



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I680988 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：104133142

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 10 月 08 日

(51)Int. Cl.：

*C08F216/06 (2006.01)**C08F220/56 (2006.01)**C08G67/00 (2006.01)**C08F8/12 (2006.01)**C08J5/18 (2006.01)*

(30)優先權：2014/10/09

日本

2014-208315

(71)申請人：日商可樂麗股份有限公司(日本) KURARAY CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：高藤勝啓 TAKAFUJI, MASAHIRO (JP)；加藤雅己 KATO, MASAKI (JP)；森容子 MORI, YOKO (JP)

(74)代理人：丁國隆；黃政誠

(56)參考文獻：

CN 1261605A

審查人員：葉猷全

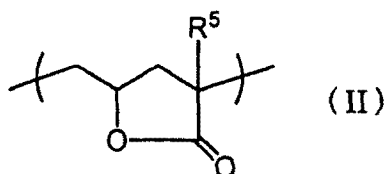
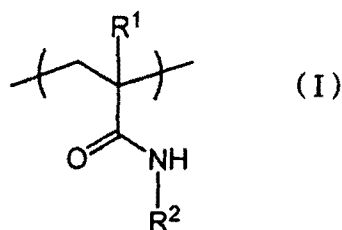
申請專利範圍項數：3 項 圖式數：0 共 33 頁

(54)名稱

改質聚乙烯醇、樹脂組成物及薄膜

(57)摘要

本發明的目的在於提供一種可形成冷水溶解性、機械強度及耐化學性均優異的薄膜之改質聚乙烯醇。本發明為一種改質聚乙烯醇，其係包含下述式(I)所示之單體單元及下述式(II)所示之結構單元的改質聚乙烯醇，相對於上述改質聚乙烯醇之全單體單元的單體單元(I)之含有率為 0.05 莫耳% 以上 10 莫耳% 以下，相對於上述改質聚乙烯醇之全單體單元的結構單元(II)之含有率為 0.001 莫耳% 以上 0.5 莫耳% 以下，黏度平均聚合度為 300 以上 3,000 以下，皂化度為 82 莫耳% 以上 99.5 莫耳% 以下。式(I)中， R^1 為氫原子或烷基。 R^2 為 $-R^3-SO_3^-X^+$ 、 $-R^3-N^+(R^4)_3Cl^-$ 或氫原子。 R^3 為烷二基。 X^+ 為氫原子、金屬原子或銨基。 R^4 為烷基。



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

改質聚乙炔醇、樹脂組成物及薄膜

【技術領域】

【0001】本發明係關於具有特定黏度平均聚合度及皂化度，並且包含特定丙炔醯胺單元及內酯環單元之改質聚乙炔醇、含有該改質聚乙炔醇之樹脂組成物、以及含有該改質聚乙炔醇的薄膜。

【先前技術】

【0002】聚乙炔醇(以下簡稱為「PVA」)已知作為水溶性的合成高分子，且與其他的合成高分子相比，強度特性、造膜性等均優異，因此，大範圍地使用於例如紙加工、纖維加工、接著劑、乳化聚合及懸濁聚合用的安定劑、無機物的黏結劑、薄膜等之用途。

【0003】作為上述薄膜的用途，可舉出水溶性薄膜。近年來進行將以農藥、洗衣用洗劑、漂白劑、化妝製品、工業用藥品等為首之各種藥品類，以每一定量利用水溶性薄膜進行密封包裝(單位包裝)，在使用時維持其包裝形態直接投入水中，並以每一包裝薄膜將其內容物溶解或分散於水而使用的方法。該單位包裝的優點為：可在使用時未直接接觸危險的藥品而使用；因為包裝有內容物之一定量，所以在使用時不需要計量；不需要包裝藥品的容器之使用後的處理等。

【0004】因此，PVA 隨著皂化度變高而增加結晶性，且不溶解於冷水的結晶部分之比例增加，因此在單位包裝用等之冷水溶解性薄膜的用途中，不是使用被稱為完全皂化型之皂化度高的 PVA，而是使用部分皂化無改質 PVA。使用該部分皂化無改質 PVA 之水溶性薄膜，具有容易溶解於冷水，機械強度優異等之特長。

【0005】以往的部分皂化無改質 PVA 薄膜，於其包裝鹼性或酸性的物質時，有在保存中引起殘留於部分皂化無改質 PVA 薄膜中之乙醯氧基的皂化、結晶化進行且薄膜容易不溶化的缺陷。再者，部分皂化無改質 PVA 薄膜，於其包裝農藥或殺菌劑等之含氯化合物而長期間放置時，薄膜會著色、硬化，同時水溶性經時下降而不溶化或難溶化於水，因此有藥品在維持包裝於薄膜的狀態下難以溶解或分散於水的缺陷。

【0006】作為解決如前述的課題者，專利文獻 1 中有揭露將含有氧化烯基、磺酸基或陽離子性基的 PVA 製膜而成的水溶性薄膜。專利文獻 2 中有揭露由包含具有含有羧基及/或磺酸基之單體單元的改質 PVA 及多元醇之組成物所組成的水溶性薄膜。專利文獻 3 中有揭露含有具有乙烯醇單元及 2-丙烯醯胺-2-甲基丙磺酸單元之改質 PVA 的冷水溶解性薄膜。專利文獻 4 中有揭露包含 N-乙基醯胺系單體單元以及含有羧基及/或內酯環之改質 PVA 的水溶性薄膜。

【0007】但是近年來從作業性、環境保護等之觀點而言，需要同時滿足冷水溶解性、機械強度及耐化學性之

需求特性的水溶性薄膜。相對於此，使用上述以往的改質 PVA 得到的水溶性薄膜，並沒有充分滿足該等需求特性。

先前技術文獻

專利文獻

【0008】

專利文獻 1 日本特開昭 63-168437 號公報

專利文獻 2 日本特開 2005-139240 號公報

專利文獻 3 日本特表 2008-542520 號公報

專利文獻 4 日本特開 2003-171424 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決的課題]

【0009】本發明係基於如上述之情事而成者，其目的在於提供一種可形成冷水溶解性、機械強度及耐化學性均優異之薄膜的改質聚乙烯醇；含有該改質聚乙烯醇之樹脂組成物；以及含有該改質聚乙烯醇之薄膜。

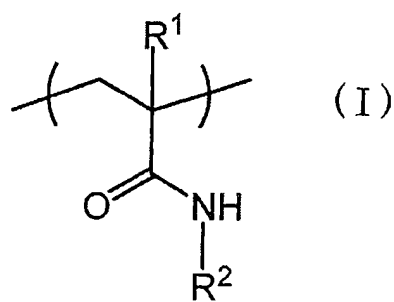
[解決課題之手段]

【0010】本案發明人爲了解決上述課題而仔細探討的結果發現：包含特定丙烯醯胺單元及內酯環單元、且該等丙烯醯胺單元及內酯環單元之含有率爲特定範圍之特定改質 PVA，其可形成冷水溶解性、機械強度及耐化學性均優異的薄膜，基於該知識進一步重複探討的結果，進而完成本發明。

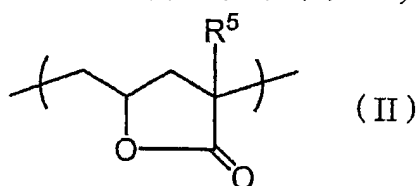
【0011】爲了解決上述課題而成的本發明，係一種改質 PVA(以下也稱爲「改質 PVA(A)」)，其爲包含下述式

(I)所示之單體單元(以下也稱為「單體單元(I)」)及下述式(II)所示之結構單元(以下也稱為「結構單元(II)」)之改質 PVA，且相對於上述改質 PVA 之全單體單元的單體單元(I)之含有率為 0.05 莫耳%以上 10 莫耳%以下，相對於上述改質 PVA 之全單體單元的結構單元(II)之含有率為 0.001 莫耳%以上 0.5 莫耳%以下，黏度平均聚合度為 300 以上 3,000 以下，皂化度為 82 莫耳%以上 99.5 莫耳%以下。

【0012】



(式(I)中， R^1 為氫原子或碳數 1~8 之直鏈狀或分支狀的烷基。 R^2 為 $-R^3-SO_3^-X^+$ 、 $-R^3-N^+(R^4)_3Cl^-$ 或氫原子。 R^3 為碳數 1~10 之直鏈狀或分支狀的烷二基。 X^+ 為氫原子、金屬原子或銨基。 R^4 為碳數 1~5 之直鏈狀或分支狀的烷基。多個 R^4 可相同亦可不同。)



(式(II)中， R^5 為氫原子或碳數 1~8 之直鏈狀或分支狀的烷基。)

【0013】該改質 PVA(A)，藉由包含特定含有率之單體單元(I)及結構單元(II)，且具有特定的黏度平均聚合度及

皂化度，可形成冷水溶解性、機械強度及耐化學性均優異的薄膜。再者，上述黏度平均聚合度及皂化度係根據記載於 JIS-K6726-1994 之方法測定。

【0014】本發明包含含有該改質 PVA(A)之樹脂組成物。該樹脂組成物，因為含有該改質 PVA(A)，所以可形成冷水溶解性、機械強度及耐化學性均優異的薄膜。

【0015】本發明包含含有該改質 PVA(A)之薄膜。該薄膜，因為含有該改質 PVA(A)，所以冷水溶解性、機械強度及耐化學性均優異。

[發明之效果]

【0016】如以上說明，本發明的改質 PVA，可形成冷水溶解性、機械強度及耐化學性均優異的薄膜。因此，本發明的改質 PVA、樹脂組成物及薄膜係適用於衣料用洗劑、漂白劑、農藥等之各種藥品的包裝材。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

[實施發明的形態]

<改質 PVA(A)>

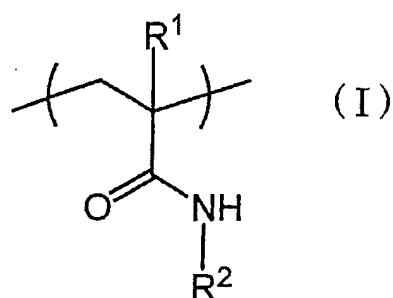
【0017】該改質 PVA(A)係包含下述式(I)所示之單體單元(I)與後述的式(II)所示之結構單元(II)，通常更包含乙烯醇單元。又，該改質 PVA(A)，亦可進一步包含其他的單體單元。在此所謂「結構單元」為該改質 PVA(A)所含的次結構，係指源自 1 或多個單體者。所謂「單體單元」係指源自 1 的單體之結構單元。

【0018】該改質 PVA(A)，藉由包含特定含有率之單體單元(I)及結構單元(II)，且具有特定的黏度平均聚合度及皂化度，可形成冷水溶解性、機械強度及耐化學性均優異的薄膜。關於該改質 PVA(A)具有上述構成而發揮上述效果的理由，雖未必明確，但被認為是結構單元(II)造成之該改質 PVA(A)的氫鍵之阻礙作用、與結構單元(II)之低反應性貢獻。

[單體單元(I)]

【0019】單體單元(I)為下述式(I)所示之單體單元。

【0020】



【0021】上述式(I)中， R^1 為氫原子或碳數 1~8 之直鏈狀或分支狀的烷基。 R^2 為 $-\text{R}^3-\text{SO}_3^-\text{X}^+$ 、 $-\text{R}^3-\text{N}^+(\text{R}^4)_3\text{Cl}^-$ 或氫原子。 R^3 為碳數 1~10 之直鏈狀或分支狀的烷二基。 X^+ 為氫原子、金屬原子或銨基。 R^4 為碳數 1~5 之直鏈狀或分支狀的烷基。多個的 R^4 可相同亦可不同。

【0022】作為上述 R^1 所示之碳數 1~8 之直鏈狀或分支狀的烷基，例如，可舉出甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、三級丁基、正戊基等。

【0023】作為上述 R^1 ，從該改質 PVA(A)的合成容易性等之觀點而言，較佳為氫原子及甲基，更佳為氫原子。

【0024】作為上述 R^3 所示的碳數 1~10 之直鏈狀或分支狀的烷二基，例如，可舉出 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 等，在上述 R^3 為非對稱的情況中，其方向並未被特別限制。

【0025】作為上述 R^3 ，較佳為 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ 及 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 。上述 R^3 為 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ 時，與隣接於上述 R^3 的 $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-$ 同時標記的話，較佳為如成為 $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ 之上述 R^3 的方向。亦即，作為上述 R^3 為 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ 時之上述 R^2 ，較佳為 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3^-\text{X}^+$ 、及 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{R}^4)_3\text{Cl}^-$ 。

【0026】作為上述 X^+ 所示之金屬原子，例如，可舉出鹼金屬原子(鋰原子、鈉原子、鉀原子等)、鹼土金屬原子(鈣原子等)等。

【0027】作為上述 X^+ 所示之銨基，例如，可舉出四甲基銨基、四乙基銨基、四丙基銨基、 NH_4 、單甲基銨基、二甲基銨基、三甲基銨基等。

【0028】從所得到之薄膜的冷水溶解性之觀點而言，作為上述 X^+ ，較佳為氫原子及鹼金屬原子，更佳為氫原子及鈉原子。

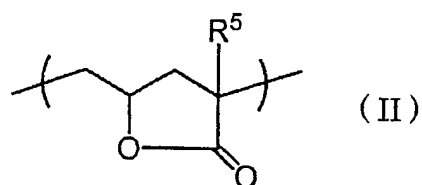
【0029】作為上述 R^4 所示的碳數 1~5 之直鏈狀或分支狀的烷基，例如，可舉出甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、二級丁基、正戊基等。該等之中，較佳為甲基。

【0030】作為相對於該改質 PVA(A)之全單體單元的單體單元(I)之含有率的下限，係 0.05 莫耳%，較佳為 0.10 莫耳%，更佳為 0.15 莫耳%。另一方面，作為單體單元(I)之含有率的上限，係 10 莫耳%，較佳為 8 莫耳%，更佳為 7 莫耳%。藉由單體單元(I)之含有率在上述範圍，該改質 PVA(A)可形成冷水溶解性、機械強度及耐化學性均優異的薄膜。在此所謂「全單體單元」係指構成該改質 PVA(A)的單體單元之合計。但是，上述合計之算出中，1 個結構單元係藉由 n 個單體單元所形成時，作為對於上述 1 個結構單元存在 n 個單體單元者計算(n 為 1 以上的整數)。例如，後述的結構單元(II)，因為利用 2 個單體單元形成，所以作為對於 1 個結構單元存在 2 個單體單元者計算上述合計。

[結構單元(II)]

【0031】結構單元(II)為下述式(II)所示之結構單元。該改質 PVA(A)藉由包含上述結構單元(II)，可形成冷水溶解性、機械強度及耐化學性均優異的薄膜。

【0032】



【0033】上述式(II)中， R^5 為氫原子或碳數 1~8 之直鏈狀或分支狀的烷基。

【0034】作為上述 R^5 所示的碳數 1~8 之直鏈狀或分支狀的烷基，例如，可舉出與作為上述 R^1 例示者相同的基

等。作為上述 R^5 ，從賦予結構單元(II)的單體之合成容易性等的觀點而言，較佳為氫原子及甲基，更佳為氫原子。

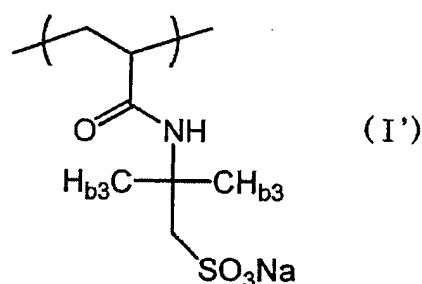
【0035】相對於該改質 PVA(A)之全單體單元的結構單元(II)之含有率的下限為 0.001 莫耳%以上，較佳為 0.005 莫耳%，更佳為 0.01 莫耳%，再更佳為 0.02 莫耳%。另一方面，作為結構單元(II)之含有率的上限為 0.5 莫耳%，較佳為 0.4 莫耳%，更佳為 0.2 莫耳%。藉由使結構單元(II)之含有率成為上述範圍，該改質 PVA(A)，可形成冷水溶解性、機械強度及耐化學性均優異的薄膜。

【0036】如後述，結構單元(II)係利用乙烯醇單元與單體單元(I)之反應形成。亦即，使上述結構單元(II)之含有率成為 2 倍的數值相當於形成結構單元(II)之單體單元的含有率。作為具體之形成結構單元(II)的單體單元之含有率的下限，通常為 0.002 莫耳%，較佳為 0.01 莫耳%，更佳為 0.02 莫耳%，再更佳為 0.04 莫耳%。另一方面，作為上述含有率的上限，通常為 1 莫耳%，較佳為 0.8 莫耳%，更佳為 0.4 莫耳%。藉由使形成結構單元(II)的單體單元之含有率成為上述範圍，可將結構單元(II)之含有率調整為上述範圍。

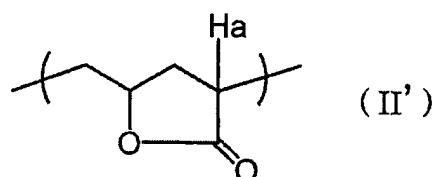
【0037】單體單元(I)及結構單元(II)之各含有率，可利用該改質 PVA(A)之 $^1\text{H-NMR}$ 測定求得。具體而言，可藉由使該改質 PVA(A)溶解於 D_2O ，使用 600MHz 之 $^1\text{H-NMR}$ 測定裝置於 80°C 測定而求出。例如，該改質 PVA(A)包含源自下述式(I')所示之 2-丙烯醯胺-2-甲基丙

磺酸鈉 (AMPS) 的單體單元 (AMPS 單元) 作為單體單元 (I)，包含下述式 (II') 所示之結構單元 (結構單元 (II')) 作為結構單元 (II)，包含源自下述式 (III') 所示之乙酸乙烯酯的單體單元 (乙酸乙烯酯單元) 作為後述之乙烯酯單元，且該改質 PVA(A) 含有乙酸鈉作為雜質時，可利用以下的方法求出單體單元 (I) 之含有率及結構單元 (II) 之含有率。

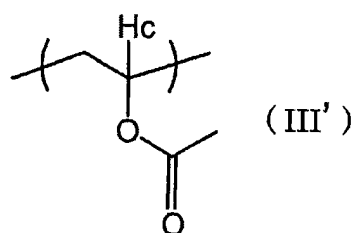
【0038】



【0039】



【0040】



【0041】首先，將源自結構單元 (II') 之 Ha 的 2.8ppm~3.1ppm 之峰面積作為 a。其次，將源自 AMPS 單元之 6 個 Hb 的 1.45ppm~1.55ppm 之峰面積除以 6 的數值作為 b。再者，將源自乙酸乙烯酯單元之 Hc 的 4.5ppm~5.4ppm 之峰面積作為 c。然後，將源自乙酸鈉之 3 個質子的 1.9ppm~2.0ppm 之峰面積除以 3 的數值作為

d。又，將 0.2ppm~2.8ppm 之源自亞甲基的峰面積作為 A。自在上述結構單元 a~d 中之 0.2ppm~2.8ppm 具有化學位移的質子的數及 A 的值，使用下式算出乙烯醇單元之每 1 個質子的峰面積 e。

$$e=[A-a\times 4-b\times 9-c\times 5-d\times 3]/2$$

【0042】接著，自 a~e 的值，使用下式各別算出單體單元(I)之含有率及結構單元(II)之含有率。

$$\text{單體單元(I)之含有率(莫耳\%)}=b\times 100/(2\times a+b+c+e)$$

$$\text{結構單元(II)之含有率(莫耳\%)}=a\times 100/(2\times a+b+c+e)$$

【0043】再者，使用下式也可算出形成結構單元(II)的單體單元之含有率。

$$\text{形成結構單元(II)的單體單元之含有率(莫耳\%)}=2\times a\times 100/(2\times a+b+c+e)$$

【0044】如上述，結構單元(II)由 2 個單體單元形成。因此，單體單元(I)之含有率、形成結構單元(II)的單體單元之含有率、及其他的單體單元之含有率的合計，通常成為 100 莫耳%，但單體單元(I)之含有率、結構單元(II)之含有率、及其他的單體單元之含有率的合計，通常低於 100 莫耳%。

(改質 PVA(A)之製造方法)

【0045】該改質 PVA(A)，例如，可藉由將使乙烯酯單體與賦予單體單元(I)的單體(例如， $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^1)-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-\text{R}^2$ 等)共聚合所得到的乙烯酯共聚物，於醇溶液中使用鹼觸媒或酸觸媒進行皂化而製造。結構單元(II)，可藉由使皂化乙烯酯單元所得到的乙烯醇

單元具有之羥基與單體單元(I)具有之醯胺基反應而形成。該改質 PVA(A)中之單體單元(I)及結構單元(II)的含有率，可藉由將賦予單體單元(I)之單體的種類、供於皂化反應的原料溶液中之含水率、供於皂化反應之鹼的莫耳比、皂化反應後之乾燥時的該改質 PVA(A)之樹脂溫度、及乾燥時間調整為特定的範圍而控制。

【0046】作為上述乙烯酯單體，例如，可舉出甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、安息香酸乙烯酯、三甲基乙酸乙烯酯、新癸酸乙烯酯等。該等之中，較佳為乙酸乙烯酯。

【0047】作為使乙烯酯單體與賦予單體單元(I)的單體共聚合的方法，例如，可舉出塊狀聚合法、溶液聚合法、懸濁聚合法、乳化聚合法等之周知的方法。該等方法之中，較佳為於無溶媒進行之塊狀聚合法及使用醇等之溶媒進行之溶液聚合法，從提高本發明之效果的觀點而言，更佳為於低級醇之存在下聚合的溶液聚合法。作為上述低級醇，較佳為碳數 3 以下的醇，更佳為甲醇、乙醇、正丙醇及異丙醇，再更佳為甲醇。在以塊狀聚合法或溶液聚合法進行聚合反應時，反應的方式也可採用批次式及連續式中之任一方式。

【0048】作為使用於聚合反應的起始劑，例如，可舉出 2,2'-偶氮雙異丁腈、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)等之偶氮系起始劑；過氧化苯甲醯、過氧化碳酸正丙酯等之有機過氧化

物系起始劑等之周知的起始劑。關於進行聚合反應之際的聚合溫度，並沒有特別限制，但 5℃ 以上 200℃ 以下之範圍為適當。

【0049】在使乙烯酯單體與賦予單體單元(I)的單體共聚合之際，於不損及本發明之效果的範圍內，可進一步使可共聚合的單體進行共聚合。作為如前述的單體，可舉出乙烯、丙烯、1-丁烯、異丁烯、1-己烯等之 α -烯烴；N-甲基丙烯醯胺、N-乙基丙烯醯胺等之丙烯醯胺衍生物；N-甲基甲基丙烯醯胺、N-乙基甲基丙烯醯胺等之甲基丙烯醯胺衍生物；甲基乙烯醚、乙基乙烯醚、正丙基乙烯醚、異丙基乙烯醚、正丁基乙烯醚等之乙烯醚；乙二醇乙烯醚、1,3-丙二醇乙烯醚、1,4-丁二醇乙烯醚等之含有羥基的乙烯醚；乙酸烯丙酯；丙基烯丙醚、丁基烯丙醚、己基烯丙醚等之烯丙醚；具有氧化烯基的單體；乙酸異丙烯酯；3-丁烯-1-醇、4-戊烯-1-醇、5-己烯-1-醇、7-辛烯-1-醇、9-癸烯-1-醇、3-甲基-3-丁烯-1-醇等之含有羥基的 α -烯烴；乙烯三甲氧矽烷、乙烯甲基二甲氧矽烷、乙烯二甲基甲氧矽烷、乙烯三乙氧矽烷、乙烯甲基二乙氧矽烷、乙烯二甲基乙氧矽烷、3-(甲基)丙烯醯胺丙基三甲氧矽烷、3-(甲基)丙烯醯胺丙基三乙氧矽烷等之具有矽烷基的單體等。作為該等之單體的使用量之上限，也因其使用的目的及用途等而不同，但相對於共聚合所使用的全單體，較佳為 20 莫耳%，更佳為 10 莫耳%。

【0050】將利用上述方法得到的乙烯酯共聚物，例如，藉由在醇溶媒中皂化，接著，進行乾燥而可得到該

改質 PVA(A)。爲了得到該改質 PVA(A)，特別是以使供於皂化之原料溶液的含水率、乾燥時之該改質 PVA(A)的樹脂溫度及乾燥時間成爲如後述之特定的範圍爲較佳。

【0051】可藉由在含有上述共聚合步驟所得到的乙烯酯共聚物及溶媒的溶液中進一步添加少量的水而製備皂化原料溶液。作爲所得到的皂化原料溶液之含水率的下限，較佳爲 1 質量%，更佳爲 1.2 質量%。另一方面，作爲所得到的皂化原料溶液之含水率的上限，較佳爲 2 質量%，更佳爲 1.8 質量%。上述含水率小於上述下限時，容易進行內酯化，因此有結構單元(II)之含有率變得過高的傾向。另一方面，上述含水率超過上述上限時，容易進行內酯結構之開環，因此有抑制結構單元(II)之形成的傾向。

【0052】作爲可用於皂化反應的溶媒，例如，可舉出甲醇、乙酸甲酯、二甲亞砷、二乙亞砷、二甲基甲醯胺等。該等溶媒之中，較佳爲甲醇。

【0053】作爲乙烯酯共聚物之皂化反應的觸媒，通常使用鹼性物質。作爲上述鹼性物質，例如，可舉出氫氧化鉀、氫氧化鈉等之鹼金屬的氫氧化物；甲氧化鈉等之鹼金屬烷氧化物等。作爲上述觸媒之使用量的下限，以相對於乙烯酯共聚物之乙烯酯單元的莫耳比計，較佳爲 0.002，更佳爲 0.004。另一方面，作爲上述觸媒之使用量的上限，以相對於乙烯酯共聚物之乙烯酯單元的莫耳比計，較佳爲 0.2，更佳爲 0.1。皂化觸媒，可在皂化反

應之初期一起添加，或者亦可在皂化反應之初期添加一部分，將剩餘量在皂化反應之途中追加而添加。

【0054】作為皂化反應之溫度的下限，較佳為 5℃，更佳為 20℃。另一方面，作為皂化反應的溫度之上限，較佳為 80℃，更佳為 70℃。作為皂化反應的時間之下限，較佳為 5 分鐘，更佳為 10 分鐘。另一方面，作為皂化反應之時間的上限，較佳為 10 小時，更佳為 5 小時。皂化反應，亦可藉由批次式及連續式中之任一方式進行。在皂化反應之結束後，視需要亦可將殘留的觸媒中和。作為可使用的中和劑，例如，可舉出乙酸、乳酸等之有機酸；乙酸甲酯等之酯化合物等。

【0055】在皂化後視需要亦可設置清洗該改質 PVA(A) 的步驟。作為清洗液，可使用將甲醇等之低級醇作為主成分，並且進一步含有水及/或與在皂化步驟中生成者相同之乙酸甲酯等之酯的溶液。

【0056】接著，藉由將清洗後之改質 PVA(A) 乾燥而可得到該改質 PVA(A)。作為具體的乾燥方法，較佳為使用圓筒乾燥機的熱風乾燥。作為乾燥時之改質 PVA(A) 的樹脂溫度之下限，較佳為 100℃，更佳為 105℃。另一方面，作為乾燥時之該改質 PVA(A) 的樹脂溫度之上限，較佳為 125℃，更佳為 118℃，再更佳為 115℃。又，作為乾燥時間之下限，較佳為 2 小時，更佳為 3 小時。另一方面，作為乾燥時間之上限，較佳為 5 小時，更佳為 4 小時。藉由使乾燥時之條件成為上述範圍，可將最後得到的該改質 PVA(A) 中之結構單元(II)的含有率調整為較佳的範圍。

【0057】作為該改質 PVA(A)的黏度平均聚合度之下限係 300，較佳為 400，更佳為 500。另一方面，作為上述黏度平均聚合度之上限係 3,000，較佳為 2,500，更佳為 2,000。上述黏度平均聚合度小於上述下限時，所得到的薄膜之機械強度會降低。另一方面，上述黏度平均聚合度超過上述上限時，該改質 PVA(A)的溶液黏度或熔融黏度變高、作業性下降、所得到的薄膜之冷水溶解性下降。該改質 PVA(A)的黏度平均聚合度係根據記載於 JIS-K6726-1994 的方法測定。

【0058】作為該改質 PVA(A)之皂化度的下限，係 82 莫耳%，較佳為 84 莫耳%，更佳為 86 莫耳%。另一方面，作為該改質 PVA(A)之皂化度的上限，係 99.5 莫耳%，較佳為 99.4 莫耳%，更佳為 99.3 莫耳%。該改質 PVA(A)的皂化度小於上述下限時，所得到的薄膜之剛性消失，形態安定性下降，而且，在所得到的薄膜包裝鹼性物質或酸性物質而保管的情況，有薄膜的冷水溶解性下降之情況。另一方面，皂化度超過上述上限時，在工業上無法安定地製造該改質 PVA(A)，且自如前述的該改質 PVA(A)，有無法安定地進行製膜的傾向。該改質 PVA(A)的皂化度係根據記載於 JIS-K6726-1994 的方法測定。

<樹脂組成物>

【0059】本發明的樹脂組成物含有該改質 PVA(A)。該樹脂組成物，由於含有該改質 PVA(A)，故可形成冷水溶解性、機械強度及耐化學性均優異的薄膜。作為該樹脂組成物中之該改質 PVA(A)的含有率之下限，較佳為 30

質量%，更佳為 50 質量%，再更佳為 70 質量%。另一方面，作為上述含有率之上限，較佳為 99 質量%，更佳為 95 質量%，再更佳為 90 質量%。

【0060】作為該樹脂組成物中之該改質 PVA(A)以外的成分，例如，可舉出醣類、塑化劑、無機填料、其他的添加劑等。

(醣類)

【0061】作為上述醣類，例如，可舉出葡萄糖等之單醣類、寡糖、多醣類、鏈狀糖醇等。作為上述多醣類，例如，可舉出澱粉、纖維素、甲殼素、殼聚糖、半纖維素、羧甲基纖維素、甲基纖維素、羥甲基纖維素、果膠、支鏈澱粉、寒天、海藻酸、鹿角菜膠、糊精、海藻糖等，可使用該等中之 1 種或 2 種以上。作為上述鏈狀糖醇，例如，可舉出蘇糖醇、赤藻糖醇等之碳數 4 的四碳糖醇類、阿拉伯糖醇、木糖醇等之碳數 5 的五碳糖醇類、葡萄糖醇、甘露糖醇、山梨糖醇等之碳數 6 的六碳糖醇類等。該樹脂組成物，藉由含有上述醣類，可提高所得到的薄膜之冷水溶解性、提高耐硼酸離子性並抑制藥品包裝後，特別是抑制包裝使改質 PVA(A)劣化的藥品(氯系物質等)後之冷水溶解性的下降。該等醣類中，較佳為澱粉。作為澱粉，例如，可使用玉米、馬鈴薯等之生澱粉、加工澱粉(糊精、氧化澱粉、醚化澱粉、陽離子化澱粉等)等。

【0062】一般而言，因為 PVA 與醣類之相溶性差，所以在樹脂組成物含有大量醣類時，所得到的薄膜，其薄

膜強度等之機械物性大幅下降，但在該樹脂組成物使用的該改質 PVA(A)具有與醣類，特別是與澱粉之相溶性優異的特徵，因此可大量含有醣類。該樹脂組成物含有上述醣類時，作為相對於該改質 PVA(A)100 質量份之上述醣類的含量之下限，較佳為 1 質量份，更佳為 2 質量份，再更佳為 3 質量份。另一方面，作為上述醣類之含量的上限，較佳為 100 質量份，更佳為 90 質量份，特佳為 80 質量份。上述醣類的含量為上述下限以上時，所得到的薄膜之冷水溶解性會提升。另一方面，上述醣類的含量為上述上限以下時，所得到的薄膜之在低溫的耐衝擊性會提升。

(塑化劑)

【0063】一般而言，對於水溶性薄膜，要求其亦具有可承受在高溫多濕的地區或寒冷地區之使用的強度或韌性，特別是需要在低溫之耐衝擊性。該樹脂組成物，藉由含有塑化劑，可提升在低溫之耐衝擊性、降低薄膜之玻璃轉化點、提升相對於水之溶解性。

【0064】作為上述塑化劑，只要是一般被使用作為 PVA 之塑化劑者，則沒有特別限制，例如，可舉出丙三醇、二丙三醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三羥甲基丙烷、新戊四醇、1,3-丁二醇等之多元醇類；聚乙二醇、聚丙二醇等之聚醚類；聚乙烯吡咯啉酮等之聚乙烯醯胺類；N-甲基吡咯啉酮、二甲基乙醯胺等之醯胺化合物；丙三醇、新戊四醇、山梨糖醇等之在多元醇加成環氧乙烷的化合物或水等，且該等可使用 1 種

或 2 種以上。該等塑化劑之中，從提升冷水溶解性之觀點而言，較佳為丙三醇、二丙三醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三羥甲基丙烷、聚乙二醇及聚乙烯吡咯啉酮，從抑制塑化劑之溢出所導致的薄膜之冷水溶解性下降的觀點而言，更佳為丙三醇、二丙三醇、三羥甲基丙烷、聚乙二醇及聚乙烯吡咯啉酮。

【0065】作為上述塑化劑之上述聚乙二醇的數量平均分子量，並沒有特別限制，但從與該改質 PVA(A)之相溶性及抑制溢出所導致的冷水溶解性之下降的觀點而言，較佳為 100 以上 1,000 以下。作為上述塑化劑之上述聚乙烯吡咯啉酮的重量平均分子量，並沒有特別限制，但從與該改質 PVA(A)之相溶性的觀點而言，較佳為 1,000 以上 20,000 以下。

【0066】該樹脂組成物含有上述塑化劑時，作為上述塑化劑之含量的下限，較佳為相對於該改質 PVA(A)100 質量份為 1 質量份，更佳為 10 質量份。另一方面，作為上述塑化劑之含量的上限，較佳為相對於該改質 PVA(A)100 質量份為 50 質量份，更佳為 40 質量份。由於上述塑化劑的含量為上述下限以上，故可充分發揮藉由含有上述塑化劑所致之上述效果。另一方面，藉由上述塑化劑的含量為上述上限以下，可抑制上述塑化劑之溢出、提升所得到之薄膜的耐結塊性。又，從所得到的薄膜之相對於水的溶解速度之觀點而言，亦可相對於該改質 PVA(A)100 質量份以 20 質量份以上之比例含有上述塑化劑。另一方面，從所得到的薄膜之剛性(製袋機等

之步驟通過性)的觀點而言，亦可相對於該改質 PVA(A)100 質量份以 40 質量份以下之比例含有上述塑化劑。從提升所得到的薄膜之冷水溶解性的觀點而言，上述塑化劑的含量越多越好，再者，上述塑化劑的含量越多熱密封溫度越下降，且有薄膜製袋時之生產性提升的傾向。特別是以如所得到的薄膜之熱密封溫度成為 170℃ 以下的比例含有上述塑化劑較佳，以如成為 160℃ 以下之比例含有上述塑化劑更佳。又，上述塑化劑的含量，因為容易對於所得到的薄膜之強度或楊氏係數之大小造成影響，所以也可考慮上述強度及楊氏係數而調整上述塑化劑的含量。

(無機填料)

【0067】作為上述無機填料，例如，可舉出二氧化矽、碳酸鈣、氫氧化鋁、氧化鋁、氧化鈦、矽藻土、硫酸鋇、硫酸鈣、沸石、氧化鋅、矽酸、矽酸鹽、雲母、碳酸鎂、高嶺土、埃洛石、葉蠟石、絹雲母等之黏土、滑石等。亦可並用該等中之 2 種以上。從所得到的薄膜之耐結塊性的觀點而言，作為上述無機填料的平均粒子徑之下限，較佳為 1 μ m。另一方面，從對該樹脂組成物的分散性之觀點而言，作為上述平均粒子徑的上限，較佳為 10 μ m。欲滿足藉由含有上述無機填料展現的薄膜之耐結塊性、對該樹脂組成物之上述無機填料的分散性之雙方的要求特性，較佳為使用平均粒子徑為 1 μ m~7 μ m 左右之大小的無機填料。

【0068】該樹脂組成物含有上述無機填料時，從得到的薄膜之耐結塊性的觀點而言，作為上述無機填料之含量的下限，相對於該改質 PVA(A)100 質量份，較佳為 0.5 質量份，更佳為 0.7 質量份，再更佳為 1 質量份。另一方面，從對該樹脂組成物之上述無機填料的分散性及得到的薄膜之冷水溶解性的觀點而言，作為上述無機填料之含量的上限，較佳為 20 質量份，更佳為 15 質量份，再更佳為 10 質量份。

(其他的添加劑)

【0069】該樹脂組成物，更視需要可適當含有著色劑、香料、增量劑、消泡劑、剝離劑、紫外線吸收劑、界面活性劑等之其他的添加劑。該樹脂組成物含有上述界面活性劑時，作為上述界面活性劑之含量，從提升製膜裝置的模具或滾筒等之金屬表面與經製膜的薄膜或薄膜原液之剝離性的觀點而言，相對於該改質 PVA(A)100 質量份，較佳為 0.01 質量份以上 5 質量份以下。又，該樹脂組成物，視需要在不損及本發明之效果的範圍內，亦可含有與該改質 PVA(A)不同種類之 PVA、聚丙烯醯胺、聚丙烯酸或其鹽等之水溶性高分子。再者，該樹脂組成物，亦可更包含乙酸鈉等之鹼金屬鹽。該樹脂組成物含有上述鹼金屬鹽時，作為上述鹼金屬鹽的金屬元素換算之含量，相對於該改質 PVA(A)100 質量份，例如為 0.1 質量份以上 5 質量份以下。

(樹脂組成物之製備)

【0070】該樹脂組成物，可藉由混合該改質 PVA(A) 與如上述之該改質 PVA(A) 以外的成分而製備。具體而言，例如，可採用將該等成分在攪拌槽中溶解或分散於溶媒，並視需要除去之後的溶媒之方法；在擠製機中熔融混練的方法等之周知的方法製備。

(樹脂組成物之形態)

【0071】該樹脂組成物之形態並沒有特別限制，例如，可舉出粉末狀、晶片狀、塊狀、溶液狀等。又，亦可為後述之薄膜、或各種立體形狀等之成形體的形態。

<薄膜>

【0072】本發明的薄膜含有該改質 PVA(A)。該薄膜，可僅含有該改質 PVA(A)，亦可由上述本發明之樹脂組成物構成。該薄膜，因為含有該改質 PVA(A)，所以冷水溶解性、機械強度及耐化學性均優異。因此，該薄膜可適當地使用作為衣料用洗劑、漂白劑、農藥等之各種藥品的包裝材。

【0073】從薄膜的強度與冷水溶解性之平衡的觀點而言，作為該薄膜的平均厚度之下限，較佳為 $10\mu\text{m}$ ，更佳為 $20\mu\text{m}$ ，再更佳為 $30\mu\text{m}$ 。作為該薄膜的平均厚度之上限，較佳為 $200\mu\text{m}$ ，更佳為 $150\mu\text{m}$ ，再更佳為 $120\mu\text{m}$ 。該薄膜的平均厚度為上述下限以上時，薄膜的強度進一步提升。另一方面，該薄膜的平均厚度為上述上限以下時，可以更低成本製造薄膜。

【0074】爲了提升該薄膜之耐結塊性，視需要可將該薄膜表面捲墊(roll mat)化、將二氧化矽或澱粉等之抗結塊用的粉體塗布於該薄膜、進行壓印處理。該薄膜表面之捲墊化，可藉由在製膜時預先於乾燥前之該薄膜連接的輥上形成細微的凹凸而實施。壓印處理，一般在薄膜形成後，可藉由一邊施加熱或壓力，一邊以壓印輥與橡膠輥夾壓而進行。粉體之塗布，抗結塊之效果大，但根據該薄膜之用途，有時無法使用，因此，作爲抗結塊之方法，較佳爲捲墊化及壓印處理，從抗結塊效果之大小的觀點而言，更佳爲捲墊化。

【0075】從該薄膜的實用性之觀點而言，作爲該薄膜的拉伸斷裂強度之下限，較佳爲 2.0kg/cm^2 ，更佳爲 2.1kg/cm^2 ，再更佳爲 2.2kg/cm^2 。另一方面，作爲該薄膜的拉伸斷裂強度之上限，並未被特別限定，例如爲 5.0kg/cm^2 。又，從該薄膜的製袋機等之步驟通過性的觀點而言，作爲該薄膜的楊氏係數之下限，較佳爲 2.0kg/mm^2 ，更佳爲 2.1kg/mm^2 ，再更佳爲 2.2kg/mm^2 。另一方面，作爲該薄膜的楊氏係數之上限，並未被特別限定，例如爲 5.0kg/mm^2 。

【0076】作爲該薄膜的冷水溶解性之程度，在實施例的欄中，作爲以後述的方法測定冷水溶解性之際的直到該薄膜完全溶解爲止的時間(但是，該薄膜的平均厚度非 $50\mu\text{m}$ 時，係依據下述式(1)換算成該薄膜的平均厚度爲 $50\mu\text{m}$ 時的時間)，較佳爲小於 45 秒鐘，更佳爲小於 40 秒鐘，再更佳爲小於 30 秒鐘，特佳爲小於 25 秒鐘。

【0077】

換算的時間(秒鐘) $= (50/\text{薄膜的平均厚度}(\mu\text{m}))^2 \times \text{測定的時間(秒鐘)} \cdots (1)$

(薄膜之製造方法)

【0078】該薄膜之製造方法，並未被特別限定，可利用澆鑄法、熔融擠製法等之周知的方法製造。例如，將該改質 PVA(A)與根據所需將該改質 PVA(A)以外的成分溶解於水性溶媒(例如，水)，並將所得到的溶液載置於平滑的流延面，上述水性溶媒蒸發後，自上述流延面剝離，則得到透明且均勻的本發明之薄膜。作為上述水性溶媒，較佳為水。上述流延面，如鋼、鋁、玻璃、聚合物(例如，聚烯烴、聚乙烯、聚醯胺、聚氯乙烯、聚碳酸酯、聚鹵碳等)等，只要為平滑且硬質的材料即可。上述水性溶媒的蒸發速度，可藉由加熱上述流延面，或者將沉澱的溶液，例如暴露於加熱空氣或紅外線而提高。上述流延面，亦可為平滑者，例如，如標準(滾筒型)之工業用的薄膜製造用流延機，也可為圓筒形。該薄膜，接著藉由進行烘箱乾燥而得到。

[實施例]

【0079】以下使用實施例更具體地說明本發明。在下述中「份」及「%」，只要沒有特別說明，則意指質量基準。「聚合度」意指「黏度平均聚合度」。

[PVA 之聚合度及皂化度]

【0080】PVA(包含改質 PVA)的聚合度及皂化度係根據記載於 JIS-K6726-1994 的方法求出。

[單體單元(I)之含有率]

【0081】改質 PVA 中之單體單元(I)之含有率，係依據使用 $^1\text{H-NMR}$ 的方法求出。

[結構單元(II)之含有率]

【0082】改質 PVA 中之結構單元(II)之含有率，係依據使用 $^1\text{H-NMR}$ 的方法求出。

[薄膜的冷水溶解性之評價方法]

【0083】在 10°C 的恆溫浴設置電磁攪拌器。在上述恆溫浴放入加入 1 公升蒸餾水之 1 公升的玻璃燒杯，使用 5cm 的轉子以 250rpm 進行攪拌。上述燒杯內的蒸餾水成為 10°C 後，如下述進行冷水溶解性之測定。亦即，將薄膜切成 $40\text{mm}\times 40\text{mm}$ 的正方形，將其夾入幻燈片夾，浸漬於 10°C 之攪拌中的上述水中，觀察薄膜的溶解狀態，測定薄膜完全溶解為止的時間(秒數)。冷水溶解性，將薄膜完全溶解為止的時間小於 30 秒鐘的情況判定為「AA」(特別良好)，30 秒鐘以上小於 45 秒鐘的情況判定為「A」(良好)，45 秒鐘以上的情況判定為「B」(不良)。

[耐化學性之評價方法]

【0084】由薄膜製作 $10\text{cm}\times 15\text{cm}$ 的袋，在內部加入作為藥品的波爾多劑與矽藻土之混合物(質量比 1:3)40g，於 140°C 熱封而密封。藉由將該包裝體進一步以積層聚乙烯於鋁的薄膜包覆，並進行熱封而雙重密封包裝，使水或塑化劑不會自密封藥品的包裝體飛散。作為長期保存的促進試驗，將其放入 40°C 的恆溫器並放置，在 4 週後取出，以上述的方法測定包裝的薄膜之冷水溶解性，調

查與藥品包裝前之經時變化。耐化學性，在促進試驗前後中將薄膜完全溶解為止的時間之差小於 5 秒鐘的情況判定為「A」(良好)，將 5 秒鐘以上的情況判定為「B」(不良)。

[楊氏係數及拉伸斷裂強度之測定方法(機械強度)]

【0085】將寬 10mm 的薄膜，根據 20℃、65%RH 的環境調濕 1 週後，以自動繪圖儀(autograph)進行拉伸試驗。夾頭間隔為 50mm，拉伸速度為 500mm/min。將楊氏係數為 2.0kg/mm² 且拉伸斷裂強度為 2.0kg/cm² 以上的情況判定為「A」(良好)，將楊氏係數小於 2.0kg/mm² 或拉伸斷裂強度小於 2.0kg/cm² 的情況判定為「B」(不良)。

[實施例 1]

(PVA-1 之合成)

【0086】使用具備回流冷卻器、原料供給線、反應液取出線、溫度計、氮導入口及攪拌葉片的聚合槽(連續聚合裝置)。在該聚合槽使用定量泵連續地供給乙酸乙烯酯(VAM)(656L/hr)、甲醇(MeOH)(60L/hr)、作為改質種之 2-丙烯醯胺-2-甲基丙磺酸鈉(AMPS)的 20 質量%甲醇溶液(125L/hr)、及 2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲氧基戊腈)(AMV)之 2 質量%甲醇溶液(23L/hr)。之後，使聚合槽內之液面成為一定而自聚合槽連續地取出聚合液。此時，調整自聚合槽取出的聚合液中之乙酸乙烯酯的聚合率成為 40%。聚合槽的滯留時間為 4 小時。自聚合槽取出的聚合液之溫度為 63℃。藉由自聚合槽取出聚合液，在該聚合液導入甲醇蒸氣而進行未反應的乙酸乙烯酯之

去除，得到改質聚乙酸乙烯酯(改質 PVAc)之甲醇溶液(濃度 35%)。

【0087】將在上述改質 PVAc 之甲醇溶液中添加甲醇及水而成之含水率 1.2 質量%的改質 PVAc/甲醇溶液(濃度 32 質量%)(皂化原料溶液)以 4,700L/hr 供給，並以 165L/hr 供給(相對於改質 PVAc 中之乙酸乙烯酯單元的氫氧化鈉之莫耳比 0.01)氫氧化鈉/甲醇溶液(濃度 4 質量%)(皂化觸媒溶液)。供給的皂化原料溶液及皂化觸媒溶液係使用靜態混合器混合。將所得到的混合物載置於皮帶上，於 40℃的溫度條件下保持 18 分鐘，進行皂化反應。利用皂化反應將得到的膠體粉碎，並脫液。將所得到的改質 PVA 粉末(樹脂分)連續地以 600kg/hr 的速度供給至乾燥機(樹脂溫度 105℃)。乾燥機內的粉體之平均滯留時間為 4 小時。之後，進行粉碎，所得改質 PVA(PVA-1)。得到的(PVA-1)之黏度平均聚合度為 1,500，皂化度為 95 莫耳%，單體單元(I)之含有率為 3.0 莫耳%，結構單元(II)之含有率小於 0.01 莫耳%。

(薄膜之製作)

【0088】相對於上述合成的 PVA-1 之 100 質量份，添加作為塑化劑之丙三醇 15 質量份、作為醣類之醚化澱粉 10 質量份、作為無機填料之平均粒子徑 3 μ m 的滑石 5 質量份、以鈉元素換算為乙酸鈉 0.8 質量份、及水，製備均勻的 5 質量%水溶液(含水率 95 質量%)。將該水溶液流延於聚酯薄膜上，於室溫乾燥後，藉由自聚酯薄膜剝離，製作平均厚度 50 μ m 的薄膜。在得到的薄膜以 100℃進行 10 分鐘熱處理。

[實施例 2~5、及比較例 1~6]

(PVA-2~PVA-11 之合成)

【0089】除了變更爲記載於表 1 的條件以外，係利用與 PVA-1 同樣的方法，合成 PVA(PVA-2~PVA-11)。

【0090】表 1

	聚合槽						皂化			乾燥	
	VAM (L/hr)	MeOH (L/hr)	AMPS 溶液 (L/hr)	AMV 溶液 (L/hr)	聚合率 (%)	滯留 時間 (hr)	PVAc (%)	含水率 (%)	NaOH (莫耳比)	樹脂 溫度 (°C)	平均 滯留 時間 (hr)
PVA-1	656	60	125	23	40	4	32	1.2	0.01	105	4
PVA-2	656	56	129	23	40	4	32	1.5	0.015	110	5
PVA-3	656	60	125	23	40	4	32	1.2	0.008	105	4
PVA-4	656	56	129	23	40	4	32	1.5	0.01	110	5
PVA-5	1,050	43	133	8	25	4	28	1.1	0.008	105	4
PVA-6	1,050	43	133	8	25	4	28	1.1	0.008	110	4
PVA-7	1,050	43	133	8	25	4	28	1.5	0.015	120	4
PVA-8	1,050	43	133	8	25	4	28	2.0	0.018	120	4
PVA-9	656	170	-	23	40	4	32	1.0	0.008	105	4
PVA-10	656	60	125	23	40	4	32	1.0	0.01	105	4
PVA-11	656	22	168	23	40	4	32	2.0	0.02	120	6
PVA-12	656	56	129	23	40	4	32	1.5	0.006	105	5
PVA-13	2,187	81	159	3	12	4	25	1.5	0.015	110	5
PVA-14	375	74	122	257	70	4	35	1.5	0.015	110	5

(薄膜之製作)

【0091】除了使用表 2 所示的各種 PVA 以外，係與實施例 1 同樣進行，製作薄膜。

【0092】關於得到的各薄膜，利用上述方法，測定或評價薄膜之冷水溶解性、耐化學性以及機械強度(楊氏係數及強度)。將結果示於表 2。

【0093】表 2

	PVA	聚合度	皂化度	單體單元 (I)	結構單元 (II)	冷水溶解性		耐化學性 ¹⁾		機械強度		
		-	莫耳%	莫耳%	莫耳%	秒鐘	判定	秒鐘	判定	楊氏係數	拉伸斷裂強度	判定
										kg/mm ²	kg/cm ²	
實施例 1	PVA-1	1,500	95	3.0	0.01	28	AA	4	A	3.2	3.1	A
實施例 2	PVA-2	1,500	95	3.0	0.10	28	AA	2	A	3.3	3.0	A
實施例 3	PVA-3	1,500	88	3.0	0.01	22	AA	4	A	2.4	2.3	A
實施例 4	PVA-4	1,500	88	3.0	0.10	22	AA	2	A	2.5	2.4	A
實施例 5	PVA-5	2,400	88	3.0	0.01	38	A	4	A	3.7	3.5	A
實施例 6	PVA-6	2,400	88	3.0	0.02	35	A	4	A	3.8	3.5	A
實施例 7	PVA-7	2,400	88	2.8	0.20	36	A	2	A	4.0	3.8	A
實施例 8	PVA-8	2,400	88	2.6	0.40	41	A	3	A	4.2	4.1	A
比較例 1	PVA-9	1,500	88	-	<0.001	110	B	>5	B	3.2	3.1	A
比較例 2	PVA-10	1,500	95	3.0	<0.001	28	AA	7	B	3.3	3.0	A
比較例 3	PVA-11	1,500	95	3.0	1.00	45	B	0	A	3.5	3.0	A
比較例 4	PVA-12	1,500	80	3.0	0.10	19	AA	5	B	1.0	1.4	B
比較例 5	PVA-13	3,300	95	3.0	0.10	>300	B	-	-	4.1	2.8	A
比較例 6	PVA-14	250	95	3.0	0.10	21	AA	5	B	2.7	0.5	B

1)時間之差

【0094】根據表 2 的結果，可知含有特定的丙烯醯胺單元及內酯環單元，該等丙烯醯胺單元及內酯環單元之含有率為特定範圍，且含有聚合度及皂化度為特定範圍之特定的改質 PVA(A)的薄膜，其冷水溶解性、耐化學性、及機械強度均優異。另一方面，可知 PVA 未滿足上述要件時，得到的薄膜之冷水溶解性、耐化學性或機械強度會下降。

[產業上利用性]

【0095】本發明的改質 PVA，可形成冷水溶解性、機械強度及耐化學性均優異的薄膜。因此，本發明的改質 PVA、樹脂組成物及薄膜，可適當地用於衣料用洗劑、漂白劑、農藥等之各種藥品的包裝材。

【符號說明】

無。

I680988

發明摘要

公告本

※ 申請案號：104/33142

C08F 216/06 (2006.01)

※ 申請日：104.10.8

※IPC 分類：C08F 220/56 (2006.01)

C08G 67/00 (2006.01)

C08F 8/12 (2006.01)

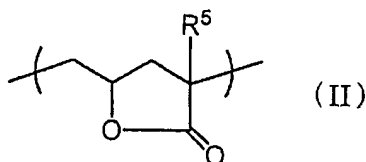
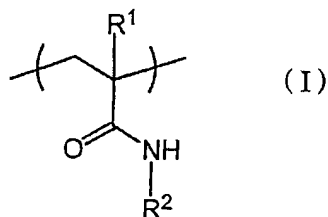
C08J 5/18 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

改質聚乙烯醇、樹脂組成物及薄膜

【中文】

本發明的目的在於提供一種可形成冷水溶解性、機械強度及耐化學性均優異的薄膜之改質聚乙烯醇。本發明為一種改質聚乙烯醇，其係包含下述式(I)所示之單體單元及下述式(II)所示之結構單元的改質聚乙烯醇，相對於上述改質聚乙烯醇之全單體單元的單體單元(I)之含有率為0.05莫耳%以上10莫耳%以下，相對於上述改質聚乙烯醇之全單體單元的結構單元(II)之含有率為0.001莫耳%以上0.5莫耳%以下，黏度平均聚合度為300以上3,000以下，皂化度為82莫耳%以上99.5莫耳%以下。式(I)中， R^1 為氫原子或烷基。 R^2 為 $-R^3-SO_3^-X^+$ 、 $-R^3-N^+(R^4)_3Cl^-$ 或氫原子。 R^3 為烷二基。 X^+ 為氫原子、金屬原子或銨基。 R^4 為烷基。



【英文】

無。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

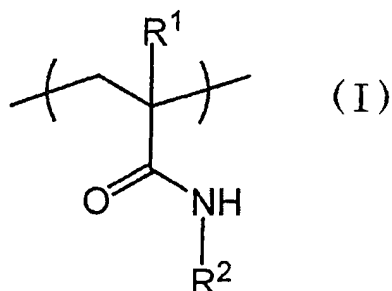
申請專利範圍

1. 一種改質聚乙烯醇，其係包含下述式(I)所示之單體單元及下述式(II)所示之結構單元的改質聚乙烯醇，

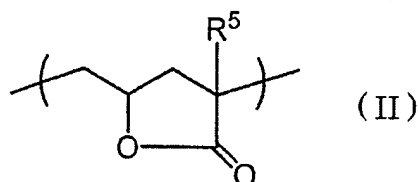
相對於上述改質聚乙烯醇之全單體單元的下述式(I)所示之單體單元的含有率為 0.05 莫耳%以上 10 莫耳%以下，

相對於上述改質聚乙烯醇之全單體單元的下述式(II)所示之結構單元的含有率為 0.001 莫耳%以上 0.5 莫耳%以下，

黏度平均聚合度為 300 以上 3,000 以下，皂化度為 82 莫耳%以上 99.5 莫耳%以下，



(式(I)中， R^1 為氫原子或碳數 1~8 之直鏈狀或分支狀的烷基； R^2 為 $-R^3-SO_3^-X^+$ 、 $-R^3-N^+(R^4)_3Cl^-$ 或氫原子； R^3 為碳數 1~10 之直鏈狀或分支狀的烷二基； X^+ 為氫原子、金屬原子或銨基； R^4 為碳數 1~5 之直鏈狀或分支狀的烷基；多個的 R^4 可相同亦可不同；)



(式(II)中， R^5 為氫原子或碳數 1~8 之直鏈狀或分支狀的烷基)。

2. 一種樹脂組成物，其含有如請求項 1 之改質聚乙烯醇。
3. 一種薄膜，其含有如請求項 1 之改質聚乙烯醇。