



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202436397 A

(43)公開日：中華民國 113 (2024) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：112139115

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 10 月 13 日

(51)Int. Cl.：

C08F216/06 (2006.01)

C08F8/28 (2006.01)

B32B27/28 (2006.01)

C08J5/18 (2006.01)

B65D65/38 (2006.01)

(30)優先權：2022/10/17

日本

2022-166255

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

日本

(72)發明人：平岡伸崇 HIRAOKA, NOBUTAKA (JP)；佐佐木稜太 SASAKI, RYOTA (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：1 共 82 頁

(54)名稱

乙烯乙烯醇共聚物之縮醛化物、包含該縮醛化物之組成物及阻障材

(57)摘要

本發明關於一種縮醛化物，其係乙烯乙烯醇共聚物之縮醛化物，以構成縮醛化物的總單體單元作為基準，包含：20～80 莫耳%的乙烯單元及 4～76 莫耳%的乙烯醇單元，縮醛化度為 3～80 莫耳%，滿足式(1)： $0.71 \leq W_{0.05h}/2f \leq 1.09$ [$W_{0.05h}/2f$ 表示依據 JIS K 0124：2011，藉由水-乙醇溶液的逆相分配梯度高效液相層析分析所求出的對稱係數]及式(2)： $1.20 \leq T_m/T_g \leq 1.35$ [T_m 及 T_g 分別表示依據 JIS K 7121：2012 測定的熔解峰溫度(K)及中間點玻璃轉移溫度(K)]，20℃、65%RH 下的透氧速度為 $150\text{cc} \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

乙烯乙烯醇共聚物之縮醛化物、包含該縮醛化物之組成物及阻障材

【中文】

本發明關於一種縮醛化物，其係乙烯乙烯醇共聚物之縮醛化物，以構成縮醛化物的總單體單元作為基準，包含：20～80莫耳%的乙烯單元及4～76莫耳%的乙烯醇單元，縮醛化度為3～80莫耳%，滿足式(1)： $0.71 \leq W_{0.05h}/2f \leq 1.09$ [$W_{0.05h}/2f$ 表示依據JIS K 0124：2011，藉由水-乙醇溶析液的逆相分配梯度高效液相層析分析所求出的對稱係數]及式(2)： $1.20 \leq T_m/T_g \leq 1.35$ [T_m 及 T_g 分別表示依據JIS K7121：2012測定的熔解峰溫度(K)及中間點玻璃轉移溫度(K)]，20℃、65%RH下的透氧速度為 $150\text{cc} \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下。

【指定代表圖】 無
【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

乙烯乙烯醇共聚物之縮醛化物、包含該縮醛化物之組成物及阻障材

【技術領域】

【0001】本專利申請案針對日本國專利申請案第2022-166255號(申請日：西元2022年10月17日)，主張巴黎公約上的優先權，藉由在此參照，而將其全體納入本說明書中。

【0002】本發明係關於乙烯乙烯醇共聚物之縮醛化物及製造方法、含有前述縮醛化物之組成物、包含含有前述縮醛化物的層而成之樹脂薄膜、包含含有前述組成物的層而成之樹脂薄膜、由前述樹脂薄膜所成之阻障材以及由前述樹脂薄膜所成之成形體。

【先前技術】

【0003】乙烯-乙烯醇共聚物(以下亦簡稱EVOH)係透明性及阻氣性優異，但有延伸性及柔軟性不足之缺點。為了改善該缺點，已知於EVOH中摻合乙烯-乙酸乙烯酯共聚物或乙烯-丙烯共聚物等柔軟樹脂之方法。然而，於此方法中，有耐熱性或透明性大幅降低之缺點。

【0004】又，專利文獻1中揭示一種經分子量500以下的一價環氧化合物(例如，1,2-環氧基丁烷或環氧基丙烷)

所改質之乙烯-乙烯醇共聚物，記載該改質乙烯-乙烯醇共聚物係阻障性、透明性、延伸性、柔軟性及耐彎曲性優異。專利文獻2中揭示一種耐熱水性與阻氧性之組合物質優異的乙烯-乙烯醇-乙烯基縮醛共聚物，及以烯烴-乙烯醇-乙烯基縮醛共聚物所形成的耐熱水性與阻氧性之組合物質優異的包裝材料。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻1]日本特開2006-233222號公報

[專利文獻2]日本特公昭55-46642號公報

【發明內容】

[發明所欲解決的課題]

【0006】然而，依據本發明者等人之檢討，得知於上述習知技術中，包含共聚物而成之薄膜的阻障性、透明性、延伸性、柔軟性及耐熱性有未必充分之情況，可知有改善之餘地。

【0007】因此，本發明之課題在於提供一種乙烯乙烯醇共聚物之縮醛化物，其能形成阻障性、透明性、延伸性、柔軟性及耐熱性皆優異的樹脂薄膜。

[解決課題的手段]

【0008】本發明者等人為了解決上述課題而專心致力

地檢討，結果達成本發明。亦即，本發明包含以下的合適態樣。

[1] 一種縮醛化物，其係乙烯乙烯醇共聚物之縮醛化物，

以構成前述縮醛化物的總單體單元作為基準，包含：

20～80莫耳%的乙烯單元，及

4～76莫耳%的乙烯醇單元；

縮醛化度為3～80莫耳%，

滿足式(1)及式(2)，

式(1)：

$$0.71 \leq W_{0.05h} / 2f \leq 1.09 \quad (1)$$

[式(1)中， $W_{0.05h}/2f$ 表示依據JIS K 0124：2011，藉由水-乙醇溶析液的逆相分配梯度高效液相層析分析所求出的對稱係數]

式(2)：

$$1.20 \leq T_m / T_g \leq 1.35 \quad (2)$$

[式(2)中， T_m 及 T_g 分別表示依據JIS K7121：2012測定的溶解峰溫度(克氏溫度)及中間點玻璃轉移溫度(克氏溫度)]，

20℃、65%RH下的透氧速度為 $150\text{cc} \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下。

[2] 如前述[1]記載之縮醛化物，其滿足

式(3)：

$$\{\Delta H(\text{J/g}) \times T_m(\text{克氏溫度}) \times \text{乙烯醇單元量}(\text{mol}\%)/100\} / (\text{20}^\circ\text{C} \cdot 65\% \text{RH下的透氧速度}) \geq 30 \quad (3)。$$

[3] 如前述[1]或[2]記載之縮醛化物，其縮醛化度為40莫耳%以下。

[4] 如前述[1]～[3]中任一項記載之縮醛化物，其依據JIS K7121：2012測定的熔解峰溫度 T_m 為136℃以上。

[5] 如前述[1]～[4]中任一項記載之縮醛化物，其23℃、50%RH下的拉伸彈性模數為2000MPa以下。

[6] 一種組成物，其係包含(A)如前述[1]～[5]中任一項記載縮醛化物與(B)而成，該(B)係選自由(B-1)、(B-2)及(B-3)所成之群組的1種以上之樹脂，其中(B-1)為(A)以外的乙烯乙烯醇共聚物之縮醛化物，(B-2)為乙烯乙烯醇共聚物，(B-3)為(B-1)及(B-2)以外的樹脂。

[7] 一種如前述[1]～[5]中任一項記載之縮醛化物之製造方法，其包含：

(i)調製包含乙烯乙烯醇共聚物、醛及溶劑之分散液，使醛的至少一部分含浸於乙烯乙烯醇共聚物之步驟，及

(ii)於步驟(i)之後，在分散液中添加觸媒，將乙烯乙烯醇共聚物進行縮醛化之步驟；

且藉由固液反應進行前述縮醛化。

[8] 一種樹脂薄膜，其包含1層以上的含有如前述[1]～[5]中任一項記載之縮醛化物的層。

[9] 一種樹脂薄膜，其包含1層以上的含有如前述[6]記載之組成物的層。

[10] 如前述[8]記載之樹脂薄膜，其進一步包含1層以上的含有選自由聚烯烴、聚醯胺、聚酯及聚胺基甲酸酯所

成之群組的1種以上之樹脂的層。

[11] 如前述[9]記載之樹脂薄膜，其進一步包含1層以上的含有選自由聚烯烴、聚醯胺、聚酯及聚胺基甲酸酯所成之群組的1種以上之樹脂的層。

[12] 一種阻障材，其係由如前述[8]～[11]中任一項記載之樹脂薄膜所成。

[13] 一種成形體，其係由如前述[8]～[11]中任一項記載之樹脂薄膜所成。

[發明的效果]

【0009】依據本發明，可提供一種乙烯乙烯醇共聚物之縮醛化物，其能形成阻障性、透明性、延伸性、柔軟性及耐熱性皆優異的樹脂薄膜。

【圖式簡單說明】

【0010】

[圖1]係用於說明對稱係數之高效液相層析(HPLC)的測定結果之一例。

【實施方式】

[實施發明的形態]

【0011】以下，詳細說明本發明之實施形態。尚且，本發明之範圍係不受此處說明的實施的形態所限定，在不脫離本發明的宗旨之範圍內可進行各種的變更。又，關於

特定的參數等，記載複數的上限值及下限值時，可於此等上限值及下限值之中組合任意的上限值與下限值而成為合適的數值範圍。

【0012】

[乙烯乙烯醇共聚物之縮醛化物]

本發明之乙烯乙烯醇共聚物之縮醛化物(以下亦簡稱「縮醛化物」)滿足下述式(1)及(2)：

$$0.71 \leq W_{0.05h} / 2f \leq 1.09 \quad (1)$$

[式(1)中， $W_{0.05h}/2f$ 表示依據JIS K 0124：2011，藉由水-乙醇溶析液的逆相分配梯度高效液相層析分析所求出的對稱係數]

$$1.20 \leq T_m / T_g \leq 1.35 \quad (2)$$

[式(2)中， T_m 及 T_g 分別表示依據JIS K7121：2012測定的熔解峰溫度 T (克氏溫度)及中間點玻璃轉移溫度(克氏溫度)]，

且，20℃、65%RH下的透氧速度為 $150\text{cc} \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下。

【0013】本發明者等人發現：若調製滿足上述式(1)及式(2)之兩者，且20℃、65%RH下的透氧速度為 $150\text{cc} \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下之乙烯乙烯醇共聚物之縮醛化物，則令人吃驚地，包含該縮醛化物所成之樹脂薄膜(樹脂薄片)係阻障性、透明性、延伸性、柔軟性及耐熱性皆優異。

【0014】本發明之縮醛化物，由於依據JIS K 0124：

2011所求出的對稱係數 $W_{0.05h}/2f$ 為 $0.71 \sim 1.09$ ，故所得之樹脂薄膜容易具有高透明性。此被認為是因為：藉由將對稱係數設為上述範圍內，而將適度的縮醛化度分布賦予至縮醛化物。另一方面，若對稱係數為上述範圍外，則所得之縮醛化物的縮醛化度之偏差變大，有透明性降低之傾向。又，若對稱係數超過上述上限，則所得之縮醛化物中的縮醛化度高之縮醛化物(高縮醛化度成分)之比例變多，透明性容易降低。若對稱係數未達上述下限，則所得之縮醛化物中的縮醛化度低的縮醛化物(低縮醛化度成分)之比例變高，透明性及成形性容易降低。

【0015】前述對稱係數，從容易提高透明性之觀點來看，較佳為 1.05 以下，更佳為 1.00 以下，尤佳為 0.95 以下，尤更佳為 0.92 以下，特佳為 0.90 以下。又，前述對稱係數，從容易提高透明性及成形性之觀點來看，較佳為 0.73 以上，更佳為 0.75 以上，尤佳為 0.77 以上，尤更佳為 0.79 以上，特佳為 0.80 以上。此處，對稱係數表示使用高效液相層析所得之測定波峰的對稱性之程度的係數，對稱係數愈接近 1.0，表示波峰的對稱性愈高。

【0016】前述對稱係數 $W_{0.05h}/2f$ 可依據 JIS K 0124：2011，藉由進行水-乙醇溶析液的逆相分配梯度高效液相層析分析而求出。前述對稱係數中的「 $W_{0.05h}$ 」表示藉由 HPLC 分析所得的測定波峰之基線起的波峰高度之 1/20 的高度(波峰 5% 高度位置)處之波峰寬度，「 f 」表示將在波峰 5% 高度位置的波峰寬度以包含波峰頂點的垂線進行二

分時的波峰之上升側之距離。具體而言，於高效液相層析(HPLC)的測定結果之一例的圖1之測定波峰中，「 $W_{0.05h}$ 」表示圖1中所示的波峰寬度 $W_{0.05h}$ ，「 f 」表示圖1中所示的a-b間之距離 f 。尚且，圖1中，a為在波峰5%高度位置的開始點。b為包含波峰開始點a的水平線與包含波峰頂點的垂線之交點。又，圖1中，與橫軸平行的虛線表示基線。

【0017】上述HPLC分析通常可藉由以下之測定條件進行。

試料濃度：1.5mg/1g

試料溶劑：乙醇(99.5%)/離子交換水=9/1wt%混合溶劑

注入量：20 μ L

檢測器：Varian 380-LC、EVAP 80 $^{\circ}$ C(前段加熱)、NEB 50 $^{\circ}$ C(第2段加熱)、Gas 1.5(SLM)、數據輸入間隔1000m秒、濾波器1 μ m

ODS二氧化矽管柱：島津製作所公司製「Shimpack G-ODS(十八基修飾球狀全多孔性矽凝膠、內徑4mm $\times$ 長度10mm、粒徑5 μ m)」

管柱溫度：45 $^{\circ}$ C

送液流量：總流量0.4mL/分鐘

【0018】又，本發明之HPLC分析可藉由以下的程序進行。在移動相使用極性不同種類之液體。使用水作為移動相A，使用乙醇(99.5%)作為移動相B。於樣品注入前的時間點，HPLC系統的管柱內部為移動相A/移動相B以體積

比 95/5 的混合溶劑充滿之狀態。於此狀態下將樣品注入。
然後，於如以下之條件下流動溶劑。

0～5分鐘(B濃度；_5%固定)

5～25分鐘(B濃度；_5～100%)

25～30分鐘(B濃度；100%固定)

30～31分鐘(B濃度；100～5%)

31～55分鐘(B濃度；_5%固定)

【0019】前述對稱係數，可藉由適宜調整縮醛化物中的縮醛化度之分布及/或縮醛化物之製造條件等而調整。例如，前述對稱係數，可藉由選擇後述的乙烯乙烯醇共聚物之縮醛化物之製造方法，尤其後述說明中作為較佳態樣記載之縮醛化方法等，而將前述對稱係數調整至上述範圍內。

【0020】本發明之縮醛化物，由於依據 JIS K7121：2012測定的溶解峰溫度 T (克氏溫度)及中間點玻璃轉移溫度(克氏溫度)之比 T_m/T_g 為1.20～1.35，因此可一邊維持所得之樹脂薄膜的透明性，一邊確保柔軟性及耐熱性。此被認為是因為：通常愈具有高的結晶性，愈可提高耐熱性，但另一方面，有柔軟性及透明性降低之傾向，而藉由將縮醛化物的前述 T_m/T_g 設為上述範圍內，可兼顧透明性、柔軟性與耐熱性，將適度的結晶性賦予至縮醛化物。另一方面，若 $T_m/T_g(K/K)$ 超過上述上限，則透明性容易降低，另外若未達上述下限，則耐熱性容易降低。

【0021】從容易提高透明性之觀點來看，前述 T_m/T_g

(K/K)較佳為 1.34 以下，更佳為 1.33 以下，尤佳為 1.32 以下。又，從容易提高耐熱性之觀點來看， $T_m/T_g(K/K)$ 較佳為 1.22 以上，更佳為 1.25 以上。前述 $T_m/T_g(K/K)$ ，可使用示差掃描熱量計(DSC)，依據 JIS K7121：2012 測定熔解峰溫度(克氏溫度)及中間點玻璃轉移溫度(克氏溫度)而求出，另外亦可藉由測定熔解峰溫度 $T_m(^{\circ}C)$ 及中間點玻璃轉移溫度 $T_g(^{\circ}C)$ ，將此等之值換算成克氏溫度(K)而求出，例如可藉由實施例中記載之方法求出。

【0022】於本發明之縮醛化物中，依據 JIS K7121：2012 測定的熔解峰溫度 $T_m(^{\circ}C)$ 較佳為 $136^{\circ}C$ 以上，更佳為 $138^{\circ}C$ 以上，尤佳為 $140^{\circ}C$ 以上，尤更佳為 $142^{\circ}C$ 以上，特佳為 $145^{\circ}C$ 以上，且較佳為 $180^{\circ}C$ 以下，更佳為 $175^{\circ}C$ 以下，尤佳為 $170^{\circ}C$ 以下，尤更佳為 $165^{\circ}C$ 以下。前述熔解峰溫度 T_m 為上述下限以上，則容易提高耐蒸煮性等耐熱性，若為上述上限以下，則容易提高透明性及成形性。

【0023】於本發明之縮醛化物中，依據 JIS K7121：2012 測定的中間點玻璃轉移溫度 $T_g(^{\circ}C)$ 較佳為 $20^{\circ}C$ 以上，更佳為 $30^{\circ}C$ 以上，尤佳為 $40^{\circ}C$ 以上，且較佳為 $80^{\circ}C$ 以下，更佳為 $60^{\circ}C$ 以下，尤佳為 $50^{\circ}C$ 以下。若前述中間點玻璃轉移溫度 T_g 為上述下限以上，則容易提高成形性(例如，製膜性)，若為上述上限以下，則容易提高所得之樹脂薄膜的柔軟性。

【0024】前述 $T_m/T_g(K/K)$ ，可藉由適宜調整縮醛化物中的縮醛化度之分布及/或縮醛化物之製造條件等而調

整。例如，前述 $T_m/T_g(K/K)$ ，可藉由選擇後述乙烯乙烯醇共聚物之縮醛化物之製造方法，尤其後述說明中作為較佳態樣記載之縮醛化方法等，而將前述 $T_m/T_g(K/K)$ 調整至上述範圍內。

【0025】相對於構成縮醛化物的總單體單元，本發明之縮醛化物的乙烯單元之含量為 20～80 莫耳%。若乙烯單元之含量為上述範圍內，則容易提高所得之樹脂薄膜的柔軟性及阻障性以及縮醛化物的成形加工性。

前述乙烯單元之含量，從容易提高所得之樹脂薄膜的柔軟性、阻障性及透明性以及縮醛化物的成形加工性之觀點來看，可較佳為 25 莫耳%以上，更佳為 27 莫耳%以上，尤佳為 30 莫耳%以上，尤更佳為 32 莫耳%以上，另外從容易提高耐熱性之觀點來看，可較佳為 60 莫耳%以下，更佳為 55 莫耳%以下，尤佳為 50 莫耳%以下，尤更佳為 48 莫耳%以下，特佳為 46 莫耳%以下，尤特佳為 44 莫耳%以下。

【0026】相對於構成縮醛化物的總單體單元，本發明之縮醛化物的乙烯醇單元之含量為 4～76 莫耳%。若乙烯醇單元之含量為上述範圍內，則容易提高所得之樹脂薄膜的透明性及阻障性。

前述乙烯醇單元之含量，從容易提高阻障性之觀點來看，相對於構成縮醛化物的總單體單元，較佳為 10 莫耳%以上，更佳為 20 莫耳%以上，尤佳為 25 莫耳%以上，尤更佳為 30 莫耳%以上，特佳為 33 莫耳%以上，尤特佳為 36 莫耳%以上，更特佳為 38 莫耳%以上，尤更特佳為 40 莫耳%

以上，另外從容易提高所得之縮醛化物的透明性之觀點來看，較佳為75莫耳%以下，更佳為70莫耳%以下，尤佳為65莫耳%以下，特佳為60莫耳%以下，尤特佳為58莫耳%以下。

【0027】本發明之縮醛化物的縮醛單元(經縮醛化的乙烯醇單元)之含量，從壓低縮醛化物的結晶性，容易提高柔軟性與透明性之觀點來看，相對於構成縮醛化物的總單體單元，較佳為1莫耳%以上，更佳為1.5莫耳%以上，尤佳為2.5莫耳%以上，尤更佳為3莫耳%以上，特佳為4莫耳%以上，尤特佳為5莫耳%以上，更特佳為7莫耳%以上，另外從容易提高耐熱性、阻障性(阻氣性)之觀點來看，較佳為70莫耳%以下，更佳為60莫耳%以下，尤佳為50莫耳%以下，尤更佳為40莫耳%以下，特佳為30莫耳%以下，尤特佳為25莫耳%以下，更特佳為20莫耳%以下。

【0028】本發明之縮醛化物可包含乙酸乙烯酯單元等之乙烯酯單元，從耐熱分解性之觀點來看，乙烯酯單元之含量可較佳為0~5莫耳%，更佳為0~2莫耳%，尤佳為0~1莫耳%。

【0029】在不損害本發明的效果之範圍內，本發明之縮醛化物係除了乙烯單元、乙烯醇單元及縮醛單元以及視情況含有的乙烯酯單元之外，還可包含其它的單體單元。作為其它的單體單元，例如可舉出丙烯、異丁烯、 α -辛烯、 α -十二烯等之 α -烯烴；丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、巴豆酸、馬來酸、伊康酸等之不飽和酸或其

酐、鹽，或者單或二烷基酯等；丙烯腈、甲基丙烯腈等之腈類；丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺等之醯胺類；伸乙基磺酸、烯丙基磺酸、甲基烯丙基磺酸等之烯烴磺酸或其鹽；烷基乙烯基醚類、乙烯基酮、N-乙烯基吡咯啉酮、氯乙烯、偏二氯乙烯等。乙烯乙烯醇共聚物包含其它的單體單元時，其含量較佳可為15莫耳%以下，更佳可為10莫耳%以下。

【0030】縮醛化物中的各單元之含量，可藉由NMR測定而求出，例如可藉由實施例中記載之方法求出。

【0031】縮醛化物的縮醛化度3～80莫耳%。若縮醛化度為上述範圍內，則容易提高所得之樹脂薄膜的透明性、柔軟性、耐熱性及阻障性。縮醛化度，從壓低縮醛化物的結晶性，容易提高透明性、柔軟性之觀點來看，可較佳為4莫耳%以上，更佳為5莫耳%以上，尤佳為7莫耳%以上，尤更佳為10莫耳%以上，另外從容易提高耐熱性、阻障性之觀點來看，可較佳為70莫耳%以下，更佳為62莫耳%以下，尤佳為60莫耳%以下，尤更佳為50莫耳%以下，特佳為40莫耳%以下，尤特佳為35莫耳%以下(例如，30莫耳%以下、28莫耳%以下、26莫耳%以下、24莫耳%以下、22莫耳%以下、未達22莫耳%、20莫耳%以下、18莫耳%以下、16莫耳%以下、未達16莫耳%)。

本發明中的縮醛化度，係指相對於縮醛化物的縮醛單元、乙烯醇單元及乙酸乙烯酯單元等乙烯酯單元之總含量，縮醛單元之比例。具體而言，本發明中的縮醛化度，

係將縮醛單元之含量當作 k ，將乙烯醇單元之含量當作 1 ，及將乙烯酯單元之含量當作 m 時，可藉由下述式求出。

$$\text{縮醛化度(莫耳 \%)} = \{k/(k+1+m)\} \times 100$$

【0032】縮醛化物在 20°C 、 $65\%\text{RH}$ 下的透氧速度(以下亦稱為「OTR」)為 $150\text{cc} \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下。上述透氧速度為 $150\text{cc} \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下者，表示所得之樹脂薄膜對氣體(尤其氧)的阻障性高。上述透氧速度較佳為 $120\text{cc} \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下，更佳為 $100\text{cc} \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下，尤佳為 $75\text{cc} \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下，尤更佳為 $50\text{cc} \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下，特佳為 $40\text{cc} \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下，尤特佳為 $35\text{cc} \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下，更特佳為 $30\text{cc} \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下。上述透氧速度之下限係沒有特別的限定，例如可為 $0\text{cc} \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以上。

【0033】 20°C 、 $65\%\text{RH}$ 下的透氧速度，係可藉由適宜調整縮醛化物之製造條件等而調整。例如，前述透氧速度，係可藉由選擇後述的乙烯乙烯醇共聚物之縮醛化物之製造方法，尤其後述說明中作為較佳態樣記載之縮醛化方法等，而將前述透氧速度調整至前述上限以下。

20°C 、 $65\%\text{RH}$ 下的透氧速度，係可藉由透氧測定裝置測定，例如可藉由後述實施例中記載之方法進行測定。

【0034】於本發明之一實施形態中，本發明之縮醛化物，從容易提高所得之樹脂薄膜的特性，尤其耐熱性及阻障性之觀點來看，較佳滿足下述式(3)：

$$\{\Delta H(\text{J/g}) \times T_m(\text{克氏溫度}) \times \text{乙烯醇單元量}(\text{mol\%})/100\} / \text{OTR}(\text{cc} \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}) \geq 30(3)$$

【0035】式(3)中， ΔH 為依據JIS K7121：2012測定的縮醛化物之結晶熔解熱量。更具體而言，表示使用DSC，以升溫速度 $10^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 從 25°C 升溫到 140°C ，在 140°C 下保持30分鐘後，以降溫速度 $4^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 從 140°C 降溫到 -30°C ，再度以升溫速度 $10^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 從 -30°C 升溫到 200°C 時所測定的結晶熔解熱量。

乙烯醇單元量可藉由NMR測定求出，例如可藉由實施例中記載之方法求出。

【0036】從更容易提高所得之樹脂薄膜的特性之觀點來看，上述 $\{\Delta H \times T_m \times \text{乙烯醇單元量}/100\}/\text{OTR}$ 之值，較佳為50以上，更佳為70以上，尤佳為100以上(例如，150以上、250以上)。上述 $\{\Delta H \times T_m \times \text{乙烯醇單元量}/100\}/\text{OTR}$ 之值為上述下限以上時所得之樹脂薄膜的特性、尤其耐熱性及阻障性容易提升之理由係未確定，不限定於下述理由，但可認為是因為縮醛化物具有帶來耐熱性及阻障性的適度結晶構造。上述 $\{\Delta H \times T_m \times \text{乙烯醇單元量}/100\}/\text{OTR}$ 之上限係沒有特別的限定，但通常為10000以下。

【0037】上述 $\{\Delta H \times T_m \times \text{乙烯醇單元量}/100\}/\text{OTR}$ 之值，可藉由適宜調整縮醛化物之製造條件等而調整。例如，上述 $\{\Delta H \times T_m \times \text{乙烯醇單元量}/100\}/\text{OTR}$ 之值，可藉由選擇後述乙烯乙烯醇共聚物之縮醛化物之製造方法，尤其後述說明中作為較佳態樣記載之縮醛化方法(尤其採用原

料EVOH的較佳比表面積及/或較佳平均粒徑及/或較佳醛含浸時間及/或較佳縮醛化反應時間及/或較佳縮醛化觸媒濃度之縮醛化方法)等，而將上述 $\{\Delta H \times T_m \times \text{乙烯醇單元量} / 100\} / \text{OTR}$ 之值調整至前述下限以上。

【0038】縮醛化物在23℃、50%RH下的拉伸強伸度測定之拉伸彈性模數較佳為2000MPa以下，更佳為1800MPa以下，尤佳為1600MPa以。上述拉伸彈性模數之下限係沒有特別的限定，從作為薄膜的操作性之觀點來看，較佳為10MPa以上，更佳為100MPa以上，尤佳為300MPa以上，尤更佳為500MPa以上，特佳為650MPa以上，尤特佳為800MPa以上。

縮醛化物在23℃、50%RH下的拉伸強伸度測定之拉伸斷裂伸度較佳為150%以上，更佳為200%以上，尤佳為250%以上，特佳為300%以上。上述拉伸斷裂伸度之上限係沒有特別的限定，通常為1000%以下。

藉由使用該縮醛化物，可得到柔軟的薄膜或成形物，另外於將該等延伸或熱成形時可良好地二次加工。

上述拉伸彈性模數及拉伸斷裂伸度，可藉由後述實施例中記載之方法進行測定。

上述拉伸彈性模數及拉伸斷裂伸度，可藉由適宜調整縮醛化物之製造條件等而調整。例如，上述拉伸彈性模數及拉伸斷裂伸度，可藉由選擇後述乙烯乙醇共聚物之縮醛化物之製造方法，尤其後述說明中作為較佳態樣記載之縮醛化方法等，而將上述拉伸彈性模數調整至前述上限以

下，且可將拉伸斷裂伸度調整至前述下限以上。

【0039】於本發明之一實施形態中，依據 JIS K7210：2014，在 190℃、2.16kg 之條件下測定的縮醛化物之熔體流動速率 (MFR)，從容易抑制縮醛化物因成形加工中的熱所致的劣化之觀點來看，較佳為 1～30g/10 分鐘，更佳為 1.5～20g/10 分鐘，尤佳為 2～10g/10 分鐘，尤更佳為 2.5～9g/10 分鐘。

【0040】本發明之縮醛化物係如上述，顯示低的透氧速度、低的拉伸彈性模數、高的拉伸斷裂伸度及高的熔解峰溫度。又，由本發明之縮醛化物所得之樹脂薄膜，係顯示與後述[樹脂薄膜、阻障材、成形體]之項目中記載的本發明之樹脂薄膜的霧度及延伸性同樣之值。因此，本發明之縮醛化物可形成阻障性、透明性、延伸性、柔軟性及耐熱性皆優異之樹脂薄膜。

【0041】

[乙烯乙烯醇共聚物之縮醛化物之製造方法]

本發明之縮醛化物之製造方法係沒有特別的限制，可例如藉由以下方法進行製造：

(i)調製包含乙烯乙烯醇共聚物、醛及溶劑之分散液，使醛的至少一部分含浸於乙烯乙烯醇共聚物之步驟，及

(ii)於步驟(i)之後，在分散液中添加觸媒，將乙烯乙烯醇共聚物進行縮醛化之步驟；

且藉由固液反應進行前述縮醛化。

【0042】

<步驟(i)>

步驟(i)係調製包含乙烯乙烯醇共聚物、醛及溶劑之分散液(以下亦稱為「EVOH分散液」)，使醛的至少一部分含浸於乙烯乙烯醇共聚物之步驟。

藉由在分散液中混合乙烯乙烯醇共聚物與醛，使其充分接觸，可使醛的至少一部分含浸於乙烯乙烯醇共聚物。

【0043】於本發明之方法中，EVOH分散液所含有的EVOH為多孔質體，也可為非多孔質體。

使用乙烯乙烯醇共聚物的多孔質體(以下稱為「EVOH多孔質體」或簡稱「多孔質體」)作為原料時，由於容易將EVOH均勻地縮醛化，容易將所得之縮醛化物的對稱係數調整至上述範圍內，因此即使藉由不均勻法將固體的EVOH進行縮醛化，也不易發生EVOH的分子間交聯，可得到透明性優異的縮醛化物。此被認為是因為：藉由使用EVOH多孔質體，於使後述的醛之至少一部分含浸至EVOH中時，縮醛化劑的醛不僅在EVOH之固體表面而且通過細孔滲透到EVOH的固體內部為止，可將EVOH均勻地縮醛化，結果經由縮醛化所得之縮醛化物的固體表面及固體內部的縮醛化度之差變小，可得到縮醛化度之分布窄的縮醛化物。

【0044】本發明中，EVOH多孔質體較佳為具備多數的細孔之EVOH，另外前述細孔較佳為一部分或全部在多孔質體表面具有開口。

【0045】於本發明之一實施形態中，前述EVOH多孔

質體中的細孔之中位直徑，從將EVOH均勻地縮醛化，容易提高所得之EVOH之縮醛化物的透明性之觀點來看，較佳為 $0.005\mu\text{m}$ 以上，更佳為 $0.01\mu\text{m}$ 以上，尤佳為 $0.02\mu\text{m}$ 以上。又，前述中位直徑，從由於多孔質體容易保持強度，故在EVOH之縮醛化物的製造步驟中多孔質體不易崩解而成為粉狀，結果生產線的堵塞等不易發生，容易高效率地製造縮醛化物之觀點來看，較佳為 $1\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $0.5\mu\text{m}$ 以下，尤較佳為 $0.2\mu\text{m}$ 以下，尤更佳為未達 $0.2\mu\text{m}$ ，格外佳為 $0.18\mu\text{m}$ 以下、格外更佳為 $0.15\mu\text{m}$ 以下，特佳為 $0.12\mu\text{m}$ 以下。細孔的中位直徑係於Log微分細孔容積(對數微分細孔容積)分布中，相對於細孔直徑在 $0.005\sim 100\mu\text{m}$ 之範圍內的全部細孔而言之中位直徑(d50)。尚且，細孔分布中細孔直徑為 $0.005\sim 100\mu\text{m}$ 之範圍內者是因為：細孔直徑大於 $100\mu\text{m}$ 的細孔分布主要為粒子間之空隙，細孔直徑為測定下限附近之未達 $0.005\mu\text{m}$ 的細孔分布包含因壓縮等所造成的擬似細孔。

【0046】多孔質體的細孔之中位直徑，可藉由多孔質體之製造條件而調整。例如，藉由調製含有EVOH與由水及醇所選出的至少1種溶劑之組成物，將前述組成物在凝固液中擠出成線料(strand)狀並使其凝固，將所得之線料狀凝固物切斷而製造EVOH多孔質體時，多孔質體之中位直徑可藉由前述組成物所含有的溶劑的種類及其含量、擠出前述組成物時的線速度、擠出溫度以及冷卻速度等而調整。

又，該等細孔之中位直徑，可藉由細孔分布測定裝置進行測定，例如藉由實施例中記載之方法進行測定。

【0047】於本發明之一實施形態中，前述EVOH多孔質體之藉由水銀壓入法所測定之 $0.005 \sim 100 \mu\text{m}$ 的細孔表面積(比表面積)，從容易提高EVOH之縮醛化物的透明性之觀點來看，較佳為 $25 \text{m}^2/\text{g}$ 以上，更佳為 $30 \text{m}^2/\text{g}$ 以上。又，EVOH多孔質體的前述細孔表面積，從在EVOH多孔質體之製造過程的高溫洗淨中，容易抑制EVOH多孔質彼此的黏合之觀點來看，較佳為 $45 \text{m}^2/\text{g}$ 以下，更佳為 $41 \text{m}^2/\text{g}$ 以下，尤更佳為 $39 \text{m}^2/\text{g}$ 以下。

EVOH多孔質體之 $0.005 \sim 100 \mu\text{m}$ 的細孔表面積，可藉由多孔質體之製造條件而進行調整。例如，與多孔質體之細孔的中位直徑之調整方法同樣地，可藉由前述組成物所含有的溶劑之種類及其含量、將前述組成物在凝固液中擠出時的線速度、擠出溫度以及冷卻速度等而進行調整。又，EVOH多孔質體的前述細孔表面積可藉由細孔分布測定裝置進行測定。

【0048】於本發明之一實施形態中，EVOH多孔質體的細孔容積，從將EVOH均勻地縮醛化，容易提高所得之EVOH之縮醛化物的透明性之觀點來看，可較佳為 0.1mL/g 以上，更佳為 0.2mL/g 以上，尤佳為 0.25mL/g 以上。又，前述細孔容積，從容易操作之觀點來看，可較佳為 1.0mL/g 以下，更佳為 0.5mL/g 以下，尤佳為 0.3mL/g 以下。

EVOH多孔質體之細孔容積，可藉由多孔質體之製造

條件而進行調整。例如，與多孔質體之細孔的中位直徑之調整方法同樣地，可藉由前述組成物所含有的溶劑之種類及其含量、將前述組成物在凝固液中擠出時的線速度、擠出溫度以及冷卻速度等而進行調整。又，多孔質體之細孔容積可藉由細孔分布測定裝置進行測定。

【0049】於本發明之一實施形態中，EVOH多孔質體之平均粒徑，從操作性之觀點來看，可較佳為1mm以上，更佳為2mm以上，尤佳為3mm以上。又，前述平均粒徑，從容易將EVOH均勻地縮醛化，因此容易提高所得之縮醛化物的透明性之觀點來看，可較佳為10mm以下，更佳為7mm以下，尤佳為5mm以下。平均粒徑例如可藉由實施例中記載之方法進行測定。

【0050】EVOH多孔質體之形狀係沒有特別的限制，作為其例，可舉出粉體狀、顆粒(pellet)狀、鱗片狀、珠狀、不定形狀等。於該等之中，多孔質體較佳為粉體狀、顆粒狀，更佳為顆粒狀。尚且，本發明中所謂顆粒狀多孔質體，就是表示球狀、圓柱狀、橢圓柱狀、多角柱等之具有大致一定尺寸的固體狀多孔質體，其剖面可為圓形狀、橢圓形狀、多角形等。

【0051】本發明中的EVOH多孔質體為顆粒狀時，顆粒狀多孔質體係如後述，可將乙烯乙烯醇共聚物組成物在凝固液中擠出並使其凝固成線料狀後，藉由線料切割機等將所得之線料狀凝固物切斷成特定長度之方法，或將乙烯乙烯醇共聚物組成物以熔融狀態直接切斷之方法等而製

造。

【0052】作為乙烯乙烯醇共聚物，例如可舉出藉由將乙烯與乙烯酯系單體進行共聚合，將所得之共聚物皂化而得者。於本發明之一實施形態中，乙烯乙烯醇共聚物的乙烯含量(以下，亦稱為乙烯單元之含量)，相對於構成EVOH的總單體單元，較佳為20～80莫耳%。又，前述乙烯含量，從容易提高所得之縮醛化物的成形加工性或所得之樹脂薄膜的柔軟性、阻障性及透明性之觀點來看，可較佳為20莫耳%以上，更佳為25莫耳%以上，尤佳為30莫耳%以上，特佳為32莫耳%以上(例如35莫耳%以上)，另外從容易提高所得之縮醛化物的耐熱性之觀點來看，可較佳為80莫耳%以下，更佳為60莫耳%以下，尤佳為55莫耳%以下，特佳為50莫耳%以下，尤較佳48莫耳%以下，尤特佳為44莫耳%以下，更特佳為42莫耳%以下，再特佳為38莫耳%以下，最佳為36莫耳%以下。

【0053】EVOH的皂化度係沒有特別的限制，但例如從耐熱分解性之觀點來看，較佳為95莫耳%以上，更佳為98莫耳%以上，尤佳為99莫耳%以上，特佳為99.9莫耳%以上。皂化度之上限係沒有特別的限定，例如可為100莫耳%以下。

【0054】乙烯乙烯醇共聚物的乙烯醇單元之含量，從容易提高所得之縮醛化物的阻障性之觀點來看，相對於構成EVOH的總單體單元，可較佳為40莫耳%以上，更佳為45莫耳%以上，尤佳為50莫耳%以上，另外從容易提高所

得之縮醛化物的透明性之觀點來看，可較佳為80莫耳%以下，更佳為75莫耳%以下，尤佳為70莫耳%以下，特佳為65莫耳%以下，更特佳為55莫耳%以下。

【0055】本發明中，在不損害本發明的效果之範圍內，乙烯乙烯醇共聚物係除了乙烯單元、乙烯醇單元及乙烯酯單元之外，還可包含源自與該等單元能共聚合的單體之單體單元(以下亦稱為其他單體單元)。作為前述其他單體單元，可舉出與縮醛化物可含有的其他單體單元同樣之單體單元。乙烯乙烯醇共聚物包含其他單體單元時，其含量可較佳為15莫耳%以下，更佳為10莫耳%以下。

【0056】本發明中的EVOH中之乙烯單元、乙烯醇單元及視情況含有的其他單體單元之含量，可藉由NMR測定求出，例如可藉由實施例中記載之方法而求出。

【0057】乙烯乙烯醇共聚物之共聚合形態係沒有特別的限定，可為隨機共聚物、交替共聚物、嵌段共聚物、接枝共聚物等之任一者。

【0058】於本發明之一實施形態中，依據JIS K7210：2014，在190℃、2.16Kg之條件下測定的乙烯乙烯醇共聚物之熔體流動速率，從容易抑制所得之縮醛化物因成形加工中的熱所致的劣化之觀點來看，可較佳為1～30g/10分鐘，更佳為1.5～20g/10分鐘，尤佳為2～10g/10分鐘，特佳為2.5～9g/10分鐘。

【0059】多孔質體的乙烯乙烯醇共聚物之製造方法係沒有特別的制限，可藉由眾所周知的方法進行製造。作為

一例，說明顆粒狀EVOH多孔質體之製造方法。

【0060】顆粒狀EVOH多孔質體，例如係如日本特開平11-293077號公報或日本特開2002-121290號公報中記載，可藉由：調製含有乙烯乙烯醇共聚物與由水及醇所選出的至少1種溶劑之組成物之步驟，將前述組成物在凝固液中擠出成線料狀，使其凝固後進行切斷之步驟，或將前述組成物以熔融狀態直接切斷之方法而製造。

【0061】前述組成物所含有的EVOH，可藉由將乙烯與乙烯酯系單體共聚合，將所得之共聚物皂化而得。

作為EVOH的原料之乙烯酯系單體，例如可舉出甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、異丁酸乙烯酯、三甲基乙酸乙烯酯、新癸酸乙烯酯、己酸乙烯酯、辛酸乙烯酯、月桂基酸乙烯酯、棕櫚酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、油酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯等。於該等之中，較佳為乙酸乙烯酯。

作為將乙烯與乙烯酯系單體共聚合之方法，並無特別的限制，可藉由習知的方法，例如溶液聚合法、塊狀聚合法、懸浮聚合法、乳化聚合法等之方法進行共聚合。前述共聚合中可使用的聚合起始劑，可按照聚合方法來適宜選擇偶氮系起始劑、過氧化物系起始劑、氧化還原系起始劑等之習知的聚合起始劑。

乙烯與乙烯酯系單體之共聚合的皂化係可藉由使用習知的鹼觸媒或酸觸媒之醇解、水解等進行，其中以甲醇作為溶劑，使用苛性鈉(NaOH)觸媒之皂化係簡便而較宜。

【0062】作為前述組成物所可含有的醇，只要是能溶解EVOH之溶劑，就沒有特別的限制，例如可舉出甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇等。於此等醇之中，從低沸點而容易去除來看，較佳為沸點100℃以下的醇，特佳為甲醇。

【0063】前述組成物包含水作為溶劑時，可藉由在EVOH中或在包含EVOH與醇的組成物中直接添加水而調製，也可將在醇中溶解有EVOH之EVOH醇溶液視需要地進行濃縮，接著在EVOH醇溶液中添加EVOH不析出之程度的水而調製。又，於包含EVOH或EVOH與醇之組成物中導入水蒸氣，將至少一部分的醇與水蒸氣一起排出，可得到EVOH及水或包含EVOH、水及醇之組成物。

【0064】於EVOH醇溶液之調製中可使用的醇，只要是能溶解EVOH的溶劑，就沒有特別的限制，可舉出與前述組成物所可含有的醇與同樣的醇，從低沸點而容易去除來看，較佳為沸點100℃以下的醇，特佳為甲醇。

EVOH醇溶液中的醇之含量，相對於EVOH 100質量份，可較佳為1～500質量份，更佳為5～200質量份。

【0065】前述組成物包含水時，從容易將EVOH均勻地縮醛化之觀點及在縮醛化反應後容易去除因中和所產生的中和鹽之觀點來看，相對於EVOH 100質量份，水之含量較佳為10質量份以上，更佳為30質量份以上，尤佳為50質量份以上，另外從容易提高所得之多孔質體的強度之結果，可高效率地容易製造縮醛化物之觀點來看，較佳為500質量份以下，更佳為300質量份以下，尤佳為200質量

份以下。

【0066】前述組成物包含醇時，從容易將EVOH均勻地縮醛化之觀點及在縮醛化反應後容易去除因中和所產生的中和鹽之觀點來看，相對於EVOH 100質量份，醇之含量較佳為10質量份以上，更佳為30質量份以上，尤佳為50質量份以上，另外從容易提高所得之多孔質體的強度之結果，可高效率地容易製造縮醛化物之觀點來看，較佳為500質量份以下，更佳為300質量份以下，尤更佳為200質量份以下。

【0067】使前述組成物凝固的凝固液，只要是能將EVOH凝固的溶劑，就沒有特別的限制，但較佳使用水、醇或水與醇的混合溶劑作為凝固液。

【0068】凝固液之溫度，從容易使前述組成物充分地凝固之觀點來看，較佳為0～50℃，更佳為0～30℃。又，將前述組成物在前述凝固液中擠出時的前述組成物之溫度，從EVOH的流動性之觀點來看，較佳為90～150℃，更佳為95～140℃。

如上述，藉由將組成物在凝固液中擠出而凝固，所得之凝固體成為細孔配向的多孔質體。

【0069】所得之線料狀凝固體的切斷，例如只要藉由線料切割機等進行即可，藉由將所得之線料狀凝固物以線料切割機等進行切斷，可得到顆粒狀EVOH多孔質體。

【0070】作為將前述組成物以熔融狀態直接切斷而得到顆粒狀EVOH多孔質體之方法，可舉出從擠壓機將前述

組成物的熔融物，藉由熱切方式或水中的熱切方式等，得到顆粒狀EVOH多孔質體之方法。

如上述，藉由將組成物的熔融物擠出並造粒，所得之顆粒成為細孔配向的多孔質體。

【0071】粉體狀EVOH多孔質體之製造方法係沒有特別的限制，例如可藉由粉碎機等，將經上述方法所得之顆粒狀多孔質體進行粉碎而得。

【0072】EVOH多孔質體可包含溶劑，但所含有的溶劑為EVOH之良溶劑時，EVOH中的良溶劑量較佳為藉由乾燥等減低到EVOH多孔質體的細孔不閉塞的程度。又，所含有的溶劑為水等之EVOH的弱溶劑時，EVOH多孔質體係相對於EVOH多孔質體100質量份，可包含5質量份～200質量份的水等之弱溶劑。

【0073】於本發明之方法中，使用乙烯乙烯醇共聚物的非多孔質體(非多孔質體為不具有細孔者)(以下稱為「EVOH非孔質體」或簡稱「非孔質體」)作為原料時，藉由選擇縮醛化方法(尤其採用原料EVOH的較佳比表面積及/或較佳平均粒徑及/或較佳醛含浸時間及/或較佳縮醛化反應時間及/或較佳縮醛化觸媒濃度之縮醛化方法)等，由於可將EVOH均勻地縮醛化，將所得之縮醛化物的對稱係數調整至上述範圍內，因此即使藉由不均勻法將固體的EVOH進行縮醛化，也不易發生EVOH的分子間交聯，可得到透明性優異的縮醛化物。

【0074】於本發明之一實施形態中，EVOH非多孔質

體的平均粒徑，從操作性之觀點來看，可較佳為 $0.8\mu\text{m}$ 以上，更佳為 $1.0\mu\text{m}$ 以上，尤佳為 $10\mu\text{m}$ 以上，特佳為 $50\mu\text{m}$ 以上。又，前述平均粒徑較佳為 1mm 以下，更佳為 0.5mm 以下，尤佳為 0.4mm 以下，特佳為 0.3mm 以下。若EVOH非多孔質體的平均粒徑為前述上限值以下，則容易將EVOH均勻地縮醛化，容易提高由其所得之縮醛化物的透明性。此被認為是因為：藉由使用因具有前述上限值以下的平均粒徑而具有更大的比表面積之EVOH非多孔質體，可減低縮醛化不進行或難以進行的EVOH非多孔質體中心部之比例，另外於使後述醛的至少一部分含浸於EVOH時，因縮醛化劑的醛進入在EVOH非多孔質體表面所通常存在的凹凸或間隙內，故即使在EVOH非多孔質體內部也縮醛化進，可實現均勻的縮醛化，結果得到縮醛化物的分布窄之縮醛化物。平均粒徑例如可藉由實施例中記載之方法進行測定。

【0075】EVOH非多孔質體之形狀係沒有特別的限制，作為其例，可舉出粉體狀、顆粒狀、鱗片狀、珠狀、不定形狀等。於該等之中，非多孔質體較佳為粉體狀、顆粒狀。尚且，本發明中所謂顆粒狀多孔質體，就是表示球狀、圓柱狀、橢圓柱狀、多角柱等之具有大致一定尺寸的固體狀多孔質體，其剖面可為圓形狀、橢圓形狀、多角形等。

【0076】本發明中的EVOH非多孔質體為顆粒狀時，顆粒狀非多孔質體係如後述，可將乙烯乙烯醇共聚物組成

物在凝固液中擠出並使其凝固成線料狀後，藉由線料切割機等將所得之線料狀凝固物切斷成特定長度之方法，或將乙烯乙烯醇共聚物組成物以熔融狀態直接切斷之方法等而製造。

【0077】作為乙烯乙烯醇共聚物，例如可舉出藉由將乙烯與乙烯酯系單體進行共聚合，將所得之共聚物皂化而得者。於本發明之一實施形態中，乙烯乙烯醇共聚物的乙烯含量(以下，亦稱為乙烯單元之含量)，相對於構成EVOH的總單體單元，較佳為20～80莫耳%。又，前述乙烯含量，從容易提高所得之縮醛化物的成形加工性或所得之樹脂薄膜的柔軟性、阻障性及透明性之觀點來看，可較佳為20莫耳%以上，更佳為25莫耳%以上，尤佳為30莫耳%以上，特佳為32莫耳%以上(例如35莫耳%以上)，另外從容易提高所得之縮醛化物的耐熱性之觀點來看，可較佳為80莫耳%以下，更佳為60莫耳%以下，尤佳為55莫耳%以下，特佳為50莫耳%以下，尤較佳48莫耳%以下，尤特佳為44莫耳%以下，更特佳為42莫耳%以下，再特佳為38莫耳%以下。

【0078】EVOH的皂化度係沒有特別的限制，但例如從耐熱分解性之觀點來看，較佳為95莫耳%以上，更佳為98莫耳%以上，尤佳為99莫耳%以上，特佳為99.9莫耳%以上。皂化度之上限係沒有特別的限定，例如可為100莫耳%以下。

【0079】乙烯乙烯醇共聚物的乙烯醇單元之含量，從

容易提高所得之縮醛化物的阻障性之觀點來看，相對於構成EVOH的總單體單元，可較佳為40莫耳%以上，更佳為45莫耳%以上，尤佳為50莫耳%以上，另外從容易提高所得之縮醛化物的透明性之觀點來看，可較佳為80莫耳%以下，更佳為75莫耳%以下，尤佳為70莫耳%以下，特佳為65莫耳%以下，更特佳為55莫耳%以下。

【0080】本發明中，在不損害本發明的效果之範圍內，乙烯乙烯醇共聚物係除了乙烯單元、乙烯醇單元及乙烯酯單元之外，還可包含源自與該等單元能共聚合的單體之單體單元(以下亦稱為其他單體單元)。作為前述其他單體單元，可舉出與縮醛化物可含有的其他單體單元同樣之單體單元。乙烯乙烯醇共聚物包含其他單體單元時，其含量可較佳為15莫耳%以下，更佳為10莫耳%以下。

【0081】本發明中的EVOH中之乙烯單元、乙烯醇單元及視情況含有的其他單體單元之含量，可藉由NMR測定求出，例如可藉由實施例中記載之方法而求出。

【0082】乙烯乙烯醇共聚物之共聚合形態係沒有特別的限定，可為隨機共聚物、交替共聚物、嵌段共聚物、接枝共聚物等之任一者。

【0083】於本發明之一實施形態中，依據JIS K7210：2014，在190℃、2.16Kg之條件下測定的乙烯乙烯醇共聚物之熔體流動速率，從容易抑制所得之縮醛化物因成形加工中的熱所致的劣化之觀點來看，可較佳為1～30g/10分鐘，更佳為1.5～20g/10分鐘，尤佳為2～10g/10分鐘，特

佳為 2.5~9g/10分鐘。

【0084】多孔質體的乙烯乙烯醇共聚物之製造方法係沒有特別的限制，可藉由眾所周知的方法進行製造。

【0085】粉體狀EVOH非多孔質體之製造方法係沒有特別的限制，例如可藉由粉碎機等，將經由眾所周知之方法所得之非多孔質體或多孔質體進行粉碎而得。多孔質體的粉碎物為粉體狀EVOH非多孔質體，亦即不具有細孔者，係例如可藉由電子顯微鏡之觀察而確認。

【0086】於本發明之一實施形態中，步驟(i)所調製之EVOH分散液所含有的EVOH之含量，相對於該分散液的總質量，較佳為5質量%以上，更佳為10質量%以上，尤佳為15質量%以上，且較佳為70質量%以下，更佳為60質量%以下，尤佳為50質量%以下。

【0087】EVOH分散液所含有的醛係沒有特別的限制。作為例子，可舉出甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、己醛、苯甲醛、異丁醛、2-乙基己醛、2-甲基丁醛、三甲基乙醛、2-甲基戊醛、2,2-二甲基丁醛、2-乙基丁醛、3,5,5-三甲基己醛、正己醛、正辛醛、正壬醛、正癸醛、正十二醛。

【0088】又，亦可為具有反應性碳-碳雙鍵的醛，作為其例，可舉出丙烯醛、甲基丙烯醛、巴豆醛、3-丁烯醛、2-甲基-2-丁烯醛、2-甲基-3-丁烯醛、2,2-二甲基-3-丁烯醛、3-甲基-2-丁烯醛、3-甲基-3-丁烯醛、2-戊烯醛、2-甲基-2-戊烯醛、3-戊烯醛、3-甲基-4-戊烯醛、4-戊烯醛、

4-甲基-4-戊烯醛、2-己烯醛、3-己烯醛、4-己烯醛、5-己烯醛、7-辛烯醛、10-十一烯醛、2-乙基巴豆醛、3-(二甲基胺基)丙烯醛、肉豆蔻烯醛、棕櫚烯醛、油醛、反油醛、異油醛、鱈油醛、芥醛、神經醛、亞麻油醛、香茅醛、桂皮醛及香草醛等之碳數3~30的烯醛，較佳為碳數3~25的烯醛；2,4-戊二烯醛、2,4-己二烯醛、2,6-壬二烯醛及檸檬醛等之碳數5~30的烷二烯醛，較佳為碳數5~25的烷二烯醛；次亞麻油醛、桐醛等之碳數7~30的烷三烯醛，較佳為碳數7~25的烷三烯醛；硬脂艾杜糖醛、花生四烯醛等之碳數9~30的烷四烯醛，較佳為碳數9~25的烷四烯醛；二十碳五烯醛等之碳數11~30的烷五烯醛，較佳為碳數11~25的烷五烯醛等之不飽和醛等。

【0089】EVOH分散液所含有的醛亦可為醛衍生物。作為醛衍生物，可例示羥基與醛基在分子內形成縮醛或半縮醛者。羥基與醛基在分子內形成縮醛或半縮醛之醛衍生物，係具有環狀結構，構成環的碳原子之1個或2個可被烷基取代，較佳被甲基或乙基取代，更佳被甲基取代。作為特定的醛衍生物之例，可舉出2-羥基四氫呋喃、2-羥基四氫吡喃、4-甲基-2-羥基四氫呋喃及4-甲基-2-羥基四氫吡喃。

【0090】該等之醛可為單獨1種或組合2種以上而使用。於本發明之一實施形態中，從容易提高所得之縮醛化物的柔軟性、耐熱性及透明性之觀點來看，前述醛較佳為丁醛、異丁醛、正辛醛。從能高次元地平衡所得之縮醛化

物的柔軟性、耐熱性及阻障性來看，特佳為異丁醛、正辛醛。

【0091】EVOH分散液所含有的醛之含量係沒有特別的制限，只要按照所欲的縮醛化度而適宜調整即可。於本發明之一實施形態中，醛之含量，從容易提高所得之縮醛化物的透明性及柔軟性之觀點來看，相對於EVOH 100質量份，可較佳為1～40質量份，更佳為1.5～35質量份，尤佳為2～30質量份。

【0092】本發明之方法，為了藉由固液反應進行縮醛化，EVOH分散液所含有的溶劑為EVOH及其縮醛化物之弱溶劑，較佳為包含水之溶劑，更佳為水。

【0093】EVOH分散液之調製方法係沒有特別的制限，例如可藉由於溶劑中分散有EVOH之分散液中添加醛而調製，也可於EVOH及醛的混合物中添加溶劑，調製分散液。

【0094】於本發明之方法中，調製前述EVOH分散液後，在觸媒之添加前，藉由使醛的至少一部分含浸至乙烯醇共聚物，而使醛含浸到EVOH多孔質體內部為止或使醛進入EVOH非多孔質體表面的凹凸或間隙，可將EVOH均勻地縮醛化，因此容易將所得之縮醛化物的對稱係數調整至上述範圍內，容易提高透明性。

【0095】使醛含浸至EVOH中的溫度係沒有特別的制限，但從可將醛更快速地含浸至EVOH內部之觀點來看，例如可為20℃以上，較佳為30℃以上，更佳為40℃以上，

尤佳為 50℃ 以上。又，從能抑制 EVOH 彼此的熔接之觀點來看，可較佳為 100℃ 以下，更佳為 90℃ 以下，尤佳為 80℃ 以下。

【0096】使醛含浸至 EVOH 多孔質體中的時間，可按照所含浸的溫度及 EVOH 多孔質體的細孔結構等而適宜選擇，可較佳為 2 小時以上，更佳為 2.5 小時以上，尤佳為 3 小時以上，尤更佳為 4 小時以上，特佳為 5 小時以上。又，上限係沒有特別的限制，例如可為 10 小時。醛向 EVOH 非多孔質體的含浸時間，可按照所含浸的溫度及 EVOH 非孔質體的平均粒徑等而適宜選擇，可較佳為 4 小時以上，更佳為 5 小時以上，尤佳為 6 小時以上，尤佳為 8 小時以上，特佳為 10 小時以上。又，上限係沒有特別的限制，例如可為 24 小時。

【0097】

<步驟(ii)>

步驟(ii)係使醛含浸至 EVOH 中後，於步驟(i)所調製的 EVOH 分散液中添加觸媒，將 EVOH 進行縮醛化之步驟。於本發明之方法中，前述縮醛化係藉由固液反應進行。藉由固液反應進行縮醛化，容易將所得之縮醛化物的前述 $T_m/T_g(K/K)$ 調整至上述範圍內，因此一邊維持透明性，一邊容易提高柔軟性與耐熱性。又，藉由固液反應進行縮醛化，可藉由過濾操作將所生成的縮醛化物從反應液中分離，容易高效率地製造縮醛化物，另外容易以高產率製造縮醛化物。尚且，於本發明中，藉由固液反應進行縮醛化

之方法，係指作為縮醛化反應之溶劑，藉由使用EVOH及縮醛化所生成的EVOH之縮醛化物的弱溶劑，而在縮醛化步驟中不使EVOH及縮醛化物溶解於溶劑，得到所生成的縮醛化物分散於分散液中而成之固體之方法。

【0098】作為縮醛化之觸媒，並無特別的限制，可為無機酸，也可為有機酸，例如可舉出乙酸、對甲苯磺酸、硝酸、硫酸、鹽酸、磷酸、碳酸等之酸性觸媒。於該等觸媒之中，從容易增大縮醛化反應的反應速度，且從生成的縮醛化物之洗淨容易，容易高效率地製造縮醛化物之觀點來看，較佳為鹽酸、硫酸、硝酸等之無機酸。

【0099】觸媒對於EVOH分散液的添加量，可按照觸媒之種類及/或反應溫度而適宜選擇。例如，EVOH分散液中的觸媒濃度可較佳為0.001～1.0莫耳/L，更佳為0.01～0.8莫耳/L，尤佳為0.02～0.25莫耳/L，尤更佳為0.02～0.1莫耳/L。

相對於EVOH分散液中的100質量份的EVOH，觸媒之量較佳為1～75質量份、5～50質量份，尤佳為7.5～35質量份。

【0100】於EVOH分散液中添加觸媒之方法係沒有特別的限制，例如可於EVOH分散液中一次添加觸媒，也可分成複數次添加觸媒。從容易得到霧度小且透明性及阻障性優異的縮醛化物之觀點來看，觸媒對於EVOH分散液之添加較佳分成複數次進行，特佳為分成2次進行。

於EVOH分散液中分成複數次添加觸媒時，第1次的觸

媒之添加量，相對於總添加量，較佳為50質量%以下，更佳為40質量%以下，尤佳為30質量%以下。若第1次的觸媒之添加量為上述上限以下，則縮醛化度的分布變窄，容易提高所得之縮醛化物的透明性。

【0101】縮醛化之反應溫度，從容易保持EVOH多孔質體的細孔之觀點，且從防止EVOH多孔質體及EVOH非多孔質體之反應中的熔接之觀點來看，較佳為EVOH的玻璃轉移溫度以下。前述反應溫度可較佳為10～80℃，更佳為20～70℃，尤佳為30～60℃。又，縮醛化可在空氣中進行，也可在氮氣、氬氣等之惰性氣體中進行，亦可在常壓下、加壓下或減壓下之任一者下進行。

【0102】縮醛化反應後，視需要以鹼中和所得之反應液，接著藉由慣用之方法，例如過濾、濃縮、再沉澱、再結晶等之分離手段，可從反應液中分離純化縮醛化物。經由中和所產生的中和鹽較佳藉由洗淨等進行去除。可用於中和的鹼係沒有特別的限制，例如可舉出氫氧化鈉、氫氧化鉀、氨、乙酸鈉、碳酸鈉、碳酸氫鈉、碳酸鉀等。

【0103】縮醛化反應時間，亦即從添加觸媒起到完成縮醛化反應為止(到中和或分離純化為止)的時間，較佳為2小時以上，更佳為6小時以上，尤佳為8小時以上，特佳為12小時以上。縮醛化反應時間之上限係沒有特別的限制，例如可為30小時。

【0104】本發明者等人藉由採用上述較佳態樣之縮醛化方法，尤其藉由將原料EVOH樹脂的比表面積及/或平均

粒徑、醛含浸時間、縮醛化觸媒濃度及縮醛化反應時間之至少1個，較佳至少2個，更佳全部，調整至上述較佳範圍，而可製造一種縮醛化物，其能形成阻障性、透明性、延伸性、柔軟性及耐熱性皆更優異的樹脂薄膜。

【0105】

[組成物]

本發明亦以包含本發明之縮醛化物(以下亦稱為「縮醛化物(A)」或「(A)」)與(B)而成之組成物作為對象，該(B)係選自由(B-1)、(B-2)及(B-3)所成之群組的1種以上之樹脂，其中(B-1)為(A)以外的乙烯乙烯醇共聚物之縮醛化物，(B-2)為乙烯乙烯醇共聚物，(B-3)為(B-1)及(B-2)以外的樹脂。

【0106】本發明之組成物由於含有縮醛化物(A)，故可形成阻障性、透明性、延伸性、柔軟性及耐熱性優異之樹脂薄膜。本發明之組成物中的縮醛化物(A)之含量，可較佳為5質量%以上，更佳為7.5質量%以上，尤佳為10質量%以上，尤更佳為20質量%以上，再更佳為25質量%以上。若縮醛化物(A)之含量為上述下限以上，則容易得到阻障性、透明性、延伸性、柔軟性及耐熱性皆優異之樹脂薄膜。上限係沒有特別的限制，例如可未達100質量%。

【0107】作為(A)以外的乙烯乙烯醇共聚物之縮醛化物(B-1)，例如可舉出不滿足式(1)、式(2)及 $150\text{cc} \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下的在 20°C 、65%RH下的透氧速度之1個以上的乙烯乙烯醇共聚物之縮醛化物等。縮醛化物(B-

1)可為包含乙烯單元、乙烯醇單元、縮醛單元及視情況的乙烯酯單元之樹脂。縮醛化物(B-1)的各單元之含量、縮醛化度、 T_m 、 T_g 、MFR及拉伸彈性模數可與[乙烯乙烯醇共聚物之縮醛化物]之項目中記載者同樣，也可相異。縮醛化物(B-1)可為單獨，也可為各單元之含量等不同的2種以上之組合。

【0108】於本發明之一實施形態中，縮醛化物(B-1)的 $T_m/T_g(K/K)$ ，從容易提高組成物的透明性之觀點來看，較佳為未達1.27，更佳為1.25以下，尤佳為1.23以下，特佳為1.21以下，另外從容易提高組成物的耐熱性之觀點來看，較佳為1.10以上，更佳為1.12以上，尤佳為1.15以上。前述 $T_m/T_g(K/K)$ 可藉由與縮醛化物(A)同樣之方法求出。

【0109】本發明之組成物中的樹脂(B-1)之含量，從容易提高所得之樹脂薄膜的阻氣性之觀點來看，相對於縮醛化物(A)100質量份，較佳為75質量份以下，又從容易提高透明性及/或柔軟性之觀點來看，相對於縮醛化物(A)100質量份，例如可為0質量份以上，較佳為10質量份以上，更佳為15質量份以上，尤佳為20質量份以上，特佳為25質量份以上。

【0110】作為乙烯乙烯醇共聚物(B-2)之例，可舉出作為本發明之縮醛化物的原料之[乙烯乙烯醇共聚物之縮醛化物之製造方法]的項目中記載之乙烯乙烯醇共聚物等。惟，作為樹脂(B-2)的乙烯乙烯醇共聚物，可為多孔

質體，也可不是多孔質體。乙烯乙烯醇共聚物(B-2)可為單獨，也可為各單元之含量等不同的2種以上之組合。

【0111】本發明之組成物中的樹脂(B-2)之含量，從容易提高所得之樹脂薄膜的柔軟性之觀點來看，相對於縮醛化物(A)100質量份，較佳為350質量份以下，另外從容易提高組成物的阻氣性及/或耐熱性之觀點來看，相對於縮醛化物(A)100質量份，例如可為0質量份以上，較佳為10質量份以上，更佳為20質量份以上，尤佳為30質量份以上，特佳為100質量份以上。

【0112】作為(B-1)及(B-2)以外的樹脂(B-3)之例，可舉出聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯-1、聚-4-甲基戊烯-1、聚降莖烯等之聚烯烴樹脂；乙烯系離子聚合物；聚苯乙烯、苯乙烯-馬來酸酐共聚物、高衝擊聚苯乙烯、AS樹脂、ABS樹脂、AES樹脂、AAS樹脂、ACS樹脂、MBS樹脂等之苯乙烯系樹脂；甲基丙烯酸甲酯系聚合物、甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物；聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯等之聚酯樹脂；尼龍6、尼龍66、聚醯胺彈性體等之聚醯胺；聚碳酸酯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚乙烯醇、聚縮醛、聚偏二氟乙烯、聚胺基甲酸酯、改質聚苯醚、聚苯硫醚、聚矽氧改質樹脂、丙烯酸橡膠、丙烯酸系熱塑性彈性體、矽氧橡膠；SEPS、SEBS、SIS等之苯乙烯系熱塑性彈性體；IR、EPR、EPDM等之烯烴系橡膠。該等樹脂可為單獨1種，也可為2種以上之組合。

【0113】作為聚醯胺彈性體，可舉出包含由聚醯胺所

成的硬鏈段與由聚醚所成的軟鏈段之熱塑性彈性體。作為構成硬鏈段的聚醯胺，可舉出尼龍6、尼龍66、尼龍11及尼龍12等，其中較佳為尼龍12。作為構成軟鏈段的聚醚，可舉出聚乙二醇、聚丙二醇及聚四亞甲基二醇等。作為聚醯胺彈性體，亦可使用市售品。作為聚醯胺彈性體的市售品之例，可舉出宇部興產股份有限公司製「UBESTA」（註冊商標）XPA、ARKEMA股份有限公司製「Pebax」（註冊商標）33系列、53系列、MV系列、MH系列、HD系列、MP系列等。

【0114】本發明之組成物中的樹脂(B-3)之含量，從容易提高所得之樹脂薄膜的阻氣性之觀點來看，相對於縮醛化物(A)100質量份，較佳為100質量份以下，另外從容易提高組成物的柔軟性及/或接著性之觀點來看，相對於縮醛化物(A)100質量份，例如可為0質量份以上，較佳為10質量份以上，更佳為20質量份以上，尤佳為30質量份以上，特佳為100質量份以上。

【0115】於樹脂(B-1)～(B-3)之中，從容易提高所得之樹脂薄膜的耐熱性、透明性、阻障性之觀點來看，較佳為(A)以外的乙烯乙烯醇共聚物之縮醛化物(B-1)及乙烯乙烯醇共聚物(B-2)，更佳為乙烯乙烯醇共聚物(B-2)。

【0116】於本發明之組成物中，視需要可摻合各種的添加劑。作為如此的添加劑之例，可舉出抗氧化劑、紫外線吸收劑、光安定劑、鹼金屬鹽、鹼土類金屬鹽、羧酸化合物、磷酸化合物、可塑劑、熱安定劑、抗靜電劑、滑

劑、著色劑、填料。又，如後述，將本發明之樹脂薄膜或阻障材或成形體中的本發明之組成物交付交聯時，作為添加劑，較佳摻合交聯助劑。添加劑可以單獨或2種以上組合摻合。

各種添加劑之含量係隨著其種類而不同，可在不損害本發明的效果之範圍內適宜選擇。摻合添加劑時，其合計含量，相對於組成物之總質量，例如可為9質量%以下，較佳為7質量%以下，更佳為5質量%以下，尤佳為4質量%以下。

【0117】作為抗氧化劑，例如可舉出酚系抗氧化劑、磷系抗氧化劑、硫系抗氧化劑等。該等抗氧化劑可為單獨1種，也可為2種以上之組合。

【0118】作為酚系抗氧化劑之例，可舉出2-第三丁基-6-(3-第三丁基-2-羥基-5-甲基苄基)-4-甲基苯基丙烯酸酯或2,4-二第三戊基-6-(1-(3,5-二第三戊基-2-羥基苯基)乙基)苯基丙烯酸酯等之丙烯酸酯系化合物、2,6-二第三丁基-4-甲基苯酚、2,6-二第三丁基-4-乙基苯酚、十八基-3-(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯、2,2'-亞甲基-雙(4-甲基-6-第三丁基苯酚)、4,4'-亞丁基-雙(4-甲基-6-第三丁基苯酚)、4,4'-亞丁基-雙(6-第三丁基-m-甲酚)、仲乙基雙(氧乙烯)雙(3-(5-第三丁基-4-羥基-m-甲苯基)丙酸酯、4,4'-硫代雙(3-甲基-6-第三丁基苯酚)、雙(3-環己基-2-羥基-5-甲基苯基)甲烷、3,9-雙(2-(3-(3-第三丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丙醯氧基)-1,1-二甲基乙基)-2,4,8,10-四氧雜雙環[5,5]

十一烷、1,1,3-參(2-甲基-4-羥基-5-第三丁基苯基)丁烷、1,3,5-三甲基-2,4,6-參(3,5-二第三丁基-4-羥基苄基)苯、四(亞甲基-3-(3',5'-二第三丁基-4'-羥基苯基)丙酸酯)甲烷、三乙二醇雙(3-(3-第三丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丙酸酯)、或六亞甲基雙(3-(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯)等之烷基取代酚系化合物、6-(4-羥基-3,5-二第三丁基苯胺基)-2,4-雙-辛硫基-1,3,5-三吡、6-(4-羥基-3,5-二甲基苯胺基)-2,4-雙-辛硫基-1,3,5-三吡、6-(4-羥基-3-甲基-5-第三丁基苯胺基)-2,4-雙-辛硫基-1,3,5-三吡或2-辛硫基-4,6-雙-(3,5-二第三丁基-4-氧基苯胺基)-1,3,5-三吡等之含有三吡基的酚系化合物等。

【0119】作為磷系抗氧化劑，例如可舉出亞磷酸三苯酯、亞磷酸二苯基異癸酯、亞磷酸苯基二異癸酯、亞磷酸參(壬基苯基)酯、亞磷酸參(二壬基苯基)酯、亞磷酸參(2-第三丁基-4-甲基苯基)酯、亞磷酸參(環己基苯基)酯、亞磷酸2,2-亞甲基雙(4,6-二第三丁基苯基)辛酯、9,10-二氫-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物、10-(3,5-二第三丁基-4-羥基苄基)-9,10-二氫-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物或10-癸氧基-9,10-二氫-9-氧雜-10-磷雜菲等之單亞磷酸酯系化合物、4,4'-亞丁基-雙(3-甲基-6-第三丁基苯基-二-十三基亞磷酸酯)、4,4'-亞異丙基-雙(苯基-二-烷基(C₁₂~C₁₅)亞磷酸酯)、4,4'-亞異丙基-雙(二苯基單烷基(C₁₂~C₁₅)亞磷酸酯)、1,1,3-參(2-甲基-4-二-十三基亞磷酸酯-5-第三丁基苯基)丁烷或四(2,4-二第三丁基苯基)-4,4'-伸聯苯基亞磷酸

酯等之二亞磷酸酯系化合物等。於該等之中，較佳為單亞磷酸酯系化合物。

【0120】作為硫系抗氧化劑，例如可舉出二月桂基3,3'-硫代二丙酸酯、二硬脂基3,3'-硫代二丙酸酯、月桂基硬脂基3,3'-硫代二丙酸酯、季戊四醇-四-(β -月桂基-硫代丙酸酯)、3,9-雙(2-十二烷硫基乙基)-2,4,8,10-四氧雜雙環[5,5]十一烷等。

【0121】抗氧化劑之摻合量，相對於縮醛化物(A)100質量份，較佳為0~5質量份，更佳為0.001~5質量份，尤佳為0.01~1質量份。

【0122】作為紫外線吸收劑，例如可舉出2-(5-甲基-2-羥基苯基)苯并三唑、2-[2-羥基-3,5-雙(α,α' -二甲基苄基)苯基]-2H-苯并三唑、2-(3,5-二第三丁基-2-羥基苯基)苯并三唑、2-(3-第三丁基-5-甲基-2-羥基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3,5-二第三丁基-5-甲基-2-羥基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3,5-二第三戊基-2-羥基苯基)苯并三唑、2-(2'-羥基-5'-第三辛基苯基)苯并三唑、或2-(2-羥基-5-第三辛基苯基)苯并三唑等之苯并三唑系紫外線吸收劑、2,4-二第三丁基苯基-3,5-二第三丁基-4-羥基苯甲酸酯或十六基-3,5-二第三丁基-4-羥基苯甲酸酯等之苯甲酸酯系紫外線吸收劑等。

【0123】紫外線吸收劑之含量，相對於縮醛化物(A)，以質量基準可較佳為0~50000ppm，更佳為10~50000ppm，尤佳為100~10000ppm。

【0124】作為光安定劑，例如可舉出2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基苯甲酸酯、雙(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、雙(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-2-(3,5-二第三丁基-4-羥基苄基)-2-正丁基丙二酸酯、4-(3-(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)丙醯氧基)-1-(2-(3-(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)丙醯氧基)乙基)-2,2,6,6-四甲基哌啶或癸二酸雙(2,2,6,6-四甲基-1-(辛氧基)-4-哌啶)等之受阻胺系化合物等。

【0125】作為可塑劑，例如可舉出鄰苯二甲酸二甲基、鄰苯二甲酸二乙基、鄰苯二甲酸二辛基、蠟、流動石蠟、磷酸酯、三乙二醇-二-2-乙基己酸酯、四乙二醇-二-2-乙基己酸酯、二-(2-丁氧基乙基)-己二酸酯(DBEA)、二-(2-丁氧基乙基)-癸二酸酯(DBES)、二-(2-丁氧基乙基)-壬二酸酯、二-(2-丁氧基乙基)-戊二酸酯、二-(2-丁氧基乙氧基乙基)-己二酸酯(DBEEA)、二-(2-丁氧基乙氧基乙基)-癸二酸酯(DBEES)、二-(2-丁氧基乙氧基乙基)-壬二酸酯、二-(2-丁氧基乙氧基乙基)-戊二酸酯、二-(2-己氧基乙基)-己二酸酯、二-(2-己氧基乙基)-癸二酸酯、二-(2-己氧基乙基)-壬二酸酯、二-(2-己氧基乙基)-戊二酸酯、二-(2-己氧基乙氧基乙基)-己二酸酯、二-(2-己氧基乙氧基乙基)-癸二酸酯、二-(2-己氧基乙氧基乙基)-壬二酸酯、二-(2-己氧基乙氧基乙基)-戊二酸酯、二-(2-丁氧基乙基)-鄰苯二甲酸酯及/或二-(2-丁氧基乙氧基乙基)-鄰苯二甲酸酯、聚丙二醇(PPG)等。於該等可塑劑之中，較佳是構成分子的碳數及氧數之和為28以上的可塑劑。作為如此的可塑劑，例如可

舉出三乙二醇-二-2-乙基己酸酯、四乙二醇-二-2-乙基己酸酯、二-(2-丁氧基乙基)-己二酸酯(DBEA)、二-(2-丁氧基乙氧基乙基)-己二酸酯、二-(2-丁氧基乙氧基乙基)-癸二酸酯、聚丙二醇(PPG：平均分子量400)等。該等可塑劑可為單獨1種，也可為2種以上之組合。

【0126】作為熱安定劑，例如可舉出水滑石化合物、受阻酚系熱安定劑、受阻胺系熱安定劑、高級脂肪族羧酸的金屬鹽(例如，硬脂酸鈣、硬脂酸鎂等)。

作為抗靜電劑，例如可舉出季戊四醇單硬脂酸酯、山梨糖醇酐單棕櫚酸酯、硫酸化聚烯烴類、聚環氧乙烷、碳蠟(carbowax)等。

作為滑劑，例如可舉出亞乙基雙硬脂醯胺、硬脂酸丁酯等。

作為著色劑，例如可舉出碳黑、酞花青、喹吖啶酮、吡啶啉、偶氮系顏料、氧化鐵紅等。

作為填料，例如可舉出玻璃纖維、碎石、矽酸鈣等。

【0127】作為交聯助劑之例，可舉出多官能烯丙基系化合物及多官能(甲基)丙烯酸系化合物。作為具體例，可舉出三烯丙基三聚氰酸酯(TAC)、三烯丙基異三聚氰酸酯(TAIC)、季戊四醇四甲基丙烯酸酯(PETMA)、戊二醛(GA)、乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)、馬來酸二烯丙酯(DAM)、馬來酸二烯丙酯(DPM)、二烯丙基單烯丙基三聚氰酸酯(DPMAC)、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTAT)、四乙二醇二丙烯酸酯(TEGDA)、1,6-己二醇二

丙烯酸酯、四羥甲基甲烷四丙烯酸酯、琥珀酸二烯丙酯、馬來酸二烯丙酯、鄰苯二甲酸二烯丙酯等，於該等之中，特佳為三烯丙基三聚氰酸酯及三烯丙基異三聚氰酸酯。

【0128】於本發明之一實施形態中，依據 JIS K7210：2014，在190℃、2.16Kg之條件下測定的本發明之組成物的熔體流動速率，從容易抑制因成形加工中的熱所造成的劣化之觀點來看，可較佳為1～30g/10分鐘，更佳為2～20g/10分鐘，尤佳為3～10g/10分鐘，特佳為2.5～9g/10分鐘。

【0129】於本發明之一實施形態中，本發明之組成物在20℃、65%RH下的透氧速度較佳為 $150\text{cc}\cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot \text{day}\cdot \text{atm}$ 以下，更佳為 $120\text{cc}\cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot \text{day}\cdot \text{atm}$ 以下，尤佳為 $100\text{cc}\cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot \text{day}\cdot \text{atm}$ 以下，尤更佳為 $75\text{cc}\cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot \text{day}\cdot \text{atm}$ 以下，特佳為 $30\text{cc}\cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot \text{day}\cdot \text{atm}$ 以下。上述透氧速度之下限係沒有特別的限定，例如可為 $0\text{cc}\cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot \text{day}\cdot \text{atm}$ 以上。

上述透氧速度係可藉由適宜調整組成物中的縮醛化物(A)及樹脂(B)之摻合比例而調整。

上述透氧速度係可藉由與本發明之縮醛化物在20℃、65%RH下的透氧速度同樣之方法進行測定。

【0130】本發明之組成物係在23℃、50%RH的拉伸強度測定中之拉伸彈性模數較佳為2000MPa以下，更佳為1900MPa以下，尤佳為1800MPa以下，尤更佳為1700MPa以下，特佳為1600MPa以下，更特佳為1500MPa以下。上

述拉伸彈性模數之下限係沒有特別的限定，較佳為10MPa以上，更佳為100MPa以上，尤佳為1000MPa以上。

本發明之組成物係在23℃、50%RH下的拉伸強伸度測定中之拉伸斷裂伸度較佳為150%以上，更佳為170%以上，尤佳為180%以上，尤更佳為200%以上，特佳為250%以上，更特佳為300%以上。上述拉伸斷裂伸度之上限係沒有特別的限定，較佳為1000%以下，更佳為700%以下，尤佳為500%以下。

藉由使用該組成物，可得到柔軟的薄膜或成形物，另外於將該等延伸或熱成形時可良好地二次加工。

上述拉伸彈性模數及拉伸斷裂伸度，可藉由適宜調整組成物中的縮醛化物(A)及樹脂(B)之摻合比例而調整。

上述拉伸彈性模數及拉伸斷裂伸度，可藉由與縮醛化物(A)在23℃、50%RH下的拉伸彈性模數及拉伸斷裂伸度同樣之方法進行測定。

【0131】於本發明之組成物中，依據JIS K7121：2012測定的熔解峰溫度 T_m (℃)，較佳為136℃以上，更佳為138℃以上，尤佳為140℃以上，尤更佳為142℃以上，特佳為145℃以上，且較佳為190℃以下，更佳為185℃以下，尤佳為183℃以下，特佳為165℃以下。若前述熔解峰溫度 T_m 為上述下限以上，則容易提高耐蒸煮性等耐熱性，若為上述上限以下，則容易提高透明性及成形性。

上述熔解峰溫度可藉由適宜調整組成物中的縮醛化物(A)及樹脂(B)之摻合比例而調整。

上述熔解峰溫度可藉由與縮醛化物(A)的熔解峰溫度同樣之方法進行測定。

【0132】於本發明之合適的一實施形態中，本發明之組成物係如上述，顯示低的透氧速度、低的拉伸彈性模數、高的拉伸斷裂伸度及高的熔解峰溫度。又，於本發明之合適的一實施形態中，由本發明之組成物所得之樹脂薄膜係顯示與後述[樹脂薄膜、阻障材、成形體]之項目中記載的本發明之樹脂薄膜的霧度及延伸性同樣之值。因此，本發明之組成物可形成阻障性、透明性、延伸性、柔軟性及耐熱性皆優異的樹脂薄膜。

【0133】本發明之縮醛化物及本發明之組成物的用途係沒有特別的限定，例如作為阻障材或成形體而用於各種領域。由於具有低的透氧速度，因此特別適用於袋子、管、杯、囊袋等之形態的食品、化妝品、醫化學藥品用的包裝材，以及輪胎內襯等之與橡膠的積層體。

【0134】

[樹脂薄膜、阻障材、成形體]

本發明包含一種樹脂薄膜，其包含1層以上的含有本發明之縮醛化物的層。於較佳的一實施形態中，前述樹脂薄膜係由含有本發明之縮醛化物的層之1層以上所構成。於較佳的一實施形態中，上述層不含本發明之縮醛化物以外的樹脂。

又，本發明亦包含前述樹脂薄膜，其進一步包含1層以上的含有選自由聚烯烴、聚醯胺、聚酯及聚胺基甲酸酯

所成之群組的1種以上之樹脂的層。於較佳的一實施形態中，前述樹脂薄膜係由含有本發明之縮醛化物的層之1層以上與含有選自由聚烯烴、聚醯胺、聚酯及聚胺基甲酸酯所成之群組的1種以上之樹脂的層之1層以上所構成。於較佳的一實施形態中，上述進一步的層係不含選自由聚烯烴、聚醯胺、聚酯及聚胺基甲酸酯所成之群組的1種以上之樹脂以外的樹脂。

【0135】又，本發明包含一種樹脂薄膜，其包含包含1層以上的含有本發明之組成物的層。於較佳的一實施形態中，前述樹脂薄膜係由含有本發明之組成物的層之1層以上所構成。於較佳的一實施形態中，上述層不含本發明之組成物所含有的樹脂以外之樹脂。

另外，本發明亦包含前述樹脂薄膜，其進一步包含1層以上的含有選自由聚烯烴、聚醯胺、聚酯及聚胺基甲酸酯所成之群組的1種以上之樹脂的層上。於較佳的一實施形態中，前述樹脂薄膜係由含有本發明之組成物的層之1層以上與含有選自由聚烯烴、聚醯胺、聚酯及聚胺基甲酸酯所成之群組的1種以上之樹脂的層之1層以上所構成。於較佳的一實施形態中，上述進一步的層係不含選自由聚烯烴、聚醯胺、聚酯及聚胺基甲酸酯所成之群組的1種以上之樹脂以外的樹脂。

【0136】作為樹脂薄膜包含含有本發明之縮醛化物(A)或本發明之組成物的層以外之進一步的層之情況，亦即多層構造體之情況之層構成之例，當以「Barrier」表示

作為阻障材使用之許多含有本發明之縮醛化物(A)或本發明之組成物的層，以「Ad」表示接著性樹脂，以「R」表示上述進一步的層，以「Reg」表示回收樹脂層或回收組成物層時，可舉出Barrier/R、R/Barrier/R、Barrier/Ad/R、Reg/Barrier/R、R/Ad/Barrier/Ad/R、R/Reg/Ad/Barrier/Ad/Reg/R等，但不限定於該等。多層構造體包含複數的Barrier、R、Ad時，可為互相相同的Barrier、R、Ad，也可為不同的Barrier、R、Ad。各自的層可為單層，也可為多層。又，於R中可包含回收樹脂及/或回收組成物。此處，所謂回收樹脂或回收組成物，就是指以再使用為目的而回收本發明之樹脂薄膜、阻障材或成形物，視情況地進行粉碎，所得之樹脂或組成物。

【0137】作為進一步的層之含有選自由聚烯烴、聚醯胺、聚酯及聚胺基甲酸酯所成之群組的1種以上之樹脂的層，亦視需要可包含1種以上的上述各種添加劑。

【0138】本發明所用的聚烯烴係沒有特別的限定。作為其例，可舉出直鏈狀低密度聚乙烯、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 -烯烴共聚物(碳數4~20的 α -烯烴)、聚丁烯、聚戊烯等之、烯烴的均聚物或共聚物。作為該等 α -烯烴以外的共聚合成分之例，可舉出二烯烴、N-乙烯基吡啶、氯乙烯、偏二氯乙烯、苯乙烯、丙烯腈、乙烯基醚等之乙烯基化合物、馬來酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、富馬酸、伊康酸等之不飽和羧酸、

其酯、其酸酐、或在該等附加羥基或環氧基者等。例如亦可使用能接枝的單體與聚烯烴之共聚物、或 α -烯烴/ α,β -不飽和羧酸共聚物與離子性金屬化合物之反應物的離子聚合物樹脂等之各種共聚物。又，作為聚烯烴，亦可使用氯化聚乙烯、氯化聚丙烯等。該等聚烯烴亦可單獨使用，也可組合2種以上使用。

於上述例示之中，特佳使用聚丙烯、聚乙烯、乙烯丙烯共聚物、乙烯乙酸乙烯酯共聚物。

【0139】作為本發明所用的聚醯胺之例，可舉出聚己內醯胺(尼龍-6)、聚- ω -胺基庚酸(尼龍-7)、聚- ω -胺基壬酸(尼龍-9)、聚十一醯胺(尼龍-11)、聚十二內醯胺(尼龍-12)、聚乙烯己二醯胺(尼龍-2,6)、聚四亞甲基己二醯胺(尼龍-4,6)、聚六亞甲基己二醯胺(尼龍-6,6)、聚六亞甲基癸二醯胺(尼龍-6,10)、聚六亞甲基十二醯胺(尼龍-6,12)、聚八亞甲基己二醯胺(尼龍-8,6)、聚十亞甲基己二醯胺(尼龍-10,6)、聚十二亞甲基癸二醯胺(尼龍-12,10)、己內醯胺/十二內醯胺共聚物(尼龍-6/12)、己內醯胺/ ω -胺基壬酸共聚物(尼龍-6/9)、己內醯胺/六亞甲基己二醯胺共聚物(尼龍-6/6,6)、十二內醯胺/六亞甲基己二醯胺共聚物(尼龍-12/6,6)、六亞甲基己二醯胺/六亞甲基癸二醯胺共聚物(尼龍-6,6/6,10)、乙烯己二醯胺/六亞甲基己二醯胺共聚物(尼龍-2,6/6,6)、己內醯胺/六亞甲基己二醯胺/六亞甲基癸二醯胺共聚物(尼龍-6/6,6/6,10)、聚六亞甲基間苯二甲醯胺、聚六亞甲基對苯二甲醯胺、六亞甲基間苯二甲醯胺/

對苯二甲醯胺共聚物等。該等聚醯胺可單獨使用，也可組合2種以上使用。

於上述例示之中，較佳為包含己醯胺成分的聚醯胺(例如，尼龍-6、尼龍-6,12、尼龍-6/12、尼龍-6/6,6等)。

【0140】本發明所用的聚酯係沒有特別的限定。作為其較佳例，可舉出聚(對苯二甲酸乙二酯)、聚(對苯二甲酸丁二酯)、聚(對苯二甲酸乙二酯/間苯二甲酸乙二酯)、聚(乙二醇/環己烷二甲醇/對苯二甲酸酯)等。於該等之中，特佳為聚(對苯二甲酸乙二酯)。尚且，作為前述聚酯，亦可使用含有乙二醇、丁二醇、環己烷二甲醇、新戊二醇、戊二醇等之二醇類、或間苯二甲酸、二苯甲酮二羧酸、二苯基砒二羧酸、二苯基甲烷二羧酸、亞丙基雙(苯基羧酸)、二苯基氧化物二羧酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、二乙基琥珀酸等之二羧酸作為共聚合成分之聚酯。

【0141】本發明所用的聚胺基甲酸酯係沒有特別的限定。作為其例，可舉出聚醚聚胺基甲酸酯、聚酯聚胺基甲酸酯等。

【0142】作為上述進一步的層所含有的樹脂，亦較佳使用彈性體。因此，於本發明之一實施形態中，樹脂薄膜包含1層以上的含有本發明之縮醛化物或組成物的層與1層以上的含有彈性體的層。於本發明之另一實施形態中，樹脂薄膜係由含有本發明之縮醛化物或組成物的層之1層以上與含有彈性體的層之1層以上所構成。於該等之一實施

形態中，含有本發明之縮醛化物或組成物的層係不含本發明之縮醛化物以外的樹脂或本發明之組成物所含有的樹脂以外之樹脂，及/或含有彈性體的層係不含該彈性體以外的樹脂。

本發明所用的彈性體係沒有特別的限定。作為其較佳例，可舉出聚胺基甲酸酯系彈性體、聚苯乙烯系彈性體、聚醯胺系彈性體、聚酯彈性體、聚烯烴系彈性體、由乙烯基芳香族化合物與共軛二烯化合物之共聚物所成的彈性體。

從含有本發明之縮醛化物的層或含有本發明之組成物的層與含有聚胺基甲酸酯系彈性體的層之層間接著性優異的觀點來看，於例示的彈性體之中，較佳使用聚胺基甲酸酯系彈性體。

【0143】樹脂薄膜中的層1層之厚度，較佳為 $0.5\mu\text{m}$ 以上，更佳為 $1\mu\text{m}$ 以上，尤佳為 $5\mu\text{m}$ 以上，且較佳為 $250\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $200\mu\text{m}$ 以下，尤佳為 $150\mu\text{m}$ 以下，尤更佳為 $100\mu\text{m}$ 以下，特佳為 $60\mu\text{m}$ 以下，尤特佳為 $50\mu\text{m}$ 以下，更特佳為 $30\mu\text{m}$ 以下。樹脂薄膜中的層為複數層時，樹脂薄膜中的複數層1層之厚度可相同，也可相異。

【0144】樹脂薄膜之厚度，從容易提高阻障性之觀點來看，較佳為 $1\mu\text{m}$ 以上，更佳為 $5\mu\text{m}$ 以上，尤佳為 $10\mu\text{m}$ 以上，另外從柔軟性之觀點來看，較佳為 $1000\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $750\mu\text{m}$ 以下，尤佳為 $500\mu\text{m}$ 以下，尤更佳為 $250\mu\text{m}$ 以下，特佳為 $100\mu\text{m}$ 以下，尤特佳為 $50\mu\text{m}$ 以下，更特佳為

30 μ m以下。

【0145】樹脂薄膜中的層1層之厚度及樹脂薄膜之厚度係使用習知的方法，例如使用接觸式或非接觸式的厚度計等進行測定。

【0146】本發明之樹脂薄膜具有優異的透明性。本發明之樹脂薄膜的霧度較佳為5%以下，更佳為3%以下，尤佳為2%以下，尤更佳為1%以下，特佳為0.5%以下，尤特佳為0.3%以下，更特佳為0.2%以下。由於霧度愈小，樹脂薄片的透明性愈高，因此下限係沒有特別的限制，例如可為0.01%以上。尚且，樹脂薄膜之霧度係使用霧度計，依據JIS K7136：2000進行測定。

【0147】本發明之樹脂薄膜具有優異的延伸性。因此，作為延伸薄膜，尤其可適用於至少在單軸方向上被延伸2倍以上而成之延伸薄膜。又，前述延伸薄膜亦可適用作為熱收縮性薄膜。

延伸性例如可藉由後述實施例中記載之方法進行評價。

【0148】於本發明之合適的一實施形態中，本發明之樹脂薄膜係顯示與上述[乙烯乙烯醇共聚物之縮醛化物]及[組成物]之項目中記載的本發明之縮醛化物或組成物的透氧速度、拉伸彈性模數、拉伸斷裂伸度及溶解峰溫度同樣之值。

【0149】本發明之樹脂薄膜由於阻障性、透明性、延伸性、柔軟性及耐熱性皆優異，因此由本發明之樹脂薄膜

所成的阻障材及成形體亦具有該優異的物性。

【0150】又，本發明亦包含由本發明之樹脂薄膜所成之阻障材及由本發明之樹脂薄膜所成之成形體。

於阻障材或成形體中，包括包裝材、塗覆材、覆蓋材、內襯、壁紙、化妝板、間隔板、薄膜、熱收縮性薄膜(緊縮包裝薄膜等)、延伸薄膜、可撓性薄膜、可撓性包裝材料、容器、袋子、瓶、杯、托盤、囊袋、管(pipe)、軟管(hose)、管(tube)、氣球、異形成形體、輪胎內襯等。

【0151】

[樹脂薄膜、阻障材或成形體之製造方法]

製造本發明之樹脂薄膜、阻障材或成形體之方法係沒有特別的限制，例如只要藉由擠出成形、加壓成形、吹塑成形、射出成形、溶液流延法等之眾所周知的方法，將本發明中的縮醛化物或本發明之組成物成形為薄膜狀或各種成形體之形狀即可。本發明之樹脂薄膜、阻障材或成形物亦可以再使用為目的進行回收，視需要地粉碎，再度成形。又，亦可將樹脂薄膜進行單軸或雙軸延伸，也可供熱成形等之二次加工。

【0152】作為樹脂薄膜之製造方法，可適宜使用擠出成形。於此方法中，將本發明之縮醛化物或組成物供給至擠壓機，進行混練、熔融後，將所得之熔融混練物從模頭擠出，以拉伸機進行拉伸而成形為薄片狀。擠出時的樹脂或組成物溫度，只要按照樹脂或組成物之組成而選擇即可，例如140～270℃，較佳為170～250℃，更佳為180～

240℃，尤佳為190～220℃。若擠出時的樹脂或組成物溫度為上述上限以下，則抑制縮醛化物或組成物的分解，不易著色。又，若擠出時的樹脂或組成物溫度為上述下限以上，則縮醛化物或組成物完全地熔融，容易得到外觀良好的樹脂薄膜，且容易抑制揮發性物質之發生。又，為了有效率地去除揮發性物質，較佳為藉由減壓而從擠壓機的排氣口來去除揮發性物質。

【0153】於本發明之樹脂薄膜、阻障材及成形體中的本發明之組成物中，為了提高高溫高濕下的阻障性及形態保持性，或者為了在熱收縮性薄膜等之用途中使用時提高收縮性，可在不阻礙本發明的作用效果之程度內賦予交聯結構。此時，本發明之組成物通常含有交聯助劑。關於賦予交聯結構之方法，並無特別的限定，較佳方法可舉出照射能量線之方法。作為能量線，可舉出紫外線、電子線、X射線、 α 射線、 γ 射線等之電離放射線，較佳可舉出電子線。

【0154】關於電子線之照射方法，可舉出藉由擠出成形等的一次加工後，於電子線照射裝置中導入樹脂薄膜或阻障材或成形體，照射電子線之方法。關於電子線之線量，並無特別的限定，但較佳為1～40Mrad，更佳為2～30Mrad。若照射的電子線量為前述下限以上，則交聯容易充分進行。另一方面，若照射的電子線量為前述上限以下，則容易防止成形體之劣化。

【0155】關於在一次加工後需要(單軸或雙軸)延伸或

熱成形等二次加工之成形體，宜在一次加工與二次加工之間進行電子線照射。

【0156】作為可使用的電子線，一般而言，使用由考克洛夫特-沃頓(Cockcroft-Walton)型、范德格雷夫(Vande Graaf)型、共振變壓器型、絕緣芯變壓器型、線形加速器、高頻高壓加速器(dynamitron)型、高頻迴旋加速器等之各種電子線加速器所放出的具有150～10000KeV的能量之電子線，但不限於其。

【0157】製造多層的樹脂薄膜或阻障材或成形體時，例如可舉出：對於由本發明之縮醛化物或組成物所成之薄膜，熔融擠出其他樹脂或組成物之方法，相反地對於由其他樹脂或組成物所成之薄膜，熔融擠出本發明之縮醛化物或組成物之方法，將本發明之縮醛化物或組成物與其他樹脂或組成物共擠出成形之方法，將由本發明之縮醛化物或組成物所成之薄膜與由其他樹脂或組成物所成之薄膜，視情況地使用眾所周知的接著劑，進行層合之方法等。於該等之中，較宜使用共擠出成形之方法。

共擠出成形之方法係沒有特別的限定。例如，可例示多歧管法、供料頭(feed block)法、多槽模法等作為合適者。藉由如此的成形法，成形為多層薄膜、多層薄片、多層管、多層軟管、多層異型成形體等。又，藉由共擠出充氣成形法、共擠出吹氣成形法等，亦可製造多層薄膜或多層瓶。再者，藉由將多層的樹脂薄膜或成形體供二次加工，可製造具有所欲形狀的成形體。於二次加工中，例如

包含向單軸或雙軸方向的延伸或熱處理、壓延、真空成形、氣壓成形、真空壓空成形、拉伸吹塑成形、吹氣成形等。

【0158】層合由本發明之縮醛化物或組成物所成的薄膜與由其他樹脂或組成物所成的薄膜時，作為視情況使用之眾所周知的接著劑，例如可舉出有機鈦化合物、異氰酸酯化合物、聚酯系化合物、羧酸改質聚烯烴，較佳使用羧酸改質聚烯烴。

[實施例]

【0159】以下，藉由實施例及比較例來具體地說明本發明，但本發明不受下述實施例所限定。

【0160】以下顯示實施例及比較例中作為原料使用的乙烯乙烯醇共聚物(EVOH)及所得之乙烯乙烯醇共聚物之縮醛化物的分析方法及各物性的測定方法、以及樹脂薄膜之評價方法。

【0161】

<各單體單元之含量及縮醛化度>

對於實施例及比較例中作為原料使用的乙烯乙烯醇共聚物以及實施例及比較例所得之乙烯乙烯醇共聚物之縮醛化物，如以下地進行該乙烯乙烯醇共聚物及其縮醛化物中的乙烯單元、乙烯醇單元及經縮醛化的乙烯醇單元之縮醛單元之含量(單位：莫耳%)以及縮醛化度之分析。

【0162】使乙烯乙烯醇共聚物在120℃下溶解於二甲

基亞砒(DMSO)中，將所得之DMSO溶液冷卻到室溫。然後，於前述DMSO溶液中添加N,N-二甲基-4-胺基吡啶及乙酸酐，攪拌1小時而使其反應。從所得之反應液中，使用離子交換水及丙酮使共聚物再沉澱及進行洗淨，更進行乾燥而得到乙烯乙酸乙烯酯共聚物。藉由400MHz的質子NMR測定裝置，以累計次數256次測定所得之乙烯乙酸乙烯酯共聚物的氘化二甲基亞砒(DMSO-d6)溶液。於所得之光譜中，從源自該乙烯乙酸乙烯酯共聚物中的乙烯單元及乙酸乙烯酯單元之次甲基質子的波峰(1.1~1.9ppm的波峰)及源自乙酸乙烯酯單元之末端甲基質子的波峰(2.0ppm的波峰)之強度比，算出相對於構成乙烯乙醇共聚物的總單體單元而言乙烯單元之含量(n)。

乙烯單元由於受到縮醛化反應的影響，因此乙烯乙醇共聚物中的乙烯單元之含量(n)等於在該乙烯乙醇共聚物之縮醛化後相對於構成所得的EVOH之縮醛化物的總單體單元，乙烯單元的含量(n)。

藉由以下之方法，求出相對於構成EVOH之縮醛化物的總單體單元，乙醇單元之含量(l)、乙酸乙烯酯單元之含量(m)及縮醛單元之含量(k)。藉由400MHz的質子NMR測定裝置，以累計次數256次測定EVOH之縮醛化物的DMSO-d6溶液。從所得之光譜，算出源自乙烯單元、乙醇單元及乙酸乙烯酯單元的次甲基(methine)質子之波峰(1.0~1.8ppm的波峰)及源自縮醛單元的末端甲基質子之波峰(0.8~1.0ppm的波峰)的強度比，以及使用乙烯乙醇共

聚物的乙烯單元之含量(n)，算出各單體單元之含量。

【0163】EVOH之縮醛化物的縮醛化度係使用上述所求出的乙烯醇單元之含量(l)、乙酸乙烯酯單元之含量(m)及縮醛單元之含量(k)，藉由下述式求出。

$$\text{縮醛化度(莫耳 \%)} = \{k/(k+l+m)\} \times 100$$

【0164】

<細孔的中位直徑、細孔表面積>

將後述各製造例所得之EVOH多孔質體或實施例及比較例所得之EVOH縮醛化物在-80℃下冷凍乾燥。於標準5cc粉體用單元(桿(stem)容積0.4cc)中採集它0.5g，在初期壓力2.6kPa之條件下，使用細孔分布測定裝置(MICROMERITICS公司製，Autopore V9620)，測定細孔直徑為0.005～100μm之範圍內的細孔之中位直徑及細孔表面積。細孔之中位直徑係於Log微分細孔容積分布中，相對於細孔直徑在0.005～100μm之範圍內的全部細孔而言之中位直徑(d50)。尚且，水銀參數係設為水銀接觸角130degrees、水銀表面張力485dyn/cm。

【0165】

<平均粒徑>

對於後述製造例1～6所得之乙烯乙醇共聚物100g，使用Verder Scientific公司的「CAMSIZER X2」，測量測定用試料(經冷凍乾燥的EVOH顆粒)之平均粒徑。將藉由依據ISO 13322-2(2006年)的動態影像解析法所算出的圓相當粒徑之小粒徑側起的累計粒度分布成為50%(體積基準)

之粒徑(Q3 50.0%)當作平均粒徑。

【0166】

<熔體流動速率(MFR)>

依據 JIS K7210：2014，在 190℃、2.16kg 負載之條件下，測定實施例及比較例中作為原料使用的乙烯乙烯醇共聚物，以及實施例及比較例所得之乙烯乙烯醇共聚物之縮醛化物的熔體流動速率。

【0167】

<對稱係數($W_{0.05h}/2f$)>

實施例及比較例所得之縮醛化物的對稱係數係依據 JIS K 0124：2011，於以下之條件下，藉由進行水-乙醇溶析液的逆相分配梯度高效液相層析(HPLC)分析而求出。前述對稱係數中的「 $W_{0.05h}$ 」表示藉由 HPLC 分析所得的測定波峰之基線起的波峰高度之 1/20 的高度(波峰 5% 高度位置)處之波峰寬度，「 f 」表示將波峰 5% 高度位置的波峰寬度以包含波峰頂點的垂線進行二分時的波峰之上升側之距離。

(HPLC 分析之測定條件)

試料濃度：1.5mg/1g

試料溶劑：EtOH(99.5%)/離子交換水=9/1wt%混合溶劑

注入量：20 μ L

檢測器：Varian 380-LC、EVAP 80℃(前段加熱)、

NEB 50℃ (第2段加熱)、Gas 1.5(SLM)、數據輸入間隔 1000m秒、濾波器 1μm

ODS二氧化矽管柱：島津製作所公司製「Shimpack G-ODS(十八基修飾球狀全多孔性矽凝膠、內徑 4mm×長度 10mm、粒徑 5μm)」

管柱溫度：45℃

送液流量：總流量 0.4mL/分鐘

(HPLC分析之程)

使用水作為移動相 A，使用乙醇(99.5%)作為移動相 B。於樣品注入前的時間點，HPLC系統的管柱內部為移動相 A/移動相 B以體積比 95/5 的混合溶劑充滿之狀態。於此狀態下將樣品注入。然後，於如以下之條件下流動溶劑。

0～5分鐘(B濃度；_5%固定)

5～25分鐘(B濃度；_5～100%)

25～30分鐘(B濃度；100%固定)

30～31分鐘(B濃度；100～5%)

31～55分鐘(B濃度；_5%固定)

【0168】

<Tm/Tg(K/K)及 Tm(℃)>

使用 DSC(Mettler Toledo 公司製，TGA/DSC1 Star System)，以升溫速度 10℃/分鐘從 25℃ 加熱到 230℃ 而使其熔解，以降溫速度 10℃/分鐘從 230℃ 冷卻到 -30℃ 後，以升溫速度 10℃/分鐘再度從 -30℃ 升溫到 230℃ 時，測定實

施例及比較例所得之縮醛化物，依據 JIS K7121：2012，測定熔解峰溫度 $T_m(^{\circ}\text{C})$ 及中間點玻璃轉移溫度 $T_g(^{\circ}\text{C})$ 。將所得之值分別換算成克氏 (K) 單位，算出 $T_m/T_g(\text{K/K})$ 。

又，同樣地，測定實施例及比較例所得之組成物的熔解峰溫度 $T_m(^{\circ}\text{C})$ 。

【0169】

<20 $^{\circ}\text{C}$ 、65%RH下的透氧速度>

對於實施例及比較例所得之樹脂薄膜，在熔點負 20 $^{\circ}\text{C}$ 下進行 10 分鐘熱處理。對於各樹脂薄膜各 2 片，在 20 $^{\circ}\text{C}$ 、65%RH 下調濕 5 日。接著，使用 Modern Control 公司製 MOCON OX-TRAN2/20 型，在 20 $^{\circ}\text{C}$ 、65%RH 條件下依據 JIS K7126(等壓法)，測定透氧速度，求出其平均值。

【0170】

<結晶熔解熱量 ΔH >

ΔH 係依據 JIS K7121：2012 測定。更具體而言，對於實施例及比較例所得之縮醛化物，使用 DSC，以升溫速度 10 $^{\circ}\text{C}$ /分鐘從 25 $^{\circ}\text{C}$ 升溫到 140 $^{\circ}\text{C}$ ，在 140 $^{\circ}\text{C}$ 下保持 30 分鐘後，以降溫速度 4 $^{\circ}\text{C}$ /分鐘從 140 $^{\circ}\text{C}$ 降低到 -30 $^{\circ}\text{C}$ ，再度以升溫速度 10 $^{\circ}\text{C}$ /分鐘從 -30 $^{\circ}\text{C}$ 升溫到 200 $^{\circ}\text{C}$ ，求出 ΔH 。

【0171】

<{ $\Delta H \times T_m \times$ 乙烯醇單元量 / 100 } / (20 $^{\circ}\text{C}$ 、65%RH 下的透氧速度)>

使用對於實施例及比較例所得之縮醛化物，如上述求出 ΔH 、 T_m 、乙烯醇單元量及 20 $^{\circ}\text{C}$ 、65%RH 下的透氧速

度，算出 $\{\Delta H \times T_m \times \text{乙 烯 醇 單 元 量} / 100\} / (20^{\circ}\text{C}、65\% \text{RH}$ 下的透氧速度)。

【 0172】

<製膜性>

對於實施例及比較例所得之縮醛化物及組成物，使用
由40φ擠壓機(塑膠工學研究所製PLABOR GT-40-A)與T字
模所構成之製膜機，在下述擠出條件下進行製膜，得到厚
度20μm的單層樹脂薄膜。

形式	單軸擠壓機(無排氣口型)
L/D	24
口徑	40mmφ
螺桿	一條全螺紋型，表面氮化鋼
螺桿旋轉數	40rpm
模頭	550mm寬衣架模頭
唇間隙	0.3mm
機筒、模頭溫度設定C1/C2/C3/轉接器/模頭=180/200/ 210/210/210(℃)	

觀察此時的製膜安定性，藉由下述基準進行評價，當
作製膜性的指標。

(製膜性之評價基準)

A：可無問題地連續製膜，得到外觀良好的樹脂薄
膜。

B：在樹脂薄片之端部的一部分發生斷裂或鬆弛等之

問題，但能連續製膜，得到外觀比較良好的樹脂薄膜。

C：發生樹脂薄膜的斷裂或鬆弛等之問題，無法連續製膜，得不到外觀良好的樹脂薄膜。

【0173】

<延伸性>

將實施例及比較例所得之樹脂薄膜設置於東洋精機製縮放式雙軸延伸裝置，在60℃下以2×2倍的延伸倍率進行同時雙軸延伸。藉由以下評價基準來評價延伸後的薄膜外觀。

(延伸性之評價基準)

A：沒有不均及局部厚度不均。

B：有大的不均及大的局部厚度不均。

C：在薄膜發生破裂。

【0174】

<23℃、50%RH下的拉伸斷裂伸度及拉伸彈性模數>

將實施例及比較例所得之樹脂薄膜在23℃、50%RH下調濕7日後，對於各樹脂薄膜，製作5片15mm寬的長條狀試驗片。將試驗片設置於島津製作所製 Autograph AGS-H 型，在夾盤間隔50mm、拉伸速度500mm/分鐘之條件下進行拉伸試驗，求出拉伸斷裂伸度及拉伸彈性模數，算出各自的平均值。

【0175】

<透明性(樹脂薄膜的霧度)>

從實施例及比較例所得之樹脂薄膜切出縱 20mm×橫 5mm 的試驗片。使用霧度計(日本電色工業股份有限公司製，SH7000)，依據 JIS K7136：2000，測定所得之試驗片的霧度。

【0176】於實施例及比較例中，將藉由以下方法所製造的顆粒狀乙烯乙烯醇共聚物(EVOH1～EVOH6)分別使用作為原料。

【0177】

<製造例 1>

將包含乙烯單元含量 44 莫耳 %、皂化度 99.98 莫耳 % 的 EVOH 100 質量份、甲醇 60 質量份及水 40 質量份之 EVOH 溶液，從塔徑 0.3m、段數 10 段的層板塔之最上段來連續地供給，從最下段吹入水蒸氣，使 EVOH 溶液與水蒸氣對流接觸。塔內的溫度為 130℃，塔內的壓力為 0.3MPa。將使水蒸氣對流接觸而得的含水 EVOH 從塔底抽出。所得之含水 EVOH 的溫度為 120℃，含水率為 52.4 質量 %。又，甲醇含有率為 0.02 質量 %。

將含水 EVOH 以 42kg/hr 供給至具有背縫(back slit)的雙軸擠壓機，藉由在擠壓機前端所安裝的孔徑 3.0mm、具有 8 個孔的模頭，在下述條件下擠出。將經擠出的其熔融物，在與模頭距離 0.05mm 之處，以具有 2 片刀刃的熱切刀進行切斷，得到扁平球顆粒狀 EVOH 多孔質體。切割循環水的流量為 300 公升 / 分鐘，切刀刀刃的旋轉數為 3000 rpm。此時的樹脂溫度(出口)為 95℃，含水率為 34 質量 %。

<雙軸擠壓機之條件>

L/D	: 14
口徑	: 30mm
螺桿	: 全螺紋
旋轉數	: 300rpm
機筒溫度	: 90℃
模頭溫度	: 120℃

將所得之 EVOH 多孔質體，以乙酸鈉以鈉換算成為 0.002 質量 % 以下之方式在 50℃ 下水洗，瀘除洗淨水，得到扁平球顆粒狀乙烯乙烯醇共聚物之多孔質體 (EVOH1)。

所得之 EVOH1 為平均粒徑 3.2mm 的扁平球狀顆粒。EVOH1 之顆粒具有直徑 0.003 μ m ~ 100 μ m 的細孔，細孔的中位直徑為 0.07 μ m。表 1 中顯示所得之 EVOH1 的細孔之中位直徑、細孔表面積及平均粒徑。

【 0178 】

<製造例 2>

除了將乙烯含量設為 32 莫耳 % 以外，與製造例 1 同樣地，得到顆粒狀乙烯乙烯醇共聚物之多孔質體 (EVOH2)。

所得之 EVOH2 的顆粒為平均粒徑 3.2mm 的扁平球狀。EVOH2 的顆粒具有直徑 0.003 μ m ~ 100 μ m 的細孔，細孔的中位直徑為 0.11 μ m。

表 1 中顯示所得之 EVOH2 的細孔之中位直徑、細孔表面積及平均粒徑。

【 0179 】

<製造例 3>

將製造例 1 所得之乙烯乙烯醇共聚物(EVOH1)投入至雙軸擠壓機，在吐出口的樹脂溫度 100℃ 下造粒。EVOH1 之每單位時間的投入量為 10kg/hr。以下顯示雙軸擠壓機之規格。

<雙軸擠壓機之條件>

L/D	: 45.5
口徑	: 30mmΦ
螺桿	: 同方向完全咬合型
旋轉數	: 300rpm
模頭口徑	: 3.0mmΦ
模頭孔數	: 5

使用流動乾燥機，將所得之顆粒在 100℃ 下乾燥 15 小時，接著使用靜置乾燥機，在 100℃ 下乾燥 15 小時，得到顆粒狀乙烯乙烯醇共聚物(EVOH3)。

所得之 EVOH3 的顆粒為平均粒徑 2.9mm 的球狀，以電子顯微鏡觀察之結果，看不到 EVOH3 具有細孔。表 1 中顯示所得之 EVOH3 的平均粒徑。

【 0180 】

<製造例 4>

除了將製造例 1 之乙烯含量設為 27 莫耳 % 以外，與製造例 1 同樣地，得到顆粒狀乙烯乙烯醇共聚物之多孔質體(EVOH4)。

所得之EVOH4的顆粒為平均粒徑3.2mm的扁平球狀。EVOH4之顆粒具有直徑 $0.003\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 的細孔，細孔的中位直徑為 $0.11\mu\text{m}$ 。

表1中顯示所得之EVOH4的細孔之中位直徑、細孔表面積及平均粒徑。

【0181】

<製造例5>

除了將製造例1之乙烯含量設為15莫耳%以外，與製造例1同樣地，得到顆粒狀乙烯乙烯醇共聚物之多孔質體(EVOH5)。

所得之EVOH5的顆粒為平均粒徑3.2mm的扁平球狀。EVOH5之顆粒具有直徑 $0.003\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 的細孔，細孔的中位直徑為 $0.05\mu\text{m}$ 。

表1中顯示所得之EVOH5的細孔之中位直徑、細孔表面積及平均粒徑。

【0182】

<製造例6>

將製造例3所得之乙烯乙烯醇共聚物(EVOH3)，使用超微粒磨碎機MKCA6-5，以間隙 $100\mu\text{m}$ 、旋轉數1800rpm進行粉碎，得到EVOH6。以電子顯微鏡觀察所得之EVOH6，結果看不到EVOH6具有細孔。表1中顯示所得之EVOH6的平均粒徑。

【0183】

<實施例1>

(乙烯乙烯醇共聚物之縮醛化物之合成)

使 100 質量份的製造例 2 所得之 EVOH 多孔質體 (EVOH2) 分散於 377 質量份的水中，添加 29.7 質量份的異丁醛，將所得之分散液在攪拌下升溫到 60℃。繼續攪拌 5 小時，而使異丁醛含浸至乙烯乙烯醇共聚物。接著，在 60℃ 下於前述分散液中添加 10 質量份的 1M 鹽酸，進行縮醛化反應。在添加第 1 次的鹽酸之 2 小時後，添加 20 質量份的 1M 鹽酸，更進行 12 小時縮醛化反應(合計 14 小時)。經由縮醛化所生成的縮醛化物為固體狀態。然後，藉由在分散液中添加 75 質量份的 1M 氫氧化鈉而進行中和，使縮醛化反應停止。為了中和到縮醛化物的固體內部為止，將分散液在 60℃ 下更攪拌 8 小時。濾取經中和的縮醛化物，於該縮醛化物中添加 500 質量份的離子交換水，在 60℃ 下攪拌 6 小時而洗淨縮醛化物。再濾取縮醛化物，於該縮醛化物中添加 500 質量份的離子交換水，在 60℃ 下攪拌 6 小時，而進行第 2 次的縮醛化物之洗淨。濾除洗淨水，在 60℃ 下實施 8 小時的真空乾燥，得到 113 質量份(產率 100%)的顆粒狀乙烯乙烯醇共聚物之縮醛化物(A-1)。所得之 EVOH 之縮醛化物為具有與原料的 EVOH2 同樣之細孔結構的多孔質體。

【0184】對於上述所得之 EVOH 的縮醛化物，使用由 40 φ 擠壓機(塑膠工學研究所製 PLABOR GT-40-A)與 T 字模所構成之製膜機，在下述擠出條件下進行製膜，得到厚度 20 μm 的單層樹脂薄膜。

形式 單軸擠壓機(無排氣口型)

L/D	24
口 徑	40mm ϕ
螺 桿	一條全螺紋型，表面氮化鋼
螺桿旋轉數	40rpm
模 頭	550mm寬衣架模頭
唇間隙	0.3mm
機筒、模頭溫度設定 C1/C2/C3/轉接器/模頭=180/200/210/210/210(℃)	

使用所得之樹脂薄膜，進行樹脂薄膜之物性評價。

【 0185】

<實施例 2～7>

除了將乙烯乙烯醇共聚物之種類及縮醛化反應條件變更為如表 1 所示以外，與實施例 1 同樣地，得到顆粒狀乙烯乙烯醇共聚物之縮醛化物 (A-2)～(A-7)。所得之乙烯乙烯醇共聚物之縮醛化物中，(A-2)～(A-6)分別為具有與原料的乙烯乙烯醇共聚物同樣之細孔構造的多孔質體。使用所得之乙烯乙烯醇共聚物之縮醛化物，與實施例 1 同樣地，分別得到熔融混練物及樹脂薄膜。

【 0186】

<比較例 1、3 及 4>

除了將乙烯乙烯醇共聚物之種類及縮醛化反應條件變更為如表 1 所示以外，與實施例 1 同樣地，得到顆粒狀乙烯乙烯醇共聚物之縮醛化物 (B-1)、(B-3)及 (B-4)。使用所得之 EVOH 之縮醛化物，與實施例 1 同樣地，得到熔融混練物

及樹脂薄膜。

【0187】

<比較例 2>

使 100 質量份的製造例 1 所得之 EVOH 多孔質體 (EVOH1) 分散於 500 質量份的甲醇及 50 質量份的離子交換水之混合溶劑中。接著，添加 40 質量份的 1M 鹽酸，將所得之分散液的溫度在攪拌下升溫到 60℃，使 EVOH1 的顆粒完全地溶解。於所得之溶液中添加異丁醛 16.7 質量份，混合均勻後，保持 60℃ 而進行縮醛化反應。在從反應開始起保持 2 小時後的時間點，藉由添加 1M 的氫氧化鈉 60 質量份而進行中和，使縮醛化反應停止，得到包含乙烯乙烯醇共聚物的縮醛化物之反應液。

於中和後的反應液中添加甲醇 500 質量份後，將所得之液滴下至離子交換水 2000 質量份中，而使乙烯乙烯醇共聚物之縮醛化物析出。濾取所析出的縮醛化物，使經濾取的縮醛化物分散於離子交換水中，在 23℃ 下攪拌 15 分鐘而進行水洗，再度濾取縮醛化物。更重複 2 次的該水洗 / 濾取之操作。將從此析出到水洗 / 過濾為止的洗淨作業當作 1 組。接著，使縮醛化物溶解於甲醇 1000 質量份中，再度進行 1 組的洗淨作業。於 60℃ 下實施 8 小時的真空乾燥，而得到洗淨及真空乾燥後的乙烯乙烯醇共聚物之縮醛化物 (B-2)。乙烯乙烯醇共聚物之縮醛化物 (B-2) 的乙烯單元為 44 莫耳%，縮醛化度為 30 莫耳%。

使用所得之乙烯乙烯醇共聚物之縮醛化物 (B-2)，與

實施例1同樣地，得到熔融混練物及樹脂薄膜。

【0188】

<比較例5>

除了將乙烯乙烯醇共聚物之種類及縮醛化反應條件變更為如表1所示以外，與實施例1同樣地，得到顆粒狀乙烯乙烯醇共聚物之縮醛化物(B-5)。所得之乙烯乙烯醇共聚物的縮醛化物為具有與原料的乙烯乙烯醇共聚物同樣的細孔構造之多孔質體。使用所得之乙烯乙烯醇共聚物之縮醛化物，與實施例1同樣地，分別得到熔融混練物及樹脂薄膜。

【0189】

<比較例6～7>

使用製造例1及2所得之EVOH1及EVOH2，與實施例1同樣地，分別得到熔融混練物及樹脂薄膜。

【0190】

<比較例8>

除了將異丁醛之量變更為如表1所示以外，與比較例2同樣地，得到乙烯乙烯醇共聚物之縮醛化物(B-6)，得到熔融混練物及樹脂薄膜。

【0191】 依照上述方法，評價實施例1～7及比較例1～8所得之樹脂及樹脂薄膜的各種物性。表1中顯示其結果。

【0192】

【表 1】

		實施例										比較例					
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7	8	
乙烯 乙醇 共聚物 (EVOH)	種類	EVOH2	EVOH1	EVOH1	EVOH2	EVOH2	EVOH1	EVOH6	EVOH3	EVOH1	EVOH5	EVOH4	EVOH1	EVOH2	EVOH1	EVOH1	
	乙烯單元(莫耳%)	32	44	44	32	32	44	44	44	44	15	27	44	3244	44	44	
	乙醇單元(莫耳%)	68	56	56	68	68	56	56	56	56	85	73	56	68	56	56	
	細孔的中位直徑 (μm)	0.11	0.07	0.07	0.11	0.11	0.07	—	—	0.07	0.05	0.11	0.07	0.11	0.07	0.07	
	細孔表面積 (m ² /g)	36	33	33	36	36	33	—	—	33	25	32	33	36	33	33	
	平均粒徑(mm)	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	0.2	2.9	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	
	190°C, 2.16kgMFR(g/10分鐘)	1.6	5.5	5.5	1.6	1.6	5.5	5.5	5.5	5.5	1.5	8.0*	5.5	1.6	5.5	5.5	
	原料樹脂(質量份)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	—	100	
	1M鹽酸(質量份)第1次	10	10	10	10	10	10	10	10	40	10	40	10	—	—	40	
	1M鹽酸(質量份)第2次	20	20	20	20	—	—	—	40	—	40	—	40	—	—	—	
縮醛化 反應條件	異丁醛(質量份)	29.7	13.9	8.3	22.1	25.5	—	27.3	16.7	16.7	25.3	3	23.3	—	—	8.3	
	正辛醛(質量份)	—	—	—	—	—	2.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	醛含浸條件	60°C5h	60°C5h	60°C5h	60°C5h	60°C5h	60°C5h	60°C10h	60°C2h	—	60°C2h	60°C2h	60°C2h	—	—	—	
	1M NaOH(質量份)	75	75	75	75	75	75	15	75	60	75	75	75	—	—	60	
	反應時間(小時)	2+12	2+10	2+6	2+10	16	8	33	2+6	2	2+6	8	2+6	—	—	2	
	種類	(A-1)	(A-2)	(A-3)	(A-4)	(A-5)	(A-6)	(A-7)	(B-1)	(B-2)	(B-3)	(B-4)	(B-5)	—	—	(B-6)	
	縮醛度(莫耳%/PVA unit)	43	25	15	32	33	5	32	30	30	30	2	42	—	—	15	
	乙烯單元(莫耳%)	32	44	44	32	32	44	44	44	44	15	27	44	—	—	44	
	乙醇單元(莫耳%)	39	39	48	46	46	53	38	39	39	60	71	32	—	—	48	
	對稱係數	0.80	0.79	0.85	0.76	0.74	0.86	0.75	1.10	0.78	0.92	0.70	0.78	—	—	0.76	
改質 EVOH 或 EVOH	190°C, 2.16kgMFR(g/10分鐘)	4.0	4.9	4.2	2.3	3.1	2.2	5.2	4.5	9.2	1.2	7.8*	4.5	—	—	4.2	
	T _g (°C)	50	48	47	55	55	52	41	47	47	55	59	42	60	53	50	
	T _m (°C)	152	140	141	158	141	163	140	143	106	172	180	132	183	166	110	
	T _m /T _g (K/K)	1.31	1.29	1.29	1.31	1.26	1.34	1.31	1.30	1.19	1.36	1.36	1.28	1.37	1.35	1.19	
	ΔH(J/g)	20.5	34.14	42.9	31.77	28.8	56.9	32.2	44.2	27.9	59.2	74.2	20.91	—	—	30.9	
	裂膜性	A	A	A	A	A	A	A	C	A	B	B	A	A	A	A	
	拉伸彈性模數(MPa)	1300	1570	1620	1500	1420	1800	1470	2100	1550	2200	2500	1350	2720	2550	1420	
	拉伸斷裂伸度(%)	280	310	220	410	430	320	370	290	380	20	15	390	110	280	320	
	霧度(%)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.3	0.1	0.3	0.4	0.1	0.4	0.3	0.1	
	OTR(cc·20μm/m ² ·day·atm)	90.0	39.2	12.7	25.1	28.5	2.5	68	130.0	75.0	1.2	3.6	175.0	0.3	1.5	35.7	
延伸性	ΔH·T _m -OH量/100)/OTR	A	A	A	A	A	A	A	C	A	B	C	A	C	C	A	
		38	140	671	251	192	5259	74	55	55	13172	6629	15	—	—	159	

* 在210°C、2160g負載之條件下測定。

【 0193 】**<實施例 8>**

將乙烯乙烯醇共聚物之縮醛化物(A-1)25質量份及乙烯乙烯醇共聚物(EVOH2)75質量份，使用試驗用煉塑機，以腔室溫度210℃、旋轉數90rpm進行5分鐘熔融混練。取出腔室內容物，冷卻而得到組成物。

使用所得之組成物，與實施例1同樣地，得到樹脂薄膜。

【 0194 】**<實施例 9～12及比較例 9～10>**

除了將所用的樹脂變更為如表2所示以外，與實施例8同樣地，得到組成物及樹脂薄膜。

【 0195 】 依照上述方法，評價實施例8～12及比較例9～10所得之組成物及樹脂薄膜的各種物性。表2顯示其結果。

【 0196 】

【表 2】

		實施例					比較例	
		8	9	10	11	12	9	10
摻合 (質量%)	改質 EVOH (A-1)	25	50	—	—	10	—	—
	改質 EVOH (A-2)	—	—	25	70	—	—	—
	改質 EVOH (B-1)	—	—	—	—	—	25	—
	改質 EVOH (B-2)	—	—	—	—	—	—	25
	未改質 EVOH (EVOH2)	75	50	75	30	90	75	75
評價	製膜性	A	A	A	A	A	C	A
	OTR(cc·20μm/m ² ·day·atm)	0.4	40	1.1	38	0.2	2.3	1.8
	拉伸彈性模數 (MPa)	1850	1700	1920	1680	1950	2510	2100
	拉伸斷裂伸度 (%)	160	200	180	310	150	170	180
	霧度 (%)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2
	Tm(°C)	183	183	183	181	183	183	183
	延伸性	A	A	A	A	A	C	B

【0197】如表1及表2所示，確認實施例所得之縮醛化物及組成物係形成阻障性、透明性、延伸性、柔軟性及耐熱性皆優異之樹脂薄膜。另一方面，確認比較例所得之樹脂及組成物只能形成阻障性、透明性、延伸性、柔軟性及耐熱性的1個以上較差之樹脂薄膜。

【0198】如此地，本發明之乙烯乙烯醇共聚物之縮醛化物及組成物可形成阻障性、透明性、延伸性、柔軟性及耐熱性皆優異之樹脂薄膜。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種縮醛化物，其係乙烯乙烯醇共聚物之縮醛化物，

以構成前述縮醛化物的總單體單元作為基準，包含：

20～80莫耳%的乙烯單元，及

4～76莫耳%的乙烯醇單元；

縮醛化度為3～80莫耳%，

滿足式(1)及式(2)，

式(1)：

$$0.71 \leq W_{0.05h} / 2f \leq 1.09 \quad (1)$$

[式(1)中， $W_{0.05h}/2f$ 表示依據JIS K 0124：2011，藉由水-乙醇溶析液的逆相分配梯度高效液相層析分析所求出的對稱係數]

式(2)：

$$1.20 \leq T_m / T_g \leq 1.35 \quad (2)$$

[式(2)中， T_m 及 T_g 分別表示依據JIS K7121：2012測定的熔解峰溫度(克氏溫度)及中間點玻璃轉移溫度(克氏溫度)]，

20℃、65%RH下的透氧速度為 $150\text{cc} \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下。

【請求項2】如請求項1之縮醛化物，其滿足

式(3)：

$$\{\Delta H(\text{J/g}) \times T_m(\text{克氏溫度}) \times \text{乙烯醇單元量}(\text{mol}\%)/100\} / (20^\circ\text{C} \cdot 65\% \text{RH下的透氧速度}) \geq 30 \quad (3)。$$

【請求項3】如請求項1或2之縮醛化物，其縮醛化度為40莫耳%以下。

【請求項4】如請求項1～3中任一項之縮醛化物，其依據JIS K7121：2012測定的熔解峰溫度 T_m 為136℃以上。

【請求項5】如請求項1～4中任一項之縮醛化物，其23℃、50%RH下的拉伸彈性模數為2000MPa以下。

【請求項6】一種組成物，其包含(A)如請求項1～5中任一項之縮醛化物與(B)而成，該(B)係選自由(B-1)、(B-2)及(B-3)所成之群組的1種以上之樹脂，其中(B-1)為(A)以外的乙烯乙烯醇共聚物之縮醛化物，(B-2)為乙烯乙烯醇共聚物，(B-3)為(B-1)及(B-2)以外的樹脂。

【請求項7】一種如請求項1～5中任一項之縮醛化物之製造方法，其包含：

(i)調製包含乙烯乙烯醇共聚物、醛及溶劑之分散液，使醛的至少一部分含浸於乙烯乙烯醇共聚物之步驟，及

(ii)於步驟(i)之後，在分散液中添加觸媒，將乙烯乙烯醇共聚物進行縮醛化之步驟；

且藉由固液反應進行前述縮醛化。

【請求項8】一種樹脂薄膜，其包含1層以上的含有如請求項1～5中任一項之縮醛化物的層。

【請求項9】一種樹脂薄膜，其包含1層以上的含有如請求項6之組成物的層。

【請求項10】如請求項8之樹脂薄膜，其進一步包含1層以上的含有選自由聚烯烴、聚醯胺、聚酯及聚胺基甲酸

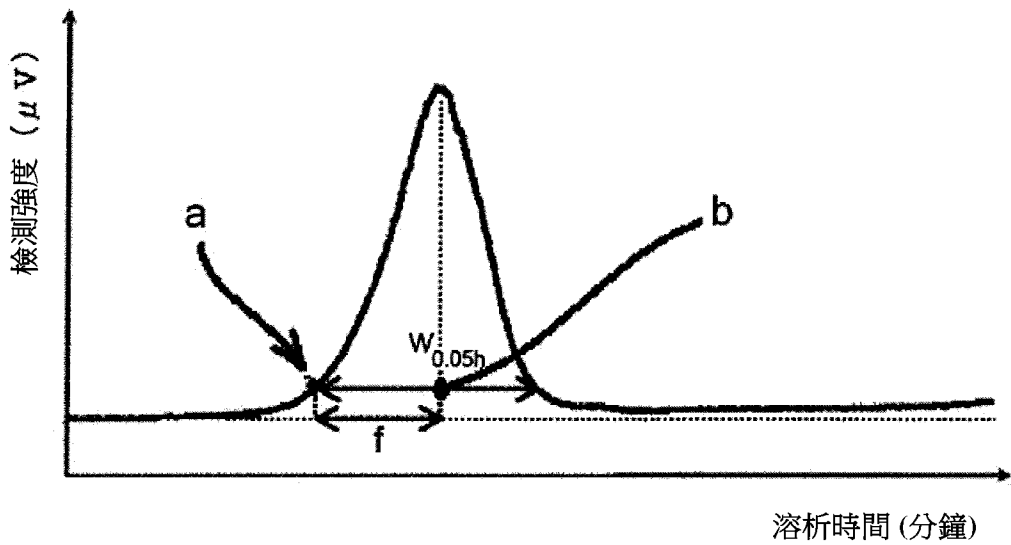
酯所成之群組的1種以上之樹脂的層。

【請求項11】如請求項9之樹脂薄膜，其進一步包含1層以上的含有選自由聚烯烴、聚醯胺、聚酯及聚胺基甲酸酯所成之群組的1種以上之樹脂的層。

【請求項12】一種阻障材，其係由如請求項8～11中任一項之樹脂薄膜所成。

【請求項13】一種成形體，其係由如請求項8～11中任一項之樹脂薄膜所成。

【發明圖式】



【圖 1】

7C1998