

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6848856号
(P6848856)

(45) 発行日 令和3年3月24日 (2021.3.24)

(24) 登録日 令和3年3月8日 (2021.3.8)

(51) Int. Cl.	F I
CO8L 29/04 (2006.01)	CO8L 29/04 A
CO8K 3/38 (2006.01)	CO8K 3/38

請求項の数 10 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2017-501732 (P2017-501732)	(73) 特許権者	000006035
(86) (22) 出願日	平成28年12月16日 (2016.12.16)		三菱ケミカル株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2016/087551		東京都千代田区丸の内1-1-1
(87) 国際公開番号	W02017/110676	(74) 代理人	100109793
(87) 国際公開日	平成29年6月29日 (2017.6.29)		弁理士 神谷 恵理子
審査請求日	令和1年9月9日 (2019.9.9)	(72) 発明者	佐藤 伸昭
(31) 優先権主張番号	特願2015-254264 (P2015-254264)		大阪府大阪市北区小松原町2番4号 日本
(32) 優先日	平成27年12月25日 (2015.12.25)		合成化学工業株式会社内
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)	(72) 発明者	神田 泰治
			大阪府大阪市北区小松原町2番4号 日本
			合成化学工業株式会社内
		(72) 発明者	中島 彩乃
			大阪府大阪市北区小松原町2番4号 日本
			合成化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチレン-ビニルエステル系共重合体ケン化物組成物及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

エチレン-ビニルエステル系共重合体ケン化物と、ホウ酸又はその塩であるホウ酸類と
 を含有する樹脂組成物において、前記ホウ酸類は、4配位構造のホウ素を含有していて
前記ホウ酸類の含有量は、前記エチレン-ビニルエステル系共重合体ケン化物あたり、
ホウ素換算で1～350ppmであり、

且つアルカリ金属塩を、前記ホウ酸類に対する前記アルカリ金属塩の重量比率（アルカリ金属塩のアルカリ金属換算量／ホウ酸類のホウ素換算量）として、0.8～1.0となる量を含有していることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項2】

前記ホウ酸類中のホウ素における4配位構造のホウ素の割合は、10～99モル%であることを特徴とする請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項3】

前記アルカリ金属塩は、エチレン-ビニルエステル系共重合体ケン化物あたり、金属換算で、300～1000ppm含有することを特徴とする請求項1又は2に記載の樹脂組成物。

【請求項4】

前記アルカリ金属塩は、ナトリウム塩であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

【請求項5】

10

20

伸長歪速度が 100 s e c^{-1} での210 における伸長粘度が $1.0 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^6\text{ Pa} \cdot \text{s}$ であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項6】

アルカリ金属塩とホウ酸又はその塩であるホウ酸類とを重量比率（アルカリ金属塩のアルカリ金属換算量／ホウ酸類のホウ素換算量）として0.8～1.0となる量で含有するエチレン・ビニルエステル系共重合体ケン化物樹脂組成物で且つ4配位構造のホウ素を含有するエチレン・ビニルエステル系共重合体ケン化物組成物の製造方法であって、

ホウ酸類を含有するエチレン・ビニルエステル系共重合体ケン化物のペーストを、加温・加圧下で、ホウ酸類及びアルカリ金属塩を含有する水溶液と接触させることにより、前記ペーストに含まれるホウ酸類中のホウ素の少なくとも一部を4配位構造に変換させる工程を含み、

10

前記水溶液は、前記エチレン・ビニルエステル系共重合体ケン化物組成物中の該エチレン・ビニルエステル系共重合体ケン化物あたりのホウ酸類の含有量がホウ素換算で1～350ppmで、該エチレン・ビニルエステル系共重合体ケン化物あたりのアルカリ金属塩の含有量が金属換算で300～1000ppmとなるように、ホウ酸類及びアルカリ金属塩を含有している水溶液であることを特徴とするエチレン・ビニルエステル系共重合体ケン化物組成物の製造方法。

【請求項7】

前記加温・加圧は、前記変換処理工程が行われる系内の温度として、50～150 であり、該系内の圧力と大気圧の差として0.01～1MPaGであることを特徴とする請求項6に記載の製造方法。

20

【請求項8】

前記接触は、前記エチレン・ビニルエステル系共重合体ケン化物のペーストを、前記水溶液と混練しながら行う請求項6又は7に記載の製造方法。

【請求項9】

前記エチレン・ビニルエステル系共重合体ケン化物のペーストは、エチレン・ビニルエステル系共重合体ケン化物あたり、ホウ酸類をホウ素換算で1～350ppm、前記アルカリ金属塩を金属換算で1000～4000ppm含有していることを特徴とする請求項6～8のいずれかに記載の製造方法。

【請求項10】

30

前記水溶液中のホウ酸類の濃度は、ホウ素換算で1～50ppm、アルカリ金属塩濃度は金属換算で50～1500ppmであることを特徴とする請求項6～9のいずれかに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ホウ素含有量を低減しつつ、伸長粘度を高めたエチレン・ビニルエステル系共重合体ケン化物（EVOH系樹脂）組成物に関し、特に成形加工性に優れたEVOH系樹脂組成物及びその製造方法に関する。

40

【背景技術】

【0002】

EVOH系樹脂は、分子鎖に含まれる水酸基が強固に水素結合して結晶部を形成し、かかる結晶部が外部からの酸素の侵入を防止するため、酸素バリア性をはじめとして、優れたガスバリア性を示すことができる。このような特性を生かして、EVOH系樹脂は、食品包装材料、医薬品包装材料、工業薬品包装材料、農薬包装材料等のフィルムやシート、あるいはボトル等の包装容器などに成形されて利用されている。

【0003】

EVOH系樹脂の成形にあたっては、通常、熔融成形が行われ、フィルム状、シート状、ボトル状、カップ状、チューブ状、パイプ状等の形状に成形、加工されて、実用に供さ

50

れる。したがって、EVOH系樹脂の成形性、加工性は重要である。

【0004】

EVOH系樹脂は、ホウ酸類を配合することで溶融粘度を高めることができる。特許文献1は、EVOH系樹脂の溶融成形性、特に成膜時のサージング防止の観点から、ホウ酸類を配合した樹脂組成物として溶融成形することが有効であることを提案している。

【0005】

ところが、添加するホウ酸類の量が多くなりすぎると、あるいは局在化すると、微小なフィッシュアイが発生し、成形品の品質低下の原因となることが明らかとなった。

【0006】

ホウ酸類の含有量を調整するために、特許文献2では、EVOH系樹脂ペレットをホウ酸水溶液に投入して、ホウ酸を含有させた後、乾燥により含水率を0.001～2重量%に調整し、さらに水洗することで、ホウ酸濃度を低減することが提案されている。

水洗処理を施すことにより、水洗処理を施さない場合と比べて、フィッシュアイの発生が抑制できたことが開示されている（実施例、表1）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特公昭62-3866号公報

【特許文献2】特開2000-44756号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかし、乾燥後のペレットを水洗すると、ペレットが吸湿するため、再度の乾燥が必要となる。度重なる吸湿、乾燥により、熱履歴で樹脂が着色する場合がある。また、生産経済の観点から、水洗、乾燥工程は少ない方が好ましい。

【0009】

本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、ホウ素含有量を増大させることなく、所望の溶融粘度を確保することで、サージング防止に有効なEVOH系樹脂組成物（ペレット）及びその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

ホウ酸類を含有させることで、EVOH系樹脂の溶融粘度が上昇するのは、ホウ酸類が架橋剤として作用し、EVOH系樹脂の水酸基とホウ素とが水素結合又は共有結合形成して、ポリマー鎖同士を連結することによるものと考えられている。

ホウ素による架橋は、図1に示すように、ホウ素の3配位（平面3配位）による場合と4配位（四面体型4配位）による場合とがある。

本発明者らは、ホウ酸類を含有するEVOH系樹脂組成物について鋭意検討した結果、4配位構造のホウ素が存在することが、EVOH系樹脂の粘度上昇に有利であることを見出した。ホウ酸は、通常、樹脂組成物中において、ホウ素が3配位構造の状態で存在しているが、本発明者らは、3配位の状態で含有されているホウ素を、4配位構造に変換できる方法を見出し、本発明を完成した。

【0011】

すなわち、本発明のEVOH系樹脂組成物は、エチレン-ビニルエステル系共重合体ケン化物と、ホウ酸又はその塩であるホウ酸類とを含有する樹脂組成物において、前記ホウ酸類は、4配位構造のホウ素を含有していることを特徴とする。

【0012】

前記ホウ酸類の含有量は、前記エチレン-ビニルエステル系共重合体ケン化物あたり、ホウ素換算で1～350ppmである。また、本発明のEVOH系樹脂組成物は、アルカリ金属塩を、前記ホウ酸類に対する前記アルカリ金属塩の重量比率（アルカリ金属塩のア

10

20

30

40

50

ルカリ金属換算量 / ホウ酸類のホウ素換算量)として、 $0.8 \sim 10$ となる量を含むしている。前記ホウ酸類中のホウ素における4配位構造のホウ素の割合は、 $10 \sim 99$ モル%であることが好ましい。

【0013】

アルカリ金属塩を、エチレン - ビニルエステル系共重合体ケン化物あたり、金属換算で、 $300 \sim 1000$ ppm 含有することが好ましい。前記アルカリ金属塩は、ナトリウム塩であることが好ましい。

【0014】

伸長歪速度が 100 sec^{-1} での 210 における伸長粘度は、 $1.0 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であることが好ましい。 10

【0015】

本発明の EVOH 系樹脂組成物の製造方法は、アルカリ金属塩とホウ酸又はその塩であるホウ酸類とを重量比率 (アルカリ金属塩のアルカリ金属換算量 / ホウ酸類のホウ素換算量) として $0.8 \sim 10$ となる量で含有するエチレン - ビニルエステル系共重合体ケン化物樹脂組成物で且つ4配位構造のホウ素を含むするエチレン - ビニルエステル系共重合体ケン化物組成物の製造方法であって、

ホウ酸類を含むするエチレン - ビニルエステル系共重合体ケン化物のペーストを、加温・加圧下で、ホウ酸類及びアルカリ金属塩を含むする水溶液と接触させることにより、前記ペーストに含まれるホウ酸類中のホウ素の少なくとも一部を4配位構造に変換させる工程を含み、 20

前記水溶液は、前記エチレン - ビニルエステル系共重合体ケン化物組成物中の該エチレン - ビニルエステル系共重合体ケン化物あたりのホウ酸類の含有量がホウ素換算で $1 \sim 350$ ppm で、該エチレン - ビニルエステル系共重合体ケン化物あたりのアルカリ金属塩の含有量が金属換算で $300 \sim 1000$ ppm となるように、ホウ酸類及びアルカリ金属塩を含むしている水溶液である。

【0016】

前記加温・加圧は、前記変換処理工程が行われる系内の温度として、 $50 \sim 150$ であり、該系内の圧力と大気圧の差として $0.01 \sim 1 \text{ MPaG}$ であることが好ましい。 30

また、前記接触は、前記エチレン - ビニルエステル系共重合体ケン化物のペーストを、前記水溶液と混練しながら行うことが好ましい。

【0017】

前記エチレン - ビニルエステル系共重合体ケン化物のペーストは、エチレン - ビニルエステル系共重合体ケン化物あたり、ホウ酸類をホウ素換算で $1 \sim 350$ ppm、前記アルカリ金属塩を金属換算で $1000 \sim 4000$ ppm 含有していることが好ましい。

また、前記水溶液中のホウ酸類の濃度は、ホウ素換算で $1 \sim 50$ ppm、アルカリ金属塩濃度は金属換算で $50 \sim 1500$ ppm であることが好ましい。

40

【発明の効果】

【0018】

本発明の EVOH 系樹脂組成物は、4配位構造のホウ素を含んでいるので、ホウ酸類の含有量を従来より低減しているにもかかわらず、熔融成形性に優れる。

また、本発明の EVOH 系樹脂組成物の製造方法は、従来の製造方法において、EVOH 系樹脂ペーストの処理液の組成を変えるだけで対応可能であり、生産上、有利である。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】ホウ素の配位構造を説明するための図である。

50

【図 2】本実施形態の製造方法を説明するフロー図である。

【図 3】ホウ素核測定のパルスシーケンスを説明するための図である。

【図 4】ホウ素核の MQMAS (3 QMAS) スペクトルである。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 0 】

以下、本発明を詳細に説明するが、これらは望ましい実施態様の一例を示すものであり、これらの内容に特定されるものではない。

【 0 0 2 1 】

〔 EVOH 系樹脂組成物 〕

(1) EVOH 系樹脂

本発明の EVOH 系樹脂組成物に用いられる EVOH 系樹脂は、通常、エチレンとビニルエステル系モノマーとの共重合体（エチレン - ビニルエステル系共重合体）をケン化させることにより得られる樹脂であり、非水溶性の熱可塑性樹脂である。上記モノマーの共重合は、公知の任意の重合法、例えば、溶液重合、懸濁重合、エマルジョン重合を用いて行うことができるが、一般的にはメタノール等の低級アルコール、特に好ましくはメタノールを溶媒とする溶液重合が用いられる。得られたエチレン - ビニルエステル系共重合体のケン化も公知の方法で行い得る。

このようにして製造される EVOH 系樹脂は、エチレン由来の構造単位とビニルアルコール構造単位を主とし、場合によっては、ケン化されずに残存した若干量のビニルエステル構造単位を含む。

【 0 0 2 2 】

上記ビニルエステル系モノマーとしては、市場からの入手のしやすさや製造時の不純物の処理効率がい点から、代表的には酢酸ビニルが用いられる。他のビニルエステル系モノマーとしては、例えばギ酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、パーサチック酸ビニル等の脂肪族ビニルエステル、安息香酸ビニル等の芳香族ビニルエステル等が挙げられ、通常炭素数 3 ~ 20、好ましくは炭素数 4 ~ 10、特に好ましくは炭素数 4 ~ 7 の脂肪族ビニルエステルを用いることができる。これらは通常単独で用いるが、必要に応じて複数種を同時に用いてもよい。

【 0 0 2 3 】

エチレンとビニルエステル系モノマーとの共重合は、公知の任意の重合法、例えば、溶液重合、懸濁重合、エマルジョン重合を用いて行うことができる。

かかる共重合に用いられる溶媒としては、通常、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等の低級アルコールやアセトン、メチルエチルケトン等のケトン類等が挙げられ、工業的には、メタノールが好適に使用される。

【 0 0 2 4 】

得られたエチレン - ビニルエステル系共重合体のケン化も公知の方法で行い得る。

ケン化に使用される触媒としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、カリウムメチラート、リチウムメチラート等のアルカリ金属の水酸化物やアルコラートの如きアルカリ触媒、硫酸、塩酸、硝酸、メタンスルホン酸、ゼオライト、カチオン交換樹脂等の酸触媒が挙げられる。

【 0 0 2 5 】

EVOH 系樹脂におけるエチレン構造単位の含有量は、ISO 14663 に基づいて測定した値で、通常 20 ~ 60 モル%、好ましくは 25 ~ 50 モル%、特に好ましくは 25 ~ 45 モル%である。かかる含有量が低すぎる場合は、高湿下のガスバリア性、溶融成形性が低下する傾向があり、逆に高すぎる場合は、ガスバリア性が低下する傾向がある。

【 0 0 2 6 】

EVOH 系樹脂におけるビニルエステル成分のケン化度は、JIS K 6726（ただし、溶媒として水/メタノールを使用）に基づいて測定した値で、通常 90 ~ 100 モル%、好ましくは 95 ~ 100 モル%、特に好ましくは 99 ~ 100 モル%である。かかる

10

20

30

40

50

ケン化度が低すぎる場合にはガスバリア性、熱安定性、耐湿性等が低下する傾向がある。

【0027】

また、EVOH系樹脂のメルトフローレート(MFR)(210、荷重2,160g)は、通常0.5~100g/10分であり、好ましくは1~50g/10分、特に好ましくは3~35g/10分である。かかるMFRが大きすぎる場合には、製膜性が不安定となる傾向があり、小さすぎる場合には粘度が高くなり過ぎて溶融押出しが困難となる傾向がある。

【0028】

本発明で用いられるEVOH系樹脂には、本発明の効果を阻害しない範囲(例えば10モル%以下)で、以下に示すモノマーに由来する構造単位が、さらに含まれていてもよい。

前記モノマーとしては、プロピレン、1-ブテン、イソブテン等のオレフィン類、3-ブテン-1-オール、3-ブテン-1,2-ジオール、4-ペンテン-1-オール、5-ヘキセン-1,2-ジオール等のヒドロキシ基含有α-オレフィン類やそのエステル化物、アシル化物などの誘導体；2-メチレンプロパン-1,3-ジオール、3-メチレンペンタン-1,5-ジオール等のヒドロキシアシルアルキルビニリデン類；1,3-ジアセトキシ-2-メチレンプロパン、1,3-ジプロピオニルオキシ-2-メチレンプロパン、1,3-ジブチロニルオキシ-2-メチレンプロパン等のヒドロキシアシルアルキルビニリデンジアセテート類；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、(無水)フタル酸、(無水)マレイン酸、(無水)イタコン酸等の不飽和酸類あるいはその塩あるいは炭素数1~18のモノまたはジアルキルエステル類；アクリルアミド、炭素数1~18のN-アルキルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、2-アクリルアミドプロパンスルホン酸あるいはその塩、アクリルアミドプロピルジメチルアミンあるいはその酸塩あるいはその4級塩等のアクリルアミド類；メタアクリルアミド、炭素数1~18のN-アルキルメタクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、2-メタクリルアミドプロパンスルホン酸あるいはその塩、メタクリルアミドプロピルジメチルアミンあるいはその酸塩あるいはその4級塩等のメタクリルアミド類；N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド等のN-ビニルアミド類；アクリルニトリル、メタクリルニトリル等のシアン化ビニル類；炭素数1~18のアルキルビニルエーテル、ヒドロキシアシルアルキルビニルエーテル、アルコキシアシルアルキルビニルエーテル等のビニルエーテル類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、臭化ビニル等のハロゲン化ビニル化合物類；トリメトキシビニルシラン等のビニルシラン類；酢酸アリル、塩化アリル等のハロゲン化アリル化合物類；アリルアルコール、ジメトキシアリルアルコール等のアリルアルコール類；トリメチル-(3-アクリルアミド-3-ジメチルプロピル)-アンモニウムクロリド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のモノマーが挙げられる。

【0029】

さらに、ウレタン化、アセタール化、シアノエチル化、オキシアシルキレン化等の「後変性」されたEVOH系樹脂を用いることもできる。

【0030】

特に、側鎖にヒドロキシ基を含有するEVOH系樹脂は、二次成形性が良好になる点で好ましく、中でも側鎖に1級水酸基を有するEVOH系樹脂、特に1,2-ジオール構造を側鎖に有するEVOH系樹脂が好ましい。

かかる1,2-ジオール構造を側鎖に有するEVOH系樹脂は、側鎖に1,2-ジオール構造単位を含むものである。かかる1,2-ジオール構造単位とは、具体的には下記一般式(1)で示される構造単位である。

【0031】

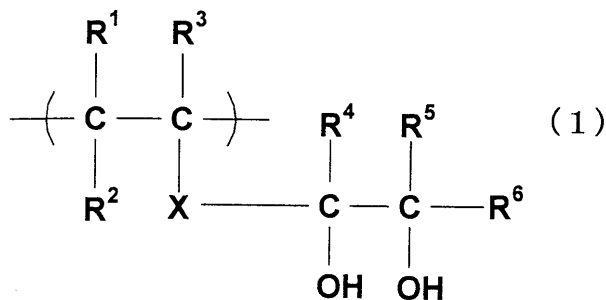
10

20

30

40

【化 1】



10

【0032】

(1) 式中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 はそれぞれ独立して水素原子または有機基を示し、 X は単結合または結合鎖を示し、 R^4 、 R^5 、及び R^6 はそれぞれ独立して水素原子または有機基を示す。

【0033】

上記一般式(1)で表される1, 2-ジオール構造単位における有機基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基等の飽和炭化水素基、フェニル基、ベンジル基等の芳香族炭化水素基、ハロゲン原子、水酸基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、スルホン酸基等が挙げられる。

20

$\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、通常炭素数1~30、特に炭素数1~15、さらには炭素数1~4の飽和炭化水素基または水素原子が好ましく、水素原子が最も好ましい。 $\text{R}^4 \sim \text{R}^6$ は、通常炭素数1~30、特に炭素数1~15、さらには炭素数1~4のアルキル基または水素原子が好ましく、水素原子が最も好ましい。特に、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ がすべて水素であるものが最も好ましい。

【0034】

また、一般式(1)で表わされる構造単位中の X は、代表的には単結合である。

なお、本発明の効果を阻害しない範囲であれば結合鎖であってもよい。かかる結合鎖としては特に限定されないが、例えば、アルキレン、アルケニレン、アルキニレン、フェニレン、ナフチレン等の炭化水素鎖(これらの炭化水素はフッ素、塩素、臭素等のハロゲン等で置換されていても良い)の他、 $-\text{O}-$ 、 $-(\text{CH}_2\text{O})_m-$ 、 $-(\text{OCH}_2)_m-$ 、 $-(\text{CH}_2\text{O})_m\text{CH}_2-$ 等のエーテル結合部位を含む構造； $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COCO}-$ 、 $-\text{CO}(\text{CH}_2)_m\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CO}-$ 等のカルボニル基を含む構造； $-\text{S}-$ 、 $-\text{CS}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 等の硫黄原子を含む構造； $-\text{NR}-$ 、 $-\text{CONR}-$ 、 $-\text{NRCO}-$ 、 $-\text{CSNR}-$ 、 $-\text{NRC S}-$ 、 $-\text{NRNR}-$ 等の窒素原子を含む構造； $-\text{HPO}_4-$ 等のリン原子を含む構造などのヘテロ原子を含む構造； $-\text{Si}(\text{OR})_2-$ 、 $-\text{OSi}(\text{OR})_2-$ 、 $-\text{OSi}(\text{OR})_2\text{O}-$ 等の珪素原子を含む構造； $-\text{Ti}(\text{OR})_2-$ 、 $-\text{OTi}(\text{OR})_2-$ 、 $-\text{OTi}(\text{OR})_2\text{O}-$ 等のチタン原子を含む構造； $-\text{Al}(\text{OR})-$ 、 $-\text{OAl}(\text{OR})-$ 、 $-\text{OAl}(\text{OR})\text{O}-$ 等のアルミニウム原子を含む構造などの金属原子を含む構造等が挙げられる。なお、 R は各々独立して任意の置換基であり、水素原子、アルキル基が好ましく、また m は自然数であり、通常1~30、好ましくは1~15、さらに好ましくは1~10である。その中でも製造時あるいは使用時の安定性の点で $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 、および炭素数1~10の炭化水素鎖が好ましく、さらには炭素数1~6の炭化水素鎖、特に炭素数1であることが好ましい。

30

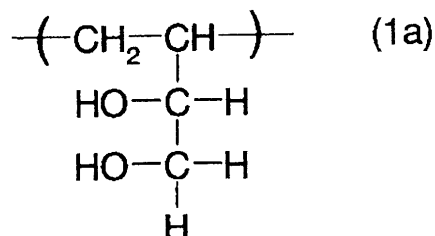
40

【0035】

上記一般式(1)で表される1, 2-ジオール構造単位における最も好ましい構造は、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ がすべて水素原子であり、 X が単結合であるものである。すなわち、下記構造式(1a)で示される構造単位が最も好ましい。

【0036】

【化 1 a】



【 0 0 3 7 】

上記一般式(1)で表わされる1,2-ジオール構造単位を含有する場合、その含有量は通常0.1~20モル%、さらには0.1~15モル%、特には0.1~10モル%のものが好ましい。

【 0 0 3 8 】

(2) ホウ酸類

本発明のEVOH系樹脂組成物に含有されるホウ素は、通常、ホウ酸類、すなわちホウ酸又はその塩として含有されている。かかるホウ酸塩としては、例えばホウ酸カルシウム、ホウ酸コバルト、ホウ酸亜鉛(四ホウ酸亜鉛、メタホウ酸亜鉛等)、ホウ酸アルミニウム・カリウム、ホウ酸アンモニウム(メタホウ酸アンモニウム、四ホウ酸アンモニウム、五ホウ酸アンモニウム、八ホウ酸アンモニウム等)、ホウ酸カドミウム(オルトホウ酸カドミウム、四ホウ酸カドミウム等)、ホウ酸カリウム(メタホウ酸カリウム、四ホウ酸カリウム、五ホウ酸カリウム、六ホウ酸カリウム、八ホウ酸カリウム等)、ホウ酸銀(メタホウ酸銀、四ホウ酸銀等)、ホウ酸銅(ホウ酸第2銅、メタホウ酸銅、四ホウ酸銅等)、ホウ酸ナトリウム(メタホウ酸ナトリウム、二ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム、五ホウ酸ナトリウム、六ホウ酸ナトリウム、八ホウ酸ナトリウム等)、ホウ酸鉛(メタホウ酸鉛、六ホウ酸鉛等)、ホウ酸ニッケル(オルトホウ酸ニッケル、二ホウ酸ニッケル、四ホウ酸ニッケル、八ホウ酸ニッケル等)、ホウ酸バリウム(オルトホウ酸バリウム、メタホウ酸バリウム、二ホウ酸バリウム、四ホウ酸バリウム等)、ホウ酸ビスマス、ホウ酸マグネシウム(オルトホウ酸マグネシウム、二ホウ酸マグネシウム、メタホウ酸マグネシウム、四ホウ酸三マグネシウム、四ホウ酸五マグネシウム等)、ホウ酸マンガン(ホウ酸第1マンガン、メタホウ酸マンガン、四ホウ酸マンガン等)、ホウ酸リチウム(メタホウ酸リチウム、四ホウ酸リチウム、五ホウ酸リチウム等)などの他、ホウ砂、カーナイト、インヨーアイト、コトウ石、スイアン石、ザイベリ石等のホウ酸塩鉱物などが挙げられ、好適にはホウ砂、ホウ酸、ホウ酸ナトリウム(メタホウ酸ナトリウム、二ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム、五ホウ酸ナトリウム、六ホウ酸ナトリウム、八ホウ酸ナトリウム等)が挙げられる。

【 0 0 3 9 】

樹脂組成物中のホウ酸類の含有量は、EVOH系樹脂あたり、ホウ素換算で1~350ppmであることが好ましく、より好ましくは10~330ppm、さらに好ましくは30~300ppm、特に好ましくは100~300ppmである。樹脂組成物の成形性、サージング防止の観点から、ホウ酸類を添加するが、ホウ酸類の含有量が多くなりすぎると、架橋物が局在化したりする等の理由により、フィッシュアイが発生しやすくなる傾向がある。本発明の樹脂組成物は、ホウ酸類の含有量を従来よりも低減しても、成形加工性に優れ、フィッシュアイの発生を抑制できるところに特徴がある。

【 0 0 4 0 】

本発明の樹脂組成物では、ホウ酸類またはその塩の少なくとも一部が、4配位構造のホウ素として存在している。ホウ酸は、図1に示すように、3配位構造(図1(A))と、4配位構造(図1(B))とがある。通常、EVOH系樹脂に含有されているホウ酸は、3配位構造で存在している。この点、本発明の樹脂組成物では、4配位構造のホウ素が含まれているところに特徴がある。4配位構造のホウ素が存在することで、ホウ素含有量が同じであっても、樹脂組成物の伸長粘度が増大する。したがって、4配位構造のホウ素の

10

20

30

40

50

割合を高めることで、押出成形性に対応する所定の伸長粘度を確保するために要するホウ酸類の含有量を低減することができる。換言すると、ホウ酸類の含有量を低下させても、良好な成形性に要する伸長粘度を確保できるので、ひいては、フィッシュアイの発生を抑制できる。

【0041】

樹脂組成物に含まれるホウ酸類（ホウ素換算）における4配位構造のホウ素の含有率は、10モル%以上であることが好ましく、より好ましくは20モル%以上、更に好ましくは30モル%以上、特に好ましくは50モル%以上である。かかる含有率が低すぎると成形加工性の向上効果が見られない傾向がある。なお、上限は、通常、生産性の観点から、99モル%であり、好ましくは95モル%である。かかる含有率は、固体NMRを使用してホウ素核の構造を測定することにより3配位ホウ素と4配位ホウ素のスペクトルを分析し、各々の面積から、下記式により算出することができる。

10

【0042】

【数1】

$$\text{4配位ホウ素の割合（モル\%）} = \frac{\text{4配位ホウ素の面積}}{\text{3配位ホウ素の面積} + \text{4配位ホウ素の面積}} \times 100$$

【0043】

ホウ素を4配位構造で存在させるためには、3配位構造にあるホウ素を4配位構造に変換する必要がある。4配位構造に変換する方法は特に限定しないが、例えば、後述する本発明の製造方法で用いる方法、すなわち、ホウ酸類含有EVOH系樹脂組成物を、加温加圧状態で、ホウ酸類含有処理液と接触させる方法が好ましく採用される。当該方法は、EVOH系樹脂組成物ペレットの製造過程で行うことができるので、簡便で、生産性に優れる。

20

【0044】

（3）アルカリ金属塩

本発明の樹脂組成物は、アルカリ金属塩を含有することが好ましい。アルカリ金属塩は、ケン化反応時に用いたアルカリ触媒の残存物として、あるいは、熱安定化剤として添加されることにより、従来より、通常、樹脂組成物中に含有されている。一方、ホウ酸類は、EVOH系樹脂の架橋剤として知られている。そして、EVOH系樹脂組成物におけるホウ素の配位構造は、共存するアルカリ金属の含有比率の影響を受けることが判明した。本発明の樹脂組成物においては、ホウ酸類のホウ素が安定的に4配位構造で存在できるような濃度で、アルカリ金属塩が含有されていることが好ましい。よって、アルカリ触媒を用いない場合、熱安定化剤としてアルカリ金属塩以外の熱安定化剤が用いられた場合であっても、本発明の樹脂組成物では、後述する本発明の組成物の製造方法において、アルカリ金属塩の含有量が所定濃度となるような含有処理により、添加されることが好ましい。

30

【0045】

アルカリ金属塩としては、リン酸塩、リン酸第一水素塩、リン酸第二水素素塩、硫酸塩、亜硫酸塩、炭酸塩等の無機酸塩；酢酸塩、ステアリン酸塩、プロピオン酸、酪酸、ラウリル酸、ステアリン酸、オレイン酸、ベヘニン酸等の炭素数2～16のカルボン酸塩が挙げられる。

40

これらのうち、ケン化工程で発生する副生物と同じであるとの観点から、酢酸のアルカリ金属塩が好ましい。また、金属の種類としては、ナトリウム塩、カリウム塩が好ましく用いられ、より好ましくはナトリウム塩である。

【0046】

これらの金属塩は、1種類に限らず、異なる種類の金属塩の組み合わせであってもよい。例えば、ナトリウム塩の場合、酢酸ナトリウム、プロピオン酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、リン酸水素ナトリウム等のナトリウム塩を併用して含有されていてもよい。この場合、樹脂組成物中のアルカリ金属塩の含有量は、これらの金属塩のナトリウム換算量の

50

合計をいう。

【0047】

EVOH系樹脂組成物のアルカリ金属塩の含有量は特に限定しないが、EVOH系樹脂あたり、金属換算で300ppm以上とすることが好ましく、より好ましくは300～1000ppm、さらに好ましくは310～1000ppm、特に好ましくは320～800ppmである。

また、アルカリ金属塩がナトリウム塩の場合、ナトリウム塩の含有量は特に限定しないが、EVOH系樹脂あたり、ナトリウム換算で300ppm以上とすることが好ましく、より好ましくは300～1000ppm、さらに好ましくは310～1000ppm、特に好ましくは320～800ppmである。

10

ホウ酸類による架橋構造は、ナトリウムやカリウムのようなアルカリ金属又はカルシウムやマグネシウム等のアルカリ土類金属の影響を受ける。これらの金属塩のうち、塩基性が強いアルカリ金属を用いる場合にホウ素が4配位構造を形成しやすく、特にナトリウム塩である場合にホウ素が4配位構造を形成しやすいので、好ましく用いられる。

【0048】

また、4配位構造が安定的に存在するためには、アルカリ金属塩におけるアルカリ金属換算量とホウ酸類におけるホウ素換算量の含有比が重要である。ホウ素に対する前記アルカリ金属の含有重量比率（アルカリ金属塩におけるアルカリ金属換算量／ホウ酸類におけるホウ素換算量）として、0.8～1.0であることが好ましく、より好ましくは0.9～5、さらに好ましくは1.0～3である。

20

【0049】

(4) その他の成分

本発明の樹脂組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲（通常、樹脂組成物中の5重量%以下）において、一般にEVOH系樹脂に配合する配合剤などを含有してもよい。

【0050】

上記配合剤としては、例えば、アルカリ金属塩以外の熱安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、着色剤、紫外線吸収剤、滑剤、可塑剤、光安定剤、界面活性剤、抗菌剤、乾燥剤、アンチブロッキング剤、難燃剤、架橋剤、硬化剤、発泡剤、結晶核剤、防曇剤、生分解用添加剤、シランカップリング剤、酸素吸収剤などが挙げられる。

【0051】

30

以上のような4配位構造のホウ素が含まれているEVOH系樹脂組成物は、ホウ酸類の量が従来よりも低減されているにもかかわらず、対応するホウ素換算濃度で4配位構造のホウ素が含まれていない従来のEVOH系樹脂組成物と比べて、高い伸長粘度を有する。

伸長粘度は、一定の歪速度、一定温度下での粘度を熔融樹脂の進行変形下の粘度で表され、流路の縮小部や多層合流部など、樹脂の流速が加減速する箇所の樹脂流動を支配している。従って、伸長粘度は、熔融紡糸、フィルム成形、ブロー成型などの熔融成形性、加工性の評価指標として用いることができる。伸長粘度が高いほど、成形加工性は良好である。

【0052】

具体的には、ホウ酸類の含有量が、EVOH系樹脂あたりのホウ素換算で、1～350ppmの場合、フィルム成形時の一般的な伸長歪速度 100 s e c^{-1} での組成物の210における伸長粘度を $1.0 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、好ましくは $5.0 \times 10^2 \sim 5.0 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 程度とすることができる。

40

【0053】

〔樹脂組成物の製造方法〕

本発明の樹脂組成物、すなわち、4配位構造のホウ素を含有するEVOH系樹脂組成物は、以下のようにして製造できる。

本発明のEVOH系樹脂組成物の製造方法は、ホウ酸類を含有するEVOH系樹脂組成物のペースト（以下「ホウ酸類含有EVOH系樹脂ペースト(II)」という）を、加温・加圧下で、ホウ酸類及びアルカリ金属塩を含有する水溶液（処理液）と接触させることに

50

より、前記ペーストに含有されるホウ酸類中のホウ素の少なくとも一部を4配位構造に変換させる工程（以下、「4配位化処理工程」と称することがある）を含むところに特徴があり、前記4配位化処理工程における、

- （1）4配位化処理前EVOH系樹脂ペーストの組成；
 - （2）4配位化処理前EVOH系樹脂ペーストの温度；
 - （3）4配位化処理液の組成；
 - （4）4配位化処理液の温度；
 - （5）4配位化処理容器内の圧力；
 - （6）4配位化処理時間；
 - （7）4配位化処理後EVOHペーストのアルカリ金属含有量；又は
 - （8）上記（1）～（7）から選ばれる2以上の組み合わせ
- により、4配位構造に変換させることができる。

10

【0054】

以下、本発明の製造方法の一実施形態を図2のフロー図に基づいて説明する。なお、図2のフロー図は、本発明の特徴的工程を含む一実施形態であり、本発明の製造方法はこれに限定されない。

【0055】

ホウ酸類含有EVOH系樹脂ペースト（II）は、EVOH系樹脂含水ペースト（I）を、ホウ酸類含有処理することにより調製される。

【0056】

20

（1）EVOH系樹脂含水ペースト（I）の調製

EVOH系樹脂含水ペースト（I）は、ホウ酸類含有処理に供されるペースト状のEVOH系樹脂（又はEVOH系樹脂組成物）で、4配位化処理工程に供されるEVOH系樹脂ペーストとは区別される。

EVOH系樹脂含水ペースト（I）は、通常、水及びアルコールを含有したゴム状またはゼリー状の、柔らかく流動性がある状態のEVOH系樹脂含水組成物である。

【0057】

通常、ケン化反応後のEVOH系樹脂は、アルコール溶媒又は水/アルコール混合溶媒の溶液（以下、特段の説明がない限り、これらをまとめて「EVOH系樹脂のアルコール溶液」と総称する）として、高温高圧状態で反応系から導出される。ケン化後に得られるEVOH系樹脂のアルコール溶液のアルコールの一部を水に置換することにより、アルコール含有量を低減させたEVOH系樹脂含水ペースト（I）を調製できる。

30

【0058】

ケン化により得られるEVOH系樹脂のアルコール溶液は、通常、EVOH系樹脂分の濃度10～70重量％であり、好ましくは20～65重量％、さらに好ましくは30～60重量％である。

【0059】

なお、EVOH系樹脂含水ペースト（I）の調製に使用するEVOH系樹脂のアルコール溶液としては、通常、エチレン-ビニルエステル共重合体を合成する際の残留モノマー（ビニルエステル系モノマー）は除去されている。

40

ケン化により生じたカルボン酸の一部は残存している。このため、ケン化触媒がアルカリ触媒の場合、カルボン酸金属塩となって副生される場合がある。例えば、上記ビニルエステルとして酢酸ビニルを用い、水酸化ナトリウムを触媒として用いた場合、アルカリ金属塩である酢酸ナトリウムが副生物として、EVOH系樹脂含水ペースト（I）中に含まれ得る。

かかるEVOH系樹脂含水ペースト（I）中に含まれ得るアルカリ金属塩の含有量は、EVOH系樹脂あたりのアルカリ金属換算で、通常1000～4000ppm残存し得る。

【0060】

アルコールを水と置換する操作（「アルコール/水置換」と略記）は、通常、EVOH

50

系樹脂アルコール溶液を、水又は水蒸気と接触（含水処理）させることにより得られる。

【0061】

接触処理に用いる水および水蒸気の温度は通常30～200であり、好ましくは80～180であり、さらに好ましくは100～150である。置換効率の観点から、特に水蒸気として容器中に導入されることが好ましい。

【0062】

接触処理に用いる水蒸気（または水）の量が少なすぎるとアルコールとの置換効率が不足し、逆に多すぎるとコスト面で不利となる。上記水蒸気の量は、EVOH系樹脂のアルコール溶液の導入量に対して通常0.01～30倍（重量比）であり、好適には0.1～10倍、さらに好適には0.5～5倍である。

10

【0063】

EVOH系樹脂のアルコール溶液と水又は水蒸気との接触処理は、通常、多孔板塔、泡鐘塔などの棚段塔や充填塔等の塔型容器を用いて行うことができる。

上記棚段塔式では、その理論段数は通常2～20段であり、好ましくは5～15段である。また、充填塔式でも、それに準じて充填物量が設定される。このような塔型容器に、EVOH系樹脂のアルコール溶液と水蒸気および/または水とが導入され、両者が接触することによってEVOH系樹脂溶液中のアルコールの一部が水に置換され、EVOH系樹脂含水ペースト（I）が導出される。

【0064】

上記EVOH系樹脂のアルコール溶液と水または水蒸気との接触は向流、並流のいずれでも可能であるが、置換効率の観点から、向流で接触させることが好ましい。具体的には、EVOH系樹脂のアルコール溶液を塔上部から導入し、水蒸気を塔下部から導入して向流接触させ、アルコール蒸気を水蒸気とともに塔上部から導出し、EVOH系樹脂含水ペースト（I）を塔下部から導出することが好ましい。

20

【0065】

排気口からは、置換されたアルコールのほか、導入した水とともにケン化時の副生物も部分的に排出され、EVOH系樹脂およびその成形品に着色等の問題を発生させる不純物を低減することができる。従って、含水処理は、EVOH系樹脂の洗浄処理としての役割を有する。

【0066】

30

EVOH系樹脂含水ペースト（I）の含水率、アルコール含有率、EVOH系樹脂分率は、容器に導入されるEVOH系樹脂のアルコール溶液に対する水（および/または水蒸気）の導入量、塔内の温度や圧力などによって制御することが可能である。また、用いる塔型容器の仕様、例えば、棚段の数、断面積と塔長の比率、多孔板の孔径や数に応じて、導入されるEVOH系樹脂のアルコール溶液のアルコール含有率、樹脂分率等を、適宜調節してもよい。

【0067】

塔型容器内の圧力は、特に限定しないが、大気圧との差として、0～0.5MPaGが好ましく、より好ましくは0.1～0.3MPaGである。加圧が高くなりすぎると容器内の温度が上昇してEVOH系樹脂が熱劣化しやすくなる傾向がある。

40

【0068】

以上のようにして得られるEVOH系樹脂含水ペースト（I）は、EVOH系樹脂100重量部に対するアルコール含有量が、通常10～200重量部、好ましくは20～150重量部、さらに好ましくは30～120重量部である。また、このEVOH系樹脂含水ペースト（I）中のEVOH系樹脂分は、通常20～60重量%、好ましくは30～50重量%である。また、含水率は、EVOH系樹脂100重量部に対して通常20～200重量部、好ましくは30～150重量部、より好ましくは40～100重量部である。

【0069】

アルコールおよび水の含有量が多すぎると、次いで行われるホウ酸類含有処理の含有効率が低下する傾向がある。また、アルコールや水の含有量が少なすぎると粘度が高くなっ

50

て、塔型容器後半の置換効率が低下したり、塔型容器からの導出が困難になる傾向がある。

【 0 0 7 0 】

また、E V O H系樹脂含水ペースト（ I ）における水／アルコール比は、（水／アルコール）の重量比にて通常（ 1 / 9 9 ）～（ 8 0 / 2 0 ）、好ましくは（ 1 0 / 9 0 ）～（ 7 5 / 2 5 ）、さらに好ましくは（ 3 0 / 7 0 ）～（ 7 0 / 3 0 ）である。

【 0 0 7 1 】

アルコールの含有割合が多すぎると、溶液の極性が低くなり過ぎてE V O H系樹脂との相溶性が低下する傾向があり、アルコールの含有割合が少なすぎると、溶液の極性が高くなり過ぎてやはりE V O H系樹脂との相溶性が低下する傾向がある。

10

【 0 0 7 2 】

（ 2 ）ホウ酸類の含有処理（ホウ酸類含有E V O H系樹脂ペースト（ I I ）の調製）

ホウ酸類含有E V O H系樹脂ペースト（ I I ）は、上記で調製したE V O H系樹脂含水ペースト（ I ）にホウ酸類を含有させることにより調製される。

【 0 0 7 3 】

通常、E V O H系樹脂含水ペースト（ I ）には、ホウ酸類が含有されていないことから、添加する必要がある。4配位化処理工程でホウ酸類含有処理を同時に行うことも可能であるが、最終的に得ようとするE V O H系樹脂組成物の組成に対応する濃度のホウ酸類量を、4配位化処理工程で含有させることは通常困難である。また、ホウ素の4配位化変換効率の低下の原因にもなる。従って、4配位化処理工程に先立って、ホウ酸類を、ある程度

20

【 0 0 7 4 】

ホウ酸類を含有させる方法は特に限定しないが、通常、ホウ酸類の水溶液（以下、「ホウ酸類含有液」という）とE V O H系樹脂含水ペースト（ I ）とを接触させることにより含有させることができる。

ホウ酸類含有液におけるホウ酸類の濃度は、最終的に得ようとするE V O H系樹脂組成物の濃度により適宜選択される。通常、水に対するホウ酸類の含有量は、ホウ素換算にて、1～350ppmとすることが好ましく、より好ましくは10～330ppm、さらに好ましくは15～300ppmである。

【 0 0 7 5 】

尚、使用するホウ酸類含有液中に、必要に応じて配合される配合剤を添加してもよい。

かかる配合剤としては、例えば、アルカリ金属塩以外の熱安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、着色剤、紫外線吸収剤、滑剤、可塑剤、光安定剤、界面活性剤、抗菌剤、乾燥剤、アンチブロッキング剤、難燃剤、架橋剤、硬化剤、発泡剤、結晶核剤、防曇剤、生分解用添加剤、シランカップリング剤、酸素吸収剤などが挙げられる。

【 0 0 7 6 】

接触方法としては、E V O H系樹脂含水ペースト（ I ）をホウ酸類水溶液に晒す、E V O H系樹脂含水ペースト（ I ）をホウ酸類水溶液中に浸漬する方法などが挙げられる。E V O H系樹脂含水ペースト（ I ）の調製で用いた塔型洗浄容器を用いて、ホウ酸類水溶液と向流で接触させるようにしてもよい。

40

【 0 0 7 7 】

このようにして得られるホウ酸類含有E V O H系樹脂ペースト（ I I ）は、処理に使用するホウ酸類含有液の組成、E V O H系樹脂含水ペースト（ I ）の組成に依存するが、通常、E V O H系樹脂100重量部に対するアルコール含有量が、通常10～200重量部、好ましくは20～150重量部、さらに好ましくは30～120重量部である。また、このホウ酸類含有E V O H系樹脂ペースト（ I I ）中のE V O H系樹脂分は、通常20～60重量%、好ましくは30～50重量%である。また、含水率は、E V O H系樹脂100重量部に対して通常50～400重量部、好ましくは80～360重量部、より好ましくは100～300重量部である。

【 0 0 7 8 】

50

ホウ酸類含有EVOH系樹脂ペースト(II)は、EVOH系樹脂あたり、ホウ酸類がホウ素換算で、1～350ppm程度、好ましくは10～330ppm、さらに好ましくは30～300ppmに調整しておくことが好ましい。

【0079】

また、アルカリ金属塩は、EVOH系樹脂あたりのアルカリ金属換算で、通常1000～4000ppm残存し得る。

ホウ酸類含有EVOH系樹脂ペースト(II)において、ホウ酸類濃度、アルカリ金属塩濃度を上記範囲に調節しておくことにより、次に行うホウ素4配位化変換が効率的に行うことができる。

【0080】

(3)ホウ素4配位化処理工程(4配位ホウ素含有EVOH系樹脂ペースト(III)の調製)

ホウ酸類含有EVOH系樹脂ペースト(II)を、加温・加圧下で、処理液と接触させることにより、含有されているホウ素を4配位化する。4配位化処理を行うと同時に、ホウ酸類濃度、及びアルカリ金属塩濃度を、最終的に得ようとするEVOH系樹脂組成物におけるこれらの濃度への調節を行うことが好ましい。

【0081】

ホウ素の4配位化変換は、特定量のアルカリ金属塩の共存下で、所定濃度のホウ酸類含有処理液と加温・加圧下で接触させることにより達成される。同じ組成のホウ酸類含有処理液を用いた場合であっても、常温、常圧下での接触では、4配位化は生じ難い。また、加温・加圧下で、ホウ酸類含有処理液とホウ酸類含有EVOH系樹脂ペースト(II)とを接触させた場合であっても、所定量のアルカリ金属塩が共存しないと4配位化は生じ難い。さらに、加温加圧下で処理液と接触させる場合、特にせん断力が付与されている状態で処理液と接触させる場合、ホウ酸類含有EVOH系樹脂ペースト(II)中のホウ酸類濃度、ナトリウム濃度が変化するだけでなく、EVOH系樹脂の状態も変化する場合がある。従って、特定量のアルカリ金属塩が共存できるような状態及び条件下で、ホウ酸類含有EVOH系樹脂ペースト(II)を、加温・加圧下で、処理液と接触させることが好ましい。

【0082】

処理液との接触処理は、ホウ酸類含有EVOH系樹脂ペースト(II)にせん断力を与えながら行うことが好ましく、具体的には、処理液との液相混錬により行うことが好ましい。

【0083】

(3-1)処理液

処理液の組成は、最終的に得ようとするEVOH系樹脂組成物の組成、使用するホウ酸類含有EVOH系樹脂ペースト(II)の組成に応じて、適宜設定される。すなわち、4配位化処理に用いる処理液は、ホウ酸類含有EVOH系樹脂ペースト(II)のホウ酸類及びアルカリ金属塩の含有量を、最終的に得ようとするEVOH系樹脂組成物の組成(ホウ酸類濃度、アルカリ金属塩濃度)に調節するために用いられる水溶液である。

【0084】

最終的に得ようとするEVOH系樹脂組成物の組成は、安定的にホウ素が4配位構造を安定的に保持できる組成で、EVOH系樹脂あたり、ホウ素換算で1～350ppmであることが好ましく、より好ましくは10～330ppm、さらに好ましくは30～300ppmであり、EVOH系樹脂組成物のアルカリ金属塩の含有量は、EVOH系樹脂あたり、金属換算で300ppm以上とすることが好ましく、より好ましくは300～1000ppm、さらに好ましくは310～1000ppm、特に好ましくは320～800ppmである。

【0085】

従って、上記ホウ酸類含有EVOH系樹脂ペースト(II)を用いる場合、接触処理に用いる処理液としては、ホウ酸類の含有量は、処理液の水に対して、ホウ素換算で、1～50ppmであることが好ましく、より好ましくは5～40ppm、さらに好ましくは10

10

20

30

40

50

～ 30 ppmである。

【0086】

また、処理液中には、ナトリウム等のアルカリ金属塩を含有することが好ましい。ホウ酸の架橋構造は、アルカリ金属塩の影響を受け、ホウ素4配位化処理には、アルカリ金属塩が300 ppm以上共存している状態で行う必要があるからである。4配位化処理工程に供されるホウ酸類含有EVOH系樹脂ペースト(II)中のアルカリ金属塩の含有量が少なすぎると、4配位化が起こりにくくなる。アルカリ金属塩の濃度が低すぎる処理液を用いた場合、液相混錬により、ホウ酸類含有EVOH系樹脂ペースト(II)からアルカリ金属塩が溶出してしまい、3配位のホウ素は、4配位変換しにくくなる。また、アルカリ金属塩の濃度が高すぎる処理液を用いた場合、液相混錬処理により、ホウ酸類含有EVOH系樹脂ペースト(II)に含有されるアルカリ金属塩の濃度が高くなり、ひいてはEVOH系樹脂組成物が着色するなど、最終的に得られるEVOH系樹脂組成物の品質低下を招くおそれがある。

10

【0087】

したがって、上記ホウ酸類含有EVOH系樹脂ペースト(II)を用いる場合、上記処理液におけるアルカリ金属塩の含有量は、処理液の水に対して、金属換算で、50～1500 ppmであることが好ましく、より好ましくは70～1200 ppm、さらに好ましくは100～1000 ppmである。

【0088】

尚、カルボン酸を添加する場合、処理後に得られる4配位ホウ素含有EVOH系樹脂ペースト(III)中のカルボン酸の含有量が、EVOH系樹脂に対して通常10～10000 ppm、好ましくは50～3000 ppm、さらに好ましくは100～2000 ppmとなるように含有する処理液を選択することが好ましい。カルボン酸の含有量が少なすぎると、カルボン酸の含有効果が十分に得られない傾向があり、逆に多すぎると均一なフィルムを得ることが難しくなる傾向がある。したがって、処理液におけるカルボン酸の濃度は、通常10～3000 ppmであり、好適には20～1000 ppm、さらに好適には30～500 ppmである。

20

また、リン酸化合物を添加する場合、処理後に得られる4配位ホウ素含有EVOH系樹脂ペースト(III)中のリン酸化合物の含有量は、EVOH系樹脂ペーストに対してリン酸根換算で(イオンクロマトグラフィーにて分析)で通常、リン酸根換算で1～1000 ppmである。上記含有量が少なすぎると溶融成形時が着色しやすくなる傾向が見られ、逆に多すぎると成形物のゲルやフィッシュアイが発生しやすくなる場合がある。従って、処理液におけるリン酸化合物の濃度は、通常1～3000 ppmであり、好ましくは10～1000 ppm、さらに好ましくは20～500 ppmである。

30

【0089】

(3-2) 4配位化処理条件

上記4配位化処理液との接触は、加温・加圧下で行う。さらにはせん断力を付与した状態で、行うことが好ましい。

【0090】

加温・加圧下での処理液とのホウ酸類含有EVOH系樹脂ペースト(II)との接触処理は、連続処理、バッチ処理方式のいずれも採用可能であるが、生産効率の観点から、好ましくは連続処理型である。

40

連続処理方法としては、ホウ酸類含有EVOH系樹脂ペースト(II)に連続的に処理液を供給して晒す方法；処理液中に連続的にホウ酸類含有EVOH系樹脂ペースト(II)を容器内に導入する方法；容器内に処理液、ホウ酸類含有EVOH系樹脂ペースト(II)の双方を導入する方法などが挙げられる。

【0091】

具体的には、ペースト導入口、ペースト導出口、洗浄水導入口、排水口をそれぞれ任意の位置に有する容器を用いて、処理液とホウ酸類含有EVOH系樹脂ペースト(II)を連続的に接触させることにより好ましく行われる。かかる洗浄機は生産性の点で好ましくは

50

横型である。

【0092】

接触処理時の温度は、容器内の温度で、通常50～150であり、好ましくは60～140であり、さらに好ましくは70～130である。上記温度が高すぎる場合、樹脂が熱により劣化してしまいEVOH系樹脂が着色してしまう傾向がある。一方、低すぎる場合、粘度が上昇し取り扱いが困難となる場合がある。

また、導入されるホウ酸類含有EVOH系樹脂ペースト(II)の温度は、通常50～120であり、好ましくは60～120である。

【0093】

加圧圧力は、系内の圧力と大気圧との差圧として、通常0.01～1MPaG、好ましくは0.05～0.5MPaG、さらに好ましくは0.1～0.3MPaGである。加圧圧力が高すぎると設備の気密性を保つことが難しくなる傾向があり、低すぎると、系内の水分が沸騰する傾向がある。

上記導入されたペーストと濃度調整処理液との接触は向流、並流のいずれでも可能であるが、置換効率の観点から向流で接触させることが好ましい。

【0094】

ペースト導出口から、アルカリ金属塩及びホウ酸類の含有量が所定量に調節され、且つホウ素の少なくとも一部が4配位構造となっている4配位ホウ素含有EVOH系樹脂ペースト(III)が導出される。

【0095】

(3-3) 接触処理

処理液とホウ酸類含有EVOH系樹脂ペースト(II)との接触処理は、せん断力を付与しながら行うことが好ましい。具体的には、処理液中でホウ酸類含有EVOH系樹脂ペースト(II)にせん断力を付与しながら接触させることが好ましい。以下、かかる操作を液相混練と称することがある。

上記液相混練は、ホウ酸類含有EVOH系樹脂ペースト(II)をスクリュウ等により混練しながら表面更新し、かつ処理液を連続的に供給し、当該EVOH系樹脂ペースト(II)内部まで、均一に処理液と接触させるものである。

【0096】

液相混練処理は、上記した容器において、ペーストにせん断力を与える混練装置を備えた容器を用いて行うことができる。かかる混練装置付き容器は、生産性の点で好ましくは横型である。

【0097】

混練装置としては、スクリュウ、ギア、パドル等を有する混練装置があげられる。これらの混練装置がペーストに与えるせん断力は、上記容器におけるペーストの進行方向に対して垂直方向であることが好ましく、ジャケットやコイル、あるいはヒーター内蔵スクリュウ軸等の温度調節手段を備えたものが好ましい。特に横型容器を用いる場合、生産性の点でペーストを水平方向に推進させることが好ましいため、せん断力に対して垂直方向であることが好ましい。

【0098】

混練装置としては、二軸形ニーダータイプのほか、双腕形ニーダータイプやコニーダタイプ、ポテタタイプ等の混練装置を使用してもよい。また、リボン形、スクリュウ形、パドル形、マラー形、放射ロッド形等の混合機や、ピンミキサー、カットミキサー、ロッドミキサー、インターナルミキサー等のミキサー、ボール・ロッドミル、パグミル等のミルなど、水平な単軸あるいは複軸を有する混練装置を用いることもできる。

【0099】

一般的なニーダー(混練機)と比べて、スクリュウと上記容器槽本体との間に大きな隙間(クリアランス)が設けられた、大クリアランス型混練装置付容器が好ましく、さらには「大クリアランス型ニーダー」を用いることが好ましい。スクリュウが処理液中で回転し、ペースト導入口から導入されたホウ酸類含有EVOH系樹脂ペースト(II)にせん断

10

20

30

40

50

力を加えながら、洗浄水導入口から導入された処理液中で、液相混練することができるので、ペースト内部にまで、処理液を効率的に接触させることができる。

【0100】

なお、上記「クリアランス」は、スクリュウの翼の先端部と容器の内壁との最も近い距離を示すものである。クリアランスは、通常1～20mmであり、好ましくは5～15mm、さらに好ましくは5～10mmである。上記クリアランスが広すぎる場合、ペーストの表面更新効率が低下する傾向があり、狭すぎる場合、ペーストの移送効率が低下するという傾向がある。なお、処理液との接触機会が多少減少するが、一般的なニーダーでも使用することができる。

【0101】

上記容器に仕込まれるハウ酸類含有EVOH系樹脂ペースト(II)中のEVOH系樹脂分に対する処理液量で表される浴比(処理液量/仕込みEVOH系樹脂量)は、通常0.5～10、好ましくは1～8、さらに好ましくは3～5である。上記浴比が高すぎる場合、経済性が低下する傾向があり、また低すぎる場合、4配位化変換効率が低下する傾向がある。

【0102】

上記容器内におけるペーストの滞留時間は、目的とするEVOH系樹脂の特性により変化するが、通常0.5～10時間であり、好適には1～8時間、さらに好適には1～5時間である。処理液との接触時間が長くなりすぎたり、液相混練状態が長くなりすぎると、EVOH系樹脂の重合末端であるカルボキシル基(-COOH)が近接する水酸基と反応してラク톤を形成し、当該カルボキシル基によるアルカリ金属塩の保持力が低下する傾向にある。結果として、4配位化に必要なアルカリ金属塩濃度を確保できなくなり、一旦4配位化しても、再び3配位構造に戻ってしまう場合もある。

【0103】

ハウ酸類含有EVOH系樹脂ペースト(II)の洗浄槽への導入量は、浴比によって変化するが、通常横型洗浄槽の内容積に対して10～90容積%/時間、好ましくは10～50容積%/時間、さらに好ましくは10～25容積%/時間である。少なすぎると4配位化効率が低下する傾向があり、逆に多すぎると十分な4配位化が行われなくなる傾向がある。

また、処理水の滞留時間は、通常0.5～20時間であり、好ましくは0.5～15時間である。

【0104】

以上により、EVOH系樹脂組成物中に含有されるハウ酸類が有するハウ素の少なくとも一部のハウ素を4配位構造に変換できる。こうして得られた4配位ハウ素含有EVOH系樹脂ペースト(III)は、ハウ素の4配位化に伴って、より高粘度のペーストとなる。EVOH系樹脂組成物中に含有されるハウ素のうち4配位構造のハウ素の割合は、使用するハウ酸類含有EVOH系樹脂ペースト(II)、4配位化処理条件(処理液組成、加温・加圧条件、液相混練条件、処理時間など)に依存するが、通常10～95重量%、好ましくは20～90重量%のハウ素が4配位化されることができる。

【0105】

4配位ハウ素含有EVOH系樹脂ペースト(III)は、樹脂分が通常40～70重量%であり、EVOH系樹脂100重量部に対してアルコール分は通常0～5重量部、水は通常40～100重量部である。また、EVOH系樹脂に対する酢酸量は通常500～3000ppm、好ましくは800～2000ppm、ハウ酸類はハウ素換算にて通常1～350ppm、好ましくは30～300ppm、アルカリ金属塩はアルカリ金属換算にて通常300～1000ppm、好ましくは320～800ppmである。

【0106】

(4)ペレットの製造

4配位ハウ素含有EVOH系樹脂ペースト(III)のペレット化方法は、特に限定しないが、以下の方法で行うことが好ましい。

10

20

30

40

50

4 配位ホウ素含有 EVOH 系樹脂ペースト (III) を、孔又はスリットを通して押し出し、カットしてペレットを得る方法 (例えばホットカットやアンダーウォーターカット等) や、シート状またはストランド状に押し出して冷却固化し、得られたストランドまたはシートをカットしてペレットを得る方法があげられる。得られたペレットを各種の公知の乾燥方法にて乾燥すればよい。

【0107】

ペレットの形状は、特に限定しない。球形、円柱形、立方体形、直方体形、短冊状等のいずれの形状であってもよく、通常、ペレット製造方法に依存する。ペレットサイズは、成形材料として用いる場合の利便性の観点から、径が通常 1 ~ 6 mm、好ましくは 2 ~ 5 mm であり、高さは通常 1 ~ 6 mm、好ましくは 2 ~ 5 mm である。

10

【0108】

このようにして得られる EVOH 系樹脂組成物ペレットは、樹脂組成物の組成、製造方法にもよるが、含有されているホウ酸類のホウ素の 10 ~ 95 モル % が、4 配位構造で存在している。

従って、本発明の製造方法により得られる EVOH 系樹脂ペレットは、ホウ素換算で、ホウ酸類の量が従来よりも低減しているにもかかわらず、対応するホウ素換算濃度を含有する EVOH 系樹脂組成物と比べて、高い伸長粘度を有する。

伸長粘度は、流路の縮小部や多層合流部など、樹脂の流速が加減速する箇所の樹脂流動を支配しており、従来の熔融粘度評価ではわからない成形性の違いを評価できる。

【0109】

20

具体的には、ホウ酸類含有量が、EVOH 系樹脂あたりのホウ素換算で、1 ~ 350 ppm の場合、フィルム成形時の一般的な伸長歪速度 100 s^{-1} での 210 における組成物の伸長粘度は $1.0 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 程度である。

【0110】

以上のような本発明の製造方法によれば、すでに、ホウ酸類濃度は調整されているので、ペレットの新たな洗浄、乾燥処理が不要となる。

【実施例】

【0111】

以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、実施例の記載に限定されるものではない。

30

尚、例中「部」とあるのは、重量基準を意味する。また、単位「MPaG」は、ゲージ値における単位であり、絶対圧と大気圧の差を示すものである。

【0112】

〔測定評価方法〕

(1) EVOH 系樹脂組成物中のホウ酸類量 (ホウ素換算)

EVOH 系樹脂組成物 (ペレット) 0.1 g を濃硝酸と共にマイクロウェーブ分解法にて処理して得られる溶液を純水にて定容 (0.75 mg/ml) したものを検液とし、ICP 発光分析法 (ICP-AES) (測定器: アジレント・テクノロジー社の 720-ES 型を使用) で測定した。当該測定されるホウ素含有量は、ホウ酸類に由来するホウ素量に該当する。

40

【0113】

(2) ホウ酸類のホウ素における 4 配位ホウ素の割合

固体 NMR を使用してホウ素核の構造を測定した。サンプルを液体窒素雰囲気下で冷凍粉碎にて細かく粉碎し、それを外径 4 mm のジルコニアローターに充填した。図 3 に示すパルスシーケンスにより、下記測定条件にて室温で測定した。

得られたスペクトルを図 4 に示す。2 次元スペクトルは EVOH 系樹脂が有するホウ酸類のホウ素部分の構造で 3 配位と 4 配位の構造が存在している。上側の 1 次元スペクトルは MAS 軸のスペクトル、左側の四角で囲んだスペクトルは等方軸スペクトルである。4 配位ホウ素は等方軸スペクトルをガウス関数にて波形分離し、各々の面積から、下記式により算出した。

50

【 0 1 1 4 】

【 数 1 】

$$4 \text{ 配位ホウ素の割合 (モル\%)} = \frac{4 \text{ 配位ホウ素の面積}}{3 \text{ 配位ホウ素の面積} + 4 \text{ 配位ホウ素の面積}} \times 100$$

【 0 1 1 5 】

手法：MQMAS (3QMAS)

 ^{11}B ($B_0=128\text{MHz}$; $I=3/2$)

観測核種 (主なパラメータ)

 ^{11}B パルス HP1 : $4.15 \mu\text{s}$, HP2 : $1.38 \mu\text{s}$, SP1 : $30.00 \mu\text{s}$ FID信号取込時間 : 10ms デカップルシーケンス : $t p p m 1 5$ 積算回数 ($\times \text{FID}$) : 840×12 観測中心 : $0 p p m$ 観測幅 : $232 p p m$ 待ち時間 : $5 s e c$

【 0 1 1 6 】

(3) EVOH系樹脂組成物中のナトリウム含有量

EVOH系樹脂の含溶剤試料を乾燥し、硫酸を加え炭化・灰化した後、硝酸を加えて加熱溶解し、得られた溶液に含有されるナトリウム量を原子吸光分光光度計 (日立製作所製、Z-5310) を用いて原子吸光分析法により分析した。

【 0 1 1 7 】

(4) 伸長粘度 ($\text{Pa} \cdot \text{s}$)

ペレット約 35 g をバレルに詰め、バレル温度 210 にて5分間予熱を行った後に熔融樹脂を押し出し、伸長歪速度が 100 s e c^{-1} での伸長粘度を測定した。

なお、伸長粘度の測定には、GOTTFRIT製ツインキャピラリーレオメーター「RG20」を用いた。

【 0 1 1 8 】

〔実施例1〕

(1) EVOH系樹脂の合成

冷却コイルを備えた重合容器に酢酸ビニル 420 重量部、メタノール 90 重量部、アセチルパーオキシド $180 p p m$ (対酢酸ビニル) を仕込み、系内を窒素ガスで置換した。次に、系内をエチレンで置換し、エチレン圧が 4.7 MPa G となるまで、エチレンを圧入した。

その後、攪拌しながら、 67 まで昇温し、酢酸ビニルとエチレンの共重合反応を開始させた。6時間後、重合反応を停止した。酢酸ビニルの重合率は、酢酸ビニルの仕込む量に対して 63 重量%であり、エチレン含有量 38 モル%のエチレン-酢酸ビニル共重合体を得られた。得られたエチレン-酢酸ビニル共重合体の溶液を蒸留塔に供給し、塔下部からメタノール蒸気を導入することにより、未反応の酢酸ビニルを除去し、エチレン-酢酸ビニル共重合体のメタノール溶液 (樹脂分濃度 48 重量%) を得た。

【 0 1 1 9 】

このエチレン-酢酸ビニル共重合体のメタノール溶液を棚段塔の塔上部より、 30 重量部/時間の速度で供給するとともに、塔下部から 60 重量部/時間でメタノールを供給した。同時にこのエチレン-酢酸ビニル共重合体中のアセチル基に対して6ミリモル当量の水酸化ナトリウムを含有するメタノール溶液を塔上部より供給することにより、ケン化を行った。エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物 (EVOH系樹脂) のメタノール溶液を、塔底部より導出した。生成されたEVOH系樹脂は、エチレン含有量 38 モル%、ケン化度 99.7 モル%であった。尚、ケン化時の塔内温度は $100 \sim 105$ 、塔圧は、 0.25 MPa G であった。

10

20

30

40

50

【 0 1 2 0 】

(2) E V O H 系樹脂含水ペースト (I) の調製

上記で得られた E V O H 系樹脂のメタノール溶液を、80 重量部 / 時間で、塔型洗浄容器 (10 段の棚段塔) の塔頂から 2 段目の棚板に供給し、130 の水蒸気を 20 重量部 / 時間で最下段の棚板から連続的に供給することにより、E V O H 系樹脂のメタノール溶液と水蒸気とを、棚段塔内で向流で接触させ、塔型洗浄容器底部のペースト導出口より、E V O H 系樹脂含水ペースト (I) を導出した。E V O H 系樹脂の含水処理時の塔型洗浄容器内の温度は 100 ~ 105 で、該容器内の圧力は 0 . 15 M P a G であった。

調製した E V O H 系樹脂含水ペースト (I) は、E V O H 系樹脂 100 重量部に対し、メタノール 92 重量部、水 40 重量部であった。含水ペースト (I) 全体に対する E V O H 系樹脂分は 43 重量 % であり、E V O H 系樹脂含水ペースト中に 3460 p p m (E V O H 系樹脂分に対して 8050 p p m) の酢酸ナトリウムが含有されていた。

10

【 0 1 2 1 】

(3) ホウ酸含有処理 (ホウ酸類含有 E V O H 系樹脂ペースト (II) の調製)

E V O H 系樹脂含水ペースト (I) に対して、ホウ酸 (1200 p p m) 及び酢酸 (3000 p p m) を含有する水溶液を添加して、ラインミキサーを用いて、ホウ酸類含有 E V O H 系樹脂ペースト (II) を調製した。

得られたホウ酸類含有 E V O H 系樹脂ペースト (II) は、樹脂分 24 重量 % であり、E V O H 系樹脂 100 重量部に対して、メタノール 92 重量部、水 220 重量部であった。また、E V O H 系樹脂分に対して、酢酸 3000 p p m、酢酸ナトリウム 8050 p p m、ホウ酸 1200 p p m (ホウ素換算 210 p p m) であった。

20

【 0 1 2 2 】

(4) ホウ素 4 配位化処理工程 (4 配位ホウ素含有 E V O H 系樹脂ペースト (III) の調製)

ホウ酸類含有 E V O H 系樹脂ペースト (II) を、混錬装置を備えた横型容器の上流部から供給し、下流部から下記組成を有する処理液を供給して、処理液との接触処理を行った。

【 0 1 2 3 】

A) 混錬装置を備えた横型容器の条件

スクリー回転数 : 60 r p m

30

スクリーと槽内壁との間のクリアランス : 8 m m

槽内温度 (排出口前の水温) : 120

【 0 1 2 4 】

B) 処理液組成 (水に対する含有量)

酢酸 : 230 p p m

酢酸ナトリウム : 400 p p m

ホウ酸 : 122 p p m (ホウ素換算 : 21 p p m)

リン酸 2 水素ナトリウム : 190 p p m

リン酸カルシウム : 28 p p m

40

【 0 1 2 5 】

C) 接触処理条件

E V O H 系樹脂ペースト (II) の導入量 : 26 重量部 / 時間

導入時の E V O H 系樹脂ペースト (II) の温度 : 80

E V O H 系樹脂ペースト (II) 滞留時間 : 4 時間

処理液導入量 : 30 重量部 / 時間

導出量 : 10 重量部 / 時間

圧力 : 0 . 20 M P a G

浴比 (処理液重量 / 仕込み E V O H 系樹脂分) : 4 . 8

【 0 1 2 6 】

上記処理液中での液相混錬により、メタノールが洗い流されるとともに、ホウ素 4 配位

50

化により粘度が上昇して、白濁化したEVOH系樹脂含水ペースト(4配位ホウ素含有EVOH系樹脂ペースト(III))となって、洗浄槽から導出された。

この4配位ホウ素含有EVOH系樹脂ペースト(III)は、EVOH系樹脂分60重量%であり、EVOH系樹脂100重量部に対して、水67重量部、メタノール0重量部であった。また、EVOH系樹脂に対する酢酸1220ppm、ホウ酸1546ppm(ホウ素換算270ppm)、ナトリウム分435ppm、リン酸分55ppm、カルシウム分8ppmであった。

【0127】

(5)ペレットの製造

得られた4配位ホウ素含有EVOH系樹脂ペースト(III)を、スリットから熔融押し出し、冷却固化して、EVOH系樹脂ペーストのシートを得た。このシートを短冊状に裁断後、乾燥して、EVOH系樹脂ペレットを得た。

こうして得られたペレットを、上記方法にて伸長粘度及びホウ素配位構造を測定した。結果を表1に示す。

【0128】

〔比較例1〕

(1)ホウ酸類含有EVOH系樹脂ペースト(II)の調製

実施例1と同様にして、EVOH系樹脂を合成し、EVOH系樹脂含水ペースト(I)を調製した。

EVOH系樹脂含水ペースト(I)に対して、ホウ酸(1200ppm)及び酢酸(3000ppm)を含有する水/メタノール溶液(水/メタノール=30/70:重量比)を添加して、ラインミキサーを用いて、ホウ酸類含有EVOH系樹脂ペースト(II')を調製した。

得られたホウ酸類含有EVOH系樹脂ペースト(II')は、樹脂分42重量%であり、EVOH系樹脂100重量部に対して、メタノール95重量部、水41重量部であった。また、EVOH系樹脂分に対して、酢酸3000ppm、酢酸ナトリウム8050ppm、ホウ酸1200ppm(ホウ素換算210ppm)であった。

【0129】

(2)ペレット製造

含水率を調整したホウ酸類含有EVOH系樹脂ペースト(II')を、5の冷却水中にストランド状に押し出し、カッティングして、EVOH系樹脂ペレットを製造した。

【0130】

(3)洗浄処理

上記で製造したEVOH系樹脂ペレットを、塔型洗浄槽の上部から、下記条件で供給し、実施例1で用いた処理液と同様の組成を有する洗浄液を用いて、以下の条件で洗浄処理を行い、洗浄槽の底部から、ペレットを連続的に抜き取った。

【0131】

A)洗浄槽条件

攪拌なし

塔内温度(排出口前の水温):30

【0132】

B)洗浄液組成(水に対する含有量)

実施例1と同じ

【0133】

C)洗浄条件

EVOH系樹脂ペレットの導入量:12重量部/時間

導入されるEVOH系樹脂ペレットの温度:30

EVOH系樹脂ペレットの滞留時間:4時間

洗浄液の導入量:24重量部/時間

ペレット導出量:12重量部/時間

10

20

30

40

50

圧力：常圧

浴比（洗浄水重量／仕込みEVOH系樹脂分）：4．8

【0134】

洗浄処理後のペレットは、EVOH系樹脂分60重量％であり、EVOH系樹脂100重量部に対して、水67重量部、メタノール0重量部、酢酸2400ppm、ホウ酸1546ppm（ホウ素換算270ppm）、ナトリウム分210ppm、リン酸分110ppm、カルシウム分10ppmであった。

【0135】

洗浄処理後のEVOH系樹脂ペレットを乾燥した後、上記方法にて伸長粘度及びホウ素配位構造を測定した。結果を表1に示す。

10

【0136】

〔比較例2〕

（1）ホウ酸類含有EVOH系樹脂ペースト（II）の調製

実施例1と同様にして、EVOH系樹脂を合成し、EVOH系樹脂含水ペースト（I）を調製後、ホウ酸含有処理を行って、実施例1と同様のホウ酸類含有EVOH系樹脂ペースト（II）を調製した。

【0137】

（2）洗浄処理

ホウ酸類含有EVOH系樹脂ペースト（II）を、横型洗浄槽の上流部から供給し、下流部から下記組成を有する洗浄液を供給して、液相混錬による洗浄処理を行った。

20

【0138】

A）洗浄槽条件

スクリー回転数：60rpm

スクリーと槽内壁との間のクリアランス：8mm

槽内温度（排出口前の水温）：120

【0139】

B）洗浄液組成（水に対する含有量）

実施例1と同じ

【0140】

C）洗浄条件

30

EVOH系樹脂ペースト導入量：26重量部／時間

導入時のEVOH系樹脂ペーストの温度：120

EVOH系樹脂ペースト滞留時間：16時間

洗浄液導入量：30重量部／時間

導出量：10重量部／時間

圧力：0．2MPa

浴比（洗浄液重量／仕込みEVOH系樹脂分）：4．8

【0141】

上記洗浄液との混錬により、メタノール、ホウ酸が洗い流されるとともに、粘度が上昇して、白濁化したホウ酸類含有EVOH系樹脂ペースト（II'）が、洗浄槽から導出された。

40

このホウ酸類含有EVOH系樹脂ペースト（II'）は、EVOH系樹脂分60重量％であり、EVOH系樹脂100重量部に対して、水67重量部、メタノール0重量部、EVOH系樹脂分に対する酢酸580ppm、ホウ酸1290ppm（ホウ素換算225ppm）、ナトリウム分105ppm、リン酸分56ppm、カルシウム分11ppmであった。

【0142】

（3）ペレットの製造

洗浄されたホウ酸類含有EVOH系樹脂ペースト（II'）を、実施例1と同様の方法でペレット化して、短冊状のEVOH系樹脂ペレットを得た。

50

こうして得られたペレットを、上記方法にて伸長粘度及びホウ素配位構造を測定した。
結果を表 1 に示す。

【 0 1 4 3 】

【表 1】

		実施例 1	比較例 1	比較例 2
ホウ酸含有 EVOH 系樹脂 ペースト(Ⅱ)	EVOH 樹脂 (重量%)	2 4	4 2	2 4
	水/EVOH100 部	2 2 0	2 2 0	2 2 0
	メタノール/EVOH100 部	9 5	9 5	9 5
	酢酸	3 0 0 0	3 0 0 0	3 0 0 0
	酢酸 N a /EVOH 樹脂 (p p m)	8 0 5 0	8 0 5 0	8 0 5 0
	金属換算 (p p m)	2 2 6 0	2 2 6 0	2 2 6 0
	ホウ酸/EVOH 樹脂 (ホウ素換算 p p m)	2 1 0	2 1 0	2 1 0
処理	容器内温度 (°C)	1 2 0	3 0	1 2 0
	加圧力(MPaG)	0. 2 0	常圧	0. 2 0
	処理時間 (h r)	4	4	1 6
	タイプ	ペースト 液相混練	ペレット 流水洗浄	ペースト 液相混練
処理液 (洗浄液)	N a /水 (ppm)	1 5 0	1 5 0	1 5 0
	ホウ酸/水 (ホウ素換算 ppm)	2 1	2 1	2 1
EVOH 系樹脂 ペレット 組成	EVOH 樹脂 (重量%)	6 0	4 2	6 0
	酢酸/EVOH 樹脂	1 2 2 0	2 4 0 0	5 8 0
	N a /EVOH 樹脂 (p p m)	4 3 5	2 1 0	1 0 5
	ホウ素/EVOH 樹脂 (p p m)	2 7 0	2 7 0	2 2 5
	N a /ホウ素	1. 6 1	0. 7 8	0. 4 7
特性	4 配位構造のホウ素の 割合 (モル%) (対ホウ酸類中のホウ素)	8 3	0	0
	伸長粘度(P a · s)	1.4×10^4	8.9×10^3	—

【 0 1 4 4 】

表 1 からわかるように、ホウ酸濃度の調節処理として、加温・加圧下で液相混練処理を行った実施例 1 では、ホウ素の 4 配位化が生じ、得られた E V O H 系樹脂ペレットの伸長粘度が高かった。

一方、実施例 1 と同じ組成を有する処理液を洗浄液として用いても、従来のように、E V O H 系樹脂ペレットを洗浄する方法 (比較例 1) では、ホウ素の 4 配位化は生じず、伸

10

20

30

40

50

長粘度は、実施例 1 の 60 % 程度であった。

【0145】

ホウ酸類含有 EVOH 系樹脂ペースト (II) を、加温・加圧下で液相混錬した場合であっても、共存するナトリウム含有量が低すぎると、ホウ素は 4 配位化しなかった (比較例 2)。ホウ素の 4 配位化には、適定量のナトリウムの共存が有効であることがわかる。

尚、比較例 2 で使用した処理液の組成は実施例 1 と同じであったが、処理時間が長すぎたために、共存するナトリウム濃度が下がりすぎて、3 配位構造に戻ってしまったと考えられる。

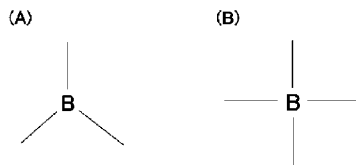
【産業上の利用可能性】

【0146】

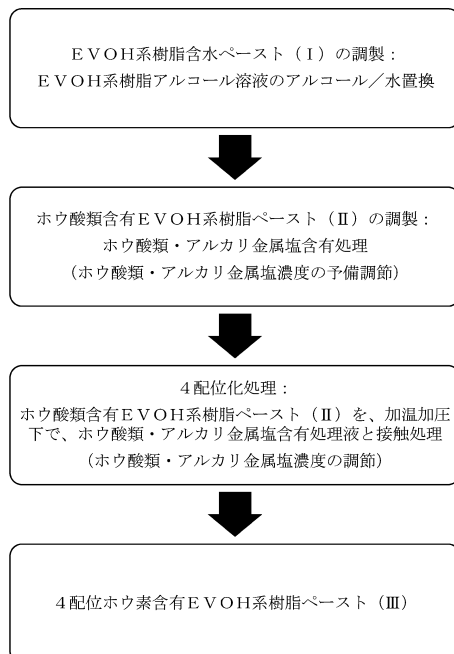
本発明の製造方法によれば、組成物の洗浄処理を兼用して、EVOH 系樹脂組成物中のホウ酸類の濃度を調整するとともに、ホウ酸類が含有するホウ素を 4 配位構造に変換することができる。4 配位構造のホウ素を含む EVOH 系樹脂組成物 (ペースト、ペレット) は、ホウ酸類の含有量を低減させても成形加工性に優れており、しかも濃度調整のためのペレットの洗浄・乾燥の繰り返し操作を減らすことができるので、EVOH 系樹脂ペレットの生産性の点、EVOH 系樹脂ペレットの品質の点からも有用である。

10

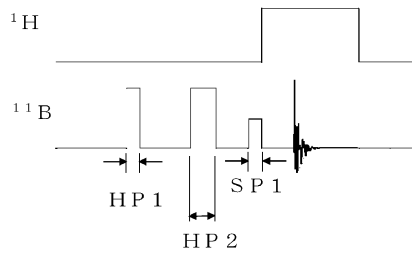
【図 1】



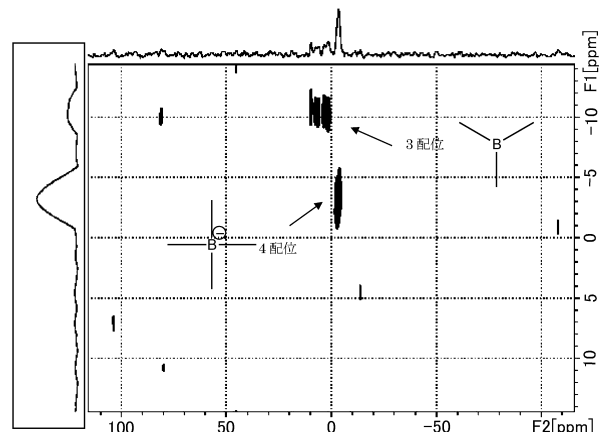
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

審査官 藤井 勲

- (56)参考文献 特開平10-067898(JP,A)
特開2001-072823(JP,A)
特開2001-146539(JP,A)
特開2001-164059(JP,A)
特開2001-354779(JP,A)
特開2002-060499(JP,A)
国際公開第2002/053639(WO,A1)
特開2002-284811(JP,A)
特開2003-026887(JP,A)
特開2003-097772(JP,A)
特開2004-043022(JP,A)
国際公開第2013/005807(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 29/00 - 29/14