

明 細 書

発明の名称：

エチレンービニルアルコール共重合体含有樹脂組成物、並びにそれからなる成形体及び包装材料

技術分野

[0001] 本発明は、エチレンービニルアルコール共重合体を主成分として含有する樹脂組成物、並びにこの樹脂組成物を用いる成形体及び包装材料に関する。

背景技術

[0002] エチレンービニルアルコール共重合体（以下、「EVOH」という。）は、優れたガスバリア性及び溶融成形性を有することから、各種の溶融成形法により、フィルム、シート、パイプ、チューブ、ボトル等に成形され、ガスバリア性の要求される食品分野及び産業分野で包装材料として広く使用されている。そして、近年では生産性を向上させるため、従来よりも高温での高速溶融成形性が求められている。しかしながら、高温での溶融成形では、樹脂に内在していたり、樹脂の分解により生じたりする低分子量揮発成分に起因するボイド等の欠点が問題となる。特に、高温でフィルムを製造する場合に、フィルムの端部にボイドが発生しやすく、生産性を低下させる要因の1つとなっている。

[0003] 上記問題を改善するために、EVOH樹脂組成物中の水分率を低く管理することが行われている。また、EVOH樹脂組成物中のアルカリ土類金属イオンを一定量以下に管理することも行われている。たとえば、特許文献1には、溶融成形中のボイドの発生といった成形トラブルを防ぐ目的から、EVOH樹脂組成物の水分率は1.0%以下が好ましいこと、及び、溶融成形中の過度な分解を抑制する目的から、EVOH樹脂組成物中のアルカリ土類金属イオンは60 μ モル/g以下が好ましいことが記載されている。しかしながら、包装材料の品質に対する要求は厳しくなっており、特に食品分野におけるフレキシブル包装材料の品質のさらなる改善が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2017/047806号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は上記のような事情に基づいてなされたものであり、その目的は、高温で熔融成形を行う場合もボイドの発生を抑制でき、高温での高速熔融成形プロセスに好適に用いられる樹脂組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記の問題を解決するために鋭意検討した結果、アゾニトリル系重合開始剤を用いて製造されるEVOHを含有する樹脂組成物において、前記重合開始剤に由来する窒素元素量が特定の範囲にあり、かつ、再沈殿操作を行う前後の窒素元素量の比率が特定の範囲にある場合に、高温で熔融成形を行う際のボイドの発生を抑制できることを見出し、本発明に至った。上記課題を解決するためになされた発明は、以下の通りである。

[0007] (1) アゾニトリル系重合開始剤を用いて製造されるエチレンービニルアルコール共重合体(A)を主成分として含有する樹脂組成物であって、エチレンービニルアルコール共重合体(A)のエチレン単位含有量が20～60モル%、けん化度が85モル%以上であり、前記重合開始剤に由来する窒素元素量(NI)が5～60ppmであり、かつ窒素元素量(NI)に対する、下記操作(X)により得られる乾燥固形物に含まれる窒素元素量(NF)の比率(NF/NI)が0.65～0.99の範囲である、樹脂組成物。
操作(X)：5gの樹脂組成物を100gの1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノールに溶解させた溶液を、攪拌下にある1000gのメタノールに滴下して、生成した沈殿を分離した後乾燥して乾燥固形物を得る。

(2) 前記比率(NF/NI)が0.75～0.95である、(1)に

記載の樹脂組成物。

(3) さらに金属イオン (B) を 100～400 ppm 含有する、(1) または (2) に記載の樹脂組成物。

(4) さらにカルボン酸 (C) を 50～400 ppm 含有する、(1) ～ (3) のいずれかに記載の樹脂組成物。

(5) (1) ～ (4) のいずれかに記載の樹脂組成物を含む成形体。

(6) 多層構造体である、(5) に記載の成形体。

(7) (5) または (6) に記載の成形体を有する包装材料。

発明の効果

[0008] 本発明の樹脂組成物は、高温で溶融成形を行う場合もボイドの発生を抑制でき、高温での高速溶融成形プロセスに好適に用いられる。また、本発明の樹脂組成物は経済的に提供できるため、多様な包装材料の製造に使用できる。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明はこれらに限定されない。また、例示される材料は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0010] <樹脂組成物>

本発明の樹脂組成物は、アゾニトリル系重合開始剤を用いて製造されるエチレンービニルアルコール共重合体 (A) (以下、EVOH (A) と略記することがある。) を主成分として含有する。前記樹脂組成物中の前記重合開始剤に由来する窒素元素量 (N I) が 5～60 ppm であり、窒素元素量 (N I) に対する、下記操作 (X) により得られる乾燥固形物に含まれる窒素元素量 (N F) の比率 (N F / N I) が 0.65～0.99 である必要がある。

操作 (X) : 5 g の樹脂組成物を 100 g の 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノールに溶解させた溶液を、攪拌下にある 1000 g のメタノールに滴下して、生成した沈殿を分離した後乾燥して乾燥固形物

を得る。

[0011] 窒素元素量 (N I) 及び窒素元素量 (N F) が上述した条件を満たすことで、高温で熔融成形を行う場合においても、ボイドの発生を抑制できることに加え、得られる成形体の着色も改善できる。この理由は定かではないが、前記重合開始剤に由来する低分子量成分の量が低減されることに加え、前記重合開始剤に由来する末端構造や低分子量成分による樹脂組成物の熱分解が抑制されているためであると推測される。一方で、重合開始剤に由来する低分子量成分がごく微量存在することにより、樹脂組成物の長時間の熔融加工安定性が改善される場合もある。また、N I を 5 p p m よりも低減するためには、重合濃度を下げ、重合時間を長くする必要があることから、経済的に実施することは困難となる。前記比率 (N F / N I) は 0.75 ~ 0.95 の範囲にあることが好ましい。窒素元素量は微量全窒素分析装置で定量できる。前記樹脂組成物や前記乾燥固形物が重合開始剤以外の成分に由来する窒素元素を含有する場合には、その成分に由来する窒素元素量を別途定量し、その量を微量全窒素分析装置で測定された量から差し引くことで重合開始剤に由来する正味の窒素元素量を算出する。

[0012] <EVOH (A)>

EVOH (A) は、本発明の樹脂組成物の主成分である。EVOH (A) は、主構造単位として、エチレン単位及びビニルアルコール単位を有する共重合体である。またEVOH (A) は、任意成分としてビニルエステル単位を含有する。EVOH (A) は、通常、エチレンとビニルエステルとを重合し、得られるエチレンービニルエステル共重合体をけん化して得られる。

[0013] EVOH (A) のエチレン単位含有量 (すなわち、EVOH (A) 中の単量体単位の総数に対するエチレン単位の数の割合) は 20 ~ 60 モル%である必要がある。EVOH (A) のエチレン単位含有量の下限は、22 モル%が好ましく、24 モル%がより好ましい。一方、EVOH (A) のエチレン単位含有量の上限は、55 モル%が好ましく、50 モル%がより好ましい。EVOH (A) のエチレン単位含有量が 20 モル%より小さいと、高湿度下

のガスバリア性が低下し、溶融成形性も悪化することがある。逆に、EVOH(A)のエチレン単位含有量が60モル%を超えると、十分なガスバリア性が得られないことがある。

[0014] EVOH(A)のけん化度(すなわち、EVOH(A)中のビニルアルコール単位及びビニルエステル単位の総数に対するビニルアルコール単位の数の割合)は85モル%以上である必要がある。EVOH(A)のけん化度の下限は、95モル%が好ましく、99モル%がより好ましい。一方、EVOH(A)のけん化度の上限は、100モル%が好ましく、99.99モル%がより好ましい。EVOH(A)のけん化度が85モル%より小さいと、十分なガスバリア性が得られないことがあり、熱安定性が不十分なものとなるおそれもある。

[0015] EVOH(A)が、エチレン単位含有量の異なる2種類以上のEVOHの混合物からなる場合には、混合質量比から算出される平均値をEVOH(A)のエチレン単位含有量とする。この場合、エチレン単位含有量が最も離れたEVOH同士のエチレン単位含有量の差が30モル%以下であることが好ましい。エチレン単位含有量の差は20モル%以下がより好ましく、15モル%以下がさらに好ましい。同様に、EVOH(A)が、けん化度の異なる2種類以上のEVOHの混合物からなる場合には、混合質量比から算出される平均値をEVOH(A)のけん化度とする。この場合、最も離れたEVOH同士のけん化度の差は7%以下が好ましく、5%以下がより好ましい。EVOH(A)を含む樹脂組成物の熱成形性及びガスバリア性が、より高いレベルでバランスがとれたものを所望する場合は、エチレン単位含有量が24モル%以上34モル%未満であり、けん化度が99モル%以上のEVOH(A-1)と、エチレン単位含有量が34モル%以上50モル%未満であり、けん化度が99モル%以上のEVOH(A-2)とを含有し、EVOH(A-2)に対するEVOH(A-1)の質量比(A-1/A-2)が60/40~90/10であるものをEVOH(A)として使用することもできる。EVOH(A)のエチレン単位含有量及びけん化度は、核磁気共鳴(NMR

）法により求めることができる。

[0016] EVOH (A) の J I S K 7210 : 2014 に準拠したメルトフローレート（以下、単に「MFR」ともいう。；温度 210℃、荷重 2160 g）の下限は、通常 0.1 g / 10 分であり、上限は、通常 50 g / 10 分である。

[0017] EVOH (A) は、本発明の目的が阻害されない範囲で、エチレン単位、ビニルアルコール単位及びビニルエステル単位以外の単量体単位を共重合単位として含有できる。前記単量体の例としては、例えばプロピレン、1-ブテン、イソブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン等の α -オレフィン；イタコン酸、メタクリル酸、アクリル酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸、その塩、その部分又は完全エステル、そのニトリル、そのアミド、その無水物；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ（ β -メトキシエトキシ）シラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン等のビニルシラン系化合物；不飽和スルホン酸又はその塩；不飽和チオール類；ビニルピロリドン類が挙げられる。EVOH (A) 中のエチレン単位、ビニルアルコール単位及びビニルエステル単位以外の他の単量体単位の含有量（すなわち、EVOH (A) 中の単量体単位の総数に対する他の単量体単位の数の割合）は通常 5 モル%以下であり、2 モル%以下が好ましく、1 モル%以下がより好ましい。

[0018] 本発明において樹脂組成物が主成分として EVOH (A) を含有するとは、樹脂組成物中の EVOH (A) の含有量が 70 質量%以上であることを指し、80 質量%以上であることが好ましく、90 質量%以上であることがより好ましい。EVOH (A) が樹脂組成物の主成分であることで、得られる樹脂組成物の溶融成形性が向上し、それから得られる成形体のガスバリア性や耐油性等も優れたものとなる。

[0019] <金属イオン (B)>

本発明の樹脂組成物が、さらに金属イオン (B) を含有することが好ましい。本発明の樹脂組成物は金属イオン (B) を含有することで、多層構造体

とした時の層間接着性に優れる。金属イオン（B）が層間接着性を向上させる理由は明らかではないが、EVOH（A）と隣接する層に含まれる分子が、EVOH（A）のヒドロキシ基と反応し得る官能基を有する場合には、この結合生成反応が金属イオン（B）によって加速されることが考えられる。また、後述するカルボン酸（C）との含有比率を制御することで、得られる樹脂組成物の溶融成形性や着色耐性を改善できる。

[0020] 前記樹脂組成物中の金属イオン（B）の含有量の下限は、100ppmが好ましく、150ppmがより好ましい。一方、前記樹脂組成物中の金属イオン（B）の含有量の上限は、400ppmが好ましく、350ppmがより好ましい。樹脂組成物中の金属イオン（B）の含有量が100ppmより小さいと、得られる多層構造体の層間接着性が不十分となる場合がある。一方、樹脂組成物中の金属イオン（B）の含有量が400ppmより大きいと、着色耐性が不十分となる場合がある。

[0021] 金属イオン（B）としては、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、その他遷移金属イオン等を挙げることができ、これらは1種又は複数種からなるものであってもよい。中でも、アルカリ金属イオンを含むことが好ましい。前記樹脂組成物を簡便に製造できる点や、多層構造体の層間接着性をさらに向上できる点からは、金属イオン（B）がアルカリ金属イオンのみからなることがより好ましい。

[0022] アルカリ金属イオンとしては、例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムのイオンが挙げられるが、工業的入手の点からはナトリウム又はカリウムのイオンが好ましい。

[0023] アルカリ金属イオンを与えるアルカリ金属塩としては、例えばリチウム、ナトリウム、カリウムの脂肪族カルボン酸塩、芳香族カルボン酸塩、炭酸塩、塩酸塩、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、金属錯体が挙げられる。これらの中でも、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウムが、入手容易である点からより好ましい。

[0024] 金属イオン（B）はアルカリ土類金属イオンを含むことが好ましい場合が

ある。金属イオン（B）がアルカリ土類金属イオンを含むことで、トリムを再利用した際のEVOH（A）の熱劣化が抑制され、得られる成形体のゲル及びブツの発生が抑制される場合がある。

[0025] アルカリ土類金属イオンとしては、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、バリウムのイオンが挙げられるが、工業的入手の点からはマグネシウム又はカルシウムのイオンが好ましい。

[0026] アルカリ土類金属イオンを与えるアルカリ土類金属塩としては、例えばマグネシウムやカルシウムの脂肪族カルボン酸塩、芳香族カルボン酸塩、炭酸塩、塩酸塩、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、金属錯体が挙げられる。

[0027] <カルボン酸（C）>

本発明の樹脂組成物が、さらにカルボン酸（C）を含有することが好ましい。本発明の樹脂組成物はカルボン酸（C）を含有することで、得られる樹脂組成物の溶融成形性や高温下での着色耐性を改善できる。特に、得られる樹脂組成物のpH緩衝能力が高まり、酸性物質や塩基性物質に対する着色耐性を改善できる場合がある点から、カルボン酸（C）のpKaが3.5～5.5の範囲にあることがより好ましい。

[0028] 前記樹脂組成物中のカルボン酸（C）の含有量の下限は、50ppmが好ましく、100ppmがより好ましい。一方、樹脂組成物中のカルボン酸（C）の含有量の上限は、400ppmが好ましく、350ppmがより好ましい。樹脂組成物中のカルボン酸（C）の含有量が50ppmより小さいと、高温下での着色耐性が不十分となる場合がある。一方、樹脂組成物中のカルボン酸（C）の含有量が400ppmより大きいと、溶融成形性が不十分となったり、臭気が問題になったりする場合がある。ここで、樹脂組成物中のカルボン酸（C）の含有量として、カルボン酸塩の含有量は考慮しない。

[0029] カルボン酸（C）としては、1価カルボン酸及び多価カルボン酸を挙げることができ、これらは1種又は複数種からなるものであってもよい。カルボン酸（C）として1価カルボン酸と多価カルボン酸の両方を含む場合には、得られる樹脂組成物の溶融成形性や高温下での着色耐性を特に改善できる場

合がある。また、多価カルボン酸は、3個以上のカルボキシル基を有してもよい。この場合、本発明の樹脂組成物の着色耐性をより効果的に向上できる場合がある。

[0030] 1価カルボン酸とは、分子内に1つのカルボキシル基を有する化合物である。1価のカルボン酸の pK_a が3.5～5.5の範囲にあることが好ましい。このようなカルボン酸としては、例えばギ酸($pK_a=3.77$)、酢酸($pK_a=4.76$)、プロピオン酸($pK_a=4.85$)、酪酸($pK_a=4.82$)、カプロン酸($pK_a=4.88$)、カプリン酸($pK_a=4.90$)、乳酸($pK_a=3.86$)、アクリル酸($pK_a=4.25$)、メタクリル酸($pK_a=4.65$)、安息香酸($pK_a=4.20$)、2-ナフトエ酸($pK_a=4.17$)等が挙げられる。これらのカルボン酸は、水酸基、アミノ基、ハロゲン原子といった置換基を有していてもよい。これらの中でも、安全性が高く、取扱いが容易であることから酢酸が好ましい。

[0031] 多価カルボン酸とは、分子内に2つ以上のカルボキシル基を有する化合物である。この場合、少なくとも1つのカルボキシル基の pK_a が3.5～5.5の範囲にある多価カルボン酸が好ましい。このような多価カルボン酸として、例えばシュウ酸($pK_{a_2}=4.27$)、コハク酸($pK_{a_1}=4.20$)、フマル酸($pK_{a_2}=4.44$)、リンゴ酸($pK_{a_2}=5.13$)、グルタル酸($pK_{a_1}=4.30$ 、 $pK_{a_2}=5.40$)、アジピン酸($pK_{a_1}=4.43$ 、 $pK_{a_2}=5.41$)、ピメリン酸($pK_{a_1}=4.71$)、フタル酸($pK_{a_2}=5.41$)、イソフタル酸($pK_{a_2}=4.46$)、テレフタル酸($pK_{a_1}=3.51$ 、 $pK_{a_2}=4.82$)、クエン酸($pK_{a_2}=4.75$)、酒石酸($pK_{a_2}=4.40$)、グルタミン酸($pK_{a_2}=4.07$)、アスパラギン酸($pK_a=3.90$)等を挙げることができる。

[0032] <その他の成分>

本発明の樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲でその他の成分を含有してもよい。その他の成分としては、例えばリン酸化合物、ホウ素化

合物、EVOH(A)以外の熱可塑性樹脂、架橋剤、乾燥剤、酸化促進剤、酸化防止剤、酸素吸収剤、可塑剤、滑剤、熱安定剤（溶融安定剤）、加工助剤、界面活性剤、脱臭剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、防曇剤、難燃剤、顔料、染料、フィラー、充填剤、各種繊維等の補強剤等が挙げられる。

[0033] <リン酸化合物>

リン酸化合物を含有する場合、樹脂組成物中のその含有量の下限は、リン酸根換算で1ppmが好ましく、10ppmがより好ましい。一方、樹脂組成物中の前記含有量の上限は、リン酸根換算で200ppmが好ましく、100ppmがより好ましい。この範囲でリン酸化合物を含有することで、樹脂組成物の熱安定性を改善できる。特に、長時間にわたって溶融成形を行う際のゲル状ブツの発生や着色を抑制できる場合がある。

[0034] 前記リン酸化合物としては、例えばリン酸、亜リン酸等の各種の酸やその塩等を用いることができる。リン酸塩は第1リン酸塩、第2リン酸塩、第3リン酸塩のいずれの形であってもよい。リン酸塩のカチオン種も特に限定されないが、カチオン種がアルカリ金属、アルカリ土類金属であることが好ましい。中でも、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素二カリウムの形でリン酸化合物を添加することが好ましい。

[0035] <ホウ素化合物>

ホウ素化合物を含有する場合、樹脂組成物中のその含有量の下限は、ホウ素元素換算で5ppmが好ましく、10ppmがより好ましい。一方、樹脂組成物中の前記含有量の上限は、ホウ素元素換算で1,000ppmが好ましく、500ppmがより好ましい。この範囲でホウ素化合物を含有することで、樹脂組成物の溶融成形時の熱安定性を向上でき、ゲル状ブツの発生が抑制できる場合がある。また、得られる成形体の機械的性質が向上する場合もある。これらの効果は、EVOH(A)とホウ素化合物との間にキレート相互作用が発生することに起因すると推測される。

[0036] 前記ホウ素化合物としては、例えばホウ酸、ホウ酸エステル、ホウ酸塩、

水素化ホウ素が挙げられる。具体的には、ホウ酸としては、例えばオルトホウ酸 (H_3BO_3)、メタホウ酸、四ホウ酸が挙げられ、ホウ酸エステルとしては、例えばホウ酸トリメチル、ホウ酸トリエチルが挙げられ、ホウ酸塩としては、例えば前記ホウ酸類のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、ホウ砂などが挙げられる。これらの中でもオルトホウ酸が好ましい。

[0037] EVOH (A) 以外の熱可塑性樹脂としては、例えば各種ポリオレフィン (ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレンと炭素数4以上の α -オレフィンとの共重合体、ポリオレフィンと無水マレイン酸との共重合体、エチレン-ビニルエステル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、又はこれらを不飽和カルボン酸もしくはその誘導体でグラフト変性した変性ポリオレフィン等)、各種ポリアミド (ナイロン6、ナイロン6・6、ナイロン6/66共重合体、ナイロン11、ナイロン12、ポリメタキシリレンアジパミド等)、各種ポリエステル (ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等)、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリアクリレート及び変性ポリビニルアルコール樹脂等が挙げられる。前記樹脂組成物中の前記熱可塑性樹脂の含有量は通常30質量%未満であり、20質量%未満が好ましく、10質量%未満がより好ましい。

[0038] <成形体>

本発明の樹脂組成物を含む成形体为本発明の好適な実施態様である。前記樹脂組成物は、単層構造の成形体とすることもできるし、他の各種基材と共に2種以上の多層構造の成形体、すなわち多層構造体とすることもできる。成形方法としては、例えば押出成形、熱成形、異形成形、中空成形、回転成形、射出成形が例示される。本発明の成形体の用途は多岐にわたり、フィルム、シート、容器、ボトル、タンク、パイプ、ホース等が好適である。

[0039] 具体的な成形方法としては、例えば、フィルム、シート、パイプ、ホース

等であれば押出成形により、容器形状であれば射出成形により、ボトルやタンク等の中空容器であれば中空成形や回転成形により成形することができる。中空成形としては、押出成形によりパリソンを成形し、これをブローして成形を行う押出中空成形と、射出成形によりプリフォームを成形し、これをブローして成形を行う射出中空成形が挙げられる。フレキシブル包装材や容器には、押出成形によって多層フィルム等の包装材を成形する方法、押出成形によって成形した多層シートを熱成形して容器状の包装材にする方法が好適に用いられる。

[0040] <多層構造体>

前記成形体が本発明の樹脂組成物からなる層を含む多層構造体であることが好ましい。当該多層構造体は、本発明の樹脂組成物からなる層と他の層とを積層して得られる。当該多層構造体の層構成としては、本発明の樹脂組成物以外の樹脂からなる層を x 層、本発明の樹脂組成物層を y 層、接着性樹脂層を z 層とすると、例えば x / y、x / y / x、x / z / y、x / z / y / z / x、x / y / x / y / x、x / z / y / z / x / z / y / z / x 等が挙げられる。複数の x 層、y 層、z 層を設ける場合は、その種類は同じであっても異なってもよい。また、成形時に発生するトリム等のスクラップからなる回収樹脂を用いた層を別途設けてもよいし、回収樹脂を他の樹脂からなる層にブレンドしてもよい。当該多層構造体の各層の厚さ構成は、特に限定されるものではないが、成形性及びコスト等の観点から、全層厚さに対する y 層の厚さ比は通常 2 ~ 20 % である。

[0041] 前記 x 層に使用される樹脂は、加工性等の観点から熱可塑性樹脂が好ましい。熱可塑性樹脂としては、例えば各種ポリオレフィン（ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ 1-ブテン、ポリ 4-メチル-1-ペンテン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレンと炭素数 4 以上の α -オレフィンとの共重合体、ポリオレフィンと無水マレイン酸との共重合体、エチレン-ビニルエステル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、又はこれらを不飽和カルボン酸もしくはその誘導体でグラフト変性した変性ポリオレフィン

等)、各種ポリアミド(ナイロン6、ナイロン6・6、ナイロン6／66共重合体、ナイロン11、ナイロン12、ポリメタキシリレンアジパミド等)、各種ポリエステル(ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等)、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリアクリレート及び変性ポリビニルアルコール樹脂が挙げられる。かかる熱可塑性樹脂層は無延伸のものであってもよいし、一軸もしくは二軸に延伸又は圧延されているものであっても構わない。これらの熱可塑性樹脂のうち、ポリオレフィン耐湿性、機械的特性、経済性、ヒートシール性等の点で、また、ポリアミドやポリエステルは機械的特性、耐熱性等の点で好ましい。

[0042] 一方、z層に使用される接着性樹脂は、各層間を接着できるものであれば特に限定されず、ポリウレタン系又はポリエステル系の一液型又は二液型硬化性接着剤、カルボン酸変性ポリオレフィン等が好適に用いられる。カルボン酸変性ポリオレフィンは、不飽和カルボン酸又はその無水物(無水マレイン酸等)を共重成分として含むポリオレフィン系共重合体;又は不飽和カルボン酸又はその無水物をポリオレフィンにグラフトさせて得られるグラフト共重合体である。

[0043] 本発明の多層構造体を得る方法は、例えば共押出成形、共押出中空成形、共射出成形、押出ラミネート、共押出ラミネート、ドライラミネート、溶液コート等が挙げられる。なお、このような方法で得られた多層構造体に対して、さらに真空圧空深絞成形、ブロー成形、プレス成形等の方法により、EVOH(A)の融点以下の範囲で再加熱後に二次加工成形を行い、目的とする成形体の構造にしてもよい。また、多層構造体に対して、ロール延伸法、パンタグラフ延伸法、インフレーション延伸法等の方法により、EVOH(A)の融点以下の範囲で再加熱後に一軸又は二軸延伸して、延伸された多層構造体を得ることもできる。

[0044] <樹脂組成物の製造方法>

本発明の樹脂組成物の製造方法としては、アゾニトリル系重合開始剤を用いてEVOH(A)の製造を行い、前記重合開始剤に由来する窒素元素量(NI)が5~60ppmであり、窒素元素量(NI)に対する、下記操作(X)により得られる乾燥固形物に含まれる窒素元素量(NF)の比率(NF/NI)が0.65~0.99である樹脂組成物が得られる方法であれば特に限定されない。

操作(X): 5gの樹脂組成物を100gの1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノールに溶解させた溶液を、攪拌下にある1000gのメタノールに滴下して、生成した沈殿を分離した後乾燥して乾燥固形物を得る。

[0045] 好ましい製造方法としては、アゾニトリル系重合開始剤を使用して、エチレンとビニルエステルとを共重合してエチレン-ビニルエステル共重合体を得る共重合工程(I)、エチレン-ビニルエステル共重合体をけん化してEVOH(A)を得るけん化工程(II)、造粒操作によりEVOH(A)の含水ペレットを得る造粒工程(III)、及び含水ペレットを乾燥してEVOH(A)を含む樹脂組成物を得る乾燥工程(IV)を含む。

[0046] 重合開始剤に由来する窒素元素量(NI)及び比率(NF/NI)を制御する方法としては、共重合工程(I)においては、重合開始剤の種類及び使用量、添加するまでの温度及び時間、重合温度、重合時間、重合率、重合溶媒の種類及び使用量等を適宜調節すること、けん化工程(II)においては、アルカリ触媒の種類及び使用量、反応温度、反応時間等を適宜調節すること、また、造粒工程(III)においては、EVOH(A)のペーストを析出させる際のペースト濃度及び温度、凝固浴の組成及び温度、その後の工程においてEVOH(A)の含水ペレットを浸漬する溶液の種類、浸漬温度、浸漬時間及び回数等を適宜調節することによりなし得る。

[0047] 特に、含水ペレットをメタノールなどのアルコール系溶媒に浸漬することで、比率(NF/NI)を増大させることができる。この際、アルコール濃度を高くする、浸漬温度を高くする、浸漬時間を長くする、浸漬回数を増や

す、浸漬時に攪拌を行う、浸漬時に超音波処理を行う、等の方法を採用したり、これらを適宜組み合わせることにより、さらに効果的に比率（NF/NI）を増大させることができる。一方、含水ペレットを水中に浸漬するのみでは、本発明の範囲に比率（NF/NI）を制御することは一般に困難である。

[0048] 本発明の樹脂組成物に金属イオン（B）やカルボン酸（C）等の各成分を含有させる方法としては、例えば上記ペレットを各成分と共に混合して溶融混練する方法、上記ペレットを調製する際に各成分を混合する方法、上記ペレットを各成分が含まれる溶液に浸漬させる方法等が挙げられる。この際、ペレットとしては含水ペレット、乾燥ペレットともに使用することができる。

[0049] <共重合工程（I）>

共重合工程は、エチレンとビニルエステルとの共重合の工程に加え、必要に応じて重合禁止剤を添加し、それに続いて未反応エチレン、未反応ビニルエステルを除去してエチレンービニルエステル共重合体溶液を得る工程を含む。エチレンとビニルエステルとの共重合方法としては、例えば溶液重合、懸濁重合、乳化重合、バルク重合などの公知の方法が挙げられる。重合に用いられる代表的なビニルエステルとして酢酸ビニルが挙げられるが、その他の脂肪族ビニルエステル、例えばプロピオン酸ビニルやピバリン酸ビニルも使用できる。他にも、共重合し得る単量体を少量共重合させることができる。重合温度としては、20～90℃が好ましく、40～70℃がより好ましい。重合時間は、通常2～15時間である。重合率は、仕込みのビニルエステルに対して10～90%が好ましく、30～80%がより好ましい。重合後の溶液中の樹脂分は、通常5～85質量%である。

[0050] 共重合工程（I）ではアゾニトリル系重合開始剤を使用する必要がある。アゾニトリル系重合開始剤は分子骨格によって10時間半減期温度及び溶剤への溶解性を制御できる。また、アゾニトリル系重合開始剤は金属接触等による誘発分解を起こしにくく、分解時に溶媒の影響を受けにくいことなどか

ら、工程を安全かつ安定に行うことができる。アゾニトリル系重合開始剤としては、例えば、4, 4' -アゾビス(4-シアノ吉草酸)、1, 1' -アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2' -アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2' -アゾビス(イソブチロニトリル)、2, 2' -アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2' -アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)等を挙げることができる。これらの中でも、比較的低温で重合を速やかに進行させることが可能であることから、2, 2' -アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)及び2, 2' -アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)を好ましく使用できる。

[0051] <けん化工程 (II) >

次に、エチレンービニルエステル共重合体溶液にアルカリ触媒を添加し、溶液中の共重合体をけん化してEVOH (A)を得る。けん化方法は、連続式、回分式のいずれも可能である。アルカリ触媒としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アルカリ金属アルコラートが挙げられる。また、けん化工程の後に、酢酸等の酸を添加して残存するアルカリ触媒を中和することも一般に行われる。

[0052] <造粒工程 (III) >

造粒の操作としては、例えば、(1) EVOH (A) の溶液を低温の貧溶媒中に押出して析出又は凝固させ、冷却固化させた後又は直後にカットする方法、(2) EVOH (A) の溶液を水蒸気と接触させて予めEVOH (A) の含水樹脂組成物としてカットする方法が挙げられる。これらの方法により得られたEVOH (A) の含水ペレット中の水の含有量は、EVOH (A) 100質量部に対して、50~200質量部であることが好ましく、70~150質量部であることがより好ましい。得られた含水ペレットに対し、必要に応じて溶媒による洗浄処理や添加剤処理などを行うことも一般に行われる。

[0053] <乾燥工程 (IV) >

造粒工程で得られたEVOH(A)の含水ペレットは、乾燥することでEVOH(A)の乾燥ペレットとすることが好ましい。乾燥ペレット中の水の含有量は、成形加工時のボイドの発生といった成形トラブルを防ぐ目的から、EVOH(A)100質量部に対して、1.0質量部以下であることが好ましく、0.5質量部以下であることがより好ましく、0.3質量部以下であることがさらに好ましい。含水ペレットの乾燥方法としては、例えば静置乾燥や流動乾燥が挙げられる。これらの乾燥方法は単独で用いてもよいし、複数を組み合わせて用いてもよい。乾燥処理は連続式、バッチ式いずれの方法で行っても良く、複数の乾燥方式を組み合わせて行う場合は、各乾燥方式について連続式、バッチ式を自由に選択できる。乾燥を低酸素濃度或いは無酸素状態で行うことも、乾燥中の酸素による樹脂組成物の劣化を低減できる点で好ましい。

[0054] 本発明の樹脂組成物は、高温で溶融成形を行う場合にもボイドの発生を抑制できるので、高温での高速溶融成形プロセスに好適に用いられる。また、本発明の樹脂組成物は経済的に提供することができる。そのため、本発明の樹脂組成物は、フィルム、シート、容器等に成形され、各種包装材料として好適に用いられる。本発明の樹脂組成物を含む成形体を有する包装材料が本発明のより好適な実施態様である。

実施例

[0055] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されない。なお、本実施例における各分析及び評価は以下の方法で行った。

[0056] (1) EVOH(A)のエチレン単位含有量及びけん化度

乾燥ペレットを、内部標準物質としてテトラメチルシラン(TMS)、添加剤としてトリフルオロ酢酸(TFA)を含むジメチルスルホキシド(DMSO-d₆)に溶解し、500MHzの¹H-NMR(日本電子株式会社製:「GX-500」)を用いて80℃で測定し、エチレン単位、ビニルアルコール単位、ビニルエステル単位のピーク強度比より、エチレン単位含有量及

びけん化度を求めた。

[0057] (2) 重合開始剤に由来する窒素元素量 (N I)

乾燥ペレット約20mgを秤量し、微量窒素・硫黄分析装置（三菱ケミカルアナリテック社製「TS-2100H型」を使用）により窒素元素を定量し、乾燥ペレット（樹脂組成物）中の窒素元素量 (N I) を求めた。

[0058] (3) 操作 (X) により得られる乾燥固形物に含まれる窒素元素量 (N F)

乾燥ペレット5gを100gの1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノールに溶解させた溶液を、攪拌下にある1000gのメタノール（20℃）に滴下して、生成した沈殿を分離した。この沈殿を100℃で24時間乾燥して得られた乾燥固形物から20mgを秤量し、微量窒素・硫黄分析装置（三菱ケミカルアナリテック社製「TS-2100H型」を使用）により窒素元素を定量し、乾燥固形物中の窒素元素量 (N F) を求めた。

[0059] (4) 金属イオン (B) の含有量

乾燥ペレット0.5gをテフロン（登録商標）製圧力容器に入れ、ここに濃硝酸5mLを加えて室温で30分間分解させた。分解後に蓋をし、湿式分解装置により150℃で10分間、次いで180℃で5分間加熱することでさらに分解を行い、その後、室温まで冷却した。得られた処理液を50mLのメスフラスコに移し純水でメスアップした溶液について、ICP発光分光分析装置により各金属イオンを定量した。なお、リン酸化合物、ホウ素化合物の含有量も同様の方法で定量することができる。

[0060] (5) カルボン酸 (C) の含有量

乾燥ペレット10gと純水50mLを共栓付き100mL三角フラスコに投入し、冷却コンデンサーを付け、95℃で8時間攪拌した。得られた抽出液を20℃まで冷却した後、フェノールフタレインを指示薬として、0.02mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液で滴定することにより、カルボン酸 (C) を定量した。

[0061] (6) ボイド評価

乾燥ペレットを以下の条件で製膜して幅30cmの単層フィルムを得た。製膜開始から1時間後に得られた単層フィルムについて、ボイド発生状況を目視で確認し、下記のA～Dの基準で評価することでボイド評価の指標とした。

<製膜条件>

押出機：東洋精機製作所社製20mm押出機「D2020」

スクリー：フルフライトスクリー、 $L/D=20$ 、圧縮比=2.0

押出温度：供給部／圧縮部／計量部／ダイ=180／280／280／280℃

スクリー回転数：20rpm

引取りロール温度：80℃

引取りロール速度：フィルム厚みが20μmとなるように調節

<評価>

A：ボイドは観察されない、または端部から1cm以内の領域にボイドが散見されたが、それより内側にボイドが観察されなかった

B：端部から1cmを超えて2cm以内の領域にボイドが散見されたが、それより内側にボイドが確認されなかった

C：端部から2cmを超えて4cm以内の領域にボイドが散見されたが、それより内側にボイドが確認されなかった

D：端部から4cmより内側にボイドが確認された

[0062] (7) 着色耐性

各実施例及び比較例で得た乾燥ペレット10gを用いて、加熱圧縮プレス装置にて220℃で6分間加熱溶融させて、厚み3mmの円盤状サンプルを作製した。この円盤状サンプルを複数作成し、YI（イエローインデックス）がそれぞれ10、15、20となる円盤状サンプルを用意した。なお、YIは、乾燥ペレットを製造する際の120℃で行う乾燥時間を変更することにより調整した。円盤状サンプルのYIは、Hunter Lab社製「LabScan XE Sensor」を用いて測定した。なお、YI値は対象

物の黄色度（黄色み）を表す指標であり、YI値が高いほど黄色度が強く、一方、YI値が低いほど黄色度が弱く、着色が少ないことを表している。

次に、（６）で得た単層フィルム２００ｍ分のロール端面の色相と、上記用意した円盤状サンプルの色相とを比較することでロール端面のYI範囲を判定し、下記のＡ～Ｃの基準で評価することで着色耐性の指標とした。

A : １０未満

B : １０以上１５未満

C : １５以上

[0063] （８）層間接着性

乾燥ペレット、直鎖状低密度ポリエチレン（日本ポリエチレン社製ノバテックLL-UF943。以下LLDPEと略記する。）及び接着性樹脂（デュポン社製バイネルCXA417E107質量部とLLDPE93質量部の混合物。以下Adと略記する。）を用い、３種５層の多層フィルム（LLDPE／Ad／EVOH／Ad／LLDPE＝５０μm／１０μm／１０μm／１０μm／５０μm）を製膜した。押出機及び押出条件、使用したダイは下記の通りとした。

押出機：

EVOH：単軸押出機（東洋精機株式会社 ラボ機ME型CO-EXT）

口径２０mmφ、L／D２０、フルフライトスクリー

供給部／圧縮部／計量部／ダイ＝１７５／２１０／２２０／２２０℃

LLDPE：単軸押出機（株式会社プラスチック工学研究所 GT-32-A）

口径３２mmφ、L／D２８、フルフライトスクリー

供給部／圧縮部／計量部／ダイ＝１５０／２００／２１０／２２０℃

Ad：単軸押出機（株式会社テクノベル SZW20GT-20MG-STD）

口径２０mmφ、L／D２０、フルフライトスクリー

供給部／圧縮部／計量部／ダイ＝１５０／２００／２２０／２２０℃

ダイ：300mm幅3種5層用コートハンガーダイ（プラスチック工学研究所社製）

[0064] 上記製膜を開始後、15分を経過したときに得られた多層フィルムを、温度23℃、相対湿度50%RHにて2時間調湿した後、押出方向に沿って長さ150mm、幅15mmになるよう切り取って試料を得た。前記試料を、株式会社島津製作所製オートグラフDCS-50M型引張試験機にて、23℃、50%RHの雰囲気下、引張速度250mm/分にてT型剥離モードで剥離したときの剥離強度を測定し、下記のA～Cの基準で評価することで、層間接着力の指標とした。

A : 500g/15mm以上

B : 300g/15mm以上500g/15mm未満

C : 300g/15mm未満

[0065] [合成例1]

250Lの加圧反応槽を用いて以下の原料及び条件でエチレン-酢酸ビニル共重合体を重合した。

・酢酸ビニル：83.0kg

・メタノール：26.6kg

・2,2'-アゾビス（4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル）

（2.5g/Lメタノール溶液）初期供給量：362mL、連続供給量：1120mL/hr

・重合温度：60℃

・重合槽エチレン圧力：3.6MPa

酢酸ビニルの重合率が約40%となったところでソルビン酸を添加して冷却して重合を停止した。次いで、反応槽を開放して脱エチレンした後、反応液を追出塔に供給し、塔下部からのメタノール蒸気の導入により未反応酢酸ビニルを塔頂より除去して、エチレン-酢酸ビニル共重合体のメタノール溶液を得た。この溶液をケン化反応器に仕込み、水酸化ナトリウム/メタノール溶液（80g/L）を、共重合体中のビニルエステル単位に対する水酸化

ナトリウムのモル比が0.7となるように添加し、メタノールを加えて共重合体濃度が15%になるように調整した。この溶液を60℃に昇温し、反応器内に窒素ガスを吹き込みながら約4時間けん化反応させた。その後、酢酸と水を添加してけん化反応を停止させ、EVOH懸濁液を得た。この懸濁液を遠心脱液機により脱液し、次いで60℃で24時間乾燥させることでエチレン単位含有量32モル%、けん化度99.9モル%のEVOHの粗乾燥物を得た。

[0066] [合成例2]

前記エチレン-酢酸ビニル共重合体の重合時の条件を下記のとおり変更した以外は、合成例1と同様の操作により、エチレン単位含有量24モル%、けん化度99.9モル%のEVOHの粗乾燥物を得た。

- ・ 酢酸ビニル：102.0 kg
- ・ メタノール：17.7 kg
- ・ 2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)
(2.5 g/Lメタノール溶液) 初期供給量：280 mL、連続供給量：850 mL/h r
- ・ 重合温度：60℃
- ・ 重合槽エチレン圧力：2.9 MPa

[0067] [合成例3]

前記エチレン-酢酸ビニル共重合体の重合時における条件を下記に変更した以外は合成例1と同様の操作により、エチレン単位含有量27モル%、けん化度99.9モル%のEVOHの粗乾燥物を得た。

- ・ 酢酸ビニル：85.2 kg
- ・ メタノール：32.3 kg
- ・ 2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)
(2.5 g/Lメタノール溶液) 初期供給量：310 mL、連続供給量：950 mL/h r
- ・ 重合温度：60℃

- ・重合槽エチレン圧力：2.9 MPa

[0068] [合成例4]

前記エチレン-酢酸ビニル共重合体の重合時における条件を下記に変更した以外は合成例1と同様の操作により、エチレン単位含有量44モル%、けん化度99.9モル%のEVOHの粗乾燥物を得た。

- ・酢酸ビニル：76.7 kg
- ・メタノール：11.0 kg
- ・2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)
(2.5 g/Lメタノール溶液) 初期供給量：510 mL、連続供給量：1570 mL/h
- ・重合温度：60℃
- ・重合槽エチレン圧力：5.5 MPa

[0069] [合成例5]

前記エチレン-酢酸ビニル共重合体の重合時における条件を下記に変更した以外は合成例1と同様の操作により、エチレン単位含有量32モル%、けん化度99.9モル%のEVOHの粗乾燥物を得た。

- ・酢酸ビニル：105.0 kg
- ・メタノール：38.3 kg
- ・2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) (10.0 g/Lメタノール溶液) 初期供給量：2440 mL、連続供給量：なし
- ・重合温度：60℃
- ・重合槽エチレン圧力：3.7 MPa

[0070] [合成例6]

2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)のメタノール溶液の濃度を20.0 g/Lとし、当該溶液を51℃で10時間保存した後に使用した以外は合成例5と同様の操作により、エチレン単位含有量32モル%、けん化度99.9モル%のEVOHの粗乾燥物を得た。

[0071] [実施例1]

上記合成例 1 で得られた EVOH の粗乾燥物を、固形分 40 質量%となるように水／メタノール＝40／60（質量比）の混合溶媒に入れ、60℃で 6 時間攪拌して溶解させ、直径 4 mm のノズルより、0℃に調整した水／メタノール＝90／10（質量比）の析出浴中に連続的に押出してストランド状に析出させた。このストランドをペレタイザーに導入して多孔質の含水ペレットを得た。この含水ペレットを 50℃のメタノールに 1 時間、攪拌しながら浸漬させて洗浄する操作を 3 度繰り返し、次いで酢酸水溶液及びイオン交換水を用いて洗浄した後、酢酸ナトリウム及び酢酸を含む水溶液で浸漬処理を行った。この水溶液と含水ペレットを分離して脱液した後、熱風乾燥機に入れて 80℃で 3 時間、次いで 120℃で 40 時間乾燥を行って、水分率 0.1% 以下の乾燥ペレット（樹脂組成物）を得た。この乾燥ペレットを用いて、上記の分析及び評価を行った。なお、浸漬処理用水溶液の各成分の濃度を調節することにより、各成分の含有量が表 1 に記載の通りとなるように樹脂組成物を調製した。

[0072] [実施例 2]

50℃のメタノールに 1 時間、攪拌しながら浸漬させて洗浄する操作を 3 度繰り返す代わりに、30℃の水／メタノール＝50／50（質量比）の混合溶媒に 10 分間、攪拌せずに浸漬させて洗浄する操作を 1 度のみ行った以外は実施例 1 と同様の操作により、乾燥ペレットを製造して分析及び評価を行った。

[0073] [実施例 3]

50℃のメタノールに 1 時間、攪拌しながら浸漬させて洗浄する操作を 3 度繰り返す際に、超音波を当てたこと以外は実施例 1 と同様の操作により、乾燥ペレットを製造して分析及び評価を行った。

[0074] [実施例 4]

上記合成例 2 で得られた EVOH の粗乾燥物を使用し、溶解させる溶媒として水／メタノール＝55／45（質量比）の混合溶媒を用いた以外は実施例 1 と同様の操作により、乾燥ペレットを製造して分析及び評価を行った。

[0075] [実施例 5]

上記合成例 2 で得られた EVOH の粗乾燥物を使用し、溶解させる溶媒として水／メタノール＝55／45（質量比）の混合溶媒を用いた以外は実施例 2 と同様の操作により、乾燥ペレットを製造して分析及び評価を行った。

[0076] [実施例 6]

上記合成例 3 で得られた EVOH の粗乾燥物を使用し、溶解させる溶媒として水／メタノール＝50／50（質量比）の混合溶媒を用いた以外は実施例 1 と同様の操作により、乾燥ペレットを製造して分析及び評価を行った。

[0077] [実施例 7]

上記合成例 3 で得られた EVOH の粗乾燥物を使用し、溶解させる溶媒として水／メタノール＝50／50（質量比）の混合溶媒を用いた以外は実施例 2 と同様の操作により、乾燥ペレットを製造して分析及び評価を行った。

[0078] [実施例 8]

上記合成例 4 で得られた EVOH の粗乾燥物を使用し、溶解させる溶媒として水／メタノール＝25／75（質量比）の混合溶媒を用いた以外は実施例 1 と同様の操作により、乾燥ペレットを製造して分析及び評価を行った。

[0079] [実施例 9]

上記合成例 5 で得られた EVOH の粗乾燥物を使用した以外は実施例 1 と同様の操作により、乾燥ペレットを製造して分析及び評価を行った。

[0080] [実施例 10]

上記合成例 5 で得られた EVOH の粗乾燥物を使用した以外は実施例 2 と同様の操作により、乾燥ペレットを製造して分析及び評価を行った。

[0081] [実施例 11]

上記合成例 6 で得られた EVOH の粗乾燥物を使用した以外は実施例 1 と同様の操作により、乾燥ペレットを製造して分析及び評価を行った。

[0082] [実施例 12～16]

成分の含有量が表 1 に記載の通りとなるように浸漬処理用水溶液の各成分の種類及び濃度を調節した以外は実施例 1 と同様の操作により、乾燥ペレツ

トを製造して分析及び評価を行った。

[0083] [比較例 1]

50℃のメタノールに1時間、攪拌しながら浸漬させて洗浄する操作を3度繰り返す操作を行わなかった以外は実施例1と同様の操作により、乾燥ペレットを製造して分析及び評価を行った。

[0084] [比較例 2]

上記合成例2で得られたEVOHの粗乾燥物を使用し、溶解させる溶媒として水/メタノール=55/45(質量比)の混合溶媒を用いた以外は比較例1と同様の操作により、乾燥ペレットを製造して分析及び評価を行った。

[0085] [比較例 3]

上記合成例3で得られたEVOHの粗乾燥物を使用し、溶解させる溶媒として水/メタノール=50/50(質量比)の混合溶媒を用いた以外は比較例1と同様の操作により、乾燥ペレットを製造して分析及び評価を行った。

[0086] [比較例 4]

上記合成例4で得られたEVOHの粗乾燥物を使用し、溶解させる溶媒として水/メタノール=25/75(質量比)の混合溶媒を用いた以外は実施例2と同様の操作により、乾燥ペレットを製造して分析及び評価を行った。

[0087] [比較例 5]

上記合成例4で得られたEVOHの粗乾燥物を使用し、溶解させる溶媒として水/メタノール=25/75(質量比)の混合溶媒を用いた以外は比較例1と同様の操作により、乾燥ペレットを製造して分析及び評価を行った。

[0088] [比較例 6]

上記合成例5で得られたEVOHの粗乾燥物を使用した以外は比較例1と同様の操作により、乾燥ペレットを製造して分析及び評価を行った。

[0089] [比較例 7]

上記合成例6で得られたEVOHの粗乾燥物を使用した以外は実施例2と同様の操作により、乾燥ペレットを製造して分析及び評価を行った。

[0090] [比較例 8]

上記合成例6で得られたEVOHの粗乾燥物を使用した以外は比較例1と同様の操作により、乾燥ペレットを製造して分析及び評価を行った。

[表1]

	合成例	エチレン単位 含有量	窒素元素量 (NI)	操作(X)後の 窒素元素量 (NF)	比率 (NF/NI)	金属イオン (B)		カルボン酸 化合物 (C)	ボイド 評価	着色耐性	層間 接着性
						種別	ppm				
実施例1	1	32	36	32	0.89	Na	181	酢酸	308	A	B
実施例2	1	32	45	33	0.73	Na	180	酢酸	308	B	B
実施例3	1	32	32	31	0.97	Na	180	酢酸	310	A*	B
実施例4	2	24	15	13	0.87	Na	179	酢酸	306	A	C
実施例5	2	24	19	13	0.68	Na	181	酢酸	310	B	C
実施例6	3	27	25	21	0.84	Na	182	酢酸	309	A	B
実施例7	3	27	31	22	0.71	Na	180	酢酸	311	B	B
実施例8	4	44	57	51	0.89	Na	177	酢酸	309	A	B
実施例9	5	32	38	35	0.92	Na	180	酢酸	300	A	B
実施例10	5	32	48	35	0.73	Na	183	酢酸	310	B	B
実施例11	6	32	46	37	0.80	Na	180	酢酸	300	A	B
実施例12	1	32	36	31	0.86	Na	60	酢酸	310	A	C
実施例13	1	32	37	32	0.86	Na	447	酢酸	309	B	C
実施例14	1	32	37	31	0.84	K	300	酢酸	307	A	A
実施例15	1	32	36	33	0.92	Na	181	酢酸	40	B	C
実施例16	1	32	35	32	0.91	Na	178	酢酸	451	B	C
比較例1	1	32	55	34	0.62	Na	180	酢酸	308	C	B
比較例2	2	24	22	13	0.59	Na	179	酢酸	306	C	B
比較例3	3	27	35	21	0.60	Na	182	酢酸	309	C	B
比較例4	4	44	64	52	0.81	Na	178	酢酸	309	C	A
比較例5	4	44	75	53	0.71	Na	177	酢酸	309	C	A
比較例6	5	32	57	36	0.63	Na	183	酢酸	310	C	B
比較例7	6	32	71	37	0.52	Na	180	酢酸	300	D	C
比較例8	6	32	98	37	0.38	Na	180	酢酸	308	D	C

* 製膜中に緩やかな樹脂圧の増加が観察された

請求の範囲

- [請求項1] アゾニトリル系重合開始剤を用いて製造されるエチレンービニルアルコール共重合体（A）を主成分として含有する樹脂組成物であって、
- エチレンービニルアルコール共重合体（A）のエチレン単位含有量が20～60モル%、けん化度が85モル%以上であり、
- 前記重合開始剤に由来する窒素元素量（N I）が5～60ppmであり、かつ
- 窒素元素量（N I）に対する、下記操作（X）により得られる乾燥固形物に含まれる窒素元素量（N F）の比率（N F／N I）が0.65～0.99である、樹脂組成物。
- 操作（X）：5gの樹脂組成物を100gの1，1，1，3，3，3－ヘキサフルオロ－2－プロパノールに溶解させた溶液を、攪拌下にある1000gのメタノールに滴下して、生成した沈殿を分離した後乾燥して乾燥固形物を得る。
- [請求項2] 比率（N F／N I）が0.75～0.95である、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項3] さらに金属イオン（B）を100～400ppm含有する、請求項1または2に記載の樹脂組成物。
- [請求項4] さらにカルボン酸（C）を50～400ppm含有する、請求項1～3のいずれかに記載の樹脂組成物。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれかに記載の樹脂組成物を含む成形体。
- [請求項6] 多層構造体である、請求項5に記載の成形体。
- [請求項7] 請求項5または6に記載の成形体を有する包装材料。