



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115996878 A

(43) 申请公布日 2023. 04. 21

(21) 申请号 202180046124.1

(22) 申请日 2021.06.14

(30) 优先权数据

2020-111941 2020.06.29 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.12.28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/022540 2021.06.14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/004346 JA 2022.01.06

(71) 申请人 株式会社可乐丽

地址 日本冈山县仓敷市酒津1621番地

(72) 发明人 冈本稔 清水沙也加 风藤修

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

专利代理师 高旭轶 林毅斌

(51) Int. Cl.

B65D 65/46 (2006.01)

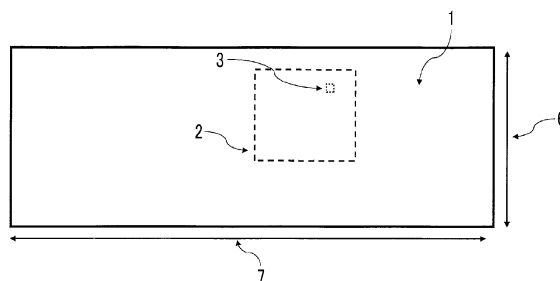
权利要求书1页 说明书13页 附图2页

(54) 发明名称

水溶性薄膜及包装体

(57) 摘要

本发明提供一种能够维持水溶性,并且能够抑制作为包装体时的穿孔的水溶性薄膜及使用了这种水溶性薄膜的包装体。本发明的水溶性薄膜含有聚乙烯醇树脂,所述水溶性薄膜中,在位于所述水溶性薄膜的至少一侧面的任意部位的一边为1cm以上且5cm以下的正方形A1的范围内,将一边为5 μ m的正方形A2的区域的各边分割成64份并将所述区域整体分割成4096个像素,利用原子力显微镜测量所述像素的弹性模量时,所述像素的弹性模量的数均值为1至200MPa,所述像素的弹性模量的变动系数为0.1至0.7。



1. 一种水溶性薄膜,其含有聚乙烯醇树脂,所述水溶性薄膜中,在位于所述水溶性薄膜的至少一侧面的任意部位的一边为1cm以上且5cm以下的正方形A1的范围内,将一边为5 μ m的正方形A2的区域的各边分割成64份并将所述区域整体分割成4096个像素,利用原子力显微镜测量所述像素的弹性模量时,所述像素的弹性模量的数均值为1至200MPa,所述像素的弹性模量的变动系数为0.1至0.7。
2. 根据权利要求1所述的水溶性薄膜,其中,所述正方形A1位于水溶性薄膜的宽度方向的中央部。
3. 根据权利要求1或2所述的水溶性薄膜,其中,所述正方形A2位于所述正方形A1的中央部或顶点中的至少一处。
4. 根据权利要求3所述的水溶性薄膜,其中,所述正方形A2位于所述正方形A1的中央部及4个顶点。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的水溶性薄膜,其中,所述正方形A1的一边为1cm。
6. 根据权利要求1至5中任一项所述的水溶性薄膜,其中,在所述水溶性薄膜的两侧面,所述弹性模量的数均值为1至200MPa,所述弹性模量的变动系数为0.1至0.7。
7. 一种包装体,其是权利要求1至6中任一项所述的水溶性薄膜容纳药剂而成。
8. 根据权利要求7所述的包装体,其中,所述药剂为农药、洗涤剂或消毒剂。
9. 根据权利要求7或8所述的包装体,其中,所述药剂为液体状。

水溶性薄膜及包装体

技术领域

[0001] 本发明涉及一种适合用于各种药剂的封装等的聚乙烯醇树脂的水溶性薄膜及使用了其的包装体。

背景技术

[0002] 水溶性薄膜利用对水的优异的溶解性而使用于液体洗涤剂、农药等各种药剂的包装、内含种子的种子带等广泛的用途。在这种用途中使用的水溶性薄膜中,主要使用聚乙烯醇树脂(以下,有时称为PVA。).并且已知,通过在水溶性薄膜中配合增塑剂等各种添加剂,或使用改性聚乙烯醇树脂作为水溶性薄膜的原料,可提高水溶性薄膜的水溶性。

[0003] 近年来,在这些用途中,用水溶性薄膜包装家用洗衣洗涤剂等药剂,作为包装体的用途正在广泛普及。通常,在制造这种包装体时,通过在对水溶性薄膜施加张力的状态下包装药剂,抑制在包装体中产生的折皱,从而使包装体的外观在大多数情况下看起来良好。然而,如此施加了张力的包装体存在如下问题:通过包装体彼此的接触、容纳在包装体中的固态药剂的角部等尖锐的部分与其他包装体的接触,容易在包装体穿孔而导致包装体的内容物泄漏。

[0004] 另一方面,作为对PVA薄膜等塑料薄膜的表面物理性质进行评价的方法,已知有使用了原子力显微镜的测量法。根据本测量法,通过利用数nm左右的超细的感应杆对测量试样的表面进行测量,能够对测量试样的表面凹凸形状、弹性模量等进行评价。例如,在专利文献1中记载了如下:在满足规定的要件的要件的由2层以上构成的层叠膜中,从表层(A)侧测量的AFM弹性模量为1900至2200MPa。根据这种层叠膜,能够提供一种在以往技术中无法实现的耐摩擦性、成型性、尺寸稳定性优异的薄膜。

以往技术文献

专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2019-14109号公报

发明内容

发明要解决的技术课题

[0006] 针对由于如上所述的包装体的穿孔而使包装体的内容物泄漏的问题,认为提高水溶性薄膜的强度,抑制包装体的穿孔是有效的。并且,为了提高水溶性薄膜的强度,可举出增加水溶性薄膜的厚度的方法、将水溶性薄膜在高温下进行热处理的方法。然而,在这些方法中,直至水溶性薄膜全溶于水中的时间变长,水溶性有可能受损。即,在提高水溶性薄膜的强度的方法中,即使能够抑制包装体的穿孔,水溶性薄膜的水溶性也有可能受损。因此,期望一种能够维持水溶性薄膜的水溶性,并且能够抑制作为包装体时的穿孔的方法。并且,在以往技术中,对于将这种水溶性薄膜作为包装体时的穿孔与利用原子力显微镜测量水溶性薄膜时的弹性模量的关系,未进行任何研究。

[0007] 因此,本发明的目的在于提供一种能够维持水溶性,并且能够抑制作为包装体时

的穿孔的水溶性薄膜及使用了这种水溶性薄膜的包装体。

用于解决技术课题的手段

[0008] 本发明人等重复进行深入研究的结果,发现了通过在微米级测量区域中利用原子力显微镜测量水溶性薄膜的表面的弹性模量时,将所获得的弹性模量的数均值及变动系数设在特定范围内,解决了所述课题。而且,根据这种见解进一步重复进行研究而完成了本发明。

[0009] 即,本发明涉及如下内容:

[1]

一种水溶性薄膜,其含有聚乙烯醇树脂,所述水溶性薄膜中,

在位于所述水溶性薄膜的至少一侧面的任意部位的一边为1cm以上且5cm以下的正方形A1的范围内,将一边为5 μ m的正方形A2的区域的各边分割成64份并将所述区域整体分割成4096个像素,利用原子力显微镜测量所述像素的弹性模量时,所述像素的弹性模量的数均值为1至200MPa,所述像素的弹性模量的变动系数为0.1至0.7。

[0010] 而且,本发明涉及如下内容:

[2]

根据所述[1]所述的水溶性薄膜,其中,

所述正方形A1位于水溶性薄膜的宽度方向的中央部;

[3]

根据所述[1]或[2]所述的水溶性薄膜,其中,

所述正方形A2位于所述正方形A1的中央部或顶点中的至少一处;

[4]

根据所述[3]所述的水溶性薄膜,其中,

所述正方形A2位于所述正方形A1的中央部及4个顶点;

[5]

根据所述[1]至[4]中任一项所述的水溶性薄膜,其中,

所述正方形A1的一边为1cm;

[6]

根据所述[1]至[5]中任一项所述的水溶性薄膜,其中,

在所述水溶性薄膜的两侧面,所述弹性模量的数均值为1至200MPa,所述弹性模量的变动系数为0.1至0.7。

[0011] 并且,本发明涉及如下内容:

[7]

一种包装体,其是所述[1]至[6]中任一项所述的水溶性薄膜容纳药剂而成;

[8]

根据所述[7]所述的包装体,其中,

所述药剂为农药、洗涤剂或消毒剂;

[9]

根据所述[7]或[8]所述的包装体,其中,

所述药剂为液体状。

发明效果

[0012] 根据本发明,可提供一种能够维持水溶性,并且能够抑制作为包装体时的穿孔的水溶性薄膜及使用了这种水溶性薄膜的包装体。

附图说明

[0013] 图1是表示在长条状的水溶性薄膜中利用原子力显微镜测量水溶性薄膜的表面的弹性模量时的正方形A1和正方形A2的示意图。

图2是将正方形A2的区域的各边分割成64份并将所述区域整体分割成4096个像素的示意图。

图3是表示在长条状的水溶性薄膜中利用原子力显微镜测量水溶性薄膜的表面的弹性模量时的正方形A1的优选位置的示意图。

图4是表示正方形A1的范围内的正方形A2的优选位置的示意图。

具体实施方式

[0014] 以下,对本发明进行具体说明。

[0015] <AFM测量>

在本发明中,水溶性薄膜的表面的弹性模量利用原子力显微镜(以下,有时称为AFM。)进行测量。在本发明中,如图1所示,在水溶性薄膜的至少一侧面,在一边为1cm以上且5cm以下的正方形A1的范围内,利用AFM测量一边为5 μ m的正方形A2的区域。另外,图1的水溶性薄膜显示出长条状的薄膜,但薄膜的形状并不限于于此。并且,在图1中,为了方便,正方形A2的缩尺与实际不同。

[0016] 在利用AFM进行的测量中,如图2所示,将正方形A2的5 μ m的各边分割成64份,将正方形A2整体分割成4096个(64 \times 64=4096)像素。从利用AFM获得的测量结果的再现性的观点出发,64份的分割优选为相等分割,各像素优选为正方形。在如此分割的4096个像素的各像素中,利用AFM测量水溶性薄膜的表面的弹性模量。因此,在本发明中,通过利用AFM测量1个正方形A2,水溶性薄膜的表面的弹性模量根据像素的个数来获得4096个值。本发明的水溶性薄膜中,如此获得的4096个弹性模量(以下,有时简称为弹性模量。)的数均值为1至200MPa,变动系数为0.1至0.7。在此,变动系数为用所述数均值除以如此获得的4096个弹性模量的标准偏差(σ)而得的值(σ /数均值)。

[0017] 在本发明的水溶性薄膜中,弹性模量的数均值为1至200MPa。在弹性模量的数均值超过200MPa的情况下,在水溶性薄膜中存在大量硬的PVA的晶体部,因此趋于水溶性薄膜的水溶性受损。另一方面,在弹性模量的数均值小于1MPa的情况下,在水溶性薄膜中存在大量柔软的PVA的非晶部,因此水溶性薄膜变得柔软并作为包装体时容易产生穿孔。弹性模量的数均值优选为175MPa以下,更优选为170MPa以下。并且,弹性模量的数均值优选为5MPa以上,更优选为10MPa以上,进一步优选为15MPa以上。

[0018] 在本发明的水溶性薄膜中,弹性模量的变动系数为0.1至0.7。在弹性模量的变动系数超过0.7的情况下,即使水溶性薄膜的弹性模量的数均值在所述范围内,作为包装体时也容易产生穿孔。另一方面,在弹性模量的变动系数小于0.1的情况下,制造水溶性薄膜时的制造成本有可能变多。从能够进一步抑制作为包装体时的穿孔的观点出发,弹性模量的

变动系数优选为0.65以下,更优选为0.60以下。并且,从进一步减少制造水溶性薄膜时的制造成本的观点出发,弹性模量的变动系数优选为0.12以上,更优选为0.15以上,进一步优选为0.18以上。

[0019] 在本发明中,正方形A1位于水溶性薄膜的至少一侧面的任意部位。即,正方形A1的位置根据水溶性薄膜的形状,从水溶性薄膜的至少一侧面的任意部位适当选择。从利用AFM获得的测量结果的再现性的观点出发,如图1所示,优选正方形A1位于水溶性薄膜的宽度方向的中央部。在此,水溶性薄膜的宽度方向是指与制造水溶性薄膜时的机械流动方向(MD方向)正交的方向、即TD方向。并且,正方形A1位于水溶性薄膜的宽度方向(TD方向)的中央部是指,如图3所示,正方形A1的对角线的交叉点与将水溶性薄膜的宽度方向(TD方向)进行二等分的直线的距离以最短距离计在0.1cm以内。另外,水溶性薄膜的机械流动方向(MD方向)或宽度方向(TD方向),通过测量水溶性薄膜的相位差斑,在制造水溶性薄膜之后也能够事后进行判别。

[0020] 在本发明中,正方形A1的一边为1cm以上且5cm以下。即,正方形A1的一边根据水溶性薄膜的形状,在1至5cm的范围内适当选择。正方形A1的一边更优选为1至3cm,进一步优选为1cm。正方形A1可以是1处,也可以是多处。

[0021] 在本发明中,若正方形A2的位置在正方形A1的范围内,则并无特别限定,从利用AFM获得的测量结果的再现性的观点出发,优选正方形A2位于正方形A1的中央部或顶点中的至少一处。在此,正方形A2位于正方形A1的中央部是指,正方形A2的对角线的交叉点与正方形A1的对角线的交叉点的距离在0.1mm以内。并且,正方形A2位于正方形A1的顶点是指,正方形A2的对角线的交叉点与正方形A1的顶点的距离在0.1mm以内。

[0022] 正方形A2可以在1处,也可以是多处,但从利用AFM获得的测量结果的再现性的观点出发,如图4所示,优选正方形A2位于正方形A1的中央部及4个顶点。即,在本发明中,在位于正方形A1的中央部及4个顶点的正方形A2的合计5处,优选利用AFM测量水溶性薄膜的表面的弹性模量。另外,在图4中,为了方便,正方形A2的缩尺与实际不同。

[0023] 如上所述,在本发明的水溶性薄膜的至少一侧面,弹性模量的数均值为1至200MPa,弹性模量的变动系数为0.1至0.7。在包装角部尖锐的粒子状的固态药剂而作为包装体时,能够进一步抑制从包装体的内侧产生的穿孔,因此在水溶性薄膜的两侧面,弹性模量的数均值优选为1至200MPa,弹性模量的变动系数优选为0.1至0.7。在利用AFM测量水溶性薄膜的两侧面的弹性模量的数均值及变动系数的情况下,关于正方形A1及正方形A2的位置等也如上所述。

[0024] 本发明的水溶性薄膜在浸渍于10℃的水中的时的全溶时间优选为90秒以内。通过全溶时间在90秒以内,能够适合用于液体洗涤剂、农药等各种药剂的包装。全溶时间更优选在70秒以内,进一步优选在55秒以内,尤其优选在45秒以内。另一方面,对全溶时间的下限并无特别限制,若全溶时间过短,则趋于水溶性薄膜吸收空气中的水分而容易在水溶性薄膜彼此之间产生结块,或水溶性薄膜的强度容易降低,因此全溶时间优选为5秒以上,更优选为10秒以上,进一步优选为15秒以上,尤其优选为20秒以上。

[0025] 将水溶性薄膜浸渍于10℃的水时的全溶时间能够以下述<1>至<5>的方式进行测量。另外,在全溶时间的测量中使用了去离子水作为水。

[0026] <1>在将水溶性薄膜在调整为20℃-65%RH的恒温恒湿器内放置16个小时以上来

进行调湿。

<2>从调湿后的水溶性薄膜切出长度40mm×宽度35mm的长方形的样品之后,以样品的长度方向与窗口(孔)的长度方向平行且样品位于窗口的宽度方向的大致中央部的方式夹入于在开口有长度35mm×宽度23mm的长方形的窗口的两张50mm×50mm的塑料板之间来进行固定。

<3>在500mL的烧杯中加入300mL的去离子水,用具备长度为3cm的棒的磁搅拌器以转速280rpm进行搅拌,并且将水温调整为10℃。

<4>注意不与磁搅拌器的棒接触同时,将在所述<2>中固定于塑料板的样品浸渍于烧杯内的去离子水中。

<5>测量从浸渍于去离子水中起到浸渍于去离子水中的样品完全消失为止的时间。

[0027] 本发明的水溶性薄膜的厚度并不一定限定,但若厚度过厚,则趋于水溶性受损,因此优选为100μm以下,更优选为80μm以下,进一步优选为60μm以下,尤其优选为50μm以下。并且,在水溶性薄膜的厚度过薄的情况下,作为包装体时容易产生穿孔,因此优选为5μm以上,更优选为10μm以上,进一步优选为15μm以上,尤其优选为20μm以上。另外,能够测量任意10处(例如,位于沿水溶性薄膜的长度方向绘制的直线上的任意10处)的厚度,并求出它们的平均值作为水溶性薄膜的厚度。

[0028] <聚乙烯醇树脂>

本发明的水溶性薄膜含有PVA。作为PVA,能够使用通过对将乙烯基酯单体聚合而获得的乙烯基酯聚合物进行皂化而制造出的聚合物。作为乙烯基酯单体,例如能够举出甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、2,2-二甲基丙酸乙烯酯及叔碳酸乙烯酯等,这些中,优选乙酸乙烯酯。

[0029] 乙烯基酯聚合物优选为仅使用一种或两种以上的乙烯基酯单体作为单体而获得的聚合物,更优选为仅使用一种乙烯基酯单体作为单体而获得的聚合物,但也可以是一种或两种以上的乙烯基酯单体和能够与其共聚的其他单体的共聚物。

[0030] 作为能够与这种乙烯基酯单体共聚的其他单体,例如能够举出乙烯;丙烯、1-丁烯、异丁烯等碳原子数3至30的烯烃;丙烯酸或其盐;丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸十八酯等丙烯酸酯;甲基丙烯酸或其盐;甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸十八酯等甲基丙烯酸酯;丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰胺、N-乙基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、二丙酮丙烯酰胺、丙烯酰胺丙磺酸或其盐、二甲胺基丙基丙烯酰胺或其盐、N-羟甲基丙烯酰胺或其衍生物等丙烯酰胺衍生物;甲基丙烯酰胺、N-甲基甲基丙烯酰胺、N-乙基甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺丙磺酸或其盐、二甲胺基丙基甲基丙烯酰胺或其盐、N-羟甲基甲基丙烯酰胺或其衍生物等甲基丙烯酰胺衍生物;N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基乙酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮等N-乙烯酰胺;甲基乙基醚、乙基乙醚、正丙基乙基醚、异丙基乙基醚、乙基正丁醚、乙基异丁醚、叔丁基乙基醚、十二烷基乙基醚、十八烷基乙基醚等乙基醚;丙烯腈、甲基丙烯腈等乙基腈;氯乙烯、偏二氯乙烯、氟乙烯、偏二氟乙烯等卤代乙烯;乙酸烯丙酯、

烯丙基氯等丙烯化合物；马来酸或其盐、酯或酸酐；衣康酸或其盐、酯或酸酐；乙烯基三甲氧基硅烷等乙烯基甲硅烷基化合物；乙酸异丙烯酯等。乙烯基酯聚合物能够具有源自这些其他单体中的一种或两种以上的结构单元。

[0031] 从水溶性、抑制穿孔的观点出发，根据构成乙烯基酯聚合物的所有结构单元的摩尔数，乙烯基酯聚合物中所占的源自其他单体的结构单元的比例优选为15摩尔%以下，更优选为5摩尔%以下。

[0032] 对PVA的聚合度并无特别限制，从水溶性薄膜的强度的观点出发，聚合度优选为200以上，更优选为300以上，进一步优选为500以上。另一方面，从PVA及水溶性薄膜的生产率、水溶性薄膜的水溶性等观点出发，PVA的聚合度优选为8,000以下，更优选为5,000以下，进一步优选为3,000以下。在此，聚合度是指根据JIS K6726-1994的记载测量的平均聚合度(Po)，对PVA进行再皂化，并进行提纯之后，在30℃的水中测量到的极限粘度[η] (分升/g)，由如下式求出。

$$Po = ([\eta] \times 10^4 / 8.29)^{(1/0.62)}$$

[0033] 在本发明中，PVA的皂化度优选为64至96摩尔%。通过将皂化度调整在所述范围内，维持水溶性薄膜的水溶性，并且容易抑制作为包装体时的穿孔。皂化度更优选为70摩尔%以上，进一步优选为75摩尔%以上。另一方面，皂化度更优选为95摩尔%以下，进一步优选为94摩尔%以下。在此，PVA的皂化度是指，相对于PVA所具有的、通过皂化而能够转换为乙烯醇单元的结构单元(典型地为乙烯基酯单体单元)与乙烯醇单元的合计摩尔数，该乙烯醇单元的摩尔数所占的比例(摩尔%)。PVA的皂化度能够遵照JIS K 6726-1994的记载进行测量。

[0034] 本发明中的水溶性薄膜可以单独使用一种PVA作为PVA，也可以混合使用聚合度、皂化度或改性度等互不相同的两种以上的PVA。

[0035] 在本发明中，作为水溶性薄膜中的PVA的含有率的上限，并无特别限制，作为PVA的含有率的下限，优选为50质量%，更优选为80质量%，进一步优选为85质量%。

[0036] <增塑剂>

水溶性薄膜在不含增塑剂的状态下与其他塑料薄膜相比刚硬，冲击强度等机械物理性质、二次加工时的工序通过性等有时会成为问题。为了防止这些问题，优选在本发明的水溶性薄膜中含有增塑剂。作为优选的增塑剂可举出多元醇，具体而言，例如能够举出乙二醇、甘油、二甘油、丙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、三羟甲基丙烷、山梨糖醇等多元醇等。这些增塑剂可以单独使用一种，也可以并用两种以上。这些增塑剂中，从不易向薄膜表面渗出等的观点出发，优选乙二醇或甘油，更优选甘油。另外，通过在水溶性薄膜的制膜原液中含有增塑剂，能够在所获得的水溶性薄膜中含有增塑剂。

[0037] 通过调整水溶性薄膜的制膜原液中所含有的增塑剂的量，能够调整水溶性薄膜的表面的弹性模量的数均值及变动系数。虽然其理由尚不清楚，但推断如下。即，通过调整制膜原液中的增塑剂的含量，在制造水溶性薄膜时调整PVA的分子链的运动性，调整PVA的晶化程度。其结果，能够调整水溶性薄膜的表面的结晶度，能够调整水溶性薄膜的表面的弹性模量的数均值及变动系数。从这种观点出发，相对于水溶性薄膜中所包含的PVA100质量份，水溶性薄膜中的增塑剂的含量优选为1质量份以上，更优选为3质量份以上，进一步优选为5质量份以上。另一方面，增塑剂的含量优选为70质量份以下，更优选为50质量份以下，进一

步优选为40质量份以下。认为,在水溶性薄膜中的增塑剂的含量过少的情况下,在制造水溶性薄膜时,PVA的分子链难以移动,难以进行PVA的晶化。并且,水溶性薄膜的柔软性降低,有可能产生穿孔等问题。另一方面,在水溶性薄膜中的增塑剂的含量过多的情况下,在制造水溶性薄膜时,在增塑剂与PVA的分子链之间相互作用变得过强,阻碍PVA的晶化。并且,水溶性薄膜变得过于柔软而有时操作性降低,或增塑剂渗出到水溶性薄膜表面。

[0038] <淀粉/水溶性高分子>

为了对水溶性薄膜赋予机械强度,或维持水溶性薄膜的操作性等目的,可以在本发明的水溶性薄膜含有淀粉和/或除PVA以外的水溶性高分子。

[0039] 作为淀粉,例如能够举出玉米淀粉、马铃薯淀粉、甘薯淀粉、小麦淀粉、大米淀粉、木薯淀粉、西米淀粉等天然淀粉类;施加了醚化加工、酯化加工、氧化加工等的加工淀粉类等,更优选为加工淀粉类。

[0040] 水溶性薄膜中的淀粉的含量相对于PVA100质量份,优选为15质量份以下,更优选为10质量份以下。若含量大于15质量份,则在制造水溶性薄膜时,工序通过性有时会劣化。

[0041] 作为除PVA以外的水溶性高分子,例如可举出糊精、明胶、动物胶、酪蛋白、虫胶、阿拉伯树胶、聚丙烯酰胺、聚丙烯酸钠、聚乙烯基甲基醚、甲基乙烯基醚与马来酸酐的共聚物、乙酸乙烯酯与衣康酸的共聚物、聚乙烯吡咯烷酮、纤维素、乙酰纤维素、乙酰基丁基纤维素、羧甲基纤维素、甲基纤维素、乙基纤维素、羟乙基纤维素、海藻酸钠等。

[0042] 水溶性薄膜中的除PVA以外的水溶性高分子的含量相对于PVA100质量份,优选为15质量份以下,更优选为10质量份以下。若含量大于15质量份,则水溶性薄膜的水溶性有时会受损。

[0043]

<表面活性剂>

在本发明中,水溶性薄膜中,从提高其操作性及制造水溶性薄膜时的自制膜装置的剥离性等的观点出发,优选包含表面活性剂。对表面活性剂的种类并无特别限制,例如可举出阴离子系表面活性剂、非离子系表面活性剂等。

[0044] 作为阴离子系表面活性剂,例如可举出月桂酸钾等羧酸盐型;辛基硫酸盐等硫酸酯型;十二烷基苯磺酸盐等磺酸盐型等。

[0045] 作为非离子系表面活性剂,例如可举出聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯油烯基醚等烷基醚型;聚氧乙烯辛基苯基醚等烷基苯基醚型;月桂酸聚氧乙烯酯等烷基酯型;聚乙二醇十二酰胺等烷基胺型;聚氧乙烯月桂酸酰胺等烷基酰胺型;聚氧乙烯聚氧丙烯基醚等聚丙二醇醚型;月桂酸二乙醇酰胺、油酸二乙醇酰胺等烷醇酰胺型;聚氧化烯丙烯基苯基醚等丙烯基苯基醚型等。

[0046] 表面活性剂可以单独使用一种,也可以并用两种以上。在这些表面活性剂中,从能够进一步减少在制造水溶性薄膜时产生的膜面异常的观点出发,优选为非离子系表面活性剂,尤其,更优选为烷醇酰胺型表面活性剂,进一步优选为脂肪族羧酸(例如,碳原子数8至30的饱和或不饱和脂肪族羧酸等)的二乙醇酰胺(例如,二乙醇酰胺等)。

[0047] 水溶性薄膜中的表面活性剂的含量相对于PVA100质量份,优选为0.01质量份以上,更优选为0.02质量份以上,进一步优选为0.05质量份以上。另一方面,表面活性剂的含量优选为10质量份以下,更优选为1质量份以下,进一步优选为0.5质量份以下,尤其优选为

0.3质量份以下。若表面活性剂的含量小于0.02质量份,则制造水溶性薄膜时的来自制膜装置的剥离性有时会变差。并且,容易在水溶性薄膜彼此之间产生结块。另一方面,若表面活性剂的含量大于1质量份,则表面活性剂容易渗出到水溶性薄膜的表面,或由于表面活性剂的凝集而水溶性薄膜的外观容易劣化。

[0048] <其他成分>

本发明的水溶性薄膜除了增塑剂、淀粉、除PVA以外的水溶性高分子及表面活性剂以外,在不妨碍本发明的效果的范围内还可以含有水分、抗氧化剂、紫外线吸收剂、润滑剂、交联剂、着色剂、填充剂、防腐剂、防霉剂、其他高分子化合物等成分。PVA、增塑剂、淀粉、除PVA以外的水溶性高分子、表面活性剂的各质量的合计值在本发明的水溶性薄膜的总质量中所占的比例优选在60至100质量%的范围内,更优选在80至100质量%的范围内,进一步优选在90至100质量%的范围内。

[0049] <水溶性薄膜的制造方法>

在本发明中,对水溶性薄膜的制造方法并无特别限制,能够通过如下方法等任意方法进行制膜:使用在PVA中添加溶剂、添加剂等并使其均匀化的制膜原液通过流延制膜法、湿式制膜法(向不良溶剂中的吐出)、干湿式制膜法、凝胶制膜法(使制膜原液暂时冷却凝胶化之后,提取去除溶剂,而获得水溶性薄膜的方法)或它们的组合进行制膜的方法;通过将使用挤出机等获得制膜原液并将其从T型模等挤出来进行制膜的熔融挤出制膜法或吹胀成型法。这些中,从能够以高生产率获得均质的水溶性薄膜的观点出发,优选为流延制膜法或熔融挤出制膜法。以下,对水溶性薄膜的流延制膜法或熔融挤出制膜法进行说明。

[0050] 在通过流延制膜法或熔融挤出制膜法制造水溶性薄膜的情况下,通过对制膜原液进行加热而去除溶剂,进行固化而薄膜化。固化的薄膜从支承体剥离,根据需要通过干燥辊、干燥炉等进行干燥,进一步根据需要进行热处理,并进行卷绕,由此能够获得卷状的长条状的水溶性薄膜。

[0051] 制膜原液优选在向金属辊、金属带等支承体上流涎之前,用以金属网格计相当于50至600目的滤材进行过滤。通过用这种滤材对制膜原液进行过滤,在制膜原液中存在适当的粒径的微粒。并且,在制造水溶性薄膜时,这种微粒作为晶核剂发挥作用,由此能够调整水溶性薄膜的表面的结晶度,其结果,推断为能够调整水溶性薄膜表面的弹性模量的数均值及弹性模量。若滤材比50目粗,则有可能难以调整水溶性薄膜的表面的弹性模量的数均值及变动系数。并且,有时在水溶性薄膜中产生异物缺陷,水溶性薄膜的外观劣化,或水溶性薄膜的强度降低。并且,在滤材比600目细的情况下,也难以调整水溶性薄膜的表面的弹性模量的数均值及弹性模量,或由于滤材的堵塞而水溶性薄膜的生产率也有可能降低。对制膜原液进行过滤的滤材优选为100至550目,更优选为200至500目,进一步优选为300至475目。制膜原液中的微粒的种类并无特别限定,可例示未溶解的PVA、丙烯酸乳液等有机物、金属、二氧化硅等无机物,从水溶性薄膜的透明性等观点出发,优选为未溶解的PVA树脂。

[0052] 对于在支承体上以膜状流涎的制膜原液(以下,有时称为PVA膜。),在支承体上及之后的干燥炉或干燥辊进行干燥而固化,成为水溶性薄膜。此时,通过在挥发分率大的状态下对在支承体上流涎的制膜原液或干燥辊等上的PVA膜进行干燥,在制造水溶性薄膜时,PVA的分子链的运动性变高,因此容易进行PVA的晶化。其结果,水溶性薄膜的表面的结晶度

容易变大,水溶性薄膜的表面的弹性模量的数均值及变动系数容易变大。另一方面,若干干燥速度快,则在制造水溶性薄膜时,PVA的晶体不会充分生长,水溶性薄膜的表面的结晶度有时不足。其结果,水溶性薄膜的表面的弹性模量的数均值及变动系数容易减小。并且,若干干燥速度慢,则在制造水溶性薄膜时,PVA的晶体生长,PVA的微晶尺寸趋于变大。其结果,水溶性薄膜的表面的弹性模量的变动系数容易变大。另一方面,若在干燥时施加的热量过多,则水溶性薄膜的表面的结晶度容易变大,水溶性薄膜的表面的弹性模量的数均值及变动系数容易变大。并且,水溶性薄膜的水溶性容易受损。

[0053] 制膜原液的挥发分率(在制膜时等因挥发或蒸发而被去除的溶剂等的挥发性成分的浓度)优选在50至90质量%的范围内,更优选在55至80质量%的范围内。若挥发分率小于50质量%,则制膜原液的粘度变高,有时难以制造水溶性薄膜。另一方面,若挥发成分浓度超过90质量%,则制膜原液的粘度变低,所获得的水溶性薄膜的厚度的均匀性容易受损。

[0054] 在此,本说明书中的“制膜原液的挥发分率”是指由下述式求出的挥发分率。

$$\text{制膜原液的挥发分率(质量\%)} = \{(W_a - W_b) / W_a\} \times 100$$

(式中, W_a 表示制膜原液的质量(g), W_b 表示在105℃的电热干燥机中干燥了16个小时 W_a (g)的制膜原液时的质量(g)。

[0055] 对制膜原液的调整方法并无特别限制,例如可举出将PVA和增塑剂、表面活性剂等添加剂在溶解罐等中溶解的方法;使用单螺杆或双螺杆挤出机将含水状态的PVA进行熔融混炼时,与增塑剂、表面活性剂等一同进行熔融混炼的方法等。其中,从容易调整水溶薄膜的表面的弹性模量的数均值及变动系数的观点出发,优选为在溶解罐等中溶解的方法或使用双轴挤出机的方法。

[0056] 对制膜原液进行流涎的支承体的表面温度优选为50至110℃。在支承体的表面温度小于50℃的情况下,通过对PVA膜缓慢地进行干燥而有时过度进行PVA的晶化。其结果,有时水溶性薄膜的表面的结晶度变得过大,水溶性薄膜的表面的弹性模量的数均值及变动系数变得过大。并且,水溶性薄膜的水溶性有时也会受损。而且,有时PVA的微晶尺寸变得过大,水溶性薄膜的表面的弹性模量的变动系数变得过大。另一方面,在支承体的表面温度超过110℃的情况下,通过对PVA膜快速进行干燥而有时PVA的非晶成分变得过多。其结果,有时水溶性薄膜的表面的结晶度变得过小,水溶性薄膜的表面的弹性模量的数均值及变动系数变得过小。并且,在对PVA膜进行干燥时,有时也会产生发泡等膜面异常。支承体的表面温度优选为60至100℃,更优选为65至95℃。

[0057] 可以在支承体上对PVA膜进行加热的同时,对PVA膜的非接触面侧的整个区域均匀地喷吹风速1至10m/秒的热风,调节干燥速度。通过喷吹热风能够调整PVA膜的晶体状态。其结果,能够调整水溶性薄膜的表面的结晶度,能够调整水溶性薄膜的表面的弹性模量的数均值及变动系数。在热风的速度过快或温度过高的情况下,有时水溶性薄膜的表面的结晶度变得过小,水溶性薄膜的表面的弹性模量的数均值及变动系数变得过小。另一方面,在热风的速度过慢或温度过低的情况下,有时水溶性薄膜的表面的结晶度变得过大,水溶性薄膜的表面的弹性模量的数均值及变动系数变得过大。并且,水溶性薄膜的水溶性有时也会受损。热风的温度优选为75至105℃,更优选为85至100℃。并且,热风的速度更优选为2至8m/秒,进一步优选为3至7m/秒。

[0058] 流涎到支承体上的PVA膜在支承体上优选干燥到挥发分率为5至50质量%之后,进

行剥离,根据需要进一步进行干燥。对干燥方法并无特别限制,可举出与干燥炉、干燥辊接触的方法。在用多个干燥辊进行干燥的情况下,使PVA膜的一侧面和另一侧面与干燥辊交替接触,这使所获得的水溶性薄膜的两侧面的物理性质均匀化,因此优选。干燥辊的数量优选为3个以上,更优选为4个以上,进一步优选为5至30个。干燥炉、干燥辊的温度优选为40至110℃。干燥炉、干燥辊的温度更优选为100℃以下,更优选为90℃以下,进一步优选为85℃以下。若干燥炉、干燥辊的温度过高,则有时水溶性薄膜的表面的结晶度变得过大,水溶性薄膜的表面的弹性模量的数均值及变动系数变得过大。并且,水溶性薄膜的水溶性有时也会受损。另一方面,干燥炉、干燥辊的温度更优选为45℃以上,进一步优选为50℃以上。若干燥炉、干燥辊的温度过低,则有时水溶性薄膜的表面的结晶度变得过小,水溶性薄膜的表面的弹性模量的数均值及变动系数变得过小。

[0059] 根据需要,可以进一步对水溶性薄膜进行热处理。通过进行热处理,能够调整水溶性薄膜的强度、水溶性薄膜的水溶性等。热处理的温度优选为60至135℃以下,更优选为60至130℃以下。若热处理的温度过高,则所施加的热量过多,有时水溶性薄膜的表面的结晶度变得过大,水溶性薄膜的表面的弹性模量的数均值及变动系数变得过大。并且,水溶性薄膜的水溶性有时也会受损。

[0060] 根据需要,进一步对如此制造出的水溶性薄膜进行调湿处理、压花加工、薄膜两端部(耳部)的切割等之后,以卷状卷绕于圆筒状型芯上,并进行防湿包装,以成为产品。

[0061] 通过上述一连串的处理最终获得的水溶性薄膜的挥发分率优选在1至5质量%的范围内,更优选为2至4质量%。

[0062] <用途>

本发明的水溶性薄膜能够适合用于各种水溶性薄膜的用途。作为这种水溶性薄膜,例如可举出药剂包装用薄膜、液压转印用基膜、刺绣用基材薄膜、人工大理石成型用脱模膜、种子包装用薄膜及污物收纳袋用薄膜等。这些中,从更显著地发挥本发明的效果的观点出发,本发明的水溶性薄膜优选用作药剂包装用薄膜。

[0063] 作为在将本发明的水溶性薄膜用作药剂包装用薄膜的情况下的药剂的种类,可举出农药、洗涤剂(包括漂白剂)等。药剂的物理性质并无特别限制,可以是酸性,也可以是中性,还可以是碱性。并且,可以在药剂中包含含硼化合物。作为药剂的形状,可以是粉末状、块状、凝胶状及液体状中的任一种。对包装方式并无特别限制,优选为以单位量来包装(优选密封包装)药剂的单位包装的方式。通过将本发明的薄膜用作药剂包装用薄膜来包装药剂,可获得本发明的包装体。

实施例

[0064] 以下,通过实施例等对本发明进行具体说明,但本发明不受以下实施例的任何限定。

[0065] (1) 水溶性薄膜的弹性模量的数均值及变动系数

从在以下实施例或比较例中获得的水溶性薄膜的宽度方向(TD方向)的中央部裁切了一边为1cm的正方形A1的薄膜。该薄膜的裁切,以正方形A1的对角线的交叉点与在水溶性薄膜的宽度方向(TD方向)上进行二等分的直线的最短距离成为0.1cm的方式进行。接着,经由双面胶带将所裁切的正方形A1的薄膜设置于测量底座。在该正方形A1的薄膜中,选择一边为5 μ m的正方形A2的区域,利用原子力显微镜测量了水溶性薄膜的表面的弹性模量。在

测量时,将正方形A2的各边相等分割成64份,并将正方形A2整体分割成4096个像素,对于各像素,利用原子力显微镜测量了水溶性薄膜的表面的弹性模量。在此,将正方形A2设在正方形A1的中央部及4个顶点合计5处,将5个正方形A2中的中央部设为正方形A2(1),将顶点分别设为正方形A2(2)、正方形A2(3)、正方形A2(4)及正方形A2(5)。

[0066] 具体而言,在设置于以下测量装置的Peak Force QNM模式下利用原子力显微镜实施测量,根据所获得的力曲线使用附带的分析软件,进行了基于JKR接触理论的分析。通过该分析,求出正方形A2(1)、正方形A2(2)、正方形A2(3)、正方形A2(4)及正方形A2(5)的弹性模量分布。关于该弹性模量分布,在xyz轴的三维图形中,在x轴及y轴上绘制4096个各像素的位置,在z轴上绘制各位置处的各像素的弹性模量的值。根据该弹性模量分布,对于正方形A2(1)、正方形A2(2)、正方形A2(3)、正方形A2(4)及正方形A2(5),计算4096个弹性模量的数均值及标准偏差(σ),并求出变动系数(σ /数均值)。

[0067] (2) 原子力显微镜的测量条件

原子力显微镜的测量条件如下设定。

测量装置:DimensionIcon(Burker Corporation制造)

分析软件:Nano Scope Analysis V1.40(装置附带的分析软件)

悬臂:OTESPA-R3(弹簧常数标称值为26N/m)

升温速率(Ramp rate):3.0Hz

测量范围:5 μ m \times 5 μ m

测量像素数:64 \times 64=4096像素

[0068] (3) 水溶性薄膜的全溶时间

通过所述方法求出水溶性薄膜在10 $^{\circ}$ C的水中的全溶时间。

[0069] (4) 水溶性薄膜包装体的输送试验

从在以下实施例或比较例中获得的水溶性薄膜切出2张100mm \times 100mm的样品,将它们重叠并对3个边进行水密封而制作了小袋。关于密封,通过使用10mm的密封器进行两次密封来将密封部分的宽度设为各20mm。在该小袋中加入约50g洗涤剂,对小袋的上部分(口部)进行水密封而密闭来制作了包装体。另外,口部的密封也与其他3个边同样地,通过使用10mm的密封器进行两次密封来将密封部分的宽度设为各20mm。由此,获得了4个角部大幅突出的包装体。并且,洗涤剂的组成为单乙醇胺8质量%、十二烷基苯磺酸24质量%、油酸20质量%、月桂醇乙氧基化物24质量%、丙二醇9质量%、二乙二醇9质量%、水6质量%。

[0070] 接着,将所获得的包装体100个和30mm \times 30mm \times 30mm的立方体形状的木片30个装入70L的聚乙烯制袋中,并加入到瓦楞纸箱(520mm \times 335mm \times 325mm)中。在聚乙烯制袋与瓦楞纸箱的间隙装填了缓冲材料。然后,将装有包装体的瓦楞纸箱堆积在卡车上,并实施了在冈山县与东京都之间往复10次的输送试验。通过肉眼观察输送后的包装体,并调查了穿孔的包装体的总数。

[0071] <实施例1>

将通过将聚乙酸乙烯酯进行皂化而获得的PVA(皂化度为88摩尔%,聚合度为1700)100质量份、作为增塑剂的甘油50质量份、作为表面活性剂的月桂酸二乙醇酰胺2.0质量份及水投入到双轴挤出机中,调整了挥发分率为60质量%的制膜原液。用450目的滤材对该制膜原液进行过滤之后,从T型模吐出并流涎,在表面温度为90 $^{\circ}$ C的支承体上,以5m/秒的

速度对与支承体非接触的面整体喷吹95℃的热风并进行了干燥。接着,从支承体剥离,以PVA膜的一侧面和另一侧面与各干燥辊交替接触的方式,从第1干燥辊干燥到最后干燥辊(第19干燥辊)。从第1干燥辊到最后干燥辊的表面温度均为80℃。如此,获得了水溶性薄膜(厚度为35μm,长度为1200m,宽度为1m)。

[0072] 在所获得的水溶性薄膜的5处的正方形A2(正方形A2(1)、正方形A2(2)、正方形A2(3)、正方形A2(4)、正方形A2(5))中,分别利用原子力显微镜测量各像素的弹性模量,并求出其数均值及变动系数。并且,测量所获得的水溶性薄膜在10℃的水中的全溶时间,进一步进行了输送试验。将结果示于表1中。

[0073] <比较例1>

将支承体的表面温度变更为105℃,并将喷吹到与支承体非接触的面整体的热风的温度变更为110℃,除此以外,以与实施例1相同的方式获得了水溶性薄膜。并且,以与实施例1相同的方式,进行了水溶性薄膜的测量及评价。将结果示于表1中。

[0074] <实施例2>

将PVA变更为通过对聚乙酸乙烯酯进行皂化而获得的马来酸甲酯(以下,有时称为MA)改性PVA(皂化度为93摩尔%,聚合度为1700,MA改性度为5摩尔%),除此以外,以与实施例1相同的方式,获得了水溶性薄膜。并且,以与实施例1相同的方式,进行了水溶性薄膜的测量及评价。将结果示于表1中。

[0075] <比较例2>

将支承体的表面温度变更为65℃,并将喷吹到与支承体非接触的面整体的热风的温度变更为70℃,除此以外,以与实施例2相同的方式获得了水溶性薄膜。并且,以与实施例1相同的方式,进行了水溶性薄膜的测量及评价。将结果示于表1中。

[0076] <比较例3>

将PVA的皂化度变更为98摩尔%,除此以外,以与实施例1相同的方式获得了水溶性薄膜。并且,以与实施例1相同的方式,进行了水溶性薄膜的测量及评价。将结果示于表1中。

[0077] <比较例4>

用30目的滤材对制膜原液进行了过滤,除此以外,以与实施例1相同的方式获得了水溶性薄膜。并且,以与实施例1相同的方式,进行了水溶性薄膜的测量及评价。将结果示于表1中。

[0078] [表1]

		实施例 1	实施例 2	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	
PVA	改性度[摩尔%]	无	MA5	无	MA5	无	无	
	皂化度[摩尔%]	88	93	88	93	98	88	
制膜条件	原液滤材[目]	450	450	450	450	450	30	
	支承体温度[°C]	90	90	105	65	90	90	
	热风温度[°C]	95	95	110	70	95	95	
水溶性薄膜的 弹性模量	各像素的弹性模量的平 均值[Mpa]	正方形 A2 (1)	156	23	215	17	271	156
		正方形 A2 (2)	164	24	225	16	255	173
		正方形 A2 (3)	134	21	211	17	291	182
		正方形 A2 (4)	130	27	209	21	283	131
		正方形 A2 (5)	148	22	214	13	265	125
	各像素的弹性模量的变 动系数	正方形 A2 (1)	0.56	0.28	0.33	0.82	0.31	0.96
		正方形 A2 (2)	0.25	0.26	0.34	0.92	0.28	0.90
		正方形 A2 (3)	0.25	0.30	0.32	0.98	0.39	1.05
		正方形 A2 (4)	0.21	0.31	0.30	0.72	0.25	0.98
		正方形 A2 (5)	0.35	0.26	0.37	0.76	0.29	0.95
全溶时间[秒]	29	19	88	15	>600	44		
输送试验中的穿孔个数[个]	0	1	28	19	5	20		

[0079] 根据表1明确可知,本发明的水溶性薄膜能够维持水溶性,并且能够抑制作为包装体时的穿孔。因此,本发明的水溶性薄膜能够适合用于各种水溶性薄膜的用途。尤其,本发明的水溶性薄膜适合于药剂包装用薄膜,且适合于包装农药、洗涤剂(包括漂白剂)、消毒剂等的包装体。

符号说明

[0080] 1-水溶性薄膜,2-正方形A1,3-正方形A2,31-位于正方形A1的一个顶点的正方形A2,32-位于正方形A1的一个顶点的正方形A2,33-位于正方形A1的一个顶点的正方形A2,34-位于正方形A1的一个顶点的正方形A2,35-位于正方形A1的中央部的正方形A2,4-将水溶性薄膜的宽度方向(TD方向)进行二等分的线,51-正方形A1的对角线,52-正方形A1的另一对角线,6-水溶性薄膜的宽度方向(TD方向),7-水溶性薄膜的机械流动方向(MD方向)。

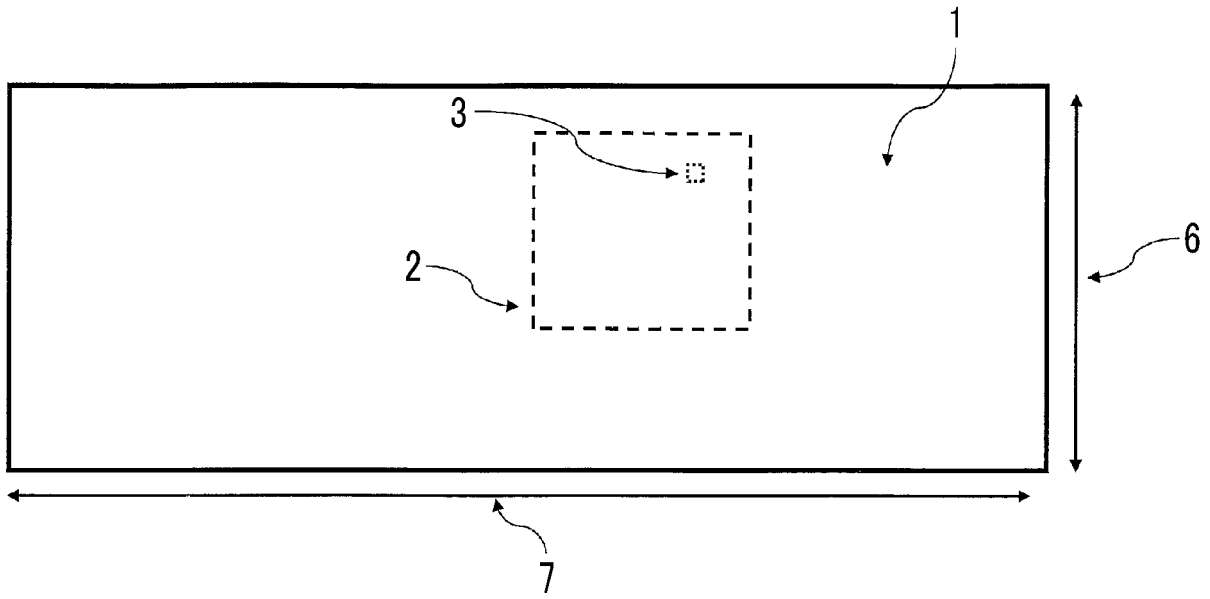


图 1

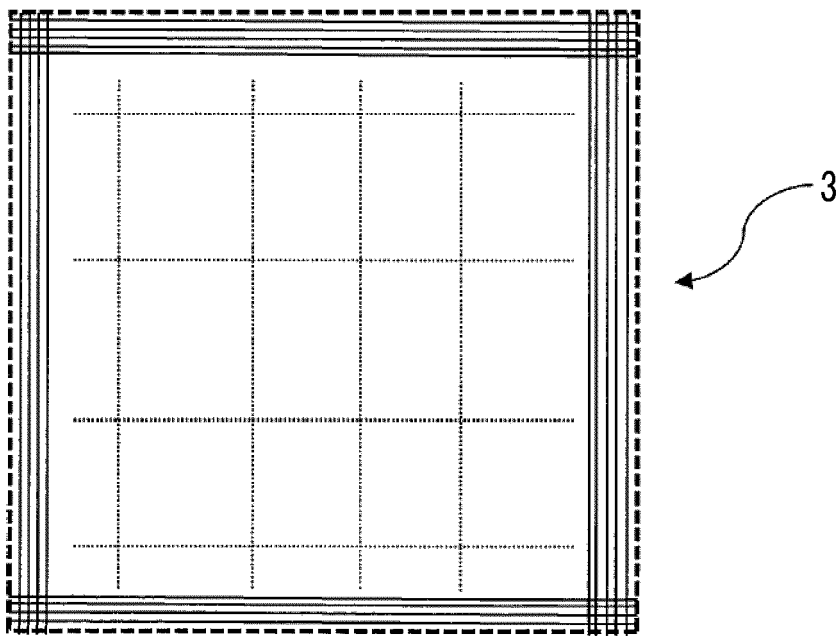


图 2

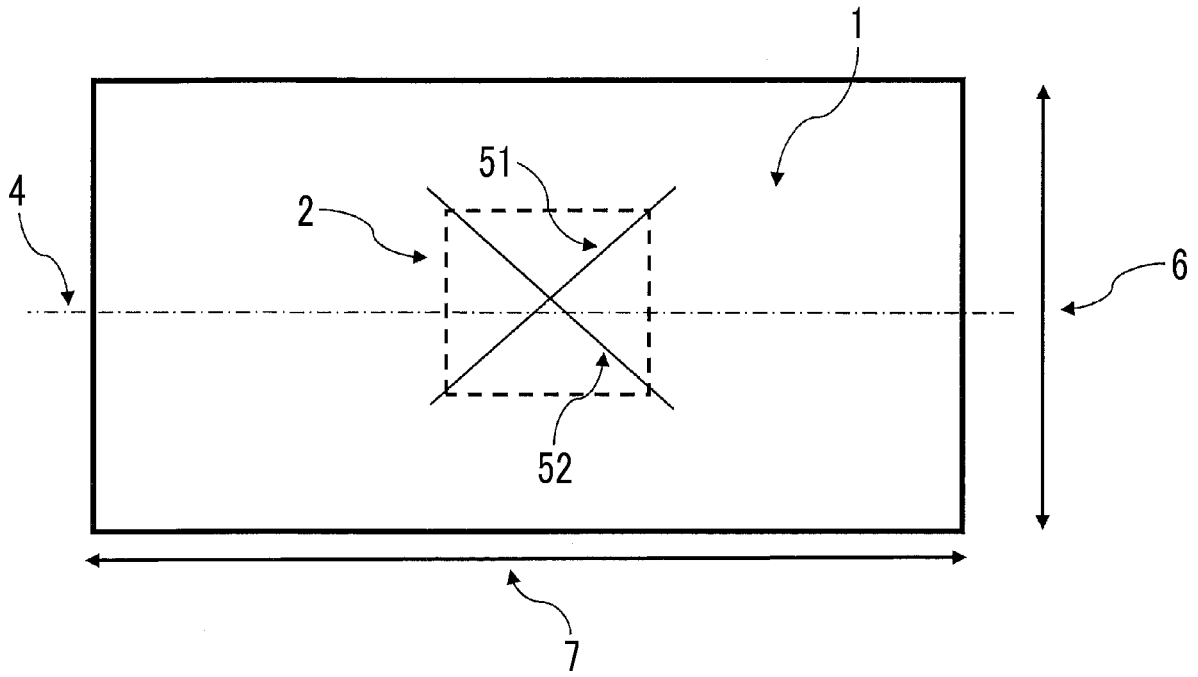


图 3

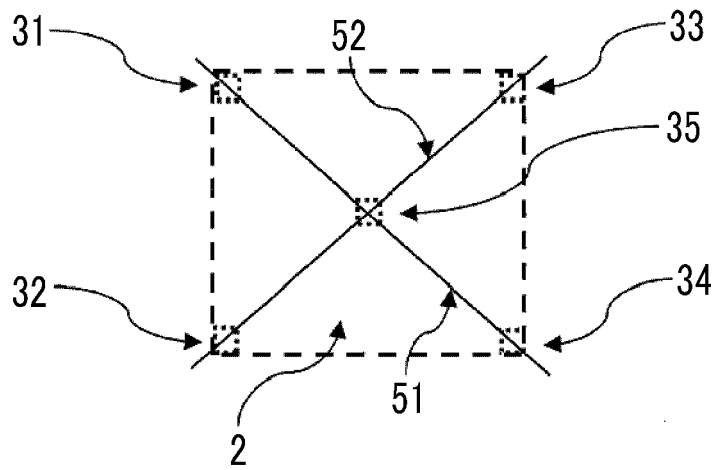


图 4