意味に含めるものである。
- [0013] なお、フィルム膜厚が76 μ mの場合は、そのまま溶解性試験により溶解時間を求めればよいが、76 μ m以外の膜厚の場合は下記の換算式により求めることとする。
- [0014] 76 μ m換算での溶解時間(秒) = (76/フィルム膜厚)² × (その膜厚での溶解時間(秒))
- さらに、本発明のフィルムは、フィルムのb値が0.5以下、好ましくは-0.1～0.5で、かつ、80℃、72時間放置した後のフィルムのb値が1.0以下、好ましくは-0.5～1.0である。かかるフィルムのb値が上記範囲以外では本発明の目的を達成しない。本発明のb値を有するものであれば、例えば、透明度が高いので、白色の洗剤の商品価値を高く維持することができるといった効果を有することとなる。尚、本発明におけるb値は表色値ハンターLabに基づき得られる値であり、JIS Z 8730に準拠して測定される。

- [0015] 上記の如き水溶性フィルムは、特に限定されないが、以下のようなフィルムであることが特に好ましい。
- 即ち、PVA系樹脂(A)、少なくとも2種類の可塑剤(B)及び亜硫酸塩(C)を含有してなり、かつ、PVA系樹脂(A)100重量部に対する可塑剤(B)の含有量が5~50重量部であり、可塑剤(B)に対する亜硫酸塩(C)の含有割合(C/B:重量比)が0.02を越えて0.35以下である水溶性フィルムである。
- [0016] 本発明で用いられるPVA系樹脂(A)としては、特に限定されることなく、公知の方法で製造することができるものである。即ち、ビニルエステル系化合物を重合して得られたビニルエステル系重合体をケン化して得られるものである。
- [0017] かかるビニルエステル系化合物としては、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、パ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単独又は併用で用いられるが、実用上は酢酸ビニルが好適である。
- [0018] 本発明で用いるPVA系樹脂(A)としては、溶解性の点で、アニオン性基変性PVA系樹脂が好ましい。又、アニオン性基の種類としては、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等が挙げられるが、中でも、上記の点から、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。
- [0019] 本発明において特に好適なPVA系樹脂(A)である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を挙げることができ、これらについてより具体的に説明するが、本発明ではこれらに限定されるものではない。
- (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。
- [0020] このときのカルボキシル基を有する単量体として、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)、又は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)、又は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]、又は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、及びそれらの塩が挙げられ、その中でも特にマレイン酸、マレイン酸モノアルキルエステル、マレイン酸塩、無水マレイン酸が好適に使用され、更には、マレイン酸モノアルキルエステルが最も好適に使用される。

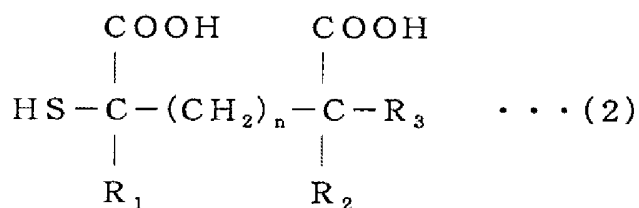
(ii)カルボキシル基を有するアルコールやアルデヒドあるいはチオール等を連鎖移動剤として共存させてビニルエステル系化合物を重合した後にケン化する方法。

[0021] このときは、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以下の化合物が挙げられる。

[0022] [化1]

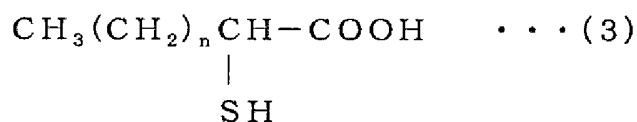


[0023] [化2]



[0024] [但し、上記一般式(1)、(2)において、nは0~5の整数で、R₁、R₂及びR₃はそれぞれ水素原子又は置換基を有していてもよい低級アルキル基(好ましくはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル等の炭素数1~6のアルキル基)を示す。]

[0025] [化3]



- [0026] [但し、上記一般式(3)において、nは0~20の整数である。]
又、上記一般式(1)~(3)で表される化合物の塩も挙げられる。
- [0027] 具体的にはメルカプト酢酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸、2-メルカプトステアリン酸等が挙げられる。
- [0028] 又、スルホン酸基変性PVAやリン酸基変性PVAを製造するに当たっては、スルホン酸基変性PVAの場合、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、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のオレフィンスルホン酸あるいはその塩、リン酸基変性PVAの場合、エチレンホスホン酸等、と共重合してケン化する方法が挙げられる。
- [0029] 又、本発明で用いられるPVA系樹脂(A)においては、かかる重合の際に前述した如きカルボキシル基を有する不飽和単量体、スルホン酸基を有する不飽和単量体、リン酸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少量存在せしめて重合を行なっても良く、これらの単量体としては以下のものが挙げられる。
- [0030] 例えばエチレン、プロピレン、イソブチレン、 α -オクテン、 α -ドデセン、 α -オクタデセン等のオレフィン類、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、イタコン酸等の不飽和酸類の完全アルキルエステル等、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等のニトリル類、アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド類、アルキルビニルエーテル類、N-アクリルアミドメチルトリメチルアンモニウムクロライド、アリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルジアルルアンモニウムクロリド、ジメチルアリルビニルケトン、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ポリオキシエチレン(メタ)アリルエーテル、ポリオキシプロピレン(メタ)アリルエーテル等のポリオキシアルキレン(メタ)アリルエーテル、ポリオキシエチレン(メタ)アクリレート、ポリオキシプロピレン(メタ)アクリレート等のポリオキシアルキレン(メタ)アクリレート、ポリオキシエチレン(メタ)アクリルアミド、ポリオキシプロピレン(メタ)アクリルアミド等のポリオキシアルキレン(メタ)アクリルアミド、ポリオキシエチレン(1-(メタ)アクリルアミド-1, 1-ジメチルプロピル)エステル、ポリオキシエチレンビニルエーテル、ポリオキシプロピレンビニルエーテル、ポリオキシエチレンアリルアミン、ポリオキシプロピレンアリルアミン、

ポリオキシエチレンビニルアミン、ポリオキシプロピレンビニルアミン、ジアクリルアセトンアミド等が挙げられる。

- [0031] 更に、N-アクリルアミドメチルトリメチルアンモニウムクロライド、N-アクリルアミドエチルトリメチルアンモニウムクロライド、N-アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、2-アクリロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、2-メタクリロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、アリルトリメチルアンモニウムクロライド、メタアリルトリメチルアンモニウムクロライド、3-ブテントリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド、ジエチルジアリルアンモニウムクロライド等のカチオン基含有単量体等も挙げられる。
- [0032] 又、アセトアセチル基を含有させたポリビニルアルコール系樹脂等も使用することができる。
- [0033] 本発明においては、これらの単量体を本発明の目的を阻害しない範囲、例えば0.5~10モル%、更には1~7モル%共重合させることができる。
- [0034] 本発明においては、上記PVA系樹脂(A)を1種のみならず、2種以上併用して用いることも可能である。
- [0035] 上記PVA系樹脂(A)は、上記ビニルエステル系化合物等の単量体を重合(又は共重合)することにより得られる。
- [0036] 単量体を重合(又は共重合)するにあたっては、特に制限はなく公知の重合方法が任意に用いられるが、普通メタノール、エタノールあるいはイソプロピルアルコール等のアルコール又はこれらの混合物を溶媒とする溶液重合が実施される。勿論、乳化重合、懸濁重合も可能である。
- [0037] 又、上記カルボキシル基変性PVA系樹脂を製造する場合、かかる溶液重合において単量体の仕込み方法としては、まずビニルエステル系化合物の全量と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又は分割的に添加する方法、前者を一括仕込みする方法等任意の手段を用いて良い。
- [0038] この場合、ラクトン環の形成等により変性PVAの不溶化が心配される時は、その対

策として、水溶性が良いPVAの製法で既に公知であるマレイン酸又は無水マレイン酸に対して0.5～2.0モル当量のアルカリ存在下でビニルエステルを有機溶媒中で共重合させることもできる。

- [0039] 重合反応(又は共重合反応)は、アゾビスイソブチロニトリル、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公知のラジカル重合触媒を用いて行われる。
- [0040] 又、反応温度は35℃～沸点(好ましくは40℃～80℃、特に好ましくは50～80℃)程度の範囲から選択される。
- [0041] ケン化にあたっては、得られた重合体(又は共重合体)をアルコールに溶解してアルカリ触媒の存在下に行なわれる。アルコールとしてはメタノール、エタノール、ブタノール等が挙げられる。アルコール中の重合体(又は共重合体)の濃度は、20～50重量%の範囲から選ばれる。
- [0042] ケン化触媒としては、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、場合によっては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必要である。
- [0043] 尚、上記カルボキシル基変性PVA系樹脂を製造する場合、通常、かかる方法で製造されたカルボキシル基含有PVA系樹脂のカルボキシル基はナトリウム塩等のアルカリ金属塩型となっているが、該PVA系樹脂の乾燥時等にラクトン環の形成により、水への不溶化が心配される時は、かかるナトリウム塩をカルシウム、マグネシウム、銅等の2価の金属塩に置換することによって回避することもできる。
- [0044] 又、上記カルボキシル基変性PVA系樹脂を製造する場合、上記方法に限らず、例えばPVA(部分ケン化物又は完全ケン化物)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方法等も実施可能である。
- [0045] 更に、スルホン酸基で変性されたスルホン酸変性PVA系樹脂の場合、スルホン酸基を有する単量体をPVAにマイケル付加させる方法等により製造することもできる。
- [0046] 又、上記PVA系樹脂(A)の平均ケン化度は、80.0～99.9モル%が好ましく、更

には90.0～98.5モル%、特に92.0～97.0モル%が好ましい。かかる平均ケン化度が80.0モル%未満では、包装対象の薬剤のpHによっては経時的にフィルムの水溶性が低下する等の不都合が生じる虞があり、一方、99.9モル%を越えると製膜時の熱履歴により水溶性が大きく低下する虞があり好ましくない。

[0047] 更に、上記PVA系樹脂(A)の20℃における4重量%水溶液粘度は10～35mPa・sが好ましく、更には15～30mPa・s、特に15～25mPa・sが好ましい。かかる粘度が10mPa・s未満では、包装材料としてのフィルムの機械的強度が低下する虞があり、一方、35mPa・sを越えると製膜時の水溶液粘度が高く生産性が低下する虞があり好ましくない。

[0048] 尚、上記の平均ケン化度は、JIS K 6726 3.5に準拠して測定され、4重量%水溶液粘度は、JIS K 6726 3.11.2に準じて測定される。

[0049] 本発明において好適な上記アニオン性基変性PVA系樹脂の変性量は、1～10モル%が好ましく、更には2～6モル%、特に3～5モル%が好ましい。かかる変性量が1モル%未満では、液体洗浄剤等の薬剤の影響を受けて水溶性が著しく低下する虞があり、一方、10モル%を越えるとPVA原末の生産性が低下したり生分解性が低下する等の虞があり好ましくない。

[0050] 本発明においては、少なくとも2種類の可塑剤(B)を併用することが必要である。可塑剤が1種類の場合、フィルムの製膜直後から亜硫酸塩がフィルム表面に析出したり、フィルムの強度が低下するなどの不都合が生じる。

[0051] 本発明で用いる可塑剤(B)としては、特に限定されず、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ペンタエリスリトール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールS、N-メチルピロリドン、ソルビトール、マンニトール、キシリトール、2,3-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、還元麦芽糖水あめ類、還元乳糖、還元水あめ(還元澱粉糖化物)等も挙げられるが、本発明では特に、少なくとも

- (1)分子量が100未満で、かつ、分子内に水酸基を3個有する可塑剤(B1)と、
- (2)分子量が100以上200以下で、かつ、分子内に水酸基を3個以上有する可塑剤(B2)を含んでなるものが好ましい。

- [0052] 可塑剤(B1)としては、好適には、グリセリンが挙げられる。
- [0053] 可塑剤(B2)としては、好適には、ジグリセリン、トリメチロールプロパンが挙げられる。
- [0054] 特に好適な可塑剤(B)としては、少なくともグリセリンと、ジグリセリン及び／又はトリメチロールプロパンを含むものが挙げられる。
- [0055] 上記可塑剤(B1)及び可塑剤(B2)を含んでなる可塑剤(B)においては、B1及びB2の含有割合(B2/B1;重量比)が15/85~85/15であることが好ましく、特に20/80~80/20、更には25/75~75/25であることが好ましい。該含有割合が15/85未満では耐ブロッキング性が低下する傾向にあり、一方、85/15を越えると経時的柔軟性が低下する傾向がある。
- [0056] 又、可塑剤(B)のフィルム中の含有量(総量)は、PVA系樹脂(A)100重量部に対して、5~50重量部であり、好適には10~40重量部であり、さらに好適には15~35重量部である。5重量部未満では、可塑効果が得られにくく、50重量部を越える場合にはフィルム強度が低下したり、経時的に可塑剤がフィルム表面にブリードするなどの不都合が生じる。
- [0057] 本発明の水溶性フィルムは、更に、代表的には、亜硫酸塩(C)を含有するものである。亜硫酸塩(C)を含有しない場合、液体洗浄剤等の薬剤とフィルムが接触することでフィルムの着色が増大するなどの不都合が生じる。
- [0058] 本発明で用いる亜硫酸塩(C)としては、亜硫酸のアルカリ金属塩(例えば、亜硫酸ソーダ、亜硫酸カリなど)等が挙げられ、好適には亜硫酸ソーダが挙げられる。
- [0059] 本発明におけるフィルム中の亜硫酸塩(C)の可塑剤(B)(総量)に対する含有割合(C/B;重量比)は、0.02を越えて0.35以下であり、好適には0.025~0.35であり、更に好適には0.025~0.3である。該含有割合が0.02以下ではフィルムの着色抑制効果が生じない。一方、0.35を越えると製膜直後から亜硫酸塩がフィルム表面に析出し、フィルム外観不良や、保存安定性の低下、ヒートシールなどの加工性の低下を生じたり、フィルムの強度が低下するなどの不都合が生じる。
- [0060] また、亜硫酸塩(C)の代わりに、例えば、クエン酸、酒石酸などの配合剤を含有させることにより、同様の効果を得ることもできる。

- [0061] かくして本発明では、上記PVA系樹脂(A)に、少なくとも2種類の可塑剤(B)及び亜硫酸塩(C)を含有させて樹脂組成物[I]を得て製膜するのであるが、該樹脂組成物[I]には、必要に応じて、更に界面活性剤(D)、フィラー(E)、澱粉(F)等を含有させることができる。
- [0062] 上記界面活性剤(D)としては、特に限定されず、例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルノニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸エステルモノエタノールアミン塩、ポリオキシエチレンラウリルアミノエーテル、ポリオキシエチレンステアリルアミノエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアミノエーテル等が挙げられ、1種又は2種以上併用して用いられる。中でも、剥離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アルキルアミノエーテルが好適である。
- [0063] かかる界面活性剤(D)のフィルム中の含有量については、特に限定されないが、PVA系樹脂(A)100重量部に対して0.01~3.0重量部であることが好ましく、特に0.03~2.5重量部、更には0.05~2.0重量部であることが好ましい。該含有量が0.01重量部未満では製膜装置のドラムやベルト等の金属表面と製膜したフィルムとの剥離性が低下して製造困難となり、3.0重量部を越えるとフィルム表面にブリードしてブロッキングの原因となり取り扱い性が低下することとなり好ましくない。
- [0064] 上記フィラー(E)としては、無機フィラーや有機フィラーが挙げられる。
- [0065] 無機フィラーとしては、その平均粒子径が1~10 μ mのものであることが好ましく、かかる平均粒子径が1 μ m未満ではフィルムのブロッキング抑制効果が少なく、10 μ mを越えるとフィルムの外観が悪くなり商品価値が低下し好ましくない。具体例としては、例えば、タルク、クレイ、二酸化ケイ素、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、ウイスキー状炭酸カルシウム、炭

酸マグネシウム、ドーンナイト、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、クエン酸カルシウム等が挙げられる。

[0066] かかる無機フィラーのフィルム中の含有量は特に限定されないが、PVA系樹脂100重量部に対して0.1~50重量部であることが好ましく、特に好ましくは0.5~10重量部である。かかる含有量が0.1重量部未満ではブロッキング抑制効果が少なく、50重量部を越えるとフィルムの引張伸度が低下し好ましくない。

[0067] 又、有機フィラーとしては、その平均粒子径が0.5~10 μ mのものであることが好ましく、より好ましくは0.5~7 μ m、特に好ましくは0.5~5 μ m、更に好ましくは0.5~3 μ mである。該平均粒子径が0.5 μ m未満ではコスト面で高くなり、10 μ mを越えると分散性が低下することとなり好ましくない。

[0068] かかる有機フィラーの具体例としては、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、米澱粉等の生分解性樹脂等も挙げられるが、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、生分解性樹脂が好適に用いられる。

[0069] かかる有機フィラーの含有量は、特に限定されないが、PVA系樹脂(A)100重量部に対して5~25重量部であることが好ましく、特に5~15重量部であることが好ましい。かかる含有量が5重量部未満では包材としての機械強度が不足し、25重量部を越えるとフィルムの可とう性が得られなくなり好ましくない。

[0070] 又、上記澱粉(F)はブロッキング防止や機械強度の調整の目的で含有されるが、その平均粒子径が10 μ m以上のものであることが好ましく、具体例としては、生澱粉(トウモロコシ澱粉、馬鈴薯澱粉、甘藷澱粉、コムギ澱粉、キャッサバ澱粉、サゴ澱粉、タピオカ澱粉、モロコシ澱粉、コメ澱粉、マメ澱粉、クズ澱粉、ワラビ澱粉、ハス澱粉、ヒシ澱粉等);物理的変性澱粉(α -澱粉、分別アミロース、湿熱処理澱粉等);酵

素変性澱粉(加水分解デキストリン、酵素分解デキストリン、アミロース等);化学分解変性澱粉(酸処理澱粉、次亜塩素酸酸化澱粉、ジアルデヒド澱粉等);化学変性澱粉誘導体(エステル化澱粉、エーテル化澱粉、カチオン化澱粉、架橋澱粉等)等が挙げられる。尚、化学変性澱粉誘導体のうちエステル化澱粉としては、酢酸エステル化澱粉、コハク酸エステル化澱粉、硝酸エステル化澱粉、リン酸エステル化澱粉、尿素リン酸エステル化澱粉、キサントゲン酸エステル化澱粉、アセト酢酸エステル化澱粉等、エーテル化澱粉としては、アリルエーテル化澱粉、メチルエーテル化澱粉、カルボキシメチルエーテル化澱粉、ヒドロキシエチルエーテル化澱粉、ヒドロキシプロピルエーテル化澱粉等、カチオン化澱粉としては、澱粉と2-ジエチルアミノエチルクロライドの反応物、澱粉と2,3-エポキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドの反応物等、架橋澱粉としては、ホルムアルデヒド架橋澱粉、エピクロルヒドリン架橋澱粉、リン酸架橋澱粉、アクロレイン架橋澱粉等が挙げられ、中でも入手の容易さや経済性点から、生澱粉が好適である。

[0071] かかる澱粉(F)のフィルム中の含有量は特に限定されないが、PVA系樹脂(A)100重量部に対して0.1~40重量部であることが好ましく、特に好ましくは1~30重量部である。かかる含有量が0.1重量部未満ではブロッキング抑制効果が低く、又機械強度の改善効果も少なく、40重量部を越えるとフィルムの外観や引張伸度が大幅に低下し好ましくない。

[0072] かくして本発明では、PVA系樹脂(A)に、可塑剤(B)及び亜硫酸塩(C)を含有してなる樹脂組成物[I](該樹脂組成物[I]は必要に応じて界面活性剤(D)、フィラー(E)及び/又は澱粉(F)を更に含んでもよい)を製膜(フィルム化)してPVA系フィルムとすればよく、かかる製膜に当たっては、特に限定されることなく流延法等の方法を採用することができる。

[0073] 例えば、流延法について、より具体的に説明すれば、上記樹脂組成物[I](粉末)に水を加えて固形分濃度が10~40重量%(好ましくは11~39重量部、更に好ましくは12~38重量%)の樹脂組成物[I]の水分散液又は水溶性を得る、或いは、PVA系樹脂(A)(粉末)に水を加えて固形分濃度を10~40重量%(好ましくは11~38重量部、更に好ましくは13~35重量%)に調整したPVA系樹脂水溶液に可塑剤(B

)及び亜硫酸塩(C)を加えて固形分濃度が10~40重量%(好ましくは11~39重量部、更に好ましくは12~38重量%)の樹脂組成物[I]の水分散液又は水溶液を得る。

[0074] かかる水分散液又は水溶液をT-ダイ等のスリットを通過させ、表面温度が50~100℃、好ましくは55~95℃のエンドレスベルトやドラムロール(好ましくは生産性の点でエンドレスベルトである。)の金属表面に流延し、乾燥し、必要に応じて更に熱処理して本発明のPVA系フィルムを得ることができる。

[0075] 上記樹脂組成物[I]の固形分濃度が10重量%未満あるいは40重量%を越えると製膜性が悪くなり好ましくない。金属表面の温度が50℃未満では乾燥効率が低下し、100℃を越えると発泡する恐れがあり好ましくない。

[0076] 又、アプリケーターを用いて、樹脂組成物[I]の水分散液又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PVA系フィルムを得ることもできる。

[0077] ここで、流延法について説明したが、本発明ではこれに限定されるものではない。

[0078] かくして得られるPVA系フィルムの溶解性については、上記の通り、20℃の水に対する溶解時間が60秒以下であることが必要であり、かかる溶解性の調整としては、PVA系樹脂のケン化度や、4重量%水溶液粘度、重合度、変性PVAであれば変性種や変性量、又、製膜時の乾燥温度及び時間、フィルムの厚み等を適宜調整することにより達成される。

[0079] かくして得られたPVA系フィルムにおいては、その厚みは、用途により一概に言えないが、5~100 μ m、特に10~80 μ mであることが好ましく、かかる厚みが5 μ m未満ではフィルムの機械的強度が低下し、逆に100 μ mを越えると冷水での溶解速度が大幅に遅くなり、又製膜時の効率も低下し好ましくない。

[0080] 又、該PVA系フィルムの表面はプレーンであってもよいが、該フィルムの片面或いは両面にエンボス模様や梨地模様等を施しておいても良い。

[0081] 尚、本発明の水溶性フィルムには、本発明の目的を阻害しない範囲で、他の水溶性高分子(未変性PVA系樹脂、アニオン性基以外の変性PVA系樹脂、ポリアクリル酸ソーダ、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、デキストリン、キトサン、キチ

ン、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等)、香料、防錆剤、着色剤、増量剤、消泡剤、紫外線吸収剤等を含むことも可能である。

[0082] 本発明の水溶性フィルムは、各種の包装用途等に有用であるが、特に薬剤等のユニット包装用途に有用であり、かかる用途について更に説明する。

[0083] かかる薬剤としては、洗剤や農薬など特に制限はないが、水に溶解又は分散させて用いる薬剤が良く、又、アルカリ性、中性、酸性のいずれでも有っても良い。更に、薬剤の形状も顆粒、錠剤、粉体、粉末、液状等いずれの形状でも良い。

[0084] 中でも本発明の水溶性フィルムは、pHが6~12、好ましくは7~11で、水分量が10重量%未満、好ましくは0.1~7重量%の液体洗浄剤を包装するのに有用である。このような液体洗浄剤を包装した場合、従来公知の水溶性フィルムでは経時的に着色が増大するのに対して、本発明の水溶性フィルムは着色の増大が少ない。

[0085] 上記液体洗浄剤としては、例えば、高級脂肪酸、ペンタエチレングリコール及びジプロピレングリコールモノメチルエーテルを主成分とする液体洗浄剤等が挙げられる。

[0086] 本発明の水溶性フィルムを用いて薬剤を包装するに当たっては、1) 予め該フィルムを袋状にしておいてから、薬剤を包装する方法、2) 該フィルムで直接薬剤を包装する方法等が挙げられる。

[0087] 本発明においては、本発明の水溶性フィルムで液体薬剤又は粉末薬剤を密封包装してなる薬剤包装体も提供するものであり、薬剤としては通常5~50gの量を内包される。

[0088] 本発明の水溶性フィルムは、水溶性が極めて高いので、洗濯機に投入し洗濯した場合の洗濯物に対する水溶性ポリマーの付着などが全くなく、また、b値が低く透明度が高いので、白色の洗剤の商品価値を高く維持することができるといった効果を有するものである。

実施例 1

[0089] 以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、これらは本発明を限定するものではない。

[0090] 尚、以下の例中、「%」、「部」とあるのは特に断りのない限り重量基準である。

[0091] 又、得られたフィルムについて、以下の評価を行った。

(フィルムの着色)

フィルムの着色は、島津製作所社製分光光度計「UV3100」を用いてJIS Z 8730に準拠してb値を測定することにより評価した。

(フィルム表面の亜硫酸塩の析出)

フィルム表面の亜硫酸塩の析出は目視により評価した。

(20℃の水に対する溶解性)

フィルムサンプルを40mm×40mmのサイズにカットし、スライドマウントに挟んで固定した。次に、1リットルビーカーに精製水(1リットル)を入れ、マグネットスターラーにより攪拌(回転子長3cm、回転数200~300rpm)しながら水温を20℃に保ちつつ、スライドマウントに固定したフィルムをかかる水中に浸漬し、フィルムが溶解するまでの時間(秒)を測定した。ここで溶解とはかかるフィルムが視認できなくなることをいい、このとき直径1mm以下の不溶微粒子が分散している場合も溶解の意味に含めるものである。

(実施例1)

4%水溶液粘度22.0mPa・s(20℃)、平均ケン化度97.2モル%、マレイン酸モノメチルエステルによる変性量4.0モル%のカルボキシル基変性PVA(A)100部に、可塑剤(B)としてグリセリン25部及びトリメチロールプロパン12部、亜硫酸ソーダ(C)1.0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2部、及び水を加え、固形分濃度30%樹脂組成物の水分散液を得た。

[0092] 得られた樹脂組成物の水分散液(80℃、脱泡済み)を、80~90℃に加熱したホットプレート上に流延し、その後80~90℃で、1分間乾燥して、厚さ76 μ mのPVA系フィルムを得た(亜硫酸ソーダ/可塑剤総量=0.03)。

[0093] 得られたPVA系フィルムの着色を上記のように測定したところ、初期のb値は0.13であった。又、上記のように20℃の水に対する溶解性を測定したところ、23秒であった。

(薬剤実包装テスト)

得られたPVA系フィルムを、12cm×10cmのサイズにカットした後、ヒートシーラーを用いて二方向をシールして袋(6cm×10cmのサイズ)を作製し、かかる袋に、pH 9.0、水分量1.5%の液体洗浄剤(主成分:高級脂肪酸、ペンタエチレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル)を30g収納し、更に残りの一辺をヒートシールしてパケット状の薬剤包装体(6cm×10cmのサイズ)を作製した。

[0094] 得られたサンプルを80°Cの乾燥雰囲気下に72時間放置し、同様に耐久後のb値を測定したところ、0.77であった。

[0095] 又、このとき、フィルム表面への亜硫酸ソーダの析出は観察されなかった。

(実施例2~8)

可塑剤、亜硫酸ソーダの種類及び添加量をそれぞれ表1の通りにした以外は実施例1と同様の操作を行いPVA系フィルムを得た。得られたフィルムについて、実施例1と同様に評価を行った。

(比較例1)

亜硫酸ソーダを添加していない以外は実施例1と同様の操作を行いPVA系フィルムを得た。得られたフィルムについて、実施例1と同様に評価した。

(比較例2)

亜硫酸ソーダの添加量を0.7部とし亜硫酸ソーダ/可塑剤総量=0.02とした以外は実施例1と同様の操作を行いPVA系フィルムを得た。得られたフィルムについて、実施例1と同様に評価した。初期のb値は0.17であったが、耐久後のb値が1.11と高く、目視にて明らかに着色していることが判別できた。

(比較例3)

可塑剤としてグリセリンを6部、ジグリセリンを4部、亜硫酸ソーダを4部(亜硫酸ソーダ/可塑剤総量=0.4)とした以外は実施例1と同様の操作を行いPVA系フィルムを得た。得られたフィルムを実施例1と同様に評価した。初期のb値は0.20と低かったが、フィルム表面に亜硫酸ソーダが析出していた。

(比較例4)

可塑剤としてグリセリンを20部とし、亜硫酸ソーダを3.0部とした以外は実施例1と同様の操作を行いPVA系フィルムを得た。得られたフィルムを実施例1と同様に評価

した。初期のb値は0.26と低かったが、フィルム表面に亜硫酸ソーダが析出していた。

以上の結果を表1に示す。

[0096] 尚、表中、可塑剤及び亜硫酸塩の含有量は、PVA樹脂100重量部に対する重量部を示す。

[0097] 又、b値の「初期」とは、製膜直後の値を示し、「耐久」とは、上記「薬剤実包装テスト」後の値を示す。

[0098] [表1]

	可塑剤 (B) 含有量				C/B	b 値		20℃の水に対 する溶解性 (秒)
	亜硫酸塩 (C) 含有量					初期	耐久	
	Gly	TMP	Di-Gly	総量				
実施例 1	25	12	—	37	0.03	0.13	0.77	23
実施例 2	25	12	—	37	0.05	0.05	0.20	23
実施例 3	25	12	—	37	0.08	-0.04	-0.05	23
実施例 4	25	12	—	37	0.11	0.00	-0.09	23
実施例 5	6	—	4	10	0.07	0.32	0.93	47
実施例 6	6	—	4	10	0.15	0.28	0.79	47
実施例 7	6	—	4	10	0.20	0.22	0.68	47
実施例 8	6	—	4	10	0.25	0.20	0.50	47
比較例 1	25	12	—	37	—	0.52	2.43	23
比較例 2	25	12	—	37	0.02	0.17	1.11	23

Gly: グリセリン、TMP: トリメチロールプロパン、Di-Gly: ジグリセリン

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

[0099] 本出願は、2003年12月16日出願の日本特許出願(特願2003-417980)に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0100] 本発明の水溶性フィルムは、水溶性に優れ、製膜時の着色がなく、かつ、薬剤と接触しても経時的な着色が少ない非常に優れた水溶性フィルムであるため、各種用途、例えば農薬や洗剤等の薬剤の包装(ユニット包装)用途、(水圧)転写用フィルム、ナプキン・紙おむつ等の生理用品、オストミーバッグ等の汚物処理用品、吸血シート等の医療用品、育苗シート・シードテープ・刺繍用基布等の一時的基材等の用途に利用することができ、中でも薬剤(特に液体洗剤)包装用途に非常に有用である。

請求の範囲

- [1] ポリビニルアルコール系樹脂(A)を含有してなるポリビニルアルコール系フィルムであって、20°Cの水に対する溶解時間が膜厚76 μ m換算で60秒以下であり、フィルムのb値が0.5以下で、かつ、80°C、72時間放置した後のフィルムのb値が1.0以下である水溶性フィルム。
- [2] ポリビニルアルコール系樹脂(A)、少なくとも2種類の可塑剤(B)及び亜硫酸塩(C)を含有してなり、かつ、ポリビニルアルコール系樹脂(A)100重量部に対する可塑剤(B)の含有量が5~50重量部であり、可塑剤(B)に対する亜硫酸塩(C)の含有割合(C/B:重量比)が0.02を越えて0.35以下である水溶性フィルム。
- [3] ポリビニルアルコール系樹脂(A)が、アニオン性基変性量1~10モル%のアニオン性基変性ポリビニルアルコール系樹脂である、請求項1又は2記載の水溶性フィルム。
- [4] アニオン性基変性ポリビニルアルコール系樹脂が、カルボキシル基変性ポリビニルアルコール系樹脂である、請求項3記載の水溶性フィルム。
- [5] カルボキシル基変性ポリビニルアルコール系樹脂が、マレイン酸、マレイン酸塩、マレイン酸モノアルキルエステル及び無水マレイン酸のいずれかで変性されたポリビニルアルコール系樹脂である、請求項4記載の水溶性フィルム。
- [6] ポリビニルアルコール系樹脂(A)の平均ケン化度が80.0~99.9モル%である、請求項1~5のいずれかに記載の水溶性フィルム。
- [7] ポリビニルアルコール系樹脂(A)の20°Cにおける4重量%水溶液粘度が10~35 mPa \cdot sである、請求項1~6のいずれかに記載の水溶性フィルム。
- [8] 可塑剤(B)が、少なくとも
- (1)分子量が100未満で、かつ、分子内に水酸基を3個有する可塑剤(B1)と、
 - (2)分子量が100以上200以下で、かつ、分子内に水酸基を3個以上有する可塑剤(B2)を含んでなる、請求項2~7のいずれかに記載の水溶性フィルム。
- [9] 可塑剤(B1)がグリセリンであり、可塑剤(B2)がジグリセリン及び/又はトリメチロールプロパンである、請求項8記載の水溶性フィルム。
- [10] 亜硫酸塩(C)が亜硫酸ソーダである、請求項2~9のいずれかに記載の水溶性フィルム。

- ルム。
- [11] 更に、界面活性剤(D)を含有してなる、請求項2～10のいずれかに記載の水溶性フィルム。
- [12] フィルム膜厚が5～100 μm である、請求項1～11のいずれかに記載の水溶性フィルム。
- [13] pHが6～12で、水分量が10重量%未満の液体洗剤の包装用である、請求項1～12のいずれかに記載の水溶性フィルム。
- [14] 請求項1～13のいずれかに記載の水溶性フィルムで、5～50gの液体薬剤又は粉末薬剤を密封包装してなる薬剤包装体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/011071

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int.Cl⁷ C08J5/18, B65D85/00//C08L29:04

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.Cl⁷ C08J5/18, B65D85/00, C08L29/04

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	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 CA, REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-161823 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 10 June, 2004 (10.06.04), Claims; page 7, Par. No. [0038] & EP 1418196 A1 Page 5, Par. No. [0032] & US 2004/0092635 A1	1-14
Y	JP 2004-155922 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 03 June, 2004 (03.06.04), Claims; page 5, Par. No. [0029] (Family: none)	1-14

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

* Special categories of cited documents:	"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
"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 16 August, 2005 (16.08.05)	Date of mailing of the international search report 06 September, 2005 (06.09.05)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/011071

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-020569 A (Kuraray Co., Ltd.), 23 January, 2002 (23.01.02), Claims; page 5, Par. No. [0029] (Family: none)	1-14
Y	JP 09-316270 A (Kuraray Co., Ltd.), 09 December, 1997 (09.12.97), Claims; page 3, Par. No. [0011] (Family: none)	1-14
A	JP 2002-180097 A (Kao Corp.), 26 June, 2002 (26.06.02), Claims (Family: none)	1-14
P, X	JP 2005-179390 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 07 July, 2005 (07.07.05), Claims (Family: none)	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/011071

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Matter understandable as being common directly to claims 1 and 2 is only that the film contains polyvinyl alcohol. It is apparent that this constitution is not novel. Further, at the time of filing of the present application, the formulation described in claim 2 and the film dissolution time and a b value described in claim 1 are not matter which is recognized by a person having ordinary skill in the art as having a close relationship to each other. Thus, both the inventions do not have in common a special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2 and are therefore not considered as a group of inventions so linked as to form a single general inventive concept.

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl.⁷ C08J5/18, B65D85/00 // C08L29:04

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.⁷ C08J5/18, B65D85/00, C08L29/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005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)
 CA, REGISTRY (STN)

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 請求の範囲の番号
Y	JP 2004-161823 A (日本合成化学工業株式会社) 2004 . 06. 10, 特許請求の範囲, 第7頁【0038】 & EP 1418196 A1, 第5頁【0032】 & US 2004/0092635 A1	1-14
Y	JP 2004-155922 A (日本合成化学工業株式会社) 2004 . 06. 03, 特許請求の範囲, 第5頁【0029】 (ファミリーなし)	1-14

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	「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
 16. 08. 2005

国際調査報告の発送日
 06. 9. 2005

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/JP)
 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)
 天野 宏樹
 4 J 9272
 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-020569 A (株式会社クラレ) 2002. 01. 23, 特許請求の範囲, 第5頁【0029】 (ファミリーなし)	1-14
Y	JP 09-316270 A (株式会社クラレ) 1997. 12. 09, 特許請求の範囲, 第3頁【0011】 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2002-180097 A (花王株式会社) 2002. 06. 26, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-14
PX	JP 2005-179390 A (日本合成化学工業株式会社) 2005. 07. 07, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-14

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、

2. 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときこの国際調査機関は認めた。

請求項1と請求項2との間で直接共通していることが読み取れる事項はポリビニルアルコールを含有するフィルムであることのみであるが、この構成は明らかに新規なものではない。そして、請求項2記載の配合組成と請求項1記載のフィルムの溶解時間及びb値が本出願時に密接な関連性があるものとして当業者に認識されていた事項であるとも言えない。よって、上記両発明は、PCT規則13.2の特別な技術的特徴を共有する関係にないので、単一の一般的発明概念を形成するように連関している一群の発明とは言えない。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。