



(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 I548655 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 09 月 11 日

(21)申請案號：102137910

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 10 月 21 日

(51)Int. Cl. : C08F216/06 (2006.01)

C08F218/04 (2006.01)

C08F224/00 (2006.01)

C08K5/053 (2006.01)

C08J5/18 (2006.01)

(30)優先權：2012/10/22 美國

61/716,900

2013/02/05 美國

61/760,837

(71)申請人：積水特殊化學美國有限責任公司(美國) SEKISUI SPECIALTY CHEMICALS AMERICA, LLC. (US)

美國

(72)發明人：卡里爾 寶拉 CARRIER, PAULA (US)；阮 榮 NGUYEN, VINH (US)；波洛克 雷根 POLLOCK, REGAN (US)；維卡里 理察 VICARI, RICHARD (US)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

(56)參考文獻：

EP 0354410A2

審查人員：翁啟達

申請專利範圍項數：19 項 圖式數：0 共 31 頁

(54)名稱

用於嚴苛化學品包裝的聚乙炔吡咯啉酮 (PVP) 共聚物

PVP COPOLYMER FOR HARSH CHEMICAL PACKAGING

(57)摘要

揭示一種用於單一劑量化學品包裝之水溶性膜。該膜包含：一水溶性醣類以及一聚乙炔醇共聚物，其組成主要為：(a)從 80 至 99 莫耳百分比之乙炔醇和乙炔酯單體；以及(b)從 1 至 20 莫耳百分比之吡咯啉酮共聚單體。即使當被用於包裝嚴苛、氧化性化學品時，此類組成物仍可被用於提供一水溶性膜同時滿足有關水溶性、生物可分解性，和物理性質之要求。

A water soluble film useful in unit-dose chemical packaging is disclosed. The film may include: a water soluble saccharide and a polyvinyl alcohol copolymer consisting essentially of: (a) from 80 to 99 mole percent of vinyl alcohol and vinyl ester monomer; and (b) from 1 to 20 mole percent of a pyrrolidone comonomer. Such compositions may be used to provide a water-soluble film simultaneously satisfying requirements in regard to water solubility, biodegradability, and physical properties, even when used for packaging of harsh, oxidizing chemicals.

發明摘要

※ 申請案號：102137910

※ 申請日：102.10.21

※ IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

C08F216/06 2006.01)
 218/04 2006.01)
 224/00 2006.01)
 C08K5/03 2006.01)
 C08J5/08 2006.01)

用於嚴苛化學品包裝的聚乙烯吡咯啉酮(PVP)共聚物
 PVP COPOLYMER FOR HARSH CHEMICAL PACKAGING

【中文】

揭示一種用於單一劑量化學品包裝之水溶性膜。該膜包含：一水溶性醣類以及一聚乙烯醇共聚物，其組成主要為：(a) 從80至99莫耳百分比之乙烯醇和乙烯酯單體；以及(b) 從1至20莫耳百分比之吡咯啉酮共聚單體。即使當被用於包裝嚴苛、氧化性化學品時，此類組成物仍可被用於提供一水溶性膜同時滿足有關水溶性、生物可分解性，和物理性質之要求。

【英文】

A water soluble film useful in unit-dose chemical packaging is disclosed. The film may include: a water soluble saccharide and a polyvinyl alcohol copolymer consisting essentially of: (a) from 80 to 99 mole percent of vinyl alcohol and vinyl ester monomer; and (b) from 1 to 20 mole percent of a pyrrolidone comonomer. Such compositions may be used to provide a water-soluble film simultaneously satisfying requirements in regard to water solubility, biodegradability, and physical properties, even when used for packaging of harsh, oxidizing chemicals.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ ）圖。(無)

【本代表圖之符號簡單說明】：

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

(無)

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)

用於嚴苛化學品包裝的聚乙烯吡咯啉酮(PVP)共聚物
PVP COPOLYMER FOR HARSH CHEMICAL
PACKAGING

【技術領域】

相關申請案的交互參照

[0001]根據美國專利法第119條(e)項，此專利申請案聲稱擁有2012年8月22日提出之美國專利臨時申請案號61/716,900以及2013年2月5日提出之61/760,837的專利申請優先權，藉由引述將二者完整併入於此。

發明領域

[0002]此處揭示之具體實施例一般係關於一種當與攻擊性氧化化學品接觸時具有安定性之水溶性聚乙烯醇系膜。更明確而言，此處揭示之具體實施例係關於乙烯醇-乙烯吡咯啉酮共聚物，以及此類共聚物應用於單一劑量包裝攻擊性氧化化學品之用途。

【先前技術】

發明背景

[0003]聚乙烯醇(PVOH)膜於技術中，由於其膜具有良好強度、抗衝擊性和水溶性，故通常被用於單一劑量包裝。然而，當PVOH膜暴露於某些化學物質，例如氧化物、酸化學品、鹼化學品、含氯物質、多價金屬鹽、硼酸、聚胺、殺蟲劑、除草劑及其他時其溶解度迅速降低。由於有效保

存期受限於單一劑量產品之水易溶性，因此，當使用這類化學品時PVOH之用途受到限制。

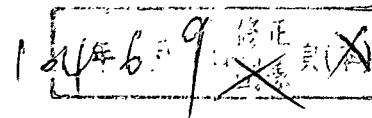
[0004]已顯示具有共聚單體及/或各種添加物之改性PVOH可改善該膜之化學抗性。例如，請看US6608121、US6166117、US6787512、US6821590、US7005168和US7745517及其他，已揭示各種增塑劑、添加物，以及共聚單體例如N-乙烯醯胺、羧基和羧酸鹽官能基、磺酸官能基之用途。

[0005]授予Kuraray有限公司之US5102950中，揭示一種形成自由乙烯醇單元、乙烯酯單元和含2-吡咯啉酮環共聚單元所組成共聚物之PVOH膜。亦可使用其他共聚單體，包括磺酸基、季銨鹽結構，及其他。就用於劑量包裝膜而言，已揭示使用增塑劑例如具有4至6個碳原子之多元醇和直鏈糖醇。

[0006]授予Kuraray公司之US6956070和EP1251147中亦提及含2-吡咯啉酮環之膜具有冷水溶解度不足的問題，當以單體包括N-乙烯醯胺、羧基和內酯環改良該PVOH時，他揭示一種可同時滿足水溶性、生物可分解性和物理性要求之水溶性膜。

[0007]授予Kuraray公司之US6166117中亦揭示一種沒食子酸滲合物中含有磺酸基改性聚乙烯醇之水溶性膜。此專利文獻中，其指出2-丙烯醯胺基-2-甲基丙烷磺酸鹽改性聚乙烯醇由於失去其作為水溶性膜之功能並不適合用於酸化化學品之長期儲存。並且指出使用沒食子酸可達到此所欲

性質。



【發明內容】

發明概要

[0008]驚奇地，與上述專利所述相反，已發現乙烯醇-
乙烯吡咯啉酮共聚物，或此類共聚物之混合物可被用於提
供一種即使用於包裝嚴苛氧化性化學品時亦可同時滿足水
溶性、生物可分解性、顏色和其他物理性質之水溶性膜。

[0009]在一態樣中，此處所揭示具體實施例係關於一
種有效用於單一劑量包裝之水溶性膜。該水溶性膜當接觸
嚴苛化學品，例如攻擊性氧化化學品時仍具有安定性，以
及包含：聚乙烯醇共聚物，其主要由(a) 從80至99莫耳百
分比之乙烯醇和乙酸單體；以及(b) 從1至20莫耳百分比
之聚乙烯吡咯啉酮共聚單體；以及水溶性醣類所組成。

[0010]在另一態樣中，此處所揭示具體實施例係關於
一種單一劑量包裝包含：含有如上所述膜之聚合溶解包；
以及密封於該聚合溶解包內之嚴苛化學品。

[0011]從下列說明和申請專利範圍附件將可彰顯其他
態樣和優點。

【圖式簡單說明】

(無)

【實施方式】

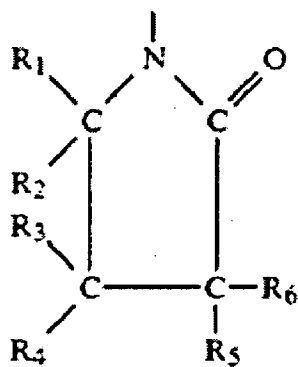
[0012]在一態樣中，此處所揭示具體實施例係關於一
種對於攻擊性氧化化學品具有抗性之水溶性聚乙烯醇系
膜。更明確而言，此處所揭示具體實施例係關於包含具有

吡咯啉酮環取代基，例如乙烯基吡咯啉酮共聚單體之乙烯醇共聚物，以及此類共聚物所製成膜應用於單一劑量包裝，例如攻擊性氧化化學品之用途。

[0013]可經由乙烯酯單體之共聚合反應以及經由本體聚合、溶液聚合、乳液聚合、懸浮聚合作用等之聚乙烯吡咯啉酮共聚單體形成此處揭示具體實施例中之有用乙烯醇共聚物。

[0014]乙烯酯單體包括各種脂肪族酸，例如甲酸乙烯酯、醋酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯和叔碳酸乙烯酯(vinyl versatate)，及其他。

[0015]吡咯啉酮共聚單體包括具有可聚合碳-碳雙鍵之化合物以及下式所代表吡咯啉酮環取代基：



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 分別係獨立選自一氫原子或烷基，例如具有1至8個碳原子之烷基。通式(I)所代表基之實例為2-氧代吡咯烷-1-基、3-丙基-2-氧代吡咯烷-1-基、5-甲基-2-氧代吡咯烷-1-基、5,5-二甲基-2-氧代吡咯烷-1-基、3,5-二甲基-2-氧代吡咯烷-1-基等。吡咯啉酮共聚單體內所含碳-碳雙鍵包括乙烯基、丙烯基、苯乙烯基、丙烯

氧基、甲基丙烯氧基、乙烯氧基、烯丙氧基以及可與上述脂肪酸之乙烯酯共聚合以及共聚物水解形成乙烯醇共聚物時具有高抗鹼性之其他基。吡咯啉酮共聚單體之實例包括N-乙烯基-2-吡咯啉酮、N-乙烯基-3-丙基-2-吡咯啉酮、N-乙烯基-5-甲基-2-吡咯啉酮、N-乙烯基-5,5-二甲基-2-吡咯啉酮、N-乙烯基-3,5-二甲基-2-吡咯啉酮，和N-丙基-2-吡咯啉酮，及其他。

[0016]該獲得乙烯酯共聚物可被皂化成乙烯醇共聚物。所形成乙烯醇共聚物藉由 C^{13} NMR分析測定時，在一些具體實施例中具有範圍從約65至約99%之水解度；在其他具體實施例中範圍則從約75至約95%。該共聚物之相對分子量以特徵黏度表示時，在一些具體實施例中具有範圍從約2至約50 cps；在其他具體實施例中於水中4wt%聚合物溶液中以布氏黏度計在20°C測定時則範圍從約3至約30 cps或從約7至約10 cps。

[0017]在一些具體實施例中，該皂化共聚物具有從約1莫耳%至約20莫耳%之吡咯啉酮共聚單體。在其他具體實施例中，該皂化共聚物具有從約3莫耳%至約15莫耳%吡咯啉酮共聚單體，例如從約4莫耳%至約12莫耳%或從約5莫耳%至約10莫耳%。在一些具體實施例中，該共聚物基本上無其他共聚單體。

[0018]該上述包含吡咯啉酮共聚單體之乙烯醇共聚物可用於形成水溶性膜，例如用於單一劑量包裝或用於膜水溶性在所欲特性之其他應用上。明確而言，此類膜有利用

於嚴苛化學品之單一劑量包裝，而使該單一劑量包裝即使在例如於儲存設備中及/或運送期間之長期儲存於高溫環境下仍能增加其貯存期限。

[0019]用於此處具體實施例之水溶性膜調配物包含乙烯醇共聚物與糖成分之滲合物。該糖成分包括至少一種水溶性醣類，即於25°C水中每升具有至少0.1莫耳之溶解度。該醣類成分包括寡醣、雙醣、單醣，或其組合。此處所述之糖成分並不包括多醣(澱粉)。非限制性實例包括葡萄糖(右旋糖)、半乳糖、蔗糖、果糖、乳糖、麥芽糖、甘露糖、海藻糖，及其組合。該醣類成分較佳為單-或雙醣，以及較佳為結晶糖。

[0020]該膜調配物通常含有作為主成分之乙烯醇共聚物。在一些具體實施例中，該醣類成分含量範圍為從約1wt%至40wt%；在其他具體實施例中為從約1wt%至約25wt%、從約1wt%至約10wt%，或從約1wt%至約5wt%。

[0021]該膜進一步含有範圍從約0.25wt%至約5wt%，例如從約0.5wt%至約2.5wt%，或從約1wt%至約2wt%之除氯劑或除溴劑。適合除氯劑含有硫代硫酸鹽，例如硫代硫酸鈉。用於此處具體實施例之其他除氯劑包括例如聚乙烯亞胺、聚胺、聚胺醯胺和聚丙烯醯胺之聚合物；選自由還原劑如亞硫酸鹽、亞硫酸氫鹽、硫代亞硫酸鹽、硫代硫酸鹽、碘化物、亞硝酸鹽等之基所組成陰離子；和抗氧化劑如胺基甲酸鹽、抗壞血酸鹽等，以及其混合物。習知非氯清除劑陰離子如硫酸鹽、硫酸氫鹽、碳酸鹽、碳酸氫鹽、

硝酸鹽、氯化物、硼酸鹽、磷酸鹽、縮合磷酸鹽、醋酸鹽、苯甲酸鹽、檸檬酸鹽、甲酸鹽、乳酸鹽、柳酸鹽等，以及其混合物可與銨陽離子併用。用於此處具體實施例之其他除氯劑實例包括硫酸銨(優選)，以及低揮發性伯胺和仲胺例如乙醇胺、胺基酸及其他胺化糖。特定實例包括三(羥甲基)胺基甲烷、單乙醇胺、二乙醇胺、肌胺酸、甘胺酸、亞胺基二乙酸、離胺酸、乙二胺二乙酸、2,2,6,6-四甲基哌啶醇和2,2,6,6-四甲基哌啶酮。

[0022]膜組成物亦可加入其他成分。例如，除了該醣類成分(所含醣類成分具有一些用於薄膜之增塑劑)外之少量增塑劑。用於此處揭示具體實施例之增塑劑實例包括聚乙二醇(PEG)、聚丙二醇、三亞甲乙二醇、丙二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、季戊四醇、澱粉，或甘油。用於此處具體實施例之其他添加物包括殺生劑、填料、增量劑、防結塊劑、防滑劑、減黏劑、消泡劑、紫外線安定劑、潤滑劑、脫模劑、色素和染料，及其他添加物。在各種具體實施例中，添加物可含有至少一種聚乙二醇、甘油、氯化銨、檸檬酸、三甲醇丙烷、烷氧化三甲醇丙烷、碳酸氫鉀，以及氯化銨。在一些具體實施例中，增塑劑之用量為範圍從約0.1至約25 wt%，例如範圍從約1至約20wt%或從約1至約15wt%，從約1至約10wt%，或在其他具體實施例中從1至約5wt%。

[0023]在一些具體實施例中，此處所述含有吡咯啶酮共聚單體之乙烯醇共聚物可摻合一或多種附加聚乙烯醇共

聚物以形成薄膜和單一劑量包裝，以及其他有用產品。該附加聚乙烯醇共聚物包括，例如含磺酸基共聚單體之聚乙烯醇共聚物。含磺酸基共聚單體之實例包括乙烯基磺酸、丙烯基磺酸、乙基磺酸、2-丙烯醯胺基-1-甲基丙烷磺酸、2-丙烯醯胺基-2-甲基丙烷磺酸(AMPS)、2-甲基丙烯醯胺基-2-甲基丙烷磺酸、2-磺乙基丙烯酸鹽，及其鹽，以及其他，共聚單體被併入聚合物內之數量範圍從約1至約6莫耳%(94至99莫耳百分比之乙烯醇和乙烯酯單體)，例如在其他具體實施例中之範圍從約2至約5莫耳%或從約3至約4.25莫耳%。

[0024]如下列實例中所述，含吡咯啉酮聚乙烯醇共聚物和含磺酸基聚乙烯醇共聚物的共混物可改善單一劑量包裝，在理論上含AMPS之共聚物可提高溶解度，同時含吡咯啉酮共聚物即使於高溫下長期暴露於嚴苛化學品仍可改善薄膜之顏色安定性及/或撓曲性。

[0025]在一些具體實施例中，含吡咯啉酮聚乙烯醇共聚物和含磺酸基聚乙烯醇共聚物之共混物含有從10至90wt%之含吡咯啉酮聚乙烯醇共聚物以及從90至10wt%之含磺酸基聚乙烯醇共聚物；在其他具體實施例中，含有從15至85wt%之含吡咯啉酮聚乙烯醇共聚物以及從85至15wt%之含磺酸基聚乙烯醇共聚物；以及在又其他具體實施例中，從從20至80wt%之含吡咯啉酮聚乙烯醇共聚物以及從80至20wt%之含磺酸基聚乙烯醇共聚物，上述百分比係基於聚乙烯醇共聚物之總量。在一些具體實施例中，

根據聚乙烯醇共聚物之總量，該共混物含有從約20至30wt%之含吡咯啉酮聚乙烯醇共聚物以及從約70至80wt%之含磺酸基聚乙烯醇共聚物。在其他具體實施例中，含於該水溶性膜內含吡咯啉酮聚乙烯醇共聚物(A)以及含磺酸基聚乙烯醇共聚物(B)之重量比A：B範圍為從約1：4至約4：1，例如A：B之重量比範圍為從約1：2.5至約1：3.25。

[0026]可藉由適當方法於製膜前混合膜配製物之成分。例如，該糖成分及/或除氯劑可被溶於及/或混合聚乙烯醇共聚物或乙烯醇共聚物之水溶液。

[0027]該滲合物然後被用於製造水溶性膜。適當之膜形成法包括膜鑄塑法、濕製程膜形成法、乾製程膜形成法、膜擠出法、熔融膜形成法、塗佈法和吹膜法，以及其他。

[0028]在一些具體實施例中，藉由溶液鑄造法形成該膜。膜水溶液可被製備成約10至30%固體重量比。該溶液可被置於金屬成型輸送帶之槽上以及利用刮刀片(doctor blade)以預設厚度將溶液散佈於帶上。該輸送帶然後通過一烘箱以蒸發水份，其可乾燥約6至15%之膜水份。該聚合物膜可被製成範圍從約10至200微米之厚度，例如從約20至150微米，或從約50至約100微米。

[0029]以此處所述乙烯醇共聚物所製成之水溶性膜可被用於具有以水中溶解度為優勢之任何目的。如先前所述，該膜最適合用於嚴苛氧化性化學品，例如農藥、殺微

生物劑等之單一劑量包裝，此時該單一劑型包裝之化學品被置入水中而使內容物溶解或分散於水中。由於該單一劑量包裝內含有已知數量之化學品，而不需量取該化學品，因而使用者可在不需直接接觸該有害化學品之下完成上述過程。根據此處具體實施例，可利用薄膜包裝之氧化性化學品實例包括：過氧化物例如過氧化鋇、過氧碳酸鈉、過氧化鈣、過氧化氫、過氧化鋰、過氧化鎂、過氧化鋁、過氧化鋅，和過氧化鈉；酮過氧化物例如過氧化丙酮、過氧化甲乙酮，和過氧苯甲醯；硝酸鹽例如硝酸鋁、硝酸鉀、硝酸銀、硝酸鈣、硝酸鈉、硝酸銅、硝酸鉛、硝酸鎂、硝酸鋁、硝酸鎳，硝酸胍；亞硝酸鹽例如亞硝酸鈉；鉻酸鹽和重鉻酸鹽例如重鉻酸鉀、重鉻酸鈉，和重鉻酸銨；硫酸鹽和過硫酸鹽例如過硫酸銨、過硫酸鉀和過硫酸鈉；硼酸鹽和過硼酸鹽例如過硼酸鈉；過溴酸鹽和溴酸鹽例如溴酸鉀和溴酸鈉；過錳酸鹽例如過錳酸鉀、過錳酸鈉，和過錳酸銨；氯酸鹽和過氯酸鹽包括氯酸鋇、氯酸鈣、過氯酸鈉(單水)、氯酸鋁、過氯酸鎂、氯酸鋅、氯酸鈉、過氯酸銨，和氯酸鉀；過碘酸鹽和碘酸鹽例如過碘酸鈉，和過碘酸鉀；亞氯酸鹽和次氯酸鹽例如次氯酸鋁、次氯酸鈣，和亞氯酸鈉；氯化及/或溴化異氰尿酸鹽例如二氯異氰酸鈉、二氯異氰酸鉀，和三氯異三聚氰酸；無機酸例如硝酸、鉻酸，和過氯酸；過氧酸例如偏氯過氧苯甲酸；溴、氯、碘和氟；過氧化鉀；任何前述之水合物；以及任何前述之組合。

[0030]該薄膜特別適合用於製造消毒化學品，例如用於消毒游泳池、浴池和飲用水之單一劑量包裝，消毒化學品包括當接觸水時可產生次氯酸之含氯化合物。次氯酸係一種有效消毒劑，以及相對氯氣(Cl_2)可被消毒化學品產生之次氯酸數量稱為”有效氯含量”。該消毒劑可為粉末、顆粒、錠粒、液體、凝膠，或任何其他適合形式。消毒劑包括次氯酸鹽例如次氯酸鈉、次氯酸鈣，和次氯酸鋰；氯化異氰尿酸鹽例如二氯異氰尿酸(亦稱為”dichlor”或二氯異氰尿酸、1,3-二氯-1,3,5-三嗪-2,4,6-三酮)以及三氯異氰尿酸(亦稱為”trichlor”或1,3,5-三氯-1,3,5-三嗪-2,4,6-三酮)。亦可使用該消毒劑之鹽類和水合物。例如，二氯異氰尿酸可形成二氯異氰尿酸鈉、二水合二氯異氰尿酸鈉，以及其他。單一劑量包裝應用上亦可使用含溴消毒劑，例如1,3-二溴-5,5-二甲基海因(DBDMH)、2,2-二溴-3-次氮基丙醯胺(DBNPA)、二溴氰基乙醯胺、1-溴-3-氯-5,5-二甲基海因；和2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇，以及其他。

[0031]上述薄膜可藉由膜內充填入預設量之顆粒、粉末、液體或錠粒型嚴苛化學品而形成單一劑量包裝，以及氣密密封該氧化化學品周圍薄膜而形成含有該活性化學劑之溶解包(dissolution packet)。

[0032]上述薄膜當接觸嚴苛化學品，包括攻擊性氧化化學品時具有安定性。安定性於此處指該薄膜即使在高溫 and 長期儲存條件下仍能維持其各種物理和化學性質，包括高水溶性，例如於 21°C 時 $>85\%$ 溶解度、低退色性，和耐

104年6月9日 修正頁(大)

化學藥品性。

[0033]雖然上文中已提及各種吡咯啉酮共聚單體，但是目前實驗已顯示使用N-乙炔-2-吡咯啉酮作為共聚單體以及右旋糖作為添加物則具有協同效應。此類薄膜具有增塑性PVOH膜而仍能維持高度撓曲性和膜完整性之許多性質，並且即使該薄膜暴露於如上所述嚴苛化學品之後仍然不失去其水溶性。由於單一劑量包裝最終運送至溶解前最後目標時需經過一些處理，因此此類性質為用於包裝嚴苛化學品所必需，此類處理通常在接觸嚴苛化學品時發生於該單一劑量包裝之薄膜已老化或熱老化之後。

[0034]如上所述，根據此處具體實施例之聚乙烯醇(PVOH)共聚物可有效用於嚴苛化學品之包裝。在一些具體實施例中，其組成物含有水溶性醣類，例如右旋糖，以及聚乙烯醇共聚物，其組成為：(a) 從80至99莫耳百分比之乙炔醇和乙炔酯單體；以及(b) 從1至20莫耳百分比之吡咯啉酮共聚物，例如N-乙炔吡咯啉酮。該聚乙烯醇共聚物具有範圍從約65%至約99%之水解度。

[0035]此處揭示之膜組成物，即使暴露於嚴苛化學品和熱老化之後仍具有安定性，包括於水中之低脫色性和溶解度。在一些具體實施例中，此處揭示之膜組成物當暴露於嚴苛化學品和於溫度範圍從約5°C至約54°C老化達至少4週，例如於溫度範圍從約30°C至約54°C達至少4週、至少8週，或至少12週之後基本上不會被黃化。此處基本上不黃化指該熱老化過程期間仍可保持清晰色而不會由於聚乙烯

醇共聚物與該嚴苛化學品之反應發生輕微混濁至淡黃之顏色。

[0036]該膜組成物雖然較佳為具有100%溶解度，但是聚乙烯醇共聚物與該嚴苛化學品之反應可能導致一些不溶性。此處揭示之膜組成物儘管如此於熱老化之後仍可能保留高度水溶性。例如，在一些具體實施例中，即使於嚴苛化學品以及於溫度範圍從約5°C至約54°C暴露達至少4週之後，該膜組成物於21°C水中仍可能具有至少85%之百分溶出度。一些具體實施例中即使於嚴苛化學品以及於溫度範圍從約30°C至約54°C暴露達至少6週、8週、12週，或更長時間之後，仍可於21°C水中保留至少90%之百分溶出度。

[0037]如上所述，揭示於此處之聚乙烯醇共聚物以及膜組成物可被用於單一劑量包裝，其包括用於嚴苛化學品之單一劑量包裝。

[0038]在一些具體實施例中，該單一劑量包裝含有聚合溶解包以及嚴苛化學品，其中該聚合溶解包含有：從60至95重量百分比之聚乙烯醇共聚物，其組成主要為：(a) 從80至99莫耳百分比之乙烯醇和乙烯酯單體；以及(b) 從4至12莫耳百分比之吡咯啉共聚單體；從1至40重量百分比之右旋糖；以及從1至5重量百分比之聚乙二醇。在其他具體實施例中，該單一劑量包裝包括聚合溶解包以及嚴苛化學品，其中該聚合溶解包含有：從60至95重量百分比之聚乙烯醇共聚物，其組成主要為：(a) 從80至99莫耳百分比

之乙烯醇和乙烯酯單體；以及(b) 從4至12莫耳百分比之吡咯啉酮共聚單體；從1至10重量百分比之右旋糖；以及從1至20重量百分比之聚乙二醇。此類溶解包適合用於嚴苛化學品，例如二氯異氰尿酸、三氯異氰尿酸，以及次氯酸鈣，及其他。

[0039] 在一些具體實施例中，該單一劑量包裝可包含聚合溶解包和嚴苛化學品，其中該聚合溶解包含有：從60至95重量百分比之聚乙烯醇共聚物，其組成主要為：(a) 從80至99莫耳百分比之乙烯醇和乙烯酯單體；以及(b) 從4至12莫耳百分比之吡咯啉酮共聚單體；從1至40重量百分比之右旋糖；以及從1至15重量百分比之至少一種三甲醇丙烷和烷氧化三甲醇丙烷。在其他具體實施例中，該單一劑量包裝可含有聚合溶解包和嚴苛化學品，其中該聚合溶解包含有：從60至95重量百分比之聚乙烯醇共聚物，其組成主要為：(a) 從80至99莫耳百分比之乙烯醇和乙烯酯單體；以及(b) 從4至12莫耳百分比之吡咯啉酮共聚單體；從1至10重量百分比之右旋糖；以及從1至20重量百分比之至少一種三甲醇丙烷和烷氧化三甲醇丙烷。該聚合溶解包可進一步含有從0.5至3重量百分比之至少一種氯化銨、檸檬酸、澱粉、碳酸氫鉀和亞硫酸氫鈉，及/或從0.5至10重量百分比之甘油，例如0.5至5重量百分比之甘油。此類溶解包適合用於嚴苛化學品，例如1-溴-3-氯-5,5-二甲基海因、2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇、1,3-二溴-5,5-二甲基海因、2,3-二溴-3-次氨基丙醯胺和二溴氰基乙

醯胺，及其他。

[0040]如上所述，此處揭示之膜組成物即使暴露於嚴苛化學品和熱老化之後仍具有安定性，包括於水中之低脫色性和高溶解度。此發現與先前技術比較顯示含吡咯啉酮聚合物和含磺酸鹽聚合物並不適合用於此類之應用，取而代之以需要複雜型四聚物以及特定添加物。與上述這些教示比較，令人驚奇的是此處所揭示組成物可提供所欲安定性而不需要此類複雜的方法。

[0041] 實施例

[0042]測定此處所述組成物於用於嚴苛化學品包裝之性能特徵。根據下列試驗說明進行測試。置於以重力保持水平並且乾燥至範圍從約6wt%至約15wt%含水量之玻璃板上，藉由鑄造組成物之水溶液從配製物製造薄膜。將一定量溶液置於玻璃板上以提供達到目標厚度之薄膜，該厚度視下表所示樣品盤(sample target)，例如38微米(約1.5 mil)、50微米(約2 mil)、63微米(約2.5 mil)，以及76微米(約3.0 mil)。蒸發溶液內之水，將形成之薄膜切割成如所示之約7.6cm乘7.6cm平方(3-吋x3-吋平方)或7.6cm乘6.3cm長方(3-吋x2.5-吋長方)。然後將薄膜對折以及利用手持式熱封槍將薄膜三邊熱封。然後將可能為粒狀之15-20克嚴苛化學品充填入形成之袋子，以及熱封該袋子四邊。充填後袋子被置於藍色紙巾(用於檢查脫色)並排儲存於低密度聚乙烯袋子內。然後將充填袋子儲存於選定溫度條件並且進行選定時間之老化。老化之後，切開該充填袋子以及移除化學品。

檢測該薄膜厚度和記錄顏色變化，以及測定該薄膜之水溶性。將薄膜樣品固定於一滑動架，然後置入充滿400ml水之500ml燒瓶內。將該燒瓶置於磁攪拌器上，然後以磁棒攪拌水而使其呈混濁狀。將水維持於所示溫度，例如於約21°C。以支撐於平台之夾子固定燒瓶內之架子而使攪拌之水衝向該薄膜。該薄膜開始膨脹或波動。當該薄膜膨脹破裂時記錄其崩解時間。崩解之後，架子仍留存於水中以及當薄膜殘留物及架上無薄膜顆粒時記錄溶解時間之全部時間(包括崩解時間)。於15分鐘之後，結束該溶解試驗以及經由過濾通過325網篩測定該薄膜溶解百分比。

[0043]用於此處實例中之乙烯醇-乙炔吡咯啉酮組成物被摘錄於表1。下列說明係用於認識下表之縮寫。

¹增塑劑：G：甘油；PEG：聚乙二醇(數均分子量200-1000)；TMP：三甲基丙烷；PG：丙二醇

²添加物：D：右旋糖；CC：檸檬酸；KC：氯化鉀；NH₄Cl：ATMP：烷氧化-TMP；St：澱粉；NaBS：亞硫酸氫鈉

³化學品：Dichlor：二氯異氰尿酸；CalHypro：次氯酸鈣；Trichlor：三氯異氰尿酸；BCHMH：1-溴-3-氯-5,5-二甲基海因；DBDMH：1,3-二溴-5,5-二甲基海因；DBNPA：2,3-二溴-3-次氨基丙醯胺

⁴老化後包裝顏色：O：未變色；△：微黃色；X：脫色變褐。

表1

組成物	PVOH-NVP 共聚物(wt%)	共聚單體 數量(mol%)	增塑劑 ¹ (wt%)	添加物 ² (wt%)
1	94	5	PEG4,	D2
2	94	10	PEG4,	D2
3	94	5	TMP4	D2
4	94	10	TMP4	D2
5	92	5	PEG2, G4	D2
6	88	5	G10	D2
7	87	5	TMP10	D2, NH ₄ Cl
8	87	5	TMP10	D2, CC1
9	87	5	TMP10	D2, KC1
10	89	5	TMP4, G4	D2, St0.5
11	85	5	TMP4, G4, PG4	D2, St1
12	94	5	TMP4	D2
13	94	5	TMP4	D2
14	94	5	TMP4	D2
15	94	5	PEG4,	D2

[0044] 上述實例與形成自具有上述4莫耳% AMPS之乙烯醇-AMPS(2-丙烯醯胺基-2-甲基丙烷磺酸)共聚物之薄膜進行比較。比較實例之組成物詳列於表2。

表2

組成物	PVOH-AMPS 共聚物(wt%)	共聚單體 數量(mol%)	增塑劑 ¹ (wt%)	添加物 ² (wt%)
1	94	4	PEG4,	D2
2	88	4	TMP10	D2
3	92	4	PEG2, G4	D2
4	88	4	G10	D2
5	87	4	TMP10	D2, NH ₄ Cl1
6	87	4	TMP10	D2, NaBS1
7	87	4	ATMP10	D2
8	87	4	TMP10	D2, CC1
9	87	4	TMP10	D2, KC1
10	91	4	PEG2, G4	D2, KC1
11	93	4	PEG2, G4	NH ₄ Cl1
12	90	4		D10
13	86	4	PEG4	D10
14	85	4	PEG10	D5

[0045]表3和表4為樣本和比對樣本之測試條件和結果。

表3

組成物	相容性/老化 溫度和時間	溶解%	化學品 ³	化學品包裝 後色變
1	21°C , 6週	100	Dichlor, Trichlor	○
2	32°C , 4週	91	BCDMH	△
3	32°C , 4週	97	BCDMH	○
4	32°C , 4週	100	BCDMH	○
5	32°C , 8週	91	BCDMH	△
6	32°C , 8週	93	BCDMH	△
7	40°C , 4週	95	DBNPA	△
8	32°C , 12週	100	DBNPD	○
9	32°C , 12週	100	DBNPD	○
10	40°C , 4週	99	DBNPA	△
11	40°C , 4週	85	DBNPA	△
12	5°C , 12週	100	DBDMH	○
13	25°C , 4週	100	DBDMH	○
14	40°C , 8週	99	DBDMH	△
15	40°C , 4週	93	CalHypro	○

表4

組成物	相容性/老化 溫度和時間	溶解% ³	化學品 ⁴	化學品包裝 後色變
1	21°C , 6週	100	Dichlor	O
2	40°C , 4週	100	DBNPA	X
3	40°C , 4週	100	DBNPA	X
4	40°C , 4週	100	DBNPA	X
5	40°C , 8週	100	DBNPA	X
6	40°C , 8週	100	DBNPA	X
7	40°C , 8週	93	DBNPA	X
8	40°C , 8週	85	DBNPA	X
9	40°C , 4週	100	DBNPA	△
10	40°C , 4週	99	DBNPA	X
11	40°C , 4週	80	DBNPA	△
12	40°C , 4週	98	CalHypro	O
13	40°C , 4週	88	Dichlor	O
14	40°C , 4週	88	Dichlor	O

[0046]表5摘錄一些使用二氯化嚴苛化學品，例如二氯異氰尿酸、二氯異氰脲酸或1,3-二氯-1,3,5-三嗪-2,4,6-三酮之樣本和比對樣本之測試條件和結果。

表5

組成物#	比較1	1	1	比較1	1	1
膜厚度	2.5mil	1.5mil	2.8mil	2.5mil	1.5mil	2.8mil
相容性/老化 溫度和時間	21.1°C/ 6週	21.1°C/ 6週	21.1°C/ 6週	40°C/ 6週	40°C/ 6週	40°C/ 6週
溶解，%**	100	100	100	91	94	98
色變	0	0	0	0	0	0

[0047]表6摘錄一些使用三氯化嚴苛化學品，例如三氯異氰尿酸或1,3,5-三氯-1,3,5-三嗪-2,4,6-三酮之樣本和比對樣本之測試條件和結果。

表6

組成物#	1	1
膜厚度	1.5mil	1.5mil
相容性/老化溫度和時間	21.1°C/4週	40°C/4週
溶解，%**	98	97
色變	0	X

[0048]表7摘錄一些使用次氯酸鈣作為嚴苛化學品之樣本和比對樣本之測試條件和結果。

表7-次氯酸鈣

組成物#	1
膜厚度	1.5mil
相容性/老化溫度和時間	40°C/4週
溶解，%，21°C **	93
色變	0

[0049] 表8和表9摘錄一些使用溴氯海因(bromicide)1-溴-3-氯-5,5-二甲基海因(BCDMH)和溴硝醇2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇(DBNPD)之樣本和比對樣本之測試條件和結果。

表8-BCDMH

膜配製物	1	2	3	4	5	6
膜厚度	3.0	3.0	3.0	3.0	2.5	3.0
相容性/老化 溫度和時間	32°C /1個月	32°C /1個月	32°C /1個月	32°C /1個月	32°C /2個月	32°C /2個月
溶解, % , 21°C **	88	91	97	100	91	93
色變	△	△	○	△	△	△

表9-DBNPD

膜配製物	比較2	3	7	8	9
膜厚度		2.0	2.0	2.0	2.0
相容性/老化 溫度和時間	32°C /3個月	32°C /3個月	32°C /3個月	32°C /3個月	32°C /3個月
溶解, % , 21°C **	100	100	100	100	100
色變	△	○	○	○	○

[0050] 表10和表11(A和B)摘錄一些使用1,3-二溴-5,5-二甲基海因(DBDMH)、2,2-二溴-3-次氨基丙醯胺(DBNPA)或二溴氰基乙醯胺之樣本和比對樣本之測試條件和結果。

表10-DBDMH

組成物#	3	3	3
膜厚度	3.0	3.0	3.0
相容性/老化溫度和時間	5°C /1個月	25°C /1個月	40°C /2個月
溶解, %, 21°C **	100	100	98
色變	○	○	△

表11A-DBNPA

組成物#	比較1	3	3	2	比較2	比較5	比較6	比較7
膜厚度	2.5	3.0	3.0	3.0				
相容性/老化 溫度和時間	40°C/ 3個月	5°C/ 3個月	25°C/ 3個月	40°C/ 2個月	40°C/ 1個月	40°C/ 2個月	40°C/ 2個月	40°C/ 2個月
溶解，% ，21°C**	98	100	72	93	100	100	100	93
色變	X	X	X	O	X	X	X	X

表11B-DBNPA

組成物#	1	7	7	比較8	比較9	7	7	比較10	比較11
膜厚度	3.0	2.0	2.0			2.0	2.0		
相容性/老化 溫度和時間	40°C/ 1個月	40°C/ 2個月	40°C/ 2個月	40°C/ 2個月	40°C/ 1個月	40°C/ 1個月	40°C/ 1個月	40°C/ 1個月	40°C/ 2個月
溶解，% ，21°C**	94	45	33	85	100	95	95	99	80
色變	△	△	△	X	△	△	△	X	△

[0051]如上述實例所述，乙烯醇-乙烯吡咯啉酮共聚物適合用於包裝嚴苛化學品。明確而言，各種樣本保留清澈外觀，顯示其具有高度膜安定性(即，耐嚴苛化學品之攻擊)。再者，即使發生一些顏色變化，該樣本仍保留極佳水溶性和機械強度。此處揭示之膜組成物因此適合用作為嚴苛化學品包裝膜，即使終消費者使用該溶解包之前經過高溫下長期老化時間。

[0052]如上所述，亦已發現該含乙烯醇共聚物之吡咯啉酮共聚單體有利於用於滲合含磺酸基共聚單體之聚乙烯醇共聚物。膜和單一劑量包裝可形成自如表12中VOH-NVP共聚物(5%莫耳百分比NVP)和VOH-AMPS共聚物(4莫耳百分比AMPS)所配製之混合物。該單一劑量包裝接觸各種化學品以及根據上述程序進行測試(2,2-二溴-3-次氨基丙醯胺(DBNPA)於54°C)，其結果示於表13，以及各種比較實例則示於表14A和B。

表 12

組成物	PVOH-AMPS 共聚物 (4mol% AMPS)	PVOH-NVP 共聚物 (5mol% NVP)	增塑劑 ¹	添加物 ²
單位	wt%	wt%	wt%	wt%
16	69	23	PEG2, G4	D2
17	23	69	PEG2, G4	D2
18	68	23	PEG2, G4	D2, NH ₄ Cl 3
19	68	23	PEG2, G4	NH ₄ Cl 3
20	68	23	PEG2, G4	CC3
21	23	68	PEG2, G4	D2, NH ₄ Cl 2
22	23	68	PEG2, G4	NH ₄ Cl 2
23	23	68	PEG2, G4	CC3
24	68	23	PEG2, G4	CC3
25	68	23	PEG2, G4	CC3
26	64	21	PEG10	D5

表 13

組成物	相容性/老化溫度 和時間	溶解 ³	化學品 ⁴	化學品包裝後 色變
單位		%		
16	54°C , 4週	80	DBNPA	X
17	54°C , 4週	72	DBNPA	X
18	54°C , 4週	76	DBNPA	X
19	54°C , 4週	66	DBNPA	X
20	54°C , 4週	85	DBNPA	△
21	54°C , 4週	77	DBNPA	X
22	54°C , 4週	57	DBNPA	X
23	54°C , 4週	69	DBNPA	X
24	40°C , 12週	92	DBNPA	△
25	30°C , 16週	99	DBNPA	△
26	54°C , 4週	85	DBNPA	X

表14A

組成物	16	17	18	19
2-週暴露				
%溶解	85	76	81	
色變	X	X	△	△
4-週暴露				
%溶解	80	72	76	66
色變	X	X	X	X

表14B

組成物	20	21	22	23
2-週暴露				
%溶解	93	72		76
色變	△	△		△
4-週暴露				
%溶解	85	77	57	69
色變	△	X	X	X

[0053]如上所述，此處所揭示具體實施例係關於水溶性聚乙炔醇組成物及由其所形成對氧化性化學品攻擊具有抗性之膜。此處所揭示具體實施例較佳為提供用於水溶性膜組成物，其即使於高溫下長時間暴露於嚴苛化學品仍具有安定性、保持高度水溶性、高度膜完整性，和高度撓曲性，以及低脫色性。此類薄膜因而適合用於嚴苛化學品之單一劑量包裝，其提供延長儲存時間、提高處理安全性，以及其他益處，因而可輕易地被熟習本領域之技術者所預見。

[0054] 雖然僅揭示有限數量之具體實施例，但是受益於此揭示內容之熟習本領域技術者可構想出其他具體實施例而不偏離本發明之範圍。因而，本發明之範圍僅侷限於申請專利範圍附件。

【符號說明】

(無)

申請專利範圍

1. 一種對嚴苛化學品具有安定性之水溶性膜，該膜含有：
一聚乙炔醇共聚物A，其主要由下述組成：
 - (a)從80至99莫耳百分比之乙炔醇和乙炔酯單體；以及
 - (b)從1至20莫耳百分比之吡咯啉酮共聚單體；至少一水溶性醣類，其於25°C水中具有至少0.1莫耳/升之溶解度，
其中自乙炔酯共聚物皂化而成之乙炔醇共聚物具有範圍從約95%至約99%之水解度。
2. 如請求項1之膜，其中該聚乙炔醇共聚物A包含從4至12莫耳百分比之吡咯啉酮共聚單體。
3. 如請求項1之膜，其中該吡咯啉酮共聚單體包含N-乙炔吡咯啉酮。
4. 如請求項1之膜，其中該膜含有從1至10重量百分比之水溶性醣類。
5. 如請求項1之膜，其中該水溶性醣類包含右旋糖。
6. 如請求項1之膜，其進一步含有增塑劑、除溴劑，和除氯劑之至少一者。
7. 如請求項1之膜，其進一步含有聚乙二醇、甘油、氯化銨、檸檬酸、三甲醇丙烷、烷氧化三甲醇丙烷、碳酸氫鉀，以及氯化銨、聚丙二醇、澱粉，和亞硫酸氫鈉中之至少一者。
8. 如請求項1之膜，該膜進一步含有：
一聚乙炔醇共聚物B，包含：

- (a)從94至99莫耳百分比之乙烯醇和乙烯酯單體；以及
 - (b)從1至6莫耳百分比之含磺酸基之共聚單體。
9. 如請求項8之膜，其中該含磺酸基之共聚單體包括2-丙烯醯胺基-2-甲基丙烷磺酸。
10. 如請求項8之膜，其中根據共聚物A和B之總量，該水溶性膜含有從20重量百分比至30重量百分比共聚物A以及從70重量百分比至80重量百分比共聚物B。
11. 一種單一劑量包裝，包含：
一包含請求項1之膜之聚合溶解包；以及
一密封於該聚合溶解包內之化學品。
12. 一種單一劑量包裝，包含：
一包含請求項8之膜之聚合溶解包；以及
一密封於該聚合溶解包內之化學品。
13. 如請求項11之單一劑量包裝，其中該化學品包含下述之至少一者：過氧化物、硝酸鹽、亞硝酸鹽、鉻酸鹽、過硫酸鹽、硼酸鹽、溴酸鹽、氯酸鹽、過碘酸鹽、亞氯酸鹽、氯化或溴化異氰尿酸鹽、無機酸、過氧酸、溴、氯、碘、氟、過氧化鉀，其等之鹽及水合物。
14. 如請求項11之單一劑量包裝，其中該聚合溶解包含有：
從60至95重量百分比之聚乙烯醇共聚物，其主要由下述組成：
(a)從80至99莫耳百分比之乙烯醇和乙烯酯單體；以及
(b)從4至12莫耳百分比之吡咯啉酮共聚單體；
從1至10重量百分比之右旋糖；以及

從1至20重量百分比之聚乙二醇。

15. 如請求項14之單一劑量包裝，其中該化學品包含二氯異氰尿酸、三氯異氰尿酸，以及次氯酸鈣中之至少一者。
16. 如請求項11之單一劑量包裝，其中該聚合溶解包含有：

從60至95重量百分比之聚乙烯醇共聚物，其主要由下述組成：

 - (a)從80至99莫耳百分比之乙烯醇和乙烯酯單體；以及
 - (b)從4至12莫耳百分比之吡咯啉酮共聚單體；

從1至10重量百分比之右旋糖；以及

從1至20重量百分比之三甲醇丙烷以及烷氧化三甲醇丙烷中之至少一者。
17. 如請求項16之單一劑量包裝，其中該聚合溶解包進一步含有從0.5至3重量百分比之氯化銨、檸檬酸、碳酸氫鉀、澱粉，以及亞硫酸氫鈉中之至少一者。
18. 如請求項16之單一劑量包裝，其中該聚合溶解包進一步含有從0.5至10重量百分比之甘油。
19. 如請求項16之單一劑量包裝，其中該化學品包含1-溴-3-氯-5,5-二甲基海因、2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇、1,3-二溴-5,5-二甲基海因、2,3-二溴-3-次氨基丙醯胺，以及二溴氨基乙醯胺中之至少一者。