



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I719922 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 02 月 21 日

(21)申請案號：109124727

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 07 月 22 日

(51)Int. Cl. : C08F210/02 (2006.01)

C08F216/06 (2006.01)

C08F8/12 (2006.01)

C08J3/12 (2006.01)

B32B27/08 (2006.01)

B32B7/12 (2006.01)

(30)優先權：2019/12/24 美國

16/726,552

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

臺北市中山區松江路 301 號 7 樓

(72)發明人：林文星 LIN, WEN HSIN (TW)；梁志傑 LIANG, CHIH CHIEH (TW)；許朝翔 HSU, CHAO HSIANG (TW)

(74)代理人：陳豫宛

(56)參考文獻：

TW 201406847A

CN 1280912A

US 7534829B2

審查人員：陳建安

申請專利範圍項數：24 項 圖式數：4 共 42 頁

(54)名稱

乙烯-乙烯醇共聚物樹脂、包含其之膜及多層結構以及形成該乙烯-乙烯醇共聚物樹脂的方法

(57)摘要

本發明提供一種乙烯-乙烯醇共聚物顆粒、由其形成的膜和多層結構，以及製備該乙烯-乙烯醇共聚物顆粒的方法。該顆粒具有至少兩個熔點溫度，並且對於可見光波長具有大於 8% 的透光度。該顆粒的霧度可低於 99.8%。製備該 EVOH 顆粒的方法包括：獲得一第一溶液，其包含一第一乙烯-醋酸乙烯酯，該第一乙烯-醋酸乙烯酯具有一第一乙烯含量；獲得一第二溶液，其包含一第二乙烯-醋酸乙烯酯，該第二乙烯-醋酸乙烯酯具有一第二乙烯含量，其中該第二乙烯含量不同於該第一乙烯含量；溶液混合；皂化；使用該混合溶液造粒以形成顆粒；使該顆粒接觸硼溶液；及乾燥該顆粒。

Ethylene-vinyl alcohol (EVOH) pellet(s), films, and multi-layer structure formed therefrom, as well as methods for preparing such ethylene-vinyl alcohol pellets are provided herein. The ethylene-vinyl alcohol pellets have at least two melting point temperatures and a light transmittance of greater than 8% for visible light wavelengths. The ethylene-vinyl alcohol pellet may have a haze value of less than 99.8%. One method for producing the EVOH pellet includes: obtaining a first solution comprising a first ethylene-vinyl acetate having a first ethylene content; obtaining a second solution comprising a second ethylene-vinyl acetate having a second ethylene content that is different from the first ethylene content; solution mixing; saponification; pelletizing the mixed solution to form a pellet; contacting the pellet to a boron solution; and drying the pellet.

指定代表圖：

符號簡單說明：

100 本發明 EVOH

樹脂的製備方法

110 獲得溶液

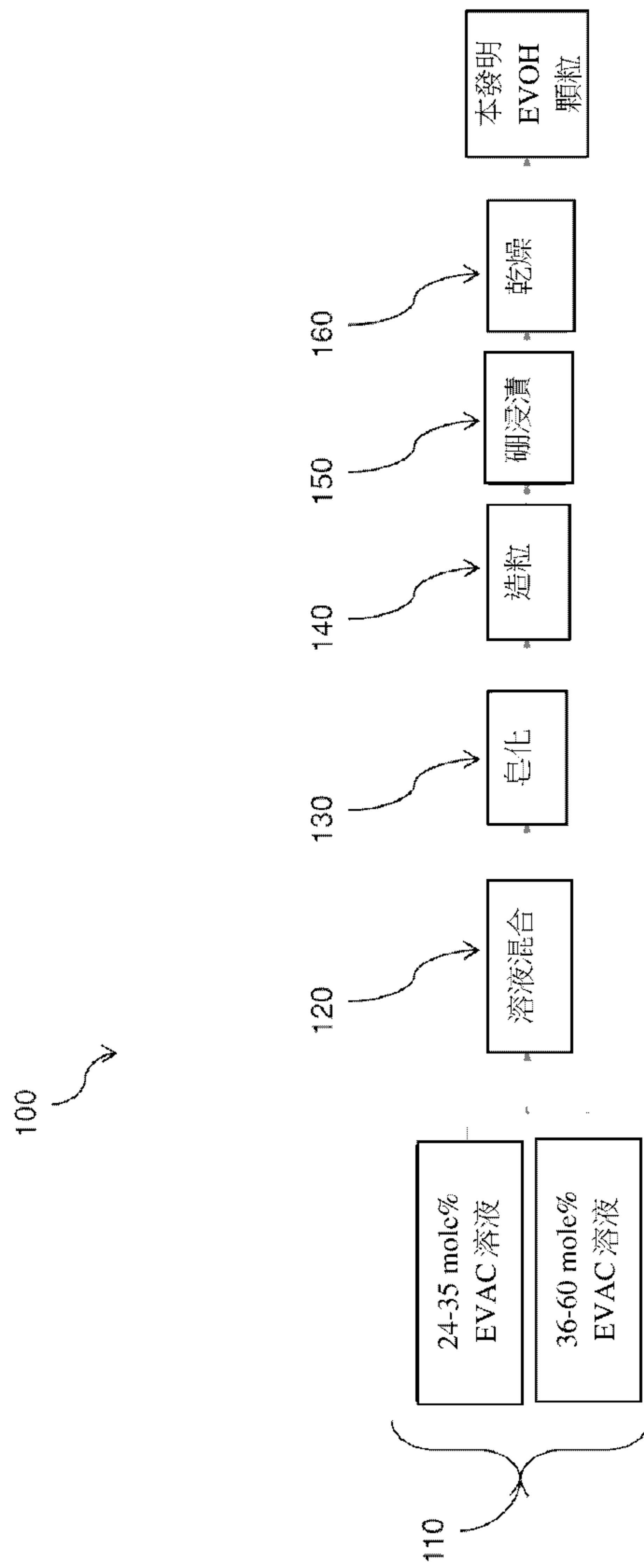
120 溶液混合

130 皂化

140 造粒

150 硼浸漬

160 乾燥



【圖1】



I719922

【發明摘要】

【中文發明名稱】 乙烯-乙烯醇共聚物樹脂、包含其之膜及多層結構以及形成該乙烯-乙烯醇共聚物樹脂的方法

【英文發明名稱】 ETHYLENE-VINYL ALCOHOL RESIN, FILM, AND MULTI-LAYER STRUCTURE COMPRISING THE SAME, AND METHOD FOR FORMING THE ETHYLENE-VINYL ALCOHOL RESIN

【中文】

本發明提供一種乙烯-乙烯醇共聚物顆粒、由其形成的膜和多層結構，以及製備該乙烯-乙烯醇共聚物顆粒的方法。該顆粒具有至少兩個熔點溫度，並且對於可見光波長具有大於8%的透光度。該顆粒的霧度可低於99.8%。製備該EVOH顆粒的方法包括：獲得一第一溶液，其包含一第一乙烯-醋酸乙烯酯，該第一乙烯-醋酸乙烯酯具有一第一乙烯含量；獲得一第二溶液，其包含一第二乙烯-醋酸乙烯酯，該第二乙烯-醋酸乙烯酯具有一第二乙烯含量，其中該第二乙烯含量不同於該第一乙烯含量；溶液混合；皂化；使用該混合溶液造粒以形成顆粒；使該顆粒接觸硼溶液；及乾燥該顆粒。

【英文】

Ethylene-vinyl alcohol (EVOH) pellet(s), films, and multi-layer structure formed therefrom, as well as methods for preparing such ethylene-vinyl alcohol pellets are provided herein. The ethylene-vinyl alcohol pellets have at least two melting point temperatures and a light transmittance of greater than 8% for visible light wavelengths. The ethylene-vinyl alcohol pellet may have a haze value of less than 99.8%. One method for producing the EVOH pellet includes: obtaining a first solution comprising

a first ethylene-vinyl acetate having a first ethylene content; obtaining a second solution comprising a second ethylene-vinyl acetate having a second ethylene content that is different from the first ethylene content; solution mixing; saponification; pelletizing the mixed solution to form a pellet; contacting the pellet to a boron solution; and drying the pellet.

【指定代表圖】圖1。

【代表圖之符號簡單說明】

100 本發明EVOH樹脂的製備方法

110 獲得溶液

120 溶液混合

130 皂化

140 造粒

150 硼浸漬

160 乾燥

【特徵化學式】無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 乙烯-乙烯醇共聚物樹脂、包含其之膜及多層結構以及形成該乙烯-乙烯醇共聚物樹脂的方法

【英文發明名稱】 ETHYLENE-VINYL ALCOHOL RESIN, FILM, AND MULTI-LAYER STRUCTURE COMPRISING THE SAME, AND METHOD FOR FORMING THE ETHYLENE-VINYL ALCOHOL RESIN

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種乙烯-乙烯醇共聚物(ethylene-vinyl alcohol, EVOH)樹脂，其可形成一具有高均勻阻氣性的膜。本發明亦描述一種製備該EVOH樹脂並由其形成膜的方法。

【先前技術】

【0002】 EVOH樹脂廣泛應用於積層板，用於保存易腐物品。例如，EVOH樹脂和積層板通常用於食品包裝工業、醫療設備和耗材工業、製藥工業、電子工業和農業化學品工業。EVOH樹脂通常用於加入積層板中作為一獨特層，以用作氧氣阻隔層。

【0003】 具有獨特EVOH層的積層板通常是透過將EVOH與其他類型的聚合物共擠出而產生。EVOH樹脂表現出與其他樹脂相似的流變性質，因此可使用常規擠出設備將其與聚烯、聚醯胺、尼龍、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚酯和熱塑性聚氨酯共擠出。然而，EVOH樹脂對其他聚合物通常表現出不良黏附力，包括例如下述某些聚合物。因此，在共擠出中，使用稱為「黏結樹脂(tie resin)」的黏著

性樹脂將EVOH層黏合至相鄰層。但某些尼龍和熱塑性聚氨酯可直接黏合於EVOH，不需使用黏結樹脂。

【0004】 此外，具有較低乙烯含量的EVOH樹脂通常提供更好的結晶度和更好的阻氣性，但通常提供較差的機械性質。相反地，具有較高乙烯含量的EVOH樹脂通常提供更好的機械性質，但提供較差的阻氣性。

【0005】 EVOH顆粒(EVOH pellet)可使用多種方法生產。例如，EVOH顆粒通常透過拉條切粒法生產，其包括使溶解的EVOH共聚物/樹脂(或其組合物)溶液通過開口直徑為1至5 mm的金屬板出口擠出到凝聚槽中，或通過模具擠出熔融樹脂，並透過冷卻使熔融樹脂固化以獲得桿狀條。然後以一定的長度間隔將桿狀條切割成EVOH顆粒。

【發明內容】

【0006】 本發明係關於一種乙烯-乙烯醇共聚物(EVOH)樹脂，其可形成一種提供高度均勻阻氣性的膜，並且還可形成一種提供改善的阻氣性、視覺外觀和厚度偏差的多層物。本發明亦關於一種製備該EVOH樹脂並由其形成膜的方法。

【0007】 發明人發現使用具有至少兩個熔點溫度且對於可見光波長具有大於8%的透光度(light transmittance或transmittance，又稱「透射率」)的EVOH樹脂可形成具有改善的均勻度的膜，特別是在阻氣性方面具有改善的均勻度。膜的均勻度不佳被視為會導致膜的某些區域的氧氣透過率(oxygen transmission rate, OTR)急劇下降。此外，發明人認識到，不是由至少兩種各自具有不同乙烯含量、表現出至少兩個不同熔點並且對於可見光波長的透光度大於8%的組分形成的EVOH樹脂，不能實現如本發明之單層膜、多層膜或熱成型多層容器所具有的改善的阻氣性均勻度和視覺外觀。

【0008】 一方面，本發明提供一種EVOH顆粒，其通常包括至少兩個熔點溫度，其中該乙烯-乙烯醇共聚物顆粒對於可見光波長具有大於8%的透光度。該EVOH顆粒的霧度值(haze value，或稱「霧度」)可為小於99.8%。

【0009】 在一些實施例中，該EVOH顆粒的至少兩個熔點溫度之差為約10°C至約41°C。所述之至少兩個熔點溫度之其一係可介於145°C至177°C的範圍內。此外/或者，所述之至少兩個熔點溫度之其一係可介於179°C至191°C的範圍內。在至少一種情況下，該EVOH顆粒具有三種不同的熔點溫度。

【0010】 所述之EVOH顆粒較佳為具有一第一乙烯含量及一第二乙烯含量，其中該第二乙烯含量不同於該第一乙烯含量。例如，該第一乙烯含量係可介於約20至約35 mole%的範圍內，而該第二乙烯含量係可介於約36至約65 mole%的範圍內。在至少一種情況下，該EVOH顆粒具有三種不同的乙烯含量。該EVOH顆粒的皂化度亦可為99.5 mole%以上。合宜的EVOH顆粒可具有30至250 ppm的硼含量。此外/或者，該EVOH顆粒可具有50至400 ppm的鹼金屬含量。

【0011】 另一方面，本發明提供一種生產該EVOH顆粒的方法，包括：

- (a) 獲得一第一溶液，該第一溶液包含一第一乙烯-醋酸乙烯酯，該第一乙烯-醋酸乙烯酯具有一第一乙烯含量；
- (b) 獲得一第二溶液，該第二溶液包含一第二乙烯-醋酸乙烯酯，該第二乙烯-醋酸乙烯酯具有一第二乙烯含量；

其中該第二乙烯含量不同於該第一乙烯含量；

- (c) 混合該第一溶液與該第二溶液以形成一混合溶液；
- (d) 皂化；
- (e) 使用該混合溶液造粒以形成顆粒；

- (f) 使該顆粒與一含有硼和鹼金屬鹽的溶液接觸；及
- (g) 乾燥該顆粒。

【0012】 在一些實施例中，所述EVOH顆粒的形成方法可包括以下順序的步驟：(a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)至(g)。在其他實施例中，該EVOH顆粒的形成方法可包括以下順序的步驟：(a)、(b)、(d)、(c)、(e)、(f)至(g)。使用所述混合溶液造粒可包括使用一溫度低於5°C的冷卻液進行冷卻。該方法較佳係包括使用一具有一第一乙烯含量的第一溶液及一具有一第二乙烯含量的第二溶液，該第一乙烯含量為約20至約34 mole%，該第二乙烯含量為約35至約65 mole%。

【0013】 又另一方面，本發明提供一種由本發明之EVOH顆粒形成的EVOH膜，其具有至少兩個熔點溫度並且在20 μm的厚度下對可見光波長表現出大於85%的透光度。較佳地，當將EVOH樹脂擠壓至20 μm的厚度時，除了顆粒狀的EVOH樹脂以外，由EVOH樹脂形成的EVOH膜具有至少兩個熔點及一期望的透光度。此外，發明人發現由EVOH樹脂形成的膜可提供高度均勻的阻氣性。進一步地，發明人發現，當所述EVOH樹脂為多層膜/結構的形式時，當所述EVOH樹脂的厚度為20 μm時，該多層膜/結構還可提供改善的阻氣性、視覺外觀和厚度偏差，該多層膜/結構具有至少兩個熔點溫度，並且對可見光波長表現出大於85%的透光度。所述至少兩個熔點溫度之差可為約15°C至約45°C。在一些實施例中，該至少兩個熔點溫度之一是179°C至195°C。此外/或者，該至少兩個熔點溫度之一可為142°C至177°C。

【0014】 所述之EVOH膜的氧氣透過率的標準偏差較佳為小於4%。該EVOH膜可具有小於5%的霧度。該乙烯-乙烯醇共聚物顆粒的硼含量可為30至250 ppm。

【0015】 再另一方面，本發明提供一種多層結構，其具有至少一層由本發明之EVOH顆粒形成；至少一層聚合物層；及至少一層黏合層。該聚合物層係可選自低密度聚乙烯層、聚乙烯接枝馬來酸酐(polyethylene grafted maleic anhydride, PE-g-MA)層、聚丙烯層及尼龍層。該黏合層可為黏結層(tie layer)。較佳地，在對該多層結構進行熱成型之後，該多層結構的氧氣透過率為0.021 cc/pkg*day或更低。

【圖式簡單說明】

【0016】 現就參考附圖僅以舉例的方式描述本發明技術的實施，其中：

【0017】 圖1是描述根據本發明的一個方面的第一示例性EVOH顆粒製備方法的示意圖；

【0018】 圖2是描述根據本發明的一個方面的第二示例性EVOH顆粒製備方法的示意圖；

【0019】 圖3示出根據本發明的一些方面的示例性EVOH樹脂的兩個熔點溫度圖；以及

【0020】 圖4是示例性熱成型多層容器的示意圖，其中劃分該容器的站立表面區域及轉角表面區域。

【0021】 應當理解，各個方面不限於附圖中所示的配置和手段。

【實施方式】

【0022】 本發明一方面涉及一種乙烯-乙烯醇共聚物(EVOH)樹脂，其可呈顆粒的形式(在本文中有時稱此顆粒為「EVOH顆粒(EVOH pellet(s))」)。儘管在本發明全文中描述一種或多種EVOH顆粒形式的EVOH樹脂，該EVOH樹脂係可呈珠粒、立方體、碎片、刨花等形式。另一方面，本發明涉及一種EVOH膜及多

層結構，其具有高度均勻的阻氣性。又另一方面，本發明涉及多種製備該EVOH樹脂並由其等形成膜的方法。

【0023】 圖1示出形成本發明EVOH樹脂的非限制示例性方法100。簡要概述，該方法100包括以下步驟：獲得一第一乙烯-醋酸乙烯酯及一第二乙烯-醋酸乙烯酯；混合溶液；皂化；使用該混合溶液造粒以形成顆粒；將該顆粒浸入一含有硼和鹼金屬鹽的溶液中；及乾燥該顆粒。

【0024】 在步驟110中，係獲得一第一溶液及一第二溶液，其中，該第一溶液包含一第一乙烯-醋酸乙烯酯(ethylene-vinyl acetate, EVAC)，該第一乙烯-醋酸乙烯酯具有一第一乙烯含量，該第二溶液包含一第二乙烯-醋酸乙烯酯(EVAC)，該第二乙烯-醋酸乙烯酯具有一第二乙烯含量。該第一EVAC及/或該第二EVAC的乙烯含量(即，該第一乙烯含量及/或該第二乙烯含量)通常在20至65 mole%的範圍內。如果該第一EVAC及/或該第二EVAC的乙烯含量過低，所得到的膜或熱成型產品的機械拉伸性能可能較差。如果乙烯單元含量過高，則所得到的膜或熱成型產品可能表現出較差的阻氣性。

【0025】 較佳地，該第一EVAC共聚物(即，該第一EVAC)係具有與該第二EVAC共聚物(即，該第二EVAC)不同的乙烯含量。例如，該第一EVAC的乙烯含量係可介於約20至約35 mole%的範圍內，而該第二EVAC的乙烯含量係可介於約36至約65 mole%的範圍內。在一些實施例中，該第一EVAC的乙烯含量可介於約20至約34 mole%、約22至約34 mole%、約24至約34 mole%、約28至約34 mole%、約20至約32 mole%、約22至約32 mole%、約24至約32 mole%、約28至約32 mole%、約20至約30 mole%、約22至約30 mole%、約24至約30 mole%或約28至約30 mole%。此外/或者，該第二EVAC的乙烯含量可為約36至約65 mole%、約40至約

65 mole%、約42至約65 mole%、約44至約65 mole%、約36至約60 mole%、約40至約60 mole%、約42至約60 mole%、約44至約60 mole%、約36至約55 mole%、約40至約55 mole%、約42至約55 mole%、約44至約55 mole%、約36至約50 mole%、約40至約50 mole%、約42至約50 mole%或約44至約50 mole%。

【0026】 在一些實施例中，該EVOH樹脂或其顆粒係使用兩種以上的EVAC共聚物所製備，其中，每一EVAC共聚物可具有不同的乙烯含量。例如，該方法可包括獲得三種或更多種各自具有不同乙烯含量的EVAC共聚物，以生產該EVOH樹脂。

【0027】 在步驟120中，係將該第一EVAC與該第二EVAC進行溶液混合。在溶液混合過程中，該第一EVAC及該第二EVAC的溫度可升至高溫及/或保持在高溫下。在一些實施例中，係在溶液混合過程中將溫度升高至及/或保持在約40°C至約80°C、約50°C至約70°C或約55°C至約65°C。一般技術人員將可輕易地識別並獲得用於將該第一和第二EVAC溶液混合在一起的程序和習用設備。

【0028】 在步驟130中，係將該第一EVAC溶液和該第二EVAC溶液進行皂化以形成一第一EVOH共聚物及一第二EVOH共聚物。可使用本領域一般技術人員能夠輕易識別並獲得的習用方法和設備將該第一和第二EVAC皂化。如圖1所示，在溶液混合之後，該第一和第二EVAC(或其溶液)可進行皂化。然而，在一些實施例中，每種EVAC(或其各別溶液)可在溶液混合之前進行皂化。例如，方法100可根據以下順序進行：獲得一第一EVAC溶液及一第二EVAC溶液；溶液混合；皂化；使用該混合溶液造粒；將該顆粒浸入一含有硼和鹼金屬鹽的溶液中；及乾燥該顆粒。儘管方法100包括皂化步驟130(如圖1所示)，本發明之方法可藉

由獲得兩種EVOH共聚物(而非兩種EVAC共聚物)的混合溶液省略皂化步驟(如圖2所示)。

【0029】 在步驟140中，係使用該第一和第二EVOH共聚物樹脂(或其溶液)造粒以形成EVOH顆粒。經過溶液混合之該第一和第二EVOH共聚物可透過水下切粒(*underwater pelleting*)或拉條造粒(*strand pelleting*)進行造粒。在造粒過程中，較佳係使用一溫度低於5°C的冷卻液冷卻該第一和第二EVOH共聚物的溶液。在一些實施例中，該冷卻液的溫度係低於4°C，例如低於3.5°C、低於3°C、低於2.5°C、低於2°C或低於1.5°C。

【0030】 在步驟150中，係使用一包含硼和鹼金屬的溶液將該EVOH顆粒進行硼浸漬(*boron dipping*)。在硼浸漬之前可將該EVOH顆粒分離成粒子(*particles*)。儘管根據方法100將該EVOH顆粒浸入含有硼和鹼金屬溶液的槽中，但在一些實施例中，係使用含硼和鹼金屬的溶液洗滌或噴濺該EVOH顆粒(或其粒子)，以取代硼浸漬。進行硼浸漬時可將該EVOH顆粒或其粒子浸入含有硼酸、硼砂、氧化硼、硼酸鈉、硼鈉鈣石(*sodium-calcium borate*)或硼酸鈣等的溶液中。

【0031】 用於硼浸漬的溶液可包括其他添加劑，包括但不限於有機酸，例如乙酸、丙酸、丁酸、月桂酸、硬脂酸、油酸、及二十二酸、或其鹼金屬(例如鈉和鉀)鹽、其鹼土金屬(例如鈣和鎂)鹽、或其鋅鹽；無機酸，例如硫酸、亞硫酸、碳酸、及磷酸；鹼金屬(例如鈉和鉀)鹽；鹼土金屬(例如鈣和鎂)鹽，例如其鋅鹽及/或其鈉鹽；或熱穩定劑。

【0032】 在步驟160中，將該EVOH顆粒乾燥。本領域一般技術人員將可輕易地識別並獲得適用於乾燥該EVOH顆粒的方法和設備。

【0033】 圖2示出另一用於形成本發明EVOH樹脂的非限制示例性方法200。方法200與方法100相似，不同之處在於，在步驟210中係獲得兩種具有不同乙烯含量的EVOH共聚物，而非在步驟110中獲得的兩種EVAC共聚物。方法200包括溶液混合步驟220、造粒步驟240、硼浸漬步驟250、及乾燥步驟260，相似於方法100中所述之該些步驟。

【0034】 一方面，本發明提供一種乙烯-乙烯醇共聚物(EVOH)樹脂，其可呈顆粒的形式。本文所述之EVOH顆粒係指一種或多種顆粒形式及/或形狀的EVOH樹脂。

【0035】 所述之EVOH樹脂包括至少兩個熔點溫度。顆粒形式之該EVOH樹脂對可見光波長的透光度大於8%。該EVOH顆粒的透光度和霧度可藉由以下方法評估：將該EVOH顆粒放入20×36×55 mm石英玻璃盒中，輕拍石英玻璃盒三次以確保該EVOH顆粒完全填充石英玻璃盒，依據ISO14782、ISO 13468-2:1999方法使用COH-5500裝置(日本電色工業)分析該EVOH顆粒的透光度和霧度，其中，光係沿著平行於石英玻璃盒20 mm一側的方向透射。圓形或卵形之該EVOH顆粒較佳係具有約1.5至約5 mm的長徑及約1.5至約5 mm的短徑。圓柱形之該EVOH顆粒較佳係具有約1.5至約3.5 mm的直徑及約2至5 mm的長度。對於圓形或卵形的EVOH顆粒，係以顆粒的最大外徑作為長徑，以垂直於長徑的橫截面中面積最大的橫截面中的最大直徑作為短徑。對於圓柱形EVOH顆粒，係以垂直於橫截面的最大長度作為長度，並以橫截面中的最大直徑作為長徑。基於上述透光度測定方法，該EVOH顆粒的透光度較佳為8%以上，例如8.1%以上、8.5%以上、9.0%以上或9.1%以上。此外/或者，基於上述測定方法，該EVOH顆粒較佳係具有一霧度值，該霧度值係由漫透射率(diffuse transmittance)除以總透光度(total

light transmittance)所得到，並且該霧度值係小於99.8%，例如小於99.6%或小於99.5%。

【0036】 不受任何特定理論的限制，據信在以下情況下可獲得具有如上所述較佳透光度的EVOH顆粒：該EVOH樹脂的造粒包括使用溫度為5°C或以下的冷卻水；該EVOH顆粒的硼含量為30至250 ppm；及該EVOH顆粒的鹼金屬含量為50至400 ppm。此外，發明人認識到，該EVOH顆粒的融化次數越多，則透光度越差，因此，在一些實施例中，較佳係不藉由熱處理將該EVOH樹脂或其顆粒融化一次以上。在一些實施例中，方法100係排除透過調合及/或調合兩種不同的EVOH樹脂/顆粒來造粒。

【0037】 所述之EVOH樹脂或其顆粒係具有至少兩個熔點溫度，通常在約145°C至約191°C的範圍內。該EVOH樹脂的至少兩個熔點溫度之一較佳係在約145°C至約177°C的範圍內，例如在145°C至約175°C或148°C至約172°C的範圍內。此外/或者，該EVOH樹脂的至少兩個熔點溫度之一較佳係在179°C至191°C的範圍內，例如181°C至189°C或183°C至187°C。在一些實施例中，該EVOH樹脂具有至少三個不同的熔點溫度。在其他實施例中，該EVOH樹脂包括至少四個、至少五個或至少六個不同的熔點溫度。

【0038】 所述之至少兩個熔點溫度之差較佳係在約10°C至約41°C的範圍內，例如約15°C至約35°C或約18°C至約32°C。發明人發現，不受特定理論的限制，當該至少兩個熔點溫度之間的差超出上述較佳範圍時，形成EVOH樹脂或其顆粒的EVOH共聚物的乙烯含量差異過大，這可能導致不良的相容性(miscibility)及/或導致由此形成的熱成型多層結構的特性較差。例如，如果形成EVOH樹脂或其

顆粒的EVOH共聚物的乙烯含量過於接近，則由該EVOH樹脂或EVOH顆粒熱成型的多層結構可能具有較差的特性。

【0039】 所述之EVOH樹脂通常至少由一第一EVOH共聚物及一第二EVOH共聚物所形成，該第一EVOH共聚物具有一第一乙烯含量，該第二EVOH共聚物具有一第二乙烯含量，其中，該第二乙烯含量不同於該第一乙烯含量。例如，該第一乙烯含量可介於約20至約35 mole%的範圍內，並且該第二乙烯含量可介於約36至約65 mole%的範圍內。在一些實施例中，該第一乙烯含量為約20至約35 mole%、約22至約35 mole%、約24至約35 mole%、約28至約35 mole%、約20至約34 mole%、約22至約34 mole%、約24至約34 mole%、約28至約34 mole%、約20至約32 mole%、約22至約32 mole%、約24至約32 mole%、約28至約32 mole%、約20至約30 mole%、約22至約30 mole%、約24至約30 mole%或約28至約30 mole%。此外/可替代地，該EVOH樹脂之該第二乙烯含量可為約36至約65 mole%、約40至約65 mole%、約42至約65 mole%、約44至約65 mole%、約36至約60 mole%、約40至約60 mole%、約42至約60 mole%、約44至約60 mole%、約36至約55 mole%、約40至約55 mole%、約42至約55 mole%、約44至約55 mole%、約36至約50 mole%、約40至約50 mole%、約42至約50 mole%或約44至約50 mole%。

【0040】 在一些實施例中，該EVOH樹脂的硼含量為30至250 ppm。例如，該EVOH樹脂的硼含量可介於50至200 ppm或60至230 ppm的範圍內。該EVOH樹脂可配製為具有一定的硼含量，以減少該EVOH樹脂或由其形成的顆粒內之結晶結構的量。此外，該EVOH樹脂的鹼金屬含量可介於50至400 ppm的範圍內。在一些實施例中，該EVOH樹脂的鹼金屬含量為約50至約380 ppm、約80至約370

ppm、約140至約360 ppm、約250至約350 ppm、約260至約340 ppm、約270至約330 ppm、約280至約320 ppm或約290至約310 ppm。

【0041】 另一方面，本發明提供一種EVOH膜，該EVOH膜係由一EVOH樹脂(例如本發明之EVOH樹脂)所形成，該EVOH樹脂具有至少兩個熔點溫度並且對可見光波長表現出大於85%的透光度。該EVOH膜可透過習用的方法和設備(如擠出機)由本發明EVOH樹脂形成。

【0042】 所述之EVOH膜較佳係可具有一透光度，該透光度係依據ISO14782、ISO 13468-2:1999方法採用COH-5500裝置(日本電色工業)測定，該透光度為86%或以上、87%或以上、88%或以上、89%或以上、90%或以上、91%或以上、或92%或以上。此外/可替代地，該EVOH膜係可具有一霧度，該霧度係由漫透射率除以總透光度所決定，該霧度係低於5%，例如低於4.5%、低於4.0%、低於3.5%、低於3.0%、低於2.5%、低於2.0%或低於1.5%。

【0043】 所述之EVOH膜可具有至少兩個熔點溫度，通常在約142°C至約195°C的範圍內。該EVOH樹脂之至少兩個熔點溫度之一較佳為約142°C至約177°C，例如145°C至約175°C或148°C至約172°C。此外/或者，該EVOH樹脂之至少兩個熔點溫度之一較佳為179°C至195°C，例如181°C至192°C或183°C至189°C。在一些實施例中，該EVOH膜具有至少三個不同的熔點溫度。在其他實施例中，該EVOH膜包括至少四個、至少五個或至少六個不同的熔點溫度。

【0044】 所述之EVOH膜之至少兩個熔點溫度之差較佳為約15°C至約45°C，例如約17°C至約44°C或約20°C至約40°C。發明人發現，形成具有至少兩個熔點溫度且該至少兩個熔點溫度之間的差為約15°C至約45°C的EVOH膜可提供具有高度均勻的阻氣性的EVOH膜。

【0045】 所述之EVOH膜較佳係在整個該EVOH膜上具有高度均勻的阻氣性。例如，該EVOH膜的阻氣性在整個該EVOH膜上的標準偏差(例如，在三個或更多個不同位置測量)可為小於4%、小於3.5%、小於3%、小於2.5%或小於2%。該EVOH膜的阻氣性可藉由測定該膜的氧氣透過率(OTR)來評估。該EVOH膜的阻氣性及其標準偏差可使用OX-TRAN Model 2/22氧氣透過率試驗機(mocon公司)依據ISO 14663-2方法由至少三個位置測定。

【0046】 又另一方面，本發明提供一種多層結構，該多層結構具有至少一層由EVOH樹脂(例如本發明EVOH樹脂)所形成。該多層結構還包括至少一層聚合物層；及至少一層黏合層。

【0047】 所述之聚合物層係可選自低密度聚乙烯層、聚乙烯接枝馬來酸酐層、聚丙烯層及尼龍層。所述之黏合層可為黏結層。

【0048】 所述之多層結構的氧氣透過率較佳為0.021 cc/pkg*day或更低，其中該氧氣透過率係在該多層結構進行熱成型之後使用OX-TRAN Model 2/22氧氣透過率試驗機(mocon公司)依據ISO 14663-2方法在相對濕度65%及23°C下所測得。在一些實施例中，該多層結構的氧氣透過率為0.018 cc/pkg*day或以下、0.015 cc/pkg*day或以下、0.012 cc/pkg*day或以下、0.009 cc/pkg*day或以下、或0.006 cc/pkg*day或以下。

實施例

【0049】 提供以下非限制性實施例主要是為了闡明本發明各方面所達到的效益和特性。

實施例1 (製備配方)

【0050】 為闡明本發明具有一定效益，製備實施例和比較例之乙烯-乙烯醇共聚物(EVOH)配方。每一個實施例和比較例的EVOH配方皆由至少兩種組分所製備。實施例和比較例配方的至少兩種組分為EVOH聚合物或乙烯-醋酸乙烯酯(EVAC)聚合物。

【0051】 實施例配方A-C各由具有不同乙烯含量的兩種EVAC組分所製備。實施例配方D係由三種EVAC組分製備，其中各組分具有不同的乙烯含量。實施例配方E和F各由具有不同乙烯含量的兩種EVOH組合物所製備。

【0052】 相似地，比較例配方G、H和J-L各由具有不同乙烯含量的兩種EVAC組合物所製備。比較例配方I係由兩種具有不同乙烯含量的EVOH組合物所製備。比較例配方M係由具有兩種不同乙烯含量的兩種EVOH顆粒乾摻所製備。下表1所示為用於製備實施例配方A-F和比較例配方G-M的各組分的乙烯含量。

【0053】 表1

| | 第一組分 乙烯含量 (mole%) | 第二組分 乙烯含量 (mole%) | 第三組分 乙烯含量 (mole%) | 比例 (第一組分：第 二組分：第三組 分) |
|---------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------------|
| 實施例配方 A | 32% | 44% | - | 50:50 |
| 實施例配方 B | 32% | 60% | - | 75:25 |
| 實施例配方 C | 24% | 36% | - | 90:10 |
| 實施例配方 D | 29% | 48% | 60% | 70:5:25 |
| 實施例配方 E | 24% | 48% | - | 55:45 |
| 實施例配方 F | 35% | 60% | - | 60:40 |
| 比較例配方 G | 24% | 75% | - | 75:25 |

| | | | | | |
|---------|-----|-----|---|-------|----|
| 比較例配方 H | 32% | 38% | - | 75:25 | |
| 比較例配方 I | 32% | 44% | - | 75:25 | |
| 比較例配方 J | 29% | 44% | - | 90:10 | |
| 比較例配方 K | 32% | 44% | - | 50:50 | |
| 比較例配方 L | 32% | 48% | - | 75:25 | |
| 比較例配方 M | 32% | | - | 75:25 | 75 |
| | | 48% | - | | 25 |

【0054】 由實施例1的表1中所示的各種實施例和比較例配方(實施例配方A-F和比較例配方G-M)製備EVOH顆粒。

製備實施例配方A的EVOH樹脂

【0055】 對於實施例配方A，藉由將乙烯單體和乙酸乙烯酯單體聚合而形成兩種組分(EVAC聚合物)。透過溶液混合將兩種組分結合，然後皂化以形成EVOH。

【0056】 將EVOH溶解於甲醇與水的比例為60:40的醇水溶液中。將EVOH/甲醇/水之溶液放置在60°C下一小時，以促進EVOH溶解於EVOH/甲醇/水之溶液中。該EVOH/甲醇/水溶液的固體含量為41 wt%。

【0057】 使用泵將該EVOH/甲醇/水溶液抽送至流速為120 L/min的進料管中，然後送入直徑為2.8 mm的輸入管。使用旋轉刀以1500 rpm切割該EVOH，同時添加1.5°C的水以冷卻該顆粒，從而透過水下切粒形成EVOH顆粒。將該EVOH顆粒離心以分離出EVOH粒子。以水洗滌經分離的EVOH粒子，然後將該EVOH粒子浸入硼酸/乙酸鈉溶液中，然後進行乾燥以獲得EVOH顆粒最終產物。該

EVOH顆粒最終產物包括硼含量62 ppm、鹼金屬含量約50 ppm，並且為長徑為3 mm、短徑為2.4 mm的圓形顆粒。

製備實施例配方B的EVOH樹脂

【0058】 根據表1所示的配方，使用與製備實施例配方A的EVOH顆粒相似的製程，製備用於實施例配方B的EVOH顆粒。然而，製備實施例配方B的EVOH顆粒時，係將冷卻水的溫度設為2.5°C。實施例配方B的EVOH顆粒具有硼含量85 ppm、鹼金屬含量約78 ppm，並且為長徑為3 mm、短徑為2.4 mm的圓形顆粒。

製備實施例配方C的EVOH顆粒

【0059】 根據表1所示的配方，使用與製備實施例配方A的EVOH顆粒相似的製程，製備用於實施例配方C的EVOH顆粒。然而，製備用於實施例配方C的EVOH顆粒時，係將EVOH/甲醇/水溶液抽送至流速為60 L/min的進料管中，然後送入直徑為2.5 mm的輸入管。使用旋轉刀以1000 rpm切割該EVOH，同時添加0.50°C的水以冷卻該顆粒，從而透過拉條造粒/拉條切粒(strand cutting)形成EVOH顆粒。實施例配方C的EVOH顆粒包含硼含量113 ppm、鹼金屬含量約140 ppm，並且為直徑為1.5 mm、長度為5 mm的圓柱形顆粒。

製備實施例配方D的EVOH顆粒

【0060】 根據表1所示的配方，使用與製備實施例配方A的EVOH顆粒相似的製程，製備用於實施例配方D的EVOH顆粒。然而，所使用的冷卻水為0.3°C。EVOH顆粒最終產物包括硼含量248 ppm、鹼金屬含量約400 ppm，並且為長徑為3 mm，短徑為2.4 mm的圓形顆粒。

製備實施例配方E的EVOH顆粒

【0061】 藉由將乙烯單體和乙酸乙烯酯單體聚合而形成兩種組分(EVAC 聚合物)製備實施例配方E的EVOH顆粒。分別將兩種組分皂化以形成EVOH聚合物。與製備實施例配方A-D的EVOH的製程相反，在皂化之前不進行溶液混合，使兩種組分不在皂化前結合。

【0062】 皂化後，將該兩種EVOH聚合物分別溶解在甲醇和水的比例為60:40的醇水溶液中。兩種EVOH/甲醇/水溶液的固體含量皆為41 wt%。隨後，藉由溶液混合將該兩種EVOH/甲醇/水溶液結合，並放置在60°C下1小時。

【0063】 使用泵將該EVOH/甲醇/水溶液抽送至流速為60 L/min的進料管中，然後送入直徑為2.5 mm的輸入管。使用旋轉刀以1000 rpm切割該EVOH，同時添加3°C的水以冷卻該顆粒，從而透過拉條切粒進行造粒以形成EVOH顆粒。將該EVOH顆粒離心以分離出EVOH粒子。以水洗滌經分離的EVOH粒子，然後將該EVOH粒子浸入硼酸/乙酸鈉溶液中，然後進行乾燥以獲得EVOH顆粒最終產物。該EVOH顆粒最終產物包括硼含量30 ppm、鹼金屬含量約264 ppm，並且為直徑為1.5 mm、長度為5 mm的圓柱形顆粒。

製備實施例配方F的EVOH顆粒

【0064】 根據表1所示的配方，使用與製備實施例配方E的EVOH顆粒相似的製程，製備用於實施例配方F的EVOH顆粒。然而，製備實施例配方F的EVOH顆粒時，係使用泵將EVOH/甲醇/水溶液抽送至流速為120 L/min的進料管中，然後送入直徑為2.8 mm的輸入管。使用旋轉刀以1500 rpm切割該EVOH，同時添加2.1°C的水以冷卻該顆粒，從而透過水下切粒形成EVOH顆粒。實施例配方F的

EVOH顆粒包括硼含量90 ppm、鹼金屬含量約345 ppm，並且為長徑為3 mm、短徑為2.4 mm的圓形顆粒。

製備比較例配方G的EVOH顆粒

【0065】 根據表1所示的配方，使用與製備實施例配方A的EVOH顆粒相似的製程，製備用於比較例配方G的EVOH顆粒。然而，製備用於比較例配方G的EVOH顆粒時，係將冷卻水的溫度設定為1.8°C。該EVOH顆粒包括硼含量78 ppm、鹼金屬含量約254 ppm，並且為長徑為3 mm、短徑為2.4 mm的圓形顆粒。

製備比較例配方H的EVOH顆粒

【0066】 根據表1所示的配方，使用與製備實施例配方A的EVOH顆粒相似的製程，製備用於比較例配方H的EVOH顆粒。然而，製備用於比較例配方H的EVOH顆粒時，係將冷卻水的溫度設定為1.7°C。該EVOH顆粒包括硼含量173 ppm、鹼金屬含量約170 ppm，並且為長徑為3 mm、短徑為2.4 mm的圓形顆粒。

製備比較例配方I的EVOH顆粒

【0067】 藉由將乙烯單體和乙酸乙烯酯單體聚合而形成兩種組分(EVAC聚合物)製備用於比較例配方I的EVOH顆粒。分別將該兩種組分皂化以形成EVOH聚合物。皂化後，將該兩種EVOH聚合物分別溶解在甲醇和水的比例為70:30的醇水溶液中。該兩種EVOH/甲醇/水溶液的固體含量皆為41 wt%。隨後，將該兩種EVOH/甲醇/水溶液放置在60°C下1小時。

【0068】 使用泵將該兩種EVOH/甲醇/水溶液抽送至流速為60 L/min的進料管中，然後送入直徑為2.5 mm的輸入管。使用旋轉刀以1000 rpm分別切割該兩種EVOH溶液，同時添加2.2°C的水以冷卻該顆粒，從而由該兩種EVOH溶液分別形成不同的EVOH顆粒。將由該兩種EVOH溶液形成的EVOH顆粒進行離心以分

離出EVOH粒子，分別以水洗滌該EVOH粒子後將其浸入硼酸/乙酸鈉溶液中，隨後進行乾燥，以獲得兩種不同的EVOH顆粒。

【0069】 使用雙軸擠壓機以螺旋轉速100 rpm、滾筒溫度205°C調合由該兩種EVOH溶液所形成的EVOH顆粒，然後藉由拉條切粒進行造粒，以獲得比較例配方I的最終EVOH顆粒。該兩種不同的EVOH顆粒的調合過程包括將該兩種不同的EVOH顆粒融化並混合。該最終EVOH顆粒包括硼含量215 ppm、鹼金屬含量約450 ppm，並且為直徑為1.5 mm、長度為5 mm的圓柱形顆粒。

製備比較例配方J的EVOH顆粒

【0070】 使用與製備實施例配方A的EVOH顆粒相似的製程，製備用於比較例配方J的EVOH顆粒，不同之處在於，使用0.9°C的水冷卻比較例配方J的EVOH，並且在硼浸漬之後將EVOH顆粒調合。具體而言，在形成EVOH/甲醇/水溶液之後，使用泵將該EVOH/甲醇/水溶液抽送至流速為60 L/min的進料管中，然後送入直徑為2.5 mm的輸入管。使用旋轉刀以1000 rpm切割該EVOH，同時添加0.9°C的水以冷卻該顆粒，從而形成EVOH顆粒。將該EVOH顆粒離心以分離出EVOH粒子。以水洗滌所分離出的EVOH粒子，再將其浸入硼酸/乙酸鈉溶液中，然後進行乾燥，以獲得比較例配方J的EVOH顆粒。

【0071】 隨後，使用調合機(compounding machine)以螺旋轉速100 rpm、滾筒溫度205°C調合該EVOH顆粒。進行拉條切粒以獲得EVOH顆粒最終產物。所得到的EVOH顆粒包括硼含量163 ppm、鹼金屬含量約340 ppm，並且為直徑為1.5 mm、長度為5 mm的圓柱形顆粒。

製備比較例配方K的EVOH顆粒

【0072】 使用與製備實施例配方A的EVOH顆粒相似的製程製備用於比較例配方K的EVOH顆粒，但不將比較例配方K浸於硼酸/乙酸鈉溶液中。具體而言，在製備比較例配方K的EVOH顆粒之後，將該EVOH顆粒離心以分離出EVOH粒子。以水洗滌所分離出的EVOH粒子，然後進行乾燥，以獲得比較例配方K的最終EVOH顆粒。所得到的EVOH顆粒包括硼含量0 ppm、鹼金屬含量約0 ppm，並且為圓形直徑為1.5 mm、長度為5 mm的圓柱形顆粒。

製備比較例配方L

【0073】 使用與製備實施例配方A的EVOH顆粒的製程相似製備用於比較例配方L的EVOH顆粒，惟使用5°C的冷卻水浸泡比較例配方L。具體而言，在製備比較例配方L的EVOH顆粒之後，將該EVOH顆粒離心以分離出EVOH粒子。以水洗滌所分離出的EVOH粒子，然後進行乾燥，以獲得比較例配方L的EVOH顆粒最終產物。該EVOH顆粒包括硼含量80 ppm、鹼金屬含量約274 ppm，並且為長徑為3 mm、短徑為2.4 mm的圓形顆粒。

製備比較例配方M

【0074】 藉由將乙烯單體和乙酸乙烯酯單體聚合而形成兩種組分(EVAC聚合物)製備用於比較例配方M的EVOH顆粒。分別將該兩種組分皂化以形成EVOH聚合物。皂化後，將該兩種EVOH聚合物分別溶解在甲醇和水的比例為70:30的醇水溶液中。該兩種EVOH/甲醇/水溶液的固體含量皆為41 wt%。隨後，將該兩種EVOH/甲醇/水溶液放置在60°C下1小時。

【0075】 使用泵將該兩種EVOH/甲醇/水溶液抽送至流速為120 L/min的進料管中，然後送入直徑為2.8 mm的輸入管。當該EVOH達到冷卻溫度1.8°C時，使

用旋轉刀以1500 rpm分別切割該兩種EVOH溶液，從而由該兩種EVOH溶液分別形成不同的EVOH顆粒。將由該兩種EVOH溶液形成的EVOH顆粒進行離心以分離出EVOH粒子，分別以水洗滌該EVOH粒子後將其浸入硼酸溶液/乙酸鈉溶液中，隨後進行乾燥，以獲得不同的EVOH顆粒。使用混合機(blending machine)乾摻該兩種EVOH顆粒，以形成比較例配方M的EVOH顆粒最終產物。所得到的EVOH顆粒包括硼含量125 ppm、鹼金屬含量約356 ppm，並且為長徑為3 mm、短徑為2.4 mm的圓形顆粒。

實施例2 (製備單層、多層膜和多層結構)

【0076】 使用實施例配方A-F和比較例配方G-M的各別EVOH顆粒形成單層膜和多層膜。將實施例配方A-F和比較例配方G-M的EVOH顆粒送入單層T字模(T-die)鑄膜擠出機(光學控制系統MEV4)以製備單層膜(實施例膜A1-F1和比較例膜G1-M1)。實施例膜A1-F1和比較例膜G1-M1的厚度為20 μm 。其中，該擠出機的溫度係設為220°C，該模具(即T-die)的溫度係設為230°C，而螺桿轉動頻率為7 rpm。

【0077】 對各別EVOH顆粒、聚丙烯和黏結層(例如OREVAC® 18729，阿科瑪有限公司)進行共擠出，以由實施例配方A-F和比較例配方G-M的各別EVOH顆粒形成多層膜。該多層膜(實施例膜A2-F2和比較例膜G2-M2)具有5層，其中，EVOH層係夾在兩個聚丙烯層之間。於EVOH層的各側與其一聚丙烯層之間設置有黏結層。具體而言，將EVOH顆粒(I)、聚丙烯(II)和黏合樹脂(III)送入五層共擠出機，以製備具有以下結構的多層薄片：(II)/(III)/(I)/(III)/(II)，厚度分別為300/25/50/25/300 (μm)。

【0078】 對實施例膜A2-F2和比較例膜G2-M2進行熱成型，以形成容器的形狀(例如，杯子及/或杯形容器(如水果杯))，從而獲得一多層容器。然後以刀切開實施例膜A2-F2和比較例膜G2-M2的多層容器，並測量在其站立表面區域和轉角表面區域的EVOH層厚度。圖4係一示例性熱成型多層容器的圖像，其中劃分為站立表面區域和轉角表面區域。

實施例3 (確認化學和物理性質)

【0079】 分析由實施例配方A-F和比較例配方G-M製備的EVOH顆粒以及由該EVOH顆粒形成之單層膜(實施例膜A1-F1和比較例膜G1-M1)、多層膜(實施例膜A2-F2和比較例膜G2-M2)及多層結構(形成示例性容器形狀)，以測定各種化學和物理性質，包括熱成型前後的阻氣性、熔點溫度、總透光度和硼含量。實施例膜A1-F1和比較例膜G1-M1以及實施例膜A2-F2和比較例膜G2-M2的阻氣性係藉由測定穿過該膜的氧氣透過率(OTR)來評估。使用OX-TRAN Model 2/22氧氣透過率試驗機(mocon公司)，依據ISO 14663-2方法，各別在三個不同的位置測定實施例膜A1-F1和比較例膜G1-M1的OTR。其中，OTR測試係於相對濕度65%、23°C的條件下進行。由三個位置的OTR之間的差計算OTR標準偏差。實施例膜A2-F2和比較例膜G2-M2的OTR亦依據ISO 14663-2方法使用OX-TRAN Model 2/22氧氣透過率試驗機(mocon公司)在相對濕度65%、23°C的條件下測定。

【0080】 實施例配方A-F和比較例配方G-M的EVOH顆粒的熔點溫度係依據ISO 11357-3-2011方法以DSC Q200裝置(提席洛科技股份有限公司，TZERO TECHNOLOGIES, INC.；蓋子(Tzero lid)為TA儀器T 170607，底盤(Tzero pan)為TA儀器T 170620)測定。實施例膜A1-F1和比較例膜G1-M1的熔點亦使用相同的方法測定。

【0081】 如上所述，實施例配方A-F和比較例配方G-M以及實施例膜A1-F1和比較例膜G1-M1的EVOH顆粒的總透光度係依據ISO14782、ISO 13468-2:1999方法使用COH-5500裝置(日本電色工業)分析。EVOH顆粒的霧度係由漫透射率除以總透光度所決定。具體而言，測定EVOH顆粒的總透光度和霧度時，係將EVOH顆粒放入20 × 36 × 55 mm石英玻璃盒中，輕拍石英玻璃盒三次以確保EVOH顆粒完全填充石英玻璃盒，依據ISO14782、ISO 13468-2:1999方法使用COH-5500裝置(日本電色工業)分析EVOH顆粒的總透光度和霧度，其中，光係沿著平行於石英玻璃盒20 mm一側的方向透射。若EVOH顆粒為圓形或卵形，利用其長徑和短徑測定總透光度和霧度。若EVOH顆粒為圓柱形，則利用其長徑和長度測定總透光度和霧度。對於圓形或卵形的EVOH顆粒，係以顆粒的最大外徑作為長徑，以垂直於長徑的橫截面中面積最大的橫截面中的最大直徑作為短徑。對於圓柱形EVOH顆粒，係以垂直於橫截面的最大長度作為長度，並以橫截面中的最大直徑作為長徑。

【0082】 本實施例還測定實施例配方A-F和比較例配方G-M的EVOH顆粒的硼含量。使用濃硝酸和微波分解EVOH顆粒樣品，使EVOH顆粒形成樣品溶液。然後使用純水稀釋樣品溶液以將其濃度調整為0.75 mg/ml。使用感應耦合電漿放射光譜化學分析儀(ICP emission spectrochemical analysis device，ICP-OES；分析儀：iCAP7000 (賽默飛世爾科技公司，Thermo)測量樣品溶液中的硼含量。所述之硼含量係指對應於衍生自所使用之硼化合物之硼量的測量值。

【0083】 評估實施例膜A2-F2和比較例膜G2-M2之熱成型多層容器的視覺屬性。具體而言，測定每一熱成型多層容器，其轉角區域的EVOH層厚度與立面區域的EVOH層厚度的差異。

【0084】 下表2示出各EVOH顆粒的熔點溫度、總透光度和霧度的分析結果。表3示出單層膜(實施例膜A1-F1和比較例膜G1-M1)的熔點溫度、阻氣性、透光度和霧度的分析結果。表4示出多層膜(實施例膜A2-F2和比較例膜G2-M2)的阻氣性的分析結果以及該等多層膜的熱成型容器的視覺外觀。

【0085】 表2

| | 第一熔點溫度 1 st T _{Melt} (°C) | 第二熔點溫度 2 nd T _{Melt} (°C) | 第三熔點溫度 3 rd T _{Melt} (°C) | ΔT_{Melt} (°C) | 透光度 | 霧度 (%) |
|---------|--|--|--|----------------------------------|------|-----------|
| 實施例配方 A | 180 | 169 | - | 11 | 9.06 | 99.56 |
| 實施例配方 B | 181 | 143 | - | 38 | 9.12 | 99.45 |
| 實施例配方 C | 191 | 177 | - | 14 | 9.18 | 99.67 |
| 實施例配方 D | 186 | 162 | 145 | 41 | 8.14 | 99.75 |
| 實施例配方 E | 191 | 162 | - | 29 | 9.15 | 99 |
| 實施例配方 F | 179 | 145 | - | 34 | 9.24 | 99.65 |
| 比較例配方 G | 193 | 121 | - | 72 | 7.62 | 99.87 |
| 比較例配方 H | 180 | - | - | - | 9.13 | 99.78 |
| 比較例配方 I | 183 | 165 | - | 18 | 5.24 | 99.81 |
| 比較例配方 J | 188 | 164 | - | 24 | 5.23 | 99.81 |
| 比較例配方 K | 181 | 168 | - | 13 | 7.82 | 99.82 |
| 比較例配方 L | 181 | 162 | - | 19 | 6.89 | 99.85 |
| 比較例配方 M | 183或162 | | - | 21 | 9.17 | 98.91 |

【0086】 表3

| | 第一熔點溫度 1 st T _{Melt} (°C) | 第二熔點溫度 2 nd T _{Melt} (°C) | 第三熔點溫度 3 rd T _{Melt} (°C) | ΔT_{Melt} (°C) | 透光度 | 霧度 (%) | 單層膜 3個位置之 OTR | OTR 標準 偏差 |
|---------|---|---|---|----------------------------------|-------|-----------|---------------------|-----------------|
| 實施例膜 A1 | 181 | 164 | - | 17 | 92.2% | 2.03 | 0.51/0.46/ 0.53 | 0.036 |
| 實施例膜 B1 | 182 | 143 | - | 39 | 86.7% | 1.58 | 0.52/0.54/ 0.48 | 0.03 |
| 實施例膜 C1 | 195 | 177 | - | 18 | 92.3% | 3.24 | 0.7/0.72/ 0.68 | 0.02 |
| 實施例膜 D1 | 186 | 160 | 142 | 44 | 87.5% | 4.35 | 0.52/0.49/ 0.49 | 0.017 |
| 實施例膜 E1 | 195 | 159 | - | 36 | 89.7% | 3.45 | 0.54/0.47/ 0.49 | 0.036 |

| | | | | | | | | |
|---------|---------|-----|---|----|-------|------|--------------------|-------|
| 實施例膜 F1 | 179 | 142 | - | 37 | 89.6% | 3.21 | 0.73/0.72/ 0.76 | 0.02 |
| 比較例膜 G1 | 195 | 118 | - | 77 | 83.2% | 5.43 | 0.62/0.78/ 0.54 | 0.122 |
| 比較例膜 H1 | 180 | - | - | - | 91.3% | 3.45 | 0.32/0.35/ 0.41 | 0.046 |
| 比較例膜 I1 | 183 | 164 | - | 19 | 80.3% | 7.32 | 0.32/0.58/ 0.79 | 0.235 |
| 比較例膜 J1 | 189 | 164 | - | 25 | 81.2% | 6.54 | 0.35/0.54/ 0.23 | 0.156 |
| 比較例膜 K1 | 181 | 164 | - | 17 | 84.3% | 6.7 | 0.51/0.64/ 0.43 | 0.105 |
| 比較例膜 L1 | 181 | 162 | - | 19 | 83.5% | 5.18 | 0.53/0.24/ 0.45 | 0.11 |
| 比較例膜 M1 | 183或159 | | - | 24 | 83.4% | 6.21 | 0.31/0.67/ 1.2 | 0.447 |

【0087】 表4

| | 厚度偏差 | 視覺外觀 | 多層膜之OTR |
|---------|------|------|---------|
| 實施例膜 A2 | ○ | ○ | 0.0065 |
| 實施例膜 B2 | ○ | ○ | 0.0078 |
| 實施例膜 C2 | ○ | ○ | 0.0052 |
| 實施例膜 D2 | △ | ○ | 0.012 |
| 實施例膜 E2 | △ | ○ | 0.021 |
| 實施例膜 F2 | ○ | ○ | 0.015 |
| 比較例膜 G2 | × | × | 1.08 |
| 比較例膜 H2 | × | × | 1.12 |
| 比較例膜 I2 | × | × | 0.85 |
| 比較例膜 J2 | × | × | 0.54 |
| 比較例膜 K2 | △ | × | 0.15 |
| 比較例膜 L2 | △ | × | 0.17 |
| 比較例膜 M2 | × | × | 0.98 |

【0088】 列標題「厚度偏差」係指由實施例膜A2-F2和比較例膜G2-M2的多層膜產生的熱成型多層容器中，轉角區域的EVOH層厚度與立面區域的EVOH

層厚度的差異。「○」表示EVOH層的厚度在轉角區域和立面區域之間的差異小於20%。「△」表示EVOH層的厚度在轉角區域和立面區域之間的差異為20%至40%。「×」表示EVOH層的厚度在轉角區域和立面區域之間的差異大於40%。

【0089】 列標題「視覺外觀」係指對於由實施例膜A2-F2和比較例膜G2-M2的多層膜所形成的熱成型容器的視覺評估。「○」表示容器的表面在目測之下無凹坑。「×」表示容器的表面在目測之下有凹坑。

【0090】 如表2所示，實施例配方A-F的EVOH顆粒各表現出至少兩個不同的熔點溫度。不受任何特定理論的束縛，據信比較例配方H的EVOH顆粒僅表現出一個熔點溫度係因兩種組分各自的熔點溫度非常接近。圖3係具有兩個熔點溫度的EVOH顆粒的示例圖。

【0091】 比較例配方G的EVOH顆粒的熔點溫度差為72°C，超出10至41°C的期望範圍。不受任何特定理論的限制，發明人認為，至少比較例膜G2的熱成型多層容器的不良外觀及EVOH層不良的厚度差異係歸因於比較例配方G的EVOH顆粒的熔點溫度差超出上述期望範圍。

【0092】 比較例配方H的EVOH顆粒沒有表現出兩個不同的熔點溫度。據信，由比較例膜H2形成的熱成型容器中，至少其不良外觀及不期望的EVOH層厚度差異是起因於比較例配方H的EVOH顆粒沒有表現出兩個不同的熔點溫度。

【0093】 單層膜比較例膜G1的熔點溫度差超出範圍，且透光度差。比較例膜G2的熱成型多層容器表現出不良外觀，並且其轉角區域的EVOH層與立面區域的EVOH層之間具有不期望的厚度差異。

【0094】 單層膜比較例膜H1僅表現出一個熔融溫度。比較例膜H2的熱成型多層容器表現出不良外觀，並且其轉角區域的EVOH層與立面區域的EVOH層之間具有不良的厚度差異。

【0095】 單層膜比較例膜I1表現出不良的透光度。比較例膜I2的熱成型多層容器表現出不良外觀，並且其轉角區域的EVOH層與立面區域的EVOH層之間具有不良的厚度差異。

【0096】 相似地，比較例膜J1表現出不良的透光度；而比較例膜J2的熱成型多層容器表現出不良外觀，並且其轉角區域的EVOH層與立面區域的EVOH層之間具有不良的厚度差異。

【0097】 比較例膜K1表現出不良的透光度和不良的視覺外觀。比較例膜K1的不良視覺外觀可歸因於比較例配方K的EVOH顆粒中的結晶效應。比較例配方K的EVOH顆粒未經過硼浸漬。

【0098】 比較例膜L1表現出不良的透光度，而比較例膜L2的熱成型多層容器表現出不良的視覺外觀。

【0099】 比較例膜M1表現出不良的透光度；而熱成型多層容器M2表現出不良的外觀，並且其轉角區域的EVOH層與立面區域的EVOH層之間具有不良的厚度差異。由比較例配方M形成的EVOH顆粒係透過乾摻的方法製備。由比較例配方M形成的兩種不同EVOH顆粒各具有單一個熔點溫度，儘管兩者的熔點溫度不同。

【0100】 此外，實施例膜A1-F1的單層膜相較於比較例膜表現出非常優越的均勻阻氣性。具體而言，實施例膜A1-F1的單層膜表現出的OTR標準偏差出乎意料地優於比較例膜的OTR標準偏差。例如，實施例膜A1-F1表現出的平均OTR

標準偏差為0.0265，而比較例配方G-M表現出的平均OTR標準偏差為0.174，比較例配方G-M表現出的平均OTR標準偏差大於實施例膜A1-F1表現出的平均OTR標準偏差約656%。

【0101】 實施例膜A2-F2的多層膜相較於比較例膜G2-M2亦表現出非常優越的均勻阻氣性。例如，比較例膜G2-M2表現出的平均OTR大於實施例膜A2-F2的多層膜表現出的平均OTR約6,200%。

實施例4 (研究總透光度和霧度)

【0102】 由實施例配方A和C形成另外的EVOH顆粒，以進一步研究影響EVOH顆粒的總透光度和霧度的屬性。具體而言，改變實施例配方A的EVOH顆粒的製備方法(如實施例1所論)，以製備三組不同的EVOH顆粒(EVOH顆粒A-1、EVOH顆粒A-2和EVOH顆粒A-3)。混合實施例配方A的兩種EVAC共聚物的方法為EVAC溶液共混，並且藉由水下切粒將所形成的各組EVOH顆粒進行造粒。

【0103】 也改變製備實施例配方C的EVOH顆粒的方法(如實施例1所論)以製備四組不同的EVOH顆粒(EVOH顆粒C-1、EVOH顆粒C-2、EVOH顆粒C-3和EVOH顆粒C-4)。藉由EVAC溶液共混將實施例配方C的兩種EVAC共聚物混合，並透過拉條切粒將所形成的各組EVOH顆粒進行造粒。

【0104】 表5示出由實施例配方A和C製備的不同組EVOH顆粒的參數。具體而言，表5提供將EVOH/甲醇/水溶液抽送至進料管的流量、輸入管的直徑以及用於造粒並製備每組EVOH顆粒的旋轉刀的速度。

【0105】 表5

| | 進料 (L/min) | 輸入管直徑(mm) | 旋轉刀速度 (rpm) |
|------------|------------|-----------|-------------|
| EVOH顆粒 A-1 | 120 | 2.8 | 1500 |
| EVOH顆粒 A-2 | 60 | 2.5 | 3000 |
| EVOH顆粒 A-3 | 240 | 3.2 | 1000 |
| EVOH顆粒 C-1 | 60 | 2.5 | 1000 |
| EVOH顆粒 C-2 | 60 | 2.5 | 1800 |
| EVOH顆粒 C-3 | 90 | 2.8 | 1000 |
| EVOH顆粒 C-4 | 90 | 2.8 | 1800 |

【0106】 依據ISO14782、ISO 13468-2:1999方法使用COH-5500裝置(日本電色工業)分析每組EVOH顆粒。如上所述，藉由漫透射率除以總透光度決定EVOH顆粒的霧度。具體而言，為測定總透光度和霧度，將EVOH顆粒放入20 × 36 × 55 mm石英玻璃盒中，輕拍石英玻璃盒三次以確保EVOH顆粒完全填充石英玻璃盒，依據ISO14782、ISO 13468-2:1999方法使用COH-5500裝置(日本電色工業)分析EVOH顆粒的總透光度和霧度，其中，光係沿著平行於石英玻璃盒20 mm一側的方向透射。以EVOH顆粒的最大外徑為長徑，以垂直於長徑的橫截面中面積最大的橫截面的最大徑為短徑。

【0107】 表6提供每組EVOH顆粒的形狀、長徑或直徑以及短徑或長度。此外，表6提供每組EVOH顆粒的總透光度。

【0108】 表6

| | EVOH顆粒 的形狀 | 長徑或直徑 (mm) | 短徑或長度 (mm) | 總透光度 (%) |
|------------|---------------|---------------|---------------|-------------|
| EVOH顆粒 A-1 | 圓形 | 3 | 2.4 | 9.06 |
| EVOH顆粒 A-2 | 圓形 | 1.5 | 1.5 | 9.16 |
| EVOH顆粒 A-3 | 圓形 | 5 | 5 | 9.08 |
| EVOH顆粒 C-1 | 圓柱形 | 1.5 | 5 | 9.18 |
| EVOH顆粒 C-2 | 圓柱形 | 1.5 | 3.5 | 9.12 |
| EVOH顆粒 C-3 | 圓柱形 | 2 | 5 | 9.15 |
| EVOH顆粒 C-4 | 圓柱形 | 2 | 3.5 | 9.17 |

【0109】 出人意料的是，儘管每組EVOH顆粒具有不同的尺寸和形狀，但用於實施例配方A和C的各組EVOH顆粒皆表現出理想的總透光度。例如，由實施例配方A形成的EVOH顆粒表現出9.06%至9.16%的透光度。由實施例配方C形成的EVOH顆粒表現出9.12%至9.18%的透光度。儘管EVOH顆粒A-1、EVOH顆粒A-2和EVOH顆粒A-3皆為圓形顆粒，但其透光度與圓柱形的EVOH顆粒C-1、EVOH顆粒C-2、EVOH顆粒C-3和EVOH顆粒C-4的透光度範圍重疊。此外，改變EVOH顆粒的直徑或長度不會顯著影響EVOH顆粒的透光度，這有利於進一步允許製備具有不同尺寸和形狀的EVOH顆粒。

【0110】 本文中，所提供的所有範圍旨在包括在給定之範圍內的每個特定範圍以及在該給定範圍之間的子範圍的組合。此外，除非另有說明，否則本文提供的所有範圍皆包括所述範圍的端點。從而，範圍1-5具體包括1、2、3、4和5，以及諸如2-5、3-5、2-3、2-4、1-4等子範圍。

【0111】 在本說明書中引用的所有刊物和專利申請案皆透過引用併入本文，並且出於任何及所有目的，每一個別刊物或專利申請案皆明確且個別地指出

以透過引用併入本文。在本文與透過引用併入本文的任何刊物或專利申請案之間存在不一致的情況下，以本文為準。

【0112】 本文所用之術語「包括」、「具有」和「包含」具有開放、非限制性的意義。術語「一」和「該」應理解為涵蓋複數及單數。術語「一個或多個」係指「至少一個」，因此可包括單一特徵或混合物/組合。

【0113】 除了的操作實施例中或在另外指出的地方，所有表示成分及/或反應條件的量的數字在所有情況下皆可使用術語「約」修飾，意指在所指示的數字的±5%以內。本文所用之術語「基本上不含」或「實質上不含」係指少於約2%的特定特徵。在申請專利範圍中可否定地排除本文中肯定地闡述的所有要素或特徵。

【符號說明】

- 100 本發明EVOH樹脂的製備方法
- 110 獲得溶液
- 120 溶液混合
- 130 皂化
- 140 造粒
- 150 硼浸漬
- 160 乾燥
- 200 本發明EVOH樹脂的製備方法
- 210 獲得溶液
- 220 溶液混合
- 240 造粒

250 硼浸漬

260 乾燥

【生物材料寄存】無。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種顆粒形式的乙烯-乙烯醇共聚物樹脂，包括：兩個熔點溫度，其中該兩個熔點溫度的差為約 10°C 至約 41°C ，並且該乙烯-乙烯醇共聚物樹脂對於可見光波長的透光度大於8%。

【請求項2】 如申請專利範圍第1項所述之顆粒形式的乙烯-乙烯醇共聚物樹脂，其霧度小於99.8%。

【請求項3】 如申請專利範圍第1項所述之顆粒形式的乙烯-乙烯醇共聚物樹脂，其具有一第一乙烯含量及一第二乙烯含量，該第二乙烯含量不同於該第一乙烯含量。

【請求項4】 如申請專利範圍第1項所述之顆粒形式的乙烯-乙烯醇共聚物樹脂，其中該至少兩個熔點溫度之一為 145°C 至 177°C 。

【請求項5】 如申請專利範圍第1項所述之顆粒形式的乙烯-乙烯醇共聚物樹脂，其中該至少兩個熔點溫度之一為 179°C 至 191°C 。

【請求項6】 如申請專利範圍第1項所述之顆粒形式的乙烯-乙烯醇共聚物樹脂，其進一步包含硼，其中該乙烯-乙烯醇共聚物顆粒的硼含量為30至250 ppm。

【請求項7】 如申請專利範圍第1項所述之顆粒形式的乙烯-乙烯醇共聚物樹脂，其皂化度為99.5 mole%或以上。

【請求項8】 如申請專利範圍第3項所述之顆粒形式的乙烯-乙烯醇共聚物樹脂，其中該第一乙烯含量為約20至約35 mole%，並且該第二乙烯含量為約36至約65 mole%。

【請求項9】 如申請專利範圍第1項所述之顆粒形式的乙烯-乙烯醇共聚物樹脂，其進一步包含鹼金屬，其中該乙烯-乙烯醇共聚物顆粒的鹼金屬含量為50至400 ppm。

【請求項10】 一種形成如申請專利範圍第1項所述之乙烯-乙烯醇共聚物樹脂的方法，其步驟包括：

- (a) 獲得一第一溶液，該第一溶液包含一第一乙烯-醋酸乙烯酯，該第一乙烯-醋酸乙烯酯具有一第一乙烯含量；
- (b) 獲得一第二溶液，該第二溶液包含一第二乙烯-醋酸乙烯酯，該第二乙烯-醋酸乙烯酯具有一第二乙烯含量；

其中，該第二乙烯含量不同於該第一乙烯含量；

- (c) 混合該第一溶液與該第二溶液以形成一混合溶液；
- (d) 皂化；
- (e) 使用該混合溶液造粒以形成一種或多種顆粒；
- (f) 使該一種或多種顆粒與一含有硼和鹼金屬鹽的溶液接觸；及
- (g) 乾燥該一種或多種顆粒。

【請求項11】 如申請專利範圍第10項所述之方法，其步驟依序為(a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)、(g)。

【請求項12】 如申請專利範圍第10項所述之方法，其步驟依序為(a)、(b)、(d)、(c)、(e)、(f)、(g)。

【請求項13】 如申請專利範圍第10項所述之方法，其中使用該混合溶液造粒係包括使用溫度低於5°C的冷卻液進行冷卻。

【請求項14】 如申請專利範圍第10項所述之方法，其中該第一乙烯含量係介於約20至約35 wt%的範圍內，且該第二乙烯含量係介於約36至約65 wt%的範圍內。

【請求項15】 一種乙烯-乙烯醇共聚物樹脂，包括：兩個熔點溫度，其中該兩個熔點溫度的差為約15°C至約45°C，並且該乙烯-乙烯醇共聚物樹脂在厚度為20 μm之條件下對於可見光波長具有大於85%的透光度。

【請求項16】 如申請專利範圍第15項所述之乙烯-乙烯醇共聚物樹脂，其霧度小於5%。

【請求項17】 如申請專利範圍第15項所述之乙烯-乙烯醇共聚物樹脂，其硼含量為30至250 ppm。

【請求項18】 如申請專利範圍第15項所述之乙烯-乙烯醇共聚物樹脂，其中該至少兩個熔點溫度之一為179°C至195°C。

【請求項19】 如申請專利範圍第15項所述之乙烯-乙烯醇共聚物樹脂，其中該至少兩個熔點溫度之一為142°C至177°C。

【請求項20】 如申請專利範圍第15項所述之乙烯-乙烯醇共聚物樹脂，其氧氣透過率的標準偏差小於4%。

【請求項21】 一種多層結構，包括：

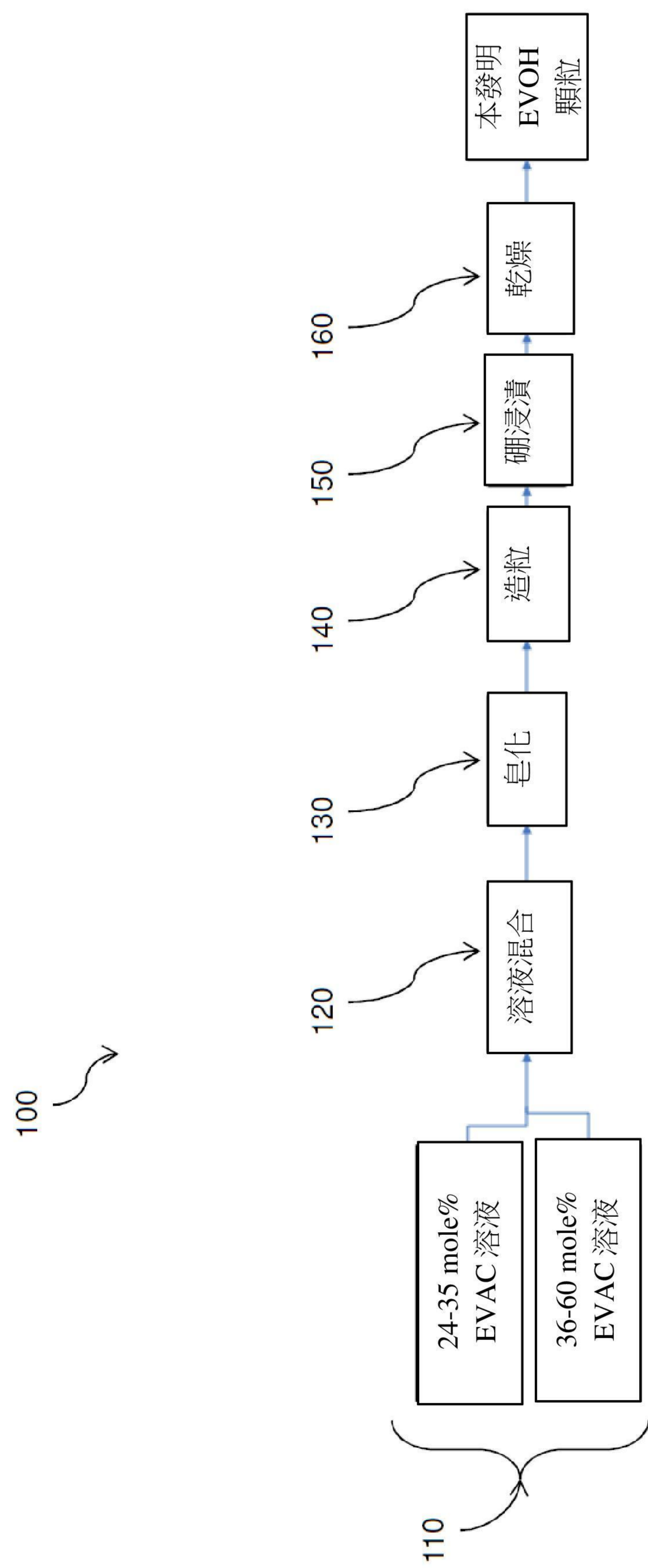
- (a) 至少一層由申請專利範圍第1項之乙烯-乙烯醇共聚物樹脂所形成；
- (b) 至少一層聚合物層；及
- (c) 至少一層黏合層。

【請求項22】 如申請專利範圍第21項所述之多層結構，其中該聚合物層係選自由低密度聚乙烯層、聚乙烯接枝馬來酸酐(polyethylene grafted maleic anhydride)層、聚丙烯層及尼龍層所組成的群組。

【請求項23】 如申請專利範圍第21項所述之多層結構，其中該黏合層係一黏結層(tie layer)。

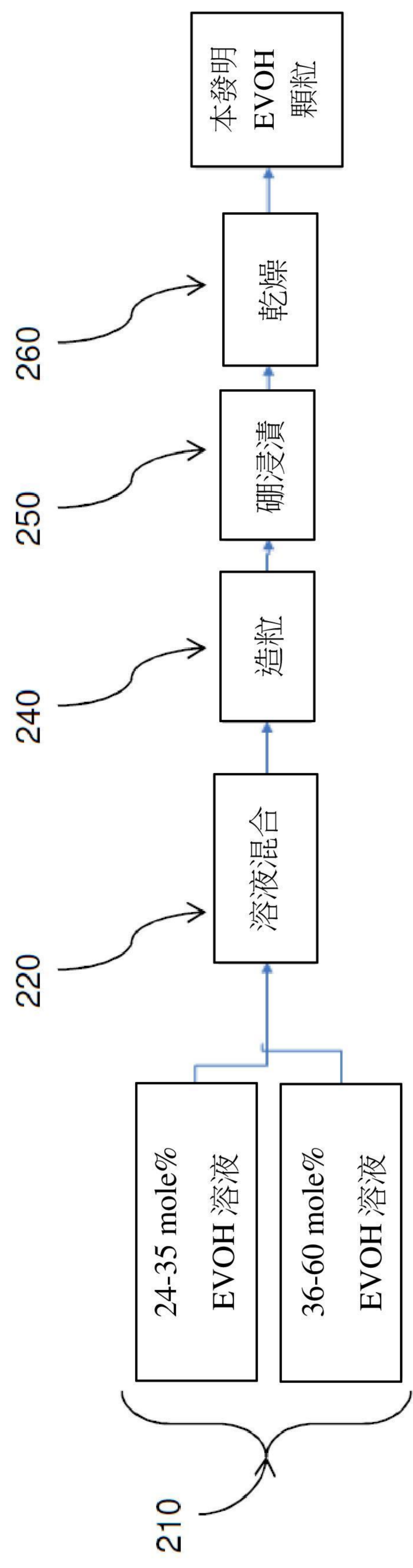
【請求項24】 如申請專利範圍第21項所述之多層結構，其中該多層結構經過熱成型之後，其氧氣透過率為0.021 cc/pkg*day或更低。

【發明圖式】

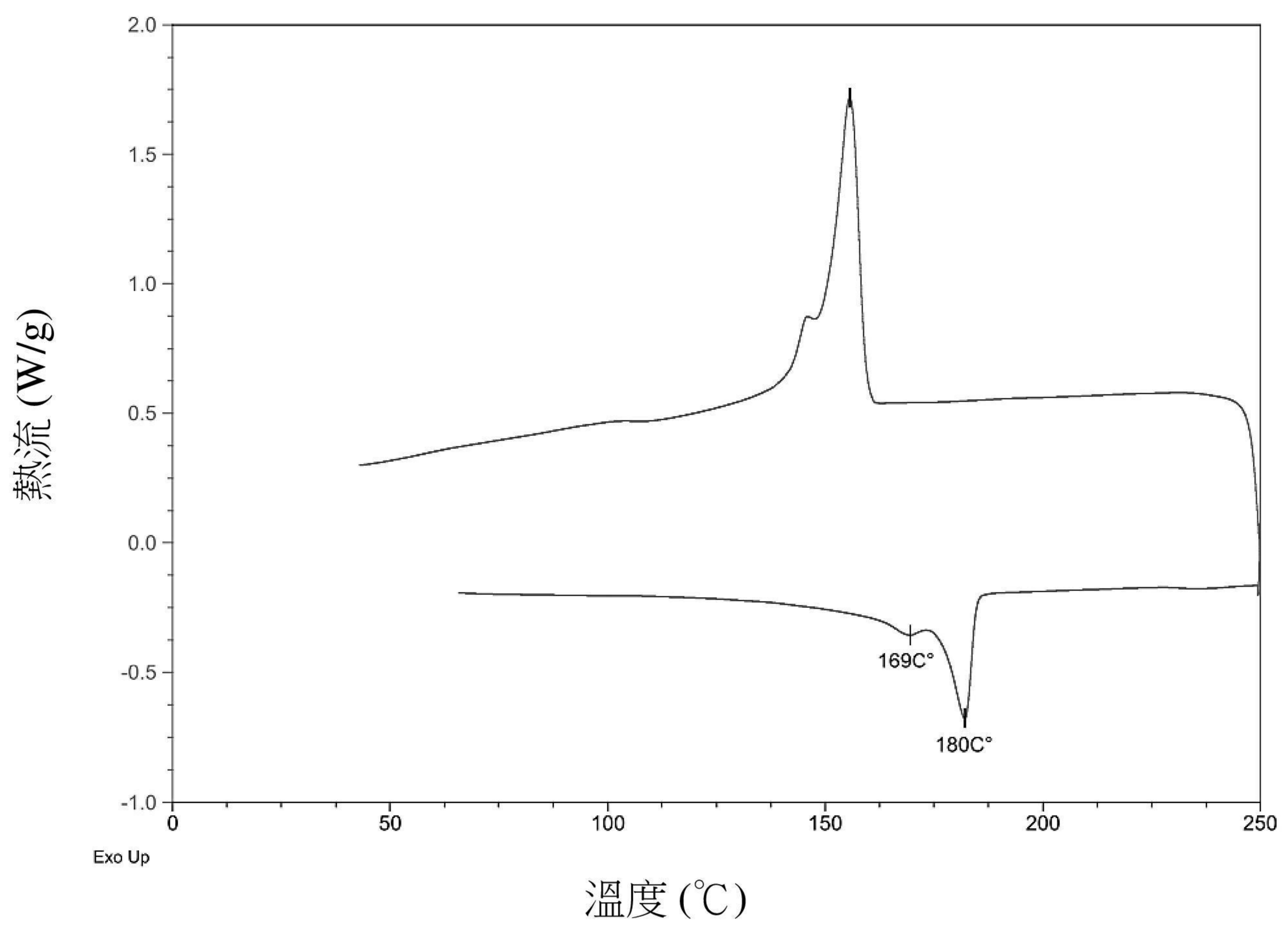


【圖1】

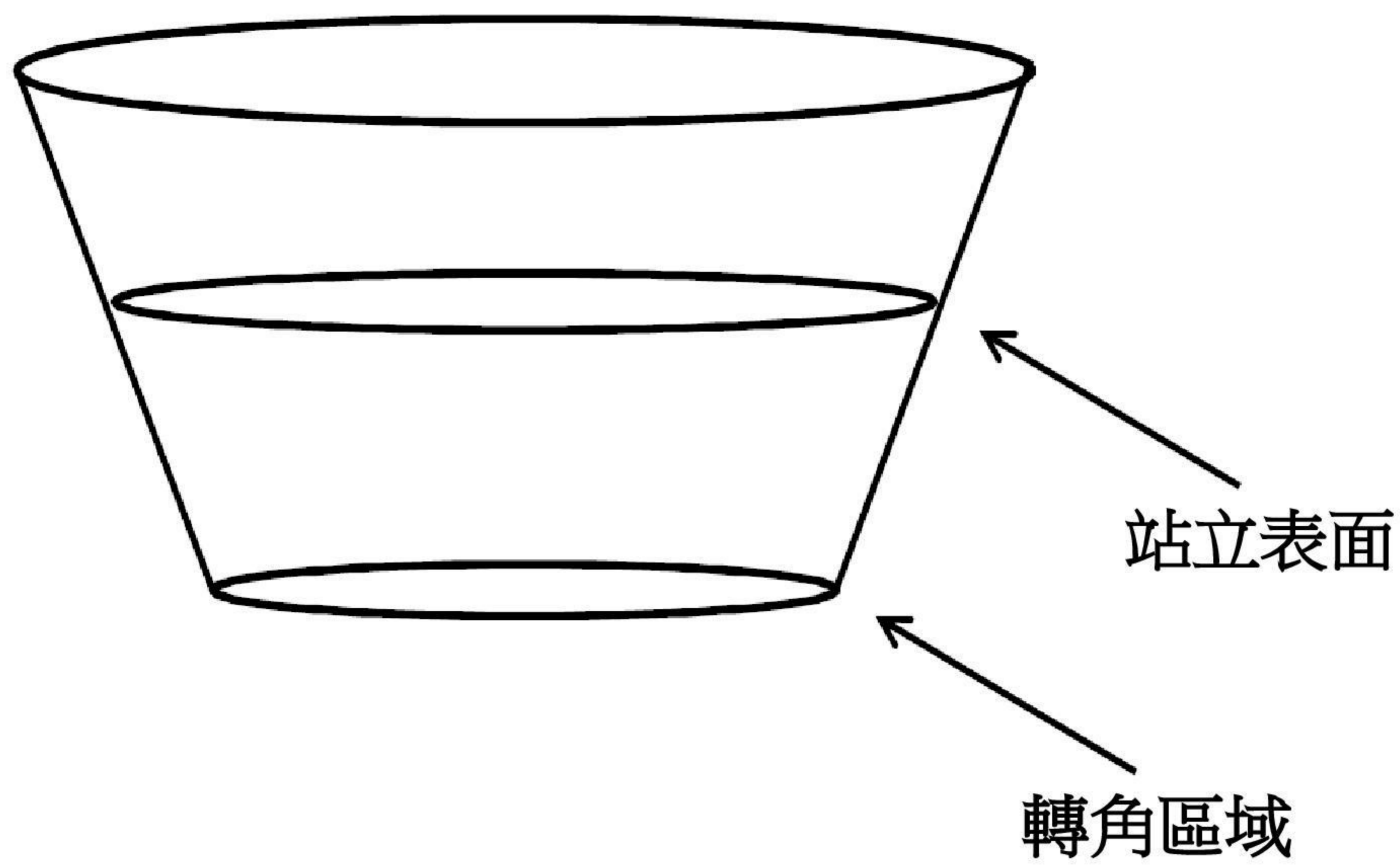
200



【圖2】



【圖3】



【圖4】