



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108473746 A

(43)申请公布日 2018.08.31

(21)申请号 201680076000.7

(22)申请日 2016.12.16

(30)优先权数据

2015-254264 2015.12.25 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.06.22

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2016/087551 2016.12.16

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/110676 JA 2017.06.29

(71)申请人 日本合成化学工业株式会社

地址 日本大阪府

(72)发明人 佐藤伸昭 神田泰治 中岛彩乃

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.

C08L 29/04(2006.01)

C08K 3/38(2006.01)

C08K 5/098(2006.01)

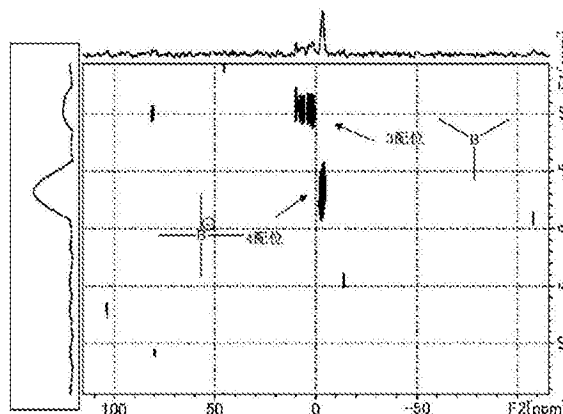
权利要求书1页 说明书20页 附图2页

(54)发明名称

乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物组合物及其
制造方法

(57)摘要

本发明的目的为提供:EVOH系树脂组合物(丸粒)及所述组合物的制造方法,已使得所述EVOH系树脂组合物(丸粒)在不提高硼含量的情况下具有期望的熔融粘度且因此对波涌防止是有效的。EVOH系树脂组合物含有硼酸类化合物,其中所述硼酸类化合物包含4配位结构的硼原子。使EVOH系树脂糊剂在加温和加压下与包含硼酸类化合物和碱金属盐的水溶液接触,以使EVOH系树脂包含相对于EVOH系树脂为300-1,000ppm的量的碱金属盐。因此,硼酸类化合物中的一些硼原子可以转化为4配位化原子。



1. 一种树脂组合物,其包括乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物和硼酸类化合物,其中所述硼酸类化合物包含4配位结构的硼。
2. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中所述硼酸类化合物的含量,基于所述乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物,以硼换算为1~350ppm的范围。
3. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中在所述硼酸类化合物中的硼中所述4配位结构的硼的百分比为10~99摩尔%。
4. 根据权利要求1至3任一项所述的树脂组合物,其还包括相对于所述乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物以金属换算为300~1000ppm的碱金属盐。
5. 根据权利要求4所述的树脂组合物,其中所述碱金属盐为钠盐。
6. 根据权利要求1至5任一项所述的树脂组合物,其中所述碱金属盐相对于所述硼酸类化合物的含量为,使得碱金属盐的碱金属换算量与所述硼酸类化合物的硼换算量的重量比为0.8~10的量。
7. 根据权利要求1至6任一项所述的树脂组合物,其中在 100sec^{-1} 的拉伸应变速度、 210°C 下的拉伸粘度为 $1.0 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^6 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 的范围。
8. 一种乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物组合物的制造方法,所述乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物组合物包含4配位结构的硼,所述方法包括:

使含硼酸类化合物的乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物的糊剂在加温和加压下与包含硼酸类化合物和碱金属盐的水溶液接触从而将所述糊剂中含有的所述硼酸类化合物中的硼的至少一部分转化为4配位结构的工序,

其中所述水溶液为以如下各含量包含硼酸类化合物和碱金属盐的水溶液:所述硼酸类化合物的含量相对于所述乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物组合物中的该乙烯-乙烯基酯系共聚物以硼换算为1~350ppm;所述碱金属盐的含量相对于该乙烯-乙烯基酯系共聚物以金属换算为300~1000ppm。
9. 根据权利要求8所述的制造方法,其中所述加温和加压在进行转化处理工序的体系中的温度为 $50 \sim 150^\circ\text{C}$ 和该体系内的压力与大气压之差为 $0.01 \sim 1\text{MPaG}$ 下进行。
10. 根据权利要求8或9所述的制造方法,其中所述接触在所述乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物的糊剂与所述水溶液混炼的情况下进行。
11. 根据权利要求8至10任一项所述的制造方法,其中所述乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物的糊剂包含相对于所述乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物以硼换算为1~350ppm的所述硼酸类化合物、和相对于所述乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物以金属换算为 $1000 \sim 4000\text{ppm}$ 的所述碱金属盐。
12. 根据权利要求8至11任一项所述的制造方法,其中所述水溶液中的所述硼酸类化合物的浓度以硼换算为1~50ppm,所述碱金属盐的浓度以金属换算为 $50 \sim 1500\text{ppm}$ 。

乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物组合物及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及硼含量降低、拉伸粘度升高的乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物 (EVOH系树脂) 组合物, 特别涉及展现优异的成形加工性的EVOH系树脂组合物及其制造方法。

背景技术

[0002] EVOH系树脂可以展现优异的气体阻隔性如氧气阻隔性, 这是由于在EVOH树脂的分子链中的羟基之间形成强的氢键而形成结晶部, 防止氧从结晶部的外部侵入。对于该气体阻隔性, EVOH系树脂成形为用作用于食品包装材料、医药品包装材料、工业药品包装材料和农用化学品包装材料等的膜或片材, 或例如瓶等的包装容器。

[0003] 通常, EVOH树脂通过熔融成形来成形为膜状、片状、瓶状、杯状、管状 (tube, チューブ状) 或管 (pipe, パイプ状)。将所得的成形品加工用于实际用途。因此EVOH系树脂的成形性和加工性是重要的性质。

[0004] EVOH系树脂通过配混硼酸类化合物来增加熔融粘度。专利文献1解释了从EVOH系树脂的熔融成形性、特别是防止成膜时的波涌 (surging) 的观点, 熔融成形配混有硼酸类化合物的树脂组合物是有效的。

[0005] 然而, 证实了如果硼酸类化合物的添加量过多或者如果硼酸类化合物局部化, 会发生微小的鱼眼 (fish eyes), 这将引起成型品的品质低下。

[0006] 专利文献2提出了调节硼酸类化合物的含量的方法。所述方法包括通过将EVOH系树脂丸粒投入硼酸水溶液中而使硼酸包含在EVOH树脂中, 其后通过干燥EVOH树脂丸粒来将含水率调节为0.001至2重量%, 接着水洗以降低硼酸浓度。

[0007] 专利文献2的实施例中的表1示出了进行水洗处理的丸粒与不进行水洗处理的丸粒相比, 可以抑制鱼眼的发生。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1: 日本特公昭62-3866号公报

[0011] 专利文献2: 日本特开2000-44756号公报

发明内容

[0012] 发明要解决的问题

[0013] 如果将干燥后的丸粒水洗, 由于水洗处理时丸粒吸湿而需要另一干燥操作。反复的吸湿、干燥有时会引起由于热历程造成的树脂的着色。另一方面, 从生产经济的观点, 更优选较少的水洗、干燥操作。

[0014] 本发明已在该情况下完成, 且本发明的目的在于提供在不升高硼含量下具有期望的熔融粘度且因此有效防止波涌的EVOH系树脂组合物 (丸粒); 及其制造方法。

[0015] 用于解决问题的方案

[0016] EVOH系树脂的熔融粘度通过包含硼酸类化合物而增加。该机理推测是硼酸类化合

物通过在硼和EVOH系树脂的羟基之间形成氢键或共价键而充当连接聚合物链的交联剂。

[0017] 如图1所示,与硼的交联分为3配位(tricoordination)(平面3配位结构)和4配位(四面体型4配位结构)。

[0018] 本发明人已努力研究了包含硼酸类化合物的EVOH系树脂组合物,得出的结论是4配位结构的硼的存在有效地增加了EVOH系树脂的粘度。通常,硼酸在树脂组合物中以硼为3配位结构的状态存在。然而,本发明人发现了将以3配位的状态含有的硼转化为4配位结构的方法,并已完成了本发明。

[0019] 本发明的树脂组合物包含乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物和硼酸类化合物,其中所述硼酸类化合物含有4配位结构的硼。

[0020] 硼酸类化合物的含量基于乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物,优选以硼换算为1~350ppm的范围。另外,在硼酸类化合物中的硼中4配位结构的硼的百分比为10~99摩尔%。

[0021] 本发明的树脂组合物优选包括相对于乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物以金属换算为300至1000ppm的碱金属盐。优选的碱金属盐为钠盐。

[0022] 碱金属盐相对于硼酸类化合物的含量,优选为使得碱金属盐的碱金属换算量与硼酸类化合物的硼换算量的重量比为0.8~10.0的量。

[0023] 在 100sec^{-1} 的拉伸应变速度、 210°C 下的拉伸粘度为 1.0×10^2 至 $1.0 \times 10^6\text{Pa} \cdot \text{s}$ 的范围。

[0024] 本发明的乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物组合物的制造方法为包含4配位结构的硼的乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物组合物的制造方法。

[0025] 所述方法包括使含硼酸类化合物的乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物的糊剂在加温和加压下与包含硼酸类化合物和碱金属盐的水溶液接触,从而将所述糊剂中含有的硼酸类化合物中的硼的至少一部分转化为4配位结构的工序,

[0026] 其中所述水溶液为以如下各自的含量包含硼酸类化合物和碱金属盐的水溶液:所述硼酸类化合物的含量相对于所述乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物组合物中的该乙烯-乙烯基酯系共聚物以硼换算为1~350ppm;所述碱金属盐的含量相对于该乙烯-乙烯基酯系共聚物以金属换算为300~1000ppm。

[0027] 所述加温和加压优选在进行转化处理工序的体系中的温度为 $50 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 和该体系内的压力与大气压之差为 $0.01 \sim 1\text{MPaG}$ 下进行。

[0028] 另外,所述接触优选在所述乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物的糊剂与所述水溶液混炼的情况下进行。

[0029] 所述乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物的糊剂优选包含相对于所述乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物的、以硼换算为1~350ppm的硼酸类化合物或其金属盐和以金属换算为1000~4000ppm的碱金属盐。

[0030] 另外,优选所述水溶液中的硼酸类化合物的浓度以硼换算为1~50ppm,碱金属盐的浓度以金属换算为50~1500ppm。

[0031] 发明的效果

[0032] 由于本发明的EVOH系树脂组合物包含4配位结构的硼,尽管其中的硼酸类化合物的含量相对降低,EVOH系树脂仍展现优异的熔融成形性。

[0033] 本发明的EVOH系树脂组合物的制造方法可以通过改变树脂组合物的常规制造方

法中EVOH系树脂糊剂的处理液的组成来实施,这在生产上是有利的。

附图说明

- [0034] 图1为说明硼的配位结构的图。
[0035] 图2为说明本实施方案的制造方法的流程图。
[0036] 图3为说明硼核测量的脉冲序列的图。
[0037] 图4为硼核的MQMAS (3QMAS) 谱。

具体实施方式

[0038] 下文中,将详细描述本发明,然而这些描述仅仅示出优选实施方案的一个实例,并不限制本发明的内容。

[0039] [EVOH系树脂组合物]

[0040] (1) EVOH系树脂

[0041] 用于本发明的EVOH系树脂组合物的EVOH系树脂通常为通过将乙烯和乙烯基酯系单体的共聚物(乙烯-乙烯基酯系共聚物)皂化而得到的树脂,并且为非水溶性的热塑性树脂。上述单体的共聚,可以通过公知的任意的聚合法例如溶液聚合、悬浮聚合、和乳液聚合进行。一般而言,采用将例如甲醇等的低级醇、特别是甲醇用作溶剂的溶液聚合。所得乙烯-乙烯基酯系共聚物的皂化可通过公知的方法进行。

[0042] 由此得到的EVOH系树脂含有乙烯衍生的结构单元和乙烯醇结构单元两者作为主要结构单元,在某些情况下还含有作为未皂化单元残留的少量的乙烯基酯结构单元。

[0043] 作为乙烯基酯系单体,从市售可得性和移除制造中产生的杂质的处理效率的观点,乙酸乙烯酯用作典型的乙烯基酯系单体。可使用其他乙烯基酯系单体,例如,例如甲酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、异丁酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯和叔碳酸乙烯酯等的脂肪族乙烯基酯,以及例如苯甲酸乙烯酯等的芳族乙烯基酯。通常使用的是通常碳数3至20、优选碳数4至10、特别优选碳数4至7的脂肪族乙烯基酯。这些乙烯基酯系单体可根据需要单独地或组合使用。

[0044] 乙烯和乙烯基酯系单体的共聚,可以通过公知的任意的聚合法例如溶液聚合、悬浮聚合、和乳液聚合进行。

[0045] 用于共聚的溶剂通常为例如甲醇、乙醇、丙醇、和丁醇等的低级醇;例如甲基乙基酮等的酮类等。在工业中,优选采用甲醇。

[0046] 得到的乙烯-乙烯基酯系共聚物的皂化可以通过公知的方法进行。

[0047] 用于皂化的催化剂的实例包括例如像氢氧化钠、氢氧化钾等的碱金属的氢氧化物,像甲醇钠、乙醇钠、甲醇钾、和甲醇锂等的碱金属的醇盐等的碱催化剂;硫酸、盐酸、硝酸、甲磺酸、沸石、和阳离子交换树脂等的酸催化剂。

[0048] 作为根据ISO 14663的测量值,EVOH系树脂中乙烯结构单元的含量为通常20至60mol%、优选25至50mol%、特别优选25至45mol%。如果乙烯结构单元含量过低,高湿度条件下的气体阻隔性和熔融成形性倾向于降低。如果乙烯结构单元含量过高,气体阻隔性有降低的倾向。

[0049] 作为根据JIS K6726(条件是将EVOH系树脂均匀地溶解在水/甲醇溶剂中)的测量

值,EVOH树脂中的乙烯基酯组分的皂化度为通常90至100mol%、优选95至100mol%、特别优选99至100mol%。如果皂化度过低,气体阻隔性、热稳定性和耐湿性倾向于降低。

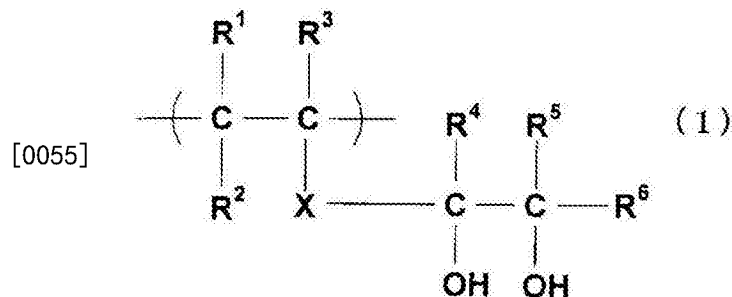
[0050] EVOH系树脂的熔体流动速率(MFR)(210℃,负荷2,160g)为通常0.5至100g/10分钟、优选1至50g/10分钟、特别优选3至35g/10分钟。具有过高MFR的EVOH系树脂倾向于制膜性不稳定。具有过低MFR的EVOH系树脂倾向于具有增加的粘度,导致熔融挤出操作困难。

[0051] 本发明使用的EVOH系树脂可以以不抑制本发明效果的范围(例如10mol%以下)内的量进一步含有以下共聚单体衍生的结构单元。

[0052] 共聚单体的实例包括例如丙烯、1-丁烯和异丁烯等的烯烃类;例如3-丁烯-1-醇、3-丁烯-1,2-二醇、4-戊烯-1-醇、和5-己烯-1,2-二醇等的含羟基的 α 烯烃类,或例如其酯化产物和酰化产物等的衍生物;例如2-亚甲基丙烷-1,3-二醇和3-亚甲基戊烷-1,5-二醇等的羟烷基亚乙烯类;例如1,3-二乙酰氧基-2-亚甲基丙烷、1,3-二丙酰氧基-2-亚甲基丙烷和1,3-二丁酰氧基-2-亚甲基丙烷等的羟烷基亚乙烯二乙酸酯类;例如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、(无水)邻苯二甲酸、(无水)马来酸、(无水)衣康酸等的不饱和酸类或其盐,或者在烷基中具有1至18个碳原子的单或二烷基酯类;例如丙烯酰胺、在烷基中具有1至18个碳原子的N-烷基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、2-丙烯酰胺丙烷磺酸或其盐、和丙烯酰胺丙基二甲胺或其酸式盐或其季盐等的丙烯酰胺类;例如甲基丙烯酰胺、在烷基中具有1至18个碳原子的N-烷基甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基甲基丙烯酰胺、2-甲基丙烯酰胺丙磺酸或其盐、和甲基丙烯酰胺丙基二甲胺或其酸式盐或其季盐等的甲基丙烯酰胺类;例如N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基甲酰胺、和N-乙烯基乙酰胺等的N-乙烯基酰胺类;例如丙烯腈和甲基丙烯腈等的乙烯基氰化物类;例如各自在烷基中具有1至18个碳原子的烷基乙烯基醚、羟烷基乙烯基醚、和烷氧基烷基乙烯基醚等的乙烯基醚类;例如氯乙烯、偏二氯乙烯、氟乙烯、偏二氟乙烯和溴乙烯等的乙烯基卤化物类;例如三甲氧基乙烯基硅烷等的乙烯基硅烷类;例如乙酸烯丙酯和烯丙基氯等的烯丙基卤化物类;例如烯丙醇和二甲氧基烯丙醇等的烯丙醇类;三甲基-(3-丙烯酰胺-3-二甲基丙基)氯化铵、丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸等。

[0053] 另外,可使用氨基甲酸酯化(urethanation)、缩醛化、氰乙基化或氧化烯化(oxyalkylenation)的“后改性(post-modified)”EVOH系树脂。

[0054] 特别地,从改善二次成形性的观点,优选在其侧链中含有羟基、尤其是在其侧链中含有伯羟基的EVOH系树脂,特别是在其侧链中具有1,2-二醇结构的EVOH系树脂。在其侧链中具有1,2-二醇结构的EVOH系树脂具有在其侧链中含有1,2-二醇的结构单元。侧链中含有1,2-二醇的结构单元为以下通式(1)所示的结构单元。



[0056] 在通式(1)中, R^1 、 R^2 和 R^3 独立地表示氢原子或有机基团,并且X表示单键或键合链(binding chain), R^4 、 R^5 和 R^6 独立地表示氢原子或有机基团。

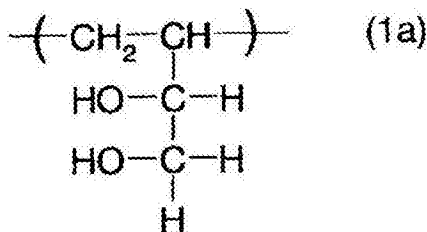
[0057] 上述通式(1)表示的1,2-二醇结构单元中的有机基团的实例包括例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基和叔丁基等的饱和烃基;例如苯基和苄基等的芳族烃基;卤素、羟基、酰氧基、烷氧基羰基、羧基、磺酸基等。

[0058] R^1 至 R^3 各自优选为通常碳数1至30、优选碳数1至15、更优选碳数1至4的饱和烃基,或氢原子。其中,最优选氢原子。 R^4 至 R^6 各自优选为通常碳数1至30、优选碳数1至15、更优选碳数1至4的饱和烃基或氢原子、最优选氢原子。特别地, R^1 至 R^6 最优选氢原子。

[0059] 通式(1)的结构单元中的X典型地为单键。

[0060] X还可以为键合链,只要不抑制本发明的效果即可。键合链的非限制性实例包括例如亚烷基、亚烯基、亚炔基、亚苯基和亚萘基等的烃链(其中这些烃的至少一个氢原子可以由例如氟、氯或溴等的卤素取代),以及例如 $-O-$ 、 $-(CH_2O)_m-$ 、 $-(OCH_2)_m-$ 、和 $-(CH_2O)_mCH_2-$ 等的含有醚键的结构;例如 $-CO-$ 、 $-COCO-$ 、 $-CO(CH_2)_mCO-$ 、和 $-CO(C_6H_4)CO-$ 等的含有羰基的结构;例如 $-S-$ 、 $-CS-$ 、 $-SO-$ 、和 $-SO_2-$ 等的含有硫原子的结构;例如 $-NR-$ 、 $-CONR-$ 、 $-NRCO-$ 、 $-CSNR-$ 、 $-NRCS-$ 、和 $-NRNR-$ 等的含有氮原子的结构;例如 $-HPO_4-$ 等的含有例如磷原子等的杂原子的结构;例如 $-Si(OR)_2-$ 、 $-OSi(OR)_2-$ 、和 $-OSi(OR)_2O-$ 等的含有硅原子的结构;例如 $-Ti(OR)_2-$ 、 $-OTi(OR)_2-$ 、和 $-OTi(OR)_2O-$ 等的含有钛原子的结构;例如 $-Al(OR)-$ 、 $-OAl(OR)-$ 、和 $-OAl(OR)O-$ 等的含有铝原子的结构等的含有金属原子的结构,其中R各自独立地为任意的取代基,并且优选氢原子或烷基,m为选自通常1至30、优选1至15、特别优选1至10的自然数。其中,从制造时和使用时的稳定性观点,优选 $-CH_2OCH_2-$ 和碳数1至10、更优选碳数1至6、特别优选碳数为1的烃链。

[0061] 由通式(1)表示的1,2-二醇结构单元的最优选结构是其中 R^1 至 R^6 全部为氢原子并且X为单键的结构,即,最优选下述式(1a)所示的结构单元。



[0062] 在含有通式(1)表示的1,2-二醇结构单元的情况下,结构单元的含量在通常0.1至20mol%、优选0.1至15mol%、特别优选0.1至10mol%的范围内。

[0064] (2) 硼酸类化合物

[0065] EVOH树脂组合物中含有的硼通常为作为硼酸或其盐的硼酸类化合物的硼。硼酸盐的实例包括硼酸钙、硼酸钴、硼酸锌(例如四硼酸锌、偏硼酸锌等)、硼酸铝钾、硼酸铵(例如偏硼酸铵、四硼酸铵、五硼酸铵、八硼酸铵等)、硼酸镉(例如原硼酸镉、四硼酸镉等)、硼酸钾(例如偏硼酸钾、四硼酸钾、五硼酸钾、六硼酸钾、八硼酸钾等)、硼酸银(例如偏硼酸银、四硼酸银等)、硼酸铜(例如硼酸铜(II)、偏硼酸铜、四硼酸铜等)、硼酸钠(例如偏硼酸钠、二硼酸钠、四硼酸钠、五硼酸钠、六硼酸钠、八硼酸钠等)、硼酸铅(例如偏硼酸铅、六硼酸铅等)、硼酸镍(例如原硼酸镍、二硼酸镍、四硼酸镍、八硼酸镍等)、硼酸钡(例如原硼酸钡、偏硼酸钡、二硼酸钡、四硼酸钡等)、硼酸铋、硼酸镁(例如原硼酸镁、二硼酸镁、偏硼酸镁、四硼酸三镁、四硼酸五镁等)、硼酸锰(如硼酸锰(I)、偏硼酸锰、四硼酸锰等)、和硼酸锂(如偏硼酸锂、四硼酸锂、五硼酸锂等)。优选使用例如硼砂(borax)、钾盐镁矾(kainite)、板硼石

(inyonite)、粒镁硼石(kotoite)、遂硼镁安石(suanite)、和硼镁石(szaibelyite)等的硼酸盐矿物。其中优选使用硼砂、硼酸、和硼酸钠(例如偏硼酸钠、二硼酸钠、四硼酸钠、五硼酸钠、六硼酸钠、八硼酸钠等)。

[0066] 树脂组合物中的硼酸类化合物的含量优选相对于EVOH系树脂以硼换算为1~350ppm,更优选10~330ppm,进一步优选30~300ppm,特别优选100~300ppm。从改善树脂组合物的成形性和防止波涌的观点,添加硼酸类化合物。硼酸类化合物的含量过多倾向于引起由于交联物的局部化等所造成的鱼眼的发生。本发明的树脂组合物的特征在于,尽管该树脂组合物的硼酸类化合物的含量低于常规的树脂组合物,但其成形加工性优异且鱼眼的发生受到抑制。

[0067] 本发明的树脂组合物中含有的硼酸类化合物或其盐的至少一部分以4配位结构的硼存在。如图1所示,硼酸类化合物以3配位结构(图1(A))或4配位结构(图1(B))的状态存在。通常,EVOH系树脂中含有的硼酸以3配位结构的状态存在。在这方面,本发明的树脂组合物的特征在于含有4配位结构的硼。4配位结构的硼的存在有助于在不改变树脂组合物中的硼的含量的情况下增加树脂组合物的拉伸粘度。因此,增加4配位结构的硼的百分比使得可以将硼酸类化合物的含量减少至足以实现确保挤出成形性所必需的期望的拉伸粘度的量。换言之,即使硼酸类化合物的含量降低,树脂组合物也具有确保优异的成形性所必需的拉伸粘度,结果可抑制鱼眼的发生。

[0068] 树脂组合物中含有的硼酸类化合物(以硼换算)中4配位结构的硼的含有率优选10mol%以上,更优选20mol%以上,此外优选30mol%以上,特别优选50mol%以上。4配位结构的硼的含有率过低倾向于无法获得成形加工性的改进效果。通常,从生产性的观点,含有率的上限为99mol%,优选95mol%。含有率可以通过使用固体NMR测量硼核的结构、分析所得具有3配位结构的硼和4配位结构的硼的谱、并基于由它们的谱获得的面积根据以下等式计算来确定。

[0069] [等式1]

$$[0070] \quad 4\text{配位硼的百分比(mol\%)} = \frac{4\text{配位硼的面积}}{3\text{配位硼的面积}+4\text{配位硼的面积}} \times 100$$

[0071] 为了使硼以4配位结构存在,需要将3配位结构的硼向4配位结构转化。向4配位结构转化的方法不特别限定,然而包括例如后述的本发明的制造方法。优选用作转化方法的本发明的方法包括将含硼酸类化合物的EVOH系树脂组合物在加温和加压状态下与含硼酸类化合物的处理液接触的方法。该方法可以并入EVOH系树脂组合物丸粒的制造过程的一部分,其简便且生产性优异。

[0072] (3) 碱金属盐

[0073] 本发明的树脂组合物优选包含碱金属盐。碱金属盐通常包含在常规树脂组合物中作为用于皂化反应的碱催化剂的残留物或作为热稳定剂而添加。硼酸类化合物熟知为EVOH系树脂的交联剂。已经证实EVOH系树脂组合物中含有的硼的配位结构也受到共存于EVOH系树脂组合物中的碱金属的含量比例的影响。在优选的实施方案中,本发明的树脂组合物以足以使硼酸类化合物的硼以稳定的4配位结构存在的浓度包含碱金属盐。为此,在皂化时不使用碱催化剂的情况下,或者在使用除碱金属盐以外的热稳定剂的情况下,本发明的树脂

组合物优选在后述的本发明的组合物的制造方法中通过含有处理添加碱金属盐直至碱金属盐的含量为规定的浓度。

[0074] 碱金属盐的实例包括无机酸盐如磷酸盐、磷酸氢盐、磷酸二氢盐、硫酸盐、亚硫酸盐、和碳酸盐等；和有机酸盐如具有碳数2~16的羧酸盐等，如乙酸盐、硬脂酸盐、丙酸盐、丁酸盐、月桂酸盐、硬脂酸盐、油酸盐、山嵛酸盐等。

[0075] 其中，优选乙酸的碱金属盐，这是由于其与皂化过程中生成的副产物相同。所述盐的优选金属为钠和钾，更优选金属为钠。

[0076] 这些金属盐可以单独使用或不同种类的金属盐组合使用。例如，在钠盐的情况下，可以一同含有乙酸钠、丙酸钠、磷酸钠、和磷酸氢钠等钠盐。在采用组合的情况下，树脂组合物中碱金属盐的含量表示为这些金属盐的钠换算量的合计。

[0077] EVOH系树脂组合物的碱金属盐的含量不特别限定，但优选相对于EVOH系树脂以金属换算为300ppm以上，更优选300~1000ppm，还更优选310~1000ppm，特别优选320~800ppm。

[0078] 在碱金属盐为钠盐的情况下，钠盐的含量不特别限定，但优选相对于EVOH系树脂以钠换算为300ppm以上，更优选300~1000ppm，还更优选310~1000ppm，特别优选320~800ppm。

[0079] 由硼酸类化合物形成的交联结构受如钠和钾等碱金属或如钙和镁等碱土金属影响。在这些金属盐中，为强碱的碱金属对于4配位结构的硼的转化更有效。由于容易转化为4配位结构的硼而特别优选使用钠盐。

[0080] 此外，碱金属盐的碱金属换算量与硼酸类化合物的硼换算量的含量比在4配位结构的稳定存在方面是重要的。碱金属与硼的含量重量比(碱金属盐的碱金属换算量/硼酸类化合物的硼换算量)优选0.8~10，更优选0.9~5，此外优选1.0~3。

[0081] (4) 其他成分

[0082] 本发明的树脂组合物可以在不抑制本发明的效果的范围内(通常，树脂组合物中的5重量%以下)任选包含常规上添加至EVOH系树脂中的添加剂。

[0083] 添加剂的实例包括除碱金属盐以外的热稳定剂、抗氧化剂、抗静电剂、着色剂、紫外线吸收剂、润滑剂、增塑剂、光稳定剂、表面活性剂、抗菌剂、干燥剂、防粘连剂、阻燃剂、交联剂、固化剂、发泡剂、晶体成核剂、防雾剂、生物降解用添加剂、硅烷偶联剂、氧吸收剂(oxygen scavenger)。

[0084] 因此，含有4配位结构的硼的EVOH系树脂组合物，尽管树脂组合物中所含的硼酸类化合物的量与常规情况相比减少，但与不具有相应的硼换算浓度的4配位结构的硼的常规EVOH系树脂组合物相比，具有高的拉伸粘度。

[0085] 拉伸粘度表示在恒定的应变速度和恒定的温度下施加应变的情况下的熔融树脂的粘度。拉伸粘度支配在例如流路的缩小部和多层合流部等树脂的流动速度增加或减少的位置的树脂的流动行为。因此，拉伸粘度可用作熔融纺丝、膜成形和吹塑成形等的熔融成形性和加工性的评价指标。拉伸粘度越高，成形加工性越好。

[0086] 具体而言，在硼酸类化合物的含量相对于EVOH系树脂以硼换算在1~350ppm的范围内的情况下，在膜成形时的通常的拉伸应变速度 100sec^{-1} 下的组合物的 210°C 下的拉伸粘度可以控制在 $1.0 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^6 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 、优选约 $5.0 \times 10^2 \sim$ 约 $5.0 \times 10^5 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 的范围内。

[0087] [树脂组合物的制造方法]

[0088] 本发明的树脂组合物为包括4配位结构的硼的EVOH系树脂组合物,可以如下所述来制备。

[0089] 本发明的EVOH系树脂组合物的制造方法包括以下特征工序:即,使包含硼酸类化合物的EVOH系树脂组合物的糊剂(下文中称作“含硼酸类化合物的EVOH系树脂糊剂(II)”) 在加温和加压下与包含硼酸类化合物和碱金属盐的水溶液(处理液)接触从而将所述糊剂中包含的硼酸类化合物中的硼的至少一部分转化为4配位结构的硼的工序。该工序在下文中有时称作“4配位化处理工序”。在4配位化处理工序中,以下条件与向4配位结构的转化相关。

[0090] (1) 4配位化处理前EVOH系树脂糊剂的组成;

[0091] (2) 4配位化处理前EVOH系树脂糊剂的温度;

[0092] (3) 4配位化处理液的组成;

[0093] (4) 4配位化处理液的温度;

[0094] (5) 4配位化处理容器内的压力;

[0095] (6) 4配位化处理时间;

[0096] (7) 4配位化处理后EVOH糊剂的碱金属含量;或

[0097] (8) 选自上述(1)至(7)的2个以上的组合。

[0098] 接下来,将基于图2所述的方案来说明本发明的制造方法的一个实施方案。图2中所示的方案为包括本发明的特征工序的一个实施方案,但本发明的制造方法不限于此。

[0099] 含硼酸类化合物的EVOH系树脂糊剂(II)通过使EVOH系树脂含水糊剂(I)进行硼酸类化合物含有处理的工序来制备。

[0100] (1) EVOH系树脂含水糊剂(I)的制备

[0101] EVOH系树脂含水糊剂(I)为供硼酸类化合物含有处理的糊剂状的EVOH系树脂或EVOH系树脂组合物,且与供4配位化处理的EVOH系树脂糊剂相区别。

[0102] EVOH系树脂含水糊剂(I)为通常含有水和醇且以橡胶状或凝胶状存在的柔软和流动性状态的EVOH系树脂含水组合物。

[0103] 皂化反应后得到的EVOH系树脂通常以其中醇或水/醇混合物用作溶剂的溶液的形式(下文中统称为“EVOH系树脂的醇溶液”)在高温高压条件下从反应体系中导出。通过用水置换皂化后得到的EVOH系树脂的醇溶液的一部分醇来制备醇含量减少的EVOH系树脂含水糊剂(I)。

[0104] 皂化后得到的EVOH系树脂的醇溶液通常具有的EVOH系树脂的浓度为10~70重量%,优选20~65重量%,进一步优选30~60重量%。

[0105] 通常从用于制备EVOH系树脂含水糊剂(I)的EVOH系树脂的醇溶液中除去在合成乙烯-乙烷基酯系共聚物的过程中残留的残留单体(乙烷基酯系单体)。

[0106] 皂化中生成的羧酸的一部分残留。因此在使用碱催化剂作为皂化催化剂的情况下,可副产羧酸的金属盐。例如,在使用乙酸乙烯酯作为乙烷基酯和使用氢氧化钠作为催化剂的情况下,为碱金属盐的乙酸钠可作为副产物包含在EVOH系树脂含水糊剂(I)中。

[0107] 可以包含在EVOH系树脂含水糊剂(I)中的碱金属盐的含量相对于EVOH系树脂以碱金属换算在1000~4000ppm的范围内残留。

[0108] 用水置换醇的操作(缩写为“醇/水置换”)通常通过使EVOH系树脂的醇溶液与水或水蒸气接触(含水处理)来进行。

[0109] 用于接触处理的水和水蒸气的优选温度通常为30~200℃、优选80~180℃、更优选100~150℃。特别地,从置换效率的观点,优选将水蒸气导入容器中。

[0110] 如果接触处理中使用的水蒸气(或水)的量过低,则与醇的置换效率不足。然而,过量的水蒸气(或水)在成本方面不利。水蒸气的量通常为EVOH系树脂的醇溶液的导入量的0.01~30倍(重量比)、优选0.1~10倍、更优选0.5~5倍。

[0111] EVOH系树脂的醇溶液与水或水蒸气的接触处理通常使用如例如多孔板塔、泡罩塔等的板式塔和填充塔等的塔型容器来进行。

[0112] 在板式塔的情况下,理论塔板数通常为2~20、优选5~15。在填充塔式的情况下,根据需要确定填充物量。将EVOH系树脂的醇溶液以及水蒸气和/或水导入例如塔型容器中,通过将醇溶液与水接触将EVOH系树脂溶液中醇的一部分用水置换,结果,导出EVOH系树脂含水糊剂(I)。

[0113] EVOH系树脂的醇溶液与水或水蒸气的接触处理可以以对流或并流进行。从置换效率的观点,优选采用对流接触。具体而言,期望EVOH系树脂的醇溶液从塔上部导入,水蒸气从塔下部导入,从而建立对流接触,醇蒸气与水蒸气一起从塔上部导出,EVOH系树脂含水糊剂(I)从塔下部导出。

[0114] 除了置换的醇以外,皂化时的副产物与导入的水一起从排气口部分地排出,这样可以减少引起EVOH系树脂及其成形品的着色等问题的杂质。因此,该含水处理具有作为EVOH系树脂的清洗处理的作用。

[0115] EVOH系树脂含水糊剂(I)中的含水率、醇含有率和EVOH系树脂率可以通过导入容器的相对于EVOH系树脂的醇溶液的水(和/或水蒸气)的导入量、塔内的温度和压力来控制。另外,根据待用塔型容器的规格,例如塔板数、截面积和其与塔长的比率、塔板数、多孔板的孔径和数量,EVOH系树脂的醇溶液中的醇含有率和树脂率等可以适当地调节。

[0116] 塔型容器内的压力不特别限定,但将压力设定为压力与大气压之差优选0~0.5MPaG、更优选0.1~0.3MPaG。过高的加压力由于容器中温度的升高而倾向于引起EVOH系树脂的热劣化。

[0117] 由此得到的EVOH系树脂含水糊剂(I),相对于100重量份EVOH系树脂的醇含量通常为10~200重量份、优选20~150重量份、更优选30~120重量份。EVOH系树脂含水糊剂(I)中的EVOH系树脂的比例在通常20~60重量%、优选30~50重量%的范围内。含水率相对于100重量份EVOH系树脂为通常20~200重量份、优选30~150重量份、更优选40~100重量份。

[0118] 过高的醇和水的含量倾向于降低随后进行的硼酸类化合物含有处理的有效率。过低的醇和水的含量增加粘度,结果塔型容器的后半部的置换效率降低且从容器的导出倾向于变困难。

[0119] EVOH系树脂含水糊剂(I)中的水/醇比、即(水/醇)的重量比,通常为(1/99)~(80/20),优选(10/90)~(75/25),更优选(30/70)~(70/30)。

[0120] 如果醇含量过高,溶液的极性变得过低,导致与EVOH系树脂的相容性下降的倾向。如果醇含量过低,溶液的极性过高,导致与EVOH系树脂的相容性下降的倾向。

[0121] (2) 硼酸类化合物的含有处理(含硼酸类化合物的EVOH系树脂糊剂(II)的制备)

[0122] 含硼酸类化合物的EVOH系树脂糊剂(II)可通过使上述制备的EVOH系树脂含水糊剂(I)包含硼酸类化合物来制备。

[0123] 由于EVOH系树脂含水糊剂(I)不包含硼酸类化合物,需要将硼酸类化合物添加至EVOH系树脂含水糊剂(I)。硼酸类化合物的含有处理可以与4配位化处理工序同时进行。然而,一般而言,通常难以在4配位化处理工序中含有与最终得到的EVOH系树脂组合物的组成对应的浓度的硼酸类化合物的量。这样的硼酸类化合物的添加量还引起硼的4配位化转化效率的低下。因此,优选在4配位化处理之前以一定浓度的浓度包含硼酸类化合物。

[0124] 含有硼酸类化合物的方法不特别限定,然而,通常的方法为将硼酸类化合物的水溶液(下文中也称作“硼酸类化合物含有液”)与EVOH系树脂含水糊剂(I)接触。

[0125] 硼酸类化合物含有液中硼酸类化合物的浓度根据其在最终得到的EVOH系树脂组合合物中的目标浓度来适当选择。相对于水的硼酸类化合物的含量以硼换算为通常1~350ppm、更优选10~330ppm,进一步更优选15~300ppm。

[0126] 可在待使用的硼酸类化合物含有液中根据需要添加任选的添加剂。

[0127] 添加剂的实例包括除碱金属盐以外的热稳定剂、抗氧化剂、抗静电剂、着色剂、紫外线吸收剂、润滑剂、增塑剂、光稳定剂、表面活性剂、抗菌剂、干燥剂、防粘连剂、阻燃剂、交联剂、固化剂、发泡剂、晶体成核剂、防雾剂、生物降解用添加剂、硅烷偶联剂和氧吸收剂。

[0128] 接触方法可以通过例如将EVOH系树脂含水糊剂(I)暴露至硼酸类化合物的水溶液;或将EVOH系树脂含水糊剂(I)浸渍在硼酸类化合物的水溶液中进行。EVOH系树脂含水糊剂(I)与硼酸类化合物的水溶液的对流接触还可以在用于EVOH系树脂含水糊剂(I)的制备的塔型清洗容器中进行。

[0129] 由此得到的含硼酸类化合物的EVOH系树脂糊剂(II),根据待处理的硼酸类化合物含有液的组成和EVOH系树脂含水糊剂(I)的组成,通常相对于100重量份的EVOH系树脂的醇含量为通常10~200重量份、优选20~150重量份、更优选30~120重量份。含硼酸类化合物的EVOH系树脂糊剂(II)中EVOH系树脂的含量百分比相对于100重量份的EVOH系树脂为通常20~60重量%、优选30~50重量%。含水率相对于100重量份的EVOH系树脂为通常50~400重量份,优选80~360重量份,更优选100~300重量份。

[0130] 含硼酸类化合物的EVOH系树脂糊剂(II)中硼酸类化合物的含量优选调节为相对于EVOH系树脂以硼换算的1~350ppm、优选10~330ppm、更优选30~300ppm。

[0131] 碱金属盐可以通常残留相对于EVOH系树脂以碱金属换算为1000~4000ppm的浓度。

[0132] 将含硼酸类化合物的EVOH系树脂糊剂(II)中硼酸类化合物和碱金属盐的浓度调节为相应的上述范围,这可增加随后的硼4配位化转化的效率。

[0133] (3) 硼4配位化处理工序(含4配位硼的EVOH系树脂糊剂(III)的制备)

[0134] 将含硼酸类化合物的EVOH系树脂糊剂(II)在加温和加压下与处理液接触,从而将硼转化为4配位结构的硼。优选在进行4配位化处理的同时将硼酸类化合物和碱金属盐的浓度调节为它们在最终得到的EVOH系树脂组合合物中的目标浓度。

[0135] 硼的4配位化转化通过在加温和加压下在特定量的碱金属盐的存在下与具有预定浓度的硼酸类化合物的含硼酸类化合物的处理液接触来实现。如果接触处理在常温常压下进行,即使使用具有相同组成的含硼酸类化合物的处理液也难以进行4配位化。甚至在含硼

酸类化合物的EVOH系树脂糊剂(II)在加温和加压下与含硼酸类化合物的处理液接触的情况下,除非与预定量的碱金属盐共存,也难以进行4配位化。此外,在加温加压下与处理液的接触处理的情况下,特别是在施加剪切力下、在加温加压下与处理液的接触处理的情况下,EVOH系树脂的状态会变化并且含硼酸类化合物的EVOH系树脂糊剂(II)中硼酸类化合物和钠的浓度也变化。因此,含硼酸类化合物的EVOH系树脂糊剂(II)与处理液的接触优选在加温和加压下在具有特定量的碱金属盐的存在下进行。

[0136] 与处理液的接触处理优选在向含硼酸类化合物的EVOH系树脂糊剂(II)施加剪切力下进行,具体地接触处理优选通过与处理液的液相混炼操作来进行。

[0137] (3-1) 处理液

[0138] 处理液的组成根据最终得到的EVOH系树脂组合物的组成和待使用的含硼酸类化合物的EVOH系树脂糊剂(II)的组成来适当地调节。用于4配位化处理的处理液为用于调节含硼酸类化合物的EVOH系树脂糊剂(II)中的硼酸类化合物和碱金属盐各自的含量以使它们的浓度符合最终得到的EVOH系树脂组合物的组成(硼酸类化合物浓度、碱金属盐浓度)的水溶液。

[0139] 最终得到的EVOH系树脂组合物的组成为能够稳定地保持硼的4配位结构稳定的组成。目标组成为硼酸类化合物的含量相对于EVOH系树脂以硼换算优选在1~350ppm的范围内,更优选10~330ppm,进一步更优选30~300ppm。EVOH系树脂组合物中的碱金属的含量相对于EVOH系树脂以金属换算优选300ppm以上,更优选300~1000ppm,进一步更优选310~1000ppm,特别优选320~800ppm。

[0140] 因此,在使用含硼酸类化合物的EVOH系树脂糊剂(II)的情况下,在用于接触处理的处理液中硼酸类化合物的含量,相对于处理液中的水以硼换算优选1~50ppm、更优选5~40ppm,进一步更优选10~30ppm。

[0141] 处理液优选包含碱金属如钠的盐。这是因为通过硼酸的交联结构受到碱金属盐的影响,且硼的4配位化处理需要在300ppm以上的碱金属盐的存在下进行。如果供4配位化处理工序的含硼酸类化合物的EVOH系树脂糊剂(II)中的碱金属盐的含量过低,难以发生4配位化。如果使用碱金属盐的浓度低的处理液,在液相混炼操作期间碱金属盐从含硼酸类化合物的EVOH系树脂糊剂(II)中溶出,因此3配位的硼难以进行4配位转化。在使用碱金属盐的浓度高的处理液的情况下,在液相混炼处理中,含硼酸类化合物的EVOH系树脂糊剂(II)中碱金属盐的含量增加,结果EVOH系树脂组合物着色,这可能导致作为最终得到的EVOH系树脂组合物的品质劣化。

[0142] 因此,在使用含硼酸类化合物的EVOH系树脂糊剂(II)的情况下,上述处理液中碱金属盐的含量相对于处理液中的水以金属换算在优选50~1500ppm、更优选70~1200ppm、进一步优选100~1000ppm的范围内。

[0143] 在添加羧酸的情况下,优选采用处理液以使通过处理得到的含4配位硼的EVOH系树脂糊剂(III)中的羧酸的含量相对于糊剂(III)中的EVOH系树脂在通常10~10000ppm、优选50~3000ppm、进一步优选100~2000ppm的范围内。如果羧酸的含量过低,倾向于无法充分获得羧酸的含有效果。羧酸的含量过高,倾向于难以得到均匀的膜。出于这些原因,处理液中羧酸的浓度在通常10~3000ppm、优选20~1000ppm、进一步优选30~500ppm的范围内。

[0144] 在添加磷酸化合物的情况下,通过处理得到的含4配位硼的EVOH系树脂糊剂(III)

中的磷酸化合物的含量相对于EVOH系树脂糊剂以磷酸根换算(根据离子色谱分析)通常在1~1000ppm的范围内。过低含量的磷酸化合物引起熔融成形时的着色。过高含量的磷酸化合物引起成形品中凝胶和鱼眼的发生。因此,处理液中磷酸化合物的浓度在通常1~3000ppm、优选10~1000ppm、进一步优选20~500ppm的范围内。

[0145] (3-2) 4配位化处理条件

[0146] 与上述4配位化处理液的接触在加温和加压下进行。此外,接触优选在施加剪切力下进行。

[0147] 加温和加压下的处理液与含硼酸类化合物的EVOH系树脂糊剂(II)的接触处理,可以采用连续处理和间歇式处理方式,但从生产效率的观点,优选连续处理型。

[0148] 作为连续处理方法,列举如下方法:将处理液连续供给和暴露至含硼酸类化合物的EVOH系树脂糊剂(II)的方法;将含硼酸类化合物的EVOH系树脂糊剂(II)连续导入容器中的处理液的方法;将处理液和含硼酸类化合物的EVOH系树脂糊剂(II)二者导入容器的方法。

[0149] 具体而言,优选使用在任意位置具有糊剂导入口、糊剂导出口、清洗水导入口、排水口的容器,实现将含硼酸类化合物的EVOH系树脂糊剂(II)与处理液连续接触。从生产性的观点优选采用卧式清洗机。

[0150] 接触处理时的温度、即容器内的温度设定为通常50~150℃、优选60~140℃、更优选70~130℃的范围内。过高的温度引起树脂的热劣化,结果EVOH系树脂倾向于着色。过低的温度增加粘度,这引起不令人满意的操作性。

[0151] 待导入的含硼酸类化合物的EVOH系树脂糊剂(II)的温度设定为通常50~120℃、优选60~120℃的范围内。

[0152] 加压压力为,体系内的压力与大气压之差通常为0.01~1MPaG、优选0.05~0.5MPaG、更优选0.1~0.3MPaG的范围内。如果加压压力过高,倾向于难以维持设备的气密性。如果加压压力过低,体系内的水分倾向于沸腾。

[0153] 上述导入的糊剂与浓度调节处理液的接触可以对流或并流进行,但从置换效率的观点优选以对流进行接触。

[0154] 将具有预定量的碱金属盐和硼酸类化合物且含有至少部分硼以4配位结构存在的含4配位硼的EVOH系树脂糊剂(III)从糊剂导出口导出。

[0155] (3-3) 接触处理

[0156] 处理液和含硼酸类化合物的EVOH系树脂糊剂(II)之间的接触处理优选在施加剪切力下进行。根据优选的实施方案,在施加剪切力下接触处理液中的含硼酸类化合物的EVOH系树脂糊剂(II)。下文中,该操作有时称作液相混炼操作。

[0157] 上述液相混炼操作为其中通过用螺杆等混炼可以使含硼酸类化合物的EVOH系树脂糊剂(II)的表面更新,同时将处理液连续供给至EVOH系树脂糊剂(II)的内部,从而使其与处理液均一接触的过程。

[0158] 液相混炼操作使用在上述容器中装配有用于向糊剂施加剪切力的混炼装置的容器来进行。这类装配有混炼装置的容器从生产性的观点优选卧式的。

[0159] 作为混炼装置,可提及具有螺杆、齿轮和桨叶等的混炼装置。混炼装置施加于糊剂的剪切力优选为容器中的糊剂的行进方向的垂直方向。优选的混炼装置装配有夹套、线圈

和温度调节手段如内含加热器的螺旋轴。特别是在使用卧式容器的情况下,由于在生产性的观点优选以水平方向推进糊剂,因而剪切力优选沿着糊剂的垂直方向施加至糊剂。

[0160] 作为混炼装置,除了双轴形混炼机以外,可使用双臂形混炼机、共混炼机、和螺旋式热交换器型混炼机(votator type kneader)。另外,可以使用带形、螺杆形、桨叶形、搅棒形、或发射杆形等的混合器,销混合器(pin mixer)、切割器混合器、棒式混合器、密闭式混合器等的混合器,和球棒磨机、搅泥机(pug mill)和卧式单轴或双轴混炼设备。

[0161] 与一般的混炼机(mixing machine)相比,装配有在螺杆与容器槽主体之间设置有较大间隙(clearance)的大间隙型混炼装置的容器是优选的。更优选“大间隙型混炼机”。使螺杆在处理液中旋转,从糊剂导入入口导入的含硼酸类化合物的EVOH系树脂糊剂(II)在从清洗水导入入口导入的处理液中进行液相混炼操作,同时施加剪切力,可以有效地使处理液与糊剂内部接触。

[0162] 所述“间隙”为螺杆的翼的前端部与容器的内壁最接近的距离。将间隙设定在通常1~20mm、优选5~15mm、更优选5~10mm的范围内。过宽的间隙倾向于降低糊剂的表面更新效率。过窄的间隙倾向于降低糊剂的转移效率。可采用典型的混炼机但与处理液的接触机会在一定程度上减少。

[0163] 在供给至上述容器中的含硼酸类化合物的EVOH系树脂糊剂(II)中,为处理液量与EVOH系树脂供给量之比的浴比(bath ratio),即,处理液量/EVOH系树脂供给量,为通常0.5~10,优选1~8,更优选3~5。过高的浴比倾向于降低经济性。过低的浴比倾向于降低4配位化转化效率。

[0164] 上述容器中的糊剂的滞留时间为通常0.5~10小时,优选1~8小时,更优选1~5小时,取决于EVOH系树脂所期望的性质。如果与处理液的接触时间过长,或者如果液相混炼的状态长时间保持,则EVOH系树脂的聚合物链的末端的羧基(-COOH)与接近羧基的羟基反应形成内酯,这使得碱金属盐由羧基的保持力下降。结果,无法确保4配位化所需的碱金属盐的浓度。例如,转化为4配位结构的硼可再次转化为3配位结构。

[0165] 含硼酸类化合物的EVOH系树脂糊剂(II)向清洗槽的导入量,根据浴比而变化,基于卧式清洗槽的内容积,为通常10~90体积%/小时、优选10~50体积%/小时、更优选10~25体积%/小时。量过低倾向于降低4配位化效率。量过高引起不令人满意的4配位化。

[0166] 用作处理液的处理水的滞留时间设为通常0.5~20小时、优选0.5~15小时的范围。

[0167] 如上所述,EVOH系树脂组合物中含有的硼酸类化合物的硼的至少一部分可转化为4配位结构的硼。由此获得的含4配位硼的EVOH系树脂糊剂(III)通过硼的4配位结构化成为具有增加粘度的糊剂。在EVOH系树脂组合物中含有的硼之中,4配位结构的硼的比例取决于待使用的含硼酸类化合物的EVOH系树脂糊剂(II),和4配位化处理条件(处理液的组成、加温和加压条件、液相混炼条件、处理时间等)。然而,通常10~95重量%的硼、优选20~90重量%的硼可进行4配位化。

[0168] 含4配位硼的EVOH系树脂糊剂(III)通常具有40~70重量%的树脂含量。含4配位硼的EVOH系树脂糊剂(III)中的醇含量通常为0~5重量份,水含量通常为40~100重量份,二者均基于100重量份的EVOH系树脂。相对于EVOH系树脂的乙酸量为通常500~3000ppm、优选800~2000ppm。相对于EVOH系树脂的硼酸类化合物以硼换算量为通常1~350ppm、优选30

~300ppm。相对于EVOH系树脂的碱金属盐以碱金属换算为通常300~1000ppm、优选320~800ppm。

[0169] (4) 丸粒的制造

[0170] 含4配位硼的EVOH系树脂糊剂(III)的丸粒化方法优选通过以下方法进行,但不限于此。

[0171] 造粒的实例包括将含4配位硼的EVOH系树脂糊剂(III)通过孔或狭缝挤出并将挤出物切割来形成丸粒的方法(例如,热切割或水中切割等);和将含4配位硼的EVOH系树脂糊剂(III)以片材或线料的形式挤出,将挤出物冷却固化并将片材或线料切割来制造丸粒的方法。由此获得的丸粒通过各种公知的干燥方法干燥。

[0172] 丸粒的形状不特别限定。丸粒可以具有例如球状、柱状、立方体、长方体、条状(plate,短册状)。丸粒的形状通常取决于丸粒制造方法。丸粒大小,从用于成形材料的情况下的便利性的观点,选自通常1~6mm、优选2~5mm范围内的直径,通常1~6mm、优选2~5mm范围内的高。

[0173] 取决于树脂组合物的组成和制造方法,由此获得的EVOH系树脂组合物丸粒所含有的硼酸类化合物的硼的10~95mol%以4配位结构存在。

[0174] 这意味着通过本发明的制造方法生产的EVOH系树脂丸粒,与含有相同的以硼换算浓度的常规EVOH系树脂组合物丸粒相比,具有较高的拉伸粘度,尽管以硼换算,前者丸粒的硼酸类化合物的量与后者丸粒相比减少。

[0175] 拉伸粘度支配在例如流路的缩小部和多层合流部等树脂的流动速度增加或减少的位置的树脂的流动行为。因此,拉伸粘度可用作由常规的熔融粘度评价方法难以评价的成形性的评价指标。

[0176] 具体而言,在硼酸类化合物的量相对于EVOH系树脂以硼换算为1~350ppm的情况下,在膜成形时的典型的 100sec^{-1} 的拉伸应变速度、 210°C 下的树脂组合物的拉伸粘度为约 $1.0 \times 10^2 \sim$ 约 $1.0 \times 10^6 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

[0177] 根据本发明的制造方法,由于已经调整了硼酸类化合物的浓度而不需要丸粒的进一步的清洗和干燥处理。

[0178] 实施例

[0179] 以下将用实施例具体地解释本发明,但只要不超过本发明的要旨,这些实施例不限制本发明。

[0180] 除非另有指明,实施例中的术语“份”意为以重量为基准。单位“MPaG”为表压值的单位且表示绝对压与大气压之差。

[0181] [测量评价方法]

[0182] (1) EVOH系树脂组合物中的硼酸类化合物量(以硼换算)

[0183] 将0.1g的EVOH系树脂组合物(丸粒)与浓硝酸一起经历微波分解法的处理并用纯水定容(0.75mg/ml)所得的溶液用作试验液,将其供于ICP发射光谱分析(ICP-AES)(测定器:Agilent Technologies的720-ES型)的测定。通过该方法定量测量的硼含量对应于来源于硼酸类化合物的硼量。

[0184] (2) 具有硼酸类化合物中4配位硼的百分比

[0185] 硼核的结构用固体NMR分析。待分析的样品最终通过在液氮气氛下冷冻粉碎来细

粉碎并填充在外径4mm的氧化锆转子中。根据图3中所示的脉冲序列在下列条件下在室温下进行测量。

[0186] 所得谱示于图4。在2维谱中,包含在EVOH系树脂中的硼酸类化合物的硼部分的结构具有3配位结和4配位的结构。上侧的一维谱为MAS轴的谱,左侧的四角围成的谱为等轴谱。4配位硼由等轴谱的面积通过高斯函数的波形分离并基于以下等式计算。

[0187] [等式1]

$$[0188] \quad 4\text{配位硼的百分比}(\text{mol}\%) = \frac{4\text{配位硼的面积}}{3\text{配位硼的面积}+4\text{配位硼的面积}} \times 100$$

[0189] 方法:MQMAS (3QMAS)

[0190] ^{11}B ($B_0=128\text{MHz}$; $I=3/2$)

[0191] 观测核种(主要参数)

[0192] ^{11}B 脉冲HP1:4.15 μs ,HP2:1.38 μs ,SP1:30.00 μs

[0193] FID信号输入时间:10ms

[0194] Decup序列:tpm15

[0195] 累计次数(\times FID):840 \times 12

[0196] 观测中心:0ppm

[0197] 观测宽度:232ppm

[0198] 等待时间:5sec

[0199] (3) EVOH系树脂组合物中的钠含量

[0200] 将包括溶剂的EVOH系树脂干燥,加入硫酸碳化焚烧后,加入硝酸加热溶解,使用原子吸收分光光度计(Hitachi Ltd.制的Z-5310)通过原子吸收光谱法分析所得溶液中所含的钠量。

[0201] (4) 拉伸粘度(Pa \cdot s)

[0202] 将料筒用大约35g的丸粒填充并在210 $^{\circ}\text{C}$ 下预热5分钟。将熔融树脂从料筒挤出并测量100sec $^{-1}$ 的拉伸应变速度下的拉伸粘度。

[0203] 将GOTTFFERT制的双毛细管流变仪"RG20"用于拉伸粘度的测量。

[0204] [实施例1]

[0205] (1) EVOH系树脂的合成

[0206] 向具有冷却线圈的聚合容器中,加入420重量份的乙酸乙烯酯、90重量份的甲醇、180ppm的过氧化乙酰(相对于乙酸乙烯酯),并用氮气置换容器内的体系。随后将容器的内部用乙烯置换,加入乙烯直至乙烯压力达到4.7MPaG。

[0207] 之后,在搅拌下将容器内的温度升高至67 $^{\circ}\text{C}$ 来开始乙酸乙烯酯与乙烯的共聚反应。六小时后,停止聚合反应。基于容器中加入的乙酸乙烯酯的量,乙酸乙烯酯的聚合率为63重量%,得到乙烯含量38mol%的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物。将所得乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的溶液加入蒸馏塔并从塔下部导入甲醇蒸气,以除去未反应的乙酸乙烯酯,由此获得乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的甲醇溶液(树脂含量48重量%)。

[0208] 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的甲醇溶液以30重量份/小时的速度从板式塔的塔上部供给,甲醇以60重量份/小时的速度从塔下部供给。同时通过将含有氢氧化钠的甲醇溶液以相对于乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的乙酰基为6mmol当量从塔上部供给来进行皂化。所得乙

烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物 (EVOH系树脂) 的甲醇溶液从塔底部导出。由此制造的EVOH系树脂的乙烯含量为38mol%，皂化度为99.7mol%。皂化的塔内温度在100~105℃的范围内，塔内压力为0.25MPaG。

[0209] (2) EVOH系树脂含水糊剂(I)的制备

[0210] 所得EVOH系树脂的甲醇溶液以80重量份/小时从塔型清洗容器(10段的板式塔)的塔顶供给至第二段的塔板。将温度为130℃的水蒸汽以20重量份/小时从最下段的塔板连续供给至容器。在板式塔中对流进行EVOH系树脂的甲醇溶液与水蒸汽的接触。将EVOH系树脂含水糊剂(I)从塔型清洗容器底部的糊剂导出口导出。EVOH系树脂进行含水处理时的塔型清洗容器内的温度在100~105℃的范围内，该容器内的压力为0.15MPaG。

[0211] 由此制备的EVOH系树脂含水糊剂(I)基于100重量份的EVOH系树脂包含92重量份的甲醇和40重量份的水。EVOH系树脂的含量基于含水糊剂(I)全体为43重量%。EVOH系树脂含水糊剂包含3460ppm的乙酸钠，对应于相对于EVOH系树脂的8050ppm的乙酸钠。

[0212] (3) 硼酸含有处理(含硼酸类化合物的EVOH系树脂糊剂(II)的制备)

[0213] 将包含1200ppm的硼酸和3000ppm的乙酸的水溶液添加至EVOH系树脂含水糊剂(I)，通过使用管路混合器(line mixer)制备含硼酸类化合物的EVOH系树脂糊剂(II)。

[0214] 所得含硼酸类化合物的EVOH系树脂糊剂(II)具有24重量%的树脂含量，并基于100重量份的EVOH系树脂包含92重量份的甲醇和220重量份的水。含硼酸类化合物的EVOH系树脂糊剂(II)包含3000ppm的乙酸、8050ppm的乙酸钠、和1200ppm的硼酸(以硼换算210ppm)，所有都基于100重量份的EVOH系树脂含量。

[0215] (4) 硼4配位化处理工序(含4配位硼的EVOH系树脂糊剂(III)的制备)

[0216] 含硼酸类化合物的EVOH系树脂糊剂(II)从装配有混炼装置的卧式容器的上游部供给，具有下述组成的处理液从下游部供给至容器，从而进行与处理液的接触处理。

[0217] A) 装配有混炼装置的卧式容器的条件

[0218] 螺杆旋转数:60rpm

[0219] 螺杆与槽内壁之间的间隙:8mm

[0220] 槽内温度(排出口前的水温):120℃

[0221] B) 处理液的组成(相对于水的含量)

[0222] 乙酸:230ppm

[0223] 乙酸钠:400ppm

[0224] 硼酸:122ppm(以硼换算21ppm)

[0225] 磷酸二氢钠:190ppm

[0226] 磷酸钙:28ppm

[0227] C) 接触处理条件

[0228] EVOH系树脂糊剂(II)的导入量:26重量份/小时

[0229] 导入时EVOH系树脂糊剂(II)的温度:80℃

[0230] EVOH系树脂糊剂(II)的滞留时间:4小时

[0231] 处理液导入量:30重量份/小时

[0232] 导出量:10重量份/小时

[0233] 压力:0.20MPaG

- [0234] 浴比(处理液重量/EVOH系树脂的供给量):4.8
- [0235] 通过上述处理液中的液相混炼操作,将甲醇洗脱并将由于硼4配位化造成的粘度增加的白浊化的EVOH系树脂含水糊剂(含4配位硼的EVOH系树脂糊剂(III))从清洗槽导出。
- [0236] 含4配位硼的EVOH系树脂糊剂(III)具有EVOH系树脂含量为60重量%,并基于100重量份的EVOH系树脂包含67重量份的水和0重量份的甲醇。另外,含4配位硼的EVOH系树脂糊剂(III)包含1220ppm的乙酸、1546ppm的硼酸(以硼换算270ppm)、435ppm的钠、55ppm的磷酸和8ppm的钙,所有都基于100重量份的EVOH系树脂。
- [0237] (5) 丸粒的制造
- [0238] 将由此得到的含4配位硼的EVOH系树脂糊剂(III)通过狭缝熔融挤出,冷却固化,从而得到EVOH系树脂糊剂的片材。将该片材切成条状并干燥,从而得到EVOH系树脂丸粒。
- [0239] 由此获得的丸粒根据上述方法测量拉伸粘度和硼配位结构。结果示于表1。
- [0240] [比较例1]
- [0241] (1) 含硼酸类化合物的EVOH系树脂糊剂(II)的制备
- [0242] 以与实施例1相同的方式合成EVOH系树脂并制备EVOH系树脂含水糊剂(I)。
- [0243] 将包含硼酸(1200ppm)和乙酸(3000ppm)的水/甲醇溶液(水/甲醇=30/70,重量比)添加至EVOH系树脂含水糊剂(I),从而使用管路混合器制备含硼酸类化合物的EVOH系树脂糊剂(II')。
- [0244] 所得含硼酸类化合物的EVOH系树脂糊剂(II')具有42重量%的树脂含量,并基于100重量份的EVOH系树脂包含95重量份的甲醇和41重量份的水。含硼酸类化合物的EVOH系树脂糊剂(II')包含3000ppm的乙酸、8050ppm的乙酸钠、和1200ppm的硼酸(以硼换算210ppm),所有成分都基于100重量份的EVOH系树脂含量。
- [0245] (2) 丸粒的制造
- [0246] 将具有调整的含水量的含硼酸类化合物的EVOH系树脂糊剂(II')以线料形式挤出到温度5℃的冷却水中并切割线料状挤出物,从而得到EVOH系树脂丸粒。
- [0247] (3) 清洗处理
- [0248] 将由此制造的EVOH系树脂丸粒从塔型清洗槽的上部在下示条件下供给,并使用具有与实施例1使用的处理液相同组成的清洗液在下示条件下进行清洗处理。将所制造的丸粒从清洗槽的底部连续取出。
- [0249] A) 清洗槽条件
- [0250] 无搅拌
- [0251] 塔内温度(排出口前的水温):30℃
- [0252] B) 清洗液组成(相对于水的含量)
- [0253] 与实施例1相同
- [0254] C) 清洗处理的条件
- [0255] EVOH系树脂丸粒的导入量:12重量份/小时
- [0256] 导入EVOH系树脂丸粒的温度:30℃
- [0257] EVOH系树脂丸粒的滞留时间:4小时
- [0258] 清洗液的导入量:24重量份/小时
- [0259] 丸粒导出量:12重量份/小时

[0260] 压力:常压

[0261] 浴比(清洗液重量/EVOH系树脂的供给量):4.8

[0262] 清洗处理后的丸粒具有EVOH系树脂含量为60重量%,并基于100重量份的EVOH系树脂包含67重量份的水、0重量份的甲醇、2400ppm的乙酸、1546ppm的硼酸(以硼换算270ppm)、210ppm的钠、110ppm的磷酸和10ppm的钙,所有成分都基于100重量份的EVOH系树脂。

[0263] 清洗处理后的EVOH系树脂丸粒进行干燥并测量拉伸粘度和硼配位结构。结果示于表1。

[0264] [比较例2]

[0265] (1) 含硼EVOH系树脂糊剂(II)的制备

[0266] 以与实施例1相同的方式合成EVOH系树脂并制备EVOH系树脂含水糊剂(I)。所制备的EVOH系树脂含水糊剂(I)进行硼酸含有处理,从而制造与实施例1相同的含硼酸类化合物的EVOH系树脂糊剂(II)。

[0267] (2) 清洗处理

[0268] 将硼酸类化合物的EVOH系树脂糊剂(II)从卧式清洗槽的上游部供给,并将具有下述组成的清洗液从其下游部供给,从而进行通过液相混炼操作的洗净处理。

[0269] A) 清洗槽条件

[0270] 螺杆旋转数:60rpm

[0271] 螺杆与槽内壁之间的间隙:8mm

[0272] 槽内温度(排出口前的水温):120℃

[0273] B) 清洗液组成(相对于水的含量)

[0274] 与实施例1相同

[0275] C) 清洗处理的条件

[0276] EVOH系树脂糊剂的导入量:26重量份/小时

[0277] 导入EVOH系树脂糊剂的温度:120℃

[0278] EVOH系树脂糊剂的滞留时间:16小时

[0279] 清洗液的导入量:30重量份/小时

[0280] 糊剂导出量:10重量份/小时

[0281] 压力:0.2MPa

[0282] 浴比(清洗液重量/EVOH系树脂的供给量):4.8

[0283] 通过上述清洗液的液相混炼操作,洗脱甲醇和硼酸并将并将粘度增加的、白浊化的EVOH系树脂含水糊剂(含硼酸类化合物的EVOH系树脂糊剂(II''))从清洗槽导出。

[0284] 该含硼酸类化合物的EVOH系树脂糊剂(II'')具有EVOH系树脂含量为60重量%,并基于100重量份的EVOH系树脂包含67重量份的水和0重量份的甲醇。含硼酸类化合物的EVOH系树脂糊剂(II'')还包含580ppm的乙酸、1290ppm的硼酸(以硼换算225ppm)、105ppm的钠、56ppm的磷酸和11ppm的钙,其中所有都基于100重量份的EVOH系树脂。

[0285] (3) 丸粒的制造

[0286] 将清洗处理后的含硼酸类化合物的EVOH系树脂糊剂(II'')以与实施例1相同的方式丸粒化,从而得到条状的EVOH系树脂丸粒。

[0287] 由此获得的丸粒根据上述方法测量拉伸粘度和硼配位结构。结果示于表1。

[0288] [表1]

		实施例1	比较例1	比较例2
含硼酸的EVOH系树脂糊剂(II)	EVOH树脂(重量%)	24	42	24
	水/EVOH 100份	220	230	220
	甲醇/EVOH 100份	95	95	95
	乙酸	3000	3000	3000
	乙酸Na/EVOH树脂(ppm)	8050	8050	8050
	金属换算(ppm)	2260	2260	2260
	硼酸/EVOH树脂(换算ppm)	210	210	210
处理	容器内温度(°C)	120	30	120
	加压力(MPaG)	0.20	常压	0.20
	处理时间(小时)	4	4	16
	类型	糊剂 液相混炼	丸粒 流水清洗	糊剂 液相混炼
处理液(清洗液)	Na/水(ppm)	150	150	150
	硼酸/水(换算ppm)	21	21	21
EVOH系树脂丸粒组成	EVOH树脂(重量%)	60	42	60
	乙酸/EVOH树脂	1220	2400	580
	Na/EVOH树脂(ppm)	435	210	105
	硼/EVOH树脂(ppm)	270	270	225
	Na/硼	1.61	0.78	0.47
特性	具有四配位结构的硼的百分比(mol%) (相对于硼酸类化合物中的硼)	83	0	0
	拉伸粘度(Pa·s)	1.4×10^6	8.9×10^6	—

[0290] 如从表1所理解的,其中进行作为硼酸浓度的调节处理的、在加温和加压下的液相混炼操作的实施例1发生硼的4配位化,且所得EVOH系树脂丸粒具有相对高的拉伸粘度。

[0291] 另一方面,在比较例1中,尽管采用与实施例1具有相同组成的清洗液,但使用常规的EVOH系树脂丸粒的清洗方法,没有发生硼的4配位化,且所得EVOH系树脂丸粒的拉伸粘度为实施例1的约60%。

[0292] 在比较例2中,尽管含硼酸类化合物的EVOH系树脂糊剂(II)进行在加温和加压下的液相混炼操作,但由于共存的钠的含量过低,导致硼没有4配位化。对于这些结果,适当量的钠的共存对于硼的4配位化是有效的。

[0293] 比较例2中使用的处理液的组成与实施例1的相同,然而,推测由于过长的处理时间使共存的钠浓度降低,从而发生3配位结构的恢复。

[0294] 产业上的可利用性

[0295] 在本发明的制造方法中,通过同时使用组合物的清洗处理来调整EVOH系树脂组合物中的硼酸类化合物的浓度并将硼酸类化合物中的硼转化为4配位结构。包含4配位结构的硼的EVOH系树脂组合物(糊剂或丸粒),尽管硼酸类化合物的含量降低,但成形加工性优异。

此外,减少用于浓度调整的丸粒的清洗和干燥的重复操作次数,因此它们在改善EVOH系树脂丸粒的生产性和品质方面是有用的。

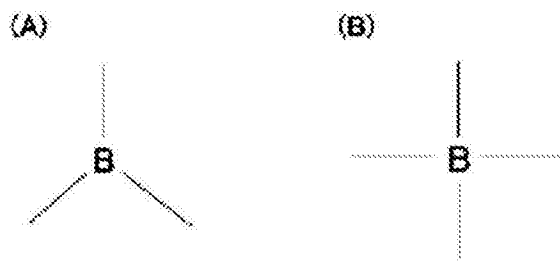


图1

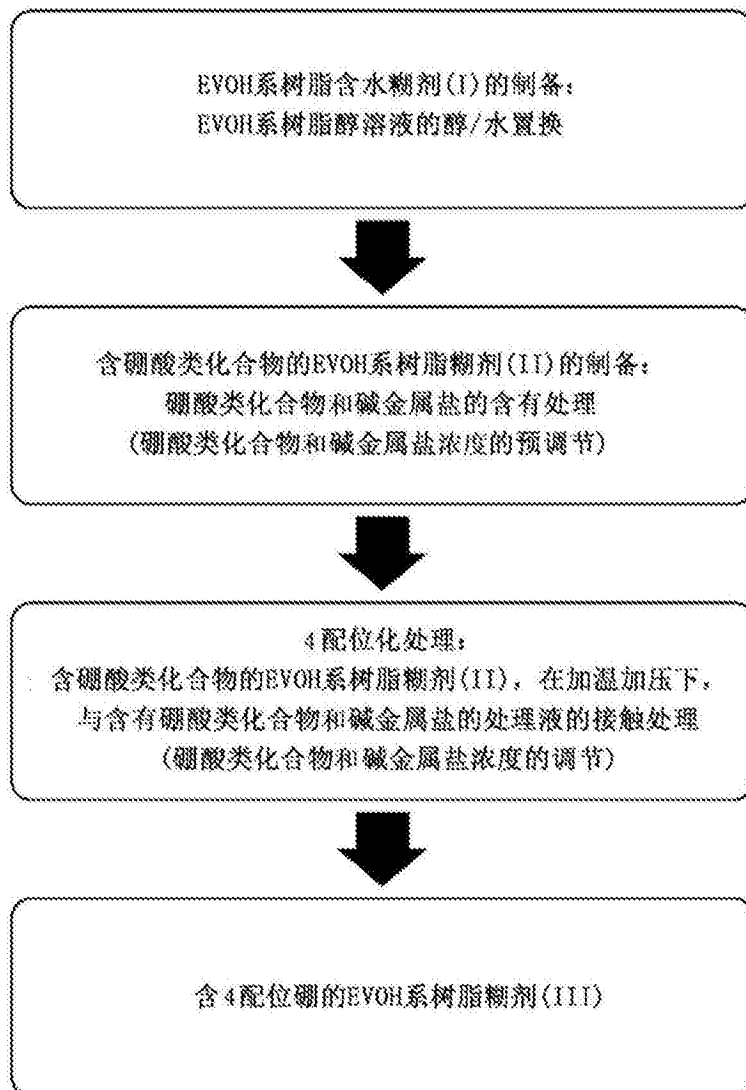


图2

