



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I577700 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 04 月 11 日

(21)申請案號：102128568

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 08 月 09 日

(51)Int. Cl. : *C08F216/06 (2006.01)* *C08F8/12 (2006.01)*
 C08J5/18 (2006.01) *B32B27/30 (2006.01)*
 B29C49/06 (2006.01) *B65D81/24 (2006.01)*
 B29L7/00 (2006.01)

(30)優先權：2012/08/09 日本 2012-176910
 2012/08/09 日本 2012-176911
 2013/03/29 日本 2013-075421
 2013/03/29 日本 2013-075422
 2013/03/29 日本 2013-075423
 2013/06/13 日本 2013-124390

(71)申請人：可樂麗股份有限公司(日本)KURARAY CO., LTD. (JP)
 日本

(72)發明人：岡本真人 OKAMOTO, MAKOTO (JP)；森川圭介 MORIKAWA, KEISUKE (JP)

(74)代理人：丁國隆

(56)參考文獻：

JP 1999-250915A US 4282203

審查人員：謝緯杰

申請專利範圍項數：31 項 圖式數：6 共 93 頁

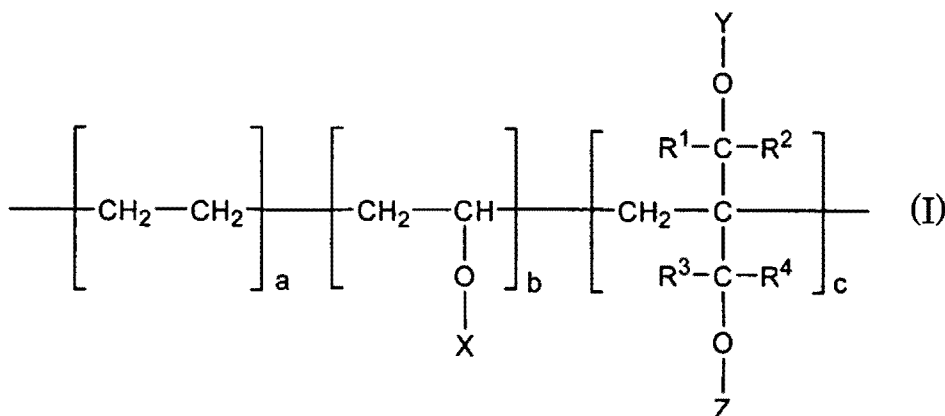
(54)名稱

改性乙烯-乙烯醇共聚物、其製造方法及其用途

MODIFIED ETHYLENE-VINYL ALCOHOL COPOLYMER, PRODUCTION METHOD THEREFOR, AND USE THEREOF

(57)摘要

一種改性乙烯-乙烯醇共聚物，其係以下述式(I)表示，相對於全部單體單位，a、b及c的含有率(莫耳%)滿足下述式(1)~(3)，而且以下述式(4)所定義的皂化度(DS)為90莫耳%以上；



$18 \leq a \leq 55$ (1)

$$0.01 \leq c \leq 20 \quad (2)$$

$$[100-(a+c)] \times 0.9 \leq b \leq [100-(a+c)] \quad (3)$$

$$DS = \frac{\text{(X、Y 及 Z 中氫原子者的合計莫耳數)}}{\text{(X、Y 及 Z 的合計莫耳數)}} \times 100 \quad (4)。$$

公告本

發明摘要

※ 申請案號：

10>128368

※ 申請日：

102.8.9

※IPC 分類：

C08F 216/06 (2006.01)
 8/12 (2006.01)
 C08J 5/18 (2006.01)
 B37B 27/30 (2006.01)
 B29C 49/06 (2006.01)
 B65D 81/24 (2006.01)
 B29L 7/00 (2006.01)

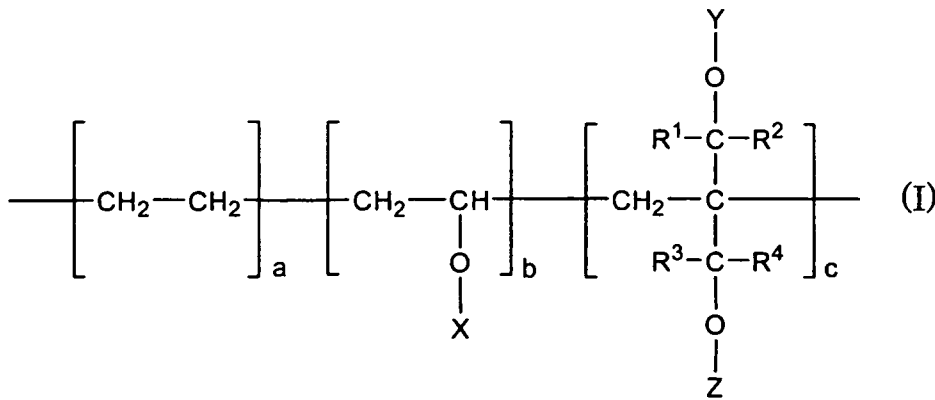
【發明名稱】(中文/英文)

改性乙烯-乙烯醇共聚物、其製造方法及其用途

MODIFIED ETHYLENE-VINYL ALCOHOL COPOLYMER,
 PRODUCTION METHOD THEREFOR, AND USE THEREOF

【中文】

一種改性乙烯-乙烯醇共聚物，其係以下述式(I)表示，相對於全部單體單位，a、b及c的含有率(莫耳%)滿足下述式(1)~(3)，而且以下述式(4)所定義的皂化度(DS)為90莫耳%以上；



$$18 \leq a \leq 55 \quad (1)$$

$$0.01 \leq c \leq 20 \quad (2)$$

$$[100-(a+c)] \times 0.9 \leq b \leq [100-(a+c)] \quad (3)$$

$$\text{DS} = \frac{[(X、Y及Z中氫原子者的合計莫耳數)]}{[(X、Y及Z的合計莫耳數)]} \times 100 \quad (4)$$

【英文】

無。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

改性乙烯-乙烯醇共聚物、其製造方法及其用途

MODIFIED ETHYLENE-VINYL ALCOHOL COPOLYMER,
PRODUCTION METHOD THEREFOR, AND USE THEREOF

【技術領域】

【0001】本發明關於改性乙烯-乙烯醇共聚物、其製造方法及其用途。

【先前技術】

【0002】乙烯-乙烯醇共聚物(以下亦簡稱EVOH)係透明性、阻氣性、保香性、耐溶劑性、耐油性等優異，充分利用此種特性而使用在以食品包裝容器、醫藥品包裝容器、工業藥品包裝容器、農藥包裝容器等之各種包裝容器為首的廣泛用途。

【0003】於製造此種成形品時，在將EVOH予以熔融成形後，進行二次加工之情況係多。例如以機械強度的提高作為目標而延伸，或為了形成容器形狀而將含有EVOH層的多層薄片予以熱成形者係廣泛進行。

【0004】近年來，以更高的延伸倍率進行延伸，或欲將更深拉形狀的成形品予以熱成形而獲得之要求係升高。又，由於EVOH為彈性模數高之樹脂，而想要更具有柔軟性的樹脂之要求亦升高。因此，要求儘可能不損害EVOH本來具有的透明性、阻氣性、保香性、耐溶劑性、耐油性等之性能，而改善二次加工性及柔軟性之樹脂。

【0005】專利文獻1中記載使EVOH的羥基與一價的環氧化合物反應而得之改性EVOH，記載其改善EVOH的柔軟性與二次加工性。然而，該改性EVOH由於係使EVOH與環氧化合物在熔融狀態下反應而得，故有製造步驟增加、製造成本變高之問題。

【0006】專利文獻2中記載含有將乙烯醇含量不同的複數之EVOH摻合而成，在DSC測定的熔解曲線中具有複數的吸熱峰之組成物的層之包裝材料，記載其阻氣性、機械特性及加工性優異。然而，於該情況下使阻氣性與二次加工性以高水準並存係不容易，亦無法避免透明性降低。

【0007】專利文獻3中記載將乙烯、醋酸乙烯酯及3,4-二乙醯氧基-1-丁烯予以共聚合後，進行皂化而得之共聚合有3,4-二羥基-1-丁烯單位的改性EVOH，記載該改性EVOH係延伸性、阻氣性、外觀性及強度優異。然而，3,4-二乙醯氧基-1-丁烯由於與醋酸乙烯酯比較下聚合反應性為同等，故在以低聚合率取出共聚物之際，其大部分會在聚合後殘留。因此，洗淨或廢水處理的負荷增大，亦無法避免製造成本之上升。

【0008】一般而言，EVOH亦多使用作為與聚烯烴、聚苯乙烯、聚酯、聚醯胺等其它熱塑性樹脂之多層構造體。然而，此等的熱塑性樹脂與EVOH之黏著性差，雖然經由馬來酸酐改性聚烯烴(聚乙烯、聚丙烯、乙烯-醋酸乙酯共聚物)、乙烯-丙烯酸乙酯-馬來酸酐共聚物等之黏著性樹脂來積層，但也有發生層間剝離之情況。因此，

亦要求儘可能不損害EVOH本來具有的透明性、阻氣性、保香性、耐溶劑性、耐油性等之性能，而改善層間黏著性之樹脂。

【0009】專利文獻4中記載包含熱塑性聚酯層及EVOH組成物層的共射出延伸吹塑成形容器。該EVOH組成物係摻合有皂化度不同的2種類之EVOH者，因此可得到良好的層間黏著性。然而，由於使用皂化度低的EVOH，熔融成形時的熱安定性降低，長期成形性會變不充分。

● 【0010】專利文獻5中記載於製造含有EVOH層與其它熱塑性樹脂層的多層構造體之際，使用含有熱塑性樹脂的黏著劑層，該熱塑性樹脂含有在硼酸基或水的存在下可轉化成硼酸基的官能基，所得之多層構造體係層間黏著性優異。然而，由於含有在硼酸基或水的存在下可轉化成硼酸基的官能基之熱塑性樹脂係高價，而要求使用更便宜的通用之黏著性樹脂。

● 【0011】專利文獻6中記載以金屬元素換算含有500～2000ppm的鹼金屬鹽之EVOH組成物，含有包含該EVOH組成物的層之多層構造體係具有良好的層間黏著性。然而，由於該EVOH組成物含有大量的鹼金屬鹽，故高溫下的熱安定性不充分。例如，使用該EVOH組成物來製造薄膜時，有發生著色、魚眼、縱向條痕等的外觀不良或因分解氣體所造成的臭氣之問題之虞。

【0012】熱收縮薄膜係廣泛使用作為食品的包裝材料等。熱收縮薄膜係特別地適用作為食用肉或其加工品等之形狀或大小不均一之食品之包裝材料。於食品之包裝

材料中，爲了食品鮮度保持，要求阻氣性優異或保香性優異。因此，對於熱收縮薄膜，除了熱收縮性優異，還要求阻氣性或保香性等亦優異。

【0013】作爲熱收縮薄膜所用的障壁材料，已知聚偏二氯乙烯(專利文獻7)。然而，將使用聚偏二氯乙烯之薄膜予以焚化處理時，產生有害的氣體。因此，對環境的負荷大。

【0014】近年來，要求經更高倍率延伸的熱收縮薄膜。藉由以高倍率進行延伸，而提高熱收縮率。因此，要求儘可能不損害EVOH本來具有的透明性、阻氣性、保香性、耐溶劑性、耐油性等之性能，而改善延伸性及熱收縮性之熱收縮薄膜。

【0015】專利文獻1中記載使用使EVOH的羥基與一價的環氧化合物反應而得之改性EVOH的熱收縮薄膜。專利文獻1之實施例中記載具有包含前述改性EVOH的層之熱收縮薄膜，記載該熱收縮薄膜係延伸性、阻氣性及熱收縮性良好。然而，如上述，前述改性EVOH係有製造成本變高之問題。再者，前述熱收縮薄膜係更有障壁性、延伸性、熱收縮性等不充分之情況。

【0016】專利文獻3中記載使用將乙烯、醋酸乙烯酯及3,4-二乙醯氧基-1-丁烯予以共聚合後，進行皂化而得之共聚合有3,4-二羥基-1-丁烯單位的改性EVOH之熱收縮薄膜。而且，記載該熱收縮薄膜係延伸性、熱收縮性、阻氣性、透明性及抗脫層性優異。然而，如上述，於專利文獻3記載的改性EVOH中，係有聚合後的洗淨或廢水

處理之負荷增大，或製造成本的上升之問題。再者，前述熱收縮薄膜更有障壁性、延伸性、熱收縮性等不充分之情況。

● 【0017】延伸吹塑成形容器係使用作為食品的容器等。例如，經由延伸吹塑成形法的熱塑性聚酯(以下亦簡稱PES)容器係透明性、力學特性、保香性等各種性質優異，而且於作成成型品之際，殘留單體或有害添加物之溶出的掛慮少，由於衛生性及安全性優異，而在廣泛的領域中被使用。然而，關於阻氣性，由於未必充分，而難以長期間保存飲料、食品等。

● 【0018】另一方面，有報告使用EVOH層作為障壁層之共射出延伸吹塑成形容器。該共射出延伸吹塑成形容器係在形成型坯(容器前驅物)後，藉由將所得之型坯予以延伸吹塑成形而製造。一般而言，作為製造型坯之手法，可舉出共射出成形法、共擠壓成形法、多段射出成形法等。於此等之中，共射出成形法之特徵為裝置簡單，修邊等之廢料的發生亦少，更且由於可成為EVOH層被PES層等所完全地覆蓋之構造，故即使在EVOH層與PES層等之間沒有黏著性樹脂層，也因大氣壓力所造成的密接效果，而成為外觀上良好的多層容器等。

【0019】然而，於容器中填充飲料、食品等，若給予落下等的衝擊，則在PES層與EVOH層之間容易發生剝離(脫層現象；以下亦簡稱脫層)，是大的問題。

【0020】因此，要求與其它樹脂的黏著性優異而且柔軟之障壁性樹脂。又，想要改善成形性的要求亦升高。

因此，要求儘可能不損害EVOH本來具有的透明性、阻氣性、保香性、耐溶劑性、耐油性等之性能，而改善黏著性、柔軟性及成形性之樹脂。

【0021】專利文獻1中記載使用使EVOH的羥基與一價的環氧化合物反應而得之改性EVOH所製作的共射出延伸吹塑成形容器。而且，該容器係可防止因衝擊所造成的層間之脫層，記載其透明性、障壁性優異。然而，如上述，於該改性EVOH，係有製造成本變高之問題。

● 【0022】專利文獻3中記載將乙烯、醋酸乙烯酯及3,4-二乙醯氧基-1-丁烯予以共聚合後，進行皂化而得之共聚合有3,4-二羥基-1-丁烯單位的改性EVOH，使用該改性EVOH所製作之共射出延伸吹塑成形容器。而且，記載該容器係耐衝擊層間剝離性、透明性、耐壓性及耐壓均一性優異。然而，如上述，於專利文獻3記載的改性EVOH中，係有聚合後的洗淨或廢水處理之負荷增大，或製造成本的上升之問題。

● 【0023】作為塑膠製燃料容器，使用聚乙烯製單層型者，但具有比較高的汽油透過性之缺點。相對於此，有提案在障壁層使用尼龍，在其兩側隔著黏著性樹脂層而設置高密度聚乙烯層的3種5層構造之多層的燃料容器。又，亦有提案藉由在聚乙烯中混合尼龍，進行熔融擠出，在聚乙烯層中分散不連續的薄層狀之尼龍而成之燃料容器。

【0024】然而，此等的燃料容器係汽油障壁性不充分。又，對於在汽油中摻合有甲醇、乙醇、甲基第三丁基

醚 (MTBE) 等之含氧元素的化合物之汽油 (以下亦簡稱含氧汽油)、含有來自生物的脂肪酸酯之生質柴油燃料等，障壁性係也有問題。

【0025】另一方面，EVOH係在燃料障壁性亦優異。而且，已知具有EVOH層的容器係具有比上述的燃料容器更良好的燃料障壁性。然而，EVOH係彈性模數高，於大型的容器或複雜形狀的容器等中，耐衝擊性會成為問題。由於EVOH對於其它樹脂的黏著性低，積層有EVOH與其它樹脂的多層容器亦有容易發生因衝擊所造成的層間剝離之問題。又，由於EVOH係彈性模數高，不容易二次加工成深拉形狀或複雜形狀。

【0026】因此，要求柔軟性及對於其它熱塑性樹脂的黏著性優異，更且二次加工性亦優異之樹脂。即，要求儘可能不損害EVOH本來具有的燃料障壁性，而改善柔軟性、黏著性及二次加工性之樹脂。

【0027】專利文獻8中記載具有包含使EVOH的羥基與一價的環氧化合物反應而得之改性EVOH的層之燃料容器。而且，記載該燃料容器係燃料的障壁性、耐衝擊性及成形性良好。然而，如上述，於前述改性EVOH，有製造成本變高之問題。

【0028】專利文獻3中記載具有包含將乙烯、醋酸乙烯酯及3,4-二乙醯氧基-1-丁烯予以共聚合後，進行皂化而得之共聚合有3,4-二羥基-1-丁烯單位的改性EVOH的層之燃料容器，記載該燃料容器係燃料障壁性能等優異。然而，如上述，於專利文獻3記載的改性EVOH中，係有

聚合後的洗淨或廢水處理之負荷增大，或製造成本的上升之問題。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0029】

[專利文獻 1]WO02/092643號公報

[專利文獻 2]日本特開昭 60-173038號

[專利文獻 3]WO2005/121194號

[專利文獻 4]日本特開平 11-348196號

[專利文獻 5]WO02/060961號

[專利文獻 6]日本特開 2001-72823號

[專利文獻 7]日本特開平 10-248482號公報

[專利文獻 8]日本特開 2004-161874號

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

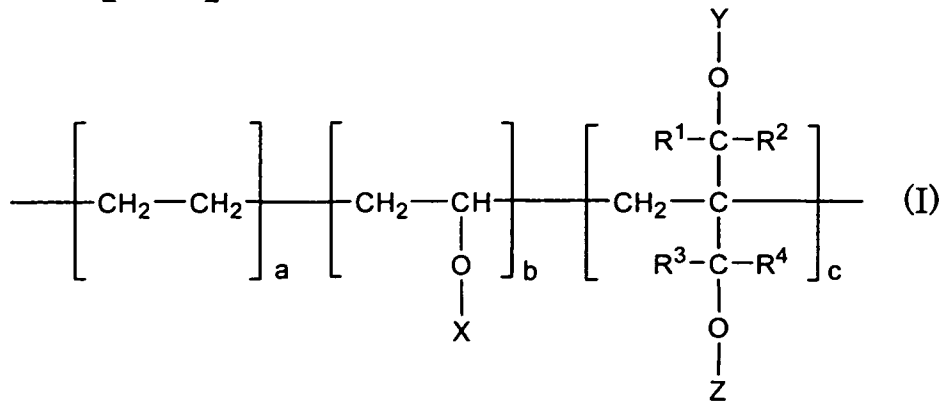
【0030】本發明係爲了解決上述問題而完成者，提供障壁性、柔軟性及二次加工性優異，而且生產性優異之改性乙烯-乙烯醇共聚物。又，提供含有其之樹脂組成物、障壁材料、成形品、多層構造體、熱收縮薄膜、共射出延伸吹塑成形容器及燃料容器。另外，提供此種改性乙烯-乙烯醇共聚物之合適的製造方法。

[解決課題之手段]

【0031】藉由提供一種改性乙烯-乙烯醇共聚物而解決上述問題，其係以下述式(I)表示，相對於全部單體單位，a、b及c的含有率(莫耳%)滿足下述式(1)~(3)，而且

以下述式(4)所定義的皂化度(DS)為90莫耳%以上；

【0032】



【0033】[式(I)中， R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 各自獨立地表示氫原子或碳數1~10的烷基，該烷基亦可含有羥基、烷氧基或鹵素原子；X、Y及Z各自獨立地表示氫原子、甲醯基或碳數2~10的烷醯基]；

$$18 \leq a \leq 55 \quad (1)$$

$$0.01 \leq c \leq 20 \quad (2)$$

$$[100-(a+c)] \times 0.9 \leq b \leq [100-(a+c)] \quad (3)$$

DS=[(X、Y及Z中氫原子者的合計莫耳數)/(X、Y及Z的合計莫耳數)] \times 100 (4)。

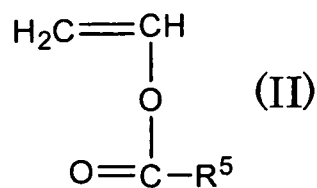
【0034】此時， R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 適宜為氫原子。X、Y及Z各自獨立地為氫原子或乙醯基亦合適。在20℃、85%RH的透氧速度為100cc·20 μ m/m²·day·atm以下者也合適。

【0035】含有上述改性EVOH的障壁材料係合適的實施態樣。又，含有上述改性EVOH的樹脂組成物亦為合適的實施態樣，該樹脂組成物宜含有改性EVOH與鹼金屬鹽，以鹼金屬元素換算含有10~500ppm的該鹼金屬鹽。此

樹脂組成物宜藉由使上述改性EVOH與含有鹼金屬鹽的水溶液接觸而製造。含有上述改性EVOH的擠壓成形品亦為合適的實施態樣。另外，含有上述改性EVOH的薄膜或薄片亦為合適的實施態樣，該薄膜或薄片宜被延伸至面積倍率7倍以上。還有，於該薄膜或薄片上積層包含上述改性EVOH以外的熱塑性樹脂的層而成之積層薄膜或積層薄片亦為合適的實施態樣。含有上述改性EVOH的熱成形品亦為合適的實施態樣。

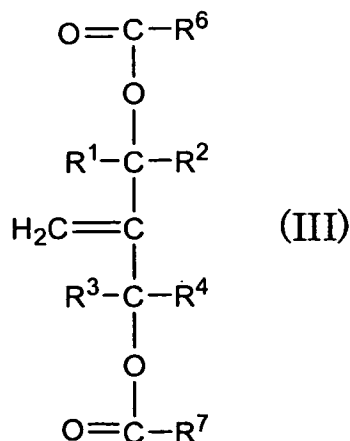
● 【0036】又，藉由提供一種上述改性EVOH之製造方法而亦解決上述問題，其特徵為：於使乙烯、下述式(II)所示的乙烯酯及下述式(III)所示的不飽和單體進行自由基聚合而得到下述式(IV)所示的改性乙烯-乙烯酯共聚物後，將其皂化；

● 【0037】



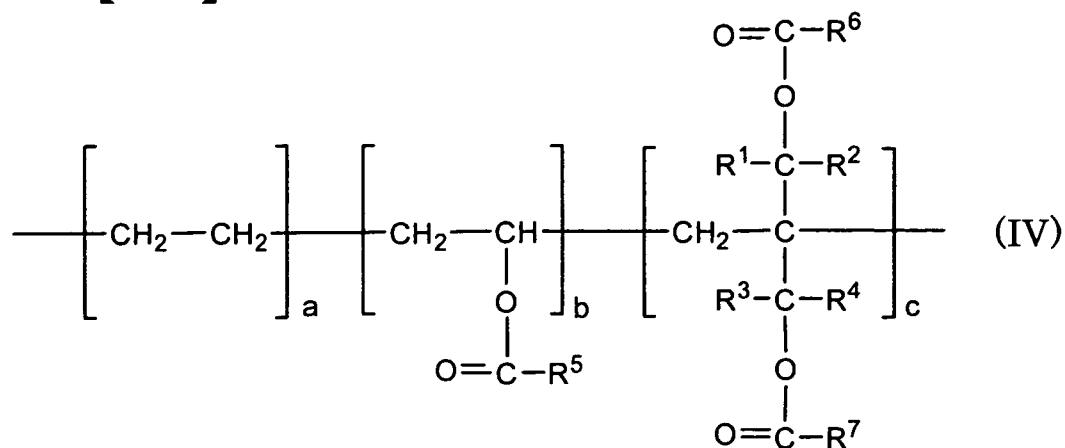
● 【0038】[式(II)中， R^5 表示氫原子或碳數1~9的烷基]；

【0039】



【0040】 [式 (III) 中， R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 係與式 (I) 中相同； R^6 及 R^7 各自獨立地表示氫原子或碳數 1~9 的烷基]；

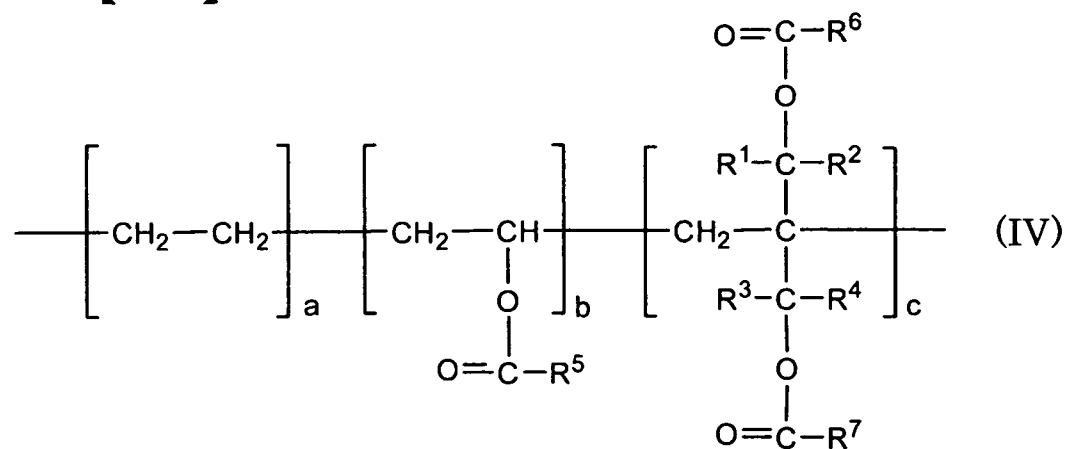
【0041】



【0042】 [式 (IV) 中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 a 、 b 及 c 係與式 (I)~(III) 中相同]。

【0043】 另外，藉由提供一種改性乙烯-乙烯酯共聚物而亦解決上述問題，其係以下述式 (IV) 表示，相對於全部單體單位， a 、 b 及 c 的含有率 (莫耳%) 滿足下述式 (1)~(3)。此改性乙烯-乙烯酯共聚物係上述製造方法中的新穎中間體。

【0044】



【0045】 [式 (IV) 中， R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 各自獨立地表示氫原子或碳數 1~10 的烷基，該烷基亦可含有羥基、烷氧

基或鹵素原子； R^5 、 R^6 及 R^7 各自獨立地表示氫原子或碳數1~9的烷基]；

$$18 \leq a \leq 55 \quad (1)$$

$$0.01 \leq c \leq 20 \quad (2)$$

$$[100-(a+c)] \times 0.9 \leq b \leq [100-(a+c)] \quad (3)。$$

【0046】還有，含有包含上述改性EVOH的層與包含上述改性EVOH以外的熱塑性樹脂的層之多層構造體亦為本發明的合適實施態樣。該多層構造體宜為經由黏著性樹脂層黏合前述包含改性EVOH的層與前述包含熱塑性樹脂的層而成者。構成前述黏著性樹脂層之黏著性樹脂亦宜為具有羧基、羧酸酐基或環氧基的聚烯烴。

【0047】具有包含上述樹脂組成物的層之熱收縮薄膜亦為本發明的合適實施態樣。該熱收縮薄膜宜被延伸至面積倍率7倍以上而成。該熱收縮薄膜宜更具有包含上述改性EVOH以外的熱塑性樹脂的層。

【0048】具有包含上述樹脂組成物的層及包含上述改性EVOH以外的熱塑性樹脂的層之共射出延伸吹塑成形容器亦為本發明的合適實施態樣。此時，前述熱塑性樹脂宜為選自包含聚酯、聚丙烯、聚乙烯之群組中的至少1種。前述共射出延伸吹塑成形容器亦宜以前述包含熱塑性樹脂的層直接接觸前述包含樹脂組成物的層之方式配置而成。

【0049】具有包含上述樹脂組成物的層之燃料容器亦為本發明的合適實施態樣。該燃料容器亦宜更具有包含上述改性EVOH以外的熱塑性樹脂的層。中間層為包含上

述樹脂組成物的層，於其兩面隔著黏著性樹脂層配置包含前述熱塑性樹脂的內外層者係更合適。更具有含回收物的層，該回收物包含上述改性EVOH及前述熱塑性樹脂者亦更合適。上述改性EVOH以外的熱塑性樹脂宜為聚烯烴。前述燃料容器宜為藉由吹塑成形所製造者，藉由熱成形所製造者亦合適。

[發明之效果]

● **【0050】**本發明之改性EVOH係障壁性、柔軟性及二次加工性優異。因此，可適用作為障壁材料、多層構造體、熱收縮薄膜、共射出延伸吹塑成形容器及燃料容器。又，藉由本發明之製造方法，可有效率地製造上述改性EVOH。

【圖式簡單說明】

【0051】

第1圖係實施例1所得之改性乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的¹H-NMR光譜。

● 第2圖係實施例1所得之改性乙烯-乙烯醇共聚物的¹H-NMR光譜。

第3圖係實施例12所得之改性乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的¹H-NMR光譜。

第4圖係實施例12所得之改性乙烯-乙烯醇共聚物的¹H-NMR光譜。

第5圖係顯示具有良好前緣的有底型坯之一部分的示意圖。

第6圖係顯示具有不良前緣的有底型坯之一部分的

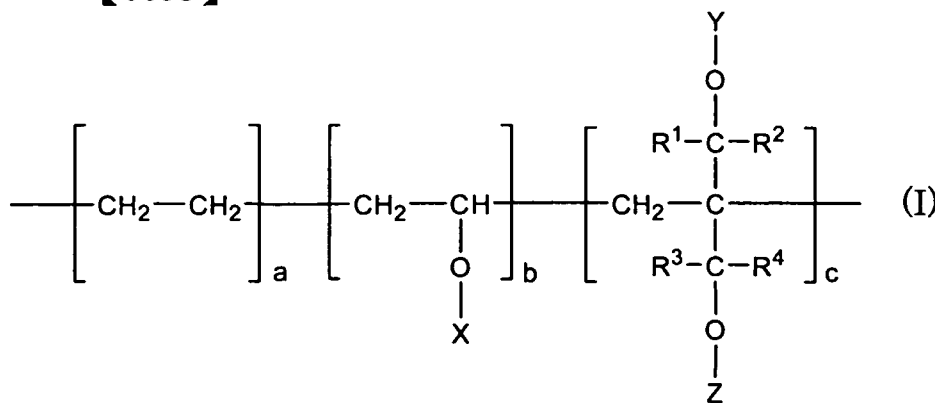
示意圖。

【實施方式】

[實施發明之形態]

【0052】本發明之改性乙烯-乙烯醇共聚物係以下述式(I)表示，相對於全部單體單位，a、b及c的含有率(莫耳%)滿足下述式(1)~(3)，而且以下述式(4)所定義的皂化度(DS)為90莫耳%以上。此改性EVOH係除了乙烯單位及乙烯醇單位，還藉由在共聚物的主鏈中具有具1,3-二醇構造的单體單位，而與不含該單體單位的EVOH比較下，結晶性降低，故可提高柔軟性及二次加工性。又，與不含該單體單位的EVOH比較下，由於結晶化速度亦降低，故亦可使具有包含該改性EVOH的層之多層構造體的層間黏著性升高。再者，此改性EVOH係藉由1,3-二醇構造之強的氫鍵結力，而可減輕因結晶性降低所造成的障壁性降低。即，可一邊將障壁性能的降低予以抑制到最小限度，一邊提高黏著性、柔軟性、成形性、熱收縮性、層間黏著性及二次加工性。再者如後述，此改性EVOH係可以低成本製造。

【0053】



【0054】式(I)中， R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 各自獨立地表示氫原子或碳數1~10的烷基，該烷基亦可含有羥基、烷氧基或鹵素原子。X、Y及Z各自獨立地表示氫原子、甲醯基或碳數2~10的烷醯基。

【0055】式(I)中， R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 各自獨立地表示氫原子或碳數1~10的烷基。 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 係可為相同之基，也可相異。該烷基的構造係沒有特別的限定，可在一部分具有支鏈構造或環狀構造。又，該烷基亦可含有羥基、烷氧基或鹵素原子。 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 較佳為氫原子或碳數1~5的烷基，更合適為氫原子。作為該烷基的合適例，可舉出甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、戊基等之具有直鏈或支鏈的烷基。

【0056】式(I)中，X、Y及Z各自獨立地表示氫原子、甲醯基或碳數2~10的烷醯基。當X、Y或Z為氫原子時，式(I)具有羥基，當X、Y或Z為甲醯基或烷醯基時，式(I)具有酯基。作為該烷醯基，較佳為碳數2~5的烷醯基，可例示乙醯基、丙醯基、丁醯基等作為合適者。於此等之中，乙醯基係特別合適。X、Y及Z較佳皆為氫原子或含有氫原子的混合物。

【0057】含X的單體單位通常係藉由將乙烯酯皂化而得。因此，X較佳為氫原子與甲醯基或碳數2~10的烷醯基之混合物。若考慮單體(醋酸乙烯酯)的取得容易性或製造成本，則X特佳為氫原子與乙醯基的混合物。

【0058】另一方面，含Y及Z的單體單位亦可藉由將具有1,3-二酯構造的不飽和單體單位予以共聚合後，進行

皂化而製造，也可藉由將具有1,3-二醇構造的不飽和單體單位直接進行共聚合而製造。因此，Y及Z亦可皆僅為氫原子，也可為氫原子與甲醯基或碳數2~10的烷醯基之混合物，更合適為氫原子與乙醯基之混合物。

【0059】本發明之改性EVOH係相對於全部單體單位，a、b及c的含有率(莫耳%)滿足下述式(1)~(3)。

$$18 \leq a \leq 55 \quad (1)$$

$$0.01 \leq c \leq 20 \quad (2)$$

$$[100-(a+c)] \times 0.9 \leq b \leq [100-(a+c)] \quad (3)$$

【0060】a表示相對於全部單體單位，乙烯單位的含有率(莫耳%)，為18~55莫耳%。乙烯單位含有率少於18莫耳%時，改性EVOH的熔融成形性變差。a宜為22莫耳%以上。另一方面，乙烯單位含有率若超過55莫耳%，則改性EVOH的障壁性不足。a宜為50莫耳%以下。

【0061】c表示相對於全部單體單位，式(I)中右端所示之含Y及Z的單體單位之含有率(莫耳%)，為0.01~20莫耳%。c少於0.01莫耳%時，改性EVOH的黏著性、柔軟性、成形性及二次加工性變不充分。而且，具有改性EVOH的層之多層構造體的層間黏著性變不充分。再者，所得之熱收縮薄膜的延伸性及熱收縮性變不充分。c宜為0.05莫耳%以上，較適宜為0.1莫耳%以上，更適宜為0.5莫耳%以上。另一方面，c若超過20莫耳%，則由於結晶性極度地降低，改性EVOH的障壁性降低。c宜為10莫耳%以下，較適宜為5莫耳%以下。特別為了具有優異的障壁性，c為0.5莫耳%以下，宜為0.3莫耳%以下。

【0062】b表示相對於全部單體單位，乙烯醇單位及乙烯酯單位的含有率(莫耳%)。其滿足下述式(3)。

$$[100-(a+c)] \times 0.9 \leq b \leq [100-(a+c)] \quad (3)$$

即，於本發明之改性EVOH中，乙烯單位與式(I)中右端所示之含Y及Z的單體單位以外之單體單位中的90%以上為乙烯醇單位或乙烯酯單位。不滿足式(3)時，阻氣性變不充分。宜滿足下述式(3')，更適宜滿足下述式(3'')。

$$[100-(a+c)] \times 0.95 \leq b \leq [100-(a+c)] \quad (3')$$

$$[100-(a+c)] \times 0.98 \leq b \leq [100-(a+c)] \quad (3'')$$

【0063】本發明之改性EVOH係以下述式(4)所定義的皂化度(DS)為90莫耳%以上。

$$DS = \frac{[(X、Y及Z中氫原子者的合計莫耳數)]}{[(X、Y及Z的合計莫耳數)]} \times 100 \quad (4)$$

此處，「X、Y及Z中氫原子者的合計莫耳數」係表示羥基之莫耳數，「X、Y及Z的合計莫耳數」係表示羥基與酯基之合計莫耳數。皂化度(DS)若少於90莫耳%，則不僅得不到充分的障壁性能，而且前述改性EVOH的熱安定性變不充分，於熔融成形時容易發生凝膠化或小凹坑。又，由於熱安定性降低，高溫成形時的長期成形性有降低之傾向。皂化度(DS)宜為95莫耳%以上，較適宜為98莫耳%以上，更適宜為99莫耳%以上。為了具有特別優異的障壁性及熱安定性，皂化度(DS)宜為99莫耳%以上，較適宜為99.5莫耳%以上，更適宜為99.8莫耳%以上。

【0064】皂化度(DS)係可藉由核磁共振(NMR)法而得。上述 a、b 及 c 所示的單體單位的含有率亦可藉由 NMR 法而得。又，本發明之改性 EVOH 通常為無規共聚物。無規共聚物係可由 NMR 或熔點之測定結果來確認。

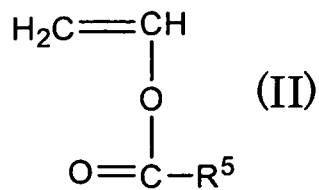
【0065】本發明之改性 EVOH 的合適熔體流速 (melt flow rate, MFR) (190°C、2160g 荷重下) 為 0.1~30g/10 分鐘，較適宜為 0.3~25g/10 分鐘，更適宜為 0.5~20g/10 分鐘。惟，熔點為 190°C 附近或超過 190°C 者係在 2160g 荷重下、熔點以上之複數的溫度進行測定，在半對數圖以絕對溫度之倒數當作橫軸，將 MFR 的對數當作縱軸而繪圖，以在 190°C 外插之值表示。

【0066】此處，當改性 EVOH 係包含不同的 2 種類以上之改性 EVOH 的混合物時，a、b、c 所示的單體單位的含有率、皂化度、MFR 係使用自摻合重量比所算出之平均值。

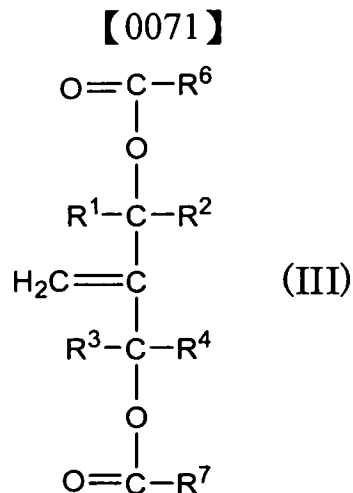
【0067】本發明之改性 EVOH 在 20°C、85%RH 的透氧速度宜為 $100\text{cc} \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下。透氧速度較適宜為 $10\text{cc} \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下，更適宜為 $5\text{cc} \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下。

【0068】本發明之改性 EVOH 的製造方法係沒有特別的限定。例如，可舉出使乙烯、下述式 (II) 所示的乙烯酯及下述式 (III) 所示的不飽和單體進行自由基聚合，得到下述式 (IV) 所示的改性乙烯-乙烯酯共聚物後，將其皂化之方法。

【0069】

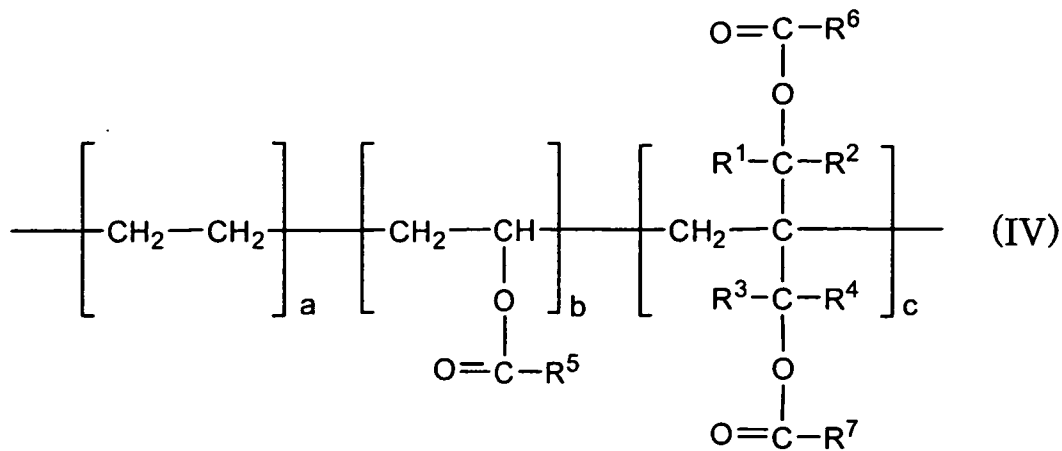


【0070】式(II)中， R^5 表示氫原子或碳數1~9的烷基。該烷基的碳數宜為1~4。作為式(II)所示的乙烯酯，可例示甲酸乙烯酯、醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、異丁酸乙烯酯、三甲基乙酸乙烯酯、叔碳酸乙烯酯(vinyl balsatate)、己酸乙烯酯等。從經濟的觀點來看，特佳為醋酸乙烯酯。



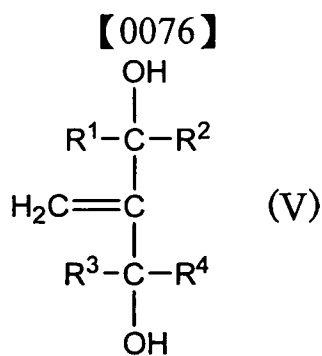
【0072】式(III)中， R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 係與式(I)中相同。 R^6 及 R^7 各自獨立地表示氫原子或碳數1~9的烷基。該烷基的碳數宜為1~4。作為式(III)所示的不飽和單體，可舉出2-亞甲基-1,3-丙二醇二乙酸酯、2-亞甲基-1,3-丙二醇二丙酸酯、2-亞甲基-1,3-丙二醇二丁酸酯等。其中，製造容易之點來看，較適宜使用2-亞甲基-1,3-丙二醇二乙酸酯。於2-亞甲基-1,3-丙二醇二乙酸酯之情況， R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 為氫原子， R^6 及 R^7 為甲基。

【0073】



【0074】式(IV)中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 a 、 b 及 c 係與式(I)~(III)中相同。如此所得之改性乙烯-乙
● 烯酯共聚物為新穎聚合物，然後被皂化處理。

【0075】又，代替上述式(III)所示的不飽和單體，亦可將下述式(V)所示的不飽和單體予以共聚合，此時係藉由皂化處理，僅將來自上述式(II)所示的不飽和單體之單位予以皂化而成。



【0077】式(V)中， R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 係與式(I)中相同。作為式(V)所示的不飽和單體，可舉出2-亞甲基-1,3-丙二
● 醇。

【0078】本發明所用之式(III)及式(V)所示的不飽和單體，由於與乙烯酯單體的共聚合反應性高，而共聚合反應容易進行。因此，容易提高所得之改性乙烯-乙
● 烯酯

共聚物的改性量或聚合度。又，由於即使以低聚合率使聚合反應停止，聚合結束時所殘留的未反應之該不飽和單體的量也少，而在環境面及成本面亦優異。式(III)及式(V)所示的不飽和單體係在此點中，比烯丙基環氧丙基醚或3,4-二乙醯氧基-1-丁烯等之在烯丙基位置具有官能基的碳原子為僅1個的其它單體還優異。此處，式(III)所示的不飽和單體係反應性比式(V)所示的不飽和單體還高。

● 【0079】將乙烯、上述式(II)所示的乙烯酯與上述式(III)或(V)所示的不飽和單體予以共聚合而製造改性乙烯-乙烯酯共聚物時的聚合方式，係可為分批聚合、半分批聚合、連續聚合、半連續聚合之任一者。又，作為聚合方法，可採用塊狀聚合法、溶液聚合法、懸浮聚合法、乳化聚合法等之眾所周知的方法。通常採用於無溶劑或醇等之溶劑中進行聚合的塊狀聚合法或溶液聚合法。於得到高聚合度的改性乙烯-乙烯酯共聚物之情況中，● 化聚合法之採用係成為選擇項目之一個。

【0080】溶液聚合法中所用的溶劑係沒有特別的限定，但宜使用醇，例如更適宜使用甲醇、乙醇、丙醇等的低級醇。聚合反應液中的溶劑之使用量係可考慮目的之改性EVOH的黏度平均聚合度、或溶劑的鏈轉移而選擇，反應液中所含有的溶劑與全部單體的重量比(溶劑/全單體)係自0.01~10之範圍，較佳0.05~3之範圍中選擇。

【0081】將乙烯、上述式(II)所示的乙烯酯與上述式(III)或(V)所示的不飽和單體予以共聚合時，所使用的聚

合引發劑係可自眾所周知的聚合引發劑，例如偶氮系引發劑、過氧化物系引發劑、氧化還原系引發劑中，按照聚合方法來選擇。作為偶氮系引發劑，例如可舉出2,2'-偶氮雙異丁腈、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)。作為過氧化物系引發劑，例如可舉出二異丙基過氧二碳酸酯、二-2-乙基己基過氧二碳酸酯、二乙氧基乙基過氧二碳酸酯等之過碳酸酯系化合物；第三丁基過氧新癸酸酯、 α -異丙苯基過氧新癸酸酯、過氧化乙醯基等之過酯化合物；乙醯基環己基磺醯基過氧化物；2,4,4-三甲基戊基-2-過氧苯氧基乙酸酯等。亦可使過硫酸鉀、過硫酸銨、過氧化氫等與上述引發劑組合而使用。氧化還原系引發劑例如係組合有上述的過氧化物系引發劑與亞硫酸氫鈉、碳酸氫鈉、酒石酸、L-抗壞血酸、次硫酸甲醛鈉(rongalite)等之還原劑的聚合引發劑。聚合引發劑之使用量由於隨著聚合觸媒而不同，故不能一概地決定，但按照聚合速度來調整。相對於乙烯酯單體，聚合引發劑之使用量較佳為0.01~0.2莫耳%，更佳為0.02~0.15莫耳%。聚合溫度係沒有特別的限定，但室溫~150°C左右為適當，較佳為40°C以上所使用的溶劑之沸點以下。

【0082】將乙烯、上述式(II)所示的乙烯酯與上述式(III)或(V)所示的不飽和單體予以共聚合時，於不妨礙本發明之效果的範圍內，亦可在鏈轉移劑之存在下共聚合。作為鏈轉移劑，例如可舉出乙醛、丙醛等之醛類，丙酮、甲基乙基酮等之酮類，2-羥基乙硫醇等之硫醇類，

次磷酸鈉一水合物等之次磷酸鹽類等。其中，較適宜使用醛類及酮類。聚合反應液中的鏈轉移劑之添加量，係按照鏈轉移劑的鏈轉移係數及目的之改性乙烯-乙烯酯共聚物的聚合度來決定，但一般相對於100質量份的乙烯酯單體，較佳為0.1~10質量份。

【0083】將如此所得之改性乙烯-乙烯酯共聚物予以皂化，可得到本發明之改性EVOH。此時，共聚物中的乙烯酯單位係轉換成乙烯醇單位。又，來自式(III)所示的不飽和單體之酯鍵亦同時被水解，而轉換成1,3-二醇構造。如此，可藉由一次的皂化反應將種類不同的酯基同時地水解。

【0084】作為改性乙烯-乙烯酯共聚物之皂化方法，可採用眾所周知的方法。皂化反應通常係在醇或含水醇的溶液中進行。此時所適合使用的醇係甲醇、乙醇等之低級醇，特佳為甲醇。使用於皂化反應的醇或含水醇，只要是其重量的40重量%以下，則亦可含有丙酮、醋酸甲酯、醋酸乙酯、苯等之其它溶劑。使用於皂化的觸媒，例如為氫氧化鉀、氫氧化鈉等之鹼金屬的氫氧化物，或甲醇鈉等之鹼觸媒，礦酸等之酸觸媒。進行皂化的溫度係沒有限定，但20~120℃之範圍為合適。隨著皂化之進行而凝膠狀的生成物析出時，將生成物粉碎後，進行洗淨、乾燥，可得到改性EVOH。

【0085】於不妨礙本發明的效果之範圍內，本發明之改性乙烯-乙烯醇聚合物亦可含有與乙烯、上述式(II)所示的乙烯酯及上述式(III)或(V)所示的不飽和單體可共

聚合之其它乙烯性不飽和單體所由來的結構單位。作為此種的乙烯性不飽和單體，例如可舉出丙烯、正丁烯、異丁烯、1-己烯等之 α -烯烴類，丙烯酸及其鹽，具有丙烯酸酯基的不飽和單體，甲基丙烯酸及其鹽，具有甲基丙烯酸酯基的不飽和單體，丙烯醯胺、N-甲基丙烯醯胺、N-乙基丙烯醯胺、N,N-二甲基丙烯醯胺、二丙酮丙烯醯胺、丙烯醯胺丙磺酸及其鹽、丙烯醯胺丙基二甲基胺及其鹽(例如四級鹽)，甲基丙烯醯胺、N-甲基甲基丙烯醯胺、N-乙基甲基丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺丙磺酸及其鹽、甲基丙烯醯胺丙基二甲基胺及其鹽(例如四級鹽)，甲基乙炔基醚、乙基乙炔基醚、正丙基乙炔基醚、異丙基乙炔基醚、正丁基乙炔基醚、異丁基乙炔基醚、第三丁基乙炔基醚、十二基乙炔基醚、硬脂基乙炔基醚、2,3-二乙醯氧基-1-乙炔氧基丙烷等之乙炔基醚類，丙烯腈、甲基丙烯腈等之氰化乙烯類，氯乙烯、氟乙烯等之鹵乙烯類，偏二氯乙烯、偏二氟乙烯等之偏二鹵乙烯類，醋酸烯丙酯、2,3-二乙醯氧基-1-烯丙氧基丙烷、烯丙基氯等之烯丙基化合物，馬來酸、伊康酸、富馬酸等之不飽和二羧酸及其鹽或酯，乙炔基三甲氧基矽烷等之乙炔基矽烷化合物，醋酸異丙烯酯等。

【0086】如此所得之本發明的改性EVOH，亦可搭配其它成分而成為樹脂組成物。特別地如後述，於使用前述改性EVOH的熱收縮薄膜、共射出延伸吹塑成形容器及燃料容器中，前述樹脂組成物係適用。例如，亦可為摻合有前述改性EVOH以外的熱塑性樹脂、可塑劑、潤滑劑、

安定劑、界面活性劑、著色劑、紫外線吸收劑、抗靜電劑、乾燥劑、交聯劑、金屬鹽、填充劑、各種纖維等的補強劑等之樹脂組成物。

● 【0087】其中，本發明之改性EVOH較佳含有鹼金屬鹽。如此地藉由成爲含有鹼金屬鹽的樹脂組成物，與前述改性EVOH以外的樹脂積層時之層間黏著性變良好。鹼金屬鹽之陽離子物種係沒有特別的限定，但宜爲鈉鹽或及鉀鹽。鹼金屬鹽之陰離子物種亦沒有特別的限定。可作爲羧酸鹽、碳酸鹽、碳酸氫鹽、磷酸鹽、磷酸氫鹽、硼酸鹽、氫氧化物等來添加。前述樹脂組成物中的鹼金屬鹽之含量，以鹼金屬元素換算較佳爲10~500ppm。鹼金屬鹽之含量少於10ppm時，層間黏著性會有變不充分之情況，更合適爲50ppm以上。另一方面，鹼金屬鹽之含量超過500ppm時，熔融安定性有變不充分之情況，更合適爲300ppm以下。

● 【0088】本發明之改性EVOH亦較佳爲含有磷酸化合物。如此地藉由成爲含有磷酸化合物的樹脂組成物，可防止熔融成形時之著色。使用於本發明的磷酸化合物係沒有特別的限定，可使用磷酸、亞磷酸等之各種酸或其鹽等。作爲磷酸鹽，可以第1磷酸鹽、第2磷酸鹽、第3磷酸鹽的任一形式含有，但較佳爲第1磷酸鹽。其陽離子物種亦沒有特別的限定，但較佳爲鹼金屬鹽。於此等之中，較佳爲磷酸二氫鈉及磷酸二氫鉀。前述樹脂組成物中的磷酸化合物之含量以磷酸根換算較佳爲5~200ppm。磷酸化合物之含量少於5ppm時，熔融成形時的耐著色

性有變不充分之情況。另一方面，磷酸化合物之含量超過200ppm時，熔融安定性有變不充分之情況，更合適為160ppm以下。

【0089】本發明之改性EVOH亦可含有硼化合物。如此地藉由成為含有硼化合物的樹脂組成物，可抑制加熱熔融時的扭矩變動。使用於本發明的硼化合物係沒有特別的限定，可舉出硼酸類、硼酸酯、硼酸鹽、氫化硼類等。具體而言，作為硼酸類，可舉出鄰硼酸、偏硼酸、四硼酸等，作為硼酸酯，可舉出硼酸三乙酯、硼酸三甲酯等，作為硼酸鹽，可舉出上述的各種硼酸類之鹼金屬鹽、鹼土類金屬鹽、硼砂等。於此等化合物之中，較佳為鄰硼酸(以下亦僅記載為硼酸)。硼化合物之含量以硼元素換算較佳為20~2000ppm以下。硼化合物之含量少於20ppm時，加熱熔融時的扭矩變動之抑制有變不充分之情況，更合適為50ppm以上。另一方面，硼化合物之含量超過2000ppm時，容易凝膠化，有成形性變差之情況，更合適為1000ppm以下。

【0090】又，只要是不妨礙本發明的效果之範圍，則為了改善熔融安定性等，亦可在前述樹脂組成物中含有0.001~1重量%的水滑石化合物、受阻酚系、受阻胺系熱安定劑、高級脂肪族羧酸之金屬鹽(例如硬脂酸鈣、硬脂酸鎂等)的一種以上。其它成分的具體例，可舉出如下者。

【0091】抗氧化劑：2,5-二第三丁基-氫醌、2,6-二第三丁基-p-甲酚、4,4'-硫代雙-(6-第三丁基苯酚)、2,2'-

亞甲基-雙-(4-甲基-6-第三丁基苯酚)、十八基-3-(3',5'-二第三丁基-4'-羥基苯基)丙酸酯、4,4'-硫代雙-(6-第三丁基苯酚)等。

【0092】紫外線吸收劑：乙烯-2-氰基-3',3'-二苯基丙烯酸酯、2-(2'-羥基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2-(2'-羥基-3'-第三丁基-5'-甲基苯基)5-氯苯并三唑、2-羥基-4-甲氧基二苯基酮、2,2'-二羥基-4-甲氧基二苯基酮等。

【0093】可塑劑：苯二甲酸二甲酯、苯二甲酸二乙酯、苯二甲酸二辛酯、蠟、流動石蠟、磷酸酯等。

【0094】抗靜電劑：季戊四醇單硬脂酸酯、山梨糖醇酐單棕櫚酸酯、硫酸化聚烯烴類、聚環氧乙烷、碳蠟(carbowax)等。

【0095】潤滑劑：伸乙基雙硬脂醯胺、硬脂酸丁酯等。

【0096】著色劑：碳黑、酞花青、喹吖啶酮、吡啶啉、偶氮系顏料、氧化鐵紅等。

【0097】填充劑：玻璃纖維、碎石(ballastonite)、矽酸鈣等。

【0098】通常，前述樹脂組成物含有50重量%以上的前述改性EVOH。從障壁性之觀點來看，前述樹脂組成物宜含有75重量%以上的前述改性EVOH，更適宜含有95重量%以上，又更適宜含有98重量%以上。

【0099】前述樹脂組成物之製造方法係沒有特別的限定。藉由以眾所周知的方法將前述改性EVOH與其它成分予以混合，可得到前述樹脂組成物。又，亦可藉由在其

它成分已溶解的水溶液中浸漬前述改性EVOH，而使前述改性EVOH中含有其它成分，得到前述樹脂組成物。

● 【0100】將本發明之改性EVOH成形之方法係沒有特別的限定。亦可使用改性EVOH的溶液進行成形，但較佳為熔融成形。藉由熔融成形，而可得到薄膜、薄片、容器、管子、纖維等之各種成形物。其中，薄膜及薄片由於要求柔軟性，而多在熔融成形後進行延伸加工，適合於使用本發明的改性EVOH之用途。作為熔融成形方法，可例示擠壓成形、射出成形、充氣(inflation)成形、加壓成形、吹塑成形等之方法。其中，含有改性EVOH的擠壓成形品係合適的實施態樣。

● 【0101】包含本發明之改性EVOH的成形品，於大多數的情況中，係作為含有包含該改性EVOH的層與包含該改性EVOH以外的熱塑性樹脂的層之多層構造體使用。特別是較佳為以改性EVOH層作為中間層，在其兩側之外層配置前述熱塑性樹脂層之構成。亦較佳為經由黏著性樹脂層來黏合改性EVOH層與前述熱塑性樹脂層而成。改性EVOH層係負擔障壁性，其厚度通常為3~250 μm ，宜為10~100 μm 。另一方面，使用於外層的前述改性EVOH以外之熱塑性樹脂係沒有特別的限制，考慮所要求的透濕性、耐熱性、熱封性、透明性等之性能或用途來適宜選擇。多層構造體全體之厚度係沒有特別的限定，但通常為15~6000 μm 。於前述含有改性EVOH的薄膜或薄片上積層包含前述改性EVOH以外的熱塑性樹脂的層而成之積層薄膜或積層薄片，係本發明之合適的實施態樣。

【0102】作為與本發明之改性EVOH層積層的層中所使用之前述改性EVOH以外的熱塑性樹脂，可例示聚乙烯、聚丙烯、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物等之聚烯烴，聚醯胺，聚酯，聚苯乙烯，聚氯乙烯，丙烯酸樹脂，聚偏二氯乙烯，聚縮醛，聚碳酸酯等。

【0103】多層構造體系可藉由各種的製造方法來獲得，可採用共擠壓法、乾積層法、夾心積層法、擠壓積層法、共擠壓積層法、溶液塗布法等。於此等之內，共擠壓法係藉由擠壓機將改性EVOH與該改性EVOH以外之熱塑性樹脂同時地擠出，於熔融狀態下積層，自模頭出口吐出成多層薄膜狀之方法。以共擠壓法進行製膜時，較佳為以改性EVOH層與前述熱塑性樹脂層夾著黏著性樹脂層而積層之方法。作為黏著性樹脂，較佳為使用具有羧基、羧酸酐基或環氧基之聚烯烴。此種黏著性樹脂係與改性EVOH的黏著性優異，而且與改性EVOH以外之熱塑性樹脂中不含有羧基、羧酸酐基或環氧基者的黏著性亦優異。

【0104】作為含有羧基的聚烯烴，可舉出共聚合有丙烯酸或甲基丙烯酸之聚烯烴等。此時，如以離子聚合物為代表，聚烯烴中所含有的羧基之全部或一部分亦可以金屬鹽之形式存在。作為具有羧酸酐基的聚烯烴，可舉出經馬來酸酐或伊康酸所接枝改性之聚烯烴。又，作為含有環氧基的聚烯烴系樹脂，可舉出共聚合有甲基丙烯酸環氧丙酯之聚烯烴。於此等具有羧基、羧酸酐基或環

氧基的聚烯烴之中，從黏著性優異之點來看，較佳為經馬來酸酐等的羧酸酐所改性之聚烯烴，特佳為聚乙烯及聚丙烯。

● 【0105】如此所得之熔融成形品較佳為更供二次加工。本發明之改性EVOH係二次加工性優異。作為二次加工之方法，可例示單軸延伸、雙軸延伸、延伸吹塑成形、熱成形、壓延等。特別是經高倍率所延伸的薄膜或薄片亦為本發明之合適實施態樣。具體而言，延伸至面積倍率7倍以上而成的薄膜或薄片係特別合適之實施態樣。於二次加工之前，亦可施予放射線照射等所致的交聯。

● 【0106】如此所得之本發明的成形品，由於障壁性、柔軟性及二次加工性優異，而可成形為薄膜、杯、瓶等各式各樣的形狀，適用作為各種的容器等。

● 【0107】其中，含有本發明之改性EVOH的熱成形品係合適的實施態樣。本發明所言之熱成形，就是指在將薄膜或薄片等加熱而使軟化後，成形為模具形狀者。作為成形方法，可舉出使用真空或氣壓，視需要併用柱塞而成形為模具形狀之方法(直接法、包模法、氣滑法、快速反吸法、柱塞輔助法等)或加壓成形之方法等當作合適者。成形溫度、真空度、氣壓的壓力或成形速度等之各種成形條件，係可按照柱塞形狀或模具形狀或原料薄膜或原料薄片之性質等來適當地設定。將前述多層薄膜或多層薄片予以熱成形時的成形溫度係沒有特別的限定，按照前述多層薄膜或多層薄片之構成來適宜調整。例如，成形溫度較佳為130~200℃。

【0108】使用含有本發明之改性EVOH的樹脂組成物之熱收縮薄膜、共射出延伸吹塑成形容器及燃料容器，亦為本發明之合適的實施態樣。以下，說明此等。

【0109】具有包含含有本發明之改性EVOH的樹脂組成物的層之熱收縮薄膜，係本發明之合適的實施態樣。該熱收縮薄膜係障壁性、延伸性及熱收縮性優異，而且生產性亦優異。以下，說明該熱收縮薄膜。

【0110】藉由使用前述改性EVOH之溶液來進行成形，亦可得到薄膜，但較佳為藉由將前述樹脂組成物予以熔融成形而得到薄膜。前述熱收縮薄膜亦可為僅包含前述樹脂組成物的層所成之單層薄膜。作為採用於單層薄膜的製造之熔融成形方法，可例示擠壓成形、充氣成形等之方法。單層薄膜之厚度宜為3~5000 μm ，更適宜為10~500 μm 。如此所得之薄膜係供後述之延伸步驟。

【0111】前述熱收縮薄膜宜為具有包含含有本發明之改性EVOH的樹脂組成物的層(以下亦簡稱樹脂組成物層)與包含前述改性EVOH以外的熱塑性樹脂的層(以下亦簡稱熱塑性樹脂層)之多層薄膜。此時，較佳為於一側的外層配置前述樹脂組成物層，於另一側的外層配置前述熱塑性樹脂層之構成，或以前述樹脂組成物層作為中間層，在其兩側的外層配置前述熱塑性樹脂層之構成，後者係更合適。亦較佳為經由黏著性樹脂層來黏合前述樹脂組成物層與前述熱塑性樹脂層而成。

【0112】延伸前的多層薄膜中之前述樹脂組成物層之厚度宜為3~250 μm ，更合適為10~100 μm 。另一方面，

前述熱塑性樹脂層之厚度係沒有特別的限制，但考慮所要求的透濕性、耐熱性、熱封性、透明性等之性能或用途來適宜選擇。延伸前的多層薄膜全體之厚度係沒有特別的限定，但通常為15～6000 μm 。

【0113】作為前述熱收縮薄膜之前述熱塑性樹脂層中使用的改性EVOH以外之熱塑性樹脂，可舉出直鏈狀低密度聚乙烯、低密度聚乙烯、超低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯等之聚乙烯，乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、離子聚合物、乙烯-丙烯(嵌段或無規)共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物、聚丙烯、丙烯- α -烯烴共聚物、聚丁烯、聚戊烯等之烯烴的單獨或共聚物，或此等經不飽和羧酸或其酯所接枝改性者等之聚烯烴，聚酯，聚醯胺(亦包含共聚合聚醯胺)，聚氯乙烯，聚偏二氯乙烯，丙烯酸樹脂，聚苯乙烯，聚乙烯酯，聚酯彈性體，聚胺基甲酸酯彈性體，氯化聚苯乙烯，氯化聚丙烯，芳香族聚酮或脂肪族聚酮、及將此等還原而得之多元醇，聚縮醛，聚碳酸酯等。其中，從熱封性及熱收縮性優異之觀點來看，宜使用乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、離子聚合物、聚乙烯。從穿刺強度或耐針孔性等之機械強度優異的觀點來看，宜使用聚醯胺。

【0114】作為使用聚烯烴當作前述熱收縮薄膜之前述熱塑性樹脂層中使用的前述改性EVOH以外之熱塑性樹脂時的熱收縮薄膜之構成例，可舉出聚乙烯層/黏著性樹脂層/樹脂組成物層/黏著性樹脂層/聚乙烯層、聚丙烯層/黏著性樹脂層/樹脂組成物層/黏著性樹脂層/聚丙烯層、

離子聚合物層/黏著性樹脂層/樹脂組成物層/黏著性樹脂層/離子聚合物層、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物層/黏著性樹脂層/樹脂組成物層/黏著性樹脂層/乙烯-醋酸乙烯酯共聚物層等當作合適者。

【0115】使用聚醯胺當作前述熱收縮薄膜之前述熱塑性樹脂層中使用的前述改性EVOH以外之熱塑性樹脂時，較適宜使用聚醯胺層與前述樹脂組成物層鄰接之構成。藉由採取此種構成，而得到優異的障壁性與耐穿刺強度。再者，與使用通用的障壁性樹脂代替前述樹脂組成物層之情況比較下，收縮後的透明性優異。更佳為在聚醯胺層與前述樹脂組成物層之間不夾持黏著性樹脂層之構成。

【0116】如此地，作為聚醯胺層與前述樹脂組成物層鄰接時之構成，若將聚醯胺層當作N，將前述改性EVOH及聚醯胺以外的熱塑性樹脂層當作T，則可例示N/樹脂組成物層/T、T/N/樹脂組成物層/N/T、N/樹脂組成物層/N/T、N/N/改性EVOH層/N/T等之構成。可舉出N/樹脂組成物層/黏著性樹脂層/乙烯-醋酸乙烯酯共聚物層、聚乙烯層/黏著性樹脂層/N/樹脂組成物層/N/黏著性樹脂層/聚乙烯層、N/樹脂組成物層/N/黏著性樹脂層/聚乙烯層、N/黏著性樹脂層/N/樹脂組成物層/N/黏著性樹脂層/聚乙烯層等當作合適者。

【0117】前述多層薄膜係可藉由各種的製造方法而得，作為多層構造體之製造方法，採用上述之方法等。以共擠壓法進行製膜時，較佳為以含有本發明的改性EVOH

之樹脂組成物層與前述熱塑性樹脂層夾持黏著性樹脂層而進行積層之方法。作為黏著性樹脂，使用多層構造體中用之作為黏著性樹脂的上述者。

【0118】如此所得之延伸前的單層或多層之薄膜在 20°C 、 $85\%RH$ 的透氧速度宜為 $100\text{cc}\cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot \text{day}\cdot \text{atm}$ 以下。透氧速度較適宜 $10\text{cc}\cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot \text{day}\cdot \text{atm}$ 以下，更適宜為 $5\text{cc}\cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot \text{day}\cdot \text{atm}$ 以下。

● 【0119】將所得之單層或多層之薄膜予以延伸。延伸係可為單軸延伸或雙軸延伸。雙軸延伸係可為同時雙軸延伸或逐步雙軸延伸。作為延伸方法，可例示拉幅機延伸法、管形延伸法、輥延伸法等。前述熱收縮薄膜宜為經高倍率延伸者。具體而言，特佳為經延伸至面積倍率7倍以上之熱收縮薄膜。延伸溫度通常為 $50\sim 130^{\circ}\text{C}$ 。在將薄膜延伸之前，可藉由放射線照射等施予交聯。從更提高收縮性之觀點來看，宜在將薄膜延伸後，快速地冷卻。

● 【0120】如此所得之本發明的熱收縮薄膜在 20°C 、 $85\%RH$ 的透氧速度宜為 $50\text{cc}\cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot \text{day}\cdot \text{atm}$ 以下。透氧速度較適宜為 $10\text{cc}\cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot \text{day}\cdot \text{atm}$ 以下，更適宜為 $5\text{cc}\cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot \text{day}\cdot \text{atm}$ 以下。

【0121】本發明之熱收縮薄膜係障壁性、延伸性及熱收縮性優異，而且生產性亦優異。因此，適用作為食品包裝容器、醫藥品包裝容器、工業藥品包裝容器、農藥包裝容器等之各種包裝容器的材料。

【0122】具有包含含有本發明之改性EVOH的樹脂組

成物的層及包含前述改性EVOH以外的熱塑性樹脂的層之共射出延伸吹塑成形容器，亦為本發明之合適的實施態樣。以下，說明前述共射出延伸吹塑成形容器。藉由使用包含前述含有改性EVOH的樹脂組成物的層，前述共射出延伸吹塑成形容器係耐衝擊性、障壁性、成形性及透明性優異，而且可以低成本製造。

【0123】又，藉由使用前述改性EVOH，容器之成形性亦升高。再者，成形性係可由有底型坯之外觀的著色、凝膠、條痕之發生狀況及容器口部之含有改性EVOH的樹脂組成物層之端部(以下亦稱為前緣)的狀態來判斷。第5圖中係顯示具有良好前緣的有底型坯之一部分之示意圖，第6圖係顯示具有不良前緣的有底型坯之一部分之示意圖。於容器口部1中，多層部分(樹脂組成物層/熱塑性樹脂層)2與單層部分(熱塑性樹脂層)3之分界為前緣4。前緣的較佳狀態係指以有底型坯的底之部分成為下方時，前緣之線幾乎為水平之狀態。

【0124】作為共射出延伸吹塑成形容器之熱塑性樹脂層中使用的改性EVOH以外之熱塑性樹脂，使用多層構造體中用之作為前述改性EVOH以外之熱塑性樹脂的上述者。其中，宜為選自包含聚酯、聚丙烯、聚乙烯之群組中的至少1種。

【0125】作為共射出延伸吹塑成形容器之前述熱塑性樹脂層中使用的聚乙烯，較佳為使用高密度聚乙烯。

【0126】作為共射出延伸吹塑成形容器之前述熱塑性樹脂層中使用的聚酯(以下亦簡稱PES)，可使用以芳香族

二羧酸或彼等的烷酯與二醇作為主成分之縮合聚合物。特別是為了達成本發明之目的，較佳係以對苯二甲酸乙二酯成分為主之PES。具體而言，對苯二甲酸單位與乙二醇單位之合計比例(莫耳%)，係相對於構成PES的全部結構單位的合計莫耳數，較佳為70莫耳%以上，更佳為90莫耳%以上。對苯二甲酸單位與乙二醇單位的合計比例若少於70莫耳%，則所得之PES為非晶性，機械強度不足，而且在延伸而成為容器後，若將內容物加熱填充(熱填充)，則有熱收縮大而不耐使用之虞。又，若為了減低樹脂內所含有的寡聚物而進行固相聚合，則發生因樹脂之軟化而造成的黏合，生產有變困難之虞。

【0127】於不發生上述問題之範圍內，上述PES視需要可含有對苯二甲酸單位及乙二醇單位以外之二官能化合物單位。其比例(莫耳%)係相對於構成PES的全部結構單位的合計莫耳數，較佳為30莫耳%以下，更佳為20莫耳%以下，尤佳為10莫耳%以下。作為此種二官能化合物單位，可舉出二羧酸單位、二醇單位、羧基羧酸單位等，可為脂肪族、脂環式、芳香族之任一者。具體而言，可舉出新戊二醇單位、環己烷二甲醇單位、環己烷二羧酸單位、間苯二甲酸單位、萘二羧酸單位等。

【0128】於此等之中，間苯二甲酸單位係在使用所得之PES時，由於可得到良好的容器之製造條件寬廣，成形性優異，具有不良品率低之優點。從藉由結晶化速度之抑制，可抑制容器的白化之點來看亦較佳。又，從所得之容器的落下時之強度更優異之點來看，1,4-環己烷二

甲醇單位或1,4-環己烷二羧酸單位係較佳。再者，萘二羧酸單位由於所得之PES的玻璃轉移溫度上升，耐熱性升高，且賦予吸收紫外線的能力而較佳，特別適用於內容物因紫外線而容易發生劣化之情況。例如，特別適用於如啤酒之內容物容易因氧化或紫外線而劣化之情況。

● 【0129】於PES的製造之際使用聚縮合觸媒時，可使用PES之製造時所通常使用的觸媒。例如可使用三氧化錒等之錒化合物，二氧化鋇、四乙氧化鋇、四正丁氧化鋇等之鋇化合物，四甲氧基鈦、四乙氧基鈦、四正丙氧基鈦、四異丙氧基鈦、四丁氧基鈦等之鈦化合物，二月桂酸二正丁錫、氧化二正丁錫、二乙酸二丁錫等之錫化合物等。此等之觸媒係可單獨使用，也可組合2種類以上使用。聚縮合觸媒之使用量，以二羧酸成分之重量為基準，較佳為0.002~0.8重量%之範圍。

● 【0130】於此等之中，從觸媒成本之面來看，較佳為錒化合物，特佳為三氧化錒。另一方面，從所得之PES的色調成為良好之面來看，較佳為鋇化合物，特佳為二氧化鋇。又，從成形性之觀點來看，鋇化合物係比錒化合物更佳。由以錒化合物作為觸媒的聚合反應所得之PES，係結晶化速度比以鋇化合物作為觸媒所聚合的PES還快，於射出成形時或吹塑成形時，容易進行因加熱所致的結晶化，結果有在所得之容器中發生白化，損害透明性之情況。而且，亦有延伸配向性降低，賦形性變差之情況。如此，可得到良好成形物的製造條件之範圍變窄，不良品率有容易上升之傾向。

【0131】特別是作為本發明中使用之PES，當使用不含有副生成的二乙二醇單位以外之共聚成分的聚對苯二甲酸乙二酯時，於製造該PES之際，為了抑制結晶化速度，較佳為使用鍍化合物當作觸媒。

【0132】作為前述改性EVOH以外之熱塑性樹脂使用的聚丙烯，除了均聚丙烯，還可使用與乙烯等之其它烯烴化合物的無規或嵌段共聚物等。於此等之中，從所得之容器的透明性、外觀之觀點來看，較佳為與乙烯的共聚物。又，聚丙烯的熔融指數較佳為0.1~100g/10分鐘(230℃、2160g荷重下)，更佳為0.2~50g/10分鐘，尤佳為0.5~20g/10分鐘。

【0133】本發明之共射出延伸吹塑成形容器係具有各自至少1層之含有改性EVOH的樹脂組成物層及前述熱塑性樹脂層之多層構造體。此種多層容器係可得到高的透明性，由於內容物的品質之保持性能極優異，而最適合食品包裝用途等。

【0134】於前述共射出延伸吹塑成形容器中，前述熱塑性樹脂層宜以直接接觸含有改性EVOH的樹脂組成物層之方式配置。前述樹脂組成物由於對於前述改性EVOH以外的熱塑性樹脂之黏著性優異，即使不使用黏著性樹脂層時，也不易發生因衝擊所造成的剝離。又，藉由成為此種配置，可得到更高的透明性。於本發明中，更佳為僅包含前述樹脂組成物層與前述熱塑性樹脂層之層結構。尤佳為在前述樹脂組成物層之兩側具有前述熱塑性樹脂層之層結構。具體而言，以C表示前述樹脂組成物層

，以 T 表示前述熱塑性樹脂層時，可例示(外)T/C/T(內)、(外)T/C/T/C/T(內)等作為合適的層構造。再者，此處(內)係表示內層側，即與內容物接觸之側的層。

【0135】前述共射出延伸吹塑成形容器之製造方法係沒有特別的限定。於共射出延伸吹塑成形中，藉由將由共射出成形所得之型坯予以延伸吹塑成形，而製造容器。

● 【0136】於共射出成形中，通常藉由2台或其以上之射出料筒，將構成多層構造體之各層用的樹脂導引至同心圓狀的噴嘴內，藉由同時地或使時序(timing)錯開而交替地射出至單一的模具內，進行1次的閉模之操作，而進行成形。例如藉由(1)首先射出內外層用之前述改性EVOH以外的熱塑性樹脂，其次射出作為中間層之含有改性EVOH的樹脂組成物，而得到熱塑性樹脂層/樹脂組成物層/熱塑性樹脂層之3層結構的成形容器之方法，(2)首先射出內外層用之前述熱塑性樹脂，其次射出前述樹脂組成物，在與其同時或其後，再度射出前述熱塑性樹脂，而得到熱塑性樹脂層/樹脂組成物層/熱塑性樹脂層/樹脂組成物層/熱塑性樹脂層之5層結構的成形容器之方法等來製造型坯，但不受此等之製造方法所限定。

● 【0137】含有改性EVOH的樹脂組成物較佳為在160～240℃之溫度範圍進行射出，更佳為175～230℃，尤佳為185～225℃。射出溫度低於160℃時，前述樹脂組成物係不充分熔融，於成形物中混入未熔融物(魚眼)而有發生外觀不良之虞。又，極端的情況係螺桿扭矩上升，有引

起成形機的故障之虞。另一方面，射出溫度超過 240°C 時，有因著色或凝膠化物而發生成形物的外觀不良之虞。又，由於分解氣體或凝膠化物，熔融物之流動性變不均勻，妨礙流動，在所得之樹脂組成物層中亦發生欠缺部分。於極端的情況中，由於凝膠化物之發生，而無法射出成形。再者，使用PES當作前述改性EVOH以外之熱塑性樹脂的情形，PES之氧化係進行，前述樹脂組成物的阻氣性亦有降低之虞。又，爲了抑制熔融時的氧化之進行，亦較佳爲用氮氣密封原料供給料斗。

【0138】前述改性EVOH以外之熱塑性樹脂的射出成形條件，係按照樹脂的種類等來適宜調整。例如，PES較佳以 $250\sim 330^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍進行射出，更佳爲 $270\sim 320^{\circ}\text{C}$ ，尤佳爲 $280\sim 310^{\circ}\text{C}$ 。PES之射出溫度低於 250°C 時，PES不充分熔融，在成形物中混入未熔融物(魚眼)而發生外觀不良，同時有成爲成形物的機械強度降低的原因之虞。又，極端的情況係螺桿扭矩上升，有引起成形機的故障之虞。另一方面，PES的射出溫度超過 330°C 時，PES之分解變顯著，有因分子量降低而引起成形物的機械強度降低之虞。又，不僅由於分解時所發生的乙醛等之氣體而損害填充於成形物的物質之性質，而且由於分解時所發生的寡聚物而模具的污穢變激烈，有損害成形物的外觀之虞。

【0139】使用含有改性EVOH的樹脂組成物及PES來進行共射出成形時，此等樹脂流入的熱流道部分之溫度較佳爲 $220\sim 300^{\circ}\text{C}$ 之範圍，更佳爲 $240\sim 280^{\circ}\text{C}$ ，尤佳爲

250~270℃。熱流道部分之溫度低於220℃時，由於PES結晶化而在熱流道部分中固化，成形有變困難之情況。另一方面，熱流道部分之溫度超過300℃時，PES之氧化係進行，樹脂組成物層的阻氣性有降低之虞。又，亦有因著色或凝膠化物而發生成形物的外觀不良之虞。再者，於分解氣體或凝膠化物中，熔融物之流動性變不均勻，妨礙流動，在樹脂組成物層中亦發生欠缺部分。於極端的情況中，由於凝膠化物之發生，而無法射出成形。

● 【0140】使用含有改性EVOH的樹脂組成物及PES來進行共射出成形時，模具溫度較佳為0~70℃之範圍，更佳為5~50℃，尤佳為10~30℃。藉此，抑制所得之型坯中的前述樹脂組成物及PES之結晶化，可確保均一延伸性，進一步提高所得之多層容器的耐層間剝離性及透明性，可得到形狀安定的成形物。模具溫度低於0℃時，由於模具之結露而損害型坯之外觀，有得不到良好的成形物之虞。又，模具溫度超過70℃時，不能抑制構成型坯的前述樹脂組成物及PES之結晶化，延伸性變不均一，所得之成形物的耐層間剝離性及透明性有降低之虞，或有得不到以意圖的形狀所賦形的成形物之虞。

● 【0141】如此所得之型坯的總厚度較佳為2~5mm，樹脂組成物層的厚度係合計較佳為10~500μm。

● 【0142】上述之型坯係在高溫狀態下直接或使用塊狀加熱器、紅外線加熱器等之發熱體進行再加熱後，送往延伸吹塑步驟。將經加熱的型坯在延伸吹塑步驟中於縱向延伸1~5倍後，藉由以壓縮空氣等來延伸吹塑成形1

~ 4倍，可製造本發明之共射出延伸吹塑成形容器。型坯之溫度較佳為75~150℃，更佳為85~140℃，尤佳為90~130℃，最佳為95~120℃。型坯之溫度若超過150℃，則於使用PES作為前述改性EVOH以外的熱塑性樹脂時，有PES變容易結晶化，所得之容器白化而損害外觀，容器的層間剝離增加之情況。另一方面，型坯之溫度若低於75℃，則於使用PES作為前述熱塑性樹脂時，在PES發生銀紋，成為珠光調而有損害透明性之情況。

● 【0143】使用聚丙烯作為前述改性EVOH以外之熱塑性樹脂時，從聚丙烯之熔融時的流動性、所得之容器的外觀及強度之觀點來看，聚丙烯的成形溫度較佳為180~250℃之範圍內，更佳為200~250℃。製造多層型坯的製造條件及將該多層型坯予以延伸吹塑成形時的製造條件，係與上述之使用前述樹脂組成物及PES來製造共射出成形吹塑成形容器之情況同樣。

● 【0144】如此所得之多層容器的軀體部之總厚度一般為100~2000μm，宜為150~1000μm，按照用途來靈活運用。此時的樹脂組成物層之合計厚度較佳為2~200μm之範圍，更佳為5~100μm。

【0145】如以上，本發明之共射出延伸吹塑成形容器係耐衝擊性、障壁性及透明性優異，而且生產性亦優異。因此，該容器係適用作為食品包裝容器、醫藥品包裝容器、工業藥品包裝容器、農藥包裝容器等之各種包裝容器。其中，使用PES作為前述改性EVOH以外之熱塑性樹脂而成之容器，由於具有極優異的透明性及障壁性，

而極適用作為啤酒等飲料之容器。另一方面，使用聚丙烯作為前述熱塑性樹脂而成之容器，係具有極優異的保香性、耐有機溶劑性及抗脫層性。因此，該容器係適合於長期間保存各種內容物，適用作為保存以熱填充進行的紅茶等之各種飲料、食品、化粧品、血液樣品等用之容器等。

● **【0146】** 具有包含本發明之含有改性EVOH的樹脂組成物的層之燃料容器，亦為本發明之合適的實施態樣。藉由使用此種包含含有改性EVOH的樹脂組成物的層，前述燃料容器係具優異的耐衝擊性及燃料的障壁性，同時二次加工性亦優異，更且可以低成本製造。以下，說明該燃料容器。

● **【0147】** 將含有改性EVOH的樹脂組成物予以成形，而得到前述燃料容器。該燃料容器係可為僅包含前述樹脂組成物的層所成之單層容器，而且也可為積層有其它材料之層的多層容器。為了更提高力學強度及燃料的障壁性，多層容器係合適。前述燃料容器係宜為具有前述樹脂組成物層與包含前述改性EVOH以外的熱塑性樹脂的層之多層容器。

【0148】 將前述樹脂組成物層與前述熱塑性樹脂層予以積層時，較佳為在兩層之間配置黏著性樹脂層。前述多層容器亦可為僅在前述樹脂組成物層之單側配置有前述熱塑性樹脂層者，但宜為中間層是前述樹脂組成物層，在其兩面隔著黏著性樹脂層而配置包含前述改性EVOH以外的熱塑性樹脂的內外層者。

【0149】作為燃料容器之前述熱塑性樹脂層所使用的熱塑性樹脂，使用多層構造體中用之作為前述改性EVOH以外之熱塑性樹脂的上述者。其中，宜為聚烯烴。此時，藉由成為上述之多層，所得之效果特別優異。再者，不僅於通常的條件下，而且高濕度下的燃料之障壁性亦升高。

【0150】其中，高密度聚乙烯係特別適用。本發明中所謂的高密度聚乙烯，例如為使用齊格勒觸媒，藉由低壓法或中壓法而得者，密度為 0.93g/cm^3 以上，宜為 0.94g/cm^3 以上。密度通常為 0.965g/cm^3 以下。本發明中高密度聚乙烯之合適的熔融指數(MI)(190°C 、 2160g 荷重下測定之值)為 $0.001\sim 0.6\text{g}/10$ 分鐘，宜為 $0.005\sim 0.1\text{g}/10$ 分鐘。

【0151】藉由將此種高密度聚乙烯層積層在前述樹脂組成物層的一面或兩面，可得到耐衝擊性及燃料的障壁性更優異之燃料容器。高密度聚乙烯層在最內層或最內層及最外層者係合適的態樣。

【0152】前述燃料容器之黏著性樹脂層中使用的樹脂係沒有特別的限定，但較佳為使用聚胺基甲酸酯系、聚酯系一液型或二液型硬化性黏著劑，具有羧基、羧酸酐基或環氧基的聚烯烴。其中，從與改性EVOH之黏著性，而且在前述改性EVOH以外的熱塑性樹脂之中，與不含有羧基、羧酸酐基或環氧基者的黏著性亦優異之點來看，後者更好。

【0153】作為含有羧基的聚烯烴，使用與多層構造體

中用之作爲黏著性樹脂之上述者。

【0154】前述燃料容器亦可更具有含回收物的層(以下亦簡稱回收物層)，該回收物包含前述改性EVOH及前述改性EVOH以外之熱塑性樹脂。此處，作爲回收物，可舉出在製造成形品時所發生的成形損失部分、或一般消費者使用後的廢棄物之粉碎物等。前述層中的回收物之含量通常爲50重量%以上，宜爲75重量%以上。回收物層中的前述改性EVOH之含量爲少於50重量%，宜爲20重量%以下。再者，回收物層中所含有的前述改性EVOH係來自回收物。

【0155】以T表示前述熱塑性樹脂層，以AD表示黏著性樹脂層，及以REG表示回收物層時，可舉出如以下的層結構作爲例子。

【0156】3層：樹脂組成物層/AD/T；

4層：樹脂組成物層/AD/REG/T、樹脂組成物層/AD/T/REG；

5層：T/AD/樹脂組成物層/AD/T、REG/AD/樹脂組成物層/AD/T、T/AD/樹脂組成物層/AD/REG；

6層：T/REG/AD/樹脂組成物層/AD/T、REG/T/AD/樹脂組成物層/AD/T、T/REG/AD/樹脂組成物層/AD/REG、REG/T/AD/樹脂組成物層/AD/REG；

7層：T/REG/AD/樹脂組成物層/AD/REG/T、T/REG/AD/樹脂組成物層/AD/T/REG、REG/T/AD/樹脂組成物層/AD/T/REG、REG/T/AD/樹脂組成物層/AD/REG/T；

惟，層結構係不受上述所限定。於此等之中，作為合適的層結構，可舉出T/AD/樹脂組成物層/AD/T、T/REG/AD/樹脂組成物層/AD/T等。

【0157】此等各層之厚度係沒有特別的限定，但前述熱塑性樹脂層的合計厚度宜為300~10000 μm ，較適宜為500~8000 μm ，更適宜為800~6000 μm 。黏著性樹脂層的合計厚度宜為5~1000 μm ，較適宜為10~500 μm ，更適宜為20~300 μm 。樹脂組成物層的合計厚度宜為5~1000 μm ，較適宜為20~800 μm ，更適宜為50~600 μm 。又，全體厚度宜為300~12000 μm ，較適宜為500~8500 μm ，更適宜為1000~7000 μm 。再者，此等的厚度係指燃料容器的軀體部之平均厚度。全體厚度若過大，則重量變過大，對汽車等的燃料消耗率造成不良影響，燃料容器的成本亦上升。另一方面，全體厚度若過小，則不能保持剛性，有容易破壞之問題。因此，設定符合容量或用途的厚度者係重要。

【0158】再者，本發明中亦可在形成多層容器的各層中摻合各種的添加劑。作為此種添加劑，可舉出抗氧化劑、可塑劑、熱安定劑、紫外線吸收劑、抗靜電劑、潤滑劑、著色劑、填料等，具體地可舉出可在前述樹脂組成物中添加的前述者。

【0159】形成前述燃料容器之方法係沒有特別的限定。例如，可舉出一般的聚烯烴之領域中實施的成形方法，例如擠壓成形、吹塑成形、射出成形、熱成形等。其中，宜為吹塑成形法及熱成形法，特宜為共擠壓吹塑成

形法或共擠壓薄片熱成形法。

● 【0160】迄今，藉由共擠壓吹塑成形法或共擠壓薄片熱成形法來製造燃料容器時，通常對於作為中間層使用的EVOH層，進行二次加工而成為容器形狀時，延展效果發生作用，在EVOH層之容器內會厚度不均勻。尤其在容器的角落部分等中，於EVOH層發生頸縮(necking)現象時，該部位的EVOH層之厚度相對於容器全體的EVOH層厚度之平均值而言係顯著變薄，而損害容器全體的障壁性。關於此現象，特別地於共擠壓薄片熱成形法之情況中，隨著角落部分的EVOH厚度之降低，障壁之降低變得顯著者係多。本發明之含有改性EVOH的樹脂組成物，由於柔軟性及延伸性優異，而二次加工性優異，故可減少此種的問題。因此，藉由共擠壓吹塑成形法或共擠壓薄片熱成形法來成形為燃料容器時，本發明之結構的實際利益大。

● 【0161】藉由吹塑成形法來製造多層容器時，亦可採用共射出吹塑成形與共擠壓吹塑成形之任一的方法，但宜為容易對應於複雜容器形狀的共擠壓吹塑成形。於共擠壓吹塑成形中，藉由熔融擠出來形成多層的型坯，用一對的吹塑成形用模具來夾持該型坯。此時，藉由前述模具來咬切型坯，同時熔黏相向的咬切部。接著，藉由使該型坯在前述模具內膨脹，而成形為容器之形狀。惟，於成形為汽車用燃料容器等大型容器時，藉由模具夾持型坯時，使熔黏但不進行咬切者係多。於該情況下，使型坯膨脹後，在任意的高度，用切刀等來切斷自容器

表面所突出的部分者係多。

【0162】又，將前述燃料容器予以吹塑成形時的模具溫度宜為 $5\sim 30^{\circ}\text{C}$ ，較佳為 $10\sim 30^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $10\sim 20^{\circ}\text{C}$ 。模具溫度低於 5°C 時，模具表面容易結露，所得之成形品的外觀有變不良之虞。又，模具溫度超過 30°C 時，由成形後的冷卻時間變長，生產性有降低之虞，成形品不充分冷卻之情況係有發生變形之虞。

● 【0163】又，藉由熱成形法進行製造時，在將具有前述樹脂組成物層的薄片予以熱成形而得到熱成形薄片後，藉由將二個熱成形薄片之端部彼此熱封而接合，以製造燃料容器。此時，若使用具有前述樹脂組成物層的多層薄片，則可製造多層容器。

● 【0164】製作前述熱成形多層薄片之方法係沒有特別的限定，但藉由一般之聚烯烴等領域中實施的成形方法來製作薄片，藉由將所得之多層薄片予以熱成形，而得到熱成形薄片。作為此時的熱成形方法，採用熱成形品之成形方法的上述方法。成形溫度係沒有特別的限定，按照前述多層薄片之構成來適宜調整。例如，成形溫度較佳為 $130\sim 200^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $135\sim 195^{\circ}\text{C}$ ，尤佳為 $140\sim 190^{\circ}\text{C}$ 。作為用於製造前述多層薄片之方法，例如可採用T模頭成形、共擠壓成形、乾積層成形等，特別合適為共擠壓成形。

【0165】再者，從提高上述熱成形的作業性之觀點來看，較佳為在熱封部分多少變大一點的條件下進行熱成形，於進行熱成形後，用切刀等切斷不要的部分。將包

含如此所得之熱成形薄片的上底面及下底面，藉由熱封前述熱成形薄片之端部彼此而接合，得到前述燃料容器。

【0166】對於所得之成形品或成形途中的型坯或薄片等之容器前驅物，亦可施予因放射線照射等所造成的交聯。

【0167】本發明中的燃料容器，就是意味搭載於汽車、摩托車、船舶、航空機、發電機及工業用、農業用機器之燃料容器，或對此等燃料容器補給燃料用之攜帶用容器，更且將爲了運轉此等而使用的燃料予以保管之容器。又，作爲燃料，可舉出普通汽油、摻合有甲醇、乙醇、甲苯或MTBE等的汽油、生質柴油燃料當作代表例，但亦可例示其它的重油、輕油、燈油等。

[實施例]

【0168】以下，藉由實施例來更詳細說明本發明，惟本發明不受此實施例所限定。

【0169】實施例1

(1)改性EVAc之合成

於具備夾套、攪拌機、氮氣導入口、乙烯導入口及引發劑添加口之50L加壓反應槽中，加入21kg醋酸乙烯酯(式(II)中， R^5 爲甲基；以下稱爲VAc)、2.1kg甲醇(以下亦稱爲MeOH)、1.1kg 2-亞甲基-1,3-丙二醇二乙酸酯(式(III)中， R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 爲氫原子， R^6 及 R^7 爲甲基；以下稱爲MPDAc)，升溫至60℃後，氮氣冒泡30分鐘而將反應槽內予以氮氣置換。其次，以反應槽壓力(乙烯壓力)

成爲 4.2MPa 之方式，導入乙烯。將反應槽內之溫度調整至 60°C 後，添加作爲引發劑的 16.8g 之 2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)(和光純藥工業股份有限公司製「V-65」)的甲醇溶液，開始聚合。聚合中將乙烯壓力維持在 4.2MPa，將聚合溫度維持在 60°C。於 4.5 小時後，當 VAc 的聚合率成爲 34% 時，進行冷卻而停止聚合。打開反應槽而脫乙烯後，氮氣冒泡而完全地進行脫乙烯。接著，於減壓下去除未反應的 VAc 後，於經由共聚合而導入有來自 MPDAc 的結構單位之改性乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(本說明書中亦稱爲改性 EVAc)中，添加 MeOH 而成爲 20 質量 %MeOH 溶液。

【0170】(2) 改性 EVAc 之皂化

於具備夾套、攪拌機、氮氣導入口、回流冷卻器及溶液添加口之 10L 反應槽中，加入(1)所得之改性 EVAc 的 20 質量 %MeOH 溶液 4715g。邊將氮氣吹入該溶液中邊升溫至 60°C，將氫氧化鈉之濃度爲 2 當量的 MeOH 溶液以 14.7mL/分鐘之速度添加 2 小時。於氫氧化鈉 MeOH 溶液的添加結束後，邊將系內溫度保持在 60°C 邊攪拌 2 小時而使進行皂化反應。然後添加 254g 醋酸以停止皂化反應。然後，一邊在 80°C 加熱攪拌，一邊添加 3L 的離子交換水，使 MeOH 流出反應槽外，使改性 EVOH 析出。收集經由傾析所析出的改性 EVOH，用混合機來粉碎。將所得之改性 EVOH 粉末投入 1g/L 的醋酸水溶液(浴比 20：相對 1kg 粉末而言水溶液 20L 之比例)中，攪拌洗淨 2 小時。將此脫液，再投入 1g/L 的醋酸水溶液(浴比 20)中，攪拌洗淨 2 小時。

將此經脫液者重複3次投入離子交換水(浴比20)中進行2小時的攪拌洗淨後脫液之操作而進行精製。接著，於含有0.5g/L的醋酸及0.1g/L的醋酸鈉之水溶液10L中，邊攪拌浸漬4小時邊脫液，使此在60℃乾燥16小時而得到503g改性EVOH的粗乾燥物。

【0171】(3)改性EVOH含水顆粒(pellet)之製造

於具備夾套、攪拌機及回流冷卻器之3L攪拌槽中，加入758g經重複兩次(2)而得之改性EVOH的粗乾燥物、398g水及739g MeOH，升溫至85℃而使其溶解。使此溶解液通過直徑4mm的玻璃管，擠出到經冷卻至5℃的水/MeOH=90/10之混合液中，而析出成股條(strand)狀，用股條切刀將股條切成顆粒狀，而得到改性EVOH的含水顆粒。用METTLER公司製鹵素水分計「HR73」來測定所得之改性EVOH的含水顆粒之含水率，結果為55質量%。

【0172】(4)改性EVOH組成物顆粒之製造

將1577g上述(3)所得之改性EVOH的含水顆粒投入1g/L的醋酸水溶液(浴比20)中，攪拌洗淨2小時。將此脫液，再投入1g/L的醋酸水溶液(浴比20)中，攪拌洗淨2小時。脫液後，更新醋酸水溶液，進行同樣的操作。用醋酸水溶液洗淨後，重複3次將經脫液者投入離子交換水(浴比20)中，進行2小時的攪拌洗淨後脫液之操作而進行精製，得到已去除皂化反應時的觸媒殘渣之改性EVOH的含水顆粒。將該含水顆粒投入醋酸鈉濃度0.525g/L、醋酸濃度0.8g/L、磷酸濃度0.007g/L之水溶液(浴比20)中，邊定期地攪拌邊浸漬4小時。將此脫液，藉由在80℃乾

燥3小時，及在105℃乾燥16小時，而得到含有醋酸、鈉鹽及磷酸化合物之改性EVOH組成物顆粒。

【0173】(5)改性EVAc中的各結構單位之含量

改性EVAc中的乙烯單位含有率(式(IV)中的a莫耳%)、來自醋酸乙烯酯的結構單位之含量(式(IV)中的b莫耳%)及來自MPDAc的結構單位之含量(式(IV)中的c莫耳%)係用¹H-NMR測定皂化前的改性EVAc而算出。

【0174】首先，少量取樣(1)中所得之改性EVAc的MeOH溶液，於離子交換水中使改性EVAc析出。收集析出物，於真空下在60℃使其乾燥而得到改性EVAc的乾燥品。其次，將所得之改性EVAc的乾燥品溶解於含有四甲基矽烷作為內部標準物質的二甲亞砜(DMSO)-d₆中，使用500MHz的¹H-NMR(日本電子股份有限公司製：「GX-500」)，在80℃測定。

【0175】第1圖中顯示實施例1所得之改性EVAc的¹H-NMR光譜。該光譜中的各波峰係如以下地歸屬。

- 0.6~1.0ppm：末端部位乙烯單位之亞甲基質子(4H)
- 1.0~1.85ppm：中間部位乙烯單位之亞甲基質子(4H)、來自MPDAc的結構單位之主鏈部位亞甲基質子(2H)、醋酸乙烯酯單位之亞甲基質子(2H)
- 1.85-2.1ppm：來自MPDAc的結構單位之甲基質子(6H)與醋酸乙烯酯單位之甲基質子(3H)
- 3.7-4.1ppm：來自MPDAc的結構單位之側鏈部位亞甲基質子(4H)
- 4.4-5.3ppm：醋酸乙烯酯單位之次甲基質子(1H)

【0176】依照上述歸屬，以 x 表示 0.6~1.0ppm 的積分值，以 y 表示 1.0~1.85ppm 的積分值，以 z 表示 3.7-4.1ppm 的積分值，以 w 表示 4.4-5.3ppm 的積分值時，乙烯單位之含量 (a ：莫耳%)、乙烯酯單位之含量 (b ：莫耳%) 及來自 MPDAc 的結構單位之含量 (c ：莫耳%)，各自係依照以下之式來算出。

$$a = (2x + 2y - z - 4w) / (2x + 2y + z + 4w) \times 100$$

$$b = 8w / (2x + 2y + z + 4w) \times 100$$

$$c = 2z / (2x + 2y + z + 4w) \times 100$$

藉由上述方法所算出的結果係：乙烯單位之含量 (a) 為 32.0 莫耳%，乙烯酯單位之含量 (b) 為 64.1 莫耳%，來自 MPDAc 的結構單位之含量 (c) 為 3.9 莫耳%。改性 EVAc 中的 a 、 b 及 c 之值係與皂化處理後的改性 EVOH 中的 a 、 b 及 c 之值相同。

【0177】(6) 改性 EVOH 之皂化度

對於皂化後的改性 EVOH，亦同樣地進行 $^1\text{H-NMR}$ 測定。將上述 (2) 所得之改性 EVOH 的粗乾燥物溶解於含有四甲基矽烷作為內部標準物質、四氟乙酸 (TFA) 作為添加劑的二甲亞砜 (DMSO)- d_6 中，使用 500MHz 的 $^1\text{H-NMR}$ (日本電子股份有限公司製：「GX-500」)，在 80°C 測定。第 2 圖中顯示實施例 1 所得之改性 EVOH 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜。由於 1.85~2.1ppm 之波峰強度大幅減少，可知除了醋酸乙烯酯中所含有的酯基，還有來自 MPDAc 的結構單位中所含有酯基也被皂化而成為羥基。皂化度係由醋酸乙烯酯單位之甲基質子 (1.85~2.1ppm) 與乙烯醇單位之次甲基

質子 (3.15 ~ 4.15ppm) 的波峰強度比來算出。改性 EVOH 之皂化度為 99.9 莫耳 % 以上。

【0178】(7) 改性 EVOH 之熔點

對於上述 (4) 所得之改性 EVOH 組成物顆粒，依照 JIS K7121，以 10°C/分鐘之速度自 30°C 起升溫至 215°C 為止後，以 100°C/分鐘急速冷卻至 -35°C 為止，再度以 10°C/分鐘之升溫速度自 -35°C 起升溫至 195°C 為止而實施測定 (SEIKO 電子工業股份有限公司製差示掃描熱量計 (DSC) 「RDC220/SSC5200H」)。於溫度之校正中使用銦與鉛。自第 2 次運轉的圖形中，依照前述 JIS，求得熔解峰溫度 (T_{pm})，將此當作改性 EVOH 之熔點。熔點為 151°C。

【0179】(8) 改性 EVOH 組成物中的鈉鹽含量與磷酸化合物含量

將 0.5g 上述 (4) 所得之改性 EVOH 組成物顆粒置入 Teflon (註冊商標) 製壓力容器中，於其中添加 5mL 的濃硝酸，在室溫下分解 30 分鐘。30 分鐘後，蓋上蓋子，藉由濕式分解裝置 (ACTAC 股份有限公司製：「MWS-2」) 在 150°C 加熱 10 分鐘，其次在 180°C 加熱 5 分鐘而進行分解，然後冷卻至室溫為止。將此處理液移到 50mL 的量瓶 (TPX 製) 中，用純水稀釋。對於此溶液，藉由 ICP 發光分光分析裝置 (Perkin-Elmer 公司製「OPTIMA4300DV」) 進行含有金屬之分析，求得鈉元素及磷元素之含量。鈉鹽含量以鈉元素換算值計為 150ppm，磷酸化合物含量以磷酸根換算值計為 10ppm。

【0180】(9) 薄膜之製作

使用上述(4)所得之改性EVOH組成物顆粒，使用東洋精機製作所股份有限公司製20mm擠壓機「D2020」(D(mm)=20，L/D=20，壓縮比=2.0，螺桿：全螺紋)，於以下的條件下進行單層製膜，得到改性EVOH組成物之單層薄膜。

料筒溫度：供給部175℃，壓縮部190℃，計量部190℃

模頭溫度：190℃

螺桿回轉數：40～100rpm

吐出量：0.4～1.5kg/小時

牽引輓溫度：80℃

牽引輓速度：0.8～3.2m/分鐘

薄膜厚度：20～150μm

【0181】再者，於本說明書中的其它實施例中，按照改性EVOH之熔點，如以下地設定擠壓機的溫度條件。

料筒溫度：

供給部：175℃

壓縮部：改性EVOH之熔點+30～45℃

計量部：改性EVOH之熔點+30～45℃

模頭溫度：改性EVOH之熔點+30～45℃

【0182】(10)楊氏模數之測定

將上述(9)所得之厚度20μm的單層薄膜在23℃、50%RH之條件下經增濕3日者當作試料，依據ASTM D-638，藉由自動測圖儀(島津製作所股份有限公司製「AGS-H」)，於拉伸速度5mm/分鐘之條件下進行MD方向的楊氏模數測定，當作柔軟性之指標。測定係對於各10

個樣品進行，求其平均值。楊氏模數為1.3GPa。

【0183】(11)黏彈性測定

將上述(9)所得之厚度150 μm 的單層薄膜在40 $^{\circ}\text{C}$ 經真空乾燥者當作試料，藉由UBM股份有限公司製動態黏彈性測定裝置「Rheogel-E4000」，測定MD方向之黏彈性。於頻率11Hz之條件下使寬度5mm、厚度150 μm 之薄膜片振動，以3 $^{\circ}\text{C}$ /分鐘的升溫速度使自-120 $^{\circ}\text{C}$ 起升溫。80 $^{\circ}\text{C}$ 的儲存彈性模數(E')為0.10MPa。

● 【0184】(12)延伸試驗

將上述(9)所得之厚度150 μm 的單層薄膜掛在東洋精機製作所股份有限公司製的縮放式雙軸延伸裝置，於80 $^{\circ}\text{C}$ 以2 \times 2倍 \sim 4 \times 4倍的延伸倍率進行同時雙軸延伸。於薄膜不破裂且沒有不均及局部的厚度不等之下，將可延伸之最大的延伸倍率當作最大延伸倍率。結果即使以4 \times 4倍的延伸倍率，也沒有不均及局部的厚度不等，而可延伸。

● 【0185】(13)透氧速度測定

將上述(9)所得之厚度20 μm 的單層薄膜在20 $^{\circ}\text{C}$ 、85%RH之條件下增濕3日後，於同條件下進行透氧速度之測定(Mocon公司製「OX-TORAN MODEL 2/21」)。結果，透氧速度(OTR)為4.5cc \cdot 20 $\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 。

【0186】實施例2

除了於實施例1的(1)中，使引發劑的量成爲8.4g，使MPDAc的加入量成爲0.92kg以外，用同樣的方法進行聚合。於5小時後，在VAc的聚合率成爲35%時，冷卻而停

止聚合。接著，與實施例1同樣地合成改性EVOH，表1中彙總顯示評價的結果。

【0187】實施例3

除了於實施例1的(1)中，使乙烯壓力成爲4.1MPa，添加1.5kg 2-亞甲基-1,3-丙二醇來代替MPDAc以外，用同樣的方法進行聚合。於5小時後，在VAc的聚合率成爲28%時，冷卻而停止聚合。接著，與實施例1同樣地合成改性EVOH，表1中彙總顯示評價的結果。

● 【0188】實施例4

除了於實施例1的(1)中，使引發劑之量成爲8.4g，使MPDAc的加入量成爲0.5kg以外，用同樣的方法進行聚合。於6小時後，在VAc的聚合率成爲52%時，冷卻而停止聚合。接著，與實施例1同樣地合成改性EVOH，表1中彙總顯示評價的結果。

● 【0189】實施例5

除了於實施例1的(1)中，使MeOH之量成爲6.3kg，使乙烯壓力成爲3.8MPa，使引發劑之量成爲8.4g，使MPDAc的加入量成爲98g以外，用同樣的方法進行聚合。於4小時後，在VAc的聚合率成爲47%時，冷卻而停止聚合。接著，與實施例1同樣地合成改性EVOH，表1中彙總顯示評價的結果。

【0190】實施例6

與實施例4同樣地合成改性EVAc，得到改性EVAc的甲醇溶液。接著，除了以3.7mL/分鐘之速度來添加氫氧化鈉之MeOH溶液以外，用與實施例1的(2)同樣之方法進

行皂化處理。評價如此所得之改性EVOH，表1中彙總顯示結果。

【0191】實施例7

除了於實施例1的(1)中，使MeOH之量成爲1.1kg，使乙烯壓力成爲3.8MPa，使MPDAc的加入量成爲2.0kg，自聚合開始起5小時後追加添加16.8g引發劑以外，用同樣的方法進行聚合。於10小時後，在VAc的聚合率成爲9%時，冷卻而停止聚合。接著，與實施例1同樣地合成改性EVOH，表1中彙總顯示評價的結果。

【0192】實施例8

除了於實施例1的(1)中，使MeOH量成爲2.5k，使引發劑之量成爲8.4g，使乙烯壓力成爲3.4MPa，使MPDAc的加入量成爲0.77kg以外，用同樣的方法進行聚合。於4小時後，在VAc的聚合率成爲32%時，冷卻而停止聚合。接著，與實施例1同樣地合成改性EVOH，表1中彙總顯示評價的結果。

【0193】實施例9

除了於實施例1的(1)中，使MeOH量成爲1.1kg，使引發劑之量成爲16.8g，使乙烯壓力成爲6.0MPa，使MPDAc的加入量成爲1.1kg以外，用同樣的方法進行聚合。於4小時後，在VAc的聚合率成爲22%時，冷卻而停止聚合。接著，與實施例1同樣地合成改性EVOH，表1中彙總顯示評價的結果。

【0194】實施例10

除了於實施例1的(1)中，使引發劑之量成爲16.8g，

使乙烯壓力成爲 5.8MPa，使 MPDAc 的加入量成爲 0.34kg 以外，用同樣的方法進行聚合。於 3 小時後，在 VAc 的聚合率成爲 28% 時，冷卻而停止聚合。接著，與實施例 1 同樣地合成改性 EVOH，表 1 中彙總顯示評價的結果。

【0195】比較例 1

除了於實施例 1 的 (1) 中，使 MeOH 量成爲 6.3kg，使乙烯壓力成爲 3.7MPa，使引發劑之量成爲 4.2g，不添加 MPDAc 以外，用同樣的方法進行聚合，得到未改性的 EVAc。於 4 小時後，在 VAc 的聚合率成爲 44% 時，冷卻而停止聚合。接著，與實施例 1 同樣地合成未改性的 EVOH，表 1 中彙總顯示評價的結果。

【0196】比較例 2

除了於實施例 1 的 (1) 中，使 MeOH 量成爲 6.3kg，使引發劑之量成爲 4.2g，使乙烯壓力成爲 2.9MPa，不添加 MPDAc 以外，用同樣的方法進行聚合，得到未改性的 EVAc。於 4 小時後，在 VAc 的聚合率成爲 50% 時，冷卻而停止聚合。接著，與實施例 1 同樣地合成未改性的 EVOH，表 1 中彙總顯示評價的結果。

【0197】比較例 3

除了於實施例 1 的 (1) 中，使 MeOH 量成爲 4.2kg，使引發劑之量成爲 4.2g，使乙烯壓力成爲 5.3MPa，不添加 MPDAc 以外，用同樣的方法進行聚合，得到未改性的 EVAc。於 3 小時後，在 VAc 的聚合率成爲 29.3% 時，冷卻而停止聚合。接著，與實施例 1 同樣地合成未改性的 EVOH，表 1 中彙總顯示評價的結果。

【0198】比較例 4

與比較例 1 同樣地合成未改性的 EVAc，得到 EVAc 的甲醇溶液。接著，除了以 2.2mL/分鐘之速度來添加氫氧化鈉之 MeOH 溶液以外，用與實施例 1 的 (2) 同樣之方法進行皂化處理。評價如此所得之未改性 EVOH，表 1 中彙總顯示結果。

【0199】[表 1]

	乙烯含量	MPDAc 含量	皂化度	熔點	楊氏模數	E'	最大延伸倍率	透氧速度
	莫耳%	莫耳%	莫耳%	°C	GPa	GPa	倍	*1)
實施例1	32	3.9	≥99.9	151	1.3	0.10	4.00	4.5
實施例2	32	3.1	≥99.9	158	1.6	0.12	3.50	3.4
實施例3	32	3.0 *2)	≥99.9	157	1.6	0.12	3.50	3.6
實施例4	32	1.4	≥99.9	173	1.8	0.31	3.25	3.2
實施例5	32	0.4	≥99.9	180	2.0	0.60	3.00	2.0
實施例6	32	1.4	98.9	168	1.5	0.13	3.50	7.2
實施例7	27	8.0	≥99.9	125	1.0	0.09	4.00	12.0
實施例8	27	3.0	≥99.9	166	2.4	0.21	3.00	3.0
實施例9	44	3.0	≥99.9	134	0.6	0.10	4.00	5.0
實施例10	44	1.0	≥99.9	152	1.1	0.15	3.50	4.5
比較例1	32	0	≥99.9	183	2.5	0.69	2.00	1.3
比較例2	27	0	≥99.9	191	3.5	0.89	*3)	1.2
比較例3	44	0	≥99.9	165	1.5	0.51	2.50	3.8
比較例4	32	0	97.0	158	1.6	0.14	3.50	9.0

*1) $\text{cc} \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$

*2) 2-亞甲基-1,3-丙二醇

*3) 於2×2倍的延伸試驗中斷裂。

【0200】實施例 11

(2-1)多層薄片之製作

使用實施例 1 所製作的改性 EVOH 組成物顆粒作為障壁材料，使用 3 種 5 層共擠壓裝置，製作多層薄片 (聚丙烯 / 黏著性樹脂 / 障壁材料 / 黏著性樹脂 / 聚丙烯)。薄片之層結構係：內外層的聚丙烯樹脂 (出光石油化學製「E-203B

」)爲 $420\mu\text{m}$ ，黏著性樹脂(三井化學製「Admer QF551」)各 $40\mu\text{m}$ ，中間層的障壁材料爲 $80\mu\text{m}$ 。

【0201】(2-2)熱成形容器之製作

對上述(2-1)所得之多層薄片，用熱成形機(淺野製作所製：真空氣壓深拉成形機「FX-0431-3型」)，使薄片溫度成爲 160°C ，藉由壓縮空氣(氣壓 $5\text{kgf}/\text{cm}^2$)，熱成形爲圓杯形狀(模具形狀：上部 $75\text{mm}\phi$ ，下部 $60\text{mm}\phi$ ，深度 75mm ，拉伸比 $S=1.0$)，而得到熱成形容器。以下顯示成形條件。

加熱器溫度： 400°C

柱塞： $45\phi\times 65\text{mm}$

柱塞溫度： 150°C

模具溫度： 70°C

【0202】目視觀察所得之杯形狀的熱成形容器之外觀，結果沒有不均及局部的厚度不等，而被均勻地延伸，而且透明性優異，外觀亦良好。

【0203】比較例5

除了於實施例11中，在障壁材料使用比較例1所製作之未改性的EVOH以外，用同樣之方法進行熱成形容器之製作與評價。目視觀察所得之容器的外觀，結果看到不均及局部的厚度不等，而未被均勻地延伸。

【0204】實施例12

除了於實施例1的(1)中，使MeOH之量成爲 6.6kg ，使MPDAc的加入量成爲 29.7g ，使乙烯壓力成爲 3.8MPa ，使引發劑之量成爲 8.4g 以外，用同樣之方法進行聚合。於4

小時後，在VAc的聚合率成爲42%時，冷卻而停止聚合。接著，與實施例1的(2)同樣地進行皂化而合成改性EVOH。如此地得到543g改性EVOH的粗乾燥物。

【0205】除了變更爲如此所得之改性EVOH以外，與實施例1同樣地，進行(3)改性EVOH含水顆粒之製造、(4)改性EVOH組成物顆粒之製造、(5)改性EVAc中的各結構單位之含量的測定、(6)改性EVOH之皂化度的測定、(7)改性EVOH之熔點的測定、(8)改性EVOH組成物中的鈉鹽含量與磷酸化合物含量之測定、(9)薄膜之製作、(13)透氧速度測定。表2中顯示結果。再者，(3)所得之改性EVOH的含水顆粒之含水率爲55質量%。又，(8)所測定之改性EVOH組成物中的鈉鹽含量以鈉元素換算值計爲150ppm，磷酸化合物含量以磷酸根換算值計爲10ppm。第3圖中顯示(5)所測定的實施例12所得之改性EVAc的¹H-NMR光譜，第4圖中顯示(6)所測定的實施例12所得之改性EVOH的¹H-NMR光譜。

【0206】(3-1)多層薄膜製作

將所得之改性EVOH組成物當作原料，使用3種5層共擠壓機，以聚丙烯層/黏著性樹脂層/改性EVOH層/黏著性樹脂層/聚丙烯層之5層結構的方式來製膜，而製作多層薄膜。此處，使用馬來酸酐改性聚丙烯作爲黏著性樹脂，聚丙烯層爲200 μ m，黏著性樹脂層爲25 μ m，改性EVOH層爲50 μ m。

【0207】(3-2)剝離強度

對於上述(3-1)所製作之多層構造體，於下述條件下

測定剝離強度，作為黏著性樹脂層與改性EVOH層之層間黏著性的指標。即，於23℃、50%RH的環境下增濕7日後，對於切出15mm×200mm的長方形狀之試驗片的樣品，用島津製作所製自動測圖儀AGS-H型，於夾具間隔200mm、拉伸速度250mm/分鐘之條件下，進行拉伸斷裂點強度(gf/15mm)之測定。測定係對於10個樣品進行，用以下之基準來判定黏著性。

A：全部為500gf/15mm

B：即使一個小於500gf/15mm

● **【0208】(3-3)熱安定性**

對於上述(9)所製作之改性EVOH組成物的單層薄膜，使用擠壓機進行熔融擠出時的熱安定性，如以下地判定。

A：良好

B：凝膠發生、著色

● **【0209】實施例13**

與實施例12同樣地評價實施例5所得之改性EVOH。表2中彙總顯示結果。

【0210】比較例6

與實施例12同樣地評價比較例1所得之未改性EVOH。表2中彙總顯示結果。

【0211】比較例7

與實施例12同樣地評價比較例4所得之未改性EVOH。表2中彙總顯示結果。

【0212】實施例14

除了於實施例1的(1)中，使MeOH之量成爲6.3kg，使引發劑之量成爲8.4g，使乙烯壓力成爲3.0MPa，使MPDAc的加入量成爲29.7g以外，用同樣的方法進行聚合。於4小時後，在VAc的聚合率成爲45%時，冷卻而停止聚合。接著，與實施例1同樣地合成改性EVOH。與實施例12同樣地評價所得之改性EVOH。表2中彙總顯示結果。

【0213】實施例15

除了於實施例1的(1)中，使MeOH之量成爲4.2kg，使乙烯壓力成爲5.5MPa，使MPDAc的加入量成爲7.2g以外，用同樣的方法進行聚合。於3小時後，在VAc的聚合率成爲30%時，冷卻而停止聚合。接著，與實施例1同樣地合成改性EVOH。與實施例12同樣地評價所得之改性EVOH。表2中彙總顯示結果。

【0214】實施例16

與實施例12同樣地評價實施例4所得之改性EVOH。表2中彙總顯示結果。

【0215】比較例8

與實施例12同樣地評價比較例2所得之未改性EVOH。表2中彙總顯示結果。

【0216】比較例9

與實施例12同樣地評價比較例3所得之未改性EVOH。表2中彙總顯示結果。

【0217】[表 2]

	乙烯含量	MPDAc 含量	皂化度	熔點	透氧速度	接著強度	熱安定性
	莫耳%	莫耳%	莫耳%	°C	*1)		
實施例12	32	0.2	≥99.9	182	1.7	A	A
實施例13	32	0.4	≥99.9	180	2.0	A	A
實施例14	27	0.2	≥99.9	190	1.4	A	A
實施例15	44	0.2	≥99.9	163	3.9	A	A
實施例16	32	1.4	≥99.9	173	3.2	A	A
比較例6	32	0	≥99.9	183	1.3	B	A
比較例7	32	0	97.0	158	9.0	A	B
比較例8	27	0	≥99.9	191	1.2	B	A
比較例9	44	0	≥99.9	165	3.8	B	A

*1) $\text{cc} \cdot 20\mu\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$

【0218】實施例 17

使用實施例 1 所得之改性 EVOH 組成物顆粒，進行 (5) 改性 EVAc 中的各結構單位之含量的測定、(6) 改性 EVOH 之皂化度的測定、(7) 改性 EVOH 之熔點的測定、(8) 改性 EVOH 組成物中的鈉鹽含量與磷酸化合物含量之測定、(9) 薄膜之製作。表 3 顯示結果。再者，(8) 所測定之改性 EVOH 組成物中的鈉鹽含量以鈉元素換算值計為 150ppm，磷酸化合物含量以磷酸根換算值計為 10ppm。

【0219】(4-1) 延伸試驗

將上述 (9) 所得之厚度 $150\mu\text{m}$ 之單層薄膜掛在東洋精機製作所股份有限公司製的縮放式雙軸延伸裝置，藉由於 80°C 以 2×2 倍 ~ 4×4 倍的延伸倍率進行同時雙軸延伸，而得到熱收縮薄膜。於薄膜不破裂且沒有不均及局部的厚度不等之下，將可延伸之最大的延伸倍率當作最大延伸倍率。結果即使以 4×4 倍的延伸倍率，也沒有不均及局部的厚度不等，而可延伸。依照以下之基準，評價以 3×3

倍的延伸倍率所延伸而得之熱收縮薄膜。表3中顯示其結果。

判定： 基準

A：沒有看到延伸不均及局部的厚度不等，外觀為良好。

B：發生延伸不均或局部的厚度不等。或，於薄膜發生破裂。

【0220】(4-2)收縮試驗

將上述(4-1)所得之延伸倍率3×3的熱收縮薄膜(單層)切成10cm×10cm，浸漬於80℃的熱水中10秒，如下述地算出收縮率(%)。收縮率為85.3%。

$$\text{收縮率}(\%) = \{(S-s)/S\} \times 100$$

S：收縮前的薄膜之面積

s：收縮後的薄膜之面積

【0221】(4-3)透氧速度測定

將上述(9)所得之厚度20μm的單層薄膜在20℃、85%RH之條件下增濕3日後，於同條件下進行透氧速度之測定(Mocon公司製「OX-TORAN MODEL 2/21」)。結果，透氧速度(OTR)為4.5cc·20μm/m²·day·atm。又，用上述(4-1)所得之以3×3倍的延伸倍率所延伸而得之熱收縮薄膜，同樣地測定透氧速度(OTR)，結果為3.3cc·20μm/m²·day·atm。

【0222】(4-4)具有改性EVOH組成物層及離子聚合物樹脂層的多層熱收縮薄膜之製作

使用上述(4)所得之改性EVOH組成物顆粒來製作多層薄膜[層結構：離子聚合物樹脂層/黏著性樹脂層/改性

EVOH組成物層/黏著性樹脂層/離子聚合物樹脂層，厚度(μm)：100/50/50/50/100]。此時所用的共擠壓裝置及條件係如下述。薄膜之構成係兩外層的離子聚合物樹脂(三井杜邦聚化學製「Himilan 1652」)層各100μm，而且黏著性樹脂(三井化學製「Admer NF500」)層各50μm，更且改性EVOH組成物層為50μm。使用所得之多層薄膜，用縮放式雙軸延伸機，於80℃預熱30秒後，以4×4倍的延伸倍率進行同時雙軸延伸，而得到熱收縮薄膜。藉由下述(4-7)之方法來評價所得之熱收縮薄膜。表4中顯示結果。

【0223】(共擠壓成形條件)

• 各樹脂之擠出溫度：供給部/壓縮部/計量部/模頭
=170℃/170℃/改性EVOH之熔點+30~45℃/改性EVOH之
熔點+30~45℃

擠壓機：

• 離子聚合物樹脂 32 φ 擠壓機 GT-32-A型(塑料工
學研究所股份有限公司製)

• 黏著性樹脂 25 φ 擠壓機 P25-18-AC型(大阪精機
工作股份有限公司製)

• 改性EVOH 20 φ 擠壓機 實驗機ME型CO-EXT(東
洋精機股份有限公司製)

T模頭：300mm寬的3種5層用(塑料工學研究所股份有限
公司製)

冷卻輥之溫度：50℃

牽引速度：4m/分鐘

【0224】(4-5)具有改性EVOH組成物層及乙烯-醋酸乙
 烯酯共聚物(EVA)層的多層熱收縮薄膜之製作

使用上述(4)所得之改性EVOH組成物顆粒來製作多
 層薄膜[層結構：EVA層/黏著性樹脂層/改性EVOH組成物
 層/黏著性樹脂層/EVA層，厚度(μm)：300/50/50/50/300]
 。此時所用的共擠壓裝置及條件係如下述。使用三井杜
 邦聚化學製「Evaflex EV340」作為EVA，使用三井化學
 製「Admer VF500」作為黏著性樹脂。使用所得之多層
 薄膜，用東洋精機製的縮放式雙軸延伸裝置，於80℃預
 熱30秒後，以3×3倍的延伸倍率進行同時雙軸延伸，而得
 到熱收縮薄膜。藉由下述(4-7)之方法來評價所得之熱收
 縮薄膜。表4中顯示結果。

【0225】(共擠壓條件)

• 各樹脂之擠出溫度：供給部/壓縮部/計量部/模頭
 =170℃/170℃/改性EVOH之熔點+30~45℃/改性EVOH之
 熔點+30~45℃

擠壓機：

• EVA 32 ϕ 擠壓機 GT-32-A型(塑料工學研究所股
 份有限公司製)

• 黏著性樹脂 25 ϕ 擠壓機 P25-18-AC型(大阪精機
 工作股份有限公司製)

• 改性EVOH組成物 20 ϕ 擠壓機 實驗機ME型
 CO-EXT(東洋精機股份有限公司製)

T模頭：300mm寬的3種5層用(塑料工學研究所股份有限
 公司製)

冷卻輥之溫度：50℃

牽引速度：4m/分鐘

【0226】(4-6)具有改性EVOH組成物層及聚醯胺層的多層熱收縮薄膜之製作

使用上述(4)所得之改性EVOH組成物顆粒來製作多層薄膜[層結構：聚醯胺層/改性EVOH組成物層/聚醯胺層/黏著性樹脂層/聚乙烯層，厚度(μm)：100/50/100/75/175]

。此時所用的共擠壓裝置及條件係如下述。使用宇部興產製「UBE NYLON 5034B」作為聚醯胺，使用三井化學製「Admer NF587」作為黏著性樹脂，使用日本聚乙烯股份有限公司製「Novatec LDLF128」作為聚乙烯。使用所得之多層薄膜，用東洋精機製的縮放式雙軸延伸裝置，於80℃預熱30秒後，以3×3倍的延伸倍率進行同時雙軸延伸，而得到熱收縮薄膜。藉由下述(4-7)之方法來評價所得之熱收縮薄膜。表4中顯示結果。

【0227】(共擠壓條件)

• 聚醯胺之擠出溫度：供給部/壓縮部/計量部/模頭
=220/240/260/260℃

• 改性EVOH組成物之擠出溫度：供給部/壓縮部/計量部/模頭=170/170/改性EVOH之熔點+30~45/260℃

擠壓機：

• 聚醯胺 32φ擠壓機 GT-32-A型(塑料工學研究所股份有限公司製)

• 黏著性樹脂 25φ擠壓機 P25-18-AC型(大阪精機工作股份有限公司製)

• 改性 EVOH 組成物 20 φ 擠壓機 實驗機 ME 型
CO-EXT(東洋精機股份有限公司製)

T模頭：300mm寬的3種5層用(塑料工學研究所股份有限公司製)

冷卻輥之溫度：60℃

牽引速度：4m/分鐘

【0228】(4-7)收縮後之外觀評價

將上述(4-4)~(4-6)所得之多層熱收縮薄膜切成
10cm×10cm，浸漬於90℃的熱水中10秒，目視收縮後的
薄膜，用下述的基準來評價。表4中顯示結果。

A：沒有發生著色或白化，均勻地收縮。

B：發生著色或白化。

【0229】實施例18

使用實施例2所得之改性EVOH，與實施例17同樣地
進行單層熱收縮薄膜之製作及評價。表3中彙總顯示結果
。再者，依照上述(4-1)，將以3×3倍的延伸倍率所延伸
而得的熱收縮薄膜之透氧速度(OTR)按照上述(4-3)進行
測定，結果為 $2.3\text{cc} \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 。

【0230】實施例19

使用實施例3所得之改性EVOH，與實施例17同樣地
進行單層熱收縮薄膜之製作及評價。表3中彙總顯示結果。

【0231】實施例20

使用實施例4所得之改性EVOH，與實施例17同樣地
進行單層熱收縮薄膜之製作及評價。表3中彙總顯示結果。

【0232】實施例21

使用實施例 5 所得之改性 EVOH，與實施例 17 同樣地進行單層熱收縮薄膜之製作及評價。表 3 中彙總顯示結果。

【0233】 實施例 22

使用實施例 6 所得之改性 EVOH，與實施例 17 同樣地進行單層熱收縮薄膜之製作及評價。表 3 中彙總顯示結果。

【0234】 實施例 23

使用實施例 8 所得之改性 EVOH，與實施例 17 同樣地進行單層熱收縮薄膜之製作及評價。表 3 中彙總顯示結果。

【0235】 實施例 24

使用實施例 9 所得之改性 EVOH，與實施例 17 同樣地進行單層熱收縮薄膜之製作及評價。表 3 中彙總顯示結果。

【0236】 比較例 10

使用比較例 1 所得之未改性 EVOH，與實施例 17 同樣地進行單層熱收縮薄膜及多層熱收縮薄膜之製作及評價。表 3 與 4 中彙總顯示結果。

【0237】 比較例 11

使用比較例 2 所得之未改性 EVOH，與實施例 17 同樣地進行單層熱收縮薄膜之製作及評價。表 3 中彙總顯示結果。

【0238】 比較例 12

使用比較例 3 所得之未改性 EVOH，與實施例 17 同樣地進行單層熱收縮薄膜之製作及評價。表 3 中彙總顯示結果。

【0239】 比較例 13

評價市售之 PVDC 系熱收縮薄膜（旭化成製

Barrialon-S)的收縮後之外觀。收縮後之外觀係藉由(4-7)中記載之方法來評價。再者，上述PVDC系熱收縮薄膜之層結構係如下述。表4彙總顯示評價的結果。

層結構：聚乙烯/乙烯-醋酸乙烯酯共聚物/聚偏二氯乙烯/乙烯-醋酸乙烯酯共聚物/聚乙烯(厚度7/18/9/25/13：單位為 μm)

【0240】[表 3]

	乙烯含量	MPDAc 含量	皂化度	熔點	最大延伸 倍率	延伸性*5)	收縮率 %	透氧 速度*1) *2)
	莫耳%	莫耳%	莫耳%	°C	倍			
實施例17	32	3.9	≥99.9	151	4×4	A	85.3	4.5
實施例18	32	3.1	≥99.9	158	3.5×3.5	A	82.2	3.4
實施例19	32	3.0*3)	≥99.9	157	3.5×3.5	A	81.6	3.6
實施例20	32	1.4	≥99.9	173	3.25×3.25	A	73.7	3.2
實施例21	32	0.4	≥99.9	180	3×3	A	70.9	2.0
實施例22	32	1.4	98.9	168	3.5×3.5	A	82.3	7.2
實施例23	27	3.0	≥99.9	166	3×3	A	72.2	3.0
實施例24	44	3.0	≥99.9	134	4×4	A	84.8	5.0
比較例10	32	0	≥99.9	183	2×2	B	58.0	1.3
比較例11	27	0	≥99.9	191	*4)	B	-	1.2
比較例12	44	0	≥99.9	165	2.5×2.5	B	-	3.8

*1) 延伸前的單層薄膜之透氧速度

*2) $\text{cc} \cdot 20\mu\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$

*3) 2-亞甲基-1,3-丙二醇

*4) 於2×2的延伸試驗中斷裂

*5) A：未看到延伸不均及局部的厚度不等，外觀為良好。

B：發生延伸不均及局部的厚度不等。或，於薄膜發生破裂。

【0241】[表 4]

	層結構 ¹⁾	外觀
實施例17	IO/AD/m-EVOH/AD/IO	A
實施例17	EVA/AD/m-EVOH/AD/EVA	A
實施例17	PA/m-EVOH/PA/AD/PE	A
比較例10	IO/AD/um-EVOH/AD/IO	B
比較例10	EVA/AD/um-EVOH/AD/EVA	B
比較例10	PA/um-EVOH/PA/AD/PE	B
比較例13	PE/EVA/PVDC/EVA/PE	B

1) IO：離子聚合物樹脂層，AD：黏著性樹脂層，m-EVOH：改性EVOH組成物層，EVA：乙烯-醋酸乙烯酯共聚物層，PA：聚醯胺層，PE：聚乙烯層，um-EVOH：未改性EVOH組成物層，PVDC：聚偏二氯乙烯層

【0242】 實施例 25

使用實施例 1 所得之改性 EVOH 組成物顆粒，進行 (5) 改性 EVAc 中的各結構單位之含量的測定、(6) 改性 EVOH 之皂化度的測定、(7) 改性 EVOH 之熔點的測定、(8) 改性 EVOH 組成物中的鈉鹽含量與磷酸化合物含量之測定、(9) 薄膜之製作、(10) 楊氏模數之測定。表 5 中顯示結果。再者，(8) 所測定之改性 EVOH 組成物中的鈉鹽含量以鈉元素換算值計為 150ppm，磷酸化合物含量以磷酸根換算值計為 10ppm。

【0243】 (5-1) 透氧速度測定

將上述 (9) 所得之厚度 20 μ m 的單層薄膜在 20 $^{\circ}$ C、85%RH 之條件下增濕 3 日後，於同條件下進行透氧速度之測定 (Mocon 公司製「OX-TORAN MODEL 2/21」)。結果，透氧速度 (OTR) 為 4.5cc \cdot 20 μ m/m² \cdot day \cdot atm。表 5 中顯示結果。

【0244】 合成例 1

製作包含 100 重量份的對苯二甲酸及 44.83 重量份的乙二醇之漿體，於其中加入 0.01 重量份的二氧化鋯、0.01 重量份的亞磷酸及 0.01 重量份的氫氧化四乙銨。將此漿體在加壓下 (絕對壓力 2.5Kg/cm²) 加熱至 250 $^{\circ}$ C 的溫度，進行酯化反應直到酯化率成爲 95% 爲止，以製造低聚合物。接著，將所得之低聚合物在 1mmHg 之減壓下，以 270 $^{\circ}$ C 之溫度使前述的低聚合物進行熔融聚縮合，生成極限黏度 0.50dl/g 之聚酯。將所得之聚酯自噴嘴擠出成股條狀，水冷後，切斷而成爲圓柱狀顆粒 (直徑約 2.5mm，長度約

2.5mm)。其次，將所得之聚酯的顆粒在160℃進行5小時預備乾燥而結晶化，得到聚酯預聚物。

【0245】用NMR測定所得之聚酯預聚物的各結構單位之含有率，結果聚酯中的對苯二甲酸單位、乙二醇單位及副生成的二乙二醇單位之含有率分別為50.0莫耳%、48.9莫耳%、1.1莫耳%。又，用下述方法測定末端羧基濃度，結果為38 μ 當量/g。用下述方法測定熔點，結果為253℃。其次，將所得之聚酯預聚物在160℃進行5小時預備乾燥而結晶化。將已結晶化的聚酯預聚物，使用轉動式真空固相聚合裝置，在0.1mmHg的減壓下，於220℃進行10小時的固相聚合，得到經高分子量化的熱塑性聚酯樹脂。

【0246】聚酯預聚物的末端羧基濃度：於10mL的氯仿、10mL的苯甲醇之混合溶劑中，過熱溶解0.2g聚酯預聚物。將所得之溶液冷卻至常溫為止，添加酚紅當作指示劑。然後，以1/100N-KOH甲醇溶液進行滴定，求得聚酯預聚物的末端羧基量。

【0247】聚酯中的各結構單位之含有率：藉由以重氫化三氟乙酸作為溶劑的聚酯之¹H-NMR(核磁共振)光譜(藉由日本電子公司製「JNM-GX-500型」進行測定)進行測定。結果，上述合成例1所得之熱塑性聚酯樹脂中的對苯二甲酸單位、乙二醇單位及二乙二醇單位之含有率分別為50.0莫耳%、48.9莫耳%、1.1莫耳%。

【0248】聚酯之極限黏度：自多層容器軀體部之聚酯層來切出樣品，於苯酚與四氫乙烷之等重量混合溶劑中

，在30℃使用烏伯樓德型黏度計(林製作所製「HRK-3型」)進行測定。所得之聚酯的極限黏度為0.83dl/g。

【0249】聚酯的玻璃轉移溫度及熔點：自多層容器軀體部之聚酯層來切出樣品，依據JIS K7121，藉由差示熱分析法(DSC)，使用SEIKO電子工業(股)製差示掃描熱量計(DSC)RDC220/SSC5200H型，將試料在280℃之溫度保持5分鐘後，以降溫速度100℃/分鐘之條件使成爲30℃之溫度，更保持5分鐘後，以升溫速度10℃/分鐘之條件來測定。惟，於溫度之校正中使用銻與鉛。又，本發明所言之玻璃轉移溫度就是指前述JIS所言之中間點玻璃轉移溫度(T_{mg})，而且本發明所言之熔點就是指前述JIS所言之熔解峰溫度(T_{pm})。所得之聚酯的熔點爲252℃，玻璃轉移溫度爲80℃。

【0250】(5-2)型坯之製作

使用實施例1所製作的改性EVOH組成物顆粒及合成例1所製作的熱塑性聚酯(PES)，使用KORTEC/HUSKY製共射出成形機(取SL160型4個)，以PES側射出機溫度280℃、改性EVOH組成物顆粒側射出機溫度210℃、PES與改性EVOH合流的熱流道區塊部270℃、射出模芯溫度10℃、射出模腔溫度10℃，進行共射出成形，而成形爲PES/改性EVOH組成物/PES之2種3層之型坯。

【0251】目視觀察型坯，結果沒有看到條紋，型坯口部的改性EVOH組成物層之前緣爲良好的狀態。

【0252】(5-3)延伸吹塑成形容器之製作

使用CRUPP CORPOPLAST MASCHINENBAU製延伸

吹塑成形機(取LB01型530mL 1個)，將上述(5-2)所得之型坯的表面溫度加熱至105℃，進行延伸吹塑成形，得到2種3層的共射出延伸吹塑成形容器。目視觀察該吹塑成形容器，結果沒有看到條紋、氣泡或凝膠物，而具有良好的外觀。所得之容器的軀體部之厚度為340μm，改性EVOH組成物層之厚度為20μm。使用所得之多層吹塑成形容器，依照以下之方法來測定容器的脫層發生率、容器軀體部之霧值及容器之透氧速度。

● **【0253】(5-4)多層容器之脫層發生率**

於100支上述(5-3)所得之瓶的每1支中，填充水作為內容物，於常壓下密栓後，自60cm之高度起，使容器軀體部成為水平，於保持90°的角度之長度20cm三角形之台上，僅一次使自然落下，而使台的角落部分碰撞容器軀體部之中央。自發生脫層的瓶之支數，依照下式算出脫層發生率。脫層發生率為4%。

脫層發生率=[(發生脫層的瓶之支數)/100]×100 (%)

● **【0254】(5-5)多層容器之霧值(霧度)**

對於將上述(5-3)所得之瓶軀體部中央在圓周上4分割之4處，依照ASTM D1003-61，使用POIC積分球式光線透過率·全光線反射率計(村上色彩技術研究所製「HR-100型」)，測定各處的內部霧值，採得其平均值，當作容器之霧值(霧度)。瓶之霧值為2.7%。

【0255】(5-6)多層容器之透氧速度

直接以上述(5-3)所得之容器的形態，溫濕度調整至20℃-65%RH後，用透氧速度測定裝置(MODERN

CONTROL公司製 OX-TRAN-10/50A)，測定每1個容器的透氧速度。透氧速度為0.018cc/container·day·atm。

【0256】實施例 26

使用實施例2所得之改性EVOH，與實施例25同樣地製造多層容器，進行評價。表5與表6中彙總顯示結果。

【0257】實施例 27

使用實施例3所得之改性EVOH，與實施例25同樣地製造多層容器，進行評價。表5與表6中彙總顯示結果。

【0258】實施例 28

使用實施例4所得之改性EVOH，與實施例25同樣地製造多層容器，進行評價。表5與表6中彙總顯示結果。

【0259】實施例 29

使用實施例6所得之改性EVOH，與實施例25同樣地製造多層容器，進行評價。表5與表6中彙總顯示結果。

【0260】實施例 30

使用實施例8所得之改性EVOH，與實施例25同樣地製造多層容器，進行評價。表5與表6中彙總顯示結果。

【0261】實施例 31

使用實施例9所得之改性EVOH，與實施例25同樣地製造多層容器，進行評價。表5與表6中彙總顯示結果。

【0262】比較例 14

使用比較例1所得之未改性EVOH，與實施例25同樣地製造多層容器，進行評價。表5與表6中彙總顯示結果。

【0263】比較例 15

使用比較例2所得之未改性EVOH，與實施例25同樣地製造多層容器，進行評價。表5與表6中彙總顯示結果。

【0264】比較例16

比較例3所得之未改性EVOH，與實施例25同樣地製造多層容器，進行評價。表5與表6中彙總顯示結果。

【0265】如實施例25～31中所示，使用本發明的改性EVOH組成物顆粒之共射出延伸吹塑成形容器，係型坯的成形性、抗脫層性、透明性及阻氧氣性優異。相對於其，於使用未改性的EVOH之比較例14～16中，型坯的成形性及抗脫層性係大幅變差。

【0266】[表5]

	乙烯含量	MPDAc 含量	皂化度	熔點	楊氏模數	透氧速度
	莫耳%	莫耳%	莫耳%	℃	GPa	*1)
實施例25	32	3.9	≥99.9	151	1.3	4.5
實施例26	32	3.1	≥99.9	158	1.6	3.4
實施例27	32	3.0* ²⁾	≥99.9	157	1.6	3.6
實施例28	32	1.4	≥99.9	173	1.8	3.2
實施例29	32	1.4	98.9	168	1.5	7.2
實施例30	27	3.0	≥99.9	166	2.4	3.0
實施例31	44	3.0	≥99.9	134	0.6	5.0
比較例14	32	0	≥99.9	183	2.5	1.3
比較例15	27	0	≥99.9	191	3.5	1.2
比較例16	44	0	≥99.9	165	1.5	3.8

*1) $\text{cc} \cdot 20\mu\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$

*2) 2-亞甲基-1,3-丙二醇

【0267】[表 6]

	型坯的成形性*3)	脫層發生率	霧度	透氧速度
		%	%	*4)
實施例25	A	4	2.7	0.018
實施例26	A	5	2.6	0.017
實施例27	A	5	2.6	0.017
實施例28	A	12	2.6	0.015
實施例29	A	4	2.7	0.032
實施例30	A	6	2.4	0.016
實施例31	A	4	3.1	0.021
比較例14	B	95	2.5	0.011
比較例15	B	96	2.6	0.010
比較例16	B	85	2.9	0.019

*3) A：成形後的型坯之前緣良好。

B：成形後的型坯之前緣不良。

*4) cc/container · day · atm

【0268】實施例 32

使用實施例 1 所得之改性 EVOH 組成物顆粒，進行 (5) 改性 EVAc 中的各結構單位之含量的測定、(6) 改性 EVOH 之皂化度的測定、(7) 改性 EVOH 之熔點的測定、(8) 改性 EVOH 組成物中的鈉鹽含量與磷酸化合物含量之測定。表 7 中顯示結果。再者，(8) 所測定之改性 EVOH 組成物中的鈉鹽含量以鈉元素換算值計為 150ppm，磷酸化合物含量以磷酸根換算值計為 10ppm。

【0269】(6-1) 吹塑成形容器之製作

使用三井石油化學製「HZ8200B」(190℃、2160g 荷重下的 MFR=0.01g/10 分鐘) 作為高密度聚乙烯 (HDPE)，使用三井化學製「Admer GT4」(190℃、2160g 荷重下的 MFR=0.2g/10 分鐘) 作為黏著性樹脂，使用實施例 1 所製作的改性 EVOH 組成物顆粒作為障壁材料。用鈴木製工所製吹塑成形機 TB-ST-6P，將各樹脂的擠出溫度及模頭溫度

設定在210℃，擠出具有HDPE/黏著性樹脂/障壁材料/黏著性樹脂/HDPE的層結構之3種5層型坯，於15℃的模具內吹塑，冷卻20秒而得到500mL的多層容器。前述容器的軀體部之平均厚度為2175 μm ，各層的厚度為(內側)HDPE/黏著性樹脂/障壁材料/黏著性樹脂/HDPE(外側)=1000/50/75/50/1000 μm 。容器係可沒有特別的問題而成形。又，容器的外觀為良好。

【0270】(6-2)燃料之障壁性評價

於上述(6-1)所得之多層容器中加入300ml模型汽油{甲苯(45重量%)：異辛烷(45重量%)：甲醇(10重量%)之比的混合物}，使用鋁箔以不洩漏的方式完全地栓塞後，放置於40℃、65%RH的環境下，求得14日後的瓶重量減少量(n=6之平均值)。重量減少量為0.45g。

【0271】(6-3)破壞高度之測定

於上述(6-1)所得之多層容器中，相對於內容積而言填充60%的乙二醇，於40℃的冷凍室內放置3日後，使落下至混凝土上，求得瓶之破壞(容器內部的乙二醇洩漏)的落下高度。破壞高度係使用n=30的試驗結果，使用JIS試驗法(K7211的「8.計算」之部分)中所示的計算方法，求得50%破壞高度。破壞高度為7.2m。表7彙總顯示評價結果。

【0272】(6-4)多層薄片之製作

使用實施例1所製作的改性EVOH組成物顆粒作為障壁材料，使用3種5層共擠壓裝置，製作多層薄片(HDPE/黏著性樹脂/障壁材料/黏著性樹脂/HDPE)。薄片之層結

構係內外層之HDPE樹脂(三井化學製「HZ8200B」)為450 μm ，黏著性樹脂(三井化學製「Admer GT4」)各50 μm ，中間層之障壁材料為75 μm 。

【0273】(6-5)熱成形容器之製作

對上述(6-4)所得之多層薄片，用熱成形機(淺野製作所製：真空氣壓深拉成形機「FX-0431-3型」)，使薄片溫度成為160 $^{\circ}\text{C}$ ，藉由壓縮空氣(氣壓5 kgf/cm^2)，熱成形為圓杯形狀(模具形狀：上部75 mm ϕ ，下部60 mm ϕ ，深度75 mm ，深拉比 $S=1.0$)，而得到熱成形容器。以下顯示成形條件

加熱器溫度：400 $^{\circ}\text{C}$

柱塞：45 ϕ \times 65 mm

柱塞溫度：150 $^{\circ}\text{C}$

模具溫度：70 $^{\circ}\text{C}$

【0274】所得之熱成形容器係內容積約150 ml 之杯型容器，切斷此杯型容器的底部附近，藉由光學顯微鏡的剖面觀察來測定杯底之角落部分的包含改性EVOH組成物的中間層之厚度($n=5$ 之平均值)。杯角落部分的中間層之厚度為30 μm 。表7彙總顯示評價結果。

【0275】(6-6)熱成形容器之評價

於上述(6-5)所得之熱成形容器中加入140 ml 的模型汽油{甲苯(45重量%)：異辛烷(45重量%)：甲醇(10重量%)之比的混合物}，將前述(6-4)所得之共擠壓薄片經切斷成圓形者載置於杯上部，於內容物無洩漏地而完全蓋住之狀態下，藉由熱板熔黏法進行成形，得到在內部封

入有模型汽油的杯型容器。將此放置於40℃、65%RH之環境下，求得14日後的杯重量減少量(n=6之平均值)。重量減少量為0.35g。表7彙總顯示評價結果。

【0276】(6-7)耐衝擊性評價

使用實施例1所得之改性EVOH組成物顆粒，使用射出成形機(日精製FS-80S)，製作射出片，使用艾佐德(Izod)試驗機，於室溫之條件下，依據JIS K7110來求得衝擊強度。測定10個射出片，將測定結果之平均值當作衝擊強度。表7彙總顯示評價結果。

【0277】比較例17

使用比較例1所得之未改性EVOH，與實施例32同樣地製作吹塑成形容器、熱成形容器及耐衝擊性評價用之試驗片，分別評價。表7中彙總顯示其結果。

【0278】[表7]

		艾佐德 衝擊強度	吹塑成形容器		熱成形容器	
			瓶重量 減少量	50%破壞 高度	角落部分 中間層厚度	杯重量 減少量
			kJ/m ²	g	m	μm
實施例32	改性EVOH	30	0.45	7.2	30	0.35
比較例17	未改性EVOH	22	0.4	4.2	12	0.4

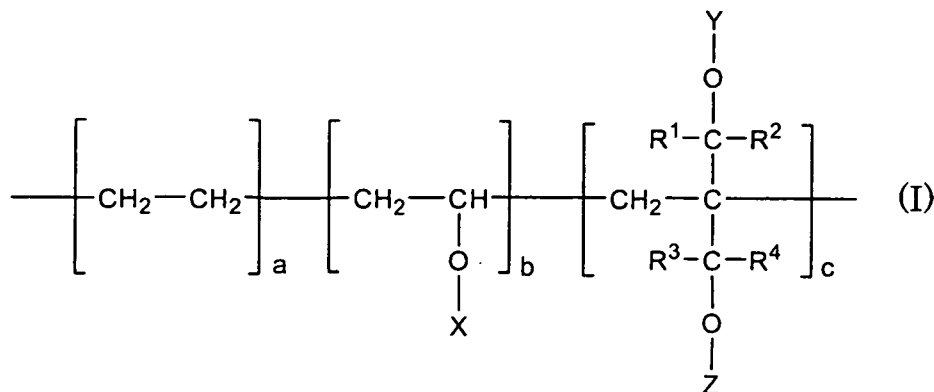
【符號說明】

【0279】

- 1 容器口部
- 2 多層部分(樹脂組成物層/其它的熱塑性樹脂層)
- 3 單層部分(其它的熱塑性樹脂層)
- 4 前緣

申請專利範圍

1. 一種改性乙烯-乙烯醇共聚物，其係以下述式(I)表示，相對於全部單體單位，a、b及c的含有率(莫耳%)滿足下述式(1)~(3)，而且以下述式(4)所定義的皂化度(DS)為90莫耳%以上；



[式(I)中， R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 各自獨立地表示氫原子或碳數1~10的烷基，該烷基亦可含有羥基、烷氧基或鹵素原子；X、Y及Z各自獨立地表示氫原子、甲醯基或碳數2~10的烷醯基]；

$$18 \leq a \leq 55 \quad (1)$$

$$0.01 \leq c \leq 20 \quad (2)$$

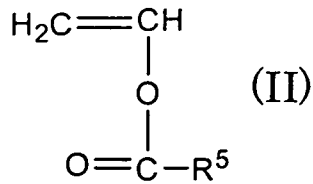
$$[100-(a+c)] \times 0.9 \leq b \leq [100-(a+c)] \quad (3)$$

$$DS = [(X、Y及Z中氫原子者的合計莫耳數)/(X、Y及Z的合計莫耳數)] \times 100 \quad (4)$$

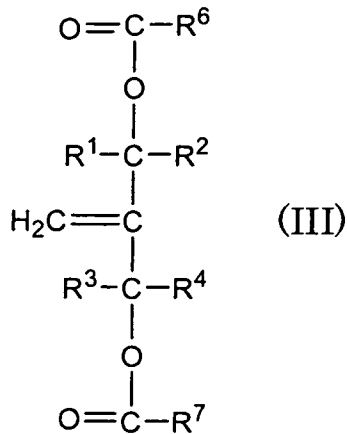
2. 如請求項1之改性乙烯-乙烯醇共聚物，其中 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 為氫原子。
3. 如請求項1或2之改性乙烯-乙烯醇共聚物，其中X、Y及Z各自獨立地為氫原子或乙醯基。
4. 如請求項1或2之改性乙烯-乙烯醇共聚物，其在20°C、

85%RH的透氧速度為 $100\text{cc} \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下。

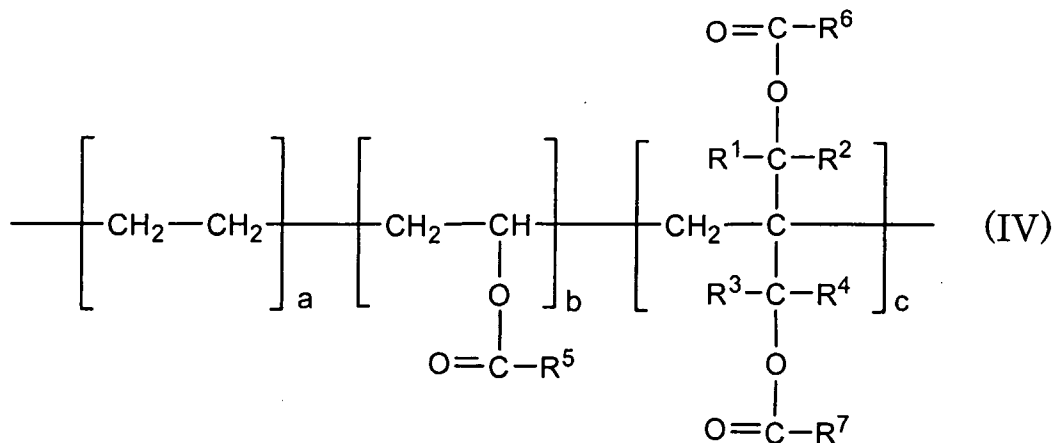
5. 一種障壁材料，其含有如請求項1至4中任一項之改性乙烯-乙醇共聚物。
6. 一種樹脂組成物，其含有如請求項1至4中任一項之改性乙烯-乙醇共聚物。
7. 如請求項6之樹脂組成物，其中含有該改性乙烯-乙醇共聚物與鹼金屬鹽，以鹼金屬元素換算含有10~500ppm的該鹼金屬鹽。
8. 一種擠壓成形品，其含有如請求項1至4中任一項之改性乙烯-乙醇共聚物。
9. 一種薄膜或薄片，其含有如請求項1至4中任一項之改性乙烯-乙醇共聚物。
10. 如請求項9之薄膜或薄片，其係延伸至面積倍率7倍以上而成。
11. 一種積層薄膜或積層薄片，其係於如請求項9或10之薄膜或薄片上積層包含該改性乙烯-乙醇共聚物以外之熱塑性樹脂的層而成。
12. 一種熱成形品，其含有如請求項1至4中任一項之改性乙烯-乙醇共聚物。
13. 一種如請求項1至4中任一項之改性乙烯-乙醇共聚物之製造方法，其特徵為：於使乙烯、下述式(II)所示的乙烯酯及下述式(III)所示的不飽和單體進行自由基聚合而得到下述式(IV)所示的改性乙烯-乙醇共聚物後，將其皂化；



[式(II)中， R^5 表示氫原子或碳數1~9的烷基]；

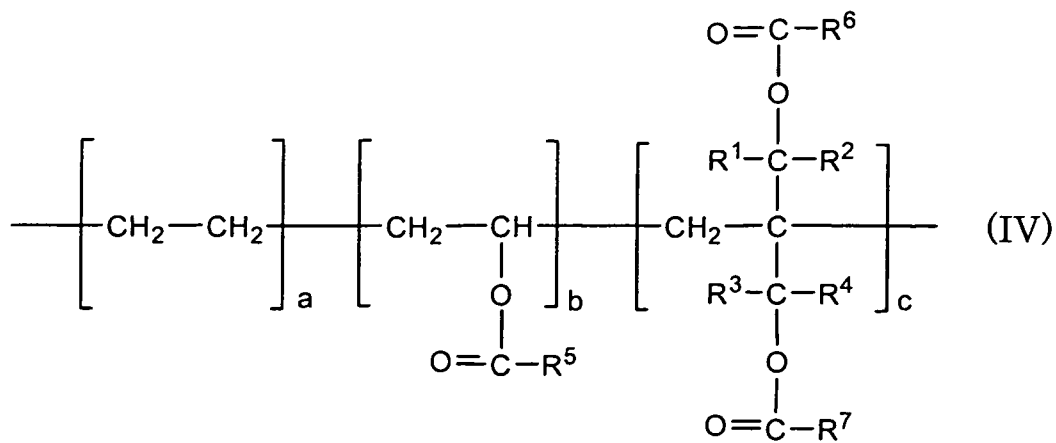


[式(III)中， R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 係與式(I)中相同； R^6 及 R^7 各自獨立地表示氫原子或碳數1~9的烷基]；



[式(IV)中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 a 、 b 及 c 係與式(I)~(III)中相同]。

14. 一種如請求項7之樹脂組成物之製造方法，其係使改性乙烯-乙烯醇共聚物與含有鹼金屬鹽的水溶液接觸。
15. 一種改性乙烯-乙烯酯共聚物，其係以下述式(IV)表示，相對於全部單體單位， a 、 b 及 c 的含有率(莫耳%)滿足下述式(1)~(3)；



[式(IV)中， R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 各自獨立地表示氫原子或碳數1~10的烷基，該烷基亦可含有羥基、烷氧基或鹵素原子； R^5 、 R^6 及 R^7 各自獨立地表示氫原子或碳數1~9的烷基]；

$$18 \leq a \leq 55 \quad (1)$$

$$0.01 \leq c \leq 20 \quad (2)$$

$$[100-(a+c)] \times 0.9 \leq b \leq [100-(a+c)] \quad (3)。$$

16. 一種多層構造體，其含有包含如請求項1至4中任一項之改性乙烯-乙醇共聚物的層與包含該改性乙烯-乙醇共聚物以外的熱塑性樹脂的層。
17. 如請求項16之多層構造體，其中該包含改性乙烯-乙醇共聚物的層與該包含熱塑性樹脂的層係經由黏著性樹脂層而黏著。
18. 如請求項17之多層構造體，其中構成該黏著性樹脂層之黏著性樹脂係具有羧基、羧酸酐基或環氧基的聚烯烴。
19. 一種熱收縮薄膜，其具有包含如請求項6或7之樹脂組成物的層。
20. 如請求項19之熱收縮薄膜，其係延伸至面積倍率7倍以

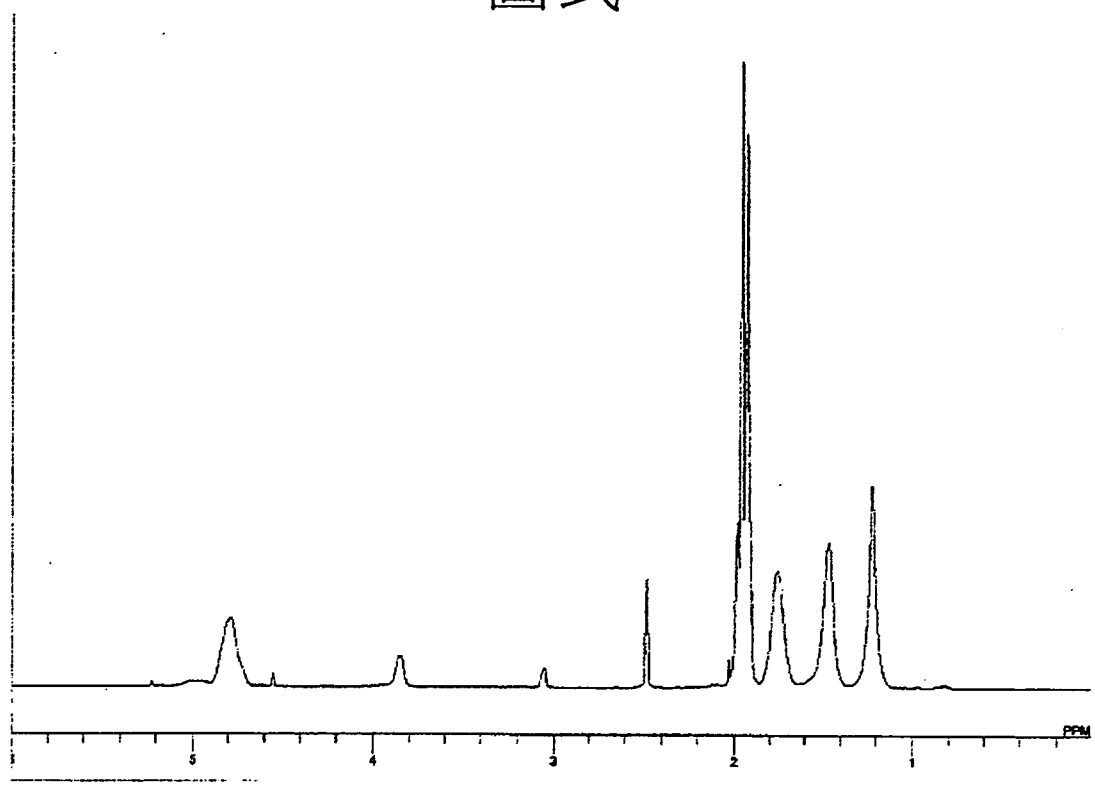
上而成。

21. 如請求項19或20之熱收縮薄膜，其中更具有包含該改性乙烯-乙醇共聚物以外之熱塑性樹脂的層。
22. 一種共射出延伸吹塑成形容器，其具有包含如請求項6或7之樹脂組成物的層及包含該改性乙烯-乙醇共聚物以外之熱塑性樹脂的層。
23. 如請求項22之共射出延伸吹塑成形容器，其中該熱塑性樹脂係選自包含聚酯、聚丙烯、聚乙烯之群組中的至少1種。
24. 如請求項22或23之共射出延伸吹塑成形容器，其以該包含熱塑性樹脂的層直接接觸該包含樹脂組成物的層之方式配置而成。
25. 一種燃料容器，其具有包含如請求項6或7之樹脂組成物的層。
26. 如請求項25之燃料容器，其中更具有包含該改性乙烯-乙醇共聚物以外之熱塑性樹脂的層。
27. 如請求項26之燃料容器，其中該熱塑性樹脂係聚烯烴。
28. 如請求項26或27之燃料容器，其中中間層係包含該樹脂組成物的層，於其兩面隔著黏著性樹脂層配置包含該熱塑性樹脂的內外層。
29. 如請求項26或27之燃料容器，其中更具有含回收物的層，該回收物包含該改性乙烯-乙醇共聚物及該熱塑性樹脂。
30. 如請求項25至27中任一項之燃料容器，其係藉由吹塑

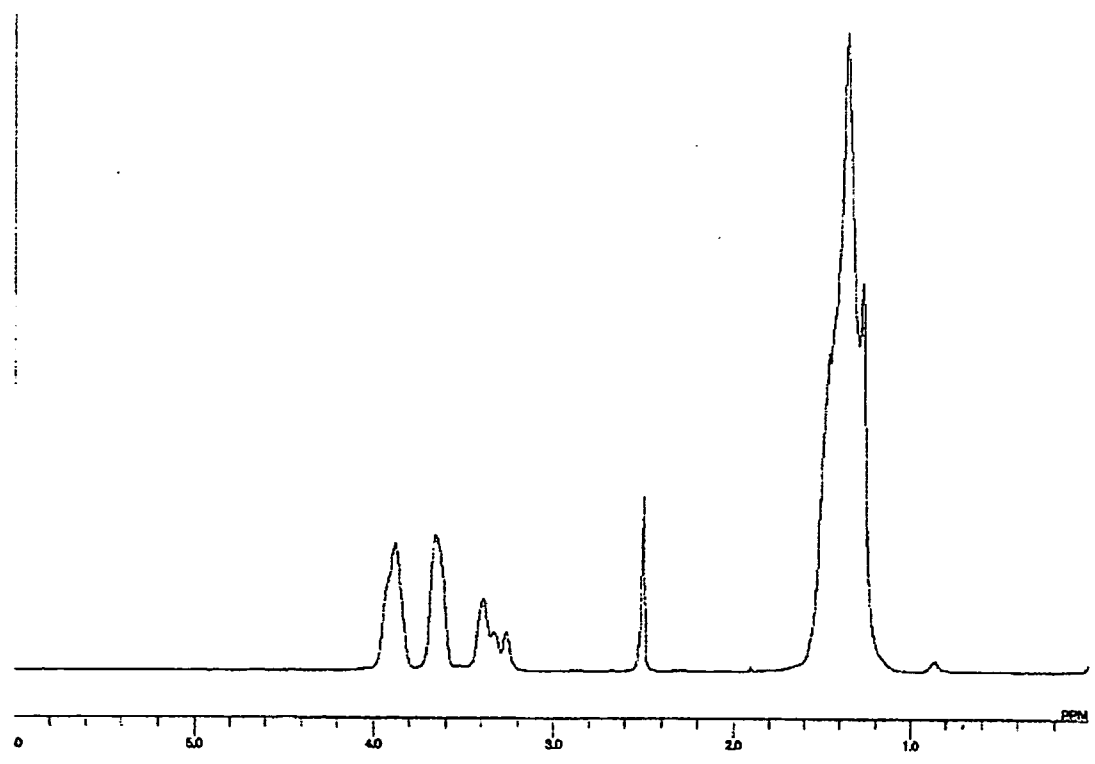
成形所製造。

31. 如請求項25至27中任一項之燃料容器，其係藉由熱成形所製造。

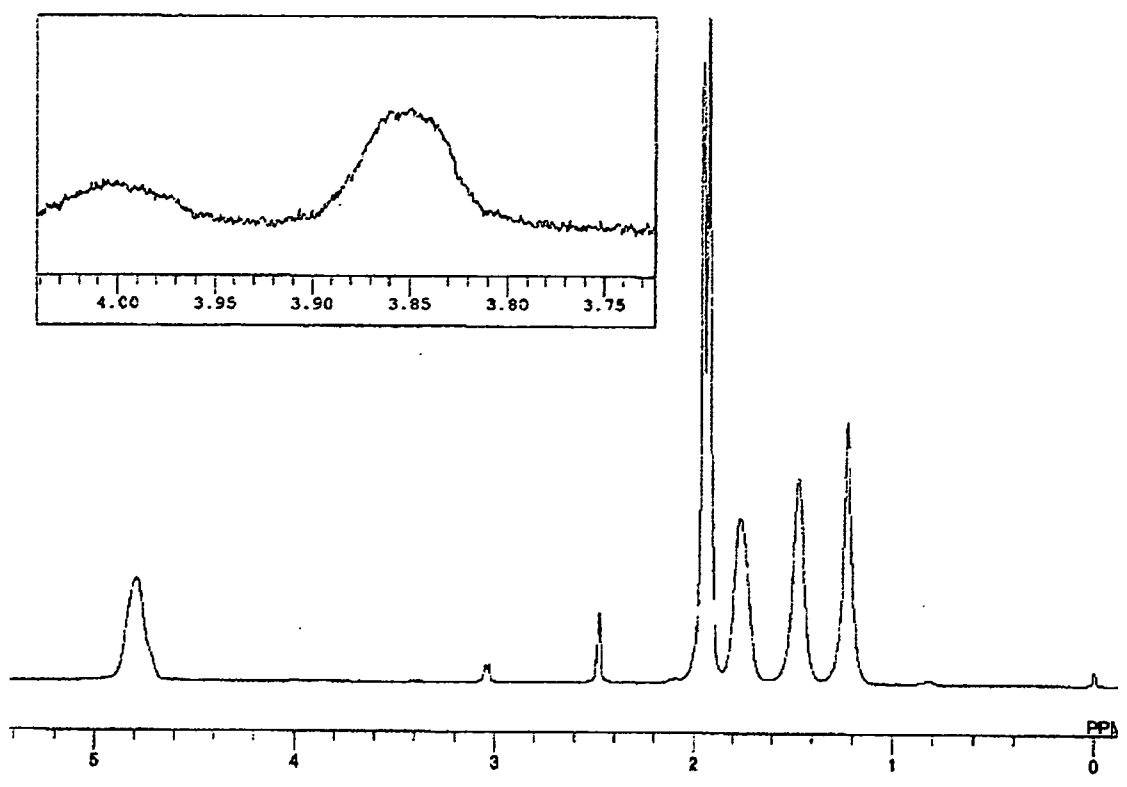
圖式



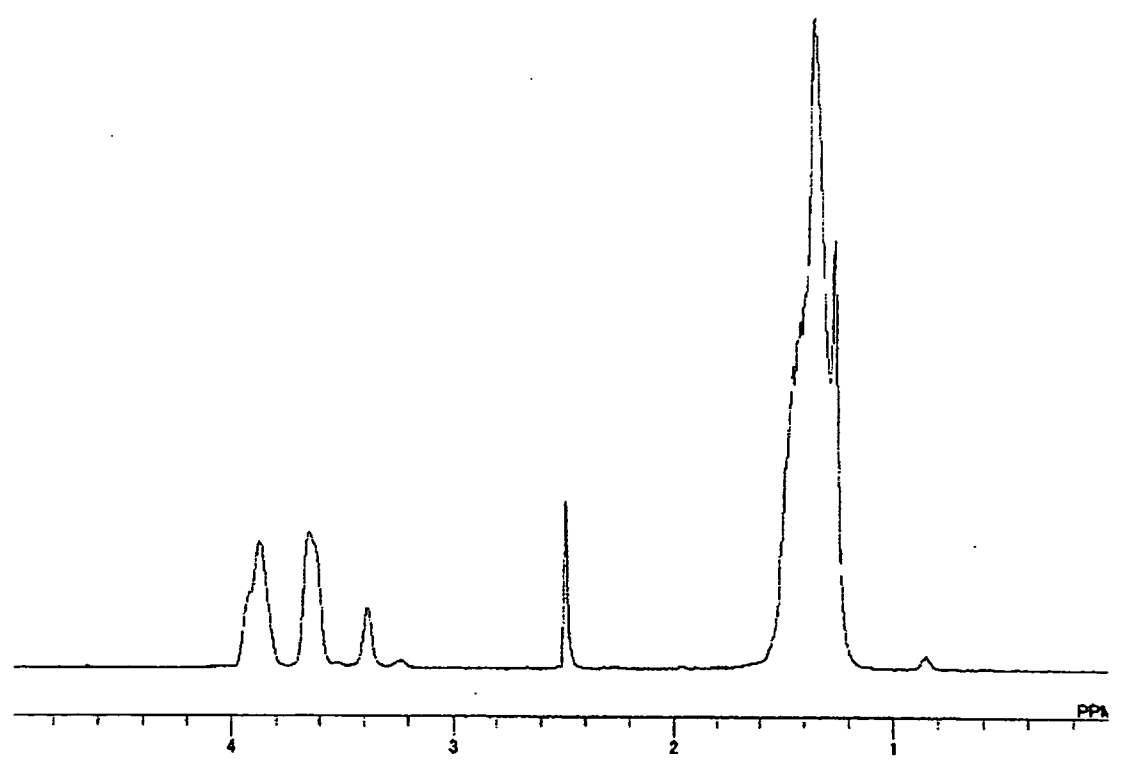
第1圖



第2圖



第3圖



第4圖