



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 C08L 23/08, 23/26, 51/06 C08L 29/04, C08J 5/00, 5/18	A1	(11) 国際公開番号 WO 92/12202 (43) 国際公開日 1992年7月23日 (23. 07. 1992)
(21) 国際出願番号 PCT/JP91/01765 (22) 国際出願日 1991年12月26日 (26. 12. 91) (30) 優先権データ 特願平2/415153 1990年12月27日 (27. 12. 90) JP 特願平3/12391 1991年1月10日 (10. 01. 91) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三井・デュポンポリケミカル株式会社 (DU PONT-MITSUI POLYCHEMICALS CO., LTD.) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 深田 徹 (FUKADA, Toru) [JP/JP] 〒299-01 千葉県市原市有秋台西2-5 Chiba, (JP) 伊東浩史 (ITO, Hiroshi) [JP/JP] 〒260 千葉県千葉市都賀の台1-7-4 Chiba, (JP) (74) 代理人 弁理士 鈴木俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro) 〒141 東京都品川区西五反田二丁目19番2号 荒久ビル3階 鈴木国際特許事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 DE (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), U.S.		添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title : ETHYLENIC COPOLYMER MOLDING STRUCTURE AND ETHYLENIC COPOLYMER COMPOSITION		
(54) 発明の名称 エチレン系共重合体成形構造体およびエチレン系共重合体組成物		
(57) Abstract A first molding structure is made from an ethylenic copolymer composition comprising 50 to 80 wt% of an ethylene/unsaturated ester copolymer (A) and 50 to 20 wt% of an ethylene/vinyl alcohol copolymer (B) having a melt viscosity 300 to 1,000 Pa.s smaller than that of the copolymer (A) at the temperature of 220 °C and the shear rate of 100 sec ⁻¹ , and has a layered structure wherein the copolymer (B) is dispersed in the form of a thin layer. A first ethylenic copolymer composition is one prepared by replacing part of the copolymer (A) by a grafted ethylene/α-olefin copolymer and excellent in thermal stability in molding, moldability into film, and kneadability in extrusion. A second molding structure is made from this ethylene copolymer composition and has a layered structure like the first molding structure. Both the molding structures are excellent in gas barrier properties and resistance to pinhole formation.		

(57) 要約

本発明に係る第1の成形構造体は、

[A] エチレン・不飽和エステル共重合体；50～80重量％と、
上記[A] エチレン・不飽和エステル共重合体の220℃、100
sec⁻¹の剪断速度下での溶融見掛け粘度より300～1000Pa
・s小さい[B] エチレン・ビニルアルコール共重合体；50～2
0重量％とからなるエチレン系共重合体組成物から形成され、
成形構造体で[B] エチレン・ビニルアルコール共重合体が薄層状
に分散された層状構造を有している。

また本発明に係る第1のエチレン系共重合体組成物は、
上記[A] 成分の一部を[C] エチレン・ α -オレフィン共重合体
のグラフト変性変性物に置き換えてなり、成形時の熱安定性、フィ
ルム成形性、押出混練性に優れている。

本発明に係る第2の成形構造体は、上記第1のエチレン系共重合
体組成物から形成され、第1の成形構造体と同様な層状構造を有し
ている。

第1、第2の成形構造体はガスバリアー性、耐ピンホール性に優
れている。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT オーストリア
AU オーストラリア
BB バルバートス
BE ベルギー
BF ブルキナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ バナン
BR ブラジル
CA カナダ
CF 中央アフリカ共和国
CG コンゴ
CH スイス
CI コート・ジボアール
CM カメルーン
CS チェコスロバキア
DE ドイツ
DK デンマーク

ES スペイン
FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GN ギニア
GB イギリス
GR ギリシャ
HU ハンガリー
IT イタリア
JP 日本
KP 朝鮮民主主義人民共和国
KR 大韓民国
LI リヒテンシュタイン
LK スリランカ
LU ルクセンブルク
MC モナコ
MG マダガスカル

ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
NL オランダ
NO ノルウェー
PL ポーランド
RO ルーマニア
RU ロシア連邦
SD スーダン
SE スウェーデン
SN セネガル
SU ソヴィエト連邦
TD チャード
TG トーゴ
US 米国

- 1 -

明 細 書

エチレン系共重合体成形構造体およびエチレン系共重合体組成物

技 術 分 野

- 5 本発明は、エチレン系共重合体成形構造体およびエチレン系共重合体組成物に関し、さらに詳しくは、ガスバリアー性、耐ピンホール性に優れたエチレン系共重合体成形構造体に関するとともに、成形時の延伸性、フィルム成形性および熱安定性などに優れたエチレン系共重合体組成物に関する。

背 景 技 術

- 10 ビニルアルコール構成単位を高い割合で含有してなるエチレン・ビニルアルコール共重合体は、フィルムなどに成形したときに優れたガスバリアー性を発現するため、包装材料として広く利用されている。しかしながらこのエチレン・ビニルアルコール共重合体は、吸水し易く、また延伸性に劣るとともに耐熱性に劣って高温での成形が困難であるという問題点があり、該共重合体から得られる成形体では、吸水によってガスバリアー性が低下してしまい、乾燥状態における耐衝撃性も不十分であって、さらに耐ピンホール性に劣るなどの問題点がある。

- 20 このため、該エチレン・ビニルアルコール共重合体は、単味で用いられることが少なく、通常他の材料と組み合わせて用いられている。この一例としては、該エチレン・ビニルアルコール共重合体からなる層を中間層として、これに他の材料を積層させた多層体を形

- 2 -

成して用いる方法が挙げられる。さらに、該共重合体と他の樹脂とをブレンドすることによって、改質された組成物を得ようとする方法も数多く提案されている。このようなブレンドによる方法において、エチレン・ビニルアルコール共重合体を主成分とする場合には、

5 該共重合体の欠点を顕著に改善した組成物を得ることは困難であった。一方、エチレン・ビニルアルコール共重合体以外の樹脂を主成分とする場合には、従来はエチレン・ビニルアルコール共重合体由来するガスバリアー性に優れた組成物を得ることは難しかった。

ところで近年、エチレン・ビニルアルコール共重合体と他の樹脂
10 とをブレンドしてなるエチレン系共重合体組成物からなるガスバリアー性に優れた成形体が提案されている。たとえば、特公昭51-30104号公報には、ポリオレフィンとエチレン・ビニルアルコール共重合体を特定条件下で成形することにより、厚さ方向にエチレン・ビニルアルコール共重合体の含有量が異なる層状構造を有す
15 る成形構造物が提案されている。また特開昭55-121017号公報には、ポリオレフィンを60～95重量%の量で含有し、ビニルアルコール（共）重合体とアルキルカルボキシル置換したポリオレフィンとを含有してなる重合体材料の層状成形製品が開示されている。しかしながら、これらの公報で用いられているポリオレフィ
20 ンとエチレン・ビニルアルコール共重合体とは、相溶性に劣るため成形性に劣る傾向があり、これらの重合体から得られる成形体を薄層フィルムとして製造することは必ずしも容易ではなく、また得られる薄層フィルムでは、ガスバリアー性の向上がさらに望まれている。

- 3 -

本発明は、上記のような従来技術における問題点を解決しようとするものであって、ガスバリアー性、耐ピンホール性に優れたエチレン系共重合体成形構造体を提供することを目的としている。

また本発明は、成形時の延伸性、フィルム成形性および熱安定性に優れるとともにガスバリアー性、耐ピンホール性に優れたエチレン系共重合体組成物を提供することを目的としている。

発明の開示

本発明に係る第1のエチレン系共重合体成形構造体は、

[A] エチレン構成単位が85～65重量%の量で、かつ

10 不飽和エステル構成単位が15～35重量%の量で存在し、
190℃、2160g荷重におけるメルトフローレートが
0.5～20g/10分であるエチレン・不飽和エステル共重
合体；50～80重量%と、

[B] エチレン構成単位が50～20モル%の量で、かつ

15 ビニルアルコール構成単位が50～80モル%の量で存在し、
210℃、2160g荷重におけるメルトフローレートが
0.5～30g/10分であるエチレン・ビニルアルコール共
重合体；50～20重量%と

からなるエチレン系共重合体組成物で形成されており、

20 上記[B] エチレン・ビニルアルコール共重合体は、220℃、
100 sec⁻¹の剪断速度下での溶融見掛け粘度が、上記[A] エチ
レン・不飽和エステル共重合体のそれより300～1000Pa・
s小さく、かつ、

成形構造体中で[B] エチレン・ビニルアルコール共重合体が薄

- 4 -

層状に分散されていることを特徴としている。

また本発明に係る第1のエチレン系共重合体組成物は、

[A] エチレン構成単位が85～65重量%の量で、かつ

5 不飽和エステル構成単位が15～35重量%の量で存在し、
190℃、2160g荷重におけるメルトフローレートが
0.5～20g/10分であるエチレン・不飽和エステル共重
合体；30～75重量%と、

[B] エチレン構成単位が50～20モル%の量で、かつ

10 ビニルアルコール構成単位が50～80モル%の量で存在し、
210℃、2160g荷重におけるメルトフローレートが
0.5～30g/10分であるエチレン・ビニルアルコール共
重合体；50～20重量%と

[C] エチレン構成単位が60～90モル%の量で存在し、非晶性

15 または低結晶性であるエチレン・ α -オレフィン共重合体の
不飽和カルボン酸またはその無水物によるグラフト変性変性
物；1～40重量%と

からなり、

上記[B] エチレン・ビニルアルコール共重合体は、220℃、
100 sec⁻¹の剪断速度下での溶融見掛け粘度が、[A] エチレン
20 ・不飽和エステル共重合体のそれより300～1000 Pa・s小
さいことを特徴としている。

本発明に係る第2の成形構造体は、上記のようなエチレン系共重
合体組成物から形成され、成形構造体で[B] エチレン・ビニルア
ルコール共重合体が薄層状に分散されていることを特徴としている。

- 5 -

図面の簡単な説明

図 1 は本発明に係る成形構造体の断面を撮影した電子顕微鏡写真である。

この電子顕微鏡写真は、50 μ m 厚さフィルムに成形された上記
5 第 1 の成形構造体の断面を、オスミウム酸およびルテニウムにより染色し、走査型電子顕微鏡により撮影した。

図 1 中、黒く見える部分はマトリックス層としてのエチレン・不飽和エステル共重合体 [A] であり、エチレン・ビニルアルコール共重合体 [B] はフィルム面方向に沿って薄膜状でかつ偏在することなく分散されており、不連続な白線で囲まれる部分として観察される。
10

本発明に係る成形構造体は、このような層状構造を有している。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係るエチレン系共重合体組成物からなる成形構造
15 体およびエチレン系共重合体組成物について具体的に説明する。

なお、本発明において「重合体」という語は、単独重合体のみならず共重合体を包含した意味で用いられるときがある。

まず、本発明に係る成形構造体を構成するエチレン系共重合体組成物について説明する。

20

成形構造体

このエチレン系共重合体組成物は、[A] エチレン・不飽和エステル共重合体と、[B] エチレン・ビニルアルコール共重合体とからなっている。

本発明で用いられるエチレン・不飽和エステル共重合体 [A] は、

エチレン構成単位を 85～65 重量%好ましくは 85～72 重量%の量で、かつ不飽和エステル構成単位を 15～35 重量%好ましくは 15～28 重量%の量で含有している。

5 不飽和エステル構成単位の含有量が 15 重量%未満となると、ガスバリアー性が低下する傾向が生じ、一方 35 重量%を越えると成形構造体の強度が低下する傾向にある。

またエチレン・不飽和エステル共重合体 [A] は、190℃、2160 g 荷重で測定したメルトフローレートが、0.5～20 g/10 分好ましくは 1～15 g/10 分である。

10 このようなエチレン・不飽和エステル共重合体 [A] は、エチレンと不飽和エステルとを共重合させて得られるが、この際用いられる不飽和エステルは、カルボン酸不飽和エステルあるいは不飽和カルボン酸エステルのいずれであってもよい。具体的には、たとえば、酢酸ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルなどが挙げられる。
15 アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルのエステル成分としては、たとえば炭素数 1～8 のアルキルエステルが例示され、これらのうちメチルエステルまたはエチルエステルが好ましい。

本発明で用いられるエチレン・ビニルアルコール共重合体 [B]
20 は、エチレン構成単位を 50～20 モル%好ましくは 45～25 モル%の量で、かつビニルアルコール構成単位を 50～80 モル%好ましくは 55～75 モル%の量で含有する。このような共重合体 [B] は、相当するエチレン・酢酸ビニル共重合体をケン化度 95%以上好ましくは 99%以上となる割合でケン化することによって

- 7 -

得られる。該エチレン・ビニルアルコール共重合体 [B] は、210℃、2160 g 荷重におけるメルトフローレートが0.5～30 g/10分好ましくは1～20 g/10分である。

5 本発明で用いられるエチレン・ビニルアルコール共重合体 [B] は、220℃、100 sec⁻¹の剪断速度下での溶融見掛け粘度が、エチレン・不飽和エステル共重合体 [A] のそれより300～1000 Pa・S好ましくは400～900 Pa・S小さい。

10 このような値で溶融見掛け粘度差のあるエチレン・不飽和エステル共重合体 [A] とエチレン・ビニルアルコール共重合体 [B] とを用いてエチレン系共重合体組成物が形成されていることにより、該組成物は、共重合体 [B] が薄層状にかつ偏在することなく分散された層状構造を有する成形構造体を形成するようになる。

15 本発明に係る第1の成形構造体を形成するエチレン系共重合体組成物は、上記のようなエチレン・不飽和エステル共重合体 [A] とエチレン・ビニルアルコール共重合体 [B] とからなり、エチレン・不飽和エステル共重合体 [A] を、50～80重量%好ましくは55～70重量%の量で、エチレン・ビニルアルコール共重合体 [B] を20～50重量%好ましくは30～45重量%の量で含有している。

20 上記のような組成を有するエチレン系共重合体組成物は、成形時の熱安定性、延伸性およびフィルム成形性に優れている。

本発明に係る第1の成形構造体は、上記のようなエチレン系共重合体組成物から形成される。

本発明に係る成形構造体では、上記エチレン・ビニルアルコール

共重合体 [B] が薄層状にかつ偏在することなく分散された構造を有している。さらに詳しくは、該共重合体 [B] は、成形構造体の面方向に沿って不連続的な薄層を形成しており、成形構造体中の主要部分において実質的に共重合体 [B] が偏在していない状態で分散された層状構造を有している。このような層状構造は、上述の図 1 に電子顕微鏡写真に示されている。

本発明に係る成形構造体は、このような層状構造を有することにより、エチレン・ビニルアルコール共重合体 [B] を 50～20 重量%の量で含有している組成物から形成されているにも拘らず、ガスバリアー性に優れている。

本発明に係る成形構造体は、面積が広く相対的に厚さが薄い形状であることが好ましく、フィルム、シート、中空容器など種々の形状をとることができる。

本発明に係る成形構造体は、通常、厚さが 5～1000 μm 好ましくは 20～500 μm である。該成形構造体は、厚さが 30～50 μm 程度の薄層であっても、優れたガスバリアー性を示す。

このような成形構造体は、上記エチレン系共重合体組成物を成形することにより得られる。この際、上記成分 [A] および [B] を混練しながら成形してもよく、これらを混練した後成形機に供給してもよいが、後者の方が好ましい。混練は、通常、温度 170～235 $^{\circ}\text{C}$ 、切断速度 10～2000 sec^{-1} 、滞留時間 10 sec ～5 min の条件下で行なわれることが好ましい。

成形は、熔融されたエチレン系共重合体組成物が得られる成形構造体の面方向に流れるような方法によって実施すればよく、具体的

には、押出成形法、中空成形法、射出成形法、射出－中空成形法、真空成形法などの方法によって実施することができる。

また成形構造体を製造するに際して、上記のようなエチレン系共重合体組成物に、使用目的に応じた種々の添加剤を配合してもよい。

- 5 このような添加剤として、たとえば、酸化防止剤、熱安定剤、乾燥剤、核剤、帯電防止剤のほか、雲母などのバリアー性付与充填剤などを例示することができる。乾燥剤を添加すると、エチレン・ビニルアルコール共重合体〔B〕成分が吸水して成形構造体のガスバリアー性を低下させる傾向を緩和させることができるため好ましい。
- 10 また雲母を配合すると、ガスバリアー性をさらに向上させることができる。

- 本発明で成形構造体を形成するため用いられるエチレン系共重合体組成物では、上記のようなエチレン・ビニルアルコール共重合体〔B〕の溶融見掛け粘度がエチレン・不飽和エステル共重合体〔A〕
- 15 の溶融見掛け粘度よりも300～1000 Pa・s小さいため、成形時にエチレン・ビニルアルコール共重合体が薄層状に面方向に沿って分散するようになると推定される。

- 本発明に係る第1の成形構造体は、上述のようにガスバリアー性、耐ピンホール性に優れており、しかもその吸水性は、エチレン・ビニルアルコール共重合体〔B〕のみからなる成形構造体と比較して
- 20 著しく優れている。

本発明に係る第1の成形構造体を、他の材料からなる層と積層して用いてもよい。このような他の材料としては、たとえば高密度ポリエチレン、中空度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、線状低密

度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-4-メチル-1-ペンテンなどのポリオレフィン類、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル類、ナイロン-6、ナイロン-6, 6のようなポリアミド類等で代表される熱可塑性樹脂、ポリウレタ
5 ンのような熱硬化性樹脂、各種エラストマー、アルミ箔などの金属材料、紙などを例示することができる。積層構造では、本発明の成形構造体層は、1層または2層以上含まれていてもよく、この成形構造体層は積層体の表面層としてあるいは中間層として用いられる。

エチレン系共重合体組成物

10 次に本発明に係る第1のエチレン系共重合体組成物について説明する。

本発明に係るエチレン系共重合体組成物は、上述したエチレン・不飽和エステル共重合体[A]、エチレン・ビニルアルコール共重合体[B]および下記のエチレン・ α -オレフィン共重合体のグラ
15 フト変性物[C]とからなる。

本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体のグラフト変性物[C]は、エチレン・ α -オレフィン共重合体を不飽和カルボン酸またはその無水物で変性して得られる。

20 このようなエチレン・ α -オレフィン共重合体は、エチレン構成単位を60～90モル%好ましくは70～85モル%の量で含有しており、エチレン以外の α -オレフィンから誘導される構成単位は40～10モル%好ましくは30～15モル%の量で含有している。

このような α -オレフィンとしては、具体的に炭素数3～8程度の α -オレフィンが挙げられ、好ましくはプロピレン、1-ブテン、

1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテンなどが挙げられる。

このようなエチレン・ α -オレフィン共重合体は、低結晶性または非晶性であって、具体的にX線回折法による結晶化度は、通常、30%以下好ましくは20%以下である。

- 5 また該共重合体は、190℃、2160g荷重におけるメルトフローレートが、通常、0.3～50g/10分好ましくは0.5～20g/10分であることが望ましい。

- 10 このようなエチレン・ α -オレフィン共重合体をグラフト変性する際に用いられる不飽和カルボン酸もしくはその無水物としては、具体的に、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、ナジック酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水ナジック酸などを挙げることができる。これらの中ではマレイン酸または無水マレイン酸がとくに好ましい。

- 15 本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体のグラフト変性物[C]は、グラフト量が通常、0.03～7重量%好ましくは0.05～5重量%となるように変性されていることが望ましい。

- 20 なおこのようなグラフト変性物[C]としては、エチレン・ α -オレフィン共重合体以外のグラフト変性物、たとえばエチレン-酢酸ビニル共重合体グラフト変性物が知られているが、エチレン・ α -オレフィン共重合体以外のグラフト変性物を用いると、その配合量によっては得られる成形構造体のガスバリアー性が大きく低下することがある。これに対して本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体のグラフト変性物[C]は、比較的多量に用いら

れても、得られる成形構造体のガスバリアー性はほとんど低下することがない。

本発明に係るエチレン系共重合体組成物は、上記のようなエチレン・不飽和エステル共重合体 [A] を 30～75 重量%好ましくは 40～65 重量%の量で、エチレン・ビニルアルコール共重合体 [B] を 20～50 重量%好ましくは 30～45 重量%の量で、グラフト変性物 [C] を 1～40 重量%好ましくは 5～30 重量%で含有してなる。

上記のような組成からなるエチレン系共重合体組成物は、成形時の熱安定性、延伸性およびフィルム成形性に優れており、ガスバリアー性、耐ピンホール性に優れた成形構造体を形成しうる。

このようなエチレン系共重合体組成物は、エチレン・ α -オレフィン共重合体のグラフト変性物 [C] を上記のような量で含有しており、押出混練性、フィルム成形性がより向上されている。

なおエチレン系共重合体組成物がグラフト変性物 [C] を多量にすると得られる成形構造体は、ガスバリアー性が低下することがあるが、本発明に係るエチレン系共重合体組成物は、グラフト変性物 [C] を上記のような量で含有しており、得られる成形構造体のガスバリアー性は、ほとんど低下しない。

本発明に係る第 2 の成形構造体は、上記のような第 1 のエチレン系共重合体組成物から形成される。

本発明に係る第 2 の成形構造体は、上述した第 1 の成形構造体と同様の層状構造を有している。

このような第 2 の成形構造体は、上述した第 1 の成形構造体と同

様な形状をとり、また同様にして成形される。

なお、上記のような第2の成形構造体を成形するには、通常の混練機能を備えた押出機を用いればよく、とくに層流となるような押出条件を採用する必要はない。またシートから真空成形、圧空成形などの二次成形を行ない、所望形状の容器に成形してもよい。

発明の効果

本発明で提供される第1のエチレン系共重合体成形構造体は、成形構造体中にエチレン・ビニルアルコール共重合体[B]が、薄層状にかつ偏在することなく分散されており、ガスバリアー性に優れている。また、吸水性が小さいので、ガスバリアー性は湿度依存性が小さい。さらに、フィルム等として成形された成形構造体は、耐ピンホール性にも優れており、食品包装等、種々の包装材料として有用である。

本発明に係る第1のエチレン系共重合体組成物は、不飽和エステル構成単位を特定量で含有するエチレン・不飽和エステル共重合体[A]と、該共重合体[A]と溶融見掛け粘度が特定値で異なるエチレン・ビニルアルコール共重合体[B]とエチレン・ α -オレフィン共重合体のグラフト変性物[C]から形成されており、成形時の熱安定性、延伸性に優れるとともに、成形時の押出混練性、フィルム成形性がより一層向上されている。

本発明で提供される第2の成形構造体は、上記第1のエチレン系共重合体組成物から形成され、第1のエチレン系共重合体成形構造体と同様の層状構造を有している。このような第2の成形構造体は、ガスバリアー性に優れるとともに耐ピンホール性に優れている。

実施例

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、実施例、比較例における樹脂の混練方法、成形加工法及び評価、分析法は以下の条件および方法で行なった。

5 (1) MFR (メルトフローレート)

J I S K-6760 に準拠して測定した。

温度 190℃または210℃ (組成物は190℃)

荷重 2160 g

(2) 溶融見掛け粘度

10 インストロン社 (米国) 製キャピラリレオメーター 3211 型を用い、規定の溶融温度、剪断速度下における剪断応力を検出し、溶融見掛け粘度を算出した。詳細を次に記す。

キャピラリレオメーター 3211 型仕様

プランジャー速度・・・0.06～20 cm/min

15 荷重容量・・・500～2000 kg

測定温度・・・40～399℃

温度制御・・・バレル部±2℃

キャピラリー部±0.5℃

バレル・・・直径0.953±0.0013 cm

20 有効長 2.5 cm

(キャピラリー部を含む)

キャピラリー・・・直径0.0762 cm

長さ 2.54 cm

材質 タングステンカーバイド

- 15 -

流入角度 . . . 90度

(3) 樹脂の混練方法

所定の割合の樹脂を次の条件で熔融混練した。

混練機 . . . 30mmφ単軸押出機

5 スクリュー . . . 先端ダルメージ型シングルフライトスクリュー
 $L/D = 33$

バレル温度 (°C)

C 1	C 2	C 3	C 4	C 5	D
80	150	180	200	200	180

10 スクリュー回転数 . . . 40 rpm

(4) 押出混練性

(3) の樹脂混練時、ダイスより押出されてきた熔融樹脂のストランド状態を目視で観察、判定した。

(5) フィルム成形法及び成形性評価

15 30mm径単軸フルフライト押出機からなるインフレーション成形機にて下記条件でインフレーションフィルムを成形した。

バレル温度 (°C)

C 1	C 2	C 3	C 4	H	D
150	200	200	200	200	200

20	実施例 1、3~7、9~18	実施例 2、8
	スクリュー回転数 . . . 45 rpm	60 rpm
	引き取り速度 . . . 3 m/min	4 m/min
	フィルム厚み . . . 50 μm	50 μm
	ブローアップ比 . . . 2.8	2.8

- 16 -

フィルム成形性はこのインフレーションフィルム成形時のバブル安定状態を観察することにより判定した。

実施例 2 および 8 では押出機からの吐出速度を変えて成形した。

5 なお、これらの成形条件は通常のインフレーションフィルム成形法であり、特にエチレン・ビニルアルコール樹脂の分散や流れ状態を制御したものではない。

(6) 酸素ガス透過量測定

10 東洋精機製ガス透過試験機（差圧法）を用い、（5）で得られた 50 μ m 厚みフィルムの 23°C $\times$ 50%RH 雰囲気下での酸素ガス透過量を測定した。

実施例、比較例に用いた樹脂を表 1 に示す。

- 17 -

表 1

分 類	名 称	組 成	MFR [dg/min]		熔融見掛け粘度 [Pa・S] (220℃、100sec ⁻¹)
			190℃ 2160 g	210℃ 2160 g	
[A] エチレン 系重合体	① エバフレックス EV460 ¹⁾	エチレン・ 酢酸ビニル 共重合体	VA含量 1.9wt%	2.5	452
	② エバフレックス EV560 ¹⁾		VA含量 1.4wt%	3.5	368
	③ エバフレックス EV450 ¹⁾		VA含量 1.9wt%	1.5	112
	④ エバフレックス EV170 ¹⁾		VA含量 3.3wt%	1	592
	⑤ エバフレックス EV360 ¹⁾		VA含量 2.5wt%	2	487
	⑥ $\frac{EV450}{EV460} = \frac{80}{20}$		VA含量 1.9wt%	1.0	191
	⑦ エバフレックス EV270 ¹⁾		VA含量 2.8wt%	1	586
	⑧ ミラソン P0607 ²⁾		VA含量 6wt%	2.3	98
	⑨ ミラソン M-16 ²⁾	エチレン重合体	VA含量 0wt%	3.7	390
	⑩ タフマー A4085 ²⁾	エチレン・1-ブテ ン共重合体	ブテン含量 1.5 mol%	3.5	372

1) 三井・デュポンポリケミカル(株)製

2) 三井石油化学工業(株)製

VA: 酢酸ビニル

- 18 -

表 1 (続 き)

分 類	名 称	組 成	MFR [dg/min]		溶融見掛け粘度 [Pa・S] (220°C、100sec ⁻¹)
			190°C 2160 g	210°C 2160 g	
[B] エチレン ビニルア ルコール 共重合体	① シーラー-OH ¹⁾ 4416	VOH含量 56 mol%		16	4
	② シーラー-OH ¹⁾ 3007	VOH含量 70 mol%		7	6
	③ シーラー-OH ¹⁾ 3003	VOH含量 70 mol%		3	15
[C] エチレン 共重合体 グラフト 変性物	① エチレン・1-ブテン共重合体 MAH変性物	ブテン含量 15 mol% MAH含量 1wt%	2.3		659
	② エチレン・酢酸ビニル共重合体 MAH変性物	VA含量 19wt% MAH含量 1wt%	6.0		298

1) デュポン社製

VOH: ビニルアルコール

MAH: 無水マレイン酸

実施例 1 ～ 6

表 1 に記載したエチレン・酢酸ビニル共重合体 [A] とエチレン・ビニルアルコール共重合体 [B] とを表 2 に記載した量で用いて、前記 (3) の方法で混練し、MFR および酸素透過量を測定した。

5 結果を表 2 に示す。

実施例 1 のフィルム断面の電子顕微鏡写真を撮影した。

これを図 1 に示す。

比較例 1 ～ 6

表 1 に記載したエチレン系重合体 [A] とエチレン・ビニルアルコール共重合体 [B] とを表 3 に記載した量で用いて、前記 (3) の方法で混練し、MFR および酸素透過量を測定した。

結果を表 3 に示す。

- 20 -

表 2

実施例	エチレン系共重合体組成物 (重量%)	フィルム成形 時スクリー 回転数 rpm	MFR dg/min	溶融見掛け粘度差 A-B [Pa·s] (220°C、100sec ⁻¹)	酸素透過量 50 μm cm ³ /m ² ·24h·atm
1	A-①/B-①=60/40	45	3.6	448	8.6
2	A-①/B-①=60/40	60	3.6	448	10.0
3	A-①/B-①=70/30	45	3.3	448	54.0
4	A-①/B-②=70/30	45	2.1	446	22.0
5	A-④/B-①=60/40	45	2.8	558	6.8
6	A-⑤/B-①=60/40	45	3.2	483	9.4

表 3

比較例	エチレン系共重合体組成物 (重量%)	フィルム成形 時スクリー 回転数 rpm	MFR dg/min	溶融見掛け粘度差 A-B [Pa·s] (220°C、100sec ⁻¹)	酸素透過量 50 μm cm ³ /m ² ·24h·atm
1	A-②/B-①=70/30	45	4.4	364	1300
2	A-③/B-③=60/40	45	12.3	97	7560
3	A-⑨/B-①=70/30	45	4.2	386	2330
4	A-⑥/B-①=60/40	45	10.9	176	896
5	A-①	45	2.5	-	7550
6	A-③	45	15	-	7930

実施例 7 ～ 18

表 1 に記載したエチレン・酢酸ビニル共重合体 [A]、エチレン・
・ ビニルアルコール共重合体 [B] およびエチレン・ α -オレフィン
共重合体グラフト変性物 [C] の 3 成分を表 4 に記載した量で用
5 いて前記 (3) の方法で混練し、押出混練性、フィルム成形性およ
び酸素透過量等の性能を評価した。

結果を表 4 に示す。

10

15

表 4

実施例	エポキシ樹脂共重合体組成物 (重量%)	押延性	7144・ 成形性	溶融見掛け粘度差 (A-B) [Pa·s] (220°C, 100sec ⁻¹)	酸素透過量 cm ³ /m ² ・24h・atm 50μm
7	A-①/B-①/C-① 42/40/18	良好	○	448	20
8	A-①/B-①/C-① 42/40/18	良好	○	448	22
9	A-①/B-①/C-① 63/30/7	良好	○	448	97
10	A-①/B-①/C-① 50/40/10	良好	○	448	15
11	A-①/B-①/C-① 35/30/35	良好	△	448	152
12	A-①/B-①/C-① 55/30/15	良好	○	448	42
13	A-④/B-①/C-① 50/40/10	良好	○	588	10
14	A-④/B-②/C-① 50/40/10	良好	○	588	18
15	A-④/B-③/C-① 50/40/10	良好	○	577	78
16	A-③/B-①/C-① 50/40/10	良好	○	483	8
17	A-⑦/B-②/C-① 50/40/10	良好	○	580	21
18	A-⑦/B-③/C-① 50/40/10	良好	○	571	73

* ○ : 良好 △ : 不安定 × : フィルム成形不可

比較例 7 ～ 13

表 1 に記載したエチレン・酢酸ビニル共重合体 [A]、エチレン・
・ ビニルアルコール共重合体 [B] およびエチレン・ α -オレフィン
共重合体グラフト変性物 [C] の 3 成分を表 5 に記載した量で用
5 いて前記 (3) の方法で混練し、押出混練性、フィルム成形性およ
び酸素透過量等の性能を評価した。

結果を表 5 に示す。

10

15

- 24 -

表 5

比較例	エチレン共重合体組成物 (重量%)	押 提 練 性	フィルム・ 成形性	溶融見掛け粘度差 (A-B) [Pa·s] (220°C, 100sec ⁻¹)	酸 素 透 過 量 cm ³ / m ² · 24h · atm
7	A-① / B-① / C-① 20 / 30 / 50	良好 f=7-	×	448	264
8	A-① / B-① / C-② 42 / 40 / 18	良好	△	448	3260
9	A-② / B-① / C-① 50 / 30 / 20	良好	○	94	2013
10	A-② / B-① / C-① 63 / 30 / 7	良好	○	386	2020
11	A-② / B-① / C-② 63 / 30 / 7	良好	△	386	2080
12	A-② / B-① / C-① 49 / 30 / 21	良好	△	368	6340
13	A-② / B-① / C-② 50 / 40 / 10	良好	○	108	7330

* ○ : 良好 △ : 不安定 × : フィルム成形不可

請求の範囲

1)

[A] エチレン構成単位が 85～65 重量%の量で、かつ

不飽和エステル構成単位が 15～35 重量%の量で存在し、

5 190℃、2160 g 荷重におけるメルトフローレートが
0.5～20 g/10分であるエチレン・不飽和エステル共重
合体；50～80 重量%と、

[B] エチレン構成単位が 50～20 モル%の量で、かつ

ビニルアルコール構成単位が 50～80 モル%の量で存在し、

10 210℃、2160 g 荷重におけるメルトフローレートが
0.5～30 g/10分であるエチレン・ビニルアルコール共
重合体；50～20 重量%と

からなるエチレン系共重合体組成物で形成されており、

上記 [B] エチレン・ビニルアルコール共重合体は、220℃、

15 100 sec⁻¹の剪断速度下での溶融見掛け粘度が、上記 [A] エチ
レン・不飽和エステル共重合体のそれより 300～1000 Pa·
s 小さく、かつ、

成形構造体中で [B] エチレン・ビニルアルコール共重合体が薄
層状に分散されていることを特徴とする成形構造共重合体。

20 2)

[A] エチレン構成単位が 85～65 重量%の量で、かつ

不飽和エステル構成単位が 15～35 重量%の量で存在し、

190℃、2160 g 荷重におけるメルトフローレートが
0.5～20 g/10分であるエチレン・不飽和エステル共重

- 26 -

合体；30～75重量％と、

[B] エチレン構成単位が50～20モル％の量で、かつ

ビニルアルコール構成単位が50～80モル％の量で存在し、

210℃、2160g荷重におけるメルトフローレートが

5 0.5～30g/10分であるエチレン・ビニルアルコール共
重合体；50～20重量％と

[C] エチレン構成単位が60～90モル％の量で存在し、非晶性

または低結晶性であるエチレン・ α -オレフィン共重合体の

不飽和カルボン酸またはその無水物によるグラフト変性変性

10 物；1～40重量％と

からなり、

上記[B] エチレン・ビニルアルコール共重合体は、220℃、

100 sec⁻¹の剪断速度下での溶融見掛け粘度が、[A] エチレン

・不飽和エステル共重合体のそれより300～1000 Pa・s小

15 さいことを特徴とするエチレン系共重合体組成物。

3)

請求項2に記載のエチレン系共重合体組成物から形成され、

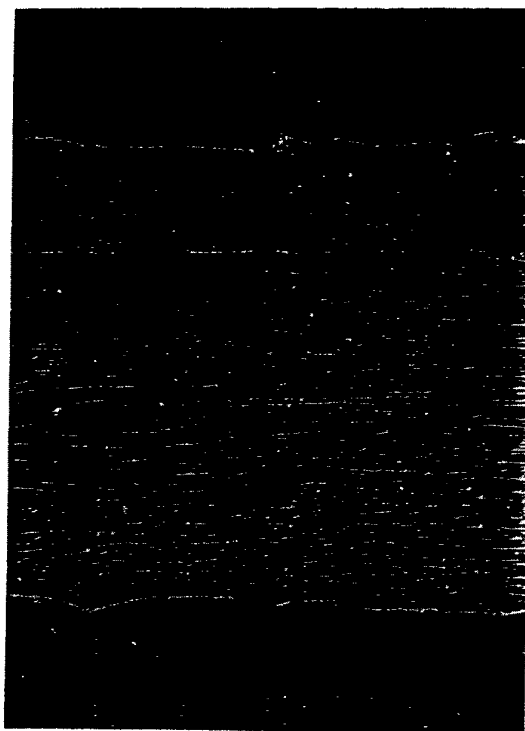
成形構造体中で[B] エチレン・ビニルアルコール共重合体が薄層

状に分散されていることを特徴とする成形構造共重合体。

20

1/1

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP91/01765

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int. Cl ⁵ C08L23/08, 23/26, 51/06, 29/04, C08J5/00, 5/18		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	C08L23/00-23/36, 51/06, 29/00-29/14, C08J5/00, 5/18	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
Jitsuyo Shinan Koho 1941 - 1991 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1991		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	JP, A, 61-81448 (Kuraray Co., Ltd.), April 25, 1986 (25. 04. 86), & US, A, 4645695	1-3
A	JP, B2, 53-11032 (Mitsui Polychemicals Co., Ltd.), April 18, 1978 (18. 04. 78), (Family: none)	1-3
A	JP, A, 55-155042 (Mitsubishi Kasei Corp.), December 3, 1980 (03. 12. 80), (Family: none)	1-3
* Special categories of cited documents: ¹⁰ "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
March 6, 1992 (06. 03. 92)		April 14, 1992 (14. 04. 92)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
Japanese Patent Office		

国 際 調 査 報 告

国際出願番号PCT/JP 91/01765

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. C 08 L 23/08, 23/26, 51/06, 29/04 C 08 J 5/00, 5/18		
II. 国際調査を行った分野		
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料		
分 類 体 系	分 類 記 号	
IPC	C 08 L 23/00-23/36, 51/06, 29/00-29/14 C 08 J 5/00, 5/18	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
日本国実用新案公報 1941-1991年 日本国公開実用新案公報 1971-1991年		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の ※ カテゴリー	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
A	JP, A, 61-81448 (株式会社 クラレ), 25. 4月. 1986 (25. 04. 86) &US, A, 4645695	1-3
A	JP, B2, 53-11032 (三井ポリケミカル株式会社), 18. 4月. 1978 (18. 04. 78), (ファミリーなし)	1-3
A	JP, A, 55-155042 (三菱化成工業株式会社), 3. 12月. 1980 (03. 12. 80), (ファミリーなし)	1-3
※引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリーの文献		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
06. 03. 92	14.04.92	
国際調査機関	権限のある職員	4 J 7 1 0 7
日本国特許庁 (ISA/JP)	特許庁審査官 杉 原 進	®