

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5801199号
(P5801199)

(45) 発行日 平成27年10月28日 (2015. 10. 28)

(24) 登録日 平成27年9月4日 (2015. 9. 4)

(51) Int. Cl.		F I	
CO8L	29/04	(2006.01)	CO8L 29/04
CO8K	3/32	(2006.01)	CO8K 3/32
CO8K	3/38	(2006.01)	CO8K 3/38
CO8K	5/098	(2006.01)	CO8K 5/098
CO8K	5/13	(2006.01)	CO8K 5/13

請求項の数 9 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2011-527000 (P2011-527000)	(73) 特許権者	390023674
(86) (22) 出願日	平成21年9月11日 (2009. 9. 11)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(65) 公表番号	特表2012-502175 (P2012-502175A)		アンド・カンパニー
(43) 公表日	平成24年1月26日 (2012. 1. 26)		E. I. DU PONT DE NEMO
(86) 国際出願番号	PCT/US2009/056676		URS AND COMPANY
(87) 国際公開番号	W02010/030892		アメリカ合衆国デラウェア州19805.
(87) 国際公開日	平成22年3月18日 (2010. 3. 18)		ウィルミントン. センターロード974.
審査請求日	平成24年9月5日 (2012. 9. 5)		ピー・オー・ボックス2915. チェスナ
(31) 優先権主張番号	61/096, 558		ット・ラン・プラザ
(32) 優先日	平成20年9月12日 (2008. 9. 12)	(74) 代理人	100092093
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 辻居 幸一
前置審査		(74) 代理人	100082005
			弁理士 熊倉 禎男
		(74) 代理人	100084663
			弁理士 箱田 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属カルボン酸塩を含むエチレンビニルアルコール組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エチレンビニルアルコールコポリマーおよび混合物を含む組成物であって、
 前記エチレンビニルアルコールコポリマーが、コポリマーの重量を基準にして、20～50%のエチレン由来反復単位を含み；
 前記混合物が、少なくとも1つのアルカリ金属塩、および6～18個の炭素原子を有する少なくとも1つのアルカリ土類金属カルボン酸塩を含み；
 前記組成物中に存在するアルカリ金属イオンが、前記組成物1グラム当たりのアルカリ金属イオンのマイクロ当量（マイクロ当量/g）に基づいて、1マイクロ当量/g～10マイクロ当量/gであり；
 前記アルカリ金属塩が、アルカリ金属酢酸塩と、アルカリ金属リン酸化合物又はホウ酸のアルカリ金属塩とを含み；
 前記組成物中に存在する6～18個の炭素原子を有する前記カルボン酸塩が、前記組成物1グラム当たりのカルボキシレートのマイクロ当量に基づいて、0.5マイクロ当量/g～7マイクロ当量/gであり；かつ
 前記組成物が、前記エチレンビニルアルコールコポリマーに比して少ないゲル形成を有する、組成物。

【請求項 2】

前記エチレンビニルアルコールが、30～40%のエチレン由来反復単位を含み；
 前記アルカリ土類金属カルボン酸塩がカプリル酸カルシウムであり；

前記組成物中に存在する 6 ~ 18 個の炭素原子を有する前記カルボン酸塩が、0.5 ~ 4 マイクロ当量 / g であり；

前記組成物中に存在する前記アルカリ金属塩が 6.5 ~ 10 マイクロ当量 / g であり；
かつ

前記組成物が粘度比 0.3 ~ 1.2 を有する（ここで、粘度比は、250 で混合した 60 分後に測定される粘度を、250 で混合した 30 分後に測定される粘度と比較した値である）、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記組成物が酸化防止剤をさらに含み、前記組成物から製造される厚さ 1.5 ~ 2.5 ミル（37 ~ 62 μm ）のフィルムが、4.6 平方メートル（50 平方フィート）当たり 20 ゲル未満の 800 μm を超えるゲルの含量を有し；

前記酸化防止剤がヒンダードフェノール系酸化防止剤であり；

前記アルカリ金属塩と前記アルカリ土類金属塩との比率が 1 ~ 20 当量であり；

6 ~ 18 個の炭素原子を有するカルボキシ基と前記アルカリ土類金属塩との比率が 0.1 ~ 1.5 当量であり；かつ

前記組成物中に存在するアルカリ土類金属イオンが、前記組成物 1 グラム当たりのアルカリ土類金属イオンのマイクロ当量を基準にして、0.5 マイクロ当量 / g ~ 400 マイクロ当量 / g である、請求項 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記組成物が酸化防止剤をさらに含み、前記組成物から製造される厚さ 1.5 ~ 2.5 ミル（37 ~ 62 μm ）のフィルムが、4.6 平方メートル（50 平方フィート）当たり 20 ゲル未満の 800 μm を超えるゲルの含量を有し；

前記組成物中に存在する前記アルカリ金属イオンが 1 マイクロ当量 / g ~ 2.5 マイクロ当量 / g であり；

前記組成物中に存在するアルカリ土類金属イオンが、前記組成物 1 グラム当たりのアルカリ土類金属イオンのマイクロ当量を基準にして、0.5 マイクロ当量 / g ~ 4 マイクロ当量 / g であり；かつ

前記組成物中に存在する 6 ~ 18 個の炭素原子を有する前記カルボン酸塩が、前記組成物 1 グラム当たりのカルボキシレートのマイクロ当量を基準にして、0.5 マイクロ当量 / g ~ 4 マイクロ当量 / g である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 5】

前記組成物中に存在するアルカリ土類金属イオンが、前記組成物 1 グラム当たりのアルカリ土類金属イオンのマイクロ当量を基準にして、2.5 マイクロ当量 / g ~ 4 マイクロ当量 / g であり；また前記組成物中に存在する総カルボン酸塩が、前記組成物 1 グラム当たりのカルボキシレートのマイクロ当量を基準にして、2.5 マイクロ当量 / g ~ 4 マイクロ当量 / g である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 6】

前記組成物が酸化防止剤をさらに含み、前記組成物から製造される厚さ 1.5 ~ 2.5 ミル（37 ~ 62 μm ）のフィルムが、4.6 平方メートル（50 平方フィート）当たり 20 ゲル未満の 800 μm を超えるゲルの含量を有し；

前記組成物中に存在する前記アルカリ金属イオンが、2.5 マイクロ当量 / g ~ 6.5 マイクロ当量 / g であり；

前記組成物中に存在するアルカリ土類金属イオンが、前記組成物 1 グラム当たりのアルカリ土類金属イオンのマイクロ当量に基づいて、0.5 マイクロ当量 / g ~ 4 マイクロ当量 / g であり；かつ

前記組成物中に存在する 6 ~ 18 個の炭素原子を有する前記カルボン酸塩が、2.5 マイクロ当量 / g ~ 4 マイクロ当量 / g である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項を特徴とする組成物を含む単層構造物または多層構造物であって、

10

20

30

40

50

前記多層構造物が、第1層、接着剤層、および第2層を含み；

前記第1層が前記組成物を含み；

前記第2層が前記組成物以外の熱可塑性樹脂を含み；

前記熱可塑性樹脂が、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリエステルエラストマー、ポリアミド、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル樹脂、ビニルエステル樹脂、ポリウレタンエラストマー、ポリカーボネート、またはそれらの2つ以上の組み合わせであり；また前記ポリオレフィンが直鎖低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニルコポリマー、エチレン-アクリル酸アルキルコポリマー、エチレン-プロピレンコポリマー、ポリプロピレン、プロピレン- α -オレフィンコポリマー、ポリブテン、ポリペンテン、クロロポリエチレン、クロロポリプロピレン、またはそれらの2つ以上の組み合わせであり；

前記接着剤層が前記第1層と前記第2層の間にあり；また前記第1層と前記接着剤層の間の接着力が、 118 g/cm (300 g/inch)より大きく；

前記単層構造物または多層構造物がフィルムまたはシートを包含し；かつ

前記単層構造物または多層構造物がチューブ、ボトル、容器、パイプ、繊維、トレー、またはカップに変えられていてもよい、単層構造物または多層構造物。

【請求項8】

修飾されたエチレンビニルアルコールコポリマーを製造するために、未修飾エチレンビニルアルコールコポリマーを混合物と接触させることを含む方法であって、

前記未修飾エチレンビニルアルコールコポリマーが、前記コポリマーの重量を基準にして20～50%のエチレン由来反復単位を含み；

前記混合物が、少なくとも1つのアルカリ金属塩；6～18個の炭素原子を有する少なくとも1つのアルカリ土類金属カルボン酸塩；および、前記コポリマーの重量を基準にして20～50%のエチレン由来反復単位を含む、第2の未修飾エチレンビニルアルコールコポリマーを含み；

前記修飾されたエチレンビニルアルコールコポリマーが、前記未修飾エチレンビニルアルコールコポリマーに比して少ないゲルを有し；

総カルボン酸塩が、前記混合物に、前記未修飾エチレンビニルアルコールコポリマー1グラム当たりのカルボキシレートのマイクロ当量に基づいて、 $0.5\text{ マイクロ当量/g} \sim 10\text{ マイクロ当量/g}$ 存在し；

前記アルカリ金属塩と前記アルカリ土類金属塩との比率が、1～20当量であり；

6～18個の炭素原子を有する少なくとも1つのカルボキシル基と前記アルカリ土類金属塩の比率が、 $0.1 \sim 15$ 当量であり；また

前記方法が、前記修飾されたビニルアルコールコポリマーを、前記コポリマーの重量を基準にして、20～50%のエチレン由来反復単位を含む、未修飾エチレンビニルアルコールコポリマーと接触させることをさらに含んでもよい、方法。

【請求項9】

修飾されたエチレンビニルアルコールコポリマー組成物を調製する方法であって、コポリマーの重量を基準にして20～50%のエチレン由来反復単位を含むエチレンビニルアルコールコポリマーを含む第1の組成物を、6～18個の炭素原子を有する少なくとも1つのアルカリ土類金属カルボン酸塩；少なくとも1つのアルカリ金属塩；コポリマーの重量を基準にして20～50%のエチレン由来反復単位を含むエチレンビニルアルコールコポリマー；および、ヒンダードフェノール系酸化防止剤；を含む混合物と溶融混合することを含み；存在する6～18個の炭素原子を有する総カルボン酸塩が、前記組成物1グラム当たりのカルボキシレートのマイクロ当量に基づいて、 $0.5\text{ マイクロ当量/g} \sim 10\text{ マイクロ当量/g}$ であり；また前記修飾されたエチレンビニルアルコールコポリマー組成物が前記第1の組成物に比して少ないゲルを有し；前記アルカリ金属塩が、アルカリ金属酢酸塩と、アルカリ金属リン酸化合物又はホウ酸のアルカリ金属塩とを含む、修飾されたエチレンビニルアルコールコポリマー組成物を調製するための方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エチレンビニルアルコールコポリマーおよび金属カルボン酸塩を含む組成物、その組成物を含む物品類ならびにその組成物を調製する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

エチレンビニルアルコールコポリマー（EVOH）は、優れた酸素バリアー性、耐油性、制電性および機械的強度を有する有用なポリマー材料であり、また様々な包装材料および梱包材料たとえばフィルム類、シート類、容器等々に広く使用される。多くの場合、EVOHは、多層構造物中の一層として使用される。たとえば、ポリオレフィン樹脂などの基材と一緒にEVOHを共押出して、EVOH層および基材樹脂層が、それらの間の接着剤層によって互いに接着されている多層構造物を供給することが可能である。したがって、こうした構造では、EVOHは高い層間接着力を有することが必要である。

10

【0003】

EVOHは、前駆体ポリマー、たとえばエチレン酢酸ビニル等から、製造することが可能である。EVOHの熔融粘度は通常、特に高温で処理した時、一般に時間と共に増大する。粘度の増大は、熔融したEVOHのゲル化または凝固を引き起こす可能性がある。このような挙動は、加工装置の金属表面が、処理しにくい、変色した、劣化ポリマーのワニス様層でコーティングされるようになり、そのため押出機スクリーに必要トルクが徐々に増大し、そして剥離するとき、押出製品にゲル粒子が散在的に出現するという結果を招く可能性がある。したがって、ゲル粒子がなく、かつこのような粘度上昇を示さないEVOHを得ることが望ましく、また高温に加熱されたとき粘度の減少（粘度低下）を示すことはさらに望ましいであろう。

20

【0004】

米国特許第4753760号明細書は、飽和脂肪酸アミド、不飽和脂肪酸アミド、ビス-脂肪酸アミド、脂肪酸の金属塩およびポリオレフィンよりなる群から選択されるメンバーである潤滑剤を含むメタノールまたは水-メタノール溶液を押出すことにより、加水分解されたエチレン-酢酸ビニルコポリマーのペレットを調製する方法を開示している。特開昭64-69653号公報、米国特許第5118743号明細書、米国特許第5360670号明細書、特開昭62-143954号公報、米国特許第5118743号明細書、米国特許第5360670号明細書も参照されたい。

30

【0005】

米国特許第6432552号明細書は、粘度およびトルク変化比を特徴とするEVOHペレットを開示しており、そのペレットは、EVOHペレットを基準にして30~300ppmの量で上記EVOHペレットの表面に付着する、12~18個の炭素原子を有する高級脂肪酸アルカリ土類塩を含む。

【0006】

米国特許第5032632号明細書は、脂肪族カルボン酸の一価金属塩または二価金属塩およびヒンダードフェノール系酸化防止剤を含むEVOH組成物を開示している。米国特許第6232382号明細書は、酢酸および酢酸マグネシウムまたは酢酸カルシウムを含み、ホウ素化合物および/または酢酸ナトリウムを含んでもよいEVOH組成物を、粘度低下挙動およびゲル形成率低下を示す例を挙げて、開示している。米国特許第4613644号明細書（特開昭60-199040号公報に相当）は、熱可塑性樹脂、EVOHコポリマーおよびI~III族から選択される少なくとも1つの元素を含む低分子量塩または酸化物からなる樹脂組成物を開示しており、斑点のない成形品を提供する。米国特許第7064158号明細書は、高級脂肪族カルボン酸の遷移金属塩または金属塩を含むEVOH組成物を開示している。米国特許出願公開第2005/0096419号明細書はまた、ゲル形成しにくい、カルボン酸を含むアルカリ塩類またはアルカリ土類塩類とリン酸塩類とのEVOH組成物を開示している。これらの参考文献の中で、EVOH樹脂中に既に存在するゲルを減らす実現性を開示しているものは皆無である。

40

50

【 0 0 0 7 】

EVOHはまた、特に非極性ポリマーに対して、接着力が乏しいことも知られており、このような接着力を改良する努力としては、高級脂肪酸の金属塩類、金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩類、金属硫酸塩類および金属ケイ酸塩類を、少なくとも1つの層に組み入れることなどが挙げられる（たとえば、特開昭54-87783号公報）（積層構造物に対して）。米国特許第6485842号明細書および米国特許第6485842号明細書も参照されたい。

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

10

しかし、本質的に接着力が劣るEVOHを用いる場合、ゲル形成を回避するために必要な目標とする粘度低下に要するカルボン酸カルシウムレベルは、EVOHの接着力をさらに弱くする。さらに、接着力に必要なアルカリ塩は、過剰な粘度低下を引き起こす可能性がある。最後に、EVOH組成物中に既に存在するゲルを除去する方法が必要である。したがって、ゲルがなく、従来のEVOH樹脂に匹敵するゲル形成を有するEVOHの接着力を改善することが望ましい。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

組成物は、

コポリマーの重量を基準にして約20～約50%のエチレン由来反復単位；

20

上記組成物中に存在するアルカリ金属イオン類の総計が、上記組成物1グラム当たりのアルカリ金属イオン マイクロ当量（マイクロ当量/g）に基づいて、約6.5～約10マイクロ当量/gである、少なくとも1つのアルカリ金属塩；

上記組成物中に存在するアルカリ土類金属イオン類の総計が、上記組成物1グラム当たりのアルカリ土類金属イオン マイクロ当量に基づいて、約0.5～約2.5マイクロ当量/gである、少なくとも1つのアルカリ土類金属塩；および

上記組成物中に存在する3～18個の炭素原子を有する総カルボキシレート部分が、上記組成物1グラム当たりのカルボキシレートのマイクロ当量に基づいて、約0.5～約7マイクロ当量/gである、3～18個の炭素原子を有する少なくとも1つのカルボキシレート部分；を含む、

30

エチレンビニルアルコールコポリマーを含む、から基本的に成る、成る、または製造される。

【 0 0 1 0 】

物品は、フィルム、シート、チューブ、ボトル、容器、パイプ、繊維、トレイ、またはカップの形状であってもよい単層または多層構造物を含む、上述の組成物を含む。

【 0 0 1 1 】

上述のエチレンビニルアルコールコポリマー組成物を調製する方法は、コポリマーの重量を基準にして約20～約50%のエチレン由来反復単位を含むエチレンビニルアルコールコポリマーを含む第1の組成物を、少なくとも1つのアルカリ金属塩；少なくとも1つのアルカリ土類金属塩；3～18個の炭素原子を有する少なくとも1つのカルボキシレート部分；および場合によりコポリマーの重量を基準にして、約20～約50%のエチレン由来反復単位を含むエチレンビニルアルコールコポリマー；を含む組み合わせと接触させることを含み、その組み合わせ中の少なくとも1つのアルカリ金属塩と少なくとも1つのアルカリ土類金属塩との比率は、約2～約20当量であり、少なくとも1つのカルボキシレート部分と少なくとも1つのアルカリ土類金属塩との比率は、約1～約15当量である。

40

【 0 0 1 2 】

濃縮物として使用することが可能な組成物は、コポリマーの重量を基準にして、約20～約50%のエチレン由来反復単位；少なくとも1つのアルカリ金属塩；少なくとも1つのアルカリ土類金属塩；および3～18個の炭素原子を有する少なくとも1つのカルボキ

50

シレート部分；を含むエチレンビニルアルコールコポリマーを含み、少なくとも1つのアルカリ金属塩と、少なくとも1つのアルカリ土類金属塩との比率は約2～約20当量であり、少なくとも1つのカルボキシレート部分と少なくとも1つのアルカリ土類金属塩との比率は約1～約15当量であり、また上記組成物中に存在するアルカリ土類金属イオン類の総計は、組成物1グラム当たりのアルカリ土類金属イオンのマイクロ当量に基づいて、約0.5～約250マイクロ当量/gである。

【0013】

修飾されたエチレンビニルアルコールコポリマー組成物を調製する方法は、コポリマーの重量を基準にして約20～約50%のエチレン由来反復単位を含むエチレンビニルアルコールコポリマーを含む第1の組成物を、3～18個の炭素原子を有する少なくとも1つのアルカリ土類金属カルボン酸塩；場合により、少なくとも1つのアルカリ金属塩；および場合により、コポリマーの重量を基準にして約20～約50%のエチレン由来反復単位を含むエチレンビニルアルコールコポリマー；を含む組み合わせと熔融混合して、修飾されたエチレンビニルアルコールコポリマー組成物を提供することを含み、存在する3～18個の炭素原子を有する総カルボキシレート部分は、組成物1グラム当たりのカルボン酸塩のマイクロ当量に基づいて、約0.5～約10マイクロ当量/gであり；修飾されたエチレンビニルアルコールコポリマー組成物は、第1の組成物に比してゲルが少ない。

【発明の効果】

【0014】

アルカリ金属とアルカリ土類金属カルボン酸塩添加物の混合物は、EVOHに改良された特性を提供する。たとえば、カルボン酸ナトリウム等のアルカリ金属塩類と、カルボン酸カルシウム等のアルカリ土類金属カルボン酸塩との組み合わせを使用することにより、所望の粘度低下挙動の実現を可能にし、EVOHの改良された接着力を従来のEVOH樹脂にもたす。

【0015】

粘度低下の量は、所与の温度で所与の時間加工した後のEVOH組成物の粘度を、より短時間における粘度と比較することによって特徴づけられる。たとえば、250 で混合した約60分後に測定される粘度を、250 で混合した約30分後に測定される粘度と比較してもよい（粘度比）。1より大きい粘度比は、粘度上昇を示し；1未満は粘度低下を示す。上記比率が1より大きいとき、その試料は架橋して、目に見えるゲル粒子または斑点を最終的に生じさせる。ゲル粒子は、審美的理由から、EVOHのフィルム用途に好ましくない。ゲルはまた、EVOH層に小さい穴を形成するため、酸素バリアー価値も損なう可能性がある。上記比率が1.0未満であるとき、試料はEVOH分子の鎖が切断される可能性があり、長期間にわたってEVOHをフィルムに熔融加工する間のゲル形成を最小限に抑えて、目に見えるゲル粒子数を減少させるのに役立つ可能性がある。

【0016】

2を大きく上回る粘度比は、長期間にわたってEVOH中にゲルが漸進的に生成する可能性を示すため、好ましくないであろう。このような状況は、何週間も続く企業規模の押出運転で起こり、そこでは、ゲルが押出機の壁上に発生して最終的に押出製品中に剥がれ落ちることもある。たとえば0.1未満という低い比率は、押出速度が変化するとEVOHの熔融粘度が変化するため、やはり好ましくない。たとえば製造速度が低い場合、一般に熔融物の滞留時間が長くなり、それによってより低粘度のEVOHがダイに送出され、押出物品の寸法が変化するという結果を招く。

【発明を実施するための形態】

【0017】

EVOHシートの押出に使用される温度は、約200 から300 まで様々であってもよい。アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩およびカルボン酸塩類の組み合わせに起因するEVOHの分子量の低下率は、熔融温度に比例する。たとえば、250 で加工される組成物は、粘度低下率が高いが、220 における粘度低下は無視できる。この変動およびEVOHの滞留時間の変動は、許容できる粘度低下の範囲が高いことを意味する。

【0018】

本組成物は、このような条件で、 $0.1 \sim 2$; $0.3 \sim 1.1$; または $0.8 \sim 1$ の範囲の粘度比またはトルク比を有することが可能である。望ましい粘度比（上述の通り測定するとき）は、 $0.3 \sim 1.2$ 、 $0.5 \sim 1.0$ 、または $0.7 \sim 0.95$ 、たとえば、 $0.8 \sim 0.95$ または $0.85 \sim 0.95$ 等であってもよい。

【0019】

いかなる理論にも拘束されることなく、カルボン酸塩類は、EVOHの融点を超えて加熱されるとき、EVOHの鎖の切断を引き起こす可能性がある。鎖の切断の速度および程度は、カルボキシレートが増すにつれて増大すると思われる。高いアルカリ度等の因子は、鎖の切断をさらに加速し得る。同様に、高い酸性度は鎖の切断を減速しかつ/または架橋速度を高め、そのことが溶融粘度の低下を減速する。所望の粘度挙動および低ゲル形成に必要な添加物の量は、EVOHの総体的酸-塩基特性によって異なるであろう。粘度挙動、ゲル形成および接着力もまた、EVOH組成物中に存在する塩類の総体的レベルおよびタイプに影響されるであろう。

10

【0020】

EVOHポリマー類は概して、約15～約60モル%または約20～約50モル%、たとえば28、32、38、44または48モル%、または約28～約48モル%のエチレン含量である。市販のEVOHの密度は一般に、 $1.12 \text{ g/cm}^3 \sim 1.20 \text{ g/cm}^3$ の範囲であり、ポリマー類は、約142～191 の範囲の溶融温度を有する。重合度および反復単位の分子量から算出したEVOH成分の重量平均分子量 M_w は、約5,000～約300,000ダルトンの範囲内、または約60,000ダルトンであろう。

20

【0021】

EVOHコポリマー類は、共重合可能成分として、モノマー類を含んでもよい。モノマー類の例は、たとえば、プロピレン、イソブテン、 α -オクテン、 α -ドデセンおよび α -オクタデセン等の α -オレフィン類、不飽和カルボン酸類、塩類、部分的にまたは完全にアルキル化されたエステル類、ニトリル類、アミド類、無水物類、不飽和スルホン酸類、それらの塩類等々である。モノマーは、存在するとき、 $0.1 \sim 10$ モル%、または $0.5 \sim 5$ モル%、存在してもよい。

【0022】

30

EVOHコポリマー類は、周知の技術で調製することもでき、あるいは商業的供給源から入手することもできる。EVOHコポリマー類は、エチレン酢酸ビニルコポリマー類を鹸化または加水分解することにより調製することが可能である。したがって、EVOHはまた、加水分解されたエチレン酢酸ビニル(HEVA)コポリマーとしても知られているであろう。加水分解の程度は、好ましくは約50～100モルパーセント、より好ましくは約85～100モル%、たとえば95%である。あるいは、EVOHコポリマー類は、メタノール中で、エチレン-酢酸ビニルコポリマー類を、たとえばナトリウムメトキシドまたは水酸化ナトリウム等のアルカリ触媒で処理し、それらを中和することによって調製することも可能である。この方法は、エステル交換反応を引き起こす。エチレンビニルアルコールポリマーへの、所望の高い変換度が達成されたとき、僅かに過剰の酸、たとえば酢酸等を加えて触媒を中和し、その反応溶液を水または稀アルコール-水溶液と混合または接触させることによって、EVOHを沈殿させる。結果として生じる多孔質粒子を、スラリーから濾過し、乾燥前の最後の洗浄ステップで、ある種の稀酸水溶液で $\text{pH} 4 \sim 5$ に酸性化した水で洗浄することにより、アルコールおよび塩副生成物（たとえば酢酸ナトリウム）を除去する。この合成経路の変法は、当業者に周知である。処理条件によって、様々な少量の塩類、たとえば酢酸ナトリウム等が、EVOH組成物中に結果として存在する可能性がある。

40

【0023】

好適なEVOHポリマー類は、Eval America (Houston, TX)、日本合成化学工業株式会社 (Nippon Synthetic Chemical I

50

ndustry Co., Ltd.) (日本)、または日本の株式会社クラレ (Kuraray Company) から、EVAL という商標名で得ることが可能である。EVOH はまた、SOARNOL という商標名で、Noltex L.L.C から入手できる。このような EVOH 樹脂の例としては、米国の Eval Company または日本の株式会社クラレから得られる EVAL または EVAL SP という商標名で販売されているものなどがある。このような EVOH 樹脂の例としては、EVAL F101、EVAL F171、EVAL E105、EVAL J102、および EVAL SP 521、EVAL SP 292 および EVAL SP 482 などがある。その他の EVOH 樹脂としては、SOARNOL DT2903、SOARNOL DC3203 および SOARNOL ET3803 などがある。

10

【0024】

イオン類を含むアルカリ金属塩類としては、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、ルビジウム塩および / またはセシウム塩類などがある。本組成物で使用されるアルカリ金属塩は、NaCl 等のアルカリ金属ハロゲン化物、たとえばリン酸ナトリウム、リン酸リチウム、リン酸水素二ナトリウムおよびリン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二ナトリウム、またはリン酸水素二カリウム等のアルカリ金属リン酸化合物、たとえばホウ酸のアルカリ金属塩類、ホウ砂、水素化ホウ素ナトリウム等々のアルカリ金属 - ホウ素化合物などを包含するであろう。アルカリ金属塩の例としては、酢酸ナトリウムおよび酢酸カリウムなども挙げられる。

【0025】

20

例として、メタケイ酸ナトリウム、エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) カルシウム二ナトリウム、硫酸化ヒマシ油のナトリウム塩、ココナツオイル、脂肪酸類、脂肪酸類のナトリウム塩類、EDTA 二ナトリウム、クエン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、モノグリセリンおよびジグリセリンの誘導体、リン酸リボフラビンナトリウム、硫酸ナトリウム 2 - エチルヘキシル、アルギン酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、クエン酸ナトリウム、二酢酸ナトリウム、ジステアリンリン酸ナトリウム、ギ酸ナトリウム、グルコン酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、次亜リン酸ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、乳酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、亜硝酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、パルミチン酸ナトリウム、酒石酸カリウムナトリウム、プロピオン酸ナトリウム、サリチル酸ナトリウム、セスキ炭酸ナトリウム、酒石酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、アルミノケイ酸カリウム、カプリン酸リチウム、ヨウ化リチウム、ネオデカン酸リチウム、パルミチン酸リチウム、ステアリン酸リチウム、リン酸水素カリウムアンモニウム、ヒマシ油カリ石鹸、クエン酸二カリウム、EDTA 二カリウム、EDTA カリウム、EDTA 四カリウム、クエン酸一カリウム、硫酸化オレイン酸カリウム塩、酸性酒石酸カリウム、アルギン酸カリウム、安息香酸カリウム、炭酸水素カリウム、炭酸カリウム、塩化カリウム、クエン酸カリウム、水酸化カリウム、次亜リン酸ナトリウム、ヨウ素酸カリウム、ヨウ化カリウム、乳酸カリウム、過硫酸カリウム、リン酸三カリウム、プロピオン酸カリウム、リシノール酸カリウム、硫酸カリウム、酒石酸カリウムナトリウム、およびクエン酸三カリウムも挙げられる。

30

40

【0026】

アルカリ土類金属塩類は、金属イオン類が、マグネシウム塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、および / またはバリウム塩を含む、アルカリ土類金属イオン類を含むものである。本組成物で使用されるアルカリ土類金属塩は、CaCl₂ 等のハロゲン化物、リン酸カルシウム、リン酸二水素カルシウム、リン酸水素カルシウム、およびリン酸三カルシウム等のアルカリ土類金属リン酸化合物を含んでもよい。例として、臭化カルシウム、炭酸カルシウム、グリセロリン酸カルシウム、ヨウ素酸カルシウム、酸化カルシウム、硫酸カルシウム、炭酸マグネシウム、塩化マグネシウム、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、リン酸マグネシウム、リン酸水素マグネシウム、リン酸三マグネシウム、EDTA カルシウム二ナトリウム、および EDTA カルシウムも挙げられる。

50

【 0 0 2 7 】

好ましくは、このアルカリ土類金属塩類は、マグネシウムカルボン酸塩またはカルシウムカルボン酸塩を含む、アルカリ土類金属カルボン酸塩として、特に、3～18個の炭素原子を有するカルボン酸塩として組成物に加えられ、カルシウムカルボン酸塩類がより好ましい。例としては、2-エチルヘキサン酸カルシウム、酢酸カルシウム、アルギン酸カルシウム、安息香酸カルシウム、カプリン酸カルシウム、カプリル酸カルシウム、クエン酸カルシウム、グルコン酸カルシウム、イソデカン酸カルシウム、イソステアリン酸カルシウム、乳酸カルシウム、ミリスチン酸カルシウム、ナフテン酸カルシウム、ネオデカン酸カルシウム、オレイン酸カルシウム、パルミチン酸カルシウム、パントテン酸カルシウム、プロピオン酸カルシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアロイル乳酸カルシウム、ステアリン酸カルシウム亜鉛、植物性脂肪酸のカルシウム塩またはマグネシウム塩、2-エチルヘキサン酸マグネシウム、カプリン酸マグネシウム、カプリル酸マグネシウム、クエン酸マグネシウム、グリセロリン酸マグネシウム、イソデカン酸マグネシウム、ラウリル硫酸マグネシウム、リノール酸マグネシウム、ナフテン酸マグネシウム、ネオデカン酸マグネシウム、オレイン酸マグネシウム、パルミチン酸マグネシウム、リシノール酸マグネシウム、サリチル酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウム、ロジンのカルシウム亜鉛塩、および大豆油脂肪酸類のマグネシウム塩類等が挙げられる。

10

【 0 0 2 8 】

EVOHの添加物として使用されるカルボン酸塩類は、3～18個の炭素原子を有する有機酸から調製される。これらは、好ましくは一塩基性（各分子中に1つのカルボン酸部分）であるが、たとえば酒石酸、フマル酸、クエン酸、アコニチン酸およびアジピン酸等のジカルボン酸類を含む、多塩基性酸も使用することが可能である。

20

【 0 0 2 9 】

脂肪族有機酸の例としては、 $C_2 \sim C_{24}$ または $C_3 \sim C_{18}$ （たとえば C_{3-9} 、 C_{4-18} 、または C_{6-9} ）酸類が挙げられる。この酸類は、最長の炭素鎖上で、 $C_1 \sim C_8$ アルキルまたはヒドロキシよりなる群から独立に選択される1～3個の置換基で置換されていてもよい。こうした有機酸類の例としては、プロピオン酸、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、パルミチン酸、リノール酸、またはそれらの2つ以上の組み合わせなどが挙げられるが、その限りではない。飽和有機酸類、たとえばステアリン酸およびカプリル酸等が好ましいであろう。芳香族酸類、たとえば安息香酸およびナフタン酸も使用することが可能である。

30

【 0 0 3 0 】

有機酸類は、指定された有機酸と、様々なより少量の、構造的に異なる多数の有機酸類の混合物として、商業的に入手することが可能である。組成物が指定された酸またはその塩を含むとき、その他の指定されていない酸類は、指定された酸または塩の商業的供給品中に存在すると従来知られているレベルで存在してもよい。

【 0 0 3 1 】

こうした有機酸類のいずれかの塩類としては、金属イオン類が、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、ルビジウム塩および/またはセシウム塩を含む、アルカリ金属イオン類を包含する、アルカリ金属塩類（すなわち、アルカリ金属カルボン酸塩類）などが挙げられる。好ましいアルカリ金属カルボン酸塩類としては、リチウムカルボン酸塩、ナトリウムカルボン酸塩またはカリウムカルボン酸塩などが挙げられる。

40

【 0 0 3 2 】

アルカリ土類金属カルボン酸塩類としては、マグネシウムカルボン酸塩またはカルシウムカルボン酸塩などがあり、カルシウムカルボン酸塩類がより好ましい。例として、カプリル酸カルシウムおよびステアリン酸カルシウム等が挙げられる。

【 0 0 3 3 】

この組成物は、当業者に周知の任意の方法で、たとえば、さらなる溶融混合または乾式ブレンド/混合、押出、共押出のための樹脂ペレットの表面コーティングで、成分をブレンドすることにより調製して、組成物を製造することが可能である。本組成物は、ペレッ

50

トブレンド、乾燥ブレンド、添加物成分の一部または全部で表面被覆されたペレットまたは溶融押出ブレンドであってもよい。本組成物は、加熱と混合（溶融混合または溶融ブレンド）の併用で調製することが可能である。たとえば、一軸スクリュウ押出機または二軸スクリュウ押出機等のメルトミキサー、ブレンダー、パスニーダー（Buss Kneader（Coperion SA, スイス））、二重らせんアトランティックミキサー（double helix Atlantic mixer）、バンバリーミキサー（Banbury mixer）、ロールミキサー等々を使用して、実質的に分散するかまたは均質になるまで成分材料を混合して、樹脂組成物を提供することが可能である。あるいは、成分材料の一部をメルトミキサー内で混合し、その成分材料の残りを続いて加え、実質的に分散するかまたは均質になるまでさらに溶融混合する。本添加物を樹脂上に表面被覆し、それによって次に、ペレットを最終製品に変えるために使用される溶融加工中に、樹脂に混ぜ込むことが可能である。

10

【0034】

たとえば、ハーケ（Haake）ミキサー等のバッチ混合装置、連続二軸スクリュウ押出機または一軸スクリュウ押出機等々の中で、成分を溶融混合することにより、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩およびカルボン酸塩の組み合わせを、EVOHベース樹脂に加えることが可能である。

【0035】

あるいは、EVOHコポリマー組成物中のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩およびカルボン酸塩の濃縮物を調製することが可能であり、またその濃縮物をさらなるEVOHコポリマーに加えて、最終組成物を調製することが可能である。

20

【0036】

アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩およびカルボン酸塩の量が、最終EVOH組成物中で望ましい量の2～100倍（たとえば5倍、10倍、20倍、または50倍）である濃縮物を調製することが可能である。好ましい濃縮物は、最終EVOH組成物で望ましい量の20～50倍を含んでもよい。

【0037】

EVOH開裂の速度および程度は、塩類の総当量の増加と共に、特にカルボン酸塩の増加と共に、増大する。たとえば、エチレン含量32%の未修飾EVOH試料は、上述の試験条件250で、約3という粘度比を有する；12マイクロ当量のカルシウムカルボキシレートを含む同じEVOHは、粘度比0.65を有し；また12マイクロ当量のカルシウムカルボキシレートおよび4.4マイクロ当量の酢酸ナトリウムをさらに含むEVOHは、ほぼ0という粘度比を有する。別の未修飾EVOHは、約2という粘度比を有し；12マイクロ当量の酢酸ナトリウムを含む同じEVOHは、0.40という粘度比を有する。

30

【0038】

高濃度の添加物を有する濃縮物が250で調製されると、EVOH分子量が減少して、望ましくない大幅の粘度低下につながるであろう。その開裂は、ペレット化したストランドではあり得ない濃縮物の溶融物を生じる可能性があり、かつ/またはその濃縮物が添加されるEVOH樹脂の靱性不足を招く。過剰なEVOH分子量低下を避けるために、上述の通り添加物の濃縮物を含む最終組成物の加工に使用されるであろう温度より低温で濃縮物を調製することが可能である。約220以下の温度を使用して製造される濃縮物は、満足な性能を提供することが可能である。

40

【0039】

重合および加水分解工程で、EVOHを含むメタノール溶媒にアルカリ土類金属カルボン酸塩類を添加してもよい。濃厚な液体を水中に押出してEVOHを硬化し、溶媒を除去してもよい。アルカリ土類金属カルボン酸塩は、この操作の間にEVOH固体に吸着されるであろう。結果として得られる修飾されたEVOHを切断して水で洗浄してもよい。

【0040】

あるいは、重合工程の最終ステップで、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩およびカ

50

ルボン酸塩の組み合わせをEVOHペレット上にスプレーしてもよい。場合によっては、この組み合わせの成分の1つまたは複数を、EVOH中に混合し、残りの成分をペレット上にスプレーしてもよい。たとえば、本EVOH樹脂がアルカリ金属塩を含み、アルカリ土類金属塩およびカルボン酸塩をペレット上にスプレーしてもよい。アルカリ金属塩を樹脂に添加してもよく、またはエチレン酢酸ビニル前駆体の鹸化またはエステル交換の後、加工条件の結果としてアルカリ金属塩が樹脂中に存在してもよい。ステアリン酸カルシウム等のアルカリ土類金属カルボン酸塩で、ペレットを被覆することが有利な場合もある。樹脂ペレットの通常の最終乾燥ステップの間に、塗布された被膜を乾燥させてもよい。

【0041】

押出機から出てくるEVOHペレットをアルカリ土類金属カルボン酸塩で被覆することにより、ペレットの外側にアルカリ土類金属カルボン酸塩のついたペレットを生じる。重合装置から出てくるEVOHペレットをアルカリ土類金属カルボン酸塩で被覆し、次いでそれらのペレットを再押出することは、酢酸ナトリウム等のアルカリ金属塩類とともにアルカリ土類金属カルボン酸塩がペレットの内側に組み込まれる、ペレットの調製方法である。いずれにしても、ペレットを再押出して、本願明細書に記載の調整剤組み合わせによって所望の粘度挙動とEVOHへの接着力を兼備する完成品に加工することができる。

【0042】

容認しがたいほど高いゲル含量を含むEVOH樹脂を、EVOHコポリマー組成物中のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩およびカルボン酸塩とブレンドして、ゲル含量の減少が、単に高ゲル含量EVOHを低ゲル含量濃縮物で希釈したことに起因する場合に予測されるであろうものより少ないゲル含量を有する、最終的な修飾されたEVOH組成物を提供することが可能である。所望のゲル含量は、厚さ1.5~2.5ミルのフィルム50平方フィート当たり約2000ゲル未満、1000ゲル未満、または250ゲル未満であろう。望ましいゲル数は、800 μ mより大きいものについては、50平方フィート当たり20ゲル未満、15ゲル未満、10ゲル未満、または5ゲル未満であろう。

【0043】

必要に応じて、本EVOH組成物を、各々異なる重合度、異なるエチレン含量および/または異なる鹸化を有する様々な種類のEVOHとブレンドしてもよい。やはり必要に応じて、様々な可塑剤、酸化防止剤、安定剤、界面活性剤、着色剤、紫外線吸収剤、スリッパ剤、帯電防止剤、乾燥剤、架橋剤、金属塩類、フィラー類、様々な繊維類等の補強材等々の適量を、本樹脂組成物に添加してもよい。

【0044】

必要に応じて、何か他の熱可塑性樹脂の適量を、本樹脂組成物に添加してもよい。本組成物に添加することが可能な他の熱可塑性樹脂としては、たとえば、様々な種類のポリオレフィン類(たとえば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテン、エチレン-プロピレンコポリマー類、エチレンと、少なくとも4個の炭素原子を有する α -オレフィン類とのコポリマー類、ポリオレフィン-無水マレイン酸コポリマー類、エチレン-ビニルエステルコポリマー類、エチレン-アクリレートコポリマー類、ならびにこのようなポリマー類およびコポリマー類を不飽和カルボン酸類またはそれらの誘導体でグラフト修飾することによって調製された修飾されたポリオレフィン類、等々)、様々な種類のナイロン類(たとえば、ナイロン-6、ナイロン-6,6、ナイロン-6/6,6コポリマー類、等々)、およびポリ塩化ビニル類、ポリ塩化ビニリデン類、ポリエステル類、ポリスチレン類、ポリアクリロニトリル類、ポリカーボネート類、ポリアセタール類、修飾されたポリビニルアルコール樹脂類、等々も挙げられる。

【0045】

本組成物は、ヒンダードフェノール系酸化防止剤等の酸化防止剤を含んでもよい。ヒンダードフェノール系酸化防止剤は、OH基に対してオルトに位置する立体的に嵩張る置換基のついたフェノール基を特徴とする、1つまたは複数の酸化防止剤類であってもよい。このような酸化防止剤は周知であり、また様々な商標名で販売されている。好適な酸化防止剤としては、4,4'-チオ-ビス(6-t-ブチル-m-クレゾール)、1,3,5

10

20

30

40

50

- トリメチル - 2, 4, 6 - トリス (3, 5 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) ベンゼン テトラキス (メチレン (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロケイヒ酸) メタン、オクタデシル - 3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロケイヒ酸、N, N' - ヘキサメチレン - ビス (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロシナムアミド)、N, N' - トリメチレン - ビス (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロシナムアミド)、カルシウムビス (モノエチル (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) ホスホン酸)、1, 2 - ビス (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロシナムイル) ヒドラジン、ヘキサメチレンビス (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロケイヒ酸)、およびそれらの 2 つ以上の組み合わせよりなる群から選択される、ヒンダードフェノール系酸化防止剤などが挙げられる。

10

【 0 0 4 6 】

本 E V O H 組成物は、フィルム類、シート類、容器類、パイプ類、繊維類、等々の様々な成形品に形成することが可能である。本成形品は、すりつぶして再成形することにより、リサイクルすることが可能である。本組成物のフィルム類、シート類および繊維類は、一軸延伸または二軸延伸が可能である。本組成物は、押出、膨張押出、ブロー成形、熔融紡糸、射出成形、等々により、こうした物品に加工することが可能である。成形される樹脂組成物が溶融する温度は、組成物中の E V O H の融点に応じて異なるが、好ましくは、150 ~ 270 位である。

【 0 0 4 7 】

本 E V O H 組成物は、本組成物のみの単層成形品に成形されることもあり、あるいは本組成物の層がフィルム、シート等々の任意の形状であってもよい、少なくとも 1 層の本組成物を含む多層構造物に形成されることもある。本多層構造物は、E V O H 組成物の層、E V O H 組成物以外の熱可塑性樹脂の層およびそれらの間に接着剤層を含んでもよい。

20

【 0 0 4 8 】

多層構造物の層構成は、たとえば、E / A d h / T、T / A d h / E / A d h / T、等々を含み、ここで E は E V O H 組成物を示し、A d h は接着剤樹脂を示し、また T は熱可塑性樹脂を示す。しかし、これらに限定されるものではない。本多層構造物において、各層は、一層であってもよく、または場合によって、多層であってもよい。

【 0 0 4 9 】

上記のような多層構造物を製造する任意の方法を使用することが可能である。例としては、本 E V O H 組成物の成形品 (たとえば、フィルム、シート、等々) の上に熱可塑性樹脂を溶融押出する方法 ; 本 E V O H 組成物を、何か他の熱可塑性樹脂等々と一緒に共押出する方法 ; E V O H 組成物を、何か他の熱可塑性樹脂と一緒に共射出する方法 ; 本 E V O H 組成物の成形品のフィルムまたはシートおよび何か他の基材を、たとえば、有機チタン化合物、イソシアネート化合物、ポリエステル化合物等々の、既知の接着剤をそれらの間に用いて、積層する方法などが挙げられる。これらの中で、本 E V O H 組成物を何か他の熱可塑性樹脂と一緒に共押出する方法が好ましい。

30

【 0 0 5 0 】

本 E V O H 組成物と積層するかまたは共押出することが可能な熱可塑性樹脂としては、たとえば、オレフィン類のホモポリマー類またはコポリマー類、たとえば直鎖低密度ポリエチレン類、低密度ポリエチレン類、中密度ポリエチレン類、高密度ポリエチレン類、エチレン - 酢酸ビニルコポリマー類、エチレン - アクリル酸アルキルコポリマー類、エチレン - プロピレンコポリマー類、ポリプロピレン類、プロピレン - α - オレフィンコポリマー類 (α - オレフィンは、4 ~ 20 個の炭素原子を有する)、ポリブテン類、ポリペンテン類等々 ; ポリエステル類、たとえばポリエチレンテレフタレート類等々 ; ポリエステルエラストマー類 ; ポリアミド樹脂、たとえばナイロン - 6、ナイロン - 6, 6 等々 ; ならびにポリスチレン類、ポリ塩化ビニル類、ポリ塩化ビニリデン類、アクリル樹脂、ビニルエステル樹脂、ポリウレタンエラストマー類、ポリカーボネート、クロロポリエチレン類、クロロポリプロピレン類等々がある。これらの中で、ポリプロピレン類、ポリエチレン類、エチレン - プロピレンコポリマー類、エチレン - 酢酸ビニルコポリマー類、ポリアミ

40

50

ド類、ポリスチレン類、およびポリエステル類が好ましい。

【0051】

本EVOH組成物が別の熱可塑性樹脂に容易に付着するために、多層構造物は、接着剤または「タイ(tie)」層を含んでもよい。たとえば、接着剤樹脂は好ましくは、カルボン酸修飾されたポリオレフィンを含む。カルボン酸修飾されたポリオレフィンは、エチレン性不飽和カルボン酸またはその無水物を、たとえば、付加反応またはグラフト反応によって、オレフィン系ポリマーに化学的に結合させることにより調製することが可能である。オレフィン系ポリマーとしては、たとえば、ポリオレフィン類、たとえばポリエチレン類(低压方法、中圧方法または高压方法で製造される)、直鎖低密度ポリエチレン類、ポリプロピレン類、ポリブテン類等々；オレフィン類と、オレフィンと共重合することが
10
できるコモノマー類(たとえば、ビニルエステル類、不飽和カルボキシレート類等々)とのコポリマー類、たとえばエチレン-酢酸ビニルコポリマー類、エチレン-エチルアクリレートコポリマー類、等々がある。これらの中で、直鎖低密度ポリエチレン類、エチレン-酢酸ビニルコポリマー類(酢酸ビニル含量5~55重量%)、およびエチレン-エチルアクリレートコポリマー類(エチルアクリレート含量8~35重量%)が好ましく；直鎖-低密度ポリエチレン類およびエチレン-酢酸ビニルコポリマー類がより好ましい。エチレン性不飽和カルボン酸およびその無水物としては、たとえば、エチレン性不飽和モノカルボン酸類およびそれらのエステル類、エチレン性不飽和ジカルボン酸類およびそれらのモノエステル類またはジエステル類および無水物などがある。これらの中で、エチレン性不飽和ジカルボン酸無水物、たとえばマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水マレイン
20
酸、イタコン酸無水物、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸モノメチル等々が好ましい。無水マレイン酸、マレイン酸モノメチルおよびマレイン酸モノエチル修飾されたポリオレフィン類が最も好ましい。このようなポリマー類は、BYNELLという商標名で、E. I. du Pont de Nemours and Company(DuPont)から市販されている。

【0052】

オレフィン系ポリマーに添加またはグラフト化されるエチレン性不飽和カルボン酸またはその無水物の量(すなわち、ポリマーの修飾度)は、オレフィン系ポリマーの0.0001~15重量%、または0.001~10重量%になるであろう。オレフィン系ポリマーへの、エチレン性不飽和カルボン酸またはその無水物の付加反応またはグラフト反応は
30
、たとえば、触媒(たとえば、過酸化物、等々)の存在下、溶媒(たとえば、キシレン、等々)中で、ラジカル重合により、達成することが可能である。

【0053】

あるいは、接着剤層は、高压フリーラジカル重合方法で得られる、たとえばマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、イタコン酸無水物、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸モノメチル等々の、エチレンおよびエチレン性不飽和ジカルボン酸無水物のコポリマーを含む組成物を含む。それらは、「ダイレクト」コポリマー類、すなわち、全てのモノマー類を同時に加えることにより重合されるコポリマー類である。このようなコポリマー類を調製するのに好適な高压方法は、たとえば、米国特許第4351931号明細書に記述されている。この方法は、互いに反
40
応してポリマー鎖を形成するモノマー類の共重合単位を有するランダムコポリマー類を提供する。単位は、このようにしてポリマー骨格またはポリマー鎖に組み込まれる。こうしたダイレクトコポリマー類は、既存のポリマー上にモノマーがグラフト化されてペンダント基を有するポリマー鎖を形成する上述のグラフトコポリマーと異なる。

【0054】

カルボン酸修飾されたポリオレフィンのメルトフローレート(MFR)は、190で測定するとき、好ましくは0.2~30g/10分、より好ましくは0.5~10g/10分になるであろう。接着剤樹脂は、単層になるように単独で使用してもよく、または2層以上になるように合わせて使用してもよい。

【0055】

10

20

30

40

50

EVOH組成物を、熱可塑性樹脂と共に共押出するためには、たとえば、マルチマニホールド・フローコンバインTダイ法、フィードブロックフローコンバインT - ダイ法、またはインフレーション法のいずれかが好適である。

【0056】

多層構造物における層間接着の態様は、「未熟成接着力」であり、これは、その物品が押し出された後1時間以内かそこらに生じる接着力である。このような接着力は、押出操作持続期間の続行中の結果を判断するために、コンバーターで使用される。簡単にするために、「未熟成接着力」に「接着力」を使用する。EVOH組成物と接着剤層との間の接着力は、望ましくは、約600～約1500g/インチまたは800～約1200g/インチである。本組成物は、300g/インチ超、500g/インチ超、または800g/インチ超の、接着力範囲（未熟成接着力に関して）および厚さ（より厚い構造は、より大きい接着力を有する）を有することが可能である。

10

【0057】

共押出された多層構造物を、様々な成形品（たとえば、フィルム類、シート類、チューブ類、ボトル類等々）に加工することが可能であり、たとえば、下記のものなどが挙げられる：（1）多層構造物（たとえば、シート類、フィルム類、等々）を一軸延伸または二軸延伸するか、または、それらを二軸延伸し、その後、熱固定することによって製造される、多層、共延伸シート類またはフィルム類；（2）多層構造物（たとえば、シート類、フィルム類、等々）を圧延することにより製造される、多層ロールシート類またはフィルム類；（3）多層構造物（たとえば、シート類、フィルム類等々）の真空成形、加圧成形、真空加圧成形または等温成形によって製造される、多層トレー容器またはカップ容器；（4）多層構造物（たとえば、パイプ類等々）の延伸ブロー成形により製造される、多層ボトル容器またはカップ容器。

20

【0058】

多層構造物を加工する方法は、上述の限りではなく、また何か他の既知の加工方法（たとえば、ブロー成形、等々）を構造物に適用することができよう。

【実施例】

【0059】

使用材料

ADH - 1 : 0 . 1 1 重量%の無水マレイン酸および1 . 1 g / 1 0 分のMIでグラフト修飾した、直鎖低密度ポリエチレン。

30

EVOH - 3 2 - 1 : 3 2 モル%のエチレンを有するEVOH。

EVOH - 3 2 - 2 : 3 2 モル%のエチレンを有し、2 1 0 のメルトフローが5 . 4 d g / mであり、重合過程からの残存物として6 p p mのカルシウムおよび1 6 p p mのナトリウムを含む（誘導結合プラズマ発光分光分析（Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy）（ICP）法による）、EVOH。

EVOH - 3 2 - 3 : 3 2 モル%のエチレンを有し、9 p p mのカルシウムおよび4 8 p p mのナトリウムを残存物として含む、EVOH。

EVOH - 3 8 - 1 : 3 8 モル%のエチレンを有するEVOH。

40

EVOH - 3 8 - 2 : 3 8 モル%のエチレンを有し、2 1 0 のメルトフローが4 . 4 d g / mであり、8 p p mのカルシウムおよび1 9 p p mのナトリウムを残存物として含む、EVOH。

EVOH - 4 4 - 1 : 4 4 モル%のエチレンを有するEVOH。

EVOH - 4 4 - 2 : 4 4 モル%のエチレンを有し、2 1 0 のメルトフローが約8 d g / mであり、2 p p mのカルシウムおよび1 4 p p mのナトリウムを残存物として含む、EVOH。

HDPE：高密度ポリエチレン。

Irganox 1 0 1 0 : C i b a S p e c i a l t y C h e m i c a l s , I n c から入手可能な酸化防止剤。

50

カプリル酸カルシウム - P e c h i n e y L t d . から入手可能。

ステアリン酸カルシウム - S c a n d i n a v i a n F o r m u l a s から入手可能。

ステアリン酸ナトリウム - C i t y C h e m i c a l から入手可能。

酢酸ナトリウム。

ホウ砂，熔融無水物 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)。

リン酸水素二ナトリウム ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)。

リン酸二水素ナトリウム (NaH_2PO_4)。

【 0 0 6 0 】

材料を、ハーケ (H a a k e) ブレンダーまたは押出機の内いずれかの中で混合した。

【 0 0 6 1 】

EVOH組成物の接着力を評価するために、下記の構造：HDPE層/ADH-1層/EVOH層を有するブローンフィルム共押出により、3層積層ブローンフィルム構造物を作製した。T-剥離試験を使用して、製造の約1時間以内に、EVOH層とADH-1層との間の接着力を測定した。この多層構造物を、フィルムの縦方向に、1インチ(25.4mm)幅のストリップに切断し、最も弱い層間で分離した。次いで、分離したストリップをInstronのジョーに入れ、12インチ/分(0.305m/分)の試験速度でストリップを分離するための剥離力を測定した。10ストリップの平均値を報告する。

【 0 0 6 2 】

下表で使用した組成物を、添加物と混ぜ合わせる前に未修飾組成物として評価した。EVOHの試料を、30mm Werner & Pfleiderer押出機内、速度約30ポンド/時間で、熔融ブレンドした。熔融温度は、ダイで、220~230であった。その熔融物を、単孔ダイ(直径4.7mm)を通してストランドに押し出し(スクリーンパックを使用せずに)、水冷してペレット化させた。このペレットを、真空および窒素中、100で一晩乾燥させた。このペレットを、250、キャピラリーレオメーターで試験した。このペレットを、閉鎖したレオメーター内に総計約90分間保持し、約72/秒の剪断速度で、示度を定期的に読み取った。約60分における粘度の示度を、30分における示度で割って、比率を出した。カチオンの形の金属元素が、重合方法からの残存物として未修飾EVOH中に存在する。これらの元素は、ICP比および粘度比ならびにADH-1への接着力を使用して測定し、表1にまとめる(Vは、比率が粘度比であったことを意味し、またTは、比率がトルク比であったことを意味する)。

【 0 0 6 3 】

下表で、粘度比は、250で60分間保持した後に測定したトルクまたは粘度と、約30分後に測定したトルクまたは粘度の比率であった。トルク値は、50rpmで作動しているローラーブレンドを使用して、Haake Rheomix 600バッチ装置で出した。この装置に樹脂55gを充填し蓋を閉めた。空気を最小限に抑えるために、上端の周りに窒素ブランケットを使用した。粘度数は、約20gを毛細管中に入れてプランジャーを取り付けたキャピラリーレオメーターを使用して求められる。樹脂を60分間保持した。72/秒で、定期的に粘度示度を読み取った。

【 0 0 6 4 】

表1

EVOH	32-1	32-2	32-3	38-1	38-2	44-1	44-2
Na ppm	50	16	48	17	19	14	13
K ppm	42	9	41	10	7	17	14
P ppm	18	5	18	5	2	8	7
Ca ppm	10	6	9	10	8	2	2
比率 方法	T	V	T		V	V	V
粘度比	1.1	1.38	1.7	--	1.15	1.06	0.85
接着力(g/in)	600	79		--	560	393	155

【 0 0 6 5 】

表 2 中の例は全て、E V O H - 3 2 - 1 を 2 . 2 7 k g および I r g a n o x 1 0 1 0 を 4 . 5 4 g 含んでいた。その他の成分は全て、表 1 に記載の通りであり、その量はグラムである。未修飾 E V O H - 3 2 - 1 は、5 0 p p m の N a および 7 p p m の C a 残存物を有し、未熟成剥離接着力 6 0 0 g / インチを示した。試料 8 5 - 2 および 8 5 - 5 は、それぞれの試料 8 5 - 1 および 8 5 - 4 に比べて、酸性度の高い塩類（プロトン供与塩類）が所望の粘度低下作用の妨害に与える効果を証明する粘度比を示す。

【 0 0 6 6 】

試料 8 5 - 2 および 8 5 - 5 は、それぞれの試料 8 5 - 1 および 8 5 - 4 に比べて、酸性度の高い塩類（プロトン供与塩類）が所望の粘度低下作用の妨害に与える効果を証明した粘度比を示す。

10

【 0 0 6 7 】

本組成物は、全ての運搬要素および約 5 % の混練ブロック要素を有するスクリューを使用して、3 0 m m W & P 押出機内でブレンドした。スクリューを、設定値 1 7 5 、2 0 0 r p m で運転した。ペレットを水冷した。

【 0 0 6 8 】

表 2

実施例	85-1	85-2	85-3	85-4	85-5	85-6	85-7	85-8	85-9	85-10	85-11	85-12
添加物 (g)												
Na ₂ B ₄ O ₇				0.83	0.83	0.67	0.67					
NaH ₂ PO ₄		0.40			0.20		0.20					
Na ₂ HPO ₄ ・H ₂ O	0.57		0.57	0.27				0.57				
酢酸 Na			0.33			0.60	0.60					
カプリル酸 Ca	0.45	0.45		0.45	0.45							
ステアリン酸 Ca	2.47	2.47	2.47	2.47	2.47	1.50	1.50	2.47				
酢酸 K								0.40				
ステアリン酸 Na									3.50		1.75	2.2
酒石酸 KL										2.50		
計算値												
ppm カプリル酸 Ca	200	200		200	200							
ppm ステアリン酸 Ca	1090	1090	1090	1090	1090	661	661	1090				
μEq/g (5 + 添加) ¹	12	11	13	15	14	13	14	13	10	5	7	8
μEq/g ²	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	2	3
ppm (106 + 添加) ¹	265	236	282	316	303	291	308	311	218	106	162	176
ICP で測定												
ppm P	67	69	67	41	44	18	44	67	18	18	18	18
ppm B	0	0	0	80	80	64	64	0	0	0	0	0
ppm K	33	33	35	34	35	36	36	57	56	215	129	62
ppm Na	100	60	105	114	171	129	210	83	137	134	115	125
ppm Ca	81	82	65	65	80	45	44	62	18	16	11	9
μEq/g ³	6	4	8	8	7	9	10	8	8	8	5	6
μEq/g ⁴	7	7	6	7	7	4	4	6	2	2	2	2
μEq/g ⁵	12	11	13	15	14	13	14	13	10	10	7	8
MI		2.5										
トルク % ⁶	54	55	59	54	53	53	53	54	54	53	54	54
ダイ圧 psi ⁷	260	265	265	272	268	272	265	270	278	252	265	260
圧 psi ⁸	2140	1925	2075	2050	2180	2090	2030	2245	2250	1830	1989	1780
粘度比	0.85	1.0	1.08	0.86	0.90	1.01	0.91	0.83	1.01	1.09	1.09	1.15
接着力 (g/in)	650	650	1070	840	830	480	830	970	1470	1370	1050	1210
標準偏差	250	195	179	166	160	220	180	160	140	170	170	190
¹ カチオン類; ² カルボキシレートアニオン類; ³ Ⅰ族カチオン類; ⁴ Ⅱ族カチオン類; ⁵ 全カチオン類; ⁶ ペレット化トルク; ⁷ ペレット化ダイ圧; ⁸ ブローンフィルム圧。												

【 0 0 6 9 】

表 3 ~ 5 に記載の通り、E V O H を 3 . 1 8 k g および I r a g a n o x 1 0 1 0 を 6 . 3 6 g 使用して、試料を調製した。他成分の量は、p p m (重量基準)で示した場合を除き、グラムで記載されている。

【 0 0 7 0 】

類似した当量のカルボン酸塩を添加する場合、所望の粘度低下挙動を生じさせる上で、アルカリ土類カルボン酸塩の方が、アルカリカルボン酸塩より有効であることが、表 3 のデータから分かる。すなわち、熔融ブレンドした添加物カプリル酸カルシウムはそれだけで、添加物酢酸ナトリウムまたは酢酸ナトリウム残存物のいずれよりも有効な成分である。試料 5 2 - 1 3、5 2 - 1 4、および 5 2 - 1 5 は、酢酸ナトリウムより優れたカプリ

ル酸カルシウムの可能性をさらに示し、また、所望の粘度低下を生じさせる上で、カルボン酸ナトリウムに添加された少量のカルボン酸カルシウムが、カルボン酸ナトリウムの有効性を高めることも示す。粘度比は、(6 0 分 / 2 8 分) として測定した。

【 0 0 7 1 】

表3

実施例	52-1	52-2	52-3	52-7	52-8	52-9	52-13	52-14	52-15
EVOH	44-2	44-2	44-2	38-2	38-2	38-2	32-2	32-2	32-2
酢酸ナトリウム		0.19			0.15			0.15	
カプリル酸カルシウム			0.40			0.31			0.32
ステアリン酸ナトリウム	5.56	5.56	5.56	4.30	4.30	4.30	5.56 g	5.56	5.56
ICP VIRGIN EVOH									
Na ppm	13	13	13	19	19	19	16	16	16
K ppm	14	14	14	7	7	7	9	9	9
P ppm	7	7	7	2	2	2	5	5	5
Ca ppm	2	2	2	8	8	8	6	6	6
残存+添加 (理論)									
Na (ppm)	140	157	140	117	130	117	143	156	143
K (ppm)	14	14	14	7	7	7	9	9	9
Ca (ppm)	2	2	16.6	8	8	19	6	6	18
Na eq/Ca eq	61	68	7	13	14	5	21	23	7
ICP 完成ブレンド :									
Na (ppm)	101	135	117	116	121	109	101	135	113
Ca (ppm)	13	7	24.0	10	9	17	6	22	19
K (ppm)	28	27	28	8	12	11	3	10	4
Mg (ppm)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	1	1
計算値:									
全カルボキシレート (ueq/g)	5.7	6.4	6.4	4.4	5.0	5.0	5.7	6.3	6.3
カルボン酸カルシウム	0.0	0.0	0.7	0.0	0.0	0.6	0.0	0.0	0.6
カルボン酸ナトリウム	5.7	6.4	5.7	4.4	5.0	4.4	5.7	6.3	5.7
粘度比	1.07	1.05	0.98	0.99	0.98	0.94	1.08	1.00	0.97
接着力(gm/in)	723	817	834	812	861	1014	1170	1030	940

【 0 0 7 2 】

EVOHが、約100ppmより多い総ナトリウム(32%では110ppm、38%では130ppmおよび44%では150ppm)を含むとき、接着力は、800g/インチ超に改良された。

【 0 0 7 3 】

表4は、非常に優れた接着力(800g/インチより大きい)が、粘度低下は僅少または皆無)を有する実施例を示す。

【 0 0 7 4 】

表4

10

20

30

40

実施例	52-4	52-5	52-6	52-10	52-11	52-12	52-16	52-17	52-18
EVOH	44-1	44-1	44-1	38-1	38-1	38-1	32-1	32-1	32-1
Na ₂ HPO ₄ ・H ₂ O		0.23	0.34	0	0.72	0.81	0	0.24	0.32
酢酸Na	1.62	1.62	1.52	1.14	1.14	1.06	1.62	1.62	1.55
カプリル酸Ca	0	0	0.20	0	0	0.16	0	0	0.16
ステアリン酸Na	0	0	0	0	0	0	0	0	0
計算値									
ppm カプリル酸Ca	0	0	63	0	0	50	0	0	50
ppm ステアリン酸Na	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ppm Na ₂ HPO ₄ ・H ₂ O		72	107	0	227	255	0	76	101
ppm酢酸ナトリウム	510	510	478	359	359	334	510	510	488
ICPで測定									
ppm K	24	27	29	20	28	29	18	19	14
ppm P	--	--	--						
ppm Na	119	163	134	116	163	149	158	175	158
ppm Ca	7	61	9	7	12	14	7	15	55
粘度比	1.04	0.94	0.95	1.03	1.03	1.04	1.12	1.10	1.08
接着力 (g/in)	812	848	896	933	1077	982	1205	942	1011

10

20

【 0 0 7 5 】

C aカルボン酸塩のみを含む組成物（実施例 9 5 - 1 1、9 5 - 1 3、9 5 - 1 4）は、大幅な粘度低下および低い接着力を有することが、表 5 のデータから分かる。N aイオンおよびC aイオンの両者を含む組成物では、良好な接着力および粘度低下を兼備することが、9 5 - 1 5 および 9 5 - 1 6 から分かる。実施例 9 5 - 1 6 は、酢酸ナトリウムのみを含む組成物である。

【 0 0 7 6 】

30

表5

実施例	95-11	95-12	95-13	95-14	95-15	95-16	95-17
EVOH	32-1	32-1	32-1	32-1	32-1	32-1	32-1
Na ₂ HPO ₄ ・H ₂ O	0	1.05	0	0	0	0	1.05
酢酸Na	0	0	0	0	0.41	0.70	0
カプリル酸Ca	2.6	2.6	1.3	0.63	0	0	0.63
ステアリン酸Ca	3.46	3.46	3.46	3.46	2.03	0	3.46
計算値							
ppm カプリル酸Ca	818	818	409	198	0	0	198
ppm ステアリン酸Ca	1088	1088	1088	1088	639	0	1088
ppm Na ₂ HPO ₄ ・H ₂ O		330					330
ppm 酢酸ナトリウム					129	220	
ICPで測定							
ppm Na	68	98	61	59	88	95	104
ppm Ca	124	117	92	82	48	15	71
粘度比	0.10	0.08	--	--	0.9	1.04	0.76
接着力 (g/in)	700	570	350	400	650	905	615

40

【 0 0 7 7 】

50

別の実験では、ローラーブレードを使用して、250、Haake Rheomix 600二軸・スクリュースパッチミキサー内で未修飾EVOH-32-3 55gを溶融ブレンドした。rpmは50であり、トルクを60分間モニターした。トルクは溶融粘度に比例する。30分におけるトルクで割った60分におけるトルクの比率は1.7であり、粘度が時間と共に増加することを意味する。別の実験では、Werner & Pfleiderer製造の30mm二葉型二軸押出機を使用して、EVOH-32-3を、0.126重量%のカプリル酸カルシウム、0.11重量%のステアリン酸カルシウム、および0.2重量%のIrganox 1010と溶融混合した。スクリュースは、長さの5%が混練ブロックであり、オールフォワード運搬要素に配慮して設計されている。溶融温度は215であり、スクリーンパックは無く、直径4.7mmのダイが1つあり、溶融物は30ポンド/時間でペレット化したストランドであった。そのペレットを、100の真空中で一晩乾燥させた。ペレットの粘度安定性は、Haake Rheomix 600(容量55g)で、250、50rpmで作動しているローラーブレードを60分間使用して分析した。60分におけるトルクと30分におけるトルクの比率は、0.4であった。この比率は、溶融粘度が時間と共に低下したことを意味する。次いで、乾燥ペレットをPrism A PM-44 16mm二葉型二軸押出機に送り込み、バレルを220に設定した；スクリーンパックは無かった。樹脂は、水分を導入せずにストランドを冷却するためにドライアイス(固体の二酸化炭素)を使用してペレット化したストランドであった。ストランドをペレット化し、そのペレットを再押出した。ペレット試料を、4、8および12パス、押出機を通した。

【0078】

厚さ3.5ミル(±1.5ミル)のブローンフィルムを作製する円形ダイを給送するために、C.W.Brabender Instruments, Inc.(South Hackensack, NJ)から販売されている1.9cm一軸(25:1 長さ:直径)スクリュース押出機を使用して、ペレットをブローンフィルムに押出した。フィルム中のゲルは、フィルムに対して接線方向に光を照らしたときのフィルムの写真から見積もった。ゲルは、白色の斑点として現れる。4cm²の領域内の、直径約0.1mmより大きいゲル粒子の計数を、手作業で行った。結果を表6にまとめる。結果から、元の試料(添加物を含むEVOH-32-3および添加物を含まないEVOH-32-3(「非再押出」))中に存在したゲルが顕著にかつ驚くほど減少したことがわかる。

【0079】

表6

EVOH	添加物	ゲル数				
		再押出せず	4再押出	8再押出	12再押出	Haakeトルク比
32-3	なし	10	3	3	2	1.7
32-3	0.43%	1	0	0	1	0.4

【0080】

ゲル減少率の上昇は、EVOHと添加物とをブレンドし、溶融物を軽く混合することによって達成された。

【0081】

比較として、F101という名称でクラレにより供給される32% EVOHも繰り返し再押出し、次いでブローンフィルムに押出した。ゲル数は、非再押出樹脂および4、8、および12パスバージョンについて、4cm²当たり約3ゲルで一定であった。

【0082】

別の実験では、上述の通り、EVOH-32-3のペレットと、0.126%カプリル酸カルシウム、0.11%ステアリン酸カルシウム、および0.2%Irganox 1010とを溶融混合し、250の代わりに230であったこと以外は上述で使用した方法で、キャピラリーレオメーター中で溶融安定性を測定した。30分における粘度で割

った60分における粘度の比率は、0.99であった。用時調製した試料に対して、210で、レオメーター試験を実施し、その粘度比は1.15であった。この結果は、210では、カルボン酸塩添加物は、230または特に250での速度に匹敵する速度でEVOH分子を開裂しなかったことを意味する。この結果は、担体それ自身が分解されることと関係なく、低温で、EVOH担体中で添加物成分の濃縮物が作られることを意味する。

【0083】

別の例では、EVOH-32-2 50gを、Haakeバッチブレンダー内、180~190の範囲の温度で、5分間、0.2重量%カプリル酸カルシウム、0.4重量%酢酸ナトリウム、および2重量%Irganox 1010とブレンドする。結果として得られる組成物10部を、EVOH-32-2 90部と共に、ブローンフィルムダイを供給する上述の一軸スクリー押出機に送り込む。バレルを250に設定した。定常状態に達するまで工程を実行し、次いで装置を3時間停止させる。この工程を再開する。ダイから離れるフィルムのゲル含量を、2つの滞留時間について、モニターする。一方の滞留時間後にダイから離れるフィルムは、一軸スクリー押出機の供給端に保持される樹脂を表す。そのフィルム中のゲルをモニターした。添加物を含まないEVOH-32-2は、1-滞留時間のフィルムでは、非常に高いゲル数を有し、また10%のHaake製「濃縮物」を含むEVOH-32-2からなる試料は、低いゲル数および粘度低下が予測される。

【0084】

別の実験では、エチレン含量32%および残存ナトリウム1マイクロ当量/gのEVOHを酢酸ナトリウムと熔融ブレンドし、ICP測定で240ppmのナトリウム(10.4ミリ当量/gナトリウム)を含むペレットを作製した。ブレンドは、Prism二軸押出機を使用して、熔融温度約200で遂行した[E107558-137]。生じたペレットを100で一晩乾燥させた。このペレットを、キャピラリーレオメーター内に、250で60分間保持することによって試験した。72/秒での粘度の中間試験で、30分における粘度で割った60分における粘度の比率は1.1であった。酢酸ナトリウムを添加していない同じEVOH樹脂は、その比率が1.8であった。この結果から、添加した酢酸ナトリウムは、粘度低下効果を示すことが分かる。

【0085】

エチレンモノマー含量32%のEVOHを、酢酸ナトリウムを保有する方法で作った。ICP測定で、樹脂の総ナトリウム含量は190ppm(8.3マイクロ当量/g)であった[E109032-98]。この樹脂の試料をキャピラリーレオメーター内、250で60分間、保持した。30分における粘度で割った60分における粘度比は、1.38であった。89ppmのナトリウム(3.9マイクロ当量/g)を含む別のEVOH試料を試験し、その比率は1.53であった。この結果から、残存酢酸ナトリウムの使用を、粘度低下作用を引き起こすために使用できることが分かる。

【0086】

カルボキシレート源が、脂肪族または芳香族であってもよいことを証明する実験では、エチレン32%ならびに残存ナトリウム13ppmおよび残存カルシウム3ppmのEVOHを、様々な添加物と、Haakeブレンダー内、250で60分間、熔融ブレンドした。トルクをモニターした。以下の結果から、芳香族カルボキシレートまたは脂肪族カルボキシレートのいずれも、粘度低下をもたらす上で有効なことが分かる。

【0087】

表7

10

20

30

40

	uEq/g	uEq/g	uEq/g	uEq/g
カプリル酸カルシウム	2.7	2.7	2.7	0
安息香酸カリウム	6.4	0	0	0
フマル酸ナトリウム	0	6.4	0	0
ステアリン酸カリウム	0	0	6.5	0
総計	9.1	9.1	9.2	0
トルク比	0.60	0.71	0.41	未測定

【 0 0 8 8 】

EVOH-32-2、EVOH-38-2、およびEVOH-44-2を、設定点210の1.5インチ軸スクリー押出機を使用し、20/60/20（メッシュ）のスクリーバックを通して、速度30フィート/分で動く厚さ2±0.5ミルのフィルムに押出した。全てOptical Control Systems GmbH（Witten, ドイツ）から供給されるOCS FS-5 カメラを使用して、このフィルムを自動ゲルカウント（モジュラー局面検査）装置「Film Test FSA100」でモニターした。存在したゲルを、フィルム50平方フィート当たりのゲル粒子数として記録した。長さ1750mm、40mmのWerner & Pfleiderer製二葉型二軸押出機を使用して、同じEVOH樹脂を、酢酸ナトリウム（表6に表示の量）、200ppmのカプリル酸カルシウムおよび2000ppmのIrganox 1010とブレンドした。スクリーは、長さ約90mmのニーディングブロックを具備する、オール

フォワード運搬要素で構成されていた。スクリーンバックは全く使用しなかった。パレルの設定点は約190であり、また樹脂溶融物、約205～210に維持した。この樹脂を、ストランドダイを通して押出し、ペレット化して、含水量約0.3%まで乾燥させた。この樹脂を、上述と同じ方法で、フィルムに加工し、自動ゲル計数測定も行った。結果から、化学修飾したEVOH樹脂は、以前に樹脂中に存在していたものより驚くほどゲルの減少を示すことが分かる。結果を、表8にまとめる。

【 0 0 8 9 】

表8

実施例	EVOH ベース樹脂	NaOAc添加 (ppm)	ゲル数				
			200μm	200-400μm	400-800μm	>800μm	総計
44-9	EVOH-32-2	0	84164	19690	1802	172	105828
44-9	EVOH-32-2	510	9567	1030	98	2	10697
44-9	EVOH-32-2	510	9934	1109	79	8	11130
44-4	EVOH-38-2	0	50567	7440	520	26	58553
44-4	EVOH-38-2	0	48597	6889	518	31	56015
44-4	EVOH-38-2	580	3572	769	102	7	4450
44-4	EVOH-38-2	580	3668	780	91	6	4545
44-1	EVOH-44-2	0	3325	754	142	9	4230
44-1	EVOH-44-2	0	2908	674	155	13	3750
44-1	EVOH-44-2	580	3008	814	94	6	3922
44-1	EVOH-44-2	580	2616	774	109	3	3502

【 0 0 9 0 】

溶融粘度比および接着力を測定し（「良好」は、その層を分離できなかったことを意味する）（接着力は、約900g/インチより大きい）、表9にまとめた。

【 0 0 9 1 】

表9

実施例	粘度比 (60分/30分)	接着力 (g/in)
44-9	0.71	良好
44-4	0.87	良好
44-1	1.04	良好
EVOH-32-1	1.06	79
EVOH-38-2	1.14	560
EVOH-44-2	1.07	393

【0092】

未修飾か、またはカプリル酸カルシウムと酢酸ナトリウムの組み合わせを添加することにより修飾された、EVOH-32およびEVOH-38から、同様のフィルムを作製した。上述の条件で、30mm押出機を使用して、ペレットを作製した。未修飾のEVOH-32-3ペレットおよびEVOH-38-2ペレットは、無添加で押出機を通して処理し、保存した。新たなひと組のEVOH-32-3ペレットおよびEVOH-38-2ペレットを、200ppmのカプリル酸カルシウム、580ppmの酢酸ナトリウムおよび2000ppmのIrganox 1010の添加物と共に押出機を通して処理した。4つのペレット試料を乾燥させ、次いでフィルムに加工し、既述の方法でレーザーカウントした。結果(表10)から、添加物組み合わせの存在は、最初に未修飾EVOHペレット中に存在していたゲル数の減少に關与することが分かる。

【0093】

表10

実施例	Gel数				
	200 μ m	200-400 μ m	400-800 μ m	>800 μ m	総計
Run 1	14031	2384	176	8	16599
Run 2	13694	2129	174	11	16008
Run 1	3452	696	110	11	4269
Run 2	2991	510	91	10	3602
Run 1	6279	948	221	16	7464
Run 2	6315	887	182	7	7391
Run 1	3603	761	146	5	4515
Run 2	3101	742	132	13	3988

【0094】

別の実験では、EVOH-32-2を55gと、2000ppmのカプリル酸カルシウム、20000ppmのIrganox 1010および5800ppmの酢酸ナトリウムとを、225、125rpmで5分間ブレンドすることにより、添加物の濃縮物を作った。温度が225で一定のとき、トルクは低下しなかった。結果として得られた生成物を粒径約2mmの粒子に挽いた。この粒子を、EVOH-32-2 10部に対して1部の比率で、EVOH-32-2と乾燥ブレンドした。スクリュウが、スクリュウの約33%が、溶融物を強制的に混合させるための規制があるミキシングスクリュウであったこと以外は上述の通りに、この乾燥ブレンドを一軸スクリュウ押出機に送り込んだ。押出物を、厚さ約2ミルのブローンフィルムにした。未修飾EVOH-32-2のゲル含量は、4cm²当たり10ゲルであった。修飾されたEVOH-32-2のゲル含量は、4cm²当たり3ゲルであった。

以下、本発明の態様を示す。

1. エチレンビニルアルコールコポリマーおよび混合物を含むか、またはそれらから製造される組成物であって、

前記エチレンビニルアルコールコポリマーが、コポリマーの重量を基準にして、約20~約50%のエチレン由来反復単位を含み；

前記混合物が、少なくとも1つのアルカリ金属塩、少なくとも1つのアルカリ土類金属

塩、および 3 ~ 18 個の炭素原子を有する少なくとも 1 つのカルボキシレート部分を含み；

前記組成物中に存在する前記アルカリ金属イオンが、前記組成物 1 グラム当たりのアルカリ金属イオンのマイクロ当量（マイクロ当量 / g）に基づいて、約 6.5 マイクロ当量 / g ~ 約 10 マイクロ当量 / g、約 2.5 マイクロ当量 / g ~ 約 6.5 マイクロ当量 / g、または約 1 マイクロ当量 / g ~ 約 2.5 マイクロ当量 / g であり；

前記組成物中に存在する前記カルボキシレート部分が、前記組成物 1 グラム当たりのカルボキシレートのマイクロ当量に基づいて、約 0.5 マイクロ当量 / g ~ 約 7 マイクロ当量 / g であり；かつ

前記組成物が、前記エチレンビニルアルコールコポリマーに比して少ないゲル形成を有する、組成物。

10

2. 前記エチレンビニルアルコールコポリマーが、約 30 ~ 約 44 % のエチレン由来反復単位を含み；かつ

前記アルカリ金属塩がアルカリ金属酢酸塩であり、また前記カルボキシレート部分がアルカリ土類金属カルボン酸塩である、上記 1 に記載の組成物。

3. 前記エチレンビニルアルコールが、約 30 ~ 約 40 % のエチレン由来反復単位を含み；

前記アルカリ土類金属カルボン酸塩がカプリル酸カルシウムであり；かつ

前記組成物が粘度比 0.3 ~ 1.2 を有する、上記 1 または 2 に記載の組成物。

4. 前記組成物中に存在する前記アルカリ金属塩が約 6.5 ~ 約 10 マイクロ当量 / g であり；かつ

20

前記組成物中に存在する前記カルボキシレート部分が、約 0.5 ~ 約 4 マイクロ当量 / g である、上記 1、2 または 3 のいずれか一項に記載の組成物。

5. 前記組成物が酸化防止剤をさらに含み、前記組成物から製造される厚さ 1.5 ~ 2.5 ミル（37 ~ 62 μm ）のフィルムが、50 平方フィート当たり約 2000 ゲル未満のゲル含量を有する、上記 1、2、3、または 4 のいずれか一項に記載の組成物。

6. 前記酸化防止剤がヒンダードフェノール系酸化防止剤であり；

前記アルカリ金属塩と前記アルカリ土類金属塩との前記比率が約 1 ~ 約 20 当量であり

；

前記カルボキシレート部分と前記アルカリ土類金属塩との前記比率が約 0.1 ~ 約 15 当量であり；かつ

30

前記組成物中に存在する前記アルカリ土類金属イオンが、前記組成物 1 グラム当たりのアルカリ土類金属イオンのマイクロ当量を基準にして、約 0.5 マイクロ当量 / g ~ 約 400 マイクロ当量 / g である、上記 5 に記載の組成物。

7. 前記組成物中に存在する前記アルカリ金属イオンが約 1 マイクロ当量 / g ~ 約 2.5 マイクロ当量 / g であり；

前記組成物中に存在する前記アルカリ土類金属イオンが、前記組成物 1 グラム当たりのアルカリ土類金属イオンのマイクロ当量を基準にして、約 0.5 マイクロ当量 / g ~ 約 4 マイクロ当量 / g であり；かつ

前記組成物中に存在する前記カルボキシレート部分が、前記組成物 1 グラム当たりのカルボキシレートのマイクロ当量を基準にして、約 0.5 マイクロ当量 / g ~ 約 4 マイクロ当量 / g である、上記 1、2、または 3 のいずれか一項に記載の組成物。

40

8. 前記組成物中に存在する前記アルカリ土類金属イオンが、前記組成物 1 グラム当たりのアルカリ土類金属イオンのマイクロ当量を基準にして、約 2.5 マイクロ当量 / g ~ 約 4 マイクロ当量 / g であり；また前記組成物中に存在する前記総カルボキシレート部分が、前記組成物 1 グラム当たりのカルボキシレートのマイクロ当量を基準にして、約 2.5 マイクロ当量 / g ~ 約 4 マイクロ当量 / g である、上記 1、2、3 または 7 のいずれか一項に記載の組成物。

9. 前記組成物中に存在する前記アルカリ金属イオンが、約 2.5 マイクロ当量 / g ~ 約 6.5 マイクロ当量 / g であり；

50

前記組成物中に存在する前記アルカリ土類金属イオンが、前記組成物 1 グラム当たりのアルカリ土類金属イオンのマイクロ当量に基づいて、約 0.5 マイクロ当量 / g ~ 約 4 マイクロ当量 / g、好ましくは約 2.5 マイクロ当量 / g ~ 約 4 マイクロ当量 / g であり；

前記組成物中に存在する前記総カルボキシレート部分が、約 0.5 マイクロ当量 / g ~ 約 4 マイクロ当量 / g であり；かつ

前記組成物中に存在する前記カルボキシレート部分が、約 2.5 マイクロ当量 / g ~ 約 4 マイクロ当量 / g である、上記 1、2、または 3 のいずれか一項に記載の組成物。

10. 上記 1 ~ 9 のいずれか 1 項を特徴とする組成物を含むかまたは前記組成物から製造される物品であって；前記物品が、単層構造または多層構造を含み；また前記物品がフィルム、シート、チューブ、ボトル、容器、パイプ、繊維、トレイ、またはカップを包含する、物品。

10

11. 上記 10 に記載の物品であって、

前記物品が多層構造物であり；

前記構造物が、第 1 層、接着剤層、および第 2 層を含み；

前記第 1 層が前記組成物を含み；

前記第 2 層が前記組成物以外の熱可塑性樹脂を含み；

前記熱可塑性樹脂が、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリエステルエラストマー、ポリアミド、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル樹脂、ビニルエステル樹脂、ポリウレタンエラストマー、ポリカーボネート、またはそれらの 2 つ以上の組み合わせであり；また前記ポリオレフィンが直鎖低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン - 酢酸ビニルコポリマー、エチレン - アクリル酸アクリレートコポリマー、エチレン - プロピレンコポリマー、ポリプロピレン、プロピレン - α - オレフィンコポリマー、ポリブテン、ポリペンテン、クロロポリエチレン、クロロポリプロピレン、またはそれらの 2 つ以上の組み合わせであり；
かつ

20

前記接着剤層が前記第 1 層と前記第 2 層の間にあり；また前記第 1 層と前記接着剤層の間の接着力が、300 g / インチより大きい、物品。

12. 修飾されたエチレンビニルアルコールコポリマーを製造するのに効果的な条件下で、未修飾エチレンビニルアルコールコポリマーを混合物と接触させることを含む方法であって、

30

前記接触させることが、好ましくは熔融混合であり；

前記未修飾エチレンビニルアルコールコポリマーが、コポリマーの重量を基準にして約 20 ~ 約 50 % のエチレン由来反復単位を含み；

前記混合物が、少なくとも 1 つのアルカリ金属塩；少なくとも 1 つのアルカリ土類金属塩；3 ~ 18 個の炭素原子を有する少なくとも 1 つのカルボキシレート部分；を含み

前記修飾されたエチレンビニルアルコールコポリマーが、前記エチレンビニルアルコールコポリマーに比して少ないゲルを有し、かつ上記 1 ~ 10 項のいずれか 1 項に記載のものと同じ特徴を有し；

総カルボキシレート部分が、前記混合物中に、前記未修飾エチレンビニルアルコールコポリマー 1 グラム当たりのカルボキシレートのマイクロ当量に基づいて、約 0.5 マイクロ当量 / g ~ 約 10 マイクロ当量 / g 存在し；

40

前記アルカリ金属塩と前記アルカリ土類金属塩との前記比率が、約 1 ~ 約 20 当量であり；かつ

前記少なくとも 1 つのカルボキシレート部分と前記アルカリ土類金属塩の前記比率が、約 0.1 ~ 約 1.5 当量である、方法。

13. 上記 12 に記載の方法であって、

前記混合物が、コポリマーの重量を基準にして約 20 ~ 約 50 % のエチレン由来反復単位を含む、第 2 の未修飾エチレンビニルアルコールコポリマーをさらに含み；かつ

前記方法が、前記修飾されたビニルアルコールコポリマーを、コポリマーの重量を基準

50

にして、約 20 ～ 約 50 % のエチレン由来反復単位を含む、未修飾エチレンビニルアルコールコポリマーと接触させることをさらに含む、方法。

14. 修飾されたエチレンビニルアルコールコポリマー組成物を調製する方法であって、コポリマーの重量を基準にして約 20 ～ 約 50 % のエチレン由来反復単位を含むエチレンビニルアルコールコポリマーを含む第 1 の組成物を、3 ～ 18 個の炭素原子を有する少なくとも 1 つのアルカリ土類金属カルボン酸塩；場合により少なくとも 1 つのアルカリ金属塩；および場合により、コポリマーの重量を基準にして約 20 ～ 約 50 % のエチレン由来反復単位を含むエチレンビニルアルコールコポリマー；を含む混合物と溶融混合することを含み；存在する 3 ～ 18 個の炭素原子を有する総カルボキシレート部分が、前記組成物 1 グラム当たりのカルボキシレートのマイクロ当量に基づいて、約 0.5 マイクロ当量 / g ～ 約 10 マイクロ当量 / g であり；また前記修飾されたエチレンビニルアルコールコポリマー組成物が前記第 1 の組成物に比して少ないゲルを有する、修飾されたエチレンビニルアルコールコポリマー組成物を製造するための方法。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
C 0 8 J	3/20	(2006.01)	C 0 8 J	3/20	C E X Z
B 3 2 B	27/28	(2006.01)	B 3 2 B	27/28	1 0 2
B 3 2 B	27/00	(2006.01)	B 3 2 B	27/00	H
B 3 2 B	27/32	(2006.01)	B 3 2 B	27/32	Z
B 3 2 B	27/30	(2006.01)	B 3 2 B	27/30	1 0 1
B 3 2 B	27/36	(2006.01)	B 3 2 B	27/36	
B 3 2 B	27/34	(2006.01)	B 3 2 B	27/34	

(74)代理人 100093300
弁理士 浅井 賢治

(74)代理人 100119013
弁理士 山崎 一夫

(74)代理人 100123777
弁理士 市川 さつき

(74)代理人 100137626
弁理士 田代 玄

(72)発明者 ウラドニシェック ジュリアス
アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 1 9 3 4 2 グレン ミルズ クリーク ロード 8 4 シー

審査官 内田 靖恵

(56)参考文献 特開 2 0 0 1 - 2 3 4 0 0 8 (J P , A)
特開平 0 4 - 2 2 7 7 4 4 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 1 6 4 0 7 0 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 0 8 9 4 8 3 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

C 0 8 L 2 9 / 0 4
C 0 8 K 3 / 3 2
C 0 8 K 3 / 3 8
C 0 8 K 5 / 0 9 8
C 0 8 K 5 / 1 3 - 5 / 1 3 6