

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組成物及びその製造方法、それを用いた溶融成形用材料、ペレット、並びに多層構造体及びその製造方法

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樹脂」と称することがある）組成物及びその製造方法、それを用いた溶融成形用材料、ペレット、並びに多層構造体及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] EVOH樹脂は、透明性、酸素等のガスバリア性、保香性、耐溶剤性、耐油性、機械強度等に優れており、フィルム、シート、ボトル等に成形され、食品包装材料、医薬品包装材料、工業薬品包装材料、農薬包装材料等の各種包装材料として広く用いられている。

[0003] しかし、EVOH樹脂は、分子内に比較的活性な水酸基を有するため、熱により劣化しやすい傾向があり、溶融成形時に着色の問題が起こりやすい。

[0004] 前記の課題に対し、例えば特許文献1では、EVOH樹脂（A）、酢酸（B）、酢酸マグネシウム及び／又は酢酸カルシウム（C）を含有してなり、かつ（B）の含有量が（A）100質量部に対して0.05質量部以下、（C）の含有量が金属換算で（A）100質量部に対して0.001～0.02質量部であることを特徴とする樹脂組成物が開示されている。この樹脂組成物を用いることで、溶融成形時のロングラン性に優れ、フィッシュアイ、スジ、着色が少なく、外観性にも優れた成形物が得られ、さらには該成形物を積層体とした場合にも臭気が低減されており、延伸や深絞り等の二次加工後も該積層体の層間接着性にも優れることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平11-106592号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 前記特許文献 1 に開示の技術は、熔融成形時のロングラン性に優れ、フィッシュアイ、スジ、着色が少なく、外観性にも優れた成形物が得られるものである。しかし、近年、成型装置におけるフィードブロック・ダイ形状の多様化、最終製品における多層構造体の薄膜化や層数増加等の各種高機能化の要求に伴って、成型装置が高機能化する傾向がある。そのため、高機能化により複雑化した成型装置内で樹脂が熱劣化して製品の生産性（ロングラン性）が低下する傾向があり、さらなる改善が求められている。

[0007] 本発明は、熔融成形等の加熱時の EVOH 樹脂の熱劣化が抑制された 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、EVOH 樹脂に長周期型周期表第 4 周期 d ブロックに属する金属化合物（チタン化合物を除く）（B1）、ポリオレフィン系樹脂（B2）、オレフィン系ポリマー（B3）、ポリアミド系樹脂（B4）、及び α 位に置換基を有するスチレン誘導体（B5）からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物（B）と特定微量のチタン化合物を加えることにより、熔融成形等の加熱時の EVOH 樹脂の熱劣化が抑制された EVOH 樹脂組成物が得られることを見出した。

[0009] すなわち、本発明は、以下の態様を有する。

[1] エチレンービニルアルコール系共重合体（A）と、長周期型周期表第 4 周期 d ブロックに属する金属化合物（チタン化合物を除く）（B1）、ポリオレフィン系樹脂（B2）、オレフィン系ポリマー（B3）、ポリアミド系樹脂（B4）、及び α 位に置換基を有するスチレン誘導体（B5）からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物（B）と、チタン化合物（C）とを含有するエチレンービニルアルコール系共重合体組成物であって、

前記オレフィン系ポリマー（B2）が、オレフィン系熱可塑性エラストマー、脂肪族系ゴム、及びアイオノマーからなる群から選ばれる少なくとも 1

種であり、

前記チタン化合物（C）の金属換算含有量がエチレンービニルアルコール系共重合体組成物の質量あたり0.00005 ppm以上5 ppm未満であるエチレンービニルアルコール系共重合体組成物。

〔2〕 前記（B）成分に対するエチレンービニルアルコール系共重合体（A）の質量含有比率（A）／（B）が、1／99～99／1である〔1〕記載のエチレンービニルアルコール系共重合体組成物。

〔3〕 前記エチレンービニルアルコール系共重合体（A）とチタン化合物（C）の総和質量あたりのチタン化合物（C）の金属換算含有量が、0.001～3 ppmである〔1〕又は〔2〕に記載のエチレンービニルアルコール系共重合体組成物。

〔4〕 前記長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属化合物（B1）の金属換算含有量が、エチレンービニルアルコール系共重合体組成物の質量あたり0.1～500 ppmである〔1〕～〔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組成物。

〔5〕 前記長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属化合物（B1）が、亜鉛化合物である〔1〕～〔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組成物。

〔6〕 前記長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属化合物（B1）が、カルボン酸塩である〔1〕～〔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組成物。

〔7〕 前記ポリオレフィン系樹脂（B2）が、密度が0.89 g／cm³以上のポリオレフィン系樹脂である〔1〕～〔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組成物。

〔8〕 前記ポリオレフィン系樹脂（B2）が、ポリプロピレンである〔1〕～〔3〕，〔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組成物。

〔9〕 前記 α 位に置換基を有するスチレン誘導体（B5）の含有量が、エ

チレンービニルアルコール系共重合体組成物の質量あたり1～10000 ppmである[1]～[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組成物。

[10] 前記 α 位に置換基を有するスチレン誘導体(B5)が、 α -メチルスチレン誘導体である[1]～[3]，[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組成物。

[11] [1]～[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組成物を製造する方法であって、前記(A)と前記(B)と前記(C)とを含有する組成物原料を溶融混合する工程を備える、エチレンービニルアルコール系共重合体組成物の製造方法。

[12] [1]～[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組成物からなる溶融成形用材料。

[13] [1]～[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組成物からなるペレット。

[14] [1]～[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組成物からなる層を少なくとも1層備える多層構造体。

[15] [14]記載の多層構造体の製造方法であって、前記エチレンービニルアルコール系共重合体組成物からなる層を溶融成形する工程を備える、多層構造体の製造方法。

発明の効果

[0010] 本発明のEVOH樹脂組成物は、熱安定性に優れるため、溶融成形時におけるEVOH樹脂の熱劣化を抑制することができる。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の実施形態例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施形態に限定されない。

なお、本発明において「X～Y」（X，Yは任意の数字）と表現する場合、特にことわらない限り「X以上Y以下」の意と共に、「好ましくはXより大きい」又は「好ましくはYより小さい」の意も包含する。

また、「X以上」（Xは任意の数字）又は「Y以下」（Yは任意の数字）と表現した場合、「Xより大きいことが好ましい」又は「Y未満であることが好ましい」旨の意も包含する。

なお、本発明において、「x及び／又はy（x，yは任意の構成又は成分）」とは、xのみ、yのみ、x及びy、という3通りの組合せを意味するものである。

[0012] 本発明のEVOH樹脂組成物は、前記（B）成分が長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属化合物（チタン化合物を除く）（B1）である「第1の態様」、前記（B）成分がポリオレフィン系樹脂（B2）である「第2の態様」、前記（B）成分がオレフィン系ポリマー（B3）である「第3の態様」、前記（B）成分がポリアミド系樹脂（B4）である「第4の態様」、前記（B）成分が α 位に置換基を有するスチレン誘導体（B5）である「第5の態様」を有する。以下、各態様について説明する。

[0013] <<第1の態様>>

<EVOH樹脂組成物>

本発明の一実施態様に係るEVOH樹脂組成物（以下、「本EVOH樹脂組成物」と称する）は、EVOH樹脂（A）を主成分とし、長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属化合物（B1）と特定微量のチタン化合物（C）を含有するものである。

[0014] すなわち、本発明は、以下の態様を有する。

[1-1] EVOH樹脂（A）、長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属化合物（チタン化合物を除く）（B1）、及びチタン化合物（C）を含有するEVOH樹脂組成物であって、

前記チタン化合物（C）の金属換算含有量がEVOH樹脂組成物の質量あたり0.001ppm以上5ppm未満であるEVOH樹脂組成物。

[1-2] 前記長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属化合物（B1）の金属換算含有量が、EVOH樹脂組成物の質量あたり0.1～500ppmである[1-1]記載のEVOH樹脂組成物。

[1-3] 前記チタン化合物(C)の金属換算含有量に対する、前記長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属化合物(B1)の金属換算含有量の質量比が0.03~50000である[1-1]又は[1-2]記載のEVOH樹脂組成物。

[1-4] 前記長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属化合物(B1)が亜鉛化合物である[1-1]~[1-3]のいずれかに記載のEVOH樹脂組成物。

[1-5] 前記長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属化合物(B1)がカルボン酸塩である[1-1]~[1-4]のいずれかに記載のEVOH樹脂組成物。

[1-6] [1-1]~[1-5]のいずれかに記載のEVOH樹脂組成物からなる溶融成形用EVOH樹脂組成物。

[1-7] [1-1]~[1-5]のいずれかに記載のEVOH樹脂組成物からなるペレット。

[1-8] [1-1]~[1-5]のいずれかに記載のEVOH樹脂組成物からなる層を少なくとも1層備える多層構造体。

[1-9] [1-1]~[1-5]のいずれかに記載のEVOH樹脂組成物を製造する方法であって、

前記EVOH樹脂とチタン化合物とを含有する組成物原料を溶融混合する工程を備える、EVOH樹脂組成物の製造方法。

[1-10] [1-8]記載の多層構造体を製造する方法であって、

前記EVOH樹脂組成物からなる層を溶融成形する工程を備える、多層構造体の製造方法。

[0015] また、本EVOH樹脂組成物は、ベース樹脂がEVOH樹脂(A)であり、本EVOH樹脂組成物におけるEVOH樹脂(A)の含有量は、通常70質量%以上、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、特に好ましくは95質量%以上である。

以下、各成分について説明する。

[0016] [EVOH樹脂(A)]

本発明で用いるEVOH樹脂(A)は、通常、エチレンとビニルエステル系モノマーとの共重合体であるエチレンービニルエステル系共重合体をケン化させることにより得られる樹脂であり、非水溶性の熱可塑性樹脂である。

[0017] 前記ビニルエステル系モノマーとしては、市場入手性や製造時の不純物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。酢酸ビニル以外の他のビニルエステル系モノマーとしては、例えばギ酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、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あげられるが、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。

[0018] 前記エチレンとビニルエステル系モノマーとを共重合させる重合法としては、公知の任意の重合法、例えば溶液重合、懸濁重合、エマルジョン重合等を用いて行うことができるが、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。また、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い得る。

このようにして製造されるEVOH樹脂(A)は、エチレン由来の構造単位とビニルアルコール構造単位を主とし、ケン化されずに残存する若干量のビニルエステル構造単位を含むものである。

[0019] 前記EVOH樹脂(A)におけるエチレン構造単位の含有量は、通常20～60モル%、好ましくは25～50モル%、特に好ましくは25～35モル%である。前記エチレン構造単位の含有量は、ビニルエステル系モノマーとエチレンとを共重合させる際のエチレンの圧力によって制御することができ、かかる含有量が低すぎる場合は、高湿下のガスバリア性、溶融成形性が低下する傾向があり、逆に高すぎる場合は、ガスバリア性が低下する傾向がある。

なお、かかるエチレン構造単位の含有量は、ISO 14663に基づいて測定することができる。

[0020] 前記EVOH樹脂(A)におけるケン化度は、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。前記ケン化度は、エチレンービニルエステル系共重合体をケン化する際のケン化触媒(通常、水酸化ナトリウム等のアルカリ性触媒が用いられる)の量、温度、時間等によって制御でき、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。

かかるEVOH樹脂(A)のケン化度は、JIS K 6726(但し、EVOH樹脂は水/メタノール溶媒に均一に溶解した溶液として用いる)に基づいて測定することができる。

[0021] 前記EVOH樹脂(A)における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が大きすぎる場合には、製膜時の安定性が損なわれる傾向があり、小さすぎる場合には粘度が高くなり過ぎて溶融押出しが困難となる傾向がある。

前記MFRは、EVOH樹脂(A)の重合度の指標となるものであり、エチレンとビニルエステル系モノマーを共重合する際の重合開始剤の量や、溶媒の量によって調整することができる。

[0022] また、前記EVOH樹脂(A)には、本発明の効果を阻害しない範囲で、以下に示すコ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(例えばEVOH樹脂(A)の10モル%以下)。

前記コモノマーとしては、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、3-ブテン-1-オール、3-ブテン-1,2-ジオール、4-ペンテン-1-オール、5-ヘキセン-1,2-ジオール等のヒドロキシ基含有 α -オレフィン類やそのエステル化物、アシル化物等の誘導体; 2-メチレンプロパン-1,3-ジオール、3-メチレンペンタン-1,5-

ージオール等のヒドロキシアルキルビニリデン類；1，3-ジアセトキシ-2-メチレンプロパン、1，3-ジプロピオニルオキシ-2-メチレンプロパン、1，3-ジブチリルオキシ-2-メチレンプロパン等のヒドロキシアルキルビニリデンジアセテート類；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、（無水）フタル酸、（無水）マレイン酸、（無水）イタコン酸等の不飽和酸類あるいはその塩あるいはアルキル基の炭素数が1～18のモノ又はジアルキルエステル類；アクリルアミド、アルキル基の炭素数が1～18のN-アルキルアクリルアミド、N，N-ジメチルアクリルアミド、2-アクリルアミドプロパンスルホン酸あるいはその塩、アクリルアミドプロピルジメチルアミンあるいはその酸塩あるいはその4級塩等のアクリルアミド類；メタアクリルアミド、アルキル基の炭素数が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；アルキル基の炭素数が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化合物類；トリメトキシビニルシラン等のビニルシラン類；酢酸アリル、塩化アリル等のハロゲン化アリル化合物類；アリルアルコール、ジメトキシアリルアルコール等のアリルアルコール類；トリメチルー（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等のモノマーがあげられる。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。

[0023] なかでも、ヒドロキシ基含有 α -オレフィン類が好ましく、特に3-ブテン-1，2-ジオール、5-ヘキセン-1，2-ジオールが好ましい。前

記ヒドロキシ基含有 α -オレフィン類を共重合した場合、得られるEVOH樹脂は、側鎖に1級水酸基を有することとなる。このような側鎖に1級水酸基を有するEVOH樹脂、特には側鎖に1,2-ジオール構造を有するEVOH樹脂は、ガスバリア性を保持しつつ二次成形性が良好になる点で好ましい。

[0024] 本発明で用いるEVOH樹脂(A)が、側鎖に1級水酸基を有する場合、当該1級水酸基を有するモノマー由来の構造単位の含有量は、EVOH樹脂(A)の通常0.1~20モル%、好ましくは0.5~15モル%、特に好ましくは1~10モル%である。

[0025] また、前記EVOH樹脂(A)としては、エステル化、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樹脂を用いることもできる。

[0026] 前記後変性されたEVOH樹脂を用いる場合、その変性率は、通常10モル%以下であり、好ましくは4モル%以下である。用いるEVOH樹脂の変性率が高すぎる場合、熱劣化しやすくなり、ロングラン性が低下する傾向がある。

[0027] さらに、前記EVOH樹脂(A)は、エチレン構造単位の含有量、ケン化度、重合度、共重合成分等が異なるEVOH樹脂の混合物であってもよい。

[0028] [長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属化合物(B1)(チタン化合物を除く)]

本発明に用いられる、前記長周期型周期表第4周期dブロック(以下、「特定周期dブロック」と称することがある)に属する金属化合物(B1)(チタン化合物を除く、以下同じ)としては、例えば、スカンジウム化合物、バナジウム化合物、クロム化合物、マンガン化合物、コバルト化合物、ニッケル化合物、銅化合物、亜鉛化合物等があげられる。特に、発明の効果が得られやすいという点で、亜鉛化合物が好ましい。

[0029] また、前記dブロックに属する金属化合物(B1)としては、前記の特定周期dブロックに属する金属の塩、酸化物、水酸化物等があげられる。なか

でも、経済性や分散性の点から、特定周期 d ブロックに属する金属酸化物及び金属塩が好ましい。とりわけ、発明の効果が得られやすいという点で、特定周期 d ブロックに属する金属塩が好ましい。

[0030] 前記特定周期 d ブロックに属する金属塩としては、例えば、炭酸塩、炭酸水素塩、リン酸塩、ホウ酸塩、硫酸塩、塩化物塩等の無機塩やカルボン酸塩等の有機塩があげられる。

なかでも発明の効果が得られやすいという点で、カルボン酸塩が特に好ましい。

[0031] 前記カルボン酸塩としては、市場入手性の点で、通常、飽和カルボン酸塩を用いるが、不飽和カルボン酸塩を用いてもよい。前記飽和カルボン酸塩としては、例えば、酢酸塩、酪酸塩、プロピオン酸塩、エナント酸塩、カプリル酸塩、カプリン酸塩、ラウリン酸塩、パルミチン酸塩、ステアリン酸塩、12ヒドロキシステアリン酸塩、ベヘン酸塩、モンタン酸塩等の1価カルボン酸塩、シュウ酸塩、マロン酸塩、コハク酸塩、アジピン酸塩、スベリン酸塩、セバシン酸塩等の2価カルボン酸塩等があげられる。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、市場入手性の点で好ましくは直鎖カルボン酸塩であり、より好ましくは1価カルボン酸塩であり、特に好ましくは、酪酸塩、カプロン酸塩、カプリル酸塩、カプリン酸塩、ラウリン酸塩、ステアリン酸塩であり、殊に好ましくは、カプロン酸塩、カプリル酸塩、カプリン酸塩、ラウリン酸塩である。

[0032] 前記カルボン酸塩は、カルボン酸塩のアニオンの炭素数が通常2～25であり、生産性の点で、好ましくは2～22であり、特に好ましくは4～20、殊に好ましくは6～18である。

[0033] これらのことから、前記特定周期 d ブロックに属する金属化合物 (B1) としては、亜鉛化合物が好ましく、好ましくは亜鉛のカルボン酸塩であり、より好ましくはアニオンの炭素数が2～25のカルボン酸亜鉛であり、特に好ましくはアニオンの炭素数が2～22のカルボン酸亜鉛であり、殊に好ましくはアニオンの炭素数が4～20、より殊に好ましくは6～18のカルボ

ン酸亜鉛である。

[0034] そして、前記特定周期dブロックに属する金属化合物（B1）の分子量は、EVOH樹脂組成物における分散性と生産性の点から、通常100～1000、好ましくは150～1000、特に好ましくは200～800である。

なお、経済性や分散性の点から、本発明に用いる特定周期dブロックに属する金属化合物（B1）としては、モンモリロナイト等の層状無機化合物や、ハイドロタルサイト等の複塩を除くことが好ましい。

[0035] 前記特定周期dブロックに属する金属化合物（B1）の形態としては、例えば、固形状（粉末、微粉末、フレーク等）、半固体状、液体状、ペースト状、溶液状、エマルジョン状（水分散液）等の任意の性状のものを用いることができる。なかでも、取扱いが容易である点で、粉末状であることが好ましい。

[0036] また、前記特定周期dブロックに属する金属化合物（B1）は、単独でもしくは2種類以上併せて用いることができ、複数種の特定周期dブロックに属する金属化合物を用いた時の含有量は、複数種の特定周期dブロックに属する金属化合物の金属質量換算での含有量を合計したものである。

[0037] 前記特定周期dブロックに属する金属化合物（B1）の金属質量換算での含有量は、EVOH樹脂組成物の質量あたり、通常0.1～500ppm、好ましくは1～300ppm、より好ましくは3～200ppm、特に好ましくは8～150ppm、さらに好ましくは10～100ppm、殊に好ましくは15～80ppmである。

前記特定周期dブロックに属する金属化合物（B1）の含有量が多すぎる場合は熱安定性を妨げるおそれがあり、少なすぎる場合は発明の効果が不十分となるおそれがある。

[0038] なお、前記特定周期dブロックに属する金属化合物（B1）の含有割合の基準となるEVOH樹脂組成物は、EVOH樹脂（A）、特定周期dブロックに属する金属化合物（B1）、チタン化合物（C）、必要に応じて配合さ

れる各種の添加剤等を含有する、最終製品としてのEVOH樹脂組成物である。

[0039] そして、本EVOH樹脂組成物における、前記特定周期dブロックに属する金属化合物(B1)の金属換算での含有量は、例えば、前記EVOH樹脂組成物を加熱灰化して塩酸等にて酸処理して得られる溶液に、純水を加えて定容したものを検液とし、原子吸光光度計にて測定することにより求めることができる。

[0040] [チタン化合物(C)]

本発明に用いられる、前記チタン化合物(C)としては、例えば無機チタン化合物、有機チタン化合物があげられる。なお、チタン化合物は単独でもしくは2種以上を併せて用いてもよい。なかでも無機チタン化合物が好ましい。

[0041] 前記無機チタン化合物としては、例えばチタン酸化物、チタン水酸化物、チタン塩化物、チタンの無機塩等があげられる。

前記チタン酸化物としては、例えば酸化チタン(II)、酸化チタン(III)、酸化チタン(IV)、亜酸化チタン等があげられる。

前記チタン水酸化物としては、例えば水酸化第一チタン、水酸化第二チタン等があげられる。

前記チタン塩化物としては、例えば塩化第一チタン、塩化第二チタン等があげられる。

前記チタンの無機塩としては、例えばリン酸チタン、硫酸チタン等があげられる。

なかでも、チタン酸化物が好ましく、酸化チタン(IV)がより好ましく、ルチル型の酸化チタン(IV)が特に好ましい。

[0042] 前記有機チタン化合物としては、例えば酢酸チタン、酪酸チタン、ステアリン酸チタン等のカルボン酸チタン等があげられる。

[0043] なお、前記チタン化合物(C)は、EVOH樹脂組成物中で、チタン化合物として存在する場合の他、イオン化した状態、あるいはEVOH樹脂や他

の配位子と相互作用した錯体の状態で存在していてもよい。

- [0044] 前記チタン化合物（C）の平均粒径は、通常0.001～100 μ mであり、好ましくは0.01～50 μ mであり、より好ましくは0.015～20 μ mである。チタン化合物の平均粒径が前記範囲内であると、熱安定性がより向上する傾向がある。
- [0045] 前記チタン化合物（C）の金属換算含有量は、EVOH樹脂組成物の質量あたり0.001ppm以上5ppm未満である。好ましくは0.01～3ppmであり、より好ましくは0.03～1ppmであり、特に好ましくは0.05～0.5ppmである。チタン化合物（C）の含有量を前記範囲とすることで、熔融成形時の熱劣化を抑制することができ、ロングラン性に優れたものとなる。また、チタン化合物（C）の含有量が少なすぎると、熱劣化を抑制する効果が低下し、含有量が多すぎるとEVOH樹脂の熱分解が起こりやすくなり着色しやすくなる。
- [0046] 前記チタン化合物（C）の金属換算含有量は、本EVOH樹脂組成物を白金つぼに計り入れ、バーナー及び電気炉で順次灰化し、かかる灰化物を硝酸及びふっ化水素酸で加熱分解し、希硝酸と希ふっ化水素酸の混酸で処理して定容して得られた定容液中のチタンをICP質量分析装置（Agilent Technologies社製、Agilent 8800）を用い、ICP質量分析法で測定することにより定量することができる。
- [0047] 前記チタン化合物（C）の金属換算含有量に対する、前記特定周期dブロックに属する金属化合物（B1）の含有量の質量比は、通常0.4～700000であり、好ましくは10～150000であり、特に好ましくは50～55000である。
- [0048] 前記チタン化合物（C）の金属換算含有量に対する、前記特定周期dブロックに属する金属化合物（B1）の金属換算含有量の質量比は、0.03～50000であることが好ましく、より好ましくは1～10000であり、特に好ましくは6～4000、さらに好ましくは10～1000、殊に好ましくは15～500である。

前記質量比が前記範囲内であると、熱劣化による着色変化をより抑制できる傾向がある。また、前記質量比が大きすぎる場合、熱安定性が妨げられる傾向があり、小さすぎる場合、成形物が着色する傾向がある。

[0049] ここで、一般的にEVOH樹脂は熱によって劣化することが知られている。これは、熱によりEVOH樹脂が劣化してラジカルが発生し、このラジカルによりEVOH樹脂が有する水酸基に脱水反応が生じ、EVOH樹脂の主鎖に二重結合構造が生成する。そして、この部位が反応起点となり、さらに脱水反応等を引き起こし、EVOH樹脂の主鎖にポリエン構造が形成されるためと考えられる。

[0050] そして、通常、EVOH樹脂組成物にチタン化合物を含有させた場合、チタンイオンにより、EVOH樹脂組成物が着色すると考えられるため、当業者であればチタン化合物の使用を避けることが技術常識である。

[0051] しかしながら、本発明では、このような技術常識に反して、特定周期dブロックに属する金属化合物(B1)と、特定微量のチタン化合物(C)とを組み合わせる用いた場合に、熱劣化が顕著に抑制されたEVOH樹脂組成物が得られることを見出したのである。

[0052] すなわち、チタンは4価のイオンとして安定であり、微量であっても前記のようなEVOH樹脂の主鎖の二重結合に配位しキレートを形成する等して安定化するため、さらなるポリエン構造の形成を抑制しているものと推測される。そして、前記特定周期dブロックに属する金属化合物(B1)がチタン化合物(C)と共存することによって、前記チタン化合物(C)による安定化作用が、より効果的に発揮されると推測される。

一方で、チタン化合物(C)の含有量が多すぎると、チタン化合物(C)によりEVOH樹脂の熱分解が起こると考えられるため、本発明では、チタン化合物(C)の含有量を特定微量に限定している。

[0053] [その他の熱可塑性樹脂]

本EVOH樹脂組成物には、EVOH樹脂(A)以外の熱可塑性樹脂を、本発明の効果を阻害しない範囲(例えば本EVOH樹脂組成物の通常30質

量%以下、好ましくは20質量%以下、特に好ましくは10質量%以下)にて含有することができる。

他の熱可塑性樹脂としては、公知の熱可塑性樹脂を用いることができ、例えば、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、アイオノマー、ポリ塩化ビニリデン、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があげられる。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。

[0054] [その他の配合剤]

また、本EVOH樹脂組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲において、一般にEVOH樹脂に配合する配合剤が含有されていてもよい。前記配合剤としては、例えば、無機複塩(例えばハイドロタルサイト等)、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の脂肪族多価アルコール等)、酸素吸収剤[例えばアルミニウム粉、亜硫酸カリウム等の無機系酸素吸収剤;アスコルビン酸、さらにその脂肪酸エステルや金属塩等、没食子酸、水酸基含有フェノールアルデヒド樹脂等の多価フェノール類、テルペン化合物、三級水素含有樹脂と遷移金属とのブレンド物(例えば、ポリプロピレンとコバルトの組合せ)、炭素-炭素不飽和結合含有樹脂と遷移金属とのブレンド物(例えばポリブタジエンとコバルトの組合せ)、光酸化崩壊性樹脂(例えばポリケトン)、アントラキノン重合体(例えばポリビニルアントラキノン)等や、さらにこれらの配合物に光開始剤(ベンゾフェノン等)や、前記以外の酸化防止剤や消臭剤(活性炭等)を添加したもの等の高分子系酸素吸収剤]、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、着色剤、帯電防止剤、界面活性剤(但し、滑剤として用いるものを除く)、抗菌剤、アンチブロッキング剤、充填材(例えば無機フィラー等)等を配合してもよい。これらの化合物は、単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0055] [EVOH樹脂組成物の製造方法]

本EVOH樹脂組成物は、前記EVOH樹脂(A)、特定周期dブロック

に属する金属化合物（B 1）、及びチタン化合物（C）を、公知の方法、例えばドライブレンド法、溶融混合法、溶液混合法、含浸法等によって混合することにより製造でき、これらのなかでも、前記EVOH樹脂とチタン化合物とを含有する組成物原料を溶融混合する工程を備えることにより製造することが好ましい。また、これらの製造方法は、任意に組み合わせることも可能である。

[0056] 前記ドライブレンド法としては、例えば（i）ペレット状のEVOH樹脂（A）と特定周期dブロックに属する金属化合物（B 1）及びチタン化合物（C）を、タンブラー等を用いてドライブレンドする方法等があげられる。

[0057] 前記溶融混合法としては、例えば（ii）ペレット状のEVOH樹脂（A）と、特定周期dブロックに属する金属化合物（B 1）及び／又はチタン化合物（C）とをドライブレンドしたドライブレンド物を溶融混練し、ペレットや成形物を得る方法や、（iii）溶融状態のEVOH樹脂（A）に特定周期dブロックに属する金属化合物（B 1）及び／又はチタン化合物（C）を添加して溶融混練し、ペレットや成形物を得る方法等があげられる。

[0058] 前記溶液混合法としては、例えば（iv）ペレット状のEVOH樹脂（A）を用いて溶液を調製し、ここに特定周期dブロックに属する金属化合物（B 1）及び／又はチタン化合物（C）を配合し、凝固成形してペレット化し、その後、公知の手段により固液分離して乾燥する方法や、（v）EVOH樹脂（A）の製造過程で、ケン化前のEVOH樹脂の均一溶液（水／アルコール溶液等）に特定周期dブロックに属する金属化合物（B 1）及び／又はチタン化合物（C）を含有させた後、凝固成形してペレット化し、その後、公知の手段により固液分離して乾燥する方法等があげられる。

[0059] 前記含浸法としては、例えば（vi）ペレット状のEVOH樹脂（A）を、特定周期dブロックに属する金属化合物（B 1）及び／又はチタン化合物（C）を含有する水溶液と接触させ、EVOH樹脂（A）中に前記特定周期dブロックに属する金属化合物（B 1）及び／又はチタン化合物（C）を含有させた後、乾燥する方法等があげられる。

前記チタン化合物（C）を含有する水溶液としては、チタン化合物（C）の水溶液や、チタン化合物（C）を、各種薬剤を含む水に浸漬することでチタンイオンを溶出させたものを用いることができる。前記周期dブロックに属する金属化合物（B1）を含有する水溶液についても同様である。

[0060] なお、前記含浸法において、特定周期dブロックに属する金属化合物（B1）とチタン化合物（C）の含有量（金属換算）は、EVOH樹脂（A）を浸漬する水溶液中の、特定周期dブロックに属する金属化合物（B1）とチタン化合物（C）の濃度や浸漬温度、浸漬時間等によって制御することが可能である。

前記浸漬温度、浸漬時間としては、通常、0.5～48時間、好ましくは1～36時間であり、浸漬温度は通常10～40℃、好ましくは20～35℃である。

[0061] また、前記各製造方法における乾燥方法としては、種々の乾燥方法を採用することが可能であり、静置乾燥、流動乾燥のいずれでもよい。また、これらを組み合わせて行うこともできる。

[0062] 本EVOH樹脂組成物を得るには、前述のとおり、これら各種の方法を組み合わせることが可能である。なかでも、生産性や本発明の効果がより顕著な樹脂組成物が得られる点で、熔融混合法が好ましく、特に（ii）の方法が好ましい。また、前記その他の熱可塑性樹脂、その他の配合剤を用いる場合も、前記の製造方法に従い、常法により配合すればよい。

[0063] このようにして得られる本EVOH樹脂組成物の形状は任意であるが、ペレットであることが好ましい。

前記ペレットとしては、例えば、球形、オーバル形、円柱形、立方体形、直方体形等があるが、通常、オーバル形、又は円柱形であり、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1～10mm、好ましくは2～6mmであり、さらに好ましくは2.5～5.5mmであり、長径は通常1.5～30mm、好ましくは3～20mm、さらに好ましくは3.5～10mmである。また、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。

また、前記各製造方法で用いるペレット状の EVOH 樹脂 (A) の形状、大きさも同様であることが好ましい。

[0064] なお、本 EVOH 樹脂組成物の形状がペレットである場合、熔融成形時のフィード性を安定させる点で、ペレットの表面に公知の滑剤を付着させることが好ましい。滑剤の種類としては、例えば、炭素数 12 以上の高級脂肪酸（例えばラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、オレイン酸等）、高級脂肪酸エステル（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、ラウリン酸アミド、ミリスチン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘニン酸アミド等の飽和高级脂肪酸アミド；オレイン酸アミド、エルカ酸アミド等の不飽和高级脂肪酸アミド、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高级脂肪酸アミド等）、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、又は低分子量ポリプロピレン等、又はその酸変性品）、炭素数 6 以上の高級アルコール、エステルオリゴマー、フッ化エチレン樹脂等があげられる。これらの化合物は、単独でもしくは 2 種以上併せて用いることができる。また、かかる滑剤の含有量は、本 EVOH 樹脂組成物の通常 5 質量%以下、好ましくは 1 質量%以下である。なお、下限は通常 0 質量%である。

[0065] 本 EVOH 樹脂組成物は、熔融成形時における熱劣化が抑制されるものであり、本 EVOH 樹脂組成物の重量減少率は、通常 1.2%未満であり、好ましくは 1.1%以下であり、特に好ましくは 1.0%以下である。前記重量減少率の下限は、低ければ低い程よい。

なお、前記重量減少率の 0.1%の違いは、実際の製造において、大きな収率の差として現れることから、その差は非常に大きいものである。

[0066] 前記重量減少率は、本EVOH樹脂組成物のペレット5mgを、熱重量測定装置（Perkin Elmer社製、Pyris 1 TGA）を用いて、窒素雰囲気下、気流速度：20mL／分、温度：230℃、時間：1時間の条件下で重量を測定し、下記式により、求められるものである。

<式>

$$\text{重量減少率（\%）} = [（\text{加熱前重量} - \text{加熱後重量}） / \text{加熱前重量}] \times 100$$

[0067] また、本EVOH樹脂組成物の含水率は、通常、0.01～0.5質量％であり、好ましくは0.05～0.35質量％、特に好ましくは0.1～0.3質量％である。

[0068] 本EVOH樹脂組成物の含水率は、以下の方法により測定・算出されるものである。

本EVOH樹脂組成物の乾燥前質量（ W_1 ）を電子天秤にて秤量し、150℃の熱風乾燥機中で5時間乾燥させ、デシケーター中で30分間放冷後の質量（ W_2 ）を秤量し、下記の式より算出する。

<式>

$$\text{含水率（質量\%）} = [（W_1 - W_2） / W_1] \times 100$$

[0069] 本EVOH樹脂組成物は、ペレットの他、粉末状や液体状といった、さまざまな形態に調製され、各種の成形物の成形材料として提供される。特に本発明においては、熔融成形用の材料として提供される場合、本発明の効果がより効率的に得られる傾向があり好ましい。

なお、本EVOH樹脂組成物には、本EVOH樹脂組成物に用いられるEVOH樹脂（A）以外の樹脂を混合して得られる樹脂組成物も含まれる。

[0070] 前記成形物としては、例えば本EVOH樹脂組成物から成形された単層フィルムをはじめとして、本EVOH樹脂組成物からなる層を有する多層構造体等があげられる。

[0071] [多層構造体]

本発明の一実施形態に係る多層構造体（以下、「本多層構造体」と称する

）は、本EVOH樹脂組成物からなる層を備えるものである。本EVOH樹脂組成物からなる層（以下、単に「本EVOH樹脂組成物層」という）は、本EVOH樹脂組成物以外の熱可塑性樹脂を主成分とする他の基材（以下、基材に用いられる樹脂を「基材樹脂」と略記することがある。）と積層することで、さらに強度を付与したり、本EVOH樹脂組成物層を水分等の影響から保護したり、他の機能を付与することができる。

[0072] 前記基材樹脂としては、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（ブロック及びランダム）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及び側鎖の少なくとも一方を有する重合体）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又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、ポリエステル系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリスチレン系エラストマー、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、芳香族又は脂肪族ポリケトン類等があげられる。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。

[0073] これらのうち、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

脂及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。

[0074] 本多層構造体の層構成は、本EVOH樹脂組成物層をa (a1、a2、 $\cdots$)、基材樹脂層をb (b1、b2、 $\cdots$) とするとき、 a/b 、 b/a 、 $a/b/a$ 、 $a1/a2/b$ 、 $a/b1/b2$ 、 $b2/b1/a$ 、 $b1/b2$ 、 $b2/b1/a/b1/a/b1/b2$ 等、任意の組み合わせが可能である。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再溶融成形して得られる、本EVOH樹脂組成物と本EVOH樹脂組成物以外の熱可塑性樹脂との混合物を含むリサイクル層をRとするとき、 $b/R/a$ 、 $b/R/a/b$ 、 $b/R/a/R/b$ 、 $b/a/R/a/b$ 、 $b/R/a/R/a/R/b$ 等とすることも可能である。本多層構造体の層の数はのべ数にて通常2～15、好ましくは3～10である。前記の層構成において、それぞれの層間には、必要に応じて接着性樹脂を含有する接着性樹脂層を介在させてもよい。

[0075] 前記接着性樹脂としては、公知のものを使用でき、基材樹脂層「b」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又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あげることができる。前記カルボキシ基を含有する変性ポリオレフィン系重合体としては、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（ブロック及びランダム）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があげられる。これらは単独でもしくは2種以上を併せて用いてもよい。

- [0076] 本多層構造体において、本EVOH樹脂組成物層と基材樹脂層との間に、接着性樹脂層を用いる場合、接着性樹脂層が本EVOH樹脂組成物層の両側に位置することから、疎水性に優れた接着性樹脂を用いることが好ましい。
- [0077] 前記基材樹脂、接着性樹脂には、本発明の趣旨を阻害しない範囲（例えば樹脂全体に対して、30質量%以下、好ましくは10質量%以下）において、従来知られているような可塑剤、フィラー、クレー（モンモリロナイト等）、着色剤、酸化防止剤、帯電防止剤、滑剤、核材、ブロッキング防止剤、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。
- [0078] 前記本EVOH樹脂組成物層と前記基材樹脂層との積層（接着性樹脂層を介在させる場合を含む）は、公知の方法にて行うことができる。例えば、本EVOH樹脂組成物のフィルム、シート等に基材樹脂を溶融押出ラミネートする方法、基材樹脂層に本EVOH樹脂組成物を溶融押出ラミネートする方法、本EVOH樹脂組成物と基材樹脂とを共押出する方法、本EVOH樹脂組成物（層）と基材樹脂（層）と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、基材樹脂上に本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あげられる。これらのなかでも、コストや環境の観点から考慮して、本EVOH樹脂組成物層を溶融成形する工程を備えることにより製造することが好ましく、具体的には共押出する方法が好ましい。
- [0079] 本多層構造体は、必要に応じて（加熱）延伸処理を施してもよい。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、真空圧空成形等のうち延伸倍率の高いものも採用できる。延伸温度は、多層構造体の融点近傍の温度で、通常40～170℃、好ましくは60～160℃程度の範囲から選ばれる。延伸温度が低すぎる場合は延伸性が不良となり、高すぎる場

合は安定した延伸状態を維持することが困難となる。

[0080] また、延伸処理後の本多層構造体は、寸法安定性を付与することを目的として、熱固定を行ってもよい。熱固定は周知の手段で実施可能であり、例えば前記延伸処理された本多層構造体を、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う。

[0081] 前記延伸処理された本多層構造体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、前記の熱固定を行わず、例えば延伸処理後の本多層構造体に冷風を当てて冷却固定する等の処理を行えばよい。

[0082] 本多層構造体（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本EVOH樹脂組成物層、基材樹脂層及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一概にいえないが、本多層構造体（延伸したものを含む）の厚みは、通常10～5000μm、好ましくは30～3000μm、特に好ましくは50～2000μmである。本EVOH樹脂組成物層は通常1～500μm、好ましくは3～300μm、特に好ましくは5～200μmであり、基材樹脂層は通常5～3000μm、好ましくは10～2000μm、特に好ましくは20～1000μmであり、接着性樹脂層は、通常0.5～250μm、好ましくは1～150μm、特に好ましくは3～100μmである。

[0083] さらに、本多層構造体における本EVOH樹脂組成物層の基材樹脂層に対する厚みの比（本EVOH樹脂組成物層／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、本多層構造体における本EVOH樹脂組成物層の接着性樹脂層に対する厚み比（本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。

[0084] また、本多層構造体を用いてカップやトレイ状の多層容器を得ることも可能である。その場合は、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あげられる。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（積層体構造）を得る場合はブロー成形法が採用される。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）等があげられる。得られる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、溶液又は溶融コート処理、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うことができる。

[0085] 本EVOH樹脂組成物から成形された単層フィルムや、本多層構造体からなる袋及びカップ、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として有用である。

[0086] <<第2の態様>>

EVOH樹脂は、透明性、酸素等のガスバリア性、保香性、耐溶剤性、耐油性、機械強度等に優れており、フィルム、シート、ボトル等に成形され、食品包装材料、医薬品包装材料、工業薬品包装材料、農薬包装材料等の各種包装材料として広く用いられている。そして、このようなシート状やフィルム状の包装材料は、前記EVOH樹脂単独で作製することが可能であるが、通常、耐水性や強度、他の機能を付与するために、接着剤層を介して、ポリオレフィン系樹脂等を積層した多層構造体として用いることが多い。

[0087] また、前記多層構造体から容器等の成形物を製造した後に発生する、成形物の屑、端部等の不要部分や不良品、あるいは成形物を各種用途に使用した

後のごみ等のスクラップを回収して溶融成形し、その回収物を多層構造体の少なくとも1層に、リサイクル層（以下「リグラインド層」と称することがある）として再利用することがある。このような回収物を用いる場合、成形物の変色を防ぎ、かつEVOH樹脂の分解物に由来する目やにの発生を抑制し、外観に優れた成形物が求められている。

かかる外観不良等を改善するために、エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物と熱可塑性樹脂、例えばポリオレフィン系樹脂の組成物に高級脂肪酸金属塩およびハイドロタルサイト等を配合した樹脂組成物が提案されている（特許文献1を参照）。

〔特許文献1〕 特開平8-311254号公報

[0088] 前記特許文献1で開示されている樹脂組成物は、外観不良がある程度改善されているものの、溶融混練や溶融成形等の加熱時に熱劣化しやすい傾向があることから、ロングラン性に対する改善が求められている。また、成形物を回収して再利用した場合の成形物における、さらなる品質向上も求められている。

[0089] 本発明は、溶融成形等の加熱時のEVOH樹脂の熱劣化が抑制されており、ロングラン性に優れるとともに、再利用にも適したEVOH樹脂組成物の提供を目的とする。

[0090] 〔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、EVOH樹脂にポリオレフィン系樹脂と特定微量のチタン化合物を加えることにより、溶融成形等の加熱時のEVOH樹脂の熱劣化が抑制されたEVOH樹脂組成物が得られることを見出した。

[0091] すなわち、本発明は、以下の態様を有する。

〔2-1〕 EVOH樹脂（A）、ポリオレフィン系樹脂（B2）、及びチタン化合物（C）を含有するEVOH樹脂組成物であって、

前記チタン化合物（C）の金属換算含有量が、EVOH樹脂組成物の質量あたり0.00005ppm以上0.5ppm未満であるEVOH樹脂組成

物。

[2-2] 前記ポリオレフィン系樹脂(B2)に対するEVOH樹脂(A)の質量含有比率(A)/(B2)が、 $1/99 \sim 99/1$ である[2-1]記載のEVOH樹脂組成物。

[2-3] 前記EVOH樹脂(A)とチタン化合物(C)の総和質量あたりのチタン化合物(C)の金属換算含有量が、 $0.001 \sim 3 \text{ ppm}$ である[2-1]又は[2-2]記載のEVOH樹脂組成物。

[2-4] 前記ポリオレフィン系樹脂(B2)が、密度が 0.89 g/cm^3 以上のポリオレフィン系樹脂である[2-1]～[2-3]のいずれかに記載のEVOH樹脂組成物。

[2-5] 前記ポリオレフィン系樹脂(B2)がポリプロピレンである[2-4]記載のEVOH樹脂組成物。

[2-6] [2-1]～[2-5]のいずれかに記載のEVOH樹脂組成物からなる層を少なくとも1層備える多層構造体。

[2-7] [2-1]～[2-5]のいずれかに記載のEVOH樹脂組成物を製造する方法であって、

前記EVOH樹脂とチタン化合物とを含有する組成物原料を熔融混合する工程を備える、EVOH樹脂組成物の製造方法。

[2-8] [2-6]記載の多層構造体を製造する方法であって、

前記EVOH樹脂組成物からなる層を熔融成形する工程を備える、多層構造体の製造方法。

[0092] 〔発明の効果〕

本発明のEVOH樹脂組成物は、熱安定性に優れるため、熔融混練時や熔融成形時等の加熱時におけるEVOH樹脂の熱劣化を抑制することができる。特に、比較的高密度の、機械的強度に優れたポリオレフィン系樹脂(B2)を含むものは、とりわけ高品質の成形物を得ることができ好適である。

[0093] また、本発明の樹脂組成物からなる層を備える多層構造体は、熔融混練時や熔融成形時等の加熱時におけるEVOH樹脂の熱劣化が抑制されることか

ら、各種成形物、例えば、食品、薬品、農薬等の包装材料として、好適に用いることができる。そして、再利用を前提とする成形物を得る場合や、比較的機械的強度が要求される成形物を得る場合、より高品質な成形物を提供することができる、好適である。

[0094] [発明を実施するための形態]

以下、本発明の実施形態例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施形態に限定されない。

[0095] <EVOH樹脂組成物>

本発明の一実施態様に係るEVOH樹脂組成物（以下、「本EVOH樹脂組成物」と称する）は、EVOH樹脂（A）と、特定のポリオレフィン系樹脂（B2）と、特定微量のチタン化合物（C）とを含有するものである。

以下、各成分について説明する。

[0096] [EVOH樹脂（A）]

本発明で用いるEVOH樹脂（A）は、通常、エチレンとビニルエステル系モノマーとの共重合体であるエチレンービニルエステル系共重合体をケン化させることにより得られる樹脂であり、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。

[0097] [ポリオレフィン系樹脂（B2）]

本発明に用いられるポリオレフィン系樹脂（B2）は、特に限定するものではなく、例えば、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）、超低密度ポリエチレン（VLDPE）、中密度ポリエチレン（MDPE）、高密度ポリエチレン（HDPE）、アイオノマー、エチレンープロピレン（ブロック又はランダム）共重合体、エチレンーアクリル酸共重合体、エチレンーメタクリル酸共重合体、ポリプロピレン（PP）、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、ポリブテン、ポリペンテン、ポリメチルペンテン等のオレフィンの単独又は共重合体、あるいはこれらのオレフィンの単独又は共重合体を不飽和カルボン酸又はそのエステルでグラフト変性したもの等、広義のポリオレフ

イン系樹脂をあげることができる。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、なかでも、機械的強度に優れた成形物を得る上で、ポリプロピレン（PP）やポリエチレン（MDPE、HDPE）およびこれらのブレンド物が好ましい。とりわけ、ポリプロピレンが、効果の点で最適である。

[0098] 本発明で用いるポリオレフィン系樹脂（B2）は、密度が、通常 0.89 g/cm^3 以上であり、好ましくは 0.90 g/cm^3 以上 0.98 g/cm^3 未満である。例えば、本EVOH樹脂組成物を用いて得られる成形物を再利用する際、EVOH樹脂組成物の機械的強度を補強するために用いられることがあり、そのような用途を企図した場合、より高密度で機械的強度に優れた樹脂組成物とするために、比較的高密度のポリオレフィン系樹脂（B2）を用いることが好ましい。

[0099] 本EVOH樹脂組成物において、ポリオレフィン系樹脂（B2）に対するEVOH樹脂（A）の質量含有比率（A）／（B2）は、好ましくは $1/99 \sim 99/1$ であり、より好ましくは $2/98 \sim 75/25$ であり、さらに好ましくは $3/97 \sim 50/50$ 、特に好ましくは $4/96 \sim 25/75$ 、とりわけ好ましくは $5/95 \sim 10/90$ である。EVOH樹脂（A）とオレフィン系ポリマー（B2）との質量含有比率が前記の範囲内であると、より熱劣化抑制効果に優れるものとなる。

[0100] また、本EVOH樹脂組成物におけるEVOH樹脂（A）とポリオレフィン系樹脂（B2）の含有量の総和は、通常70質量%以上であり、好ましくは80質量%以上であり、より好ましくは90質量%以上である。なお、EVOH樹脂（A）とポリオレフィン系樹脂（B2）の含有量の総和の上限は、樹脂組成物からチタン化合物（C）を除いた全質量である。

[0101] [チタン化合物（C）]

本発明に用いられる、前記チタン化合物（C）としては、例えば無機チタン化合物、有機チタン化合物があげられる。なお、チタン化合物としては、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。

。

[0102] 前記チタン化合物（C）の金属換算含有量は、EVOH樹脂組成物の質量あたり0.00005ppm以上0.5ppm未満である。好ましくは0.0005～0.3ppmであり、より好ましくは0.0015～0.2ppmであり、特に好ましくは0.005～0.1ppmである。チタン化合物（C）の含有量を前記範囲とすることで、熔融成形時の熱劣化を抑制することができ、ロングラン性に優れたものとなる。また、チタン化合物（C）の含有量が少なすぎると、熱劣化を抑制する効果が低下し、含有量が多すぎるとEVOH樹脂（A）の熱分解が起こりやすくなり着色しやすくなる。

[0103] 前記チタン化合物（C）の金属換算含有量は、本EVOH樹脂組成物を白金つぼに計り入れ、バーナー及び電気炉で順次灰化し、かかる灰化物を硝酸及びふっ化水素酸で加熱分解し、希硝酸と希ふっ化水素酸の混酸で処理して定容して得られた定容液中のチタンをICP質量分析装置（Agilent Technologies社製、Agilent 8800）を用い、ICP質量分析法で測定することにより定量することができる。

[0104] また、前記EVOH樹脂（A）とチタン化合物（C）の総和質量あたりのチタン化合物（C）の金属換算含有量は、好ましくは0.001～3ppmであり、より好ましくは0.03～1ppmであり、特に好ましくは0.05～0.5ppmである。

チタン化合物（C）の含有量が少なすぎると、熱劣化を抑制する効果が低下し、含有量が多すぎるとEVOH樹脂（A）の熱分解が起こりやすくなり着色しやすくなる。

[0105] ここで、一般的にEVOH樹脂は、熱によって劣化することが知られている。そのメカニズムは明らかではないが、熱劣化が進行するのは、前記反応の際にEVOH樹脂の主鎖に二重結合構造が生成し、この部位が反応起点となってさらに脱水反応を引き起して、EVOH樹脂の主鎖にポリエン構造が形成されるためと考えられる。

[0106] 一方、EVOH樹脂組成物にチタン化合物を含有させた場合、チタニオ

ンにより、EVOH樹脂組成物が着色すると考えられるため、当業者であればチタン化合物の使用を避けることが技術常識である。

[0107] しかしながら、本発明では、このような技術常識に反して、ポリオレフィン系樹脂（B2）と、特定微量のチタン化合物（C）とを組み合わせを用いた場合に、熱劣化が顕著に抑制されたEVOH樹脂組成物が得られることを見出したのである。

[0108] すなわち、チタンは4価のイオンとして安定であり、微量であっても前記のようなEVOH樹脂の主鎖の二重結合に配位しキレートを形成する等して安定化するため、さらなるポリエン構造の形成を抑制しているものと推測される。また、ポリオレフィン系樹脂がチタン化合物と共存することによって、樹脂組成物内に二重結合部位が多数分布することになるため、さらなる二重結合の形成が抑制されて、熱安定性がより向上すると推測される。

一方で、チタン化合物（C）の含有量が多すぎると、チタン化合物（C）によりEVOH樹脂の熱分解が起こると考えられるため、本発明では、チタン化合物（C）の含有量を特定微量に限定している。

[0109] [その他の熱可塑性樹脂]

本EVOH樹脂組成物には、EVOH樹脂（A）及びポリオレフィン系樹脂（B2）以外に、さらに樹脂成分として、他の熱可塑性樹脂を、本発明の効果を阻害しない範囲（例えば本EVOH樹脂組成物の通常30質量%以下、好ましくは20質量%以下、特に好ましくは10質量%以下）にて含有することができる。

[0110] 他の熱可塑性樹脂としては、公知の熱可塑性樹脂を用いることができ、例えば、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリ塩化ビニリデン、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があげられる。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。

[0111] [その他の配合剤]

また、本EVOH樹脂組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲において、一般にEVOH樹脂に配合する配合剤が含有されていてもよい。前記配合剤としては、前記の第1の態様で説明した配合剤と同様のものを用いることができる。

[0112] [EVOH樹脂組成物の製造方法]

本EVOH樹脂組成物は、前記必須成分であるEVOH樹脂(A)、ポリオレフィン系樹脂(B2)及びチタン化合物(C)と、必要に応じて前記の各任意成分を用いて製造されるが、製造方法としては、例えば、ドライブレンド法、溶融混合法、溶液混合法、含浸法等の公知の方法があげられ、これらのなかでも、前記EVOH樹脂とチタン化合物とを含有する組成物原料を溶融混合する工程を備えることにより製造することが好ましい。また、これらの製造方法は、任意に組み合わせることも可能である。

[0113] 前記ドライブレンド法としては、例えば、(I) EVOH樹脂(A)ペレットと、ポリオレフィン系樹脂(B2)及びチタン化合物(C)とをタンブラー等を用いてドライブレンドする方法等があげられる。

[0114] 前記溶融混合法としては、例えば、(II) EVOH樹脂(A)ペレットと、ポリオレフィン系樹脂(B2)及びチタン化合物(C)のドライブレンド物を溶融混練して、ペレットや他の成形物を得る方法や、(III) 溶融状態のEVOH樹脂(A)にポリオレフィン系樹脂(B2)やチタン化合物(C)を添加して溶融混練し、ペレットや他の成形物を得る方法等があげられる。

[0115] 前記溶液混合法としては、例えば、(IV) EVOH樹脂(A)ペレットを用いて溶液を調製し、ここにポリオレフィン系樹脂(B2)及び／又はチタン化合物(C)を配合し、凝固成形してペレット化し、固液分離して乾燥する方法や、(V) EVOH樹脂(A)の製造過程で、ケン化前のエチレンービニルエステル系共重合体溶液やケン化後のEVOH樹脂(A)の均一溶液(水／アルコール溶液等)にポリオレフィン系樹脂(B2)及び／又はチタン化合物(C)を含有させた後、凝固成形してペレット化し、固液分離して乾燥する方法等があげられる。

- [0116] 前記含浸法としては、例えば、(VI) EVOH樹脂(A)ペレットを、ポリオレフィン系樹脂(B2)及び／又はチタン化合物(C)を含有する水溶液と接触させ、前記EVOH樹脂(A)ペレット中にポリオレフィン系樹脂(B2)及び／又はチタン化合物(C)を含浸させた後、乾燥する方法等をあげることができる。
- [0117] また、前記の各方法においては、あらかじめEVOH樹脂(A)及び／又はポリオレフィン系樹脂(B2)とチタン化合物(C)を所定割合で配合し、チタン化合物(C)の濃度の高い組成物(マスターバッチ)を作製し、かかる組成物(マスターバッチ)をEVOH樹脂(A)もしくはポリオレフィン系樹脂(B2)と配合することにより、所望の濃度の樹脂組成物を得ることも可能である。
- [0118] さらに本発明においては、前記の異なる手法を組み合わせることが可能である。なかでも、生産性や本発明の効果がより顕著な樹脂組成物が得られる点で、溶融混合法が好ましく、特に(II)の方法が好ましい。
- [0119] なお、前記各方法によって得られる樹脂組成物のペレットや、前記各方法で用いられるEVOH樹脂(A)及び／又はポリアミド系樹脂(B2)を含有するペレットの形状は任意であり、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。ペレットの形状は、通常、オーバル形又は円柱形であり、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、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。オーバル形の場合は長径が通常1.5～30mm、好ましくは3～20mm、さらに好ましくは3.5～10mmである。短径は通常1～10mm、好ましくは2～6mmであり、特に好ましくは2.5～5.5mmである。かかる長径及び短径を測定する方法は、例えばペレットを手に取り観察し、ノギス等の計測器を用いて長径を測定した後に、かかる長径に垂直な断面のうち最大面積となる断面位置を目視及び触覚で認定し、かかる断面を想定した場合の短径を同様に測定する方法があげられる。

[0120] なお、本EVOH樹脂組成物の形状がペレットである場合、溶融成形時のフィード性を安定させる点で、ペレットの表面に公知の滑剤を付着させることが好ましい。滑剤の種類としては、例えば、炭素数12以上の高級脂肪酸（例えばラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、オレイン酸等）、高級脂肪酸エステル（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、ラウリン酸アミド、ミリスチン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘニン酸アミド等の飽和高级脂肪酸アミド；オレイン酸アミド、エルカ酸アミド等の不飽和高级脂肪酸アミド、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高級脂肪酸アミド等）、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、又は低分子量ポリプロピレン等、又はその酸変性品）、炭素数6以上の高級アルコール、エステルオリゴマー、フッ化エチレン樹脂等があげられる。これらの化合物は、単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。また、かかる滑剤の含有量は、本EVOH樹脂組成物の通常5質量%以下、好ましくは1質量%以下である。なお、下限は通常0質量%である。

[0121] このようにして得られる本EVOH樹脂組成物は、加熱時における熱劣化を抑制することができるものであり、本EVOH樹脂組成物の重量減少率は、通常1.8%以下であり、好ましくは1.6%以下であり、特に好ましくは1.5%以下である。前記重量減少率の下限は、低ければ低い程よい。

なお、前記重量減少率の0.1%の違いは、実際の製造において、大きな収率の差として現れることから、その差は非常に大きいものである。

[0122] 前記重量減少率は、本EVOH樹脂組成物のペレット5mgを、熱重量測定装置（Perkin Elmer社製、Pyris 1 TGA）を用いて、窒素雰囲気下、気流速度：20mL/分、温度：230℃、時間：1時間の条件下で重量を測定し、下記式により、求められるものである。

<式>

$$\text{重量減少率 (\%)} = [(\text{加熱前重量} - \text{加熱後重量}) / \text{加熱前重量}] \times 100$$

[0123] また、本EVOH樹脂組成物の含水率は、通常、0.01～0.5質量%であり、好ましくは0.05～0.35質量%、特に好ましくは0.1～0.3質量%である。

[0124] 本EVOH樹脂組成物の含水率は、以下の方法により測定・算出されるものである。

本EVOH樹脂組成物の乾燥前質量 (W_1) を電子天秤にて秤量し、150℃の熱風乾燥機中で5時間乾燥させ、デシケーター中で30分間放冷後の質量 (W_2) を秤量し、下記の式より算出する。

<式>

$$\text{含水率 (質量\%)} = [(W_1 - W_2) / W_1] \times 100$$

[0125] 本EVOH樹脂組成物は、ペレットの他、粉末状や液体状といった、さまざまな形態に調製され、各種の成形物の成形材料として提供される。特に本発明においては、熔融成形用の材料として提供される場合、本発明の効果がより効率的に得られる傾向があり好ましい。

なお、本EVOH樹脂組成物には、本EVOH樹脂組成物に用いられるEVOH樹脂 (A) 及びポリアミド系樹脂 (B2) 以外の樹脂を混合して得られる樹脂組成物も含まれる。

[0126] 前記成形物としては、例えば本EVOH樹脂組成物から成形された単層フィルムをはじめとして、本EVOH樹脂組成物からなる層を有する多層構造体等があげられる。

[0127] [多層構造体]

本発明の一実施形態に係る多層構造体 (以下、「本多層構造体」と称する) は、本EVOH樹脂組成物からなる層を備えるものである。本EVOH樹脂組成物からなる層 (以下、単に「本EVOH樹脂組成物層」という) は、本EVOH樹脂組成物以外の熱可塑性樹脂を主成分とする他の基材 (以下、

基材に用いられる樹脂を「基材樹脂」と略記することがある）と積層することで、さらに強度を付与したり、本EVOH樹脂組成物層を水分等の影響から保護したり、他の機能を付与することができる。

[0128] 前記基材樹脂としては、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（ブロック及びランダム）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及び側鎖の少なくとも一方を有する重合体）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又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、ポリエステル系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリスチレン系エラストマー、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、芳香族又は脂肪族ポリケトン類等があげられる。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。

[0129] これらのうち、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及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。

[0130] 本多層構造体の層構成は、本EVOH樹脂組成物層をa (a1、a2、
・ ・ ・)、基材樹脂層をb (b1、b2、
・ ・ ・) とするとき、a/b、b/
a/b、a/b/a、a1/a2/b、a/b1/b2、b2/b1/a/
b1/b2、b2/b1/a/b1/a/b1/b2等、任意の組み合わせ
が可能である。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
等を再溶融成形して得られる、本EVOH樹脂組成物と本EVOH樹脂組成
物以外の熱可塑性樹脂との混合物を含むリサイクル層をRとするとき、b/
R/a、b/R/a/b、b/R/a/R/b、b/a/R/a/b、b/
R/a/R/a/R/b等とすることも可能である。本多層構造体の層の数は
のべ数にて通常2～15、好ましくは3～10である。前記の層構成にお
いて、それぞれの層間には、必要に応じて接着性樹脂を含有する接着性樹脂
層を介在させてもよい。

[0131] 前記接着性樹脂としては、公知のものを使用でき、基材樹脂層「b」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
ボン酸又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
フィン系重合体をあげることができる。前記カルボキシ基を含有する変性ポリ
オレフィン系重合体としては、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（ブロック及びランダム）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
脂等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上を併せて用いてもよい
。

[0132] 本多層構造体において、本EVOH樹脂組成物層と基材樹脂層との間に、
接着性樹脂層を用いる場合、接着性樹脂層が本EVOH樹脂組成物層の両側
に位置することから、疎水性に優れた接着性樹脂を用いることが好ましい。

- [0133] 前記基材樹脂、接着性樹脂には、本発明の趣旨を阻害しない範囲（例えば樹脂全体に対して、30質量%以下、好ましくは10質量%以下）において、従来知られているような可塑剤、フィラー、クレー（モンモリロナイト等）、着色剤、酸化防止剤、帯電防止剤、滑剤、核材、ブロッキング防止剤、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。
- [0134] 前記本EVOH樹脂組成物層と前記基材樹脂層との積層（接着性樹脂層を介在させる場合を含む）は、公知の方法にて行うことができる。例えば、本EVOH樹脂組成物のフィルム、シート等に基材樹脂を溶融押出ラミネートする方法、基材樹脂層に本EVOH樹脂組成物を溶融押出ラミネートする方法、本EVOH樹脂組成物と基材樹脂とを共押出する方法、本EVOH樹脂組成物（層）と基材樹脂（層）と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、基材樹脂上に本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あげられる。これらのなかでも、コストや環境の観点から考慮して、本EVOH樹脂組成物層を溶融成形する工程を備えることにより製造することができる。具体的には共押出する方法が好ましい。
- [0135] 本多層構造体は、必要に応じて（加熱）延伸処理を施してもよい。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、真空圧空成形等のうち延伸倍率の高いものも採用できる。延伸温度は、多層構造体の融点近傍の温度で、通常40～170℃、好ましくは60～160℃程度の範囲から選ばれる。延伸温度が低すぎる場合は延伸性が不良となり、高すぎる場合は安定した延伸状態を維持することが困難となる。
- [0136] また、延伸処理後の本多層構造体は、寸法安定性を付与することを目的として、熱固定を行ってもよい。熱固定は周知の手段で実施可能であり、例え

ば前記延伸処理された本多層構造体を、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う。

[0137] 前記延伸処理された本多層構造体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、前記の熱固定を行わず、例えば延伸処理後の本多層構造体に冷風を当てて冷却固定する等の処理を行えばよい。

[0138] 本多層構造体（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本EVOH樹脂組成物層、基材樹脂層及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一概にいえませんが、本多層構造体（延伸したものを含む）の厚みは、通常10～5000μm、好ましくは30～3000μm、特に好ましくは50～2000μmである。本EVOH樹脂組成物層は通常1～500μm、好ましくは3～300μm、特に好ましくは5～200μmであり、基材樹脂層は通常5～3000μm、好ましくは10～2000μm、特に好ましくは20～1000μmであり、接着性樹脂層は、通常0.5～250μm、好ましくは1～150μm、特に好ましくは3～100μmである。

[0139] さらに、本多層構造体における本EVOH樹脂組成物層の基材樹脂層に対する厚みの比（本EVOH樹脂組成物層／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、本多層構造体における本EVOH樹脂組成物層の接着性樹脂層に対する厚み比（本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。

[0140] また、本多層構造体を用いてカップやトレイ状の多層容器を得ることも可能である。その場合は、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あげ

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（積層体構造）を得る場合はブロー成形法が採用される。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）等があげられる。得られる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、溶液又は溶融コート処理、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うことができる。

[0141] そして、本多層構造体を用いて得られたフィルム、シート、延伸フィルムからなる袋及びカップ、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、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。特に、本EVOH樹脂組成物として、機械的強度に優れたポリオレフィン系樹脂（B2）を用いたものは、機械的強度に優れ、しかも熱劣化による着色等が抑制されている成形用樹脂材料であることから、高い機械的強度と美しい外観が要求される包装用材料として、とりわけ有用である。また、繰り返し熱履歴を受けても熱安定性に優れていることから、再利用を前提とする包装用材料等としても、有用である。

[0142] <<第3の態様>>

EVOH樹脂は、透明性、酸素等のガスバリア性、保香性、耐溶剤性、耐油性、機械強度等に優れており、フィルム、シート、ボトル等に成形され、食品包装材料、医薬品包装材料、工業薬品包装材料、農薬包装材料等の各種包装材料として広く用いられている。しかし、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、柔軟性に欠けるという短所がある。

[0143] そこで、液体を包装する用途等、柔軟性が必要な用途では、EVOH成形

品に柔軟性を付与するために、軟質樹脂とブレンドして用いることが一般に行われている。

[0144] 例えば、特許文献1では、バッグインボックス等のように、長期間かけて繰り返し折れ曲がり、変形に曝されるような仕様に対しても、ピンホール等が生じないような柔軟性を有し、しかも成形安定性に優れた樹脂組成物として、エチレン含有率20～60モル%のエチレンービニルエステル共重合体ケン化物(A)に、オレフィン系ポリマー(B3)、カルボン酸変性オレフィン系ポリマー(C)、及び数平均分子量100～3000であり、かつ60℃以上170℃未満の軟化点を有している炭化水素系樹脂(D)を配合してなる樹脂組成物が提案されている。

[0145] また、特許文献2では、押出し加工安定性に優れる樹脂組成物を提供することを目的とし、エチレンービニルアルコール共重合体(A)、未変性エチレンー α -オレフィン共重合体(B3)、酸変性エチレンー α -オレフィン共重合体(C)及びアルカリ金属塩(D)を特定配合比にて含有する樹脂組成物を用いることが提案されている。

〔特許文献1〕特開2011-202147号公報

〔特許文献2〕国際公開第2015/141610号

[0146] 前記特許文献1、2で開示されているEVOHとオレフィン系ポリマーを含む樹脂組成物は、柔軟性に優れるものであるが、溶融混練や溶融成形等の加熱時に熱劣化しやすい傾向があり、ロングラン性に対する改善が求められている。

[0147] 本発明は、柔軟性を有し、しかも溶融成形等の加熱時のEVOH樹脂の熱劣化が抑制されたEVOH樹脂組成物の提供を目的とする。

[0148] 〔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、EVOH樹脂に特定のオレフィン系ポリマーと特定微量のチタン化合物を加えることにより、溶融成形等の加熱時のEVOH樹脂の熱劣化が抑制されたEVOH樹脂組成物が得られることを見出した。

[0149] すなわち、本発明は、以下の態様を有する。

[3-1] EVOH樹脂(A)、オレフィン系ポリマー(B3)、及びチタン化合物(C)を含有するEVOH樹脂組成物であって、

前記オレフィン系ポリマー(B3)が、オレフィン系熱可塑性エラストマー、脂肪族系ゴム、及びアイオノマーからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、前記チタン化合物(C)の金属換算含有量が、EVOH樹脂組成物の質量あたり0.0004ppm以上4ppm未満であるEVOH樹脂組成物。

[3-2] 前記オレフィン系ポリマー(B3)に対するEVOH樹脂(A)の質量含有比率(A)/(B3)が、1/99~99/1である[3-1]記載のEVOH樹脂組成物。

[3-3] 前記EVOH樹脂(A)とチタン化合物(C)の総和質量あたりのチタン化合物(C)の金属換算含有量が、0.01~3ppmである[3-1]又は[3-2]記載のEVOH樹脂組成物。

[3-4] [3-1]~[3-3]のいずれかに記載のEVOH樹脂組成物からなる溶融成形用材料。

[3-5] [3-1]~[3-3]のいずれかに記載のEVOH樹脂組成物からなる層を少なくとも1層備える多層構造体。

[3-6] [3-5]記載の多層構造体からなる液体包装用材料。

[3-7] [3-1]~[3-3]のいずれかに記載のEVOH樹脂組成物を製造する方法であって、

前記EVOH樹脂とチタン化合物とを含有する組成物原料を溶融混合する工程を備える、EVOH樹脂組成物の製造方法。

[3-8] [3-5]記載の多層構造体を製造する方法であって、

前記EVOH樹脂組成物からなる層を溶融成形する工程を備える、多層構造体の製造方法。

[0150] [発明の効果]

本発明のEVOH樹脂組成物は、熱安定性に優れるため、溶融混練時や溶

融成形時等の加熱時におけるEVOH樹脂の熱劣化を抑制することができる。

[0151] また、本発明の樹脂組成物からなる溶融成形用材料は、溶融混練時や溶融成形時等の加熱時におけるEVOH樹脂の熱劣化が抑制されることから、例えば、食品、薬品、農薬等の包装材料、特に、液体包装用材料等の、溶融成形を経由して得られる各種の成形物の成形材料として、好適に用いることができる。

[0152] さらに、本発明の樹脂組成物からなる層を備える多層構造体は、溶融混練時や溶融成形時等の加熱時におけるEVOH樹脂の熱劣化が抑制されることから、各種成形物、例えば、食品、薬品、農薬等の包装材料、特に液体包装用材料として、好適に用いることができる。

[0153] [発明を実施するための形態]

以下、本発明の実施形態例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施形態に限定されない。

[0154] <EVOH樹脂組成物>

本発明の一実施態様に係るEVOH樹脂組成物（以下、「本EVOH樹脂組成物」と称する）は、EVOH樹脂（A）と、特定のオレフィン系ポリマー（B3）と、特定微量のチタン化合物（C）とを含有するものである。

以下、各成分について説明する。

[0155] [EVOH樹脂（A）]

本発明で用いるEVOH樹脂（A）は、通常、エチレンとビニルエステル系モノマーとの共重合体であるエチレンービニルエステル系共重合体をケン化させることにより得られる樹脂であり、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。

[0156] [オレフィン系ポリマー（B3）]

本発明で用いられるオレフィン系ポリマー（B3）は、炭素ー炭素二重結合を含有する脂肪族炭化水素モノマーであるオレフィンを主モノマーとし、通常、数平均分子量1万以上の高分子で、主鎖が炭素結合のみで構成される

親油性ポリマーをいい、具体的には、オレフィン系熱可塑性エラストマー、脂肪族系ゴム、アイオノマーからなる群から選ばれる少なくとも1種である。

以下、本発明で用いるオレフィン系ポリマー（B3）について詳述する。

[0157] 前記オレフィン系熱可塑性エラストマーとは、ハードセグメントとしてポリオレフィン（ポリエチレン又はポリプロピレン等）、ソフトセグメントとして前記脂肪族系ゴム（EPDM又はEPM等）を使用した熱可塑性を示すエラストマー樹脂であり、ポリオレフィンと脂肪族系ゴムをコンパウンドする方法（コンパウンド型）、あるいはオレフィン重合時に脂肪族ゴムを導入する方法（リアクター型）によって合成されたものがあげられる。コンパウンド型としては、単純ブレンド品（非架橋タイプ）と動的架橋品（全面架橋タイプ、又は部分架橋タイプの2種類）がある。

[0158] また、本発明では、ゴム成分を含まないものであっても一定の柔軟性を有する、比較的密度の低い、あるいは結晶化度の低いポリオレフィンも、前記オレフィン系熱可塑性樹脂エラストマーに含むものとする。このようなポリオレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン等のオレフィンモノマーのホモポリマー、2種以上のオレフィンモノマーのランダムコポリマー、ブロックコポリマーをいう。なかでも、オレフィンホモポリマーとしては、例えば、超低密度ポリエチレン、（直鎖状）低密度ポリエチレン等のポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリメチルペンテン等があげられる。オレフィンブロックコポリマーとしては、エチレンープロピレン共重合体、エチレンーブテン共重合体、エチレンーヘキセン共重合体、エチレンーオクテン共重合体等のエチレンー α -オレフィン共重合体；プロピレンーエチレン共重合体、プロピレンーブテン共重合体等のプロピレンー α -オレフィン共重合体；ブテンーエチレン共重合体、ブテンープロピレン共重合体等のブテンー α -オレフィン共重合体等があげられる。オレフィンランダムコポリマーとしては、前記オレフィンモノマーを2種以上ランダムに共重合したもので、低結晶性を示し、例えば、三井化学社製のエチレン系タフ

マー、プロピレン系タフマー、ブテン系タフマー等のタフマーシリーズ（商品名）等があげられる。

- [0159] 前記脂肪族系ゴムとは、オレフィンモノマーとジエンモノマーのコポリマー、又はこれらの水素添加物で、ゴム状弾性を有するポリマーである。具体的には、エチレンープロピレンゴム（EPM）、エチレンープロピレンージエン系ゴム（EPDM）、イソプレングム（IR）、ブタジエンゴム（BR）、ブチルゴム（IIR）等の合成ゴムがあげられる。
- [0160] 前記アイオノマーとは、エチレンー不飽和カルボン酸共重合体の金属塩であり、アイオノマー中のカルボキシ基は、金属により中和されている。
- [0161] より優れた蓄積疲労吸収効果を得るためには、前記オレフィン系ポリマー（B3）の密度が通常 0.890 g/cm^3 未満、なかでも 0.820 g/cm^3 以上 0.890 g/cm^3 未満であることが好ましい。このような条件を充足するオレフィン系ポリマー（B3）としては、低結晶性のエチレンー α -オレフィンランダムコポリマー、EPM、EPDMがあげられる。
- [0162] さらに、前記オレフィン系ポリマー（B3）のガラス転移温度は、通常 $-110\sim 0^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-80\sim -20^\circ\text{C}$ であり、より好ましくは $-70\sim -40^\circ\text{C}$ である。オレフィン系ポリマー（B3）のガラス転移温度が室温に比べてはるかに低い温度範囲にあり、かつ低結晶性であることにより、得られる樹脂組成物が、低温から室温に至る広い温度範囲での柔軟性に非常に優れるものとなる。また、EVOH樹脂（A）に対してオレフィン系ポリマー（B3）を配合することで高い蓄積疲労吸収効果を付与することが可能となる。ここで、ガラス転移温度とは、オレフィン系ポリマー（B3）の無定形部分がガラス状態からゴム状態に転移する温度を意味しており、通常は、示差走査熱量計を用いてJIS K 7121準拠の方法で測定することができる。
- [0163] また、オレフィン系ポリマー（B3）のメルトフローレート（MFR）は、 210°C 、荷重 2160 g 条件下で、通常 $0.01\sim 150\text{ g/10分}$ であり、好ましくは $0.1\sim 50\text{ g/10分}$ であり、より好ましくは $1\sim 25$

g / 10分であり、さらに好ましくは2 ~ 10 g / 10分である。

[0164] EVOH樹脂(A)の溶融粘度とオレフィン系ポリマー(B3)の溶融粘度とが近いほど、溶融混練が容易になり、オレフィン系ポリマー(B3)がEVOH樹脂(A)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、210℃、荷重2160g条件下で測定したMFR値の比(EVOH樹脂(A) / オレフィン系ポリマー(B3))が、通常、0.1 ~ 10、好ましくは0.3 ~ 4、より好ましくは0.5 ~ 3である。

[0165] 前記オレフィン系ポリマー(B3)は、低結晶性、あるいはゴム性といった特性に基づいて、高結晶性のEVOH樹脂(A)とブレンドすることにより、柔軟性が付与された樹脂組成物を得ることができ、ひいては、耐屈曲性に優れた組成物を提供できる。

[0166] 本EVOH樹脂組成物において、オレフィン系ポリマー(B3)に対するEVOH樹脂(A)の質量含有比率(A) / (B3)は、1 / 99 ~ 99 / 1であることが好ましく、より好ましくは25 / 75 ~ 98 / 2であり、さらに好ましくは50 / 50 ~ 97 / 3、特に好ましくは65 / 35 ~ 96 / 4、とりわけ好ましくは75 / 25 ~ 95 / 5である。EVOH樹脂(A)とオレフィン系ポリマー(B3)との質量含有比率が前記の範囲内であると、より着色抑制効果に優れるものとなる。

[0167] また、本EVOH樹脂組成物におけるEVOH樹脂(A)とオレフィン系ポリマー(B3)の含有量の総和は、通常70質量%以上であり、好ましくは80質量%以上であり、より好ましくは90質量%以上である。なお、EVOH樹脂(A)とオレフィン系ポリマー(B3)の含有量の総和の上限は、樹脂組成物からチタン化合物(C)を除いた全質量である。

[0168] 本発明で用いるオレフィン系ポリマー(B3)は、その構造中に極性基を含有しない未変性オレフィン系ポリマー(B3-1)であってもよいし、その構造中にカルボニル基を含有するカルボン酸変性オレフィン系ポリマー(B3-2)であってもよい。また、未変性オレフィン系ポリマー(B3-1

）とカルボン酸変性オレフィン系ポリマー（B3-2）とを併用してもよい。未変性オレフィン系ポリマー（B3-1）とカルボン酸変性オレフィン系ポリマー（B3-2）とを併用する場合は、その総和をオレフィン系ポリマー（B3）とみなす。

[0169] 未変性オレフィン系ポリマー（B3-1）とは、前記のような構成を有し、かつ変性基を有さないオレフィン系ポリマーである。未変性オレフィン系ポリマー（B3-1）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、エチレン-ブテンランダム共重合体が好ましく用いられる。

なお、未変性オレフィン系ポリマー（B3-1）の密度、MFRは、前記オレフィン系ポリマー（B3）と同じである。

[0170] このような未変性オレフィン系ポリマー（B3-1）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、エチレン系ポリマー（三井化学社製のタフマーDF&H）、プロピレン系ポリマー（三井化学社製のタフマーH、タフマーXM）、ブテン系ポリマー（三井化学社製のタフマーBL）等があげられる。

[0171] つぎに、カルボン酸変性オレフィン系ポリマー（B3-2）について詳述する。

前記カルボン酸変性オレフィン系ポリマー（B3-2）は、前記オレフィン系ポリマー、すなわち、ポリオレフィン、オレフィン系熱可塑性エラストマー、脂肪族系ゴム、アイオノマー等の通常、数平均分子量1万以上の高分子で、主鎖が炭素結合のみで構成される親油性ポリマーが、カルボン酸によって変性されているものである。

[0172] カルボン酸変性オレフィン系ポリマー（B3-2）は、カルボキシ基を有しているため、極性基である水酸基を有するEVOH樹脂（A）との親和性を有し、さらに、カルボン酸変性オレフィン系ポリマー（B3-2）のオレフィン系ポリマー部分は、前記未変性オレフィン系ポリマー（B3-1）と親和性を有する。そのため、オレフィン系ポリマー（B3）としてカルボン

酸変性オレフィン系ポリマー（B3-2）を用いる場合はEVOH樹脂（A）との混合効率や反応効率が高まる傾向がある。また、前記未変性オレフィン系ポリマー（B3-1）と、カルボン酸変性オレフィン系ポリマー（B3-2）とを併用した場合、カルボン酸変性オレフィン系ポリマー（B3-2）は、EVOH樹脂（A）と、未変性オレフィン系ポリマー（B3-1）との相溶化剤としての役割を果たすことができる。

[0173] ここで、前記カルボン酸変性は、オレフィン系ポリマーを構成するモノマーの一部を、 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその無水物モノマーに代えて共重合することにより、あるいはグラフト反応等により側鎖の一部に α 、 β -不飽和カルボン酸又はその無水物モノマーを導入することにより行われる。

[0174] 前記カルボン酸変性に用いられる α 、 β -不飽和カルボン酸又はその無水物としては、マレイン酸、アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸等があげられる。なかでも無水マレイン酸が好適に用いられる。

[0175] カルボン酸変性オレフィン系ポリマー（B3-2）における変性量（変性用のカルボン酸量）は、ベースとなるオレフィン系ポリマーの、通常0.01～10質量%、好ましくは0.01～5質量%、特に好ましくは0.1～2質量%、殊に好ましくは0.2～1質量%である。変性量が少なすぎると、得られる樹脂組成物の相溶性が低下して本発明の効果が得られにくくなり、逆に多すぎると、EVOH樹脂（A）中の水酸基との反応点が増し、熔融混練過程において高重合度化物が生成して、フィルム成形時の成形性、熱安定性等が低下する傾向にある。

[0176] カルボン酸変性オレフィン系ポリマー（B3-2）の密度は、通常0.85～0.96 g/cm³であり、好ましくは0.85～0.92 g/cm³、より好ましくは0.85～0.90 g/cm³である。

[0177] また、かかるカルボン酸変性オレフィン系ポリマー（B3-2）のメルトフローレート（MFR）は、210℃、荷重2160 g条件下で、通常0.01～150 g/10分であり、好ましくは0.1～50 g/10分であり

、より好ましくは1～25 g／10分であり、さらに好ましくは1.5～10 g／10分である。

EVOH樹脂(A)の溶融粘度とカルボン酸変性オレフィン系ポリマー(B3-2)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、210℃、荷重2160 g条件下で測定したMFR値の比(EVOH樹脂(A)／カルボン酸変性オレフィン系ポリマー(B3-2))が、通常0.1～10、好ましくは0.5～7.5である。

[0178] このようなカルボン酸変性オレフィン系ポリマー(B3-2)としては、市販品を用いてもよい。カルボン酸変性オレフィン系ポリマー(B3-2)の市販品としては、例えば、「アドマー」、「タフマー」Mシリーズ(三井化学社製)、「バイネル」、「フサボンド」(デュポン社製)、「オレヴァック」(アルケマ社製)、「プレクサー」(LyondellBasell社製)、「モディックAP」(三菱化学社製)等があげられる。

また、本発明で用いられるカルボン酸変性オレフィン系ポリマー(B3-2)成分としては、本発明の効果を阻害しない範囲において、カルボン酸変性オレフィン系ポリマー(B3-2)成分に含有されるカルボン酸成分を部分的に他の化合物(例えば、ポリアミド6、ポリアミド6／12等のポリアミド樹脂)によって後変性した変性重合体であってもよい。

[0179] オレフィン系ポリマー(B3)として、未変性オレフィン系ポリマー(B3-1)とカルボン酸変性オレフィン系ポリマー(B3-2)とを併用する場合の質量含有比率〔カルボン酸変性オレフィン系ポリマー(B3-2)／未変性オレフィン系ポリマー(B3-1)〕は、カルボン酸変性オレフィン系ポリマー(B3-2)の変性率にもよるが、通常0.01～100であり、好ましくは0.1～10であり、より好ましくは0.3～5であり、特に好ましくは0.5～2である。

[0180] [チタン化合物(C)]

本発明に用いられる、前記チタン化合物(C)としては、例えば無機チタ

ン化合物、有機チタン化合物があげられる。なお、チタン化合物としては、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。

[0181] 前記チタン化合物(C)の金属換算含有量は、EVOH樹脂組成物の質量あたり0.0004ppm以上4ppm未満である。好ましくは0.004~3ppmであり、より好ましくは0.0015~1ppmであり、特に好ましくは0.025~0.5ppmである。チタン化合物(C)の含有量を前記範囲とすることで、熔融成形時の熱劣化を抑制することができ、ロングラン性に優れたものとなる。また、チタン化合物(C)の含有量が少なすぎると、熱劣化を抑制する効果が低下し、含有量が多すぎるとEVOH樹脂(A)の熱分解が起こりやすくなり着色しやすくなる。

[0182] 前記チタン化合物(C)の金属換算含有量は、本EVOH樹脂組成物を白金つぼに計り入れ、バーナー及び電気炉で順次灰化し、かかる灰化物を硝酸及びふっ化水素酸で加熱分解し、希硝酸と希ふっ化水素酸の混酸で処理して定容して得られた定容液中のチタンをICP質量分析装置(Agilent Technologies社製、Agilent 8800)を用い、ICP質量分析法で測定することにより定量することができる。

[0183] また、前記EVOH樹脂(A)とチタン化合物(C)の総和質量あたりのチタン化合物(C)の金属換算含有量は、好ましくは0.01~3ppmであり、より好ましくは0.03~1ppmであり、特に好ましくは0.05~0.5ppmである。

チタン化合物(C)の含有量が少なすぎると、熱劣化を抑制する効果が低下し、含有量が多すぎるとEVOH樹脂(A)の熱分解が起こりやすくなり着色しやすくなる。

[0184] ここで、一般的にEVOH樹脂は、熱によって劣化することが知られている。そのメカニズムは明らかではないが、熱劣化が進行するのは、前記反応の際にEVOH樹脂の主鎖に二重結合構造が生成し、この部位が反応起点となってさらに脱水反応を引き起して、EVOH樹脂の主鎖にポリエン構造が

形成されるためと考えられる。

[0185] 一方、EVOH樹脂組成物にチタン化合物を含有させた場合、チタンイオンにより、EVOH樹脂組成物が着色すると考えられるため、当業者であればチタン化合物の使用を避けることが技術常識である。

[0186] しかしながら、本発明では、このような技術常識に反して、特定のオレフィン系ポリマー（B3）と、特定微量のチタン化合物（C）とを組み合わせる用いた場合に、熱劣化が顕著に抑制されたEVOH樹脂組成物が得られることを見出したのである。

[0187] すなわち、チタンは4価のイオンとして安定であり、微量であっても前記のようなEVOH樹脂の主鎖の二重結合に配位しキレートを形成する等して安定化するため、さらなるポリエン構造の形成を抑制しているものと推測される。また、前記特定のオレフィン系ポリマーがチタン化合物と共存することによって、樹脂組成物内に二重結合部位が多数分布することになるため、さらなる二重結合の形成が抑制されて、熱安定性がより向上すると推測される。

一方で、チタン化合物（C）の含有量が多すぎると、チタン化合物（C）によりEVOH樹脂の熱分解が起こると考えられるため、本発明では、チタン化合物（C）の含有量を特定微量に限定している。

[0188] [その他の熱可塑性樹脂]

本EVOH樹脂組成物には、EVOH樹脂（A）及び特定のオレフィン系ポリマー（B3）以外に、さらに樹脂成分として、他の熱可塑性樹脂を、本発明の効果を阻害しない範囲（例えば本EVOH樹脂組成物の通常30質量%以下、好ましくは20質量%以下、特に好ましくは10質量%以下）にて含有することができる。

[0189] 他の熱可塑性樹脂としては、公知の熱可塑性樹脂を用いることができ、例えば、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリ塩化ビニリデン、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

等があげられる。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。

[0190] [その他の配合剤]

また、本EVOH樹脂組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲において、一般にEVOH樹脂に配合する配合剤が含有されていてもよい。前記配合剤としては、前記の第1の態様で説明した配合剤と同様のものを用いることができる。

[0191] [EVOH樹脂組成物の製造方法]

本EVOH樹脂組成物は、前記必須成分であるEVOH樹脂(A)、オレフィン系ポリマー(B3)及びチタン化合物(C)と、必要に応じて前記の各任意成分を用いて製造されるが、製造方法としては、例えば、ドライブレンド法、溶融混合法、溶液混合法、含浸法等の公知の方法があげられ、これらのなかでも、前記EVOH樹脂とチタン化合物とを含有する組成物原料を溶融混合する工程を備えることにより製造することが好ましい。また、これらの製造方法は、任意に組み合わせることも可能である。

[0192] 前記ドライブレンド法としては、例えば、(I) EVOH樹脂(A)及び／又はオレフィン系ポリマー(B3)を含有するペレットとチタン化合物(C)とをタンブラー等を用いてドライブレンドする方法等があげられる。

[0193] 前記溶融混合法としては、例えば、(II) EVOH樹脂(A)及び／又はオレフィン系ポリマー(B3)を含有するペレットとチタン化合物(C)のドライブレンド物を溶融混練して、ペレットや他の成形物を得る方法や、(III) 溶融状態のEVOH樹脂(A)及び／又はオレフィン系ポリマー(B3)の溶融物にチタン化合物(C)を添加して溶融混練し、ペレットや他の成形物を得る方法等があげられる。

[0194] 前記溶液混合法としては、例えば、(IV) EVOH樹脂(A)及び／又はオレフィン系ポリマー(B3)を含有するペレットを用いて溶液を調製し、ここにチタン化合物(C)を配合し、凝固成形してペレット化し、固液分離して乾燥する方法や、(V) EVOH樹脂(A)の製造過程で、ケン化後のE

V O H樹脂の均一溶液（水／アルコール溶液等）にオレフィン系ポリマー（B 3）の溶液及び／又はチタン化合物（C）を含有させた後、凝固成形してペレット化し、固液分離して乾燥する方法等があげられる。

[0195] 前記含浸法としては、例えば、（VI）E V O H樹脂（A）及び／又はオレフィン系ポリマー（B 3）を含有するペレットを、チタン化合物（C）を含有する水溶液と接触させ、前記ペレット中にチタン化合物（C）を含浸させた後、乾燥する方法等をあげることができる。

[0196] また、前記の各方法においては、あらかじめE V O H樹脂（A）及び／又はオレフィン系ポリマー（B 3）とチタン化合物（C）を所定割合で配合し、チタン化合物（C）の濃度の高い組成物（マスターバッチ）を作製し、かかる組成物（マスターバッチ）をE V O H樹脂（A）もしくはオレフィン系ポリマー（B 3）と配合することにより、所望の濃度の樹脂組成物を得ることも可能である。

[0197] さらに本発明においては、前記の異なる手法を組み合わせることが可能である。なかでも、生産性や本発明の効果がより顕著な樹脂組成物が得られる点で、熔融混合法が好ましく、特に（II）の方法が好ましい。

[0198] なお、前記各方法によって得られる樹脂組成物のペレットや、前記各方法で用いられるE V O H樹脂（A）及び／又はポリアミド系樹脂（B 3）を含有するペレットの形状は任意であり、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。ペレットの形状は、通常、オーバル形又は円柱形であり、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、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。オーバル形の場合は長径が通常1.5～30 mm、好ましくは3～20 mm、さらに好ましくは3.5～10 mmである。短径は通常1～10 mm、好ましくは2～6 mmであり、特に好ましくは2.5～5.5 mmである。かかる長径及び短径を測定する方法は、例えばペレットを手に取り観察し、ノギス等の計測器を用いて長径を測定した後に、かかる長径に垂直

な断面のうち最大面積となる断面位置を目視及び触覚で認定し、かかる断面を想定した場合の短径を同様に測定する方法があげられる。

[0199] なお、本EVOH樹脂組成物の形状がペレットである場合、熔融成形時のフィード性を安定させる点で、ペレットの表面に公知の滑剤を付着させることが好ましい。滑剤の種類としては、例えば、炭素数12以上の高級脂肪酸（例えばラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、オレイン酸等）、高級脂肪酸エステル（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、ラウリン酸アミド、ミリスチン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘニン酸アミド等の飽和高级脂肪酸アミド；オレイン酸アミド、エルカ酸アミド等の不飽和高级脂肪酸アミド、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高級脂肪酸アミド等）、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、又は低分子量ポリプロピレン等、又はその酸変性品）、炭素数6以上の高級アルコール、エステルオリゴマー、フッ化エチレン樹脂等があげられる。これらの化合物は、単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。また、かかる滑剤の含有量は、本EVOH樹脂組成物の通常5質量%以下、好ましくは1質量%以下である。なお、下限は通常0質量%である。

[0200] このようにして得られる本EVOH樹脂組成物は、加熱時における熱劣化を抑制することができるものであり、本EVOH樹脂組成物の5%重量減少温度は、通常355℃以上であり、好ましくは357℃以上であり、より好ましくは358℃以上である。

前記5%重量減少温度の上限は、高ければ高い程よいが、通常450℃である。

前記重量減少温度の1℃の違いは、実際の製造において、大きな収率の差として現れることから、その差は非常に大きいものである。

[0201] 前記「5%重量減少温度」とは、本EVOH樹脂組成物5mgを熱重量測定装置（Perkin Elmer社製、Pyris 1 TGA）を用いて、窒素雰囲気下、気流速度：20mL/分、昇温速度：10℃/分、温度範囲：30～550℃の条件にて、重量が測定前重量の95%に減少した時点の温度を意味する。

[0202] また、本EVOH樹脂組成物の含水率は、通常、0.01～0.5質量%であり、好ましくは0.05～0.35質量%、特に好ましくは0.1～0.3質量%である。

[0203] 本EVOH樹脂組成物の含水率は、以下の方法により測定・算出されるものである。

本EVOH樹脂組成物の乾燥前質量（ W_1 ）を電子天秤にて秤量し、150℃の熱風乾燥機中で5時間乾燥させ、デシケーター中で30分間放冷後の質量（ W_2 ）を秤量し、下記の式より算出する。

<式>

$$\text{含水率（質量％）} = [(W_1 - W_2) / W_1] \times 100$$

[0204] 本EVOH樹脂組成物は、ペレットの他、粉末状や液体状といった、さまざまな形態に調製され、各種の成形物の成形材料として提供される。特に本発明においては、熔融成形用の材料として提供される場合、本発明の効果がより効率的に得られる傾向があり好ましい。

なお、本EVOH樹脂組成物には、本EVOH樹脂組成物に用いられるEVOH樹脂（A）及びポリアミド系樹脂（B3）以外の樹脂を混合して得られる樹脂組成物も含まれる。

[0205] 前記成形物としては、例えば本EVOH樹脂組成物から成形された単層フィルムをはじめとして、本EVOH樹脂組成物からなる層を有する多層構造体等があげられる。

[0206] [多層構造体]

本発明の一実施形態に係る多層構造体（以下、「本多層構造体」と称する）は、本EVOH樹脂組成物からなる層を備えるものである。本EVOH樹脂

脂組成物からなる層（以下、単に「本EVOH樹脂組成物層」という）は、本EVOH樹脂組成物以外の熱可塑性樹脂を主成分とする他の基材（以下、基材に用いられる樹脂を「基材樹脂」と略記することがある）と積層することで、さらに強度を付与したり、本EVOH樹脂組成物層を水分等の影響から保護したり、他の機能を付与することができる。

[0207] 前記基材樹脂としては、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（ブロック及びランダム）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及び側鎖の少なくとも一方を有する重合体）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又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、ポリエステル系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリスチレン系エラストマー、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、芳香族又は脂肪族ポリケトン類等があげられる。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。

[0208] これらのうち、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及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

イン系樹脂であり、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。

[0209] 本多層構造体の層構成は、本EVOH樹脂組成物層をa (a1、a2、 $\cdots$)、基材樹脂層をb (b1、b2、 $\cdots$) とするとき、a/b、b/a/b、a/b/a、a1/a2/b、a/b1/b2、b2/b1/a/b1/b2、b2/b1/a/b1/a/b1/b2等、任意の組み合わせが可能である。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再溶融成形して得られる、本EVOH樹脂組成物と本EVOH樹脂組成物以外の熱可塑性樹脂との混合物を含むリサイクル層をRとすると、b/R/a、b/R/a/b、b/R/a/R/b、b/a/R/a/b、b/R/a/R/a/R/b等とすることも可能である。本多層構造体の層の数はのべ数にて通常2～15、好ましくは3～10である。前記の層構成において、それぞれの層間には、必要に応じて接着性樹脂を含有する接着性樹脂層を介在させてもよい。

[0210] 前記接着性樹脂としては、公知のものを使用でき、基材樹脂層「b」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又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あげることができる。前記カルボキシ基を含有する変性ポリオレフィン系重合体としては、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（ブロック及びランダム）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があげられる。これらは単独でもしくは2種以上を併せて用いてもよい。

[0211] 本多層構造体において、本EVOH樹脂組成物層と基材樹脂層との間に、

接着性樹脂層を用いる場合、接着性樹脂層が本EVOH樹脂組成物層の両側に位置することから、疎水性に優れた接着性樹脂を用いることが好ましい。

[0212] 前記基材樹脂、接着性樹脂には、本発明の趣旨を阻害しない範囲（例えば樹脂全体に対して、30質量%以下、好ましくは10質量%以下）において、従来知られているような可塑剤、フィラー、クレー（モンモリロナイト等）、着色剤、酸化防止剤、帯電防止剤、滑剤、核材、ブロッキング防止剤、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。

[0213] 前記本EVOH樹脂組成物層と前記基材樹脂層との積層（接着性樹脂層を介在させる場合を含む）は、公知の方法にて行うことができる。例えば、本EVOH樹脂組成物のフィルム、シート等に基材樹脂を溶融押出ラミネートする方法、基材樹脂層に本EVOH樹脂組成物を溶融押出ラミネートする方法、本EVOH樹脂組成物と基材樹脂とを共押出する方法、本EVOH樹脂組成物（層）と基材樹脂（層）と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、基材樹脂上に本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あげられる。これらのなかでも、コストや環境の観点から考慮して、本EVOH樹脂組成物層を溶融成形する工程を備えることにより製造することができる。具体的には共押出する方法が好ましい。

[0214] 本多層構造体は、必要に応じて（加熱）延伸処理を施してもよい。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、真空圧空成形等のうち延伸倍率の高いものも採用できる。延伸温度は、多層構造体の融点近傍の温度で、通常40～170℃、好ましくは60～160℃程度の範囲から選ばれる。延伸温度が低すぎる場合は延伸性が不良となり、高すぎる場合は安定した延伸状態を維持することが困難となる。

- [0215] また、延伸処理後の本多層構造体は、寸法安定性を付与することを目的として、熱固定を行ってもよい。熱固定は周知の手段で実施可能であり、例えば前記延伸処理された本多層構造体を、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う。
- [0216] 前記延伸処理された本多層構造体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、前記の熱固定を行わず、例えば延伸処理後の本多層構造体に冷風を当てて冷却固定する等の処理を行えばよい。
- [0217] 本多層構造体（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本EVOH樹脂組成物層、基材樹脂層及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一概にいえませんが、本多層構造体（延伸したものを含む）の厚みは、通常10～5000μm、好ましくは30～3000μm、特に好ましくは50～2000μmである。本EVOH樹脂組成物層は通常1～500μm、好ましくは3～300μm、特に好ましくは5～200μmであり、基材樹脂層は通常5～3000μm、好ましくは10～2000μm、特に好ましくは20～1000μmであり、接着性樹脂層は、通常0.5～250μm、好ましくは1～150μm、特に好ましくは3～100μmである。
- [0218] さらに、本多層構造体における本EVOH樹脂組成物層の基材樹脂層に対する厚みの比（本EVOH樹脂組成物層／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、本多層構造体における本EVOH樹脂組成物層の接着性樹脂層に対する厚み比（本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。
- [0219] また、本多層構造体を用いてカップやトレイ状の多層容器を得ることも可

能である。その場合は、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あげられる。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（積層体構造）を得る場合はブロー成形法が採用される。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）等があげられる。得られる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、溶液又は溶融コート処理、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うことができる。

[0220] そして、本多層構造体を用いて得られたフィルム、シート、延伸フィルムからなる袋及びカップ、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、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。特に、本EVOH樹脂組成物からなる層は、柔軟性を有し着色が抑制されていることから、本EVOH樹脂組成物及び本多層構造体は、水、食品、医薬品、農薬等の液体包装用材料（例えばバッグインボックス用バッグやパウチインディスペンサー用インナーバッグ等）として、とりわけ有用である。

[0221] <<第4の態様>>

EVOH樹脂は、透明性、酸素等のガスバリア性、保香性、耐溶剤性、耐油性、機械強度等に優れており、フィルム、シート、ボトル等に成形され、食品包装材料、医薬品包装材料、工業薬品包装材料、農薬包装材料等の各種包装材料として広く用いられている。

[0222] しかし、EVOH樹脂からなるEVOH樹脂層を含む包装材料を、レトルト、ボイル等の熱水殺菌処理に供すると、EVOH樹脂層が溶出したり、E

VOH樹脂層のガスバリア性が低下したりする傾向がある。これに対しては、ポリアミド系樹脂を併用する技術が知られている（例えば、特許文献1、2参照）。

〔特許文献1〕特開2005-178324号公報

〔特許文献2〕特開2009-242591号公報

[0223] 前記特許文献1、2で開示されている、EVOH樹脂及びポリアミド系樹脂を含む樹脂組成物は、耐熱水処理性に優れるものの、溶融混練や溶融成形等の加熱によって熱劣化する傾向があり、その改善が求められている。

[0224] 本発明は、耐熱水処理性を有し、しかも溶融成形等の加熱時のEVOH樹脂の熱劣化が抑制されたEVOH樹脂組成物の提供を目的とする。

[0225] 〔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、EVOH樹脂にポリアミド系樹脂と特定微量のチタン化合物を加えることにより、溶融成形等の加熱時のEVOH樹脂の熱劣化が抑制されたEVOH樹脂組成物が得られることを見出した。

[0226] すなわち、本発明は、以下の態様を有する。

〔4-1〕 EVOH樹脂（A）、ポリアミド系樹脂（B4）、及びチタン化合物（C）を含有するEVOH樹脂組成物であって、

前記チタン化合物（C）の金属換算含有量がEVOH樹脂組成物の質量あたり0.001ppm以上5ppm未満であるEVOH樹脂組成物。

〔4-2〕 前記ポリアミド系樹脂（B4）に対するEVOH樹脂（A）の質量含有比率（A）／（B4）が、1／99～99／1である〔4-1〕記載のEVOH樹脂組成物。

〔4-3〕 前記EVOH樹脂（A）とチタン化合物（C）の総和質量あたりのチタン化合物（C）の金属換算含有量が、0.01～3ppmである〔4-1〕又は〔4-2〕記載のEVOH樹脂組成物。

〔4-4〕 〔4-1〕～〔4-3〕のいずれかに記載のEVOH樹脂組成物からなる溶融成形用材料。

[4-5] [4-1] ~ [4-3] のいずれかに記載のEVOH樹脂組成物からなる層を少なくとも1層備える多層構造体。

[4-6] [4-5] 記載の多層構造体からなる熱水殺菌用包装材料。

[4-7] [4-1] ~ [4-3] のいずれかに記載のEVOH樹脂組成物を製造する方法であって、

前記EVOH樹脂とチタン化合物とを含有する組成物原料を熔融混合する工程を備える、EVOH樹脂組成物の製造方法。

[4-8] [4-5] 記載の多層構造体を製造する方法であって、

前記EVOH樹脂組成物からなる層を熔融成形する工程を備える、多層構造体の製造方法。

[0227] [発明の効果]

本発明のEVOH樹脂組成物は、熱安定性に優れるため、熔融混練時や熔融成形時等の加熱時におけるEVOH樹脂の熱劣化を抑制することができる。

[0228] また、本発明の樹脂組成物からなる熔融成形用材料は、耐熱水処理性を有し、しかも熔融混練時や熔融成形時等の加熱時におけるEVOH樹脂の熱劣化が抑制されることから、例えば、食品、薬品、農薬等の包装材料、特に、熱水殺菌用包装材料等の、熔融成形を経由して得られる各種の成形物の成形材料として、好適に用いることができる。

[0229] さらに、本発明の樹脂組成物からなる層を備える多層構造体は、熔融混練時や熔融成形時等の加熱時におけるEVOH樹脂の熱劣化が抑制されることから、各種成形物、例えば、食品、薬品、農薬等の包装材料、特に熱水殺菌用包装材料として、好適に用いることができる。

[0230] [発明を実施するための形態]

以下、本発明の実施形態例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施形態に限定されない。

[0231] <EVOH樹脂組成物>

本発明の一実施態様に係るEVOH樹脂組成物（以下、「本EVOH樹脂

組成物」と称する)は、EVOH樹脂(A)と、ポリアミド系樹脂(B4)と、特定微量のチタン化合物(C)とを含有するものである。

以下、各成分について説明する。

[0232] [EVOH樹脂(A)]

本発明で用いるEVOH樹脂(A)は、通常、エチレンとビニルエステル系モノマーとの共重合体であるエチレンービニルエステル系共重合体をケン化させることにより得られる樹脂であり、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。

[0233] 本EVOH樹脂組成物における前記EVOH樹脂(A)の含有量は、通常1質量%以上であり、好ましくは10質量%以上であり、より好ましくは50質量%以上であり、より好ましくは60質量%以上であり、さらに好ましくは70質量%以上、特に好ましくは85質量%以上である。なお、EVOH樹脂(A)の含有量の上限は、通常99質量%である。かかる値が前記範囲である場合、本発明の効果がより効果的に得られる傾向がある。

[0234] [ポリアミド系樹脂(B4)]

本発明に用いられるポリアミド系樹脂(B4)は、非水溶性の熱可塑性樹脂であり、公知一般のものを用いることができる。

[0235] ポリアミド系樹脂(B4)としては、例えば、ポリカプラミド(ナイロン6)、ポリーωーアミノヘプタン酸(ナイロン7)、ポリーωーアミノノナン酸(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あげられる。また共重合ポリアミド樹脂としては、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ー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 6／6 6）、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 12／6 6）、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 2 6／6 6）、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 6 6／6 1 0）、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 6／6 6／6 1 0）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、ポリー p－フェニレンテレフタルアミドや、ポリー 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レンジアンモニウムアジペート、あるいはこれらの末端変性ポリアミド樹脂等があげられる。なかでも、好ましくは末端変性ポリアミド樹脂である。これらのポリアミド系樹脂（B 4）は 1 種又は 2 種以上組み合わせて用いることができる。

[0236] ポリアミド系樹脂（B 4）は、EVOH 樹脂（A）等の極性基を含有する樹脂との結合力が高くなる傾向にある。したがって、EVOH 樹脂（A）とポリアミド系樹脂（B 4）を含有する樹脂組成物は、この樹脂組成物からなる層と他の熱可塑性樹脂からなる層を積層させた多層構造体の耐湿性改善に好ましく用いられる。

[0237] 前記ポリアミド系樹脂（B 4）を構成するアミドモノマー単位におけるアミド結合の比率は、アミドモノマーユニット（例えば、ナイロン 6 の場合、 $[-C_6H_5-CONH-]$ 中のアミド結合（ $-CONH-$ ））を分子量の割合として計算した場合、20～60%が好ましく、より好ましくは30～50%、特に好ましくは35～45%である。かかるアミド結合の比率が低すぎ

る場合は、EVOH樹脂（A）等の極性樹脂との界面における結合力が低下しやすい傾向があり、逆に高すぎる場合には溶融成形時にEVOH樹脂（A）等の極性樹脂との反応性が強すぎて共押出した際に接着界面荒れによる外観不良を引き起こす傾向がある。

[0238] また、ポリアミド系樹脂（B4）の融点は、160～270℃であることが好ましく、より好ましくは175～250℃、特に好ましくは190～230℃である。かかるポリアミド系樹脂（B4）の融点が低すぎる場合は、多層構造体としたときに、耐熱性が低下する傾向がある。一方、ポリアミド系樹脂（B4）の融点が高すぎると、他の樹脂層を含む多層構造体の場合、他層で使用する樹脂との融点差が大きくなる。このことは、他の樹脂と共押出成形する場合、合流時に層乱れが生じて多層構造体としたときの外観低下をもたらす傾向にある。さらに、EVOH樹脂（A）と共押出成形する際にはダイ温度が高すぎてEVOH樹脂（A）の熱劣化による着色を促進させるおそれがある。

[0239] 以上の観点から、好ましいポリアミド系樹脂（B4）としては、融点が160～270℃、好ましくは175～250℃、特に好ましくは190～230℃で、かつアミド結合の比率が20～60%、好ましくは30～50%、特に好ましくは35～45%である。具体的には、例えば、ナイロン6（融点：約225℃、アミド結合の比率：38%）、ナイロン6／66（融点：約195℃、アミド結合の比率：38%）が好ましい。

[0240] ポリアミド系樹脂（B4）の重合度は、一般的に相対粘度で示すことができ、通常1.5～6が好ましく、より好ましくは2.0～6、さらに好ましくは2.5～5である。相対粘度が小さすぎる場合、成形時に押出機が高トルク状態になり押出加工が困難となる傾向がみられ、大きすぎる場合、得られるフィルムやシートの厚み精度が低下する傾向がみられるからである。なお、前記相対粘度は、JIS K 6933に準じて、ポリアミド系樹脂1gを96%濃硫酸100mLに完全溶解して、25℃にて毛細管粘度計を用いて測定することができる。

[0241] 本EVOH樹脂組成物は、ポリアミド系樹脂(B4)に対するEVOH樹脂(A)の質量含有比率(A)/(B4)が、 $1/99 \sim 99/1$ であることが好ましく、より好ましくは $10/90 \sim 99/1$ であり、さらに好ましくは $50/50 \sim 98/2$ であり、とりわけ好ましくは $60/40 \sim 95/5$ であり、特に好ましくは $70/30 \sim 95/5$ 、殊に好ましくは $75/25 \sim 95/5$ である。かかるポリアミド系樹脂(B4)の質量含有比率が小さすぎると、得られる成形体において、ポリアミド系樹脂(B4)の配合効果(例えば耐熱水殺菌処理性能)が低下する傾向があり、逆に大きすぎるとガスバリア性が低下する傾向がある。

[0242] また、本EVOH樹脂組成物におけるEVOH樹脂(A)とポリアミド系樹脂(B4)の含有量の総和は、通常70質量%以上であり、好ましくは80質量%以上であり、より好ましくは90質量%以上である。なお、EVOH樹脂(A)とポリアミド系樹脂(B4)の含有量の総和の上限は、樹脂組成物からチタン化合物(C)の含有量を除いた全質量である。

[0243] [チタン化合物(C)]

本発明に用いられる、前記チタン化合物(C)としては、例えば無機チタン化合物、有機チタン化合物があげられる。なお、チタン化合物としては、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。

[0244] 前記チタン化合物(C)の金属換算含有量は、EVOH樹脂組成物の質量あたり0.001ppm以上5ppm未満である。好ましくは0.01～3ppmであり、より好ましくは0.03～1ppmであり、特に好ましくは0.05～0.5ppmである。チタン化合物(C)の含有量を前記範囲とすることで、溶融成形時の熱劣化を抑制することができ、ロングラン性に優れたものとなる。また、チタン化合物(C)の含有量が少なすぎると、熱劣化を抑制する効果が低下し、含有量が多すぎるとEVOH樹脂(A)の熱分解が起こりやすくなり着色しやすくなる。

[0245] 前記チタン化合物(C)の金属換算含有量は、本EVOH樹脂組成物を白

金るつばに計り入れ、バーナー及び電気炉で順次灰化し、かかる灰化物を硝酸及びふっ化水素酸で加熱分解し、希硝酸と希ふっ化水素酸の混酸で処理して定容して得られた定容液中のチタンをICP質量分析装置（Agilent Technologies社製、Agilent 8800）を用い、ICP質量分析法で測定することにより定量することができる。

[0246] また、前記EVOH樹脂（A）とチタン化合物（C）の総和質量あたりのチタン化合物（C）の金属換算含有量は、好ましくは0.01～3ppmであり、より好ましくは0.03～1ppmであり、特に好ましくは0.05～0.5ppmである。

チタン化合物（C）の含有量が少なすぎると、熱劣化を抑制する効果が低下し、含有量が多すぎるとEVOH樹脂（A）の熱分解が起こりやすくなり着色しやすくなる。

[0247] ここで、一般的にEVOH樹脂は、熱によって劣化することが知られており、また、EVOH樹脂にポリアミド系樹脂を配合すると、より熱劣化しやすく、しかも加熱時に増粘傾向を示すことが知られている。そのメカニズムは明らかではないが、増粘するのは、配合されたポリアミド系樹脂がEVOH樹脂組成物と反応するためと推測される。そして、熱劣化が進行するのは、前記反応の際にEVOH樹脂の主鎖に二重結合構造が生成し、この部位が反応起点となってさらに脱水反応を引き起して、EVOH樹脂の主鎖にポリエン構造が形成されるためと考えられる。

[0248] 一方、EVOH樹脂組成物にチタン化合物を含有させた場合、チタンイオンにより、EVOH樹脂組成物が着色すると考えられるため、当業者であればチタン化合物の使用を避けることが技術常識である。

[0249] しかしながら、本発明では、このような技術常識に反して、ポリアミド系樹脂（B4）と、特定微量のチタン化合物（C）とを組み合わせる用いた場合に、熱劣化が顕著に抑制されたEVOH樹脂組成物が得られることを見出したのである。

[0250] すなわち、チタンは4価のイオンとして安定であり、微量であっても前記

のようなEVOH樹脂の主鎖の二重結合に配位しキレートを形成する等して安定化するため、さらなるポリエン構造の形成を抑制しているものと推測される。また、ポリアミド系樹脂がチタン化合物と共存することによって、ポリアミド系樹脂とEVOH樹脂組成物との間で生じる反応も抑制されて、増粘傾向が抑制されるとともに、熱安定性が向上すると推測される。

一方で、チタン化合物（C）の含有量が多すぎると、チタン化合物（C）によりEVOH樹脂の熱分解が起こると考えられるため、本発明では、チタン化合物（C）の含有量を特定微量に限定している。

[0251] [その他の熱可塑性樹脂]

本EVOH樹脂組成物には、EVOH樹脂（A）及びポリアミド系樹脂（B4）以外に、さらに樹脂成分として、他の熱可塑性樹脂を、本発明の効果を阻害しない範囲（例えば本EVOH樹脂組成物の通常30質量%以下、好ましくは20質量%以下、特に好ましくは10質量%以下）にて含有することができる。

[0252] 前記他の熱可塑性樹脂としては、公知の熱可塑性樹脂を用いることができ、例えば、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、アイオノマー、ポリ塩化ビニリデン、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があげられる。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。

[0253] [その他の配合剤]

また、本EVOH樹脂組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲において、一般にEVOH樹脂に配合する配合剤が含有されていてもよい。前記配合剤としては、前記の第1の態様で説明した配合剤と同様のものを用いることができる。

[0254] [EVOH樹脂組成物の製造方法]

本EVOH樹脂組成物は、前記EVOH樹脂（A）、ポリアミド系樹脂（B4）、及びチタン化合物（C）と、必要に応じて配合される任意成分を用

いて製造されるが、その製造方法としては、例えば、ドライブレンド法、溶融混合法、溶液混合法、含浸法等の公知の方法があげられ、これらのなかでも、前記EVOH樹脂とチタン化合物とを含有する組成物原料を溶融混合する工程を備えることにより製造することが好ましい。また、これらの製造方法は、任意に組み合わせることも可能である。

[0255] 前記ドライブレンド法としては、例えば、(I) EVOH樹脂(A)及び／又はポリアミド系樹脂(B4)を含有するペレットとチタン化合物(C)とをタンブラー等を用いてドライブレンドする方法等があげられる。

[0256] 前記溶融混合法としては、例えば、(II) EVOH樹脂(A)及び／又はポリアミド系樹脂(B4)を含有するペレットとチタン化合物(C)のドライブレンド物を溶融混練して、ペレットや他の成形物を得る方法や、(III) 溶融状態のEVOH樹脂(A)及び／又はポリアミド系樹脂(B4)の溶融物にチタン化合物(C)を添加して溶融混練し、ペレットや他の成形物を得る方法、また、EVOH樹脂(A)及び／又はポリアミド系樹脂(B4)にチタン化合物(C)を含有させ、かかるEVOH樹脂(A)及び／又はポリアミド系樹脂(B4)を用いて、EVOH樹脂(A)が芯でありポリアミド系樹脂(B4)が鞘である芯鞘構造のペレット、又はEVOH樹脂(A)が鞘でありポリアミド系樹脂(B4)が芯である芯鞘構造のペレットを作製し、かかるペレットを溶融成形する方法等があげられる。

[0257] 前記溶液混合法としては、例えば、(IV) 市販のEVOH樹脂(A)及び／又はポリアミド系樹脂(B4)を含有するペレットを用いて溶液を調製し、ここにチタン化合物(C)を配合し、凝固成形してペレット化し、固液分離して乾燥する方法や、(V) EVOH樹脂(A)の製造過程で、ケン化後のEVOHの均一溶液(水／アルコール溶液等)にポリアミド系樹脂(B4)の溶液及び／又はチタン化合物(C)を含有させた後、凝固成形してペレット化し、固液分離して乾燥する方法等があげられる。

[0258] 前記含浸法としては、例えば、(VI) EVOH樹脂(A)及び／又はポリアミド系樹脂(B4)を含有するペレットを、チタン化合物(C)を含有す

る水溶液と接触させ、前記ペレット中にチタン化合物（C）を含浸させた後、乾燥する方法等をあげることができる。

[0259] また、前記の各方法においては、あらかじめEVOH樹脂（A）及び／又はポリアミド系樹脂（B4）とチタン化合物（C）を所定割合で配合し、チタン化合物（C）の濃度の高い組成物（マスターバッチ）を作製し、この組成物（マスターバッチ）をEVOH樹脂（A）もしくはポリアミド系樹脂（B4）と配合することにより、所望の濃度の樹脂組成物を得ることも可能である。

[0260] さらに本発明においては、前記の異なる手法を組み合わせることが可能である。なかでも、生産性や本発明の効果がより顕著な樹脂組成物が得られる点で、溶融混合が好ましく、特に（II）の方法が好ましい。

[0261] また、前記各任意成分を樹脂組成物に配合する場合も、前記の各製造方法に準じた方法により、樹脂組成物に配合することができる。

[0262] なお、前記各方法によって得られる樹脂組成物のペレットや、前記各方法で用いられるEVOH樹脂（A）及び／又はポリアミド系樹脂（B4）を含むペレットの形状は任意であり、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。ペレットの形状は、通常、オーバル形又は円柱形であり、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、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。オーバル形の場合は長径が通常1.5～30mm、好ましくは3～20mm、さらに好ましくは3.5～10mmである。短径は通常1～10mm、好ましくは2～6mmであり、特に好ましくは2.5～5.5mmである。かかる長径及び短径を測定する方法は、例えばペレットを手に取り観察し、ノギス等の計測器を用いて長径を測定した後に、かかる長径に垂直な断面のうち最大面積となる断面位置を目視及び触覚で認定し、かかる断面を想定した場合の短径を同様に測定する方法があげられる。

[0263] なお、本EVOH樹脂組成物の形状がペレットである場合、溶融成形時の

フィード性を安定させる点で、ペレットの表面に公知の滑剤を付着させることが好ましい。滑剤の種類としては、例えば、炭素数12以上の高級脂肪酸（例えばラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、オレイン酸等）、高級脂肪酸エステル（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、ラウリン酸アミド、ミリスチン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘニン酸アミド等の飽和高级脂肪酸アミド；オレイン酸アミド、エルカ酸アミド等の不飽和高级脂肪酸アミド、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高級脂肪酸アミド等）、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、又は低分子量ポリプロピレン等、又はその酸変性品）、炭素数6以上の高級アルコール、エステルオリゴマー、フッ化エチレン樹脂等があげられる。これらの化合物は、単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。また、かかる滑剤の含有量は、本EVOH樹脂組成物の通常5質量%以下、好ましくは1質量%以下である。なお、下限は通常0質量%である。

[0264] このようにして得られる本EVOH樹脂組成物は、加熱時における熱劣化を抑制することができるものであり、本EVOH樹脂組成物の5%重量減少温度は、通常340℃以上であり、好ましくは341℃以上、特に好ましくは342℃以上である。また、本EVOH樹脂組成物の10%重量減少温度は、通常360℃以上であり、好ましくは361℃以上、特に好ましくは362℃以上である。

前記5%重量減少温度、10%重量減少温度の上限は、高ければ高い程よいが、通常450℃である。

前記重量減少温度の1℃の違いは、実際の製造において、大きな収率の差として現れることから、その差は非常に大きいものである。

[0265] 前記「5%重量減少温度」、「10%重量減少温度」とは、本EVOH樹脂組成物の

脂組成物 5 mg を熱重量測定装置（Perkin Elmer 社製、Pyris 1 TGA）を用いて、窒素雰囲気下、気流速度：20 mL／分、昇温速度：10℃／分、温度範囲：30～550℃の条件にて、重量が測定前重量の95％に減少した時点の温度（5％重量減少温度）、及び重量が測定前重量の90％に減少した時点の温度（10％重量減少温度）を意味する。

[0266] また、本EVOH樹脂組成物の含水率は、通常、0.01～0.5質量％であり、好ましくは0.05～0.35質量％、特に好ましくは0.1～0.3質量％である。

[0267] 本EVOH樹脂組成物の含水率は、以下の方法により測定・算出されるものである。

本EVOH樹脂組成物の乾燥前質量（ W_1 ）を電子天秤にて秤量し、150℃の熱風乾燥機中で5時間乾燥させ、デシケーター中で30分間放冷後の質量（ W_2 ）を秤量し、下記の式より算出する。

<式>

$$\text{含水率（質量％）} = [(W_1 - W_2) / W_1] \times 100$$

[0268] 本EVOH樹脂組成物は、ペレットの他、粉末状や液体状といった、さまざまな形態に調製され、各種の成形物の成形材料として提供される。特に本発明においては、熔融成形用の材料として提供される場合、本発明の効果がより効率的に得られる傾向があり好ましい。

なお、本EVOH樹脂組成物には、本EVOH樹脂組成物に用いられるEVOH樹脂（A）及びポリアミド系樹脂（B4）以外の樹脂を混合して得られる樹脂組成物も含まれる。

[0269] 前記成形物としては、例えば本EVOH樹脂組成物から成形された単層フィルムをはじめとして、本EVOH樹脂組成物からなる層を有する多層構造体等があげられる。

[0270] [多層構造体]

本発明の一実施形態に係る多層構造体（以下、「本多層構造体」と称する）は、本EVOH樹脂組成物からなる層を備えるものである。本EVOH樹脂

脂組成物からなる層（以下、単に「本EVOH樹脂組成物層」という）は、本EVOH樹脂組成物以外の熱可塑性樹脂を主成分とする他の基材（以下、基材に用いられる樹脂を「基材樹脂」と略記することがある。）と積層することで、さらに強度を付与したり、本EVOH樹脂組成物層を水分等の影響から保護したり、他の機能を付与することができる。

[0271] 前記基材樹脂としては、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（ブロック及びランダム）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及び側鎖の少なくとも一方を有する重合体）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又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、ポリエステル系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリスチレン系エラストマー、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、芳香族又は脂肪族ポリケトン類等があげられる。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。

[0272] これらのうち、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及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

イン系樹脂であり、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。

[0273] 本多層構造体の層構成は、本EVOH樹脂組成物層をa (a1、a2、 $\cdots$)、基材樹脂層をb (b1、b2、 $\cdots$) とするとき、a/b、b/a/b、a/b/a、a1/a2/b、a/b1/b2、b2/b1/a/b1/b2、b2/b1/a/b1/a/b1/b2等、任意の組み合わせが可能である。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再溶融成形して得られる、本EVOH樹脂組成物と本EVOH樹脂組成物以外の熱可塑性樹脂との混合物を含むリサイクル層をRとするとき、b/R/a、b/R/a/b、b/R/a/R/b、b/a/R/a/b、b/R/a/R/a/R/b等とすることも可能である。本多層構造体の層の数はのべ数にて通常2～15、好ましくは3～10である。前記の層構成において、それぞれの層間には、必要に応じて接着性樹脂を含有する接着性樹脂層を介在させてもよい。

[0274] 前記接着性樹脂としては、公知のものを使用でき、基材樹脂層「b」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又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あげることができる。前記カルボキシ基を含有する変性ポリオレフィン系重合体としては、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（ブロック及びランダム）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があげられる。これらは単独でもしくは2種以上を併せて用いてもよい。

[0275] 本多層構造体において、本EVOH樹脂組成物層と基材樹脂層との間に、

接着性樹脂層を用いる場合、接着性樹脂層が本EVOH樹脂組成物層の両側に位置することから、疎水性に優れた接着性樹脂を用いることが好ましい。

[0276] 前記基材樹脂、接着性樹脂には、本発明の趣旨を阻害しない範囲（例えば樹脂全体に対して、30質量%以下、好ましくは10質量%以下）において、従来知られているような可塑剤、フィラー、クレー（モンモリロナイト等）、着色剤、酸化防止剤、帯電防止剤、滑剤、核材、ブロッキング防止剤、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。

[0277] 前記本EVOH樹脂組成物層と前記基材樹脂層との積層（接着性樹脂層を介在させる場合を含む）は、公知の方法にて行うことができる。例えば、本EVOH樹脂組成物のフィルム、シート等に基材樹脂を溶融押出ラミネートする方法、基材樹脂層に本EVOH樹脂組成物を溶融押出ラミネートする方法、本EVOH樹脂組成物と基材樹脂とを共押出する方法、本EVOH樹脂組成物（層）と基材樹脂（層）と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、基材樹脂上に本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あげられる。これらのなかでも、コストや環境の観点から考慮して、本EVOH樹脂組成物層を溶融成形する工程を備えることにより製造することができる。具体的には共押出する方法が好ましい。

[0278] 本多層構造体は、必要に応じて（加熱）延伸処理を施してもよい。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、真空圧空成形等のうち延伸倍率の高いものも採用できる。延伸温度は、多層構造体の融点近傍の温度で、通常40～170℃、好ましくは60～160℃程度の範囲から選ばれる。延伸温度が低すぎる場合は延伸性が不良となり、高すぎる場合は安定した延伸状態を維持することが困難となる。

[0279] また、延伸処理後の本多層構造体は、寸法安定性を付与することを目的として、熱固定を行ってもよい。熱固定は周知の手段で実施可能であり、例えば前記延伸処理された本多層構造体を、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う。

[0280] 前記延伸処理された本多層構造体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、前記の熱固定を行わず、例えば延伸処理後の本多層構造体に冷風を当てて冷却固定する等の処理を行えばよい。

[0281] 本多層構造体（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本EVOH樹脂組成物層、基材樹脂層及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一概にいえませんが、本多層構造体（延伸したものを含む）の厚みは、通常10～5000μm、好ましくは30～3000μm、特に好ましくは50～2000μmである。本EVOH樹脂組成物層は通常1～500μm、好ましくは3～300μm、特に好ましくは5～200μmであり、基材樹脂層は通常5～3000μm、好ましくは10～2000μm、特に好ましくは20～1000μmであり、接着性樹脂層は、通常0.5～250μm、好ましくは1～150μm、特に好ましくは3～100μmである。

[0282] さらに、本多層構造体における本EVOH樹脂組成物層の基材樹脂層に対する厚みの比（本EVOH樹脂組成物層／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、本多層構造体における本EVOH樹脂組成物層の接着性樹脂層に対する厚み比（本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。

[0283] また、本多層構造体を用いてカップやトレイ状の多層容器を得ることも可

能である。その場合は、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あげられる。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（積層体構造）を得る場合はブロー成形法が採用される。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）等があげられる。得られる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、溶液又は溶融コート処理、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うことができる。

[0284] 本EVOH樹脂組成物から成形された単層フィルムや、本多層構造体からなる袋及びカップ、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として有用である。特に、本EVOH樹脂組成物層は、耐熱水処理性に優れ、しかも熱安定性に優れていることから、食品、薬品、農薬等の熱水殺菌処理用包装材料として、とりわけ有用である。

[0285] <<第5の態様>>

EVOH樹脂は、透明性、酸素等のガスバリア性、保香性、耐溶剤性、耐油性、機械強度等に優れており、フィルム、シート、ボトル等に成形され、食品包装材料、医薬品包装材料、工業薬品包装材料、農薬包装材料等の各種包装材料として広く用いられている。

[0286] しかし、EVOH樹脂は、分子内に比較的活性な水酸基を有するため、熱により劣化しやすい傾向があり、溶融成形時に着色の問題が起こりやすい。

[0287] 前記の課題に対し、例えば特許文献1には、EVOH樹脂に不飽和アルデヒドを含有させることにより、EVOH樹脂の溶融成形時における酸化劣化

を抑制し、着色を抑制することが開示されている。

〔特許文献1〕 国際公開第2013/146961号

[0288] しかしながら、前記不飽和アルデヒドのようなアルデヒド化合物は、微量であっても悪臭の原因となることがあり、特に高温に晒される成形工程において揮発して作業環境を悪化させることが懸念される。また、溶融混練や溶融成形等の加熱時における酸化劣化の抑制等、ロングラン成形性に関する改善効果がまだ十分とはいえない。そのため、作業環境を悪化させることがなく、加熱時に熱劣化しにくく高品質な成形物が得られるEVOH樹脂組成物が、強く求められている。

[0289] 本発明は、溶融成形等の加熱時のEVOH樹脂の熱劣化が抑制されたEVOH樹脂組成物の提供を目的とする。

[0290] 〔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、EVOH樹脂に、 α 位に置換基を有するスチレン誘導体と特定微量のチタン化合物を加えることにより、溶融成形等の加熱時のEVOH樹脂の熱劣化が抑制されたEVOH樹脂組成物が得られることを見出した。

[0291] すなわち、本発明は、以下の態様を有する。

[5-1] EVOH樹脂(A)、 α 位に置換基を有するスチレン誘導体(B5)、及びチタン化合物(C)を含有するEVOH樹脂組成物であって、前記チタン化合物(C)の金属換算含有量がEVOH樹脂組成物の質量あたり0.001ppm以上5ppm未満であるEVOH樹脂組成物。

[5-2] 前記 α 位に置換基を有するスチレン誘導体(B5)の含有量が、EVOH樹脂組成物の質量あたり1~10000ppmである[5-1]記載のEVOH樹脂組成物。

[5-3] 前記チタン化合物(C)の金属換算含有量に対する、前記 α 位に置換基を有するスチレン誘導体(B5)の含有量の質量比が0.2~1000000である[5-1]又は[5-2]記載のEVOH樹脂組成物。

[5-4] 前記 α 位に置換基を有するスチレン誘導体(B5)が α -メチ

ルスチレン誘導体である〔５－１〕～〔５－３〕のいずれかに記載のＥＶＯＨ樹脂組成物。

〔５－５〕 〔５－１〕～〔５－４〕のいずれかに記載のＥＶＯＨ樹脂組成物からなるペレット。

〔５－６〕 〔５－１〕～〔５－４〕のいずれかに記載のＥＶＯＨ樹脂組成物からなる層を少なくとも１層備える多層構造体。

〔５－７〕 〔５－１〕～〔５－４〕のいずれかに記載のＥＶＯＨ樹脂組成物を製造する方法であって、

前記ＥＶＯＨ樹脂とチタン化合物とを含有する組成物原料を熔融混合する工程を備える、ＥＶＯＨ樹脂組成物の製造方法。

〔５－８〕 〔５－６〕記載の多層構造体を製造する方法であって、

前記ＥＶＯＨ樹脂組成物からなる層を熔融成形する工程を備える、多層構造体の製造方法。

[0292] 〔発明の効果〕

本発明のＥＶＯＨ樹脂組成物は、熱安定性に優れるため、熔融成形時におけるＥＶＯＨ樹脂の熱劣化を抑制することができる。

[0293] 〔発明を実施するための形態〕

以下、本発明の実施形態例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施形態に限定されない。

[0294] ＜ＥＶＯＨ樹脂組成物＞

本発明の一実施態様に係るＥＶＯＨ樹脂組成物（以下、「本ＥＶＯＨ樹脂組成物」と称する）は、ＥＶＯＨ樹脂（Ａ）を主成分とし、 α 位に置換基を有するスチレン誘導体（Ｂ５）と特定微量のチタン化合物（Ｃ）を含有するものである。

すなわち、本ＥＶＯＨ樹脂組成物は、ベース樹脂がＥＶＯＨ樹脂（Ａ）であり、本ＥＶＯＨ樹脂組成物におけるＥＶＯＨ樹脂（Ａ）の含有量は、通常７０質量％以上、好ましくは８０質量％以上、より好ましくは９０質量％以上、特に好ましくは９５質量％以上である。

以下、各成分について説明する。

[0295] [EVOH樹脂(A)]

本発明で用いるEVOH樹脂(A)は、通常、エチレンとビニルエステル系モノマーとの共重合体であるエチレンービニルエステル系共重合体をケン化させることにより得られる樹脂であり、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。

[0296] [α 位に置換基を有するスチレン誘導体(B5)]

本発明に用いられる、前記 α 位に置換基を有するスチレン誘導体(以下、「特定スチレン誘導体」と称することがある)(B5)は、ラジカルを共鳴安定化し捕捉する能力を有する芳香族化合物のうち、分子骨格としてスチレン分子構造を有し、 α 位に置換基を有する化合物である。

[0297] 前記特定スチレン誘導体(B5)としては、例えば α -メチルスチレン誘導体があげられ、具体的には、 α -メチルスチレン、4-*t*-ブチルスチレン、4-メトキシスチレン、2-アセトキシスチレン、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン等があげられる。なかでも、ベンジル位を有することでラジカルが共鳴安定化する2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンが、本発明の効果である熱劣化抑制の点で好適である。

[0298] 前記特定スチレン誘導体(B5)の分子量は、通常100~100000、好ましくは100~10000、特に好ましくは100~1000であり、殊に好ましくは130~300である。分子量が前記範囲である場合、本発明の効果がより効果的に得られる傾向がある。

[0299] 前記特定スチレン誘導体(B5)の含有量は、本EVOH樹脂組成物の質量あたり、好ましくは1~10000ppm、より好ましくは100~8000ppm、特に好ましくは300~5000ppm、さらに好ましくは500~4000ppm、殊に好ましくは1000~3000ppmである。多すぎる場合は生産性が低下する傾向があり、少なすぎる場合は熱安定性が低下する傾向がある。

[0300] なお、前記特定スチレン誘導体(B5)の含有割合の基準となるEVOH

樹脂組成物は、EVOH樹脂（A）、特定スチレン誘導体（B5）、チタン化合物（C）、必要に応じて配合される各種の添加剤等を含有する、最終製品としてのEVOH樹脂組成物である。

[0301] 本EVOH樹脂組成物における特定スチレン誘導体（B5）の含有量は、例えば、熱抽出－冷却濃縮導入－ガスクロマトグラフィー質量分析法（TD－CI－GC／MS）を用い、下記の条件に基づいて測定することができる。

[0302] <スチレン誘導体（B5）の含有量の測定方法>

[0303] [TD－CI－GC／MS測定条件]

（TDS部条件）

使用機器：TDS－2 [GERSTEL社製]

Sample mode: standby cooling

Flow mode: splitless

Standby temp: 20℃

Transfer temp: 250℃

Initial temp: 20℃

Initial time: 4min

1st rate: 60℃／min

1st final temp: 200℃

1st final time: 60min

（CIS部条件）

使用機器：CIS－4 [GERSTEL社製]

Initial temp: -150℃

Initial time: 1min

1st rate: 12℃／sec

1st final temp: 250℃

1st final time: 5min

equilib. time: 0.5min

(split rate : 30 : 1)

(GC/MS部条件)

使用機器 : 7890A (GC) - 5977 (MS) 四重極型 [Agilent Technologies社製]

カラム : DB-WAX [Agilent Technologies社製]

長さ×内径×膜厚 = 30m×0.25mm×0.25μm

温度 : OVEN 40°C (5min hold) - Rate 10°C/min - 250°C (10min hold)

INJ 250°C AUX 250°C

キャリアーガス : He (Flow 1mL/min, constant flow)

スプリット比 : 30 : 1

測定モード : SIM (m/z = 91, 119, 236)

溶媒待ち時間 : 10min

[0304] [チタン化合物 (C)]

本発明に用いられる、前記チタン化合物 (C) としては、例えば無機チタン化合物、有機チタン化合物があげられる。なお、チタン化合物としては、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。

[0305] 前記チタン化合物 (C) の金属換算含有量は、EVOH樹脂組成物の質量あたり0.001ppm以上5ppm未満である。好ましくは0.01~3ppmであり、より好ましくは0.03~1ppmであり、特に好ましくは0.05~0.5ppmである。チタン化合物 (C) の含有量を前記範囲とすることで、溶融成形時の熱劣化を抑制することができ、ロングラン性に優れたものとなる。また、チタン化合物 (C) の含有量が少なすぎると、熱劣化を抑制する効果が低下し、含有量が多すぎるとEVOH樹脂の熱分解が起こりやすくなり着色しやすくなる。

[0306] 前記チタン化合物 (C) の金属換算含有量は、本EVOH樹脂組成物を白

金るつばに計り入れ、バーナー及び電気炉で順次灰化し、かかる灰化物を硝酸及びふっ化水素酸で加熱分解し、希硝酸と希ふっ化水素酸の混酸で処理して定容して得られた定容液中のチタンをICP質量分析装置（Agilent Technologies社製、Agilent 8800）を用い、ICP質量分析法で測定することにより定量することができる。

[0307] 前記チタン化合物（C）の金属換算含有量に対する、前記特定スチレン誘導体（B5）の含有量の質量比は、好ましくは0.2～100000000であり、より好ましくは0.3～1000000、さらに好ましくは100～270000、特に好ましくは600～100000、殊に好ましくは800～50000、殊さらに好ましくは1000～30000である。

かかる値が大きすぎる場合は、本EVOH樹脂組成物の紫外線吸収能が低下する傾向があり、小さすぎる場合は、熱安定性が低下する傾向がある。

[0308] ここで、一般的にEVOH樹脂は熱によって劣化することが知られている。これは、以下のように考えられる。すなわち、熱によりEVOH樹脂が劣化してラジカルが発生し、このラジカルによりEVOH樹脂が有する水酸基に脱水反応が生じ、EVOH樹脂の主鎖に二重結合構造が生成する。そして、この部位が反応起点となり、さらに脱水反応等を引き起こし、EVOH樹脂の主鎖にポリエン構造が形成されるためと考えられる。

[0309] そして、通常、EVOH樹脂組成物にチタン化合物を含有させた場合、チタンイオンにより、EVOH樹脂組成物が着色すると考えられるため、当業者であればチタン化合物の使用を避けることが技術常識である。

[0310] しかしながら、本発明では、このような技術常識に反して、特定スチレン誘導体（B5）と、特定微量のチタン化合物（C）とを組み合わせる用いた場合に、熱劣化が顕著に抑制されたEVOH樹脂組成物が得られることを見出したのである。

[0311] すなわち、チタンは4価のイオンとして安定であり、微量であっても前記のようなEVOH樹脂の主鎖の二重結合に配位しキレートを形成する等して安定化するため、さらなるポリエン構造の形成を抑制しているものと推測さ

れる。そして、前記特定スチレン誘導体（B5）がチタン化合物（C）と共存することによって、前記チタン化合物（C）による安定化作用が、より効果的に発揮されると推測される。

一方で、チタン化合物（C）の含有量が多すぎると、チタン化合物（C）によりEVOH樹脂の熱分解が起こると考えられるため、本発明では、チタン化合物（C）の含有量を特定微量に限定している。

[0312] [その他の熱可塑性樹脂]

本EVOH樹脂組成物には、EVOH樹脂（A）以外の熱可塑性樹脂を、本発明の効果を阻害しない範囲（例えば本EVOH樹脂組成物の通常30質量%以下、好ましくは20質量%以下、特に好ましくは10質量%以下）にて含有することができる。

他の熱可塑性樹脂としては、公知の熱可塑性樹脂を用いることができ、例えば、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、アイオノマー、ポリ塩化ビニリデン、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があげられる。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。

[0313] [その他の配合剤]

また、本EVOH樹脂組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲において、一般にEVOH樹脂に配合する配合剤が含有されていてもよい。前記配合剤としては、前記の第1の態様で説明した配合剤と同様のものを用いることができる。

[0314] [EVOH樹脂組成物の製造方法]

本EVOH樹脂組成物は、前記EVOH樹脂（A）、特定スチレン誘導体（B5）、及びチタン化合物（C）を、公知の方法、例えばドライブレンド法、熔融混合法、溶液混合法、含浸法等によって混合することにより製造でき、これらのなかでも、前記EVOH樹脂とチタン化合物とを含有する組成物原料を熔融混合する工程を備えることにより製造することが好ましい。ま

た、これらの製造方法は、任意に組み合わせることも可能である。

[0315] 前記ドライブレンド法としては、例えば (i) ペレット状のEVOH樹脂 (A) と、特定スチレン誘導体 (B5) 及びチタン化合物 (C) を、タンブラー等を用いてドライブレンドする方法等があげられる。

[0316] 前記溶融混合法としては、例えば (ii) ペレット状のEVOH樹脂 (A) と、特定スチレン誘導体 (B5) 及びチタン化合物 (C) をドライブレンドしたドライブレンド物を溶融混練し、ペレットや成形物を得る方法や、(iii) 溶融状態のEVOH樹脂 (A) に特定スチレン誘導体 (B5) 及び／又はチタン化合物 (C) を添加して溶融混練し、ペレットや成形物を得る方法等があげられる。

[0317] 前記溶液混合法としては、例えば (iv) ペレット状のEVOH樹脂 (A) を用いて溶液を調製し、ここに特定スチレン誘導体 (B5) 及び／又はチタン化合物 (C) を配合し、凝固成形してペレット化し、その後、公知の手段により固液分離して乾燥する方法や、(v) EVOH樹脂 (A) の製造過程で、ケン化前のEVOH樹脂の均一溶液 (水／アルコール溶液等) に特定スチレン誘導体 (B5) 及び／又はチタン化合物 (C) を含有させた後、凝固成形してペレット化し、その後、公知の手段により固液分離して乾燥する方法等があげられる。

[0318] 前記含浸法としては、例えば (vi) ペレット状のEVOH樹脂 (A) を、特定スチレン誘導体 (B5) 及び／又はチタン化合物 (C) を含有する水溶液と接触させ、EVOH樹脂 (A) 中に前記特定スチレン誘導体 (B5) 及び／又はチタン化合物 (C) を含有させた後、乾燥する方法等があげられる。

前記チタン化合物 (C) を含有する水溶液としては、チタン化合物 (C) の水溶液や、チタン化合物 (C) を、各種薬剤を含む水に浸漬することでチタンイオンを溶出させたものを用いることができる。前記特定スチレン誘導体 (B5) を含有する水溶液についても同様である。

[0319] なお、前記含浸法において、特定スチレン誘導体 (B5) とチタン化合物

(C) の含有量 (金属換算) は、EVOH樹脂 (A) を浸漬する水溶液中の、特定スチレン誘導体 (B5) とチタン化合物 (C) の濃度や浸漬温度、浸漬時間等によって制御することが可能である。

前記浸漬時間としては、通常、0.5～48時間、好ましくは1～36時間であり、浸漬温度は通常10～40℃、好ましくは20～35℃である。

[0320] また、前記各製造方法における乾燥方法としては、種々の乾燥方法を採用することが可能であり、静置乾燥、流動乾燥のいずれでもよい。また、これらを組み合わせて行うこともできる。

[0321] 本EVOH樹脂組成物を得るには、前述のとおり、これら各種の方法を組み合わせることが可能である。なかでも、生産性や本発明の効果がより顕著な樹脂組成物が得られる点で、溶融混合法が好ましく、特には (ii) の方法が好ましい。また、前記その他の熱可塑性樹脂、その他の配合剤を用いる場合も、前記の製造方法に従い、常法により配合すればよい。

[0322] このようにして得られる本EVOH樹脂組成物の形状は任意であるが、ペレットであることが好ましい。

前記ペレットとしては、例えば、球形、オーバル形、円柱形、立方体形、直方体形等があるが、通常、オーバル形、又は円柱形であり、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1～10mm、好ましくは2～6mmであり、さらに好ましくは2.5～5.5mmであり、長径は通常1.5～30mm、好ましくは3～20mm、さらに好ましくは3.5～10mmである。また、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。

また、前記各製造方法で用いるペレット状のEVOH樹脂 (A) の形状、大きさも同様であることが好ましい。

[0323] なお、本EVOH樹脂組成物の形状がペレットである場合、溶融成形時のフィード性を安定させる点で、ペレットの表面に公知の滑剤を付着させることが好ましい。滑剤の種類としては、例えば、炭素数12以上の高級脂肪酸

(例えばラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、オレイン酸等)、高級脂肪酸エステル(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、ラウリン酸アミド、ミリスチン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘニン酸アミド等の飽和高级脂肪酸アミド; オレイン酸アミド、エルカ酸アミド等の不飽和高级脂肪酸アミド、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高级脂肪酸アミド等)、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、又は低分子量ポリプロピレン等、又はその酸変性品)、炭素数6以上の高級アルコール、エステルオリゴマー、フッ化エチレン樹脂等があげられる。これらの化合物は、単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。また、かかる滑剤の含有量は、本EVOH樹脂組成物の通常5質量%以下、好ましくは1質量%以下である。なお、下限は通常0質量%である。

[0324] このようにして得られる本EVOH樹脂組成物は、加熱時における熱劣化を抑制することができるものであり、本EVOH樹脂組成物の5%重量減少温度は、通常330℃以上であり、好ましくは331℃以上である。また、本EVOH樹脂組成物の10%重量減少温度は、通常351℃以上であり、好ましくは352℃以上、特に好ましくは353℃以上である。

前記5%重量減少温度、10%重量減少温度の上限は、高ければ高い程よいが、通常450℃である。

前記重量減少温度の1℃の違いは、実際の製造において、大きな収率の差として現れることから、その差は非常に大きいものである。

[0325] 前記「5%重量減少温度」、「10%重量減少温度」とは、本EVOH樹脂組成物5mgを熱重量測定装置(Perkin Elmer社製、Pyris 1 TGA)を用いて、窒素雰囲気下、気流速度:20mL/分、昇温速度:10℃/分、温度範囲:30~550℃の条件にて、重量が測定前

重量の 95% に減少した時点の温度（5% 重量減少温度）、及び重量が測定前質量の 90% に減少した時点の温度（10% 重量減少温度）を意味する。

[0326] また、本 EVOH 樹脂組成物の含水率は、通常、0.01～0.5 質量% であり、好ましくは 0.05～0.35 質量%、特に好ましくは 0.1～0.3 質量% である。

[0327] 本 EVOH 樹脂組成物の含水率は、以下の方法により測定・算出されるものである。

本 EVOH 樹脂組成物の乾燥前質量 (W_1) を電子天秤にて秤量し、150℃ の熱風乾燥機中で 5 時間乾燥させ、デシケーター中で 30 分間放冷後の質量 (W_2) を秤量し、下記の式より算出する。

<式>

$$\text{含水率 (質量\%)} = [(W_1 - W_2) / W_1] \times 100$$

[0328] 本 EVOH 樹脂組成物は、ペレットの他、粉末状や液体状といった、さまざまな形態に調製され、各種の成形物の成形材料として提供される。特に本発明においては、熔融成形用の材料として提供される場合、本発明の効果がより効率的に得られる傾向があり好ましい。

なお、本 EVOH 樹脂組成物には、本 EVOH 樹脂組成物に用いられる EVOH 樹脂 (A) 以外の樹脂を混合して得られる樹脂組成物も含まれる。

[0329] 前記成形物としては、例えば本 EVOH 樹脂組成物から成形された単層フィルムをはじめとして、本 EVOH 樹脂組成物からなる層を有する多層構造体等があげられる。

[0330] [多層構造体]

本発明の一実施形態に係る多層構造体（以下、「本多層構造体」と称する）は、本 EVOH 樹脂組成物からなる層を備えるものである。本 EVOH 樹脂組成物からなる層（以下、単に「本 EVOH 樹脂組成物層」という）は、本 EVOH 樹脂組成物以外の熱可塑性樹脂を主成分とする他の基材（以下、基材に用いられる樹脂を「基材樹脂」と略記することがある。）と積層することで、さらに強度を付与したり、本 EVOH 樹脂組成物層を水分等の影響

から保護したり、他の機能を付与することができる。

[0331] 前記基材樹脂としては、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（ブロック及びランダム）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及び側鎖の少なくとも一方を有する重合体）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又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、ポリエステル系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリスチレン系エラストマー、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、芳香族又は脂肪族ポリケトン類等があげられる。

[0332] これらのうち、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及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。

[0333] 本多層構造体の層構成は、本EVOH樹脂組成物層をa（a1、a2、 $\cdots$ ）、基材樹脂層をb（b1、b2、 $\cdots$ ）とするとき、a/b、b/a/b、a/b/a、a1/a2/b、a/b1/b2、b2/b1/a/

b 1 / b 2、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、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再熔融成形して得られる、本 E V O H 樹脂組成物と本 E V O H 樹脂組成物以外の熱可塑性樹脂との混合物を含むリサイクル層を R とするとき、b / R / a、b / R / a / b、b / R / a / R / b、b / a / R / a / b、b / R / a / R / a / R / b 等とすることも可能である。本多層構造体の層の数はのべ数にて通常 2 ~ 15、好ましくは 3 ~ 10 である。前記の層構成において、それぞれの層間には、必要に応じて接着性樹脂を含有する接着性樹脂層を介在させてもよい。

[0334] 前記接着性樹脂としては、公知のものを使用でき、基材樹脂層「b」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又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あげることができる。前記カルボキシ基を含有する変性ポリオレフィン系重合体としては、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（ブロック及びランダム）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があげられる。これらは単独でもしくは2種以上を併せて用いてもよい。

[0335] 本多層構造体において、本 E V O H 樹脂組成物層と基材樹脂層との間に、接着性樹脂層を用いる場合、接着性樹脂層が本 E V O H 樹脂組成物層の両側に位置することから、疎水性に優れた接着性樹脂を用いることが好ましい。

[0336] 前記基材樹脂、接着性樹脂には、本発明の趣旨を阻害しない範囲（例えば樹脂全体に対して、30質量%以下、好ましくは10質量%以下）において、従来知られているような可塑剤、フィラー、クレー（モンモリロナイト等

）、着色剤、酸化防止剤、帯電防止剤、滑剤、核材、ブロッキング防止剤、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。

[0337] 前記本EVOH樹脂組成物層と前記基材樹脂層との積層（接着性樹脂層を介在させる場合を含む）は、公知の方法にて行うことができる。例えば、本EVOH樹脂組成物のフィルム、シート等に基材樹脂を溶融押出ラミネートする方法、基材樹脂層に本EVOH樹脂組成物を溶融押出ラミネートする方法、本EVOH樹脂組成物と基材樹脂とを共押出する方法、本EVOH樹脂組成物（層）と基材樹脂（層）と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、基材樹脂上に本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あげられる。これらのなかでも、コストや環境の観点から考慮して、本EVOH樹脂組成物層を溶融成形する工程を備えることにより製造することができる。具体的には共押出する方法が好ましい。

[0338] 本多層構造体は、必要に応じて（加熱）延伸処理を施してもよい。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、真空圧空成形等のうち延伸倍率の高いものも採用できる。延伸温度は、多層構造体の融点近傍の温度で、通常40～170℃、好ましくは60～160℃程度の範囲から選ばれる。延伸温度が低すぎる場合は延伸性が不良となり、高すぎる場合は安定した延伸状態を維持することが困難となる。

[0339] また、延伸処理後の本多層構造体は、寸法安定性を付与することを目的として、熱固定を行ってもよい。熱固定は周知の手段で実施可能であり、例えば前記延伸処理された本多層構造体を、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う。

- [0340] 前記延伸処理された本多層構造体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、前記の熱固定を行わず、例えば延伸処理後の本多層構造体に冷風を当てて冷却固定する等の処理を行えばよい。
- [0341] 本多層構造体（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本EVOH樹脂組成物層、基材樹脂層及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一概にいえないが、本多層構造体（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。本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、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。
- [0342] さらに、本多層構造体における本EVOH樹脂組成物層の基材樹脂層に対する厚みの比（本EVOH樹脂組成物層／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、本多層構造体における本EVOH樹脂組成物層の接着性樹脂層に対する厚み比（本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。
- [0343] また、本多層構造体を用いてカップやトレイ状の多層容器を得ることも可能である。その場合は、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あげられる。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（積層体構造）を得る場合はブロー成形法が採用される。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）等があげられる。得られる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、溶液又は溶融コート処理、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うことができる。

[0344] 本EVOH樹脂組成物から成形された単層フィルムや、本多層構造体からなる袋及びカップ、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として有用である。

実施例

[0345] 以下、実施例により本発明を具体的に説明する。但し、本発明は、以下の実施例により何ら限定されるものではない。なお、例中「部」とあるのは、断りのない限り質量基準を意味する。

[0346] <<第1の態様>>

<実施例1-1>

EVOH樹脂(A)として、エチレン構造単位の含有量29モル%、ケン化度99.6モル%、MFR4g/10分(210℃、荷重2160g)のEVOH樹脂のペレットを用いた。

また、特定周期dブロックに属する金属化合物(B1)としてステアリン酸亜鉛(日東化成工業社製、Zn-St)、チタン化合物(C)として酸化チタン(富士フィルム和光純薬社製)を用いた。

前記EVOH樹脂(A)のペレットに対し、前記ステアリン酸亜鉛をEVOH樹脂組成物の質量あたり金属換算含有量として45ppm、及び前記酸化チタンを金属換算含有量としてEVOH樹脂組成物の質量あたり0.1ppmとなるようにドライブレンドし、混合物を得た。そして、前記混合物を

、二穴ダイを備えた二軸押出機（20mmφ）に供給し、下記の押出条件で押出、吐出されるストランドをベルトコンベア上にて空冷、固化させた。つぎに、固化させたストランドを切断することでEVOH樹脂組成物のペレットを得た。

[0347] [押出条件]

押出機設定温度（℃）：C1/C2/C3/C4/C5/C6
=150/200/210/210/210/210

[0348] <実施例1-2>

実施例1-1において、酸化チタンの配合量を金属換算量としてEVOH樹脂組成物の質量あたり1ppmに変更した以外は、実施例1-1と同様にしてEVOH樹脂組成物のペレットを得た。

[0349] <比較例1-1>

実施例1-1において、酸化チタンを用いなかった以外は、実施例1-1と同様にしてEVOH樹脂組成物のペレットを得た。

[0350] <比較例1-2>

実施例1-1において、酸化チタンの配合量を金属換算量としてEVOH樹脂組成物の質量あたり10ppmに変更した以外は、実施例1-1と同様にしてEVOH樹脂組成物のペレットを得た。

[0351] 得られた実施例1-1、1-2、及び比較例1-1、1-2のEVOH樹脂組成物のペレットを用いて、下記の熱安定性評価を行った。結果を後記の表1-1に示す。

[0352] [熱安定性評価]

得られたEVOH樹脂組成物のペレットを5mg用い、熱重量測定装置（PerkinElmer社製、Pyris 1 TGA）により、窒素雰囲気下、気流速度：20mL/分、温度：230℃、時間：1時間の条件下での重量を測定し、下記の式により重量減少率を求めた。かかる値が低いほど、樹脂組成物が分解していないことを意味しており、樹脂組成物の熱安定性

に優れることを意味する。

<式>

重量減少率（％）＝〔（加熱前重量－加熱後重量）／加熱前重量〕×１０
０

[0353] [表1-1]

	特定周期dブロック に属する金属化合 物（B1）の金属 換算含有量 （ppm）	チタン化合 物 （C）の金属 換算含有量 （ppm）	特定周期dブロックに属する金属化合物 （B1）の金属換算含有量／チタン化 合物（C）の金属換算含有量	熱安定性評価	
				重量減少率（％）	
実施例1-1	45	0.1	450	1.0	
実施例1-2	45	1	45	1.1	
比較例1-1	45	0	—	1.2	
比較例1-2	45	10	4.5	1.4	

[0354] 前記表 1-1 から、特定周期 d ブロックに属する金属化合物 (B 1) と特定微量のチタン化合物 (C) とを含有する実施例 1-1、1-2 の EVOH 樹脂組成物は、チタン化合物 (C) を含有しない比較例 1-1 の EVOH 樹脂組成物、チタン化合物 (C) を特定の範囲よりも多量に含有する比較例 1-2 の EVOH 樹脂組成物に比べて重量減少率が小さく、熱安定性に優れるものであった。

また、実施例 1-1、1-2 の EVOH 樹脂組成物からなる層を備える多層構造体も、熱劣化が抑制され熱安定性に優れるものである。

[0355] <<第 2 の態様>>

<実施例 2-1>

EVOH 樹脂 (A) として、エチレン構造単位の含有量 29 モル%、ケン化度 99.6 モル%、MFR 4 g/10 分 (210℃、荷重 2160 g) の EVOH 樹脂のペレットを用いた。

また、ポリオレフィン系樹脂 (B 2) として、ポリプロピレン (日本ポリプロ社製、EA9、密度: 0.90 g/cm³) を用い、チタン化合物 (C) として酸化チタン (富士フイルム和光純薬社製) を用いた。

[0356] 前記 EVOH 樹脂 (A) のペレット 150 部と、前記ポリオレフィン系樹脂 (B 2) 2850 部と、前記酸化チタンを金属換算含有量として EVOH 樹脂組成物の質量あたり 0.01 ppm となるようにドライブレンドし、混合物を得た。そして、前記混合物を、二穴ダイを備えた二軸押出機 (20 mm φ) に供給し、下記の押出条件で押出、吐出されるストランドを水槽にて冷却、固化させた。つぎに、固化させたストランドに空気を吹き付けることでストランド表面の水滴を除去した後、切断することで EVOH 樹脂組成物のペレットを得た。

[0357] [押出条件]

押出機設定温度 (℃) : C1/C2/C3/C4/C5/C6
= 150/200/210/210/210/2

10

[0358] <実施例 2-2>

実施例 2-1 において、酸化チタンの配合量を金属換算量として EVOH 樹脂組成物の質量あたり 0.083 ppm に変更した以外は、実施例 2-1 と同様にして EVOH 樹脂組成物のペレットを得た。

[0359] <比較例 2-1>

実施例 2-1 において、酸化チタンを用いなかった以外は、実施例 2-1 と同様にして EVOH 樹脂組成物のペレットを得た。

[0360] <比較例 2-2>

実施例 2-1 において、酸化チタンの配合量を金属換算量として EVOH 樹脂組成物の質量あたり 0.83 ppm に変更した以外は、実施例 2-1 と同様にして EVOH 樹脂組成物のペレットを得た。

[0361] 得られた実施例 2-1、2-2、及び比較例 2-1、2-2 の EVOH 樹脂組成物のペレットを用いて、下記の熱安定性評価を行った。結果を後記の表 2-1 に示す。

[0362] [熱安定性評価]

得られた EVOH 樹脂組成物のペレットを 5 mg 用い、熱重量測定装置（PerkinElmer 社製、Pyris 1 TGA）により、窒素雰囲気下、気流速度：20 mL/分、温度：230℃、時間：1 時間の条件下での重量を測定し、下記の式により重量減少率を求めた。かかる値が低いほど、樹脂組成物が分解していないことを意味しており、樹脂組成物の熱安定性に優れることを意味する。

<式>

$$\text{重量減少率 (\%)} = \left[\frac{(\text{加熱前重量} - \text{加熱後重量})}{\text{加熱前重量}} \right] \times 100$$

[0363]

[表2-1]

	EVOH樹脂 (A)の含有 量(部)	ポリオレフィン系 樹脂(B2) の含有量 (部)	チタン化合物(C)の樹脂 組成物の質量あたりの金属 換算含有量(ppm)	熱安定性評価	
				重量減少率(%)	
実施例2-1	150	2850	0.01	1.6	
実施例2-2	150	2850	0.083	1.5	
比較例2-1	150	2850	0	1.9	
比較例2-2	150	2850	0.83	1.9	

[0364] 前記表2-1から、ポリオレフィン系樹脂(B2)と特定微量のチタン化合物(C)とを含有する実施例2-1、2-2のEVOH樹脂組成物は、チタン化合物(C)を含有しない比較例2-1のEVOH樹脂組成物、チタン化合物(C)を特定の範囲よりも多量に含有する比較例2-2のEVOH樹脂組成物に比べて、重量変化が小さく、熱安定性に優れることがわかる。

また、実施例2-1、2-2のEVOH樹脂組成物からなる層を備える多

層構造体も、熱劣化が抑制され熱安定性に優れるものである。

[0365] <<第3の態様>>

<実施例3-1>

EVOH樹脂(A)として、エチレン構造単位の含有量29モル%、ケン化度99.6モル%、MFR4g/10分(210℃、荷重2160g)のEVOH樹脂のペレットを用いた。

また、オレフィン系ポリマー(B3)として、エチレン-ブテンランダム共重合体(三井化学社製、タフマーA-4085S:密度0.885g/cm³)(B3-1)と、酸変性エチレン-ブテン共重合体(三井化学社製、MA8510:密度0.885g/cm³)(B3-2)とを用い、チタン化合物(C)として酸化チタン(富士フィルム和光純薬社製)を用いた。

[0366] 前記EVOH樹脂(A)のペレット2400部と、前記オレフィン系ポリマー(B3)である(B3-1)300部、(B3-2)300部と、前記酸化チタンを金属換算含有量としてEVOH樹脂組成物の質量あたり0.13ppmとなるようにドライブレンドし、混合物を得た。そして、前記混合物を、二穴ダイを備えた二軸押出機(20mmφ)に供給し、下記の押出条件で押出、吐出されるストランドを水槽にて冷却、固化させた。つぎに、固化させたストランドに空気を吹き付けることでストランド表面の水滴を除去した後、切断することでEVOH樹脂組成物のペレットを得た。

[0367] [押出条件]

押出機設定温度(℃): C1/C2/C3/C4/C5/C6
= 150/200/210/210/210/210

[0368] <実施例3-2>

実施例3-1において、酸化チタンの配合量を金属換算量としてEVOH樹脂組成物の質量あたり1.3ppmに変更した以外は、実施例3-1と同様にしてEVOH樹脂組成物のペレットを得た。

[0369] <比較例3-1>

実施例 3-1 において、酸化チタンを用いなかった以外は、実施例 3-1 と同様にして EVOH 樹脂組成物のペレットを得た。

[0370] <比較例 3-2>

実施例 3-1 において、酸化チタンの配合量を金属換算量として EVOH 樹脂組成物の質量あたり 13 ppm に変更した以外は、実施例 3-1 と同様にして EVOH 樹脂組成物のペレットを得た。

[0371] 得られた実施例 3-1、3-2、及び比較例 3-1、3-2 の EVOH 樹脂組成物のペレットを用いて、下記の熱安定性評価を行った。結果を後記の表 3-1 に示す。

[0372] [熱安定性評価]

得られた EVOH 樹脂組成物のペレットを 5 mg 用い、熱重量測定装置 (Perkin Elmer 社製、Pyris 1 TGA) により、窒素雰囲気下、気流速度: 20 mL/分、温度範囲: 30~550℃の条件にて、重量が測定前重量の 95% に減少した時点の温度 (5% 重量減少温度) を測定した。かかる温度が高いほど、熱安定性に優れることを意味する。

[0373]

[表3-1]

	EVOH樹脂 (A)の含有 量(部)	オレフィン系ポリマー (B3) の含有量(部)		チタン化合物 (C) の樹脂 組成物の質量あたりの金属 換算含有量 (ppm)	熱安定性評価 5%重量減少温度(℃)
		B3-1	B3-2		
実施例3-1	2400	300	300	0.13	358
実施例3-2	2400	300	300	1.3	357
比較例3-1	2400	300	300	0	354
比較例3-2	2400	300	300	13	351

[0374] 前記表3-1から、特定のオレフィン系ポリマー (B3) と特定微量のチタン化合物 (C) とを含有する実施例3-1、3-2のEVOH樹脂組成物は、チタン化合物 (C) を含有しない比較例3-1のEVOH樹脂組成物、

チタン化合物（C）を特定の範囲よりも多量に含有する比較例3-2のEVOH樹脂組成物に比べて、5%重量減少温度が高く、熱安定性に優れることがわかる。

また、実施例3-1、3-2のEVOH樹脂組成物からなる層を備える多層構造体も、熱劣化が抑制され熱安定性に優れるものである。

[0375] <<第4の態様>>

<実施例4-1>

EVOH樹脂（A）として、エチレン構造単位の含有量29モル%、ケン化度99.6モル%、MFR4g/10分（210℃、荷重2160g）のEVOH樹脂のペレットを用いた。

また、ポリアミド系樹脂（B4）としてナイロン6（ディーエスエムジャパンエンジニアリングプラスチックス社製、Novamid 1028EN）、チタン化合物（C）として酸化チタン（富士フィルム和光純薬社製）を用いた。

前記EVOH樹脂（A）のペレット90部と、前記ポリアミド系樹脂（B4）10部と、前記酸化チタンを金属換算含有量としてEVOH樹脂組成物の質量あたり0.1ppmとなるようにドライブレンドし、混合物を得た。そして、前記混合物を、二穴ダイを備えた二軸押出機（20mmφ）に供給し、下記の押出条件で押出、吐出されるストランドを水槽にて冷却、固化させた。つぎに、固化させたストランドに空気を吹き付けることでストランド表面の水滴を除去した後、切断することでEVOH樹脂組成物のペレットを得た。

[0376] [押出条件]

押出機設定温度（℃）：C1/C2/C3/C4/C5/C6
= 150/200/210/210/210/210

[0377] <実施例4-2>

実施例4-1において、酸化チタンの配合量を金属換算量としてEVOH

樹脂組成物の質量あたり 1 p p m に変更した以外は、実施例 4 - 1 と同様にして E V O H 樹脂組成物のペレットを得た。

[0378] <比較例 4 - 1 >

実施例 4 - 1 において、酸化チタンを用いなかった以外は、実施例 4 - 1 と同様にして E V O H 樹脂組成物のペレットを得た。

[0379] <比較例 4 - 2 >

実施例 4 - 1 において、酸化チタンの配合量を金属換算量として E V O H 樹脂組成物の質量あたり 1 0 p p m に変更した以外は、実施例 4 - 1 と同様にして E V O H 樹脂組成物のペレットを得た。

[0380] 得られた実施例 4 - 1、4 - 2、及び比較例 4 - 1、4 - 2 の E V O H 樹脂組成物のペレットを用いて、下記の熱安定性評価を行った。結果を後記の表 4 - 1 に示す。

[0381] [熱安定性評価]

得られた E V O H 樹脂組成物のペレットを 5 m g 用い、熱重量測定装置 (P e r k i n E l m e r 社製、P y r i s 1 T G A) により、窒素雰囲気下、気流速度 : 2 0 m L / 分、温度範囲 : 3 0 ~ 5 5 0 ° C の条件にて、重量が測定前重量の 9 5 % に減少した時点の温度 (5 % 重量減少温度)、及び重量が測定前重量の 9 0 % に減少した時点の温度 (1 0 % 重量減少温度) を測定した。かかる温度が高いほど、熱安定性に優れることを意味する。

[0382]

[表4-1]

	EVOH樹脂 (A)の含有 量(部)	ポリアミド系樹 脂(B4)の 含有量(部)	チタン化合物(C)の 樹脂組成物の質量あ たりの金属換算含有量 (ppm)	熱安定性評価	
				5%重量減 少温度(℃)	10%重量減 少温度(℃)
実施例4-1	90	10	0.1	343	362
実施例4-2	90	10	1	341	361
比較例4-1	90	10	0	339	359
比較例4-2	90	10	10	339	359

[0383] 前記表4-1から、ポリアミド系樹脂(B4)と特定微量のチタン化合物(C)とを含有する実施例4-1、4-2のEVOH樹脂組成物は、チタン化合物(C)を含有しない比較例4-1のEVOH樹脂組成物、チタン化合物(C)を特定の範囲よりも多量に含有する比較例4-2のEVOH樹脂組成物に比べて、5%重量減少温度と10%重量減少温度がともに高く、熱安定性に優れることがわかる。

また、実施例4-1、4-2のEVOH樹脂組成物からなる層を備える多層構造体も、熱劣化が抑制され熱安定性に優れるものである。

[0384] <<第5の態様>>

<実施例5-1>

EVOH樹脂(A)として、エチレン構造単位の含有量29モル%、ケン化度99.6モル%、MFR4g/10分(210℃、荷重2160g)のEVOH樹脂のペレットを用いた。

また、特定スチレン誘導体(B5)として2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン(富士フイルム和光純薬社製)、チタン化合物(C)として酸化チタン(富士フイルム和光純薬社製)を用いた。

前記EVOH樹脂(A)のペレットに対し、前記特定スチレン誘導体(B5)をEVOH樹脂組成物の質量あたり2000ppm、及び前記酸化チタンを金属換算含有量としてEVOH樹脂組成物の質量あたり0.1ppmとなるようにドライブレンドし、混合物を得た。そして、前記混合物を、プラストグラフ(ブラベンダー社製)を用いて230℃で5分間予熱した後、5分間溶融混練することにより、EVOH樹脂組成物を得た。得られたEVOH樹脂組成物を、粉砕機(ソメタニ産業社製、SKR16-240)を用い、650rpmにて粉砕して粉砕物とした。

[0385] <実施例5-2>

実施例5-1において、酸化チタンの配合量を金属換算量としてEVOH樹脂組成物の質量あたり1ppmに変更した以外は、実施例5-1と同様にしてEVOH樹脂組成物の粉砕物を得た。

[0386] <比較例5-1>

実施例5-1において、酸化チタンを用いなかった以外は、実施例5-1と同様にしてEVOH樹脂組成物の粉砕物を得た。

[0387] <比較例5-2>

実施例5-1において、酸化チタンの配合量を金属換算量としてEVOH樹脂組成物の質量あたり5ppmに変更した以外は、実施例5-1と同様に

してEVOH樹脂組成物の粉碎物を得た。

[0388] 得られた実施例5-1、5-2、及び比較例5-1、5-2のEVOH樹脂組成物の粉碎物を用いて、下記の熱安定性評価を行った。結果を後記の表5-1に示す。

[0389] [熱安定性評価]

得られたEVOH樹脂組成物の粉碎物を5mg用い、熱重量測定装置（PerkinElmer社製、Pyris 1 TGA）により、窒素雰囲気下、気流速度：20mL／分、温度範囲：30～550℃の条件にて、重量が測定前重量の95％に減少した時点の温度（5％重量減少温度）、及び重量が測定前重量の90％に減少した時点の温度（10％重量減少温度）を測定した。かかる温度が高いほど、熱安定性に優れることを意味する。

[0390]

[表5-1]

	特定スチレン誘導体（B5）の含有量（ppm）	チタン化合物（C）の金属換算含有量（ppm）	特定スチレン誘導体（B5）の含有量／チタン化合物（C）の金属換算含有量	熱安定性評価	
				5%重量減少温度(℃)	10%重量減少温度(℃)
実施例5-1	2000	0.1	20000	334	355
実施例5-2	2000	1	2000	330	352
比較例5-1	2000	0	—	329	350
比較例5-2	2000	5	400	325	347

[0391] 前記表5－1から、特定スチレン誘導体（B5）と特定微量のチタン化合物（C）とを含有する実施例5－1、5－2のEVOH樹脂組成物は、チタン化合物（C）を含有しない比較例5－1のEVOH樹脂組成物、チタン化

合物（C）を特定の範囲よりも多量に含有する比較例5－2のEVOH樹脂組成物に比べて、5%重量減少温度と10%重量減少温度がともに高く、熱安定性に優れることがわかる。

また、実施例5－1、5－2のEVOH樹脂組成物からなる層を備える多層構造体も、熱劣化が抑制され熱安定性に優れるものである。

[0392] なお、上記第1～5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。

[0393] 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

[0394] 本変性EVOH樹脂組成物は、溶融成形時の熱劣化が抑制されることから、各種食品の他、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、医薬品等の各種包装材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）と、長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属化合物（チタン化合物を除く）（B1）、ポリオレフィン系樹脂（B2）、オレフィン系ポリマー（B3）、ポリアミド系樹脂（B4）、及び α 位に置換基を有するスチレン誘導体（B5）からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物（B）と、チタン化合物（C）とを含有するエチレンービニルアルコール系共重合体組成物であって、
- 前記オレフィン系ポリマー（B2）が、オレフィン系熱可塑性エラストマー、脂肪族系ゴム、及びアイオノマーからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、
- 前記チタン化合物（C）の金属換算含有量がエチレンービニルアルコール系共重合体組成物の質量あたり0.00005ppm以上5ppm未満であるエチレンービニルアルコール系共重合体組成物。
- [請求項2] 前記（B）成分に対するエチレンービニルアルコール系共重合体（A）の質量含有比率（A）／（B）が、1／99～99／1である請求項1記載のエチレンービニルアルコール系共重合体組成物。
- [請求項3] 前記エチレンービニルアルコール系共重合体（A）とチタン化合物（C）の総和質量あたりのチタン化合物（C）の金属換算含有量が、0.001～3ppmである請求項1又は2に記載のエチレンービニルアルコール系共重合体組成物。
- [請求項4] 前記長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属化合物（B1）の金属換算含有量が、エチレンービニルアルコール系共重合体組成物の質量あたり0.1～500ppmである請求項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組成物。
- [請求項5] 前記長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属化合物（B1）が、亜鉛化合物である請求項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組成物。

- [請求項6] 前記長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属化合物（B1）が、カルボン酸塩である請求項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組成物。
- [請求項7] 前記ポリオレフィン系樹脂（B2）が、密度が 0.89 g/cm^3 以上のポリオレフィン系樹脂である請求項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組成物。
- [請求項8] 前記ポリオレフィン系樹脂（B2）が、ポリプロピレンである請求項1～3, 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組成物。
- [請求項9] 前記 α 位に置換基を有するスチレン誘導体（B5）の含有量が、エチレンービニルアルコール系共重合体組成物の質量あたり1～10000ppmである請求項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組成物。
- [請求項10] 前記 α 位に置換基を有するスチレン誘導体（B5）が、 α -メチルスチレン誘導体である請求項1～3, 9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組成物。
- [請求項11] 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組成物を製造する方法であって、前記（A）と前記（B）と前記（C）とを含有する組成物原料を熔融混合する工程を備える、エチレンービニルアルコール系共重合体組成物の製造方法。
- [請求項12] 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組成物からなる熔融成形用材料。
- [請求項13] 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組成物からなるペレット。
- [請求項14] 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組成物からなる層を少なくとも1層備える多層構造体。
- [請求項15] 請求項14記載の多層構造体の製造方法であって、前記エチレンービニルアルコール系共重合体組成物からなる層を熔融成形する工程を

備える、多層構造体の製造方法。