

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】

高耐醇性縮醛化之聚乙烯醇障壁塗料

HIGH ALCOHOL TOLERANT ACETALIZED POLYVINYL
ALCOHOL BARRIER COATINGS

【相關申請案之交互參照】

本申請案主張2013年5月21日申請的美國臨時專利申請案序列號第61/825,606號之優先權。所有申請案以全文引用方式併入本文以達所有目的。

【技術領域】

本發明係關於一種高耐醇性改質聚乙酸乙烯酯，其保留層狀結構內之O₂障壁性質及鍵結強度。本發明亦係關於一種製備高耐醇性改質聚乙烯縮醛之原位方法。

【先前技術】

美國專利第7,674,854號描述一種用於產生聚乙烯縮醛樹脂、聚乙烯縮丁醛樹脂之方法及一種用於產生酯化聚乙烯醇樹脂之方法。具有高縮醛化度的樹脂可甚至在固體觸媒系統中產生。藉由此方法來產生聚乙烯縮丁醛樹脂甚至在固體觸媒系統中可以高效率執行。

美國專利第5,380,597號描述基於4-羥基丁醛之塑化聚乙烯縮醛樹脂。該專利亦描述包括該等樹脂之層狀結構、一種用於製備該等樹脂之方法以及一種用於藉由酯化來製備內部塑化縮醛樹脂之方法。該樹脂係藉由洗滌及沈澱該改質樹脂來分離。

US2011/0049434描述PVOH樹脂藉由縮醛化之改質。該改質PVOH樹脂組合物隨後能夠提供擁有充足可撓性的陶瓷生片(ceramic

green sheet)，且即使在形成為薄膜時仍維持程度有限的破壞。縮醛化PVOH之方法需要使反應混合物中和、洗滌，並且將所沈澱樹脂乾燥以提供粉末。

US2009/0093609描述一種聚乙烯縮醛基樹脂，其具有高的彈性模數，對醇溶劑之可溶性極佳且得到高度透明的醇溶液。藉由ATRP製備的具有0.1 mol%至1.5 mol%之1,2-二醇結構單元之聚乙烯醇首先得以分離及純化。隨後溶解乾燥聚合物並且添加酸接著添加醛。隨後藉由中和及洗滌該樹脂來分離聚乙烯縮醛。

US 2004/0260020描述一種提供改質聚乙烯縮醛樹脂之方法，該改質聚乙烯縮醛樹脂擁有優異可撓性、在高濕度下對樹脂基板之黏合性質、耐熱性、熱分解性質、濕度韌性及低透氧性。改質聚乙烯縮醛樹脂可藉由縮醛化改質聚乙烯醇來獲得，該改質聚乙烯醇具有以隨機方式作為主鏈之成分單元的乙烯及1莫耳%至20莫耳%之乙烯含量及80莫耳%或80莫耳%以上的皂化度。需要40莫耳%至80莫耳%的縮醛改質，因為改質樹脂為水溶性的且不溶於有機溶劑中。此外，在塗料厚度為50 μm 之PET上量測氧障壁，其中將經塗佈基板在50C之溫度下乾燥6小時，且在室溫下再真空乾燥6小時以用於透氧量測。將改質聚乙烯縮醛溶於乙醇及甲苯(1:1)中。有機溶劑之含量將阻止奈米小片(nanoplatelet)之穩定分散，從而將限制該專利中所述之改質縮醛的使用。縮醛改質聚乙烯醇及乙烯共乙烯醇共聚物之經報導氧透過速率在轉化成 $\text{cc m}^2\text{-天}$ (ASTM D3985)時係表示為氧透過係數 $\text{cc cm/cm}^2 \text{ sec cmHg}$ 。然而，對於12.5 μm 的未經塗佈聚對苯二甲酸乙二酯薄膜而言，氧透過速率遠超過100 $\text{cc m}^2\text{/天}$ 之氧透過速率，且對於用於障壁塗料之任何適合應用而言，透過速率小於10 $\text{cc m}^2\text{/天}$ 。

然而，先前技術未能描述或暗示基於醇含量為40%或40%以上之PVOH的儲存穩定的障壁塗料。

以下描述的本發明係關於一種在水及醇之摻合物中產生改質聚乙烯縮醛的原位溶液之方法，該原位溶液經塗佈時提供用於各種應用之障壁塗料。需要諸如醇之共溶劑的應用的數目不斷增加。大量的塗佈應用需要諸如異丙醇、乙醇及正丙醇之揮發性溶劑，以便允許諸如凹版印刷及柔版印刷之某些塗佈製程在 $> 100 \text{ m/min}$ 之速度下運作。通常，聚乙烯醇之水溶液在塗佈應用中需要較慢的速度及高的乾燥溫度，以便確保在下一塗佈應用之前塗料乾燥。由於聚乙烯醇主鏈上乙烯之存在，所以EVOH共聚物提供比直鏈PVOH聚合物大的耐醇性。然而，增加共聚物中的乙烯含量同時改良耐醇性之缺點在於，氣體障壁效能降低且具有高醇溶解力之短期穩定性受限。

【發明內容】

本發明提供一種包含縮醛化之聚乙烯醇聚合物的聚乙烯縮醛樹脂，該樹脂具有至少90%之皂化度及小於25 mol%之縮醛化度。

本發明進一步提供包含本發明之樹脂且具有小於40 wt%之水含量的溶液。

本發明亦提供一種用於製備樹脂溶液之原位方法，該方法包含：

(a)提供溶液，其包含具有乙烯基之聚乙烯醇聚合物(PVOH)、醇及C1-C3醛，以便達成25 mol%以下之縮醛化；以及

(b)調整該溶液之液體含量以便具有約20 wt.%至約35 wt.%的固體含量，

其中，該方法不包含選自由以下步驟組成之群的任何步驟：分離步驟、洗滌步驟及沈澱步驟。

本發明進一步提供一種包含本發明之聚乙烯縮醛樹脂的墨水或塗料組合物。

本發明亦提供一種墨水或塗料組合物，其包含：

(a) (-OH)官能性水解度為至少75%之縮醛化之PVOH樹脂；

(b)多於40 wt%的醇；以及

(c)小於40 wt%的水，

其中該墨水或塗料顯示小於 $10\text{cc m}^2/\text{天}$ 之氧透過速率(OTR)。

本發明亦提供一種印刷物品，其包含本發明之墨水或塗料組合物。

在閱讀如下更全面描述的方法及調配物的細節之後，熟習此項技術者將明白本發明之此等及其他目標、優點及特徵。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

本發明係關於經由製備改質聚乙烯縮醛之原位方法的聚乙烯醇(PVOH)改質，以達改良耐醇性同時保留基礎聚合物之障壁性質的目標。高耐醇性允許調配師在塗料調配物中使用較高比例之醇，以便該塗料調配物比耐受較少量醇之水溶性聚合物乾燥更快。較快乾燥允許藉由柔版印刷或凹版印刷製程於至多及超過 $300\text{m}/\text{min}$ 之速度下的線內印刷及塗佈，該速度對於諸如Sunbar™ (Sun Chemical)之一些水/醇基障壁系統而言係不可能的。

本發明提供一種包含縮醛化之聚乙烯醇聚合物的聚乙烯縮醛樹脂，該樹脂具有至少90%之皂化度及小於25 mol%之縮醛化度。較佳地，該樹脂之該皂化度為至少95%、更佳地為至少98%。亦較佳地，該樹脂之該縮醛化度小於15 mol%、更佳地小於10 mol%。該聚合物可為均聚物或共聚物。

本發明亦提供一種包含本發明之聚乙烯縮醛樹脂的墨水或塗料組合物。在一實施例中，該墨水或塗料組合物含有填充顏料。較佳地，該塗料或墨水組合物之水含量小於50 wt%及/或包含多於40 wt%的低級醇、更佳地多於50 wt%的低級醇。

儘管存在為醇溶性的許多聚乙烯縮醛(諸如PvB)，但是其不提供適當的氣體障壁性質。本申請案中所述之方法允許就耐醇性而言精細調諧基礎聚乙烯醇而不減損障壁效能。高耐醇性改質樹脂提供穩定溶液。聚乙烯醇之縮醛化為用於將水溶性聚乙烯醇轉化成可溶於有機溶劑以供各種應用的改質縮醛化之樹脂的普通方法。然而，對於障壁應用而言，縮醛化度為重要的，因為此可中斷提供必需障壁性質所需的氫鍵結，且此可導致聚合物內自由體積之增加。減少聚合物內之氫鍵結的效應為氣體滲透增加。

本申請案之關鍵特徵為用於製備一系列縮醛化之聚乙烯醇的原位方法，其無需分離步驟、無需洗滌或沈澱。

具體而言，本發明提供一種用於製備樹脂溶液之原位方法，該方法包含：

(a)提供溶液，其包含具有乙烯基之聚乙烯醇聚合物(PVOH)(較佳共聚物)、醇及C1-C3醛，以便達成25 mol%以下之縮醛化；以及

(b)調整該溶液之液體含量以便具有約20 wt.%至約35 wt.%的固體含量，

其中，該方法不包含選自由以下步驟組成之群的任何步驟：分離步驟、洗滌步驟及沈澱步驟。

較佳地，提供於本發明之方法中的溶液不含有具有至少4個碳的醛。亦較佳地，醇含量經調整至該樹脂溶液總重量之至少40%及至多60 wt%。

聚乙烯縮醛可用各種醇來稀釋，以使固體自3%固體改變至16%固體，此取決於聚合度及塗覆黏度。縮醛化度對達成所要障壁性質而言為重要的，且其亦取決於測試障壁塗料所處之相對濕度。縮醛化度對達成>40%的所需耐醇性而不增加氣體滲透而言為重要的。PVOH視為一種水溶性聚合物。向水溶液添加至多約20-30%乙醇或丙醇為正

常的，且提供較長的冷藏穩定性且幫助增加塗料調配物之乾燥速度。各種分子量的PVOH及EVOH共聚物為可利用的。本申請案之原位改質聚乙烯醇可令人驚訝地耐受用至多且常常超過40%的顯著較高含量之低級醇的稀釋。此性質允許用比習知產品高的聚合物固體含量及異常高含量之醇稀釋劑來調配塗料。兩個此等特徵組合來得到在塗覆相似乾燥薄膜重量時相較於基於較高分子量等級之更多已確立PVOH調配物而言更快乾燥的塗料，同時具有等效的合乎需要之性質，諸如氧及二氧化碳障壁。結果為快速乾燥、高量固體(氣體)障壁塗料，其適用於由傳統印刷方法、較佳普通壓印柔版印刷機的塗覆，以一致地印刷墨水來產生具有氣體障壁性質之印刷物品，該等氣體障壁性質適用於在單一操作中的各種類型之包裝(例如食品包裝)。

低級醇為本文使用來定義含羥基之有機化合物、更具體而言一元醇之術語，該有機化合物僅帶有一個羥基與介於C1與C4之間的碳數目、更佳介於C2與C4之間的碳數目且甚至更佳介於C2與C3之間的碳數目。

本發明之原位製備方法產生高耐醇性改質聚乙烯縮醛，其可順應按比例擴大且不需要樹脂之分離、樹脂之洗滌階段或乾燥。該方法提供具有良好溶液穩定性同時保留層狀結構內之O₂障壁性質及鍵結強度的改質PVOH。本申請案之另一態樣在於，高耐醇性樹脂可與各種奈米小片(填充劑、黏土、增效顏料等等)摻合來提供穩定分散液，以達到進一步改良障壁性質之目標。障壁塗料可藉由各種方法來塗覆，更重要而言，可經由柔版印刷或凹版印刷製程、利用或不利用奈米小片分散液來線內塗覆，以便提供具有良好氧障壁性質之快速乾燥塗料系統。

以下為本發明之方法超過先前技術之技術優點：

1. 無需複雜的聚合物合成，該複雜的聚合物合成涉及對分離改質

樹脂、洗滌所沈澱樹脂及乾燥的需要。

2.製備改質樹脂所涉及成本及時間的顯著節省。

3.順應按比例擴大之應用。

4.保留原始聚合物之性質且能夠耐受高醇含量。

5.無需添加劑來改良聚合物之性質(例如，層狀結構中的鍵結強度或在奈米小片存在或不存在下的氧障壁)。

6.高量固體可能性而不重要增加黏度。

7.改質溶液在高醇含量下為穩定的。

8.氧障壁塗料能夠針對柔版印刷及凹版印刷製程來線內運作，歸因於高耐醇性改性樹脂通常比非改質聚乙烯醇乾燥快3至4倍之能力而減少時間及成本。

9.當根據EU包裝模型(600cm²包裝包圍1 kg食品)來計算，所保留之溶劑完全在特定遷移極限(SML)以下。特定遷移極限為在歐洲根據塑膠指令規定(Plastics Directive)來使用的值，其用於定義允許存於食品中的物質之最大允許量且通常係以mg (物質)/Kg (食品)來引述。

10.所保留的醛最小化，該醛小於針對所使用醛之特定遷移極限。乙醛具有6mg/kg之特定遷移極限(SML)，而丙醛具有60mg/kg之SML。吾人對印刷材料之分析指示，醛之所保留含量很低以使得其不可能違反所述醛之SML。在美國(US)，允許乙醛作為食品添加劑。

11.在<0.6 μm之乾燥薄膜重量下，氧透過速率為<10 cc m²/天。

如以上所指示，本申請案係關於氣體障壁塗料，其尤其具有阻斷氧及諸如二氧化碳之其他氣體進入之能力，且其可用於塗佈至各種材料並賦予各種材料氣體障壁性質，該等材料特別為用於食品及藥品之包裝，其中需要消除或限制對氧之暴露。塗料可呈單層腹板或多層層狀結構之部分的形式。

本申請案之另一態樣在於，分散於聚合物溶液中之填充劑或增

效顏料可用於在乾燥薄膜中產生繚繞路徑，從而進一步阻礙諸如氧及二氧化碳以及濕氣之氣體的通道。較佳使用縱橫比介於20與10,000之間的黏土礦物。尤其較佳者為具有大於100之縱橫比的彼等礦物。適合材料之實例包括高嶺石、蒙脫石、蛭石、凹凸棒黏土(atapulgitite)、伊萊石、膨潤土、多水高嶺土、高嶺土、雲母、矽藻土及漂白土、煨燒矽酸鋁、水化矽酸鋁、矽酸鎂鋁、矽酸鈉及矽酸鎂。適合材料之商業實例為Cloisite Na⁺(可購自Southern Clay)及Bentone ND (可購自Elementis)。此等材料中，黏土、尤其蒙脫土較佳，奈米微粒黏土最佳。

本申請案依賴於為多羥基聚合物之聚乙烯醇(PVOH)的使用，其為世界上所產生的最大體積、合成水溶性樹脂。PVOH對纖維素材料之極佳黏合能力使其適用作黏合劑及塗佈材料，高溶劑抵抗性、油及油脂。PVOH及樹脂之耐化學性及物理性質已得到寬泛的工業使用，諸如紡織品上膠、黏合劑、用於乳液聚合之保護膠體、纖維、生產聚(乙烯縮丁醛)及紙上膠。此等類型之聚合物的優勢使用及塗覆為經由小球之共擠或由PVOH之水溶液來達成。PVOH已廣泛地用於障壁應用中，以用於食品包裝、用於醫學產品之包裝，其中氧及其他氣體之進入減少。

通常，基於水及醇之共溶劑的先前技術溶液展示約3-6個月的短期冷(約1-6°C)儲存穩定性。當使此等溶液在室溫下或在低溫下靜置長時期時，此等溶液之黏度隨時間逐漸地增加且流動性最終消失，從而產生凝膠。然而，僅具有高水解度(>95%)之PVOH提供氧及二氧化碳障壁。PVOH主鏈上之羥基之間的氫鍵結減少自由體積，同時增加用於氧及二氧化碳之繚繞路徑。

黏度之增加可因此為凝膠化之指示物。已知黏度之增加係取決於大量因素，例如溶劑及乙酸乙烯酯聚合所處的溫度，其最終隨時間

而影響溶液穩定性。凝膠化之動態回應更多取決於PVOH之可結晶性，且此凝膠化可藉由諸如共聚單體及1,2-乙二醇鍵聯的不規則結構之存在而阻滯，且亦藉由立構規整性及分支效應而阻滯，但通常是以氣體障壁性質為代價。PVOH或結構之規律性影響在該結構內成為剛性、結晶的長程有序或可撓性、非晶形長程亂序之程度，對於障壁應用而言，PVOH之結晶度為重要的。

本發明係基於對以下的瞭解：原位製備的聚乙烯縮醛之障壁性質，以及對氣體障壁應用而言，縮醛化度與耐醇性與障壁效能之對比。結果為一種允許原位製備改質聚乙烯縮醛而無需對樹脂之任何分離的方法。所製備的聚乙烯縮醛能夠耐受其中醇含量為40%或更大的共溶劑。此允許在較長時期內的溶液儲存穩定性，更重要而言，其與線內印刷製程或塗佈應用相容，在該等線內印刷製程或塗佈應用中，需要在較高速度下運作，且乾燥溫度受塗佈/印刷製程限制。本申請案之另一擴展態樣允許使用填充劑來進一步改良塗料之氣體障壁性質，同時保持總體醇含量為40%或更大。

本發明證明，在使用或不使用填充劑的情況下可達成氣體障壁性質，其中改質聚乙烯縮醛具有較佳8莫耳%至20莫耳%、更佳<20莫耳%且最佳<15莫耳%的縮醛改質度。本發明之PVOH具有100-2000之較佳聚合度。使改質聚乙烯縮醛原位溶於具有通常為醇之共溶劑的水中，其中醇含量較佳為40%或40%以上，且在室溫下提供穩定溶液。具有40%或40%以上的高醇含量之PVOH及共聚物可進一步用填充劑來改良，以便賦予用以透過氣體之繚繞路徑。先前技術未描述基於醇含量為40%或40%以上之PVOH的儲存穩定的障壁塗料。

本發明及實例證明，在使用或不使用填充劑之情況下可達成良好的氣體障壁性質，其中聚乙烯醇之4%溶液在20℃下具有如藉由布氏黏度計(Brookfield viscometer)所量測的較佳<4.5 mPas、更佳<3.8

mPas 且最佳 <3.2 mPas 之黏度。在一較佳實施例中，PVOH 具有 < 16000Da、更佳 < 12000Da 且最佳 < 7000Da 之分子量分佈。使 PVOH 溶於水及醇之共溶劑中，其中醇含量較佳 > 40%、更佳 > 50% 且在室溫下提供穩定溶液。具有 40% 或 40% 以上的高醇含量之 PVOH 可進一步用填充劑來改良，以便賦予用於氣體進入塗料中之繚繞路徑。尚無基於醇含量為 40% 或 40% 以上之 PVOH 的穩定性達至多 4 個月及 4 個月以上的障壁塗料之已知實例。不管縮醛化之 PVOH 溶液之高醇含量，其仍可能剝離及穩定化親水性奈米小片黏土填充劑，以便經由在塗覆塗料時形成的繚繞路徑來獲得對障壁之進一步改良。

由本發明之改質聚乙烯縮醛樹脂製成的墨水或塗料較佳用作無色素氣體障壁塗料。然而，可利用著色劑來對墨水或塗料著色。適合的著色劑包括但不限於有機顏料或無機顏料及染料。染料包括但不限於偶氮染料、蒽醌染料、山星染料、吡嗪染料、其組合及類似物。

如大多數墨水及塗料組合物一樣，可併入添加劑來增強各種性質。此等添加劑之部分清單包括但不限於黏合促進劑、光穩定劑、脫氣添加劑、流動促進劑、消泡劑、抗氧化劑、UV 穩定劑、表面活性劑、分散劑、塑化劑、流變添加劑、蠟、聚矽氧等等。

已詳細地描述本發明，包括其較佳實施例。然而，熟習此項技術者應瞭解的是，在考量本揭露內容之後，可對本發明做出落入本發明之範疇及精神內的修改及/或改良。

實例

以下實例例示本發明之特定態樣，且不欲在任何方面限制本發明之範疇並不應按此理解。

測試方法

%非揮發性物含量(% NVC)

該測試涉及稱重大約 1g 塗料於培養皿中，且記錄兩個小數位的

實際重量。隨後將其置放於150℃之電熱風扇輔助烘箱中歷時30分鐘。隨後，將樣本冷卻至室溫且重新稱重。

% NVC如下計算：

% NVC = 乾燥塗料之最終重量 ÷ 濕潤塗料之初始重量 X 100

儲存穩定性

塗料溶液之最初黏度使用(Seta) Zahn杯#2於23℃下量測。將100g塗料溶液置放於設定於4℃下的冷凍機中之緊密密封玻璃罐中。週期性地(每4-5天)移除樣本且量測其黏度。黏度或外觀及均質性之變化視為負面因素，諸如對凹版印刷製程而言黏度增加>25且對柔版印刷製程而言黏度增加>30，其係以設定為塗覆黏度的以上secs Zahn #2初始量測法來量測。亦藉由無可見的相分離且無>14 Formazine濁度單位(FTU's)之溶液混濁而顯示良好的儲存穩定性。FTU's係使用以在890nm處產生峰值之波長進行發射的IR LED光源、使用濁度計來測定水/水醇基系統之濁度來量測。感測器係定位於相對於燈方向的90°處，該感測器偵測藉由樣本中存在的未溶解粒子散射之光的量。量測值涵蓋0至1000 FTU's。吾人量測之範圍係設定為0至50 FTU's，其全部相對於量計AMCO-AEPA-1之原級標準來比較及校準。

氧透過速率(OTR)

當塗覆於聚酯薄膜時，塗料之氧透過速率(OTR)係於23℃及0/65%相對濕度下，在Mocon Oxtran 2/21透氣性測試器上測定。此條件表示用於乾燥食品包裝之正常測試協定。其中將滲透氣體(O₂)調整至65% RH (23℃)且將載體氣體(100% N₂)調整至0% RH (23℃)。

所使用之基板為新的電暈放電處理的12微米Mylar 800或Melinex S (例如DuPont)。用0號K棒(例如RK Print；遞送約4微米濕膜厚度)來塗覆塗料，且在暖空氣流中乾燥(用吹風機乾燥實驗室印刷物)。

乾燥速度(實驗室測試)

使用0號K棒(由RK Print Coat UK Ltd製造)塗覆塗料溶液至12微米Melinex S基板，該基板經新的電暈處理。使用0號K棒以每平方公尺濕膜重量大約4公克來塗覆塗料。直接在拉放塗料薄膜之後，啟動馬錶，且以5秒的時間間隔，藉由觸摸來檢查塗料之表面，直至感覺塗料乾燥且無濕潤塗料轉移至指尖或無明顯黏著性，之後記錄達到此條件所花的時間。

乾燥速度(印刷機測試)

在Windmoller & Holscher (6色普通壓印) Soloflex柔版印刷機上評估塗料實例。將受評估之塗料泵送至第一印刷單元，且將典型比較包裝墨水泵送於最後印刷單元(第6號)中。印刷機之乾燥空氣溫度設定在60℃，且將新的電暈處理的Melinex S自進料捲盤進料至遞送捲盤。印刷機之速度逐漸地增加直至第6號單元中之包裝墨水不再令人滿意地轉移至自第1號單元塗覆之塗料的點。在此點，停止測試且記錄恰好不良轉移發生之前所達到之速度。當無問題地達到印刷機之最大速度時，自第6號單元取出包裝墨水且置放於第5號單元中，且以此方式持續試驗直至達到不能適當轉移之速度。速度愈高(以m/min量測)且印刷單元數目愈少，指示愈快的乾燥實例。

層壓鍵結強度

藉由將塗料塗覆至聚酯薄膜之經處理側來製備層壓物，將黏合劑塗覆於乾燥塗料之頂部，隨後層壓至30 μm量規聚(乙烯)之經處理側。藉由Henkel標記的LIOFOL UR39662及UR6055兩份式供應所使用之黏合劑 在塗覆之前，以33.3份UR39662及2.67份UR6055之重量比來混合此等黏合劑，且根據製造商之說明用64.03份乙酸乙酯稀釋，且塗覆以便達成4.32 gsm之最終乾燥薄膜重量。隨後在25℃下儲存該等層壓物14天以確保異氰酸酯基黏合劑之充分固化。在『T』剝落分離條件下，在JJ Lloyd LRX張力計上，使用30mm/min之十字頭速度來

量測鍵結強度。層壓物樣本為15mm寬，且結果以每15mm之公克力給出。

在下文中，本發明將更詳細地以舉例方式來描述，但本發明不限於此等實例。

來自實例1-10之樹脂#1-10可用作障壁塗料，或經進一步改質(例如以填充劑改質)來提供具有改良性質之障壁塗料。

實例1-改質聚乙烯醇樹脂#1之原位製備

向反應容器添加62.39份去離子水，接著加熱容器至60℃。經10-15分鐘添加14.40份Kuraray供應之Mowiol 2-97。一旦添加完成，即添加19.2份異丙醇。加熱反應容器至90℃直至聚乙烯醇溶解。隨後將反應器冷卻至40℃。一旦處於40℃，即緩慢地添加0.69份鹽酸。量測pH為約1-2，且隨後將於1.2份異丙醇中之0.92份乙醛添加至反應器。在40℃下將反應器之內容物混合4小時，且用1.2份氨水中和反應。使反應器再攪拌1.5小時。在此階段量測固體且得到15.29%之固體，表示99.5%之產率。隨後藉由自反應器移除諸如異丙醇、水、氨及任何殘餘乙醛之揮發性物來減少反應器之內容物，直至批量為30-32%的固體。向其添加乙醇，且相應調整直至最終組成為57份乙醇、29.5份去離子水及13.5份改質聚乙烯縮醛，皂化度>97%。

實例2-改質聚乙烯醇樹脂#2之原位製備

向反應容器添加62.32份去離子水，接著加熱容器至60℃。經10-15分鐘添加14.38份Kuraray供應之Mowiol 2-97。一旦添加完成，即添加19.17份異丙醇。加熱反應容器至90℃直至聚乙烯醇溶解。隨後將反應器冷卻至40℃。一旦處於40℃，即緩慢地添加0.69份鹽酸。量測pH為約1-2，且隨後將於1.2份異丙醇中之1.04份乙醛添加至反應器。在40℃下將反應器之內容物混合4小時，且用1.2份氨水中和反應。使反應器再攪拌1.5小時。在此階段量測固體且得到15.38%之固體，表

示99.8%之產率。隨後藉由自反應器移除諸如異丙醇、水、氨及任何殘餘乙醛之揮發性物來減少反應器之內容物，直至批量為30-32%的固體。向其添加乙醇，且相應調整直至最終組成為57.8份乙醇、28.9份去離子水及13.3份改質聚乙烯縮醛，皂化度>97%。

實例3-改質聚乙烯醇樹脂#3之原位製備

向反應容器添加62.26份去離子水，接著加熱容器至60℃。經10-15分鐘添加14.37份Kuraray供應之Mowiol 2-97。一旦添加完成，即添加19.15份異丙醇。加熱反應容器至90℃直至聚乙烯醇溶解。隨後將反應器冷卻至40℃。一旦處於40℃，即緩慢地添加0.69份鹽酸。量測pH為約1-2，且隨後將於1.19份異丙醇中之1.15份乙醛添加至反應器。在40℃下將反應器之內容物混合4小時，且用1.19份氨水中和反應。使反應器再攪拌1.5小時。在此階段量測固體且得到15.18%之固體，表示98.2%之產率。隨後在真空下藉由自反應器移除諸如異丙醇、水、氨及任何殘餘乙醛之揮發性物來減少反應器之內容物，直至批量為30-32%的固體。向其添加乙醇，且相應調整直至最終組成為57份乙醇、29.5份去離子水及13.5份改質聚乙烯縮醛，皂化度>97%。

實例4-改質聚乙烯醇樹脂#4之原位製備

向反應容器添加61.9份去離子水，接著加熱容器至60℃。經10-15分鐘添加14.28份Kuraray供應之Mowiol 2-97。一旦添加完成，即添加19.04份異丙醇。加熱反應容器至90℃直至聚乙烯醇溶解。隨後將反應器冷卻至40℃。一旦處於40℃，即緩慢地添加0.68份鹽酸。量測pH為約1-2，且隨後將於1.19份異丙醇中之1.72份乙醛添加至反應器。在40℃下將反應器之內容物混合4小時，且用1.19份氨水中和反應。使反應器再攪拌1.5小時。在此階段量測固體且得到15.63%之固體，表示98%之產率。隨後藉由自反應器移除諸如異丙醇、水、氨及任何殘餘乙醛之揮發性物來減少反應器之內容物，直至批量為30-32%的

固體。向其添加乙醇，且相應調整直至最終組成為60份乙醇、26份去離子水及14份改質聚乙烯縮醛，皂化度>97%。

實例5-改質聚乙烯醇樹脂#5之原位製備

向反應容器添加63.16份去離子水，接著加熱容器至60℃。經10-15分鐘添加14.58份Kuraray供應之Poval 102。一旦添加完成，即添加19.44份異丙醇。加熱反應容器至90℃直至聚乙烯醇溶解。隨後將反應器冷卻至40℃。一旦處於40℃，即緩慢地添加0.81份鹽酸。量測pH為約1-2，且隨後將0.71份丙醛添加至反應器。在40℃下將反應器之內容物混合4小時，且用1.3份氨水中和反應。使反應器再攪拌1.5小時。在此階段量測固體且得到15.1%之固體，表示98.8%之產率。隨後藉由自反應器移除諸如異丙醇、水、氨及任何殘餘乙醛之揮發性物來減少反應器之內容物，直至批量為30-32%的固體。向其添加乙醇，且相應調整直至最終組成為53份乙醇、34.2份去離子水及12.8份改質聚乙烯縮醛，皂化度>98%。

實例6-改質聚乙烯醇樹脂#6之原位製備

向反應容器添加62.96份去離子水，接著加熱容器至60℃。經10-15分鐘添加14.53份Kuraray供應之Poval 102。一旦添加完成，即添加19.37份異丙醇。加熱反應容器至90℃直至聚乙烯醇溶解。隨後將反應器冷卻至40℃。一旦處於40℃，即緩慢地添加0.81份鹽酸。量測pH為約1-2，且隨後將1.03份丙醛添加至反應器。在40℃下將反應器之內容物混合4小時，且用1.3份氨水中和反應。使反應器再攪拌1.5小時。在此階段量測固體且得到15.4%之固體，表示99%之產率。隨後藉由自反應器移除諸如異丙醇、水、氨及任何殘餘乙醛之揮發性物來減少反應器之內容物，直至批量為30-32%的固體。向其添加乙醇，且相應調整直至最終組成為53份乙醇、33.5份去離子水及13.5份改質聚乙烯縮醛，皂化度>98%。

實例7-改質聚乙烯醇樹脂#7之原位製備

向反應容器添加62.73份去離子水，接著加熱容器至60℃。經10-15分鐘添加14.48份Kuraray供應之Poval 102。一旦添加完成，即添加19.3份異丙醇。加熱反應容器至90℃直至聚乙烯醇溶解。隨後將反應器冷卻至40℃。一旦處於40℃，即緩慢地添加0.8份鹽酸。量測pH為約1-2，且隨後將1.4份丙醛添加至反應器。在40℃下將反應器之內容物混合4小時，且用1.29份氨水中和反應。使反應器再攪拌1.5小時。在此階段量測固體且得到15.73%之固體，表示99.1%之產率。隨後藉由自反應器移除諸如異丙醇、水、氨及任何殘餘乙醛之揮發性物來減少反應器之內容物，直至批量為30-32%的固體。向其添加乙醇，且相應調整直至最終組成為53份乙醇、33.7份去離子水及13.3份改質聚乙烯縮醛，皂化度>98%。

實例8-改質聚乙烯醇樹脂#8之原位製備

向反應容器添加62.5份去離子水，接著加熱容器至60℃。經10-15分鐘添加14.42份Kuraray供應之Poval 102。一旦添加完成，即添加19.23份異丙醇。加熱反應容器至90℃直至聚乙烯醇溶解。隨後將反應器冷卻至40℃。一旦處於40℃，即緩慢地添加0.69份鹽酸。量測pH為約1-2，且隨後將1.06份乙醛添加至反應器。在40℃下將反應器之內容物混合4小時，且用2.1份氨水中和反應。使反應器再攪拌1.5小時。在此階段量測固體且得到15.2%之固體，表示98.2%之產率。隨後藉由自反應器移除諸如異丙醇、水、氨及任何殘餘乙醛之揮發性物來減少反應器之內容物，直至批量為30-32%的固體。向其添加乙醇，且相應調整直至最終組成為55份乙醇、31.77份去離子水及13.23份改質聚乙烯縮醛，皂化度>98%。

實例9-改質聚乙烯醇樹脂#9之原位製備

向反應容器添加61.94份去離子水，接著加熱容器至60℃。經10-

15分鐘添加14.33份DuPont供應之Elvanol 70-03。一旦添加完成，即添加19.11份異丙醇。加熱反應容器至90℃直至聚乙烯醇溶解。隨後將反應器冷卻至40℃。一旦處於40℃，即緩慢地添加0.69份鹽酸。量測pH為約1-2，且隨後將於1.2份異丙醇中之1.03份乙醛添加至反應器。在40℃下將反應器之內容物混合4小時，且用1.7份氨水中和反應。使反應器再攪拌1.5小時。在此階段量測固體且得到15.21%之固體，表示99%之產率。隨後藉由自反應器移除諸如異丙醇、水、氨及任何殘餘乙醛之揮發性物來減少反應器之內容物，直至批量為30-32%的固體。向其添加乙醇，且相應調整直至最終組成為57份乙醇、30.5份去離子水及12.5份改質聚乙烯縮醛，皂化度>98%。

實例10-改質聚乙烯醇樹脂#10之原位製備

向反應容器添加61.47份去離子水，接著加熱容器至60℃。經10-15分鐘添加14.24份DuPont供應之Elvanol 70-03。一旦添加完成，即添加19份異丙醇。加熱反應容器至90℃直至聚乙烯醇溶解。隨後將反應器冷卻至40℃。一旦處於40℃，即緩慢地添加0.68份鹽酸。量測pH為約1-2，且隨後將於1.2份異丙醇中之1.71份乙醛添加至反應器。在40℃下將反應器之內容物混合4小時，且用1.7份氨水中和反應。使反應器再攪拌1.5小時。在此階段量測固體且得到15.47%之固體，表示97%之產率。隨後藉由自反應器移除諸如異丙醇、水、氨及任何殘餘乙醛之揮發性物來減少反應器之內容物，直至批量為30-32%的固體。向其添加乙醇，且相應調整直至最終組成為57份乙醇、30.5份去離子水及12.5份改質聚乙烯縮醛，皂化度>98%。

實例11-改質聚乙烯醇樹脂#11之原位製備

向反應容器添加62.63份去離子水，接著加熱容器至60℃。經10-15分鐘添加14.45份Kuraray供應之Exceval AQ4104。一旦添加完成，即添加19.3份異丙醇。加熱反應容器至90℃直至聚乙烯醇溶解。隨後

將反應器冷卻至40℃。一旦處於40℃，即緩慢地添加0.69份鹽酸。量測pH為約1-2，且隨後將於1.21份異丙醇中之0.51份丙醛添加至反應器。在40℃下將反應器之內容物混合4小時，且用1.21份氨水中和反應。使反應器再攪拌1.5小時。在此階段量測固體且得到14.65%之固體，表示97.8%之產率。隨後藉由自反應器移除諸如異丙醇、水、氨及任何殘餘乙醛之揮發性物來減少反應器之內容物，直至批量為30-32%的固體。向其添加乙醇，且相應調整直至最終組成為50份乙醇、38.35份去離子水及11.65份改質聚乙烯縮醛，皂化度>98%。

實例12-改質聚乙烯醇樹脂#12之原位製備

向反應容器添加62.57份去離子水，接著加熱容器至60℃。經10-15分鐘添加14.44份Kuraray供應之Exceval AQ4104。一旦添加完成，即添加19.24份異丙醇。加熱反應容器至90℃直至聚乙烯醇溶解。隨後將反應器冷卻至40℃。一旦處於40℃，即緩慢地添加0.69份鹽酸。量測pH為約1-2，且隨後將於1.2份異丙醇中之0.66份丙醛添加至反應器。在40℃下將反應器之內容物混合4小時，且用1.2份氨水中和反應。使反應器再攪拌1.5小時。在此階段量測固體且得到14.6%之固體，表示96.7%之產率。隨後藉由自反應器移除諸如異丙醇、水、氨及任何殘餘乙醛之揮發性物來減少反應器之內容物，直至批量為30-33%的固體。向其添加乙醇，且相應調整直至最終組成為56份乙醇、32.51份去離子水及11.49份改質聚乙烯縮醛，皂化度>98%。

實例13-改質聚乙烯醇樹脂#13之原位製備

向反應容器添加62.5份去離子水，接著加熱容器至60℃。經10-15分鐘添加14.42份Kuraray供應之Exceval AQ4104。一旦添加完成，即添加19.22份異丙醇。加熱反應容器至90℃直至聚乙烯醇溶解。隨後將反應器冷卻至40℃。一旦處於40℃，即緩慢地添加0.69份鹽酸。量測pH為約1-2，且隨後將於1.2份異丙醇中之0.77份丙醛添加至反應

器。在40℃下將反應器之內容物混合4小時，且用1.2份氨水中和反應。使反應器再攪拌1.5小時。在此階段量測固體且得到14.8%之固體，表示97.7%之產率。隨後藉由自反應器移除諸如異丙醇、水、氨及任何殘餘乙醛之揮發性物來減少反應器之內容物，直至批量為30-33%的固體。向其添加乙醇，且相應調整直至最終組成為56.7份乙醇、31.7份去離子水及11.6份改質聚乙烯縮醛，皂化度>98%。

實例14-改質聚乙烯醇樹脂#14之原位製備

向反應容器添加62.34份去離子水，接著加熱容器至60℃。經10-15分鐘添加14.38份Kuraray供應之Exceval AQ4104。一旦添加完成，即添加19.17份異丙醇。加熱反應容器至90℃直至聚乙烯醇溶解。隨後將反應器冷卻至40℃。一旦處於40℃，即緩慢地添加0.69份鹽酸。量測pH為約1-2，且隨後將於1.2份異丙醇中之1.02份丙醛添加至反應器。在40℃下將反應器之內容物混合4小時，且用1.2份氨水中和反應。使反應器再攪拌1.5小時。在此階段量測固體且得到15.3%之固體，表示99%之產率。隨後藉由自反應器移除諸如異丙醇、水、氨及任何殘餘乙醛之揮發性物來減少反應器之內容物，直至批量為30-33%的固體。向其添加乙醇，且相應調整直至最終組成為50.1份乙醇、38.46份去離子水及11.44份改質聚乙烯縮醛，皂化度>98%。

實例15-改質聚乙烯醇樹脂#15之原位製備

向反應容器添加62.18份去離子水，接著加熱容器至60℃。經10-15分鐘添加14.35份Kuraray供應之Exceval AQ4104。一旦添加完成，即添加19.13份異丙醇。加熱反應容器至90℃直至聚乙烯醇溶解。隨後將反應器冷卻至40℃。一旦處於40℃，即緩慢地添加0.69份鹽酸。量測pH為約1-2，且隨後將於1.19份異丙醇中之1.27份丙醛添加至反應器。在40℃下將反應器之內容物混合4小時，且用1.19份氨水中和反應。使反應器再攪拌1.5小時。在此階段量測固體且得到15.4%之固

體，表示98.3%之產率。隨後藉由自反應器移除諸如異丙醇、水、氨及任何殘餘乙醛之揮發性物來減少反應器之內容物，直至批量為30-33%的固體。向其添加乙醇，且相應調整直至最終組成為59.1份乙醇、29.22份去離子水及11.68份改質聚乙烯縮醛，皂化度>98%。

測試結果

將實例1-15以4 gsm用0號K棒(可購自RK Print UK)濕潤地塗覆於經由標準吹風機乾燥4-6秒之12μm PET上。<10 cc m²/天之氧透過速率(OTR)較佳；更佳為<5 cc m²/天之氧透過速率；甚至更佳為<3.5 cc m²/天之氧透過速率；最佳為<2.6 cc m²/天之氧透過速率。表1展示基於本申請案之樹脂的塗料具有可接受的OTR。

表1-含有樹脂#1-15之塗料的氧透過速率(OTR)。

實例	乾燥薄膜wt (μm)	氧透過率 (cc m ² /天RH 65/0%, 23℃)
1	0.54	1.95
2	0.54	1.98
3	0.532	3.1
4	0.56	6
5	0.512	2.2
6	0.54	2.5
7	0.532	4
8	0.53	1.9
9	0.5	1.3
10	0.5	8
11	0.47	1.73
12	0.46	2.09
13	0.464	2.1
14	0.458	3.4
15	0.467	6.7

實例16-20-具有樹脂#1、7、8、9及比較SunBar樹脂之塗料#1-5的製備及測試

藉由剝離型膨潤土黏土之添加來進一步改質來自實例1、7、8及9的樹脂#1、7、8及9的溶液。黏土藉由Southern Clays Inc以Cloisite Na+來供應。以下分別以實例16、17、18及19與比較實例20來提供塗料#1-5之調配物。小心謹慎以確保存在正確量之醇，以便在每一狀況下皆不引起溶液或黏土分散液之不穩定性。將黏土複合物調配物與比較實例20之未改質溶液在Windmoeller & Holscher 6色Soloflex普通壓印柔版印刷機上進行比較。比較實例20表示市售產品，其具有>98%之皂化度，SunBar (Sun Chemical) Gen 1.0 (A&B部分之組合)。

將塗料以2.5-3 gsm濕潤地塗覆於新的電暈處理的於50°C下乾燥之Mylar 800 PET上。

表2-具有經添加填充劑及OTR之塗料#1-5組合物。

塗料#	1	2	3	4	5 (比較)
改質PvOH	(實例1) 6.75	(實例7) 6.62	(實例8) 6.75	(實例9) 6.25	
商業PvOH					4
乙醇	52.5	52.5	52.5	52.5	
正丙醇					10
異丙醇					15
DI H2O	38.75	38.88	38.75	39.25	69.5
Cloisite Na +	2	2	2	2	1.5
總計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
非揮發性物	8.75	8.62	8.75	8.25	5.5
乾燥薄膜wt (µm)	0.35	0.34	0.35	0.33	0.22
OTR (cc m2/天 65/0% RH)	1.4	0.84	1.5	0.9	1.6

表2展示填充劑(在此狀況下為剝離型膨潤土黏土)之添加進一步改良OTR。

表3-樹脂#1及塗料#16及20之乾燥速度

實例	乾燥速度 m/min 極限 ¹	乾燥速度 m/min 使用 NC包裝墨水 ²	20°C 黏度 Zahn 2 sec
塗料# 5 (比較)	130	35	21
樹脂# 1	160	100	27
塗料# 1	160	100	31

¹如本申請案之「測試方法」部分中所概述，表3中之乾燥速度結果係由Windmoller & Holscher (6色普通壓印) Soloflex柔版印刷機上之印刷試驗獲得，該柔版印刷機具有160m/min之最大速度。因此，樹脂#1及塗料#1係於最大可利用印刷機速度下乾燥，且可推測，若印刷機之能力可達更快速度，則其將於該更大速度下乾燥。比較樹脂#5乾燥所處之最大印刷機速度為130 m/min，表明本發明之樹脂#1及塗料#1樣本比比較塗料#5乾燥更快。

²此列表示另一印刷試驗，其中FlexoMax (市售硝化纖維包裝墨水，來自Sun Chemical)印刷於墨水/塗料實例之頂部。在此試驗中，樹脂#1及塗料#1比比較塗料#5乾燥幾乎快3倍。

乾燥速度及使用頂面印刷NC墨水線內印刷之乾燥速度的比較展示於表3中。

上述印刷機試驗在Windmoller & Holscher Soloflex柔版印刷機上執行，該柔版印刷機具有160m/min之最大速度，但將預期本發明之墨水及塗料在具有較好/較快乾燥能力之較快印刷機上同等良好地執行(具有較高加熱/乾燥能力之CI柔版印刷機之實例可為由Cerutti製造的Flexotechnica N8G (八色CI))。因此，可假定本發明之墨水將在事實

上任何印刷機之最大速度下或接近最大速度下執行良好且適當乾燥，許多印刷機具有300 m/min、400 m/min及可能更高的速度。

結果指示，當塗料使用具有高醇含量之改質PvOH線內印刷時，乾燥幾乎比比較塗料#5快3倍。

藉由Head Space-氣相層析法分析來分析樹脂#1及塗料#1之印刷樣本，以便測定樣本中保留之溶劑。所獲得之結果以印刷物之mgm-2給出，且指示可達成遷移之最大可能乙醛含量將在40°C及100°C培育溫度下對所有印刷物而言為<1ppm (EU食品模型)。此完全低於聯盟規則(EU)第10/2011號中所列之6ppm特定遷移極限。

表4-樹脂#1及塗料#1中之殘餘溶劑

溶劑	樹脂# 1	塗料# 1
乙醛	0.09	0.03
乙酸乙酯	0.01	0.01
乙酸異丙酯	0.00	0.00
甲基乙基酮	0.00	0.00
乙醇	1.84	1.64
乙酸正丙酯	0.10	0.05
正丙醇	0.00	0.00
乙氧基丙醇	0.00	0.00
總溶劑	2.04	1.73

縮醛改質聚乙炔醇樹脂#1及塗料#1及比較塗料#5之層壓鍵結強度。表5展示，樹脂#1及塗料#1顯示可接受的層壓鍵結強度效能。在塗料#1之狀況下，薄膜破壞防止獲得尖峰負載，且因此預期鍵結强度高於所列數值。對於典型包裝應用而言，>1之鍵結強度較佳，>2之鍵結強度更佳，>2.5之鍵結強度最佳。通常，較高層壓鍵結強度較佳。

表5-樹脂#1及塗料#1及比較塗料#5之層壓鍵結強度。

樣本	鍵結強度(黏合劑Liofol)
比較塗料# 5	2.80N FT (薄膜撕裂)
樹脂# 1	4.48N FT (薄膜撕裂)
塗料# 1	2.48N FD (薄膜破壞)

本文中引用的所有參考文獻係以全文引用之方式併入本文以達所有目的。

雖然本發明已參考其特定實施例來描述，但是熟習此項技術者應理解的是，在不脫離本發明之真實精神及範疇的情況下，可做出各種變化且可以等效物替代。另外，可做出許多修改來以使特定情形、材料、物質組合物、製程、製程步驟適應本發明之目標、精神及範疇。所有此類修改皆欲屬於本發明之範疇內。

【符號說明】

無

I649368

發明摘要

※ 申請案號：103117810

※ 申請日：103/05/21

※IPC 分類：

C08L 29/14 (2006.01)
C08F 216/38 (2006.01)
C08F 16/38 (2006.01)
C08F 8/28 (2006.01)
C08J 3/03 (2006.01)
C09D 129/14 (2006.01)
C09D 11/106 (2014.01)
C09D 7/40 (2018.01)
C08J 7/04 (2006.01)
C09D 5/00 (2006.01)

【發明名稱】

高耐醇性縮醛化之聚乙烯醇障壁塗料

HIGH ALCOHOL TOLERANT ACETALIZED POLYVINYL
ALCOHOL BARRIER COATINGS

【中文】

本案描述一種製備改質聚乙烯縮醛之原位方法，以便達到改良耐醇性同時保留基礎聚合物之障壁性質的目標。

【英文】

An in situ method of preparing modified polyvinyl acetals is described with the aim of improving the alcohol tolerance while retaining barrier properties of the base polymer.

【代表圖】

【本案指定代表圖】： 無

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

申請專利範圍

1. 一種用於製備樹脂溶液之原位方法，該方法包含：
 - (a)提供溶液，其包含具有乙烯基之聚乙烯醇聚合物(PVOH)、醇及C1-C3醛，以便達成25 mol%以下之縮醛化；以及
 - (b)調整該溶液之液體含量以便具有約20 wt.%至約35 wt.%的固體含量，其中，該方法不包含選自由以下步驟組成之群的任何步驟：分離步驟、洗滌步驟及沈澱步驟。
2. 如請求項1之方法，其中該溶液不含有具有至少4個碳的醛。
3. 如請求項1之方法，其中該醇含量經調整至至少40%及至多60 wt%。
4. 如請求項1之方法，其中該聚乙烯醇聚合物為共聚物。
5. 一種藉由如請求項1之方法製備的聚乙烯縮醛樹脂溶液。
6. 一種包含縮醛化之聚乙烯醇聚合物、水及醇的聚乙烯縮醛樹脂溶液，其中該縮醛化之聚乙烯醇聚合物具有至少90%之皂化度及小於25 mol%之縮醛化度。
7. 如請求項6之樹脂溶液，其中該縮醛化之聚乙烯醇聚合物為均聚物或共聚物。
8. 如請求項6之樹脂溶液，其中該縮醛化之聚乙烯醇聚合物具有至少95%之皂化度。
9. 如請求項6之樹脂溶液，其中該縮醛化之聚乙烯醇聚合物具有至少98%之皂化度。
10. 如請求項6之樹脂溶液，其中該縮醛化之聚乙烯醇聚合物具有小於15 mol%之縮醛化度。
11. 如請求項6之樹脂溶液，其中該縮醛化之聚乙烯醇聚合物具有小

於 10 mol% 之縮醛化度。

12. 如請求項 6 之樹脂溶液，其具有小於 40 wt% 之水含量。
13. 一種包含如請求項 6 至 11 中任一項之聚乙烯縮醛樹脂溶液的墨水或塗料組合物。
14. 如請求項 13 之墨水或塗料組合物，其進一步包含填充顏料。
15. 如請求項 13 之墨水或塗料組合物，其中該水含量小於 50 wt%。
16. 如請求項 13 之墨水或塗料組合物，其包含多於 40 wt% 的低級醇。
17. 如請求項 13 之墨水或塗料組合物，其包含多於 50 wt% 的低級醇。
18. 如請求項 13 之墨水或塗料組合物，其適用於在一柔版印刷機或凹版印刷機上印刷。
19. 如請求項 13 之墨水或塗料組合物，其形成一氣體障壁，該氣體障壁具有小於 10 cc m²/天之一氧透過速率(OTR)。
20. 一種墨水或塗料組合物，其包含：
 - (a) (-OH)官能性水解度為至少 75% 之縮醛化之 PVOH 樹脂；
 - (b) 多於 40 wt% 的醇；以及
 - (c) 小於 40 wt% 的水，其中該墨水或塗料顯示小於 10cc m²/天之一氧透射速率(OTR)。
21. 一種製備墨水或塗料組合物之方法，該方法包含在製備該組合物期間添加如請求項 6 至 11 中任一項之樹脂溶液。
22. 一種在一基板上印刷或塗佈之方法，該方法包含使用如請求項 13 至 20 中任一項之墨水或塗料在該基板上印刷或塗佈。
23. 一種包含如請求項 13 至 20 中任一項之墨水或塗料的印刷物品。