

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-52897

(P2017-52897A)

(43) 公開日 平成29年3月16日(2017.3.16)

(51) Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
**C08J 5/18 (2006.01)** C08J 5/18 CEX 4F071

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2015-178854 (P2015-178854)	(71) 出願人	000002174 積水化学工業株式会社
(22) 出願日	平成27年9月10日 (2015.9.10)	(74) 代理人	110000914 特許業務法人 安富国際特許事務所
		(72) 発明者	森口 慎太郎 滋賀県甲賀市水口町泉1259 積水化学工業株式会社内
		Fターム(参考)	4F071 AA29 AA78 AA81 AC05 AE04 AF04 AF05 AH04 BA02 BB02 BC01

(54) 【発明の名称】 水溶性包装用フィルム

(57) 【要約】

【課題】優れた耐薬品性及び水溶性を実現することができるとともに、高い視認性を有する水溶性包装用フィルムを提供する。

【解決手段】スルホン酸基、ピロリドン環、アミノ基及びカルボキシル基からなる群より選択される少なくとも1種の親水性基を有する変性ポリビニルアルコールを含有し、前記変性ポリビニルアルコールは、親水性基を有する構成単位の含有量が0.2~10モル%、ケン化度が90.0~99.0モル%であり、かつ、ケン化度分布において、下記式(a)を満たすケン化度基準外樹脂の比率が0.5~10重量%である水溶性包装用フィルム。

【数1】

$$| \text{測定ケン化度} - \text{平均ケン化度} | \geq 1.0 \quad (a)$$

【選択図】なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

スルホン酸基、ピロリドン環、アミノ基及びカルボキシル基からなる群より選択される少なくとも 1 種の親水性基を有する変性ポリビニルアルコールを含有し、前記変性ポリビニルアルコールは、親水性基を有する構成単位の含有量が 0.2 ~ 10 モル%、ケン化度が 90.0 ~ 99.0 モル%であり、かつ、ケン化度分布において、下記式 (a) を満たすケン化度基準外樹脂の比率が 0.5 ~ 10 重量%であることを特徴とする水溶性包装用フィルム。

**【数 1】**

$$|\text{測定ケン化度} - \text{平均ケン化度}| \geq 1.0 \quad (\text{a})$$

**【請求項 2】**

変性ポリビニルアルコールは、親水性基を有する構成単位の含有量が 0.5 ~ 8 モル%であることを特徴とする請求項 1 記載の水溶性包装用フィルム。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、優れた耐薬品性及び水溶性を実現することができるとともに、高い視認性を有する水溶性包装用フィルムに関する。

**【背景技術】****【0002】**

ポリビニルアルコール（以下、PVAともいう）は、易水溶性、透明性、耐油性、耐薬品性、及び酸素等のガスバリア性に優れていることから、包装材料として広く用いられている。近年、酸化による劣化が特性に大きな影響を与える食品、医薬品、工業薬品、農薬などの包装材料としても、多く使用されている。

**【0003】**

PVAからなるフィルムを薬剤等の包装用途に使用する場合は、例えば、PVAフィルムを連続して繰り出しながら、薬剤を充填した後、製袋する方法等が用いられる。しかしながら、このようなPVAフィルムを用いて酸性又はアルカリ性の物質を包装した場合、保存期間中に内容物（酸性又はアルカリ性の物質）とポリビニルアルコールとが反応して、水溶性フィルムが不溶化してしまうという問題があった。また、保存期間中に落下強度の低下が生じるという問題も新たに発生していた。

**【0004】**

これに対して、特許文献 1 には、ポリビニルアルコール系樹脂に、多塩基酸またはそのアルカリ金属塩、及び、ヒドラジン系化合物を添加することで、熱履歴を受けた後の水溶解性を改善する技術が記載されている。

しかしながら、特許文献 1 の方法では、フィルムの柔軟性が低く、薬剤を包装する際の加工適正が悪いという課題や、水溶解性が依然として不十分であり、特に溶解時間が長くなるという課題があった。

一方で、農薬や薬剤等の包装用途に使用される水溶性フィルムでは、PVAをカルボキシル基等で変性したり、可塑剤を添加したりすることで、水溶性フィルムとしての性能を向上させることが行われているが、充填する薬剤との接触により、フィルムが徐々に淡黄色に変色するという問題が新たに生じていた。

**【0005】**

これに対して、特許文献 2 には、ポリビニルアルコール系樹脂に、可塑剤、亜硫酸塩を添加した水溶性フィルムが開示されており、製膜時の着色が少なく、薬剤と接触しても経時的な着色が少ない水溶性フィルムが得られるとしている。

しかしながら、水溶性フィルム中に亜硫酸塩を添加しても溶解時間が短縮できないという問題があった。また、亜硫酸塩は弱酸と反応して、二酸化硫黄ガスを発生することがあり、水溶性フィルムから異臭が発生するという問題もあった。

10

20

30

40

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2003-171521号公報

【特許文献2】特開2005-179390号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、優れた耐薬品性及び水溶性を実現することができるとともに、高い視認性を有する水溶性包装用フィルムを提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、スルホン酸基、ピロリドン環、アミノ基及びカルボキシル基からなる群より選択される少なくとも1種の親水性基を有する変性ポリビニルアルコールを含有し、前記変性ポリビニルアルコールは、親水性基を有する構成単位の含有量が0.2～10モル%、ケン化度が90.0～99.0モル%であり、かつ、ケン化度分布において、下記式(a)を満たすケン化度基準外樹脂の比率が0.5～10重量%である水溶性包装用フィルムである。

【数1】

$$| \text{測定ケン化度} - \text{平均ケン化度} | \geq 1.0 \quad (a)$$

20

以下、本発明を詳述する。

【0009】

本発明者は、水溶性包装用フィルムの成分として、所定の変性ポリビニルアルコールを用いるとともに、ケン化度、及び、ケン化度基準外樹脂の比率を所定の範囲内とすることで、優れた耐薬品性及び水溶性を実現することができるとともに、高い視認性を有する水溶性包装用フィルムとすることができることを見出した。更に、このような水溶性包装用フィルムは、薬剤包装後も優れた視認性を維持できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

以下、本発明の水溶性包装用フィルムに用いられる各成分の詳細を説明する。

【0010】

30

(変性ポリビニルアルコール(変性PVA))

本発明の水溶性包装用フィルムは、変性ポリビニルアルコールを含有する。

上記変性ポリビニルアルコールは、本発明の水溶性包装用フィルムの主たる構成成分となる。

【0011】

上記変性PVAは、スルホン酸基、ピロリドン環、アミノ基及びカルボキシル基からなる群より選択される少なくとも1種の親水性基で変性されたものである。

なかでも、スルホン酸基、ピロリドン環が好ましい。上記親水性基には、上述した官能基に加えて、ナトリウム、カリウム等の塩も含む。

なお、上記親水性基で変性された変性PVAとしては、未変性ポリビニルアルコールと上記親水性基を有する他のモノマーとを共重合して得られるもののほか、未変性ポリビニルアルコールに親水性基を付加することによって得られるもの等が含まれる。

40

【0012】

上記変性PVAとしては、例えば、スルホン酸基変性ポリビニルアルコール、ピロリドン環変性ポリビニルアルコール、アミノ基変性ポリビニルアルコール、カルボキシル基変性ポリビニルアルコールが挙げられる。

【0013】

上記スルホン酸基変性ポリビニルアルコールとしては、変性によってスルホン酸基が導入されたものであれば特に限定されないが、スルホン酸基が連結基を介して高分子主鎖と結合されたものであることが好ましい。

50

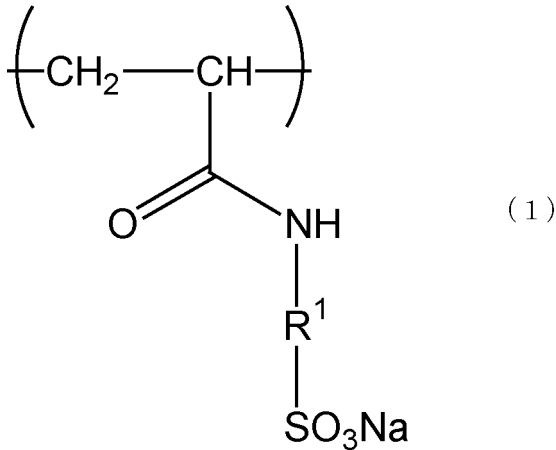
上記連結基としては、アミド基、アルキレン基、エステル基、エーテル基等が挙げられる。なかでも、アミド基とアルキレン基の組み合わせが好ましい。

また、上記スルホン酸基は、スルホン酸塩からなるものであることが好ましく、特にスルホン酸ナトリウム基であることが好ましい。

特に、上記変性PVAが、スルホン酸ナトリウム変性ポリビニルアルコールである場合、スルホン酸ナトリウム変性ポリビニルアルコールとしては、下記式(1)で表される構成単位を有することが好ましい。

【0014】

【化1】



10

20

【0015】

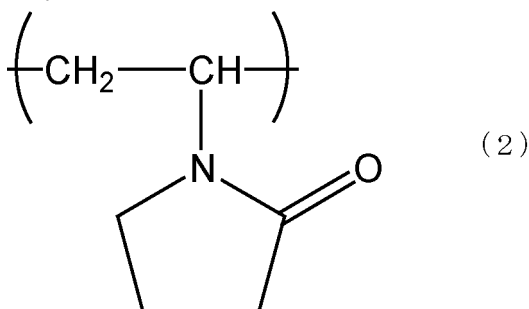
上記式(1)中、R<sup>1</sup>は炭素数1~4のアルキレン基を表す。

【0016】

上記変性PVAが、ピロリドン環変性ポリビニルアルコールである場合、ピロリドン環変性ポリビニルアルコールとしては、下記式(2)で表される構成単位を有することが好ましい。

【0017】

【化2】



30

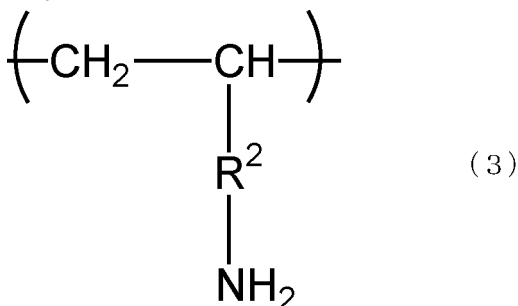
【0018】

上記変性PVAが、アミノ基変性ポリビニルアルコールである場合、アミノ基変性ポリビニルアルコールとしては、下記式(3)で表される構成単位を有することが好ましい。

40

【0019】

【化3】



50

## 【 0 0 2 0 】

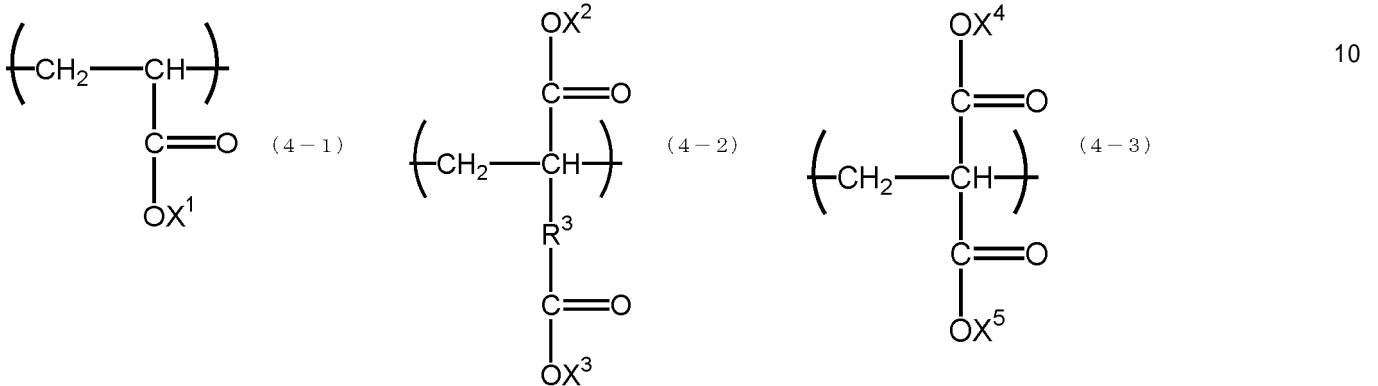
上記式 ( 3 ) 中、 $R^2$  は単結合又は炭素数 1 ~ 1 0 のアルキレン基を表す。

## 【 0 0 2 1 】

上記変性 P V A が、カルボキシル基変性ポリビニルアルコールである場合、カルボキシル基変性ポリビニルアルコールとしては、下記式 ( 4 - 1 )、( 4 - 2 ) 又は ( 4 - 3 ) で表される構成単位を有することが好ましい。

## 【 0 0 2 2 】

## 【 化 4 】



## 【 0 0 2 3 】

上記式 ( 4 - 1 )、( 4 - 2 ) 及び ( 4 - 3 ) 中、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^4$  及び  $X^5$  は、それぞれ独立し、水素原子、金属原子又はメチル基を表す。即ち、本明細書中、カルボキシル基を有する構成単位に含まれるカルボキシル基には、カルボキシル基の塩及びメチルエステルも含まれる。金属原子として、例えば、ナトリウム原子等が挙げられる。

上記式 ( 4 - 2 ) 中、 $R^3$  は炭素数 1 ~ 1 0 のアルキレン基を表す。

## 【 0 0 2 4 】

上記変性 P V A の市販品としては、例えば、「K L - 3 1 8」、「K L - 1 1 8」、「K M - 6 1 8」、「K M - 1 1 8」(いずれもクラレ社製)等が挙げられる。

## 【 0 0 2 5 】

上記変性 P V A における親水性基を有する構成単位の含有量は 0 . 2 ~ 1 0 モル%である。上記親水性基を有する構成単位の含有量が上記下限以上及び上記上限以下であると、塩素含有衛生剤又は酸化性化学薬品に対しても、長期間に渡って、フィルムの変色や破れることのない抵抗性のあるフィルムを得ることができる。

上記親水性基を有する構成単位の含有量の好ましい下限は 0 . 5 モル%、好ましい上限は 8 モル%である。

## 【 0 0 2 6 】

上記変性 P V A は、ケン化度が 9 0 . 0 ~ 9 9 . 0 モル%である。

上記ケン化度が上記下限以上及び上記上限以下であると、水溶性包装用フィルムの耐水性及び薬剤を開放するときの溶解時間の制御がし易くなり、耐水性と溶解時間の制御との双方をバランスよく高めることができる。

上記変性 P V A のケン化度の好ましい下限は 9 2 . 0 モル%、好ましい上限は 9 8 . 0 モル%である。

## 【 0 0 2 7 】

上記ケン化度は、J I S K 6 7 2 6 に準拠して測定される。ケン化度は、ケン化によるビニルアルコール単位に変換される単位のうち、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を示す。

上記ケン化度の調整方法は特に限定されない。ケン化度は、ケン化条件、すなわち加水分解条件により適宜調整可能である。

## 【 0 0 2 8 】

上記変性 P V A は、ケン化度分布標準偏差 ( ) が 0 . 1 ~ 1 . 0 モル%であることが好

50

ましい。

上記ケン化度分布標準偏差が上記下限以上及び上記上限以下であると、水溶性包装用フィルムの溶解性、薬品耐性がよくなり、薬剤を開放するときの溶解時間、及び薬品を包装した際の保存期間の双方をバランスよく高めることができる。

上記変性PVAのケン化度分布標準偏差のより好ましい下限は0.2モル%、より好ましい上限は0.9モル%である。

なお、上記ケン化度分布標準偏差は、変性PVA中のケン化度バラつきを示す指標であり、例えば、FT-IR等を用いて測定し、算出することができる。

【0029】

上記変性PVAは、ケン化度分布において、下記式(a)を満たすケン化度基準外樹脂の比率の下限が0.5重量%、上限が10重量%である。

10

【数1】

$$| \text{測定ケン化度} - \text{平均ケン化度} | \geq 1.0 \quad (a)$$

上記ケン化度基準外樹脂の比率が上記下限以上及び上記上限以下であると、水溶性包装用フィルムの溶解性、薬品耐性がよくなり、薬剤を開放するときの溶解時間、及び薬品を包装した際の保存期間の双方をバランスよく高めることができる。

上記ケン化度基準外樹脂の比率の好ましい下限は1重量%、好ましい上限は9重量%である。

上記ケン化度基準外樹脂の比率は、変性PVAについて、FT-IR等を用いてケン化度分布を作成し、その結果から算出することができる。なお、「測定ケン化度(モル%)」はケン化度分布において測定されたケン化度をいい、「平均ケン化度(モル%)」はケン化度分布において測定されたケン化度の平均をいう。

20

また、上記ケン化度基準外樹脂の比率を調整する方法としては、例えば、再ケン化を行い、ケン化度分布を狭める方法や、ケン化度分布の異なる変性PVAを混合する方法等が挙げられる。

なお、上記変性PVAが混合樹脂である場合、上記変性PVAにおけるケン化度基準外樹脂の比率は、樹脂を混合した後、ケン化度基準外樹脂の比率を再度測定することで求めることができる。

【0030】

上記変性PVAの重合度は特に限定されない。上記変性PVAの重合度の好ましい下限は400、より好ましい下限は500、更に好ましい下限は600、特に好ましい下限は900、好ましい上限は2000、より好ましい上限は1800、更に好ましい上限は1500である。上記重合度が上記下限以上及び上記上限以下であると、水溶性包装用フィルムを製膜するときの適度な水溶液の粘度になる。上記重合度が上記上限以下であると、水溶性包装用フィルムの強度がより一層高くなり、耐水性が得られる。なお、上記重合度は、JIS K 6726に準拠して測定される。

30

【0031】

上記変性PVAは、4重量%水溶液として、20 で測定した粘度の好ましい下限が3 mPa·s、好ましい上限が30 mPa·sである。上記粘度が3 mPa·s未満であると、耐水性を損なうことがある。上記粘度が30 mPa·sを超えると、溶解時間が長くなることがある。上記粘度のより好ましい下限は8 mPa·s、より好ましい上限は20 mPa·sである。

40

なお、上記粘度はJIS K 6726に準じて測定することができる。

【0032】

本発明の水溶性包装用フィルム100重量%中、上記変性ポリビニルアルコールの含有量の好ましい下限は70重量%、好ましい上限は97重量%である。

上記変性ポリビニルアルコールの含有量が上記下限以上であると、水溶性包装用フィルムから可塑剤のブリードアウトがないより一層良好な品質の水溶性包装用フィルムとなることがある。上記変性ポリビニルアルコールの含有量が上記上限以下であると、水溶性包装用フィルムの強度がより一層高くなり、耐水性が得られることがある。

50

## 【0033】

上記変性PVAを作製する方法としては、例えば、未変性ポリビニルアルコールと上記親水性基を有する他のモノマーとを共重合する方法、未変性ポリビニルアルコールに親水性基を付加する方法等が挙げられる。

## 【0034】

上記未変性ポリビニルアルコールは、従来公知の方法に従って、ビニルエステルを重合してポリマーを得た後、ポリマーをケン化、すなわち加水分解することにより得られる。ケン化には、一般に、アルカリ又は酸が用いられる。ケン化には、アルカリを用いることが好ましい。上記未変性ポリビニルアルコールとしては、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

10

## 【0035】

上記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、パ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及び安息香酸ビニル等が挙げられる。

## 【0036】

上記ビニルエステルの重合方法は特に限定されない。この重合方法として、溶液重合法、塊状重合法及び懸濁重合法等が挙げられる。

## 【0037】

上記ビニルエステルを重合する際に用いる重合触媒としては、例えば、2-エチルヘキシルペルオキシジカーボネート(Tianjin McEIT社製「Trigonox EHP」)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、t-ブチルペルオキシネオデカノエート、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルペルオキシジカーボネート、ジ-n-ブチルペルオキシジカーボネート、ジ-セチルペルオキシジカーボネート及びジ-s-ブチルペルオキシジカーボネート等が挙げられる。上記重合触媒は、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

20

## 【0038】

ケン化度を好適な範囲に制御しやすいので、上記ビニルエステルを重合して得られるポリマーは、ポリビニルエステルであることが好ましい。また、上記ビニルエステルを重合して得られるポリマーは、上記ビニルエステルと他のモノマーとの共重合体であってもよい。すなわち、上記未変性ポリビニルアルコールは、ビニルエステルと他のモノマーとの共重合体を用いて形成されていてもよい。上記他のモノマーすなわち共重合されるコモノマーとしては、例えば、オレフィン類、(メタ)アクリル酸及びその塩、(メタ)アクリル酸エステル類、(メタ)アクリルアミド誘導体、N-ビニルアミド類、ビニルエーテル類、ニトリル類、ハロゲン化ビニル類、アリル化合物、マレイン酸及びその塩、マレイン酸エステル、イタコン酸及びその塩、イタコン酸エステル、ビニルシリル化合物、並びに酢酸イソプロペニル等が挙げられる。上記他のモノマーは、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

30

## 【0039】

上記オレフィン類としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン及びイソブテン等が挙げられる。上記(メタ)アクリル酸エステル類としては、(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、及び(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル等が挙げられる。上記(メタ)アクリルアミド誘導体としては、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、及び(メタ)アクリルアミドプロパンスルホン酸及びその塩等が挙げられる。上記N-ビニルアミド類としては、N-ビニルピロリドン等が挙げられる。上記ビニルエーテル類としては、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及びn-ブチルビニルエーテル等が挙げられる。上記ニトリル類としては、(メタ)アクリロニトリル等が挙げられる。上記ハロゲン化ビニル類としては、

40

50

塩化ビニル及び塩化ビニリデン等が挙げられる。上記アリル化合物としては、酢酸アリル及び塩化アリル等が挙げられる。上記ビニルシリル化合物としては、ビニルトリメトキシシラン等が挙げられる。

#### 【0040】

本発明の水溶性包装用フィルムは、可塑剤を含有する。

水溶性包装用フィルムは、高温多湿の地域や寒冷地でも運搬、貯蔵、使用がなされるため、高い引張強度や耐久性が要求される。特に低温での耐衝撃性が重視される。本発明の水溶性包装用フィルムは、可塑剤を含有することで、ガラス転移点を下げることが可能となり、低温での耐久性を向上させることができる。また、上記可塑剤を含有することで、水溶性包装用フィルムの水に対する溶解性を向上させることもできる。

10

#### 【0041】

上記可塑剤としては、PVAの可塑剤として一般に用いられているものであれば特に制限はなく、例えば、グリセリン、ジグリセリン、ジエチレングリコール、トリメチロールプロパン、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などの多価アルコール類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリエーテル類、ビスフェノールA、ビスフェノールSなどのフェノール誘導体、N-メチルピロリドンなどのアミド化合物、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなどの多価アルコールにエチレンオキサイドを付加した化合物や水等を挙げることができる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を用いてもよい。

上記可塑剤のなかでは、水溶性を向上させることができることから、グリセリン、トリメチロールプロパン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、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く、特に水溶性向上の効果が大きいことからグリセリン、トリメチロールプロパンが特に好ましい。

20

#### 【0042】

本発明の水溶性包装用フィルムにおいて、変性ポリビニルアルコール100重量部に対する上記可塑剤の含有量の好ましい下限が3重量部、好ましい上限が15重量部である。上記可塑剤の含有量が3重量部未満であると、可塑剤の配合効果が得られない場合がある。一方、可塑剤の配合割合が15重量部を超えると、可塑剤のブリードアウトが大きくなり、得られる水溶性包装用フィルムのブロッキング防止性が悪化する場合がある。

上記可塑剤含有量のより好ましい下限は3.2重量部、より好ましい上限は13重量部である。

30

#### 【0043】

本発明の水溶性包装用フィルムの厚さは、好ましい上限が100 $\mu$ m、より好ましい上限が80 $\mu$ m、更に好ましい上限が75 $\mu$ mである。本発明の水溶性包装用フィルムの厚さは好ましい下限が10 $\mu$ mである。上記水溶性包装用フィルムの厚さが上記下限以上であると、薬剤を包装するフィルムの強度がより一層高くなる。上記水溶性包装用フィルムの厚さが上記上限以下であると、水溶性包装用フィルムとしてのパッケージング性やヒートシール性がより一層高くなり、加工時間をより一層短くなって生産性がより一層高くなる。

#### 【0044】

本発明の水溶性包装用フィルムは、さらに必要に応じて、着色剤、香料、増量剤、消泡剤、剥離剤、紫外線吸収剤、界面活性剤などの通常の添加剤を適宜配合しても差し支えない。特に製膜装置のダイスやドラムなどの金属表面と、製膜したフィルムやフィルム原液との剥離性を向上させるために、変性PVA100重量部に対して界面活性剤を0.01~5重量部の割合で配合することが好ましい。

40

#### 【0045】

本発明の水溶性包装用フィルムは、液滴法により蒸留水を用いて測定した接触角の下限が20°、上限が50°である。上記接触角が20°以上であると、繰り出し性に優れた水溶性包装用フィルムを得ることができる。上記接触角が50°以下であると、ロール汚染を抑制した水溶性包装用フィルムを得ることができる。上記接触角の好ましい下限は23

50



°、より好ましい下限は30°、好ましい上限は49°、より好ましい上限は40°である。

上記接触角は、JIS R 3257に準じて、測定することができる。例えば、接触角計Thetaライト(Biolin Scientific社製)を用い、蒸留水を水溶性包装用フィルムに滴下することにより測定することができる。

#### 【0046】

本発明において、「水溶性」とは、35mm×40mmにカットして、23の水に溶解させた場合の溶解時間が120秒未満であることをいう。

本発明の水溶性包装用フィルムは、特に、35mm×40mmにカットして、23の水に溶解させた場合の溶解時間が30秒未満であることが好ましい。

10

#### 【0047】

(水溶性包装用フィルムの製造方法)

本発明の水溶性包装用フィルムの製造方法としては、特に限定されないが、変性PVA、可塑剤及び水を含む変性PVA水溶液を支持部材に流延し、乾燥する方法等を用いることができる。具体的には、溶液流延法(キャスト法)、ロールコーティング法、スピンコーティング法、スクリーンコーティング法、ファウンテンコーティング法、ディッピング法及びスプレー法が挙げられる。

#### 【0048】

上記変性PVA水溶液は、上記変性PVA、可塑剤とともに水を含む。上記変性PVAは、主として、上記水中に溶解されている。

20

#### 【0049】

上記変性PVA水溶液において、上記変性PVAを含む水以外の成分100重量部に対して、上記水の含有量は300重量部以上、好ましくは400重量部以上、より好ましくは500重量部以上である。

また、上記水の含有量は900重量部以下、好ましくは800重量部以下、より好ましくは700重量部以下である。上記水の含有量が上記下限以上であると、変性PVA水溶液の粘度が適度に低くなり、変性PVA水溶液の流延が容易になる。上記水の含有量が上記上限以下であると、変性PVA水溶液の粘度が適度に高くなり、変性PVA水溶液の流延が容易になり、乾燥時間がより一層短くなり、水溶性包装用フィルムの配向がより一層高められた、より一層良好な品質の水溶性包装用フィルムが得られる。

30

#### 【0050】

上記支持部材は、変性PVA水溶液の流延時に、変性PVA水溶液を表面上に維持し、かつ得られる変性PVAフィルムを支持可能であることが好ましい。上記支持部材の材料としては、例えば、ポリオレフィン、ポリエステル及びアクリル樹脂等が挙げられる。これら以外の材料により形成された支持部材を用いてもよい。上記ポリオレフィンとしては、エチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体及びエチレン-ビニルアルコール共重合体等が挙げられる。上記ポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート及びポリエチレンナフタレート等が挙げられる。上記支持部材の材料は、PVAではないことが好ましい。

#### 【0051】

上記支持部材上に上記変性PVA水溶液を流延した後の乾燥方法は、適宜の方法を用いることができ、特に限定されない。乾燥方法としては、自然乾燥する方法、及び変性PVAのガラス転移温度以下の温度での加熱乾燥する方法等が挙げられる。

40

上記水溶性包装用フィルムの用途としては、例えば、洗剤、農薬、医薬品等の薬剤包装等に用いられる水溶性包装用フィルム等が挙げられる。

#### 【発明の効果】

#### 【0052】

本発明によれば、優れた耐薬品性及び水溶性を実現することができるとともに、高い視認性を有する水溶性包装用フィルムを提供することができる。

更に、薬剤を包装した後、長期間経過した場合でも高い視認性を維持することが可能な水

50

溶性包装用フィルムを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0053】

【図1】実施例1で得られたスルホン酸ナトリウム変性ポリビニルアルコールのケン化度分布に示した図である。

【発明を実施するための形態】

【0054】

以下に実施例を掲げて本発明の態様を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されない。

【0055】

(実施例1)

式(1)に示す構造を有するスルホン酸ナトリウム変性ポリビニルアルコール(重合度1100、ケン化度95.7モル%、スルホン酸ナトリウム変性量4モル%、ケン化度基準外樹脂比率0.8重量%)94重量部、可塑剤として、グリセリン(和光純薬社製)3重量部、トリメチロールプロパン(和光純薬社製)3重量部を水600重量部に溶解させて16.7重量%の水溶液を作製した。

なお、スルホン酸ナトリウム変性ポリビニルアルコールのケン化度基準外樹脂比率は、以下の方法で測定した。

【0056】

(ケン化度基準外樹脂比率)

スルホン酸ナトリウム変性ポリビニルアルコールについて、ATR仕様のFT-IR(島津製作所製、IRAffinity-1)を用いて、ランダムに選出したスルホン酸ナトリウム変性ポリビニルアルコール粒子500個のアセチル基量を測定し、測定したアセチル基量から換算したケン化度を用い、ケン化度分布を作成して、平均ケン化度を算出した。

得られた平均ケン化度と測定ケン化度とを用いて、上記式(a)を満たすケン化度基準外樹脂の比率を算出した。

実施例1で得られたスルホン酸ナトリウム変性ポリビニルアルコールについて、作成されたケン化度分布を図1に示す。

【0057】

得られたPVA水溶液を支持部材であるポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(厚さ50 $\mu$ m)上に、オートフィルムアプリアクター(テスター産業社製「PI-1210」)を用いて塗布し、80 $^{\circ}$ Cで5分間乾燥させ、次に100 $^{\circ}$ Cで20分間乾燥させ、支持部材上にPVAフィルム(厚さ50 $\mu$ m)を得た。

得られたPVAフィルムから支持体を剥離した後、温度23 $^{\circ}$ C、相対湿度50%RHの環境下に24時間暴露して水溶性包装用フィルムを得た。

【0058】

(実施例2)

スルホン酸ナトリウム変性ポリビニルアルコール(重合度1100、ケン化度95.7モル%、スルホン酸ナトリウム変性量4モル%、ケン化度基準外樹脂比率0.8重量%)94重量部に代えて、スルホン酸ナトリウム変性ポリビニルアルコール(重合度1100、ケン化度95.7モル%、スルホン酸ナトリウム変性量4モル%、ケン化度基準外樹脂比率0.8重量%)85重量部とスルホン酸ナトリウム変性ポリビニルアルコール(重合度1200、ケン化度92.2モル%、スルホン酸ナトリウム変性量4モル%、ケン化度基準外樹脂比率6.6重量%)9重量部を用いた以外は実施例1と同様にして水溶性包装用フィルムを得た。

なお、スルホン酸ナトリウム変性ポリビニルアルコールのケン化度基準外樹脂比率は、樹脂混合後、実施例1と同様の方法で再度測定した。

【0059】

(実施例3)

10

20

30

40

50

スルホン酸ナトリウム変性ポリビニルアルコールに変えて、式(2)に示す構造を有するピロリドン環変性ポリビニルアルコール(重合度1100、ケン化度94.8モル%、ピロリドン変性量4モル%、ケン化度基準外樹脂比率1.2重量%)を用いた以外は実施例1と同様にして水溶性包装用フィルムを得た。

【0060】

(実施例4)

スルホン酸ナトリウム変性ポリビニルアルコールに変えて、式(3)に示す構造を有するアミノ基変性ポリビニルアルコール(重合度600、ケン化度92.0モル%、アミノ基変性量8モル%、ケン化度基準外樹脂比率2.6重量%)を用いた以外は実施例1と同様にして水溶性包装用フィルムを得た。

【0061】

(実施例5)

スルホン酸ナトリウム変性ポリビニルアルコールに変えて、式(4-2)に示す構造を有するカルボン酸変性ポリビニルアルコール(重合度1600、ケン化度97.3モル%、カルボキシル基変性量1.7モル%、ケン化度基準外樹脂比率1.6重量%)を用いた以外は実施例1と同様にして水溶性包装用フィルムを得た。

【0062】

(実施例6)

スルホン酸ナトリウム変性ポリビニルアルコールに変えて、式(4-2)に示す構造を有するカルボン酸変性ポリビニルアルコール(重合度1700、ケン化度97.8モル%、カルボキシル基変性量0.5モル%、ケン化度基準外樹脂比率0.6重量%)を用いた以外は実施例1と同様にして水溶性包装用フィルムを得た。

【0063】

(比較例1)

式(1)に示す構造を有するスルホン酸ナトリウム変性ポリビニルアルコール(重合度1100、ケン化度95.7モル%、スルホン酸ナトリウム変性量4モル%、ケン化度基準外樹脂比率0.8重量%)を水に加え、濃度が2%になるように35%の塩酸を加え、70に加熱し、2時間攪拌し、水酸化ナトリウムで中和した。それを乾燥させ、スルホン酸ナトリウム変性ポリビニルアルコール(重合度1100、ケン化度95.8モル%、スルホン酸ナトリウム変性量4モル%、ケン化度基準外樹脂比率0.0重量%)を得た。

スルホン酸ナトリウム変性ポリビニルアルコール(重合度1100、ケン化度95.7モル%、スルホン酸ナトリウム変性量4モル%、ケン化度基準外樹脂比率0.8重量%)に代えて、作成したスルホン酸ナトリウム変性ポリビニルアルコール(重合度1100、ケン化度95.8モル%、スルホン酸ナトリウム変性量4モル%、ケン化度基準外樹脂比率0.0重量%)を用いた以外は実施例1と同様にして水溶性包装用フィルムを得た。

【0064】

(比較例2)

スルホン酸ナトリウム変性ポリビニルアルコール(重合度1100、ケン化度95.7モル%、スルホン酸ナトリウム変性量4モル%、ケン化度基準外樹脂比率0.8重量%)94重量部に代えて、スルホン酸ナトリウム変性ポリビニルアルコール(重合度1100、ケン化度95.7モル%、スルホン酸ナトリウム変性量4モル%、ケン化度基準外樹脂比率0.8重量%)82重量部と、スルホン酸ナトリウム変性ポリビニルアルコール(重合度1200、ケン化度92.2モル%、スルホン酸ナトリウム変性量4モル%、ケン化度基準外樹脂比率6.6重量%)12重量部を用いた以外は実施例1と同様にして水溶性包装用フィルムを得た。

なお、スルホン酸ナトリウム変性ポリビニルアルコールのケン化度基準外樹脂比率は、樹脂混合後、実施例1と同様の方法で再度測定した。

【0065】

(比較例3)

スルホン酸ナトリウム変性ポリビニルアルコールに変えて、未変性のポリビニルアルコー

10

20

30

40

50

ルポリビニルアルコール（重合度 1300、ケン化度 98.0 モル%、ケン化度基準外樹脂比率 1.0 重量%）を用いた以外は実施例 1 と同様にして水溶性包装用フィルムを得た。

【0066】

（比較例 4）

スルホン酸ナトリウム変性ポリビニルアルコール（重合度 1100、ケン化度 95.7 モル%、スルホン酸ナトリウム変性量 4 モル%、ケン化度基準外樹脂比率 0.8 重量%）に代えて、スルホン酸ナトリウム変性ポリビニルアルコール（重合度 1300、ケン化度 88.1 モル%、スルホン酸ナトリウム変性量 0.1 モル%、ケン化度基準外樹脂比率 8.8 重量%）を用いた以外は実施例 1 と同様にして水溶性包装用フィルムを得た。

10

【0067】

（比較例 5）

スルホン酸ナトリウム変性ポリビニルアルコールに変えて、式（3）に示す構造を有するアミノ基変性ポリビニルアルコール（重合度 800、ケン化度 87.2 モル%、アミノ基変性量 1.2 モル%、ケン化度基準外樹脂比率 3.8 重量%）を用いた以外は実施例 1 と同様にして水溶性包装用フィルムを得た。

【0068】

（評価）

実施例及び比較例で得られたフィルムについて以下の評価を行った。結果を表 1 に示した。

20

【0069】

（1）溶解性（溶解時間）

水溶性包装用フィルムを得た後、温度 23℃、相対湿度 50% RH の環境下に 24 時間暴露した。その後、水溶性包装用フィルムを 35 mm × 40 mm のサイズにカットして治具に固定し、500 ml ビーカーに水（500 ml）を入れてスターラーにより攪拌（400 ml の印に渦巻の下の到達）しながら、水温を 23℃ に保ちつつ、治具に固定したフィルムをかける水中に浸漬した。治具からフィルムの残査が視認できなくなった時間を測定し、以下の基準により評価した。

○：20 秒未満

△：20 秒以上 30 秒未満

30

×：30 秒以上

【0070】

（2）耐薬品性

得られた水溶性包装用フィルムを 5 cm × 4 cm の袋を作製し、該袋でトリクロロイソシアヌル酸ナトリウム 20 g を実包し、更にアルミ袋に入れ密封した後、温度 40℃、湿度 70% RH の恒温恒湿オープンに 1 ヶ月間放置した。その後、水溶性包装用フィルムの外観を目視観察した。

○：外観変化なし

×：外観が黄変又は茶変の着色あり

40

【0071】

（3）視認性

得られた水溶性包装用フィルムについて、ヘイズメーター（東京電色社製、TC-H3DPK）を用いて 20℃ でのヘイズを測定し、以下の基準により評価した。

○：ヘイズが 3.5% 未満、

×：ヘイズが 3.5% 以上

【0072】

（4）耐久視認性

得られた水溶性包装用フィルムから 5 cm × 4 cm の袋を作製し、該袋でトリクロロイソシアヌル酸ナトリウム 20 g を実包し、更にアルミ袋に入れ密封した後、温度 40℃、湿度 70% RH の恒温恒湿オープンに 1 ヶ月間放置した。その後、フィルム部分を切り取り

50

、ヘイズメーター（東京電色社製、TC-H3DPK）を用いて20でのヘイズを測定し、以下の基準により評価した。また、「(3)視認性」で測定したヘイズとの差から、ヘイズ変化率を算出した。

○：ヘイズが3.5%未満、且つヘイズ変化率が20%未満

×：ヘイズが3.5%以上、またはヘイズ変化率が20%以上

【0073】

【表 1】

	組成						評価								
	ポリビニルアルコール樹脂			ケン化度基準外樹脂比率(重量%)			溶解性		耐薬品性		視認性		耐久視認性		
	平均重合度	ケン化度(モル%)	変性基量(モル%)	変性基	変性基量(モル%)	ケン化度(重量%)	溶解時間(秒)	評価	外観	評価	ヘイズ(%)	評価	ヘイズ(%)	ヘイズ変化率(%)	評価
実施例1	1100	95.7	4.0	スルホン酸基	4.0	0.8	13.7	○	変化なし	○	1.9	○	2.0	5.3%	○
実施例2	1200	95.5	4.0	スルホン酸基	4.0	9.6	15.5	○	変化なし	○	2.6	○	3.1	19.2%	○
実施例3	1100	94.8	4.0	ピロリドン環	4.0	1.2	17.0	○	変化なし	○	2.4	○	2.6	8.3%	○
実施例4	600	92.0	8.0	アミノ基	8.0	2.6	14.1	○	変化なし	○	3.0	○	3.1	3.3%	○
実施例5	1600	97.3	1.7	カルホキシル基	1.7	1.6	20.5	○	変化なし	○	2.7	○	2.9	7.4%	○
実施例6	1700	97.8	0.5	カルホキシル基	0.5	0.6	16.3	○	変化なし	○	2.1	○	2.2	4.8%	○
比較例1	1100	95.8	4.0	スルホン酸基	4.0	0.0	35.6	×	変化なし	○	3.2	○	3.3	3.1%	○
比較例2	1150	95.3	4.0	スルホン酸基	4.0	13.2	16.1	○	茶変	×	2.7	○	3.8	40.7%	×
比較例3	1300	98.0	0.0	未変性	0.0	1.0	10.7	○	茶変	×	2.3	○	4.2	82.6%	×
比較例4	1300	88.1	0.1	スルホン酸基	0.1	8.80	11.3	○	黄変	×	2.3	○	3.8	65.2%	×
比較例5	800	87.2	12.0	アミノ基	12.0	3.8	11.2	○	変化なし	○	5.5	×	5.7	3.6%	×

## 【産業上の利用可能性】

## 【0074】

本発明によれば、優れた耐薬品性及び水溶性を実現することができるとともに、高い視認性を有する水溶性包装用フィルムを提供することができる。

10

20

30

40

【 図 1 】

