

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法、ペレット、
多層構造体及びその製法

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組成物及びその製法、ペレット、並びに多層構造体及びその製法、さらに多層構造体から得られる各種物品に関する。

背景技術

[0002] 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）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] とりわけ、低ケン化度のEVOH樹脂を配合した樹脂組成物は、透明性及び二次加工性の良好な樹脂組成物として、熱成形容器等に広く使用されている。

また、低ケン化度のEVOH樹脂組成物層を少なくとも1層有する熱収縮性多層フィルムは、延伸性、熱収縮性、ガスバリア性、熱収縮後の透明性に優れている。

[0004] 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、溶融成形時の加熱による分解温度を上げるなど熱安定性の点で改善が求められている。

[0005] 上記の課題に対し、例えば特許文献1では、特定量のアルカリ金属塩（A）、特定量のカルボン酸又はその塩（C）、ケン化度が80～99モル%であるEVOH樹脂を含有するEVOH樹脂組成物において、ケン化度が低いEVOHは、ケン化度が高い通常のEVOHに比べて柔軟性に優れるために

、ガスバリア性よりも柔軟性が重要視される用途で使用されている。特に、高ケン化度のEVOHに対して低ケン化度のEVOHを配合した樹脂組成物は、透明性及び二次加工性の良好な樹脂組成物として、熱成形容器等に広く使用されていることが開示されている。

[0006] また、特許文献2では、再酢化法により酢酸ビニル成分のケン化度を低下させたエチレン含有量20～60モル％、ケン化度98モル％以下のEVOHを含有する樹脂組成物層を少なくとも1層有することを特徴とする熱収縮性多層フィルムが、延伸性、熱収縮性、ガスバリア性、熱収縮後の透明性に優れていることが開示されている。

[0007] さらに、特許文献3では、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(A)及び有機チタネート(B)を含有することを特徴とする樹脂組成物が、インフレーション成形等の製膜時にTD(幅)方向の厚みのばらつきが抑制できることが開示され、実施例でテトラ-*i*-プロピルチタネート(B)0.003部(チタン換算で0.0005部)を使用していることが開示されている。

[0008] そして、特許文献4では、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。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2005-068414号公報

特許文献2：特開2000-211068号公報

特許文献3：特開2004-24445号公報

特許文献4：国際公開第2013/146961号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] しかしながら、特許文献1、2では、低ケン化EVOH樹脂組成物が溶融

成形時等の熱安定性が十分ではなく、さらなる改善の余地があるものである。また、特許文献3では、EVOH樹脂組成物においてチタンが5ppm含まれていると、特定の温度でEVOH樹脂の分解反応が急激に進行するため、押出成形における押出安定性が低い傾向がある。さらに、特許文献4では、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。そのため、このような揮発する化合物を用いることないEVOH樹脂組成物が求められている。

[0011] 本発明は、熔融成形時のEVOH樹脂の熱分解温度を向上させ熱安定性に優れるEVOH樹脂組成物を提供する。

課題を解決するための手段

[0012] しかるに、本発明者等がかかる事情に鑑み、低ケン化度のEVOH樹脂に、特定微量のチタン化合物を加えることにより、熔融成形時における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。

[0013] 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、及びチタン化合物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、

前記エチレンービニルアルコール系共重合体のケン化度が91モル%を超え99.5モル%以下であり、

前記チタン化合物の金属換算含有量が、前記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0.001ppm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。

[2]

前記チタン化合物の金属換算含有量が、前記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0.001ppm以上0.9ppm以下である、[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]

[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からなる、ペレット。

[4]

[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、又は [3] に記載のペレットからなる層を少なくとも 1 層備える、多層構造体。

[5]

[4] に記載の多層構造体からなる、熱成形容器。

[6]

[4] に記載の多層構造体からなる、包装用フィルム。

[7]

[4] に記載の多層構造体からなる、多層シュリンクフィルム。

[8]

[4] に記載の多層構造体からなる、深絞り成形用フィルム。

[9]

[4] に記載の多層構造体からなる、農業用フィルム。

[10]

[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を製造する方法であって、

エチレンービニルアルコール系共重合体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、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。

[11]

[4] に記載の多層構造体を製造する方法であって、

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。

発明の効果

[0014] 本発明のEVOH樹脂組成物は、溶融成形時のEVOH樹脂の熱分解温度を向上させ熱安定性に優れる。

発明を実施するための形態

[0015] 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、本明細書において「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」旨の意図も包含する。

本明細書において段階的に記載されている数値範囲については、ある段階の数値範囲の上限値又は下限値を、他の段階の数値範囲の上限値又は下限値と任意に組み合わせることができる。また、本明細書に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えることもできる。

また、本明細書において「フィルム」とは「テープ」や「シート」をも含めた意味である。

[0016] <EVOH樹脂組成物>

本発明の一実施態様に係る低ケン化度のEVOH樹脂組成物（以下、「本EVOH樹脂組成物」と称する）は、低ケン化度のEVOH樹脂を主成分とし、特定微量のチタン化合物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樹脂であり、本EVOH樹脂組成物におけるEVOH樹脂の含有量は、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。

[0017] [EVOH樹脂]

本発明で用いるEVOH樹脂は、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。

[0018] 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挙げられるが、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。

[0019] 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。

[0020] 前記EVOH樹脂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25～57モル%、より好ましくは30～55モル%、さらに好ましくは35～53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、二次加工性や柔軟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] 前記EVOH樹脂におけるケン化度は、91モル%を超え99.5モル%以下であり、好ましくは93~99.3モル%、より好ましくは95~99モル%である。さらに下限値として96モル%以上であることが好ましく、最も好ましくは97モル%以上である。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樹脂のケン化度は、下記の方法で測定することができる。

[0022] [ケン化度]

EVOH約50mgをバイアル瓶に秤量し、ジメチルスルホキシド-d6（DMSO-d6）1mLを加え50℃で加熱攪拌することで溶解し、下記条件でNMR測定を実施。〈測定条件〉

- ・装置名 : Bruker社製 超伝導核磁気共鳴装置「AVANCE III HD 400」
- ・観測周波数 : 400MHz
- ・溶媒 : DMSO-d6
- ・ポリマー濃度 : 5w/v%
- ・測定温度 : 50℃
- ・積算回数 : 16回

〈解析方法〉

測定したスペクトルより、4.0-3.3ppmのケミカルシフトのピークの積分値（I1）及び2.0ppmのケミカルシフトのピークの積分値（I2）を求める。ここで、4.0-3.3ppmのケミカルシフトのピークは、主にヒドロキシ基に隣接したメチン水素に由来するものであり、2.0ppmのケミカルシフトのピークは、未ケン化の酢酸ビニル単位中のメチル水素に由来するものである。これらの積分値から下記式によりケン化度が算

出される。

[式]

$$(3 \times I1) / \{ (3 \times I1) + I2 \} \times 100$$

[0023] 前記EVOH樹脂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。

[0024] また、前記EVOH樹脂には、本発明の効果を阻害しない範囲で、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(例えばEVOH樹脂の10モル%以下)。

前記モノマーとしては、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-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。

[0025] なかでも、ヒドロキシ基含有 α -オレフィン類が好ましく、特には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。

[0026] 前記EVOH樹脂が、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樹脂の通常0.1～2
0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。

[0027] また、前記EVOH樹脂としては、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。

[0028] 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。EVOH樹脂の変性率が高すぎる場合、熱劣化しやすくなり、熱安定性が低下する傾向がある。

[0029] さらに、前記EVOH樹脂は、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。

[0030] [チタン化合物]

前記チタン化合物としては、例えば無機チタン化合物、有機チタン化合物が挙げられる。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。

[0031] 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挙げられる。

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)、亜酸化チタン等が挙げられる。

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挙げられる。

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挙げられる。

前記チタンの無機塩としては、例えばリン酸チタン、硫酸チタン等が挙げられる。

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。

[0032] 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挙げられる。

[0033] なお、前記チタン化合物は、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。

[0034] 前記チタン化合物の平均粒径は、通常0.001～100 μ mであり、好ましくは0.01～50 μ m、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、熱安定性効果に優れる傾向がある。

[0035] 前記チタン化合物の金属換算含有量は、本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0.005～4ppmであり、より好ましくは0.01～3ppmであり、特に好ましくは0.05～2ppmである。さらに上限値として0.9ppm以下であることが好ましく、最も好ましくは0.5ppm以下である。チタン化合物の含有量を前記範囲とすることで、熔融成形時の熱分解を抑制することができ、熱安定性に優れる。また、チタン化合物の含有量が少なすぎると、熱分解を抑制する効果が低下する傾向があり、含有量が多すぎると高温域で分解が急激に進行するため、押出安定性が損なわれる傾向がある。

[0036] 前記チタン化合物の金属換算含有量は、本EVOH樹脂組成物を白金るつばに秤取り、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。

[0037] 一般的にEVOH樹脂は、熱劣化によって熱分解や着色等が発生する。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樹脂の水酸基が脱水され、EVOH樹脂の主鎖に二重結合が生成し、かかる部位が反応起点となり、さらに脱水が促進され、EVOH樹脂の主鎖に共役ポリエン構造が形成されるためと考えられる。

これに対し、本EVOH樹脂組成物は、特定微量のチタン化合物を含有することにより、EVOH樹脂の熱分解温度が向上し、熱安定性に優れるものである。

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によって安定化し、ポリエン構造の形成を抑制しているものと推測される。

[0038] [その他の熱可塑性樹脂]

本 EVOH 樹脂組成物には、EVOH 樹脂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、ポリエステル系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、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。

[0039] [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。上記配合剤としては、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、上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（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。

[0040] [EVOH樹脂組成物の製造方法]

本EVOH樹脂組成物は、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でき、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る。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。

[0041] 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樹脂と、チタン化合物を、タンブラー等を用いてドライブレンドする方法等が挙げられる。

[0042] 前記溶融混合法としては、例えば（ii）ペレット状のEVOH樹脂と、チタン化合物とをドライブレンドしたドライブレンド物を溶融混練する方法や、（iii）溶融状態のEVOH樹脂にチタン化合物を添加して溶融混練する方法等が挙げられる。

[0043] 前記溶液混合法としては、例えば（iv）市販のEVOH樹脂を用いて溶液を調製し、ここにチタン化合物を配合し、凝固成形し、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EVOH樹脂の均一溶液（水／アルコール溶液等）にチタン化合物を含有させた後、凝固成形し、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挙げられる。

[0044] 前記含浸法としては、例えば（vi）ペレット状のEVOH樹脂を、チタン化合物を含有する水溶液と接触させ、EVOH樹脂中にチタン化合物を含有させた後、乾燥する方法等が挙げられる。

前記チタン化合物を含有する水溶液としては、チタン化合物の水溶液や、チタン化合物を、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。

なお、前記含浸法において、チタン化合物の含有量（金属換算）は、EVOH樹脂を浸漬する水溶液中のチタン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。

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。

[0045] 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ることもできる。

[0046] 前述のとおり、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、熔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。

[0047] このような前記各製造方法によって得られる本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、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樹脂の形状、大きさも同様であることが好ましい。

[0048] 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。

[0049] なお、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、下記式より算出する。

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

[0050] また、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も好ましい。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挙げられる。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。

[0051] 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できるものであり、本EVOH樹脂組成物の10%重量減少温度は、

通常 361℃以上であり、好ましくは 365℃以上、より好ましくは 370℃以上である。

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。

[0052] また、本 EVOH 樹脂組成物の 10%重量減少温度から 5%重量減少温度を引いた値は通常 9 以上であり、好ましくは 10 以上、より好ましくは 15 以上である。かかる値が高いほど熱安定性に優れることを意味する。かかる値の上限は、高ければ高い程よいが通常 40 である。

[0053] 前記「5%重量減少温度」、「10%重量減少温度」の測定は、熱重量測定装置を用いて測定することができ、例えば、後記実施例に記載の方法で測定することができる。

[0054] このようにして得られた本 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 樹脂以外の樹脂を混合して得られる樹脂組成物も含まれる。

[0055] 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挙げられる。

[0056] [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。

[0057] 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。

[0058] 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る。

[0059] 本多層構造体の層構成は、本EVOH樹脂組成物層をa（a1、a2、 $\cdot$ $\cdot$ $\cdot$ ）、基材樹脂層をb（b1、b2、 $\cdot$ $\cdot$ $\cdot$ ）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。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。

[0060] 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挙げることができる。上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挙げられる。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。

[0061] 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。

[0062] 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、通常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。

[0063] 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。例えば本多層構造体は、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、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挙げられる。これらのなかでも、コストや環境の観点から考慮して共押出する方法が好ましい。

[0064] 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る傾向があり、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傾向がある。

[0065] 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。

- [0066] 前記延伸処理された本多層構造体をシュリンクフィルム（熱収縮性フィルム）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。
- [0067] 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10～5000 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。
- [0068] 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。
- [0069] 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挙げられる。さらに多層パリソン（ブロー前の中空管状の予備成形物）からチューブやボトル状の多層容器（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）等が挙げられる。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。

[0070] 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容器として有用である。

[0071] さらに、本多層構造体がフィルム形状である場合、本EVOH樹脂組成物が熱安定性に優れることから本多層構造体は、熱成形容器、包装用フィルム、多層シュリンクフィルム、深絞り成形用フィルム、農業用フィルムの材料としても有用である。

農業用フィルムとは、例えばサイレージフィルムや土壌被覆用フィルム等が挙げられる。

実施例

[0072] 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。

[0073] <実施例1>

EVOH樹脂として、エチレン構造単位の含有量38モル%、ケン化度98、5モル%のEVOH樹脂のペレットを用いた。

また、チタン化合物として、酸化チタン（富士フィルム和光純薬社製）を用いた。

前記EVOH樹脂ペレットに対し、前記酸化チタンを金属換算量として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。

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。次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。

[押出条件]

押出機設定温度（℃）：C1／C2／C3／C4
＝160／200／200／200

[0074] ＜実施例2＞

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と同様にしてEVOH樹脂組成物のペレットを得た。

[0075] ＜実施例3＞

エチレン構造単位の含有量38モル％、ケン化度95.2モル％のEVOH樹脂のペレットを用いた以外は、実施例1と同様にしてEVOH樹脂組成物のペレットを得た。

[0076] ＜実施例4＞

エチレン構造単位の含有量44モル％、ケン化度97.6モル％のEVOH樹脂のペレットを用いた以外は、実施例1と同様にしてEVOH樹脂組成物のペレットを得た。

[0077] ＜実施例5＞

エチレン構造単位の含有量51モル％、ケン化度93.7モル％のEVOH樹脂のペレットを用いた以外は、実施例1と同様にしてEVOH樹脂組成物のペレットを得た。

[0078] ＜比較例1＞

酸化チタンを用いなかった以外は、実施例1と同様にしてEVOH樹脂組

成物のペレットを得た。

[0079] <比較例 2>

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1と同様にしてEVOH樹脂組成物のペレットを得た。

[0080] <比較例 3>

エチレン構造単位の含有量38モル%、ケン化度99.97モル%のEVOH樹脂のペレットを用いた以外は、実施例1と同様にしてEVOH樹脂組成物のペレットを得た。

[0081] <比較例 4>

エチレン構造単位の含有量38モル%、ケン化度91モル%のEVOH樹脂のペレットを用いた以外は、実施例1と同様にしてEVOH樹脂組成物のペレットを得た。

[0082] <比較例 5>

エチレン構造単位の含有量44モル%、ケン化度91モル%のEVOH樹脂のペレットを用いた以外は、実施例1と同様にしてEVOH樹脂組成物のペレットを得た。

[0083] 得られた実施例1～5、及び比較例1～5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に示す。

[0084] [熱安定性評価]

得られたEVOH樹脂組成物のペレットを10mg用い、熱重量測定装置（島津製作所社製、TA-60）により、窒素雰囲気下、気流速度：20mL/分、昇温速度：10℃/分、温度範囲：50～550℃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%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%減少温度）を測定し、樹脂組成物の10%減少温度から5%減少温度を引いた値を求めた。かかる値が高いほど、樹脂組成物が遅く分解していることを意味しており、かかる10%減少温度が高いほど、熱安定性に優れることを意味する。

[0085] [表1]

	EVOH樹脂		チタン量 [ppm]	10%減少 温度 [℃]	熱安定性 (10%減少 温度 - 5% 減少温度)
	エチレン構造 単位量 [モル%]	ケン化度 [モル%]			
実施例1	38	98.5	0.1	366.1	14.1
実施例2	38	98.5	1	363.9	9.9
実施例3	38	95.2	0.1	362.8	20.3
実施例4	44	97.6	0.1	376.6	13.5
実施例5	51	93.7	0.1	378.4	14.3
比較例1	38	98.5	0	360.2	13.4
比較例2	38	98.5	5	363.6	8.6
比較例3	38	99.97	0.1	353.9	15.9
比較例4	38	91	0.1	331.9	13.1
比較例5	44	91	0.1	355.1	18.9

[0086] 上記表1から、低ケン化度のEVOH樹脂と特定微量のチタン化合物を含有する実施例1、2のEVOH樹脂組成物は、チタン化合物を含有しない比較例1のEVOH樹脂組成物に比べて10%減少温度が高いことが分かる。また、チタン化合物を特定の範囲を超えて含有する比較例2のEVOH樹脂組成物においては、10%減少温度から5%減少温度を引いた値が小さくなっている。これは急激に分解することを意味し、押出成形における押出安定性が不十分なことが分かる。

また、本発明で規定するケン化度範囲内である、実施例3～5においては、高い10%減少温度を示しつつ、熱安定性に優れることが分かる。これに対し、本発明で規定するケン化度範囲外となる比較例3～5は、10%減少温度が低く、熱により劣化しやすいことが分かる。

[0087] また、実施例のEVOH樹脂組成物からなる層を備える多層構造体も、熱安定性に優れるという効果が得られる。本EVOH樹脂組成物からなる層を備える多層構造体は、熱安定性に優れることから、熱成形容器、包装用フィルム、多層シュリンクフィルム、深絞り成形用フィルム、農業用フィルムの

材料として有用である。

- [0088] 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

- [0089] 本EVOH樹脂組成物は、溶融成形時の熱分解温度が向上し、熱安定性に優れることから、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、及びチタン化合物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、
前記エチレンービニルアルコール系共重合体のケン化度が91モル%を超え99.5モル%以下であり、
前記チタン化合物の金属換算含有量が、前記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0.001ppm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] 前記チタン化合物の金属換算含有量が、前記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0.001ppm以上0.9ppm以下である、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] 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からなる、ペレット。
- [請求項4] 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、又は請求項3記載のペレットからなる層を少なくとも1層備える、多層構造体。
- [請求項5] 請求項4記載の多層構造体からなる、熱成形容器。
- [請求項6] 請求項4記載の多層構造体からなる、包装用フィルム。
- [請求項7] 請求項4記載の多層構造体からなる、多層シュリンクフィルム。
- [請求項8] 請求項4記載の多層構造体からなる、深絞り成形用フィルム。
- [請求項9] 請求項4記載の多層構造体からなる、農業用フィルム。
- [請求項10] 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を製造する方法であって、
エチレンービニルアルコール系共重合体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、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11] 請求項4記載の多層構造体を製造する方法であって、

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解成形する工程を備える、多層構造体の製造方法。