

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2024-125496

(P2024-125496A)

(43)公開日 令和6年9月19日(2024.9.19)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 L 29/04 (2006.01)	C 0 8 L 29/04 S	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/38 (2006.01)	C 0 8 K 3/38	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全13頁)

(21)出願番号	特願2023-33345(P2023-33345)	(71)出願人	000001085 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地
(22)出願日	令和5年3月6日(2023.3.6)	(74)代理人	110002206 弁理士法人せとうち国際特許事務所
		(72)発明者	山崎 義和 岡山県倉敷市玉島乙島7471番地 株式会社クラレ内
		(72)発明者	工藤 恭敬 岡山県倉敷市玉島乙島7471番地 株式会社クラレ内
		(72)発明者	森原 靖 アメリカ合衆国 77058 テキサス州 ヒューストン、ベイ・エリア・ブールバ ード2625、スイート600、クラレ 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樹脂組成物の製造方法

(57)【要約】

【課題】ホウ酸等のホウ素化合物の吸着速度が速く、かつ、得られる樹脂組成物の白化が抑制されたEVOH樹脂組成物の製造方法の提供。

【解決手段】含水率15%以上60%以下の含水EVOHとホウ素化合物含有溶液とを接触させる工程(I)を含み、前記ホウ素化合物含有溶液が溶液中のホウ素化合物の含有量に対して10ppm以上150ppm以下の金属イオン(A)及び20ppm以上250ppm以下の酸イオン(B)を含み、金属イオン(A)がアルカリ金属イオン及びアルカリ土類金属イオンからなる群より選ばれる少なくとも一種である、EVOH樹脂組成物の製造方法。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

含水率 15% 以上 60% 以下の含水エチレン - 酢酸ビニル共重合体ケン化物とホウ素化合物含有溶液とを接触させる工程 (I) を含み、前記ホウ素化合物含有溶液が溶液中のホウ素化合物の含有量に対して 10 ppm 以上 150 ppm 以下の金属イオン (A)、及び 20 ppm 以上 250 ppm 以下の酸イオン (B) を含み、金属イオン (A) がアルカリ金属イオン及びアルカリ土類金属イオンからなる群より選ばれる少なくとも一種である、エチレン - 酢酸ビニル共重合体ケン化物樹脂組成物の製造方法。

## 【請求項 2】

エチレン - 酢酸ビニル共重合体ケン化物樹脂組成物の溶融成形後の黄色度 (YI1) が 8.0 以上である、請求項 1 に記載の製造方法。 10

## 【請求項 3】

工程 (I) において、含水エチレン - 酢酸ビニル共重合体ケン化物中に、エチレン - 酢酸ビニル共重合体ケン化物に対して 800 ppm のホウ素化合物が吸着されるまでの時間が 9 時間以内である、請求項 1 または 2 に記載の製造方法。

## 【請求項 4】

工程 (I) における含水エチレン - 酢酸ビニル共重合体ケン化物が細孔を有しており、0.005 ~ 100 μm における細孔比表面積が 25 ~ 60 m<sup>2</sup> / g である、請求項 1 または 2 に記載の製造方法。

## 【請求項 5】

工程 (I) における含水エチレン - 酢酸ビニル共重合体ケン化物がペレット形状であり、前記含水エチレン - 酢酸ビニル共重合体ケン化物ペレットの平均粒子径が 2.5 mm 以上 8 mm 以下である、請求項 1 または 2 に記載の製造方法。 20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明はエチレン - 酢酸ビニル共重合体ケン化物樹脂組成物の製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

エチレン - 酢酸ビニル共重合体ケン化物 (以下「EVOH」と略記する場合がある) はガスバリア性、耐油性、非帯電性、機械強度等に優れた高分子材料であり、溶融成形可能な樹脂であることから、フィルム、シート、容器等の各種包装材料として広く用いられている。 30

## 【0003】

EVOH の溶融成形性を向上するために、EVOH にホウ素化合物を配合する技術が知られており、例えば、特許文献 1 には、EVOH 及びホウ素化合物を特定量含む樹脂組成物を製造するにあたり、含水率 20 ~ 80 質量% の EVOH をホウ素化合物水溶液と接触させ、かつホウ素化合物水溶液中のホウ素化合物の含有量を EVOH に含有される水とホウ素化合物水溶液に含有される水の合計量 100 質量部に対して 0.001 ~ 0.5 質量部とすることで、溶融成形性に優れ、特に多層積層体製造時においてフィッシュアイ等の発生を抑制でき、かつロングラン成形性も良好である EVOH 樹脂組成物が得られることが記載されている。 40

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0004】

【特許文献 1】1678057842192\_0

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

しかしながら、上記従来技術では、EVOH の生産速度を向上させようとした際に、 50

EVOHペレットへのホウ酸の吸着速度が律速となり、生産速度があげられない場合があった。また、本発明者らがホウ酸の吸着速度を向上させる検討を行った際に、樹脂の白化が生じる場合があることが分かった。

【0006】

本発明は上記課題を解決するためになされたものであり、ホウ酸等のホウ素化合物の吸着速度が速く、かつ、得られる樹脂組成物の白化が抑制されたEVOH樹脂組成物の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明によれば上記目的は、

[1] 含水率15%以上60%以下の含水エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（以下「含水EVOH」と略記する場合がある）とホウ素化合物含有溶液とを接触させる工程（I）を含み、前記ホウ素化合物含有溶液が溶液中のホウ素化合物の含有量に対して10ppm以上150ppm以下の金属イオン（A）及び20ppm以上250ppm以下の酸イオン（B）を含み、金属イオン（A）がアルカリ金属イオン及びアルカリ土類金属イオンからなる群より選ばれる少なくとも一種である、EVOH樹脂組成物の製造方法；

[2] EVOH樹脂組成物の溶融成形後の黄色度（YI1）が8.0以上である、[1]の製造方法；

[3] 工程（I）において、含水EVOH中に、EVOHに対して800ppmのホウ素化合物が吸着されるまでの時間が9時間以内である、[1]または[2]の製造方法；

[4] 工程（I）における含水EVOHが細孔を有しており、0.005~100μmにおける細孔比表面積が25~60m<sup>2</sup>/gである、[1]~[3]のいずれかの製造方法；

[5] 工程（I）における含水EVOHがペレット形状であり、前記含水EVOHペレットの平均粒子径が2.5mm以上8mm以下である、[1]~[4]のいずれかの製造方法；

を提供することで達成される。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、ホウ素化合物の吸着速度が速く、かつ、得られる樹脂組成物の白化が抑制されたEVOH樹脂組成物の製造方法を提供できる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、本発明の実施形態について説明する。なお、以下の説明において特定の機能を発現する材料として具体的な材料（化合物など）を例示する場合があるが、本発明はそのような材料を使用した態様に限定されない。また、例示される材料は、特に記載がない限り、1種を単独で使用してもよいし2種以上を併用してもよい。

【0010】

本発明は、含水率15%以上60%以下の含水EVOHとホウ素化合物含有溶液とを接触させる工程（I）を含み、前記ホウ素化合物含有溶液が溶液中のホウ素化合物の含有量に対して10ppm以上150ppm以下の金属イオン（A）及び20ppm以上250ppm以下の酸イオン（B）を含み、金属イオン（A）がアルカリ金属イオン及びアルカリ土類金属イオンからなる群より選ばれる少なくとも一種である、EVOH樹脂組成物の製造方法である。前記含水EVOHに接触させるホウ素化合物含有溶液に特定量の金属イオン（A）及び酸イオン（B）を含むことで、ホウ素化合物の吸着速度が向上し、かつ、得られるEVOH樹脂組成物の白化が抑制される傾向となる。以下、本発明について詳細に説明する。

【0011】

本発明に用いられる含水EVOHは特に限定されないが、含水EVOHの酢酸ビニル単位のケン化度は、好ましくは80~100モル%である。バリア性に優れた成形物を得る

10

20

30

40

50

という観点からは、より好ましくは95モル%以上、さらに好ましくは98モル%以上であり、特に好ましくは99モル%以上である。含水EVOHのエチレン単位含有量は、バリア性と溶融成形性に優れた成形物を得るという観点からは、好適には20~60モル%であり、より好ましくは23~50モル%である。エチレン単位含有量が20モル%以上であると溶融成形性が向上し、60モル%以下であるとガスバリア性が向上する。含水EVOHはエチレン、酢酸ビニル及びビニルアルコール以外の他の単量体単位を有していてもよく、単量体の例としては、プロピレン、ブチレン、ペンテン、ヘキセン等のアルケン；3-アシロキシ-1-プロペン、3-アシロキシ-1-ブテン、4-アシロキシ-1-ブテン、3,4-ジアシロキシ-1-ブテン、3-アシロキシ-4-メチル-1-ブテン、4-アシロキシ-2-メチル-1-ブテン、4-アシロキシ-3-メチル-1-ブテン、3,4-ジアシロキシ-2-メチル-1-ブテン、4-アシロキシ-1-ペンテン、5-アシロキシ-1-ペンテン、4,5-ジアシロキシ-1-ペンテン、4-アシロキシ-1-ヘキセン、5-アシロキシ-1-ヘキセン、6-アシロキシ-1-ヘキセン、5,6-ジアシロキシ-1-ヘキセン、1,3-ジアセトキシ-2-メチレンプロパン等のエステル基を有するアルケン又はそのケン化物；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸等の不飽和酸又はその無水物、塩、又はモノ若しくはジアルキルエステル等；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド；ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸等のオレフィンスルホン酸又はその塩；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ(メトキシ-エトキシ)シラン、メタクリルオキシプロピルメトキシシラン等ビニルシラン化合物；アルキルビニルエーテル類、ビニルケトン、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等が挙げられる。EVOHが他の単量体単位を有する場合、その共重合量は、好適には10モル%以下であり、より好適には5モル%以下である。

#### 【0012】

本発明に用いられる含水EVOHは、公知の方法で製造することができ、例えば、エチレンと酢酸ビニルを重合して得られたエチレン-酢酸ビニル共重合体をケン化触媒の存在下にアルコールを含む有機溶媒中でケン化して、EVOHアルコール溶液を作製し、得られたアルコール溶液の後処理方法としては、EVOHのアルコール溶液を水又は水/メタノール溶液等の凝固液中にストランド状に押し出した後、該ストランドを切断して含水EVOHペレットを製造する方法や、EVOHのアルコール溶液を装置に導入し、前記装置内で水と接触させて前記溶液中のアルコールを水に置換し、前記装置から導出された含水EVOH中の水を減少させた後に切断することにより含水EVOHペレットを得る方法を用いることができる。得られた含水EVOHの含水率を15%以上60%以下とする手段は特に限定されず、例えばEVOHアルコール溶液濃度、凝固液の水/メタノール比、凝固液のEVOH溶液に対する浴比、装置内で接触させる水の量、及び含水EVOHを得た後の脱水等の処置により調整できる。

#### 【0013】

本発明に用いられる含水EVOHは細孔を有していることが好ましく、かかる細孔の0.005~100 $\mu\text{m}$ における細孔比表面積(比表面積)は25 $\text{m}^2/\text{g}$ ~60 $\text{m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。細孔比表面積が上記範囲であるとホウ素化合物の吸着速度が上昇する傾向となる。前記細孔比表面積は30 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上がより好ましい。また、前記細孔比表面積は55 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましく、50 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下が特に好ましい。ここで、細孔比表面積は細孔分布から算出することができ、具体的には実施例に記載の方法に従って測定できる。本発明に用いられる含水EVOHの細孔比表面積を25~60 $\text{m}^2/\text{g}$ とする手段は特に限定されず、例えばEVOHアルコール溶液濃度、凝固液の水/メタノール比、凝固液のEVOH溶液に対する浴比、装置内で接触させる水の量、及び含水EVOHを得た後の脱水等の処置により調整できる。

#### 【0014】

本発明に用いられる含水EVOHペレットの形状は、球状(または略球状)または円柱

状が好ましい。含水EVOHペレットの平均粒子径2.5mm以上8mm以下が好ましく、2.8mm以上5mm以下がより好ましい。含水EVOHペレットの粒子径が上記範囲であり、かつ、特定の細孔比表面積を有することで、よりホウ素化合物の吸着速度を向上させることができる傾向となる。本発明の含水EVOHペレットの粒子径を上記範囲とする手段は特に限定されないが、例えば含水EVOHペレットを得る際のノズル径や吐出孔径、含水EVOHをカットする際のカッター刃の間隔や回転数によって調整できる。含水EVOHペレットの平均粒子径は、実施例記載の方法で測定できる。

#### 【0015】

本発明の製造方法は、含水率15%以上60%以下の含水EVOHとホウ素化合物含有溶液とを接触させる工程(I)を含む。以下、工程(I)について詳述する。

10

#### 【0016】

ホウ素化合物含有溶液に含まれるホウ素化合物としては、ホウ酸またはその金属塩、例えばホウ酸カルシウム、ホウ酸コバルト、ホウ酸亜鉛(四ホウ酸亜鉛、メタホウ酸亜鉛等)、ホウ酸アルミニウム・カリウム、ホウ酸アンモニウム(メタホウ酸アンモニウム、四ホウ酸アンモニウム、五ホウ酸アンモニウム、八ホウ酸アンモニウム等)、ホウ酸カドミウム(オルトホウ酸カドミウム、四ホウ酸カドミウム等)、ホウ酸カリウム(メタホウ酸カリウム、四ホウ酸カリウム、五ホウ酸カリウム、六ホウ酸カリウム、八ホウ酸カリウム等)、ホウ酸銀(メタホウ酸銀、四ホウ酸銀等)、ホウ酸銅(ホウ酸第2銅、メタホウ酸銅、四ホウ酸銅等)、ホウ酸ナトリウム(メタホウ酸ナトリウム、二ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム、五ホウ酸ナトリウム、六ホウ酸ナトリウム、八ホウ酸ナトリウム等)、ホウ酸鉛(メタホウ酸鉛、六ホウ酸鉛等)、ホウ酸ニッケル(オルトホウ酸ニッケル、二ホウ酸ニッケル、四ホウ酸ニッケル、八ホウ酸ニッケル等)、ホウ酸バリウム(オルトホウ酸バリウム、メタホウ酸バリウム、二ホウ酸バリウム、四ホウ酸バリウム等)、ホウ酸ビスマス、ホウ酸マグネシウム(オルトホウ酸マグネシウム、二ホウ酸マグネシウム、メタホウ酸マグネシウム、四ホウ酸三マグネシウム、四ホウ酸五マグネシウム等)、ホウ酸マンガン(ホウ酸第1マンガン、メタホウ酸マンガン、四ホウ酸マンガン等)、ホウ酸リチウム(メタホウ酸リチウム、四ホウ酸リチウム、五ホウ酸リチウム等)などの他、ホウ砂、カーナイト、インヨーアイト、コトウ石、スイアン石、ザイベリ石等のホウ酸塩鉱物などが挙げられ、好適にはホウ砂、ホウ酸、ホウ酸ナトリウム(メタホウ酸ナトリウム、二ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム、五ホウ酸ナトリウム、六ホウ酸ナトリウム、八ホウ酸ナトリウム等)が挙げられる。上記の中で入手容易性の観点からホウ酸が好ましい。

20

30

#### 【0017】

ホウ素化合物含有溶液は、ホウ素化合物の含有量に対して金属イオン(A)を10ppm以上150ppm以下含み、酸イオン(B)を20ppm以上250ppm含む。金属イオン(A)のホウ素化合物に対する含有量が10ppm未満であると、ホウ素化合物の吸着速度が遅延し、150ppmを超えると得られるEVOH樹脂組成物が白化する傾向となる。酸イオン(B)のホウ素化合物に対する含有量20ppm未満であると、ホウ素化合物の吸着速度が遅延し、250ppmを超えると得られるEVOH樹脂組成物が白化する傾向となる。

40

#### 【0018】

金属イオン(A)としては、アルカリ金属イオン及びアルカリ土類金属イオンからなる群より選ばれる少なくとも一種であれば特に限定されず、得られるEVOH樹脂組成物の色相や熱安定性の観点から、ナトリウムイオン、カリウムイオン、カルシウムイオン及びマグネシウムイオンからなる群より少なくとも一種が好ましく、ナトリウムイオン及びマグネシウムイオンからなる群より選ばれる少なくとも一種がより好ましく、ナトリウムイオンであることがさらに好ましい。

#### 【0019】

酸イオン(B)としては、得られるEVOH樹脂組成物の色相や熱安定性の観点から、酢酸イオン、リン酸イオン、硫酸イオン、硝酸イオン及びハロゲン化物イオンからなる群

50

より選ばれる少なくとも一種が好ましく、硝酸イオン及び硫酸イオンからなる群より選ばれる少なくとも一種がより好ましく、硫酸イオンであることがさらに好ましい。

【0020】

ホウ素化合物含有溶液は、金属イオン(A)以外の金属イオンを含んでいてもよい。金属イオン(A)以外の金属イオンとしては、鉄イオン、コバルトイオン、ニッケルイオン、銅イオン等が挙げられる。金属イオン(A)以外の金属イオンを含む場合、そのホウ素化合物に対する含有量は、得られるEVOH樹脂組成物の白化を抑制する観点から、5 ppm以下が好ましく、1 ppm以下がより好ましく、0.5 ppm以下であっても、0.1 ppm以下であってもよく、含んでいなくてもよい。

【0021】

ホウ素化合物含有溶液の濃度は、0.001%~1%が好ましく、0.003~0.5%がより好ましい。上記濃度に調整することで、得られるEVOH樹脂組成物の外観を維持しつつ所定量のホウ素化合物を樹脂組成物中に含有させることができる。

【0022】

ホウ素化合物含有溶液の溶媒としては、例えばアルコール、水、及びそれらの混合溶媒等が挙げられるが、水であることが好ましい。

【0023】

本発明の製造方法は、工程(I)において、含水EVOH中にEVOHに対して800 ppmのホウ素化合物が吸着されるまでの時間が9時間以内であることが好ましい。かかる吸着速度を9時間以内とするためには、ホウ素化合物含有溶液のホウ素化合物に対する金属イオン(A)及び酸イオン(B)を上記した範囲含有させることが重要である。かかる吸着速度は、8時間以下がより好ましく、7時間以下がさらに好ましい。かかる吸着速度は、3時間以上であってもよい。

【0024】

本発明の製造方法は、工程(I)で使用されるEVOHの含水率が50質量%となるように調整し、含水率50質量%の含水EVOH2000gを、工程(I)で使用されるホウ素化合物をホウ酸換算量で3.8g及び水を19000g含む水溶液中に加えて攪拌下際に、EVOH中に800 ppmのホウ素化合物が吸着されるまでの時間が9時間以内であることが好ましい。かかる吸着速度を9時間以内とするためには、ホウ素化合物含有溶液のホウ素化合物に対する金属イオン(A)及び酸イオン(B)を上記した範囲含有させることが重要である。かかる吸着速度は、8時間以下がより好ましく、7時間以下がさらに好ましい。かかる吸着速度は、3時間以上であってもよい。

【0025】

含水EVOHペレットとホウ素化合物含有溶液を接触させる方法としては、ホウ素化合物含有溶液を含水EVOHペレットに噴霧する方法；ホウ素化合物含有溶液に含水EVOHペレットを浸漬する方法；ホウ素化合物含有溶液を攪拌しながら、含水EVOHペレットを投入する方法；押出機などで含水EVOHとホウ素化合物含有溶液を混練する方法などが挙げられる。これらのうち、ホウ素化合物をペレット内部にまで効率よく含有させることができるという点で、ホウ素化合物含有溶液を攪拌しながら、含水EVOHペレットを投入する方法が好ましい。

【0026】

ホウ素化合物含有溶液を攪拌しながら、含水EVOHペレットを投入する方法である場合、EVOHに対するホウ素化合物含有溶液の浴比(kg/L)は特に限定されないが、10以上30以下であることが好ましい。

【0027】

また、ホウ素化合物含有溶液を攪拌しながら、含水EVOHペレットを投入する方法である場合、その温度は10以上50以下であることが好ましい。

【0028】

ホウ素化合物含有溶液を接触させることで得られるEVOH樹脂組成物に含有されるホウ素化合物量は、ホウ素原子換算で、10~10000 ppmが好ましく、20~500

10

20

30

40

50

0 ppmがより好ましく、30～3000 ppmがさらに好ましく、40～1500 ppmが特に好ましい。かかる含有量が少な過ぎると、ホウ素化合物の添加効果が十分ではない傾向があり、多すぎると最終的に得られる成形物の外観が低下する傾向にある。ホウ素化合物の水溶液との接触処理において、ホウ素化合物の濃度、接触処理時間、接触処理温度、接触処理時の攪拌速度や処理されるEVOH樹脂ペレットの含水率等により、ホウ素化合物の含有量をコントロールすることが可能である。ホウ素化合物の含有量は、EVOH樹脂組成物を濃硝酸とともにマイクロウェーブ分解法にて処理して得られた溶液に、純水を加えて定容したものを検液とし、ICP発光分析法(ICP-AES)で測定することができ、具体的には実施例に記載の方法で測定できる。

**【0029】**

10

工程(I)の前に、必要に応じて、洗浄工程を含んでいてもよい。当該洗浄工程で用いられる洗浄液としては、水、酢酸などの酸を含む水溶液、メタノールなどのアルコールを含む水溶液等が挙げられる。

**【0030】**

また、工程(I)の前または後に得られる含水EVOHに対して、必要に応じて、化学処理を行っても構わない。当該処理は、前記含水EVOHペレットを任意の添加剤を含む水溶液に含浸させる方法等が挙げられる。当該添加剤としては、本発明に用いられるホウ素化合物の他、カルボン酸、リン酸化合物、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩等が挙げられる。

**【0031】**

20

工程(I)を経た後の含水EVOHは、乾燥工程に供されることが好ましい。前記乾燥工程は公知の方法を用いることができ、例えば、熱風乾燥、赤外線照射等を用いることができる。

**【0032】**

本発明の製造方法により得られるEVOH樹脂組成物の乾燥後のメルトフローレート(MFR)(190、荷重2160g)は、好ましくは0.1～200g/10分であり、より好ましくは0.5～50g/10分、さらに好ましくは1～30g/10分である。MFRが0.1g/10分以上であると、成形性が良好となる傾向となり、MFRが200g/10分以下であると、得られる成形品の機械的特性が良好となる傾向となる。前記MFRは後述する実施例に記載された方法により測定される。

30

**【0033】**

本発明の製造方法により得られるEVOH樹脂組成物の溶融成形後の黄色度(YI1)は8.0以上であることが好ましい。YI1は主にEVOH樹脂組成物の白化の度合いを示す指標として用いることができ、8.0以上であると白化が抑制されているといえる。YI1は、ホウ素化合物含有溶液中のアルカリ金属及び/またはアルカリ土類金属イオン濃度及び酸イオン濃度により調整できる。溶融成形後の黄色度は実施例記載の方法で測定できる。

**【0034】**

本発明の製造方法により得られるEVOH樹脂組成物の溶融成形後の黄色度(YI1)に対する、ホウ素化合物を添加せずに得られるEVOH樹脂組成物の溶融成形後の黄色度(YI2)の比(YI2/YI1)は、1.5以下であることが好ましい。比(YI2/YI1)は主にEVOH樹脂組成物の白化の度合いを示す指標として用いることができ、比(YI2/YI1)が1.5以下であると樹脂組成物の白化が抑制されているといえる。比(YI2/YI1)は、ホウ素化合物含有溶液中の金属イオン(A)濃度及び酸イオン(B)濃度により調整できる。溶融成形後の黄色度は実施例記載の方法で測定できる。

40

**【0035】**

こうして得られたEVOH樹脂組成物は、溶融成形によりフィルム、シート、容器、パイプ、繊維など、各種の成形体に成形することができる。

**【実施例】****【0036】**

50

以下に実施例、および比較例を挙げて、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0037】

[評価方法]

(1) ホウ素化合物中の金属イオン(A)含有量

実施例及び比較例で使用するホウ素化合物0.5gと35%塩酸5mlを50mLのメスフラスコ(TPX(登録商標)製)に移し純水でメスアップした。得られた溶液について、ICP発光分光分析装置(パーキンエルマー社製OPTIMA4300DV)で金属イオン(A)の分析を行い、金属イオン(A)の含有量を算出した。なお、この定量に際しては、市販の標準液を使用して作成した検量線を用いた。

10

【0038】

(2) ホウ素化合物中の酸イオン(B)含有量

実施例及び比較例で使用するホウ素化合物0.5gを50mlのメスフラスコに入れて純水でメスアップして溶液とした。得られた溶液をイオンクロマトグラフ(日本ダイオネクス社製ICS-1500)を用いて分析し、酸イオン(B)の含有量を算出した。カラムはアニオン分析用カラム(IC-Pac A25S、ガードカラムA25G)を使用した。含有量の算出は、硫酸を用いて作成した検量線を用いて行った。

【0039】

(3) 乾燥EVOH中のホウ素化合物含有量

実施例及び比較例で得られた乾燥EVOH0.5gをテフロン(登録商標)製圧力容器に入れ、ここに濃硝酸5mLを加えて室温で30分間分解させた。30分後に蓋をし、湿式分解装置(株式会社アクタック製MWS-2)を用いて150℃で10分間、次いで180℃で5分間加熱することで分解させ、その後室温まで冷却した。この処理液を50mLのメスフラスコ(TPX(登録商標)製)に移し純水でメスアップした。得られた溶液について、ICP発光分光分析装置(パーキンエルマー社製OPTIMA4300DV)でホウ酸イオンの分析を行い、ホウ酸イオンの含有量を算出した。なお、この定量に際しては、市販の標準液を使用して作成した検量線を用いた。

20

【0040】

(4) ホウ素化合物吸着時間

実施例及び比較例で用いる含水EVOHペレット2000g(含水率50質量%)を、ホウ素化合物としてホウ酸を3.8g、純水を19000g含む50Lポリ容器(500mm×415mmH)に浸漬し、メカニカルスターラーで攪拌した。1時間ごとに含水EVOHペレット約100gをサンプリングし、熱風乾燥機を用いて80℃で3時間乾燥した後に、110℃で18時間乾燥し、含水量を0.3質量%以下である乾燥EVOHペレットを得た。得られた乾燥EVOHペレットについて、上記評価方法(3)に記載の方法でホウ素化合物含有量を測定し、800ppm以上のホウ素化合物が含まれる乾燥EVOHペレットが得られるまでの時間(ホウ素化合物の吸着時間)を測定し、評価した。ホウ素化合物の吸着時間が8時間以内であれば生産速度の観点から好ましいと判断した。

30

【0041】

(5) ホウ素化合物の有無による溶融成形後の黄色度(YI)の変化比

実施例及び比較例で用いられる含水EVOHペレットを、熱風乾燥機を用いて80℃で3時間乾燥した後に、110℃で18時間乾燥し、含水率0.3質量%以下のホウ素化合物を含まない乾燥EVOHペレットを作製した。また、実施例及び比較例で得られた、ホウ素化合物を含む乾燥EVOHペレットを用い、ホウ素化合物の有無による溶融成形後の黄色度の変化比を算出した。溶融成形後の黄色度は、下記方法で測定した。乾燥EVOHペレットを8.9g秤量し、炉内温度を220℃に設定したメルトインデクサー(立山化学工業株式会社製L227-E300)に充填し、ピストンで圧縮後、2010gの錘を載せ、6分間保持した後、メルトインデクサー下部からアルミホイルを敷いたステンレスプレート上に樹脂をすべて吐出し、厚みが3mmとなるようにもう一枚のステンレスプレートで挟み押さえつけた。放冷後、測色計(Hunter社製LAB Scan X

40

50

E)を用いて厚み3mmのシートについてYIを測定した。得られたYI値から、ホウ素化合物を含むEVOHペレットの溶融成形後のYIに対するホウ素化合物を含まないEVOHペレットの溶融成形後のYIの比率(YI(ホウ素化合物なし)/YI(ホウ素化合物あり))を算出した。YIの比率が1.5以下である場合にはホウ素化合物によるEVOHの白化が抑制できていると判断した。

【0042】

(6)メルトフローレート(MFR)

実施例及び比較例で得られた乾燥EVOHペレットについて、JIS K7210:2014に記載の方法に従ってMFRを測定した。具体的には、メルトインデクサーL244(宝工業株式会社製)の内径9.55mm、長さ162mmのシリンダーに充填し、特定の温度で溶融した後、溶融した樹脂組成物に対して、質量2,160g、直径9.48mmのプランジャーを使用して均等に荷重をかけた。シリンダーの中央に設けた径2.1mmのオリフィスより単位時間当たり押し出される樹脂組成物量(g/10分)を測定した。溶融温度は190にして測定した。

10

【0043】

(7)細孔比表面積

実施例及び比較例で用いられる含水EVOHペレットを-80で凍結させた後、凍結乾燥して常温に戻し、細孔測定用試料を得た。測定用試料約0.5gを標準5cc粉体用セル(ステム容積0.4cc)にとり、初期圧2.6kPaの条件で、マイクロメリテックス細孔分布測定装置(株式会社島津製作所製、オートポアV9620)を用いて、細孔分布を測定した。水銀パラメータは、水銀接触角130degrees、水銀表面張力485dynes/cmに設定した。細孔比表面積は、0.005~100µmの細孔径における値を算出した。

20

【0044】

(8)平均粒子径

上記評価方法(7)にて作製した細孔測定用試料100gについて、ヴァーダー・サイエンティフィック社の「CAMSIZER XT」を用い、測定用資料(凍結乾燥されたEVOH多孔質ペレット)の平均粒子径を測定した。ISO 13322-2(2021年)に準拠した動的画像解析法によって算出された円相当粒子径の小粒子径側からの積算粒度分布が50%(体積基準)となる粒子径(Q3 50.0%)を平均粒子径とした。

30

【0045】

[実施例]

(実施例1)

米山化学工業株式会社製の高純度ホウ酸を、再結晶法を用いて3回精製した。精製後のホウ酸に対して、水酸化ナトリウム及び硫酸を純水に溶解させた水溶液に加えた。なお、ホウ酸の質量基準でナトリウムイオンが114ppm、硫酸イオンが211ppmとなるように水溶液の水酸化ナトリウム及び硫酸の濃度を調整した。得られたホウ酸水溶液を再沈殿操作により、ナトリウムイオン114ppm、硫酸イオン211ppm含むホウ酸を得た。得られたホウ酸について、上記評価方法1及び2に記載の方法に従い、ホウ素化合物中のナトリウムイオン及び硫酸イオンの含有量を測定した。結果を表1に示す。

40

【0046】

エチレン単位含有量32モル%の含水EVOHペレット(含水率50質量%)について、上記評価方法(7)及び(8)に記載の方法に従って、細孔比表面積及び平均粒子径を測定した。結果を表1に示す。

【0047】

上記で得られたホウ酸3.8gに対して純水が19000gとなるように純水を加えて、EVOHペレット浸漬用の水溶液を作製した。前記エチレン単位含有量32モル%の含水EVOHペレット(含水率50質量%)2000gを、上記で得られたEVOHペレット浸漬用水溶液に浸漬してメカニカルスターラーで5時間攪拌した後、熱風乾燥機を用いて80で3時間乾燥した後に、110で18時間乾燥し、含水率0.3質量%以下の

50

乾燥EVOHペレットを作製した。なお、含水EVOHペレットの浸漬は、上記評価方法(4)に記載の方法に従い、ホウ酸化合物の吸着時間を測定しながら実施し、浸漬時間は800ppm以上のホウ素化合物が吸着されるまでの時間とした。得られた乾燥EVOHペレットについて、上記評価方法(4)~(6)に記載の方法に従い、ホウ素化合物含有量、溶融成形後の黄色度の変化比及びMFRを測定した。結果を表1に示す。

【0048】

(実施例2~6、比較例1~8)

ホウ酸に含まれる金属イオン(A)の種類及び含有量、ホウ酸に含まれる酸イオン(B)の種類及び含有量を表1となるように調整した以外は、実施例1と同様の方法でホウ素化合物の調整及び乾燥EVOHペレットの作製を行い、評価した。結果を表1に示す。

10

【0049】

(実施例7)

含水EVOHペレットとして含水EVOHペレット(含水率20質量%、細孔比表面積 $28.2\text{ m}^2/\text{g}$ )を用いた以外は、実施例1と同様の方法でホウ素化合物の調整及び乾燥EVOHペレットの作製を行い、評価した。結果を表1に示す。

【0050】

20

30

40

50

【表 1】

	ホウ素化合物中				含水EVOH		評価					
	金属イオン(A)		酸イオン(B)		細孔比表面積 m <sup>2</sup> /g	平均粒子径 mm	含水EVOHペレットホウ素化合物吸着		溶融成形後のYI			MFR g/10分
	種類	含有量 ppm	種類	含有量 ppm			吸着時間 hr	ppm	YI1	YI2	YI2/YI1	
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
実施例1	Na	114	SO <sub>4</sub>	211	48.2	4.1	5.0	821	9.08	12.12	1.33	1.39
実施例2	Na	12	SO <sub>4</sub>	22	48.2	4.1	6.0	803	9.19	12.12	1.32	1.42
実施例3	Na	119	NO <sub>3</sub>	199	48.2	4.1	5.0	800	9.11	12.12	1.33	1.39
実施例4	K	123	SO <sub>4</sub>	182	48.2	4.1	5.0	801	9.29	12.12	1.30	1.38
実施例5	Mg	52	SO <sub>4</sub>	192	48.2	4.1	6.0	809	8.11	12.12	1.49	1.49
実施例6	Ca	66	SO <sub>4</sub>	155	48.2	4.1	6.0	820	8.34	12.12	1.45	1.48
実施例7	Na	111	SO <sub>4</sub>	209	28.2	4.1	8.5	818	9.07	12.54	1.38	1.39
比較例1	Na	293	SO <sub>4</sub>	23	48.2	4.1	5.0	815	6.99	12.12	1.73	1.40
比較例2	Na	318	SO <sub>4</sub>	359	48.2	4.1	5.0	819	7.35	12.12	1.65	1.39
比較例3	Na	171	SO <sub>4</sub>	201	48.2	4.1	5.0	815	7.80	12.12	1.55	1.40
比較例4	Na	5	SO <sub>4</sub>	214	48.2	4.1	10.0	802	9.16	12.12	1.32	1.42
比較例5	Na	3	SO <sub>4</sub>	8	48.2	4.1	11.0	806	9.33	12.12	1.30	1.42
比較例6	Na	3	SO <sub>4</sub>	8	48.2	4.1	10.5	808	9.43	12.12	1.29	1.41
比較例7	Na	15	SO <sub>4</sub>	280	48.2	4.1	5.5	811	7.22	12.12	1.68	1.41
比較例8	Na	15	SO <sub>4</sub>	10	48.2	4.1	10.0	802	9.21	12.12	1.32	1.41

10

20

30

40

【0051】

実施例1～6から、金属イオン(A)を10ppm以上150ppm以下含み、酸イオン(B)を20ppm以上250ppm以下含むホウ素化合物の場合、EVOHへの吸着速度が速く、得られる乾燥EVOHペレットの溶融成形後の白化も抑制できていることが分かる。実施例1と比較例1～3の対比から金属イオン(A)の含有量が150ppm超であると溶融成形後の白化が抑制できないことが分かる。実施例1と比較例4～6の対比から金属イオン(A)が10ppm未満の場合はホウ素化合物の吸着速度が著しく低下することが分かる。実施例2と比較例7との対比から酸イオン(B)が250ppm超であると溶融成形後の白化が抑制できないことが分かる。実施例2と比較例8との対比から酸

50

イオン（B）が20 ppm未満であると、ホウ素化合物の吸着速度が著しく低下することが分かる。実施例1と実施例7との対比から細孔比表面積が大きい場合、ホウ素化合物の吸着速度が高くなることが分かる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

・アメリカ・インコーポレイテッド内

Fターム(参考) 4J002 BE031 DK006 FD206 GG01