

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410063166.4

[51] Int. Cl.

C08L 23/08 (2006.01)

C08L 77/00 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 8 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1333008C

[22] 申请日 2004.5.20

[21] 申请号 200410063166.4

[30] 优先权

[32] 2003. 5. 20 [33] JP [31] 142237/03

[32] 2003. 8. 7 [33] JP [31] 289149/03

[32] 2003. 10. 22 [33] JP [31] 362442/03

[32] 2003. 10. 22 [33] JP [31] 362443/03

[73] 专利权人 可乐丽股份有限公司

地址 日本冈山县

[72] 发明人 原哲也 河村修吉 大堰幸雄

内海直彦 池田薰

[56] 参考文献

JP4114060A 1992.4.15

CN1243530A 2000.2.2

JP5140386A 1993.6.8

JP8259756A 1996.10.8

审查员 曹敏芳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郭煜 庞立志

权利要求书 2 页 说明书 47 页

[54] 发明名称

树脂组合物及其制备方法

[57] 摘要

本发明提供含有乙烯—乙烯醇共聚物(EVOH)和聚酰胺树脂的、在熔融成形时的长期运转性、外观以及耐热水性方面具有优良特性的树脂组合物。该树脂组合物中聚酰胺树脂所有末端的 70 摩尔%或以上被含有亚胺结构的单元封闭。含有亚胺结构的单元的至少一部分是含有环状亚胺结构的单元,例如可以是含有邻苯二甲酰亚胺结构或琥珀酰亚胺结构的单元。

1. 树脂组合物, 含有乙烯-乙烯醇共聚物(A)和聚酰胺树脂(B), 该聚酰胺树脂(B)所有末端的70摩尔%或以上被含有环状亚胺结构的单元封闭,
5 上述聚酰胺树脂(B)的末端氨基量为 $10\mu\text{eq/g}$ 或以下。

2. 如权利要求1所述的树脂组合物, 其中所述含有环状亚胺结构单元的至少一部分是含有邻苯二甲酰亚胺结构或琥珀酰亚胺结构的单元。

3. 如权利要求1所述的树脂组合物, 其中构成所述聚酰胺树脂(B)的单元的75摩尔%或以上为己酰胺单元。

10 4. 如权利要求1所述的树脂组合物, 其中所述乙烯-乙烯醇共聚物(A)具有10~65摩尔%的乙烯含量和90摩尔%或以上的皂化度。

5. 如权利要求1所述的树脂组合物, 其中所述乙烯-乙烯醇共聚物(A)相对于所述聚酰胺树脂(B)的重量比为95/5~50/50。

6. 树脂组合物的制备方法, 含有将乙烯-乙烯醇共聚物(A)和聚酰胺树脂(B)混合的工序, 该聚酰胺树脂(B)所有末端的70%摩尔或以上被含有
15 环状亚胺结构的单元封闭, 上述聚酰胺树脂(B)的末端氨基量为 $10\mu\text{eq/g}$ 或以下。

7. 如权利要求6所述的树脂组合物的制备方法, 其中所述聚酰胺树脂(B)的相对粘度为2.0~7.0。

20 8. 如权利要求6所述的树脂组合物的制备方法, 其中进一步含通过使所有末端的75摩尔%或以上为氨基的聚酰胺树脂(C)和末端封闭剂(D)反应, 得到所述聚酰胺树脂(B)的工序, 其中所述末端封闭剂(D)为环状酸酐。

9. 如权利要求8所述的树脂组合物的制备方法, 其中构成所述聚酰胺树脂(C)单元的75摩尔%或以上为己酰胺单元。

25 10. 如权利要求8所述的树脂组合物的制备方法, 其中所述聚酰胺树脂(C)的相对粘度为2.0~7.0。

11. 如权利要求8所述的树脂组合物的制备方法, 其中所述环状酸酐的至少一部分是邻苯二甲酸酐或琥珀酸酐。

12. 如权利要求6所述的树脂组合物的制备方法, 其中所述乙烯-乙烯醇
30 共聚物(A)具有10~65摩尔%的乙烯含量和90摩尔%或以上的皂化度。

13. 如权利要求 6 所述的树脂组合物的制备方法, 其中混合所述乙烯-乙醇共聚物 (A) 和所述聚酰胺树脂 (B), 使得所述乙烯-乙醇共聚物 (A) 相对于所述聚酰胺树脂 (B) 的重量比 (A/B) 为 95/5~50/50。

14. 聚酰胺树脂, 其所有末端的 70 摩尔%或以上被含有环状亚胺结构的
5 单元所封闭, 且末端氨基量为 $10 \mu\text{eq/g}$ 或以下。

15. 含有如权利要求 1 所述的树脂组合物的薄膜。

16. 含有如权利要求 1 所述的树脂组合物的结构体。

树脂组合物及其制备方法

5 技术领域

本发明涉及含有乙烯-乙烯醇共聚物（以下有时也简称为“EVOH”）和聚酰胺树脂的树脂组合物。

背景技术

EVOH 和聚酰胺树脂的树脂组合物具有基于 EVOH 的气阻性、耐油性以及耐溶剂性，和基于聚酰胺树脂的耐热水（耐蒸馏）性（例如可以参照特开平 1-253442 号公报）。因此，该树脂组合物可以用于食品包装用的薄膜、薄片、容器等多种的用途。

由 EVOH 和聚酰胺树脂的树脂组合物形成的薄膜，在蒸馏杀菌中由于弯曲和伸缩等使得应力集中在薄膜上，就可以看到在薄膜上产生“裂纹”，引起剥离。考虑到这些，提出了一种抑制该树脂组合物在高含水时的弯曲所引起的外观不良的多层包装体（参照特开平 6-23924 号公报）。

EVOH 和聚酰胺树脂的树脂组合物在熔融状态下，两者会反应。因此，如果经过较长的时间后进行熔融成形，树脂的劣化物附着在挤压机的出口部分和螺杆上，在成形体中发生凝胶，难以继续成形。也就是说，该树脂组合物在熔融成形时具有长期运转性较差的问题。进一步，当薄膜和多层包装体等的成形体中含有凝胶时，成形体在蒸馏等苛刻的条件下进行处理时，会产生剥离等外观不良的问题。

为了解决这些问题，目前提出了各种办法。例如提出了一种由用单胺化合物将末端羧基改性为 N-取代酰胺的聚酰胺树脂和 EVOH 形成的树脂组合物，通过使用该树脂组合物，以改良熔融成形性的方法（参照特公平 5-1819 号公报）。此外，还提出了一种由用末端调节剂使末端氨基量少于末端羧基量的聚酰胺共聚物和 EVOH 形成的树脂组合物，通过使用该树脂组合物，改良耐热水性和延伸性（参照特开平 4-178447 号公报）。

进一步的，还提出了将通过酸酐等使末端氨基改性至 30μ 当量 (eq)/g 以下的聚酰胺树脂和 EVOH 混合，以改善熔融成形时的热稳定性的技术（参

照特开平 5-140386 号公报、特开平 4-114060 号公报)和、将通过二胺化合物以及羧酸改性的聚酰胺树脂和 EVOH 混合,以改善蒸馏杀菌时以及杀菌后的形状保持性的技术(参照特开平 8-259756 号公报)。

但是,在解决上述为了现有的问题而进行的尝试中,如后述的比较例中所
5 示,其改良的效果不充分。

发明内容

本发明的目的是提供含有 EVOH 和聚酰胺树脂、气阻性和耐热水性优良、进一步在熔融成形时的长期运转性以及熔融成形后的外观这些方面具有优良特性的树脂组合物。

10 本发明提供含有乙烯-乙烯醇共聚物(A)和聚酰胺树脂(B)、且聚酰胺树脂(B)所有末端的 70 摩尔%或以上被含有亚胺结构的单元封闭的树脂组合物。

在本发明的树脂组合物中,使用的是所有末端的 70%或以上被含有亚胺结构的单元封闭的聚酰胺树脂(B)。本发明的树脂组合物由于熔融时的热稳定性良好,因此熔融成形时的长期运转性优良。由此,使用本发明的树脂组合物,
15 可以提供经过较长时间后,其外观和蒸馏杀菌时以及杀菌后的形状保持性优良的成形体。

本发明的优选实施方式

在本发明的优选实施方式中,聚酰胺树脂(B)中含有亚胺结构的单元的
20 至少一部分是含有环状亚胺结构的单元。这时,优选含有环状亚胺结构的单元的至少一部分是含有邻苯二甲酰亚胺结构或琥珀酰亚胺结构的单元。

在本发明的优选实施方式中,聚酰胺树脂(B)的末端氨基量在 $10\mu\text{eq/g}$ 或以下。

在本发明的优选实施方式中,构成聚酰胺树脂(B)单元的 75 摩尔%或
25 以上是己酰胺单元。这里所述的己酰胺单元是如 $\text{—NH—(CH}_2\text{)}_5\text{—CO—}$ 所示的单元。

在本发明的优选实施方式中,EVOH(A)具有 10~65 摩尔%的乙烯含量和 90 摩尔%或以上的皂化度。

在本发明的优选实施方式中,相对于聚酰胺树脂(B)的 EVOH(A)的
30 重量比(A/B)在 95/5~50/50。

本发明从其它方面出发,还提供包含混合乙烯-乙烯醇共聚物(A)和聚酰胺树脂(B)混合的工序、优选含有熔融混炼工序,聚酰胺树脂(B)所有末端的70摩尔%或以上是被含有亚胺结构的单元封闭的树脂组合物的制备方法。

- 5 在该制备方法中,聚酰胺树脂(B)的相对粘度优选在2.0~7.0。在本说明书中,相对粘度(relative viscosity)是指用乌氏粘度计在25℃测定的值。

根据本发明的制备方法,将所有末端的75摩尔%或以上氨基的聚酰胺树脂(C)和能形成氨基和亚胺结构的末端封闭剂(D)反应,得到聚酰胺树脂(B)。这时,构成聚酰胺树脂(C)的单元的75摩尔%或以上优选是己酰胺单元。此外,聚酰胺树脂(C)的相对粘度优选在2.0~7.0。进一步,末端
10 封闭剂(D)的至少一部分优选是环状酸酐。这时环状酸酐的至少一部分可以是邻苯二甲酸酐或琥珀酸酐。

进一步从其它方面出发,本发明提供所有末端的70摩尔%或以上被含有亚胺结构的单元封闭的聚酰胺树脂。该聚酰胺树脂优选的形态如上面聚酰胺树脂(B)的优选形态的说明中所述。本发明的聚酰胺树脂适用于抑制末端反应的用途,其用途不限于和EVOH(A)混合。
15

EVOH(A)可以通过将乙烯-乙烯酯共聚物皂化得到。作为乙烯酯的具有代表性的例子,可以列举的是醋酸乙烯酯,作为其他的乙烯酯,也可以使用脂肪酸乙烯酯(丙酸乙烯酯、三甲基乙酸乙烯酯等)。

- 20 EVOH(A)的乙烯单元的含量优选在10~65摩尔%,更优选在20~45摩尔%。乙烯含量不足10摩尔%时,高湿度时的气阻性会降低。另一方面,乙烯含量超过65摩尔%,得不到足够的气阻性。此外,EVOH(A)的皂化度优选在90摩尔%或以上,更优选在96摩尔%或以上,特别优选在98摩尔%或以上。皂化度不足90摩尔%,则不仅高湿度时的气阻性会降低,而且EVOH
25 的热稳定性也容易恶化,成膜后得到的膜的表面容易产生凝胶。

EVOH(A)可以含有少量的、例如10摩尔%或以下的共聚成分。作为该共聚成分,可以列举的是丙烯、异丁烯、4-甲基-1-戊烯、己烯、辛烯等 α -1-烯烃;衣康酸、甲基丙烯酸、丙烯酸、马来酸酐等不饱和羧酸、其盐、其部分酯或完全酯、其腈、其酰胺及其酸酐;乙烯基三甲氧基硅烷等乙烯基硅烷系
30 化合物;不饱和磺酸及其盐;等。

作为优选的 EVOH (A) 的熔体流动指数 (MFI) (190℃, 2160g) 的范围, 可以列举的是 0.1~100g / 10 分钟。但是熔点在 190℃附近或者超过 190℃时, 在 190℃以上的多个温度下测定 MFI, 在半对数图纸上以绝对温度的倒数为横轴, 以 MFI (对数) 为纵轴, 将外插到 190℃的值作为该树脂的 MFI。

- 5 本发明的树脂组合物的 MFI (230℃, 2160g) 优选在 1.0~100g / 10 分钟。通过和 190℃的 MFI 同样的方法求出在 230℃的 MFI。

为了提高各种特性, 可以在 EVOH (A) 中添加各种微量成分。作为添加至 EVOH 中的成分, 公知的是羧酸或其盐、磷酸化合物、硼化合物、碱金属盐、碱土类金属盐等。通过添加这些成分, 可以改善长期运转性和当层压 EVOH
10 和其他树脂时的层间粘着性。微量成分的添加可以通过例如, 将 EVOH 和含有一定成分的水溶液接触的方法进行。

虽然碱金属盐是改善 EVOH 的层间粘着性等的优选的成分, 但是如果和 EVOH 接触的水溶液是碱性的, EVOH 在熔融成形时的稳定性会降低。因此, 经常向含有碱金属盐的水溶液中, 添加以醋酸为代表的羧酸。但是, 如果 EVOH
15 中的羧酸根增多, 特别是在食品包装的用途中, 由于羧酸根会引起发臭的问题。为了解决该问题, 可以使二氧化碳气体溶解于含有碱金属盐的水溶液中。

虽然硼化合物是改善 EVOH 长期运转性的优选的成分, 但是希望能够进一步改善长期运转性。这种改善可以通过使二氧化碳气体溶解于含有硼化合物的水溶液中以达到。也就是说, 通过含有二氧化碳气体, 羧酸的含量变小, 进
20 一步的通过用添加了硼化合物的水溶液进行处理, 可以改善 EVOH 的长期运转性、进而改善含有 EVOH 和聚酰胺树脂的树脂组合物的长期运转性。

对于本发明的树脂组合物中的 EVOH (A), 可以使用到目前为止已知的 EVOH, 没有特别的限制, 但是考虑到上述内容, 优选通过含有下述工序的方法以制得, 该工序是: 使至少含有选自碱金属盐以及硼化合物中的 1 种、且含
25 有二氧化碳气体的水溶液和 EVOH 接触。

用水溶液进行处理的 EVOH 的形状没有限制, 可以使用成形为颗粒状的 EVOH。EVOH 颗粒可以通过例如, 使皂化后的 EVOH 的醇溶液在凝固浴中以丝状析出, 通过切断该丝而得到。如此得到的含水状态的 EVOH 颗粒 (含水 EVOH 颗粒) 可以适用于水溶液的处理。

- 30 水溶液中的二氧化碳气体的量没有特别的限定, 不过优选以多于空气中的

二氧化碳气体自然溶解程度的量溶解。水溶液中的二氧化碳气体的浓度（具体的说，是由游离的二氧化碳和碳酸合计算出的浓度）优选在 0.5 mmol / L 或以上，更优选在 2 mmol / L 或以上，特别优选在 10 mmol / L 或以上。为了提高二氧化碳气体的溶解量，可以在 1.5~10 大气压左右的加压条件下进行处理。

- 5 在使用连续式处理容器，特别是塔式容器对 EVOH 颗粒进行连续处理时，如果水溶液中的二氧化碳气体浓度过高，EVOH 颗粒的周围产生气泡，会对颗粒的沉降产生影响。因此，在进行连续处理时，应将水溶液中的二氧化碳气体浓度设定为低于饱和二氧化碳气体浓度，例如在饱和二氧化碳气体浓度的 0.95 倍或以下，优选在饱和二氧化碳气体浓度的 0.9 倍或以下。不过也可以使用分批式处理容器进行水溶液中 EVOH 颗粒的处理。
- 10

用于处理 EVOH 的水溶液中优选含有碱金属盐。若添加碱金属盐，则可以改善树脂组合物的层间粘着性以及长期运转性。水溶液中碱金属盐含量的优选范围由 EVOH 颗粒的含水率决定，一般在 0.05~40 mmol / L。该范围的更优选的下限为 0.1 mmol / L，更优选的上限为 20 mmol / L。

- 15 对于碱金属盐的阳离子没有特别的限制，碱金属盐可以以锂盐、钠盐、钾盐、铷盐、铯盐，优选钠盐、钾盐，特别优选钾盐的形式添加。若使用钾盐，可以容易地得到层间粘着性以及长期运转性都优良的、含有 EVOH 和聚酰胺树脂的树脂组合物。

- 20 对于碱金属盐的阴离子没有特别的限制，碱金属盐可以以碳酸盐、碳酸氢盐、磷酸盐、磷酸氢盐、氢氧化物、羧酸盐，优选碳酸盐、碳酸氢盐、磷酸氢盐、氢氧化物的形式添加。此外，还可以添加硼酸盐。但是为了减少羧酸根的含量，应该避免羧酸盐。

- 25 用于处理 EVOH 的水溶液中，优选含有硼化合物。若添加硼化合物，则例如可以抑制在树脂组合物的熔融成形时模具刀刃部中的“龈”的产生。水溶液中硼化合物的优选浓度以换算为硼元素计，为 0.1~50 mmol / L。该浓度更优选的下限为 0.5 mmol / L，进一步在 1 mmol / L 或以上，更优选的上限为 40 mmol / L，进一步在 30 mmol / L。该浓度若超过 50 mmol / L，则 EVOH 容易凝胶化，使成形体的外观劣化。

- 30 关于硼化合物没有特别的限定，可以列举的是硼酸类、硼酸酯、硼酸盐、氢化硼类。作为硼酸类可以使用原硼酸、偏硼酸、四硼酸等，作为硼酸酯可以

使用硼酸三乙酯、硼酸三甲酯等，作为硼酸盐可以使用上述硼酸类的碱金属盐、碱土类金属盐、硼砂等。特别优选的硼化合物是原硼酸（以下有时简称为“硼酸”）。

特别是在用于食品包装的用途时，优选不向处理 EVOH 的水溶液中添加羧酸或其盐。即使不向水溶液中添加羧酸或其盐，残存于 EVOH 中的羧酸或其盐有时也会从 EVOH 中溶出至水溶液中。但是，来源于此的微量的羧酸根不足以产生成为问题的臭味。

处理 EVOH 的水溶液中可以进一步含有磷酸化合物。若添加磷酸化合物，树脂组合物在熔融成形时的长期运转性、耐着色性、特别是高温成形时的耐着色性和层间粘着性之间容易达到平衡。若向 EVOH 中添加适量的磷酸化合物，则可以抑制熔融成形导致的成形体的着色以及凝胶・颗粒的产生。水溶液中优选的磷酸化合物的浓度换算为磷酸根为 0.01~10 mmol / L。该浓度更优选的下限为 0.03 mmol / L，进一步为 0.05 mmol / L，特别为 0.1 mmol / L，更优选的上限为 5 mmol / L，进一步为 3.5 mmol / L，特别为 2.5 mmol / L。

作为磷酸化合物没有特别的限定，优选无机磷酸化合物，可以列举的是磷酸、亚磷酸及其盐。磷酸盐可以是磷酸二氢盐、磷酸氢二盐、磷酸盐中的任何一种。磷酸盐的阳离子也没有特别的限定，适合的是碱金属盐。作为特别优选的磷酸化合物，可以列举的是磷酸二氢钠、磷酸二氢钾、磷酸氢二钠、磷酸氢二钾。

处理 EVOH 的水溶液中可以进一步含有碱土类金属盐。但是由于碱土类金属盐容易形成难溶性的碳酸盐，不适宜大量地添加。根据用途，通过添加适当量的碱土类金属盐，可以进一步改善熔融成形时的长期运转性。水溶液中优选的碱土类金属盐的浓度以换算为碱土类金属计，为 0~10 mmol / L。该浓度更优选的上限为 5 mmol / L，进一步为 3 mmol / L。

对于碱土类金属盐的阳离子没有特别的限制，可以使用镁盐、钙盐、钡盐、锶盐等，优选是镁盐、钙盐。对于碱土类金属的阴离子也没有限定，可以用碳酸盐、碳酸氢盐、磷酸盐、磷酸氢盐、氢氧化物、羧酸盐等，较适合的是碳酸盐、碳酸氢盐、磷酸氢盐、氢氧化物。碱土类金属盐大多难溶于水，而由于碳酸的存在可以提高其溶解度。对于碱土类金属盐也优选添加羧酸盐以外的盐。

处理 EVOH 的水溶液的 pH 优选在 3.5~6.5。如果含有二氧化碳气体，则

可以比较容易地将水溶液调整至上述范围的酸性内。pH 值优选在 3.8 或以上，更优选在 4 或以上，优选在 6.3 或以下，更优选在 6.0 或以下，特别优选在 5.8 或以下。

水溶液和 EVOH 的接触可以通过例如将 EVOH 颗粒浸渍在水溶液中进行。EVOH 颗粒的形状可以是粉末、粒状、球状、圆柱等任意的形状。EVOH 颗粒可以在含水状态下和水溶液接触。这是为了使得所添加的成分要有效且均匀地含在 EVOH 颗粒中。合适的 EVOH 颗粒的含水率是 10~80 重量%，优选 20 重量%或以上，更优选在 30 重量%或以上，优选在 75 重量%或以下，更优选在 70 重量%或以下。

处理 EVOH 的水溶液的温度没有特别的限定，优选在 10~90℃。若不足 10℃，则均匀地添加需要较长时间，若超过 90℃则由于二氧化碳气体饱和溶解度降低，难以使水溶液中含有足够量的二氧化碳气体，可能会引起颗粒之间互相融合。水溶液的温度优选在 20℃或以上，更优选 30℃或以上，优选在 85℃或以下，更优选 80℃或以下。水溶液的温度若在 70℃或以上时，为了弥补碳酸溶解度的降低，可以使其在 1.5~10 大气压左右的加压下接触。

EVOH 和水溶液接触处理的时间，根据 EVOH 的形状，在 1~10mm 左右的颗粒的情况下优选在 1 小时或以上，更优选在 2 小时或以上。

也可以预先使 EVOH 和水溶液接触，再使添加的成分和二氧化碳气体溶解在其水溶液中。但是为了得到均匀地含有添加剂的、品质稳定的 EVOH，优选使预先调整好的水溶液和 EVOH 接触。

EVOH 和水溶液的接触可以是分批式、连续式中的任何一种。作为较合适的例子，可以列举的有，对于连续式，可以一边使 EVOH 在塔型的容器中缓慢地向下方移动，一边使其和连续供给的水溶液接触的方法。

通过和水溶液的接触添加了微量成分的 EVOH (EVOH 树脂组合物) 可以根据需要脱水之后提供至干燥工序。干燥方法没有特别的限定，可以使用流动式干燥机或静置式干燥机，也可以将其组合使用，优选先用流动干燥法干燥，接着用静置干燥法干燥的方法。干燥温度没有特别的限制，优选 70~120℃左右。干燥后的 EVOH 的含水率例如可以在 1 重量%或以下，优选在 0.5 重量%或以下。由此得到的干燥 EVOH 颗粒和聚酰胺树脂混合，优选熔融混炼。

EVOH (A) 含有换算为碱金属为 0.1~20 $\mu\text{mol/g}$ 的碱金属盐，其含有 0~

2 $\mu\text{mol/g}$ 的、在 95℃ 水中浸渍处理 10 小时后萃取出的羧酸根 (c1)，并且优选含有 0~40 $\mu\text{mol/g}$ 的、在 95℃ 的 0.05 当量氢氧化钠水溶液中浸渍处理 10 小时后萃取出的羧酸根 (c2)。

该优选的 EVOH (A1) 由于含有较少的羧酸根，难以产生臭气，由于含
5 有一定含量的碱金属盐，熔融成形时的长期运转性也是优良的。EVOH (A1) 可以通过和上述的水溶液接触而得到，也可以通过除此以外的方法而得到。

在 EVOH (A1) 中，由于碱金属盐使得树脂组合物中的层间粘着性、熔融成形时的耐着色性以及长期运转性得到了改善。若碱金属盐的含量不足 0.1 $\mu\text{mol/g}$ 则这些特性的改善不充分，若超过 20 $\mu\text{mol/g}$ 则熔融时的耐着色性
10 会变得不良。碱金属盐的含量在 0.1~0.3 $\mu\text{mol/g}$ 时，熔融时的耐着色性和长期运转性比较好，但是在和其他树脂形成多层结构而使用时对于通常的酸酐改性的粘接性树脂其粘接强度变得不充分。

优选碱金属盐的含量的下限为 0.3 $\mu\text{mol/g}$ 或以上，更优选在 0.5 $\mu\text{mol/g}$ 或以上，优选的上限为 15 $\mu\text{mol/g}$ ，更优选为 10 $\mu\text{mol/g}$ ，特别优选为 8 $\mu\text{mol/g}$ 。
15 /g。

碱金属盐的含量和 EVOH (A1) 的乙烯含量优选满足下述式 (1)。

$$0.95 \times \exp(0.039 \times \text{ET}) - 2 \leq a \leq 0.95 \times \exp(0.039 \times \text{ET}) + 2 \quad (1)$$

其中，a 是换算为碱金属的碱金属盐的含量 ($\mu\text{mol/g}$)，ET 是 EVOH 中的乙烯含量 (摩尔%)。

20 若 a 超过了式 (1) 中的上限时，EVOH (A1) 的色泽会劣化，若不足式 (1) 中的下限时，长期运转性和粘接性会劣化。a 更优选满足式 (1')，特别优选满足下式 (1'')。

$$0.95 \times \exp(0.039 \times \text{ET}) - 1.5 \leq a \leq 0.95 \times \exp(0.039 \times \text{ET}) + 1.5 \quad (1')$$

$$0.95 \times \exp(0.039 \times \text{ET}) - 1 \leq a \leq 0.95 \times \exp(0.039 \times \text{ET}) + 1 \quad (1'')$$

25 在 95℃ 的水中浸渍处理 10 小时后萃取出的羧酸根 (c1) 的量与 EVOH 中所含的羧酸以及羧酸盐的总量大致相对应。羧酸根 (c1) 的含量优选在 1.5 $\mu\text{mol/g}$ 或以下，更优选在 1 $\mu\text{mol/g}$ 或以下，特别优选在 0.5 $\mu\text{mol/g}$ 或以下。

在 95℃ 的 0.05 当量氢氧化钠水溶液中浸渍处理 10 小时后萃取出的羧酸根 (c2) 的量与 EVOH 中所含的羧酸和羧酸盐以及 EVOH 中残留的未皂化的羧
30 酸酯基的总量大致相对应。这是由于通过氢氧化钠，EVOH 中残留的羧酸酯基

被皂化, 游离为羧酸盐。羧酸根 (c2) 的含量优选在 $20 \mu\text{mol/g}$ 或以下, 更优选在 $10 \mu\text{mol/g}$ 或以下, 特别优选在 $5 \mu\text{mol/g}$ 或以下, 尤其优选在 $2 \mu\text{mol/g}$ 或以下。

含有 EVOH 的树脂的熔融混炼通常在 200°C 或以上的高温下进行。由此认为, EVOH 中残留的羧酸酯基和水反应被水解, 游离为羧酸, 或者和羧酸或羧酸盐进行酯交换反应。此外, 认为羧酸或羧酸盐与 EVOH 的羟基反应生成羧酸酯基, 或者与羧酸酯基进行酯交换反应。因此, 在熔融成形中, 特别是在长时间的熔融成形中, 不可以忽视这种由于熔融树脂内发生的化学反应而产生的影响。

于是着眼于这些方面进行改进得到了 EVOH (A1), 通过对这些经过相互变换得到的羧酸、羧酸盐以及羧酸酯的含量的总量进行规定, 可以达到改善熔融稳定性和防止臭气产生的目的。首先限制以游离状态存在的羧酸根 (c1) 的量, 并且限制含有加热熔融下游离得到的羧酸根 (c2) 的量, 由此, 可以抑制臭气, 得到长期运转性优良的树脂组合物。

作为 EVOH (A) 其它的优选的例子, 可以是含有换算为碱金属为 $0.1 \sim 20 \mu\text{mol/g}$ 的碱金属盐, 含有 $0 \sim 2 \mu\text{mol/g}$ 的、在 95°C 水中浸渍处理 10 小时后萃取出的羧酸根 (c1), 且皂化度在 $99.7 \sim 100$ 摩尔%的 EVOH (A2)。

对于 EVOH (A2), 以未皂化的羧酸酯基的量来代替羧酸根 (c2) 的量用皂化度来规定。EVOH (A2) 的皂化度优选在 99.7 摩尔%或以上, 更优选在 99.8 摩尔%或以上, 特别优选在 99.9 摩尔%或以上, 尤其优选在 99.95 摩尔%或以上。

EVOH (A) 还可以含有硼化合物。合适的 EVOH 的硼化合物的含量以换算为硼元素的值计, 为 $1 \sim 200 \mu\text{mol/g}$ 。该含量优选在 $2 \mu\text{mol/g}$ 或以上, 更优选在 $3 \mu\text{mol/g}$ 或以上, 优选在 $150 \mu\text{mol/g}$ 或以下, 更优选在 $100 \mu\text{mol/g}$ 或以下。

EVOH (A) 还可以含有磷酸化合物。EVOH 的磷酸化合物的含量以换算为磷酸根计, 优选在 $5 \mu\text{mol/g}$ 或以下, 更优选在 $4 \mu\text{mol/g}$ 或以下, 特别优选在 $3 \mu\text{mol/g}$ 或以下, 尤其优选在 $1.5 \mu\text{mol/g}$ 或以下, 优选在 $0.05 \mu\text{mol/g}$ 或以上, 更优选在 $0.1 \mu\text{mol/g}$ 或以上, 特别优选在 $0.15 \mu\text{mol/g}$ 或以上, 尤其优选在 $0.2 \mu\text{mol/g}$ 或以上。

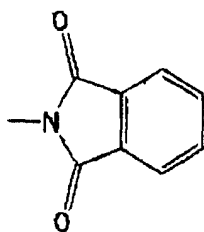
此时, 在EVOH (A) 中, 以碱金属换算的碱金属盐的含量 ($a: \mu \text{mol} / \text{g}$) 与以磷酸根换算的磷酸化合物的含量 ($d: \mu \text{mol} / \text{g}$) 的比 (a/d) 优选在 2.4~50。由此可以得到色泽和长期运转性良好的树脂组合物。若该比例 (a/d) 不足 2.4, 则得不到足够的长期运转性, 若比例 (a/d) 超过 50 则色泽劣化, 会对长期运转性产生不好的影响。该比例 (a/d) 优选在 40 或以下, 更优选在 30 或以下。

EVOH (A) 还可以含有碱土类金属盐。EVOH 的碱土类金属盐的含量以换算为碱土类金属计, 合适的是在 $0 \sim 10 \mu \text{mol} / \text{g}$ 。该含量优选在 $5 \mu \text{mol} / \text{g}$ 或以下, 更优选在 $3 \mu \text{mol} / \text{g}$ 或以下。在需要重视熔融成形时的着色抑制的情况下, 该含量优选在 $2 \mu \text{mol} / \text{g}$ 或以下, 更优选在 $1 \mu \text{mol} / \text{g}$ 或以下, 特别优选在实质上不含有的范围。

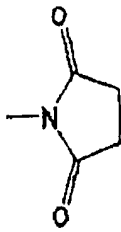
构成本发明树脂组合物的聚酰胺树脂 (B) 所有末端的 70 摩尔%或以上被含有亚胺结构的单元所封闭。该比例不足 70 摩尔%时, 不能充分改善长期运转性, 难以得到外观优良的成形体。该比例优选在 75 摩尔%或以上。

作为亚胺结构没有特别的限制, 优选亚胺结构的至少一部分是环状亚胺结构。作为构成该结构的环状亚胺, 可以列举的是例如邻苯二甲酰亚胺、琥珀酰亚胺、戊二酰亚胺、3-甲基戊二酰亚胺、马来酰亚胺、二甲基马来酰亚胺、偏苯三甲酰亚胺、1, 2, 4, 5-苯四甲酰亚胺, 优选邻苯二甲酰亚胺、琥珀酰亚胺。含有邻苯二甲酰亚胺的末端的封闭结构可以是如式 (1) 所示, 含有琥珀酰亚胺的末端的封闭结构可以是如式 (2) 所示。

【化 1】



【化 2】



聚酰胺树脂 (B) 的末端氨基量为每 1g 树脂的百万分之 10 当量或以下,

也就是说, 优选 $10\mu\text{eq/g}$ 或以下, 更优选 $7\mu\text{eq/g}$ 或以下, 特别优选 $4\mu\text{eq/g}$ 或以下。若末端氨基量超过 $10\mu\text{eq/g}$ 时, 则熔融成形时的长期运转性不能得到充分的改善, 树脂组合物的色泽降低。

对于聚酰胺树脂 (B) 的种类没有特别的限制, 优选为以己酰胺为主体的
5 聚酰胺树脂。具体的说, 优选构成聚酰胺树脂 (B) 的单元的 75 摩尔%或以上
是己酰胺单元。作为聚酰胺树脂 (B), 可以使用聚己内酰胺 (PA6)、己内酰胺/ ω -十二碳内酰胺共聚物 (PA6/12)、己内酰胺/六亚甲基己二酰二胺共聚物 (PA6/66) 等。

作为己酰胺单元以外的结构单元, 可以列举的是由: 丁内酰胺、 ω -十二
10 碳内酰胺等己酰胺以外的环状内酰胺; 1, 10-氨基癸酸、1, 12-氨基月桂酸
等氨基酸; 丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、
癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、十六碳烷二酸、二十烷二酸、二十碳烯二
酸、二十二烷二酸、2, 2, 4-三甲基己二酸、二聚酸、1, 4-环己二羧酸、
对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、苯二甲基二羧酸等的二元酸; 乙二胺、
15 丙二胺、丁二胺、戊二胺、己二胺、庚二胺、辛二胺、壬二胺、癸二胺、十一
烷二胺、十二烷二胺、十三烷二胺、十六烷二胺、2, 2, 4 (或 2, 4, 4) -三
甲基己二胺、环己二胺、甲基环己二胺、双- (4, 4' -氨基环己基) 甲烷、
苯二甲基二胺、苯二胺等的二胺所衍生的结构单元。

聚酰胺树脂 (B) 的相对粘度 $[\eta_r]$ 优选在 2.0~7.0 的范围, 更优选在 2.5~
20 5.0 的范围。若相对粘度 $[\eta_r]$ 不足 2.0 时, 熔融成形时难以绞丝化以及薄膜化。
另一方面, 若相对粘度 $[\eta_r]$ 超过 7.0 时, 由于熔融粘度过高使得和 EVOH (A)
的相溶性变低, 难以得到希望的熔融成形性。

聚酰胺树脂 (B) 的 MFI 优选在 0.1~100g /10 分钟 (230°C、2160g) 的
范围, 更优选在 1~50g /10 分钟的范围。若 MFI 不足 0.1g /10 分钟时, 由于熔
25 融粘度过高使得和 EVOH (A) 的相溶性变低, 难以得到希望的熔融成形性。
另一方面, 若 MFI 超过 100g /10 分钟时, 熔融成形时难以绞丝化以及薄膜化等。

聚酰胺树脂 (B) 的制备方法没有特别的限制, 为了使其末端含有适当量
的亚胺结构, 必须使用含有亚胺结构的单体, 或者必须在制备工序中进行亚胺
化。其中, 从容易调节分子量的角度出发, 优选在制备工序中进行亚胺化。具
30 体的说, 可以列举的是 a) 在聚酰胺树脂 (B) 聚合时, 添加末端封闭剂 (D)

和分子量调节剂对聚合度和末端结构进行调节的方法, b) 使预先使用分子量调节剂聚合了的聚酰胺树脂 (C) 和末端封闭剂 (D) 反应, 以调整末端结构的方法。从确保进行末端封闭的角度出发, 优选上述 b) 的制备方法。

作为分子量调节剂, 可以列举的是乙二胺、1, 3-丙二胺、1, 4-丁二胺、
5 1, 5-戊二胺、1, 6-己二胺、1, 7-庚二胺、1, 8-辛二胺、1, 9-壬二胺、
1, 10-癸二胺、1, 11-十一烷二胺、1, 12-十二烷二胺、1, 13-十三烷二
胺、1, 16-十六烷二胺、环己二胺、甲基环己二胺、环己二甲胺、双-(4,
4'-氨基环己基) 甲烷、三甲基戊烷-1, 5-二胺、2, 2, 4 (或 2, 4, 4)
-三甲基己烷-1, 6-二胺、苯二甲基二胺等碳原子数 4~20 的二胺。其中,
10 从化合物自身的沸点以及反应性、分子量调节剂的精度、作为目标产物的聚酰
胺树脂 (C) 收率的角度出发, 优选 1, 5-戊二胺、1, 6-己二胺、1, 7-庚
二胺。

作为分子量调节剂, 除了上述二胺外, 也可以将公知的作为聚酰胺树脂的
分子量调节剂的醋酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、癸酸、壬酸、
15 肉豆蔻酸、软脂酸、硬脂酸、油酸、亚油酸等的脂肪族一元酸; 环己烷羧酸、
甲基环己烷羧酸等的脂环式一元羧酸; 安息香酸、甲苯甲酸、乙基安息香酸、
苯乙酸等的芳香族一元羧酸组合使用。

对于使用分子量调节剂得到的聚酰胺树脂 (C), 优选其所有末端的 75 摩
尔%或以上为氨基。若该比例不足 75 摩尔%时, 不能充分提高亚胺结构在聚
20 酰胺树脂 (B) 的末端结构中所占的比例。该比例优选在 85 摩尔%或以上。

对于聚酰胺树脂 (C) 的种类没有特别的限制, 但是优选以己酰胺为主体的
聚酰胺树脂。具体的说, 优选构成聚酰胺树脂 (C) 的单元中 75 摩尔%或以
上是己酰胺单元。作为这种聚酰胺树脂 (C), 可以示例的是和上述聚酰胺树脂
(B) 同样的树脂。对于己酰胺单元以外的结构单元, 也和上述的示例同样。

25 聚酰胺树脂 (C) 可以通过例如, 将能形成上述结构单元的单体和分子量
调节剂混合, 在 200~280℃的范围熔融聚合 0.2~4 小时而制得。为了使树脂
所有末端的 75 摩尔%或以上为氨基, 优选在相对于上述单体的 0.01~2 重量%
的范围添加二胺。

由此得到的聚酰胺树脂 (C) 的相对粘度[η_r]优选在 2.0~7.0 的范围, 更
30 优选在 2.5~5.0 的范围。若相对粘度[η_r]不足 2.0 时, 在制造聚酰胺树脂 (B)

时难以绞丝化。另一方面,若相对粘度 $[\eta]$ 超过7.0时,在制造聚酰胺树脂(B)时和末端封闭剂(D)的相溶性降低。

对于末端封闭剂(D),只要是能形成聚酰胺树脂(C)中所含的氨基和亚胺结构的化合物,即没有特别的限制。作为这种化合物,可以列举的是琥珀酸酐、邻苯二甲酸酐、戊二酸酐、3-甲基戊二酸酐、马来酸酐、二甲基马来酸酐、偏苯三酸酐、均苯四甲酸酐等的环状酸酐。其中,从与聚酰胺树脂(C)的氨基的反应性、化合物自身的热稳定性等的角度出发,优选邻苯二甲酸酐、琥珀酸酐。

聚酰胺树脂(B)可以通过使用分批式反应器、单轴或双轴挤压机等,在190~290℃的范围、优选在聚酰胺树脂(C)的熔点+5℃~+80℃的范围,使聚酰胺树脂(C)和末端封闭剂(D)混合反应而得到。若反应温度低于190℃,可能会使聚酰胺树脂(C)和末端封闭剂(D)的反应性降低。另一方面,若超过290℃,则聚酰胺树脂(C)本身可能会热分解。

作为末端封闭剂(D)的添加量,优选在相对于聚酰胺树脂(C)的氨基量为0.95~3.0当量的范围、更优选在1.0~2.0当量的范围。若末端封闭剂(D)的添加量不足0.95当量时,得到的聚酰胺树脂(B)所含的亚胺结构的量可能会不充分。另一方面,若末端封闭剂(D)的添加量超过3.0当量时,则得到的聚酰胺树脂(B)可能会发生色泽不良和未反应物渗出等的问题。作为在这种情况下反应时间,优选在0.1~30分钟的范围。

EVOH(A)相对于聚酰胺树脂(B)的重量比(A/B)优选在95/5~50/50的范围,更优选在92/8~60/40,特别优选在90/10~70/30。若重量比超过95/5时,则耐热水性不充分,由树脂组合物形成的包装材料在进行蒸馏处理时以及处理之后引起外观异常。另一方面,重量比(A/B)不足50/50时,得到的树脂组合物的气阻性有时会降低。

在本发明的树脂组合物中,只要在不妨碍达到本发明的效果的范围内,还可以掺和抗氧化剂、着色剂、紫外线吸收剂、增滑剂、抗静电剂、增塑剂、硼酸等的交联剂,无机填充剂、无机干燥剂等的各种添加剂,高吸水性树脂等的各种树脂。

在EVOH(A)和聚酰胺树脂(B)中,可以根据需要,以公知的方法加入上述添加剂、混合。从工序的简便以及成本的角度出发,可以使用单轴或者

双轴螺杆挤压机（同向或异向）、高功率炼胶机、连续式高功率炼胶机等熔融混炼法。作为混炼温度优选在 150~280℃ 的范围。为了防止得到的树脂组合物的氧化，可以将进料斗口氮封，低温挤出。混炼时间越长可以得到越好的结果，但从防止树脂组合物的氧化以及生产效率的角度出发，优选在 0.1~20 分钟。

本发明的树脂组合物可以通过采用适当的成形方法，成形为例如薄膜、薄片、容器等其它各种的成形体。这时，可以将本发明的树脂组合物一经造粒后成形，也可以将树脂组合物的各成分干混以直接成形。由于由此得到的熔融成形体的气阻性优良、具有卓越的耐热水性，适用于食品包装、特别是通过热封密封的容器、袋子、小包、容器的盖子、蒸煮或者蒸馏杀菌食品的包装容器等。本发明的树脂组合物用作食品以外的包装，例如医药品、农药、化妆品、洗涤剂、有机药品、音频部件、文具等的包装用材料时具有优选的特性。

含有本发明的树脂组合物的结构体，作为例如蒸煮或者蒸馏杀菌用的容器是有用的。这里的结构体，是指形状上具有 3 维特征的成形体，相当于袋子、容器、其盖子、小包等。

含有由本发明的树脂组合物形成的层的多层体，例如多层薄膜、多层结构体，在上述所列举的用途方面也是有用的。

含有本发明的树脂组合物的薄膜和上述结构体同样也是有用的。该薄膜可以是，将由树脂组合物熔融成形得到的单层的延伸基膜（原反）（延伸用基膜）至少沿着单轴方向延伸 2 倍或以上得到的延伸薄膜。通过延伸，可以进一步提高基膜的气阻性。此外，如后述的实施例中所述，在制备延伸薄膜时，如果使用上述树脂组合物，可以长期稳定地制造延伸薄膜。

对于延伸基膜的制备方法没有特别的限制，但是如果使树脂组合物在挤压机中熔融，由圆模或 T 模排出，这样可以使工序简略化，控制生产成本。为了提高基膜的延伸性，可以将熔融成形得到的延伸基膜急冷。若对延伸基膜进行急冷，可以抑制冷却中树脂组合物的结晶化，容易保证良好的延伸性。对于急冷的方法没有特别的限制，可以应用水冷法、空气冷却法、金属辊接触法等。

延伸基膜的延伸倍数优选在 2 倍或以上，更优选在 2.5 倍或以上，特别优选在 3 倍或以上。延伸可以是单轴延伸、双轴延伸中的任何一种，但是为了充分改善延伸薄膜的气阻性以及机械强度，优选双轴延伸。在双轴延伸时，以面

积倍数计优选延伸至3倍或以上,更优选4倍或以上,特别优选6倍或以上。

作为延伸基膜的延伸方法,可以列举的是双膜泡法、拉幅法、辊压法等。其中从有利于薄膜厚度的精确度的角度出发优选拉幅法。具体的说,可以用组合了几根轧辊的纵向延伸机在纵向延伸后,用拉幅式延伸机进行横向的延伸,5 也可以在横向延伸后进行纵向延伸。也可以在拉幅法或双膜泡法的同时进行双轴延伸。

延伸温度没有特别的限制,优选在构成延伸基膜的树脂组合物的熔点以下的温度,更优选在比该熔点低60℃或低更多的温度,特别优选在比该熔点低80℃或低更多的温度。降低延伸温度则会使延伸困难。因此,在延伸时可以使延伸基膜处于含水的状态。为了得到含水状态的延伸基膜,可以列举的是,使含10 水的树脂组合物颗粒熔融成型的方法、将延伸基膜在温水(优选60~90℃)中浸渍的方法等。

这里的延伸温度是指延伸之前的延伸基膜的表面温度。

为了进一步提高得到的延伸薄膜的气阻性以及机械强度,优选进行热处15 理。但是,在使用热收缩性薄膜时,没有必要进行热处理。虽然热处理的温度没有特别的限制,最好使构成延伸薄膜的树脂组合物的熔点和热处理温度的差在10℃或以下。热处理温度也取决于延伸薄膜的表面温度。

延伸薄膜的厚度没有特别的限定,优选在3~30μm。若厚度不足3μm,则薄膜的强度降低,也容易发生针孔等。另一方面,若厚度超过30μm,其用途会受到限制,由于必须使用厚的延伸基膜,则难以均匀地延伸。延伸薄膜的20 厚度优选在5~25μm,更优选在7~20μm。

延伸薄膜可以单层使用,也可以和由其它的材料,例如由聚酰胺、聚酯、聚烯烃等热塑性树脂形成的基材、与粘接性树脂等层压形成多层薄膜。在考虑到成本的情况下,相对于所有层的厚度,延伸薄膜的厚度优选在2~30%。

25 对于多层薄膜的制备方法没有特别的限制,可以列举的有例如向单层的延伸薄膜中熔融挤出热塑性树脂的方法,用有机钛化合物、异氰酸酯化合物、聚酯系化合物等粘接剂将单层的延伸薄膜和其它的基材层压的方法(干式层压法)等。

作为多层薄膜的层结构,将由延伸薄膜形成的层记做E、由热塑性树脂形成的层记做R、粘着性树脂层记做Ad,可以列举如下所示的层结构:30

• R1 / Ad / E / Ad / R2

(R1、R2) 是 (聚酰胺、聚烯烃)

(聚酯, 聚烯烃)

(聚烯烃、聚烯烃) 等

5 • R1 / Ad / E / Ad / R2 / Ad / R3

(R1、R2、R3) 是 (聚酰胺、聚酰胺、聚烯烃)

(聚酯、聚酰胺、聚烯烃) 等

但是多层薄膜的层结构并不受限于上述这些。此外, 如上述示例中所示, R 层可以是相同的, 也可以是互不相同的。

10 作为多层薄膜的一个示例, 可以是含有 EVOH (A) 和聚酰胺树脂 (B) 的树脂组合物、以及该树脂组合物以外的热塑性树脂一起挤压成形, 形成多层延伸基膜后, 通过共延伸法等, 向至少一个轴的方向进行优选 2 倍或以上的延伸得到的多层延伸薄膜。上述树脂组合物和其它的热塑性树脂优选各自在分别设置的挤压机中熔融, 用圆模或者 T 模以多层的状态排出、冷却。作为共延伸
15 的方法, 可以列举的是双膜泡法、拉幅法、辊压法等单轴或双轴延伸的方法、用轧辊进行压延的方法等。

对于通过共挤压以及共延伸得到的多层延伸薄膜, 如果将由上述树脂组合物形成的层记做 E, 由聚酰胺树脂、聚烯烃树脂、聚酯树脂等的热塑性树脂形成的层记做 R, 粘接性树脂层记做 Ad, 可以列举的是 R1 / E / R2、R1 / E / Ad /
20 R2、R1 / Ad / E / Ad / R2 等的层结构。这里由热塑性树脂形成的层也可以是相同的或不同的。在多层延伸薄膜中, 还可以进一步添加由在成形时产生的修边等碎片而形成的回收树脂层、或者将回收树脂混合至由热塑性树脂形成的层中。

作为多层薄膜中的聚酰胺树脂没有特别的限定, 优选聚己内酰胺 (PA6)、
25 聚六亚甲基己二酰二胺 (PA66)、聚 ω -十二碳内酰胺 (PA12)。作为聚烯烃树脂, 可以列举的是聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚戊烯等烯烃的均聚物或共聚物, 优选聚丙烯。作为聚酯树脂, 可以列举的是聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酯弹性体等。

多层延伸基膜的制备方法没有特别的限定, 和单层延伸基膜的情况同样,
30 为了提高延伸性, 可以对熔融成形得到的多层延伸基膜进行急冷。

关于多层延伸基膜的延伸倍数、延伸方法、延伸温度、热处理，和上述关于延伸基膜的说明是同样的。

另外，对于上述 R1 / Ad / E / Ad / R2 的层结构，在 R1 和 R2 同时是聚酰胺树脂的情况下，优选进行两阶段的热处理：首先在超过该聚酰胺树脂熔点的温度下进行热处理后，再在与该聚酰胺树脂熔点温度的差在 10℃ 或更多的温度下进行热处理。

多层延伸薄膜的总层厚没有特别的限制，优选在 5~50 μm。若总层厚不足 5 μm 时，薄膜的机械强度降低，容易发生针孔等。另一方面，若总层厚超过 50 μm，其用途会受到限制。多层取向薄膜的厚度优选在 7~30 μm，特别更优选在 9~25 μm。

多层延伸薄膜可以单独使用，也可以使用和其它的材料例如聚酰胺、聚酯、聚烯烃等热塑性树脂、粘接性树脂等的层压体。作为其它的材料，更具体的可以列举的是直链状低密度聚乙烯、低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯共聚物、聚酰胺、聚酯等。

上述层压体的制备方法没有特别的限定，可以使用和制备多层薄膜同样的方法。

根据以上的说明，本发明的树脂组合物也可以和由其它材料构成的层一起层压，用于袋子、容器等的多层结构体。下面对多层结构体进行更详细的说明。

作为其它的材料，除了热塑性树脂、粘接性树脂以外，还可以用纸、金属箔等。作为多层化的方法，也可列举共挤压、挤压叠层、夹层叠层、干式叠层、湿式叠层等。通过这些方法得到的薄片或薄膜可以根据需要，二次成形为袋子、热成形品容器、杯子、管、箱等。

对于构成多层结构体的层数、各层的材质没有特别的限制。但是对于希望透明的用途或伴有热成形的用途，优选是具有由含 EVOH (A) 和聚酰胺树脂 (B) 的树脂组合物形成的厚度为 5~50 μm 的中间层和具有优选由热塑性树脂形成的层的其它层的、总厚度为 50~600 μm 的结构。在用于蒸煮或者蒸馏的用途时，上述的其它层在蒸馏杀菌时成为保护层。由于上述其它层的存在，要保持作为包装体的强度也比较容易。

如果对多层结构体进行蒸馏杀菌，在含有 EVOH (A) 和聚酰胺树脂 (B) 的树脂组合物的层中水分增加。为了尽快恢复气阻性，希望使水分能够迅速逸

出至多层结构体的外部。因此，在由多层结构体形成的容器中，可以在由上述树脂组合物形成的层的外侧使用透湿率较大的层，内侧使用透湿率较小的层。

为了对多层结构体进行热封，可以在最内层配置可热封的树脂层例如聚烯烃层。作为聚烯烃，是指高密度、中密度或低密度的聚乙烯；与丁烯、己烯、4-甲基-1-戊烯等 α -烯烃类共聚的聚乙烯；聚丙烯均聚物；与乙烯、丁烯、己烯、4-甲基-1-戊烯等 α -烯烃类共聚的聚丙烯；聚醋酸乙烯酯；聚丙烯酸酯；离子聚合树脂等。特别重要的是耐热水性优良的聚丙烯类，然后是低温密封性优良的聚乙烯类。

在使用热塑性树脂作为其它材料时，热塑性树脂可以根据多层结构体的目的和用途，考虑透湿性、耐热性、强度、热封性、透明性等，进行适当的选择。作为热塑性树脂，可以列举的是聚乙烯、共聚聚乙烯、聚丙烯、共聚聚丙烯等的聚烯烃，聚己内酰胺（PA6）、聚六亚甲基己二酰二胺（PA66）、聚 ω -十二碳内酰胺（PA12）等的聚酰胺，聚酯，聚碳酸酯，聚苯乙烯，聚氯乙烯等，优选含有耐热水性、耐透湿性优良的聚丙烯系树脂和密封性优良的聚乙烯系树脂的聚烯烃层，强度优良的聚酰胺层。作为各层之间的粘接性树脂，可以使用以不饱和羧酸或其酸酐改性的烯烃系共聚物为代表的粘接性树脂。

作为多层结构体，将由含有 EVOH（A）和聚酰胺树脂（B）的树脂组合物形成的层记做 E，由热塑性树脂形成的层记做 R，可以列举出以下的层结构。

外侧 R1/E/R2 内侧

20 (R1、R2) 是（聚乙烯、聚丙烯）
（聚酰胺、聚丙烯）等

外侧 R1/E/R2/R3 内侧

(R1、R2、R3) 是（聚酰胺、聚酰胺、聚丙烯）等

外侧 R1/R2/E/R3/R4 内侧

25 (R1、R2、R3、R4) 是（聚丙烯、聚酰胺、聚酰胺、聚丙烯）等

如果没有加工性、强度等方面的问题，可以将由含有 EVOH（A）和聚酰胺树脂（B）的树脂组合物形成的层配置在最外层。在任何一种情况下，各层间可以根据需要设置粘接层。

在没有必要热成形的情况下，还可以将厚度 200~500 μm 的纸作为其它材料使用。由此，不使用具有气阻性的内袋等，可以得到箱型的液状食品用蒸

- 馏包装体。阻水性以及遮光性优良的铝箔和铝沉积薄膜，进一步沉积了硅石、氧化铝等的金属氧化物的薄膜等也是优选的其它材料。由含有 EVOH (A) 和聚酰胺树脂 (B) 的树脂组合物形成的层的优良的气阻性以及耐热水性，弥补了这些具有高度气阻性的层的针孔和沉积缺陷，从而可以发明出性能和可靠性很高的包装材料。

作为使用纸或金属的本发明的结构体，认为可以是如下所列举的层结构。

- 外侧 R1 / 纸 / E / R2 内侧
(R1、R2) 是 (聚丙烯、聚丙烯) 等
- 外侧 R1 / E / 金属 / R2 内侧
10 (R1、R2) 是 (聚丙烯、聚乙烯) 等
金属是铝箔等
- 外侧 R1 / 纸 / E / 金属 / R2 内侧
(R1、R2) 是 (聚丙烯、聚丙烯) 等
金属是铝箔等
- 15 外侧 R1 / E / 金属 / R2 / R3 内侧
(R1、R2、R3) 是 (聚酰胺、聚酯、聚丙烯) 等
金属是氧化铝沉积层等

实施例

- 以下通过列举的实施例对本发明进行说明，但是本发明的范围并不受到这
20 些实施例的任何限制。此外，实施例中测定值的定量各自按照如下所述的方法进行。水使用离子交换水。

1. 聚酰胺树脂的相对粘度

将作为样品的聚酰胺树脂溶解于 97% 的浓硫酸中，使其浓度成为 1g / dL。
得到的溶液用乌氏粘度计在 25℃ 下进行测定，得到相对粘度 (无因次量)。

25 2. 聚酰胺树脂的末端氨基量：

将适当量的作为样品的聚酰胺树脂溶解于苯酚中。得到的溶液用 0.05N 盐酸滴定，得到末端氨基量 ($\mu\text{eq/g}$)。

3. 聚酰胺树脂的末端羧酸量：

- 将适当量的作为样品的聚酰胺树脂溶解于苯醇中。得到的溶液用 0.05N 氢
30 氧化钾水溶液滴定，得到末端羧酸量 ($\mu\text{eq/g}$)。

4. 聚酰胺树脂的末端亚胺结构量:

将作为样品的聚酰胺树脂溶解于重氢化的六氟异丙醇中。用日本电子制造的核磁共振光谱测量仪“GX-500”(500MHz-NMR)对该溶液进行 NMR 的测定。在得到的谱中,从与末端亚胺结构邻接的亚甲基氢的峰面积和与酰胺结构邻接的亚甲基氢的峰面积的比例,得到每重量份的聚酰胺树脂中末端亚胺结构的量($\mu\text{eq/g}$)的数值。

5. 末端氨基比例以及末端亚胺结构比例

以上述 2~4 中得到的末端量的总数作为总末端量,算出末端氨基比例以及末端亚胺结构的比例(摩尔%)。

10 (实施例 1: 聚酰胺树脂 B-1 的制备)

在 30 升耐压反应器中,加入 10kg 作为单体的 ϵ -己内酰胺、82g 作为分子量调节剂的 1,6-环己二胺以及 1.0kg 水,一边搅拌一边加热至 260°C,升高压力至 0.5MPa。然后放开压力至常压,在 260°C 下聚合 3 小时。在聚合结束时以丝状拉出反应产物,冷却、固化后切断,形成颗粒。得到的颗粒用 95°C 的热水洗净,干燥得到聚酰胺树脂 C-1,该树脂的相对粘度为 2.7,末端氨基量为 81 $\mu\text{eq/g}$,末端羧酸量为 16 $\mu\text{eq/g}$,末端氨基的比例为 84%。其结果如表 1 所示。

向 5kg 的聚酰胺树脂 C-1 中,加入 80g 作为末端封闭剂(D)的邻苯二甲酸酐干混,用双轴挤压机使之在 260°C 下混合反应,以丝状拉出,切断得到粒状的聚酰胺树脂 B-1。该树脂的相对粘度为 2.6,末端氨基量、末端羧酸量以及末端邻苯二甲酰亚胺结构量分别为 4 $\mu\text{eq/g}$ 、20 $\mu\text{eq/g}$ 以及 77 $\mu\text{eq/g}$,末端亚胺结构的比例为 76%,其结果如表 2 所示。

(实施例 2: 聚酰胺树脂 B-2 的制备)

除了将 1,6-环己二胺的量改为 75g 以外,其余按照和实施例 1 同样的方法,得到聚酰胺树脂 C-2。除了用 C-2 代替 C-1 作为聚酰胺树脂,用 50.1g 琥珀酸酐作为末端封闭剂(D)以外,按照和实施例 1 同样的方法,得到聚酰胺树脂 B-2。

(比较例 1: 聚酰胺树脂 B-3 的制备)

除了用 43g 醋酸作为分子量调节剂以外,其余按照和实施例 1 同样的方法,得到聚酰胺树脂 C-3。除了用 C-3 代替 C-1 作为聚酰胺树脂,将邻苯二甲

酸酐的用量改为 29g 以外, 其余按照和实施例 1 同样的方法, 得到聚酰胺树脂 B-3。

(比较例 2: 聚酰胺树脂 B-4 的制备)

除了不使用分子量调节剂以外, 其余按照和实施例 1 同样的方法, 得到聚
5 酰胺树脂 C-4。除了用 C-4 代替 C-1 作为聚酰胺树脂, 将邻苯二甲酸酐的
用量改为 40g 以外, 其余按照和实施例 1 同样的方法, 得到聚酰胺树脂 B-4。

(比较例 3: 聚酰胺树脂 B-5 的制备)

使用实施例 1 中得到的聚酰胺树脂 C-1, 除了用 154g 硬脂酸代替 80g 邻
苯二甲酸酐以外, 其余按照和实施例 1 同样的方法, 得到聚酰胺树脂 B-5。

10 (比较例 4: 聚酰胺树脂 B-6 的制备)

使用宇部兴产制造的尼龙 6 “宇部尼龙 1011FK” 作为聚酰胺树脂 C-6。
除了用 C-6 代替 C-1 作为聚酰胺树脂, 将邻苯二甲酸酐的用量改为 38.5g 以
外, 其余按照和实施例 1 同样的方法, 得到聚酰胺树脂 B-6。

实施例 2、各比较例的结果在表 1 和表 2 中一并表示。

15

【表 1】

(表 1a)

	树脂	单体 (x)	分子量调节剂 (y)	y/x (g/g)
实施例 1	C-1	ϵ -己内酰胺	1,6-环己二胺	82/10000
实施例 2	C-2	ϵ -己内酰胺	1,6-环己二胺	75/10000
比较例 1	C-3	ϵ -己内酰胺	醋酸	43/10000
比较例 2	C-4	ϵ -己内酰胺	—	—
比较例 3	C-1	ϵ -己内酰胺	1,6-环己二胺	82/10000
比较例 4	C-6* ¹	—	—	—

(表 1b)

	树脂	相对粘度	末端氨基量 ($\mu\text{eq/g}$)	末端羧酸量 ($\mu\text{eq/g}$)	末端亚胺 结构量 ($\mu\text{eq/g}$)	末端氨基 比例 (mol%)
实施例 1	C-1	2.7	81	16	0	84
实施例 2	C-2	2.6	77	21	0	79
比较例 1	C-3	2.5	30	75	0	29
比较例 2	C-4	2.5	40	61	0	40
比较例 3	C-1	2.7	81	16	0	84
比较例 4	C-6 ^{*1}	2.4	40	68	0	37

^{*1} 宇部兴产制造“宇部尼龙 1011FK”

【表 2】

5 (表 2a)

	树脂 (B)	原料 (C)	末端封闭剂 (D)	D/C (g/g)
实施例 1	B-1	C-1	邻苯二甲酸酐	80/5000
实施例 2	B-2	C-2	琥珀酸酐	50.1/5000
比较例 1	B-3	C-3	邻苯二甲酸酐	29/5000
比较例 2	B-4	C-4	邻苯二甲酸酐	40/5000
比较例 3	B-5	C-1	硬脂酸	154/5000
比较例 4	B-6	C-6	邻苯二甲酸酐	38.5/5000

(表 2b)

	树脂 (B)	相对粘度	末端氨基 量 ($\mu\text{eq/g}$)	末端羧酸 量 ($\mu\text{eq/g}$)	末端亚胺 结构量 ($\mu\text{eq/g}$)	末端亚胺 比例 (mol%)
实施例 1	B-1	2.6	4	20	77	76
实施例 2	B-2	2.6	7	23	73	71
比较例 1	B-3	2.5	4	50	53	50
比较例 2	B-4	2.4	5	69	35	32
比较例 3	B-5	2.6	10	19	0	0
比较例 4	B-6	2.2	8	75	33	28

(实施例 3)

用クラレ制造的“エバール F101”(乙烯含量为 32 摩尔%, 皂化度 99.9
5 %, MFI (190℃, 2160g) 1.5g/10 分钟) 作为 EVOH (A), 用 B-1 作为聚酰胺树脂 (B), 将其以 90: 10 的重量比干混, 送入至直径 40mm、L/D=24、压缩比为 3.8 的具有全螺纹型螺杆的挤压机内, 使用宽度 550mm 的平模进行成膜。使挤压机的成膜温度为 190~240℃, 模的温度为 225℃。在牵引机中将厚度为 15 μm 的薄膜卷绕起来, 进行 24 小时连续的制膜运转。通过下述的方法
10 对经过 24 小时后得到的薄膜进行氧透过系数的测定、膜面判定以及热水处理后的外观判定。其结果如表 3 所示。

6. 氧透过系数

对得到的薄膜使用 OXY-TRAN100 (Modern Control 公司制造), 在 20
℃, 65%RH 的条件下进行测定, 得到氧透过系数 ($\text{ml} \cdot 15 \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$)。

15 7. 膜面评价

对得到的薄膜按照以下的基准进行判定。

◎: 膜面均匀且平坦, 膜平均厚度和制膜试验刚开始之后比较没有变化, 通过目视确认没有发现异物。

○: 膜面均匀且平坦, 膜平均厚度和制膜试验刚开始之后比较没有变化, 虽然
20 通过目视确认发现少许异物, 但是在不会引起实用性问题的范围。

×: 通过目视确认发现大量异物。

××：由于制膜试验刚开始之后通过目视确认发现大量异物，在中途中止运转。

8. 热水处理后的外观判定：

- 将得到的薄膜作为中间层，双轴延伸尼龙6薄膜（ユニチカ制造的“エンブレム”、厚度15 μ m）作为外层、将无延伸聚丙烯薄膜（トーセロ制造“RXC-7”，厚度60 μ m）作为内层，将作为干式叠层用粘着剂（二液型、氨基甲酸酯系）的武田药品工业制造的“タクネートA-385/A-50”以固态成分计4g/m²的量涂覆在它们上面，在80℃下使溶剂蒸发后将薄膜互相粘合起来，在40℃下经过5天的熟化得到多层薄膜。将该薄膜的三边热封密封作成袋子，放入水和市售的食用色拉油的混合物（体积比90/10）后，将余下的一边热封密封。
- 10 接着，使用蒸馏装置（日阪制作所制造的高温高压蒸煮杀菌试验机“RCS-40RTGN”），进行100℃/30分钟的热水处理。热水处理后，在20℃，65%RH的室内保存1天，按照以下的标准判定其外观。

◎：中间层和内外层之间确认没有剥离，中间层的透明性得到保持。

- ：中间层和内外层之间确认没有剥离，虽然中间层的透明性受到一些损害，
15 但是在不会引起实用性问题的范围。

×：中间层和内外层之间确认有白点状的剥离。

××：在热水处理前，已经在中间层和内外层之间确认有剥离。

（实施例4）

- 除了将EVOH（A）和聚酰胺树脂（B）的重量比改为80：20以外，其余
20 按照和实施例3同样的方法，进行24小时的连续制膜运转。

（实施例5）

除了将EVOH（A）和聚酰胺树脂（B）的重量比改为70：30以外，其余按照和实施例3同样的方法，进行24小时的连续制膜运转。

（实施例6）

- 25 除了用B-2代替B-1作为聚酰胺树脂（B）以外，其余按照和实施例5同样的方法，进行24小时的连续制膜运转。

（比较例5）

除了用B-3代替B-1作为聚酰胺树脂（B）以外，其余按照和实施例4同样的方法，进行24小时的连续制膜运转。

- 30 （比较例6）

除了用 B-3 代替 B-1 作为聚酰胺树脂 (B) 以外, 其余按照和实施例 5 同样的方法, 进行 24 小时的连续制膜运转。

(比较例 7)

除了用 B-4 代替 B-1 作为聚酰胺树脂 (B) 以外, 其余按照和实施例 5 同样的方法, 进行 24 小时的连续制膜运转。

(比较例 8)

除了用 B-5 代替 B-1 作为聚酰胺树脂 (B) 以外, 其余按照和实施例 5 同样的方法, 进行 24 小时的连续制膜运转。

(比较例 9)

除了用 B-6 代替 B-1 作为聚酰胺树脂 (B) 以外, 其余按照和实施例 5 同样的方法, 进行 24 小时的连续制膜运转。

(比较例 10)

除了用宇部兴产制造的尼龙“宇部尼龙 1011FK”代替 B-1 作为聚酰胺树脂 (B) 以外, 其余按照和实施例 5 同样的方法, 进行 24 小时的连续制膜运转。

(比较例 11)

除了用东レ制造的“アミラン CM1001”代替 B-1 作为聚酰胺树脂 (B) 以外, 其余按照和实施例 5 同样的方法, 进行 24 小时的连续制膜运转。

在实施例 4~6、各比较例中得到的薄膜的特性在表 3 中一并表示。

【表 3】

(表 3a)

	EVOH (A)	聚酰胺树脂 (B)		A/B (重量比)
		种类	末端亚胺结构比例 (mol%)	
实施例 3	F101	B-1	76	90/10
实施例 4	F101	B-1	76	80/20
实施例 5	F101	B-1	76	70/30
实施例 6	F101	B-2	71	70/30
比较例 5	F101	B-3	50	80/20
比较例 6	F101	B-3	50	70/30
比较例 7	F101	B-4	32	70/30
比较例 8	F101	B-5	0	70/30
比较例 9	F101	B-6	28	70/30
比较例 10	F101	1011FK	0	70/30
比较例 11	F101	CM1001	0	70/30

(表 3b)

	氧透过系数 ($\text{ml} \cdot 15 \mu\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$)	膜面判定	蒸馏处理后的 外观判定
实施例 3	0.9	◎	○
实施例 4	1.6	◎	◎
实施例 5	2.6	◎	◎
实施例 6	2.8	○	◎
比较例 5	1.7	○	○
比较例 6	2.9	×	○
比较例 7	3.0	×	×
比较例 8	2.7	×	○
比较例 9	2.7	×	×
比较例 10	2.9	×	×
比较例 11	2.7	×	×

下面对后述实施例7中的特性的测定方法进行说明。

9. 碱金属盐的定量

将干燥的 EVOH (A) 的颗粒冷冻粉碎。得到的粉碎 EVOH (A) 用公称尺寸 1mm 的筛网 (依照标准筛网规格 JIS Z-8801) 筛分。将 10g 通过筛网的 EVOH (A) 的粉末和 50ml 的 0.01 当量盐酸溶液投入至 100ml 带毛玻璃塞的三角烧瓶中, 装上冷凝器, 在 95℃ 下搅拌 10 小时, 加热萃取。将 2mL 得到的萃取液用 8mL 离子交换水稀释。稀释的萃取液用横河电机制造的离子色谱仪 IC 7000 进行定量分析, 对 Na 和 K 离子的量进行定量。另外, 在定量时分别用氯化钠水溶液以及氯化钾水溶液做成标准曲线。根据由此得到的 Na 和 K 离子的量, 通过金属元素换算值得到干燥 EVOH 颗粒中所含的碱金属盐的量。

• 离子色谱法的测定条件

柱体: 横河电机制造 ICS-C25

洗脱液: 含有 5.0mM 的酒石酸和 1.0mM 的 2, 6-吡啶二酸的水溶液

测定温度: 40℃

洗脱液速度: 1mL/min.

投入样品量: 50 μL

10. 在 95℃ 水中浸渍处理 10 小时后萃取出的羧酸根 (c1) 的定量

将干燥的 EVOH (A) 颗粒冷冻粉碎。得到的粉碎 EVOH (A) 用公称尺寸 1mm 的筛网 (依照标准筛网规格 JIS Z-8801) 筛分。将 10g 通过筛网的 EVOH (A) 的粉末和 50ml 的离子交换水投入至 100ml 带毛玻璃塞的三角烧瓶中, 装上冷凝器, 在 95℃ 下搅拌 10 小时, 萃取。将 2mL 得到的萃取液用 8mL 离子交换水稀释。稀释的萃取液用横河电机制造的离子色谱仪 IC 7000 进行定量分析, 对羧酸 (醋酸) 离子的量进行定量, 得到羧酸根 (c1) 的量。另外, 在定量时使用以醋酸水溶液做成的标准曲线。

25 • 离子色谱法的测定条件

柱体: 横河电机制造 SCS5-252

洗脱液: 0.1% 磷酸水溶液

测定温度: 40℃

洗脱液速度: 1mL/min.

投入样品量: 50 μL

11. 在 95℃的 0.05 当量氢氧化钠水溶液中浸渍处理 10 小时后萃取出的羧酸根 (c2) 的定量

- 将干燥的 EVOH (A) 颗粒冷冻粉碎。得到的粉碎 EVOH (A) 用公称尺寸 1mm 的筛网(依照标准筛网规格 JIS Z—8801)筛分。将 10g 通过筛网的 EVOH (A) 的粉末和 50ml 的 0.05 当量氢氧化钠水溶液投入至 100ml 带毛玻璃塞的三角烧瓶中, 装上冷凝器, 在 95℃下搅拌 10 小时, 萃取。将 2mL 得到的萃取液用 7mL 离子交换水稀释, 再加入 1mL 0.1 当量磷酸水溶液, 配制出分析用样品液。用横河电机制造的离子色谱仪 IC 7000 对该样品液中所含的羧酸离子的量进行定量分析, 对羧酸(醋酸)离子的量进行定量, 得到羧酸根 (c2) 的量。
- 另外, 在定量时使用 2mL 以 0.05 当量氢氧化钠水溶液对醋酸进行稀释而得的溶液, 向其中加入 7mL 离子交换水, 再加入 1mL 0.1 当量磷酸水溶液配制成的分析用样品液, 以此做成的标准曲线。

• 离子色谱法的测定条件

- 柱体: 横河电机制造 SCS5—252
- 洗脱液: 0.1%磷酸水溶液
- 测定温度: 40℃
- 洗脱液速度: 1mL/min.
- 投入样品量: 50 μ L

12. 硼化合物的定量

- 用氧烧瓶燃烧法使 50mg 干燥的 EVOH (A) 颗粒完全燃烧, 将得到的燃烧灰分溶解在 10mL 的 1mol/L 硝酸水溶液中。使用该溶液, 用高频等离子发射光谱分析 (ジヤーレルアツシユ制造的 ICP 发射光谱分析装置 IRIS AP) 通过硼元素换算值得到硼化合物的含量。

13. 磷酸化合物的含量 (d) 的定量

- 在本实施例中, 测定熔融成形前的颗粒的磷酸化合物的含量 (d1) 和熔融成形后的单层薄膜的磷酸化合物的含量 (d2)。

- 对熔融成形前的 EVOH (A) 的颗粒进行测定时, 首先将干燥的 EVOH (A) 颗粒通过冷冻粉碎。得到的粉碎 EVOH (A) 用公称尺寸 1mm 的筛网 (依照标准筛网规格 JIS Z—8801) 筛分。将 10g 通过筛网的 EVOH (A) 的粉末和 50ml 的 0.01 当量盐酸水溶液投入至 100ml 带毛玻璃塞的三角烧瓶中, 装上冷凝器,

在95℃下搅拌4小时,萃取。得到的萃取液用横河电机制造的离子色谱仪IC 7000进行定量分析,对磷酸离子的量进行定量得到磷酸根的量(d1: $\mu\text{mol/g}$)。另外,在定量时使用以磷酸二氢钠水溶液做成的标准曲线。

- 在对熔融成形后的单层薄膜进行测定时,除了用5g切断成短条状的薄膜代替10g EVOH (A) 粉末以外,其余按照和颗粒形态的样品同样的方法进行测定,对磷酸离子的量进行定量得到磷酸根的量(d2: $\mu\text{mol/g}$)。

• 离子色谱法的测定条件

- 柱体: 横河电机制造 ICS-A23
洗脱液: 含有2.5mM 碳酸钠和1.0mM 碳酸氢钠的水溶液
10 测定温度: 40℃
投入样品量: 50 μL

14. 磷元素含量 (t)

- 用氧烧瓶燃烧法使100mg 熔融成形后的单层薄膜完全燃烧,将得到的燃烧灰分溶解在10mL 的1mol/L 硝酸水溶液中。使用由此得到的溶液,通过高频等离子发射光谱分析(ジャーレルアツシユ制造的 ICP 发射光谱分析装置“IRIS AP”)得到磷元素的含量($\mu\text{mol/g}$)。

15. 可用氯仿萃取出的有机磷化合物的含量

- 将熔融成形后的单层薄膜破碎成边长在5mm 以下的四角形,取此破碎物100g 填充至圆筒滤纸中,将3000 ml 的氯仿投入至烧瓶中,用索格斯利特型萃取装置在回流条件下萃取48 小时。在旋转式汽化器中从萃取液中除去氯仿得到残渣。用氧烧瓶燃烧法使得到的残渣完全燃烧,将得到的燃烧灰分溶解在10mL 的1mol/L 硝酸水溶液中。使用由此得到的溶液,通过高频等离子发射光谱分析(ジャーレルアツシユ制造的 ICP 发射光谱分析装置“IRIS AP”)得到磷元素的含量。

25 16. 皂化度的测定 (NMR 法)

- 将干燥的 EVOH 颗粒通过冷冻粉碎。得到的粉碎 EVOH 用公称尺寸1mm 的筛网(依照标准筛网规格 JIS Z-8801)筛分。将5g 通过筛网的 EVOH 粉末浸渍在100g 的离子交换水中,在85℃搅拌4小时,进行2次的脱液干燥操作。用该得到的洗净后的粉末 EVOH,在下述测定条件下进行 NMR 测定,以下述的分析方法求得皂化度。

• 离子色谱法的测定条件

- 装置名: 日本电子制造 超导核磁共振装置 Lambda 500
观测频率数: 500MHz
溶剂: DMSO-d₆
5 聚合物浓度: 4 重量%
测定温度: 40℃和 95℃
累积次数: 600 次
脉冲延迟时间: 3.836 秒
样品旋转速度: 10~12Hz
10 脉冲宽度 (90° 脉冲): 6.75 μ sec

• 分析方法

- 在 40℃下的测定中, 在 3.3ppm 附近观测到水分子中的氢的峰, 在 EVOH 的乙烯醇单元中的次甲基氢的峰中, 3.1~3.7ppm 的部分重叠。另一方面, 在 95℃下的测定中, 虽然 40℃产生的重叠消失了, 但是在 4~4.5ppm 附近存在的
15 EVOH 的乙烯醇单元中羟基氢的峰和 EVOH 的乙烯醇单元中次甲基氢的峰在 3.7~4ppm 的部分重叠。根据该结果, 对于 EVOH 的乙烯醇单元中的次甲基氢 (3.1~4ppm) 的定量, 为了避免其和水或者羟基中氢的峰重叠, 对于 3.1~3.7ppm 的部分, 采用在 95℃下的测定数据, 对于 3.7~4ppm 的部分, 采用在 40℃下的测定数据, 以其合计的值对该次甲基氢的总量进行定量。此外, 已知
20 的是, 水或者羟基中氢的峰随着测定温度的上升会移向高磁场侧。

- 由此, 下面用在 40℃和 95℃下两方的结果进行分析。根据在 40℃测定的上述波谱, 求出在 3.7~4ppm 的化学位移的峰的积分值 (I_1) 以及在 0.6~1.8ppm 的化学位移的峰的积分值 (I_2)。另一方面, 根据在 95℃测定的上述波谱, 求出在 3.1~3.7ppm 的化学位移的峰的积分值 (I_3) 和在 0.6~1.8ppm 的化学位移
25 的峰的积分值 (I_4) 以及在 1.9~2.1ppm 的化学位移的峰的积分值 (I_5)。其中, 0.6~1.8ppm 的化学位移的峰主要是来自于亚甲基氢, 1.9~2.1ppm 的化学位移的峰来自于未皂化的醋酸乙烯酯单元中的甲基氢。根据它们的积分值通过下述的式子计算皂化度。

$$\text{皂化度 (摩尔\%)} = \frac{(I_1/I_2 + I_3/I_4) \times 100}{(I_1/I_2 + I_3/I_4) + (I_5/I_4) / 3}$$

5 17. 固有粘度

准确称量 0.20g 作为样品的干燥 EVOH 颗粒，将其在 40mL 含水苯酚（水/苯酚=15/85 重量%）中在 60℃下加热溶解 4 小时，在温度 30℃下，用奥斯特瓦尔德型粘度计测定（ $t_0=90$ 秒）、根据下式求得固有（极限）粘度 $[\eta]$ 。

$$[\eta] = (2 \times (\eta_{sp} - k \eta_{rel}))^{1/2} / C \quad (L/g)$$

$$10 \quad \eta_{sp} = t/t_0 - 1 \quad (\text{比粘度})$$

$$\eta_{rel} = t/t_0 \quad (\text{相对粘度})$$

C: EVOH 浓度 (g/L)

• t_0 : 空白（含水苯酚）通过粘度计的时间

• t : 溶解了样品的含水苯酚溶液通过粘度计的时间

15 18. 含水 EVOH 颗粒的含水率的测定

用 METTLER 公司制造的 HR73 卤素含水率分析装置，在干燥温度 180℃、干燥时间 20 分钟、样品量约 10g 的条件下，对 EVOH 颗粒的含水率进行测定。

19. 二氧化碳气体浓度的测定

将二氧化碳气体检测器（CE-2041）连接在东亚电波工业制造的携带式离子·pH 计（IM-22P）上，对溶液中的二氧化碳气体进行测定。

20. 单层制膜试验

对于干燥 EVOH(A) 的颗粒使用东洋精机制作所制造的 20mm 挤压机 D2020（D (mm) = 20、L/D = 20、压缩比 = 2.0、螺杆：全螺纹）在下面的条件下进行单层制膜，得到单层薄膜。

25 • 单层制膜

挤压温度: C1/C2/C3/模 = 175/200/220/220℃

螺杆转数: 40rpm

排出量: 1.3kg/hr

拉辊温度: 80℃

30 拉辊速度: 3.1m/min

薄膜厚度: 20 μm

• 耐着色性

将通过上述方法制造的单层薄膜卷绕在纸管上, 如下用肉眼对薄膜末端的着色度进行判定;

5 判定: 基准

A: 无着色

B: 微微发黄

C: 发黄

• 72 小时长期运转性

10 对单层制膜开始 72 小时以后的薄膜进行取样, 对薄膜中的凝胶状颗粒(用肉眼可以确认的约 100 μm 以上的颗粒) 进行计数。将凝胶状颗粒的个数换算为每 1.0 m^2 的个数, 如下进行判定。

判定: 基准

A: 不到 20 个

15 B: 20 个或更多但不到 40 个

C: 40 个或更多但不到 60 个

D: 60 个或更多

• 120 小时长期运转性

20 对单层制膜开始 120 小时以后的薄膜进行取样, 对薄膜中的凝胶状颗粒(用肉眼可以确认的约 100 μm 以上的颗粒) 进行计数。将凝胶状颗粒的个数换算为每 1.0 m^2 的个数, 如下进行判定。

判定: 基准

A: 不到 20 个

B: 20 个或更多但不到 40 个

25 C: 40 个或更多但不到 60 个

D: 60 个或更多

21. 高温着色性评价

将 5g 干燥 EVOH (A) 的颗粒在加热压缩压制装置中在 250 $^{\circ}\text{C}$ 下加热熔融 2 分钟, 制成厚度 2mm 的圆盘状样品, 通过目视如下对色泽进行评价。

30 判定: 基准

A: 几乎无着色。

B: 微微发黄。

C: 发黄。

22. 臭气试验

- 5 将 10g 干燥 EVOH (A) 的颗粒和 10mL 离子交换水投入至 100mL 的玻璃制螺旋形管中, 盖上盖密封。然后放入 90℃ 的セーフベントドライヤー (干燥机) 中加热 15 小时萃取后, 在室温下放置 30 分钟使螺旋形管冷却。冷却后, 打开螺旋形管的盖子, 由 5 个人对得到的萃取液的臭气进行监测, 如下进行评价。

10 判定: 基准

A: 没有臭气的感觉。

B: 感到有微量的臭气。

C: 感觉到臭气。

23. 粘接强度试验

- 15 用干燥 EVOH (A) 的颗粒、直链状低密度聚乙烯 (LLDPE; 三井化学制造, ウルトゼックス 2022L) 以及粘接性树脂 (Tie; SUMIKA ATOCHEM Co, Ltd 制造, BondineTX8030), 用下面的方法得到 3 种 5 层的多层薄膜 (LLDPE / Tie / EVOH / Tie / LLDPE = 50 μ / 10 μ / 10 μ / 10 μ / 50 μ)。

• 挤压机以及 T 模的规格

20 挤压机:

EVOH 用 20 ϕ 挤压机 实验机 ME 型 CO-EXT (东洋精机制造)

Tie 用 25 ϕ 挤压机 P25-18AC (大阪精机制造)

LLDPE 用 32 ϕ 挤压机 GF-32-A (プラスチック工学研究所制造)

EVOH 挤压温度:

25 C1 / C2 / C3 / 模 = 175 / 210 / 220 / 220℃

Tie 挤压温度:

C1 / C2 / C3 / 模 = 100 / 160 / 220 / 220℃

LLDPE 挤压温度:

C1 / C2 / C3 / 模 = 150 / 200 / 210 / 220℃

30 T 模: 300mm 宽度的衣架式机头 (プラスチック工学研究所制造)

- 刚刚制膜之后的粘接强度

得到的多层薄膜在刚刚多层制膜之后，在以 MD 方向切出 150mm、TD 方向切出 10mm，立即用自动绘图仪（岛津制作所制造，DCS-50M）对 T 模剥离强度进行测定。在测定时，对多层薄膜的冷却辊侧的 Tie 和 EVOH 之间的层间粘接强度进行测定。

- 制膜经过一周后的粘接强度

将由上述制造的纵 150mm、横 10mm 的多层薄膜形成的样品在 23℃—50%RH 的恒温恒湿室中放置 1 周。使用该样品，通过自动绘图仪（岛津制作所制造，DCS-50M）对在 23℃—50%RH 的恒温恒湿室中 T 模剥离强度进行测定。在测定时，对多层薄膜的冷却辊侧的 Tie 和 EVOH 之间的层间粘接强度进行测定。

（实施例 7）

[EVOH (A) 的制备]

将含有 27 摩尔%乙烯的乙烯—醋酸乙烯酯共聚物的 45%甲醇溶液 50kg 和 129kg 甲醇加入至容量为 470L 的皂化反应器中，在向反应器内通入氮气的同时，使内温达到 60℃。向其中添加 29L 氢氧化钠的甲醇溶液（浓度：80 g/L），开始皂化反应。在皂化反应中，为了提高反应效率，为使反应体系内作为副产物生成的醋酸甲酯和反应体系内的甲醇一起排出反应体系外，继续连续地向反应器内通入氮气。排出速度以醋酸甲酯和甲醇的合计约为 20kg / hr，用冷凝器使其凝缩后回收。反应开始后 2 小时，进一步添加 29L 氢氧化钠的甲醇溶液（浓度：80 g/L），以推动皂化反应。反应开始后 6 小时，添加 6.8kg 的醋酸和 56L 的水以中和上述反应液，停止反应。

将中和后的反应液从反应器中转移至贮料桶中，在室温下放置 16 小时，使其冷却固化成滤饼状，然后用离心分离机（国产离心机制造，H-130，转数 1200rpm），使滤饼状的树脂脱液。然后在离心分离机的中央部位，一边从上方连续地供给离子交换水一边脱液，如此进行 10 小时的树脂水洗工序。清洗开始 10 小时后的清洗液导电率为 30 μ S/cm（用东亚电波工业制造的 CM-30ET 测定）。

将由此得到的粒状 EVOH 用干燥机在 60℃下干燥 48 小时。将 20kg 干燥的粒状 EVOH 在 43L 的水/甲醇混合溶液（重量比：水/甲醇=5/5）中在 80℃

下搅拌 12 小时使其溶解。接着停止搅拌，将溶解槽的温度降至 65℃放置 5 小时，进行 EVOH 的水/甲醇溶液的脱气。然后，从具有直径 3.5mm 的圆形开口部的金属板内挤压在 5℃的水/甲醇混合溶液（重量比：水/甲醇=9/1）中，使其以丝状析出，切断后得到直径约 4mm、长度约 5mm 的颗粒。

- 5 将 2.4kg 由此得到的含水颗粒以及 24L 离子交换水加入至高 400mm、开口直径 370mm 的塑料制容器内，在 25℃下一边搅拌 2 小时，一边重复 2 次清洗脱液操作。然后向 2.4kg 的含水颗粒中加入 24L 的 1g / L 的醋酸水溶液，在 25℃下一边搅拌 2 小时，一边重复 2 次清洗脱液操作。再向 2.4kg 的含水颗粒中加入 24L 的离子交换水，在 25℃下一边搅拌 2 小时，一边重复 6 次清洗脱液操作。进行第 6 次清洗后用东亚电波工业制造的 CM-30ET 测定清洗液的导电率为 3 μ S / cm。得到的 EVOH 颗粒的含水率为 50 重量%。

- 15 将 2.4kg 由此得到的洗净后的 EVOH（乙烯含量 27 摩尔%，皂化度 99.98 摩尔%以上（通过 NMR 法算出），固有粘度 0.094 L / g）的含水颗粒和 5L 浓度为 0.30 g / L 的硼酸水溶液加入至高 300mm、开口直径 280mm 的塑料制容器内，在 25℃下浸渍 10 小时，浸渍后脱液。

- 然后将 5L 离子交换水加入至高 300mm、开口直径 280mm 的塑料制容器内。向该容器中的离子交换水中投入石英管（内径 7mm，外径 10mm），以 0.5 小时、1L / min 的速度起泡，通入二氧化碳气体。此外，二氧化碳气体的供给由二氧化碳气泵（日本碳酸制造 液化二氧化碳 30kg）以及流量计（KOFLOC 制造 Model RK-1600R）进行。在该通入了二氧化碳气体的水中，溶解 0.35g 硼酸、0.65g 碳酸氢钾以及 0.85g 磷酸二氢钾，再以 1 小时、1L / min 的速度继续通入二氧化碳气体。该处理液的硼酸含量为 0.07 g / L，碳酸氢钾的含量为 0.13 g / L，磷酸二氢钾的含量为 0.17 g / L。此外，用 pH 计（METTLER 制造 MA235）测定该通入二氧化碳气体 1 小时后的处理液的 pH，处理液的 pH 为 5.0。

- 25 然后以 1L / min 的速度继续通入二氧化碳气体，向处理液中加入 2.4kg 上述含水颗粒，在 25℃下浸渍、搅拌 6 小时。然后从处理开始到处理结束之间，每 1 小时对处理液的 pH 进行测定，在任何一次测定时处理液的 pH 都维持在 5，没有变动。对处理液中的二氧化碳气体浓度进行分析，为 20 mmol / L。在处理液浸渍搅拌 6 小时后，将得到的颗粒直接脱液，在 80℃下进行 3 小时的热风干燥，接着在 107℃下进行 24 小时的热风干燥，得到干燥 EVOH（A）颗粒（含
- 30

水率0.2重量%)。

得到的干燥 EVOH (A) 颗粒中的碱金属盐是钾盐, 以金属元素换算的碱金属盐的含量为 $2.6 \mu\text{mol} / \text{g}$, 以磷酸根换算的磷酸化合物的含量 (d1) 为 $0.4 \mu\text{mol} / \text{g}$ 。得到的干燥 EVOH (A) 颗粒中的硼化合物的含量以硼元素换算值计为 160ppm ($15 \mu\text{mol} / \text{g}$)。此外, 将干燥 EVOH (A) 颗粒在 95°C 的纯水中浸渍处理 10 小时后萃取出的羧酸根 (c1) 的量为 0ppm ($0 \mu\text{mol} / \text{g}$), 在 95°C 的 0.05 当量氢氧化钠水溶液中浸渍处理 10 小时后萃取出的羧酸(醋酸)根 (c2) 的量为 35ppm ($0.6 \mu\text{mol} / \text{g}$)。另外, 干燥 EVOH(A) 颗粒的 MFI 为 $4.0\text{g} / 10\text{min}$, (210°C , 2160g 负重下)。

用得到的干燥 EVOH (A) 颗粒, 依照上述方法制作单层薄膜, 进行耐着色性以及长期运转性的试验。本实施例的 EVOH (A) 的耐着色性判定为 B, 72 小时的长期运转性判定为 A, 120 小时的长期运转性判定为 B。此外, 单层薄膜的磷酸化合物 (D) 的含量 (d2) 以磷酸根换算计, 为 $0.02 \mu\text{mol} / \text{g}$, 磷元素含量 (t) 为 $0.4 \mu\text{mol} / \text{g}$ 。另外, 可用氯仿萃取出的有机磷化合物的含量不到 $0.01 \mu\text{mol} / \text{g}$ 。

用得到的干燥 EVOH (A) 颗粒, 依照上述方法进行高温着色性评价, 评价判定为 B。再用得到的干燥 EVOH (A) 颗粒, 依照上述方法进行臭气试验, 所有 5 人的监测员都没有感觉到臭气, 评价判定为 A。

此外, 用得到的干燥 EVOH (A) 颗粒, 依照上述方法进行粘接强度评价, 刚制膜后的粘接强度为 $800\text{g} / 15\text{mm}$, 制膜经过一周后的粘接强度为 $950\text{g} / 15\text{mm}$, 任何一种都得到良好的粘接强度。

[制造由本发明的树脂组合物形成的薄膜]

预先将 70 重量份上述 EVOH (A) 以及 30 重量份在实施例 1 中得到的聚酰胺树脂 B-1 干混后, 加料斗部分用氮气清洗, 送入至直径 40mm、 $L/D=24$ 、压缩比 3.8 的具有全螺纹型螺杆的挤压机内, 用宽度 550mm 的平模进行成膜。对于制膜温度, 使挤压机的温度为 $190\sim 240^{\circ}\text{C}$, 模的温度为 225°C 。在牵引机中将厚度为 $15 \mu\text{m}$ 的薄膜卷绕起来, 进行 24 小时连续的制膜运转。对经过 24 小时后得到的薄膜进行膜面判定、热水处理后的外观判定 (判定方法记载在下面)、制膜后的模具粘着性判定。

由上述树脂组合物形成的薄膜的膜面均匀且平坦, 鱼眼之类的异物也在不

会引起实用性问题的范围。热水处理后中间层和内外层之间也确认没有剥离部分，显示出良好的粘接性。此外，制膜后附着在挤压机内的模部分上的 EVOH 的量也在不会引起实用性问题的范围。

• 热水处理后的外观判定

- 5 将得到的薄膜作为中间层，双轴延伸尼龙6 薄膜（ユニチカ制造“エンブレム”、厚度 $15\mu\text{m}$ ）作为外层、将无延伸聚丙烯薄膜（トーセロ制造“RXC-7”，厚度 $60\mu\text{m}$ ）作为内层，将作为干式叠层用粘接剂（2 液型、氨基甲酸酯类）的武田药品工业制造的“タケネート A-385/A-50”以固态成分计 $4\text{g}/\text{m}^2$ 的量涂覆在它们上面，在 80°C 下使溶剂蒸发后将薄膜互相粘合起来，在 40°C
- 10 下经过 5 天的熟化得到多层薄膜。将该薄膜的三边热封密封作成袋子，放入水和市售的食用色拉油的混合物（体积比 90/10）后，将余下的一边热封密封。接着，使用蒸馏装置（日阪制作所制造的高温高压蒸煮杀菌试验机“RCS-40RTGN”），进行 $100^\circ\text{C}/30$ 分钟的热水处理。热水处理后，在 20°C 、65%RH 的室内保存 1 天，判定其外观。

15 （实施例 8）

- 用クラレ制造的“エパール L 101”（乙烯含量为 27 摩尔%，皂化度 99.9%，熔点 191°C ，MFI $7\text{g}/10$ 分钟（ 230°C ，2160g））作为 EVOH（A），用 B-1 作为聚酰胺树脂（B），将其以 75: 25 的重量比干混，送入至直径 40mm、 $L/D=24$ 、压缩比 3.8 的具有全螺纹型螺杆的单轴挤压机内，在 240°C 的成形温度下进行颗粒化，然后在热风干燥机中干燥至含水率在 0.15% 以下。针对由此得到的颗粒测得的 MFI 为 $15\text{g}/10$ 分钟（ 230°C ，2160g）。以上结果如表 4 所示。
- 20

- 将得到的树脂组合物颗粒送入至螺径 20mm、 $L/D=24$ 、压缩比 3.8 的单轴挤压机内，用宽度 150mm 的平模进行成膜。制膜温度为挤压机 240°C ，冷却辊 20°C ，得到厚度为 $135\mu\text{m}$ 的延伸基膜。
- 25

- 然后，使用在制膜开始 48 小时后得到的延伸基膜，对延伸基膜进行调湿使其水分为 15%，用东洋精机制造的二轴延伸装置，预热 80°C （20 秒钟），延伸温度 80°C ，延伸倍数 9 倍（纵 3.0 倍×横 3.0 倍），以 $1\text{m}/\text{分钟}$ 的延伸速度同时进行二轴延伸，得到厚度为 $15\mu\text{m}$ 的延伸薄膜。将得到的延伸薄膜固定在木框上，用热风干燥机在 160°C 温度下进行 1 分钟的热处理。
- 30

对该延伸薄膜用 OX-TRAN 100 (MODERN CONTROLS 公司制造), 在 20℃-65%RH 的条件下测定氧透过速度, 为 $0.5\text{ml} \cdot 15\mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 。

同样地对得到的延伸薄膜的凝胶 (肉眼可以确认的约 $200\mu\text{m}$ 以上的) 进行计数, 换算为每 1.0m^2 的数量。根据凝胶的个数按照下述对膜面的状态进行

5 判定。

A; 不到 20 个 B; 20~50 个 C; 50~100 个 D; 100 个以上

该取向薄膜的凝胶数非常少, 非常美丽, 膜面判定为 A。

进一步, 以双轴延伸尼龙 6 薄膜 (ユニチカ制造 “エンブレム”、厚度 $15\mu\text{m}$) 作为外层、将通过和上述同样的方法得到的延伸薄膜作为中间层, 将无
10 延伸聚丙烯薄膜 (东セロ制造 “RXC-7”, 厚度 $60\mu\text{m}$) 作为内层, 将作为干式叠层用粘接剂 (二液型、氨基甲酸酯系) 的武田药品工业制造的 “タケネー
ト A-385/A-50” 以固态成分计 $4\text{g}/\text{m}^2$ 的量涂覆在它们上面, 在 80℃下使溶
剂蒸发后将薄膜互相粘合起来, 在 40℃下经过 5 天的熟化得到多层延伸薄膜。

将该多层延伸薄膜的三边热封密封作成袋子, 放入水和市售的食用色拉油
15 的混合物 (体积比 90/10) 后, 将余下的一边热封密封。接着, 使用日阪制作
所制造的加热杀菌装置 (通称: 蒸馏装置, RCS-40RTGN 型), 在 121℃下进
行 30 分钟的热水处理后, 在 20℃, 65%RH 的室内放置 1 天, 按照以下的标
准, 通过目视对袋子的表面进行判定。

A (良) ……没有发现泛白和脱层

20 B (不可) ……发现轻微的泛白和脱层

C (不良) ……全体泛白, 脱层的数量也很多

对于该袋子, 没有发现泛白和脱层, 判定为 A。以上的结果如表 5 所示。

(实施例 9)

在实施例 8 中, 除了将聚酰胺树脂 B-1 变为 B-2 以外, 其余按照和实
25 施例 8 同样的方法得到颗粒。对该颗粒进行测定 MFI 为 $15\text{g} / 10\text{分钟}$ (230℃,
 2160g)。

将得到的颗粒按照和实施例 8 同样的方法制膜、延伸、热处理, 得到延伸
薄膜, 测得氧透过速度为 $0.5\text{ml} \cdot 15\mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 。此外, 对于按照同
样的方法得到的延伸薄膜的膜面状态, 按照和实施例 8 同样的方法进行判定, 膜
30 面判定为 A。

进一步按照和实施例 8 同样的方法由 3 种 3 层的多层延伸薄膜制成袋子，热水处理后对袋子的表面进行评价，没有发现泛白和脱层，判定为 A。

(实施例 10)

将在实施例 8 中得到的颗粒作为中间层，将 6 尼龙树脂（宇部兴产制造
5 “1022FD”， MFI 5.5g /10 分钟（230℃， 2160g），熔点 220℃）作为内外层，在具有 T 模的共挤压机中以 2 种 3 层（尼龙层 45 μ / 中间层 45 μ / 尼龙层 45 μ ）熔融挤压，和温度为 20℃的冷却辊接触进行制膜，得到整体厚度为 135 μ m 的多层延伸基膜。

然后，使用在制膜开始 48 小时后得到的多层延伸基膜，用东洋精机制造
10 的二轴延伸装置，预热 120℃（15 秒钟），延伸温度 120℃，延伸倍数 9 倍（纵 3.0 倍×横 3.0 倍），以 1m /分钟的延伸速度同时进行二轴延伸，得到尼龙层 5 μ / 中间层 5 μ / 尼龙层 5 μ 、整体厚度为 15 μ m 的多层延伸薄膜。将得到的延伸薄膜固定在木框上，用热风干燥机进行在温度 190℃下进行 15 秒钟和温度 170℃下进行 15 秒钟的二阶段的热处理。

15 对该多层延伸薄膜用 OX-TRAN 100（MODERN CONTROLS 公司制造），在 20℃—65 %RH 的条件下测定氧透过速度，为 1.5ml · 15 μ m / m² · day · atm。

同样地对得到的多层延伸薄膜的凝胶（肉眼可以确认的约 200 μ m 以上的）进行计数，按照和实施例 8 同样的方法对膜面的状态进行判定，膜面判定
20 为 A。该多层延伸薄膜的厚度是均匀的。

进一步，使用同样得到的多层延伸薄膜和将无延伸聚丙烯薄膜（东セロ制造“RXC-7”，厚度 60 μ m）一起，用和实施例 8 同样的干式叠层用粘接剂得到叠层薄膜，将该叠层薄膜的三边热封密封作成袋子，按照和实施例 8 同样的方法进行热水处理后对袋子的表面进行评价，没有发现泛白和脱层，判定为 A。

25 （参照例 1）

将在实施例 8 中得到的颗粒送入至螺杆直径 20mm、L/D=24、压缩比 3.8 的单轴挤压机内，用宽度 300mm 的平模进行制膜。制膜温度为挤压机 240℃，冷却辊 80℃，得到厚度为 15 μ m 的无延伸薄膜。将得到的无延伸薄膜固定在木框上，用热风干燥机进行温度在 160℃的 1 分钟的热处理。

30 使用制膜开始 48 小时后得到的无延伸薄膜，按照和实施例 8 同样的方法

测得氧透过速度为 $1.4\text{ml} \cdot 15\mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 。为实施例 8 延伸薄膜的氧透过系数的约 3 倍。此外，对于按照同样的方法得到的无延伸薄膜的膜面状态，按照和实施例 8 同样的方法进行判定，膜面判定为 A。

- 进一步按照和实施例 8 同样的方法由 3 种 3 层的多层延伸薄膜制成袋子，
5 热水处理后对袋子的表面进行评价，没有发现泛白和脱层，判定为 A。

(比较例 12)

除了用 B-3 代替 B-1 作为聚酰胺树脂以外，其余按照和实施例 8 同样的方法得到颗粒。对该颗粒进行测定，MFI 为 $17\text{g} / 10\text{分钟}$ (230°C , 2160g)。

- 将得到的颗粒按照和实施例 8 同样的方法制膜、延伸、热处理得到延伸薄
10 膜，测得氧透过速度为 $0.5\text{ml} \cdot 15\mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 。此外，对于按照同样的方法得到的延伸薄膜的膜面状态，按照和实施例 8 同样的方法进行判定，发现产生凝胶，膜面判定为 C。

- 进一步按照和实施例 8 同样的方法由 3 种 3 层的多层延伸薄膜制成袋子，
热水处理后对袋子的表面进行评价，没有发现泛白，但发现由于凝胶引起的脱
15 层，判定为 B。

(比较例 13)

除了用 B-6 代替 B-1 作为聚酰胺树脂以外，其余按照和实施例 8 同样的方法得到颗粒。对该颗粒进行测定，MFI 为 $20\text{g} / 10\text{分钟}$ (230°C , 2160g)。

- 将得到的颗粒按照和实施例 8 同样的方法制膜、延伸、热处理得到延伸薄
20 膜，测得氧透过速度为 $0.5\text{ml} \cdot 15\mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 。此外，对于按照同样的方法得到的延伸薄膜的膜面状态，按照和实施例 8 同样的方法进行判定，发现显著地产生凝胶，膜面判定为 D。

- 进一步按照和实施例 8 同样的方法由 3 种 3 层的多层取向薄膜制成袋子，
热水处理后对袋子的表面进行评价，发现轻微的泛白，进一步发现由于凝胶引
25 起大量的脱层，膜面判定为 B。

(比较例 14)

除了用 C-6 (宇部兴产制造尼龙 6 “宇部尼龙 1011FK”) 代替 B-1 作为聚酰胺树脂以外，其余按照和实施例 8 同样的方法得到颗粒。对该颗粒进行测定，MFI 为 $20\text{g} / 10\text{分钟}$ (230°C , 2160g)。

- 30 将得到的颗粒按照和实施例 8 同样的方法进行制膜，产生大量的凝胶，因

此放弃了延伸以后的操作。

(比较例 15)

除了将在比较例 14 中得到的颗粒作为中间层以外，按照和实施例 10 同样的方法，得到整体厚度为 135 μm 的 2 种 3 层（尼龙层 45 μ / 中间层 45 μ / 尼龙层 45 μ）的多层延伸基膜。制膜开始 48 小时后得到的基膜上发现产生大量的凝胶。

然后按照和实施例 10 同样的方法，进行同时二轴延伸、二阶段的热处理，氧透过速度的测定以及膜面评价。多层延伸基膜的氧透过速度为 1.5ml · 15 μm / m² · day · atm。此外，对于按照同样的方法得到的延伸薄膜的膜面状态，按照和实施例 8 同样的方法进行判定，发现产生非常多的凝胶，膜面判定为 D。此时已经完全失去了作为产品的价值，因此没有进行袋子的制作、热水处理以及袋子表面的评价。

由实施例 9~10、参照例、各比较例得到的结果在表 4、表 5 中一并显示。

【表 4】

	EVOH (A)	聚酰胺树脂(B)		A/B (重量比)	MFI (g/10 分钟)
		种类	末端亚胺 结构比例 (mol%)		
实施例 8	L101	B-1	76	75/25	15
实施例 9	L101	B-2	71	75/25	15
实施例 10	L101	B-1	76	75/25	15
参照例 1	L101	B-1	76	75/25	15
比较例 12	L101	B-3	50	75/25	17
比较例 13	L101	B-6	28	75/25	20
比较例 14	L101	C-6*1	0	75/25	20
比较例 15	L101	C-6*1	0	75/25	20

*1 宇部兴产制造“宇部尼龙 1011FK”

【表 5】

	使用薄膜	氧透過速度 ($\text{ml} \cdot 15 \mu\text{m} /$ $\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$)	膜面 判定	使用薄膜 层结构	蒸馏处理 后的外观 判定
实施例 8	EVOH-PA (B-1)・单层 延伸	0.5	A	PA/薄膜 /PP	A
实施例 9	EVOH-PA (B-2)・单层 延伸	0.5	A	PA/薄膜 /PP	A
实施例 10	PA/EVOH-PA (B-1) /PA 共挤压共延伸	1.5	A	PA/多层薄 膜	A
参照例 1	EVOH-PA (B-1) 单层 (未延伸)	1.4	A	PA/薄膜 /PP	A
比较例 12	EVOH-PA (B-3)・单层 延伸	0.5	C	PA/薄膜 /PP	B
比较例 13	EVOH-PA (B-6)・单层 延伸	0.5	D	PA/薄膜 /PP	B
比较例 14	EVOH-PA (C-6) (未延伸)	未测定	未判 定	未制作	—
比较例 15	PA/EVOH-PA (C-6) /PA 共挤压共延伸	1.5	D	未制作	—

(实施例 11)

用クレレ制造的“エバール F 101”(乙烯含量为 32 摩尔%, 皂化度 99.9
5 %, MFI 7.0g/10 分钟 (230℃, 2160g)) 作为 EVOH (A), 用 B-1 作为聚酰胺树脂 (B), 将其以 75: 25 的重量比干混, 送入至直径 40mm 的单轴挤压机内。此外, 将 6 尼龙树脂 (宇部兴产制造“1022FD”, 相对粘度 2.8, MFI 5.5g/
10 分钟 (230℃, 2160g), 熔点 220℃) 送入至另外的直径 40mm 的单轴挤压机内, 将三井化学制造的“アドマー QF551”作为粘接性树脂送入至直径 30mm 的挤压机, 将聚丙烯 (日本ポリケム公司制造, “ノバテック PP FW3E” (MFI
7.0g / 10 分钟 (230℃, 2160g)) 送入至直径 65mm 的挤压机, 在进料块型多

层薄膜制膜设备（模温度：250℃）中制膜制得以下的多层共挤压薄膜。

PP/Ad/Ny/E/Ny/Ad/PP

（厚度：15/10/5/15/5/10/30 μm）

其中，PP：聚丙烯，Ad：粘接剂，Ny：尼龙，E：（EVOH+聚酰胺树脂）

5 树脂组合物，PES：聚酯，Al：铝。

然后，对在制膜开始 48 小时后得到的多层薄膜，用 OX-TRAN 100（MODERN CONTROLS 公司制造），在 20℃—65%RH 的条件下测定氧透过速度，为 2.0ml/m²·day·atm。该多层薄膜的外观良好。

同样地对得到的多层薄膜的凝胶（肉眼可以确认的约 200 μm 以上的）进
10 行计数换算为每 1.0 m² 的数量。根据凝胶的个数按照和实施例 8 同样的方法对膜面的状态进行判定。

该多层薄膜的凝胶数非常少，非常美丽，膜面判定为 A。

另外，用口径 12cm、深 2cm 的圆形金属铸模，使用分批式真空成形机对
通过上述同样的方法得到的多层薄膜在 180℃进行热成形加工，对得到的圆形
15 热成形体的外观进行观察，结束良好。

再将以同样的方法得到的多层薄膜的三边热封密封作成袋子，放入水和市售的食用色拉油的混合物（重量比 90/10）后，将余下的一边热封密封。接着，按照和实施例 8 同样的方法进行热水处理，按照同样的基准进行判定。

对于该袋子，没有发现泛白和脱层，判定为 A。以上的结果如表 6 所示。

20 （实施例 12）

用クラレ制造的“エバール F 104”（乙烯含量为 32 摩尔%，皂化度 99.9 %，MFI 20.0 g/10 分钟（230℃，2160g））作为 EVOH（A），用 B-1 作为聚酰胺树脂（B），将其以 90：10 的重量比干混，送入至直径 40mm、L/D=24、压缩比 3.8 的具有全螺纹型螺杆的单轴挤压机内，在成形温度 240℃下颗粒化，
25 然后用热风干燥机进行干燥使含水率在 0.15% 以下。

将得到的颗粒送入至直径 65mm 的单轴挤压机内，将三井化学制造的“アドマー NF538E”作为粘接性树脂送入至直径 45mm 的挤压机内，在涂敷了 40 μm 厚聚丙烯（日本ポリケム公司制造，“ノバテック PP FW3E”）的 400 μm 厚的白色板（纸）以及涂敷了 40 μm 厚聚丙烯（日本ポリケム公司制造，“ノ
30 バテック PP FW3E”）的 160 μm 厚的铝箔之间，使用进料块型多层薄膜制膜

设备（模温度：250℃）中进行多层共挤压涂敷，制得以下的多层共挤压薄膜。

PP/纸/Ad/E/Ad/Al箔/PP

（厚度：40/400/5/15/5/16/40 μm）

- 然后，对在制膜开始 48 小时后得到的多层薄膜，按照和实施例 11 同样的方法测定氧透过速度，为 $0.9 \text{ ml} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 。该多层薄膜的外观良好。另外，同样地对得到的多层薄膜的凝胶（肉眼可以确认的约 200 μm 以上的进行计数）按照和实施例 11 同样的方法对膜面的状态进行判定，膜面判定为 A。

进一步，按照和实施例 11 同样的方法由多层薄膜制作成袋子，热水处理后对袋子的表面进行评价，没有发现泛白和脱层，判定为 A。

10 （实施例 13）

以实施例 11 中所用的 EVOH “エバール F 101” 作为 EVOH (A)，以 B-1 作为聚酰胺树脂 (B)，将其以 75: 25 的重量比干混，按照和实施例 12 同样的方法得到颗粒。

- 将得到的颗粒送入直径 65mm 的单轴挤压机内，另外，将实施例 11 中所用的 6 尼龙树脂 “1022FD” 供给至直径 40mm 的其他单轴挤压机内，使用进料块型多层薄膜制膜设备（模温度：250℃）制膜制得具有 Ny/E/Ny（厚度：30/15/30 μm）结构的多层共挤压薄膜。

- 然后，使用在制膜开始 48 小时后得到的多层薄膜和无延伸聚丙烯薄膜（东セロ制造 “RXC-7”，厚度 60 μm），将作为干式叠层用粘接剂（二液型、氨基甲酸酯系）的武田药品工业制造的 “タケネート A-385/A-50” 以固态成分计 4g/m^2 的量涂覆在它们上面，在 80℃ 下使溶剂蒸发后将薄膜互相粘合起来，在 40℃ 下经过 5 天的熟化得到层压体。

- 按照和实施例 11 同样的方法对得到的层压体测定氧透过速度，为 $2.0 \text{ ml} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 。该层压体的外观良好。另外，同样地对得到的层压体的凝胶（肉眼可以确认的约 200 μm 以上的进行计数）按照和实施例 11 同样的方法对膜面的状态进行判定，膜面判定为 A。

另外，对同样方法制得的层压体按照和实施例 11 同样的方法进行热成形加工，对得到的成形体的外观进行观察，结果良好。

- 进一步的按照和实施例 11 同样的方法由层压体制作成袋子，热水处理后对袋子的表面进行评价，没有发现泛白和脱层，判定为 A。

(实施例 14)

以实施例 12 中所用的“エバール F 104”作为 EVOH (A), 以 B-1 作为聚酰胺树脂 (B), 将其以 75: 25 的重量比干混, 送入直径 90mm 的单轴制膜机内, 在 250℃的模温度下制膜得到厚度为 15 μm 的单层薄膜。

- 5 进一步, 将二轴延伸聚酯膜 (东レ制造“ルミラーP60”, 厚度 12 μm) 作为外层, 使用在制膜开始 48 小时后得到的单层薄膜作为中间层, 无延伸聚丙烯薄膜 (东セロ制造“RXC-7”, 厚度 60 μm) 作为内层, 将作为干式叠层用粘接剂 (二液型、氨基甲酸酯系) 的武田药品工业制造的“タケネート A-385/A-50”以固态成分计 4g/m² 的量涂覆在它们上面, 在 80℃下使溶剂蒸发
- 10 后将薄膜互相粘合起来, 在 40℃下经过 5 天的熟化得到多层薄膜。

按照和实施例 11 同样的方法对该得到的多层薄膜测定氧透过速度, 为 2.0 ml / m² · day · atm。该多层薄膜的外观良好。另外, 同样地对得到的多层薄膜的凝胶 (肉眼可以确认的约 200 μm 以上的进行计数) 按照和实施例 11 同样的方法对膜面的状态进行判定, 膜面判定为 A。

- 15 进一步的按照和实施例 11 同样的方法由层压体制作成袋子, 热水处理后对袋子的表面进行评价, 没有发现泛白和脱层, 判定为 A。

(比较例 16)

- 除了使用 C-1 代替 B-1 作为聚酰胺树脂以外, 其余按照和实施例 11 同样的方法制膜得到多层薄膜, 测得氧透过速度为 2.5 ml / m² · day · atm。发现
- 20 在该多层薄膜的表面上出现条纹。此外, 按照和实施例 11 同样的方法对多层薄膜的膜面状态进行判定, 发现显著的凝胶, 膜面判定为 D。进一步按照和实施例 11 同样的方法得到热成型体, 观察其外观, 发现成型体破裂。

然后进一步按照和实施例 11 同样的方法制作成袋子, 热水处理后对袋子的表面进行评价, 判定为 C。

- 25 (比较例 17)

- 除了使用 B-3 代替 B-1 作为聚酰胺树脂以外, 其余按照和实施例 11 同样的方法制膜得到多层薄膜, 测得氧透过速度为 2.5 ml / m² · day · atm。发现
- 30 在该多层薄膜的表面上出现条纹。此外, 按照和实施例 11 同样的方法对多层薄膜的膜面状态进行判定, 发现大量的凝胶, 膜面判定为 C。进一步按照和实施例 11 同样的方法得到热成型体, 观察其外观, 发现成型体破裂。

然后进一步按照和实施例 11 同样的方法制作成袋子，热水处理后对袋子的表面进行评价，判定为 B。

(比较例 18)

除了使用 C-1 代替 B-1 作为聚酰胺树脂以外，其余按照和实施例 13 同样的方法制膜得到多层薄膜，进一步得到层压体，测得氧透过速度为 $2.5 \text{ ml} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 。发现在该多层薄膜到处都是大小为 $700 \mu\text{m}$ 左右的凝胶，在这些部分出现层间剥离（层分离）。此外，按照和实施例 11 同样的方法对多层薄膜的膜面状态进行判定，发现显著的凝胶，膜面判定为 D。进一步按照和实施例 11 同样的方法得到热成型体，观察其外观，发现上述层间剥离（层分离）进一步扩大，在判定膜面时认为已经完全失去了作为产品的价值，因此没有进行袋子的制作、热水处理以及袋子表面的评价。

(比较例 19)

除了使用 C-1 代替 B-1 作为聚酰胺树脂以外，其余按照和实施例 14 同样的方法制膜得到单层薄膜，进一步得到多层薄膜，测得氧透过速度为 $2.5 \text{ ml} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 。发现在该多层薄膜到处都是大小为 $700 \mu\text{m}$ 左右的凝胶，在这些部分出现层间剥离（层分离）。此外，按照和实施例 11 同样的方法对多层薄膜的膜面状态进行判定，发现显著的凝胶，膜面判定为 D。在判定膜面时认为已经完全失去了作为产品的价值，因此没有进行袋子的制作、热水处理以及袋子表面的评价。

由以上的实施例 11~14 以及各比较例得到的结果如表 6 所示。

【表6】

	薄膜结构	氧透过速度 (ml/ m ² ·day·atm)	薄膜外 观	膜面(凝 胶)判定	热成形 体外观	外观 判定
实施例 11	PP/Ad/Ny/E/Ny/Ad/PP	2.0	良好	A	良好	A
实施例 12	PP/纸/Ad/E/Ad/Al 箔/PP	0.9	良好	A	—	A
实施例 13	Ny/E/Ny/Ad/PP	2.0	良好	A	良好	A
实施例 14	PES/Ad/E/Ad/PP	2.0	良好	A	—	A
比较例 16	PP/Ad/Ny/E/Ny/Ad/PP	2.5	条纹	D	破裂	C
比较例 17	PP/Ad/Ny/E/Ny/Ad/PP	2.5	条纹	C	破裂	B
比较例 18	Ny/E/Ny/Ad/PP	2.5	层浮离	D	层浮离 扩大	—
比较例 19	PES/Ad/R/Ad/PP	2.5	层浮离	D	—	—

PP: 聚丙烯, Ad: 粘接剂, Ny: 尼龙, E: (EVOH+聚酰胺树脂) 树脂组合物,
PES: 聚酯, Al: 铝