

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4540807号
(P4540807)

(45) 発行日 平成22年9月8日(2010.9.8)

(24) 登録日 平成22年7月2日(2010.7.2)

(51) Int.Cl.		F I	
CO8L 29/04 (2006.01)		CO8L 29/04	A
CO8J 5/18 (2006.01)		CO8J 5/18	CEX
CO8K 5/053 (2006.01)		CO8K 5/053	

請求項の数 3 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2000-221783 (P2000-221783)	(73) 特許権者	000001085 株式会社クラレ
(22) 出願日	平成12年7月24日 (2000.7.24)		岡山県倉敷市酒津1621番地
(65) 公開番号	特開2002-37967 (P2002-37967A)	(72) 発明者	磯▲ざき▼ 幸徳 愛媛県西条市朔日市892番地 株式会社 クラレ内
(43) 公開日	平成14年2月6日 (2002.2.6)	(72) 発明者	藤原 直樹 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社 クラレ内
審査請求日	平成19年2月21日 (2007.2.21)	(72) 発明者	染宮 利孝 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社 クラレ内
		(72) 発明者	日笠 慎太郎 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社 クラレ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリビニルアルコール系水溶性フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

1, 2 - グリコール結合量が2.0モル%以上5モル%以下、けん化度が80~92モル%のポリビニルアルコール系樹脂100重量部および多価アルコール類である可塑剤10~50重量部からなることを特徴とするポリビニルアルコール系水溶性フィルム。

【請求項2】

ポリビニルアルコール系樹脂が短鎖分岐を0.03モル%以上有するものである請求項1記載のポリビニルアルコール系水溶性フィルム。

【請求項3】

厚さ40μmのフィルムの20%の水中での溶解時間が40秒以下である請求項1または2記載のポリビニルアルコール系水溶性フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は水溶性に優れたポリビニルアルコール（以下、PVAと略記することがある。）系フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、農薬をはじめとする各種薬品などを単位量づつ水溶性フィルムに密封包装して、使用時にその包装形態のまま水中に投入し、内容物を包装フィルムごと水に溶解または分散

して使用する方法が多く用いられてきている。このユニット包装の利点は使用時に危険な薬品に直接触れることなく使用できること、一定量が包装されているために使用時に計量する必要がないこと、薬剤を包装、輸送した容器または袋などの使用後の処理が不要または簡単であることなどである。

従来このようなユニット包装用の水溶性フィルムとしてけん化度88モル%程度の無変性の部分けん化PVAフィルムが用いられていた。これらの水溶性フィルムは、冷水や温水に易溶性であり、機械的強度が優れるなどの性能を有している。しかし、近年、作業性などの点から、水溶性がより速いフィルムが要求されている。しかし、無変性の部分けん化PVAは可塑剤等を添加して処方を工夫してもさらなる水溶性の向上が困難であった。

水溶性向上を目的として、特公平6-27205号公報(特開昭63-168437号公報)には、共重合等でスルホン酸基などを導入した変性PVAを水溶性フィルムとして使用する方法が開示されている。変性基を導入するほど水溶性を向上できるが、一般的にはPVAにコモノマーを共重合するほど生分解性が低下することが知られており、特にイオン基を有するコモノマーの場合に顕著となるため生分解性の点が懸念される。農薬等を包装したフィルムは水中で溶解した後、環境中に残留する恐れがあるため十分な生分解性を有する必要がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

かかる状況下、本発明は従来のPVA系樹脂からなる水溶性フィルムが有していた生分解性を維持しながら、溶解性を顕著に向上させたPVA系水溶性フィルムを提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題解決に向けて鋭意検討した結果、1,2-グリコール結合量が2.0モル%以上5モル%以下、けん化度が80~92モル%のPVA系樹脂100重量部および多価アルコール類である可塑剤10~50重量部からなることを特徴とするPVA系水溶性フィルムが上記目的を達成することを見出し、本発明を完成したものである。

【0005】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0006】

本発明に用いられるPVA系樹脂は、ビニルエステル重合体のけん化物である。

本発明で使用するビニルエステルとしてはギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、安息香酸ビニル、ステアリン酸ビニル、ピバリン酸ビニルおよびパーサティック酸ビニル等のビニルエステルが挙げられるが、工業的な生産性の点及び1,2-グリコール結合の生成の容易さの点から酢酸ビニルが好ましい。

【0007】

本発明のビニルエステルには生分解性を向上させる点から炭素数4以下の α -オレフィン

を少量共重合することが好ましい。炭素数4以下の α -オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、n-ブテン、イソブチレンなどが挙げられるが、得られる重合体フィルムの生分解性向上の点でエチレンが特に好ましい。また、水溶性向上の点からはプロピレンが特に好ましい。共重合したPVA系樹脂中の α -オレフィンの含有量は0.1~10モル%、好ましくは0.5~5モル%である。 α -オレフィンの含有量が0.1モル%未満の場合には生分解性向上の効果が認められず、逆に10モル%を超える場合には重合度低下のためフィルム強度が低下することから好ましくない。また特にエチレンを共重合した場合には水溶性が低下するため、5モル%以下が好ましい。

【0008】

また、本発明のPVAは本発明の主旨を損なわない範囲で他の単量体単位を含有しても差し支えない。このようなコモノマーとして例えば、アクリル酸及びその塩とアクリル酸メ

10

20

30

40

50

チル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n - プロピル、アクリル酸 i - プロピル、アクリル酸 n - ブチル、アクリル酸 i - ブチル、アクリル酸 t - ブチル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクタデシル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸およびその塩、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 n - プロピル、メタクリル酸 i - プロピル、メタクリル酸 n - ブチル、メタクリル酸 i - ブチル、メタクリル酸 t - ブチル、メタクリル酸 2 - エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシル等のメタクリル酸エステル類、アクリルアミド、N - メチルアクリルアミド、N - エチルアクリルアミド、N, N - ジメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、アクリルアミドプロパンスルホン酸およびその塩、アクリルアミドプロピルジメチルアミンおよびその塩またはその 4 級塩、N - メチロールアクリルアミドおよびその誘導体等のアクリルアミド誘導体、メタクリルアミド、N - メチルメタクリルアミド、N - エチルメタクリルアミド、メタクリルアミドプロパンスルホン酸およびその塩、メタクリルアミドプロピルジメチルアミンおよびその塩またはその 4 級塩、N - メチロールメタクリルアミドおよびその誘導体等のメタクリルアミド誘導体、N - ビニルピロリドン、N - ビニルホルムアミド、N - ビニルアセトアミド等の N - ビニルアミド類、ポリアルキレンオキシドを側鎖に有するアリルエーテル類、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n - プロピルビニルエーテル、i - プロピルビニルエーテル、n - ブチルビニルエーテル、i - ブチルビニルエーテル、t - ブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、ステアリルビニルエーテル等のビニルエーテル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニル、酢酸アリル、塩化アリル等のアリル化合物、マレイン酸およびその塩またはそのエステル、ビニルトリメトキシシラン等のビニルシリル化合物、酢酸イソプロペニル等がある。生分解性の観点から、変性量は通常 5 モル% 以下である。

【0009】

本発明のポリビニルエステル系重合体の重合法としては溶液重合法、塊状重合法、懸濁重合法、乳化重合法等、従来公知の方法が適用できる。重合触媒としては、重合方法に応じて、アゾ系触媒、過酸化物系触媒、レドックス系触媒等が適宜選ばれる。

【0010】

該重合体のけん化反応は従来公知のアルカリ触媒、あるいは酸触媒での加アルコール分解、加水分解等が適用できる。このうちメタノールを溶剤とする NaOH 触媒によるけん化反応が簡便で最も好ましい。

【0011】

本発明の PVA のけん化度は 80 モル% ~ 92 モル%、好ましくは 82 ~ 90 モル%、さらに好ましくは 85 モル% ~ 90 モル% である。PVA のけん化度が 80 モル% 未満の場合には水溶性が低下したり、完全に溶解せず分散状態になる場合があり、好ましくない。また、逆に 92 モル% を超える場合にも水溶性が低下することから好ましくない。

【0012】

該 PVA 系重合体の重合度も本発明の水溶性フィルムの性能に影響する。重合度は水溶性フィルムの用途によって適宜選ばれるが、フィルム強度の点から重合度は 500 以上、好ましくは 700 以上、さらに好ましくは 900 以上であり、工業的な生産性の点からは 3000 以下である。また、水溶性フィルムを袋にして使用した際に要求される耐衝撃性の面からは、重合度 1000 以上が特に好ましい。

【0013】

本発明の PVA の 1, 2 - グリコール結合量としては、2.0 モル% 以上、より好ましくは 2.2 モル% 以上、さらに好ましくは 2.5 モル% 以上である。1, 2 - グリコール結合量はビニルエステルの種類、溶媒、重合温度、ビニレンカーボネートの共重合等の様々な方法で制御することが出来る。簡便な制御法として、本発明では重合温度やビニレンカーボネートの共重合での制御が好ましい。

重合温度で制御する場合にはその重合温度としては 80 以上であり、100 以上が好ましく、120 以上がより好ましく、150 以上がさらに好ましく、180 以上

10

20

30

40

50

が特に好ましい。1, 2 - グリコール結合量の上限について、1, 2 - グリコール結合量を多くするために重合温度を上げたりビニレンカーボネート等を共重合したりすると重合度低下が起こるため、水溶性フィルムとして使用する場合には5モル%以下であり、4モル%以下がより好ましく、3.5モル%以下がさらに好ましい。

【0014】

本発明のPVAの短鎖分岐量としては、0.03モル%以上、より好ましくは0.05モル%以上である。短鎖分岐はビニルエステルの種類、溶媒、重合温度等の様々な方法で制御することが出来る。簡便な制御法として、本発明では重合温度での制御が好ましい。短鎖分岐量が多いほどPVA系樹脂の結晶性が低下すると予想されるため、水溶性が向上して好ましい水溶性フィルムとなる。その重合温度としては80以上であり、100以上が好ましく、120以上がより好ましく、150以上がさらに好ましく、180以上が特に好ましい。

10

【0015】

本発明のPVA系水溶性フィルムは、1, 2 - グリコール結合量が2.0モル%以上5モル%以下、けん化度が80~92モル%のPVA系樹脂100重量部および可塑剤10~50重量部からなることが必須である。

本発明に用いられる該可塑剤としては、PVA系樹脂の相溶性の点から多価アルコール類が使用される。中でも生分解性の点から、グリセリン、トリメチロールプロパン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、プロピレングリコールが好ましい。また水溶性向上の効果が大きいことから、トリメチロールプロパンが特に好ましい。上記の可塑剤は1種あるいは2種以上を組み合わせ用いることが出来る。本発明の可塑剤量はPVA系樹脂100重量部に対して10~50重量部、好ましくは12~40重量部である。可塑剤添加量が10重量部未満では低湿下でのフィルムの柔軟性が不足して、包装に使用した際に破袋の原因となる。また、水溶性も十分ではない。水溶性の点からは可塑剤は多いほど好ましいが、ブリードアウトが起こるため50重量部以下、好ましくは40重量部より少ないことが好ましい。

20

【0016】

以上のようなPVA系重合体および特定量の可塑剤からなる本発明のPVA系水溶性フィルムの製造方法には特に制限はなく、必要とされるフィルム厚やフィルムの用途、目的により適宜選択されるが、通常溶液からのキャスト製膜法、乾式製膜法(空気中や窒素等不活性気体中への押し出し)、湿式製膜法(該PVA系重合体の貧溶媒中への押し出し)、乾湿式製膜法、ゲル製膜法等によって行われる。このときに使用される溶剤としては、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、エチレングリコール、グリセリン、水、ヘキサフルオロイソプロパノール等が単独または混合して使用される。また、塩化リチウム、塩化カルシウム等の無機塩の水溶液も単独または前記有機溶剤と混合して使用できる。この中で、水、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホキシドと水との混合液、グリセリン、エチレングリコール等が好んで使用される。製膜時のPVA系重合体および可塑剤からなる原液の固形分の濃度は製膜方法によって異なるが、通常1~60重量%であり、温度は通常室温から250の範囲である。延伸または圧延操作は乾熱または湿熱で実施でき、温度は通常室温から270の範囲である。また、製膜後に100~150程度の熱処理を加えることによって、溶解速度のコントロールが可能となる。また、ブロッキング防止性や水溶性を改善するために、フィルム表面のマット加工、ブロッキング防止剤の散布やエンボス加工を行うことが好ましい。

30

40

【0017】

本発明のPVA系水溶性フィルムは形状および透明性に特に制限はなく、必要に応じて一軸または二軸延伸や圧延処理が施されたものである。

【0018】

本発明のPVA系水溶性フィルムは本発明の趣旨を損なわない範囲において、上記のPVA系重合体や可塑剤以外のものを含有することはなんら差し支えなく、例えばその他の重合体、着色のための染料や顔料、酸化防止剤や紫外線吸収剤等の安定化剤が添加されるこ

50

ともある。

また、本発明の効果を損なわない範囲で1, 2-グリコール結合量が2.0モル%より少ないPVA系樹脂と混合して使用しても何等差し支えない。

【0019】

本発明のPVA系水溶性フィルムの水溶性速度としては、フィルムを20の攪拌水中に浸漬したときの溶解時間が40秒以下であることが好ましく、より好ましくは35秒以下、さらに好ましくは30秒以下である。フィルムの厚みにより水溶性速度は変化するため、本発明においては目標とする溶解時間に合わせて適宜厚みを調整すればよい。ただし、一般的には水溶性フィルムの場合、耐衝撃性等の問題から厚み40 μ m以上のフィルムが用いられることが多いため、厚み40 μ mの際に上記溶解時間であることが好ましい。一般に可塑剤添加量が多いほど水溶性が向上するため、目標とする溶解時間に合わせて適宜可塑剤量を調整することが好ましい。

10

【0020】

本発明のPVA系水溶性フィルムのヤング率は工程通過性の点から20、80%RHの環境下で、0.5kg/mm²以上であることが好ましく、より好ましくは1.0kg/mm²以上、さらに好ましくは1.5kg/mm²以上である。ヤング率が高いほどフィルムの腰が向上し、工程通過性が改善される。ヤング率はフィルムの1, 2-グリコール結合量、けん化度、可塑剤量、熱処理条件等によって変化するため、各種の条件を適宜調整する必要がある。理由は不明であるが、1, 2-グリコール結合量が多いほど同じ組成のフィルムでもヤング率が高い傾向があるため、本発明のPVA系水溶性フィルムでは工程通過性が良好となる。

20

【0021】

本発明のPVA系水溶性フィルムの28日後の生分解率は60重量%以上であり、好ましくは70重量%以上、さらに好ましくは80重量%以上である。汚泥の活性のばらつき等により生分解率の誤差が生じるが、本発明のPVA系水溶性フィルムの生分解率の平均値が上記範囲となることが好ましい。本発明の生分解率は、ISO14851に記載の生分解性評価方法に準じて評価を行った場合の生分解率である。その生分解率は分解に伴う酸化炭素発生量あるいは酸素消費量から求められる。

【0022】

【実施例】

以下に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。なお、実施例中「部」および「%」は、特にことわらない限り「重量部」および「重量%」をそれぞれ意味する。

30

【0023】

[PVAの分析方法]

PVAの分析方法は特に記載のない限りはJIS-K6726に従った。

本発明のPVAの1, 2-グリコール結合、短鎖分岐の含有量は500MHzプロトンNMR(JEOLGX-500)装置による測定から下記のとおり求めた。

(1)PVAの1, 2-グリコール結合量はNMRのピークから求めることができる。けん化度99.9モル%以上にけん化後、十分にメタノール洗浄を行い、次いで90減圧乾燥を2日間したPVAをDMSO-d₆に溶解し、トリフルオロ酢酸を数滴加えた試料を500MHzのプロトンNMR(JEOLGX-500)を用いて80で測定した。ピニルアルコール単位のメチン由来のピークは3.2~4.0ppm(積分値A)、1, 2-グリコール結合の1つのメチン由来のピークは3.25ppm(積分値B)に帰属され、次式で1, 2-グリコール結合含有量を算出できる。

40

$$1, 2\text{-グリコール結合量(モル\%)} = (B/A) \times 100$$

(2)PVAの短鎖分岐量(2モノマーユニットからなる)はNMRのピークから求めることができる。けん化度99.9モル%以上にけん化後、十分にメタノール洗浄を行い、次いで90減圧乾燥を2日間したPVAをDMSO-d₆に溶解した試料1を500MHzの¹H NMRで、またD₂Oに溶解した試料2を125.65MHzの¹³C NMR(JEOLGX-500)を用いて80で測定する。

50

試料 1 よりビニルアルコール単位のメチン由来のピークは3.2~4.0 ppm (積分値C)、末端アルコールのメチレン由来のピークは3.52 ppm (積分値D)に帰属され、試料 2 より全末端アルコールのメチレン由来のピークは60.95~61.65 ppm (積分値E)、短鎖分岐末端アルコールのメチレン由来のピークは60.95~61.18 ppm (積分値F)に帰属され、次式で短鎖分岐含有量を算出できる。

短鎖分岐含有量(モル%) = $[(D/2)/C] \times (F/E) \times 100$

【0024】

[水溶性フィルムの水溶性の測定方法]

厚さ40 μmのフィルムサンプルを40 mm x 40 mmの正方形に切り、これをスライドマウントにはさみ、20 の攪拌している水中に浸漬し、フィルムが完全に溶解するまでの時間(秒数)を測定し評価した。攪拌は1 L ビーカーに1 L の蒸留水を入れ、恒温槽で20 に保ち、5 cmの攪拌子を用いて250 rpmで行った。完溶時間は5回測定し、その平均を求めた。

10

【0025】

[生分解性評価方法]

無機培地液300 mlに馴養汚泥(下水処理場より試験開始当日入手した汚泥とポリビニルアルコール水溶液中で1ヶ月間馴養した汚泥を1:1で混合したもの)を30 mgとサンプル30 mgを加え、クーロメーター(大倉電気OM3001A型)を用い、25 で28日間培養し、生分解に消費された酸素量を測定することにより生分解率を求めた。

20

【0026】

実施例1

攪拌機、窒素導入口、開始剤導入口を備えた5 L加圧反応槽に酢酸ビニル3000 gおよび酒石酸0.090 gを仕込み、室温下に窒素ガスによるバブリングをしながら反応槽圧力を2.0 MPaまで昇圧して10分間放置した後、放圧するという操作を3回繰り返して系中を窒素置換した。開始剤として2,2'-アゾビス(N-ブチル-2-メチルプロピオンアミド)をメタノールに溶解した濃度0.1 g/L溶液を調製し、窒素ガスによるバブリングを行って窒素置換した。次いで重合槽内温を150 に昇温した。このときの反応槽圧力は0.8 MPaであった。次いで、上記の開始剤溶液8.0 mlを注入し重合を開始した。重合中は重合温度を150 に維持し、上記の開始剤溶液を用いて13.6 ml/hで2,2'-アゾビス(N-ブチル-2-メチルプロピオンアミド)を連続添加して重合を実施した。重合中の反応槽圧力は0.8 MPaであった。3時間後に冷却して重合を停止した。このときの固形分濃度は25%であった。次いで30 減圧下にメタノールを時々添加しながら未反応酢酸ビニルモノマーの除去を行い、ポリ酢酸ビニルのメタノール溶液(濃度33%)を得た。得られた該ポリ酢酸ビニル溶液にメタノールを加えて濃度が25%となるように調整したポリ酢酸ビニルのメタノール溶液400g(溶液中のポリ酢酸ビニル100g)に、40 で2.3g(ポリ酢酸ビニル中の酢酸ビニルユニットに対してモル比(MR)0.005)のアルカリ溶液(NaOHの10%メタノール溶液)を添加してけん化を行った。アルカリ添加後約20分でゲル化したものを粉碎器にて粉碎し、1時間放置してけん化を進行させた後、酢酸メチル1000gを加えて残存するアルカリを中和した。フェノールフタレイン指示薬を用いて中和の終了を確認後、濾別して得られた白色固体のポリビニルアルコール(以下、PVAと略記する。)にメタノール1000gを加えて室温で3時間放置洗浄した。上記洗浄操作を3回繰り返した後、遠心脱液して得られたPVAを乾燥機中70 で2日間放置して乾燥PVA(PVA-1)を得た。

30

40

【0027】

得られたPVA(PVA-1)のけん化度は88モル%であった。

また、重合後未反応酢酸ビニルモノマーを除去して得られたポリ酢酸ビニルのメタノール溶液をアルカリモル比0.5でけん化して、粉碎したものを60 で5時間放置してけん化を進行させた後、メタノールによるソックスレー洗浄を3日間実施し、次いで80 で3日間減圧乾燥を行って精製PVAを得た。該PVAの重合度を常法のJIS-K672

50

6 に準じて測定したところ 1200 であった。該精製 PVA の 1,2 - グリコール結合量を 500 MHz プロトン NMR (JEOL GX - 500) 装置による測定から前述のとおり求めたところ、2.5 モル% であった。

【0028】

得られた PVA 100 重量部に対して可塑剤としてグリセリン 20 重量部と水 900 重量部を加えて 90 で攪拌し、PVA 濃度 9.8 重量% 水溶液を作成した。その水溶液を 60 で十分脱泡した後、ポリエステルフィルム上に流延し、90 で乾燥した。その後、100 で 10 分間熱処理を行った。得られたフィルムの厚みは 40 μm であった。得られたフィルムを用いて、20 の水溶性と生分解性の評価を行った。得られた結果は表 3 に示した。

【0029】

実施例 2

重合温度を 180 に変更する以外は実施例 1 と同様にして重合およびけん化を行った。PVA 合成の条件は表 1 に、得られた樹脂 (PVA - 2) の分析値は表 2 に示した。そして、実施例 1 と同様な操作を行い、表 3 に示す組成のフィルムを作成して、水溶性と生分解性の評価を行い、結果を表 3 に示した。

【0030】

実施例 3

攪拌機、窒素導入口、エチレン導入口、開始剤添加口およびディレー溶液添加口を備えた 50 L 加圧反応槽に酢酸ビニル 29.4 kg、メタノール 0.6 kg を仕込み、60 に昇温した後 30 分間窒素バブリングにより系中を窒素置換した。次いで反応槽圧力が 1.8 MPa となるようにエチレンを導入仕込みした。開始剤として 2,2'-アゾビス (N-ブチル-2-メチルプロピオンアミド) をメタノールに溶解した濃度 0.1 g/L 溶液を調整し、窒素ガスによるバブリングを行って窒素置換した。上記の重合槽内温を 150 に調整した後、上記の開始剤溶液 45 ml を注入し重合を開始した。重合中はエチレンを導入して反応槽圧力を 1.8 MPa に、重合温度を 150 に維持し、上記の開始剤溶液を用いて 185 ml/hr で 2,2'-アゾビス (N-ブチル-2-メチルプロピオンアミド) を連続添加して重合を実施した。3 時間後に重合率が 25% となったところで冷却して重合を停止した。反応槽を開放して脱エチレンした後、窒素ガスをバブリングして脱エチレンを完全に行った。次いで減圧下に未反応酢酸ビニルモノマーを除去しポリ酢酸ビニルのメタノール溶液とした。得られた該ポリ酢酸ビニル溶液にメタノールを加えて濃度が 30% となるように調整したポリ酢酸ビニルのメタノール溶液 333 g (溶液中のポリ酢酸ビニル 100 g) に、9.3 g (ポリ酢酸ビニル中の酢酸ビニルユニットに対してモル比 (MR) 0.006) のアルカリ溶液 (NaOH の 10% メタノール溶液) を添加してけん化を行った。アルカリ添加後約 5 分で系がゲル化したものを粉碎器にて粉碎し、40 で 1 時間放置してけん化を進行させた後、酢酸メチル 1000 g を加えて残存するアルカリを中和した。フェノールフタレイン指示薬を用いて中和の終了を確認後、濾別して得られた白色固体の PVA にメタノール 1000 g を加えて室温で 3 時間放置洗浄した。上記洗浄操作を 3 回繰り返した後、遠心脱液して得られた PVA を乾燥機中 70 で 2 日間放置して乾燥 PVA (PVA - 3) を得た。得られたエチレン変性 PVA について前述の分析を行ったところ、PVA - 3 の重合度は 1150、けん化度は 88 モル%、エチレン変性量は 3 モル% であった。得られた樹脂 (PVA - 3) の分析値は表 2 に示した。そして、実施例 1 と同様な操作を行い、表 3 に示す組成の厚さ 40 μm のフィルムを作成して、水溶性と生分解性の評価を行い、結果を表 3 に示した。

【0031】

実施例 4

反応槽内の置換ガスを窒素の代わりにプロピレンを使用し、重合中の条件を表 1 に示すように変更した以外は実施例 3 と同様にして重合およびけん化を行った。得られた樹脂 (PVA - 4) の分析値は表 2 に示した。ただし、プロピレン変性量はけん化度 99.9 モル% にけん化した重合物の DSC を測定し、融点を求めた。そして、下記の式を用いて、そ

10

20

30

40

50

の融点 [T_m ()] から変性量 [(モル%)] を求めた。

$$= (234.1 - T_m) / 7.55$$

そして、実施例 1 と同様な操作を行い、表 3 に示す組成の厚さ 40 μm のフィルムを作成して、水溶性と生分解性の評価を行い、結果を表 3 に示した。

【0032】

実施例 5

重合温度を 120 に変更する以外は実施例 1 と同様にして重合およびけん化を行った。

PVA 合成の条件は表 1 に、得られた樹脂 (PVA - 5) の分析値は表 2 に示した。

そして、実施例 1 と同様な操作を行い、表 3 に示す組成の厚さ 40 μm のフィルムを作成して、水溶性と生分解性の評価を行い、結果を表 3 に示した。

【0033】

実施例 6

攪拌機、窒素導入口、開始剤導入口および還流冷却管を備えた 5 L 四つ口セパラブルフラスコに酢酸ビニル 2000 g、メタノール 400 g、ビニレンカーボネート 78.8 g を仕込み、室温下に 30 分間窒素バブリングしながら系中を窒素置換した。上記の重合槽内温を 60 に調整した後、開始剤として、 α -アゾビスイソブチロニトリル 0.9 g を添加して重合を開始した。重合中は重合温度を 60 に維持し、4 時間後に冷却して重合を停止した。この時の固形分濃度は 55% であった。次いで 30 減圧下にメタノールを時々添加しながら未反応酢酸ビニルモノマーの除去を行い、ポリ酢酸ビニルのメタノール溶液 (濃度 33%) を得た。得られた該ポリ酢酸ビニル溶液にメタノールを加えて濃度が 25% となるように調整したポリ酢酸ビニルのメタノール溶液 400 g (溶液中のポリ酢酸ビニル 100 g) に、40 で 46.4 g (ポリ酢酸ビニル中の酢酸ビニルユニットに対してモル比 (MR) 0.005) のアルカリ溶液 (NaOH の 10% メタノール溶液) を添加してけん化を行った。アルカリ添加後約 1 分でゲル化したものを粉碎器にて粉碎し、1 時間放置してけん化を進行させた後、酢酸メチル 1000 g を加えて残存するアルカリを中和した。フェノールフタレイン指示薬を用いて中和の終了を確認後、濾別して得られた白色固体の PVA にメタノール 1000 g を加えて室温で 3 時間放置洗浄した。上記洗浄操作を 3 回繰り返した後、遠心脱液して得られた PVA を乾燥機中 70 で 2 日間放置して乾燥 PVA (PVA - 6) を得た。

得られた PVA (PVA - 6) のけん化度は 88 モル% であった。

また、重合後未反応酢酸ビニルモノマーを除去して得られたポリ酢酸ビニルのメタノール溶液をアルカリモル比 0.5 でけん化した後、粉碎したものを 60 で 5 時間放置してけん化を進行させた後、メタノールによるソックスレー洗浄を 3 日間実施し、次いで 80 で 3 日間減圧乾燥を行って精製 PVA を得た。該 PVA の重合度を常法の JIS K 6726 に準じて測定したところ 1700 であった。該精製 PVA の 1, 2 - グリコール結合量を 500 MHz プロトン NMR (JEOL GX - 500) 装置による測定から前述のとおり求めたところ、3.0 モル% であった。

そして、実施例 1 と同様な操作を行い、表 3 に示す組成の厚さ 40 μm のフィルムを作成して、水溶性と生分解性の評価を行い、結果を表 3 に示した。

【0034】

比較例 1

重合温度 60 で重合した 1, 2 - グリコール結合量 1.6 モル%、重合度 1700、けん化度 88 モル% のポリビニルアルコール (PVA - 7) 100 重量部に対して水 900 重量部を加えて 90 で攪拌し、10 重量% 水溶液を作成した。その水溶液を 60 で十分脱泡した後、ポリエステルフィルム上に流延し、90 で乾燥した。その後、100 で 10 分間熱処理を行った。得られた厚さ 40 μm のフィルムの水溶性と生分解性を表 3 に示した。

【0035】

比較例 2

重合温度 60 で重合した 1, 2 - グリコール結合量 1.6 モル%、重合度 1700、けん

10

20

30

40

50

ん化度 88 モル% のポリビニルアルコール (PVA-7) 100 重量部に対して可塑剤としてグリセリン 20 重量部と水 900 重量部を加えて 90 で攪拌し、PVA 濃度 9.8 重量% 水溶液を作成した。その水溶液を 60 で十分脱泡した後、ポリエステルフィルム上に流延し、90 で乾燥した。その後、100 で 10 分間熱処理を行った。得られた厚さ 40 μm のフィルムの水溶性と生分解性を表 3 に示した。

【0036】

比較例 3 ~ 7

合成条件を表 1 のように変更する以外は実施例 1 と同様にして重合およびけん化を行った。得られた樹脂の分析値は表 2 に示した。

そして、実施例 1 と同様な操作を行い、表 3 に示す組成の厚さ 40 μm のフィルムを作成して、水溶性と生分解性の評価を行い、結果を表 3 に示した。

【0037】

比較例 8

実施例 1 で合成したポリビニルアルコール (PVA-1) 100 重量部に対して可塑剤としてグリセリン 70 重量部と水 900 重量部を加えて 90 で攪拌し、PVA 濃度 9.3 重量% 水溶液を作成した。その水溶液を 60 で十分脱泡した後、ポリエステルフィルム上に流延し、90 で乾燥した。その後、100 で 10 分間熱処理を行った。得られた厚さ 40 μm のフィルムは可塑剤のブリードアウトがひどく、ブロッキングしており、実用上は使用不可能なものであった。水溶性と生分解性は表 3 に示した。

【0038】

比較例 9

重合温度 60 で重合したスルホン酸変性量 3 モル%、1,2-グリコール結合量 1.5 モル%、重合度 1400、けん化度 88 モル% のポリビニルアルコール (PVA-11) 100 重量部に対して可塑剤としてグリセリン 20 重量部と水 900 重量部を加えて 90 で攪拌し、PVA 濃度 9.8 重量% 水溶液を作成した。その水溶液を 60 で十分脱泡した後、ポリエステルフィルム上に流延し、90 で乾燥した。その後、100 で 10 分間熱処理を行った。得られた厚さ 40 μm のフィルムの水溶性と生分解性は表 3 に示した。

【0039】

【表 1】

	PVA種類	目標重合温度	重合中の圧力	重合率	アルカリ比
実施例 1	PVA-1	150℃	0.8 MPa	25%	0.005
実施例 2	PVA-2	180℃	1.2 MPa	10%	0.005
実施例 3	PVA-3	150℃	1.8 MPa	25%	0.006
実施例 4	PVA-4	150℃	1.7 MPa	25%	0.006
実施例 5	PVA-5	120℃	0.4 MPa	35%	0.005
実施例 6	PVA-6	60℃	—	55%	0.005
比較例 3	PVA-8	150℃	0.8 MPa	25%	0.025
比較例 4	PVA-9	60℃	—	55%	0.003
比較例 5	PVA-10	150℃	0.8 MPa	25%	0.010
比較例 6	PVA-10	150℃	0.8 MPa	25%	0.010
比較例 7	PVA-1	150℃	0.8 MPa	25%	0.005
比較例 8	PVA-1	150℃	0.8 MPa	25%	0.005

【0040】

【表 2】

	PVA種類	1,2-グリコール量	重合度	ケン化度	短鎖分岐量	共重合量
実施例 1	PVA-1	2.5モル%	1200	88モル%	0.084モル%	0モル%
実施例 2	PVA-2	2.9モル%	920	88モル%	0.124モル%	0モル%
実施例 3	PVA-3	2.4モル%	1150	88モル%	0.083モル%	3モル%
実施例 4	PVA-4	2.4モル%	1100	88モル%	0.082モル%	3モル%
実施例 5	PVA-5	2.2モル%	1700	88モル%	0.043モル%	0モル%
実施例 6	PVA-6	3.0モル%	1700	88モル%	0モル%	1.4モル%
比較例 1	PVA-7	1.6モル%	1700	88モル%	0モル%	0モル%
比較例 2	PVA-7	1.6モル%	1700	88モル%	0モル%	0モル%
比較例 3	PVA-8	2.5モル%	1700	98モル%	0.084モル%	0モル%
比較例 4	PVA-9	1.6モル%	1700	70モル%	0モル%	0モル%
比較例 5	PVA-10	2.5モル%	1200	95モル%	0.084モル%	0モル%
比較例 6	PVA-10	2.5モル%	1200	95モル%	0.084モル%	0モル%
比較例 7	PVA-1	2.5モル%	1200	88モル%	0.084モル%	0モル%
比較例 8	PVA-1	2.5モル%	1200	88モル%	0.084モル%	0モル%
比較例 9	PVA-11	1.5モル%	1400	88モル%	0モル%	3モル%

10

【0041】

20

【表3】

	PVA種類	グリコール量 (重量部)	水溶性 (秒)	生分解性 (注)
実施例 1	PVA-1	20	27	○
実施例 2	PVA-2	20	24	○
実施例 3	PVA-3	20	30	◎
実施例 4	PVA-4	20	21	◎
実施例 5	PVA-5	20	32	○
実施例 6	PVA-6	20	36	◎
比較例 1	PVA-7	0	65	○
比較例 2	PVA-7	20	43	○
比較例 3	PVA-8	0	250	○
比較例 4	PVA-9	0	>1000	△
比較例 5	PVA-10	0	102	○
比較例 6	PVA-10	20	58	○
比較例 7	PVA-1	0	56	○
比較例 8	PVA-1	70	23	○
比較例 9	PVA-11	20	24	×

30

40

(注) 分解率が60%未満を×、60%以上、70%未満を△、70%以上、80%未満を○、80%以上を◎とした。

【0042】

【発明の効果】

上記の実施例により明らかなように、本発明のポリビニルアルコール系水溶性フィルムは生分解性を有しながら、従来のポリビニルアルコール系重合体フィルムに比べ水溶性が極めて良好である。これは、ポリビニルアルコール系重合体として、1,2-グリコール

50

結合量が2.0モル%以上5モル%以下、けん化度が80~92モル%のポリビニルアルコール系樹脂と特定量の可塑剤からなる水溶性フィルムを用いることによって達成されたものである。

フロントページの続き

審査官 渡辺 陽子

- (56)参考文献 特開平09 - 316270 (JP, A)
特開平09 - 272775 (JP, A)
特開2000 - 017130 (JP, A)
特開平08 - 269500 (JP, A)
特開平06 - 248150 (JP, A)
特開平11 - 279210 (JP, A)
特開平03 - 068604 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L

C08J 5/18