



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119912773 A

(43) 申请公布日 2025. 05. 02

(21) 申请号 202510137261.6

C08F 8/12 (2006.01)

(22) 申请日 2021.10.14

C08F 118/08 (2006.01)

(30) 优先权数据

B65D 65/46 (2006.01)

2020-173926 2020.10.15 JP

(62) 分案原申请数据

202180007345.8 2021.10.14

(71) 申请人 株式会社可乐丽

地址 日本

(72) 发明人 风藤修 犬伏康贵

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 李恩华

(51) Int. Cl.

C08L 29/04 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

权利要求书1页 说明书18页

(54) 发明名称

聚乙烯醇树脂薄膜、聚乙烯醇树脂薄膜的判
别方法和聚乙烯醇树脂薄膜的制造方法

(57) 摘要

聚乙烯醇树脂薄膜、聚乙烯醇树脂薄膜的判
别方法和聚乙烯醇树脂薄膜的制造方法。提供即
使进行生物降解处理或焚烧处理产生二氧化碳
也不会增加存在于地球环境内的二氧化碳的PVA
薄膜及容易且可靠地判别PVA薄膜的制造者的方
法。聚乙烯醇树脂薄膜,包含聚乙烯醇树脂(A),
构成聚乙烯醇树脂(A)的总碳中的碳14的存在比
率¹⁴C/C为 1.0×10^{-14} 以上。聚乙烯醇树脂薄膜的
判别方法通过测定总碳中碳14的存在比率¹⁴C/
C,从而判别包含碳的全部或一部分来自于生物
来源的乙烯(Bb)的聚乙烯醇树脂(Ab)的聚乙烯
醇树脂薄膜和仅包含来自于化石燃料来源的
乙烯(Bp)的聚乙烯醇树脂(Ap)的聚乙烯醇树脂
薄膜。

1. 一种光学薄膜,其使用了聚乙烯醇树脂薄膜,所述聚乙烯醇树脂薄膜为包含聚乙烯醇树脂(A)的聚乙烯醇树脂薄膜,构成该聚乙烯醇树脂(A)的总碳中的碳14(^{14}C)的存在比率 $^{14}\text{C}/\text{C}$ 为 1.0×10^{-14} 以上,其中,所述聚乙烯醇树脂(A)在聚合物末端具有烷氧基,相对于所述聚乙烯醇树脂(A)的全部单体单元,烷氧基的含量为0.0005摩尔%以上且低于1摩尔%,所述聚乙烯醇树脂(A)不含乙烯单元,所述聚乙烯醇树脂(A)的皂化度为80摩尔%以上,聚合度为200以上且低于8000,1,2-二醇键的含量为0.2摩尔%以上且低于2.0摩尔%,所述聚乙烯醇树脂(A)包含碳的全部或一部分来自于生物来源的乙烯(Bb)的聚乙烯醇树脂(Ab)、和由化石燃料来源的乙烯(Bp)得到的聚乙烯醇树脂(Ap)。

2. 根据权利要求1所述的光学薄膜,其中,所述聚乙烯醇树脂薄膜中碳13(^{13}C)的碳稳定同位素比 $\delta^{13}\text{C}$ 为-20‰以上。

3. 根据权利要求1所述的光学薄膜,其中,所述聚乙烯醇树脂薄膜中碳13(^{13}C)的碳稳定同位素比 $\delta^{13}\text{C}$ 低于-20‰。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的光学薄膜,其中,相对于所述聚乙烯醇树脂(A)的全部单体单元,烷氧基的含量为0.005摩尔%以上且0.05摩尔%以下。

5. 根据权利要求1~3中任一项所述的光学薄膜,其中,所述聚乙烯醇树脂(A)的1,2-二醇键的含量为0.4摩尔%以上且1.4摩尔%以下。

6. 根据权利要求1~3中任一项所述的光学薄膜,其中,所述聚乙烯醇树脂(A)的1,2-二醇键的含量为0.6摩尔%以上且1.4摩尔%以下。

7. 根据权利要求1~3中任一项所述的光学薄膜,其中,所述聚乙烯醇树脂(A)的全部或部分为碳的全部或一部分来自于生物来源的乙烯(Bb)的聚乙烯醇树脂(Ab)。

8. 根据权利要求1~3中任一项所述的光学薄膜,其中,构成所述聚乙烯醇树脂(A)的总碳中的碳14(^{14}C)的存在比率 $^{14}\text{C}/\text{C}$ 为 5.0×10^{-14} 以上。

聚乙烯醇树脂薄膜、聚乙烯醇树脂薄膜的判别方法和聚乙烯醇树脂薄膜的制造方法

[0001] 本申请是申请日为2021年10月14日、申请号为202180007345.8、发明名称为“聚乙烯醇树脂薄膜、聚乙烯醇树脂薄膜的判别方法和聚乙烯醇树脂薄膜的制造方法”的申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及包含聚乙烯醇树脂的聚乙烯醇树脂薄膜、聚乙烯醇树脂薄膜的判别方法和聚乙烯醇树脂薄膜的制造方法。

背景技术

[0003] 包含聚乙烯醇树脂(以下,有时记作PVA)的薄膜由于水溶性、光学特性等其独特的特性而被用于药剂包装、种子带等水溶性薄膜、液晶显示器的偏光薄膜的原料等中使用的光学薄膜等发挥了其特性的各种用途。

[0004] PVA具有作为合成树脂少见的生物降解性,也被已知作为环境负荷少的合成树脂。然而,大多数用于制造PVA的原料都是使用石油、煤炭、天然气等化石燃料来源的化合物作为起始原料而制造的。化石燃料含有已在地下长时间固定的碳。因此,利用微生物对PVA分解处理或者将其像通常的合成树脂那样焚烧处理而释放到大气中的二氧化碳是,被固定在地下深处而非存在于大气中的碳,会以二氧化碳的形式向大气中释放,可能成为全球变暖的因素。

[0005] 另一方面,如果将从吸收地球环境内循环的二氧化碳并将其变为有机物的营养源而生长的生物(植物、动物)获得的材料用作合成树脂的原料,则即使通过对其生物降解处理或焚烧处理产生二氧化碳,由于地球环境内存在的二氧化碳循环,因此,构成该二氧化碳的碳总量也不会发生变化。

[0006] 特别是,植物作为碳源备受关注,因为它们是吸收在地球环境内循环的二氧化碳,将二氧化碳与水作为原料进行光合作用反应,并且以有机体的形式同化和固定化的生物。例如,可以自甘蔗、玉米等植物原料提取的糖的发酵物或自纤维素发酵物蒸馏分离醇成分、特别是乙醇,并且可以通过其脱水反应而得到作为烯烃的乙烯。如果制造如下得到的PVA(以下,有时记作生物PVA),则即使对该生物PVA进行生物降解处理或焚烧处理产生二氧化碳,也不会增加存在于地球环境内的二氧化碳,并且不会成为全球变暖的原因,所述PVA是将该生物来源的乙烯(以下,有时记作生物乙烯)作为原料合成乙烯基酯单体(以下,有时记作生物乙烯基酯单体),将该生物乙烯基酯单体聚合得到聚乙烯基酯,将该聚乙烯基酯皂化,从而得到PVA。

[0007] 已知的是,构成在地球环境内循环的二氧化碳的碳是作为同位素(同位素)的放射性的碳14(以下,有时称为 ^{14}C)、稳定的碳12(以下,有时记作 ^{12}C)和半稳定的碳13(以下,有时记作 ^{13}C)的混合物,其质量比率: ^{12}C 为98.892质量%、 ^{13}C 为1.108质量%、和 ^{14}C 为 1.2×10^{-12} 质量% $\sim 1.2 \times 10^{-10}$ 质量%(痕量)。 ^{12}C 与 ^{13}C 的比率稳定。放射性的 ^{14}C 是由在大气上层的

初级宇宙射线生成的次级宇宙射线中所含的中子通过碰撞大气中的氮原子(^{14}N)而生成的,因此,根据太阳黑子活动的强弱等而略有波动,但是始终持续供给,另一方面,以半衰期5730年在减少。

[0008] 构成不断吸收在地球环境内循环的二氧化碳而生长的生物体的碳在其生存过程中持续更新,因此,延续构成在地球环境内循环的二氧化碳的3种碳同位素的质量比率。当生物死亡时,生物内部的3种碳同位素的质量比率以死亡时刻的比率被固定化。 ^{14}C 的半衰期为5730年,由于与在地球环境内循环的现代二氧化碳隔绝,因此,远在远古时代生活的生物死亡后经过长时间才形成的化石燃料中 ^{14}C 的质量比率与在地球环境内循环的二氧化碳中的 ^{14}C 的质量比率相比,是一个非常小的值。

[0009] 因此,构成由化石燃料为原料的通常PVA的碳中的 ^{14}C 的存在比率也与构成生物PVA的碳中的 ^{14}C 的存在比率相比,为显著小的值、实质上为0%,因此,如果测定所含有的碳中的 ^{14}C 的存在比率,则可以区分生物PVA与化石燃料来源的PVA。

[0010] 顺便提及,作为包含聚乙烯醇树脂的聚乙烯醇树脂薄膜(以下,有时记作PVA薄膜)的用途,可以举出制造作为液晶电视等LCD的构成要素的偏光薄膜等光学薄膜时的坯料薄膜;用于单独包装单剂量用量的药剂等时的药剂包装用薄膜,近年来需求持续扩大。对于这些用途中使用的PVA薄膜,要求非常高的品质,例如坏点极少、基本没有厚度等的不均等。

发明内容

[0011] 发明要解决的问题

[0012] 如上所述,PVA薄膜被用于制造光学薄膜用的坯料薄膜、药剂包装用薄膜等各种用途,但在市场中,包含使用了PVA薄膜的光学薄膜的液晶电视、药剂包装体等最终产品中,有时产生源自PVA薄膜的品质的问题。在该情况下,必须要特定导致该问题的PVA薄膜是由自己公司制造的还是由其他公司制造的。然而,在以往公知的技术中,通过分析用于产生问题的最终产品的PVA薄膜来特定该PVA薄膜的制造者是非常困难的。因此,需要一种容易且可靠地判别用于市场中产生问题的最终产品的PVA薄膜的制造者的方法。

[0013] 因此,本发明的第一目的在于,提供:使用即使进行生物降解处理或者焚烧处理产生二氧化碳、也不会增加存在于地球环境内的二氧化碳或增加量少的PVA的PVA薄膜。另外,本发明的第二目的在于,提供:容易且可靠地判别PVA薄膜的制造者的方法。

[0014] 用于解决问题的方案

[0015] 关于植物来源的有机物质与化石燃料来源的有机物质的区别,已知有基于美国国立标准局(NIST)的、ASTM D6866。ASTM D6866是在确定利用了放射性碳年代测定法的固体·液体·气体试样中的生物起源碳浓度的ASTM(美国材料试验协会;American Society for Testing and Materials)的标准规则,目前有效的标准规则的版本是2020年2月执行的ASTM D6866-20。通过该方法,可以判别包含生物PVA的薄膜、和不含生物PVA的仅包含化石燃料来源的PVA的薄膜。

[0016] 即,本发明涉及如下方案:

[0017] [1]一种聚乙烯醇树脂薄膜,其为包含聚乙烯醇树脂(A)的聚乙烯醇树脂薄膜,构成该聚乙烯醇树脂(A)的总碳中的碳14(^{14}C)的存在比率 $^{14}\text{C}/\text{C}$ 为 1.0×10^{-14} 以上;

[0018] [2]根据前述[1]所述的聚乙烯醇树脂薄膜,其中,碳13(^{13}C)的碳稳定同位素比 δ

^{13}C 为-20‰以上;

[0019] [3]根据前述[1]所述的聚乙烯醇树脂薄膜,其中,碳13(^{13}C)的碳稳定同位素比 $\delta^{13}\text{C}$ 低于-20‰;

[0020] [4]根据前述[1]~[3]中任一项所述的聚乙烯醇树脂薄膜,其中,前述聚乙烯醇树脂(A)的全部或一部分为碳的全部或一部分来自于生物来源的乙烯(Bb)的聚乙烯醇树脂(Ab);

[0021] [5]根据前述[1]~[4]中任一项所述的聚乙烯醇树脂薄膜,其中,前述聚乙烯醇树脂(A)含有乙烯单元,相对于前述聚乙烯醇树脂(A)的全部单体单元,乙烯单元的含量为1摩尔%以上且低于15摩尔%;

[0022] [6]根据前述[1]~[5]中任一项所述的聚乙烯醇树脂薄膜,其中,前述聚乙烯醇树脂(A)的皂化度为80摩尔%以上;

[0023] [7]根据前述[1]~[6]中任一项所述的聚乙烯醇树脂薄膜,其中,前述聚乙烯醇树脂(A)的聚合度为200以上且低于8000;

[0024] [8]根据前述[1]~[7]中任一项所述的聚乙烯醇树脂薄膜,其中,前述聚乙烯醇树脂(A)的1,2-二醇键的含量为0.2摩尔%以上且低于2.0摩尔%;

[0025] [9]根据前述[1]~[8]中任一项所述的聚乙烯醇树脂薄膜,其中,前述聚乙烯醇树脂(A)在聚合物末端具有烷氧基,相对于前述聚乙烯醇树脂(A)的全部单体单元,烷氧基的含量为0.0005摩尔%以上且低于1摩尔%;

[0026] [10]一种光学薄膜,其使用了前述[1]~[9]中任一项所述的聚乙烯醇树脂薄膜;

[0027] [11]一种水溶性薄膜,其使用了前述[1]~[9]中任一项所述的聚乙烯醇树脂薄膜;

[0028] [12]一种包装体,其是将洗剂、农药、或杀菌剂由前述[11]所述的水溶性薄膜包装而得到的;

[0029] [13]一种聚乙烯醇树脂薄膜的判别方法,其通过测定总碳中的碳14(^{14}C)的存在比率 $^{14}\text{C}/\text{C}$,从而判别包含碳的全部或一部分来自于生物来源的乙烯(Bb)的聚乙烯醇树脂(Ab)的聚乙烯醇树脂薄膜、和仅包含仅来自于化石燃料来源的乙烯(Bp)的聚乙烯醇树脂(Ap)的聚乙烯醇树脂薄膜;

[0030] [14]一种聚乙烯醇树脂薄膜的判别方法,其通过测定总碳中的碳14(^{14}C)的存在比率 $^{14}\text{C}/\text{C}$,从而判别包含碳的全部或一部分来自于生物来源的乙烯(Bb)的聚乙烯醇树脂(Ab)的聚乙烯醇树脂薄膜、和不同于该聚乙烯醇树脂薄膜的其他的、包含碳的全部或一部分来自于生物来源的乙烯(Bb)的聚乙烯醇树脂(Ab)的聚乙烯醇树脂薄膜;

[0031] [15]根据前述[13]或[14]所述的聚乙烯醇树脂薄膜的判别方法,其中,对于包含碳的全部或一部分来自于生物来源的乙烯(Bb)的聚乙烯醇树脂(Ab)的聚乙烯醇树脂薄膜,通过测定碳13(^{13}C)的碳稳定同位素比 $\delta^{13}\text{C}$,从而判别为生物来源的乙烯(Bb)为C3植物来源的乙烯(Bb)或C4植物来源的乙烯(Bb)中的哪一者;

[0032] [16]根据前述[15]所述的聚乙烯醇树脂薄膜的判别方法,其中,在碳13的(^{13}C)的碳稳定同位素比 $\delta^{13}\text{C}$ 为-20‰以上的情况下,判别生物来源的乙烯(Bb)为C4植物来源的乙烯(Bb),在前述碳稳定同位素比 $\delta^{13}\text{C}$ 低于-20‰的情况下,判别生物来源的乙烯(Bb)为C3植物来源的乙烯(Bb);

[0033] [17]一种聚乙烯醇树脂薄膜的判别方法,其通过测定碳13的(^{13}C)的碳稳定同位素比 $\delta^{13}\text{C}$,从而判别包含碳的全部或一部分来自于生物来源的乙烯(Bb)的聚乙烯醇树脂(Ab)的聚乙烯醇树脂薄膜、和仅包含仅来自于化石燃料来源的乙烯(Bp)的聚乙烯醇树脂(Ap)的聚乙烯醇树脂薄膜;

[0034] [18]一种聚乙烯醇树脂薄膜的判别方法,其通过测定碳13的(^{13}C)的碳稳定同位素比 $\delta^{13}\text{C}$,从而判别包含碳的全部或一部分来自于生物来源的乙烯(Bb)的聚乙烯醇树脂(Ab)的聚乙烯醇树脂薄膜、和不同于该聚乙烯醇树脂薄膜的其他的、包含碳的全部或一部分来自于生物来源的乙烯(Bb)的聚乙烯醇树脂(Ab)的聚乙烯醇树脂薄膜;

[0035] [19]一种聚乙烯醇树脂薄膜的制造方法,其中,

[0036] 使生物来源的乙烯(Bb)与具有羧基的化合物反应而合成乙烯基酯单体,或使乙烯(Bb)与具有羧基的化合物反应而合成乙烯基酯单体,

[0037] 将得到的乙烯基酯单体进行聚合,得到聚乙烯基酯,

[0038] 将得到的聚乙烯基酯进行皂化,得到聚乙烯醇树脂(Ab),

[0039] 使用得到的聚乙烯醇树脂(Ab),制造聚乙烯醇树脂薄膜。

[0040] 发明的效果

[0041] 根据本发明,第一提供:使用即使进行生物降解处理或者焚烧处理而产生二氧化碳、也不会增加存在于地球环境内的二氧化碳或增加量少的PVA的PVA薄膜。另外,根据本发明,第二提供:容易且可靠地判别PVA薄膜的制造者的方法。

具体实施方式

[0042] 以下,对本发明具体地说明。

[0043] $<^{14}\text{C}$ 的存在比率 $>$

[0044] 本发明的PVA薄膜包含作为聚乙烯基酯的皂化物的PVA(A),构成该PVA(A)的总碳中的 ^{14}C 的存在比率 $^{14}\text{C}/\text{C}$ (以下,有时记作 $^{14}\text{C}/\text{C}$)为 1.0×10^{-14} 以上。总碳是指,加合了全部碳的同位素而得到者, $^{14}\text{C}/\text{C}$ 是指, ^{14}C 相对于总碳的比。 $^{14}\text{C}/\text{C}$ 低于 1.0×10^{-14} 的情况下,变得接近于依据ASTM D6866的测定方法的测定下限,精度良好的测定变困难,PVA薄膜中所含的PVA(A)是否为生物PVA的判别变困难。而且, $^{14}\text{C}/\text{C}$ 小是指,制造PVA(A)时的、生物来源原料的使用比例少,存在于地球环境内的二氧化碳的增加量的削减效果变得不充分。 $^{14}\text{C}/\text{C}$ 优选 2.0×10^{-14} 以上、更优选 5.0×10^{-14} 以上、进一步优选 1.0×10^{-13} 以上。另一方面,对 $^{14}\text{C}/\text{C}$ 的上限没有特别限制,与化石燃料来源的原料相比,生物来源的原料通常成本高,因此, $^{14}\text{C}/\text{C}$ 优选 1.0×10^{-11} 以下、更优选 7.0×10^{-12} 以下、进一步优选 5.0×10^{-12} 以下。

[0045] 本发明中,对 $^{14}\text{C}/\text{C}$ 的测定方法没有特别限定,例如可以将试样(例如乙酸乙烯酯)根据需要形成二氧化碳、石墨后,根据加速器质谱法(AMS法;Accelerator Mass Spectrometry),对相对于标准物质(例如美国NIST草酸)的 ^{14}C 的含量进行比较测定,从而可以求出 $^{14}\text{C}/\text{C}$ 。 $^{14}\text{C}/\text{C}$ 可以通过试样中的 ^{14}C 的量除以试样中的总碳量而算出。

[0046] $<\text{碳稳定同位素比}\delta^{13}\text{C}>$

[0047] 本发明中的 ^{13}C 的碳稳定同位素比 $\delta^{13}\text{C}$ (以下,有时记作 $\delta^{13}\text{C}$)是指,存在于自然界的碳原子的3种同位素(存在比 ^{12}C : ^{13}C : $^{14}\text{C}=98.9:1.11:1.2 \times 10^{-12}$ 单位;%)中、 ^{13}C 相对于 ^{12}C 的比例,碳稳定同位素比用相对于标准物质的偏差表示,是指用以下式子定义的值(δ 值)。

[0048] $\delta^{13}\text{C}[\text{‰}] = \{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sample}} / (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}} - 1.0\} \times 1000$

[0049] 此处, $[(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sample}}]$ 是指, 测定对象的样品的稳定同位素比, $[(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}}]$ 是指, 标准物质的稳定同位素比。PDB是“稳定同位素质谱(Pee Dee Belemnite)”的简称, 是指由碳酸钙形成的箭石类化石(自南卡罗来纳州的Pee Dee层出土的箭石类化石作为标准物质)作为 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比的标准物使用。另外, “碳稳定同位素比 $\delta^{13}\text{C}$ ”是根据加速器质谱法测定的。需要说明的是, 由于标准物质稀缺, 因此, 也可以利用相对于标准物质的稳定同位素比为已知的通用标准。

[0050] <C3植物与C4植物>

[0051] 生物乙烯根据作为生物乙烯原料的植物而大致分为两种, 一种来自于甘薯、甜菜、水稻、树木、藻类等C3植物, 一种来自于玉米、甘蔗、木薯等C4植物, 两者的 $\delta^{13}\text{C}$ 有很大区别。在将C3植物来源的生物乙烯作为原料的PVA的情况下, $\delta^{13}\text{C}$ 低于-20‰, 而在将C4植物来源的生物乙烯作为原料的PVA的情况下, $\delta^{13}\text{C}$ 为-20‰以上。因此, 对于将C3植物来源的生物乙烯作为原料的PVA、和将C4植物来源的生物乙烯作为原料的PVA而言, 通过测定上述 $^{14}\text{C}/\text{C}$ 来排除化石燃料来源的PVA的可能性后, 测定 $\delta^{13}\text{C}$ 即可判别。

[0052] 植物根据其光合作用二氧化碳固定途径中二氧化碳的初始固定产物的种类分为3种类型: C3植物、C4植物和肉质植物型光合作用(CAM/Crassulacean Acid Metabolism)植物。农作物中, 玉米、杂粮类为C4植物, 水稻、小麦等主要农作物为C3植物, 仙人掌科(Cactaceae)、景天科(Crassulaceae)、大戟科(Euphorbiaceae)等为CAM植物。

[0053] 地球上90%以上的植物属于C3植物, 例如包含: 水稻、小麦、烟草、小麦、土豆、棕榈等农业上有用的植物。C3植物的光合作用途径中参与固定二氧化碳的酶是核酮糖-1,5-二磷酸羧化酶, 它对二氧化碳的亲合性低, 相反地对氧的亲合性高, 因此, 二氧化碳固定反应、进而光合作用反应的效率低。

[0054] 本发明的PVA薄膜优选根据加速器质谱法测得的碳13(^{13}C)的碳稳定同位素比 $\delta^{13}\text{C}$ 低于-20‰。 $\delta^{13}\text{C}$ 更优选-50‰以上、进一步优选-45‰以上、特别优选-40‰以上。 $\delta^{13}\text{C}$ 更优选-22‰以下、进一步优选-25‰以下、特别优选-26‰以下。本发明的PVA薄膜中的碳稳定同位素比 $\delta^{13}\text{C}$ 在上述范围是指, 作为PVA薄膜中所含的PVA(A), 使用了将C3植物来源的生物乙烯作为原料的PVA, 从原料的成本、供给性等观点出发, 是优选的。另外, 作为C3植物, 优选水稻、小麦、土豆、棕榈油。

[0055] C4植物是进行C4型光合作用的植物, 是指光合作用过程中除了作为通常的二氧化碳还原循环的卡尔文-本森循环之外还具有用于富集二氧化碳的C4途径的光合作用形式。在这种C4植物的光合作用途径中, 参与二氧化碳固定的酶是磷酸烯醇丙酮酸羧化酶。这种酶不受氧导致的活性抑制的影响, 具有高的二氧化碳固定能力, 其特征是在维管束鞘细胞中也存在发达的叶绿体。代表性的C4植物有玉米、甘蔗、木薯、高粱、蒲苇、大黍、盖氏虎尾草、四生臂形草、狗尾草、稗、稭子、地肤等, 地肤是别称, 也被称为扫帚草、落帚、孔雀松。上述C4植物使用额外的能量来固定二氧化碳, 因此, 与C4植物以外的其他植物相比, 它们可以效率良好地固定二氧化碳。另外, C4植物以外的其他植物在高温时难以收集二氧化碳, 但C4植物则不然。而且, 即使少量的水也可以充分进行光合作用。是植物对所谓高温、干燥、低二氧化碳、贫氮土壤等严苛气候下的生理适应。

[0056] 本发明的PVA薄膜中, 根据加速器质谱法测得的碳13(^{13}C)的碳稳定同位素比 $\delta^{13}\text{C}$

优选-20‰以上。 $\delta^{13}\text{C}$ 更优选-18‰以上、进一步优选-15‰以上、特别优选-13‰以上。 $\delta^{13}\text{C}$ 更优选-1‰以下、进一步优选-4‰以下、特别优选-7‰以下。本发明的PVA薄膜中的碳稳定同位素比 $\delta^{13}\text{C}$ 在上述范围是指,作为PVA薄膜中所含的PVA(A),使用了将C4植物来源的生物乙烯作为原料的PVA。此处,由于C4植物来源的生物乙烯比C3植物来源的生物乙烯倾向于更难以获得,因此,通过本发明的PVA薄膜中的碳稳定同位素比 $\delta^{13}\text{C}$ 在上述范围内,从而可以更容易且可靠地判别PVA薄膜的制造者。另外,作为C4植物,从生产量、成本出发,优选玉米、甘蔗、木薯。

[0057] 此外,作为C3植物、C4植物以外的植物,CAM植物具有适于干燥环境的光合作用体系,认为该光合作用体系为C3光合作用的一种进化形式。CAM植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 通常为约-35‰~约-10‰的范围,在不妨碍本发明的效果的范围,可以根据需要将这些CAM植物组合用作生物质原料。

[0058] 另外,本发明的PVA薄膜只要 $^{14}\text{C}/\text{C}$ 、根据需要的 $\delta^{13}\text{C}$ 处于上述范围内即可,可以使用混合有具有不同的 $^{14}\text{C}/\text{C}$ 、或者 $\delta^{13}\text{C}$ 的PVA而成者作为原料。

[0059] 例如,不仅可以使C3植物来源的原料得到示出 $\delta^{13}\text{C}$ 的PVA薄膜,而且可以将不同 $\delta^{13}\text{C}$ 的PVA混合以得到规定的 $\delta^{13}\text{C}$ 、即包括C3植物单独无法实现的 $\delta^{13}\text{C}$ 在内的更特定的 $\delta^{13}\text{C}$,从而可以进一步提高得到的PVA薄膜的判别精度。即,如果使用不同 $\delta^{13}\text{C}$ 的原料,则分析其碳稳定同位素比得到的统计分析值为固有的值,因此,可以与其他原料区别,因此,由这种原料制造的PVA薄膜的 $\delta^{13}\text{C}$ 也具有固有的分析值,便于鉴定、追踪。

[0060] <聚乙烯醇树脂>

[0061] 本发明的PVA薄膜中,优选PVA(A)的全部或一部分为构成该PVA(A)的碳的全部或一部分来自于生物来源的乙烯(Bb)的聚乙烯醇树脂(Ab)。即,本发明的PVA薄膜中、PVA(A)可以为PVA(Ab)单独,也可以为仅由PVA(Ab)和化石燃料来源的原料得到的PVA(Ap)的混合物。

[0062] 对得到PVA(Ab)的方法没有特别限制,例如可以示例如下方法:

[0063] 方法(1),仅使生物乙烯基酯单体(Cb1)进行聚合而得到聚乙烯基酯(Db1),仅将得到的聚乙烯基酯(Db1)进行皂化,得到PVA(Ab1);

[0064] 方法(2),使将生物乙烯(Bb)与化石燃料来源的乙烯(Bp)的混合物作为原料的生物乙烯基酯单体(Cb2)进行聚合而得到聚乙烯基酯(Db2),将得到的聚乙烯基酯(Db2)进行皂化,得到PVA(Ab2);

[0065] 方法(3),使前述生物乙烯基酯单体(Cb1)与将化石燃料来源的乙烯(Bp)作为原料的乙烯基酯单体(Cp)进行共聚而得到聚乙烯基酯(Db3),将得到的聚乙烯基酯(Db3)进行皂化,得到PVA(Ab3);

[0066] 方法(4),将前述聚乙烯基酯(Db1)与仅使化石燃料来源的乙烯基酯单体(Cp)进行聚合而得到的聚乙烯基酯(Dp)混合,将混合物进行皂化,得到PVA(Ab4);

[0067] 方法(5),组合了上述方法(2)~(4)的方法;等。

[0068] 作为乙烯基酯单体,例如可以举出: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、新戊酸乙烯酯、叔碳酸乙烯酯等,这些之中,优选乙酸乙烯酯。

[0069] 对乙烯基酯单体的制造方法没有特别限制,例如可以通过使乙烯与R-COOH所示的

具有羧基的化合物进行反应而得到。乙酸乙烯酯可以如下合成。通常,乙酸乙烯酯可以通过在催化剂存在下使乙烯与乙酸与氧进行气相反应而得到。此时,通过使用包含规定量的 ^{14}C 的乙烯,或通过使用包含规定量的 ^{14}C 的乙酸作为具有羧基的化合物,从而可以得到包含规定量的 ^{14}C 的乙酸乙烯酯。作为包含规定量的 ^{14}C 的乙烯,例如可以举出生物乙烯。

[0070] 需要说明的是,在乙烯基酯单体的制造中,优选使用乙烯以外的原料,例如生物来源的羧酸等,但在进行皂化时羧酸基团从聚乙烯基酯的聚合物主链脱去,并且通常被回收而再使用,因此,即使使用化石燃料来源者,也不会增加存在于地球环境内的二氧化碳,不会成为全球变暖的原因。

[0071] 聚乙烯基酯优选使用1种或2种以上的乙烯基酯单体而得到,更优选仅使用1种乙烯基酯单体而得到。另外,聚乙烯基酯可以为1种或2种以上的乙烯基酯单体与能跟其共聚的其他单体的共聚物。

[0072] 作为能跟乙烯基酯单体共聚的其他单体,优选乙烯。即,本发明的PVA薄膜中所含的PVA优选含有乙烯单元。另外,乙烯单元的含量基于构成乙烯基酯聚合物的全部结构单元的摩尔数,优选1摩尔%以上、更优选1.5摩尔%以上。另外,乙烯单元的含量基于构成乙烯基酯聚合物的全部结构单元的摩尔数,优选低于15摩尔%、更优选低于10摩尔%。乙烯单元的含量通过在上述范围,从而使用本发明的PVA薄膜作为光学薄膜制造用的坯料薄膜时,可以改善耐水性等,不大幅有损PVA薄膜的光学特性。其理由未必很清楚,但推定这是由于,在聚合物主链中导入乙烯单元来削弱亲水性,而且在晶体中乙烯单元所占的体积与乙烯醇单元所占的体积没有显著差异,因此PVA的结晶结构没有受到很大的干扰。

[0073] 作为能跟乙烯基酯单体共聚的其他单体,除乙烯以外,例如还可以举出丙烯、1-丁烯、异丁烯等碳数3~30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、丙烯酸十二烷酯、丙烯酸十八烷酯等丙烯酸酯;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、甲基丙烯酸十二烷酯、甲基丙烯酸十八烷酯等甲基丙烯酸酯;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、丙烯酰胺丙基二甲胺或其盐、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、甲基丙烯酰胺丙基二甲胺或其盐、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-乙烯基酰胺;甲基乙烯醚、乙基乙烯醚、正丙基乙烯醚、异丙基乙烯醚、正丁基乙烯醚、异丁基乙烯醚、叔丁基乙烯醚、十二烷基乙烯醚、硬脂基乙烯醚等乙烯醚;丙烯腈、甲基丙烯腈等氰化乙烯;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、氯化烯丙酯等烯丙基化合物;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。上述乙烯基酯系聚合物可以具有源自这些其他单体中的1种或2种以上的结构单元。

[0074] 对于源自其他单体的结构单元在聚乙烯基酯中所占的比例,从得到的PVA薄膜的强度、使用PVA薄膜作为光学薄膜制造用的坯料薄膜时的光学性能等的观点出发,基于构成聚乙烯基酯的全部结构单元的摩尔数,优选15摩尔%以下、更优选5摩尔%以下。

[0075] 能跟乙烯基酯单体共聚的其他单体可以使用化石燃料来源的单体,也可以使用植物来源的单体。

[0076] 本发明的PVA薄膜中,PVA(A)的聚合度优选200以上。PVA(A)的聚合度优选低于8000。从PVA薄膜的强度的观点出发,PVA(A)的聚合度更优选300以上、进一步优选500以上。另一方面,从PVA(A)或PVA薄膜的生产率等的方面出发,PVA(A)的聚合度更优选低于5000、进一步优选低于3000。此处PVA(A)的聚合度是指,依据JIS K6726-1994的记载而测定的平均聚合度 P_o ,由将PVA再皂化、纯化后,在30℃的水中测得的特性粘度 $[\eta]$ (单位:分升/g)根据下式求出。

$$[0077] \quad P_o = ([\eta] \times 10^4 / 8.29)^{(1/0.62)}$$

[0078] 本发明的PVA薄膜中,PVA(A)的皂化度优选80摩尔%以上。皂化度低于80摩尔%的情况下,使用PVA薄膜作为药剂包装用薄膜时,水溶性容易受损,另外,使用PVA薄膜作为光学薄膜制造用的坯料薄膜时光学特性容易受损。皂化度更优选84摩尔%以上、进一步优选88摩尔%以上。另一方面,皂化度优选低于100摩尔%、更优选低于99.999摩尔%、进一步优选低于99.995摩尔%。此处PVA的皂化度是指,相对于PVA所具有的、可通过皂化转化为乙烯醇单元的结构单元(典型地为乙烯基酯单体单元)与乙烯醇单元的总计摩尔数,该乙烯醇单元的摩尔数所占的比例(摩尔%)。PVA的皂化度可以依据JIS K6726-1994的记载而测定。

[0079] 本发明的PVA薄膜中,PVA(A)的1,2-二醇键的含量优选0.2摩尔%以上。PVA(A)的1,2-二醇键的含量优选低于2.0摩尔%。通过1,2-二醇键的含量低于2.0摩尔%,从而使用PVA薄膜作为光学薄膜制造用的坯料薄膜时容易得到良好的光学特性、机械强度。另一方面,通过1,2-二醇键的含量为0.2摩尔%以上,从而可以提高制造PVA(A)时的生产率,可以减少制造成本。PVA(A)的1,2-二醇键的含量更优选0.4摩尔%以上、进一步优选0.6摩尔%以上。PVA(A)的1,2-二醇键的含量更优选低于1.9摩尔%、进一步优选低于1.8摩尔%。

[0080] 本发明的PVA薄膜中,优选PVA(A)在聚合物末端具有烷氧基、且相对于全部单体单元的烷氧基的含量(以下,有时记作末端烷氧基的含量)为0.0005摩尔%以上。末端烷氧基的含量优选低于1摩尔%。作为将烷氧基导入到聚合物末端的方法,没有特别限定,例如可以举出:使用具有烷氧基的聚合引发剂使乙烯基酯进行聚合的方法。

[0081] 使用本发明的PVA薄膜作为光学薄膜制造用的坯料薄膜时,例如将PVA薄膜作为坯料薄膜制造偏光薄膜时,如果在制造工序中PVA(A)溶出到处理液中、处理液中的PVA(A)的浓度升高,则会由于硼酸交联的进行等,使PVA(A)的细粒在处理液中析出并附着于PVA薄膜上,源自PVA细粒的异物残留在所得到的偏光薄膜的表面上而成为坏点,因此,有时产生问题。本发明的PVA薄膜中,通过PVA(A)在聚合物末端具有烷氧基、且相对于全部单体单元的其含量为0.0005摩尔%以上且低于1摩尔%,可以抑制发生这种问题。末端烷氧基的含量低于0.0005摩尔%时,有时无法充分减少源自PVA(A)的细粒的偏光薄膜的表面的异物坏点。另外,末端烷氧基的含量超过1摩尔%时,使用本发明的PVA薄膜作为光学薄膜制造用的坯料薄膜的情况下,有得到的偏光薄膜的偏光性能变得不充分的担心。相对于全部单体单元,末端烷氧基的含量更优选0.001摩尔%以上、进一步优选0.005摩尔%以上。相对于全部单体单元,末端烷氧基的含量更优选低于0.1摩尔%、进一步优选低于0.05摩尔%。

[0082] 本发明中的PVA薄膜可以使用1种PVA作为PVA(A),也可以使用共混聚合度、皂化度或者改性度等彼此不同的2种以上的PVA而使用。共混2种以上的PVA而使用的情况下,可以共混

PVA(A)与PVA(A)以外的生物乙烯等生物质来源的PVA,也可以共混PVA(A)与石油或化石来源的PVA,还可以组合两者。

[0083] 本发明中,PVA薄膜中的PVA(A)的含有率没有特别限制,优选50质量%以上、更优选80质量%以上、进一步优选85质量%以上。另外,该含有率可以为100质量%,如果考虑生物质的获得性和作为偏光薄膜的性能的兼顾,则优选99质量%以下、可以为95质量%以下,进一步可以为90质量%以下。

[0084] <增塑剂>

[0085] 本发明的PVA薄膜在不含增塑剂的状态下与其他塑料薄膜相比是刚直的,冲击强度等机械物性、二次加工时的工序通过性等有时成为问题。为了防止这些问题,本发明的PVA薄膜中优选含有增塑剂。作为优选的增塑剂,可以举出多元醇,具体而言,例如可以举出乙二醇、丙三醇、二丙三醇、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1种,也可以并用2种以上。这些增塑剂中,从不易渗出至薄膜表面等观点出发,优选乙二醇或丙三醇,更优选丙三醇。另外,增塑剂也优选使用由生物来源的原料制造而成者。

[0086] 本发明的PVA薄膜中的增塑剂的含量相对于PVA薄膜中所含的PVA100质量份,优选1质量份以上、更优选3质量份以上、进一步优选5质量份以上。另外,增塑剂的含量优选70质量份以下、更优选50质量份以下、进一步优选40质量份以下。增塑剂的含量如果低于1质量份,则PVA薄膜的冲击强度等机械物性的改善效果有时不充分。另一方面,增塑剂的含量如果超过70质量份,则有时PVA薄膜过于柔软而操作性降低,或在薄膜表面渗出。

[0087] <淀粉/水溶性高分子>

[0088] 本发明的PVA薄膜可以含有淀粉和/或PVA(A)以外的水溶性高分子。通过含有这种水溶性高分子,从而可以对PVA薄膜赋予机械强度,维持操作PVA薄膜时的耐湿性,或者调节由于溶解PVA薄膜时水的吸收所带来的柔软化的速度。

[0089] 作为淀粉,例如可以举出玉米淀粉、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;实施了醚化加工、酯化加工、氧化加工等加工淀粉类等,特别优选加工淀粉类。

[0090] PVA薄膜中的淀粉的含量相对于PVA(A)100质量份,优选15质量份以下、更优选10质量份以下。淀粉的量如果大于15质量份,则有在制造PVA薄膜时工序通过性恶化的担心。

[0091] 作为PVA(A)以外的水溶性高分子,例如可以举出糊精、明胶、动物胶、酪蛋白、虫胶、阿拉伯胶、聚丙烯酸酰胺、聚丙烯酸钠、聚乙烯基甲醚、甲基乙烯醚与马来酸酐的共聚物、乙酸乙烯酯与衣康酸的共聚物、聚乙烯基吡咯烷酮、纤维素、乙酰纤维素、乙酰丁基纤维素、羧甲基纤维素、甲基纤维素、乙基纤维素、羟乙基纤维素、藻酸钠等。

[0092] PVA薄膜中的PVA(A)以外的水溶性高分子的含量相对于PVA(A)100质量份,优选15质量份以下、更优选10质量份以下。PVA(A)以外的水溶性高分子的含量如果大于15质量份,则有PVA薄膜的物性受损的担心。

[0093] <表面活性剂>

[0094] 在PVA薄膜制膜过程中,从其操作性、以及改善制造PVA薄膜时自制膜装置的剥离性等的观点出发,优选在PVA薄膜中添加表面活性剂。作为表面活性剂的种类,可以示例阴离子系表面活性剂、非离子系表面活性剂等。

[0095] 作为阴离子系表面活性剂,例如可以举出月桂酸钾等羧酸盐型;硫酸辛酯等硫酸酯型;十二烷基苯磺酸盐等磺酸盐型等。

[0096] 作为非离子系表面活性剂,例如可以举出聚氧乙烯月桂醚、聚氧乙烯油基醚等烷基醚型;聚氧乙烯辛基苯醚等烷基苯醚型;聚氧乙烯月桂酸酯等烷基酯型;聚氧乙烯月桂基氨醚等烷基胺型;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;聚氧亚烷基烯丙基苯醚等烯丙基苯醚型等。

[0097] 表面活性剂可以使用1种,也可以并用2种以上。

[0098] <其他成分>

[0099] 本发明的PVA薄膜除增塑剂、淀粉、PVA (A) 以外的水溶性高分子、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、PVA (A) 以外的水溶性高分子、表面活性剂的各质量的总计值在本发明的PVA薄膜的总质量中所占的比例优选60~100质量%的范围内、更优选80~100质量%的范围内、进一步优选90~100质量%的范围内。

[0100] <形状>

[0101] 本发明的PVA薄膜的厚度没有特别限制,但如果厚度过厚,则有二次加工性恶化的倾向,因此,PVA薄膜的厚度优选200 μm 以下、更优选150 μm 以下、进一步优选100 μm 以下、进一步优选50 μm 以下。而且,如果厚度过薄,则有PVA薄膜在力学强度上产生问题的担心,因此,PVA薄膜的厚度优选5 μm 以上、更优选10 μm 以上、进一步优选15 μm 以上、特别优选20 μm 以上。需要说明的是,PVA薄膜的厚度可以如下求出:测定任意10处(例如位于在PVA薄膜的长度方向上引出的直线上的任意10处)的厚度,作为它们的平均值而求出。

[0102] <用途>

[0103] 本发明的PVA薄膜可以作为光学薄膜制造用的坯料薄膜或水溶性薄膜使用。作为光学薄膜,可以示例偏光薄膜、视场角改善薄膜、相位差薄膜、亮度改善薄膜等,优选偏光薄膜。另外,作为水溶性薄膜,可以示例药剂包装用薄膜、液压转印用基础薄膜、刺绣用基材薄膜、人工大理石成形用脱模薄膜、种子包装用薄膜、污染物收纳袋用薄膜等,优选药剂包装用薄膜。作为药剂的种类,例如可以举出洗涤剂、农药、或杀菌剂等。作为药剂的形态,可以为粉末状、块状、凝胶状和液体状,均可。通过使用本发明的PVA薄膜作为药剂包装用薄膜将药剂包装,可以得到包装体。通过使用该包装体,可以在普通家庭中使用洗涤剂洗衣服时、在农作业中向稻田散布农药时简便且安全地使用规定量的药剂。

[0104] <PVA薄膜的制造方法>

[0105] 本发明中,PVA薄膜的制造方法如下:使用在PVA (A) 中加入溶剂、添加剂等并进行均匀化而得到的制膜原液,利用流延制膜法、湿式制膜法(向不良溶剂中排出)、干湿式制膜法、凝胶制膜法(将制膜原液暂时冷却凝胶化后、提取去除溶剂、得到PVA薄膜的方法)或它们的组合进行制膜的方法;使用挤出机等得到上述制膜原液,将其从T模头等挤出而进行制膜的熔融挤出制膜法、吹胀成形法等任意方法进行制膜。这些之中,流延制膜法和熔融挤出制膜法可以生产率良好地得到均质的薄膜,故优选。以下,对PVA薄膜的流延制膜法或熔融挤出制膜法进行说明。

[0106] 利用流延制膜法或熔融挤出制膜法制成PVA薄膜的情况下,上述制膜原液以膜状流延至金属辊、金属带等支撑体上,进行加热以去除溶剂,从而固化而薄膜化。将固化后的薄膜从支撑体剥离,根据需要利用干燥辊、干燥炉等进行干燥,进一步根据需要进行热处理并卷取,从而得到卷状的长尺寸的PVA薄膜。

[0107] 上述制膜原液的挥发成分浓度(制膜时等,通过挥发、蒸发而去除的溶剂等挥发性成分的浓度)优选50质量%以上、更优选55质量%以上。制膜原液的挥发成分浓度优选90质量%以下、更优选80质量%以下。挥发成分浓度如果低于50质量%,则制膜原液的粘度变高,有时制膜变困难。另一方面,挥发成分浓度如果超过90质量%,则粘度变低,得到的薄膜的厚度均匀性容易受损。

[0108] 此处,本说明书中的“制膜原液的挥发成分率”是指,根据下述式子求出的挥发成分率。

[0109] 制膜原液的挥发成分率(质量%) = $\{(W_a - W_b) / W_a\} \times 100$

[0110] (式中, W_a 表示制膜原液的质量(g), W_b 表示使 W_a (g)的制膜原液在105℃的电热干燥机中干燥16小时时的质量(g))

[0111] 对制膜原液的调整方法没有特别限制,例如可以举出如下方法:使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;使用单螺杆挤出机或双螺杆挤出机,将含水状态的PVA进行熔融混炼时,与增塑剂、表面活性剂等一起进行熔融混炼的方法;等。

[0112] 利用流延制膜法或熔融挤出制膜法制成PVA薄膜的情况下,上述制膜原液以膜状从膜状排出装置流延至金属辊、金属带等支撑体上并加热以去除溶剂,从而固化并薄膜化。

[0113] 用于流延制膜原液的支撑体的表面温度优选50℃以上、更优选60℃以上、进一步优选65℃以上。用于流延制膜原液的支撑体的表面温度优选110℃以下、更优选100℃以下、进一步优选95℃以下。表面温度低于50℃时,干燥所需的时间变长,有生产率降低的倾向。表面温度超过110℃时,有变得容易产生发泡等膜面异常的倾向以及薄膜过硬的倾向。

[0114] 可以在支撑体上将PVA薄膜加热的同时,向PVA膜的非接触面侧的全部区域均匀地吹送风速1~10m/秒的热风,调节干燥速度。从干燥效率、干燥均匀性等的方面出发,向非接触面侧吹送的热风的温度优选50℃以上、更优选70℃以上。从干燥效率、干燥的均匀性等的方面出发,向非接触面侧吹送的热风的温度优选150℃以下、更优选120℃以下。

[0115] 从支撑体剥离的PVA薄膜在支撑体上干燥至优选挥发成分率为5~50质量%后进行剥离、并根据需要进一步进行干燥。对干燥的方法没有特别限制,可以举出与干燥炉、干燥辊接触的方法。在用多个干燥辊进行干燥时,优选使薄膜的一个面与另一个面与干燥辊交替地接触,以使两面均匀化。干燥辊的数量优选3个以上、更优选4个以上、进一步优选5个以上。干燥辊的数量优选30个以下。干燥炉、干燥辊的温度的上限优选110℃以下、更优选100℃以下、更优选90℃以下、进一步优选85℃以下。干燥炉、干燥辊的温度如果过高,则有薄膜变得过硬的担心。另一方面,干燥炉、干燥辊的温度的下限优选40℃以上、更优选45℃以上、进一步优选50℃以上。干燥炉、干燥辊的温度如果过低,则有生产率降低的担心。

[0116] 对于干燥后的PVA薄膜,可以根据需要进一步进行热处理。通过进行热处理,可以进行PVA薄膜的强度、水溶性、双折射率等物性的调整。热处理温度的下限优选60℃以上。热处理温度的上限优选135℃以下、更优选130℃以下。热处理温度如果过高,则有薄膜变得过硬的担心。

[0117] 根据需要将如此制造的PVA薄膜进一步进行湿度调节处理、将薄膜两端部(耳部)的切割等在线条纸、圆筒状的芯上卷取成卷状并进行防湿包装作为制品。

[0118] 通过上述一系列处理最终得到的PVA薄膜的挥发成分率未必受到限定。PVA薄膜的挥发成分率优选1质量%以上、更优选2质量%以上。PVA薄膜的挥发成分率优选5质量%以下、更优选4质量%以下。

[0119] <判别方法>

[0120] 通过以上方法得到的PVA薄膜可以如下判别:通过测定总碳中的碳14(^{14}C)的存在比率 $^{14}\text{C}/\text{C}$,从而可以判别包含碳的全部或一部分来自于生物来源的乙烯(Bb)的PVA(Ab)的PVA薄膜和仅包含仅来自于化石燃料来源的乙烯(Bp)的PVA(Ap)的PVA薄膜。

[0121] 需要说明的是,本发明中,仅来自于化石燃料来源的乙烯(Bp)的PVA(Ap)是指,不含有碳的全部或一部分来自于生物来源的乙烯(Bb)的PVA(Ab),不是排除包含化石燃料来源的乙烯(Bp)以外的其他单体单元的PVA(Ap)的概念。另外,本发明中,仅包含PVA(Ap)的PVA薄膜是指,不含有来自于生物来源的乙烯(Bb)的PVA(Ab),不是排除包含PVA(Ap)以外的成分的PVA薄膜的概念。

[0122] 另外,通过测定总碳中的碳14(^{14}C)的存在比率 $^{14}\text{C}/\text{C}$,从而可以判别包含碳的全部或一部分来自于生物来源的乙烯(Bb)的PVA(Ab)的PVA薄膜、和不同于该PVA薄膜的其他的、包含碳的全部或一部分来自于生物来源的乙烯(Bb)的PVA(Ab)的PVA薄膜。例如,即使为一部分中包含来自于相同的植物来源的乙烯(Bb)的PVA(Ab)的PVA薄膜,来自于生物来源的乙烯(Bb)的PVA(Ab)与仅由化石燃料来源的原料得到的PVA(Ap)含有的比例如果不同,则存在比率 $^{14}\text{C}/\text{C}$ 变得不同。例如,对于由自己公司制造的PVA薄膜,以总碳中的碳14(^{14}C)的存在比率 $^{14}\text{C}/\text{C}$ 成为恒定的方式进行制造,从而可以判别PVA薄膜为自己公司的产品还是为其他公司的产品。另外,即使为相同的企业内,根据制造地点、制造日、制造批次而事先以碳14(^{14}C)的存在比率 $^{14}\text{C}/\text{C}$ 不同的方式进行制造,从而根据碳14(^{14}C)的存在比率 $^{14}\text{C}/\text{C}$ 的测定,也可以特定PVA薄膜的制造地点、制造日、制造批次。

[0123] 为了执行PVA薄膜的判别,优选以总碳中的 ^{14}C 的存在比率 $^{14}\text{C}/\text{C}$ 成为 1.0×10^{-14} 以上的方式制造PVA薄膜,更优选以成为 5.0×10^{-14} 以上的方式进行制造,进一步优选以成为 2.0×10^{-14} 以上的方式进行制造。另外,生物来源的原料与化石燃料来源的原料相比通常成本高,因此,为了执行PVA薄膜的判别,优选以总碳中的 ^{14}C 的存在比率 $^{14}\text{C}/\text{C}$ 成为 1.0×10^{-11} 以下的方式制造PVA薄膜,更优选以成为 5.0×10^{-12} 以下的方式进行制造,进一步优选以成为 0.1×10^{-14} 以下的方式进行制造。

[0124] 进一步,关于通过测定总碳中的碳14(^{14}C)的存在比率 $^{14}\text{C}/\text{C}$,从而判别为包含来自于生物来源的乙烯(Bb)的PVA(Ab)的PVA薄膜,通过测定碳13(^{13}C)的碳稳定同位素比 $\delta^{13}\text{C}$,从而可以判别生物来源的乙烯(Bb)为C3植物来源的乙烯(Bb)或C4植物来源的乙烯(Bb)的哪一者。更具体而言,在碳13的(^{13}C)的碳稳定同位素比 $\delta^{13}\text{C}$ 为-20‰以上的情况下,判别生物来源的乙烯(Bb)为C4植物来源的乙烯(Bb),在前述碳稳定同位素比 $\delta^{13}\text{C}$ 低于-20‰的情况下,判别生物来源的乙烯(Bb)为C3植物来源的乙烯(Bb)。通过测定总碳中的碳14(^{14}C)的存在比率 $^{14}\text{C}/\text{C}$ 、和碳13(^{13}C)的碳稳定同位素比 $\delta^{13}\text{C}$,从而可以以更高精度进行PVA薄膜的判别。

[0125] 上面,关于在测定总碳中的碳14(^{14}C)的存在比率 $^{14}\text{C}/\text{C}$ 的基础上,判别为包含来自

于生物来源的乙烯 (Bb) 的PVA (Ab) 的PVA薄膜,虽然测定了碳13 (^{13}C) 的碳稳定同位素比 $\delta^{13}\text{C}$,但是不进行碳14 (^{14}C) 的存在比率 $^{14}\text{C}/\text{C}$ 的测定,进行碳13 (^{13}C) 的碳稳定同位素比 $\delta^{13}\text{C}$ 的测定,可以判别包含碳的全部或一部分来自于生物来源的乙烯 (Bb) 的PVA (Ab) 的PVA薄膜、和不同于该PVA薄膜的其他的PVA薄膜。例如,可以判别包含来自于生物来源的乙烯 (Bb) 的PVA (Ab) 的PVA薄膜、和仅包含仅由化石燃料来源的原料得到的PVA (Ap) 的PVA薄膜。其中,仅由化石燃料来源的原料得到的PVA (Ap) 的碳稳定同位素比 $\delta^{13}\text{C}$ 通常变得低于-20‰,因此,有时难以判别包含将C3植物来源的乙烯 (Bb) 作为原料的PVA (Ab) 的PVA薄膜、和仅包含仅由化石燃料来源的原料得到的PVA (Ap) 的PVA薄膜。

[0126] 进一步,也可以判别包含来自于生物来源的乙烯 (Bb) 的PVA (Ab) 的PVA薄膜、和不同于该PVA薄膜的、包含来自于生物来源的乙烯 (Bb) 的PVA (Ab) 的PVA薄膜。

[0127] 如上所述,如果改变每个PVA薄膜的生产线上所使用的PVA的、生物PVA与化石燃料来源PVA的混合比率,则可以分析消费者市场中可获得的LCD制品的偏光板,从而特定使用的偏光薄膜是将哪条生产线的PVA薄膜作为原料的产品。

[0128] <用途>

[0129] 本发明的PVA薄膜如上所述可以适合用于偏光薄膜的原料等光学用途。而且,也可以适合用于药剂包装、种子带等水溶性薄膜的用途。

[0130] 实施例

[0131] 以下,根据实施例等对本发明具体地进行说明,但本发明不受以下的实施例的任何限定。

[0132] [PVA薄膜的纯化]

[0133] 将以下实施例或比较例中得到的PVA薄膜卷卷出并采集约5g薄膜,将其裁切成小片。然后,将裁切后的PVA薄膜用氯仿在索氏提取器中进行提取。如此,通过充分去除PVA薄膜中的PVA以外的成分,从而将PVA薄膜纯化,得到PVA薄膜中的PVA。

[0134] [PVA薄膜中的PVA的总碳中的碳14 (^{14}C) 的存在比率 $^{14}\text{C}/\text{C}$ 的测定]

[0135] 使上述[PVA薄膜的纯化]中得到的PVA由美国材料试验协会(American Society of Testing and Materials)中规定的前处理方法(ASTM D6866/Method B)进行 CO_2 化后,利用使用了铁催化剂的完全还原处理,进行C(石墨)化。接着,利用加速器质谱法,测定纯化后的PVA薄膜和标准物质的碳同位素比($^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比),由这些测定结果,求出 ^{12}C 浓度、 ^{13}C 浓度和 ^{14}C 浓度。然后,得到的 ^{14}C 浓度除以总碳浓度(^{12}C 浓度、 ^{13}C 浓度和 ^{14}C 浓度的总计),从而算出PVA薄膜中的PVA的 $^{14}\text{C}/\text{C}$ 。此处,作为标准物质,使用由美国国内率标准技术研究所提供的草酸标准物质(H_2O_2)合成的石墨。需要说明的是,本测定中的 $^{14}\text{C}/\text{C}$ 的测定限低于 1.0×10^{-14} 。

[0136] [PVA薄膜中的PVA的碳稳定同位素比 $\delta^{13}\text{C}$ 的测定]

[0137] 使上述[PVA薄膜的纯化]中得到的PVA依据由美国材料试验协会(American Society of Testing and Materials)中规定的前处理方法(ASTM D6866/Method B)进行 CO_2 化后,利用使用了铁催化剂的完全还原处理进行C(石墨)化。接着,利用加速器质谱法,测定纯化后的PVA薄膜和标准物质的碳同位素比($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比)。然后,根据以下的式子,算出碳稳定同位素比 $\delta^{13}\text{C}$ 。此处,作为标准物质,使用PDB(“Pee Dee Belemnite”)。

[0138] $\delta^{13}\text{C}[\text{‰}] = \{ (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sample}} / (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}} - 1.0 \} \times 1000$

[0139] 上述式中, $[(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sample}}]$ 表示作为测定对象的纯化后的PVA薄膜的碳同位素比($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比), $[(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}}]$ 表示作为标准物质的PDB的碳同位素比($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比)。

[0140] [PVA薄膜中的PVA的乙烯单元含量、烷氧基含量、1,2-二醇键含量和皂化度的测定]

[0141] 使上述[PVA薄膜的纯化]中得到的PVA溶解于二甲基亚砜(DMSO- d_6)后,在丙酮中添加该溶液以使PVA析出,从而进一步纯化。在该PVA的DMSO- d_6 溶液中滴加三氟乙酸(TFA)1~2滴,对于得到的试样,在以下的条件下立即进行NMR测定。由得到的NMR光谱,求出PVA薄膜中的PVA的乙烯单元含量、烷氧基含量、1,2-二醇键含量和皂化度。

[0142] (NMR测定条件)

[0143] 使用装置:日本电子株式会社制超传导核磁共振装置“Lambda500”

[0144] 溶剂:DMSO- d_6 (TFA滴加)

[0145] 浓度:5质量%

[0146] 温度:80℃

[0147] 共振频率:1H 500MHz

[0148] 翻转角:45°

[0149] 脉冲延迟时间:4.0秒

[0150] 累积次数:6000次

[0151] [PVA薄膜的拉伸极限温度的测定]

[0152] 从以下实施例或比较例中得到的PVA薄膜卷的宽度方向中央部采集宽度方向30mm、流动方向60mm的长方形的试验片。将该试验片以卡盘间隔15mm安装于拉伸试验机后,在设定为规定温度的恒温水槽中进行拉伸,测定断裂时的拉伸倍率。重复该操作3次,求出断裂时的拉伸倍率的平均值。该平均值如果为6.5倍以上,则降低恒温水槽的温度1℃,如果低于6.5倍,则升高恒温水槽的温度1℃,求出断裂时的拉伸倍率的平均值成为6.5倍以上的极限的温度(平均值成为6.5倍以上的最低温度)。

[0153] [偏光薄膜中的异物数的评价]

[0154] 将以下实施例或比较例中得到的偏光薄膜卷卷出,切成长度方向(拉伸方向)30cm、宽度方向20cm的尺寸。以目视观察切割后的偏光薄膜的表面存在的蓝色异物,求出最长直径为5~500 μm 的异物的数量(个/600 cm^2)。重复该操作3次,求出异物数的平均值(个/600 cm^2)。异物的最长直径用微分干涉显微镜(倍率:200倍)而测定。需要说明的是,以下实施例或比较例中,将干燥处理后的偏光薄膜连续卷取6小时,因此,切割后的偏光薄膜自开始制造偏光薄膜起约6小时后成为样品。

[0155] [偏光薄膜的偏光度的测定]

[0156] 将以下实施例或比较例中得到的偏光薄膜卷卷出,切成长度方向(拉伸方向)30cm、宽度方向20cm的尺寸。从该切割后的偏光薄膜的宽度方向的中央部采集偏光薄膜的长度方向(拉伸方向)1.5cm、宽度方向1.5cm的正方形的样品2张,利用与上述透射率的测定方法同样的方法测定以它们的长度方向(拉伸方向)成为平行的方式重叠时的光的透射率($Y//$)、和以长度方向(拉伸方向)成为正交的方式重叠时的光的透射率($Y\perp$),由下述式子求出偏光度(V)(%)。

[0157] 偏光度(V)(%) = $\{(Y// - Y\perp) / (Y// + Y\perp)\} 1/2 \times 100$

[0158] <实施例1>

[0159] (1) 乙酸乙烯酯的合成

[0160] 使包含56质量%四氯钨酸钠水溶液1.5g和17质量%四氯金酸四水合物水溶液1.5g的载体吸水量相当的水溶液浸渗于二氧化硅球体载体“HSV-1”(上海海源化工科技有限公司制)(球体直径5mm、比表面积 $160\text{m}^2/\text{g}$ 、吸水率 0.75g/g)23g(吸水量19.7g)后,浸渍于包含偏硅酸钠9水合物2.5g的水溶液40mL,静置20小时。然后,添加52质量%胍水合物水溶液3.3mL,在室温下静置4小时后,进行水洗直至氯化物离子在水中消失,在 110°C 下干燥4小时。使得到的钨/金/载体组合物浸渍于1.7质量%乙酸水溶液60mL,静置16小时。接着,水洗16小时,以 110°C 干燥4小时。之后,浸渗于2g的乙酸钾的载体吸水量相当水溶液,以 110°C 干燥4小时,从而得到乙酸乙烯酯合成催化剂。

[0161] 将得到的催化剂3mL用玻璃珠75mL稀释,填充至SUS316L制反应管(内径22mm、长度480mm),在反应温度 150°C 、反应压力0.6MPaG下,以流量20NL/小时使以乙烯/氧/水/乙酸/氮=47.3/6.1/5.6/26.3/14.7(mol%)的比例混合而成的气体流通,进行反应。此处作为乙烯,使用甘蔗来源的生物乙烯(Braskem S.A.制)。将包含得到的乙酸乙烯酯的反应气体纯化,得到乙酸乙烯酯。

[0162] (2) PVA的合成

[0163] 使用上述得到的乙酸乙烯酯作为单体,使用2,2'-偶氮双-(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)作为聚合引发剂,使用甲醇作为溶剂,利用公知的方法在聚合温度 60°C 下进行聚合后,相对于使用的聚合引发剂每1摩尔添加2摩尔的作为具有共轭双键的分子量1000以下的化合物的2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯(DPMP)。聚合时间根据目标聚合度而调整。在得到的聚乙酸乙烯酯的甲醇溶液中,以相对于聚乙酸乙烯酯的乙酸乙烯酯单元的氢氧化钠的摩尔比成为0.023的方式,在搅拌下加入氢氧化钠的6质量%甲醇溶液,以 30°C 使皂化反应开始。随着皂化反应的进行,生成凝胶化物。得到在自皂化反应的开始起经过50分钟的时刻将凝胶化物粉碎,用甲醇溶胀的PVA(PVA-1)。将该PVA-1用其5倍质量的甲醇清洗,然后,以 55°C 热风干燥1小时、以 100°C 热风干燥2小时。

[0164] (3) PVA薄膜和PVA薄膜卷的制造

[0165] 调整含有得到的PVA-1 100质量份、丙三醇12质量份、月桂酸二乙醇酰胺0.1质量份的水溶液(PVA浓度:15质量%)作为PVA薄膜的制膜原液。将该制膜原液从狭缝模排出至表面温度调整为 90°C 的直径2m的第1金属辊上并进行干燥,从金属辊剥离水分率成为12质量%的薄膜。然后,使表面温度 70°C 的直径1m的第2金属辊与第1金属辊不接触的薄膜面接触并干燥。进一步以薄膜的一面与另一面交替地与金属辊接触的方式,使该薄膜依次与第3~6金属辊(表面温度 $80\sim 120^\circ\text{C}$ 、直径1m)接触并干燥,进行卷取,从而得到宽度0.6m、长度1000m、厚度 $30\mu\text{m}$ 的PVA薄膜的卷状物(PVA薄膜卷)。

[0166] (4) 偏光薄膜的制造

[0167] 将得到的PVA薄膜卷卷出,依次实施溶胀处理、染色处理、交联处理、拉伸处理、清洗处理、干燥处理,连续地制造偏光薄膜。使PVA薄膜浸渍于放入了 30°C 的处理液(纯水)的溶胀处理槽中,在此期间将该薄膜沿长度方向单轴拉伸至1.72倍,从而进行溶胀处理。使PVA薄膜浸渍于放入了 32°C 的处理液(硼酸2.8质量%和碘化钾5质量%的水溶液)的溶胀处理槽中,在此期间将该薄膜沿长度方向单轴拉伸至1.37倍,从而进行染色处理。使PVA薄膜

浸渍于放入了32℃的交联处理液(2.6质量%硼酸水溶液)的溶胀处理槽中,在此期间将该薄膜沿长度方向单轴拉伸至1.12倍,从而进行交联处理。在放入了55℃的拉伸处理液(硼酸2.8质量%和碘化钾5质量%的水溶液)的溶胀处理槽中,将PVA薄膜沿长度方向单轴拉伸至2.31倍,从而进行拉伸处理。使PVA薄膜浸渍于放入了22℃的清洗处理液(硼酸1.5质量%和碘化钾5质量%的水溶液)的清洗处理槽中12秒,从而进行清洗处理。以60℃使PVA薄膜干燥1.5分钟,从而进行干燥处理。此处,在清洗处理和干燥处理期间,不进行PVA薄膜的拉伸。如此,将得到的PVA薄膜卷卷出,连续地制造偏光薄膜。

[0168] (5) 偏光薄膜卷的制造

[0169] 从得到的偏光薄膜的宽度方向的中央部采集偏光薄膜的长度方向(拉伸方向)1.5cm、宽度方向1.5cm的正方形样品2张,分别使用株式会社日立制作所制的分光光度计V-7100(附带积分球)、依据JIS Z8722(物体色的测定方法)进行C光源、2度视野的可见光区域的视野灵敏度校正,对于1张偏光薄膜样品,测定相对于拉伸轴方向倾斜45度时的光的透射率与倾斜-45度时的光的透射率,求出它们的平均值(Y1)。

[0170] 对于另一张偏光薄膜样品,也与前述同样地,测定倾斜45度时的光的透射率与倾斜-45度时的光的透射率,求出它们的平均值(Y2)。将前述求出的Y1和Y2平均,作为偏光薄膜的透射率(Y)(%)。

[0171] 以该透射率成为43.5%的方式,调整溶胀处理槽中的碘和碘化钾的浓度,然后,将干燥处理后的偏光薄膜连续卷取6小时,从而得到偏光薄膜的卷状物(偏光薄膜卷)。

[0172] 对于如此得到的PVA薄膜卷和偏光薄膜卷,以上述方法进行测定和评价。将测定和评价的结果示于表2。需要说明的是,将PVA的原料和聚合条件示于表1。

[0173] <实施例2>

[0174] 将上述“(2)PVA的合成”中使用的聚合引发剂变更为偶氮二异丁腈,除此之外,与实施例1同样地得到PVA(PVA-2)。然后,使用PVA-2,除此之外,与实施例1同样地制造PVA薄膜卷和偏光薄膜卷,进行测定和评价。将测定和评价的结果示于表2。需要说明的是,将PVA的原料和聚合条件示于表1。

[0175] <实施例3>

[0176] 上述“(2)PVA的合成”中将PVA的聚合温度变更为90℃,除此之外,与实施例1同样地得到PVA(PVA-3)。然后,使用PVA-3,除此之外,与实施例1同样地制造PVA薄膜卷和偏光薄膜卷,进行测定和评价。将测定和评价的结果示于表2。需要说明的是,将PVA的原料和聚合条件示于表1。

[0177] <比较例1>

[0178] 将上述“(1)乙酸乙烯酯的合成”中使用的乙烯变更为石油来源的乙烯(Air Liquide Kogyo Gas Ltd.制),除此之外,与实施例1同样地得到PVA(PVA-4)。然后,使用PVA-4,除此之外,与实施例1同样地制造PVA薄膜卷和偏光薄膜卷,进行测定和评价。将测定和评价的结果示于表2。需要说明的是,将PVA的原料和聚合条件示于表1。

[0179] <实施例4>

[0180] 将上述“(3)PVA薄膜和PVA薄膜卷的制造”中使用的PVA变更为以质量比1:1混合有比较例1中得到的PVA-4与实施例1中得到的PVA-1的PVA,除此之外,与实施例1同样地制造PVA薄膜卷和偏光薄膜卷,进行测定和评价。将测定和评价的结果示于表2。需要说明的是,

将PVA的原料和聚合条件示于表1。

[0181] <实施例5>

[0182] 作为上述“(2)PVA的合成”中使用的单体,追加相对于乙酸乙烯酯100质量份为5.7质量份的甘蔗来源的生物乙烯(Braskem S.A.制),维持反应容器内的压力为0.03MPaG,进行聚合反应,除此之外,与实施例1同样地得到PVA(PVA-5)。然后,使用PVA-5,除此之外,与实施例1同样地制造PVA薄膜卷和偏光薄膜卷,进行测定和评价。将测定和评价的结果示于表2。需要说明的是,将PVA的原料和聚合条件示于表1。

[0183] <实施例6>

[0184] 对作为C3植物的水稻经碱处理工序、糖化处理工序、乙醇化工序进行处理,从而得到水稻来源的乙醇。对该乙醇进行将丝光沸石作为催化剂的190℃下的脱水反应处理,从而制造水稻来源的生物乙烯。

[0185] 然后,将上述“(1)乙酸乙烯酯的合成”中使用的乙烯变更为该水稻来源的生物乙烯,除此之外,与实施例1同样地得到PVA(PVA-6)。然后,使用PVA-6,除此之外,与实施例1同样地制造PVA薄膜卷和偏光薄膜卷,进行测定和评价。将测定和评价的结果示于表2。需要说明的是,将PVA的原料和聚合条件示于表1。

[0186] [表1]

	乙酸乙烯酯的原料的乙烯		PVA 聚合条件		
	来源	植物	聚合 ^{*1} 催化剂	聚合 温度	共聚的 乙烯的量 ^{*2}
单位				℃	质量份
PVA-1	生物质	甘蔗	AMV	60	—
PVA-2	生物质	甘蔗	AIBN	60	—
PVA-3	生物质	甘蔗	AMV	90	—
PVA-4	石油	—	AMV	60	—
PVA-5	生物质	甘蔗	AMV	60	5.7
PVA-6	生物质	水稻	AMV	60	—

[0188] *1) AMV:2,2'-偶氮双-(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)

[0189] AIBN:偶氮二异丁腈

[0190] *2) 相对于乙酸乙烯酯100质量份的质量[表2]

[0191]

	PVA 薄膜										偏光薄膜	
	PVA										偏光薄膜评价	
	种类	聚合度	皂化度	乙烯单元含量	烷氧基含量	1, 2-二醇键含量	¹³ C/ ¹³ C	¹³ C	PVA 薄膜评价		异物数的平均值	偏光度
单位			摩尔%	摩尔%	摩尔%	摩尔%	摩尔%	‰	°C	°C	个/600cm ²	%
实施例1	PVA-1	2430	99.9	0	0.01	1.4	9.5×10^{-13}	-11	63		0	99.99
实施例2	PVA-2	2400	99.9	0	0	1.4	9.1×10^{-13}	-13	63		2.6	99.99
实施例3	PVA-3	2420	99.9	0	0.01	1.6	9.4×10^{-13}	-12	62		0.3	99.98
实施例4*	PVA-1 + PVA-4	2430	99.9	0	0.01	1.4	4.8×10^{-13}	-18	63		0	99.99
实施例5	PVA-5	2400	99.9	3.8	0.01	1.3	9.6×10^{-13}	-11	68		0.3	99.99
实施例6	PVA-6	2420	99.9	0	0.01	1.4	1.1×10^{-12}	-36	63		0	99.99
比较例1	PVA-4	2430	99.9	0	0.01	1.4	低于测定极限	-26	63		0	99.99

*) 使用以质量比1:1混合有PVA-1与PVA-4的PVA