

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3985982号  
(P3985982)

(45) 発行日 平成19年10月3日(2007. 10. 3)

(24) 登録日 平成19年7月20日(2007. 7. 20)

(51) Int. Cl.

F I

**B 2 9 B** 9/06 (2006. 01)  
**A O 1 G** 9/14 (2006. 01)  
**A O 1 G** 13/02 (2006. 01)  
**C O 8 L** 29/04 (2006. 01)  
**F 1 5 B** 1/02 (2006. 01)

B 2 9 B 9/06  
 A O 1 G 9/14 S  
 A O 1 G 13/02 D  
 C O 8 L 29/04 S  
 C O 8 L 29/04 A

請求項の数 9 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-272996  
 (22) 出願日 平成10年9月28日(1998. 9. 28)  
 (65) 公開番号 特開2000-102918(P2000-102918A)  
 (43) 公開日 平成12年4月11日(2000. 4. 11)  
 審査請求日 平成17年8月19日(2005. 8. 19)

(73) 特許権者 000004101  
 日本合成化学工業株式会社  
 大阪府大阪市北区大淀中一丁目1番88号

(72) 発明者 仁宮 賢二  
 大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本  
 合成化学工業株式会社 中央研究所内  
 (72) 発明者 国枝 誠  
 岡山県倉敷市松江4丁目8番1号 日本合  
 成化学工業株式会社 水島事業所水島工場  
 内

審査官 有田 恭子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物ペレットおよびその用途

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の含有量が2～60重量%の溶液に酸化防止剤を含有させた後、凝固液中にストランド状に押し出し、次いで得られたストランドを切断してペレット化されたことを特徴とするエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物ペレット。

【請求項2】

酸化防止剤が、ヒンダードフェノール系化合物、フォスファイト系化合物、チオエーテル系化合物、ヒンダードアミン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物から選ばれる少なくとも1種以上であることを特徴とする請求項1記載のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物ペレット。

【請求項3】

溶液がメタノール、エタノール、プロパノール、フェノール、ジメチルスルフォキシド(DMSO)、ジメチルホルムアミド(DMF)、ヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)、またはこれらの水溶液であることを特徴とする請求項1または2記載のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物ペレット。

【請求項4】

ペレット化した後、得られたペレットを流動乾燥処理することを特徴とする請求項1～3いずれか記載のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物ペレット。

【請求項5】

請求項1～4いずれか記載のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物ペレットを用いるこ

とを特徴とする温水循環用パイプ。

【請求項 6】

請求項 1～4 いずれか記載のエチレン - 酢酸ビニル共重合体ケン化物ペレットを用いることを特徴とする燃料用パイプまたは燃料用タンク。

【請求項 7】

請求項 1～4 いずれか記載のエチレン - 酢酸ビニル共重合体ケン化物ペレットを用いることを特徴とする農業用フィルム。

【請求項 8】

請求項 1～4 いずれか記載のエチレン - 酢酸ビニル共重合体ケン化物ペレットを用いることを特徴とする内装材。

10

【請求項 9】

請求項 1～4 いずれか記載のエチレン - 酢酸ビニル共重合体ケン化物ペレットを用いることを特徴とするアキュムレータ用ブラダ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、エチレン - 酢酸ビニル共重合体ケン化物（以下、EVOHと略記する）ペレットおよびその用途に関し、更に詳しくは酸化防止剤の添加効果に優れたEVOHペレットおよびそれを用いた温水循環用パイプ、燃料用パイプ、燃料用タンク、農業用フィルム、内装材、アキュムレータ用ブラダ等の用途に関する。

20

【0002】

【従来の技術】

一般に、EVOHはその透明性、ガスバリヤー性、保香性、耐溶剤性、耐油性などに優れており、かかる特性を生かして、食品包装材料、医薬品包装材料、工業薬品包装材料、農薬包装材料等のフィルムやシート、或いはボトル等の容器等に成形されて利用されているが、そのバリヤー性や保温性、耐汚染性を生かして温水循環用パイプ、燃料用パイプ、燃料用タンク、農業用フィルム、内装材、アキュムレータ用ブラダ等の用途にも多用されている。

しかしながら、これらの温水循環用パイプ、燃料用パイプ、燃料用タンク、農業用フィルム、内装材、アキュムレータ用ブラダ等の用途においては、長期間高温下や紫外線（日光）下に晒されることが多く、熱や光によるEVOHの物性（機械的強度、ガスバリヤー性、耐溶剤性等）の低下が懸念される。

30

かかる物性の低下を抑制するために、EVOHに各種の添加剤の配合が試みられている。例えば、特開昭63-286459号公報にはEVOHにヒンダードフェノール基含有アミド類を、特開平1-221446号公報にはEVOHに光劣化防止剤をそれぞれ配合することが記載され、本出願人もEVOHに置換フェノール誘導体やチオエーテル化合物等を配合することを提案した（特開平2-74341号公報、特開平2-29445号公報）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

40

しかしながら、上記のいずれの配合方法も、ペレット状あるいは粉末状のEVOHに各種の添加剤を押出機等で熔融ブレンドしているため、該添加剤の分散性が不十分でその添加効果が十分に発揮できない恐れがあり、また、EVOHの成形時にゲルやフィッシュアイ等が生じて成形性が低下する恐れもあり、添加剤の添加効果が十分に発揮され、かつ成形性にも優れたEVOHペレットが望まれるところである。

尚、特開平2-29445号公報には、EVOHの製造時の任意の段階で添加剤を添加することができる旨の記載はあるものの、具体的な添加方法についての記載はなく、本発明では、この具体的な添加方法について種々検討を重ねて、添加剤の添加効果が十分に発揮され、かつ成形性にも優れたEVOHペレットを得ようとしたものである。

【0004】

50

## 【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明者は、かかる現況に鑑みてEVOHに添加する酸化防止剤の添加方法について鋭意研究した結果、EVOHの含有量が2～60重量%の溶液に酸化防止剤を含有させた後、凝固液中にストランド状に押し出し、次いで得られたストランドを切断してペレット化されたEVOHが、上記の目的に合致することを見いだして本発明を完成するに至った。

## 【0005】

## 【発明の実施の形態】

以下に、本発明を詳細に述べる。

本発明に用いられるEVOHとしては、特に限定されないが、エチレン含有量が20～60モル%（更には25～55モル%）、ケン化度が90モル%以上（更には95モル%以上）のものが用いられ、該エチレン含有量が20モル%未満では高湿時のガスバリアー性、溶融成形性が低下し、逆に60モル%を越えると十分なガスバリアー性が得られず、更にケン化度が90モル%未満ではガスバリアー性、熱安定性、耐湿性等が低下して好ましくない。

## 【0006】

また、該EVOHのメルトインデックス(MI)(210、荷重2160g)は、0.1～100g/10分（更には0.5～50g/10分）が好ましく、該メルトインデックスが該範囲よりも小さい場合には、成形時に押出機内が高トルク状態となって押出加工が困難となり、また該範囲よりも大きい場合には、成形物の機械強度が不足して好ましくない。

該EVOHは、エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化によって得られ、該エチレン-酢酸ビニル共重合体は、公知の任意の重合法、例えば、溶液重合、懸濁重合、エマルジョン重合などにより製造され、エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化も公知の方法で行い得る。

該EVOHは、少量であれば、オレフィン、不飽和カルボン酸系化合物、不飽和スルホン酸系化合物、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、ビニルエーテル、ビニルシラン化合物、塩化ビニル、スチレンなどの他のコモノマーで「共重合変性」されても差し支えない。又、本発明の趣旨を損なわない範囲で、ウレタン化、アセタール化、シアノエチル化など「後変性」されても差し支えない。

## 【0007】

本発明に用いられる酸化防止剤としては、特に限定されないが、例えばヒンダードフェノール系化合物(2,5-ジ-*t*-ブチルハイドロキノン、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、4,4'-チオビス-(6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、テトラキス-[メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、N,N'-ヘキサメチレン-ビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシ-ヒドロシナミド)、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2,4-ビス-(*n*-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、2,2-チオ-ジエチレンビス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルフォスフォネート-ジエチルエステル、ビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル)カルシウム、トリス-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート、2,4-ビス[(オクチルチオ)メチル]-*O*-クレゾール、イソオクチル-

10

20

30

40

50

3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート、n - オクタデシル - 3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート、2 - t - ブチル - 6 - (3 - t - ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルベンジル) - 4 - メチルフェニルアクリレート、2 - [1 - (2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - t - ペンチルフェニル) エチル] - 4, 6 - ジ - t - ペンチルフェニルアクリレート、4, 4' - ブチリデンビス(3 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、4, 4' - チオビス(3 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、3, 9 - ビス{2 - [3 - (3 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) - プロピオニロキシ] - 1, 1 - ジメチルエチル} - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ(5・5)ウンデカン等)、フォスファイト系化合物(トリフェニルホスファイト、トリス(p - ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル)ホスファイト等のトリアリールホスファイト、ジフェニルイソオクチルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイトの如きモノアルキルジフェニルホスファイトや、フェニルジイソオクチルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイトの如きジアルキルモノフェニルホスファイト等のアルキルアリールホスファイト、トリエイソオクチルホスファイト、トリストアリールホスファイト等のトリアルキルホスファイト、ビス(2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル)ペンタエリスリトール - ジ - ホスファイト等)、チオエーテル系化合物(ペンタエリスリトール - テトラキス - ( - ラウリルチオプロピオネート)、テトラキス[メチレン - 3 - (ドデシルチオ)プロピオネート]メタン、ビス[2 - メチル - 4 - {3 - n - アルキルチオプロピオニロキシ} - 5 - t - ブチルフェニル]スルフィド、ジラウリル - 3, 3' - チオジプロピオネート、ジミスチリル - 3, 3' - チオジプロピオネート、ジステアリル - 3, 3' - チオジプロピオネート、ペンタエリスリル - テトラキス(3 - ラウリルチオプロピオネート)、ジトリデシル - 3, 3' - チオジプロピオネート、2 - メルカプトベンズイミダゾール等)、ヒンダードアミン系化合物(コハク酸ジメチル・1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルペピリジン重縮合物、ポリ{[6 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル)アミノ - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4 - ジイル][ (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)イミノ]ヘキサメチレン[ (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)イミノ]}、N, N' - ビス(3 - アミノプロピル)エチレンジアミン・2, 4 - ビス[N - ブチル - N - (1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル)アミノ] - 6 - クロロ - 1, 3, 5 - トリアジン縮合物、ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジニル)セバケート、2 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - 2 - n - ブチルマロン酸ビス(1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル)等)、ベンゾトリアゾール系化合物(2 - (5 - メチル - 2 - ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - [2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ビス( , - ジメチルベンジル)フェニル] - 2H - ベンゾトリアゾール、2 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 2 - ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (3 - t - ブチル - 5 - メチル - 2 - ヒドロキシフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 2 - ヒドロキシフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (3, 5 - ジ - t - アミル - 2 - ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - t - オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、メチル - 3 - [3 - t - ブチル - 5 - (2H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 4 - ヒドロキシフェニル]プロピオネート - ポリエチレングリコール縮合物、ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール誘導体、2 - [2 - ヒドロキシ - 3 - (3, 4, 5, 6 - テトラ - ヒドロフタリミド - メチル) - 5 - メチルフェニル]ベンゾトリアゾール)、ベンゾフェノン系化合物(2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - オクチロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノン)等を挙げることができ、これらの中から少なくとも1種以上を選ぶことができる。該酸化防止剤の性状としては、粉末状、顆粒状、液体状、ペースト状、エマルジョン状等任意の形態のものが使用可能である。

【0008】

10

20

30

40

50

本発明のEVOHペレットは、特定量のEVOHを含有したEVOH溶液に上記の如き酸化防止剤を含有させて得られたことを最大の特徴とするもので、かかる含有方法について具体的に説明する。

EVOHを溶液にするにあたっては、EVOHを溶解可能な溶媒に溶解すればよく、その溶媒や方法等については限定されないが、該溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、フェノール、ジメチルスルフォキサイド(DMSO)、ジメチルフォルムアミド(DMF)、ヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)等の溶剤やこれらの溶剤を含有する水溶液(混合溶媒)を挙げることができ、該水溶液の場合には溶剤/水の重量混合比を90/10~30/70とすることが好ましい。

#### 【0009】

本発明においては、上記の如く溶液中に含有されるEVOHの量を特定量とすることが必要で、かかる量は、2~60重量%(更には5~60重量%、特に10~55重量%)で、EVOHの含有量が2重量%未満では、熱や光によるEVOHの物性低下を抑制することが困難となり、逆に60重量%を越えると、EVOHの成形物中にゲルやフィッシュアイが発生して外観不良となつて好ましくない。また、溶液を調整する方法としては、1

酸化防止剤を含有していないEVOHの粉体やペレット等を溶剤や溶剤/水の混合溶媒中で所定の濃度となるように溶解したり、2 EVOH製造時のケン化処理後のEVOHの溶剤溶液に溶剤、水またはその混合溶媒を適量添加したり、3 EVOH製造時の析出または析出-水洗後の含水EVOHのペレットを溶剤または溶剤/水の混合溶媒中で所定の濃度と液組成になるように溶解したりする方法を挙げることができ、生産上好適には2の方法が採用され得る。

#### 【0010】

次いで、上記の如く得られたEVOHの溶液に上記の酸化防止剤を含有させるのであるが、かかる含有については特に限定されず、例えば該溶液に酸化防止剤を直接添加する方法、或いは酸化防止剤を0.1~10重量%程度の水溶液または水/溶剤混合溶液に分散させた後に添加する方法等を採用することができる。

このときのEVOHの溶液中に含有される酸化防止剤の量は、EVOH100重量部に対して0.001~10重量部(更には0.01~5重量部、特に0.1~2重量部)が好ましく、かかる量が0.001重量部未満では、熱や光によるEVOHの物性低下を制御することが難しくなることがあり、逆に10重量部を超えるとEVOHの成形物中にゲルやフィッシュアイが発生して外観不良となることがあり好ましくない。また、酸化防止剤を含有させるときのEVOH溶液の温度は、10~100(更には20~60)が好ましく、10未満では酸化防止剤が分散不良となり、逆に100を越えると溶液の取扱いが難しく生産上不利となる。

#### 【0011】

次に、上記で得られたEVOH溶液をストランド状に押し出してペレット化するのであるが、かかる溶液はそのままでもよいし、該溶液を適宜濃縮あるいは希釈したり、更には水を加えてストランド製造用の溶液を調整することも可能である。この時点で、飽和脂肪族アミド(例えばステアリン酸アミド等)、不飽和脂肪酸アミド(例えばオレイン酸アミド等)、ビス脂肪酸アミド(例えばエチレンビスステアリン酸アミド等)、脂肪酸金属塩(例えばステアリン酸カルシウム等)、低分子量ポリオレフィン(例えば分子量500~10,000程度の低分子量ポリエチレン、又は低分子量ポリプロピレン等)などの滑剤、無機塩(例えばハイドロタルサイト等)、可塑剤(例えばエチレングリコール、グリセリン、ヘキサジオール等の脂肪族多価アルコールなど)、着色剤、抗菌剤等を配合しても良い。

調整されたEVOHは、次いで凝固液中にストランド状に押し出して析出させるのであるが、EVOH溶液中のEVOHの濃度としては10~60重量%が好ましく、更に好ましくは15~50重量%で、該濃度が10重量%未満では、凝固液中での凝固が困難となり、逆に60重量%を越えると得られるペレットの空隙率が低下し、成形時の熱安定性に悪影響を及ぼすので好ましくない。

#### 【0012】

次にかかるEVOH溶液を凝固液中にストランド状に押し出して析出させるのであるが、凝固液としては水又は水/アルコール混合溶媒、ベンゼン等の芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジプロピルエーテル等のエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル等の有機酸エステル等が用いられるが水又は水/アルコール混合溶媒が好ましい。

該アルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコールが用いられるが、好ましくはメタノールが用いられる。

EVOH溶液を凝固液と接触させる温度は、 $-10 \sim 40$  が好ましく、更には $0 \sim 20$  である。上記の有機溶媒は該ケン化物の非溶剤であるので、該ケン化物が凝固液に溶解して樹脂損失を招く心配は殆どないが、なるべく低温での操作が安全である。

10

EVOH溶液は任意の形状を有するノズルにより、上記の如き凝固液中にストランド状に押出されるのであるが、かかるノズルの形状としては、特に限定されないが、円筒形状が好ましく、その長さは $1 \sim 100$  cmが好ましく、更には $3 \sim 30$  cmで、内径は $0.1 \sim 1.0$  cmが好ましく、更には $0.2 \sim 5.0$  cmである。

#### 【0013】

かくしてノズルよりEVOH(溶液)がストランド状に押し出されるのであるが、ストランドは必ずしも一本である必要はなく、数本~数百本の間の任意の数で押し出し可能である。

#### 【0014】

次いで、ストランド状に押し出されたEVOHは凝固が充分進んでから切断され、ペレット化されその後水洗される。かかるペレットの形状は、成形時の作業性や取扱い面から円柱状の場合は径が $2 \sim 8$  mm、長さ $2 \sim 8$  mmのもの(更にはそれぞれ $2 \sim 5$  mmのもの)が、又球状の場合は径が $2 \sim 8$  mmのもの(更には $2 \sim 5$  mmのもの)が実用的である。

20

また、水洗条件としては、ペレットを温度 $10 \sim 60$  の水槽中で水洗する。かかる水洗により、EVOH中のオリゴマーや不純物や過剰の酸化防止剤が除去される。

かくして、本発明のEVOHペレットが得られるのであるが、通常は、上記のペレット化の後に乾燥工程を経て、EVOHペレットが得られるのである。

#### 【0015】

かかる乾燥方法として、種々の乾燥方法を採用することが可能であるが、本発明では、流動乾燥を行うことが好ましく、更には該流動乾燥の前または後に静置乾燥を行う乾燥方法、即ち、流動乾燥処理後に静置乾燥処理を行う方法又は静置乾燥処理後に流動乾燥処理を行う方法が特に好ましく、かかる乾燥方法について説明する。

30

#### 【0016】

ここで言う流動乾燥とは、実質的にEVOHペレットが機械的にもしくは熱風により攪拌分散されながら行われる乾燥を意味し、該乾燥を行うための乾燥器としては、円筒・溝型攪拌乾燥器、円筒乾燥器、回転乾燥器、流動層乾燥器、振動流動層乾燥器、円錐回転型乾燥器等が挙げられ、また、静置乾燥とは、実質的にEVOHペレットが攪拌、分散などの動的な作用を与えられずに行われる乾燥を意味し、該乾燥を行うための乾燥器として、材料静置型としては回分式箱型乾燥器が、材料移送型としてはバンド乾燥器、トンネル乾燥器、豎型サイロ乾燥器等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

40

#### 【0017】

まず、流動乾燥処理後に静置乾燥処理を行う方法について説明する。

該流動乾燥処理時に用いられる加熱ガスとしては空気または不活性ガス(窒素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガス等)が用いられ、該加熱ガスの温度としては、 $95$  以下が好ましく、更には $40 \sim 90$  が好ましく、該温度が $95$  を越えるとEVOHペレットが融着を起こして好ましくない。

更に、乾燥器内の加熱ガスの速度は、 $0.7 \sim 10$  m/secとすることが好ましく、更には $0.7 \sim 5.0$  m/secで、特に $1.0 \sim 3.0$  m/secが好ましく、かかる速度が $0.7$  m/sec未満ではEVOHペレットの融着が起こりやすく、逆に $10$  m/s

50

e c を越えると E V O H ペレットの欠け等の発生が起こりやすくなって好ましくない。  
また、流動乾燥の時間としては、E V O H ペレットの処理量にもよるが、通常は 5 分 ~ 3 6 時間が好ましく、更には 1 0 分 ~ 2 4 時間が好ましい。

【 0 0 1 8 】

上記の条件で E V O H ペレットが流動乾燥処理されるのであるが、該処理後の E V O H ペレットの含水率は 5 . 0 ~ 6 0 重量 % ( 更には 1 0 ~ 5 5 重量 % ) とすることが好ましく、かかる含水率が 5 . 0 重量 % 未満では、静置乾燥処理後の得られる E V O H ペレットを溶融成形した場合に吐出変動が起こり易く、逆に 6 0 重量 % を越えると後の静置乾燥処理時に E V O H ペレットの融着が起こりやすくなって好ましくない。

また、かかる流動乾燥処理において、該処理前より 5 . 0 重量 % 以上 ( 更には 1 0 ~ 4 5 重量 % ) 含水率を低くすることが好ましく、該含水率の低下が 5 . 0 重量 % 未満の場合にも、後の ( 静置 ) 乾燥処理時に E V O H ペレットの融着が起こりやすくなって好ましくない。

【 0 0 1 9 】

上記の如く流動乾燥処理された E V O H ペレットは、次いで静置乾燥処理に供されるのであるが、かかる静置乾燥処理に用いられる加熱ガスも同様に不活性ガス ( 窒素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガス等 ) が用いられるが、該加熱ガスの温度は 7 5 以上が好ましく、更には 8 5 ~ 1 5 0 で、該温度が 7 5 未満では、乾燥時間を極端に長くする必要があり、経済的に不利となって好ましくない。

更に乾燥器内のガスの速度は 1 . 0 m / s e c 未満とすることが好ましく、更には 0 . 0 1 ~ 0 . 5 m / s e c が好ましく、かかる速度が 1 m / s e c を越えると E V O H ペレットを静置状態に保つことが困難となり好ましくない。

【 0 0 2 0 】

また、静置乾燥処理の時間も E V O H ペレットの処理量により一概に言えないが、通常は 1 0 分 ~ 7 2 時間が好ましく、更には 1 . 0 ~ 4 8 時間が好ましい。

上記の条件で E V O H ペレットが静置乾燥処理されて最終的に乾燥された E V O H ペレットが得られるのであるが、該処理後 ( 最終 ) の E V O H ペレットの含水率は 0 . 0 0 1 ~ 2 . 0 重量 % ( 更には 0 . 0 1 ~ 1 . 0 重量 % ) になるようにするのが好ましく、該含水率が 0 . 0 0 1 重量 % 未満では、E V O H ペレットのロングラン成形性が低下する傾向にあり、逆に 2 . 0 重量 % を越えると成形品に発泡が発生しやすくなり好ましくない。

【 0 0 2 1 】

次に、静置乾燥処理後に流動乾燥処理を行う方法について説明する。

このときの静置乾燥処理時の条件は、上記の静置乾燥処理時の条件と基本的には同じであるが、加熱ガスの温度を 1 0 0 以下とすることが好ましく、更には 4 0 ~ 9 5 が好ましく、該温度が 1 0 0 を越えると E V O H ペレットが融着が起こりやすくなって好ましくない。

また、静置乾燥処理の時間としては、E V O H ペレットの処理量にもよるが、通常は 1 0 分 ~ 4 8 時間が好ましく、更には 3 0 分 ~ 3 6 時間が好ましい。

該処理後の E V O H ペレットの含水率は 1 0 ~ 7 0 重量 % ( 更には 1 5 ~ 6 0 重量 % ) とすることが好ましく、かかる含水率が 1 0 重量 % 未満では、流動乾燥処理後の得られる E V O H ペレットを溶融成形した場合にゲルやフィッシュアイが多発する傾向にあり、逆に 7 0 重量 % を越えても、得られる E V O H ペレットを溶融成形した場合に吐出変動が起こり易いため好ましくない。

また、かかる静置乾燥処理において、該処理前より 3 . 0 重量 % 以上 ( 更には 5 . 0 ~ 3 0 重量 % ) 含水率を低くすることが好ましく、該含水率の低下が 3 . 0 重量 % 未満の場合は、後の ( 流動 ) 乾燥処理時に E V O H ペレットの欠け等が発生しやすくなり好ましくない。

【 0 0 2 2 】

上記の如く静置乾燥処理された E V O H ペレットは、次いで流動乾燥処理に供されるのであるが、かかる流動乾燥処理の条件も上記の流動乾燥処理時の条件と基本的には同じでは

10

20

30

40

50

あるが、加熱ガスの温度を80以上とすることが好ましく、更には95～150が好ましく、該温度が80未満では、乾燥時間を極端に長くする必要があり、経済的に不利となって好ましくない。

また、流動乾燥処理の時間もEVOHペレットの処理量にもよるが、通常は10分～48時間が好ましく、更には30分～24時間が好ましい。

かかる流動乾燥処理を経て、上記と同様、最終的に目的とする含水率0.001～2.0重量%のEVOHペレットが得られるのである。

#### 【0023】

尚、本発明においては、得られるEVOHペレット中の酸化防止剤の含有量は、酸化防止剤の種類によって一概に言えないが、通常はEVOH100重量部に対して0.001～10重量部（更には0.01～2重量部、特には0.1～1重量部）になるように調整することが好ましく、かかる含有量が0.001重量部未満では熱や光によるEVOHの物性低下の抑制効果が十分ではなく、逆に10重量部を越えると成形物にゲルやフィッシュアイ等が多発することになって好ましくない。

#### 【0024】

上記の如き本発明の方法により、成形性等に優れたEVOHペレットが得られるわけであるが、かかるEVOHペレットには、更に、必要に応じて、可塑剤、滑剤、着色剤、抗菌剤、フィラー、他樹脂などの添加剤を使用することも可能である。特にゲル発生防止剤として、ハイドロタルサイト系化合物、高級脂肪族カルボン酸の金属塩を添加することもできる。

また、EVOHとして、異なる2種以上のEVOHを用いることも可能で、このときは、エチレン含有量が5モル%以上異なり、及び/又はケン化度が1モル%以上異なるEVOHのブレンド物を用いることにより、ガスバリアー性を保持したまま、更に高延伸時の延伸性、真空圧空成形や深絞り成形などの2次加工性が向上するので有用である。

#### 【0025】

かくして得られたEVOHペレットは、溶融成形等により、フィルム、シート、容器、繊維、棒、管、各種成形品等に成形され、又、これらの粉砕品（回収品を再使用する時など）を用いて再び溶融成形に供することもでき、かかる溶融成形方法としては、押出成形法、射出成形法が主として採用される。溶融成形温度は、150～300の範囲から選ぶことが多い。

#### 【0026】

また、本発明のEVOHペレットは、単層として用いることもできるし、EVOHペレットからなる層の少なくとも片面に熱可塑性樹脂層等を積層して多層積層体として用いることも有用である。

該積層体を製造するに当たっては、該EVOHペレットからなる層の片面又は両面に他の基材を積層するのであるが、積層方法としては、例えば該EVOHペレットからなるフィルムやシートに熱可塑性樹脂を溶融押出する方法、逆に熱可塑性樹脂等の基材に該EVOHペレットを溶融押出する方法、該EVOHペレットと他の熱可塑性樹脂とを共押出する方法、更には本発明のEVOHペレットからなるフィルムやシートと他の基材のフィルム、シートとを有機チタン化合物、イソシアネート化合物、ポリエステル系化合物、ポリウレタン化合物等の公知の接着剤を用いてドライラミネートする方法等が挙げられる。

#### 【0027】

共押出の場合の相手側樹脂としては直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、ポリプロピレン、プロピレン-オレフィン（炭素数4～20のオレフィン）共重合体、ポリブテン、ポリペンテン等のオレフィンの単独又は共重合体、或いはこれらのオレフィンの単独又は共重合体を不飽和カルボン酸又はそのエステルでグラフト変性したものなどの広義のポリオレフィン系樹脂、ポリエステル、ポリアミド、共重合ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル系樹脂、ポリスチレン、ビニルエステル系樹脂、ポ

10

20

30

40

50



リエステルエラストマー、ポリウレタンエラストマー、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン等が挙げられる。他のEVOHも共押出可能である。上記のなかでも、共押出製膜の容易さ、フィルム物性（特に強度）の実用性の点から、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、PETが好ましく用いられる。

#### 【0028】

更に、本発明のEVOHペレットから一旦フィルムやシート等の成形物を得、これに他の基材を押出コートしたり、他の基材のフィルム、シート等を接着剤を用いてラミネートする場合、前記の熱可塑性樹脂以外に任意の基材（紙、金属箔、一軸又は二軸延伸プラスチックフィルム又はシート、織布、不織布、金属綿状、木質等）が使用可能である。

10

積層体の層構成は、本発明のEVOHペレットからなる層を $a$ （ $a_1$ 、 $a_2$ 、 $\dots$ ）、他の基材、例えば熱可塑性樹脂層を $b$ （ $b_1$ 、 $b_2$ 、 $\dots$ ）とすると、フィルム、シート、ボトル状であれば、 $a/b$ の二層構造のみならず、 $b/a/b$ 、 $a/b/a$ 、 $a_1/a_2/b$ 、 $a/b_1/b_2$ 、 $b_2/b_1/a/b_1/b_2$ 等任意の組み合わせが可能であり、フィラメント状では $a$ 、 $b$ がバイメタル型、芯（ $a$ ）-鞘（ $b$ ）型、芯（ $b$ ）-鞘（ $a$ ）型、或いは偏心芯鞘型等任意の組み合わせが可能である。

#### 【0029】

かくして得られた積層体の形状としては任意のものであってよく、フィルム、シート、テープ、ボトル、パイプ、フィラメント、異型断面押出物等が例示される。又、得られる積層体は必要に応じ、熱処理、冷却処理、圧延処理、印刷処理、ドライラミネート処理、溶液又は溶融コート処理、製袋加工、深絞り加工、箱加工、チューブ加工、スプリット加工等を行うことができる。

20

#### 【0030】

上記の如く得られたフィルム、シート或いは容器等は食品、医薬品、工業薬品、農薬等各種の包装材料として有用であるが、本発明のEVOHペレットは、温水循環用パイプ、燃料用パイプ、燃料用タンク、農業用フィルム、内装材、アキュムレータ用ブラダ等の用途に有用で、かかる用途について説明する。

#### 【0031】

##### 1 温水（又は熱水）循環用パイプ

温水（又は熱水）循環用パイプとは、温水や熱水循環法によるセントラルヒーティング、特にフローヒーティング設備に用いられるパイプで、かかるパイプは多層構造を有するもので、かかるパイプを製造するには、共押出法と押出コート法、溶液コート法等が用いられる。共押出法で多層パイプを製造する場合として、例えば（内側）ポリオレフィン系樹脂層/接着性樹脂層/本発明のEVOHペレットの層（外側）の多層パイプを製造する場合、3種3層の共押出成形装置を用いて、温度180～250 で共押出する。

30

#### 【0032】

実用的な機械強度を有する多層パイプを製造するためには、ポリオレフィン系樹脂層を架橋させる方法が一般的に行われる。架橋の方法としては、熱架橋法、水架橋法、放射線架橋法等が挙げられる。

熱架橋法は、押出機中で、過酸化物と反応させることにより架橋させる方法で、使用される過酸化物としては、ケトンパーオキシド、ジアシルパーオキシド、ハイドロパーオキシド、ジアルキルパーオキシド、アルキルパーエステル等が挙げられる。

40

#### 【0033】

水架橋法は、加水分解により縮合反応を起こすアルコキシシリル基を有するポリオレフィン系樹脂を用いる。該官能基は加水分解によりシロキサン架橋- $\text{Si}(\text{OR})_2-\text{O}-\text{Si}(\text{OR})_2-$ を形成する。具体的には、水架橋性ポリオレフィン系樹脂を用いて製造した多層パイプのポリオレフィン系樹脂側を水、熱水あるいは水蒸気で処理することで、架橋させることができる。

放射線架橋は、電子線、 $\gamma$ 線等の電離性放射線を照射して行われる。具体的には、多層パイプのポリオレフィン系樹脂部位に放射線を照射して架橋させる。

50

## 【 0 0 3 4 】

一方押出コート法は、予め製造しておいた基材パイプ上に押出機を用いてコートする方法で、層構成により様々な方法がとられる。例えば、（内側）ポリオレフィン系樹脂層／接着性樹脂層／本発明のEVOHペレットの層（外側）の多層パイプを製造する場合、ポリオレフィン系樹脂管に接着性樹脂を介して共押出コートする形式と接着性樹脂と本発明のEVOHペレットを順次押出コートするタンデム形式がある。このように複数の押出機を活用すると、任意の構成を有する多層パイプの製造が可能である。この場合も多層パイプの実用強度をもたせるため、予め前述の方法で架橋したポリオレフィン管を用いるのが普通である。

## 【 0 0 3 5 】

また、上記の多層構造以外にも、（内側）ポリオレフィン系樹脂層／接着性樹脂層／本発明のEVOHペレットの層／接着性樹脂層／ポリオレフィン系樹脂層（外側）とすることも可能で、かかる温水（又は熱水）循環用パイプの外径としては10～50mm、厚みは1～5mmが好ましい。各層の厚みはポリオレフィン系樹脂層が1000～5000μm、接着剤層が10～500μm、本発明のEVOHペレットの層が10～500μm程度が好ましい。この場合の温水又は熱水の温度としては、40～95℃、通常は50～90℃であるため、EVOHには長期間該高温下で使用されたときの酸素バリアー性および機械的強度の保持や耐クラック性が必要である。。

## 【 0 0 3 6 】

## 2 燃料用パイプあるいは燃料用タンク

ガソリンや灯油をはじめとする炭化水素を主成分とする揮発性化合物の燃料を輸送あるいは保管するためのパイプやタンクで、最近では自動車用に燃料（ガソリンまたはガソール）タンクにも用いられるようになってきており、かかる用途に本発明のEVOHペレットを用いるにあたっては、通常は前述の如き積層体として用いることが多く、その積層構成としては、本発明のEVOHペレットからなる層を（A）、接着性樹脂層を（B）、ポリオレフィン系樹脂層を（C）、リグラインド（スクラップ回収）層を（D）とすると、[内側]（C）／（B）／（A）／（B）／（C）[外側]、[内側]（C）／（B）／（A）／（B）／（D）／（C）[外側]、[内側]（C）／（D）／（B）／（A）／（B）／（D）／（C）[外側]の層構成が好ましく、かつ該層（A）が内側から外側にかけて20～60%の位置にあることが好ましく、更には25～55%が好ましい。また、積層構造体の各層の厚みは、（A）および（B）についてそれぞれ5～2000μm、好ましくは10～500μm、（C）および（D）についてそれぞれ30～10000μm、好ましくは50～7000μmである。尚、上記のガソリンや灯油等の燃料用以外にも、イソオクタン、シンナー、マシンオイル、シリコンオイル、トルエン、ベンゼン、キシレン、アルコール類等の農薬・試薬、軽油や重油等の燃料油などの輸送あるいは保管するためのパイプやタンク（容器）にも勿論用いることが可能である。燃料用パイプタンクあるいは燃料用タンクは高温下で長期間使用されるので、EVOHは耐熱劣化性、特に機械的強度や耐衝撃性の低下がないことが必要である。

## 【 0 0 3 7 】

## 3 農業用フィルム

EVOHの優れた透明性と保温性、更には焼却性を利用して、農業用ハウス、トンネルハウス、マルチング等の農業用フィルムとして用いることができ、具体的には、特公昭56-39811号公報、特公昭56-15823、特公昭62-43642号公報等に記載の如く、保温性の低いポリエチレンあるいはエチレン-酢酸ビニル共重合体に本発明のEVOHペレットを99/1～50/50（重量比）の割合で混合して、得られた樹脂組成物を単層フィルムとすることができ、また、特公昭61-40712号公報に記載の如く、本発明のEVOHペレットを主成分とする単層として使用することもできる。また、特開平2-155734号公報、特開平2-255335号公報、特開平4-210529号公報、特開平5-116258号公報、特開平6-270347号公報、特開平7-268137号公報、特開平7-268139号公報等に記載の如く、本発明のEVOHペ

10

20

30

40

50

レットと疎水性樹脂とを用いて複合フィルムとすることもでき、本発明のEVOHペレットの層を最内層あるいは中間層に用い、該EVOHペレットは、他のEVOHとの2種の混合物、エチレン-酢酸ビニル共重合体とガラス球体の混合物、エチレン-酢酸ビニル共重合体と部分ケン化されたエチレン-酢酸ビニル共重合体あるいは不飽和カルボン酸変性エチレン系樹脂あるいはアイオノマーの混合物、ポリアミド-ポリエーテル-ポリエステル系共重合体との混合物等とすることも可能である。いずれの場合も、本発明のEVOHペレットを用いることで、屋外に長期間暴露された時の耐候性や耐紫外線劣化性に優れるのである。

#### 【0038】

##### 5 内装材

従来より家屋や自動車等の内装用資材として、可塑剤を含有したポリ塩化ビニルシートが多用されているが、該可塑剤の表面への移行・滲出に起因して、汚染しやすく、かつその汚染が取れにくいという問題があり、これらの問題点を改良するために、可塑剤の移行防止性に優れたEVOH層を、ポリ塩化ビニルシートに積層することができ、例えば、特公平4-56744号公報、特公平7-5774号公報、特開平9-57914号公報、特開平9-193314号公報、特開平9-193315号公報、特開平9-201861号公報、特開平9-201863号公報、特開平9-201916号公報、特開平9-201917号公報、特開平9-234834号公報、特開平9-234835号公報、特開平9-277461号公報、特開平10-44343号公報等に記載の如く、ポリ塩化ビニル樹脂層/接着剤層/EVOH層、ポリ塩化ビニル樹脂層/接着剤層/ポリオレフィン系樹脂層/接着剤層/EVOH層、紙/接着剤層/EVOH層等の層構成とすることができ、かかるEVOHとして、本発明のEVOHペレットを用いることができる。この時にポリ塩化ビニル樹脂には可塑剤はもちろんのこと、必要に応じて充填材、安定剤、難燃剤、着色剤、発泡剤、防黴剤、防臭剤、帯電防止剤等を含有させることもできる。またEVOH(ペレット)層の積層方法としては、EVOH単層あるいは複合フィルムをドライラミネーションする方法を始め、単層あるいは共押出による押出コーティング法、EVOHペレットの溶液あるいはエマルジョンをコーティングする方法等が挙げられる。いずれの場合も、本発明のEVOHペレットを用いることにより、長期間日光に曝された場合の耐光性(変色防止、可塑剤移行防止性の保持)が向上するのである。

#### 【0039】

##### 6 アキュムレータ用ブラダ

アキュムレータ用ブラダとは、自動車、産業車両等の油圧装置等に利用されるアキュムレータの金属製のシェル内に保持され、シェル内を2室に区切る、薄膜状材料であり、窒素ガス等に対する耐ガス透過性と耐屈曲疲労性が要求されるため、EVOH層を含む積層複合膜を用いることができる(特開平5-318685号公報)のであるが、かかるEVOH層に本発明のEVOHペレットの層を用いることにより、耐熱劣化性、すなわち長期間高温下に保持された時の機械的強度、特に耐屈曲疲労性が向上するのである。

#### 【0040】

##### 【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

尚、実施例中「部」、「%」とあるのは特に断りのない限り重量基準を示す。

#### 【0041】

##### 実施例1

EVOH[エチレン含有量35モル%、ケン化度99.5モル%、MI12g/10分(210、荷重2160g)]の水/メタノール(水/メタノール=40/60混合重量比)混合溶液(EVOH濃度45%)100部にヒンダードフェノール系化合物[N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシナマミド)](チバガイギー社製「イルガノックス1098」)の8%分散液5部を加えて40で30分間混合攪拌して、ヒンダードフェノール系化合物含有のEVOH溶液(EVOH100部に対してヒンダードフェノール系化合物0.89部)を得た。

次いで、該溶液を 5 に維持された凝固液（水／メタノール＝95／5（重量比）の混合液）槽に内径0.4cm、長さ6.0cmの円筒形のノズルよりストランド状に押し出して凝固させた後、カッターで切断してEVOHペレット（ペレット形状は直径5mm、長さ5mmで、含水率50％）を得た。

【0042】

得られたEVOHペレットを温度30 の水槽中で水洗した後、下記の方法により乾燥処理を行った。

【0043】

<流動乾燥工程>

上記で得られたEVOHペレットを回分式流動層乾燥器（塔型）を用いて、75 の窒素 10  
ガスを流動させながら、約3時間乾燥を行って含水率20％のEVOHペレットを得た。  
尚、流動乾燥前のEVOHペレットの含水率は、50％で、流動乾燥前後のEVOHペ  
レットの含水率差は30％であった。

【0044】

<静置乾燥工程>

次いで、流動乾燥処理後のEVOHペレットを回分式箱型乾燥器（通気式）を用いて、1  
25 の窒素ガスで、約18時間乾燥を行って含水率0.3％の乾燥EVOHペレット〔  
EVOH（A）100重量部に対して、ヒンダードフェノール系化合物を0.8部含有〕  
を得た。

【0045】

得られたEVOHペレットを用いて、成形物の外観およびエージング後の機械的強度（引  
張り破断伸度）の評価を以下の要領で行った。

（成形物の外観性）

得られたEVOHペレットをTダイを備えた単軸押出機に供給し、下記の条件で、厚さ1  
00μmのEVOHフィルムの成形を行って、下記の要領で外観性の評価を行った。

【0046】

〔単軸押出機による製膜条件〕

スクリュー内径 40mm

L/D 28

スクリュー圧縮比 3.2

Tダイ コートハンガータイプ

ダイ巾 450mm

押出温度 C1: 180℃、 H: 210℃

C2: 200℃、 D: 210℃

C3: 220℃、

C4: 220℃

上記の成形直後のフィルム（10cm×10cm）の外観性について、 1 ゲル（径が  
0.4mmより大きい異物）および 2 フィッシュアイ（径が0.1～0.4mmの異  
物）の発生状況を目視観察して、以下のとおり評価した。

【0047】

1 ゲル

- - - 0～1個

- - - 2～4個

× - - - 5個以上

2 フィッシュアイ

- - - 0 ~ 10 個  
 - - - 11 ~ 20 個  
 × - - - 21 個以上

# 【0048】

(エージング後の機械的強度)

得られたEVOHフィルムから、長さ50mm、巾15mm、厚み100μmの試験片を作成して、ギアオープン(タバイエスベック社製)中で、空気雰囲気下に130℃で200時間、エージングを行った後、20℃、65%RHの雰囲気下で引張り速度50mm/minにて引張り試験を試験片数n=10で行い、その引張り破断伸び(%)の平均値、最大値、最小値、標準偏差値を求めた。

10

# 【0049】

## 実施例2

エチレン含有量35モル%のエチレン-酢酸ビニル共重合体を50%含むメタノール溶液100部に、該共重合体の酢酸基に対して0.017等量の水酸化ナトリウムを含むメタノール溶液およびメタノール150部を供給してケン化せしめた。次にメタノール100部に対して水50部の割合で混合したメタノール水溶液60部を共沸点過下で供給した。得られたEVOH溶液(樹脂濃度40%)は完全透明な均一溶液で、EVOHの酢酸ビニル成分のケン化度99.8モル%であった。

# 【0050】

次いで、該EVOH溶液(EVOH濃度40%)100部にヒンダードフェノール系化合物[ペンタエリスリチル-テトラキス{3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート}](チバガイギー社製「イルガノックス1010」)の4%分散液3部とフォスファイト系化合物[トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)フォスファイト](チバガイギー社製「イルガフォス168」)の4%分散液4部を加えて50℃で30分間混合攪拌して、ヒンダードフェノール系化合物とフォスファイト系化合物含有のEVOH溶液(EVOH100部に対してヒンダードフェノール系化合物が0.3部、フォスファイト系化合物が0.4部)を得た。

20

次いで、該溶液を50℃に維持された水槽にストランド状に押し出して凝固させた後、カッターで切断してEVOHペレット(ペレット形状は直径4mm、長さ4mmで、含水率50%)を得た。

30

該ペレットを温度30℃の水槽中で水洗した後、下記の方法により乾燥処理を行った。

# 【0051】

## <流動乾燥工程>

上記で得られたEVOHペレットを流動層乾燥器(連続横型多室式)を用いて、75℃の窒素ガスを流動させながら、約3時間乾燥を行って含水率20%のEVOHペレットを得た。

尚、流動乾燥前のEVOHペレットの含水率は、50%で、流動乾燥前後のEVOHペレットの含水率差は30%であった。

# 【0052】

## <静置乾燥工程>

40

次いで、流動乾燥処理後のEVOHペレットを回分式箱型乾燥器(通気式)を用いて、120℃の窒素ガスで、約24時間乾燥を行って含水率0.2%の乾燥EVOHペレット[EVOH100重量部に対して、ヒンダードフェノール系化合物を0.25部、フォスファイト系化合物を0.35部含有]を得た。

得られたEVOHペレットについて、実施例1と同様に評価を行った。

# 【0053】

## 実施例3

EVOH[エチレン含有量40モル%、ケン化度99.0モル%、MI6g/10分(210℃、荷重2160g)]の水/メタノール(水/メタノール=20/80混合重量比)混合溶液(EVOH濃度45%)100部にヒンダードフェノール系化合物(住友化学

50

社製「スミライザー GA-80」)の5%分散液4部とチオエーテル系化合物(住友化学社製「スミライザー TP-D」)の5%分散液4部を加えて60 で40分間混合攪拌して、ヒンダードフェノール系化合物とチオエーテル系化合物含有のEVOH溶液(EVOH100部に対してヒンダードフェノール系化合物が0.44部、チオエーテル系化合物が0.44部)を得た。

#### 【0054】

次いで、該溶液を5 に維持された水槽にストランド状に押し出して凝固させた後、カッターで切断してEVOHペレット(ペレット形状は直径4mm、長さ4mmで、含水率50%)を得た。

該ペレットを温度30 の水槽中で水洗した後、下記の方法により乾燥処理を行った。

10

#### 【0055】

##### < 静置乾燥工程 >

得られたEVOHペレットを回分式箱型乾燥器(通気式)を用いて、70 の窒素ガスで、約5時間乾燥を行って含水率30%のEVOHペレットを得た。

尚、静置乾燥前のEVOHペレットの含水率は、50%で、静置乾燥前後のEVOHペレットの含水率差は20%であった。

#### 【0056】

##### < 流動乾燥工程 >

次いで、静置乾燥処理後のEVOHペレットを、回分式流動層乾燥器(塔型)を用いて、120 の窒素ガスを流動させながら、約18時間乾燥を行って含水率0.2%の乾燥EVOHペレット[EVOH100重量部に対して、ヒンダードフェノール系化合物を0.4部、チオエーテル系化合物を0.4部含有]を得た。

20

得られたEVOHペレットについて、実施例1と同様に評価を行った。

#### 【0057】

##### 実施例4

実施例1において、溶媒を水/イソプロパノール(=50/50混合重量比)混合溶液にした以外は同様に行って、得られたEVOHペレット[EVOH100重量部に対して、ヒンダードフェノール系化合物を0.8部含有]について、実施例1と同様に評価を行った。

#### 【0058】

30

##### 実施例5

実施例1において、ヒンダードアミン系化合物(旭電化社製「アデカスタブ LA-57」)の4%分散液5部を用いた以外は同様に行って、得られたEVOHペレット[EVOH100重量部に対して、ヒンダードアミン系化合物を0.4部含有]について、実施例1と同様に評価を行った。

#### 【0059】

##### 実施例6

実施例1において、ベンゾトリアゾール系化合物(チバガイギー社製「TINUVIN 328」)の4%分散液3部を用いた以外は同様に行って、EVOHペレット[EVOH100重量部に対して、ベンゾトリアゾール系化合物を0.3部含有]を得た。

40

#### 【0060】

##### 実施例7

実施例1において、ベンゾフェノン系化合物(旭電化社製「アデカスタブ LA-51」)の4%分散液3部を用いた以外は同様に行って、EVOHペレット[EVOH100重量部に対して、ベンゾフェノン系化合物を0.3部含有]を得た。

#### 【0061】

##### 比較例1

実施例1において、EVOHペレットとヒンダードフェノール系化合物0.8部をドライブレンドして、30mm、L/D=30の同方向二軸押出機にて220 で熔融混練してEVOHペレットを得た以外は同様に行って、得られたEVOHペレットについて、実

50

施例 1 と同様に評価を行った。

【 0 0 6 2 】

比較例 2

実施例 1 において、EVOHの水/メタノール混合溶液中のEVOH濃度を1%とした以外は同様に行って、得られたEVOHペレットについて、実施例 1 と同様に評価を行った。

【 0 0 6 3 】

比較例 3

実施例 1 において、EVOHの水/メタノール混合溶液中のEVOH濃度を70%とした以外は同様に行って、得られたEVOHペレットについて、実施例 1 と同様に評価を行った。

10

上記の実施例及び比較例の評価結果を表 1 にまとめて示す。

【 0 0 6 4 】

【表 1】

	エージング後の引張り破断伸び (%)				成形性	
	平均値	最大値	最小値	標準偏差値	①	②
実施例 1	102	110	92	6.8	○	○
〃 2	108	115	94	8.7	○	○
〃 3	120	132	102	8.1	○	○
〃 4	101	110	94	5.4	○	○
〃 5	92	104	82	9.4	○	○
比較例 1	72	104	42	19.5	△	×
〃 2	36	48	30	6.6	○	○
〃 3	77	110	42	30.3	×	×

20

【 0 0 6 5 】

実施例 8 ( 温水循環用パイプ )

3 種 3 層の共押出装置を用いて、外層が実施例 1 で得られたEVOHペレット、中間層がカルボン酸変性ポリエチレン ( 三菱化学社製「モディックAP H501」)、内層が高密度ポリエチレン ( 日本ポリケム社製「ノバテック HF410」) [ 外層 / 中間層 / 内層 = 80  $\mu$ m / 160  $\mu$ m / 1760  $\mu$ m ] の温水循環用の多層パイプを共押出法により作製し、100 cm長の該多層パイプの一端を混合型エポキシ系接着剤で密栓し、もう一端を酸素透過量測定装置 ( MOCON社製「OXTRAN10/50」) に接続して150、48時間、恒温槽中 ( 空気雰囲気下 ) で熱処理後測定した結果、熱処理前で0.0002 ( cc / m<sup>2</sup> · 24 hr )、熱処理後で0.0002 ( cc / m<sup>2</sup> · 24 hr ) であり、酸素バリアー性の低下は全く認められなかった。また熱処理後の多層パイプの外層 ( EVOH層 ) を光学顕微鏡で観察したところ、クラック・ひび割れ等の異常は認められなかった。

30

40

【 0 0 6 6 】

実施例 9 ( 燃料用タンク )

下記の ( A ) ~ ( C ) の樹脂を用いて、3 種 5 層の共押出多層ダイレクトブロー成形機にて、[ 内側 ] ( C ) / ( B ) / ( A ) / ( B ) / ( C ) [ 外側 ] = ( 各層の厚み ) 1500  $\mu$ m / 150  $\mu$ m / 200  $\mu$ m / 150  $\mu$ m / 3000  $\mu$ mの燃料用の多層タンク ( 約 40 l 容量 ) を作製した。尚、EVOHペレットの層 ( A ) は、厚み方向の内側から外側にかけて約 33 ~ 37 % の位置にあった。

( A ) ; 実施例 2 で得られたEVOHペレット

50

(B) ; 接着性樹脂 (無水マレイン酸変性ポリエチレン、三井石油化学工業社製「アドマ  
ー NF450A」)

(C) ; 高密度ポリエチレン (三井石油化学工業社製「ハイゼックス HZ8200B」、  
密度  $0.956 \text{ g/cm}^3$ 、)

得られたタンクを  $90^\circ$  で  $2000$  時間、空気雰囲気下の恒温槽中で熱処理をした後、ガ  
ソリンを充填し、密封して  $40 \pm 2^\circ$  にてガソリンの透過量 ( $\text{g/day}$ ) をガソリンの  
重量変化より測定したところ、熱処理前で  $0.04 \text{ g/day}$ 、熱処理後で  $0.04 \text{ g/day}$  であり、燃料バ  
リヤー性の低下は全く認められなかった。

【0067】

又一方で、かかる熱処理後の該タンクを  $-40^\circ$  で  $10 \text{ m}$  の高さよりコンクリート面に落  
下させて耐低温衝撃性を調べたが、タンクの破壊 (目視観察) やタンク表面及び断面にク  
ラック (光学顕微鏡で観察) の発生は認められなかった。

【0068】

実施例 10 (農業用フィルム)

3 種 5 層用の T ダイキャスト製膜装置を使用して、線状低密度ポリエチレン層 / EVA 系  
接着性樹脂層 / (実施例 6 で得られた EVOH 樹脂組成物) 層 / EVA 系接着性樹脂層 /  
線状低密度ポリエチレン層 =  $30 \mu\text{m} / 10 \mu\text{m} / 20 \mu\text{m} / 10 \mu\text{m} / 30 \mu\text{m}$  の 3 種  
5 層の共押出積層フィルムを作製した。該積層フィルムをサンシャインウェザーメーター  
中にて  $1000$  時間照射させた後、引張り試験を行い、引張り破断伸びを測定したが、該  
積層フィルムの照射前後の引張り破断伸びは大差なく、機械的強度の低下は極めて小さか  
った。

【0069】

実施例 11 (内装材)

実施例 7 で得られた EVOH 樹脂組成物の厚さ  $12 \mu\text{m}$  のフィルムに、反応型ポリウレタ  
ン系接着剤と硬化剤を塗布 (塗布量  $2 \text{ g/m}^2$ 、乾燥後の厚さ  $0.5 \mu\text{m}$ )、乾燥したも  
のを、可塑剤 (ジ - 2 - エチルヘキシルフタレート)  $50$  部および充填材 (ステアリン酸  
バリウム)  $50$  部を含有する軟質ポリ塩化ビニル樹脂の厚さ  $1 \text{ mm}$  のシートに  $110^\circ$  で  
ドライラミネートして、その後、エンボス加工を施して、内装材用の積層体を作製した。  
該積層体の EVOH 表面に  $254 \text{ nm}$  の UV 照射 ( $15 \text{ W}$ ) を光源から  $30 \text{ cm}$  離し、 $100$   
日間放置した後の黄変の度合いを観察したが、該積層体の EVOH 樹脂組成物層の黄  
変はほとんど認められず、良好なものであった。

【0070】

実施例 12 (アキュムレータ用ブラダ)

アクリロニトリル - ブタジエンゴム層 / スーパータフナイロン層 / (実施例 3 で得られた  
EVOH 樹脂組成物) 層 / スーパータフナイロン層 / アクリロニトリル - ブタジエン層 =  
 $1600 \mu\text{m} / 150 \mu\text{m} / 100 \mu\text{m} / 150 \mu\text{m} / 1600 \mu\text{m}$  の 5 層構造のアキュ  
ムレータ用ブラダを作製し、 $100^\circ$  の空気雰囲気下で 1 週間エージングを行った後、屈  
曲試験を行ったが、該多層構造物に亀裂の発生は認められず、また窒素ガスに対するバ  
リヤー性も良好で、その低下は認められなかった。

【0071】

【発明の効果】

本発明の EVOH ペレットは、酸化防止剤の添加効果に優れ、かつ成形性にも優れ、各種  
の積層体とすることができ、食品や医薬品、農薬品、工業薬品包装用のフィルム、シート  
、チューブ、袋、容器等の用途に非常に有用で、特に温水循環用パイプ、燃料用パイプ、  
燃料用タンク、農業用フィルム、内装材、アキュムレータ用ブラダ等の用途に大変有用で  
ある。

10

20

30

40



## フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	
<b>F 1 5 B</b>	<b>1/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 8 L 29/04
<b>F 1 6 L</b>	<b>9/12</b>	<b>(2006.01)</b>	F 1 5 B 1/04
B 2 9 K	29/00	(2006.01)	F 1 6 L 9/12
			B 2 9 K 29:00

(56) 参考文献 特開平 0 2 - 0 2 9 4 4 5 ( J P , A )  
 特開平 0 2 - 0 7 4 3 4 1 ( J P , A )  
 特開昭 6 2 - 1 0 6 9 0 4 ( J P , A )  
 特開平 0 3 - 1 0 6 6 3 2 ( J P , A )  
 特開平 0 4 - 2 1 0 5 2 9 ( J P , A )  
 特開平 0 8 - 2 5 9 7 5 7 ( J P , A )  
 特開平 0 5 - 3 1 8 6 8 5 ( J P , A )  
 特開昭 6 2 - 1 4 1 0 5 1 ( J P , A )  
 特開平 0 8 - 2 4 5 8 5 4 ( J P , A )

(58) 調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
 B29B 7/00-13/10  
 C08K 3/00-13/08  
 C08L 1/00-101/14