

公告本

|      |                       |
|------|-----------------------|
| 申請日期 | 88<br>1999. 12. 7     |
| 案 號  | 88121407              |
| 類 別  | co8F 8/12, co8K 5/098 |

A4  
C4

434272

(以上各欄由本局填註)

9915610

## 發 明 專 利 說 明 書

|              |               |   |
|--------------|---------------|---|
| 一、發明<br>新型名稱 | 中 文           | 乙 烯 醇 聚 合 物 及 其 組 成 物                     |
|              | 英 文           | VINYL ALCOHOL POLYMER AND ITS COMPOSITION |
| 二、發明<br>人創作  | 姓 名           | 1. 藤原直樹<br>2. 染宮利孝<br>3. 楠藤 健             |
|              | 國 籍           | 1-3 皆屬日本                                  |
|              | 住、居所          | 1. 岡山縣倉敷市酒津1621番地<br>株式會社クラレ内<br>2-3 同上所  |
| 三、申請人        | 姓 名<br>(名稱)   | 可樂麗股份有限公司<br>(株式會社クラレ)                    |
|              | 國 籍           | 日本  |
|              | 住、居所<br>(事務所) | 岡山縣倉敷市酒津1621番地                            |
|              | 代 表 人 姓 名     | 松尾博人                                      |

裝

訂

線

434272

(由本局填寫)

|        |
|--------|
| 承辦人代碼： |
| 大類：    |
| IPC分類： |

A6  
B6

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 1998年12月 9日 特願平 10-350144號

有關微生物已寄存於: , 寄存日期: , 寄存號碼:

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

## 五、發明說明(1)

### 發明背景

本發明係關於乙烯醇聚合物及其組成物。更特定言之，本發明係關於具有優良熱安定性、耐水性、阻氣性、阻水蒸氣(water vapor-barrier)性、水溶液安定性(當貯存在低溫下)和生物分解性(biodegradability)。

### 先前技藝之說明

聚乙烯醇(Polyvinyl alcohol)(於此文中有時候是指"PVA")是少數結晶質水可溶性聚合物之一種，具有特優成膜性、透明性、強度性質和界面活性(interfacial activity)。因此，聚合物已經廣泛地用作為紙改質劑例如紙用塗覆劑或造紙製程用添加劑、用於紙張、木材、無機物質等之黏著劑、充填用之糊劑(sizing agent)、乳化聚合和懸浮聚合用之安定劑及作為各種不同的黏合劑(binders)。此外，聚乙烯醇是用於製自聚乙烯醇之薄膜、薄片等之重要的原料。

具有皂化度為約98莫耳%之「完全皂化型聚乙烯醇("completely saponified PVA")」及具有皂化度為約88莫耳%之「部分皂化型聚乙烯醇("partially saponified PVA")」是已知的傳統PVAs。除此之外，已經著手藉由引入一些官能基以開發高性能聚乙烯醇(PVAs)以改善其特性，結果導致可獲得各種改質聚乙烯醇。

並不具有高熱安定性之傳統聚乙烯醇已呈水溶液形態來使用。亦即「完全皂化型聚乙烯醇」是無法熔融模製，因為其熔點和熱分解溫度彼此非常接近。在另一方面

## 五、發明說明( 2 )

，具有熔點低於「完全皂化型聚乙烯醇」之「部分皂化塑聚乙烯醇」的熱安定性低，且因此在熔融模製(melt molding)時會有產生醋酸異味的難題。

已經提議將塑化劑或其他聚合物與聚乙烯醇摻合以降低聚乙烯醇之熔融黏度，藉此使得所獲得聚乙烯醇變成可熔融模製。然而當添加入塑化劑所獲得模製品長期使用時，其塑化劑含量隨著時間會減少。繼之在低溫和低濕度條件下(例如在冬季)，模製品之撓曲性變得不足夠且會遭受產生裂縫或龜裂的問題。而且將其他聚合物與聚乙烯醇摻合時，由於所摻合聚合物之間的相容性不佳，會顯著地降低模製品之機械性質和透明性。

改質聚乙烯醇以降低其熔點也已被提議出。

因此，在日本專利公告第10885/1992號和第49683/1993號分別提議一種含有衍生自 $\omega$ -羥基烷基乙烯基醚單元及衍生自烷基乙烯基醚單元之聚乙烯醇，及一種含有衍生自聚氧化乙烯單烯內基醚之聚乙烯醇。然而此等改質聚乙烯醇具有熱安定性不佳的難題。日本專利公開公報第229135/1987號提議一種含有烯丙基醇單元之聚乙烯醇，其熱安定性多少有點改善，但是對實務應用而言是不足夠，再者會有烯丙基醇殘留於聚乙烯醇之安全性的難題。日本專利公開公報第289581/1988號提議一種含有衍生自 $\alpha$ -烯烴單元之聚乙烯醇，由於結合疏水基會具有熔融黏度顯著增加之傾向的難題，且進一步會有不溶於水的難題。日本專利公開公報第228625/1995

### 五、發明說明 ( 3 )

號提議一種在其側鏈含有特定碳原子之羥基烷基的聚乙  
烯醇，其熱安定性多少有點改善，但是對實務應用而言  
是不足夠。

聚乙烯醇也具有特優阻氣性和透明性且所造成的廢料  
處理之難題很少的優點，因此使用「完全皂化型聚乙  
烯醇」的薄膜有時候是用作為阻氣層。然而其已知雖然聚  
乙烯醇薄膜在低濕分吸收下(亦即在乾燥大氣下)具有高  
阻氣性，但是在相對濕度為的70%或以上會強烈地吸收  
濕分而變成低阻氣性。欲能降低聚乙烯醇吸收濕分的傾  
向，已經使用含有至少20莫耳%乙烯共聚合之乙烯-乙  
基醇共聚物(於此文中是指"EV0H")。然而EV0H是不溶於  
水，因此茲就呈溶液形態來使用，其必須溶解於有機溶  
劑中，其會顯著地致使工作環境惡化。欲能降低聚乙烯  
醇吸收濕分的傾向，係使用具有交聯性質之改質聚乙  
烯醇、使用與偶合劑反應之聚乙烯醇，及使用與另一聚  
合物反應以引介入交聯結構的聚乙烯醇。然而此等改質  
聚乙烯醇由於在交聯化時會形成孔隙，因此其在高濕分  
條件下阻氣性仍不足夠。

#### 發明概述

有鑑於此，本發明之目的是提供一種乙烯醇聚合物，  
其可解決所有的傳統聚乙烯醇所固有的難題，且因此具  
有特優熱安定性、耐水性、阻氣性，及當其呈水溶液形  
態使用時，當讓水溶液在低溫下長期靜置時具有優良安  
定性。

## 五、發明說明 ( 4 )

本發明之另一目的是提供一種乙烯醇聚合物組成物，具有特優熱安定性、耐水性、阻氣性和阻水蒸氣性、安定性（當其水溶液是貯存於低溫時）及生物分解性。

密集研究以開發一種具有上述有利的性質之結果，本發明者發現一種含有乙烯單元含量為 2 至 19 莫耳%、聚合度為 200 至 2,000、皂化度為 80 至 99.99 莫耳%且羧基和內酯環 (lactone ring) 之總含量為 0.02 至 0.4 莫耳%之乙烯醇聚合物而完成本發明。

### 較佳的實施例之簡單說明

本發明之乙烯醇聚合物含有乙烯單元是必要的。乙烯單元含量應該為 2 至 19 莫耳%，且較佳為 2.5 至 17 莫耳%，更佳為 3 至 15 莫耳%，最佳為 3.5 至 13 莫耳%。若乙烯單元含量少於 2 莫耳%，則熱安定性、耐水性、阻氣性、阻水蒸氣性、水溶液之安定性（當貯存在低溫時）及生物分解性僅能獲得少許的改善。在另一方面，若乙烯單元含量超過 19 莫耳%，則聚乙烯醇之關鍵特徵水可溶性將會降低。

在本發明之乙烯醇聚合物的乙烯單元含量是藉由在含有乙烯單元之聚乙烯醇（其為乙烯醇聚合物之先驅體 (precursor)）之質子核磁共振術 (NMR) 所測得。所獲得聚乙烯醇是以至少三次之從正己烷/丙酮再沉澱製程充分地加以純化，然後在 80°C 在真空下乾燥為期 3 天，以製得分析用之聚乙烯醇。將聚合物溶於 DMSO-D<sub>6</sub> 中，且將溶液在 80°C 進行 500MHz 質子核磁共振分析（使用 GX-500

## 五、發明說明 ( 5 )

， JOEL)。 乙烯單元含量是從源自乙烯基酯 (vinyl ester) 之主鏈段次甲基 (methyne) 波峰 (4.7至 5.2ppm) 和源自所使用乙烯、乙烯基酯和第三種成份之主鏈段亞甲基波峰 (0.8至 1.6ppm)。

本發明之乙烯醇聚合物具有黏度平均聚合度 (於此文中簡稱為「聚合度」) 為 200 至 2,000，較佳為 220 至 1,800，更佳為 240 至 1,600，且最佳為 250 至 1,500。若聚合度為少於 200，其將不易將聚合物加工製成薄膜及其他模製品，且不易獲得令人滿意的產品。此外，所獲得產品將會具有低機械強度，因此聚乙烯醇之特徵會收縮。在另一方面，若聚合度超過 2,000，則在熔融模製時之熔融黏度，或在聚合物之水溶液加工時之水溶液的黏度將會變高，致使可作業性和可加工性變差且無法獲得令人滿意的產品。

乙烯醇聚合物之聚合度 (P) 是根據 JIS-K6726 如下所述所測得。將乙烯醇聚合物再皂化，且在純化後測試在 30°C 水中之極限黏度  $[\eta]$  (dl/g)。聚合度是以下式所獲得：

$$P = ([\eta] \times 10^3 / 8.29)^{1/0.82}$$

本發明乙烯醇聚合物之皂化度為 80 至 99.99 莫耳%，較佳為 84 至 99.9 莫耳%，更佳為 87 至 99.7 莫耳%，最佳為 90 至 99.5 莫耳%。若皂化度是少於 80 莫耳%，乙烯醇聚合物將會具有顯著的低結晶性，因此無法顯示本發明預期的高阻氣性、阻水蒸氣性和耐水性。除此之外，聚合物將

## 五、發明說明 ( 6 )

具有不良熱安定性，因此由於熱分解和膠凝化而無法令人滿意地加以熔融模製。

在另一方面，若皂化度超過99.99莫耳%，則將無法穩定地製造乙烯醇聚合物，且所獲得聚合物將無法穩定地模製成形狀(shapes)或薄膜。

在本發明之乙烯醇聚合物中之羧基和內酯環的總含量為0.02至0.4莫耳%，較佳為0.022至0.37莫耳%，更佳為0.024至0.33莫耳%，最佳為0.025至0.3莫耳%。於此文提及之羧基包括其鹼金屬鹽類例如鉀鹽和鈉鹽。

若羧基和內酯環之總含量為少於0.020莫耳%，則聚合物之熱安定性差，因此由於膠凝化，其熔融模製性降低。在此個例中，其水溶液在低溫下之黏度安定性低，或其高濃度水溶液之黏度安定性低。在任何情況下，無法獲得本發明預期的乙烯醇聚合物。在另一方面，若羧基和內酯之總含量超過0.4莫耳%，則聚乙烯醇在熔化時之熱安定性差，由於熱分解和膠凝化，其無法加以熔融模製。聚合物之阻氣性和阻水蒸氣性及耐水性也會變差，或許是由於與水之高親和力。此外，有時候聚合物之生物分解性將會降低。

其進一步已經發現當羧基和內酯環之總含量符合下列條件(1)時，可顯著地強化本發明之效果：

$$-1.94 \times 10^{-5} \times P + 0.44 \leq \text{含量} \leq -1.39 \times 10^{-4} \times P + 0.42 \quad (1)$$

其中「含量」(莫耳%)意謂羧基和內酯環之總含量，且P代表乙烯醇聚合物之黏度平均聚合度。



## 五、發明說明 ( 7 )

包含特定數量之乙烯單元及羧基和內酯環的乙烯醇聚合物可藉由例如下列製法來製得：

- (1) 一種製法是包含將乙烯基酯(例如醋酸乙烯酯)與能形成羧基和內酯環之單體進行共聚合，然後將所獲得聚合物在醇或二甲基亞碲之溶液中進行皂化；
- (2) 一種製法是包含將乙烯基酯單體在含有羧基之硫醇(例如氫硫基醋酸)或3-氫硫基丙酸的存在下進行聚合，然後將所獲得聚合物進行皂化；
- (3) 一種製法是包含在乙烯基酯之聚合時，有效地在乙烯基酯單體或乙烯基酯聚合物之烷基進行鏈轉移反應，以獲得高度分支型乙烯基酯聚合物，然後將所獲得聚合物皂化；
- (4) 一種製法是包含將含有環氧基單體與乙烯基酯單體之共聚物與含有羧基之硫醇進行反應，然後將所獲得產物進行皂化；及
- (5) 一種製法是包含將聚乙烯醇與一種含有羧基之醛(aldehyde)有效地進行縮醛化作用。

用於製造本發明乙烯醇聚合物之乙烯基酯單體的實例為：甲酸乙烯酯、醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、特戊酸乙烯酯和柯赫酸乙烯酯(vinyl versatate)。此等之中用於製造聚乙烯醇較佳為醋酸乙烯酯。

能形成羧基和內酯環且可用於製造本發明乙烯醇之單

## 五、發明說明( 8 )

體的實例是含有羧基、可衍生自反丁烯二酸、順丁烯二酸、分解烏頭酸、順丁烯二酸酐、分解烏頭酸酐及其類似物之單體，丙烯酸及其鹽類，丙烯酸酯類(例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯和丙烯酸異丙酯)，甲基丙烯酸及其鹽類，甲基丙烯酸酯類(例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯和甲基丙烯酸異丙酯)，丙烯醯胺衍生物(例如丙烯醯胺、N-甲基丙烯醯胺和N-乙基丙烯醯胺)，及甲基丙烯酸胺衍生物(例如甲基丙烯醯胺、N-甲基甲基丙烯醯胺和N-乙基甲基丙烯醯胺)。

在乙烯醇聚合物中之羧基和內酯環的總含量是可從藉由如下所述之質子核磁共振所獲得之波峰來加以測定。乙烯醇聚合物是完全加以皂化至皂化度為至少99.95莫耳%。然後將所獲得聚合物以甲醇充分地加以沖洗且在90°C真空下乾燥為期2天，以製得分析用之試樣。

茲就藉由上述製法(1)所製得之聚乙烯醇而言：將藉此所製得分析用之乙烯醇聚合物試樣溶於DMSO-D<sub>6</sub>中，並藉由500MHz質子核磁共振(使用GX-500, JOEL)在60°C加以分析。丙烯酸、丙烯酸酯、丙烯醯胺或丙烯醯胺衍生物之單體含量是使用源自主鏈次甲基之波峰(2.0ppm)，且甲基丙烯酸、甲基丙烯酸酯、甲基丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺衍生物之單體含量是使用源自直接鍵結到主鏈段之甲基之波峰(0.6至1.1ppm)根據慣用方法所測得。茲就含有羧基和可衍生自反丁烯二酸、順丁烯二酸、分解

## 五、發明說明 ( 9 )

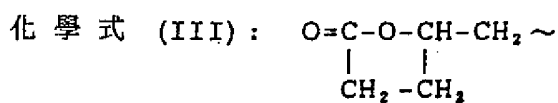
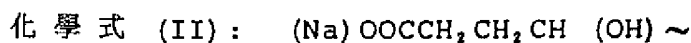
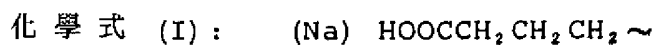
烏頭酸、順丁烯二酸酐或分解烏頭酸酐之單體而言，在所製得分析用之聚乙烯醇試樣已經溶於DMSO-D<sub>6</sub>後，將少許滴之三氟醋酸添加到溶液中，並將所獲得溶液藉由500MHz質子核磁共振(使用GX-500, JOEL)在60°C加以分析。內酯環含量是藉由慣用方法以賦予內酯環之次甲基(methylene)在4.6至5.2ppm之波峰所獲得。

茲就藉由上述製法(2)或(4)所製得之聚乙烯醇而言：含量是使用源自鍵結到硫原子之亞甲基的波峰(2.8ppm)所獲得。

茲就藉由上述製法(3)所製得之聚乙烯醇而言：將分析用之乙烯醇試樣溶於甲醇-D<sub>4</sub>/D<sub>2</sub>O=2/8中，並藉由500MHz質子核磁共振(使用GX-500, JOEL)在80°C加以分析。2.2ppm和2.3ppm之波峰(積分值(integrated value)A和B)是分別賦予末端羧基之亞甲基及其鹼金屬鹽(下列化學式(I)和(II))，2.6ppm之波峰(積分值C)是賦予末端內酯環之亞甲基(化學式(III))，且3.5至4.15ppm之波峰(積分值D)是賦予乙烯醇單元之次甲基。羧基和內酯環之總含量是根據下式所獲得：

$$\text{總含量} = 50 \times (A+B+C) \times (100-\Delta) / (100 \times D)$$

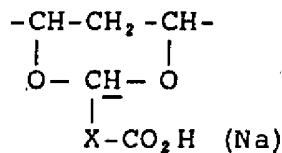
其中 $\Delta$ 代表改質比率(莫耳%)。



## 五、發明說明<sup>(10)</sup>

茲就藉由上述製法向所製得之聚乙烯醇而言：將分析用之乙烯醇聚合物試樣溶於DMSO-D<sub>6</sub>中，並藉由500MHz質子核磁共振（使用GX-500, JOEL）在60°C加以分析。含量是根據慣用方法使用源自縮醛部分（下列化學式（IV））之4.8至5.2ppm之波峰。

化學式（IV）：



其中X代表具有0至10個碳基團之烷基。

在不會損害本發明效果之限制內，本發明乙烯醇聚合物可含有除了乙烯醇單元、乙烯單元、乙烯酯單元及如上所述能形成羧基和內酯環之單體單元以外的其他單體單元。此等其他單體的實例是α-烯烴類（譬如丙烯、1-丁烯、異丁烯和1-己烯）、乙烯基醚類（譬如甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、正-丙基乙烯基醚、異丙基乙烯基醚和正-丁基乙烯基醚）、含羥基之乙烯基醚類（譬如乙二醇乙烯基醚、1,3-丙二醇乙烯基醚和1,4-丁二醇乙烯基醚）、烯丙基醚類（譬如醋酸烯丙基酯、丙基烯丙基醚、丁基烯丙基醚和己基烯丙基醚）、含氧基亞烷基之單體、乙烯基矽烷類（譬如乙烯基三甲氧基矽烷）、含羥基之α-烯烴類（譬如醋酸異丙基酯、3-丁烯-1-醇、4-丙烯-1-醇、5-己烯-1-醇、7-辛烯-1-醇、9-癸烯-1-醇和3-甲基-3-丁烯-1-醇）、含磺酸之單體（譬如亞乙基

## 五、發明說明 ( 11 )

二磺酸、烯丙基磺酸、甲代烯丙基磺酸和 2-丙烯醯胺 - 2-甲基丙烷磺酸)、及含陽離子性基之單體(譬如氯化乙烯基氧基乙基三甲基銨、氯化乙烯基氧基丁基甲基銨、乙烯基氧基乙基二甲基胺、乙烯基氧基甲基二乙基胺、氯化 N-丙烯醯胺甲基三甲基銨、氯化 3-(N-甲基丙烯醯胺)丙基三甲基銨、氯化 N-丙烯醯胺乙基三甲基銨、氯化 N-丙烯醯胺二甲基胺、氯化烯丙基三甲基銨、氯化甲代烯丙基三甲基銨、二甲基烯丙基胺和烯丙基乙基胺)。此等單體之含量可視目的或用途而不同，但是通常數量為不多於 20 莫耳%，較佳為不多於 10 莫耳%。

本發明之乙烯醇聚合物包括藉由將乙烯基酯單體(例如醋酸乙烯酯)與乙烯在一種硫醇(例如 2-氫硫基乙醇(2-mercaptoethanol)或正-十二烷基硫醇(n-dodecylmercaptan)，除了上述含有羧基之硫醇以外)之存在下進行共聚合，然後將所獲得共聚物皂化所獲得之末端改質之聚乙烯醇。

所使用之乙烯基酯單體和乙烯可藉由任何已知的製法(例如整體聚合法、溶液聚合法、乳化聚合法或懸浮聚合法)加以共聚合。此等製法之中，通常是採用無溶劑或在溶劑(例如醇類)中之整體聚合法、或溶液聚合法。在溶液聚合法中適用為溶劑之醇類的實例是低碳醇類例如甲基醇、乙基醇和丙基醇。適用於共聚合之起始劑實例是已知的起始劑例如偶氮型和過氧化物型，譬如 2,2'-偶氮二異丁腈(2,2'-azobisisobutyronitrile)、2,2'

## 五、發明說明<sup>12</sup> ( )

-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈(2,2'-azobis(2,4-dimethylvaleronitrile)、過氧化苯甲醯基和過氧基二碳酸正-丙基酯。雖然聚合溫度並無特定的限制，係適當地選用範圍為0°C至150°C。然而在設定聚合條件時，從如下所述實施例顯而易見，其需要選擇各種條件致使可順利地獲得本發明預期的乙烯醇聚合物。

本發明乙烯醇聚合物吾所欲為具有熔融為從160至230°C，較佳為從170至227°C，更佳為從175至224°C，最佳為從180至220°C。乙烯醇聚合物具有熔融為低於160°C時，其結晶性會有降低之傾向，致使其無法藉此獲得具有令人滿意足夠的耐水性、阻氣性和阻水蒸氣性及機械強度之成形物品。在另一方面，230°C以上之高熔點可能致使其不易從聚合物穩定地製得成形物品。

乙烯醇聚合物之熔點意謂顯示乙烯醇聚合物之熔點之吸熱波峰的波峰溫度，其係當聚合物使用微分掃描卡計(DSC)在氮氣大氣下，以溫度升高速率為10°C/分鐘加熱至250°C，然後冷卻至室溫，且再以溫度升高速率為10°C/分鐘加熱至250°C。

本發明之乙烯醇聚合物顯示生物分解性，且當經歷活性污泥處理或埋入地面時會分解成水和二氧化碳。聚乙烯醇以活性污泥連續式處理時，可在兩天內將聚合物完全分解。從生物分解性之觀點來看，乙烯醇聚合物應該為水可溶性或水可分散性。欲能達到此目的，乙烯醇聚合物較佳為具有1,2-乙二醇鍵(1,2-glycol bond)含量

## 五、發明說明<sup>13</sup> )

為 1.2 至 2 莫耳 %，更佳為 1.25 至 1% 莫耳 %，最佳為 1.3 至 1.9 莫耳 %。若乙烯醇聚合物之 1,2-乙二醇鍵含量為少於 1.2 莫耳 %，則有時候乙烯醇聚合物不僅生物分解性將會不佳，而且由於熔融黏度太高，其可模製性不佳。在另一方面，若乙烯醇聚合物之 1,2-乙二醇鍵含量為超過 2 莫耳 %，則或許由於聚合物之結晶性降低，聚合物之阻氣性和阻水蒸氣性及耐水性將會有變差的傾向。

乙烯醇聚合物之 1,2-乙二醇鍵含量可藉由例如使用共聚合之第三種成份（例如碳酸乙烯酯）、或藉調整聚合溫度來加以控制。1,2-乙二醇鍵含量可如下所述從核磁共振之波峰測定。乙烯醇聚合物是皂化成皂化度為至少 99.99 莫耳 %，以甲醇充分地沖洗，然後在 90°C 真空下乾燥為期 2 天。然後將聚乙烯醇試樣溶於 DMSO-D<sub>6</sub>，並在添加入少許滴三氟醋酸後，在 80°C 藉由 500MHz 質子核磁共振（使用 GX-500, JEOL）加以測試。

3.2 至 4.0 ppm 之波峰（積分值 A'）是賦予源自乙烯醇之次甲基的波峰，且 3.25 ppm 之波峰（積分值 B'）是 1,2-乙二醇鍵之次甲基的波峰。1,2-乙二醇鍵含量是根據下式所獲得：

$$1,2\text{-乙二醇鍵含量 (莫耳 \%)} = B' \times (100 - \Delta) / A'$$

其中  $\Delta$  意謂乙烯改質之比率（莫耳 %）。

在本發明中，「位於 3 個相繼的乙烯醇單元鏈段之中央的乙烯醇單元之羟基以三素組 (triad) 來表示」意謂當一種聚乙烯醇於 DMSO-D<sub>6</sub> 溶液藉由 500MHz NMR (使用

## 五、發明說明( <sup>14</sup> )

GX-500, JOEL) 在 65°C 加以測試時，波峰 (I) 表達一羟基三素組之立構規整性 (tacticity)。

若以聚乙烯醇之羟基之三素組來表示，波峰 (I) 是全同立構 (isotacticity) 鏈段 (4.54ppm)、雜立構 (heterotacticity) 鏈段 (4.36ppm) 和間同立構 (syndiotacticity) 鏈段 (4.13ppm) 之總和，然而波峰 (II) 是源自出現在化學轉移 4.05ppm 至 470ppm 之區域中之所有的乙烯醇單元中之羟基。在本發明中，以三素組表示位於 3 個相繼的乙烯醇單元鏈段之中央的乙烯醇單元之羟基的莫耳分率 (以乙烯醇單元為基準) 是藉由  $100 \times (I) / (II)$  所獲得。

在本發明中，其已經發現藉由控制適當含量 (以乙烯醇單元為基準) 之位於乙烯醇聚合物之 3 個相繼的乙烯醇單元鏈段之中央的乙烯醇單元之羟基，聚合物之下列性質可加以控制。性質係包括與水相關之該等 (譬如水可溶性、濕分吸收能力、耐水性和障壁性質)，及相關於可模製性之該等 (譬如熔點、熔融黏度和熔融流動性)。此是歸因於位於 3 個相繼的乙烯醇單元鏈段之中央的乙烯醇單元之羟基具有優良結晶性的事實，因此可充分地發揮乙烯醇聚合物之特性。

在本發明之乙烯醇聚合物中，在以三素組表示之 3 個相繼的乙烯醇單元鏈段之中央的乙烯醇單元之羟基含量較佳為 65 至 98 莫耳%，更佳為 70 至 97.5 莫耳%，仍更佳為 72 至 97 莫耳%，仍更佳為 74 至 96 莫耳%，且最佳為 75 至 95



## 五、發明說明 ( <sup>15</sup> )

莫耳%。

若在乙烯醇聚合物之以三素組表示位於3個相繼的乙烯醇單元鏈段之中央的乙烯醇單元之羥基含量為少於65%時，則聚合物將傾向於具有顯著的低結晶性。因此，聚合物將不會顯示高阻氣性和阻水蒸氣性及耐水性。而且聚合物將具有不良熱安定性，因此變得無法進行令人滿意的熔融模製。此外，所獲得薄膜、成形物品之機械性質（其通常為乙烯醇聚合物之關鍵特性）會惡化。在另一方面，若在乙烯醇聚合物之以三素組表示位於3個相繼的乙烯醇單元鏈段之中央的乙烯醇單元之羥基含量為超過98%時，則聚合物將傾向於具有顯著的高結晶性。結果導致製備其水溶液時需要大量的勞力。此外，聚合物具有高熔點，其係需要高熔融模製溫度。因此，聚合物在熔融模製時具有不良熱安定性，且容易分解或凝膠化造成嚴重的色變(coloration)。

其也已經發現當本發明之乙烯醇聚合物具有以三素組表示位於3個相繼的乙烯醇單元鏈段之中央的乙烯醇單元之羥基之莫耳分率（以乙烯醇單元為基準）能符合下式(2)時，則可顯著地強化本發明之效果：

$$-1.5 \times Et + 100 \geq \text{莫耳分率} \geq -Et + 85 \quad (2)$$

其中「莫耳比率」（莫耳%）意謂以三素組表示位於3個相繼的乙烯醇單元鏈段之中央的乙烯醇單元之羥基之莫耳分率（以乙烯醇單元為基準），且Et代表在乙烯醇聚合物中之乙烯單元含量（莫耳%）。

## 五、發明說明<sup>16</sup> ( )

本發明之乙烯-改質之乙烯醇聚合物組成物具有含鹼金屬之關鍵特徵。以100重量份之乙烯醇聚合物(A)為基準，鹼金屬(B)含量以鈉(B)來表示為0.0003至1重量份，較佳為0.0003至0.8重量份，更佳為0.0005至0.6重量份，最佳為0.0005至0.5重量份。鹼金屬之實例為鉀和鈉，其係主要呈低碳脂族酸(例如醋酸或丙酸)之鹽、包含於本發明聚乙烯醇且含有特定數量之羧基之羧基鹽、或可包含於共聚合單體之磺酸之鹽。鹼金屬也可存在於組成物之添加劑。

若鹼金屬含量為少於0.0003重量份，則當乙烯醇聚合物是呈水溶液形態來使用時，其水可溶性將會降低，且聚合物無法發揮令人滿意的特徵。當乙烯醇聚合物是在熔融條件下使用時，聚合物在融化時會嚴重地凝膠化，因此顯示不良熔融可模製性。結果導致不僅生產率降低，而且所獲得成形物品無法具有充分的水可溶性。在另一方面，若鹼金屬含量超過1重量份時，則聚合物在融化時將會顯示不良熱安定性且嚴重地分解、凝膠化或色變，因此變得無法模製成形。此外，阻氣性和阻水蒸氣性變差，或許是由於結晶性降低的緣故。

在本發明中，關於併用特定數量之鹼金屬(B)的製法並無特定的限制。因此，可採用的一種製法是包含將一種含有鹼金屬之化合物添加到所獲得乙烯醇聚合物中，或較佳的一種製法是包含當乙烯基酯聚合物在溶劑中皂化時，使用含有鹼金屬之鹼性物質作為皂化觸媒，藉此

## 五、發明說明<sup>17</sup> )

將鹼金屬併用入所獲得乙烯醇聚合物中，然後將經皂化之乙烯醇聚合物以沖洗液進行沖洗，以控制在所獲得乙烯醇聚合物中之鹼金屬含量。此後者製法是較佳的。

鹼金屬含量是藉由原子吸收光度計 (atomic absorption photometry) 所測得。

本發明之含有特定數量之乙烯單元的乙烯醇聚合物是可藉由任何已知製法來製得，例如一種製法是包含將乙烯與乙烯基酯單體進行共聚合，以獲得乙烯基酯聚合物，然後將聚合物在醇或二甲基亞碲中加以皂化。

可用作為皂化觸媒之鹼性物質之實例為氫氧化鉀和氫氧化鈉。用作為皂化觸媒之鹼性物質的莫耳比率 (以醋酸乙烯酯單元為基準) 較佳為 0.004 至 0.5，更佳為 0.005 至 0.05。皂化觸媒可在皂化反應之早期階段全部一次添加入，或進一步在反應期間添加入。

皂化是在例如甲醇、醋酸甲酯、二甲亞碲或二甲基甲醯胺之溶劑中進行。此等溶劑之中，較佳為甲醇，更佳的是甲醇具有水含量為 0.001 至 1 重量%，仍更佳的是甲醇具有水含量為 0.003 至 0.9 重量%，最佳的是甲醇具有水含量為 0.005 至 0.8 重量%。皂化較佳為在溫度為 5 至 80°C，更佳為在溫度為 20 至 70°C，且較佳為為期 5 分鐘至 10 小時，更佳為為期 10 分鐘至 5 小時。皂化可藉由已知製法例如批式製法或連續式製法來進行。

關於在皂化後將被使用之沖洗液的實例，彼等可提及者為甲醇、丙酮、醋酸甲酯、醋酸乙酯、己烷和水。此

## 五、發明說明<sup>18</sup> )

等之中，較佳為使用甲醇、醋酸甲酯或水，可單獨使用或組合併用二者之一。

將沖洗液之數量加以調整為使得鹼金屬(B)含量落在令人滿意的範圍，且通常為30至10,000重量份，更佳為50至3,000重量份(以100重量聚乙烯醇為基準)。沖洗溫度較佳為5至80°C，更佳為20至70°C。沖洗時間較佳為20分鐘至10小時，更佳為1小時至6小時。沖洗可以批式，藉由逆流沖洗或其他已知方法來進行。

本發明之乙烯醇聚合物及其組成物，如將提供於後之實施例之敘述顯而易見，係可藉由適當地選擇聚合條件(聚合溫度、醋酸乙酯、溶劑和乙烯之數量、乙烯和起始劑之相繼添加條件、在聚合時之乙烯壓力、聚合時間、轉化率、例如順丁烯二酸酐之延緩(delay)之添加條件)及皂化條件(聚乙烯醇之濃度、鹼之數量、溫度、時間、中和條件和沖洗條件)。若未選擇適當的條件，則無法獲得預期的乙烯醇聚合物或其組成物。

與傳統聚乙烯醇相比較，本發明之具有特定乙烯含量、聚合度、皂化度及特定數量之羧基和內酯環、1,2-乙二醇鍵和3個相繼的乙烯醇單元鏈段，且其組成物係包含特定數量之鹼金屬的乙烯醇聚合物是具有顯著較佳的熱安定性，且可用作為熔融模製之樹脂。

當將樹脂在某一溫度熱處理一段時間後所產生凝膠之數量是用作為樹脂熱安定性之指標。使用本發明之乙烯醇聚合物及其組成物時，與傳統聚乙烯醇相比較，其凝

## 五、發明說明(19)

膠產生較少。此事實意謂本發明之乙烯醇聚合物及其組成物在商業化作業是顯著地具有特優熔融模製性，其應可長期穩定地運轉。

本發明之乙烯改質聚乙醇及其組成物發揮高熱安定性所涉及之機構並不清楚。然而推估關鍵角色是藉由具有特定聚合度和皂化度及特定數量之羧基、內酯環、1,2-乙二醇鍵、羥基鏈段和鹼金屬，特別是具有特定乙烯改質比率與特定數量之羧基和內酯環之經乙烯改質之聚乙醇所扮演。

本發明之乙醇聚合物或其組成物可在不會損害本發明目的和效果的範圍內，視需要併用慣用之添加劑，例如填充劑、加工安定劑（譬如銅化合物）、耐候性改良劑、顏料、紫外線吸收劑、光安定劑、抗氧化劑、抗靜電劑、阻燃劑、塑化劑、其他熱塑性樹脂、潤滑劑、香料、發泡劑、除臭劑、增效劑、脫模劑、強化劑、防霉劑、防腐劑和結晶抑制劑。特定言之，較佳為添加入有機安定劑（譬如受阻型酚）、銅鹵化物（譬如碘化銅）、和鹼金屬鹵化物（譬如碘化鉀）作為熱安定性，因為當將乙醇聚合物熔融模製時，添加入可改善在閉模時間之安定性。

在上述添加劑中，具有降低熔點效果之塑化劑，藉此可進一步改善熔融模製性，且提供所獲得模製品具有撓曲性（flexibility）和韌性（toughness）。任何塑化劑可用作為此目的，祇要其可降低聚乙醇之玻璃轉移溫度

五、發明說明<sup>20</sup> ( )

或熔融黏度即可。例如適用之塑化劑(但是並不受限於此)包括：甘醇(glycerine)、二醇類(譬如1,3-丁二醇和2,3-丁二醇)、乙二醇類(譬如乙二醇、二甘醇(diethylene glycol)、三甘醇(triethylene glycol)、四甘醇、聚乙二醇、聚丙二醇、三亞甲基二醇、四亞甲基二醇、五亞甲基二醇、六亞甲基二醇和丙二醇)、甘醇衍生物(譬如多元醇例如山梨糖醇(sorbitol)、甘醇和二甘醇(diglycerine))(其中已經添加入氧化乙烯或氧化丙烯)、山梨糖醇、異戊四醇、蔗糖(saccharides)、聚醚類、酚系衍生物(譬如雙酚A和雙酚S)、醯胺類(譬如N-甲基吡咯啉酮(N-methylpyrrolidone))、三羥甲基丙烷、二甘醇、3-甲基-1,3,5-戊烷三醇及少量(不多於20%)之水。此等塑化劑可添加入的數量較佳為不多於30重量份，更佳為20重量份且最佳為10重量份(100重量份之乙烯醇聚合物為基準)。

可與本發明乙烯醇聚合物組合併用之其他熱塑性聚合物的實例是泛用樹脂例如聚乙烯、聚苯乙烯和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)。

在上述添加劑之中，填充劑具有提高硬度和剛性的效果，以提供固體處理(solid hand)，可發揮防止成塊性(blocking-preventing property)且可控制水裂解或生物分解之速率。可用的填充劑之實例為已知的無機填充劑，例如高嶺土、黏土、滑石(talc)、酸黏土、砂石、氧化鋁(礬土)、矽藻土、膨潤土、蒙脫土、結黏土、蠟

3427  
434272

A7

B7

## 五、發明說明( <sup>21</sup> )

石、明礬石、瓷黏土、feldspar、石墨、珍珠岩、碳酸鈣、氫氧化鎂、碳黑、氧化鈦、雲母、氧化鋯、氮化硼、氮化鋁、shirasu、玻璃和玻璃纖維；有機填充劑，例如脲-甲醛樹脂和蜜胺-甲醛樹脂。適用於本發明之無機填充劑的平均粒徑（雖然並無特定的限制）較佳為0.1至100微米。

雖然填充劑之添加量並無特殊的限制，其較佳為不多於400重量份，更佳為不多於200重量份（以100重量份之乙烯醇聚合物為基準）。

上述添加劑是併用到本發明之乙烯醇聚合物中，關於添加的方法並無特定的限制。可將此等安定劑、塑化劑、填充劑及其他添加劑簡單地添加到乙烯醇聚合物中，或加以熔融捏合以形成酯粒。因此，可將此等添加劑和乙烯醇聚合物以恆定速率分開喂入熔融捏合機中進行捏合和製粒。

本發明之乙烯醇聚合物可藉由例如擠製模製法、射出成形模製法、經由T-模頭擠製之成膜法、管狀薄膜製法、壓縮模製法、轉移模製法、模製成補強塑膠、中空模製法(hollow molding)、壓製法、吹氣模製法、壓延法、發泡法、真空成形法和壓縮真空模製法等進行熔融模製。規需要而定可將另一種熱塑性樹脂與本發明之乙烯醇聚合物層合。

當然本發明之乙烯醇聚合物可呈一種於溶劑（例如水或二甲基亞碸）之溶液形態進行加工成成形物品。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

## 五、發明說明(22)

此等製法可提供具有任何選擇性的形狀，例如薄膜、薄片、管或瓶。

本發明之乙烯醇聚合物具有特定乙烯含量、聚合度、皂化度、和特定數量之羧基、內酯環、1,2-乙二醇鍵和3個相繼的乙烯醇單元鏈段，及其包含特定數量之鹼金屬的組成物，進一步具有顯示特優隔氧性，且因此適用為隔氧膜之樹脂。

亦即，本發明之乙烯醇聚合物及其組成物與傳統聚乙烯醇相比較，係具有較少的氧透過率（其為隔氧性之指標，如藉由如下所述特定方法所測得者）。本發明之經乙烯改質之聚乙烯醇及其組成物所發揮的高隔氧性所涉及之機構並不清楚。然而其可推估具有特定聚合度和皂化度、及特定數量之羧基和內酯環、1,2-乙二醇鍵、位於3個相繼的乙烯醇單元鏈段之中央的乙烯醇單元之羥基以及鹼金屬，特別是具有特定乙烯改質比率、特定數量之羧基和內酯環，及特定的鹼金屬的經乙烯改質之聚乙烯醇是扮演關鍵的角色。

氧透過率是根據如下所測得。將獲自乙烯醇聚合物之薄膜在空氣中加以熱處理（較佳為在100至240°C，更佳為在120至240°C；為期10至300秒，更佳為30至180秒），且在20°C、80%相對濕度下測試其氧透過率。然後將所獲得數值轉化成相對應於薄膜厚度為20微米之氧透過率。

茲就層合試樣而言，試樣是原狀使用於量測其氧透過



## 五、發明說明<sup>23</sup> ( )

率，然後轉化成相對應於乙烯醇聚合物層厚度為20微米之速率。

層合物顯示隔氧性，因為彼等已經歷某些熱處理，因此在測定層合試樣之氧透過率時，進一步的熱處理並不需要。

與包含乙烯醇聚合物之薄膜相比較，層合物用之基膜之隔氧性是非常低，且因此層合物之隔氧性是實質地受到構成層合物之乙烯醇聚合物薄膜所控制。基於此理由，即使對一層合物而言，其可獲得相對應於構成具有厚度為20微米之乙烯醇聚合物的氧透過率。於此文中，除非另外有表示，氧透過率是轉化成相對應於一種厚度為20微米之聚乙烯醇薄膜的數值。

隔氧性(以氧透過率所表示)是藉由上述方法所測得，茲就實務應用目的而言，其較佳為不多於 $15\text{cc}/\text{m}^2\text{-day-atm}$ ，更佳為不多於 $10\text{cc}/\text{m}^2\text{-day-atm}$ ，最佳為 $5\text{CC}/\text{m}^2\text{-day-atm}$ 。

乙烯醇聚合物可施用在一種基膜上以形成層合物。基膜之實例為聚烯烴薄膜、聚酯薄膜和聚醯胺薄膜。

此等基膜較佳為具有厚度(當將層合物加以延伸(stretching)時，最後加工基膜之厚度)為5至100微米。

在藉由施用本發明乙烯醇聚合物於基膜上以製造層合物時，雖然乙烯醇聚合物可單獨使用，吾所欲為與交聯劑組合併用。交聯劑之實例是環氧化物、異氰酸酯化合物、醛化合物、矽化合物、鋁化合物、鎂化合物和硼化

五、發明說明( <sup>24</sup> )

合物，其中之矽化合物例如矽膠體和矽酸烷基酯是較佳的。此等交聯劑之添加量通常為5至60重量份，較佳為10至40重量份，更佳為15至30重量份(以100重量份之乙烯醇聚合物為基準)。超過60重量份之高添加量有時候會使得隔氧性惡化。

在藉由施用本發明乙烯醇聚合物於基膜上以製造層合物時，聚合物通常是呈水溶液形態來施用。水溶液之濃度並無特殊的限制，但是其較佳為5至50重量%。少於5重量%之低濃度會使得乾燥負載增加，然而超過50重量%之高濃度會使得水溶液之黏度增加，因此應用性降低。

乙烯醇聚合物之水溶液在應用時可含有表面活性劑均染劑及其類似物。水溶液也可含有最高為約30重量%之可導致較佳應用性的低碳脂族醇例如甲醇、乙醇或異丙醇。

乙烯醇聚合物之水溶液可進一步含有防霉劑、防腐劑及其類似物。乙烯醇聚合物之水溶液是在較佳為20至80°C之溫度下施塗。施塗是適當地使用印刷棍塗覆法、逆向印刷塗覆法、逆向棍塗覆法或Meyer棒塗覆法。

關於何時施用乙烯醇聚合物之水溶液的時機，施塗可在基膜已被延伸或熱處理之後或此等處理之前二者之一來進行。從可作業性之觀點來看，其較佳為數步驟來進行：將基膜加以第一階段延伸，施塗水溶液，然後將具有溶液之薄膜進行第二階段延伸，在進行層合物之熱處理期間或之後。乙烯醇層之厚度(當進行延伸時之最終

五、發明說明( <sup>25</sup> )

厚度)較佳為0.1至20微米。

介於包含乙烯醇聚合物之薄膜層與基膜層之間可形成一黏著劑成份層以改善黏著性。黏著劑成份可在施塗一種乙烯醇聚合物之水溶液之前施塗在基膜之表面，或可混合入水溶液中來使用。

包含乙烯醇聚合物之薄膜層的阻氣性層合薄膜通常進一步在聚合物層上具有一熱可密封樹脂層。熱可密封樹脂層通常是藉由擠製層合或乾式層合來形成。熱可密封樹脂之實例是聚乙烯樹脂(譬如HDPE、LDPE和LLDPE)、聚丙烯樹脂、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、乙烯- $\alpha$ -烯烴無親共聚物和含離子鍵聚合物樹脂。

關於是否進行延伸、熱處理溫度及其類似條件並無特定的限制。通常在將乙烯醇聚合物在適用於相關

(pertinent)樹脂之溫度下施塗到一種聚烯烴、聚酯或聚醯胺之定向(oriented)薄膜上之後，層合物是在空氣或其類似物中進行熱處理。適當的熱處理溫度為140至170°C對聚烯烴基膜而言，且為140至240°C對聚酯和聚醯胺基膜而言。乙烯醇聚合物薄膜通常是與所使用之基膜熱處理在同一時間進行熱處理。

本發明之乙烯醇聚合物具有特定乙烯含量、聚合度和皂化度、及特定數量之羧基、內酯環、1,2-乙二醇鍵和3個相繼的乙烯醇單元鍵段，及其組成物是可用作為下列項目之實例。亦即，彼等可用作為纖維用之糊劑

(sizing agent)、纖維處理劑、纖維加工劑、紡織品糊

五、發明說明<sup>(26)</sup>

劑、紙加工劑(譬如紙用之透明塗覆劑、紙用之著色劑、製紙時將被添加到料漿之糊劑、熱敏感性紙之上層塗膜用之黏合劑)、熱敏感性黏著劑、去霧劑、塗料、有機和無機顏料用之分散劑、乳化聚合用之分散安定劑、聚合氯化乙烯用之分散安定劑、紙、木材和塑膠用之黏著劑、不織布黏合劑、纖維用之黏合劑、陶瓷用之黏合劑、各種構築材料(例如石膏板和纖維板)用之黏合劑、水泥和砂漿(mortar)用之添加劑、熱熔膠黏著劑、成像材料、光敏性樹脂、製造聚乙烯縮醛(polyvinyl acetal)、甲醛(formal)樹脂和 butylal 樹脂用之原料、凝膠用之基料、成形物品(譬如薄膜、薄片和管及污物調理器(soil conditioner))之原料。本發明乙烯醇聚合物利用其特性可單獨使用或與其他聚合物(譬如未經改質或經改質之聚乙烯醇)、澱粉(及其改質產品)、纖維素衍生物、樹膠(gums)、明膠(gelatin)和乾酪素(casein)及塑化劑組合併用。

實施例

本發明之其他特性在下列舉例說明具體實施例之內容將會顯而易見，其係提供用於例證本發明且並不企圖受限於此。在實施例和比較例中，「份」和「%」分別是意謂「重量份」和「重量%」，除非另外有表示。所獲得經乙烯改質之聚乙烯醇之分析、水可溶性、耐水性和當貯存在低溫時之安全性是藉由下列方法加以評估。

乙炔-改質之聚乙烯醇之分析

## 五、發明說明(27)

聚乙烯醇試樣是根據 JIS-K6762 加以分析，除非另有表示。

在本發明中之乙烯-改質聚乙烯醇的乙烯改質量是根據相關的乙烯-醋酸乙酯之使用量所測得，且羧基和內酯環之總含量、1,2-乙二醇鍵之數量及位於 3 個乙烯醇單元鏈段以三素組表示之中央之乙烯醇單元之羥基的數量是使用改質聚乙烯醇本身從如前所述 500MHz 質子核磁共振儀器 (GX-500, JEOL) 量測所測得。

改質聚乙烯醇之熔點是當聚乙烯醇以微分掃描卡計 (DSC) (TA3000, Mettler Co. Ltd.) 且在氮氣大氣下，以溫度上升速率為 10°C / 分鐘加熱至 250°C，然後冷卻至室溫，且再以溫度上升速率為 10°C / 分鐘加熱至 250°C 時，根據顯示聚乙烯醇熔點之吸熱波峰之波峰頂溫度所獲得。

鹼金屬含量是藉由原子吸收光度計 (atomic absorption photometry) 所測得。

### 乙烯-改質聚乙烯醇之水可溶性

將聚乙烯醇試樣分散於蒸餾水中，其數量使得溶解濃度為 10%，並將分散在溫度為 95°C 在攪拌下為期 3 小時，以提供一種聚乙烯醇水溶液。然後將溶液冷卻至 20°C 且以目視評估法加以評估。所獲得結果是以下列等級來表示：

- 5: 完全溶解於水；水溶液為無色且透明。
- 4: 雖然完全溶解於水，水溶液為白色不透明。
- 3: 雖然多半溶解於水；部分維持不溶解。

## 五、發明說明( 28 )

2:相當大量未溶解物質殘留。

1:完全不溶解。

### 乙烯-改質聚乙烯醇之耐水性

將聚乙烯醇水溶液試樣在50°C塑製(casting)成厚度為50微米之薄膜。將所獲得薄膜之一部分在120°C熱處理為期10分鐘。將薄膜浸沒於20°C水中為期24小時，然後取出並以手摩擦加以評估。經由手之觸覺的壓痕是以下列5段等級加以評估：

5:薄膜賦予與當其為乾燥時相同的質感(feeling)且是堅硬(firm)。

4:雖然相對堅硬，薄膜賦予一種粘滑的(slimy)質感。

3:雖然仍維持形狀，薄膜賦予一種非常粘滑的質感。

2:雖然部分保持形狀，薄膜無法被取出。

1:薄膜完全溶解。

### 乙烯-改質聚乙烯醇水溶液當貯存在低溫時之黏度的安定性

將聚乙烯醇之10%水溶液試樣放入300毫升玻璃燒杯中，且維持靜置在5°C為期1天。將溶液在靜置之前( $\eta$ -起始)和之後( $\eta$ -之後)的黏度加以量測，且獲得其比率(低溫黏度增加率= $\eta$ -1天/ $\eta$ -起始)。使用B-型黏度計(轉速:12rpm)在5°C進行量測。

### 實施例1

將107.2公斤醋酸乙烯酯、42.8公斤甲醇和15.6克順丁烯二酸酐進料到一配備有攪拌器、氮氣入口、乙烯入

## 五、發明說明 ( 29 )

口、起始劑添加口和 delay 溶液添加口之 250 公升壓力反應器 (pressure reaction vessel) 中。將容器加熱至 60°C，並將容器內部之空氣藉由氮氣氣泡為期 30 分鐘而以氮氣加以取代。將乙烯引介入達到內部壓力為 5.9 kg/cm<sup>2</sup>。另外分開製備一種 2.8 克 / 1 公升之 2,2'-偶氮雙 (4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈) (AMV) 於甲醇之溶液，並將內部空氣藉由進行氮氣氣泡而以氮氣加以取代，以提供一種起始劑溶液。而且一種 delay 溶液是藉由製備順丁烯二酸酐於甲醇之 5% 溶液，然後將內部空氣藉由進行氮氣氣泡加以取代。在上述聚合容器之內部溫度已經調整至 60°C 後，將 204 毫升之上述起始劑溶液引介入以起動聚合作用。進行連續式聚合，同時將乙烯引介入以維持反應器內部之壓力為 5.9 kg/cm<sup>2</sup>，且將聚合溫度維持在 60°C，將上述起始劑溶液以 640 毫升 / 小時持續地喂入，並將上述 delay 溶液持續地以維持醋酸乙烯酯與順丁烯二酸酐之數量之間的比率恆定。在 4 小時後，當轉化率達到 30% 後，將容器冷卻以終止聚合。在此時，所添加入順丁烯二酸酐 delay 溶液之總量為 1400 毫升。將反應器打開以排放出乙烯，然後讓氮氣氣泡通過反應混合物以將乙烯完全排放出。然後在減壓下將未反應醋酸乙烯酯單體移除，以獲得聚醋酸乙烯酯於甲醇之溶液。將甲醇添加到所獲得聚醋酸乙烯酯溶液達到濃度為 30%。皂化是藉由將 46.5 克 (對存在於聚醋酸乙烯酯中之醋酸乙烯酯的莫耳比率 [MR] 為 0.10 之鹼溶液 (於甲醇之 10% NaOH 溶

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

## 五、發明說明<sup>30</sup> ( )

液)添加到333克(100克之聚醋酸乙烯酯於溶液中)之所獲得聚醋酸乙烯酯之甲醇溶液中來進行。在添加後的1分鐘,混合物凝膠化,並將凝膠以研磨機(pulverizer)加以研磨。讓粉末在40°C靜置為期1小時以進行皂化,然後將1,000克醋酸甲酯添加入以將鹼中和。在已經以酚酞(phenolphthalein)指示劑檢查中和完成之後,將混合物過濾以製得白色固體聚乙炔醇。將1,000克甲醇添加到聚乙炔醇中,並讓混合物在室溫下靜置為期3小時以有效進行沖洗。在此沖洗步驟已經重複3次後加以離心分離以提供純化之聚乙炔醇,然後將其維持在70°C烘乾機中為期2天以製得乾聚乙炔醇(PVA-1)。

### 乙炔-改質聚乙炔醇之分析

藉此所獲得含有羧基和內酯環之乙炔-改質聚乙炔醇顯示其皂化度為98.5莫耳%。改質聚乙炔醇之鈉含量是使用原子吸收光度計在一種藉由將改質聚乙炔醇灰分化且將灰分溶解於酸中所獲得溶液上所測得者為0.36重量份(以100重量份之改質聚乙炔醇為基準)。

上述藉由在聚合後將未反應醋酸乙烯酯單體移除所獲得聚醋酸乙烯酯之甲醇溶液是藉由從正己烷再沉澱三次之重複步驟且溶解於丙酮,然後在80°C在減壓下為期3天加以純化,以提供純化之聚醋酸乙烯酯。將所獲得聚醋酸乙烯酯溶解於DSMO-D<sub>6</sub>,並將溶液藉由500MHz(使用GX-500,JEOL)在80°C加以測試,所顯示乙炔含量為7莫耳%。上述聚醋酸乙烯酯之甲醇溶液也可使用鹼莫耳



五、發明說明( <sup>31</sup> )

比率為 0.5 之鹼溶液加以皂化，並將所獲得凝膠加以研磨。讓粉末在 60°C 靜置為期 5 小時以允許皂化進行，然後加以甲醇索司勒萃取 (Soxhlet) 為期 3 天，以製得一種含有羧基和內酯環之純化乙烯-改質聚乙烯醇。將所獲得聚乙烯醇根據 JIS-K6726 之慣用方法加以測試，顯示其平均聚合度為 1,000。經純化之聚乙烯醇也藉由 500 MHz (使用 GX-500, JEOL) 加以測試其羧基和內酯環之總含量、1,2-乙二醇之數量及以三素組表示位於 3 個相繼的乙烯醇單元鏈段中央之乙烯醇單元之羥基的數量 (以乙烯醇單元為基準) 顯示其分別為 0.246 莫耳%、1.61 莫耳% 和 87%。

製備經純化之改質聚乙烯醇之 5% 水溶液，並將溶液塑製成厚度為 10 微米之薄膜，然後將其在 80°C 在減壓下進行乾燥為期 1 天。將藉此所製得測試片使用微分掃描卡計 (DSC) (TA3000, Mettler Co., Ltd.) 根據如上所述方法測試聚乙烯醇之熔點，顯示其為 210°C。

乙烯-改質聚乙烯醇之水可溶性、耐水性及在低溫下之黏度安定性

將上述所獲得乙烯-改質聚乙烯醇 (PVA-1) 根據如上所述方法評估其水可溶性。結果發現聚乙烯醇完全溶解於蒸餾水以提供一種無色透明水溶液。將聚乙烯醇也藉由上述方法評估其耐水性。藉由在 50°C 塑製所獲得之薄膜和進一步在 120°C 熱處理為期 10 分鐘所獲得之薄膜兩者皆顯示如在水浸沒之前相同的堅硬手觸感。聚乙烯醇之

## 五、發明說明( <sup>32</sup> )

10%水溶液在5°C之黏度安定性加以測試。聚乙烯醇水溶液剛在放置於溫度為5°C後具有黏度為450mPa-s,且在貯存於5°C為期1天後顯示黏度為500mPa-s,因此在低溫之黏度增加率為1.1。

### 實施例 2至 8、11至 18、20至 22及 27至 29

一系列之乙烯酯聚合物是以與實施例1相同方法加以合成,例外的是條件係如表1和表2所示加以改變。從此等一系列之聚乙烯醇是以與實施例1相同方法所獲得,例外的是條件係如表3和表4所示加以改變。所獲得聚乙烯醇之乙烯含量、聚合度、皂化度、羧基和內酯環之總含量、1,2-乙二醇鍵之數量、以三素組表示位於3個相繼的乙烯醇單元鏈段之中央之乙烯醇單元之羥基的數量(以乙烯醇單元為基準)、及鹼金屬之含量(以鈉表示、以100重量份之聚乙烯醇為基準)是展示於表5和6。所獲得聚乙烯醇之水可溶性、耐水性和低溫黏度安定性是展示於表13和表14。

### 比較例 1至 7、12至 17、19至 21及 23至 25

一系列之乙烯酯聚合物是以與實施例1相同方法加以合成,例外的是條件係如表7和表8所示加以改變,例如改變聚合壓力(在不含乙烯之聚乙烯醇之聚合,聚合是在以氮氣密封之大氣下進行)。從此等一系列之聚乙烯醇是以與實施例1相同方法所獲得,例外的是條件係如表9和表10所示加以改變。所獲得聚乙烯醇之乙烯含量、聚合度、皂化度、羧基和內酯環之總含量、1,2-乙

## 五、發明說明( 33 )

二醇鍵之數量、以三素組表示位於3個相繼的乙烯醇單元鍵段之中央之乙烯醇單元之羥基的數量(以乙烯醇單元為基準)、及鹼金屬之含量(以鈉表示、以100重量份之聚乙烯醇為基準)是展示於表11和12。所獲得聚乙烯醇之水可溶性、耐水性和低溫黏度安定性是展示於表15和表16。

如表13至表16所示，在評估水可溶性、耐水性和貯存於低溫之黏度安定性時，僅具有性質落在本發明特定範圍之聚乙烯醇具有優良的結果，然而所有的如比較例提及之聚乙烯醇在全部或某些水可溶性、耐水性和貯存於低溫之黏度安定性顯示不良的結果。例如比較例26至34之未經乙烯改質之聚乙烯醇在耐水性或黏度安定性兩者皆不佳，然而其他除外，僅以乙烯加以改質之比較例35和36之聚乙烯醇是完全不溶於水。雖然比較例48之聚乙烯醇具有優良水可溶性和耐水性，其當貯存在低溫時之黏度安定性不佳，因此其水溶液在1天後凝膠化，因此其在工作場所之處理會有困難。實施例40之聚乙烯醇具有黏度增加率( $\eta - 1$ 天/ $\eta$ -起始)為24.6，與其他實施例之聚乙烯醇相比較，其係表示黏度安定性不佳。然而具有聚合度和皂化度類似於實施例40之聚乙烯醇之比較例的聚乙烯醇在相同評估試驗中，在1天後會發生凝膠化，實施例40之聚乙烯醇在1天維持溶液狀態具有水溶液黏度為270mPa-s，因此由於乙烯改質，其可提供提高安定性。

五、發明說明( <sup>34</sup> )實施例 9 和比較例 8

在實施例 9 中，將 76.6 公斤醋酸乙烯酯、73.3 公斤甲醇和 217 克烯丙基縮水甘油基醚進料到一配備有攪拌器、氮氣入口、乙烯入口和起始劑添加口之 250 公升壓力反應器中，並將容器內部之空氣以與實施例 1 相同方法以氮氣加以取代。重複實施例 1 之步驟，例外的是將條件改變如表 1 所示，例如改變反應壓力和 AMV 之數量，或並未持續地添加入共單體烯丙基縮水甘油基醚，以進行聚合且獲得一系列含有烯丙基縮水甘油基醚單元之乙烯酯聚合物。在 3 小時後，當轉化率達到 20% 時，將容器冷卻以終止聚合。將反應器打開以排放出乙烯，然後讓氮氣氣泡通過反應混合物以將乙烯完全排放出。然後在減壓下將未反應醋酸乙烯酯單體移除，以獲得聚醋酸乙烯酯於甲醇之溶液。將甲醇添加到所獲得聚醋酸乙烯酯溶液達到濃度為 35%。將 0.54 克 3-氫硫基丙酸和 0.1 克醋酸鈉添加到 286 克之藉此所獲得聚醋酸乙烯酯之甲醇溶液(聚醋酸乙烯酯於溶液中：100 克)中，並在 50°C 進行攪拌為期 2 小時。皂化是藉由將 46.5 克之鹼溶液(於甲醇之 10% NaOH 溶液)添加入溶液中來進行。在添加後約 1 分鐘，混合物凝膠化，並將凝膠以研磨機(pulverizer)加以研磨。讓粉末在 40°C 靜置為期 1 小時以進行皂化，然後將 1,000 克之 1% 醋酸於甲醇之溶液添加入以將殘餘鹼中和。在已經以酚酞(phenolphthalein)指示劑檢查中和完成之後，將混合物過濾以製得白色固體聚乙醇

## 五、發明說明 ( 35 )

。將 1,000 克甲醇添加到聚乙烯醇中，並讓混合物在室溫下靜置為期 3 小時以有效進行沖洗。在此沖洗步驟已經重複 3 次後加以離心分離以提供純化之聚乙烯醇，然後將其維持在 70°C 烘乾機中為期 2 天以製得含有羧基之乾乙烯-改質聚乙烯醇 (PVA-9)。在乙烯-改質聚乙烯醇所進行分析和評估之結果是分別展示於表 5 和表 13。

在比較例 8 中，重複實施例 9 之步驟，例外的是將條件加以改變如表 7 和表 9 所示，例如在乙烯壓力下聚合、在氮氣密封下聚合，以獲得一種羧酸-改質聚乙烯醇 (PVA-37)。在所獲得聚乙烯醇所進行分析和評估之結果是分別展示於表 11 和表 15。

### 實施例 10 和比較例 9

一種 10% 水溶液是各藉由將 10 克之 PVA-2 或 PVA-31 溶解於蒸餾水中所製得。將濃氫氯酸添加到各溶液中以調整彼等之 pH 為 1。將各 0.52 克 4-氯代丁酸添加到溶液中，並將混合物在 50°C 攪拌為期 2 小時，然後以氫氧化鈉 (NaOH) 溶液加以中和至 pH 為 7。將水溶液投入甲醇 (MeOH) 中且將沉澱出之聚乙烯醇加以過濾。將聚乙烯醇進行索勒萃取 (Soxhlet) 為期 3 天，且在 70°C 烘乾器中乾燥為期 2 天，以分別製得一種含有羧基之乙烯-改質聚乙烯醇 (PVA-10) 和一種羧酸-改質聚乙烯醇 (PVA-37)。在此等聚乙烯醇之分析和評估結果是分別展示於表 5 和表 11、及表 13 和表 15。

根據表 5 所示可了解到一種含有羧基之聚醋酸乙烯酯

## 五、發明說明( <sup>36</sup> )

與含有羧基之硫醇的反應產物之皂化(如在實施例9中)，及將一種含有羧基之醛添加到聚乙烯醇(如在實施例10中)兩者皆可無困難地將羧基和內酯環引介入聚乙烯醇中。從表13中之實施例38和實施例39也可了解到藉由此等方法所引介入之羧基和內酯環是具有與此等基團和單元係藉由共聚合或其類似法所引介入的個例完全相同的功能。

### 實施例19、25和26，及比較例18

一系列之三元(ternary)共聚合改質之聚乙烯醇(PVA-19、PVA-25、PVA-26和PVA-47)是以與實施例1相同方法所獲得，例外的是作為共單體之乙基烯基醚或乙烯基三甲氧基矽烷在聚合時係非持續式，但是在喂入用於聚合之起始物料時一次添加入，且其條件係改變成如表2、表4、表8和表10所示之該等。此等聚乙烯醇之分析和評估之結果是分別展示於表6和表12、及表14和表16。

### 比較例10和11

重複實施例19，例外的是與異丁烯或1-辛烯而非乙烯加以共聚合，且其條件是改變成如表7和表9所示之該等，以獲得異丁烯-改質聚乙烯醇(PVA-39)和1-辛烯改質聚乙烯醇(PVA-40)。此等聚乙烯醇之分析和評估之結果是分別展示於表11和表15。此等聚乙烯醇是不溶於蒸餾水。因此，此等聚乙烯醇之聚合度是各自從在25°C於DMSO之4%溶液所測得黏度估計獲得。皂化度是根據JIS-K6726所獲得，例外的是此等聚乙烯醇係溶解於6/4水/

## 五、發明說明( 37 )

甲醇溶液中。

實施例 23, 及比較例 22 及 23

在實施例 23 和 24 中，係重複實施例 2 之步驟使用藉由在合成 PVA-2 之聚合所獲得之聚醋酸乙烯酯 (PVAc) 漿料 (paste)，例外的是沖洗方法是改變為如表 4 所示者，以獲得具有不同鹼含量之聚乙烯醇 (PVA-23 和 PVA-24)。在比較例 22 和 23 中，係重複比較例 2 之步驟使用藉由在合成 PVA-31 之聚合所獲得之聚醋酸乙烯酯漿料，例外的是沖洗方法是改變為如表 10 所示者，以獲得具有 PVA-51 和 PVA-52。此等聚乙烯醇之分析和評估之結果是分別展示於表 6 和表 12、及表 14 和表 16。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

## 五、發明說明(28)

表1

| 實施例    | 聚合溫度<br>(°C) | VAc<br>(kg) | MeOH<br>(kg) | 在聚合時<br>乙烯壓力<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) | Delay            |                  |              | 起始劑               |                   | 聚合時間<br>(hr) | 轉化率<br>(%) |                       |
|--------|--------------|-------------|--------------|---------------------------------------|------------------|------------------|--------------|-------------------|-------------------|--------------|------------|-----------------------|
|        |              |             |              |                                       | 類型 <sup>1)</sup> | 初期喂<br>入量<br>(g) | 總喂入量<br>(ml) | 類型 <sup>2)</sup>  | 初期喂<br>入量<br>(ml) |              |            | 連續添加<br>速率<br>(ml/hr) |
|        |              |             |              |                                       |                  |                  |              |                   |                   |              |            |                       |
| 實施例 1  | 60           | 107.2       | 42.8         | 5.9                                   | MAN              | 15.6             | 1,400        | AMV               | 204               | 640          | 30         |                       |
| 實施例 2  | 60           | 76.6        | 73.3         | 6.5                                   | -                | -                | -            | AMV               | 175               | 552          | 20         |                       |
| 實施例 3  | 60           | 119.8       | 30.1         | 4.7                                   | -                | -                | -            | AMV               | 116               | 360          | 25         |                       |
| 實施例 4  | 60           | 119.7       | 30.2         | 10.4                                  | IA               | 6.3              | 2,485        | AMV               | 168               | 536          | 30         |                       |
| 實施例 5  | 60           | 75.9        | 74.0         | 5.1                                   | MAN              | 13.5             | 2,412        | AMV               | 438               | 1,378        | 70         |                       |
| 實施例 6  | 60           | 123.0       | 26.9         | 2.6                                   | 3MPA             | 2.3              | 1,581        | AMV               | 355               | 1,118        | 50         |                       |
| 實施例 7  | 90           | 85.5        | 64.4         | 15.0                                  | IA               | 3.8              | 2,177        | AIBN              | 311               | 512          | 75         |                       |
| 實施例 8  | 60           | 108.0       | 41.9         | 10.4                                  | 3MPA             | 4.1              | 3,046        | AMV               | 525               | 1,652        | 70         |                       |
| 實施例 9  | 60           | 76.6        | 73.3         | 6.5                                   | AGE              | 217              | -            | AMV               | 175               | 552          | 20         |                       |
| 實施例 10 | 60           | 76.6        | 73.3         | 6.5                                   | -                | -                | -            | AMV               | 175               | 552          | 20         |                       |
| 實施例 11 | 60           | 90.0        | 59.9         | 8.0                                   | 3MPA             | 5.0              | 3,514        | AMV               | 302               | 951          | 75         |                       |
| 實施例 12 | 60           | 106.1       | 43.9         | 1.4                                   | -                | -                | -            | AMV               | 53                | 168          | 20         |                       |
| 實施例 13 | 60           | 62.3        | 87.6         | 6.9                                   | IA               | 3.3              | 1,782        | AMV               | 399               | 1,257        | 70         |                       |
| 實施例 14 | 20           | 23.1        | 126.8        | 0.7                                   | -                | -                | -            | NPP <sup>3)</sup> | 198               | 714          | 75         |                       |
| 實施例 15 | 60           | 87.6        | 62.4         | 3.5                                   | MAN              | 19.1             | 1,926        | AMV               | 262               | 825          | 35         |                       |

1) MAN: 順丁烯二酸酐、3MPA: 3-氫硫基丙酸、IA: 分解烏頭酸、AGE: 烯丙基縮水甘油基醚。

2) AMV: 2,2-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、AIBN: 2,2'-偶氮雙(異丁腈)。

3) NPP: (二碳酸正-丙基過氧基酯)/N,N-二甲基苯胺 = 1/1。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

線

訂



## 五、發明說明(39)

表 2

| 實施例    | 聚合溫度<br>(°C) | Vac<br>(kg) | MeOH<br>(kg) | 在聚合時<br>乙烯壓力<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) | Delay                |                  |                  | 起始劑               |                   | 聚合<br>時間<br>(hr) | 轉化率<br>(%) |
|--------|--------------|-------------|--------------|---------------------------------------|----------------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|------------------|------------|
|        |              |             |              |                                       | 類型 <sup>1)</sup>     | 初期<br>喂入量<br>(g) | 總<br>喂入量<br>(ml) | 類型 <sup>2)</sup>  | 初期<br>喂入量<br>(ml) |                  |            |
| 實施例 16 | 60           | 132.4       | 17.5         | 6.0                                   | -                    | -                | -                | AMV               | 293               | 923              | 20         |
| 實施例 17 | 0            | 25.7        | 123.9        | 0.5                                   | -                    | -                | -                | NPP <sup>3)</sup> | 499               | 1,799            | 65         |
| 實施例 18 | 60           | 78.4        | 71.5         | 4.2                                   | IA                   | 1.7              | 678              | AMV               | 346               | 1,089            | 50         |
| 實施例 19 | 60           | 105.2       | 44.8         | 7.8                                   | EVE <sup>4)</sup>    | 18.23            | -                | AMV               | 429               | 1,352            | 45         |
| 實施例 20 | 60           | 78.3        | 71.7         | 5.7                                   | MAN                  | 5.3              | 837              | AMV               | 255               | 804              | 60         |
| 實施例 21 | 40           | 36.4        | 112.8        | 3.5                                   | -                    | -                | -                | AMV               | 3,962             | 887              | 30         |
| 實施例 22 | 60           | 103.9       | 46.0         | 4.0                                   | MAN                  | 7.1              | 792              | AMV               | 359               | 1,131            | 40         |
| 實施例 23 | 60           | 76.6        | 73.3         | 6.5                                   | -                    | -                | -                | AMV               | 175               | 552              | 20         |
| 實施例 24 | 60           | 76.6        | 73.3         | 6.5                                   | -                    | -                | -                | AMV               | 175               | 552              | 20         |
| 實施例 25 | 60           | 72.1        | 77.8         | 4.3                                   | EVE <sup>4)</sup>    | 8.45             | -                | AMV               | 490               | 1,543            | 55         |
| 實施例 26 | 60           | 86.0        | 63.9         | 6.5                                   | VMS <sup>4)</sup>    | 0.3              | -                | AMV               | 587               | 1,849            | 50         |
| 實施例 27 | 60           | 112.9       | 37.0         | 8.4                                   | AMPS-Na              | 60.5             | 11,538           | AMV               | 313               | 985              | 40         |
| 實施例 28 | 60           | 61.0        | 89.0         | 1.8                                   | MAPTAC <sup>5)</sup> | 136              | 12,742           | AMV               | 328               | 1,034            | 70         |
| 實施例 29 | 60           | 96.3        | 53.7         | 2.0                                   | 2ME                  | 0.9              | 318              | AMV               | 168               | 528              | 25         |

1) MAN: 順丁烯二酸酐、IA: 分解烏頭酸、AGE: 烯丙基縮水甘油基醚、EVE: 乙基乙烯基醚、VMS: 乙烯基三甲基氧基矽烷、AMPS-Na: 2-(N-丙烯鹽胺)-2-甲基丙烷磺酸鈉、MAPTAC: 氯化 3-(N-甲基丙烯鹽胺) 丙基三甲基胺、2ME: 2-氫甲基乙醇。

2) AMV: 2,2-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腓)。

3) NPP: (二碳酸正-丙基過氧基酯)/N,N-二甲基苯胺 = 1/1。

4) 初期喂入量(公斤)。

5) Delay 溶液之濃度: 10%。

(請先閱讀說明書背面之注意事項再填寫本頁)

線 訂

## 五、發明說明(40)

表3

|        | 皂 化 條 件     |                     |         |         |                   | PVA    |  |
|--------|-------------|---------------------|---------|---------|-------------------|--------|--|
|        | PVAc 濃度 (%) | 鹼比率 (MR)            | 溫度 (°C) | 時間 (hr) | 中和化 <sup>1)</sup> |        |  |
|        |             |                     |         |         | 沖洗 <sup>2)</sup>  |        |  |
| 實施例 1  | 30          | 0.10                | 40      | 1       | (1)               | PVA-1  |  |
| 實施例 2  | 35          | 0.10                | 60      | 2       | (1)               | PVA-2  |  |
| 實施例 3  | 25          | 0.10                | 60      | 4       | (3)               | PVA-3  |  |
| 實施例 4  | 30          | 0.04                | 40      | 1       | (1)               | PVA-4  |  |
| 實施例 5  | 40          | 0.015 <sup>3)</sup> | 40      | 1       | (2)               | PVA-5  |  |
| 實施例 6  | 35          | 0.015               | 40      | 1       | (1)               | PVA-6  |  |
| 實施例 7  | 50          | 0.08                | 60      | 1       | (1)               | PVA-7  |  |
| 實施例 8  | 40          | 0.10                | 60      | 3       | (1)               | PVA-8  |  |
| 實施例 9  | 35          | 0.10                | 60      | 2       | (1)               | PVA-9  |  |
| 實施例 10 | 35          | 0.10                | 60      | 2       | (1)               | PVA-10 |  |
| 實施例 11 | 50          | 0.15                | 60      | 2       | (2)               | PVA-11 |  |
| 實施例 12 | 25          | 0.10                | 60      | 1       | (3)               | PVA-12 |  |
| 實施例 13 | 50          | 0.10                | 40      | 1       | (1)               | PVA-13 |  |
| 實施例 14 | 50          | 0.10                | 60      | 1       | (3)               | PVA-14 |  |
| 實施例 15 | 30          | 0.10                | 60      | 2       | (1)               | PVA-15 |  |

1) (1): 以醋酸甲酯中和、(2): 以在甲醇之醋酸溶液中、(3): 並未加以中和。

2) (1): 單獨使用甲醇加以沖洗3次、(2): 使用水/甲醇 = 1/9 混合溶液加以沖洗兩次，然後單獨使用甲醇加以沖洗兩次。

3) 一種 10% 甲醇之 KOH 溶液是用作為鹼。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

## 五、發明說明(41)

表4

|        | 皂             |             |            |            | 條                 |                  |        | 件 |  | PVA |
|--------|---------------|-------------|------------|------------|-------------------|------------------|--------|---|--|-----|
|        | PVAc濃度<br>(%) | 鹼比率<br>(MR) | 溫度<br>(°C) | 時間<br>(hr) | 中和化 <sup>1)</sup> | 沖洗 <sup>2)</sup> |        |   |  |     |
| 實施例 16 | 25            | 0.08        | 40         | 1          | (1)               | (2)              | PVA-16 |   |  |     |
| 實施例 17 | 50            | 0.10        | 40         | 1          | (2)               | (2)              | PVA-17 |   |  |     |
| 實施例 18 | 35            | 0.06        | 40         | 1          | (2)               | (1)              | PVA-18 |   |  |     |
| 實施例 19 | 30            | 0.10        | 60         | 1          | (1)               | (1)              | PVA-19 |   |  |     |
| 實施例 20 | 40            | 0.05        | 40         | 1          | (1)               | (2)              | PVA-20 |   |  |     |
| 實施例 21 | 40            | 0.015       | 40         | 1          | (1)               | (1)              | PVA-21 |   |  |     |
| 實施例 22 | 30            | 0.10        | 60         | 1          | (1)               | (2)              | PVA-22 |   |  |     |
| 實施例 23 | 35            | 0.10        | 60         | 2          | (1)               | * (1)            | PVA-23 |   |  |     |
| 實施例 24 | 35            | 0.10        | 60         | 2          | (1)               | * (2)            | PVA-24 |   |  |     |
| 實施例 25 | 40            | 0.10        | 60         | 1          | (1)               | (2)              | PVA-25 |   |  |     |
| 實施例 26 | 35            | 0.10        | 60         | 2          | (1)               | (2)              | PVA-26 |   |  |     |
| 實施例 27 | 30            | 0.03        | 40         | 1          | (1)               | (1)              | PVA-27 |   |  |     |
| 實施例 28 | 50            | 0.05        | 60         | 1          | (1)               | (1)              | PVA-28 |   |  |     |
| 實施例 29 | 30            | 0.04        | 40         | 1          | (1)               | (1)              | PVA-29 |   |  |     |

1) (1): 以醋酸甲酯中和、(2): 以在甲醇之醋酸溶液中中和、(3): 並未加以中和。

2) (1): 單獨使用甲醇加以沖洗3次、(2): 使用水/甲醇 = 1/9 混合溶液加以沖洗兩次，然後單獨使用甲醇加以沖洗兩次。

\*1: 使用水/甲醇 = 3/7 混合溶液加以沖洗兩次，然後單獨使用甲醇加以沖洗兩次。

\*2: 單獨使用甲醇加以沖洗兩次。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

線 訂

## 五、發明說明(4)

表5

|        | PVA    | 乙烯改質<br>之比率<br>(莫耳%) | 聚合度   | 皂化度<br>(莫耳%) | 羧基 +<br>內酯環<br>(莫耳%) | 熔點<br>(°C) | 1,2-乙二醇<br>之數量<br>(莫耳%) | 在3個相繼的乙烯<br>醇單元鏈段中央<br>之乙烯醇單元之<br>羥基的莫耳比率<br>(莫耳%) | 鍍金屬<br>含量 <sup>1)</sup><br>(份) |
|--------|--------|----------------------|-------|--------------|----------------------|------------|-------------------------|--|--------------------------------|
| 實施例 1  | PVA-1  | 7                    | 1,000 | 98.5         | 0.246                | 210        | 1.61                    | 87   | 0.36                           |
| 實施例 2  | PVA-2  | 10                   | 500   | 99           | 0.054                | 211        | 1.53                    | 84   | 0.09                           |
| 實施例 3  | PVA-3  | 5                    | 1,500 | 99.5         | 0.041                | 224        | 1.66                    | 90   | 0.14                           |
| 實施例 4  | PVA-4  | 12                   | 1,000 | 95.5         | 0.302                | 183        | 1.48                    | 76   | 0.33                           |
| 實施例 5  | PVA-5  | 10                   | 350   | 93           | 0.331                | 172        | 1.48                    | 76   | 0.20 <sup>2)</sup>             |
| 實施例 6  | PVA-6  | 3                    | 500   | 97           | 0.277                | 207        | 1.66                    | 88   | 0.25                           |
| 實施例 7  | PVA-7  | 18                   | 210   | 95           | 0.334                | 168        | 1.31                    | 67   | 0.08                           |
| 實施例 8  | PVA-8  | 13                   | 300   | 98           | 0.267                | 196        | 1.46                    | 78   | 0.01                           |
| 實施例 9  | PVA-9  | 10                   | 500   | 99           | 0.054                | 211        | 1.53                    | 84   | 0.27                           |
| 實施例 10 | PVA-10 | 10                   | 500   | 99           | 0.054                | 211        | 1.53                    | 84   | 0.01                           |
| 實施例 11 | PVA-11 | 12                   | 210   | 99.9         | 0.379                | 213        | 1.48                    | 80   | 0.16                           |
| 實施例 12 | PVA-12 | 3                    | 1,500 | 98.5         | 0.031                | 230        | 1.73                    | 95   | 0.31                           |
| 實施例 13 | PVA-13 | 14                   | 240   | 96           | 0.328                | 179        | 1.43                    | 74   | 0.12                           |
| 實施例 14 | PVA-14 | 5                    | 210   | 99           | 0.025                | 223        | 1.49                    | 91   | 0.18                           |
| 實施例 15 | PVA-15 | 5                    | 750   | 99           | 0.043                | 220        | 1.92                    | 91   | 0.12                           |

1) 以 100 重量份之 PVA 為基準。 2) 以鈉所表示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

## 五、發明說明(43)

表 6

| PVA    | 乙烯改質<br>之比率<br>(莫耳%) | 聚合度   | 皂化度<br>(莫耳%) | 羧基+<br>內酯環<br>(莫耳%) | 熔點<br>(°C) | 1,2-乙二醇<br>之數量<br>(莫耳%) | 在3個相繼的乙烯<br>醇單元鏈段中央之<br>乙烯醇單元之羧基<br>的莫耳比率<br>(莫耳%) | 鍍金屬<br>含量 <sup>1)</sup><br>(份) | 其他              |
|--------|----------------------|-------|--------------|---------------------|------------|-------------------------|--|--------------------------------|-----------------|
| 實施例 16 | 6                    | 1,850 | 98           | 0.043               | 208        | 1.58                    | 87   | 0.03                           |                 |
| 實施例 17 | 8                    | 350   | 88           | 0.029               | 166        | 1.51                    | 72   | 0.005                          |                 |
| 實施例 18 | 7                    | 500   | 83           | 0.153               | 161        | 1.61                    | 70   | 0.19                           |                 |
| 實施例 19 | 10                   | 750   | 98           | 0.060               | 161        | 1.53                    | 82   | 0.33                           | EVE 7 莫耳%       |
| 實施例 20 | 10                   | 400   | 96           | 0.166               | 189        | 1.28                    | 79   | 0.12                           |                 |
| 實施例 21 | 4                    | 350   | 95           | 0.028               | 196        | 1.67                    | 85   | 0.29                           |                 |
| 實施例 22 | 5                    | 1,000 | 98           | 0.390               | 205        | 1.65                    | 87   | 0.13                           |                 |
| 實施例 23 | 10                   | 500   | 99           | 0.054               | 211        | 1.53                    | 84   | 0.0005                         |                 |
| 實施例 24 | 10                   | 500   | 99           | 0.054               | 211        | 1.53                    | 84   | 0.98                           | EVE 7 莫耳%       |
| 實施例 25 | 8                    | 400   | 98           | 0.058               | 192        | 1.58                    | 85   | 0.03                           | VMS 0.2 莫耳%     |
| 實施例 26 | 10                   | 500   | 99           | 0.062               | 210        | 1.53                    | 84   | 0.03                           | AMPS-NA 0.4 莫耳% |
| 實施例 27 | 10                   | 900   | 96           | 0.059               | 185        | 1.53                    | 78   | 0.38                           | MAPTAC 1 莫耳     |
| 實施例 28 | 5                    | 290   | 98.5         | 0.055               | 208        | 1.66                    | 89   | 0.37                           |                 |
| 實施例 29 | 3                    | 1,000 | 98           | 0.035               | 216        | 1.71                    | 92   | 0.35                           |                 |

1) 以 100 重量份之 PVA 為基準。

2) EVE: 乙基乙烯基醚、VMS: 乙烯基三甲基氧基矽烷、AMPS-Na: 2-(N-丙稀鹽胺)-2-甲基丙稀磺酸鈉、MAPTAC: 氯化 3-(N-甲基丙稀鹽胺) 丙基三甲基銻。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

線 訂

## 五、發明說明(44)

表7

| 比較例    | 聚合溫度<br>(°C) | Vac<br>(kg) | MeOH<br>(kg) | 在聚合時<br>乙炔壓力<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) | Delay              |                  |                  | 起始劑              |                   | 聚合<br>時間<br>(hr) | 轉化率<br>(%) |
|--------|--------------|-------------|--------------|---------------------------------------|--------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|------------------|------------|
|        |              |             |              |                                       | 類型 <sup>1)</sup>   | 初期<br>喂入量<br>(g) | 總<br>喂入量<br>(ml) | 類型 <sup>2)</sup> | 初期<br>喂入量<br>(ml) |                  |            |
| 比較例 1  | 60           | 81.9        | 68.0         | -                                     | MAN                | 12.3             | 1,375            | AMV              | 224               | 705              | 40         |
| 比較例 2  | 60           | 57.5        | 92.5         | -                                     | -                  | -                | -                | AMV              | 471               | 1,484            | 60         |
| 比較例 3  | 60           | 101.7       | 48.3         | -                                     | -                  | -                | -                | AMV              | 139               | 438              | 40         |
| 比較例 4  | 60           | 45.4        | 104.6        | -                                     | MAN                | 8.1              | 1,353            | AMV              | 321               | 1,009            | 65         |
| 比較例 5  | 80           | 37.2        | 112.8        | -                                     | -                  | -                | -                | AIBN             | 282               | 139              | 30         |
| 比較例 6  | 40           | 35.6        | 113.5        | -                                     | -                  | -                | -                | AMV              | 4,954             | 1,109            | 40         |
| 比較例 7  | 60           | 76.5        | 73.4         | -                                     | 3MPA               | 4.5              | 1,677            | AMV              | 459               | 1,445            | 60         |
| 比較例 8  | 60           | 57.5        | 92.5         | -                                     | AGE                | 168              | -                | AMV              | 471               | 1,484            | 60         |
| 比較例 9  | 60           | 57.5        | 92.5         | -                                     | -                  | -                | -                | AMV              | 471               | 1,484            | 60         |
| 比較例 10 | 60           | 135.0       | 14.9         | 2.84                                  | iBu <sup>3)</sup>  | 11.1             | -                | AMV              | 220               | 694              | 20         |
| 比較例 11 | 60           | 135.0       | 14.9         | -                                     | nOct <sup>3)</sup> | 7.0              | -                | AMV              | 612               | 1,929            | 40         |
| 比較例 12 | 60           | 64.4        | 85.5         | 11.0                                  | MAN                | 10.5             | 1,889            | AMV              | 329               | 1,035            | 70         |
| 比較例 13 | 60           | 142.2       | 7.7          | 5.4                                   | -                  | -                | -                | AMV              | 197               | 621              | 25         |
| 比較例 14 | 60           | 31.6        | 118.3        | 2.9                                   | -                  | -                | -                | AMV              | 302               | 949              | 25         |
| 比較例 15 | 60           | 78.0        | 72.0         | 6.5                                   | -                  | -                | -                | AMV              | 163               | 513              | 25         |

1) MAN: 順丁烯二酸酐、3MPA: 氫硫酸基丙酸、AGE: 烯丙基縮水甘油基醚、iBu: 異丁烯、nOct: 1-辛烯。

2) AMV: 2,2-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、AIBN: 2,2'-偶氮雙(異丁腈)。

3) 初期喂入量(公斤)。

4) 聚合容器受 iBu 影響之內部壓力。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

線 訂

## 五、發明說明(45)

表 8

| 比較例    | 聚合溫度 (°C) | VAC (kg) | MeOH (kg) | 在聚合時<br>乙稀壓力<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) | Delay            |                  |                   | 起始劑              |                   |                       | 聚合時間 (hr) | 轉化率 (%) |
|--------|-----------|----------|-----------|---------------------------------------|------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|-----------------------|-----------|---------|
|        |           |          |           |                                       | 類型 <sup>1)</sup> | 初期<br>喂入量<br>(g) | 總<br>喂入量<br>(ml)  | 類型 <sup>2)</sup> | 初期<br>喂入量<br>(ml) | 連續添加<br>速率<br>(ml/hr) |           |         |
|        |           |          |           |                                       |                  |                  |                   |                  |                   |                       |           |         |
| 比較例 16 | 60        | 76.6     | 73.3      | 6.5                                   | 8.5              | 1,440            | AMV               | 175              | 552               | 3                     | 20        |         |
| 比較例 17 | 0         | 22.5     | 127.2     | 0.1                                   | -                | -                | NPP <sup>3)</sup> | 402              | 1,446             | 10                    | 75        |         |
| 比較例 18 | 60        | 75.9     | 74.0      | 5.1                                   | 7.95             | -                | AMV               | 438              | 1,378             | 10                    | 70        |         |
| 比較例 19 | 60        | 57.4     | 92.6      | -                                     | -                | -                | AMV               | 327              | 1,030             | 6                     | 60        |         |
| 比較例 20 | 20        | 55.9     | 93.6      | 5.8                                   | -                | -                | NPP <sup>3)</sup> | 710              | 2,559             | 5                     | 60        |         |
| 比較例 21 | 100       | 91.9     | 58.1      | 3.2                                   | -                | -                | V-40              | 65               | 234               | 5                     | 40        |         |
| 比較例 22 | 60        | 76.6     | 73.3      | 6.5                                   | -                | -                | AMV               | 175              | 552               | 3                     | 20        |         |
| 比較例 23 | 60        | 76.6     | 73.3      | 6.5                                   | -                | -                | AMV               | 175              | 552               | 3                     | 20        |         |
| 比較例 24 | 60        | 81.8     | 68.1      | -                                     | 5.1              | 1,608            | AMV               | 125              | 451               | 5                     | 40        |         |
| 比較例 25 | 60        | 32.2     | 117.7     | -                                     | -                | -                | AMV               | 243              | 875               | 10                    | 75        |         |

1) IA: 分解烏頭酸、EVE: 乙基乙稀基醚、AGE: 烯丙基縮水甘油基醚。

2) AMV: 2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、V-40: 1,1'-偶氮雙(環己烷-1-碳腈)。

3) NPP: (二碳酸正-丙基過氧基酯)/N,N'-二甲基苯胺 = 1/1。

4) 初期喂入量(公斤)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明(46)

表9

|        | 皂           |          |         |         | 化                 |                  |        | 條件 |  | PVA |
|--------|-------------|----------|---------|---------|-------------------|------------------|--------|----|--|-----|
|        | PVAc 濃度 (%) | 鹼比率 (MR) | 溫度 (°C) | 時間 (hr) | 中和化 <sup>1)</sup> | 沖洗 <sup>2)</sup> |        |    |  |     |
| 比較例 1  | 30          | 0.025    | 40      | 1       | (1)               | (1)              | PVA-30 |    |  |     |
| 比較例 2  | 35          | 0.05     | 40      | 1       | (1)               | (2)              | PVA-31 |    |  |     |
| 比較例 3  | 25          | 0.06     | 60      | 1       | (3)               | (2)              | PVA-32 |    |  |     |
| 比較例 4  | 40          | 0.01     | 40      | 1       | (2)               | (1)              | PVA-33 |    |  |     |
| 比較例 5  | 50          | 0.008    | 40      | 1       | (2)               | (1)              | PVA-34 |    |  |     |
| 比較例 6  | 40          | 0.004    | 40      | 1       | (2)               | (1)              | PVA-35 |    |  |     |
| 比較例 7  | 40          | 0.02     | 40      | 1       | (1)               | (1)              | PVA-36 |    |  |     |
| 比較例 8  | 35          | 0.04     | 40      | 1       | (1)               | (1)              | PVA-37 |    |  |     |
| 比較例 9  | 35          | 0.04     | 40      | 1       | (1)               | (2)              | PVA-38 |    |  |     |
| 比較例 10 | 40          | 0.10     | 40      | 1       | (1)               | (2)              | PVA-39 |    |  |     |
| 比較例 11 | 25          | 0.05     | 40      | 1       | (1)               | (1)              | PVA-40 |    |  |     |
| 比較例 12 | 50          | 0.15     | 60      | 5       | (1)               | (2)              | PVA-41 |    |  |     |
| 比較例 13 | 20          | 0.10     | 60      | 4       | (3)               | (2)              | PVA-42 |    |  |     |
| 比較例 14 | 60          | 0.10     | 60      | 3       | (1)               | (2)              | PVA-43 |    |  |     |
| 比較例 15 | 40          | 0.002    | 40      | 1       | (2)               | (1)              | PVA-44 |    |  |     |

1) (1):以醋酸甲酯中和、(2):以在甲醇之醋酸溶液中、(3):並未加以中和。

2) (1):單獨使用甲醇加以沖洗3次、(2):使用水/甲醇 = 1/9 混合溶液加以沖洗兩次，然後單獨使用甲醇加以沖洗兩次。(3):使用在甲醇之醋酸溶液沖洗兩次，然後單獨使用甲醇加以沖洗3次。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

線 訂



五、發明說明(47)

表 10

|        | 皂 化 條 件     |          |         |         |                   |                  | PVA    |
|--------|-------------|----------|---------|---------|-------------------|------------------|--------|
|        | 皂           |          | 化       |         | 件                 |                  |        |
|        | PVAc 濃度 (%) | 鹼比率 (MR) | 溫度 (°C) | 時間 (hr) | 中和化 <sup>1)</sup> | 沖洗 <sup>2)</sup> |        |
| 比較例 16 | 35          | 0.10     | 60      | 2       | (1)               | (2)              | PVA-45 |
| 比較例 17 | 35          | 0.015    | 40      | 1       | (1)               | (1)              | PVA-46 |
| 比較例 18 | 40          | 0.02     | 40      | 1       | (2)               | (1)              | PVA-47 |
| 比較例 19 | 35          | 0.10     | 60      | 4       | (3)               | (2)              | PVA-48 |
| 比較例 20 | 35          | 0.10     | 60      | 1       | (1)               | (2)              | PVA-49 |
| 比較例 21 | 35          | 0.015    | 40      | 1       | (1)               | (1)              | PVA-50 |
| 比較例 22 | 35          | 0.10     | 60      | 2       | (1)               | * (1)            | PVA-51 |
| 比較例 23 | 35          | 0.10     | 60      | 2       | (1)               | * (2)            | PVA-52 |
| 比較例 24 | 30          | 0.01     | 40      | 1       | (1)               | (1)              | PVA-53 |
| 比較例 25 | 50          | 0.10     | 60      | 2       | (3)               | (2)              | PVA-54 |

1) (1): 以醋酸甲酯中和、(2): 以在甲醇之醋酸溶液中、(3): 並未加以中和。

2) (1): 單獨使用甲醇加以沖洗 3 次、(2): 使用水/甲醇 = 1/9 混合溶液加以沖洗兩次，然後單獨使用甲醇加以沖洗兩次。

\*1: 使用水/甲醇 = 3/7 混合溶液加以沖洗 3 次，然後單獨使用甲醇加以沖洗兩次。

\*2: 單獨使用甲醇加以沖洗一次 (靜置時間: 1 小時)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

線 40 訂

## 五、發明說明(48)

表 11

|        | PVA    | 乙烯改質<br>之比率<br>(莫耳%) | 聚合度   | 皂化度<br>(莫耳%) | 羧基+<br>內酯環<br>(莫耳%) | 熔點<br>(°C) | 1,2-乙二醇<br>之數量<br>(莫耳%) | 在3個相繼的乙烯<br>醇單元鏈段中央之<br>乙烯醇單元之羥基<br>的莫耳比率<br>(莫耳%) | 金屬<br>含量 <sup>1)</sup><br>(份) | 其他         |
|--------|--------|----------------------|-------|--------------|---------------------|------------|-------------------------|--|-------------------------------|------------|
| 比較例 1  | PVA-30 | 0                    | 1,000 | 98.5         | 0.247               | 224        | 1.78                    | 98   | 0.30                          |            |
| 比較例 2  | PVA-31 | 0                    | 500   | 99           | 0.048               | 228        | 1.78                    | 99   | 0.09                          |            |
| 比較例 3  | PVA-32 | 1                    | 1,500 | 99.5         | 0.040               | 230        | 1.75                    | 94   | 0.12                          |            |
| 比較例 4  | PVA-33 | 0                    | 350   | 93           | 0.294               | 193        | 1.76                    | 92   | 0.17                          |            |
| 比較例 5  | PVA-34 | 0                    | 250   | 88           | 0.035               | 182        | 1.74                    | 88   | 0.25                          |            |
| 比較例 6  | PVA-35 | 0                    | 450   | 83           | 0.020               | 183        | 1.72                    | 88   | 0.18                          |            |
| 比較例 7  | PVA-36 | 0                    | 300   | 98           | 0.353               | 220        | 1.77                    | 98   | 0.30                          |            |
| 比較例 8  | PVA-37 | 0                    | 500   | 99           | 0.048               | 228        | 1.78                    | 99   | 0.27                          |            |
| 比較例 9  | PVA-38 | 0                    | 500   | 99           | 0.048               | 227        | 1.78                    | 99   | 0.02                          |            |
| 比較例 10 | PVA-39 | 0                    | 400   | 98.5         | 0.062               | 165        | 1.57                    | 83   | 0.17                          | iBu 8 莫耳%  |
| 比較例 11 | PVA-40 | 0                    | 1,000 | 98.5         | 0.037               | 211        | 1.72                    | 92   | 0.30                          | nOct 2 莫耳% |
| 比較例 12 | PVA-41 | 22                   | 210   | 99           | 0.107               | 190        | 1.33                    | 67   | 0.13                          |            |
| 比較例 13 | PVA-42 | 5                    | 2,400 | 99.5         | 0.041               | 223        | 1.65                    | 88   | 0.14                          |            |
| 比較例 14 | PVA-43 | 10                   | 160   | 99           | 0.055               | 211        | 1.53                    | 83   | 0.07                          |            |
| 比較例 15 | PVA-44 | 10                   | 500   | 75           | 0.055               | 141        | 1.45                    | 62   | 0.06                          |            |

1) 以 100 重量份之 PVA 為基準。

2) iBu: 異丁烯、nOct: 1-辛烯。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

## 五、發明說明(49)

表 12

| 比較例    | PVA    | 乙烯改質<br>之比率<br>(莫耳%) | 聚合度   | 皂化度<br>(莫耳%) | 羧基+<br>內酯環<br>(莫耳%) | 熔點<br>(°C) | 1,2-乙二醇<br>之數量<br>(莫耳%) | 在3個相繼的乙烯<br>醇單元鏈段中央之<br>乙烯醇單元之羥基<br>的莫耳比率<br>(莫耳%) | 鐵金屬<br>含量 <sup>1)</sup><br>(份) | 其他        |
|--------|--------|----------------------|-------|--------------|---------------------|------------|-------------------------|--|--------------------------------|-----------|
| 比較例 16 | PVA-45 | 10                   | 500   | 99           | 0.554               | 209        | 1.64                    | 82   | 0.09                           |           |
| 比較例 17 | PVA-46 | 3                    | 500   | 97           | 0.016               | 205        | 1.69                    | 89   | 0.24                           |           |
| 比較例 18 | PVA-47 | 10                   | 350   | 93           | 0.071               | 141        | 1.51                    | 76   | 0.21                           |           |
| 比較例 19 | PVA-48 | 0                    | 500   | 99.95        | 0.033               | 235        | 1.78                    | 99   | 0.28                           |           |
| 比較例 20 | PVA-49 | 10                   | 500   | 98.5         | 0.043               | 207        | 1.02                    | 85   | 0.71                           |           |
| 比較例 21 | PVA-50 | 3                    | 500   | 97           | 0.071               | 205        | 2.10                    | 89   | 0.45                           |           |
| 比較例 22 | PVA-51 | 10                   | 500   | 99           | 0.054               | 211        | 1.78                    | 84   | 0.0001                         |           |
| 比較例 23 | PVA-52 | 10                   | 500   | 99           | 0.054               | 211        | 1.78                    | 84   | 1.2                            |           |
| 比較例 24 | PVA-53 | 0                    | 1,000 | 95.5         | 0.307               | 210        | 1.76                    | 94   | 0.25                           |           |
| 比較例 25 | PVA-54 | 0                    | 210   | 99.5         | 0.039               | 232        | 1.77                    | 99   | 0.12                           | EVE 5 莫耳% |

1) 以 100 重量份之 PVA 為基準。

2) EVE: 乙基乙烯基醚。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明(50)

表 13

|        | PVA    | 水可溶性 | 耐水性 <sup>1)</sup> |        | 黏度安定性<br>$\eta - 1$ 天/ $\eta$ -初期 |
|--------|--------|------|-------------------|--------|-----------------------------------|
|        |        |      | 50 °C             | 120 °C |                                   |
| 實施例 30 | PVA-1  | 5    | 5                 | 5      | 1.1                               |
| 實施例 31 | PVA-2  | 5    | 5                 | 5      | 1.3                               |
| 實施例 32 | PVA-3  | 5    | 5                 | 5      | 5.9                               |
| 實施例 33 | PVA-4  | 4    | 4                 | 5      | 1.1                               |
| 實施例 34 | PVA-5  | 4    | 4                 | 4      | 1.1                               |
| 實施例 35 | PVA-6  | 5    | 4                 | 5      | 2.6                               |
| 實施例 36 | PVA-7  | 4    | 5                 | 5      | 1.0                               |
| 實施例 37 | PVA-8  | 5    | 5                 | 5      | 1.1                               |
| 實施例 38 | PVA-9  | 5    | 5                 | 5      | 1.4                               |
| 實施例 39 | PVA-10 | 5    | 5                 | 5      | 1.3                               |
| 實施例 40 | PVA-11 | 5    | 5                 | 5      | 24.5                              |
| 實施例 41 | PVA-12 | 5    | 5                 | 5      | 9.5                               |
| 實施例 42 | PVA-13 | 4    | 5                 | 5      | 1.1                               |
| 實施例 43 | PVA-14 | 5    | 5                 | 5      | 4.5                               |
| 實施例 44 | PVA-15 | 5    | 5                 | 5      | 4.3                               |

1) "50 °C": 薄膜並未經熱處理。

"120 °C": 薄膜在 120 °C 熱處理為期 10 分鐘。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明(51)

表 14

|        | PVA    | 水溶性   |        | 耐水性 <sup>1)</sup> |        | 黏度安定性<br>$\eta - l \text{天} / \eta - \text{初期}$ |
|--------|--------|-------|--------|-------------------|--------|---|
|        |        | 50 °C | 120 °C | 50 °C             | 120 °C |   |
| 實施例 45 | PVA-16 | 5     | 5      | 5                 | 5      | 2.2   |
| 實施例 46 | PVA-17 | 4     | 4      | 3                 | 4      | 1.0   |
| 實施例 47 | PVA-18 | 4     | 4      | 3                 | 4      | 1.0   |
| 實施例 48 | PVA-19 | 5     | 5      | 5                 | 5      | 1.0   |
| 實施例 49 | PVA-20 | 5     | 5      | 5                 | 5      | 1.1   |
| 實施例 50 | PVA-21 | 5     | 5      | 4                 | 5      | 1.0   |
| 實施例 51 | PVA-22 | 5     | 5      | 5                 | 5      | 2.1   |
| 實施例 52 | PVA-23 | 5     | 5      | 5                 | 5      | 1.4   |
| 實施例 53 | PVA-24 | 5     | 5      | 5                 | 5      | 1.5   |
| 實施例 54 | PVA-25 | 5     | 5      | 3                 | 4      | 1.0   |
| 實施例 55 | PVA-26 | 5     | 5      | 5                 | 5      | 1.5   |
| 實施例 56 | PVA-27 | 5     | 5      | 5                 | 5      | 1.1   |
| 實施例 57 | PVA-28 | 5     | 5      | 3                 | 4      | 1.0   |
| 實施例 58 | PVA-29 | 5     | 5      | 5                 | 5      | 2.4   |

1) “50 °C”: 薄膜並未經熱處理。

“120 °C”: 薄膜在 120 °C 熱處理為期 10 分鐘。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明 (52)

表 15

|        | PVA    | 水可溶性  |        | 耐水性 <sup>1)</sup> |        | 黏度安定性<br>$\eta - l$ 天/ $\eta$ - 初期 |
|--------|--------|-------|--------|-------------------|--------|------------------------------------|
|        |        | 50 °C | 120 °C | 50 °C             | 120 °C |                                    |
| 比較例 26 | PVA-30 | 5     |        | 3                 | 4      | 凝膠化                                |
| 比較例 27 | PVA-31 | 5     |        | 3                 | 4      | 凝膠化                                |
| 比較例 28 | PVA-32 | 5     |        | 3                 | 4      | 凝膠化                                |
| 比較例 29 | PVA-33 | 5     |        | 1                 | 2      | 1.11                               |
| 比較例 30 | PVA-34 | 5     |        | 1                 | 1      | 1.00                               |
| 比較例 31 | PVA-35 | 5     |        | 1                 | 1      | 1.05                               |
| 比較例 32 | PVA-36 | 5     |        | 3                 | 4      | 23.89                              |
| 比較例 33 | PVA-37 | 5     |        | 3                 | 4      | 凝膠化                                |
| 比較例 34 | PVA-38 | 5     |        | 3                 | 4      | 凝膠化                                |
| 比較例 35 | PVA-39 | 1     |        | 2                 | 2      | -                                  |
| 比較例 36 | PVA-40 | 1     |        | 2                 | 2      | -                                  |
| 比較例 37 | PVA-41 | 1     |        | 5                 | 5      | 1.13                               |
| 比較例 38 | PVA-42 | 5     |        | 5                 | 5      | 凝膠化                                |
| 比較例 39 | PVA-43 | 5     |        | 3                 | 4      | 部分凝膠化                              |
| 比較例 40 | PVA-44 | 2     |        | 1                 | 1      | -                                  |

1) “50 °C”: 薄膜並未經熱處理。

“120 °C”: 薄膜在 120 °C 熱處理為期 10 分鐘。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明(5)

表 16

|        | PVA    | 水可溶性 | 耐水性 <sup>1)</sup> |       | 粘度安定性<br>$\eta - 1$ 天/ $\eta$ -初期 |
|--------|--------|------|-------------------|-------|-----------------------------------|
|        |        |      | 50°C              | 120°C |                                   |
| 比較例 41 | PVA-45 | 5    | 3                 | 4     | 1.3                               |
| 比較例 42 | PVA-46 | 5    | 2                 | 4     | 2.5                               |
| 比較例 43 | PVA-47 | 5    | 2                 | 3     | 1.2                               |
| 比較例 44 | PVA-48 | 5    | 4                 | 5     | 凝膠化                               |
| 比較例 45 | PVA-49 | 5    | 3                 | 4     | 1.7                               |
| 比較例 46 | PVA-50 | 5    | 2                 | 4     | 2.2                               |
| 比較例 47 | PVA-51 | 5    | 3                 | 4     | 2.1                               |
| 比較例 48 | PVA-52 | 5    | 3                 | 4     | 1.4                               |
| 比較例 49 | PVA-53 | 5    | 3                 | 4     | 1.9                               |
| 比較例 50 | PVA-54 | 5    | 3                 | 4     | 部分凝膠化                             |

1) "50°C": 薄膜並未經熱處理。

"120°C": 薄膜在 120°C 熱處理為期 10 分鐘。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

## 五、發明說明 (54.)

乙烯-改質聚乙烯醇之熔融模製性實施例 59 至 78、及比較例 51 至 67

聚乙烯醇酯粒是在下列模製溫度條件下所製得，且評估彼等在模製時之熔融模製性。評估之結果是以下列 5-段等級表示，且展示於表 17 至表 19。

## - 製粒 (Pelletization) 條件

擠製機： Laboplastmil 製自 Toyo Seikan Co., Ltd.

螺桿： 同向雙螺桿； 25mm $\phi$ ， L/D=26

通過料量： 3.0kg/hr

## (製粒溫度條件 A)

缸筒溫度設定： 230°C

模頭溫度設定： 130°C

## (製粒溫度條件 B)

缸筒溫度設定： 210°C

模頭溫度設定： 120°C

## (製粒溫度條件 C)

缸筒溫度設定： 200°C

模頭溫度設定： 110°C

## - 評估熔融模製性結果之等級

5: 在所有的模製時並無發煙，且並無由於樹脂分解之氣味。

4: 在所有的模製時並無嚴重的發煙，且並無由於樹脂分解之氣味。



## 五、發明說明 ( <sup>55</sup> )

3: 在模製時有一些發煙，且由於樹脂分解而有一些氣味。

2: 在模製時有相當多發煙，且由於樹脂分解而有一些氣味。

1: 在模製時有嚴重的發煙，且由於分解而有嚴重的氣味；不可能模製。

或具有太高熔點之樹脂含有大量未溶解物質，且因此無法用於模製。

### 乙烯-改質聚乙炔醇之熱安定性

#### 實施例 5.9 至 7.8、及比較例 5.1 至 6.7

熔融擠製模製是藉由使用如上所獲得酯粒作為原料，且在下列任何一極模製溫度條件下進行以製得薄膜。所獲得薄膜是用於評估所使用聚合物之熱安定性。評估之結果是以下列 5-段等級表示，且展示於表 17 至表 19。

#### - 熔融擠製模製 (Melt extrusion molding) 條件

擠製機： Laboplastmil 製自 Toyo Seikan Co., Ltd.

螺桿： 全螺紋型 (Full-flight type)

螺桿轉速： 200 rpm

馬達負載電流： 3.3 A

通過料量： 22 kg/hr

薄膜厚度： 40 微米

五、發明說明( <sup>56</sup> )

## (擠製模製溫度條件 A)

|       |       |
|-------|-------|
| 缸筒 1: | 180°C |
| 缸筒 2: | 210°C |
| 缸筒 3: | 230°C |
| 缸筒 4: | 230°C |
| 缸筒 5: | 230°C |
| 模頭:   | 225°C |

## (擠製模製溫度條件 B)

|       |       |
|-------|-------|
| 缸筒 1: | 160°C |
| 缸筒 2: | 190°C |
| 缸筒 3: | 210°C |
| 缸筒 4: | 210°C |
| 缸筒 5: | 210°C |
| 模頭:   | 205°C |

## (擠製模製溫度條件 C)

|       |       |
|-------|-------|
| 缸筒 1: | 150°C |
| 缸筒 2: | 180°C |
| 缸筒 3: | 200°C |
| 缸筒 4: | 200°C |
| 缸筒 5: | 200°C |
| 模頭:   | 195°C |

- 用於聚合物熱安性之評估

從上述所獲得之各薄膜無規切割出 20 片具有寬度和長度兩者皆為 200 毫米之測試片。計算每一薄膜之源自凝

## 五、發明說明 ( <sup>57</sup> )

膠之未熔化塊之數量，且取20個薄膜之平均值。評估熱安定性以下列等級來表示：

- 5: 未熔化塊之數量為少於0.2
- 4: 未熔化塊之數量為0.2或更多且少於0.6
- 3: 未熔化塊之數量為0.6或更多且少於1.5
- 2: 未熔化塊之數量為1.5或更多且少於4.0
- 1: 未熔化塊之數量為4.0或更多

### 實施例 59 至 78、及比較例 51 至 67

射出成形模製是藉由使用如上所獲得酯粒作為原料，且在下列任何一種模製溫度條件下進行以獲得具有寬度、長度和厚度分別為50毫米、100毫米和3毫米之測試片。將測試片量測其撓曲彈性之模數。結果展示於表17至表19。

#### 射出成形模製 (Injection molding) 條件

|       |   |
|-------|---|
| 模製機：  | FS80S12ASEE製自 Nissci<br>Jushi Kogyo Co., Ltd.   |
| 射出能力： | 127 cm <sup>3</sup> / 射出  |
| 夾緊力量： | 80噸   |
| 模頭溫度： | 60°C  |
| 射出壓力： | (第一級) 950 kgf/cm <sup>2</sup><br>(第二級) 560 kgf/cm <sup>2</sup><br>(第三級) 400 kgf/cm <sup>2</sup> |
| 螺桿背壓： | 10 kgf/cm <sup>2</sup>  |
| 射出時間： | 10秒   |

## 五、發明說明 ( 58 )

冷卻時間： 40秒

( 射出成形模製溫度條件 A )

缸筒 ( 後部 ) 220°C

缸筒 ( 中間 ) 235°C

缸筒 ( 前部 ) 235°C

噴嘴： 230°C

( 射出成形模製溫度條件 B )

缸筒 ( 後部 ) 220°C

缸筒 ( 中間 ) 215°C

缸筒 ( 前部 ) 215°C

噴嘴： 210°C

( 射出成形模製溫度條件 C )

缸筒 ( 後部 ) 190°C

缸筒 ( 中間 ) 205°C

缸筒 ( 前部 ) 205°C

噴嘴： 200°C

- 撓曲彈性之模數之測定 ( 根據 JIS-K7203 所測得 )

乙烯-改質聚乙炔醇之吹氣模製品之性質

實施例 59 至 78、及比較例 51 至 67

吹氣模製是藉由使用如上所獲得酯粒作為原料，且在下列任何一種模製溫度條件下進行以製得瓶子。所獲得瓶子是用於評估耐衝擊性，且結果是以下列 5-段等級表示。結果是展示於表 17 至表 19。

## 五、發明說明 ( 5b )

## - 吹氣模製 (Blow molding) 條件

模製機：吹氣模製機製自 Suzuki Iron Works

螺桿：40 $\phi$ ，L/D=19

螺桿轉速：500rpm

模頭/噴嘴：13 $\phi$  / 16 $\phi$

瓶容量：50毫升 (壁厚度：0.85毫米)

## (吹氣模製溫度條件 A)

缸筒 1：210 $^{\circ}$ C

缸筒 2：225 $^{\circ}$ C

缸筒 3：230 $^{\circ}$ C

缸筒 4：230 $^{\circ}$ C

缸筒 5：230 $^{\circ}$ C

模頭：225 $^{\circ}$ C

## (吹氣模製溫度條件 B)

缸筒 1：190 $^{\circ}$ C

缸筒 2：205 $^{\circ}$ C

缸筒 3：210 $^{\circ}$ C

缸筒 4：210 $^{\circ}$ C

缸筒 5：210 $^{\circ}$ C

模頭：205 $^{\circ}$ C

## (吹氣模製溫度條件 C)

缸筒 1：180 $^{\circ}$ C

缸筒 2：195 $^{\circ}$ C

缸筒 3：200 $^{\circ}$ C

## 五、發明說明 ( 60 )

缸筒 4: 200°C

缸筒 5: 200°C

模頭: 195°C

## - 耐衝擊性之評估

將瓶以防凍潤滑油（凝固點：-20°C）完全裝滿且加以密封。讓瓶維持靜置為期 1 週（在 20°C、65%RH；或在 -5°C）、或為期 1 個月（在 -5°C）。然後讓裝滿油之瓶（對各試樣 20 個瓶子）從高度 2.5 公尺落在木質地板上。計算在瓶上所產生龜裂的數量且取其平均，而耐衝擊性是以下列等級加以評估：

5: 龜裂之數量為 1 或更少。

4: 龜裂之數量為 2 至 4。

3: 龜裂之數量為 5 至 7。

2: 龜裂之數量為 8 至 10。

1: 龜裂之數量為 11 或更多。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (b1)

表 17

| PVA    | 熔融 模製    |    | 熱安 定性    |    | 測試片 性質   |                              | 瓶之 耐衝    |                  |           | 擊性 |
|--------|----------|----|----------|----|----------|------------------------------|----------|------------------|-----------|----|
|        | 模製 溫度 條件 | 評估 | 模製 溫度 條件 | 評估 | 模製 溫度 條件 | 彈性 模數 (kgf/mm <sup>2</sup> ) | 模製 溫度 條件 | 1週 在 20°C、65% RH | 1週 在 -5°C |    |
| 實施例 59 | A        | 4  | A        | 5  | A        | 373                          | A        | 5                | 5         | 5  |
| 實施例 60 | A        | 5  | A        | 5  | A        | 529                          | A        | 5                | 5         | 5  |
| 實施例 61 | A        | 4  | A        | 4  | A        | 356                          | A        | 5                | 5         | 5  |
| 實施例 62 | C        | 5  | C        | 5  | C        | 471                          | C        | 5                | 5         | 4  |
| 實施例 63 | A        | 5  | A        | 5  | A        | 504                          | A        | 5                | 5         | 5  |
| 實施例 64 | C        | 5  | C        | 5  | C        | 517                          | C        | 5                | 5         | 4  |
| 實施例 65 | B        | 5  | B        | 4  | B        | 528                          | B        | 5                | 5         | 4  |
| 實施例 66 | A        | 5  | A        | 5  | A        | 521                          | A        | 5                | 5         | 5  |
| 實施例 67 | A        | 5  | A        | 5  | A        | 525                          | A        | 5                | 5         | 5  |
| 實施例 68 | A        | 5  | A        | 4  | A        | 532                          | A        | 5                | 5         | 4  |

\*: 將 15 份之甘醇添加到 100 份之 PVA 中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明 (b>)

表 18

| PVA    | 熔融             |    | 模製             |    | 熱安             |    | 定性             |    | 測試片            |    | 性質             |                                    | 瓶之             |                     |              |              | 耐衝           |              | 擊性           |              |
|--------|----------------|----|----------------|----|----------------|----|----------------|----|----------------|----|----------------|------------------------------------|----------------|---------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
|        | 模製<br>溫度<br>條件 | 評估 | 模製<br>溫度<br>條件 | 評估 | 模製<br>溫度<br>條件 | 評估 | 模製<br>溫度<br>條件 | 評估 | 模製<br>溫度<br>條件 | 評估 | 模製<br>溫度<br>條件 | 彈性<br>模數<br>(kgf/mm <sup>2</sup> ) | 模製<br>溫度<br>條件 | 1週<br>在 20°C、65% RH | 1週<br>在 -5°C | 1週<br>在 -5°C | 1週<br>在 -5°C | 1週<br>在 -5°C | 1週<br>在 -5°C | 1週<br>在 -5°C |
| 實施例 69 | A              | 5  | A              | 5  | A              | 5  | A              | 5  | A              | 5  | 491            | A                                  | 5              | 5                   | 4            | 4            | 4            | 4            | 4            | 4            |
| 實施例 70 | C              | 4  | C              | 4  | C              | 4  | C              | 4  | C              | 4  | 376            | C                                  | 5              | 5                   | 5            | 4            | 4            | 4            | 4            | 4            |
| 實施例 71 | C              | 5  | C              | 5  | C              | 5  | C              | 5  | C              | 5  | 382            | C                                  | 5              | 5                   | 5            | 5            | 5            | 5            | 5            | 5            |
| 實施例 72 | B              | 4  | B              | 4  | B              | 4  | B              | 4  | B              | 4  | 483            | B                                  | 5              | 5                   | 4            | 4            | 4            | 4            | 4            | 4            |
| 實施例 73 | B              | 4  | B              | 4  | B              | 4  | B              | 4  | B              | 4  | 455            | B                                  | 5              | 5                   | 5            | 4            | 4            | 4            | 4            | 4            |
| 實施例 74 | A              | 5  | A              | 5  | A              | 5  | A              | 5  | A              | 5  | 547            | A                                  | 5              | 5                   | 4            | 4            | 4            | 4            | 4            | 4            |
| 實施例 75 | A              | 4  | A              | 4  | A              | 4  | A              | 4  | A              | 4  | 524            | A                                  | 5              | 5                   | 4            | 4            | 4            | 4            | 4            | 4            |
| 實施例 76 | B              | 5  | B              | 5  | B              | 5  | B              | 5  | B              | 5  | 428            | B                                  | 5              | 5                   | 5            | 5            | 5            | 5            | 5            | 5            |
| 實施例 77 | A              | 5  | A              | 5  | A              | 5  | A              | 5  | A              | 5  | 559            | A                                  | 5              | 5                   | 5            | 5            | 5            | 5            | 5            | 5            |
| 實施例 78 | B              | 4  | B              | 4  | B              | 4  | B              | 4  | B              | 4  | 289            | B                                  | 5              | 5                   | 5            | 5            | 5            | 5            | 5            | 5            |

\*: 將 15 份之甘醇添加到 100 份之 PVA 中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線



五、發明說明 (b)

表 19

| PVA    | 熔融             |    | 模製             |    | 熱安             |    | 定性             |    | 測試片            |                                    | 性質             |                | 瓶之                    |                 |                 | 耐衝              |                 | 擊性 |  |
|--------|----------------|----|----------------|----|----------------|----|----------------|----|----------------|------------------------------------|----------------|----------------|-----------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----|--|
|        | 模製<br>溫度<br>條件 | 評估 | 模製<br>溫度<br>條件 | 評估 | 模製<br>溫度<br>條件 | 評估 | 模製<br>溫度<br>條件 | 評估 | 模製<br>溫度<br>條件 | 彈性<br>模數<br>(kgf/mm <sup>2</sup> ) | 模製<br>溫度<br>條件 | 模製<br>溫度<br>條件 | 1週<br>在<br>20°C、65%RH | 1週<br>在<br>-5°C | 1週<br>在<br>-5°C | 1週<br>在<br>-5°C | 1週<br>在<br>-5°C |    |  |
| 實施例 51 | A              | 2  | A              | 2  | A              | 2  | A              | 2  | A              | 273                                | A              | 4              | 2                     | 2               | 1               | -               | -               |    |  |
| 實施例 52 | A              | 1  | -              | -  | -              | -  | -              | -  | -              | -                                  | -              | -              | -                     | -               | -               | -               | -               |    |  |
| 實施例 53 | B              | 1  | B              | 1  | B              | 1  | B              | 1  | B              | 409                                | B              | 4              | 2                     | 2               | 1               | -               | -               |    |  |
| 實施例 54 | B              | 1  | B              | 1  | B              | 1  | B              | 1  | B              | 342                                | B              | 3              | 2                     | 2               | 1               | -               | -               |    |  |
| 實施例 55 | A              | 2  | A              | 2  | A              | 1  | A              | 1  | A              | 436                                | A              | 2              | 1                     | 1               | 1               | -               | -               |    |  |
| 實施例 56 | A              | 5  | A              | 5  | A              | 5  | A              | 5  | A              | 292                                | A              | 1              | 3                     | 3               | 3               | -               | -               |    |  |
| 實施例 57 | C              | 1  | C              | 1  | C              | 1  | C              | 1  | C              | 235                                | C              | 4              | 2                     | 2               | 2               | -               | -               |    |  |
| 實施例 58 | A              | 3  | A              | 3  | A              | 2  | A              | 2  | A              | 418                                | A              | 3              | 2                     | 2               | 2               | -               | -               |    |  |
| 實施例 59 | A              | 3  | A              | 3  | A              | 2  | A              | 2  | A              | 416                                | A              | 3              | 2                     | 2               | 2               | -               | -               |    |  |
| 實施例 60 | C              | 4  | C              | 4  | C              | 2  | C              | 2  | C              | 132                                | C              | 5              | 5                     | 5               | 5               | -               | -               |    |  |
| 實施例 61 | A              | 1  | -              | -  | -              | -  | -              | -  | -              | -                                  | -              | -              | -                     | -               | -               | -               | -               |    |  |
| 實施例 62 | A              | 4  | A              | 4  | A              | 2  | A              | 2  | A              | 474                                | A              | 3              | 2                     | 2               | 2               | -               | -               |    |  |
| 實施例 63 | A              | 3  | A              | 3  | A              | 2  | A              | 2  | A              | 415                                | A              | 3              | 2                     | 2               | 2               | -               | -               |    |  |
| 實施例 64 | A              | 4  | A              | 4  | A              | 2  | A              | 2  | A              | 432                                | A              | 3              | 2                     | 2               | 2               | -               | -               |    |  |
| 實施例 65 | A              | 1  | A              | 1  | A              | 2  | A              | 2  | A              | 381                                | A              | 3              | 2                     | 2               | 2               | -               | -               |    |  |
| 實施例 66 | A              | 1  | A              | 1  | A              | 1  | A              | 1  | A              | 268                                | A              | 3              | 2                     | 2               | 2               | -               | -               |    |  |
| 實施例 67 | A              | -  | -              | -  | -              | -  | -              | -  | -              | -                                  | -              | -              | -                     | -               | -               | -               | -               |    |  |

\*: 將 15 份之甘醇添加到 100 份之 PVA 中。

IGL 1/5/00

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 ( <sup>64</sup> )

比較例 52、61和 67

關於具有少於特定數量之乙烯改質之完全皂化聚乙烯醇的熔融模製性，因為當未添加入塑化劑之聚合物具有高熔點，在 230°C 大量未熔化之聚乙烯醇殘留於酯粒中，其無法適用於熔融模製。

比較例 53、54和 57

具有少於特定數量之乙烯之中等和部分皂化聚乙烯醇之熔融模製性和熱安定性皆不佳，因此造成嚴重色變之酯粒和熔融模製薄膜。所獲得薄膜含有非常大量未熔化塊且因此無法用於實務應用目的。

具有皂化度少於特定範圍之聚乙烯醇，雖然以特定數量之乙烯加以改質，其在熔融模製性和熱安定性也皆不佳，因此無法用於實務應用目的。

比較例 56

具有聚合度少於特定範圍之聚乙烯醇，即使其已經以特定數量之乙烯加以改質且加以皂化至特定程度，其模製品之耐衝擊性非常差，且因此無法令人滿意地用於實務應用目的。

比較例 58和 59

含有羧基和內酯環總量落在特定範圍外之聚乙烯醇的熔融模製性和熱安定性不佳，且造成熔融模製之薄膜具有非常大量的未熔化塊，因此無法用於實務應用目的。

比較例 60

具有熔點低於特定範圍之聚乙烯醇，雖然具有優良耐

## 五、發明說明( <sup>65</sup> )

衝擊性，但是在射出成形模製或其他類似模製時之脫模性不佳。從模製品之生產率觀點來看，此是非吾所欲的。此外，所獲得模製品之尺寸安定性不佳。結果導致例如在模製瓶實務應用有難題，且熔化之薄膜具有成塊的傾向，因此效用不佳。

### 比較例 62和 63

含有 1,2-乙二醇鍵數量為少於特定範圍之聚乙醇容易凝膠化，導致含有大量未熔化塊之熔融模製薄膜，且無法適用於實務應用目的。

### 比較例 64和 65

含有鹼金屬數量超過特定範圍之聚乙醇會由於分解而導致嚴重的氣味，因此明顯地證實熔融模製性和熱安定性不佳，其對實務應用而言是非吾所欲的。

總結而言，具有組成份含量偏離本發明特定範圍之聚乙醇之熔融模製性和熱安定性不佳，且導致模製品(例如瓶)具有不良耐衝擊性和不良顏色與透明性的傾向，因此此等聚乙醇並不適用於熔融模製用途。

### 乙烯-改質聚乙醇之隔氧性

#### 實施例 79至 95、及比較例 68至 73和 75至 85

將如表 20和表 21所示之各聚乙醇在攪拌下逐漸地添加到放置於可分離燒瓶之蒸餾水中，且均勻地分散於其中。將分散液在 95°C 加熱且加以攪拌至少 2 小時，以將聚乙醇完全溶解。讓溶液冷卻至約 50°C，且在過濾後進一步讓其冷卻至室溫，以提供具有如表 20和表 21所示

## 五、發明說明(66)

之聚乙烯醇水溶液。

將如表 20 和表 21 所示且具有厚度為 15 微米之基膜在 50°C 各以藉此所獲得聚乙烯醇溶液藉由使用施塗棒 (applying bar) 加以塗覆，在 120°C 乾燥後，在如表 20 和表 21 所示之溫度下在空氣中進行熱處理為期 120 秒。聚乙烯醇塗膜層之厚度為 40 微米。藉此所製得以聚乙烯醇-塗覆之薄膜 (基膜與聚乙烯醇層之層合物) 之氧透過率 (oxygen transmission rate) (OTR) (單位:  $\text{cc}/\text{m}^2\text{-day-atm}$ ) 是展示於表 20 和表 21。以聚乙烯醇-塗覆之薄膜 (基膜與聚乙烯醇層之層合物) 之氧透過率 (OTR) (單位:  $\text{cc}/\text{m}^2\text{-day-atm}$ ) 是層合物已在溫度為 20°C 且相對濕度為 80% 之條件下為期 5 天調理後加以測定。將如表中所示氧透過率加以轉化成以已轉化成 20 微米厚度之聚乙烯醇層為基準的數值。

### 實施例 96 至 100、及比較例 86 至 87

具有表 20 和表 21 所示濃度之聚乙烯醇水溶液是以與實施例 79 正好相同方法所製得。具有厚度為 15 微米之 OPET 基膜是各以藉此所製得 PVA 溶液在 50°C 藉由使用施塗棒 (applying bar) 加以塗覆，在 130°C 乾燥後，在如表 20 和表 21 所示之溫度下在空氣中進行熱處理為期 120 秒。聚乙烯醇塗層之厚度為 3 微米。所獲得層合物之氧透過率是展示於表 20 和表 21。

在比較例 68 至 73 所使用之聚乙烯醇含有羧基和內酯環，但是不含或僅含少量乙烯單元，所提供之層合物的隔

## 五、發明說明( <sup>67</sup> )

氧性不佳。在比較例 75 中使用具有高聚合度之乙烯-改質聚乙醇所獲得之層合物，及在比較例 76 中使用具有低聚合度之另一種乙烯-改質聚乙醇所獲得之層合物，兩者在聚乙醇塗膜層側具有稍微粗糙的表面。在比較例 77 中使用具有低莫耳比率(以乙醇單元為基準)之以三素組表示位於 3 個相繼的乙醇單元鏈段之中央之乙醇單元的羥基之乙烯-改質聚乙醇所獲得之層合物，在比較例 78 和 79 中使用含有羧基和內酯環總量偏離特定範圍之乙烯-改質聚乙醇之層合物，及在比較例 77 和 80 至 84 中使用具有 1,2-乙二醇鍵和鹼金屬之含量偏離特定範圍之乙烯-改質聚乙醇之層合物，所提供之全部層合物之隔氧性不佳。

### 比較例 74

重複實施例 79 之步驟，例外的是使用水/甲醇 = 7/3 混合溶劑以製備水溶液(因為所使用之聚乙醇(PVA-39)是不溶於水)以製得層合物。層合物之氧透過率是展示於表 21。結果顯示以 1-辛烯而非乙烯改質之聚乙醇的隔氧性不佳。

### 比較例 75

重複實施例 79 之步驟，例外的是一種藉由將聚乙醇水溶液塗製所獲得之聚乙醇薄膜(厚度為 15 微米)是使用異氰酸酯型黏著劑而以乾式層合在如表 21 所示之基膜上，以製得層合物。聚乙醇塗膜層之厚度為 2.0 微米。結果顯示若與藉由水溶液塗覆所獲得之該等相比較，藉由乾式層合所獲得之層合物的隔氧性不佳。

## 五、發明說明(68)

表 20

|         | PVA    | 用於塗覆之<br>聚乙稀醇水溶液<br>的濃度(%) | 基膜<br>名稱 <sup>1)</sup> | 層合物     |               |       |                                      |
|---------|--------|----------------------------|------------------------|---------|---------------|-------|--------------------------------------|
|         |        |                            |                        | 使用固定塗覆劑 | 熱處理溫度<br>(°C) | 層合方法  | 氧透過率<br>(cc/m <sup>2</sup> -day-atm) |
| 實施例 79  | PVA-1  | 10                         | OPP                    | 有       | 130           | 水溶液塗覆 | 8.2                                  |
| 實施例 80  | PVA-2  | 14                         | "                      | "       | 130           | "     | 3.9                                  |
| 實施例 81  | PVA-3  | 7                          | "                      | "       | 130           | "     | 5.1                                  |
| 實施例 82  | PVA-8  | 16                         | "                      | "       | 130           | "     | 9.5                                  |
| 實施例 83  | PVA-9  | 14                         | "                      | "       | 130           | "     | 4.1                                  |
| 實施例 84  | PVA-10 | 14                         | "                      | "       | 130           | "     | 3.4                                  |
| 實施例 85  | PVA-11 | 16                         | "                      | "       | 130           | "     | 7.5                                  |
| 實施例 86  | PVA-12 | 16                         | "                      | "       | 130           | "     | 7.4                                  |
| 實施例 87  | PVA-14 | 16                         | "                      | "       | 130           | "     | 5.9                                  |
| 實施例 88  | PVA-15 | 10                         | "                      | "       | 130           | "     | 9.2                                  |
| 實施例 89  | PVA-16 | 7                          | "                      | "       | 130           | "     | 5.4                                  |
| 實施例 90  | PVA-22 | 10                         | "                      | "       | 130           | "     | 8.9                                  |
| 實施例 91  | PVA-23 | 14                         | "                      | "       | 130           | "     | 2.8                                  |
| 實施例 92  | PVA-24 | 14                         | "                      | "       | 130           | "     | 7.4                                  |
| 實施例 93  | PVA-26 | 14                         | "                      | "       | 130           | "     | 2.3                                  |
| 實施例 94  | PVA-29 | 10                         | "                      | "       | 130           | "     | 7.9                                  |
| 實施例 95  | PVA-2  | 14                         | ON                     | 無       | 130           | "     | 2.5                                  |
| 實施例 96  | PVA-2  | 14                         | OPET                   | 有       | 130           | "     | 3.7                                  |
| 實施例 97  | PVA-1  | 10                         | "                      | "       | 150           | "     | 4.9                                  |
| 實施例 98  | PVA-4  | 10                         | "                      | "       | 170           | "     | 8.9                                  |
| 實施例 99  | PVA-10 | 14                         | "                      | "       | 170           | "     | 1.1                                  |
| 實施例 100 | PVA-26 | 14                         | "                      | "       | 170           | "     | 0.7                                  |

1) OPP: 雙軸向延伸之聚丙烯薄膜, ON: 雙軸向延伸之尼龍薄膜,

OPET: 雙軸向延伸之聚對苯二甲酸乙二酯薄膜。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

## 五、發明說明(69)

表 21

| 實施例    | PVA    | 用於塗覆之<br>聚乙烯醇水溶液<br>的濃度(%) | 基膜<br>名稱 <sup>1)</sup> | 層合物     |               |       |                                      |
|--------|--------|----------------------------|------------------------|---------|---------------|-------|--------------------------------------|
|        |        |                            |                        | 使用固定塗覆劑 | 熱處理溫度<br>(°C) | 層合方法  | 氧透過率<br>(cc/m <sup>2</sup> -day-atm) |
| 實施例 68 | PVA-30 | 10                         | OPP                    | 有       | 130           | 水溶液塗覆 | 56                                   |
| 實施例 69 | PVA-31 | 14                         | "                      | "       | 130           | "     | 41                                   |
| 實施例 70 | PVA-32 | 7                          | "                      | "       | 130           | "     | 32                                   |
| 實施例 71 | PVA-36 | 16                         | "                      | "       | 130           | "     | 61                                   |
| 實施例 72 | PVA-37 | 14                         | "                      | "       | 130           | "     | 45                                   |
| 實施例 73 | PVA-38 | 14                         | "                      | "       | 130           | "     | 36                                   |
| 實施例 74 | PVA-40 | 10                         | "                      | "       | 130           | "     | >1,000                               |
| 實施例 75 | PVA-42 | 7                          | "                      | "       | 130           | "     | 25                                   |
| 實施例 76 | PVA-43 | 16                         | "                      | "       | 130           | "     | 18                                   |
| 實施例 77 | PVA-44 | 14                         | "                      | "       | 130           | "     | >1,000                               |
| 實施例 78 | PVA-45 | 14                         | "                      | "       | 130           | "     | 21                                   |
| 實施例 79 | PVA-46 | 14                         | "                      | "       | 130           | "     | 49                                   |
| 實施例 80 | PVA-48 | 14                         | "                      | "       | 130           | "     | 31                                   |
| 實施例 81 | PVA-49 | 14                         | "                      | "       | 130           | "     | 18                                   |
| 實施例 82 | PVA-50 | 14                         | "                      | "       | 130           | "     | 85                                   |
| 實施例 83 | PVA-51 | 14                         | "                      | "       | 130           | "     | 15                                   |
| 實施例 84 | PVA-52 | 14                         | "                      | "       | 130           | "     | 24                                   |
| 實施例 85 | PVA-30 | 10                         | ON                     | 無       | 150           | "     | 29                                   |
| 實施例 86 | PVA-53 | 10                         | OPET                   | 有       | 170           | "     | 67                                   |
| 實施例 87 | PVA-30 | 10                         | "                      | "       | 170           | "     | 18                                   |
| 實施例 88 | PVA-1  | 10                         | OPP                    | "       | 130           | 乾式層合  | 41                                   |

\* 係使用水/甲醇 = 7/3 混合溶劑。

1) OPP: 雙軸向延伸之聚丙烯薄膜, ON: 雙軸向延伸之尼龍薄膜,

OPET: 雙軸向延伸之聚對苯二甲酸乙二酯薄膜。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

## 五、發明說明 (70)

### 乙烯-改質聚乙烯醇之生物分解性

#### 實施例 101

一種連續式廢水處理測試裝置係包含使用一 5 公升曝氣槽和一 2 公升沈降槽，且一種含有羧基和內酯環之乙烯-改質聚乙烯醇是用於評估生物分解性。在如表 5 所示 PVA-1 已經溶於水後，PVA-1、葡萄糖、L-穀氨酸 (L-glutamic acid)、氯化銻、氯化鉀、二氫磷酸鉀、氫磷酸二鉀、氯化鈣、硫酸鐵和硫酸鎂溶解於水之濃度分別為 700、360、180、120、8.4、300、300、6.7、1.5 和 0.7 毫克/公升。在溶液之 pH 已經使用氫氧化鈉調整為 7 後，將溶液滅菌 (sterilized) 且用作為培養介質 (culture medium)。使用污水處理廠之污泥且將初期污泥濃度調整為 4,400 ppm。將介質以 5 公升/天之速率喂入曝氣槽，使用曝氣率為 2 公升/天，且從曝氣槽溢流之液體是轉移至沈降槽，在此沉澱物分離，如同返回污泥喂入曝氣槽。在此處理試驗已經持續地在 30°C 進行 3 天，懸浮污泥是從曝氣槽之中央部分以 pipet 取樣。然後將試樣進行離心分離。上清液 (supernatant) 之聚乙烯醇濃度是藉由碘方法加以測試且顯示為 4.1 ppm。此結果意謂 99.4% 之聚乙烯醇已被 3 天活性污泥處理加以生物分解。

#### 實施例 102 至 109、及比較例 89 至 94

重複實施例 101 之步驟，例外的是使用如表 22 所示之聚乙烯醇，而非使用於實施例 101 之聚乙烯醇，以評估



## 五、發明說明( <sup>71</sup> )

含有羧基和內酯環之聚乙烯醇之生物分解性。在3天處理後，在污泥液體中聚乙烯醇之濃度和生物分解性是展示於表22。如同表22所示，根據本發明含有羧基和內酯環之乙烯-改質聚乙烯醇顯示在僅3天之短期間後，其生物分解性至少為97%。在另一方面，偏離本發明之聚乙烯醇顯示生物分解性不多於94%，且不含乙烯之該等顯示其為不多於80%。

顯而易見從上述教導的觀點來看，本發明之許多改質和變化是可能的。因此，其將可了解列在附屬的申請專利範圍之領域之內，除了於此文中特定敘述以外，本發明可付諸實務應用。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 · 線

## 五、發明說明 (7&gt;)

表 22

|         | PVA    | 聚乙烯醇濃度 <sup>1)</sup><br>(ppm) | 聚乙烯醇生物分解性 <sup>2)</sup><br>(%) |
|---------|--------|-------------------------------|--------------------------------|
| 實施例 101 | PVA-1  | 4.1                           | 99.4                           |
| 實施例 102 | PVA-2  | 2.8                           | 99.6                           |
| 實施例 103 | PVA-7  | 0.9                           | 99.9                           |
| 實施例 104 | PVA-12 | 19                            | 97.3                           |
| 實施例 105 | PVA-13 | 1.7                           | 99.8                           |
| 實施例 106 | PVA-15 | 2.3                           | 99.7                           |
| 實施例 107 | PVA-16 | 10                            | 98.6                           |
| 實施例 108 | PVA-18 | 5.6                           | 99.2                           |
| 實施例 109 | PVA-28 | 8.4                           | 98.8                           |
| 比較例 89  | PVA-30 | 190                           | 72.9                           |
| 比較例 90  | PVA-32 | 145                           | 79.3                           |
| 比較例 91  | PVA-35 | 160                           | 77.1                           |
| 比較例 92  | PVA-45 | 41                            | 94.1                           |
| 比較例 93  | PVA-46 | 53                            | 92.4                           |
| 比較例 94  | PVA-49 | 45                            | 93.6                           |

1) 在 3 天連續式活性污泥處理後，在污泥液體中聚乙烯醇之濃度。

2) 在 3 天連續式活性污泥處理後，聚乙烯醇之生物分解性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

四、中文發明摘要(發明之名稱:

## 乙 烯 醇 聚 合 物 及 其 組 成 物

一種含有乙烯單元含量為2至19莫耳%、聚合度為200至2,000、皂化度為80至99.99莫耳%，且羧基和內酯環之總含量為0.02至0.4莫耳%的乙烯醇聚合物是具有特優熱安定性、耐水性、阻氣性、阻水蒸氣性、貯存在低溫下水溶液之安定性及生物分解性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

英文發明摘要(發明之名稱: VINYL ALCOHOL POLYMER AND ITS COMPOSITION )

Vinyl alcohol polymers having an ethylene unit content of 2 to 19 mole %, a polymerization degree of 200 to 2,000, a degree of saponification of 80 to 99.99 mole % and a total content of carboxyl group and lactone rings of 0.02 to 0.4 mole % are excellent in thermal stability, water resistance, gas-barrier properties, water vapor-barrier property, stability of aqueous solution kept at low temperatures and biodegradability.

## 六、申請專利範圍

1. 一種乙烯醇聚合物，係含有乙烯單元含量為 2 至 19 莫耳 %、聚合度為 200 至 2,000、皂化度為 80 至 99.99 莫耳 %，且羧基和內酯環 (lactone ring) 之總含量為 0.02 至 0.4 莫耳 %。
2. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯醇聚合物，其中羧基和內酯環之總含量符合下列條件 (1)：
 
$$-1.94 \times 10^{-5} \times P + 0.044 \leq \text{含量} \leq -1.39 \times 10^{-4} \times P + 0.42 \quad (1)$$
 其中「含量」(莫耳 %) 代表羧基和內酯環之總含量，且 P 代表乙烯醇聚合物之黏度平均聚合度。
3. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯醇聚合物，其更含有 1, 2-乙二醇鍵含量為 1.2 至 2 莫耳 %，以三素組表示位於 3 個相繼的乙烯醇單元鏈段之中央的乙烯醇單元之羥基莫耳分率 (以乙烯醇單元為基準) 為 65% 至 98 莫耳 %，且熔點為 160 至 230°C。
4. 如申請專利範圍第 3 項之乙烯醇聚合物，其中以 E 素組表示位於 3 個相繼的乙烯醇單元鏈段之中央的乙烯醇單元之羥基之莫耳分率 (以乙烯醇單元為基準) 能符合下式 (2)：
 
$$-1.5 \times Et + 100 \geq \text{莫耳分率} \geq -Et + 85 \quad (2)$$
 其中「莫耳比率」(莫耳 %) 代表以三素組表示位於 3 個相繼的乙烯醇單元鏈段之中央的乙烯醇單元之羥基之莫耳分率 (以乙烯醇單元為基準)，且 Et 代表在乙烯醇聚合物中之乙烯單元含量 (莫耳 %)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂線

## 六、申請專利範圍

5. 一種乙烯醇聚合物組成物，如申請專利範圍第1項之  
乙烯醇聚合物(A)和鹼金屬(B)，其數量以鎊表示為  
0.003至1重量份(以100重量份之乙烯醇聚合物(A)為  
基準)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

註

訂

線