



(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 I417308 B

(45)公告日：中華民國 102 (2013) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：097151020

(22)申請日：中華民國 97 (2008) 年 12 月 26 日

(51)Int. Cl. :	<i>C08F6/06</i> (2006.01)	<i>C08F210/02</i> (2006.01)
	<i>C08F216/06</i> (2006.01)	<i>C08K5/09</i> (2006.01)
	<i>C08K3/32</i> (2006.01)	<i>C08K3/38</i> (2006.01)
	<i>C08J3/12</i> (2006.01)	<i>B29B9/06</i> (2006.01)

(30)優先權：2007/12/28	日本	2007-338473
2008/05/30	日本	2008-141951

(71)申請人：日本合成化學工業股份有限公司 (日本) THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：藤村敬介 FUJIMURA, KEISUKE (JP)；紅谷康文 BENIYA, YASUFUMI (JP)；原尾秋男 HARAO, AKIO (JP)；長尾善春 NAGAO, YOSHIHARU (JP)；岡本真治 OKAMOTO, SHINJI (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

(56)參考文獻：

EP	1179546A1	JP	2002-80605A
US	2005/0032955A1	US	2006/0108703A1

審查人員：陳衍任

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 0 頁

(54)名稱

乙烯-乙烯醇共聚物組成物之製造方法、及乙烯-乙烯醇共聚物丸粒之製造方法

METHOD OF PRODUCING ETHYLENE-VINYL ALCOHOL COPOLYMER COMPOSITION

(57)摘要

一種 EVOH 組成物之製造方法，係將相對於乙烯-乙烯醇共聚物(EVOH)100 重量份含有碳數 4 以下之醇 300 重量份以上之 EVOH 之醇溶液對於塔型裝置供給，使接觸水而將前述醇之一部分與水同時導出到裝置外，並且得到相對於 EVOH100 重量份含有醇 10 ~ 200 重量份、水 50 ~ 200 重量份之 EVOH 之水/醇混合溶液，接著將此溶液於攪拌容器內攪拌之狀態接觸水，將醇之一部分或全部與水同時導出到容器外，成為相對於 EVOH100 重量份含有醇不滿 10 重量份、含有水 20 ~ 100 重量份之 EVOH 組成物。以此製造方法，能將 EVOH 之醇溶液中之醇有效率地取代成水，得低含水量之 EVOH 組成物。

A method of producing an EVOH composition containing less than 10 parts by weight of alcohol and from 20 to 100 parts by weight of water per 100 parts by weight of EVOH, the method comprising: supplying an EVOH alcohol solution containing at least 300 parts by weight of an alcohol having not more than 4 carbon atoms to 100 parts by weight of an ethylene-vinyl alcohol copolymer (EVOH) in a tower-like apparatus, bringing the resulting mixture into contact with water and discharging a portion of the alcohol from the apparatus together with water, thus obtaining an EVOH water/alcohol mixed solution containing from 10 to 200 parts by weight of alcohol and from 50 to 200 parts by weight of water per 100 parts by

weight of EVOH, and subsequently bringing this solution into contact with water under constant stirring in a stirred vessel and discharging some or all of the alcohol from the vessel together with the water. With this method, a low water content EVOH composition can be obtained by efficiently replacing the alcohol in the EVOH alcohol solution with water.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：097/51020	C03F	6/06	(2006.01)
※ 申請日：97.12.26	※IPC 分類：	C03F	2/02 (2006.01)
一、發明名稱：(中文/英文)		C03F	2/06 (2006.01)
乙稀-乙稀醇共聚物組成物之製造方法、及乙稀-乙稀醇共聚物丸粒之製造方法		C03K	7/09 (2006.01)
METHOD OF PRODUCING ETHYLENE-VINYL ALCOHOL COPOLYMER COMPOSITION		C03K	7/2 (2006.01)
		C03K	3/18 (2006.01)
		C03J	3/2 (2006.01)
		B29B	7/06 (2006.01)

二、中文發明摘要：

一種 EVOH 組成物之製造方法，係將相對於乙稀-乙稀醇共聚物(EVOH)100 重量份含有碳數 4 以下之醇 300 重量份以上之 EVOH 之醇溶液對於塔型裝置供給，使接觸水而將前述醇之一部分與水同時導出到裝置外，並且得到相對於 EVOH100 重量份含有醇 10~200 重量份、水 50~200 重量份之 EVOH 之水/醇混合溶液，接著將此溶液於攪拌容器內攪拌之狀態接觸水，將醇之一部分或全部與水同時導出到容器外，成為相對於 EVOH100 重量份含有醇不滿 10 重量份、含有水 20~100 重量份之 EVOH 組成物。以此製造方法，能將 EVOH 之醇溶液中之醇有效率地取代成水，得低含水量之 EVOH 組成物。

三、英文發明摘要：

A method of producing an EVOH composition containing less than 10 parts by weight of alcohol and from 20 to 100 parts by weight of water per 100 parts by weight of EVOH, the method comprising: supplying an EVOH alcohol solution containing at least 300 parts by weight of an alcohol having not more than 4 carbon atoms to 100 parts by weight of an ethylene-vinyl alcohol copolymer (EVOH) in a

tower-like apparatus, bringing the resulting mixture into contact with water and discharging a portion of the alcohol from the apparatus together with water, thus obtaining an EVOH water/alcohol mixed solution containing from 10 to 200 parts by weight of alcohol and from 50 to 200 parts by weight of water per 100 parts by weight of EVOH, and subsequently bringing this solution into contact with water under constant stirring in a stirred vessel and discharging some or all of the alcohol from the vessel together with the water. With this method, a low water content EVOH composition can be obtained by efficiently replacing the alcohol in the EVOH alcohol solution with water.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

【0001】

本發明係關於乙烯－乙烯醇共聚物(以下簡稱 EVOH)組成物之製造方法，更詳而言，係關於 EVOH 製造中，將乙烯與脂肪酸乙烯酯之共聚物於醇中皂化得到之 EVOH 醇溶液之醇一部分或全部取代為水之步驟。

再者，係關於將如此得到之 EVOH 組成物以擠製機進行熔融捏揉，流出後以切斷以製造 EVOH 丸粒之製造方法。

【先前技術】

【0002】

EVOH 由於透明性、對氧氣等的氣體阻障性、保香性、耐溶劑性、耐油性、機械強度等優異，而廣泛用於成形為膜材、片材、瓶等，採用作為食品包裝材料、醫藥品包裝材料、工業藥品包裝材料、農藥包裝材料等各種包裝材料。

EVOH 通常係將乙烯與乙酸乙烯酯等之與脂肪酸乙烯酯的共聚物得到的乙烯－乙烯酯共聚物，於鹼性觸媒存在下，以甲醇等醇作為溶劑，於高溫高壓下皂化而製造。

【0003】

以往，於皂化步驟得到之高溫高壓下之 EVOH 醇溶液，製成於常壓安定的 EVOH 之水/醇混合溶液，擠製到以水為主體之低溫凝固浴中，使析出成股線狀後切斷，丸粒化後乾燥成為產品。

然而，該 EVOH 之製造法中，當將 EVOH 之水/醇溶液擠製到凝固浴中並股線狀化時，會發生醇流出到凝固浴，再者，該等揮散到空氣中，成為使作業環境惡化之原因的問題。

【0004】

所以，就解決上述問題之方法而言，有人提出：EVOH 樹脂製造方法(例如參照專利文獻 1。)，由將 EVOH 醇溶液導入於裝置，在裝置內使接觸水，將醇取代為水，成為醇含量低的 EVOH 組成

物的步驟(步驟 1)，及將得到之 EVOH 組成物以擠製機熔融捏揉成 EVOH 樹脂之步驟(步驟 2)構成，或者 EVOH 丸粒之製造方法(例如參照專利文獻 2。)，由以下步驟構成:將 EVOH 之醇溶液導入於裝置，於裝置內使接觸水，將醇取代為水，製成 EVOH 組成物(步驟 1);將得到之 EVOH 組成物丸粒化(步驟 2);將該丸粒乾燥(步驟 3);使含水率減低之丸粒以擠製機熔融捏揉(步驟 4);將從擠製機流出之 EVOH 切斷成丸粒(步驟 5)。

依照此等製造方法，能將從 EVOH 之醇溶液除去之醇於不暴露於開放狀態地回收，因此不會使作業環境惡化。

【0005】

【專利文獻 1】 日本特開 2002-284811 號公報

【專利文獻 2】 WO 2004/009313 號公報

【發明內容】

(發明欲解決之問題)

【0006】

專利文獻 1 記載之製造方法之步驟 1 中得到之 EVOH 組成物的含水量，規定為相對於 EVOH100 重量份為 10~1000 重量份，有不滿 10 重量份則於容器內之流動性不足的記載。再者，步驟 1 使用之裝置，記載著醇-水之取代效率佳，能連續處理，且生產性優異之塔型裝置較佳。然而，於該步驟 1 中使用塔型裝置時，若沒有足夠流動性，則在裝置內之流動及從裝置導出變得困難，因此，當使醇含量相對於 EVOH100 重量份減低至 0~10 重量份時，其含水量減低至 100 重量份以下有困難。例如，於該專利文獻 1 之實施例中，亦因使用塔型裝置，故得到之 EVOH 組成物之含水量，相對於 EVOH100 重量份，水為 105 重量份。因此，接續之步驟 2 之熔融捏揉中，必需處理含水量多的 EVOH 組成物，導入到擠製機時，水分會分離使捏揉變得不安定，水分蒸發量多，因此，必需於擠製機有多數排氣口，必需加大 L/D，或減小流出量，使擠製機中之滯留時間加長，而將水分充分去除，會有裝置

成本高或無法提升生產量等問題。

【0007】

以改善該問題為目的之一的專利文獻 2 所記載的發明，在專利文獻 1 之步驟 1 與步驟 2 之間，設置將步驟 1 得到之高含水率 EVOH 組成物予以丸粒化並使乾燥之步驟，將含水率減低之 EVOH 組成物於次步驟進行熔融捏揉。然而，於專利文獻 2 記載之方法，必需要將步驟 1 得到之 EVOH 組成物予以丸粒化之裝置，及將該丸粒乾燥之裝置，於製造成本方面不利。

【0008】

又，乾燥步驟中，為了將 EVOH 所含多量水分除去，不僅需要大量熱量，而且在乾燥機中長期滯留的 EVOH 丸粒容易熱劣化，由於此等混入到製品中，會有成為異物之可能性大的問題。

【0009】

亦即本發明，目的在於提供一種 EVOH 組成物，於 EVOH 製造中，將乙烯-乙烯酯共聚物皂化得到之 EVOH 醇溶液中之醇取代為水之步驟，使該醇與水間之取代及含水量減低有效率進行，能不進行加熱乾燥地得到低含水量 EVOH 組成物。

(解決問題之方式)

【0010】

本案發明人等，有鑑於上述事情，經努力探討，結果發現到：相對於 EVOH 製造時之皂化步驟得到之 EVOH100 重量份，將含有碳數 4 以下之醇 300 重量份以上之 EVOH 溶液對於塔型裝置供給，並使接觸水，將前述醇之一部分與水同時導入到裝置外，並且得到相對於 EVOH100 重量份，含有醇 10~200 重量份、水 50~200 重量份之 EVOH 之水/醇混合溶液，接著，將此溶液一面於攪拌容器內攪拌一面接觸水，將殘餘的醇的大半導出到容器外，製成相對於 EVOH100 重量份，含有醇不滿 10 重量份、含水 20~100 重量份之 EVOH 組成物之製造方法，可達上述目的，乃完成本發明。

【0011】

亦即本發明，特徵在於：藉由將皂化步驟得到之 EVOH 之醇溶液中之醇與水的取代，首先於塔型裝置進行，接著一面攪拌一面進行，有效率地將醇取代成水，再者有效率地使含水量減低。

尤其，塔型裝置中，藉由不完全將醇除去，保持著流動性之狀態，防止處理效率降低，接著於攪拌容器中一面強制攪拌一面使接觸水，使得即使係為高濃度、高黏度，仍能以良好效率進行醇—水取代，其結果，於含醇之膨潤狀態的 EVOH，隨著醇含量降低而收縮，醇隨著水從樹脂中排出，可得低含水量之 EVOH 組成物。

【0012】

又，若僅以塔型裝置得到本發明所得低含水量且低醇含量之 EVOH 組成物，在塔後半，EVOH 溶液之黏度會變得太高，流動性降低，隨取代效率下降，無法從裝置導出，故有困難。又，若欲僅以攪拌容器將 EVOH 之醇溶液中之醇大半取代為水，則起初溶液黏度低，導入的水無法在 EVOH 溶液中長時間滯留，因此取代效率低、步驟花費時間，需要多量水，並不實用。

(發明之效果)

【0013】

依照本發明之製造方法，能將 EVOH 之醇溶液的醇以良好效率取代為水，再者，能以良好效率得到低含水量之 EVOH 組成物，因此，當將 EVOH 組成物以擠製機熔融捏揉、丸粒化時，不需使用 L/D 大等特別的擠製機，且即使不事前進行乾燥處理，仍能使用一般的擠製機。又，當將該低含水量 EVOH 組成物擠製到凝固浴並凝固、股線狀化時，由於能以良好效率凝固，因此能期待處理效率提高。

【實施方式】

(實施發明之最佳形態)

【0014】

以下記載之構成要件之說明，為本發明實施態樣之一例(代表

例)，並非特定於此等內容。

以下，對於本發明詳細說明。

【0015】

首先，對於本發明使用之 EVOH 進行說明。

本發明使用之 EVOH，係以乙烯構造單位及乙烯醇構造單位為主成分，視皂化度而含若干量乙烯酯構造單位者，通常可將乙酸乙烯酯等脂肪酸乙烯酯與乙烯共聚合得到之乙烯-乙烯酯共聚物皂化而得。

【0016】

EVOH 中之乙烯含量，通常使用 2~80 莫耳%者。

尤其，對於 EVOH 要求熔融成形性時，通常使用 10~60 莫耳%者，較佳為使用 20~55 莫耳%者，尤佳為使用 25~50 莫耳%者。若乙烯含量過少，則熱分解溫度與熔點變得太接近，會有難以進行良好熔融成形之傾向，反之若過多，則會有氣體阻障性降低之傾向。

【0017】

又，使用 EVOH 作為水溶性樹脂時，該乙烯含量通常使用 2~20 莫耳%者，較佳為使用 3~10 莫耳%者。該乙烯含量若過多，則水溶性會有降低之傾向。該低乙烯含量之 EVOH 製成水溶液，作為氣體阻障性塗膜形成用之塗覆劑等為有用。

又，EVOH 中之乙酸乙烯酯成分之皂化度，通常為 80 莫耳%以上，當需要氣體阻障性時，以高皂化度者較佳，通常為 95 莫耳%以上，較佳為 98 莫耳%以上。若該皂化度太小，則氣體阻障性或耐濕性有降低之傾向。

【0018】

又，EVOH 之聚合度，視其用途適當選擇即可，但熔融成形後使用時，通常就其熔融流動速率(MFR)(210°C，負荷 2160g)值而言，為 0.5~100g/10min，較佳為 1~50g/10min，尤佳為 3~35g/10min 者。若該 MFR 太小，則熔融成形時，擠製機內成為高扭矩狀態，擠製加工有時變得困難，反之，若太大，欲提高熔融

成形得到之片材或膜材厚度精度變難。

該 EVOH，通常將脂肪酸乙烯酯化合物與乙烯共聚合得到之乙烯—乙烯酯共聚物予以皂化得到，該乙烯—乙烯酯共聚物係以溶液聚合、懸浮聚合、乳化聚合、塊狀聚合等公知聚合法得到者，其中使用溶液聚合較佳。

【0019】

該脂肪酸乙烯酯系化合物，可舉例如：甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、異丁酸乙烯酯、三甲基乙酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、新癸酸(versatic)乙烯酯等，其中由經濟觀點，使用乙酸乙烯酯較佳。

又，對於共聚物中導入乙烯之方法，可進行通常的乙烯加壓聚合，其導入量可利用乙烯壓力控制，依所望乙烯含量不能一概而論，但通常從 $25 \sim 80 \text{ kg/cm}^2$ 之範圍選擇。

【0020】

又，乙烯與脂肪酸乙烯酯化合物以外，亦可在不妨礙對 EVOH 要求特性之範圍，將可共聚合之乙烯性不飽和單體予以共聚合，該單體，可舉例如：丙烯、1—丁烯、異丁烯等烯烴類、3—丁烯—1—醇、4—戊烯—1—醇、5—己烯—1—醇、3,4—二羥基—1—丁烯、5—己烯—1,2—二醇等含羥基之 α -烯烴類，或其酯化物等衍生物，例如、3,4—二乙氧基—1—丁烯、丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、酞酸(酐)、馬來酸(酐)、衣康酸(酐)等不飽和酸類或其鹽或碳數 1~18 之單或二烷基酯類、丙烯醯胺、碳數 1~18 之 N-烷基丙烯醯胺、N,N-二甲基丙烯醯胺、2-丙烯醯胺丙磺酸或其鹽、丙烯醯胺丙基二甲基胺或其酸鹽或其 4 級鹽等丙烯醯胺類、甲基丙烯醯胺、碳數 1~18 之 N-烷基甲基丙烯醯胺、N,N-二甲基甲基丙烯醯胺、2-甲基丙烯醯胺丙磺酸或其鹽、甲基丙烯醯胺丙基二甲基胺或其酸鹽或其 4 級鹽等甲基丙烯醯胺類、N-乙烯基吡咯啉酮、N-乙烯基甲醯胺、N-乙烯基乙醯胺等 N-乙烯基醯胺類、丙烯腈、甲基丙烯腈等氰化乙烯類、碳數 1~18 之烷基乙烯醚、

羥基烷基乙烯醚、烷氧基烷基乙烯基醚等乙烯醚類、氯乙烯、偏氯乙烯、氟乙烯、偏氟乙烯、溴乙烯等鹵化乙烯類、三甲氧基乙炔基矽烷等乙炔基矽烷類、乙酸烯丙酯、氯丙烯、烯丙醇、二甲基烯丙醇、三甲基-(3-丙烯醯胺-3-二甲基丙基)-氯化銨、丙烯醯胺-2-甲基丙磺酸、乙炔基乙炔碳酸酯、甘油單烯丙醚等。

【0021】

溶液聚合使用之溶劑，必需溶解乙炔與脂肪酸乙炔酯化合物、及其聚合產物乙炔-乙炔酯共聚物，通常使用碳數4以下之醇，具體而言，例如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、第三丁醇等，尤以甲醇較佳。

【0022】

將得到之共聚物接著皂化，但皂化時，係將上述得到之共聚物溶解於碳數4以下之醇或溶解於含水醇之狀態，使用鹼性觸媒或酸觸媒進行。碳數4以下之醇，例如甲醇、乙醇、丙醇、第三丁醇等，但是若與聚合時使用之溶劑相同，則不需溶劑取代，回收再利用之處理亦能合併進行，因此為有效的，使用與聚合溶劑同樣的甲醇亦尤佳。

皂化使用之觸媒，例如：氫氧化鈉、氫氧化鉀、甲醇鈉、乙醇鈉、甲醇鉀、甲醇鋰等鹼金屬之如氫氧化物或醇鹽之鹼性觸媒、硫酸、鹽酸、硝酸、甲磺酸、沸石、陽離子交換樹脂等酸觸媒，通常多使用氫氧化鈉。

【0023】

該皂化反應可使用公知方法進行，但由於能減低皂化時之鹼性觸媒量或容易以高效率進行皂化反應等理由，較佳為使用塔型裝置，於加熱加壓下進行。其結果，將皂化反應後之EVOH從反應系以高溫高壓下之醇溶液形式導出。

【0024】

其次，對於本發明之製造方法，即，將EVOH之醇溶液中醇取代為水，得到低含水量EVOH組成物之方法詳細說明。

該製造方法，由以下步驟構成：將EVOH之醇溶液對於塔型裝

置供給，使接觸水，將前述醇之一部分取代為水，製成 EVOH 之水/醇溶液；將該等於攪拌容器內接觸水，將其餘醇的大半取代為水；本發明中，最大特徵在於：將該醇取代為水分成如此二階段進行。

【0025】

首先，敘述前階段之於塔型裝置的醇—水取代步驟。

本步驟使用之 EVOH 之醇溶液，係相對於 EVOH100 重量份，通常含碳數 4 以下之醇 300 重量份以上者，尤其，使用含 400~900 重量份者較佳。若該醇含量太多，則取代為水要花費長時間，會有生產效率降低之傾向，反之，若太少，則變成高黏度，此時與水之取代效率亦會降低、會容易於塔內發生凝膠化，故不佳。該 EVOH 之醇溶液中醇含量，以直接使用皂化步驟得到之 EVOH 醇溶液較佳，但是當醇含量落在上述範圍外時，可藉由添加醇、或加熱等將醇除去，而適當配製。又，可在此階段，於 EVOH 之醇溶液中添加若干量水，加水之方法可使用公知方法。

【0026】

本步驟使用之塔型裝置，例如多孔板塔、泡鐘塔等層板塔或充填塔，當如高分子溶液之帶黏度的溶液，從處理效率之觀點，以層板塔較佳，其中使用多孔板塔較佳，其層數通常 2~20 層，尤佳為 5~15 層。又，層板塔以外之情形，可使用與此等等價或更高效者。

【0027】

對於該塔型裝置導入 EVOH 之醇溶液及水，藉由使兩者接觸，使醇一部分取代為水，將 EVOH 之水/醇溶液，及水與醇之混合物，從塔型裝置導出。該 EVOH 之醇溶液與水的接觸可為向流、並流任一者，但從取代效率之觀點，使以向流接觸較佳。

【0028】

又，水以熱水或水蒸氣較佳，尤其水蒸氣形式導入裝置中較佳。

【0029】

EVOH 之醇溶液、水導入到塔型裝置之位置、及 EVOH 之水/

醇混合溶液、水/醇混合物之導出位置不特別限定，例如可使 EVOH 之醇溶液從塔上部導入，將從水蒸氣塔下部導入，使與前述溶液向流接觸、使醇蒸氣與水蒸氣同時從塔上部導出，將 EVOH 之水/醇溶液從塔下部導出之方法較佳。

【0030】

又，使用層板塔時，通常 EVOH 醇溶液之供給位置係較塔頂部下 2~4 層，將水供給到較供給位置為上之層，或調整水蒸氣導出量而在擱架上形成水層，由於能防止 EVOH 等飛沫混入從塔上部導出之水與醇之混合蒸氣中、能防止蒸氣之移送管或冷凝器中之污染，故較佳。又，水蒸氣之供給位置通常為塔底部，但亦可在較塔底部上 1~2 層。又，從該塔導出之醇與水之混合蒸氣，可使用冷凝器等液化，並分離精製後再使用。

【0031】

經過本步驟，而從塔型裝置導出之 EVOH 之水/醇溶液，較佳為相對於 EVOH100 重量份含醇 10~200 重量份，尤其含 20~150 重量份，更佳為含 30~100 重量份。又，藉由相對於 EVOH100 重量份，含水 50~200 重量份較佳，尤其 50~150 重量份，更佳為 60~100 重量份。

若該醇及水之含量過多，會對於接著進行的攪拌取代步驟造成負擔，故不佳。又，若醇或水含量太少，則黏度增高，造成塔型裝置後半之取代效率降低，或有從塔型裝置導出變得困難的傾向。

【0032】

從該塔型裝置導出之 EVOH 之水/醇溶液中之醇、及水含量，可藉由相對於 EVOH 之醇溶液導入於裝置之水(水蒸氣)之導入量、塔內溫度或壓力等而控制，視使用之塔型裝置規格、例如層板數、截面積與塔長比例、多孔板之孔徑或數等而異，雖無法一概而論，較佳為使例如以下所示條件。

【0033】

例如，若導入於塔型裝置之水蒸氣導入量若過少，則與醇的

取代效率差，反之若過多，則於成本面不利，因此，相對於 EVOH 溶液之導入量，通常為 0.01~30 倍(重量比)，更佳為 0.05~10 倍，又更佳為 0.07~5 倍。該水蒸氣可為將從前述塔導出之醇與水之混合蒸氣予以精製後者再使用者，亦可為含若干量醇之混合蒸氣，但其含量相對於水蒸氣 100 重量份為 10 重量份以下，從水—醇取代效率之觀點，較佳為醇含量較少，理想上為完全不含醇。

【0034】

塔型裝置內之溫度，通常為 40~160°C，較佳為 60~150°C，更佳為 70~140°C。若該溫度過低，則裝置內之 EVOH 溶液黏度增高，有時取代效率降低，反之若溫度過高，則會有 EVOH 劣化之傾向。

【0035】

塔型裝置內之壓力，通常為 0~1MPaG，較佳為 0~0.6MPaG，更佳為 0~0.3MPaG。該壓力若過低，則取代效率降低，又，若過高，則裝置內之溫度上升，EVOH 容易熱劣化。

【0036】

將前述得到之 EVOH 之水/醇溶液，於次階段，一面於攪拌容器中攪拌一面接觸水，藉此將醇取代為水，伴隨著醇含量減少，排出 EVOH 中之水，可得低含水量之 EVOH 組成物。

【0037】

本步驟使用之容器，只要是具備攪拌裝置者，其形狀即不特別限定，但希望是具備護套等溫度調節機構者，或密閉使成加壓狀態。

【0038】

攪拌裝置中，攪拌翼之形狀，只要能夠攪拌成為高黏度之 EVOH 組成物者，即可為任一者，例如葉片翼、雙螺帶翼、錨翼、螺槳翼、MAXBLEND 翼等。又，攪拌可為連續亦可為間歇進行。

【0039】

對該容器供給水，可連續或間歇進行，可供給熱水也可供給水蒸氣，其導入量若過少，則與醇之取代效率差，反之若過多，

則從容器之導出速度會追不上，並不經濟，因此相對於容器供給之 EVOH100 重量份，通常供給 20~300 重量份/小時，尤其 40~200 重量份/小時，更佳為 50~100 重量份/小時。

【0040】

又，對於該容器內供給之水，係與從樹脂中排出之醇同時導出到容器外，但是，其方法有從容器上部使溢流之方法，或以水與醇之混合蒸氣形式導出之方法等，較佳為使兩者一併進行。

【0041】

容器內之溫度通常為 40~140°C，較佳為 60~120°C，更佳為 80~100°C。該溫度若過低，則系流動性降低，有時難以移送到次步驟，反之若過高，則有時 EVOH 會劣化，故不佳。

容器內之壓力通常於常壓進行，但亦可使成加壓狀態，通常為 0~1MPaG，尤佳為 0~0.6MPaG，更佳為 0~0.3MPaG 之壓力。若該壓力過高，則容器內之溫度上升，EVOH 容易有熱劣化之傾向。

【0042】

該步驟得到之 EVOH 組成物中，水含量相對於 EVOH100 重量份為 20~100 重量份，較佳為 20~80 重量份，更佳為 30~50 重量份。又，含有未完全除去之醇亦無妨，但其含量相對於 EVOH100 重量份，不滿 10 重量份。

該 EVOH 組成物中之水、及醇含量，可利用上述攪拌容器中之醇—水取代的各種條件控制，通常係監控攪拌容器中之 EVOH 組成物中之醇含量，使該等相對於 EVOH100 重量份成為不滿 10 重量份之時點作為終點較佳。

【0043】

又，利用在該容器內攪拌進行之取代可連續供給從塔型裝置得到之 EVOH 之水/醇溶液的連續式，亦可為每次固定量供給之批式，於批式之情形，以一階段已足夠，但藉由將容器直列排列，以複數段進行，能調整滯留時間或進行樹脂成分微調整，再者，從能對於每個容器進行後述添加劑配合之觀點為有用。

【0044】

本發明之製造方法中，於攪拌容器內一面攪拌一面進行取代水與醇之階段中，一般能添加對於 EVOH 添加之添加劑，使含有此等。

【0045】

例如，為了使熱安定性等品質提升，有時會在 EVOH 添加羧酸化合物、硼化合物、磷酸化合物等添加劑。習知之 EVOH 丸粒製造法中，常使用將 EVOH 丸粒化後，將其浸泡在含上述添加劑之水溶液，之後藉由脫水乾燥，使上述添加劑含在 EVOH 丸粒中之方法。然而，於該方法之情形，必需另外設該添加劑之添加步驟，同時難以控制 EVOH 中之添加劑之含量，而且，會有添加劑容易不均勻分布在 EVOH 中的問題。本發明之製造法中，可將該等添加劑之添加於前述容器內進行，不需另外設添加劑之添加步驟，具有能使添加劑定量地含在 EVOH 中等諸多優點。

【0046】

配合該添加劑之方法，例如直接添加在前步驟得到之 EVOH 之水/醇混合溶液之方法，或使包含在接觸添加劑之水中，以水溶液狀態供給系內之方法，尤以後者方法較佳。

【0047】

於此情形中，水溶液中各化合物含量，適當調整成使成為後述最終 EVOH 中之較佳含量即可，但通常使用羧酸化合物 10~500ppm、硼化合物 1~50ppm、磷酸化合物 10~50ppm 之範圍較佳。

【0048】

該羧酸化合物，通常以碳數 2~4 之羧酸化合物較佳，又，較佳為使用 1 價或 2 價者。具體而言，例如：草酸、琥珀酸、苯甲酸、檸檬酸、乙酸、丙酸、乳酸等，該等之中，從成本、取得容易性等方面，較佳為使用乙酸及丙酸。

本發明得到之 EVOH 丸粒中之羧酸化合物含量若太少，則熔融成形時有時會發生著色，又，若過多則有時熔融黏度增高，因

此通常為 10~5000ppm、尤佳 30~1000ppm，更佳為 50~500ppm 之範圍。

【0049】

硼化合物例如硼酸、硼酸酯、硼酸鹽等硼酸類、氫化硼類等，不限於此等，但尤其使用硼酸或硼酸鹽較佳。具體而言，硼酸類例如正硼酸、偏硼酸、四硼酸等，硼酸酯例如硼酸三乙酯、硼酸三甲酯等，硼酸鹽例如上述各種硼酸類之鹼金屬鹽、鹼土類金屬鹽、硼砂等。該等化合物中，以正硼酸(以下單記載為硼酸。)較佳。本發明得到之 EVOH 丸粒中之硼化合物含量，通常以硼換算，為 10~2000ppm，尤其 50~1000ppm 為較佳範圍。該硼化合物之含量若過少，則熱安定性之改善效果小，又若過多，則會成為凝膠化原因，有成形性不良之傾向。

【0050】

磷酸化合物例如磷酸、亞磷酸等各種酸或其鹽等。磷酸鹽可以一代磷酸鹽、二代磷酸鹽、三代磷酸鹽任一形式包含，其陽離子種不特別限定，但以鹼金屬鹽、鹼土類金屬鹽較佳。其中，以磷酸二氫鈉、磷酸二氫鉀、磷酸氫二鈉、磷酸氫二鉀之形式添加磷酸化合物較佳。本發明得到之 EVOH 丸粒中之磷酸化合物含量，通常以磷酸根換算，為 1~1000ppm。藉由控制在該範圍添加，能抑制成形物著色及凝膠或魚眼花紋之發生，若該含量過少，則熔融成形時會有變得容易著色的傾向，反之若過多，則有時成形物容易發生凝膠或魚眼花紋。

【0051】

將前述得到之 EVOH 組成物，與習知法同樣地擠製到凝固浴，並使凝固成股線狀，將其切斷並丸粒化，乾燥後可成為成品，由於含水量少，因此能期待有效率的處理。

然而，本發明得到之 EVOH 組成物，就活用含水量少的特徵的方法而言，係將此等供給予擠製機，熔融捏揉後，將該組成物從擠製機流出並切斷而丸粒化，藉此輕易得到 EVOH 丸粒，為較佳實施態樣。

【0052】

該擠製機例如單軸擠製機或雙軸擠製機，其中以螺桿轉動方向為同方向之雙軸擠製機，以能藉由適度剪切得到充分捏揉之觀點，為較佳。該擠製機之 L/D，通常為 10~80，尤佳為使用 15~70，更佳為使用 15~60 者。若 L/D 太小，會有捏揉不充分且流出不安定之傾向，反之若太大，則會給予過度剪切，會有發生不佳的剪切發熱的傾向。

【0053】

擠製機之螺桿旋轉速度，通常使用 10~400rpm，尤佳使用 30~300rpm，更佳使用 50~250rpm 之範圍。若旋轉速度太小，則流出會有變得不安定的傾向，又若太大，有時會因為不佳的剪切發熱造成樹脂劣化原因。

【0054】

擠製機內之樹脂溫度，通常於 80~250°C 進行。尤其，該擠製步驟中，欲使 EVOH 組成物之含水率儘量減低時，於 120~250°C，較佳於 150~230°C 之溫度範圍進行。若該樹脂溫度太高，EVOH 有容易熱劣化的傾向，反之若太低，則 EVOH 不能成為充分的熔融狀態，無法進行良好捏揉，因此，例如會由於前步驟添加之添加劑含有狀態不均勻，或擠製無法良好進行，或含水率之減低不充分、擠製後之股線或丸粒中殘留水分，有時會成為發泡原因。

又，為了儘量抑制 EVOH 熱劣化，欲於維持含水量之狀態進行時，於 80~105°C，尤其 85~100°C，更佳於 90~100°C 之樹脂溫度進行。

該樹脂溫度之調整方法不特別限定，通常使用適當設計擠製機內缸筒之溫度之方法。

【0055】

於該擠製機之熔融捏揉中，由於係將含水狀態 EVOH 進行熔融捏揉，因此較佳為從擠製機之至少一處排出水或水蒸氣。該排出機構，不特別限定，例如從設置在擠製機之缸筒的脫水孔、排氣口或脫水狹縫排出之方法。脫水狹縫，適當者例如：楔形網式脫

水狹縫或篩眼式脫水狹縫，排氣口例如：真空排氣口或開放排氣口。其中，脫水狹縫，可排出水、水蒸氣任一者，且樹脂附著或漏出少，因此使用較佳。又，該排出機構可使用多數，於此情形可為相同種類也可將不同種類者組合使用。

【0056】

又，可將前述添加劑於擠製機內添加。添加該添加劑時，對於擠製機之添加位置，以 EVOH 為熔融狀態的位置較佳，從 1 處或 2 處以上添加到擠製機較佳。

又，該添加劑形態不特別限定，可為粉末狀或糊狀、或分散於液體之狀態或以溶液形式添加之方法。其中，以溶液形式添加之方法，由於能均勻且定量添加，故較佳，該液體以操作容易且安全之觀點，以水為佳。

【0057】

將從擠製機流出之 EVOH 樹脂丸粒化之方法不特別限定，可使用將前述樹脂組成物從模具擠製成股線狀並冷卻後，裁切成適當長度的方法。該冷卻方法不特別限定，較為使用使接觸保持在較擠製之樹脂之溫度更為低溫之液體之方法，或吹送冷風之方法，前述液體以使用水較佳。該丸粒之形狀，通常為圓筒狀，其大小，從之後用於成形材料時之便利性之觀點，較佳為使用模具口徑 2~6mm ϕ 、股線之裁切長度約 1~6mm。又，亦可適當使用使從擠製機流出之 EVOH 尚處於熔融狀態之期間，於大氣中或水中裁切之方法。

【0058】

利用該擠製機進行熔融捏揉得到之丸粒，若為於擠製機內已充分除去水分者，則可直接作成產品，但是當水分去除不充分時，可藉由乾燥步驟將多餘水分除去。該乾燥方法不特別限定，適當方法可舉例如靜置乾燥法、流動乾燥法等，也可利用不同乾燥方法進行多階段乾燥步驟，尤其以第一階段進行流動乾燥法、第二階段進行靜置乾燥法的乾燥方法，於色調之觀點，較佳。

【0059】

又，於該擠製機之熔融捏揉，就前步驟得到之 EVOH 組成物而言，可將聚合度、乙烯含量、皂化度等相異之二種以上 EVOH 組成物予以摻合而熔融成形。又，亦可適量添加其他各種可塑劑、潤滑劑、安定劑、界面活性劑、色劑、紫外線吸收劑、抗靜電劑、乾燥劑、交聯劑、金屬鹽、充填劑、各種纖維等補強劑等而熔融捏揉。

將依此方式得到之 EVOH 丸粒，利用擠製成形、射出成形等熔融成形法成形為膜材、片材、杯、瓶等成形體，可用在食品、醫藥品、工業藥品、農藥等包裝用途。

(實施例)

【0060】

以下舉實施例說明本發明，但本發明只要不超出其要旨，並不限於實施例之記載。

又，例中「份」、「%」，如無特別指明，意指重量基準。

【0061】

[實施例 1]

將相對於乙烯含量 29 莫耳%、皂化度 99.5 莫耳%之 EVOH100 重量份，含有甲醇 400 重量份之 EVOH 甲醇溶液，對於 10 層的層板塔之塔頂第 2 層之擱架以 80 重量份/小時連續供給，將水蒸氣從最下層層板以 60 重量份/小時連續供給，使 EVOH 甲醇溶液與水蒸氣於層板塔內以向流接觸。塔內之溫度為 108°C、塔內壓力為 0.2MPaG。從該層板塔之塔頂部將甲醇蒸氣與水蒸氣餾去，並將該等以冷凝器冷凝，以水/甲醇混合溶液之形式回收。又，從層板塔之塔底部，將相對於 EVOH100 重量份含甲醇 75 重量份、水 75 重量份之 EVOH 之水/甲醇混合溶液連續抽出。

【0062】

其次，將此 EVOH 之水/甲醇混合溶液，對於包含葉片翼式攪拌裝置之容器供給 80 重量份，再分別添加硼酸水溶液(3 重量%)、乙酸水溶液(10 重量%)、磷酸水溶液(80 重量%)、磷酸鈣水溶液(1 重量%)，使相對於 EVOH100 重量份，成為 0.01 重量份、0.05 重

量份、0.05 重量份、0.003 重量份，再將水蒸氣相對於 EVOH100 重量份以 60 重量份/小時供給，一面攪拌一面使 EVOH 之水/甲醇溶液與水蒸氣接觸。容器內之溫度為 100°C、壓力為 0.3MPaG。2 小時後，得黏糕狀的 EVOH 組成物(相對於 EVOH100 重量份含水 43 重量份、甲醇 3 重量份)。

【0063】

將得到之 EVOH 組成物連續投入雙軸擠製機，進行熔融捏揉。EVOH 組成物之單位時間投入量為 4kg/小時。雙軸擠製機之規格如以下所示。

L/D	42
口徑	30mmφ
螺桿	同方向完全嚙合型
旋轉速度	90rpm
缸筒溫度	95°C
模具溫度	95°C
模具口徑	3.5mmφ

將從擠製機流出之 EVOH 以水浴冷卻為股線狀後，切斷得 EVOH 丸粒。該丸粒之含水率為 18 重量%。

【0064】

[比較例 1]

於實施例 1，當將從塔型裝置導出之 EVOH 之水/甲醇混合溶液直接投入擠製機，在往擠製機之投入部發生多量水分分離，同時熔融捏揉變得不安定，股線斷裂，且認為混入起因於熱劣化之異物。

(產業利用性)

【0065】

本發明之 EVOH 組成物之製造方法，於 EVOH 製造時，能從乙烯與脂肪酸乙烯酯之共聚物於醇溶劑中皂化得到之 EVOH 之醇溶液，有效率地將醇除去，同時能得到低含水量 EVOH 組成物，因此，當接著將組成物以擠製機熔融捏揉而丸粒化時，不需將多

量水除去，能以高處理速度進行處理，對於工業化有用。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

七、申請專利範圍：

P. 22-23

1. 一種乙烯-乙烯醇共聚物組成物之製造方法，特徵在於：
將相對於乙烯-乙烯醇共聚物 100 重量份含有碳數 4 以下之醇 300 重量份以上之乙烯-乙烯醇共聚物之醇溶液對於塔型裝置供給，使與水接觸，將該醇之一部分與水同時導出到裝置外，得到相對於乙烯-乙烯醇共聚物 100 重量份含有醇 20~200 重量份、水 50~200 重量份之乙烯-乙烯醇共聚物之水/醇混合溶液，接著將該溶液以於攪拌容器內攪拌之狀態使接觸水，使醇之一部分或全部與水同時導出到容器外，成為相對於乙烯-乙烯醇共聚物 100 重量份含有醇不滿 10 重量份、含水 20~100 重量份之乙烯-乙烯醇共聚物組成物。
2. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯-乙烯醇共聚物組成物之製造方法，其中，該碳數 4 以下之醇為甲醇。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之乙烯-乙烯醇共聚物組成物之製造方法，其中，該塔型裝置為層板塔。
4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之乙烯-乙烯醇共聚物組成物之製造方法，其中，其中使擇自於羧酸化合物、硼化合物、磷酸化合物中至少一種添加劑存在於攪拌容器內，而得到含有該添加劑之乙烯-乙烯醇共聚物組成物。
5. 如申請專利範圍第 3 項之乙烯-乙烯醇共聚物組成物之製造方法，其中，其中使擇自於羧酸化合物、硼化合物、磷酸化合物中至少一種添加劑存在於攪拌容器內，而得到含有該添加劑之乙烯-乙烯醇共聚物組成物。
6. 一種乙烯-乙烯醇共聚物丸粒之製造方法，特徵在於：
將申請專利範圍第 1 或 2 之乙烯-乙烯醇共聚物組成物之製造方法得到之乙烯-乙烯醇共聚物組成物於擠製機內進行熔融捏揉，流出後予以切斷。
7. 一種乙烯-乙烯醇共聚物丸粒之製造方法，特徵在於：
將申請專利範圍第 3 項之乙烯-乙烯醇共聚物組成物之製造方法得到之乙烯-乙烯醇共聚物組成物於擠製機內進行熔融捏

揉，流出後予以切斷。

8.一種乙烯－乙烯醇共聚物丸粒之製造方法，特徵在於：將申請專利範圍第4項之乙烯－乙烯醇共聚物組成物之製造方法得到之乙烯－乙烯醇共聚物組成物於擠製機內進行熔融捏揉，流出後予以切斷。

9.一種乙烯－乙烯醇共聚物丸粒之製造方法，特徵在於：將申請專利範圍第5項之乙烯－乙烯醇共聚物組成物之製造方法得到之乙烯－乙烯醇共聚物組成物於擠製機內進行熔融捏揉，流出後予以切斷。