

明 細 書

発明の名称：

エチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物、多層構造体および包装体

技術分野

[0001] 本発明は、エチレンービニルアルコール系共重合体（以下、「EVOH」と称する場合がある。）樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、耐衝撃性に優れ、かつ接着強度にも優れるEVOH樹脂組成物に関するものである。

背景技術

[0002] EVOHは、分子鎖に豊富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ものである。このEVOHは、一般的に樹脂を積層した積層体の中間層に用いられ、各種包装体として使用されている。

[0003] 上述のようにEVOHは、ガスバリア性に優れる反面、分子鎖に水酸基を豊富に有し結晶化度が高いため、脆い傾向にあり、衝撃等により包装体中のEVOH層が割れたりピンホールが発生したりして、破壊される場合がある。

[0004] そのため、EVOHの耐衝撃性改善を目的として、例えば、特許文献1および2には、EVOHとエチレンー酢酸ビニル共重合体からなる樹脂組成物層を有する積層包装体が開示されている。また、特許文献3および4には、EVOHとエチレンー酢酸ビニル共重合体の部分ケン化物からなる樹脂組成物層を有する積層体が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開昭61-220839号公報
特許文献2：特開昭62-152847号公報

特許文献3：特開平1－279949号公報

特許文献4：特開平3－192140号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、上記特許文献1～4ではEVOHの一部をEVOH以外の樹脂に置き替えて配合するため、樹脂組成物中のEVOHの割合が低下し、EVOH由来のガスバリア性が低下する傾向がある。

また、近年、インターネットショッピングの普及、発展途上国の経済成長等に伴い、物品流通のボーダーレス化が急速に進み、食品や薬品等の輸送期間が長期化する傾向があり、長期輸送時や取扱中における落下や衝突に対する高い耐衝撃性と、さらに優れたガスバリア性を兼ね備えたEVOH樹脂組成物からなる多層構造体（包装材）が求められている。

また、近年の市場ニーズの多様化に伴い、EVOH樹脂組成物からなる多層構造体の更なる高機能化（層数・層構成の多様化）が求められており、層構成によっては、得られる多層構造体の耐衝撃性および接着強度が不十分である等の問題点も生じてきた。

[0007] そこで、本発明ではこのような背景下において、EVOH以外の樹脂を配合せずとも耐衝撃性に優れ、かつ接着強度にも優れたEVOH樹脂組成物を提供する。

課題を解決するための手段

[0008] しかるに本発明者は、かかる事情に鑑み鋭意研究を重ねた結果、EVOHに酢酸および／またはその塩と、酢酸以外の脂肪族カルボン酸と、長周期型周期表第4周期dブロックに属する元素から選ばれる少なくとも1種の金属種を有する上記脂肪族カルボン酸の金属塩を併用することにより、製膜した際の耐衝撃性および接着強度に優れ、かつ色調安定性にも優れたEVOH樹脂組成物が得られることを見出した。

[0009] すなわち、一般的に脂肪酸金属塩は、EVOHの熱分解を促進し、EVOH樹脂組成物の耐衝撃性や色調を低下させることが知られており、EVOH

の機械的特性（耐衝撃性）および色調改善を目的とした場合に、EVOHに脂肪酸金属塩を配合することは当業者であれば避けるものである。しかし、本発明者が、EVOHに、酢酸および／またはその塩、酢酸以外の脂肪族カルボン酸とその特定の金属塩を、特定の関係を満たすように併用したところ、その機械的特性（耐衝撃性）および色調が、従来の予想に反して改善されることを見出した。

[0010] このように、本発明は、EVOH（A）、酢酸および／またはその塩（B）、酢酸以外の脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸（C）の金属塩である脂肪族カルボン酸金属塩（D）を含有する樹脂組成物であって、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属種が、長周期型周期表第4周期dブロックに属する元素から選ばれる少なくとも1種であり、上記酢酸および／またはその塩（B）、上記脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の各種含有量が、重量基準で下記式（1）、（2）を満たすEVOH樹脂組成物、を第1の要旨とする。

[式] $0.001 \leq ((D) \text{ 金属イオン換算含有量} / (B) \text{ 酢酸イオン換算含有量}) \leq 1.30 \cdots (1)$

[式] $0.11 \leq ((D) \text{ 金属イオン換算含有量} / (C) \text{ カルボン酸イオン換算含有量}) \leq 100 \cdots (2)$

[0011] また、上記第1の要旨のEVOH樹脂組成物からなる層を有する多層構造体を第2の要旨とし、上記第2の要旨の多層構造体からなる包装体を第3の要旨とするものである。

発明の効果

[0012] 本発明のEVOH樹脂組成物は、エチレンービニルアルコール系共重合体、すなわちEVOH（A）、酢酸および／またはその塩（B）、酢酸以外の脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸（C）の金属塩である脂肪族カルボン酸金属塩（D）を含有する樹脂組成物であって、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属種が、長周期型周期表第4周期dブロックに属する元素から選ばれる少なくとも1種であり、上記酢酸および／またはその塩

(B)、上記脂肪族カルボン酸(C)、上記脂肪族カルボン酸金属塩(D)の各種含有量が、重量基準で下記式(1)、(2)を満たすものであるため、製膜した際の耐衝撃性および接着強度に優れ、かつ色調安定性にも優れている。

[式] $0.001 \leq ((D) \text{ 金属イオン換算含有量} / (B) \text{ 酢酸イオン換算含有量}) \leq 1.30 \dots (1)$

[式] $0.11 \leq ((D) \text{ 金属イオン換算含有量} / (C) \text{ カルボン酸イオン換算含有量}) \leq 100 \dots (2)$

[0013] また、上記脂肪族カルボン酸金属塩(D)の金属イオン換算での含有量が、上記エチレンービニルアルコール系共重合体(A)、上記酢酸および／またはその塩(B)、上記脂肪族カルボン酸(C)、上記脂肪族カルボン酸金属塩(D)の含有量の総和に対して、1～500ppmであると、より一層、製膜した際の耐衝撃性および接着強度に優れている。

[0014] また、上記脂肪族カルボン酸(C)のカルボン酸イオン換算での含有量が、上記エチレンービニルアルコール系共重合体(A)、上記酢酸および／またはその塩(B)、上記脂肪族カルボン酸(C)、上記脂肪族カルボン酸金属塩(D)の含有量の総和に対して、0.001～450ppmであると、より一層、製膜した際の耐衝撃性に優れ、色調安定性にも優れている。

[0015] また、上記酢酸および／またはその塩(B)の酢酸イオン換算での含有量が、上記エチレンービニルアルコール系共重合体(A)、上記酢酸および／またはその塩(B)、上記脂肪族カルボン酸(C)、上記脂肪族カルボン酸金属塩(D)の含有量の総和に対して、10～2000ppmであると、より一層、製膜した際の耐衝撃性と接着強度に優れ、さらに色調安定性にも優れている。

[0016] また、上記脂肪族カルボン酸(C)のカルボン酸イオン換算での含有量に対する上記酢酸および／またはその塩(B)の酢酸イオン換算での含有量比(酢酸および／またはその塩(B)の酢酸イオン換算含有量／脂肪族カルボン酸(C)のカルボン酸イオン換算含有量)が、重量基準で0.0001～

10000であると、より一層、製膜した際の耐衝撃性に優れ、さらに色調安定性にも優れている。

- [0017] また、上記エチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物の210℃、100S⁻¹での伸長粘度が、下記式(3)を満たすものであると、より一層、製膜した際の耐衝撃性に優れている。

$$[\text{式}] \quad 500 \leq \text{伸長粘度} [\text{Pa} \cdot \text{s}] \leq 48000 \cdots (3)$$

- [0018] また、さらにリン酸および／またはその塩(E)を含有する上記エチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物であって、リン酸および／またはその塩(E)の含有量が、上記エチレンービニルアルコール系共重合体(A)、上記酢酸および／またはその塩(B)、上記脂肪族カルボン酸(C)、上記脂肪族カルボン酸金属塩(D)、上記リン酸および／またはその塩(E)の含有量の総和に対して、リン換算で900ppm以下であると、より一層、製膜した際の耐衝撃性に優れ、さらに色調安定性にも優れている。

- [0019] さらに、ホウ酸および／またはその塩(F)を含有する上記エチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物であって、下記式(4)を満たすものであると、製膜した際の耐衝撃性および接着強度に優れ、かつ流動安定性および色調安定性にも優れている。

$$[\text{式}] \quad 0.11 \leq ((\text{D}) \text{ 金属イオン換算含有量} / (\text{F}) \text{ ホウ素換算含有量}) \leq 100 \cdots (4)$$

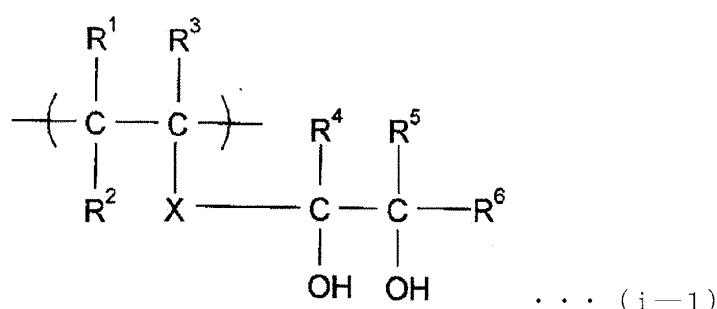
- [0020] 上記エチレンービニルアルコール系共重合体(A)が、エチレン構造単位の含有量が異なる2種以上のエチレンービニルアルコール系共重合体であると、製膜した際の耐衝撃性および接着強度に優れ、かつ色調安定性や二次成形性にも優れている。

- [0021] 上記エチレン構造単位の含有量が異なる2種以上のエチレンービニルアルコール系共重合体(A)における、最もエチレン構造単位の含有量の高いエチレンービニルアルコール系共重合体と、最もエチレン構造単位の含有量の低いエチレンービニルアルコール系共重合体におけるエチレン構造単位の含有量の差が、3モル%以上であると、より一層、二次成形性に優れている。

[0022] 上記エチレンービニルアルコール系共重合体（A）が、側鎖に一級水酸基を有する構造単位（i）を含有するエチレンービニルアルコール系共重合体であると、製膜した際の耐衝撃性および接着強度に優れ、かつ色調安定性や延伸性にも優れている。

[0023] 上記構造単位（i）が、下記一般式（i-1）の構造単位であると、より一層、延伸性やガスバリア性に優れている。

[化1]



[式中、 R^1 、 R^2 および 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 、および R^6 はそれぞれ独立して水素原子または有機基を示す。]

[0024] さらに、桂皮酸および／またはその塩（G）を含有する上記エチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物であって、下記式（5）を満たすものであると、製膜した際の耐衝撃性および接着強度に優れ、かつ色調安定性や耐光性にも優れている。

[式] $0.015 \leq ((\text{D}) \text{ 金属イオン換算含有量} / (\text{G}) \text{ 桂皮酸イオン換算含有量}) \leq 50 \dots (5)$

[0025] さらに、極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー（H）、極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー（I）を含有する上記エチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物であって、下記式（6）を満たすものであると、製膜した際の耐衝撃性および耐屈曲性に優れ、かつ色調安定性にも優れている。

[式] $30 \leq ((\text{I}) \text{ 含有量} / (\text{D}) \text{ 金属イオン換算含有量}) \leq 2900 \dots$

・ ・ (6)

[0026] 上記極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー (H) が、芳香族ビニルモノマー単位からなるポリマーブロック (h1) と、不飽和炭化水素化合物を重合してなるポリマーブロックおよび／またはその水素添加ブロック (h2) とを有するブロック共重合体であり、上記極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー (I) が、芳香族ビニルモノマー単位からなるポリマーブロック (i1) と、不飽和炭化水素化合物を重合してなるポリマーブロックおよび／またはその水素添加ブロック (i2) とを有するブロック共重合体で、且つ極性基を含有する変性ブロック共重合体であると、より一層、耐屈曲性に優れている。

[0027] また、上記EVOH樹脂組成物を用いて得られる多層構造体は、EVOH樹脂組成物層／接着性樹脂層および／またはEVOH樹脂組成物層／ポリアミド層を有する多層構造体にて発生する機械的物性（耐衝撃性）低下が抑制され、かつ溶融成形時の色調安定性低下や接着強度低下が改善された優れた多層構造体である。

例えば、上記EVOH樹脂組成物からなる樹脂組成物層 (α) の少なくとも一方の面に、接着性樹脂層 (β) を介して、上記EVOH樹脂組成物以外の熱可塑性樹脂層 (δ) が積層されることを特徴とする多層構造体であると、機械的物性（耐衝撃性）低下が抑制され、かつ溶融成形時の色調安定性低下や接着強度低下が改善される。

[0028] また、上記樹脂組成物層 (α)、上記接着性樹脂層 (β)、上記熱可塑性樹脂層 (δ) の厚みが、各層が複数ある場合は最も厚みの厚い層同士のにて、 $(\alpha) / (\beta) = 10 / 90 \sim 99 / 1$ 、 $(\alpha) / (\delta) = 1 / 99 \sim 50 / 50$ を満たすものであると、より一層、機械的物性（耐衝撃性）低下が抑制され、かつ溶融成形時の色調安定性低下や接着強度低下が改善される。

[0029] また、上記EVOH樹脂組成物からなる樹脂組成物層 (α) の少なくとも一方の面に、ポリアミド層 (γ) が積層されることを特徴とする多層構造体

であると、より一層、機械的物性（耐衝撃性）低下が抑制され、かつ溶融成形時の色調安定性低下や接着強度低下が改善される。

[0030] また、上記EVOH樹脂組成物からなる樹脂組成物層（ α ）、上記ポリアミド層（ γ ）の厚みが、各層が複数ある場合は最も厚みの厚い層同士の比にて、 $(\alpha) / (\gamma) = 10 / 90 \sim 99 / 1$ を満たすものであると、より一層、機械的物性（耐衝撃性）低下が抑制され、かつ溶融成形時の色調安定性低下や接着強度低下が改善される。

[0031] また、上記EVOH樹脂組成物を用いて得られる多層構造体は、EVOH樹脂組成物層の位置を非対称に配置した際にも機械的物性（耐衝撃性）低下が抑制され、かつガスバリア性に優れた多層構造体である。

[0032] さらに、本発明の包装体は、上記多層構造体からなることから、得られる包装体もまた、耐衝撃性および接着強度に優れ、かつ色調安定性にも優れている。

発明を実施するための形態

[0033] 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る。

[0034] 本発明のEVOH樹脂組成物は、EVOH（A）を主成分とし、酢酸および／またはその塩（B）、酢酸以外の脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸（C）の金属塩である脂肪族カルボン酸金属塩（D）を含むものである。本発明のEVOH樹脂組成物は、ベース樹脂がEVOH（A）であり、EVOH樹脂組成物におけるEVOH（A）の含有量は、通常60重量％以上であり、好ましくは70重量％以上であり、より好ましくは80重量％以上であり、特に好ましくは90重量％以上である。

[0035] 本発明のEVOH樹脂組成物は、上記第1の態様に加え、さらにホウ酸および／またはその塩（F）を含有し、上記式（4）を満たす「第2の態様」、上記（A）成分が、エチレン構造単位の含有量が異なる2種以上のEVOHである「第3の態様」、さらに桂皮酸および／またはその塩（G）を含有し、上記式（5）を満たす「第4の態様」、および、さらに極性基を含有し

ないスチレン系熱可塑性エラストマー（H）、極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー（I）を含有し、上記式（6）を満たす「第5の態様」、および、上記（A）成分が、側鎖に一級水酸基を有する構造単位（i）を含有するEVOHである「第6の態様」にも特徴がある。

[0036] 以下、各構成成分について説明する。

なお、本明細書において「および／または」とは、少なくとも一方を意味し、例えば「Xおよび／またはY」の場合、Xのみ、Yのみ、XおよびYの三通りを意味するものである。

[0037] <EVOH（A）>

本発明で用いるEVOH（A）は、通常、エチレンとビニルエステル系モノマーとを共重合させた後にケン化させることにより得られる樹脂であり、エチレンービニルアルコール系共重合体またはエチレンー酢酸ビニル系共重合体ケン化物として知られる非水溶性の熱可塑性樹脂である。重合法も公知の任意の重合法、例えば、溶液重合、懸濁重合、エマルジョン重合等を用いることができるが、一般的にはメタノールを溶媒とする溶液重合が用いられる。得られたエチレンービニルエステル系共重合体のケン化も公知の方法で行ない得る。

[0038] すなわち、本発明で用いるEVOH（A）は、エチレン構造単位とビニルアルコール構造単位とを主とし、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ものである。なお、EVOHは、一般的に「エチレンービニルエステル系共重合体ケン化物」とも称される。

[0039] 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よい点から、代表的には酢酸ビニルが用いられる。この他、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、バ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る。なかでも、好ましくは炭素数3～20、

より好ましくは炭素数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である。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。

[0040] 上記EVOH(A)におけるエチレン構造単位の含有量は、ISO14663に基づいて測定される値で、通常20～60モル%、好ましくは21～55モル%、より好ましくは22～50モル%、特に好ましくは23～45モル%である。かかる含有量が少なすぎると、高湿時のガスバリア性、溶融成形性が低下する傾向があり、逆に多すぎると、ガスバリア性が低下する傾向がある。

[0041] 上記EVOH(A)におけるビニルエステル成分のケン化度は、JISK6726(ただし、EVOHは水/メタノール溶媒に均一に溶解した溶液にて)に基づいて測定される値で、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。

[0042] また、上記EVOH(A)のメルトフローレート(MFR)(210℃、荷重2160g)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が高すぎると、製膜性が低下する傾向がある。また、MFRが低すぎると溶融押出が困難となる傾向がある。

[0043] 本発明に用いられるEVOH(A)には、エチレン構造単位、ビニルアルコール構造単位(未ケン化のビニルエステル構造単位を含む)の他、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。上記モノマーとしては、例えば、プロピレン、イソブテン、 α -オクテン、 α -ドデセン、 α -オクタデセン等の α -オレフィン；3-ブテン-1-オール、4-ペンテン-1-オール、3-ブテン-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、アシル化物等のヒドロキシ基含有 α -オレフィン誘導体；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メチルビニリデンジアセテート類；不飽和カルボン酸またはその塩、部分アルキルエステル、完全アルキルエステル、ニトリル、アミド若しくは無水物；不飽和スルホン酸またはその塩；ビニルシラン化合物；塩化ビニル；スチレン等が挙げられる。

[0044] さらに、上記EVOH(A)としては、ウレタン化、アセタール化、シアノエチル化、オキシアルキレン化等の「後変性」されたEVOHを用いることもできる。

[0045] そして、上記のような変性されたEVOH(A)のなかでも、共重合によって一級水酸基が側鎖に導入されたEVOH(A)は、延伸処理や真空・圧空成形等の二次成形性が良好になる点で好ましく、とりわけ、1, 2-ジオール構造を側鎖に有するEVOH(A)が好ましい。

[0046] また、本発明で使用されるEVOH(A)は、異なる他のEVOHとの混合物であってもよく、かかる他のEVOHとしては、エチレン構造単位の含有量が異なるもの、ケン化度が異なるもの、メルトフローレート(MFR)(210℃、荷重2160g)が異なるもの、他の共重合成分が異なるもの、変性量が異なるもの(例えば、側鎖に一級水酸基を含有する構造単位の含有量が異なるもの)等を挙げることができる。

[0047] <酢酸および／またはその塩(B)>

本発明のEVOH樹脂組成物は、酢酸および／またはその塩(B)を含有するものである。すなわち、本発明のEVOH樹脂組成物は、酢酸および酢酸塩からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有するものである。

[0048] 上記酢酸および／またはその塩(B)としては、具体的には、酢酸、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム、酢酸マンガ、酢酸銅、酢酸コバルト、酢酸亜鉛等を挙げることができ、これらは単独でもしくは2種類以上併せて用いることができる。なかでも、好ましくは酢酸、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム

、特に好ましくは酢酸、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、さらに好ましくは酢酸、酢酸ナトリウムである。殊に好ましくは、酢酸ナトリウムである。

[0049] 上記酢酸および／またはその塩（Ｂ）の酢酸イオン換算での含有量が、EVOH（Ａ）、酢酸および／またはその塩（Ｂ）、脂肪族カルボン酸（Ｃ）、脂肪族カルボン酸金属塩（Ｄ）の含有量の総和に対して、通常10～2000ppmであり、好ましくは15～1500ppm、特に好ましくは20～1000ppm、殊に好ましくは25～650ppmである。

かかる含有量が少なすぎると、上記脂肪族カルボン酸金属塩（Ｄ）の熱分解物によって接着強度が低下したり、本発明の効果が十分に得られない傾向があり、含有量が多すぎると、溶融成形時の色調安定性が低下しやすくなったり、本発明の効果が十分に得られない傾向がある。

[0050] 上記酢酸および／またはその塩（Ｂ）の酢酸イオン換算での含有量は、公知の分析方法にて測定することができる。例えば、液体クロマトグラフィー質量分析法（LC／MS）やガスクロマトグラフィー質量分析法（GC／MS）等を用いて測定することができる。

[0051] <酢酸以外の脂肪族カルボン酸（Ｃ）>

本発明のEVOH樹脂組成物は、酢酸以外の脂肪族カルボン酸（Ｃ）を含有するものであり、上記脂肪族カルボン酸（Ｃ）の炭素数としては、通常3～30、好ましくは4～22、より好ましくは4～20、特に好ましくは5～14である。上記脂肪族カルボン酸（Ｃ）の炭素数が上記範囲内であると、本発明の効果がより効果的に得られる傾向がある。

[0052] 上記脂肪族カルボン酸（Ｃ）としては、具体的には、脂肪族モノカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、脂肪族トリカルボン酸等が挙げられる。より具体的には、例えば、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ヘンイコシル酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、モンタン酸、メリシン酸、タルトロン酸、グリセリン酸、ヒドロキシ酪酸、リンゴ酸、酒石酸、グルコン酸、メバロン酸

、パントイン酸等の飽和脂肪族モノカルボン酸；リノール酸、リノレン酸、ピノレン酸、エレオステアリン酸、イソステアリン酸、イソノナン酸、2-エチルヘキサン酸、2-ヘプチルウンデカン酸、2-オクチルドデカン酸、パルミトレイン酸、サピエン酸、オレイン酸、エライジン酸、バクセン酸、ガドレイン酸、エイコセン酸、エルカ酸、ネルボン酸、リシノール酸等の不飽和脂肪族モノカルボン酸；コハク酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の飽和脂肪族ジカルボン酸、エイコサジエン酸、ドコサジエン酸等の不飽和脂肪族ジカルボン酸；クエン酸、イソクエン酸、アコニット酸等の飽和脂肪族トリカルボン酸等が挙げられる。これらの脂肪族カルボン酸（C）は、単独で、もしくは2種以上併せて用いることができる。なかでも熱安定性（溶融成形時の粘度増加およびフィッシュアイ発生の防止）の観点から、好ましくはカルボキシ基を1個含有する脂肪族モノカルボン酸であり、より好ましくは飽和脂肪族モノカルボン酸であり、さらにより好ましくは炭素数6～22の飽和脂肪族モノカルボン酸であり、特に好ましくは、ステアリン酸、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、ベヘン酸であり、殊に好ましくは、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸である。

[0053] 上記脂肪族カルボン酸（C）のカルボン酸イオン換算での含有量は、EVOH（A）、酢酸および／またはその塩（B）、脂肪族カルボン酸（C）、脂肪族カルボン酸金属塩（D）の含有量の総和に対して、通常0.001～950ppmであり、好ましくは0.001～450ppmであり、より好ましくは0.01～350ppmであり、特に好ましくは0.1～250ppm、殊に好ましくは0.5～200ppmである。

かかる含有量が少なすぎると、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の熱安定性が不十分となり、結果として本発明の効果が十分に得られない傾向があり、含有量が多すぎると溶融成形時の色調安定性が低下しやすくなったり、上記脂肪族カルボン酸（C）自体が可塑剤として作用し、本発明の効果が十分に得られない傾向がある。

[0054] 上記脂肪族カルボン酸（C）のカルボン酸イオン換算での含有量に対する上記酢酸および／またはその塩（B）の酢酸イオン換算での含有量比（酢酸および／またはその塩（B）の酢酸イオン換算含有量／脂肪族カルボン酸（C）のカルボン酸イオン換算含有量）は、重量基準で通常0.0001～10000であり、好ましくは0.001～5000であり、より好ましくは0.1～1000であり、特に好ましくは1～650であり、殊に好ましくは1～600である。

かかる含有量比が上記範囲内にあると、本発明の効果がより顕著に得られる傾向があり、上記範囲より小さいと、熔融成形時の色調安定性が不充分だったり、接着強度が不充分となる傾向があり、上記範囲より大きいと、本発明の効果が十分に得られない傾向がある。

[0055] <脂肪族カルボン酸金属塩（D）>

本発明のEVOH樹脂組成物は、上記酢酸以外の脂肪族カルボン酸（C）の金属塩である脂肪族カルボン酸金属塩（D）を含有するものである。

[0056] 上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属種としては、長周期型周期表における第4周期dブロックに属する元素であることが必須である。なかでも、クロム、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛が好ましく、特に好ましくは、とりわけ優れた効果が得られ、かつ安価で入手しやすい亜鉛である。

[0057] 上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）を用いることによって優れた効果が得られる理由は明らかではないが、脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属種が長周期型周期表第4周期dブロックに属する元素から選ばれる少なくとも1種であることにより、機械的特性（耐衝撃性）低下を招く過度の熱分解を適度に抑制し、かつEVOH樹脂組成物を多層共押出成形した際に形成される、分子配向や結晶構造等の高次構造が高度に均一化されるため、結果として機械的特性（耐衝撃性）が改善されると推測される。

[0058] 上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）のアニオン種としては、酢酸以外の脂肪族カルボン酸（C）として例示したものをを用いることができるが、本発明においては、脂肪族カルボン酸金属塩（D）のアニオン種と脂肪族カルボン

酸（C）とが同一種であることが重要である。脂肪族カルボン酸金属塩（D）のアニオン種と脂肪族カルボン酸（C）とが同一種であることにより、耐衝撃性に優れ、溶融成形した際にも、より色調安定性が高いEVOH樹脂組成物とすることができる。

なお、本発明のEVOH樹脂組成物が複数の脂肪族カルボン酸（C）あるいは複数の脂肪族カルボン酸金属塩（D）を含有する場合は、少なくとも1種類の脂肪族カルボン酸（C）と脂肪族カルボン酸金属塩（D）のアニオン種が同一種であればよい。

[0059] 上記脂肪族カルボン酸（C）と脂肪族カルボン酸金属塩（D）のアニオン種が同一種であることにより優れた効果が得られる理由は明らかではないが、特定量の上記脂肪族カルボン酸（C）と上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）とを併用することで、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の分散性が顕著に向上し、より優れた本発明の効果が得られるものと推測される。また、脂肪族カルボン酸（C）は脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属種と相互作用し、金属錯体のような状態で存在すると考えられ、かかる脂肪族カルボン酸金属塩（D）のアニオン種が脂肪族カルボン酸（C）と同一種であることにより、よりエネルギー的に安定な状態で存在することが可能となり、溶融成形した際にも熱安定性に優れ、結果としてEVOH樹脂組成物の機械的特性（耐衝撃性）が改善されると推測される。

[0060] また、上記脂肪族カルボン酸（C）および上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の炭素数は、通常3～30、好ましくは4～22、より好ましくは4～20、特に好ましくは5～14であると、より顕著に機械的特性（耐衝撃性）が改善される傾向がある。かかる理由は明らかではないが、上記脂肪族カルボン酸（C）および上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の炭素数が上記範囲内にあると、上記脂肪族カルボン酸（C）および脂肪族カルボン酸金属塩（D）がEVOH樹脂組成物中により均一に分散しやすくなったため、結果としてEVOH樹脂組成物の機械的特性（耐衝撃性）がより顕著に改善されると推測される。

[0061] また、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）単独では耐衝撃性が改善する一方で接着強度が低下する傾向がある。かかる理由は明らかではないが、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）単独では、それ自体の熱安定性が不十分であり、熔融成形時に生成した脂肪族カルボン酸金属塩（D）の熱分解物によって、接着強度が低下したものと考えられる。これに対し本発明では上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）と酢酸および／またはその塩（B）を併用することにより、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の熱分解物を酢酸および／またはその塩（B）が捕捉して分散することにより、接着強度の低下が抑制されるものと推測される。

[0062] 上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属イオン換算での含有量は、EVOH（A）、酢酸および／またはその塩（B）、脂肪族カルボン酸（C）、脂肪族カルボン酸金属塩（D）の含有量の総和に対して、通常1～500ppmであり、好ましくは5～300ppmであり、より好ましくは10～250ppm、特に好ましくは10～200ppmであり、殊に好ましくは30～150ppmである。脂肪族カルボン酸金属塩（D）の含有量が少なすぎると、本発明の効果が十分に得られない傾向があり、含有量が多すぎると、接着強度が低下したり、熔融成形時の色調安定性が低下しやすくなる傾向がある。

[0063] 上記脂肪族カルボン酸（C）のカルボン酸イオン換算での含有量、および上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属イオン換算での含有量は、公知の分析方法にて測定することができる。例えば下記のような方法単独またはそれらを組み合わせる事で求めることができる。

（i）脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属イオン換算での含有量：乾燥した試料を精秤して、恒量化した白金蒸発皿に入れ、電熱器で炭化し、次いでガスバーナーで加熱し、煙が出なくなるまで焼き、さらに電気炉内に上記の白金蒸発皿を入れ、昇温して、完全に灰化させる。これを冷却後、灰化物に塩酸および純水を入れ、電熱器で加熱して溶解し、メスフラスコに流し込み、純水で容量を一定にして原子吸光分析用の試料とする。この原子吸光分析用

試料中の金属量を原子吸光度法で定量分析することにより、脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属イオン換算での含有量を求めることができる。

（ii）脂肪族カルボン酸（C）のカルボン酸イオン換算での含有量：まず、液体クロマトグラフィー質量分析法（LC/MS）やガスクロマトグラフィー質量分析法（GC/MS）等を用いて、EVOH樹脂組成物中の脂肪族カルボン酸（C）とその金属塩（D）のカルボン酸イオン換算での含有量の総和（Cx）を定量する。その後、前述の脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属イオン換算での含有量から、脂肪族カルボン酸金属塩（D）のカルボン酸イオン換算での含有量（Cy）を算出する。そして、脂肪族カルボン酸（C）とその金属塩（D）のカルボン酸イオン換算での含有量の総和（Cx）と脂肪族カルボン酸金属塩（D）のカルボン酸イオン換算での含有量（Cy）の差（（Cx）－（Cy））から、脂肪族カルボン酸（C）のカルボン酸イオン換算での含有量を求めることができる。

[0064] 本発明のEVOH樹脂組成物は、上記酢酸および／またはその塩（B）の酢酸イオン換算での含有量に対する脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属イオン換算含有量比（（D）／（B））は、重量基準で、下記の式（1）を満たすものである。

〔式〕 $0.001 \leq ((D) \text{ 金属イオン換算含有量} / (B) \text{ 酢酸イオン換算含有量}) \leq 1.30 \cdots (1)$

好ましくは $0.005 \leq ((D) / (B)) \leq 1.1$ 、より好ましくは $0.005 \leq ((D) / (B)) \leq 1.0$ 、さらにより好ましくは $0.01 \leq ((D) / (B)) \leq 0.8$ 、特に好ましくは $0.04 \leq ((D) / (B)) \leq 0.48$ 、殊に好ましくは $0.05 \leq ((D) / (B)) \leq 0.45$ である。かかる値が上記範囲内にあると、本発明の効果がより顕著に得られる傾向があり、上記範囲より小さいと、本発明の効果が充分に得られない傾向があり、上記範囲より大きいと、熔融成形時の色調安定性が不充分だったり、接着強度が不充分となる傾向がある。

[0065] 本発明のEVOH樹脂組成物は、上記脂肪族カルボン酸（C）のカルボン

酸イオン換算での含有量に対する脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属イオン換算含有量比（（D）／（C））は、重量基準で、下記の式（2）を満たすものである。

〔式〕 $0.11 \leq ((D) \text{ 金属イオン換算含有量} / (C) \text{ カルボン酸イオン換算含有量}) \leq 100 \dots (2)$

好ましくは $0.13 \leq ((D) / (C)) \leq 90$ 、特に好ましくは $0.15 \leq ((D) / (C)) \leq 80$ 、殊に好ましくは $0.2 \leq ((D) / (C)) \leq 70$ である。かかる値が上記範囲内にあると、本発明の効果がより顕著に得られる傾向があり、上記範囲より小さいと、溶融成形時の色調安定性が不十分だったり、本発明の効果が十分に得られない傾向があり、上記範囲より大きいと、溶融成形時の色調安定性が不十分だったり、成形性が不十分となる傾向がある。

[0066] 上記酢酸および／またはその塩（B）、上記脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の含有量が、重量基準で式（1）および（2）を満たすことにより優れた効果が得られる理由は明らかではないが、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）とアニオン種が同一種である特定量の上記脂肪族カルボン酸（C）は、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の分散性および熱安定性を高める効果がある一方で、上記脂肪族カルボン酸（C）の含有量が多すぎると上記脂肪族カルボン酸（C）自体が可塑剤として作用したため、本発明の効果（耐衝撃性改善効果）が十分に得られないものと推察される。また、特定量の酢酸および／またはその塩（B）は、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の熱分解物を捕捉し、接着強度低下を抑制する効果がある一方で、酢酸および／またはその塩（B）の含有量が多すぎるとEVOH（A）の熱安定性を著しく低下させ、色調安定性が低下しやすくなったり、本発明の効果（耐衝撃性改善効果）が十分に得られないものと推測される。

[0067] また、本発明のEVOH樹脂組成物は、耐衝撃性の観点から、 210°C 、 100S^{-1} での伸長粘度が、下記式（3）を満たすものであることが好ましい。

$$[\text{式}] \quad 500 \leq \text{伸長粘度} [\text{Pa} \cdot \text{s}] \leq 48000 \cdots (3)$$

より好ましくは $700 \leq \text{伸長粘度} [\text{Pa} \cdot \text{s}] \leq 30000$ 、特に好ましくは $800 \leq \text{伸長粘度} [\text{Pa} \cdot \text{s}] \leq 20000$ 、殊に好ましくは $850 \leq \text{伸長粘度} [\text{Pa} \cdot \text{s}] \leq 20000$ である。かかる値が上記範囲内にあると、本発明の効果がより顕著に得られる傾向があり、上記範囲より小さいと、本発明の効果が十分に得られない傾向があり、上記範囲より大きいと熔融成形時の成形性が不充分となる傾向がある。

[0068] 本発明のEVOH樹脂組成物の 210°C 、 100S^{-1} での伸長粘度が、式(3)を満たすことにより優れた効果が得られる理由は明らかではないが、本発明のEVOH樹脂組成物の 210°C 、 100S^{-1} での伸長粘度が式(3)を満たすことにより、EVOH樹脂組成物中に適度に形成されたEVOH分子鎖同士の絡み合い構造が、EVOH樹脂組成物を多層共押出成形した際に、EVOH樹脂組成物の分子配向や結晶構造等の高次構造の形成をより顕著に促進させるため、結果として機械的特性(耐衝撃性)が著しく改善されると推測される。

[0069] <EVOH樹脂組成物の伸長粘度 ($\text{Pa} \cdot \text{s}$) 評価方法>

本発明のEVOH樹脂組成物の 210°C 、 100S^{-1} での伸長粘度 ($\text{Pa} \cdot \text{s}$) は、キャピラリー型レオメーターを用い、Cogswellの式 [Polymer Engineering Science、12巻、64-73頁(1972)] に基づいて、下記の条件で測定を行なうことにより求めることができる。

[0070] すなわち、伸長粘度 (η_e) および伸長歪み速度 ($d\varepsilon/dt$) は、Cogswell (Polymer Engineering Science、12巻、64-73頁(1972)) によって提唱されている以下の式(14)～(16)を用いて算出することができる。

$$\eta_e = [9(n+1)^2 P_0^2] / [32 \eta_s (d\gamma/dt)^2] \cdots \text{式}(14)$$

$$d\varepsilon/dt = 4 \sigma_s (d\gamma/dt) / [3(n+1) P_0] \cdots \text{式}(15)$$

$$\sigma_s = k (d\gamma / dt)^n \cdots \text{式 (16)}$$

ここで、 η_e は伸長粘度、 η_s は剪断粘度、 $d\gamma / dt$ は剪断歪み速度、 $d\varepsilon / dt$ は伸長歪み速度、 σ_s は剪断応力、 k は定数、指数 n は、メルトフラクチャーやスリップスティックの発生しない剪断速度領域 ($100 \leq d\gamma / dt \leq 1000$) における、剪断応力と剪断歪み速度がべき乗則に従うと仮定し、二次関数でフィッティングを行うことにより求められる。 P_0 はキャピラリー長 0 のダイで生じる圧力損失であり、2つ以上の長さの異なるキャピラリーを用いた測定結果のBagley補正により求められる。

測定装置：Gottfert社製RHEOGRAPH 20

測定温度：210℃

ロングダイ：長さ10mm、直径1mm、流入角180°

ショートダイ：長さ0.2mm、直径1mm、流入角180°

[0071] <リン酸および／またはその塩(E)>

本発明のEVOH樹脂組成物は、耐衝撃性および色調安定性の観点から、さらにリン酸および／またはその塩(E)を含有することが好ましい。すなわち、本発明のEVOH樹脂組成物は、リン酸およびリン酸塩からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有するものであることが好ましい。

[0072] 上記リン酸および／またはその塩(E)としては、具体的には、リン酸、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸三カリウム、リン酸一水素カルシウム、リン酸二水素カルシウム、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸水素マグネシウム、リン酸二水素マグネシウム、リン酸水素亜鉛、リン酸水素バリウム、リン酸水素マンガン等を挙げることができ、これらは単独でもしくは2種類以上併せて用いることができる。なかでも、好ましくはリン酸、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸二水素カルシウム、リン酸二水素マグネシウム、リン酸水素亜鉛であり、特に好ましくはリン酸、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カルシウム、リン酸二水素マグネシウムであり、殊に好ましくはリン酸である。

[0073] 上記リン酸および／またはその塩（E）のリン換算での含有量は、EVOH（A）、酢酸および／またはその塩（B）、脂肪族カルボン酸（C）、脂肪族カルボン酸金属塩（D）、リン酸および／またはその塩（E）の含有量の総和に対して、900ppm以下が好ましく、より好ましくは0.01～700ppm、さらにより好ましくは0.1～500ppm、特に好ましくは1～300ppmである。

かかる含有量が多すぎると、多層製膜時にフィッシュアイが多発し、本発明の効果（耐衝撃性改善効果）が十分に得られない傾向がある。

[0074] また、特定量のリン酸および／またはその塩（E）を用いることによって優れた効果が得られる理由は明らかではないが、上記酢酸および／またはその塩（B）が捕捉しきれなかった、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の熱分解物や上記EVOH（A）の熱分解物を、リン酸および／またはその塩（E）が捕捉する事によって、耐衝撃性、接着強度および色調の低下を顕著に抑制するものと推測される。

[0075] 上記リン酸および／またはその塩（E）のリン換算での含有量は、公知の分析方法にて測定することができる。例えば、下記のような方法単独またはそれらを組み合わせて求めることができる。

（i）リン酸：EVOH樹脂組成物を温希硫酸抽出した後、吸光光度法（モリブデン青）により、リン酸根を定量する。

（ii）リン酸塩：乾燥した試料を精秤して、恒量化した白金蒸発皿に入れ、電熱器で炭化し、次いでガスバーナーで加熱し、煙が出なくなるまで焼き、さらに電気炉内に上記の白金蒸発皿を入れ、昇温して、完全に灰化させる。これを冷却後、灰化物に塩酸および純水を入れ、電熱器で加熱して溶解し、メスフラスコに流し込み、純水で容量を一定にして原子吸光分析用の試料とする。この原子吸光分析用試料中の金属量を原子吸光度法で定量分析することにより、リン酸塩量を定量する。

[0076] ＜他の熱可塑性樹脂＞

本発明のEVOH樹脂組成物には、樹脂成分として、EVOH（A）以外

に、他の熱可塑性樹脂を、EVOH (A) に対して、通常30重量%以下となるような範囲内で含有してもよい。

[0077] 上記他の熱可塑性樹脂としては、例えば、直鎖状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、アイオノマー、エチレン-プロピレン共重合体、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテン等のオレフィンの単独または共重合体、ポリ環状オレフィン、あるいはこれらのオレフィンの単独または共重合体を不飽和カルボン酸またはそのエステルでグラフト変性したもの等の広義のポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル、ポリアミド系樹脂、共重合ポリアミド系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル系樹脂、ビニルエステル系樹脂、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン等が挙げられる。

[0078] 上記ポリオレフィン系樹脂の α -オレフィンは、バイオエタノールから誘導された植物由来 α -オレフィンであっても、非植物由来、すなわち石油由来の α -オレフィンであってもよく、これらを2種併用して使用してもよい。石油由来 α -オレフィンとしては多種多様なものが入手可能であるため、これらを用いて製造することにより、ポリオレフィン系樹脂の物性等を容易に調整することができる。植物由来 α -オレフィンを用いることにより、最終製品のバイオマス度をより一層高めることができ、環境への負荷を低減することができる。

[0079] 植物由来エチレンおよび植物由来 α -オレフィンの製造方法としては、慣用の方法にしたがって、サトウキビ、トウモロコシ、サツマイモ等の植物から得られる糖液や澱粉を、酵母等の微生物により発酵させてバイオエタノールを製造し、これを触媒存在下で加熱し、分子内脱水反応等により植物由来エチレンおよび植物由来 α -オレフィン（1-ブテン、1-ヘキセン等）を得ることができる。次いで、得られた植物由来エチレンおよび植物由来 α -オレフィンを用いて、石油由来ポリエチレン系樹脂の製造と同様にして、植物由来ポリエチレン系樹脂を製造することができる。

[0080] 植物由来エチレン、植物由来 α -オレフィンおよび植物由来ポリエチレン

系樹脂の製造方法については、例えば特表2011-506628号公報等に詳細に記載されている。本発明において好適に使用される植物由来ポリエチレン系樹脂としては、ブラスケム（Braskem S. A.）社製のグリーンPE等が挙げられる。

[0081] 特に、本発明のEVOH樹脂組成物を用いてなる多層構造体を製造し、これを食品の包装材として用いた場合、上記包装材の熱水処理後に、包装材端部にてEVOH層が溶出することを防止する目的で、ポリアミド系樹脂を配合することが好ましい。ポリアミド系樹脂は、アミド結合がEVOHのOH基およびエステル基の少なくとも一方との相互作用によりネットワーク構造を形成することが可能であり、これにより、熱水処理時のEVOH層の溶出を防止することができる。したがって、レトルト食品やボイル食品の包装材として本発明のEVOH樹脂組成物を用いる場合には、ポリアミド系樹脂を配合することが好ましい。

[0082] 上記ポリアミド系樹脂としては、公知のものを用いることができる。

具体的には、例えば、ポリカプラミド（ナイロン6）、ポリ- ω -アミノヘプタン酸（ナイロン7）、ポリ- ω -アミノノナン酸（ナイロン9）、ポリウンデカンアミド（ナイロン11）、ポリラウリルラクタム（ナイロン12）等のホモポリマーが挙げられ、なかでもポリカプラミド（ナイロン6）が好ましい。また、共重合ポリアミド系樹脂としては、ポリエチレンジアミンアジパミド（ナイロン26）、ポリテトラメチレンアジパミド（ナイロン46）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン66）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン610）、ポリヘキサメチレンドデカミド（ナイロン612）、ポリオクタメチレンアジパミド（ナイロン86）、ポリデカメチレンアジパミド（ナイロン108）、カプロラクタム／ラウリルラクタム共重合体（ナイロン6／12）、カプロラクタム／ ω -アミノノナン酸共重合体（ナイロン6／9）、カプロラクタム／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体（ナイロン6／66）、ラウリルラクタム／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体（ナイロン12／66）、エチレ

ンジアミンアジパミド／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体（ナイロン26／66）、カプロラクタム／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート／ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体（ナイロン66／610）、エチレンジアンモニウムアジペート／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート／ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体（ナイロン6／66／610）等の脂肪族ポリアミドや、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド、ポリメタキシリレンアジパミド、ヘキサメチレンイソフタルアミド／テレフタルアミド共重合体、ポリ－P－フェニレンテレフタルアミドや、ポリ－P－フェニレン・3－4’ジフェニルエーテルテレフタルアミド等の芳香族ポリアミド、非晶性ポリアミド、これらのポリアミド系樹脂をメチレンベンジルアミン、メタキシレンジアミン等の芳香族アミンで変性したものやメタキシリレンジアンモニウムアジペート等が挙げられる。あるいは、これらの末端変性ポリアミド系樹脂であってもよく、好ましくは末端変性ポリアミド系樹脂である。

[0083] <その他の添加剤>

本発明のEVOH樹脂組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲（例えば、通常、EVOH樹脂組成物の10重量%以下、好ましくは5重量%以下）において、一般的にEVOH樹脂組成物に配合する添加剤、例えば、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（例えば、飽和脂肪族アミド（例えば、ステアリン酸アミド等）、不飽和脂肪酸アミド（例えば、オレイン酸アミド等）、ビス脂・BR>B酸アミド（例えば、エチレンビスステアリン酸アミド等）、低分子量ポリオレフィン（例えば、分子量500～10000程度の低分子量ポリエチレン、または低分子量ポリプロピレン等））、可塑剤（例えば、エチレングリコール、グリセリン、ヘキサジオール等の脂肪族多価アルコール等）、光安定剤、界面活性剤、抗菌剤、乾燥剤、不溶性無機塩（例えば、ハイドロタルサイト等）、充填材（例えば、無機フィラー等）、アンチブロッキング剤、難燃剤、架橋剤、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、ホ

ウ酸および／またはその塩、桂皮酸および／またはその塩、共役ポリエン化合物、エンジオール基含有物質（例えば、没食子酸プロピル等のフェノール類等）、アルデヒド化合物（例えば、クロトンアルデヒド等の不飽和アルデヒド類等）等の公知の添加剤が含有されていてもよい。これらは単独で、もしくは2種以上併せて用いることができる。

[0084] 上記ホウ酸および／またはその塩の具体例としては、例えば、ホウ酸、ホウ酸の金属塩、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）等の他、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等が挙げられ、なかでもホウ砂、ホウ酸、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸亜鉛、ホウ酸カルシウム、ホウ酸マグネシウムが好ましい。

[0085] 上記ホウ酸および／またはその塩のホウ素換算での含有量は、EVOH（

A)、酢酸および／またはその塩(B)、脂肪族カルボン酸(C)、脂肪族カルボン酸金属塩(D)、ホウ酸および／またはその塩の含有量の総和に対して、通常0.001~1000ppm、好ましくは0.001~600ppmであり、より好ましくは0.001~500ppm、さらにより好ましくは0.01~400ppm、特に好ましくは0.05~330ppm、より特に好ましくは0.1~250ppm、殊に好ましくは1~120ppmである。

[0086] 上記桂皮酸および／またはその塩の具体例としては、例えば、シスー桂皮酸、トランスー桂皮酸を挙げる事ができ、安定性および価格の観点から、好適にはトランスー桂皮酸が用いられる。また、桂皮酸塩としては、例えば、桂皮酸リチウム、桂皮酸ナトリウム、桂皮酸カリウム等の桂皮酸アルカリ金属塩、桂皮酸マグネシウム、桂皮酸カルシウム、桂皮酸バリウム等の桂皮酸アルカリ土類金属塩等が挙げられる。これら桂皮酸および／またはその塩は、単独でもしくは2種類以上併せて用いることができる。なかでも、トランスー桂皮酸を単独で用いることが好ましい。

[0087] 上記桂皮酸および／またはその塩の桂皮酸イオン換算での含有量は、EVOH(A)、酢酸および／またはその塩(B)、脂肪族カルボン酸(C)、脂肪族カルボン酸金属塩(D)、桂皮酸および／またはその塩の含有量の総和に対して、通常1~1200ppmであり、1~1000ppmであることが好ましく、より好ましくは10~800ppm、さらに好ましくは15~500ppmである。

[0088] 上記共役ポリエン化合物とは、炭素-炭素二重結合と炭素-炭素単結合が交互に繋がってなる構造であって、炭素-炭素二重結合の数が2個以上である、いわゆる共役二重結合を有する化合物である。共役ポリエン化合物は、2個の炭素-炭素二重結合と1個の炭素-炭素単結合が交互に繋がってなる構造である共役ジエン、3個の炭素-炭素二重結合と2個の炭素-炭素単結合が交互に繋がってなる構造である共役トリエン、あるいはそれ以上の数の炭素-炭素二重結合と炭素-炭素単結合が交互に繋がってなる構造である共

役ポリエン化合物であってもよい。ただし、共役する炭素－炭素二重結合の数が8個以上になると共役ポリエン化合物自身の色により成形物が着色する懸念があるので、共役する炭素－炭素二重結合の数が7個以下であるポリエンであることが好ましい。また、2個以上の炭素－炭素二重結合からなる上記共役二重結合が互いに共役せずに1分子中に複数組あってもよい。例えば、桐油のように共役トリエンが同一分子内に3個ある化合物も共役ポリエン化合物に含まれる。

[0089] 共役ポリエン化合物の具体例としては、イソプレン、ミルセン、ファルネセン、センブレン、ソルビン酸、ソルビン酸エステル、ソルビン酸塩、アビエチン酸等の炭素－炭素二重結合を2個有する共役ジエン化合物；1，3，5－ヘキサトリエン、2，4，6－オクタトリエン－1－カルボン酸、エレオステアリン酸、桐油、コレカルシフェロール等の炭素－炭素二重結合を3個有する共役トリエン化合物；シクロオクタテトラエン、2，4，6，8－デカテトラエン－1－カルボン酸、レチノール、レチノイン酸等の炭素－炭素二重結合を4個以上有する共役ポリエン化合物等が挙げられる。これらの共役ポリエン化合物は、それぞれ単独で用いてもよいし、2種類以上を併用して用いてもよい。

[0090] 上記共役ポリエン化合物の含有量は、EVOH（A）、酢酸および／またはその塩（B）、脂肪族カルボン酸（C）、脂肪族カルボン酸金属塩（D）、共役ポリエン化合物の総和に対して、通常0.01～10000ppmであり、好ましくは0.1～1000ppm、特に好ましくは0.5～500ppmである。

[0091] 上記熱安定剤としては、熔融成形時の熱安定性等の各種物性を向上させる目的で、例えば、プロピオン酸、酪酸、ラウリル酸、ステアリン酸、オレイン酸、ベヘニン酸等の有機酸類（ただし、上記有機酸類を脂肪族カルボン酸（C）として用いる場合は、熱安定剤には含めない。）または、上記有機酸類のアルカリ金属塩（ナトリウム、カリウム等）、アルカリ土類金属塩（カルシウム、マグネシウム等）等が挙げられる。これらは単独で、もしくは2

種以上併せて用いることができる。

[0092] <EVOH樹脂組成物の製造方法>

本発明のEVOH樹脂組成物の製造方法は、特に限定するものではないが、例えば、以下の(Ⅰ)～(ⅠⅤ)に示す方法等が挙げられる。

(Ⅰ) EVOH(A)のペレットに酢酸および／またはその塩(B)、脂肪族カルボン酸(C)、脂肪族カルボン酸金属塩(D)、リン酸および／またはその塩(E)からなる群より選ばれる少なくとも1種を所定割合で配合して、ドライブレンドする方法(ドライブレンド法)。

(ⅠⅠ) EVOH(A)のペレットを酢酸および／またはその塩(B)、脂肪族カルボン酸(C)、脂肪族カルボン酸金属塩(D)、リン酸および／またはその塩(E)からなる群より選ばれる少なくとも1種を含有する溶液に浸漬させた後、ペレットを乾燥させる方法(浸漬法)。

(ⅠⅠⅠ) EVOH(A)の溶融混練時に酢酸および／またはその塩(B)、脂肪族カルボン酸(C)、脂肪族カルボン酸金属塩(D)、リン酸および／またはその塩(E)からなる群より選ばれる少なくとも1種を配合し、その後ペレットを作製する方法(溶融混練法)。

(ⅠⅤ) EVOH(A)を含有した溶液に酢酸および／またはその塩(B)、脂肪族カルボン酸(C)、脂肪族カルボン酸金属塩(D)、リン酸および／またはその塩(E)からなる群より選ばれる少なくとも1種を添加して混合後、溶液中の溶媒を除去する方法(溶液混合法)。

[0093] これらのなかでも(Ⅰ)のEVOH(A)のペレットに酢酸および／またはその塩(B)、脂肪族カルボン酸(C)、脂肪族カルボン酸金属塩(D)、リン酸および／またはその塩(E)からなる群より選ばれる少なくとも1種を所定割合で配合して、ドライブレンドする方法(ドライブレンド法)が生産性、経済性の点で実用的であり工業上好ましい。なお、上記の方法は複数を組み合わせて用いてもよい。また、上記その他の添加剤を配合する場合も上記(Ⅰ)～(ⅠⅤ)の方法に準じることにより、その他の添加剤を含有するEVOH樹脂組成物が得られる。

[0094] 上記（Ⅰ）の方法におけるドライブレンドの手段としては、例えば、ロッキングミキサー、リボンプレンダー、ラインミキサー等の公知の混合装置を用いることができる。

[0095] 上記（Ⅰ）の方法におけるドライブレンドにあたっては、酢酸および／またはその塩（Ｂ）、脂肪族カルボン酸（Ｃ）、脂肪族カルボン酸金属塩（Ｄ）、リン酸および／またはその塩（Ｅ）からなる群より選ばれる少なくとも１種の成分の付着性を向上させるために、かかるＥＶＯＨ（Ａ）のペレットの含水率を０．１～５重量％（さらには０．５～４重量％、特には１～３重量％）に調整しておくことが好ましく、かかる含水率が小さすぎる場合は酢酸および／またはその塩（Ｂ）、脂肪族カルボン酸（Ｃ）、脂肪族カルボン酸金属塩（Ｄ）、リン酸および／またはその塩（Ｅ）からなる群より選ばれる少なくとも１種が脱落しやすく付着分布が不均一となりやすい傾向がある。逆に大きすぎる場合は、酢酸および／またはその塩（Ｂ）、脂肪族カルボン酸（Ｃ）、脂肪族カルボン酸金属塩（Ｄ）、リン酸および／またはその塩（Ｅ）からなる群より選ばれる少なくとも１種が凝集して付着分布が不均一となる傾向がある。

[0096] なお、ここでいうＥＶＯＨ（Ａ）のペレットの含水率については、以下の方法により測定・算出されるものである。

〔含水率の測定方法〕

ＥＶＯＨ（Ａ）のペレットを電子天秤にて秤量（Ｗ１：単位ｇ）後、１５０℃に維持された熱風オーブン型乾燥器に入れ、５時間乾燥させてから、さらにデシケーター中で３０分間放冷させた後の重量を同様に秤量（Ｗ２：単位ｇ）して、以下の式から算出する。

$$〔式〕 \quad \text{含水率}(\%) = \{ (W1 - W2) / W1 \} \times 100$$

[0097] また、上記（Ⅰ）、（ⅠⅠ）の方法では、ＥＶＯＨ（Ａ）のペレットの外側に酢酸および／またはその塩（Ｂ）、脂肪族カルボン酸（Ｃ）、脂肪族カルボン酸金属塩（Ｄ）、リン酸および／またはその塩（Ｅ）からなる群より選ばれる少なくとも１種の成分が付着したペレットが得られる。

[0098] 上記（１１１）の方法における溶融混練の手段としては、例えば、ニーダー、ルーダー、押出機、ミキシングロール、バンバリーミキサー、プラストミル等の公知の溶融混練装置を使用して行うことができ、通常は１５０～３００℃（さらには１８０～２８０℃）で、１分～２０分間程度溶融混練することが好ましく、特に単軸または二軸の押出機を用いることが容易にペレットを得られる点で工業上有利であり、また必要に応じて、ベント吸引装置、ギャポンプ装置、スクリーン装置等を設けることも好ましい。特に、水分や副生成物（熱分解低分子量物等）を除去するために、押出機に１個以上のベント孔を設けて減圧下に吸引したり、押出機中への酸素の混入を防ぐために、ホッパー内に窒素等の不活性ガスを連続的に供給したりすることにより、熱着色や熱劣化が軽減された品質の優れたＥＶＯＨ樹脂組成物を得ることができる。

[0099] また、押出機等の溶融混練装置への供給方法についても特に限定されず、１）ＥＶＯＨ（Ａ）、酢酸および／またはその塩（Ｂ）、脂肪族カルボン酸（Ｃ）、脂肪族カルボン酸金属塩（Ｄ）、リン酸および／またはその塩（Ｅ）をドライブレンドし、一括して押出機に供給する方法、２）ＥＶＯＨ（Ａ）を押出機に供給して溶融させたところに固体状の酢酸および／またはその塩（Ｂ）、脂肪族カルボン酸（Ｃ）、脂肪族カルボン酸金属塩（Ｄ）、リン酸および／またはその塩（Ｅ）を供給する方法（ソリッドサイドフィード法）、３）ＥＶＯＨ（Ａ）を押出機に供給して溶融させたところに溶融状態の酢酸および／またはその塩（Ｂ）、脂肪族カルボン酸（Ｃ）、脂肪族カルボン酸金属塩（Ｄ）、リン酸および／またはその塩（Ｅ）を供給する方法（メルトサイドフィード法）等を挙げることができるが、なかでも、１）の方法が装置の簡便さ、ブレンド物のコスト面等で実用的である。

[0100] また、溶融混練後にペレットを作製する方法としては、公知の手法を用いることが可能であり、ストランドカット法、ホットカット法（空中カット法、アンダーウォーターカット法）等が挙げられる。工業的生産性の点で、好ましくはストランドカット法である。

[0101] 上記（ⅠⅤ）の方法における溶液混合法にあたって使用する溶媒は、公知のEVOHの良溶媒を用いればよく、代表的には水と炭素数1～4の脂肪族アルコールとの混合溶媒が用いられ、好ましくは水とメタノールとの混合溶媒である。溶解にあたっては任意に加熱や加圧を行うことが可能であり、濃度も任意である。EVOH（A）が溶解した溶液またはペーストに酢酸および／またはその塩（B）、脂肪族カルボン酸（C）、脂肪族カルボン酸金属塩（D）、リン酸および／またはその塩（E）を配合すればよい。このとき、酢酸および／またはその塩（B）、脂肪族カルボン酸（C）、脂肪族カルボン酸金属塩（D）、リン酸および／またはその塩（E）は固体、溶液、分散液等の状態で配合することが可能である。

配合後、均一に攪拌したEVOH樹脂組成物溶液またはペーストは、上記した公知の手法でペレット化する。工業的生産性の点で、好ましくはアンダーウォーターカット法である。得られたペレットは、公知の手法で乾燥する。

[0102] 上記ペレットの形状は、例えば、球形、オーバル形、円柱形、立方体形、直方体形等任意の形状が採用可能である。通常、オーバル形または円柱形であり、その大きさは、後に成形材料として用いる場合の利便性の観点から、オーバル形の場合は短径が通常1～6mm、好ましくは2～5mmであり、長径が通常1～6mm、好ましくは2～5mmである。円柱形の場合は底面の直径が通常1～6mm、好ましくは2～5mmであり、長さは通常1～6mm、好ましくは2～5mmである。

[0103] このようにして、本発明のEVOH樹脂組成物を得ることができる。

[0104] <多層構造体>

本発明の多層構造体は、上記本発明のEVOH樹脂組成物からなる層を少なくとも1層有するものである。本発明のEVOH樹脂組成物からなる層（以下、単に「EVOH樹脂組成物層」という。）は、他の基材と積層することで、さらに強度を上げたり、他の機能を付与することができる。

[0105] 上記他の基材としては、接着性樹脂からなる層（以下、単に「接着性樹脂

層」という。）、ポリアミド系樹脂からなる層（以下、単に「ポリアミド層」という。）、EVOH以外の熱可塑性樹脂からなる層（以下、単に「熱可塑性樹脂層」という。）が好ましく用いられる。

[0106] 多層構造体の層構成は、本発明のEVOH樹脂組成物層を α ($\alpha 1$ 、 $\alpha 2$ 、 $\dots$)、接着性樹脂層を β ($\beta 1$ 、 $\beta 2$ 、 $\dots$)、ポリアミド層を γ ($\gamma 1$ 、 $\gamma 2$ 、 $\dots$)、熱可塑性樹脂層を δ ($\delta 1$ 、 $\delta 2$ 、 $\dots$)とすると、 $\alpha/\beta/\delta$ 、 $\alpha 1/\beta/\alpha 2$ 、 $\alpha 1/\alpha 2/\alpha 3$ 、 $\delta 1/\beta/\alpha/\delta 2$ 、 $\delta/\alpha 1/\beta/\alpha 2$ 、 $\delta 1/\beta 1/\alpha/\beta 2/\delta 2$ 、 $\delta 1/\beta 1/\alpha 1/\alpha 2/\alpha 3/\beta 2/\delta 2$ 、 $\delta 1/\alpha 1/\beta/\alpha 2/\delta 2$ 、 $\delta 1/\beta 1/\alpha 1/\beta 2/\alpha 2/\beta 3/\delta 2$ 、 $\gamma 1/\alpha/\gamma 2$ 、 $\gamma/\alpha/\beta$ 、 $\gamma/\alpha/\beta/\delta$ 、 $\alpha 1/\beta/\alpha 2/\gamma$ 、 $\delta 1/\beta/\alpha/\gamma/\delta 2$ 、 $\delta/\alpha 1/\beta/\alpha 2/\gamma$ 、 $\delta 1/\beta 1/\alpha/\gamma/\beta 2/\delta 2$ 、 $\delta 1/\beta 1/\gamma 1/\alpha/\gamma 2/\beta 2/\delta 2$ 、 $\delta 1/\alpha 1/\beta/\alpha 2/\gamma/\delta 2$ 、 $\delta 1/\beta 1/\alpha 1/\gamma 1/\beta 2/\alpha 2/\gamma 2/\beta 3/\delta 2$ 等任意の組み合わせが可能である。また、任意のEVOH樹脂組成物層(α)を基準にして、一方の積層方向に積層される層の構成と、他方に積層される層の構成とが互いに同一（対称）であっても、互いに異なってもよい（非対称）。さらに、任意のEVOH樹脂組成物層(α)を基準にして、一方の積層方向に積層される層の厚みと、他方に積層される層の厚みとが互いに同一（対称）であっても、互いに異なってもよい（非対称）。また、該多層構造体を製造する過程で発生する端部や不良品等を回収して再度溶融成形して得られる、本発明のEVOH樹脂組成物、接着性樹脂、ポリアミド系樹脂、熱可塑性樹脂との混合物を含むリサイクル層をR ($R 1$ 、 $R 2$ 、 $\dots$)とすると、 $\delta/R/\beta/\alpha$ 、 $\alpha 1/R/\alpha 2/\alpha 3$ 、 $\delta/R/\alpha 1/\beta/\alpha 2$ 、 $\delta 1/R/\alpha/\beta/\delta 2$ 、 $R 1/\alpha 1/\beta/\alpha 2/R 2$ 、 $R 1/\alpha 1/\alpha 2/\alpha 3/R 2$ 、 $\delta 1/R 1/\beta 1/\alpha/\beta 2/R 2/\delta 2$ 、 $\delta 1/R 1/\beta 1/\alpha 1/\alpha 2/\alpha 3/\beta 2/R 2/\delta 2$ 、 $\delta 1/R 1/\alpha 1/\beta/\alpha 2/R 2/\delta 2$ 、 $\delta/R/\beta/\alpha/\gamma$ 、 $\delta/R/\gamma/\alpha 1/\beta/\alpha 2$ 、 $\delta 1/R/\gamma/\alpha/\beta/\delta 2$ 、 $R 1/\gamma/$

$\alpha 1 / \beta / \alpha 2 / R 2$ 、 $\delta 1 / R 1 / \beta 1 / \gamma / \alpha / \beta 2 / R 2 / \delta 2$ 、 $\delta 1 / R 1 / \gamma 1 / \alpha 1 / \beta / \alpha 2 / \gamma 2 / R 2 / \delta 2$ 等とすることも可能である。

[0107] 上記ポリアミド系樹脂としては、公知のものを用いることができる。具体的には、例えば、ポリカプラミド（ナイロン6）、ポリ- ω -アミノヘプタン酸（ナイロン7）、ポリ- ω -アミノノナン酸（ナイロン9）、ポリウンデカンアミド（ナイロン11）、ポリラウリルラクタム（ナイロン12）等のホモポリマーが挙げられ、なかでもポリカプラミド（ナイロン6）が好ましい。また、共重合ポリアミド系樹脂としては、ポリエチレンジアミンアジパミド（ナイロン26）、ポリテトラメチレンアジパミド（ナイロン46）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン66）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン610）、ポリヘキサメチレンドデカミド（ナイロン612）、ポリオクタメチレンアジパミド（ナイロン86）、ポリデカメチレンアジパミド（ナイロン108）、カプロラクタム／ラウリルラクタム共重合体（ナイロン6／12）、カプロラクタム／ ω -アミノノナン酸共重合体（ナイロン6／9）、カプロラクタム／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体（ナイロン6／66）、ラウリルラクタム／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体（ナイロン12／66）、エチレンジアミンアジパミド／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体（ナイロン26／66）、カプロラクタム／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート／ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体（ナイロン66／610）、エチレンアンモニウムアジペート／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート／ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体（ナイロン6／66／610）等の脂肪族ポリアミドや、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド、ポリメタキシリレンアジパミド、ヘキサメチレンイソフタルアミド／テレフタルアミド共重合体、ポリ- P -フェニレンテレフタルアミドや、ポリ- P -フェニレン・3-4'-ジフェニルエーテルテレフタルアミド等の芳香族ポリアミド、非晶性ポリ

アミド、これらのポリアミド系樹脂をメチレンベンジルアミン、メタキシレンジアミン等の芳香族アミンで変性したものやメタキシリレンジアンモニウムアジペート等が挙げられる。あるいは、これらの末端変性ポリアミド系樹脂であってもよく、好ましくは末端変性ポリアミド系樹脂である。

[0108] 上記EVOH以外の熱可塑性樹脂としては、例えば、直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、超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、エチレンープロピレン（ブロックおよびランダム）共重合体、エチレンー α -オレフィン（炭素数4～20の α -オレフィン）共重合体等のポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン、プロピレンー α -オレフィン（炭素数4～20の α -オレフィン）共重合体等のポリプロピレン系樹脂、ポリブテン、ポリペンテン、ポリ環状オレフィン系樹脂（環状オレフィン構造を主鎖および／または側鎖に有する重合体）等の（未変性）ポリオレフィン系樹脂や、これらのポリオレフィン類を不飽和カルボン酸またはそのエステルでグラフト変性した不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂等の変性オレフィン系樹脂を含む広義のポリオレフィン系樹脂、アイオノマー、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーアクリル酸共重合体、エチレンーアクリル酸エステル共重合体、ポリエステル系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ビニルエステル系樹脂、ポリエステルエラストマー、ポリウレタンエラストマー、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン等のハロゲン化ポリオレフィン、芳香族または脂肪族ポリケトン類等が挙げられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0109] これらのうち、疎水性を考慮した場合、疎水性樹脂である、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂が好ましく、より好ましくは、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリ環状オレフィン系樹脂およびこれらの不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂等のポリオレフィン系樹脂であり、特にポリ環状オレフィン系樹脂は疎水性樹脂として好ましく用いられる。

- [0110] 上記ポリオレフィン系樹脂の α -オレフィンは、バイオエタノールから誘導された植物由来 α -オレフィンであっても、非植物由来、すなわち石油由来の α -オレフィンであってもよく、これらを2種併用して使用してもよい。石油由来 α -オレフィンとしては多種多様なものが入手可能であるため、これらを用いて製造することにより、ポリオレフィン系樹脂の物性等を容易に調整することができる。植物由来 α -オレフィンを用いることにより、最終製品のバイオマス度をより一層高めることができ、環境への負荷を低減することができる。
- [0111] 植物由来エチレンおよび植物由来 α -オレフィンの製造方法としては、慣用の方法にしたがって、サトウキビ、トウモロコシ、サツマイモ等の植物から得られる糖液や澱粉を、酵母等の微生物により発酵させてバイオエタノールを製造し、これを触媒存在下で加熱し、分子内脱水反応等により植物由来エチレンおよび植物由来 α -オレフィン（1-ブテン、1-ヘキセン等）を得ることができる。次いで、得られた植物由来エチレンおよび植物由来 α -オレフィンを用いて、石油由来ポリエチレン系樹脂の製造と同様にして、植物由来ポリエチレン系樹脂を製造することができる。
- [0112] 植物由来エチレン、植物由来 α -オレフィンおよび植物由来ポリエチレン系樹脂の製造方法については、例えば特表2011-506628号公報等に詳細に記載されている。本発明において好適に使用される植物由来ポリエチレン系樹脂としては、ブラスケム（Braskem S. A.）社製のグリーンPE等が挙げられる。
- [0113] また、上記接着性樹脂層の形成材料である接着性樹脂としては、公知のものを使用でき、基材となる他の熱可塑性樹脂に用いる熱可塑性樹脂の種類に応じて適宜選択すればよい。代表的には不飽和カルボン酸またはその無水物をポリオレフィン系樹脂に付加反応やグラフト反応等により化学的に結合させて得られるカルボキシ基を含有する変性ポリオレフィン系重合体を挙げることができる。例えば、無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン、無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン、無水マレイン酸グラフト変性エチレ

ン-プロピレン（ブロックおよびランダム）共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレン-エチルアクリレート共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレン-酢酸ビニル共重合体、無水マレイン酸変性ポリ環状オレフィン系樹脂、無水マレイン酸グラフト変性ポリオレフィン系樹脂等であり、これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0114] このときの、不飽和カルボン酸またはその無水物の含有量は、接着性樹脂全量に対して、通常0.001～3重量%であり、好ましくは0.01～1重量%、特に好ましくは0.03～0.5重量%である。変性物中の変性量が少ないと、接着性が不十分となる傾向があり、逆に多いと架橋反応を起こし、成形性が悪くなる傾向がある。

これらの接着性樹脂には、EVOH（A）、他のEVOH、ポリイソブレン、エチレン-プロピレンゴム等のゴム・エラストマー成分、さらにはポリオレフィン系樹脂層の樹脂等をブレンドすることも可能である。特に、接着樹脂の母体のポリオレフィン系樹脂と異なるポリオレフィン系樹脂をブレンドすることも可能である。

[0115] 上記接着性樹脂層、ポリアミド層、熱可塑性樹脂層には、本発明の趣旨を阻害しない範囲内（例えば、30重量%以下、好ましくは10重量%以下）において、本発明で用いる酢酸および／またはその塩（B）、酢酸以外の脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸（C）の金属塩である脂肪族カルボン酸金属塩（D）、リン酸および／またはその塩（E）の他、従来公知の可塑剤（例えば、エチレングリコール、グリセリン、ヘキサングリコール等）、フィラー、クレー（例えば、モンモリロナイト等）、着色剤、酸化防止剤、帯電防止剤、滑剤（例えば、炭素数8～30の高級脂肪酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、高級脂肪酸エステル（例えば、高級脂肪酸のメチルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、オクチルエステル等）、高級脂肪酸アミド（例えば、ステアリン酸アミド、ベヘニン酸アミド等の飽和脂肪族アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド等の不飽和脂肪酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸ア

ミド、エチレンビスエルカ酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド等のビス脂肪酸アミド等)、低分子量ポリオレフィン(例えば、分子量500~10000程度の低分子量ポリエチレン、または低分子量ポリプロピレン等)、フッ化エチレン樹脂、核剤、ブロッキング防止剤、紫外線吸収剤、ワックス等を含んでいてもよい。これらは単独で、もしくは2種以上併せて用いることができる。

[0116] また、上記接着性樹脂層および／またはポリアミド層で用いる樹脂に対し、本発明における酢酸および／またはその塩(B)、酢酸以外の脂肪族カルボン酸(C)、上記脂肪族カルボン酸(C)の金属塩である脂肪族カルボン酸金属塩(D)、リン酸および／またはその塩(E)からなる群より選ばれる少なくとも1種を配合することも好ましい。特に、本発明のEVOH樹脂組成物層と隣接する接着性樹脂層および／またはポリアミド層が酢酸および／またはその塩(B)、酢酸以外の脂肪族カルボン酸(C)、上記脂肪族カルボン酸(C)の金属塩である脂肪族カルボン酸金属塩(D)、リン酸および／またはその塩(E)を含有する場合、さらに耐衝撃性に優れた多層構造体が得られる。

[0117] 本発明のEVOH樹脂組成物層を上記他の基材と積層させて多層構造体を作製する場合の積層方法は、公知の方法にて行なうことができる。例えば、本発明のEVOH樹脂組成物のフィルム、シート等に他の基材を溶融押出ラミネートする方法、逆に他の基材に本発明のEVOH樹脂組成物を溶融押出ラミネートする方法、本発明のEVOH樹脂組成物と他の基材とを共押出成形する方法、本発明のEVOH樹脂組成物からなるフィルム(層)および他の基材(層)を各々作製し、これらを有機チタン化合物、イソシアネート化合物、ポリエステル系化合物、ポリウレタン化合物等の公知の接着剤を用いてドライラミネートする方法、他の基材上に本発明のEVOH樹脂組成物の溶液を塗工してから溶媒を除去する方法等が挙げられる。これらの中でも、コストや環境の観点から考慮して共押出成形する方法が好ましい。

[0118] 上記多層構造体は、次いで必要に応じて(加熱)延伸処理が施される。延

伸処理は、一軸延伸、二軸延伸のいずれであってもよく、二軸延伸の場合は同時延伸であっても逐次延伸であってもよい。また、延伸方法としてはロール延伸法、テンター延伸法、チューブラー延伸法、延伸ブロー法、真空圧空成形法等のうち延伸倍率の高いものも採用できる。延伸温度は、通常40～170℃、好ましくは60～160℃程度の範囲から選ばれる。延伸温度が低すぎた場合は延伸性が不良となり、高すぎた場合は安定した延伸状態を維持することが困難となる。

[0119] なお、延伸後に寸法安定性を付与することを目的として、次いで熱固定を行なってもよい。熱固定は周知の手段で実施可能であり、例えば上記延伸した多層構造体（延伸フィルム）を、緊張状態を保ちながら通常80～180℃、好ましくは100～165℃で、通常2～600秒間程度熱処理を行なう。

[0120] また、本発明のEVOH樹脂組成物を用いて得られてなる多層延伸フィルムをシュリンク用フィルムとして用いる場合には、熱収縮性を付与するために、上記の熱固定を行わず、例えば延伸後のフィルムに冷風を当てて冷却固定する等の処理を行なえばよい。

[0121] さらに、場合によっては、本発明の多層構造体からカップやトレイ状の多層容器を得ることも可能である。多層容器の作製方法としては、通常絞り成形法が採用され、具体的には真空成形法、圧空成形法、真空圧空成形法、プラグアシスト式真空圧空成形法等が挙げられる。さらに、多層パリソン（ブロー前の中空管状の予備成形物）からチューブやボトル状の多層容器を得る場合はブロー成形法が採用され、具体的には押出ブロー成形法（双頭式、金型移動式、パリソンシフト式、ロータリー式、アキュムレーター式、水平パリソン式等）、コールドパリソン式ブロー成形法、射出ブロー成形法、二軸延伸ブロー成形法（押出式コールドパリソン二軸延伸ブロー成形法、射出式コールドパリソン二軸延伸ブロー成形法、射出成形インライン式二軸延伸ブロー成形法等）等が挙げられる。本発明の多層積層体は必要に応じ、熱処理、冷却処理、圧延処理、印刷処理、ドライラミネート処理、溶液または熔融

コート処理、製袋加工、深絞り加工、箱加工、チューブ加工、スプリット加工等を行なうことができる。

[0122] 本発明の多層構造体（延伸したものを含む）の厚み、さらには多層構造体を構成するEVOH樹脂組成物層、ポリアミド樹脂層、接着性樹脂層、他の熱可塑性樹脂層の厚みは、層構成、熱可塑性樹脂の種類、ポリアミド系樹脂の種類、接着性樹脂の種類、用途や包装形態、要求される物性等により適宜設定されるものである。

[0123] 本発明の多層構造体（延伸したものを含む）の総厚みは、通常10～5000 μm 、好ましくは30～3000 μm 、特に好ましくは50～2000 μm である。多層構造体の総厚みが薄すぎる場合には、ガスバリア性が低下することがある。また、多層構造体の総厚みが厚すぎる場合には、ガスバリア性が過剰性能となり、不必要な原料を使用することとなるため経済的でない傾向がある。そして、EVOH樹脂組成物層（ α ）は、通常1～500 μm 、好ましくは3～300 μm 、特に好ましくは5～200 μm であり、熱可塑性樹脂層（ δ ）は通常5～3000 μm 、好ましくは10～2000 μm 、特に好ましくは20～1000 μm であり、接着性樹脂層（ β ）は、通常0.5～250 μm 、好ましくは1～150 μm 、特に好ましくは3～100 μm である。なお、上記の数値は、EVOH樹脂組成物層（ α ）、接着性樹脂層（ β ）、熱可塑性樹脂層（ δ ）のうち少なくとも1種の層が2層以上存在する場合には、同種の層の厚みを総計した値である。

[0124] さらに、多層構造体におけるEVOH樹脂組成物層（ α ）の他の熱可塑性樹脂層（ δ ）に対する厚みの比（EVOH樹脂組成物層（ α ）／他の熱可塑性樹脂層（ δ ））は、各層が複数ある場合は最も厚みの厚い層同士の比にて、通常1／99～50／50、好ましくは2／98～45／55、特に好ましくは5／95～40／60、殊に好ましくは10／90～35／65である。かかる値が上記範囲内にあると、本発明の効果がより顕著に得られる傾向があり、上記範囲より小さいと、ガスバリア性や耐衝撃性が不十分となる傾向があり、上記範囲より大きいと、多層構造体が割れやすくなる傾向があ

る。

[0125] また、多層構造体におけるEVOH樹脂組成物層(α)のポリアミド層(γ)に対する厚み比(EVOH樹脂組成物層(α)/ポリアミド層(γ))は、各層が複数ある場合は最も厚みの厚い層同士の比にて、通常10/90~99/1、好ましくは20/80~80/20、特に好ましくは40/60~60/40である。かかる値が上記範囲内にあると、本発明の効果がより顕著に得られる傾向があり、上記範囲より小さいと、ガスバリア性が不充分となる傾向があり、上記範囲より大きいと、耐衝撃性が不充分となる傾向がある。

[0126] また、多層構造体におけるEVOH樹脂組成物層(α)の接着性樹脂層(β)に対する厚み比(EVOH樹脂組成物層(α)/接着性樹脂層(β))は、各層が複数ある場合は最も厚みの厚い層同士の比にて、通常10/90~99/1、好ましくは20/80~95/5、特に好ましくは50/50~90/10である。かかる値が上記範囲内にあると、本発明の効果がより顕著に得られる傾向があり、上記範囲より小さいと、ガスバリア性が不充分となる傾向があり、上記範囲より大きいと、接着強度が不充分となる傾向がある。

[0127] <<さらにホウ酸および/またはその塩(F)を含有し、上記式(4)を満たす第2の態様>>

また、EVOHは他の熱可塑性樹脂と比べて、熱劣化しやすい樹脂であるため、フィルムやシート、容器等の成形に際して、フィッシュアイやゲル等の熱劣化凝集物由来の外観不良が発生したり、ロングラン成形性が不充分となる場合あった。

[0128] そのため、EVOHのフィッシュアイおよびロングラン成形性改善を目的として、例えば、特許文献5は、EVOHとホウ素化合物からなる樹脂組成物の製造方法を提案している。また、特許文献5では、所定量のホウ素化合物を含有するEVOH樹脂組成物は、フィッシュアイおよびロングラン成形性が優れていたと記載されている。

〔特許文献5〕特開平11-290378号公報

[0129] しかし、上記特許文献1～4ではEVOHの一部をEVOH以外の樹脂に置き替えて配合するため、樹脂組成物中のEVOHの割合が低下し、EVOH由来のガスバリア性が低下する傾向があり、上記特許文献5では、熱劣化凝集物（フィッシュアイ）由来の外観不良およびロングラン成形性は優れるものの、耐衝撃性および流動安定性が不十分となる傾向がある。

また、近年、インターネットショッピングの普及、発展途上国の経済成長等に伴い、物品流通のボーダーレス化が急速に進み、食品や薬品等の輸送期間が長期化する傾向があり、長期輸送時や取扱中における落下や衝突に対する高い耐衝撃性と、さらに優れたガスバリア性と優れた流動安定性を兼ね備えたEVOH樹脂組成物からなる多層構造体（包装材）が求められている。

[0130] そこで、本発明ではこのような背景下において、EVOH以外の樹脂を配合せずとも耐衝撃性および接着強度に優れ、かつ流動安定性にも優れたEVOH樹脂組成物を提供する。

[0131] 〔課題を解決するための手段〕

しかるに本発明者は、かかる事情に鑑み鋭意研究を重ねた結果、EVOHに酢酸および／またはその塩と、酢酸以外の脂肪族カルボン酸と、長周期型周期表第4周期dブロックに属する元素から選ばれる少なくとも1種の金属種を有する上記脂肪族カルボン酸の金属塩と、ホウ酸および／またはその塩を併用することにより、製膜した際の耐衝撃性および接着強度に優れ、かつ流動安定性や色調安定性にも優れたEVOH樹脂組成物が得られることを見出した。

[0132] すなわち、一般的に脂肪酸金属塩は、EVOHの熱分解を促進し、EVOH樹脂組成物の耐衝撃性や色調を低下させることが知られており、EVOHの機械的特性（耐衝撃性）および色調改善を目的とした場合に、EVOHに脂肪酸金属塩を配合することは当業者であれば避けるものである。しかし、本発明者が、EVOHに、酢酸および／またはその塩、酢酸以外の脂肪族カルボン酸とその特定の金属塩とホウ酸および／またはその塩を、特定の関係

を満たすように併用したところ、その機械的特性（耐衝撃性）、流動安定性および色調が、従来の予想に反して改善されることを見出した。

[0133] このように、本発明は、以下の<II-1>～<II-10>を提供する。<II-1> エチレンービニルアルコール系共重合体（A）、酢酸および／またはその塩（B）、酢酸以外の脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸（C）の金属塩である脂肪族カルボン酸金属塩（D）、ホウ酸および／またはその塩（F）を含有する樹脂組成物であって、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属種が、長周期型周期表第4周期dブロックに属する元素から選ばれる少なくとも1種であり、上記酢酸および／またはその塩（B）、上記脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）、ホウ酸および／またはその塩（F）の各種含有量が、重量基準で下記式（1）、（2）および（4）を満たすことを特徴とするエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

[式] $0.001 \leq ((D) \text{ 金属イオン換算含有量} / (B) \text{ 酢酸イオン換算含有量}) \leq 1.30 \dots (1)$

[式] $0.11 \leq ((D) \text{ 金属イオン換算含有量} / (C) \text{ カルボン酸イオン換算含有量}) \leq 100 \dots (2)$

[式] $0.11 \leq ((D) \text{ 金属イオン換算含有量} / (F) \text{ ホウ素換算含有量}) \leq 100 \dots (4)$

<II-2> 上記エチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物の210℃、100S⁻¹での伸長粘度が、下記式（II4）を満たすことを特徴とする上記<II-1>に記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

[式] $850 \leq \text{伸長粘度} [\text{Pa} \cdot \text{s}] \leq 48000 \dots (II4)$

<II-3> 上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属イオン換算での含有量が、上記エチレンービニルアルコール系共重合体（A）、上記酢酸および／またはその塩（B）、上記脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）、上記ホウ酸および／またはその塩（F）の含有量の総和に

対して、1～500 ppmであることを特徴とする上記<II-1>または<II-2>に記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

<II-4> 上記脂肪族カルボン酸（C）のカルボン酸イオン換算での含有量が、上記エチレンービニルアルコール系共重合体（A）、上記酢酸および／またはその塩（B）、上記脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）、上記ホウ酸および／またはその塩（F）の含有量の総和に対して、0.001～450 ppmであることを特徴とする上記<II-1>～<II-3>のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

<II-5> 上記酢酸および／またはその塩（B）の酢酸イオン換算での含有量が、上記エチレンービニルアルコール系共重合体（A）、上記酢酸および／またはその塩（B）、上記脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）、上記ホウ酸および／またはその塩（F）の含有量の総和に対して、10～2000 ppmであることを特徴とする上記<II-1>～<II-4>のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

<II-6> 上記ホウ酸および／またはその塩（F）のホウ素換算での含有量が、上記エチレンービニルアルコール系共重合体（A）、上記酢酸および／またはその塩（B）、上記脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）、上記ホウ酸および／またはその塩（F）の含有量の総和に対して、0.001～500 ppmであることを特徴とする上記<II-1>～<II-5>のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

<II-7> 上記脂肪族カルボン酸（C）のカルボン酸イオン換算での含有量に対する上記酢酸および／またはその塩（B）の酢酸イオン換算での含有量比（酢酸および／またはその塩（B）の酢酸イオン換算含有量／脂肪族カルボン酸（C）のカルボン酸イオン換算含有量）が、重量基準で0.0001～10000であることを特徴とする上記<II-1>～<II-6>のい

れかに記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

<II-8> 上記脂肪族カルボン酸 (C) のカルボン酸イオン換算での含有量に対する上記ホウ酸および／またはその塩 (F) のホウ素換算での含有量比 (ホウ酸および／またはその塩 (F) のホウ素換算での含有量／脂肪族カルボン酸 (C) のカルボン酸イオン換算含有量) が、重量基準で 0.0001～10000であることを特徴とする上記<II-1>～<II-7>のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

<II-9> 上記<II-1>～<II-8>のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物からなる層を有することを特徴とする多層構造体。

<II-10> 上記<II-9>に記載の多層構造体からなることを特徴とする包装体。

[0134] 〔発明の効果〕

本発明のEVOH樹脂組成物は、エチレンービニルアルコール系共重合体、すなわちEVOH (A)、酢酸および／またはその塩 (B)、酢酸以外の脂肪族カルボン酸 (C)、上記脂肪族カルボン酸 (C) の金属塩である脂肪族カルボン酸金属塩 (D)、ホウ酸および／またはその塩 (F) を含有する樹脂組成物であって、上記脂肪族カルボン酸金属塩 (D) の金属種が、長周期型周期表第4周期dブロックに属する元素から選ばれる少なくとも1種であり、上記酢酸および／またはその塩 (B)、上記脂肪族カルボン酸 (C)、上記脂肪族カルボン酸金属塩 (D) の各種含有量が、重量基準で下記式 (1)、(2) および (4) を満たすものであるため、EVOH以外の樹脂を配合しなくても、製膜した際の耐衝撃性および接着強度に優れ、かつ流動安定性および色調安定性にも優れている。

〔式〕 $0.001 \leq ((D) \text{ 金属イオン換算含有量} / (B) \text{ 酢酸イオン換算含有量}) \leq 1.30 \cdots (1)$

〔式〕 $0.11 \leq ((D) \text{ 金属イオン換算含有量} / (C) \text{ カルボン酸イオン換算含有量}) \leq 100 \cdots (2)$

[式] $0.11 \leq ((D) \text{ 金属イオン換算含有量} / (F) \text{ ホウ素換算含有量}) \leq 100 \cdots (4)$

[0135] また、上記エチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物の 210°C 、 100 S^{-1} での伸長粘度が、下記式 (II4) を満たすと、より耐衝撃性に優れている。

[式] $850 \leq \text{伸長粘度} [\text{Pa} \cdot \text{s}] \leq 48000 \cdots (\text{II}4)$

[0136] また、上記脂肪族カルボン酸金属塩 (D) の金属イオン換算での含有量が、上記エチレンービニルアルコール系共重合体 (A)、上記酢酸および／またはその塩 (B)、上記脂肪族カルボン酸 (C)、上記脂肪族カルボン酸金属塩 (D)、上記ホウ酸および／またはその塩 (F) の含有量の総和に対して、 $1 \sim 500 \text{ ppm}$ であると、より一層、製膜した際の耐衝撃性、流動安定性および接着強度に優れている。

[0137] また、上記脂肪族カルボン酸 (C) のカルボン酸イオン換算での含有量が、上記エチレンービニルアルコール系共重合体 (A)、上記酢酸および／またはその塩 (B)、上記脂肪族カルボン酸 (C)、上記脂肪族カルボン酸金属塩 (D)、上記ホウ酸および／またはその塩 (F) の含有量の総和に対して、 $0.001 \sim 450 \text{ ppm}$ であると、より一層、耐衝撃性、流動安定性および色調安定性に優れている。

[0138] また、上記酢酸および／またはその塩 (B) の酢酸イオン換算での含有量が、上記エチレンービニルアルコール系共重合体 (A)、上記酢酸および／またはその塩 (B)、上記脂肪族カルボン酸 (C)、上記脂肪族カルボン酸金属塩 (D)、上記ホウ酸および／またはその塩 (F) の含有量の総和に対して、 $10 \sim 2000 \text{ ppm}$ であると、より一層、製膜した際の耐衝撃性と接着強度に優れ、さらに色調安定性にも優れている。

[0139] また、上記ホウ酸および／またはその塩 (F) のホウ素換算での含有量が、上記エチレンービニルアルコール系共重合体 (A)、上記酢酸および／またはその塩 (B)、上記脂肪族カルボン酸 (C)、上記脂肪族カルボン酸金属塩 (D)、上記ホウ酸および／またはその塩 (F) の含有量の総和に対し

て、0.001～500ppmであると、より一層、製膜した際の耐衝撃性に優れ、さらに色調安定性にも優れている。

[0140] また、上記脂肪族カルボン酸（C）のカルボン酸イオン換算での含有量に対する上記酢酸および／またはその塩（B）の酢酸イオン換算での含有量比（酢酸および／またはその塩（B）の酢酸イオン換算含有量／脂肪族カルボン酸（C）のカルボン酸イオン換算含有量）が、重量基準で0.0001～10000であると、より一層、製膜した際の耐衝撃性に優れ、さらに色調安定性にも優れている。

[0141] また、脂肪族カルボン酸（C）のカルボン酸イオン換算での含有量に対する上記ホウ酸および／またはその塩（F）のホウ素換算での含有量比（ホウ酸および／またはその塩（F）のホウ素換算での含有量／脂肪族カルボン酸（C）のカルボン酸イオン換算含有量）が、重量基準で0.0001～10000であると、より一層、製膜した際の耐衝撃性に優れ、さらに色調安定性にも優れている。

[0142] また、上記EVOH樹脂組成物を用いて得られる多層構造体は、機械的物性（耐衝撃性）に優れ、かつ熔融成形時の色調低下や接着強度低下が改善された優れた多層構造体である。

[0143] さらに、本発明の包装体は、上記多層構造体からなることから、得られる包装体もまた、耐衝撃性および接着強度に優れ、かつ色調安定性にも優れている。

[0144] 〔発明を実施するための形態〕

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る。

[0145] 本発明のEVOH樹脂組成物は、EVOH（A）を主成分とし、酢酸および／またはその塩（B）、酢酸以外の脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸（C）の金属塩である脂肪族カルボン酸金属塩（D）、ホウ酸および／またはその塩（F）を含むものである。本発明のEVOH樹脂組成物は、ベース樹脂がEVOH（A）であり、EVOH樹脂組成物におけるEVOH樹脂組成物の含有量が、重量基準で0.0001～10000であると、より一層、製膜した際の耐衝撃性に優れ、さらに色調安定性にも優れている。

OH (A) の含有量は、通常 60 重量%以上であり、好ましくは 70 重量%以上であり、より好ましくは 80 重量%以上であり、特に好ましくは 90 重量%以上である。以下、各構成成分について説明する。

なお、本明細書において「および／または」とは、少なくとも一方を意味し、「Xおよび／またはY」の場合、Xのみ、Yのみ、XおよびYの三通りを意味するものである。

[0146] <EVOH (A)>

本発明で用いる EVOH (A) は、通常、エチレンとビニルエステル系モノマーとを共重合させた後にケン化させることにより得られる樹脂であり、前記の第 1 の態様で説明した (A) 成分と同様のものを用いることができる。

[0147] <酢酸および／またはその塩 (B)>

本発明の EVOH 樹脂組成物は、酢酸および／またはその塩 (B) を含有するものである。すなわち、本発明の EVOH 樹脂組成物は、酢酸および酢酸塩からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有するものである。

[0148] 上記酢酸および／またはその塩 (B) としては、前記の第 1 の態様で説明した (B) 成分と同様のものを用いることができる。なかでも、好ましくは酢酸、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム、特に好ましくは酢酸、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、さらに好ましくは酢酸、酢酸ナトリウムである。殊に好ましくは、酢酸ナトリウムである。

[0149] 上記酢酸および／またはその塩 (B) の酢酸イオン換算での含有量は、EVOH (A)、酢酸および／またはその塩 (B)、脂肪族カルボン酸 (C)、脂肪族カルボン酸金属塩 (D)、ホウ酸および／またはその塩 (F) の含有量の総和に対して、通常 10～2000 ppm であり、好ましくは 15～1500 ppm、特に好ましくは 20～1000 ppm、殊に好ましくは 25～650 ppm である。

かかる含有量が少なすぎると、上記脂肪族カルボン酸金属塩 (D) の熱分解物によって接着強度が低下したり、本発明の効果が十分に得られない傾向

があり、含有量が多すぎると、溶融成形時の色調安定性が低下しやすくなったり、本発明の効果が十分に得られない傾向がある。

[0150] 上記酢酸および／またはその塩（B）の酢酸イオン換算での含有量は、公知の分析方法にて測定することができる。例えば、液体クロマトグラフィー質量分析法（LC/MS）やガスクロマトグラフィー質量分析法（GC/MS）等を用いて測定することができる。

[0151] <酢酸以外の脂肪族カルボン酸（C）>

本発明のEVOH樹脂組成物は、酢酸以外の脂肪族カルボン酸（C）を含有するものであり、脂肪族カルボン酸（C）としては、前記の第1の態様で説明した（C）成分と同様のものを用いることができる。上記脂肪族カルボン酸（C）の炭素数としては、通常3～30、好ましくは4～22、より好ましくは4～20、特に好ましくは5～14である。上記脂肪族カルボン酸（C）の炭素数が上記範囲内であると、本発明の効果がより効果的に得られる傾向がある。

[0152] 上記脂肪族カルボン酸（C）のカルボン酸イオン換算での含有量は、EVOH（A）、酢酸および／またはその塩（B）、脂肪族カルボン酸（C）、脂肪族カルボン酸金属塩（D）、ホウ酸および／またはその塩（F）の含有量の総和に対して、通常0.001～950ppmであり、好ましくは0.001～450ppmであり、より好ましくは0.01～350ppmであり、特に好ましくは0.1～250ppm、殊に好ましくは0.5～200ppmである。

かかる含有量が少なすぎると、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の熱安定性が不十分となり、結果として本発明の効果が十分に得られない傾向があり、含有量が多すぎると溶融成形時の色調安定性が低下しやすくなったり、上記脂肪族カルボン酸（C）自体が可塑剤として作用し、本発明の効果が十分に得られない傾向がある。

[0153] 上記脂肪族カルボン酸（C）のカルボン酸イオン換算での含有量に対する上記酢酸および／またはその塩（B）の酢酸イオン換算での含有量比（酢酸

および／またはその塩（Ｂ）の酢酸イオン換算含有量／脂肪族カルボン酸（Ｃ）のカルボン酸イオン換算含有量）は、重量基準で通常０．０００１～１００００であり、好ましくは０．００１～５０００であり、より好ましくは０．１～１０００であり、特に好ましくは１～６５０であり、殊に好ましくは１～６００である。

かかる含有量比が上記範囲内にあると、本発明の効果がより顕著に得られる傾向があり、上記範囲より小さいと、溶融成形時の色調安定性が不十分だったり、接着強度が不十分となる傾向があり、上記範囲より大きいと、本発明の効果が十分に得られない傾向がある。

[0154] ＜脂肪族カルボン酸金属塩（Ｄ）＞

本発明のＥＶＯＨ樹脂組成物は、上記酢酸以外の脂肪族カルボン酸（Ｃ）の金属塩である脂肪族カルボン酸金属塩（Ｄ）を含有するものである。脂肪族カルボン酸金属塩（Ｄ）としては、前記の第１の態様で説明した（Ｄ）成分と同様のものを用いることができる。

[0155] 上記脂肪族カルボン酸（Ｃ）と脂肪族カルボン酸金属塩（Ｄ）のアニオン種が同一種であることにより優れた効果が得られる理由は明らかではないが、特定量の上記脂肪族カルボン酸（Ｃ）と上記脂肪族カルボン酸金属塩（Ｄ）とを併用することで、上記脂肪族カルボン酸金属塩（Ｄ）の分散性が顕著に向上し、より優れた本発明の効果が得られるものと推測される。また、脂肪族カルボン酸（Ｃ）は脂肪族カルボン酸金属塩（Ｄ）の金属種と相互作用し、金属錯体のような状態で存在すると考えられ、かかる脂肪族カルボン酸金属塩（Ｄ）のアニオン種が脂肪族カルボン酸（Ｃ）と同一種であることにより、よりエネルギー的に安定な状態で存在することが可能となり、溶融成形した際にも熱安定性に優れ、結果としてＥＶＯＨ樹脂組成物の機械的特性（耐衝撃性）が改善されると推測される。

[0156] また、上記脂肪族カルボン酸（Ｃ）および上記脂肪族カルボン酸金属塩（Ｄ）の炭素数が、通常３～３０、好ましくは４～２２、より好ましくは４～２０、特に好ましくは５～１４であると、より顕著に機械的特性（耐衝撃性

）が改善される傾向がある。かかる理由は明らかではないが、上記脂肪族カルボン酸（C）および上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の炭素数が上記範囲内にあると、上記脂肪族カルボン酸（C）および脂肪族カルボン酸金属塩（D）がEVOH樹脂組成物中により均一に分散しやすくなったため、結果としてEVOH樹脂組成物の機械的特性（耐衝撃性）がより顕著に改善されると推測される。

[0157] また、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）単独では耐衝撃性が改善する一方で接着強度が低下する傾向がある。かかる理由は明らかではないが、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）単独では、それ自体の熱安定性が不十分であり、溶融成形時に生成した脂肪族カルボン酸金属塩（D）の熱分解物によって、接着強度が低下したものと考えられる。これに対し本発明では上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）と酢酸および／またはその塩（B）を併用することにより、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の熱分解物を酢酸および／またはその塩（B）が捕捉して分散することにより、接着強度の低下が抑制されるものと推測される。

[0158] 上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属イオン換算での含有量は、EVOH（A）、酢酸および／またはその塩（B）、脂肪族カルボン酸（C）、脂肪族カルボン酸金属塩（D）、ホウ酸および／またはその塩（F）の含有量の総和に対して、通常1～500ppmであり、好ましくは5～300ppmであり、より好ましくは10～250ppm、特に好ましくは10～200ppmであり、殊に好ましくは30～150ppmである。脂肪族カルボン酸金属塩（D）の含有量が少なすぎると、本発明の効果が十分に得られない傾向があり、含有量が多すぎると、接着強度が低下したり、溶融成形時の色調安定性が低下しやすくなる傾向がある。

[0159] 上記脂肪族カルボン酸（C）のカルボン酸イオン換算での含有量、および上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属イオン換算での含有量は、公知の分析方法にて測定することができる。例えば下記のような方法単独またはそれらを組み合わせる事で求めることができる。

(i) 脂肪族カルボン酸金属塩 (D) の金属イオン換算での含有量：乾燥した試料を精秤して、恒量化した白金蒸発皿に入れ、電熱器で炭化し、次いでガスバーナーで加熱し、煙が出なくなるまで焼き、さらに電気炉内に上記の白金蒸発皿を入れ、昇温して、完全に灰化させる。これを冷却後、灰化物に塩酸および純水を入れ、電熱器で加熱して溶解し、メスフラスコに流し込み、純水で容量を一定にして原子吸光分析用の試料とする。この原子吸光分析用試料中の金属量を原子吸光度法で定量分析することにより、脂肪族カルボン酸金属塩 (D) の金属イオン換算での含有量を求めることができる。

(ii) 脂肪族カルボン酸 (C) のカルボン酸イオン換算での含有量：まず、液体クロマトグラフィー質量分析法 (LC/MS) やガスクロマトグラフィー質量分析法 (GC/MS) 等を用いて、EVOH樹脂組成物中の脂肪族カルボン酸 (C) とその金属塩 (D) のカルボン酸イオン換算での含有量の総和 (C_x) を定量する。その後、前述の脂肪族カルボン酸金属塩 (D) の金属イオン換算での含有量から、脂肪族カルボン酸金属塩 (D) のカルボン酸イオン換算での含有量 (C_y) を算出する。そして、脂肪族カルボン酸 (C) とその金属塩 (D) のカルボン酸イオン換算での含有量の総和 (C_x) と脂肪族カルボン酸金属塩 (D) のカルボン酸イオン換算での含有量 (C_y) の差 ($(C_x) - (C_y)$) から、脂肪族カルボン酸 (C) のカルボン酸イオン換算での含有量を求めることができる。

[0160] <ホウ酸および／またはその塩 (F)>

本発明のEVOH樹脂組成物は、上記ホウ酸および／またはその塩 (F) を含有するものである。すなわち、本発明のEVOH樹脂組成物は、ホウ酸およびホウ酸塩からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有するものである。

[0161] 上記ホウ酸および／またはその塩 (F) としては、通常、ホウ酸、ホウ酸の金属塩、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)等の他、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等が挙げられ、なかでもホウ砂、ホウ酸、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸亜鉛、ホウ酸カルシウム、ホウ酸マグネシウムが好ましく、特に好ましくは、ホウ酸、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸亜鉛、殊に好ましくは、ホウ酸である。

[0162] 上記ホウ酸および／またはその塩(F)のホウ素換算での含有量は、EVOH(A)、酢酸および／またはその塩(B)、脂肪族カルボン酸(C)、脂肪族カルボン酸金属塩(D)、ホウ酸および／またはその塩(F)の含有量の総和に対して、通常0.001~1000ppm、好ましくは0.001~600ppmであり、より好ましくは0.001~500ppm、さらに好ましくは0.01~400ppm、特に好ましくは0.05~330ppm、より特に好ましくは0.1~250ppm、殊に好ましくは1~120ppmである。

かかる含有量が少なすぎると、本発明の効果（耐衝撃性および流動安定性改善効果）が十分に得られない傾向があり、多すぎると、色調が低下したり、多層製膜時にフィッシュアイが多発し、本発明の効果（耐衝撃性および流動安定性改善効果）が十分に得られない傾向がある。

[0163] また、特定量のホウ酸および／またはその塩（F）を用いることによって優れた効果が得られる理由は明らかではないが、EVOH樹脂組成物中に分散したホウ酸および／またはその塩（F）が、EVOH分子鎖と相互作用することでEVOH分子鎖同士の架橋構造を形成し、EVOH樹脂組成物を多層共押出成形した際に、EVOH樹脂組成物の分子配向や結晶構造等の高次構造の形成をより顕著に促進させるため、結果として機械的特性（耐衝撃性）が著しく改善されると推測される。

また、上記酢酸および／またはその塩（B）が捕捉しきれなかった、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の熱分解物や上記EVOH（A）の熱分解物を、ホウ酸および／またはその塩（F）が捕捉する事によって、色調の低下を抑制するものと推測される。

[0164] 上記ホウ酸および／またはその塩（F）のホウ素換算での含有量は、公知の分析方法にて測定することができる。例えば、EVOH樹脂組成物を湿式分解後、定容したものを検液とし、誘導結合プラズマ発光分析法（ICP-AES）にてホウ素量を定量することができる。

[0165] 本発明のEVOH樹脂組成物は、上記酢酸および／またはその塩（B）の酢酸イオン換算での含有量に対する脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属イオン換算含有量比（（D）／（B））は、重量基準で、下記の式（1）を満たすものである。

[式] $0.001 \leq ((D) \text{ 金属イオン換算含有量} / (B) \text{ 酢酸イオン換算含有量}) \leq 1.30 \cdots (1)$

好ましくは $0.005 \leq ((D) / (B)) \leq 1.1$ 、より好ましくは $0.005 \leq ((D) / (B)) \leq 1.0$ 、さらにより好ましくは $0.01 \leq ((D) / (B)) \leq 0.8$ 、特に好ましくは $0.04 \leq ((D) / (B))$

) ≤ 0.48 、殊に好ましくは $0.05 \leq ((D) / (B)) \leq 0.45$ である。かかる値が上記範囲内にあると、本発明の効果がより顕著に得られる傾向があり、上記範囲より小さいと、本発明の効果が十分に得られない傾向があり、上記範囲より大きいと、熔融成形時の色調安定性が不十分だったり、接着強度が不十分となる傾向がある。

[0166] 本発明のEVOH樹脂組成物は、上記脂肪族カルボン酸(C)のカルボン酸イオン換算での含有量に対する脂肪族カルボン酸金属塩(D)の金属イオン換算含有量比 $((D) / (C))$ は、重量基準で、下記の式(2)を満たすものである。

[式] $0.11 \leq ((D) \text{ 金属イオン換算含有量} / (C) \text{ カルボン酸イオン換算含有量}) \leq 100 \cdots (2)$

好ましくは $0.13 \leq ((D) / (C)) \leq 90$ 、さらに好ましくは $0.15 \leq ((D) / (C)) \leq 80$ 、特に好ましくは $0.2 \leq ((D) / (C)) \leq 70$ である。かかる値が上記範囲内にあると、本発明の効果がより顕著に得られる傾向があり、上記範囲より小さいと、熔融成形時の色調安定性が不十分だったり、本発明の効果が十分に得られない傾向があり、上記範囲より大きいと、熔融成形時の色調安定性が不十分だったり、成形性が不十分となる傾向がある。

[0167] 本発明のEVOH樹脂組成物は、ホウ酸および／またはその塩(F)のホウ素換算での含有量に対する脂肪族カルボン酸金属塩(D)の金属イオン換算含有量比 $((D) / (F))$ は、重量基準で、下記の式(4)を満たすものである。

[式] $0.11 \leq ((D) \text{ 金属イオン換算含有量} / (F) \text{ ホウ素換算含有量}) \leq 100 \cdots (4)$

好ましくは $0.13 \leq ((D) / (F)) \leq 90$ 、特に好ましくは $0.15 \leq ((D) / (F)) \leq 80$ 、殊に好ましくは $0.2 \leq ((D) / (F)) \leq 70$ である。かかる値が上記範囲内にあると、本発明の効果がより顕著に得られる傾向があり、上記範囲より小さいと、色調が低下したり、多層製

膜時にフィッシュアイが多発し、本発明の効果（耐衝撃性改善効果）が充分に得られない傾向があり、上記範囲より大きいと、本発明の効果（耐衝撃性改善効果）が充分に得られない傾向がある。

[0168] 上記酢酸および／またはその塩（B）、上記脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）、ホウ酸および／またはその塩（F）の含有量が、重量基準で式（1）、（2）および（4）を満たすことにより優れた効果が得られる理由は明らかではないが、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）とアニオン種が同一種である特定量の上記脂肪族カルボン酸（C）は、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の分散性および熱安定性を高める効果がある一方で、上記脂肪族カルボン酸（C）の含有量が多すぎると上記脂肪族カルボン酸（C）自体が可塑剤として作用したため、本発明の効果（耐衝撃性改善効果）が充分に得られないものと推察される。また、特定量の酢酸および／またはその塩（B）は、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の熱分解物を捕捉し、接着強度低下を抑制する効果がある一方で、酢酸および／またはその塩（B）の含有量が多すぎるとEVOH（A）の熱安定性を著しく低下させ、色調安定性が低下しやすくなったり、本発明の効果（耐衝撃性改善効果）が充分に得られないものと推測される。また、特定量の、ホウ酸および／またはその塩（F）は、EVOH樹脂組成物中に分散したホウ酸および／またはその塩（F）が、EVOH分子鎖と相互作用することでEVOH分子鎖同士の架橋構造を形成し、EVOH樹脂組成物を多層共押出成形した際に、EVOH樹脂組成物の分子配向や結晶構造等の高次構造の形成をより顕著に促進させるため、結果として脂肪族カルボン酸金属塩（D）単体で使用了場合よりも機械的特性（耐衝撃性）および流動性が著しく改善され、さらには、上記酢酸および／またはその塩（B）が捕捉しきれなかった、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の熱分解物や上記EVOH（A）の熱分解物を、ホウ酸および／またはその塩（F）が捕捉する事によって、色調の低下を抑制する効果があるものと推察される。一方で、ホウ酸および／またはその塩（F）の含有量が多すぎると、EVOH分子鎖同士の架橋構造が過剰に

形成され、多層製膜時にフィッシュアイが多発することで本発明の効果（耐衝撃性および流動安定性改善効果）が十分に得られなかったり、ホウ酸および／またはその塩（F）そのものの熱分解が原因で色調安定性が低下しやすくなったりするものと推測される。

[0169] また、本発明のEVOH樹脂組成物は、耐衝撃性の観点から、210℃、100S⁻¹での伸長粘度が、下記式（II4）を満たすことが好ましい。

$$[式] 850 \leq \text{伸長粘度} [Pa \cdot s] \leq 48000 \cdots (II4)$$

より好ましくは900 ≤ 伸長粘度 [Pa · s] ≤ 30000、特に好ましくは950 ≤ 伸長粘度 [Pa · s] ≤ 20000である。かかる値が上記範囲内にあると、本発明の効果がより顕著に得られる傾向があり、上記範囲より小さいと、本発明の効果が十分に得られない傾向があり、上記範囲より大きいと熔融成形時の成形性が不十分となる傾向がある。

[0170] 本発明のEVOH樹脂組成物の210℃、100S⁻¹での伸長粘度が、式（II4）を満たすことにより優れた効果が得られる理由は明らかではないが、本発明のEVOH樹脂組成物の210℃、100S⁻¹での伸長粘度が式（II4）を満たすことにより、EVOH樹脂組成物中に適度に形成されたEVOH分子鎖同士の絡み合い構造が、EVOH樹脂組成物を多層共押出成形した際に、EVOH樹脂組成物の分子配向や結晶構造等の高次構造の形成をより顕著に促進させるため、結果として機械的特性（耐衝撃性）が著しく改善されると推測される。

[0171] <EVOH樹脂組成物の伸長粘度（Pa · s）評価方法>

本発明のEVOH樹脂組成物の210℃、100S⁻¹での伸長粘度（Pa · s）は、前記の第1の態様に記載の伸長粘度評価方法と同様のものを用いることができる。

[0172] <他の熱可塑性樹脂>

本発明のEVOH樹脂組成物には、樹脂成分として、EVOH（A）以外に、他の熱可塑性樹脂を、EVOH（A）に対して、通常30重量%以下となるような範囲内で含有してもよい。

[0173] 上記他の熱可塑性樹脂としては、前記の第1の態様に記載の＜他の熱可塑性樹脂＞と同様のものを用いることができる。

[0174] ＜その他の添加剤＞

本発明のEVOH樹脂組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲（例えば、通常、EVOH樹脂組成物の10重量%以下、好ましくは5重量%以下）において、一般的にEVOH樹脂組成物に配合する添加剤、例えば、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（例えば、飽和脂肪族アミド（例えば、ステアリン酸アミド等）、不飽和脂肪酸アミド（例えば、オレイン酸アミド等）、ビス脂肪酸アミド（例えば、エチレンビスステアリン酸アミド等）、低分子量ポリオレフィン（例えば、分子量500～10000程度の低分子量ポリエチレン、または低分子量ポリプロピレン等）、可塑剤（例えば、エチレングリコール、グリセリン、ヘキサジオール等の脂肪族多価アルコール等）、光安定剤、界面活性剤、抗菌剤、乾燥剤、不溶性無機塩（例えば、ハイドロタルサイト等）、充填材（例えば、無機フィラー等）、アンチブロッキング剤、難燃剤、架橋剤、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、リン酸および／またはその塩、桂皮酸および／またはその塩、共役ポリエン化合物、エンジオール基含有物質（例えば、没食子酸プロピル等のフェノール類等）、アルデヒド化合物（例えば、クロトンアルデヒド等の不飽和アルデヒド類等）等の公知の添加剤が含有されていてもよい。これらは単独で、もしくは2種以上併せて用いることができる。

[0175] 上記リン酸および／またはその塩の具体例としては、例えば、リン酸、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸三カリウム、リン酸一水素カルシウム、リン酸二水素カルシウム、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸水素マグネシウム、リン酸二水素マグネシウム、リン酸水素亜鉛、リン酸水素バリウム、リン酸水素マンガン等を挙げることができ、これらは単独でもしくは2種類以上併せて用いることができる。なかでも、好ましくはリン酸、

リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸二水素カルシウム、リン酸二水素マグネシウム、リン酸水素亜鉛であり、特に好ましくはリン酸、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カルシウム、リン酸二水素マグネシウムであり、殊に好ましくはリン酸である。

[0176] 上記リン酸および／またはその塩のリン換算での含有量は、EVOH(A)、酢酸および／またはその塩(B)、脂肪族カルボン酸(C)、脂肪族カルボン酸金属塩(D)、ホウ酸および／またはその塩(F)、リン酸および／またはその塩の含有量の総和に対して、通常900ppm以下が好ましく、より好ましくは0.01~700ppm、さらにより特に好ましくは0.1~500ppm、特に殊に好ましくは1~300ppmである。

[0177] 上記桂皮酸および／またはその塩の具体例としては、例えば、シスー桂皮酸、トランスー桂皮酸を挙げる事ができ、安定性および価格の観点から、好適にはトランスー桂皮酸が用いられる。また、桂皮酸塩としては、例えば、桂皮酸リチウム、桂皮酸ナトリウム、桂皮酸カリウム等の桂皮酸アルカリ金属塩、桂皮酸マグネシウム、桂皮酸カルシウム、桂皮酸バリウム等の桂皮酸アルカリ土類金属塩等が挙げられる。これら桂皮酸および／またはその塩は、単独でもしくは2種類以上併せて用いることができる。なかでも、トランスー桂皮酸を単独で用いることが好ましい。

[0178] 上記桂皮酸および／またはその塩の桂皮酸イオン換算での含有量は、EVOH(A)、酢酸および／またはその塩(B)、脂肪族カルボン酸(C)、脂肪族カルボン酸金属塩(D)、ホウ酸および／またはその塩(F)、桂皮酸および／またはその塩の含有量の総和に対して、通常1~1200ppmであり、1~1000ppmであることが好ましく、より好ましくは10~800ppm、さらに好ましくは15~500ppmである。

[0179] 上記共役ポリエン化合物とは、炭素-炭素二重結合と炭素-炭素単結合が交互に繋がってなる構造であって、炭素-炭素二重結合の数が2個以上である、いわゆる共役二重結合を有する化合物である。共役ポリエン化合物は、2個の炭素-炭素二重結合と1個の炭素-炭素単結合が交互に繋がってなる

構造である共役ジエン、3個の炭素－炭素二重結合と2個の炭素－炭素単結合が交互に繋がってなる構造である共役トリエン、あるいはそれ以上の数の炭素－炭素二重結合と炭素－炭素単結合が交互に繋がってなる構造である共役ポリエン化合物であってもよい。ただし、共役する炭素－炭素二重結合の数が8個以上になると共役ポリエン化合物自身の色により成形物が着色する懸念があるので、共役する炭素－炭素二重結合の数が7個以下であるポリエンであることが好ましい。また、2個以上の炭素－炭素二重結合からなる上記共役二重結合が互いに共役せずに1分子中に複数組あってもよい。例えば、桐油のように共役トリエンが同一分子内に3個ある化合物も共役ポリエン化合物に含まれる。

[0180] 共役ポリエン化合物の具体例としては、イソプレン、ミルセン、ファルネセン、センブレン、ソルビン酸、ソルビン酸エステル、ソルビン酸塩、アビエチン酸等の炭素－炭素二重結合を2個有する共役ジエン化合物；1，3，5－ヘキサトリエン、2，4，6－オクタトリエン－1－カルボン酸、エレオステアリン酸、桐油、コレカルシフェロール等の炭素－炭素二重結合を3個有する共役トリエン化合物；シクロオクタテトラエン、2，4，6，8－デカテトラエン－1－カルボン酸、レチノール、レチノイン酸等の炭素－炭素二重結合を4個以上有する共役ポリエン化合物等が挙げられる。これらの共役ポリエン化合物は、それぞれ単独で用いてもよいし、2種類以上を併用して用いてもよい。

[0181] 上記共役ポリエン化合物の含有量は、EVOH（A）、酢酸および／またはその塩（B）、脂肪族カルボン酸（C）、脂肪族カルボン酸金属塩（D）、ホウ酸および／またはその塩（F）、共役ポリエン化合物の総和に対して、通常0.01～10000ppmであり、好ましくは0.1～1000ppm、特に好ましくは0.5～500ppmである。

[0182] 上記熱安定剤としては、熔融成形時の熱安定性等の各種物性を向上させる目的で、例えば、プロピオン酸、酪酸、ラウリル酸、ステアリン酸、オレイン酸、ベヘニン酸等の有機酸類（ただし、上記有機酸類を脂肪族カルボン酸

(C)として用いる場合は、熱安定剤には含めない。)または、上記有機酸類のアルカリ金属塩(ナトリウム、カリウム等)、アルカリ土類金属塩(カルシウム、マグネシウム等)等が挙げられる。これらは単独で、もしくは2種以上併せて用いることができる。

[0183] <EVOH樹脂組成物の製造方法>

本発明のEVOH樹脂組成物の製造方法は、特に限定するものではないが、例えば、以下の(Ⅰ)～(ⅠⅤ)に示す方法等が挙げられる。

(Ⅰ) EVOH (A) のペレットに酢酸および／またはその塩 (B)、脂肪族カルボン酸 (C)、脂肪族カルボン酸金属塩 (D)、ホウ酸および／またはその塩 (F) からなる群より選ばれる少なくとも1種を所定割合で配合して、ドライブレンドする方法 (ドライブレンド法)。

(ⅠⅠ) EVOH (A) のペレットを酢酸および／またはその塩 (B)、脂肪族カルボン酸 (C)、脂肪族カルボン酸金属塩 (D)、ホウ酸および／またはその塩 (F) からなる群より選ばれる少なくとも1種を含有する溶液に浸漬させた後、ペレットを乾燥させる方法 (浸漬法)。

(ⅠⅠⅠ) EVOH (A) の溶融混練時に酢酸および／またはその塩 (B)、脂肪族カルボン酸 (C)、脂肪族カルボン酸金属塩 (D)、ホウ酸および／またはその塩 (F) からなる群より選ばれる少なくとも1種を配合し、その後ペレットを作製する方法 (溶融混練法)。

(ⅠⅤ) EVOH (A) を含有した溶液に酢酸および／またはその塩 (B)、脂肪族カルボン酸 (C)、脂肪族カルボン酸金属塩 (D)、ホウ酸および／またはその塩 (F) からなる群より選ばれる少なくとも1種を添加して混合後、溶液中の溶媒を除去する方法 (溶液混合法)。

[0184] これらのなかでも(Ⅰ)のEVOH (A) のペレットに酢酸および／またはその塩 (B)、脂肪族カルボン酸 (C)、脂肪族カルボン酸金属塩 (D)、ホウ酸および／またはその塩 (F) からなる群より選ばれる少なくとも1種を所定割合で配合して、ドライブレンドする方法 (ドライブレンド法) が生産性、経済性の点で実用的であり工業上好ましい。なお、上記の方法は複

数を組み合わせて用いてもよい。また、上記その他の添加剤を配合する場合も上記（Ⅰ）～（ⅠⅤ）の方法に準じることにより、その他の添加剤を含有するEVOH樹脂組成物が得られる。

[0185] 上記（Ⅰ）の方法におけるドライブレンドの手段としては、例えば、ロッキングミキサー、リボンブレンダー、ラインミキサー等の公知の混合装置を用いることができる。

[0186] 上記（Ⅰ）の方法におけるドライブレンドにあたっては、酢酸および／またはその塩（B）、脂肪族カルボン酸（C）、脂肪族カルボン酸金属塩（D）、ホウ酸および／またはその塩（F）からなる群より選ばれる少なくとも1種の成分の付着性を向上させるために、かかるEVOH（A）のペレットの含水率を0.1～5重量%（さらには0.5～4重量%、特には1～3重量%）に調整しておくことが好ましく、かかる含水率が小さすぎる場合は酢酸および／またはその塩（B）、脂肪族カルボン酸（C）、脂肪族カルボン酸金属塩（D）、ホウ酸および／またはその塩（F）からなる群より選ばれる少なくとも1種が脱落しやすく付着分布が不均一となりやすい傾向がある。逆に大きすぎる場合は、酢酸および／またはその塩（B）、脂肪族カルボン酸（C）、脂肪族カルボン酸金属塩（D）、ホウ酸および／またはその塩（F）からなる群より選ばれる少なくとも1種が凝集して付着分布が不均一となる傾向がある。

[0187] なお、ここでいうEVOH（A）のペレットの含水率については、以下の方法により測定・算出されるものである。

[含水率の測定方法]

EVOH（A）のペレットを電子天秤にて秤量（W1：単位g）後、150℃に維持された熱風オープン型乾燥器に入れ、5時間乾燥させてから、さらにデシケーター中で30分間放冷させた後の重量を同様に秤量（W2：単位g）して、以下の式から算出する。

$$[\text{式}] \quad \text{含水率}(\%) = \{(W1 - W2) / W1\} \times 100$$

[0188] また、上記（Ⅰ）、（ⅠⅠ）の方法では、EVOH（A）のペレットの外

側に酢酸および／またはその塩（B）、脂肪族カルボン酸（C）、脂肪族カルボン酸金属塩（D）、ホウ酸および／またはその塩（F）からなる群より選ばれる少なくとも１種の成分が付着したペレットが得られる。

[0189] 上記（１１１）の方法における溶融混練の手段としては、例えば、ニーダー、ルーダー、押出機、ミキシングロール、バンバリーミキサー、プラストミル等の公知の溶融混練装置を使用して行うことができ、通常は１５０～３００℃（さらには１８０～２８０℃）で、１分～２０分間程度溶融混練することが好ましく、特に単軸または二軸の押出機を用いることが容易にペレットを得られる点で工業上有利であり、また必要に応じて、ベント吸引装置、ギャボン装置、スクリーン装置等を設けることも好ましい。特に、水分や副生成物（熱分解低分子量物等）を除去するために、押出機に１個以上のベント孔を設けて減圧下に吸引したり、押出機中への酸素の混入を防ぐために、ホッパー内に窒素等の不活性ガスを連続的に供給したりすることにより、熱着色や熱劣化が軽減された品質の優れたEVOH樹脂組成物を得ることができる。

[0190] また、押出機等の溶融混練装置への供給方法についても特に限定されず、
１）EVOH（A）、酢酸および／またはその塩（B）、脂肪族カルボン酸（C）、脂肪族カルボン酸金属塩（D）、ホウ酸および／またはその塩（F）をドライブレンドし、一括して押出機に供給する方法、２）EVOH（A）を押出機に供給して溶融させたところに固体状の酢酸および／またはその塩（B）、脂肪族カルボン酸（C）、脂肪族カルボン酸金属塩（D）、ホウ酸および／またはその塩（F）を供給する方法（ソリッドサイドフィード法）、３）EVOH（A）を押出機に供給して溶融させたところに溶融状態の酢酸および／またはその塩（B）、脂肪族カルボン酸（C）、脂肪族カルボン酸金属塩（D）、ホウ酸および／またはその塩（F）を供給する方法（メルトサイドフィード法）等を挙げることができるが、なかでも、１）の方法が装置の簡便さ、ブレンド物のコスト面等で実用的である。

[0191] また、溶融混練後にペレットを作製する方法としては、公知の手法を用い

ることが可能であり、ストランドカット法、ホットカット法（空中カット法、アンダーウォーターカット法）等が挙げられる。工業的生産性の点で、好ましくはストランドカット法である。

[0192] 上記（ⅠⅤ）の方法における溶液混合法にあたって使用する溶媒は、公知のEVOHの良溶媒を用いればよく、代表的には水と炭素数1～4の脂肪族アルコールとの混合溶媒が用いられ、好ましくは水とメタノールとの混合溶媒である。溶解にあたっては任意に加熱や加圧を行うことが可能であり、濃度も任意である。EVOH（A）が溶解した溶液またはペーストに酢酸および／またはその塩（B）、脂肪族カルボン酸（C）、脂肪族カルボン酸金属塩（D）、ホウ酸および／またはその塩（F）を配合すればよい。このとき、酢酸および／またはその塩（B）、脂肪族カルボン酸（C）、脂肪族カルボン酸金属塩（D）、ホウ酸および／またはその塩（F）は固体、溶液、分散液等の状態で配合することが可能である。

配合後、均一に攪拌したEVOH樹脂組成物溶液またはペーストは、上記した公知の手法でペレット化する。工業的生産性の点で、好ましくはアンダーウォーターカット法である。得られたペレットは、公知の手法で乾燥する。

[0193] 上記ペレットの形状は、例えば、球形、オーバル形、円柱形、立方体形、直方体形等任意の形状が採用可能である。通常、オーバル形または円柱形であり、その大きさは、後に成形材料として用いる場合の利便性の観点から、オーバル形の場合は短径が通常1～6mm、好ましくは2～5mmであり、長径が通常1～6mm、好ましくは2～5mmである。円柱形の場合は底面の直径が通常1～6mm、好ましくは2～5mmであり、長さは通常1～6mm、好ましくは2～5mmである。

[0194] このようにして、本発明のEVOH樹脂組成物を得ることができる。

[0195] <多層構造体>

本発明の多層構造体は、上記本発明のEVOH樹脂組成物からなる層を少なくとも1層有するものである。本発明のEVOH樹脂組成物からなる層（

以下、単に「EVOH樹脂組成物層」という。)は、他の基材と積層することで、さらに強度を上げたり、他の機能を付与することができる。

[0196] 上記基材としては、EVOH以外の熱可塑性樹脂（以下「他の基材樹脂」という。）が好ましく用いられる。

[0197] 上記他の基材樹脂としては、例えば、直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、超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、エチレンープロピレン（ブロックおよびランダム）共重合体、エチレンー α -オレフィン（炭素数4～20の α -オレフィン）共重合体等のポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン、プロピレンー α -オレフィン（炭素数4～20の α -オレフィン）共重合体等のポリプロピレン系樹脂、ポリブテン、ポリペンテン、ポリ環状オレフィン系樹脂（環状オレフィン構造を主鎖および側鎖の少なくとも一方に有する重合体）等の（未変性）ポリオレフィン系樹脂や、これらのポリオレフィン類を不飽和カルボン酸またはそのエステルでグラフト変性した不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂等の変性オレフィン系樹脂を含む広義のポリオレフィン系樹脂、アイオノマー、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーアクリル酸共重合体、エチレンーアクリル酸エステル共重合体、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂（共重合ポリアミドも含む）、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ビニルエステル系樹脂、ポリエステルエラストマー、ポリウレタンエラストマー、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン等のハロゲン化ポリオレフィン、芳香族または脂肪族ポリケトン類等が挙げられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0198] これらのうち、疎水性を考慮した場合、疎水性樹脂である、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂が好ましく、より好ましくは、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリ環状オレフィン系樹脂およびこれらの不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂等のポリオレフィン系樹脂であり、特に好ましくはポリオレフィ

ン系樹脂である。

[0199] 上記ポリオレフィン系樹脂の α -オレフィン、バイオエタノールから誘導された植物由来 α -オレフィンであっても、非植物由来、すなわち石油由来の α -オレフィンであってもよく、これらを2種併用して使用してもよい。石油由来 α -オレフィンとしては多種多様なものが入手可能であるため、これらを用いて製造することにより、ポリオレフィン系樹脂の物性等を容易に調整することができる。植物由来 α -オレフィンを用いることにより、最終製品のバイオマス度をより一層高めることができ、環境への負荷を低減することができる。

[0200] 植物由来エチレンおよび植物由来 α -オレフィンの製造方法としては、慣用の方法にしたがって、サトウキビ、トウモロコシ、サツマイモ等の植物から得られる糖液や澱粉を、酵母等の微生物により発酵させてバイオエタノールを製造し、これを触媒存在下で加熱し、分子内脱水反応等により植物由来エチレンおよび植物由来 α -オレフィン（1-ブテン、1-ヘキセン等）を得ることができる。次いで、得られた植物由来エチレンおよび植物由来 α -オレフィンを用いて、石油由来ポリエチレン系樹脂の製造と同様にして、植物由来ポリエチレン系樹脂を製造することができる。

[0201] 植物由来エチレン、植物由来 α -オレフィンおよび植物由来ポリエチレン系樹脂の製造方法については、例えば特表2011-506628号公報等に詳細に記載されている。本発明において好適に使用される植物由来ポリエチレン系樹脂としては、ブラスケム（Braskem S. A.）社製のグリーンPE等が挙げられる。

[0202] 本発明の多層構造体の層構成は、本発明のEVOH樹脂組成物層をa（a1、a2、・・・）、他の基材樹脂層をb（b1、b2、・・・）とする場合、a/b、b/a/b、a1/a2、a/b/a、a1/a2/b、a/b1/b2、a1/a2/a3、b2/b1/a/b1/b2、b1/b2/a1/a2/a3/b3/b4、b2/b1/a1/b1/a1/b1/b2等、任意の組み合わせが可能である。また、任意のEVOH樹脂組成物

層（a）を基準にして、一方の積層方向に積層される層の構成と、他方に積層される層の構成とが互いに同一（対称）であっても、互いに異なってもよい（非対称）。さらに、任意のEVOH樹脂組成物層（a）を基準にして、一方の積層方向に積層される層の厚みと、他方に積層される層の厚みとが互いに同一（対称）であっても、互いに異なってもよい（非対称）。

なお、上記層構成において、それぞれの層間には、必要に応じて接着性樹脂層を介してもよい。本発明のEVOH樹脂組成物層の少なくとも一方の面に、接着性樹脂層を介して、他の基材樹脂層（すなわちEVOH以外の熱可塑性樹脂層）を有する多層構造体である場合、本発明の効果がより効果的に得られる傾向がある。

また、上記多層構造体を製造する過程で発生する端部や不良品等を再溶融成形して得られる、本発明のEVOH樹脂組成物と他の基材樹脂もしくは他の基材樹脂と接着性樹脂の混合物を含むリサイクル層をRとするとき、 $b/R/a$ 、 $a1/R/a2$ 、 $b1/R/a/b2$ 、 $b1/R1/a/R2/b2$ 、 $b1/R1/b2/a1/a2/a3/b3/R2/b4$ 、 $b1/a1/R/a2/b2$ 、 $b1/R1/a1/R2/a2/R3/b2$ 等とすることも可能である。本発明の多層構造体の層数は、のべ数にて通常2～15層、好ましくは3～10層である。

[0203] 本発明の多層構造体における、多層構造の層構成として、好ましくは、本発明のEVOH樹脂組成物層を中間層として含み、その中間層の両外側層として、他の基材樹脂層を設けた多層構造体の単位（ $b/a/b$ 、または $b/$ 接着性樹脂層/ $a/$ 接着性樹脂層/ b ）を基本単位として、この基本単位を少なくとも構成単位として備える多層構造体が好ましい。

[0204] 上記接着性樹脂層形成材料である接着性樹脂としては、公知のものを使用でき、他の基材樹脂層に用いる熱可塑性樹脂の種類に応じて適宜選択すればよい。代表的には不飽和カルボン酸またはその無水物をポリオレフィン系樹脂に付加反応やグラフト反応等により化学的に結合させて得られるカルボキシ基を含有する変性ポリオレフィン系重合体を挙げることができる。例えば

、無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン、無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン、無水マレイン酸グラフト変性エチレンープロピレン（ブロックおよびランダム）共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレンーエチルアクリレート共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレンー酢酸ビニル共重合体、無水マレイン酸変性ポリ環状オレフィン系樹脂、無水マレイン酸グラフト変性ポリオレフィン系樹脂等であり、これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0205] このときの、不飽和カルボン酸またはその無水物の含有量は、接着性樹脂全量に対して、通常0.001～3重量%であり、好ましくは0.01～1重量%、特に好ましくは0.03～0.5重量%である。変性物中の変性量が少ないと、接着性が不十分となる傾向があり、逆に多いと架橋反応を起こし、成形性が悪くなる傾向がある。

これらの接着性樹脂には、EVOH（A）、他のEVOH、ポリイソブチレン、エチレンープロピレンゴム等のゴム・エラストマー成分、さらにはポリオレフィン系樹脂層の樹脂等をブレンドすることも可能である。特に、接着性樹脂の母体のポリオレフィン系樹脂と異なるポリオレフィン系樹脂をブレンドすることも可能である。

[0206] 上記他の基材樹脂、接着性樹脂層には、本発明の趣旨を阻害しない範囲内（例えば、30重量%以下、好ましくは10重量%以下）において、本発明で用いる酢酸および／またはその塩（B）、脂肪族カルボン酸（C）、脂肪族カルボン酸金属塩（D）、ホウ酸および／またはその塩（F）の他、従来公知の可塑剤（例えば、エチレングリコール、グリセリン、ヘキサジオール等）、フィラー、クレー（例えば、モンモリロナイト等）、着色剤、酸化防止剤、帯電防止剤、滑剤（例えば、炭素数10～30高級脂肪酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、高級脂肪酸エステル（例えば、高級脂肪酸のメチルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、オクチルエステル等）、高級脂肪酸アミド（例えば、ステアリン酸アミド、ベヘニン酸アミド等の飽和脂肪族アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド等の不飽和

脂肪酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスエルカ酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド等のビス脂肪酸アミド等)、低分子量ポリオレフィン(例えば、分子量500〜10000程度の低分子量ポリエチレン、または低分子量ポリプロピレン等))、フッ化エチレン樹脂、核剤、ブロッキング防止剤、紫外線吸収剤、ワックス等を含んでいてもよい。これらは単独で、もしくは2種以上併せて用いることができる。

[0207] また、上記接着性樹脂層で用いる樹脂に対し、本発明における酢酸および／またはその塩(B)、脂肪族カルボン酸(C)、脂肪族カルボン酸金属塩(D)、ホウ酸および／またはその塩(F)からなる群より選ばれる少なくとも1種を配合することも好ましい。特に、本発明の樹脂組成物層と隣接する接着性樹脂層が脂肪族カルボン酸(C)、脂肪族カルボン酸金属塩(D)を含有する場合、さらに耐衝撃性に優れた多層構造体を得られる。

[0208] 本発明のEVOH樹脂組成物を他の基材樹脂と積層させて多層構造体を作製する場合(接着性樹脂層を介在させる場合を含む)、その積層方法は公知の方法にて行なうことができる。例えば、本発明のEVOH樹脂組成物のフィルム、シート等に他の基材樹脂を溶融押出ラミネートする方法、逆に他の基材樹脂に本発明のEVOH樹脂組成物を溶融押出ラミネートする方法、本発明のEVOH樹脂組成物と他の基材樹脂とを共押出する方法、本発明のEVOH樹脂組成物からなるフィルム(層)および他の基材樹脂(層)を各々作製し、これらを有機チタン化合物、イソシアネート化合物、ポリエステル系化合物、ポリウレタン化合物等の公知の接着剤を用いてドライラミネートする方法、他の基材樹脂上に本発明のEVOH樹脂組成物の溶液を塗工してから溶媒を除去する方法等が挙げられる。これらのなかでも、コストや環境の観点から考慮して共押出する方法が好ましい。

[0209] 上記多層構造体は、そのまま各種形状のものに使用することができるが、必要に応じて(加熱)延伸処理が施される。延伸処理は、一軸延伸、二軸延伸のいずれであってもよく、二軸延伸の場合は同時延伸であっても逐次延伸

であってもよい。また、延伸方法としてはロール延伸法、テンター延伸法、チューブラー延伸法、延伸ブロー法、真空圧空成形法等のうち延伸倍率の高いものも採用できる。延伸温度は、通常40～170℃、好ましくは60～160℃程度の範囲から選ばれる。延伸温度が低すぎた場合は延伸性が不良となる傾向があり、高すぎた場合は安定した延伸状態を維持することが困難となる傾向がある。

[0210] なお、上記多層構造体に対し、延伸後に寸法安定性を付与することを目的として、熱固定を行なってもよい。熱固定は周知の手段で実施可能であり、例えば、上記延伸した多層構造体（延伸フィルム）を、緊張状態を保ちながら通常80～180℃、好ましくは100～165℃で、通常2～600秒間程度熱処理を行なう。

[0211] また、本発明のEVOH樹脂組成物を用いて得られてなる多層延伸フィルムをシュリンク用フィルムとして用いる場合には、熱収縮性を付与するために、上記の熱固定を行わず、例えば、延伸後のフィルムに冷風を当てて冷却固定する等の処理を行なえばよい。

[0212] さらに、本発明の多層構造体からカップやトレイ状の多層容器を得ることも可能である。多層容器の作製方法としては、通常絞り成形法が採用され、具体的には真空成形法、圧空成形法、真空圧空成形法、プラグアシスト式真空圧空成形法等が挙げられる。さらに、多層パリソン（ブロー前の中空管状の予備成形物）からチューブやボトル状の多層容器を得る場合はブロー成形法が採用され、具体的には押出ブロー成形法（双頭式、金型移動式、パリソンシフト式、ロータリー式、アキュムレーター式、水平パリソン式等）、コールドパリソン式ブロー成形法、射出ブロー成形法、二軸延伸ブロー成形法（押出式コールドパリソン二軸延伸ブロー成形法、射出式コールドパリソン二軸延伸ブロー成形法、射出成形インライン式二軸延伸ブロー成形法等）等が挙げられる。本発明の多層構造体は必要に応じ、熱処理、冷却処理、圧延処理、印刷処理、ドライラミネート処理、溶液または溶融コート処理、製袋加工、深絞り加工、箱加工、チューブ加工、スプリット加工等を行なうこと

ができる。

[0213] 本発明の多層構造体（延伸したものを含む）の厚み、さらには多層構造体を構成する樹脂組成物層、他の基材樹脂層および接着性樹脂層の厚みは、層構成、基材樹脂の種類、接着性樹脂の種類、用途や包装形態、要求される物性等により適宜設定される。

[0214] 本発明の多層構造体（延伸したものを含む）の厚みは、通常10～500 μm 、好ましくは30～3000 μm 、特に好ましくは50～2000 μm である。多層構造体の総厚みが薄すぎる場合には、ガスバリア性が低下する傾向がある。また、多層構造体の総厚みが厚すぎる場合には、ガスバリア性が過剰性能となり、不必要な原料を使用することとなるため経済的に好ましくない。そして、上記多層構造体における本発明のEVOH樹脂組成物層は、通常1～500 μm 、好ましくは3～300 μm 、特に好ましくは5～200 μm であり、他の基材樹脂層は通常5～3000 μm 、好ましくは10～2000 μm 、特に好ましくは20～1000 μm であり、接着性樹脂層は、通常0.5～250 μm 、好ましくは1～150 μm 、特に好ましくは3～100 μm である。なお、上記の数値は、EVOH樹脂組成物層、接着性樹脂層、他の基材樹脂層のうち少なくとも1種の層が2層以上存在する場合には、同種の層の厚みを総計した値である。

[0215] さらに、多層構造体におけるEVOH樹脂組成物層と他の基材樹脂層との厚みの比（EVOH樹脂組成物層／他の基材樹脂層）は、各層が複数ある場合は最も厚みの厚い層同士の比にて、通常1／99～50／50、好ましくは5／95～45／55、特に好ましくは10／90～40／60である。また、多層構造体におけるEVOH樹脂組成物層と接着性樹脂層の厚み比（EVOH樹脂組成物層／接着性樹脂層）は、各層が複数ある場合は最も厚みの厚い層同士の比にて、通常10／90～99／1、好ましくは20／80～95／5、特に好ましくは50／50～90／10である。

[0216] <<上記（A）成分が、エチレン構造単位の含有量が異なる2種以上のEVOHである第3の態様>>

また、EVOHは他の熱可塑性樹脂と比べて延伸しにくい樹脂であるため、フィルムやシート、容器等の成形に際して、加熱延伸処理を伴う場合、外観不良が発生する問題があった。よって、他の熱可塑性樹脂の伸びに追従できるように、EVOHの延伸性を改善する必要がある。

[0217] また、一般に、EVOHは、エチレン構造単位の含有量（以下、単に「エチレン含有量」という場合もある）が高い程、延伸性が優れる傾向にある。一方、エチレン含有量が高くなるほど、ガスバリア性が低下する。ガスバリア性と延伸性の両立のために、エチレン含有量が低いEVOHと、エチレン含有量が高いEVOHを併用することが提案されている。

[0218] 例えば、特許文献6は、エチレン含有量、ケン化度が異なるEVOHを併用した組成物を提案している。特許文献6では、併用する2種類のEVOHのエチレン含有量の差が4モル%以上、ケン化度の差が3モル%以上であり、さらに溶解度パラメータの差が所定以上のEVOH樹脂組成物を中間層とし、ポリスチレン層と積層した積層体を真空圧空成形した成形品は、透明性、外観に優れ、クラック、偏肉がなく、ガスバリア性も優れていたと記載されている。

〔特許文献6〕特開昭63-230757号公報

[0219] しかし、上記特許文献1～4ではEVOHの一部をEVOH以外の樹脂に置き替えて配合するため、樹脂組成物中のEVOHの割合が低下し、EVOH由来のガスバリア性が低下する傾向があり、上記特許文献6では延伸性（二次成形性）は優れるものの、耐衝撃性が不十分となる傾向がある。

また、近年、インターネットショッピングの普及、発展途上国の経済成長等に伴い、物品流通のボーダーレス化が急速に進み、食品や薬品等の輸送期間が長期化する傾向があり、長期輸送時や取扱中における落下や衝突に対する高い耐衝撃性と、さらに優れたガスバリア性と優れた二次成形性を兼ね備えたEVOH樹脂組成物からなる多層構造体（包装材）が求められている。

[0220] そこで、本発明ではこのような背景下において、EVOH以外の樹脂を配合せずとも耐衝撃性に優れ、かつ接着強度および二次成形性にも優れたEVOH

OH樹脂組成物を提供する。

[0221] 〔課題を解決するための手段〕

しかるに本発明者は、かかる事情に鑑み鋭意研究を重ねた結果、エチレン構造単位の含有量が異なる2種以上のEVOHに酢酸および／またはその塩と、酢酸以外の脂肪族カルボン酸と、長周期型周期表第4周期dブロックに属する元素から選ばれる少なくとも1種の金属種を有する上記脂肪族カルボン酸の金属塩を併用することにより、製膜した際の耐衝撃性および接着強度に優れ、かつ色調安定性および二次成形性にも優れたEVOH樹脂組成物が得られることを見出した。

[0222] すなわち、一般的に脂肪酸金属塩は、EVOHの熱分解を促進し、EVOH樹脂組成物の耐衝撃性や色調を低下させることが知られており、EVOHの機械的特性（耐衝撃性）および色調改善を目的とした場合に、EVOHに脂肪酸金属塩を配合することは当業者であれば避けるものである。しかし、本発明者が、EVOHに、酢酸および／またはその塩、酢酸以外の脂肪族カルボン酸とその特定の金属塩を、特定の関係を満たすように併用したところ、その機械的特性（耐衝撃性）および色調が、従来の予想に反して改善されることを見出した。

[0223] このように、本発明は、以下の<III-1>～<III-13>を提供する。
<III-1> エチレン構造単位の含有量が異なる2種以上のエチレンービニルアルコール系共重合体（A）、酢酸および／またはその塩（B）、酢酸以外の脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸（C）の金属塩である脂肪族カルボン酸金属塩（D）を含有する樹脂組成物であって、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属種が、長周期型周期表第4周期dブロックに属する元素から選ばれる少なくとも1種であり、上記酢酸および／またはその塩（B）、上記脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の各種含有量が、重量基準で下記式（1）、（2）を満たすことを特徴とするエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

[式] $0.001 \leq ((D) \text{ 金属イオン換算含有量} / (B) \text{ 酢酸イオン換})$

算含有量) $\leq 1.30 \cdots$ (1)

[式] $0.11 \leq ((D) \text{ 金属イオン換算含有量} / (C) \text{ カルボン酸イオン換算含有量}) \leq 100 \cdots$ (2)

<III-2> 上記エチレン構造単位の含有量が異なる2種以上のエチレンービニルアルコール系共重合体(A)における、最もエチレン構造単位の含有量の高いエチレンービニルアルコール系共重合体と、最もエチレン構造単位の含有量の低いエチレンービニルアルコール系共重合体におけるエチレン構造単位の含有量の差が、3モル%以上であることを特徴とする上記<III-1>に記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

<III-3> 上記脂肪族カルボン酸金属塩(D)の金属イオン換算での含有量が、上記エチレンービニルアルコール系共重合体(A)、上記酢酸および/またはその塩(B)、上記脂肪族カルボン酸(C)、上記脂肪族カルボン酸金属塩(D)の含有量の総和に対して、1~500ppmであることを特徴とする上記<III-1>または<III-2>に記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

<III-4> 上記脂肪族カルボン酸(C)のカルボン酸イオン換算での含有量が、上記エチレンービニルアルコール系共重合体(A)、上記酢酸および/またはその塩(B)、上記脂肪族カルボン酸(C)、上記脂肪族カルボン酸金属塩(D)の含有量の総和に対して、0.001~450ppmであることを特徴とする上記<III-1>~<III-3>のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

<III-5> 上記酢酸および/またはその塩(B)の酢酸イオン換算での含有量が、上記エチレンービニルアルコール系共重合体(A)、上記酢酸および/またはその塩(B)、上記脂肪族カルボン酸(C)、上記脂肪族カルボン酸金属塩(D)の含有量の総和に対して、10~2000ppmであることを特徴とする上記<III-1>~<III-4>のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

<III-6> 上記脂肪族カルボン酸(C)のカルボン酸イオン換算での含有

量に対する上記酢酸および／またはその塩（B）の酢酸イオン換算での含有量比（酢酸および／またはその塩（B）の酢酸イオン換算含有量／脂肪族カルボン酸（C）のカルボン酸イオン換算含有量）が、重量基準で0.0001～10000であることを特徴とする上記<III-1>～<III-5>のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

<III-7> 上記エチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物の210℃、100S⁻¹での伸長粘度が、下記式（3）を満たすことを特徴とする、上記<III-1>～<III-6>のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

$$[\text{式}] \quad 500 \leq \text{伸長粘度} [\text{Pa} \cdot \text{s}] \leq 48000 \cdots (3)$$

<III-8> さらに、ホウ酸および／またはその塩（F）を含有する上記エチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物であって、上記ホウ酸および／またはその塩（F）の含有量が、上記エチレンービニルアルコール系共重合体（A）、上記酢酸および／またはその塩（B）、上記脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）、上記ホウ酸および／またはその塩（F）の含有量の総和に対して、ホウ素換算で0.001～500ppmであることを特徴とする、上記<III-1>～<III-7>のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

<III-9> 上記ホウ酸および／またはその塩（F）のホウ素換算での含有量に対する上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属換算での含有量比（脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属換算での含有量／ホウ酸および／またはその塩（F）のホウ素換算での含有量）が、重量基準で0.11～100であることを特徴とする<III-1>～<III-8>のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

<III-10> 上記<III-1>～<III-9>のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物からなる層を有することを特徴とする多層構造体。

<III-11> 上記<III-10>に記載の多層構造体からなることを特徴

とする多層容器。

<III-12> 上記<III-10>に記載の多層構造体を、100～160℃で真空、圧空もしくは真空圧空成形することを特徴とする多層容器の製造方法。

<III-13> 多層容器の形状がカップまたはトレイであることを特徴とする上記<III-12>に記載の多層容器の製造方法。

[0224] 〔発明の効果〕

本発明のEVOH樹脂組成物は、エチレン構造単位の含有量が異なる2種以上のエチレンービニルアルコール系共重合体、すなわちエチレン構造単位の含有量が異なる2種以上のEVOH(A)、酢酸および／またはその塩(B)、酢酸以外の脂肪族カルボン酸(C)、上記脂肪族カルボン酸(C)の金属塩である脂肪族カルボン酸金属塩(D)を含有する樹脂組成物であって、上記脂肪族カルボン酸金属塩(D)の金属種が、長周期型周期表第4周期dブロックに属する元素から選ばれる少なくとも1種であり、上記酢酸および／またはその塩(B)、上記脂肪族カルボン酸(C)、上記脂肪族カルボン酸金属塩(D)の各種含有量が、重量基準で下記式(1)、(2)を満たすものであるため、EVOH以外の樹脂を配合しなくても、製膜した際の耐衝撃性および接着強度に優れ、かつ色調安定性や二次成形性にも優れている。

〔式〕 $0.001 \leq ((D) \text{ 金属イオン換算含有量} / (B) \text{ 酢酸イオン換算含有量}) \leq 1.30 \cdots (1)$

〔式〕 $0.11 \leq ((D) \text{ 金属イオン換算含有量} / (C) \text{ カルボン酸イオン換算含有量}) \leq 100 \cdots (2)$

[0225] また、上記エチレン構造単位の含有量が異なる2種以上のエチレンービニルアルコール系共重合体(A)における、最もエチレン構造単位の含有量の高いエチレンービニルアルコール系共重合体と、最もエチレン構造単位の含有量の低いエチレンービニルアルコール系共重合体におけるエチレン構造単位の含有量の差が、3モル%以上であると、より一層、二次成形性に優れて

いる。

[0226] また、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属イオン換算での含有量が、上記エチレンービニルアルコール系共重合体（A）、上記酢酸および／またはその塩（B）、上記脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の含有量の総和に対して、1～500ppmであると、より一層、耐衝撃性および接着強度に優れている。

[0227] また、上記脂肪族カルボン酸（C）のカルボン酸イオン換算での含有量が、上記エチレンービニルアルコール系共重合体（A）、上記酢酸および／またはその塩（B）、上記脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の含有量の総和に対して、0.001～450ppmであると、より一層、耐衝撃性、色調安定性に優れたものとなる。

[0228] また、上記酢酸および／またはその塩（B）の酢酸イオン換算での含有量が、上記エチレンービニルアルコール系共重合体（A）、上記酢酸および／またはその塩（B）、上記脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の含有量の総和に対して、10～2000ppmであると、より一層、製膜した際の耐衝撃性と接着強度に優れ、さらに色調安定性にも優れている。

[0229] また、上記脂肪族カルボン酸（C）のカルボン酸イオン換算での含有量に対する上記酢酸および／またはその塩（B）の酢酸イオン換算での含有量比（酢酸および／またはその塩（B）の酢酸イオン換算含有量／脂肪族カルボン酸（C）のカルボン酸イオン換算含有量）が、重量基準で0.0001～10000であると、より一層、製膜した際の耐衝撃性に優れ、さらに色調安定性にも優れている。

[0230] また、上記エチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物の210℃、100S⁻¹での伸長粘度が、下記式（3）を満たすものであると、より一層、製膜した際の耐衝撃性に優れている。

$$[\text{式}] \quad 500 \leq \text{伸長粘度} [\text{Pa} \cdot \text{s}] \leq 48000 \cdots (3)$$

[0231] また、さらに、ホウ酸および／またはその塩（F）を含有する上記エチレ

ンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物であって、上記ホウ酸および／またはその塩（F）の含有量が、上記エチレンービニルアルコール系共重合体（A）、上記酢酸および／またはその塩（B）、上記脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）、上記ホウ酸および／またはその塩（F）の含有量の総和に対して、ホウ素換算で0.001～500ppmであると、より一層、製膜した際の耐衝撃性および接着強度に優れ、かつ色調安定性や接着強度にも優れている。

[0232] また、上記ホウ酸および／またはその塩（F）のホウ素換算での含有量に対する上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属換算での含有量比（脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属換算での含有量／ホウ酸および／またはその塩（F）のホウ素換算での含有量）が、重量基準で0.11～100であると、より一層、製膜した際の耐衝撃性に優れ、さらに色調安定性にも優れている。

[0233] また、上記EVOH樹脂組成物を用いて得られる多層構造体は、機械的物性（耐衝撃性）に優れ、かつ熔融成形時の色調低下、二次成形性や接着強度低下が改善された優れた多層構造体である。

[0234] また、本発明の多層容器は、上記多層構造体からなることから、得られる多層容器もまた、耐衝撃性および接着強度に優れ、かつ色調安定性にも優れている。

[0235] また、本発明は、上記多層構造体を100～160℃で真空、圧空もしくは真空圧空成形により製造する多層容器の製造方法、および、上記多層容器の形状がカップまたはトレイである多層容器の製造方法を提供するものである。

[0236] 〔発明を実施するための形態〕

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る。

[0237] 本発明のEVOH樹脂組成物は、エチレン構造単位の含有量が異なる2種以上のEVOH（A）を主成分とし、酢酸および／またはその塩（B）、酢

酸以外の脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸（C）の金属塩である脂肪族カルボン酸金属塩（D）を含むものである。本発明のEVOH樹脂組成物は、ベース樹脂がエチレン構造単位の含有量が異なる2種以上のEVOH（A）であり、EVOH樹脂組成物における当該EVOH（A）の含有量は、通常60重量%以上であり、好ましくは70重量%以上であり、より好ましくは80重量%以上であり、特に好ましくは90重量%以上である。以下、各構成成分について説明する。

なお、本明細書において「および／または」とは、少なくとも一方を意味し、「Xおよび／またはY」の場合、Xのみ、Yのみ、XおよびYの三通りを意味するものである。

[0238] <エチレン構造単位の含有量が異なる2種以上のEVOH>

本発明で用いるEVOH（A）は、通常、エチレンとビニルエステル系モノマーとを共重合させた後にケン化させることにより得られる樹脂であり、エチレンービニルアルコール系共重合体またはエチレンー酢酸ビニル系共重合体ケン化物として知られる非水溶性の熱可塑性樹脂である。重合法も公知の任意の重合法、例えば、溶液重合、懸濁重合、エマルジョン重合等を用いることができるが、一般的にはメタノールを溶媒とする溶液重合が用いられる。得られたエチレンービニルエステル系共重合体のケン化も公知の方法で行ない得る。

[0239] すなわち、本発明で用いるEVOH（A）は、エチレン構造単位とビニルアルコール構造単位とを主とし、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ものである。なお、EVOHは、一般的に「エチレンービニルエステル系共重合体ケン化物」とも称される。

[0240] 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よい点から、代表的には酢酸ビニルが用いられる。この他、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、

バ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る。なかでも、好ましくは炭素数3～20、より好ましくは炭素数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である。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。

[0241] 上記EVOH(A)におけるエチレン構造単位の含有量は、ISO14663に基づいて測定される値で、通常20～60モル%、好ましくは21～55モル%、より好ましくは22～50モル%、特に好ましくは23～45モル%である。かかる含有量が少なすぎると、高温時のガスバリア性、熔融成形性が低下する傾向があり、逆に多すぎると、ガスバリア性が低下する傾向がある。

[0242] 上記EVOH(A)におけるビニルエステル成分のケン化度は、JISK6726（ただし、EVOHは水／メタノール溶媒に均一に溶解した溶液にて）に基づいて測定される値で、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。

[0243] また、上記EVOH(A)のメルトフローレート(MFR)(210℃、荷重2160g)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が高すぎると、製膜性が低下する傾向がある。また、MFRが低すぎると熔融押出が困難となる傾向がある。

[0244] 本発明に用いられるEVOH(A)には、エチレン構造単位、ビニルアルコール構造単位（未ケン化のビニルエステル構造単位を含む）の他、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。上記モノマーとしては、例えば、プロピレン、イソブテン、 α -オクテン、 α -ドデセン、 α -オクタデセン等の α -オレフィン；3-ブテン-1-オール、4-ペンテン-1-オール、3-ブテン-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、アシル化物等のヒドロキシ基含有 α -オレフィン誘導体；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メチルビニリデンジアセテート類；不飽和カルボン酸またはその塩、部分アルキルエステル、完全アルキルエステル、ニトリル、アミド若しくは無水物；不飽和スルホン酸またはその塩；ビニルシラン化合物；塩化ビニル；スチレン等が挙げられる。

- [0245] さらに、上記EVOH(A)としては、ウレタン化、アセタール化、シアノエチル化、オキシアルキレン化等の「後変性」されたEVOHを用いることもできる。
- [0246] そして、上記のような変性されたEVOH(A)のなかでも、共重合によって一級水酸基が側鎖に導入されたEVOH(A)は、延伸処理や真空・圧空成形等の二次成形性が良好になる点で好ましく、とりわけ、1，2-ジオール構造を側鎖に有するEVOH(A)が好ましい。
- [0247] また、本発明のEVOH樹脂組成物は、本発明で使用されるエチレン構造単位の含有量が異なる2種以上のEVOH(A)に加えて、これらと異なる他のEVOHを含有してもよく、かかる他のEVOHとしては、ケン化度が異なるもの、メルトフローレート(MFR)(210℃、荷重2160g)が異なるもの、他の共重合成分が異なるもの、変性量が異なるもの(例えば、側鎖に一級水酸基を含有する構造単位の含有量が異なるもの)等を挙げることができる。
- [0248] 本発明で用いられるエチレン構造単位の含有量が異なる2種以上のEVOH(A)は、以上のようなEVOH(A)から選択されるEVOH樹脂の組み合わせであり、通常、エチレン構造単位の含有量が最も高いEVOHと、エチレン構造単位の含有量が最も低いEVOHとのエチレン構造単位の含有量差(ΔEt)が3モル%以上、好ましくは5～30モル%、特に好ましくは10～25モル%となるEVOHの組み合わせである。エチレン構造単位

の含有量の差が小さすぎる場合には、二次成形性とガスバリア性のバランス保持が困難となる傾向があり、大きすぎる場合には互いの相溶性が低下し、両者の延伸性の違いから二次成形の際にスジが発生しやすくなり、結果として発明の効果（耐衝撃性）が十分に得られない傾向がある。

[0249] 具体的には、下記のようなエチレン構造単位の含有量が低いEVOH（低エチレンEVOH（A1））とエチレン含有量が高いEVOH（高エチレンEVOH（A2））との組み合わせが好ましく用いられる。

[0250] 上記低エチレンEVOH（A1）は、エチレン構造単位の含有量が20～40モル%、好ましくは22～38モル%、特に好ましくは25～33モル%である。エチレン含有量が低すぎる場合、分解温度と融解温度が近いため溶融成形が困難になる傾向があり、逆に高すぎる場合は、ガスバリア性が不十分となる傾向がある。

[0251] また、低エチレンEVOH（A1）におけるビニルエステル成分のケン化度は、通常90モル%以上、好ましくは95～99.99モル%、特に好ましくは98～99.99モル%である。かかるケン化度が低すぎる場合には、低エチレンEVOHによるガスバリア性付与効果が不足する傾向がある。

[0252] さらに、低エチレンEVOH（A1）のメルトフローレート（MFR）（210℃、荷重2,160g）は、通常1～100g/10分であり、好ましくは3～50g/10分、特に好ましくは3～10g/10分である。MFRが大きすぎる場合には、成形物の機械強度が低下する傾向があり、小さすぎる場合には押出加工性が低下する傾向がある。

[0253] 一方、上記高エチレンEVOH（A2）のエチレン含有量は、通常40～60モル%、好ましくは42～56モル%、特に好ましくは44～53モル%である。エチレン含有量が低すぎる場合は、二次成形性が不十分となる傾向があり、逆に高すぎる場合は、ガスバリア性が不十分となる傾向がある。

[0254] また、高エチレンEVOH（A2）におけるビニルエステル成分のケン化度は、通常90モル%以上、好ましくは93～99.99モル%、特に好ましくは98～99.99モル%である。かかるケン化度が低すぎる場合には

高エチレンEVOH樹脂のガスバリア性が不足する傾向がある。

[0255] さらに、高エチレンEVOH(A2)のメルトフローレート(MFR)(210℃、荷重2,160g)は、通常1~100g/10分であり、好ましくは3~50g/10分、特に好ましくは3~30g/10分である。MFRが大きすぎる場合には、成形物の機械強度が低下する傾向があり、小さすぎる場合には押出加工性が低下する傾向がある。

[0256] 例えば、低エチレンEVOH(A1)と高エチレンEVOH(A2)の配合比率(A1/A2)(重量比)としては、通常90/10~60/40であり、好ましくは85/15~65/35、特に好ましくは80/20~70/30である。低エチレンEVOH(A1)の比率が小さすぎる場合には、組成物層のガスバリア性が不十分となる傾向があり、大きすぎる場合には、二次成形性が不十分となる傾向がある。

[0257] <酢酸および/またはその塩(B)>

本発明のEVOH樹脂組成物は、酢酸および/またはその塩(B)を含有するものである。すなわち、本発明のEVOH樹脂組成物は、酢酸および酢酸塩からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有するものである。

[0258] 上記酢酸および/またはその塩(B)としては、前記の第1の態様で説明した(B)成分と同様のものを用いることができる。なかでも、好ましくは酢酸、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム、特に好ましくは酢酸、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、さらに好ましくは酢酸、酢酸ナトリウムである。殊に好ましくは、酢酸ナトリウムである。

[0259] 上記酢酸および/またはその塩(B)の酢酸イオン換算での含有量は、EVOH(A)、酢酸および/またはその塩(B)、脂肪族カルボン酸(C)、脂肪族カルボン酸金属塩(D)の含有量の総和に対して、通常10~2000ppmであり、好ましくは15~1500ppm、特に好ましくは20~1000ppm、殊に好ましくは25~650ppmである。

かかる含有量が少なすぎると、上記脂肪族カルボン酸金属塩(D)の熱分解物によって接着強度が低下したり、発明の効果が十分に得られない傾向が

あり、含有量が多すぎると、溶融成形時の色調安定性が低下しやすくなったり、発明の効果が十分に得られない傾向がある。

[0260] 上記酢酸および／またはその塩（B）の酢酸イオン換算での含有量は、公知の分析方法にて測定することができる。例えば、液体クロマトグラフィー質量分析法（LC/MS）やガスクロマトグラフィー質量分析法（GC/MS）等を用いて測定することができる。

[0261] <酢酸以外の脂肪族カルボン酸（C）>

本発明のEVOH樹脂組成物は、酢酸以外の脂肪族カルボン酸（C）を含有するものであり、脂肪族カルボン酸（C）としては、前記の第1の態様で説明した（C）成分と同様のものを用いることができる。上記脂肪族カルボン酸（C）の炭素数としては、通常3～30、好ましくは4～22、より好ましくは4～20、特に好ましくは5～14である。上記脂肪族カルボン酸（C）の炭素数が上記範囲内であると、本発明の効果がより効果的に得られる傾向がある。

[0262] 上記脂肪族カルボン酸（C）のカルボン酸イオン換算での含有量は、EVOH（A）、酢酸および／またはその塩（B）、脂肪族カルボン酸（C）、脂肪族カルボン酸金属塩（D）の含有量の総和に対して、通常0.001～950ppmであり、好ましくは0.001～450ppmであり、より好ましくは0.01～350ppmであり、特に好ましくは0.1～250ppm、殊に好ましくは0.5～200ppmである。

かかる含有量が少なすぎると、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の熱安定性が不十分となり、結果として発明の効果が十分に得られない傾向があり、含有量が多すぎると溶融成形時の色調安定性が低下しやすくなったり、上記脂肪族カルボン酸（C）自体が可塑剤として作用し、発明の効果が十分に得られない傾向がある。

[0263] 上記脂肪族カルボン酸（C）のカルボン酸イオン換算での含有量に対する上記酢酸および／またはその塩（B）の酢酸イオン換算での含有量比（酢酸および／またはその塩（B）の酢酸イオン換算含有量／脂肪族カルボン酸（

C) のカルボン酸イオン換算含有量) が、重量基準で通常 0.0001～10000 であり、好ましくは 0.001～5000 であり、より好ましくは 0.1～1000 であり、特に好ましくは 1～650 であり、殊に好ましくは 1～600 である。

かかる含有量比が上記範囲内にあると、本発明の効果がより顕著に得られる傾向があり、上記範囲より小さいと、熔融成形時の色調安定性が不十分だったり、接着強度が不十分となる傾向があり、上記範囲より大きいと、発明の効果が十分に得られない傾向がある。

[0264] <脂肪族カルボン酸金属塩 (D)>

本発明の EVOH 樹脂組成物は、上記酢酸以外の脂肪族カルボン酸 (C) の金属塩である脂肪族カルボン酸金属塩 (D) を含有するものである。脂肪族カルボン酸金属塩 (D) としては、前記の第 1 の態様で説明した (D) 成分と同様のものを用いることができる。

[0265] 上記脂肪族カルボン酸 (C) と脂肪族カルボン酸金属塩 (D) のアニオン種が同一種であることにより優れた効果が得られる理由は明らかではないが、特定量の上記脂肪族カルボン酸 (C) と上記脂肪族カルボン酸金属塩 (D) とを併用することで、上記脂肪族カルボン酸金属塩 (D) の分散性が顕著に向上し、より優れた発明の効果が得られるものと推測される。また、脂肪族カルボン酸 (C) は脂肪族カルボン酸金属塩 (D) の金属種と相互作用し、金属錯体のような状態で存在すると考えられ、かかる脂肪族カルボン酸金属塩 (D) のアニオン種が脂肪族カルボン酸 (C) と同一種であることにより、よりエネルギー的に安定な状態で存在することが可能となり、熔融成形した際にも熱安定性に優れ、結果として EVOH 樹脂組成物の機械的特性 (耐衝撃性) が改善されると推測される。

[0266] また、上記脂肪族カルボン酸 (C) および上記脂肪族カルボン酸金属塩 (D) の炭素数が、通常 3～30、好ましくは 4～22、より好ましくは 4～20、特に好ましくは 5～14 であると、より顕著に機械的特性 (耐衝撃性) が改善される傾向がある。かかる理由は明らかではないが、上記脂肪族カ

ルボン酸（C）および上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の炭素数が上記範囲内にあると、上記脂肪族カルボン酸（C）および脂肪族カルボン酸金属塩（D）がEVOH樹脂組成物中により均一に分散しやすくなったため、結果としてEVOH樹脂組成物の機械的特性（耐衝撃性）がより顕著に改善されると推測される。

[0267] また、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）単独では耐衝撃性が改善する一方で接着強度が低下する傾向がある。かかる理由は明らかではないが、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）単独では、それ自体の熱安定性が不十分であり、熔融成形時に生成した脂肪族カルボン酸金属塩（D）の熱分解物によって、接着強度が低下したものと考えられる。これに対し本発明では上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）と酢酸および／またはその塩（B）を併用することにより、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の熱分解物を酢酸および／またはその塩（B）が捕捉して分散することにより、接着強度の低下が抑制されるものと推測される。

[0268] 上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属イオン換算での含有量は、EVOH（A）、酢酸および／またはその塩（B）、脂肪族カルボン酸（C）、脂肪族カルボン酸金属塩（D）の含有量の総和に対して、通常1～500ppmであり、好ましくは5～300ppmであり、より好ましくは10～250ppm、特に好ましくは10～200ppmであり、殊に好ましくは30～150ppmである。脂肪族カルボン酸金属塩（D）の含有量が少なすぎると、発明の効果が十分に得られない傾向があり、含有量が多すぎると、接着強度が低下したり、熔融成形時の色調安定性が低下しやすくなる傾向がある。

[0269] 上記脂肪族カルボン酸（C）のカルボン酸イオン換算での含有量、および上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属イオン換算での含有量は、公知の分析方法にて測定することができる。例えば下記のような方法単独またはそれらを組み合わせる事で求めることができる。

（i）脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属イオン換算での含有量：乾燥

した試料を精秤して、恒量化した白金蒸発皿に入れ、電熱器で炭化し、次いでガスバーナーで加熱し、煙が出なくなるまで焼き、さらに電気炉内に上記の白金蒸発皿を入れ、昇温して、完全に灰化させる。これを冷却後、灰化物に塩酸および純水を入れ、電熱器で加熱して溶解し、メスフラスコに流し込み、純水で容量を一定にして原子吸光分析用の試料とする。この原子吸光分析用試料中の金属量を原子吸光度法で定量分析することにより、脂肪酸カルボン酸金属塩（D）の金属イオン換算での含有量を求めることができる。

（i i）脂肪酸カルボン酸（C）のカルボン酸イオン換算での含有量：まず、液体クロマトグラフィー質量分析法（LC/MS）やガスクロマトグラフィー質量分析法（GC/MS）等を用いて、EVOH樹脂組成物中の脂肪酸カルボン酸（C）とその金属塩（D）のカルボン酸イオン換算での含有量の（Cx）を定量する。その後、前述の脂肪酸カルボン酸金属塩（D）の金属イオン換算での含有量から、脂肪酸カルボン酸金属塩（D）のカルボン酸イオン換算での含有量（Cy）を算出する。そして、脂肪酸カルボン酸（C）とその金属塩（D）のカルボン酸イオン換算での含有量の総和（Cx）と脂肪酸カルボン酸金属塩（D）のカルボン酸イオン換算での含有量（Cy）の差（（Cx）－（Cy））から、脂肪酸カルボン酸（C）のカルボン酸イオン換算での含有量を求めることができる。

[0270] 本発明のEVOH樹脂組成物は、上記酢酸および／またはその塩（B）の酢酸イオン換算での含有量に対する脂肪酸カルボン酸金属塩（D）の金属イオン換算含有量比（（D）／（B））は、重量基準で、下記の式（1）を満たすものである。

〔式〕 $0.001 \leq ((D) \text{ 金属イオン換算含有量} / (B) \text{ 酢酸イオン換算含有量}) \leq 1.30 \cdots (1)$

好ましくは $0.005 \leq ((D) / (B)) \leq 1.1$ 、より好ましくは $0.005 \leq ((D) / (B)) \leq 1.0$ 、さらにより好ましくは $0.01 \leq ((D) / (B)) \leq 0.8$ 、特に好ましくは $0.04 \leq ((D) / (B)) \leq 0.48$ 、殊に好ましくは $0.05 \leq ((D) / (B)) \leq 0.45$ で

ある。かかる値が上記範囲内にあると、本発明の効果がより顕著に得られる傾向があり、上記範囲より小さいと、本発明の効果が十分に得られない傾向があり、上記範囲より大きいと、熔融成形時の色調安定性が不十分だったり、接着強度が不十分となる傾向がある。

[0271] 本発明のEVOH樹脂組成物は、上記脂肪族カルボン酸(C)のカルボン酸イオン換算での含有量に対する脂肪族カルボン酸金属塩(D)の金属イオン換算含有量比((D)/(C))は、重量基準で、下記の式(2)を満たすものである。

[式] $0.11 \leq ((D) \text{ 金属イオン換算含有量} / (C) \text{ カルボン酸イオン換算含有量}) \leq 100 \cdots (2)$

好ましくは $0.13 \leq ((D)/(C)) \leq 90$ 、さらに好ましくは $0.15 \leq ((D)/(C)) \leq 80$ 、特に好ましくは $0.2 \leq ((D)/(C)) \leq 70$ である。かかる値が上記範囲内にあると、本発明の効果がより顕著に得られる傾向があり、上記範囲より小さいと、熔融成形時の色調安定性が不十分だったり、本発明の効果が十分に得られない傾向があり、上記範囲より大きいと、熔融成形時の色調安定性が不十分だったり、成形性が不十分となる傾向がある。

[0272] 上記酢酸および/またはその塩(B)、上記脂肪族カルボン酸(C)、上記脂肪族カルボン酸金属塩(D)の含有量が、重量基準で式(1)、(2)を満たすことにより優れた効果が得られる理由は明らかではないが、上記脂肪族カルボン酸金属塩(D)とアニオン種が同一種である特定量の上記脂肪族カルボン酸(C)は、上記脂肪族カルボン酸金属塩(D)の分散性および熱安定性を高める効果がある一方で、上記脂肪族カルボン酸(C)の含有量が多すぎると上記脂肪族カルボン酸(C)自体が可塑剤として作用したため、発明の効果(耐衝撃性改善効果)が十分に得られないものと推察される。また、特定量の酢酸および/またはその塩(B)は、上記脂肪族カルボン酸金属塩(D)の熱分解物を捕捉し、接着強度低下を抑制する効果がある一方で、酢酸および/またはその塩(B)の含有量が多すぎるとEVOH(A)

の熱安定性を著しく低下させ、色調安定性が低下しやすくなったり、発明の効果（耐衝撃性改善効果）が充分に得られないものと推測される。

[0273] また、本発明のEVOH樹脂組成物は、耐衝撃性の観点から、210℃、100 S⁻¹での伸長粘度が、下記式（3）を満たすものであることが好ましい。

$$[\text{式}] \quad 500 \leq \text{伸長粘度} [\text{Pa} \cdot \text{s}] \leq 48000 \cdots (3)$$

より好ましくは700 ≤ 伸長粘度 [Pa · s] ≤ 30000、特に好ましくは800 ≤ 伸長粘度 [Pa · s] ≤ 20000、殊に好ましくは850 ≤ 伸長粘度 [Pa · s] ≤ 20000である。かかる値が上記範囲内にあると、本発明の効果がより顕著に得られる傾向があり、上記範囲より小さいと、本発明の効果が充分に得られない傾向があり、上記範囲より大きいと溶融成形時の成形性が不充分となる傾向がある。

[0274] 本発明のEVOH樹脂組成物の210℃、100 S⁻¹での伸長粘度が、式（3）を満たすことにより優れた効果が得られる理由は明らかではないが、本発明のEVOH樹脂組成物の210℃、100 S⁻¹での伸長粘度が式（3）を満たすことにより、EVOH樹脂組成物中に適度に形成されたEVOH分子鎖同士の絡み合い構造が、EVOH樹脂組成物を多層共押出成形した際に、EVOH樹脂組成物の分子配向や結晶構造等の高次構造の形成をより顕著に促進させるため、結果として機械的特性（耐衝撃性）が著しく改善されると推測される。

[0275] <EVOH樹脂組成物の伸長粘度（Pa · s）評価方法>

本発明のEVOH樹脂組成物の210℃、100 S⁻¹での伸長粘度（Pa · s）は、前記の第1の態様に記載の伸長粘度評価方法と同様のものを用いることができる。

[0276] <ホウ酸および／またはその塩（F）>

本発明のEVOH樹脂組成物は、上記ホウ酸および／またはその塩（F）を含有するものであることが好ましい。すなわち、本発明のEVOH樹脂組成物は、ホウ酸およびホウ酸塩からなる群より選ばれる少なくとも一種を含

有するものであることが好ましい。

[0277] 上記ホウ酸および／またはその塩（F）としては、通常、ホウ酸、ホウ酸の金属塩、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）等の他、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等が挙げられ、なかでもホウ砂、ホウ酸、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸亜鉛、ホウ酸カルシウム、ホウ酸マグネシウムが好ましく、特に好ましくは、ホウ酸、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸亜鉛、殊に好ましくは、ホウ酸である。

[0278] 上記ホウ酸および／またはその塩（F）のホウ素換算での含有量は、EVOH（A）、酢酸および／またはその塩（B）、脂肪族カルボン酸（C）、脂肪族カルボン酸金属塩（D）、ホウ酸および／またはその塩（F）の含有

量の総和に対して、通常0.001～1000ppm、好ましくは0.001～600ppmであり、より好ましくは0.001～500ppm、さらにより好ましくは0.01～400ppm、特に好ましくは0.05～330ppm、より特に好ましくは0.1～250ppm、殊に好ましくは1～120ppmである。

かかる含有量が少なすぎると、本発明の効果（耐衝撃性改善効果）が充分に得られない傾向があり、多すぎると、色調が低下したり、多層製膜時にフィッシュアイが多発し、本発明の効果（耐衝撃性改善効果）が充分に得られない傾向がある。

[0279] また、特定量のホウ酸および／またはその塩（F）を用いることによって優れた効果が得られる理由は明らかではないが、EVOH樹脂組成物中に分散したホウ酸および／またはその塩（F）が、EVOH分子鎖と相互作用することでEVOH分子鎖同士の架橋構造を形成し、EVOH樹脂組成物層を含む多層構造体を二次成形した際に、EVOH樹脂組成物の分子配向や結晶構造等の高次構造の形成をより顕著に促進させるため、結果として機械的特性（耐衝撃性）が著しく改善されると推測される。

また、上記酢酸および／またはその塩（B）が捕捉しきれなかった、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の熱分解物や上記EVOH（A）の熱分解物を、ホウ酸および／またはその塩（F）が捕捉する事によって、色調の低下を抑制するものと推測される。

[0280] 上記ホウ酸および／またはその塩（F）のホウ素換算での含有量は、公知の分析方法にて測定することができる。例えば、EVOH樹脂組成物を湿式分解後、定容したものを検液とし、誘導結合プラズマ発光分析法（ICP-AES）にてホウ素量を定量することができる。

[0281] 上記ホウ酸および／またはその塩（F）のホウ素換算での含有量に対する脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属イオン換算含有量比（（D）／（F））は、重量基準で、0.11～100が好ましく、より好ましくは0.13～90、特に好ましくは0.15～80、殊に好ましくは0.2～70であ

る。かかる値が上記範囲内にあると、本発明の効果がより顕著に得られる傾向があり、上記範囲より小さいと、色調が低下したり、多層製膜時にフィッシュアイが多発し、本発明の効果（耐衝撃性改善効果）が十分に得られない傾向があり、上記範囲より大きいと、本発明の効果（耐衝撃性改善効果）が十分に得られない傾向がある。

[0282] 上記酢酸および／またはその塩（B）、上記脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）、ホウ酸および／またはその塩（F）の含有量が、重量基準で特定比率範囲を満たすことにより優れた効果が得られる理由は明らかではないが、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）とアニオン種が同一種である特定量の上記脂肪族カルボン酸（C）は、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の分散性および熱安定性を高める効果がある一方で、上記脂肪族カルボン酸（C）の含有量が多すぎると上記脂肪族カルボン酸（C）自体が可塑剤として作用したため、本発明の効果（耐衝撃性改善効果）が十分に得られないものと推察される。また、特定量の酢酸および／またはその塩（B）は、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の熱分解物を捕捉し、接着強度低下を抑制する効果がある一方で、酢酸および／またはその塩（B）の含有量が多すぎるとEVOH（A）の熱安定性を著しく低下させ、色調安定性が低下しやすくなったり、本発明の効果（耐衝撃性改善効果）が十分に得られないものと推測される。また、特定量の、ホウ酸および／またはその塩（F）は、EVOH樹脂組成物中に分散したホウ酸および／またはその塩（F）が、EVOH分子鎖と相互作用することでEVOH分子鎖同士の架橋構造を形成し、EVOH樹脂組成物層を含む多層構造体を二次成形した際に、EVOH樹脂組成物の分子配向や結晶構造等の高次構造の形成をより顕著に促進させるため、結果として脂肪族カルボン酸金属塩（D）単体で使用的場合よりも機械的特性（耐衝撃性）および流動性が著しく改善され、さらには、上記酢酸および／またはその塩（B）が捕捉しきれなかった、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の熱分解物や上記EVOH（A）の熱分解物を、ホウ酸および／またはその塩（F）が捕捉する事によって、色調の低下を抑

制する効果があるものと推察される。一方で、ホウ酸および／またはその塩（F）の含有量が多すぎると、EVOH分子鎖同士の架橋構造が過剰に形成され、多層製膜時にフィッシュアイが多発することで本発明の効果（耐衝撃性および流動安定性改善効果）が十分に得られなかったり、ホウ酸および／またはその塩（F）そのものの熱分解が原因で色調安定性が低下しやすくなったりするものと推測される。

[0283] <他の熱可塑性樹脂>

本発明のEVOH樹脂組成物には、樹脂成分として、EVOH（A）以外に、他の熱可塑性樹脂を、EVOH（A）に対して、通常30重量%以下となるような範囲内で含有してもよい。

[0284] 上記他の熱可塑性樹脂としては、前記の第1の態様に記載の<他の熱可塑性樹脂>と同様のものを用いることができる。

[0285] <その他の添加剤>

本発明のEVOH樹脂組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲（例えば、通常、EVOH樹脂組成物の10重量%以下、好ましくは5重量%以下）において、一般的にEVOH樹脂組成物に配合する添加剤、例えば、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（例えば、飽和脂肪族アミド（例えば、ステアリン酸アミド等）、不飽和脂肪酸アミド（例えば、オレイン酸アミド等）、ビス脂肪酸アミド（例えば、エチレンビスステアリン酸アミド等）、低分子量ポリオレフィン（例えば、分子量500～10000程度の低分子量ポリエチレン、または低分子量ポリプロピレン等））、可塑剤、光安定剤、界面活性剤、抗菌剤、乾燥剤、不溶性無機塩（例えば、ハイドロタルサイト等）、充填材（例えば、無機フィラー等）、アンチブロッキング剤、難燃剤、架橋剤、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、リン酸および／またはその塩、桂皮酸および／またはその塩、共役ポリエン化合物、エンジオール基含有物質（例えば、没食子酸プロピル等のフェノール類等）、アルデヒド化合物（例えば、クロトンアルデヒド等の不飽和アルデヒド類等）等の公知の添

加剤等が含有されていてもよい。これらは単独で、もしくは2種以上併せて用いることができる。

[0286] 上記リン酸および／またはその塩の具体例としては、例えば、リン酸、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸三カリウム、リン酸一水素カルシウム、リン酸二水素カルシウム、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸水素マグネシウム、リン酸二水素マグネシウム、リン酸水素亜鉛、リン酸水素バリウム、リン酸水素マンガン等を挙げることができ、これらは単独でもしくは2種類以上併せて用いることができる。なかでも、好ましくはリン酸、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸二水素カルシウム、リン酸二水素マグネシウム、リン酸水素亜鉛であり、特に好ましくはリン酸、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カルシウム、リン酸二水素マグネシウムであり、殊に好ましくはリン酸である。

[0287] 上記リン酸および／またはその塩のリン換算での含有量は、EVOH(A)、酢酸および／またはその塩(B)、脂肪族カルボン酸(C)、脂肪族カルボン酸金属塩(D)、リン酸および／またはその塩の含有量の総和に対して、通常900ppm以下が好ましく、より好ましくは0.01~700ppm、さらにより特に好ましくは0.1~500ppm、特に殊に好ましくは1~300ppmである。

[0288] 上記桂皮酸および／またはその塩の具体例としては、例えば、シスー桂皮酸、トランスー桂皮酸を挙げる事ができ、安定性および価格の観点から、好適にはトランスー桂皮酸が用いられる。また、桂皮酸塩としては、例えば、桂皮酸リチウム、桂皮酸ナトリウム、桂皮酸カリウム等の桂皮酸アルカリ金属塩、桂皮酸マグネシウム、桂皮酸カルシウム、桂皮酸バリウム等の桂皮酸アルカリ土類金属塩等が挙げられる。これら桂皮酸および／またはその塩は、単独でもしくは2種類以上併せて用いることができる。なかでも、トランスー桂皮酸を単独で用いることが好ましい。

[0289] 上記桂皮酸および／またはその塩の桂皮酸イオン換算での含有量は、EVOH

OH (A)、酢酸および／またはその塩 (B)、脂肪族カルボン酸 (C)、脂肪族カルボン酸金属塩 (D)、桂皮酸および／またはその塩の含有量の総和に対して、通常 1～1200 ppm であり、1～1000 ppm であることが好ましく、より好ましくは 10～800 ppm、さらに好ましくは 15～500 ppm である。

[0290] 上記共役ポリエン化合物とは、炭素－炭素二重結合と炭素－炭素単結合が交互に繋がってなる構造であって、炭素－炭素二重結合の数が 2 個以上である、いわゆる共役二重結合を有する化合物である。共役ポリエン化合物は、2 個の炭素－炭素二重結合と 1 個の炭素－炭素単結合が交互に繋がってなる構造である共役ジエン、3 個の炭素－炭素二重結合と 2 個の炭素－炭素単結合が交互に繋がってなる構造である共役トリエン、あるいはそれ以上の数の炭素－炭素二重結合と炭素－炭素単結合が交互に繋がってなる構造である共役ポリエン化合物であってもよい。ただし、共役する炭素－炭素二重結合の数が 8 個以上になると共役ポリエン化合物自身の色により成形物が着色する懸念があるので、共役する炭素－炭素二重結合の数が 7 個以下であるポリエンであることが好ましい。また、2 個以上の炭素－炭素二重結合からなる上記共役二重結合が互いに共役せずに 1 分子中に複数組あってもよい。例えば、桐油のように共役トリエンが同一分子内に 3 個ある化合物も共役ポリエン化合物に含まれる。

[0291] 共役ポリエン化合物の具体例としては、イソプレン、ミルセン、ファルネセン、センブレン、ソルビン酸、ソルビン酸エステル、ソルビン酸塩、アビエチン酸等の炭素－炭素二重結合を 2 個有する共役ジエン化合物；1，3，5－ヘキサトリエン、2，4，6－オクタトリエン－1－カルボン酸、エレオステアリン酸、桐油、コレカルシフェロール等の炭素－炭素二重結合を 3 個有する共役トリエン化合物；シクロオクタテトラエン、2，4，6，8－デカテトラエン－1－カルボン酸、レチノール、レチノイン酸等の炭素－炭素二重結合を 4 個以上有する共役ポリエン化合物等が挙げられる。これらの共役ポリエン化合物は、それぞれ単独で用いてもよいし、2 種類以上を併用

して用いてもよい。

[0292] 共役ポリエン化合物の含有量は、EVOH (A)、酢酸および／またはその塩 (B)、脂肪族カルボン酸 (C)、脂肪族カルボン酸金属塩 (D)、共役ポリエン化合物の総和に対して、通常0.01～10000ppmであり、好ましくは0.1～1000ppm、特に好ましくは0.5～500ppmである。

[0293] 上記熱安定剤としては、溶融成形時の熱安定性等の各種物性を向上させる目的で、例えば、プロピオン酸、酪酸、ラウリル酸、ステアリン酸、オレイン酸、ベヘニン酸等の有機酸類（ただし、上記有機酸類を脂肪族カルボン酸 (C) として用いる場合は、熱安定剤には含めない。）または、上記有機酸類のアルカリ金属塩（ナトリウム、カリウム等）、アルカリ土類金属塩（カルシウム、マグネシウム等）等が挙げられる。これらは単独で、もしくは2種以上併せて用いることができる。

[0294] <EVOH樹脂組成物の製造方法>

本発明のEVOH樹脂組成物の製造方法は、特に限定するものではないが、例えば、以下の (I) ～ (IV) に示す方法等が挙げられる。

(I) EVOH (A) のペレットに酢酸および／またはその塩 (B)、脂肪族カルボン酸 (C)、脂肪族カルボン酸金属塩 (D) からなる群より選ばれる少なくとも1種を所定割合で配合して、ドライブレンドする方法（ドライブレンド法）。

(II) EVOH (A) のペレットを酢酸および／またはその塩 (B)、脂肪族カルボン酸 (C)、脂肪族カルボン酸金属塩 (D) からなる群より選ばれる少なくとも1種を含有する溶液に浸漬させた後、ペレットを乾燥させる方法（浸漬法）。

(III) EVOH (A) の溶融混練時に酢酸および／またはその塩 (B)、脂肪族カルボン酸 (C)、脂肪族カルボン酸金属塩 (D) からなる群より選ばれる少なくとも1種を配合し、その後ペレットを作製する方法（溶融混練法）。

(I V) EVOH (A) を含有した溶液に酢酸および／またはその塩 (B)、脂肪族カルボン酸 (C)、脂肪族カルボン酸金属塩 (D) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を添加して混合後、溶液中の溶媒を除去する方法 (溶液混合法)。

[0295] これらのなかでも (I) の EVOH (A) のペレットに酢酸および／またはその塩 (B)、脂肪族カルボン酸 (C)、脂肪族カルボン酸金属塩 (D) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を所定割合で配合して、ドライブレンドする方法 (ドライブレンド法) が生産性、経済性の点で実用的であり工業上好ましい。なお、上記の方法は複数を組み合わせて用いてもよい。また、上記ホウ酸および／またはその塩 (F)、リン酸および／またはその塩 (E)、その他の添加剤を配合する場合も上記 (I) ～ (I V) の方法に準じることにより、その他の添加剤を含有する EVOH 樹脂組成物が得られる。

[0296] 上記 (I) の方法におけるドライブレンドの手段としては、例えば、ロッキングミキサー、リボンプレンダー、ラインミキサー等の公知の混合装置を用いることができる。

[0297] 上記 (I) の方法におけるドライブレンドにあたっては、酢酸および／またはその塩 (B)、脂肪族カルボン酸 (C)、脂肪族カルボン酸金属塩 (D) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の成分の付着性を向上させるために、かかる EVOH (A) のペレットの含水率を 0.1 ～ 5 重量% (さらには 0.5 ～ 4 重量%、特には 1 ～ 3 重量%) に調整しておくことが好ましく、かかる含水率が小さすぎる場合は酢酸および／またはその塩 (B)、脂肪族カルボン酸 (C)、脂肪族カルボン酸金属塩 (D) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種が脱落しやすく付着分布が不均一となりやすい傾向がある。逆に大きすぎる場合は、酢酸および／またはその塩 (B)、脂肪族カルボン酸 (C)、脂肪族カルボン酸金属塩 (D) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種が凝集して付着分布が不均一となる傾向がある。

[0298] なお、ここでいう EVOH (A) のペレットの含水率については、以下の方法により測定・算出されるものである。

[含水率の測定方法]

EVOH (A) のペレットを電子天秤にて秤量 (W1 : 単位 g) 後、150℃に維持された熱風オープン型乾燥器に入れ、5時間乾燥させてから、さらにデシケーター中で30分間放冷させた後の重量を同様に秤量 (W2 : 単位 g) して、以下の式から算出する。

$$[\text{式}] \quad \text{含水率} (\%) = \{ (W1 - W2) / W1 \} \times 100$$

[0299] また、上記 (I)、(II) の方法では、EVOH (A) のペレットの外側に酢酸および／またはその塩 (B)、脂肪族カルボン酸 (C)、脂肪族カルボン酸金属塩 (D) からなる群より選ばれる少なくとも1種の成分が付着したペレットが得られる。

[0300] 上記 (III) の方法における溶融混練の手段としては、例えば、ニーダー、ルーダー、押出機、ミキシングロール、バンバリーミキサー、プラストミル等の公知の溶融混練装置を使用して行うことができ、通常は150～300℃ (さらには180～280℃) で、1分～20分間程度溶融混練することが好ましく、特に単軸または二軸の押出機を用いることが容易にペレットを得られる点で工業上有利であり、また必要に応じて、ベント吸引装置、ギャポンプ装置、スクリーン装置等を設けることも好ましい。特に、水分や副生成物 (熱分解低分子量物等) を除去するために、押出機に1個以上のベント孔を設けて減圧下に吸引したり、押出機中への酸素の混入を防ぐために、ホッパー内に窒素等の不活性ガスを連続的に供給したりすることにより、熱着色や熱劣化が軽減された品質の優れたEVOH樹脂組成物を得ることができる。

[0301] また、押出機等の溶融混練装置への供給方法についても特に限定されず、
1) EVOH (A)、酢酸および／またはその塩 (B)、脂肪族カルボン酸 (C)、脂肪族カルボン酸金属塩 (D) をドライブレンドし、一括して押出機に供給する方法、2) EVOH (A) を押出機に供給して溶融させたところに固体状の酢酸および／またはその塩 (B)、脂肪族カルボン酸 (C)、脂肪族カルボン酸金属塩 (D) を供給する方法 (ソリッドサイドフィード法

）、３）ＥＶＯＨ（Ａ）を押出機に供給して溶融させたところに溶融状態の酢酸および／またはその塩（Ｂ）、脂肪族カルボン酸（Ｃ）、脂肪族カルボン酸金属塩（Ｄ）を供給する方法（メルトサイドフィード法）等を挙げることができるが、なかでも、１）の方法が装置の簡便さ、ブレンド物のコスト面等で実用的である。

[0302] また、溶融混練後にペレットを作製する方法としては、公知の手法を用いることが可能であり、ストランドカット法、ホットカット法（空中カット法、アンダーウォーターカット法）等が挙げられる。工業的生産性の点で、好ましくはストランドカット法である。

[0303] 上記（ＩＶ）の方法における溶液混合に於いて使用する溶媒は、公知のＥＶＯＨの良溶媒を用いればよく、代表的には水と炭素数１～４の脂肪族アルコールとの混合溶媒が用いられ、好ましくは水とメタノールとの混合溶媒である。溶解に於いては任意に加熱や加圧を行うことが可能であり、濃度も任意である。ＥＶＯＨ（Ａ）が溶解した溶液またはペーストに酢酸および／またはその塩（Ｂ）、脂肪族カルボン酸（Ｃ）、脂肪族カルボン酸金属塩（Ｄ）を配合すればよい。このとき、酢酸および／またはその塩（Ｂ）、脂肪族カルボン酸（Ｃ）、脂肪族カルボン酸金属塩（Ｄ）は固体、溶液、分散液等の状態で配合することが可能である。

配合後、均一に攪拌したＥＶＯＨ樹脂組成物溶液またはペーストは、上記した公知の手法でペレット化する。工業的生産性の点で、好ましくはアンダーウォーターカット法である。得られたペレットは、公知の手法で乾燥する。

[0304] 上記ペレットの形状は、例えば、球形、オーバル形、円柱形、立方体形、直方体形等任意の形状が採用可能である。通常、オーバル形または円柱形であり、その大きさは、後に成形材料として用いる場合の利便性の観点から、オーバル形の場合は短径が通常１～６ｍｍ、好ましくは２～５ｍｍであり、長径が通常１～６ｍｍ、好ましくは２～５ｍｍである。円柱形の場合は底面の直径が通常１～６ｍｍ、好ましくは２～５ｍｍであり、長さは通常１～６

mm、好ましくは2～5mmである。

[0305] このようにして、本発明のEVOH樹脂組成物を得ることができる。

[0306] <多層構造体>

本発明の多層構造体は、上記本発明のEVOH樹脂組成物からなる層を少なくとも1層有するものである。本発明のEVOH樹脂組成物からなる層（以下、単に「EVOH樹脂組成物層」という。）は、他の基材と積層することとで、さらに強度を上げたり、他の機能を付与することができる。

[0307] 上記基材としては、EVOH以外の熱可塑性樹脂（以下「他の基材樹脂」という。）が好ましく用いられる。

[0308] 上記他の基材樹脂としては、例えば、直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、超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、エチレンープロピレン（ブロックおよびランダム）共重合体、エチレンー α -オレフィン（炭素数4～20の α -オレフィン）共重合体等のポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン、プロピレンー α -オレフィン（炭素数4～20の α -オレフィン）共重合体等のポリプロピレン系樹脂、ポリブテン、ポリペンテン、ポリ環状オレフィン系樹脂（環状オレフィン構造を主鎖および側鎖の少なくとも一方に有する重合体）等の（未変性）ポリオレフィン系樹脂や、これらのポリオレフィン類を不飽和カルボン酸またはそのエステルでグラフト変性した不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂等の変性オレフィン系樹脂を含む広義のポリオレフィン系樹脂、アイオノマー、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーアクリル酸共重合体、エチレンーアクリル酸エステル共重合体、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂（共重合ポリアミドも含む）、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ビニルエステル系樹脂、ポリエステルエラストマー、ポリウレタンエラストマー、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン等のハロゲン化ポリオレフィン、芳香族または脂肪族ポリケトン類等が挙げられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

- [0309] これらのうち、疎水性を考慮した場合、疎水性樹脂である、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂が好ましく、より好ましくは、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリ環状オレフィン系樹脂およびこれらの不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂等のポリオレフィン系樹脂であり、特に好ましくはポリオレフィン系樹脂である。
- [0310] 上記ポリオレフィン系樹脂の α -オレフィンは、バイオエタノールから誘導された植物由来 α -オレフィンであっても、非植物由来、すなわち石油由来の α -オレフィンであってもよく、これらを2種併用して使用してもよい。石油由来 α -オレフィンとしては多種多様なものが入手可能であるため、これらを用いて製造することにより、ポリオレフィン系樹脂の物性等を容易に調整することができる。植物由来 α -オレフィンを用いることにより、最終製品のバイオマス度をより一層高めることができ、環境への負荷を低減することができる。
- [0311] 植物由来エチレンおよび植物由来 α -オレフィンの製造方法としては、慣用の方法にしたがって、サトウキビ、トウモロコシ、サツマイモ等の植物から得られる糖液や澱粉を、酵母等の微生物により発酵させてバイオエタノールを製造し、これを触媒存在下で加熱し、分子内脱水反応等により植物由来エチレンおよび植物由来 α -オレフィン（1-ブテン、1-ヘキセン等）を得ることができる。次いで、得られた植物由来エチレンおよび植物由来 α -オレフィンを用いて、石油由来ポリエチレン系樹脂の製造と同様にして、植物由来ポリエチレン系樹脂を製造することができる。
- [0312] 植物由来エチレン、植物由来 α -オレフィンおよび植物由来ポリエチレン系樹脂の製造方法については、例えば特表2011-506628号公報等に詳細に記載されている。本発明において好適に使用される植物由来ポリエチレン系樹脂としては、ブラスケム（Braskem S. A.）社製のグリーンPE等が挙げられる。
- [0313] 本発明の多層構造体の層構成は、本発明のEVOH樹脂組成物層をa（a

1、a 2、・・・)、他の基材樹脂層をb (b 1、b 2、・・・)とする場合、a / b、b / a / b、a 1 / a 2、a / b / a、a 1 / a 2 / b、a / b 1 / b 2、a 1 / a 2 / a 3、b 2 / b 1 / a / b 1 / b 2、b 1 / b 2 / a 1 / a 2 / a 3 / b 3 / b 4、b 2 / b 1 / a / b 1 / a / b 1 / b 2等、任意の組み合わせが可能である。また、任意のEVOH樹脂組成物層(a)を基準にして、一方の積層方向に積層される層の構成と、他方に積層される層の構成とが互いに同一(対称)であっても、互いに異なってもよい(非対称)。さらに、任意のEVOH樹脂組成物層(a)を基準にして、一方の積層方向に積層される層の厚みと、他方に積層される層の厚みとが互いに同一(対称)であっても、互いに異なってもよい(非対称)。

なお、上記層構成において、それぞれの層間には、必要に応じて接着性樹脂層を介してもよい。本発明の樹脂組成物層の少なくとも一方の面に、接着性樹脂層を介して、他の基材樹脂層(すなわちEVOH以外の熱可塑性樹脂層)を有する多層構造体である場合、本発明の効果がより効果的に得られる傾向がある。

また、上記多層構造体を製造する過程で発生する端部や不良品等を再溶融成形して得られる、本発明のEVOH樹脂組成物と他の基材樹脂もしくは他の基材樹脂と接着性樹脂の混合物を含むリサイクル層をRとすると、b / R / a、a 1 / R / a 2、b 1 / R / a / b 2、b 1 / R 1 / a / R 2 / b 2、b 1 / R 1 / b 2 / a 1 / a 2 / a 3 / b 3 / R 2 / b 4、b 1 / a 1 / R / a 2 / b 2、b 1 / R 1 / a 1 / R 2 / a 2 / R 3 / b 2等とすることも可能である。本発明の多層構造体の層数は、のべ数にて通常2～15層、好ましくは3～10層である。

[0314] 本発明の多層構造体における、多層構造の層構成として、好ましくは、本発明のEVOH樹脂組成物層を中間層として含み、その中間層の両外側層として、他の基材樹脂層を設けた多層構造体の単位(b / a / b、またはb / 接着性樹脂層 / a / 接着性樹脂層 / b)を基本単位として、この基本単位を少なくとも構成単位として備える多層構造体が好ましい。

[0315] 上記接着性樹脂層形成材料である接着性樹脂としては、公知のものを使用でき、他の基材樹脂層に用いる熱可塑性樹脂の種類に応じて適宜選択すればよい。代表的には不飽和カルボン酸またはその無水物をポリオレフィン系樹脂に付加反応やグラフト反応等により化学的に結合させて得られるカルボキシ基を含有する変性ポリオレフィン系重合体を挙げることができる。例えば、無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン、無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン、無水マレイン酸グラフト変性エチレンープロピレン（ブロックおよびランダム）共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレンーエチルアクリレート共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレンー酢酸ビニル共重合体、無水マレイン酸変性ポリ環状オレフィン系樹脂、無水マレイン酸グラフト変性ポリオレフィン系樹脂等であり、これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0316] このときの、不飽和カルボン酸またはその無水物の含有量は、接着性樹脂全量に対して、通常0.001～3重量%であり、好ましくは0.01～1重量%、特に好ましくは0.03～0.5重量%である。変性物中の変性量が少ないと、接着性が不十分となる傾向があり、逆に多いと架橋反応を起こし、成形性が悪くなる傾向がある。

これらの接着性樹脂には、EVOH（A）、他のEVOH、ポリイソブチレン、エチレンープロピレンゴム等のゴム・エラストマー成分、さらにはポリオレフィン系樹脂層の樹脂等をブレンドすることも可能である。特に、接着性樹脂の母体のポリオレフィン系樹脂と異なるポリオレフィン系樹脂をブレンドすることも可能である。

[0317] 上記他の基材樹脂、接着性樹脂層には、本発明の趣旨を阻害しない範囲内（例えば、30重量%以下、好ましくは10重量%以下）において、本発明で用いる酢酸および／またはその塩（B）、脂肪族カルボン酸（C）、脂肪族カルボン酸金属塩（D）の他、従来公知の可塑剤（例えば、エチレングリコール、グリセリン、ヘキサジオール等）、フィラー、クレー（例えば、モンモリロナイト等）、着色剤、酸化防止剤、帯電防止剤、滑剤（例えば、

炭素数 10～30 高級脂肪酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、高級脂肪酸エステル（例えば、高級脂肪酸のメチルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、オクチルエステル等）、高級脂肪酸アミド（例えば、ステアリン酸アミド、ベヘニン酸アミド等の飽和脂肪族アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド等の不飽和脂肪酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスエルカ酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド等のビス脂肪酸アミド等）、低分子量ポリオレフィン（例えば、分子量 500～10000 程度の低分子量ポリエチレン、または低分子量ポリプロピレン等）、フッ化エチレン樹脂、核剤、ブロッキング防止剤、紫外線吸収剤、ワックス等を含んでいてもよい。これらは単独で、もしくは 2 種以上併せて用いることができる。

[0318] また、上記接着性樹脂層で用いる樹脂に対し、本発明における酢酸および／またはその塩（B）、脂肪族カルボン酸（C）、脂肪族カルボン酸金属塩（D）からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を配合することも好ましい。特に、本発明の樹脂組成物層と隣接する接着性樹脂層が脂肪族カルボン酸（B）、脂肪族カルボン酸金属塩（C）、およびアルカリ金属化合物（D）を含有する場合、さらに耐衝撃性に優れた多層構造体を得られる。

[0319] 本発明の EVOH 樹脂組成物を他の基材樹脂と積層させて多層構造体を作製する場合（接着性樹脂層を介在させる場合を含む）、その積層方法は公知の方法にて行なうことができる。例えば、本発明の EVOH 樹脂組成物からなるフィルム、シート等に他の基材樹脂を溶融押出ラミネートする方法、逆に他の基材樹脂に本発明の EVOH 樹脂組成物を溶融押出ラミネートする方法、本発明の EVOH 樹脂組成物と他の基材樹脂とを共押出する方法、本発明の EVOH 樹脂組成物からなるフィルム（層）および他の基材樹脂（層）を各々作製し、これらを有機チタン化合物、イソシアネート化合物、ポリエステル系化合物、ポリウレタン化合物等の公知の接着剤を用いてドライラミネートする方法、他の基材樹脂上に本発明の EVOH 樹脂組成物の溶液を塗工してから溶媒を除去する方法等が挙げられる。これらのなかでも、コスト

や環境の観点から考慮して共押出する方法が好ましい。

- [0320] 上記多層構造体は、そのまま各種形状のものに使用することができるが、必要に応じて（加熱）延伸処理が施される。延伸処理は、一軸延伸、二軸延伸のいずれであってもよく、二軸延伸の場合は同時延伸であっても逐次延伸であってもよい。また、延伸方法としてはロール延伸法、テンター延伸法、チューブラー延伸法、延伸ブロー法、真空圧空成形法等のうち延伸倍率の高いものも採用できる。延伸温度は、通常40～170℃、好ましくは60～160℃程度の範囲から選ばれる。延伸温度が低すぎた場合は延伸性が不良となる傾向があり、高すぎた場合は安定した延伸状態を維持することが困難となる傾向がある。
- [0321] なお、上記多層構造体に対し、延伸後に寸法安定性を付与することを目的として、熱固定を行なってもよい。熱固定は周知の手段で実施可能であり、例えば、上記延伸した多層構造体（延伸フィルム）を、緊張状態を保ちながら通常80～180℃、好ましくは100～165℃で、通常2～600秒間程度熱処理を行なう。
- [0322] また、本発明のEVOH樹脂組成物を用いて得られてなる多層延伸フィルムをシュリンク用フィルムとして用いる場合には、熱収縮性を付与するために、上記の熱固定を行わず、例えば、延伸後のフィルムに冷風を当てて冷却固定する等の処理を行なえばよい。
- [0323] さらに、本発明の多層構造体から、本発明のカップやトレイ状の多層容器を得ることも可能である。多層容器の作製方法としては、通常絞り成形法が採用され、具体的には真空成形法、圧空成形法、真空圧空成形法、プラグアシスト式真空圧空成形法等が挙げられる。さらに、多層パリソン（ブロー前の中空管状の予備成形物）からチューブやボトル状の多層容器を得る場合はブロー成形法が採用され、具体的には押出ブロー成形法（双頭式、金型移動式、パリソンシフト式、ロータリー式、アキュムレーター式、水平パリソン式等）、コールドパリソン式ブロー成形法、射出ブロー成形法、二軸延伸ブロー成形法（押出式コールドパリソン二軸延伸ブロー成形法、射出式コールド

ドバリソン二軸延伸ブロー成形法、射出成形インライン式二軸延伸ブロー成形法等)等が挙げられる。本発明の多層積層体は必要に応じ、熱処理、冷却処理、圧延処理、印刷処理、ドライラミネート処理、溶液または熔融コート処理、製袋加工、深絞り加工、箱加工、チューブ加工、スプリット加工等を行なうことができる。

[0324] 本発明の多層構造体(延伸したものを含む)の厚み、さらには多層構造体を構成する樹脂組成物層、他の基材樹脂層および接着性樹脂層の厚みは、層構成、基材樹脂の種類、接着性樹脂の種類、用途や包装形態、要求される物性等により適宜設定される。

[0325] 本発明の多層構造体(延伸したものを含む)の厚みは、通常10～5000 μm 、好ましくは30～3000 μm 、特に好ましくは50～2000 μm である。多層構造体の総厚みが薄すぎる場合には、ガスバリア性が低下する傾向がある。また、多層構造体の総厚みが厚すぎる場合には、ガスバリア性が過剰性能となり、不必要な原料を使用することとなるため経済的に好ましくない。そして、上記多層構造体における本発明の樹脂組成物層は、通常1～500 μm 、好ましくは3～300 μm 、特に好ましくは5～200 μm であり、他の基材樹脂層は通常5～3000 μm 、好ましくは10～2000 μm 、特に好ましくは20～1000 μm であり、接着性樹脂層は、通常0.5～250 μm 、好ましくは1～150 μm 、特に好ましくは3～100 μm である。なお、上記の数値は、EVOH樹脂組成物層、接着性樹脂層、他の基材樹脂層のうち少なくとも1種の層が2層以上存在する場合には、同種の層の厚みを総計した値である。

[0326] さらに、多層構造体における樹脂組成物層と他の基材樹脂層との厚みの比(樹脂組成物層/他の基材樹脂層)は、各層が複数ある場合は最も厚みの厚い層同士の比にて、通常1/99～50/50、好ましくは5/95～45/55、特に好ましくは10/90～40/60である。また、多層構造体における樹脂組成物層と接着性樹脂層の厚み比(樹脂組成物層/接着性樹脂層)は、各層が複数ある場合は最も厚みの厚い層同士の比にて、通常10/

90～99／1、好ましくは20／80～95／5、特に好ましくは50／50～90／10である。

[0327] <<さらに桂皮酸および／またはその塩（G）を含有し、上記式（5）を満たす第4の態様>>

また、EVOHを用いた多層構造体は、優れた透明性を有するが故に、可視光だけでなく、紫外線をも透過することから、包装される内容物が紫外線によって劣化するという問題が発生してしまうことがある。特に、多層構造体を食品包装材料として用いた場合、内容物である食品が波長領域320nm未満のUV-B，UV-Cの紫外線に曝されてしまい、その結果、食品自体が大きく変質することが知られている。

[0328] そのため、ガスバリア性を有するフィルム的一种であるポリビニルアルコール等の樹脂製フィルムに対して、水溶性の紫外線吸収剤を含有させることにより、透明性に優れ、かつ、紫外線透過による内容物の光劣化を防ぐ技術が提案されている（例えば、特許文献7参照）。

〔特許文献7〕特開昭51-132259号公報

[0329] しかし、上記特許文献1～4ではEVOHの一部をEVOH以外の樹脂に置き替えて配合するため、樹脂組成物中のEVOHの割合が低下し、EVOH由来のガスバリア性が低下する傾向がある。

また、上記特許文献1～4に記載された技術では、耐衝撃性に優れる（EVOH層が割れにくい）反面、優れた透明性を有するが故に、包装材料として長期間使用した場合、内容物（食品など）の紫外線劣化が生じることがあった。

[0330] そして、特許文献7に記載された技術では、包装材料として長期間使用した場合、内容物に起因して紫外線吸収剤がブリードアウトしてしまい、外観低下、紫外線吸収効果の低下、臭気が発生する等の問題が生じることがあり、さらなる改善が要望されていた。

また、特許文献7に記載された技術では、長期輸送時や取扱中における落下や衝突に対する耐衝撃性が不十分となり、内容物（食品など）が酸化劣化

する等の問題が生じることがあった。

[0331] 近年、インターネットショッピングの普及、発展途上国の経済成長等に伴い、物品流通のボーダーレス化が急速に進み、食品や薬品等の輸送期間が長期化する傾向があり、長期輸送時や取扱中における落下や衝突に対する高い耐衝撃性と優れた耐光性、さらに優れた接着強度やガスバリア性を兼ね備えたEVOH樹脂組成物からなる多層構造体（包装材）が求められている。

[0332] そこで、本発明ではこのような背景下において、EVOH以外の樹脂を配合せずとも耐衝撃性および耐光性に優れ、かつ接着強度にも優れたEVOH樹脂組成物を提供する。

[0333] 〔課題を解決するための手段〕

しかるに本発明者は、かかる事情に鑑み鋭意研究を重ねた結果、EVOHに酢酸および／またはその塩と、酢酸以外の脂肪族カルボン酸と、長周期型周期表第4周期dブロックに属する元素から選ばれる少なくとも1種の金属種を有する上記脂肪族カルボン酸の金属塩と、桂皮酸および／またはその塩とを併用することにより、製膜した際の耐衝撃性および接着強度に優れ、かつ色調安定性や耐光性にも優れたEVOH樹脂組成物が得られることを見出した。

[0334] すなわち、一般的に脂肪酸金属塩は、EVOHの熱分解を促進し、EVOH樹脂組成物の耐衝撃性や色調を低下させることが知られており、EVOHの機械的特性（耐衝撃性）および色調改善を目的とした場合に、EVOHに脂肪酸金属塩を配合することは当業者であれば避けるものである。しかし、本発明者が、EVOHに、酢酸および／またはその塩、酢酸以外の脂肪族カルボン酸とその特定の金属塩、桂皮酸および／またはその塩を、特定の関係を満たすように併用したところ、その機械的特性（耐衝撃性）および色調が、従来の予想に反して改善されることを見出した。

[0335] このように、本発明は、以下の<IV-1>～<IV-10>を提供する。

<IV-1> エチレンービニルアルコール系共重合体（A）、酢酸および／またはその塩（B）、酢酸以外の脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カル

ボン酸（C）の金属塩である脂肪族カルボン酸金属塩（D）、桂皮酸および／またはその塩（G）を含有する樹脂組成物であって、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属種が、長周期型周期表第4周期dブロックに属する元素から選ばれる少なくとも1種であり、上記酢酸および／またはその塩（B）、上記脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）、上記桂皮酸および／またはその塩（G）の各種含有量が、重量基準で下記式（5）、（1）および（2）を満たすことを特徴とするエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

〔式〕 $0.015 \leq ((D) \text{ 金属イオン換算含有量} / (G) \text{ 桂皮酸イオン換算含有量}) \leq 50 \dots (5)$

〔式〕 $0.001 \leq ((D) \text{ 金属イオン換算含有量} / (B) \text{ 酢酸イオン換算含有量}) \leq 1.30 \dots (1)$

〔式〕 $0.11 \leq ((D) \text{ 金属イオン換算含有量} / (C) \text{ カルボン酸イオン換算含有量}) \leq 100 \dots (2)$

<IV-2> 上記桂皮酸および／またはその塩（G）の桂皮酸イオン換算での含有量が、上記エチレンービニルアルコール系共重合体（A）、上記酢酸および／またはその塩（B）、上記脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）、上記桂皮酸および／またはその塩（G）の含有量の総和に対して、1～1000ppmであることを特徴とする上記<IV-1>に記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

<IV-3> 上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属イオン換算での含有量が、上記エチレンービニルアルコール系共重合体（A）、上記酢酸および／またはその塩（B）、上記脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）、上記桂皮酸および／またはその塩（G）の含有量の総和に対して、1～500ppmであることを特徴とする上記<IV-1>または<IV-2>に記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

<IV-4> 上記脂肪族カルボン酸（C）のカルボン酸イオン換算での含有量が、上記エチレンービニルアルコール系共重合体（A）、上記酢酸および

／またはその塩（B）、上記脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）、上記桂皮酸および／またはその塩（G）の含有量の総和に対して、0.001～450ppmであることを特徴とする上記＜IV-1＞～＜IV-3＞のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

＜IV-5＞ 上記酢酸および／またはその塩（B）の酢酸イオン換算での含有量が、上記エチレンービニルアルコール系共重合体（A）、上記酢酸および／またはその塩（B）、上記脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）、上記桂皮酸および／またはその塩（G）の含有量の総和に対して、10～2000ppmであることを特徴とする上記＜IV-1＞～＜IV-4＞のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

＜IV-6＞ 上記酢酸および／またはその塩（B）の酢酸イオン換算での含有量に対する上記桂皮酸および／またはその塩（G）の桂皮酸イオン換算での含有量比（（G）の桂皮酸イオン換算含有量／（B）の酢酸イオン換算含有量）が、重量基準で0.0001～10000であることを特徴とする上記＜IV-1＞～＜IV-5＞のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

＜IV-7＞ 上記エチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物の210℃、100S⁻¹での伸長粘度が、下記式（3）を満たすことを特徴とする、上記＜IV-1＞～＜IV-6＞のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

$$[\eta] \geq 500 \leq \text{伸長粘度} [\text{Pa} \cdot \text{s}] \leq 48000 \cdots (3)$$

＜IV-8＞ さらに、ホウ酸および／またはその塩（F）を含有する上記エチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物において、上記ホウ酸および／またはその塩（F）が、上記エチレンービニルアルコール系共重合体（A）、上記酢酸および／またはその塩（B）、上記脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）、上記桂皮酸および／またはその塩（

G)、上記ホウ酸および／またはその塩(F)の含有量の総和に対して、ホウ素換算で0.001～500ppm含有することを特徴とする、上記<IV-1>～<IV-7>のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

<IV-9> 上記<IV-1>～<IV-8>のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物からなる層を有することを特徴とする多層構造体。

<IV-10> 上記<IV-9>記載の多層構造体からなることを特徴とする包装体。

[0336] 〔発明の効果〕

本発明のEVOH樹脂組成物は、エチレンービニルアルコール系共重合体、すなわちEVOH(A)、酢酸および／またはその塩(B)、上記脂肪族カルボン酸(C)、上記脂肪族カルボン酸金属塩(D)、桂皮酸および／またはその塩(G)を含有する樹脂組成物であって、上記脂肪族カルボン酸金属塩(D)の金属種が、長周期型周期表第4周期dブロックに属する元素から選ばれる少なくとも1種であり、上記酢酸および／またはその塩(B)、上記脂肪族カルボン酸(C)、上記脂肪族カルボン酸金属塩(D)、桂皮酸および／またはその塩(G)の各種含有量が、重量基準で下記式(5)、(1)および(2)を満たすものであるため、EVOH以外の樹脂を配合しなくても、製膜した際の耐衝撃性および接着強度に優れ、かつ色調安定性や耐光性にも優れている。

〔式〕 $0.015 \leq ((D) \text{ 金属イオン換算含有量} / (G) \text{ 桂皮酸イオン換算含有量}) \leq 50 \dots (5)$

〔式〕 $0.001 \leq ((D) \text{ 金属イオン換算含有量} / (B) \text{ 酢酸イオン換算含有量}) \leq 1.30 \dots (1)$

〔式〕 $0.11 \leq ((D) \text{ 金属イオン換算含有量} / (C) \text{ カルボン酸イオン換算含有量}) \leq 100 \dots (2)$

[0337] また、上記桂皮酸および／またはその塩(G)の桂皮酸イオン換算での含

有量が、上記エチレンービニルアルコール系共重合体（A）、上記酢酸および／またはその塩（B）、上記脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）、上記桂皮酸および／またはその塩（G）の含有量の総和に対して、1～1000ppmであると、より一層、色調安定性に優れている。

[0338] また、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属イオン換算での含有量が、上記エチレンービニルアルコール系共重合体（A）、上記酢酸および／またはその塩（B）、上記脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）、上記桂皮酸および／またはその塩（G）の含有量の総和に対して、1～500ppmであると、より一層、耐衝撃性および接着強度に優れている。

[0339] また、脂肪族カルボン酸（C）のカルボン酸イオン換算での含有量が、上記エチレンービニルアルコール系共重合体（A）、上記酢酸および／またはその塩（B）、上記脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）、上記桂皮酸および／またはその塩（G）の含有量の総和に対して、0.001～450ppmであると、より一層、耐衝撃性に優れ、さらに色調安定性に優れている。

[0340] また、上記酢酸および／またはその塩（B）の酢酸イオン換算での含有量が、上記エチレンービニルアルコール系共重合体（A）、上記酢酸および／またはその塩（B）、上記脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）、上記桂皮酸および／またはその塩（G）の含有量の総和に対して、10～2000ppmであると、より一層、製膜した際の耐衝撃性と接着強度に優れ、さらに色調安定性にも優れている。

[0341] また、上記酢酸および／またはその塩（B）の酢酸イオン換算での含有量に対する上記桂皮酸および／またはその塩（G）の桂皮酸イオン換算での含有量比（（G）の桂皮酸イオン換算含有量／（B）の酢酸イオン換算含有量）が、重量基準で0.0001～10000であると、より一層、製膜した際の耐衝撃性に優れ、さらに色調安定性や耐光性にも優れている。

[0342] また、上記エチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物の210℃、100 S⁻¹での伸長粘度が、下記式(3)を満たすものであると、より一層、製膜した際の耐衝撃性に優れている。

$$[\text{式}] \quad 500 \leq \text{伸長粘度} [\text{Pa} \cdot \text{s}] \leq 48000 \cdots (3)$$

[0343] また、さらに、ホウ酸および／またはその塩(F)を含有する上記エチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物において、上記ホウ酸および／またはその塩(F)が、上記エチレンービニルアルコール系共重合体(A)、上記酢酸および／またはその塩(B)、上記脂肪族カルボン酸(C)、上記脂肪族カルボン酸金属塩(D)、上記桂皮酸および／またはその塩(G)、上記ホウ酸および／またはその塩(F)の含有量の総和に対して、ホウ素換算で0.001～500 ppm含有するものであると、より一層、製膜した際の耐衝撃性に優れ、さらに色調安定性にも優れている。

[0344] また、上記EVOH樹脂組成物を用いて得られる多層構造体は、機械的物性(耐衝撃性)に優れ、かつ溶融成形時の色調低下や接着強度低下が改善された優れた多層構造体である。

[0345] さらに、本発明の包装体は、上記多層構造体からなることから、得られる包装体もまた、耐衝撃性および接着強度に優れ、かつ色調安定性にも優れている。

[0346] [発明を実施するための形態]

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る。

[0347] 本発明のEVOH樹脂組成物は、EVOH(A)を主成分とし、酢酸および／またはその塩(B)、酢酸以外の脂肪族カルボン酸(C)、上記脂肪族カルボン酸(C)の金属塩である脂肪族カルボン酸金属塩(D)、桂皮酸および／またはその塩(G)を含むものである。本発明のEVOH樹脂組成物は、ベース樹脂がEVOH(A)であり、EVOH樹脂組成物におけるEVOH(A)の含有量は、通常60重量%以上であり、好ましくは70重量%以上であり、より好ましくは80重量%以上であり、特に好ましくは90重

量%以上である。以下、各構成成分について説明する。

なお、本明細書において「および／または」とは、少なくとも一方を意味し、「Xおよび／またはY」の場合、Xのみ、Yのみ、XおよびYの三通りを意味するものである。

[0348] <EVOH (A)>

本発明で用いるEVOH (A)は、通常、エチレンとビニルエステル系モノマーとを共重合させた後にケン化させることにより得られる樹脂であり、前記の第1の態様で説明した(A)成分と同様のものを用いることができる。

[0349] <酢酸および／またはその塩(B)>

本発明のEVOH樹脂組成物は、酢酸および／またはその塩(B)を含有するものである。すなわち、本発明のEVOH樹脂組成物は、酢酸および酢酸塩からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有するものである。

[0350] 上記酢酸および／またはその塩(B)としては、前記の第1の態様で説明した(B)成分と同様のものを用いることができる。

[0351] 上記酢酸および／またはその塩(B)の酢酸イオン換算での含有量は、EVOH (A)、酢酸および／またはその塩(B)、上記脂肪族カルボン酸(C)、上記脂肪族カルボン酸金属塩(D)、桂皮酸および／またはその塩(G)の含有量の総和に対して、通常10～2000ppmであり、好ましくは15～1500ppm、特に好ましくは20～1000ppm、殊に好ましくは25～650ppmである。

かかる含有量が少なすぎると、上記脂肪族カルボン酸金属塩(D)の熱分解物によって接着強度が低下したり、本発明の効果が十分に得られない傾向があり、含有量が多すぎると、熔融成形時の色調安定性が低下しやすくなったり、本発明の効果が十分に得られない傾向がある。

[0352] 上記酢酸および／またはその塩(B)の酢酸イオン換算での含有量は、公知の分析方法にて測定することができる。例えば、液体クロマトグラフィー質量分析法(LC/MS)やガスクロマトグラフィー質量分析法(GC/M

S)等を用いて測定することができる。

[0353] <酢酸以外の脂肪族カルボン酸(C)>

本発明のEVOH樹脂組成物は、酢酸以外の脂肪族カルボン酸(C)を含有するものであり、脂肪族カルボン酸(C)としては、前記の第1の態様で説明した(C)成分と同様のものを用いることができる。

[0354] 上記脂肪族カルボン酸(C)のカルボン酸イオン換算での含有量は、EVOH(A)、酢酸および／またはその塩(B)、上記脂肪族カルボン酸(C)、上記脂肪族カルボン酸金属塩(D)、桂皮酸および／またはその塩(G)の含有量の総和に対して、通常0.001~950ppmであり、好ましくは0.001~450ppmであり、より好ましくは0.01~360ppmであり、特に好ましくは0.1~250ppm、殊に好ましくは0.5~200ppmである。

かかる含有量が少なすぎると、上記脂肪族カルボン酸金属塩(D)の熱安定性が不十分となり、結果として本発明の効果が十分に得られない傾向があり、含有量が多すぎると熔融成形時の色調安定性が低下しやすくなったり、上記脂肪族カルボン酸(C)自体が可塑剤として作用し、本発明の効果が十分に得られない傾向がある。

[0355] 上記脂肪族カルボン酸(C)のカルボン酸イオン換算での含有量に対する上記酢酸および／またはその塩(B)の酢酸イオン換算での含有量比(酢酸および／またはその塩(B)の酢酸イオン換算含有量/脂肪族カルボン酸(C)のカルボン酸イオン換算含有量)が、重量基準で通常0.0001~10000であり、好ましくは0.001~5000であり、さらに好ましくは0.1~1000であり、特に好ましくは1~800であり、殊に好ましくは1~600である。

かかる含有量比が上記範囲内にあると、本発明の効果がより顕著に得られる傾向があり、上記範囲より小さいと、熔融成形時の色調安定性が不十分だったり、接着強度が不十分となる傾向があり、上記範囲より大きいと、本発明の効果が十分に得られない傾向がある。

[0356] <脂肪族カルボン酸金属塩 (D)>

本発明のEVOH樹脂組成物は、上記酢酸以外の脂肪族カルボン酸 (C) の金属塩である脂肪族カルボン酸金属塩 (D) を含有するものである。脂肪族カルボン酸金属塩 (D) としては、前記の第1の態様で説明した (D) 成分と同様のものを用いることができる。

[0357] 上記脂肪族カルボン酸 (C) と脂肪族カルボン酸金属塩 (D) のアニオン種が同一種であることにより優れた効果が得られる理由は明らかではないが、特定量の上記脂肪族カルボン酸 (C) と上記脂肪族カルボン酸金属塩 (D) とを併用することで、上記脂肪族カルボン酸金属塩 (D) の分散性が顕著に向上し、より優れた本発明の効果が得られるものと推測される。また、脂肪族カルボン酸 (C) は脂肪族カルボン酸金属塩 (D) の金属種と相互作用し、金属錯体のような状態で存在すると考えられ、かかる脂肪族カルボン酸金属塩 (D) のアニオン種が脂肪族カルボン酸 (C) と同一種であることにより、よりエネルギー的に安定な状態で存在することが可能となり、熔融成形した際にも熱安定性に優れ、結果としてEVOH樹脂組成物の機械的特性 (耐衝撃性) が改善されると推測される。

[0358] また、上記脂肪族カルボン酸 (C) および上記脂肪族カルボン酸金属塩 (D) の炭素数が、通常3～30、好ましくは4～22、特に好ましくは5～14であると、より顕著に機械的特性 (耐衝撃性) が改善される傾向がある。かかる理由は明らかではないが、上記脂肪族カルボン酸 (C) および上記脂肪族カルボン酸金属塩 (D) の炭素数が上記範囲内にあると、上記脂肪族カルボン酸 (C) および脂肪族カルボン酸金属塩 (D) がEVOH樹脂組成物により均一に分散しやすくなったため、結果としてEVOH樹脂組成物の機械的特性 (耐衝撃性) がより顕著に改善されると推測される。

[0359] また、上記脂肪族カルボン酸金属塩 (D) 単独では耐衝撃性が改善する一方で接着強度が低下する傾向がある。かかる理由は明らかではないが、上記脂肪族カルボン酸金属塩 (D) 単独では、それ自体の熱安定性が不十分であり、熔融成形時に生成した脂肪族カルボン酸金属塩 (D) の熱分解物によっ

て、接着強度が低下したものと考えられる。これに対し本発明では上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）と酢酸および／またはその塩（B）を併用することにより、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の熱分解物を酢酸および／またはその塩（B）が捕捉して分散することにより、接着強度の低下が抑制されるものと推測される。

[0360] 上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属イオン換算での含有量は、EVOH（A）、酢酸および／またはその塩（B）、上記脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）、桂皮酸および／またはその塩（G）の含有量の総和に対して、通常1～500ppmであり、好ましくは5～300ppmであり、特に好ましくは10～250ppmであり、殊に好ましくは30～200ppmである。脂肪族カルボン酸金属塩（D）の含有量が少なすぎると、本発明の効果が十分に得られない傾向があり、含有量が多すぎると、接着強度が低下したり、溶融成形時の色調安定性が低下しやすくなる傾向がある。

[0361] 上記脂肪族カルボン酸（C）のカルボン酸イオン換算での含有量、および上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属イオン換算での含有量は、公知の分析方法にて測定することができる。例えば下記のような方法単独またはそれらを組み合わせる事で求めることができる。

(i) 脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属イオン換算での含有量：乾燥した試料を精秤して、恒量化した白金蒸発皿に入れ、電熱器で炭化し、次いでガスバーナーで加熱し、煙が出なくなるまで焼き、さらに電気炉内に上記の白金蒸発皿を入れ、昇温して、完全に灰化させる。これを冷却後、灰化物に塩酸および純水を入れ、電熱器で加熱して溶解し、メスフラスコに流し込み、純水で容量を一定にして原子吸光分析用の試料とする。この原子吸光分析用試料中の金属量を原子吸光度法で定量分析することにより、脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属イオン換算での含有量を求めることができる。

(ii) 脂肪族カルボン酸（C）のカルボン酸イオン換算での含有量：まず、液体クロマトグラフィー質量分析法（LC/MS）やガスクロマトグラフ

イー質量分析法（GC/MS）等を用いて、EVOH樹脂組成物中の脂肪族カルボン酸（C）とその金属塩（D）のカルボン酸イオン換算での含有量の（C_x）を定量する。その後、前述の脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属イオン換算での含有量から、脂肪族カルボン酸金属塩（D）のカルボン酸イオン換算での含有量（C_y）を算出する。そして、脂肪族カルボン酸（C）とその金属塩（D）のカルボン酸イオン換算での含有量の総和（C_x）と脂肪族カルボン酸金属塩（D）のカルボン酸イオン換算での含有量（C_y）の差（（C_x）－（C_y））から、脂肪族カルボン酸（C）のカルボン酸イオン換算での含有量を求めることができる。

[0362] <桂皮酸および／またはその塩（G）>

本発明においては、桂皮酸および／またはその塩（G）を含有するものである。すなわち、本発明のEVOH樹脂組成物は、桂皮酸および桂皮酸塩からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有するものである。

[0363] 本発明において使用される桂皮酸としては、例えば、シスー桂皮酸、トランスー桂皮酸を挙げる事ができ、安定性および価格の観点から、好適にはトランスー桂皮酸が用いられる。また、桂皮酸塩としては、例えば、桂皮酸リチウム、桂皮酸ナトリウム、桂皮酸カリウム等の桂皮酸アルカリ金属塩、桂皮酸マグネシウム、桂皮酸カルシウム、桂皮酸バリウム等の桂皮酸アルカリ土類金属塩等が挙げられる。これら桂皮酸および／またはその塩は、単独でもしくは2種類以上併せて用いることができる。なかでも、トランスー桂皮酸を単独で用いることが好ましい。

[0364] 上記桂皮酸および／またはその塩（G）の桂皮酸イオン換算での含有量は、EVOH（A）、酢酸および／またはその塩（B）、上記脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）、桂皮酸および／またはその塩（G）の含有量の総和に対して、通常1～1200ppmであり、1～1000ppmであることが好ましく、より好ましくは10～800ppm、さらに好ましくは15～500ppm、特に好ましくは50～300ppm、殊に好ましくは100～200ppmである。かかる含有量が少なすぎる

と、耐光性が低下する傾向がありとなり、含有量が多すぎると、溶融成形時の臭気発生が問題となる傾向がある。

- [0365] 本発明のEVOH樹脂組成物は、上記桂皮酸および／またはその塩（G）の桂皮酸イオン換算での含有量に対する脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属イオン換算含有量比（（D）／（G））は、重量基準で、下記の式（5）を満たすものである。

〔式〕 $0.015 \leq ((D) \text{ 金属イオン換算含有量} / (G) \text{ 桂皮酸イオン換算含有量}) \leq 50 \cdots (5)$

好ましくは $0.075 \leq ((D) / (G)) \leq 40$ 、特に好ましくは $0.15 \leq ((D) / (G)) \leq 30$ 、殊に好ましくは $0.2 \leq ((D) / (G)) \leq 20$ である。かかる値が上記範囲内にあると、本発明の効果がより顕著に得られる傾向があり、上記範囲外であると、本発明の効果が十分に得られない傾向がある。

- [0366] 本発明のEVOH樹脂組成物は、上記酢酸および／またはその塩（B）の酢酸イオン換算での含有量に対する脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属イオン換算含有量比（（D）／（B））は、重量基準で、下記の式（1）を満たすものである。

〔式〕 $0.001 \leq ((D) \text{ 金属イオン換算含有量} / (B) \text{ 酢酸イオン換算含有量}) \leq 1.30 \cdots (1)$

好ましくは $0.005 \leq ((D) / (B)) \leq 1.1$ 、より好ましくは $0.005 \leq ((D) / (B)) \leq 1.0$ 、さらにより好ましくは $0.01 \leq ((D) / (B)) \leq 0.8$ 、特に好ましくは $0.04 \leq ((D) / (B)) \leq 0.48$ 、殊に好ましくは $0.05 \leq ((D) / (B)) \leq 0.45$ である。かかる値が上記範囲内にあると、本発明の効果がより顕著に得られる傾向があり、上記範囲より小さいと、本発明の効果が十分に得られない傾向があり、上記範囲より大きいと、溶融成形時の色調安定性が不十分だったり、接着強度が不十分となる傾向がある。

- [0367] 本発明のEVOH樹脂組成物は、上記脂肪族カルボン酸（C）のカルボン

酸イオン換算での含有量に対する脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属イオン換算含有量比（（D）／（C））は、重量基準で、下記の式（2）を満たすものである。

[式] $0.11 \leq ((D) \text{ 金属イオン換算含有量} / (C) \text{ カルボン酸イオン換算含有量}) \leq 100 \dots (2)$

好ましくは $0.13 \leq ((D) / (C)) \leq 90$ 、特に好ましくは $0.15 \leq ((D) / (C)) \leq 80$ 、特に好ましくは $0.2 \leq ((D) / (C)) \leq 70$ である。かかる値が上記範囲内にあると、本発明の効果がより顕著に得られる傾向があり、上記範囲より小さいと、溶融成形時の色調安定性が不十分だったり、本発明の効果が十分に得られない傾向があり、上記範囲より大きいと、溶融成形時の色調安定性が不十分だったり、成形性が不十分となる傾向がある。

[0368] 上記酢酸および／またはその塩（B）、上記脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）、桂皮酸および／またはその塩（G）の含有量が、重量基準で式（5）、（1）および（2）を満たすことにより優れた効果が得られる理由は明らかではないが、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）とアニオン種が同一種である特定量の上記脂肪族カルボン酸（C）は、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の分散性および熱安定性を高める効果がある一方で、上記脂肪族カルボン酸（C）の含有量が多すぎると上記脂肪族カルボン酸（C）自体が可塑剤として作用したため、本発明の効果（耐衝撃性改善効果）が十分に得られないものと推察される。また、特定量の酢酸および／またはその塩（B）は、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の熱分解物を捕捉し、接着強度低下を抑制する効果がある一方で、酢酸および／またはその塩（B）の含有量が多すぎるとEVOH（A）の熱安定性を著しく低下させ、色調安定性が低下しやすくなったり、本発明の効果（耐衝撃性改善効果）が十分に得られないものと推測される。また、特定量の桂皮酸および／またはその塩（G）は、優れた紫外線吸収効果を有すると共に、上記酢酸および／またはその塩（B）が捕捉しきれなかった、上記脂肪族カルボン酸

金属塩（D）の熱分解物や上記EVOH（A）の熱分解物を、桂皮酸および／またはその塩（G）が捕捉する事によって、色調の低下を抑制する効果があるものと推察される。一方で、桂皮酸および／またはその塩（G）の含有量が多すぎると、桂皮酸および／またはその塩（G）そのものの熱分解が原因で本発明の効果（耐衝撃性改善効果）が十分に得られなかったり、色調安定性が低下しやすくなったりするものと推測される。

[0369] また、本発明のEVOH樹脂組成物は、耐衝撃性の観点から、210℃、100 S⁻¹での伸長粘度が、下記式（3）を満たすものであることが好ましい。

$$〔式〕 850 \leq \text{伸長粘度} [Pa \cdot s] \leq 48000 \cdots (3)$$

より好ましくは900 ≤ 伸長粘度 [Pa · s] ≤ 30000、特に好ましくは950 ≤ 伸長粘度 [Pa · s] ≤ 20000である。かかる値が上記範囲内にあると、本発明の効果がより顕著に得られる傾向があり、上記範囲より小さいと、本発明の効果が十分に得られない傾向があり、上記範囲より大きいと熔融成形時の成形性が不十分となる傾向がある。

[0370] 本発明のEVOH樹脂組成物の210℃、100 S⁻¹での伸長粘度が、式（3）を満たすことにより優れた効果が得られる理由は明らかではないが、本発明のEVOH樹脂組成物の210℃、100 S⁻¹での伸長粘度が式（3）を満たすことにより、EVOH樹脂組成物中に適度に形成されたEVOH分子鎖同士の絡み合い構造が、EVOH樹脂組成物を多層共押出成形した際に、EVOH樹脂組成物の分子配向や結晶構造等の高次構造の形成をより顕著に促進させるため、結果として機械的特性（耐衝撃性）が著しく改善されたと推測される。

[0371] <EVOH樹脂組成物の伸長粘度（Pa · s）評価方法>

本発明のEVOH樹脂組成物の210℃、100 S⁻¹での伸長粘度（Pa · s）は、前記の第1の態様に記載の伸長粘度評価方法と同様のものを用いることができる。

[0372] <ホウ酸および／またはその塩（F）>

本発明のEVOH樹脂組成物は、上記ホウ酸および／またはその塩（F）を含有するものであることが好ましい。すなわち、本発明のEVOH樹脂組成物は、ホウ酸およびホウ酸塩からなる群より選ばれる少なくとも一方を含有するものであることが好ましい。

[0373] 上記ホウ酸および／またはその塩（F）としては、通常、ホウ酸、ホウ酸の金属塩、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）等の他、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等が挙げられ、なかでもホウ砂、ホウ酸、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸亜鉛、ホウ酸カルシウム、ホウ酸マグネシウムが好ましく、特に好ましくは、ホウ酸、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸亜鉛、殊に好ましくは、ホウ酸である。

[0374] 上記ホウ酸および／またはその塩（F）のホウ素換算での含有量は、EVOH（A）、酢酸および／またはその塩（B）、酢酸以外の脂肪族カルボン酸（C）、脂肪族カルボン酸金属塩（D）、桂皮酸および／またはその塩（G）、ホウ酸および／またはその塩（F）の含有量の総和に対して、通常0.001～1000ppm、好ましくは0.001～600ppmであり、より好ましくは0.001～500ppm、さらにより好ましくは0.01～400ppm、特に好ましくは0.05～330ppm、より特に好ましくは0.1～250ppm、殊に好ましくは1～120ppmである。

かかる含有量が少なすぎると、本発明の効果（耐衝撃性改善効果）が十分に得られない傾向があり、多すぎると、色調が低下したり、多層製膜時にフィッシュアイが多発し、本発明の効果（耐衝撃性改善効果）が十分に得られない傾向がある。

[0375] また、特定量のホウ酸および／またはその塩（F）を用いることによって優れた効果が得られる理由は明らかではないが、EVOH樹脂組成物中に分散したホウ酸および／またはその塩（F）が、EVOH分子鎖と相互作用することでEVOH分子鎖同士の架橋構造を形成し、EVOH樹脂組成物を多層共押出成形した際に、EVOH樹脂組成物の分子配向や結晶構造等の高次構造の形成をより顕著に促進させるため、結果として機械的特性（耐衝撃性）が著しく改善されると推測される。

また、上記酢酸および／またはその塩（B）が捕捉しきれなかった、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の熱分解物や上記EVOH（A）の熱分解物を、ホウ酸および／またはその塩（F）が捕捉する事によって、色調の低下を抑制するものと推測される。

[0376] 上記ホウ酸および／またはその塩（F）のホウ素換算での含有量は、公知の分析方法にて測定することができる。例えば、EVOH樹脂組成物を湿式分解後、定容したものを検液とし、誘導結合プラズマ発光分析法（ICP-AES）にてホウ素量を定量することができる。

[0377] <他の熱可塑性樹脂>

本発明のEVOH樹脂組成物には、樹脂成分として、EVOH(A)以外に、他の熱可塑性樹脂を、EVOH(A)に対して、通常30重量%以下となるような範囲内で含有してもよい。

[0378] 上記他の熱可塑性樹脂としては、前記の第1の態様に記載の<他の熱可塑性樹脂>と同様のものを用いることができる。

[0379] <その他の添加剤>

本発明のEVOH樹脂組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲（例えば、通常、EVOH樹脂組成物の10重量%以下、好ましくは5重量%以下）において、一般的にEVOH樹脂組成物に配合する添加剤、例えば、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（例えば、飽和脂肪族アミド（例えば、ステアリン酸アミド等）、不飽和脂肪酸アミド（例えば、オレイン酸アミド等）、ビス脂肪酸アミド（例えば、エチレンビスステアリン酸アミド等）、低分子量ポリオレフィン（例えば、分子量500～10000程度の低分子量ポリエチレン、または低分子量ポリプロピレン等）、可塑剤（例えば、エチレングリコール、グリセリン、ヘキサジオール等の脂肪族多価アルコール等）、光安定剤、界面活性剤、抗菌剤、乾燥剤、不溶性無機塩（例えば、ハイドロタルサイト等）、充填材（例えば、無機フィラー等）、アンチブロッキング剤、難燃剤、架橋剤、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、リン酸および／またはその塩、共役ポリエン化合物、エンジオール基含有物質（例えば、没食子酸プロピル等のフェノール類等）、アルデヒド化合物（例えば、クロトンアルデヒド等の不飽和アルデヒド類等）等の公知の添加剤等が含まれていてもよい。これらは単独で、もしくは2種以上併せて用いることができる。

[0380] 上記リン酸および／またはその塩の具体例としては、例えば、リン酸、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸三カリウム、リン酸一水素カルシウム、リン酸二水素カルシウム、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸水

素マグネシウム、リン酸二水素マグネシウム、リン酸水素亜鉛、リン酸水素バリウム、リン酸水素マンガン等を挙げることができる。これらは単独でもしくは2種類以上併せて用いることができる。なかでも、好ましくはリン酸、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸二水素カルシウム、リン酸二水素マグネシウム、リン酸水素亜鉛であり、特に好ましくはリン酸、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カルシウム、リン酸二水素マグネシウムであり、殊に好ましくはリン酸である。

[0381] 上記リン酸および/またはその塩のリン換算での含有量は、EVOH(A)、酢酸および/またはその塩(B)、脂肪族カルボン酸(C)、脂肪族カルボン酸金属塩(D)、桂皮酸および/またはその塩(G)、リン酸および/またはその塩の含有量の総和に対して、通常900ppm以下が好ましく、より好ましくは0.01~700ppm、さらにより特に好ましくは0.1~500ppm、特に殊に好ましくは1~300ppmである。

[0382] 上記共役ポリエン化合物とは、炭素-炭素二重結合と炭素-炭素単結合が交互に繋がってなる構造であって、炭素-炭素二重結合の数が2個以上である、いわゆる共役二重結合を有する化合物である。共役ポリエン化合物は、2個の炭素-炭素二重結合と1個の炭素-炭素単結合が交互に繋がってなる構造である共役ジエン、3個の炭素-炭素二重結合と2個の炭素-炭素単結合が交互に繋がってなる構造である共役トリエン、あるいはそれ以上の数の炭素-炭素二重結合と炭素-炭素単結合が交互に繋がってなる構造である共役ポリエン化合物であってもよい。ただし、共役する炭素-炭素二重結合の数が8個以上になると共役ポリエン化合物自身の色により成形物が着色する懸念があるので、共役する炭素-炭素二重結合の数が7個以下であるポリエンであることが好ましい。また、2個以上の炭素-炭素二重結合からなる上記共役二重結合が互いに共役せずに1分子中に複数組あってもよい。例えば、桐油のように共役トリエンが同一分子内に3個ある化合物も共役ポリエン化合物に含まれる。

[0383] 共役ポリエン化合物の具体例としては、イソプレン、ミルセン、ファルネ

セン、センブレン、ソルビン酸、ソルビン酸エステル、ソルビン酸塩、アビエチン酸等の炭素－炭素二重結合を2個有する共役ジエン化合物；1，3，5－ヘキサトリエン、2，4，6－オクタトリエン－1－カルボン酸、エレオステアリン酸、桐油、コレカルシフェロール等の炭素－炭素二重結合を3個有する共役トリエン化合物；シクロオクタテトラエン、2，4，6，8－デカテトラエン－1－カルボン酸、レチノール、レチノイン酸等の炭素－炭素二重結合を4個以上有する共役ポリエン化合物等が挙げられる。これらの共役ポリエン化合物は、それぞれ単独で用いてもよいし、2種類以上を併用して用いてもよい。

[0384] 上記共役ポリエン化合物の含有量は、EVOH(A)、酢酸および／またはその塩(B)、脂肪族カルボン酸(C)、脂肪族カルボン酸金属塩(D)、桂皮酸および／またはその塩(G)、共役ポリエン化合物の総和に対して、通常0.01～10000ppmであり、好ましくは0.1～1000ppm、特に好ましくは0.5～500ppmである。

[0385] 上記熱安定剤としては、溶融成形時の熱安定性等の各種物性を向上させる目的で、例えば、プロピオン酸、酪酸、ラウリル酸、ステアリン酸、オレイン酸、ベヘニン酸等の有機酸類（ただし、上記有機酸類を脂肪族カルボン酸(C)として用いる場合は、熱安定剤には含めない。）または、上記有機酸類のアルカリ金属塩（ナトリウム、カリウム等）、アルカリ土類金属塩（カルシウム、マグネシウム等）等が挙げられる。これらは単独で、もしくは2種以上併せて用いることができる。

[0386] <EVOH樹脂組成物の製造方法>

本発明のEVOH樹脂組成物の製造方法は、特に限定するものではないが、例えば、以下の(I)～(IV)に示す方法等が挙げられる。

(I) EVOH(A)のペレットに酢酸および／またはその塩(B)、脂肪族カルボン酸(C)、脂肪族カルボン酸金属塩(D)、桂皮酸および／またはその塩(G)からなる群より選ばれる少なくとも1種を所定割合で配合して、ドライブレンドする方法（ドライブレンド法）。

(I I) EVOH (A) のペレットを酢酸および／またはその塩 (B)、脂肪族カルボン酸 (C)、脂肪族カルボン酸金属塩 (D)、桂皮酸および／またはその塩 (G) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含有する溶液に浸漬させた後、ペレットを乾燥させる方法 (浸漬法)。

(I I I) EVOH (A) の溶融混練時に酢酸および／またはその塩 (B)、脂肪族カルボン酸 (C)、脂肪族カルボン酸金属塩 (D)、桂皮酸および／またはその塩 (G) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を配合し、その後ペレットを作製する方法 (溶融混練法)。

(I V) EVOH (A) を含有した溶液に酢酸および／またはその塩 (B)、脂肪族カルボン酸 (C)、脂肪族カルボン酸金属塩 (D)、桂皮酸および／またはその塩 (G) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を添加して混合後、溶液中の溶媒を除去する方法 (溶液混合法)。

[0387] これらのなかでも (I) の EVOH (A) のペレットに酢酸および／またはその塩 (B)、脂肪族カルボン酸 (C)、脂肪族カルボン酸金属塩 (D)、桂皮酸および／またはその塩 (G) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を所定割合で配合して、ドライブレンドする方法 (ドライブレンド法) が生産性、経済性の点で実用的であり工業上好ましい。なお、上記の方法は複数を組み合わせて用いてもよい。また、上記その他の添加剤を配合する場合も上記 (I) ～ (I V) の方法に準拠することにより、その他の添加剤を含有する EVOH 樹脂組成物が得られる。

[0388] 上記 (I) の方法におけるドライブレンドの手段としては、例えば、ロッキングミキサー、リボンブレンダー、ラインミキサー等の公知の混合装置を用いることができる。

[0389] 上記 (I) の方法におけるドライブレンドにあたっては、酢酸および／またはその塩 (B)、脂肪族カルボン酸 (C)、脂肪族カルボン酸金属塩 (D)、桂皮酸および／またはその塩 (G) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の成分の付着性を向上させるために、かかる EVOH (A) のペレットの含水率を 0.1 ～ 5 重量% (さらには 0.5 ～ 4 重量%、特には 1 ～ 3 重

量%)に調整しておくことが好ましく、かかる含水率が小さすぎる場合は酢酸および／またはその塩(B)、脂肪族カルボン酸(C)、脂肪族カルボン酸金属塩(D)、桂皮酸および／またはその塩(G)からなる群より選ばれる少なくとも1種が脱落しやすく付着分布が不均一となりやすい傾向がある。逆に大きすぎる場合、酢酸および／またはその塩(B)、脂肪族カルボン酸(C)、脂肪族カルボン酸金属塩(D)、桂皮酸および／またはその塩(G)からなる群より選ばれる少なくとも1種が凝集して付着分布が不均一となる傾向がある。

[0390] なお、ここでいうEVOH(A)のペレットの含水率については、以下の方法により測定・算出されるものである。

[含水率の測定方法]

EVOH(A)のペレットを電子天秤にて秤量(W1:単位g)後、150℃に維持された熱風オーブン型乾燥器に入れ、5時間乾燥させてから、さらにデシケーター中で30分間放冷させた後の重量を同様に秤量(W2:単位g)して、以下の式から算出する。

$$[\text{式}] \quad \text{含水率}(\%) = \{ (W1 - W2) / W1 \} \times 100$$

[0391] また、上記(I)、(II)の方法では、EVOH(A)のペレットの外側に酢酸および／またはその塩(B)、脂肪族カルボン酸(C)、脂肪族カルボン酸金属塩(D)、桂皮酸および／またはその塩(G)からなる群より選ばれる少なくとも1種の成分が付着したペレットが得られる。

[0392] 上記(III)の方法における溶融混練の手段としては、例えば、ニーダー、ルーダー、押出機、ミキシングロール、バンバリーミキサー、プラストミル等の公知の溶融混練装置を使用して行うことができ、通常は150～300℃(さらには180～280℃)で、1分～20分間程度溶融混練することが好ましく、特に単軸または二軸の押出機を用いることが容易にペレットを得られる点で工業上有利であり、また必要に応じて、ベント吸引装置、ギャポンプ装置、スクリーン装置等を設けることも好ましい。特に、水分や副生成物(熱分解低分子量物等)を除去するために、押出機に1個以上のベ

ント孔を設けて減圧下に吸引したり、押出機中への酸素の混入を防ぐために、ホッパー内に窒素等の不活性ガスを連続的に供給したりすることにより、熱着色や熱劣化が軽減された品質の優れたEVOH樹脂組成物を得ることができる。

[0393] また、押出機等の溶融混練装置への供給方法についても特に限定されず、1) EVOH (A)、酢酸および／またはその塩 (B)、脂肪族カルボン酸 (C)、脂肪族カルボン酸金属塩 (D)、桂皮酸および／またはその塩 (G)、ホウ酸および／またはその塩 (F) をドライブレンドし、一括して押出機に供給する方法、2) EVOH (A) を押出機に供給して溶融させたところに固体状の酢酸および／またはその塩 (B)、脂肪族カルボン酸 (C)、脂肪族カルボン酸金属塩 (D)、桂皮酸および／またはその塩 (G)、ホウ酸および／またはその塩 (F) を供給する方法 (ソリッドサイドフィード法)、3) EVOH (A) を押出機に供給して溶融させたところに溶融状態の酢酸および／またはその塩 (B)、脂肪族カルボン酸 (C)、脂肪族カルボン酸金属塩 (D)、桂皮酸および／またはその塩 (G)、ホウ酸および／またはその塩 (F) を供給する方法 (メルトサイドフィード法) 等を挙げることができるが、なかでも、1) の方法が装置の簡便さ、ブレンド物のコスト面等で実用的である。

[0394] また、溶融混練後にペレットを作製する方法としては、公知の手法を用いることが可能であり、ストランドカット法、ホットカット法 (空中カット法、アンダーウォーターカット法) 等が挙げられる。工業的生産性の点で、好ましくはストランドカット法である。

[0395] 上記 (I V) の方法における溶液混合法にあたって使用する溶媒は、公知のEVOHの良溶媒を用いればよく、代表的には水と炭素数1～4の脂肪族アルコールとの混合溶媒が用いられ、好ましくは水とメタノールとの混合溶媒である。溶解にあたっては任意に加熱や加圧を行うことが可能であり、濃度も任意である。EVOH (A) が溶解した溶液またはペーストに酢酸および／またはその塩 (B)、脂肪族カルボン酸 (C)、脂肪族カルボン酸金属

塩（D）、桂皮酸および／またはその塩（G）、ホウ酸および／またはその塩（F）を配合すればよい。このとき、酢酸および／またはその塩（B）、脂肪族カルボン酸（C）、脂肪族カルボン酸金属塩（D）、桂皮酸および／またはその塩（G）、ホウ酸および／またはその塩（F）は固体、溶液、分散液等の状態で配合することが可能である。

配合後、均一に攪拌したEVOH樹脂組成物溶液またはペーストは、上記した公知の手法でペレット化する。工業的生産性の点で、好ましくはアンダーウォーターカット法である。得られたペレットは、公知の手法で乾燥する。

[0396] 上記ペレットの形状は、例えば、球形、オーバル形、円柱形、立方体形、直方体形等任意の形状が採用可能である。通常、オーバル形または円柱形であり、その大きさは、後に成形材料として用いる場合の利便性の観点から、オーバル形の場合は短径が通常1～6mm、好ましくは2～5mmであり、長径が通常1～6mm、好ましくは2～5mmである。円柱形の場合は底面の直径が通常1～6mm、好ましくは2～5mmであり、長さは通常1～6mm、好ましくは2～5mmである。

[0397] このようにして、本発明のEVOH樹脂組成物を得ることができる。

[0398] <多層構造体>

本発明の多層構造体は、上記本発明のEVOH樹脂組成物からなる層を少なくとも1層有するものである。本発明のEVOH樹脂組成物からなる層（以下、単に「EVOH樹脂組成物層」という。）は、他の基材と積層することで、さらに強度を上げたり、他の機能を付与することができる。

[0399] 上記他の基材としては、EVOH以外の熱可塑性樹脂（以下「他の基材樹脂」という。）が好ましく用いられる。

[0400] 上記他の基材樹脂としては、例えば、直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、超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-プロピレン（ブロックおよびランダム）共重合体、エチレン- α -オレフィン（炭素数4～20の α -オレフィン）共重合体等のポ

リエチレン系樹脂、ポリプロピレン、プロピレン- α -オレフィン（炭素数4～20の α -オレフィン）共重合体等のポリプロピレン系樹脂、ポリブテン、ポリペンテン、ポリ環状オレフィン系樹脂（環状オレフィン構造を主鎖および側鎖の少なくとも一方に有する重合体）等の（未変性）ポリオレフィン系樹脂や、これらのポリオレフィン類を不飽和カルボン酸またはそのエステルでグラフト変性した不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂等の変性オレフィン系樹脂を含む広義のポリオレフィン系樹脂、アイオノマー、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂（共重合ポリアミドも含む）、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ビニルエステル系樹脂、ポリエステルエラストマー、ポリウレタンエラストマー、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン等のハロゲン化ポリオレフィン、芳香族または脂肪族ポリケトン類等が挙げられる。

[0401] これらのうち、疎水性を考慮した場合、疎水性樹脂である、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂が好ましく、より好ましくは、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリ環状オレフィン系樹脂およびこれらの不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂等のポリオレフィン系樹脂であり、特に好ましくはポリオレフィン系樹脂である。

[0402] 上記ポリオレフィン系樹脂の α -オレフィンは、バイオエタノールから誘導された植物由来 α -オレフィンであっても、非植物由来、すなわち石油由来の α -オレフィンであってもよく、これらを2種併用して使用してもよい。石油由来 α -オレフィンとしては多種多様なものが入手可能であるため、これらを用いて製造することにより、ポリオレフィン系樹脂の物性等を容易に調整することができる。植物由来 α -オレフィンを用いることにより、最終製品のバイオマス度をより一層高めることができ、環境への負荷を低減することができる。

[0403] 植物由来エチレンおよび植物由来 α -オレフィンの製造方法としては、慣用の方法にしたがって、サトウキビ、トウモロコシ、サツマイモ等の植物から得られる糖液や澱粉を、酵母等の微生物により発酵させてバイオエタノールを製造し、これを触媒存在下で加熱し、分子内脱水反応等により植物由来エチレンおよび植物由来 α -オレフィン（1-ブテン、1-ヘキセン等）を得ることができる。次いで、得られた植物由来エチレンおよび植物由来 α -オレフィンを用いて、石油由来ポリエチレン系樹脂の製造と同様にして、植物由来ポリエチレン系樹脂を製造することができる。

[0404] 植物由来エチレン、植物由来 α -オレフィンおよび植物由来ポリエチレン系樹脂の製造方法については、例えば特表2011-506628号公報等に詳細に記載されている。本発明において好適に使用される植物由来ポリエチレン系樹脂としては、ブラスケム（Braskem S. A.）社製のグリーンPE等が挙げられる。

[0405] 本発明の多層構造体の層構成は、本発明のEVOH樹脂組成物層をa（a1、a2、・・・）、他の基材樹脂層をb（b1、b2、・・・）とする場合、a/b、b/a/b、a1/a2、a/b/a、a1/a2/b、a/b1/b2、a1/a2/a3、b2/b1/a/b1/b2、b1/b2/a1/a2/a3/b3/b4、b2/b1/a1/b1/a1/b1/b2等、任意の組み合わせが可能である。また、任意のEVOH樹脂組成物層（a）を基準にして、一方の積層方向に積層される層の構成と、他方に積層される層の構成とが互いに同一（対称）であっても、互いに異なってもよい（非対称）。さらに、任意のEVOH樹脂組成物層（a）を基準にして、一方の積層方向に積層される層の厚みと、他方に積層される層の厚みとが互いに同一（対称）であっても、互いに異なってもよい（非対称）。

なお、上記層構成において、それぞれの層間には、必要に応じて接着性樹脂層を介してもよい。本発明のEVOH樹脂組成物層の少なくとも一方の面に、接着性樹脂層を介して、他の基材樹脂層（すなわちEVOH以外の熱可塑性樹脂層）を有する多層構造体である場合、本発明の効果がより効果的に

得られる傾向がある。

また、上記多層構造体を製造する過程で発生する端部や不良品等を再溶融成形して得られる、本発明のEVOH樹脂組成物と他の基材樹脂もしくは他の基材樹脂と接着性樹脂の混合物を含むリサイクル層をRとするとき、 $b/R/a$ 、 $a1/R/a2$ 、 $b1/R/a/b2$ 、 $b1/R1/a/R2/b2$ 、 $b1/R1/b2/a1/a2/a3/b3/R2/b4$ 、 $b1/a1/R/a2/b2$ 、 $b1/R1/a1/R2/a2/R3/b2$ 等とすることも可能である。本発明の多層構造体の層数は、のべ数にて通常2～15層、好ましくは3～10層である。

[0406] 本発明の多層構造体における、多層構造の層構成として、好ましくは、本発明のEVOH樹脂組成物層を中間層として含み、その中間層の両外側層として、他の基材樹脂層を設けた多層構造体の単位 ($b/a/b$ 、または $b/$ 接着性樹脂層/ $a/$ 接着性樹脂層/ b) を基本単位として、この基本単位を少なくとも構成単位として備える多層構造体が好ましい。

[0407] 上記接着性樹脂層形成材料である接着性樹脂としては、公知のものを使用でき、他の基材樹脂層に用いる熱可塑性樹脂の種類に応じて適宜選択すればよい。代表的には不飽和カルボン酸またはその無水物をポリオレフィン系樹脂に付加反応やグラフト反応等により化学的に結合させて得られるカルボキシ基を含有する変性ポリオレフィン系重合体を挙げることができる。例えば、無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン、無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン、無水マレイン酸グラフト変性エチレンープロピレン（ブロックおよびランダム）共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレンーエチルアクリレート共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレンー酢酸ビニル共重合体、無水マレイン酸変性ポリ環状オレフィン系樹脂、無水マレイン酸グラフト変性ポリオレフィン系樹脂等であり、これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0408] このときの、不飽和カルボン酸またはその無水物の含有量は、接着性樹脂全量に対して、通常0.001～3重量%であり、好ましくは0.01～1

重量%、特に好ましくは0.03～0.5重量%である。変性物中の変性量が少ないと、接着性が不十分となる傾向があり、逆に多いと架橋反応を起こし、成形性が悪くなる傾向がある。

これらの接着性樹脂には、EVOH(A)、他のEVOH、ポリイソブチレン、エチレン-プロピレンゴム等のゴム・エラストマー成分、さらにはポリオレフィン系樹脂層の樹脂等をブレンドすることも可能である。特に、接着性樹脂の母体のポリオレフィン系樹脂と異なるポリオレフィン系樹脂をブレンドすることも可能である。

[0409] 上記他の基材樹脂、接着性樹脂層には、本発明の趣旨を阻害しない範囲内（例えば、30重量%以下、好ましくは10重量%以下）において、本発明で用いる酢酸および／またはその塩（B）、脂肪族カルボン酸（C）、脂肪族カルボン酸金属塩（D）、桂皮酸および／またはその塩（G）、ホウ酸および／またはその塩（F）の他、従来公知の可塑剤（例えば、エチレングリコール、グリセリン、ヘキサジオール等）、フィラー、クレー（例えば、モンモリロナイト等）、着色剤、酸化防止剤、帯電防止剤、滑剤（例えば、炭素数10～30高級脂肪酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、高級脂肪酸エステル（例えば、高級脂肪酸のメチルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、オクチルエステル等）、高級脂肪酸アミド（例えば、ステアリン酸アミド、ベヘニン酸アミド等の飽和脂肪族アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド等の不飽和脂肪酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスエルカ酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド等のビス脂肪酸アミド等）、低分子量ポリオレフィン（例えば、分子量500～10000程度の低分子量ポリエチレン、または低分子量ポリプロピレン等）、フッ化エチレン樹脂、核剤、ブロッキング防止剤、紫外線吸収剤、ワックス等を含んでいてもよい。これらは単独で、もしくは2種以上併せて用いることができる。

[0410] また、上記接着性樹脂層で用いる樹脂に対し、本発明における脂肪族カルボン酸（C）、脂肪族カルボン酸金属塩（D）の少なくとも1種を配合する

ことも好ましい。特に、本発明のEVOH樹脂組成物層と隣接する接着性樹脂層が脂肪族カルボン酸（C）、脂肪族カルボン酸金属塩（D）を含有する場合、さらに耐衝撃性に優れた多層構造体を得られる。

[0411] 本発明のEVOH樹脂組成物を他の基材樹脂と積層させて多層構造体を作製する場合（接着性樹脂層を介在させる場合を含む）、その積層方法は公知の方法にて行なうことができる。例えば、本発明のEVOH樹脂組成物からなるフィルム、シート等に他の基材樹脂を溶融押出ラミネートする方法、逆に他の基材樹脂に本発明のEVOH樹脂組成物を溶融押出ラミネートする方法、本発明のEVOH樹脂組成物と他の基材樹脂とを共押出する方法、本発明のEVOH樹脂組成物からなるフィルム（層）および他の基材樹脂（層）を各々作製し、これらを有機チタン化合物、イソシアネート化合物、ポリエステル系化合物、ポリウレタン化合物等の公知の接着剤を用いてドライラミネートする方法、他の基材樹脂上に本発明のEVOH樹脂組成物の溶液を塗工してから溶媒を除去する方法等が挙げられる。これらのなかでも、コストや環境の観点から考慮して共押出する方法が好ましい。

[0412] 上記多層構造体は、そのまま各種形状のものに使用することができるが、必要に応じて（加熱）延伸処理が施される。延伸処理は、一軸延伸、二軸延伸のいずれであってもよく、二軸延伸の場合は同時延伸であっても逐次延伸であってもよい。また、延伸方法としてはロール延伸法、テンター延伸法、チューブラー延伸法、延伸ブロー法、真空圧空成形法等のうち延伸倍率の高いものも採用できる。延伸温度は、通常40～170℃、好ましくは60～160℃程度の範囲から選ばれる。延伸温度が低すぎた場合は延伸性が不良となる傾向があり、高すぎた場合は安定した延伸状態を維持することが困難となる傾向がある。

[0413] なお、上記多層構造体に対し、延伸後に寸法安定性を付与することを目的として、熱固定を行なってもよい。熱固定は周知の手段で実施可能であり、例えば、上記延伸した多層構造体（延伸フィルム）を、緊張状態を保ちながら通常80～180℃、好ましくは100～165℃で、通常2～600秒

間程度熱処理を行なう。

[0414] また、本発明のEVOH樹脂組成物を用いて得られてなる多層延伸フィルムをシュリンク用フィルムとして用いる場合には、熱収縮性を付与するために、上記の熱固定を行わず、例えば、延伸後のフィルムに冷風を当てて冷却固定する等の処理を行なえばよい。

[0415] さらに、本発明の多層構造体からカップやトレイ状の多層容器を得ることも可能である。多層容器の作製方法としては、通常絞り成形法が採用され、具体的には真空成形法、圧空成形法、真空圧空成形法、プラグアシスト式真空圧空成形法等が挙げられる。さらに、多層パリソン（ブロー前の中空管状の予備成形物）からチューブやボトル状の多層容器を得る場合はブロー成形法が採用され、具体的には押出ブロー成形法（双頭式、金型移動式、パリソンシフト式、ロータリー式、アキュムレーター式、水平パリソン式等）、コールドパリソン式ブロー成形法、射出ブロー成形法、二軸延伸ブロー成形法（押出式コールドパリソン二軸延伸ブロー成形法、射出式コールドパリソン二軸延伸ブロー成形法、射出成形インライン式二軸延伸ブロー成形法等）等が挙げられる。本発明の多層積層体は必要に応じ、熱処理、冷却処理、圧延処理、印刷処理、ドライラミネート処理、溶液または溶融コート処理、製袋加工、深絞り加工、箱加工、チューブ加工、スプリット加工等を行なうことができる。

[0416] 本発明の多層構造体（延伸したものを含む）の厚み、さらには多層構造体を構成する樹脂組成物層、他の基材樹脂層および接着性樹脂層の厚みは、層構成、基材樹脂の種類、接着性樹脂の種類、用途や包装形態、要求される物性等により適宜設定される。

[0417] 本発明の多層構造体（延伸したものを含む）の厚みは、通常10～5000 μm 、好ましくは30～3000 μm 、特に好ましくは50～2000 μm である。多層構造体の総厚みが薄すぎる場合には、ガスバリア性が低下する傾向がある。また、多層構造体の総厚みが厚すぎる場合には、ガスバリア性が過剰性能となり、不必要な原料を使用することとなるため経済的に好ま

しくない。そして、上記多層構造体における本発明のEVOH樹脂組成物層は、通常 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ 、好ましくは $3 \sim 300 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $5 \sim 200 \mu\text{m}$ であり、他の基材樹脂層は通常 $5 \sim 3000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 2000 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $20 \sim 1000 \mu\text{m}$ であり、接着性樹脂層は、通常 $0.5 \sim 250 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 150 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $3 \sim 100 \mu\text{m}$ である。なお、上記の数値は、EVOH樹脂組成物層、接着性樹脂層、他の基材樹脂層のうち少なくとも1種の層が2層以上存在する場合には、同種の層の厚みを総計した値である。

[0418] さらに、多層構造体における樹脂組成物層と他の基材樹脂層との厚みの比（樹脂組成物層／他の基材樹脂層）は、各層が複数ある場合は最も厚みの厚い層同士の比にて、通常 $1/99 \sim 50/50$ 、好ましくは $5/95 \sim 45/55$ 、特に好ましくは $10/90 \sim 40/60$ である。また、多層構造体における樹脂組成物層と接着性樹脂層の厚み比（樹脂組成物層／接着性樹脂層）は、各層が複数ある場合は最も厚みの厚い層同士の比にて、通常 $10/90 \sim 99/1$ 、好ましくは $20/80 \sim 95/5$ 、特に好ましくは $50/50 \sim 90/10$ である。

[0419] <<さらに極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー（H）、極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー（I）を含有し、上記式（6）を満たす第5の態様>>

また、EVOHの柔軟性（耐屈曲性）改善を目的として、例えば、特許文献8では、スチレンーイソブチレンーすチレントリブロック共重合体（SIBS）等に代表されるような、芳香族ビニルモノマー単位からなるポリマーブロックとイソブチレン単位からなるポリマーブロックとのブロック共重合体をブレンドした樹脂組成物が提案されている。ここでは、EVOH樹脂相とブロック共重合体相とが独立して連続相を構成するように、具体的には、EVOH樹脂：ブロック共重合体＝ $15:85 \sim 85:15$ 、好ましくは $80:20 \sim 20:80$ 、より好ましくは $65:35 \sim 35:65$ 程度で混合している（段落番号0043）。特許文献8においては、EVOH樹脂から

なる相とブロック共重合体からなる相とが相互侵入網目構造をなして分布しているため、網目構造をなすEVOH相に基づいて優れたガスバリア性等の遮断性を発揮し、網目に侵入しているブロック共重合体相に基づき柔軟性（耐屈曲性）を発揮できると説明されている（段落番号0042）。

一方、EVOH樹脂におけるエチレン含有率や溶融粘度、トリブロック共重合体の分子量やブロック成分構成等により、EVOH樹脂とトリブロック共重合体のブレンド比率が上記範囲内であっても、ガスバリア性が劣ったり、JIS D硬度が高くなったりする場合があることも開示されている（表2の参考例1、参考例2）。

[0420] また、特許文献9では、EVOH樹脂等のポリビニルアルコール系樹脂と、スチレン-ブタジエンブロック共重合体やスチレン-イソプレンブロック共重合体等のブロック共重合体とは相溶性が悪く、混合性の悪さに起因した不均一性から、所望の特性改善を図ることが困難であるとして、ブロック共重合体に代えて、不飽和カルボン酸で変性した変性ブロック共重合体を用いることが提案されている。変性ブロック共重合体は、未変性ブロック共重合体と比べてポリビニルアルコール系樹脂のような極性熱可塑性樹脂との相溶性に優れることから、これらをブレンドした樹脂組成物では、透明性が改善されることが開示されている。

ここでは、変性ブロック共重合体：極性熱可塑性重合体＝98：2～50：50の樹脂組成物は、変性ブロック共重合体の改質された組成物として有用であり、変性ブロック共重合体：極性熱可塑性重合体＝2：98～50：50の樹脂組成物は、極性熱可塑性重合体の耐衝撃性等が改善されると説明されている。具体的には、EVOH樹脂：変性ブロック共重合体＝90：10～75：25の割合で混合した樹脂組成物は、EVOH樹脂と比べて、アイゾット衝撃強度が大幅に改善されることが示されている（表5）。

[0421] さらに特許文献10には、ガスバリア性と内容物の非吸着性を維持しつつ、かつ低温での熱封緘性（ヒートシール性）が改善されたEVOH樹脂組成物として、EVOH樹脂99.5～90重量%と、テルペン系樹脂、ロジン

系樹脂およびC 5 ～C 1 0の石油炭化水素樹脂からなる群より選ばれた1種または2種以上の樹脂0. 5 ～1 0重量%の樹脂組成物が開示されている。

また、かかる樹脂組成物において、フィルムの熱封緘性および耐屈曲性を向上させる目的で、ハードセグメントにポリスチレン、ソフトセグメントにポリブタジエンまたはポリイソプレンを使用したブロックポリマーであるスチレン系熱可塑性エラストマーを配合することが記載されている（段落番号0016および0017）。

〔特許文献8〕特開平10-87923号公報

〔特許文献9〕特開昭63-304043号公報

〔特許文献10〕特開平7-173348号公報

[0422] しかし、上記特許文献1～4、8～10では、ある程度の耐屈曲性に改善はみられるものの、耐衝撃性が不十分となる傾向がある。

また、近年、インターネットショッピングの普及、発展途上国の経済成長等に伴い、物品流通のボーダーレス化が急速に進み、食品や薬品等の輸送期間が長期化する傾向があり、長期輸送時や取扱中における落下や衝突に対する高い耐衝撃性と、さらに優れたガスバリア性と優れた耐屈曲性を兼ね備えたEVOH樹脂組成物からなる多層構造体（包装材）が求められている。

[0423] そこで、本発明ではこのような背景下において、耐衝撃性に優れ、かつ耐屈曲性にも優れたEVOH樹脂組成物を提供する。

[0424] 〔課題を解決するための手段〕

しかるに本発明者は、かかる事情に鑑み鋭意研究を重ねた結果、EVOHに酢酸および／またはその塩と、酢酸以外の脂肪族カルボン酸と、長周期型周期表第4周期dブロックに属する元素から選ばれる少なくとも1種の金属種を有する上記脂肪族カルボン酸の金属塩と、極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマーと、極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマーとを併用することにより、耐衝撃性に優れ、かつ耐屈曲性や色調安定性にも優れたEVOH樹脂組成物が得られることを見出した。

[0425] すなわち、一般的に脂肪酸金属塩は、EVOHの熱分解を促進し、EVO

H樹脂組成物の耐衝撃性や色調を低下させることが知られており、EVOHの機械的特性（耐衝撃性）および色調改善を目的とした場合に、EVOHに脂肪酸金属塩を配合することは当業者であれば避けるものである。しかし、本発明者が、EVOHに酢酸および／またはその塩と、脂肪族カルボン酸とその特定の金属塩と、極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマーとを、特定の関係を満たすように併用したところ、その機械的特性（耐衝撃性および耐屈曲性）および色調が、従来の予想に反して改善されることを見出した。

[0426] このように、本発明は、以下の<V-1>～<V-18>を提供する。

<V-1> エチレンービニルアルコール系共重合体（A）、酢酸および／またはその塩（B）、酢酸以外の脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸（C）の金属塩である脂肪族カルボン酸金属塩（D）、極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー（H）、極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー（I）を含有する樹脂組成物であって、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属種が、長周期型周期表第4周期dブロックに属する元素から選ばれる少なくとも1種であり、上記酢酸および／またはその塩（B）、上記酢酸以外の脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸（C）の金属塩である脂肪族カルボン酸金属塩（D）、上記極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー（I）の各種含有量が、重量基準で下記式（1）～（6）を満たすことを特徴とするエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

[式] $0.001 \leq ((D) \text{ 金属イオン換算含有量} / (B) \text{ 酢酸イオン換算含有量}) \leq 1.30 \cdots (1)$

[式] $0.11 \leq ((D) \text{ 金属イオン換算含有量} / (C) \text{ カルボン酸イオン換算含有量}) \leq 100 \cdots (2)$

[式] $30 \leq ((I) \text{ 含有量} / (D) \text{ 金属イオン換算含有量}) \leq 2900 \cdots (6)$

<V-2> 上記極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー（H）

が、芳香族ビニルモノマー単位からなるポリマーブロック（h 1）と、不飽和炭化水素化合物を重合してなるポリマーブロックおよび／またはその水素添加ブロック（h 2）とを有するブロック共重合体であり、極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー（I）が、芳香族ビニルモノマー単位からなるポリマーブロック（i 1）と、不飽和炭化水素化合物を重合してなるポリマーブロックおよび／またはその水素添加ブロック（i 2）とを有するブロック共重合体で、且つ極性基を含有する変性ブロック共重合体であることを特徴とする＜V-1＞に記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

＜V-3＞ 上記エチレンービニルアルコール系共重合体（A）、上記極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー（H）、上記極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー（I）の各種含有量が、重量基準で下記式（V4）を満たすことを特徴とする＜V-1＞または＜V-2＞に記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

$$[\text{式}] \quad 0.001 \leq ((I) \text{ 含有量} / (A + H + I) \text{ 含有量}) \leq 0.2 \cdots (V4)$$

＜V-4＞ 上記エチレンービニルアルコール系共重合体（A）、上記極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー（H）、上記極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー（I）の各種含有量が、重量基準で下記式（V5）を満たすことを特徴とする＜V-1＞～＜V-3＞のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

$$[\text{式}] \quad 1 \leq ((A) \text{ 含有量} / (H + I) \text{ 含有量}) \leq 99 \cdots (V5)$$

＜V-5＞ 上記極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー（H）、上記極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー（I）の各種含有量が、重量基準で下記式（V6）を満たすことを特徴とする＜V-1＞～＜V-4＞のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

$$[\text{式}] \quad 0.01 \leq ((I) \text{ 含有量} / (H) \text{ 含有量}) \leq 10 \cdots (V6)$$

<V-6> 上記(H)成分における芳香族ビニル含有率が5～50重量%であることを特徴とする<V-1>～<V-5>のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

<V-7> 上記(I)成分の極性基の含有量が、 $1.0 \times 10^{-3} \sim 1$ ミリモル/gであることを特徴とする<V-1>～<V-6>のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

<V-8> 上記(I)成分の極性基がカルボキシ基であることを特徴とする<V-1>～<V-7>のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

<V-9> 上記(I)成分のカルボキシ基の含有量が $20 \text{ mg CH}_3\text{ONa/g}$ 以下であることを特徴とする<V-1>～<V-8>のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

<V-10> 上記脂肪族カルボン酸金属塩(D)の金属イオン換算での含有量が、上記エチレンービニルアルコール系共重合体(A)、上記酢酸および/またはその塩(B)、上記脂肪族カルボン酸(C)、上記脂肪族カルボン酸金属塩(D)、上記極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー(H)、上記極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー(I)の含有量の総和に対して、 $0.0001 \sim 0.05$ 重量%であることを特徴とする<V-1>～<V-9>のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

<V-11> 上記脂肪族カルボン酸(C)のカルボン酸イオン換算での含有量が、上記エチレンービニルアルコール系共重合体(A)、上記酢酸および/またはその塩(B)、上記脂肪族カルボン酸(C)、上記脂肪族カルボン酸金属塩(D)、上記極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー(H)、上記極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー(I)の含有量の総和に対して、 $0.0000001 \sim 0.095$ 重量%であることを特徴とする<V-1>～<V-10>のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

<V-12> 上記酢酸および／またはその塩（B）の酢酸イオン換算での含有量が、上記エチレンービニルアルコール系共重合体（A）、上記酢酸および／またはその塩（B）、上記脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）、上記極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー（H）、上記極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー（I）の含有量の総和に対して、0.001～0.2重量％であることを特徴とする<V-1>～<V-11>のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

<V-13> 上記脂肪族カルボン酸（C）のカルボン酸イオン換算での含有量に対する上記酢酸および／またはその塩（B）の酢酸イオン換算での含有量比（酢酸および／またはその塩（B）の酢酸イオン換算含有量／脂肪族カルボン酸（C）のカルボン酸イオン換算含有量）が、重量基準で0.0001～10000であることを特徴とする<V-1>～<V-12>のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

<V-14> 上記エチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物の210℃、100S⁻¹での伸長粘度が、下記式（V7）を満たすことを特徴とする、<V-1>～<V-13>のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

$$[\text{式}] \quad 500 \leq \text{伸長粘度} [\text{Pa} \cdot \text{s}] \leq 47000 \cdots (\text{V7})$$

<V-15> さらに、数平均分子量が100～3000であり且つ60℃以上170℃未満の軟化点を有している炭化水素系樹脂（J）を含有するエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物であって、上記炭化水素系樹脂（J）が、上記エチレンービニルアルコール系共重合体（A）、上記酢酸および／またはその塩（B）、上記脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）、上記極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー（H）、上記極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー（I）、上記炭化水素系樹脂（J）の含有量の総和に対して、0.5～30重量％であることを特徴とする、<V-1>～<V-14>のいずれかに記載のエ

チレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

<V-16> さらに、ホウ酸および／またはその塩（F）を含有するエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物であって、上記ホウ酸および／またはその塩（F）の含有量が、上記エチレンービニルアルコール系共重合体（A）、上記酢酸および／またはその塩（B）、上記脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）、上記極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー（H）、上記極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー（I）、上記ホウ酸および／またはその塩（F）の含有量の総和に対して、ホウ素換算で0.0000001～0.05重量%含有することを特徴とする、<V-1>～<V-15>のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

<V-17> <V-1>～<V-16>のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物からなる層を有することを特徴とする多層構造体。

<V-18> 上記<V-17>に記載の多層構造体からなることを特徴とする包装体。

[0427] 〔発明の効果〕

本発明のEVOH樹脂組成物は、エチレンービニルアルコール系共重合体、すなわちEVOH（A）、酢酸および／またはその塩（B）、酢酸以外の脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸（C）の金属塩である脂肪族カルボン酸金属塩（D）、極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー（H）、極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー（I）を含有する樹脂組成物であって、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属種が、長周期型周期表第4周期dブロックに属する元素から選ばれる少なくとも1種であり、上記酢酸および／またはその塩（B）、上記酢酸以外の脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸（C）の金属塩である脂肪族カルボン酸金属塩（D）、上記極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー（I）の各種含有量が、重量基準で下記式（1）、（2）および（6）

を満たすものであるため、製膜した際の耐衝撃性および耐屈曲性に優れ、かつ色調安定性にも優れている。

[式] $0.001 \leq ((D) \text{ 金属イオン換算含有量} / (B) \text{ 酢酸イオン換算含有量}) \leq 1.30 \dots (1)$

[式] $0.11 \leq ((D) \text{ 金属イオン換算含有量} / (C) \text{ カルボン酸イオン換算含有量}) \leq 100 \dots (2)$

[式] $30 \leq ((I) \text{ 含有量} / (D) \text{ 金属イオン換算含有量}) \leq 2900 \dots (6)$

[0428] また、上記極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー (H) が、芳香族ビニルモノマー単位からなるポリマーブロック (h1) と、不飽和炭化水素化合物を重合してなるポリマーブロックおよび／またはその水素添加ブロック (h2) とを有するブロック共重合体であり、極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー (I) が、芳香族ビニルモノマー単位からなるポリマーブロック (i1) と、不飽和炭化水素化合物を重合してなるポリマーブロックおよび／またはその水素添加ブロック (i2) とを有するブロック共重合体で、且つ極性基を含有する変性ブロック共重合体であると、より一層、耐屈曲性に優れている。

[0429] また、上記エチレンービニルアルコール系共重合体 (A)、上記極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー (H)、上記極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー (I) の各種含有量が、重量基準で下記式 (V4) を満たすものであると、より一層、製膜した際の耐衝撃性および耐屈曲性に優れ、かつ色調安定性にも優れている。

[式] $0.001 \leq ((I) \text{ 含有量} / (A + H + I) \text{ 含有量}) \leq 0.2 \dots (V4)$

[0430] また、上記エチレンービニルアルコール系共重合体 (A)、上記極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー (H)、上記極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー (I) の各種含有量が、重量基準で下記式 (V5) を満たすものであると、より一層、耐屈曲性や色調安定性に優れてい

る。

$$[\text{式}] \quad 1 \leq ((A) \text{ 含有量} / (H + I) \text{ 含有量}) \leq 99 \cdots (V5)$$

- [0431] また、上記極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー（H）、上記極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー（I）の各種含有量が、重量基準で下記式（V6）を満たすものであると、より一層、耐屈曲性や色調安定性に優れている。

$$[\text{式}] \quad 0.01 \leq ((I) \text{ 含有量} / (H) \text{ 含有量}) \leq 10 \cdots (V6)$$

- [0432] また、上記（H）成分における芳香族ビニル含有率は5～50重量%であると、より一層、耐屈曲性や色調安定性に優れている。
- [0433] また、上記（I）成分の極性基の含有量は、 $1.0 \times 10^{-3} \sim 1$ ミリモル/gであると、より一層、耐屈曲性や色調安定性に優れている。
- [0434] また、上記（I）成分の極性基がカルボキシ基であると、より一層、耐屈曲性に優れている。
- [0435] また、上記（I）成分のカルボキシ基の含有量は、 $20 \text{ mg CH}_3\text{ONa} / \text{g}$ 以下であると、より一層、耐屈曲性や色調安定性に優れている。
- [0436] また、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属イオン換算での含有量が、上記エチレンービニルアルコール系共重合体（A）、上記酢酸および／またはその塩（B）、上記脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）、上記極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー（H）、上記極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー（I）の含有量の総和に対して、0.0001～0.05重量%であると、より一層、耐衝撃性、色調安定性に優れている。
- [0437] また、上記脂肪族カルボン酸（C）のカルボン酸イオン換算での含有量が、上記エチレンービニルアルコール系共重合体（A）、上記酢酸および／またはその塩（B）、上記脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）、上記極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー（H）、上記極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー（I）の含有量の総和に対して、0.0000001～0.095重量%であると、より一

層、耐衝撃性、色調安定性に優れたものとなる。

[0438] また、上記酢酸および／またはその塩（B）の酢酸イオン換算での含有量が、上記エチレンービニルアルコール系共重合体（A）、上記酢酸および／またはその塩（B）、上記脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）、上記極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー（H）、上記極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー（I）の含有量の総和に対して、0.001～0.2重量%であると、より一層、製膜した際の耐衝撃性および耐屈曲性に優れ、かつ色調安定性にも優れている。

[0439] また、上記脂肪族カルボン酸（C）のカルボン酸イオン換算での含有量に対する上記酢酸および／またはその塩（B）の酢酸イオン換算での含有量比（酢酸および／またはその塩（B）の酢酸イオン換算含有量／脂肪族カルボン酸（C）のカルボン酸イオン換算含有量）が、重量基準で0.0001～10000であると、より一層、製膜した際の耐衝撃性および耐屈曲性に優れ、かつ色調安定性にも優れている。

[0440] また、上記EVOH樹脂組成物の210℃、100S⁻¹での伸長粘度が、下記式（V7）を満たすものであると、より一層、製膜した際の耐衝撃性および耐屈曲性に優れている。

$$[\text{式}] \quad 500 \leq \text{伸長粘度} [\text{Pa} \cdot \text{s}] \leq 47000 \cdots (\text{V7})$$

[0441] また、さらに、数平均分子量が100～3000であり且つ60℃以上170℃未満の軟化点を有している炭化水素系樹脂（J）を含有するEVOH樹脂組成物であって、上記炭化水素系樹脂（J）の含有量が、上記エチレンービニルアルコール系共重合体（A）、上記酢酸および／またはその塩（B）、上記脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）、上記極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー（H）、上記極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー（I）、上記炭化水素系樹脂（J）の含有量の総和に対して、0.5～30重量%であると、より一層、耐屈曲性に優れている。

[0442] また、さらに、ホウ酸および／またはその塩（F）を含有するEVOH樹脂組成物であって、上記ホウ酸および／またはその塩（F）の含有量が、上記エチレンービニルアルコール系共重合体（A）、上記酢酸および／またはその塩（B）、上記脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）、上記極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー（H）、上記極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー（I）、上記炭化水素系樹脂（J）の含有量の総和に対して、0.5～30重量%であると、より一層、耐屈曲性に優れている。

脂組成物であって、上記ホウ酸および／またはその塩（F）のホウ素換算での含有量が、上記エチレンービニルアルコール系共重合体（A）、上記酢酸および／またはその塩（B）、上記脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）、上記極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー（H）、上記極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー（I）、上記ホウ酸および／またはその塩（F）の含有量の総和に対して、0.0000001～0.05重量%であると、より一層、製膜した際の耐衝撃性に優れている。

[0443] また、上記EVOH樹脂組成物を用いて得られる多層構造体は、機械的物性（耐衝撃性および耐屈曲性）に優れ、かつ溶融成形時の色調低下が改善された優れた多層構造体である。

[0444] さらに、本発明の包装体は、上記多層構造体からなることから、得られる包装体もまた、耐衝撃性および耐屈曲性に優れ、かつ色調安定性にも優れている。

[0445] 〔発明を実施するための形態〕

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る。

[0446] 本発明のEVOH樹脂組成物は、EVOH（A）を主成分とし、酢酸および／またはその塩（B）、酢酸以外の脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸（C）の金属塩である脂肪族カルボン酸金属塩（D）、極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー（H）、極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー（I）を含むものである。本発明のEVOH樹脂組成物は、ベース樹脂がEVOH（A）であり、EVOH樹脂組成物におけるEVOH（A）の含有量は、通常60重量%以上であり、好ましくは70重量%以上であり、より好ましくは80重量%以上であり、特に好ましくは90重量%以上である。以下、各構成成分について説明する。

なお、本明細書において「および／または」とは、少なくとも一方を意味し、例えば、「Xおよび／またはY」の場合、Xのみ、Yのみ、XおよびY

の三通りを意味するものである。

[0447] <EVOH (A)>

本発明で用いるEVOH (A)は、通常、エチレンとビニルエステル系モノマーとを共重合させた後にケン化させることにより得られる樹脂であり、前記の第1の態様で説明した(A)成分と同様のものを用いることができる。

[0448] <酢酸および／またはその塩(B)>

本発明のEVOH樹脂組成物は、酢酸および／またはその塩(B)を含有するものである。すなわち、本発明のEVOH樹脂組成物は、酢酸および酢酸塩からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有するものである。

[0449] 上記酢酸および／またはその塩(B)としては、前記の第1の態様で説明した(B)成分と同様のものを用いることができる。

[0450] 上記酢酸および／またはその塩(B)の酢酸イオン換算での含有量は、EVOH (A)、酢酸および／またはその塩(B)、脂肪族カルボン酸(C)、脂肪族カルボン酸金属塩(D)の含有量の総和に対して、通常0.001～0.2重量%であり、好ましくは0.0015～0.15重量%、より好ましくは0.002～0.1重量%、特に好ましくは、0.0025～0.07重量%、殊に好ましくは0.0025～0.065重量%である。

かかる含有量が少なすぎると、上記脂肪族カルボン酸金属塩(D)の熱分解物によって接着強度が低下したり、本発明の効果が充分に得られない傾向があり、含有量が多すぎると、熔融成形時の色調安定性が低下しやすくなったり、本発明の効果が充分に得られない傾向がある。

[0451] 上記酢酸および／またはその塩(B)の酢酸イオン換算での含有量は、公知の分析方法にて測定することができる。例えば、液体クロマトグラフィー質量分析法(LC/MS)やガスクロマトグラフィー質量分析法(GC/MS)等を用いて測定することができる。

[0452] <酢酸以外の脂肪族カルボン酸(C)>

本発明のEVOH樹脂組成物は、酢酸以外の脂肪族カルボン酸(C)を含

有するものであり、脂肪族カルボン酸（C）としては、前記の第1の態様で説明した（C）成分と同様のものを用いることができる。

- [0453] 上記脂肪族カルボン酸（C）のカルボン酸イオン換算での含有量は、EVOH（A）、酢酸および／またはその塩（B）、脂肪族カルボン酸（C）、脂肪族カルボン酸金属塩（D）、極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー（H）、極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー（I）の含有量の総和に対して、通常0.0000001～0.095重量%であり、好ましくは0.000001～0.045重量%であり、特に好ましくは0.00001～0.025重量%、殊に好ましくは0.00005～0.02重量%である。

かかる含有量が少なすぎると、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の熱安定性が不十分となり、結果として本発明の効果が十分に得られない傾向があり、含有量が多すぎると熔融成形時の色調安定性が低下しやすくなったり、上記脂肪族カルボン酸（C）自体が可塑剤として作用し、本発明の効果が十分に得られない傾向がある。

- [0454] 上記脂肪族カルボン酸（C）のカルボン酸イオン換算での含有量に対する上記酢酸および／またはその塩（B）の酢酸イオン換算での含有量比（酢酸および／またはその塩（B）の酢酸イオン換算含有量／脂肪族カルボン酸（C）のカルボン酸イオン換算含有量）が、重量基準で通常0.0001～10000であり、好ましくは0.001～5000であり、特に好ましくは0.1～1000であり、殊に好ましくは1～600である。

かかる含有量比が上記範囲内にあると、本発明の効果がより顕著に得られる傾向があり、上記範囲より小さいと、熔融成形時の色調安定性が不十分だったり、接着強度が不十分となる傾向があり、上記範囲より大きいと、本発明の効果が十分に得られない傾向がある。

- [0455] <脂肪族カルボン酸金属塩（D）>

本発明のEVOH樹脂組成物は、上記脂肪族カルボン酸（C）の金属塩である脂肪族カルボン酸金属塩（D）を含有するものである。脂肪族カルボン

酸金属塩（D）としては、前記の第1の態様で説明した（D）成分と同様のものを用いることができる。

[0456] 上記脂肪族カルボン酸（C）と脂肪族カルボン酸金属塩（D）のアニオン種が同一種であることにより優れた効果が得られる理由は明らかではないが、特定量の上記脂肪族カルボン酸（C）と上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）とを併用することで、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の分散性が顕著に向上し、より優れた本発明の効果が得られるものと推測される。また、脂肪族カルボン酸（C）は脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属種と相互作用し、金属錯体のような状態で存在すると考えられ、かかる脂肪族カルボン酸金属塩（D）のアニオン種が脂肪族カルボン酸（C）と同一種であることにより、よりエネルギー的に安定な状態で存在することが可能となり、溶融成形した際にも熱安定性に優れ、結果としてEVOH樹脂組成物の耐衝撃性が改善されると推測される。

[0457] また、上記脂肪族カルボン酸（C）および上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の炭素数が、通常3～30、好ましくは4～22、特に好ましくは5～14であると、より顕著に耐衝撃性が改善される傾向がある。かかる理由は明らかではないが、上記脂肪族カルボン酸（C）および上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の炭素数が上記範囲内にあると、上記脂肪族カルボン酸（C）および脂肪族カルボン酸金属塩（D）がEVOH樹脂組成物中により均一に分散しやすくなったため、結果としてEVOH樹脂組成物の耐衝撃性がより顕著に改善されると推測される。

[0458] 上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属イオン換算での含有量は、EVOH（A）、酢酸および／またはその塩（B）、脂肪族カルボン酸（C）、脂肪族カルボン酸金属塩（D）、極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー（H）、極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー（I）の含有量の総和に対して、通常0.0001～0.05重量%であり、好ましくは0.0005～0.04重量%であり、特に好ましくは0.001～0.03重量%であり、殊に好ましくは0.003～0.025重量%で

ある。脂肪族カルボン酸金属塩（D）の含有量が少なすぎると本発明の効果
が十分に得られない傾向があり、含有量が多すぎると熔融成形時の色調安定
性が低下しやすくなる傾向がある。

[0459] 上記脂肪族カルボン酸（C）のカルボン酸イオン換算での含有量、および
上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属イオン換算での含有量は、公知の
分析方法にて測定することができる。例えば下記のような方法単独またはそ
れらを組み合わせる事で求めることができる。

（i）脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属イオン換算での含有量：乾燥し
た試料を精秤して、恒量化した白金蒸発皿に入れ、電熱器で炭化し、次いで
ガスバーナーで加熱し、煙が出なくなるまで焼き、さらに電気炉内に上記の
白金蒸発皿を入れ、昇温して、完全に灰化させる。これを冷却後、灰化物に
塩酸および純水を入れ、電熱器で加熱して溶解し、メスフラスコに流し込み
、純水で容量を一定にして原子吸光分析用の試料とする。この原子吸光分析
用試料中の金属量を原子吸光度法で定量分析することにより、脂肪族カルボ
ン酸金属塩（D）の金属イオン換算での含有量を求めることができる。

（ii）脂肪族カルボン酸（C）のカルボン酸イオン換算での含有量：まず
、液体クロマトグラフィー質量分析法（LC/MS）やガスクロマトグラフ
ィー質量分析法（GC/MS）等を用いて、EVOH樹脂組成物中の脂肪族
カルボン酸（C）とその金属塩（D）のカルボン酸イオン換算での含有量の
総和（Cx）を定量する。その後、前述の脂肪族カルボン酸金属塩（D）の
金属イオン換算での含有量から、脂肪族カルボン酸金属塩（D）のカルボン
酸イオン換算での含有量（Cy）を算出する。そして、脂肪族カルボン酸（
C）とその金属塩（D）のカルボン酸イオン換算での含有量の総和（Cx）
と脂肪族カルボン酸金属塩（D）のカルボン酸イオン換算での含有量（Cy
）の差（（Cx）－（Cy））から、脂肪族カルボン酸（C）のカルボン酸
イオン換算での含有量を求めることができる。

[0460] <極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー（H）>

本発明で用いられる、極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマ

ー（H）は、通常ハードセグメントとなる芳香族ビニルモノマーのポリマーブロック（h 1）と、通常ソフトセグメントとなるゴム成分たる不飽和炭化水素化合物のポリマーブロックおよび／またはその水添ブロック（h 2）とを有するもので、一般にスチレン系熱可塑性エラストマーとして知られているものを用いることができる（本発明においては、かかる極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー（H）を「ブロック共重合体（H）」と称することがある。）。

[0461] 本発明で用いる極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー（H）は、芳香族ビニルモノマー重合体ブロック（h 1）と不飽和炭化水素化合物のポリマーブロックおよび／またはその水添ブロック（h 2）とを含有していればよく、h 1－h 2で表されるジブロック構造、h 1－h 2－h 1またはh 2－h 1－h 2で表されるトリブロック構造、h 1－h 2－h 1－h 2で表されるテトラブロック構造、あるいはh 1とh 2が5個以上直鎖状に結合しているポリブロック構造であってもよい。これらのうち、h 1－h 2で表されるジブロック構造、またはh 1－h 2－h 1で表されるトリブロック構造、h 1－h 2－h 1－h 2で表わされるテトラブロック構造が、耐屈曲性および力学特性の点から好ましい。

[0462] 上記芳香族ビニルのポリマーブロック（h 1）を構成するモノマーとしては、例えば、具体的には、スチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*t*-ブチルスチレン、2，4-ジメチルスチレン、2，4，6-トリメチルスチレン、モノフルオロスチレン、ジフルオロスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、メトキシスチレン等のスチレン誘導体；ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、インデン、アセトナフチレン等の芳香族ビニル化合物が挙げられる。さらに、必要に応じて、これらの芳香族ビニルモノマーと共に、1-ブテン、ペンテン、ヘキセン、ブタジエン、イソプレン、メチルビニルエーテル等の他の共重合性モノマーを用いてもよい。

[0463] このようなポリマーブロック（h 1）を構成するモノマーのうち、好まし

くはスチレンおよびスチレン誘導体であり、特に好ましくはスチレンである。

[0464] 芳香族ビニルモノマーのポリマーブロック (h 1) は、上記芳香族ビニルモノマーのホモポリマーブロックであってもよいし、2種以上の芳香族ビニルモノマーのコポリマーブロックであってもよい。

[0465] 上記不飽和炭化水素化合物のポリマーブロックおよび／またはその水添ブロック (h 2) を構成する不飽和炭化水素化合物としては、通常、炭素数2～10の不飽和脂肪族炭化水素化合物であり、具体的には、炭素数2～6のアルケン、炭素数4～6のジエン、共役ジエンが挙げられ、これらのうち、炭素数4～6の共役ジエンが好ましく用いられる。

上記共役ジエン化合物としては、例えば、イソプレン、ブタジエン、ヘキサジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン等が挙げられる。上記ジエンとしては、ヘキサジエン等が挙げられる。なお、ジエン化合物からなる上記脂肪族炭化水素ポリマーブロック (b 2) は、上記共役ジエン化合物からなるポリマーブロックの水素添加の結果、得られたものであってもよい。上記アルケンとしては、エチレン、プロピレン、n-ブチレン、イソブチレン等が挙げられる。これらのアルケンからなる上記不飽和炭化水素化合物のポリマーブロックおよび／またはその水添ブロック (h 2) は、上記共役ジエンまたはジエンからなるポリマーブロックの水素添加の結果、得られたものであってもよい。

[0466] 不飽和炭化水素化合物のポリマーブロックおよび／またはその水添ブロック (h 2) は、上記不飽和脂肪族炭化水素モノマーの1種からなるホモポリマーブロックであってもよいし、2種以上の不飽和脂肪族炭化水素モノマーからなるランダムコポリマーブロックであってもよい。ソフトセグメントとしては、共役ジエンのポリマーブロックまたはその水素添加ブロックが好ましい。

[0467] 不飽和炭化水素化合物のポリマーブロックおよび／またはその水添ブロック (h 2) の水添ブロックとは、ジエンおよび／または共役ジエンのポリマ

ーブロック中の不飽和結合の一部または全部が水素添加されることにより形成されるものである。例えば、ポリブタジエンブロックは水素添加により、エチレン・ブチレンポリマーブロックやブタジエン・ブチレンポリマーブロック等になる。また、ポリイソプレンブロックは、水素添加により、エチレン・プロピレンポリマーブロック等になる。水素添加は公知の方法で行うことができ、特定のビニル結合部分を選択的に水素添加したものであってもよい。

[0468] 本発明で用いられるブロック共重合体（H）は、上記芳香族ビニルモノマーのポリマーブロック（h 1）と不飽和炭化水素化合物のポリマーブロック（h 2）とが結合したもので、ブロック構造は特に限定せず、例えば、ラジアルテレブロックコポリマー、マルチブロックコポリマー、バイモダルコポリマー、テーパーブロックコポリマー等が挙げられる。

[0469] ブロック共重合体（H）における芳香族ビニル構成単位（ポリマーブロック h 1）の含有率は、通常 5～50 重量%であり、好ましくは 10～40 重量%、より好ましくは 10～35 重量%である。芳香族ビニル構成単位の含有率が適度に大きい場合、EVOH（A）との屈折率の差が小さくなり、透明性が向上する傾向がある。しかし、芳香族ビニル構成単位の含有率が大きすぎる場合、ブロック共重合体（H）自体の柔軟性が低下し、樹脂組成物の耐屈曲性改善効果が得られにくくなるという傾向がある。芳香族ビニル構成単位の含有率が小さい方が耐屈曲性に優れる傾向にあるが、逆に小さくなると、フィルムの透明性が低下し、また EVOH 樹脂（A）との相溶性が低下して、ひいては耐屈曲性改善効果が得られにくくなる。

[0470] また、ブロック共重合体（H）における、不飽和炭化水素化合物重合体ブロックおよび／またはその水添ブロック（ポリマーブロック h 2）の含有率は、通常 50～95 重量%であり、好ましくは 60～90 重量%、より好ましくは 65～90 重量%である。

[0471] また、上記ポリマーブロック（h 1）および（h 2）は、それぞれ必要に応じて他の共重合性モノマーを共重合したランダムコポリマーブロックであ

ってもよい。他の共重合モノマーとは、例えばエチレンやプロピレン等の炭素数2～3の不飽和炭化水素等である。

ただし、他の共重合性モノマーを含む場合、各ポリマーブロックにおける他の共重合性モノマーの含有率は、各ポリマーブロック重量の10重量%以下とすることが好ましく、5重量%以下とすることがより好ましい。

[0472] 以上のような構成を有するブロック共重合体(H)の具体例としては、スチレンーブタジエーンスチレンブロック共重合体(SBS)、スチレンーイソプレンーすチレンブロック共重合体(SIS)、SBSの水素添加ブロック共重合体(SEBS)、SISの水素添加ブロック共重合体(SEPS)、SBSのブタジエンブロックのビニル結合部分を水素添加したブロック共重合体(SBBS)、スチレンーイソブチレンーすチレントリブロック共重合体(SIBS)、スチレンーエチレンーブチレンー結晶ポリオレフィンプロック共重合体(SEBC)等が挙げられる。これらのうち、熱安定性、耐候性で優れているSEBSが好ましく用いられる。SEBSは、ポリブタジエンブロックが水素添加によりエチレン・ブチレンのコポリマーブロックとなっている。

[0473] また、ブロック共重合体(H)のメルトフローレート(MFR)は、230℃、荷重2160g条件下で、通常0.01～200g/10分であり、好ましくは0.1～100g/10分であり、好ましくは1～50g/10分であり、特に好ましくは3～15g/10分である。

EVOH(A)の溶融粘度とブロック共重合体(H)との溶融粘度に近い程、溶融混練が容易になり、ブロック共重合体(H)がEVOH樹脂中に均一に分散した樹脂組成物が得られやすく、ひいては耐屈曲性、透明性に優れた樹脂組成物が得られやすい。具体的には、230℃、荷重2160g条件下で測定したMFR比(EVOH(A)/ブロック共重合体(H))が、通常0.1～10、好ましくは0.5～4、より好ましくは0.7～3である。

[0474] このようなブロック共重合体(H)としては、市販品を使用してもよい。

市販品としては、例えば、J S R社製の「ダイナロン」、「J S R-T R」、「J S R-S I S」；クラレ社製の「セプトン」、「ハイプラー」；日本ゼオン社製の「クインタック」、旭化成社製の「タフテック」「タフプレン」；クレイトンポリマー社製の「K r a t o n G」「K r a t o n D」「C a r i f l e x T R」；電気化学社製の「電化S T R」；日本エラストマー社製の「アサプレント」等が挙げられる。

[0475] <極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー (I)>

本発明で用いられる極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー (I) は、芳香族ビニルモノマー単位からなるポリマーブロック (i 1) と、不飽和炭化水素化合物を重合してなるポリマーブロックまたはその水素添加ブロック (i 2) とを有するブロック共重合体であり、さらに極性基を有するブロック共重合体である。

[0476] かかる極性基とは、例えば具体的には、カルボキシ基、アミノ基、アルコキシ基、水酸基、アミド基、エポキシ基等が挙げられる。前記カルボキシ基には、カルボキシ基の誘導体である酸無水物基も含まれる（本発明においては、かかる極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー (I) を、「変性ブロック共重合体 (I)」と称することがある。）。

変性ブロック共重合体 (I) は、E V O H (A) と適度な反応性を有することが好ましく、この点から、カルボキシ基およびアミノ基からなる群より選ばれる少なくとも1種の極性基を有する変性ブロック共重合体 (I) が好ましく、より好ましくはカルボキシ基を有する変性ブロック共重合体である。

[0477] 変性ブロック共重合体 (I) のブロック共重合体を構成する芳香族ビニルのポリマーブロックに用いられる芳香族ビニル、不飽和炭化水素化合物のポリマーブロックに用いられる不飽和炭化水素化合物としては、上記ブロック共重合体 (H) で用いたものを使用することができる。

変性ブロック共重合体 (I) のブロック共重合体と、ブロック共重合体 (H) の各ポリマーブロックのモノマー構成（すなわち h 1 と i 1、h 2 と i

2) やブロック構造は同じであってもよいし、異なってもよい。

[0478] 極性基を有する変性ブロック共重合体 (I) は、極性基である水酸基を有する EVOH (A) との親和性を有する。一方、変性ブロック共重合体 (I) のブロック共重合体部分がブロック共重合体 (H) と親和性を有することから、変性ブロック共重合体 (I) は、EVOH (A) とブロック共重合体 (H) の相溶化剤としての役割を果たすことができる。

[0479] カルボキシ基変性の場合、変性に用いられる化合物としては、不飽和カルボン酸またはその誘導体が挙げられ、例えば具体的には、 α , β -不飽和カルボン酸や α , β -不飽和カルボン酸無水物が好ましく、例えば具体的には、アクリル酸、メタクリル酸等の α , β -不飽和モノカルボン酸；マレイン酸、コハク酸、イタコン酸、フタル酸等の α , β -不飽和ジカルボン酸；グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシメチルメタクリレート等の α , β -不飽和モノカルボン酸エステル；無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水フタル酸等の α , β -不飽和ジカルボン酸無水物等を挙げることができる。

[0480] アミノ基変性の場合、変性に用いられる化合物としては、3-リチオ-1-〔N, N-ビス(トリメチルシリル)〕アミノプロパン、2-リチオ-1-〔N, N-ビス(トリメチルシリル)〕アミノエタン、3-リチオ-2, 2-ジメチル-1-〔N, N-ビス(トリメチルシリル)〕アミノプロパン等が挙げられ、例えば不飽和アミンまたはその誘導体としては、ビニルアミン等が挙げられる。

[0481] アルコキシ基変性の場合、変性に用いられる化合物としては、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジフェノキシシラン等のアルコキシシランが挙げられ、例えば不飽和アルコキシドまたはその誘導体としては、具体的にはメチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、ペンチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル等が挙げられる。

。

- [0482] 水酸基変性の場合、変性に用いられる化合物としては、例えば不飽和アルコールまたはその誘導体が挙げられ、例えば、具体的には3-ブテン-1-オール、4-ペンテン-1-オール、5-ヘキセン-1-オール等が挙げられる。
- [0483] アミド基変性の場合、変性に用いられる化合物としては、例えば不飽和アミドまたはその誘導体が挙げられ、例えば、具体的にはN-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-メチル-N-ビニルホルムアミド、N-メチル-N-ビニルアセトアミド、ジアセトンアクリルアミド、アクリルアミド、メタクリルアミド、ポリオキシエチレン（メタ）アクリルアミド、ポリオキシプロピレン（メタ）アクリルアミド等のポリオキシアルキレン（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。
- [0484] エポキシ基変性の場合、変性に用いられる化合物としては、例えば不飽和エポキシドまたはその誘導体が挙げられ、例えばビニルエポキシド等が挙げられる。
- [0485] 以上のような極性基含有化合物を用いる変性は、例えば、上記ブロック共重合体の構成モノマーの一部を極性基含有化合物に代えて共重合する方法、側鎖の一部に極性基含有化合物をラジカル付加等で導入する方法、あるいは上記ブロック共重合体を後変性する方法等により行われる。
- [0486] 変性ブロック共重合体（I）における上記極性基の含有量は、通常 $1.0 \times 10^{-3} \sim 1$ ミリモル/g、好ましくは $5.0 \times 10^{-3} \sim 0.5$ ミリモル/g、より好ましくは $1.0 \times 10^{-2} \sim 0.2$ ミリモル/g、さらに好ましくは $1.0 \times 10^{-2} \sim 0.1$ ミリモル/gである。極性基含有量が多くなりすぎると、EVOH樹脂との親和性が高くなりすぎて、高重合度化合物が発生しやすくなり、樹脂組成物のMFRが低下して成形加工性が不足しやすい傾向にある。また、樹脂組成物内で粘度の偏りが発生し、樹脂組成物をフィルムとしたときにスジが発生しやすくなり、耐屈曲性が低下する傾向にある。
- [0487] 特に変性ブロック共重合体（I）がカルボキシ基を有するものである場合

、該カルボキシ基の含有量は、滴定法で測定した酸価が通常 $20 \text{ mg CH}_3\text{ONa} / \text{g}$ 以下であり、好ましくは $1 \sim 15 \text{ mg CH}_3\text{ONa} / \text{g}$ 、さらに好ましくは $1 \sim 5 \text{ mg CH}_3\text{ONa} / \text{g}$ である。

かかる酸価が高すぎると、EVOH (A) との反応点が多くなるため、高重合度化物が発生しやすくなり、樹脂組成物のMFRが低下して成形加工性が不足しやすい傾向にある。また、高重合度化物が発生することで、樹脂組成物内で粘度の偏りが発生し、樹脂組成物をフィルムとしたときにスジが発生しやすくなり、耐屈曲性が低下する傾向がある。

[0488] また、変性ブロック共重合体 (I) のメルトフローレート (MFR) においては、 230°C 、荷重 2160 g 条件下で、通常 $0.01 \sim 200 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ であり、好ましくは $0.1 \sim 100 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ であり、好ましくは $1 \sim 50 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ であり、より好ましくは $2 \sim 15 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ である。

EVOH (A) の溶融粘度と変性ブロック共重合体 (I) との溶融粘度が近いほど、溶融混練が容易になり、耐屈曲性、透明性に優れた樹脂組成物が得られやすい。具体的には、 230°C 、荷重 2160 g 条件下で測定したMFR比 (EVOH (A) / 変性ブロック共重合体 (I)) が、通常 $0.1 \sim 10$ 、好ましくは $0.5 \sim 4.0$ 、より好ましくは $0.7 \sim 3.0$ である。

また、ブロック共重合体 (H) の溶融粘度と変性ブロック共重合体 (I) との溶融粘度比は、例えば、具体的には、 230°C 、荷重 2160 g 条件下で測定したMFR比 (ブロック共重合体 (H) / 変性ブロック共重合体 (I)) が、通常 $0.1 \sim 10$ 、好ましくは $0.5 \sim 4.0$ 、より好ましくは $0.7 \sim 3.0$ である。

[0489] かかる変性ブロック共重合体 (I) としては市販品を用いてもよい。市販品としては、例えば旭化成社製の「タフテック」Mシリーズ、クレイトンポリマー社の「Kraton」FGシリーズ、JSR社製の「f-ダイナロン」シリーズが挙げられる。

[0490] 上記極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー (H) と上記極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー (I) を用いることにより

優れた効果が得られる理由は明らかではないが、特定量の上記極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー（H）と上記極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー（I）とを併用することで、EVOH（A）中に存在する上記極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー（H）の分散サイズが微細化するため、EVOH樹脂組成物が外部変形（屈曲変形）を受けた際のエネルギーを吸収しやすくなり、結果として耐屈曲性が改善されると推測される。

[0491] 本発明のEVOH樹脂組成物は、上記酢酸および／またはその塩（B）の酢酸イオン換算での含有量に対する脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属イオン換算含有量比（（D）／（B））は、重量基準で、下記の式（1）を満たすものである。

[式] $0.001 \leq ((D) \text{ 金属イオン換算含有量} / (B) \text{ 酢酸イオン換算含有量}) \leq 1.30 \cdots (1)$

好ましくは $0.005 \leq ((D) / (B)) \leq 1.1$ 、より好ましくは $0.005 \leq ((D) / (B)) \leq 1.0$ 、さらにより好ましくは $0.01 \leq ((D) / (B)) \leq 0.8$ 、特に好ましくは $0.04 \leq ((D) / (B)) \leq 0.7$ 、殊に好ましくは $0.05 \leq ((D) / (B)) \leq 0.65$ である。かかる値が上記範囲内にあると、本発明の効果がより顕著に得られる傾向があり、上記範囲より小さいと、本発明の効果が十分に得られない傾向があり、上記範囲より大きいと、熔融成形時の色調安定性が不十分だったり、接着強度が不十分となる傾向がある。

[0492] 本発明のEVOH樹脂組成物は、上記脂肪族カルボン酸（C）のカルボン酸イオン換算での含有量に対する脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属イオン換算含有量比（（D）／（C））は、重量基準で、下記の式（2）を満たすものである。

[式] $0.11 \leq ((D) \text{ 金属イオン換算含有量} / (C) \text{ カルボン酸イオン換算含有量}) \leq 100 \cdots (2)$

好ましくは $0.13 \leq ((D) / (C)) \leq 90$ 、さらに好ましくは $0.15 \leq ((D) / (C)) \leq 80$ 、特に好ましくは $0.2 \leq ((D) / (C)) \leq 70$ 、殊に好ましくは $0.3 \leq ((D) / (C)) \leq 60$ である。

$15 \leq ((D) / (C)) \leq 80$ 、特に好ましくは $0.2 \leq ((D) / (C)) \leq 70$ である。かかる値が上記範囲内にあると、本発明の効果がより顕著に得られる傾向があり、上記範囲より小さいと、熔融成形時の色調安定性が不十分だったり、本発明の効果が充分に得られない傾向があり、上記範囲より大きいと、熔融成形時の色調安定性が不十分だったり、成形性が不十分となる傾向がある。

[0493] 本発明のEVOH樹脂組成物は、上記脂肪族カルボン酸金属塩(D)の含有量に対する上記極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー(I)の含有量比 $((I) / (D))$ は、重量基準で、下記の式(6)を満たすものである。

$$[式] \quad 30 \leq ((I) \text{ 含有量} / (D) \text{ 金属イオン換算含有量}) \leq 2900 \dots (6)$$

好ましくは $70 \leq ((I) / (D)) \leq 2500$ 、特に好ましくは $80 \leq ((I) / (D)) \leq 2000$ 、殊に好ましくは $90 \leq ((I) / (D)) \leq 1500$ である。かかる値が上記範囲内にあると、本発明の効果がより顕著に得られる傾向があり、上記範囲より小さいと耐衝撃性または耐屈曲性または色調安定性が不十分となる傾向があり、上記範囲より大きいと耐衝撃性または色調安定性が不十分となる傾向がある。

[0494] 本発明のEVOH樹脂組成物は、上記EVOH(A)、上記極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー(H)、上記極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー(I)の各種含有量が、重量基準で下記の式(V4)を満たすものであることが好ましい。

$$[式] \quad 0.001 \leq ((I) \text{ 含有量} / (A + H + I) \text{ 含有量}) \leq 0.2 \dots (V4)$$

より好ましくは $0.005 \leq ((I) \text{ 含有量} / (A + H + I) \text{ 含有量}) \leq 0.18$ 、特に好ましくは $0.01 \leq ((I) \text{ 含有量} / (A + H + I) \text{ 含有量}) \leq 0.15$ 、殊に好ましくは $0.015 \leq ((I) \text{ 含有量} / (A + H + I) \text{ 含有量}) \leq 0.1$ である。かかる値が上記範囲内にあると、本発明の効

果がより顕著に得られる傾向があり、上記範囲より小さいと耐屈曲性が不充分となる傾向があり、上記範囲より大きいと耐衝撃性および色調安定性が不充分となる傾向がある。

[0495] また、本発明のEVOH樹脂組成物は、上記極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー（H）と上記極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー（I）の含有量の総和に対する上記EVOH（A）の含有量比（ $(A)/(H+I)$ ）は、重量基準で、下記の式（V5）を満たすことが好ましい。

$$〔式〕 1 \leq ((A) \text{ 含有量} / (H+I) \text{ 含有量}) \leq 99 \cdots (V5)$$

好ましくは $1.5 \leq ((A) \text{ 含有量} / (H+I) \text{ 含有量}) \leq 20$ 、特に好ましくは $2 \leq ((A) \text{ 含有量} / (H+I) \text{ 含有量}) \leq 15$ である。かかる値が上記範囲内にあると、本発明の効果がより顕著に得られる傾向があり、上記範囲より小さいとガスバリア性が不充分となる傾向があり、上記範囲より大きいと耐屈曲性が不充分となる傾向がある。

[0496] 本発明のEVOH樹脂組成物は、上記極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー（H）の含有量に対する上記極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー（I）の含有量比（ $(I)/(H)$ ）は、重量基準で、下記の式（V6）を満たすことが好ましい。

$$〔式〕 0.01 \leq ((I) \text{ 含有量} / (H) \text{ 含有量}) \leq 10 \cdots (V6)$$

好ましくは $0.03 \leq ((I) \text{ 含有量} / (H) \text{ 含有量}) \leq 3$ 、より好ましくは $0.05 \leq ((I) \text{ 含有量} / (H) \text{ 含有量}) \leq 2$ 、特に好ましくは $0.08 \leq ((I) \text{ 含有量} / (H) \text{ 含有量}) \leq 1$ 、殊に好ましくは $0.1 \leq ((I) \text{ 含有量} / (H) \text{ 含有量}) \leq 0.5$ である。かかる値が上記範囲内にあると、本発明の効果がより顕著に得られる傾向があり、上記範囲より小さいと耐屈曲性や色調安定性が不充分となる傾向があり、上記範囲より大きいと耐屈曲性や色調安定性が不充分となる傾向がある。

[0497] また、本発明のEVOH樹脂組成物は、 210°C 、 100S^{-1} での伸長粘度が、下記式（V7）を満たすものであることが好ましい。

$$500 \leq \text{伸長粘度} [\text{Pa} \cdot \text{s}] \leq 47000 \cdots (V7)$$

より好ましくは $700 \leq \text{伸長粘度} [\text{Pa} \cdot \text{s}] \leq 30000$ 、特に好ましくは $800 \leq \text{伸長粘度} [\text{Pa} \cdot \text{s}] \leq 20000$ である。かかる値が上記範囲内にあると、本発明の効果がより顕著に得られる傾向があり、上記範囲より小さいと、本発明の効果が十分に得られない傾向があり、上記範囲より大きいと熔融成形時の成形性が不充分となる傾向がある。

[0498] 本発明のEVOH樹脂組成物の210℃、100 S⁻¹での伸長粘度が、式(V7)を満たすことにより優れた効果が得られる理由は明らかではないが、本発明のEVOH樹脂組成物の210℃、100 S⁻¹での伸長粘度が式(V7)を満たすことにより、EVOH樹脂組成物中に適度に形成されたEVOH分子鎖同士の絡み合い構造が、EVOH樹脂組成物を多層共押出成形した際に、EVOH樹脂組成物の分子配向や結晶構造等の高次構造の形成をより顕著に促進させるため、結果として機械的特性(耐衝撃性)が著しく改善されると推測される。

[0499] <EVOH樹脂組成物の伸長粘度(Pa・s)評価方法>

本発明のEVOH樹脂組成物の210℃、100 S⁻¹での伸長粘度(Pa・s)は、前記の第1の態様に記載の伸長粘度評価方法と同様のものを用いることができる。

[0500] <炭化水素系樹脂(J)>

本発明のEVOH樹脂組成物は、上記炭化水素系樹脂(J)を含有することが好ましい。

[0501] 上記炭化水素系樹脂(J)は、分散助剤として添加されるもので、炭化水素系樹脂(J)の数平均分子量が100から3000で且つ軟化点が60℃以上170℃未満の炭化水素系樹脂である。このような炭化水素系樹脂は、通常、常温(25℃)で液体または固体の熱可塑性樹脂に属する。

[0502] 上記炭化水素系樹脂(J)としては、具体的には、ロジン系樹脂(ロジン、水素添加ロジン、不均化ロジン、重合ロジン等の変性ロジン、変性ロジンのグリセリンエステルやペンタエリスリトールエステル等のロジンエステル

等)やテルペン系樹脂(テルペン樹脂、芳香族変性テルペン樹脂、水添テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂)等の天然炭化水素樹脂;石油樹脂、クマロンインデン樹脂、フェノール系樹脂(アルキルフェノール樹脂、ロジン変性フェノール樹脂、等)、スチレン系樹脂、キシレン系樹脂等の合成炭化水素樹脂が挙げられる。

[0503] 上記石油樹脂とは、石油ナフサ等の熱分解により副生する不飽和炭化水素モノマーを含有する留分を重合したものを意味し、具体的には、脂肪族系石油樹脂(C5系石油樹脂)、芳香族系石油樹脂(C9系石油樹脂)、脂肪族/芳香族系石油樹脂(C5/C9系石油樹脂)、脂環族系石油樹脂(水添系石油樹脂)に分類される。

[0504] 脂肪族系石油樹脂(C5系石油樹脂)とは、石油ナフサ分解油のC5留分の精製成分を重合して得られた合成樹脂であり、具体例としては、クイントン100シリーズ(日本ゼオン社製)、エスコレッツ1000シリーズ(エクソンモービル社製)等が挙げられる。

[0505] 芳香族系石油樹脂(C9系石油樹脂)とは、石油ナフサ分解油のC9留分の精製成分を重合して得られた合成樹脂であり、具体例としては、ペトコール(東ソー社製)、日石ネオポリマー(新日本石油社製)等が挙げられる。

[0506] 脂肪族/芳香族系石油樹脂(C5/C9系石油樹脂)とは、上記C5留分とC9留分をブレンドした原料を共重合して得られた合成樹脂であり、具体例としては、ペトロタック(東ソー社製)、トーホーハイレジン(東邦化学工業社製)、クイントン100シリーズ(日本ゼオン社製)、エスコレッツ2000シリーズ(エクソンモービル社製)等が挙げられる。

[0507] 脂環族系石油樹脂には、上記の芳香族系石油樹脂、または脂肪族/芳香族系石油樹脂を水素添加して得られた水添系石油樹脂およびC5留分から抽出されたジシクロペンタジエンを主原料に合成して得られた合成樹脂がある。

中でも上記の芳香族系石油樹脂、または脂肪族/芳香族系石油樹脂を水素添加して得られた水添系石油樹脂が代表的であり、具体例としては、アルコン(荒川化学工業社製)、アイマーブ(出光興産社製)、エスコレッツ50

〇〇シリーズ（エクソンモービル社製）等が挙げられる。

かかる水添系石油樹脂の場合には、水添率によって樹脂の極性が異なり、主に水添率90%以上の完全水添型と水添率90%未満の部分水添型に2種類に分類される。前者の具体例としては、アルコンPグレード（荒川化学工業社製）、アイマーブPタイプ（出光興産社製）等が挙げられ、後者の具体例としては、アルコンMグレード（荒川化学工業社）、アイマーブSタイプ（出光興産社製）等が挙げられる。

[0508] また、水素添加以外の方法で得られる脂環族系石油樹脂としてはC5留分から抽出されたジシクロペンタジエンを主原料に合成して得られた合成樹脂の具体例としては、クイントン1000シリーズ（日本ゼオン社製）、マルカレッツMシリーズ（丸善石油化学社製）が挙げられる。

[0509] 本発明においては、樹脂組成物の透明性や色調等の外観や無臭性を向上させる点で、石油樹脂を用いることが好ましく、さらには脂環族系石油樹脂を用いることが好ましく、特には水添系石油樹脂を用いることが好ましい。

また、水添系石油樹脂の水添率については、特に限定されないが、極性が低いSEBS、SEPS等の水添された上記極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー（B）との親和性を考慮すると、完全水添型の水添系石油樹脂を用いることが好ましい。

[0510] 上記炭化水素系樹脂（J）の数平均分子量としては、通常100～3000、好ましくは300以上1500未満、特に好ましくは400以上1000未満である。数平均分子量が小さすぎる場合、溶融混合の際に原料投入部で液体になりやすく、特に粘度が低い液体になると、混合不良をおこしやすくなり、分散不良によってフィルム透明性が低下するおそれや、上記炭化水素系樹脂（J）が成形品から溶出しやすくなるおそれがある。また、数平均分子量が大きすぎる場合、溶融混練時に流体としてB成分の凝集体内に侵入しにくくなる傾向があり、親油性という上記炭化水素系樹脂（J）の特性から、EVOH（A）と分離しやすくなり、ひいては成形品において、目ヤニやスジ等外観不良の原因となるおそれがある。

上記数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定で得られるポリスチレン換算値により算出することができる。

[0511] 上記炭化水素系樹脂（J）の軟化点としては、通常60℃以上170℃未満、好ましくは95℃以上160℃未満、特に好ましくは120℃以上150℃未満である。軟化点が低すぎる場合、熔融混合の際に原料投入部で粘度の低い液状になりやすく、上記炭化水素系樹脂（J）の分散助剤としての役割を十分に果たせない。ひいては、（H）成分の分散不良によって、耐屈曲性、透明性の改善効果が充分得られにくい。また、上記炭化水素系樹脂（J）が成形品から溶出しやすくなるといった問題も生じやすい。軟化点が高すぎる場合は、熔融混合の際に上記炭化水素系樹脂（J）の未熔融部分が残存して、分散助剤としての機能が低下し、十分な耐屈曲性や透明性が得られないおそれがあり、さらには残存した未熔融部分によってフィルム成形物にフィッシュアイ等の異物が発生するおそれがある。

[0512] なお、軟化点の測定方法としては、JIS K 2207（環球法）に準拠した方法を用いることができる。

[0513] 上記炭化水素系樹脂（J）の色相としては、ガードナーナンバーが通常3以下、好ましくは2以下、特に好ましくは1以下である。ガードナーナンバーが3を超えると、樹脂組成物の黄色度が強くなり外観特性が低下する恐れがある。

また、水添系石油樹脂の場合には、ハーゼンナンバーが通常200以下、好ましくは150以下、特に好ましくは100以下である。ハーゼンナンバーが200以下のものを用いると、外観特性に優れた無色透明な樹脂組成物を得ることができる。

なお、色相の測定方法としては、JIS K 0071-1（ハーゼンナンバー）、JIS K 0071-2（ガードナーナンバー）に準拠した方法を用いることができる。

[0514] 上記炭化水素系樹脂（J）の常温での形態としては、例えば粉末状、塊状、フレーク状、ペレット状（粒状）、液状等が挙げられるが、特に限定しな

い。混合時の作業性や計量性の観点からは、フレーク状、ペレット状が好ましく、特にペレット状が好ましい。

[0515] 以上のような上記炭化水素系樹脂（J）は、上記極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー（H）がEVOH（A）の海中に微分散化できるように作用するという効果だけでなく、溶融成形時には液体化しているので、溶融時における組成物の粘度を減少（MFR値を増加）させることも可能となる。このことは、以下のような効果をもたらすと考えられる。すなわち、上記極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー（I）に用いた極性基含有化合物、特にカルボキシ基とEVOH（A）中の水酸基とは反応可能であるため、溶融混練過程において、両官能基が反応し、高重合度化物が生成される場合がある。この高重合度化物の生成によって溶融粘度が増加して、押出機内でのせん断発熱が発生しやすくなり、高重合度化物がさらに増加して、フィルム成形物においてスジやフィッシュアイ等の外観不良等を招くおそれがある。しかしながら、上記炭化水素系樹脂（J）の配合により溶融時の組成物の粘度を減少させることが可能になると、せん断発熱の抑制、高重合度化物の生成が抑制され、ひいては品質改善の観点でも有効に寄与できると考えられる。

[0516] 上記炭化水素系樹脂（J）の含有量は、上記EVOH（A）、酢酸および／またはその塩（B）、脂肪族カルボン酸（C）、脂肪族カルボン酸金属塩（D）、上記極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー（H）、上記極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー（I）、上記炭化水素系樹脂（J）の含有量の総和に対して、通常0.5～30重量%であり、好ましくは1～10重量%、特に好ましくは1.5～7.5重量%、殊に好ましくは2～5重量%である。

分散助剤たる上記炭化水素系樹脂（J）の含有量が少なすぎる場合、上記炭化水素系樹脂（J）の配合効果が得られにくくなる。一方、多すぎる場合、過剰な上記炭化水素系樹脂（J）が排斥されることで、フィルムスジ、目ヤニ等の外観不良が発生するおそれがある。

[0517] <ホウ酸および／またはその塩（F）>

本発明のEVOH樹脂組成物は、ホウ酸および／またはその塩（F）を含有することが好ましい。すなわち、本発明のEVOH樹脂組成物は、ホウ酸およびホウ酸塩からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有するものであることが好ましい。

[0518] 上記ホウ酸および／またはその塩（F）としては、通常、ホウ酸、ホウ酸の金属塩、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）等の他、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等が挙げられ、なかでもホウ砂、ホウ酸、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸亜鉛、ホウ酸カルシウム、ホウ酸マグネシウムが好ましく、特に好ましくは、ホウ酸、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸亜鉛、殊に好ましくは

、ホウ酸である。

- [0519] 上記ホウ酸および／またはその塩（F）のホウ素換算での含有量は、上記EVOH（A）、上記酢酸および／またはその塩（B）、脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）、上記極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー（H）、上記極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー（I）、上記ホウ酸および／またはその塩（F）の含有量の総和に対して、通常0.0000001～1重量%であり、好ましくは0.0000001～0.6重量%であり、より好ましくは0.000001～0.05重量%、特に好ましくは0.00001～0.025重量%、殊に好ましくは0.0001～0.012重量%である。

かかる含有量が少なすぎると、上記ホウ酸および／またはその塩（F）の配合効果が得られにくくなる。一方、多すぎる場合、色調が低下したり、多層製膜時にフィッシュアイが多発する傾向がある。

- [0520] また、特定量のホウ酸および／またはその塩（F）を用いることによって優れた効果が得られる理由は明らかではないが、EVOH樹脂組成物中に分散したホウ酸および／またはその塩（F）が、EVOH分子鎖と相互作用することでEVOH分子鎖同士の架橋構造を形成し、EVOH樹脂組成物を多層共押出成形した際に、EVOH樹脂組成物の分子配向や結晶構造等の高次構造の形成をより顕著に促進させるため、結果として機械的特性（耐衝撃性）が改善されると推測される。

- [0521] 上記ホウ酸および／またはその塩（F）のホウ素換算での含有量は、公知の分析方法にて測定することができる。例えば、EVOH樹脂組成物を湿式分解後、定容したものを検液とし、誘導結合プラズマ発光分析法（ICP-AES）にてホウ素量を定量することができる。

- [0522] <他の熱可塑性樹脂>

本発明のEVOH樹脂組成物には、樹脂成分として、EVOH（A）以外に、他の熱可塑性樹脂を、EVOH（A）に対して、通常30重量%以下となるような範囲内で含有してもよい。

[0523] 上記他の熱可塑性樹脂としては、前記の第1の態様に記載の＜他の熱可塑性樹脂＞と同様のものを用いることができる。

[0524] ＜その他の添加剤＞

本発明のEVOH樹脂組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲（例えば、通常、EVOH樹脂組成物の10重量%以下、好ましくは5重量%以下）において、一般的にEVOH樹脂組成物に配合する添加剤、例えば、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（例えば、飽和脂肪族アミド（例えば、ステアリン酸アミド等）、不飽和脂肪酸アミド（例えば、オレイン酸アミド等）、ビス脂肪酸アミド（例えば、エチレンビスステアリン酸アミド等）、低分子量ポリオレフィン（例えば、分子量500～10000程度の低分子量ポリエチレン、または低分子量ポリプロピレン等））、可塑剤（例えば、エチレングリコール、グリセリン、ヘキサジオール等の脂肪族多価アルコール等）、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、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、リン酸および／またはその塩、桂皮酸および／またはその塩、共役ポリエン化合物、エンジオール基含有物質（例えば、没食子酸プロピル等のフェノール類等）、アルデヒド化合物（例えば、クロトンアルデヒド等の不飽和アルデヒド類等）等の公知の添加剤等が含有されていてもよい。これらは単独で、もしくは2種以上併せて用いることができる。

[0525] 上記リン酸および／またはその塩の具体例としては、例えば、リン酸、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸三カリウム、リン酸一水素カルシウム、リン酸二水素カルシウム、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸水素マグネシウム、リン酸二水素マグネシウム、リン酸水素亜鉛、リン酸水素バリウム、リン酸水素マンガン等を挙げることができ、これらは単独でもしくは2種類以上併せて用いることができる。なかでも、好ましくはリン酸、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸二水素カルシウム

、リン酸二水素マグネシウム、リン酸水素亜鉛であり、特に好ましくはリン酸、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カルシウム、リン酸二水素マグネシウムであり、殊に好ましくはリン酸である。

[0526] 上記リン酸および／またはその塩のリン換算での含有量は、EVOH (A)、酢酸および／またはその塩 (B)、脂肪族カルボン酸 (C)、脂肪族カルボン酸金属塩 (D)、極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー (H)、極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー (I)、リン酸および／またはその塩の含有量の総和に対して、通常900ppm以下が好ましく、より好ましくは0.01～700ppm、さらにより特に好ましくは0.1～500ppm、特に殊に好ましくは1～300ppmである。

[0527] 上記桂皮酸および／またはその塩の具体例としては、例えば、シスー桂皮酸、トランスー桂皮酸を挙げる事ができ、安定性および価格の観点から、好適にはトランスー桂皮酸が用いられる。また、桂皮酸塩としては、例えば、桂皮酸リチウム、桂皮酸ナトリウム、桂皮酸カリウム等の桂皮酸アルカリ金属塩、桂皮酸マグネシウム、桂皮酸カルシウム、桂皮酸バリウム等の桂皮酸アルカリ土類金属塩等が挙げられる。これら桂皮酸および／またはその塩は、単独でもしくは2種類以上併せて用いることができる。なかでも、トランスー桂皮酸を単独で用いることが好ましい。

[0528] 上記桂皮酸および／またはその塩の桂皮酸イオン換算での含有量は、EVOH (A)、酢酸および／またはその塩 (B)、脂肪族カルボン酸 (C)、脂肪族カルボン酸金属塩 (D)、極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー (H)、極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー (I)、桂皮酸および／またはその塩の含有量の総和に対して、通常1～1200ppmであり、1～1000ppmであることが好ましく、より好ましくは10～800ppm、さらに好ましくは15～500ppmである。

[0529] 上記共役ポリエン化合物とは、炭素－炭素二重結合と炭素－炭素単結合が交互に繋がってなる構造であって、炭素－炭素二重結合の数が2個以上である、いわゆる共役二重結合を有する化合物である。共役ポリエン化合物は、

2 個の炭素－炭素二重結合と 1 個の炭素－炭素単結合が交互に繋がってなる構造である共役ジエン、3 個の炭素－炭素二重結合と 2 個の炭素－炭素単結合が交互に繋がってなる構造である共役トリエン、あるいはそれ以上の数の炭素－炭素二重結合と炭素－炭素単結合が交互に繋がってなる構造である共役ポリエン化合物であってもよい。ただし、共役する炭素－炭素二重結合の数が 8 個以上になると共役ポリエン化合物自身の色により成形物が着色する懸念があるので、共役する炭素－炭素二重結合の数が 7 個以下であるポリエンであることが好ましい。また、2 個以上の炭素－炭素二重結合からなる上記共役二重結合が互いに共役せずに 1 分子中に複数組あってもよい。例えば、桐油のように共役トリエンが同一分子内に 3 個ある化合物も共役ポリエン化合物に含まれる。

[0530] 共役ポリエン化合物の具体例としては、イソプレン、ミルセン、ファルネセン、センブレン、ソルビン酸、ソルビン酸エステル、ソルビン酸塩、アビエチン酸等の炭素－炭素二重結合を 2 個有する共役ジエン化合物；1, 3, 5－ヘキサトリエン、2, 4, 6－オクタトリエン－1－カルボン酸、エレオステアリン酸、桐油、コレカルシフェロール等の炭素－炭素二重結合を 3 個有する共役トリエン化合物；シクロオクタテトラエン、2, 4, 6, 8－デカテトラエン－1－カルボン酸、レチノール、レチノイン酸等の炭素－炭素二重結合を 4 個以上有する共役ポリエン化合物等が挙げられる。これらの共役ポリエン化合物は、それぞれ単独で用いてもよいし、2 種類以上を併用して用いてもよい。

[0531] 上記共役ポリエン化合物の含有量は、EVOH (A)、酢酸および／またはその塩 (B)、脂肪族カルボン酸 (C)、脂肪族カルボン酸金属塩 (D)、極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー (H)、極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー (I)、共役ポリエン化合物の総和に対して、通常 0.01～10000 ppm であり、好ましくは 0.1～1000 ppm、特に好ましくは 0.5～500 ppm である。

[0532] 上記熱安定剤としては、熔融成形時の熱安定性等の各種物性を向上させる

目的で、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ラウリル酸、ステアリン酸、オレイン酸、ベヘニン酸等の有機酸類（ただし、上記有機酸類を脂肪族カルボン酸（C）として用いる場合は、熱安定剤には含めない。）または、上記有機酸類のアルカリ金属塩（ナトリウム、カリウム等）、アルカリ土類金属塩（カルシウム、マグネシウム等）等が挙げられる。これらは単独で、もしくは2種以上併せて用いることができる。

[0533] <EVOH樹脂組成物の製造方法>

本発明のEVOH樹脂組成物の製造方法は、特に限定するものではないが、例えば、以下の（I）～（IV）に示す方法等が挙げられる。

（I）EVOH（A）のペレットに、酢酸および／またはその塩（B）、脂肪族カルボン酸（C）、脂肪族カルボン酸金属塩（D）、極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー（H）、極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー（I）からなる群より選ばれる少なくとも1種を所定割合で配合して、ドライブレンドする方法（ドライブレンド法）。

（II）EVOH（A）、極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー（H）、極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー（I）のペレットからなる群より選ばれる少なくとも1種を、酢酸および／またはその塩（B）、脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）からなる群より選ばれる少なくとも1種を含有する溶液に浸漬させた後、ペレットを乾燥させる方法（浸漬法）。

（III）EVOH（A）の溶融混練時に、酢酸および／またはその塩（B）、脂肪族カルボン酸（C）、脂肪族カルボン酸金属塩（D）、極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー（H）、極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー（I）からなる群より選ばれる少なくとも1種を配合し、その後ペレットを作製する方法（溶融混練法）。

（IV）EVOH（A）、極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー（H）、極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー（I）のペレットの少なくとも1種を含有した溶液に、酢酸および／またはその塩（B

）、脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）からなる群より選ばれる少なくとも1種を添加して混合後、溶液中の溶媒を除去する方法（溶液混合法）。

[0534] これらのなかでも（I I I）のEVOH（A）の溶融混練時に、酢酸および／またはその塩（B）、脂肪族カルボン酸（C）、脂肪族カルボン酸金属塩（D）、極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー（H）、極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー（I）からなる群より選ばれる少なくとも1種を配合し、その後ペレットを作製する方法（溶融混練法）が生産性、経済性の点で実用的であり工業上好ましい。なお、上記の方法は複数を組み合わせて用いてもよい。また、上記その他の添加剤を配合する場合も上記（I）～（IV）の方法に準じることにより、その他の添加剤を含有するEVOH樹脂組成物が得られる。

[0535] 上記（I）の方法におけるドライブレンドの手段としては、例えば、ロッキングミキサー、リボンプレンダー、ラインミキサー等の公知の混合装置を用いることができる。

[0536] 上記（I）の方法におけるドライブレンドにあたっては、酢酸および／またはその塩（B）、脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）からなる群より選ばれる少なくとも1種の成分の付着性を向上させるために、かかるEVOH（A）、極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー（H）、極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー（I）のペレットからなる群より選ばれる少なくとも1種の含水率を0.1～5重量%（さらには0.5～4重量%、特には1～3重量%）に調整しておくことが好ましく、かかる含水率が小さすぎる場合は、酢酸および／またはその塩（B）、脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）からなる群より選ばれる少なくとも1種が脱落しやすく付着分布が不均一となりやすい傾向がある。逆に大きすぎる場合、酢酸および／またはその塩（B）、脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）からなる群より選ばれる少なくとも1種が凝集して付着分布が不均一となる傾向が

ある。

- [0537] なお、ここでいうEVOH(A)、極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー(H)、極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー(I)のペレットからなる群より選ばれる少なくとも1種のペレットの含水率については、以下の方法により測定・算出されるものである。

[含水率の測定方法]

EVOH(A)、極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー(H)、極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー(I)からなる群より選ばれる少なくとも1種のペレットを電子天秤にて秤量(W1:単位g)後、150℃に維持された熱風オープン型乾燥器に入れ、5時間乾燥させてから、さらにデシケーター中で30分間放冷させた後の重量を同様に秤量(W2:単位g)して、以下の式から算出する。

$$[\text{式}] \quad \text{含水率}(\%) = \{(W1 - W2) / W1\} \times 100$$

- [0538] また、上記(I)、(II)の方法では、EVOH(A)、極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー(H)、極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー(I)の少なくとも1種のペレットの外側に、酢酸および／またはその塩(B)、脂肪族カルボン酸(C)、上記脂肪族カルボン酸金属塩(D)からなる群より選ばれる少なくとも1種の成分が付着したペレットが得られる。

- [0539] 上記(III)の方法における溶融混練の手段としては、例えば、ニーダー、ルーダー、押出機、ミキシングロール、バンバリーミキサー、プラストミル等の公知の溶融混練装置を使用して行うことができ、通常は150～300℃(さらには180～280℃)で、1分～20分間程度溶融混練することが好ましく、特に単軸または二軸の押出機を用いることが容易にペレットを得られる点で工業上有利であり、また必要に応じて、ベント吸引装置、ギャポンプ装置、スクリーン装置等を設けることも好ましい。特に、水分や副生成物(熱分解低分子量物等)を除去するために、押出機に1個以上のベント孔を設けて減圧下に吸引したり、押出機中への酸素の混入を防ぐために

、ホッパー内に窒素等の不活性ガスを連続的に供給したりすることにより、熱着色や熱劣化が軽減された品質の優れたEVOH樹脂組成物を得ることができる。

[0540] また、押出機等の溶融混練装置への供給方法についても特に限定されず、
1) EVOH (A)、酢酸および／またはその塩 (B)、脂肪族カルボン酸 (C)、脂肪族カルボン酸金属塩 (D)、極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー (H)、極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー (I) をドライブレンドし、一括して押出機に供給する方法、2) EVOH (A)、極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー (H)、極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー (I) のペレットからなる群より選ばれる少なくとも1種を押出機に供給して溶融させたところに固体状の、酢酸および／またはその塩 (B)、脂肪族カルボン酸 (D)、上記脂肪族カルボン酸金属塩 (H) を供給する方法 (ソリッドサイドフィード法)、3) EVOH (A)、極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー (H)、極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー (I) のペレットからなる群より選ばれる少なくとも1種を押出機に供給して溶融させたところに溶融状態の酢酸および／またはその塩 (B)、脂肪族カルボン酸 (C)、上記脂肪族カルボン酸金属塩 (D) を供給する方法 (メルトサイドフィード法) 等を挙げることができるが、なかでも、1) の方法が装置の簡便さ、ブレンド物のコスト面等で実用的である。

[0541] また、溶融混練後にペレットを作製する方法としては、公知の手法を用いることが可能であり、ストランドカット法、ホットカット法 (空中カット法、アンダーウォーターカット法) 等が挙げられる。工業的生産性の点で、好ましくはストランドカット法である。

[0542] 上記 (I V) の方法における溶液混合法にあたって使用する溶媒は、公知の良溶媒を用いればよく、特にEVOH (A) の代表的な良溶媒として水と炭素数1～4の脂肪族アルコールとの混合溶媒が用いられ、好ましくは水とメタノールとの混合溶媒である。溶解にあたっては任意に加熱や加圧を行う

ことが可能であり、濃度も任意である。EVOH(A)、極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー(H)、極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー(I)のペレットからなる群より選ばれる少なくとも1種が溶解した溶液またはペーストに酢酸および／またはその塩(B)、脂肪族カルボン酸(C)、上記脂肪族カルボン酸金属塩(D)を配合すればよい。このとき、酢酸および／またはその塩(B)、脂肪族カルボン酸(C)、上記脂肪族カルボン酸金属塩(D)は固体、溶液、分散液等の状態で配合することが可能である。

配合後、均一に攪拌したEVOH樹脂組成物溶液またはペーストは、上記した公知の手法でペレット化する。工業的生産性の点で、好ましくはアンダーウォーターカット法である。得られたペレットは、公知の手法で乾燥する。

[0543] 上記ペレットの形状は、例えば、球形、オーバル形、円柱形、立方体形、直方体形等任意の形状が採用可能である。通常、オーバル形または円柱形であり、その大きさは、後に成形材料として用いる場合の利便性の観点から、オーバル形の場合は短径が通常1～6mm、好ましくは2～5mmであり、長径が通常1～6mm、好ましくは2～5mmである。円柱形の場合は底面の直径が通常1～6mm、好ましくは2～5mmであり、長さは通常1～6mm、好ましくは2～5mmである。

[0544] このようにして、本発明のEVOH樹脂組成物を得ることができる。

[0545] <多層構造体>

本発明の多層構造体は、上記本発明のEVOH樹脂組成物からなる層を少なくとも1層有するものである。本発明のEVOH樹脂組成物からなる層(以下、単に「EVOH樹脂組成物層」という。)は、他の基材と積層することで、さらに強度を上げたり、他の機能を付与することができる。

[0546] 上記他の基材としては、EVOH以外の熱可塑性樹脂(以下「他の基材樹脂」という。)が好ましく用いられる。

[0547] 上記他の基材樹脂としては、例えば、直鎖状低密度ポリエチレン、低密度

ポリエチレン、超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-プロピレン（ブロックおよびランダム）共重合体、エチレン- α -オレフィン（炭素数4～20の α -オレフィン）共重合体等のポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン、プロピレン- α -オレフィン（炭素数4～20の α -オレフィン）共重合体等のポリプロピレン系樹脂、ポリブテン、ポリペンテン、ポリ環状オレフィン系樹脂（環状オレフィン構造を主鎖および側鎖の少なくとも一方に有する重合体）等の（未変性）ポリオレフィン系樹脂や、これらのポリオレフィン類を不飽和カルボン酸またはそのエステルでグラフト変性した不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂等の変性オレフィン系樹脂を含む広義のポリオレフィン系樹脂、アイオノマー、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂（共重合ポリアミドも含む）、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ビニルエステル系樹脂、ポリエステルエラストマー、ポリウレタンエラストマー、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン等のハロゲン化ポリオレフィン、芳香族または脂肪族ポリケトン類等が挙げられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0548] これらのうち、疎水性を考慮した場合、疎水性樹脂である、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂が好ましく、より好ましくは、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリ環状オレフィン系樹脂およびこれらの不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂等のポリオレフィン系樹脂であり、特に好ましくはポリオレフィン系樹脂である。

[0549] 上記ポリオレフィン系樹脂の α -オレフィンは、バイオエタノールから誘導された植物由来 α -オレフィンであっても、非植物由来、すなわち石油由来の α -オレフィンであってもよく、これらを2種併用して使用してもよい。石油由来 α -オレフィンとしては多種多様なものが入手可能であるため、

これらを用いて製造することにより、ポリオレフィン系樹脂の物性等を容易に調整することができる。植物由来 α -オレフィンを用いることにより、最終製品のバイオマス度をより一層高めることができ、環境への負荷を低減する事ができる。

[0550] 植物由来エチレンおよび植物由来 α -オレフィンの製造方法としては、慣用の方法にしたがって、サトウキビ、トウモロコシ、サツマイモ等の植物から得られる糖液や澱粉を、酵母等の微生物により発酵させてバイオエタノールを製造し、これを触媒存在下で加熱し、分子内脱水反応等により植物由来エチレンおよび植物由来 α -オレフィン（1-ブテン、1-ヘキセン等）を得ることができる。次いで、得られた植物由来エチレンおよび植物由来 α -オレフィンを用いて、石油由来ポリエチレン系樹脂の製造と同様に、植物由来ポリエチレン系樹脂を製造することができる。

[0551] 植物由来エチレン、植物由来 α -オレフィンおよび植物由来ポリエチレン系樹脂の製造方法については、例えば特表2011-506628号公報等に詳細に記載されている。本発明において好適に使用される植物由来ポリエチレン系樹脂としては、ブラスケム（Braskem S. A.）社製のグリーンPE等が挙げられる。

[0552] 本発明の多層構造体の層構成は、本発明のEVOH樹脂組成物層をa（a1、a2、・・・）、他の基材樹脂層をb（b1、b2、・・・）とする場合、a/b、a1/a2、b/a/b、a/b/a、a1/a2/b、a/b1/b2、a1/a2/a3、b2/b1/a/b1/b2、b1/b2/a1/a2/a3/b3/b4、b2/b1/a1/b1/a1/b1/b2等、任意の組み合わせが可能である。また、任意のEVOH樹脂組成物層（a）を基準にして、一方の積層方向に積層される層の構成と、他方に積層される層の構成とが互いに同一（対称）であっても、互いに異なってもよい（非対称）。さらに、任意のEVOH樹脂組成物層（a）を基準にして、一方の積層方向に積層される層の厚みと、他方に積層される層の厚みとが互いに同一（対称）であっても、互いに異なってもよい（非対称）。

なお、上記層構成において、それぞれの層間には、必要に応じて接着性樹脂層を介してもよい。本発明のEVOH樹脂組成物層の少なくとも一方の面に、接着性樹脂層を介して、他の基材樹脂層（すなわちEVOH以外の熱可塑性樹脂層）を有する多層構造体である場合、本発明の効果がより効果的に得られる傾向がある。

また、上記多層構造体を製造する過程で発生する端部や不良品等を再溶融成形して得られる、本発明のEVOH樹脂組成物と他の基材樹脂もしくは他の基材樹脂と接着性樹脂の混合物を含むリサイクル層をRとするとき、 $b/R/a$ 、 $a1/R/a2$ 、 $b1/R/a/b2$ 、 $b1/R1/a/R2/b2$ 、 $b1/R1/b2/a1/a2/a3/b3/R2/b4$ 、 $b1/a1/R/a2/b2$ 、 $b1/R1/a1/R2/a2/R3/b2$ 等とすることも可能である。本発明の多層構造体の層数は、のべ数にて通常2～15層、好ましくは3～10層である。

[0553] 本発明の多層構造体における、多層構造の層構成として、好ましくは、本発明のEVOH樹脂組成物層を中間層として含み、その中間層の両外側層として、他の基材樹脂層を設けた多層構造体の単位（ $b/a/b$ 、または $b/$ 接着性樹脂層/ $a/$ 接着性樹脂層/ b ）を基本単位として、この基本単位を少なくとも構成単位として備える多層構造体が好ましい。

[0554] 上記接着性樹脂層形成材料である接着性樹脂としては、公知のものを使用でき、他の基材樹脂層に用いる熱可塑性樹脂の種類に応じて適宜選択すればよい。代表的には不飽和カルボン酸またはその無水物をポリオレフィン系樹脂に付加反応やグラフト反応等により化学的に結合させて得られるカルボキシ基を含有する変性ポリオレフィン系重合体を挙げることができる。例えば、無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン、無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン、無水マレイン酸グラフト変性エチレンープロピレン（ブロックおよびランダム）共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレンーエチルアクリレート共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレンー酢酸ビニル共重合体、無水マレイン酸変性ポリ環状オレフィン系樹脂、無水マレイ

ン酸グラフト変性ポリオレフィン系樹脂等であり、これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

- [0555] このときの、不飽和カルボン酸またはその無水物の含有量は、接着性樹脂全量に対して、通常0.001～3重量%であり、好ましくは0.01～1重量%、特に好ましくは0.03～0.5重量%である。変性物中の変性量が少ないと、接着性が不十分となる傾向があり、逆に多いと架橋反応を起こし、成形性が悪くなる傾向がある。

これらの接着性樹脂には、EVOH (A)、他のEVOH、ポリイソブチレン、エチレン-プロピレンゴム等のゴム・エラストマー成分、さらにはポリオレフィン系樹脂層の樹脂等をブレンドすることも可能である。特に、接着性樹脂の母体のポリオレフィン系樹脂と異なるポリオレフィン系樹脂をブレンドすることも可能である。

- [0556] 上記他の基材樹脂、接着性樹脂層には、本発明の趣旨を阻害しない範囲内（例えば、30重量%以下、好ましくは10重量%以下）において、本発明で用いる酢酸および／またはその塩（B）、脂肪族カルボン酸（C）、脂肪族カルボン酸金属塩（D）の他、従来公知の可塑剤（例えば、エチレングリコール、グリセリン、ヘキサジオール等）、フィラー、クレー（例えば、モンモリロナイト等）、着色剤、酸化防止剤、帯電防止剤、滑剤（例えば、炭素数10～30の高級脂肪酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、高級脂肪酸エステル（例えば、高級脂肪酸のメチルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、オクチルエステル等）、高級脂肪酸アミド（例えば、ステアリン酸アミド、ベヘニン酸アミド等の飽和脂肪族アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド等の不飽和脂肪酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスエルカ酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド等のビス脂肪酸アミド等）、低分子量ポリオレフィン（例えば、分子量500～10000程度の低分子量ポリエチレン、または低分子量ポリプロピレン等））、フッ化エチレン樹脂、核剤、ブロッキング防止剤、紫外線吸収剤、ワックス等を含んでいてもよい。これ

らは単独で、もしくは2種以上併せて用いることができる。

[0557] また、上記接着性樹脂層で用いる樹脂に対し、本発明における酢酸および／またはその塩（B）、脂肪族カルボン酸（C）、脂肪族カルボン酸金属塩（D）の少なくとも1種を配合することも好ましい。特に、本発明の樹脂組成物層と隣接する接着性樹脂層が脂肪族カルボン酸（B）、脂肪族カルボン酸金属塩（C）を含有する場合、さらに耐衝撃性に優れた多層構造体が得られる。

[0558] 本発明のEVOH樹脂組成物を他の基材樹脂と積層させて多層構造体を作製する場合（接着性樹脂層を介在させる場合を含む）、その積層方法は公知の方法にて行なうことができる。例えば、本発明のEVOH樹脂組成物からなるフィルム、シート等に他の基材樹脂を溶融押出ラミネートする方法、逆に他の基材樹脂に本発明のEVOH樹脂組成物を溶融押出ラミネートする方法、本発明のEVOH樹脂組成物と他の基材樹脂とを共押出する方法、本発明のEVOH樹脂組成物からなるフィルム（層）および他の基材樹脂（層）を各々作製し、これらを有機チタン化合物、イソシアネート化合物、ポリエステル系化合物、ポリウレタン化合物等の公知の接着剤を用いてドライラミネートする方法、他の基材樹脂上に本発明のEVOH樹脂組成物の溶液を塗工してから溶媒を除去する方法等が挙げられる。これらのなかでも、コストや環境の観点から考慮して共押出する方法が好ましい。

[0559] 上記多層構造体は、そのまま各種形状のものに使用することができるが、必要に応じて（加熱）延伸処理が施される。延伸処理は、一軸延伸、二軸延伸のいずれであってもよく、二軸延伸の場合は同時延伸であっても逐次延伸であってもよい。また、延伸方法としてはロール延伸法、テンター延伸法、チューブラー延伸法、延伸ブロー法、真空圧空成形法等のうち延伸倍率の高いものも採用できる。延伸温度は、通常40～170℃、好ましくは60～160℃程度の範囲から選ばれる。延伸温度が低すぎた場合は延伸性が不良となる傾向があり、高すぎた場合は安定した延伸状態を維持することが困難となる傾向がある。

- [0560] なお、上記多層構造体に対し、延伸後に寸法安定性を付与することを目的として、熱固定を行なってもよい。熱固定は周知の手段で実施可能であり、例えば、上記延伸した多層構造体（延伸フィルム）を、緊張状態を保ちながら通常80～180℃、好ましくは100～165℃で、通常2～600秒間程度熱処理を行なう。
- [0561] また、本発明のEVOH樹脂組成物を用いて得られてなる多層延伸フィルムをシュリンク用フィルムとして用いる場合には、熱収縮性を付与するために、上記の熱固定を行わず、例えば、延伸後のフィルムに冷風を当てて冷却固定する等の処理を行なえばよい。
- [0562] さらに、本発明の多層構造体からカップやトレイ状の多層容器を得ることも可能である。多層容器の作製方法としては、通常絞り成形法が採用され、具体的には真空成形法、圧空成形法、真空圧空成形法、プラグアシスト式真空圧空成形法等が挙げられる。さらに、多層パリソン（ブロー前の中空管状の予備成形物）からチューブやボトル状の多層容器を得る場合はブロー成形法が採用され、具体的には押出ブロー成形法（双頭式、金型移動式、パリソンシフト式、ロータリー式、アキュムレーター式、水平パリソン式等）、コールドパリソン式ブロー成形法、射出ブロー成形法、二軸延伸ブロー成形法（押出式コールドパリソン二軸延伸ブロー成形法、射出式コールドパリソン二軸延伸ブロー成形法、射出成形インライン式二軸延伸ブロー成形法等）等が挙げられる。本発明の多層構造体は必要に応じ、熱処理、冷却処理、圧延処理、印刷処理、ドライラミネート処理、溶液または溶融コート処理、製袋加工、深絞り加工、箱加工、チューブ加工、スプリット加工等を行なうことができる。
- [0563] 本発明の多層構造体（延伸したものを含む）の厚み、さらには多層構造体を構成する樹脂組成物層、他の基材樹脂層および接着性樹脂層の厚みは、層構成、基材樹脂の種類、接着性樹脂の種類、用途や包装形態、要求される物性等により適宜設定される。
- [0564] 本発明の多層構造体（延伸したものを含む）の厚みは、通常10～500

0 μm 、好ましくは30～3000 μm 、特に好ましくは50～2000 μm である。多層構造体の総厚みが薄すぎる場合には、ガスバリア性が低下する傾向がある。また、多層構造体の総厚みが厚すぎる場合には、ガスバリア性が過剰性能となり、不必要な原料を使用することとなるため経済的に好ましくない。そして、上記多層構造体における本発明の樹脂組成物層は、通常1～500 μm 、好ましくは3～300 μm 、特に好ましくは5～200 μm であり、他の基材樹脂層は通常5～3000 μm 、好ましくは10～2000 μm 、特に好ましくは20～1000 μm であり、接着性樹脂層は、通常0.5～250 μm 、好ましくは1～150 μm 、特に好ましくは3～100 μm である。なお、上記の数値は、EVOH樹脂組成物層、接着性樹脂層、他の基材樹脂層のうち少なくとも1種の層が2層以上存在する場合には、同種の層の厚みを総計した値である。

[0565] さらに、多層構造体におけるEVOH樹脂組成物層と他の基材樹脂層との厚みの比（樹脂組成物層／他の基材樹脂層）は、各層が複数ある場合は最も厚みの厚い層同士の比にて、通常1／99～50／50、好ましくは5／95～45／55、特に好ましくは10／90～40／60である。また、多層構造体におけるEVOH樹脂組成物層と接着性樹脂層の厚み比（樹脂組成物層／接着性樹脂層）は、各層が複数ある場合は最も厚みの厚い層同士の比にて、通常10／90～99／1、好ましくは20／80～95／5、特に好ましくは50／50～90／10である。

[0566] <<上記（A）成分が、側鎖に一級水酸基を有する構造単位（i）を含有するEVOHである第6の態様>>

シート等の多層構造体は、強度アップのために延伸されることが好ましく、またEVOH樹脂層も延伸により分子鎖が高密度状態で整列すると、ガスバリア性が向上することから、通常、多層構造体は延伸処理されて用いられる。

[0567] しかしながら、EVOH樹脂層を含む多層構造体を延伸処理した場合、EVOH樹脂層は、熱可塑性樹脂層に比べて伸びがよくない。このため、一軸

延伸、二軸延伸等の延伸処理時、EVOH樹脂層が均一に延伸されにくく、外表面層の伸びに追従できず、延伸処理した多層構造体に、スジが発生したり、ひどい場合には破断したりするという問題がある。

[0568] EVOH樹脂層を有する多層構造体の延伸性を改善するために、例えば特許文献11では、エチレン含有量が異なる2種類のEVOH樹脂を混合した樹脂組成物を用いることが提案されている。

〔特許文献11〕特開平8-311276号公報

[0569] しかし、上記特許文献1～4ではEVOHの一部をEVOH以外の樹脂に置き替えて配合するため、樹脂組成物中のEVOHの割合が低下し、EVOH由来のガスバリア性が低下する傾向があり、上記特許文献11ではある程度の延伸性に改善はみられるものの、耐衝撃性が不十分となる傾向があった。

また、近年、インターネットショッピングの普及、発展途上国の経済成長等に伴い、物品流通のボーダーレス化が急速に進み、食品や薬品等の輸送期間が長期化する傾向があり、長期輸送時や取扱中における落下や衝突に対する高い耐衝撃性と、さらに優れたガスバリア性と優れた延伸性を兼ね備えたEVOH樹脂組成物からなる多層構造体（包装材）が求められている。

[0570] そこで、本発明ではこのような背景下において、EVOH以外の樹脂を配合せずとも耐衝撃性に優れ、かつ接着強度および延伸性にも優れたEVOH樹脂組成物を提供する。

[0571] 〔課題を解決するための手段〕

しかるに本発明者は、かかる事情に鑑み鋭意研究を重ねた結果、側鎖に一級水酸基を有する構造単位（i）を含有するEVOHに酢酸および／またはその塩と、酢酸以外の脂肪族カルボン酸と、長周期型周期表第4周期dブロックに属する元素から選ばれる少なくとも1種の金属種を有する上記脂肪族カルボン酸の金属塩を併用することにより、製膜した際の耐衝撃性および接着強度に優れ、かつ色調安定性および延伸性にも優れたEVOH樹脂組成物が得られることを見出した。

[0572] すなわち、一般的に脂肪酸金属塩は、EVOHの熱分解を促進し、EVOH樹脂組成物の耐衝撃性や色調を低下させることが知られており、EVOHの機械的特性（耐衝撃性）および色調改善を目的とした場合に、EVOHに脂肪酸金属塩を配合することは当業者であれば避けるものである。しかし、本発明者が、EVOHに、酢酸および／またはその塩、酢酸以外の脂肪族カルボン酸とその特定の金属塩を、特定の関係を満たすように併用したところ、その機械的特性（耐衝撃性）および色調が、従来の予想に反して改善されることを見出した。

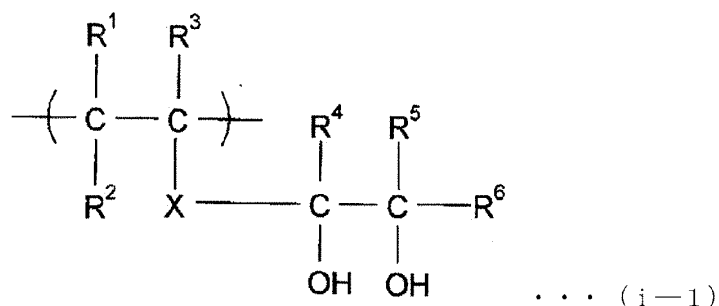
[0573] このように、本発明は、以下の<VI-1>～<VI-12>を提供する。
 <VI-1> 側鎖に一級水酸基を有する構造単位(i)を含有するエチレンービニルアルコール系共重合体(A)、酢酸および／またはその塩(B)、酢酸以外の脂肪族カルボン酸(C)、上記脂肪族カルボン酸(C)の金属塩である脂肪族カルボン酸金属塩(D)を含有する樹脂組成物であって、上記脂肪族カルボン酸金属塩(D)の金属種が、長周期型周期表第4周期dブロックに属する元素から選ばれる少なくとも1種であり、上記酢酸および／またはその塩(B)、上記脂肪族カルボン酸(C)、上記脂肪族カルボン酸金属塩(D)の各種含有量が、重量基準で下記式(1)、(2)を満たすことを特徴とするエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

[式] $0.001 \leq ((D) \text{ 金属イオン換算含有量} / (B) \text{ 酢酸イオン換算含有量}) \leq 1.30 \cdots (1)$

[式] $0.11 \leq ((D) \text{ 金属イオン換算含有量} / (C) \text{ カルボン酸イオン換算含有量}) \leq 100 \cdots (2)$

<VI-2> 上記構造単位(i)が、下記一般式(i-1)の構造単位であることを特徴とする<VI-1>に記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

[化1]



[式中、 R^1 、 R^2 および 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 、および R^6 はそれぞれ独立して水素原子または有機基を示す。]

<VI-3> 上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属イオン換算での含有量が、上記エチレンービニルアルコール系共重合体（A）、上記酢酸および／またはその塩（B）、上記脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の含有量の総和に対して、1～500ppmであることを特徴とする<VI-1>または<VI-2>に記載のエチレンービニルアルコール系共重合体

<VI-4> 上記脂肪族カルボン酸（C）のカルボン酸イオン換算での含有量が、上記エチレンービニルアルコール系共重合体（A）、上記酢酸および／またはその塩（B）、上記脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の含有量の総和に対して、0.001～950ppmであることを特徴とする<VI-1>～<VI-3>のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

<VI-5> 上記酢酸および／またはその塩（B）の酢酸イオン換算での含有量が、上記エチレンービニルアルコール系共重合体（A）、上記酢酸および／またはその塩（B）、上記脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の含有量の総和に対して、10～2000ppmであることを特徴とする<VI-1>～<VI-4>のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

<VI-6> 上記脂肪族カルボン酸 (C) のカルボン酸イオン換算での含有量に対する上記酢酸および／またはその塩 (B) の酢酸イオン換算での含有量比 (酢酸および／またはその塩 (B) の酢酸イオン換算含有量／脂肪族カルボン酸 (C) のカルボン酸イオン換算含有量) が、重量基準で 0.0001～10000であることを特徴とする<VI-1>～<VI-5>のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。<VI-7> 上記エチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物の 210℃、100 S⁻¹での伸長粘度が、下記式 (VI3) を満たすことを特徴とする、<VI-1>～<VI-6>のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

$$[\text{式}] \quad 500 \leq \text{伸長粘度} [\text{Pa} \cdot \text{s}] \leq 47000 \cdots (\text{VI}3)$$

<VI-8> さらに、ホウ酸および／またはその塩 (F) を含有する上記エチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物であって、上記ホウ酸および／またはその塩 (F) の含有量が、上記エチレンービニルアルコール系共重合体 (A)、上記酢酸および／またはその塩 (B)、上記脂肪族カルボン酸 (C)、上記脂肪族カルボン酸金属塩 (D)、上記ホウ酸および／またはその塩 (F) の含有量の総和に対して、ホウ素換算で 0.001～1000 ppmであることを特徴とする、<VI-1>～<VI-7>のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

<VI-9> 上記ホウ酸および／またはその塩 (F) のホウ素換算での含有量に対する上記脂肪族カルボン酸金属塩 (D) の金属イオン換算での含有量比 (脂肪族カルボン酸金属塩 (D) の金属イオン換算含有量／ホウ酸および／またはその塩 (F) のホウ素換算含有量) が、重量基準で 0.0001～10000であることを特徴とする<VI-1>～<VI-8>のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

<VI-10> さらに、リン酸および／またはその塩 (E) を含有する上記エチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物であって、上記リン酸および／またはその塩 (E) の含有量が、上記エチレンービニルアルコール系

共重合体（A）、上記酢酸および／またはその塩（B）、上記脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）、上記リン酸および／またはその塩（E）の含有量の総和に対して、リン換算で900ppm以下であることを特徴とする、＜VI-1＞～＜VI-9＞のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

＜VI-11＞ ＜VI-1＞～＜VI-10＞のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物からなる層を有することを特徴とする多層構造体。

＜VI-12＞ 上記＜VI-11＞に記載の多層構造体からなることを特徴とする包装体。

[0574] 〔発明の効果〕

本発明のEVOH樹脂組成物は、側鎖に一級水酸基を有する構造単位（i）を含有するエチレンービニルアルコール系共重合体、すなわちEVOH（A）、酢酸および／またはその塩（B）、酢酸以外の脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸（C）の金属塩である脂肪族カルボン酸金属塩（D）を含有する樹脂組成物であって、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属種が、長周期型周期表第4周期dブロックに属する元素から選ばれる少なくとも1種であり、上記酢酸および／またはその塩（B）、上記脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の各種含有量が、重量基準で下記式（1）、（2）を満たすことを特徴とするエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物であるため、EVOH以外の樹脂を配合しなくても、製膜した際の耐衝撃性および接着強度に優れ、かつ色調安定性や延伸性にも優れている。

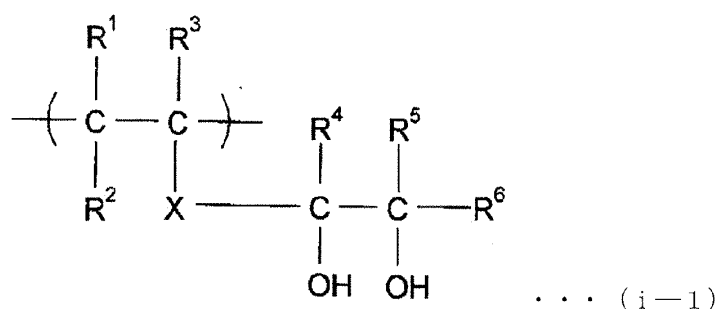
〔式〕 $0.001 \leq ((D) \text{ 金属イオン換算含有量} / (B) \text{ 酢酸イオン換算含有量}) \leq 1.30 \cdots (1)$

〔式〕 $0.11 \leq ((D) \text{ 金属イオン換算含有量} / (C) \text{ カルボン酸イオン換算含有量}) \leq 100 \cdots (2)$

[0575] また、上記構造単位（i）が、下記一般式（i-1）の構造単位であると

、より一層、延伸性やガスバリア性に優れている。

[化1]



[式中、 R^1 、 R^2 および 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 、および R^6 はそれぞれ独立して水素原子または有機基を示す。]

[0576] また、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属イオン換算での含有量が、上記エチレンービニルアルコール系共重合体（A）、上記酢酸および／またはその塩（B）、上記脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の含有量の総和に対して、1～500ppmであると、より一層、製膜した際の耐衝撃性や接着強度に優れている。

[0577] また、上記脂肪族カルボン酸（C）のカルボン酸イオン換算での含有量が、上記エチレンービニルアルコール系共重合体（A）、上記酢酸および／またはその塩（B）、上記脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の含有量の総和に対して、0.001～950ppmであると、より一層、製膜した際の耐衝撃性に優れ、さらに色調安定性にも優れている。

[0578] また、上記酢酸および／またはその塩（B）の酢酸イオン換算での含有量が、上記エチレンービニルアルコール系共重合体（A）、上記酢酸および／またはその塩（B）、上記脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の含有量の総和に対して、10～2000ppmであると、より一層、製膜した際の耐衝撃性や接着強度に優れ、さらに色調安定性にも優れている。

[0579] また、上記エチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物の210℃、100 S⁻¹での伸長粘度が、下記式(VI3)を満たすものであると、より一層、製膜した際の耐衝撃性に優れている。

$$[\text{式}] \quad 500 \leq \text{伸長粘度} [\text{Pa} \cdot \text{s}] \leq 47000 \cdots (\text{VI3})$$

[0580] また、上記脂肪族カルボン酸(C)のカルボン酸イオン換算での含有量に対する上記酢酸および／またはその塩(B)の酢酸イオン換算での含有量比(酢酸および／またはその塩(B)の酢酸イオン換算含有量／脂肪族カルボン酸(C)のカルボン酸イオン換算含有量)が、重量基準で0.0001～10000であると、より一層、製膜した際の耐衝撃性に優れ、さらに色調安定性にも優れている。

[0581] また、さらに、ホウ酸および／またはその塩(F)を含有する上記エチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物であって、上記ホウ酸および／またはその塩(F)の含有量が、上記エチレンービニルアルコール系共重合体(A)、上記酢酸および／またはその塩(B)、上記脂肪族カルボン酸(C)、上記脂肪族カルボン酸金属塩(D)、上記ホウ酸および／またはその塩(F)の含有量の総和に対して、ホウ素換算で0.001～1000 ppmであると、より一層、製膜した際の耐衝撃性に優れ、さらに色調安定性や延伸性にも優れている。

[0582] また、上記ホウ酸および／またはその塩(F)のホウ素換算での含有量に対する上記脂肪族カルボン酸金属塩(D)の金属イオン換算での含有量比(脂肪族カルボン酸金属塩(D)の金属イオン換算含有量／ホウ酸および／またはその塩(F)のホウ素換算含有量)が、重量基準で0.0001～10000であると、より一層、製膜した際の耐衝撃性に優れ、さらに色調安定性や延伸性にも優れている。

[0583] また、さらに、リン酸および／またはその塩(E)を含有する上記エチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物であって、上記リン酸および／またはその塩(E)の含有量が、上記エチレンービニルアルコール系共重合体(A)、上記酢酸および／またはその塩(B)、上記脂肪族カルボン酸(C)

C)、上記脂肪族カルボン酸金属塩(D)、上記リン酸および／またはその塩(E)の含有量の総和に対して、リン換算で900ppm以下であると、より一層、製膜した際の耐衝撃性に優れ、さらに色調安定性にも優れている。

[0584] また、上記EVOH樹脂組成物を用いて得られる多層構造体は、機械的物性(耐衝撃性)および延伸性に優れ、かつ熔融成形時の色調低下や接着強度低下が改善された優れた多層構造体である。

[0585] さらに、本発明の包装体は、上記多層構造体からなることから、得られる包装体もまた、製膜した際の耐衝撃性および接着強度に優れ、かつ色調安定性や延伸性にも優れている。

[0586] [発明を実施するための形態]

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る。

[0587] 本発明のEVOH樹脂組成物は、側鎖に一級水酸基を有する構造単位(i)を含有するEVOH(A)を主成分とし、酢酸および／またはその塩(B)、酢酸以外の脂肪族カルボン酸(C)、上記脂肪族カルボン酸(C)の金属塩である脂肪族カルボン酸金属塩(D)を含むものである。本発明のEVOH樹脂組成物は、ベース樹脂がEVOH(A)であり、EVOH樹脂組成物におけるEVOH(A)の含有量は、通常60重量%以上であり、好ましくは70重量%以上であり、より好ましくは80重量%以上であり、特に好ましくは90重量%以上である。以下、各構成成分について説明する。

なお、本明細書において「および／または」とは、少なくとも一方を意味し、例えば、「Xおよび／またはY」の場合、Xのみ、Yのみ、XおよびYの三通りを意味するものである。

[0588] <EVOH(A)>

本発明のエチレンービニルアルコール系重合体(EVOH)は、エチレン構造単位、ビニルアルコール構造単位(未ケン化のビニルエステル構造単位を含む)および側鎖に一級水酸基を有する構造単位(i)を含むことが好まし

い

[0589] 側鎖に一級水酸基を有する構造単位 (i) としては、下記のとおり、側鎖に一級水酸基を有するモノマー由来の構造単位が挙げられる。

例えば、アリルアルコール、3-ブテン-1-オール、4-ペンテン-1-オール、5-ヘキセン-1-オール、6-ヘプテン-1-オール等のモノヒドロキシアルキル基含有モノマー；2-メチレン-1, 3-プロパンジオール、2-メチレン-1, 3-プロパンジオール等の2置換ジオールモノマー；3, 4-ジオール-1-ブテン、4, 5-ジオール-1-ペンテン、4, 5-ジオール-3-メチル-1-ペンテン、4, 5-ジオール-3-メチル-1-ペンテン、5, 6-ジオール-1-ヘキセン等の1, 2-ジオール基含有モノマー；グリセリンモノアリルエーテルやヒドロキシメチルビニリデンジアセテートが挙げられ、これらのうち1種または2種以上を含んでいてもよい。

これらモノマーのうち、側鎖に1, 2-ジオール構造が得られる1, 2-ジオール基含有モノマーが特に好ましい。

[0590] また、側鎖に一級水酸基を有する構造単位 (i) は、エーテル結合 (-O-) 等の各種結合鎖を含んでもよい。

かかる結合鎖としては特に限定されないが、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よい）の他、-O-、-(CH₂O)_n-、-(OCH₂)_n-、-(CH₂O)_nCH₂-等のエーテル結合部位を含む構造、-CO-、-COCO-、-CO(CH₂)_nCO-、-CO(C₆H₄)CO-等のカルボニル基を含む構造、-S-、-CS-、-SO-、-SO₂-等の硫黄原子を含む構造、-NR-、-CONR-、-NRCO-、-CSNR-、-NRCS-、-NRNR-等の窒素原子を含む構造、-HPO₄-等のリン原子を含む構造等のヘテロ原子を含む構造、-Si(OR)₂-、-OSi(OR)₂-、-OSi(OR)₂O-等の珪素原子を含む構造、-Ti(OR)₂-、-OTi(OR)₂-、-OTi(OR)₂O-

等のチタン原子を含む構造、 $-A-OR-$ 、 $-O-A-OR-$ 、 $-O-A-OR-O-$ 等のアルミニウム原子を含む構造等の金属原子を含む構造等が挙げられる（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エーテル結合（ $-O-$ ）、および炭素数1～10の炭化水素鎖が好ましく、さらにはエーテル結合（ $-O-$ ）、炭素数1～6の炭化水素鎖であることが好ましい。

[0591] 上記構造単位（i）のEVOH（A）中の含有量は通常0.1～30モル%、好ましくは0.2～10モル%、特に好ましくは0.5～5モル%である。かかる含有量が少なすぎると結晶化度の低下が不充分となり本発明の効果が十分に発現しない傾向があり、多すぎると高湿度条件下でのガスバリア性能が低下する傾向にある。

[0592] また、かかる構造単位（i）の含有量を調整するために、上記構造単位（i）の含有量が異なる少なくとも2種のEVOH（A）をブレンドして調整することも可能であり、そのうちの少なくとも1種が上記構造単位（i）を含有しないEVOHであっても構わない。

このようにして上記構造単位（i）結合量が調整されたEVOH（A）に関しては、上記構造単位（i）結合量は重量平均で算出しても差し支えなく、より正確には、例えば核磁気共鳴分光法（ ^1H-NMR 、 $^{13}C-NMR$ ）等を用いることで、上記構造単位（i）結合量を算出することができる。

[0593] EVOH（A）のエチレン構造単位の含有量は、通常20～60モル%、好ましくは21～55モル%、より好ましくは22～50モル%、特に好ましくは23～48モル%である。エチレン構造単位の含有量が低すぎると成形性が低下する傾向があり、高すぎるとガスバリア性が低下する傾向がある。

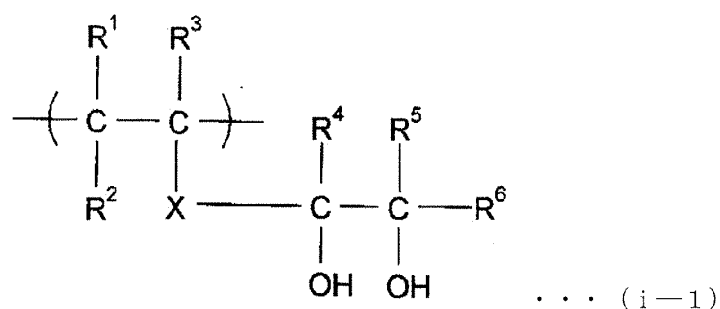
[0594] さらに、EVOH（A）のケン化度は滴定法（JIS K6726）で測定した値で通常85～100モル%、好ましくは90～100モル%、特に

好ましくは98～100%である。ケン化度が低すぎると容器のガスバリア性が低下する傾向がある。

[0595] EVOH (A) のメルトフローレートは210℃、荷重2160gで測定した値で通常0.1～100g/10分、好ましくは1～50g/10分、特に好ましくは2～40g/10分である。かかる値が低すぎると熔融粘度が高く熔融成形が困難となり、高すぎるとガスバリア性や機械強度が低下する傾向がある。

[0596] 側鎖に一級水酸基を有する構造単位 (i) としては、例えば、下記一般式 (i-1) の構造単位、すなわち側鎖に1,2-グリコール結合を有する構造単位であることが好ましい。

[化1]



[式中、R¹、R²およびR³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、R⁴、R⁵、およびR⁶はそれぞれ独立して水素原子または有機基を示す。]

[0597] 上記構造単位 (i) 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、特に限定されず、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。

[0598] R¹～R³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い。R⁴～R⁵は炭素数1～30

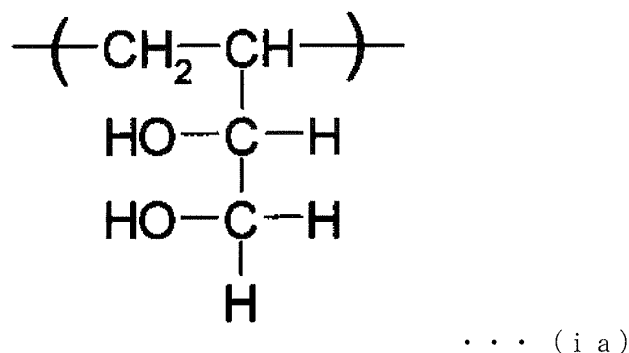
、特には炭素数1～15、さらには炭素数1～4の脂肪族炭化水素基または水素原子が好ましく、水素原子が最も好ましい。殊には、 $R^1 \sim R^6$ がすべて水素で、得られるEVOH樹脂のガスバリア性が優れる点から、Xが単結合であるものが好ましい。

[0599] また、一般式(i)で表わされる構造単位中のXは、上記のとおり、好ましくは単結合であるが、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、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よい）の他、 $-O-$ 、 $-(CH_2O)_m-$ 、 $-(OCH_2)_m-$ 、 $-(CH_2O)_mCH_2-$ 等のエーテル結合部位を含む構造、 $-CO-$ 、 $-COCO-$ 、 $-CO(CH_2)_mCO-$ 、 $-CO(C_6H_4)CO-$ 等のカルボニル基を含む構造、 $-S-$ 、 $-CS-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 等の硫黄原子を含む構造、 $-NR-$ 、 $-CONR-$ 、 $-NRCO-$ 、 $-CSNR-$ 、 $-NRC S-$ 、 $-NRNR-$ 等の窒素原子を含む構造、 $-HPO_4-$ 等のリン原子を含む構造等のヘテロ原子を含む構造、 $-Si(OR)_2-$ 、 $-OSi(OR)_2-$ 、 $-OSi(OR)_2O-$ 等の珪素原子を含む構造、 $-Ti(OR)_2-$ 、 $-OTi(OR)_2-$ 、 $-OTi(OR)_2O-$ 等のチタン原子を含む構造、 $-Al(OR)-$ 、 $-OAl(OR)-$ 、 $-OAl(OR)O-$ 等のアルミニウム原子を含む構造等の金属原子を含む構造等が挙げられる（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 $-CH_2OCH_2-$ 、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、特には炭素数1であることが好ましい。

[0600] 本発明における最も好ましいEVOH(A)の構造は、構造単位(i)における R_1 、および $R_2 \sim R_4$ 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(i a)で示される構造単位を含むものが好ま

しい。

[化2]



[0601] そして、EVOH (A) の最も好ましい構成は、上記構造単位 (i a) が 0.5～5モル%、エチレン含有量が25～48モル%、およびビニルアルコール由来の構造単位、および残部が酢酸ビニル由来のビニルアセトキシ構造単位からなり、ケン化度が98～100モル%、MFRが2～40g/10分(210℃、2160g)であるものである。

[0602] 本発明で用いられるEVOH (A) の製造方法については特に限定されないが、最も好ましい構造である一級水酸基を有する構造単位 (i) を含有するEVOH (A) を例とすると、[1] コモノマーとして3,4-ジオール-1-ブテン、3,4-ジアシロキシ-1-ブテン、3-アシロキシ-4-オール-1-ブテン、4-アシロキシ-3-オール-1-ブテン、3,4-ジアシロキシ-2-メチル-1-ブテン等を用い、これらとビニルエステル系モノマーと共重合して共重合体を得、次いでこれをケン化する方法、あるいは、[2] コモノマーとしてビニルエチレンカーボネート等を用いてこれらとビニルエステル系モノマーと共重合して共重合体を得、次いでこれをケン化、脱炭酸する方法、あるいは、[3] コモノマーとして2,2-ジアルキル-4-ビニル-1,3-ジオキソラン等を用い、これらとビニルエステル系モノマーと共重合して共重合体を得、次いでケン化、脱アセタール化する方法等が挙げられる。

- [0603] なかでも、重合が良好に進行し、1, 2-ジオール構造単位をEVOH中に均一に導入しやすいという製造時の利点や、得られたEVOHを溶融成形する際の問題点が少ない点、さらには最終的なフィルムの特性から、製造方法[1]の方法を採用することが好ましく、特に好ましくは、共重合反応性に優れる点で3, 4-ジアシロキシ-1-ブテンとビニルエステル系モノマーを共重合して得られた共重合体をケン化する方法である。さらには3, 4-ジアシロキシ-1-ブテンとして、3, 4-ジアセトキシ-1-ブテンを用いることが好ましい。また、これらの前記モノマーの混合物を用いてもよい。
- [0604] なお、ビニルエステル系モノマーとして酢酸ビニルを用い、これと3, 4-ジアセトキシ-1-ブテンを共重合させた際の各モノマーの反応性比は、 $r(\text{酢酸ビニル}) = 0.710$ 、 $r(3, 4\text{-ジアセトキシ-1-ブテン}) = 0.701$ 、であり、これは後述のビニルエチレンカーボネートの場合の、 $r(\text{酢酸ビニル}) = 0.85$ 、 $r(\text{ビニルエチレンカーボネート}) = 5.4$ 、と比較して、3, 4-ジアセトキシ-1-ブテンが酢酸ビニルとの共重合反応性に優れることを示すものである。
- [0605] また、3, 4-ジアセトキシ-1-ブテンの連鎖移動定数は、 $C_x(3, 4\text{-ジアセトキシ-1-ブテン}) = 0.003$ (65℃)であり、ビニルエチレンカーボネートの場合の、 $C_x(\text{ビニルエチレンカーボネート}) = 0.005$ (65℃)や、2, 2-ジメチル-4-ビニル-1, 3-ジオキサランの場合の $C_x(2, 2\text{-ジメチル-4-ビニル-1, 3-ジオキサラン}) = 0.023$ (65℃)と比較して、重合の阻害要因となって重合度が上がりにくくなったり、重合速度低下の原因となることがないことを示すものである。
- [0606] また、かかる3, 4-ジアセトキシ-1-ブテンは、その共重合体をケン化する際に発生する副生物が主構造単位である酢酸ビニル構造単位に由来するものと同じであり、その後処理に特別な装置や工程を設ける必要がない点も、工業的に大きな利点である。また、少量の不純物として3, 4-ジアセ

トキシ-1-ブタンや1, 4-ジアセトキシ-1-ブテン、1, 4-ジアセトキシ-1-ブタン等を含んでもよい。

[0607] なお、3, 4-ジオール-1-ブテンは、イーストマンケミカル社から、3, 4-ジアセトキシ-1-ブテンは工業生産用ではイーストマンケミカル社、試薬レベルではアクロス社の製品を市場から入手することができる。また、1, 4-ブタンジオール製造工程中の副生成物として得られる3, 4-ジアセトキシ-1-ブテンを利用することもできる。

[0608] 上記[2] および[3]の製法により製造された1, 2-ジオール構造単位を有するEVOH(A)は、ケン化度が低い場合や、脱炭酸が不十分な場合には、側鎖にカーボネート環およびジオキソラン環が残存し、得られるEVOHの構造が緻密性に欠けガスバリア性に劣る場合があるためこれに留意して使用する必要がある。

[0609] 上記ビニルエステル系モノマーとしては、例えばギ酸ビニル、酢酸ビニル、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である。経済的な点から、特に好ましくは酢酸ビニルが用いられる。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。

[0610] なお、共重合する際の上記一般式(i-1)で表される1, 2-ジオール構造単位モノマーの重量割合は、前述した所望の導入量に合わせて決定すればよい。また、場合によっては、共重合時に本発明の効果を阻害しない範囲(例えば50モル%以下)にて共重合可能なエチレン性不飽和単量体を共重合してもよい。

[0611] また、重合終了時にはラジカル重合において用いられる公知の重合禁止剤を反応系内に添加することが好ましく、かかる重合禁止剤としては、例えばm-ジニトロベンゼン、アスコルビン酸、ソルビン酸、桂皮酸、ベンゾキノ

ン、 α -メチルスチレンの二量体、p-メトキシフェノール等が挙げられる。

[0612] このようにして得られた共重合体は、次いでケン化され、固液分離して得られた樹脂を乾燥することにより、側鎖に一級水酸基を有する構造単位（i）を含有するEVOH樹脂が得られる。

したがって、本発明におけるEVOH樹脂は、部分的に未ケン化のコモノマー由来の構造をとりうる。

それ以外の部分は、ビニルアルコール構造単位および、残存したビニルエステル由来のアシルオキシ基含有構造単位（および少量の共重合可能なエチレン性不飽和単量体構造単位）である。

[0613] かかるエチレン性不飽和単量体としては、例えば、プロピレン、1-ブテン、イソブテン等のオレフィン類；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、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、アルコキシ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類；ビニルシラン類；酢酸アリル、塩化アリル、アリルアルコール、ジメチルアリルアルコール、トリメ

チルー（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、ビニルエチレンカーボネート等が挙げられる。

[0614] また、その他のエチレン性不飽和単量体として、例えば、ヒドロキシメチルビニリデンジアセテートが挙げられ、具体的には、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が挙げられる。中でも、１，３－ジアセトキシ－２－メチレンプロパンが製造容易性の点で好ましく用いられる。

[0615] なお、本発明におけるケン化度とは、滴定法（ＪＩＳ Ｋ６７２６）で測定した値であり、ビニルエステル系モノマーのエステル部分と、前記１，２－ジオール構造単位に対応するコモノマーのアシルオキシ部やカーボネート部、アセタール部の総量の水酸基への変化率（モル％）を意味している。

[0616] また、本発明で使用されるＥＶＯＨ（Ａ）は、側鎖に一級水酸基を有する構造単位（ｉ）を含有するＥＶＯＨと、これと異なる他のＥＶＯＨのブレンド物であってもよく、他のＥＶＯＨとしては、構造単位が異なるもの、エチレン含有量が異なるもの、ケン化度が異なるもの、メルトフローレートが異なるもの等を挙げることができる。

[0617] ＥＶＯＨ（Ａ）の側鎖に一級水酸基を有する構造単位（ｉ）を含有することにより優れた効果が得られる理由は明らかではないが、ＥＶＯＨ（Ａ）の側鎖に一級水酸基を有する構造単位（ｉ）を含有することにより、ＥＶＯＨの結晶化が適度に抑制される事で融点が低下し、（加熱）延伸処理工程（たとえば、ロール延伸法、テンター延伸法、チューブラー延伸法、延伸ブロー法、真空圧空成形等）において延伸性が改善されると推測される。

[0618] ＜酢酸および／またはその塩（Ｂ）＞

本発明のＥＶＯＨ樹脂組成物は、酢酸および／またはその塩（Ｂ）を含有するものである。すなわち、本発明のＥＶＯＨ樹脂組成物は、酢酸および酢酸塩からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有するものである。

[0619] 上記酢酸および／またはその塩（Ｂ）としては、前記の第１の態様で説明した（Ａ）成分と同様のものを用いることができる。

[0620] 上記酢酸および／またはその塩（Ｂ）の酢酸イオン換算での含有量は、EVOH（Ａ）、酢酸および／またはその塩（Ｂ）、脂肪族カルボン酸（Ｃ）、脂肪族カルボン酸金属塩（Ｄ）の含有量の総和に対して、通常10～2000ppmであり、好ましくは15～1500ppm、特に好ましくは20～1000ppm、殊に好ましくは25～650ppmである。

かかる含有量が少なすぎると、上記脂肪族カルボン酸金属塩（Ｄ）の熱分解物によって接着強度が低下したり、本発明の効果が十分に得られない傾向があり、含有量が多すぎると、熔融成形時の色調安定性が低下しやすくなったり、本発明の効果が十分に得られない傾向がある。

[0621] 上記酢酸および／またはその塩（Ｂ）の酢酸イオン換算での含有量は、公知の分析方法にて測定することができる。例えば、液体クロマトグラフィー質量分析法（LC/MS）やガスクロマトグラフィー質量分析法（GC/MS）等を用いて測定することができる。

[0622] <酢酸以外の脂肪族カルボン酸（Ｃ）>

本発明のEVOH樹脂組成物は、酢酸以外の脂肪族カルボン酸（Ｃ）を含有するものであり、脂肪族カルボン酸（Ｃ）としては、前記の第１の態様で説明した（Ｃ）成分と同様のものを用いることができる。

[0623] 上記脂肪族カルボン酸（Ｃ）のカルボン酸イオン換算での含有量は、EVOH（Ａ）、酢酸および／またはその塩（Ｂ）、脂肪族カルボン酸（Ｃ）、脂肪族カルボン酸金属塩（Ｄ）の含有量の総和に対して、通常0.001～950ppmであり、好ましくは0.01～450ppmであり、より好ましくは0.01～350ppmであり、特に好ましくは0.1～250ppm、殊に好ましくは0.5～200ppmである。

かかる含有量が少なすぎると、上記脂肪族カルボン酸金属塩（Ｄ）の熱安定性が不十分となり、結果として本発明の効果が十分に得られない傾向があり、含有量が多すぎると熔融成形時の色調安定性が低下しやすくなったり、

上記脂肪族カルボン酸（C）自体が可塑剤として作用し、本発明の効果が十分に得られない傾向がある。

- [0624] 上記脂肪族カルボン酸（C）のカルボン酸イオン換算での含有量に対する上記酢酸および／またはその塩（B）の酢酸イオン換算での含有量比（酢酸および／またはその塩（B）の酢酸イオン換算含有量／脂肪族カルボン酸（C）のカルボン酸イオン換算含有量）が、重量基準で通常0.0001～10000であり、好ましくは0.001～5000であり、特に好ましくは0.1～1000であり、殊に好ましくは1～600である。

かかる含有量比が上記範囲内にあると、本発明の効果がより顕著に得られる傾向があり、上記範囲より小さいと、溶融成形時の色調安定性が不充分だったり、接着強度が不充分となる傾向があり、上記範囲より大きいと、本発明の効果が十分に得られない傾向がある。

- [0625] <脂肪族カルボン酸金属塩（D）>

本発明のEVOH樹脂組成物は、上記酢酸以外の脂肪族カルボン酸（C）の金属塩である脂肪族カルボン酸金属塩（D）を含有するものである。脂肪族カルボン酸金属塩（D）としては、前記の第1の態様で説明した（D）成分と同様のものを用いることができる。

- [0626] 上記脂肪族カルボン酸（C）と脂肪族カルボン酸金属塩（D）のアニオン種が同一種であることにより優れた効果が得られる理由は明らかではないが、特定量の上記脂肪族カルボン酸（C）と上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）とを併用することで、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の分散性が顕著に向上し、より優れた本発明の効果が得られるものと推測される。また、脂肪族カルボン酸（C）は脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属種と相互作用し、金属錯体のような状態で存在すると考えられ、かかる脂肪族カルボン酸金属塩（D）のアニオン種が脂肪族カルボン酸（C）と同一種であることにより、よりエネルギー的に安定な状態で存在することが可能となり、溶融成形した際にも熱安定性に優れ、結果としてEVOH樹脂組成物の機械的特性（耐衝撃性）が改善され、さらには（加熱）延伸処理工程（たとえば、ロー

ル延伸法、テンター延伸法、チューブラー延伸法、延伸ブロー法、真空圧空成形等)においても優れた延伸性を発現すると推測される。

[0627] また、上記脂肪族カルボン酸 (C) および上記脂肪族カルボン酸金属塩 (D) の炭素数が、それぞれ通常 3 ~ 30、好ましくは 4 ~ 22、より好ましくは 4 ~ 20、特に好ましくは 5 ~ 14 であると、より顕著に機械的特性 (耐衝撃性) が改善される傾向がある。かかる理由は明らかではないが、上記脂肪族カルボン酸 (C) および上記脂肪族カルボン酸金属塩 (D) の炭素数が上記範囲内にあると、上記脂肪族カルボン酸 (C) および脂肪族カルボン酸金属塩 (D) が EVOH 樹脂組成物中により均一に分散しやすくなったため、結果として EVOH 樹脂組成物の機械的特性 (耐衝撃性) がより顕著に改善されると推測される。

[0628] また、上記脂肪族カルボン酸金属塩 (D) 単独では耐衝撃性が改善する一方で接着強度が低下する傾向がある。かかる理由は明らかではないが、上記脂肪族カルボン酸金属塩 (D) 単独では、それ自体の熱安定性が不十分であり、熔融成形時に生成した脂肪族カルボン酸金属塩 (D) の熱分解物によって、接着強度が低下したものと考えられる。これに対し本発明では上記脂肪族カルボン酸金属塩 (D) と酢酸および／またはその塩 (B) を併用することにより、上記脂肪族カルボン酸金属塩 (D) の熱分解物を酢酸および／またはその塩 (B) が捕捉して分散することにより、接着強度の低下が抑制されるものと推測される。

[0629] 上記脂肪族カルボン酸金属塩 (D) の金属イオン換算での含有量は、EVOH (A)、酢酸および／またはその塩 (B)、脂肪族カルボン酸 (C)、脂肪族カルボン酸金属塩 (D) の含有量の総和に対して、通常 1 ~ 500 ppm であり、好ましくは 5 ~ 300 ppm であり、より好ましくは 10 ~ 250 ppm、特に好ましくは 10 ~ 200 ppm であり、殊に好ましくは 30 ~ 150 ppm である。脂肪族カルボン酸金属塩 (D) の含有量が少なすぎると、本発明の効果が十分に得られない傾向があり、含有量が多すぎると、接着強度が低下したり、熔融成形時の色調安定性が低下しやすくなる傾向

がある。

[0630] 上記脂肪族カルボン酸（C）のカルボン酸イオン換算での含有量、および上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属イオン換算での含有量は、公知の分析方法にて測定することができる。例えば下記のような方法単独またはそれらを組み合わせる事で求めることができる。

(i) 脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属イオン換算での含有量：乾燥した試料を精秤して、恒量化した白金蒸発皿に入れ、電熱器で炭化し、次いでガスバーナーで加熱し、煙が出なくなるまで焼き、さらに電気炉内に上記の白金蒸発皿を入れ、昇温して、完全に灰化させる。これを冷却後、灰化物に塩酸および純水を入れ、電熱器で加熱して溶解し、メスフラスコに流し込み、純水で容量を一定にして原子吸光分析用の試料とする。この原子吸光分析用試料中の金属量を原子吸光度法で定量分析することにより、脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属イオン換算での含有量を求めることができる。

(ii) 脂肪族カルボン酸（C）のカルボン酸イオン換算での含有量：まず、液体クロマトグラフィー質量分析法（LC/MS）やガスクロマトグラフィー質量分析法（GC/MS）等を用いて、EVOH樹脂組成物中の脂肪族カルボン酸（C）とその金属塩（D）のカルボン酸イオン換算での含有量の（Cx）を定量する。その後、前述の脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属イオン換算での含有量から、脂肪族カルボン酸金属塩（D）のカルボン酸イオン換算での含有量（Cy）を算出する。そして、脂肪族カルボン酸（C）とその金属塩（D）のカルボン酸イオン換算での含有量の総和（Cx）と脂肪族カルボン酸金属塩（D）のカルボン酸イオン換算での含有量（Cy）の差（（Cx）－（Cy））から、脂肪族カルボン酸（C）のカルボン酸イオン換算での含有量を求めることができる。

[0631] 本発明のEVOH樹脂組成物は、上記酢酸および／またはその塩（B）の酢酸イオン換算での含有量に対する脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属イオン換算含有量比（（D）／（B））は、重量基準で、下記の式（1）を満たすものである。

[式] $0.001 \leq ((D) \text{ 金属イオン換算含有量} / (B) \text{ 酢酸イオン換算含有量}) \leq 1.30 \cdots (1)$

好ましくは $0.005 \leq ((D) / (B)) \leq 1.1$ 、より好ましくは $0.005 \leq ((D) / (B)) \leq 1.0$ 、特に好ましくは $0.01 \leq ((D) / (B)) \leq 0.8$ 、特に好ましくは $0.04 \leq ((D) / (B)) \leq 0.48$ 、殊に好ましくは $0.05 \leq ((D) / (B)) \leq 0.45$ である。かかる値が上記範囲内にあると、本発明の効果がより顕著に得られる傾向があり、上記範囲より小さいと、本発明の効果が十分に得られない傾向があり、上記範囲より大きいと、熔融成形時の色調安定性が不十分だったり、接着強度が不十分となる傾向がある。

[0632] 本発明のEVOH樹脂組成物は、上記脂肪族カルボン酸(C)のカルボン酸イオン換算での含有量に対する脂肪族カルボン酸金属塩(D)の金属イオン換算含有量比 $((D) / (C))$ は、重量基準で、下記の式(2)を満たすものである。

[式] $0.11 \leq ((D) \text{ 金属イオン換算含有量} / (C) \text{ カルボン酸イオン換算含有量}) \leq 100 \cdots (2)$

好ましくは $0.13 \leq ((D) / (C)) \leq 90$ 、特に好ましくは $0.15 \leq ((D) / (C)) \leq 80$ 、殊に好ましくは $0.2 \leq ((D) / (C)) \leq 70$ である。かかる値が上記範囲内にあると、本発明の効果がより顕著に得られる傾向があり、上記範囲より小さいと、熔融成形時の色調安定性が不十分だったり、本発明の効果が十分に得られない傾向があり、上記範囲より大きいと、熔融成形時の色調安定性が不十分だったり、成形性が不十分となる傾向がある。

[0633] 上記酢酸および/またはその塩(B)、上記脂肪族カルボン酸(C)、上記脂肪族カルボン酸金属塩(D)の含有量が、重量基準で式(1)、(2)を満たすことにより優れた効果が得られる理由は明らかではないが、上記脂肪族カルボン酸金属塩(D)とアニオン種が同一種である特定量の上記脂肪族カルボン酸(C)は、上記脂肪族カルボン酸金属塩(D)の分散性および

熱安定性を高める効果がある一方で、上記脂肪族カルボン酸（C）の含有量が多すぎると上記脂肪族カルボン酸（C）自体が可塑剤として作用したため、本発明の効果（耐衝撃性改善効果）が十分に得られないものと推察される。また、特定量の酢酸および／またはその塩（B）は、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の熱分解物を捕捉し、接着強度低下を抑制する効果がある一方で、酢酸および／またはその塩（B）の含有量が多すぎるとEVOH（A）の熱安定性を著しく低下させ、色調安定性が低下しやすくなったり、本発明の効果（耐衝撃性改善効果）が十分に得られないものと推測される。

[0634] また、本発明のEVOH樹脂組成物は、210℃、100S⁻¹での伸長粘度が、式（VI3）を満たすものであることが好ましい。

$$[\text{式}] \quad 500 \leq \text{伸長粘度} [\text{Pa} \cdot \text{s}] \leq 47000 \cdots (\text{VI}3)$$

好ましくは700 ≤ 伸長粘度 [Pa · s] ≤ 30000、特に好ましくは800 ≤ 伸長粘度 [Pa · s] ≤ 20000である。かかる値が上記範囲内にあると、本発明の効果がより顕著に得られる傾向があり、上記範囲より小さいと、本発明の効果が十分に得られない傾向があり、上記範囲より大きいと熔融成形時の成形性が不十分となる傾向がある。

[0635] 本発明のEVOH樹脂組成物の210℃、100S⁻¹での伸長粘度が、式（VI3）を満たすことにより優れた効果が得られる理由は明らかではないが、本発明のEVOH樹脂組成物の210℃、100S⁻¹での伸長粘度が式（VI3）を満たすことにより、EVOH樹脂組成物中に適度に形成されたEVOH分子鎖同士の絡み合い構造が、EVOH樹脂組成物を多層共押出成形した際に、EVOH樹脂組成物の分子配向や結晶構造等の高次構造の形成をより顕著に促進させるため、結果として機械的特性（耐衝撃性）が著しく改善されると推測される。

[0636] <EVOH樹脂組成物の伸長粘度（Pa · s）評価方法>

本発明のEVOH樹脂組成物の210℃、100S⁻¹での伸長粘度（Pa · s）は、前記の第1の態様に記載の伸長粘度評価方法と同様のものを用いることができる。

[0637] <ホウ酸および／またはその塩（F）>

本発明のEVOH樹脂組成物は、上記ホウ酸および／またはその塩（F）を含有することが好ましい。すなわち、本発明のEVOH樹脂組成物は、ホウ酸およびホウ酸塩からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有するものであることが好ましい。

[0638] 上記ホウ酸および／またはその塩（F）としては、通常、ホウ酸、ホウ酸の金属塩、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）等の他、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等が挙げられ、なかでもホウ砂、ホウ酸、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸亜鉛、ホウ酸カルシウム、ホウ酸マグネシウムが好ましく、特に好ましくは、ホウ酸、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸亜鉛であり、殊に好ま

しくはホウ酸である。

- [0639] 上記ホウ酸および／またはその塩（F）のホウ素換算での含有量は、EVOH（A）、酢酸および／またはその塩（B）、脂肪族カルボン酸（C）、脂肪族カルボン酸金属塩（D）、ホウ酸および／またはその塩（F）の含有量の総和に対して、通常0.001～1000ppm、好ましくは0.001～800ppmであり、より好ましくは0.01～700ppm、さらにより好ましくは0.05～600ppm、特に好ましくは0.1～500ppm、殊に好ましくは1～400ppmである。

かかる含有量が少なすぎると、本発明の効果（耐衝撃性改善効果）が十分に得られない傾向があり、多すぎると、色調が低下したり、多層製膜時にフィッシュアイが多発する傾向がある。

- [0640] 本発明のEVOH樹脂組成物は、ホウ酸および／またはその塩（F）のホウ素換算での含有量に対する脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属イオン換算含有量比（（D）／（F））は、重量基準で、下記の式（7）を満たすことが好ましい。

[式] $0.11 \leq ((D) \text{ 金属イオン換算含有量} / (F) \text{ ホウ素換算含有量}) \leq 100 \dots (7)$

好ましくは $0.13 \leq ((D) / (F)) \leq 90$ 、特に好ましくは $0.15 \leq ((D) / (F)) \leq 80$ 、殊に好ましくは $0.2 \leq ((D) / (F)) \leq 70$ である。かかる値が上記範囲内にあると、本発明の効果がより顕著に得られる傾向があり、上記範囲より小さいと、色調が低下したり、多層製膜時にフィッシュアイが多発し、本発明の効果（耐衝撃性改善効果）が十分に得られない傾向があり、上記範囲より大きいと、本発明の効果（耐衝撃性改善効果）が十分に得られない傾向がある。

- [0641] また、特定量のホウ酸および／またはその塩（F）、および特定の含有量比（D／F）を用いることによって優れた効果が得られる理由は明らかではないが、EVOH樹脂組成物中に分散したホウ酸および／またはその塩（F）が、EVOH分子鎖と相互作用することでEVOH分子鎖同士の架橋構造

を形成し、EVOH樹脂組成物を多層共押出成形した際に、EVOH樹脂組成物の分子配向や結晶構造等の高次構造の形成をより顕著に促進させるため、結果として機械的特性（耐衝撃性）が著しく改善されると推測される。

また、上記酢酸および／またはその塩（B）が捕捉しきれなかった、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の熱分解物や上記EVOH（A）の熱分解物を、ホウ酸および／またはその塩（F）が捕捉する事によって、色調の低下を抑制するものと推測される。

[0642] 上記ホウ酸および／またはその塩（F）のホウ素換算での含有量は、公知の分析方法にて測定することができる。例えば、EVOH樹脂組成物を湿式分解後、定容したものを検液とし、誘導結合プラズマ発光分析法（ICP-AES）にてホウ素量を定量することができる。

[0643] <リン酸および／またはその塩（E）>

本発明のEVOH樹脂組成物は、耐衝撃性および色調安定性の観点から、さらにリン酸および／またはその塩（E）を含有することが好ましい。すなわち、本発明のEVOH樹脂組成物は、リン酸およびリン酸塩からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有するものである。

[0644] 上記リン酸および／またはその塩（E）としては、具体的には、リン酸、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸三カリウム、リン酸一水素カルシウム、リン酸二水素カルシウム、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸水素マグネシウム、リン酸二水素マグネシウム、リン酸水素亜鉛、リン酸水素バリウム、リン酸水素マンガン等を挙げることができ、これらは単独でもしくは2種類以上併せて用いることができる。なかでも、好ましくはリン酸、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸二水素カルシウム、リン酸二水素マグネシウム、リン酸水素亜鉛であり、特に好ましくはリン酸、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カルシウム、リン酸二水素マグネシウムであり、殊に好ましくは、リン酸である。

[0645] 上記リン酸および／またはその塩（E）のリン換算での含有量は、EVO

H (A)、酢酸および／またはその塩 (B)、脂肪族カルボン酸 (C)、脂肪族カルボン酸金属塩 (D)、リン酸および／またはその塩 (E) の含有量の総和に対して、900 ppm以下が好ましく、より好ましくは0.01～700 ppm、特に好ましくは0.1～500 ppm、殊に好ましくは1～300 ppmである。

かかる含有量が多すぎると、多層製膜時にフィッシュアイが多発し、本発明の効果（耐衝撃性改善効果）が十分に得られない傾向がある。

[0646] また、特定量のリン酸および／またはその塩 (E) を用いることによって優れた効果が得られる理由は明らかではないが、上記酢酸および／またはその塩 (B) が捕捉しきれなかった、上記脂肪族カルボン酸金属塩 (D) の熱分解物や上記EVOH (A) の熱分解物を、リン酸および／またはその塩 (E) が捕捉する事によって、耐衝撃性、接着強度および色調の低下を顕著に抑制するものと推測される。

[0647] 上記リン酸および／またはその塩 (E) の含有量は、特に限定されず、公知の分析方法にて測定することができる。例えば、下記のような方法単独またはそれらを組み合わせるで求めることができる。

(i) リン酸；EVOH樹脂組成物を温希硫酸抽出した後、吸光光度法（モリブデン青）により、リン酸根を定量する。

(ii) リン酸塩；乾燥した試料を精秤して、恒量化した白金蒸発皿に入れ、電熱器で炭化し、次いでガスバーナーで加熱し、煙が出なくなるまで焼き、さらに電気炉内に上記の白金蒸発皿を入れ、昇温して、完全に灰化させる。これを冷却後、灰化物に塩酸および純水を入れ、電熱器で加熱して溶解し、メスフラスコに流し込み、純水で容量を一定にして原子吸光分析用の試料とする。この原子吸光分析用試料中の金属量を原子吸光度法で定量分析することにより、リン酸塩量を定量する。

[0648] <他の熱可塑性樹脂>

本発明のEVOH樹脂組成物には、樹脂成分として、EVOH (A) 以外に、他の熱可塑性樹脂を、EVOH (A) に対して、通常30重量%以下と

なるような範囲内で含有してもよい。

[0649] 上記他の熱可塑性樹脂としては、前記の第1の態様に記載の＜他の熱可塑性樹脂＞と同様のものを用いることができる。

[0650] ＜その他の添加剤＞

本発明のEVOH樹脂組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲（例えば、通常、EVOH樹脂組成物の10重量%以下、好ましくは5重量%以下）において、一般的にEVOH樹脂組成物に配合する添加剤、例えば、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（例えば、飽和脂肪族アミド（例えば、ステアリン酸アミド等）、不飽和脂肪酸アミド（例えば、オレイン酸アミド等）、ビス脂肪酸アミド（例えば、エチレンビスステアリン酸アミド等）、低分子量ポリオレフィン（例えば、分子量500～10000程度の低分子量ポリエチレン、または低分子量ポリプロピレン等）、可塑剤（例えば、エチレングリコール、グリセリン、ヘキサジオール等の脂肪族多価アルコール等）、光安定剤、界面活性剤、抗菌剤、乾燥剤、不溶性無機塩（例えば、ハイドロタルサイト等）、充填材（例えば、無機フィラー等）、アンチブロッキング剤、難燃剤、架橋剤、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、桂皮酸および／またはその塩、共役ポリエン化合物、エンジオール基含有物質（例えば、没食子酸プロピル等のフェノール類等）、アルデヒド化合物（例えば、クロトンアルデヒド等の不飽和アルデヒド類等）等の公知の添加剤等が含有されていてもよい。これらは単独で、もしくは2種以上併せて用いることができる。

[0651] 上記桂皮酸および／またはその塩の具体例としては、例えば、シスー桂皮酸、トランスー桂皮酸を挙げる事ができ、安定性および価格の観点から、好適にはトランスー桂皮酸が用いられる。また、桂皮酸塩としては、例えば、桂皮酸リチウム、桂皮酸ナトリウム、桂皮酸カリウム等の桂皮酸アルカリ金属塩、桂皮酸マグネシウム、桂皮酸カルシウム、桂皮酸バリウム等の桂皮酸アルカリ土類金属塩等が挙げられる。これら桂皮酸および／またはその塩は

、単独でもしくは2種類以上併せて用いることができる。なかでも、トランスー桂皮酸を単独で用いることが好ましい。

[0652] 上記桂皮酸および／またはその塩の桂皮酸イオン換算での含有量は、EVOH(A)、酢酸および／またはその塩(B)、脂肪族カルボン酸(C)、脂肪族カルボン酸金属塩(D)、桂皮酸および／またはその塩の含有量の総和に対して、通常1～1200ppmであり、1～1000ppmであることが好ましく、より好ましくは10～800ppm、さらに好ましくは15～500ppmである。

[0653] 上記共役ポリエン化合物とは、炭素ー炭素二重結合と炭素ー炭素単結合が交互に繋がってなる構造であって、炭素ー炭素二重結合の数が2個以上である、いわゆる共役二重結合を有する化合物である。共役ポリエン化合物は、2個の炭素ー炭素二重結合と1個の炭素ー炭素単結合が交互に繋がってなる構造である共役ジエン、3個の炭素ー炭素二重結合と2個の炭素ー炭素単結合が交互に繋がってなる構造である共役トリエン、あるいはそれ以上の数の炭素ー炭素二重結合と炭素ー炭素単結合が交互に繋がってなる構造である共役ポリエン化合物であってもよい。ただし、共役する炭素ー炭素二重結合の数が8個以上になると共役ポリエン化合物自身の色により成形物が着色する懸念があるので、共役する炭素ー炭素二重結合の数が7個以下であるポリエンであることが好ましい。また、2個以上の炭素ー炭素二重結合からなる上記共役二重結合が互いに共役せずに1分子中に複数組あってもよい。例えば、桐油のように共役トリエンが同一分子内に3個ある化合物も共役ポリエン化合物に含まれる。

[0654] 共役ポリエン化合物の具体例としては、イソプレン、ミルセン、ファルネセン、センブレン、ソルビン酸、ソルビン酸エステル、ソルビン酸塩、アビエチン酸等の炭素ー炭素二重結合を2個有する共役ジエン化合物；1, 3, 5-ヘキサトリエン、2, 4, 6-オクタトリエン-1-カルボン酸、エレオステアリン酸、桐油、コレカルシフェロール等の炭素ー炭素二重結合を3個有する共役トリエン化合物；シクロオクタテトラエン、2, 4, 6, 8-

デカテトラエンー１－カルボン酸、レチノール、レチノイン酸等の炭素－炭素二重結合を４個以上有する共役ポリエン化合物等が挙げられる。これらの共役ポリエン化合物は、それぞれ単独で用いてもよいし、２種類以上を併用して用いてもよい。

[0655] 上記共役ポリエン化合物の含有量は、EVOH（Ａ）、酢酸および／またはその塩（Ｂ）、脂肪族カルボン酸（Ｃ）、脂肪族カルボン酸金属塩（Ｄ）、共役ポリエン化合物の総和に対して、通常０．０１～１００００ppmであり、好ましくは０．１～１０００ppm、特に好ましくは０．５～５００ppmである。

[0656] 上記熱安定剤としては、溶融成形時の熱安定性等の各種物性を向上させる目的で、例えば、プロピオン酸、酪酸、ラウリル酸、ステアリン酸、オレイン酸、ベヘニン酸等の有機酸類（ただし、上記有機酸類を脂肪族カルボン酸（Ｃ）として用いる場合は、熱安定剤には含めない。）または、上記有機酸類のアルカリ金属塩（ナトリウム、カリウム等）、アルカリ土類金属塩（カルシウム、マグネシウム等）等が挙げられる。これらは単独で、もしくは２種以上併せて用いることができる。

[0657] ＜EVOH樹脂組成物の製造方法＞

本発明のEVOH樹脂組成物の製造方法は、特に限定するものではないが、例えば、以下の（Ⅰ）～（Ⅳ）に示す方法等が挙げられる。

（Ⅰ）EVOH（Ａ）のペレットに酢酸および／またはその塩（Ｂ）、脂肪族カルボン酸（Ｃ）、脂肪族カルボン酸金属塩（Ｄ）からなる群より選ばれる少なくとも１種を所定割合で配合して、ドライブレンドする方法（ドライブレンド法）。

（Ⅱ）EVOH（Ａ）のペレットを酢酸および／またはその塩（Ｂ）、脂肪族カルボン酸（Ｃ）、脂肪族カルボン酸金属塩（Ｄ）からなる群より選ばれる少なくとも１種を含有する溶液に浸漬させた後、ペレットを乾燥させる方法（浸漬法）。

（Ⅲ）EVOH（Ａ）の溶融混練時に酢酸および／またはその塩（Ｂ）、脂

肪族カルボン酸（C）、脂肪族カルボン酸金属塩（D）からなる群より選ばれる少なくとも1種を配合し、その後ペレットを作製する方法（溶融混練法）。

（IV）EVOH（A）を含有した溶液に酢酸および／またはその塩（B）、脂肪族カルボン酸（C）、脂肪族カルボン酸金属塩（D）からなる群より選ばれる少なくとも1種を添加して混合後、溶液中の溶媒を除去する方法（溶液混合法）。

[0658] これらのなかでも（I）のEVOH（A）のペレットに酢酸および／またはその塩（B）、脂肪族カルボン酸（C）、脂肪族カルボン酸金属塩（D）からなる群より選ばれる少なくとも1種を所定割合で配合して、ドライブレンドする方法（ドライブレンド法）が生産性、経済性の点で実用的であり工業上好ましい。なお、上記の方法は複数を組み合わせて用いてもよい。また、上記その他の添加剤を配合する場合も上記（I）～（IV）の方法に準じることにより、その他の添加剤を含有するEVOH樹脂組成物が得られる。

[0659] 上記（I）の方法におけるドライブレンドの手段としては、例えば、ロッキングミキサー、リボンブレンダー、ラインミキサー等の公知の混合装置を用いることができる。

[0660] 上記（I）の方法におけるドライブレンドにあたっては、酢酸および／またはその塩（B）、脂肪族カルボン酸（C）、脂肪族カルボン酸金属塩（D）からなる群より選ばれる少なくとも1種の成分の付着性を向上させるために、かかるEVOH（A）のペレットの含水率を0.1～5重量%（さらには0.5～4重量%、特には1～3重量%）に調整しておくことが好ましく、かかる含水率が小さすぎる場合は酢酸および／またはその塩（B）、脂肪族カルボン酸（C）、脂肪族カルボン酸金属塩（D）からなる群より選ばれる少なくとも1種が脱落しやすく付着分布が不均一となりやすい傾向がある。逆に大きすぎる場合、酢酸および／またはその塩（B）、脂肪族カルボン酸（C）、脂肪族カルボン酸金属塩（D）からなる群より選ばれる少なくとも1種が凝集して付着分布が不均一となる傾向がある。

[0661] なお、ここでいうEVOH(A)のペレットの含水率については、以下の方法により測定・算出されるものである。

[含水率の測定方法]

EVOH(A)のペレットを電子天秤にて秤量(W1:単位g)後、150℃に維持された熱風オーブン型乾燥器に入れ、5時間乾燥させてから、さらにデシケーター中で30分間放冷させた後の重量を同様に秤量(W2:単位g)して、以下の式から算出する。

$$[\text{式}] \quad \text{含水率}(\%) = \{(W1 - W2) / W1\} \times 100$$

[0662] また、上記(I)、(II)の方法では、EVOH(A)のペレットの外側に酢酸および／またはその塩(B)、脂肪族カルボン酸(C)、脂肪族カルボン酸金属塩(D)からなる群より選ばれる少なくとも1種の成分が付着したペレットが得られる。

[0663] 上記(III)の方法における溶融混練の手段としては、例えば、ニーダー、ルーダー、押出機、ミキシングロール、バンバリーミキサー、プラストミル等の公知の溶融混練装置を使用して行うことができ、通常は150～300℃(さらには180～280℃)で、1分～20分間程度溶融混練することが好ましく、特に単軸または二軸の押出機を用いることが容易にペレットを得られる点で工業上有利であり、また必要に応じて、ベント吸引装置、ギャポンプ装置、スクリーン装置等を設けることも好ましい。特に、水分や副生成物(熱分解低分子量物等)を除去するために、押出機に1個以上のベント孔を設けて減圧下に吸引したり、押出機中への酸素の混入を防ぐために、ホッパー内に窒素等の不活性ガスを連続的に供給したりすることにより、熱着色や熱劣化が軽減された品質の優れたEVOH樹脂組成物を得ることができる。

[0664] また、押出機等の溶融混練装置への供給方法についても特に限定されず、
1) EVOH(A)、酢酸および／またはその塩(B)、脂肪族カルボン酸(C)、脂肪族カルボン酸金属塩(D)をドライブレンドし、一括して押出機に供給する方法、2) EVOH(A)を押出機に供給して溶融させたところ

ろに固体状の酢酸および／またはその塩（B）、脂肪族カルボン酸（C）、脂肪族カルボン酸金属塩（D）を供給する方法（ソリッドサイドフィード法）、3）EVOH（A）を押出機に供給して溶融させたところに溶融状態の酢酸および／またはその塩（B）、脂肪族カルボン酸（C）、脂肪族カルボン酸金属塩（D）を供給する方法（メルトサイドフィード法）等を挙げることができるが、なかでも、1）の方法が装置の簡便さ、ブレンド物のコスト面等で実用的である。

[0665] また、溶融混練後にペレットを作製する方法としては、公知の手法を用いることが可能であり、ストランドカット法、ホットカット法（空中カット法、アンダーウォーターカット法）等が挙げられる。工業的生産性の点で、好ましくはストランドカット法である。

[0666] 上記（IV）の方法における溶液混合法にあたって使用する溶媒は、公知のEVOHの良溶媒を用いればよく、代表的には水と炭素数1～4の脂肪族アルコールとの混合溶媒が用いられ、好ましくは水とメタノールとの混合溶媒である。溶解にあたっては任意に加熱や加圧を行うことが可能であり、濃度も任意である。EVOH（A）が溶解した溶液またはペーストに酢酸および／またはその塩（B）、脂肪族カルボン酸（C）、脂肪族カルボン酸金属塩（D）を配合すればよい。このとき、酢酸および／またはその塩（B）、脂肪族カルボン酸（C）、脂肪族カルボン酸金属塩（D）は固体、溶液、分散液等の状態で配合することが可能である。

配合後、均一に攪拌したEVOH樹脂組成物溶液またはペーストは、上記した公知の手法でペレット化する。工業的生産性の点で、好ましくはアンダーウォーターカット法である。得られたペレットは、公知の手法で乾燥する。

[0667] 上記ペレットの形状は、例えば、球形、オーバル形、円柱形、立方体形、直方体形等任意の形状が採用可能である。通常、オーバル形または円柱形であり、その大きさは、後に成形材料として用いる場合の利便性の観点から、オーバル形の場合は短径が通常1～6mm、好ましくは2～5mmであり、

長径が通常 1 ～ 6 mm、好ましくは 2 ～ 5 mm である。円柱形の場合は底面の直径が通常 1 ～ 6 mm、好ましくは 2 ～ 5 mm であり、長さは通常 1 ～ 6 mm、好ましくは 2 ～ 5 mm である。

[0668] このようにして、本発明の EVOH 樹脂組成物を得ることができる。

[0669] <多層構造体>

本発明の多層構造体は、上記本発明の EVOH 樹脂組成物からなる層を少なくとも 1 層有するものである。本発明の EVOH 樹脂組成物からなる層（以下、単に「EVOH 樹脂組成物層」という。）は、他の基材と積層することで、さらに強度を上げたり、他の機能を付与することができる。

[0670] 上記他の基材としては、EVOH 以外の熱可塑性樹脂（以下「他の基材樹脂」という。）が好ましく用いられる。

[0671] 上記他の基材樹脂としては、例えば、直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、超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－プロピレン（ブロックおよびランダム）共重合体、エチレン－ α －オレフィン（炭素数 4 ～ 20 の α －オレフィン）共重合体等のポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン、プロピレン－ α －オレフィン（炭素数 4 ～ 20 の α －オレフィン）共重合体等のポリプロピレン系樹脂、ポリブテン、ポリペンテン、ポリ環状オレフィン系樹脂（環状オレフィン構造を主鎖および側鎖の少なくとも一方に有する重合体）等の（未変性）ポリオレフィン系樹脂や、これらのポリオレフィン類を不飽和カルボン酸またはそのエステルでグラフト変性した不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂等の変性オレフィン系樹脂を含む広義のポリオレフィン系樹脂、アイオノマー、エチレン－酢酸ビニル共重合体、エチレン－アクリル酸共重合体、エチレン－アクリル酸エステル共重合体、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂（共重合ポリアミドも含む）、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ビニルエステル系樹脂、ポリエステルエラストマー、ポリウレタンエラストマー、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン等のハロゲン化ポリオレフィン、芳香族または脂肪族ポリケトン類等

が挙げられる。

- [0672] これらのうち、疎水性を考慮した場合、疎水性樹脂である、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂が好ましく、より好ましくは、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリ環状オレフィン系樹脂およびこれらの不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂等のポリオレフィン系樹脂であり、特に好ましくはポリオレフィン系樹脂である。
- [0673] 上記ポリオレフィン系樹脂の α -オレフィンは、バイオエタノールから誘導された植物由来 α -オレフィンであっても、非植物由来、すなわち石油由来の α -オレフィンであってもよく、これらを2種併用して使用してもよい。石油由来 α -オレフィンとしては多種多様なものが入手可能であるため、これらを用いて製造することにより、ポリオレフィン系樹脂の物性等を容易に調整することができる。植物由来 α -オレフィンを用いることにより、最終製品のバイオマス度をより一層高めることができ、環境への負荷を低減する事ができる。
- [0674] 植物由来エチレンおよび植物由来 α -オレフィンの製造方法としては、慣用の方法にしたがって、サトウキビ、トウモロコシ、サツマイモ等の植物から得られる糖液や澱粉を、酵母等の微生物により発酵させてバイオエタノールを製造し、これを触媒存在下で加熱し、分子内脱水反応等により植物由来エチレンおよび植物由来 α -オレフィン（1-ブテン、1-ヘキセン等）を得ることができる。次いで、得られた植物由来エチレンおよび植物由来 α -オレフィンを用いて、石油由来ポリエチレン系樹脂の製造と同様にして、植物由来ポリエチレン系樹脂を製造することができる。
- [0675] 植物由来エチレン、植物由来 α -オレフィンおよび植物由来ポリエチレン系樹脂の製造方法については、例えば特表2011-506628号公報等に詳細に記載されている。本発明において好適に使用される植物由来ポリエチレン系樹脂としては、ブラスケム（Braskem S. A.）社製のグリーンPE等が挙げられる。

[0676] 本発明の多層構造体の層構成は、本発明のEVOH樹脂組成物層をa (a₁、a₂、・・・)、他の基材樹脂層をb (b₁、b₂、・・・)とする場合、a/b、a₁/a₂、b/a/b、a/b/a、a₁/a₂/b、a₁/a₂/a₃、a/b₁/b₂、b₂/b₁/a/b₁/b₂、b₁/b₂/a₁/a₂/a₃/b₃/b₄、b₂/b₁/a₁/b₁/a₁/b₁/b₂等、任意の組み合わせが可能である。また、任意のEVOH樹脂組成物層(a)を基準にして、一方の積層方向に積層される層の構成と、他方に積層される層の構成とが互いに同一(対称)であっても、互いに異なってもよい(非対称)。さらに、任意のEVOH樹脂組成物層(a)を基準にして、一方の積層方向に積層される層の厚みと、他方に積層される層の厚みとが互いに同一(対称)であっても、互いに異なってもよい(非対称)。

なお、上記層構成において、それぞれの層間には、必要に応じて接着性樹脂層を介してもよい。本発明のEVOH樹脂組成物層の少なくとも一方の面に、接着性樹脂層を介して、他の基材樹脂層(すなわちEVOH以外の熱可塑性樹脂層)を有する多層構造体である場合、本発明の効果がより効果的に得られる傾向がある。

また、上記多層構造体を製造する過程で発生する端部や不良品等を再溶融成形して得られる、本発明のEVOH樹脂組成物と他の基材樹脂もしくは他の基材樹脂と接着性樹脂の混合物を含むリサイクル層をRとすると、b/R/a、a₁/R/a₂、b₁/R/a/b₂、b₁/R₁/a/R₂/b₂、b₁/R₁/b₂/a₁/a₂/a₃/b₃/R₂/b₄、b₁/a₁/R/a₂/b₂、b₁/R₁/a₁/R₂/a₂/R₃/b₂等とすることも可能である。本発明の多層構造体の層数は、のべ数にて通常2～15層、好ましくは3～10層である。

[0677] 本発明の多層構造体における、多層構造の層構成として、好ましくは、本発明のEVOH樹脂組成物層を中間層として含み、その中間層の両外側層として、他の基材樹脂層を設けた多層構造体の単位(b/a/b、またはb/接着性樹脂層/a/接着性樹脂層/b)を基本単位として、この基本単位を

少なくとも構成単位として備える多層構造体が好ましい。

[0678] 上記接着性樹脂層形成材料である接着性樹脂としては、公知のものを使用でき、他の基材樹脂層に用いる熱可塑性樹脂の種類に応じて適宜選択すればよい。代表的には不飽和カルボン酸またはその無水物をポリオレフィン系樹脂に付加反応やグラフト反応等により化学的に結合させて得られるカルボキシ基を含有する変性ポリオレフィン系重合体を挙げることができる。例えば、無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン、無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン、無水マレイン酸グラフト変性エチレンープロピレン（ブロックおよびランダム）共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレンーエチルアクリレート共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレンー酢酸ビニル共重合体、無水マレイン酸変性ポリ環状オレフィン系樹脂、無水マレイン酸グラフト変性ポリオレフィン系樹脂等であり、これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0679] このときの、不飽和カルボン酸またはその無水物の含有量は、接着性樹脂全量に対して、通常0.001～3重量%であり、好ましくは0.01～1重量%、特に好ましくは0.03～0.5重量%である。変性物中の変性量が少ないと、接着性が不十分となる傾向があり、逆に多いと架橋反応を起こし、成形性が悪くなる傾向がある。

これらの接着性樹脂には、EVOH（A）、他のEVOH、ポリイソブチレン、エチレンープロピレンゴム等のゴム・エラストマー成分、さらにはポリオレフィン系樹脂層の樹脂等をブレンドすることも可能である。特に、接着性樹脂の母体のポリオレフィン系樹脂と異なるポリオレフィン系樹脂をブレンドすることも可能である。

[0680] 上記他の基材樹脂、接着性樹脂層には、本発明の趣旨を阻害しない範囲内（例えば、30重量%以下、好ましくは10重量%以下）において、本発明で用いる酢酸および／またはその塩（B）、脂肪族カルボン酸（C）、脂肪族カルボン酸金属塩（D）の他、従来公知の可塑剤（例えば、エチレングリコール、グリセリン、ヘキサジオール等）、フィラー、クレー（例えば、

モンモリロナイト等)、着色剤、酸化防止剤、帯電防止剤、滑剤(例えば、炭素数10~30の高級脂肪酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、高級脂肪酸エステル(例えば、高級脂肪酸のメチルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、オクチルエステル等)、高級脂肪酸アミド(例えば、ステアリン酸アミド、ベヘニン酸アミド等の飽和脂肪族アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド等の不飽和脂肪酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスエルカ酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド等のビス脂肪酸アミド等)、低分子量ポリオレフィン(例えば、分子量500~10000程度の低分子量ポリエチレン、または低分子量ポリプロピレン等))、フッ化エチレン樹脂等、核剤、ブロッキング防止剤、紫外線吸収剤、ワックス等を含んでいてもよい。これらは単独で、もしくは2種以上併せて用いることができる。

[0681] また、上記接着性樹脂層で用いる樹脂に対し、本発明における酢酸および/またはその塩(B)、脂肪族カルボン酸(C)、脂肪族カルボン酸金属塩(D)からなる群より選ばれる少なくとも1種を配合することも好ましい。特に、本発明の樹脂組成物層と隣接する接着性樹脂層が酢酸および/またはその塩(B)、脂肪族カルボン酸(C)、脂肪族カルボン酸金属塩(D)を含有する場合、さらに耐衝撃性に優れた多層構造体を得られる。

[0682] 本発明のEVOH樹脂組成物を他の基材樹脂と積層させて多層構造体を作製する場合(接着性樹脂層を介在させる場合を含む)、その積層方法は公知の方法にて行なうことができる。例えば、本発明のEVOH樹脂組成物のフィルム、シート等に他の基材樹脂を溶融押出ラミネートする方法、逆に他の基材樹脂に本発明のEVOH樹脂組成物を溶融押出ラミネートする方法、本発明のEVOH樹脂組成物と他の基材樹脂とを共押出する方法、本発明のEVOH樹脂組成物からなるフィルム(層)および他の基材樹脂(層)を各々作製し、これらを有機チタン化合物、イソシアネート化合物、ポリエステル系化合物、ポリウレタン化合物等の公知の接着剤を用いてドライラミネートする方法、他の基材樹脂上に本発明のEVOH樹脂組成物の溶液を塗工して

から溶媒を除去する方法等が挙げられる。これらのなかでも、コストや環境の観点から考慮して共押出する方法が好ましい。

[0683] 上記多層構造体は、そのまま各種形状のものに使用することができるが、必要に応じて（加熱）延伸処理が施される。延伸処理は、一軸延伸、二軸延伸のいずれであってもよく、二軸延伸の場合は同時延伸であっても逐次延伸であってもよい。また、延伸方法としてはロール延伸法、テンター延伸法、チューブラー延伸法、延伸ブロー法、真空圧空成形法等のうち延伸倍率の高いものも採用できる。延伸温度は、通常40～170℃、好ましくは60～160℃程度の範囲から選ばれる。延伸温度が低すぎた場合は延伸性が不良となる傾向があり、高すぎた場合は安定した延伸状態を維持することが困難となる傾向がある。

[0684] なお、上記多層構造体に対し、延伸後に寸法安定性を付与することを目的として、熱固定を行なってもよい。熱固定は周知の手段で実施可能であり、例えば、上記延伸した多層構造体（延伸フィルム）を、緊張状態を保ちながら通常80～180℃、好ましくは100～165℃で、通常2～600秒間程度熱処理を行なう。

[0685] また、本発明のEVOH樹脂組成物を用いて得られてなる多層延伸フィルムをシュリンク用フィルムとして用いる場合には、熱収縮性を付与するために、上記の熱固定を行わず、例えば、延伸後のフィルムに冷風を当てて冷却固定する等の処理を行なえばよい。

[0686] さらに、本発明の多層構造体からカップやトレイ状の多層容器を得ることも可能である。多層容器の作製方法としては、通常絞り成形法が採用され、具体的には真空成形法、圧空成形法、真空圧空成形法、プラグアシスト式真空圧空成形法等が挙げられる。さらに、多層パリソン（ブロー前の中空管状の予備成形物）からチューブやボトル状の多層容器を得る場合はブロー成形法が採用され、具体的には押出ブロー成形法（双頭式、金型移動式、パリソンシフト式、ロータリー式、アキュムレーター式、水平パリソン式等）、コールドパリソン式ブロー成形法、射出ブロー成形法、二軸延伸ブロー成形法

(押出式コールドパリソン二軸延伸ブロー成形法、射出式コールドパリソン二軸延伸ブロー成形法、射出成形インライン式二軸延伸ブロー成形法等)等が挙げられる。本発明の多層構造体は必要に応じ、熱処理、冷却処理、圧延処理、印刷処理、ドライラミネート処理、溶液または溶融コート処理、製袋加工、深絞り加工、箱加工、チューブ加工、スプリット加工等を行なうことができる。

[0687] 本発明の多層構造体(延伸したものを含む)の厚み、さらには多層構造体を構成する樹脂組成物層、他の基材樹脂層および接着性樹脂層の厚みは、層構成、基材樹脂の種類、接着性樹脂の種類、用途や包装形態、要求される物性等により適宜設定される。

[0688] 本発明の多層構造体(延伸したものを含む)の厚みは、通常10～5000 μm 、好ましくは30～3000 μm 、特に好ましくは50～2000 μm である。多層構造体の総厚みが薄すぎる場合には、ガスバリア性が低下する傾向がある。また、多層構造体の総厚みが厚すぎる場合には、ガスバリア性が過剰性能となり、不必要な原料を使用することとなるため経済的に好ましくない。そして、上記多層構造体における本発明のEVOH樹脂組成物層は、通常1～500 μm 、好ましくは3～300 μm 、特に好ましくは5～200 μm であり、他の基材樹脂層は通常5～3000 μm 、好ましくは10～2000 μm 、特に好ましくは20～1000 μm であり、接着性樹脂層は、通常0.5～250 μm 、好ましくは1～150 μm 、特に好ましくは3～100 μm である。なお、上記の数値は、EVOH樹脂組成物層、接着性樹脂層、他の基材樹脂層のうち少なくとも1種の層が2層以上存在する場合には、同種の層の厚みを総計した値である。

[0689] さらに、多層構造体におけるEVOH樹脂組成物層と他の基材樹脂層との厚みの比(EVOH樹脂組成物層/他の基材樹脂層)は、各層が複数ある場合は最も厚みの厚い層同士の比にて、通常1/99～50/50、好ましくは5/95～45/55、特に好ましくは10/90～40/60である。また、多層構造体におけるEVOH樹脂組成物層と接着性樹脂層の厚み比(

EVOH樹脂組成物層／接着性樹脂層）は、各層が複数ある場合は最も厚みの厚い層同士の比にて、通常10／90～99／1、好ましくは20／80～95／5、特に好ましくは50／50～90／10である。

[0690] 上記のようにして得られたフィルム、延伸フィルムからなる袋およびカップ、トレイ、チューブ、ボトル等からなる容器や蓋材は、一般的な食品の他、マヨネーズ、ドレッシング等の調味料、味噌等の発酵食品、サラダ油等の油脂食品、飲料、化粧品、医薬品等の各種の包装材料容器として有用である。

実施例

[0691] 以下、下記表に示す実施例Iおよび比較例Iを挙げて本発明をさら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、以下の実施例Iに限定されるものではない。なお、例中、「部」とあるのは、重量基準を意味する。

[0692] <<第1の態様>>

[実施例I-1]

[EVOH樹脂組成物の製造]

EVOH(A)としてEVOH(a1)〔エチレン構造単位の含有量29モル%、ケン化度99.7モル%、MFR3.8g／10分(210℃、荷重2160g)のエチレンービニルアルコール共重合体〕を含有し、酢酸および／またはその塩(B)として酢酸ナトリウム(b1)を含有するEVOH(a1)ペレットを用いた。また、脂肪族カルボン酸(C)としてステアリン酸(c1)、脂肪族カルボン酸金属塩(D)としてステアリン酸亜鉛(d1)を用いた。

また、各成分の含有量としては、酢酸ナトリウム(b1)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)の含有量の総和に対して酢酸イオン換算で432ppm用い、ステアリン酸(c1)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)の含有量の総和に対してカルボン

酸イオン換算で1.0ppm用い、ステアリン酸亜鉛(d1)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)の含有量の総和に対して金属イオン換算で20ppm用いた。EVOH(a1)ペレット、ステアリン酸(c1)およびステアリン酸亜鉛(d1)を一括でドライブレンドすることにより本発明のEVOH樹脂組成物を製造した。

[0693] [多層構造体の製造1]

3種5層多層共押出キャストフィルム製膜装置に、上記で調製したEVOH樹脂組成物、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)〔日本ポリエチレン社製「UF240」、MFR2.1g/10分(190℃、荷重2160g)〕、接着性樹脂(LyondellBasell社製「PLEXAR PX3236」、MFR2.0g/10分[190℃、荷重2160g])を供給して、下記条件で多層共押出成形により、LLDPE層($\delta 1$)／接着性樹脂層($\beta 1$)／EVOH樹脂組成物層(α)／接着性樹脂層($\beta 2$)／LLDPE層($\delta 2$)の3種5層構造の多層構造体(フィルム)を得た。多層構造体の各層の厚み(μm)は、37.5/5/15/5/37.5であった。成形装置のダイ温度は、全て210℃に設定した。

(多層共押出成形条件1)

・中間層押出機(EVOH樹脂組成物)：40mm ϕ 単軸押出機(バレル温度：210℃)

・上下層押出機(LLDPE)：40mm ϕ 単軸押出機(バレル温度：210℃)

・中上下層押出機(接着性樹脂)：32mm ϕ 単軸押出機(バレル温度：210℃)

・ダイ：3種5層フィードブロック型Tダイ(ダイ温度：210℃)

・引取速度：9.0m/分

・ロール温度：80℃

[0694] 上記で得られたEVOH樹脂組成物に対しては、下記の色調安定性評価試

験、伸長粘度評価試験を行い、また、上記で得られた多層構造体に対しては、下記の衝撃強度評価試験、接着強度評価試験を行った。

[0695] <EVOH樹脂組成物の色調安定性評価>

上記で製造したEVOH樹脂組成物5gを30mmφアルミカップ（アズワン社製、ディスポディニッシュPP-724）に入れ、空気雰囲気下で210℃×2時間静置したものを試料として色調評価に供した。色調評価は、下記装置および評価方法に基づいて行った。

・使用機器：ビジュアルアナライザーIRISVA400（アルファ・モス・ジャパン社製）

・データ解析用ソフト：Alpha Soft V14.3

・対物レンズ：25mm（Basler社製）

・照明モード：上下照明

・評価方法：色調評価用試料を、上記ビジュアルアナライザーのチャンバー内のトレイにセットし、CCDカメラで色調評価用試料全体の平面画像を撮影した後、データ解析用ソフトを用いて画像処理を行うことで試料のカラーパターンを評価した。得られたカラーパターンのうち、一番存在割合が多かった色（主要色）の明度（L*）から、EVOH樹脂組成物の色調安定性を評価した。なお、色調安定性は、数値が高いほど色調安定性に優れ、逆に数値が低いほど色調安定性に劣ることを意味する。結果を表1-1-2に示す。

[0696] <EVOH樹脂組成物の伸長粘度（Pa・s）評価>

上記で製造したEVOH樹脂組成物の210℃、100S⁻¹での伸長粘度（Pa・s）を、キャピラリー型レオメーターを用いて、Cogswellの式[Polymer Engineering Science、12巻、64-73頁（1972）]、すなわち、以下の式（14）～（16）に基づいて、下記の条件で測定を行なうことにより評価した。結果を表1-1-2に示す。

（Cogswell式）

$$\eta_e = [9 (n+1)^2 P_0^2] / [32 \eta_s (d\gamma/dt)^2] \cdots \text{式 (14)}$$

$$d\varepsilon/dt = 4 \sigma_s (d\gamma/dt) / [3 (n+1) P_0] \cdots \text{式 (15)}$$

$$\sigma_s = k (d\gamma/dt)^n \cdots \text{式 (16)}$$

η_e : 伸長粘度 (Pa・s)

η_s : 剪断粘度 (Pa・s)

$d\gamma/dt$: 剪断歪み速度 (s^{-1})

$d\varepsilon/dt$: 伸長歪み速度 (s^{-1})

σ_s : 剪断応力 (Pa)

k 、 n : 定数

P_0 : 圧力損失 (Pa)

(伸長粘度測定条件)

測定装置 : Gottfert 社製 RHEOGRAPH 20

測定温度 : 210℃

予熱時間 : 10分間

ロングダイ : 長さ 10mm、直径 1mm、流入角 180°

ショートダイ : 長さ 0.2mm、直径 1mm、流入角 180°

[0697] <多層構造体の衝撃強度>

上記で製造した多層構造体の衝撃強度 (kgf・cm) を、23℃、50%RHの雰囲気中で、YSS式フィルムインパクトテスター (安田精機製作所社製、型式181) を用いて評価した。測定は計10回行い、その平均値を多層構造体の衝撃強度として評価した。なお、クランプ内径は60mm、衝撃球は半径12.7mmのものを、振り子の持ち上げ角度90°とした。なお、多層構造体の衝撃強度は、数値が高いほど衝撃強度に優れ、逆に数値が低いほど衝撃強度に劣ることを意味する。結果を表1-1-2に示す。

[0698] <多層構造体の接着強度>

上記で製造した多層構造体における、EVOH樹脂組成物層と接着性樹脂層との間の接着強度（N／15mm）を、下記のT－p e e l剥離試験により評価した。測定は計10回行い、その平均値を多層構造体の接着強度として評価した。なお、多層構造体の接着強度は、数値が高いほど接着強度に優れ、逆に数値が低いほど接着強度に劣ることを意味する。結果を表1－1－2に示す。

（T－p e e l剥離試験条件）

- ・装置：Autograph AGS-H（島津製作所社製）
- ・ロードセル：500N
- ・試験方法：T－p e e l法（T形状にして剥離）
- ・試験片サイズ：幅15mm
- ・試験速度：300mm／min

[0699] [実施例1－2]

実施例1－1において、ステアリン酸（c1）をEVOH（a1）、酢酸ナトリウム（b1）、ステアリン酸（c1）、ステアリン酸亜鉛（d1）の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で2.4ppm用い、ステアリン酸亜鉛（d1）をEVOH（a1）、酢酸ナトリウム（b1）、ステアリン酸（c1）、ステアリン酸亜鉛（d1）の含有量の総和に対して金属イオン換算で50ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例1－1と同様に評価した。

[0700] [実施例1－3]

実施例1－1において、ステアリン酸（c1）をEVOH（a1）、酢酸ナトリウム（b1）、ステアリン酸（c1）、ステアリン酸亜鉛（d1）の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で0.7ppm用い、ステアリン酸亜鉛（d1）をEVOH（a1）、酢酸ナトリウム（b1）、ステアリン酸（c1）、ステアリン酸亜鉛（d1）の含有量の総和に対して金属イオン換算で50ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および

多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例I-1と同様に評価した。

[0701] [実施例I-4]

実施例I-1において、ステアリン酸(c1)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で4.9ppm用い、ステアリン酸亜鉛(d1)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)の含有量の総和に対して金属イオン換算で100ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例I-1と同様に評価した。

[0702] [実施例I-5]

実施例I-4において、酢酸ナトリウム(b1)の酢酸イオン換算での含有量を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)の含有量の総和に対して324ppm用い、リン酸(e1)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)、リン酸(e1)の含有量の総和に対してリン換算で54ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例I-1と同様に評価した。

[0703] [実施例I-6]

実施例I-1において、ステアリン酸(c1)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で9.7ppm用い、ステアリン酸亜鉛(d1)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)の含有量の総和に対して金属イオン換算で200ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例I-1と同様に評価した。

ついて、実施例 I-1 と同様に評価した。

[0704] [実施例 I-7]

実施例 I-1 において、ステアリン酸 (c 1) の代わりにカプリル酸 (c 2) を EVOH (a 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、カプリル酸 (c 2)、カプリル酸亜鉛 (d 2) の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で 2.8 ppm 用い、ステアリン酸亜鉛 (d 1) の代わりにカプリル酸亜鉛 (d 2) を EVOH (a 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、カプリル酸 (c 2)、カプリル酸亜鉛 (d 2) の含有量の総和に対して金属イオン換算で 20 ppm 用いた以外は同様に行ない、EVOH 樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られた EVOH 樹脂組成物および多層構造体について、実施例 I-1 と同様に評価した。

[0705] [実施例 I-8]

実施例 I-7 において、カプリル酸 (c 2) を EVOH (a 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、カプリル酸 (c 2)、カプリル酸亜鉛 (d 2) の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で 6.9 ppm 用い、カプリル酸亜鉛 (d 2) を EVOH (a 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、カプリル酸 (c 2)、カプリル酸亜鉛 (d 2) の含有量の総和に対して金属イオン換算で 50 ppm 用いた以外は同様に行ない、EVOH 樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られた EVOH 樹脂組成物および多層構造体について、実施例 I-1 と同様に評価した。

[0706] [実施例 I-9]

実施例 I-8 において、EVOH (a 1) の代わりに EVOH (a 2) [エチレン構造単位の含有量 29 モル%、ケン化度 99.7 モル%、MFR 0.7 g/10 分 (210℃、荷重 2160 g) のエチレン-ビニルアルコール共重合体] を用いた以外は同様に行ない、EVOH 樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られた EVOH 樹脂組成物および多層構造体について、実施例 I-1 と同様に評価した。

[0707] [実施例 I-10]

実施例 I-7 において、カプリル酸 (c 2) を EVOH (a 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、カプリル酸 (c 2)、カプリル酸亜鉛 (d 2) の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で 13.8 ppm 用い、カプリル酸亜鉛 (d 2) を EVOH (a 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、カプリル酸 (c 2)、カプリル酸亜鉛 (d 2) の含有量の総和に対して金属イオン換算で 100 ppm 用いた以外は同様に行ない、EVOH 樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られた EVOH 樹脂組成物および多層構造体について、実施例 I-1 と同様に評価した。

[0708] [実施例 I-11]

実施例 I-10 において、酢酸ナトリウム (b 1) の酢酸イオン換算での含有量を、EVOH (a 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、カプリル酸 (c 2)、カプリル酸亜鉛 (d 2) の含有量の総和に対して 324 ppm 用い、リン酸 (e 1) を EVOH (a 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、カプリル酸 (c 2)、カプリル酸亜鉛 (d 2)、リン酸 (e 1) の含有量の総和に対してリン換算で 54 ppm 用いた以外は同様に行ない、EVOH 樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られた EVOH 樹脂組成物および多層構造体について、実施例 I-1 と同様に評価した。

[0709] [実施例 I-12]

実施例 I-10 において、酢酸ナトリウム (b 1) の酢酸イオン換算での含有量を、EVOH (a 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、カプリル酸 (c 2)、カプリル酸亜鉛 (d 2) の含有量の総和に対して 100 ppm 用い、リン酸 (e 1) を EVOH (a 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、カプリル酸 (c 2)、カプリル酸亜鉛 (d 2)、リン酸 (e 1) の含有量の総和に対してリン換算で 12.4 ppm 用いた以外は同様に行ない、EVOH 樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られた EVOH 樹脂組成物および多層構造体について、実施例 I-1 と同様に評価した。

[0710] [実施例 I-13]

実施例 I-7 において、カプリル酸 (c 2) を EVOH (a 1)、酢酸ナ

トリウム (b 1)、カプリル酸 (c 2)、カプリル酸亜鉛 (d 2) の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で 27.6 ppm 用い、カプリル酸亜鉛 (d 2) を EVOH (a 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、カプリル酸 (c 2)、カプリル酸亜鉛 (d 2) の含有量の総和に対して金属イオン換算で 200 ppm 用いた以外は同様に行ない、EVOH 樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られた EVOH 樹脂組成物および多層構造体について、実施例 I-1 と同様に評価した。

[0711] [実施例 I-14]

実施例 I-1 において、ステアリン酸 (c 1) の代わりにラウリン酸 (c 3) を EVOH (a 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、ラウリン酸 (c 3)、ラウリン酸亜鉛 (d 3) の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で 0.7 ppm 用い、ステアリン酸亜鉛 (d 1) の代わりにラウリン酸亜鉛 (d 3) を EVOH (a 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、ラウリン酸 (c 3)、ラウリン酸亜鉛 (d 3) の含有量の総和に対して金属イオン換算で 20 ppm 用いた以外は同様に行ない、EVOH 樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られた EVOH 樹脂組成物および多層構造体について、実施例 I-1 と同様に評価した。

[0712] [実施例 I-15]

実施例 I-14 において、ラウリン酸 (c 3) を EVOH (a 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、ラウリン酸 (c 3)、ラウリン酸亜鉛 (d 3) の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で 1.8 ppm 用い、ラウリン酸亜鉛 (d 3) を EVOH (a 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、ラウリン酸 (c 3)、ラウリン酸亜鉛 (d 3) の含有量の総和に対して金属イオン換算で 50 ppm 用いた以外は同様に行ない、EVOH 樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られた EVOH 樹脂組成物および多層構造体について、実施例 I-1 と同様に評価した。

[0713] [実施例 I-16]

実施例 I-14 において、ラウリン酸 (c 3) を EVOH (a 1)、酢酸

ナトリウム (b 1)、ラウリン酸 (c 3)、ラウリン酸亜鉛 (d 3) の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で 3. 6 p p m 用い、ラウリン酸亜鉛 (d 3) を E V O H (a 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、ラウリン酸 (c 3)、ラウリン酸亜鉛 (d 3) の含有量の総和に対して金属イオン換算で 1 0 0 p p m 用いた以外は同様に行ない、E V O H 樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られた E V O H 樹脂組成物および多層構造体について、実施例 I - 1 と同様に評価した。

[0714] [実施例 I - 1 7]

実施例 I - 1 6 において、酢酸ナトリウム (b 1) の酢酸イオン換算での含有量を、E V O H (a 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、ラウリン酸 (c 3)、ラウリン酸亜鉛 (d 3) の含有量の総和に対して 3 2 4 p p m 用い、リン酸 (e 1) を E V O H (a 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、ラウリン酸 (c 3)、ラウリン酸亜鉛 (d 3)、リン酸 (e 1) の含有量の総和に対してリン換算で 5 4 p p m 用いた以外は同様に行ない、E V O H 樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られた E V O H 樹脂組成物および多層構造体について、実施例 I - 1 と同様に評価した。

[0715] [実施例 I - 1 8]

実施例 I - 1 4 において、ラウリン酸 (c 3) を E V O H (a 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、ラウリン酸 (c 3)、ラウリン酸亜鉛 (d 3) の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で 7. 1 p p m 用い、ラウリン酸亜鉛 (d 3) を E V O H (a 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、ラウリン酸 (c 3)、ラウリン酸亜鉛 (d 3) の含有量の総和に対して金属イオン換算で 2 0 0 p p m 用いた以外は同様に行ない、E V O H 樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られた E V O H 樹脂組成物および多層構造体について、実施例 I - 1 と同様に評価した。

[0716] [実施例 I - 1 9]

実施例 I - 1 において、ステアリン酸 (c 1) の代わりにカプロン酸 (c 4) を E V O H (a 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、カプロン酸 (c 4)、

カプロン酸亜鉛（d 4）の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で9.4 ppm用い、ステアリン酸亜鉛（d 1）の代わりにカプロン酸亜鉛（d 4）をEVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、カプロン酸（c 4）、カプロン酸亜鉛（d 4）の含有量の総和に対して金属イオン換算で50 ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例I-1と同様に評価した。

[0717] [実施例I-20]

実施例I-19において、酢酸ナトリウム（b 1）の酢酸イオン換算での含有量を、EVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、カプロン酸（c 4）、カプロン酸亜鉛（d 4）の含有量の総和に対して324 ppm用い、カプロン酸（c 4）をEVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、カプロン酸（c 4）、カプロン酸亜鉛（d 4）の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で18.8 ppm用い、カプロン酸亜鉛（d 4）をEVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、カプロン酸（c 4）、カプロン酸亜鉛（d 4）の含有量の総和に対して金属イオン換算で100 ppm用い、リン酸（e 1）をEVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、カプロン酸（c 4）、カプロン酸亜鉛（d 4）、リン酸（e 1）の含有量の総和に対してリン換算で54 ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例I-1と同様に評価した。

[0718] [実施例I-21]

実施例I-1において、ステアリン酸（c 1）の代わりにベヘン酸（c 5）をEVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、ベヘン酸（c 5）、ベヘン酸亜鉛（d 5）の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で2.9 ppm用い、ステアリン酸亜鉛（d 1）の代わりにベヘン酸亜鉛（d 5）をEVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、ベヘン酸（c 5）、ベヘン酸亜鉛（d 5）の含有量の総和に対して金属イオン換算で50 ppm用いた以外

は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例I-1と同様に評価した。

[0719] [実施例I-22]

実施例I-21において、酢酸ナトリウム(b1)の酢酸イオン換算での含有量を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ベヘン酸(c5)、ベヘン酸亜鉛(d5)の含有量の総和に対して324ppm用い、ベヘン酸(c5)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ベヘン酸(c5)、ベヘン酸亜鉛(d5)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で5.7ppm用い、ベヘン酸亜鉛(d5)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ベヘン酸(c5)、ベヘン酸亜鉛(d5)の含有量の総和に対して金属イオン換算で100ppm用い、リン酸(e1)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ベヘン酸(c5)、ベヘン酸亜鉛(d5)、リン酸(e1)の含有量の総和に対してリン換算で54ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例I-1と同様に評価した。

[0720] [実施例I-23]

実施例I-8において、EVOH(a1)の代わりにEVOH(a3)〔エチレン構造単位の含有量25モル%、ケン化度99.7モル%、MFR4.0g/10分(210℃、荷重2160g)のエチレンービニルアルコール共重合体〕を用い、酢酸ナトリウム(b1)の酢酸イオン換算での含有量を、EVOH(a3)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)の含有量の総和に対して648ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例I-1と同様に評価した。

[0721] [実施例I-24]

実施例 1-8 において、EVOH (a 1) の代わりに EVOH (a 4) [エチレン構造単位の含有量 44 モル%、ケン化度 99.7 モル%、MFR 3.5 g/10 分 (210℃、荷重 2160 g) のエチレン-ビニルアルコール共重合体] を用いた以外は同様に行ない、EVOH 樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られた EVOH 樹脂組成物および多層構造体について、実施例 1-1 と同様に評価した。

[0722] [実施例 1-25]

実施例 1-8 において、カプリル酸 (c 2) を EVOH (a 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、カプリル酸 (c 2)、カプリル酸亜鉛 (d 2) の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で 269 ppm 用いた以外は同様に行ない、EVOH 樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られた EVOH 樹脂組成物および多層構造体について、実施例 1-1 と同様に評価した。

[0723] [実施例 1-26]

実施例 1-15 において、ラウリン酸 (c 3) を EVOH (a 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、ラウリン酸 (c 3)、ラウリン酸亜鉛 (d 3) の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で 355 ppm 用いた以外は同様に行ない、EVOH 樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られた EVOH 樹脂組成物および多層構造体について、実施例 1-1 と同様に評価した。

[0724] [比較例 1-1]

実施例 1-1 において、ステアリン酸 (c 1) およびステアリン酸亜鉛 (d 1) を用いなかった以外は同様に行ない、EVOH 樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られた EVOH 樹脂組成物および多層構造体について、実施例 1-1 と同様に評価した。

[0725] [比較例 1-2]

実施例 1-8 において、EVOH (a 1) の代わりに EVOH (a 5) [エチレン構造単位の含有量 29 モル%、ケン化度 99.7 モル%、MFR 8.0 g/10 分 (210℃、荷重 2160 g) のエチレン-ビニルアルコール共重合体] を用い、酢酸および/またはその塩 (B) を含有しないこと以

外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例1-1と同様に評価した。

[0726] [比較例1-3]

実施例1-1において、ステアリン酸(c1)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で29.2ppm用い、ステアリン酸亜鉛(d1)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)の含有量の総和に対して金属イオン換算で600ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例1-1と同様に評価した。

[0727] [比較例1-4]

実施例1-7において、カプリル酸(c2)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で82.8ppm用い、カプリル酸亜鉛(d2)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)の含有量の総和に対して金属イオン換算で600ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例1-1と同様に評価した。

[0728] [比較例1-5]

実施例1-14において、ラウリン酸(c3)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ラウリン酸(c3)、ラウリン酸亜鉛(d3)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で21.4ppm用い、ラウリン酸亜鉛(d3)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ラウリン酸(c3)、ラウリン酸亜鉛(d3)の含有量の総和に対して金属イオン換算で600ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構

造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例I-1と同様に評価した。

[0729] [比較例I-6]

実施例I-1において、ステアリン酸(c1)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸カルシウムの含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で1.9ppm用い、ステアリン酸亜鉛(d1)の代わりにステアリン酸カルシウムをEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸カルシウムの含有量の総和に対して金属イオン換算で50ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例I-1と同様に評価した。

[0730] [比較例I-7]

実施例I-1において、ステアリン酸(c1)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸マグネシウムの含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で15.4ppm用い、ステアリン酸亜鉛(d1)の代わりにステアリン酸マグネシウムをEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸マグネシウムの含有量の総和に対して金属イオン換算で50ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例I-1と同様に評価した。

[0731] [比較例I-8]

実施例I-1において、ステアリン酸(c1)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸ナトリウムの含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で3.3ppm用い、ステアリン酸亜鉛(d1)の代わりにステアリン酸ナトリウムをEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸ナトリウムの含有量の総和に対して金属イオン換算で50ppm用いた以外は同様に行な

い、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例I-1と同様に評価した。

[0732] [比較例I-9]

実施例I-1において、ステアリン酸(c1)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で484ppm用い、ステアリン酸亜鉛(d1)を用いなかった以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例I-1と同様に評価した。

[0733] [比較例I-10]

実施例I-2において、ステアリン酸(c1)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で484ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例I-1と同様に評価した。

[0734] [比較例I-11]

実施例I-2において、ステアリン酸(c1)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で0.4ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例I-1と同様に評価した。

[0735] [比較例I-12]

実施例I-2において、ステアリン酸亜鉛(d1)の代わりにグルコン酸亜鉛三水和物をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、グルコン酸亜鉛三水和物の含有量の総和に対して金属イオン換算で50ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構

造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例I-1と同様に評価した。

[0736] [比較例I-13]

実施例I-2において、ステアリン酸亜鉛(d1)の代わりにクエン酸亜鉛二水和物をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、クエン酸亜鉛二水和物の含有量の総和に対して金属イオン換算で50ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例I-1と同様に評価した。

[0737] [比較例I-14]

実施例I-2において、ステアリン酸亜鉛(d1)の代わりにグルコン酸カルシウム一水和物をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、グルコン酸カルシウム一水和物の含有量の総和に対して金属イオン換算で50ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例I-1と同様に評価した。

[0738] [比較例I-15]

実施例I-2において、ステアリン酸亜鉛(d1)の代わりにクエン酸カルシウム四水和物をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、クエン酸カルシウム四水和物の含有量の総和に対して金属イオン換算で50ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例I-1と同様に評価した。

[0739]

[表I-1-1]

	組成物	EVOH(A) のエチレン 含有量 (モル%)	酢酸・酢酸塩 (B)含有量 (酢酸イオン 換算)[ppm]	脂肪族カルボ ン酸(C)	(C)含有量 (カルボン酸 イオン換算) [ppm]	脂肪族カルボン酸 金属塩(D)	(D)含有量 (金属イオン 換算) [ppm]	リン酸・リン酸 塩(E)含有量 (リン換算) [ppm]
実施例 I-1	組成物1	29	432	ステアリン酸	1.0	ステアリン酸亜鉛	20	0
実施例 I-2	組成物2	29	432	ステアリン酸	2.4	ステアリン酸亜鉛	50	0
実施例 I-3	組成物3	29	432	ステアリン酸	0.7	ステアリン酸亜鉛	50	0
実施例 I-4	組成物4	29	432	ステアリン酸	4.9	ステアリン酸亜鉛	100	0
実施例 I-5	組成物5	29	324	ステアリン酸	4.9	ステアリン酸亜鉛	100	54
実施例 I-6	組成物6	29	432	ステアリン酸	9.7	ステアリン酸亜鉛	200	0
実施例 I-7	組成物7	29	432	カプリル酸	2.8	カプリル酸亜鉛	20	0
実施例 I-8	組成物8	29	432	カプリル酸	6.9	カプリル酸亜鉛	50	0
実施例 I-9	組成物9	29	432	カプリル酸	6.9	カプリル酸亜鉛	50	0
実施例 I-10	組成物10	29	432	カプリル酸	13.8	カプリル酸亜鉛	100	0
実施例 I-11	組成物11	29	324	カプリル酸	13.8	カプリル酸亜鉛	100	54
実施例 I-12	組成物12	29	100	カプリル酸	13.8	カプリル酸亜鉛	100	12.4
実施例 I-13	組成物13	29	432	カプリル酸	27.6	カプリル酸亜鉛	200	0
実施例 I-14	組成物14	29	432	ラウリン酸	0.7	ラウリン酸亜鉛	20	0
実施例 I-15	組成物15	29	432	ラウリン酸	1.8	ラウリン酸亜鉛	50	0
実施例 I-16	組成物16	29	432	ラウリン酸	3.6	ラウリン酸亜鉛	100	0
実施例 I-17	組成物17	29	324	ラウリン酸	3.6	ラウリン酸亜鉛	100	54
実施例 I-18	組成物18	29	432	ラウリン酸	7.1	ラウリン酸亜鉛	200	0
実施例 I-19	組成物19	29	432	カプロン酸	9.4	カプロン酸亜鉛	50	0
実施例 I-20	組成物20	29	324	カプロン酸	18.8	カプロン酸亜鉛	100	54
実施例 I-21	組成物21	29	432	ベヘン酸	2.9	ベヘン酸亜鉛	50	0
実施例 I-22	組成物22	29	324	ベヘン酸	5.7	ベヘン酸亜鉛	100	54
実施例 I-23	組成物23	25	648	カプリル酸	6.9	カプリル酸亜鉛	50	0
実施例 I-24	組成物24	44	432	カプリル酸	6.9	カプリル酸亜鉛	50	0
実施例 I-25	組成物25	29	432	カプリル酸	269	カプリル酸亜鉛	50	0
実施例 I-26	組成物26	29	432	ラウリン酸	355	ラウリン酸亜鉛	50	0
比較例 I-1	組成物27	29	432	-	0	-	0	0
比較例 I-2	組成物28	29	0	カプリル酸	6.9	カプリル酸亜鉛	50	0
比較例 I-3	組成物29	29	432	ステアリン酸	29.2	ステアリン酸亜鉛	600	0
比較例 I-4	組成物30	29	432	カプリル酸	82.8	カプリル酸亜鉛	600	0
比較例 I-5	組成物31	29	432	ラウリン酸	21.4	ラウリン酸亜鉛	600	0
比較例 I-6	組成物32	29	432	ステアリン酸	1.9	ステアリン酸Ca	50	0
比較例 I-7	組成物33	29	432	ステアリン酸	15.4	ステアリン酸Mg	50	0
比較例 I-8	組成物34	29	432	ステアリン酸	3.3	ステアリン酸Na	50	0
比較例 I-9	組成物35	29	432	ステアリン酸	484	-	0	0
比較例 I-10	組成物36	29	432	ステアリン酸	484	ステアリン酸亜鉛	50	0
比較例 I-11	組成物37	29	432	ステアリン酸	0.4	ステアリン酸亜鉛	50	0
比較例 I-12	組成物38	29	432	ステアリン酸	2.4	グルコン酸亜鉛 三水和物	50	0
比較例 I-13	組成物39	29	432	ステアリン酸	2.4	クエン酸亜鉛 二水和物	50	0
比較例 I-14	組成物40	29	432	ステアリン酸	2.4	グルコン酸カルシ ウム一水和物	50	0
比較例 I-15	組成物41	29	432	ステアリン酸	2.4	クエン酸カルシウ ム四水和物	50	0

[0740]

[表I-1-2]

	組成物	(D) / (B)	(D) / (C)	(B) / (C)	伸長粘度 [Pa·s] (210°C、100 S ⁻¹)	衝撃強度 [kgf·cm]	色調安定性(空 気雰囲気、21 0°C、2時間)	接着強度 [N/15mm]
実施例 I-1	組成物1	0.05	20	432	4640	17.13	57.32	7.20
実施例 I-2	組成物2	0.12	20.83	180	4640	17.39	53.44	7.15
実施例 I-3	組成物3	0.12	71.43	617.14	4640	16.23	51.06	6.97
実施例 I-4	組成物4	0.23	20.41	88.16	4640	17.59	48.16	6.98
実施例 I-5	組成物5	0.31	20.41	66.12	5327	17.78	64.6	6.91
実施例 I-6	組成物6	0.46	20.62	44.54	4640	17.79	45	6.37
実施例 I-7	組成物7	0.05	7.14	154.29	4640	17.7	59.34	7.21
実施例 I-8	組成物8	0.12	7.25	62.61	4640	18.01	57.81	7.19
実施例 I-9	組成物9	0.12	7.25	62.61	25852	16.28	54.31	7.16
実施例 I-10	組成物10	0.23	7.25	31.3	4640	18.25	55.37	7.13
実施例 I-11	組成物11	0.31	7.25	23.48	5327	18.4	64.75	7.07
実施例 I-12	組成物12	1	7.25	7.25	3008	18.29	57.53	7.12
実施例 I-13	組成物13	0.46	7.25	15.65	4640	18.49	50.95	6.93
実施例 I-14	組成物14	0.05	28.57	617.14	4640	17.41	58.53	7.21
実施例 I-15	組成物15	0.12	27.78	240	4640	17.70	56.06	7.17
実施例 I-16	組成物16	0.23	27.78	120	4640	17.92	52.49	7.08
実施例 I-17	組成物17	0.31	27.78	90	5327	18.10	67.77	7.01
実施例 I-18	組成物18	0.46	28.17	60.85	4640	18.14	47.42	6.74
実施例 I-19	組成物19	0.12	5.32	45.96	4640	18.23	57.69	7.20
実施例 I-20	組成物20	0.31	5.32	17.23	5327	18.64	69.74	7.09
実施例 I-21	組成物21	0.12	17.24	148.97	4640	17.13	54.39	7.20
実施例 I-22	組成物22	0.31	17.54	56.84	5327	17.52	65.75	6.83
実施例 I-23	組成物23	0.08	7.25	93.91	3801	17.98	56.07	7.30
実施例 I-24	組成物24	0.12	7.25	62.61	4900	18.18	61.69	7.20
実施例 I-25	組成物25	0.12	0.19	1.61	4640	15.45	52.37	7.20
実施例 I-26	組成物26	0.12	0.14	1.22	4640	15.15	50.77	7.20
比較例 I-1	組成物27	0	—	∞	4640	14.30	60.40	7.22
比較例 I-2	組成物28	∞	7.25	0	2278	17.33	57.69	2.70
比較例 I-3	組成物29	1.39	20.55	14.79	4640	18.10	42.40	3.11
比較例 I-4	組成物30	1.39	7.25	5.22	4640	18.87	49.10	4.97
比較例 I-5	組成物31	1.39	28.04	20.19	4640	18.48	45.11	3.38
比較例 I-6	組成物32	0.12	26.32	227.37	4640	14.24	52.19	7.20
比較例 I-7	組成物33	0.12	3.25	28.05	4640	13.91	47.69	7.20
比較例 I-8	組成物34	0.12	15.15	130.91	4640	14.44	57.69	7.40
比較例 I-9	組成物35	0	0	0.89	4640	13.93	53.15	7.20
比較例 I-10	組成物36	0.12	0.1	0.89	4640	14.75	48.47	7.20
比較例 I-11	組成物37	0.12	125	1080	4640	15.04	48.63	6.79
比較例 I-12	組成物38	0.12	20.83	180	4640	12.26	15.14	5.30
比較例 I-13	組成物39	0.12	20.83	180	4640	10.96	42.74	5.50
比較例 I-14	組成物40	0.12	20.83	180	4640	12.16	20.94	5.00
比較例 I-15	組成物41	0.12	20.83	180	4640	10.66	44.74	4.90

[0741] [実施例 1-27]

実施例 1-2 において、多層構造体の各層の厚み (μm) を、17/5/15/5/58 として、EVOH 樹脂組成物層の配置を非対称にした以外は同様に行ない、EVOH 樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られた多層構造体の衝撃強度について実施例 1-2 と同様に評価した。結果を表 1-2 に示す。また、下記の条件にてガスバリア性を評価した。

[0742] <多層構造体のガスバリア性 (OTR)>

上記で得られた多層構造体の温度 23℃、相対湿度 (外側) / (内側) = 50/90%RH のガスバリア性を、酸素ガス透過量測定装置 (MOCON 社製、OX-TRAN 2/21) を用いて評価した。結果を表 1-2 に示す。

[0743] [実施例 1-28]

実施例 1-2 において製造した EVOH 樹脂組成物 (組成物 2) を用いて、下記条件にて多層構造体を作製した。得られた多層構造体の衝撃強度について実施例 1-2 と同様に評価し、実施例 1-27 と同様にガスバリア性を評価した。

[0744] [多層構造体の製造 2]

3 種 5 層多層共押出キャストフィルム製膜装置に、上記で調製した EVOH 樹脂組成物、直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) [日本ポリエチレン社製「UF240」、MFR2.1g/10分 (190℃、荷重 2160g)]、接着性樹脂 (LyondellBasell 社製「PLEXAR P X3236」、MFR2.0g/10分 [190℃、荷重 2160g]) を供給して、下記条件で多層共押出成形により、EVOH 樹脂組成物層 (α) / 接着性樹脂層 (β 2) / LLDPE 層 (δ 2) の 3 種 3 層構造の多層構造体 (フィルム) を得た。多層構造体の各層の厚み (μm) は、15/5/80 であった。成形装置のダイ温度は、全て 210℃に設定した。

(多層共押出成形条件 2)

・上層押出機 (EVOH 樹脂組成物) : 40mm ϕ 単軸押出機 (バレル温

度：210℃

)

・中層押出機（接着性樹脂）：32mmφ単軸押出機（バレル温度：210℃）

・下層押出機（LLDPE）：40mmφ単軸押出機（バレル温度：210℃）

・ダイ：3種5層フィードブロック型Tダイ（ダイ温度：210℃）

・引取速度：9.0m/分

・ロール温度：80℃

[0745] [実施例 I-29]

実施例 I-27 において、実施例 I-2 において製造した EVOH 樹脂組成物（組成物 2）の代わりに実施例 8 において製造した EVOH 樹脂組成物（組成物 8）を用いた以外は同様に行ない、EVOH 樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られた多層構造体について、実施例 I-27 と同様に評価した。

[0746] [実施例 I-30]

実施例 I-28 において、実施例 I-2 において製造した EVOH 樹脂組成物（組成物 2）の代わりに実施例 I-8 において製造した EVOH 樹脂組成物（組成物 8）を用いた以外は同様に行ない、EVOH 樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られた多層構造体について、実施例 I-28 と同様に評価した。

[0747] [実施例 I-31]

実施例 I-27 において、実施例 I-2 において製造した EVOH 樹脂組成物（組成物 2）の代わりに実施例 I-15 において製造した EVOH 樹脂組成物（組成物 15）を用いた以外は同様に行ない、EVOH 樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られた多層構造体について、実施例 I-27 と同様に評価した。

[0748] [実施例 I-32]

実施例 1-28 において、実施例 1-2 において製造した EVOH 樹脂組成物（組成物 2）の代わりに実施例 1-15 において製造した EVOH 樹脂組成物（組成物 15）を用いた以外は同様に行ない、EVOH 樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られた多層構造体について、実施例 1-28 と同様に評価した。

[0749] [実施例 1-33]

実施例 1-27 において、実施例 1-2 において製造した EVOH 樹脂組成物（組成物 2）の代わりに実施例 1-21 において製造した EVOH 樹脂組成物（組成物 21）を用いた以外は同様に行ない、EVOH 樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られた多層構造体について、実施例 1-27 と同様に評価した。

[0750] [実施例 1-34]

実施例 1-28 において、実施例 1-2 において製造した EVOH 樹脂組成物（組成物 2）の代わりに実施例 1-21 において製造した EVOH 樹脂組成物（組成物 21）を用いた以外は同様に行ない、EVOH 樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られた多層構造体について、実施例 1-28 と同様に評価した。

[0751] [比較例 1-16]

実施例 1-27 において、実施例 1-2 において製造した EVOH 樹脂組成物（組成物 2）の代わりに比較例 1-1 において製造した EVOH 樹脂組成物（組成物 27）を用いた以外は同様に行ない、EVOH 樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られた多層構造体について、実施例 1-27 と同様に評価した。

[0752] [比較例 1-17]

実施例 1-28 において、実施例 1-2 において製造した EVOH 樹脂組成物（組成物 2）の代わりに比較例 1-1 において製造した EVOH 樹脂組成物（組成物 27）を用いた以外は同様に行ない、EVOH 樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られた多層構造体について、実施例 1-28 と

同様に評価した。

[0753] [比較例 1-18]

実施例 1-27 において、実施例 1-2 において製造した EVOH 樹脂組成物（組成物 2）の代わりに比較例 1-6 において製造した EVOH 樹脂組成物（組成物 32）を用いた以外は同様に行ない、EVOH 樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られた多層構造体について、実施例 1-27 と同様に評価した。

[0754] [比較例 1-19]

実施例 1-27 において、実施例 1-2 において製造した EVOH 樹脂組成物（組成物 2）の代わりに比較例 1-7 において製造した EVOH 樹脂組成物（組成物 33）を用いた以外は同様に行ない、EVOH 樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られた多層構造体について、実施例 1-27 と同様に評価した。

[0755] [比較例 1-20]

実施例 1-27 において、実施例 1-2 において製造した EVOH 樹脂組成物（組成物 2）の代わりに比較例 1-8 において製造した EVOH 樹脂組成物（組成物 34）を用いた以外は同様に行ない、EVOH 樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られた多層構造体について、実施例 1-27 と同様に評価した。

[0756] [比較例 1-21]

実施例 1-27 において、実施例 2 において製造した EVOH 樹脂組成物（組成物 2）の代わりに比較例 1-10 において製造した EVOH 樹脂組成物（組成物 36）を用いた以外は同様に行ない、EVOH 樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られた多層構造体について、実施例 1-27 と同様に評価した。

[0757] [比較例 1-22]

実施例 1-27 において、実施例 1-2 において製造した EVOH 樹脂組成物（組成物 2）の代わりに比較例 1-12 において製造した EVOH 樹脂

組成物（組成物３８）を用いた以外は同様に行ない、ＥＶＯＨ樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られた多層構造体について、実施例１－２７と同様に評価した。

[0758] [比較例１－２３]

実施例１－２８において、実施例１－２において製造したＥＶＯＨ樹脂組成物（組成物２）の代わりに比較例１－１２において製造したＥＶＯＨ樹脂組成物（組成物３８）を用いた以外は同様に行ない、ＥＶＯＨ樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られた多層構造体について、実施例１－２８と同様に評価した。

[0759] [比較例１－２４]

実施例１－２７において、実施例１－２において製造したＥＶＯＨ樹脂組成物（組成物２）の代わりに比較例１－１３において製造したＥＶＯＨ樹脂組成物（組成物３９）を用いた以外は同様に行ない、ＥＶＯＨ樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られた多層構造体について、実施例１－２７と同様に評価した。

[0760] [比較例１－２５]

実施例１－２８において、実施例１－２において製造したＥＶＯＨ樹脂組成物（組成物２）の代わりに比較例１－１３において製造したＥＶＯＨ樹脂組成物（組成物３９）を用いた以外は同様に行ない、ＥＶＯＨ樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られた多層構造体について、実施例１－２８と同様に評価した。

[0761]

[表I-2]

	組成物	(外) δ 1層 [μm]	β 1層 [μm]	α 層 [μm]	β 2層 [μm]	(内) δ 2層 [μm]	α/β	α/δ	衝撃強 度 [$\text{kgf}\cdot\text{cm}$]	OTR [cc, 20 $\mu\text{m}/\text{m}^2$, day, atm] 23 °C、 (外)/(内)=50/90 %RH
実施例 I-2	組成物2	37.5	5	15	5	37.5	3	0.4	17.39	0.37
実施例 I-27	組成物2	17	5	15	5	58	3	0.27	16.08	0.14
実施例 I-28	組成物2	—	—	15	5	80	3	0.19	15.09	0.1
実施例 I-8	組成物8	37.5	5	15	5	37.5	3	0.4	18.01	0.37
実施例 I-29	組成物8	17	5	15	5	58	3	0.27	16.7	0.14
実施例 I-30	組成物8	—	—	15	5	80	3	0.19	15.71	0.1
実施例 I-15	組成物15	37.5	5	15	5	37.5	3	0.4	17.7	0.37
実施例 I-31	組成物15	17	5	15	5	58	3	0.27	16.39	0.14
実施例 I-32	組成物15	—	—	15	5	80	3	0.19	15.4	0.1
実施例 I-21	組成物21	37.5	5	15	5	37.5	3	0.4	17.13	0.37
実施例 I-33	組成物21	17	5	15	5	58	3	0.27	15.82	0.14
実施例 I-34	組成物21	—	—	15	5	80	3	0.19	14.83	0.1
比較例 I-1	組成物27	37.5	5	15	5	37.5	3	0.4	14.3	0.37
比較例 I-16	組成物27	17	5	15	5	58	3	0.27	12.99	0.14
比較例 I-17	組成物27	—	—	15	5	80	3	0.19	11.31	0.1
比較例 I-18	組成物32	17	5	15	5	58	3	0.27	13.2	0.14
比較例 I-19	組成物33	17	5	15	5	58	3	0.27	12.9	0.14
比較例 I-20	組成物34	17	5	15	5	58	3	0.27	13.39	0.14
比較例 I-21	組成物36	17	5	15	5	58	3	0.27	13.44	0.14
比較例 I-22	組成物38	17	5	15	5	58	3	0.27	10.95	0.14
比較例 I-23	組成物38	—	—	15	5	80	3	0.19	8.65	0.1
比較例 I-24	組成物39	17	5	15	5	58	3	0.27	9.65	0.14
比較例 I-25	組成物39	—	—	15	5	80	3	0.19	7.35	0.1

[0762] [実施例 I-35]

実施例 I-2 において製造した EVOH 樹脂組成物（組成物 2）を用いて、下記条件にて多層構造体を作製した。得られた EVOH 樹脂組成物および多層構造体について、実施例 I-1 と同様に評価した。結果を表 I-3 に示す。

[0763] [多層構造体の製造 3]

3 種 5 層多層共押出キャストフィルム製膜装置に、上記で調製した EVOH 樹脂組成物、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）〔日本ポリエチレ

ン社製「UF240」、MFR2.1g/10分(190℃、荷重2160g)〕、ポリアミド(宇部興産社製ナイロン6「1022B」)を供給して、下記条件で多層共押出成形により、LLDPE層($\delta 1$)／ポリアミド層($\gamma 1$)／EVOH樹脂組成物層(α)／ポリアミド層($\gamma 2$)／LLDPE層($\delta 2$)の3種5層構造の多層構造体(フィルム)を得た。多層構造体の各層の厚み(μm)は、37.5/5/15/5/37.5であった。その後、得られた多層構造体の各LLDPE層を剥がす事により、ポリアミド層($\gamma 1$)／EVOH樹脂組成物層(α)／ポリアミド層($\gamma 2$)の2種3層構造の多層構造体(フィルム)を得た。多層構造体の各層の厚み(μm)は、5/15/5であった。フィルム中成形装置のダイ温度は、全て240℃に設定した。

(多層共押出成形条件3)

・中間層押出機(EVOH樹脂組成物)：40mm ϕ 単軸押出機(バレル温度：240

℃)

・上下層押出機(LLDPE)：40mm ϕ 単軸押出機(バレル温度：240℃)

・中上下層押出機(ポリアミド)：32mm ϕ 単軸押出機(バレル温度：240℃)

・ダイ：3種5層フィードブロック型Tダイ(ダイ温度：240℃)

・引取速度：9.0m/分

・ロール温度：80℃

[0764] [実施例I-36]

実施例I-35において、実施例I-2で製造したEVOH樹脂組成物(組成物2)の代わりに、実施例I-8で製造したEVOH樹脂組成物(組成物8)を用いた以外は同様に行ない、多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例I-1と同様に評価した。

[0765] [比較例 I-26]

実施例 I-35 において、実施例 I-2 で製造した EVOH 樹脂組成物（組成物 2）の代わりに、比較例 I-1 で製造した EVOH 樹脂組成物（組成物 27）を用いた以外は同様に行ない、多層構造体を作製した。得られた EVOH 樹脂組成物および多層構造体について、実施例 I-1 と同様に評価した。

[0766] [表 I-3]

	組成物	γ 1 層 [μm]	α 層[μm]	γ 2 層 [μm]	α/γ	衝撃強度 [$\text{kgf}\cdot\text{cm}$]	色調安定性(空気 雰囲気、2 10°C、2 時間)	接着強度 [N/15 mm]
実施例 I-35	組成物 2	5	15	5	3	19.32	53.44	-※1)
実施例 I-36	組成物 8	5	15	5	3	19.55	57.81	-※1)
比較例 I-26	組成物 27	5	15	5	3	15.27	60.40	-※1)

※1) 剥離しなかった

[0767] 脂肪族カルボン酸金属塩（D）を含有しない比較例 I-1 および 9 では、衝撃強度が 14.30 ($\text{kgf}\cdot\text{cm}$) および 13.93 ($\text{kgf}\cdot\text{cm}$) であるのに対し、脂肪族カルボン酸金属塩（D）を含有し、酢酸および／またはその塩（B）を含有しない比較例 I-2 では、衝撃強度が 17.33 ($\text{kgf}\cdot\text{cm}$) に向上した。しかし、接着強度が 2.70 (N/15mm) に低下した。

また、本発明で規定する式（1）を満たさない比較例 I-3～5 では、接着強度が低いものであった。本発明で規定する式（2）を満たさない比較例 I-9～11 では、衝撃強度が低いものであった。

さらに、脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属種が、長周期型周期表第 4 周期 d ブロックに属する元素から選ばれる 1 種ではない比較例 I-6～8 においても衝撃強度が低いものであった。

そして、脂肪族カルボン酸（C）と脂肪族カルボン酸金属塩（D）のアニオン種が同一種でない比較例 I-12～15 では、衝撃強度および接着強度が低いものであった。

これに対し、本発明の特徴的構成を有するEVOH樹脂組成物（組成物1～26）では、衝撃強度に優れながらも接着強度が低下せず優れた値を示した（実施例I-1～26）。さらに色調安定性も低下しないものであった。

さらに、本発明の特徴的構成を有するEVOH樹脂組成物（組成物1～26）は、EVOH樹脂組成物からなる樹脂組成物層に隣接する層が接着性樹脂層（実施例I-1～26）であっても、ポリアミド層（実施例I-35, 36）であっても、衝撃強度に優れながらも接着強度が低下せず優れた値を示し、さらに色調安定性も低下しないものであった。

[0768] また、本発明の特徴的構成を有するEVOH樹脂組成物（組成物1～26）は、EVOH樹脂組成物層の配置が非対称な構成（実施例I-27～34）であっても、衝撃強度およびガスバリア性に優れた値を示した。

[0769] 上記で得られた各実施例Iの多層構造体を用いて包装体を製造した。得られた包装体は、いずれも耐衝撃性および接着強度に優れ、色調安定性にも優れるものであった。

[0770] <<さらにホウ酸および／またはその塩（F）を含有し、上記式（4）を満たす第2の態様>>

[実施例II-1]

[EVOH樹脂組成物の製造]

EVOH（A）としてEVOH（a1）〔エチレン構造単位の含有量29モル%、ケン化度99.7モル%、MFR3.8g/10分（210℃、荷重2160g）のエチレンービニルアルコール共重合体〕を含有し、酢酸および／またはその塩（B）として酢酸ナトリウム（b1）を含有するEVOH（a1）ペレットを用いた。また、脂肪族カルボン酸（C）としてステアリン酸（c1）、脂肪族カルボン酸金属塩（D）としてステアリン酸亜鉛（d1）、ホウ酸および／またはその塩（F）としてホウ酸（f1）を用いた。

また、各成分の含有量としては、酢酸ナトリウム（b1）をEVOH（a1）、酢酸ナトリウム（b1）、ステアリン酸（c1）、ステアリン酸亜鉛

(d 1)、ホウ酸 (f 1) の含有量の総和に対して酢酸イオン換算で 432 ppm 用い、ステアリン酸 (c 1) を EVOH (a 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、ステアリン酸 (c 1)、ステアリン酸亜鉛 (d 1)、ホウ酸 (f 1) の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で 1.0 ppm 用い、ステアリン酸亜鉛 (d 1) を EVOH (a 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、ステアリン酸 (c 1)、ステアリン酸亜鉛 (d 1)、ホウ酸 (f 1) の含有量の総和に対して金属イオン換算で 20 ppm 用い、ホウ酸 (f 1) を EVOH (a 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、ステアリン酸 (c 1)、ステアリン酸亜鉛 (d 1)、ホウ酸 (f 1) の含有量の総和に対してホウ素換算で 59.4 ppm 用いた。EVOH (a 1) ペレット、ステアリン酸 (c 1)、ステアリン酸亜鉛 (d 1)、ホウ酸 (f 1) を一括でドライブレンドすることにより本発明の EVOH 樹脂組成物を製造した。

[0771] [多層構造体の製造]

3 種 5 層多層共押出キャストフィルム製膜装置に、上記で調製した EVOH 樹脂組成物、直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) [日本ポリエチレン社製「UF240」、MFR 2.1 g/10 分 (190℃、荷重 2160 g)]、接着性樹脂 (LyondellBasell 社製「PLEXAR P X3236」、MFR 2.0 g/10 分 [190℃、荷重 2160 g]) を供給して、下記条件で多層共押出成形により、LLDPE 層/接着性樹脂層/EVOH 樹脂組成物層/接着性樹脂層/LLDPE 層の 3 種 5 層構造の多層構造体 (フィルム) を得た。多層構造体の各層の厚み (μm) は、37.5/5/15/5/37.5 であった。成形装置のダイ温度は、全て 210℃ に設定した。

(多層共押出成形条件)

- ・ 中間層押出機 (EVOH 樹脂組成物) : 40 mm ϕ 単軸押出機 (バレル温度 : 210℃)
- ・ 上下層押出機 (LLDPE) : 40 mm ϕ 単軸押出機 (バレル温度 : 210℃)

- ・ 中上下層押出機（接着性樹脂）：32mmφ単軸押出機（バレル温度：210℃）
- ・ ダイ：3種5層フィードブロック型Tダイ（ダイ温度：210℃）
- ・ 引取速度：9.0m/分
- ・ ロール温度：80℃

[0772] 上記で得られたEVOH樹脂組成物に対しては、下記の色調安定性評価試験、伸長粘度評価試験を行い、また、上記で得られた多層構造体に対しては、下記の衝撃強度評価試験、接着強度評価試験、流動安定性評価試験を行った。

[0773] <EVOH樹脂組成物の色調安定性評価>

上記で製造したEVOH樹脂組成物5gを30mmφアルミカップ（アズワン社製、ディスポディニッシュPP-724）に入れ、空気雰囲気下で210℃×2時間静置したものを試料として色調評価に供した。色調評価は、下記装置および評価方法に基づいて行った。

- ・ 使用機器：ビジュアルアナライザーIRISVA400（アルファ・モス・ジャパン社製）
- ・ データ解析用ソフト：Alpha Soft V14.3
- ・ 対物レンズ：25mm（Basler社製）
- ・ 照明モード：上下照明
- ・ 評価方法：色調評価用試料を、上記ビジュアルアナライザーのチャンバー内のトレイにセットし、CCDカメラで色調評価用試料全体の平面画像を撮影した後、データ解析用ソフトを用いて画像処理を行うことで試料のカラーパターンを評価した。得られたカラーパターンのうち、一番存在割合が多かった色（主要色）の明度（L*）から、EVOH樹脂組成物の色調安定性を評価した。なお、色調安定性は、数値が高いほど色調安定性に優れ、逆に数値が低いほど色調安定性に劣ることを意味する。結果を表II-1-2に示す。

[0774] <EVOH樹脂組成物の伸長粘度（Pa・s）評価>

上記で製造したEVOH樹脂組成物の210℃、100S⁻¹での伸長粘度(Pa・s)を、キャピラリー型レオメーターを用いて、Cogswellの式[Polymer Engineering Science、12巻、64-73頁(1972)]、すなわち、以下の式(5)～(7)に基づいて、下記の条件で測定を行なうことにより評価した。結果を表II-1-2に示す。

$$\eta_e = [9(n+1)^2 P_0^2] / [32 \eta_s (d\gamma/dt)^2] \cdots \text{式(5)}$$

$$d\epsilon/dt = 4 \sigma_s (d\gamma/dt) / [3(n+1) P_0] \cdots \text{式(6)}$$

$$\sigma_s = k (d\gamma/dt)^n \cdots \text{式(7)}$$

η_e : 伸長粘度 (Pa・s)

η_s : 剪断粘度 (Pa・s)

$d\gamma/dt$: 剪断歪み速度 (s⁻¹)

$d\epsilon/dt$: 伸長歪み速度 (s⁻¹)

σ_s : 剪断応力 (Pa)

k、n: 定数

P_0 : 圧力損失 (Pa)

(伸長粘度測定条件)

測定装置: Gottfert社製RHEOGRAPH 20

測定温度: 210℃

予熱時間: 10分間

ロングダイ: 長さ10mm、直径1mm、流入角180°

ショートダイ: 長さ0.2mm、直径1mm、流入角180°

[0775] <多層構造体の衝撃強度>

上記で製造した多層構造体の衝撃強度(kgf・cm)を、23℃、50%RHの雰囲気中で、YSS式フィルムインパクトテスター(安田精機製作所社製、型式181)を用いて評価した。測定は計10回行い、その平均値を多層構造体の衝撃強度として評価した。なお、クランプ内径は60mm、衝撃球は半径12.7mmのものを、振り子の持ち上げ角度90°とし

た。なお、多層構造体の衝撃強度は、数値が高いほど衝撃強度に優れ、逆に数値が低いほど衝撃強度に劣ることを意味する。結果を表II-1-2に示す。

[0776] <多層構造体の接着強度>

上記で製造した多層構造体における、EVOH樹脂組成物層と接着性樹脂層との間の接着強度(N/15mm)を、下記のT-p e e l剥離試験により評価した。測定は計10回行い、その平均値を多層構造体の接着強度として評価した。なお、多層構造体の接着強度は、数値が高いほど接着強度に優れ、逆に数値が低いほど接着強度に劣ることを意味する。結果を表II-1-2に示す。

(T-p e e l剥離試験条件)

- ・装置：Autograph AGS-H (島津製作所社製)
- ・ロードセル：500N
- ・試験方法：T-p e e l法 (T形状にして剥離)
- ・試験片サイズ：幅15mm
- ・試験速度：300mm/min

[0777] <EVOH樹脂組成物の流動安定性評価>

上記で製造した多層構造体の外観を下記評価基準に基づいて目視確認することで、EVOH樹脂組成物の流動安定性を評価した。なお、EVOH樹脂組成物の流動安定性が高いほど、多層構造体中のEVOH層厚みが均一となるため多層構造体の外観が優れ、逆にEVOH樹脂組成物の流動安定性が低いほど、多層構造体中のEVOH層厚みが不均一となるため多層構造体の外観が劣ることを意味する。結果を表II-1-2に示す。

A：全体的にスジ、モヤおよびフィッシュアイがほとんど無く、外観が著しく良い。

B：部分的に微小なスジ、モヤおよびフィッシュアイがある。

C：全体的に大きなスジ、モヤおよびフィッシュアイがある。

D：全体的に非常に大きなスジ、モヤおよびフィッシュアイがある。

[0778] [実施例II-2]

実施例II-1において、ステアリン酸(c1)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)、ホウ酸(f1)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で2.4ppm用い、ステアリン酸亜鉛(d1)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)、ホウ酸(f1)の含有量の総和に対して金属イオン換算で50ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例II-1と同様に評価した。

[0779] [実施例II-3]

実施例II-1において、ステアリン酸(c1)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)、ホウ酸(f1)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で0.7ppm用い、ステアリン酸亜鉛(d1)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)、ホウ酸(f1)の含有量の総和に対して金属イオン換算で50ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例II-1と同様に評価した。

[0780] [実施例II-4]

実施例II-1において、ステアリン酸(c1)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)、ホウ酸(f1)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で4.9ppm用い、ステアリン酸亜鉛(d1)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)、ホウ酸(f1)の含有量の総和に対して金属イオン換算で100ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例II-1と同様に評価した。

[0781] [実施例II－5]

実施例II－4において、酢酸ナトリウム（b 1）の酢酸イオン換算での含有量を、EVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、ステアリン酸（c 1）、ステアリン酸亜鉛（d 1）、ホウ酸（f 1）の含有量の総和に対して324 ppm用い、ホウ酸（f 1）をEVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、ステアリン酸（c 1）、ステアリン酸亜鉛（d 1）、ホウ酸（f 1）の含有量の総和に対してホウ素換算で115.4 ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例II－1と同様に評価した。

[0782] [実施例II－6]

実施例II－1において、ステアリン酸（c 1）をEVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、ステアリン酸（c 1）、ステアリン酸亜鉛（d 1）、ホウ酸（f 1）の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で9.7 ppm用い、ステアリン酸亜鉛（d 1）をEVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、ステアリン酸（c 1）、ステアリン酸亜鉛（d 1）、ホウ酸（f 1）の含有量の総和に対して金属イオン換算で200 ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例II－1と同様に評価した。

[0783] [実施例II－7]

実施例II－1において、ステアリン酸（c 1）の代わりにカプリル酸（c 2）をEVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、カプリル酸（c 2）、カプリル酸亜鉛（d 2）、ホウ酸（f 1）の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で2.8 ppm用い、ステアリン酸亜鉛（d 1）の代わりにカプリル酸亜鉛（d 2）をEVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、カプリル酸（c 2）、カプリル酸亜鉛（d 2）、ホウ酸（f 1）の含有量の総和に対して金属イオン換算で20 ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物およ

び多層構造体について、実施例II－１と同様に評価した。

[0784] [実施例II－８]

実施例II－７において、カプリル酸（c 2）をEVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、カプリル酸（c 2）、カプリル酸亜鉛（d 2）、ホウ酸（f 1）の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で6.9 ppm用い、カプリル酸亜鉛（d 2）をEVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、カプリル酸（c 2）、カプリル酸亜鉛（d 2）、ホウ酸（f 1）の含有量の総和に対して金属イオン換算で50 ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例II－１と同様に評価した。

[0785] [実施例II－９]

実施例II－７において、カプリル酸（c 2）をEVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、カプリル酸（c 2）、カプリル酸亜鉛（d 2）、ホウ酸（f 1）の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で6.9 ppm用い、カプリル酸亜鉛（d 2）をEVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、カプリル酸（c 2）、カプリル酸亜鉛（d 2）、ホウ酸（f 1）の含有量の総和に対して金属イオン換算で50 ppm用い、ホウ酸（f 1）をEVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、カプリル酸（c 2）、カプリル酸亜鉛（d 2）、ホウ酸（f 1）の含有量の総和に対してホウ素換算で300 ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例II－１と同様に評価した。

[0786] [実施例II－１０]

実施例II－７において、酢酸ナトリウム（b 1）の酢酸イオン換算での含有量を、EVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、カプリル酸（c 2）、カプリル酸亜鉛（d 2）、ホウ酸（f 1）の含有量の総和に対して326 ppm用い、カプリル酸（c 2）をEVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、カプリル酸（c 2）、カプリル酸亜鉛（d 2）、ホウ酸（f 1）の含

有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で6.9 ppm用い、カプリル酸亜鉛(d2)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)、ホウ酸(f1)の含有量の総和に対して金属イオン換算で50 ppm用い、ホウ酸(f1)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)、ホウ酸(f1)の含有量の総和に対してホウ素換算で1.0 ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例II-1と同様に評価した。

[0787] [実施例II-11]

実施例II-7において、カプリル酸(c2)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)、ホウ酸(f1)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で13.8 ppm用い、カプリル酸亜鉛(d2)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)、ホウ酸(f1)の含有量の総和に対して金属イオン換算で100 ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例II-1と同様に評価した。

[0788] [実施例II-12]

実施例II-11において、酢酸ナトリウム(b1)の酢酸イオン換算での含有量を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)、ホウ酸(f1)の含有量の総和に対して324 ppm用い、ホウ酸(f1)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)、ホウ酸(f1)の含有量の総和に対してホウ素換算で115.4 ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例II-1と同様に評価した。

[0789] [実施例II-13]

実施例II-11において、酢酸ナトリウム（b1）の酢酸イオン換算での含有量を、EVOH（a1）、酢酸ナトリウム（b1）、カプリル酸（c2）、カプリル酸亜鉛（d2）、ホウ酸（f1）の含有量の総和に対して100ppm用い、ホウ酸（f1）をEVOH（a1）、酢酸ナトリウム（b1）、カプリル酸（c2）、カプリル酸亜鉛（d2）、ホウ酸（f1）の含有量の総和に対してホウ素換算で13.7ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例II-1と同様に評価した。

[0790] [実施例II-14]

実施例II-7において、カプリル酸（c2）をEVOH（a1）、酢酸ナトリウム（b1）、カプリル酸（c2）、カプリル酸亜鉛（d2）、ホウ酸（f1）の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で27.6ppm用い、カプリル酸亜鉛（d2）をEVOH（a1）、酢酸ナトリウム（b1）、カプリル酸（c2）、カプリル酸亜鉛（d2）、ホウ酸（f1）の含有量の総和に対して金属イオン換算で200ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例II-1と同様に評価した。

[0791] [実施例II-15]

実施例II-1において、ステアリン酸（c1）の代わりにラウリン酸（c3）をEVOH（a1）、酢酸ナトリウム（b1）、ラウリン酸（c3）、ラウリン酸亜鉛（d3）、ホウ酸（f1）の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で0.7ppm用い、ステアリン酸亜鉛（d1）の代わりにラウリン酸亜鉛（d3）をEVOH（a1）、酢酸ナトリウム（b1）、ラウリン酸（c3）、ラウリン酸亜鉛（d3）、ホウ酸（f1）の含有量の総和に対して金属イオン換算で20ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例II-1と同様に評価した。

[0792] [実施例II-16]

実施例II-15において、ラウリン酸(c3)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ラウリン酸(c3)、ラウリン酸亜鉛(d3)、ホウ酸(f1)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で1.8ppm用い、ラウリン酸亜鉛(d3)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ラウリン酸(c3)、ラウリン酸亜鉛(d3)、ホウ酸(f1)の含有量の総和に対して金属イオン換算で50ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例II-1と同様に評価した。

[0793] [実施例II-17]

実施例II-15において、ラウリン酸(c3)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ラウリン酸(c3)、ラウリン酸亜鉛(d3)、ホウ酸(f1)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で3.6ppm用い、ラウリン酸亜鉛(d3)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ラウリン酸(c3)、ラウリン酸亜鉛(d3)、ホウ酸(f1)の含有量の総和に対して金属イオン換算で100ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例II-1と同様に評価した。

[0794] [実施例II-18]

実施例II-17において、酢酸ナトリウム(b1)の酢酸イオン換算での含有量を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ラウリン酸(c3)、ラウリン酸亜鉛(d3)、ホウ酸(f1)の含有量の総和に対して324ppm用い、ホウ酸(f1)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ラウリン酸(c3)、ラウリン酸亜鉛(d3)、ホウ酸(f1)の含有量の総和に対してホウ素換算で115.4ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例II-1と同様に評価した。

[0795] [実施例II-19]

実施例II-15において、ラウリン酸(c3)をEVOH(a1)、酢酸

ナトリウム (b 1)、ラウリン酸 (c 3)、ラウリン酸亜鉛 (d 3)、ホウ酸 (f 1) の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で 7. 1 p p m 用い、ラウリン酸亜鉛 (d 3) を E V O H (a 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、ラウリン酸 (c 3)、ラウリン酸亜鉛 (d 3)、ホウ酸 (f 1) の含有量の総和に対して金属イオン換算で 2 0 0 p p m 用いた以外は同様に行ない、E V O H 樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られた E V O H 樹脂組成物および多層構造体について、実施例 II-1 と同様に評価した。

[0796] [実施例 II-2 0]

実施例 II-1 において、ステアリン酸 (c 1) の代わりにカプロン酸 (c 4) を E V O H (a 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、カプロン酸 (c 4)、カプロン酸亜鉛 (d 4)、ホウ酸 (f 1) の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で 9. 4 p p m 用い、ステアリン酸亜鉛 (d 1) の代わりにカプロン酸亜鉛 (d 4) を E V O H (a 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、カプロン酸 (c 4)、カプロン酸亜鉛 (d 4)、ホウ酸 (f 1) の含有量の総和に対して金属イオン換算で 5 0 p p m 用いた以外は同様に行ない、E V O H 樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られた E V O H 樹脂組成物および多層構造体について、実施例 II-1 と同様に評価した。

[0797] [実施例 II-2 1]

実施例 II-2 0 において、酢酸ナトリウム (b 1) の酢酸イオン換算での含有量を、E V O H (a 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、カプロン酸 (c 4)、カプロン酸亜鉛 (d 4)、ホウ酸 (f 1) の含有量の総和に対して 3 2 4 p p m 用い、カプロン酸 (c 4) を E V O H (a 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、カプロン酸 (c 4)、カプロン酸亜鉛 (d 4)、ホウ酸 (f 1) の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で 1 8. 8 p p m 用い、カプロン酸亜鉛 (d 4) を E V O H (a 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、カプロン酸 (c 4)、カプロン酸亜鉛 (d 4)、ホウ酸 (f 1) の含有量の総和に対して金属イオン換算で 1 0 0 p p m 用い、ホウ酸 (f 1) を E V O H (a 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、カプロン酸 (c 4)、カプロン酸亜鉛 (d 4)

）、ホウ酸（f 1）の含有量の総和に対してホウ素換算で115.4 ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例II-1と同様に評価した。

[0798] [実施例II-22]

実施例II-1において、ステアリン酸（c 1）の代わりにベヘン酸（c 5）をEVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、ベヘン酸（c 5）、ベヘン酸亜鉛（d 5）、ホウ酸（f 1）の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で2.9 ppm用い、ステアリン酸亜鉛（d 1）の代わりにベヘン酸亜鉛（d 5）をEVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、ベヘン酸（c 5）、ベヘン酸亜鉛（d 5）、ホウ酸（f 1）の含有量の総和に対して金属イオン換算で50 ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例II-1と同様に評価した。

[0799] [実施例II-23]

実施例II-22において、酢酸ナトリウム（b 1）の酢酸イオン換算での含有量が、EVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、ベヘン酸（c 5）、ベヘン酸亜鉛（d 5）、ホウ酸（f 1）の含有量の総和に対して324 ppm用い、ベヘン酸（c 5）をEVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、ベヘン酸（c 5）、ベヘン酸亜鉛（d 5）、ホウ酸（f 1）の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で5.7 ppm用い、ベヘン酸亜鉛（d 5）をEVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、ベヘン酸（c 5）、ベヘン酸亜鉛（d 5）、ホウ酸（f 1）の含有量の総和に対して金属イオン換算で100 ppm用い、ホウ酸（f 1）をEVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、ベヘン酸（c 5）、ベヘン酸亜鉛（d 5）、ホウ酸（f 1）の含有量の総和に対してホウ素換算で115.4 ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例II-1と同様に評価した。

[0800] [実施例II-24]

実施例II-8において、EVOH(a1)の代わりにEVOH(a2)〔エチレン構造単位の含有量25モル%、ケン化度99.7モル%、MFR4.0g/10分(210℃、荷重2160g)のエチレンービニルアルコール共重合体〕を用い、酢酸ナトリウム(b1)を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)、ホウ酸(f1)の含有量の総和に対して酢酸イオン換算で648ppm用い、ホウ酸(f1)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)、ホウ酸(f1)の含有量の総和に対してホウ素換算で76.9ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例II-1と同様に評価した。

[0801] [実施例II-25]

実施例II-8において、EVOH(a1)の代わりにEVOH(a3)〔エチレン構造単位の含有量44モル%、ケン化度99.7モル%、MFR3.5g/10分(210℃、荷重2160g)のエチレンービニルアルコール共重合体〕を用い、酢酸ナトリウム(b1)を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)、ホウ酸(f1)の含有量の総和に対して酢酸イオン換算で432ppm用い、ホウ酸(f1)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)、ホウ酸(f1)の含有量の総和に対してホウ素換算で124.1ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例II-1と同様に評価した。

[0802] [実施例II-26]

実施例II-8において、カプリル酸(c2)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)、ホウ酸(f1)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で269ppm用い

た以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例II-1と同様に評価した。

[0803] [実施例II-27]

実施例II-16において、ラウリン酸(c3)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ラウリン酸(c3)、ラウリン酸亜鉛(d3)、ホウ酸(f1)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で355ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例II-1と同様に評価した。

[0804] [比較例II-1]

実施例II-1において、ステアリン酸(c1)およびステアリン酸亜鉛(d1)を用いなかった以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例II-1と同様に評価した。

[0805] [比較例II-2]

実施例II-8において、EVOH(a1)の代わりにEVOH(a4)〔エチレン構造単位の含有量29モル%、ケン化度99.7モル%、MFR8.0g/10分(210℃、荷重2160g)のエチレン-ビニルアルコール共重合体〕を用い、酢酸および/またはその塩(B)、ホウ酸および/またはその塩(F)を含有しないこと以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例II-1と同様に評価した。

[0806] [比較例II-3]

実施例II-8において、ホウ酸(f1)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)、ホウ酸(f1)の含有量の総和に対してホウ素換算で524.6ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたE

VOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例II-1と同様に評価した。

[0807] [比較例II-4]

実施例II-8において、ホウ酸(f1)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、スカプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)、ホウ酸(f1)の含有量の総和に対してホウ素換算で0.26ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例II-1と同様に評価した。

[0808] [比較例II-5]

実施例II-1において、ステアリン酸(c1)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)、ホウ酸(f1)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で29.2ppm用い、ステアリン酸亜鉛(d1)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)、ホウ酸(f1)の含有量の総和に対して金属イオン換算で600ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例II-1と同様に評価した。

[0809] [比較例II-6]

実施例II-7において、カプリル酸(c2)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)、ホウ酸(f1)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で82.8ppm用い、カプリル酸亜鉛(d2)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)、ホウ酸(f1)の含有量の総和に対して金属イオン換算で600ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例II-1と同様に評価した。

[0810] [比較例II-7]

実施例II-15において、ラウリン酸(c3)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ラウリン酸(c3)、ラウリン酸亜鉛(d3)、ホウ酸(f1)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で21.4ppm用い、ラウリン酸亜鉛(d3)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ラウリン酸(c3)、ラウリン酸亜鉛(d3)、ホウ酸(f1)の含有量の総和に対して金属イオン換算で600ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例II-1と同様に評価した。

[0811] [比較例II-8]

実施例II-1において、ステアリン酸(c1)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸カルシウム、ホウ酸(f1)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で1.9ppm用い、ステアリン酸亜鉛(d1)の代わりにステアリン酸カルシウムをEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸カルシウム、ホウ酸(f1)の含有量の総和に対して金属イオン換算で50ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例II-1と同様に評価した。

[0812] [比較例II-9]

実施例II-1において、ステアリン酸(c1)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸マグネシウム、ホウ酸(f1)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で15.4ppm用い、ステアリン酸亜鉛(d1)の代わりにステアリン酸マグネシウムをEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸マグネシウム、ホウ酸(f1)の含有量の総和に対して金属イオン換算で50ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体につ

いて、実施例II－１と同様に評価した。

[0813] [比較例II－１０]

実施例II－１において、ステアリン酸（c 1）をEVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、ステアリン酸（c 1）、ステアリン酸ナトリウム、ホウ酸（f 1）の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で3.3 ppm用い、ステアリン酸亜鉛（d 1）の代わりにステアリン酸ナトリウムをEVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、ステアリン酸（c 1）、ステアリン酸ナトリウム、ホウ酸（f 1）の含有量の総和に対して金属イオン換算で50 ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例II－１と同様に評価した。

[0814] [比較例II－１１]

実施例II－１において、ステアリン酸（c 1）をEVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、ステアリン酸（c 1）、ホウ酸（f 1）の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で484 ppm用い、ステアリン酸亜鉛（d 1）を用いなかった以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例II－１と同様に評価した。

[0815] [比較例II－１２]

実施例II－２において、ステアリン酸（c 1）をEVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、ステアリン酸（c 1）、ステアリン酸亜鉛（d 1）、ホウ酸（f 1）の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で484 ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例II－１と同様に評価した。

[0816] [比較例II－１３]

実施例II－２において、ステアリン酸（c 1）をEVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、ステアリン酸（c 1）、ステアリン酸亜鉛（d 1）、

ホウ酸（f 1）の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で0.4 ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例II-1と同様に評価した。

[0817] [比較例II-14]

実施例II-2において、ステアリン酸亜鉛（d 1）の代わりにグルコン酸亜鉛三水和物をEVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、ステアリン酸（c 1）、グルコン酸亜鉛三水和物、ホウ酸（f 1）の含有量の総和に対して金属イオン換算で50 ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例II-1と同様に評価した。

[0818] [比較例II-15]

実施例II-2において、ステアリン酸亜鉛（d 1）の代わりにクエン酸亜鉛二水和物をEVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、ステアリン酸（c 1）、クエン酸亜鉛二水和物、ホウ酸（f 1）の含有量の総和に対して金属イオン換算で50 ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例II-1と同様に評価した。

[0819] [比較例II-16]

実施例II-2において、ステアリン酸亜鉛（d 1）の代わりにグルコン酸カルシウム一水和物をEVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、ステアリン酸（c 1）、グルコン酸カルシウム一水和物、ホウ酸（f 1）の含有量の総和に対して金属イオン換算で50 ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例II-1と同様に評価した。

[0820] [比較例II-17]

実施例II-2において、ステアリン酸亜鉛（d 1）の代わりにクエン酸カルシウム四水和物をEVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、ステアリ

ン酸（c 1）、クエン酸カルシウム四水和物、ホウ酸（f 1）の含有量の総和に対して金属イオン換算で50ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例II-1と同様に評価した。

[0821] [比較例II-18]

実施例II-11において、EVOH（a 1）の代わりにEVOH（a 5）〔エチレン構造単位の含有量38モル%、ケン化度99.7モル%、MFR 50g/10分（210℃、荷重2160g）のエチレンービニルアルコール共重合体〕を用い、酢酸ナトリウム（b 1）の酢酸イオン換算での含有量が、EVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、カプリル酸（c 2）、カプリル酸亜鉛（d 2）、ホウ酸（f 1）の含有量の総和に対して酢酸イオン換算で576ppm用い、ホウ酸（f 1）を用いなかった以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例II-1と同様に評価した。

[0822]

[表II-1-1]

	EVOH(A)のエチレン含有量 (モル%)	酢酸・酢酸塩 (B)含有量(酢酸イオン換算) [ppm]	脂肪酸カルボン酸(C)	(C)含有量(カルボン酸イオン換算) [ppm]	脂肪酸カルボン酸金属塩(D)	(D)含有量(金属イオン換算) [ppm]	ホウ酸・ホウ酸塩 (F)含有量 (ホウ素換算量) [ppm]
実施例 II-1	29	432	ステアリン酸	1.0	ステアリン酸亜鉛	20	59.4
実施例 II-2	29	432	ステアリン酸	2.4	ステアリン酸亜鉛	50	59.4
実施例 II-3	29	432	ステアリン酸	0.7	ステアリン酸亜鉛	50	59.4
実施例 II-4	29	432	ステアリン酸	4.9	ステアリン酸亜鉛	100	59.4
実施例 II-5	29	324	ステアリン酸	4.9	ステアリン酸亜鉛	100	115.4
実施例 II-6	29	432	ステアリン酸	9.7	ステアリン酸亜鉛	200	59.4
実施例 II-7	29	432	カプリル酸	2.8	カプリル酸亜鉛	20	59.4
実施例 II-8	29	432	カプリル酸	6.9	カプリル酸亜鉛	50	59.4
実施例 II-9	29	432	カプリル酸	6.9	カプリル酸亜鉛	50	300
実施例 II-10	29	326	カプリル酸	6.9	カプリル酸亜鉛	50	1.0
実施例 II-11	29	432	カプリル酸	13.8	カプリル酸亜鉛	100	59.4
実施例 II-12	29	324	カプリル酸	13.8	カプリル酸亜鉛	100	115.4
実施例 II-13	29	100	カプリル酸	13.8	カプリル酸亜鉛	100	13.7
実施例 II-14	29	432	カプリル酸	27.6	カプリル酸亜鉛	200	59.4
実施例 II-15	29	432	ラウリン酸	0.7	ラウリン酸亜鉛	20	59.4
実施例 II-16	29	432	ラウリン酸	1.8	ラウリン酸亜鉛	50	59.4
実施例 II-17	29	432	ラウリン酸	3.6	ラウリン酸亜鉛	100	59.4
実施例 II-18	29	324	ラウリン酸	3.6	ラウリン酸亜鉛	100	115.4
実施例 II-19	29	432	ラウリン酸	7.1	ラウリン酸亜鉛	200	59.4
実施例 II-20	29	432	カブロン酸	9.4	カブロン酸亜鉛	50	59.4
実施例 II-21	29	324	カブロン酸	18.8	カブロン酸亜鉛	100	115.4
実施例 II-22	29	432	ベヘン酸	2.9	ベヘン酸亜鉛	50	59.4
実施例 II-23	29	324	ベヘン酸	5.7	ベヘン酸亜鉛	100	115.4
実施例 II-24	25	648	カプリル酸	6.9	カプリル酸亜鉛	50	76.9
実施例 II-25	44	432	カプリル酸	6.9	カプリル酸亜鉛	50	124.1
実施例 II-26	29	432	カプリル酸	269	カプリル酸亜鉛	50	59.4
実施例 II-27	29	432	ラウリン酸	355	ラウリン酸亜鉛	50	59.4
比較例 II-1	29	432	-	0	-	0	59.4
比較例 II-2	29	0	カプリル酸	6.9	カプリル酸亜鉛	50	0
比較例 II-3	29	432	カプリル酸	6.9	カプリル酸亜鉛	50	524.6
比較例 II-4	29	432	カプリル酸	6.9	カプリル酸亜鉛	50	0.26
比較例 II-5	29	432	ステアリン酸	29.2	ステアリン酸亜鉛	600	59.4
比較例 II-6	29	432	カプリル酸	82.8	カプリル酸亜鉛	600	59.4
比較例 II-7	29	432	ラウリン酸	21.4	ラウリン酸亜鉛	600	59.4
比較例 II-8	29	432	ステアリン酸	1.9	ステアリン酸Ca	50	59.4
比較例 II-9	29	432	ステアリン酸	15.4	ステアリン酸Mg	50	59.4
比較例 II-10	29	432	ステアリン酸	3.3	ステアリン酸Na	50	59.4
比較例 II-11	29	432	ステアリン酸	484	-	0	59.4
比較例 II-12	29	432	ステアリン酸	484	ステアリン酸亜鉛	50	59.4
比較例 II-13	29	432	ステアリン酸	0.4	ステアリン酸亜鉛	50	59.4
比較例 II-14	29	432	ステアリン酸	2.4	グルコン酸亜鉛 三水和物	50	59.4
比較例 II-15	29	432	ステアリン酸	2.4	クエン酸亜鉛 二水和物	50	59.4
比較例 II-16	29	432	ステアリン酸	2.4	グルコン酸カルシウム 一水和物	50	59.4
比較例 II-17	29	432	ステアリン酸	2.4	クエン酸カルシウム 四水和物	50	59.4
比較例 II-18	38	576	カプリル酸	13.8	カプリル酸亜鉛	100	0

[0823] [表II-1-2]

	(D) / (B)	(D) / (C)	(D) / (F)	(B) / (C)	(F) / (C)	伸長粘度 [Pa·s](210°C、 100 S ⁻¹)	衝擊強度 [kgf·cm]	色調安定性(空 氣雰囲気、21 0°C、2時間)	接着強度 [N/15mm m]	流動安 定性
実施例 II-1	0.05	20	0.34	432	59.4	4640	17.13	57.32	7.20	A
実施例 II-2	0.12	20.83	0.84	180	24.75	4640	17.39	53.44	7.15	A
実施例 II-3	0.12	71.43	0.84	617.14	84.86	4640	16.23	51.06	6.97	A
実施例 II-4	0.23	20.41	1.68	88.16	12.12	4640	17.59	48.16	6.98	A
実施例 II-5	0.31	20.41	0.87	66.12	23.55	5327	17.78	64.60	6.91	A
実施例 II-6	0.46	20.62	3.37	44.54	6.12	4640	17.79	45.00	6.37	A
実施例 II-7	0.05	7.14	0.34	154.29	21.21	4640	17.70	59.34	7.21	A
実施例 II-8	0.12	7.25	0.84	62.61	8.61	4640	18.01	57.81	7.19	A
実施例 II-9	0.12	7.25	0.17	62.61	43.48	25852	16.28	54.31	7.16	B
実施例 II-10	0.15	7.25	50	47.25	0.14	2557	16.12	52.05	7.22	A
実施例 II-11	0.23	7.25	1.68	31.3	4.3	4640	18.25	55.37	7.13	A
実施例 II-12	0.31	7.25	0.87	23.48	8.36	5327	18.40	64.75	7.07	A
実施例 II-13	1	7.25	7.3	7.25	0.99	3008	17.53	57.12	7.13	A
実施例 II-14	0.46	7.25	3.37	15.65	2.15	4640	18.49	50.95	6.93	A
実施例 II-15	0.05	28.57	0.34	617.14	84.86	4640	17.41	58.53	7.21	A
実施例 II-16	0.12	27.78	0.84	240	33	4640	17.70	56.06	7.17	A
実施例 II-17	0.23	27.78	1.68	120	16.5	4640	17.92	52.49	7.08	A
実施例 II-18	0.31	27.78	0.87	90	32.06	5327	18.10	67.77	7.01	A
実施例 II-19	0.46	28.17	3.37	60.85	8.37	4640	18.14	47.42	6.74	A
実施例 II-20	0.12	5.32	0.84	45.96	6.32	4640	18.23	57.69	7.20	A
実施例 II-21	0.31	5.32	0.87	17.23	6.14	5327	18.64	69.74	7.09	A
実施例 II-22	0.12	17.24	0.84	148.97	20.48	4640	17.13	54.39	7.20	A
実施例 II-23	0.31	17.54	0.87	56.84	20.25	5327	17.52	65.75	6.83	A
実施例 II-24	0.08	7.25	0.65	93.91	11.14	3801	17.98	56.07	7.30	A
実施例 II-25	0.12	7.25	0.4	62.61	17.99	4900	18.18	61.69	7.20	A
実施例 II-26	0.12	0.19	0.84	1.61	0.22	4640	15.45	52.37	7.20	A
実施例 II-27	0.12	0.14	0.84	1.22	0.17	4640	15.15	50.77	7.20	A
比較例 II-1	0	-	0	∞	-	4640	14.30	60.40	7.22	A
比較例 II-2	∞	7.25	∞	0	0	2278	17.33	57.69	2.70	A
比較例 II-3	0.12	7.25	0.1	62.61	76.03	48040	5.50	46.69	7.20	D
比較例 II-4	0.12	7.25	192.31	62.61	0.04	2521	14.73	52.25	7.20	A
比較例 II-5	1.39	20.55	10.1	14.79	2.03	4640	18.10	42.40	3.11	C
比較例 II-6	1.39	7.25	10.1	5.22	0.72	4640	18.87	49.10	4.97	C
比較例 II-7	1.39	28.04	10.1	20.19	2.78	4640	18.48	45.11	3.38	C
比較例 II-8	0.12	26.32	0.84	227.37	31.26	4640	14.24	52.19	7.20	A
比較例 II-9	0.12	3.25	0.84	28.05	3.86	4640	13.91	47.69	7.20	C
比較例 II-10	0.12	15.15	0.84	130.91	18	4640	14.44	57.69	7.40	A
比較例 II-11	0	0	0	0.89	0.12	4640	13.93	53.15	7.20	A
比較例 II-12	0.12	0.1	0.84	0.89	0.12	4640	14.75	48.47	7.20	A
比較例 II-13	0.12	125	0.84	1080	148.5	4640	15.04	48.63	6.79	A
比較例 II-14	0.12	20.83	0.84	180	24.75	4640	12.26	15.14	5.30	D
比較例 II-15	0.12	20.83	0.84	180	24.75	4640	10.96	42.74	5.50	D
比較例 II-16	0.12	20.83	0.84	180	24.75	4640	12.16	20.94	5.00	D
比較例 II-17	0.12	20.83	0.84	180	24.75	4640	10.66	44.74	4.90	D
比較例 II-18	0.17	7.25	∞	41.74	0	320	13.12	74.96	7.20	D

[0824] 脂肪族カルボン酸金属塩（D）を含有しない比較例II-1および11では、衝撃強度が14.30（kgf・cm）および13.93（kgf・cm）であるのに対し、脂肪族カルボン酸金属塩（D）を含有し、酢酸および／またはその塩（B）を含有しない比較例II-2では、衝撃強度が17.33（kgf・cm）に向上した。しかし、接着強度が2.70（N／15mm）に低下した。また、本発明で規定する式（1）を満たさない比較例II-5～7では、接着強度が低く、流動安定性に劣るものであった。本発明で規定する式（2）を満たさない比較例II-11～13では、衝撃強度が低いものであった。本発明で規定する式（4）を満たさない比較例II-3では、衝撃強度が低く、流動安定性に劣るものであり、本発明で規定する式（4）を満たさない比較例II-4は衝撃強度が低いものであった。

さらに、脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属種が、長周期型周期表第4周期dブロックに属する元素から選ばれる1種ではない比較例II-8～10においても衝撃強度が低いものであり、比較例II-9はさらに流動安定性に劣るものであった。

そして、脂肪族カルボン酸（C）と脂肪族カルボン酸金属塩（D）のアニオン種が同一種でない比較例II-14～17では、衝撃強度および接着強度が低だけでなく、流動安定性に劣るものであった。

さらに、ホウ酸（F）を含有せず、本発明で規定する式（4）を満たさない比較例II-18では、衝撃強度が低く、流動安定性に劣るものであった。

これに対し、本発明の特徴的構成を有するEVOH樹脂組成物（実施例II-1～27）では、衝撃強度に優れながらも接着強度が低下せず優れた値を示した。さらに流動安定性に優れ、色調安定性も低下しないものであった。

[0825] 上記で得られた各実施例の多層構造体を用いて包装体を製造した。得られた包装体は、いずれも耐衝撃性と接着強度に優れるものであった。また、ガスバリア性にも優れるものであった。

[0826] <<上記（A）成分が、エチレン構造単位の含有量の異なる2種以上のEVOHである第3の態様>>

[実施例III－１]

〔EVOH樹脂組成物の製造〕

EVOH (A1) [EVOH (a1) : エチレン構造単位の含有量29モル%、ケン化度99.7モル%、MFR3.8g/10分(210℃、荷重2160g)を75部に対しEVOH (a8) : エチレン構造単位の含有量44モル%、ケン化度98.5モル%、MFR4.0g/10分(210℃、荷重2160g)を25部ドライブレンドしたエチレンービニルアルコール共重合体]を含有し、酢酸および/またはその塩(B)として酢酸ナトリウム(b1)を含有するEVOH (A1)ペレットを用いた。また、脂肪族カルボン酸(C)としてステアリン酸(c1)、脂肪族カルボン酸金属塩(D)としてステアリン酸亜鉛(d1)、ホウ酸および/またはその塩(F)としてホウ酸(f1)を用いた。

また、各成分の含有量としては、酢酸ナトリウム(b1)をEVOH (A1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)の含有量の総和に対して酢酸イオン換算で360ppm用い、ステアリン酸(c1)をEVOH (A1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で1.0ppm用い、ステアリン酸亜鉛(d1)をEVOH (A1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)の含有量の総和に対して金属イオン換算で20ppm用い、ホウ酸(f1)をEVOH (A1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)、ホウ酸(f1)の含有量の総和に対してホウ素換算で74.75ppm用いた。EVOH (A1)ペレット、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)、ホウ酸(f1)を一括でドライブレンドすることにより本発明のEVOH樹脂組成物を製造した。

[0827] 〔多層構造体の製造1〕

3種5層多層共押出キャストフィルム製膜装置に、上記で調製したEVOH樹脂組成物、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)〔日本ポリエチレ

ン社製「UF240」、MFR2.1g/10分(190℃、荷重2160g)」、接着性樹脂(LyondellBasell社製「PLEXAR PX3236」、MFR2.0g/10分[190℃、荷重2160g])を供給して、下記条件で多層共押出成形により、LLDPE層/接着性樹脂層/EVOH樹脂組成物層/接着性樹脂層/LLDPE層の3種5層構造の多層構造体(フィルム)を得た。多層構造体の各層の厚み(μm)は、37.5/5/15/5/37.5であった。成形装置のダイ温度は、全て210℃に設定した。

(多層共押出成形条件1)

- ・中間層押出機(EVOH樹脂組成物):40mmφ単軸押出機(バレル温度:210℃)
- ・上下層押出機(LLDPE):40mmφ単軸押出機(バレル温度:210℃)
- ・中上下層押出機(接着性樹脂):32mmφ単軸押出機(バレル温度:210℃)
- ・ダイ:3種5層フィードブロック型Tダイ(ダイ温度:210℃)
- ・引取速度:9.0m/分
- ・ロール温度:80℃

[0828] 上記で得られたEVOH樹脂組成物に対しては、下記の色調安定性評価試験、伸長粘度評価試験を行い、また、上記で得られた多層構造体に対しては、下記の衝撃強度評価試験、接着強度評価試験、二次成形性評価試験を行った。

[0829] <EVOH樹脂組成物の色調安定性評価>

上記で製造したEVOH樹脂組成物5gを30mmφアルミカップ(アズワン社製、ディスポディニッシュPP-724)に入れ、空気雰囲気下で210℃×2時間静置したものを試料として色調評価に供した。色調評価は、下記装置および評価方法に基づいて行った。

- ・使用機器:ビジュアルアナライザーIRISVA400(アルファ・モ

ス・ジャパン社製)

・データ解析用ソフト：Alpha Soft V14.3

・対物レンズ：25mm (Basler社製)

・照明モード：上下照明

・評価方法：色調評価用試料を、上記ビジュアルアナライザーのチャンバー内のトレイにセットし、CCDカメラで色調評価用試料全体の平面画像を撮影した後、データ解析用ソフトを用いて画像処理を行うことで試料のカラーパターンを評価した。得られたカラーパターンのうち、一番存在割合が多かった色（主要色）の明度（ L^* ）から、EVOH樹脂組成物の色調安定性を評価した。なお、色調安定性は、数値が高いほど色調安定性に優れ、逆に数値が低いほど色調安定性に劣ることを意味する。結果を表III-1-2に示す。

[0830] <EVOH樹脂組成物の伸長粘度（ $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ）評価>

上記で製造したEVOH樹脂組成物の 210°C 、 100S^{-1} での伸長粘度（ $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ）を、キャピラリー型レオメーターを用いて、Cogswellの式 [Polymer Engineering Science、12巻、64-73頁（1972）]、すなわち、以下の式（III4）～（III6）に基づいて、下記の条件で測定を行なうことにより評価した。結果を表III-1-2に示す。

（Cogswell式）

$$\eta_e = [9(n+1)^2 P_0^2] / [32 \eta_s (d\gamma/dt)^2] \cdots \text{式 (III4)}$$

$$d\varepsilon/dt = 4 \sigma_s (d\gamma/dt) / [3(n+1) P_0] \cdots \text{式 (III5)}$$

$$\sigma_s = k (d\gamma/dt)^n \cdots \text{式 (III6)}$$

η_e ：伸長粘度（ $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ）

η_s ：剪断粘度（ $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ）

$d\gamma/dt$ ：剪断歪み速度（ s^{-1} ）

$d\varepsilon / dt$: 伸長歪み速度 (s^{-1})

σ_s : 剪断応力 (Pa)

k、n : 定数

P_0 : 圧力損失 (Pa)

(伸長粘度測定条件)

測定装置 : Gottfert 社製 RHEOGRAPH 20

測定温度 : 210℃

予熱時間 : 10分間

ロングダイ : 長さ 10 mm、直径 1 mm、流入角 180°

ショートダイ : 長さ 0.2 mm、直径 1 mm、流入角 180°

[0831] <多層構造体の衝撃強度>

上記で製造した多層構造体の衝撃強度 ($kgf \cdot cm$) を、23℃、50%RHの雰囲気中で、YSS式フィルムインパクトテスター (安田精機製作所社製、型式181) を用いて評価した。測定は計10回行い、その平均値を多層構造体の衝撃強度として評価した。なお、クランプ内径は60 mm、衝撃球は半径12.7 mmのものを、振り子の持ち上げ角度90°とした。なお、多層構造体の衝撃強度は、数値が高いほど衝撃強度に優れ、逆に数値が低いほど衝撃強度に劣ることを意味する。結果を表III-1-2に示す。

[0832] <多層構造体の接着強度>

上記で製造した多層構造体における、EVOH樹脂組成物層と接着性樹脂層との間の接着強度 ($N/15 mm$) を、下記のT-peel剥離試験により評価した。測定は計10回行い、その平均値を多層構造体の接着強度として評価した。なお、多層構造体の接着強度は、数値が高いほど接着強度に優れ、逆に数値が低いほど接着強度に劣ることを意味する。結果を表III-1-2に示す。

(T-peel剥離試験条件)

・装置 : Autograph AGS-H (島津製作所社製)

- ・ロードセル：500N
- ・試験方法：T型剥離法（T形状にして剥離）
- ・試験片サイズ：幅15mm
- ・試験速度：300mm/min

[0833] <多層構造体の二次成形性評価>

[多層構造体の製造2]

3種5層共押出しTダイシート製膜装置に、上記で調製したEVOH樹脂組成物、ポリプロピレン（日本ポリプロ社製「EG7FTB」、MFR1.3g/10分〔230℃、荷重2160g〕）、接着性樹脂（LyondellBasell社製「PLEXAR PX6002」、MFR2.3g/10分〔230℃、荷重2160g〕）を供給して、共押出により、ポリプロピレン層/接着性樹脂層/EVOH樹脂組成物層/接着性樹脂層/ポリプロピレン層の3種5層構造の多層構造体（シート）を得た。多層構造体の各層の厚み（ μm ）は、540/30/60/30/540である。成形装置のダイ温度は、全て210℃に設定した。

[0834] [多層容器の成形]

真空圧空成形機（浅野研究所社製プラグアシスト型真空圧空成形機）の金型温度50℃・ヒーター温度500℃に設定し、上記で得た3種5層の多層構造体（縦×横＝40mm×40mm、厚み1200 μm 、EVOH樹脂組成物層の厚み60 μm ）を用いて、多層容器（上面径63mm、底面径56mm、深さ79mm、絞り比（成形品の深さ（mm）/成形品の最大直径（mm））が1.5）を作製した。

積層シート加熱軟化のための加熱時間（ヒーター温度500℃）を、35秒間として、多層容器品を得た。

[0835] [多層容器二次成形性の評価]

上記で製造した多層容器の外観を下記評価基準に基づいて目視確認することで、多層容器の二次成形性を評価した。結果を表III-1-2に示す。

A：スジがない、もしくは僅かにスジ（太さ100 μm 未満）がみられる

程度

B : 部分的に微小なスジ (太さ $100 \sim 300 \mu\text{m}$ 未満) がある。

C : 全体的に大きなスジ (太さ $300 \mu\text{m}$ 以上) があつた。

[0836] [実施例III-2]

実施例III-1において、ステアリン酸 (c1) をEVOH (A1)、酢酸ナトリウム (b1)、ステアリン酸 (c1)、ステアリン酸亜鉛 (d1) の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で2.4 ppm用い、ステアリン酸亜鉛 (d1) をEVOH (A1)、酢酸ナトリウム (b1)、ステアリン酸 (c1)、ステアリン酸亜鉛 (d1) の含有量の総和に対して金属イオン換算で50 ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例III-1と同様に評価した。

[0837] [実施例III-3]

実施例III-1において、ステアリン酸 (c1) をEVOH (A1)、酢酸ナトリウム (b1)、ステアリン酸 (c1)、ステアリン酸亜鉛 (d1) の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で0.7 ppm用い、ステアリン酸亜鉛 (d1) をEVOH (A1)、酢酸ナトリウム (b1)、ステアリン酸 (c1)、ステアリン酸亜鉛 (d1) の含有量の総和に対して金属イオン換算で50 ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例III-1と同様に評価した。

[0838] [実施例III-4]

実施例III-1において、ステアリン酸 (c1) をEVOH (A1)、酢酸ナトリウム (b1)、ステアリン酸 (c1)、ステアリン酸亜鉛 (d1) の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で4.9 ppm用い、ステアリン酸亜鉛 (d1) をEVOH (A1)、酢酸ナトリウム (b1)、ステアリン酸 (c1)、ステアリン酸亜鉛 (d1) の含有量の総和に対して金属イオン換算で100 ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および

び多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例III-1と同様に評価した。

[0839] [実施例III-5]

実施例III-1において、ステアリン酸(c1)の代わりにカプリル酸(c2)をEVOH(A1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で2.8ppm用い、ステアリン酸亜鉛(d1)の代わりにカプリル酸亜鉛(d2)をEVOH(A1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)の含有量の総和に対して金属イオン換算で20ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例III-1と同様に評価した。

[0840] [実施例III-6]

実施例III-5において、EVOH(A1)の代わりにEVOH(A2)〔EVOH(a2)：エチレン構造単位の含有量29モル%、ケン化度9.7モル%、MFR4.6g/10分(210℃、荷重2160g)を75部に対しEVOH(a8)：エチレン構造単位の含有量44モル%、ケン化度98.5モル%、MFR4.0g/10分(210℃、荷重2160g)を25部ドライブレンドしたエチレンービニルアルコール共重合体〕を用い、酢酸ナトリウム(b1)をEVOH(A2)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)の含有量の総和に対して酢酸イオン換算で344ppm用い、ホウ酸(f1)をEVOH(A2)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)、ホウ酸(f1)の含有量の総和に対してホウ素換算で65.83ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例III-1と同様に評価した。

[0841] [実施例III-7]

実施例III-5において、カプリル酸(c2)をEVOH(A1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で6.9ppm用い、カプリル酸亜鉛(d2)をEVOH(A1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)の含有量の総和に対して金属イオン換算で50ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例II-1と同様に評価した。

[0842] [実施例III-8]

実施例III-6において、カプリル酸(c2)をEVOH(A2)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で6.9ppm用い、カプリル酸亜鉛(d2)をEVOH(A2)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)の含有量の総和に対して金属イオン換算で50ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例II-1と同様に評価した。

[0843] [実施例III-9]

実施例III-5において、カプリル酸(c2)をEVOH(A1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で6.9ppm用い、カプリル酸亜鉛(d2)をEVOH(A1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)の含有量の総和に対して金属イオン換算で50ppm用い、ホウ酸(f1)をEVOH(A1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)、ホウ酸(f1)の含有量の総和に対してホウ素換算で320ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例III-1と同様に評価した。

[0844] [実施例III-10]

実施例III-5において、カプリル酸(c2)をEVOH(A1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で13.8ppm用い、カプリル酸亜鉛(d2)をEVOH(A1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)の含有量の総和に対して金属イオン換算で100ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例III-1と同様に評価した。

[0845] [実施例III-11]

実施例III-6において、カプリル酸(c2)をEVOH(A2)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で13.8ppm用い、カプリル酸亜鉛(d2)をEVOH(A2)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)の含有量の総和に対して金属イオン換算で100ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例III-1と同様に評価した。

[0846] [実施例III-12]

実施例III-5において、EVOH(A1)の代わりにEVOH(A3)〔EVOH(a3)：エチレン構造単位の含有量29モル%、ケン化度99.7モル%、MFR6.8g/10分(210℃、荷重2160g)を75部に対しEVOH(a8)：エチレン構造単位の含有量44モル%、ケン化度98.5モル%、MFR4.0g/10分(210℃、荷重2160g)を25部ドライブレンドしたエチレンービニルアルコール共重合体〕を用い、酢酸ナトリウム(b1)をEVOH(A3)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)の含有量の総和に対して酢酸イオン換算で100ppm用い、カプリル酸(c2)をEVOH(A3)、酢

酸ナトリウム (b 1)、カプリル酸 (c 2)、カプリル酸亜鉛 (d 2) の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で 6.9 ppm 用い、カプリル酸亜鉛 (d 2) を EVOH (A 3)、酢酸ナトリウム (b 1)、カプリル酸 (c 2)、カプリル酸亜鉛 (d 2) の含有量の総和に対して金属イオン換算で 100 ppm 用いた以外は同様に行ない、EVOH 樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られた EVOH 樹脂組成物および多層構造体について、実施例 III-1 と同様に評価した。

[0847] [実施例 III-1 3]

実施例 III-1 において、ステアリン酸 (c 1) の代わりにラウリン酸 (c 3) を EVOH (A 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、ラウリン酸 (c 3)、ラウリン酸亜鉛 (d 3) の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で 0.7 ppm 用い、ステアリン酸亜鉛 (d 1) の代わりにラウリン酸亜鉛 (d 3) を EVOH (A 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、ラウリン酸 (c 3)、ラウリン酸亜鉛 (d 3) の含有量の総和に対して金属イオン換算で 20 ppm 用いた以外は同様に行ない、EVOH 樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られた EVOH 樹脂組成物および多層構造体について、実施例 III-1 と同様に評価した。

[0848] [実施例 III-1 4]

実施例 III-1 3 において、ラウリン酸 (c 3) を EVOH (A 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、ラウリン酸 (c 3)、ラウリン酸亜鉛 (d 3) の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で 1.8 ppm 用い、ラウリン酸亜鉛 (d 3) を EVOH (A 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、ラウリン酸 (c 3)、ラウリン酸亜鉛 (d 3) の含有量の総和に対して金属イオン換算で 50 ppm 用いた以外は同様に行ない、EVOH 樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られた EVOH 樹脂組成物および多層構造体について、実施例 III-1 と同様に評価した。

[0849] [実施例 III-1 5]

実施例 III-1 3 において、ラウリン酸 (c 3) を EVOH (A 1)、酢酸

ナトリウム (b 1)、ラウリン酸 (c 3)、ラウリン酸亜鉛 (d 3) の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で 3.6 ppm 用い、ラウリン酸亜鉛 (d 3) を EVOH (A 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、ラウリン酸 (c 3)、ラウリン酸亜鉛 (d 3) の含有量の総和に対して金属イオン換算で 100 ppm 用いた以外は同様に行ない、EVOH 樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られた EVOH 樹脂組成物および多層構造体について、実施例 III-1 と同様に評価した。

[0850] [実施例 III-16]

実施例 III-1 において、ステアリン酸 (c 1) の代わりにベヘン酸 (c 5) を EVOH (A 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、ベヘン酸 (c 5)、ベヘン酸亜鉛 (d 5) の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で 2.9 ppm 用い、ステアリン酸亜鉛 (d 1) の代わりにベヘン酸亜鉛 (d 5) を EVOH (A 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、ベヘン酸 (c 5)、ベヘン酸亜鉛 (d 5) の含有量の総和に対して金属イオン換算で 50 ppm 用いた以外は同様に行ない、EVOH 樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られた EVOH 樹脂組成物および多層構造体について、実施例 III-1 と同様に評価した。

[0851] [実施例 III-17]

実施例 III-7 において、EVOH (A 1) の代わりに EVOH (A 4) [EVOH (a 1) : エチレン構造単位の含有量 29 モル%、ケン化度 99.7 モル%、MFR 3.8 g/10 分 (210℃、荷重 2160 g) を 85 部に対し EVOH (a 9) : エチレン構造単位の含有量 44 モル%、ケン化度 99.6 モル%、MFR 3.2 g/10 分 (210℃、荷重 2160 g) を 15 部ドライブレンドしたエチレンービニルアルコール共重合体] を用い、酢酸ナトリウム (b 1) を EVOH (A 4)、酢酸ナトリウム (b 1)、カプリル酸 (c 2)、カプリル酸亜鉛 (d 2) の含有量の総和に対して酢酸イオン換算で 432 ppm 用い、ホウ酸 (f 1) を EVOH (A 4)、酢酸ナトリウム (b 1)、カプリル酸 (c 2)、カプリル酸亜鉛 (d 2)、ホウ酸

(f 1) の含有量の総和に対してホウ素換算で50.53 ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例III-1と同様に評価した。

[0852] [実施例III-18]

実施例III-5において、EVOH(A1)の代わりにEVOH(A5) [EVOH(a5) : エチレン構造単位の含有量32モル%、ケン化度99.6モル%、MFR3.8g/10分(210℃、荷重2160g)を65部、EVOH(a6) : エチレン構造単位の含有量38モル%、ケン化度99.6モル%、MFR3.8g/10分(210℃、荷重2160g)を10部、EVOH(a9) : エチレン構造単位の含有量44モル%、ケン化度99.6モル%、MFR3.2g/10分(210℃、荷重2160g)を25部ドライブレンドしたエチレン-ビニルアルコール共重合体]を用い、酢酸ナトリウム(b1)をEVOH(A5)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で453 ppm用い、ホウ酸(f1)をEVOH(A5)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)、ホウ酸(f1)の含有量の総和に対して154.66 ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例III-1と同様に評価した。

[0853] [実施例III-19]

実施例III-18において、カプリル酸(c2)をEVOH(A5)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で6.9 ppm用い、カプリル酸亜鉛(d2)をEVOH(A5)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)の含有量の総和に対して金属イオン換算で50 ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体

を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例III-1と同様に評価した。

[0854] [実施例III-20]

実施例III-18において、カプリル酸(c2)をEVOH(A5)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で13.8ppm用い、カプリル酸亜鉛(d2)をEVOH(A5)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)の含有量の総和に対して金属イオン換算で100ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例III-1と同様に評価した。

[0855] [実施例III-21]

実施例III-7において、EVOH(A1)の代わりにEVOH(A6)〔EVOH(a7)：エチレン構造単位の含有量25モル%、ケン化度99.6モル%、MFR4.0g/10分(210℃、荷重2160g)を80部、EVOH(a8)：エチレン構造単位の含有量44モル%、ケン化度98.5モル%、MFR4.0g/10分(210℃、荷重2160g)を20部ドライブレンドしたエチレンービニルアルコール共重合体〕を用い、酢酸ナトリウム(b1)をEVOH(A6)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)の含有量の総和に対して547ppm用い、ホウ酸(f1)をEVOH(A6)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)、ホウ酸(f1)の含有量の総和に対してホウ素換算で85.68ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例III-1と同様に評価した。

[0856] [実施例III-22]

実施例III-7において、カプリル酸(c2)をEVOH(A1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)の含有量

の総和に対してカルボン酸イオン換算で269ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例III-1と同様に評価した。

[0857] [実施例III-23]

実施例III-14において、ラウリン酸(c3)をEVOH(A1)、酢酸ナトリウム(b1)、ラウリン酸(c3)、ラウリン酸亜鉛(d3)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で354.8ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例III-1と同様に評価した。

[0858] [比較例III-1]

実施例III-7において、EVOH(A1)の代わりにEVOH(A7)〔EVOH(a4)：エチレン構造単位の含有量29モル%、ケン化度99.7モル%、MFR3.8g/10分(210℃、荷重2160g)100部〕を用い、酢酸ナトリウム(b1)をEVOH(A7)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)の含有量の総和に対して酢酸イオン換算で432ppm用い、ホウ酸(f1)をEVOH(A7)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)、ホウ酸(f1)の含有量の総和に対してホウ素換算で59.45ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例III-1と同様に評価した。

[0859] [比較例III-2]

実施例III-1において、ステアリン酸(c1)およびステアリン酸亜鉛(d1)を用いなかった以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例III-1と同様に評価した。

[0860] [比較例III-3]

実施例III-7において、EVOH(A1)の代わりにEVOH(A8)を用い〔EVOH(a4):エチレン構造単位の含有量29モル%、ケン化度99.7モル%、MFR8.0g/10分(210℃、荷重2160g)を75部に対しEVOH(a8):エチレン構造単位の含有量44モル%、ケン化度98.5モル%、MFR4.0g/10分(210℃、荷重2160g)を25部ドライブレンドしたエチレンービニルアルコール共重合体〕を用い、酢酸ナトリウム(b1)の酢酸イオン換算での含有量を、EVOH(A8)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で36ppm用い、ホウ酸(f1)をEVOH(A8)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)、ホウ酸(f1)の含有量の総和に対してホウ素換算で30.16ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例III-1と同様に評価した。

[0861] [比較例III-4]

実施例III-1において、ステアリン酸(c1)をEVOH(A1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で0.4ppm用い、ステアリン酸亜鉛(d1)をEVOH(A1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)の含有量の総和に対して金属イオン換算で50ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例III-1と同様に評価した。

[0862] [比較例III-5]

実施例III-1において、ステアリン酸(c1)をEVOH(A1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で29.2ppm用い、ステアリン酸亜鉛(d1)をEVOH(A1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステア

リン酸（c 1）、ステアリン酸亜鉛（d 1）の含有量の総和に対して金属イオン換算で600ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例III-1と同様に評価した。

[0863] [比較例III-6]

実施例III-5において、カプリル酸（c 2）をEVOH（A 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、カプリル酸（c 2）、カプリル酸亜鉛（d 2）の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で82.8ppm用い、カプリル酸亜鉛（d 2）をEVOH（A 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、カプリル酸（c 2）、カプリル酸亜鉛（d 2）の含有量の総和に対して金属イオン換算で600ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例III-1と同様に評価した。

[0864] [比較例III-7]

実施例III-13において、ラウリン酸（c 3）をEVOH（A 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、ラウリン酸（c 3）、ラウリン酸亜鉛（d 3）の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で21.4ppm用い、ラウリン酸亜鉛（d 3）をEVOH（A 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、ラウリン酸（c 3）、ラウリン酸亜鉛（d 3）の含有量の総和に対して金属イオン換算で600ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例III-1と同様に評価した。

[0865] [比較例III-8]

実施例III-8において、カプリル酸（c 2）をEVOH（A 2）、酢酸ナトリウム（b 1）、カプリル酸（c 2）、カプリル酸亜鉛（d 2）の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で82.8ppm用い、カプリル酸亜鉛（d 2）をEVOH（A 2）、酢酸ナトリウム（b 1）、カプリル酸（c 2）、カプリル酸亜鉛（d 2）の含有量の総和に対して金属イオン換算で6

00 ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例III-1と同様に評価した。

[0866] [比較例III-9]

実施例III-18において、カプリル酸(c2)をEVOH(A5)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で82.8 ppm用い、カプリル酸亜鉛(d2)をEVOH(A5)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)の含有量の総和に対して金属イオン換算で600 ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例III-1と同様に評価した。

[0867] [比較例III-10]

実施例III-1において、ステアリン酸(c1)をEVOH(A1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸カルシウムの含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で1.9 ppm用い、ステアリン酸亜鉛(d1)の代わりにステアリン酸カルシウムをEVOH(A1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸カルシウムの含有量の総和に対して金属イオン換算で50 ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例III-1と同様に評価した。

[0868] [比較例III-11]

実施例III-1において、ステアリン酸(c1)をEVOH(A1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸マグネシウムの含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で15.4 ppm用い、ステアリン酸亜鉛(d1)の代わりにステアリン酸マグネシウムをEVOH(A1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸マグネシウムの含有量の総和に対して金属イオン換算で50 ppm用いた以外は同

様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例III-1と同様に評価した。

[0869] [比較例III-12]

実施例III-1において、ステアリン酸(c1)をEVOH(A1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸ナトリウムの含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で3.3ppm用い、ステアリン酸亜鉛(d1)の代わりにステアリン酸ナトリウムをEVOH(A1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸ナトリウムの含有量の総和に対して金属イオン換算で50ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例III-1と同様に評価した。

[0870] [比較例III-13]

実施例III-2において、ステアリン酸(c1)をEVOH(A1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で484ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例III-1と同様に評価した。

[0871] [比較例III-14]

実施例III-2において、ステアリン酸亜鉛(d1)の代わりにグルコン酸亜鉛三水和物をEVOH(A1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、グルコン酸亜鉛三水和物の含有量の総和に対して金属イオン換算で50ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例III-1と同様に評価した。

[0872] [比較例III-15]

実施例III-2において、ステアリン酸亜鉛(d1)の代わりにクエン酸亜

鉛二水和物をEVOH(A1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、クエン酸亜鉛二水和物の含有量の総和に対して金属イオン換算で50ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例III-1と同様に評価した。

[0873]

[表III-1-1]

	EVOH(A)のエチレン含有量(モル%)／上段 EVOH(A)の含有量(重量%)／下段								酢酸・酢酸塩 (B)含有量 (酢酸イオン 換算)[ppm]	脂肪酸カルボ ン酸(C)	(C)含有量 (カルボン酸 イオン換算) [ppm]	脂肪酸カルボン酸 金属塩(D)	(D)含有 量(金属イ オン換算) [ppm]	ホウ酸・ホウ酸 塩(F)含有量 (ホウ素換算 量)[ppm]	
	(a1)	(a2)	(a3)	(a4)	(a5)	(a6)	(a7)	(a8)							(a9)
実施例 Ⅲ-1	29 (75)	-	-	-	-	-	-	44 (25)	-	360	ステアリン酸	1.0	ステアリン酸亜鉛	20	74.75
実施例 Ⅲ-2	29 (75)	-	-	-	-	-	-	44 (25)	-	360	ステアリン酸	2.4	ステアリン酸亜鉛	50	74.75
実施例 Ⅲ-3	29 (75)	-	-	-	-	-	-	44 (25)	-	360	ステアリン酸	0.7	ステアリン酸亜鉛	50	74.75
実施例 Ⅲ-4	29 (75)	-	-	-	-	-	-	44 (25)	-	360	ステアリン酸	4.9	ステアリン酸亜鉛	100	74.75
実施例 Ⅲ-5	29 (75)	-	-	-	-	-	-	44 (25)	-	360	カプリル酸	2.8	カプリル酸亜鉛	20	74.75
実施例 Ⅲ-6	-	29 (75)	-	-	-	-	-	44 (25)	-	344	カプリル酸	2.8	カプリル酸亜鉛	20	65.83
実施例 Ⅲ-7	29 (75)	-	-	-	-	-	-	44 (25)	-	360	カプリル酸	6.9	カプリル酸亜鉛	50	74.75
実施例 Ⅲ-8	-	29 (75)	-	-	-	-	-	44 (25)	-	344	カプリル酸	6.9	カプリル酸亜鉛	50	65.83
実施例 Ⅲ-9	29 (75)	-	-	-	-	-	-	44 (25)	-	360	カプリル酸	6.9	カプリル酸亜鉛	50	320
実施例 Ⅲ-10	29 (75)	-	-	-	-	-	-	44 (25)	-	360	カプリル酸	13.8	カプリル酸亜鉛	100	74.75
実施例 Ⅲ-11	-	29 (75)	-	-	-	-	-	44 (25)	-	344	カプリル酸	13.8	カプリル酸亜鉛	100	65.83
実施例 Ⅲ-12	-	-	29 (75)	-	-	-	-	44 (25)	-	100	カプリル酸	6.9	カプリル酸亜鉛	100	74.75
実施例 Ⅲ-13	29 (75)	-	-	-	-	-	-	44 (25)	-	360	ラウリン酸	0.7	ラウリン酸亜鉛	20	74.75
実施例 Ⅲ-14	29 (75)	-	-	-	-	-	-	44 (25)	-	360	ラウリン酸	1.8	ラウリン酸亜鉛	50	74.75
実施例 Ⅲ-15	29 (75)	-	-	-	-	-	-	44 (25)	-	360	ラウリン酸	3.6	ラウリン酸亜鉛	100	74.75
実施例 Ⅲ-16	29 (75)	-	-	-	-	-	-	44 (25)	-	360	ベヘン酸	2.9	ベヘン酸亜鉛	50	74.75
実施例 Ⅲ-17	29 (85)	-	-	-	-	-	-	44 (15)	432	カプリル酸	6.9	カプリル酸亜鉛	50	50.53	
実施例 Ⅲ-18	-	-	-	-	32 (65)	38 (10)	-	44 (25)	453	カプリル酸	2.8	カプリル酸亜鉛	20	154.66	
実施例 Ⅲ-19	-	-	-	-	32 (65)	38 (10)	-	44 (25)	453	カプリル酸	6.9	カプリル酸亜鉛	50	154.66	
実施例 Ⅲ-20	-	-	-	-	32 (65)	38 (10)	-	44 (25)	453	カプリル酸	13.8	カプリル酸亜鉛	100	154.66	
実施例 Ⅲ-21	-	-	-	-	-	-	25 (80)	44 (20)	-	547	カプリル酸	6.9	カプリル酸亜鉛	50	85.68
実施例 Ⅲ-22	29 (75)	-	-	-	-	-	-	44 (25)	-	360	カプリル酸	269	カプリル酸亜鉛	50	74.75
実施例 Ⅲ-23	29 (75)	-	-	-	-	-	-	44 (25)	-	360	ラウリン酸	354.8	ラウリン酸亜鉛	50	74.75
比較例 Ⅲ-1	-	-	-	29 (100)	-	-	-	-	-	432	カプリル酸	6.9	カプリル酸亜鉛	50	59.45
比較例 Ⅲ-2	29 (75)	-	-	-	-	-	-	44 (25)	-	360	-	0	-	0	74.75
比較例 Ⅲ-3	-	-	-	29 (75)	-	-	-	44 (25)	-	36	カプリル酸	6.9	カプリル酸亜鉛	50	30.16
比較例 Ⅲ-4	29 (75)	-	-	-	-	-	-	44 (25)	-	360	ステアリン酸	0.4	ステアリン酸亜鉛	50	74.75
比較例 Ⅲ-5	29 (75)	-	-	-	-	-	-	44 (25)	-	360	ステアリン酸	29.2	ステアリン酸亜鉛	600	74.75
比較例 Ⅲ-6	29 (75)	-	-	-	-	-	-	44 (25)	-	360	カプリル酸	82.8	カプリル酸亜鉛	600	74.75
比較例 Ⅲ-7	29 (75)	-	-	-	-	-	-	44 (25)	-	360	ラウリン酸	21.4	ラウリン酸亜鉛	600	74.75
比較例 Ⅲ-8	-	29 (75)	-	-	-	-	-	44 (25)	-	344	カプリル酸	82.8	カプリル酸亜鉛	600	65.83
比較例 Ⅲ-9	-	-	-	-	32 (65)	38 (10)	-	44 (25)	453	カプリル酸	82.8	カプリル酸亜鉛	600	154.66	
比較例 Ⅲ-10	29 (75)	-	-	-	-	-	-	44 (25)	-	360	ステアリン酸	1.9	ステアリン酸カル シウム	50	74.75
比較例 Ⅲ-11	29 (75)	-	-	-	-	-	-	44 (25)	-	360	ステアリン酸	15.4	ステアリン酸マグ ネシウム	50	74.75
比較例 Ⅲ-12	29 (75)	-	-	-	-	-	-	44 (25)	-	360	ステアリン酸	3.3	ステアリン酸ナトリ ウム	50	74.75
比較例 Ⅲ-13	29 (75)	-	-	-	-	-	-	44 (25)	-	360	ステアリン酸	484	ステアリン酸亜鉛	50	74.75
比較例 Ⅲ-14	29 (75)	-	-	-	-	-	-	44 (25)	-	360	ステアリン酸	2.4	グルコン酸亜鉛 三水合物	50	74.75
比較例 Ⅲ-15	29 (75)	-	-	-	-	-	-	44 (25)	-	360	ステアリン酸	2.4	クエン酸亜鉛 二水合物	50	74.75

[0874] [表III-1-2]

	(D) / (B)	(D) / (C)	(B) / (C)	(D) / (F)	伸長粘度 [Pa·s](210°C、100 s ⁻¹)	衝撃強度 [kgf·cm]	色調安定性 (空気雰囲気、21 0°C、2時間)	接着強度 [N/15mm]	二次成形性
実施例 III-1	0.06	20	360	0.27	5044	17.03	63.36	7.15	A
実施例 III-2	0.14	20.83	150	0.67	5044	17.83	59.48	7.10	A
実施例 III-3	0.14	71.43	514.29	0.67	5044	16.64	56.83	6.92	A
実施例 III-4	0.28	20.41	73.47	1.34	5044	17.97	54.20	6.93	A
実施例 III-5	0.06	7.14	128.57	0.27	5044	17.70	65.38	7.16	A
実施例 III-6	0.06	7.14	122.86	0.3	4402	17.23	73.03	7.15	A
実施例 III-7	0.14	7.25	52.17	0.67	5044	18.24	63.85	7.14	A
実施例 III-8	0.15	7.25	49.86	0.76	4402	17.97	71.50	7.13	A
実施例 III-9	0.14	7.25	52.17	0.16	28108	16.49	59.99	7.11	B
実施例 III-10	0.28	7.25	26.09	1.34	5044	18.38	61.41	7.09	A
実施例 III-11	0.29	7.25	24.93	1.52	4402	18.11	69.06	7.08	A
実施例 III-12	1	14.49	14.49	1.34	3228	18.05	61.22	6.05	A
実施例 III-13	0.06	28.57	514.29	0.27	5044	17.34	64.57	7.16	A
実施例 III-14	0.14	27.78	200	0.67	5044	18.15	62.10	7.13	A
実施例 III-15	0.28	27.78	100	1.34	5044	18.29	58.53	7.03	A
実施例 III-16	0.14	17.24	124.14	0.67	5044	17.56	60.43	7.08	A
実施例 III-17	0.12	7.25	62.61	0.99	3710	18.01	62.35	7.19	A
実施例 III-18	0.04	7.14	161.79	0.13	5327	17.11	70.64	7.29	A
実施例 III-19	0.11	7.25	65.65	0.32	5327	17.95	69.11	7.27	A
実施例 III-20	0.22	7.25	32.83	0.65	5327	18.09	66.68	7.22	A
実施例 III-21	0.09	7.25	79.28	0.58	3814	18.31	60.85	7.32	A
実施例 III-22	0.14	0.19	1.34	0.67	5044	15.95	54.99	7.15	A
実施例 III-23	0.14	0.14	1.01	0.67	5044	15.65	53.31	7.15	A
比較例 III-1	0.12	7.25	62.61	0.84	4640	18.01	57.81	7.19	C
比較例 III-2	0	-	-	0	5044	14.62	66.44	7.17	A
比較例 III-3	1.39	7.25	5.22	1.66	1944	17.83	60.57	3.24	A
比較例 III-4	0.14	125	900	0.67	5044	15.30	54.67	6.77	A
比較例 III-5	1.67	20.55	12.33	8.03	5044	18.07	48.44	3.02	A
比較例 III-6	1.67	7.25	4.35	8.03	5044	18.48	55.14	4.78	A
比較例 III-7	1.67	28.04	16.82	8.03	5044	18.39	51.15	3.20	A
比較例 III-8	1.74	7.25	4.15	9.11	4402	18.21	62.79	3.84	A
比較例 III-9	1.32	7.25	5.47	3.88	5327	18.19	60.40	4.85	A
比較例 III-10	0.14	26.32	189.47	0.67	5044	14.74	54.80	7.15	A
比較例 III-11	0.14	3.25	23.38	0.67	5044	14.41	50.07	7.15	A
比較例 III-12	0.14	15.15	109.09	0.67	5044	14.94	60.57	7.35	A
比較例 III-13	0.14	0.1	0.74	0.67	5044	15.25	50.89	7.15	A
比較例 III-14	0.14	20.83	150	0.67	5044	12.76	15.90	5.25	C
比較例 III-15	0.14	20.83	150	0.67	5044	11.46	44.88	5.45	C

[0875] [実施例III－２４]

実施例III－２において製造したEVOH樹脂組成物および多層容器を用いて、多層容器の衝撃強度を、下記の通り評価した。

〔多層容器の耐衝撃性評価〕

上記で製造した多層容器の中に水を充填し、アルミシーラント製蓋材にてヒートシールしたあと、ダートインパクトテスター（東洋精機社製）を用いて、多層容器にダート（φ38mm、600g）を100cmの高さから落下させる。ダートを落下させた後の多層容器の外観を下記評価基準にて目視確認することで、多層容器の耐衝撃性を評価した。結果を表2に示す。

A：多層容器は壊れなかった。

B：多層容器は壊れなかったが、若干のヒビが入った。

C：多層容器は壊れた。

[0876] [実施例III－２５]

実施例III－２４において、実施例III－７において製造したEVOH樹脂組成物を用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層容器を作製した。得られた多層容器について、実施例III－２４と同様に評価した。

[0877] [実施例III－２６]

実施例III－２４において、実施例III－１４において製造したEVOH樹脂組成物を用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層容器を作製した。得られた多層容器について、実施例III－２４と同様に評価した。

[0878] [実施例III－２７]

実施例III－２４において、実施例III－１６において製造したEVOH樹脂組成物を用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層容器を作製した。得られた多層容器について、実施例III－２４と同様に評価した。

[0879] [比較例III－１６]

実施例III－２４において、比較例III－１において製造したEVOH樹脂

組成物を用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層容器を作製した。得られた多層容器について、実施例III-24と同様に評価した。

[0880] [比較例III-17]

実施例III-24において、比較例III-2において製造したEVOH樹脂組成物を用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層容器を作製した。得られた多層容器について、実施例III-24と同様に評価した。

[0881] [表III-2]

	多層容器の耐衝撃性
実施例 III-24	A
実施例 III-25	A
実施例 III-26	A
実施例 III-27	B
比較例 III-16	C
比較例 III-17	C

[0882] エチレン構造単位の含有量が異なる2種以上のエチレンービニルアルコール系共重合体を含有しない比較例III-1では、二次成形性に劣るものであった。脂肪族カルボン酸金属塩(D)を含有しない比較例III-2では、衝撃強度が14.62(kgf・cm)であるのに対し、脂肪族カルボン酸金属塩(D)を含有し、酢酸および／またはその塩(B)を極少量のみ含有する比較例III-3では、衝撃強度が17.83(kgf・cm)に向上した。しかし、接着強度(N/15mm)が3.24に低下した。

また、本発明で規定する式(1)を満たさない比較例III-3, 5~9では、接着強度が低いものであった。本発明で規定する式(2)を満たさない比較例III-4, 13では、衝撃強度が低いものであった。

さらに、脂肪族カルボン酸金属塩(D)の金属種が、長周期型周期表第4周期dブロックに属する元素から選ばれる1種ではない比較例III-10~12においても衝撃強度が低いものであった。

そして、脂肪族カルボン酸(C)と脂肪族カルボン酸金属塩(D)のアニオン種が同一種でない比較例III-14, 15では、衝撃強度および接着強度

が低だけでなく、色調安定性も低いものであった。

これに対し、本発明の特徴的構成を有するEVOH樹脂組成物（実施例III-1～23）では、衝撃強度に優れながらも接着強度が低下せず優れた値を示した。さらに色調安定性も低下しないものであった。また、二次成形性に優れるものであった。

さらに、本発明の多層容器（実施例III-24～27）は、落下物に対する衝撃強度に優れるものであった。

[0883] 上記で得られた各実施例の多層構造体を用いて多層容器を製造した。得られた多層容器は、いずれも耐衝撃性と接着強度に優れるものであった。

[0884] <<さらに桂皮酸および／またはその塩（G）を含有し、上記式（5）を満たす第4の態様>>

[実施例IV-1]

〔EVOH樹脂組成物の製造〕

EVOH（A）として、EVOH（a1）〔エチレン構造単位の含有量29モル%、ケン化度99.7モル%、MFR3.8g/10分（210℃、荷重2160g）のエチレンービニルアルコール共重合体〕を含有し、酢酸および／またはその塩（B）として酢酸ナトリウム（b1）を含有するEVOH（a1）ペレットを用いた。また、脂肪族カルボン酸（C）としてステアリン酸（c1）、脂肪族カルボン酸金属塩（D）としてステアリン酸亜鉛（d1）、桂皮酸および／またはその塩（G）としてトランスー桂皮酸（g1）、ホウ酸および／またはその塩（F）としてホウ酸（f1）を用いた。

また、各成分の含有量としては、酢酸ナトリウム（b1）をEVOH（a1）、酢酸ナトリウム（b1）、ステアリン酸（c1）、ステアリン酸亜鉛（d1）、トランスー桂皮酸（g1）の含有量の総和に対して酢酸イオン換算で432ppm用い、ステアリン酸（c1）をEVOH（a1）、酢酸ナトリウム（b1）、ステアリン酸（c1）、ステアリン酸亜鉛（d1）、トランスー桂皮酸（g1）の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で2.4ppm用い、ステアリン酸亜鉛（d1）をEVOH（a1）、酢酸ナト

リウム (b 1)、ステアリン酸 (c 1)、ステアリン酸亜鉛 (d 1)、トランスー桂皮酸 (g 1) の含有量の総和に対して金属イオン換算で 50 ppm 用い、トランスー桂皮酸 (g 1) を EVOH (a 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、ステアリン酸 (c 1)、ステアリン酸亜鉛 (d 1)、トランスー桂皮酸 (g 1) の含有量の総和に対して桂皮酸イオン換算で 150 ppm 用い、ホウ酸 (f 1) を EVOH (a 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、ステアリン酸 (c 1)、ステアリン酸亜鉛 (d 1)、トランスー桂皮酸 (g 1)、ホウ酸 (f 1) の含有量の総和に対してホウ素換算で 59.45 ppm 用いた。EVOH (a 1) ペレット、ステアリン酸 (c 1)、ステアリン酸亜鉛 (d 1)、トランスー桂皮酸 (g 1)、ホウ酸 (f 1) を一括でドライブレンドすることにより本発明の EVOH 樹脂組成物を製造した。

[0885] [多層構造体の製造]

3 種 5 層多層共押出キャストフィルム製膜装置に、上記で調製した EVOH 樹脂組成物、直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) [日本ポリエチレン社製「UF240」、MFR 2.1 g/10 分 (190℃、荷重 2160 g)]、接着性樹脂 (LyondellBasell 社製「PLEXAR P X3236」、MFR 2.0 g/10 分 [190℃、荷重 2160 g]) を供給して、下記条件で多層共押出成形により、LLDPE 層/接着性樹脂層/EVOH 樹脂組成物層/接着性樹脂層/LLDPE 層の 3 種 5 層構造の多層構造体 (フィルム) を得た。多層構造体の各層の厚み (μm) は、37.5/5/15/5/37.5 であった。成形装置のダイ温度は、全て 210℃ に設定した。

(多層共押出成形条件)

- ・中間層押出機 (EVOH 樹脂組成物) : 40 mm ϕ 単軸押出機 (バレル温度 : 210℃)
- ・上下層押出機 (LLDPE) : 40 mm ϕ 単軸押出機 (バレル温度 : 210℃)
- ・中上下層押出機 (接着性樹脂) : 32 mm ϕ 単軸押出機 (バレル温度 :

210℃)

- ・ダイ：3種5層フィードブロック型Tダイ（ダイ温度：210℃）
- ・引取速度：9.0m/分
- ・ロール温度：80℃

[0886] 上記で得られたEVOH樹脂組成物に対しては、下記の色調安定性評価試験、伸長粘度評価試験を行い、また、上記で得られた多層構造体に対しては、下記の衝撃強度評価試験、接着強度評価試験、耐光性評価試験を行った。

[0887] <EVOH樹脂組成物の色調安定性評価>

上記で製造したEVOH樹脂組成物5gを30mmφアルミカップ（アズワン社製、ディスポディニッシュPP-724）に入れ、空気雰囲気下で210℃×2時間静置したものを試料として色調評価に供した。色調評価は、下記装置および評価方法に基づいて行った。

・使用機器：ビジュアルアナライザーIRISVA400（アルファ・モス・ジャパン社製）

・データ解析用ソフト：Alpha Soft V14.3

・対物レンズ：25mm（Basler社製）

・照明モード：上下照明

・評価方法：色調評価用試料を、上記ビジュアルアナライザーのチャンバー内のトレイにセットし、CCDカメラで色調評価用試料全体の平面画像を撮影した後、データ解析用ソフトを用いて画像処理を行うことで試料のカラーパターンを評価した。得られたカラーパターンのうち、一番存在割合が多かった色（主要色）の明度（L*）から、EVOH樹脂組成物の色調安定性を評価した。なお、色調安定性は、数値が高いほど色調安定性に優れ、逆に数値が低いほど色調安定性に劣ることを意味する。結果を表IV-1-2に示す。

[0888] <EVOH樹脂組成物の伸長粘度（Pa・s）評価>

上記で製造したEVOH樹脂組成物の210℃、100S⁻¹での伸長粘度（Pa・s）を、キャピラリー型レオメーターを用いて、Cogswellの

式 [Polymer Engineering Science、12巻、64-73頁(1972)]、すなわち、以下の式 (IV5) ~ (IV7) に基づいて、下記の条件で測定を行なうことにより評価した。結果を表IV-1-2に示す。

(C o g s w e l l 式)

$$\eta_e = [9 (n+1)^2 P_0^2] / [32 \eta_s (d\gamma/dt)^2] \cdots \text{式 (IV5)}$$

$$d\varepsilon/dt = 4 \sigma_s (d\gamma/dt) / [3 (n+1) P_0] \cdots \text{式 (IV6)}$$

$$\sigma_s = k (d\gamma/dt)^n \cdots \text{式 (IV7)}$$

η_e : 伸長粘度 (Pa · s)

η_s : 剪断粘度 (Pa · s)

$d\gamma/dt$: 剪断歪み速度 (s⁻¹)

$d\varepsilon/dt$: 伸長歪み速度 (s⁻¹)

σ_s : 剪断応力 (Pa)

k、n: 定数

P_0 : 圧力損失 (Pa)

(伸長粘度測定条件)

測定装置: G o t t f e r t 社製 R H E O G R A P H 20

測定温度: 210℃

予熱時間: 10分間

ロングダイ: 長さ10mm、直径1mm、流入角180°

ショートダイ: 長さ0.2mm、直径1mm、流入角180°

[0889] <多層構造体の衝撃強度>

上記で製造した多層構造体の衝撃強度 (kgf · cm) を、23℃、50%RHの雰囲気中で、YSS式フィルムインパクトテスター (安田精機製作所社製、型式181) を用いて評価した。測定は計10回行い、その平均値を多層構造体の衝撃強度として評価した。なお、クランプ内径は60mm、衝撃球は半径12.7mmのものを言い、振り子の持ち上げ角度90°とした。なお、多層構造体の衝撃強度は、数値が高いほど衝撃強度に優れ、逆に

数値が低いほど衝撃強度に劣ることを意味する。結果を表IV-1-2に示す。

[0890] <多層構造体の接着強度>

上記で製造した多層構造体における、EVOH樹脂組成物層と接着性樹脂層との間の接着強度(N/15mm)を、下記のT-p e e l剥離試験により評価した。測定は計10回行い、その平均値を多層構造体の接着強度として評価した。なお、多層構造体の接着強度は、数値が高いほど接着強度に優れ、逆に数値が低いほど接着強度に劣ることを意味する。結果を表IV-1-2に示す。

(T-p e e l剥離試験条件)

- ・装置: Autograph AGS-H (島津製作所社製)
- ・ロードセル: 500N
- ・試験方法: T-p e e l法 (T形状にして剥離)
- ・試験片サイズ: 幅15mm
- ・試験速度: 300mm/min

[0891] <多層構造体の耐光性>

上記で製造した多層構造体の耐光性を、島津製作所社製の分光光度計「UV2600」を使用して、波長280nm(紫外線領域)の透過率(%)を測定した。また、基準となる多層構造体を同様の手順で作製し、同様に透過率(%)を測定した。

[0892] その後、下記式(8)を用いて紫外線吸収増加率(Z)を計算し、下記評価基準にて多層構造体の耐光性を評価した。なお、多層構造体の耐光性は、紫外線吸収増加率(Z)の数値が高いほど耐光性に優れ、逆に数値が低いほど耐光性に劣ることを意味する。結果を表IV-1-2に示す。

A: 紫外線吸収増加率(Z) ≥ 2

B: $1.5 \leq$ 紫外線吸収増加率(Z) < 2

C: 紫外線吸収増加率(Z) < 1.5

[0893] 紫外線吸収増加率(Z) [(基準フィルムの紫外線透過率) / (実施例IV

－ 1 の多層構造体の紫外線透過率)] ・ ・ ・ 式 (8)

[0894] [実施例IV－ 2]

実施例IV－ 1 において、ステアリン酸 (c 1) を E V O H (a 1) 、酢酸ナトリウム (b 1) 、ステアリン酸 (c 1) 、ステアリン酸亜鉛 (d 1) 、トランス－桂皮酸 (g 1) の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で 0 . 7 p p m 用いた以外は同様に行ない、E V O H 樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られた E V O H 樹脂組成物および多層構造体について、実施例IV－ 1 と同様に評価した。

[0895] [実施例IV－ 3]

実施例IV－ 1 において、ステアリン酸 (c 1) を E V O H (a 1) 、酢酸ナトリウム (b 1) 、ステアリン酸 (c 1) 、ステアリン酸亜鉛 (d 1) 、トランス－桂皮酸 (g 1) の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で 4 . 9 p p m 用い、ステアリン酸亜鉛 (d 1) を E V O H (a 1) 、酢酸ナトリウム (b 1) 、ステアリン酸 (c 1) 、ステアリン酸亜鉛 (d 1) 、トランス－桂皮酸 (g 1) の含有量の総和に対して金属イオン換算で 1 0 0 p p m 用いた以外は同様に行ない、E V O H 樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られた E V O H 樹脂組成物および多層構造体について、実施例IV－ 1 と同様に評価した。

[0896] [実施例IV－ 4]

実施例IV－ 1 において、ステアリン酸 (c 1) を E V O H (a 1) 、酢酸ナトリウム (b 1) 、ステアリン酸 (c 1) 、ステアリン酸亜鉛 (d 1) 、トランス－桂皮酸 (g 1) の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で 9 . 7 p p m 用い、ステアリン酸亜鉛 (d 1) を E V O H (a 1) 、酢酸ナトリウム (b 1) 、ステアリン酸 (c 1) 、ステアリン酸亜鉛 (d 1) 、トランス－桂皮酸 (g 1) の含有量の総和に対して金属イオン換算で 2 0 0 p p m 用いた以外は同様に行ない、E V O H 樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られた E V O H 樹脂組成物および多層構造体について、実施例IV－ 1 と同様に評価した。

[0897] [実施例IV-5]

実施例IV-1において、ステアリン酸(c1)の代わりにカプリル酸(c2)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)、トランス-桂皮酸(g1)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で6.9ppm用い、ステアリン酸亜鉛(d1)の代わりにカプリル酸亜鉛(d2)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)、トランス-桂皮酸(g1)の含有量の総和に対して金属イオン換算で50ppm用い、トランス-桂皮酸(g1)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)、トランス-桂皮酸(g1)の含有量の総和に対して桂皮酸イオン換算で5ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例IV-1と同様に評価した。

[0898] [実施例IV-6]

実施例IV-5において、トランス-桂皮酸(g1)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)、トランス-桂皮酸(g1)の含有量の総和に対して桂皮酸イオン換算で20ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例IV-1と同様に評価した。

[0899] [実施例IV-7]

実施例IV-5において、トランス-桂皮酸(g1)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)、トランス-桂皮酸(g1)の含有量の総和に対して桂皮酸イオン換算で150ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例IV-1と同様に評価した。

[0900] [実施例IV-8]

実施例IV-5において、トランス-桂皮酸（g 1）をEVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、カプリル酸（c 2）、カプリル酸亜鉛（d 2）、トランス-桂皮酸（g 1）の含有量の総和に対して桂皮酸イオン換算で1000ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例IV-1と同様に評価した。

[0901] [実施例IV-9]

実施例IV-5において、トランス-桂皮酸（g 1）をEVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、カプリル酸（c 2）、カプリル酸亜鉛（d 2）、トランス-桂皮酸（g 1）の含有量の総和に対して桂皮酸イオン換算で150ppm用い、ホウ酸（f 1）をEVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、カプリル酸（c 2）、カプリル酸亜鉛（d 2）、トランス-桂皮酸（g 1）、ホウ酸（f 1）の含有量の総和に対してホウ素換算で300ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例IV-1と同様に評価した。

[0902] [実施例IV-10]

実施例IV-5において、トランス-桂皮酸（g 1）をEVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、カプリル酸（c 2）、カプリル酸亜鉛（d 2）、トランス-桂皮酸（g 1）の含有量の総和に対して桂皮酸イオン換算で150ppm用い、カプリル酸（c 2）をEVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、カプリル酸（c 2）、カプリル酸亜鉛（d 2）、トランス-桂皮酸（g 1）の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で13.8ppm用い、カプリル酸亜鉛（d 2）をEVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、カプリル酸（c 2）、カプリル酸亜鉛（d 2）、トランス-桂皮酸（g 1）の含有量の総和に対して金属イオン換算で100ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例IV-1と同様に評価した。

。

[0903] [実施例IV-11]

実施例IV-10において、酢酸ナトリウム (b1) をEVOH (a1)、酢酸ナトリウム (b1)、カプリル酸 (c2)、カプリル酸亜鉛 (d2)、トランス-桂皮酸 (g1) の含有量の総和に対して酢酸イオン換算で100 ppm用い、ホウ酸 (f1) をEVOH (a1)、酢酸ナトリウム (b1)、カプリル酸 (c2)、カプリル酸亜鉛 (d2)、トランス-桂皮酸 (g1)、ホウ酸 (f1) の含有量の総和に対してホウ素換算で13.7 ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例IV-1と同様に評価した。

[0904] [実施例IV-12]

実施例IV-10において、カプリル酸 (c2) をEVOH (a1)、酢酸ナトリウム (b1)、カプリル酸 (c2)、カプリル酸亜鉛 (d2)、トランス-桂皮酸 (g1) の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で27.6 ppm用い、カプリル酸亜鉛 (g1) をEVOH (a1)、酢酸ナトリウム (b1)、カプリル酸 (c2)、カプリル酸亜鉛 (d2)、トランス-桂皮酸 (g1) の含有量の総和に対して金属イオン換算で200 ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例IV-1と同様に評価した。

[0905] [実施例IV-13]

実施例IV-1において、ステアリン酸 (c1) の代わりにラウリン酸 (c3) をEVOH (a1)、酢酸ナトリウム (b1)、ラウリン酸 (c3)、ラウリン酸亜鉛 (d3)、トランス-桂皮酸 (g1) の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で1.8 ppm用い、ステアリン酸亜鉛 (d1) の代わりにラウリン酸亜鉛 (d3) をEVOH (a1)、酢酸ナトリウム (b1)、ラウリン酸 (c3)、ラウリン酸亜鉛 (d3)、トランス-桂皮酸 (

g 1) の含有量の総和に対して金属イオン換算で50ppm用いた以外は同様にしない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例IV-1と同様に評価した。

[0906] [実施例IV-14]

実施例IV-13において、ラウリン酸(c3)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ラウリン酸(c3)、ラウリン酸亜鉛(d3)、トランス-桂皮酸(g1)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で3.6ppm用い、ラウリン酸亜鉛(d3)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ラウリン酸(c3)、ラウリン酸亜鉛(d3)、トランス-桂皮酸(g1)の含有量の総和に対して金属イオン換算で100ppm用いた以外は同様にしない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例IV-1と同様に評価した。

[0907] [実施例IV-15]

実施例IV-13において、ラウリン酸(c3)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ラウリン酸(c3)、ラウリン酸亜鉛(d3)、トランス-桂皮酸(g1)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で7.1ppm用い、ラウリン酸亜鉛(d3)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ラウリン酸(c3)、ラウリン酸亜鉛(d3)、トランス-桂皮酸(g1)の含有量の総和に対して金属イオン換算で200ppm用いた以外は同様にしない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例IV-1と同様に評価した。

[0908] [実施例IV-16]

実施例IV-1において、ステアリン酸(c1)の代わりにベヘン酸(c5)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ベヘン酸(c5)、ベヘン酸亜鉛(d5)、トランス-桂皮酸(g1)の含有量の総和に対してカル

ボン酸イオン換算で2.9ppm用い、ステアリン酸亜鉛(d1)の代わりにベヘン酸亜鉛(d5)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ベヘン酸(c5)、ベヘン酸亜鉛(d5)、トランスー桂皮酸(g1)の含有量の総和に対して金属イオン換算で50ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例IV-1と同様に評価した。

[0909] [実施例IV-17]

実施例IV-7において、カプリル酸(c2)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)、トランスー桂皮酸(g1)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で269ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例IV-1と同様に評価した。

[0910] [実施例IV-18]

実施例IV-13において、ラウリン酸(c3)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ラウリン酸(c3)、ラウリン酸亜鉛(d3)、トランスー桂皮酸(g1)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で355ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例IV-1と同様に評価した。

[0911] [比較例IV-1]

実施例IV-7において、トランスー桂皮酸(g1)を用いなかった以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例IV-1と同様に評価した。

[0912] [比較例IV-2]

実施例IV-7において、トランスー桂皮酸(g1)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)、

トランスー桂皮酸（g 1）の含有量の総和に対して桂皮酸イオン換算で5000ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例IV-1と同様に評価した。

[0913] [比較例IV-3]

実施例IV-7において、カプリル酸（c 2）およびカプリル酸亜鉛（d 2）を用いなかった以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例IV-1と同様に評価した。

[0914] [比較例IV-4]

実施例IV-7において、酢酸ナトリウム（b 1）およびホウ酸（f 1）を用いなかった以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例IV-1と同様に評価した。

[0915] [比較例IV-5]

実施例IV-7において、カプリル酸（c 2）をEVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、カプリル酸（c 2）、カプリル酸亜鉛（d 2）、トランスー桂皮酸（g 1）の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で82.8ppm用い、カプリル酸亜鉛（d 2）をEVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、カプリル酸（c 2）、カプリル酸亜鉛（d 2）、トランスー桂皮酸（g 1）の含有量の総和に対して金属イオン換算で600ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例IV-1と同様に評価した。

[0916] [比較例IV-6]

実施例IV-13において、ラウリン酸（c 3）をEVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、ラウリン酸（c 3）、ラウリン酸亜鉛（d 3）、トランスー桂皮酸（g 1）の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で21

． 4 p p m 用い、ラウリン酸亜鉛（d 3）を E V O H（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、ラウリン酸（c 3）、ラウリン酸亜鉛（d 3）、トランスー桂皮酸（g 1）の含有量の総和に対して金属イオン換算で 6 0 0 p p m 用いた以外は同様に行ない、E V O H 樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られた E V O H 樹脂組成物および多層構造体について、実施例 IV- 1 と同様に評価した。

[0917] [比較例 IV- 7]

実施例 IV- 1 において、ステアリン酸（c 1）を E V O H（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、ステアリン酸（c 1）、ステアリン酸亜鉛（d 1）、トランスー桂皮酸（g 1）の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で 2 9 . 2 p p m 用い、ステアリン酸亜鉛（d 1）を E V O H（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、ステアリン酸（c 1）、ステアリン酸亜鉛（d 1）、トランスー桂皮酸（g 1）の含有量の総和に対して金属イオン換算で 6 0 0 p p m 用いた以外は同様に行ない、E V O H 樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られた E V O H 樹脂組成物および多層構造体について、実施例 I V- 1 と同様に評価した。

[0918] [比較例 IV- 8]

実施例 IV- 1 において、ステアリン酸（c 1）を E V O H（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、ステアリン酸（c 1）、ステアリン酸カルシウム、トランスー桂皮酸（g 1）の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で 1 . 9 p p m 用い、ステアリン酸カルシウムを E V O H（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、ステアリン酸（c 1）、ステアリン酸カルシウム、トランスー桂皮酸（g 1）の含有量の総和に対して金属イオン換算で 5 0 p p m 用いた以外は同様に行ない、E V O H 樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られた E V O H 樹脂組成物および多層構造体について、実施例 IV- 1 と同様に評価した。

[0919] [比較例 IV- 9]

実施例 IV- 1 において、ステアリン酸（c 1）を E V O H（a 1）、酢酸

ナトリウム（b 1）、ステアリン酸（c 1）、ステアリン酸マグネシウム、トランスー桂皮酸（g 1）の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で15.4 ppm用い、ステアリン酸亜鉛（d 1）の代わりにステアリン酸カルシウムをEVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、ステアリン酸（c 1）、ステアリン酸マグネシウム、トランスー桂皮酸（g 1）の含有量の総和に対して金属イオン換算で50 ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例IV-1と同様に評価した。

[0920] [比較例IV-10]

実施例IV-1において、ステアリン酸（c 1）をEVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、ステアリン酸（c 1）、ステアリン酸ナトリウム、トランスー桂皮酸（g 1）の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で3.3 ppm用い、ステアリン酸亜鉛（d 1）の代わりにステアリン酸カルシウムをEVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、ステアリン酸（c 1）、ステアリン酸ナトリウム、トランスー桂皮酸（g 1）の含有量の総和に対して金属イオン換算で50 ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例IV-1と同様に評価した。

[0921] [比較例IV-11]

実施例IV-1において、ステアリン酸（c 1）をEVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、ステアリン酸（c 1）、ステアリン酸亜鉛（d 1）、トランスー桂皮酸（g 1）の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で483.6 ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例IV-1と同様に評価した。

[0922] [比較例IV-12]

実施例IV-1において、ステアリン酸（c 1）をEVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、ステアリン酸（c 1）、ステアリン酸亜鉛（d 1）、

トランスー桂皮酸（g 1）の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で 0.4 ppm 用いた以外は同様に行ない、EVOH 樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られた EVOH 樹脂組成物および多層構造体について、実施例 IV-1 と同様に評価した。

[0923] [比較例 IV-13]

実施例 IV-1 において、ステアリン酸亜鉛（d 1）の代わりにグルコン酸亜鉛三水和物を EVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、ステアリン酸（c 1）、グルコン酸亜鉛三水和物、トランスー桂皮酸（g 1）の含有量の総和に対して金属イオン換算で 50 ppm 用いた以外は同様に行ない、EVOH 樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られた EVOH 樹脂組成物および多層構造体について、実施例 IV-1 と同様に評価した。

[0924] [比較例 IV-14]

実施例 IV-1 において、ステアリン酸亜鉛（d 1）の代わりにグルコン酸亜鉛二水和物を EVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、ステアリン酸（c 1）、グルコン酸亜鉛二水和物、トランスー桂皮酸（g 1）の含有量の総和に対して金属イオン換算で 50 ppm 用いた以外は同様に行ない、EVOH 樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られた EVOH 樹脂組成物および多層構造体について、実施例 IV-1 と同様に評価した。

[0925]

[表IV-1-1]

	EOH(A)の エチレン含 有量 (モル%)	桂皮酸・桂皮 酸塩(G)(桂 皮酸イオン換 算)[ppm]	酢酸・酢酸塩 (B)(酢酸イ オン換算) [ppm]	脂肪族カルボ ン酸(C)	(C)含有量 (カルボン酸 イオン換算) [ppm]	脂肪族カルボン酸 金属塩(D)	(D)含有量 (金属イオ ン換算) [ppm]	ホウ酸・ホウ酸 塩(F)含有量 (ホウ素換算) [ppm]
実施例 IV-1	29	150	432	ステアリン酸	2.4	ステアリン酸亜鉛	50	59.45
実施例 IV-2	29	150	432	ステアリン酸	0.7	ステアリン酸亜鉛	50	59.45
実施例 IV-3	29	150	432	ステアリン酸	4.9	ステアリン酸亜鉛	100	59.45
実施例 IV-4	29	150	432	ステアリン酸	9.7	ステアリン酸亜鉛	200	59.45
実施例 IV-5	29	5	432	カプリル酸	6.9	カプリル酸亜鉛	50	59.45
実施例 IV-6	29	20	432	カプリル酸	6.9	カプリル酸亜鉛	50	59.45
実施例 IV-7	29	150	432	カプリル酸	6.9	カプリル酸亜鉛	50	59.45
実施例 IV-8	29	1000	432	カプリル酸	6.9	カプリル酸亜鉛	50	59.45
実施例 IV-9	29	150	432	カプリル酸	6.9	カプリル酸亜鉛	50	300
実施例 IV-10	29	150	432	カプリル酸	13.8	カプリル酸亜鉛	100	59.45
実施例 IV-11	29	150	100	カプリル酸	13.8	カプリル酸亜鉛	100	13.7
実施例 IV-12	29	150	432	カプリル酸	27.6	カプリル酸亜鉛	200	59.45
実施例 IV-13	29	150	432	ラウリン酸	1.8	ラウリン酸亜鉛	50	59.45
実施例 IV-14	29	150	432	ラウリン酸	3.6	ラウリン酸亜鉛	100	59.45
実施例 IV-15	29	150	432	ラウリン酸	7.1	ラウリン酸亜鉛	200	59.45
実施例 IV-16	29	150	432	ベヘン酸	2.9	ベヘン酸亜鉛	50	59.45
実施例 IV-17	29	150	432	カプリル酸	269	カプリル酸亜鉛	50	59.45
実施例 IV-18	29	150	432	ラウリン酸	355	ラウリン酸亜鉛	50	59.45
比較例 IV-1	29	0	432	カプリル酸	6.9	カプリル酸亜鉛	50	59.45
比較例 IV-2	29	5000	432	カプリル酸	6.9	カプリル酸亜鉛	50	59.45
比較例 IV-3	29	150	432	-	0	-	0	59.45
比較例 IV-4	29	150	0	カプリル酸	6.9	カプリル酸亜鉛	50	0
比較例 IV-5	29	150	432	カプリル酸	82.8	カプリル酸亜鉛	600	59.45
比較例 IV-6	29	150	432	ラウリン酸	21.4	ラウリン酸亜鉛	600	59.45
比較例 IV-7	29	150	432	ステアリン酸	29.2	ステアリン酸亜鉛	600	59.45
比較例 IV-8	29	150	432	ステアリン酸	1.9	ステアリン酸カル シウム	50	59.45
比較例 IV-9	29	150	432	ステアリン酸	15.4	ステアリン酸マグ ネシウム	50	59.45
比較例 IV-10	29	150	432	ステアリン酸	3.3	ステアリン酸ナトリ ウム	50	59.45
比較例 IV-11	29	150	432	ステアリン酸	483.6	ステアリン酸亜鉛	50	59.45
比較例 IV-12	29	150	432	ステアリン酸	0.4	ステアリン酸亜鉛	50	59.45
比較例 IV-13	29	150	432	ステアリン酸	2.4	グルコン酸亜鉛 三水合物	50	59.45
比較例 IV-14	29	150	432	ステアリン酸	2.4	クエン酸亜鉛 二水合物	50	59.45

[0926]

[表IV-1-2]

	(D) / (G)	(D) / (B)	(D) / (C)	(G) / (B)	伸長粘度 [Pa·s] (230°C、100 S ⁻¹)	衝撃強度 [kgf·cm]	色調安定性 (空気雰囲気、 210°C、2時 間)	接着強度 [N/15 mm]	耐光性
実施例 IV-1	0.33	0.12	20.83	0.35	4640	16.89	60.19	7.22	A
実施例 IV-2	0.33	0.12	71.43	0.35	4640	15.77	57.52	7.05	A
実施例 IV-3	0.67	0.23	20.41	0.35	4640	17.68	56.50	7.17	A
実施例 IV-4	1.33	0.46	20.62	0.35	4640	17.82	51.49	7.00	A
実施例 IV-5	10	0.12	7.25	0.01	4640	17.72	62.98	7.37	B
実施例 IV-6	2.5	0.12	7.25	0.05	4640	17.78	62.73	7.38	B
実施例 IV-7	0.33	0.12	7.25	0.35	4640	17.28	62.11	7.23	A
実施例 IV-8	0.05	0.12	7.25	2.31	4640	16.68	57.41	6.40	A
実施例 IV-9	0.33	0.12	7.25	0.35	25852	16.07	58.94	7.35	A
実施例 IV-10	0.67	0.23	7.25	0.35	4640	18.09	60.66	7.21	A
実施例 IV-11	0.67	1	7.25	1.5	3008	18.12	63.02	7.20	A
実施例 IV-12	1.33	0.46	7.25	0.35	4640	18.23	58.34	7.16	A
実施例 IV-13	0.33	0.12	27.78	0.35	4640	17.19	61.35	7.23	A
実施例 IV-14	0.67	0.23	27.78	0.35	4640	18.00	59.00	7.20	A
実施例 IV-15	1.33	0.46	28.17	0.35	4640	18.14	55.60	7.10	A
実施例 IV-16	0.33	0.12	17.24	0.35	4640	16.84	57.41	7.15	A
実施例 IV-17	0.33	0.12	0.19	0.35	4640	15.86	52.24	7.22	A
実施例 IV-18	0.33	0.12	0.14	0.35	4640	15.56	50.64	7.22	A
比較例 IV-1	∞	0.12	7.25	0	4640	18.01	57.81	7.19	C
比較例 IV-2	0.01	0.12	7.25	11.57	4640	6.11	27.95	3.70	A
比較例 IV-3	0	0	—	0.35	4640	14.50	63.12	7.24	A
比較例 IV-4	0.33	∞	7.25	∞	4640	17.19	57.55	3.08	A
比較例 IV-5	4	1.39	7.25	0.35	4640	18.33	52.38	4.54	A
比較例 IV-6	4	1.39	28.04	0.35	4640	18.24	48.59	3.04	A
比較例 IV-7	4	1.39	20.55	0.35	4640	17.92	46.02	2.87	A
比較例 IV-8	0.33	0.12	26.32	0.35	4640	14.66	52.06	7.22	A
比較例 IV-9	0.33	0.12	3.25	0.35	4640	14.34	47.57	7.22	A
比較例 IV-10	0.33	0.12	15.15	0.35	4640	14.86	57.55	7.42	A
比較例 IV-11	0.33	0.12	0.1	0.35	4640	15.17	48.35	7.22	A
比較例 IV-12	0.33	0.12	125	0.35	4640	14.69	49.79	6.95	A
比較例 IV-13	0.33	0.12	20.83	0.35	4640	12.70	15.10	4.99	A
比較例 IV-14	0.33	0.12	20.83	0.35	4640	11.41	42.63	5.18	A

[0927] 桂皮酸および／またはその塩（G）を含有しない比較例IV-1は、耐光性に劣るものであった。

また、本発明で規定する式（５）を満たさない比較例IV－２は、衝撃強度、接着強度および色調安定性が低いものであった。

また、脂肪族カルボン酸金属塩（D）を含有しない比較例IV－３では、衝撃強度が14.50（kgf・cm）であるのに対し、脂肪族カルボン酸金属塩（D）を含有し、酢酸および／またはその塩（B）を含有しない比較例IV－４では、衝撃強度が17.19（kgf・cm）に向上した。しかし、接着強度が3.08（N／15mm）に低下した。

また、本発明で規定する式（１）を満たさない比較例IV－４～７では、接着強度が低いものであった。本発明で規定する式（２）を満たさない比較例IV－１１，１２では、衝撃強度が低いものであった。

さらに、脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属種が、長周期型周期表第4周期dブロックに属する元素から選ばれる１種ではない比較例IV－８～１０においても衝撃強度が低いものであった。

そして、脂肪族カルボン酸（C）と脂肪族カルボン酸金属塩（D）のアニオン種が同一種でない比較例IV－１３，１４では、衝撃強度および接着強度が低いものであった。

[0928] 本発明の特徴的構成を有するEVOH樹脂組成物（実施例IV－１～１８）では、衝撃強度および耐光性に優れながらも接着強度が低下せず優れた値を示した。さらに色調安定性も低下しないものであった。また、耐光性においても優れるものであった。

[0929] 上記で得られた各実施例の多層構造体を用いて包装体を製造した。得られた包装体は、いずれも耐衝撃性と接着強度に優れるものであった。

[0930] <<さらに極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー（H）、極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー（I）を含有し、上記式（6）を満たす第5の態様>>

[実施例V－１]

〔EVOH樹脂組成物の製造〕

EVOH（A）として、EVOH（a1）〔エチレン構造単位の含有量2

9モル%、ケン化度99.7モル%、MFR3.8g/10分(210℃、荷重2160g)〕ペレット、酢酸および/またはその塩(B)として酢酸ナトリウム(b1)、脂肪族カルボン酸(C)としてステアリン酸(c1)、脂肪族カルボン酸金属塩(D)としてステアリン酸亜鉛(d1)、極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー(H)として、SEBS(h1)〔旭化成社製「Tuftec H1041」、スチレン含有量30モル%、MFR5.0g/10分(230℃、荷重2160g)〕ペレット、極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー(I)として、無水マレイン酸変性SEBS(i1)〔旭化成社製「Tuftec M1911」、スチレン含有量30モル%、MFR4.5g/10分(230℃、荷重2160g)、酸価2mgCH₃ONa/g、極性基含有量1.9×10⁻²ミリモル/g〕ペレット、炭化水素系樹脂(G)として脂環族系炭化水素樹脂(j1)〔荒川化学工業社製「Arkon P-125」、完全水添型、軟化点125℃、ハーゼンナンバー30、数平均分子量750〕、ホウ酸および/またはその塩(F)としてホウ酸(f1)を用いた。

また、各成分の含有量としては、EVOH(a1)を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)、SEBS(h1)、無水マレイン酸変性SEBS(i1)の含有量の総和に対して75重量%用い、酢酸ナトリウム(b1)を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)、SEBS(h1)、無水マレイン酸変性SEBS(i1)の含有量の総和に対して酢酸イオン換算で0.0324重量%用い、ステアリン酸(c1)を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)、SEBS(h1)、無水マレイン酸変性SEBS(i1)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で0.00049重量%用い、ステアリン酸亜鉛(d1)を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)、SEBS(h1)、無水マレイン酸変性SEBS(i1)の含有量の総和に

対して金属イオン換算で0.01重量%用い、SEBS(h1)を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)、SEBS(h1)、無水マレイン酸変性SEBS(i1)の含有量の総和に対して19重量%用い、無水マレイン酸変性SEBS(i1)を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)、SEBS(h1)、無水マレイン酸変性SEBS(i1)の含有量の総和に対して3重量%用い、脂環族系炭化水素樹脂(j1)を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)、SEBS(h1)、無水マレイン酸変性SEBS(i1)、脂環族系炭化水素樹脂(j1)の含有量の総和に対して3重量%用い、ホウ酸(f1)を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)、SEBS(h1)、無水マレイン酸変性SEBS(i1)、ホウ酸(f1)の含有量の総和に対してホウ素換算で0.0045重量%用いた。

EVOH(a1)ペレット、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)、SEBS(h1)ペレット、無水マレイン酸変性SEBS(i1)ペレット、脂環族系炭化水素樹脂(j1)、ホウ酸(f1)を一括でドライブレンドしたあと、 $\phi 32\text{ mm}$ 二軸押出成形装置($L/D=56$ 、成形温度 $=210^{\circ}\text{C}$)で溶融混練して再ペレット化することにより本発明のEVOH樹脂組成物を調製した。

[0931] [多層構造体の製造]

3種5層多層共押出キャストフィルム製膜装置に、上記で調製したEVOH樹脂組成物、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)〔日本ポリエチレン社製「NOVATEC UF240」、MFR2.1g/10分(190 $^{\circ}\text{C}$ 、荷重2160g)〕、接着性樹脂(LyondellBasell社製「PLEXAR PX3236」、MFR2.0g/10分〔190 $^{\circ}\text{C}$ 、荷重2160g)〕を供給して、下記条件で多層共押出成形により、LLDPE層／接着性樹脂層／EVOH樹脂組成物層／接着性樹脂層／LLDPE層の3

種5層構造の多層構造体（フィルム）を得た。多層構造体の各層の厚み（ μ m）は、37.5／5／15／5／37.5であった。成形装置のダイ温度は、全て210℃に設定した。

（多層共押出成形条件）

・中間層押出機（EVOH樹脂組成物）：40mm ϕ 単軸押出機（バレル温度：210℃）

・上下層押出機（LLDPE）：40mm ϕ 単軸押出機（バレル温度：210℃）

・中上下層押出機（接着性樹脂）：32mm ϕ 単軸押出機（バレル温度：210℃）

・ダイ：3種5層フィードブロック型Tダイ（ダイ温度：210℃）

・引取速度：9.0m／分

・ロール温度：80℃

[0932] 上記で得られたEVOH樹脂組成物に対しては、下記の色調安定性評価試験、伸長粘度評価試験、耐屈曲性評価試験を行い、また、上記で得られた多層構造体に対しては、下記の衝撃強度評価試験を行った。

[0933] <EVOH樹脂組成物の色調安定性評価>

上記で製造したEVOH樹脂組成物5gを30mm ϕ アルミカップ（アズワン社製、ディスポディニッシュPP-724）に入れ、空気雰囲気下で210℃×2時間静置したものを試料として色調評価に供した。色調評価は、下記装置および評価方法に基づいて行った。

・使用機器：ビジュアルアナライザーIRISVA400（アルファ・モス・ジャパン社製）

・データ解析用ソフト：Alpha Soft V14.3

・対物レンズ：25mm（Basler社製）

・照明モード：上下照明

・評価方法：色調評価用試料を、上記ビジュアルアナライザーのチャンバー内のトレイにセットし、CCDカメラで色調評価用試料全体の平面画像を

撮影した後、データ解析用ソフトを用いて画像処理を行うことで試料のカラーパターンを評価した。得られたカラーパターンのうち、一番存在割合が多かった色（主要色）の明度（ L^* ）から、EVOH樹脂組成物の色調安定性を評価した。なお、色調安定性は、数値が高いほど色調安定性に優れ、逆に数値が低いほど色調安定性に劣ることを意味する。結果を表V-1-2に示す。

[0934] <EVOH樹脂組成物の伸長粘度（ $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ）評価>

上記で製造したEVOH樹脂組成物の 210°C 、 100S^{-1} での伸長粘度（ $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ）を、キャピラリー型レオメーターを用いて、Cogswellの式 [Polymer Engineering Science、12巻、64-73頁（1972）]、すなわち、以下の式（V8）～（V10）に基づいて、下記の条件で測定を行なうことにより評価した。結果を表V-1-2に示す。

（Cogswell式）

$$\eta_e = [9(n+1)^2 P_0^2] / [32 \eta_s (d\gamma/dt)^2] \cdots \text{式 (V8)}$$

$$d\varepsilon/dt = 4 \sigma_s (d\gamma/dt) / [3(n+1) P_0] \cdots \text{式 (V9)}$$

$$\sigma_s = k (d\gamma/dt)^n \cdots \text{式 (V10)}$$

η_e : 伸長粘度（ $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ）

η_s : 剪断粘度（ $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ）

$d\gamma/dt$: 剪断歪み速度（ s^{-1} ）

$d\varepsilon/dt$: 伸長歪み速度（ s^{-1} ）

σ_s : 剪断応力（ Pa ）

k 、 n : 定数

P_0 : 圧力損失（ Pa ）

（伸長粘度測定条件）

測定装置 : Gottfert社製 RHEOGRAPH 20

測定温度 : 210°C

予熱時間 : 10分間

ロングダイ：長さ10mm、直径1mm、流入角180°

ショートダイ：長さ0.2mm、直径1mm、流入角180°

[0935] <多層構造体の衝撃強度>

上記で製造した多層構造体の衝撃強度(kgf・cm)を、23℃、50%RHの雰囲気中で、YSS式フィルムインパクトテスター(安田精機製作所社製、型式181)を用いて評価した。測定は計10回行い、その平均値を多層構造体の衝撃強度として評価した。なお、クランプ内径は60mm、衝撃球は半径12.7mmのものを、振り子の持ち上げ角度90°とした。なお、多層構造体の衝撃強度は、数値が高いほど衝撃強度に優れ、逆に数値が低いほど衝撃強度に劣ることを意味する。結果を表V-1-2に示す。

[0936] <EVOH樹脂組成物の耐屈曲性>

上記で製造したEVOH樹脂組成物を、φ40mm単層押出成形装置(幅400mmT-ダイ使用、成形温度=210℃)を用いて、厚み30μmのEVOH樹脂組成物の単層フィルムを作製した。上記で作製したEVOH樹脂組成物の単層フィルムを、乾燥状態でA4サイズに切り取り、切り取った単層フィルムを、23℃、50%RHの条件下で、ゲルボフレックステスター(理学工業社製)を用いて、捻じり試験を行った。なお、かかるゲルボフレックステスターの条件は、捻り：440°、3.5インチ、水平方向：2.5インチである。上記捻じり試験を500回(40サイクル/分)加えた後、該単層フィルムの中央部28cm×17cmあたりのピンホール発生数を数えた。かかるテストを5回試行し、その平均値を求めた。結果を表V-1-2に示す。なお、表中「-*」は試験途中でフィルムが破れた事を意味する。

[0937] [実施例V-2]

実施例V-1において、ステアリン酸(c1)を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)、SEBS(h1)、無水マレイン酸変性SEBS(i1)の含有量の総和に

対してカルボン酸イオン換算で0.00014重量%用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例V-1と同様に評価した。

[0938] [実施例V-3]

実施例V-1において、EVOH(a1)を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)、SEBS(h1)、無水マレイン酸変性SEBS(i1)の含有量の総和に対して90重量%用い、酢酸ナトリウム(b1)を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)、SEBS(h1)、無水マレイン酸変性SEBS(i1)の含有量の総和に対して酢酸イオン換算で0.0389重量%用い、SEBS(h1)を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)、SEBS(h1)、無水マレイン酸変性SEBS(i1)の含有量の総和に対して7.6重量%用い、無水マレイン酸変性SEBS(i1)を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)、SEBS(h1)、無水マレイン酸変性SEBS(i1)の含有量の総和に対して1.2重量%用い、脂環族系炭化水素樹脂(j1)を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)、SEBS(h1)、無水マレイン酸変性SEBS(i1)、脂環族系炭化水素樹脂(j1)の含有量の総和に対して1.2重量%用い、ホウ酸(f1)を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)、SEBS(h1)、無水マレイン酸変性SEBS(i1)、ホウ酸(f1)の含有量の総和に対してホウ素換算で0.0054重量%用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例V-1と同様に評価した。

[0939] [実施例V-4]

実施例V-1において、ステアリン酸(c1)を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)、SEBS(h1)、無水マレイン酸変性SEBS(i1)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で0.00097重量%用い、ステアリン酸亜鉛(d1)を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)、SEBS(h1)、無水マレイン酸変性SEBS(i1)の含有量の総和に対して金属イオン換算で0.02重量%用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例V-1と同様に評価した。

[0940] [実施例V-5]

実施例V-1において、ステアリン酸(c1)の代わりにカプリル酸(c2)を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)、SEBS(h1)、無水マレイン酸変性SEBS(i1)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で0.00138重量%用い、ステアリン酸亜鉛(d1)の代わりにカプリル酸亜鉛(d2)を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)、SEBS(h1)、無水マレイン酸変性SEBS(i1)の含有量の総和に対して金属イオン換算で0.01重量%用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例V-1と同様に評価した。

[0941] [実施例V-6]

実施例V-5において、ホウ酸(f1)を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)、SEBS(h1)、無水マレイン酸変性SEBS(i1)、ホウ酸(f1)の含有量の総和に対してホウ素換算で0.03重量%用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物

および多層構造体について、実施例V-1と同様に評価した。

[0942] [実施例V-7]

実施例V-3において、ステアリン酸(c1)の代わりにカプリル酸(c2)を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)、SEBS(h1)、無水マレイン酸変性SEBS(i1)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で0.00138重量%用い、ステアリン酸亜鉛(d1)の代わりにカプリル酸亜鉛(d2)を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)、SEBS(h1)、無水マレイン酸変性SEBS(i1)の含有量の総和に対して金属イオン換算で0.01重量%用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例V-1と同様に評価した。

[0943] [実施例V-8]

実施例V-5において、SEBS(h1)を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)、SEBS(h1)、無水マレイン酸変性SEBS(i1)の含有量の総和に対して21重量%用い、無水マレイン酸変性SEBS(i1)を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)、SEBS(h1)、無水マレイン酸変性SEBS(i1)の含有量の総和に対して4重量%用い、脂環族系炭化水素樹脂(j1)を用いなかった以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例V-1と同様に評価した。

[0944] [実施例V-9]

実施例V-8において、酢酸ナトリウム(b1)を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)、SEBS(h1)、無水マレイン酸変性SEBS(i1)の含有量の総和に対

して酢酸イオン換算で0.01重量%用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例V-1と同様に評価した。

[0945] [実施例V-10]

実施例V-8において、SEBS(h1)を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)、SEBS(h1)、無水マレイン酸変性SEBS(i1)の含有量の総和に対して15重量%用い、無水マレイン酸変性SEBS(i1)を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)、SEBS(h1)、無水マレイン酸変性SEBS(i1)の含有量の総和に対して10重量%用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例V-1と同様に評価した。

[0946] [実施例V-11]

実施例V-8において、SEBS(h1)を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)、SEBS(h1)、無水マレイン酸変性SEBS(i1)の含有量の総和に対して5重量%用い、無水マレイン酸変性SEBS(i1)を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)、SEBS(h1)、無水マレイン酸変性SEBS(i1)の含有量の総和に対して20重量%用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例V-1と同様に評価した。

[0947] [実施例V-12]

実施例V-5において、カプリル酸(c2)を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)、SEBS(h1)、無水マレイン酸変性SEBS(i1)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で0.00276重量%用い、カプリル酸亜鉛(d2)

）を、EVOH（a1）、酢酸ナトリウム（b1）、カプリル酸（c2）、カプリル酸亜鉛（d2）、SEBS（h1）、無水マレイン酸変性SEBS（i1）の含有量の総和に対して金属イオン換算で0.02重量%用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例V-1と同様に評価した。

[0948] [実施例V-13]

実施例V-1において、ステアリン酸（c1）の代わりにラウリン酸（c3）を、EVOH（a1）、酢酸ナトリウム（b1）、ラウリン酸（c3）、ラウリン酸亜鉛（d3）、SEBS（h1）、無水マレイン酸変性SEBS（i1）の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で0.00036重量%用い、ステアリン酸亜鉛（d1）の代わりにラウリン酸亜鉛（d3）を、EVOH（a1）、酢酸ナトリウム（b1）、ラウリン酸（c3）、ラウリン酸亜鉛（d3）、SEBS（h1）、無水マレイン酸変性SEBS（i1）の含有量の総和に対して金属イオン換算で0.01重量%用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例V-1と同様に評価した。

[0949] [実施例V-14]

実施例V-3において、ステアリン酸（c1）の代わりにラウリン酸（c3）を、EVOH（a1）、酢酸ナトリウム（b1）、ラウリン酸（c3）、ラウリン酸亜鉛（d3）、SEBS（h1）、無水マレイン酸変性SEBS（i1）の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で0.00036重量%用い、ステアリン酸亜鉛（d1）の代わりにラウリン酸亜鉛（d3）を、EVOH（a1）、酢酸ナトリウム（b1）、ラウリン酸（c3）、ラウリン酸亜鉛（d3）、SEBS（h1）、無水マレイン酸変性SEBS（i1）の含有量の総和に対して金属イオン換算で0.01重量%用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られた

EVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例V-1と同様に評価した。

[0950] [実施例V-15]

実施例V-13において、ラウリン酸(c3)を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ラウリン酸(c3)、ラウリン酸亜鉛(d3)、SEBS(h1)、無水マレイン酸変性SEBS(i1)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で0.00071重量%用い、ラウリン酸亜鉛(d3)を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ラウリン酸(c3)、ラウリン酸亜鉛(d3)、SEBS(h1)、無水マレイン酸変性SEBS(i1)の含有量の総和に対して金属イオン換算で0.02重量%用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例V-1と同様に評価した。

[0951] [実施例V-16]

実施例V-1において、ステアリン酸(c1)の代わりにベヘン酸(c5)を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ベヘン酸(c5)、ベヘン酸亜鉛(d5)、SEBS(h1)、無水マレイン酸変性SEBS(i1)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で0.00057重量%用い、ステアリン酸亜鉛(d1)の代わりにベヘン酸亜鉛(d5)を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ベヘン酸(c5)、ベヘン酸亜鉛(d5)、SEBS(h1)、無水マレイン酸変性SEBS(i1)の含有量の総和に対して金属イオン換算で0.01重量%用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例V-1と同様に評価した。

[0952] [実施例V-17]

実施例V-3において、ステアリン酸(c1)の代わりにベヘン酸(c5)を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ベヘン酸(c5)、ベヘン酸亜鉛(d5)、SEBS(h1)、無水マレイン酸変性SEBS(i1)

）の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で0.00057重量%用い、ステアリン酸亜鉛（d1）の代わりにベヘン酸亜鉛（d5）を、EVOH（a1）、酢酸ナトリウム（b1）、ベヘン酸（c5）、ベヘン酸亜鉛（d5）、SEBS（h1）、無水マレイン酸変性SEBS（i1）の含有量の総和に対して金属イオン換算で0.01重量%用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例V-1と同様に評価した。

[0953] [実施例V-18]

実施例V-5において、カプリル酸（c2）を、EVOH（a1）、酢酸ナトリウム（b1）、カプリル酸（c2）、カプリル酸亜鉛（d2）、SEBS（h1）、無水マレイン酸変性SEBS（i1）の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で0.05381重量%用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例V-1と同様に評価した。

[0954] [実施例V-19]

実施例V-13において、ラウリン酸（c3）を、EVOH（a1）、酢酸ナトリウム（b1）、ラウリン酸（c3）、ラウリン酸亜鉛（d3）、SEBS（h1）、無水マレイン酸変性SEBS（i1）の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で0.07097重量%用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例V-1と同様に評価した。

[0955] [比較例V-1]

実施例V-1において、ステアリン酸（c1）およびステアリン酸亜鉛（d1）を用いなかった以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例V-1と同様に評価した。

[0956] [比較例V-2]

実施例V-8において、カプリル酸（c2）およびカプリル酸亜鉛（d2）

を用いなかった以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例V-1と同様に評価した。

[0957] [比較例V-3]

実施例V-5において、カプリル酸(c2)を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)、SEBS(h1)、無水マレイン酸変性SEBS(i1)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で0.00014重量%用い、カプリル酸亜鉛(d2)を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)、SEBS(h1)、無水マレイン酸変性SEBS(i1)の含有量の総和に対して金属イオン換算で0.001重量%用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例V-1と同様に評価した。

[0958] [比較例V-4]

実施例V-5において、カプリル酸(c2)を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)、SEBS(h1)、無水マレイン酸変性SEBS(i1)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で0.00828重量%用い、カプリル酸亜鉛(d2)を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)、SEBS(h1)、無水マレイン酸変性SEBS(i1)の含有量の総和に対して金属イオン換算で0.06重量%用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例V-1と同様に評価した。

[0959] [比較例V-5]

実施例V-7において、カプリル酸(c2)を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)、SEB

S (h 1)、無水マレイン酸変性SEBS (i 1)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で0.00828重量%用い、カプリル酸亜鉛 (d 2)を、EVOH (a 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、カプリル酸 (c 2)、カプリル酸亜鉛 (d 2)、SEBS (h 1)、無水マレイン酸変性SEBS (i 1)の含有量の総和に対して金属イオン換算で0.06重量%用い、ホウ酸 (f 1)を、EVOH (a 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、ステアリン酸 (c 1)、ステアリン酸亜鉛 (d 1)、SEBS (h 1)、無水マレイン酸変性SEBS (i 1)、ホウ酸 (f 1)の含有量の総和に対してホウ素換算で0.0045重量%用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例V-1と同様に評価した。

[0960] [比較例V-6]

実施例V-13において、ラウリン酸 (c 3)を、EVOH (a 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、ラウリン酸 (c 3)、ラウリン酸亜鉛 (d 3)、SEBS (h 1)、無水マレイン酸変性SEBS (i 1)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で0.00004重量%用い、ラウリン酸亜鉛 (d 3)を、EVOH (a 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、ラウリン酸 (c 3)、ラウリン酸亜鉛 (d 3)、SEBS (h 1)、無水マレイン酸変性SEBS (i 1)の含有量の総和に対して金属イオン換算で0.001重量%用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例V-1と同様に評価した。

[0961] [比較例V-7]

実施例V-13において、ラウリン酸 (c 3)を、EVOH (a 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、ラウリン酸 (c 3)、ラウリン酸亜鉛 (d 3)、SEBS (h 1)、無水マレイン酸変性SEBS (i 1)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で0.00214重量%用い、ラウリン酸亜鉛 (d 3)を、EVOH (a 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、ラウリン酸 (c 3)

、ラウリン酸亜鉛（d 3）、SEBS（h 1）、無水マレイン酸変性SEBS（i 1）の含有量の総和に対して金属イオン換算で0.06重量%用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例V-1と同様に評価した。

[0962] [比較例V-8]

実施例V-14において、ラウリン酸（c 3）を、EVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、ラウリン酸（c 3）、ラウリン酸亜鉛（d 3）、SEBS（h 1）、無水マレイン酸変性SEBS（i 1）の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で0.00828重量%用い、ラウリン酸亜鉛（d 2）を、EVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、ラウリン酸（c 3）、ラウリン酸亜鉛（d 3）、SEBS（h 1）、無水マレイン酸変性SEBS（i 1）の含有量の総和に対して金属イオン換算で0.06重量%用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例V-1と同様に評価した。

[0963] [比較例V-9]

実施例V-1において、ステアリン酸（c 1）を、EVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、ステアリン酸（c 1）、ステアリン酸亜鉛（d 1）、SEBS（h 1）、無水マレイン酸変性SEBS（i 1）の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で0.00005重量%用い、ステアリン酸亜鉛（d 1）を、EVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、ステアリン酸（c 1）、ステアリン酸亜鉛（d 1）、SEBS（h 1）、無水マレイン酸変性SEBS（i 1）の含有量の総和に対して金属イオン換算で0.001重量%用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例V-1と同様に評価した。

[0964] [比較例V-10]

実施例V-1において、ステアリン酸(c1)を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)、SEBS(h1)、無水マレイン酸変性SEBS(i1)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で0.00292重量%用い、ステアリン酸亜鉛(d1)を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)、SEBS(h1)、無水マレイン酸変性SEBS(i1)の含有量の総和に対して金属イオン換算で0.06重量%用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例V-1と同様に評価した。

[0965] [比較例V-11]

実施例V-3において、ステアリン酸(c1)を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)、SEBS(h1)、無水マレイン酸変性SEBS(i1)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で0.00828重量%用い、ステアリン酸亜鉛(d1)を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)、SEBS(h1)、無水マレイン酸変性SEBS(i1)の含有量の総和に対して金属イオン換算で0.06重量%用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例V-1と同様に評価した。

[0966] [比較例V-12]

実施例V-5において、EVOH(a1)を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)、SEBS(h1)の含有量の総和に対して77重量%用い、酢酸ナトリウム(b1)を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)、SEBS(h1)の含有量の総和に対して0.0333重量%用い、SEBS(h1)を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム

(b 1)、カプリル酸(c 2)、カプリル酸亜鉛(d 2)、SEBS(h 1)の含有量の総和に対して20重量%用い、ホウ酸(f 1)を、EVOH(a 1)、酢酸ナトリウム(b 1)、カプリル酸(c 2)、カプリル酸亜鉛(d 2)、SEBS(h 1)、ホウ酸(f 1)の含有量の総和に対してホウ素換算で0.0046重量%用い、無水マレイン酸変性SEBS(i 1)を用いなかった以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例V-1と同様に評価した。

[0967] [比較例V-13]

実施例V-5において、無水マレイン酸変性SEBS(i 1)を、EVOH(a 1)、酢酸ナトリウム(b 1)、カプリル酸(c 2)、カプリル酸亜鉛(d 2)、無水マレイン酸変性SEBS(i 1)の含有量の総和に対して25重量%用い、SEBS(h 1)および脂環族系炭化水素樹脂(j 1)を用いなかった以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例V-1と同様に評価した。

[0968] [比較例V-14]

実施例V-5において、EVOH(a 1)を、EVOH(a 1)、酢酸ナトリウム(b 1)、カプリル酸(c 2)、カプリル酸亜鉛(d 2)の含有量の総和に対して100重量%用い、酢酸ナトリウム(b 1)を、EVOH(a 1)、酢酸ナトリウム(b 1)、カプリル酸(c 2)、カプリル酸亜鉛(d 2)の含有量の総和に対して0.0432重量%用い、ホウ酸(f 1)を、EVOH(a 1)、酢酸ナトリウム(b 1)、カプリル酸(c 2)、カプリル酸亜鉛(d 2)、ホウ酸(f 1)の含有量の総和に対してホウ素換算で0.0059重量%用い、SEBS(h 1)、無水マレイン酸変性SEBS(i 1)および脂環族系炭化水素樹脂(j 1)を用いなかった以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例V-1と同様に評価した。

[0969] [比較例V-15]

実施例V-5において、EVOH(a1)を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)、SEBS(h1)、無水マレイン酸変性SEBS(i1)の含有量の総和に対して52.5重量%用い、酢酸ナトリウム(b1)を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)、SEBS(h1)、無水マレイン酸変性SEBS(i1)の含有量の総和に対して酢酸イオン換算で0.0227重量%用い、SEBS(h1)を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)、SEBS(h1)、無水マレイン酸変性SEBS(i1)の含有量の総和に対して13.3重量%用い、無水マレイン酸変性SEBS(i1)を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)、SEBS(h1)、無水マレイン酸変性SEBS(i1)の含有量の総和に対して32.1重量%用い、脂環族系炭化水素樹脂(j1)を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)、SEBS(h1)、無水マレイン酸変性SEBS(i1)、脂環族系炭化水素樹脂(j1)の含有量の総和に対して2.1重量%用い、ホウ酸(f1)を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)、SEBS(h1)、無水マレイン酸変性SEBS(i1)、ホウ酸(f1)の含有量の総和に対してホウ素換算で0.0031重量%用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例V-1と同様に評価した。

[0970] [比較例V-16]

実施例V-1において、ステアリン酸(c1)を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸カルシウム、SEBS(h1)、無水マレイン酸変性SEBS(i1)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で0.00038重量%用い、ステアリン酸亜鉛

(d 1) の代わりにステアリン酸カルシウムを、EVOH (a 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、ステアリン酸 (c 1)、ステアリン酸カルシウム、SEBS (h 1)、無水マレイン酸変性SEBS (i 1) の含有量の総和に対して金属イオン換算で0.01重量%用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例V-1と同様に評価した。

[0971] [比較例V-17]

実施例V-1において、ステアリン酸 (c 1) を、EVOH (a 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、ステアリン酸 (c 1)、ステアリン酸マグネシウム、SEBS (h 1)、無水マレイン酸変性SEBS (i 1) の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で0.00308重量%用い、ステアリン酸亜鉛 (d 1) の代わりにステアリン酸マグネシウムを、EVOH (a 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、ステアリン酸 (c 1)、ステアリン酸マグネシウム、SEBS (h 1)、無水マレイン酸変性SEBS (i 1) の含有量の総和に対して金属イオン換算で0.01重量%用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例V-1と同様に評価した。

[0972] [比較例V-18]

実施例V-1において、ステアリン酸 (c 1) を、EVOH (a 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、ステアリン酸 (c 1)、ステアリン酸ナトリウム、SEBS (h 1)、無水マレイン酸変性SEBS (i 1) の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で0.00067重量%用い、ステアリン酸亜鉛 (d 1) の代わりにステアリン酸ナトリウムを、EVOH (a 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、ステアリン酸 (c 1)、ステアリン酸ナトリウム、SEBS (h 1)、無水マレイン酸変性SEBS (i 1) の含有量の総和に対して金属イオン換算で0.01重量%用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例V-1と同様に評価した。

[0973] [比較例V-19]

実施例V-1において、ステアリン酸(c1)を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)、SEBS(h1)、無水マレイン酸変性SEBS(i1)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で0.09671重量%用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例V-1と同様に評価した。

[0974] [比較例V-20]

実施例V-1において、ステアリン酸(c1)を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)、SEBS(h1)、無水マレイン酸変性SEBS(i1)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で0.00008重量%用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例V-1と同様に評価した。

[0975] [比較例V-21]

実施例V-1において、ステアリン酸亜鉛(d1)の代わりにグルコン酸亜鉛三水和物を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、グルコン酸亜鉛三水和物、SEBS(h1)、無水マレイン酸変性SEBS(i1)の含有量の総和に対して金属イオン換算で0.01重量%用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例V-1と同様に評価した。

[0976] [比較例V-22]

実施例V-1において、ステアリン酸亜鉛(d1)の代わりにクエン酸亜鉛二水和物を、EVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、クエン酸亜鉛二水和物、SEBS(h1)、無水マレイン酸変性SEBS(i1)の含有量の総和に対して金属イオン換算で0.01重量%用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。

。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例V-1と同様に評価した。

[0977] [表V-1-1]

	EVOH (A) [重量%]	極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー(H) [重量%]	極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー(I) [重量%]	炭化水素系樹脂(J) [重量%]	酢酸・酢酸塩(B)含有量(酢酸イオン換算) [重量%]	脂肪族カルボン酸(C) [重量%]	(C)含有量(カルボン酸イオン換算) [重量%]	脂肪族カルボン酸金属塩(D) [重量%]	(D)含有量(金属イオン換算) [重量%]	ホウ酸・ホウ酸塩(F)含有量(ホウ素換算) [重量%]
実施例 V-1	75	19	3	3	0.0324	ステアリン酸	0.00049	ステアリン酸亜鉛	0.01	0.0045
実施例 V-2	75	19	3	3	0.0324	ステアリン酸	0.00014	ステアリン酸亜鉛	0.01	0.0045
実施例 V-3	90	7.6	1.2	1.2	0.0389	ステアリン酸	0.00049	ステアリン酸亜鉛	0.01	0.0054
実施例 V-4	75	19	3	3	0.0324	ステアリン酸	0.00097	ステアリン酸亜鉛	0.02	0.0045
実施例 V-5	75	19	3	3	0.0324	カプリル酸	0.00138	カプリル酸亜鉛	0.01	0.0045
実施例 V-6	75	19	3	3	0.0324	カプリル酸	0.00138	カプリル酸亜鉛	0.01	0.03
実施例 V-7	90	7.6	1.2	1.2	0.0389	カプリル酸	0.00138	カプリル酸亜鉛	0.01	0.0054
実施例 V-8	75	21	4	0	0.0324	カプリル酸	0.00138	カプリル酸亜鉛	0.01	0.0045
実施例 V-9	75	21	4	0	0.01	カプリル酸	0.00138	カプリル酸亜鉛	0.01	0.0045
実施例 V-10	75	15	10	0	0.0324	カプリル酸	0.00138	カプリル酸亜鉛	0.01	0.0045
実施例 V-11	75	5	20	0	0.0324	カプリル酸	0.00138	カプリル酸亜鉛	0.01	0.0045
実施例 V-12	75	19	3	3	0.0324	カプリル酸	0.00276	カプリル酸亜鉛	0.02	0.0045
実施例 V-13	75	19	3	3	0.0324	ラウリン酸	0.00036	ラウリン酸亜鉛	0.01	0.0045
実施例 V-14	90	7.6	1.2	1.2	0.0389	ラウリン酸	0.00036	ラウリン酸亜鉛	0.01	0.0054
実施例 V-15	75	19	3	3	0.0324	ラウリン酸	0.00071	ラウリン酸亜鉛	0.02	0.0045
実施例 V-16	75	19	3	3	0.0324	ベヘン酸	0.00057	ベヘン酸亜鉛	0.01	0.0045
実施例 V-17	90	7.6	1.2	1.2	0.0389	ベヘン酸	0.00057	ベヘン酸亜鉛	0.01	0.0054
実施例 V-18	75	19	3	3	0.0324	カプリル酸	0.05381	カプリル酸亜鉛	0.01	0.0045
実施例 V-19	75	19	3	3	0.0324	ラウリン酸	0.07097	ラウリン酸亜鉛	0.01	0.0045
比較例 V-1	75	19	3	3	0.0324	-	0	-	0	0.0045
比較例 V-2	75	21	4	0	0.0324	-	0	-	0	0.0045
比較例 V-3	75	19	3	3	0.0324	カプリル酸	0.00014	カプリル酸亜鉛	0.001	0.0045
比較例 V-4	75	19	3	3	0.0324	カプリル酸	0.00828	カプリル酸亜鉛	0.06	0.0045
比較例 V-5	90	7.6	1.2	1.2	0.0389	カプリル酸	0.00828	カプリル酸亜鉛	0.06	0.0045
比較例 V-6	75	19	3	3	0.0324	ラウリン酸	0.00004	ラウリン酸亜鉛	0.001	0.0045
比較例 V-7	75	19	3	3	0.0324	ラウリン酸	0.00214	ラウリン酸亜鉛	0.06	0.0045
比較例 V-8	90	7.6	1.2	1.2	0.0389	ラウリン酸	0.00828	ラウリン酸亜鉛	0.06	0.0045
比較例 V-9	75	19	3	3	0.0324	ステアリン酸	0.00005	ステアリン酸亜鉛	0.001	0.0045
比較例 V-10	75	19	3	3	0.0324	ステアリン酸	0.00292	ステアリン酸亜鉛	0.06	0.0045
比較例 V-11	90	7.6	1.2	1.2	0.0389	ステアリン酸	0.00828	ステアリン酸亜鉛	0.06	0.0045
比較例 V-12	77	20	0	3	0.0333	カプリル酸	0.00138	カプリル酸亜鉛	0.01	0.0046
比較例 V-13	75	0	25	0	0.0324	カプリル酸	0.00138	カプリル酸亜鉛	0.01	0.0045
比較例 V-14	100	0	0	0	0.0432	カプリル酸	0.00138	カプリル酸亜鉛	0.01	0.0059
比較例 V-15	52.5	13.3	32.1	2.1	0.0227	カプリル酸	0.00138	カプリル酸亜鉛	0.01	0.0031
比較例 V-16	75	19	3	3	0.0324	ステアリン酸	0.00038	ステアリン酸Ca	0.01	0.0045
比較例 V-17	75	19	3	3	0.0324	ステアリン酸	0.00308	ステアリン酸Mg	0.01	0.0045
比較例 V-18	75	19	3	3	0.0324	ステアリン酸	0.00067	ステアリン酸Na	0.01	0.0045
比較例 V-19	75	19	3	3	0.0324	ステアリン酸	0.09671	ステアリン酸亜鉛	0.01	0.0045
比較例 V-20	75	19	3	3	0.0324	ステアリン酸	0.00008	ステアリン酸亜鉛	0.01	0.0045
比較例 V-21	75	19	3	3	0.0324	ステアリン酸	0.00049	グルコン酸亜鉛三水合物	0.01	0.0045
比較例 V-22	75	19	3	3	0.0324	ステアリン酸	0.00049	クエン酸亜鉛二水合物	0.01	0.0045

[0978] [表V-1-2]

	(D) / (B)	(D) / (C)	(I) / (D)	(I) / (A + H + I)	(B) / (C)	伸長粘度 [Pa・s] (210°C、100 s ⁻¹)	衝撃強度 [kgf・cm]	色調安定性(空 気雰囲気、21 0°C、2時間)	耐屈曲性
実施例 V-1	0.31	20.41	300	0.03	66.12	5567	17.90	65.43	2.60
実施例 V-2	0.31	71.43	300	0.03	231.43	5567	16.71	62.52	2.60
実施例 V-3	0.26	20.41	120	0.01	79.39	5104	18.08	63.46	22.00
実施例 V-4	0.62	20.62	150	0.03	33.4	5567	18.04	59.62	2.60
実施例 V-5	0.31	7.25	300	0.03	23.48	5567	18.31	70.23	2.60
実施例 V-6	0.31	7.25	300	0.03	23.48	31023	16.55	65.99	2.60
実施例 V-7	0.26	7.25	120	0.01	28.19	5104	18.49	68.13	22.00
実施例 V-8	0.31	7.25	400	0.04	23.48	5799	17.75	68.83	3.80
実施例 V-9	1	7.25	400	0.04	7.25	3760	17.78	71.51	3.80
実施例 V-10	0.31	7.25	1000	0.1	23.48	7304	17.60	62.08	3.60
実施例 V-11	0.31	7.25	2000	0.2	23.48	9801	16.58	58.35	3.30
実施例 V-12	0.62	7.25	150	0.03	11.74	5567	18.45	67.56	2.60
実施例 V-13	0.31	27.78	300	0.03	90	5567	18.22	68.31	2.60
実施例 V-14	0.26	27.78	120	0.01	108.06	5104	18.40	66.26	22.00
実施例 V-15	0.62	28.17	150	0.03	45.63	5567	18.36	64.38	2.60
実施例 V-16	0.31	17.54	300	0.03	56.84	5567	17.63	66.47	2.60
実施例 V-17	0.26	17.54	120	0.01	68.25	5104	17.81	64.48	22.00
実施例 V-18	0.31	0.19	300	0.03	0.6	5567	16.02	60.49	2.60
実施例 V-19	0.31	0.14	300	0.03	0.46	5567	15.72	58.64	2.60
比較例 V-1	0	—	∞	0.03	∞	5567	14.69	73.08	2.60
比較例 V-2	0	—	∞	0.04	∞	5567	14.13	71.68	3.80
比較例 V-3	0.03	7.14	3000	0.03	231.43	5567	14.72	71.92	2.60
比較例 V-4	1.85	7.25	50	0.03	3.91	5567	18.55	55.03	2.60
比較例 V-5	1.54	7.25	20	0.01	4.7	5104	18.74	54.45	22.00
比較例 V-6	0.03	25	3000	0.03	810	5567	14.71	71.03	2.60
比較例 V-7	1.85	28.04	50	0.03	15.14	5567	18.46	53.47	2.60
比較例 V-8	1.54	7.25	20	0.01	4.7	5104	18.64	52.91	22.00
比較例 V-9	0.03	20	3000	0.03	648	5567	14.70	69.70	2.60
比較例 V-10	1.85	20.55	50	0.03	11.1	5567	18.14	48.34	2.60
比較例 V-11	1.54	7.25	20	0.01	4.7	5104	18.32	47.84	22.00
比較例 V-12	0.3	7.25	0	0	24.13	5475	18.11	70.94	—*
比較例 V-13	0.31	7.25	2500	0.25	23.48	6031	7.12	45.21	3.20
比較例 V-14	0.23	7.25	0	0	31.3	4640	18.25	55.37	—*
比較例 V-15	0.44	7.25	3210	0.33	16.45	6495	7.12	46.35	1.00
比較例 V-16	0.31	26.32	300	0.03	85.26	5567	14.81	60.28	2.60
比較例 V-17	0.31	3.25	300	0.03	10.52	5567	14.48	55.08	2.60
比較例 V-18	0.31	14.93	300	0.03	48.36	5567	15.01	66.63	2.60
比較例 V-19	0.31	0.1	300	0.03	0.34	5567	15.32	55.98	2.60
比較例 V-20	0.31	125	300	0.03	405	5567	15.48	59.54	2.60
比較例 V-21	0.31	20.41	300	0.03	66.12	5567	12.83	17.49	—*
比較例 V-22	0.31	20.41	300	0.03	66.12	5567	11.53	49.36	—*

—*:試験途中でフィルムが破れた。

[0979] 脂肪族カルボン酸 (C) と脂肪族カルボン酸金属塩 (D) を含有しない比較例V-1, 2は、衝撃強度が低いものであった。

極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー (H) または／および極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー (I) を含有しない比較例V-12～14は、耐屈曲性または色調安定性が低いものであった。

本発明で規定する式 (1) を満たさない比較例V-4, 7, 10では、色調安定性が低いものであった。

本発明で規定する式 (6) を満たさない比較例V-3, 5, 6, 8, 9, 11, 15では、衝撃強度または色調安定性が低いものであった。本発明で規定する式 (2) を満たさない比較例V-19, 20では、衝撃強度が低いものであった。

さらに、脂肪族カルボン酸金属塩 (D) の金属種が、長周期型周期表第4周期dブロックに属する元素から選ばれる1種ではない比較例V-16～18においても衝撃強度が低いものであった。

そして、脂肪族カルボン酸 (C) と脂肪族カルボン酸金属塩 (D) のアニオン種が同一種でない比較例V-21および22では、衝撃強度、色調安定性、耐屈曲性が低いものであった。

これに対し、本発明の特徴的構成を有するEVOH樹脂組成物 (実施例V-1～19) では、衝撃強度に優れながらも耐屈曲性が低下せず優れた値を示した。さらに色調安定性も低下しないものであった。

[0980] 上記で得られた各実施例の多層構造体を用いて包装体を製造した。得られた包装体は、いずれも耐衝撃性と耐屈曲性に優れるものであった。

[0981] <<上記 (A) 成分が、側鎖に一級水酸基を有する構造単位 (i) を含有するEVOHである第6の態様>>

[実施例VI-1]

[EVOH樹脂組成物の製造]

EVOH (A) として、上記側鎖に一級水酸基を有する構造単位 (i) を含有するEVOH (a1) [エチレン含有量38モル%、ケン化度99.6

モル%、側鎖1, 2-ジオール構造単位 (i a) 含有量1. 5モル%、MFR 4. 0 g/10分 (210℃、2160 g) のエチレン-ビニルアルコール共重合体] を含有し、酢酸および/またはその塩 (B) として酢酸ナトリウム (b 1) を含有するペレットを用いた。また、脂肪族カルボン酸 (C) としてステアリン酸 (c 1)、脂肪族カルボン酸金属塩 (D) としてステアリン酸亜鉛 (d 1)、ホウ酸および/またはその塩 (F) としてホウ酸 (f 1)、リン酸および/またはその塩 (E) としてリン酸 (e 1) を用いた。

また、各成分の含有量としては、酢酸ナトリウム (b 1) をEVOH (a 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、ステアリン酸 (c 1)、ステアリン酸亜鉛 (d 1) の含有量の総和に対して酢酸イオン換算で432 ppm用い、ステアリン酸 (c 1) をEVOH (a 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、ステアリン酸 (c 1)、ステアリン酸亜鉛 (d 1) の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で4. 9 ppm用い、ステアリン酸亜鉛 (d 1) をEVOH (a 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、ステアリン酸 (c 1)、ステアリン酸亜鉛 (d 1) の含有量の総和に対して金属イオン換算で100 ppm用い、ホウ酸 (f 1) をEVOH (a 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、ステアリン酸 (c 1)、ステアリン酸亜鉛 (d 1)、ホウ酸 (f 1) の含有量の総和に対してホウ素換算で304 ppm用い、リン酸 (e 1) をEVOH (a 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、ステアリン酸 (c 1)、ステアリン酸亜鉛 (d 1)、リン酸 (e 1) の含有量の総和に対してリン換算で51 ppm用い、EVOH (a 1) ペレット、ステアリン酸 (c 1)、ステアリン酸亜鉛 (d 1)、ホウ酸 (f 1)、リン酸 (e 1) を一括でドライブレンドすることにより本発明のEVOH樹脂組成物を製造した。

[0982] [多層構造体の製造1]

3種5層多層共押出キャストフィルム製膜装置に、上記で調製したEVOH樹脂組成物、直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) [日本ポリエチレン社製「UF240」、MFR 2. 1 g/10分 (190℃、荷重2160 g)]、接着性樹脂 (LyondellBasell社製「PLEXAR P

X3236」、MFR2.0g/10分〔190℃、荷重2160g〕)を供給して、下記条件で多層共押出成形により、LLDPE層/接着性樹脂層/EVOH樹脂組成物層/接着性樹脂層/LLDPE層の3種5層構造の多層構造体（フィルム）を得た。多層構造体の各層の厚み（ μm ）は、37.5/5/15/5/37.5であった。成形装置のダイ温度は、全て210℃に設定した。

（多層共押出成形条件）

- ・ 中間層押出機（EVOH樹脂組成物）：40mm ϕ 単軸押出機（バレル温度：210℃）
- ・ 上下層押出機（LLDPE）：40mm ϕ 単軸押出機（バレル温度：210℃）
- ・ 中上下層押出機（接着性樹脂）：32mm ϕ 単軸押出機（バレル温度：210℃）
- ・ ダイ：3種5層フィードブロック型Tダイ（ダイ温度：210℃）
- ・ 引取速度：9.0m/分
- ・ ロール温度：80℃

[0983] 上記で得られたEVOH樹脂組成物に対しては、下記の色調安定性評価試験、伸長粘度評価試験を行い、また、上記で得られた多層構造体に対しては、下記の衝撃強度評価試験、接着強度評価試験、延伸性評価試験を行った。

[0984] <EVOH樹脂組成物の色調安定性評価>

上記で製造したEVOH樹脂組成物5gを30mm ϕ アルミカップ（アズワン社製、ディスポディニッシュPP-724）に入れ、空気雰囲気下で210℃ $\times$ 2時間静置したものを試料として色調評価に供した。色調評価は、下記装置および評価方法に基づいて行った。

- ・ 使用機器：ビジュアルアナライザーIRISVA400（アルファ・モス・ジャパン社製）
- ・ データ解析用ソフト：Alpha Soft V14.3
- ・ 対物レンズ：25mm（Basler社製）

・照明モード：上下照明

・評価方法：色調評価用試料を、上記ビジュアルアナライザーのチャンバー内のトレイにセットし、CCDカメラで色調評価用試料全体の平面画像を撮影した後、データ解析用ソフトを用いて画像処理を行うことで試料のカラーパターンを評価した。得られたカラーパターンのうち、一番存在割合が多かった色（主要色）の明度（ L^* ）から、EVOH樹脂組成物の色調安定性を評価した。なお、色調安定性は、数値が高いほど色調安定性に優れ、逆に数値が低いほど色調安定性に劣ることを意味する。結果を表VI-1-2に示す。

[0985] <EVOH樹脂組成物の伸長粘度（ $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ）評価>

上記で製造したEVOH樹脂組成物の 210°C 、 100S^{-1} での伸長粘度（ $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ）を、キャピラリー型レオメーターを用いて、Cogswellの式[Polymer Engineering Science、12巻、64-73頁（1972）]、すなわち、以下の式（VI4）～（VI6）に基づいて、下記の条件で測定を行なうことにより評価した。結果を表VI-1-2に示す。

（Cogswell式）

$$\eta_e = [9(n+1)^2 P_0^2] / [32 \eta_s (d\gamma/dt)^2] \cdots \text{式 (VI4)}$$

$$d\varepsilon/dt = 4\sigma_s (d\gamma/dt) / [3(n+1)P_0] \cdots \text{式 (VI5)}$$

$$\sigma_s = k (d\gamma/dt)^n \cdots \text{式 (VI6)}$$

η_e ：伸長粘度（ $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ）

η_s ：剪断粘度（ $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ）

$d\gamma/dt$ ：剪断歪み速度（ s^{-1} ）

$d\varepsilon/dt$ ：伸長歪み速度（ s^{-1} ）

σ_s ：剪断応力（ Pa ）

k 、 n ：定数

P_0 ：圧力損失（ Pa ）

（伸長粘度測定条件）

測定装置：G o t t f e r t 社製 R H E O G R A P H 20

測定温度：210℃

予熱時間：10分間

ロングダイ：長さ10mm、直径1mm、流入角180°

ショートダイ：長さ0.2mm、直径1mm、流入角180°

[0986] <多層構造体の衝撃強度>

上記で製造した多層構造体の衝撃強度 (kgf・cm) を、23℃、50%RHの雰囲気中で、YSS式フィルムインパクトテスター (安田精機製作所社製、型式181) を用いて評価した。測定は計10回行い、その平均値を多層構造体の衝撃強度として評価した。なお、クランプ内径は60mm、衝撃球は半径12.7mmのものを言い、振り子の持ち上げ角度90°とした。なお、多層構造体の衝撃強度は、数値が高いほど衝撃強度に優れ、逆に数値が低いほど衝撃強度に劣ることを意味する。結果を表VI-1-2に示す。

[0987] <多層構造体の接着強度>

上記で製造した多層構造体における、EVOH樹脂組成物層と接着性樹脂層との間の接着強度 (N/15mm) を、下記のT-p e e l 剥離試験により評価した。測定は計10回行い、その平均値を多層構造体の接着強度として評価した。なお、多層構造体の接着強度は、数値が高いほど接着強度に優れ、逆に数値が低いほど接着強度に劣ることを意味する。結果を表VI-1-2に示す。

(T-p e e l 剥離試験条件)

- ・装置：A u t o g r a p h A G S - H (島津製作所社製)
- ・ロードセル：500N
- ・試験方法：T-p e e l 法 (T形状にして剥離)
- ・試験片サイズ：幅15mm
- ・試験速度：300mm/min

[0988] <多層構造体の延伸性評価>

〔多層構造体の製造2〕

3種5層共押しTダイシート製膜装置に、上記で調製したEVOH樹脂組成物、ポリプロピレン（日本ポリプロ社製「EG7FTB」、MFR1、3g/10分〔230℃、荷重2160g〕）、接着性樹脂（LyondellBasell社製「PLEXAR PX6002」、MFR2、3g/10分〔230℃、荷重2160g〕）を供給して、共押しにより、ポリプロピレン層／接着性樹脂層／EVOH樹脂組成物層／接着性樹脂層／ポリプロピレン層の3種5層構造の多層構造体（シート）を得た。多層構造体の各層の厚み（ μm ）は、540/30/60/30/540である。成形装置のダイ温度は、全て210℃に設定した。

〔0989〕〔多層構造体（シート）の延伸性評価〕

上記で得た3種5層の多層構造体（縦×横＝90mm×90mm、合計厚み1200 μm ）を、延伸装置（Bruckner社製「Laboratory Stretcher KARO4」）を用い、延伸温度145℃、余熱時間90秒、延伸速度100mm/秒で、縦×横方向同時に7×7倍に二軸延伸し、下記評価基準に基づいて多層構造体（シート）の延伸性を評価した。

A：二軸延伸可能で、スジやひび割れ等の外観不良が確認できない。

B：二軸延伸可能で、スジやひび割れ等の外観不良がほとんど確認できない。

C：二軸延伸可能だが、スジやひび割れ等の外観不良がはっきりと確認できる。

D：二軸延伸途中で破れた。

〔0990〕〔実施例VI-2〕

実施例VI-1において、ステアリン酸（c1）をEVOH（a1）、酢酸ナトリウム（b1）、ステアリン酸（c1）、ステアリン酸亜鉛（d1）の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で1.4ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例VI-1と同様に評価し

た。

[0991] [実施例VI-3]

実施例VI-1において、EVOH(a1)の代わりにEVOH(a2) [エチレン含有量33モル%、ケン化度99.6モル%、側鎖1,2-ジオール構造単位(i a)含有量1.0モル%、MFR4.0g/10分(210℃、2160g)のエチレン-ビニルアルコール共重合体]を用い、酢酸ナトリウム(b1)をEVOH(a2)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)の含有量の総和に対して酢酸イオン換算で504ppm用い、ホウ酸(f1)をEVOH(a2)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)、ホウ酸(f1)の含有量の総和に対してホウ素換算で161ppm用い、リン酸(e1)をEVOH(a2)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)、リン酸(e1)の含有量の総和に対してリン換算で2ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例VI-1と同様に評価した。

[0992] [実施例VI-4]

実施例VI-1において、ステアリン酸(c1)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で9.7ppm用い、ステアリン酸亜鉛(d1)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)の含有量の総和に対して金属イオン換算で200ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例VI-1と同様に評価した。

[0993] [実施例VI-5]

実施例VI-1において、ステアリン酸(c1)の代わりにカプリル酸(c2)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、

カプリル酸亜鉛（d 2）の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で 13.8 ppm 用い、ステアリン酸亜鉛（d 1）の代わりにカプリル酸亜鉛（d 2）を EVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、カプリル酸（c 2）、カプリル酸亜鉛（d 2）の含有量の総和に対して金属イオン換算で 100 ppm 用いた以外は同様に行ない、EVOH 樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られた EVOH 樹脂組成物および多層構造体について、実施例 VI-1 と同様に評価した。

[0994] [実施例 VI-6]

実施例 VI-3 において、ステアリン酸（c 1）の代わりにカプリル酸（c 2）を EVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、カプリル酸（c 2）、カプリル酸亜鉛（d 2）の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で 13.8 ppm 用い、ステアリン酸亜鉛（d 1）の代わりにカプリル酸亜鉛（d 2）を EVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、カプリル酸（c 2）、カプリル酸亜鉛（d 2）の含有量の総和に対して金属イオン換算で 100 ppm 用いた以外は同様に行ない、EVOH 樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られた EVOH 樹脂組成物および多層構造体について、実施例 VI-1 と同様に評価した。

[0995] [実施例 VI-7]

実施例 VI-5 において、ホウ酸（f 1）を EVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、カプリル酸（c 2）、カプリル酸亜鉛（d 2）、ホウ酸（f 1）の含有量の総和に対してホウ素換算で 550 ppm 用いた以外は同様に行ない、EVOH 樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られた EVOH 樹脂組成物および多層構造体について、実施例 VI-1 と同様に評価した。

[0996] [実施例 VI-8]

実施例 VI-5 において、カプリル酸（c 2）を EVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、カプリル酸（c 2）、カプリル酸亜鉛（d 2）の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で 27.6 ppm 用い、カプリル酸亜鉛（d 2）を EVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、カプリル酸（c

2)、カプリル酸亜鉛(d 2)の含有量の総和に対して金属イオン換算で200ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例VI-1と同様に評価した。

[0997] [実施例VI-9]

実施例VI-1において、ステアリン酸(c 1)の代わりにラウリン酸(c 3)をEVOH(a 1)、酢酸ナトリウム(b 1)、ラウリン酸(c 3)、ラウリン酸亜鉛(d 3)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で3.6ppm用い、ステアリン酸亜鉛(d 1)の代わりにラウリン酸亜鉛(d 3)をEVOH(a 1)、酢酸ナトリウム(b 1)、ラウリン酸(c 3)、ラウリン酸亜鉛(d 3)の含有量の総和に対して金属イオン換算で100ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例VI-1と同様に評価した。

[0998] [実施例VI-10]

実施例VI-9において、EVOH(a 1)の代わりにEVOH(a 2)を用い、酢酸ナトリウム(b 1)を、EVOH(a 2)、酢酸ナトリウム(b 1)、ラウリン酸(c 3)、ラウリン酸亜鉛(d 3)の含有量の総和に対して酢酸イオン換算で504ppm用い、ホウ酸(f 1)をEVOH(a 2)、酢酸ナトリウム(b 1)、ラウリン酸(c 3)、ステアリン酸亜鉛(d 3)、ホウ酸(f 1)の含有量の総和に対してホウ素換算で161ppm用い、リン酸(e 1)をEVOH(a 2)、酢酸ナトリウム(b 1)、ラウリン酸(c 3)、ラウリン酸亜鉛(d 3)、リン酸(e 1)の含有量の総和に対してリン換算で2ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例VI-1と同様に評価した。

[0999] [実施例VI-11]

実施例VI-9において、ラウリン酸(c 3)をEVOH(a 1)、酢酸ナ

トリウム (b 1)、ラウリン酸 (c 3)、ラウリン酸亜鉛 (d 3) の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で 7. 1 p p m 用い、ラウリン酸亜鉛 (d 3) を E V O H (a 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、ラウリン酸 (c 3)、ラウリン酸亜鉛 (d 3) の含有量の総和に対して金属イオン換算で 2 0 0 p p m 用いた以外は同様に行ない、E V O H 樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られた E V O H 樹脂組成物および多層構造体について、実施例 VI-1 と同様に評価した。

[1000] [実施例 VI-1 2]

実施例 VI-1 において、ステアリン酸 (c 1) の代わりにベヘン酸 (c 5) を E V O H (a 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、ベヘン酸 (c 5)、ベヘン酸亜鉛 (d 5) の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で 5. 7 p p m 用い、ステアリン酸亜鉛 (d 1) の代わりにベヘン酸亜鉛 (d 5) を E V O H (a 1)、酢酸ナトリウム (b 1)、ベヘン酸 (c 5)、ベヘン酸亜鉛 (d 5) の含有量の総和に対して金属イオン換算で 1 0 0 p p m 用いた以外は同様に行ない、E V O H 樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られた E V O H 樹脂組成物および多層構造体について、実施例 VI-1 と同様に評価した。

[1001] [実施例 VI-1 3]

実施例 VI-1 2 において、E V O H (a 1) の代わりに E V O H (a 2) を用い、酢酸ナトリウム (b 1) を、E V O H (a 2)、酢酸ナトリウム (b 1)、ベヘン酸 (c 5)、ベヘン酸亜鉛 (d 5) の含有量の総和に対して酢酸イオン換算で 5 0 4 p p m 用い、ホウ酸 (f 1) を E V O H (a 2)、酢酸ナトリウム (b 1)、ベヘン酸 (c 5)、ベヘン酸亜鉛 (d 5)、ホウ酸 (f 1) の含有量の総和に対してホウ素換算で 1 6 1 p p m 用い、リン酸 (e 1) を E V O H (a 2)、酢酸ナトリウム (b 1)、ベヘン酸 (c 5)、ベヘン酸亜鉛 (d 5)、リン酸 (e 1) の含有量の総和に対してリン換算で 2 p p m 用いた以外は同様に行ない、E V O H 樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られた E V O H 樹脂組成物および多層構造体について、実

施例VI-1と同様に評価した。

[1002] [実施例VI-14]

実施例VI-12において、ベヘン酸(c5)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ベヘン酸(c5)、ベヘン酸亜鉛(d5)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で11.4ppm用い、ベヘン酸亜鉛(d5)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ベヘン酸(c5)、ベヘン酸亜鉛(d5)の含有量の総和に対して金属イオン換算で200ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例VI-1と同様に評価した。

[1003] [実施例VI-15]

実施例VI-5において、カプリル酸(c2)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で538.1ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例VI-1と同様に評価した。

[1004] [実施例VI-16]

実施例VI-9において、ラウリン酸(c3)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ラウリン酸(c3)、ラウリン酸亜鉛(d3)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で709.7ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例VI-1と同様に評価した。

[1005] [比較例VI-1]

実施例VI-5において、EVOH(a1)の代わりに側鎖に一級水酸基を有する構造単位(i)を含有しないEVOH(a3) [エチレン含有量38モル%、ケン化度99.6モル%、MFR4.0g/10分(210℃、2

160g)のエチレンービニルアルコール共重合体]を用い、酢酸ナトリウム(b1)を、EVOH(a3)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)の含有量の総和に対して酢酸イオン換算で648ppm用い、ホウ酸(f1)をEVOH(a3)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)、ホウ酸(f1)の含有量の総和に対してホウ素換算で259ppm用い、リン酸(e1)をEVOH(a3)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)、リン酸(e1)の含有量の総和に対してリン換算で41ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例VI-1と同様に評価した。

[1006] [比較例VI-2]

実施例VI-1において、ステアリン酸(c1)およびステアリン酸亜鉛(d1)を用いなかった以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例1と同様に評価した。

[1007] [比較例VI-3]

実施例VI-1において、ステアリン酸(c1)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で29.2ppm用い、ステアリン酸亜鉛(d1)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸亜鉛(d1)の含有量の総和に対して金属イオン換算で600ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例VI-1と同様に評価した。

[1008] [比較例VI-4]

実施例VI-5において、カプリル酸(c2)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)の含有量

の総和に対してカルボン酸イオン換算で82.8ppm用い、カプリル酸亜鉛(d2)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、カプリル酸(c2)、カプリル酸亜鉛(d2)の含有量の総和に対して金属イオン換算で600ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例VI-1と同様に評価した。

[1009] [比較例VI-5]

実施例VI-9において、ラウリン酸(c3)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ラウリン酸(c3)、ラウリン酸亜鉛(d3)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で21.4ppm用い、ラウリン酸亜鉛(d3)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ラウリン酸(c3)、ラウリン酸亜鉛(d3)の含有量の総和に対して金属イオン換算で600ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例VI-1と同様に評価した。

[1010] [比較例VI-6]

実施例VI-12において、ベヘン酸(c5)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ベヘン酸(c5)、ベヘン酸亜鉛(d5)の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で34.3ppm用い、ベヘン酸亜鉛(d5)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ベヘン酸(c5)、ベヘン酸亜鉛(d5)の含有量の総和に対して金属イオン換算で600ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例VI-1と同様に評価した。

[1011] [比較例VI-7]

実施例VI-1において、ステアリン酸(c1)をEVOH(a1)、酢酸ナトリウム(b1)、ステアリン酸(c1)、ステアリン酸マグネシウムの含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で30.8ppm用い、ステア

リン酸亜鉛（d 1）の代わりにステアリン酸マグネシウムをEVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、ステアリン酸（c 1）、ステアリン酸マグネシウムの含有量の総和に対して金属イオン換算で100 ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例VI-1と同様に評価した。

[1012] [比較例VI-8]

実施例VI-1において、ステアリン酸（c 1）をEVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、ステアリン酸（c 1）、ステアリン酸ナトリウムの含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で6.7 ppm用い、ステアリン酸亜鉛（d 1）の代わりにステアリン酸ナトリウムをEVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、ステアリン酸（c 1）、ステアリン酸ナトリウムの含有量の総和に対して金属イオン換算で100 ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例VI-1と同様に評価した。

[1013] [比較例VI-9]

実施例VI-1において、ステアリン酸（c 1）をEVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、ステアリン酸（c 1）、ステアリン酸亜鉛（d 1）の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で967.1 ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例VI-1と同様に評価した。

[1014] [比較例VI-10]

実施例VI-1において、ステアリン酸（c 1）をEVOH（a 1）、酢酸ナトリウム（b 1）、ステアリン酸（c 1）、ステアリン酸亜鉛（d 1）の含有量の総和に対してカルボン酸イオン換算で0.81 ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例VI-1と同様に評価した。

した。

[1015] [比較例VI-11]

実施例VI-1において、ステアリン酸亜鉛（d1）の代わりにグルコン酸亜鉛三水和物をEVOH（a1）、酢酸ナトリウム（b1）、ステアリン酸（c1）、グルコン酸亜鉛三水和物の含有量の総和に対して金属イオン換算で100ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例VI-1と同様に評価した。

[1016] [比較例VI-12]

実施例VI-1において、ステアリン酸亜鉛（d1）の代わりにクエン酸亜鉛二水和物をEVOH（a1）、酢酸ナトリウム（b1）、ステアリン酸（c1）、クエン酸亜鉛二水和物の含有量の総和に対して金属イオン換算で100ppm用いた以外は同様に行ない、EVOH樹脂組成物および多層構造体を作製した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例VI-1と同様に評価した。

[1017]

[表VI-1-1]

	EVOH (A)	酢酸・酢酸塩 (B)含有量 (酢酸イオン 換算)[ppm]	脂肪酸カルボ ン酸(C)	(C)含有 量(カルボ ン酸イオン 換算) [ppm]	脂肪酸カルボン酸 金属塩(D)	(D)含有量 (金属イオ ン換算) [ppm]	ホウ酸・ホウ酸 塩(F)含有量 (ホウ素換算 量)[ppm]	リン酸・リン 酸塩(E)含有 量(リン換算 量)[ppm]
実施例 VI-1	a1	432	ステアリン酸	4.9	ステアリン酸亜鉛	100	304	51
実施例 VI-2	a1	432	ステアリン酸	1.4	ステアリン酸亜鉛	100	304	51
実施例 VI-3	a2	504	ステアリン酸	4.9	ステアリン酸亜鉛	100	161	2
実施例 VI-4	a1	432	ステアリン酸	9.7	ステアリン酸亜鉛	200	304	51
実施例 VI-5	a1	432	カプリル酸	13.8	カプリル酸亜鉛	100	304	51
実施例 VI-6	a2	504	カプリル酸	13.8	カプリル酸亜鉛	100	161	2
実施例 VI-7	a1	432	カプリル酸	13.8	カプリル酸亜鉛	100	550	51
実施例 VI-8	a1	432	カプリル酸	27.6	カプリル酸亜鉛	200	304	51
実施例 VI-9	a1	432	ラウリン酸	3.6	ラウリン酸亜鉛	100	304	51
実施例 VI-10	a2	504	ラウリン酸	3.6	ラウリン酸亜鉛	100	161	2
実施例 VI-11	a1	432	ラウリン酸	7.1	ラウリン酸亜鉛	200	304	51
実施例 VI-12	a1	432	ベヘン酸	5.7	ベヘン酸亜鉛	100	304	51
実施例 VI-13	a2	504	ベヘン酸	5.7	ベヘン酸亜鉛	100	161	2
実施例 VI-14	a1	432	ベヘン酸	11.4	ベヘン酸亜鉛	200	304	51
実施例 VI-15	a1	432	カプリル酸	538.1	カプリル酸亜鉛	100	304	51
実施例 VI-16	a1	432	ラウリン酸	709.7	ラウリン酸亜鉛	100	304	51
比較例 VI-1	a3	648	カプリル酸	13.8	カプリル酸亜鉛	100	259	41
比較例 VI-2	a1	432	-	0	-	0	304	51
比較例 VI-3	a1	432	ステアリン酸	29.2	ステアリン酸亜鉛	600	304	51
比較例 VI-4	a1	432	カプリル酸	82.8	カプリル酸亜鉛	600	304	51
比較例 VI-5	a1	432	ラウリン酸	21.4	ラウリン酸亜鉛	600	304	51
比較例 VI-6	a1	432	ベヘン酸	34.3	ベヘン酸亜鉛	600	304	51
比較例 VI-7	a1	432	ステアリン酸	30.8	ステアリン酸Mg	100	304	51
比較例 VI-8	a1	432	ステアリン酸	6.7	ステアリン酸Na	100	304	51
比較例 VI-9	a1	432	ステアリン酸	967.1	ステアリン酸亜鉛	100	304	51
比較例 VI-10	a1	432	ステアリン酸	0.81	ステアリン酸亜鉛	100	304	51
比較例 VI-11	a1	432	ステアリン酸	4.9	グルコン酸亜鉛 三水和物	100	304	51
比較例 VI-12	a1	432	ステアリン酸	4.9	クエン酸亜鉛 二水和物	100	304	51

[1018]

[表VI-1-2]

	(D) / (B)	(D) / (C)	(B) / (C)	伸長粘度 [Pa・s](210°C、 100 S ⁻¹)	衝撃強度 [kgf・cm]	色調安定性 (空気雰囲気、 210°C、2時 間)	接着強度 [N/15m m]	延伸性
実施例 VI-1	0.23	20.41	88.16	3757	17.78	64.60	6.91	A
実施例 VI-2	0.23	71.43	308.57	3757	16.60	61.73	6.74	A
実施例 VI-3	0.2	20.41	102.86	4275	17.82	52.66	6.98	A
実施例 VI-4	0.46	20.62	44.54	3757	17.88	54.86	6.30	A
実施例 VI-5	0.23	7.25	31.3	3757	18.40	64.75	7.07	A
実施例 VI-6	0.2	7.25	36.52	4275	18.48	59.87	7.13	A
実施例 VI-7	0.23	7.25	31.3	20933	16.63	60.84	7.04	A
実施例 VI-8	0.46	7.25	15.65	3757	18.51	54.99	6.86	A
実施例 VI-9	0.23	27.78	120	3757	18.10	67.77	7.01	A
実施例 VI-10	0.2	27.78	140	4275	18.15	56.99	7.08	A
実施例 VI-11	0.46	28.17	60.85	3757	18.20	57.55	6.68	A
実施例 VI-12	0.23	17.54	75.79	3757	17.52	65.75	6.83	A
実施例 VI-13	0.2	17.54	88.42	4275	17.36	58.89	6.83	A
実施例 VI-14	0.46	17.54	37.89	3757	17.61	55.84	6.00	A
実施例 VI-15	0.23	0.19	0.8	3757	15.12	63.76	7.20	A
実施例 VI-16	0.23	0.14	0.61	3757	15.02	61.81	7.20	A
比較例 VI-1	0.15	7.25	46.96	3946	18.06	62.45	7.07	D
比較例 VI-2	0	∞	∞	3757	14.54	76.51	7.15	B
比較例 VI-3	1.39	20.55	14.79	3757	17.99	35.87	3.05	B
比較例 VI-4	1.39	7.25	5.22	3757	18.62	35.95	3.56	B
比較例 VI-5	1.39	28.04	20.19	3757	18.31	37.63	3.31	B
比較例 VI-6	1.39	17.49	12.59	3757	17.72	36.51	2.95	B
比較例 VI-7	0.23	3.25	14.03	3757	14.17	58.06	7.20	C
比較例 VI-8	0.23	14.93	64.48	3757	14.11	70.24	7.40	C
比較例 VI-9	0.23	0.1	0.45	3757	14.96	59.01	7.20	A
比較例 VI-10	0.23	123.46	533.33	3757	14.94	58.79	6.57	A
比較例 VI-11	0.23	20.41	88.16	3757	12.20	18.43	5.30	D
比較例 VI-12	0.23	20.41	88.16	3757	10.90	52.04	5.50	D

[1019] 脂肪族カルボン酸金属塩 (D) を含有しない比較例VI-2では、衝撃強度が14.54 (kgf・cm)であるのに対し、脂肪族カルボン酸金属塩 (D) を含有し、側鎖に一級水酸基を有する構造単位 (i) を含有しない比較例VI-1では、衝撃強度が18.06 (kgf・cm)に向上した。しかし

、延伸性が低下した。

また、本発明で規定する式（１）を満たさない比較例VI－３～６では、接着強度および色調安定性が低いものであった。本発明で規定する式（２）を満たさない比較例VI－９および１０では、衝撃強度が低いものであった。

さらに、脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属種が、長周期型周期表第４周期dブロックに属する元素から選ばれる１種ではない比較例VI－７、８においても衝撃強度が低いものでり、延伸性も低いものであった。

そして、脂肪族カルボン酸（C）と脂肪族カルボン酸金属塩（D）のアニオン種が同一種でない比較例VI－１１、１２では、衝撃強度および接着強度が低いだけでなく、延伸性も低いものであった。

これに対し、本発明の特徴的構成を有するEVOH樹脂組成物（実施例VI－１～１６）では、衝撃強度および延伸性に優れながらも接着強度が低下せず優れた値を示した。さらに色調安定性も低下しないものであった。

なお、上記第２～６の態様における比較例は、それぞれの態様における比較例であって、必ずしも本発明の比較例とは限らない。

[1020] 上記で得られた各実施例の多層構造体を用いて包装体を製造した。得られた包装体は、いずれも耐衝撃性と接着強度に優れるものであった。

[1021] 上記実施例においては、本発明における具体的な形態について示したが、上記実施例は単なる例示にすぎず、限定的に解釈されるものではない。当業者に明らかな様々な変形は、本発明の範囲内であることが企図されている。

産業上の利用可能性

[1022] 本発明のEVOH樹脂組成物は、耐衝撃性および接着強度に優れる。そのため、上記EVOH樹脂組成物からなる層を含有する多層構造体は、一般的な食品の他、マヨネーズ、ドレッシング等の調味料、味噌等の発酵食品、サラダ油等の油脂食品、飲料、化粧品、医薬品等の各種の包装材料容器の原料として有用である。

請求の範囲

[請求項1] エチレンービニルアルコール系共重合体（A）、酢酸および／またはその塩（B）、酢酸以外の脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸（C）の金属塩である脂肪族カルボン酸金属塩（D）を含有する樹脂組成物であって、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属種が、長周期型周期表第4周期dブロックに属する元素から選ばれる少なくとも1種であり、上記酢酸および／またはその塩（B）、上記脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の各種含有量が、重量基準で下記式（1）、（2）を満たすことを特徴とするエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

[式] $0.001 \leq ((D) \text{ 金属イオン換算含有量} / (B) \text{ 酢酸イオン換算含有量}) \leq 1.30 \cdots (1)$

[式] $0.11 \leq ((D) \text{ 金属イオン換算含有量} / (C) \text{ カルボン酸イオン換算含有量}) \leq 100 \cdots (2)$

[請求項2] 上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の金属イオン換算での含有量が、上記エチレンービニルアルコール系共重合体（A）、上記酢酸および／またはその塩（B）、上記脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の含有量の総和に対して、1～500ppmであることを特徴とする請求項1に記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

[請求項3] 上記脂肪族カルボン酸（C）のカルボン酸イオン換算での含有量が、上記エチレンービニルアルコール系共重合体（A）、上記酢酸および／またはその塩（B）、上記脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の含有量の総和に対して、0.001～450ppmであることを特徴とする請求項1または2に記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

[請求項4] 上記酢酸および／またはその塩（B）の酢酸イオン換算での含有量が、上記エチレンービニルアルコール系共重合体（A）、上記酢酸お

よび／またはその塩（B）、上記脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）の含有量の総和に対して、10～2000 ppmであることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

[請求項5] 上記脂肪族カルボン酸（C）のカルボン酸イオン換算での含有量に対する上記酢酸および／またはその塩（B）の酢酸イオン換算での含有量比（酢酸および／またはその塩（B）の酢酸イオン換算含有量／脂肪族カルボン酸（C）のカルボン酸イオン換算含有量）が、重量基準で0.0001～10000であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

[請求項6] 上記エチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物の210℃、100 S⁻¹での伸長粘度が、下記式（3）を満たすことを特徴とする、請求項1～5のいずれか一項に記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

$$[\text{式}] \quad 500 \leq \text{伸長粘度} [\text{Pa} \cdot \text{s}] \leq 48000 \cdots (3)$$

[請求項7] さらに、リン酸および／またはその塩（E）を含有する上記エチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物であって、上記リン酸および／またはその塩（E）の含有量が、上記エチレンービニルアルコール系共重合体（A）、上記酢酸および／またはその塩（B）、上記脂肪族カルボン酸（C）、上記脂肪族カルボン酸金属塩（D）、上記リン酸および／またはその塩（E）の含有量の総和に対して、リン換算で900 ppm以下であることを特徴とする、請求項1～6のいずれか一項に記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

[請求項8] さらに、ホウ酸および／またはその塩（F）を含有する上記エチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物であって、下記式（4）を満たすことを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載のエチ

レンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

[式] $0.11 \leq ((D) \text{ 金属イオン換算含有量} / (F) \text{ ホウ素換算含有量}) \leq 100 \cdots (4)$

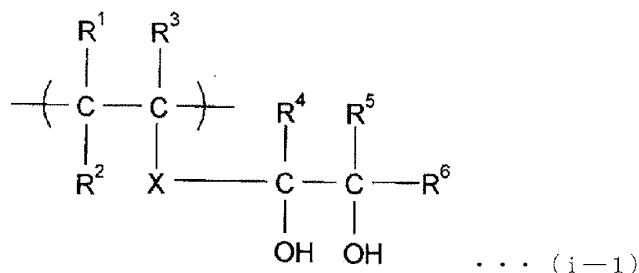
[請求項9] 上記エチレンービニルアルコール系共重合体 (A) が、エチレン構造単位の含有量が異なる2種以上のエチレンービニルアルコール系共重合体であることを特徴とする請求項1～8のいずれか一項に記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

[請求項10] 上記エチレン構造単位の含有量が異なる2種以上のエチレンービニルアルコール系共重合体 (A) における、最もエチレン構造単位の含有量の高いエチレンービニルアルコール系共重合体と、最もエチレン構造単位の含有量の低いエチレンービニルアルコール系共重合体におけるエチレン構造単位の含有量の差が、3モル%以上であることを特徴とする請求項9に記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

[請求項11] 上記エチレンービニルアルコール系共重合体 (A) が、側鎖に一級水酸基を有する構造単位 (i) を含有するエチレンービニルアルコール系共重合体であることを特徴とする請求項1～10のいずれか一項に記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

[請求項12] 上記構造単位 (i) が、下記一般式 (i-1) の構造単位であることを特徴とする請求項11に記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

[式]



[式中、 R^1 、 R^2 および 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 、および R^6 はそれぞれ独立して水素原子または有機基を示す。]

[請求項13] さらに、桂皮酸および／またはその塩（G）を含有する上記エチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物であって、下記式（5）を満たすことを特徴とする請求項1～12のいずれか一項に記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

[式] $0.015 \leq ((\text{D}) \text{ 金属イオン換算含有量} / (\text{G}) \text{ 桂皮酸イオン換算含有量}) \leq 50 \dots (5)$

[請求項14] さらに、極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー（H）、極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー（I）を含有する上記エチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物であって、下記式（6）を満たすことを特徴とする請求項1～13のいずれか一項に記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

[式] $30 \leq ((\text{I}) \text{ 含有量} / (\text{D}) \text{ 金属イオン換算含有量}) \leq 2900 \dots (6)$

[請求項15] 上記極性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー（H）が、芳香族ビニルモノマー単位からなるポリマーブロック（h1）と、不飽和炭化水素化合物を重合してなるポリマーブロックおよび／またはその水素添加ブロック（h2）とを有するブロック共重合体であり、上記極性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー（I）が、芳香族ビニルモノマー単位からなるポリマーブロック（i1）と、不飽和炭化水素化合物を重合してなるポリマーブロックおよび／または

その水素添加ブロック（i 2）とを有するブロック共重合体で、且つ極性基を含有する変性ブロック共重合体であることを特徴とする請求項 14 に記載のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物。

[請求項16] 請求項 1 ～ 15 のいずれか一項に記載の樹脂組成物からなる樹脂組成物層（ α ）の少なくとも一方の面に、接着性樹脂層（ β ）を介して、請求項 1 ～ 15 のいずれか一項に記載の樹脂組成物以外の熱可塑性樹脂層（ δ ）が積層されることを特徴とする多層構造体。

[請求項17] 上記樹脂組成物層（ α ）、上記接着性樹脂層（ β ）、上記熱可塑性樹脂層（ δ ）の厚みが、各層が複数ある場合は最も厚みの厚い層同士の比にて、 $(\alpha) / (\beta) = 10 / 90 \sim 99 / 1$ 、 $(\alpha) / (\delta) = 1 / 99 \sim 50 / 50$ を満たすことを特徴とする請求項 16 に記載の多層構造体。

[請求項18] 請求項 1 ～ 15 のいずれか一項に記載の樹脂組成物からなる樹脂組成物層（ α ）の少なくとも一方の面に、ポリアミド層（ γ ）が積層されることを特徴とする多層構造体。

[請求項19] 上記樹脂組成物層（ α ）、上記ポリアミド層（ γ ）の厚みが、各層が複数ある場合は最も厚みの厚い層同士の比にて、 $(\alpha) / (\gamma) = 10 / 90 \sim 99 / 1$ を満たすことを特徴とする請求項 18 に記載の多層構造体。

[請求項20] 上記請求項 16 ～ 19 のいずれか一項に記載の多層構造体からなることを特徴とする包装体。