



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 200940578 A1

(43)公開日：中華民國 98 (2009) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：097150924

(22)申請日：中華民國 97 (2008) 年 12 月 26 日

(51)Int. Cl.：

C08F8/12 (2006.01)

C08F216/06 (2006.01)

C08F210/02 (2006.01)

C08L29/04 (2006.01)

C08L23/08 (2006.01)

(30)優先權：2007/12/27 日本 2007-335892

(71)申請人：日本合成化學工業股份有限公司 (日本) THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：紅谷康文 YASUFUMI BENIYA (JP)；藤村敬介 KEISUKE FUJIMURA (JP)；原尾秋男 AKIO HARAO (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：5 共 56 頁

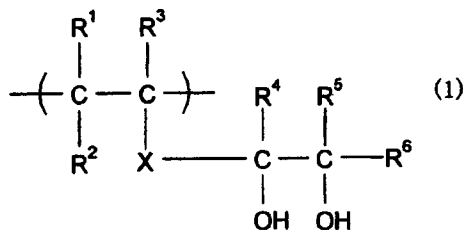
(54)名稱

EVOH樹脂組成物之製造方法

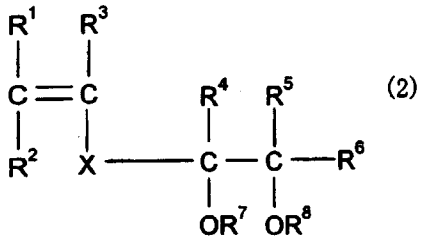
PROCESS FOR MANUFACTURING COMPOSITION OF SOLVOLYSIS PRODUCTS OF ETHYLENE-VINYL ESTER COPOLYMERS

(57)摘要

本發明係提供即使調配 2 種類以上之乙烯-乙烯酯共聚合體加溶劑分解物，仍可獲得生產性及成形性均優異、融解尖峰絕對值較小的乙烯-乙烯酯共聚合體加溶劑分解物組成物。本發明的乙烯-乙烯酯共聚合體加溶劑分解物組成物之製造方法，係包括有：將乙烯-乙烯酯共聚合體(A')、及含有來自一般式(2)所示化合物之構造單位的改質乙烯-乙烯酯共聚合體(B')，在同一系統內施行加溶劑分解的步驟；以及，製造含有乙烯-乙烯酯共聚合體加溶劑分解物(A)、及具有一般式(1)所示構造單位之改質乙烯-乙烯酯共聚合體加溶劑分解物(B)的乙烯-乙烯酯共聚合體加溶劑分解物組成物之步驟；其中，該施行加溶劑分解的步驟中，乙烯含有量比(B')/(A')為 0.3 以上、未滿 1。[化 1]

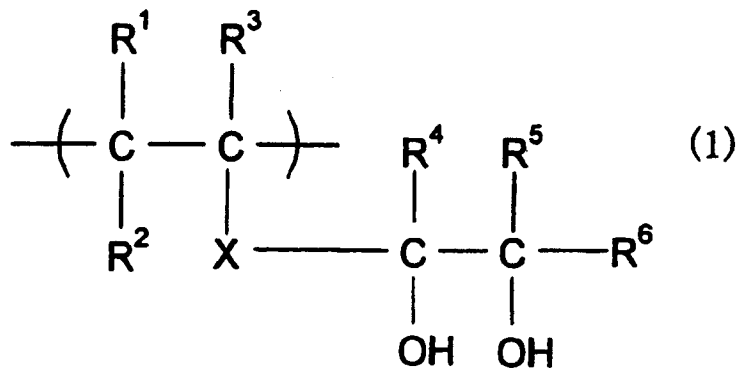


[一般式(1)中，R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、及 R<sup>3</sup> 係指各自獨立的氫原子或有機基；X 係指單鍵或鍵結鍵；R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、及 R<sup>6</sup> 係指各自獨立的氫原子或有機基。][化 2]



[一般式(2)中， $R^1$ 、 $R^2$ 、及 $R^3$ 係指各自獨立的氫原子或有機基； $X$ 係指單鍵或鍵結鏈； $R^4$ 、 $R^5$ 、及 $R^6$ 係指各自獨立的氫原子或有機基； $R^7$ 及 $R^8$ 係指各自獨立的氫原子、烴基或 $R^9$ -CO-(式中， $R^9$ 係烷基)；亦可 $R^7$ 與 $R^8$ 相鍵結形成五元環，且該五元環係環狀碳酸酯構造或環狀縮醛構造]。

[化 1]





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 200940578 A1

(43)公開日：中華民國 98 (2009) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：097150924

(22)申請日：中華民國 97 (2008) 年 12 月 26 日

(51)Int. Cl.：

C08F8/12 (2006.01)

C08F216/06 (2006.01)

C08F210/02 (2006.01)

C08L29/04 (2006.01)

C08L23/08 (2006.01)

(30)優先權：2007/12/27 日本 2007-335892

(71)申請人：日本合成化學工業股份有限公司 (日本) THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：紅谷康文 YASUFUMI BENIYA (JP)；藤村敬介 KEISUKE FUJIMURA (JP)；原尾秋男 AKIO HARAO (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：5 共 56 頁

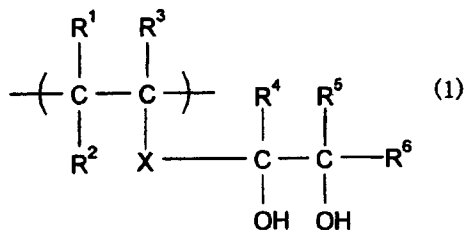
(54)名稱

EVOH樹脂組成物之製造方法

PROCESS FOR MANUFACTURING COMPOSITION OF SOLVOLYSIS PRODUCTS OF ETHYLENE-VINYL ESTER COPOLYMERS

(57)摘要

本發明係提供即使調配 2 種類以上之乙烯-乙烯酯共聚合體加溶劑分解物，仍可獲得生產性及成形性均優異、融解尖峰絕對值較小的乙烯-乙烯酯共聚合體加溶劑分解物組成物。本發明的乙烯-乙烯酯共聚合體加溶劑分解物組成物之製造方法，係包括有：將乙烯-乙烯酯共聚合體(A')、及含有來自一般式(2)所示化合物之構造單位的改質乙烯-乙烯酯共聚合體(B')，在同一系統內施行加溶劑分解的步驟；以及，製造含有乙烯-乙烯酯共聚合體加溶劑分解物(A)、及具有一般式(1)所示構造單位之改質乙烯-乙烯酯共聚合體加溶劑分解物(B)的乙烯-乙烯酯共聚合體加溶劑分解物組成物之步驟；其中，該施行加溶劑分解的步驟中，乙烯含有量比(B')/(A')為 0.3 以上、未滿 1。[化 1]



[一般式(1)中，R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、及 R<sup>3</sup> 係指各自獨立的氫原子或有機基；X 係指單鍵或鍵結鍵；R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、及 R<sup>6</sup> 係指各自獨立的氫原子或有機基。][化 2]

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於含有乙烯-乙烯酯共聚合體的加溶劑分解物(以下稱「EVOH 樹脂」)、及改質 EVOH 樹脂的 EVOH 樹脂組成物之製造方法，詳言之，係關於製造含有 EVOH 樹脂(A)、及後述一般式(1)所示構造單位之改質 EVOH 樹脂(B)的 EVOH 樹脂組成物之方法。

### 【先前技術】

習知，為提升 EVOH 樹脂的阻氣性與成形性，而針對例如將乙烯含有量或皂化度等不同之 2 種以上 EVOH 樹脂進行混合的 EVOH 樹脂組成物，使用於成形物的技術進行檢討。

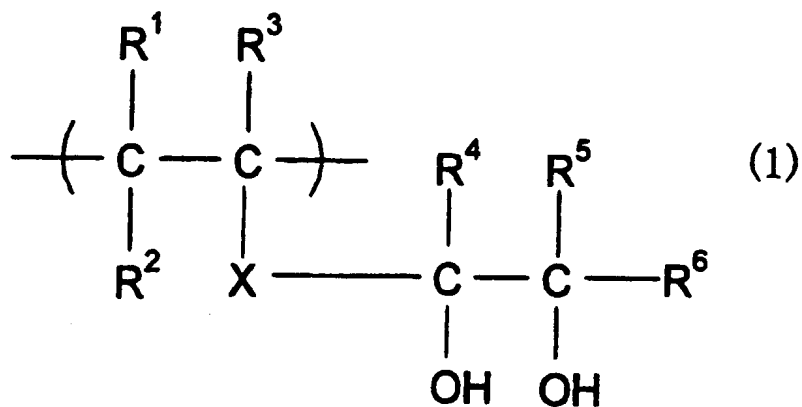
如上述將不同 EVOH 樹脂進行混合的 EVOH 樹脂組成物，因為主要係使用於熔融成形，因而最好利用熱進行均勻熔融，且於成形後施行均勻固化。然而，將不同 EVOH 樹脂進行混合的技術，係將乙烯含量、皂化度、改質基的種類或改質量等互異的 EVOH 樹脂進行混合，當然各 EVOH 樹脂所具有的熔點不同，因而所獲得 EVOH 樹脂組成物係存在複數之融解尖峰。

所以，將所獲得之 EVOH 樹脂組成物施行熔融混合及/或熔融成形時，因為融解性不均勻，因而組成成分的相溶性不足，且因為固化的速度不同，因而有發生相分離的傾向，由該 EVOH 樹脂組成物所獲得的成形物有發生厚度不均、條紋

等問題。

相對於此，提案有製造將具有下述一般式(1)所示構造單位的改質 EVOH 樹脂、與普通 EVOH 樹脂進行混合的 EVOH 樹脂組成物，並將該樹脂組成物層與聚烯烴樹脂層進行積層，即使施行高速製膜的情況，仍可獲得向內彎曲較小、延伸性優異、且延伸後之阻氣性安定的積層體之技術(例如參照專利文獻 1)。

[化 1]



[一般式(1)中， $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、及  $\text{R}^3$  係指各自獨立的氫原子或有機基； $\text{X}$  係指單鍵或鍵結鏈； $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、及  $\text{R}^6$  係指各自獨立的氫原子或有機基。]

然而，當製造具有此種改質基的 EVOH 樹脂、與普通 EVOH 樹脂的 EVOH 樹脂組成物時，為了預先縮小各 EVOH 樹脂的融解尖峰差，而分別製造經調節過乙烯含有量、皂化度及改質度的改質 EVOH 樹脂、與普通 EVOH 樹脂之後，再進行混合時，因為必需個別製作各種樹脂，因而有損及生產性的傾向。

再者，將各個加溶劑分解前的樹脂彼此混合，同時施行加

溶劑分解時，雖彼此的融解尖峰接近，且生產性良好，但融解尖峰差仍較大，尚有不足處。

專利文獻 1：日本專利特開 2006-124668 號公報(對應美國專利 US2007-0178268 號公報)

**【發明內容】**

(發明所欲解決之問題)

緣是，本發明目的在於提供一種含有含上述一般式(1)所示構造單位的改質 EVOH 樹脂、與不同 EVOH 樹脂的 EVOH 樹脂組成物，其係步驟簡便，融解尖峰差特別小、且生產性與成形性均優異的 EVOH 樹脂組成物。

(解決問題之手段)

本發明係有鑑於上述實情，經深入鑽研，結果發現，當上述乙烯-乙烯酯共聚合體(以下稱「EVA 樹脂」)(A')的乙烯含有量，高於改質 EVA 樹脂(B')的乙烯含有量時，可縮小 EVOH 樹脂組成物的融解尖峰差，遂完成本發明。

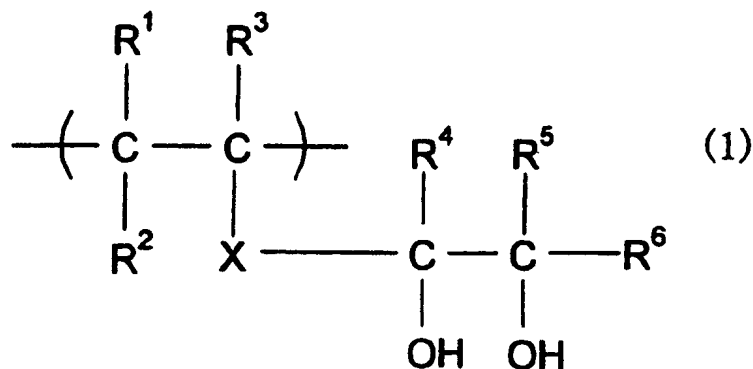
即，本發明的主旨係如下。

[1]一種乙烯-乙烯酯共聚合體加溶劑分解物組成物之製造方法，係包括有：將乙烯-乙烯酯共聚合體(A')、及含有來自一般式(2)所示化合物之構造單位的改質乙烯-乙烯酯共聚合體(B')，在同一系統內施行加溶劑分解，而製造含有乙烯-乙烯酯共聚合體加溶劑分解物(A)、及具有一般式(1)所示構造單位之改質乙烯-乙烯酯共聚合體加溶劑分解物(B)

的乙烯-乙烯酯共聚合體加溶劑分解物組成物之步驟；

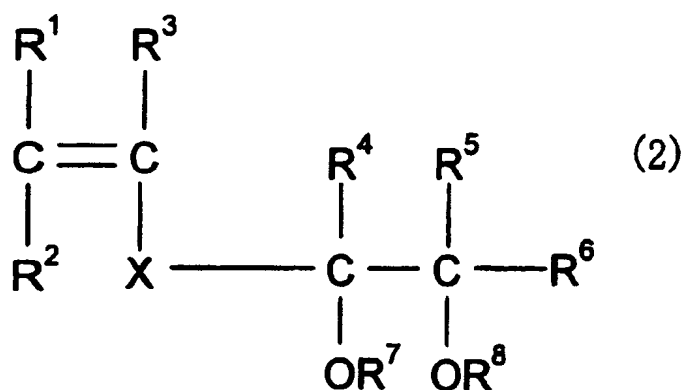
該施行加溶劑分解的步驟中，乙烯-乙烯酯共聚合體(A')及改質乙烯-乙烯酯共聚合體(B')的乙烯含有量比(B')/(A')，係0.3以上、未滿1。

[化2]



[一般式(1)中，R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、及R<sup>3</sup>係指各自獨立的氫原子或有機基；X係指單鍵或鍵結鏈；R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、及R<sup>6</sup>係指各自獨立的氫原子或有機基。]

[化3]



[一般式(2)中，R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、及R<sup>3</sup>係指各自獨立的氫原子或有機基；X係指單鍵或鍵結鏈；R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、及R<sup>6</sup>係指各自獨立的氫原子或有機基；R<sup>7</sup>及R<sup>8</sup>係指各自獨立的氫原子、烴基或R<sup>9</sup>-CO-(式中，R<sup>9</sup>係烷基)；亦可R<sup>7</sup>與R<sup>8</sup>相鍵結形成五元環，

且該五元環係環狀碳酸酯構造或環狀縮醛構造。]

[2]如[1]所記載的乙烯-乙烯酯共聚合體加溶劑分解物組成物之製造方法，其中，乙烯-乙烯酯共聚合體(A')、及改質乙烯-乙烯酯共聚合體(B')的調配比例(A')/(B')，係依重量比計為 99/1~1/99。

[3]如[1]或[2]所記載的乙烯-乙烯酯共聚合體加溶劑分解物組成物之製造方法，其中，改質乙烯-乙烯酯共聚合體(B')，係含有來自一般式(2)所示化合物的構造單位 0.1~30 莫耳%。

[4]如[1]至[3]項中任一項所記載的乙烯-乙烯酯共聚合體加溶劑分解物組成物之製造方法，其中，乙烯-乙烯酯共聚合體(A')、及改質乙烯-乙烯酯共聚合體(B')的乙烯含有量差(A')-(B')為 0.1~40 莫耳%。

[5]如[1]至[4]項中任一項所記載的乙烯-乙烯酯共聚合體加溶劑分解物組成物之製造方法，其中，乙烯-乙烯酯共聚合體(A')、及改質乙烯-乙烯酯共聚合體(B')的乙烯含有量為 20~60 莫耳%。

[6]如[1]至[5]項中任一項所記載的乙烯-乙烯酯共聚合體加溶劑分解物組成物之製造方法，其中，乙烯-乙烯酯共聚合體加溶劑分解物組成物的融解尖峰差為 0~20°C。

[7]如[1]至[6]項中任一項所記載的乙烯-乙烯酯共聚合體加溶劑分解物組成物之製造方法，其中，乙烯-乙烯酯共

聚合體加溶劑分解物組成物的平均加溶劑分解度為 90~100 莫耳%。

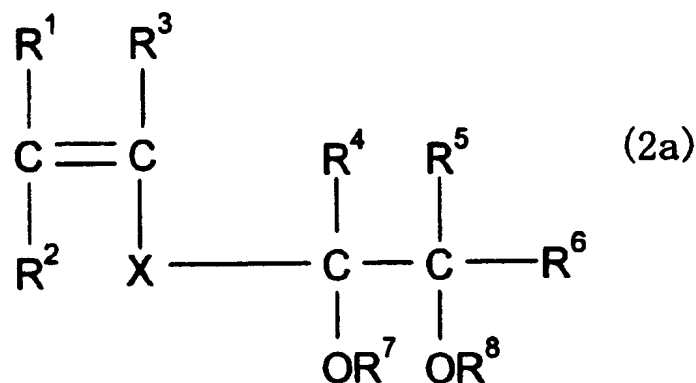
[8]如[1]至[7]項中任一項所記載的乙烯-乙烯酯共聚合體加溶劑分解物組成物之製造方法，其中，乙烯-乙烯酯共聚合體加溶劑分解物組成物的 MFR，係依 210°C、2160g 荷重所測得之數值為 1~120g/10 分。

[9]如[1]至[8]項中任一項所記載的乙烯-乙烯酯共聚合體加溶劑分解物組成物之製造方法，其中，一般式(1)所示構造單位及一般式(2)所示化合物中， $R^1\sim R^3$ 係指分別獨立的碳數 1~4 之烷基或氫原子； $R^4\sim R^6$ 係指分別獨立的碳數 1~4 之烷基或氫原子。

[10]如[1]至[9]項中任一項所記載的乙烯-乙烯酯共聚合體加溶劑分解物組成物之製造方法，其中，一般式(1)所示構造單位及一般式(2)所示化合物中，X 係單鍵或碳數 1~6 的烴鏈。

[11]如[1]至[8]項中任一項所記載的乙烯-乙烯酯共聚合體加溶劑分解物組成物之製造方法，其中，一般式(2)所示化合物係下述一般式(2a)所示化合物；

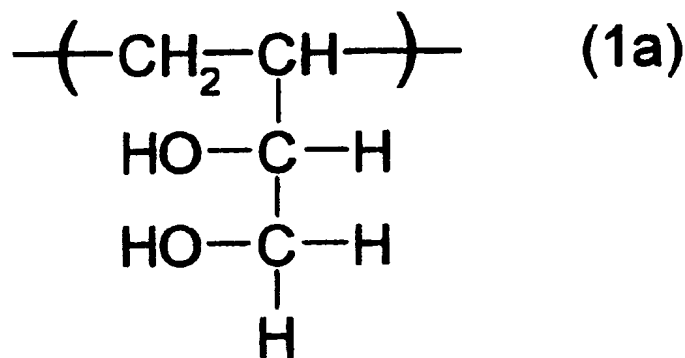
[化 4]



[一般式(2a)中， $R^1$ 、 $R^2$ 、及  $R^3$  係指各自獨立的氫原子或有機基； $X$  係指單鍵或鍵結鍵； $R^4$ 、 $R^5$ 、及  $R^6$  係指各自獨立的氫原子或有機基； $R^7$  及  $R^8$  係指各自獨立的氫原子或  $R^9$ -CO-(式中， $R^9$  係烷基)]。

[12]如[1]至[11]項中任一項所記載的乙烯-乙烯酯共聚合體加溶劑分解物組成物之製造方法，其中，一般式(1)所示構造單位係下述一般式(1a)所示構造單位；一般式(2)所示化合物係 3,4-二乙醯氧基-1-丁烯；

[化 5]



[13]如[1]至[12]項中任一項所記載的乙烯-乙烯酯共聚合體加溶劑分解物組成物之製造方法，其中，加溶劑分解係在鹼性條件下實施。

[14]如[1]至[13]項中任一項所記載的乙烯-乙烯酯共聚

合體加溶劑分解物組成物之製造方法，其中，加溶劑分解係在醇或水/醇混合溶劑中實施。

(發明效果)

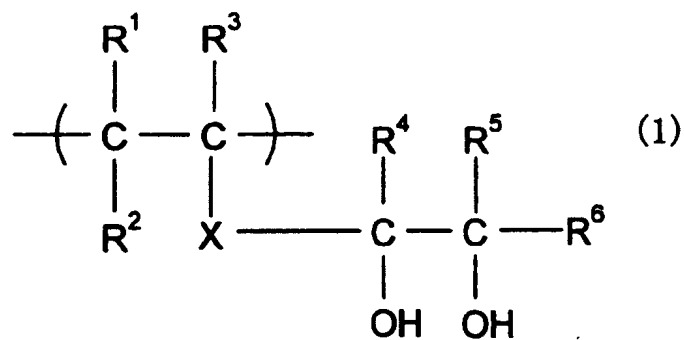
本發明中，將 EVA 樹脂(A')、及含有來自一般式(2)所示化合物之構造單位的改質 EVA 樹脂(B')，在同一系統內施行加溶劑分解，且將上述 EVA 樹脂(A')的乙烯含有量、與上述改質 EVA 樹脂(B')的乙烯含有量比(B')/(A')設為 0.3 以上、未滿 1，則可縮小所製得 EVOH 樹脂組成物的融解尖峰差，可獲得提升生產性及成形性的意外效果。

#### 【實施方式】

以下，針對本發明進行詳細說明，惟以下所記載的說明僅為本發明實施態樣一例(代表例)而已，並不僅侷限於該等內容。

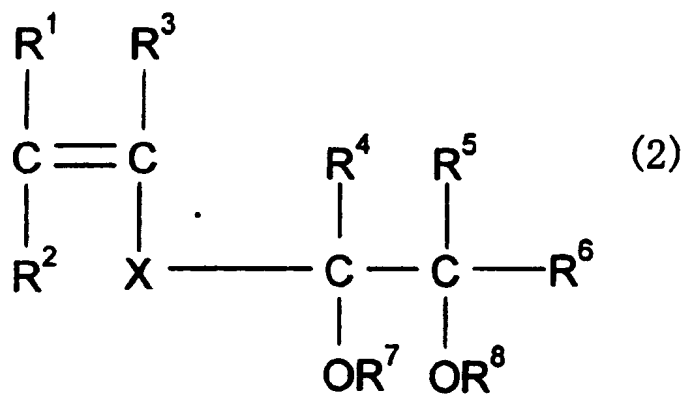
關於本發明的 EVOH 樹脂組成物之製造方法，係包括有：將 EVA 樹脂(A')、及含有來自一般式(2)所示化合物之構造單位的改質 EVA 樹脂(B')，在同一系統內施行加溶劑分解的步驟；以及製造含有 EVOH 樹脂(A)、及具有一般式(1)所示構造單位之改質 EVOH 樹脂(B)的 EVOH 樹脂組成物之步驟；其中，該施行加溶劑分解的步驟中，EVA 樹脂(A')與改質 EVA 樹脂(B')的乙烯含有量比(B')/(A')係 0.3 以上、未滿 1。

[化 6]



[一般式(1)中， $R^1$ 、 $R^2$ 、及 $R^3$ 係指各自獨立的氫原子或有機基； $X$ 係指單鍵或鍵結鏈； $R^4$ 、 $R^5$ 、及 $R^6$ 係指各自獨立的氫原子或有機基。]

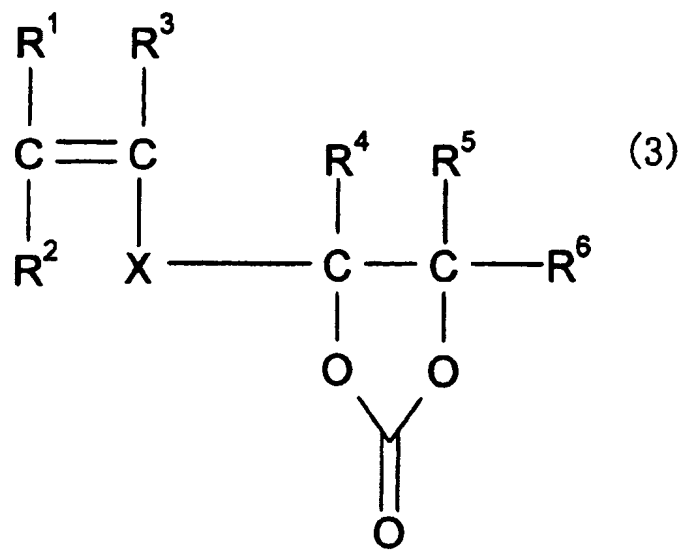
[化 7]



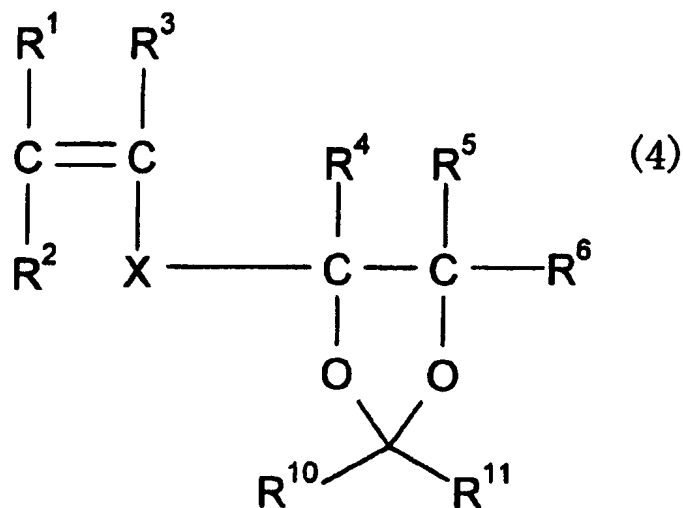
[一般式(2)中， $R^1$ 、 $R^2$ 、及 $R^3$ 係指各自獨立的氫原子或有機基； $X$ 係指單鍵或鍵結鏈； $R^4$ 、 $R^5$ 、及 $R^6$ 係指各自獨立的氫原子或有機基； $R^7$ 及 $R^8$ 係指各自獨立的氫原子、烴基或 $R^9$ -CO-(式中， $R^9$ 係烷基)；亦可由 $R^7$ 與 $R^8$ 相鍵結形成五元環，且該五元環係環狀碳酸酯構造或環狀縮醛構造]。

另外，下述一般式(3)係在一般式(2)中，由 $R^7$ 及 $R^8$ 相鍵結形成五元環，且該五元環係環狀碳酸酯構造的化合物例，而下述一般式(4)係在一般式(2)中，由 $R^7$ 及 $R^8$ 相鍵結形成五元環，且該五元環係環狀縮醛構造的化合物例。

[化 8]



[化 9]



[一般式(4)中， $R^{10}$ 及 $R^{11}$ 係指氫或烴基。]

<EVA 樹脂(A')、及 EVOH 樹脂(A)的說明>

本發明中 EVOH 樹脂(A)係使乙烯與乙烯酯系單體進行共聚合而獲得 EVA 樹脂(A')後，再使該 EVA 樹脂(A')施行加溶劑分解而獲得的樹脂，可舉例如一般使用為食品包裝用薄膜等的公知物。EVA 樹脂(A')可依照公知之任意聚合法(例如：溶液聚合、懸浮聚合、乳劑聚合等)進行製造。

上述乙烯酯系單體可舉例如：蟻酸乙烯酯、醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、異丁酸乙烯酯、三甲基乙酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、特十碳酸乙烯酯等脂肪族乙烯酯；苯甲酸乙烯酯等芳香族乙烯酯等等，通常為碳數 3~20、較佳碳數 4~10、更佳碳數 4~7 的脂肪族乙烯酯。由經濟性的觀點而言，特佳係使用醋酸乙烯酯。該等通常係單獨使用，視需要亦可同時使用複數種。

EVA 樹脂(A')及 EVOH 樹脂(A)中的乙烯含有量，在加溶劑分解前後並無變化，而為相同值。根據 ISO14663 所測得的數值係 20~60 莫耳%、較佳 25~55 莫耳%、更佳 29~44 莫耳%、特佳 38~44 莫耳%。當該含有量過低時，有成形性不足的傾向，反之，若過高時則有阻氣性不足的傾向。

再者，該 EVA 樹脂(A')的黏度係利用 B 型黏度計(轉子 No.2、旋轉數 10rpm、糊化溫度 65°C)所測得的數值，通常  $10^1 \sim 10^5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、較佳  $10^2 \sim 10^4 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、更佳  $10^2 \sim 10^3 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 。該值過大或過小時，則有相溶性不良的傾向。

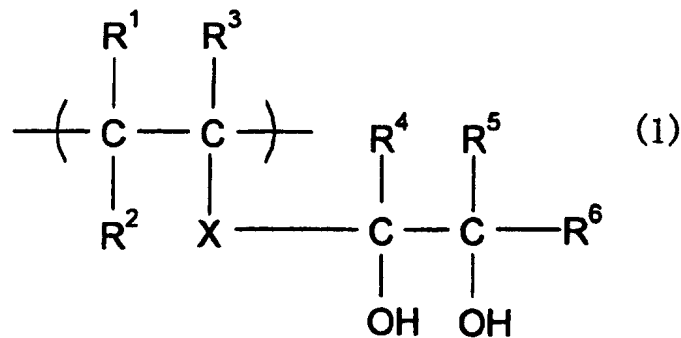
EVA 樹脂(A')的黏度可利用樹脂份進行調節，若樹脂份過多，則有黏度增加的傾向，反之，若過少則有黏度降低的傾向。

<改質 EVA 樹脂(B')、及改質 EVOH 樹脂(B)的說明>

本發明所使用之具有一般式(1)所示構造單位之改質

EVOH 樹脂(B)自體屬於公知物。

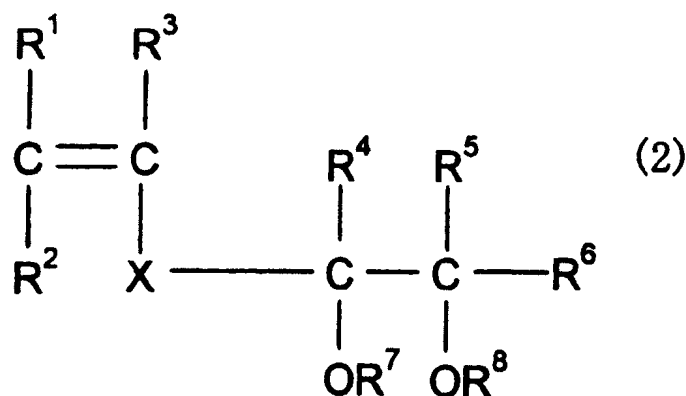
[化 10]



[一般式(1)中， $R^1$ 、 $R^2$ 、及  $R^3$  係指各自獨立的氫原子或有機基； $X$  係指單鍵或鍵結鏈； $R^4$ 、 $R^5$ 、及  $R^6$  係指各自獨立的氫原子或有機基。]

該樹脂通常係藉由使將乙烯、乙烯酯系單體、及一般式(2)所示化合物進行共聚合所獲得改質 EVA 樹脂(B')，施行加溶劑分解而獲得的樹脂。

[化 11]



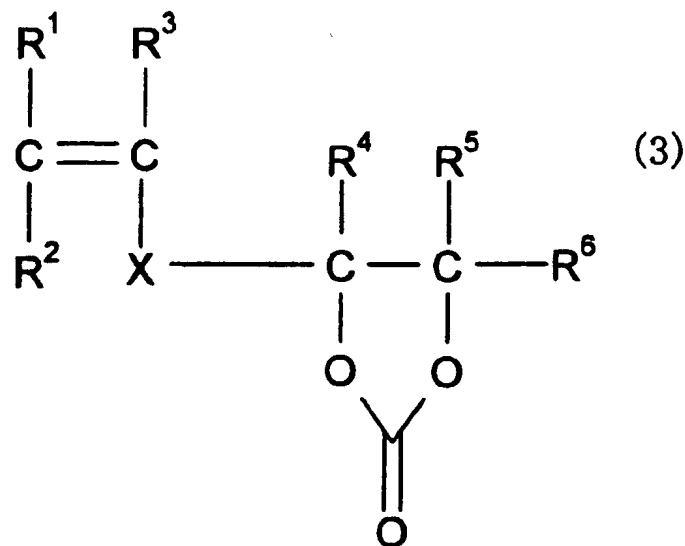
[一般式(2)中， $R^1$ 、 $R^2$ 、及  $R^3$  係指各自獨立的氫原子或有機基； $X$  係指單鍵或鍵結鏈； $R^4$ 、 $R^5$ 、及  $R^6$  係指各自獨立的氫原子或有機基； $R^7$  及  $R^8$  係指各自獨立的氫原子、烴基或  $R^9$ -CO-(式中， $R^9$  係烷基)；亦可由  $R^7$  與  $R^8$  相鍵結形成五元環，

且該五元環係環狀碳酸酯構造或環狀縮醛構造。]

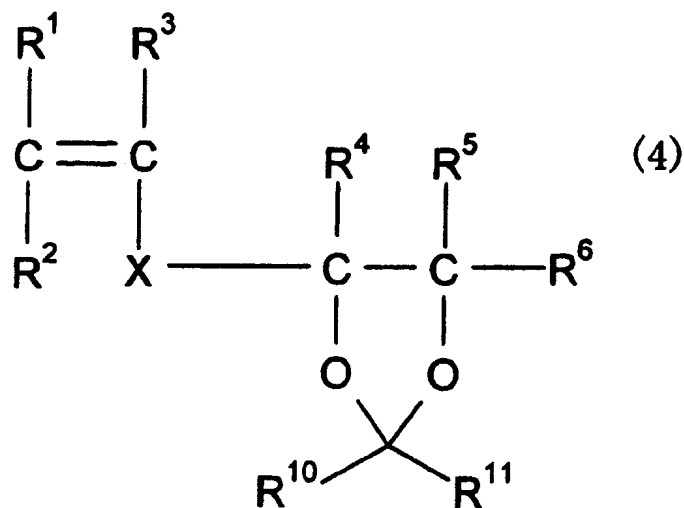
該一般式(2)所示化合物係屬於：在乙烯與乙烯酯系單體進行共聚合後，再於使該共聚合體進行加溶劑分解時，來自乙烯酯系單體的構造單位在與施行加溶劑分解的條件為相同條件下進行加溶劑分解，而成為上述一般式(1)所示構造單位的化合物。

另外，如上述，下述一般式(3)係在一般式(2)中，由  $R^7$  與  $R^8$  相鍵結形成五元環，且該五元環係環狀碳酸酯構造的化合物例，而下述一般式(4)係在一般式(2)中，由  $R^7$  與  $R^8$  相鍵結形成五元環，且該五元環係環狀縮醛構造的化合物例。

[化 12]



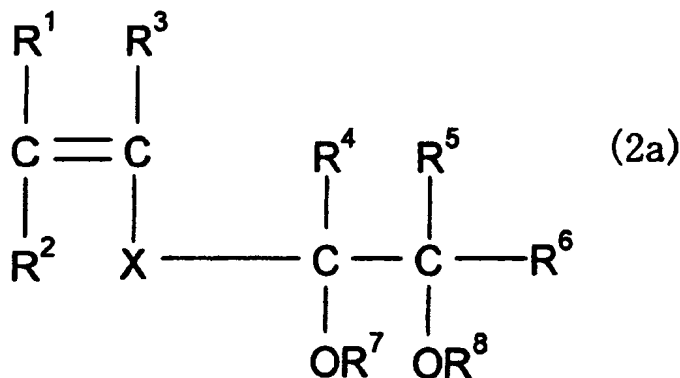
[化 13]



[一般式(4)中， $R^{10}$ 及 $R^{11}$ 係氫或烴基。]

● 一般式(2)所示化合物中，由工業生產性的觀點而言，較佳係使用如下述一般式(2a)所示化合物。

[化 14]



[一般式(2a)中， $R^7$ 及 $R^8$ 係指各自獨立的氫原子或 $R^9$ -CO-(式中， $R^9$ 係烷基)]

● 但，上述一般式(2a)中， $R^1$ ~ $R^6$ 係如同上述一般式(1)中的定義。關於 $R^7$ 及 $R^8$ ，較佳係分別為 $R^9$ -CO-。 $R^9$ 通常係碳數1~20的烷基，由工業生產性的觀點而言，較佳為1~10的烷基、更佳為1~5的烷基、特佳為甲基。

即，一般式(2a)所示化合物具體可舉例如通常的 3,4-二

醯氧基-1-丁烯、3-醯氧基-4-醇-1-丁烯、4-醯氧基-3-醇-1-丁烯、3,4-二醯氧基-2-甲基-1-丁烯等，較佳為：3,4-二醇-1-丁烯、3,4-二乙醯氧基-1-丁烯、3-乙醯氧基-4-醇-1-丁烯、4-乙醯氧基-3-醇-1-丁烯、3,4-二乙醯氧基-2-甲基-1-丁烯，更佳為 3,4-二乙醯氧基-1-丁烯。

上述乙烯酯系單體係可使用在上述 EVA 樹脂(A')及 EVOH 樹脂(A)中所使用的相同物，通常為碳數 3~20、較佳碳數 4~10、更佳碳數 4~7 的脂肪族乙烯酯。由經濟性的觀點而言，特佳係使用醋酸乙烯酯。該乙烯酯系單體通常係單獨使用，但視需要亦可同時使用複數種。

上述一般式(1)所示 1,2-二醇構造單位中的有機基並無特別限制，可舉例如：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基等烷基；苯基、苄基等芳香族烴基；鹵原子、羥基、醯氧基、烷氧羰基、羧基、磺酸基等。

$R^1 \sim R^3$  較佳係各自獨立，且通常為碳數 1~30、較佳碳數 1~15、更佳碳數 1~4 的烷基或氫原子，更佳為氫原子。 $R^4 \sim R^6$  較佳係各自獨立，且通常為碳數 1~30、較佳碳數 1~15、更佳碳數 1~4 的烷基或氫原子，最佳為氫原子。特別係  $R^1 \sim R^6$  全部均為氫原子則屬最佳。

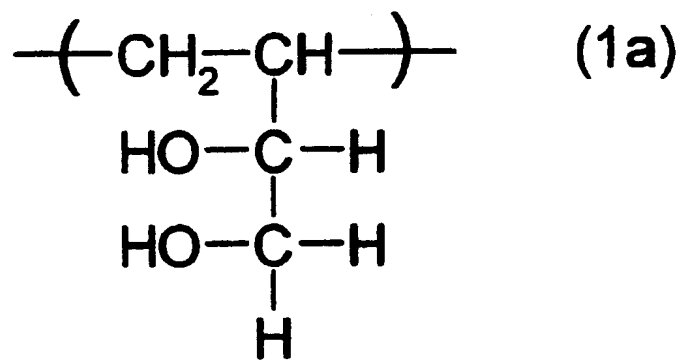
再者，一般式(1)所示構造單位中的 X，係由維持結晶性且阻氣性優異的觀點而言，較佳為單鍵。

另外，在不抑制本發明效果的範圍內，亦可為鍵結鏈。

該鍵結鏈並無特別的限制，除伸烷基、伸烯基、伸炔基、伸苯基、伸萘基等烴鏈(該等烴亦可被氟、氯、溴等鹵等所取代)之外，尚可舉例如： $-O-$ 、 $-(CH_2O)_m-$ 、 $-(OCH_2)_m-$ 、 $-(CH_2O)_mCH_2-$ 等含有醚鍵結部位的構造； $-CO-$ 、 $-COCO-$ 、 $-CO(CH_2)_mCO-$ 、 $-CO(C_6H_4)CO-$ 等含有羰基的構造； $-S-$ 、 $-CS-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 等含有硫原子的構造； $-NR-$ 、 $-CONR-$ 、 $-NRCO-$ 、 $-CSNR-$ 、 $-NRCS-$ 、 $-NRNR-$ 等含有氮原子的構造； $-HPO_4-$ 等含有磷原子的構造等之含有雜原子的構造；以及例如： $-Si(OR)_2-$ 、 $-OSi(OR)_2-$ 、 $-OSi(OR)_2O-$ 等含有矽原子的構造； $-Ti(OR)_2-$ 、 $-OTi(OR)_2-$ 、 $-OTi(OR)_2O-$ 等含有鈦原子的構造； $-Al(OR)-$ 、 $-OAl(OR)-$ 、 $-OAl(OR)O-$ 等含有鋁原子的構造等之含有金屬原子的構造等(R 係指各自獨立的任意取代基，較佳為氫原子、烷基，且 m 係自然數，通常 1~30、較佳 1~15、更佳 1~10)。其中，由製造時或使用時的安定性觀點而言，較佳為 $-CH_2OCH_2-$ 、及碳數 1~10 的烴鏈，更佳為碳數 1~6 的烴鏈，特佳為碳數 1。

上述一般式(1)所示 1,2-二醇構造單位中的最佳構造，係  $R^1 \sim R^6$  全部均為氫原子，且 X 係單鍵。即，下述一般式(1a)所示構造單位為最佳：

[化 15]

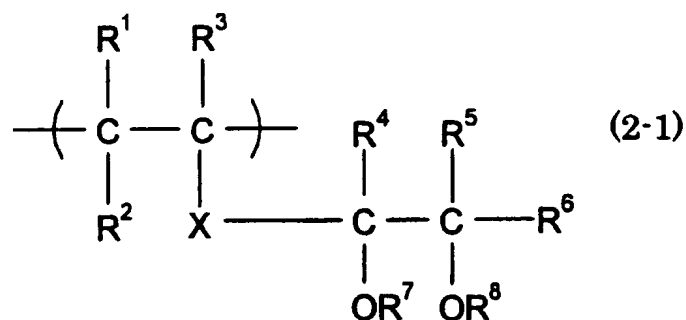


其次，針對屬於 EVOH 樹脂(B)施行加溶劑分解前之聚合物的 EVA 樹脂(B')所具有之構造單位進行說明。

[i]來自一般式(2)所示化合物的構造單位

下述一般式(2-1)所示構造單位，係來自一般式(2)所示化合物的構造單位。

[化 16]

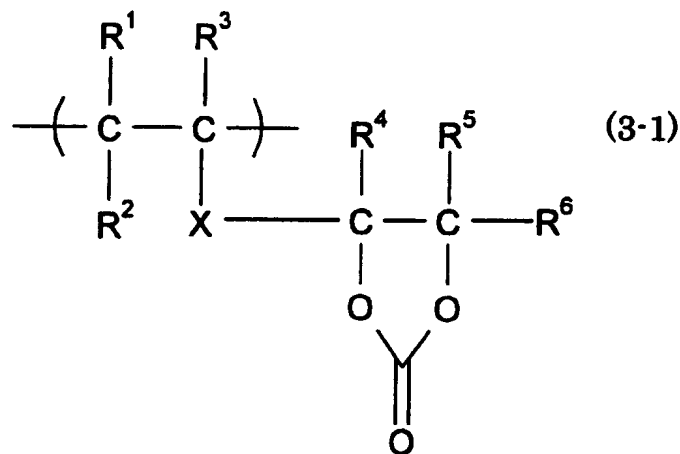


[一般式(2-1)中， $R^7$ 及 $R^8$ 係指各自獨立的氫原子、烴基或 $R^9\text{-CO-}$ (式中， $R^9$ 係烷基)；亦可由 $R^7$ 與 $R^8$ 相鍵結形成五元環，且該五元環係環狀碳酸酯構造或環狀縮醛構造。]

[ii]來自一般式(3)所示化合物的構造單位

下述一般式(3-1)所示構造單位，係來自一般式(3)所示化合物的構造單位。另外，一般式(3)係一般式(2)中，由 $R^7$ 與 $R^8$ 相鍵結形成五元環，且該五元環係環狀碳酸酯構造的化合物例。

[化 17]

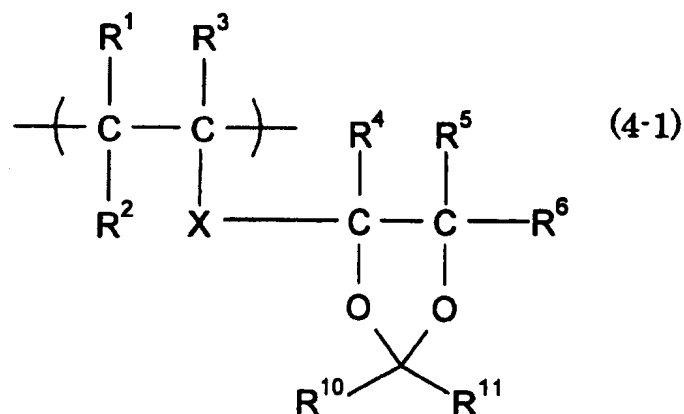


但，上述一般式(3-1)中， $R^1 \sim R^6$  係如同上述一般式(1)中的定義。

[iii] 來自一般式(4)所示化合物的構造單位

下述一般式(4-1)所示構造單位，係來自一般式(4)所示化合物的構造單位。另外，一般式(4)係一般式(2)中，由  $R^7$  與  $R^8$  相鍵結形成五元環，且該五元環係環狀縮醛構造的化合物例。

[化 18]



[一般式(4-1)中， $R^{10}$  及  $R^{11}$  係氫或烴基。]

其中，上述一般式(4-1)中， $R^1 \sim R^6$  係如同上述一般式(1)

中的定義。R<sup>10</sup>及 R<sup>11</sup>係通常碳數 1~20 的烷基，由生產性的觀點而言，較佳為碳數 1~10 的烷基、更佳碳數 1~5 的烷基、特佳為甲基。

再者，若以例如含有最佳構造之構造單位(1a)的改質 EVOH 樹脂為例，其製造方法係有如[1]：共單體係使用如一般式(2a)所示之：3,4-二醇-1-丁烯、3,4-二醯氧基-1-丁烯、3-醯氧基-4-醇-1-丁烯、4-醯氧基-3-醇-1-丁烯、3,4-二醯氧基-2-甲基-1-丁烯等，使該等與乙烯酯系單體及乙烯進行共聚合而獲得共聚合體，接著，再將其施行加溶劑分解的方法；或[2]：共單體係使用如一般式(3)所示之碳酸乙基伸乙酯等，使該等與乙烯酯系單體及乙烯進行共聚合而獲得共聚合體，接著再將其施行加溶劑分解、脫碳酸的方法；或[3]：共單體係使用如一般式(4)所示之 2,2-二烷基-4-乙烯基-1,3-二噁烷等，使該等與乙烯酯系單體及乙烯進行共聚合而獲得共聚合體，接著施行加溶劑分解，並施行脫縮醛化的方法等。

上述中，由聚合能良好進行，可輕易將 1,2-二醇構造單位均勻導入至高分子主鏈中的製造優點、以及未反應單體較少而可減少產品中的雜質等觀點而言，較佳為採用上述[1]的製造方法，而由共聚合反應性優異的觀點而言，更佳係使 3,4-二醯氧基-1-丁烯、與乙烯酯系單體及乙烯進行共聚合而獲得的共聚合體，施行加溶劑分解的方法。再者，作為

3,4-二乙醯氧基-1-丁烯，較佳係使用 3,4-二乙醯氧基-1-丁烯。此外，亦可使用上述[1]之製造方法所例示單體的混合物。

另外，乙烯酯系單體係使用醋酸乙烯酯，且使其與 3,4-二乙醯氧基-1-丁烯進行共聚合時，各單體的反應性比係  $r(\text{醋酸乙烯酯})=0.710$ 、 $r(3,4\text{-二乙醯氧基-1-丁烯})=0.701$ ，相較於後述碳酸乙烯基伸乙酯情況時的  $r(\text{醋酸乙烯酯})=0.85$ 、 $r(\text{碳酸乙烯基伸乙酯})=5.4$ ，其顯示 3,4-二乙醯氧基-1-丁烯與醋酸乙烯酯的共聚合反應性較優異。

再者，3,4-二乙醯氧基-1-丁烯的鏈轉移常數係  $C_x(3,4\text{-二乙醯氧基-1-丁烯})=0.003(65^\circ\text{C})$ ，相較於碳酸乙烯基伸乙酯情況時的  $C_x(\text{碳酸乙烯基伸乙酯})=0.005(65^\circ\text{C})$ 、或 2,2-二甲基-4-乙基-1,3-二噁烷情況時的  $C_x(2,2\text{-二甲基-4-乙基-1,3-二噁烷})=0.023(65^\circ\text{C})$ ，其並未出現成為聚合抑制要因而導致不易提高聚合度、或成為聚合速度降低原因的情況。

再者，該 3,4-二乙醯氧基-1-丁烯中，當使其共聚合體進行加溶劑分解時所產生的副產物，為與來自屬於主構造單位的醋酸乙烯酯構造單位之物質相同，由在後續處理上不需要設置特別裝置與步驟的觀點而言，於工業性上亦具有較大優點。此外，3,4-二乙醯氧基-1-丁烯亦可含有少量雜質的 3,4-二乙醯氧基-1-丁烷、或 1,4-二乙醯氧基-1-丁烯、或

1,4-二乙醯氧基-1-丁烷等。

另外，3,4-二醇-1-丁烯係可從市面上取得由 EASTMAN 化學公司的製品，而 3,4-二乙醯氧基-1-丁烯係於工業生產用方面可從市面上取得 EASTMAN 化學公司的製品，而於試劑等級可從市面上取得 Across 公司的製品。此外，亦可利用在 1,4-丁烷二醇製造步驟中，依副產物形式獲得的 3,4-二乙醯氧基-1-丁烯。

依照上述[2]之製造方法所製得之具有 1,2-二醇構造單位的改質 EVOH 樹脂，在皂化度偏低時、或脫碳酸不足時，有於側鏈上殘存碳酸酯環，熔融成形時出現脫碳酸，導致成為樹脂出現發泡原因的傾向。此外，依照[3]之製造方法所製得之具有 1,2-二醇構造單位的改質 EVOH 樹脂，亦如同依照[2]之製造方法所製得之具有 1,2-二醇構造單位之改質 EVOH 樹脂，有於側鏈上殘存之來自單體的官能基(縮醛環)在熔融成形時發生脫離，而有產生臭氣的傾向，因而必需留意此情況而使用。

改質 EVOH 樹脂(B)中，上述一般式(1)所示構造單位的含有量，係使用  $^1\text{H-NMR}$  且依日本專利特開 2004-359965 號公報所記載方法進行測定的數值，通常為 0.1~30 莫耳%、較佳 0.5~15 莫耳%、更佳 1~8 莫耳%。在該含有量過少時，有成形性不良的傾向，反之，在過多的情況，有成形物之阻氣性降低的傾向。

再者，改質 EVA 樹脂(B')中，上述一般式(2)所示化合物的共聚合比例，係因為對應著改質 EVOH 樹脂(B)中的上述一般式(1)所示構造單位含有量，因而通常為 0.1~30 莫耳%、較佳 0.5~15 莫耳%、更佳 1~8 莫耳%。該含有量可利用單體的裝填量進行調節。

改質 EVA 樹脂(B')、及改質 EVOH 樹脂(B)中的乙烯含有量，在加溶劑分解前後並無變化，係相同值。根據 ISO14663 所測得之數值係 20~60 莫耳%、較佳 25~55 莫耳%、更佳 29~44 莫耳%、特佳 29~35 莫耳%。在該含有量過低時，有 EVOH 樹脂的成形性嫌不足的傾向，反之，若過高時，會有 EVOH 樹脂阻氣性嫌不足的傾向。

再者，該改質 EVA 樹脂(B')的黏度，係使用 B 型黏度計(轉子 No. 2、旋轉數 10rpm、糊化溫度 65°C)所測得之數值，通常為  $10^1 \sim 10^5 \text{mPa} \cdot \text{s}$ 、較佳  $10^2 \sim 10^4 \text{mPa} \cdot \text{s}$ 、更佳  $10^2 \sim 10^3 \text{mPa} \cdot \text{s}$ 。在該值過大或過小的情況，有相溶性不良的傾向。

改質 EVA 樹脂(B')的黏度可利用樹脂份進行調節，若樹脂份過多時，則有黏度增加的傾向，反之，若過少時則有黏度降低的傾向。

再者，EVOH 樹脂(A)及改質 EVOH 樹脂(B)係在不抑制本發明效果的範圍內，尚可含有例如 10 莫耳%以下之來自能進行共聚合乙烯性不飽和單量體的構造單位。(即 EVA 樹脂(A')及改質 EVA 樹脂(B')亦是同樣地，在不會抑制本發明效果的

範圍內，尚可含有例如 10 莫耳%以下之來自能進行共聚合之  
乙烯性不飽和單量體的構造單位。)

該單量體可舉例如：丙烯、1-丁烯、異丁烯等烯烴類；3-  
丁烯-1-醇、4-戊烯-1-醇、5-己烯-1,2-二醇等含有羥基的  
 $\alpha$ -烯烴類或其酯化物、醯化物等衍生物；丙烯酸、甲基丙  
烯酸、巴豆酸、鄰苯二甲酸(酐)、順丁烯二酸(酐)、衣康酸  
(酐)等不飽和酸類或其鹽或碳數 1~18 的單或二烷基酯類；  
丙烯醯胺、碳數 1~18 的 N-烷基丙烯醯胺、N,N-二甲基丙烯  
醯胺、2-丙烯醯胺丙烷磺酸或其鹽、丙烯醯胺丙基二甲基胺  
或其酸鹽或其四級鹽等丙烯醯胺類；甲基丙烯醯胺、碳數  
1~18 的 N-烷基甲基丙烯醯胺、N,N-二甲基甲基丙烯醯胺、  
2-甲基丙烯醯胺丙烷磺酸或其鹽、甲基丙烯醯胺丙基二甲基  
胺或其酸鹽或其四級鹽等甲基丙烯醯胺類；N-乙基吡咯啉  
酮、N-乙基甲醯胺、N-乙基乙醯胺等 N-乙基醯胺類；  
丙烯腈、甲基丙烯腈等氰化乙烯類；碳數 1~18 的烷基乙烯  
醚、羥烷基乙烯醚、烷氧基烷基乙烯醚等乙烯醚類；氯乙烯、  
偏二氯乙烯、氟乙烯、偏氟乙烯、溴乙烯等鹵化乙烯化合物  
類；三甲氧基乙烯基矽烷等乙烯基矽烷類；醋酸烯丙酯、氯  
丙烯等鹵化烯丙基化合物類；二甲氧基烯丙醇等烯丙醇類；  
三甲基-(3-丙烯醯胺-3-二甲基丙基)-氯化銨、丙烯醯胺-2-  
甲基丙烷磺酸等。

再者，依照本發明之製造方法所獲得之 EVOH 樹脂組成

物，在不損及本發明主旨的範圍內，亦可施行諸如胺基甲酸乙酯化、縮醛化、氰乙基化、氧化伸烷化等後改質反應。

EVA 樹脂(A')與改質 EVA 樹脂(B')的調配比例，係可依照目的及用途而任意設定。例如調配比例(A')/(B')係設定為通常 99/1~1/99(重量比)、較佳 90/10~5/95(重量比)、更佳 80/20~5/95(重量比)。

本發明中，較佳係 EVOH 樹脂(A)[即 EVA 樹脂(A')]的乙烯含有量多於改質 EVOH 樹脂(B)[即改質 EVA 樹脂(B')]的乙烯含有量，此時可充分發揮 EVOH 樹脂組成物所具有的特性。

再者，本發明的特徵係將 EVA 樹脂(A')與改質 EVA 樹脂(B')在同一系統內進行加溶劑分解，但在未使該等在同一系統內進行加溶劑分解，而是個別進行加溶劑分解以製造 EVOH 樹脂(A)與改質 EVOH 樹脂(B)時，其融解尖峰值通常係 EVOH 樹脂(A)變為較大。

但是，如本發明般，當將 EVA 樹脂(A')與改質 EVA 樹脂(B')的混合物在同一系統內進行加溶劑分解時，在所生成 EVOH 樹脂組成物中含有的 EVOH 樹脂(A)，係相較於單獨將 EVA 樹脂(A')(改質 EVA 樹脂(B')無存在下)進行加溶劑分解的情況(即依常法所製得物)，有降低融解尖峰值的傾向。

再者相反地，當將 EVA 樹脂(A')與改質 EVA 樹脂(B')相互在同一系統內進行加溶劑分解時，在所生成 EVOH 樹脂組成物中所含之改質 EVOH 樹脂(B)，係相較於單獨使改質 EVA

樹脂(B')(EVA 樹脂(A')無存在下)進行加溶劑分解的情況(即依常法所製得物),有提升融解尖峰值的傾向。

所以,本發明中,當 EVOH 樹脂(A)[即 EVA 樹脂(A')]的乙烯含有量,多於改質 EVOH 樹脂(B)[即改質 EVA 樹脂(B')]的乙烯含有量時,若使 EVA 樹脂(A')與改質 EVA 樹脂(B')在同一系統內進行加溶劑分解,便可適當地對融解尖峰值的調節發揮作用,可自動地獲得融解尖峰差特別小的 EVOH 樹脂組成物。

所以,本發明之製造方法係製造步驟簡略化,並可自動地獲得融解尖峰差特別小的 EVOH 樹脂組成物。

本發明的最大特徵在於將 EVA 樹脂(A')的乙烯含有量,設為較大於改質 EVA 樹脂(B')的乙烯含有量。該乙烯含有量的比(B')/(A')係 0.3 以上、未滿 1,較佳 0.5 以上、未滿 1,更佳 0.6~0.99,特佳 0.8~0.97。

再者,乙烯含有量差(A')-(B')通常為 0.1~40 莫耳%、較佳 0.1~30 莫耳%、更佳 1~10 莫耳%、特佳 2~5 莫耳%。

再者,EVA 樹脂(A')與改質 EVA 樹脂(B')之依 B 型黏度計(轉子 No.2、旋轉數 10rpm、糊化溫度 65°C)所測得的黏度差,由相溶性的觀點而言,通常為 0~10<sup>5</sup>mPa·s、較佳 0~10<sup>4</sup>mPa·s、特佳 0~2000mPa·s。黏度差越小,混合效率越良好,有提升相溶性的傾向。

<製造方法>

本發明 EVOH 樹脂組成物之製造方法，其特徵在於將 EVA 樹脂(A')與改質 EVA 樹脂(B')的混合物，在同一系統內進行加溶劑分解。

進行該加溶劑分解時，係在 EVA 樹脂(A')及改質 EVA 樹脂(B')溶解於醇或水/醇混合溶劑中的狀態下，使用鹼觸媒或酸觸媒實施。

醇係通常可舉例如碳數 1~4 的脂肪族醇等，較佳為甲醇、乙醇、丙醇、第三丁醇，由經濟性的觀點而言，更佳為甲醇。

水/醇混合溶劑的情況，重量比通常 10/90~90/10、較佳 20/80~80/20、更佳 40/60~60/40。

EVA 樹脂(A')溶液及改質 EVA 樹脂(B')溶液的濃度可依照系統的黏度而適當選擇。通常為 10~60 重量%(樹脂份)、較佳 25~50 重量%(樹脂份)。黏度係可利用樹脂份進行調節，但若樹脂份過多則有黏度增加的傾向，反之，若過少則有黏度降低的傾向。

為了獲得 EVA 樹脂(A')與改質 EVA 樹脂(B')的混合溶液，有如下述手法：(1)將二樹脂施行乾式摻合並溶解於共通溶劑中的手法；(2)將各樹脂溶解於溶劑中，再將各個樹脂溶液進行混合的手法；(3)先將其中一樹脂溶解於溶劑中，再於該溶液中添加另一樹脂，經溶解並混合的手法；(4)將二樹脂依熔融狀態進行混合後，再溶解於溶劑中的手法。該等之中，由生產性的觀點而言，較佳為使用(2)的手法，更佳

為直接使用各個樹脂經聚合後的溶液。

加溶劑分解時所使用的觸媒係有如鹼觸媒、酸觸媒等。具體而言，鹼觸媒可舉例如：氫氧化鈉、氫氧化鉀等鹼金屬氫氧化物；甲醇鈉、乙醇鈉、甲醇鉀、甲醇鋰等鹼金屬烷氧化物等。酸觸媒可舉例如：硫酸、鹽酸、硝酸等無機酸；甲基磺酸等有機酸；沸石、陽離子交換樹脂等。由操作性、工業生產性等觀點而言，較佳為鹼觸媒，更佳為鹼金屬氫氧化物。即，本發明的加溶劑分解最好在鹼性條件下實施，換言之，較佳為進行皂化。

關於該加溶劑分解觸媒的使用量，可依照加溶劑分解的方法、目標的加溶劑分解度等而適當選擇，當使用鹼觸媒時，通常係相對於醋酸乙烯酯量，通常以 0.001~100 毫莫耳當量較適當。

此處所謂「加溶劑分解度」係根據 JIS K6726 所測得之數值。特別係當加溶劑分解為皂化的情況，便指「皂化度」。

關於該加溶劑分解的方法，係配合目標的加溶劑分解度等因素，可使用批次加溶劑分解、在帶上的連續加溶劑分解、塔式連續加溶劑分解等任何方式，由可減少加溶劑分解時的鹼觸媒量、可輕易依高效率進行加溶劑分解反應等理由而言，較佳為使用在一定加壓下的塔式加溶劑分解。此外，加溶劑分解時的壓力係依照目標乙烯含有量而異，無法一概而言，通常從 2~7kg/cm<sup>2</sup> 範圍內選擇，此時的溫度通常 60~140

°C，且通常進行 0.5~6.0 小時反應。

如上述，經加溶劑分解的 EVOH 樹脂組成物之甲醇溶液，可利用公知方法、例如離心分離器、或擠出於凝固液中的方法，進行固液分離。乾燥方法亦可採用公知方法，有如：利用機械式或熱風一邊進行攪拌分散，一邊進行流動乾燥，或者在未賦予攪拌、分散等動態作用的情況下施行之靜置乾燥；作為用於進行流動乾燥用的乾燥器可舉例如：圓筒・溝型攪拌乾燥器、圓管乾燥器、旋轉乾燥器、流動層乾燥器、振動流動層乾燥器、圓錐旋轉型乾燥器等；又，用於進行靜置乾燥用的乾燥器，作為材料靜置式係有如分次式箱型乾燥器，作為材料移送式係有如運送帶乾燥器、隧道式乾燥器、直立式乾燥器等，惟並不僅侷限於此等。亦可組合流動乾燥與靜置乾燥實施。

該乾燥處理時所使用的加熱氣體係使用空氣或惰性氣體（氮氣、氬氣體、氫氣等），該加熱氣體的溫度，係由生產性與防止 EVOH 樹脂組成物熱劣化的觀點而言，較佳為 40~150 °C。該乾燥處理的時間係依照 EVOH 樹脂組成物的含水量與其處理量而異，但由生產性與防止熱劣化的觀點而言，較佳通常為 15 分~72 小時程度。

依上述條件施行乾燥處理，經該乾燥處理後的樹脂組成物含水率，通常為 0.001~5 重量%、較佳 0.01~2 重量%、更佳 0.1~1 重量%。

依照本發明之製造方法所獲得之 EVOH 樹脂組成物的平均加溶劑分解度，係根據 JIS K6726 所測得之數值，通常為 90~100 莫耳%、較佳 95~100 莫耳%、更佳 99~100 莫耳%。當該加溶劑分解度過低時，有阻氣性降低的傾向。

再者，依照本發明之製造方法所獲得之 EVOH 樹脂組成物的 MFR，係依 210°C、2160g 荷重所測得之數值，通常為 1~120g/10 分、較佳 1~45g/10 分、更佳 3~25g/10 分。

依照本發明之製造方法所獲得之 EVOH 樹脂組成物中，EVOH 樹脂(A)與改質 EVOH 樹脂(B)的比例，係對應於上述 EVA 樹脂(A')與改質 EVA 樹脂(B')的比例。例如調配比例(A)/(B)及調配比例(A')/(B')通常為 99/1~1/99(重量比)、較佳 90/10~5/95(重量比)、更佳 80/20~5/95(重量比)。

依照本發明之製造方法所獲得之樹脂組成物的融解尖峰值，係利用示差掃描熱量計(DSC)，依升溫速度 5°C/min 測定融解主尖峰時，藉由測量第二輪(second run)而可獲得。

依照本發明之製造方法所獲得樹脂組成物的融解尖峰差，通常為 0~20°C、較佳 0~10°C、更佳 0(即，僅具有單一個融解尖峰)。在該值過大的情況，有 EVOH 樹脂(A)及改質 EVOH 樹脂(B)的相容性不良的傾向。

再者，依照本發明之製造方法所獲得之 EVOH 樹脂組成物中，於不致抑制本發明目的之範圍內(例如相對於 EVOH 樹脂份，在 10 重量%以下)，亦可調配入公知調配劑。該調配劑

係有如：醋酸、磷酸、硼酸等酸類、或其之鹼金屬、鹼土族金屬、過渡金屬等金屬鹽。尚可舉例如：飽和脂肪族醯胺(例如硬脂酸醯胺等)、不飽和脂肪酸醯胺(例如油酸醯胺等)、雙脂肪酸醯胺(例如伸乙基雙硬脂酸醯胺(ethylene bis-stearamide)等)、低分子量聚烯烴(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)等滑劑；乙二醇、甘油、己二醇等脂肪族多元醇等可塑劑；光安定劑、抗氧化劑、乾燥劑、紫外線吸收劑、著色劑、抗靜電劑、界面活性劑、抗菌劑、防黏劑、非溶性無機鹽(例如水滑石等)、填充材(例如無機填充劑等)、氧吸收劑、除EVOH以外的其他樹脂(例如聚烯烴、聚醯胺等)等。

本發明中，將EVOH樹脂(A)、與具有上述一般式(1)所示構造單位的改質EVOH樹脂(B)之、各自加溶劑分解前的樹脂之上述EVA樹脂(A')及上述改質EVA樹脂(B')，在同一系統內進行加溶劑分解，且EVA樹脂(A')的乙烯含有量較高於改質EVA樹脂(B')的乙烯含有量時，則可獲得融解尖峰差較小的EVOH樹脂組成物，可獲得提升生產性與成形性的意外效果。

#### [實施例]

以下，舉實施例針對本發明進行具體說明。

再者，實施例中的「份」、「%」，在無特別聲明的前提下，係指重量基準。

各 EVA 樹脂的乙烯含有量係根據 ISO14663 進行測定。

各 EVA 溶液的黏度係利用 B 型黏度計(轉子 No. 2、旋轉數 10rpm、糊化溫度 65°C)進行測定。

各 EVOH 樹脂的平均加溶劑分解度係根據 JIS K6726 進行測定。

改質 EVA 樹脂(B')的改質構造單位含有量，係使用  $^1\text{H-NMR}$ ，並依照日本專利特開 2004-359965 號公報所記載的方法進行測定。

融解尖峰係利用示差掃描熱量計(DSC)，依升溫速度 5°C/min 測定融解主尖峰時，測量第二輪。

所獲得 EVOH 樹脂組成物的 MFR 係依 210°C、2160g 荷重進行測量。

#### [實施例 1]

EVA 樹脂(A')係使用乙烯含有量 44 莫耳%、在樹脂份 40% 甲醇溶液中的黏度 2800mPa·s 之 EVA 樹脂(A1')，改質 EVA 樹脂(B')係使用來自 3,4-二乙醯氧基-1-丁烯的構造單位含有量 3 莫耳%、乙烯含有量 35 莫耳%、在樹脂份 40% 甲醇溶液中的黏度 500mPa·s 之改質 EVA 樹脂(B1')。

將 EVA 樹脂(A1')的甲醇溶液(樹脂份 40 重量%)10 重量份、與改質 EVA 樹脂(B1')的甲醇溶液(樹脂份 41 重量%)90 重量份進行混合(加溶劑分解後的樹脂份重量比(A)/(B)為 10/90)。接著，在該混合樹脂溶液中調配入 NaOH 水溶液

(NaOH3.5 重量%)8 重量份，並依 100°C 施行 3 小時加溶劑分解而獲得 EVOH 樹脂(A)與改質 EVOH 樹脂(B)的 EVOH 樹脂組成物溶液。將所獲得之 EVOH 樹脂組成物溶液浸漬於凝固液中而使其析出，經依 118°C 施行 18 小時乾燥，獲得固體 EVOH 樹脂組成物。

所獲得之 EVOH 樹脂組成物的平均皂化度係 99.8 莫耳%，MFR 係 12g/10 分，經測量該 EVOH 樹脂組成物的融解尖峰，結果在 151°C 與 160°C 處確認到尖峰。

#### [實施例 2]

EVA 樹脂(A')係使用乙烯含有量 38 莫耳%、在樹脂份 49% 甲醇溶液中的黏度 3500mPa·s 之 EVA 樹脂(A2')，改質 EVA 樹脂(B')係使用來自 3,4-二乙醯氧基-1-丁烯的構造單位含有量 3 莫耳%、乙烯含有量 35 莫耳%、在樹脂份 49% 甲醇溶液中的黏度 2000mPa·s 之改質 EVA 樹脂(B2')。

將 EVA 樹脂(A2')的甲醇溶液(樹脂份 49 重量%)47 重量份、與改質 EVA 樹脂(B2')的甲醇溶液(樹脂份 45 重量%)53 重量份進行混合(加溶劑分解後的樹脂份重量比(A)/(B)為 50/50)。接著，在該混合樹脂溶液中調配入 NaOH 水溶液(NaOH3.5 重量%)6 重量份，於 107°C 下施行 3 小時加溶劑分解，獲得 EVOH 樹脂(A)與改質 EVOH 樹脂(B)的 EVOH 樹脂組成物溶液。將所獲得之 EVOH 樹脂組成物溶液在凝固液中擠出呈股線狀而析出，切斷該絞合線，於 118°C 下施行 16 小

時乾燥，獲得固態的 EVOH 樹脂組成物。

所獲得之 EVOH 樹脂組成物的平均皂化度係 99.8 莫耳%，MFR 係 11.4g/10 分，經測量該 EVOH 樹脂組成物的融解尖峰，結果在 166°C 處確認到尖峰。

[實施例 3]

除了將 EVA 樹脂(A2')的甲醇溶液(樹脂份 44 重量%)10 重量份、與改質 EVA 樹脂(B2')的甲醇溶液(樹脂份 45 重量%)90 重量份進行混合(加溶劑分解後的樹脂份重量比(A)/(B)為 10/90)之外，其餘均如同實施例 2 般進行而獲得固態的 EVOH 樹脂組成物。

所獲得之 EVOH 樹脂組成物的平均皂化度係 99.8 莫耳%，MFR 係 10.7g/10 分，經測量該 EVOH 樹脂組成物的融解尖峰，結果在 155°C 處確認到尖峰。

[實施例 4]

除了將 EVA 樹脂(A2')的甲醇溶液(樹脂份 49 重量%)69 重量份、與改質 EVA 樹脂(B2')的甲醇溶液(樹脂份 48 重量%)31 重量份進行混合(加溶劑分解後的樹脂份重量比(A)/(B)為 70/30)之外，其餘均如同實施例 2 般進行而獲得固態的 EVOH 樹脂組成物。

所獲得之 EVOH 樹脂組成物的平均皂化度係 99.8 莫耳%，MFR 係 11.4g/10 分，經測量該 EVOH 樹脂組成物的融解尖峰，結果在 169°C 處確認到尖峰。

## [比較例 1]

EVOH 樹脂(A)係在實施例 2 所使用 EVA 樹脂(A2')的甲醇溶液(樹脂份 49 重量%)47 重量份中，調配入 NaOH 水溶液(NaOH3.5 重量%)6 重量份，並於 107°C 下施行 3 小時加溶劑分解，獲得 EVOH 樹脂(A2)溶液。將該 EVOH 樹脂(A2)溶液浸漬於凝固液中而析出，於 118°C 施行 16 小時乾燥，獲得固態 EVOH 樹脂(A2)。

此外，在實施例 2 所使用之改質 EVA 樹脂(B2')的甲醇溶液(樹脂份 45 重量%)53 重量份中，調配入 NaOH 水溶液(NaOH3.5 重量%)7 重量份，於 100°C 下施行 3 小時加溶劑分解，獲得改質 EVOH 樹脂(B2)溶液。將該 EVOH 樹脂(B2)溶液浸漬於凝固液中而析出，於 118°C 下施行 16 小時乾燥，獲得固態 EVOH 樹脂(B2)。

將上述 EVOH 樹脂(A2)50 重量份、與改質 EVOH 樹脂(B2)50 重量份(依重量比計(A)/(B)=50/50)施行乾式摻合，並利用擠出機於 210°C 下進行熔融混練，將該 EVOH 樹脂組成物擠出呈股線狀並利用切割刀切斷，獲得 EVOH 樹脂組成物顆粒。

所獲得之 EVOH 樹脂組成物的平均皂化度係 99.8 莫耳%，MFR 係 11.5g/10 分，經測量該 EVOH 樹脂組成物的融解尖峰，結果在 152°C 與 173°C 處確認到尖峰。

## [比較例 2]

除了 EVA 樹脂(A')係使用乙烯含有量 32 莫耳%、在樹脂份

36%甲醇溶液中的黏度  $6300\text{mPa}\cdot\text{s}$  之 EVA 樹脂(A3')，而改質 EVA 樹脂(B')係使用來自 3,4-二乙醯氧基-1-丁烯的構造單位含有量 3 莫耳%、乙烯含有量 35 莫耳%、在樹脂份 40% 甲醇溶液中的黏度  $500\text{mPa}\cdot\text{s}$  之改質 EVA 樹脂(B1')之外，其餘均如同實施例 3 般進行而獲得固態的 EVOH 樹脂組成物。

所獲得之 EVOH 樹脂組成物的平均皂化度係 99.8 莫耳%，MFR 係  $20.9\text{g}/10$  分，經測量該 EVOH 樹脂組成物的融解尖峰，結果在  $139^{\circ}\text{C}$  與  $168^{\circ}\text{C}$  處確認到尖峰。

實施例及比較例的條件及結果，係如表 1 所示。

[表 1]

	EVA樹脂(A')		EVA樹脂(B')		EVA樹脂(A')與EVA樹脂(B')的 乙烯含有量比(B')/(A')	EVOH樹脂(A)/EVOH樹脂(B) (樹脂份的重量比)	所獲得之EVOH樹脂組成 物的平均皂化度(莫耳%)	融解尖峰(融解 尖峰差絕對值)
	乙烯含有量	3,4-二乙醯氧基 -1-丁烯含有量	3,4-二乙醯氧基 -1-丁烯含有量	乙烯含有量				
實施例1	44	3	3	35	0.80	10/90	99.8	151°C 160°C (9°C)
實施例2	38	3	3	35	0.92	50/50	99.8	166°C (0°C)
實施例3	38	3	3	35	0.92	10/90	99.8	153°C (0°C)
實施例4	38	3	3	35	0.92	70/30	99.8	169°C (0°C)
比較例1	38	3	3	35	0.92	50/50 (乾式摻合)	99.8	152°C 173°C (21°C)
比較例2	32	3	3	35	1.1	10/90	99.8	139°C 168°C (29°C)

另外，依照單獨進行加溶劑分解的方法所製得之乙烯含有量 32 莫耳%、皂化度 99.8 莫耳%的 EVOH 樹脂之融解尖峰係 183°C，乙烯含有量 38 莫耳%、皂化度 99.8 莫耳%的 EVOH 樹脂之融解尖峰係 173°C，乙烯含有量 44 莫耳%、皂化度 99.8 莫耳%的 EVOH 樹脂之融解尖峰係 164°C。此外，構造單位(1a)含有量 3 莫耳%、乙烯含有量 35 莫耳%、皂化度 99.8 莫耳%的 EVOH 樹脂之融解尖峰係 150°C。

依照將 EVOH 樹脂(A)、與具有一般式(1)所示構造單位的改質 EVOH 樹脂(B)分別各自進行製造，將各個樹脂施行乾式摻合後，再施行熔融混練的方法所獲得之 EVOH 樹脂組成物的比較例 1，確認到 152°C(相當於改質 EVOH 樹脂(B))與 173°C(相當於 EVOH 樹脂(A))的融解尖峰，差值為 21°C。

相對於此，將 EVA 樹脂(A')與改質 EVA 樹脂(B')在同一系統內施行加溶劑分解，且 EVA 樹脂(A')的乙烯含有量較高於改質 EVA 樹脂(B')的乙烯含有量之依照本發明製造方法進行製造的實施例 1，可獲得融解尖峰差的絕對值為 9°C 之 EVOH 樹脂組成物，實施例 2~4 則可獲得融解尖峰差的絕對值為 0(即僅具有單一個融解尖峰)之 EVOH 樹脂組成物。

依照本發明之製造方法所獲得之 EVOH 樹脂組成物，相較於依照分別施行乾式摻合的方法(比較例 1)所獲得之 EVOH 樹脂組成物，以及依 EVA 樹脂(A')的乙烯含有量低於改質 EVA 樹脂(B')的乙烯含有量之條件將 EVA 樹脂(A')與改質

EVA 樹脂(B')在同一系統內進行加溶劑分解的方法(比較例2)所獲得之 EVOH 樹脂組成物，本發明物的融解尖峰差已變小。由此得知，依照本發明製造方法所獲得之 EVOH 樹脂組成物，在熔融成形時的融解性良好、相溶性佳，從熔融狀態進行固化時的凝固方式呈均勻，屬於不易發生相分離的 EVOH 樹脂組成物。

雖針對本發明詳細參照特定實施態樣進行說明，惟在不脫逸本發明精神與範疇的前提下，可進行各種變更與追加修正，此係熟習此領域技術者可輕易思及。

本申請案係以 2007 年 12 月 27 日所提出申請的日本專利申請案(特願 2007-335892)為基礎，參照其內容並援引於本案中。

(產業上之可利用性)

本發明係含有含一般式(1)所示構造單位的改質 EVOH 樹脂、與不同 EVOH 樹脂的 EVOH 樹脂組成物，依簡便步驟即可獲得融解尖峰差較小的 EVOH 樹脂組成物，可提供生產性、成形性均優異的 EVOH 樹脂組成物。

#### 【圖式簡單說明】

圖 1 為實施例 1 的 EVOH 樹脂組成物之融解尖峰。

圖 2 為實施例 2 的 EVOH 樹脂組成物之融解尖峰。

圖 3 為實施例 3 的 EVOH 樹脂組成物之融解尖峰。

圖 4 為實施例 4 的 EVOH 樹脂組成物之融解尖峰。

圖 5 為比較例 2 的 EVOH 樹脂組成物之融解尖峰。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：097150924

C08F 9/12 (2006.01)

※申請日：97/12/26

※IPC 分類：C08F 214/06 (2006.01)

C08F 21/02 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C08L 29/04 (2006.01)

乙烯-乙烯酯共聚合體加溶劑分解物組成物之製造方法

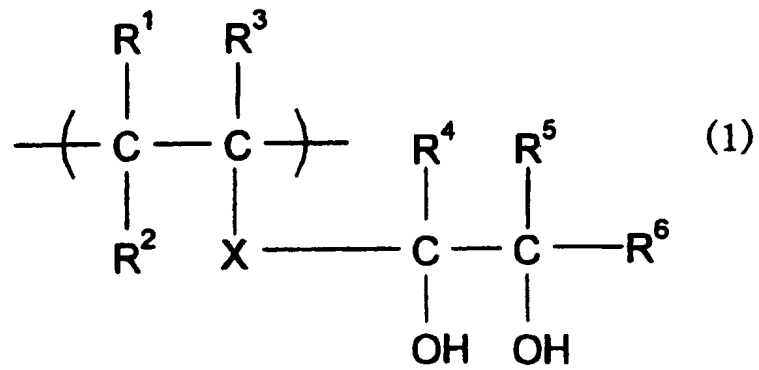
PROCESS FOR MANUFACTURING COMPOSITION OF  
SOLVOLYSIS PRODUCTS OF ETHYLENE-VINYL ESTER  
COPOLYMERS

C08L 29/08 (2006.01)

## 二、中文發明摘要：

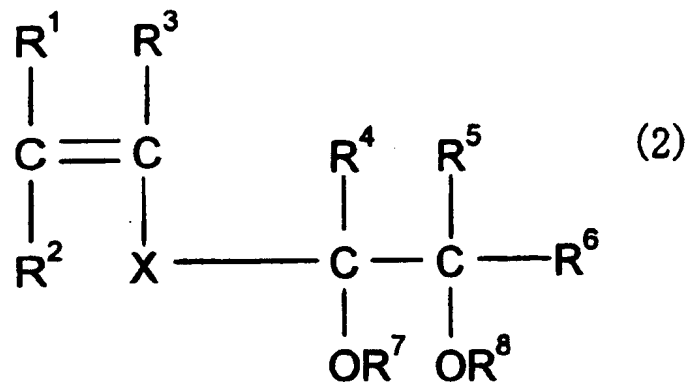
本發明係提供即使調配 2 種類以上之乙烯-乙烯酯共聚合體加溶劑分解物，仍可獲得生產性及成形性均優異、融解尖峰絕對值較小的乙烯-乙烯酯共聚合體加溶劑分解物組成物。本發明的乙烯-乙烯酯共聚合體加溶劑分解物組成物之製造方法，係包括有：將乙烯-乙烯酯共聚合體(A')、及含有來自一般式(2)所示化合物之構造單位的改質乙烯-乙烯酯共聚合體(B')，在同一系統內施行加溶劑分解的步驟；以及，製造含有乙烯-乙烯酯共聚合體加溶劑分解物(A)、及具有一般式(1)所示構造單位之改質乙烯-乙烯酯共聚合體加溶劑分解物(B)的乙烯-乙烯酯共聚合體加溶劑分解物組成物之步驟；其中，該施行加溶劑分解的步驟中，乙烯含有量比(B')/(A')為 0.3 以上、未滿 1。

[化 1]



[一般式(1)中， $R^1$ 、 $R^2$ 、及  $R^3$  係指各自獨立的氫原子或有機基； $X$  係指單鍵或鍵結鏈； $R^4$ 、 $R^5$ 、及  $R^6$  係指各自獨立的氫原子或有機基。]

[化 2]

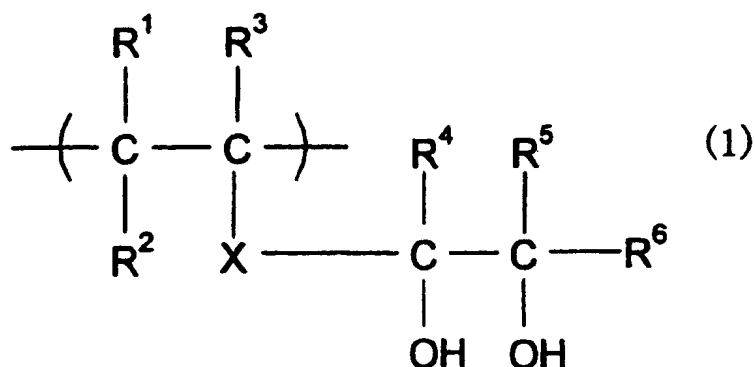


[一般式(2)中， $R^1$ 、 $R^2$ 、及  $R^3$  係指各自獨立的氫原子或有機基； $X$  係指單鍵或鍵結鏈； $R^4$ 、 $R^5$ 、及  $R^6$  係指各自獨立的氫原子或有機基； $R^7$  及  $R^8$  係指各自獨立的氫原子、烴基或  $R^9$ -CO-(式中， $R^9$  係烷基)；亦可  $R^7$  與  $R^8$  相鍵結形成五元環，且該五元環係環狀碳酸酯構造或環狀縮醛構造]。

## 三、英文發明摘要：

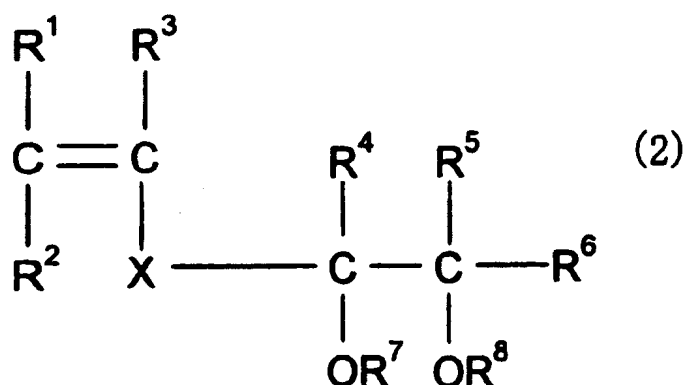
The present invention provides a composition of a solvolysis product of an ethylene-vinyl ester copolymer excellent in productivity and formability which has a small absolute value of melting peak even in the case where two or more kinds of solvolysis products of ethylene-vinyl ester copolymers are blended. The invention relates to a process for manufacturing a composition of a solvolysis product of an ethylene-vinyl ester copolymer, which comprises conducting solvolysis of an ethylene-vinyl ester copolymer (A') and a modified ethylene-vinyl ester copolymer (B') comprising a structural unit derived from a compound represented by the following general formula (2) in one system, and manufacturing the composition of a solvolysis product of an ethylene-vinyl ester copolymer comprising a solvolysis product of the ethylene-vinyl ester copolymer (A) and a solvolysis product of the modified ethylene-vinyl ester copolymer (B) comprising a structural unit represented by the following general formula (1), wherein a ratio of an ethylene content (B')/(A') in the step of conducting solvolysis is 0.3 or more and less than 1 :

[Chem 1]



wherein  $R^1, R^2$  and  $R^3$  each independently represent a hydrogen atom or an organic group,  $X$  represents a single bond or a bonding chain, and  $R^4, R^5$  and  $R^6$  each independently represent a hydrogen atom or an organic group; and

[Chem 2]



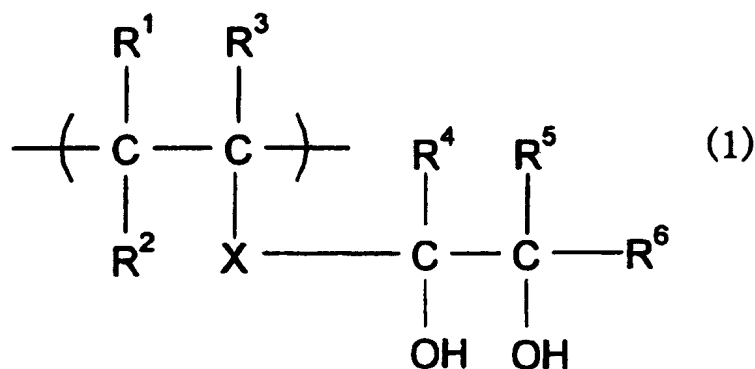
wherein  $R^1, R^2$  and  $R^3$  each independently represent a hydrogen atom or an organic group,  $X$  represents a single bond or a bonding chain,  $R^4, R^5$  and  $R^6$  each independently represent a hydrogen atom or an organic group,  $R^7$  and  $R^8$  each independently represent a hydrogen atom, a hydrocarbon group or  $R^9\text{-CO-}$  (wherein  $R^9$  represents an alkyl group),  $R^7$  and  $R^8$  may bond to form a five-membered ring and the five-membered ring represents a cyclic carbonate structure or a cyclic acetal structure.

## 七、申請專利範圍：

1. 一種乙烯-乙烯酯共聚合體加溶劑分解物組成物之製造方法，係包括有：將乙烯-乙烯酯共聚合體(A')、及含有來自一般式(2)所示化合物之構造單位的改質乙烯-乙烯酯共聚合體(B')，在同一系統內施行加溶劑分解，而製造含有乙烯-乙烯酯共聚合體加溶劑分解物(A)、及具有一般式(1)所示構造單位之改質乙烯-乙烯酯共聚合體加溶劑分解物(B)的乙烯-乙烯酯共聚合體加溶劑分解物組成物之步驟；

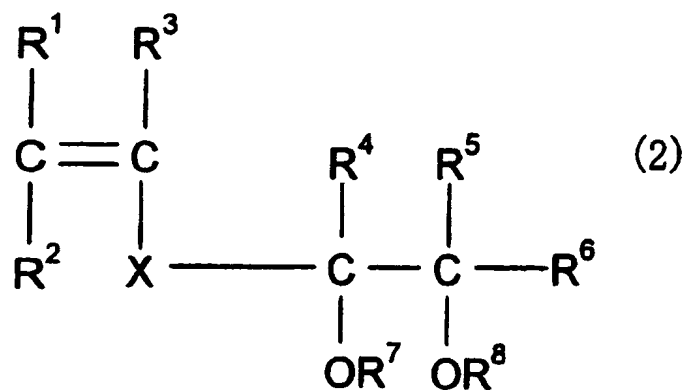
該施行加溶劑分解的步驟中，乙烯-乙烯酯共聚合體(A')及改質乙烯-乙烯酯共聚合體(B')的乙烯含有量比(B')/(A')為0.3以上、未滿1；

[化 1]



[一般式(1)中，R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、及R<sup>3</sup>係指各自獨立的氫原子或有機基；X係指單鍵或鍵結鏈；R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、及R<sup>6</sup>係指各自獨立的氫原子或有機基]；

[化 2]



[一般式(2)中， $R^1$ 、 $R^2$ 、及 $R^3$ 係指各自獨立的氫原子或有機基； $X$ 係指單鍵或鍵結鏈； $R^4$ 、 $R^5$ 、及 $R^6$ 係指各自獨立的氫原子或有機基； $R^7$ 及 $R^8$ 係指各自獨立的氫原子、烴基或 $R^9$ -CO-(式中， $R^9$ 係烷基)；亦可 $R^7$ 與 $R^8$ 相鍵結形成五元環，且該五元環係環狀碳酸酯構造或環狀縮醛構造]。

2. 如申請專利範圍第1項之乙烯-乙烯酯共聚合體加溶劑分解物組成物之製造方法，其中，乙烯-乙烯酯共聚合體(A')、及改質乙烯-乙烯酯共聚合體(B')的調配比例(A')/(B')，係依重量比計為99/1~1/99。

3. 如申請專利範圍第1項之乙烯-乙烯酯共聚合體加溶劑分解物組成物之製造方法，其中，改質乙烯-乙烯酯共聚合體(B')係含有來自一般式(2)所示化合物的構造單位0.1~30莫耳%。

4. 如申請專利範圍第1項之乙烯-乙烯酯共聚合體加溶劑分解物組成物之製造方法，其中，乙烯-乙烯酯共聚合體(A')、及改質乙烯-乙烯酯共聚合體(B')的乙烯含有量差(A')-(B')為0.1~40莫耳%。

5. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯-乙烯酯共聚合體加溶劑分解物組成物之製造方法，其中，乙烯-乙烯酯共聚合體(A')、及改質乙烯-乙烯酯共聚合體(B')的乙烯含有量為 20~60 莫耳%。

6. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯-乙烯酯共聚合體加溶劑分解物組成物之製造方法，其中，乙烯-乙烯酯共聚合體加溶劑分解物組成物的融解尖峰差為 0~20°C。

7. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯-乙烯酯共聚合體加溶劑分解物組成物之製造方法，其中，乙烯-乙烯酯共聚合體加溶劑分解物組成物的平均加溶劑分解度為 90~100 莫耳%。

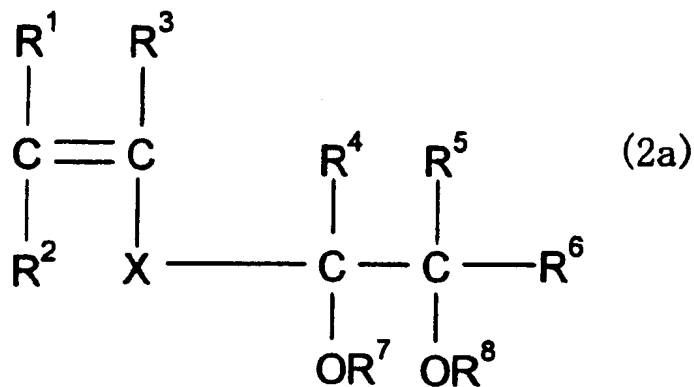
8. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯-乙烯酯共聚合體加溶劑分解物組成物之製造方法，其中，乙烯-乙烯酯共聚合體加溶劑分解物組成物的 MFR，係依 210°C、2160g 荷重所測得之數值為 1~120g/10 分。

9. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯-乙烯酯共聚合體加溶劑分解物組成物之製造方法，其中，一般式(1)所示構造單位及一般式(2)所示化合物中， $R^1$ ~ $R^3$  係指分別獨立的碳數 1~4 之烷基或氫原子； $R^4$ ~ $R^6$  係指分別獨立的碳數 1~4 之烷基或氫原子。

10. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯-乙烯酯共聚合體加溶劑分解物組成物之製造方法，其中，一般式(1)所示構造單位及一般式(2)所示化合物中，X 係單鍵或碳數 1~6 的烴鏈。

11. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯-乙烯酯共聚合體加溶劑分解物組成物之製造方法，其中，一般式(2)所示化合物係下述一般式(2a)所示化合物；

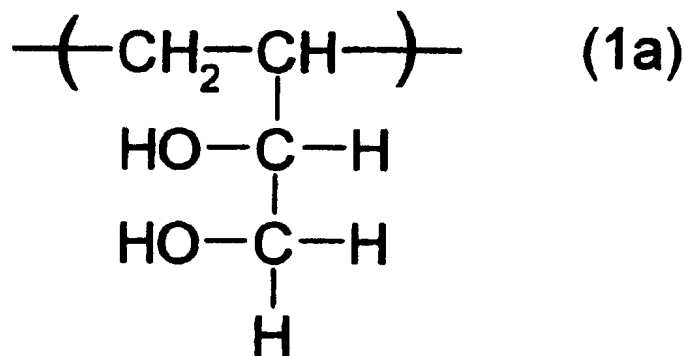
[化 3]



[一般式(2a)中， $R^1$ 、 $R^2$ 、及  $R^3$  係指各自獨立的氫原子或有機基； $X$  係指單鍵或鍵結鏈； $R^4$ 、 $R^5$ 、及  $R^6$  係指各自獨立的氫原子、或有機基； $R^7$  及  $R^8$  係指各自獨立的氫原子或  $R^9$ -CO-(式中， $R^9$  係烷基)]。

12. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯-乙烯酯共聚合體加溶劑分解物組成物之製造方法，其中，一般式(1)所示構造單位係下述一般式(1a)所示構造單位；一般式(2)所示化合物係 3,4-二乙醯氧基-1-丁烯；

[化 4]



13. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯-乙烯酯共聚合體加溶劑分解物組成物之製造方法，其中，加溶劑分解係在鹼性條件下實施。

14. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯-乙烯酯共聚合體加溶劑分解物組成物之製造方法，其中，加溶劑分解係在醇或水/醇混合溶劑中實施。

八、圖式：

圖 1

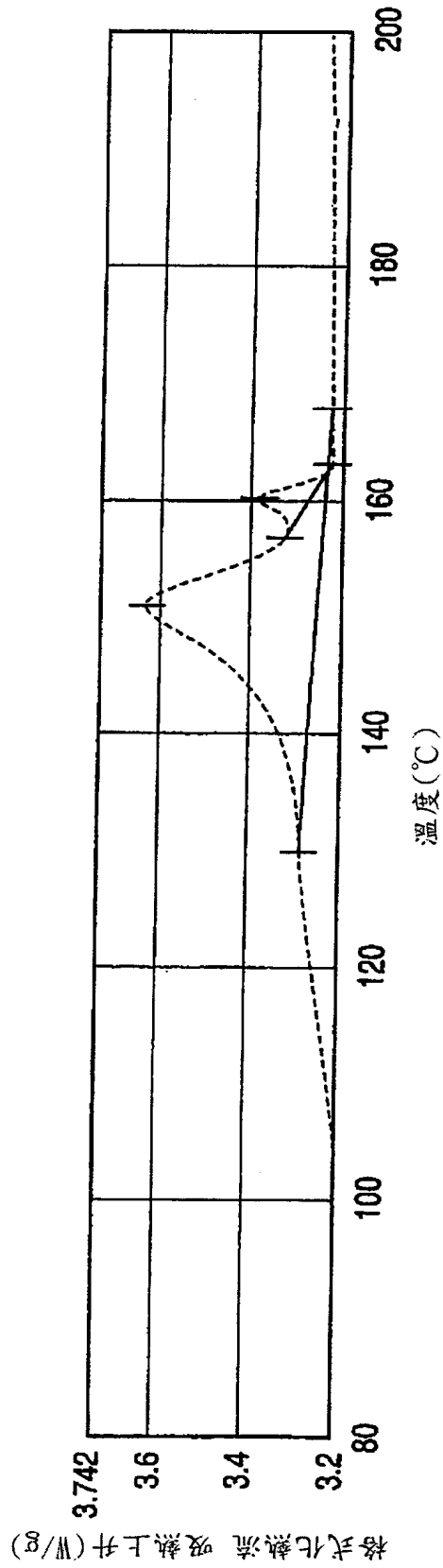


圖 2

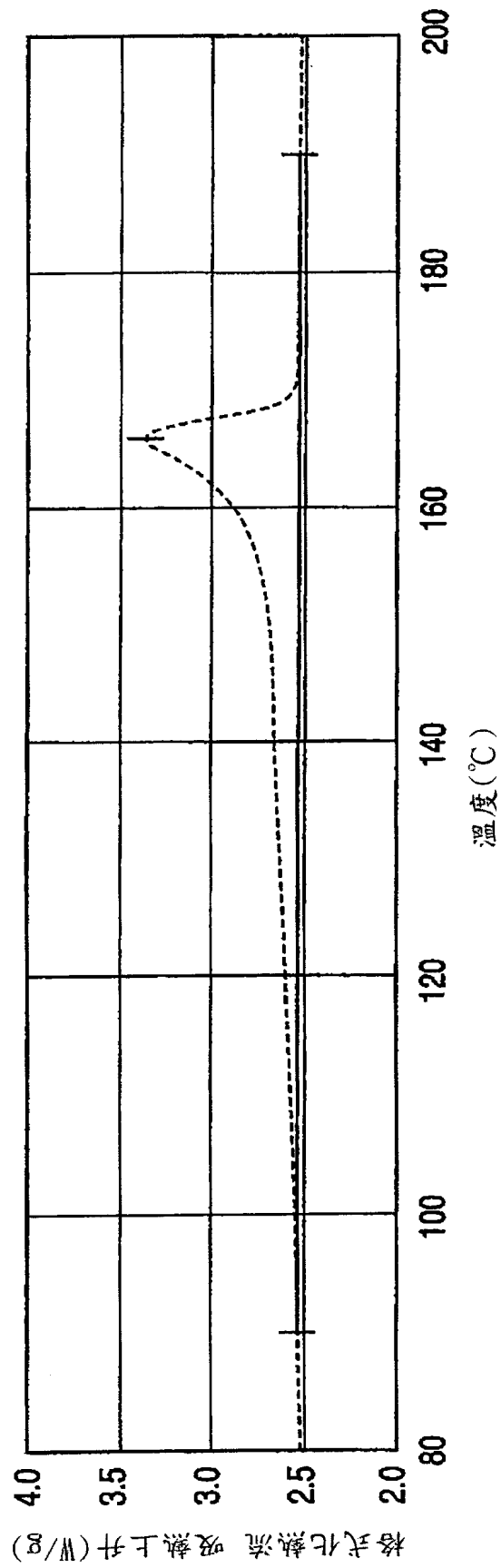


圖 3

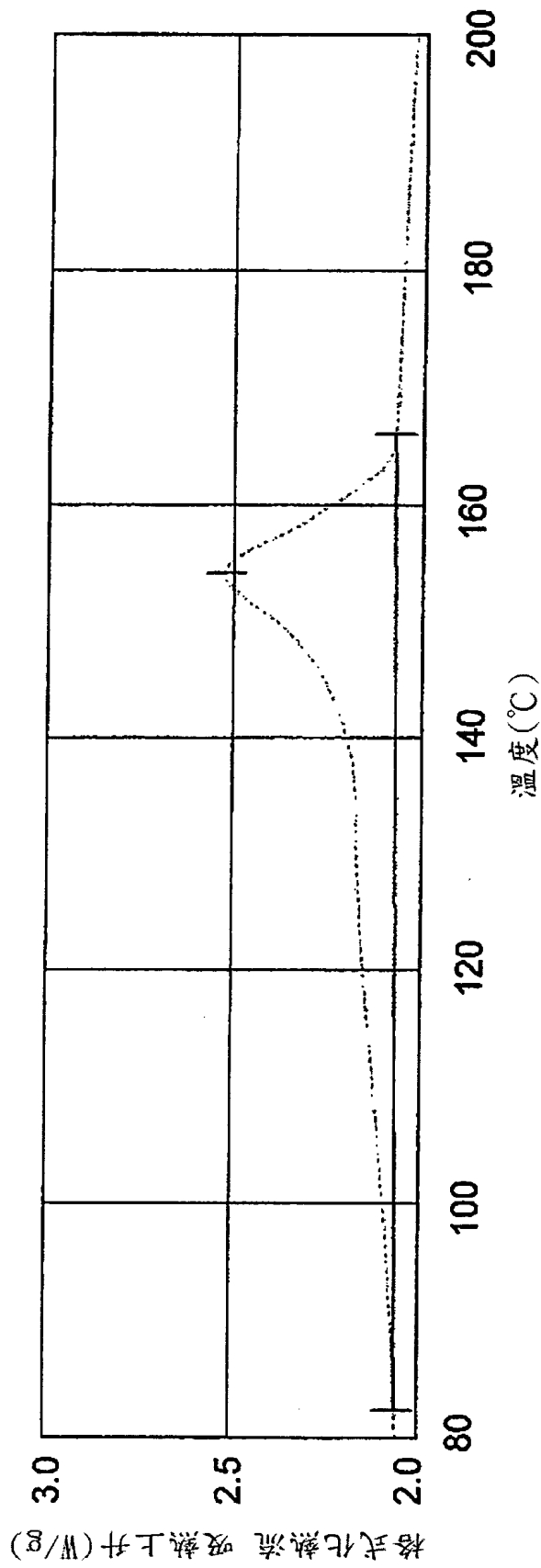


圖 4

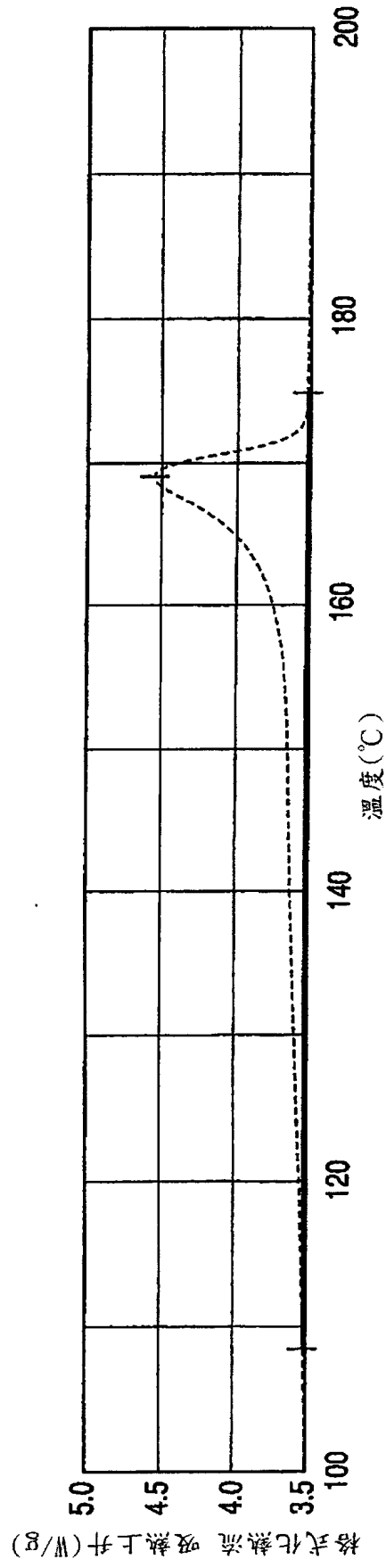
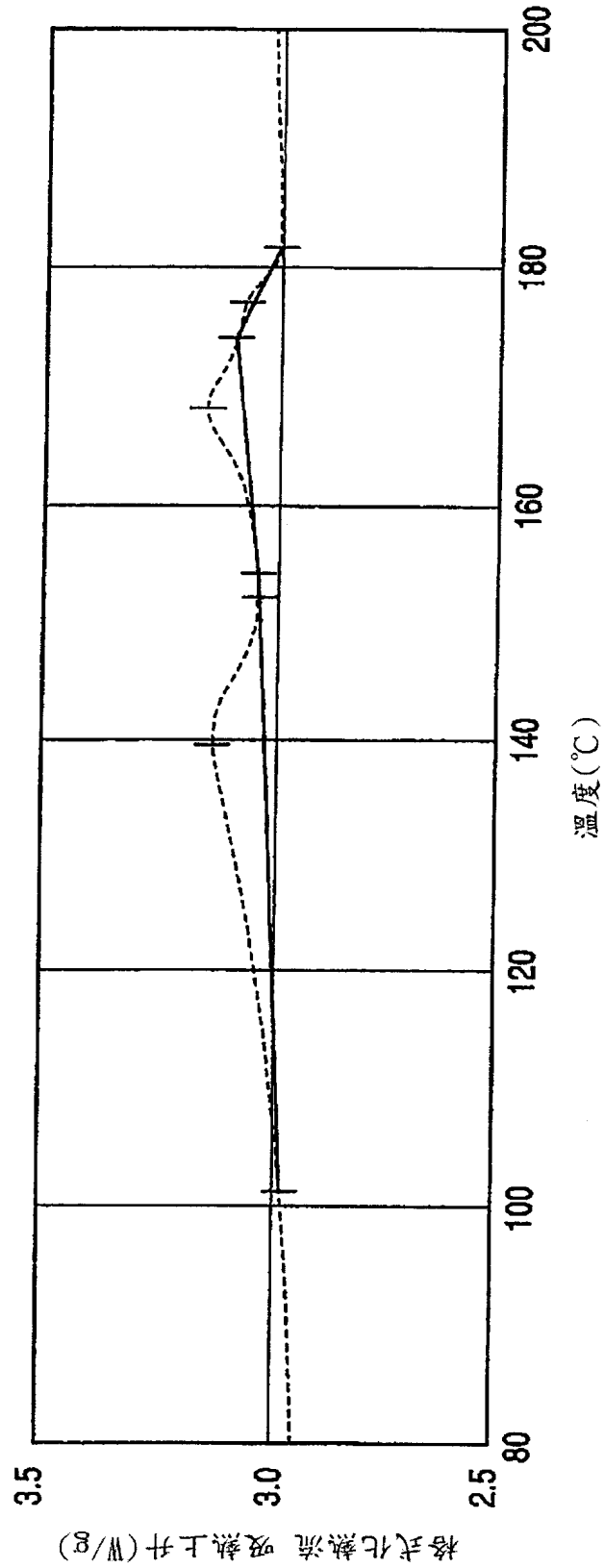


圖 5



## 四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

## 五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

[化 1]

