



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115803263 A

(43) 申请公布日 2023.03.14

(21) 申请号 202180046089.3

(22) 申请日 2021.06.14

(30) 优先权数据

2020-111938 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/JP2021/022537 2021.06.14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/004343 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14页 附图1页

(54) 发明名称

水溶性薄膜及包装体

(57) 摘要

本发明提供一种维持对水的优异的溶解性,并且高速下的热封性优异的水溶性薄膜及使用了其的包装体。本发明的水溶性薄膜含有聚乙烯醇系树脂。第一溶解温度 T_{m1} 与第二溶解温度 T_{m2} 满足下述式(1)及(2)的关系,所述第一溶解温度 T_{m1} 是在20°C的温度、60%的相对湿度下进行24小时的状态调节之后,根据以500°C/秒升温至200°C时的溶解曲线来求出,所述第二溶解温度 T_{m2} 是根据在所述升温之后以100°C/秒冷却至0°C,再次以100°C/秒升温至200°C时的溶解曲线来求出。 $105^{\circ}\text{C} \leq T_{m1} \leq 165^{\circ}\text{C}$ ……(1) $T_{m3} - T_{m1} \geq 20^{\circ}\text{C}$ ……(2)。

1. 一种水溶性薄膜,其含有聚乙烯醇树脂,

第一熔解温度 T_{m1} 与第二熔解温度 T_{m2} 满足下述式(1)及(2)的关系,所述第一熔解温度 T_{m1} 是在20℃的温度、60%的相对湿度下进行24小时的状态调节之后,根据以500℃/秒升温至200℃时的熔解曲线来求出,所述第二熔解温度 T_{m2} 是根据在所述升温之后以100℃/秒冷却至0℃,再次以100℃/秒升温至200℃时的熔解曲线来求出,

$$105^{\circ}\text{C} \leq T_{m1} \leq 165^{\circ}\text{C} \cdots \cdots (1)$$

$$T_{m2} - T_{m1} \geq 20^{\circ}\text{C} \cdots \cdots (2)。$$

2. 根据权利要求1所述的水溶性薄膜,其中,
所述第二熔解温度 T_{m2} 为150℃以上且180℃以下。

3. 根据权利要求1或2所述的水溶性薄膜,其中,
根据上述 T_{m1} 测量时的熔解曲线求出的第一熔解热量 ΔH_1 为2J/g以上且15J/g以下。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的水溶性薄膜,其中,
相对于所述聚乙烯醇树脂100质量份,含有10质量份以上且50质量份以下的增塑剂。

5. 一种包装体,其中,
权利要求1至4中任一项所述的水溶性薄膜容纳有药剂。

6. 根据权利要求5所述的包装体,其中,
所述药剂为农药、洗涤剂或杀菌剂。

7. 根据权利要求5或6所述的包装体,其通过热封来制作。

水溶性薄膜及包装体

技术领域

[0001] 本发明涉及一种含有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] 以往,水溶性薄膜利用其对水的优异的溶解性而使用于液体洗涤剂、农药及杀菌剂等各种药剂的包装以及内含种子的种子带等广泛的领域。

[0003] 用于该用途的水溶性薄膜中,主要使用聚乙烯醇树脂(以下,有时将其称为PVA)。并且,提出了一种通过配合增塑剂等各种添加剂、或使用改性聚乙烯醇来提高水溶性的薄膜(例如专利文献1)。

以往技术文献

专利文献

[0004] 专利文献1:日本特开2017-078166号公报

发明内容

发明要解决的技术课题

[0005] 在水溶性薄膜的药剂包装体的制造中,有时使用通过热压接进行的密封(以下,有时称为热封)。通常进行数秒热封,但近年来为了进一步提高生产效率,在1秒或其以下的极少时间内在高温下使薄膜高速热压接,而制造了水溶性薄膜的药剂包装体。然而,在将水溶性薄膜高速热封的情况下,若密封部不迅速熔融,则密封变差,有时会产生药剂包装体的内包物泄漏等问题。另一方面,若为了提高水溶性薄膜在高速下的热封性,在水溶性薄膜的制膜原液中添加增塑剂等而使水溶性薄膜容易熔融,则通过熔融的薄膜附着于热压接模具部而有时在药剂包装体中产生薄膜缺陷。并且,若考虑水溶性薄膜的药剂包装等各种用途,则作为水溶性薄膜所需的基本物理性质,需要对水的溶解性优异。因此,需要一种对水的溶解性优异,并且高速下的热封性优异的水溶性薄膜。

用于解决技术课题的手段

[0006] 如上所述,通过水溶性薄膜的热压接进行的密封,以极少时间使薄膜高速压接,因此水溶性薄膜中的PVA在瞬间反复进行了晶化和熔解的过程。因此,为了获得良好的高速下的热封性,重要的是掌握薄膜中的PVA晶体的熔融行为。

[0007] 在测量薄膜中聚合物晶体的熔解温度等的方法中,有使用差示扫描热量测量装置(以下,有时称为DSC)的方法。在通过本测量方法测量含有PVA的水溶性薄膜的情况下,能够通过观测吸热/散热峰,对PVA晶体开始熔解的温度(熔解温度,以下有时称为 T_m)、在熔解时产生的热量(熔解热量,以下有时称为 ΔH)进行评价。

[0008] 然而,在一般的DSC测量中,数 $^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 的升温速度为极限。在这种低速下的升温中,在测量含有包含水分的PVA的水溶性薄膜的情况下,在升温期间在PVA熔解之前发生水的蒸发而引起PVA的重结晶。因此,无法掌握薄膜原本的PVA晶体量、熔解温度,无法掌握薄膜在瞬间熔解等升温速度下的行为。

[0009] 近年来,能够使用称为超高速差示扫描热量测量装置(以下,有时称为闪速DSC)的装置以数百℃/秒等升温速度进行分析。通过使用本装置,能够首次掌握高速下的热封等通过含有PVA的水溶性薄膜在瞬间接受的热进行的熔融行为。发明人等使用该闪速DSC对水溶性薄膜在各种测量条件下的分析结果与高速下的热封性的关系进行深入研究的结果,发现通过将反复进行升温/冷却并进行测量时的第一次升温时的熔解温度及该熔解温度与第二次升温时的熔解温度之差设在特定范围内,高速下的热封性良好,基于该见解进一步重复进行研究而完成了本发明。

[0010] 即,本发明涉及下述[1]至[7]。

[1]

一种水溶性薄膜,其含有聚乙烯醇树脂,

第一熔解温度 T_{m1} 与第二熔解温度 T_{m2} 满足下述式(1)及(2)的关系,所述第一熔解温度 T_{m1} 是在20℃的温度、60%的相对湿度下进行24小时的状态调节之后,根据以500℃/秒升温至200℃时的熔解曲线来求出,所述第二熔解温度 T_{m2} 是根据在所述升温之后以100℃/秒冷却至0℃,再次以100℃/秒升温至200℃时的熔解曲线来求出。

$$105^{\circ}\text{C} \leq T_{m1} \leq 165^{\circ}\text{C} \cdots \cdots (1)$$

$$T_{m2} - T_{m1} \geq 20^{\circ}\text{C} \cdots \cdots (2)$$

[2]

根据上述[1]所述的水溶性薄膜,其中,

所述第二熔解温度 T_{m2} 为150℃以上且180℃以下。

[3]

根据上述[1]或[2]所述的水溶性薄膜,其中,

根据上述 T_{m1} 测量时的熔解曲线求出的第一熔解热量 ΔH_1 为2J/g以上且15J/g以下。

[4]

根据上述[1]至[3]中任一项所述的水溶性薄膜,其中,

相对于所述聚乙烯醇树脂100质量份,含有10质量份以上且50质量份以下的增塑剂。

[5]

一种包装体,其中,

上述[1]至[4]中任一项所述的水溶性薄膜容纳有药剂。

[6]

根据上述[5]所述的包装体,其中,

所述药剂为农药、洗涤剂或杀菌剂。

[7]

根据上述[5]或[6]所述的包装体,其通过热封来制作。

发明效果

[0011] 根据本发明,提供一种对水的溶解性优异,并且高速下的热封性优异的水溶性薄膜及使用了其的包装体。

附图说明

[0012] 图1是通过超高速差示扫描热量测量装置获得的本发明的水溶性薄膜的熔解曲线的示意图。

具体实施方式

[0013] 以下,对本发明进行具体说明。

[0014] 本发明的水溶性薄膜含有PVA,第一熔解温度 T_{m_1} 与第二熔解温度 T_{m_2} 满足下述式(1)及(2)的关系,所述第一熔解温度 T_{m_1} 是在20°C的温度、60%的相对湿度下进行24小时的状态调节之后,根据以500°C/秒升温至200°C时的熔解曲线来求出,所述第二熔解温度 T_{m_2} 是根据在所述升温之后以100°C/秒冷却至0°C,再次以100°C/秒升温至200°C时的熔解曲线来求出。

$$105^{\circ}\text{C} \leq T_{m_1} \leq 165^{\circ}\text{C} \cdots \cdots (1)$$

$$T_{m_2} - T_{m_1} \geq 20^{\circ}\text{C} \cdots \cdots (2)$$

[0015] 上述升温速度及冷却速度例如能够通过超高速差示扫描热量测量(闪速DSC)装置实现。将通过闪速DSC获得的熔解曲线的示意图示于图1中。以下将凸部的曲线的顶点定义为薄膜的熔解温度(T_m)。并且,将被上述熔解曲线和基线包围的区域的面积定义为测量试样的熔解热量。

上述基线为在100°C至200°C之间的范围内用接线连结热流值的直线。

[0016] 上述装置采用了使试样直接与传感器接触的机构,以数百ng水平的试样量进行测量。因此,试样与传感器的导热优异,能够超高速升温。对于测量时的试样片,计量膜厚、切片尺寸,根据每单位重量计算出测量试样的重量。对于试样片的大小,膜厚为约30至100 μm 、切片尺寸为约50至100 μm 见方容易测量,因此优选。能够通过用上述测量试样的重量除以上述测量试样的熔解热量来求出熔解热量、 ΔH (J/g)。熔解温度(T_m)及熔解热量(ΔH)能够根据所获得的熔解曲线通过以往公知的方法来求出,但通常通过使用附属于装置的分析软件来计算 T_m 、 ΔH 。

[0017] 通常,熔解温度、熔解热量受测量试样的温度及水分率的影响。因此,在测量熔解温度时,通过将测量试样在恒定的温度及湿度的条件下放置恒定的时间并进行测量试样的状态调节,测量结果的偏差变少。从以上观点出发,在本发明中,在测量熔解温度之前将测量试样在20°C的温度、60%的相对湿度下进行24小时的状态调节之后,在上述升温及冷却条件下测量熔解温度及熔解热量。

[0018] 在本发明中,将根据以500°C/秒升温至200°C时的熔解曲线(以下,有时称为第一次加热(1st Heating)曲线)求出的熔解温度 T_m 作为第一熔解温度 T_{m_1} 。 T_{m_1} 为105°C以上且165°C以下, T_{m_1} 优选为110°C以上,优选为150°C以下。若 T_{m_1} 低于上述范围,则水溶性薄膜容易在低温下熔融,因此在热封时熔融的薄膜附着于热压接模具部而容易产生薄膜缺陷。另一方面,若 T_{m_1} 超过上述范围,则将水溶性薄膜高速热封时水溶性薄膜中的PVA晶体不熔解,有可能无法充分获得水溶性薄膜的密封强度。

[0019] 升温至200°C之后,优选保持200°C数秒左右。保持时间并无特别限制,通常优选保持0.05秒至1秒,更优选保持0.05秒至0.5秒。

[0020] 上述第一次加热之后,以100°C/秒冷却至0°C。冷却至0°C之后,优选保持0°C数秒

左右。保持时间并无特别限制,通常优选保持0.05秒至1秒,更优选保持0.05秒至0.5秒。

[0021] 在本发明中,将根据在上述冷却之后,再次以100℃/秒升温至200℃时的熔解曲线(以下,有时称为第二次加热(2nd Heating)曲线)求出的熔解温度 T_m 作为第二熔解温度 T_{m_2} 。在本发明中, T_{m_2} 与 T_{m_1} 之差($T_{m_2}-T_{m_1}$)为20℃以上。认为若 $T_{m_2}-T_{m_1}$ 大则熔融时的水溶性薄膜中的PVA晶体的结构变化大,因此即使在将水溶性薄膜高速热封的情况下,也能够获得充分的密封强度。 $T_{m_2}-T_{m_1}$ 优选为30℃以上,更优选为40℃以上。 $T_{m_2}-T_{m_1}$ 的上限值并无特别限制,通常为75℃,优选为60℃。

[0022] 上述 T_{m_2} 优选为150℃以上且180℃以下。若 T_{m_2} 低于150℃,则有时因水溶性薄膜的机械强度的不足而密封强度不足。另一方面,若 T_{m_2} 超过180℃,则水溶性薄膜对水的溶解性有时不足。

[0023] 在本发明中,将根据在上述 T_{m_1} 测量时获得的第一次加热曲线求出的熔解热量 ΔH 作为第一熔解热量 ΔH_1 。 ΔH_1 优选为2J/g以上且15J/g以下。若 ΔH_1 低于上述范围,则有时在将水溶性薄膜热封时熔融的薄膜附着于热压接模具部而产生薄膜缺陷。另一方面,若 ΔH_1 超过上述范围,则在将水溶性薄膜高速热封时热量不足而导致水溶性薄膜中的PVA晶体不熔解,有时会密封差。

[0024] 在本发明中,将根据在上述 T_{m_2} 测量时获得的第二次加热曲线求出的熔解热量 ΔH 作为第二熔解热量 ΔH_2 。 ΔH_2 优选为2J/g以上且20J/g以下。若 ΔH_2 低于上述范围,则密封变差,内包物有时会从水溶性薄膜的包装体泄漏。另一方面,若 ΔH_2 超过上述范围,则水溶性薄膜的包装体的密封部的水溶性不足,有时会产生溶残物。

[0025] 在本发明中,重要的是将如上所述的 T_{m_1} 及 T_{m_2} 等参数控制在上述范围内。作为所述参数的控制方法,例如可举出:调整PVA的种类(皂化度、改性度、未改性PVA/改性PVA的混合比等)的方法;调整增塑剂的种类或添加量的方法;调整薄膜制造条件(支承体的表面温度、热处理条件等)的方法;或以上述方法的组合进行调整的方法。

[0026] <聚乙烯醇系树脂>

作为本发明的水溶性薄膜所含有的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。上述中,作为乙烯基酯单体,优选为乙酸乙烯酯。

[0027] 乙烯基酯聚合物并无特别限定,优选为作为单体仅使用一种或两种以上的乙烯基酯单体而获得的聚合物,更优选为作为单体仅使用一种乙烯基酯单体而获得的聚合物。另外,乙烯基酯聚合物可以是一种或两种以上的乙烯基酯单体和能够与一种或两种以上的乙烯基酯单体共聚的其他单体的共聚物。

[0028] 作为其他单体,例如可举出乙烯;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；甲基乙烯基醚、乙烯基乙醚、正丙基乙烯基醚、异丙基乙烯基醚、乙烯基正丁醚、乙烯基异丁醚、叔丁基乙烯基醚、十二烷基乙烯基醚、十八烷基乙烯基醚等乙烯基醚；丙烯腈、甲基丙烯腈等乙烯腈；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。

另外，乙烯基酯聚合物能够具有源自上述其他单体中的一种或两种以上的结构单元。

[0029] 从将 Tm_1 及 Tm_2 等参数控制在上述范围内，提高水溶性薄膜的热封性及机械强度这两者的观点出发，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（以下，有时将其称为“改性度”）根据构成乙烯基酯聚合物的所有结构单元的摩尔数，优选为15摩尔%以下，更优选为5摩尔%以下。

[0030] PVA的聚合度并无特别限制，优选为下述范围。即，从维持水溶性薄膜的充分的机械强度的观点出发，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，聚合度并无特别限制，从提高PVA的生产率或水溶性薄膜的生产率等的观点出发，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。

[0031] 在此，聚合度表示遵照JIS K 6726-1994的记载测量的平均聚合度。即，在本说明书中，聚合度根据对PVA的残留乙酸根进行再皂化，并进行提纯之后，在30℃的水中测量到的极限粘度 $[\eta]$ （单位：分升/g），由如下式求出。

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

[0032] 在本发明中，从PVA的皂化度减去上述改性度的值优选为64至97摩尔%。通过将该值调整在该范围内，将 Tm_1 及 Tm_2 等参数控制在上述范围内，从而能够兼顾水溶性薄膜的热封性及机械强度。该值更优选为70摩尔%以上，进一步优选为75摩尔%以上。另一方面，该值更优选为93摩尔%以下，进一步优选为91摩尔%以下，尤其优选为90摩尔%以下。

[0033] 在此，PVA的皂化度是指，相对于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，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] 水溶性薄膜可以单独含有一种PVA，也可以含有聚合度、皂化度及改性度等互不相同的两种以上的PVA。

[0035] 水溶性薄膜中的PVA的含量优选为100质量%以下。另一方面，PVA的含量优选为50质量%以上，更优选为80质量%以上，进一步优选为85质量%以上。

[0036] <增塑剂>

水溶性薄膜优选含有增塑剂。通过含有增塑剂，能够对水溶性薄膜赋予与其他塑料薄膜等同的柔软性。因此，水溶性薄膜的冲击强度等机械强度或二次加工时的工序通过

性等变好。

作为增塑剂,例如可举出乙二醇、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。这些中,从抑制向水溶性薄膜表面渗出的观点出发,作为增塑剂,优选为乙二醇或甘油,更优选为甘油。

[0037] 水溶性薄膜中的增塑剂的含量相对于PVA100质量份,优选为10质量份以上,更优选为15质量份以上。另一方面,增塑剂的含量相对于PVA100质量份,优选为50质量份以下,更优选为40质量份以下。若增塑剂的含量在上述范围内,则容易将 Tm_1 及 Tm_2 等参数控制在上述范围内。并且,能够适当地防止或抑制水溶性薄膜过度变软而导致的操作性降低,或向表面的渗出等问题。

[0038] <淀粉/水溶性高分子>

水溶性薄膜可以含有除淀粉和/或PVA以外的水溶性高分子。通过含有除淀粉和/或PVA以外的水溶性高分子,能够对水溶性薄膜赋予机械强度,或能够维持操作时的水溶性薄膜的耐湿性,或能够调节由溶解时的水的吸收引起的水溶性薄膜的柔软化的速度。

[0039] 作为淀粉,例如可举出玉米淀粉、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,尤其优选为加工淀粉类。

[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。若淀粉的含量在上述范围内,则能够防止或抑制水溶性薄膜的工序通过性变差。

[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。若除PVA以外的水溶性高分子的含量在上述范围内,则能够充分提高水溶性薄膜的水溶性。

[0043] <表面活性剂>

水溶性薄膜优选含有表面活性剂。通过含有表面活性剂,能够提高水溶性薄膜的操作性或制造时的水溶性薄膜从制膜装置的剥离性。

作为表面活性剂,并无特别限制,例如能够使用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型表面活性剂;辛基硫酸盐等硫酸酯型表面活性剂;十二烷基苯磺酸盐等磺酸型表面活性剂等。

[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表面活性剂;聚氧乙烯辛基苯基醚等烷基苯基醚型表面活性剂;月桂酸聚氧乙烯酯等烷基酯型表面活性剂;聚乙二醇十二酰胺等烷基胺型表面活性剂;聚氧乙烯月桂酸酰胺等烷基酰胺型表面活性剂;聚氧乙烯聚氧丙烯醚等聚丙二醇醚型表面活性剂;月桂酸二乙醇酰胺、油酸二乙醇酰胺等烷醇酰胺型表面活性剂;聚氧化烯丙烯基苯基醚等丙烯基苯基

醚型表面活性剂等。

[0046] 这种表面活性剂可以单独使用一种,也可以并用两种以上。这些中,从制造水溶性薄膜时的条纹状缺点等表面异常的降低效果优异等考虑,作为表面活性剂,优选为非离子系表面活性剂,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)的二烷醇酰胺(例如,二乙醇胺等)。

[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,表面活性剂的含量相对于PVA100质量份,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在上述范围内,则制造时的水溶性薄膜从制膜装置的剥离性变好,并且难以产生水溶性薄膜彼此之间的结块的产生等问题。并且,也难以产生表面活性剂向水溶性薄膜表面的渗出或由表面活性剂的凝集引起的水溶性薄膜外观变差等问题。

[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及表面活性剂的质量的合计值在水溶性薄膜的总质量中所占的比例优选为60至100质量%,更优选为80至100质量%,进一步优选为90至100质量%。

[0049] <水溶性薄膜>

本发明的水溶性薄膜浸渍于10℃的去离子水时的全溶时间并无特别限制,优选为下述范围。全溶时间优选为150秒以内,更优选为60秒以内,进一步优选为45秒以内,尤其优选为35秒以内。全溶时间为上述范围的水溶性薄膜相对提前完成溶解,因此能够适合用作药剂等的包装用(包装材料用)薄膜。另一方面,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。如此,若是全溶时间并不过短的水溶性薄膜,则难以产生由气氛下水分的吸收引起的水溶性薄膜彼此之间的结块的产生或机械强度的降低等问题。

[0050] 将水溶性薄膜浸渍于10℃的去离子水时的全溶时间能够如下测量。

<1>将水溶性薄膜在调整为温度20℃、相对湿度65%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)的长度方向平行且窗口位于样品的宽度方向的大致中央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。

[0051] <3>在500mL的烧杯中加入300mL的去离子水,用具备3cm长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,将在上述<2>中固定于塑料板的样品完全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肉眼观察分散于去离子水中的样品片完全消失

为止的时间。

通过上述方法测量的全溶时间取决于样品的厚度,但在本说明书中,与厚度无关地将上述大小的样品完全溶解为止设为全溶时间。

[0052] 水溶性薄膜的厚度并无特别限制,优选为下述范围。即,厚度优选为200 μm 以下,更优选为150 μm 以下,进一步优选为100 μm 以下,尤其优选为50 μm 以下。另一方面,厚度优选为5 μm 以上,更优选为10 μm 以上,进一步优选为15 μm 以上,尤其优选为20 μm 以上。由于上述范围的厚度并不太大,因此能够适当地防止水溶性薄膜的二次加工性变差,另一方面,由于并不太小,因此在水溶性薄膜中能够确保充分的机械强度。

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。

[0053] <水溶性薄膜的制造方法>

本发明的水溶性薄膜的制造方法并无特别限制,例如能够使用如下方法。

作为水溶性薄膜的制造方法,可举出通过流延制膜法、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(暂时对制膜原液进行冷却凝胶化之后,提取去除溶剂的方法)或它们的组合对在PVA中添加溶剂、添加剂等而得到均匀化的制膜原液进行制膜的方法;通过将使用挤出机等而获得的制膜原液从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等。这些中,优选为流延制膜法及熔融挤出制膜法。若使用流延制膜法及熔融挤出制膜法的方法,则能够以高生产率获得均质的水溶性薄膜。

以下,对使用流延制膜法或熔融挤出制膜法制造水溶性薄膜的方法进行说明。

[0054] 首先,准备PVA、溶剂及根据需要含有增塑剂、表面活性剂等添加剂的制膜原液。另外,在制膜原液含有添加剂的情况下,制膜原液中的添加剂相对于PVA的比率实质上与前述获得的水溶性薄膜中的添加剂相对于PVA的比率相等。接着,向金属辊、金属带等旋转的支承体上以膜状流涎(供给)制膜原液。

由此,在支承体上形成制膜原液的液状覆膜。液状覆膜在支承体上被加热而去除溶剂,由此固化而被薄膜化。

固化的长尺寸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,并卷绕成卷状。

[0055] 在流涎到支承体上的液状覆膜的干燥工序(溶剂去除工序)、之后的水溶性薄膜的干燥工序中,PVA在加热期间进行晶化。特别是在水分率多的区域中进行加热,由此PVA的分子链的移动性变高,因此容易进行晶化。因此,PVA的晶化程度能够通过干燥工序中的干燥速度来控制。例如,若加快干燥速度,则晶体生长受到阻碍,趋于晶体尺寸变小且熔解温度变高。另一方面,若减慢干燥速度,则促进晶体生长,趋于晶体尺寸变大且熔解温度变小。并且,若增加施加的热量,则显示结晶度变高且熔解热量变大的倾向。

另外,干燥速度能够根据支承体温度、与支承体的接触时间、热风温度及量、干燥辊及干燥炉温度等来调整。

[0056] 上述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)并无特别限定,优选为50至90质量%,更优选为55至80质量%。若挥发分率在上述范围内,则能够将制膜原液的粘度调整在适当的范围内,因此水溶性薄膜(液状覆膜)的制膜性提高,并且容易获得具有均匀的厚度的水溶性薄膜。

[0057] 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值。

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

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)的制膜原液后的质量(g)。

[0058] 作为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与增塑剂、表面活性剂等添加剂一同进行熔融混炼的方法等。

[0059] 对制膜原液进行流涎的支承体的表面温度并无特别限定,优选为50至110℃,更优选为60至100℃,进一步优选为65至95℃。若表面温度在上述范围内,则通过以适当的速度来进行液状覆膜的干燥,液状覆膜的干燥所需的时间不会过度变长,因此水溶性薄膜的生产率也不会降低。并且,通过以适当的速度来进行液状覆膜的干燥,在水溶性薄膜的表面难以产生发泡等异常。

[0060] 可以在支承体上对液状覆膜进行加热的同时,对液状覆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。由此,能够调节液状覆膜的干燥速度。对非接触面侧喷吹的热风的温度并无特别限定,优选为50至150℃,更优选为70至120℃。若热风的温度在上述范围内,则能够进一步提高液状覆膜的干燥效率或干燥的均匀性等。

[0061] 将制膜原液在支承体上的供给速度(吐出速度)设为 S_0 [m/分钟],将支承体的转速(圆周速度)设为 S_1 [m/分钟]时,支承体的转速(圆周速度) S_1 与制膜原液在支承体上的供给速度(吐出速度) S_0 之比(S_1/S_0)优选在下述范围内。即, (S_1/S_0) 并无特别限制,优选为7以下,更优选为6.8以下,进一步优选为6.5以下。另一方面, (S_1/S_0) 并无特别限制,优选超过3,更优选超过5,进一步优选超过5.2,尤其优选超过5.5。若(S_1/S_0)在上述范围内,则在液状覆膜内由PVA的分子链的取向引起的晶化适当地进行,容易将 T_{m_2} - T_{m_1} 调整在适当的范围内。并且,在模唇与支承体之间,能够抑制由液状覆膜的重力引起的变形,因此不易产生在PVA薄膜中发生厚度不均等问题。

[0062] 另外,制膜原液的供给速度(S_0)是指制膜原液的流动方向的线速度。具体而言,制膜原液的供给速度(S_0)能够通过用所述膜状吐出装置的狭缝部的开口面积(膜状吐出装置的狭缝宽度与狭缝开度的平均值的乘积)除以从膜状吐出装置供给(吐出)的制膜原液的每单位时间的体积来求出。从干燥的均匀性、干燥速度及PVA薄膜的生产率的观点出发,支承体的转速(S_1)优选为5至30m/分钟。

[0063] 水溶性薄膜在支承体上优选干燥(溶剂去除)至挥发分率5至50质量%之后,从支承体剥离,并根据需要进一步进行干燥。

作为干燥方法,并无特别限制,可举出通过干燥炉的方法或与干燥辊接触的方法。

在使用多个干燥辊来对水溶性薄膜进行干燥的情况下,优选使水溶性薄膜的一侧面及另一侧面与干燥辊交替接触。由此,能够使水溶性薄膜两面上的PVA的结晶度均匀化。在该情况下,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。

[0064] 干燥炉或干燥辊的温度优选为40至110℃。干燥炉或干燥辊的温度更优选为100℃以下,进一步优选为90℃以下,尤其优选为85℃以下。另一方面,干燥炉或干燥辊的温度更优选为45℃以上,进一步优选为50℃以上。

[0065] 根据需要,能够进一步对干燥后的水溶性薄膜进行热处理。通过进行热处理,将

T_{m1} 及 T_{m2} 等参数控制在上述范围内,从而能够调整水溶性薄膜的机械强度、水溶性、双折射率等特性。热处理的温度优选为60至135℃。热处理温度更优选为130℃以下。

[0066] 为了使水溶性薄膜表面具有所期望的表面粗糙度,能够采用在对支承体表面实施凹凸而制膜时获得具有凹凸形状的水溶性薄膜的方法或通过压花加工对水溶性薄膜实施凹凸形状的方法。例如,通过在与成为光泽面的面接触的支承体表面形成平均深度为1.8 μ m以下、最大深度为20 μ m以上且50 μ m以下的凹部,能够获得具有目标表面粗糙度的水溶性薄膜。

[0067] 在对支承体表面实施凹凸形状而制膜时获得具有凹凸形状的水溶性薄膜的情况下,薄膜的干燥温度优选为50至170℃,更优选为60至140℃。支承体上的干燥时间优选为0.5至20分钟,更优选为1至15分钟。

[0068] 在通过压花加工对水溶性薄膜实施凹凸形状的情况下,加工温度优选为60至150℃,更优选为80至140℃。加工压力优选为0.1至15MPa,更优选为0.3至8MPa。压花加工的薄膜输送速度优选为5m/分钟以上,更优选为10至30m/分钟。

[0069] 根据需要,进一步对如此制造出的水溶性薄膜实施调湿处理、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。

[0070] <用途>

本发明的水溶性薄膜(水溶性薄膜)能够更适当地用于适用常规水溶性薄膜的各种薄膜用途。

作为该薄膜用途,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,本发明的水溶性薄膜优选适用于药剂包装用薄膜。

[0071] 在将本发明的水溶性薄膜适用于药剂包装用薄膜的情况下,作为药剂的种类,例如可举出农药、洗涤剂(包括漂白剂)、杀菌剂等。

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,药剂可以含有含硼化合物或含卤素化合物。

[0072] 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。

包装方式也无特别限制,从操作的观点出发,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。

通过将本发明的水溶性薄膜适用于药剂包装用薄膜来包装药剂,可获得本发明的包装体。换言之,本发明的包装体包括由本发明的水溶性薄膜构成的包装材料(胶囊)及内含于该包装材料的药剂。

[0073] 通过将本发明的水溶性薄膜的无光泽面彼此贴合而以光泽面成为表面侧的方式制造包装体,由此能够获得表面光泽性优异,并且耐结块性优异的包装体。

作为贴合薄膜的方法,并无特别限定,能够采用公知的方法,例如可举出热封、水封、胶封等,优选为热封或水封。其中,本发明的水溶性薄膜适合用于热封。

实施例

[0074] 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。另外,以下实施例及比较例中所采用的评价项目及其方法如下。

[0075] (1) 闪速DSC测量

将水溶性薄膜在20℃的温度、60%的相对湿度下进行了24小时的状态调节。接着，将所述薄膜裁切成50μm×50μm的尺寸而获得测量试样之后，将所述测量试样以膜厚方向与单元表面水平的方式设置于测量单元上并进行了DSC测量。测量时，事先测量薄膜的每单位体积重量，根据测量试样的膜厚、尺寸，作为测量试样的重量。

[0076] 测量装置:Flash DSC 1 STAR系统(Metler Toled公司制造)

分析软件:STAR软件(Metler Toled公司制造)

第一次加热:0℃至200℃,升温速度:500℃/s(达到200℃之后等温保持0.1s)

第一次冷却(1st Cooling):200℃至0℃,降温速度:100℃/s(达到0℃之后等温保持0.1s)

第二次加热:0℃至200℃,升温速度:100℃/s

测量单元:该装置专用芯片传感器(Metler Toled公司制造)

[0077] 对所获得的熔解曲线进行分析,计算出 T_{m1} 、 T_{m2} 、 ΔH_1 及 ΔH_2 。

[0078] (2) 密封强度

将水溶性薄膜在20℃的温度、65%的相对湿度下调湿了24小时。接着,将所述薄膜裁切成15mm宽×200mm的尺寸。将所获得的薄膜片沿着长度方向对折并将距离折痕10mm的部分用FUJI IMPULSE CO.,LTD.制造的脉冲式台式手动封口机“P-300”进行热封而制作了测量样品。密封时间设定为0.5秒或0.8秒。

[0079] 使用立体测图仪将所获得的测量样品以300mm/min的扫描速度、50mm的卡盘间距离进行拉伸,求出断裂/剥离时的最大试验力(N/15mm)。反复进行上述步骤并测量5次以上,对除了最大值、最小值以外的3个点以上进行平均而作为密封强度。

[0080]

(3) 薄膜的全溶时间

通过所述方法求出水溶性薄膜在10℃的去离子水中的全溶时间。

[0081] <实施例1>

首先,配合通过对聚乙酸乙烯酯进行皂化而获得的PVA(皂化度88摩尔%,粘度平均聚合度1700)100质量份、作为增塑剂的甘油10质量份、作为表面活性剂的月桂酸二乙醇酰胺0.1质量份及水,制备了制膜原液。另外,制膜原液的挥发分率为68质量%。

接着,将制膜原液以膜状从T型模排出到支承体即金属辊(表面温度80℃)上,在金属辊上形成了液状覆膜。在金属辊上,对液状覆膜的与金属辊非接触的面整体以5m/秒的速度喷吹85℃的热风来进行了干燥。由此,获得了PVA薄膜。另外,将金属辊的圆周速度(S1)设为5.6m/分钟,将金属辊的圆周速度(S1)与制膜原液在金属辊上的吐出速度(S0)之比(S1/S0)设为4.8。

接着,从金属辊剥离PVA薄膜,使PVA薄膜的一侧面和另一侧面与各干燥辊交替接触并进行干燥之后,以卷状卷绕于圆筒状型芯上。另外,各干燥辊的表面温度设定为75℃。所获得的水溶性薄膜的厚度为35μm、长度为1200m。

[0082] 对所获得的薄膜进行闪速DSC测量的结果, T_{m1} 为144℃、 T_{m2} 为189℃、 ΔH_1 为10.2J/g、 ΔH_2 为15.6J/g, $T_{m2}-T_{m1}$ 为45℃。

并且,使用所获得的薄膜来测量密封强度的结果,在密封时间为0.5秒时为5.3N/m²、在密封时间为0.8秒时为5.4N/m²,即使密封时间短,也获得了充分的密封强度。

而且,测量所获得的薄膜的全溶时间的结果,全溶时间为45秒。

[0083] <比较例1>

将用于制备制膜原液的甘油的配合量变更为3质量份,除此以外,以与实施例1相同的方式,获得了水溶性薄膜。

[0084] <实施例2及实施例3>

作为用于制备制膜原液的增塑剂,使用各一半甘油及聚乙二醇来代替甘油,并将增塑剂的配合量分别变更为20质量份及40质量份,除此以外,以与实施例1相同的方式,获得了水溶性薄膜。

[0085] <实施例4及实施例5>

将吐出制膜原液的金屬辊的表面温度分别变更为75℃及90℃,除此以外,以与实施例2相同的方式,获得了水溶性薄膜。

[0086] <实施例6>

将在金屬辊上对液状覆膜进行干燥时喷吹的热风的温度变更为90℃,除此以外,以与实施例2相同的方式,获得了水溶性薄膜。

[0087] <比较例2>

作为用于制备制膜原液的增塑剂,使用各一半甘油及聚乙二醇来代替甘油,并将增塑剂的配合量变更为60质量份,除此以外,以与实施例1相同的方式,获得了水溶性薄膜。

[0088] <比较例3>

将吐出制膜原液时的S1变更为28m/分钟,并将(S1/S0)变更为48,除此以外,以与实施例2相同的方式,获得了水溶性薄膜。

[0089] <比较例4>

对干燥后的水溶性薄膜进一步在140℃下进行了热处理,除此以外,以与实施例2相同的方式,获得了水溶性薄膜。

[0090] <实施例7>

将制膜原液的制备中所使用的PVA变更为马来酸单甲酯(MMM)改性PVA(皂化度为90摩尔%,聚合度为1700,MMM改性度为5摩尔%),除此以外,以与实施例3相同的方式,获得了水溶性薄膜。

另外,在表1中,将马来酸单甲酯改性PVA简称为“MMM Δ 5”。

[0091] <实施例8>

将用于制备制膜原液的PVA变更为丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸钠(AMPS)改性PVA(皂化度为88摩尔%,聚合度为1700,AMPS改性度为2摩尔%),并将增塑剂的配合量设为25质量份,除此以外,以与实施例2相同的方式,获得了水溶性薄膜。

另外,在表1中,将丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸钠改性PVA简称为“AMPS Δ 2”。

[0092] <比较例5>

将用于制备制膜原液的PVA变更为完全皂化PVA(皂化度为99摩尔%,聚合度为1700),除此以外,以与实施例1相同的方式,获得了水溶性薄膜。

[0093] 将所获得的水溶性薄膜的评价结果示于表1中。

[0094]
[表 1]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5
改性	未改性	未改性	未改性	未改性	未改性	未改性	未改性	未改性	未改性	未改性	未改性	未改性	未改性
皂化度[摩尔%]	88	88	88	88	88	88	90	88	88	88	88	88	88
增塑剂[质量份]*	10	20	40	20	20	20	40	25	3	60	20	20	10
支承体(金属辊)温度[°C]	80	80	80	75	90	80	80	80	80	80	80	80	80
S1/S0	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8
热风温度[°C]	85	85	85	85	85	90	85	85	85	85	85	85	85
热处理温度[°C]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	140	-
Tm ₁ [°C]	144	133	120	125	153	146	113	116	170	102	162	165	209
Tm ₂ [°C]	189	177	160	176	177	178	160	166	194	144	176	179	220
Tm ₂ -Tm ₁ [°C]	45	44	40	51	24	32	47	50	24	42	14	14	11
ΔH ₁ [J/g]	10.2	10.2	13.2	9.9	11.3	11.0	5.8	5.1	11.3	7.5	16.2	14.5	5.0
ΔH ₂ [J/g]	15.6	15.9	14.2	14.9	15.9	15.3	3.9	4.4	16.1	14.1	15.8	15.8	8.2
密封强度[N/15mm]													
密封时间为 0.5 秒	5.3	5.5	6.0	5.9	4.7	5.5	3.5	3.8	无法密封	1.9	2.7	2.5	无法密封
密封时间为 0.8 秒	5.4	5.5	5.9	5.8	6.0	6.4	3.6	3.8	7.2	2.0	5.8	6.0	无法密封
差	-0.1	0	0.1	0.1	-1.3	-0.9	-0.1	0	-	-0.1	-3.1	-3.5	-
全溶时间@10°C	45	43	35	39	52	49	21	15	62	19	79	68	>600

*相对于 PVA100 质量份的量

[0095] 如表1所示能够确认到,通过变更PVA的种类、增塑剂的种类、增塑剂的添加量、支承体(金属辊)的表面温度、(S1/S0)的值及有无追加加热处理中的至少1个,能够调整包括Tm₁及Tm₂的水溶性薄膜的热物理性质。

并且, T_{m_1} 为 105°C 以上且 165°C 以下, 且 $T_{m_2} - T_{m_1}$ 为 20°C 以上的各实施例的水溶性薄膜中, 高速下的热封性和对水的溶解性这两者优异。对此, 不满足上述条件的各比较例的水溶性薄膜在高速下的热封性差。

符号说明

[0096] 1-基线, 2-被熔解曲线和基线包围的区域, 3-熔解温度 (T_m)。

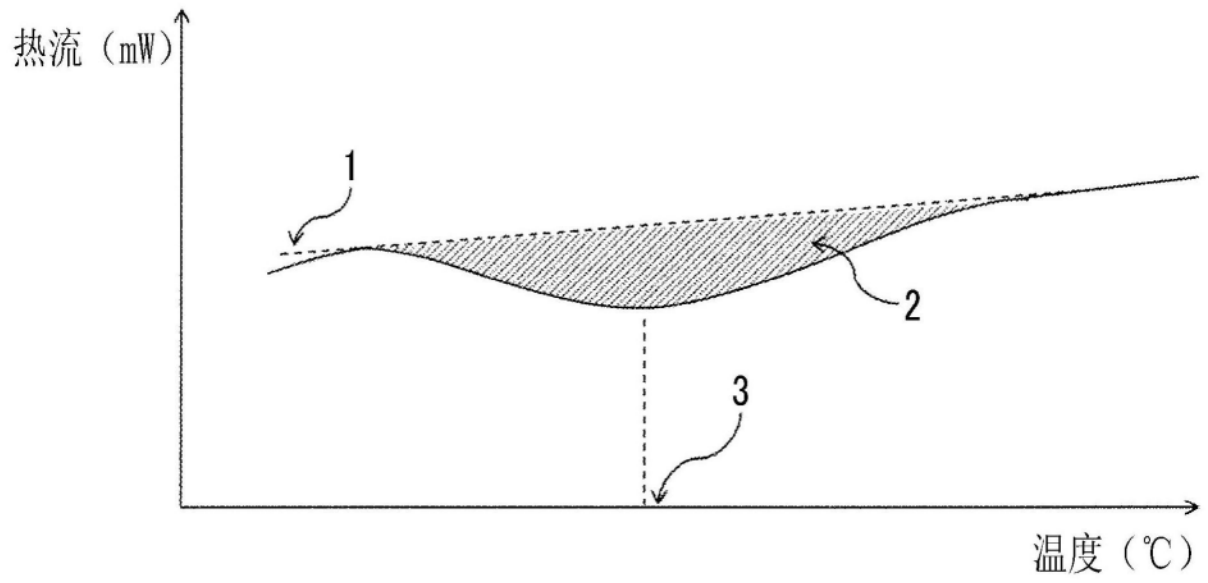


图1