

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480030250.4

[51] Int. Cl.

B29C 47/92 (2006.01)

B29C 47/36 (2006.01)

B29C 49/04 (2006.01)

B29K 29/00 (2006.01)

B29L 9/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年9月9日

[11] 授权公告号 CN 100537189C

[22] 申请日 2004.10.13

[21] 申请号 200480030250.4

[30] 优先权

[32] 2003.10.14 [33] JP [31] 353790/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/015071 2004.10.13

[87] 国际公布 WO2005/035223 日 2005.4.21

[85] 进入国家阶段日期 2006.4.14

[73] 专利权人 日本合成化学工业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 宫住伸太 江本芳雄 井上馨

[56] 参考文献

JP6285955A 1994.10.11

JP9323345A 1997.12.16

JP2002307506A 2002.10.23

审查员 崔 震

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 王 健

权利要求书 1 页 说明书 14 页

[54] 发明名称

多层结构体的制造方法

[57] 摘要

本发明提供不使用特殊的清除剂、而再开始加工后可迅速获得良好成型物的多层结构体的制造方法，其中，向具有模头的熔融成型机中供给乙烯-醋酸乙烯酯共聚物皂化物与其他的树脂成型加工多层结构体时，在进行一定时间熔融成型加工后到再开始加工之间，在比熔融成型时的加工温度低 0 - 100℃ 的温度下放置停留在熔融成型机内的乙烯-醋酸乙烯酯共聚物皂化物。

1. 多层结构体的制造方法，其特征在于，包括下述工序：向具有塑模的熔融成型机中供给乙烯-醋酸乙烯酯共聚物皂化物与热塑性树脂的工序，及进行一定时间熔融成型加工后，中止熔融成型加工，到再开始加工之间，具有在比熔融成型时的加工温度低 0-100℃ 的温度下放置停留在熔融成型机内的乙烯-醋酸乙烯酯共聚物皂化物 5-100 小时的工序。

2. 权利要求 1 所述的多层结构体的制造方法，其特征在于，在中止熔融成型加工到再开始加工之间，从塑模唇部流出的乙烯-醋酸乙烯酯共聚物皂化物与热塑性树脂的容积是塑模容积的 2-30 容量%。

3. 权利要求 1 或 2 所述的多层结构体的制造方法，其特征在于，乙烯-醋酸乙烯酯共聚物皂化物按硼换算含有硼化合物 10-5000ppm。

4. 权利要求 1 所述的多层结构体的制造方法，其特征在于，乙烯-醋酸乙烯酯共聚物皂化物的熔融粘度比即 190℃ 下放置 4 小时后的粘度/190℃ 下放置 24 小时后的粘度之比是 0.5-10。

5. 权利要求 1 所述的多层结构体的制造方法，其特征在于，多层结构体是燃料用容器。

6. 权利要求 1 所述的多层结构体的制造方法，其特征在于，成型加工是直接吹塑成型。

多层结构体的制造方法

技术领域

本发明涉及挤出成型的乙烯-醋酸乙烯酯共聚物皂化物(以下,简称EVOH)构成的多层结构体(层合体)的制造方法,更详细地讲,涉及不特别使用清洗剂而再开始后迅速地制得良好成型物的多层结构体的制造方法。

背景技术

迄今,EVOH由于气体阻隔性、溶剂阻隔性好,故成型制成食品等的包装用薄膜或容器、汽油罐等使用。

然而,所述成型时,使用EVOH进行熔融成型,一旦成型机(熔融挤出装置)的运转长时间(特别是4小时以上)停止后再起动的场合,为了除去成型机树脂流路内存在的EVOH凝胶或分解物等,必须长时间地进行排出作业(清除)。清除不完全的场合,在成型物(制品)中产生筋,或产生凝胶或混入不熔物,结果要获得良好的制品,导致时间极长或制品损失。

即,以往进行成型加工后,一旦在成型机(熔融挤出装置)的运转长期(特别是4小时以上)停止之前,使用高密度聚乙烯(HDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、直链状低密度聚乙烯(LLDPE)、聚苯乙烯(PS)、聚丙烯(PP)等作为清除剂(清除树脂),采用利用所述清除剂对成型机的树脂流路内进行清扫的方法,但为了缩短所述的清除时间,也采用使用粘度比EVOH(被清除树脂)高的清除剂,或者降低挤出温度,或增大排出量等的方法。但,这样的方法中,需要大量的清除剂,或有操作繁杂等的问题,另外,使用粘度比被清除树脂高的清除剂时,虽然从被清除树脂向清除剂的置换时间得到缩短,但反之再起动的场合,从清除剂向被清除树脂置换时,由于清除剂而长时间不断产生凝胶、不熔物,成为增大制品损失的主要原因。

因此,为了解决这些缺点,作为 EVOH 组合物用的清除剂,提出了在 EVOH 中共混聚酰胺/聚醚共聚物,聚酯/聚醚共聚物,聚酰胺/聚酯/聚醚共聚物等的共聚物的清除剂(例如,参照特开平 1-178545 号公报),在聚烯烃或聚烯烃与 EVOH 的共混物中配合 2 族金属盐的清除剂(例如,参照特开平 5-279518 号公报),满足某特定的熔融粘性指数(熔体指数)的 EVOH 等的树脂构成的清除剂(例如,参照特开平 5-269754 号公报),疏水性热塑性树脂和亲水性热塑性树脂与被清除树脂的增塑剂构成的清除剂(例如,参照特开平 9-277340 号公报)等的清除剂方案。

然而,上述的特开平 1-178545 号公报所公开的清除剂,因为使用 EVOH 和聚酰胺系弹性体,故清除剂本身的稳定性差,清除中也有可能产生凝胶或不熔物等的异物,而特开平 5-279518 号公报所公开的清除剂,本发明人详细地研究的结果,发现清除后的挤出机内(金属表面)虽然微小但也残留清除剂,有可能产生上述同样异物。此外,特开平 5-269754 号公报所公开的清除剂由于加热时的粘度低(加热 300 分钟后粘度非常低)故成为发生异臭的原因,有可能使制品带有臭味,因而存在不理想之类的问题。另外,特开平 9-277340 号公报公开的清除剂,有增塑剂挥发、污染加工机的可能性之类的问题。虽然希望能克服这些缺点的清除剂,但任何一种场合,既然使用清除剂,则需要从 EVOH 向清除剂的切换作业,此外 EVOH 再熔融成型开始时,需要从清除剂向 EVOH 的切换作业,作业变得繁杂,此外也产生相当量的 EVOH 损失,另外实际上不仅 EVOH,而且往往与其他树脂组合成型制成多层片材等,故达到该多层片材等的稳定成型,不仅 EVOH 而且也产生其他树脂的损失,非常不经济。此外,这时也大量产生含清除剂的屑,由于屑含有清除剂之类的特种树脂,故作为再生材料利用的场合,因为使瓶的冲击强度降低,故不能进行再利用,需要作为垃圾处理。

另一方面,清除结束后要切断成型机(塑模)的加热器,将温度降到室温左右,再启动时则将温度升到加工温度,而最近的成型机的大型化倾向,特别是成型制造汽油罐等的大型容器的加工机,也出现

再升温时间长、生产效率降低之类的问题。

发明内容

因此，本发明人鉴于所述的现状，对不使用特殊的清除剂，并且再开始时可迅速获得制品的成型加工方法潜心反复进行研究的结果，发现在把 EVOH 与其他的树脂供给有模头的熔融成型机，成型加工多层结构体时，进行一定时间熔融成型加工后，到再开始加工之间，在比熔融成型时的加工温度低 0-100℃ 的温度下放置停留在熔融成型机内的 EVOH 的成型加工方法可以解决上述的问题，从而完成了本发明。

此外，本发明是优选再中止熔融成型加工，到再开始加工之间从模唇部流出的乙烯-醋酸乙烯酯共聚物皂化物与其他的树脂的容积为模头容积的 2-30 容量%，EVOH 组合物按硼换算含有硼化合物 0.001-0.5 重量%，EVOH 的熔融粘度比是 0.5-10 等的实施形态。这里，所述的熔融粘度比意味着在 190℃ 的无氧下将 EVOH 放置 4 小时时的熔融粘度 (V4) 与放置 24 小时时的熔融粘度 (V24) 的比 (V24/V4)。

实施发明的最佳方案

以下，对本发明具体地进行说明。

作为本发明中使用的 EVOH，没有特殊限定，但优选使用乙烯含量 10-70 摩尔% (再优选 20-60 摩尔%，特别优选 25-50 摩尔%)，醋酸乙烯酯成分的皂化度 90 摩尔%以上 (再优选 95 摩尔%以上，特别优选 99 摩尔%以上) 的 EVOH，该乙烯含量低于 10 摩尔%时，成型物的高湿时的阻隔性、熔融成型性降低，反之，大于 70 摩尔%时，难以对成型物赋予阻隔性。此外，醋酸乙烯酯成分的皂化度低于 90 摩尔%时，成型物的阻隔性、热稳定性、耐湿性等也降低而不优选。

另外，对 EVOH 的熔体流动速率 (MFR) (210℃，加 2160g 荷重进行测定。以下同样) 没有特殊限定，但优选 0.5-100g/10 分钟 (再优选 1-50g/10 分钟，特别优选 3-35g/10 分钟)，该熔体流动速率小于该范围的场合，在成型时挤出机内成为高扭矩状态，存在挤出加工困难的倾向，而大于该范围的场合，成型性降低，成型多层结构体 (层合体) 时，层合体中的含 EVOH 层的厚度精确度降低而不理想。

此外,作为 EVOH, 优选使用熔融粘度比为 0.5-10(再优选 0.7-8) 的 EVOH, 所述的熔融粘度比低于 0.5 的场合, 在成型机内放置 EVOH 期间有可能发生泛黄或变色, 或者产生分解气体, 反之, 大于 10 时, 再开始加工(再开始成型)后, 时间长后, 有可能使成型物产生筋而不理想。此外, 这里所说的熔融粘度比, 是在 190℃ 下放置 4 小时与放置 24 小时时的熔融粘度之比(24 小时后的熔融粘度/4 小时后的熔融粘度), 测定熔融粘度比时, 在 190℃ 下使用毛细管流变仪, 在 190℃ 下的放置也在毛细管流变仪的圆筒内进行, 作为装置可使用岛津制作所(株)制“流速测验器 CFT-500C”进行测定, 毛细管直径 1mm, 毛细管长 10mm, 可在吐出加重 10kgf 下进行测定。

该 EVOH 通过乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的皂化制得, 该乙烯-醋酸乙烯酯共聚物采用公知的任意的聚合法, 例如, 溶液聚合, 悬浮聚合, 乳液聚合等制造, 乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的皂化也可采用公知的方法进行。

另外, 本发明在不影响本发明效果的范围内也可以将可共聚的乙烯性不饱和单体进行共聚, 作为这样的单体, 可举出丙烯, 1-丁烯, 异丁烯等的烯烃类, 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)等的不饱和酸类或其盐或 C_{1-18} 的单或二烷基酯类, 丙烯酰胺, C_{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的丙烯酰胺类, 甲基丙烯酰胺, C_{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的甲基丙烯酰胺类, N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基乙酰胺等的 N-乙烯基酰胺类, 丙烯腈、甲基丙烯腈等的丙烯腈类, C_{1-18} 的烷基乙烯基醚、羟烷基乙烯基醚、烷氧烷基乙烯基醚等的乙烯基醚类, 氯乙烯、偏氯乙烯、氟乙烯、偏氟乙烯、溴乙烯等的卤化乙烯基类, 三甲氧基乙烯基硅烷等的乙烯基硅烷类, 醋酸烯丙酯、烯丙基氯、烯丙醇、二甲基烯丙醇、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。

另外，在不损害本发明宗旨的范围内也可以进行氨基甲酸酯化、缩醛化、氰乙基化等后改性。

另外，作为 EVOH，也可以使用不同的 2 种以上的 EVOH，此时，通过使用乙烯含量 5 摩尔%以上（再优选 5-25 摩尔%，特别优选 8-20 摩尔%）不同，和/或皂化度 1 摩尔%以上（再优选 1-15 摩尔%，特别优选 2-10 摩尔%）不同，和/或 MFR 的比 2 以上（再优选 3-20，特别优选 4-15）的 EVOH 的共混物，由于仍保持气体阻隔性，又提高柔软性、热成型性、制膜稳定性等，故有用。不同的 2 种以上的 EVOH（共混物）的制造方法没有特殊限定，例如可举出将皂化前的乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的各浆液混合后进行皂化的方法，将皂化后的各 EVOH 的醇或水与醇的混合溶液进行混合的方法，将各 EVOH 混合后进行熔融混炼的方法等。

着眼 EVOH 的热稳定性、长期运转成型性、使用粘合剂制成多层薄膜时与粘合剂树脂的层间粘合性、加热拉伸成型性等提高的观点，优选使本发明使用的 EVOH 中含有醋酸、磷酸等的酸类或其碱金属、碱土类金属、过渡金属等的金属盐，从其效果好的观点考虑，特别优选使用碱（土类）金属盐。

此外，优选使本发明使用的 EVOH 中含有硼化合物，优选按硼换算使 EVOH 中含 10-5000ppm（再优选 20-3000ppm）这样的硼化合物，所述含量低于 10ppm 时，再开始时，有被清除的 EVOH 的量增多的倾向，反之大于 5000ppm 时，存在所得成型物的外观恶化的倾向而不优选。

作为所述的硼化合物，可举出硼酸或其金属盐，例如硼酸钙、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（正硼酸镉、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、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（正硼酸镍、二硼酸镍、四硼酸镍、八硼酸镍等）、硼酸钡（正

硼酸钡、偏硼酸钡、二硼酸钡、四硼酸钡等)、硼酸铋、硼酸镁(正硼酸镁、二硼酸镁、偏硼酸镁、四硼酸三镁、四硼酸五镁等)、硼酸锰(硼酸亚锰、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,除此之外可举出硼砂,硼钙石,板硼钙石、粒镁硼石、遂安石、硼镁石等的硼酸盐矿物等,优选使用硼砂、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)。

另外,作为所述碱(土类)金属盐,可举出钠、钾、钙、镁等的乙酸、丙酸、丁酸、月桂酸、硬脂酸、油酸、山萘酸等的有机酸、或硫酸、亚硫酸、碳酸、磷酸等的无机酸的金属盐,优选是乙酸盐、磷酸盐、磷酸氢盐。作为所述金属盐的含量,按金属换算相对于 EVOH 优选为 5-1000ppm(再优选 10-500ppm,特别优选 20-300ppm),所述含量低于 5ppm 时,有时不能充分获得其含有效果,反之大于 1000ppm 时,有时成型多层薄膜等时所得多层薄膜的外观恶化而不优选。再者,含有 2 种以上的碱金属和/或碱土类金属盐的场合,金属盐的总计优选在上述含量的范围内。

对使 EVOH 中含有上述的酸类或其金属盐、或硼化合物的方法没有特殊限定,可举出 a)使含水率 20-80 重量%的 EVOH 的多孔性析出物与酸类或其金属盐、或硼化合物的水溶液接触而含有后进行干燥的方法,b)使 EVOH 的均匀溶液(水/醇溶液等)含有酸类或其金属盐、或硼化合物后,在凝固液中挤出成条状,再切断所得的条成为颗粒,进行干燥处理的方法,c)将 EVOH 和酸类或其金属盐、或硼化合物一次混合后使用挤出机等进行熔融混炼的方法等,此外作为含有酸类或其金属盐的方法,可举出在制造 EVOH 时,使用乙酸等的酸类中和皂化工序中所使用的碱(氢氧化钠,氢氧化钾等)后,对残留的乙酸等的酸类或副产的乙酸钠、乙酸钾等的碱金属盐的量采用水洗处理进行调节的方法等。为了更显著地获得本发明的效果,着眼于酸类或其金属盐的分散性好而优选 a)或 b)的方法。

此外,本发明中在不影响本发明目的的范围内,也可以在成型加

工前或成型加工时，在 EVOH 中配合饱和脂肪族酰胺（例如硬脂酰胺等）、不饱和脂肪酰胺（例如油酰胺等）、双脂肪酰胺（例如亚乙基双硬脂酰胺等）、低分子量聚烯烃（例如分子量 500-10,000 左右的低分子量聚乙烯、或低分子量聚丙烯等）等的润滑剂，无机盐（例如水滑石等）、增塑剂（例如乙二醇，甘油、己二醇等的脂肪族多元醇等）、氧吸收剂[例如作为无机系氧吸收剂，添加还原铁粉类，在该铁粉中再加有吸水性物质或电解质等的氧吸收剂、铝粉、亚硫酸钾、光催化氧化钛等，作为有机化合物系氧吸收剂，添加抗坏血酸，还有抗坏血酸的脂肪酸酯或金属盐等，对苯二酚，没食子酸，含羟基酚醛树脂等的多元酚类，双水杨醛亚胺钴、四亚乙基五胺合钴、钴-席夫碱配位化合物，卟啉类、大环状多胺配位化合物、聚乙烯亚胺-钴配位化合物等的含氮化合物与过渡金属的配位结合体，萜烯化合物、氨基酸与含羟基还原性物质的反应物、三苯甲基化合物等，作为高分子系氧吸收剂，添加含氮树脂与过渡金属的配位结合体（例如间二甲苯二胺与钴的组合物），含叔氢树脂与过渡金属的共混物（例如丙烯低聚物与钴的组合物），含碳-碳不饱和键低聚物与过渡金属的共混物（例如丁二烯低聚物与钴的组合物）、蒽醌化合物等，或再在这些配合物中添加光引发剂（例如二苯甲酮等）或过氧化物捕捉剂（例如市售的抗氧剂等）或消臭剂（例如活性炭等）的氧吸收剂等]，热稳定剂、光稳定剂、抗氧剂、紫外线吸收剂、着色剂、抗静电剂、表面活性剂、抗菌剂、抗粘连剂（例如滑石微粒等）、滑爽剂（例如无定形二氧化硅等）、填充剂（例如无机填充剂等）等。

本发明的最大特征为，将如上述的 EVOH（组合物）与其他的树脂一起使用，供给带有塑模的熔融成型机成型加工多层结构体时，在进行一定时间熔融成型加工后到再一次开始熔融成型加工之间，在比熔融成型时的加工温度低 0-100℃ 的温度下放置停留在熔融成型机内的 EVOH，故以下对所述的成型加工进行说明。

作为本发明使用的成型加工机，没有特殊限制，可以使用具有模头的熔融挤出机，作为这样的挤出机，可以使用单螺杆挤出机或双螺

杆、四螺杆之类的多螺杆挤出机，另外，作为模头，可以使用 T 字形模、圆形模、吹塑成型模等。

另外，作为 EVOH 的加工温度，优选 200-270℃（再优选 210-250℃，特别优选 220-240℃），低于 200℃时，EVOH 流动不顺畅，故有时层厚变得不均匀，反之大于 270℃时，有可能产生分解气体或产生着色而不优选。

本发明中首先采用如上述的条件，按照以往公知的方法进行 EVOH 的多层熔融成型。例如使用在有 $L/D=20-40$ 、 $C.R$ （螺杆的压缩比） $=1.5-6.0$ 、 $\phi 15-120\text{mm}$ 的螺杆的多个单螺杆挤出机的前端具有 $\phi 30-200\text{mm}$ 多层朝下圆形模头的吹瓶成型机，至少向其中一个挤出机供给 EVOH，向其他的挤出机供给 EVOH 以外的其他的树脂（热塑性树脂），使挤出机与模头的设定温度为 190-280℃，在螺杆旋转数 10-100rpm、排出量 0.5-500kg/hr 条件下可进行多层瓶的成型。在所述制膜（连续熔融成型）进行一定时间后，到再开始加工之间，不排出（清除）停留在熔融成型机内的 EVOH 而放置在成型机内。

此外，使这时成型机的设定温度为比熔融成型时的加工温度低 0-100℃（再优选 0-80℃、特别优选 0-50℃）的温度，放置 4 小时以上（再优选 4-100 小时，特别优选 8-80 小时）。此时所述的 EVOH 的温度比加工温度高时，由于使停留的 EVOH 产生泛黄或分解气体，树脂着色，故清除需要极长的时间，反之在比加工温度低超过 100℃的温度下放置的场合，由于再加热时也产生泛黄或分解气体或树脂粘度上升，故再开始时的清除需要极长的时间，并且，容易使再开始时的成型物产生筋，难以达到本发明的目的。

此外，本发明中对 EVOH 以外的其他树脂的放置温度没有特殊限制。

另外，本发明中，在上述的放置期间（通常 4 小时以上，再优选 5-100 小时，特别优选 10-60 小时）中优选使模头内的 EVOH 的流出量保持在一定量以下，可缩短再开始时间。

即，使放置期间的 EVOH 向模头外的流出量相对于模头内的 EVOH

容量为 2-30% (再优选 5-25%、特别优选 10-20%)。流出量大于 30% 的场合,因模头内产生泛黄,故再开始时往往产生筋,使清除需要极长的时间,反之低于 2% 时,因模头的唇部产生泛黄,使清除需要极长的时间而不优选。

有关保持所述流出量的方法,没有特殊限定,可以采用掌握各树脂的各温度下熔融粘度的变化,在比加工温度低 0-100℃ 的温度中对与粘度变化相应的放置温度进行调节的方法,或直接地只是在放置时将防止流出用的板紧贴在模头唇部等的方法进行。

本发明中,作为在成型含 EVOH 层的多层结构体时使用的所述 EVOH 层以外的层使用的其他的树脂(热塑性树脂),可举出直链低密度聚乙烯,低密度聚乙烯,超低密度聚乙烯,中密度聚乙烯,高密度聚乙烯,乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、离子键聚合物,乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丙烯酸酯共聚物、聚丙烯、丙烯- α -烯烃(C_{4-20} 的 α -烯烃)共聚物、聚丁烯、聚戊烯等的烯烃的均聚物或共聚物、或使用不饱和羧酸或其酯对这些烯烃的均聚物或共聚物进行接枝改性的改性物等的广义的聚烯烃系树脂、聚酯、聚酰胺、共聚聚酰胺、聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、丙烯酸系树脂、聚苯乙烯、乙烯基酯系树脂、聚酯弹性体、聚氨酯弹性体、氯化聚乙烯、氯化聚丙烯、芳香族或脂肪族聚酮、再将这些聚酮还原得到的聚醇类,还可举出其他的 EVOH 等,从多层体的物性(特别是强度)等的实用性的观点考虑,优选使用聚丙烯、聚酰胺、聚乙烯、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、聚苯乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)。

另外,作为上述的多层结构体的层构成,在热塑性树脂层为两最外层的层构成时,EVOH(含 EVOH)层为 a,热塑性树脂层为 b 时,不仅是 b/a/b 的层构成,还可以是 b/a/b/a/b 等,或再以 EVOH 与热塑性树脂的混合物构成的回用料层为 R 时,也可成为 b/R/a/b、b/R/a/R/b、b/a/R/a/b、b/R/a/R/a/R/b 等,优选采用 b/a/b、b/R/a/b 的层构成,并且这些的层构成的 b 也可以根据需要再配合该回用料层使用的该混合物或后述的粘合性树脂。此外,这些的层构成,根据需要还可以在

各层间使用粘合性树脂(例如,羧酸改性聚烯烃系树脂等)。另外,作为各层的厚度,根据用途容器形态或所要求的物性等不能一概而论,但 a 为 10-2000 μm (再优选 30-500 μm), b 为 30-10000 μm (再优选 100-5000 μm)左右。

另外,本发明的制造方法在成型容器时特别有用,例如,制造有上述的热塑性树脂层/EVOH层/热塑性树脂层的层构成的容器时,可将EVOH与热塑性树脂供给注射成型机、直接吹塑成型机、注射吹塑成型机等,实施本发明的方法,优选采用直接吹塑成型方法。

直接吹塑成型使用本发明的制造方法时,没有特殊限定,但可以采用如下方法:用EVOH层、基材树脂层、粘合树脂层、回收树脂层至少4层的挤出机所设的圆形模头挤出以EVOH为中间层的多层的管状树脂(型坯),使用一对瓶形状的合模夹住得到的型坯,关闭型坯的上下,从吹入口向型坯内吹入空气,膨胀挤到模具内,同时进行冷却使之固化,成型多层瓶。

这样制得的容器作为汽车的汽油等的燃料用罐等,农药、试剂、煤油等的烃为主要成分的挥发性化合物的输送、保管、贮存用的瓶、罐、大桶等各种的容器使用。

以下,举出实施例具体地说明本发明的方法。再有,以下“%”,只要没有特殊说明,则意味着重量基准。

实施例 1

使用EVOH[乙烯含量 32 摩尔%,皂化度 99.5 摩尔%,MFR12g/10分(210 $^{\circ}\text{C}$,荷重 2160g),按硼换算含有硼化合物 380ppm,按镁换算含有醋酸镁 180ppm,熔融粘度比 6],HDPE[高密度聚乙烯,日本ポリケム公司制“ノバテック HD HB431”]与粘合性树脂(马来酸酐改性高密度聚乙烯、三菱化学公司制“モデイック AP H501”),供给4种6层的吹塑成型机,成型从外侧有HDPE层/回收层/粘合性树脂层/EVOH层/粘合性树脂层/HDPE层的层构成的4种6层的瓶(圆筒部的厚度是70 μm /210 μm /20 μm /100 μm /20 μm /290 μm ,容量 500cc)8小时。

此外,这时的吹塑成型,各个层的挤出机用 ϕ 30mm的单螺杆挤出

机，装备 $\phi 21\text{mm}$ 朝下的圆模头，模头内的树脂容量 140cm^3 。并且调节回收树脂量与清除的 HDPE 的比例使回收层中的 EVOH 含量为 1%。此外，各层的加工机的设定温度均设定在 210°C ，模头的温度也设定在 210°C 。

进行 8 小时成型后，仍在设定温度下放置 8 小时。此时从模头内流出的树脂是模头容量的 10%。然后，再开始的结果，树脂开始流动 2 分钟后可成型瓶形状，再开始 15 分钟后，筋消失，可制得外观性良好的瓶。

再者，这 17 分钟间清除使用的总树脂量是 3300g。

另外，对 10 个制得的瓶充填 450cc 的水，加盖，使瓶底与地面平行，在室温下从 1m 的高度落到混凝土地面上 50 次，统计破损的瓶个数，如下述进行评价（耐落下冲击性）。

○...破损瓶 1 个以下。

△...破损瓶 2-3 个

×...破损瓶 4 个以上

实施例 2

实施例 1 中，除了放置温度为 150°C 、树脂的流出量为 4%以外，其余同样地进行，再开始的结果，树脂开始流动 2 分钟后可成型瓶形状，再 11 分钟后，筋消失，可制得外观性良好的瓶。

再者，这 13 分钟的清除使用的总树脂量是 3000g。

另外，对所得瓶的评价也同样地进行。

实施例 3

实施例 1 中，除了使用乙烯含量 32 摩尔%、皂化度 99.5 摩尔%、MFR12g/10 分 (210°C ，荷重 2160g)、按硼换算含有硼化合物 380ppm、按镁换算含有醋酸镁 250ppm、熔融粘度比 4 的 EVOH，树脂的流出量为 35%以外，其余同样地进行，再开始的结果，树脂开始流动 4 分钟后可成型瓶形状，再开始 21 分钟后，筋消失，可制得外观性良好的瓶。

再者，此 25 分钟间的清除使用的总树脂量是 5500g。

另外，对所得瓶的评价也同样地进行。

实施例 4

实施例 3 中, 停止后, 在模头的唇部加板抑制树脂的流出。此时树脂的流出量是 12%。同样地再开始的结果, 树脂开始流动 2 分钟后可成型瓶形状, 再开始 15 分钟后, 筋消失, 可制得外观性良好的瓶。

再者, 此 17 分钟间的清除使用的总树脂量是 3700g。

另外, 对所得瓶的评价也同样地进行。

实施例 5

实施例 1 中, 除了加工温度为 230℃、仍在加工温度下放置、流出量为 15%以外, 同样地进行, 再开始的结果, 树脂开始流动后 3 分钟后可成型瓶形状, 再开始 15 分钟后, 筋消失, 可制得外观性良好的瓶。

再者, 这 18 分钟间的消除使用的总树脂量是 4000g。

另外, 对所得瓶的评价也同样地进行。

实施例 6

实施例 1 中, 除了放置时间为 5 小时、流出量为 7%以外, 同样地进行, 再开始的结果, 树脂开始流动 2 分钟后可成型瓶形状, 再开始 10 分钟后, 筋消失, 可制得外观性良好的瓶。

再者, 这 12 分钟间的消除使用的总树脂量是 2600g。

另外, 对所得瓶的评价也同样地进行。

实施例 7

实施例 1 中, 除了使用乙烯含量 32 摩尔%、皂化度 99.5 摩尔%、MFR12g/10 分 (210℃, 荷重 2160g)、按镁换算含有醋酸镁 180ppm、熔融粘度比 2 的 EVOH、流出量为 35%以外, 同样地进行, 再开始的结果, 树脂开始流动 5 分钟后可成型瓶形状, 再开始 20 分钟后, 筋消失, 可制得外观性良好的瓶。

再者, 这 25 分钟间的清除使用的总树脂量是 5500g。

另外, 对所得瓶的评价也同样地进行。

比较例 1

实施例 1 中, 在停止前使用市售的聚乙烯 (日本 Polychem 公司制

“ノバツテク LD LF 542H”) 清除 EVOH 层的挤出机后, 使加工机的温度降到室温, 向 EVOH 层的挤出机中加入 EVOH, 再开始的结果, 全层的树脂开始流动后到可成型瓶形状需要 20 分钟, 到筋消失, 获得外观性良好的瓶又需要 50 分钟。

再者, 此间的清除使用的总树脂量是 16000g。

另外, 对所得瓶的评价也同样地进行。

比较例 2

实施例 1 中, 除了使成型停止后放置时的模头温度为 230℃ 以外同样地进行, 再开始的结果, 树脂开始流动后到可成型瓶形状需要 7 分钟, 到筋消失获得外观性良好的瓶又需要 35 分钟。

再者, 这 42 分钟间的清除使用的总树脂量是 9500g。

再者, 对所得瓶的评价也同样地进行。

比较例 3

实施例 1 中, 除了使成型停止后放置时的模头温度为 80℃ 以外同样地进行, 再开始的结果, 树脂开始流动后到可成型瓶形状需要 10 分钟, 到筋消失获得外观性良好的瓶又需要 30 分钟。

再者, 此间的清除使用的总树脂量是 9000g。

另外, 对所得瓶的评价也同样地进行。

把实施例与比较例的瓶的评价结果示于表 1。

[表 1]

	耐落下冲击性
实施例 1	○
实施例 2	○
实施例 3	○
实施例 4	○
实施例 5	○
实施例 6	○
实施例 7	○
比较例 1	×
比较例 2	△
比较例 3	△

产业上利用的可能性

根据本发明的多层结构体的制造方法,可以不使用特殊的清除剂,而再开始后可迅速获得良好的成型物。因此,本发明的多层结构体的制造方法是对各种成型有用、对吹塑成型特别有效、在成型汽油罐等的燃料用容器时有用的制造方法。

另外,本发明的多层结构体的制造方法不使用特殊的清除剂,并且可以节约再熔融成型时的升温时间,而且残留在成型机内的 EVOH 在再开始成型后即使有时废弃一部分,直接利用也不会使所得成型加工品的耐冲击性降低。