

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5280136号
(P5280136)

(45) 発行日 平成25年9月4日(2013.9.4)

(24) 登録日 平成25年5月31日(2013.5.31)

(51) Int.Cl.

F 1

C08J 5/18 (2006.01)

C08J 5/18 CEX

C08L 29/04 (2006.01)

C08L 29/04 A

C08K 3/28 (2006.01)

C08K 3/28

請求項の数 2 (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願2008-230395 (P2008-230395)

(22) 出願日

平成20年9月9日(2008.9.9)

(65) 公開番号

特開2010-65085 (P2010-65085A)

(43) 公開日

平成22年3月25日(2010.3.25)

審査請求日

平成23年3月22日(2011.3.22)

(73) 特許権者 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 高藤 勝啓

岡山県倉敷市玉島乙島7471番地 株式会社クラレ内

(72) 発明者 磐▲ざき▼ 孝徳

岡山県倉敷市玉島乙島7471番地 株式会社クラレ内

審査官 深谷 陽子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリビニルアルコールフィルムの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

重合度が1000～2000でありケン化度が90モル%以上であるポリビニルアルコール樹脂100重量部と硝酸マグネシウム・6水和物55～145重量部とからなる配合物を、100～140の温度に調整したダイを用いて熱溶融成形することを特徴とするポリビニルアルコールフィルムの製造方法。

【請求項2】

前記配合物を、押出機を用いてペレット化した後、該ペレットを熱溶融成形する、請求項1に記載のポリビニルアルコールフィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリビニルアルコールフィルムの製造方法に関する。より詳細には、ポリビニルアルコール樹脂に無機塩水和物を配合して熱溶融成形するポリビニルアルコールフィルムの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリビニルアルコール(以後、PVAと略称することがある)からなるフィルムは、造膜性、透明性および強度等に優れていることから、その特性を活かして幅広く使用されている。

20

【0003】

さらに、PVAに各種添加剤を加えることにより、種々の物性を改善しようとする試みが行われている。例えば、特許文献1には、PVA等の水溶性高分子を、硝酸マグネシウム等の無機塩を含む水溶液と混合して、フィルム等の含水高分子成形材を得ることが記載されている。また、特許文献2には、塩化ナトリウム等の塩類を含有する水溶液に、PVAを添加して成形し、フィルム等のPVA製成形体を得ることが記載されている。さらにもう一つの特許文献3には、PVA水溶液に特定の条件下で水溶性無機塩を添加してから乾燥し、透明で弾力性のあるフィルム等を成形することが記載されている。

【0004】

10

これらの文献においては、PVAフィルムの製造に際して、まず製膜原液を調製する。この段階において、未溶解物のない均一な製膜原液を調製するために高温(100)での加熱溶解、または長時間の溶解が必要であり、さらに、得られたフィルムを長時間乾燥する必要がある。その結果、得られるフィルムは優れた物性を有しているものの、工業的にかつ安価にフィルムを製造することは困難であった。

【0005】

【特許文献1】特開昭61-115936号公報

【特許文献2】国際公開第01/068746号

【特許文献3】特開2004-149694号公報

【発明の開示】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

そこで、本発明の目的は、PVA樹脂と無機塩とからなる高品質のフィルムを、安価に製造する方法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、上記の目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、重合度が1000~2000でありケン化度が90モル%以上であるPVA樹脂100重量部と硝酸マグネシウム・6水和物55~145重量部とからなる配合物を、100~140の温度に調整したダイを用いて熱溶融成形することを特徴とするPVAフィルムの製造方法に到達し、本発明を完成した。

30

【0008】

この場合において、前記配合物を、押出機を用いてペレット化した後、該ペレットを熱溶融成形することが好ましい。

【発明の効果】

【0009】

本発明の方法によると、水を乾燥することなく、工業的にかつ安価にPVA樹脂と無機塩とからなるフィルムを製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

40

以下に本発明について詳細に説明する。

本発明において使用されるPVA樹脂は、ビニルエステルを重合して得られるビニルエステル重合体をケン化することにより製造することができる。ビニルエステルとしては、酢酸ビニル、ギ酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、バーサティック酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル等を例示することができる。これらの中でも、酢酸ビニルが入手の容易性、PVA樹脂の製造の容易性、コスト等の点から好ましく用いられる。

【0011】

前記のPVA樹脂は、ビニルエステルの単独重合体のケン化物に限定されず、本発明の効果が損なわれることがない限り、ビニルエステルと少量の他の共重合性单量体との共重

50

合体のケン化物、PVA樹脂の水酸基の一部が架橋されたポリビニルアセタール等を用いることもできる。

【0012】

ここで、ビニルエステルとの共重合に用いることができる他の共重合性单量体としては、例えは、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン等の炭素数2~3の-オレフィン類；(メタ)アクリル酸およびその塩；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸i-プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸i-ブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸オクタデシル等の(メタ)アクリル酸エステル類；(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルアミドプロパンスルホン酸およびその塩、(メタ)アクリルアミドプロピルジメチルアミンおよびその塩、N-メチロール(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド誘導体；N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルピロリドン等のN-ビニルアミド類；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類；酢酸アリル、塩化アリル等のアリル化合物；マレイン酸、その塩およびそのエステル；イタコン酸、その塩およびそのエステル；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；不飽和スルホン酸等を挙げることができる。これらの共重合性单量体は、1種または2種以上を組み合わせて用いることができる。10

【0013】

PVA樹脂の水酸基の一部が架橋されたポリビニルアセタールの例としては、ホルムアルデヒド、ブチルアルデヒド、ベンズアルデヒド等のアルデヒド類でPVA樹脂の水酸基の一部が架橋されたポリビニルアセタールを挙げることができる。

【0014】

本発明において使用されるPVA樹脂の重合度は、フィルムの力学物性の観点から10
00~2000である。PVA樹脂の重合度が500未満であると、フィルムが脆くなるおそれがある。なお、本明細書でいうPVA樹脂の重合度は、JIS K 6726に準じて測定した重合度を意味する。30

【0015】

また、PVA樹脂のケン化度は、得られるPVAフィルムの成形性を向上させる観点から、90モル%以上であり、97モル%以上がさらに好ましく、98モル%以上が最も好ましい。PVA樹脂のケン化度が85モル%未満であると、水との親和性が上昇して、PVAフィルムの粘着性が高くなり、PVAフィルムを熱溶融成形法で連続して工業的に製造することができなくなるおそれがある。なお、PVA樹脂のケン化度とは、重合体を構成する構造単位のうちで、ケン化によってビニルアルコール単位に変換され得る単位（典型的にはビニルエステル単位）の全モル数に対して実際にビニルアルコール単位にケン化されている単位の割合（モル%）をいう。PVA樹脂のケン化度はJIS K 6726に記載されている方法に準じて測定することができる。40

【0016】

本発明においては、透明性およびコストの点で硝酸マグネシウム・6水和物が無機塩水和物として使用される。

【0017】

硝酸マグネシウム・6水和物は、PVA樹脂100重量部に対して55~145重量部配合することが重要であり、60~120重量部であることが好ましく、70~100重量部がより好ましい。硝酸マグネシウム・6水和物の配合量が55重量部未満であると、50

溶融粘度が高くなり熱溶融性が乏しくなる。また、硝酸マグネシウム・6水和物の配合量が145重量部を超えると、着色し易くなり、また、粘着性が高くなりすぎ、溶融成形不良の原因となる。

【0018】

本発明のPVAフィルムの製造方法においては、PVA樹脂と硝酸マグネシウム・6水和物とからなる配合物を熱溶融成形する。従来のPVA水溶液からフィルムを製造する場合には、水の乾燥に非常に時間がかかるため、工業的にはせいぜい100μm程度の厚みのものしか得ることができない。しかも、製造速度が極めて遅く、乾燥の際にエネルギーが多量に必要なため、コスト的な問題があった。本発明の製造方法によると、厚みが100μmを超えるフィルムの製造が可能であり、しかも乾燥工程が不要であるので、製造コストを抑えることもできる。10

【0019】

この場合において、上記のようにPVA樹脂に相当量の硝酸マグネシウム・6水和物を配合することが、熱溶融成形性を高めるために重要である。また、PVA樹脂と硝酸マグネシウム・6水和物からなる配合物にさらに水を添加してもよい。PVA樹脂と硝酸マグネシウム・6水和物からなる配合物はPVA樹脂単独よりも水を多く保持でき、例えばPVA樹脂100重量部と硝酸マグネシウム・6水和物100重量部の配合物は、1~26重量部程度の水を保持できる。そのため、この範囲で水を添加しても、後で乾燥することなくPVAフィルムを製造することができる。

【0020】

上記の配合物には、PVA樹脂および硝酸マグネシウム・6水和物の他に、可塑剤を配合することができる。可塑剤としては、多価アルコールが好ましく用いられ、その具体例としては、エチレングリコール、グリセリン、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジグリセリン、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリメチロールプロパン等が挙げられる。これらの可塑剤は1種または2種以上を組み合わせて用いることができる。これらの中でも、揮発性と可塑性の観点からグリセリンを用いることが特に好ましい。20

【0021】

また、上記の配合物には、フィルムの取り扱い性向上のため界面活性剤を添加することが好ましい。中でも、アニオン系またはノニオン系の界面活性剤が好ましい。アニオン系の界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムが特に好ましく、ノニオン系の界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテルが特に好ましい。30

【0022】

また、必要に応じて、上記の配合物に酸化防止剤、凍結防止剤、pH調整剤、隠蔽剤、着色防止剤、油剤、無機フィラー等を配合してもよい。

【0023】

次に、押出成形法による熱溶融成形の例を説明する。

PVA樹脂と硝酸マグネシウム・6水和物、およびその他の成分を配合するには、これらの成分をミキサーのような混合機で均一に混合すればよい。こうして得られた配合物をそのまま溶融成形に供してもよいし、該配合物を一軸または二軸の押出機等を用いて混練して組成物とし、ペレット化してもよい。混合を充分行うという観点から、また、得られるフィルムの品質を安定させるという観点から、配合物を二軸押出機を用いて混練して組成物とし、ペレット化することが特に好ましい。この時の混練条件については特に制限はなく、混練温度はおおむね100~150 の範囲である。40

【0024】

溶融成形に際しては、上記の全成分を含む配合物、または組成物のペレットを、別の押出機に供給して溶融混練し、押出機に連結されたダイから押出して成形する。このときのダイの温度は100~140 に調整されていることが必要であり、110~130 がより好ましい。ダイの温度が100 未満である場合、未溶融物が残存して押出時に負荷がかかる。一方、ダイの温度が150 を超える場合、硝酸マグネシウム・6水和物が分50

解して発泡し、良好な PVA フィルムを得ることができない。

こうして得られるフィルムの厚みは、工業的な連続生産を考えると、 $2 \sim 200 \mu\text{m}$ である。

【0025】

以下に本発明を実施例などにより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例により何ら限定されるものではない。

【0026】

[実施例1]

平均重合度 1700、ケン化度 98.5 モル% の PVA 樹脂 100 重量部に、硝酸マグネシウム・6 水和物 80 重量部を添加し、これらを袋に入れて 15 分間混合した。得られた配合物を 25 の二軸押出機 ($L/D = 25$) を用い、ダイの温度を 115 にして溶融押出を行い、ストランド状の成形物を得た。この成形物からペレタイザーを用いて、直徑が 3 mm の、PVA 樹脂と硝酸マグネシウム・6 水和物とからなる組成物のペレットを得た。このペレットを、ダイを設置した 20 の一軸押出機 ($L/D = 20$) に供給してダイの温度を 120 にして溶融押出を行い、厚み 1 mm のフィルムを 10 m 得た。得られたフィルムを観察したところ、発泡や着色は全く見られなかった。10

【0027】

[実施例2]

PVA 樹脂と混合する硝酸マグネシウム・6 水和物の量を 60 重量部に、PVA 樹脂と硝酸マグネシウム・6 水和物の配合物を投入する二軸押出機のダイの温度を 130 に、組成物のペレットを投入する一軸押出機のダイの温度を 135 に、それぞれ変更した以外は、実施例 1 と同様にしてフィルムを得た。得られたフィルムを観察したところ、発泡や着色は全く見られなかった。20

【0028】

[実施例3]

PVA 樹脂と混合する硝酸マグネシウム・6 水和物の量を 140 重量部に、組成物のペレットを投入する一軸押出機のダイの温度を 130 に、それぞれ変更した以外は、実施例 1 と同様にしてフィルムを得た。得られたフィルムを観察したところ、発泡や着色は全く見られなかった。

【0029】

[比較例1]

使用する PVA 樹脂を平均重合度 500、ケン化度 98.5 モル% の PVA 樹脂に、組成物のペレットを投入する一軸押出機のダイの温度を 115 に、それぞれ変更した以外は、実施例 1 と同様にしてフィルムを得た。得られたフィルムは若干脆いものであったが、観察したところ、発泡や着色は全く見られなかった。

【0030】

[比較例2]

使用する PVA 樹脂を平均重合度 2400、ケン化度 98.5 モル% の PVA 樹脂に、PVA 樹脂と硝酸マグネシウム・6 水和物の配合物を投入する二軸押出機のダイの温度を 130 に、組成物のペレットを投入する一軸押出機のダイの温度を 140 に、それぞれ変更した以外は、実施例 1 と同様にしてフィルムを得た。得られたフィルムを観察したところ、若干の着色が見られたが、発泡は全く見られなかった。40

【0031】

[比較例3]

組成物のペレットを投入する一軸押出機のダイの温度を 145 に変更した以外は、実施例 1 と同様にしてフィルムを得た。得られたフィルムを観察したところ、若干の着色が見られたが、発泡は全く見られなかった。

【0032】

[比較例4]

使用する PVA 樹脂を平均重合度 1700、ケン化度 87.8 モル% の PVA 樹脂に、50

組成物のペレットを投入する一軸押出機のダイの温度を130℃に、それぞれ変更した以外は、実施例1と同様にしてフィルムを得た。得られたフィルムは若干粘着性の高いものであったが、観察したところ、発泡や着色は全く見られなかった。

【0033】

[比較例5]

PVA樹脂と混合する硝酸マグネシウム・6水和物の量を50重量部に、PVA樹脂と硝酸マグネシウム・6水和物の配合物を投入する二軸押出機のダイの温度を135℃に、それぞれ変更した以外は、実施例1と同様にして溶融押出を試みたが、溶融物の溶融粘度が高く押し出せなかった。

【0034】

10

[比較例6]

PVA樹脂と混合する硝酸マグネシウム・6水和物の量を150重量部に、組成物のペレットを投入する一軸押出機のダイの温度を130℃に、それぞれ変更した以外は、実施例1と同様にして溶融押出を試みたが、溶融物の着色が認められたため、フィルムの作製を断念した。

【0035】

[比較例7]

組成物のペレットを投入する一軸押出機のダイの温度を90℃に変更した以外は、実施例1と同様にしてフィルムを得た。得られたフィルムを観察したところ、未溶融物が認められた。

20

【0036】

[比較例8]

平均重合度1700、ケン化度98.5モル%のPVA樹脂100重量部と硝酸マグネシウム・6水和物80重量部を水500重量部に溶解し、得られた水溶液を50cm角のポリテトラフルオロエチレン製の型に流し込み、20℃、40%RHの環境下で乾燥してフィルムを得た。乾燥終了までに5日を要し、その間、型を常に水平に配置する必要があり、工業的な製造は困難であった。

【0037】

以上の結果を、表1にまとめて示す。

【0038】

30

[表1]

	PVA樹脂		Mg(NO ₃) ₂ ・6H ₂ O 使用量	ダイ温度1 ^{*1} ℃	ダイ温度2 ^{*2} ℃	結果
	平均重合度	ケン化度				
	モル%		重量部/PVA樹脂100重量部			
実施例1	1700	98.5	80	115	120	◎
実施例2	1700	98.5	60	130	135	◎
実施例3	1700	98.5	140	115	130	◎
比較例1	500	98.5	80	115	115	○(若干脆い)
比較例2	2400	98.5	80	130	140	○(着色あり)
比較例3	1700	98.5	80	115	145	○(着色あり)
比較例4	1700	87.8	80	115	130	○(粘着性高い)
比較例5	1700	98.5	50	135	-	×(ペレット化不可)
比較例6	1700	98.5	150	115	-	×(着色)
比較例7	1700	98.5	80	115	90	×(未溶融物あり)
比較例8	1700	98.5	80	(キャスト製膜)		×(工業化困難)

*1 PVA樹脂と硝酸マグネシウム・6水和物の配合物を投入する二軸押出機のダイの温度

*2 組成物のペレットを投入する一軸押出機のダイの温度

【産業上の利用可能性】

【0039】

本発明によって、PVA樹脂と無機塩とからなる高品質のフィルムを、安価に製造する

40

50

ことができる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平04-202535(JP,A)
特開平06-220287(JP,A)
特開平08-258146(JP,A)
特開2004-075866(JP,A)
特開平05-096617(JP,A)
特開2007-231299(JP,A)
特開平11-189660(JP,A)
特開平10-016024(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 08 J	5 / 00 -	5 / 02
C 08 J	5 / 12 -	5 / 22
C 08 K	3 / 00 -	13 / 08
C 08 L	1 / 00 -	101 / 14
B 29 C	47 / 00 -	47 / 96