



(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 I684508 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 02 月 11 日

(21)申請案號：107139080

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 11 月 02 日

(51)Int. Cl. : **B29B9/06 (2006.01)** **B29B9/12 (2006.01)**
C08J3/12 (2006.01) **B29D7/01 (2006.01)**
B29K29/00 (2006.01)

(30)優先權：2018/07/06 美國 16/029,063

(71)申請人：長春石油化學股份有限公司 (中華民國) CHANG CHUN PETROCHEMICAL CO.,LTD. (TW)

臺北市中山區松江路 301 號 7 樓

(72)發明人：張鴻銘 CHANG, HUAN MING (TW)；林文星 LIN, WENG SHING (TW)；梁志傑 LIANG, CHIH CHIEH (TW)；許嘉豪 HSU, CHIA HAO (TW)

(74)代理人：陳豫宛

(56)參考文獻：

US 4746562

審查人員：林春佳

申請專利範圍項數：19 項 圖式數：4 共 26 頁

(54)名稱

乙烯-乙烯醇共聚物顆粒，製備該顆粒之方法及由其所生產之擠出模塑薄膜

(57)摘要

一種包含乙烯-乙烯醇共聚物(EVOH)之擠出薄膜，其實質上不具有破洞(blow hole)或減薄(film-thinning)；該擠出薄膜係將顆粒進料送入擠出機所形成，其中該顆粒之 90-100 重量百分比可通過 ASTM E11 篩 5 目(mesh)、及該顆粒之 0-10 重量百分比小於 ASTM E11 篩 10 目，而可獲得顆粒均勻進料且顆粒通過擠出機時無架橋產生。

Extruded films comprising ethylene vinyl alcohol copolymer (EVOH) with substantially no blow holes or film-thinning therein, are formed by using a pellet feed to the extruder wherein 90-100 wt% of the pellets pass through an ASTM E11 size 5 sieve and 0-10 wt% of the pellets are finer than a number 10 mesh (ASTM E11 Sieve size). Uniform feeding to and through the extruder with a lack of bridging of the EVOH pellet feed have been observed.

【發明說明書】

【中文發明名稱】 乙烯-乙烯醇共聚物顆粒，製備該顆粒之方法及由其所生產之擠出模塑薄膜

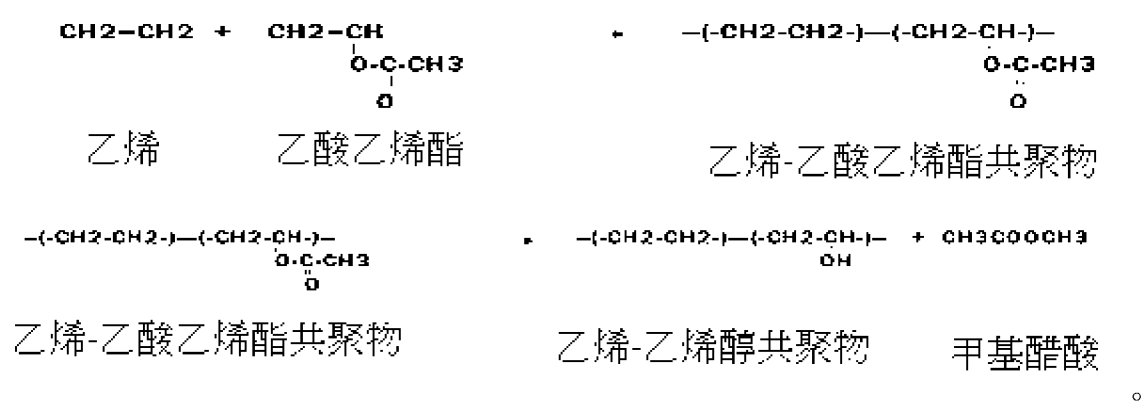
【英文發明名稱】 ETHYLENE VINYL ALCOHOL COPOLYMER PELLET, METHOD FOR EXTRUSION OF THE PELLET AND EXTRUSION MOLDED FILM PRODUCED THEREBY

【技術領域】

【0001】 本發明揭露一種乙烯-乙烯醇共聚物(EVOH)顆粒，其可改善顆粒在各類設備中的輸送效率，例如擠出機。本發明所揭露的顆粒(或粒子)能避免進料問題，例如顆粒在典型擠出機的料斗及輸送區域中的架橋(bridge)，進而增加在擠出模頭處的輸送穩定性。本發明所揭露之實施例的顆粒在擠出時可生產出優異的薄膜，最終產物不會有破洞(blow holes)或減薄(film-thinning)發生。該改進的薄膜在氧氣阻隔性上有良好的表現。本發明所揭露之實施例的顆粒也可應用在共擠出之實施例中。本發明所揭露之製造顆粒之方法中，無須同先前技術須使用二個產線，且由於EVOH顆粒係在水中切割完成，不同於熱切(hot-cutting)方式會產生有不同熱累積歷程(thermal history)的成品顆粒。在水中切割該EVOH顆粒的其他優點為易於添加其他添加劑於該顆粒中。

【先前技術】

【0002】 乙烯-乙烯醇共聚物為一種公眾所熟知的聚合物，其可藉由聚合及皂化之二步驟製程所生產，如下所示；其中， m 為24~48， n 為52~76：



顆粒大小與尺寸，造成輸送不均，導致相當質量份顆粒之間的架橋，造成最終產物具有破洞或減薄。

【0005】 先前技術為嘗試解決架橋問題，如台灣專利公開號第TW 201531489A所載，即直接混合(A1)具有圓形或橢圓形橫截面的顆粒及(A2)圓柱狀的顆粒，以特異的混合比例A1:A2為99:1至20:80；此方法的問題在於需要二個生產線以形成二個相異形狀的顆粒，及混合特定比例之該二個形狀相異顆粒之額外步驟。另一嘗試EVOH樹脂的擠出之方法如中國專利第CN 1262595C號所載，其將EVOH樹脂進料至擠出機，並將熔解樹脂之溫度維持在70至170度C，並藉由擠出機供水或排水以調整水量；加入鹼金屬鹽或鹼土金屬鹽至擠出機，以控制水含量；然而，由於乙烯-乙烯醇共聚物為親水性材料，所以乙烯-乙烯醇共聚物樹脂必須在擠出程序之前先乾燥；此方法的程序成本高之外，擠出機的添加物及水含量可能會降低最終產物的抗熱性及其他特性。

【0006】 因此，至今尚未有任何已知方法可改善EVOH顆粒輸送至擠出機之穩定性，以生產出不具有破洞、減薄或半透明不規則物的高品質薄膜，具有高氧氣阻隔性。

【發明內容】

【0007】 基於本發明者之廣泛努力下，出乎意料地發現造成EVOH薄膜之性能不佳之部分問題，是由於EVOH顆粒進料至擠出機生產薄膜時的架橋效應，該架橋效應是因在大量的顆粒中存在相對較小的顆粒造成輸送不穩定。透過小心地控制EVOH顆粒的粒子大小分布及其他顆粒性質特徵，本發明者克服了顆粒的架橋效應並改善擠出機的進料。

【0008】 於一實施例中，本發明者所生產之EVOH顆粒，其具有一粒子大小分布為該顆粒之90-100重量百分比分布於5-10目(ASTM E11篩目尺寸)，及該顆粒之0-10重量百分比小於10目(ASTM E11篩目尺寸)。必須要理解的是，所有

本發明及申請專利範圍中所載之篩目大小是基於ASTME11篩目尺寸，但同樣也必須要理解的是當顆粒使用其他篩目系統所量測，具有與本發明所揭露之使用ASTME11篩目尺寸所量測相同之粒子大小及粒子分布時，即具有同本發明之顆粒的相同性質。

【0009】於其他實施例中，本發明提供EVOH顆粒，具有安息角小於30度，較佳為20~30度，更佳為20~27度。於部分實施例中，安息角以20.275度、21.305度、21.52度、21.61度、22.3度、23.5度、25.5度及26.5度為例。

【0010】於更進一步的實施例中，本發明提供EVOH顆粒，其具有乙烯含量為24~48莫耳%。

【0011】於其他實施例中，該EVOH顆粒具有至少95莫耳%皂化度，且更佳為99.5莫耳%以上。

【0012】於更進一步的實施例中，該EVOH顆粒的假比重為至少0.7 g/ml，且較佳為0.70~0.80 g/ml。於部分實施例中，假比重以0.7105、0.7325、0.7458、0.7562、0.7851、0.7862、0.7899及0.7921為例。

【0013】於本發明所揭露之一實施例中，擠出膜包含EVOH，其實質上不會有破洞或減薄產生。

【0014】於更進一步的實施例中，較佳的擠出模塑EVOH薄膜，具有氧氣傳輸率(oxygen transmission rate, OTR)為0.08-3.2 ml*20 $\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 。氧氣傳輸率是用以評估薄膜的均勻性。假設薄膜在不同點可均勻地傳送氧氣，則這些複數點的氧氣傳輸率為相似。因此，即可認定該薄膜的厚度為均勻的。相反地，當實施例薄膜面上的氧氣傳輸率差異非常大時，即代表該薄膜不具有均勻性（如比較例所示）。

【0015】於更進一步的實施例中，由上述之顆粒所形成之擠出模塑EVOH薄膜與一或複數個其他聚合物薄膜共擠出，以生產多層擠出膜。該多層擠出膜

可藉由通用之吹膜技術進行單軸或雙軸延伸。適宜作為與EVOH薄膜共擠出之該其他聚合物薄膜包含不同型態之聚乙烯(PE)，例如低密度聚乙烯、聚乙烯-接枝-馬來酸酐、聚丙烯(PP)、尼龍、黏合樹脂(tie-resin)及聚偏二氯乙烯，以上僅為例示並非限制本實施之態樣。典型的多層擠出模塑薄膜可為具有五層膜層之EVOH薄膜，其依序為聚乙烯/黏合樹脂/EVOH/黏合樹脂/聚乙烯。典型的多層擠出模塑薄膜可具有七層膜層之EVOH薄膜，其依序為聚乙烯/黏合樹脂/尼龍/EVOH/尼龍/黏合樹脂/聚乙烯。

【0016】其他實施例包括改善擠出機中EVOH顆粒進料，及控制EVOH顆粒進料通過擠出機不同區域時會產生架橋之方法，該擠出機的不同區域包括但不限於單軸、雙軸或多軸之擠出機的料斗、計量區、輸送區及/或混合區。

【0017】本發明所揭露之上述及其他實施例將如下進一步搭配對應之圖式進行說明，以下為本發明之詳細說明及較佳實施例。

【圖式簡單說明】

【0018】圖1為聚合、皂化及生產EVOH顆粒之單一產線製程示意圖；

圖2為單軸螺桿擠出機之組件的局部剖視圖；

圖3為比較例EVOH薄膜的顯微鏡照片，在透明薄膜的其他部位中有破洞/減薄及不透明部位

圖4為檢驗薄膜有無破洞及減薄之測試方法的示意圖。

【實施方式】

【0019】以下實施例將進一步說明本發明之各種實施態樣。然而，必須要理解的是下述之實施例僅用於示例之用途，並非為用以限制相對應之申請專利範圍的實施態樣。如圖1所示，步驟10是在第一反應器12中，有甲醇(MeOH)及起始劑之情況下聚合乙烯(C_2H_4)及乙烯醋酸酯(VAM)，以生產出乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVAc)。該起始劑可為偶氮起始劑，例如偶氮二異丁腈、偶氮二異庚腈、

偶氮二異丁酸二甲酯、偶氮二異戊腈等等；該起始劑可為過氧化物起始劑，例如過氧化氫、過硫酸銨、過硫酸鉀或其他有機過氧化物，例如過氧化苯甲醯、叔丁基過氧化物、過氧化甲乙酮、過氧化異丁醯基、過氧化新癸叔戊酯、過氧化二碳酸雙(4-特丁基環己基酯)、過氧化乙酸特丁酯、過氧新戊酸叔戊酯、過氧化二碳酸雙丁酯、過氧二碳酸二正丙酯等等。在有甲醇及抑制劑之情況下，該共聚物移至反應器14。該抑制劑可為共軛多烯，例如異戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2,3-二乙基-1,3-丁二烯、2-叔丁基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、2,3-二甲基-1,3-戊二烯、2,4-二甲基-1,3-戊二烯、3,4-二甲基-1,3-戊二烯、3-乙基-1,3-戊二烯、2-甲基-1,3-戊二烯、3-甲基-1,3-戊二烯、4-甲基-1,3-戊二烯、1,3-己二烯、2,4-己二烯、2,5-二甲基-2,4-己二烯、1,3-辛二烯、1,3-環戊二烯、1,3-環己二烯、1-苯基-1,3-丁二烯、1,4-二苯基-1,3-丁二烯、1-甲氧基-1,3-丁二烯、2-甲氧基-1,3-丁二烯、1-乙氧基-1,3-丁二烯、2-乙氧基-1,3-丁二烯、2-硝基-1,3-丁二烯、氯丁二烯、1-氯-1,3-丁二烯、1-溴-1,3-丁二烯、2-溴-1,3-丁二烯、富烯、庚三烯酮、羅勒烯、水芹烯、月桂烯、金合歡烯、西松烷(cembrane)、山梨酸、山梨酸酯、山梨酸鹽、松香酸、肉桂酸或肉桂酸鹽。在減壓下回收未反應的乙烯，透過回流管線15以回收作為在聚合反應程序中乙烯的初始原料。反應器14的排出液移轉至單體脫除塔16，在該單體脫除塔16中回收未反應的乙烯乙酸酯單體及甲醇，透過回流管線17回收作為乙烯乙酸酯單體及甲醇的初始原料。前述程序所獲得的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物移轉至皂化反應塔18，在合適的催化劑下，例如鹼性催化劑，將該乙烯-乙酸乙烯酯共聚物催化成產物乙烯-乙醇共聚物(EVOH)，及副產物乙酸甲酯。該乙酸甲酯透過副產物管線19從皂化反應塔18中移除。鹼性催化劑可選自鹼金屬氫氧化物或鹼金屬烷氧化物，例如氫氧化鈉、氫氧化鉀、甲醇鈉、乙醇鈉、甲醇鉀等等，通常以使用氫氧化鈉為較佳。剩餘的EVOH溶解於甲醇水溶液中而產生含有EVOH的甲醇水溶液，接著該溶液通過造粒機20進行造粒程

序。較佳地，該溶液的固體含量至少38重量百分比，在部分實施例中，該固體含量為38重量百分比、39重量百分比、41重量百分比及42重量百分比為例。造粒機20包含不同直徑的輸入管，以生產不同直徑的顆粒；較佳地，該輸入管的直徑為1.6至2.8 mm之範圍。造粒機20包含旋轉刀(亦稱為旋轉刀具)，刀的旋轉在不同速度下製備出不同大小的顆粒。較佳地，該旋轉的刀速為1500至3000 rpm。較佳地，該旋轉刀浸沒入於水中將具有該EVOH的液體流進行切割造粒，在水中切割造粒不會影響顆粒的熱累積歷程(thermal history)。若同先前技術中使用熱切割(hot-cutting)，施予的熱會影響所形成之顆粒的熱累積歷程，劣化地影響顆粒及產物的性質，例如由該顆粒所形成之薄膜。造粒後，該EVOH顆粒降溫並離心，於水洗塔22中水洗後，浸入具有pH調整劑之反應槽24中；該pH調整劑可為有機酸、無機酸或其等之鹽類，例如乙酸、乙酸鹽、甲酸、甲酸鹽、丙二酸、丙二酸鹽、丙酸、丙酸鹽、琥珀酸、琥珀酸鹽、硼酸、硼酸鹽、檸檬酸、檸檬酸酸鹽、磷酸、磷酸鹽、偏磷酸或偏磷酸鹽。該反應槽24中的pH值約3至6，較佳為約4至5。隨後，該顆粒於乾燥器26乾燥，並於步驟28包裝。於此階段，經包裝後的該顆粒具有廣範圍之粒子大小分布，其範圍為5至20目，且具有不同粒子形狀。在乾燥或包裝過程之中或包裝過程後，皆可將該顆粒過篩以調整粒子大小分布。該過篩後的顆粒倒入假比重分析儀重複五次，以記錄平均假比重。透過粉末測試儀量測安息角。

【0020】如圖2所示之典型的單軸螺桿擠出機30，其中有幾處可能在顆粒進料時會發生架橋。其中之一處是在該擠出機的料斗32，當該處有架橋發生時會使螺桿34的進料處空轉，導致該螺桿34在電動馬達36均勻電流下過度旋轉，並使該螺桿34穿過中間變速箱37。雖然本發明以單軸螺桿擠出機為例，但架橋現象普遍可能發生在不同類型擠出機的不同區域，例如，單軸螺桿、雙軸螺桿或多軸螺桿擠出機的料斗，以及這些擠出機的計量區、輸送區及/或混合區。

【0021】架橋可能會發生的第二處可能是在該螺桿34的輸送部。由於該料斗32之下游的顆粒有架橋，該螺桿34的螺棱38及39可能發生顆粒不正常、減少或消失之問題，且發生在該熔化區40前，螺桿34的螺棱38及39任一處或任一以上之處。這些顆粒不正常、減少或消失之情形也可造成電動馬達36驅動該螺桿34的電流變化。

【0022】因此，為了減少架橋產生的可能性，由造粒機所生產的顆粒在經水洗及乾燥步驟後會藉由過篩分級。本發明人發現經過篩後所生產之聚合物顆粒具有一粒子大小分布該顆粒之90-100重量百分比分布於5-10目(ASTM E11篩)，及該顆粒之0-10重量百分比小於10目(ASTME11篩)，產生架橋的可能性及顆粒不均勻進料通過擠出機的情況即可減少。

【0023】出乎意料地，本發明人還發現由此擠出所獲得之EVOH薄膜產品在其他透明薄膜中，不會有半透明區塊，實質上也沒有任何破洞或減薄。

【0024】藉由控制該EVOH顆粒適當的粒子大小分布、安息角及假比重(bulk density)，特別是假比重至少為0.7 g/mL，更具體地，該假比重約0.7 g/ml - 0.8 g/ml，不僅能改善擠出機的顆粒分布及進料，且可獲得優異的包含EVOH之擠出薄膜，具有均勻的薄膜厚度，且實質上不會有半透明區塊、破洞或減薄，具有高透明度及良好的氧氣阻隔性。即使該擠出模塑EVOH薄膜與其他聚合物薄膜共擠出時，也仍能維持這些性質，特別是乙烯及乙烯-接枝-馬來酸酐共擠出膜。除了前述之該擠出聚乙烯，黏合樹脂也可用於在EVOH薄膜層及其他擠出膜層之間。許多眾所皆知的黏合樹脂能用於將相異的聚合物連結一起，主要為多膜層共擠出結構。美國市售的黏合樹脂來自例如在美國利安德巴塞爾(Lyondell Basell)工業公司之PLEXAR品牌，或陶氏化學(DOW Chemical)的功能性聚合物(AMPLIFY™ TY Functional Polymers)品牌。

【0025】經下列實施例及比較例，可清楚瞭解本發明之EVOH顆粒及其所製造擠出產物之性質。

[具體實施例]

【0026】 實施例1

1. 依據圖1所示之一般製備法製出乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVAc)，其具有乙烯含量為32莫耳%。將該乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVAc)皂化為乙烯-乙烯醇共聚物(EVOH)後，該EVOH溶解於甲醇(MeOH)/水(比例70:30)之溶液中，以混合成EVOH/甲醇/水之溶液(該溶液的固體含量為41重量百分比)，並將該溶液保存於60°C後進行造粒製程。

2. 上述之EVOH溶液以120 L/min流速抽出至進料管後，該EVOH溶液經過直徑為2.8mm的輸入管，經旋轉刀以1500rpm切割，在此同時顆粒降溫至5°C以形成EVOH顆粒。

3. 上述所獲得之顆粒離心以分離出EVOH粒子，分離出的EVOH粒子經水洗及烘乾後，即獲得EVOH顆粒最終產物。

4. 使用ASTME11篩目尺寸8目的篩將該EVOH顆粒進行過篩，以獲得EVOH顆粒之樣本。

5. 該EVOH顆粒經下列測試方法分析：

1) 使用JIS K6726 1994方法分析粒度分布，但使用ASTME11篩量測(尺寸：5目、8目、10目、14目、20目)。

2) 假比重：該EVOH顆粒倒入假比重分析儀(KARAMPCHI；分析方法為ISO-91-1977) 反覆五次，以記錄平均假比重。分析方法ISO-91-1977是一種將顆粒倒入特殊設計之漏斗以分析鬆散材料(粉末或顆粒材料)之視密度的國際標準方法，即每單位體積中質量份。此測試方法所使用的裝置包括具有平衡性及精

準度可達0.1 g之量測用的圓柱體及漏斗。雖已於本文中說明完整，但ISO-60-1977的裝置及測試方法仍以引用方式併入全文。

3)安息角(α)：該EVOH顆粒的安息角是由粉末測試儀(A.B.D 粉末測試儀 ABD-100，TSUTSUI SCIENTIFIC INSTRUMENT Co. Ltd所製造)所量測。使用JIS R 9301-2-2:1999分析方法分析安息角。

6. 多層膜

1) 該EVOH顆粒(I)、聚乙烯(Lotren FD0274) (II)及聚乙烯-接枝-馬來酸酐樹脂(III)(ADMER NF408E，Mitsui Chemical, Inc.製造)進料至三層共擠出吹膜機；多層膜之各層厚度為(I)/(III)/(II)=20 μ m /10 μ m /100 μ m。

2) 外觀：該多層膜經24小時製造後，挑選5個各為10*10 cm的區塊(分別標號51、52、53、54及55)，如圖4所示，並經由肉眼觀察各區塊有無破洞或減薄、流痕(flow marks)及半透明區域，並依照下述之標準評估：

O：所選5個區塊皆無破洞或減薄並呈透明。

Δ ：5個區塊分析皆無破洞或減薄，但有一些流痕。

X：5個區塊分析有破洞或減薄、流痕或一些半透明特徵。

圖3為先前技術的薄膜42之一部分區塊，其透明區塊內顯示有流痕46及破洞/減薄44。

3) 氧氣傳輸率(Oxygen Transmission Rate, OTR)分析：為了進行五個樣本的外觀評估，即使用氧氣滲透分析儀(OXTRAN 2/21，Mocon製造)搭配分析方法為ISO-14663-2，在溫度20°C 及相對溼度65%下進行分析。

4)均勻度：使用剃刀橫切多層擠出薄膜，使該多層擠出薄膜橫切面呈現平滑。藉光學顯微鏡量測該多層擠出薄膜橫切面的厚度，以下為判斷薄膜厚度的標準：

O：5個區塊的膜厚度差異小於10%。

第 10 頁，共 17 頁(發明說明書)

Δ：5個區塊的膜厚度差異介於10%至20%。

X：5個區塊的膜厚度差異超過20%。

【0027】 實施例2

改變實施例1之四種獨立變項：(1) 溶液中，該EVOH的固體含量為39重量百分比，(2) 輸入管的直徑為1.6 mm，(3)旋轉刀的轉速設定為2,500 rpm，(4)使用ASTME11篩目尺寸為10目的篩將該EVOH顆粒過篩，其他控制變因同實施例1。

【0028】 實施例3

改變實施例1之四種獨立變項：(1)溶液中，該EVOH的固體含量為38重量百分比，(2) 輸送入管的直徑為2.4 mm，(3)旋轉刀的轉速設定為1,800 rpm，(4)使用ASTME11篩目尺寸為10目的篩將該EVOH顆粒過篩，其他控制變因同實施例1。

【0029】 比較例1

旋轉刀的轉速改變設定為6,000 rpm，篩為14目，其他變項與實施例1相同。

【0030】 比較例2

旋轉刀的轉速改變設定為5,000 rpm，篩為20目，其他變項與實施例2相同。

【0031】 比較例3

旋轉刀的轉速改變設定為8,000 rpm，無篩；其他變項與實施例3相同。

【0032】 實施例4至實施例6

控制變項為乙烯含量、輸入管直徑、溫度及震動篩的篩目大小。

【0033】 比較例4

旋轉刀的轉速改變設定為6,000 rpm，篩為14目，其他變項與實施例4相同。

【0034】 比較例5

旋轉刀的轉速改變設定為6,000 rpm，篩為20目，其他變項與實施例5相同。

【0035】 比較例6

旋轉刀的轉速改變設定為6,000 rpm，無篩過濾，其他變項與實施例6相同。

【0036】 實施例7

改變實施例1之四種獨立變項：(1)旋轉刀的轉速設定為3,000 rpm，(2)溶液中，該EVOH的固體含量為39重量百分比，(3)輸入管的直徑為1.6 mm，及(4)使用ASTM E11篩目尺寸為10目的篩將該EVOH顆粒過篩，其他控制變項之因子同實施例1。

【0037】 實施例8

改變實施例1之兩種獨立變項：(1)該乙烯含量為24莫耳%，(2)旋轉刀的轉速設定為2,500 rpm，其他控制變項之因子同實施例1。

【0038】 實施例9

改變實施例1之四種獨立變項：(1)該乙烯含量為48莫耳%，(2)旋轉刀的轉速設定為1,800 rpm，(3)使用ASTM E11篩目尺寸為10目的篩將該EVOH顆粒過篩，及(4)皂化度為99.5莫耳%，其他控制變因同實施例1。

【0039】 實施例及比較例之測試方法過程如下：

測試過程 – 粒度大小 (使用JIS K6726 1994分析粒度大小分布)

1) 方法概要 – 依據JIS Z8815(JIS Z8815為衍生自JIS K6726 1994之方法)將樣本過篩，並量測出留存在測試篩開口上的粒度質量。

2) 儀器執行 – 儀器執行如下條件：

(a) 測試篩 – 如JIS Z 8815(JIS Z8815為衍生自JIS K6726 1994之方法)所指定

(b) 電動水平震動器* – 可設定每分鐘震動200至300次，震幅5.0 cm，每分鐘能敲擊150次。

*註：當使用不同於上述之其他震動器時，震動條件必須設定同上所述，以避免使用不同震動器時會有差異。

3) 測試操作 – 操作條件如下：

第 12 頁，共 17 頁(發明說明書)

- (a) 稱重100 g的樣本，設定測試篩，使用電動水平震動器在震動為每分鐘200至300次、震幅5.0 cm及每分鐘敲擊約150次之震動條件下，使其震動15分鐘。
- (b) 震動結束後，盡速量測每一測試篩開口上所留存的顆粒重量，並以質量百分比(%)表示，所獲得數值必須為整數。

【0040】 本發明之比較例及實施例之結果如下表所示：

表1

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
乙烯含量 (莫耳%)	32	32	32	32	32	32
皂化度 (莫耳%)	99.6	99.6	99.6	99.6	99.6	99.6
溶液中固體含量 (重量百分比)	41	39	38	41	39	38
直徑 (mm)	2.8	1.6	2.4	2.8	1.6	2.4
旋轉刀轉速 (rpm)	1500	2500	1800	6000	5000	8000
溶液溫度(°C)	60	60	60	60	60	60
冷卻溫度(°C)	5	5	5	5	5	5
震動篩的篩目大小 (目)	8	10	10	14	20	無數據
粒子大小分布 (目)						
5-8 (目)	100%		80%	10%		
8-10 (目)		100%	20%	90%		
10-14 (目)					20%	
14-20 (目)					80%	
大於 20 (目)						100%
假比重 (g/ml)	0.7899	0.7862	0.7921	0.6368	0.6205	0.591
安息角(°)	20.275	21.305	21.52	33.505	34.865	35.85
5 個區塊的 OTR (ml*20µm/m ² ·day·atm)	0.38/0.37/ 0.41/0.39/ 0.38	0.40/0.40/ 0.41/0.38/ 0.37	0.39/0.38/ 0.39/0.40/ 0.42	0.42/6.98/ 3.58/2.59/ 4.25	5.82/9.85/ 3.62/5.25/ 10	2150/2200/ 1860/1870/ 7.5
OTR 平均 (ml*20µm/m ² ·day·atm)	0.386	0.392	0.396	3.564	6.908	1617.5
厚度均勻性	O	O	O	Δ	Δ	X
外觀	O	O	O	Δ	X	X

表2

	實施例 4	實施例 5	實施例 6	比較例 4	比較例 5	比較例 6
乙烯含量 (莫耳%)	38	44	29	38	44	29
皂化度 (莫耳%)	99.5	99.6	99.5	99.5	99.6	99.5
溶液中固體含量 (重量百分比)	42	41	41	42	41	41
直徑 (mm)	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
旋轉刀轉速 (rpm)	1500	2500	1800	6000	6000	6000
溶液溫度(°C)	60	60	60	60	60	60
冷卻溫度(°C)	5	5	5	5	5	5
震動篩的篩目大小 (目)	8	10	10	14	20	無數據
粒子大小分布 (目)						
5-8 (目)	100%	30%	90%	5%		5%
8-10 (目)		70%	10%	10%	10%	7%
10-14 (目)				85%	30%	20%
14-20 (目)					60%	30%
大於 20 (目)						38%
假比重 (g/ml)	0.7458	0.7325	0.7105	0.6821	0.6325	0.6915
安息角(°)	22.3	25.5	23.5	31.5	32.3	33.25
5 個區塊的 OTR (ml*20µm/m ² ·day·at m)	0.35/0.41/ 0.36/0.32/ 0.35	1.35/1.32/ 1.41/1.33/ 1.42	0.28/0.31/ 0.27/0.25/ 0.26	0.78/6.31/ 5.85/3.52/ 9.51	7.25/7.77/ 6.52/2.15/ 10.52	10.5/9.8/ 10.3/5.8/ 6.7
OTR 平均 (ml*20µm/m ² ·day·at m)	0.36	1.37	0.27	5.19	6.84	8.62
厚度均勻性	O	O	O	Δ	Δ	Δ
外觀	O	O	O	Δ	Δ	Δ

表3

	實施例 7	實施例 8	實施例 9
乙烯含量 (莫耳%)	32	24	48
皂化度 (莫耳%)	99.6	99.6	99.5
溶液中固體含量 (重量百分比)	39	41	41
直徑 (mm)	1.6	2.8	2.8
旋轉刀轉速 (rpm)	3000	2500	1800
溶液溫度(°C)	60	60	60
冷卻溫度 (°C)	5	5	5
震動篩的篩目大小 (目)	10	10	10
粒子大小分布 (目)			
5-8 (目)	95%	30%	80%
8-10 (目)	5%	60%	20%
10-14 (目)		10%	
14-20 (目)			
大於 20 (目)			
假比重 (g/ml)	0.7851	0.7562	0.7652
安息角(°)	21.61	23.5	26.5
5 個區塊的 OTR (ml*20µm/m ² ·day·atm)	0.42/0.39/ 0.43/0.45/ 0.46	0.17/0.15/ 0.08/0.13/ 0.21	3.1/2.8/ 2.5/3.2/ 2.7
OTR 平均 (ml*20µm/m ² ·day·atm)	0.430	0.148	2.302
厚度均勻性	O	O	O
外觀	O	O	O

【0041】當粒子大小分布中的粒子大小太小時，特定表面積增加，即造成大量的粒子之間有較大的摩擦力；因此，當顆粒之間的摩擦力增加時，進料問題將會產生，例如在典型擠出機的料斗及輸送區域產生架橋問題。此類架橋問題會產生擠出機輸送顆粒時的不穩定性，造成許多缺陷如擠出薄膜的破洞或減薄。然而，本發明實施控制EVOH顆粒具有90-100重量百分比之粒子大小分布為5-10目(ASTM E11篩目尺寸)、及該顆粒之0-10重量百分比小於10目(ASTM E11篩目尺寸)，可產生預期之優異加工特性；在此特定範圍之粒子大小分布下，擠出模塑EVOH薄膜，其具有至少一膜層包含該EVOH顆粒所形成之薄膜，該薄膜

具有良好的均勻性、低孔性及近乎不具有破洞或減薄。另外，本發明已詳細記載本發明之實施例，然而其僅為示例之用途而非限制本發明之實施方式範圍，縱使該發明所屬技術領域中具有通常知識者經簡單修飾其等，仍不脫離本發明及對應之申請專利範圍。

【0042】本發明所揭露之具體方法及物，即包括較佳實施例，僅為實施態樣之示例，不應為限制本發明之範圍，例如參數、製程或方法步驟、擠出薄膜、產物或其他等方法及物。

【0043】本文所使用的用語僅用於描述特定實施例之目的，並非限制本發明。本文中單數形式「一」、「一個」及「該」也旨在包括複數形式，除非上下文另有明確說明。此外，在詳細說明及/或申請專利範圍中所使用的用「包括」，「包括有」、「有」、「具有」、「存有」或其變化之用語，此用語旨在是類似於「包含」一用語的意義在內。

【符號說明】

10 步驟

12 第一反應器

14 反應器

15 回流管線

16 單體脫除塔

17 回流管線

18 皂化反應塔

19 副產物管線

20 造粒機

22 水洗塔

24 反應槽

- 26 乾燥器
- 28 步驟
- 30 單軸螺桿擠出機
- 32 料斗
- 34 螺桿
- 36 電動馬達
- 37 中間變速箱
- 38 螺棱
- 39 螺棱
- 40 熔化區
- 42 先前技術的薄膜
- 44 破洞/減薄
- 46 流痕
- 51 多層膜10*10 cm的區塊
- 52 多層膜10*10 cm的區塊
- 53 多層膜10*10 cm的區塊
- 54 多層膜10*10 cm的區塊
- 55 多層膜10*10 cm的區塊



公告本

I684508

【發明摘要】

【中文發明名稱】 乙烯-乙烯醇共聚物顆粒，製備該顆粒之方法及由其所生產之擠出模塑薄膜

【英文發明名稱】 ETHYLENE VINYL ALCOHOL COPOLYMER PELLET, METHOD FOR EXTRUSION OF THE PELLET AND EXTRUSION MOLDED FILM PRODUCED THEREBY

【中文】

一種包含乙烯-乙烯醇共聚物(EVOH)之擠出薄膜，其實質上不具有破洞(blow hole)或減薄(film-thinning)；該擠出薄膜係將顆粒進料送入擠出機所形成，其中該顆粒之90-100重量百分比可通過ASTM E11篩5目(mesh)、及該顆粒之0-10重量百分比小於ASTM E11篩10目，而可獲得顆粒均勻進料且顆粒通過擠出機時無架橋產生。

【英文】

Extruded films comprising ethylene vinyl alcohol copolymer (EVOH) with substantially no blow holes or film-thinning therein, are formed by using a pellet feed to the extruder wherein 90-100 wt% of the pellets pass through an ASTM E11 size 5 sieve and 0-10 wt% of the pellets are finer than a number 10 mesh (ASTM E11 Sieve size). Uniform feeding to and through the extruder with a lack of bridging of the EVOH pellet feed have been observed.

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】

無。

【特徵化學式】無。

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種乙烯-乙烯醇共聚物(EVOH)顆粒，其具有一粒子大小分佈為該顆粒之90-100重量百分比分布於5-10目(ASTM E11篩目尺寸)，及該顆粒之0-10重量百分比小於10目(ASTM E11篩目尺寸)。

【第2項】如請求項1所述之EVOH顆粒，其具有安息角小於30度。

【第3項】如請求項1所述之EVOH顆粒，其具有乙烯含量為24-48莫耳%。

【第4項】如請求項1所述之EVOH顆粒，其中該EVOH至少95莫耳%皂化度。

【第5項】如請求項1所述之EVOH顆粒，其中該EVOH顆粒的假比重為至少0.7 g/ml。

【第6項】一種擠出模塑EVOH薄膜，包含至少一層；其中至少一該層包含一種如請求項1至5任一項所述之EVOH顆粒擠出所形成之薄膜。

【第7項】如請求項6所述之擠出模塑EVOH薄膜，其進一步包含至少一其他層；至少由該其他層係選自由聚乙烯、聚乙烯-接枝-馬來酸酐、尼龍、聚丙烯及黏合樹脂所構成之群組，並與該EVOH顆粒共擠出形成薄膜。

【第8項】如請求項6所述之擠出模塑EVOH薄膜，其實質上不具有破洞(blow holes)或減薄(film-thinning)。

【第9項】一種使EVOH顆粒輸送至擠出機且使該EVOH顆粒在擠出前先熔化後才由該擠出機擠出之方法，其包含將該EVOH顆粒進料至該擠出機，該EVOH顆粒具有一粒子大小分佈為該顆粒之90-100重量百分比分布於5-10目(ASTM E11篩目尺寸)，及該顆粒0-10重量百分比之小於10目(ASTM E11篩目尺寸)。

【第10項】如請求項9所述之方法，其中該EVOH顆粒具有安息角小於30度。

【第11項】 如請求項9所述之方法，其中該EVOH顆粒的假比重為至少0.7 g/ml。

【第12項】 如請求項9所述之方法，其中該EVOH顆粒係將一種包含EVOH之溶液輸送並與一旋轉刀接觸所形成，其中該旋轉刀的轉速為1500-3000 rpm。

【第13項】 如請求項12所述之方法，其中該溶液之一固體含量為至少38重量百分比。

【第14項】 如請求項12所述之方法，更包含將該溶液輸送並與該旋轉刀接觸所形成之該EVOH顆粒過至少一篩之步驟，使100重量百分比之該EVOH顆粒通過ASTM E11篩5目，但至少90重量百分比維持在ASTM E11篩10目、及0至10重量百分比通過ASTM E11篩10目。

【第15項】 如請求項14所述之方法，更包含控制該EVOH顆粒之安息角的步驟，以使該EVOH顆粒的安息角小於30度。

【第16項】 如請求項14所述之方法，更包含控制該EVOH顆粒之假比重的步驟，以使該EVOH顆粒具有假比重至少0.70 g/ml。

【第17項】 如請求項12至16任一項所述之方法，其中將該包含EVOH之溶液輸送並與該旋轉刀接觸之過程係浸沒於水中進行。

【第18項】 一種乙烯-乙烯醇共聚物(EVOH)顆粒，其中該EVOH顆粒具有一粒子大小分布由該顆粒之90-100重量百分比分布於5-10目(ASTM E11篩目尺寸)，及該顆粒0-10重量百分比小於10目(ASTM E11篩目尺寸)所組成；

其中，該EVOH顆粒具有一安息角為20-30度；及

一假比重為0.7-0.8 g/ml。

【第19項】 一種擠出模塑薄膜，其包含如請求項18所述之EVOH顆粒擠出所形成之EVOH薄膜。