



(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 I821342 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 11 月 11 日

(21)申請案號：108126299

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 07 月 25 日

(51)Int. Cl. :	<i>C08J5/18</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C08L29/04</i>	<i>(2006.01)</i>
	<i>C08F8/12</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C08F8/36</i>	<i>(2006.01)</i>
	<i>C08K5/053</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B29C51/06</i>	<i>(2006.01)</i>
	<i>B29C51/34</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B29C51/36</i>	<i>(2006.01)</i>
	<i>B65D1/26</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B65D77/12</i>	<i>(2006.01)</i>
	<i>B65D85/804</i>	<i>(2006.01)</i>		

(30)優先權：2018/07/25 日本 JP2018-139224

(71)申請人：日商積水化學工業股份有限公司 (日本) SEKISUI CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：家田泰享 IEDA, YASUYUKI (JP)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

(56)參考文獻：

CN 107922649A

審查人員：黃凱煜

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 24 頁

(54)名稱

聚乙烯醇系膜

(57)摘要

本發明係一種聚乙烯醇系膜，其含有聚乙烯醇樹脂，且於相對濕度 50%RH 之空氣環境下之膜的寬度方向之在 30°C 之 $\tan\delta$ 為 0.20 以下，於乾燥環境下之膜的寬度方向之在 140°C 之儲存模數為 $11.2 \times 10^6 \sim 20 \times 10^6 \text{Pa}$ 。根據本發明，可提供一種成形性良好之聚乙烯醇系膜。

無



公告本

I821342

【發明摘要】

【中文發明名稱】 聚乙烯醇系膜

【英文發明名稱】 無

【中文】

本發明係一種聚乙烯醇系膜，其含有聚乙烯醇樹脂，且於相對濕度50%RH之空氣環境下之膜的寬度方向之在30°C之 $\tan\delta$ 為0.20以下，於乾燥環境下之膜的寬度方向之在140°C之儲存模數為 $11.2 \times 10^6 \sim 20 \times 10^6$ Pa。根據本發明，可提供一種成形性良好之聚乙烯醇系膜。

【英文】

無

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 聚乙烯醇系膜

【英文發明名稱】 無

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種具有優異成形性之聚乙烯醇系膜。

【先前技術】

【0002】 聚乙烯醇系膜具有水溶性，廣泛用作用以收容農藥、藥劑、染料、洗劑、肥料、化妝品、生理用品等各種藥劑之包材。此種包材用於：利用膜之水溶性，直接投入至水性介質中，使包材分解或溶解而獲得溶液之用途；或於令使用時經開封之包材直接被水沖掉之用途等。

【0003】 於將聚乙烯醇系膜用作包材之情形時，水溶性成為重要之物性之一，但根據其內容物之藥劑之種類，存在水溶性隨時間降低之情形。就解決此種水溶性降低之問題之觀點而言，專利文獻1中揭示有一種關於水溶性膜之發明，且記載有其耐藥品性優異，上述水溶性膜由相對於皂化度90莫耳%以上之磺酸改質聚乙烯醇100重量份，摻合1~50重量份之塑化劑及5~50重量份之澱粉而成之樹脂組成物所構成。

先前技術文獻

專利文獻

【0004】 專利文獻1：日本特開2001-106854號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】 聚乙烯醇系膜於用作包材之情形時，如上所述，水溶性變得重要，但除此之外，亦必須成形性良好。於將聚乙烯醇系膜用作包材之情形時，必須藉由真空成形等加工成一定之形狀，但習知聚乙烯醇系膜存在無法加工成所需之形狀，或者即便可加工，於成形後由於殘留應力而形狀隨時間變形等產生成形不良之情形。

【0006】 本發明鑒於以上情況而完成，目的在於：提供一種成形性優異之聚乙烯醇系膜。

[解決課題之技術手段]

【0007】 本發明人進行了努力研究，結果發現，膜的寬度方向之在 30°C 之 $\tan\delta$ 及膜的寬度方向之在 140°C 之膜之儲存模數為特定範圍之聚乙烯醇系膜可解決上述課題，從而完成了以下之本發明。

即，本發明提供以下[1]~[12]。

[1]一種聚乙烯醇系膜，其含有聚乙烯醇樹脂，且於相對濕度50%RH之空氣環境下之膜的寬度方向之在 30°C 之 $\tan\delta$ 為0.20以下，於乾燥環境下之膜的寬度方向之在 140°C 之儲存模數為 $11.2\times 10^6\sim 20\times 10^6$ Pa。

[2]如上述[1]記載之聚乙烯醇系膜，其中，上述聚乙烯醇樹脂之4質量%水溶液黏度為 $10.5\sim 25$ mPa·s。

[3]如上述[1]或[2]記載之聚乙烯醇系膜，其中，上述聚乙烯醇樹脂之皂化度為85~95莫耳%。

[4]如上述[1]至[3]中任一項所記載之聚乙烯醇系膜，其進而含有塑化劑。

[5]如上述[4]記載之聚乙烯醇系膜，其中，上述塑化劑之含量為5~25質量%。

[6]如上述[1]至[5]中任一項所記載之聚乙烯醇系膜，其中，上述聚乙烯醇樹脂含有改質聚乙烯醇及未改質聚乙烯醇。

[7]如上述[1]至[6]中任一項所記載之聚乙烯醇系膜，其中，上述聚乙烯醇樹

脂含有磺酸基改質聚乙烯醇。

[8]如上述[7]記載之聚乙烯醇系膜，其中，上述磺酸基改質聚乙烯醇之含量以聚乙烯醇系膜總量基準計為60質量%以下。

[9]如上述[7]或[8]記載之聚乙烯醇系膜，其中，上述磺酸基改質聚乙烯醇之改質基含量為0.1~6莫耳%。

[10]如上述[7]至[9]中任一項所記載之聚乙烯醇系膜，其中，上述磺酸基改質聚乙烯醇之皂化度為80~99.9莫耳%。

[11]一種藥劑包裝體，其具備上述[1]至[10]中任一項所記載之聚乙烯醇系膜及內包於該聚乙烯醇系膜之藥劑。

[12]一種藥劑包裝體之製造方法，其包含：成膜步驟，其使上述[1]至[10]中任一項所記載之聚乙烯醇系膜成膜；成形步驟，其藉由真空成形使上述聚乙烯醇系膜之一部分成形為凹狀；藥劑投入步驟，其向成形為凹狀之聚乙烯醇系膜之凹部投入藥劑；以及接著步驟，其於上述聚乙烯醇系膜之一部分上形成之凹狀部分的上部重疊該同一聚乙烯醇系膜之其他部分或其他聚乙烯醇系膜並進行接著。

[發明之效果]

【0008】 根據本發明，可提供一種成形性良好之聚乙烯醇系膜。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0009】 [聚乙烯醇系膜]

關於本發明之含有聚乙烯醇樹脂之聚乙烯醇系膜，於相對濕度50%RH之空

氣環境下之膜的寬度方向之在30°C之 $\tan\delta$ 為0.20以下，於乾燥環境下之膜的寬度方向之在140°C之儲存模數為 $11.2\times 10^6\sim 20\times 10^6$ Pa。

於乾燥環境下意指於含水率1000 ppm以下之狀態。又，膜的寬度方向意指與膜之長度方向(MD: Machine Direction)正交之膜的面內之方向(TD: Transverse Direction)。膜的寬度方向通常為斷裂伸長率最高之方向。

於本說明書中，有時亦將「於相對濕度50%RH之空氣環境下之膜的寬度方向之在30°C之 $\tan\delta$ 」稱為「在30°C之 $\tan\delta$ 」，有時將「於乾燥環境下之膜的寬度方向之在140°C之儲存模數」稱為「在140°C之儲存模數」。又，有時將「聚乙烯醇」稱為「PVA」。

【0010】 (在30°C之 $\tan\delta$)

本發明之聚乙烯醇系膜(PVA系膜)之於相對濕度50%RH之空氣環境下之膜的寬度方向之在30°C之 $\tan\delta$ 為0.20以下。若在30°C之 $\tan\delta$ 超過0.20，則於將PVA系膜真空成形時，有形狀容易隨時間變形，成形性變差之傾向。 $\tan\delta$ 為根據藉由動態黏彈性測定所得之損耗模數及儲存模數算出之值，藉由將損耗模數除以儲存模數而求出。已知損耗模數係容易反映高分子之黏性之性質之物性值，損耗模數越大， $\tan\delta$ 越大，意味著高分子於該測定溫度，黏性之傾向較強。認為若在30°C之 $\tan\delta$ 超過0.20，則黏性較高，由於殘留應力，成形之PVA系膜之形狀容易隨時間變化，成形性容易變差。

就使PVA系膜之成形性更加良好之觀點而言， $\tan\delta$ 較佳為0.19以下。再者， $\tan\delta$ 之下限並無特別限定，實用上較佳為0.01。

動態黏彈性之測定可使用動態黏彈性裝置(ITK股份有限公司所製造之「DVA-200」)，於拉伸模式、頻率1 Hz之條件下進行，求出於相對濕度50%RH之環境下之在30°C之 $\tan\delta$ 。

【0011】 (在140°C之儲存模數)

本發明之PVA系膜之於乾燥環境下之膜的寬度方向之在140°C之儲存模數為 $11.2 \times 10^6 \sim 20 \times 10^6$ Pa。若在140°C之儲存模數未達 11.2×10^6 ，則於使膜真空成形時，存在引起塑性變形，無法保持具有張力之形狀之情形。另一方面，若在140°C之儲存模數超過 20×10^6 Pa，則由於膜較硬，故而成形易變得困難。

【0012】 於本發明中，如上所述，將PVA系膜之在140°C之儲存模數設為特定範圍。認為將在140°C之儲存模數設為特定範圍之PVA系膜依據高分子之時間-溫度換算定律，成形性、尤其是真空成形性優異。時間-溫度換算定律係指根據高分子物體之應力緩和測定中之緩和時間依存於溫度來規定時間與溫度之關係的經驗法則。即，時間-溫度換算定律係以下定律：於採用某一設為基準之溫度時，高於其之溫度之行為對應於該基準溫度短時間之行為，低於基準之溫度之行為對應於該基準溫度長時間之行為。

PVA系膜之真空成形較佳為於低於140°C之成形溫度瞬間使膜成形，因此重要的是短時間之行為。因此，認為在140°C之儲存模數與於成形溫度之成形性之優劣相關。

就使本發明之PVA系膜之成形性更加良好之觀點而言，在140°C之儲存模數較佳為 $11.2 \times 10^6 \sim 19.5 \times 10^6$ Pa，更佳為 $13.0 \times 10^6 \sim 19.5 \times 10^6$ Pa，進而較佳為 $13.5 \times 10^6 \sim 19.5 \times 10^6$ Pa，進而更佳為 $13.5 \times 10^6 \sim 18.0 \times 10^6$ Pa。

儲存模數可與上述 $\tan\delta$ 之測定同樣地藉由動態黏彈性測定求出。

PVA系膜之在30°C之 $\tan\delta$ 及在140°C之儲存模數可藉由調整PVA樹脂、視需要摻合之下述塑化劑等PVA系膜之組成、PVA系膜中之PVA樹脂之種類、聚合度等，從而調節為上述範圍。

【0013】 （聚乙烯醇樹脂）

本發明之PVA系膜含有聚乙烯醇樹脂（PVA樹脂）。PVA樹脂藉由依據先前公知之方法，使乙烯酯聚合而獲得聚合物後，使聚合物皂化，即水解而獲得。

皂化通常使用鹼或酸，但較佳為使用鹼。作為PVA樹脂，可僅使用1種，亦可併用2種以上。

【0014】 作為乙烯酯，可列舉：乙酸乙烯酯、甲酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、三甲基乙酸乙烯酯、柯赫酸乙烯酯 (vinyl versatate)、月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯及苯甲酸乙烯酯等。又，乙烯酯之聚合方法並無特別限定，例如可列舉：溶液聚合法、塊狀聚合法及懸浮聚合法等。

【0015】 PVA樹脂可為未改質PVA，亦可為改質PVA。就將PVA系膜之在30°C之 $\tan\delta$ 及在140°C之儲存模數設為所需的範圍之觀點而言，PVA樹脂較佳為含有未改質PVA及改質PVA，更佳為由未改質PVA及改質PVA所構成。又，PVA樹脂藉由含有改質PVA，PVA系膜之耐藥品性變得良好。

再者，於本說明書中，耐藥品性意指於將藥劑進行包裝並保存時，不降低膜之水溶性之特性。

【0016】 於PVA樹脂含有未改質PVA及改質PVA之情形時，以PVA系膜總量基準計，未改質PVA之含量較佳為15質量%以上，更佳為25質量%以上，且較佳為70質量%以下，更佳為65質量%以下。

以PVA系膜總量基準計，改質PVA之含量較佳為10質量%以上，更佳為20質量%以上，且較佳為60質量%以下，更佳為55質量%以下。

又，於併用未改質PVA及改質PVA之情形時，未改質PVA相對於改質PVA之質量比（未改質PVA/改質PVA）較佳為0.3~3，更佳為0.5~2.5。

藉由併用未改質PVA及改質PVA，且如上所述調節含量，容易將在30°C之 $\tan\delta$ 及在140°C之儲存模數調整為所需的範圍，可獲得成形性優異，且耐藥品性亦良好之PVA系膜。

【0017】 作為未改質PVA，可列舉使聚乙烯酯皂化所得者。改質PVA可列舉使乙烯酯與其他不飽和單體之聚合物皂化所得者。

作為其他不飽和單體，可列舉除乙烯酯以外之具有乙烯基等碳-碳雙鍵之單體，例如可列舉：烯烴類、(甲基)丙烯酸及其鹽、(甲基)丙烯酸酯類、除(甲基)丙烯酸以外之不飽和酸類、其鹽及酯、(甲基)丙烯醯胺類、N-乙烯基醯胺類、乙烯醚類、腈類、鹵化乙烯類、烯丙基化合物、乙烯基矽基化合物、乙酸異丙烯酯、含磺酸基之化合物、含胺基之化合物等。

【0018】 作為烯烴類，可列舉：乙烯、丙烯、1-丁烯及異丁烯等。作為(甲基)丙烯酸酯類，可列舉：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯及(甲基)丙烯酸2-乙基己酯等。

作為除(甲基)丙烯酸以外之不飽和酸類、其鹽及酯，可列舉：順丁烯二酸及其鹽、順丁烯二酸酯、伊康酸及其鹽、伊康酸酯、亞甲基丙二酸及其鹽、亞甲基丙二酸酯等。

作為(甲基)丙烯醯胺類，可列舉：丙烯醯胺、N-甲基丙烯醯胺、N-乙基丙烯醯胺、N,N-二甲基丙烯醯胺等。作為N-乙烯基醯胺類，可列舉N-乙烯基吡咯啉酮等。作為乙烯醚類，可列舉：甲基乙烯醚、乙基乙烯醚、正丙基乙烯醚、異丙基乙烯醚及正丁基乙烯醚等。

【0019】 作為腈類，可列舉(甲基)丙烯腈等。作為鹵化乙烯類，可列舉氯乙烯及偏二氯乙烯等。作為烯丙基化合物，可列舉乙酸烯丙酯及氯丙烯等。作為乙烯基矽基化合物，可列舉乙烯基三甲氧基矽烷等。

作為含磺酸基之化合物，可列舉：(甲基)丙烯醯胺丙磺酸等(甲基)丙烯醯胺烷磺酸及其鹽、乙烯基磺酸、烯丙基磺酸、甲基烯丙基磺酸等烯烴磺酸或者其鹽等。

作為含胺基之化合物，可列舉：烯丙胺、聚氧乙烯烯丙胺、聚氧丙烯烯丙胺、聚氧乙烯乙烯胺、聚氧丙烯乙烯胺等。

【0020】 又，作為改質PVA，可為藉由接枝聚合等向PVA加成羧基、磺酸

基、胺基、吡咯啉酮基等親水基所得者。

【0021】 改質PVA尤佳為經選自磺酸基、吡咯啉酮環基、胺基及羧基中之至少1種改質基改質者。即，作為具體之較佳之改質PVA，可列舉：磺酸基改質PVA、吡咯啉酮環基改質PVA、胺基改質PVA、羧基改質PVA。再者，該等改質基除該等官能基以外，亦包含該等官能基之鈉、鉀等之鹽。又，就進一步提高耐藥品性之觀點而言，作為改質基，更佳為磺酸基，即，作為改質PVA，更佳為磺酸基改質PVA。

【0022】 如上所述，PVA樹脂較佳為含有磺酸基改質PVA，磺酸基改質PVA之含量以PVA系膜總量基準計，較佳為10質量%以上，更佳為20質量%以上，且較佳為60質量%以下，更佳為55質量%以下。

藉由將磺酸基改質PVA之量如上所述進行調整，容易將在30°C之 $\tan\delta$ 及在140°C之儲存模數設為所需的範圍。

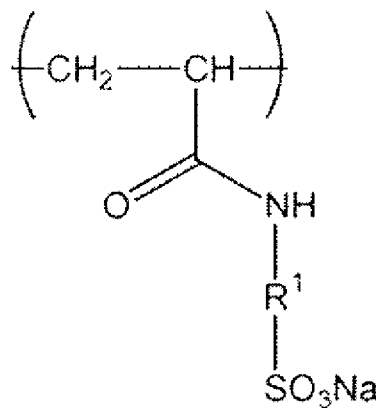
【0023】 磺酸基改質PVA如上所述較佳為與未改質PVA併用。於該情形時，以PVA系膜總量基準計，未改質PVA之含量較佳為15質量%以上，更佳為25質量%以上，且較佳為70質量%以下，更佳為65質量%以下，進而較佳為60質量%以下，進而更佳為55質量%以下，尤佳為50質量%以下。又，以PVA系膜總量基準計，磺酸基改質PVA之含量較佳為10質量%以上，更佳為20質量%以上，且較佳為60質量%以下，更佳為55質量%以下，進而更佳為50質量%以下。又，未改質PVA相對於磺酸基改質PVA之質量比（未改質PVA/磺酸基改質PVA）較佳為0.3~3，更佳為0.5~2.5，進而較佳為0.8~2.3，進而更佳為1~2.2。

【0024】 作為磺酸基改質PVA，只要為藉由改質導入有磺酸基者則並無特別限定，較佳為磺酸基經由連結基與高分子主鏈鍵結而成者。作為上述連結基，可列舉：醯胺基、伸烷基、酯基、醚基等。其中，較佳為醯胺基與伸烷基之組合。為了如此將連結基製成醯胺基與伸烷基之組合，使用上述(甲基)丙烯醯胺烷

磺酸或其鹽作為不飽和單體即可。

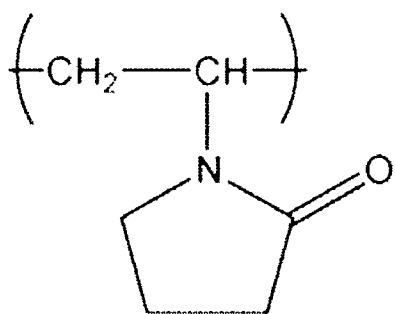
又，上述磺酸基較佳為由磺酸鹽所構成者，尤佳為磺酸鈉基。於上述改質PVA為磺酸鈉改質PVA之情形時，作為磺酸鈉改質PVA，較佳為具有下述式(1)所表示之構成單位。

【0025】

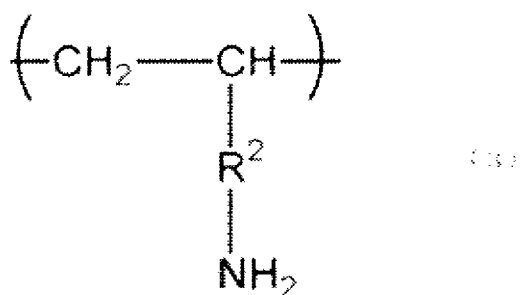


(於式(1)中， R^1 表示碳數1~4之伸烷基)。

【0026】 吡咯啉酮環基改質PVA只要為藉由改質導入有吡咯啉酮環者則並無特別限定，較佳為具有下述式(2)所表示之構成單位。為了獲得具有此種構成單位之吡咯啉酮環基改質PVA，例如使用N-乙基吡咯啉酮作為其他不飽和單體即可。



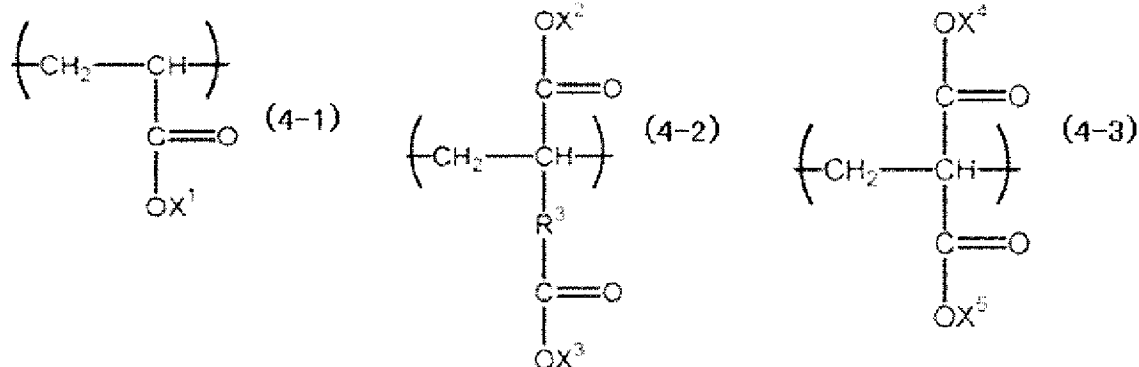
【0027】 又，作為胺基改質PVA，只要為藉由改質導入有胺基者則並無特別限定，較佳為具有下述式(3)所表示之構成單位。



(上述式(3)中， R^2 表示單鍵或碳數1~10之伸烷基)。

【0028】 又，作為羧基改質PVA，只要為藉由改質導入有羧基者則並無特別限定，較佳為具有下述式(4-1)、(4-2)或(4-3)所表示之構成單位。

【0029】



(上述式(4-1)、(4-2)及(4-3)中， X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 及 X^5 分別獨立表示氫原子、金屬原子或甲基；即，本說明書中之羧基亦包含羧基之鹽及甲酯；作為金屬原子，例如可列舉鈉原子等；上述式(4-2)中， R^3 表示碳數1~10之伸烷基)。

【0030】 經選自磺酸基、吡咯啉酮環基、胺基及羧基中之至少1種改質基改質的改質PVA之改質基含量例如為0.1~20莫耳%。

更具體而言，就提高耐藥品性及水溶性之觀點而言，磺酸基改質PVA之磺酸基改質量較佳為0.1~6莫耳%，更佳為1~5莫耳%。

再者，改質量意指改質基之莫耳數相對於改質PVA之構成單位之總莫耳數的比率。

【0031】 PVA樹脂之皂化度較佳為80~99.9莫耳%，更佳為85~95莫耳

%。若將皂化度設為此種範圍，則容易確保PVA系膜所必須之水溶性。PVA樹脂調整為PVA系膜所含有之PVA樹脂整體之皂化度為該等範圍即可。

又，PVA樹脂之皂化度之較佳範圍亦視有無改質、改質基之種類而不同。例如未改質PVA如上所述較佳為80~99.9莫耳%，就進一步提高水溶性之觀點而言，更佳為80~95莫耳%，進而較佳為85~92莫耳%。另一方面，例如磺酸基改質PVA等改質PVA之皂化度如上所述較佳為80~99.9莫耳%，就均衡地提高耐藥品性及水溶性之觀點而言，更佳為85~99莫耳%，進而較佳為90~98莫耳%。PVA樹脂於含有未改質PVA及改質PVA之情形時，較佳為各自之皂化度為該等範圍。

上述皂化度依據JIS K6726測定。皂化度表示利用皂化轉換成乙烯醇單元之單元之中，實際上皂化成乙烯醇單元之單元之比率。

再者，皂化度之調整方法並無特別限定。皂化度能夠藉由皂化條件，即水解條件適當進行調整。

【0032】 PVA樹脂之聚合度並無特別限定，較佳為400以上，更佳為700以上，進而較佳為900以上。又，較佳為2000以下，更佳為1800以下，進而較佳為1500以下。於PVA樹脂含有未改質PVA及改質PVA之情形時，較佳為將至少一者設為上述聚合度之範圍，更佳為將兩者設為上述聚合度之範圍。藉由將聚合度設為上述範圍，容易將PVA系膜之在30°C之 $\tan\delta$ 調整為所需之範圍。

若將上述聚合度設為上述下限值以上及上限值以下，則於將聚乙烯醇系膜製膜時可使PVA水溶液之黏度適度，並且容易使聚乙烯醇系膜之水溶性及成形性變得良好。再者，上述聚合度依據JIS K6726測定。

【0033】 就提高PVA系膜之耐藥品性之觀點而言，未改質PVA之聚合度較佳為1800以下，更佳為1500以下。又，就同樣之觀點而言，改質PVA之聚合度較佳為1800以下，更佳為1500以下，進而較佳為1300以下。再者，未改質PVA之聚合度及改質PVA之聚合度較佳為設為400以上。

於PVA樹脂含有未改質PVA及改質PVA之情形時，就提高耐藥品性之觀點而言，較佳為將各自之聚合度調整為上述範圍。

【0034】 PVA樹脂之4質量%水溶液黏度較佳為10.5 mPa·s以上，更佳為12.0 mPa·s以上。又，該黏度較佳為25 mPa·s以下，更佳為20 mPa·s以下，進而較佳為15 mPa·s以下。PVA樹脂調整為PVA系膜所含有之PVA樹脂整體之4質量%水溶液黏度為該等範圍即可。藉由將PVA樹脂之黏度設為此種範圍，PVA系膜之強度亦容易變得良好。

再者，此種黏度可於20°C依據JIS K 6726測定。

於PVA樹脂含有未改質PVA及改質PVA之情形時，較佳為將至少一者設為上述黏度之範圍，更佳為將兩者設為上述黏度之範圍。

【0035】 又，PVA系膜主要由PVA樹脂所構成。關於PVA樹脂之含量，具體而言，以PVA系膜總量基準計，較佳為70質量%以上，更佳為75質量%以上，進而較佳為80質量%以上。又，PVA樹脂之含量較佳為97質量%以下，更佳為95質量%以下，進而較佳為93質量%以下。若將PVA樹脂之含量設為上述下限以上，則PVA系膜容易具有良好之水溶性。又，若設為上述上限值以下，則能夠適度地將下述塑化劑等添加劑摻合至PVA系膜。

【0036】 (塑化劑)

本發明之PVA系膜較佳為進而含有塑化劑。藉由含有塑化劑，PVA系膜例如玻璃轉移點降低，可提高於低溫之耐久性。又，亦可提高PVA系膜之水溶性。

作為塑化劑，並無特別限制，例如可列舉：甘油、二甘油、二乙二醇、三羥甲基丙烷、三乙二醇、二丙二醇、丙二醇等多元醇類；聚乙二醇、聚丙二醇等聚醚類；雙酚A、雙酚S等酚衍生物；N-甲基吡咯啉酮等醯胺化合物；向甘油、新戊四醇、山梨醇等多元醇加成環氧乙烷所得之化合物或水等。該等可單獨使用，亦可使用2種以上，較佳為使用2種以上。

就將本發明之PVA系膜之在30°C下之 $\tan\delta$ 及在140°C之儲存模數調整為所需的範圍，使成形性優異之觀點及使水溶性良好之觀點而言，上述塑化劑之中，較佳為多元醇類，更佳為使用選自由甘油、二甘油及三羥甲基丙烷所組成之群中之至少1種以上之塑化劑。其中，就使本發明之PVA系膜之成形性極其優異之觀點而言，尤佳為使用二甘油作為塑化劑。

【0037】 塑化劑之分子量較佳為90以上，更佳為92以上，較佳為1200以下，更佳為1000以下。

【0038】 塑化劑之含量以聚乙烯醇系膜總量基準計，較佳為5~25質量%。藉由將塑化劑之含量設為5質量%以上，容易獲得塑化劑之摻合效果。又，藉由設為25質量%以下，塑化劑之滲出較小，耐黏連性變得良好。塑化劑之含量更佳為7質量%以上，進而較佳為10質量%以上。又，更佳為22質量%以下，進而較佳為17質量%以下。

【0039】 (其他添加劑)

本發明之PVA系膜進而可視需要而適當含有無機粒子、著色劑、香料、消泡劑、剝離劑、紫外線吸收劑等PVA系膜中通常使用之添加劑。

【0040】 本發明之PVA系膜之厚度並無特別限定，例如為5~150 μm 。若將厚度設為上述下限以上，則能夠提高膜之強度。又，若設為上述上限以下，則作為包裝用膜之封裝性或熱密封性良好，生產性提高。就該等觀點而言，PVA系膜之厚度較佳為20 μm ，更佳為30 μm 以上。又，較佳為100 μm 以下，更佳為90 μm 以下。

【0041】 本發明之PVA系膜用以包裝各種物質，例如良好地用於用以內包農藥、工業藥品、染料、洗劑、肥料、化妝品、生理用品、醫藥品等各種藥劑之PVA系膜。

【0042】 [聚乙烯醇系膜之製造方法]

作為本發明之PVA系膜之製造方法，並無特別限制，例如可列舉：藉由水將PVA及視需要添加之塑化劑等添加劑稀釋，將所得之PVA水溶液流延至支持構件，加以乾燥而製膜之方法等。又，PVA水溶液亦可適當通過過濾器後流延。

將PVA水溶液流延至支持構件之方法可列舉：流延法、輥塗法、模唇塗佈法、旋轉塗佈法、網版塗佈法、噴注塗佈法、浸漬法、噴霧法等。

【0043】 PVA水溶液藉由水稀釋成除水以外之成分以水溶液總量基準計較佳為35質量%以下、更佳為25質量%以下、進而較佳為20質量%以下之濃度。又，藉由水稀釋成除水以外之成分較佳為8質量%以上、更佳為10質量%以上、進而較佳為12質量%以上之濃度即可。

若將濃度設為上述範圍內，則PVA水溶液之黏度變得適度，PVA水溶液之流延變得容易。又，藉由將濃度設為下限值以上，乾燥時間變短，容易獲得良好品質之PVA系膜。

【0044】 上述支持構件只要為於PVA水溶液之流延時可將PVA水溶液維持於表面上，且支持獲得之PVA膜者即可。作為上述支持構件之材料，例如可列舉聚烯烴、聚酯及丙烯酸系樹脂等，但亦可使用由該等以外之材料所構成之支持構件。又，支持構件可為片狀或者膜狀，亦可為其他形狀。

流延上述PVA水溶液後之乾燥可藉由任何方法進行，例如可列舉：自然乾燥之方法、以PVA樹脂之玻璃轉移溫度以下之溫度進行加熱乾燥之方法等。

再者，關於藉由將PVA水溶液流延至支持構件之方法所得之PVA系膜，與對支持構件流延PVA水溶液之方向（流延方向：MD）垂直之方向（TD）成為膜的寬度方向。

【0045】 作為本發明之PVA系膜之其他製造方法，可列舉將含有PVA樹脂、視需要摻合之塑化劑等添加劑及水之PVA組成物熔融而成形之方法。

作為熔融成形之方法，可使用擠出成形、吹脹成形、吹塑成形等公知成形

法。其中，較佳為擠出成形。

於擠出成形之情形時，可藉由利用擠出機使PVA組成物熔融後，利用模具擠出成薄膜狀，從而獲得薄膜狀之PVA系膜。

【0046】 （聚乙烯醇系膜之使用方法）

本發明之PVA系膜可用作用以包裝各種藥劑之藥劑包裝用膜。作為藥劑，並無特別限定，例如可列舉：農藥、工業藥品、染料、洗劑、肥料、化妝品、生理用品、醫藥品等。該等之中較佳為洗劑。洗劑較佳為液體，尤佳為用以包裝液體洗劑。再者，液體洗劑意指於常溫（25℃）及常壓（1大氣壓）為液體之洗劑。

又，可使用藥劑包裝用膜而提供包裝體。作為包裝體，具體而言具備藥劑包裝用膜及藥劑包裝用膜中內包之藥劑。藥劑適當自上述列舉者選擇，較佳為液體洗劑。

於使用藥劑包裝用膜製作包裝體時，為了內包藥劑，較佳為將藥劑包裝用膜加工成袋狀。於將藥劑包裝用膜加工成袋狀而內包藥劑時，例如較佳為應用以下方法。

首先，使藥劑包裝用膜之一部分成形為凹狀。於成形為凹狀時，可應用公知之成形方法，較佳為應用真空成形。繼而，向一部分成形為凹狀之藥劑包裝用膜之凹部投入藥劑後，以蓋住該凹部之方式自上部重疊其他藥劑包裝用膜，使周圍接著即可。接著之手段並無特別限定，可利用熱密封、接著劑等，亦可藉由塗佈水進行接著。或者，亦可將一片藥劑包裝用膜摺疊，使周圍接著而製成袋。

【0047】 於本發明之另一實施態樣中，亦提供一種包含以下之成膜步驟、成形步驟、藥劑投入步驟、接著步驟之藥劑包裝體之製造方法。

上述成膜步驟係使聚乙烯醇系膜成膜之步驟。

上述成形步驟係藉由真空成形使聚乙烯醇系膜之一部分成形為凹狀之步驟。

上述藥劑投入步驟係向成形為凹狀之聚乙烯醇系膜之凹部投入藥劑之步驟。

上述接著步驟係於聚乙烯醇系膜之一部分上成形之凹狀部分的上部重疊該同一聚乙烯醇系膜之其他部分或其他聚乙烯醇系膜並進行接著之步驟。

如此，獲得具備聚乙烯醇系膜及內包於該聚乙烯醇系膜之藥劑之藥劑包裝體。

【0048】 於上述成膜步驟中，可無限制地使用上述聚乙烯醇系膜之製造方法中說明之方法，例如可應用流延至支持構件加以乾燥而製膜之方法等塗敷成形、擠出成形、吹脹成形、吹塑成形等。於擠出成形之情形時，可藉由利用擠出機使PVA組成物熔融後，利用模具擠出成薄膜狀，從而獲得薄膜狀之PVA膜。

上述成形步驟中形成之凹部之深度例如為1~50 (mm)，較佳為3~30 (mm)，更佳為6~20 (mm)。若凹部之深度為上述範圍內，則容易發揮上述聚乙烯醇系膜之高真空成形性。

上述藥劑投入步驟中投入之藥劑之種類並無特別限制，可使用上述例示之種類，藥劑之形狀亦並無特別限定，可為液狀，可為粉體，亦可為錠劑。

【0049】 於上述接著步驟中，於聚乙烯醇系膜之一部分上形成之凹狀部分的上部重疊該同一聚乙烯醇系膜之其他部分或其他聚乙烯醇系膜並進行接著。藉此，於凹狀部分密封藥劑。此處，「同一聚乙烯醇系膜之其他部分」意指形成有凹狀部分之聚乙烯醇系膜之除凹狀部分以外的部分，例如，只要摺疊除凹狀部分以外的部分進行接著即可。又，「其他聚乙烯醇系膜」意指除形成凹狀部分之聚乙烯醇系膜以外的聚乙烯醇系膜，只要將另外準備之聚乙烯醇系膜重疊於凹狀部分的上部進行接著即可。

較佳為對凹狀部分之周圍進行接著。又，接著手段並無特別限定，可利用熱密封、接著劑等，亦可藉由塗佈水進行接著。

實施例

【0050】 藉由實施例對本發明進一步詳細地進行說明，但本發明絲毫不受該等例之限定。

【0051】 各物性之測定方法及評價方法如下所述。

[動態黏彈性測定]

使用動態黏彈性測定裝置（ITK股份有限公司所製造之「DVA-200」），於測定頻率1 Hz以升溫速度3°C/分鐘使膜升溫至20~200°C，並同時連續測定儲存模數、損耗模數。測定於拉伸模式下進行。藉此，測定於相對濕度50%RH之空氣環境下之膜的寬度方向之在30°C之 $\tan\delta$ 、於乾燥環境下之膜的寬度方向之在140°C之儲存模數。

[真空成形性之評價]

使用EME engel公司所製造之Lab scale pouching unit按照下述順序將獲得之PVA系膜製作成包裝體。

於上述裝置之模具（縱40 mm、橫35 mm、高13 mm）上固定PVA系膜（底膜），於裝置之上部亦固定PVA系膜（頂膜）。藉由產生100°C之熱風之乾燥機將底膜加熱10秒，將底膜真空成形為與模具一致之凹狀。

其後，將向液體洗劑（Unilever公司製造，商品名「Persil Non-Bio」，水分量9質量%）90 g加入5.2 g之水所得之混合液體洗劑（水分量14質量%）15 ml投入至成形之PVA系膜。對頂膜塗佈1.5 g之水，將頂膜與底膜進行壓接。於30秒壓接後，解除真空，獲得包裝體。藉由下述基準對真空成形性進行評價。

（評價）

1.具有與設計一致之形狀。

2. 稍微偏離設計之形狀，但大致為設計之形狀。
3. 偏離設計之形狀。
4. 大幅偏離設計之形狀。

【0052】 [耐藥品試驗後之水溶性]

將獲得之PVA系膜暴露於23°C、50%RH之環境下24小時後，將PVA系膜切割成4 cm (TD方向) × 5 cm (MD方向)。繼而，於50 ml用螺旋管瓶中添加經切割之膜以及向液體洗劑 (Unilever公司製造，商品名「Persil Non-Bio」，水分量9質量%) 90 g添加5.2 g之水所得之混合液體洗劑 (水分量14質量%) 35 ml，於55°C浸漬放置7天。

其後，取出膜，藉由Kim Towel擦拭紙擦拭附著於表面之混合液體洗劑，切割成3 cm×3 cm之尺寸作為耐藥品性評價用膜進行稱量後，固定於夾具。繼而，向500 ml燒杯加入500 ml之水，藉由磁力攪拌器以旋渦之下方到達400 ml之標記之方式加以攪拌，並將水溫保持為23°C，同時測定自夾具無法視認膜之殘渣之時間作為溶解時間。

(評價)

1. 溶解時間為100秒以下
2. 溶解時間超過100秒且為500秒以下
3. 溶解時間超過500秒

【0053】 於各實施例、比較例中使用之成分如下所述。

PVA (1): 磺酸基改質PVA，聚合度1200，皂化度95.4莫耳%，磺酸基改質量4莫耳%，4質量%水溶液黏度 (20°C) 12.1 mPa·s

PVA (2): 磺酸基改質PVA，聚合度1700，皂化度96.1莫耳%，磺酸基改質量4莫耳%，4質量%水溶液黏度 (20°C) 22.5 mPa·s

PVA (3): 未改質PVA，聚合度1300，皂化度88.0%，4質量%水溶液黏度 (20

°C) 14 mPa · s

PVA (4): 未改質PVA, 聚合度2000, 皂化度88.0%, 4質量%水溶液黏度(20

°C) 32 mPa · s

GL: 甘油, 試劑, 和光純藥股份有限公司製造, 分子量92

TMP: 三羥甲基丙烷: 試劑, 和光純藥股份有限公司製造, 分子量134

DGL: 二甘油: 試劑, 和光純藥股份有限公司製造, 分子量166

【0054】 (實施例1)

如表1所示, 以按PVA系膜總量基準計, PVA (1) 成為27質量%, PVA (3) 成為57.5質量%, GL成為13質量%, TMP成為2.5質量%之方式藉由水使該等溶解並分散, 製備成濃度15質量%之PVA水溶液。

使獲得之PVA水溶液通過網眼20 μm之過濾器後, 藉由模唇塗佈法塗佈於支持構件即聚對苯二甲酸乙二酯 (PET) 膜 (厚度50 μm) 上。其後, 於70°C乾燥10分鐘, 繼而, 於110°C乾燥10分鐘, 於支持構件上製膜PVA系膜 (厚度50 μm)。將由支持構件及PVA系膜所構成之積層體捲取至內徑3英吋之紙芯。各種評價係於剝離支持構件後進行。將結果示於表1。

【0055】 (實施例2~8、比較例1~5)

將PVA水溶液之組成如表1所示進行變更, 除此之外, 與實施例1同樣地實施。將結果示於表1。

【0056】 [表I]

	摻合 (質量%)										PVA樹脂		塑化劑			PVA樹脂 (整體)			黏彈性		真空成形性		耐藥品性試驗後	
	PVA樹脂				其他成分																			
	PVA (1) 改質	PVA (2) 改質	PVA (3) 未改質	PVA (4) 未改質	GL	DGL	TMP	4質量%水 溶液黏度 (mPa·s)	皂化度 (莫耳%)	tanδ 30°C	儲存模數 140°C (Pa)	真空成形性	溶解時間 (秒)	判定										
實施例1	27.0		57.5		13.0		2.5	13.4	90.4	0.09	17.3×10 ⁶	1	310	2										
實施例2	42.3		42.3		13.0		2.5	13.1	91.7	0.16	12.9×10 ⁶	2	260	2										
實施例3	51.0		34.0		15.0			12.9	92.4	0.17	11.8×10 ⁶	2	230	2										
實施例4	54.9		29.6		13.0		2.5	12.8	92.8	0.19	11.3×10 ⁶	2	210	2										
實施例5		27.0	57.5		13.0		2.5	16.7	90.6	0.11	19.5×10 ⁶	1	330	2										
實施例6	26.2		55.8		4.0	14.0		13.4	90.4	0.18	16.4×10 ⁶	1	340	2										
實施例7	41.0		41.0		9.0	9.0		13.1	91.7	0.17	14.7×10 ⁶	1	290	2										
實施例8	26.2		55.8		4.0		14.0	13.4	90.4	0.17	13.0×10 ⁶	2	320	2										
比較例1	88.0				12.0			12.1	95.4	0.36	8.3×10 ⁶	4	350	2										
比較例2	71.8		12.7		13.0		2.5	12.4	94.3	0.33	11.1×10 ⁶	4	120	2										
比較例3		27.0		57.5	13.0		2.5	29.0	90.6	0.21	16.6×10 ⁶	3	未破裂	3										
比較例4		71.8	12.7		13.0		2.5	21.2	94.9	0.24	14.0×10 ⁶	4	160	2										
比較例5	23.7		50.3		26.0			13.4	90.4	0.14	10.5×10 ⁶	3	300	2										

【0057】 根據各實施例之結果，在30°C之 $\tan\delta$ 及在140°C之儲存模數處於特定範圍的各實施例之PVA系膜之真空成形性良好。另一方面，在30°C之 $\tan\delta$ 及在140°C之儲存模數至少一者不在特定範圍的各比較例之PVA系膜之真空成形性不佳。

【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種聚乙烯醇系膜，其含有聚乙烯醇樹脂，且上述聚乙烯醇樹脂含有磺酸基改質聚乙烯醇，上述磺酸基改質聚乙烯醇之含量以聚乙烯醇系膜總量基準計為60質量%以下，

該聚乙烯醇系膜於相對濕度50%RH之空氣環境下之膜的寬度方向之在30°C之 $\tan\delta$ 為0.20以下，於乾燥環境下之膜的寬度方向之在140°C之儲存模數為 $11.2\times 10^6\sim 20\times 10^6$ Pa。

【第2項】如請求項1所述之聚乙烯醇系膜，其中，上述聚乙烯醇樹脂之4質量%水溶液黏度為10.5~25 mPa·s。

【第3項】如請求項1或2所述之聚乙烯醇系膜，其中，上述聚乙烯醇樹脂之皂化度為85~95莫耳%。

【第4項】如請求項1或2所述之聚乙烯醇系膜，其進而含有塑化劑。

【第5項】如請求項4所述之聚乙烯醇系膜，其中，上述塑化劑之含量為5~25質量%。

【第6項】如請求項1或2所述之聚乙烯醇系膜，其中，上述聚乙烯醇樹脂含有改質聚乙烯醇及未改質聚乙烯醇。

【第7項】如請求項1或2所述之聚乙烯醇系膜，其中，上述磺酸基改質聚乙烯醇之改質基含量為0.1~6莫耳%。

【第8項】如請求項1或2所述之聚乙烯醇系膜，其中，上述磺酸基改質聚乙烯醇之皂化度為80~99.9莫耳%。

【第9項】一種藥劑包裝體，其具備請求項1至8中任一項所述之聚乙烯醇系膜及內包於該聚乙烯醇系膜之藥劑。

【第10項】一種藥劑包裝體之製造方法，其包含：

成膜步驟，其使請求項1至8中任一項所述之聚乙烯醇系膜成膜；
成形步驟，其藉由真空成形使上述聚乙烯醇系膜之一部分成形為凹狀；
藥劑投入步驟，其向成形為凹狀之聚乙烯醇系膜之凹部投入藥劑；以及
接著步驟，其於上述聚乙烯醇系膜之一部分上形成之凹狀部分的上部重疊
該同一聚乙烯醇系膜之其他部分或其他聚乙烯醇系膜並進行接著。