

公告本

申請日期	90.10.17
案 號	90125654
類 別	C08F 2/06, 2/02

(以上各欄由本局填註)

0117086

593350

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	乙烯-乙酸乙烯酯共聚物之製法，由此方法所得共聚物之 皂化物及含有它之成形物 (92 年 9 月 26 日修正)
	英 文	THE METHOD FOR PREPARING ETHYLENE-VINYLAACETATE COPOLYMER AS WELL AS THE SAPONIFICATION SUBSTANCE OBTAINED BY THIS WAY AND THE MOLDINGS CONTAINING IT
二、發明 創作人	姓 名	吉見一賴
	國 籍	日本
	住、居所	日本國岡山縣倉敷市酒津 1621 番地 株式会社クラレ内
三、申請人	姓 名 (名稱)	可樂麗股份有限公司 (株式会社クラレ)
	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	岡山縣倉敷市酒津 1621 番地
	代 表 人 姓 名	和久井康明

(由本局填寫)

承辦人代碼:

大類:

I P C 分類:

本案已向:

國(地區) 申請專利, 申請日期: 案號: , ☒有 ☐無主張優先權
日本

2000 年 10 月 18 日 特願平 2000-317361 號

有關微生物已寄存於: , 寄存日期: , 寄存號碼:

五、發明說明(2)

酸乙 烯 酯 或 乙 酸 乙 烯 酯 在 C_4 以下 的 脂 族 醇 溶 液 內，相 對 於 乙 酸 乙 烯 酯，乙 醛 含 量 在 200ppm 以 下，乙 酸 乙 烯 脂 中 的 飽 和 乙 酸 酯 含 量 在 10~1500ppm，且 在 溫 度 30~150 $^{\circ}C$ 聚 合。

本 發 明 亦 包 括 將 上 述 製 法 所 得 EVA 加 以 皂 化 所 得 EVOH。本 發 明 又 包 括 含 有 此 EVOH 之 成 形 物。

發 明 之 較 佳 具 體 例

茲 說 明 本 發 明 較 佳 具 體 例 如 下。

在 本 發 明 中，EVA 的 乙 烯 含 量 為 5~60 莫 耳 %。EVA 的 乙 烯 含 量 以 下 莫 耳 % 以 上 為 佳，10 莫 耳 % 以 上 更 佳，而 以 20 莫 耳 % 以 上 最 佳。另 外 以 58 莫 耳 % 以 下 為 佳，55 莫 耳 % 以 下 更 佳，而 以 53 莫 耳 % 以 下 最 佳。乙 烯 含 量 在 5 莫 耳 % 以 下 時，皂 化 後 所 得 EVOH 著 色 和 凝 膠 降 低 效 果 減 少，而 乙 烯 含 量 在 60 莫 耳 % 以 上 時，皂 化 後 所 得 EVOH 熔 化 成 形 性 劣。

本 發 明 中 使 用 C_4 以 下 的 脂 族 醇 為 聚 合 溶 劑。若 使 用 C_5 以 上 的 脂 族 醇 或 芳 族 醇 等，則 未 能 充 分 獲 得 發 明 效 果。 C_4 以 下 脂 族 醇 之 實 例 如 甲 醇、乙 醇、丙 醇、丁 醇，為 充 分 獲 得 發 明 效 果，以 C_3 以 下 脂 族 醇 為 佳，而 以 C_1 脂 族 醇（即 甲 醇）更 好。

本 發 明 在 原 料 乙 酸 乙 烯 脂 或 乙 酸 乙 烯 酯 的 C_4 以 下 脂 族 醇 中，相 對 於 乙 酸 乙 烯 脂 的 乙 醛 含 量 在 200ppm 以 下。乙 醛 係 供 應 乙 酸 乙 烯 醛 時 引 進 的 雜 質。因 此，原 料 乙 酸 乙 烯 酯 或 乙 酸 乙 烯 酯 之 C_4 以 下 脂 族 醇 溶 液 中 的 乙 醛 含

五、發明說明(3)

量要在乙酸乙烯酯的 200ppm 以下。乙醛含量以 150ppm 以下為佳，100ppm 以下更佳，而以 50ppm 以下尤佳。

乙醛含量超過乙酸乙烯酯的 200ppm 以上時，所得 EVOH 的熔化擠壓安定性和熔化成形性會惡化，而 EVOH 成形物的著色和凝膠會明顯。又，上述原料使用乙酸乙烯酯的 C₄ 以下脂族醇溶液時，C₄ 以下脂族醇溶液以和聚合溶劑同種的醇溶液為佳，尤其是甲醇溶液。

乙醛引起的不良影響，原因未明。迄今認為係乙醛在聚合中有鍵移動劑的作用，影響到共聚合所得 EVA 的聚合度、聚合度分佈、分歧等，結果對 EVOH 熔化擠壓安定性和熔化成形性有不良影響。有關著色或凝膠，據推測是乙醛在乙烯和乙酸乙烯酯聚合中縮合，變成容易發生著色或凝膠之縮合物，其隨後的聚合物精製步驟中，不能除去該縮合物之故。

藉由使用精餾、離子交換樹脂等常用方法，可知降低在乙酸乙烯酯中呈雜質存在的乙醛含量，進行乙烯和乙酸乙烯酯聚合時，可得相當良好的效果。然而，僅此仍未充分。本發明人等進一步研究，發現向來之聚合系本質上係容易生成乙醛之系統。

乙酸乙烯酯與作為聚合溶劑的低級脂族醇發生酯交換反應，按下式生成乙醛和乙酸酯。

五、發明說明(4)

其中 R 表示低級烷基。

即預測即使降低聚合前的乙酸乙烯酯中的乙醛，在乙酸乙烯酯和低級脂族醇系中，加熱到某種程度時，由於此種酯交換反應，會發生新的乙醛。此反應係平衡反應，藉添加乙酸乙酯或除去低級脂族醇，可得某種程度有效防止發生乙醛。

本發明人就二者加以研究，發現後者容易隨後增加凝膠或著色，故不宜，而前者以特定條件為佳。

在本發明中使用飽和乙酸酯，飽和乙酸酯表示乙酸與飽和脂族醇形成之酯。飽和乙酸酯以外之酯，若使用例如乙酸不飽和酯或乙酸以外的酸之酯等，無法充分發揮發明效果，有時對隨後的聚合產生不良影響。飽和乙酸酯較佳例有乙酸和 C₄ 以下的脂族醇之酯，而以乙酸甲酯和乙酸乙酯更好。較佳具體例是選用相對於聚合溶劑醇的飽和乙酸酯，例如聚合溶劑使用甲醇時，建議使用乙酸甲酯為飽和乙酸酯。同理，聚合溶劑使用乙醇時，建議使用乙酸乙酯為飽和乙酸酯。在此例中，聚合溶劑包含甲醇和/或乙醇，飽和乙酸酯以包含聚合溶劑所用醇的乙酸酯，具體例為乙酸甲酯和/或乙酸乙酯之組合者為佳。此飽和乙酸酯係與乙酸乙烯酯或乙酸乙酯溶液一同導入聚合槽。

本發明在原料乙酸乙烯酯或乙酸乙酯的 C₄ 以下脂族醇溶液中，相對於乙酸乙烯酯之飽和乙酸酯含量為 10~1500ppm。飽和乙酸乙酯之含量以 1300ppm 以下為佳，

五、發明說明(5)

1200ppm 以下更好，而以 1000ppm 以下尤佳。又，以 30ppm 以上為佳，50ppm 以上更好，100ppm 以上尤佳。在本發明中，可將複數飽和乙酸酯混合使用，此時，飽和乙酸酯之含量指各飽和乙酸酯含量之總和。

就抑制乙醛發生之觀點，進入式(1)所示平衡反應時，飽和乙酸酯之含量以儘可能多為佳。然而，現實上相對於乙酸乙烯酯的飽和乙酸酯含量在 1500ppm 以上時，會引起 EVOH 熔化成形性惡化的新問題。飽和乙酸酯的含量在 10ppm 以下時，EVOH 熔化擠壓安定性和熔化成形性的改善效果會降低，且抑制著色和凝膠發生的效果減少。

在本發明中，就充分發揮效果之觀點言，假設相對於乙酸乙烯酯的飽和乙酸酯含量為 $E(\text{ppm})$ ，相對於乙酸乙烯酯的乙醛含量為 $A(\text{ppm})$ ，則以 $E > A$ 為佳， $E > 3A$ 更好， $E > 5A$ 尤佳，而以 $E > 10A$ 最好。使用預先為符合此關係調製之乙酸乙烯酯或乙酸乙烯酯溶液。

在本發明中，於溫度 30~150℃ 聚合。聚合溫度以 35℃ 以上為佳，40℃ 以上更好，而以 45℃ 以上尤佳。又以 120℃ 以下為佳，100℃ 以下更好，95℃ 以下尤佳。聚合溫度在 150℃ 以上時，發明效果降低，而聚合溫度在 30℃ 以下時，熔化擠壓安定性以及產生性等降低，且容易發生凝膠。

在本發明中，宜將乙烯、乙酸乙烯酯、聚合引發劑和聚合溶劑連續引進聚合槽內，並將 EVA 連續從聚合槽導

五、發明說明(6)

出，以包括如下各步驟(A)~(C)為佳。

(A)將乙酸乙烯酯或乙酸乙烯酯的 C_4 以下脂族醇溶液，導入設有冷卻機構之熱交換器，而從聚合槽導出的乙烯則導入上述熱交換器，在上述熱交換器內，上述乙烯至少一部份，被上述乙酸乙烯酯或乙酸乙烯酯溶液所吸收；

(B)將吸收乙烯的乙酸乙烯酯或乙酸乙烯酯溶液，導入聚合槽，與聚合溶液加以混合；以及

(C)在聚合槽內，使聚合溶液內超過乙烯溶解度所存在的乙烯氣化，導至熱交換器。

如此步驟可例如參照特開昭 60-53513 號公報所載方法實施。包含(A)~(C)各步驟之方法，由於可有效除去隨乙烯氣化在聚合槽所發生的熱（聚合熱），可以抑制聚合槽中部份溫度上升。(1)式反應在聚合溫度附近的高溫容易進行。因此，藉防止聚合槽內部份溫度上升，以抑制發生乙醛的反應。結果，熔化成形性和熔化擠壓安定性更為改善，著色和凝膠更為減少。

在此建議製法中，乙酸乙烯酯以全量通過熱交換器，導入聚合槽為佳，惟亦可視聚合熱的發生量，令乙酸乙烯酯的一部份通過熱交換器，其餘則通接導入聚合槽。

本發明在上述連續聚合方法中，設導入聚合槽內吸乙烯的乙酸乙烯酯或乙酸乙烯酯的溶液溫度為 $T_1(^{\circ}C)$ ，聚合槽內的聚合溶液溫度為 $T_2(^{\circ}C)$ ，則以符合 $T_1 < T_2$ 之關係為佳，又以符合 $T_1 < T_2 - 10$ 之關係更好，而以符合 -15

五、發明說明(7)

$< T_1 < T_2 - 20$ 之關係尤佳。

乙酸乙烯酯或乙酸乙烯酯溶液，以原膜狀通過設有冷卻機構的濕壁多管式交換器內，可提高乙烯的吸收效率。在熱交換器內，乙酸乙烯酯或乙酸乙烯酯的溶液與乙烯之接觸方法，可採用逆流接觸方法和順流接觸方法，為充分獲得發明效果，以逆流接觸方法為佳。

聚合引發劑以選用二醯基過氧化物系引發劑，戊腈系引發劑和過氧化二碳酸酯系引發劑之至少一種為佳。使用此等聚合引發劑可更加改善熔化擠壓安定性和熔化成形性。且進一步減少發生著色和凝膠。

二醯基過氧化物系聚合引發劑之實例有：乙醯基過氧化物、二丙醯基過氧化物、異丁醯基過氧化物、苯甲醯基過氧化物、二月桂醯基過氧化物等；戊腈系聚合引發劑之實例有：2,2'-偶氮雙(2,4,4'-三甲基戊腈)、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)、2,2'-偶氮雙(4-乙氧基-2,4-二乙基戊腈)、2,2'-偶氮雙(4,4'-二乙氧基-2-甲基戊腈)等；過氧二碳酸酯系聚合引發劑之實例有：二環己基過氧二碳酸酯、雙(4-三級丁基環己基)過氧二碳酸酯、二正丙基過氧二碳酸酯等。其中以乙醯基過氧化物、2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、二正丙基過氧二碳酸酯、二環己基過氧二碳酸酯為佳，可充分獲得發明效果，又以2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)更佳。

在本發明中，於EVA聚合後的溶液添加具有分子量

五、發明說明(8)

1000 以下的共軛雙鍵之化合物，可使發明效果更加顯著。具體例有特開昭 61-197603、61-197604 號公報，以及特開平 9-71620 號公報所載，可使用具有二碳-碳雙鍵經由一碳-碳單鍵連接構造之化合物。此化合物包含例如具有二碳-碳雙鍵與一碳-碳單鍵相連構造之共軛二烯，三碳-碳雙鍵與二碳-碳單鍵相連構造之共軛三烯，超過以上數量的碳-碳雙鍵與碳-碳單鍵相連構造之共軛多烯化合物。因此，2,4,6-辛三烯等共軛三烯化合物，亦包含在具有共軛雙鍵之化合物內。又，共軛雙鍵亦可在一分子中具有獨立之複數組，例如桐油等共軛三烯在同一分子內具有三組之化合物，亦包含在本發明所稱具有共軛雙鍵之化合物內。

具有共軛雙鍵的化合物可具有其他官能基，例如羧基及其鹽、羥基、酯基、羰基、醚基、胺基、亞胺基、醯胺基、氰基、重氮基、硝基、磺基、亞磺基、硫化物基、硫醇基、磺酸基及其鹽、磷酸基及其鹽、苯基、鹵素原子、雙鍵、三鍵等各種官能基。此等官能基可直接結合在共軛雙鍵中的碳原子，亦可結合在離開共軛雙鍵的位置。因此，官能基中的複鍵亦可在與上述共軛雙鍵可共軛之位置，例如具有苯基的 1-苯基-1,3-丁二烯，具有羧基的山梨酸，具有烯烴系雙鍵的月桂油烯等，亦包含在本發明所稱具有共軛雙鍵之化合物。又，本發明所稱共軛雙鍵，不但上述脂族彼此之共軛雙鍵，亦包含 2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯、1,3-二苯基-1-丁烯等脂族與芳族

五、發明說明(9)

之共軛雙鍵。

其中在充分獲得發明效果方面，以具有脂族彼此的共軛雙鍵之化合物，或具有羧基及其鹽、羥基等極性基，且具有共軛雙鍵之化合物為佳，又以具有極性基，且具有脂族彼此共軛雙鍵之化合物更佳。

具有共軛雙鍵之化合物，其分子量以在 1000 以下為佳。分子量超過 1000 者，在熔化擠壓安定性、防止發生凝膠等方面，得不到充分效果。

具有共軛雙鍵之化合物，相對於聚合所得 EVA 皂化後之 EVOH，添加量在 0.1~3000ppm 範圍內為佳，以 1ppm 以上更佳，又以 3ppm 以上尤佳，而以 5ppm 以上最佳。另外，以 2000ppm 以下為佳，1500ppm 以下更佳，1000ppm 以下最佳。具有共軛雙鍵之化合物，可以二種以上混合使用。在此情況下，化合物的添加量，指個別合計量。

具有共軛雙鍵之化合物，就充分獲得本發明效果之觀點言，以在 EVA 聚合後，且從該 EVA 聚合溶液至除去乙酸乙烯酯步驟為止之前添加為佳。此化合物由於可防止 EVA 變質，可視為具有一種安定化劑的功能。

本發明可在 EVA 聚合時，同時導入其他聚合性單體進行共聚合。共聚合所用聚合性單體有丙烯、正丁烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯等烯烴；亞甲基丁二酸、甲基丙烯酸、丙烯酸、順丁烯二酸等不飽和羧酸、其鹽、其部份或完全酯化物、其醯胺、其酐；乙

五、發明說明(10)

烯基三甲氧基矽烷等乙烯基矽烷系化合物；不飽和碳酸或其鹽；烷基硫醇類；乙烯基四氫吡咯酮類等。此等聚合性單體之添加量，以在不妨礙發明上述目的之範圍內為佳。

本發明所得 EVA 可用鹼金屬醇化物等，按已知皂化方法加以皂化，成為 EVOH。EVOH 的皂化度以 90% 以上為佳，95% 以上更佳，97% 以上尤佳，又以 99% 以上最佳。皂化度在 90% 以下時，熔化成形性和熔化擠壓安定性容易惡化，顯著發生著色和凝膠。

本發明所得 EVOH 以含硼化合物為佳。藉此可更加改善 EVOH 的熔化擠壓安定性和熔化成形性。此等硼化合物有例如硼酸類、硼酸酯、硼酸鹽、氫化硼類等。具體而言，硼酸類有原硼酸、偏硼酸、四硼酸等；硼酸酯有硼酸二乙酯、硼酸三甲酯等；硼酸鹽有上述各種硼酸類的鹼金屬鹽、鹼土金屬鹽、硼砂等。此等化合物當中以原硼酸為佳。

硼化合物含量換算成硼元素為 20~2000ppm，以 50~1000ppm 為佳。設定於此範圍，可更為改進 EVOH 的熔化擠壓安定性和熔化成形性。在 20ppm 以下時，其效果小，超過 2000ppm 時，容易凝膠化，有時成形性不良。

本發明所得 EVOH 的熔體流量(MFR)，就改善熔化擠壓安定性和熔化成形性觀點言，以 0.1~100g/10 分鐘為佳，0.2~20g/10 分鐘更佳，0.3~10g/10 分鐘尤佳，而以 0.1~8g/10 分鐘最佳。於此，EVOH 的 MFR 是根據 JIS K

五、發明說明(11)

7210，在 190℃，2160g 負荷下之測定值。但熔點在 190℃ 附近或超過 190℃ 時，是指在 2160g 負荷下，熔點以上的複數溫度測定，以單對數繪圖，絕對溫度的倒數為橫座標，MFR 為縱座標（對數），在 190℃ 的外插值。

本發明所得 EVOH，可視需要混配各種添加劑。此等添加劑之例，有抗氧化劑、可塑劑、熱安定劑、紫外線吸收劑、抗靜電劑、潤滑劑、著色劑、填料、其他熱可塑劑樹脂等。

本發明所得 EVOH，可按已知成形方法製成各種成形物。按照本發明，在單獨把 EVOH 熔化成形時，可得耐拉細性、耐縮頸變化性等良好熔化成形性，惟尤其與其他熱塑性樹脂共擠壓成形時，顯示更多良好的熔化成形性。擠壓成形性之實例有薄膜、厚片、管、細管、瓶等。

與本發明所得 EVOH 組合共同擠壓成形的其他熱塑性樹脂之實例為聚烯烴、聚醯胺、聚酯、聚苯乙烯等。聚烯烴有低密度聚乙烯、直鏈低密度聚乙烯、超低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯；將乙酸乙烯酯、(甲基)丙烯酸酯、丁烯、己烯、4-甲基-1-戊烯等共聚合之聚乙烯；離聚物；丙烯均聚物，或將乙烯、丁烯、己烯、4-甲基-1-戊烯等烯烴類共聚之聚丙烯；聚 1-丁烯；聚 4-甲基-1-戊烯；還有以上述聚烯烴為基礎的羧酸改質聚烯烴等。此等聚烯烴當中，與羧酸改質聚烯烴共同擠壓成形時，可得特優之熔化成形性。

五、發明說明(12)

羧酸改質聚烯烴指分子中具有羧基的聚烯烴。EVOH 和羧酸改質聚烯烴的共同擠壓成形物之優良效果，在 EVOH 層與羧酸改質聚烯烴層之界面，據推測是 EVOH 烴基和羧酸改質聚烯烴的羧基或其酐相互作用之故。羧酸改質聚烯烴有例如聚烯烴使用 α, β -不飽和羧酸或其酐加以接枝改質者，或烯烴單體與 α, β -不飽和羧酸或其酐經無規共聚合者。 α, β -不飽和羧酸或其酐之實例有丙烯酸、甲基丙烯酸、順丁烯二酸、亞甲基丁二酸、順丁烯二酐、亞甲基丁二酐等。其中以順丁烯二酸和順丁烯二酐為佳。另外，在羧酸改質的聚烯烴中，以離聚物為代表，羧基全部或部份以金屬鹽形式存在。

欲充分獲得發明效果，以使用 α, β -不飽和羧酸接枝改質聚乙烯為佳，尤以使用密度 $0.88-0.93\text{g/cm}^3$ ，MFR $1.0\sim 7.0\text{g}/10\text{分鐘}$ （ 190°C ， 2160g ）的 α, β -不飽和羧酸接枝改質線狀低密度聚乙烯最好。此時， α, β -不飽和羧酸或其酐之含量，就充分發揮發明效果之觀點言，以 $0.01\sim 5\text{重量}\%$ 為佳， $0.03\sim 4\text{重量}\%$ 更佳，而以 $0.05\sim 3\text{重量}\%$ 尤佳。已改質聚烯烴可 100% 使用，高濃度時改質聚烯烴和未改質聚烯烴之摻合物，最終改質量在上述範圍內使用時，對成本有利。

與本發明所得 EVOH 組合共同擠壓成形的聚醯胺，有例如尼龍 6、尼龍 6/12、尼龍 6/6,6、尼龍 11、尼龍 12 等。此等聚醯胺當中，以含己醯胺成份的共聚合聚醯胺為佳，就充分發揮發明效果之觀點言，以尼龍 6/6,6 最

五、發明說明(13)

佳。

聚酯有聚對苯二甲酸二乙酯、聚對苯二甲酸二丁酯、聚(對苯二甲酸/異苯二甲酸)二乙酯、聚對苯二甲酸(伸乙基/環己烷二伸甲基)酯等為代表，在此等聚合物中又可含有共聚成份之乙二醇、丁二醇、環己烷二甲醇、新戊二醇、戊二醇等二醇類、或異苯二甲酸、二苯甲酮二羧酸、二苯基磺二羧酸、二苯基甲烷二羧酸、伸丙基雙(苯基羧酸)、二苯基氧化物二羧酸、乙二酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、二乙基丁二酸等二羧酸。

聚苯乙烯不僅苯乙烯均聚物，亦可與苯乙烯以外的聚合性單體共聚合，或與苯乙烯以外的聚合性單體聚合之樹脂摻合。具體例有苯乙烯均聚物、含少量橡膠成份之HIPS(高衝擊性聚苯乙烯)、ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物)、AS(丙烯腈-苯乙烯共聚物)、苯乙烯-二烯共聚物及其加氫物、苯乙烯-順丁烯二酐共聚物等。

本發明所得 EVOH，可藉熔化成形為薄膜、薄片、管、細管、瓶等各種成形物。此等成形物可粉碎後再度成形。薄膜、薄片等可單軸或雙軸延伸成延伸薄膜或薄片，可經加熱成形為盤、杯等容器。熔化成形法有利用 T 型模之擠壓成形法、充氣成形法、吹氣成形法等已知方法。熔化成形溫度，就充分得到發明效果之觀點而言，通常為 150~300℃，以 165~280℃ 為佳，而以 170~250℃ 更

五、發明說明(14)

佳，尤其是 EVOH 熔點為 $T_m(^{\circ}\text{C})$ 時，宜選擇 $T_m+10\sim T_m+50(^{\circ}\text{C})$ 之範圍。

實施例

茲以實施例更加詳述本發明如下，但本發明不限於此。在下述說明中，乙醛和飽和乙酸酯含量特定者外，原料係使用實質上不含乙醛和飽和乙酸酯者。又，本發明分析方法和評估方法如下。

(1)分析方法

(1-1)乙醛和飽和乙酸酯之定量。

按照 JIS K 6724 所載氣體層析法進行。

(1-2)2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯(DPMP)及山梨酸之定量。

使用 DPMP 和山梨酸標準品預先製成檢量線，以高速液體層析法進行。

(1-3)硼化合物之定量。

把試料 EVOH 放入硫坩堝內，於電爐內灰化。所得灰份溶於 0.01N 硝酸水溶液 200 毫升，利用原子吸光分析定量，以硼化合物含量換算為硼元素之值而算出。

(2)評估方法

(2-1)擠壓製膜

準備口徑 55mm ϕ (EVOH 用) 和 70mm ϕ (其他熱塑性樹脂用) 二部擠壓機，在各擠壓機螺桿末端的斷電器板部，安裝不鏽鋼製網，由 50 網目/100 網目/300 網目/100 網目/50 網目共五片所構成。使用之共擠壓製膜裝置，具有附設選擇器塞的進料塊，和磨開口寬度 750mm

五、發明說明(¹⁵)

的 T 型模，將 EVOH 單層熔體，或 EVOH 和其他熱塑性樹脂之積層熔體，在 95mm ϕ 鍍鉻金屬鏡面上擠壓製膜。空氣間隙（從模唇到熔化樹脂等、輥的接觸點為止之距離）為 25cm。又，改變層之構成時，進料塊的選擇器塞之設定亦隨之改變。

(2-2) 熔化擠壓安定性

在 (2-1) 所載單層擠壓或積層共同擠壓製膜中，製膜開始後經過 30 分鐘，由 EVOH 用擠壓機的螺桿負荷變化狀況，評估熔化擠壓安定性。評估是根據下述基準。

A: 螺桿負荷變動幅度小到 4 安培左右，操作上毫無障礙；

B: 螺桿負荷變動幅度小到 6-7 安培左右，操作上無障礙；

C: 螺桿負荷變動幅度稍大到 9-10 安培左右，操作上稍有障礙；

D: 螺桿負荷變動幅度超過 10 安培，操作上有障礙。

(2-3) 熔化成形性

(2-3-1) 耐拉細性

於 (2-1) 所載單層擠壓或積層共同擠壓製膜中，製膜開始後經過 30 分鐘，由模唇擠出的熔化樹脂拉細狀況，評估拉細性。評估是根據下列基準。

A: 幾乎看不出拉細，操作上毫無障礙；

B: 稍微顯示拉細，操作上無障礙；

C: 顯示拉細，操作上稍有障礙；

五、發明說明(16)

D:拉細顯著，操作上有障礙。

(2-3-2)耐縮頸變化性

於(2-1)所載單層擠壓或積層共同擠壓製膜中，製膜開始後經過 30 分鐘，由模唇擠出的熔化樹脂在模兩側的縮頸變動狀況，評估耐縮頸變化性。評估是根據下列基準。

A:幾乎看不出縮頸變化，操作上毫無障礙；

B:稍微顯示縮頸變化，操作上無障礙；

C:顯示縮頸變化，操作上稍有障礙；

D:縮頸變化顯著，操作上有障礙。

(2-4)著色

於(2-1)所載單層擠壓或積層共同擠壓製膜中，製膜開始後經過 30 分鐘時，把薄膜捲在低管上成卷，由此卷端面的黃色度評估。評估是根據下列基準。

A:幾乎看不出著色，具有充分之商品價值；

B:稍微顯示著色，具有不成問題的商品價值；

C:顯示著色，商品價值小；

D:著色顯著，無商品價值。

(2-5)凝膠

從(2-4)卷採取薄膜，由膜面凝膠發生狀況加以評估。在此情況下，積層共同擠壓製膜時，把用作黏膠層的順丁烯二酐接枝改質線狀低密度聚乙烯，改用黏著性小的未改質線狀低密度聚乙烯製膜，從共擠壓薄膜劑下 EVOH 層，評估在 EVOH 層發生的凝膠。評估是根據下

五、發明說明(17)

列基準。

A:幾乎看不出凝膠，具有充分之商品價值；

B:稍微顯示凝膠，具有不成問題的商品價值；

C:顯示凝膠，商品價值小；

D:凝膠顯著，無商品價值。

實施例 1

使用內容積 750 公升的聚合槽，連接傳熱面積 4m^2 ，管數 10 支的豎型濕壁多管式熱交換器。令乙醛含量 10ppm 和乙酸甲酯含量 500ppm 的乙酸乙烯酯，以 31 kg/hr 速度全量通過熱交換器，導入此聚合槽。另方面，乙烯以 6kg/hr 速度，聚合引發劑的 2,2-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)(AMU)以乙酸乙烯酯供應量 20000 分之一，即 15.5g/hr 的速度，聚合溶劑甲醇以 2.3kg/hr 的速度，分別導入聚合槽內。而導入聚合槽內之其他材料，實質上不含乙醛和乙酸甲酯。因此，在聚合溶液中，相對於所供應乙酸乙烯酯的乙醛和乙酸甲酯含量，與上述數值一致。

聚合槽在聚合溫度 60°C (T_2)，聚合壓力 $45\text{kg}/\text{cm}^2$ 條件下，開始 EVA 連續聚合。在熱交換器外側， -2°C 的冷媒（30 重量%的甲醇水溶液）以 $1.8\text{m}^3/\text{hr}$ 速度循環。乙酸乙烯酯在熱交換器內呈薄膜狀流下，並從聚合槽氣化而與乙烯逆向接觸，在吸收溶解乙烯的狀態，導入聚合槽內，與聚合槽內液混合。吸收溶解乙烯的乙酸乙烯酯溫度 (T_1) 為 5°C 。如此，可以 39kg/hr 連續獲得聚合反應溶

五、發明說明(18)

液。

從聚合槽下方連續取出的聚合溶液，在聚合槽出口添加 2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯(DPMP)之甲醇溶液，將未反應乙烯蒸發除去。所得 EVA 的甲醇溶液，即由充填雷氏環(Raschig's ring)的汽提塔塔頂連續流下來，從塔底吹入甲醇蒸氣，把未反應的乙酸乙烯酯連同甲醇蒸氣一起從塔頂餾出除去，而得 EVA 35 重量%甲醇溶液。此 EVA 甲醇溶液加入皂化反應器，添加氫氧化鈉(80 g/l 的甲醇溶液)，到 EVA 中乙酸乙烯酯成份的 0.55 重量，再添加甲醇，調節 EVA 濃度至 15 重量%。把溶液升溫到 60℃，於反應器內吹入氮氣，反應 5 小時。然後，用乙酸中和以停止反應，從反應器取出內容物，於常溫放置，析出粒狀固體。析出後顆粒予以離心機脫液，再加大量水，重複脫液操作。

所得顆粒使用含乙酸和原硼酸(OBA)的水溶液(在水溶液 1 公升中溶解乙酸 0.5 克和原硼酸 0.4 克)，以液比 20 處理，乾燥後，於設定在 215℃ 的擠壓機製粒。如此所得 EVOH 丸粒，使用氯仿以索克斯果特抽出器處理 48 小時，抽除 EVOH 中的添加劑等，加以精製。精製之 EVOH 組成份，利用核磁共振(NMR)法求得，乙烯含量為 31 莫耳%，皂化度為 99.5%。利用差示掃描型熱量計(DSC)求出熔點，為 185℃。再於 190℃，2160g 負荷下，MFR 為 1.5 g/10 分鐘。

索克斯果特抽出液中的 DPMP 含量，以上述方法定量

五、發明說明(19)

，換算成 EVOH 丸粒中的含量為 180ppm。EVOH 丸粒中的原硼酸含量由上述方法定量，硼元素換算值為 230ppm。

使用 EVOH 丸粒，按評估方法欄所載方法製成厚 $20\mu\text{m}$ 的單層 EVOH 薄膜，加以評估。此時的製膜溫度為 220°C ，上述分析結果和評估結果如表 1 所示。

實施例 2

以線型低密度聚乙烯（密度 $0.92\text{g}/\text{cm}^3$ ，MFR $1.5\text{g}/10'$ (190°C ， 2160g)) 為兩外層，實施例 1 所得 EVOH 為中間層，在兩外層和中間層之間配置黏膠層，係順丁烯二酐經接枝改質的線型低密度聚乙烯（順丁烯二酐改質量 0.5 重量%，密度 $0.91\text{g}/\text{cm}^3$ ，MFR $1.5\text{g}/10$ 分鐘 (190°C ， 2160g))，三種五層共同擠壓的薄膜（各層厚度為 $20\mu\text{m}/10\mu\text{m}/15\mu\text{m}/10\mu\text{m}/20\mu\text{m}$ ，總厚度 $75\mu\text{m}$ ）利用評估方法欄所載方法製膜，加以評估。此時各樹脂的擠壓溫度均為 20°C 。評估結果如表 1 所示。

實施例 3

除不添加 DPMP 以外，按實施例 1 同樣製造分析 EVOH 丸粒，另製成 EVOH 單層膜，加以評估。分析結果和評估結果如表 1 所示。

實施例 4

除 EVOH 改用實施例 3 所得以外，按實施例 2 同樣製成共同擠壓膜，加以評估。評估結果如表 1 所示。

實施例 5

五、發明說明(20)

除省略原硼酸的處理，和實施例 1 同樣製造分析 EVOH 丸粒，並製成 EVOH 單層膜加以評估。分析結果和評估結果如表 1 所示。

實施例 6

除 EVOH 改用實施例 5 所得外，和實施例 2 同樣製成共同擠壓膜，加以評估。評估結果如表 1 所示。

實施例 7

除聚合引發劑改用二正丙基過氧二碳酸酯(NPP)外，和實施例 1 同樣製造分析 EVOH 丸粒，其製成 EVOH 單層膜加以評估。分析結果和評估結果如表 1 所示。

實施例 8

以聚丙烯（三井石油化學工業公司製品 B200）為內外層，實施例 7 所得 EVOH 為中間層，在內外層和中間層之間，配置順丁烯二酐接枝改質聚丙烯（三井石油化學工業製品阿透膜 QB500）黏膠層，使用直吹多層中空成形機（鈴木鐵工廠製品 TB-ST-6P 型，螺徑：45mm ϕ ，40mm ϕ ，35mm ϕ ，35mm ϕ ）成形為三種中空成形容器，係外徑 70mm ϕ ，筒部厚度 70 μ m，容量 1000 毫升的圓筒形共五層，各層厚度為，外層 250 μ m/20 μ m/20 μ m/20 μ m/390 μ m 內層，總厚度 700 μ m，進行評估。此時模溫度為 200℃，吹製膜型以 50℃溫水循環，徐徐冷卻。評估結果如表 1 所示。

實施例 9

於設有冷卻裝置和攪拌器的批式聚合槽，充填乙醛含

五、發明說明(21)

量 20ppm、乙酸酯含量 350ppm 的乙酸乙酯 20000 重量份、聚合溶劑乙醇 2000 重量份，聚合引發劑乙醯基過氧化物(APO)10 重量份，攪拌中用氮排淨後，導入乙烯，調至聚合溫度 75℃，聚合壓力 60kg/cm²，保持此溫度和壓力，攪拌聚合 5 小時。

其次，從聚合槽下方取出聚合溶液，在聚合槽出口添加山梨酸（SA；1.5 重量 % 甲醇溶液），相對於乙酸乙酯的比例為 0.05 重量 % (山梨酸 10 重量份)，蒸發除去未反應乙烯。聚合蒸相對於充填的乙酸乙酯為 40%。

未反應乙酸乙酯除去後的操作，和實施例 1 同樣進行，製造 EVOH 進行分析，並製造 EVOH 單層膜加以評估。分析結果和評估結果如表 1 所示。

實施例 10

除 EVOH 改用實施例 9 所得以外，和實施例 2 同樣製成共同擠壓膜，加以評估。評估結果如表 1 所示。

實施例 11

除乙酸乙酯改用乙酸乙酯 95 重量 % 甲醇溶液（相對於乙酸乙酯的乙醛含量為 10ppm，乙酸甲酯含量為 500ppm），聚合槽內甲醇濃度改為和實施例 1 同樣直接導入聚合槽內之甲醇（實質上不含乙醛和飽和乙酸酯）供應量以外，和實施例 1 同樣製造 EVOH 丸粒加以分析，並製成 EVOH 單層膜，進行評估。分析結果和評估結果如表 1 所示。

比較例 1

五、發明說明(22)

除乙酸乙烯酯的乙醛含量改為 250ppm，乙酸甲酯含量改為 5ppm 外，和實施例 1 同樣製造 EVOH 丸粒進行分析，製成 EVOH 單層膜加以評估。分析結果和評估結果如表 1 所示。

比較例 2

除乙酸乙烯酯的乙醛含量改為 10ppm，乙酸甲酯含量改為 5ppm 外，和實施例 1 同樣製造 EVOH 丸粒進行分析，製成 EVOH 單層膜加以評估。分析結果和評估結果如表 1 所示。

比較例 3

除乙酸乙烯酯的乙醛含量改為 10ppm，乙酸甲酯含量改為 2000ppm 外，和實施例 1 同樣製造 EVOH 丸粒進行分析，製成 EVOH 單層膜加以評估。分析結果和評估結果如表 1 所示。

比較例 4

除不用聚合溶劑以外，和實施例 1 同樣製造 EVOH 丸粒進行分析，並製造 EVOH 單層膜加以評估。分析結果和評估結果如表 1 所示。

比較例 5

除乙烯的供應速度提高外，和實施例 1 同樣製造 EVOH 丸粒進行分析。此 EVOH 的乙烯單位含量為 65 莫耳 %。並製成 EVOH 單層膜加以評估。分析結果和評估結果如表 1 所示。

五、發明說明(23)

	乙酸乙酯			溶劑	聚合 引發 劑	聚合 溫度 (℃)	EVOH						層構成	形態	評估結果						
							乙醛含 量有量 (ppm)	飽和乙酸酯 種類	含有量 (ppm)	皂化度 (%)	安定化劑				硼化合物		MFR(g/ 10分, 190℃, 2160克)	熔黏 10分, 190℃, 2160克)	耐拉細 性	熔化成形性	
	種類	含有量 (ppm)	種類								含有量 (ppm)	種類			含有量 (ppm)	耐縮頸 變化性					
																				乙醛含 量有量 (莫耳%)	種類
實施例 1	10	乙酸甲酯	500	甲醇	AMV	60	31	99.5	DPMP	180	OBA	230	1.5	185	薄膜	A	A	B	A	A	
" 2	10	乙酸甲酯	500	甲醇	AMV	60	31	99.5	DPMP	180	OBA	230	1.5	185	薄膜	A	A	A	A	A	
" 3	10	乙酸甲酯	500	甲醇	AMV	60	31	99.5	—	—	OBA	230	1.5	185	薄膜	B	A	B	B	B	
" 4	10	乙酸甲酯	500	甲醇	AMV	60	31	99.5	—	—	OBA	230	1.5	185	薄膜	B	A	A	B	B	
" 5	10	乙酸甲酯	500	甲醇	AMV	60	31	99.5	DPMP	180	—	—	1.9	185	薄膜	B	B	B	B	A	
" 6	10	乙酸甲酯	500	甲醇	AMV	60	31	99.5	DPMP	180	—	—	1.9	185	薄膜	B	A	A	B	A	
" 7	10	乙酸甲酯	500	甲醇	NPP	60	31	99.5	DPMP	180	OBA	230	1.5	185	薄膜	A	A	B	A	A	
" 8	10	乙酸甲酯	500	甲醇	NPP	60	31	99.5	DPMP	180	OBA	230	1.5	185	薄膜	A	A	A	A	A	
" 9	20	乙酸甲酯	350	甲醇	AP0	75	38	99.1	SA	200	OBA	230	1.8	185	薄膜	B	B	B	B	B	
" 10	20	乙酸甲酯	350	甲醇	AP0	75	38	99.1	SA	200	OBA	230	1.8	185	薄膜	B	A	A	B	B	
" 11	10	乙酸甲酯	500	甲醇	AMV	60	31	99.5	DPMP	180	OBA	230	1.5	185	薄膜	A	A	B	A	A	
比較例 1	250	乙酸甲酯	5	甲醇	AMV	60	31	99.5	DPMP	180	OBA	230	1.5	185	薄膜	D	D	D	D	D	
" 2	10	乙酸甲酯	5	甲醇	AMV	60	31	99.5	DPMP	180	OBA	230	1.5	185	薄膜	C	C	C	C	C	
" 3	10	乙酸甲酯	2000	甲醇	AMV	60	31	99.5	DPMP	180	OBA	230	1.8	185	薄膜	C	D	D	B	B	
" 4	10	乙酸甲酯	500	—	AMV	60	31	99.5	DPMP	180	OBA	230	1.1	185	薄膜	D	B	B	D	D	
" 5	10	乙酸甲酯	500	甲醇	AMV	60	65	99.5	DPMP	180	OBA	230	8.0	130	薄膜	B	D	D	B	B	

AMV : 2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腓) DPMP : 2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯

NPP : 二正丙基過氧二碳酸酯

APO : 乙醯基過氧化物

SA : 山梨酸

OBA : 原礬酸

五、發明說明(24)

發明效果

本發明製法所得 EVA 經皂化，可提供改善熔化擠壓安定性，和改進熔化成形性，且發生著色和凝膠少之 EVOH。

99年9月26日修正

補充

五、發明說明(一)

發明範圍

本發明係關於乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)之製法，可製得熔化擠壓安定性、熔化成形性均優，著色或凝膠少的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物之皂化物(EVOH)。

發明領域

向來 EVOH 在工業上製造是使用聚合引發劑，將乙烯和乙酸乙烯酯共聚合成 EVA，再加以皂化而得。然而，習知方法在將 EVOH 熔化擠壓時，容易產生擠壓機的負荷變化，則熔化擠壓安定性必然不充分。另外，EVOH 熔化擠壓之際，容易與生拉細(draw down)、頸縮(necking)變化等，使熔化成形性未達必要之充分。而且習知方法，對成形之 EVOH 亦容易發生著色或凝膠。

為解決此等課題，例如特開昭 49-134763、62-143954、和特開平 1-135852 號公報等曾提議過各種方法。然而，有鑑於近年來成形材料等所要求之性能水準，極需要進一步的改善。

發明所要解決的課題

因此，本發明之目的，在於對特定 EVA 皂化所得 EVOH ①改善熔化安定性，②改善熔化成形性，③減少發生著色，④減少發生凝膠。

解決目的之方法

本發明使用聚合引發劑將乙烯和乙酸乙烯酯共聚合，以製造乙烯含量 5~60 莫耳%的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物，其特徵為使用 C₄ 以下脂族醇作為聚合溶劑，在原料乙

修正
92. 9. 26 補充

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物之製法，由此)
方法所得共聚物之皂化物及含有它之
成形物

目的：在乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的皂化物(EVOH)製造之際，①改善熔化擠壓安定性，②改善熔化成形性，
③減少發生著色，④減少發生凝膠。

解決方法：使用聚合引發劑，將乙烯和乙酸乙烯酯共聚合，以製造含乙烯 5~60 莫耳%之乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)，使用 C₄ 以下脂族醇為聚合溶劑，使相對於乙酸乙烯酯的乙醛含量和飽和乙酸酯含量分別為 200ppm 以下和 10~1500ppm，且在 30~150°C 聚合。

英文發明摘要 (發明之名稱：)

THE METHOD FOR PREPARING ETHYLENE-VINYLAETATE COPOLYMER AS WELL AS THE SAPONIFICATION SUBSTANCE OBTAINED BY THIS WAY AND THE MOLDINGS CONTAINING IT

The objects of the present invention are (1) improving the stability of melt extrusion, (2) improving the ability of melt molding, (3) reducing the incidence of coloring, (4) reducing the incidence of gel, when preparing the saponification substance of ethylene-vinylacetate copolymer (EVOH).

The ethylene and vinylacetate are copolymerized with the polymerization initiator for preparing the ethylene-vinylacetate copolymer (EVA) containing the 5~60 % by mole of ethylene. And the fatty alcohol containing below 4 of carbon atoms are used as polymerizing solvent. The contents of acetaldehyde and saturated acetate are respectively below 200 ppm and 10~1500 ppm, and polymerizing temperature is 30~150°C.

六、申請專利範圍

第 90125654 號「乙烯-乙酸乙烯酯共聚物之製法，由此方法所得共聚物之皂化物及含有它之成形物」專利案

(92 年 9 月 26 日修正)

六 申請專利範圍：

1. 一種乙烯-乙酸乙烯酯共聚物之製法，使用聚合引發劑時乙烯和乙酸乙烯酯共聚合，製成乙烯含量 5~60 莫耳 % 的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物，其特徵為，使用碳數 1~4 之脂族醇為聚合溶劑，在原料乙酸乙烯酯或乙酸乙烯酯的碳數 1~4 之脂族醇溶液中，相對於乙酸乙烯酯的乙醛含量在 0~200ppm，乙酸乙烯酯中的飽和乙酸酯含量在 10~1500ppm，且在溫度 30~150℃ 進行聚合者。
2. 如申請專利範圍第 1 項乙烯-乙酸乙烯酯共聚物之製法，其中乙烯、乙酸乙烯酯、聚合引發劑和聚合溶劑，係連續導入聚合槽內，並從該聚合槽，連續導出乙烯-乙酸乙烯酯共聚物者。
3. 如申請專利範圍第 2 項乙烯-乙酸乙烯酯共聚物之製法，包括如下各步驟：
 - (A) 將乙酸乙烯酯或乙酸乙烯酯的碳數 1~4 之脂族醇溶液導入設有冷卻機構的熱交換器，從聚合槽導出的乙烯導入該熱交換器，在該熱交換器內將該乙烯至少一部份吸收於該乙酸乙烯酯或乙酸乙烯酯之溶液；
 - (B) 將吸收乙烯的乙酸乙烯酯或乙酸乙烯酯溶液，

六、申請專利範圍

導入聚合槽內與聚合溶液混合；以及

(C)在聚合槽內，把聚合溶液內超過乙烯溶解度存在的乙烯氣化，導入熱交換器內者。

4. 如申請專利範圍第 3 項乙烯-乙酸乙烯酯共聚物之製法，其中設導入聚合槽內吸收乙烯的乙酸乙烯酯或乙酸乙烯酯溶液之溫度為 $T_1(^{\circ}\text{C})$ ，聚合槽內的聚合溶液溫度為 $T_2(^{\circ}\text{C})$ 時，則需符合 $T_1 < T_2$ 之關係。
5. 如申請專利範圍第 3 項乙烯-乙酸乙烯酯共聚物之製法，其中令乙酸乙烯酯或乙酸乙烯酯溶液，以薄膜狀通過設有冷卻機構之濕壁多管式熱交換器內者。
6. 如申請專利範圍第 1 項乙烯-乙酸乙烯酯共聚物之製法，其中碳數 1~4 之脂族醇係選自甲醇和乙醇之至少一種，飽和乙酸酯係選自飽和乙酸甲酯和乙酸乙酯之至少一種者。
7. 如申請專利範圍第 1 項乙烯-乙酸乙烯酯共聚物之製法，其中聚合引發劑係選自二醯基過氧化物系引發劑、戊腈系引發劑和過氧二碳酸酯系引發劑之至少一種者。
8. 如申請專利範圍第 1 項乙烯-乙酸乙烯酯共聚物之製法，其中於聚合後溶液添加分子量 68~1000 具有共軛雙鍵之化合物者。
9. 一種乙烯-乙酸-乙烯酯共聚物皂化物，其經由申請專利範圍第 1 項製法所得乙烯-乙酸-乙烯酯共聚物經皂

六、申請專利範圍

化而得。

10. 如申請專利範圍第 9 項乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物，其中含有硼化合物。
11. 一種含有申請專利範圍第 9 項乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物之成形物。