(19) Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 11 2021 006 513 T5** 2023.11.23

(12) # Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2022/131320**
in der deutschen Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜbkG)
(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2021 006 513.0**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP2021/046456**
(86) PCT-Anmeldetag: **16.12.2021**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **23.06.2022**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung in deutscher Übersetzung: **23.11.2023**

(51) Int Cl.: ***C08L 29/04*** (2006.01)
B29C 48/21 (2019.01)
B32B 1/02 (2006.01)
B32B 27/28 (2006.01)
B65D 65/40 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
2020-209749 17.12.2020 JP

(71) Anmelder:
KURARAY CO., LTD., Kurashiki-shi, Okayama, JP

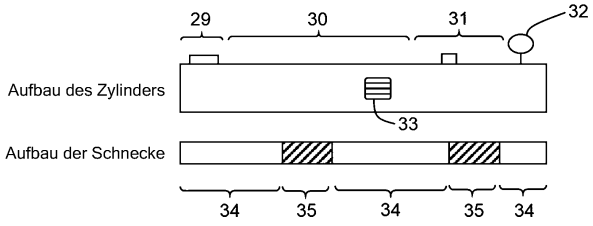
(74) Vertreter:
Müller-Boré & Partner Patentanwälte PartG mbB, 80639 München, DE

(72) Erfinder:
Oshita, Mizuko, Kurashiki-shi, Okayama, JP;
Wout, Luyten, Melsele, BE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **HARZPELLETGRUPPE UND SCHICHTSTRUKTUR, BEI DER DIESE VERWENDET WIRD**

(57) Zusammenfassung: Eine Harzpelletgruppe gemäß der vorliegenden Erfindung umfasst ein Pellet (A1), das ein Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer (a1) enthält, und ein Pellet (A2), das ein Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer (a2) enthält. Dabei weist das Pellet (A1) eine Fließfähigkeit von 2 g/10 min oder mehr und weniger als 11 g/10 min bei 210 °C bei einer Belastung von 2160 g, gemessen gemäß JIS K 7210:2014, auf und das Pellet (A2) weist eine Fließfähigkeit von 11 g/10 min oder mehr und 40 g/10 min oder weniger bei 210 °C bei einer Belastung von 2160 g, gemessen gemäß JIS K 7210:2014, auf. Der Ethyleneinheit-Gehalt des Ethylen-Vinylalkohol-Copolymers (a1) ist von dem Ethyleneinheit-Gehalt des Ethylen-Vinylalkohol-Copolymers (a2) verschieden und das Massenverhältnis (A1/A2) des Pellets (A1) zu dem Pellet (A2) beträgt 20/80 oder mehr und 99/1 oder weniger. Die Harzpelletgruppe gemäß der vorliegenden Erfindung wird zur Verwendung direkt schmelzgeformt.



Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Harzpelletgruppe und eine Schichtstruktur, bei der diese verwendet wird.

Stand der Technik

[0002] Im Allgemeinen sind Ethylen-Vinylalkohol-Copolymere (nachstehend auch als „EVOH“ bezeichnet) bezüglich der Transparenz, der Gassperreigenschaften, der Aromabewahrungseigenschaften, der Lösungsmittelbeständigkeit, der Ölbeständigkeit, usw., hervorragend. Unter Nutzung dieser Eigenschaften wird EVOH für Filme bzw. Folien, Lagen, Behälter, usw., als Verpackungsmaterialien für Nahrungsmittel, Pharmazeutika, Industriechemikalien, Chemikalien für die Landwirtschaft, usw., verwendet. Darüber hinaus wird EVOH unter Nutzung von dessen Sperreigenschaften, Wärmebewahrungseigenschaften, Fleckenbeständigkeit, usw., auch in Anwendungen für Kraftstofftanks für Fahrzeuge, wie z.B. ein Kraftfahrzeug, Schlauchmaterialien für Reifen, Folien für die Landwirtschaft, Geomembranen, Schuhdämpfungsmaterialien, usw., verwendet.

[0003] Das EVOH weist jedoch eine große Zahl von Hydroxylgruppen in dessen Molekül sowie eine hohe Kristallinität und eine hohe Kristallisationsrate sowie eine mangelnde Flexibilität auf. Daher wurde festgestellt, dass das EVOH bezüglich der Sekundärverarbeitungseignung, insbesondere des Warmstreckvermögens, wenn es zu einem Verpackungsmaterial oder dergleichen für Nahrungsmittel oder dergleichen geformt wird, unzureichend ist.

[0004] Als Lösung für dieses Problem schlägt das Patentdokument 1 eine Mehrschichtstruktur vor, in der eine Schicht, die aus zwei Arten von EVOH mit verschiedenen Schmelzpunkten zusammengesetzt ist, und eine Polypropylen-Schicht mit einer dazwischen angeordneten Haftmittelharzschicht gestapelt sind, um die Streckbarkeit zu verbessern.

Dokumente des Standes der Technik

Patentdokumente

[0005] Patentdokument 1: JP 2000-318095 A

Zusammenfassung der Erfindung

Durch die Erfindung zu lösendes Problem

[0006] Bei der Mehrschichtstruktur gemäß dem Patentdokument 1 variiert jedoch insbesondere aufgrund des Warmstreckformens die Ablösefestigkeit zwischen der EVOH-Schicht und der Haftschicht zwischen Produkten nach dem Formen zu Behältern oder dergleichen, und daher kann die Qualitätsstabilität unzureichend sein.

[0007] Die vorliegende Erfindung soll das vorstehend beschriebene Problem lösen und eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung einer Harzpelletgruppe sowie einer Schichtstruktur, eines Verpackungsmaterials und eines Behälters, bei denen die Harzpelletgruppe verwendet wird, mit der es möglich ist, einen Formkörper mit hervorragenden Gassperreigenschaften und einer hervorragenden Sekundärverarbeitungsfähigkeit und mit einer hervorragenden Stabilität der Ablösefestigkeit nach einer Sekundärverarbeitung bereitzustellen.

Mittel zum Lösen des Problems

Mit anderen Worten, die Erfindung wird erhalten durch:

[0008] [1] Eine Harzpelletgruppe zum direkten Schmelzformen, umfassend:

ein Pellet (A1), das ein EVOH (a1) enthält; und ein Pellet (A2), das ein EVOH (a2) enthält,

wobei das Pellet (A1) eine Fließfähigkeit (nachstehend auch als „MFR“ bezeichnet) von 2 g/10 min oder mehr und weniger als 11 g/10 min bei 210 °C bei einer Belastung von 2160 g, gemessen gemäß JIS K 7210:2014, aufweist, und das Pellet (A2) eine MFR von 11 g/10 min oder mehr und 40 g/10 min oder weniger bei 210 °C bei einer Belastung von 2160 g, gemessen gemäß JIS K 7210:2014, aufweist,

der Ethyleneinheit-Gehalt (EC_{a1}) des EVOH (a1) von dem Ethyleneinheit-Gehalt (EC_{a2}) des EVOH (a2) verschieden ist, und

das Massenverhältnis (A1/A2) des Pellets (A1) zu dem Pellet (A2) 20/80 oder mehr und 99/1 oder weniger beträgt;

[0009] [2] die Harzpelletgruppe nach [1], wobei der Absolutwert einer Differenz zwischen dem Ethyleneinheit-Gehalt (EC_{a1}) des EVOH (a1) und dem Ethyleneinheit-Gehalt (EC_{a2}) des EVOH (a2) 4 Mol-% oder mehr beträgt;

[0010] [3] die Harzpelletgruppe nach [1] oder [2], wobei der Ethyleneinheit-Gehalt (EC_{a2}) des EVOH (a2) größer ist als der Ethyleneinheit-Gehalt (EC_{a1}) des EVOH (a1);

[0011] [4] die Harzpelletgruppe nach einem von [1] bis [3], wobei der Ethyleneinheit-Gehalt (EC_{a1}) des EVOH (a1) 20 Mol-% oder mehr und 50 Mol-% oder weniger beträgt und der Ethyleneinheit-Gehalt (EC_{a2}) des EVOH (a2) 30 Mol-% oder mehr und 60 Mol-% oder weniger beträgt;

[0012] [5] die Harzpelletgruppe nach einem von [1] bis [4], wobei die Differenz zwischen dem Schmelzpunkt des Pellets (A1) und dem Schmelzpunkt des Pellets (A2) 8 °C oder mehr und 35 °C oder weniger beträgt;

[0013] [6] eine Schichtstruktur, die eine Gassperrschicht umfasst, die durch direktes Schmelzformen der Harzpelletgruppe nach einem von [1] bis [5] erhalten worden ist;

[0014] [7] die Schichtstruktur nach [6], die eine thermoplastische Harzschicht umfasst, die auf mindestens einer Seite der Gassperrschicht angeordnet ist;

[0015] [8] die Schichtstruktur nach [7], die eine coextrudierte Struktur aus der Gassperrschicht und der thermoplastischen Harzschicht umfasst;

[0016] [9] ein Verpackungsmaterial, das die Schichtstruktur nach einem von [6] bis [8] umfasst;

[0017] [10] einen Behälter, der die Schichtstruktur nach einem von [6] bis [8] umfasst; und

[0018] [11] ein Verfahren zur Herstellung einer Schichtstruktur, das

einen Schritt des direkten Schmelzformens einer Harzpelletgruppe, die ein Pellet (A1), das ein Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer (a1) enthält, und ein Pellet (A2) umfasst, das ein Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer (a2) enthält, zur Bildung einer Gassperrschicht umfasst,

wobei das Pellet (A1) eine Fließfähigkeit von 2 g/10 min oder mehr und weniger als 11 g/10 min bei 210 °C bei einer Belastung von 2160 g, gemessen gemäß JIS K 7210:2014, aufweist,

das Pellet (A2) eine Fließfähigkeit von 11 g/10 min oder mehr und 40 g/10 min oder weniger bei 210 °C bei einer Belastung von 2160 g, gemessen gemäß JIS K 7210:2014, aufweist,

der Ethyleneinheit-Gehalt (EC_{a1}) des Ethylen-Vinylalkohol-Copolymers (a1) von dem Ethyleneinheit-Gehalt (EC_{a2}) des Ethylen-Vinylalkohol-Copolymers (a2) verschieden ist, und

das Massenverhältnis (A1/A2) des Pellets (A1) zu dem Pellet (A2) 20/80 oder mehr und 99/1 oder weniger beträgt.

Effekte der Erfindung

[0019] Gemäß der vorliegenden Erfindung können eine Harzpelletgruppe sowie eine Schichtstruktur, ein Verpackungsmaterial und ein Behälter, bei denen die Harzpelletgruppe verwendet wird, erhalten werden, mit denen ein Formkörper erhalten werden kann, der hervorragende Gassperreigenschaften und eine hervorragende Sekundärverarbeitungsfähigkeit aufweist, und der eine hervorragende Stabilität der Ablösefestigkeit nach einer Sekundärverarbeitung aufweist.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

Fig. 1 ist eine schematische Ansicht eines Doppelschneckenextruders, der im Herstellungsbeispiel 9 verwendet wird.

Fig. 2 ist eine schematische Ansicht einer Heißschneideinrichtung, die im Herstellungsbeispiel 9 verwendet wird.

Beschreibung einer Ausführungsform

(Harzpelletgruppe)

[0020] Eine Harzpelletgruppe gemäß der vorliegenden Erfindung umfasst ein Pellet (A1), das ein EVOH (a1) enthält; und ein Pellet (A2), das ein EVOH (a2) enthält, wobei das Pellet (A1) eine MFR von 2 g/10 min oder mehr und weniger als 11 g/10 min bei 210 °C bei einer Belastung von 2160 g, gemessen gemäß JIS K 7210:2014, aufweist, und das Pellet (A2) eine MFR von 11 g/10 min oder mehr und 40 g/10 min oder weniger bei 210°C bei einer Belastung von 2160 g, gemessen gemäß JIS K 7210:2014, aufweist, der Ethyleneinheit-Gehalt (EC_{a1}) des Ethylen-Vinylalkohol-Copolymers (a1) von dem Ethyleneinheit-Gehalt (EC_{a2}) des Ethylen-Vinylalkohol-Copolymers (a2) verschieden ist, und das Massenverhältnis (A1/A2) des Pellets (A1) zu dem Pellet (A2) 20/80 oder mehr und 99/1 oder weniger beträgt. Durch Erfüllen der vorstehend beschriebenen Bedingungen kann die Pelletgruppe der vorliegenden Erfindung einen Formkörper (z.B. eine Schichtstruktur) bereitstellen, der eine hervorragende Sekundärverarbeitungsfähigkeit aufweist, während die inhärenten Gassperreigenschaften des EVOH beibehalten werden. Ferner weist der Formkörper überraschenderweise eine hervorragende Stabilität der Ablösefestigkeit nach einer Sekundärverarbeitung auf. Dabei bedeutet der Ausdruck „Stabilität der Ablösefestigkeit nach einer Sekundärverarbeitung“, dass beispielsweise dann, wenn eine Gassperrschicht, die durch direktes Schmelzformen der Harzpelletgruppe der vorliegenden Erfindung erhalten wird, auf einer Schicht gestapelt wird, für die ein weiteres Material verwendet wird, die Ablösefestigkeit zwischen der Gassperrschicht und der Schicht, für die ein weiteres Material verwendet wird, stabil ist, nachdem ein solcher Stapel einer Sekundärverarbeitung unterzogen worden ist. Wenn die Stabilität der Ablösefestigkeit nach einer Sekundärverarbeitung vorteilhaft ist, kann eine Schwankung der Qualität zwischen Produkten, die durch die Sekundärverarbeitung erhalten werden, verhindert werden. Durch Einbeziehen der Pellets, die das EVOH mit verschiedenen Ethyleneinheit-Gehalten enthalten, weist die Pelletgruppe tendenziell eine hervorragende Sekundärverarbeitungsfähigkeit auf, während die Gassperreigenschaften beibehalten werden. Da die Harzpelletgruppe das Pellet (A1) und das Pellet (A2) mit spezifischen MFRs enthält, weist die Harzpelletgruppe tendenziell eine hervorragende Stabilität der Ablösefestigkeit nach einer Sekundärverarbeitung auf.

[0021] Dabei steht der Begriff „Harzpelletgruppe“ in der vorliegenden Beschreibung für eine Ansammlung von Harzpellets. Daher ist die Harzpelletgruppe der vorliegenden Erfindung eine Ansammlung von Harzpellets, bei denen die Pellets das Pellet (A1) und das Pellet (A2) umfassen. Vorzugsweise ist die Harzpelletgruppe der vorliegenden Erfindung ein trockengemischtes Material, welches das Pellet (A1) und das Pellet (A2) umfasst. Dabei steht der Ausdruck „trockengemischtes Material“ in der vorliegenden Beschreibung für einen Zustand, bei dem die Pellets, welche die Harzpelletgruppe bilden, ausreichend gemischt sind. Beispielsweise ist die Größe von jedem der Harzpellets, welche die Harzpelletgruppe bilden, nicht speziell beschränkt, und die kleinste Einheit der Harzpelletgruppe ist ein trockengemischtes Material, das durch eine Kombination aus einem Harzpellet von einer bestimmten Art und einem Harzpellet von einer anderen Art ausgebildet ist.

[0022] Sowohl bei dem EVOH (a1) als auch dem EVOH (a2), die in dem Pellet (A1) bzw. dem Pellet (A2) enthalten sind, handelt es sich um Copolymere, die z.B. durch Verseifen eines Ethylen-Vinylester-Copolymers erhalten werden. Die Herstellung und Verseifung des Ethylen-Vinylester-Copolymers können mit bekannten Verfahren durchgeführt werden, wie es nachstehend beschrieben ist. Beispiele für Vinylester, die in solchen Verfahren verwendet werden, umfassen Fettsäurevinylester, wie z.B. Vinylacetat, Vinylformiat, Vinylpropionat, Vinylpivalat und Vinylversatat.

[0023] Der Ethyleneinheit-Gehalt (EC_{a1}) des EVOH (a1) unterscheidet sich von dem Ethyleneinheit-Gehalt (EC_{a2}) des EVOH (a2). Der Absolutwert ($|EC_{a1}-EC_{a2}|$) einer Differenz zwischen dem Ethyleneinheit-Gehalt (EC_{a1}) und dem Ethyleneinheit-Gehalt (EC_{a2}) beträgt vorzugsweise 4 Mol-% oder mehr, mehr bevorzugt 7 Mol-% oder mehr, noch mehr bevorzugt 10 Mol-% oder mehr und besonders bevorzugt 13 Mol-% oder mehr. Der Absolutwert ($|EC_{a1}-EC_{a2}|$) einer Differenz zwischen den Ethyleneinheit-Gehalten beträgt vorzugsweise 20 Mol-% oder weniger und mehr bevorzugt 18 Mol-%. Wenn der Absolutwert ($|EC_{a1}-EC_{a2}|$) einer Differenz

zwischen den Ethyleneinheit-Gehalten in dem vorstehend beschriebenen Bereich liegt, sind sowohl die Sekundärverarbeitungsfähigkeit als auch die Gassperreigenschaften tendenziell erfüllt. Vorzugsweise ist der Ethyleneinheit-Gehalt (EC_{a2}) größer als der Ethyleneinheit-Gehalt (EC_{a1}). Wenn der Ethyleneinheit-Gehalt (EC_{a2}) größer ist als der Ethyleneinheit-Gehalt (EC_{a1}), ist es wahrscheinlich, dass Pellets mit den gewünschten MFRs erhalten werden.

[0024] Der Ethyleneinheit-Gehalt (EC_{a1}) beträgt vorzugsweise 20 Mol-% oder mehr und 50 Mol-% oder weniger, mehr bevorzugt 22 Mol-% oder mehr und 44 Mol-% oder weniger und noch mehr bevorzugt 24 Mol-% oder mehr und 35 Mol-% oder weniger. Im Gegensatz dazu beträgt der Ethyleneinheit-Gehalt (EC_{a2}) vorzugsweise 30 Mol-% oder mehr und 60 Mol-% oder weniger, mehr bevorzugt 35 Mol-% oder mehr und 55 Mol-% oder weniger und noch mehr bevorzugt 40 Mol-% oder mehr und 50 Mol-% oder weniger. Wenn der Ethyleneinheit-Gehalt (EC_{a1}) und der Ethyleneinheit-Gehalt (EC_{a2}) in ihren jeweiligen Bereichen liegen, die vorstehend beschrieben worden sind, sind sowohl die Sekundärverarbeitungsfähigkeit als auch die Gassperreigenschaften tendenziell erfüllt. Sowohl der Ethyleneinheit-Gehalt (EC_{a1}) des EVOH (a1) als auch der Ethyleneinheit-Gehalt (EC_{a2}) des EVOH (a2) können z.B. mit einem kernmagnetischen Resonanz (NMR)-Verfahren gemessen werden.

[0025] Ferner betragen in der Harzpelletgruppe der vorliegenden Erfindung die jeweiligen Verseifungsgrade des EVOH (a1) und des EVOH (a2) (d.h., die Verseifungsgrade der jeweiligen Vinylesterkomponenten des EVOH (a1) und des EVOH (a2)) z.B. vorzugsweise 85 Mol-% oder mehr, mehr bevorzugt 90 Mol-% oder mehr, noch mehr bevorzugt 95 Mol-% oder mehr und besonders bevorzugt 99 Mol-%. Andererseits betragen die jeweiligen Verseifungsgrade des EVOH (a1) und des EVOH (a2) z.B. vorzugsweise 100 % oder weniger und können 99,99 % oder weniger betragen. Wenn die jeweiligen Verseifungsgrade des EVOH (a1) und des EVOH (a2) in vorstehend beschriebenen Bereichen liegen, kann die Harzpelletgruppe der vorliegenden Erfindung eine geeignete Wärmestabilität aufweisen. Die vorstehend beschriebenen Verseifungsgrade können jeweils durch eine ^{1}H-NMR-Messung der Peakfläche von Wasserstoffatomen, die in die Vinylesterstruktur einbezogen sind, und der Peakfläche von Wasserstoffatomen, die in die Vinylalkoholstruktur einbezogen sind, berechnet werden.

[0026] Das EVOH (a1) und/oder das EVOH (a2) können/kann auch eine Einheit umfassen, die von einem weiteren Monomer stammt, das von Ethylen, Vinylester und verseiften Produkten davon verschieden ist, solange das Ziel der vorliegenden Erfindung nicht beeinträchtigt wird. Wenn das EVOH (a1) und/oder das EVOH (a2) eine weitere Monomereinheit umfassen/umfasst, kann der Gehalt der weiteren Monomereinheit bezogen auf alle Struktureinheiten des EVOH (a1) und/oder des EVOH (a2) beispielsweise 30 Mol-% oder weniger, 20 Mol-% oder weniger, 10 Mol-% oder weniger oder 5 Mol-% oder weniger betragen. Wenn das EVOH (a1) und/oder das EVOH (a2) eine Einheit umfassen/umfasst, die von dem weiteren Monomer stammt, kann deren Gehalt beispielsweise 0,05 Mol-% oder mehr oder 0,1 Mol-% oder mehr betragen.

[0027] Beispiele für das weitere Monomer umfassen Alkene, wie z.B. Propylen, Butylen, Penten und Hexen; Estergruppe-enthaltende Alkene, wie z.B. 3-Acyloxy-1-propen, 3-Acyloxy-1-buten, 4-Acyloxy-1-buten, 3,4-Diacyloxy-1-buten, 3-Acyloxy-4-methyl-1-buten, 4-Acyloxy-1-buten, 3,4-Diacyloxy-1-buten, 3-Acyloxy-4-methyl-1-buten, 4-Acyloxy-2-methyl-1-buten, 4-Acyloxy-3-methyl-1-buten, 3,4-Diacyloxy-2-methyl-1-buten, 4-Acyloxy-1-penten, 5-Acyloxy-1-penten, 4,5-Diacyloxy-1-penten, 4-Acyloxy-1-hexen, 5-Acyloxy-1-hexen, 6-Acyloxy-1-hexen, 5,6-Diacyloxy-1-hexen, 1,3-Diacetoxy-2-methylenpropan oder verseifte Produkte davon; ungesättigte Säuren, wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure oder Anhydride, Salze, Monoalkylester oder Dialkylester davon; Nitrile, wie z.B. Acrylnitril und Methacrylnitril; Amide, wie z.B. Acrylamid und Methacrylamid; Olefinsulfonsäuren, wie z.B. Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure oder Salze davon; Vinylsilanverbindungen, wie z.B. Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyltri(β-methoxyethoxy)silan und γ-Methacryloxypropylmethoxysilan; Alkylvinylether, Vinylketone, N-Vinylpyrrolidon, Vinylchlorid und Vinylidenchlorid.

[0028] Das EVOH (a1) und/oder das EVOH (a2) können/kann gegebenenfalls durch eine Urethanisierung, Acetalisierung, Cyanethylierung, Oxyalkylenierung oder dergleichen modifiziert sein.

[0029] Das EVOH (a1) und das EVOH (a2) können mit einem bekannten Verfahren, wie z.B. einem Massepolymerisationsverfahren, einem Lösungspolymerisationsverfahren, einem Suspensionspolymerisationsverfahren und einem Emulsionspolymerisationsverfahren, erhalten werden. In einer Ausführungsform kann ein Massepolymerisationsverfahren oder ein Lösungspolymerisationsverfahren verwendet werden, bei dem eine Polymerisation ohne ein Lösungsmittel oder in einer Lösung, wie z.B. einem Alkohol, ablaufen kann.

[0030] Das Lösungsmittel, das in einem Lösungspolymerisationsverfahren verwendet wird, ist nicht speziell beschränkt, und Beispiele dafür umfassen Alkohole, vorzugsweise niedere Alkohole, wie z.B. Methanol, Ethanol und Propanol. Die Menge des Lösungsmittels, das in einer Polymerisationsreaktionslösung verwendet wird, kann unter Berücksichtigung des viskositätsgemittelten Polymerisationsgrads des gewünschten EVOH oder der Kettenübertragung des Lösungsmittels ausgewählt werden, und das Massenverhältnis (Lösungsmittel/gesamte Monomere) des Lösungsmittels zu den gesamten Monomeren in der Reaktionslösung beträgt beispielsweise 0,01 bis 10 und vorzugsweise 0,05 bis 3.

[0031] Beispiele eines Katalysators, der in der vorstehend beschriebenen Polymerisation verwendet wird, umfassen Initiatoren auf Azo-Basis, wie z.B. 2,2-Azobisisobutyronitril, 2,2-Azobis-(2,4-dimethylvaleronitril), 2,2-Azobis-(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril) und 2,2-Azobis-(2-cyclopropylpropionitril); und Initiatoren auf der Basis eines organischen Peroxids, wie z.B. Isobutyrylperoxid, Cumylperoxyneodecanoat, Diisopropylperoxycarbonat, Di-n-propylperoxydicarbonat, t-Butylperoxyneodecanoat, Lauroylperoxid, Benzoylperoxid und t-Butylhydroperoxid. Die Menge des Katalysators, der in der Polymerisation verwendet wird, beträgt vorzugsweise 0,005 bis 0,6 Äquivalente pro Vinylesterkomponente, die in der Polymerisation verwendet wird.

[0032] Die Polymerisationstemperatur beträgt vorzugsweise 20 °C bis 90 °C und mehr bevorzugt 40 °C bis 70 °C. Die Polymerisationszeit beträgt vorzugsweise 2 Stunden bis 15 Stunden und mehr bevorzugt 3 Stunden bis 11 Stunden. Die Polymerisationsrate beträgt vorzugsweise 10 % bis 90 % und mehr bevorzugt 30 % bis 80 % bezogen auf den eingebrachten Vinylester. Der Harzgehalt in der Lösung nach der Polymerisation beträgt vorzugsweise 5 % bis 85 % und mehr bevorzugt 20 % bis 70 %.

[0033] In der vorstehend beschriebenen Polymerisation wird, nachdem die Polymerisation für eine vorgegebene Zeit durchgeführt worden ist oder nachdem eine vorgegebene Polymerisationsrate erreicht worden ist, gegebenenfalls ein Polymerisationshemmstoff zugesetzt und nicht umgesetztes Ethylengas wird durch Verdampfen entfernt, so dass nicht umgesetzter Vinylester entfernt wird, wodurch eine Ethylen-Vinylester-Copolymerlösung erhalten wird.

[0034] Der Copolymerlösung wird ein alkalischer Katalysator zum Verseifen des Copolymers zugesetzt. Das Verseifungsverfahren kann entweder ein kontinuierliches Verseifungsverfahren oder ein Chargen-Verseifungsverfahren sein. Beispiele für den alkalischen Katalysator, der zugesetzt werden kann, umfassen Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Alkalimetallalkoholate.

[0035] Das EVOH, das einer Verseifungsreaktion unterzogen worden ist, enthält den alkalischen Katalysator, ein Nebenproduktsalz, wie z.B. Natriumacetat oder Kaliumacetat, und weitere Verunreinigungen, und deshalb ist es bevorzugt, diese Verunreinigungen gegebenenfalls durch eine Neutralisation oder ein Waschen zu entfernen. Dabei muss, wenn das EVOH, das einer Verseifungsreaktion unterzogen worden ist, mit Wasser (z.B. ionenausgetauschtem Wasser) gewaschen wird, das im Wesentlichen frei von vorgegebenen Ionen (z.B. Metallionen und Chloridionen) ist, ein Nebenproduktsalz, wie z.B. Natriumacetat oder Kaliumacetat, nicht vollständig entfernt werden und ein Teil davon kann zurückbleiben. Jedes des EVOH (a1) und des EVOH (a2) kann durch nachfolgendes Trocknen synthetisiert werden.

[0036] In der Harzpelletgruppe der vorliegenden Erfindung weisen das Pellet (A1) und das Pellet (A2) jeweils unabhängig eine vorgegebene MFR auf.

[0037] Insbesondere weist das Pellet (A1) eine MFR von 2 g/10 min oder mehr und weniger als 11 g/10 min, vorzugsweise 3 g/10 min oder mehr und 9,5 g/10 min oder weniger und mehr bevorzugt 3,5 g/10 min oder mehr und 9 g/10 min oder weniger bei 210 °C bei einer Belastung von 2160 g, gemessen gemäß JIS K 7210:2014, auf. Dabei tritt dann, wenn die MFR bei 210 °C bei einer Belastung von 2160 g unter 2 g/10 min liegt, während des Schmelzformens ein Knetversagen auf, was zu einer verminderten Sekundärverarbeitungsfähigkeit führt. Wenn die MFR bei 210 °C bei einer Belastung von 2160 g 11 g/10 min oder mehr beträgt, nimmt die Variation der Ablösefestigkeit nach einer Sekundärverarbeitung zu.

[0038] Andererseits weist das Pellet (A2) eine MFR von 11 g/10 min oder mehr und 40 g/10 min oder weniger, vorzugsweise 12 g/10 min oder mehr und 30 g/10 min oder weniger und mehr bevorzugt 12,5 g/10 min oder mehr und 20 g/10 min oder weniger bei 210 °C bei einer Belastung von 2160 g, gemessen gemäß JIS K 7210:2014, auf. Dabei nimmt, wenn die MFR bei 210 °C bei einer Belastung von 2160 g unter 11 g/10 min liegt, die Variation der Ablösefestigkeit nach einer Sekundärverarbeitung zu. Wenn die MFR bei 210 °C bei einer Belastung von 2160 g über 40 g/10 min liegt, tritt während des Schmelzformens ein Knetversagen auf, was zu einer verminderten Sekundärverarbeitungsfähigkeit führt.

[0039] Die Differenz (A2 - A1) zwischen der MFR bei 210 °C bei einer Belastung von 2160 g des Pellets (A2), gemessen gemäß JIS K 7210:2014, und der MFR bei 210 °C bei einer Belastung von 2160 g des Pellets (A1), gemessen gemäß JIS K 7210:2014, beträgt vorzugsweise 1,0 g/10 min oder mehr, mehr bevorzugt 3 g/10 min oder mehr, noch mehr bevorzugt 7 g/10 min oder mehr und kann vorzugsweise 10 g/10 min oder mehr betragen. Die MFR-Differenz (A2 - A1) beträgt vorzugsweise 30 g/10 min oder weniger und kann 20 g/10 min oder weniger oder 1530 g/10 min oder weniger betragen. Wenn die MFR-Differenz (A2 - A1) in dem vorstehend beschriebenen Bereich liegt, sind die Sekundärverarbeitungsfähigkeit, die Stabilität der Ablösefestigkeit nach einer Sekundärverarbeitung und die Extrusionsstabilität tendenziell hervorragend.

[0040] In der vorliegenden Erfindung beträgt die Differenz zwischen dem Schmelzpunkt des Pellets (A1) und dem Schmelzpunkt des Pellets (A2) vorzugsweise 8 °C oder mehr und 35 °C oder weniger und mehr bevorzugt 10 °C oder mehr und 30 °C oder weniger. Wenn die Differenz zwischen dem Schmelzpunkt des Pellets (A1) und dem Schmelzpunkt des Pellets (A2) 8 °C oder mehr beträgt, ist die Sekundärverarbeitungsfähigkeit tendenziell hervorragend. Wenn die Differenz zwischen dem Schmelzpunkt des Pellets (A1) und dem Schmelzpunkt des Pellets (A2) 35 °C oder weniger beträgt, ist die Extrusionsstabilität tendenziell hervorragend.

[0041] Es sollte beachtet werden, dass in der vorliegenden Erfindung der Schmelzpunkt des Pellets (A1) vorzugsweise 160 °C bis 200 °C und mehr bevorzugt 175 °C bis 196 °C beträgt. Andererseits beträgt der Schmelzpunkt des Pellets (A2) vorzugsweise 135 °C bis 186 °C, mehr bevorzugt 145 °C bis 175 °C und noch mehr bevorzugt 150 °C bis 170 °C. Wenn die jeweiligen Schmelzpunkte des Pellets (A1) und des Pellets (A2) in den vorstehend beschriebenen Bereichen liegen, sind sowohl die Sekundärverarbeitungsfähigkeit als auch die Gassperreigenschaften tendenziell erfüllt.

[0042] Die MFRs des Pellets (A1) und des Pellets (A2) können beispielsweise durch die Ethyleneinheit-Gehalte und die Verseifungsgrade des EVOH (a1) und des EVOH (a2) sowie die Polymerisationszeit, die Menge des Polymerisationskatalysators, die Polymerisationstemperatur oder dergleichen während der Synthese des EVOH (a1) und des EVOH (a2) eingestellt werden. Die vorstehend genannten MFRs können auch durch den Gehalt einer nachstehend beschriebenen Borverbindung eingestellt werden.

[0043] Die Pellets (A1) und (A2) enthalten jeweils unabhängig weitere Komponenten, wie z.B. ein thermoplastisches Harz, das von dem EVOH (a1) und dem EVOH (a2) verschieden ist, ein Metallsalz, eine Säure, eine Borverbindung, einen Weichmacher, einen Füllstoff, ein Antiblockiermittel, ein Schmiermittel, einen Stabilisator, ein grenzflächenaktives Mittel, ein Farbmittel, einen Ultraviolettabsorber, ein Antistatikmittel, ein Trockenmittel, ein Vernetzungsmittel und ein Verstärkungsmaterial, wie z.B. verschiedene Fasern, solange die Effekte der vorliegenden Erfindung nicht beeinträchtigt werden.

[0044] Beispiele für das weitere thermoplastische Harz umfassen verschiedene Polyolefine (z.B. Polyethylen, Polypropylen, Poly-1-buten, Poly-4-methyl-1-penten, Ethylen-Propylen-Copolymere, Copolymere aus Ethylen und einem α-Olefin mit 4 oder mehr Kohlenstoffatomen, Copolymere aus einem Polyolefin und Maleinsäureanhydrid, Ethylen-Vinylester-Copolymere, Ethylen-Acrylsäureester-Copolymere oder modifizierte Polyolefine, die durch eine Pfropfmodifizierung mit einer ungesättigten Carbonsäure oder einem Derivat davon erhalten werden), verschiedene Polyamide (z.B. Nylon 6, Nylon 6-6, Nylon 6/66-Copolymere, Nylon 11, Nylon 12 und Polymetaxylylenadipamid), verschiedene Polyester (z.B. Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat und Polyethylennaphthalat), Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polystyrol, Polyacrylnitril, Polyurethan, Polycarbonat, Polyacetal, Polyacrylat und modifizierte Polyvinylalkoholharze. Es sollte beachtet werden, dass im Hinblick auf eine Verbesserung des Recyclingvermögens die Pelletgruppe der vorliegenden Erfindung vorzugsweise nicht 20 Massenteile oder mehr, mehr bevorzugt 13 Massenteile oder mehr und noch mehr bevorzugt 5 Massenteile oder mehr von verschiedenen Polyamiden enthält. Es ist ferner bevorzugt, dass die Pelletgruppe der vorliegenden Erfindung im Wesentlichen keine verschiedenen Polyamide enthält und es ist besonders bevorzugt, dass die Pelletgruppe der vorliegenden Erfindung keine verschiedenen Polyamide enthält.

[0045] Das vorstehend beschriebene Metallsalz ist im Hinblick auf eine Verbesserung der Wärmestabilität vorzugsweise ein Alkalimetallsalz und mehr bevorzugt ein Erdalkalimetallsalz. Wenn das Pellet (A1) und/oder das Pellet (A2) ein Metallsalz enthalten/enthält, beträgt die Untergrenze von dessen Gehalt vorzugsweise z.B. 1 ppm oder mehr, 5 ppm oder mehr, 10 ppm oder mehr oder 20 ppm oder mehr in Bezug auf das Metallatom in dem Metallsalz auf der Basis des Pellets (A1) oder des Pellets (A2). Wenn das Pellet (A1) und/oder (A2) ein Metallsalz enthalten/enthält, beträgt die Obergrenze von dessen Gehalt vorzugsweise z.B. 10000 ppm oder weniger, 5000 ppm oder weniger, 1000 ppm oder weniger oder 500 ppm oder weniger in Bezug

auf das Metallatom in dem Metallsalz auf der Basis des Pellets (A1) oder des Pellets (A2). Wenn der Metallsalzgehalt in dem vorstehend beschriebenen Bereich liegt, sind die Wärmestabilität und der Farbton des Pellets (A1) und/oder des Pellets (A2) während des Schmelzformens vorteilhaft.

[0046] Im Hinblick auf die Erhöhung der Wärmestabilität beim Schmelzformen der Pellets (A1) und (A2) ist die vorstehend beschriebene Säure vorzugsweise eine Carbonsäureverbindung, eine Phosphorsäureverbindung oder dergleichen. Wenn das Pellet (A1) und/oder (A2) eine Carbonsäureverbindung enthalten/enthält, beträgt deren Gehalt vorzugsweise 1 ppm oder mehr, mehr bevorzugt 10 ppm oder mehr und noch mehr bevorzugt 50 ppm oder mehr. Andererseits beträgt der Gehalt der Carbonsäureverbindung vorzugsweise 10000 ppm oder weniger, mehr bevorzugt 1000 ppm oder weniger und noch mehr bevorzugt 500 ppm oder weniger. Wenn das Pellet (A1) und/oder (A2) eine Phosphorsäureverbindung enthalten/enthält, beträgt der Gehalt der Phosphorsäureverbindung bezogen auf Phosphorsäurereste vorzugsweise 1 ppm oder mehr, mehr bevorzugt 10 ppm oder mehr und noch mehr bevorzugt 30 ppm oder mehr. Andererseits beträgt der Gehalt der Phosphorsäureverbindung bezogen auf Phosphorsäurereste vorzugsweise 10000 ppm oder weniger, mehr bevorzugt 1000 ppm oder weniger und noch mehr bevorzugt 300 ppm oder weniger. Wenn der Gehalt der Carbonsäureverbindung oder der Phosphorsäureverbindung in dem vorstehend beschriebenen Bereich liegt, sind die Wärmestabilität und der Farbton des Pellets (A1) und/oder (A2) während des Schmelzformens vorteilhaft.

[0047] Wenn das Pellet (A1) und/oder (A2) die vorstehend beschriebene Borverbindung enthalten/enthält, beträgt deren Gehalt vorzugsweise 1 ppm oder mehr, mehr bevorzugt 10 ppm oder mehr und noch mehr bevorzugt 50 ppm oder mehr. Andererseits beträgt der Gehalt der Borverbindung vorzugsweise 2000 ppm oder weniger, mehr bevorzugt 1000 ppm oder weniger und noch mehr bevorzugt 500 ppm oder weniger. Wenn der Gehalt der Borverbindung in dem vorstehend beschriebenen Bereich liegt, ist die Wärmestabilität des Pellets (A1) und/oder (A2) während des Schmelzformens tendenziell vorteilhaft. Darüber hinaus wird die MFR tendenziell erhöht, wenn die Borverbindung zugesetzt wird.

[0048] Das Verfahren zum Einbeziehen der vorstehend beschriebenen weiteren Komponenten in das Pellet (A1) und/oder (A2) ist nicht speziell beschränkt. Beispielsweise können die weiteren Komponenten beim Pelletieren bzw. Granulieren einer Zusammensetzung, die das EVOH (a1) oder das EVOH (a2) enthält (d.h., bei der Herstellung des Pellets (A1) und/oder (A2)) zugesetzt und geknetet werden. Beispiele für das Verfahren zum Zusetzen der weiteren Komponenten bei der Herstellung des Pellets (A1) und/oder (A2) umfassen auch ein Verfahren, bei dem die weiteren Komponenten in der Form eines trockenen Pulvers zugesetzt werden, ein Verfahren, bei dem die weiteren Komponenten in dem Zustand einer Paste zugesetzt werden, die mit einem vorgegebenen Lösungsmittel getränkt ist, ein Verfahren, bei dem die weiteren Komponenten zugesetzt werden, während sie in einer vorgegebenen Flüssigkeit suspendiert sind, ein Verfahren, bei dem die weiteren Komponenten in einem vorgegebenen Lösungsmittel gelöst und in der Form einer Lösung zugesetzt werden, und ein Verfahren, bei dem die weiteren Komponenten in eine vorgegebene Lösung eingetaucht werden. Es sollte beachtet werden, dass das Kneten in dem Fall der Verwendung des Verfahrens, in dem die weiteren Komponenten in eine vorgegebene Lösung eingetaucht werden, nicht durchgeführt werden muss. Von diesen sind das Verfahren, in dem eine Lösung, die durch Lösen der vorstehend beschriebenen Verbindungen in einem vorgegebenen Lösungsmittel erhalten wird, zugesetzt und geknetet wird, und das Verfahren, in dem die weiteren Komponenten in eine vorgegebene Lösung eingetaucht werden, dahingehend bevorzugt, dass diese Verbindungen einheitlich in dem EVOH dispergiert werden können. Das vorgegebene Lösungsmittel ist nicht speziell beschränkt, ist jedoch im Hinblick auf die Löslichkeit der zuzusetzenden Verbindungen, die Kosten, die Handhabbarkeit, die Sicherheit der Arbeitsumgebung, usw., vorzugsweise Wasser.

[0049] Im Hinblick auf ein noch besseres Bereitstellen der Effekte der vorliegenden Erfindung beträgt der Anteil des EVOH (a1) in dem Pellet (A1) vorzugsweise 90 Massen-% oder mehr, mehr bevorzugt 95 Massen-% oder mehr, noch mehr bevorzugt 97 Massen-% oder mehr und besonders bevorzugt 99 Massen-% oder mehr, und das Pellet (A1) kann im Wesentlichen nur aus dem EVOH (a1) bestehen. Der Anteil des EVOH (a2) in dem Pellet (A2) beträgt vorzugsweise 90 Massen-% oder mehr, mehr bevorzugt 95 Massen-% oder mehr, noch mehr bevorzugt 97 Massen-% oder mehr und besonders bevorzugt 99 Massen-% oder mehr, und das Pellet (A1) kann im Wesentlichen nur aus dem EVOH (a2) bestehen. Der Gesamtgehalt des EVOH (a1) und des EVOH (a2) in der Harzpelletgruppe der vorliegenden Erfindung ist vorzugsweise größer als 95 Massen-%, mehr bevorzugt 97 Massen-% oder mehr und noch mehr bevorzugt 99 Massen-% oder mehr auf der Basis der Gesamtmasse.

[0050] Die Harzpelletgruppe der vorliegenden Erfindung enthält das Pellet (A1) und das Pellet (A2) in einem vorgegebenen Massenverhältnis (A1/A2). Insbesondere beträgt das Massenverhältnis (A1/A2) des Pellets

(A1) zu dem Pellet (A2) 20/80 oder mehr und 99/1 oder weniger, vorzugsweise 50/50 oder mehr und 9317 oder weniger und mehr bevorzugt 70/30 oder mehr und 87/13 oder weniger. Wenn das Massenverhältnis (A1/A2) weniger als 20/80 beträgt (d.h., wenn der Gehalt des Pellets (A2) weniger als 20 Massenteile bezogen auf 80 Massenteile des Pellets (A1) beträgt), werden die Gassperreigenschaften verschlechtert. Wenn das Massenverhältnis (A1/A2) über 99/1 beträgt (d.h., wenn der Gehalt des Pellets (A2) weniger als 1 Massenteil bezogen auf 99 Massenteile des Pellets (A1) beträgt), wird die Sekundärverarbeitungsfähigkeit vermindert. Wenn das Massenverhältnis (A1/A2) des Pellets (A1) zu dem Pellet (A2) in dem vorstehend beschriebenen Bereich liegt, kann ein Formkörper mit hervorragenden Gassperreigenschaften und einer hervorragenden Sekundärverarbeitungsfähigkeit unter Verwendung der Harzpelletgruppe der vorliegenden Erfindung erhalten werden.

[0051] Die Pelletgruppe der vorliegenden Erfindung kann ein Pellet umfassen, das von dem Pellet (A1) und dem Pellet (A2) verschieden ist. Der Anteil des Pellets (A1) und des Pellets (A2) in der Harzpelletgruppe der vorliegenden Erfindung beträgt vorzugsweise 90 Massen-% oder mehr, mehr bevorzugt 96 Massen-% oder mehr, noch mehr bevorzugt 98 Massen-% oder mehr und besonders bevorzugt 99 Massen-% oder mehr. Die Pelletgruppe der vorliegenden Erfindung kann im Wesentlichen nur aus dem Pellet (A1) und dem Pellet (A2) bestehen und die Pelletgruppe der vorliegenden Erfindung kann nur aus dem Pellet (A1) und dem Pellet (A2) bestehen.

[0052] Beim Erhalten eines gewünschten Formkörpers wird die Harzpelletgruppe der vorliegenden Erfindung zur Verwendung vorzugsweise direkt schmelzgeformt. Dabei bezieht sich der Begriff „direkt“ in dem Ausdruck „direktes Schmelzformen“, der in der vorliegenden Beschreibung verwendet wird, auf das direkte Verwenden der Pellets (A1) und (A2), welche die Bestandteile der Harzpelletgruppe der vorliegenden Erfindung sind, zur Herstellung eines Harzformkörpers, wobei jedes der Pellets (A1) und (A2) in einer Pelletform gehalten wird (d.h., die Pellets (A1) und (A2) werden trockengemischt), um einen gewünschten Harzformkörper zu erhalten, ohne dass ein Pelletieren bzw. Granulieren im Vorhinein beispielsweise durch Schmelzkneten durchgeführt wird. Der Begriff „Harzformkörper“, der in der vorliegenden Beschreibung verwendet wird, umfasst einen Formkörper, der durch eine Sekundärverarbeitung (Formen) unter Verwendung eines Harzpellets erhalten wird, und bezieht sich insbesondere auf einen Formkörper, der von einem Pellet verschieden ist.

[0053] Beispielsweise wenn die Pellets (A1) und (A2) zum Bilden von schmelzgekneteten Pellets im Vorhinein schmelzgeknetet werden und ein Formkörper unter Verwendung der schmelzgekneteten Pellets erhalten wird, variiert die Ablösefestigkeit nach einer Sekundärverarbeitung. Im Gegensatz dazu kann dann, wenn die Harzpelletgruppe der vorliegenden Erfindung in dem Zustand eines trockengemischten Materials der Pellets (A1) und (A2) schmelzgeknetet wird und zur Herstellung eines vorgegebenen Formkörpers (schmelzgeformten Körpers) verwendet wird, überraschenderweise ein Formkörper mit einer hervorragenden Stabilität der Ablösefestigkeit nach einer Sekundärverarbeitung erhalten werden.

(Schichtstruktur)

[0054] Eine Schichtstruktur der vorliegenden Erfindung ist eine Struktur, die aus einer oder mehr Schicht(en) zusammengesetzt ist und umfasst eine Gassperrschicht, die durch direktes Schmelzformen der Harzpelletgruppe der vorliegenden Erfindung erhalten wird. Im Hinblick auf eine weitere Verbesserung der Gassperreigenschaften (z.B. Sauerstoffsperreigenschaften) kann die Schichtstruktur entweder eine Gassperrschicht oder eine Mehrzahl von Gassperrschichten umfassen, und die Materialien, welche die Gassperrschichten bilden, können gleich oder verschieden sein. Die Gassperrschicht ist eine Schicht mit einer Funktion des Verhinderns einer Gaspermeation und weist beispielsweise eine Sauerstoffdurchlassrate von 100 $cm^3 \cdot 20$ $\mu m/(m^2 \cdot Tag \cdot atm)$ oder weniger, vorzugsweise 50 $cm^3 \cdot 20$ $\mu m/(m^2 \cdot Tag \cdot atm)$ oder weniger und mehr bevorzugt 10 $cm^3 \cdot 20$ $\mu m/(m^2 \cdot Tag \cdot atm)$ oder weniger auf, gemessen gemäß JIS K 7126 (Gleichdruckverfahren) bei Bedingungen von 20 °C und 65 % relativer Feuchtigkeit (RH). Dabei bedeutet eine Sauerstoffdurchlassrate von „100 $cm^3 \cdot 20$ $\mu m/(m^2 \cdot Tag \cdot atm)$“, dass die Menge der Sauerstoffpermeation pro Tag pro m^2 einer 20 µm dicken Folie bei 1 Atmosphäre Sauerstoff 100 cm^3 beträgt.

[0055] Die Anzahl von Schichten in der Schichtstruktur der vorliegenden Erfindung kann eine und vorzugsweise zwei oder mehr betragen. Die Anzahl von Schichten in der Schichtstruktur der vorliegenden Erfindung kann 13 oder weniger betragen. Wenn die Anzahl von Schichten in der Schichtstruktur der vorliegenden Erfindung in dem vorstehend beschriebenen Bereich liegt, wird tendenziell eine vorteilhafte mechanische Festigkeit erreicht.

[0056] Gemäß der vorliegenden Erfindung ist die durchschnittliche Dicke einer einzelnen Gassperrschicht, die durch direktes Schmelzformen der Harzpelletgruppe erhalten wird, nicht notwendigerweise beschränkt, sondern beträgt z.B. vorzugsweise 0,5 µm oder mehr und mehr bevorzugt 1 µm oder mehr und kann vorzugsweise 3 µm oder mehr betragen. Andererseits kann die durchschnittliche Dicke einer einzelnen Gassperrschicht beispielsweise 200 µm oder weniger oder 100 µm oder weniger betragen. Dabei ist die „durchschnittliche Dicke“ in der vorliegenden Beschreibung ein Durchschnittswert von Dicken, die an fünf zufällig ausgewählten Stellen gemessen werden. Wenn die durchschnittliche Dicke einer einzelnen Gassperrschicht in dem vorstehend beschriebenen Bereich liegt, sind die Dauerbeständigkeit, die Flexibilität und das Aussehen der Schichtstruktur der vorliegenden Erfindung tendenziell vorteilhaft.

[0057] Die Gassperrschicht, die durch direktes Schmelzformen der Harzpelletgruppe der vorliegenden Erfindung erhalten wird, umfasst vorzugsweise eine Matrixphase, die das EVOH (a1) als eine Hauptkomponente enthält, und eine Dispersionsphase, die das EVOH (a2) als eine Hauptkomponente enthält. Dabei steht die „Hauptkomponente“ für eine Komponente, die mehr als 50 Massen-% einer Phase bildet. Der Anteil des EVOH (a1) in den Komponenten, welche die Matrixphase bilden, beträgt vorzugsweise 80 Massen-% oder mehr, mehr bevorzugt 90 Massen-% oder mehr, noch mehr bevorzugt 95 Massen-% oder mehr und besonders bevorzugt 98 Massen-% oder mehr, und die Matrixphase kann im Wesentlichen nur aus dem EVOH (a1) bestehen. Der Anteil des EVOH (a2) in den Komponenten, welche die Dispersionsphase bilden, beträgt vorzugsweise 80 Massen-% oder mehr, mehr bevorzugt 90 Massen-% oder mehr, noch mehr bevorzugt 95 Massen-% oder mehr und besonders bevorzugt 98 Massen-% oder mehr, und die Dispersionsphase kann im Wesentlichen nur aus dem EVOH (a2) bestehen. Wenn die Gassperrschicht eine solche Matrixphase und Dispersionsphase enthält, können sowohl die Sekundärverarbeitungsfähigkeit als auch die Gassperreigenschaften erfüllt sein, während eine vorteilhafte Stabilität der Ablösefestigkeit nach einer Sekundärverarbeitung erreicht wird. Gemäß der vorliegenden Erfindung kann, wenn die Gassperrschicht die Matrixphase und die Dispersionsphase, die vorstehend beschrieben worden sind, umfasst, die Dispersionsphase in der Form von Teilchen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von vorzugsweise 200 nm oder mehr und 1,0 µm oder weniger, mehr bevorzugt 220 nm oder mehr und 750 nm oder weniger und noch mehr bevorzugt 240 nm oder mehr und 500 nm oder weniger vorliegen. Wenn die durchschnittliche Teilchengröße der Teilchen, welche die Dispersionsphase bilden, 200 nm oder mehr beträgt, ist die Stabilität der Ablösefestigkeit tendenziell vorteilhaft. Wenn die durchschnittliche Teilchengröße der Teilchen, welche die Dispersionsphase bilden, 1,0 µm oder weniger beträgt, werden sowohl die Sekundärverarbeitungsfähigkeit als auch die Gassperreigenschaften tendenziell erfüllt.

[0058] Die durchschnittliche Teilchengröße der Teilchen, welche die Dispersionsphase bilden, kann beispielsweise durch Einstellen des Mischungsverhältnisses oder der Knetbedingungen des EVOH (a1) und des EVOH (a2) eingestellt werden. Beispiele für spezifische Verfahren zum Einstellen der Knetbedingungen beispielsweise in dem Fall der Verwendung eines Einschneckenextruders umfassen ein Verfahren, bei dem die Harzverweilzeit gemäß der Form und der Rillentiefe der Schnecke eingestellt wird, und ein Verfahren, bei dem die Scherviskosität eingestellt wird. Bezüglich der Schneckenform kann beispielsweise eine vollgängige Schnecke oder eine Barriereschnecke verwendet werden. Zum Einstellen der Knetstärke kann eine Schnecke mit einer Form wie z.B. einer Maddock-Form oder einer Dulmage-Form verwendet werden. Zusätzlich kann die Schneckendrehzahl so eingestellt werden, dass die Schergeschwindigkeit erhöht wird. Ein Doppelschneckenextruder kann verwendet werden, da die Schneckenform einfach geändert werden kann. Wenn ein Doppelschneckenextruder verwendet wird, kann beispielsweise ein Verfahren verwendet werden, bei dem die Länge der Knetscheibe zum Einstellen der Knetstärke eingestellt wird.

[0059] Als spezifische Knetbedingung in dem Fall der Verwendung eines Einschneckenextruders beträgt beispielsweise die Untergrenze einer Schergeschwindigkeit r in dem Dosierabschnitt eines Schmelzextruders, die mit dem folgenden allgemeinen Ausdruck (1) berechnet worden ist, vorzugsweise 10 s^{-1}, mehr bevorzugt 15 s^{-1} und besonders bevorzugt 20 s^{-1}. Die Obergrenze der Schergeschwindigkeit r beträgt vorzugsweise 100 s^{-1}, mehr bevorzugt 95 s^{-1} und besonders bevorzugt 90 s^{-1}. Wenn ein Kneten bei der Bedingung in dem vorstehend beschriebenen Bereich durchgeführt wird, kann die durchschnittliche Teilchengröße der Teilchen, welche die Dispersionsphase bilden, einfach in einem geeigneten Bereich eingestellt werden und das lineare Schneidvermögen ist tendenziell vorteilhaft.

[Numerischer Ausdruck 1]

$$r = \frac{\pi \cdot DN}{60 \cdot h} \qquad (1)$$

[0060] In dem Ausdruck (1) stellt D den Zylinderdurchmesser (cm) dar, N stellt die Schneckendrehzahl (U/min) dar, h stellt die Rillentiefe (cm) des Dosierabschnitts dar und r stellt die Schergeschwindigkeit (s^{-1}) dar.

[0061] Die Schichtstruktur der vorliegenden Erfindung kann abgesehen von der Gassperrschicht, die durch direktes Schmelzformen der Harzpelletgruppe erhalten wird, mindestens eine weitere Gassperrschicht umfassen. Beispiele für das Material, das die weitere Gassperrschicht bildet, umfassen, sind jedoch nicht notwendigerweise beschränkt auf, EVOH, Polyamide, Polyester, Polyvinylidenchlorid, Acrylnitril-Copolymere, Polyvinylidenfluorid, Polychlortrifluorethylen, Polyvinylalkohol und anorganische gasphasenabgeschiedenen Materialien (die z.B. durch eine Gasphasenabscheidung einer anorganischen Substanz, wie z.B. Aluminium, Zinn, Indium, Nickel, Titan, Chrom, eines Metalloxids, eines Metallnitrids, eines Metalloxynitrids, eines Metallcarbonitrids, auf einem vorgegebenen Basismaterial erhalten werden). Von diesen ist EVOH bezüglich der Schmelzformbarkeit und der Gassperreigenschaften bevorzugt. Wenn die Schichtstruktur der vorliegenden Erfindung eine weitere Gassperrschicht umfasst, ist die Dicke der weiteren Gassperrschicht nicht speziell beschränkt, und ein Fachmann kann jedwede Dicke auswählen, solange die Wirkungen und Effekte der Gassperrschicht, die durch direktes Schmelzformen der Harzpelletgruppe erhalten wird, nicht beeinträchtigt werden.

[0062] Zusätzlich zu der Gassperrschicht kann die Schichtstruktur der vorliegenden Erfindung eine thermoplastische Harzschicht umfassen.

[0063] Im Hinblick auf eine Verbesserung der Schlagfestigkeit beträgt die Anzahl der thermoplastischen Harzschichten in der Schichtstruktur der vorliegenden Erfindung vorzugsweise eine oder mehr und mehr bevorzugt zwei oder mehr. Die Anzahl der thermoplastischen Harzschichten kann 13 oder weniger betragen. Es sollte beachtet werden, dass dann, wenn die Schichtstruktur eine Mehrzahl von thermoplastischen Harzschichten umfasst, die Materialien, welche die Schichten bilden, gleich oder verschieden sein können.

[0064] Die thermoplastische Harzschicht enthält ein thermoplastisches Harz als eine Hauptkomponente. Die thermoplastische Harzschicht kann als eine Hauptkomponente eine einzelne Art eines thermoplastischen Harzes oder ein Gemisch aus einer Mehrzahl von Arten von thermoplastischen Harzen enthalten. Der Anteil des thermoplastischen Harzes in der thermoplastischen Harzschicht beträgt vorzugsweise 80 Massen-% oder mehr, mehr bevorzugt 90 Massen-% oder mehr und noch mehr bevorzugt 99 Massen-% oder mehr, und die thermoplastische Harzschicht kann im Wesentlichen nur aus dem thermoplastischen Harz bestehen. Die Streckbarkeit und die Warmformbarkeit der Schichtstruktur der vorliegenden Erfindung kann durch Stapeln der thermoplastischen Harzschicht, die ein thermoplastisches Harz als eine Hauptkomponente enthält, verbessert werden.

[0065] Die durchschnittliche Dicke einer einzelnen thermoplastischen Harzschicht beträgt vorzugsweise 10 µm oder mehr und mehr bevorzugt 20 µm oder mehr. Die durchschnittliche Dicke einer einzelnen thermoplastischen Harzschicht kann 1000 µm oder weniger, 500 µm oder weniger oder 400 µm oder weniger betragen. Wenn die durchschnittliche Dicke einer einzelnen thermoplastischen Harzschicht 10 µm oder mehr beträgt, kann die Dicke leicht eingestellt werden, wenn die thermoplastischen Harzschichten gestapelt werden, und es ist folglich möglich, die Dauerbeständigkeit der Schichtstruktur weiter zu erhöhen. Wenn die durchschnittliche Dicke einer einzelnen thermoplastischen Harzschicht 1000 µm oder weniger beträgt, wird tendenziell eine vorteilhafte Warmformbarkeit erhalten.

[0066] Das thermoplastische Harz, das die thermoplastische Harzschicht bildet, ist nicht speziell beschränkt, solange das thermoplastische Harz erweicht wird und eine Plastizität aufweist, wenn es auf die Glasübergangstemperatur oder den Schmelzpunkt erwärmt wird, und Beispiele dafür umfassen Polyolefinharze (z.B. Polyethylenharze und Polypropylenharze), gepfropfte Polyolefinharze, die durch eine Pfropfmodifizierung mit einer ungesättigten Carbonsäure oder einem Ester davon erhalten werden, halogenierte Polyolefinharze, Ethylen-Vinylacetat-Copolymerharze, Ethylen-Acrylsäure-Copolymerharze, Ethylen-Acrylsäureester-Copolymerharze, Polyesterharze, Polyamidharze, Polyvinylchloridharze, Polyvinylidenchloridharze, Acrylharze, Polystyrolharze, Vinylesterharze, Ionomere, Polyesterelastomere, Polyurethanelastomere und aromatische oder aliphatische Polyketone. Insbesondere sind Polyolefinharze aufgrund ihrer vorteilhaften mechanischen Festigkeit und Formbarkeit bevorzugt und Polyethylenharze und Polypropylenharze sind mehr bevorzugt.

[0067] Die thermoplastische Harzschicht kann einen Zusatz enthalten, solange die Aufgabe der vorliegenden Erfindung nicht beeinträchtigt wird. Beispiele für den Zusatz umfassen Harze, die von den vorstehend beschriebenen thermoplastischen Harzen verschieden sind, Wärmestabilisatoren, Ultraviolettabsorber, Antio-

xidationsmittel, Farbmittel und Füllstoffe. Wenn die thermoplastische Harzschicht einen Zusatz enthält, beträgt der Gehalt des Zusatzes vorzugsweise 20 Massen-% oder weniger, mehr bevorzugt 10 Massen-% oder weniger und noch mehr bevorzugt 5 Massen-% oder weniger bezogen auf die Gesamtmenge der thermoplastischen Harzschicht.

[0068] Bei der Schichtstruktur der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, dass die thermoplastische Harzschicht auf mindestens einer Seite der Gassperrschicht angeordnet ist. Dabei bedeutet der Ausdruck „auf mindestens einer Seite angeordnet“, dass die thermoplastische Harzschicht direkt auf der Gassperrschicht gestapelt sein kann oder mit einer zwischen der thermoplastischen Harzschicht und der Gassperrschicht angeordneten Haftschicht gestapelt sein kann. Wenn die thermoplastische Harzschicht auf diese Weise angeordnet ist, wird die mechanische Festigkeit tendenziell erhöht.

[0069] Es ist ferner auch bevorzugt, dass die Schichtstruktur der vorliegenden Erfindung eine coextrudierte Struktur aus der Gassperrschicht und dem thermoplastischen Harz umfasst. Der Ausdruck „coextrudierte Struktur aus der Gassperrschicht und dem thermoplastischen Harz“, der in der vorliegenden Beschreibung verwendet wird, bezieht sich auf eine gestapelte Struktur, die durch eine Coextrusion der Gassperrschicht und der thermoplastischen Harzschicht gebildet wird. Wenn die Schichtstruktur eine solche coextrudierte Struktur umfasst, nimmt die mechanische Festigkeit tendenziell zu.

[0070] Ferner kann die Schichtstruktur der vorliegenden Erfindung mindestens eine Haftschicht umfassen. Die Haftschicht kann z.B. zwischen der Gassperrschicht und der thermoplastischen Harzschicht angeordnet sein. Die Anzahl von Haftschichten, die in die Schichtstruktur einbezogen sind, ist nicht speziell beschränkt. Wenn die Schichtstruktur der vorliegenden Erfindung die Haftschicht umfasst, kann die Zwischenschichthaftung zwischen der Gassperrschicht und der thermoplastischen Harzschicht verbessert werden. Wenn die Schichtstruktur der vorliegenden Erfindung eine Mehrzahl von Haftschichten umfasst, können die Materialien, welche die Schichten bilden, gleich oder verschieden sein.

[0071] Als Material, das die Haftschicht bildet, kann ein bekanntes Haftmittelharz verwendet werden. Das Material, das die Haftschicht bildet, kann durch einen Fachmann gemäß dem Herstellungsverfahren der Schichtstruktur in einer geeigneten Weise ausgewählt werden.

[0072] Beispielsweise wenn die Schichtstruktur der vorliegenden Erfindung mit einem Laminierverfahren hergestellt wird, kann die Haftschicht beispielsweise unter Verwendung eines Zweikomponenten-Haftmittels auf Polyurethan-Basis, in dem eine PolyisocyanatKomponente und eine Polyol-Komponente gemischt und umgesetzt werden, gebildet werden. Ferner kann die Haftung durch Zusetzen einer geringen Menge eines Zusatzes, wie z.B. eines bekannten Silan-Kopplungsmittels, zu der Haftschicht verbessert werden.

[0073] Alternativ ist, wenn die Schichtstruktur der vorliegenden Erfindung unter Verwendung eines Coextrusionsformverfahrens gebildet wird, das Material, das für die Haftschicht verwendet wird, nicht speziell beschränkt, solange das Material eine Haftung an der Gassperrschicht und der thermoplastischen Harzschicht aufweist. Beispielsweise kann ein Haftmittelharz verwendet werden, das ein Carbonsäure-modifiziertes Polyolefin enthält. Ein modifiziertes Polymer auf Olefinbasis, das eine Carboxylgruppe enthält, die durch chemisches (z.B. durch eine Additionsreaktion oder eine Pfropfreaktion) Binden einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, eines Esters davon oder eines Anhydrids davon an ein Polymer auf Olefinbasis erhalten wird, kann zweckmäßig als das Carbonsäure-modifizierte Polyolefin verwendet werden. Dabei umfassen Beispiele des Polymers auf Olefinbasis Polyolefine, wie z.B. Polyethylen (z.B. Niederdruck-Polyethylen, Mitteldruck-Polyethylen und Hochdruck-Polyethylen), lineares Polyethylen mit niedriger Dichte, Polypropylen und Polybuten und Copolymere eines Olefins und eines weiteren Monomers (z.B. eines Vinylesters oder ungesättigten Carbonsäureesters), wie z.B. ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymer und ein Ethylen-Acrylsäureethylester-Copolymer. Ein lineares Polyethylen mit niedriger Dichte, ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (mit einem Vinylacetat-Gehalt von 5 bis 55 Massen-%) und ein Ethylen-Acrylsäureethylester-Copolymer (mit einem Acrylsäureethylester-Gehalt von 8 bis 35 Massen-%) sind bevorzugt und das lineare Polyethylen mit niedriger Dichte und das Ethylen-Vinylacetat-Copolymer sind besonders bevorzugt. Beispiele für eine ethylenisch ungesättigte Carbonsäure, einen Ester davon oder ein Anhydrid davon umfassen eine ethylenisch ungesättigte Monocarbonsäure oder einen Ester davon und eine ethylenisch ungesättigte Dicarbonsäure oder einen Monoester oder einen Diester davon oder ein Anhydrid davon. Von diesen ist ein ethylenisch ungesättigtes Dicarbonsäureanhydrid bevorzugt. Spezifische Beispiele dafür umfassen Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Maleinsäuremonomethylester, Maleinsäuremonoethylester, Maleinsäurediethylester und Fumarsäuremonomethylester, und Maleinsäureanhydrid ist besonders bevorzugt.

[0074] Das Additionsausmaß oder die Pfropfausbeute (Modifizierungsgrad) der ethylenisch ungesättigten Carbonsäure oder des Anhydrids davon bezogen auf das Polymer auf Olefinbasis beträgt z.B. vorzugsweise 0,0001 Massen-% bis 15 Massen-% und vorzugsweise 0,001 Massen-% bis 10 Massen-% bezogen auf das Polymer auf Olefinbasis. Die Additionsreaktion oder Propfreaktion der ethylenisch ungesättigten Carbonsäure oder des Anhydrids davon mit dem Polymer auf Olefinbasis kann z.B. mit einem radikalischen Polymerisationsverfahren oder dergleichen in der Gegenwart eines Lösungsmittels (z.B. Xylol) und eines Katalysators (z.B. eines Peroxids) durchgeführt werden. Das so erhaltene Carbonsäure-modifizierte Polyolefin weist eine MFR von vorzugsweise 0,2 g/10 min bis 30 g/10 min und mehr bevorzugt 0,5 g/10 min bis 10 g/10 min bei 210 °C bei einer Belastung von 2160 g auf, gemessen gemäß JIS K 7210:2014. Diese Haftmittelharze können allein oder als Gemisch von zwei oder mehr verwendet werden.

[0075] Die Stapelreihenfolge der Schichtstruktur der vorliegenden Erfindung ist nicht speziell beschränkt und Beispiele dafür umfassen T/E/T, E/Ad/T und T/Ad/E/Ad/T, wobei E die Gassperrschicht darstellt, Ad die Haftschicht darstellt und T die thermoplastische Harzschicht darstellt. Jede der Schichten, welche die Schichtstruktur bilden, kann aus einer einzelnen Schicht oder mehreren Schichten zusammengesetzt sein. Im Hinblick auf die Erhöhung der Schlagfestigkeit ist es bevorzugt, dass die Schichtstruktur eine thermoplastische Harzschicht als die äußerste Schicht umfasst.

[0076] Wenn die Schichtstruktur der vorliegenden Erfindung eine Mehrschichtstruktur ist, kann die Schichtstruktur mit einem bekannten Verfahren hergestellt werden, wie z.B. einem Coextrusionsformverfahren, einem Mehrkomponenten-Spritzgußverfahren, einem Extrusionslaminierverfahren und einem Trockenlaminierverfahren. Beispiele für das Coextrusionsformverfahren umfassen ein Coextrusionslaminierverfahren, ein Coextrusionslagenformverfahren, ein Coextrusionsaufblasformverfahren und ein Coextrusionsblasformverfahren. Beispiele für die Schichtstrukturen, die unter Verwendung solcher Verfahren erhalten werden, umfassen Lagen, Folien bzw. Filme und Vorformlinge.

(Anwendungen)

[0077] Die Schichtstruktur der vorliegenden Erfindung weist hervorragende Gassperreigenschaften sowie eine hervorragende Stabilität der Ablösefestigkeit nach einer Sekundärverarbeitung auf. Beispielsweise wird eine Lage, eine Folie bzw. ein Film, ein Vorformling oder dergleichen der Schichtstruktur der vorliegenden Erfindung erneut bei einer Temperatur erwärmt, die niedriger ist als der Schmelzpunkt des Harzes, das in der Mehrschichtstruktur enthalten ist, oder damit identisch ist, und wird gemäß einem Warmformverfahren, wie z.B. einem Streckformen, einem Walzenstreckverfahren, einem Pantograph-Streckverfahren, einem Aufblasstreckverfahren oder einem Blasformverfahren uniaxial oder biaxial gestreckt, wodurch eine gewünschte gestreckte Mehrschichtstruktur erhalten werden kann.

[0078] Die Schichtstruktur der vorliegenden Erfindung kann z.B. auch als Verpackungsmaterial oder Behälter zum Verpacken oder Aufnehmen eines vorgegebenen Inhalts verwendet werden. Beispiele des Inhalts umfassen Nahrungsmittel (z.B. frische Nahrungsmittel, verarbeitete Nahrungsmittel, gekühlte Nahrungsmittel, gefrorene Nahrungsmittel, gefriergetrocknete Nahrungsmittel, Fertignahrungsmittel und halbgegarte Nahrungsmittel); Getränke (z.B. Trinkwasser, Teegetränke, Milchgetränke, verarbeitete Milch, Sojamilch, Kaffee, Kakao, Softdrinks, Suppen, alkoholische Getränke (z.B. Bier, Wein, farblose Destillate, japanischer Sake, Whiskey und Weinbrand); Haustiernahrung (z.B. Hundefutter und Katzenfutter); Futter oder Nahrung für Vieh, Geflügel, Zuchtfisch; Fette und Öle (z.B. Kochöl und Industrieöl); Pharmazeutika (z.B. Pharmazeutika für Apotheken, rezeptpflichtige Pharmazeutika, OTC (nicht rezeptpflichtige) Pharmazeutika und Pharmazeutika für Tiere); und weitere Medikamente.

Beispiele

[0079] Nachstehend wird die vorliegende Erfindung mittels Beispielen detailliert beschrieben; die vorliegende Erfindung ist jedoch nicht auf diese Beispiele beschränkt.

(Bewertungsverfahren)

(1) Ethyleneinheit-Gehalt und Verseifungsgrad

[0080] EVOH-Pellets, die in den Herstellungsbeispielen erhalten worden sind, wurden in DMSO-d6 gelöst und dann einer ^{1}H-NMR-Messung (Modell JNM-GX-500, hergestellt von JEOL Ltd.) zur Messung des Ethyleneinheit-Gehalts und des Verseifungsgrads unterzogen.

(2) Fließfähigkeit (MFR)

[0081] Die MFRs der EVOH-Pellets, die in den Herstellungsbeispielen erhalten worden sind, wurden gemäß dem Verfahren gemessen, das in JIS K 7210:2014 beschrieben ist. Insbesondere wurden die EVOH-Pellets in einen Zylinder mit einem Innendurchmesser von 9,55 mm und einer Länge von 162 mm des Schmelzindexprüfgeräts L244 (hergestellt von Takara Kogyo Co., Ltd.) gefüllt und bei 210 °C geschmolzen. Danach wurde unter Verwendung eines Kolbens mit einer Masse von 2160 g und einem Durchmesser von 9,48 mm auf die geschmolzene Harzzusammensetzung eine einheitliche Belastung ausgeübt. Die Menge der Harzzusammensetzung (g/10 min), die pro Zeiteinheit von einer Öffnung mit einem Durchmesser von 2,1 mm, die in der Mitte des Zylinders ausgebildet war, extrudiert wurde, wurde gemessen.

(3) Quantitative Bestimmung von Natriumionen, Phosphorsäure und Borsäure

[0082] 0,5 g der in den Herstellungsbeispielen erhaltenen EVOH-Pellets wurden in einen Teflon (eingetragene Marke)-Druckbehälter eingebracht und diesen wurden 5 mL konzentrierte Salpetersäure zur Zersetzung bei Raumtemperatur für 30 Minuten zugesetzt. Nachdem 30 Minuten vergangen sind, wurde der Deckel des Druckbehälters verschlossen und eine Zersetzung wurde durch Erwärmen bei 150 °C für 10 Minuten und anschließend bei 180 °C für 5 Minuten unter Verwendung eines Nassaufschlusssystems („MWS-2“, hergestellt von Actac Corp.) durchgeführt, worauf auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Die Verarbeitungslösung wurde in einen 50 mL-Messkolben (hergestellt von TPX (eingetragene Marke)) überführt, der dann mit reinem Wasser aufgefüllt wurde. Diese Lösung wurde einer Elementaranalyse unter Verwendung eines ICP-Emissionsspektrophotometers („OPTIMA 4300 DV“, hergestellt von PerkinElmer, Inc.) unterzogen, um die Menge von Natriumionen (elementares Natrium), die Menge von Phosphorsäure als Phosphorsäurereste und den Borsäuregehalt zu berechnen. Es sollte beachtet werden, dass eine Kalibrierungskurve, die mit einer handelsüblichen Standardlösung erzeugt worden ist, für die quantitative Bestimmung jeder Komponente verwendet worden ist.

(4) Essigsäuregehalt

[0083] 20 g der in den Herstellungsbeispielen erhaltenen EVOH-Pellets wurden in 100 ml ionenausgetauschtes Wasser eingebracht und dann unter Erwärmen bei 95 °C für 6 Stunden einer Extraktion unterzogen. Der Extrakt wurde einer Neutralisationstitration mit 1/50 N NaOH unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator unterzogen und der Essigsäuregehalt wurde berechnet. Es sollte beachtet werden, dass der Phosphorsäuregehalt bei der Berechnung des Essigsäuregehalts berücksichtigt wurde.

(5) Gassperreigenschaften (OTR)

[0084] Die Harzpelletgruppen, die in den Beispielen und den Vergleichsbeispielen erhalten worden sind, wurden bei den nachstehenden Bedingungen zu Folien verarbeitet, so dass Einschichtfolien mit einer Dicke von 20 µm erhalten wurden. Nachdem die erhaltenen Einschichtfolien einer Feuchtigkeitseinstellung bei den Bedingungen von 20 °C/65 % relativer Feuchtigkeit (RH) unterzogen worden sind, wurde die Sauerstoffdurchlassrate bei den Bedingungen von 20 °C /65 % relativer Feuchtigkeit (RH) mit einem Sauerstoffdurchlassratenmessgerät („OX-Tran 2/20“, hergestellt von ModernControls Inc.) gemessen. Es sollte beachtet werden, dass diese Messung gemäß ISO 14663-2, Anhang C, durchgeführt wurde.

(Folienbildungsbedingungen)

- Vorrichtung: Einschneckenextruder mit einem Durchmesser von 20 mm (D2020, hergestellt von Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.)
- L/D: 20
- Schnecke: Vollgängig
- Düsenbreite: 30 cm
- Temperatur der Aufnahmewalze: 80 °C
- Schneckendrehzahl: 40 U/min
- Geschwindigkeit der Aufnahmewalze: 3,0 bis 3,5 m/min
- Eingestellte Temperatur: C1/C2/C3/D = 180/200/220/220 (°C)

(6) Warmformbarkeit (Sekundärverarbeitungsfähigkeit)

[0085] Unter Verwendung von jeder der Harzpelletgruppen (EVOH), die in den Beispielen und den Vergleichsbeispielen erhalten worden sind, als Gassperrschicht, Polypropylen „NOVATEC (Marke) PP EA7AD“ (PP), hergestellt von Japan Polypropylene Corporation, als thermoplastische Harzschicht, und des Haftmittelpolyolefins „ADMER (Marke) QF 500“ (Ad1), hergestellt von Mitsui Chemicals, Inc., als Haftschicht wurde eine Mehrschichtstruktur, die aus fünf Schichten von drei Arten (PP/Ad/EVOH/Ad/PP = 368 µm/16 µm/32 µm/16 µm/368 µm) zusammengesetzt ist, bei den folgenden Bedingungen erhalten. Es sollte beachtet werden, dass eine Folienbildungsanlage verwendet worden ist, die einen Extruder mit einer Folienbildungsdüse und eine Aufnahmewalze mit einstellbarer Temperatur umfasst, die stromabwärts von dem Extruder angeordnet ist, und die erhaltene Mehrschichtstruktur wurde unter Verwendung einer Aufwickeleinrichtung aufgewickelt.

(Folienbildungsbedingungen)

Extruder für EVOH: Einschneckenextruder (Laborgerät Modell ME CO-EXT, hergestellt von Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.)

- Bohrung mit einem Durchmesser von 20 mm, L/D = 20, Schnecke des vollgängigen Typs
- Zuführungsabschnitt/Kompressionsabschnitt/Dosierabschnitt/Düse = 175 °C/210 °C/220 °C/230 °C

[0086] Extruder für PP: Einschneckenextruder (GT-32-A, hergestellt von Research Laboratory of Plastics Technology Co., Ltd.)

- Bohrung mit einem Durchmesser von 32 mm, L/D = 28, Schnecke des vollgängigen Typs
- Zuführungsabschnitt/Kompressionsabschnitt/Dosierabschnitt/Düse = 170/200/210/230 (°C)

[0087] Extruder für Ad1: Einschneckenextruder (SZW20GT-20MG-STD, hergestellt von TECHNOVEL CORPORATION)

- Bohrung mit einem Durchmesser von 20 mm, L/D = 20, Schnecke des vollgängigen Typs
- Zuführungsabschnitt/Kompressionsabschnitt/Dosierabschnitt/Düse = 150/200/220/220 (°C)

Düse: 300 mm breite Kleiderbügeldüse (hergestellt von Research Laboratory of Plastics Technology Co., Ltd.)

Temperatur der Aufnahmewalze: 80 °C

[0088] Unter Verwendung einer Warmformmaschine (hergestellt von Asano Seisakusho Co. Ltd.) wurde die erhaltene Mehrschichtstruktur bei einer Lagentemperatur von 150 °C zu einer Becherform (Düsenform mit einem Durchmesser von 70 mm x 70 mm, Streckverhältnis S = 1,0) warmgeformt (unter Verwendung von Druckluft: 5 kg/cm^2, Stempel: 45 mm Durchmesser x 65 mm, Syntaxform, Düsentemperatur: 40 °C), so dass ein warmgeformter Behälter gebildet wurde. Ein unterer Abschnitt des gebildeten Behälters wurde gemäß den nachstehenden Kriterien visuell bewertet. Es sollte beachtet werden, dass ein warmgeformter Behälter, der dem Kriterium D entspricht, ein schlechtes Aussehen aufweist und nur schwer für Verpackungsanwendungen verwendet werden kann, und daher wurde festgelegt, dass ein warmgeformter Behälter, der einem der Kriterien A bis C entspricht, eine vorteilhafte Sekundärverarbeitungsfähigkeit aufweist.

(Kriterien)

A: Einheitlich ohne festgestellte Variationen.

B: Sehr wenige Schlierenvariationen wurden festgestellt.

C: Einige Schlierenvariationen wurden festgestellt.

D: Signifikante Variationen wurden festgestellt.

(7) Ablösefestigkeit

[0089] Ein Abschnitt an einer Position 2 cm entfernt von dem Boden eines Basisabschnitts des in dem vorstehenden Bewertungsverfahren (6) erhaltenen warmgeformten Behälters wurde mit einer Breite von 1,5 cm

um einen gesamten Umfang des warmgeformten Behälters ausgeschnitten und danach wurde die T-Ablösefestigkeit bei einer Zuggeschwindigkeit von 250 mm/min in einer Atmosphäre von 23 °C und 50 % relativer Feuchtigkeit (RH) unter Verwendung eines Autographen „Modell AGS-H“, hergestellt von SHIMADZU CORPORATION, gemessen. Bei dieser Messung wurde die Ablösefestigkeit zwischen der Ad-Schicht und der EVOH-Schicht innerhalb des warmgeformten Behälters gemessen. Die Messung wurde für 10 Proben durchgeführt und der Durchschnittswert und dessen Standardabweichung wurden bestimmt. Es wurde bestimmt, dass die Haftung umso stabiler und die Qualitätsstabilität umso höher ist, je geringer die Standardabweichung ist.

(8) Extrusionsstabilität

[0090] Jede der Harzpelletgruppen, die in den Beispielen und den Vergleichsbeispielen erhalten worden ist, wurde einer Extrusionsprüfung bei den nachstehenden Bedingungen unterzogen und deren Extrusionsstabilität wurde bewertet. Nachdem die Vorrichtung für 30 Minuten bei verschiedenen Drehzahlen betrieben worden ist, wurde die Differenz zwischen dem maximalen Druck und dem Spitzendruck des Zylinders gemessen und der Durchschnittswert von Differenzen (drei Stellen) der Druckdifferenz bei den verschiedenen Drehzahlen wurde bei den folgenden Bedingungen bewertet. Es sollte beachtet werden, dass die Extrusionsstabilität als stabil bestimmt wurde, wenn die Harzpelletgruppe einem der Kriterien A bis C entsprach.

- Vorrichtung: Einschneckenextruder mit einem Durchmesser von 40 mm (GT-40-A, hergestellt von Research Laboratory of Plastics Technology Co., Ltd.)
- L/D: 26
- Kompressionsverhältnis: 3,0
- Schnecke: Vollgängig
- Schneckendrehzahl: 30, 60, 90 U/min
- Eingestellte Temperatur: C1/C2/C3/AD/H1/Düse = 180/200/220/220/220/220 (°C)

(Kriterien)

A: Weniger als 2 MPa

B: 2 MPa oder mehr und weniger als 3 MPa

C: 3 MPa oder mehr und weniger als 4 MPa

D: 4 MPa oder mehr

(Herstellungsbeispiel 1: Herstellung von EVOH (A1-1)-Pellets)

[0091] In einen 200 L-Druckreaktionstank, der mit einem Mantel, einem Rührer, einem Stickstoffeinlass, einem Ethyleneinlass und einer Initiatorzugabeöffnung ausgestattet war, wurden 75,0 kg Vinylacetat (kann nachstehend als VAc bezeichnet werden) und 7,2 kg Methanol (kann nachstehend als MeOH bezeichnet werden) eingebracht und das Innere des Reaktionstanks wurde durch Einleiten von Stickstoff für 30 Minuten mit Stickstoffgas gespült. Dann wurde nach dem Einstellen der Temperatur innerhalb des Reaktionstanks auf 65 °C Ethylen derart eingeführt, dass der Reaktionstankdruck (Ethylendruck) 4,13 MPa betrug, und 9,4 g 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) („V-65“, hergestellt von FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation) wurden als Initiator zum Starten der Polymerisation zugesetzt. Während der Polymerisation wurden der Ethylendruck bei 4,13 MPa und die Polymerisationstemperatur bei 65 °C gehalten. Vier Stunden später wurde, wenn das VAc-Umsatzverhältnis (Polymerisationsrate bezogen auf VAc) 49,7 % erreicht hat, ein Kühlen durchgeführt und 37,5 g Sorbinsäure, die in 25 kg Methanol gelöst waren, wurden in den Behälter zum Beenden der Polymerisation eingebracht. Der Reaktionstank wurde zum Entweichen lassen von Ethylen geöffnet, worauf Stickstoffgas eingeleitet wurde, um das Entfernen von Ethylen abzuschließen. Dann wurde die polymerisierte Lösung aus dem Reaktionstank entnommen und mit 20 L MeOH verdünnt. Diese Lösung wurde von der Oberseite der Säule eines Behälters des Säulentyps zugeführt und MeOH-Dampf wurde von der Unterseite der Säule zum Entfernen von nicht umgesetzten Monomeren, die in der polymerisierten Lösung verblieben sind, zusammen mit MeOH-Dampf zugeführt, so dass eine MeOH-Lösung eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymers erhalten wurde (kann nachstehend als EVAc bezeichnet werden).

[0092] Dann wurden 100 kg einer 20 Massen-%igen MeOH-Lösung von EVAc in einen 300 L-Reaktionstank eingebracht, der mit einem Mantel, einem Rührer, einem Stickstoffeinlass, einem Rückflusskühler und einer

Lösungszugabeöffnung ausgestattet war. Während in die Lösung Stickstoffgas eingeleitet wurde, wurde die Temperatur auf 60 °C erhöht und eine MeOH-Lösung, die eine Natriumhydroxid-Konzentration von 2 N aufweist, wurde für zwei Stunden bei einer Rate von 300 mL/min zugesetzt. Nach dem vollständigen Zusetzen der MeOH-Lösung von Natriumhydroxid wurde durch Rühren für 2 Stunden eine Verseifungsreaktion ablaufen gelassen, während die Temperatur in dem System bei 60 °C gehalten wurde und ein Abfließen von MeOH und Methylacetat, das durch die Verseifungsreaktion erzeugt worden ist, aus dem Reaktionstank ermöglicht wurde. Danach wurden 5,8 kg Essigsäure zum Beenden der Verseifungsreaktion zugesetzt.

[0093] Danach wurden unter Rühren und Erwärmen bei 80 °C 75 L ionenausgetauschtes Wasser zugesetzt, so dass ein Abfließen von MeOH aus dem Reaktionstank und ein Ausfällen von EVOH bewirkt wurde. Das ausgefällte EVOH wurde durch Dekantieren gesammelt und mit einer Mühle gemahlen. Das resultierende EVOH-Pulver wurde in eine wässrige 1 g/L-Essigsäurelösung eingebracht (Badverhältnis 20: Verhältnis von 20 L der wässrigen Lösung zu 1 kg des Pulvers) und für 2 Stunden gerührt und gewaschen. Das resultierende Pulver wurde von Flüssigkeit befreit, dann ferner in eine wässrige 1 g/L-Essigsäurelösung eingebracht (Badverhältnis 20) und für 2 Stunden gerührt und gewaschen. Das aus der Entfernung von Flüssigkeit resultierende Pulver wurde in ionenausgetauschtes Wasser eingebracht (Badverhältnis 20) und zum Entfernen von Flüssigkeit für 2 Stunden gerührt und gewaschen. Diese Reihe von Vorgängen wurde zur Durchführung einer Reinigung dreimal wiederholt. Dann wurde das resultierende Material für 4 Stunden in 250 L einer wässrigen Lösung, die 0,5 g/L Essigsäure und 0,1 g/L Natriumacetat enthielt, unter Rühren eingetaucht und danach von Flüssigkeit befreit. Das resultierende Material wurde für 16 Stunden bei 60 °C getrocknet, wodurch 10,1 kg eines grob getrockneten EVOH erhalten wurden. Die vorstehend beschriebene Reihe von Vorgängen wurde erneut durchgeführt, wobei 10,2 kg eines grob getrockneten EVOH erhalten wurden, wodurch insgesamt 20,3 kg eines grob getrockneten EVOH (A1-1) erhalten wurden.

[0094] In einen 60 L-Rührtank, der mit einem Mantel, einem Rührer und einem Rückflusskühler ausgestattet war, wurden 20 kg des grob getrockneten EVOH (A1-1), das in der vorstehenden Weise erhalten worden ist, 8 kg Wasser und 22 kg MeOH eingebracht und zum Vervollständigen des Lösens für 5 Stunden bei 60 °C gerührt, so dass eine Harzzusammensetzungslösung erhalten wurde. Diese Lösung wurde durch eine Metallplatte mit einem Durchmesser von 4 mm in ein Flüssigkeitsgemisch von Wasser/MeOH = 90/10 (Volumenverhältnis), das auf -5 °C gekühlt war, extrudiert, so dass sie in der Form eines Strangs ausgefällt wurde. Dieser Strang wurde mit einer Strangschneideinrichtung zu Pellets bzw. einem Granulat geschnitten, wodurch wasserhaltige EVOH-Pellets erhalten wurden. Der Feuchtigkeitsgehalt der erhaltenen wasserhaltigen EVOH-Pellets betrug gemäß einer Messung unter Verwendung des Halogen-Feuchtigkeitsmessgeräts „HR73“, hergestellt von Mettler Co. Ltd., 52 Massen-%. Die erhaltenen wasserhaltigen EVOH-Pellets wurden in eine wässrige 1 g/L-Essigsäurelösung eingebracht (Badverhältnis 20) und für 2 Stunden gerührt und gewaschen. Die resultierenden Pellets wurden von Flüssigkeit befreit, ferner in eine wässrige 1 g/L Essigsäurelösung eingebracht (Badverhältnis 20) und für 2 Stunden gerührt und gewaschen. Nach dem Entfernen der Flüssigkeit wurde die wässrige Essigsäurelösung erneuert und der gleiche Vorgang wurde durchgeführt. Die Pellets, die mit der wässrigen Essigsäurelösung gewaschen und dann von Flüssigkeit befreit worden sind, wurden in ionenausgetauschtes Wasser eingebracht (Badverhältnis 20) und zum weiteren Entfernen der Flüssigkeit für 2 Stunden gerührt und gewaschen. Diese Reihe von Vorgängen wurde dreimal wiederholt, so dass wasserhaltige EVOH-Pellets erhalten wurden, von denen der Katalysatorrückstand von der Verseifungsreaktion entfernt worden ist.

[0095] Die wasserhaltigen Pellets wurden in eine wässrige Lösung (Badverhältnis 20) mit einer Natriumacetatkonzentration von 0,510 g/L, einer Essigsäurekonzentration von 0,8 g/L und einer Phosphorsäurekonzentration von 0,04 g/L eingebracht und unter periodischem Rühren für 4 Stunden eingetaucht, so dass eine chemische Behandlung durchgeführt wurde. Die Pellets wurden von Flüssigkeit befreit und unter einem Stickstoffstrom mit einer Sauerstoffkonzentration von 1 Vol.-% oder weniger für 3 Stunden bei 80 °C und 16 Stunden bei 105 °C getrocknet, wobei zylindrische EVOH (A1-1)-Pellets (Feuchtigkeitsgehalt 0,3 %) erhalten wurden, die Essigsäure, Natriumionen (Natriumsalz) und Phosphorsäure enthalten und einen durchschnittlichen Durchmesser von 2,8 mm und eine durchschnittliche Länge von 3,2 mm aufweisen.

(Herstellungsbeispiele 2 bis 8, 11: Herstellung von EVOH (A1-2)-Pellets bis EVOH (A1-5)-Pellets und EVOH (A2-1)-Pellets bis EVOH (A2-4)-Pellets)

[0096] EVOH (A1-2)-Pellets bis EVOH (A1-5)-Pellets und EVOH (A2-1)-Pellets bis EVOH (A2-4)-Pellets wurden in der gleichen Weise wie im Herstellungsbeispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Polymerisationsbedingungen und die Verseifungsbedingungen für das EVOH so geändert wurden, wie es in der Tabelle 1 angegeben ist, und dass die wässrige Lösung, die in der chemischen Behandlung verwendet wurde, in den

Herstellungsbeispielen 2, 4, 5 und 11 zu einer wässrigen Lösung (Badverhältnis 20) mit einer Natriumacetatkonzentration von 0,510 g/L, einer Essigsäurekonzentration von 0,8 g/L, einer Phosphorsäurekonzentration von 0,04 g/L und einer Borsäurekonzentration von 0,57 g/L geändert wurde.

(Herstellungsbeispiel 9: Herstellung von EVOH (A1-1')-Pellets)

[0097] Wasserhaltige EVOH-Pellets wurden in der gleichen Weise wie im Herstellungsbeispiel 1 erhalten. Die wasserhaltigen Pellets wurden in ionenausgetauschtes Wasser eingebracht (Badverhältnis 20), für 2 Stunden gerührt und gewaschen und von Flüssigkeit befreit. Diese Reihe von Vorgängen wurde 3 Mal wiederholt. Oberflächenwasser wurde von 10 kg der von Flüssigkeit befreiten Pellets mit einem Zentrifugalseparator entfernt. Die wasserhaltigen Pellets, die mittels Zentrifugation zu einem Feuchtigkeitsgehalt von 33 Massen-% getrocknet worden sind, wurden in einen Doppelschneckenextruder eingebracht, der in der **Fig.** 1 gezeigt ist, und bei den nachstehenden Bedingungen schmelzgeknetet, wobei die Harztemperatur an einer Abgabeöffnung auf 100 °C eingestellt war, während eine Verarbeitungslösung, die aus einer wässrigen Essigsäure/Natriumacetat/Phosphorsäure-Lösung ausgebildet war, von einem Nebenkomponenten-Zugabeabschnitt an einem distalen Endabschnitt auf der Seite der Abgabeöffnung zugesetzt wurde. Die Menge von EVOH, die pro Zeiteinheit zugesetzt wurde, betrug 10 kg/Stunde (einschließlich das Gewicht des enthaltenen Wassers), die Menge der Verarbeitungslösung, die pro Zeiteinheit zugesetzt wurde, betrug 0,67 L/Stunde, und die Verarbeitungslösung war eine wässrige Lösung mit einer Zusammensetzung, die 6,7 g/L Essigsäure, 11,3 g/L Natriumacetat und 1 g/L Phosphorsäure enthielt. Es sollte beachtet werden, dass der Doppelschneckenextruder, der in der **Fig.** 1 gezeigt ist, aus einem Ausgangsmaterial-Zuführungsabschnitt 29, einem Flüssigkeitsentfernungsabschnitt 30 und einem Nebenkomponenten-Zugabeabschnitt 31 ausgebildet war, wobei der Flüssigkeitsentfernungsabschnitt 30 einen Keildraht-Entwässerungsschlitz 33 umfasst und die Schnecke eine Kombination aus einer vollgängigen Schnecke 34 und einer gegenläufigen Schnecke mit Mittelausgang („reverse flighted screw“) 35, wie es in der **Fig.** 1 gezeigt ist, umfasst. Ferner umfasst der Doppelschneckenextruder einen Temperatursensor 32 am Zylinderende.

(Bedingungen für den Doppelschneckenextruder)

- Vorrichtung: Doppelschneckenextruder mit einem Durchmesser von 30 mm
- L/D: 45,5
- Schnecke: Gleichsinnig drehender, vollständig kämmender Typ
- Schneckendrehzahl: 300 U/min
- Zylindertemperatur: 100 °C
- Düsentemperatur: 105 °C
- Anzahl der Düsenlöcher: 5 Löcher (3 mm Durchmesser)
- Aufnahmegeschwindigkeit: 5 m/min

[0098] Danach wurde das geschmolzene EVOH-Harz, das aus dem Doppelschneckenextruder ausgebracht worden ist, mit einer Heißschneideinrichtung 50 geschnitten, die in der **Fig.** 2 gezeigt ist, so dass im Wesentlichen kugelförmige Pellets erhalten wurden. Es sollte beachtet werden, dass in der Heißschneideinrichtung 50, die in der **Fig.** 2 gezeigt ist, das geschmolzene EVOH-Harz von einer EVOH-Zuführungsöffnung 40 zu einer Düse 42 in einem Schneideinrichtungskasten 45 zugeführt wurde und dann durch eine rotierende Klinge 43 geschnitten wurde, die durch eine Drehwelle 44 gedreht wurde, wodurch wasserhaltige EVOH-Pellets erhalten wurden. Andererseits wurde in dem Schneideinrichtungskasten 45 ein Wasserfilm 48 durch Kühlwasser gebildet, das von einer Kühlwasser-Zuführungsöffnung 46 zugeführt wurde, die wasserhaltigen EVOH-Pellets, die mit der rotierenden Klinge 43 geschnitten worden sind, wurden durch den Wasserfilm 48 gekühlt und von einer Pelletaustragöffnung 49 zusammen mit dem Kühlwasser ausgetragen. Die im Wesentlichen kugelförmigen Pellets wiesen einen Feuchtigkeitsgehalt von 20 Massen-% auf. Die resultierenden Pellets wurden unter einem Stickstoffstrom für 15 Stunden bei 90 °C und 15 Stunden bei 105 °C getrocknet, wodurch im Wesentlichen kugelförmige EVOH (A1-1')-Pellets (Feuchtigkeitsgehalt 0,3 Massen-%) mit einem Nebendurchmesser von 2,7 mm und einem Hauptdurchmesser von 3,7 mm erhalten wurden.

(Herstellungsbeispiel 10: Herstellung von EVOH (A2-1')-Pellets)

[0099] Wasserhaltige EVOH-Pellets wurden in der gleichen Weise wie im Herstellungsbeispiel 5 erhalten. EVOH (A2-1')-Pellets (im Wesentlichen kugelförmig, Nebendurchmesser 2,7 mm, Hauptdurchmesser 3,7

mm) wurden in der gleichen Weise wie im Herstellungsbeispiel 9 erhalten, mit der Ausnahme, dass im Herstellungsbeispiel 9 die vorstehend genannten wasserhaltigen Pellets verwendet wurden und dass die Zusammensetzung der Verarbeitungslösung, die dem Doppelschneckenextruder zugesetzt wurde, zu der nachstehenden Zusammensetzung geändert wurde. Die Verarbeitungslösung war eine wässrige Lösung mit einer Zusammensetzung, die 6,7 g/L Essigsäure, 11,3 g/L Natriumacetat, 1 g/L Phosphorsäure und 9 g/L Borsäure enthält.

[0100] Der Ethyleneinheit-Gehalt, der Verseifungsgrad, die MFR, die Natriumionenmenge, die Phosphorsäuremenge, die Borsäuremenge und die Essigsäuremenge der EVOH (A1-1)-Pellets bis EVOH (A1-4)-Pellets, der EVOH (A2-1)-Pellets bis EVOH (A2-4)-Pellets, der EVOH (A1-1')-Pellets und der EVOH (A2-1')-Pellets, die in den Herstellungsbeispielen 1 bis 10 erhalten worden sind, wurden gemäß den Verfahren gemessen, die in den vorstehenden Bewertungsverfahren (1) bis (4) beschrieben sind. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 gezeigt. Für alle EVOH-Pellets betrug der Natriumionengehalt 100 ppm, die Menge der Phosphorsäure bezogen auf Phosphorsäurereste betrug 40 ppm und der Essigsäuregehalt betrug 200 ppm.

[Tabelle 1]

	Herstellungs-beispiel 1	Herstellungs-beispiel 2	Herstel-lungsbei-spiel 3	Herstellungs-beispiel 4	Herstellungs-beispiel 5	Herstellungs-beispiel 6	Herstellungs-beispiel 7	Herstellungs-beispiel 8	Herstel-lungsbei-spiel 11
Pelletbezeichnung	EVOH (A1-1)	EVOH (A1-2)	EVOH (A1-3)	EVOH (A1-4)	EVOH (A2-1)	EVOH (A2-2)	EVOH (A2-3)	EVOH (A2-4)	EVOH (A1-5)
Druckreaktionstank (L)	200	100	100	100	100	100	100	100	100
VAc (kg)	75	40	40	40	40	40	40	40	40
MeOH (kg)	7,2	17,4	16,1	3,6	6,8	1,9	14,1	14,2	13,2
Ethylendruck (MPa)	4,13	2,87	2,92	5,7	5,97	5,84	3,95	3,59	4,35
Polymerisationsinitiator	Initiator 1	Initiator 1	Initiator 1	Initiator 1	Initiator 1	Initiator 1	Initiator 1	Initiator 1	Initiator 1
Gehalt des Polymerisa-tionsinitiators (g)	9,4	13,2	13,2	9,6	23,2	9,2	13,6	12,4	15,0
Temperatur im Reak-tionstank (°C)	65	60	60	65	60	65	60	60	60
Reaktionszeit (Stunden)	4	3	3	4	4	4	4	4	4
VAc-Umsatzverhältnis (%)	49,7	44,9	45,2	54,8	54,7	55,2	49,8	50,1	49,9
Beschickungsmenge für die Verseifung (kg)	150	100	100	100	100	100	100	100	100
Zugabegeschwindigkeit der NaOH/MeOH-Lösung (mL/min)	450	300	300	300	300	300	300	300	300
Initiator 1: 2,2'-Azobis(2,4-dii imethylvaleronitril il) („V-65“, herge stellt von FUJIFI LM Wako Pure Chemical Corpor ration)									

[Tabelle 2]

	Pelletbezeichnung	Ethyleneinheit-Gehalt (Mol-%)	Verseifungsgrad (Mol-%)	MFR (g/10 min, 210 °C)	Borsäuregehalt (ppm)
Herstellungsbeispiel 1	EVOH (A1-1)	32,12	99,78	3,8	0
Herstellungsbeispiel 2	EVOH (A1-2)	27,32	99,85	4,0	800
Herstellungsbeispiel 3	EVOH (A1-3)	27,24	99,99	8,9	0
Herstellungsbeispiel 4	EVOH (A1-4)	44,28	99,98	3,3	800
Herstellungsbeispiel 5	EVOH (A2-1)	47,88	99,99	15	800
Herstellungsbeispiel 6	EVOH (A2-2)	43,98	99,89	13	0
Herstellungsbeispiel 7	EVOH (A2-3)	34,97	99,99	21	0
Herstellungsbeispiel 8	EVOH (A2-4)	32,05	99,99	12	0
Herstellungsbeispiel 9	EVOH (A1-1')	32,12	99,78	3,8	0
Herstellungsbeispiel 10	EVOH (A2-1')	47,88	99,99	15	800
Herstellungsbeispiel 11	EVOH (A1-5)	38,06	99,99	3,8	800

(Beispiel 1: Herstellung und Bewertung einer Harzpelletgruppe)

[0101] 85 Massenteile der EVOH (A1-1)-Pellets, die im Herstellungsbeispiel 1 erhalten worden sind, und 15 Massenteile der EVOH (A2-1)-Pellets, die im Herstellungsbeispiel 5 erhalten worden sind, wurden zur Bildung einer Harzpelletgruppe trockengemischt. Die OTR, die Sekundärverarbeitungsfähigkeit, die Ablösefestigkeit und die Extrusionsstabilität der erhaltenen Harzpelletgruppe wurden gemäß den Verfahren bewertet, die in den vorstehenden Bewertungsverfahren (5) bis (8) beschrieben sind. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 gezeigt.

(Beispiele 2 bis 11 und Vergleichsbeispiele 1 bis 2: Herstellung und Bewertung von Harzpelletgruppen)

[0102] Harzpelletgruppen wurden in der gleichen Weise wie im Beispiel 1 hergestellt und bewertet, mit der Ausnahme, dass Kombinationen von EVOH-Pellets verwendet wurden, die in der Tabelle 3 gezeigt sind. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 oder der Tabelle 4 gezeigt.

(Vergleichsbeispiel 3: Herstellung und Bewertung von schmelzgekneteten EVOH-Pellets)

[0103] 85 Massenteile der EVOH (A1-1)-Pellets, die im Herstellungsbeispiel 1 erhalten worden sind, und 15 Massenteile der EVOH (A2-1)-Pellets, die im Herstellungsbeispiel 5 erhalten worden sind, wurden trockengemischt und bei den nachstehend gezeigten Extrusionsbedingungen schmelzgeknetet, wodurch schmelzgeknetete Pellets hergestellt wurden. Eine Bewertung wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel 1 durchgeführt, mit der Ausnahme, dass die schmelzgekneteten Pellets anstelle der Harzpelletgruppe von Beispiel 1 verwendet wurden. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4 gezeigt.

(Extrusionsbedingungen)

Extruder: Doppelschneckenextruder „Labo Plastomill“, hergestellt von Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.

Schneckendurchmesser: 25 mm

Schneckendrehzahl: 100 U/min

Drehzahl der Zuführungseinrichtung: 80 U/min

Einstellung der Zylinder- und Düsentemperatur: C1/C2/C3/C4/C5/Düse = 180/210/220/220/220/220 (°C)

(Vergleichsbeispiel 4: Bewertung von EVOH-Pellets)

[0104] Eine Bewertung wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel 1 durchgeführt, mit der Ausnahme, dass die EVOH (A1-1)-Pellets, die im Herstellungsbeispiel 1 erhalten worden sind, als eine Harzpelletgruppe anstelle der Harzpelletgruppe von Beispiel 1 verwendet wurden. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4 gezeigt.

[0105] 60 Massenteile der EVOH (A1-1)-Pellets, die im Herstellungsbeispiel 1 erhalten worden sind, 10 Massenteile der EVOH (A1-5)-Pellets, die im Herstellungsbeispiel 11 erhalten worden sind, und 30 Massenteile der EVOH (A2-2)-Pellets, die im Herstellungsbeispiel 6 erhalten worden sind, wurden zur Herstellung einer Harzpelletgruppe trockengemischt. Die OTR, die Sekundärverarbeitungsfähigkeit, die Ablösefestigkeit und die Extrusionsstabilität der erhaltenen Harzpelletgruppe wurden gemäß den Verfahren bewertet, die in den vorstehenden Bewertungsverfahren (5) bis (8) beschrieben sind. Die Ergebnisse waren wie folgt: Die OTR betrug 0,5 $cm^3 \cdot 20\ \mu m/m^2 \cdot Tag \cdot atm$, die Ablösefestigkeit betrug 273,9 g/15 mm und die Standardabweichung der Ablösefestigkeit betrug 38,2. Das Aussehen des Bodenabschnitts des resultierenden warmgeformten Behälters war A und die Extrusionsstabilität war A.

(Beispiel 13: Herstellung und Bewertung einer Harzpelletgruppe)

[0106] 40 Massenteile der EVOH (A1-1)-Pellets, die im Herstellungsbeispiel 1 erhalten worden sind, 30 Massenteile der EVOH (A1-5)-Pellets, die im Herstellungsbeispiel 11 erhalten worden sind, und 30 Massenteile der EVOH (A2-2)-Pellets, die im Herstellungsbeispiel 6 erhalten worden sind, wurden zur Herstellung einer Harzpelletgruppe trockengemischt. Die OTR, die Sekundärverarbeitungsfähigkeit, die Ablösefestigkeit und die Extrusionsstabilität der erhaltenen Harzpelletgruppe wurden gemäß den Verfahren bewertet, die in den vorstehenden Bewertungsverfahren (5) bis (8) beschrieben sind. Die Ergebnisse waren wie folgt: Die OTR betrug 0,6 $cm^3 \cdot 20\ \mu m/m^2 \cdot Tag \cdot atm$, die Ablösefestigkeit betrug 271,1 g/15 mm und die Standardabweichung der Ablösefestigkeit betrug 39,5. Das Aussehen des Bodenabschnitts des resultierenden warmgeformten Behälters war A und die Extrusionsstabilität war A.

[Tabelle 3]

				Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 6	Beispiel 7	Beispiel 8
Pelletgruppe		Pelletbezeichnung (EVOH)		A1-1	A1-1	A1-1	A1-1	A1-1	A1-2	A1-3	A1-3	A1-1
	Pellet (A1)	Ethyleneinheit-Gehalt	Mol-%	32	32	32	32	32	27	27	27	32
		MFR	g/10 min	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	4	8,9	8,9	3,8
		Schmelzpunkt	°C	183	183	183	183	183	190	190	190	183
		Aussehen		Zylindrisch	Zylindrisch	Zylindrisch	Zylindrisch	Zylindrisch	Zylindrisch	Zylindrisch	Zylindrisch	Zylindrisch
		Massenteile		85	50	95	90	75	75	85	60	85
	Pellet (A2)	Art		A2-1	A2-1	A2-1	A2-1	A2-1	A2-2	A2-2	A2-3	A2-1'
		Ethyleneinheit-Gehalt	Mol-%	48	48	48	48	48	44	44	35	48
		MFR	g/10 min	15	15	15	15	15	13	13	21	15
		Schmelzpunkt	°C	157	157	157	157	157	165	165	177	157
		Aussehen		Zylindrisch	Zylindrisch	Zylindrisch	Zylindrisch	Zylindrisch	Zylindrisch	Zylindrisch	Zylindrisch	Im Wesentlichen kugelförmig
		Massenteile		15	50	5	10	25	25	15	40	15
	MFR-Differenz		g/10 min	11,2	11,2	11,2	11,2	11,2	9	4,1	12,1	11,2
	Et-Differenz[3]		Mol-%	16	16	16	16	16	17	17	8	16
	Differenz zwischen Schmelzpunkten		°C	26	26	26	26	26	25	25	13	26
Bewertung	OTR		Einheit[2]	0,4	1,0	0,3	0,3	0,5	0,3	0,2	0,2	0,4
	Ablösefestigkeit		g/15 mm	278,2	264,5	283,2	280,2	274,2	286,4	288,5	288,2	278,5
	Standardabweichung der Ablösefestigkeit			41,7	50,4	40,5	41,2	45,2	46,3	67,2	42,3	42,5
	Aussehen des Bodenabschnitts eines warmgeformten Behälters (Sekundärverarbeitungsfähigkeit)			A	A	C	B	A	A	A	C	A
	Extrusionsstabilität			A	A	A	A	A	A	B	A	A

[1] Der Körper war so uneben, dass eine Probe zur Messung der Ablösefestigkeit nicht erhalten werden konnte.

[2] $cm^3 \cdot 20\ \mu m/m^2 \cdot Tag \cdot atm$

[3] Absolutwert der Differenz zwischen Ethyleneinheit-Gehalten

[Tabelle 4]

				Beispiel 9	Beispiel 10	Beispiel 11	Vergleichsbeispiel 1		Vergleichsbeispiel 2		Vergleichs-beispiel 3	Vergleichs-beispiel 4
Pelletgruppe	Pellet (A1)	Pelletbezeichnung (EVOH)		A1-1'	A1-4	A1-2	A1-2	A1-4	A1-1	A1-4	A1-1	A1-1
		Ethyleneinheit-Gehalt	Mol-%	32	44	27	27	44	32	44	32	32
		MFR	g/10 min	3,8	3,3	4	4	3,3	3,8	3,3	3,8	3,8
		Schmelzpunkt	°C	183	165	190	190	165	183	165	183	183
		Aussehen		Im Wesentlichen kugelförmig	Zylindrisch	Zylindrisch	Zylindrisch	Zylindrisch	Zylindrisch	Zylindrisch	-	Zylindrisch
		Massenteile		85	85	75	75	25	75	25	85	100
	Pellet (A2)	Art		A2-1'	A2-3	A2-4	-		-		A2-1	-
		Ethyleneinheit-Gehalt	Mol-%	48	35	32	-		-		48	-
		MFR	g/10 min	15	21	12	-		-		15	-
		Schmelzpunkt	°C	157	177	183	-		-		157	
		Aussehen		Im Wesentlichen kugelförmig	Zylindrisch	Zylindrisch	-		-		-	-
		Massenteile		15	15	25	-		-		15	-
	MFR-Differenz		g/10 min	11,2	17,7	8	17		12		11,2	-
	Et-Differenz[3]		Mol-%	16	9	5	0,7		0,5		16	-
	Differenz zwischen Schmelzpunkten		°C	26	12	7	25		18		26	-
Bewertung	OTR		Einheit[2]	0,4	1,5	0,1	0,3		0,4		0,4	0,3
	Ablösefestigkeit		g/15 mm	278,3	258,6	293,2	385		298,5		302,5	-[1]
	Standardabweichung der Ablösefestigkeit			42,2	35,2	80,5	192,3		185,4		110,3	-[1]
	Aussehen des Bodenabschnitts eines warmgeformten Behälters (Sekundärverarbeitungsfähigkeit)			A	A	C	A		A		A	D
	Extrusionsstabilität			A	A	C	D		D		C	D

[1] Der Körper war so uneben, dass eine Probe zur Messung der Ablösefestigkeit nicht erhalten werden konnte.

[2] $cm^3 \cdot 20\ \mu m/m^2 \cdot Tag \cdot atm$

[3] Absolutwert der Differenz zwischen Ethyleneinheit-Gehalten

[0107] Wie es aus den Tabellen 3 und 4 ersichtlich ist, wiesen alle Einschichtfolien, die durch direktes Schmelzformen der Harzpelletgruppen der Beispiele 1 bis 11 erhalten worden sind, hervorragende Gassperreigenschaften auf, wie es aus den Ergebnissen für die OTR ersichtlich ist. Darüber hinaus ist ersichtlich, dass alle warmgeformten Behälter, die unter Verwendung der Harzpelletgruppen der Beispiele 1 bis 11 erhalten worden sind, verglichen mit den Behältern, die unter Verwendung der Harzpelletgruppen der Vergleichsbeispiele 1 bis 3 erhalten worden sind, einen signifikant niedrigeren Wert der Standardabweichung der Ablösefestigkeit aufwiesen und eine vorteilhafte Haftung zwischen der Ad-Schicht und der EVOH-Schicht sowie eine hervorragende Qualitätsstabilität aufwiesen. Ferner ist ersichtlich, dass die Harzpelletgruppen der Beispiele 1 bis 11 eine Qualität beibehielten, die sowohl bezüglich der Sekundärverarbeitungsfähigkeit zu dem warmgeformten Behälter als auch der Extrusionsstabilität in dem Einschneckenextruder vorteilhaft oder ausreichend nutzbar war, und zwar verglichen mit den Harzpelletgruppen der Vergleichsbeispiele 1 bis 4.

Gewerbliche Anwendbarkeit

[0108] Die Harzpelletgruppe gemäß der vorliegenden Erfindung ist z.B. zum Verpacken von verschiedenen Produkten in technischen Gebieten wie z.B. solchen, die Nahrungsmittel und Getränke, Haustiernahrung, die Fett- und Ölindustrie und Pharmazeutika betreffen, geeignet.

Bezugszeichenliste

29 Ausgangsmaterial-Zuführungsabschnitt

30 Abschnitt zum Entfernen von Flüssigkeit

31 Abschnitt zum Zusetzen der Nebenkomponente

32 Temperatursensor

33 Entwässerungsschlitz

34 Vollgängige Schnecke

35 Gegenläufige Schnecke mit Mittelausgang

40 EVOH-Zuführungsöffnung
42 Düse
43 Rotierende Klinge
45 Schneideinrichtungskasten
46 Kühlwasser-Zuführungsöffnung
48 Wasserfilm
49 Pelletaustragöffnung
50 Heißschneideinrichtung

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- JP 2000318095 A [0005]

Patentansprüche

1. Harzpelletgruppe zum direkten Schmelzformen, umfassend:
ein Pellet (A1), das ein Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer (a1) enthält; und ein Pellet (A2), das ein Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer (a2) enthält,
wobei das Pellet (A1) eine Fließfähigkeit von 2 g/10 min oder mehr und weniger als 11 g/10 min bei 210 °C bei einer Belastung von 2160 g, gemessen gemäß JIS K 7210:2014, aufweist, und das Pellet (A2) eine Fließfähigkeit von 11 g/10 min oder mehr und 40 g/10 min oder weniger bei 210 °C bei einer Belastung von 2160 g, gemessen gemäß JIS K 7210:2014, aufweist,
der Ethyleneinheit-Gehalt (EC_{a1}) des Ethylen-Vinylalkohol-Copolymers (a1) von dem Ethyleneinheit-Gehalt (EC_{a2}) des Ethylen-Vinylalkohol-Copolymers (a2) verschieden ist, und
das Massenverhältnis (A1/A2) des Pellets (A1) zu dem Pellet (A2) 20/80 oder mehr und 99/1 oder weniger beträgt.

2. Harzpelletgruppe nach Anspruch 1, wobei der Absolutwert einer Differenz zwischen dem Ethyleneinheit-Gehalt (EC_{a1}) des Ethylen-Vinylalkohol-Copolymers (a1) und dem Ethyleneinheit-Gehalt (EC_{a2}) des Ethylen-Vinylalkohol-Copolymers (a2) 4 Mol-% oder mehr beträgt.

3. Harzpelletgruppe nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Ethyleneinheit-Gehalt (EC_{a2}) des Ethylen-Vinylalkohol-Copolymers (a2) größer ist als der Ethyleneinheit-Gehalt (EC_{a1}) des Ethylen-Vinylalkohol-Copolymers (a1).

4. Harzpelletgruppe nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der Ethyleneinheit-Gehalt (EC_{a1}) des Ethylen-Vinylalkohol-Copolymers (a1) 20 Mol-% oder mehr und 50 Mol-% oder weniger beträgt und der Ethyleneinheit-Gehalt (EC_{a2}) des Ethylen-Vinylalkohol-Copolymers (a2) 30 Mol-% oder mehr und 60 Mol-% oder weniger beträgt.

5. Harzpelletgruppe nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Differenz zwischen dem Schmelzpunkt des Pellets (A1) und dem Schmelzpunkt des Pellets (A2) 8 °C oder mehr und 35 °C oder weniger beträgt.

6. Schichtstruktur, die eine Gassperrschicht umfasst, die durch direktes Schmelzformen der Harzpelletgruppe nach einem der Ansprüche 1 bis 5 erhalten worden ist.

7. Schichtstruktur nach Anspruch 6, die eine thermoplastische Harzschicht umfasst, die auf mindestens einer Seite der Gassperrschicht angeordnet ist.

8. Schichtstruktur nach Anspruch 7, die eine coextrudierte Struktur aus der Gassperrschicht und der thermoplastischen Harzschicht umfasst.

9. Verpackungsmaterial, das die Schichtstruktur nach einem der Ansprüche 6 bis 8 umfasst.

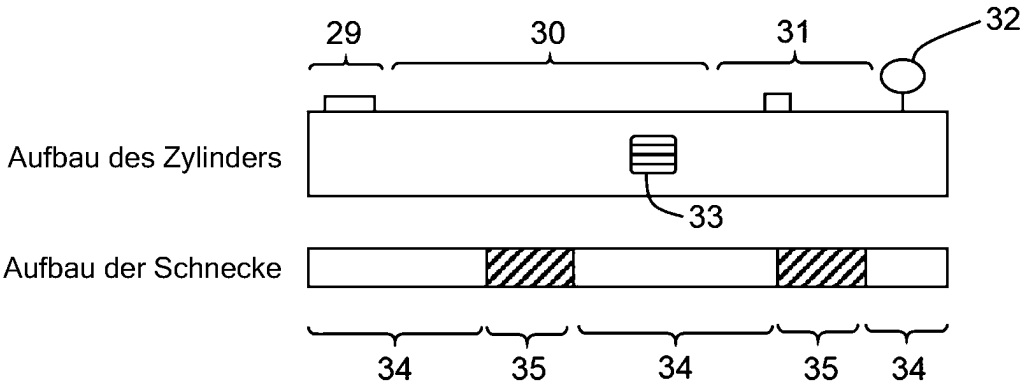
10. Behälter, der die Schichtstruktur nach einem der Ansprüche 6 bis 8 umfasst.

11. Verfahren zur Herstellung einer Schichtstruktur, das
einen Schritt des direkten Schmelzformens einer Harzpelletgruppe, die ein Pellet (A1), das ein Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer (a1) enthält, und ein Pellet (A2) umfasst, das ein Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer (a2) enthält, zur Bildung einer Gassperrschicht umfasst,
wobei das Pellet (A1) eine Fließfähigkeit von 2 g/10 min oder mehr und weniger als 11 g/10 min bei 210 °C bei einer Belastung von 2160 g, gemessen gemäß JIS K 7210:2014, aufweist,
das Pellet (A2) eine Fließfähigkeit von 11 g/10 min oder mehr und 40 g/10 min oder weniger bei 210 °C bei einer Belastung von 2160 g, gemessen gemäß JIS K 7210:2014, aufweist,
der Ethyleneinheit-Gehalt (EC_{a1}) des Ethylen-Vinylalkohol-Copolymers (a1) von dem Ethyleneinheit-Gehalt (EC_{a2}) des Ethylen-Vinylalkohol-Copolymers (a2) verschieden ist, und
das Massenverhältnis (A1/A2) des Pellets (A1) zu dem Pellet (A2) 20/80 oder mehr und 99/1 oder weniger beträgt.

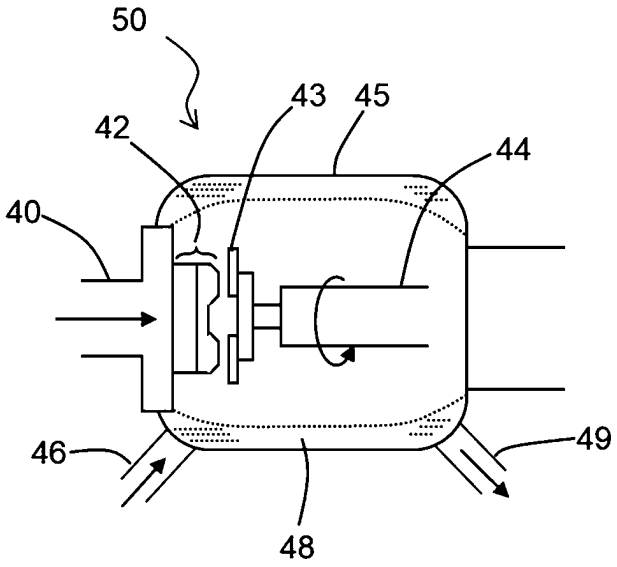
Es folgt eine Seite Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

[Fig. 1]



[Fig. 2]



 Das Dokument wurde durch die Firma Luminess hergestellt.