

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、溶融成形用材料、多層構造体、熱成形容器、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及び、多層構造体の製造方法

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組成物、溶融成形用材料、多層構造体、熱成形容器、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及び、多層構造体の製造方法に関する。

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] EVOH樹脂は、エチレン構造単位の含有量（以下、「エチレン含有量」と称する）が大きい程、延伸性が優れる傾向にある。一方、エチレン含有量が大きくなるほど（ビニルアルコール構造単位の含有量（以下、「ビニルアルコール含有量」と称する）が小さくなるほど）、ガスバリア性が低下する。ガスバリア性と延伸性との両立のために、ビニルアルコール含有量が大きい（換言すると、エチレン含有量が小さくケン化度が高い）EVOH樹脂と、ビニルアルコール含有量が小さい（換言すると、エチレン含有量が大きくケン化度が低い）EVOH樹脂とを併用することが提案されている。

[0004] 例えば特許文献1には、エチレン含有量、ケン化度が異なるEVOH樹脂を併用した組成物が開示されている。特許文献1では、併用する2種類のEVOH樹脂のエチレン含有量の差が4モル%以上、ケン化度の差が3モル%以上であり、さらに溶解度パラメータの差が所定以上のEVOH樹脂組成物

を中間層とし、ポリスチレン層と積層した積層体を真空圧空成形した成形品は、透明性、外観に優れ、クラック、偏肉がなく、ガスバリア性も優れていると記載されている。

[0005] また、特許文献2には、エチレン含有量の差が3～20モル%の2種類のEVOH樹脂を含有し、特定のホウ素濃度を有するEVOH樹脂組成物が開示されている。当該EVOH樹脂組成物を中間層とし、接着性樹脂層を介してポリプロピレン層を積層した積層フィルムは、加熱延伸（縦方向に4倍、横方向に6倍の順）しても、白化、スジ等の延伸ムラは認められないことが開示されている。

[0006] 前記技術を用いて、各種の成形品を製造するためには、押出成形、射出成形のような熔融成形が行われるが、EVOH樹脂組成物を熔融成形する際には、熱劣化が生じやすい。特にこのような異なるEVOH樹脂を使用する方法では、異なる融点を有するEVOH樹脂を単一の温度で熔融成形するため、融点の低いEVOH樹脂に熱劣化が生じやすく、熱安定性に劣り、着色が生じやすい傾向がある。

[0007] このような異なるEVOH樹脂を使用する際に生じる着色を改善する方法として、例えば窒素雰囲気下、220℃、50時間熱処理後に測定した分子量が特定の条件を満たすEVOH樹脂を用いる技術が知られている（例えば、特許文献3参照）。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開昭63-230757号公報

特許文献2：特開平8-311276号公報

特許文献3：特開2016-29157号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 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（ロングラン性）が低下する傾向がある。

前記特許文献 1 ～ 3 に開示された EVOH 樹脂組成物は、ガスバリア性、延伸性等の成形性には優れるものの、熔融成形工程時の熱劣化による着色変化の点についてはさらなる改善が求められている。

[0010] そこで、本発明はこのような背景下において、熔融成形時の熱劣化による着色変化が抑制され、ロングラン性に優れた EVOH 樹脂組成物を提供する。

課題を解決するための手段

[0011] しかるに、本発明者はかかる事情に鑑み、エチレン含有量の異なる 2 種以上の EVOH 樹脂を含む EVOH 樹脂に、特定微量のチタン化合物を配合することにより、熱劣化による着色変化が抑制された EVOH 樹脂組成物が得られることを見出した。

[0012] すなわち、本発明は、以下の態様を有する。

[1] エチレン構造単位の含有量が異なる 2 種以上の EVOH 樹脂を含む EVOH 樹脂 (A) と、チタン化合物 (B) とを含有する EVOH 樹脂組成物であって、

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

[2] 前記 EVOH 樹脂 (A) における、最もエチレン構造単位の含有量が多い EVOH 樹脂と、最もエチレン構造単位の含有量が少ない EVOH 樹脂とのエチレン構造単位の含有量の差が 2 モル%以上である [1] 記載の EVOH 樹脂組成物。

[3] 前記 EVOH 樹脂 (A) が、エチレン構造単位の含有量が 35 モル%未満の EVOH 樹脂 (A1) と、エチレン構造単位の含有量が 35 モル%以上の EVOH 樹脂 (A2) を少なくとも含む [1] 又は [2] 記載の EV

OH樹脂組成物。

[4] 前記エチレン構造単位の含有量が35モル%以上のEVOH樹脂(A2)に対する前記エチレン構造単位の含有量が35モル%未満のEVOH樹脂(A1)の質量配合比率(A1/A2)が、1/99~99/1である[3]記載のEVOH樹脂組成物。

[5] [1]~[4]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。

[6] [1]~[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。

[7] [6]記載の多層構造体からなる熱成形容器。

[8] [1]~[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溶融混合する工程を備える、EVOH樹脂組成物の製造方法。

[9] [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

[0013] 本発明のEVOH樹脂組成物は、溶融成形時の熱劣化による着色変化が抑制され、ロングラン性に優れる。

発明を実施するための形態

[0014] 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。

[0015] <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、エチレン含有量が異なる2種以上のEVOH樹脂を含むEVOH樹脂（A）を主成分とし、特定微量のチタン化合物（B）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。

[0016] [EVOH樹脂（A）]

本発明で用いるEVOH樹脂（A）は、エチレン含有量が異なる2種以上のEVOH樹脂を含むものである。また、前記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、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] 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。

[0020] 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。

[0021] 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0.1～20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。

[0022] 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系樹脂を用いることもできる。

[0023] 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、ロングラン性が低下する傾向がある。

[0024] 前述のとおりEVOH樹脂(A)は、エチレン含有量が異なる2種以上のEVOH樹脂を有するものである。なお、本発明においてEVOH樹脂のエチレン含有量は、ISO14663に基づいて測定した値を意味する。

[0025] 前記EVOH樹脂(A)のエチレン含有量は、通常20～60モル%、好ましくは25～50モル%、特に好ましくは25～45モル%である。かかる含有量が少なすぎると、ガスバリア性用途の場合、高湿時のガスバリア性、溶融成形性が低下する傾向があり、逆に多すぎると、ガスバリア性が低下する傾向がある。

[0026] 前記EVOH樹脂(A)は、最もエチレン含有量の大きいEVOH樹脂と、最もエチレン含有量の小さいEVOH樹脂におけるエチレン含有量の差が、2モル%以上であることが好ましく、さらに好ましくは2～25モル%、より好ましくは4～20モル%、特に好ましくは5～18モル%である。かかるエチレン含有量の差が小さすぎる場合には、成形性とガスバリア性のバランス保持が困難となる傾向があり、大きすぎる場合には互いの相溶性が低下する傾向がある。

[0027] 前記のEVOH樹脂(A)が有する2種類以上のEVOH樹脂のエチレン含有量の差は、例えば融解ピーク温度を測定することによっても求めることができる。すなわち、一般的にEVOH樹脂のエチレン含有量は、EVOH樹脂の融点と相関するため、本EVOH樹脂組成物の融解ピーク温度を測定することにより、EVOH樹脂(A)に含まれている2種類以上のEVOH樹脂のエチレン含有量をそれぞれ算出することができる。

なお、前記融解ピーク温度は、示差走査熱量計(DSC)を用いて、-50～230℃まで10℃/分で昇温し、230～-50℃まで10℃/分で降温し、再び-50～230℃まで10℃/分で昇温したときに測定されるピークの温度を意味する。

[0028] EVOH樹脂(A)は、かかるDSCを用いて得られる融解ピーク温度差が、通常3℃以上であり、好ましくは3～40℃であり、より好ましくは、

6～24℃、特に好ましくは8～16℃である。かかる温度差が小さすぎる場合には、成形性とガスバリア性のバランス保持が困難となる傾向があり、大きすぎる場合には互いの相溶性が低下する傾向がある。

[0029] 前記EVOH樹脂(A)に含まれるエチレン含有量が異なるEVOH樹脂の数は、通常、2～4種類であり、好ましくは2～3種類であり、特に好ましくは2種類である。かかる種類数が大きくなるほど生産性や経済性が低下する傾向がある。

なお、本EVOH樹脂組成物に何種類のエチレン含有量が異なるEVOH樹脂が含まれているかは、上記のDSCを用いて測定されるピークの数から確認することができる。

[0030] また、前記EVOH樹脂(A)は、エチレン含有量が35モル%未満のEVOH樹脂(A1)(以下、「EVOH樹脂(A1)」と称する)と、エチレン含有量が35モル%以上のEVOH樹脂(A2)(以下、「EVOH樹脂(A2)」と称する)を少なくとも有することが、熱安定性の観点から好ましい。

[0031] 前記EVOH樹脂(A1)のエチレン含有量は、通常35モル%未満であり、好ましくは20～34モル%であり、より好ましくは22～34モル%、特に好ましくは25～33モル%である。エチレン含有量が小さすぎる場合、分解温度と融点が接近しすぎて本EVOH樹脂組成物の溶融成形が困難になる傾向があり、逆に大きすぎる場合は、EVOH樹脂(A1)によるガスバリア性付与効果が不足する傾向がある。

[0032] 前記EVOH樹脂(A2)のエチレン含有量は、通常35モル%以上であり、好ましくは35～60モル%、より好ましくは36～56モル%、特に好ましくは37～45モル%である。エチレン含有量が小さすぎる場合は、EVOH樹脂(A2)による延伸性の改善効果が小さいため、結果として二次成形性が低下する傾向があり、逆に大きすぎる場合は、エチレン含有量の差を所定範囲内にするために、他のEVOH樹脂としてエチレン含有量の大きいものを選定せざるを得ず、結果として本EVOH樹脂組成物層のガスバ

リア性が不足することになる。

[0033] 前記EVOH樹脂(A)のケン化度は、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。かかるケン化度が低すぎるとガスバリア性、熱安定性、耐湿性等が低下する傾向がある。

[0034] 前記EVOH樹脂(A1)のケン化度は、通常90モル%以上、好ましくは95～100モル%、特に好ましくは98～100モル%である。かかるケン化度が低すぎる場合には、EVOH樹脂(A1)によるガスバリア性付与効果が不足する傾向がある。

[0035] 前記EVOH樹脂(A2)のケン化度は、通常90モル%以上、好ましくは93～100モル%、特に好ましくは98～100モル%である。かかるケン化度が低すぎる場合にはEVOH樹脂(A2)によるガスバリア性付与効果が不足する傾向がある。

[0036] なお、前記ケン化度は、JIS K 6726（ただし、EVOH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）に基づいて測定した値である。

[0037] また、前記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2～35g/10分である。かかるMFRが大きすぎると、成膜性が不安定となる傾向があり、小さすぎると、粘度が高くなり過ぎて溶融押出が困難となる傾向がある。

[0038] 前記EVOH樹脂(A1)のメルトフローレート(MFR)(210℃、荷重2160g)は、通常1～100g/10分であり、好ましくは2～50g/10分、特に好ましくは3～10g/10分である。MFRが大きすぎる場合には、成形物の機械強度が低下する傾向があり、小さすぎる場合には押出加工性が低下する傾向がある。

[0039] 前記EVOH樹脂(A2)のメルトフローレート(MFR)(210℃、荷重2160g)は、通常1～100g/10分であり、好ましくは2～5

0 g / 10 分、特に好ましくは 3 ~ 30 g / 10 分である。MFR が大きすぎる場合には、成形物の機械強度が低下する傾向があり、小さすぎる場合には押出加工性が低下する傾向がある。

[0040] なお、EVOH 樹脂 (A1) と EVOH 樹脂 (A2) との組み合わせについては、熔融成形時の樹脂流れ性が同程度となるように、MFR (210℃、荷重 2160 g) の差 (Δ MFR) が 5 g / 10 分以下とすることが好ましく、より好ましくは 1.5 g / 10 分以下となるように、それぞれの EVOH 樹脂のケン化度等を調整することが好ましい。

[0041] また、前記 EVOH 樹脂 (A2) に対する前記 EVOH 樹脂 (A1) の質量配合比率 [EVOH 樹脂 (A1) / EVOH 樹脂 (A2)] は、通常 1 / 99 ~ 99 / 1、好ましくは 10 / 90 ~ 90 / 10、より好ましくは 50 / 50 ~ 90 / 10 であり、特に好ましくは 60 / 40 ~ 88 / 12、殊に好ましくは 70 / 30 ~ 85 / 15 である。EVOH 樹脂 (A1) の比率が小さすぎる場合には、ガスバリア性が不足する傾向があり、大きすぎる場合には、延伸改善効果が低下する傾向がある。

[0042] [チタン化合物 (B)]

前記チタン化合物 (B) 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。

[0043] 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。

[0044] 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。

[0045] なお、前記チタン化合物（B）は、本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。

[0046] 前記チタン化合物（B）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、着色抑制効果に優れる傾向がある。

[0047] 前記チタン化合物（B）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（B）の含有量を前記範囲とすることで、熔融成形時の熱劣化による着色変化を抑制することができ、ロングラン性に優れる。また、チタン化合物（B）の含有量が少なすぎると、着色変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。

[0048] 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、バーナーおよび電気炉で順次灰化し、かかる灰化物を硝酸およ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。

[0049] 一般的にEVOH樹脂は、熱劣化によって着色が発生する。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EVO

H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樹脂の熱劣化による着色変化が抑制され、ロングラン性に優れるものである。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。しかしながら、本発明では、このような技術常識に反して、特定微量のチタン化合物を用いる場合に、熱劣化による着色変化が抑制された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。

一方、前記チタン化合物の含有量が多すぎるとチタン化合物によるEVOH樹脂の熱分解が起こり着色すると考えられる。

[0050] [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。

[0051] [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。

[0052] [EVOH樹脂組成物の製造方法]

本EVOH樹脂組成物は、例えば、前記EVOH樹脂（A）、チタン化合物（B）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。

[0053] 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）を構成する1種のEVOH樹脂又はペレット状のEVOH樹脂（A）と、チタン化合物（B）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。

[0054] 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)を構成する1種のEVOH樹脂又はペレット状のEVOH樹脂(A)と、チタン化合物(B)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(A)を構成する1種のEVOH樹脂又は溶融状態のEVOH樹脂(A)にチタン化合物(B)を添加して溶融混練する方法等があげられる。

[0055] 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)を構成する1種のEVOH樹脂又はペレット状のEVOH樹脂(A)を用いて溶液を調製し、ここにチタン化合物(B)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(B)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あげられる。

[0056] 前記含浸法としては、例えば (vi) ペレット状のEVOH樹脂(A)を構成する1種のEVOH樹脂又はペレット状のEVOH樹脂(A)を、チタン化合物(B)を含有する水溶液と接触させ、EVOH樹脂又はEVOH樹脂(A)中にチタン化合物(B)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(B)を含有する水溶液としては、チタン化合物(B)の水溶液や、チタン化合物(B)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(B)の含有量(金属換算)は、EVOH樹脂又はEVOH樹脂(A)を浸漬する水溶液中のチタン化合物(B)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。

[0057] 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。

[0058] 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、エチレン含有量の異なる EVOH 樹脂を混合する場合は、前記ドライブレンド法、熔融混練法、溶液混合法等により混合すればよい。さらに、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。

[0059] 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 ~ 10 mm、好ましくは 2 ~ 6 mm であり、更に好ましくは 2.5 ~ 5.5 mm であり、長径は通常 1.5 ~ 30 mm、好ましくは 3 ~ 20 mm、更に好ましくは 3.5 ~ 10 mm 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 樹脂の形状、大きさも同様であることが好ましい。

[0060] 本 EVOH 樹脂組成物は、熔融成形時に加熱された場合であっても、着色変化が抑制され、ロングラン性に優れるものであり、加熱前の YI 値（イエローインデックス）に対する加熱後の YI 値の比（加熱後 YI 値 / 加熱前 YI 値）は、通常 6.4 以下であり好ましくは、6.2 以下であり、特に好ましくは 5.9 以下である。加熱前の YI 値に対する加熱後の YI 値の比が上

記範囲であると、着色変化がより抑制できる傾向がある。なお、前記加熱前の Y I 値に対する加熱後の Y I 値の比の下限は、通常 1 である。

[0061] 前記加熱前の Y I 値は、本 E V O H 樹脂組成物を 1 ～ 5 mm 角に粉碎した粉碎物を、内径 32 mm、高さ 30 mm の円筒に充填し、擦きった状態で、分光色差計 S E 6 0 0 0（日本電色工業社製）を用いて測定することにより得られる。

また、前記加熱後の Y I 値は、前記 1 ～ 5 mm 角に粉碎した本 E V O H 樹脂組成物を、空気雰囲気下のオープン内で 150℃、5 時間加熱処理したものを、同様の方法で測定することにより得られる。

[0062] 本 E V O H 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。

[0063] なお、本 E V O H 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 E V O H 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。

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

[0064] また、本 E V O H 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] 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、溶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。

[0066] 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。

[0067] [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。

[0068] 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(ブロックおよびランダム)共重合体、エチレン-

α -オレフィン（炭素数4～20の α -オレフィン）共重合体等のポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン、プロピレン- α -オレフィン（炭素数4～20の α -オレフィン）共重合体等のポリプロピレン系樹脂、ポリブテン、ポリペンテン、ポリ環状オレフィン系樹脂（環状オレフィン構造を主鎖および側鎖の少なくとも一方を有する重合体）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。

[0069] 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。

[0070] 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、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、本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。

[0071] 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。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。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。

[0072] 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。

[0073] 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。

[0074] 前記本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、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。

[0075] 本EVOH樹脂組成物は熱成形性を有するため、本多層構造体は、延伸処理や絞り成形等の熱成形に好適に用いることができる。本EVOH樹脂組成物および本多層構造体は、かかる熱成形によりカップ、トレイ、チューブ、ボトル等の熱成形容器を得るための材料として好ましい。

[0076] 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。

[0077] 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。

- [0078] 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、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。
- [0079] 本多層構造体（延伸したものを含む）の厚み、更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、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。
- [0080] 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。
- [0081] 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。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。

- [0082] 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。特に、本多層構造体は、熱成形性を有し着色が抑制されていることから、食品、薬品、農薬等の熱成形容器として特に有用である。

実施例

- [0083] 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。

- [0084] <実施例1>

EVOH樹脂(A1)として、エチレン含有量29モル%、ケン化度99.6モル%、MFR4g/10分(210℃、荷重2160g)、EVOH樹脂(A2)として、エチレン含有量44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、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。

上記EVOH樹脂(A1)のペレット80部、上記EVOH樹脂(A2)のペレット20部、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。

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。次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。

[押出条件]

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

[0085] <実施例2>

実施例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と同様にしてEVOH樹脂組成物のペレットを得た。

[0086] <比較例1>

実施例1において、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。

[0087] <比較例2>

実施例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と同様にしてEVOH樹脂組成物のペレットを得た。

[0088] 得られた実施例1、2、および比較例1、2のEVOH樹脂組成物のペレットを用いて、下記のロングラン性評価を行った。結果を後記の表1に示す。

[0089] [ロングラン性評価]

得られたEVOH樹脂組成物のペレットを、粉砕機（ソメタニ産業社製、SKR16-240）にて650rpmで粉砕し、1～5mm角の粉砕物とした。

得られた粉砕物を、内径32mm高さ30mmの円筒に粉砕物を充填し、

擦きった状態で、分光色差計 S E 6 0 0 0（日本電色工業社製）にて Y I 値を測定した。

また、前記粉砕物をオーブン内で 1 5 0℃、5 時間加熱処理したものについても同様に Y I 値を測定した。

その後、加熱前の Y I 値に対する加熱後の Y I 値の比を算出した。

加熱前の Y I 値に対する加熱後の Y I 値の比が大きいほど、E V O H 樹脂組成物が加熱後に黄色く着色変化していることを意味する。

[0090] [表1]

	E V O H 樹脂		チタン化合物の 金属換算含有量 (ppm)	ロングラン性評価
	EVOH樹脂(A1) (部)	EVOH樹脂(A2) (部)		YI値の比 (加熱後/加熱前)
実施例 1	80	20	0.1	5.9
実施例 2	80	20	1	6.0
比較例 1	80	20	0	6.8
比較例 2	80	20	10	6.5

[0091] 上記表 1 から、特定微量のチタン化合物を含有する実施例 1、2 の E V O H 樹脂組成物は、チタン化合物を含有しない比較例 1 の E V O H 樹脂組成物、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 E V O H 樹脂組成物に比べて Y I 値の比が小さく、加熱による着色変化が抑制されていることから、ロングラン性に優れるものであった。また、実施例 1、2 の E V O H 樹脂組成物からなる層を備える多層構造体や、熱成形容器も、着色変化が抑制されロングラン性に優れるという効果が得られる。

[0092] 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

[0093] 本 E V O H 樹脂組成物は、溶融成形時の熱劣化による着色変化が抑制され

、ロングラン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] エチレン構造単位の含有量が異なる2種以上のエチレンービニルアルコール系共重合体を含む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（B）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、
- 前記チタン化合物（B）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0.001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] 前記エチレンービニルアルコール系共重合体（A）における、最もエチレン構造単位の含有量が多いエチレンービニルアルコール系共重合体と、最もエチレン構造単位の含有量が少ないエチレンービニルアルコール系共重合体とのエチレン構造単位の含有量の差が2モル%以上である請求項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）が、エチレン構造単位の含有量が35モル%未満のエチレンービニルアルコール系共重合体（A1）と、エチレン構造単位の含有量が35モル%以上のエチレンービニルアルコール系共重合体（A2）を少なくとも含む請求項1又は2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] 前記エチレン構造単位の含有量が35モル%以上のエチレンービニルアルコール系共重合体（A2）に対する前記エチレン構造単位の含有量が35モル%未満のエチレンービニルアルコール系共重合体（A1）の質量配合比率（A1/A2）が、1/99～99/1である請求項3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] 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からなる熔融成形用材料。
- [請求項6] 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からなる層を少なくとも1層備える多層構造体。

- [請求項7] 請求項6記載の多層構造体からなる熱成形容器。
- [請求項8] 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9] 請求項6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体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。