(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3784506号

(P3784506)

(45)発行日　平成18年6月14日(2006.6.14)　(24)登録日　平成18年3月24日(2006.3.24)

(51)Int.Cl.		F I	
B29C 47/00	(2006.01)	B29C	47/00
B29C 33/72	(2006.01)	B29C	33/72
C08K 3/24	(2006.01)	C08K	3/24
C08L 23/08	(2006.01)	C08L	23/08
C08L 23/26	(2006.01)	C08L	23/26

請求項の数 3　(全 10 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平9-241152
(22)出願日　平成9年9月5日(1997.9.5)
(65)公開番号　特開平11-77788
(43)公開日　平成11年3月23日(1999.3.23)
審査請求日　平成15年3月31日(2003.3.31)

(73)特許権者　000001085
株式会社クラレ
岡山県倉敷市酒津１６２１番地
(72)発明者　下　浩幸
岡山県倉敷市酒津１６２１番地　株式会社クラレ内
(72)発明者　床尾　万喜雄
岡山県倉敷市酒津１６２１番地　株式会社クラレ内

審査官　有田　恭子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】パージング剤

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

ポリアミド（Ａ）およびエチレン・不飽和カルボン酸共重合体系樹脂（Ｂ）からなり、その配合比率（Ａ）／（Ｂ）が２／９８～７０／３０（重量比）である熱可塑性樹脂組成物（Ｃ）に、周期律表第II族の金属塩を該金属に換算して、０．０１～１重量％含有する組成物（Ｄ）からなるパージング剤。

【請求項２】

ポリアミド（Ａ）およびエチレン・不飽和カルボン酸共重合体系樹脂（Ｂ）からなり、その配合比率（Ａ）／（Ｂ）が２／９８～７０／３０（重量比）である熱可塑性樹脂組成物（Ｃ）に、エチレン含量１５～７０モル％のエチレン－ビニルアルコール共重合体を１０～７０重量％および周期律表第II族の金属塩を該金属に換算して、０．０１～１重量％含有する組成物（Ｅ）からなるパージング剤。

【請求項３】

請求項１又は２に記載のパージング剤を用いて、流路内のエチレン－ビニルアルコール共重合体を含む樹脂をパージングする方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、熱可塑性樹脂、とくにエチレン－ビニルアルコール共重合体（以下ＥＶＯＨと記す）を溶融成形する装置において溶融流路内に残存するＥＶＯＨをすみやかに排出でき

、かつＥＶＯＨを再度、流路内に導入した場合、該パージング剤の残存による製品不良ロスが大巾に改善されるパージング剤に関する。

【０００２】

【従来の技術】

ＥＶＯＨは、今日、食品等の包装用フィルム、容器、特に酸素に対するバリアー性が必要な食品、保香性を必要とする製品などの包装資材として有効性が認められている。しかしながら、ＥＶＯＨを溶融押出し成形を行う場合、長時間運転を行うと、樹脂流路内の滞留部分などでＥＶＯＨがゲル化あるいは分解が生じ、製品中にブツ、ゲル状物の混入、あるいは厚みムラ、スジ等の発現による外見不良が生じる事がある。また運転を停止した後、再度運転を開始する場合、樹脂流路内のゲル化、あるいは発泡分解し黄変化したＥＶＯＨが長期にわたり排出される為、正常な製品が採取するのに多大な時間と格外ロス品が生じてしまう。最悪の場合、装置流路内を分解掃除する必要がある。

【０００３】

これらの問題点を解決する為、長期運転中、ゲル、スジ等の異常が発生した場合、あるいは運転を停止する場合、ＥＶＯＨ樹脂の流路内を、たとえば高密度ポリエチレン（ＨＤＰＥ）、直鎖状低密度ポリエチレン（ＬＬＤＰＥ）などのポリエチレン（PE）、ポリスチレン（ＰＳ）、ポリプロピレン（ＰＰ）等で置換（パージング）する方法が採用されている。特にパージングの効率を上げる為、パージング剤の溶融粘度指数（１９０℃　メルトインデックス　０．０５～１０ｇ／１０分）の低い樹脂を使用し、あるいは場合によっては段階的に粘度指数の低い樹脂に切り替え、押出温度を下げる、あるいは／及び吐出量を増す等の処置が取られている。

【０００４】

しかしながら、該パージング装置は複雑であり、かつ多くの時間とパージング剤が必要なだけでなく、悪い事にはパージング完了後、流路にＥＶＯＨを導入し、再立上げを行う場合、パージング剤が長期間製品中に残存し、正常な製品が採取可能になる為に多大の時間が必要である。特にＥＶＯＨとの共押出、共射出多層構造体において透明性が要求されるＰＳ、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリカーボネート（ＰＣ）等の多層品あるいは延伸操作が加わる構成体においては、パージング剤によるゲル、ブツ状物の混入あるいはゲル、ブツ状物による延伸時のＥＶＯＨ層の破れピンホールが問題となる。さらに悪い事にはＥＶＯＨ流路内の滞留ゲル状物を除去するには、パージング剤の溶融粘性指数（メルトインデックス）が低いほど効果的であるが、逆にＥＶＯＨで再立上げを行った場合、パージング剤の排出が容易でなく、長時間製品中に残存、混入する。この対策としてＥＶＯＨで再立上げする場合に際しパージング剤のメルトインデックスを段階的に増す方法も一部で採用されているが、操作が煩雑であり、時間及びパージング剤の量が非常に多くなり効果的でなかった。

【０００５】

また、ＥＶＯＨを溶融成形する際にポリアミドとポリエーテルエラストマーをブレンドした樹脂をパージング剤として用いると、ＥＶＯＨで再立上げしてから製品が得られるまでの時間が短いことが特開平１－１７８５４５号に記載されている。この方法は優れた効果を有しているが、いまだ充分とはいえない。

【０００６】

さらに、含まれる酸性物質と金属塩との添加比率を調節したＥＶＯＨ樹脂をパージング剤として用いると、ＥＶＯＨで再立上げしてから製品が得られるまでの時間が短いことも特開平５－２６９７５４号に記載されている。この方法も優れた効果を有しているが、樹脂流路内に滞留した付着樹脂量の除去率が悪い。また、ポリオレフィンに金属塩等を配合したパージング剤を使用する方法も特開平５－２７９５１８号に記載されている。これらの方法も優れた効果を有している、長期間運転した場合、樹脂流路内に滞留したゲル状付着樹脂量が次第に増え、そのために製品立上げまでの時間が長くなってしまうという欠点を有している。それ故ＥＶＯＨ流路内の滞留ゲル状物の除去が容易であり、かつ、ＥＶＯＨによるパージング剤の排出が容易である、すなわちＥＶＯＨでの再立上げ時、短時間で製

品化可能なパージング剤の開発が重要な課題の一つである。
【０００７】
【発明が解決しようとする課題】
ＥＶＯＨは前記した様に優れた諸特性を持っている反面、溶融押出し成形を長期間あるいは停止再立上げを行うと、ゲル、ブツ、スジ等が製品に混入する場合がある。
しかして、本発明の目的は、ＥＶＯＨ流路内に滞留するゲル状物の除去が容易であり、かつＥＶＯＨで再立上げ時短時間で排出が可能なパージング剤を提供することにある。
【０００８】
【課題を解決するための手段】
前記目的は、ポリアミド（Ａ）およびエチレン・不飽和カルボン酸共重合体系樹脂（Ｂ）からなり、その配合比率（Ａ）／（Ｂ）が２／９８～７０／３０（重量比）である熱可塑性樹脂組成物（Ｃ）に、周期律表第II族の金属塩に換算して、０．０１~1重量％含有する組成物（Ｄ）からなるパージング剤を提供することによって達成される。
【０００９】
さらにまた、前記目的は、ポリアミド（Ａ）およびエチレン・不飽和カルボン酸共重合体系樹脂（Ｂ）からなり、その配合比率（Ａ）／（Ｂ）が２／９８～７０／３０（重量比）である熱可塑性樹脂組成物（Ｃ）に、エチレン含量15~70モル％のエチレン－ビニルアルコール共重合体を１０~70重量％および周期律表第II族の金属塩を該金属に換算して、０．０１~1重量％含有する組成物（Ｅ）からなるパージング剤を提供することによって達成される。
【００１０】
【発明の実施の形態】
ＥＶＯＨ樹脂をシート、フィルム、カップ、ボトル等に溶融押出成形、共押出成形、共射出成形するに際し、長期間運転あるいは運転停止再立上げ時、ゲル状物の混入及びスジなどが発生する。そこで本発明者らはＥＶＯＨ樹脂流路を各種パージング剤でパージングを行い、ゲル、スジの推移を観察し、パージング剤の効果を調べた。すなわちパージング剤として溶融粘性指数（メルトインデックス、１９０℃－２１６０ｇ荷重下で測定した値）がＥＶＯＨのそれより高いＰＥ、ＰＳ等はゲル、スジの改善効果は少なく、逆にメルトインデックスがＥＶＯＨより低いものはパージング時ゲル等の排出が認められ効果が期待されたが、ＥＶＯＨでの再立上げ時、長期間にわたりパージング剤の排出が認められ、多大の格外品が生じた。
【００１１】
そこで本発明者らは、さらに検討を行った結果、ポリアミド（Ａ）およびエチレン・不飽和カルボン酸共重合体体系樹脂（Ｂ）からなる熱可塑性樹脂組成物（Ｃ）に周期律表第II族の金属塩を所定量含有させた組成物（Ｄ）をパージング剤として使用したところ、ゲル、スジの改善効果が大きいだけでなく、驚くべきことに、ＥＶＯＨでの再立上げ時に際し、短時間でブツ、ゲル、スジの無い良好な製品が採取可能である事がわかり、本発明に至った。このパージング剤の特徴は、置換される樹脂がパージング剤よりもメルトインデックスが低くても、ＥＶＯＨの排出が容易であり、ＥＶＯＨで再立上げする際に、パージング剤の排出が容易である。この事実は、後述する実施例からも明らかである。
【００１２】
以下、本発明を更に詳しく説明する。本発明で用いられるポリアミド樹脂（Ａ）は、アミド結合を有する重合体であって、例えば、ポリカプロアミド（ナイロン－６）、ポリウンデカンアミド（ナイロン－１１）、ポリラウリルラクタム（ナイロン－１２）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン－６，６）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン－６，１２）の如き単独重合体、カプロラクタム／ラウリルラクタム共重合体（ナイロン－６／１２）、カプロラクタム／アミノウンデカン酸重合体（ナイロン－６／１１）、カプロラクタム／ω－アミノノナン酸重合体（ナイロン－６，９）、カプロラクタム／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体（ナイロン－６／６，６）、カプロラクタム／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート／ヘキサメチレンジアンモニウムセバケー

ト共重合体（ナイロン－６／６，６／６，１２）、アジピン酸とメタキシリレンジアミンとの重合体、あるいはヘキサメチレンジアミンとｍ，ｐ－フタル酸との重合体である芳香族系ナイロンなどが挙げられる。これらのポリアミド系樹脂は、それぞれ単独で用いることもできるし、２種以上を混合して用いることもできる。また、ＥＶＯＨとの相容性の点から、これらのポリアミド樹脂（Ａ）のうち、ナイロン６成分を含むポリアミド（例えば、ナイロン－６，１２、ナイロン－６／１２、ナイロン－６／６，６等）が好ましく、更には、ナイロン６成分を含むポリアミドが好ましい。EVOHとナイロンは溶融過程で反応／ゲル化するため、ブレンド組成物の熱劣化を抑制する点から、ナイロンの融点は２４０℃以下、好ましくは２３０℃以下の物を用いるのが好ましい。

【００１３】

次に、本発明に使用されるエチレン・不飽和カルボン酸共重合体系樹脂（Ｂ）とはエチレン・不飽和カルボン酸共重合体、あるいはその金属塩添加物であるアイオノマーであり、不飽和カルボン酸含有量が好適には２～１５モル％、さらに好ましくは３～１２モル％のエチレンとの共重合体である。不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタアクリル酸、エタアクリル酸、マレイン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、無水マレイン酸などが例示され、特にアクリル酸あるいはメタアクリル酸が好ましい。また、共重合体に含有されても良い他の単量体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルのようなビニルエステル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ｎ－ブチル、アクリル酸２－エチルヘキシル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸イソブチル、マレイン酸ジエチルのような不飽和カルボン酸エステル、一酸化炭素などが例示される。

【００１４】

アイオノマーにおける金属イオンとしては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、亜鉛、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属で例示され、特に亜鉛を用いた場合が好ましい。アイオノマーにおける中和度は、１００％以下、特に９０％以下、特に好適には７０％以下の範囲が望ましい。中和度の下限値については、通常５％以上、さらには１０％以上、さらには３０％以上である。また、本発明に用いるエチレン・不飽和カルボン酸共重合体系樹脂（Ｂ）の好適なメルトインデックス（ＭＩ）（１９０℃－２１６０ｇ荷重下）は、好適には０．０５～５０ｇ／１０分、特に好適には０．５～２０ｇ／１０分のものを使用するのがよい。

【００１５】

本発明におけるポリアミド（Ａ）およびエチレン・不飽和カルボン酸共重合体系樹脂（Ｂ）からなる熱可塑性樹脂組成物（Ｃ）の配合比率（Ａ）／（Ｂ）は、２／９８～７０／３０（重量比）であり、好ましくは３／９７～６０／４０、更に好ましくは５／９５～５０／５０である。熱可塑性樹脂組成物（Ｃ）は各成分のドライブレンドのままでも構わないし、通常の溶融混練装置により各成分を溶融混練することにより押出し、ペレット化しても良い。

【００１６】

またここで、本発明における前記組成物（Ｄ）に含まれる周期律表第II族に属する金属としては、ベリリウム（Ｂｅ）、マグネシウム（Ｍｇ）、カルシウム（Ｃａ）、亜鉛（Ｚｎ）、バリウム（Ｂａ）があげられ、その塩としては、炭酸塩、酢酸塩、硫酸塩、リン酸塩、ステアリン酸塩などがあげられる。これらの物質の添加方法としては、これらの物質を直接前記のポリアミド（Ａ）またはエチレン・不飽和カルボン酸共重合体系樹脂（Ｂ）あるいはそれらの配合物である熱可塑性樹脂組成物（Ｃ）に添加して混合してもよく、あるいは、これらの物質をポリアミド（Ａ）またはエチレン・不飽和カルボン酸共重合体系樹脂（Ｂ）あるいはそれらの配合物である熱可塑性樹脂組成物（Ｃ）に添加して混合後、溶融混練押出し、ペレット化しても良い。

【００１７】

周期律表第II族の金属塩の含有量は、前記熱可塑性樹脂組成物（Ｃ）に対し、その金属に換算して０．０１～１重量％であることが重要であり、この範囲をはずれると本発明の目

的が達成されない。周期律表第II族の金属塩の好適な含有量は０．０５～０．５重量％である。また、この組成物（Ｄ）のＭＩは、好適にはＭＩは０．０５～５０g/10分である。ここで、ＭＩは１９０°C－２１６０ｇ荷重下で測定した値で、１９０°Cでは吐出困難な配合物においては、２１６０ｇ荷重下で１９０°C以上の複数の温度で測定し、片対数グラフで絶対温度の逆数を横軸、ＭＩを縦軸対数としてプロットし、１９０°Cに外挿した値で表す。

【００１８】

さらに本発明においては、前記熱可塑性樹脂組成物（Ｃ）に対し，ＥＶＯＨおよび周期律表第II族の金属塩を配合した組成物（Ｅ）を使用することにより、後述する実施例からも明らかなように、より短時間で立上げが可能となるので好ましい。組成物（Ｅ）中において、ＥＶＯＨの配合割合は、樹脂組成物（Ｃ）とEVOHの合計量に対し、好ましくは１０～７０重量％、更に好ましくは２０～６０重量％であり、また、周期律表第II族の金属塩の配合量は、組成物（Ｅ）中において、該金属に換算して、樹脂組成物（Ｃ）とEVOHの合計量に対し、０．０１～１重量％であることが重要であり、この範囲をはずれると本発明の目的が達成されない。周期律表第II族の金属塩の好適な含有量は０．０５～０．５重量％である。また、これらの金属塩の添加方法も特に制限はない。

【００１９】

組成物（Ｅ）中のＥＶＯＨとしては、所定の金属塩および酸性物質を含むＥＶＯＨを使用するのが、製品化までの時間をより短縮することが可能となり好ましい。このようなＥＶＯＨは、たとえば特開昭６４－６６２６２号公報に記載されているような方法により得られる。この組成物（Ｅ）のＭＩは、好適にはＭＩは０．０５～５０g/10分である。なお、ＭＩは１９０°C－２１６０ｇ荷重下で測定した値で、１９０°Cでは吐出困難な配合物においては、前記同様のプロットにより、１９０°Cに外挿した値で表す。

【００２０】

この方法について以下に述べる。すなわちＥＶＯＨを（ａ）周期律表第II族に属する金属の一種または二種以上の金属塩、（ｂ）ｐｋａ（２５℃での酸度指数）３．５以上で常圧下での沸点が１８０℃以上の酸性物質および（ｃ）ｐｋａ３．５以上で常圧下の沸点が１２０℃以下の酸性物質で処理することにより得られる。ここで（ａ）の金属塩の周期律表第II族に属する金属としては、ベリリウム（Ｂｅ）、マグネシウム（Ｍｇ）、カルシウム（Ｃａ）、亜鉛（Ｚｎ）、バリウム（Ｂａ）があげられ、その塩としては炭酸塩、酢酸塩、硫酸塩、リン酸塩、などがあげられる。このうち酢酸カルシウム、酢酸マグネシウムがＥＶＯＨの経時的粘性変化のコントロール、ＥＶＯＨの色相の点から好ましい。使用に際しては、これらの金属塩を１種あるいは２種以上用いることができる。

【００２１】

また（ｂ）のｐｋａ（２５℃での酸度指数）３．５以上で常圧下の沸点が１８０℃以上の酸性物質としては、コハク酸、アジピン酸、安息香酸、カプリン酸、クエン酸、ラウリン酸等の有機酸、ホウ酸、リン酸二水素カリウム、リン酸二水素ナトリウム等の無機酸性物質、アスパラギン酸、アミノ安息香酸、グルタミン酸等のアミノ酸をあげることができるが、必ずしもこれらに限定されない。これらの融点が２５０℃以上の酸性物質が好ましい。使用に際しては、これらのうち１種または２種以上を用いることができる。

【００２２】

また（ｃ）のｐｋａ３．５以上で常圧下の融点が１２０℃以下の酸性物質としてはアセト酢酸、ギ酸、酢酸などがあげられるが、酢酸がより好適である。これらの物質のＥＶＯＨの添加方法としては、これらの物質を直接ＥＶＯＨに添加して混合してもよく、あるいはこれらの物質を水に溶解して調整した水溶液中にＥＶＯＨを浸漬する操作をとってもよい。

【００２３】

これらの物質をＥＶＯＨへ添加したあとの、ＥＶＯＨ中の各物質の含有量は、（ａ）の金属塩についてはその金属に換算してそれぞれ０．０００５～０．５重量％、好適には０．００１～０．３重量％、（ｂ）のｐｋａ３．５以上で常圧下沸点が１８０℃以上の酸性物

質については０．００２～２重量％、好適には０．００５～１．０重量％、また（ｃ）のｐｋａ３．５以上で常圧下沸点１２０℃以下の酸性物質については０．０１～２重量％、好適には０．０２～１重量％である。ＥＶＯＨ中にケン化時に副生する酢酸ソーダを含まない方が好ましいが、０．０５重量％程度含んでいても、上記の特性を何ら阻害することはない。

【００２４】

なお前記ＥＶＯＨに（ａ）、（ｂ）成分のうち周期律表第II族の金属塩を含む場合は、その金属塩と組成物（Ｅ）中に含まれる周期律表第II族の金属塩との合計量が、周期律表第II族の金属に換算して、樹脂組成物（Ｃ）およびEVOHの合計量に対し０．０１～１重量％であることが重要となる。

【００２５】

本発明のパージング剤に使用されるＥＶＯＨは、エチレン－ビニルエステル共重合体のけん化物であり、エチレン含有率１５～７０モル％、好適には２０～６５モル％、最適には２５～６０モル％、更に、ビニルエステル成分のけん化度が８５％以上、好適には９０％以上のものが使用できる。エチレン含有率１５モル％未満では溶融成形性が悪く、一方、７０モル％を越える場合は、ガスバリアー性が不足する。また、けん化度が８５％未満では、ガスバリアー性、熱安定性が悪くなる。

【００２６】

本発明においては、ＥＶＯＨ製造時に用いるビニルエステルとしては酢酸ビニルが代表的なものとしてあげられるが、その他の脂肪酸ビニルエステル（プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニルなど）も使用できる。また、ＥＶＯＨに共重合成分としてビニルシラン化合物０．０００２～０．２モル％を含有することができる。ここで、ビニルシラン系化合物としては、たとえば、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（β－メトキシ－エトキシ）シラン、γ－メタクリルオキシプロピルメトキシシランが挙げられる。なかでも、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランが好適に用いられる。更に、本発明の目的が阻害されない範囲で、他の共単量体［例えば、プロピレン、ブチレン、不飽和カルボン酸又はそのエステル｛（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸エステルメチル、エチル）など｝、ビニルピロリドン（Ｎ－ビニルピロリドンなど）を共重合することも出来る。また、本発明に用いるＥＶＯＨの好適なメルトインデックス（ＭＩ）（１９０℃、２１６０ｇ荷重下）は０．１～５０ｇ／１０分、最適には０．５～２０ｇ／１０分である。但し、融点が１９０℃付近あるいは１９０℃を越えるものは２１６０ｇ荷重下、融点以上の複数の温度で測定し、片対数グラフで絶対温度の逆数を横軸、ＭＩを縦軸対数としてプロットし、１９０℃に外挿した値で表す。

【００２７】

パージング剤が使用される溶融押出装置に関しては特に限定されるものではなく、たとえば、一軸押出機、二軸押出機が使用され、また単層フィルム押出機、単層インフレ押出機、共押出シート製膜機、共押出フィルム製膜機、共押出ブロー成形機、共射出成形機等も使用される。

【００２８】

パージング剤の使用方法に関しては、通常ＥＶＯＨ側押出機ホッパー内の樹脂が無くなった後、パージング剤を押出機樹脂滞留量の約６～２０倍投入する。この場合スクリュー回転数の増加、押出機温度の増加等が効果的である。パージング完了後、降温停止する場合もあり、また引きつづき直ちにＥＶＯＨで再立上げする場合もある。引きつづきＥＶＯＨで再立上げする場合、押出機ホッパー内の樹脂が無くなった後、ＥＶＯＨを投入して運転を続行する場合もあるが、正常な製品を早く得る為にパージング剤のメルトインデックスを上記とは逆に段階的に高いものに変更した後、ＥＶＯＨを投入する事がよりのぞましい場合もある。運転停止後昇温して再立上げをする場合、パージング剤で短期間押出しを行った後、ＥＶＯＨに切替える事がのぞましい。この場合もパージング剤のメルトインデックスを段階的に高いものに変更した後ＥＶＯＨに切替える事がより効果的である。

【００２９】

本発明のパージング剤が適用される、溶融成形に供される樹脂（置換される樹脂）としては、前記したパージングに使用されるＥＶＯＨと同じＥＶＯＨ樹脂が好適であるが、これ以外に上記したポリオレフィン、ポリスチレン、ポリアミド、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンなども使用できる。

【００３０】

【実施例】

以下実施例により本発明をさらに説明するが本発明はこれによってなんら限定を受けるものではない。

【００３１】

実施例１

フィードブロック型３種５層共押出装置（ＥＶＯＨ側押出機２２０℃、接着性樹脂押出機２３０℃、ＰＥＴ側押出機２８０℃、フィードブロック及びダイ２７０℃）を用い、最外層にポリエステル（クラレ製ＰＥＴ　ＫＸ９００－９）層各８００μ、接着性樹脂（無水マレイン酸によるグラフト変性エチレン－酢酸ビニル共重合体；クラレ製ＥＤ５５１）層各５０μ、さらに中間層にＥＶＯＨ（エチレン含有量４４モル％、けん化度９９．５％、ＭＩ＝５．５ｇ／１０分）層５０μのシートを成形した所、３日後よりＥＶＯＨ層にスジ及びゲルが認められる様になった。そこで上記運転条件下、ＥＶＯＨ押出機（吐出量５ｋｇ／ｈｒ）に表１に記載のパージング剤を約３０分投入した後、再度ＥＶＯＨに切換えた所、７５分後より、スジ、ブツのない良好な製品シートが得られた。

次に再度パージング剤で上記同条件下パージした後、運転を停止した。翌日、装置を昇温し上記運転条件下、ＥＶＯＨ側押出機（吐出量５ｋｇ／ｈｒ）をパージング剤で約３０分置換した後、ＥＶＯＨに切替えた所、２５分後よりスジ、ブツの無い良好な製品シートが得られた。結果を表１および表２に示す。

【００３２】

実施例２～３

パージング剤の銘柄を表１に示す通り、変更を行い、それ以外は実施例１と同様に行った。いずれの場合も良好な結果が得られた。

【００３３】

比較例１～３

パージング剤の銘柄を表１に示す通り、変更を行い、それ以外は実施例１と同様に行った。いずれの場合もパージング剤としては不適当であった。

【００３４】

【表１】

	製品EVOH		パージング剤（D）または（E）							
	エチレン含量量	MI	熱可塑性樹脂組成物（C）				EVOH	（D）または（E）のMI(g/10分)	周期律表第II族の金属塩	
	モル%	g/10分	ポリアミド（A）	エチレン・不飽和カルボン酸共重合体系樹脂（B）	A／B（重量比）				金属塩の種類	金属に換算した重量%（対組成物（C））
実施例1	44	5.5	Nylon-1 [*1]	アイオノマー [*3]	30/70		—	0.5	ステアリン酸Mg＋ステアリン酸Ca	0.2（対A＋B）
実施例2	44	5.5	Nylon-2 [*2]	EMAA [*4]	30/70		—	2.7	ステアリン酸Mg＋ステアリン酸Ca	0.2（対A＋B）
実施例3	44	5.5	Nylon-2 [*2]	EMAA [*4]	30/70		EVOH-1 [*5]	1.8	ステアリン酸Mg＋ステアリン酸Ca	0.3（対A＋B＋EVOH）
比較例1	44	5.5	Nylon-1 [*1]	アイオノマー [*3]	30/70		—	0.5	—	—
比較例2	44	5.5	Nylon-2 [*2]	EMAA [*4]	30/70		—	2.7	—	—
比較例3	44	5.5	ポリエチレン		—		—	1.5	—	—

*1 Nylon-1：ナイロン6（宇部ナイロン1011FB，融点225°C）
*2 Nylon-2：ナイロン6／12共重合体（EMSグリロンCR9，Nylon-6/12=90/10，融点210°C）
*3 アイオノマー：亜鉛タイプ、中和度40%、エチレン－メタクリル酸（7.5モル%）共重合体（融点95°C）、MI7.5g/10分
*4 EMAA：エチレン－メタクリル酸（4.3モル%）共重合体（98°C）、MI4.3g/10分
*5 EVOH-1：エチレン含量31モル%、けん化度99.4%((A+B)／EVOH-1=70/30))、MI1.6g/10分
含有成分…酢酸(0.1重量%)、リン酸二水素ナトリウム(120ppm)、酢酸カルシウム(カルシウム換算で80ppm)、
酢酸マグネシウム(マグネシウム換算で80ppm)

【００３５】
【表２】

	ゲル・スジの状況					
	パージ時間（分）	置換後ＥＶＯＨ再立上げ		置換後放置し、翌日昇温後ＥＶＯＨ再立上げ		
		製品化時間(分)	状況	製品化時間(分)	状況	
実施例1	30	75	○	25	○	
実施例2	30	75	○	25	○	
実施例3	30	55	○	20	○	
比較例1	30	180	×	180	×	
比較例2	30	180	×	180	×	
比較例3	30	180	×	180	×	

註　製品化時間…製品化までに要する時間
○…スジ、ブツなし（良好）
△…スジ、ブツ減少
×…スジ、ブツ変化なし（多い）

【００３６】
【発明の効果】
本発明のパージング剤によれば熱可塑生樹脂を溶融成形する装置において、溶融流路内に残存する熱可塑性樹脂をすみやかに排出でき、かつ熱可塑性樹脂、とくにＥＶＯＨを再度、流路内に導入した場合、パージング剤自身の排出を短時間で行うことができるため、パージング剤の残存による製品ロスを大幅に改善することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C08L 77/00 (2006.01) C08L 77/00

(56)参考文献 特開平02－060727（JP，A）
特開平09－208742（JP，A）
特開昭63－092670（JP，A）
特開平09－277340（JP，A）

(58)調査した分野(Int.Cl.，DB名)
B29C 47/00-47/96
B29C 33/72
C08K 3/00-13/08
C08L 1/00-101/14