

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 97126918

Aol N 25/34 (2006.01)

※ 申請日期： 97.7.16

※IPC 分類： C08L 29/04 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C08k 5/05 (2006.01)

農藥包裝用水溶性膜

WATER-SOLUBLE FILM FOR AGRICULTURAL CHEMICAL
PACKAGING

二、申請人：(共 2 人)

申請人 1.

姓名或名稱：(中文/英文)

日本合成化學工業股份有限公司

THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.

代表人：(中文/英文) 小笠原 憲一 / OGASAWARA, KENICHI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國大阪府大阪市北區大淀中 1 丁目 1 番 88 號

1-88, Oyodonaka 1-chome, Kita-ku, Osaka-shi, Osaka 531-0076

Japan

國 籍：(中文/英文) 日本 / JAPAN

申請人 2.

姓名或名稱：(中文/英文)

組合化學工業股份有限公司

KUMIAI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.

代表人：(中文/英文) 望月 信彥 / MOCHIZUKI, NOBUHIKO

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都台東區池之端 1 丁目 4 番 26 號

4-26, Ikenohata 1-chome, Taito-ku, Tokyo 110-8782 Japan

200922467

國 籍：(中文/英文) 日本 / JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

1. 姓 名：(中文/英文) 水谷 知由 / MIZUTANI, TOMOYOSHI

國 籍：(中文/英文) 日本 JP

2. 姓 名：(中文/英文) 後藤 稔 / GOTO, MINORU

國 籍：(中文/英文) 日本 JP

3. 姓 名：(中文/英文) 門馬 堅 / MONMA, KEN

國 籍：(中文/英文) 日本 JP

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 受理國家(地區)：日本 JP

申請日期：2007 年 8 月 27 日

申請案號：特願 2007-220137

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種農藥包裝用水溶性膜，封入除草劑等農藥且於散布在水田等水面時，膜迅速溶解而能使封入的農藥擴散。

【先前技術】

自以往，使用在水田等之農藥，係使用了粒狀、粉狀、液狀等具備各種形狀、狀態的藥劑。其中，從對於農藥散布者及周圍環境具優異安全性、及能在水田內中均勻散布之觀點，以粒狀形狀之農藥為有效而常使用。

上述粒狀農藥之使用態樣，例如除了以原本狀態散布在水田之方法，近年來從農藥搬運、對於水田容易散布之觀點，目前採用在由水溶性膜構成之袋狀物中封入粒狀農藥並散布在水田，並於水面使袋狀物溶解將封入的農藥擴散到水田之方法(例如參照專利文獻1)。

[專利文獻1]日本特開平4-226901號公報

【發明內容】

(發明欲解決之問題)

然而，以往，由於上述裝有粒狀農藥之袋狀物的水溶性不夠，因此，例如與水面接觸之袋狀物僅有底面溶解，頂面為內含有空氣之狀態，形成隆起部，成為圓頂狀，其結果，該部份未完全溶解，圓頂狀部分內殘存的農藥成為塊狀而有難擴散的問題。

本發明有鑑於以上情事而生，目的為提供水溶性優異之農藥包裝用水溶性膜。

(解決問題之方式)

又，本案發明人等，為了達成較以往水溶性進一步提升，以改良用於封入農藥之袋形成材料的水溶性膜為目的進行一連串研究，並且非著眼於水溶性膜之主原料聚乙烯醇系樹脂本身，而著

眼於由於添加劑之配合而提升水溶性，對於各種化合物加以探討，結果發現藉由配合烱二醇系界面活性劑，水溶性提升，較以往的水溶解時間縮短，並且使用此化合物形成袋狀時，在水面含空氣所形成之圓頂狀部會迅速溶於水，且圓頂狀部分消失，乃完成本發明。

亦即，本發明要旨係關於一種農藥包裝用水溶性膜，由以聚乙烯醇系樹脂(A)及烱二醇系界面活性劑(B)作為必要成分之樹脂組成物構成。

(發明之效果)

如上，本發明之農藥包裝用水溶性膜，係使用以聚乙烯醇系樹脂(A)與烱二醇系界面活性劑(B)作為必要成分之樹脂組成物而形成者。因此，上述水溶性膜，能維持作為膜之保形性且水溶性優異，使用此膜形成袋狀並將農藥封入包裝成的袋狀物，當散布於在水田等時，破袋強度提升，並且在水面形成之圓頂部分亦迅速溶解。因此，封入的農藥不會變成塊狀，能達成擴散於水田且農藥散布效果提升。

並且，上述烱二醇系界面活性劑(B)，相對於聚乙烯醇系樹脂(A)100重量份，若為0.1~10重量份之比例，則能抑制膜表面之烱二醇系界面活性劑滲出現象，且製作為包裝袋時，在水面之含空氣隆起部(空氣圓頂形狀)之消失效果更加優異。

又，若上述聚乙烯醇系樹脂(A)之4重量%水溶液黏度，於20°C為10~70mPa·s且聚乙烯醇系樹脂(A)之平均皂化度為70~98莫耳%，則能得到作為農藥包裝袋之良好強度及製膜性，且水溶性膜本身水溶性更加良好。

再者，若農藥包裝用水溶性膜之厚度為10~100 μ m，則膜之機械強度優異，同時於冷水之溶解性提升，且可得良好的製膜效率。

如上，使用以聚乙烯醇系樹脂(A)與烱二醇系界面活性劑(B)作為必要成分之樹脂組成物形成的水溶性膜，能維持作為膜之保

形性，且對水之溶解性非常優異。

【實施方式】

(實施發明之最佳形態)

本發明之農藥包裝用水溶性膜，係用以形成將各種農藥製劑封入並包裝之袋狀物用的水溶性膜。

成為上述封入包裝對象之各種農藥製劑，不特別限定，例如投入水田等，並藉由本身崩壞而能擴散到水中之含除草劑、殺菌劑、殺蟲劑、植物成長調整劑等農藥活性成分的製劑。

上述除草劑，例如：2, 4, 6-三氯苯基-4'-硝基苯醚(CNP)、2-甲基-4-氯苯氧基硫乙酸-S-乙酯(phenothiol)、 α -(2-萘氧基)丙醯胺苯(naproanilide)、5-(2, 4-二氯苯氧基)-2-硝基安息香酸甲酯(bifenox)、S-(4-氯苄基)N,N-二乙基硫胺甲酸酯(benthiocarb)、S-苄基=1, 2-二甲基丙基(乙基)硫胺甲酸酯(esprocarb)、S-乙基六氫-1H-吡庚因-1-硫代甲酸酯(molinate)、S-1-甲基-1-苄基乙基=哌啶-1-硫代甲酸酯(dimepiperate)、鄰-3-第三丁基苄基=6-甲氧基-2-吡啶基(甲基)硫胺甲酸酯(pyributicarb)、2-氯-2', 6'-二乙基-N-(丁氧基甲基)乙醯苯胺(butachlor)、2-氯-2', 6'-二乙基-N-(2-丙氧基乙基)乙醯苯胺(pretilachlor)、(RS)-2-溴-N-(α, α -二甲基苄基)-3, 3-二甲基丁基醯胺(bromobutide)、2-苯并噻唑-2-基氧-N-甲基乙醯苯胺(mefenacet)、1-(α, α -二甲基苄基)-3-(對甲苄基)尿素(dymron)、甲基= α -(4, 6-二甲氧基嘧啶-2-基)胺甲醯基胺磺醯基)-鄰-甲基苯甲酸酯(bensulfuron-methyl)、1-(2-氯咪唑[1, 2-a]吡啶-3-基)磺醯基)-3-(4, 6-二甲氧基嘧啶-2-基)尿素(imazosulfuron)、乙基=5-(4, 6-二甲氧基嘧啶-2-基)胺甲醯基胺磺醯基)-1-甲基吡啶-4-羧酸酯(pyrazosulfuron ethyl)、2-甲硫基-4, 6-雙(乙基胺基)-S-三吡(simetryn)、2-甲硫基-4, 6-雙(異丙基

胺基)-S-三吡(prometryn)、2-甲基硫基-4-乙基胺基-6-(1,2-二甲基丙基胺基)-S-三吡(dimethametryn)、2,4-二氯苯基-3'-甲氧基-4'-硝基苯基醚(chlormetoxinyl)、5-第三丁基-3-(2,4-二氯-5-異丙氧基苯基)-1,3,4-嘮二唑啉-2-酮(oxadiazon)、4-(2,4-二氯苯甲醯基)-1,3-二甲基-5-吡唑基=對甲苯磺酸酯(pyrazolate)、2-[4-(2,4-二氯苯甲醯基)-1,3-二甲基吡唑-5-基氧]苯乙酮(pyrazoxyfen)、(RS)-2-(2,4-二氯-間甲苯基氧)丙醯胺苯(clomeprop)、2-[4-[2,4-二氯-間甲苯甲醯]-1,3-二甲基吡唑-5-基氧]-4'-甲基苯乙酮(benzofenap)、S,S'-二甲基=2-二氯甲基-4-異丁基-6-三氟甲基吡啶-3,5-二硫代甲酸酯(dithiopyr)、2-氯-N-(3-甲氧基-2-噻吩基)-2,6'-二甲基乙醯苯胺(thenylchlor)、正丁基-(R)-2-[4-(2-氟-4-氟基苯氧基)苯氧基]丙酸酯(cyhalofop-butyl)、3-[1-(3,5-二氯苯基)-1-甲基乙基]-2,3-二氫-6-甲基-5-苯基-4H-1,3-嘮吡-4-酮(oxaziclomefone)、3-(4-氯-5-環戊氧基-2-氟苯基)-5-異丙叉-1,3-嘮唑啉-2,4-二酮(pentoxazone)、1-(二乙基胺甲醯基)-3-(2,4,6-三甲基苯基磺醯基)-1,2,4-三唑(cafenstrole)、N-[(4,6-二甲氧基嘧啶-2-基)胺基羰基]-1-甲基-4-(2-甲基-2H-四唑-5-基)-1H-吡唑-5-磺醯胺(azimsulfon)、甲基=2-[(4,6-二甲氧基嘧啶-2-基)氧]-6-[(E)-1-(甲氧基亞胺基)乙基]苯甲酸酯(pyriminobac-methyl)、2,3-二氫-3,3-二甲基苯并呋喃-5-基=乙磺酸酯(benfuresate)、(RS)-2'-[(4,6-二甲氧基嘧啶-2-基)(羥基)甲基]-1,1-二氟-6'-(甲氧基甲基)甲磺醯苯胺(pyrimisulfan)、3-(2-氯-4-甲磺醯基苯甲醯基)-2-苯基硫雙環[3.2.1]辛-2-烯-4-酮(benzobicyclon)等。此等可以單獨使用或併用2種以上。

上述殺菌劑，例如：0,0-二異丙基-S-苄基硫磷酸酯

(IBP)、0-乙基-S,S'-二苯基二硫磷酸酯(EDDP)、3'-異丙氧基-2-甲基苯醯替苯胺(mepronil)、 α, α, α -三氟-3'-異丙氧基-鄰-甲苯醯胺(flutolanil)、3,4,5,6-四氯-N-(2,3-二氯苯基)鄰苯二甲醯胺酸(tecloftalam)、1-(4-氯苄基)-1-環戊基-3-苯基尿素(pencycuron)、6-(3,5-二氯-4-甲基苯基)-3(2H)-嗒吡酮(diclomezine)、甲基=N-(2-甲氧基乙醯基)-N-(2,6-二甲苯基)-DL-丙胺酸酯(metalaxyl)、(E)-4-氯- α, α, α -三氟-N-(1-咪唑-1-基-2-丙氧基乙叉)-鄰-甲苯胺(triflumizole)、嘉賜黴素(kasugamycin)、井岡黴素(validamycin)、3-烯丙氧基-1,2-苯并異噻唑-1,1-二氧化物(probenazole)、二異丙基-1,3-二噻茂烷-2-基叉-丙二酸酯(isoprothiolane)、5-甲基-1,2,4-三唑并[3,4-b]苯并噻唑(tricyclazole)、1,2,5,6-四氫-4H-吡咯并[3,2,1-ij]喹啉-4-酮(pyroquilon)、5-乙基-5,8-二氫-8-側氧基[1,3]二側氧[4,5-g]喹啉-7-羧酸(oxolinic acid)、(Z)-2'-甲基苯乙酮=4,6-二甲基嘧啶-2-基脞(ferimzone)、3-(3,5-二氯苯基)-N-異丙基-2,4-二側氧基咪唑啉-1-甲醯胺(iprodione)、(E)-2-甲氧基亞胺基-N-甲基-2-(2-苯氧基苄基)乙醯胺(metominostrobin)等。此等可以單獨使用或併用 2 種以上。

上述殺蟲劑，例如：0,0-二甲基-0-(3-甲基-4-硝基苯基)硫磷酸酯(MEP)、0,0-二甲基-0-[3-甲基-4-(甲硫基)苯基硫磷酸酯(MPP)、二甲基二硫磷醯基苯基乙酸乙酯(PAP)、(2-異丙基-4-甲基嘧啶基-6-基)-二乙基硫磷酸酯(diazinon)、1-萘基-N-甲基胺甲酸酯(NAC)、0,0-二乙基-0-(3-側氧基-2-苯基-2H-嗒吡-6-基)硫代磷酸酯(pyridafenthion)、0,0-二甲基-0-3,5,6-三氯-2-吡啶基硫代磷酸酯(chlorpyrifos-methyl)、0,0-二甲基-S-二乙氧羰基乙基二硫磷酸酯(malathon)、0,0-二甲基-S-(N-甲基胺

甲醯基甲基)二硫磷酸酯(dimethoate)、0,0-二丙基-0-4-甲硫基苯基磷酸酯(propaphos)、0,S-二甲基-N-乙醯基硫代磷醯胺(acephate)、0-乙基-0-(4-硝基苯基)硫羰基苯磷醯胺(EPN)、2-第2丁基苯基-N-甲基胺甲酸酯(BPMC)、2,3-二氫-2,2-二甲基-7-苯并[b]呋喃基=N-二丁基胺基硫-N-甲基胺甲酸酯(carbosulfan)、乙基=N-[2,3-二氫-2,2-二甲基苯并呋喃-7-基氧羰基(甲基)胺基硫]-N-異丙基-β丙胺酸酯(benfuracarb)、(RS)-α-氰基-3-苯氧基苄基=(RS)-2,2-二氫-1-(4-乙氧基苯基)環丙烷羧酸酯(cycloprothrin)、2-(4-乙氧基苯基)-2-甲基丙基=3-苯氧基苄基=醚(etofenprox)、1,3-雙(胺甲醯基硫)-2-(N,N-二甲基胺基)丙烷鹽酸鹽(cartap)、5-二甲基胺基-1,2,3-三噻吡草酸鹽(thiocyclam)、S,S'-2-二甲基胺基三亞甲基=二(苯硫磺酸酯)(bensultap)、2-第3丁基亞胺基-3-異丙基-5-苯基-1,3,5,6-四氫-2H-1,3,5-噻二吡-4-酮(buprofezin)、spinosynA與spinosynB之混合物(spinosad)等。此等可以單獨使用或併用2種以上。

上述植物成長調節劑，例如：4'-氯-2'-(α-羥基苄基)異菸鹼醯苯胺(inabenfide)、(2RS,3RS)-1-(4-氯苯基)-4,4-二甲基-2-(1H-1,2,4-三唑-1-基)戊-3-醇(paclobutrazol)、(E)-(S)-1-(4-氯苯基)-4,4-二甲基-2-(1H-1,2,4-三唑-1-基)戊-1-烯-3-醇(uniconazole P)等。此等可以單獨使用或併用2種以上。

並且，前述農藥製劑，藉由同時含上述農藥活性成分及界面活性劑，能在水面使農藥製劑崩壞，並擴散到水中。

上述界面活性劑，可使用一般使用在農藥製劑中者，具體而言，聚乙二醇高級脂肪酸酯、聚氧化乙烯烷基醚、聚氧化乙烯烷基芳基醚、聚氧化乙烯芳基苯醚、山梨糖醇酐單烷基化物、炔醇(acetylene alcohol)及炔二醇及該等之氧化烯烴加成物等非離子

性界面活性劑、烷基芳基磺酸鹽、二烷基磺酸鹽、木質磺酸鹽、萘磺酸鹽及其縮合物、烷基硫酸酯鹽、烷基磷酸酯鹽、烷基芳基硫酸酯鹽、烷基芳基磷酸酯鹽、聚氧化乙烯烷基醚硫酸酯鹽、聚氧化乙烯烷基芳基醚硫酸酯鹽、聚氧化乙烯芳基苯基醚硫酸酯鹽、聚羧酸型高分子活性劑等陰離子性界面活性劑等，再者矽酮系界面活性劑、氟系界面活性劑。此等可以單獨使用或併用 2 種以上。又，液體界面活性劑，可以使吸附在白碳、矽藻土、尿素等固體單體使用。

再者，前述農藥製劑為漂浮在水面後、崩壞並擴散者，因此可採用為了使農藥製劑漂浮在水面之賦予漂浮性的各種方法。

上述賦予水面漂浮性之方法，舉一例有，使農藥製劑中含有：由真珠岩或黑曜石構成之波來鐵(pearlite)、白砂構成之發泡白砂、鋁矽酸鹽系鍛燒成之千枚岩(phyllite)、矽酸鈉或使硼砂發泡之微氣圈(microballoon)、輕石、粒狀矽藻土、粒狀活性碳、木粉、軟木(cork)粉、洋麻片、苯酚樹脂所構成之苯酚微氣圈、環氧樹脂構成之生態球(ecosphere)、聚胺酯構成之聚胺酯泡沫、聚丙烯腈構成之微球體、煤碳火力發電時之灰產出之飛灰、飛灰氣圈等獨立或具多數氣室之物質的方法。

又，其他方法例如：使含有硬脂酸及其鹽及疏水性白碳等撥水性物質之方法等。其中較佳為含上述獨立或多數氣室之物質之方法。

上述農藥製劑之形狀・狀態，只要是能封入袋狀物即不特別限定，其中以粒狀者為妥。上述粒狀農藥製劑之形狀，例球狀、圓柱狀等，具體而言，其平均粒徑以 0.8mm 以上較佳，更佳為 1.2~10mm，尤佳為 3~8mm。並且，上述平均粒徑，例如指短徑平均值，其測定係從母群土抽出任意數量，並使用游標尺測定粒狀物短徑並計算出之值。

其次，前述水溶性膜，係藉由使以聚乙烯醇(PVOH)系樹脂(A)作為主原料，並於其中含烴二醇系界面活性劑(B)而成之樹脂組成

物形成膜狀而得。

又，PVOH 系意指 PVOH 本身，或例如藉各種改質物質而改質者。又，上述主原料係在形成水溶性膜之材料(樹脂組成物)中，賦予水溶性膜之物性等者，具體而言，係指佔水溶性膜形成材料全體之 60 重量%以上者。

上述 PVOH 系樹脂(A)，不特別限定，能以公知方法製造。亦即，可藉將乙烯基酯系化合物聚合得到之乙烯基酯系壘合體予以皂化來製造。

上述乙烯基酯系化合物，例如：甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、三氟乙酸乙烯基、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、新癸酸乙烯酯(versatic vinyl)、棕櫚酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯等單獨或併用 2 種以上，實用上以乙酸乙烯酯為妥。

又，PVOH 系樹脂(A)可以為和能與上述乙烯基酯系化合物共聚合之單體共聚合者，在不妨礙本發明效果之範圍，能在例如較佳為 10 莫耳%以下、更佳為 7 莫耳%以下之範圍，與其他單體共聚合。

上述使共聚合之其他單體，例如：乙烯、丙烯、異丁烯、 α -辛烯、 α -十二烯、 α -十八烯等烯烴類、丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、馬來酸、馬來酸酐、衣康酸等不飽和酸類或其鹽或單或二烷基酯等、丙烯腈、甲基丙烯腈等腈類、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺等醯胺類、乙烯磺酸、烯丙磺酸、甲基烯丙磺酸等烯烴磺酸或其鹽、烷基乙烯基醚類、聚氧化乙烯(甲基)烯丙醚、聚氧化丙烯(甲基)烯丙醚等聚氧化烯烴(甲基)烯丙醚、聚氧化乙烯(甲基)丙烯酸酯、聚氧化丙烯(甲基)丙烯酸酯等聚氧化烯烴(甲基)丙烯酸酯、聚氧化乙烯(甲基)丙烯醯胺、聚氧化丙烯(甲基)丙烯醯胺等聚氧化烯烴(甲基)丙烯醯胺、聚氧化乙烯[1-(甲基)丙烯醯胺-1,1-二甲基丙基]酯、聚氧化乙烯乙烯基醚、聚氧化丙烯乙烯基醚、聚氧化乙烯烯丙胺、聚氧化丙烯烯丙胺、聚氧化乙烯乙烯基胺、聚氧化丙烯乙烯基胺、二丙烯酸基乙醯胺、N-丙烯醯胺、三甲基氯化銨、烯丙基三甲基氯化銨、二甲基二烯丙基氯化銨、

二甲基烯丙基乙烯基酮、N-乙烯基吡咯啉酮、氯化乙烯、偏氯乙烯等。此等其他之單體，可以單獨或併用 2 種以上。

又，本發明中，(甲基)烯丙基，意指烯丙基或甲基烯丙基，(甲基)丙烯酸酯意指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，(甲基)丙烯酸基意指丙烯酸基或甲基丙烯酸基。

實施上述聚合(或共聚合)時，不特別限制，可任意使用公知聚合方法，但通常實施以甲醇、乙醇、異丙基醇等醇作為溶劑之溶液聚合法。又，上述溶液聚合法以外，乳化聚合、懸浮聚合亦可。

又，上述聚合反應，使用偶氮二異丁腈、過氧化乙醯基、過氧化苯甲醯基、過氧化月桂醯基等公知自由基聚合觸媒進行。該聚合反應溫度，擇自於較佳為 35°C~100°C 之範圍，更佳為 40~80°C，尤佳為 50~80°C 之範圍。

其次，得到之乙烯基酯系聚合體之皂化，係將上述乙烯基酯系聚合體溶於醇中，並於鹼性觸媒之存在下實施。上述醇例如：甲醇、乙醇、丁醇等。又，上述醇中之乙烯基酯系共聚合體濃度以定為 20~50 重量%之範圍較佳。

上述皂化之鹼性觸媒，可使用氫氧化鈉、氫氧化鉀、甲醇鈉、乙醇鈉、甲醇鉀等鹼性金屬之氫氧化物或醇鹽等鹼性觸媒。上述鹼性觸媒之使用量，相對於乙烯基酯系聚合體以設定為 1~100 毫莫耳當量較佳。又，視情況，亦可使用酸觸媒皂化。

以該方式得到之 PVOH 系樹脂(A)視需要可以與皂化度不同之 2 種以上 PVOH 系樹脂混合使用。

並且，本發明中，PVOH 系樹脂(A)之平均皂化度以 70~98 莫耳%較佳，更佳為 75~96 莫耳%。亦即，PVOH 系樹脂(A)之平均皂化度若落於上述範圍以外，則水溶性膜對於水之溶解性遲延，妨礙內包之農藥擴散，結果會有成為藥害等原因之傾向。

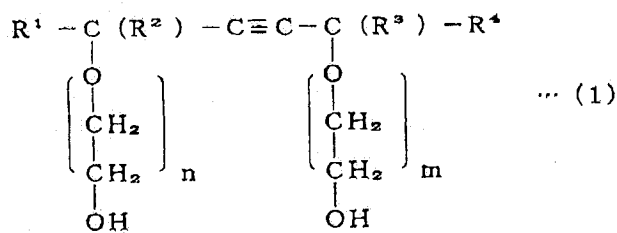
又，上述平均皂化度係依照 JIS K 6726 測定。

又，PVOH 系樹脂(A)4 重量%水溶液於 20°C 之平均黏度，以 10

~70mPa·s 較佳、15~60mPa·s 更佳。原因為亦即，4 重量%水溶液之平均黏度過低之情形，農藥包裝袋強度不足，有成為破袋原因之傾向，又，膜製造時發生斷裂有製膜困難之傾向。平均黏度若過高，則膜之溶解性遲延，妨礙內包農藥之擴散成為藥害等原因，此外，由於黏度高，會有製膜困難之傾向。

又，上述平均黏度依照 JIS K 6726 測定。

並且，上述炔二醇系界面活性劑(B)，例如下述通式(1)表示之炔二醇系化合物，亦即例如炔二醇及炔二醇衍生物中其中至少一者。



[式(1)中， R^1 及 R^4 各為碳數 1~20 之烷基或烯丙基，彼此可為相同或不同。又， R^2 及 R^3 各為碳數 1~3 之烷基，彼此可為相同或不同。再者， m 及 n 各為 0 或 30 以下之正數。]

上述通式(1)，如上所述， R^2 及 R^3 各為碳數 1~3 之烷基，又， R^1 及 R^4 各為碳數 1~20 之烷基或烯丙基。並且， R^2 與 R^3 、 R^1 與 R^4 ，彼此可相同或不同。

並且，上述通式(1)表示之炔二醇系化合物中，氧化乙烯單位(重複單位 $m+n$)之加成莫耳數，以 $0 \leq m+n \leq 30$ (莫耳)較佳。原因為亦即，氧化乙烯單位之加成莫耳總數若過多，則炔二醇系化合物本身對水之溶解性提高，膜之溶解性有降低傾向。

上述通式(1)表示之炔二醇系化合物中，氧化乙烯單位之加成莫耳數為 0 之炔二醇，具體而言例如：2, 5, 8, 11-四甲基-6-十二炔-5, 8-二醇、5, 8-二甲基-6-十二炔-5, 8-二醇、2, 4, 7, 9-四甲基-5-癸炔-4, 7-二醇、4, 7-二甲基-5-癸炔-4, 7-二醇、2, 3, 6, 7-四甲基-4-辛炔-3, 6-二醇、3, 6-二甲基-4-辛炔-3, 6-二醇、2, 5-二甲基-3-己炔-2, 5-二醇

等。

又上述通式(1)表示之炔二醇系化合物中，炔二醇衍生物亦即炔二醇系化合物之乙氧基化體，例如 2,5,8,11-四甲基-6-十二炔-5,8-二醇之乙氧基化體(氧化乙烯加成莫耳總數:6)、2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇之乙氧基化體(氧化乙烯加成莫耳總數:10)、2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇之乙氧基化體(氧化乙烯加成莫耳總數:4)、3,6-二甲基-4-辛炔-3,6-二醇之乙氧基化體(氧化乙烯加成莫耳總數:4)等炔二醇之氧化乙烯衍生物。尤佳為，2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇之乙氧基化體(氧化乙烯加成莫耳總數:1.3、上述通式(1)中， R^1 及 R^4 例如為異丁基、 R^2 及 R^3 為甲基、 $m+n=1.3$)、2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇之乙氧基化體(氧化乙烯加成莫耳總數:3.5、通式(1)中， R^1 及 R^4 為異丁基、 R^2 及 R^3 為甲基、 $m+n=3.5$)。此等炔二醇系化合物，可以單獨或併用 2 種以上。

上述炔二醇系界面活性劑(B)之含量，相對於 PVOH 系樹脂(A)100 重量份，以 0.1~10 重量份較佳、更佳為 0.5~8 重量份、尤佳為 1~6 重量份。亦即炔二醇系界面活性劑(B)之含量若過少，有難以得到由於空氣圓頂消失所致水溶性提高之效果的傾向。又，炔二醇化合物之含量若過多，則該炔二醇系界面活性劑(B)之分散性變差，膜表面有見到滲出而產生結塊的傾向。

再者，本發明之農藥包裝用水溶性膜之形成材料，係以 PVOH 系樹脂(A)為主原料，於其中含炔二醇系界面活性劑(B)而成之樹脂組成物中，但除上述配合成分以外，視需要可以配合可塑劑。

上述可塑劑，例如、甘油、二甘油、三甘油等甘油類、三乙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、二丙二醇等烯烴二醇類或三羥甲基丙烷等。該等可單獨使用或併用 2 種以上。

並且，上述可塑劑之含量不特別限定，相對於 PVOH 系樹脂(A)100 重量份，以 3~45 重量份較佳、更佳為 5~40 重量份、尤佳為 7~38 重量份。亦即，上述可塑劑之含量若過少，則可塑效

果低，有成為膜斷裂原因之傾向，若過多，則製袋加工時之尺寸安定性差，製作一定尺寸之袋子有變難之傾向。

再者，本發明之農藥包裝用水溶性膜之形成材料，為了提升水溶性膜之製膜裝置之滾筒或傳送帶等金屬表面與已製膜之膜間的剝離性，可以含界面活性劑(不含上述炔二醇界面活性劑(B))。上述界面活性劑不特別限定，例如聚氧化乙烯壬基苯醚、聚氧化乙烯辛基壬基醚、聚氧化乙烯十二烷基苯基醚、聚氧化乙烯烷基烯丙醚、聚氧化乙烯山梨糖醇酐單月桂酸酯、聚氧化乙烯山梨糖醇酐單棕櫚酸酯、聚氧化乙烯山梨糖醇酐硬脂酸酯、聚氧化乙烯山梨糖醇酐單油酸酯、聚氧化烯烴烷基醚磷酸酯單乙醇胺鹽、聚氧化乙烯月桂胺、聚氧化乙烯硬脂胺等聚氧化乙烯烷基胺等。此等可以單獨使用或併用2種以上。其中，從剝離性之觀點，使用聚氧化烯烴烷基醚磷酸酯單乙醇胺鹽、聚氧化乙烯烷基胺、聚氧化乙烯山梨糖醇酐單月桂酸酯為妥。

上述界面活性劑之含量不特別限定，相對於PVOH系樹脂100重量份，以0.01~5重量份較佳，更佳為0.03~4.5重量份，尤佳為0.05~4重量份。亦即，若上述界面活性劑之含量過少，則會有降低製膜裝置之滾筒或傳送帶等金屬表面與已製膜之膜間的剝離性而製造困難之傾向，若過多，則滲出膜表面，捲繞時膜會有結塊之傾向。

又，本發明之農藥包裝用水溶性膜之形成材料，在不妨礙其水溶性膜之作用、效果的範圍內，亦可添加抗氧化劑(苯酚系、胺系等)、安定劑(磷酸酯類等)、著色料、香料、增量劑、消泡劑、防銹劑、紫外線吸收劑、粉體(無機物或有機物)，又亦可添加其他水溶性高分子(聚丙烯酸鈉、聚氧化乙烯、聚乙烯基吡咯啉酮、葡聚糖、幾丁聚糖、幾丁質、甲基纖維素、羥基乙基纖維素)等。

本發明之農藥包裝用水溶性膜，可將以上述PVOH系樹脂(A)為主原料並且於其中含有炔二醇系界面活性劑(B)而成之樹脂組成物予以製膜(膜化)的到。上述製膜時，不特別限定，可採用流

延法等公知之方法。

對於上述流延法具體說明。

亦即，上述樹脂組成物較佳為將含可塑劑、界面活性劑之樹脂組成物分散於水中，製備為固體濃度通常 10~50 重量% (更佳為 15~35 重量%) 之樹脂組成物之水分散液，使流延於金屬傳送帶後，通常於約 80~140°C 之熱風乾燥，通常於約 50~100°C 之金屬滾筒表面流延乾燥，藉此得到本發明之 PVOH 系膜。詳言之，從製膜傳送帶或製膜第 1 滾筒將膜剝離後至捲取為止之期間，較佳為通過表面溫度 50~140°C 之壓花處理輥。又，於製備樹脂組成物之水分散液時，可適當選擇：將 PVOH 系樹脂(A)、炔二醇系界面活性劑(B)、可塑劑、界面活性劑等各成分一次混合，亦可以任意順序混合，又可以將任意成分預先與水混合好，再混合剩餘成分等。

在此，上述製膜傳送帶，係具有跨越一對輥間移行之無端狀傳送帶，且使從 T 模等流出之原液(樹脂組成物之水溶液)在傳送帶上流延同時乾燥者。前述無端狀傳送帶，例如由不銹鋼構成，且其外周表面經鏡面加工者較佳。

又上述製膜第 1 滾筒，係一滾筒型輥，位於將從 T 模等流出之原液(樹脂組成物之水溶液)在 1 個以上旋轉的滾筒型輥上流延並乾燥之製膜機的最上游側。

又從上述製膜傳送帶或製膜第 1 滾筒將膜剝離後至捲取為止之期間，係從 T 模等流出之原液(樹脂組成物之水溶液)在製膜傳送帶上或製膜第 1 滾筒上乾燥成為膜狀，並從製膜傳送帶或製膜第 1 滾筒剝離，經熱處理機，視需要經調濕處理，而將經製膜之膜利用捲繞機予以捲取為止之期間。

利用上述熱處理機之熱處理條件，於 50~140°C 進行較佳，更佳為 60~130°C。亦即，熱處理溫度若過低，則製膜傳送帶或製膜第 1 滾筒接觸之面的捲曲強，有製袋適當等發生不良的傾向，熱處理之溫度若過高，則膜之結晶性提高過多，實際使用時水溶性有降低傾向。上述熱處理，通常接續在為了膜乾燥之乾燥輥處理，

於分開的壓花輥實施。

並且，本發明之農藥包裝用水溶性膜之製作，如前所述，已依上述流延法說明，但是本發明之農藥包裝用水溶性膜不限於此製法。例如，本發明之農藥包裝用水溶性膜除上述製法以外，使用塗布機，將樹脂組成物之水分散液澆鑄在聚對苯二甲酸乙二醇酯膜或聚乙烯膜等塑膠基材或金屬基材上，並使乾燥亦可得 PVOH 系膜水溶性膜。

依此方式得到之本發明之水溶性膜之厚度，視包裝農藥之種類、特性、目的等可適當設定，例如 $10\sim 100\ \mu\text{m}$ 較佳，尤佳為 $15\sim 90\ \mu\text{m}$ 。亦即若水溶性膜之厚度過薄，則水溶性膜之機械強度有降低之傾向，反之若過厚，則於冷水中的溶解速度有大幅減慢的傾向，又製膜時效率也有降低之傾向。

又，得到之水溶性膜之表面可為平滑的，但視需要可在上述膜之單面或兩面施以壓花圖樣或緞面圖樣等各種凹凸圖樣。

再者，本發明之水溶性膜中，在不妨礙本發明目的之範圍，可含有其他水溶性高分子(聚丙烯酸鈉、聚氧化乙烯、聚乙烯基吡咯啶酮、葡聚糖、幾丁聚糖、幾丁質、甲基纖維素、羥基乙基纖維素等)、防銹劑、著色劑等。

並且，以上述方式得到之水溶性膜，較佳為不使水分率產生大變化之方式，例如施以防濕包裝，並於 $10\sim 25^\circ\text{C}$ 之溫度條件下以懸吊方式保存。

又，本發明之水溶性膜，就膜材料而言，可藉由將以前述 PVOH 系樹脂(A)為主原料，並於其中含有烱二醇系界面活性劑(B)而成之樹脂組成物予以製膜(膜化)得到，但是上述水溶性膜中所含之烱二醇系界面活性劑(B)，可利用如下方法確認。例如，可使用液體層析(LC)、氣體層析(GC)等，實施膜之成分分析來確認。此時之分析條件，例如將本發明之農藥包裝用水溶性膜以 70% 甲醇水溶液萃取之液體，以附 FID 檢測器之氣體層析儀 5890A (Hewlett Packard 製)、使用內徑 0.53mm 長度 15m 之 megabore DB-1 管柱

(Hewlett Packard 製)，將管柱溫度從 100°C 以升溫速度 3°C/min 升到 280°C 之升溫分析，藉此測定本發明之農藥包裝用水溶性膜中所含烴二醇系界面活性劑(B)。

以此方式得到之水溶性膜，水溶性優異，其溶解性，係溶解或分散於 50°C 以下、較佳為 30°C 以下、更佳為 25°C 以下之水者。

並且，前述農藥藥劑之包裝(單元包裝)用途不僅作為水溶性膜有用，再者，亦能利用於作為例如(水壓)轉印用膜、衛生棉、紙尿布等生理用品、造口術用袋(ostomy bag)等污物處理用品、吸血片等醫療用品、育苗片、刺繡用基布等暫時性基材等各種用途的水溶性膜。其中，在上述農藥之藥劑包裝用途非常有用。

[實施例]

以下舉實施例對本發明進一步具體說明，但本發明在不超出其要旨之下，不限於以下實施例。又，以下記述中，「%」、「份」，如無特別指明，係指重量基準。

[實施例 1]

於 4% 水溶液黏度 15mPa·s(20°C)、平均皂化度 88.0 莫耳%之未改質 PVOH 系樹脂(A)100 份中，加入甘油 15 份、作為界面活性劑之聚氧化烯烴烷基醚磷酸酯單乙醇胺鹽 2 份、水、及作為烴二醇系化合物(B)之 Surfynol 440(2, 4, 7, 9-四甲基-5-癸烴-4, 7-二醇之乙氧基化體)(Air Products Japan K. K. 製) 4 份，得到固體成分濃度 35% 樹脂組成物之水分散液。

將設在加熱板上之 SUS 之表面調整為 90°C 後，使上述樹脂組成物之水分散液流延在經加熱之 SUS 板上，之後以 80~90°C 進行 2 分鐘乾燥，並從 SUS 基材將膜剝離，得到厚度 40 μm 之 PVOH 系膜。

[實施例 2]

將烴二醇系化合物 Surfynol 440(Air Products Japan K. K. 製)之配合量改變為 0.5 份。除此以外，與實施例 1 同樣進行，得到厚度 40 μm 之 PVOH 系膜。

[實施例 3]

將炔二醇系化合物 Surfynol 440(Air Products Japan K. K. 製)之配合量改變為 10 份。除此以外，與實施例 1 同樣進行，得到厚度 40 μm 之 PVOH 系膜。

[實施例 4]

使用 4%水溶液黏度 28mPa \cdot s(20 $^{\circ}$ C)、平均皂化度 96 莫耳%、改質量 2 莫耳%之馬來酸改質 PVOH 系樹脂。除此以外，與實施例 1 同樣進行，得到厚度 40 μm 之 PVOH 系膜。

[實施例 5]

就炔二醇化合物而言，將 Surfynol 440(Air Products Japan K. K. 製)改為使用 Surfynol420(2, 4, 7, 9-四甲基-5-癸炔-4, 7-二醇之乙氧基化體)(Air Products Japan K. K. 製) 5 份。除此以外，與實施例 1 同樣地進行，得到厚度 40 μm 之 PVOH 系膜。

[實施例 6]

使用 4%水溶液黏度 28mPa \cdot s(20 $^{\circ}$ C)、平均皂化度 96 莫耳%、改質量 2 莫耳%之馬來酸改質 PVOH 系樹脂，且炔二醇化合物使用 Surfynol 420(Air Products Japan K. K. 製)5 份。除此以外，與實施例 1 同樣進行，得到厚度 40 μm 之 PVOH 系膜。

[比較例]

於 4%水溶液黏度 15mPa \cdot s(20 $^{\circ}$ C)、平均皂化度 88.0 莫耳%之未改質 PVOH 系樹脂中，加入甘油 15 份、作為界面活性劑之聚氧化烯烴烷基醚磷酸酯單乙醇胺鹽 2 份及水，得到固體成分濃度 35% 樹脂組成物之水分散液。

將置於加熱板上之 SUS 表面調整為 90 $^{\circ}$ C 後，將上述樹脂組成物之水分散液流延在經加熱之 SUS 板上，之後於 80~90 $^{\circ}$ C 乾燥 2 分鐘，從 SUS 基材將膜剝離，得到厚度 40 μm 之 PVOH 系膜。

對於以此方式得到之實施例品及比較例品之各 PVOH 系膜，進行以下評價。結果如後表 1 所示。

[空氣圓頂消失時間]

於 23°C、50%RH 氛圍下，使用經 1 週調濕之 PVOH 系膜，使用熱封器包裝圓柱狀除草劑(平均粒徑 5mm、組合化學工業公司製 Patfuruace L Jumbo)25g，製作成 80×90mm 大小的三向密封的包裝袋。

在長 70cm×寬 50cm×高度 10cm 之容器中，加水到 5cm 高，於調整為 25°C 之水面上，使包裝有除草劑之上述包裝袋從高度 70cm 自然落下。落下到水面之上述包裝袋之膜，若吸水膨潤並開始溶解，則內包的藥劑(除草劑)往水面上擴散，且同時與水面不接觸之側(上方)之膜膨脹成圓頂狀地含空氣的狀態。測定此膨潤、溶解進行，直到上述空氣圓頂部分崩潰為止的時間。並且，依照下述基準評價各膜之性能。

○: 空氣圓頂消失時間小於 400 秒

×: 空氣圓頂消失時間大於等於 400 秒

[表 1]

		圓頂消失時間
實 施 例	1	180 秒(○)
	2	350 秒(○)
	3	80 秒(○)
	4	150 秒(○)
	5	200 秒(○)
	6	170 秒(○)
比較例		850 秒(×)

從上述結果，由於實施例品的空氣圓頂消泡時間短，故可知為具優異水溶性者。因此，經包裝之除草劑，不會結塊而堵住，例如使用在水田等時能良好地擴散。

相對於此，比較例品由於空氣圓頂消泡時間長，因此水溶性不佳。因此，在空氣圓頂之圓頂狀部分除草劑結塊，例如使用在水田等時，除草劑不擴散而堵住，僅在此領域的除草劑濃度增高，

200922467

對於稻子造成不利影響。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

五、中文發明摘要：

本發明提供水溶性改善、破袋強度優異之農藥包裝用水溶性膜。一種農藥包裝用水溶性膜，由以聚乙烯醇系樹脂(A)及炔二醇(acetylene glycol)系界面活性劑(B)作為必要成分之樹脂組成物構成。

六、英文發明摘要：

To provide a water-soluble film for use in agricultural chemical packaging that offers improved water-solubility and excellent rupture properties. A water-soluble film for agricultural chemical packaging, composed of a resin composition having a polyvinyl alcohol resin (A) and an acetylene glycol-based surfactant (B) as essential components.

十、申請專利範圍：

1. 一種農藥包裝用水溶性膜，其係為由聚乙烯醇系樹脂(A)與烱二醇系界面活性劑(B)作為必要成分之樹脂組成物構成。

2. 如申請專利範圍第 1 項之農藥包裝用水溶性膜，其中，烱二醇系界面活性劑(B)相對於聚乙烯醇系樹脂(A)100 重量份，為 0.1~10 重量份之比例。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之農藥包裝用水溶性膜，其中，聚乙烯醇系樹脂(A)之 4 重量%水溶液黏度，於 20°C 為 10~70mPa·s，且聚乙烯醇系樹脂(A)之平均皂化度為 70~98 莫耳%。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之農藥包裝用水溶性膜，其中，農藥包裝用水溶性膜之厚度為 10~100 μm 。

5. 如申請專利範圍第 3 項之農藥包裝用水溶性膜，其中，農藥包裝用水溶性膜之厚度為 10~100 μm 。

6. 一種水溶性膜，其係為由以聚乙烯醇系樹脂(A)及烱二醇系界面活性劑(B)作為必要成分之樹脂組成物所構成。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無圖式。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無