

明 細 書

発明の名称：

溶融成形用エチレンービニルアルコール系共重合体組成物、ペレットおよび多層構造体

技術分野

[0001] 本発明は、エチレンービニルアルコール系共重合体（以下、「EVOH樹脂」と略記することがある。）を主成分とする溶融成形用EVOH樹脂組成物、ペレットおよび多層構造体に関するものであり、さらに詳しくは、加熱後の着色が抑制された溶融成形用EVOH樹脂組成物、ペレットおよび多層構造体に関するものである。

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、酸素がほとんど無い状態の押出成形機内部でも、高温溶融状態で酸化・架橋反応が起こり、着色やゲル化等の問題が発生する傾向がある。かかる課題を解決するために、例えば特許文献1では、エチレン含有量が20～60モル%、ケン化度が90モル%以上のエチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物（A）、酢酸（B）、酢酸マグネシウムおよび／または酢酸カルシウム（C）を含有してなり、かつ（B）の含有量が（A）100重量部に対して0.05重量部以下、（C）の含有量が金属換算で（A）100重量部に対して0.001～0.02重量部であることを特徴とする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、更には該成形物を積層体とした場合にも臭気低減されており、延伸や深絞り等の二次加工後も該積層体の層間接着

性にも優れる樹脂組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平 1 1 - 1 0 6 5 9 2 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 近年、成形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要求に伴って、成形装置が高機能化する傾向がある。その反面、高機能化により複雑化した成形装置内で樹脂が熱劣化し、着色等が発生して製品の生産性が低下する傾向があり、さらなる改善が求められていた。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記実情に鑑み鋭意検討した結果、EVOH樹脂の配合剤として、アルカリ土類金属化合物を微量の鉄化合物と併用することで、加熱時に着色抑制効果が得られることを見出した。

[0007] すなわち、本発明は、EVOH樹脂（A）、アルカリ土類金属化合物（B）および鉄化合物（C）を含有するEVOH樹脂組成物であって、鉄化合物（C）の含有量がEVOH樹脂組成物の重量あたり、金属換算にて0.01～20ppmであることを特徴とする溶融成形用EVOH樹脂組成物を第一の要旨とし、上記溶融成形用EVOH樹脂組成物からなるペレットを第二の要旨とする。さらに、本発明は、上記溶融成形用EVOH樹脂組成物からなる層を備える多層構造体を第3の要旨とする。

発明の効果

[0008] 本発明の溶融成形用EVOH樹脂組成物は、EVOH樹脂（A）、アルカリ土類金属化合物（B）および鉄化合物（C）を含有するEVOH樹脂組成物であって、鉄化合物（C）の含有量がEVOH樹脂組成物の重量あたり、金属換算にて0.01～20ppmであるため、溶融成形等の加熱時の着色

を抑制することができる。

[0009] また、本発明のなかでも、特に、上記アルカリ土類金属化合物（B）の含有量がEVOH樹脂組成物の重量あたり金属換算で0.1～500ppmであると、より熔融成形等の加熱時の着色を抑制することができるものとすることができる。

[0010] そして、本発明のなかでも、特に、上記鉄化合物（C）の金属換算含有量に対する、上記アルカリ土類金属化合物（B）の金属換算含有量の重量比が、0.005～50000であると、より一層熔融成形等の加熱時の着色を抑制することができるものとすることができる。

[0011] さらに、本発明のなかでも、特に、上記アルカリ土類金属化合物（B）がカルボン酸塩であると、より一層熔融成形等の加熱時の着色を抑制することができるものとすることができる。

[0012] また、本発明の熔融成形用EVOH樹脂組成物からなるペレットは、熔融成形等の加熱時に着色抑制効果が良好なことから、熔融成形により各種成形物として例えば食品、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。

[0013] そして、本発明の熔融成形用EVOH樹脂組成物からなる層を備える多層構造体は、例えば、食品、薬品、農薬等の包装材料として特に有用である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の構成につき詳細に説明するが、これらは望ましい実施態様の一例を示すものであり、これらの内容に限定されるものではない。

[0015] 本発明の熔融成形用EVOH樹脂組成物に用いるEVOH樹脂組成物は、EVOH樹脂（A）を主成分とし、アルカリ土類金属化合物（B）および鉄化合物（C）を含有するものである。本発明の熔融成形用EVOH樹脂組成物は、ベース樹脂がEVOH樹脂（A）である。すなわち、EVOH樹脂組成物におけるEVOH樹脂（A）の含有量は、通常70重量%以上であり、好ましくは80重量%以上であり、より好ましくは90重量%以上であり、特に好ましくは95重量%以上である。以下、本発明の熔融成形用EVOH

樹脂組成物を、「EVOH樹脂組成物」と称することがある。

以下に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。上記ビニルエステル系モノマーとしては、経済的な面から、一般的には酢酸ビニルが用いられる。

[0017] エチレンとビニルエステル系モノマーとの重合法としては、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。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。

[0018] 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] 上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。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、通常炭素数3～20、好ましくは炭素数4～10、特に好ましくは炭素数4～7の脂肪族ビニルエステルを用いることができる。これらは通常単独で用いるが、必要に応じて複数種を同時に用いてもよい。

[0020] EVOH樹脂 (A) における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、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。かかる含有量が低すぎる場合は、高湿下のガスバリア性、延伸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、ISO14663に基づいて測定することができる。

[0021] EVOH樹脂(A)におけるビニルエステル成分のケン化度は、エチレン-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、通常90～100モル％、好ましくは95～100モル％、特に好ましくは99～100モル％である。かかるケン化度が低すぎる場合にはガスバリア性、熱安定性、耐湿性等が低下する傾向がある。

かかるEVOH樹脂(A)のケン化度は、JIS K6726(ただし、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。

[0022] また、該EVOH樹脂(A)のメルトフローレート(MFR)(210℃、荷重2160g)は、通常0.5～100g/10分であり、好ましくは1～50g/10分、特に好ましくは3～35g/10分である。かかるMFRが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熔融押出しが困難となる傾向がある。

かかるMFRは、EVOH樹脂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。

[0023] 本発明で用いられるEVOH樹脂(A)には、本発明の効果を阻害しない範囲(例えば、EVOH樹脂(A)の10モル％以下)で、以下に示すモノマーに由来する構造単位が、さらに含まれていてもよい。

上記モノマーとしては、プロピレン、1-ブテン、イソブテン等のオレフィン類、3-ブテン-1-オール、3-ブテン-1,2-ジオール、4-ペンテン-1-オール、5-ヘキセン-1,2-ジオール等のヒドロキシ基

含有 α -オレフィン類やそのエステル化物、アシル化物等の誘導体；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-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炭素数1～18のモノまたはジアルキルエステル類；アクリルアミド、炭素数1～18のN-アルキルアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、2-アクリルアミドプロパンスルホン酸あるいはその塩、アクリルアミドプロピルジメチルアミンあるいはその酸塩あるいはその4級塩等のアクリルアミド類；メタアクリルアミド、炭素数1～18のN-アルキルメタクリルアミド、N, N-ジメチルメタクリルアミド、2-メタクリルアミドプロパンスルホン酸あるいはその塩、メタクリルアミドプロピルジメチルアミンあるいはその酸塩あるいはその4級塩等のメタクリルアミド類；N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド等のN-ビニルアミド類；アクリルニトリル、メタクリルニトリル等のシアン化ビニル類；炭素数1～18のアルキルビニルエーテル、ヒドロキシア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。

[0024] 特に、側鎖に1級水酸基を有する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く、なかでも、ヒドロキシ基含有 α -オレフィン類を共重合したEVOH樹脂が好ましく、特に、1, 2-ジオール構造を側鎖に有するEVOH樹脂が好ましい。

特に、側鎖に1級水酸基を有するEVOH樹脂である場合、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樹脂の通常0.1～20モル%、さらには0.5～15モル%、特に1～10モル%が好ましい。

[0025] また、本発明で用いるEVOH樹脂(A)としては、ウレタン化、アセタール化、シアノエチル化、オキシアルキレン化等の「後変性」されたものであってもよい。

[0026] さらに、本発明で使用されるEVOH樹脂(A)は、異なる他のEVOH樹脂との混合物であってもよく、かかる他のEVOH樹脂としては、ケン化度が異なるもの、重合度が異なるもの、共重合成分が異なるもの等をあげることができる。

[0027] [アルカリ土類金属化合物(B)]

本発明のEVOH樹脂組成物は、アルカリ土類金属化合物(B)を含有する樹脂組成物であり、EVOH樹脂組成物全体に対し、アルカリ土類金属化合物(B)が重量基準で通常1～1000ppm含有されている。上記アルカリ土類金属化合物(B)の含有量は、好ましくは10～800ppm、特に好ましくは50～500ppmである。

また、アルカリ土類金属化合物(B)の金属重量換算での含有量は、EVOH樹脂組成物全体に対し、通常0.1～500ppm、好ましくは0.5～300ppm、より好ましくは1～200ppm、特に好ましくは2～150ppmである。

上記含有量が多すぎる場合は熱安定性が低下する傾向があり、少なすぎる場合はEVOH樹脂組成物の成形性が低下する傾向がある。

[0028] なお、上記アルカリ土類金属化合物(B)の含有割合の基準となるEVOH樹脂組成物は、EVOH樹脂(A)、アルカリ土類金属化合物(B)、鉄

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。

[0029] 本発明に用いるアルカリ土類金属化合物（B）のアルカリ土類金属種としては、例えば、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ラジウムがあげられる。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。これらのうち、市場入手性や経済性の点で好ましくはマグネシウム、カルシウムである。

[0030] 本発明に用いるアルカリ土類金属化合物（B）としては、上記のアルカリ土類金属の塩、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アルカリ土類金属酸化物またはアルカリ土類金属塩が好ましく、特にアルカリ土類金属塩が好ましい。上記のアルカリ土類金属酸化物としては、例えば、酸化マグネシウム、酸化カルシウム等があげられる。上記のアルカリ土類金属塩としては、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があげられる。

本発明に用いるアルカリ土類金属化合物（B）は、経済性や分散性の点から、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。

[0031] なかでも加熱時の粘度低下効果に優れる点で、カルボン酸塩が好ましい。かかるカルボン酸塩としては飽和または不飽和のカルボン酸塩があげられる。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、セバチン酸塩等の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。市場入手性の点で好ましくは直鎖飽和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る。

かかるカルボン酸塩のアニオンの炭素数は通常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6～20である。

また、複数種のアルカリ土類金属化合物（B）を用いた時のアルカリ土類金属化合物の含有量は、全アルカリ土類金属化合物（B）を合計した含有量である。

[0032] そして、上記アルカリ土類金属化合物（B）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を用いることができる。なかでも粉末状であることが好ましい。

[0033] 本発明のEVOH樹脂組成物におけるアルカリ土類金属化合物（B）の含有量は、例えば、本発明のEVOH樹脂組成物を、加熱灰化したものを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ができる。

[0034] [鉄化合物（C）]

本発明のEVOH樹脂組成物は、EVOH樹脂（A）、アルカリ土類金属化合物（B）および鉄化合物（C）を含有し、かつ鉄化合物（C）の配合量が特定微量であることが特徴である。かかる構成を採用することにより、EVOH樹脂組成物の加熱後の着色が抑制されることを見出した。

[0035] 一般的に、EVOH樹脂にアルカリ土類金属塩を配合することで加熱時に経時的に減粘傾向を示すことが知られている。かかるメカニズムは明らかではないが、アルカリ土類金属化合物を配合することでEVOH樹脂組成物が塩基性となり、何らかのアニオンが求核剤となりEVOH樹脂の主鎖炭素に結合する水素を引き抜く等して主鎖の分解反応を引き起こし、EVOH樹脂の主鎖が切断されるためと推測される。EVOH樹脂の加熱後の着色は、上記反応の際にEVOH樹脂の主鎖に二重結合構造が生成し、かかる構造が再び反応起点となり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推測される。

[0036] 本発明では、アルカリ土類金属化合物（B）と特定微量の鉄化合物（C）とを併用することにより、かかる着色が抑制される。すなわち、鉄は3価のイオンとして安定であり、微量であっても上記の様な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し、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、本発明では予想外にも、アルカリ土類金属化合物（Ｂ）と鉄化合物（Ｃ）とを併用することで加熱時の経時的な減粘効果が増強されることを見出した。

[0037] 本発明のＥＶＯＨ樹脂組成物は、鉄化合物（Ｃ）の含有量が、ＥＶＯＨ樹脂組成物の重量あたり金属換算にて０．０１～２０ｐｐｍである。好ましくは０．０３～８ｐｐｍであり、特に好ましくは０．０５～３ｐｐｍ、殊に好ましくは０．０５～０．８ｐｐｍである。

上記鉄化合物（Ｃ）の含有量が少なすぎると加熱後の着色抑制効果が低下する傾向があり、逆に多すぎると成形物が着色する傾向がある。

[0038] ここで、鉄化合物（Ｃ）の含有量とは、下記の方法で測定されたものである。

<鉄化合物（Ｃ）の分析>

ＥＶＯＨ樹脂組成物ペレットの粉碎物０．５ｇを赤外線加熱炉、酸素気流中で６５０℃にて１時間灰化处理し、灰分を酸溶解して純水で定容したものを試料溶液とする。この溶液を、Agilent Technologies社製 ICP質量分析装置 7500ce型にて、ICP-MS標準添加法で測定する。

[0039] なお、かかる鉄化合物（Ｃ）は、ＥＶＯＨ樹脂組成物中で、例えば、酸化物、水酸化物、塩化物、鉄塩として存在する場合の他、イオン化した状態、あるいは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。上記酸化物としては、例えば、酸化第二鉄、四三酸化鉄、亜酸化鉄等があげられる。上記塩化物としては、例えば、塩化第一鉄、塩化第二鉄等があげられる。上記水酸化物としては、例えば、水酸化第一鉄、水酸化第二鉄等があげられる。上記鉄塩としては、例えば、リン酸鉄、硫酸鉄等の無機塩やカルボン酸（酢酸、酪酸、ステアリン酸等）鉄等の有機塩があげられる。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。

[0040] EVOH樹脂組成物における分散性の点で、鉄化合物（C）は水溶性であることが好ましい。また、分散性と生産性の観点から、その分子量は通常100～10000、好ましくは100～1000、特に好ましくは100～500である。

[0041] 本発明に用いるEVOH樹脂組成物における上記鉄化合物（C）の金属換算含有量に対する前記アルカリ土類金属化合物（B）の含有量の重量比は、通常0.2～50000であり、好ましくは1～10000であり、特に好ましくは50～8000、殊に好ましくは800～5000である。

また、上記鉄化合物（C）の金属換算含有量に対する、前記アルカリ土類金属化合物（B）の金属換算含有量の重量比は、通常0.005～50000であり、好ましくは1～30000であり、特に好ましくは10～10000であり、殊に好ましくは30～5000である。

上記の値が大きすぎる場合、熱安定性を妨げるという傾向があり、小さすぎる場合成形物が着色する傾向がある。

[0042] [その他の熱可塑性樹脂]

本発明に用いる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、EVOH樹脂組成物の通常30重量%以下、好ましくは20重量%以下、特に好ましくは10重量%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る。例えば、具体的には、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、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアクリル系樹脂、アイオノマー、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、エチレンーメタクリル酸共重合体、エチレンーメタクリル酸エステル共重合体、ポリ塩化ビニリデン、ビニルエステル系樹脂、ポリエステルエラストマー、ポリウレタンエラストマー、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン等が挙げられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0043] [その他の配合剤]

また、本発明のEVOH樹脂組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲において、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。例えば、可塑剤（例えばエチレングリコール、グリセリン、ヘキサンジオ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、光触媒酸化チタン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アルカリ土類金属以外の金属塩等、ハイドロキノン、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、ビスーサリチルアルデヒドイミンコバルト、テトラエチレンペンタミンコバルト、コバルトーシッフ塩基錯体、ポルフィリン類、大環状ポリアミン錯体、ポリエチレンイミンコバルト錯体等の含窒素化合物と鉄以外の遷移金属との配位結合体、テルペン化合物、アミノ酸類とヒドロキシル基含有還元性物質の反応物、トリフェニルメチル化合物等の有機化合物系酸素吸収剤；窒素含有樹脂と鉄以外の遷移金属との配位結合体（例えば、メチルキシリレンジアミン（MXD）ナイロンとコバルトの組合せ）、三級水素含有樹脂と鉄以外の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鉄以外の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）や過酸化物捕捉剤（市販の酸化防止剤等）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（ただし、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。

[0044] [EVOH樹脂組成物の製造方法]

本発明のEVOH樹脂組成物を製造する方法としては、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

れらを任意に組み合わせることも可能である。

- [0045] 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、アルカリ土類金属化合物 (B) および鉄化合物 (C) の少なくとも一方を、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。
- [0046] 溶融混合法としては、例えば、(ii) EVOH樹脂 (A) ペレットと、アルカリ土類金属化合物 (B) および鉄化合物 (C) の少なくとも一方の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) にアルカリ土類金属化合物 (B) および鉄化合物 (C) 少なくとも一方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挙げられる。
- [0047] 溶液混合法としては、例えば、(iv) 市販のEVOH樹脂 (A) ペレットを用いて溶液を調製し、ここにアルカリ土類金属化合物 (B) および鉄化合物 (C) の少なくとも一方を配合し、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、EVOH樹脂の均一溶液 (水／アルコール溶液等) にアルカリ土類金属化合物 (B) および鉄化合物 (C) の少なくとも一方を含有させた後、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。
- [0048] 含浸法としては、例えば (vi) EVOH樹脂 (A) ペレットを、アルカリ土類金属化合物 (B) および鉄化合物 (C) の少なくとも一方を含有する水溶液と接触させ、EVOH樹脂 (A) ペレット中にアルカリ土類金属化合物 (B) および鉄化合物 (C) の少なくとも一方を含有させた後、乾燥する方法等をあげることができる。
- [0049] 本発明においては、上記の異なる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。
- [0050] なお、上記各方法によって得られる本発明のEVOH樹脂組成物ペレット、各方法で用いられるEVOH樹脂 (A) ペレットの形状は任意である。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、

オーバル形または円柱形であり、その大きさは、後に成形材料として用いる場合の利便性の観点から、オーバル形の場合は短径が通常1～10mm、好ましくは2～6mmであり、更に好ましくは2.5～5.5mmであり、長径は通常1.5～30mm、好ましくは3～20、更に好ましくは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。

[0051] また、上記の各方法で用いられる鉄化合物(C)としては、前述のとおり、好ましくは、水溶性の鉄化合物が用いられ、例えば、酸化第二鉄、四三酸化鉄、亜酸化鉄等の酸化物、塩化第一鉄、塩化第二鉄等の塩化物、水酸化第一鉄、水酸化第二鉄等の水酸化物、リン酸鉄、硫酸鉄等の無機塩やカルボン酸(酢酸、酪酸、ステアリン酸等)鉄等の有機塩等の鉄塩があげられる。なお、かかる鉄化合物(C)は、前述のとおり、EVOH樹脂組成物中で、上記の塩として存在する場合の他、イオン化した状態、あるいは樹脂や他の化合物を配位子とした錯体の状態で存在していてもよい。

[0052] また、上記(vi)の方法で用いられる鉄化合物を含有する水溶液としては、上記鉄化合物の水溶液や、鉄鋼材料を各種薬剤を含む水に浸漬することで鉄イオンを溶出させたものを用いることができる。なお、その場合、EVOH樹脂組成物中の鉄化合物(C)の含有量(金属換算)は、EVOH樹脂(A)ペレットを浸漬する水溶液中の鉄化合物の濃度や浸漬温度、浸漬時間等によって制御することが可能である。上記浸漬温度、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。

かかるEVOH樹脂組成物ペレットは公知の手法にて固液分離し、公知の乾燥方法にて乾燥する。かかる乾燥方法として、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。

[0053] 本発明のEVOH樹脂組成物の含水率は、通常、0.01～0.5重量%

であり、好ましくは0.05～0.35重量%、特に好ましくは0.1～0.3重量%である。

[0054] なお、本発明の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。

EVOH樹脂組成物の乾燥前重量(W1)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分間放冷後の重量(W2)を秤量し、下記式より算出する。

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

[0055] このようにして得られたEVOH樹脂組成物のペレットは、そのまま溶融成形に供することが可能であるが、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も好ましい。滑剤の種類としては、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）、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。かかる滑剤の含有量は、EVOH樹脂組成物の通常、5重量%以下、好ましくは1重量%以下である。

[0056] 本発明のEVOH樹脂組成物は、ペレット、あるいは粉末状や液体状といった、さまざまな形態のEVOH樹脂組成物として調製され、各種の成形物の溶融成形用材料として提供される。なお、本発明のEVOH樹脂組成物には、本発明の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。

[0057] そして、かかる成形物としては、本発明のEVOH樹脂組成物ペレットを用いて成形された単層フィルムをはじめとして、本発明のEVOH樹脂組成物ペレットを用いて成形された層を有する多層構造体として実用に供することができる。

[0058] [多層構造体]

本発明の溶融成形用EVOH樹脂組成物を用いて得られる多層構造体は、上記EVOH樹脂組成物からなる層を有するものである。本発明の溶融成形用EVOH樹脂組成物を用いて得られるEVOH樹脂組成物を含む層（以下、単に「EVOH樹脂組成物層」という。）は、本発明の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、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。

[0059] 上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（ブロックおよびランダム）共重合体、エチレンー α -オレフィン（炭素数4～20の α -オレフィン）共重合体等のポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン、プロピレンー α -オレフィン（炭素数4～20の α -オレフィン）共重合体等のポリプロピレン系樹脂、ポリブテン、ポリペンテン、ポリ環状オレフィン系樹脂（環状オレフィン構造を主鎖および側鎖の少なくとも一方を有する重合体）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またはそのエステルでグラフト変性した不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂等の変性オレフィン系樹脂を含む広義のポリオレフィン系樹脂、アイオノマー、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーアクリル酸共重合体、エチレンーアクリル酸エステル共重合体、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂（共重合ポリアミドも含む）、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル系樹

脂、ポリスチレン系樹脂、ビニルエステル系樹脂、ポリエステル系エラストマー、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、芳香族または脂肪族ポリケトン類等があげられる。

[0060] 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およびこれらの不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂等のポリオレフィン系樹脂である。

[0061] 多層構造体の層構成は、本発明の溶融成形用EVOH樹脂組成物から得られる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、上記EVOH樹脂組成物と本発明のEVOH樹脂組成物以外の熱可塑性樹脂との混合物を含みサイクル層を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。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。上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。

[0062] 上記接着性樹脂としては、公知のものを使用でき、基材樹脂「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またはその無水物をポリオレフィン系樹脂に付加反応やグラフト反応等により化学的に結合させて得られるカルボキシル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。上記カルボキシル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（ブロックおよびランダム）共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレンーエチルアクリレート共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレンー酢酸ビニル共重合体、無水マレイン酸変性ポリ環状オレフィン系樹脂、無水マレイン酸グラフト変性ポリオレフィン系樹脂等があげられる。そして、これらから選ばれた１種または２種以上の混合物を用いることができる。

[0063] 多層構造体において、本発明の溶融成形用EVOH樹脂組成物から得られる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。

[0064] 上記基材樹脂、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重量%以下、好ましくは10重量%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。

[0065] 本発明の溶融成形用EVOH樹脂組成物を用いて得られるEVOH樹脂組成物層と上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、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EVOH樹脂組成物を溶融押出ラミネートする方法、EVOH樹脂組成物と基材樹脂とを共押出する方法、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共押出する方法が好ましい。

- [0066] 上記の如き多層構造体は、次いで必要に応じて（加熱）延伸処理が施される。延伸処理は、一軸延伸、二軸延伸のいずれであってもよく、二軸延伸の場合は同時延伸であっても逐次延伸であってもよい。また、延伸方法としてはロール延伸法、テンター延伸法、チューブラー延伸法、延伸ブロー法、真空圧空成形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。
- [0067] なお、延伸後に寸法安定性を付与することを目的として、熱固定を行ってもよい。熱固定は周知の手段で実施可能であり、例えば上記延伸フィルムを、緊張状態を保ちながら通常80～180℃、好ましくは100～165℃で通常2～600秒間程度熱処理を行う。また、本発明の溶融成形用EVOH樹脂組成物から得られた多層延伸フィルムをシュリンク用フィルムとして用いる場合には、熱収縮性を付与するために、上記の熱固定を行わず、例えば延伸後のフィルムに冷風を当てて冷却固定する等の処理を行えばよい。
- [0068] また、場合によっては、上記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。更に多層パリソン（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、溶液または溶融コート処理、製袋加工、深絞り加工、箱加工、チューブ加工、スプリット加工等を行

うことができる。

[0069] 多層構造体（延伸したものを含む）の厚み、さらには多層構造体を構成するEVOH樹脂組成物層、基材樹脂層および接着性樹脂層の厚みは、層構成、基材樹脂の種類、接着性樹脂の種類、用途や包装形態、要求される物性等により一概にいえないが、多層構造体（延伸したものを含む）の厚みは、通常10～5000 μ m、好ましくは30～3000 μ m、特に好ましくは50～2000 μ mである。EVOH樹脂組成物層は通常1～500 μ m、好ましくは3～300 μ m、特に好ましくは5～200 μ mであり、基材樹脂層は通常5～3000 μ m、好ましくは10～2000 μ m、特に好ましくは20～1000 μ mであり、接着性樹脂層は、通常0.5～250 μ m、好ましくは1～150 μ m、特に好ましくは3～100 μ mである。

[0070] さらに、多層構造体におけるEVOH樹脂組成物層の基材樹脂層に対する厚みの比（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、多層構造体におけるEVOH樹脂組成物層の接着性樹脂層に対する厚み比（EVOH樹脂組成物層／接着性樹脂層）は、各層が複数ある場合は最も厚みの厚い層同士の比にて、通常10／90～99／1、好ましくは20／80～95／5、特に好ましくは50／50～90／10である。

[0071] 上記の如く得られたフィルム、シート、延伸フィルムからなる袋およびカップ、トレイ、チューブ、ボトル等からなる容器や蓋材は、一般的な食品の他、マヨネーズ、ドレッシング等の調味料、味噌等の発酵食品、サラダ油等の油脂食品、飲料、化粧品、医薬品等の各種の包装材料容器として有用である。

実施例

[0072] 以下、実施例をあげて本発明を具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、実施例の記載に限定されるものではない。

尚、例中「部」とあるのは、断りのない限り重量基準を意味する。

[0073] 実施例に先立って以下のEVOH樹脂(A)のペレットを準備し、そのEVOH樹脂(A)に含まれている鉄化合物(C)の含有量を測定した。

・EVOH樹脂(A)：エチレン構造単位の含有量29モル%、ケン化度99.6モル%、MFR3.9g/10分(210℃、荷重2160g)のエチレンービニルアルコール共重合体

[0074] [鉄化合物(C)の含有量の測定]

上記EVOH樹脂(A)のペレットを粉碎したサンプル0.5gを赤外線加熱炉で灰化处理(酸素気流中650℃、1時間)し、灰分を酸溶解して純水で定容したものを試料溶液とした。この溶液を下記のICP-MS(Agilent Technologies社製 ICP質量分析装置 7500ce型)を用いて標準添加法で測定した。その結果、鉄化合物(C)の含有量は、金属換算にて0ppmであった。

[0075] <実施例1>

上記EVOH樹脂(A)のペレット100部、アルカリ土類金属化合物(B)としてステアリン酸マグネシウム(堺化学工業社製、SM-PG)0.01部、鉄化合物(C)としてリン酸鉄(III)n水和物(和光純薬工業社製、230乾燥減量20.9重量%)0.000034部をプラストグラフ(ブラベンダー社製)にて、230において5分間予熱したのち5分間熔融混練し、EVOH樹脂組成物を得た。得られたEVOH樹脂組成物を、粉碎機(ソメタニ産業社製、SKR16-240)にて650rpmにて粉碎して粉碎物を得た。かかる粉碎物は、1~5mm角の小片であった。

かかるEVOH樹脂組成物におけるアルカリ土類金属化合物(B)の金属換算含有量は、マグネシウム換算で、4ppmである。また、鉄化合物(C)の金属換算含有量は、0.1ppmである。上記鉄化合物(C)の金属換算含有量に対する、上記アルカリ土類金属化合物(B)の金属換算含有量の重量比は、40である。

[0076] <実施例2>

実施例1においてリン酸鉄(III)n水和物の配合量を0.00034

部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして実施例 2 の E V O H 樹脂組成物およびその粉碎物を得た。

かかる E V O H 樹脂組成物におけるアルカリ土類金属化合物 (B) の金属換算含有量は、マグネシウム換算で、4 p p m である。また、鉄化合物 (C) の金属換算含有量は、1 p p m である。上記鉄化合物 (C) の金属換算含有量に対する、上記アルカリ土類金属化合物 (B) の金属換算含有量の重量比は、4 である。

[0077] <実施例 3>

実施例 1 においてリン酸鉄 (I I I) n 水和物の配合量を 0. 0 0 3 4 部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして実施例 3 の E V O H 樹脂組成物およびその粉碎物を得た。

かかる E V O H 樹脂組成物におけるアルカリ土類金属化合物 (B) の金属換算含有量は、マグネシウム換算で、4 p p m である。また、鉄化合物 (C) の金属換算含有量は、1 0 p p m である。上記鉄化合物 (C) の金属換算含有量に対する、上記アルカリ土類金属化合物 (B) の金属換算含有量の重量比は、0. 4 である。

[0078] <実施例 4>

実施例 1 においてアルカリ土類金属 (B) として酸化マグネシウム (協和化学工業社製、キョーワマグ 3 0) を 0. 0 1 部用いた以外は、実施例 1 と同様にして実施例 4 の E V O H 樹脂組成物およびその粉碎物を得た。

かかる E V O H 樹脂組成物におけるアルカリ土類金属化合物 (B) の金属換算含有量は、マグネシウム換算で、6 0 p p m である。また、鉄化合物 (C) の金属換算含有量は、0. 1 p p m である。上記鉄化合物 (C) の金属換算含有量に対する、上記アルカリ土類金属化合物 (B) の金属換算含有量の重量比は、6 0 0 である。

[0079] <実施例 5>

実施例 1 においてステアリン酸マグネシウムの配合量を 0. 0 3 部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして実施例 5 の E V O H 樹脂組成物およびそ

の粉碎物を得た。

かかるEVOH樹脂組成物におけるアルカリ土類金属化合物(B)の金属換算含有量は、マグネシウム換算で、12ppmである。また、鉄化合物(C)の金属換算含有量は、0.1ppmである。上記鉄化合物(C)の金属換算含有量に対する、上記アルカリ土類金属化合物(B)の金属換算含有量の重量比は、120である。

[0080] <比較例1>

実施例1において、リン酸鉄(III)_n水和物を配合しなかった以外は同様にして比較例1のEVOH樹脂組成物およびその粉碎物を得た。

[0081] 下記に示す方法により実施例1～5および比較例1のEVOH樹脂組成物の着色評価および熱安定性評価を行った。結果を後記表1に示す。

[0082] [着色評価]

上記のEVOH樹脂組成物の粉碎物をサンプルとし、日本電色工業社製 分光色差計 SE6000にて加熱前のYI値を測定した。このとき、内径32mm、高さ30mmの円筒にサンプルを充填し擦りきった状態で測定に供した。また、かかるサンプルを空気雰囲気下のオープン内で150℃、5時間加熱処理した後、同様にして加熱後のYI値を測定した。かかる加熱前のYI値に対する加熱後のYI値の比を算出した。かかる値が大きいほど、樹脂組成物が加熱後に黄色く着色していることを意味する。

[0083] [動的粘度挙動]

上記のEVOH樹脂組成物の粉碎物をブラストグラフ(ブラベンダー社製)にて、230℃50rpmの条件下で5分間予熱したのち120分間熔融混合した。測定開始から5分目のトルクを測定開始時(0分目)のトルクで除した数値にて評価した。かかる値が低いほど、加熱時粘度上昇が抑制されていることを意味する。また、測定開始時(0分目)のトルクを測定終了時(120分目)時点でのトルクで除した数値にて評価した。かかる値が高いほど、経時的な粘度上昇が抑制されており、動的粘度挙動が優れていることを意味する。

[0084] [表1]

	アルカリ土類金属 化合物(B)		金属換算での 鉄化合物(C) の含有量 (ppm)	アルカリ土類金 属化合物(B) の金属換算含 有量/鉄化合 物(C)の金属 換算含有量	YI 加熱前	YI 加熱後	YI 加熱後/ 加熱前	動的 粘度挙動 (5分/ 0分)	動的 粘度挙動 (0分/ 120分)
	種類	金属換算 での含有量 (ppm)							
実施例1	ステアリン酸 マグネシウム	4	0.1	40	39.3	58.0	1.5	0.96	2.21
実施例2	ステアリン酸 マグネシウム	4	1	4	40.5	57.0	1.4	0.95	2.06
実施例3	ステアリン酸 マグネシウム	4	10	0.4	32.6	48.5	1.5	0.94	2.10
実施例4	酸化 マグネシウム	60	0.1	600	37.5	59.6	1.6	0.99	2.63
実施例5	ステアリン酸 マグネシウム	12	0.1	120	47.1	63.4	1.3	0.91	4.38
比較例1	ステアリン酸 マグネシウム	4	—	—	35.0	58.0	1.7	1.01	1.89

[0085] 本発明のEVOH樹脂組成物を用いた実施例1～5では、鉄化合物(C)を含有しない比較例1よりも加熱前後のYI値の比が小さかった。かかる結果より、本発明の溶融成形用EVOH樹脂組成物は加熱時の着色が抑制されていることがわかる。

さらに、本発明の溶融成形用EVOH樹脂組成物を用いた実施例1～5では、鉄化合物(C)を含有しない比較例1よりも動的粘度挙動(5分/0分)が低下し、動的粘度挙動(0分/120分)が上昇した。これは、加熱により経時的にEVOH樹脂組成物が粘度低下することを意味しており、ロングラン成形性が良好であることがわかる。

[0086] 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

[0087] 本発明の溶融成形用EVOH樹脂組成物は、加熱後の着色が抑制され、かつロングラン成形性が優れていることから、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、医薬品等の各種の包装材料として有用である。