(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119630735 A
(43)申请公布日 2025.03.14

(21)申请号 202380053150.6
(22)申请日 2023.07.25
(30)优先权数据
2022-121935 2022.07.29 JP
2023-016442 2023.02.06 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2025.01.10
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/027121 2023.07.25
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/024768 JA 2024.02.01
(71)申请人 三菱化学株式会社
地址 日本
(72)发明人 田中诚 井久保惠理 竹下敬祐
(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所(普通合伙) 11277
专利代理师 刘新宇 段然
(51)Int.Cl.
C08L 29/04(2006.01)
C08K 5/17(2006.01)
C08K 5/3415(2006.01)
C08L 29/02(2006.01)

权利要求书1页 说明书13页

(54)发明名称

树脂组合物、成型品、多层结构体及树脂组合物的制造方法

(57)摘要

提供下述物质作为加热时的经时增稠得到抑制的树脂组合物。一种树脂组合物,其包含乙烯-乙烯醇系共聚物(A)、含氮化合物(B)、碱金属化合物(C)和碱土金属化合物(D),所述碱金属化合物(C)的金属换算含量相对于所述碱土金属化合物(D)的金属换算含量的含量比(C/D)大于0.5,所述含氮化合物(B)的结构中含有的各碳原子上键合的氮原子的数量分别为2个以下,且所述含氮化合物(B)满足下述(1)和/或(2)。(1)上述含氮化合物(B)的分子量为280以下,(2)上述含氮化合物(B)的由下述式定义的胺当量小于225g/eq,式:胺当量(g/eq)=含氮化合物(B)的分子量/含氮化合物(B)中存在的伯氨基(-NH_2)和仲氨基(-NH-)的数量。

CN 119630735 A

1.一种树脂组合物,其包含乙烯-乙烯醇系共聚物A、含氮化合物B、碱金属化合物C和碱土金属化合物D,

所述碱金属化合物C的金属换算含量相对于所述碱土金属化合物D的金属换算含量的含量比C/D大于0.5,

所述含氮化合物B的结构中含有的各碳原子上键合的氮原子的数量分别为2个以下,且所述含氮化合物B满足下述(1)和/或(2),

(1)所述含氮化合物B的分子量为280以下,

(2)所述含氮化合物B的由下述式定义的胺当量小于225g/eq,

式:胺当量g/eq=含氮化合物B的分子量/含氮化合物B中存在的伯氨基-NH_2和仲氨基-NH-的数量。

2.根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,所述含氮化合物B包含伯氨基和/或仲氨基。

3.根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,所述含氮化合物B的熔点为70~290℃。

4.根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,所述含氮化合物B为2-咪唑啉酮。

5.根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,所述含氮化合物B为氨基酸。

6.根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,所述含氮化合物B为碱性氨基酸。

7.根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,所述含氮化合物B为组氨酸。

8.一种成型品,其包含权利要求1或2所述的树脂组合物。

9.一种多层结构体,其具有包含权利要求1或2所述的树脂组合物的层。

10.一种树脂组合物的制造方法,其是权利要求1或2所述的树脂组合物的制造方法,其包括将所述乙烯-乙烯醇系共聚物A、所述含氮化合物B、所述碱金属化合物C和所述碱土金属化合物D混合的工序。

树脂组合物、成型品、多层结构体及树脂组合物的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及树脂组合物,更详细而言,涉及加热时的经时增稠得到抑制的树脂组合物。

背景技术

[0002] 乙烯-乙烯醇系共聚物(以下有时也称为“EVOH”)由于高分子侧链中存在的羟基间的氢键,因而具有非常强的分子间力。因此结晶性高,而且在非晶部分中的分子间力也高,因此使用了EVOH的薄膜难以使气体分子等通过,显示出优异的阻气性。

[0003] 但是,由于EVOH在分子内具有活性较强的羟基,因此即使在几乎没有氧的状态的挤出成型机内部,也会在高温熔融状态下发生氧化/交联反应,存在容易经时地增稠而难以进行稳定的加工的倾向。

[0004] 为了解决该课题,例如,专利文献1中公开了一种树脂组合物,其特征在于,含有乙烯含量为20%~60摩尔%、皂化度为90摩尔%以上的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物(A)、乙酸(B)、乙酸镁和/或乙酸钙(C),且(B)的含量相对于(A)100质量份为0.05质量份以下,(C)的含量以金属换算计相对于(A)100质量份为0.001~0.02质量份。另外,专利文献1中公开了:通过使用该树脂组合物,熔融成型时的长期成型性优异,可得到鱼眼、条纹、着色少、外观性也优异的成型物,进而在将该成型物制成层叠体的情况下臭气也减少,在拉伸、深拉等二次加工后,该层叠体的层间粘接性也优异。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开平11-106592号公报

发明内容

[0008] 发明要解决的问题

[0009] 近年来,伴随着成型装置中的供料头/模具形状的多样化、最终产品中的多层结构体的薄膜化、层数增加等各种高功能化要求,成型装置有高功能化的倾向。另一方面,在由于高功能化而复杂化的成型装置内,劣化的树脂混入最终产品中,从而产生不满足合格标准的产品,而存在生产率(长期成型性)降低的倾向。

[0010] 上述专利文献1中公开的技术虽然熔融成型时的长期成型性优异,但在由于高功能化而复杂化的成型装置中,起因于上述劣化的树脂混入最终产品的长期成型性不充分,要求长期成型性进一步的改善。

[0011] 本发明人等着眼于在成型装置的结构上无法避免的树脂的滞留,推测该滞留为产生树脂劣化物的原因。因此,本发明以防止此树脂劣化物的产生为目的,提供成为滞留原因的加热时的经时增稠得到抑制的树脂组合物、包含所述树脂组合物的成型品、具有包含所述树脂组合物的层的多层结构体、以及所述树脂组合物的制造方法。

[0012] 用于解决问题的方案

[0013] 然而,本发明人等鉴于上述情况反复进行了深入研究,结果发现,通过在EVOH中加入特定的含氮化合物、碱金属化合物和碱土金属化合物,并且使碱金属化合物的金属换算含量相对于碱土金属化合物的金属换算含量的含量比为特定范围,可以获得加热时的经时增稠得到抑制的树脂组合物。

[0014] 即,本发明提供以下的[1]~[10]。

[0015] [1]一种树脂组合物,其包含EVOH(A)、含氮化合物(B)、碱金属化合物(C)和碱土金属化合物(D),

[0016] 所述碱金属化合物(C)的金属换算含量相对于所述碱土金属化合物(D)的金属换算含量的含量比(C/D)大于0.5,

[0017] 所述含氮化合物(B)的结构中含有的各碳原子上键合的氮原子的数量分别为2个以下,且满足下述(1)和/或(2),

[0018] (1)上述含氮化合物(B)的分子量为280以下,

[0019] (2)上述含氮化合物(B)的由下述式定义的胺当量小于225g/eq,

[0020] 式:胺当量(g/eq)=含氮化合物(B)的分子量/含氮化合物(B)中存在的伯氨基(-NH_2)和仲氨基(-NH-)的数量。

[0021] [2]根据[1]所述的树脂组合物,其中,所述含氮化合物(B)包含伯氨基和/或仲氨基。

[0022] [3]根据[1]或[2]所述的树脂组合物,其中,所述含氮化合物(B)的熔点为70~290℃。

[0023] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的树脂组合物,其中,所述含氮化合物(B)为2-咪唑啉酮。

[0024] [5]根据[1]~[3]中任一项所述的树脂组合物,其中,所述含氮化合物(B)为氨基酸。

[0025] [6]根据[1]~[3]、[5]中任一项所述的树脂组合物,其中,所述含氮化合物(B)为碱性氨基酸。

[0026] [7]根据[1]~[3]、[5]、[6]中任一项所述的树脂组合物,其中,所述含氮化合物(B)为组氨酸。

[0027] [8]一种成型品,其包含[1]~[7]中任一项所述的树脂组合物。

[0028] [9]一种多层结构体,其具有至少一层的包含[1]~[7]中任一项所述的树脂组合物的层。

[0029] [10]一种树脂组合物的制造方法,其是[1]~[7]中任一项所述的树脂组合物的制造方法,其包括将所述EVOH(A)、所述含氮化合物(B)、所述碱金属化合物(C)和所述碱土金属化合物(D)混合的工序。

[0030] 发明的效果

[0031] 本发明的树脂组合物抑制加热时的经时增稠,作为其结果,长期成型性优异。

具体实施方式

[0032] 以下,对本发明进行详细说明,但这些表示优选实施方式的一个例子。

[0033] 需要说明的是,在本发明中,“x和/或y(x,y为任意的构成或成分)”是指仅x、仅y、x

和y这3种组合。

[0034] 另外,在本发明中,在表述为“X～Y”(X、Y为任意的数字)的情况下,只要没有特别说明,则在包含“X以上且Y以下”的含义的同时,也包含“优选大于X”或“优选小于Y”的含义。

[0035] 另外,在本发明中,在表述为“X以上”(X为任意的数字)或“Y以下”(Y为任意的数字)的情况下,也包含“优选大于X”或“优选小于Y”的含义。

[0036] 本发明的实施方式之一的树脂组合物(以下称为“本树脂组合物”)包含EVOH(A)、含氮化合物(B)、碱金属化合物(C)和碱土金属化合物(D),所述碱金属化合物(C)的金属换算含量相对于所述碱土金属化合物(D)的金属换算含量的含量比(C/D)大于0.5,所述含氮化合物(B)的结构中含有的各碳原子上键合的氮原子的数量分别为2个以下,且满足下述(1)和/或(2),

[0037] (1)上述含氮化合物(B)的分子量为280以下,

[0038] (2)上述含氮化合物(B)的由下述式定义的胺当量小于225g/eq,

[0039] 式:胺当量(g/eq)＝含氮化合物(B)的分子量/含氮化合物(B)中存在的伯氨基(-NH_2)和仲氨基(-NH-)的数量。

[0040] 以下,对各成分进行说明。

[0041] [EVOH(A)]

[0042] 本树脂组合物中使用的EVOH(A)通常是通过对乙烯与乙烯基酯系单体的共聚物即乙烯-乙烯基酯系共聚物进行皂化而得到的树脂,是非水溶性的热塑性树脂。作为上述乙烯基酯系单体,从经济方面考虑,通常使用乙酸乙烯酯。

[0043] 作为乙烯与乙烯基酯系单体的共聚法,可以使用公知的任意聚合法、例如溶液聚合、悬浮聚合、乳液聚合等来进行,通常使用以甲醇为溶剂的溶液聚合。得到的乙烯-乙烯基酯系共聚物的皂化也可以通过公知的方法进行。

[0044] 如此制造的EVOH(A)以乙烯结构单元和乙烯醇结构单元为主,皂化度小于100摩尔%时,包含作为未皂化部分残留的若干量的乙烯基酯结构单元。

[0045] 作为上述乙烯基酯系单体,从经济方面、制造时的杂质的处理效率方面出发,通常如上所述使用乙酸乙烯酯。另外,作为乙酸乙烯酯以外的乙烯基酯系单体,例如可举出甲酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、异丁酸乙烯酯、特戊酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、叔碳酸乙烯酯等脂肪族乙烯基酯、苯甲酸乙烯酯等芳香族乙烯基酯等。这些可以单独使用也可以2种以上组合使用。其中优选为碳原子数3～20、更优选为碳原子数4～10、特别优选为碳原子数4～7的脂肪族乙烯基酯。

[0046] 上述EVOH(A)基于ISO14663测定的乙烯结构单元的含量通常为20％～60摩尔％、优选为25％～50摩尔％、特别优选为27％～35摩尔％。该含量过低时,存在高湿度下的阻气性、熔融成型性降低的倾向,相反过高时,存在阻气性降低的倾向。需要说明的是,该乙烯结构单元的含量可以通过使乙烯基酯系单体与乙烯共聚时的乙烯的压力来控制。

[0047] 上述EVOH(A)基于JIS K6726测定的皂化度(其中,EVOH(A)为均匀地溶解于水/甲醇溶剂中而得的溶液)通常为90％～100摩尔％、优选为95％～100摩尔％、特别优选为99％～100摩尔％。该皂化度过低时,存在阻气性降低的倾向。需要说明的是,该皂化度可以通过对乙烯-乙烯基酯系共聚物进行皂化时的皂化催化剂(通常使用氢氧化钠等碱性催化剂)的量、温度、时间等来控制。

[0048] 上述EVOH(A)的熔体流动速率(MFR)(210℃、载荷2160g)通常为0.5～100g/10分钟,优选为1～50g/10分钟,特别优选为3～35g/10分钟。该MFR过大时存在制膜性变得不稳定的倾向,过小时存在粘度变得过高而难以熔融挤出的倾向。

[0049] 该MFR作为EVOH(A)的聚合度的指标,可以通过乙烯与乙烯基酯系单体共聚时的聚合引发剂的量、溶剂的量来调整。

[0050] 另外,上述EVOH(A)可以在不损害本发明的效果的范围(例如上述EVOH(A)的10摩尔%以下)内进一步含有源自以下所示的共聚单体的结构单元。

[0051] 作为上述共聚单体,可举出丙烯、1-丁烯、异丁烯等烯烃类;3-丁烯-1-醇、3-丁烯-1,2-二醇、4-戊烯-1-醇、5-己烯-1,2-二醇等含羟基的α-烯烃类、其酯化物、酰化物等衍生物;2-亚甲基丙烷-1,3-二醇、3-亚甲基戊烷-1,5-二醇等羟基烷基亚乙烯基类;1,3-二乙酰氧基-2-亚甲基丙烷、1,3-二丙酰氧基-2-亚甲基丙烷、1,3-二丁酰氧基-2-亚甲基丙烷等羟基烷基亚乙烯基二乙酸酯类;丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、邻苯二甲酸(酐)、马来酸(酐)、衣康酸(酐)等不饱和酸类或其盐或者烷基的碳原子数为1～18的单烷基酯类或二烷基酯类;丙烯酰胺、烷基的碳原子数为1～18的N-烷基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、2-丙烯酰胺丙磺酸或其盐、丙烯酰胺丙基二甲胺或其酸盐或其季盐等丙烯酰胺类;甲基丙烯酰胺、烷基的碳原子数为1～18的N-烷基甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基甲基丙烯酰胺、2-甲基丙烯酰胺丙磺酸或其盐、甲基丙烯酰胺丙基二甲胺或其酸盐或其季盐等甲基丙烯酰胺类;N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基乙酰胺等N-乙烯基酰胺类;丙烯腈、甲基丙烯腈等氰化乙烯基类;烷基的碳原子数为1～18的烷基乙烯基醚;羟基烷基乙烯基醚、烷氧基烷基乙烯基醚等乙烯基醚类;氯乙烯、偏二氯乙烯、氟乙烯、偏二氟乙烯、溴乙烯等卤代乙烯基化合物类;三甲氧基乙烯基硅烷等乙烯基硅烷类;乙酸烯丙酯、烯丙基氯等卤代烯丙基化合物类;烯丙醇、二甲氧基烯丙醇等烯丙醇类;三甲基-(3-丙烯酰胺-3-二甲基丙基)-氯化铵、丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸等共聚单体。这些可以单独使用或2种以上组合使用。

[0052] 特别是共聚有含羟基的α-烯烃类的EVOH、即侧链具有羟基的EVOH,从保持阻气性且二次成型性变得良好的方面考虑是优选的,更优选侧链具有伯羟基的EVOH,特别优选侧链具有1,2-二醇结构的EVOH。

[0053] 作为侧链具有伯羟基的EVOH,源自该具有伯羟基的单体的结构单元的含量通常为EVOH的0.1～20摩尔%,进一步优选为0.5～15摩尔%,特别优选为1～10摩尔%。

[0054] 另外,作为上述EVOH(A),可以为经氨基甲酸酯化、缩醛化、氰乙基化、氧化烯化等“后改性”的EVOH。

[0055] 进而,上述EVOH(A)可以为2种以上的EVOH、例如皂化度不同的EVOH、聚合度不同的EVOH、共聚成分不同的EVOH等的混合物。

[0056] 上述EVOH(A)优选为本树脂组合物的主成分。在此,主成分的含量为本树脂组合物的50质量%以上,优选为70质量%以上,更优选为80质量%,进一步优选为90质量%以上,特别优选为95质量%以上。

[0057] [含氮化合物(B)]

[0058] 本树脂组合物使用的含氮化合物(B)为如下的化合物:其结构中包含氮原子,且其结构中含有的各碳原子上键合的氮原子的数量分别为2个以下,且满足下述(1)和/或(2)。

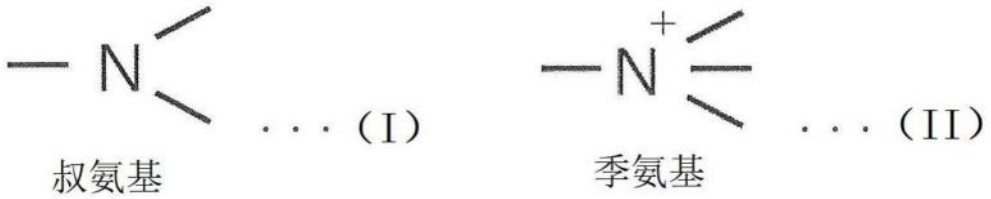
[0059] (1)分子量为280以下,

[0060] (2)由下述式定义的胺当量小于225g/eq,

[0061] 式:胺当量(g/eq)=含氮化合物(B)的分子量/含氮化合物(B)中存在的伯氨基(-NH_2)和仲氨基(-NH-)的数量。

[0062] 另外,所述含氮化合物(B)特别优选满足上述(1)和(2)。

[0063] 所述含氮化合物(B)为包含伯氨基(-NH_2)、仲氨基(-NH-)、叔氨基(参照下述通式(I))和季氨基(参照下述通式(II))中的至少1个的氨基化合物,这从经时增稠抑制效果的方面出发是优选的。

[0064] 

[0065] 其中,作为上述含氮化合物(B),更优选含有伯氨基(-NH_2)和/或仲氨基(-NH-)的氨基化合物。通过含有伯氨基(-NH_2)和/或仲氨基(-NH-),具有能够进一步提高经时增稠抑制效果的倾向。

[0066] 上述含氮化合物(B)的结构中所含的各碳原子上键合的氮原子的数量分别为2个以下。即,上述含氮化合物(B)中所含的全部碳原子分别与0个、1个或2个氮原子键合。通过使键合于1个碳原子的氮原子数为2个以下,能够提高经时增稠抑制效果。例如,键合于1个碳原子的氮原子数为2个以下的化合物相比,包含胍骨架等键合于1个碳原子的氮原子数为3个的结构的化合物,其经时增稠抑制效果大幅变差。

[0067] 具有上述(1)的特征的含氮化合物(B)的分子量为280以下,优选为230以下,更优选为150以下,进一步优选为100以下。通过使分子量为280以下,能够以少量的添加量抑制加热时的经时增稠。分子量的下限没有特别限定,优选为17以上,更优选为30以上,进一步优选为40以上,特别优选为50以上。

[0068] 具有上述(2)的特征的含氮化合物(B)的胺当量小于225g/eq,优选为200g/eq以下,更优选为150g/eq以下,进一步优选为100g/eq以下。通过胺当量小于225g/eq,能够以少量的添加量抑制加热时的经时增稠。胺当量的下限没有特别限定,胺当量优选为10g/eq以上,更优选为20g/eq以上,进一步优选为30g/eq以上,特别优选为40g/eq以上。胺当量为10g/eq以下时,在室温(23℃)附近为非固体的化合物的情况多,有操作性不好的倾向。需要说明的是,上述胺当量为包含1当量的氨基的含氮化合物(B)的质量,可以由下述式求出。

[0069] 式:胺当量(g/eq)=含氮化合物(B)的分子量/含氮化合物(B)中存在的伯氨基(-NH_2)和仲氨基(-NH-)的数量。

[0070] 含氮化合物(B)的熔点没有特别限定,优选为70℃~290℃,进而熔点的下限更优选为80℃以上,进一步优选为90℃以上,特别优选为100℃以上。熔点的上限更优选为260℃以下,进一步优选为230℃以下,特别优选为210℃以下,更特别优选为190℃以下,最优选为170℃以下。通过熔点为上述范围,含氮化合物(B)的处理变得容易,另外,由于在EVOH(A)的熔融成型温度下熔融,因此有发挥优异效果的倾向。

[0071] 作为具体的上述含氮化合物(B),可举出无机氨基化合物、有机氨基化合物等氨基酸。这些可以单独使用或2种以上组合使用。

[0072] 作为上述无机氨基化合物,例如可以举出羟胺、氯胺、氨等。

[0073] 作为上述有机氨基化合物,例如可以举出甲醇胺、乙醇胺、二甲胺、二乙胺、异丙胺、丁胺、乙二胺、丙二胺、二乙烯三胺、1,2-二氨基丙烷、1,3-二氨基丙烷、三乙烯四胺、四乙烯五胺、亚氨基双丙胺、六亚甲基二胺、3-氮杂己烷-1,6-二胺、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、4,7-二氮杂癸烷-1,10-二胺等脂肪族胺、脯氨酸、羟脯氨酸、乙烯亚胺、吗啉、α-氨基-ε-己内酰胺、乙醛氨等杂环式胺、2-十一烷基咪唑、吡咯烷、哌啶、哌嗪等杂环芳香族胺、脲、硫脲、甲基脲、乙基脲、二甲基脲、二乙基脲、亚乙基脲(2-咪唑啉酮)、偶氮二甲酰胺、乙内酰脲(glycolylurea)、乙酰脲等具有脲键的化合物、甲酰胺、乙酰胺、苯甲酰胺、草酰胺、草氨酸、琥珀酸酰胺、丙二酰胺等具有酰胺键的化合物、琥珀酰亚胺、邻苯二甲酰亚胺、马来酰亚胺、1-羟甲基-5,5-二甲基乙内酰脲、异氰脲酸等具有酰亚胺键的化合物、丙氨酸、缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、苯丙氨酸、酪氨酸、甲状腺素、蛋氨酸、半胱氨酸、同型半胱氨酸、牛磺酸、丝氨酸、苏氨酸、天冬酰胺、天冬氨酸、谷氨酰胺、谷氨酸、脯氨酸等L体和/或D体等氨基酸、色氨酸、组氨酸等碱性氨基酸。其中,不包含苯并三唑。

[0074] 这些含氮化合物(B)中,从能够抑制经时增稠的观点出发,优选有机氨基化合物,更优选杂环芳香族胺、具有脲键的化合物、氨基酸,进一步优选2-十一烷基咪唑、1-十二烷基乙内酰脲、亚乙基脲(2-咪唑啉酮)、碱性氨基酸,特别优选亚乙基脲(2-咪唑啉酮)、组氨酸。

[0075] 本树脂组合物中的含氮化合物(B)的含量的上限值没有特别限定,相对于上述EVOH(A)和上述含氮化合物(B)的总量,优选为小于9质量%,更优选为8质量%以下,进一步优选为7质量%以下,特别优选为5质量%以下,更特别优选为3质量%以下,最优选为1质量%以下。通过使含氮化合物(B)的含量在上述范围内,具有能够进一步提高加热时的增稠抑制效果的倾向。

[0076] 此外,含氮化合物(B)的含量的下限值没有特别限定,相对于上述EVOH(A)和上述含氮化合物(B)的总量,优选为0.000001质量%以上,更优选为0.00001质量%以上,进一步优选为0.0001质量%以上,特别优选为0.001质量%以上,更特别优选为0.01质量%以上,最优选为0.1质量%以上。通过使含氮化合物(B)的含量在上述范围内,具有能够进一步提高加热时的增稠抑制效果的倾向。

[0077] [碱金属化合物(C)]

[0078] 本树脂组合物包含碱金属化合物(C)。作为上述碱金属化合物(C)的碱金属,例如可举出锂、钠、钾、铷、铯等。这些可以单独使用或2种以上组合使用。其中,优选为钠和钾,特别优选为钠。

[0079] 作为上述碱金属化合物(C),例如可举出碱金属盐、碱金属氢氧化物等。这些优选为水溶性。其中,从分散性的观点出发,优选碱金属盐。

[0080] 另外,从经济性和分散性的观点出发,上述碱金属化合物(C)优选不包括无机层状化合物、复盐。

[0081] 作为上述碱金属盐,可以举出例如:碳酸盐、碳酸氢盐、磷酸盐、硼酸盐、硫酸盐、氯化物盐等无机盐;乙酸盐、丁酸盐、丙酸盐、庚酸盐、癸酸盐等碳原子数2~11的单羧酸盐;草酸盐、丙二酸盐、琥珀酸盐、己二酸盐、辛二酸盐、癸二酸盐等碳原子数2~11的二羧酸盐;月桂酸盐、棕榈酸盐、硬脂酸盐、12-羟基硬脂酸盐、山嵛酸盐、褐煤酸盐等碳原子数12以上的单羧酸盐、与EVOH的聚合末端羧基形成的羧酸盐等羧酸盐等。这些可以单独使用或2种以上

组合使用。其中,优选碳原子数2～11的单羧酸盐,更优选乙酸盐。

[0082] 上述碱金属盐在本树脂组合物中例如除了以碱金属盐的形式存在的情况以外,还可以以离子化的状态、或者以树脂、其它配体的络合物的状态存在。

[0083] 作为碱金属化合物(C)的分子量,通常为20～10000,优选为20～1000,特别优选为20～500。

[0084] 上述碱金属化合物(C)的含量没有特别限定,相对于本树脂组合物,以金属换算的质量基准计通常为1～1000ppm,优选为5～800ppm,进一步优选为10～700ppm,特别优选为100～600ppm。上述碱金属化合物(C)的含量过多时有损害生产率的倾向,过少时有热稳定性降低的倾向。

[0085] 需要说明的是,组合使用2种以上的上述碱金属化合物(C)时,上述碱金属化合物(C)的含量为将全部碱金属的金属换算量合计而得到的值。

[0086] 上述碱金属化合物(C)的含量例如可以如下测定:将本树脂组合物加热灰化得到的物质通过盐酸等进行酸处理而得到溶液,在该溶液中加入纯水并定容,将该定容后的溶液作为检测液,利用原子吸光光度计进行测定。

[0087] [碱土金属化合物(D)]

[0088] 本树脂组合物包含碱土金属化合物(D)。作为上述碱土金属化合物(D)的碱土金属,例如可举出铍、镁、钙、锶、钡、镭等。这些可以单独使用或2种以上组合使用。其中,从市场获取性、经济性的观点出发,优选为镁、钙。

[0089] 作为上述碱土金属化合物(D),可举出碱土金属的盐、氧化物、氢氧化物等。其中,从经济性、分散性的方面出发,优选碱土金属氧化物或碱土金属盐,特别优选碱土金属盐。

[0090] 从经济性、分散性的观点出发,上述碱土金属化合物(D)优选不包括蒙脱石等层状无机化合物、水滑石等复盐。

[0091] 作为上述碱土金属氧化物,例如可举出氧化镁、氧化钙等。作为上述碱土金属盐,例如可举出碳酸盐、碳酸氢盐、磷酸盐、硼酸盐、硫酸盐、氯化物盐等无机盐、羧酸盐。

[0092] 其中,从加热时的增稠抑制效果优异的方面考虑,优选碱土金属的磷酸盐、羧酸盐。

[0093] 作为该羧酸盐,可举出饱和或不饱和的羧酸盐。

[0094] 该羧酸盐的阴离子的碳原子数通常为2～25,从生产率的观点出发,优选为2～22,特别优选为6～20。

[0095] 作为具体的羧酸盐,例如可举出乙酸盐、丁酸盐、丙酸盐、庚酸盐、癸酸盐、月桂酸盐、棕榈酸盐、硬脂酸盐、12-羟基硬脂酸盐、山萮酸盐、褐煤酸盐等一元羧酸盐、草酸盐、丙二酸盐、琥珀酸盐、己二酸盐、辛二酸盐、癸二酸盐等二元羧酸盐等。这些可以单独使用或2种以上组合使用。从市场获取性的方面考虑,优选为直链饱和羧酸盐,更优选为一元羧酸盐,特别优选为乙酸盐。

[0096] 作为上述碱土金属化合物(D)的形态,例如可以使用固体状(粉末、微粉末、薄片等)、半固体状、液体状、糊状、溶液状、乳液状(水分散液)等任意性状的碱土金属化合物。其中,优选为粉末状。

[0097] 上述碱土金属化合物(D)的含量没有特别限定,相对于本树脂组合物,以金属换算的质量基准计通常为0.1～500ppm,优选为0.5～300ppm,更优选为1～200ppm,进一步优选

为2～150ppm。上述碱土金属化合物(D)的含量过多时,有热稳定性降低的倾向,过少时,有树脂组合物的成型性降低的倾向。

[0098] 需要说明的是,在组合使用2种以上的上述碱土金属化合物(D)的情况下,上述碱土金属化合物(D)的含量是将全部碱土金属的金属换算量合计而得到的值。

[0099] 上述碱土金属化合物(D)的含量例如可以如下测定:将本树脂组合物加热灰化得到的物质通过盐酸等进行酸处理而得到溶液,在该溶液中加入纯水并定容,将该定容后的溶液作为检测液,用原子吸光光度计进行测定。

[0100] [碱金属化合物(C)的金属换算含量相对于碱土金属化合物(D)的金属换算含量的含量比(C/D)]

[0101] 本树脂组合物中,上述碱金属化合物(C)的金属换算含量相对于上述碱土金属化合物(D)的金属换算含量的含量比(C/D)大于0.5。上述含量比(C/D)优选为1以上,更优选为2以上,进一步优选为8以上,特别优选为15以上。

[0102] 需要说明的是,上述含量比(C/D)的上限没有特别限定,通常为10000以下,优选为5000以下,更优选为1000以下,进一步优选为300以下,特别优选为50以下。

[0103] 通过使所述含量比(C/D)在上述范围内,能够提高本树脂组合物的热稳定性。

[0104] [硼化合物]

[0105] 从能够进一步提高抑制加热时的经时增稠的效果的方面出发,本树脂组合物中优选进一步含有硼化合物。

[0106] 作为上述硼化合物,可举出硼酸或其金属盐,例如可举出硼酸、硼酸钙、硼酸钴、硼酸锌(四硼酸锌、偏硼酸锌等)、硼酸铝钾、硼酸铵(偏硼酸铵、四硼酸铵、五硼酸铵、八硼酸铵等)、硼酸镉(原硼酸镉、四硼酸镉等)、硼酸钾(偏硼酸钾、四硼酸钾、五硼酸钾、六硼酸钾、八硼酸钾等)、硼酸银(偏硼酸银、四硼酸银等)、硼酸铜(硼酸铜(II)、偏硼酸铜、四硼酸铜等)、硼酸钠(偏硼酸钠、二硼酸钠、四硼酸钠、五硼酸钠、六硼酸钠、八硼酸钠等)、硼酸铅(偏硼酸铅、六硼酸铅等)、硼酸镍(原硼酸镍、二硼酸镍、四硼酸镍、八硼酸镍等)、硼酸钡(原硼酸钡、偏硼酸钡、二硼酸钡、四硼酸钡等)、硼酸铋、硼酸镁(原硼酸镁、二硼酸镁、偏硼酸镁、四硼酸三镁、四硼酸五镁等)、硼酸锰(硼酸锰(II)、偏硼酸锰、四硼酸锰等)、硼酸锂(偏硼酸锂、四硼酸锂、五硼酸锂等)等、以及硼砂、砷硼钙石、板硼钙石、粒镁硼石、遂安石、硼镁石等硼酸盐矿物等。这些可以单独使用或2种以上组合使用。其中,优选硼砂、硼酸、硼酸钠(偏硼酸钠、二硼酸钠、四硼酸钠、五硼酸钠、六硼酸钠、八硼酸钠等)。

[0107] 上述硼化合物的含量没有特别限定,含量的下限相对于上述EVOH(A)以硼换算计优选为1ppm以上、更优选为10ppm以上、特别优选为20ppm以上、更特别优选为50ppm以上。含量的上限相对于上述EVOH(A)以硼换算计优选为1000ppm以下、更优选为500ppm以下、特别优选为300ppm以下、更特别优选为100ppm以下。通过含量在上述范围内,能够与上述含氮化合物(B)协同作用,进一步提高长期成型性改善效果。通过使用特定量的硼化合物而得到优异效果的理由尚不明确,但推测是由于通过调整熔融粘度而使树脂组合物的排出性提高。

[0108] 上述硼化合物的以硼换算的含量可以利用公知的分析方法进行测定。例如,可以将本树脂组合物湿式分解后进行定容而得到的物质作为检测液,利用电感耦合等离子体发光分析法(ICP-AES)对硼量进行定量。

[0109] [其他成分]

[0110] 另外,本树脂组合物可以在不损害本发明的效果的范围(例如,本树脂组合物的通常30质量%以下、优选20质量%以下、特别优选10质量%以下)内含有除上述EVOH(A)以外的热塑性树脂(例如聚酰胺、聚酯、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等各种热塑性树脂)。这些热塑性树脂可以单独使用或2种以上组合使用。

[0111] 进而,本树脂组合物中,在不损害发明效果的范围(例如本树脂组合物的5质量%以下)内,根据需要可以含有增塑剂、增强剂、填充剂、颜料、染料、润滑剂、抗氧化剂、抗静电剂、紫外线吸收剂、热稳定剂、光稳定剂、表面活性剂、抗菌剂、抗静电剂、干燥剂、抗粘连剂、阻燃剂、交联剂、固化剂、发泡剂、结晶成核剂等。这些可以单独使用或2种以上组合使用。

[0112] [树脂组合物的制备]

[0113] 本树脂组合物可以通过将上述EVOH(A)、上述含氮化合物(B)、上述碱金属化合物(C)和上述碱土金属化合物(D)与根据需要配混的任选成分混合并制备而得到。

[0114] 作为上述混合方法,没有特别限定,也可以将通过干混使各成分混合而得到的混合物直接用作本树脂组合物,通常使用在通过熔融混合法、溶液混合法等进行混合后,成型为粒料等容易处理的形状而作为本树脂组合物进行制备的方法,从生产率的方面出发,优选熔融混合法。

[0115] 作为上述熔融混合方法,通常可以举出将各成分干混后熔融混合的方法。作为混合装置,可以使用例如捏合机、挤出机、混合辊、班伯里密炼机、塑料研磨机(Plastomill)等公知的混炼装置,通常在工业上优选使用单螺杆或双螺杆的挤出机。另外,上述挤出机还优选根据需要设置排气抽吸装置、齿轮泵装置、筛装置等。

[0116] 上述熔融混炼温度通常以挤出机和模头的设定温度计为160~300℃的范围,优选为170~260℃,特别优选为180~240℃。在该温度过低的情况下,树脂成为未熔融状态,存在加工状态变得不稳定的倾向,在该温度过高的情况下,树脂组合物热劣化,存在得到的成型品的品质降低的倾向。

[0117] 作为本树脂组合物中的上述含氮化合物(B)、上述碱金属化合物(C)和上述碱土金属化合物(D)、任选成分的添加量的调整方法,没有特别限定,可以采取加入所期望的添加量进行调整的方法、制作母料进行稀释的方法等。另外,在稀释母料的情况下,稀释方法可以采用任意的方法,从生产率的方面出发,优选干混。

[0118] 另外,硼化合物等任选成分除了上述方法以外,例如也可以在制造上述EVOH(A)时添加而含有。

[0119] 这样得到的本树脂组合物抑制加热时的经时增稠,作为其结果,长期成型性优异,通过下述测定条件算出的本树脂组合物的增稠比通常为1.45以下,优选为1.40以下,特别优选为1.35以下。

[0120] 上述增稠比的下限越低越好,通常为1.0,优选为0.5以上,特别优选为0.1以上。

[0121] [测定条件]

[0122] 上述增稠比可以由将树脂组合物熔融混炼并经过60分钟后的扭矩值、经过180分钟后的扭矩值通过下述式算出。

[0123] 增稠比=测定经过180分钟后的扭矩值/测定经过60分钟后的扭矩值。

[0124] 本树脂组合物通常通过熔融成型法成型为例如膜、片、杯、纤维等成型品。作为该熔融成型方法,例如可举出挤出成型法(T-模头挤出、吹胀挤出、吹塑成型、熔融纺丝、异型

挤出等)、注射成型法等。熔融成型温度通常可以从150～300℃的范围适当选择。得到的成型品(膜、片、杯、纤维等)也可以供于单轴或双轴拉伸、真空成型等二次加工。

[0125] 另外,使用本树脂组合物通过熔融成型而得到的成型品可以是仅由本树脂组合物形成的成型品,另外,也可以是由与其它树脂片、膜、纸、无纺布、金属箔等基材层叠而成的多层结构体形成的成型品。

[0126] 关于上述多层结构体的制造,可以采用:在使用本树脂组合物成型的膜、片材等上熔融挤出层压其它基材的方法、在其它基材上熔融挤出层压本树脂组合物的方法、将本树脂组合物与其它基材共挤出的方法、使用有机钛化合物、异氰酸酯化合物、聚酯系化合物、聚氨酯化合物等公知的粘接剂将使用本树脂组合物而成的膜、片材等与由其它基材形成的层进行干式层压的方法等。

[0127] 实施例

[0128] 以下,举出实施例对本发明进行更具体的说明,但本发明只要不超出其主旨就不限定于以下的实施例。

[0129] 在实施例之前,准备以下成分。

[0130] [EVOH(A)]

[0131] • EVOH(A1):乙烯结构单元的含量29摩尔%、MFR3.8g/10分钟(210℃、载荷2160g)、皂化度99.6摩尔%、碱金属化合物含量(金属换算)170ppm(乙酸钠)、碱土金属化合物含量(金属换算)8.1ppm(乙酸镁0.1ppm、磷酸二氢钙8ppm)、硼化合物含量(硼换算)70ppm。

[0132] • EVOH(A2):乙烯结构单元的含量30.1摩尔%、MFR8.0g/10分钟(210℃、载荷2160g)、皂化度99.8摩尔%、碱金属化合物含量(金属换算)110ppm(乙酸钠)、碱土金属化合物含量(金属换算)40.3ppm(乙酸镁0.3ppm、磷酸二氢钙40ppm)、硼化合物含量(硼换算)0ppm。

[0133] • EVOH(A3):乙烯结构单元的含量29.3摩尔%、MFR8.8g/10分钟(210℃、载荷2160g)、皂化度99.6摩尔%、碱金属化合物含量(金属换算)6ppm(乙酸钠)、碱土金属化合物含量(金属换算)15ppm(乙酸镁15ppm、磷酸二氢钙0ppm)、硼化合物含量(硼换算)0ppm。

[0134] <粒料中的硼化合物含量(硼换算)>

[0135] 上述EVOH(A)中所含的硼化合物含量如下求出:将EVOH(A)的粒料0.1g与浓硝酸一起用微波分解法进行处理,将所得溶液用纯水定容(0.75mg/mL),将所得溶液作为检测液,用电感耦合等离子体发光分析计(ICP-AES)(Agilent Technologies公司制、720-ES型)进行测定而求出。该测定的硼含量相当于来自硼化合物的硼量。

[0136] [含氮化合物(B)]

[0137] 含氮化合物(B1):2-咪唑啉酮(东京化成工业公司制、分子量86、胺当量43g/eq、熔点132℃、键合于1个碳原子的氮原子数为2个以下)。

[0138] 含氮化合物(B2):L-组氨酸(东京化成工业公司制、分子量155、胺当量77.5g/eq、熔点281℃、键合于1个碳原子的氮原子数为2个以下)。

[0139] 含氮化合物(B'):氰基胍(东京化成工业公司制、分子量84、胺当量28g/eq、熔点281℃、包含键合于1个碳原子的氮原子数为3个的结构)。

[0140] 含氮化合物(B"):癸二酸双(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)酯(BASF Japan公司制

“Tinuvin 770DF”、分子量480、胺当量240g/eq、键合于1个碳原子的氮原子数为2个以下)。

[0141] <实施例1>

[0142] 将EVOH(A1)和含氮化合物(B1)以(B1)相对于(A1)和(B1)的总量为0.1质量%的方式干混,制作树脂组合物。

[0143] <实施例2～5,比较例1～3>

[0144] 将EVOH(A)、含氮化合物(B)的种类、量、以及碱金属化合物(C)相对于碱土金属化合物(D)的含量比(C/D)如后述的表1中记载的那样变更,除此以外,与实施例1同样地制作树脂组合物。

[0145] 使用制作的树脂组合物,进行下述增稠抑制率的评价。

[0146] <增稠抑制率的评价>

[0147] 在下述熔融混炼条件下,将各树脂组合物55g熔融混炼,记录扭矩值的经时变化。另外,作为空白的EVOH(A1)、EVOH(A2)、EVOH(A3)也同样地进行熔融混炼,记录扭矩值的经时变化。

[0148] [熔融混炼条件]

[0149] 装置:Brabender公司制经济型扭矩流变仪(Plastograph)

[0150] 条件:240℃、50rpm、预热5分钟、混炼180分钟。

[0151] 由得到的经过60分钟后的扭矩值、经过180分钟后的扭矩值,通过下述式算出增稠比。

[0152] 增稠比＝测定经过180分钟的时刻的扭矩值/测定经过60分钟的时刻的扭矩值

[0153] 接着,根据算出的各实施例或比较例的增稠比和空白(各实施例或比较例中不含含氮化合物(B)的树脂组合物)的增稠比,通过下述式算出增稠抑制率。

[0154] 增稠抑制率(%)＝[增稠比(空白)-增稠比(实施例或比较例)]/增稠比(空白)×100。

[0155] [表1]

[0156]

树脂组合物							评价	
	EVOH(A)	含氮化合物（B）		碱金属化合物（C）	碱土金属化合物（D）	含量比（C/D）	增稠比	增稠抑制率（%）
		种类	含量※1（质量%）	金属换算含量※2（ppm）	金属换算含量※2（ppm）			
实施例1	A1	B1	0.1	170	8.1	21	1.36	23
实施例2	A1	B1	0.5	170	8.1	21	1.29	27
实施例3	A1	B1	1.0	170	8.1	21	1.32	26
实施例4	A2	B2	0.5	110	40.3	2.7	1.37	18
实施例5	A2	B2	5	110	40.3	2.7	1.38	17
比较例1	A3	B2	0.5	6	15	0.4	1.55	-※3
比较例2	A2	B′	0.1	110	40.3	2.7	1.62	2
比较例3	A2	B″	0.1	110	40.3	2.7	1.67	-2

B1:2-咪唑啉酮（分子量86、胺当量43g/eq、键合于1个碳原子的氮原子数为2个以下）

B2:L-组氨酸（分子量155、胺当量77.5g/eq、键合于1个碳原子的氮原子数为2个以下）

B′:氰基胍（分子量84、胺当量28g/eq、包含键合于1个碳原子的氮原子数为3个的结构）

B″:癸二酸双（2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基）酯（分子量480、胺当量240g/eq、键合于1个碳原子的氮原子数为2个以下）

※1:相对于EVOH（A）和含氮化合物（B）的合计量的含量

※2:相对于树脂组合物的含量

※3:没有算出EVOH(A3)的增稠比，因此无法算出

[0157] 由上述表1的结果可知,含有EVOH(A)、特定的含氮化合物(B)、碱金属化合物(C)、碱土金属化合物(D)且碱金属化合物(C)的金属换算含量相对于碱土金属化合物(D)的金属换算含量的含量比(C/D)为特定范围的实施例1～5的树脂组合物与不含含氮化合物(B)的空白的EVOH(A1)、(A2)相比,经时增稠得到抑制,作为其结果,长期成型性优异。

[0158] 另外可知,碱金属化合物(C)的金属换算含量相对于碱土金属化合物(D)的金属换

算含量的含量比(C/D)为0.5以下的比较例1的树脂组合物与实施例1～5相比,增稠比高。

[0159] 另外可知,含氮化合物(B)是包含键合于1个碳原子的氮原子数为3个的结构的化合物的比较例2的树脂组合物与实施例1～5相比,增稠比高,增稠抑制效果差。

[0160] 另外可知,含氮化合物(B)为不具有特定的分子量和胺当量的化合物的比较例3的树脂组合物与实施例1～5相比,增稠比高,增稠抑制效果差。

[0161] 需要说明的是,由实施例1～5的树脂组合物形成的成型品和具有包含实施例1～5的树脂组合物的层的多层结构体也能够抑制加热时的经时增稠。

[0162] 在上述实施例中,示出了本发明中的具体的方式,但上述实施例只不过是例示,并非限定性地解释。意图对本领域技术人员显而易见的各种变形在本发明的范围内。

[0163] 产业上的可利用性

[0164] 本发明的树脂组合物抑制加热时的经时增稠,其结果,长期成型性优异,因此,除了各种食品以外,作为蛋黄酱、调味汁等调味料、味噌等发酵食品、色拉油等油脂食品、饮料、化妆品、医药品等各种包装材料也特别有用。