

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08L 29/04 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00129066.5

[45] 授权公告日 2006 年 7 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1264914C

[22] 申请日 2000.9.29 [21] 申请号 00129066.5

[30] 优先权

[32] 1999.9.29 [33] JP [31] 277043/99

[32] 1999.9.29 [33] JP [31] 277044/99

[71] 专利权人 可乐丽股份有限公司

地址 日本冈山县

[72] 发明人 猪俣尚清 新留裕之 坪井俊雄

冰见直之

审查员 周勇毅

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 杨丽琴

权利要求书 3 页 说明书 37 页 附图 2 页

[54] 发明名称

长期运行性优异的乙烯-乙烯醇共聚物组成的树脂组合物

[57] 摘要

由乙烯-乙烯醇共聚物组成的树脂组合物,特征是在氮气中 220℃ 加热时,其 MFR (230℃, 10.9kg 荷重)从加热开始起 10 小时内显示极小值,从显示极小值起 100 小时内显示极大值,且羧酸(A)含量为 $0.05 \sim 4 \mu\text{mol/g}$,并满足关系式 $0.5 \leq \text{MFR}_{\text{max}}/\text{MFR}_0 \leq 45$ 和 $0.1 \leq (a1)/(A) \leq 1.0$ 。该组合物着色、鱼眼(凝胶麻点)、筋等少的外观性优异,熔融成形时长期运行性优异,回收时着色少、低臭性优异,且制作层压体时层间粘合性优异,可制造多层构造体。

1. 一种树脂组合物，其特征在于是乙烯-乙烯醇共聚物组成的树脂组合物，所述树脂组合物在氮气氛围下于 220℃加热时，树脂组合物的熔体流动速率 MFR (230℃, 10.9kg 荷重) 从加热开始起 10 小时以内显示极小值，且从显示极小值起 100 小时以内显示极大值 (MFRmax)，其特征还在于羧酸 (A) 含量为 0.05~4μmol/g，碱金属盐 (B) 以金属元素计的含量为 50~500ppm，碱土金属盐 (C) 以金属元素计的含量为 10~120ppm，其特征还在于该组合物还任选地包含磷酸化合物 (D) 和硼化合物 (E)，并且，相对于乙烯-乙烯醇共聚物 100 重量份而言，润滑剂含量为 0.005~1 重量份，所述润滑剂选自高级脂肪酸酰胺、高级脂肪酸的金属盐和低分子量聚烯烃这一组中的至少一种，并满足以下式 (1) 和 (2)

$$0.5 \leq \text{MFRmax} / \text{MFR0} \leq 45 \quad (1)$$

$$0.1 \leq (a1) / (A) \leq 1.0 \quad (2)$$

式中 MFRmax: 树脂组合物在氮气氛围下于 220℃加热时，树脂组合物的 MFR (230℃, 10.9kg 荷重) 的极大值；

MFR0: 不实施加热处理的树脂组合物的 MFR (230℃, 10.9kg 荷重)；

(A): 羧酸 (A) 及其盐的总含有量 (μmol/g)；

(a1): 分子量 75 以上的羧酸 (a1) 及其盐的含有量 (μmol/g)。

2. 权利要求 1 记载的树脂组合物，其中，磷酸化合物 (D) 以磷酸根计的含量为 10~500ppm。

3. 权利要求 1 记载的树脂组合物，其中，硼化合物 (E) 以硼元素计的含量为 50~2000ppm。

4. 权利要求 1~3 中任何一项记载的树脂组合物，其中，分子量 75 以上的羧酸 (a1) 为羟基羧酸。

5. 权利要求 1~3 中任何一项记载的树脂组合物，其中，分子量 75 以上的羧酸 (a1) 为乳酸。

6. 权利要求 1~3 中任何一项记载的树脂组合物，其特征在于满足以下式 (3)

$$2 \leq [B(\mu \text{ mol/g}) + C(\mu \text{ mol/g})] / [A(\mu \text{ mol/g}) + D(\mu \text{ mol/g})] \leq 9 \quad (3)$$

式中 A: 树脂组合物每单位重量中的羧酸 (A) 含量($\mu \text{ mol/g}$);

B: 树脂组合物每单位重量中的碱金属盐 (B) 含量 (以金属元素计, $\mu \text{ mol/g}$);

5 C: 树脂组合物每单位重量中的碱土金属盐 (C) 含量 (以金属元素计, $\mu \text{ mol/g}$);

D: 树脂组合物每单位重量中的磷酸化合物 (D) 含量 (以磷酸根计, $\mu \text{ mol/g}$).

7. 一种树脂组合物, 其特征在于是乙烯-乙烯醇共聚物组成的树脂组合物, 所述树脂组合物在氮气氛围下于 220℃加热时, 树脂组合物的熔体流动速率 MFR (230℃, 10.9kg 荷重) 从加热开始起 10 小时以内显示极小值, 且从显示极小值起 100 小时以内显示极大值 (MFRmax), 其特征还在于分子量 75 以下的羧酸 (a2) 含量为 50~500ppm, 碱金属盐 (B) 以金属元素计的含量为 50~500ppm, 碱土金属盐 (C) 以金属元素计的含量为 10~120ppm, 磷酸化合物 (D) 以磷酸根计的含量为 10~200ppm, 硼化合物 (E) 以硼元素计的含量为 50~2000ppm, 并且, 相对于乙烯-乙烯醇共聚物 100 重量份而言, 润滑剂含量为 0.005~1 重量份, 所述润滑剂选自高级脂肪酸酰胺、高级脂肪酸的金属盐和低分子量聚烯烃这一组中的至少一种, 并满足以下式 (1):

10

15

20

$$0.5 \leq \text{MFRmax} / \text{MFR0} \leq 45 \quad (1)$$

式中 MFRmax: 树脂组合物在氮气氛围下于 220℃加热时, 树脂组合物的 MFR (230℃, 10.9kg 荷重) 的极大值;

25

MFR0: 不实施加热处理的树脂组合物的 MFR (230℃, 10.9kg 荷重)。

8. 权利要求 7 记载的树脂组合物, 其中, 分子量 75 以下的羧酸 (a2) 是乙酸。

9. 权利要求 7 或 8 记载的树脂组合物, 其特征在于满足以下式 (4)

30

$$1 \leq [B(\mu \text{ mol/g}) + C(\mu \text{ mol/g})] / [D(\mu \text{ mol/g}) + (a2)(\mu \text{ mol/g})] \leq 15 \quad (4)$$

式中 (a2)：树脂组合物每单位重量中的分子量 75 以下的羧酸 (a2) 含量 ($\mu\text{mol/g}$)；

5 B：树脂组合物每单位重量中的碱金属盐 (B) 含量 (以金属元素计, $\mu\text{mol/g}$)；

C：树脂组合物每单位重量中的碱土金属盐 (C) 含量 (以金属元素计, $\mu\text{mol/g}$)；

D：树脂组合物每单位重量中的磷酸化合物 (D) 含量 (以磷酸根计, $\mu\text{mol/g}$)。

10 10. 树脂组合物粒料，其中，在权利要求 1~9 中任何一项记载的树脂组合物组成的粒料外表面上，相对于树脂组合物 100 重量份而言，润滑剂附着量为 0.005~0.5 重量份。

11. 多层构造体，其特征在于，在权利要求 1~9 中任何一项记载的树脂组合物组成的层的至少一面上，层压了热塑性树脂。

长期运行性优异的乙烯-乙烯醇共聚物组成的树脂组合物

5 本发明涉及着色、鱼眼（凝胶麻点）、筋等少的外观性优异、熔融成形时长期运行性（long run）优异、回收时着色少、而且制成层压体时层间粘合性优异的乙烯-乙烯醇共聚物组成的树脂组合物，和使用了该组合物的多层构造体。

乙烯-乙烯醇共聚物（以下简称 EVOH）是氧遮蔽性、耐油性、
10 非带电性、机械强度等优异的有用高分子材料，广泛用来作为薄膜、片材、容器等各种包装材料。这样的包装材料通常用熔融成形法制造，对熔融成形时的长期运行性（即使经过长时间成形也能得到没有鱼眼或麻点的成形物）、成形物的外观性（着色少、看不见鱼眼发生的成形物）是有要求的。而且，近年来，再循环性也成为重要课题，对于
15 在 EVOH 成形物回收、进行再熔融而反复受热的情况下依然回收性（所回收 EVOH 的成形性）良好而且回收时着色少的 EVOH 有需求。进而，一般来说，为了赋予机械强度、耐湿性、热合性等，要经由粘合剂层与聚烯烃类树脂等的基材共挤塑而制成层压体，因而，该层压体的层间粘合性也是重要的。即，必须充分满足成形物的外观性、熔融成形
20 时的长期运行性、回收性、以及层压体的层间粘合性。

因此，先有技术上，作为这样的对策，有人提出了用各种酸或金属盐处理乙烯-乙烯醇共聚物以制造良好的成形品的如下方案。

例如，（1）为了改善上述的长期运行性、以凝胶麻点为代表的外观，公开了周期表第 II 族金属盐含量为 0.0005~0.05%（重量）（以
25 金属元素计）、pKa 3.5 以上、沸点 180℃ 的酸含量为 0.002~0.2%（重量）和 pKa 3.5 以上、沸点 120℃ 以下的酸含量为 0.01~0.2%（重量）而且显示特定流动性的 EVOH 组合物（特开昭 64-66262 号公报；USP 5118743）。

（2）为了改善着色、外观、层间粘合性，公开了含有羟基羧酸和
30 /或其盐、碱金属盐、碱土金属盐、磷酸盐、硼化合物的 EVOH 组合物（特开平 10-67898 号公报）。进而，作为该公报中实施例 1，公开了相对于 EVOH 100 重量份而言含有乳酸 2000 ppm（以乳酸根计）、

碱金属盐 350 ppm (以金属元素计)、碱土金属盐 50 ppm (以金属元素计)、磷化合物 30 ppm (以磷计)、硼化合物 40 ppm (以硼元素计)的树脂组合物。而且,作为该公报中比较例 7,公开了相对于 EVOH 100 重量份而言含有乙酸 1230 ppm (以乙酸根计)、乙酸钠 350 ppm (以金属计)、乙酸镁 50 ppm (以金属计)、磷酸二氢钾 30 ppm (以磷计)、硼酸 40 ppm (以硼计)的树脂组合物,但记载了这样的组合物成形而成的薄膜虽然层间粘合性优异,但有着色或麻点等薄膜外观上的问题等情况。

(3) 为了改善外观、长期运行性、延伸不匀、层间粘合性,公开了含有硼化合物 0.001~1% (重量) (以硼计)、乙酸 0.05% (重量) 以下、乙酸盐 0.001~0.05% (重量) (以金属计)和/或磷酸盐 0.0005~0.05% (重量) (以磷酸根计)的 EVOH 组合物 (WO 99/05213; EP 930339)。

(4) 为了改善外观、长期运行、层间粘合性,公开了含有硼化合物 0~1% (重量) (以硼计)、乙酸 0~0.05% (重量)、乙酸钠 0~0.1% (重量) (以金属计)、乙酸镁和/或乙酸钙 0.001~0.02% (重量) (以金属计)的 EVOH 组合物 (特开平 11-106592 号公报; EP 906924)。

(5) 为了改善熔融成形时的长期运行性、成形物的鱼眼、透明性、筋等的物理性能,公开了含有硼化合物 0.05~0.3% (重量) (以硼计)、乙酸钠 0.001~0.02% (重量) (以金属计)、乙酸镁 0.001~0.02% (重量) (以金属计)的 EVOH 组合物 (特开平 11-60874 号公报)。

然而,在上述 (1)~(5) 的先有技术中,尚未发现能同时全部满足熔融成形时的长期运行性、成形物的外观性、回收性、回收时的耐着色性和制成层压体时的层间粘合性者,当前的现状是对具有高度功能和品质的成形物有需求,而没有达到可以令人满意的水平。

此外,为了改善树脂组合物生产时或熔融成形时的作业环境,需要一种低臭性优异的 EVOH,但在上述任何一种先有技术中都没有关于臭气的记载。

上述提到的课题,可以用本发明的第 1 种树脂组合物来解决。即,可以通过提供一种树脂组合物来解决,其特征在于是乙烯-乙烯醇共聚物组成的树脂组合物,所述树脂组合物的氮气氛围下于 220℃ 加热

时，树脂组合物的熔体流动速率 MFR (230℃, 10.9kg 荷重) 从加热开始起 10 小时以内显示极小值，且从显示极小值起 100 小时以内显示极大值 (MFRmax)，其特征还在于羧酸 (A) 含量为 0.05~4μmol/g，并满足以下式 (1) 和 (2)

5

$$0.5 \leq \text{MFRmax} / \text{MFR0} \leq 45 \quad (1)$$

$$0.1 \leq (\text{a1}) / (\text{A}) \leq 1.0 \quad (2)$$

10 式中 MFRmax：树脂组合物在氮气氛围下于 220℃ 加热时，树脂组合物的 MFR (230℃, 10.9kg 荷重) 的极大值；

MFR0：不实施加热处理的树脂组合物的 MFR (230℃, 10.9kg 荷重)；

(A)：羧酸 (A) 及其盐的总含有量 (μmol/g)；

(a1)：分子量 75 以上的羧酸 (a1) 及其盐的含有量 (μmol/g)。

15 在较好的实施形态下，本发明的第 1 种树脂组合物中碱金属盐 (B) 以金属元素计的含量为 50~500ppm。而且在较好的实施形态下，本发明的树脂组合物中碱土金属盐 (C) 以金属元素计的含量为 10~120ppm。

20 在较好的实施形态下，本发明的第 1 种树脂组合物中磷酸化合物 (D) 以磷酸根计的含量为 10~500ppm。

在较好的实施形态下，本发明的第 1 种树脂组合物中硼化合物 (E) 以硼元素计的含量为 50~2000ppm。

25 在较好的实施形态下，本发明中使用的羧酸 (A) 的 pKa 为 3.5 以上。而且，在较好的实施形态下，分子量 75 以上的羧酸 (a1) 为羟基羧酸，更好的是，分子量 75 以上的羧酸 (a1) 为乳酸。

而且，在较好的实施形态下，本发明的第 1 种树脂组合物满足以下式 (3)

$$2 \leq [\text{B}(\mu\text{mol/g}) + \text{C}(\mu\text{mol/g})] / [\text{A}(\mu\text{mol/g}) + \text{D}(\mu\text{mol/g})] \leq 9 \quad (3)$$

30

式中 A：树脂组合物每单位重量中的羧酸 (A) 含量 (μmol/g)；

B：树脂组合物每单位重量中的碱金属盐 (B) 含量 (以金属元素

计, $\mu\text{mol/g}$) ;

C: 树脂组合物每单位重量中的碱土金属盐 (C) 含量 (以金属元素计, $\mu\text{mol/g}$) ;

5 D: 树脂组合物每单位重量中的磷酸化合物 (D) 含量 (以磷酸根计, $\mu\text{mol/g}$) 。

此外, 上述提到的课题也可以用本发明的第 2 种树脂组合物来解决。即, 也可以用一种树脂组合物来解决, 其特征在于是乙烯-乙烯醇共聚物组成的树脂组合物, 所述树脂组合物在氮气氛围下于 220°C 加热时, 树脂组合物的熔体流动速率 MFR (230°C , 10.9kg 荷重) 从加
10 热开始起 10 小时以内显示极小值, 且从显示极小值起 100 小时以内显示极大值 (MFRmax), 其特征还在于分子量 75 以下的羧酸 (a2) 含量为 $50\sim 500\text{ppm}$, 碱金属盐 (B) 以金属元素计的含量为 $50\sim 500\text{ppm}$, 碱土金属盐 (C) 以金属元素计的含量为 $10\sim 120\text{ppm}$, 磷酸化合物 (D) 以磷酸根计的含量为 $10\sim 200\text{ppm}$, 硼化合物 (E) 以硼元素计的
15 含量为 $50\sim 2000\text{ppm}$, 并满足以下式 (1) :

$$0.5 \leq \text{MFRmax} / \text{MFR0} \leq 45 \quad (1)$$

式中 MFRmax: 树脂组合物在氮气氛围下于 220°C 加热时, 树脂组合物的
20 的 MFR (230°C , 10.9kg 荷重) 的极大值;

MFR0: 不实施加热处理的树脂组合物的 MFR (230°C , 10.9kg 荷重) 。

在较好的实施形态下, 所述分子量 75 以下的羧酸 (a2) 是乙酸。

而且, 在较好的实施形态下, 本发明的树脂组合物满足以下式 (4)

25

$$1 \leq [\text{B}(\mu\text{mol/g}) + \text{C}(\mu\text{mol/g})] / [\text{D}(\mu\text{mol/g}) + (\text{a2})(\mu\text{mol/g})] \leq 15 \quad (4)$$

式中 (a2): 树脂组合物每单位重量中的分子量 75 以下的羧酸 (a2) 含量($\mu\text{mol/g}$);

30 B: 树脂组合物每单位重量中的碱金属盐 (B) 含量 (以金属元素计, $\mu\text{mol/g}$) ;

C: 树脂组合物每单位重量中的碱土金属盐 (C) 含量 (以金属元

素计, $\mu\text{mol/g}$) ;

D: 树脂组合物每单位重量中的磷酸化合物 (D) 含量 (以磷酸根计, $\mu\text{mol/g}$) 。

在较好的实施形态下, 本发明的树脂组合物中相对于乙烯-乙醇共聚物 100 重量份而言, 润滑剂含量为 0.005~1 重量份。

在较好的实施形态下, 本发明的树脂组合物组成的粒料, 相对于树脂组合物 100 重量份而言, 粒料外表面上润滑剂附着量为 0.005~0.5 重量份。

此外, 本发明涉及在上述树脂组合物组成的层的至少一面上层压热塑性树脂而成的多层构造体。

作为本发明中使用的 EVOH, 较好是乙烯-乙烯酯碱化处理得到的, 其中, 乙烯含量较好是 3~70% (摩尔)。从得到阻气性和熔融成形性优异的成形物这样的观点来看, 较好的是乙烯含量较好为 10~65% (摩尔)、更好为 20~65% (摩尔)、最好为 25~60% (摩尔)。进而, 乙烯酯成分的碱化度, 较好是在 80% 以上, 从得到阻气性优异的成形物这样的观点来看, 更好的是在 95% 以上, 进一步更好的是在 98% 以上, 特别好的是在 99% 以上。乙烯含量超过 70% (摩尔) 时, 有阻气性或印刷适用性等不足之虞。而且, 碱化度不足 80% 时, 有阻气性、热稳定性, 耐湿性恶化之虞。

另一方面, 乙烯含量为 3~20% (摩尔) 的 EVOH, 适合作为赋予了水溶性的 EVOH 使用, 这样的 EVOH 水溶液由于阻气性、涂膜稳定性优异, 因而可作为优异的涂布材料使用。

作为 EVOH 制造时使用的乙烯酯, 可以列举乙酸乙烯酯作为代表, 但其它脂肪酸乙烯酯 (丙酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯等) 也可以使用。而且, EVOH 可以含有作为共聚成分的乙烯基甲硅烷化合物 0.0002~0.2% (摩尔)。其中, 作为乙烯基甲硅烷系化合物, 可以列举诸如乙烯基·三甲氧基甲硅烷、乙烯基·三乙氧基甲硅烷、乙烯基·三(β -甲氧基乙氧基)甲硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基·甲氧基甲硅烷。其中, 较好使用乙烯基·三甲氧基甲硅烷、乙烯基·三乙氧基甲硅烷。

以下, 具体说明 EVOH 的制造方法。乙烯和乙酸乙烯酯的聚合不限于溶液聚合, 可以是溶液聚合、悬浮聚合、乳液聚合、本体聚合中任何一种, 而且可以是连续式、间歇式中任何一种, 但诸如在间歇式

溶液聚合的情况下，聚合条件如下。

溶剂：较好的是醇类，但可以使用其它能溶解乙烯、乙烯酯和乙烯-乙烯酯共聚物的有机溶剂（二甲基亚砷等）。作为醇类，可以使用甲醇、乙醇、丙醇、正丁醇、叔丁醇等，特别好的是甲醇。

- 5 催化剂：可以使用 2, 2-偶氮二异丁腈、2, 2-偶氮二（2, 4-二甲基戊腈）、2, 2-偶氮二（4-甲氧基-2, 4-二甲基戊腈）、2, 2-偶氮二（2-环丙基丙腈）等偶氮腈类引发剂，和过氧化异丁酰、过氧新癸酸枯酯、过氧碳酸二异丙酯、过氧二碳酸二正丙酯、过氧新癸酸叔丁酯、过氧化月桂酰、过氧化苯甲酰、氢过氧化叔丁基等有机过氧化物类引发剂等。

温度：20~90℃，较好 40℃~70℃。

时间：2~15 小时，较好 3~11 小时。

聚合率：对于进料乙烯酯而言，10~90%、较好 30~80%。

聚合后溶液中的树脂含量：5~85%，较好 20~70%。

- 15 共聚物中的乙烯含有率：较好 3~70%（摩尔）、更好 10~65%（摩尔）、进一步更好 20~65%（摩尔）、特别好 25~60%（摩尔）。

- 要说明的是，除乙烯和乙酸乙烯酯外，也可以少量共存能与这些共聚的单体，例如，丙烯、异丁烯、 α -辛烯、 α -十二碳烯等 α -烯烃；丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、马来酸、衣康酸等不饱和酸或者
20 这些的酐、盐、一烷酯或二烷酯等；丙烯腈、甲基丙烯腈等腈类；丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺等酰胺类；乙烯磺酸、烯丙基磺酸、甲基烯丙基磺酸等烯烃磺酸或其盐；烷基·乙烯醚、乙烯酮、N-乙烯吡咯烷酮、氯乙烯、偏二氯乙烯等。

- 进行预定时间聚合、达到预定聚合率之后，必要时添加阻聚剂，
25 蒸发除去未反应的乙烯气体，然后赶出未反应的乙酸乙烯酯。作为从蒸发除去了乙烯的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物中赶出未反应的乙酸乙烯酯的方法，可以采用诸如从拉希环填充塔上部以一定速度连续供给该共聚物溶液，从塔下部吹入甲醇等有机溶剂蒸气，从塔顶部流出甲醇等有机溶剂与未反应乙酸乙酯的混合蒸气，从塔底部取出脱除了未反
30 应乙酸乙酯的该共聚物溶液的方法等。

向脱除了未反应乙酸乙酯的该共聚物溶液中添加碱催化剂，使该共聚物中的乙酸乙酯成分碱化。碱化方法是连续式、间歇式均可。作

为碱催化剂，可以用氢氧化钠、氢氧化钾、碱金属醇盐等。例如，间歇式情况下的碱化条件如下：

该共聚物溶液浓度：10~50%；

反应温度：30~60℃；

5 催化剂使用量：0.02~0.6 当量（以乙酸乙烯酯成分为基准）；

时间：1~6 小时。

碱化反应后的碱化度因目的而异，但较好是乙酸乙烯酯成分的 80% 以上，更好是 95% 以上，进一步更好是 98% 以上，特别好是 99% 以上。碱化度可以用条件任意调整。

10 反应后的乙烯-乙烯醇共聚物，由于含有碱催化剂、副产物盐类及其它杂质等，因而，必要时较好通过中和、洗涤将其除去。

本发明的树脂组合物（第 1 种树脂组合物和第 2 种树脂组合物中任何一种），极重要的是其特征在于，在氮气氛围下于 220℃ 加热时树脂组合物的熔体流动速率 MFR（230℃，10.9kg 荷重）从加热开始起 15 小时以内显示极小值，且从显示极小值起 100 小时以内显示极大值（MFRmax），并满足以下式（1）

$$0.5 \leq \text{MFRmax} / \text{MFR0} \leq 45 \quad (1)$$

20 式中 MFRmax：树脂组合物在氮气氛围下于 220℃ 加热时，树脂组合物的 MFR（230℃，10.9kg 荷重）的极大值；

MFR0：不实施加热处理的树脂组合物的 MFR（230℃，10.9kg 荷重）。

25 显示出这样的熔融行为的本发明 EVOH 组成的树脂组合物，熔融成形时树脂的模具附着量少。而且，即使进行极长时间的熔融成形，也可以抑制成形物（薄膜等）的凝胶麻点。即，本发明的 EVOH 组成的树脂组合物是长期运行性（long run）极其优异的。

另一方面，EVOH 组成的树脂组合物在没有上述构成的情况下（比较例 1-3，参照图 1；和比较例 2-3，参照图 2）不仅不能达到减少 30 模具附着量的效果，而且在进行长时间连续运行的情况下显示凝胶麻点的发生个数也有所增加。

此外，本发明者等人进行详细探讨的结果显示，没有上述构成的

EVOH 组成的树脂组合物长期运行时凝胶麻点的发生频度急剧增加。这种凝胶麻点发生频度急增不是永续的，通常从胶体麻点的发生频度急增开始经过数分钟～数十分钟左右之后又回到通常水平的凝胶麻点发生频度，但凝胶麻点发生频度急增时成形品外观不良，通常不能得到耐实用的东西。

然而，通过采用本发明者等人开发的本发明第 1 种树脂组合物或第 2 种树脂组合物，即使在长时间熔融成形时，也可以有效地抑制凝胶麻点的发生频度急增。因此，通过采用本发明的树脂组合物，即使在像薄膜等这样有极高外观要求的用途中，也可以毫无问题地进行长时间成形和提高生产率。从这样的观点来看，本发明的意义很大。

本发明的 EVOH 组成的树脂组合物满足以下式 (1)

$$0.5 \leq \text{MFR}_{\text{max}} / \text{MFR}_0 \leq 45 \quad (1)$$

式中 MFR_{max} ：树脂组合物在氮气氛围下于 220°C 加热时，树脂组合物的 MFR (230°C ， 10.9kg 荷重) 的极大值；

MFR_0 ：不实施加热处理的树脂组合物的 MFR (230°C ， 10.9kg 荷重)。

$\text{MFR}_{\text{max}}/\text{MFR}_0$ 的下限较好是 0.7，更好的是 1。而且， $\text{MFR}_{\text{max}} / \text{MFR}_0$ 的上限较好是 35，更好的是 25，进一步更好的是 20，最好的是 10。若 $\text{MFR}_{\text{max}}/\text{MFR}_0$ 的值在这样的范围内，则树脂组合物熔融成形时热劣化树脂对成形机模具的附着量和成形物的凝胶麻点发生少，抑制了凝胶麻点发生频度的变动，可以得到耐着色性优异的 EVOH 组成的树脂组合物。

在 $\text{MFR}_{\text{max}}/\text{MFR}_0$ 的值小于 0.5 的情况下，除成形机模具上的树脂附着量增多而使长期运行性恶化外，凝胶麻点发生频度变动的抑制效果也不能令人满意。而在 $\text{MFR}_{\text{max}}/\text{MFR}_0$ 的值超过 45 的情况下，EVOH 分解引起的着色变得显著而使外观变得不良，如比较例 1-4 和比较例 2-4 中所示。

本发明中使用的羧酸 (A) 在 25°C 的 pK_a 较好是在 3.5 以上。当 25°C 的 pK_a 不足 3.5 时，EVOH 组成的树脂组合物的 pH 控制有变得困难之虞，而且耐着色性或层间粘合性有变得不能令人满意之虞。

本发明中使用的羧酸(A)，大致分为分子量75以上的羧酸(a1)和分子量75以下的羧酸(a2)。作为本发明中使用的分子量75以上的羧酸(a1)，可以列举琥珀酸、己二酸、苯甲酸、癸酸、月桂酸、乙醇酸、乳酸等，但在使用琥珀酸、己二酸等二羧酸的情况下，有凝胶麻点变得容易发生之虞。在使用乙醇酸、乳酸等羟基羧酸的情况下，从不产生如上所述问题且水溶性优异的观点来看是较好的，其中较好使用乳酸。作为分子量75以上的羧酸(a1)，更好的是分子量80以上的羧酸，进一步更好的是分子量85以上，特别好的是分子量90以上。通过使用分子量高的羧酸，可以减少成形时的挥发成分，而且可以得到低臭性、长期运行性优异的树脂组合物。

尤其在使用乳酸作为分子量75以上的羧酸(a1)的情况下，除如上所述的水溶性优异外，与乙酸比较而言挥发性极小，因而较好。在生产EVOH树脂组合物组成的粒料的情况下，通常有必要使含水状态的各该粒料干燥，但即使在这样的步骤中，通过使用乳酸也能大幅度抑制酸成分的挥发，可以生产品质更稳定的制品。而且，乳酸(25℃的 $pK_a = 3.858$)也是比乙酸(25℃的 $pK_a = 4.756$)更强的酸，因而可以减少酸的使用量。乳酸挥发性小，可以减少使用量，因而在EVOH树脂组合物的生产步骤中，可以显著降低酸成分向生产体系外的散逸量，而且可以减轻操作人员的负担。进而，可以大幅度减轻生产设施(工厂等)周边环境的负荷。

另一方面，作为分子量75以下的羧酸(a2)，可以列举甲酸、乙酸、丙酸等，但从除成本的优点外酸度适当、树脂组合物的pH容易控制的观点来看，特别好的是乙酸。

本发明中使用的碱金属盐(B)没有特别限定，但较好的可以列举钠盐、钾盐等。碱金属盐(B)的阴离子种没有特别限定，但较好的阴离子种可以列举乙酸阴离子、乳酸阴离子和磷酸阴离子。

本发明中使用的碱土金属盐(C)没有特别限定，但可以列举镁盐、钙盐、钡盐、铍盐等，但特别好的是镁盐和钙盐。碱土金属盐(C)的阴离子种没有特别限定，但较好的阴离子种可以列举乙酸阴离子、乳酸阴离子和磷酸阴离子。

作为本发明中使用的磷酸化合物(D)，可以列举磷酸、亚磷酸等各种酸或其盐等，但不限于这些。作为磷酸盐，可以包含一代磷酸盐、

二代磷酸盐、三代磷酸盐中任何一种形式，其阳离子种也没有特别限定，但较好的是如上所述的碱金属盐、碱土金属盐。其中，较好的是添加磷酸二氢钠、磷酸二氢钾、磷酸氢二钠、磷酸氢二钾的形式的磷酸化合物（D）。

- 5 此外，作为本发明中使用的硼化合物（E），可以列举硼酸类、硼酸酯、硼酸盐、硼氢化物类等，但不限于这些。具体地说，作为硼酸类，可以列举正硼酸、偏硼酸、四硼酸等；作为硼酸酯，可以列举硼酸三乙酯、硼酸三甲酯等；作为硼酸盐，可以列举上述各种硼酸类的碱金属盐、碱土金属盐、硼砂等。这些化合物中较好的是正硼酸（以下，有时只表示为硼酸）。

- 10 本发明的第1种树脂组合物是这样一种树脂组合物，其特征在于是乙烯-乙烯醇共聚物组成的树脂组合物，所述树脂组合物在氮气氛围下于220℃加热时，树脂组合物的熔体流动速率MFR（230℃，10.9kg荷重）从加热开始起10小时以内显示极小值，且从显示极小值起100
15 小时以内显示极大值（MFRmax），其特征还在于羧酸（A）含量为0.05~4μmol/g，并满足以下式（1）和（2）

$$0.5 \leq \text{MFRmax} / \text{MFR0} \leq 45 \quad (1)$$

$$0.1 \leq (a1) / (A) \leq 1.0 \quad (2)$$

20

式中MFRmax：树脂组合物在氮气氛围下于220℃加热时，树脂组合物的MFR（230℃，10.9kg荷重）的极大值；

MFR0：不实施加热处理的树脂组合物的MFR（230℃，10.9kg荷重）；

- 25 （A）：羧酸（A）及其盐的总含有量（μmol/g）；

（a1）：分子量75以上的羧酸（a1）及其盐的含有量（μmol/g）。

- 在满足以上式（2）的本发明第1种树脂组合物中，羧酸（A）的含量必须是0.05~4μmol/g。羧酸（A）的含量不足0.05μmol/g时，熔融时着色显著。而超过4μmol/g时，低臭性改善效果，和共挤塑成形
30 中与粘合性树脂的粘合力的改善效果，均变得不能令人满意。羧酸（A）的含量下限较好是0.1μmol/g以上，更好的是0.2μmol/g以上。而羧酸（A）的含量上限较好是3μmol/g以下，更好的是2μmol/g以下，

最好的是 $1.5\mu\text{mol/g}$ 以下。

而且，上述式 (2) 中， $(a1)/(A)$ 的下限较好是 0.5 以上，更好的是 0.7 以上，特别好的是 0.9 以上，最好的是 0.98 以上。

本发明的第 1 种树脂组合物，从提高粘合性的观点来看，碱金属盐 (B) 以金属元素计的含量较好是 50~500ppm、更好的是 100~300ppm。在碱金属盐 (B) 的含量不足 50ppm 的情况下，有粘合性改善效果变得不能令人满意之虞，而在超过 500ppm 的情况下，有熔融时耐着色性的改善效果不能令人满意之虞。

而且，本发明的第 1 种树脂组合物，碱土金属盐 (C) 以金属元素计的含量较好为 10~120ppm、更好为 20~100ppm。由于含有这样的范围内的碱土金属盐，EVOH 组成的树脂组合物随时间变化的 MFR 的控制变得容易，使用该树脂组合物的熔融成形时，不仅可以降低热劣化树脂对成形机模具内部的附着量，而且可以提高长期运行性。碱土金属盐含量不足 10ppm 时，有长期运行性的改善效果不能令人满意之虞，而若超过 120ppm，则熔融时着色显著。

在碱土金属盐 (C) 为镁盐的情况下，其较好的含量以金属元素计是 10~60ppm、更好的是 20~50ppm。而在树脂组合物中碱土金属盐 (C) 为钙盐的情况下，其较好的含量以金属元素计为 20~120ppm、更好的是 40~100ppm。

本发明的第 1 种树脂组合物，由于以适当比例含有分子量 75 以上的羧酸 (a1) 这样的高沸点羧酸，因而即使在长时间的熔融成形时也能得到耐着色性和外观优异的成形物。因此，从生产时的成本优势以及生产的简便性考虑，有时也可以不添加磷酸化合物 (D)，但通过添加磷酸化合物 (D) 可以进一步提高树脂组合物的长期运行性、回收性。具体地说，对无论进行长达数日的长时间连续运行时还是反复经历受热时等 (成形物回收时等) 的耐着色性改善效果的贡献很大。

作为磷酸化合物 (D) 的添加量，以磷酸根计，较好是 10~500ppm。磷酸化合物 (D) 的含量以磷酸根计为 10~200ppm 者更好，进一步更好的是 20~150ppm。含有这样的范围内的磷酸化合物者，着色更少、长期运行性更优异，可以得到能赋予良好成形品外观的树脂组合物。磷酸化合物 (D) 的含量不足 10ppm 时，熔融成形时的耐着色性改善效果有变得不能令人满意之虞，而且外观性也有降低之虞。尤其反复

经历受热时这一倾向显著，因而树脂组合物有变得缺乏回收性之虞。若超过 500ppm，则成形物的凝胶麻点发生变得显著，外观性下降。

此外，本发明的第 1 种树脂组合物较好也含有以硼元素计 50～2000ppm 硼化合物（E）。在 EVOH 组成的树脂组合物中添加了硼化合物的情况下，即使在使用了低聚合度的 EVOH 的情况下，也有可能提高熔融粘度，通过采用这样的低聚合度 EVOH，与通常的 EVOH 相比更能抑制凝胶麻点的发生，从而可以提高长期运行性。在本发明第 1 种树脂组合物含有硼化合物（E）的情况下，在进行长达数日这样的长时间熔融成形时，模具附着量降低效果有稍微下降之虞，但可以极有效地抑制成形物的凝胶麻点发生。

硼化合物（E）的含量下限以硼元素计较好在 50ppm 以上，更好在 100ppm 以上，进一步更好在 150ppm 以上。而硼化合物（E）的含量上限以硼元素计较好在 1500ppm 以下、更好在 1000ppm 以下。在硼化合物（E）的含量不足 50ppm 的情况下，成形时间变长，从而有凝胶麻点发生量增加之虞，因而在进行长时间连续运行的情况下，有成形品外观恶化之虞。而硼化合物（E）的含量若超过 2000ppm，则容易凝胶化，有变得成形性不良之虞。

此外，本发明的第 1 种树脂组合物，从使进一步显著达到本发明的作用效果成为可能的观点来看，较好满足以下式（3）

$$2 \leq [B(\mu \text{ mol/g}) + C(\mu \text{ mol/g})] / [A(\mu \text{ mol/g}) + D(\mu \text{ mol/g})] \leq 9 \quad (3)$$

式中 A：树脂组合物每单位重量中的羧酸（A）含量（ $\mu \text{ mol/g}$ ）；

B：树脂组合物每单位重量中的碱金属盐（B）含量（以金属元素计， $\mu \text{ mol/g}$ ）；

C：树脂组合物每单位重量中的碱土金属盐（C）含量（以金属元素计， $\mu \text{ mol/g}$ ）；

D：树脂组合物每单位重量中的磷酸化合物（D）含量（以磷酸根计， $\mu \text{ mol/g}$ ）。

通过增加 EVOH 组成的树脂组合物中碱金属盐（B）和碱土金属盐（C）的含量，提高了树脂组合物的粘合性和模具附着量降低效果，而且 MFRmax/MFR0 一般都增大了。然而，过量碱金属盐（B）和碱

土金属盐 (C) 的添加, 除使耐着色性恶化外, 还会因树脂组合物分解而对低臭性产生不良影响。

另一方面, 通过增加 EVOH 组成的树脂组合物中羧酸 (A) 和磷酸化合物 (D) 的含量, 可以改善成形物的耐着色性, 而且 MFR_{max}/MFR₀ 一般都下降。此外, 通过适量添加羧酸 (A) 和磷酸化合物 (D), 也可以提高长期运行性。然而, 过量羧酸 (A) 和磷酸化合物 (D) 的添加反而会造成凝胶麻点的增加, 进而降低树脂组合物的粘合性。这样, 羧酸 (A)、碱金属盐 (B)、碱土金属盐 (C) 和磷酸化合物 (D) 对树脂组合物的性质所给予的影响是分别相互关联的, 通过十分均衡地配合这些成分, 可以得到从低臭性、熔融成形时的长期运行性、外观性、回收性、耐着色性和层间粘合性的总体观点来看高度发挥性能的 EVOH 组成的树脂组合物。

因此, 本发明的第 1 种树脂组合物, 通过满足上述 (3) 式, 使得到尤其层间粘合强度和成形品外观上高度均衡的所解释树脂组合物成为可能。 $[B(\mu \text{ mol/g}) + C(\mu \text{ mol/g})] / [A(\mu \text{ mol/g}) + D(\mu \text{ mol/g})]$ 小于 2 时层间粘合强度有下降之虞, 而超过 9 时着色变得显著, 成形品外观有恶化之虞。 $[B(\mu \text{ mol/g}) + C(\mu \text{ mol/g})] / [A(\mu \text{ mol/g}) + D(\mu \text{ mol/g})]$ 的下限更好的是在 3 以上, 进一步更好的是在 4 以上, 而上限更好的是在 8 以下, 进一步更好的是在 7 以下。

另一方面, 本发明者等人进行进一步探讨, 开发了 EVOH 中配合的羧酸 (A) 即使在不满足上述式 (2) 的情况下也是着色、鱼眼 (凝胶麻点)、筋等少而外观性优异, 熔融成形时长期运行性优异, 回收时着色少, 且制成层压体时层间粘合性优异的 EVOH 组成的树脂组合物。

即, 本发明的第二种树脂组合物是这样一种树脂组合物, 其特征在于是乙烯-乙烯醇共聚物组成的树脂组合物, 所述树脂组合物在氮气氛围下于 220℃ 加热时, 树脂组合物的 MFR (230℃, 10.9kg 荷重) 从加热开始起 10 小时以内显示极小值, 且从显示极小值起 100 小时以内显示极大值 (MFR_{max}), 其特征还在于分子量 75 以下的羧酸 (a2) 含量为 50~500 ppm、碱金属盐 (B) 以金属元素计的含量为 50~500 ppm、碱土金属盐 (C) 以金属元素计的含量为 10~120 ppm、磷酸化合物 (D) 以磷酸根计的含量为 10~200 ppm、硼化合物 (E) 以硼元

素计的含量为 50~2000 ppm，并满足以下式 (1)

$$0.5 \leq \text{MFR}_{\text{max}} / \text{MFR}_0 \leq 45 \quad (1)$$

- 5 式中 MFR_{max}：树脂组合物在氮气氛围下于 220℃ 加热时树脂组合物的 MFR (230℃，10.9kg 荷重) 的极大值；

MFR₀：不实施加热处理的树脂组合物的 MFR (230℃，10.9kg 荷重)。

- 10 本发明的第 2 种树脂组合物含有分子量 75 以下的羧酸 (a2) 50~500 ppm。分子量 75 以下的羧酸 (a2) 的含量下限更好的是 75ppm 以上，进一步更好的是 100 ppm 以上。而分子量 75 以下的羧酸 (a2) 的含量上限较好的是 400 ppm 以下，更好的是 300 ppm 以下。分子量 75 以下的羧酸 (a2) 的含量不足 50 ppm 时，熔融时着色显著。超过 500ppm 时层间粘合性恶化。而且，在较好的实施方案中，所述分子量 75 以下的羧酸 (a2) 是乙酸。

此外，本发明的第 2 种树脂组合物含有碱金属盐 (B) 以金属元素计 50~500 ppm。碱金属盐 (B) 的含量较好是 100~300 ppm。不足 50ppm 时，与其它树脂的粘合性差，尤其共挤塑成形时层间粘合性有问题。而超过 500 ppm 时，熔融时着色显著。

- 20 进而，本发明的第 2 种树脂组合物含有碱土金属盐 (C) 以金属元素计 10~120 ppm、较好 20~100 ppm。碱土金属盐 (C) 的含量在这样的范围内者，对于控制 EVOH 组合物的 MFR 的随时间变化是极其重要的，不足 10 ppm 时长期运行性差，若超过 120 ppm 则熔融时着色显著。

- 25 在碱土金属盐 (C) 为镁盐的情况下，其较好的含量以金属元素计为 10~60 ppm、更好的是 20~50 ppm。而树脂组合物中碱土金属盐 (C) 为钙盐的情况下的较好含量以金属元素计为 20~120 ppm、更好为 40~100 ppm。

- 30 此外，本发明的第 2 种树脂组合物含有磷酸化合物 (D) 以磷酸根计 10~500 ppm。磷酸化合物 (D) 的含量下限较好是 20 ppm 以上、更好是 30 ppm 以上、最好是 50 ppm 以上。而磷酸化合物 (D) 的含量上限较好在 250 ppm 以下、更好在 150 ppm 以下。含有这样的范围的

磷酸化合物者，可以得到着色更少、长期运行性优异、能赋予良好成形品外观的树脂组合物。磷酸化合物(D)的含量不足10 ppm时，熔融成形时着色显著、外观性下降。尤其反复经历受热时这一趋势显著，使树脂组合物变得缺乏回收性。若超过500 ppm，则成形物的凝胶麻点发生变得显著，外观性下降。

本发明的第2种树脂组合物含有硼化合物(E)以硼元素计50~2000ppm。硼化合物(E)的含量下限更好的是100ppm以上、进一步更好的是150ppm以上。而硼化合物(E)的含量上限以硼元素计较好在1500ppm以下、更好在1000ppm以下。添加硼化合物(E)不足50ppm者不能达到长期运行性改善效果，而若超过2000ppm则容易凝胶化而使成形性不良，致使成形品外观恶化。

在不满足上述式(2)的情况下，即(a1)/(A)为0.1不能得到满足的情况下(式中(A)：羧酸(A)及其盐的总含量($\mu\text{mol/g}$)，(a1)：分子量75以上的羧酸(a1)及其盐的含量($\mu\text{mol/g}$)，EVOH必须含有上述成分的总和。即，本发明的第2种树脂组合物应以分子量75以下的羧酸(a2)、碱金属盐(B)、碱土金属盐(C)、磷酸化合物(D)和硼化合物(E)的全部为必须成分而且以上述所示特定量含有这些成分，才能达到本发明的预期效果。如果看一看后述的本申请说明书的实施例和比较例就会明白，本发明的第2种树脂组合物中只要缺少上述成分(a2)、(B)、(C)、(D)和(E)中任何一种，就无法得到令人满意的性能。

此外，本发明的第2种树脂组合物满足以下式(4)时，使更加显著地达到本发明的作用效果成为可能，因而较好

$$1 \leq [B(\mu\text{mol/g}) + C(\mu\text{mol/g})] / [D(\mu\text{mol/g}) + (a2)(\mu\text{mol/g})] \leq 15 \quad (4)$$

式中(a2)：树脂组合物每单位重量的分子量75以下的羧酸(a2)含量($\mu\text{mol/g}$)；

B：树脂组合物每单位重量中的碱金属盐(B)含量(以金属元素计， $\mu\text{mol/g}$)；

C：树脂组合物每单位重量中的碱土金属盐(C)含量(以金属元素计， $\mu\text{mol/g}$)；

D: 树脂组合物每单位重量中的磷酸化合物 (D) 含量 (以磷酸根计, $\mu\text{mol/g}$)。

通过增加 EVOH 组成的树脂组合物中碱金属盐 (B) 和碱土金属盐 (C) 的含量, 提高了树脂组合物的粘合性和模具附着量的降低效果, MFRmax/MFR0 一般也增大了。然而, 过量碱金属盐 (B) 和碱土金属盐 (C) 的添加, 除使耐着色性恶化外, 还因树脂组合物的分解而对低臭性产生不良影响。

另一方面, 通过增加 EVOH 组成的树脂组合物中磷酸化合物 (D) 和分子量 75 以下的羧酸 (a2) 的含量, 可以改善成形物的耐着色性, MFRmax/MFR0 一般也降低了。此外, 通过适量添加磷酸化合物 (D) 和分子量 75 以下的羧酸 (a2), 也可以提高长期运行性。然而, 过量磷酸化合物 (D) 和分子量 75 以下的羧酸 (a2) 的添加反而会导致凝胶麻点增加, 进而使树脂组合物的粘合性下降。因此, 碱金属盐 (B)、碱土金属盐 (C)、磷酸化合物 (D) 和分子量 75 以下的羧酸 (a2) 对树脂组合物的性质产生的影响是分别彼此关联的, 通过十分均衡地配合这些成分, 可以得到从熔融成形时的长期运行性、外观性、回收性、耐着色性和层间粘合性的总体观点来看高度发挥性能的 EVOH 组成的树脂组合物。

因此, 本发明的第 2 种树脂组合物, 通过满足上述 (4) 式, 使得到尤其层间粘合强度和成形品外观上高度均衡的所解释树脂组合物成为可能。 $[B(\mu\text{mol/g}) + C(\mu\text{mol/g})] / [D(\mu\text{mol/g}) + E(\mu\text{mol/g})]$ 小于 1 时层间粘合强度有下降之虞, 而超过 15 时着色有变得显著之虞, 而且成形品外观也有恶化之虞。 $[B(\mu\text{mol/g}) + C(\mu\text{mol/g})] / [D(\mu\text{mol/g}) + E(\mu\text{mol/g})]$ 的上限较好在 10 以下、更好在 7 以下、最好在 5 以下。

此外, 本发明的 EVOH 组成的树脂组合物中, 相对于 EVOH 100 重量份而言, 较好也添加润滑剂 0.005~1 重量份。通过添加润滑剂, 不仅可以降低模具附着量, 而且可以得到回收时难以着色、长期运行性良好的 EVOH 组成的树脂组合物。

这样的润滑剂效果, 在本发明的第 1 种树脂组合物含有硼化合物 (E) 时特别显著。在本发明的第 1 种树脂组合物含有硼化合物 (E) 的情况下, 连续进行极长时间的熔融成形时, 凝胶麻点发生频度变动的抑制效果有所下降。然而, 本发明者等人进行详细探讨的结果, 令

人惊讶地发现，这样的 EVOH 组成的树脂组合物中相对于 EVOH 100 重量份而言含有润滑剂 0.005~1 重量份，就可以在极长时间内保持对凝胶麻点发生频度变动的抑制效果。

而且，在必须添加硼化合物 (E) 的本发明第 2 种树脂组合物中，
5 相对于 EVOH 100 重量份而言添加润滑剂 0.005~1 重量份，从能进一步提高本发明的效果的观点来看，也是较好的。

较好的润滑剂含量，相对于 EVOH 100 重量份而言，是润滑剂 0.005~1 重量份。润滑剂含量相对于 EVOH 100 重量份而言不足 0.005 重量份时，如上述所示的润滑剂添加效果有变得不能令人满意之虞。另一方面，
10 润滑剂含量相对于 EVOH 100 重量份而言超过 1 重量份时有容易引起涌浪之虞，而且有挤塑稳定性恶化之虞。润滑剂含量的下限更好的是相对于 EVOH 100 重量份而言为 0.01 重量份以上。而润滑剂含量的上限更好的是相对于 EVOH 100 重量份而言为 0.8 重量份以下、进一步更好的是 0.7 重量份以下、最好的是 0.5 重量份以下。

15 本发明中可以使用的润滑剂没有特别限定，可以列举诸如高级脂肪酰胺、高级脂肪酸金属盐（例如硬脂酸钙等）、低分子量聚烯烃（例如分子量 500~10000 左右的低分子量聚乙烯、或低分子量聚丙烯等）等，但不限于此。其中，较好的是使用高级脂肪酰胺，具体地说，可以列举高级饱和脂肪酰胺（例如硬脂酰胺、棕榈酰胺、月桂酰胺等）、
20 高级不饱和脂肪酰胺（例如油酰胺、芥酰胺等）、高级二脂肪酰胺（例如乙二硬脂酰胺、亚甲基二硬脂酰胺等）等。要说明的是，所谓高级脂肪酸系指 6 个碳以上的脂肪酸，但更好的是 10 个碳以上的脂肪酸。

润滑剂的形态可以是粉末状、溶液状、分散液状等中任何一种，没有特别限定。而且，润滑剂的含有形态也没有特别限定，有树脂组
25 合物与润滑剂熔融混合的方法、把添加了润滑剂的碱化反应后溶液挤塑到凝固液中成为线材状的方法、这些成分复合在一起的方法等。

此外，在本发明树脂组合物组成的粒料外表面上，相对于树脂组合物 100 重量份而言附着了润滑剂 0.005~0.5 重量份的树脂组合物粒料，作为本发明的实施形态也是较好的。粒料上润滑剂的附着量下限
30 更好的是相对于树脂组合物 100 重量份而言为 0.01 重量份以上。而粒料上润滑剂的附着量上限更好的是相对于树脂组合物 100 重量份而言为 0.3 重量份以下，进一步更好的是 0.2 重量份以下，最好的是 0.1 重

量份以下。树脂组合物组成的粒料外表面上附着的润滑剂量相对于树脂组合物 100 重量份而言超过 0.5 重量份时，粒料向挤塑机中进料有难以稳定之虞。这样的树脂组合物粒料的制法没有特别限定，但 EVOH 组成的树脂组合物粒料与润滑剂干掺合的方法是可以列为较好的方法的。

5 本发明的 EVOH 组成的树脂组合物的较好熔体流动速率 (MFR) (190℃, 2160g 荷重下测定; 其中, 熔点在 190℃ 附近或超过 190℃ 者在 2160g 荷重下、在熔点以上多个温度测定, 在单对数图上以绝对温度为横座标、MFR 为纵座标 (对数) 作图, 并外推到 190℃ 的值) 较好为 0.1~200g/10 分钟。MFR 的下限更好的是 0.2g/10 分钟以上, 进一步更好的是 0.5g/10 分钟以上, 最好的是 1g/10 分钟以上。而 MFR 的上限更好的是 50g/10 分钟以下、进一步更好的是 10g/10 分钟以下、最好的是 7g/10 分钟以下。在 MFR 小于 0.1g/10 分钟的情况下, 成形时在挤塑机内达到高扭矩状态, 有使挤塑加工变得困难之虞。另一方面, 在 MFR 超过 200g/10 分钟的情况下, 成形物的机械强度不足, 因而不好。

此外, 本发明的树脂组合物中, 在不妨碍本发明目的的范围内, 也可以使聚合度、乙烯含有率和碱化度不同的 EVOH 掺合、熔融成形。而且, 在不妨碍本发明目的的范围内, 也可以向该树脂组合物中适量添加其它各种增塑剂、稳定剂、表面活性剂、着色剂、紫外线吸收剂、滑爽剂、防静电剂、干燥剂、交联剂、金属盐、填充剂、各种纤维等增强剂等。

而且, 在不妨碍本发明目的的范围内, 也可以适量配合该树脂组合物以外的热塑性树脂。作为热塑性树脂, 可以用各种聚烯烃 (聚乙烯、聚丙烯、聚-1-丁烯、聚-4-甲基-1-戊烯、乙烯-丙烯共聚物、乙烯与 4 个碳以上的 α -烯烃的共聚物、聚烯烃与马来酸酐的共聚物、乙烯-乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸酯共聚物、或这些用不饱和羧酸或其衍生物进行了接枝改性的改性聚烯烃等)、各种尼龙 (尼龙-6、尼龙-6,6、尼龙-6/6,6 共聚物等)、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚酯、聚苯乙烯、聚丙烯腈、聚氨酯、聚缩醛和改性聚乙烯醇树脂等。

EVOH 中含有羧酸 (A)、必要时还含有碱金属盐 (B)、碱土金属盐 (C)、磷酸化合物 (D) 和硼化合物 (E) 的方法没有特别限定。

有诸如在溶解上述化合物的溶液中浸渍该 EVOH 的方法、使该 EVOH 熔融后混合上述化合物的方法、使该 EVOH 溶解于适当溶剂中后混合上述化合物的方法等。

其中，为了更显著地发挥本发明的效果，理想的是将 EVOH 浸渍于上述化合物的溶液中的方法。这种处理可以用间歇方式、连续方式中任何一种操作来实施。而且，此时该 EVOH 的形状可以是粉末状、粒状、球状、圆柱形粒料状等任意一种形状。

在 EVOH 浸渍于含有羧酸 (A)、必要时还含有碱金属盐 (B)、碱土金属盐 (C)、磷酸化合物 (D) 和硼化合物 (E) 的溶液中的情况下，所述溶液中羧酸 (A)、必要时进一步添加的碱金属盐 (B)、碱土金属盐 (C)、磷酸化合物 (D) 和硼化合物 (E) 的浓度分别没有特定限制。而且，溶液的溶剂没有特别限定，但从操作上的理由等来看，较好的是水溶液。浸渍时间的较好范围因 EVOH 的形态而异，但在 1~10 mm 左右粒料的情况下较好在 1 小时以上，更好在 2 小时以上。

在上述各种化合物的溶液中的浸渍处理，可以在多种溶液中分别浸渍，即使进行一次性处理也无妨。其中，用羧酸 (A)、必要时进一步添加的碱金属盐 (B)、碱土金属盐 (C)、磷酸化合物 (D) 和硼化合物 (E) 全都含有的溶液进行处理，从工艺步骤简化的观点来看是较好的。在如上所述溶液中浸渍处理的情况下，最后进行干燥，可以得到目标 EVOH 组成的树脂组合物。

所得到的本发明 EVOH 组成的树脂组合物，可通过熔融成形而成为薄膜、片材、容器、管材、纤维等各种成形体。这些成形物也可以为了再使用之目的而再度成形。而且，薄膜、片材、纤维等也可以进行单向或双向延伸。作为熔融成形法，可以是挤塑成形、吹胀挤塑、吹塑成形、熔融纺丝、注塑成形等。熔融温度因该共聚物的熔点等而异，较好是 150~270℃ 左右。

本发明的 EVOH 组成的树脂组合物，除制造仅以如上所述的树脂组合物为单层的树脂成形物外，作为以本发明的组合物薄膜、片材等成形物为至少一层的多层构造体供实用者居多。作为该多层构造体的层构成，若以本发明的树脂组合物为 E、粘合性树脂为 Ad、热塑性树脂为 T，则可以列举 E/Ad/T、T/Ad/E/Ad/T 等，但不限于此。各该层可

以是单层，因情况而异也可以是多层。

以上所示多层构造体的制造方法没有特别限定。例如，可以列举把热塑性树脂熔融挤塑到本发明树脂组合物组成的成形物（薄膜、片材等）上的方法，本发明树脂组合物与其它热塑性树脂共挤塑的方法，热塑性树脂与 EVOH 组成的树脂组合物共注塑的方法，进而将从本发明的 EVOH 组成的树脂组合物得到的成形物与其它基材的薄膜、片材用有机钛化合物、异氰酸酯化合物、聚酯类化合物等众所周知的粘合剂进行层压的方法等，其中，较好使用与其它热塑性树脂共挤塑的方法。

10 作为可以使用的热塑性树脂，可以列举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-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯共聚物、聚丙烯、丙烯- α -烯烃共聚物（4~20 个碳的 α -烯烃）、聚丁烯、聚戊烯等烯烃的均聚物或其共聚物，聚对苯二甲酸乙二醇酯等聚酯、聚酯弹性体、尼龙-6、尼龙-6,6 等聚酰胺树脂，聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、丙烯酸类树脂、乙烯酯类树脂、聚氨酯弹性体、聚碳酸酯、氯化聚乙烯、氯化聚丙烯等。上述
15 中，较好使用聚丙烯、聚乙烯、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚酰胺、聚苯乙烯、聚酯。

本发明树脂组合物与热塑性树脂层压时，在使用粘合性树脂的情况下，作为这种情况下的粘合性树脂，较好是羧酸改性聚烯烃组成的
20 粘合性树脂。这里的羧酸改性聚烯烃，系指烯烃聚合物中（例如通过加成反应、接枝反应）化学键合烯键不饱和羧酸或其酐得到的含羧基改性烯烃聚合物。此外，这里的烯烃聚合物，系指聚乙烯（低压、中压、高压）、直链状低密度聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯等聚烯烃，烯烃
25 与该烯烃共聚得到的共聚单体（乙烯酯、不饱和羧酸酯等）的共聚物，例如乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物等。其中，较好的是直链状低密度聚乙烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物（乙酸乙烯酯含量 5~55%（重量））、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物（丙烯酸乙酯含量 8~35%（重量）），特别好的是直链状低密度聚乙烯和乙烯-乙酸
30 乙烯酯共聚物。烯键不饱和羧酸或其酐，可以列举烯键不饱和单羧酸及其酯、烯键不饱和二羧酸及其单酯或双酯、其酐，其中较好的是烯键不饱和二羧酸酐。具体地说，可以列举马来酸、富马酸、衣康酸、

马来酸酐、衣康酸酐、马来酸单甲酯、马来酸单乙酯、马来酸二乙酯、富马酸单甲酯等，尤其好的是马来酸酐。

5 烯键不饱和羧酸或其酐对烯烃类聚合物的加成量或接枝量（改性度），相对于烯烃类聚合物而言，是 0.0001~15%（重量）、较好是 0.001~10%（重量）。烯键不饱和羧酸或其酐对烯烃聚合物的加成反应、接枝反应，可通过诸如在溶剂（二甲苯等）、催化剂（过氧化物等）的存在下的自由基聚合法等来实现。这样得到的羧酸改性聚烯烃在 190℃测定的熔体流动速率（MFR）较好的是 0.2~30g/10 分钟，更好的是 0.5~10g/10 分钟。这些粘合性树脂可以单独使用，而且也可以两层以上混合使用。

10 本发明组合物与热塑性树脂共挤塑的方法没有特别限定，可以是多料道会合式 T 模头法、送料头会合式 T 模头法、吹胀法中任何一种。

这样得到的共挤塑多层构造体通过二次加工可以得到各种成形品（薄膜、片材、小口径管材、瓶材）等，例如，可以列举如下：

15 （1）多层构造体（片材或薄膜等）通过单向或双向延伸或者双向延伸、热处理，给出多层共延伸片材或薄膜；

（2）多层构造体（片材或薄膜等）通过压延，给出多层压延片材或薄膜；

20 （3）多层构造体（片材或薄膜等）进行真空成形、压空成形、真空压空成形等热成形加工，给出多层浅盘杯状容器；

（4）多层构造体（大口径管材等）通过拉坯吹塑成形等，给出瓶、杯状容器。

这样的二次加工方法没有特别限制，也可以采用除上述外的众所周知二次加工法（吹塑成形等）。

25 这样得到的多层构造体是低臭性优异、鱼眼少、透明、筋少的，适合用来作为食品容器的材料，例如深纹容器、杯状容器、瓶等的材料。

以下用实施例更详细地说明本发明，但本发明不限于这些实施例。以下“%”、“份”除非有特别说明，否则均以重量为基准。此外，30 水使用的全部是离子交换水。

（1）羧酸（A）含量的定量

作为试样的干燥粒料 20g 投入离子交换水 100ml 水，在 95℃加热

6 小时萃取。萃取液以酚酞作为指示剂，用 1/50 当量 NaOH 中和滴定，定量羧酸 (A) 的含量。

(2) 分子量 75 以上羧酸 (a1) 及其盐的含量 ($\mu\text{mol/g}$) 与羧酸 (A) 及其盐的总含量 ($\mu\text{mol/g}$) 之比的定量

- 5 作为试样的干燥粒料 20g 投入离子交换水 100ml 中，在 95℃ 加热 6 小时萃取。用该萃取液，柱使用的是 (株) 横河电机 SCS5-252，用 0.1% 磷酸水溶液作为洗脱液，借助于离子色谱法定量各羧酸阴离子，求出分子量 75 以上羧酸 (a1) 及其盐的含量 ($\mu\text{mol/g}$) 与羧酸 (A) 及其盐的总含量 ($\mu\text{mol/g}$) 之比。

- 10 (3) 碱金属盐 (B) 与碱土金属盐 (C) 的定量 (Na 离子、K 离子、Mg 离子、和 Ca 离子的定量)

作为试样的干燥粒料 10g 投入 0.01 当量盐酸水溶液 50ml 中，在 95℃ 搅拌 6 小时。搅拌后的水溶液用离子色谱法定量分析，定量 Na 离子、K 离子、Mg 离子和 Ca 离子的量。柱使用的是 (株) 横河电机 ICS-15 C25，洗脱液是含有 5.0mM 酒石酸和 1.0mM 2, 6-吡啶二羧酸的水溶液。此外，定量时使用分别以氯化钠水溶液、氯化钾水溶液、氯化镁水溶液和氯化钙水溶液制作的校准曲线。从这样得到的 Na 离子、K 离子、Mg 离子、和 Ca 离子的量，得到了干燥粒料中碱金属盐 (B) 和碱土金属盐 (C) 以金属元素计的量。

- 20 (4) 磷酸化合物 (D) 的定量 (磷酸离子的定量)

作为试样的干燥粒料 10g 投入 0.01 当量盐酸水溶液 50ml 中，在 95℃ 搅拌 6 小时。搅拌后的水溶液用离子色谱法定量分析，定量磷酸根离子的量。柱使用的是 (株) 横河电机 ICS-A23，用含有 2.5mM 碳酸钠和 1.0mM 碳酸氢钠的水溶液作为洗脱液。此外，定量时使用以 25 磷酸二氢钠水溶液制作的校准曲线。从这样得到的磷酸根离子量，得到了磷酸化合物 (D) 以磷酸根计的含量。

(5) 硼化合物 (E) 的定量

作为试样的干燥粒料 100g 置于磁性坩埚中，在电炉内灰化。得到的灰分溶解在 0.01 当量硝酸水溶液 200ml 中，用原子吸光分析定量，30 得到以硼元素计的硼化合物 (E) 含量。

(6) 加热时间与 MFR 的关系

在氮气氛围下向不锈钢管 (内径 2.2cm，长 12.5cm，内容积 50cm³)

中放入作为试样的干燥粒料 3~4g, 不锈钢管内用氮气进行充分置换后, 在 220℃ 实施加热处理。加热处理后树脂的 MFR 是在熔体指数仪 {宝工业株式会社制, Melt Indexer - L203 (放试样的筒体孔径 $\varnothing 9.48\text{mm}$, 活塞直径 $\varnothing 9.48\text{mm}$, 模具直径 $\varnothing 2.09\text{mm}$, 模具长度 8.01mm)}

5 中, 让树脂在 230℃ 加热 6 分钟后, 以 10.9kg 荷重进行测定的。

(7) 耐着色性

作为试样的干燥粒料 8g, 夹在于 230℃ 加热的热板 (Syndo 式台式试验压机 YS-5) 之间, 使热板间的间隙保持 5mm 加热 10 分钟, 用肉眼判定着色度, 判定如下:

10 A 不着色; B 稍微变黄; C 变黄; D 激烈着色。

(8) 单层制膜试验

按以下方法制作薄膜, 评价成形品的外观、模具附着量、长期运行性:

形式	单螺杆挤塑机 (无排气孔型)
L/D	20
口径	$\varnothing 20\text{mm}$
螺杆	一条フルフライト型, 表面氮化钢
螺杆转速	40 rpm
模具	300mm 宽コートハンガーダイ
模唇间隙	0.3mm
筒体、模具温度设定	

15 C1/C2/C3/模具 = 195/230/230/220 (℃)

(8-a) 凝胶状麻点发生个数和凝胶状麻点发生频度的变动

上述制膜连续进行 8 日, 每 1 小时对薄膜采样, 对凝胶麻点 (可以用肉眼确认的约 $150\mu\text{m}$ 以上者) 计数并换算成 1.0m^2 的数值, 从得到的数据求出每一天的凝胶状麻点数平均值。而且, 在制膜试验期间, 20 用目视法连续观察筋和凝胶状麻点的状况, 测定每一天筋和凝胶状麻点偶尔急剧增加 (100 个/ m^2 以上) 的次数。

(8-b) 模具附着量

用试样树脂组合物实施 8 小时 EVOH 单层制膜后, 以 MFR = 1 的 LDPE (低密度聚乙烯) 用 1 小时时间置换挤塑机内的 EVOH 之后, 测

定模具内部附着的 EVOH 热劣化树脂的重量。按其重量判定如下：

A 1.5g 以下；B 1.5~5g；C 5~10g；D 10g 以上。

(9) 层间粘合力

5 用以下共挤塑成形得到的 3 种 5 层薄膜制膜后，立即在 20℃ - 65% RH 条件下用自动记录仪（拉伸速度 250mm/分钟），测定乙烯 - 乙醇共聚物/粘合性树脂之间的 T 型剥离强度。按照剥离强度的值判定如下：

A 500g/15mm 以上；B 300~500g/15mm 以下；C 300g/15mm 以下。

10 共挤塑成形条件

层构成：LLDPE/粘合性树脂/EVOH 树脂组合物/粘合性树脂/LLDPE（厚度 50/10/10/10/50，单位 μm ），

LLDPE：三井化学制ウルトゼックス 3523L，

粘合性树脂：住友化学工业制ボンダイソ TX8030；

15 各树脂的挤塑温度：C1/C2/C3/模具 = 170/170/220/220℃；

各树脂的挤塑机、T 模具规格：

LLDPE： $\varnothing 32$ 挤塑机，GT-32-A 型（塑料工学研究所制）；

粘合性树脂： $\varnothing 25$ 挤塑机，P25-18AC（大阪精机制）；

EVOH： $\varnothing 20$ 挤塑机，ラボ机 ME 型 CO-EXT（东洋精机制）；

20 T 模具：300mm 宽 3 种 5 层用（塑料工学研究所制）；

冷却辊温度：50℃；

退出速度：4m/分钟。

(10) 回收性

25 制成膜的 EVOH 单层薄膜（制膜开始后直至 2 小时的制膜品）粉碎、熔融、进行再造粒（造粒温度 220℃），用该粒料再次实施单层制膜。

(10-a) 耐着色性

把薄膜卷到纸管上，用肉眼判定薄膜端面的着色度，判定如下：

A 不着色；B 稍微变黄；C 变黄；D 激烈着色。

30 (10-b) 麻点发生

实施单层制膜，对 1 小时后薄膜凝胶状麻点（可以用肉眼确认的约 150 μm 以上者）计数，换算成每 1.0 m^2 的数值。按照麻点的个数判

定如下：

A 20 个以下；B 20~40 个；C 40~60 个；D 60 个以上。

(11) 臭气性

5 EVOH 组成的树脂组合物的试样粒料 20g 放入 100ml 玻璃制样品管中，用铝箔盖住口部后，在热风干燥机内于 150℃加热 90 分钟。从干燥机内取出，在室温冷却 1 小时后，样品管振荡混合 2~3 次后，取下铝箔盖，评价臭气。试样粒料的臭气强度按以下基准判定：

A 无臭；B 臭味弱；C 明显感到臭味；D 臭味颇强。

(12) 特性粘度

10 精确称量 EVOH 组成的树脂组合物的试样粒料 0.20g，置于含水苯酚（水/苯酚 = 15/85 重量%）40ml 中于 60℃加热溶解 3~4 小时，在温度 30℃用奥斯瓦尔德粘度计测定（ $t_0 = 90$ 秒），用下式求特性（极限）粘度 $[\eta]$ ：

$$[\eta] = (2 \times (\eta_{sp} - \ln \eta_{rel}))^{1/2} / C \text{ (l/g)}$$

15 $\eta_{sp} = t/t_0 - 1$ （比粘度）

$\eta_{rel} = t/t_0$ （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

20 实施例 1-1

乙烯含量 38%（摩尔）的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的 45% 甲醇溶液加入碱化反应器中，添加苛性钠/甲醇溶液（80g/L），使之相对于共聚物中的乙酸酯成分而言为 0.4 当量，添加甲醇调整共聚物浓度，使之达到 20%。升温至 60℃，边向反应器内通入氮气边反应约 4 小时。

25 4 小时后，用乙酸中和使反应停止，用有圆形孔的金属板挤塑到水中使之析出、切断，得到直径约 3mm、长度约 5mm 的粒料。得到的粒料用离心分离机脱液，进一步加大量水、脱液，重复进行此操作。

这样得到的乙烯-乙烯醇共聚物的含水粒料（乙烯含量 38%（摩尔），碱化度 99.4%，含水率 55%（重量））100 重量份，在含有乳酸钠 0.8g/L、乳酸镁 0.31 g/L、磷酸二氢钾 0.17 g/L、乳酸 0.08 g/L、硼酸 0.32 g/L 的水溶液 370 重量份中于 25℃浸渍 6 小时。浸渍后脱液，用热风干燥机在 80℃进行 3 小时干燥，继而在 107℃进行 24 小时干燥，

得到干燥粒料。向这种干燥粒料 100 重量份中干掺合润滑剂アルフロ-H-50T (日本油脂制, 乙二硬脂酰胺) 0.02 重量份, 充分混合, 得到 EVOH 树脂组合物。

所得到的干燥粒料中的羧酸 (A) 含量为 $0.90\mu\text{mol/g}$, 羧酸 (A) 及其盐的总含量为 $10.3\mu\text{mol/g}$ (其中分子量 75 以上的羧酸 (a1) 及其盐的含量为 $10.3\mu\text{mol/g}$), 碱金属盐 (B) 的含量以金属元素计为 220 ppm, 碱土金属盐 (C) 的含量以金属元素计为 35ppm, 磷酸化合物 (D) 的含量以磷酸根计为 100ppm, 硼化合物 (E) 的含量以硼元素计为 240ppm。而且, 所得到的 EVOH 树脂组合物粒料的 MFR (190°C , 2160g 荷重下测定) 为 2.0g/10 分钟, 特性粘度为 0.085 l/g。

用所得到的 EVOH 树脂组合物粒料, 按照上述方法, 考察加热时间与 MFR 的关系 (参照图 1)。此外, 用粒料进行上述树脂组合物加热熔融着色试验。上述树脂组合物的 MFR 从加热开始起 10 小时以内显示极小值, 且显示极小值后 100 小时以内显示极大值 (MFRmax)。而且, MFRmax/MFR0 为 1.8, 加热熔融着色试验的结果判定为 A。

用所得到的 EVOH 树脂组合物粒料, 按照上述方法进行单层制膜试验, 考察凝胶状麻点的发生个数、凝胶状麻点发生频度的变动和模具附着量。凝胶状麻点的发生 8 日平均少达 $6\sim 7$ 个/ m^2 , 筋或凝胶麻点偶尔急剧增加的情况也未发现, 可以得到外观良好的成形品, 并显示出良好的长期运行性。而且, 模具附着量的试验结果也判定为 A。

用所得到的 EVOH 树脂组合物粒料, 按照以上所示方法, 测定了层间粘合力。制膜后立即测定的、EVOH 组成的树脂组合物/粘合性树脂的层间 T 型剥离强度判定为 A。

用单层制膜试验得到的薄膜 (制膜开始后至 2 小时的制膜品), 按照上述方法, 进行回收性 ((a) 耐着色性和 (b) 麻点发生) 试验。试验结果显示, 在 (a) 耐着色性和 (b) 麻点发生的任何一个评价项目中, 回收性均判定为 A。

用所得到的 EVOH 树脂组合物粒料, 按照上述所示方法, 进行臭气性试验。臭气性判定为 A。

30 实施例 1-2~1-5, 参考例 1-1 和比较例 1-1~1-4

用有表 2 中所记载特性粘度的 EVOH, 碱化、洗涤、脱液后, 乙烯含量 38% (摩尔)、碱化度 99.4% 的 EVOH 组成的粒料的浸渍液组

成汇总在表 1 中，除所示变化和有无润滑剂添加外，同实施例 1 一样制作干燥粒料、制作薄膜。评价结果汇总列于表 3 中。

表 1 酸处理配方

表 1 浸渍液组成

	羧酸		碱金属盐		碱土金属盐		磷酸化合物		硼化合物	
	种类	配合量 g/L	种类	配合量 g/L	种类	配合量 g/L	种类	配合量 g/L	种类	配合量 g/L
实施例 1-1	乳酸	0.08	乳酸钠	0.8	乳酸镁	0.31	KH ₂ PO ₄	0.17	H ₃ BO ₃	0.32
实施例 1-2	乳酸	0.08	乳酸钠	0.8	乳酸钙	0.45	KH ₂ PO ₄	0.17	H ₃ BO ₃	0.32
实施例 1-3	乳酸	0.08	乳酸钠	0.8	乳酸镁	0.31	KH ₂ PO ₄	0.17	-	
实施例 1-4	乳酸	0.08	乳酸钠	0.8	乳酸镁	0.31	-		H ₃ BO ₃	0.32
实施例 1-5	乳酸	0.05	乳酸钠	0.8	乳酸镁	0.31	KH ₂ PO ₄	0.17	H ₃ BO ₃	0.32
	乙酸	0.06								
参考例 1-1	乳酸	0.08	乳酸钠	0.8	乳酸镁	0.31	KH ₂ PO ₄	0.17	H ₃ BO ₃	0.32
比较例 1-1	乳酸	0.4	乳酸钠	0.8	乳酸镁	0.31	KH ₂ PO ₄	0.17	H ₃ BO ₃	0.32
比较例 1-2	乳酸	0	乳酸钠	0.8	乳酸镁	0.31	KH ₂ PO ₄	0.17	H ₃ BO ₃	0.32
比较例 1-3	乳酸	0.08	乳酸钠	0.8	乳酸镁	0	KH ₂ PO ₄	0.17	H ₃ BO ₃	0.32
比较例 1-4	乳酸	0.44	乳酸钠	1.27	乳酸镁	0.31	KH ₂ PO ₄	0.16	H ₃ BO ₃	0.05

表 2 添加剂组成

表 2 干燥粒料组成

	羧酸 μ mol/g	碱金属 盐*1 ppm	碱土金 属盐*1 ppm	磷酸化 合物*2 ppm	硼化合 物*3 ppm	润滑剂*4 (重量份)	羧酸 比*5	MFRmax/ MFR0	添加剂 化合物 比*6	特性 粘度 (l/g)
实施例 1-1	0.9	220	35	100	240	0.02	1	1.8	5.0	0.085
实施例 1-2	0.9	220	70	100	240	0.02	1	1.9	5.2	0.085
实施例 1-3	0.9	220	35	100	0	0.02	1	1.9	5.0	0.112
实施例 1-4	0.9	150	35	0	240	0.02	1	3.1	8.9	0.085
实施例 1-5	1.1	220	35	100	240	0.02	0.95	1.7	4.5	0.085
参考例 1-1	0.9	220	35	100	240	0	1	1.8	5.0	0.085
比较例 1-1	4.5	220	35	100	240	0.02	1	1.5	1.8	0.085
比较例 1-2	0	220	35	100	240	0.02	1	2	9.3	0.085
比较例 1-3	0.9	220	0	100	240	0.02	1	-	4.3	0.085
比较例 1-4	4.9	350	50	90	40	0	1	50	2.8	0.107

5 *1: 以金属元素计 *2: 以磷酸根计 *3: 以硼元素计

*4: 相对于 EVOH 100 重量份而言

*5: 分子量 75 以上的羧酸 (a1) 及其盐的总含量(μ mol/g)/羧酸 (A) 及其盐的总含量(μ mol/g)

*6: 添加剂化合物比 = [碱金属含量(μ mol/g) + 碱土金属含量(μ mol/g)]/
[羧酸含量(μ mol/g) + 磷酸化合物含量(μ mol/g)]

表 3 评价结果

表 3 评价结果																
	粘合性	加热 熔融 着色 试验	臭气 性	回收性		模具 附着 量	单 层 制 膜 试 验									
				(a) 耐着 色	(b) 麻点 发生		凝胶状麻点个数(个/m ²)									
							第1 日	第2 日	第4 日	第6 日	第8 日	第1 日	第2 日	第4 日	第6 日	第8 日
实施例 1-1	A	A	A	A	A	A	6	5	7	8	7	0	0	0	0	0
实施例 1-2	A	A	A	A	A	A	5	8	7	9	8	0	0	0	0	0
实施例 1-3	A	A	A	A	B	A	7	10	15	19	25	0	0	0	0	0
实施例 1-4	A	A	A	B	A	A	10	12	14	12	10	0	0	1	1	1
实施例 1-5	A	A	B	A	A	A	7	6	10	7	9	0	0	0	0	0
参考例 1-1	A	A	A	B	B	B	15	18	17	20	22	1	1	2	1	2
比较例 1-1	C	B	B	B	B	B	13	15	19	22	25	0	0	0	0	0
比较例 1-2	A	C	A	C	B	A	9	15	13	16	18	0	0	0	0	0
比较例 1-3	A	A	A	A	B	D	10	9	20	27	31	3	4	4	5	7
比较例 1-4	C	C	B	C	B	B	17	16	16	20	24	1	1	1	2	2

实施例 2-1

乙烯含量 38% (摩尔) 的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的 45% 甲醇溶液加入碱化反应器中, 添加苛性钠/甲醇溶液 (80g/L), 使之相对于共聚物中的乙酸乙酯成分而言为 0.4 当量, 添加甲醇调整共聚物浓度, 使之达到 20%。升温至 60℃, 边向反应器内通入氮气边反应约 4 小时。4 小时后, 用乙酸中和使反应停止, 用有圆形孔的金属板挤塑到水中使之析出、切断, 得到直径约 3mm、长度约 5mm 的粒料。得到的粒料用离心分离机脱液, 进一步加大量水、脱液, 重复进行此操作。

这样得到的 EVOH 的含水粒料 (乙烯含量 38% (摩尔), 碱化度 99.4%, 含水率 55% (重量)) 100 重量份, 在含有硼酸 0.32 g/L、乙酸钠 0.4 g/L、乙酸镁 0.24 g/L、磷酸二氢钾 0.17 g/L、乙酸 0.5g/L 的水溶液 370 重量份中于 25℃ 浸渍 6 小时。浸渍后脱液, 用热风干燥机在 80℃ 进行 3 小时干燥, 继而在 107℃ 进行 24 小时干燥, 得到干燥粒料。向这种干燥粒料 100 重量份中干掺合润滑剂アルフロ-H-50T (日本油脂制, 乙二硬脂酰胺) 0.02 重量份, 充分混合, 得到 EVOH 树脂组合物粒料。

所得到的干燥粒料中, 分子量 75 以下的羧酸 (a2) (乙酸) 的含量为 250 ppm, 碱金属盐 (B) 的含量以金属元素计为 220 ppm, 碱土金属盐 (C) 的含量以金属元素计为 35ppm, 磷酸化合物 (D) 的含量以磷酸根计为 100ppm, 硼化合物 (E) 的含量以硼元素计 240ppm。此外, 所得到的 EVOH 组成的树脂组合物粒料的 MFR (190℃, 2160g 荷重下测定) 为 2.0 g/10 分钟。

用所得到的 EVOH 树脂组合物粒料, 按照上述方法考察加热时间与 MFR 的关系 (参照图 2)。此外, 用上述树脂组合物粒料, 进行加热熔融着色试验。上述树脂组合物的 MFR 从加热开始起 10 小时以内显示极小值, 而且显示极小值后 100 小时以内显示极大值 (MFRmax)。而且, MFRmax/MFR0 为 1.6, 加热熔融着色试验的结果判定为 A。

用所得到的 EVOH 树脂组合物粒料, 按照上述方法, 进行单层制膜试验, 考察凝胶状麻点的发生个数、凝胶状麻点发生频度的变动和模具附着量。凝胶状麻点的发生 8 日平均少达 4~5 个/m², 筋或凝胶状麻点偶尔急剧增加的情况也未发现, 可以得到外观良好的成形品, 显示良好的长期运行性。而且, 模具附着量的试验结果也判定为 A。

用所得到的 EVOH 树脂组合物粒料，按照上述所示方法，测定层间粘合力。制膜后立即测定的 EVOH 组成的树脂组合物/粘合性树脂的层间 T 型剥离强度判定为 A。

- 用单层制膜试验得到的薄膜（制膜开始后至 2 小时的制膜品），
- 5 按照上述方法进行回收性（（a）耐着色性和（b）麻点发生）试验。试验结果显示，在（a）耐着色性和（b）麻点发生的任何一个评价项目中，回收性均判定为 A。

实施例 2-2~2-5，参考例 2-1 和比较例 2-1~2-8

- 用具有表 5 中记载特性粘度的 EVOH，碱化、洗涤、脱液后，乙
- 10 烯含量 38%（摩尔）、碱化度 99.4% 的 EVOH 组成的粒料的浸渍液的组成汇总于表 4 中，除所示的变更和有无润滑剂添加外，同实施例 2-1 一样制作干燥粒料、制作薄膜。评价结果汇总列于表 6 中。

表 4 处理液

表 4 浸渍液组成

	硼化合物 (H_3BO_3) (g/L)	乙酸钠 (g/L)	乙酸镁 (g/L)	乙酸钙 (g/L)	磷酸化合物 (KH_2PO_4) (g/L)	乙酸 (g/L)
实施例 2-1	0.32	0.4	0.24	0	0.17	0.5
实施例 2-2	0.32	0.4	0	0.3	0.17	0.5
实施例 2-3	0.32	0.4	0.35	0	0.16	0.5
实施例 2-4	0.32	0.8	0.14	0	0.16	0.5
实施例 2-5	0.32	1.2	0.21	0	0.05	0.1
参考例 2-1	0.32	0.4	0.24	0	0.17	0.5
比较例 2-1	0	0.4	0.24	0	0.17	0.5
比较例 2-2	0.32	0.4	0.24	0	0	0.5
比较例 2-3	0.32	0.4	0	0	0.17	0.5
比较例 2-4	0.32	0.4	0.42	0	0.17	0.5
比较例 2-5	0.32	0.4	0.24	0	0.17	0
比较例 2-6	0.32	0	0.24	0	0.05	0.5
比较例 2-7	0.05	0.9	0.35	0	0.05	0.45
比较例 2-8	0.32	0.4	0.24	0	0.17	1.4

表 5 组成

表 5 干燥粒料组成

	硼化 合物(E) (ppm)*1	碱金属 盐(B) (ppm)*2	碱土金 属盐(C) (ppm)*3	磷酸化 合物(D) (ppm)*4	乙酸(a2) (ppm)	润滑剂 (重量 份)*5	MFRmax /MFR0	添加剂 化合物 比*6	特性 粘度 (l/g)
实施例 2-1	240	220	35	100	250	0.02	1.6	2.1	0.085
实施例 2-2	240	220	70	100	250	0.02	1.7	2.2	0.085
实施例 2-3	240	215	50	90	250	0.02	26	2.2	0.085
实施例 2-4	240	365	20	90	250	0.02	0.8	3.3	0.085
实施例 2-5	240	470	30	30	80	0.02	14	13.1	0.085
参考例 2-1	240	220	35	100	250	0	1.6	2.1	0.085
比较例 2-1	0	220	35	100	250	0.02	1.7	2.1	0.112
比较例 2-2	240	150	35	0	250	0.02	3	1.9	0.085
比较例 2-3	240	220	0	100	250	0.02	-	1.8	0.085
比较例 2-4	240	220	60	100	250	0.02	50	2.3	0.085
比较例 2-5	240	220	35	100	20	0.02	3	7.9	0.085
比较例 2-6	240	22	35	30	250	0.02	1.5	0.5	0.085
比较例 2-7	40	350	50	30	210	0	55	4.5	0.107
比较例 2-8	240	220	35	100	700	0.02	1	0.9	0.085

*1: 以硼元素计值 *2: 以金属元素计值 *3: 以金属元素计值 *4: 以磷酸根计值

5 *5: 相对于 EVOH 100 重量份而言

*6: 添加剂化合物比 = [碱金属含量(μ mol/g) + 碱土金属含量(μ mol/g)] /
[磷酸化合物含量(μ mol/g) + 乙酸含量(μ mol/g)]

表 6 评价结果

表 6 评价结果

	粘合性	加热 熔融 着色 试验	回收性		模具 附着 量	单 层 制 膜 试 验								筋・凝胶状麻点急剧增加频度 (次/日)							
			(a) 耐着 色性	(b) 麻点 发生		凝胶状麻点个数(个/m ²)															
						第1 日	第2 日	第4 日	第6 日	第8 日	第1 日	第2 日	第4 日	第6 日	第8 日	第1 日	第2 日	第4 日	第6 日	第8 日	
实施例 2-1	A	A	A	A	A	5	4	5	4	5	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
实施例 2-2	A	A	A	A	A	5	5	4	6	5	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
实施例 2-3	A	A	B	A	A	4	3	5	6	5	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
实施例 2-4	A	A	B	A	B	10	12	13	11	12	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
实施例 2-5	A	B	B	B	A	5	3	4	6	5	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
参考例 2-1	A	A	B	A	B	12	12	14	18	20	20	1	1	1	2	2	0	0	0	0	0
比较例 2-1	A	A	A	B	A	7	10	20	35	48	48	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
比较例 2-2	A	A	C	B	A	10	14	16	14	15	15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
比较例 2-3	A	A	A	B	D	11	8	24	27	32	32	3	3	4	6	7	0	0	0	0	0
比较例 2-4	A	C	C	B	A	5	8	10	8	12	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
比较例 2-5	A	C	C	B	A	5	10	12	17	15	15	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0
比较例 2-6	C	A	A	A	A	5	6	5	4	7	7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
比较例 2-7	A	B	C	B	B	12	14	15	20	22	22	1	1	2	1	2	1	1	1	2	2
比较例 2-8	D	A	B	B	B	25	30	47	55	72	72	0	0	0	1	1	0	0	1	1	1

有本发明构成的实施例 1-1~1-5 及参考例 1-1 和实施例 2-1~2-5 及参考例 2-1 的 EVOH 组成的树脂组合物,即使在任何一种中,也是着色、鱼眼(凝胶麻点)、筋等少的外观性优异,熔融成形时的长期运行性优异,回收时着色少、且制作层压体时层间粘合性优异的。不含有润滑剂的参考例 1-1,当与实施例 1-1 比较时,回收时的耐着色性和凝胶麻点的改善效果以及模具附着量的降低效果有一些下降,而且凝胶麻点的抑制效果以及凝胶状麻点发生个数急剧增加频度的抑制效果也有一些下降,但却是可供实用的。

然而,树脂组合物中羧酸(A)含量超过 $4\mu\text{mol/g}$ 的比较例 1-1 不能得到令人满意的粘合性,相反,羧酸(A)含量不到 $0.05\mu\text{mol/g}$ 的比较例 1-2 则耐着色性不能令人满意,且不能充分达到凝胶麻点发生的抑制效果。

而且,树脂组合物在氮气氛围下于 220°C 的加热时间与 MFR (230°C , 10.9kg 荷重)的关系上,没有 MFR 从加热开始起 10 小时以内显示极小值、且在显示极小值后 100 小时以内显示极大植(MFRmax)这样的本发明构成的比较例 1-3 不能达到模具附着量降低效果,而且一日多次出现凝胶麻点发生频度急增,生产率差。

此外,在具有类似于上述特开平 10-67898 号公报实施例 1 的构成的本申请比较例 1-4 中,由于 MFRmax/MFR0 超过 45 而缺乏耐着色性,粘合性也不能令人满意,而且随着长时间运行而凝胶麻点的发生增加。

进而,具有本发明构成的实施例 2-1~2-5 的 EVOH 组成的树脂组合物,即使在任何一种中,也是着色、鱼眼(凝胶麻点)、筋等少而外观性优异,熔融成形时长期运行性优异,回收时着色少、且制成层压体时层间粘合性优异的。不含有润滑剂的参考例 2-1,当与实施例 2-1 比较时,耐着色性的改善效果和模具附着量的降低效果有一些下降,而且凝胶麻点的抑制效果和凝胶麻点发生个数急剧增加频度的抑制效果也有一些下降,但却是可供实用的。

然而,不含有硼化合物(E)的比较例 2-1 中凝胶麻点发生的抑制效果不能令人满意,不含有磷酸化合物(D)的比较例 2-2 中薄膜回收时的耐着色性不能令人满意。

此外,树脂组合物在氮气氛围下于 220°C 的加热时间与 MFR (230

℃, 10.9kg 荷重) 的关系上, 没有 MFR 从加热开始起 10 小时以内显示极小值、且在显示极小值后 100 小时以内显示极大值这样的本发明构成的比较例 2-3 中, 模具附着量的降低效果达不到, 而且一天多次凝胶麻点发生频度急增, 生产率差。

- 5 MFRmax/MFR0 超过 45 的比较例 2-4 和分子量 75 以下的羧酸 (a2) 含量不足 50ppm 的比较例 2-5 中, 不能达到令人满意的耐着色性。而且, 碱金属盐 (B) 不足 50ppm 的比较例 2-6 中也不能达到令人满意的粘合性。

- 10 此外, 在具有同上述特开平 10-67898 号公报比较例 7 一样构成的本申请说明书比较例 2-7 中, 由于 MFRmax/MFR0 超过 45 而缺乏耐着色性, 且由于硼化合物 (E) 含量不足 50ppm, 随着进行长时间运行而凝胶麻点的发生增加。此外, 在分子量 75 以下的羧酸 (a2) 含量超过 500ppm 的比较例 2-8 中, 粘合性缺乏, 且凝胶麻点发生的抑制效果也不能令人满意。

- 15 本发明的效果如下:

可以提供着色、鱼眼 (凝胶麻点)、筋等少的外观性优异, 熔融成形时的长期运行性优异, 回收时着色少, 且制作层压体时层间粘合性优异的乙烯-乙烯醇共聚物组成的树脂组合物, 和使用了该组合物的多层构造体。

- 20 附图简单说明如下:

图 1 显示 EVOH 组成的树脂组合物在氮气氛围下于 220℃ 的加热时间与 MFR (230℃, 10.9kg 荷重) 的关系图 (1)。

图 2 显示 EVOH 组成的树脂组合物在氮气氛围下于 220℃ 的加热时间与 MFR (230℃, 10.9kg 荷重) 的关系图 (2)。

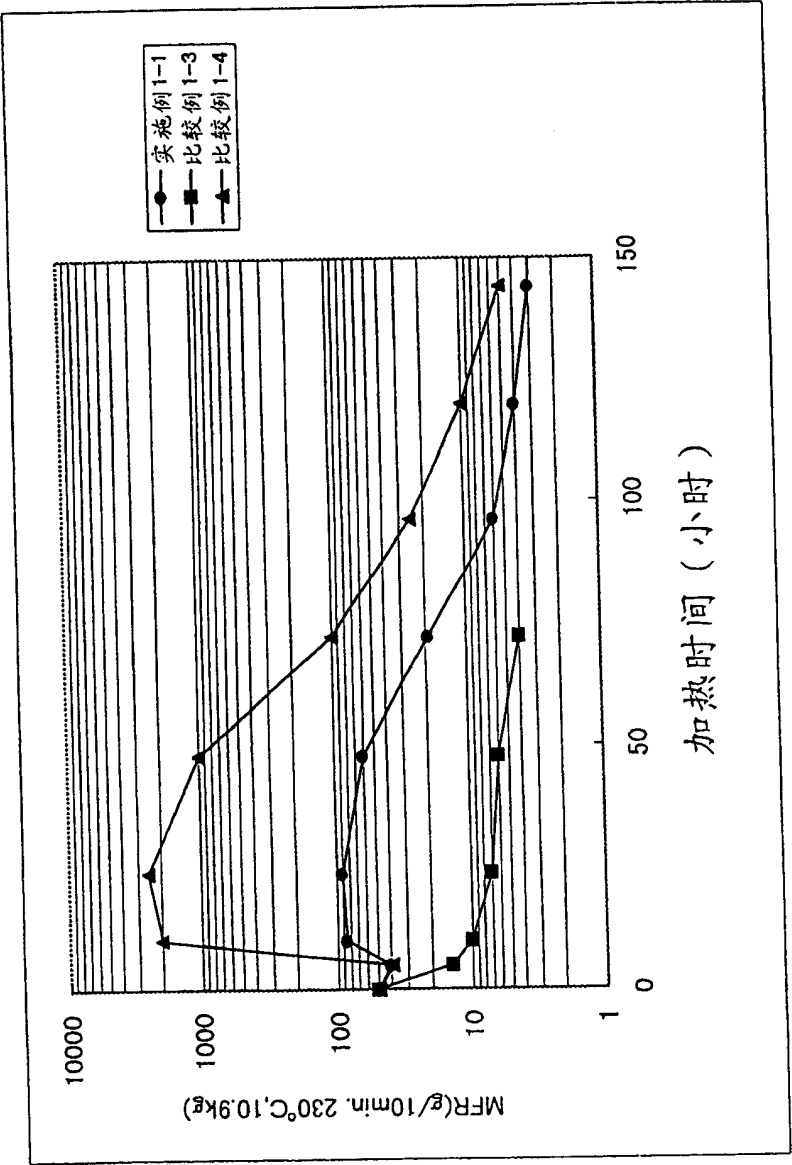


图 1 加热时间与MFR的关系

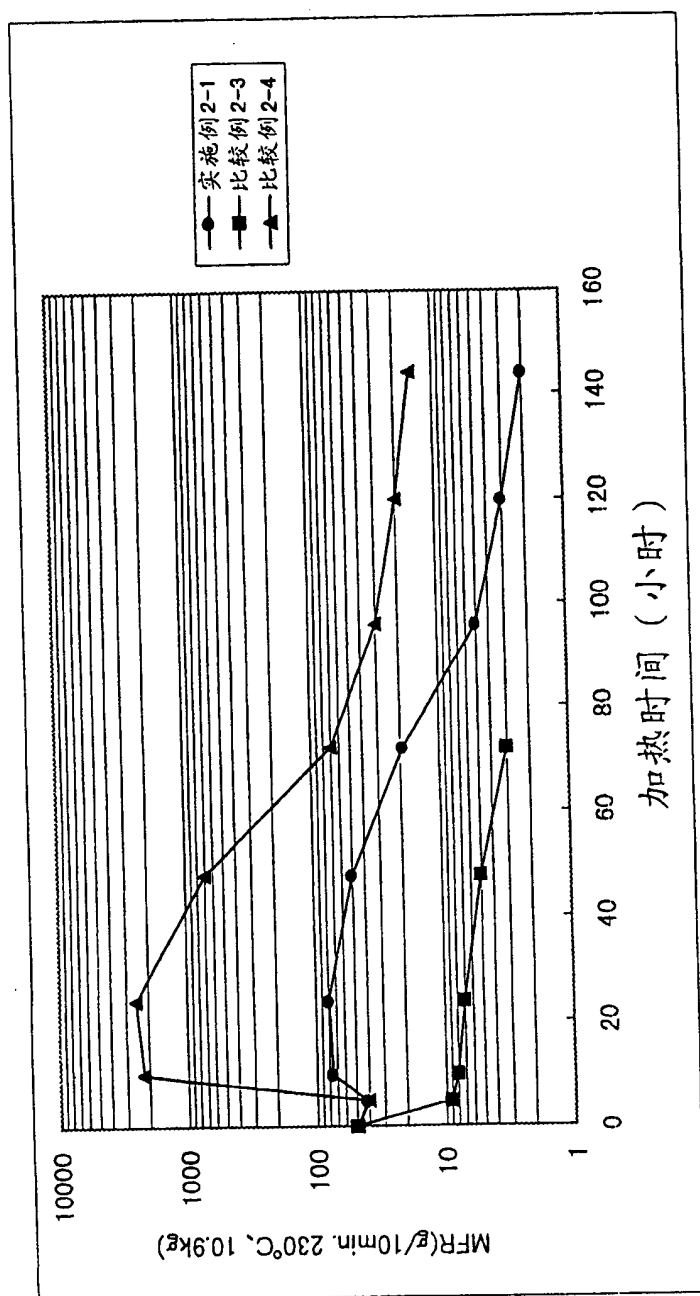


图 2 加热时间与MFR的关系