

明 細 書

発明の名称：

ガスバリア樹脂組成物、ガスバリア樹脂組成物の製造方法、及び成形体
技術分野

[0001] 本発明は、ガスバリア樹脂組成物、ガスバリア樹脂組成物の製造方法、及びガスバリア樹脂組成物を用いた成形体等に関する。

背景技術

[0002] 酸素等のガスを遮断する性能（ガスバリア性）に優れた樹脂を用いたガスバリア材は、容器、フィルム、シート、パイプ等の各種用途に幅広く使用されている。ガスバリア性に優れた樹脂としては、ポリアミド、ポリエステル、ポリ塩化ビニリデン、アクリロニトリル共重合体、ポリフッ化ビニリデン、ポリクロロトリフルオロエチレン、エチレンービニルエステル共重合体ケン化物等が知られている。例えば特許文献1には、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコール共重合体、フッ素含有樹脂及びシリコーン樹脂から選ばれる少なくとも一種のガスバリア性樹脂層を有する多層プラスチック容器の発明が記載されている。

[0003] 一方、近年、循環型社会を目指し、カーボンニュートラルなバイオマス由来の原料を用いたバイオプラスチックの需要が高まっている。しかし、バイオマス由来の合成樹脂は、化石燃料由来の合成樹脂と比べて性能が劣る場合があることが知られている。例えば特許文献2には、従来のバイオマス由来のポリオレフィン等のフィルム材は密着性、加工性、耐久性等の品質が十分ではなかったとされ、このような点を改善するための、バイオマス由来の樹脂を含む特定の組成のバイオマス由来樹脂層を備える樹脂フィルムの発明が記載されている。また、特許文献3には、石油由来の樹脂をバイオマス由来の樹脂に置き換えたフィルムは耐衝撃性等が低下する場合があるとされ、このような点を改善するための、バイオマス由来のバイオマスポリエチレンと、化石燃料由来のポリエチレンと、プロピレン系ブロック共重合体樹脂とを

含有する中間層を有する積層フィルムの発明が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2007-137506号公報

特許文献2：国際公開第2014/065380号

特許文献3：国際公開第2018/163835号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ガスバリア材の用途において、バイオマス由来の原料を用いて合成されたガスバリア樹脂の製品化が期待される。しかし、上述のようにバイオマス由来の合成樹脂は、化石燃料由来の合成樹脂と比べて性能が劣る場合があることから、従来の化石燃料由来のガスバリア樹脂をバイオマス由来のガスバリア樹脂に置き換えた場合、最も重要なガスバリア性が低下することが懸念される。このため、化石燃料由来の樹脂と遜色のない優れたガスバリア性を有するバイオマス由来の樹脂の開発が望まれている。

[0006] また、ガスバリア樹脂は、熔融成形によって容器、シート等の各種形状に成形されることがある。このため、ガスバリア樹脂には、長時間に渡る熔融成形を行い続けても、欠陥等が発生し難いといったロングラン性（長時間運転特性）も重要である。

[0007] 本発明は、以上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、バイオマス由来の原料を用いていながら、化石燃料由来のものと遜色のない高いガスバリア性、及び十分なロングラン性を有するガスバリア樹脂組成物、このガスバリア樹脂組成物を用いた成形体等、及びこのようなガスバリア樹脂組成物の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、ガスバリア樹脂の一種であるエチレンービニルエステル共重合体ケン化物においては、バイオマス由来の原料をモノマーとして用いて合

成したものが、化石燃料由来の原料をモノマーとして用いて合成された同一構造の従来のものと遜色ない高いガスバリア性を有することを知見した。一方、ロングラン性に関しては、バイオマス由来の原料をモノマーとして用いて合成したエチレンービニルエステル共重合体ケン化物は、化石燃料由来の原料をモノマーとして用いて合成したものとは比べて劣るという、ガスバリア性とは異なる傾向にあることもわかった。このようなことから、本発明者らは、バイオマス由来の原料と化石燃料由来の原料とが併用されたエチレンービニルエステル共重合体ケン化物であれば、環境負荷を低減させながら、化石燃料由来の原料のみを用いたものと同じような高いガスバリア性を発揮でき、かつ十分なロングラン性も兼ね備えるものとなることを見だし、本発明の完成に至った。

[0009] すなわち本発明は、

[1] 一種又は二種以上のエチレンービニルエステル共重合体ケン化物を含み、上記一種又は二種以上のエチレンービニルエステル共重合体ケン化物の原料であるエチレン及びビニルエステルの一部がバイオマス由来であり、残部が化石燃料由来である、ガスバリア樹脂組成物；

[2] 上記一種又は二種以上のエチレンービニルエステル共重合体ケン化物が、原料であるエチレン及びビニルエステルの少なくとも一部がバイオマス由来であるエチレンービニルエステル共重合体ケン化物（A）と、化石燃料由来であるエチレンービニルエステル共重合体ケン化物（B）とを含む、[1]のガスバリア樹脂組成物；

[3] 上記エチレンービニルエステル共重合体ケン化物（A）と上記エチレンービニルエステル共重合体ケン化物（B）との質量比（A/B）が1/99～99/1である、[2]のガスバリア樹脂組成物；

[4] 上記一種又は二種以上のエチレンービニルエステル共重合体ケン化物が、原料であるエチレン及びビニルエステルの一部がバイオマス由来であり、残部が化石燃料由来であるエチレンービニルアルコール共重合体（A'）を含む、[1]のガスバリア樹脂組成物；

〔５〕上記一種又は二種以上のエチレンービニルエステル共重合体ケン化物のバイオベース度が１％以上９９％以下である、〔１〕～〔４〕のいずれかのガスバリア樹脂組成物；

〔６〕バイオベース度が１％以上９９％以下である、〔１〕～〔５〕のいずれかのガスバリア樹脂組成物；

〔７〕硫黄化合物を硫黄原子換算で０ｐｐｍを超えて１００ｐｐｍ以下含む、〔１〕～〔６〕のいずれかのガスバリア樹脂組成物；

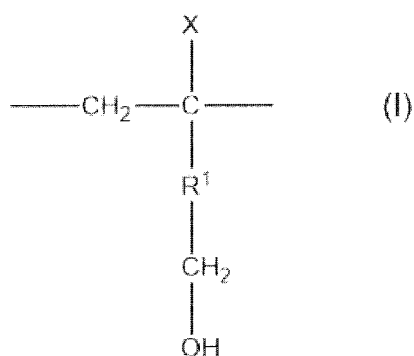
〔８〕上記硫黄化合物が、ジメチルスルフィドまたはジメチルスルホキシドである、〔７〕のガスバリア樹脂組成物；

〔９〕上記原料のうちのエチレンの少なくとも一部がバイオマス由来である、〔１〕～〔８〕のいずれかのガスバリア樹脂組成物；

〔１０〕上記原料のうちのビニルエステルの少なくとも一部がバイオマス由来である、〔１〕～〔９〕のいずれかのガスバリア樹脂組成物；

〔１１〕上記一種又は二種以上のエチレンービニルエステル共重合体ケン化物が、下記一般式（１）で表される変性基を有する、〔１〕～〔１０〕のいずれかのガスバリア樹脂組成物

〔化１〕



〔式（１）中、Xは、水素原子、メチル基又は $\text{R}^2\text{---OH}$ で表される基を表す。R¹及びR²は、それぞれ独立して、単結合、炭素数１～９のアルキレン基又は炭素数１～９のアルキレンオキシ基を表し、上記アルキレン基及び上記アルキレンオキシ基は水酸基、アルコキシ基又はハロゲン原子を含んでもよ

い。] ;

[12] カルボン酸をカルボン酸根換算で30ppm以上1000ppm以下含む、[1] ~ [11] のいずれかのガスバリア樹脂組成物 ;

[13] 金属イオンを1ppm以上1000ppm以下含む、[1] ~ [12] のいずれかのガスバリア樹脂組成物 ;

[14] リン酸化合物をリン原子換算で1ppm以上200ppm以下含む、[1] ~ [13] のいずれかのガスバリア樹脂組成物 ;

[15] ホウ素化合物をホウ素原子換算で5ppm以上5000ppm以下含む、[1] ~ [14] のいずれかのガスバリア樹脂組成物 ;

[16] 上記一種又は二種以上のエチレンービニルエステル共重合体ケン化物が、エチレンービニルエステル共重合体ケン化物(X)、及び上記エチレンービニルエステル共重合体ケン化物(X)よりも融点が高いエチレンービニルエステル共重合体ケン化物(Y)を含む、[1] ~ [15] のいずれかのガスバリア樹脂組成物 ;

[17] 無機粒子(C)をさらに含み、無機粒子(C)の含有量が50ppm以上5000ppm以下である、[1] ~ [16] のいずれかのガスバリア樹脂組成物 ;

[18] 酸化防止剤(D)をさらに含み、酸化防止剤(D)の含有量が0.01質量%以上5質量%以下である、[1] ~ [17] のいずれかのガスバリア樹脂組成物 ;

[19] ポリアミド(E)、並びにマグネシウム、カルシウム及び亜鉛からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属原子(F)をさらに含み、上記一種又は二種以上のエチレンービニルエステル共重合体ケン化物に対するポリアミド(E)の質量比が5/95以上40/60以下であり、金属原子(F)の含有量が1ppm以上500ppm以下である、[1] ~ [18] のいずれかのガスバリア樹脂組成物 ;

[20] 熱可塑性エラストマー(G)をさらに含み、上記一種又は二種以上のエチレンービニルエステル共重合体ケン化物に対する熱可塑性エラストマ

ー（G）の質量比が5／95以上35／65以下である、[1]～[19]のいずれかのガスバリア樹脂組成物；

[21] 原料であるエチレン及びビニルエステルของ少なくとも一部がバイオマス由来であるエチレンービニルエステル共重合体ケン化物（A）のペレットと、化石燃料由来であるエチレンービニルエステル共重合体ケン化物（B）のペレットとをドライブレンドし、溶融混練する工程を備える、ガスバリア樹脂組成物の製造方法；

[22] 上記一種又は二種以上のエチレンービニルエステル共重合体ケン化物のペレットと、ポリアミド（E）のペレットと、マグネシウム、カルシウム及び亜鉛からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属原子（F）を含む化合物とを混合し、溶融混練する工程を備える、[19]のガスバリア樹脂組成物の製造方法；

[23] 原料であるエチレン及びビニルエステルของ少なくとも一部がバイオマス由来であるエチレンービニルエステル共重合体ケン化物（A）のペレットと、化石燃料由来であるエチレンービニルエステル共重合体ケン化物（B）のペレットと、熱可塑性エラストマー（G）のペレットとをドライブレンドし、溶融混練する工程を備える、ガスバリア樹脂組成物の製造方法；

[24] [1]～[20]のいずれかのガスバリア樹脂組成物から形成されるガスバリア層を備える、成形体；

[25] [24]の成形体を備える、フィルムまたはシート；

[26] [24]の成形体を備える、産業用フィルムまたはシート；

[27] [24]の成形体を備える、熱成形容器；

[28] [24]の成形体を備える、ブロー成形容器；

[29] [28]のブロー成形容器を備える、燃料容器；

[30] [28]のブロー成形容器を備える、ボトル容器；

[31] [24]の成形体を備える、チューブ；

[32] [24]の成形体を備える、パイプ；

[33] [24]の成形体を備える、紙容器；

〔34〕〔1〕～〔20〕のいずれかのガスバリア樹脂組成物から形成される、単層フィルム；

〔35〕〔1〕～〔20〕のいずれかのガスバリア樹脂組成物から形成される層を少なくとも1層備える、多層フィルム；

〔36〕〔34〕の単層フィルム、または上記ガスバリア樹脂組成物から形成される層の少なくとも1層を最外層として備える〔35〕の多層フィルムと、上記単層フィルムまたは上記多層フィルムにおける上記ガスバリア樹脂組成物から形成される層の表出面に積層される少なくとも1層の無機蒸着層とを備える、蒸着フィルム；

〔37〕〔36〕の蒸着フィルムと、上記蒸着フィルムにおける上記無機蒸着層上に積層される他の層とを備える、多層構造体；

〔38〕〔34〕の単層フィルム、〔35〕の多層フィルム、〔36〕の蒸着フィルムまたは〔37〕の多層構造体を備える、ヒートシール用フィルム；

〔39〕〔1〕～〔20〕のいずれかのガスバリア樹脂組成物からなる層を少なくとも1層備える、包装材；

〔40〕樹脂組成物から形成されている成形体を含む植物栽培用培地であって、上記樹脂組成物が、〔1〕～〔20〕のいずれかのガスバリア樹脂組成物である、植物栽培用培地；

を提供することにより達成される。

発明の効果

〔0010〕 本発明によれば、バイオマス由来の原料を用いていながら、化石燃料由来のものと遜色のない高いガスバリア性、及び十分なロングラン性を有するガスバリア樹脂組成物、このガスバリア樹脂組成物を用いた成形体等、及びこのようなガスバリア樹脂組成物の製造方法を提供できる。

図面の簡単な説明

〔0011〕〔図1〕図1は、本発明の一実施形態であるカップ状容器を示す模式的斜視図である。

[図2]図2は、図1のカップ状容器の断面図である。

[図3]図3は、図1のカップ状容器の製造方法を説明するための模式図である。

[図4]図4（A）～図4（D）は、図1のカップ状容器の製造方法を説明するための模式図である。

[図5]図5は、本発明の一実施形態にかかる縦製袋充填シール袋を示す背面図である。

[図6]図6は、本発明の一実施形態に係る植物栽培装置を示す模式図である。

[図7]図7は、実施例におけるホットタック強度測定結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0012] <ガスバリア樹脂組成物>

本発明のガスバリア樹脂組成物は、一種又は二種以上のエチレンービニルエステル共重合体ケン化物（エチレンービニルアルコール共重合体；以下、「EVOH」ともいう。）を含み、上記一種又は二種以上のEVOHの原料（原料モノマー）であるエチレン及びビニルエステルの一部がバイオマス由来であり、上記原料（原料モノマー）であるエチレン及びビニルエステルの残部が化石燃料由来である、ガスバリア樹脂組成物である。当該ガスバリア樹脂組成物は、バイオマス由来の原料が一部に用いられていることで、環境負荷が低い。また、当該ガスバリア樹脂組成物は、ガスバリア樹脂としてEVOHを選択して用いており、EVOHはバイオマス由来の原料を用いて合成された場合であっても、化石燃料由来の原料のみから合成された同一構造のEVOHと同等の高いガスバリア性を発揮できる。なお、同一構造のEVOHとは、重合度、各構造単位の含有比率、変性の有無、ケン化度等が同じであるEVOHをいう。さらに、当該ガスバリア樹脂組成物においては、EVOHに化石燃料由来の原料も併用されていることで、ロングラン性も十分なものとなる。なお、本発明がこのような効果を奏する理由は定かではないが、バイオマス由来の原料を用いてEVOHを合成した場合、ガスバリア性

には影響を与えないもののロングラン性には影響を与える微量且つ不可避免な不純物が生成又は混入することなどが推測される。

[0013] ここで、本明細書におけるロングラン性とは、実施例に記載の方法で評価することができ、ガスバリア樹脂組成物を連続成膜した際の欠点、ストリーク及び着色の度合いによって総合的に評価できる。但し、用途等によっては、着色は特に問題にならない場合もあることなどから、所定時間（例えば10時間）の連続製膜した際の欠点及びストリークが少なければロングラン性は十分であると評価する。

[0014] 原料として用いられたエチレン及びビニルエステルがバイオマス由来と化石燃料由来の双方を含むことは、バイオベース度の測定により確認することができる。バイオベース度とは、バイオマス由来原料の割合を表す指標であり本明細書においては、加速器質量分析器（AMS）による放射性炭素（ ^{14}C ）の濃度測定により求められるバイオベース炭素含有率である。バイオベース度は、具体的にはASTM D6866-18に記載の方法に沿って測定することができる。すなわち、通常、EVOHのバイオベース度が0%超100%未満である場合、原料として用いられたエチレン及びビニルエステルがバイオマス由来と化石燃料由来の双方を含むといえる。

[0015] 「バイオマス」とは、動植物に由来する有機物である資源であって、化石燃料（化石資源）を除いたものをいう。バイオマスは、植物に由来する有機物である資源であってよい。

[0016] 本発明のガスバリア性樹脂組成物は、放射性炭素（ ^{14}C ）の濃度を利用して自社製品を追跡することも可能である。生物はその活動中に、大気中の放射性炭素（ ^{14}C ）を取り込み一定量含有するが、活動を停止すると新しい ^{14}C の取り込みが止まり、全炭素に対する ^{14}C の比が低下する。また、植物が炭素を固定する際に同位体選別と呼ばれる現象が生じ、植物の種毎に全炭素に対する ^{14}C の比が異なることが知られている。全炭素に対する ^{14}C の比は、産地、年代によっても異なることが知られており、原料とするバイオマスにより、異なる全炭素に対する ^{14}C の比の原料を得ることができる。化石燃

料由来の原料には ^{14}C が殆ど残っていないため、例えば、バイオマス由来と化石燃料由来の原料の比を変化させることにより、特定の全炭素に対する ^{14}C の比のEVOHを得ることが可能となり、この全炭素に対する ^{14}C の比を調べることにより、自社製EVOH（ガスバリア性樹脂組成物）の追跡が可能となる。

[0017] EVOHは幅広い用途で使用されており、高品質の製品を市場へ供給することはサプライヤーの責務である。また、ブランディングのために自社製品と他社製品を識別する方法が求められている。例えば、市販の包装容器のガスバリア層に用いられているEVOHは、熱成形により包装容器に成形されるが、熱成形時に受ける熱履歴によりエチレンービニルエステル共重合体ケン化物は溶媒に不溶なゲルを形成することがある。そのため、包装容器を回収し、使用されているEVOHを溶媒で抽出して、その分子量を測定しようとしても、分子量を正確に測定することが困難な場合が多い。そのため、成形体を分析しただけでは自社のEVOHであるか否かを判別することができない。

[0018] EVOHは、多くの流通経路を経て、食品、医薬品、工業薬品、農薬等の包装材料として、フィルム、シート、容器等に利用されている。また、そのバリア性、保温性、耐汚染性等を活かして、自動車等車両の燃料タンク、タイヤ用チューブ材、農業用フィルム、ジオメンブレン、靴用クッション材等の用途にも使用されている。これらのEVOHが使用された材料がさらに廃棄された場合、かかる樹脂やその使用後の包装容器がどの工場、どの製造ラインから製造されたかの判別が困難である。また、使用時あるいは使用後の自社製品の品質調査や廃棄後の環境への影響や地中への分解性などの追跡も困難である。

[0019] 自社製品の追跡方法の一つとして、例えば、EVOHにトレーサー物質を添加する方法が考えられる。しかしながら、トレーサーの添加はコスト上昇やEVOHの性能低下を起こす場合がある。このような背景において、放射性炭素（ ^{14}C ）の濃度を利用して自社製品を追跡することができることは、

非常に有用な効果であると言える。

[0020] 本発明のガスバリア樹脂組成物は、気体の透過を抑制する機能を有する樹脂組成物である。20℃-65%RH条件下で、JIS K 7126-2（等圧法；2006年）に記載の方法に準じて測定した本発明のガスバリア樹脂組成物の酸素透過速度の上限は、 $100\text{ mL} \cdot 20\text{ }\mu\text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ が好ましく、 $50\text{ mL} \cdot 20\text{ }\mu\text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ がより好ましく、 $10\text{ mL} \cdot 20\text{ }\mu\text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 、 $1\text{ mL} \cdot 20\text{ }\mu\text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 、又は $0.5\text{ mL} \cdot 20\text{ }\mu\text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ がさらに好ましい。

[0021] (EVOH)

本発明のガスバリア樹脂組成物に含まれる一種又は二種以上のEVOHの形態としては、以下の(I)及び(II)の形態が挙げられる。

(I) 原料であるエチレン及びビニルエステルの少なくとも一部がバイオマス由来であるEVOH(A)と、化石燃料由来であるEVOH(B)とを含む形態

(II) 原料であるエチレン及びビニルエステルの一部がバイオマス由来であり、残部が化石燃料由来であるEVOH(A')を含む形態

[0022] 一種又は二種以上のEVOHは、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の一部がバイオマス由来であり、残部が化石燃料由来であるものであってよい。すなわち、EVOH(A)は、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の少なくとも一部がバイオマス由来のEVOHであってよい。EVOH(B)は、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の全てが化石燃料由来のEVOHであってよい。EVOH(A')は、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の一部がバイオマス由来であり、残部が化石燃料由来のEVOHであってよい。

[0023] (EVOH(A))

EVOH(A)は、原料モノマーであるエチレン及びビニルエステルの少

なくとも一部がバイオマス由来であるEVOHである。EVOH(A)がバイオマス由来の原料を含むことで、本発明のガスバリア樹脂組成物のバイオベース度を高め、環境負荷を低減できる。

[0024] EVOH(A)は、少なくとも一部がバイオマス由来であるエチレン及びビニルエステルの共重合体のケン化により得られる。EVOH(A)の前駆体となるエチレンービニルエステル共重合体の製造及びケン化は、従来の化石燃料由来のエチレンービニルエステル共重合体の製造及びケン化と同様の公知の方法により行うことができる。ビニルエステルとしては、例えば酢酸ビニル、ギ酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、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、ピバリン酸ビニル、パーサティック酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステルを用いることができ、酢酸ビニルが好ましい。

[0025] バイオマス由来のエチレンは、例えばバイオマス原料からバイオエタノールを精製し、脱水反応を行うなど、公知の方法で製造することができる。バイオマス原料としては、廃棄物系、未利用系、資源作物系等を用いることができ、例えば、セルロース系作物（パルプ、ケナフ、麦わら、稲わら、古紙、製紙残渣など）、木材、木炭、堆肥、天然ゴム、綿花、サトウキビ、おから、油脂（菜種油、綿実油、大豆油、ココナッツ油、ヒマシ油など）、炭水化物系作物（トウモロコシ、イモ類、小麦、米、粳穀、米ぬか、古米、キャッサバ、サゴヤシなど）、バガス、そば、大豆、精油（松根油、オレンジ油、ユーカリ油など）、パルプ黒液、植物油カスなどを用いることができる。

[0026] バイオエタノールを製造する方法は特に限定されず、例えば、バイオマス原料を必要に応じて前処理（加圧熱水処理、酸処理、アルカリ処理、糖化酵素を用いた糖化处理）した上で、酵母発酵させバイオエタノールを製造した後、蒸留工程及び脱水工程を経てバイオエタノールを精製することができる。バイオエタノール製造の際に、糖化处理を行う場合、糖化と発酵を段階的に行う逐次糖化発酵を用いてもよいし、糖化と発酵を同時に行う並行糖化発酵を用いてもよいが、製造効率の観点から並行糖化発酵にてバイオエタノー

ルを製造することが好ましい。

- [0027] 市販のバイオマス由来のエチレンを使用してもよく、例えばBraskem S. A. 製のサトウキビ由来バイオエチレン等を使用できる。
- [0028] バイオマス由来のビニルエステルとしては、バイオマス由来のエチレンを用いて製造したビニルエステルが挙げられる。バイオマス由来のビニルエステルの製造方法としては、例えば一般的な工業製法であるパラジウム触媒を用いてエチレンと酢酸と酸素分子とを反応させる方法等が挙げられる。また、バイオマス由来のビニルエステルは、バイオマス由来のカルボン酸を用いて製造されたビニルエステルであってもよい。EVOH (A) のケン化度が100モル%では無い場合、バイオマス由来のアシル基が残存することとなる。
- [0029] EVOH (A) のエチレン単位含有量の下限は20モル%が好ましく、23モル%がより好ましく、25モル%がさらに好ましい。EVOH (A) のエチレン単位含有量が20モル%以上であると、ロングラン性が高まる傾向となる。EVOH (A) のエチレン単位含有量の上限は60モル%が好ましく、55モル%がより好ましく、50モル%がさらに好ましい。EVOH (A) のエチレン単位含有量が60モル%以下であると、ガスバリア性がより良好となる傾向となる。EVOHのエチレン単位含有量は、核磁気共鳴 (NMR) 法により求めることができる。
- [0030] EVOH (A) のケン化度の下限は90モル%が好ましく、95モル%がより好ましく、99モル%がさらに好ましい。EVOH (A) のケン化度が90モル%以上であると、本発明のガスバリア樹脂組成物におけるガスバリア性及びロングラン性がより良好となる傾向がある。また、EVOH (A) のケン化度の上限は100モル%であってよく、99.97モル%又は99.94モル%であってもよい。EVOHのケン化度は、¹H-NMR測定を行い、ビニルエステル構造に含まれる水素原子のピーク面積と、ビニルアルコール構造に含まれる水素原子のピーク面積とを測定して算出できる。
- [0031] EVOH (A) の原料として用いられるエチレン及びビニルエステルは、

その少なくとも一部がバイオマス由来であり、ビニルエステルの少なくとも一部がバイオマス由来であることが好ましく、ビニルエステルの全部がバイオマス由来であってもよい。また、EVOH(A)の原料であるエチレンの少なくとも一部がバイオマス由来であることも好ましく、エチレンの全部がバイオマス由来であってもよい。また、EVOH(A)の原料であるビニルエステルの少なくとも一部及びエチレンの少なくとも一部がバイオマス由来であることが好ましい場合もあり、ビニルエステル及びエチレンの全てがバイオマス由来であってもよい。

[0032] EVOH(A)を構成する全ビニルアルコール単位(ビニルエステル単位のケン化物)におけるバイオマス由来のビニルアルコール単位の割合の下限は、1モル%が好ましく、5モル%がより好ましく、10モル%がさらに好ましく、25モル%又は45モル%がよりさらに好ましく、70モル%、90モル%又は99モル%であってもよく、EVOH(A)を構成する全てのビニルアルコール単位がバイオマス由来であってもよい。EVOH(A)を構成する全ビニルアルコール単位における化石燃料由来のビニルアルコール単位の割合の上限は、99モル%が好ましく、95モル%がより好ましく、90モル%がさらに好ましく、75モル%又は55モル%がよりさらに好ましく、30モル%、10モル%又は1モル%であってもよく、EVOH(A)を構成する全ビニルアルコール単位中に化石燃料由来のビニルアルコール単位が含まれていなくてもよい。EVOH(A)を構成する全ビニルアルコール単位におけるバイオマス由来のビニルアルコール単位の割合が高くなると、本発明のガスバリア樹脂組成物におけるバイオベース度が高まり、環境負荷を低減できる傾向となる。一方、バイオベース度及びロングラン性のバランスに優れるガスバリア樹脂組成物を提供する観点からは、バイオマス由来のビニルアルコール単位の割合は5モル%以上95モル%以下が好ましく、15モル%以上85モル%以下がより好ましく、25モル%以上75モル%以下がさらに好ましく、35モル%以上65モル%以下が特に好ましい。

[0033] EVOH(A)を構成する全エチレン単位におけるバイオマス由来のエチ

レン単位の割合の下限は、1モル%が好ましく、5モル%がより好ましく、10モル%がさらに好ましく、25モル%又は45モル%がよりさらに好ましく、70モル%、90モル%又は99モル%であってもよく、EVOH(A)を構成する全てのエチレン単位がバイオマス由来であってもよい。EVOH(A)を構成する全エチレン単位における化石燃料由来のエチレン単位の割合の上限は、99モル%が好ましく、95モル%がより好ましく、90モル%がさらに好ましく、75モル%又は55モル%がよりさらに好ましく、30モル%、10モル%又は1モル%であってもよく、EVOH(A)を構成する全エチレン単位中に化石燃料由来のエチレン単位が含まれていなくてもよい。EVOH(A)を構成する全エチレン単位におけるバイオマス由来のエチレン単位の割合が高くなると、本発明のガスバリア樹脂組成物におけるバイオベース度が高まり、環境負荷を低減できる傾向となる。一方、バイオベース度及びロングラン性のバランスに優れるガスバリア樹脂組成物を提供する観点からは、バイオマス由来のエチレン単位の割合は5モル%以上95モル%以下が好ましく、15モル%以上85モル%以下がより好ましく、25モル%以上75モル%以下がさらに好ましく、35モル%以上65モル%以下が特に好ましい。

[0034] EVOH(A)のバイオベース度の下限は、本発明のガスバリア樹脂組成物の環境負荷を低減する観点から1%が好ましく、5%がより好ましく、20%がさらに好ましく、40%が特に好ましい。さらにEVOH(A)のバイオベース度の下限は、60%であってもよく、80%又は95%であってもよい。また、EVOH(A)のバイオベース度の上限は、100%であってもよいが、ロングラン性を良好とする観点から99%が好ましく、95%がより好ましく、85%、75%又は65%がさらに好ましい場合もある。

[0035] EVOH(A)は、本発明の目的が阻害されない範囲で、エチレン、ビニルエステル及びそのケン化物以外の他の単量体由来の単位を有していてもよい。EVOH(A)が上記他の単量体由来の単位を有する場合、上記他の単量体由来の単位のEVOH(A)の全構造単位に対する含有量の上限は30

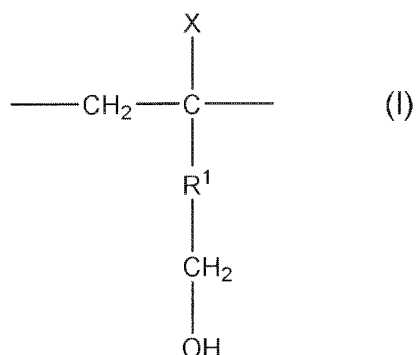
モル％が好ましく、20モル％がより好ましく、10モル％がさらに好ましく、5モル％がよりさらに好ましく、1モル％がよりさらに好ましいこともある。また、EVOH(A)が上記他の単量体由来の単位を有する場合、その含有量の下限は0.05モル％であってもよく、0.10モル％であってもよい。上記他の単量体は、例えば、プロピレン、ブチレン、ペンテン、ヘキセン等のアルケン；3-アシロキシ-1-プロペン、3-アシロキシ-1-ブテン、4-アシロキシ-1-ブテン、3,4-ジアシロキシ-1-ブテン、3-アシロキシ-4-メチル-1-ブテン、4-アシロキシ-2-メチル-1-ブテン、4-アシロキシ-3-メチル-1-ブテン、3,4-ジアシロキシ-2-メチル-1-ブテン、4-アシロキシ-1-ペンテン、5-アシロキシ-1-ペンテン、4,5-ジアシロキシ-1-ペンテン、4-アシロキシ-1-ヘキセン、5-アシロキシ-1-ヘキセン、6-アシロキシ-1-ヘキセン、5,6-ジアシロキシ-1-ヘキセン、1,3-ジアセトキシ-2-メチレンプロパン等のエステル基を有するアルケン又はそのケン化物；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸等の不飽和酸又はその無水物、塩、又はモノ若しくはジアルキルエステル等；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド；ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸等のオレフィンスルホン酸又はその塩；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メトキシシラン等ビニルシラン化合物；アルキルビニルエーテル類、ビニルケトン、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等が挙げられる。

[0036] EVOH(A)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手法の後変性がされていてもよい。

[0037] EVOH(A)が変性基を有する場合、EVOH(A)が下記式(1)で表される構造単位(変性基)を持つことが好ましい。

[0038]

[化2]



[0039] [式 (I) 中、Xは、水素原子、メチル基又は $\text{R}^2\text{---OH}$ で表される基を表す。R¹及びR²は、それぞれ独立に単結合、炭素数1～9のアルキレン基又は炭素数1～9のアルキレンオキシ基を表し、上記アルキレン基及び上記アルキレンオキシ基は水酸基、アルコキシ基又はハロゲン原子を含んでもよい。]

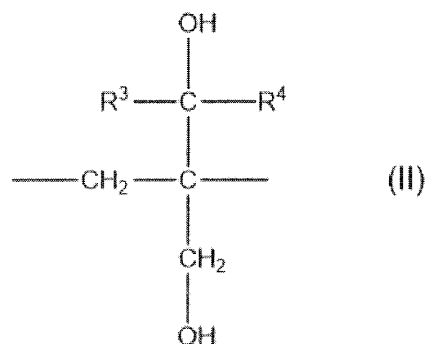
[0040] Xは、好ましくは水素原子又は $\text{R}^2\text{---OH}$ で表される基であり、より好ましくは $\text{R}^2\text{---OH}$ で表される基である。

[0041] R¹又はR²として用いられるアルキレン基及びアルキレンオキシ基は水酸基、アルコキシ基又はハロゲン原子を含んでもよい。R¹及びR²は、好ましくは炭素数1～5のアルキレン基又はアルキレンオキシ基であり、より好ましくは炭素数1～3のアルキレン基又はアルキレンオキシ基である。

[0042] 式 (I) で表される構造単位 (変性基) の具体例としては、例えば、下記の式 (II)、式 (III)、及び式 (IV) で表される構造単位 (変性基) が挙げられ、なか中でも式 (II) で表される構造単位 (変性基) が好ましい。

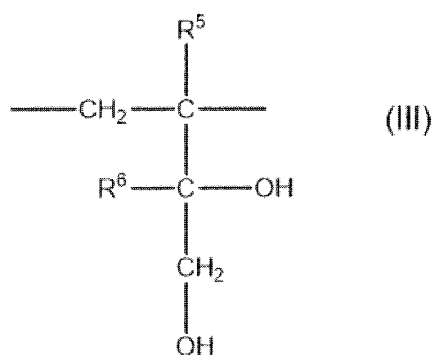
[0043]

[化3]



[0044] [式(II)]中、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～8のアルキル基を表し、該アルキル基は水酸基、アルコキシ基又はハロゲン原子を含んでもよい。]

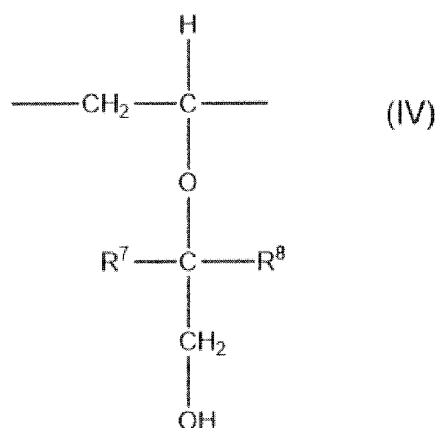
[0045] [化4]



[0046] [式(III)]中、 R^5 は式(I)中のXと同義である。 R^6 は、水素原子又は炭素数1～8のアルキル基を表し、該アルキル基は水酸基、アルコキシ基又はハロゲン原子を含んでもよい。]

[0047]

[化5]



[0048] [式(IV)]中、 R^7 及び R^8 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～8のアルキル基、炭素数3～8のシクロアルキル基または水酸基を表す。また、上記アルキル基、上記シクロアルキル基が有する水素原子の一部または全部は、水酸基、アルコキシ基またはハロゲン原子で置換されていてもよい。

[0049] 本発明において、式(Ⅰ)中の R^1 が単結合で、 X がヒドロキシメチル基(式(ⅠⅠ)中の R^3 、 R^4 が水素原子)であることが好ましい。この構造単位(変性基)を有するEVOH(A)を用いることで、ガスバリア性を著しく悪化させることなく延伸性、熱成形性等の二次加工性を高められる傾向となる。EVOH(A)が上記構造単位(変性基)を含有する場合、その含有量の下限は0.1モル%が好ましく、0.4モル%がより好ましく、1.0モル%がさらに好ましい。一方、上記構造単位(変性基)の含有量の上限は、ガスバリア性を良好とする観点から20モル%が好ましく、10モル%がより好ましく、8モル%がさらに好ましく、5モル%が特に好ましい。

[0050] 本発明において、式(Ⅰ)中の R^1 がヒドロキシメチレン基、 X が水素原子(式(ⅠⅠⅠ)中の R^5 、 R^6 が水素原子)であることも好ましい。この構造単位(変性基)を有するEVOH(A)を用いることで、ガスバリア性を著しく悪化させることなく延伸性、熱成形性等の二次加工性を高められる傾向

となる。EVOH(A)が上記構造単位(変性基)を含有する場合、その含有量の下限は0.1モル%が好ましく、0.4モル%がより好ましく、1.0モル%がさらに好ましい。一方、上記構造単位(変性基)の含有量の上限は、ガスバリア性を良好とする観点から20モル%が好ましく、10モル%がより好ましく、8モル%がさらに好ましく、5モル%が特に好ましい。

[0051] 本発明において、式(Ⅰ)中のR¹がメチルメチレンオキシ基、Xが水素原子であることも好ましい。この構造単位(変性基)を有するEVOH(A)を用いることで、ガスバリア性を著しく悪化させることなく延伸性、熱成形性等の二次加工性を高められる傾向となる。また、上記メチルメチレンオキシ基は、酸素原子が主鎖の炭素原子に結合している。すなわち、式(Ⅳ)中、R⁷、R⁸の一方がメチル基であり、他方が水素原子であることが好ましい。EVOH(A)が上記構造単位(変性基)を含有する場合、その含有量の下限は0.1モル%が好ましく、0.5モル%がより好ましく、1.0モル%がさらに好ましく、2.0モル%が特に好ましい。一方、上記構造単位(変性基)の含有量の上限は、ガスバリア性を良好とする観点から20モル%が好ましく、15モル%がより好ましく、10モル%がさらに好ましい。

[0052] EVOH(A)は、単独で用いても二種以上併用してもよい。

[0053] JIS K7210:1999に準拠して測定した、EVOH(A)の190℃、2160g荷重におけるメルトフローレート(MFR)の下限は、0.1g/10分が好ましく、0.5g/10分がより好ましく、1.0g/10分がさらに好ましい。一方、EVOH(A)のMFRの上限は、30g/10分が好ましく、20g/10分がより好ましく、15g/10分がさらに好ましい。EVOH(A)の190℃、2160g荷重におけるMFRが上記範囲であると、溶融成形性が高まり、結果としてロングラン性が高まる傾向となる。

[0054] EVOH(A)の融点の下限は135℃が好ましく、150℃がより好ましく、155℃がさらに好ましい。EVOH(A)の融点が135℃以上であると、ガスバリア性に優れる傾向となる。またEVOH(A)の融点の上

限は200℃が好ましく、190℃がより好ましく、185℃がさらに好ましい。EVOH(A)の融点が200℃以下であると、溶融成形性が良好となり、結果としてロングラン性が高まる傾向となる。

[0055] (EVOH(B))

EVOH(B)は、化石燃料由来のEVOHである。ここで、化石燃料由来のEVOHとは、化石燃料由来の原料を用いて合成されたEVOHを意味する。すなわち、EVOH(B)は、原料モノマーであるエチレン、ビニルエステル及び必要に応じて用いられるその他の単量体の全てが化石燃料由来であるEVOHである。換言すれば、EVOH(B)は、バイオマス由来の原料を用いずに合成されたEVOHである。本発明のガスバリア樹脂組成物がEVOH(B)を含むことで、十分なロングラン性を発揮することができる。

[0056] EVOH(B)の具体的及び好適な態様は、原料が化石燃料由来であること、つまりバイオベース度が0%であること以外は、EVOH(A)と同様である。すなわち、EVOH(B)の具体的及び好適なエチレン単位含有量、ケン化度、他の単量体由来の種類及び含有量、MFR、融点等は、EVOH(A)と同様である。

[0057] EVOH(B)は、単独で用いても二種以上併用してもよい。

[0058] EVOH(A)とEVOH(B)とを併用する上記(I)の形態において、EVOH(A)とEVOH(B)との質量比(A/B)の下限は、1/99が好ましく、5/95がより好ましく、15/85がさらに好ましく、40/60が特に好ましい。質量比(A/B)を1/99以上とすることにより、本発明のガスバリア樹脂組成物のバイオベース度を高め、環境負荷を小さくすることができる。より環境負荷を低減する観点からは、上記質量比(A/B)の下限は、60/40が好ましい場合もあり、75/25が好ましい場合もある。また、質量比(A/B)の上限は99/1が好ましく、95/5がより好ましく、85/15がさらに好ましい場合もあり、60/40又は40/60がよりさらに好ましい場合もある。質量比(A/B)を99

／1以下とすることでロングラン性を高めることができる。

[0059] EVOH (A) 及びEVOH (B) のエチレン単位含有量、ケン化度、MFR及び融点等は、それぞれ同じであっても異なってもよい。ロングラン性等の性能を高めることなどからは、EVOH (A) 及びEVOH (B) のエチレン単位含有量、ケン化度、MFR及び融点は、それぞれ同一であるか近い値であることが好ましい。EVOH (A) 及びEVOH (B) のエチレン単位含有量の差は、6モル%以下が好ましく、3モル%以下がより好ましく、0モル%がさらに好ましい。また、EVOH (A) 及びEVOH (B) のケン化度の差は2モル%以下が好ましく、1モル%以下がより好ましく、0モル%がさらに好ましい。また、EVOH (A) 及びEVOH (B) のMFRの差は2g／10分以下が好ましく、1g／10分以下がより好ましく、0g／10分がさらに好ましい。また、EVOH (A) 及びEVOH (B) の融点の差は7℃以下が好ましく、3℃以下がより好ましく、0℃がさらに好ましい。

[0060] (EVOH (A'))

EVOH (A') は、原料モノマーであるエチレン及びビニルエステルの一部がバイオマス由来であり、上記原料モノマーであるエチレン及びビニルエステルの残部が化石燃料由来であるEVOHである。EVOH (A') の原料がバイオマス由来の原料を含むことで、本発明のガスバリア樹脂組成物におけるバイオベース度を高め、環境負荷を低減できる傾向となる。また、EVOH (A') の原料が化石燃料由来の原料を含むことで、本発明のガスバリア樹脂組成物のロングラン性を良好なものとすることができる。

[0061] EVOH (A') は、一部がバイオマス由来であり残部が化石燃料由来であるエチレン及びビニルエステルの共重合体のケン化により得られる。EVOH (A') の前駆体となるエチレンービニルエステル共重合体の製造及びケン化は、原料の一部にバイオマス由来のものが用いられること以外は、従来公知の方法により行うことができる。

[0062] EVOH (A') の合成に用いられるバイオマス由来のエチレン及びバイ

オマス由来のビニルエステルの例は、EVOH(A)の合成に用いられるものとして上記したものと同様である。

[0063] EVOH(A')のエチレン単位含有量及びケン化度の具体的及び好適な条件は、前述したEVOH(A)と同様である。

[0064] EVOH(A')の原料として用いられるエチレン及びビニルエステルにおいては、エチレンの少なくとも一部がバイオマス由来であることが好ましく、エチレンの全部がバイオマス由来であってもよい。また、EVOH(A')の原料であるビニルエステルの少なくとも一部がバイオマス由来であることも好ましく、ビニルエステルの全部がバイオマス由来であってもよい。

[0065] EVOH(A')を構成する全ビニルアルコール単位(ビニルエステル単位のケン化物)におけるバイオマス由来のビニルアルコール単位の割合の下限は、1モル%が好ましく、5モル%がより好ましく、10モル%がさらに好ましく、25モル%又は45モル%がさらに好ましく、70モル%、90モル%又は99モル%であってもよく、EVOH(A')を構成するすべてのビニルアルコール単位がバイオマス由来であってもよい。EVOH(A')を構成する全ビニルアルコール単位における化石燃料由来のビニルアルコール単位の割合の上限は、99モル%が好ましく、95モル%がより好ましく、90モル%がさらに好ましく、75モル%又は55モル%がさらに好ましく、30モル%、10モル%又は1モル%であってもよく、EVOH(A')を構成する全ビニルアルコール単位中に化石燃料由来のビニルアルコール単位が含まれていなくてもよい。EVOH(A')を構成する全ビニルアルコール単位におけるバイオマス由来のビニルアルコール単位の割合が高くなると、本発明のガスバリア樹脂組成物におけるバイオベース度が高まり、環境負荷を低減できる傾向となる。一方、バイオベース度及びロングラン性のバランスに優れるガスバリア樹脂組成物を提供する観点からは、バイオマス由来のビニルアルコール単位の割合は5モル%以上95モル%以下が好ましく、15モル%以上85モル%以下がより好ましく、25モル%以上75モル%以下がさらに好ましく、35モル%以上65モル%以下が特に好まし

い。

[0066] EVOH (A') を構成する全エチレン単位におけるバイオマス由来のエチレンの割合の下限は、1 モル%が好ましく、5 モル%がより好ましく、10 モル%がさらに好ましく、25 モル%又は45 モル%がさらに好ましく、70 モル%、90 モル%又は99 モル%であってもよく、EVOH (A') を構成する全てのエチレン単位がバイオマス由来であってもよい。EVOH (A') を構成する全エチレン単位における化石燃料由来のエチレン単位の割合の上限は、99 モル%が好ましく、95 モル%がより好ましく、90 モル%がさらに好ましく、75 モル%又は55 モル%がよりさらに好ましく、30 モル%、10 モル%又は1 モル%であってもよく、EVOH (A') を構成する全エチレン単位中に化石燃料由来のエチレン単位が含まれていなくてもよい。EVOH (A') を構成する全エチレン単位におけるバイオマス由来のエチレン単位の割合が高くなると、本発明のガスバリア樹脂組成物におけるバイオベース度が高まり、環境負荷を低減できる傾向となる。一方、バイオベース度及びロングラン性のバランスに優れるガスバリア樹脂組成物を提供する観点からは、バイオマス由来のエチレン単位の割合は5 モル%以上95 モル%以下が好ましく、15 モル%以上85 モル%以下がより好ましく、25 モル%以上75 モル%以下がさらに好ましく、35 モル%以上65 モル%以下が特に好ましい。

[0067] EVOH (A') のバイオベース度の下限は、本発明のガスバリア樹脂組成物の環境負荷を低減する観点から1 %が好ましく、5 %がより好ましく、20 %がさらに好ましく、40 %が特に好ましい。また、例えば特に優れたロングラン性が要求されない用途などにおいては、EVOH (A') のバイオベース度の下限は、60 %であってもよく、80 %であってもよい。一方、EVOH (A') のバイオベース度の上限は、ロングラン性を良好とする観点から99 %が好ましく、95 %がより好ましく、85 %、75 %又は65 %がさらに好ましい場合もある。

[0068] EVOH (A') は、本発明の目的が阻害されない範囲で、エチレン、ビ

ニルエステル及びそのケン化物以外の他の単量体由来の単位を有していてもよく、後変性されていてもよい。共重成分や後変性の具体例としては、前述したEVOH(A)と同様である。

[0069] EVOH(A')は、単独で用いても二種以上併用してもよい。

[0070] JIS K7210:1999に準拠して測定した、EVOH(A')の190℃、2160g荷重におけるメルトフローレート(MFR)及び融点の好適な態様は、前述したEVOH(A)と同様である。

[0071] (EVOH(X)及びEVOH(Y))

一種又は二種以上のEVOHは、EVOH(X)、及び上記EVOH(X)よりも融点が高いEVOH(Y)を含むことが好ましい。換言すれば、一種又は二種以上のEVOHは、EVOH(X)及びEVOH(Y)の少なくとも2つに分類できることが好ましい。本発明のガスバリア樹脂組成物が、融点の異なる二種のEVOH(EVOH(X)及びEVOH(Y))を含む場合、良好なガスバリア性及び成形性を維持できる傾向となる。このような当該ガスバリア樹脂組成物は、多層シート、多層シートを加熱延伸成形法により成形してなる包装材、多層シートを真空圧空成形法により成形してなる容器等の材料として特に好適である。

[0072] EVOH(X)は、EVOH(A)、EVOH(B)及びEVOH(A')のいずれか1種又は2種以上からなる。同様に、EVOH(Y)は、EVOH(A)、EVOH(B)及びEVOH(A')のいずれか1種又は2種以上からなる。後述するEVOH(Z)についても同様である。

[0073] EVOH(X)及びEVOH(Y)と、EVOH(A)、EVOH(B)及びEVOH(A')との関係としては、

EVOH(X)及びEVOH(Y)のうち的一方がEVOH(A)であり、他方がEVOH(B)である形態、

EVOH(X)及びEVOH(Y)の少なくとも一方がEVOH(A)又はEVOH(A')とEVOH(B)との双方を含む形態、

EVOH(X)及びEVOH(Y)がEVOH(A')である形態

などが挙げられる。

[0074] (EVOH(X))

EVOH(X)はEVOH(Y)よりも高い融点を有するEVOHであり、通常、本発明のガスバリア樹脂組成物に含まれるEVOHにおいて、最も高い融点を有するEVOHである。当該ガスバリア樹脂組成物がEVOH(X)を含むことで、優れたガスバリア性を有する傾向となる。EVOH(X)の融点の下限は150℃が好ましく、155℃がより好ましく、160℃がさらに好ましい。EVOH(X)の融点の上限は200℃が好ましい。EVOH(X)の融点が上記範囲内であると、当該ガスバリア樹脂組成物のガスバリア性が良好となる傾向となる。

[0075] EVOH(X)のエチレン単位含有量の下限は、成形性及びロングラン性を良好とする観点から、20モル%が好ましく、22モル%がより好ましく、24モル%がさらに好ましい。また、EVOH(X)のエチレン単位含有量の上限は、融点を高くする観点及びガスバリア性を良好とする観点から50モル%が好ましく、48モル%がより好ましく、46モル%がさらに好ましい。

[0076] EVOH(X)のケン化度の下限は90モル%が好ましく、95モル%がより好ましく、99モル%がさらに好ましい。EVOH(X)のケン化度が90モル%以上であると、本発明のガスバリア樹脂組成物におけるガスバリア性及びロングラン性がより良好となる傾向がある。また、EVOH(X)のケン化度の上限は100モル%であってよく、99.97モル%又は99.94モル%であってもよい。

[0077] EVOH(X)は、本発明の目的が阻害されない範囲で、エチレン、ビニルエステル及びそのケン化物以外の他の単量体単位を有していてもよいが、本発明のガスバリア樹脂組成物のガスバリア性を高く維持する観点から、他の単量体単位を有さないことが好ましい。上記他の単量体単位を与える単量体は、EVOH(A)の説明で例示した単量体等が挙げられる。EVOH(X)が上記他の単量体単位を有する場合、EVOH(X)の全構造単位に対

する含有量は、5モル%以下が好ましく、3モル%以下がより好ましく、1モル%以下がさらに好ましい。

[0078] JIS K7210:1999に準拠して測定した、EVOH(X)の190℃、2160g荷重におけるメルトフローレート(MFR)の下限は、0.1g/10分が好ましく、0.5g/10分がより好ましく、1.0g/10分がさらに好ましい。一方、EVOH(X)のMFRの上限は、30g/10分が好ましく、20g/10分がより好ましく、15g/10分がさらに好ましい。EVOH(X)の190℃、2160g荷重におけるMFRが上記範囲であると、溶融成形性が高まり、結果としてロングラン性が高まる傾向となる。

[0079] (EVOH(Y))

EVOH(Y)は、EVOH(X)よりも低い融点を有するEVOHである。本発明のガスバリア樹脂組成物がEVOH(Y)を含むことで、優れた成形性を示す傾向となる。EVOH(Y)の融点の下限は100℃が好ましく、105℃がより好ましく、110℃がさらに好ましい。EVOH(Y)の融点の上限は180℃が好ましい。EVOH(Y)の融点が上記範囲内であると、当該ガスバリア樹脂組成物のガスバリア性が良好となる傾向となる。

[0080] EVOH(Y)のエチレン単位含有量の下限は、融点を低くする観点並びに成形性及びロングラン性を良好とする観点から30モル%が好ましく、32モル%がより好ましく、34モル%がさらに好ましい。また、EVOH(Y)のエチレン単位含有量の上限は、ガスバリア性を良好とする観点から、60モル%が好ましく、58モル%がより好ましく、56モル%がさらに好ましい。

[0081] EVOH(Y)のケン化度の下限は90モル%が好ましく、95モル%がより好ましく、99モル%がさらに好ましい。EVOH(Y)のケン化度が90モル%以上であると、本発明のガスバリア樹脂組成物におけるガスバリア性及びロングラン性がより良好となる傾向がある。また、EVOH(Y)

のケン化度の上限は100モル%であってよく、99.97モル%又は99.94モル%であってよい。また、EVOH(Y)のケン化度の下限は、成形性を高める観点から70モル%であってよく、80モル%であってよく、EVOH(Y)のケン化度の上限は、成形性を高める観点から98モル%であってよい。

[0082] EVOH(Y)は、本発明の目的が阻害されない範囲で、上述したEVOH(X)と同様に、エチレン、ビニルエステル及びそのケン化物以外の単量体単位を有していてもよい。EVOH(Y)の融点を下げ、本発明のガスバリア樹脂組成物の成形性を高める観点から、EVOH(Y)が、他の単量体単位（構造単位）を有していることが好ましい場合がある。EVOH(Y)が他の単量体単位（構造単位）を含む場合、EVOH(Y)の全構造単位に対する含有量の下限は、0.1モル%が好ましく、0.3モル%がより好ましい。また、上記含有量の上限は、15モル%が好ましく、10モル%がより好ましい。

[0083] EVOH(Y)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手法の後変性がされていてもよい。

[0084] EVOH(Y)が変性基を有する場合、EVOH(Y)が上記式(1)で表される構造単位（変性基）を有することが好ましい。なお、EVOH(Y)以外のEVOHが、上記式(1)で表される構造単位を有していてもよい。

[0085] EVOH(Y)が上記式(1)で表される構造単位（変性基）を有する場合、式(1)中のR¹が単結合で、Xがヒドロキシメチル基（式(11)中のR³及びR⁴が水素原子）であることが好ましい。この構造単位（変性基）を有するEVOH(Y)を用いることで、ガスバリア性を著しく悪化させることなく延伸性、熱成形性等の成形性を高められる傾向となる。EVOH(Y)が上記構造単位（変性基）を含有する場合、その含有量の下限は0.1モル%が好ましく、0.4モル%がより好ましく、1.0モル%がさらに好ましい。一方、上記構造単位（変性基）の含有量の上限は、ガスバリア性を良

好とする観点から20モル%が好ましく、10モル%がより好ましく、8モル%がさらに好ましく、5モル%が特に好ましい。

[0086] EVOH(Y)が上記式(Ⅰ)で表される構造単位(変性基)を有する場合、式(Ⅰ)中のR¹がヒドロキシメチレン基、Xが水素原子(式(ⅠⅠⅠ)中のR⁵及びR⁶が水素原子)であることも好ましい。この構造単位(変性基)を有するEVOH(Y)を用いることで、ガスバリア性を著しく悪化させることなく延伸性、熱成形性等の成形性を高められる傾向となる。EVOH(Y)が上記構造単位(変性基)を含有する場合、その含有量の下限は0.1モル%が好ましく、0.4モル%がより好ましく、1.0モル%がさらに好ましい。一方、上記構造単位(変性基)の含有量の上限は、ガスバリア性を良好とする観点から20モル%が好ましく、10モル%がより好ましく、8モル%がさらに好ましく、5モル%が特に好ましい。

[0087] EVOH(Y)が上記式(Ⅰ)で表される構造単位(変性基)を有する場合、式(Ⅰ)中のR¹がメチルメチレンオキシ基、Xが水素原子であることも好ましい。この構造単位(変性基)を有するEVOH(Y)を用いることで、ガスバリア性を著しく悪化させることなく延伸性、熱成形性等の成形性を高められる傾向となる。また、上記メチルメチレンオキシ基は、酸素原子が主鎖の炭素原子に結合している。すなわち、式(ⅠⅤ)中、R⁷及びR⁸の一方がメチル基であり、他方が水素原子であることが好ましい。EVOH(Y)が上記構造単位(変性基)を含有する場合、その含有量の下限は0.1モル%が好ましく、0.5モル%がより好ましく、1.0モル%がさらに好ましく、2.0モル%が特に好ましい。一方、上記構造単位(変性基)の含有量の上限は、ガスバリア性を良好とする観点から20モル%が好ましく、15モル%がより好ましく、10モル%がさらに好ましい。

[0088] JIS K7210:1999に準拠して測定した、EVOH(Y)の190℃、2160g荷重におけるMFRの好適範囲は、前述したEVOH(X)と同様である。

[0089] (EVOH(X)とEVOH(Y)との関係)

EVOH (Y) と EVOH (X) とのエチレン単位含有量差 ($Y - X$) は 5 モル%以上が好ましく、7 モル%以上がより好ましく、10 モル%以上がさらに好ましい。また、上記エチレン単位含有量差 ($Y - X$) は 25 モル%以下であってもよい。上記エチレン単位含有量差 ($Y - X$) が上記範囲であると、良好なガスバリア性を示しつつ成形性が良好となる傾向となる。

[0090] EVOH (X) と EVOH (Y) との融点差 ($X - Y$) は 15 °C 以上が好ましく、18 °C 以上がより好ましい。上記融点差 ($X - Y$) は 100 °C 以下であってもよく、50 °C 以下であってもよい。上記融点差 ($X - Y$) が上記範囲であると、良好なガスバリア性を示しつつ成形性が良好となる傾向となる。

[0091] EVOH (X) と EVOH (Y) との質量比 (X / Y) は、60 / 40 以上が好ましく、65 / 35 以上がより好ましい。また、上記質量比 (X / Y) は 95 / 5 以下が好ましく、90 / 10 以下がより好ましい。上記質量比 (X / Y) が上記範囲であると良好なガスバリア性を示しつつ成形性が良好となる傾向となる。

[0092] 本発明のガスバリア樹脂組成物に含まれる全ての EVOH に対する EVOH (X) 及び EVOH (Y) の合計含有量の下限は、60 質量%が好ましく、70 質量%、80 質量%、90 質量%、95 質量%又は 99 質量%がより好ましい場合がある。また、本発明のガスバリア樹脂組成物に含まれる全ての EVOH に対する EVOH (X) 及び EVOH (Y) の合計含有量の上限は 100 質量%であってよい。

[0093] (EVOH (Z))

本発明のガスバリア樹脂組成物において、EVOH は、EVOH (Y) よりも融点が低い EVOH (Z) をさらに含んでもよい。換言すれば、一種又は二種以上の EVOH は、EVOH (X)、EVOH (Y) 及び EVOH (Z) の少なくとも 3 つに分類できるものであってよい。当該ガスバリア樹脂組成物が EVOH (Z) を含むと、優れた成形性を示す傾向となる。EVOH (Z) の好適な態様は、EVOH (Y) よりも融点が低いことを除き

、EVOH(Y)と同様である。

[0094] 本発明のガスバリア樹脂組成物に含まれる全てのEVOHに対するEVOH(Z)の含有量としては、例えば1質量%以上40質量%以下であってよい。当該ガスバリア樹脂組成物に含まれる全てのEVOHに対するEVOH(X)、EVOH(Y)及びEVOH(Z)の合計含有量の下限は、90質量%が好ましく、95質量%がより好ましく、99質量%がさらに好ましい。また、当該ガスバリア樹脂組成物に含まれる全てのEVOHに対するEVOH(X)、EVOH(Y)及びEVOH(Z)の合計含有量の上限は100質量%であってよい。

[0095] 本発明のガスバリア樹脂組成物を構成する全ての樹脂における一種又は二種以上のEVOHが占める割合の下限は、例えば65質量%、70質量%又は75質量%であってもよく、80質量%が好ましく、85質量%がより好ましく、90質量%、95質量%、98質量%又は99質量%がさらに好ましい場合もあり、当該ガスバリア樹脂組成物を構成する樹脂は、実質的に一種又は二種以上のEVOHのみであってもよく、一種又は二種以上のEVOHのみであってもよい。当該ガスバリア樹脂組成物を構成する全ての樹脂における一種又は二種以上のEVOHが占める割合の上限は、100質量%であってもよく、95質量%であってもよい。

[0096] また、本発明のガスバリア樹脂組成物における一種又は二種以上のEVOHが占める割合の下限は、例えば65質量%、70質量%又は75質量%であってもよく、80質量%が好ましく、85質量%がより好ましく、90質量%、95質量%、98質量%又は99質量%がさらに好ましい場合もあり、当該ガスバリア樹脂組成物は実質的に一種又は二種以上のEVOHのみから構成されていてもよい。当該ガスバリア樹脂組成物における一種又は二種以上のEVOHが占める割合の上限は、100質量%であってもよく、95質量%であってもよい。

[0097] 本発明のガスバリア樹脂組成物に含まれる一種又は二種以上のEVOH全体のバイオベース度の下限は、当該ガスバリア樹脂組成物の環境負荷を低減

する観点から１％が好ましく、５％がより好ましく、２０％がさらに好ましく、４０％が特に好ましい。また、例えば特に優れたロングラン性が要求されない用途などにおいては、上記ＥＶＯＨ全体のバイオベース度の下限は、６０％であってもよく、８０％であってもよい。一方、上記ＥＶＯＨ全体のバイオベース度の上限は、ロングラン性を良好とする観点から９９％が好ましく、９５％がより好ましく、８５％、７５％、６５％、５５％、４５％、３５％又は２５％がさらに好ましい場合もある。

[0098] 本発明のガスバリア樹脂組成物に含まれる一種又は二種以上のＥＶＯＨ全体のエチレン単位含有量、ケン化度、ＭＦＲ及び融点の具体的及び好適範囲は、上述したＥＶＯＨ（Ａ）の範囲と同様である。

[0099] （無機粒子（Ｃ））

本発明のガスバリア樹脂組成物は、無機粒子（Ｃ）をさらに含むことが好ましい。当該ガスバリア樹脂組成物は、無機粒子（Ｃ）を有する場合、当該ガスバリア樹脂組成物から形成される層を含むフィルム等の耐破断性が良好となる傾向となる。また、無機粒子（Ｃ）を含むことで、当該ガスバリア樹脂組成物から形成される層を含むフィルムの表面上に蒸着層を形成する際に、蒸着欠点を抑制でき、蒸着層との密着強度を高められる場合がある。さらに、無機粒子（Ｃ）を含有することで、形成される層またはフィルムの表面の算術平均粗さ（Ｒ_a）を適度なものとし、耐ブロッキング性及び滑り性を向上させる場合もある。ここで、無機粒子とは、無機物を主成分とする粒子をいう。「主成分」とは、最も含有量が多い成分をいい、例えば含有量が５０質量％以上の成分をいい、５０質量％超の成分であることが好ましく、９０質量％以上の成分であることがより好ましい。以下、「主成分」について同様である。

[0100] 無機粒子（Ｃ）を構成する無機物は、ケイ素、アルミニウム、マグネシウム、ジルコニウム、セリウム、タングステン及びモリブデンからなる群より選ばれる少なくとも１種の元素を含む無機物が好ましい。中でも、入手が容易であることから、ケイ素、アルミニウム及びマグネシウムからなる群より

選ばれる少なくとも1種の元素を含む無機物がより好ましい。上記無機物としては、例示した元素の酸化物、窒化物、酸化窒化物等が挙げられ、酸化物が好ましい。

[0101] 無機粒子(C)の平均粒子径の下限は、 $0.5\mu\text{m}$ が好ましく、 $1.5\mu\text{m}$ がより好ましく、 $2.5\mu\text{m}$ がさらに好ましい。無機粒子(C)の平均粒子径の上限は、 $10\mu\text{m}$ が好ましく、 $8\mu\text{m}$ がより好ましく、 $5\mu\text{m}$ がさらに好ましい。無機粒子(C)の平均粒子径が上記範囲であると、当該ガスバリア樹脂組成物から形成される層またはフィルムの表面の算術平均粗さ(Ra)が適度なものとなり、耐ブロッキング性及び滑り性が向上する傾向となる。その結果、当該ガスバリア樹脂組成物は、耐破断性、蒸着欠点抑制性及び蒸着層の密着強度を向上できる傾向となる。

[0102] 無機粒子(C)の含有量の下限は 50ppm が好ましく、 100ppm がより好ましく、 150ppm がさらに好ましい。無機粒子(C)の含有量の上限は 5000ppm が好ましく、 4000ppm がより好ましく、 3000ppm がさらに好ましく、 2000ppm 又は 1000ppm がよりさらに好ましい場合もある。無機粒子(C)の含有量が上記範囲であると、当該ガスバリア樹脂組成物から形成される層またはフィルムの表面の算術平均粗さ(Ra)が適度なものとなり、耐ブロッキング性及び滑り性が向上する。その結果、当該ガスバリア樹脂組成物は、耐破断性及び蒸着欠点抑制性に優れ、また、得られる層の蒸着層との密着強度を向上させることができる。無機粒子(C)としては、1種又は2種以上の粒子を含んでいてもよい。また、1個の粒子が1種又は2種以上の無機物から形成されていてもよい。

[0103] 本発明のガスバリア樹脂組成物における一種又は二種以上のEVOH及び無機粒子(C)が占める割合の下限は、 $80\text{質量}\%$ が好ましく、 $90\text{質量}\%$ がより好ましく、 $95\text{質量}\%$ がさらに好ましく、 $98\text{質量}\%$ が特に好ましく、 $99\text{質量}\%$ であってもよく、当該ガスバリア樹脂組成物は実質的に一種又は二種以上のEVOH及び無機粒子(C)のみから構成されていてもよい。

[0104] 本発明のガスバリア樹脂組成物は、無機粒子(C)を含む場合、耐破断性

、耐ブロッキング性、蒸着欠点抑制性、及び蒸着層との密着性に優れる傾向にある。従って、特にこのようなガスバリア樹脂組成物は、単層フィルム、多層フィルム、蒸着フィルム等の各種フィルム、及び蒸着フィルムを備える多層構造体に用いることが好適な態様である。

[0105] (酸化防止剤 (D))

本発明のガスバリア樹脂組成物は、酸化防止剤 (D) をさらに含むことが好ましい。当該ガスバリア樹脂組成物は、酸化防止剤 (D) を含有することで耐酸化劣化性が向上する。そのため、当該ガスバリア樹脂組成物が酸化防止剤 (D) を含むと、当該ガスバリア樹脂組成物から形成されるパイプ等の成形体において、長期使用時においても力学的強度の低下が起こり難く、経年劣化によるクラックの発生を抑制できる傾向となる。

[0106] 酸化防止剤 (D) は、酸化防止能を有する化合物である。酸化防止剤 (D) の融点は特に限定されないが、170℃以下であることが好ましい。酸化防止剤 (D) の融点が170℃以下であると、溶融混合によりガスバリア樹脂組成物を製造する際に、押出機内で溶融し易くなる。このため、酸化防止剤 (D) が樹脂組成物中に局在化して高濃度部分が着色することを抑制できる。また、酸化防止剤 (D) の融点は、50℃以上が好ましく、100℃以上がより好ましい場合もある。酸化防止剤 (D) の融点が50℃以上であると、得られた成形体 (パイプ等) の表面に酸化防止剤がブリードアウトして外観が不良となることを抑制できる。

[0107] 酸化防止剤 (D) の分子量は300以上であることが好ましい。酸化防止剤 (D) の分子量が300以上である場合、本発明のガスバリア樹脂組成物から成形体を得た際に、表面に酸化防止剤がブリードアウトして成形体の外観が不良となることを抑制でき、また、樹脂組成物の熱安定性も高まる。上記分子量は400以上がより好ましく、500以上が特に好ましい。一方、酸化防止剤 (D) の分子量の上限は特に限定されないが、分散性の観点から、8000以下が好ましく、6000以下がより好ましく、4000以下がさらに好ましく、2000以下が特に好ましい。

[0108] 酸化防止剤（D）としては、ヒンダードフェノール基を有する化合物が好適に用いられる。ヒンダードフェノール基を有する化合物は、それ自身が熱安定性に優れる一方で、酸化劣化の原因である酸素ラジカルを捕捉する能力があり、酸化防止剤（D）としてガスバリア樹脂組成物に配合した場合、酸化劣化を防止する効果に優れるものである。

[0109] ヒンダードフェノール基を有する化合物としては、通常市販されているものを用いることができ、例えば、以下の製品が挙げられる。

（１）BASF社製「IRGANOX 1010」：融点110-125℃、分子量1178、ペンタエリスリトールテトラキス〔3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕

（２）BASF社製「IRGANOX 1076」：融点50-55℃、分子量531、オクタデシル-3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート

（３）BASF社製「IRGANOX 1098」：融点156-161℃、分子量637、N, N'-（ヘキサ-1, 6-ジイル）ビス〔3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオンアミド〕

（４）BASF社製「IRGANOX 245」：融点76-79℃、分子量587、トリエチレングリコール-ビス〔3-（3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕

（５）BASF社製「IRGANOX 259」：融点104-108℃、分子量639、1, 6-ヘキサンジオール-ビス〔3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕

（６）住友化学工業株式会社製「Sumilizer MDP-s」：融点約128℃、分子量341、2, 2'-メチレン-ビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）

（７）住友化学工業株式会社製「Sumilizer GM」：融点約128℃、分子量395、2-tert-ブチル-6-（3-tert-ブチル

ー２ーヒドロキシー５ーメチルベンジル)ー４ーメチルフェニルアクリレート

(８)住友化学工業株式会社製「Sumilizer GA-80」：融点約110℃、分子量741、3,9-ビス〔2-〔3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ〕-1,1-ジメチルエチル〕-2,4,8,10-テトラオキサスピロ〔5,5〕ウンデカン

[0110] 酸化防止剤(D)として、ヒンダードアミン基を有する化合物も好適に用いられる。ヒンダードアミン基を有する化合物は、酸化防止剤(D)としてガスバリア樹脂組成物に配合した場合、EVOHの熱劣化を防止するのみにとどまらず、EVOHの熱分解により生成するアルデヒドを捕捉する効果もあり、分解ガスの発生を低減することで成形時のボイドあるいは気泡の発生を抑制することができる。また、アルデヒドを捕捉することにより、本発明のガスバリア樹脂組成物を食品包装容器として用いた際に、アルデヒドによる臭気の内容物の味覚を損ねる点も改善される。

[0111] ヒンダードアミン基を有する化合物として好ましいものは、ピペリジン誘導体であり、特に4位に置換基を有する2,2,6,6-テトラアルキルピペリジン誘導体が好ましい。その4位の置換基としては、カルボキシ基、アルコキシ基、アルキルアミノ基が挙げられる。

[0112] また、ヒンダードアミン基のN位にはアルキル基が置換していてもよいが、水素原子が結合しているものを用いる方が熱安定効果に優れ好ましい。

[0113] ヒンダードアミン基を有する化合物としては、通常市販されているものを用いることができ、例えば、以下の製品を挙げることができる。

(9)BASF社製「TINUVIN 770」：融点81-85℃、分子量481、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート

(10)BASF社製「TINUVIN 765」：液状化合物、分子量509、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート

ート及び1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルセバケート (混合物)

(11) BASF社製「TINUVIN 622LD」: 融点55-70℃、分子量3100-4000、コハク酸ジメチル・1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン重縮合物

(12) BASF社製「CHIMASSORB 119FL」: 融点130-140℃、分子量2000以上、N, N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン・2, 4-ビス[N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ]-6-クロロ-1, 3, 5-トリアジン縮合物

(13) BASF社製「CHIMASSORB 944LD」: 融点100-135℃、分子量2000-3100、ポリ[[6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル](2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]ヘキサメチレン(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]]

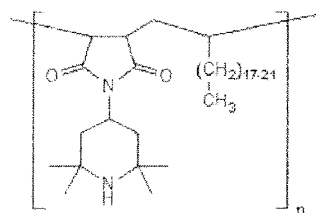
(14) BASF社製「TINUVIN 144」: 融点146-150℃、分子量685、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)[[3, 5-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]メチル]ブチルマロネート

(15) BASF社製「UVINUL 4050H」: 融点157℃、分子量450、N, N'-1, 6-ヘキサンジイルビス{N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)-ホルムアミド}

(16) BASF社製「UVINUL 5050H」: 融点104-112℃、分子量約3500、下記構造式を有する化合物

[0114]

[化6]



[0115] これらのヒンダードフェノール基又はヒンダードアミン基を有する化合物は単独で使用しても、また、2種以上を併用してもよい。

[0116] 本発明のガスバリア樹脂組成物における酸化防止剤（D）の含有量の下限は、0.01質量％が好ましく、0.1質量％がより好ましく、0.3質量％がさらに好ましい。酸化防止剤（D）の含有量の上限は、5質量％が好ましく、3質量％がより好ましく、1質量％がさらに好ましい。酸化防止剤（D）の含有量が上記範囲であると、酸化防止剤（D）が良好に分散し、当該ガスバリア樹脂組成物から成形体を得た場合に外観に優れ、かつ良好な耐酸化劣化性、耐熱性等を発揮できる傾向にある。

[0117] 本発明のガスバリア樹脂組成物における一種又は二種以上のEVOH及び酸化防止剤（D）が占める割合の下限は、80質量％が好ましく、90質量％がより好ましく、95質量％がさらに好ましく、98質量％が特に好ましく、99質量％であってもよく、当該ガスバリア樹脂組成物は実質的に一種又は二種以上のEVOH及び酸化防止剤（D）のみから構成されていてもよい。

[0118] 本発明のガスバリア樹脂組成物が特に酸化防止剤（D）を含む場合、当該ガスバリア樹脂組成物又はこれを用いた成形体（多層構造体、パイプ等）は、環境負荷が小さく、良好なガスバリア性を示し、また、長期間使用したとしても酸化劣化によりクラックが発生しにくい。このため、屋内外で使用される日用品、包装材、機械部品、耐久消費財部品、産業用部品、産業用資材等に好適である。上記成形体等の特徴が特に効果的に発揮される用途の例としては、飲食品用包装材、容器用パッキング材、フィルム、農業用フィルム

、ジオメンブレン、医療用輸液バッグ材、高圧タンク材、ガソリンタンク材、燃料容器、タイヤ用チューブ材、靴用クッション材、バッグインボックス用内袋材、有機液体貯蔵用タンク材、パイプ（有機液体輸送用パイプ材（燃料輸送用パイプ等）、暖房用温水パイプ材（床暖房用温水パイプ材等）、断熱多層パイプ等）、樹脂製壁紙、植物培地等が挙げられる。特に、屋外で使用され、熱や光による劣化が生じ易い、フィルム、パイプ、農業用フィルム、植物培地及びジオメンブレンとして、好適に用いられる。

[0119] （ポリアミド（E））

本発明のガスバリア樹脂組成物は、ポリアミド（PA）（E）をさらに含むことが好ましい。当該ガスバリア樹脂組成物がPA（E）を含む場合、耐レトルト性が良好となる。

[0120] PA（E）は、アミド結合を含む樹脂である。PA（E）としては、例えば3員環以上のラクタムの開環重合、重合可能な ω -アミノ酸の重縮合、二塩基酸とジアミンとの重縮合等によって得られる。ポリアミド（E）としては、例えばポリカプラミド（ナイロン6）、ポリ ω -アミノヘプタン酸（ナイロン7）、ポリ ω -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）、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 -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6／66）、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12／66）、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66／610）、エチレンジアンモニウム

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 6／6 1 0）、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド（ナイロン 6 I）、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド（ナイロン 6 T）、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（ナイロン 6 I／6 T）等が挙げられる。

[0121] PA (E) は、化石燃料由来の原料のみを用いて製造されたものであっても良いし、バイオマス由来の原料を用いて製造されたものであっても良い。例えば Arkema S. A. 社は、バイオマス由来の原料のみを用いたポリアミド (E) として、ヒマシ油を原料としたポリウンデカンアミド（ナイロン 1 1）（「Rilsan PA 1 1」）、並びにバイオマス由来の原料及び化石燃料由来の原料を用いて製造されたポリアミド (C) として、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン 6 1 0）（「Rilsan S」）を製造及び販売している。

[0122] また、ジアミンとして 2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン及び 2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン等の置換基を導入した脂肪族ジアミン；メチルベンジルアミン、メタキシリレンジアミン等の芳香族アミン等を使用してもよく、またこれらを用いてポリアミドへの変性を行っても構わない。さらに、ジカルボン酸として 2, 2, 4-トリメチルアジピン酸及び 2, 4, 4-トリメチルアジピン酸等の置換基を導入した脂肪族カルボン酸；1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸；フタル酸、キシリレンジカルボン酸、アルキル置換テレフタル酸、アルキル置換イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸等を使用してもよく、またこれらを用いてポリアミドへの変性を行っても構わない。

[0123] 中でも、ポリカプラミド（ナイロン 6）が好ましい。その他にも、カプロラクタム／ラウリルラクタム共重合体（ナイロン 6／1 2）も好ましい。こ

の場合、ナイロン6単位とナイロン12単位の含有比は特に限定されないが、ナイロン12単位の含有量の下限としては、5質量%が好ましい。一方、ナイロン12単位の含有量の上限としては、60質量%が好ましく、50質量%がより好ましい。

[0124] 本発明のガスバリア樹脂組成物における上記一種又は二種以上のエチレンービニルエステル共重合体ケン化物に対するPA(E)の質量比(PA(E)/EVOH)の下限は、5/95が好ましく、8/92がより好ましく、13/87がさらに好ましい。また、質量比(PA(E)/EVOH)の上限は40/60が好ましく、35/65がより好ましく、30/70がさらに好ましく、25/75がよりさらに好ましい。質量比(PA(E)/EVOH)が5/95以上であることにより、耐レトルト性が十分なものとなり、当該ガスバリア樹脂組成物から成形される成形体等に対する熱水又は水蒸気による加熱処理後の外観が向上する。また、質量比(PA(E)/EVOH)が40/60以下であることにより、ガスバリア性が向上し、かつ、ロングラン性がより十分なものとなる。

[0125] 本発明のガスバリア樹脂組成物におけるPA(E)の含有量の下限は、耐レトルト性を高める観点から、5質量%が好ましく、7質量%がより好ましい。また、PA(E)の含有量の上限は、ガスバリア性及びロングラン性を高める観点から40質量%が好ましく、30質量%がより好ましく、25質量%がさらに好ましく、15質量%特に好ましい。

[0126] 本発明のガスバリア樹脂組成物を構成する全ての樹脂における一種又は二種以上のEVOH及びPA(E)が占める割合の下限は、80質量%が好ましく、90質量%がより好ましく、95質量%がさらに好ましく、98質量%が特に好ましく、99質量%であってもよい。当該ガスバリア樹脂組成物を構成する樹脂は、実質的に一種又は二種以上のEVOH及びPA(E)のみであってもよく、一種又は二種以上のEVOH及びPA(E)のみであってもよい。

[0127] 本発明のガスバリア樹脂組成物がPA(E)を含む場合、耐レトルト性が

良好となり、化石燃料由来の原料のみから合成された同一構造のEVOHと同等の耐レトルト性を発揮できる。従って、PA(E)を含む本発明のガスバリア樹脂組成物、又は当該ガスバリア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は、包装材、特にレトルト用の包装材として好適に用いることができる。

[0128] (金属原子(F))

本発明のガスバリア樹脂組成物は、マグネシウム、カルシウム及び亜鉛からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属原子(F)を含むことが好ましい。当該ガスバリア樹脂組成物が金属原子(F)を含むことで、溶融成形時のロングラン性が良好となる。特に、一般的にEVOHに対してPAを含有させた樹脂組成物はロングラン性が低下する傾向にあるが、本発明のガスバリア樹脂組成物がPA(E)と共に金属原子(F)を含むことで、十分なロングラン性を発揮することができる。

[0129] 本発明のガスバリア樹脂組成物における、金属原子(F)の含有量の下限は、1ppmが好ましく、10ppmがより好ましく、50ppmがさらに好ましい。また、金属原子(F)の含有量の上限は、500ppmが好ましく、350ppmがより好ましく、300ppmがさらに好ましく、250ppmがよりさらに好ましい。金属原子(F)の含有量が上記範囲であると、欠点、ストリーク及び着色をバランスよく改善できる傾向となる。金属原子(F)は、溶融成形時のロングラン性がより良好となる観点から、マグネシウムがより好ましい。

[0130] 金属原子(F)は、金属原子単体又は化合物中の構成原子として存在していてもよく、遊離した金属イオンの状態で存在していてもよい。金属原子(F)は、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、トリカルボン酸、テトラカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、ケトジカルボン酸、アミノ酸等の有機酸の塩；硫酸、亜硫酸、炭酸、リン酸等の無機酸の塩；水酸化物等として含まれていてもよい。中でも、脂肪族カルボン酸金属塩、又は水酸化物として含まれることが好ましく、EVO

Hとの相溶性の観点から炭素数6以下の脂肪族カルボン酸金属塩、又は水酸化物として含まれることがより好ましい。脂肪族カルボン酸としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、カプロン酸等の飽和脂肪族カルボン酸；アクリル酸、メタクリル酸等の不飽和脂肪族カルボン酸が挙げられる。中でも、EVOH等との相溶性の観点等から、炭素数1～3の飽和脂肪族カルボン酸の塩または水酸化物が好ましく、酢酸塩または水酸化物がより好ましい。

[0131] 本発明のガスバリア樹脂組成物において、金属原子（F）は、上記のように有機酸又は無機酸と塩を形成していても良いし、一種又は二種以上のEVOHのアルコキシドのカウンターカチオンとして塩を形成していても良い。

[0132] 本発明のガスバリア樹脂組成物において、金属原子（F）は樹脂組成物全体に均一に分散していることが好ましい。また、金属原子（F）は一種を単独で用いても、二種以上を併用してもよい。

[0133] 当該ガスバリア樹脂組成物における一種又は二種以上のEVOH、PA（E）及び金属原子（F）が占める割合の下限は、80質量％が好ましく、90質量％がより好ましく、95質量％がさらに好ましく、98質量％が特に好ましく、99質量％であってもよい。当該ガスバリア樹脂組成物は、実質的に一種又は二種以上のEVOH、PA（E）及び金属原子（F）のみであってもよく、一種又は二種以上のEVOH、PA（E）及び金属原子（F）のみであってもよい。

[0134] （熱可塑性エラストマー（G））

本発明のガスバリア樹脂組成物は熱可塑性エラストマー（G）をさらに含むことが好ましい。当該ガスバリア樹脂組成物が熱可塑性エラストマー（G）を含む場合、耐屈曲性が良好となる傾向となる。なお、熱可塑性エラストマー（G）は、原料がバイオマス由来であっても、化石燃料由来であってもよい。

[0135] 熱可塑性エラストマー（G）としては特に限定されず、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリスチレン系熱可塑性エラストマー、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー等を用いることができる。これらは、一種又は二

種以上を組み合わせても良い。中でも、耐屈曲性を向上させる観点から、熱可塑性エラストマー（G）は、ポリスチレン系熱可塑性エラストマー及びポリオレフィン系熱可塑性エラストマーからなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0136] 上記ポリエステル系熱可塑性エラストマー（以下、TPEEと称することがある）としては、分子中のハードセグメントとしてポリエステルを、ソフトセグメントとしてガラス転移温度（ T_g ）の低いポリエーテル又はポリエステルを備えるマルチブロックコポリマーが挙げられる。TPEEは、分子構造の違いによって以下のタイプに分けることができ、中でもポリエステル・ポリエーテル型TPEEとポリエステル・ポリエステル型TPEEが好ましい。

（1）ポリエステル・ポリエーテル型TPEE

一般には、ハードセグメントとして芳香族系結晶性ポリエステルを、ソフトセグメントとしてポリエーテルを用いた熱可塑性エラストマーである。

（2）ポリエステル・ポリエステル型TPEE

ハードセグメントとして芳香族系結晶性ポリエステルを、ソフトセグメントとして脂肪族系ポリエステルを用いた熱可塑性エラストマーである。

（3）液晶性TPEE

ハードセグメントとして剛直な液晶分子を、ソフトセグメントとして脂肪族系ポリエステルを用いた熱可塑性エラストマーである。

[0137] 上記ポリエステルセグメントとしては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸；1，4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸；コハク酸、アジピン酸等の脂肪族ジカルボン酸等のジカルボン酸成分と、エチレングリコール、1，2-プロピレングリコール、1，4-ブタンジオール等の脂肪族ジオール；シクロヘキサン-1，4-ジメタノール等の脂環式ジオール等のジオール成分とからなるポリエステルセグメントが挙げられる。上記ポリエーテルセグメントとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレング

リコール等の脂肪族ポリエーテルセグメントが挙げられる。

[0138] 上記ポリスチレン系熱可塑性エラストマーとしては、特に限定されないが、通常、ハードセグメントとしてスチレンモノマー重合体ブロック（H b）を、ソフトセグメントとして共役ジエン化合物重合体ブロック又はその水添ブロック（S b）を備える。このスチレン系熱可塑性エラストマーの構造としては、H b－S bで表されるジブロック構造、H b－S b－H b若しくはS b－H b－S bで表されるトリブロック構造、H b－S b－H b－S bで表されるテトラブロック構造、又はH bとS bとが計5個以上直鎖状に結合しているポリブロック構造であってもよい。

[0139] 上記スチレンモノマー重合体ブロック（H b）に使用されるスチレン系モノマーとしては、特に限定されず、スチレン及びその誘導体等を挙げることができる。具体的には、スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-*t*-ブチルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-（フェニルブチル）スチレン、2，4，6-トリメチルスチレン、モノフルオロスチレン、ジフルオロスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、メトキシスチレン、*t*-ブトキシスチレン等のスチレン類；1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン等のビニルナフタレン類等のビニル基含有芳香族化合物；インデン、アセナフチレン等のビニレン基含有芳香族化合物等が挙げられる。中でもスチレンが好ましい。スチレン系モノマーは1種のみでも良く、2種以上であっても良い。

[0140] 上記共役ジエン化合物重合体ブロック又はその水添ブロック（S b）に使用される共役ジエン化合物も、特に限定されず、例えば、ブタジエン、イソプレン、2，3-ジメチルブタジエン、ペンタジエン、ヘキサジエン等を挙げることができる。中でも、ブタジエンが好ましい。共役ジエン化合物は1種のみでも良く、2種以上であっても良い。さらに、他の共単量体、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、スチレンを共重合することもできる。また、共役ジエン化合物重合体ブロックは、部分的又は完全に水素添加され

ている水素添加体であっても良い。

- [0141] ポリスチレン系熱可塑性エラストマーの具体例としては、スチレンーイソプレンジブロック共重合体（S I）、スチレンーブタジエンジブロック共重合体（S B）、スチレンーイソプレンスチレントリブロック共重合体（S I S）、スチレンーブタジエン／イソプレンスチレントリブロック共重合体（S B／I S）、及びスチレンーブタジエンスチレントリブロック共重合体（S B S）並びにその水素添加体が挙げられる。中でも、スチレンーイソプレンジブロック共重合体の水素添加体（S E P）、スチレンーブタジエンジブロック共重合体の水素添加体（S E B）、スチレンーイソプレンスチレントリブロック共重合体の水素添加体（S E P S）、スチレンーブタジエン／イソプレンスチレントリブロック共重合体の水素添加体（S E E P S）、及びスチレンーブタジエンスチレントリブロック共重合体の水素添加体（S E B S）からなる群から選択される少なくとも1種が好ましい。
- [0142] 上記ポリオレフィン系熱可塑性エラストマーには、ハードセグメントとしてポリプロピレンやポリエチレン等のポリオレフィンブロックを、ソフトセグメントとしてエチレンープロピレングジエン共重合体等のゴムブロックを備える熱可塑性エラストマー等が含まれる。なお、かかる熱可塑性エラストマーには、ブレンド型とインプラント化型があるが、EVOHとの相溶性及びコストの点でインプラント化型が好ましい。
- [0143] 熱可塑性エラストマー（G）は、無変性熱可塑性エラストマー（g 1）、変性熱可塑性エラストマー（g 2）及びハロゲン原子を含有するポリスチレン系熱可塑性エラストマー（g 3）からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましく、変性熱可塑性エラストマー（g 2）を含有することがより好ましい。変性熱可塑性エラストマー（g 2）を含有することにより、例えば溶融混練時に一種又は二種以上のEVOHと変性熱可塑性エラストマー（g 2）の反応が促され、特殊な押出条件を取らずとも、良好な相分離構造を有するガスバリア樹脂組成物を得ることができる傾向となる。熱可塑性エラストマー（G）は、無変性熱可塑性エラストマー（g 1）及び変性熱

可塑性エラストマー（g 2）の双方を含有してもよく、変性熱可塑性エラストマー（g 2）のみからなってもよく、ハロゲン原子を含有するポリスチレン系熱可塑性エラストマー（g 3）のみからなってもよい。無変性熱可塑性エラストマー（g 1）は、上記熱可塑性エラストマーとして挙げた樹脂をそのまま使用できる。

[0144] 本発明のガスバリア樹脂組成物が、無変性熱可塑性エラストマー（g 1）を含む場合、熱可塑性エラストマー（G）における無変性熱可塑性エラストマー（g 1）が占める割合の下限は30質量%が好ましく、40質量%がより好ましく、85質量%がさらに好ましい場合もある。熱可塑性エラストマー（G）において、無変性熱可塑性エラストマー（g 1）が占める割合の上限は100質量%であっても、60質量%であってもよい。無変性熱可塑性エラストマー（g 1）は、一種又は二種以上のEVOHと反応する部位を有さないため、熱可塑性エラストマー（G）における無変性熱可塑性エラストマー（g 1）の占める割合が高くなると、例えばゲル等の生成を抑制できる傾向となり、結果としてロングラン性が向上する傾向となる。

[0145] 変性熱可塑性エラストマー（g 2）は、酸変性熱可塑性エラストマーであることが好ましい。変性熱可塑性エラストマー（g 2）は、例えば、無変性熱可塑性エラストマー（g 1）を不飽和カルボン酸又はその誘導体で変性することにより得られる。不飽和カルボン酸又はその誘導体としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノエチルエステル、マレイン酸ジエチルエステル、フマル酸モノメチルエステルなどが挙げられる。中でも無水マレイン酸により変性されていることが好ましい。このような変性熱可塑性エラストマー（g 2）を使用することにより、一種又は二種以上のEVOHと熱可塑性エラストマー（G）との相溶性が高まり、ガスバリア性及び耐屈曲性等がより向上する傾向となる。

[0146] 変性熱可塑性エラストマー（g 2）は、変性ポリエステル系熱可塑性エラストマー、変性ポリスチレン系熱可塑性エラストマー、変性ポリオレフィン

系熱可塑性エラストマーなどを用いることができる。これらは、一種又は二種以上を組み合わせても良い。変性熱可塑性エラストマー（g 2）は、無水マレイン酸変性ポリエステル系熱可塑性エラストマー、無水マレイン酸変性ポリスチレン系熱可塑性エラストマー、及び無水マレイン酸変性ポリオレフィン系熱可塑性エラストマーであることが好ましい。中でも、耐屈曲性を向上させる観点から、変性熱可塑性エラストマー（g 2）が、無水マレイン酸変性ポリスチレン系熱可塑性エラストマー及び無水マレイン酸変性ポリオレフィン系熱可塑性エラストマーからなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0147] 変性熱可塑性エラストマー（g 2）が酸変性熱可塑性エラストマーである場合、酸変性熱可塑性エラストマーの酸価は、 1 mg KOH/g 以上 50 mg KOH/g 以下であることが、耐屈曲性及びロングラン性を高める観点から好ましい。また、熱可塑性エラストマー（G）の酸価は 0.5 mg KOH/g 以上 25 mg KOH/g 以下であることが、耐屈曲性及びロングラン性を高める観点から好ましい。

[0148] 熱可塑性エラストマー（G）において、変性熱可塑性エラストマー（g 2）が占める割合の下限は5質量%が好ましく、20質量%がより好ましく、40質量%がさらに好ましい場合もあり、熱可塑性エラストマー（G）は変性熱可塑性エラストマー（g 2）のみから構成されていてもよい。熱可塑性エラストマー（G）において、変性熱可塑性エラストマー（g 2）が占める割合の上限は100質量%であっても、60質量%であってもよい。変性熱可塑性エラストマー（g 2）は一種又は二種以上のEVOHと熱可塑性エラストマー（G）との相溶性を高めるため、熱可塑性エラストマー（G）における変性熱可塑性エラストマー（g 2）の占める割合が高くなると、相溶性が向上する傾向となり、結果として耐屈曲性がより向上する傾向となる。

[0149] 熱可塑性エラストマー（G）が無変性熱可塑性エラストマー（g 1）及び変性熱可塑性エラストマー（g 2）を含む場合、変性熱可塑性エラストマー（g 2）に対する無変性熱可塑性エラストマー（g 1）の質量比（ $g 1/g$

2) は0/100超が好ましく、20/80以上がより好ましく、40/60以上がさらに好ましく、80/20以上が特に好ましい場合もある。また、質量比(g1/g2)は95/5以下が好ましい。質量比(g1/g2)が上記範囲内であると、熱可塑性エラストマー(G)の酸価を調整しやすく、本発明のガスバリア樹脂組成物において耐屈曲性及びロングラン性に優れた組成物を製造しやすくなる傾向となる。

[0150] 熱可塑性エラストマー(G)において無変性熱可塑性エラストマー(g1)及び変性熱可塑性エラストマー(g2)が占める割合の下限は、70質量%であっても、80質量%であっても、90質量%であってもよく、熱可塑性エラストマー(G)は、実質的に無変性熱可塑性エラストマー(g1)及び変性熱可塑性エラストマー(g2)のみからなってもよく、無変性熱可塑性エラストマー(g1)及び変性熱可塑性エラストマー(g2)のみからなってもよい。

[0151] 熱可塑性エラストマー(G)が、ハロゲン原子を含有するポリスチレン系熱可塑性エラストマー(g3)を含むことも好ましい。当該ハロゲン原子は、ポリスチレン系熱可塑性エラストマーの製造時に使用される重合触媒に由来するものであってもよく、その場合、ハロゲン原子はポリスチレン系熱可塑性エラストマーの末端に含有される。ポリスチレン系熱可塑性エラストマーの末端にハロゲン原子を含有することにより、EVOHと反応し、ポリスチレン系熱可塑性エラストマーのEVOH相中での分散性が向上する傾向となる。ポリスチレン系熱可塑性エラストマーに含有されるハロゲン原子としては、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素などが挙げられ、中でも、塩素が好ましい。ポリスチレン系熱可塑性エラストマー中のハロゲン原子の含有量は、通常、0.005～3.000質量%である。ポリスチレン系熱可塑性エラストマー中のハロゲン原子は、イオンクロマトグラフを用いて分析することができる。ハロゲン原子を含有するポリスチレン系熱可塑性エラストマー(g3)としては、ハロゲン原子を含有していれば特に限定されず、例えば、上述したポリスチレン系エラストマーとして例示した化合物にハロゲン原子を

含有させた化合物を用いることができる。中でも、ハロゲン原子を含有するスチレンーイソブチレンースチレンブロック共重合体であることがより好ましく、例えば、株式会社カネカ社製 商品名「SIBSTAR 062T」等が挙げられる。熱可塑性エラストマー（G）におけるハロゲン原子を含有するポリスチレン系熱可塑性エラストマー（g3）が占める割合の下限は20質量%が好ましく、50質量%がより好ましく、90質量%がさらに好ましく、熱可塑性エラストマー（G）は実質的にハロゲン原子を含有するポリスチレン系熱可塑性エラストマー（g3）のみからなってもよく、ハロゲン原子を含有するポリスチレン系熱可塑性エラストマー（g3）のみからなってもよい。

[0152] 本発明のガスバリア樹脂組成物における一種又は二種以上のEVOHに対する熱可塑性エラストマー（G）の質量比（G/EVOH）の下限は5/95が好ましく、8/92がより好ましく、12/88がさらに好ましい場合もあり、15/85又は25/75がよりさらに好ましい場合もある。質量比（G/EVOH）を上記下限以上とすることで、耐屈曲性等を高めることができる。一方、この質量比（G/EVOH）の上限は35/65が好ましく、30/70がより好ましい場合もあり、25/75がさらに好ましい場合もあり、15/85がよりさらに好ましい場合もある。質量比（G/EVOH）を上記上限以下とすることで、ガスバリア性を高められる傾向となる。

[0153] （相分離構造）

本発明のガスバリア樹脂組成物が熱可塑性エラストマー（G）を含む場合、一種又は二種以上のEVOHのマトリックス中に熱可塑性エラストマー（G）の粒子が分散していることが好ましい。すなわち、本発明のガスバリア樹脂組成物は、海島構造を有し、海相が主に一種又は二種以上のEVOHからなり、島相が主に熱可塑性エラストマー（G）からなる海島構造であることが好ましい。このように、海相が主に一種又は二種以上のEVOHからなることで、ガスバリア性を保ちつつ、柔軟性が向上する。

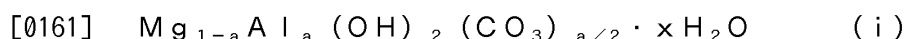
- [0154] 本発明の樹脂組成物が海島構造を有し、海相が主に一種又は二種以上のEVOHからなり、島相が主に熱可塑性エラストマー（G）からなる場合、透明性を向上させる観点から、熱可塑性エラストマー（G）からなる島相の平均粒子径は4.5 μm 以下が好ましく、3.5 μm 以下がより好ましく、3.0 μm 以下がさらに好ましく、2.5 μm 以下が特に好ましく、2.0 μm 以下が最も好ましい。熱可塑性エラストマー（G）の平均粒子径は0.1 μm 以上であってもよい。主に熱可塑性エラストマー（G）からなる島相の平均粒子径が上記範囲であると、ガスバリア性及び透明性を保ちつつ、耐屈曲性が向上し、さらに後述する積層剥離容器における剥離性が向上する傾向となるため好ましい。熱可塑性エラストマー（G）の平均粒子径は、混練強度の調整、及び一種又は二種以上のEVOHと熱可塑性エラストマー（G）の組成比により調整できる。
- [0155] 本発明のガスバリア樹脂組成物において、一種又は二種以上のEVOHと熱可塑性エラストマー（G）との屈折率差は0.05以下が好ましく、0.04以下がより好ましく、0.03以下がさらに好ましい。該屈折率差は、0.005以上であってもよい。該屈折率差が上記範囲であると、当該ガスバリア樹脂組成物の透明性が良好になる傾向となる。
- [0156] 熱可塑性エラストマー（G）は1種単独で用いても、2種以上併用してもよい。
- [0157] 本発明のガスバリア樹脂組成物を構成する全ての樹脂における一種又は二種以上のEVOH及び熱可塑性エラストマー（G）が占める割合の下限は80質量%が好ましく、90質量%がより好ましく、95質量%がさらに好ましく、98質量%が特に好ましく、99質量%であってもよく、当該ガスバリア樹脂組成物を構成する樹脂は、実質的に一種又は二種以上のEVOH及び熱可塑性エラストマー（G）のみから構成されていてもよく、一種又は二種以上のEVOH並びに熱可塑性エラストマー（G）のみから構成されていてもよい。
- [0158] 本発明のガスバリア樹脂組成物が熱可塑性エラストマー（G）を含む場合

、高い耐屈曲性を発揮することができる。従って、熱可塑性エラストマー（G）を含む当該ガスバリア樹脂組成物、又は当該ガスバリア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は、包装材、縦製袋充填シール袋、バッグインボックス用内容器、積層剥離容器、チューブ、パイプ、ブロー成形容器等に好適に用いることができる。

[0159] （ハロゲン捕捉剤）

本発明のガスバリア樹脂組成物がハロゲン原子を含有するポリスチレン系熱可塑性エラストマー（g 3）を含む場合、ロングラン性を向上させる観点から、本発明のガスバリア樹脂組成物はハロゲン捕捉剤を含むことが好ましい。ハロゲン捕捉剤は、ハロゲン捕捉能を有するものであればよく、例えば、交換性イオンを有する層状無機化合物；酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム及び炭酸カルシウムなどのアルカリ土類金属化合物；酸化亜鉛；炭酸リチウムなどが挙げられる。中でも、ハロゲン捕捉剤が交換性イオンを有する層状無機化合物であることが好ましい。層状無機化合物中の層間に存在するイオンがハロゲンイオンと交換されることにより、当該ハロゲンイオンが層状無機化合物に取り込まれる。上記層状無機化合物として、例えば、粘土鉱物；層状ポリ珪酸；層状珪酸塩；層状複水酸化物；層状リン酸塩；チタン・ニオブ酸塩、六ニオブ酸塩及びモリブデン酸塩等の層状遷移金属酸素酸塩；層状マンガン酸化物；層状コバルト酸化物等を挙げることができる。中でも粘土鉱物が好ましい。

[0160] 上記粘土鉱物として、例えば、ハイドロタルサイト、ゼオライト、雲母、バーミキュライト、モンモリロナイト、バイデライト、サポナイト、ヘクトライト及びスチーブンサイトが挙げられる。粘土鉱物は、合成粘土であっても天然粘土であってもよい。中でも、上記粘土鉱物として、ハイドロタルサイト及びゼオライトが好ましく、前者がより好ましい。ハイドロタルサイトとして、下記の一般式（i）で示されるものなど、ゼオライトとして下記式（i i）で示されるものなどがそれぞれ挙げられる。





(式 (i) 及び (i i) 中、 x は 0～5 の数、 a は $0 < a \leq 0.5$ を満たす数、 y は 0～6 の数を示す。)

- [0162] 本発明のガスバリア樹脂組成物がハロゲン捕捉剤を含む場合、急速な架橋（ゲル化）を抑制し、ロングラン性を高める観点から、その含有量の下限は 0.01 質量％が好ましく、0.025 質量％がより好ましい。一方、ハロゲン捕捉剤に由来する凝集物の発生を抑制する観点から、ハロゲン捕捉剤の含有量の上限は 1 質量％が好ましく、0.8 質量％がより好ましい。
- [0163] 本発明のガスバリア樹脂組成物において、ハロゲン原子を含有するポリスチレン系熱可塑性エラストマー（g 3）に含有されるハロゲン原子の含有量に対するハロゲン捕捉剤の含有量の質量比〔ハロゲン捕捉剤／ハロゲン原子〕は 0.10 以上が好ましく、0.15 以上がより好ましく、0.20 以上がさらに好ましく、0.25 以上が特に好ましい。また、質量比〔ハロゲン捕捉剤／ハロゲン原子〕は 1.010 以下が好ましく、0.702 以下がより好ましく、0.501 以下がさらに好ましく、0.40 以下が特に好ましい。質量比〔ハロゲン捕捉剤／ハロゲン原子〕が上記範囲内であることで、長時間製造時の架橋の進行及びハロゲン捕捉剤の凝集をより抑制でき、余分なハロゲン捕捉剤の使用が抑えられるためコスト低減が可能となる。
- [0164] 本発明のガスバリア樹脂組成物は、硫黄化合物を硫黄原子換算で 0 ppm 超 100 ppm 含んでいることが、自社製品を追跡する観点からより好ましい。また、硫黄原子換算で 100 ppm 以下の硫黄化合物は、ガスバリア樹脂組成物の性能に実質的に影響を与えないことを発明者らは知見しており、硫黄化合物はトレーサー物質として好適である。硫黄化合物の含有量の上限は 50 ppm がより好ましく、5 ppm がさらに好ましく、3 ppm がよりさらに好ましく、0.3 ppm が特に好ましい。硫黄化合物の含有量の下限は、0.0001 ppm であっても、0.001 ppm であっても、0.01 ppm であっても、0.05 ppm であっても、0.1 ppm であってもよい。バイオマス由来の原料を用いた場合、バイオマス原料に含まれる有機

系硫黄化合物を含むEVOHが得られることがある。一方、化石燃料由来のEVOHは、ナフサのクラッキング時に脱硫していることから、バイオマス由来のEVOHに比して硫黄化合物が少なくなる。そのため、このようなバイオマス由来のEVOHを用いた場合、硫黄化合物の含有量を比較することでバイオマス由来のEVOHの追跡がより容易となる。特に、本発明のガスバリア樹脂組成物が、硫黄化合物として、有機系硫黄化合物、中でもジメチルスルフィドまたはジメチルスルホキシドを含むとき、さらに追跡が容易となる。また、自社製品を追跡する観点などからは、EVOHの製造の際に、原料となるバイオマス由来のエチレン及びバイオマス由来のビニルエステル、並びに得られるEVOHに対して、硫黄化合物の含有量が検出限界値以下となるような過剰な精製を行わないことが好ましい場合がある。

[0165] (その他成分)

本発明のガスバリア樹脂組成物はカルボン酸をさらに含有することが好ましい。当該ガスバリア樹脂組成物がカルボン酸を含有すると、溶融成形性や高温下での着色耐性を改善できる。特に、ガスバリア樹脂組成物の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、カルボン酸のpKaが3.5～5.5の範囲にあることがより好ましい。

[0166] 本発明のガスバリア樹脂組成物がカルボン酸を含有する場合、その含有量の下限はカルボン酸根換算で30ppmが好ましく、100ppmがより好ましい。一方、カルボン酸の含有量の上限は1000ppmが好ましく、600ppmがより好ましい。カルボン酸の含有量が30ppm以上であると、高温による着色耐性が良好になる傾向となる。一方、カルボン酸の含有量が1000ppm以下であると、溶融成形性が良好となる傾向となる。カルボン酸の含有量は、樹脂組成物10gを純水50mlで95℃にて8時間抽出して得られる抽出液を滴定することで算出する。ここで、樹脂組成物中のカルボン酸の含有量として、上記抽出液中に存在するカルボン酸塩の含有量は考慮しない。また、カルボン酸はカルボン酸イオンとして存在していても

よい。

[0167] カルボン酸としては、1価カルボン酸及び多価カルボン酸が挙げられ、これらは1種又は複数種からなってもよい。カルボン酸として1価カルボン酸と多価カルボン酸との両方を含む場合、ガスバリア樹脂組成物の溶融成形性や高温下での着色耐性をより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基を有してもよい。この場合、本発明のガスバリア樹脂組成物の着色耐性をさらに向上できる場合がある。

[0168] 1価カルボン酸とは、分子内に1つのカルボキシ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1価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($pK_a=4.17$)が挙げられる。これらのカルボン酸は、 pK_a が3.5～5.5の範囲にある限り、水酸基、アミノ基、ハロゲン原子といった置換基を有してもよい。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。

[0169] 多価カルボン酸とは、分子内に2つ以上のカルボキシ基を有する化合物である。この場合、少なくとも1つのカルボキシ基の pK_a が3.5～5.5の範囲にあることが好ましい。このような多価カルボン酸として、例えばシュウ酸($pK_{a2}=4.27$)、コハク酸($pK_{a1}=4.20$)、フマル酸($pK_{a2}=4.44$)、リンゴ酸($pK_{a2}=5.13$)、グルタル酸($pK_{a1}=4.30$ 、 $pK_{a2}=5.40$)、アジピン酸($pK_{a1}=4.43$ 、 $pK_{a2}=5.41$)、ピメリン酸($pK_{a1}=4.71$)、フタル酸($pK_{a2}=5.41$)、イソフタル酸($pK_{a2}=4.46$)、テレフタル酸($pK_{a1}=3.51$ 、 $pK_{a2}=4.82$)、クエン酸($pK_{a2}=4.75$)、酒石酸($pK_{a2}=4.40$)、グルタミン酸(pK_{a2}

= 4.07)、アスパラギン酸 ($pK_a = 3.90$) が挙げられる。

[0170] 本発明のガスバリア樹脂組成物はリン酸化合物をさらに含有することが好ましい。当該ガスバリア樹脂組成物がリン酸化合物を含有する場合、その含有量の下限はリン酸根換算で 1 ppm が好ましく、3 ppm がより好ましい。一方、上記含有量の上限はリン酸根換算で 200 ppm が好ましく、100 ppm がより好ましい。この範囲でリン酸化合物を含有すると、当該ガスバリア樹脂組成物の熱安定性を改善できる場合がある。特に、長時間に亘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。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として、アルカリ金属、アルカリ土類金属が挙げられる。リン酸化合物として、具体的には、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が挙げられる。

[0171] 本発明のガスバリア樹脂組成物は、ホウ素化合物をさらに含有することが好ましい。当該ガスバリア樹脂組成物がホウ素化合物を含有する場合、その含有量の下限はホウ素原子換算で 5 ppm が好ましく、100 ppm がより好ましい。一方、上記含有量の上限はホウ素原子換算で 5000 ppm が好ましく、1000 ppm がより好ましい。この範囲でホウ素化合物を含有すると、当該ガスバリア樹脂組成物の溶融成形時の熱安定性を向上でき、ゲル状ブツの発生を抑制できる場合がある。また、得られる成形体の機械物性を向上できる場合もある。これらの効果は、EVOH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。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、例えば上記ホウ酸類のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、ホウ砂が挙げられる。

- [0172] 本発明のガスバリア樹脂組成物は、金属イオンをさらに含有することが好ましい。当該ガスバリア樹脂組成物が金属イオンを含有すると、多層の成形体、すなわち多層構造体としたときの層間接着性が優れたものとなる。層間接着性が向上する理由は定かでないが、ガスバリア樹脂組成物からなる層と隣接する層中に、EVOHのヒドロキシ基と反応し得る官能基を有する分子が含まれる場合には、金属イオンによって両者の結合生成反応が加速されると考えられる。また、金属イオンと上記したカルボン酸との含有比率を制御すると、当該ガスバリア樹脂組成物の熔融成形性や着色耐性も改善できる。
- [0173] 本発明のガスバリア樹脂組成物が金属イオンを含有する場合、その含有量の下限は1ppmが好ましく、100ppmがより好ましく、150ppmがさらに好ましい。一方、金属イオンの含有量の上限は1000ppmが好ましく、400ppmがより好ましく、350ppmがさらに好ましい。金属イオンの含有量が1ppm以上であると、得られる多層構造体の層間接着性が良好となる傾向となる。一方、金属イオンの含有量が1000ppm以下であると、着色耐性が良好となる傾向となる。
- [0174] 金属イオンとしては、一価金属イオン、二価金属イオン、その他遷移金属イオンが挙げられ、これらは1種又は複数種からなってもよい。中でも一価金属イオン及び二価金属イオンが好ましい。
- [0175] 一価金属イオンとしては、アルカリ金属イオンが好ましく、例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム及びセシウムのイオンが挙げられ、工業的な入手容易性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。また、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、リン酸塩及び金属錯体が挙げられる。中でも、脂肪族カルボン酸塩及びリン酸塩が入手容易である点から好ましく、具体的には、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、リン酸ナトリウム及びリン酸カリウムが好ましい。
- [0176] 金属イオンとして二価金属イオンを含むことが好ましい場合もある。金属イオンが二価金属イオンを含むと、例えばトリムを回収して再利用した際の

EVOH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。二価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、バリウム及び亜鉛のイオンが挙げられるが、工業的な入手容易性の点からはマグネシウム、カルシウム又は亜鉛のイオンが好ましい。なお、上記した金属原子（F）は、イオンとして存在している場合、この二価金属イオンに含まれる。また、二価金属イオンを与える二価金属塩としては、例えばカルボン酸塩、炭酸塩、塩酸塩、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩及び金属錯体が挙げられカルボン酸塩が好ましい。カルボン酸塩を構成するカルボン酸としては、炭素数1～30のカルボン酸が好ましく、具体的には、酢酸、ステアリン酸、ラウリン酸、モンタン酸、ベヘン酸、オクチル酸、セバシン酸、リシノール酸、ミリスチン酸、パルミチン酸等が挙げられ、中でも、酢酸及びステアリン酸が好ましい。

[0177] 本発明のガスバリア樹脂組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲であれば、例えば、ブロッキング防止剤、加工助剤、上述した各樹脂以外の他の樹脂、安定剤、紫外線吸収剤、可塑剤、帯電防止剤、滑剤、着色剤、充填剤、界面活性剤、乾燥剤、酸素吸収剤、架橋剤、各種繊維などの補強剤などのその他成分を含有してもよい。

[0178] ブロッキング防止剤としては、ケイ素、アルミニウム、マグネシウム、ジルコニウム、セリウム、タングステン及びモリブデンなどから選ばれる元素の酸化物、窒化物、酸化窒化物等が挙げられ、これらの中でも入手容易性から酸化ケイ素が望ましい。本発明のガスバリア樹脂組成物がブロッキング防止剤を含むことで、耐ブロッキング性を高めることができる。

[0179] 加工助剤としては、アルケマ社製Kynar（商標）、3M社製ダイナマー（商標）などのフッ素系加工助剤が挙げられる。本発明のガスバリア樹脂組成物が加工助剤を含むことで、ダイリップへの目やに付着を防止できる傾向となる。

[0180] 他の樹脂としては、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、エチレンービニルエステル共重合体、エチレンー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。

[0181] 溶融安定性等を改善するための安定剤としては、ハイドロタルサイト化合物、ヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系熱安定剤、高級脂肪族カルボン酸の金属塩（例えば、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム等）等が挙げられる。本発明のガスバリア樹脂組成物が安定剤を含む場合、その含有量は0.001～1質量%が好ましい。

[0182] 紫外線吸収剤としては、エチレンー2-シアノー3', 3'-ジフェニルアクリレート、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチル-5'-メチルフェニル)5-クロロベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン等が挙げられる。

[0183] 可塑剤としては、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジオクチル、ワックス、流動パラフィン、リン酸エステル等が挙げられる。

[0184] 帯電防止剤としては、ペンタエリスリットモノステアレート、ソルビタンモノパルミテート、硫酸化ポリオレフィン類、ポリエチレンオキシド、カーボワックス等が挙げられる。

[0185] 滑剤としては、エチレンビスステアロアミド、ブチルステアレート等が挙げられる。

[0186] 着色剤としては、カーボンブラック、フタロシアニン、キナクリドン、イ

ンドリン、アゾ系顔料、ベンガラ等が挙げられる。

[0187] 充填剤としては、グラスファイバー、アスベスト、バラストナイト、ケイ酸カルシウム等が挙げられる。

[0188] 乾燥剤としては、リン酸塩（上記リン酸塩を除く）、ホウ酸ナトリウム、硫酸ナトリウム等、塩化ナトリウム、硝酸ナトリウム、砂糖、シリカゲル、ベントナイト、モレキュラーシーブ、高吸水性樹脂等が挙げられる。

[0189] 本発明のガスバリア樹脂組成物の含水量は、成形加工時のボイドの発生を防ぐ観点から、一種又は二種以上のEVOHの合計100質量部に対して、3.0質量部以下が好ましく、1.0質量部以下がより好ましく、0.5質量部以下がさらに好ましく、0.3質量部以下が特に好ましい。

[0190] 本発明のガスバリア樹脂組成物は、EVOH(A)又はEVOH(A')に起因する、バイオマス由来の不純物を含有する場合がある。様々な不純物を含有する可能性があるが、少なくとも鉄及びニッケル等の金属が多く含まれる場合が多い傾向にある。

[0191] (ガスバリア樹脂組成物のバイオベース度)

本発明のガスバリア樹脂組成物のバイオベース度の下限は、環境負荷を低減する観点から1%が好ましく、5%がより好ましく、20%がさらに好ましく、40%が特に好ましい。また、例えば特に優れたロングラン性が要求されない用途などにおいては、当該ガスバリア樹脂組成物のバイオベース度の下限は、60%であってもよく、80%であってもよい。一方、当該ガスバリア樹脂組成物のバイオベース度の上限は、ロングラン性を良好とする観点から99%が好ましく、95%がより好ましく、85%、75%、65%、55%、45%、35%又は25%がさらに好ましい場合もある。なお、このガスバリア樹脂組成物のバイオベース度とは、EVOH以外の任意成分に含まれる他の樹脂等も考慮して測定される値をいう。

[0192] <ガスバリア樹脂組成物の製造方法>

本発明のガスバリア樹脂組成物の製造方法としては、特に限定されない。例えばEVOH(A)とEVOH(B)とを含むガスバリア樹脂組成物の場

合、

(1) EVOH (A) のペレットと、EVOH (B) のペレットと、必要に応じて上述したその他成分とを混合（ドライブレンド）し、混合されたペレットを溶融混練する方法、

(2) EVOH (A) のペレット及び／又はEVOH (B) のペレットに必要に応じて上述したその他成分等が含まれる溶液に浸漬させた後、EVOH (A) のペレットとEVOH (B) のペレットとをドライブレンドし、これらを溶融混練する方法、

(3) EVOH (A) のペレットとEVOH (B) のペレットとをドライブレンドし、これらを溶融混練する際に、押出機の途中で必要に応じて上述したその他成分を含む水溶液を液添する方法

(4) EVOH (A) の溶融樹脂とEVOH (B) の溶融樹脂とを溶融状態でブレンドする方法（その他成分は、必要に応じてEVOH (A) 及び／又はEVOH (B) に予め含ませておいても、押出機内で液添してもよい）等が挙げられる。

[0193] 上記(1)～(4)等の製造方法によれば、用途、性能等に応じて、EVOH (A) とEVOH (B) との混合比率を調整することで環境負荷の低減効果とロングラン性とのバランスを考慮しつつ、高いガスバリア性を有するガスバリア樹脂組成物を製造することができる。これら中でも、(1) EVOH (A) のペレット及びEVOH (B) のペレットをドライブレンドして溶融混練する工程を含むことが好ましい。ペレット同士の混合やペレットと他の成分との混合には、例えばリボンブレンダー、高速ミキサーコニーダー、ミキシングロール、押出機、インテンシブミキサー等を用いることができる。

[0194] また、EVOH (A') を含むガスバリア樹脂組成物の場合、公知の方法でEVOH (A') を合成し、得られたEVOH (A') に対して、必要に応じて公知の方法でその他の成分を混合することにより製造することができる。

[0195] EVOH (A) と EVOH (B) と無機粒子 (C) 等 (無機粒子 (C)、酸化防止剤 (D)、PA (E)、金属原子 (F)、熱可塑性エラストマー (G) 等) とを含むガスバリア樹脂組成物の場合、このようなガスバリア樹脂組成物の製造方法としては、

(1') EVOH (A) のペレットと、EVOH (B) のペレットと、無機粒子 (C) 等と必要に応じて上述したその他成分とを混合 (ドライブレンド) し、混合されたペレットを熔融混練する方法

(2') EVOH (A) のペレット及び／又は EVOH (B) のペレットに必要に応じて上述したその他成分等が含まれる溶液に浸漬させた後、EVOH (A) のペレットと EVOH (B) のペレットと無機粒子 (C) 等をドライブレンドし、これらを熔融混練する方法

(3') EVOH (A) のペレットと EVOH (B) のペレットと無機粒子 (C) 等をドライブレンドし、これらを熔融混練する際に、押出機の途中で必要に応じて上述したその他成分を含む水溶液を液添する方法

(4') 予め EVOH (A) 及び／または EVOH (B) に無機粒子 (C) 等を含有させた上で、EVOH (A) の熔融樹脂と EVOH (B) の熔融樹脂とを熔融状態でブレンドする方法 (その他成分は、必要に応じて EVOH (A) 及び／又は EVOH (B) に予め含ませておいても、押出機内で液添してもよい)

(5') EVOH (A) 及び／または EVOH (B) を合成する過程で、無機粒子 (C) 等を単独あるいは適当な溶媒を用いた分散液として添加、混合する方法

等が挙げられる。

[0196] 上記 (1') ～ (5') 等の製造方法によれば、用途、性能等に応じて、各成分の混合比率を調整することで環境負荷の低減効果とロングラン性とのバランスを考慮しつつ、高いガスバリア性を有するガスバリア樹脂組成物を製造することができる。これら中でも、(1) EVOH (A) のペレット、EVOH (B) のペレット及び無機粒子 (C) 等をドライブレンドして熔融

混練する工程を含むことが好ましい。例えば、EVOH (A) のペレットと EVOH (B) のペレットと熱可塑性エラストマー (G) のペレットとをドライブレンドし、溶融混練する工程を備えるガスバリア樹脂組成物の製造方法は、本発明の好適な形態である。ペレット同士の混合やペレットと他の成分との混合には、例えばリボンブレンダー、高速ミキサーコニーダー、ミキシングロール、押出機、インテンシブミキサー等を用いることができる。

[0197] また、EVOH (A') と無機粒子 (C) 等を含むガスバリア樹脂組成物の場合、公知の方法でEVOH (A') を合成し、得られたEVOH (A') に対して公知の方法で無機粒子 (C) 等を混合し、必要に応じて公知の方法でその他の成分を混合することにより製造することができる。

[0198] 本発明のガスバリア樹脂組成物がPA (E) 及び金属原子 (F) をさらに含む場合、このようなガスバリア樹脂組成物の製造方法としては、一種又は二種以上のEVOHのペレットと、PA (E) のペレットと、マグネシウム、カルシウム及び亜鉛からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属原子 (F) を含む化合物とを混合し、溶融混練する方法が好ましい。この製造方法における混合の際の金属原子 (F) を含む化合物の形態としては、固形状であってもよく、水溶液であってもよい。また、EVOHのペレットと、PA (E) のペレットと、金属原子 (F) を含む化合物との混合は、1段階で行ってもよいし、2段階以上で行ってもよい。1段階で混合する場合、例えば固形状の各成分をドライブレンドすることなどにより行うことができる。また、2段階で混合する場合、EVOHのペレットとPA (E) のペレットとをドライブレンドし、これらを溶融混練する際に、押出機の途中で、金属原子 (F) を含む水溶液を液添することなどにより行うことができる。

[0199] <成形体>

本発明のガスバリア樹脂組成物を含む成形体は、本発明の好適な一実施態様である。当該ガスバリア樹脂組成物は、単層構造の成形体とすることもできるし、他の各種基材等と共に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。本発明の成形体の成形方法としては、例えば押

出成形、熱成形、異形成形、中空成形、回転成形、射出成形が挙げられる。本発明のガスバリア樹脂組成物を用いた成形体の用途は多岐に亘り、例えば、フィルム、シート、容器（袋、カップ、チューブ、トレイ、ボトル、紙カートン等）、燃料容器、タンク、パイプ、ホース、繊維、飲食品用包装材、容器用パッキング材、医療用輸液バッグ材、タイヤ用チューブ材、靴用クッション材、バッグインボックス用内袋材、有機液体貯蔵用タンク材、有機液体輸送用パイプ材、暖房用温水パイプ材（床暖房用温水パイプ材等）、化粧品用包装材、デンタルケア用包装材、医薬品用包装材、包材用子部品（キャップ、バッグインボックスのコック部分など）、農薬ボトル、農業用フィルム（温室用フィルム、土壌燻蒸用フィルム）、穀物保管用袋、ジオメンブレ、真空断熱板外袋、壁紙又は化粧板、水素、酸素等のガスタンク等が挙げられる。後述する他の各種用途も、成形体の用途に含まれる。

[0200] 成形体の具体的な成形方法として、例えばフィルム、シート、パイプ、ホースは押出成形により、容器形状は射出成形により、ボトルやタンク等の中空容器は中空成形や回転成形により成形できる。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の製造には、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。

[0201] <多層構造体 A>

本発明の成形体は、本発明のガスバリア樹脂組成物から形成されるガスバリア層（以下「層（1）」と略記する場合がある。）を備えるものであってよい。当該成形体は、単層の構造体であってもよいが、他の層をさらに備える多層構造体であることが好ましい。すなわち、本発明の多層構造体 A は、本発明のガスバリア樹脂組成物からなる層を少なくとも 1 層備える。なお、後述する多層フィルム、多層シート、多層パイプ、多層構造体 B 等も、当該多層構造体 A の形態に含まれる。当該多層構造体 A の層数の下限としては、

2が好ましく、3がより好ましい。また、当該多層構造体Aの層数の上限としては、例えば1000であってよく、100であってよく、20又は10であってよい。

[0202] 本発明の多層構造体Aが有する層(1)以外の層としては、例えば、本発明のガスバリア樹脂組成物以外の熱可塑性樹脂を主成分とする熱可塑性樹脂層(以下「層(2)」と略記する場合がある。)、接着性樹脂、アンカーコーティング剤または接着剤を主成分とする接着層(「以下、「層(3)」と略記する場合がある。)、回収層(以下、「層(4)」と略記する場合がある。)、無機蒸着層(以下「層(5)」と略記する場合がある。)及び紙基材層(以下「層(6)」と略記する場合がある。)等が挙げられる。

[0203] 本発明の多層構造体Aは、その用途によって好適な態様が異なるが、基本的に層(1)及び層(2)を含むことが好ましく、層(1)、層(2)及び層(3)を含むことがより好ましい。具体的な構成としては、例えば、当該多層構造体Aが容器、包装材、チューブ、パイプ等である場合、内面から外面に向かって、層(2)、層(3)、層(1)、層(3)、層(4)、層(2)の順(以降、(内)2/3/1/3/4/2(外)のように表す)、(内)2/3/1/3/2(外)、(内)2/4/3/1/3/4/2(外)、(内)4/3/1/3/4(外)、(内)1/3/2(外)、(内)2/4/3/1/3/2(外)、(内)2/1/3/2(外)、(内)2/1/5/2(外)、(内)2/5/1/2(外)、(内)2/5/1/5/2(外)、(内)2/3/1/5/3/2(外)、(内)2/3/5/1/3/2(外)、(内)2/3/1/3/2/6(外)、(内)3/1/3/6(外)等の層構造のものを採用することができる。なお、層(2)の種類によっては、層(3)は省略してもよく、層(2)の代わりに層(4)を備える構成でもよく、層(1)～(6)がそれぞれ複数用いられている配置の場合、それぞれの層を構成する樹脂は同一でも異なってもよい。

[0204] 本発明の多層構造体A又は成形体の全体の平均厚みは、目的とする用途によって好適な態様は異なるが、5 μ m～15mmが好ましく、10 μ m～1

0 mmがより好ましい。

[0205] 〔層（１）〕

本発明の多層構造体Aの平均厚みに対する層（１）の平均厚みの割合の下限は特に限定されず、１％が好ましく、２％がより好ましいこともある。上記層（１）の平均厚みの割合は、２０％が好ましく、１５％がより好ましい。層（１）の平均厚みの割合が上記範囲内であると、良好なガスバリア性及びロングラン性を示し、生産性が良好となる傾向となる。

[0206] 〔層（２）〕

層（２）は、EVOH以外の熱可塑性樹脂を主成分とする熱可塑性樹脂層である。層（２）におけるEVOH以外の熱可塑性樹脂の割合は、７０質量％以上が好ましく、８０質量％以上がより好ましく、９０質量％以上がさらに好ましく、９５質量％以上が特に好ましく、９９質量％以上であってもよく、層（２）を構成する樹脂としては実質的にEVOH以外の熱可塑性樹脂のみからなってもよい。

[0207] 層（２）の主成分となる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６／６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く、一軸又は二軸に延伸又は圧延されていてもよい。中でも

、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、耐熱性の点で好ましい。

[0208] 上記熱可塑性樹脂の190℃、2,160g荷重下でのMFRの下限は0.01g/10分が好ましく、0.02g/10分がより好ましい。一方、上記MFRの上限は0.5g/10分が好ましく、0.1g/10分がより好ましく、0.05g/10分がさらに好ましい。

[0209] 上記熱可塑性樹脂は、通常市販品の中から適宜選択して使用できる。また、層(2)は、本発明の効果を損なわない限り、層(1)を構成する本発明のガスバリア樹脂組成物と同様の他の任意成分を含んでいてもよい。

[0210] 層(2)の1層当たりの平均厚みの下限は、5μmが好ましく、20μmがより好ましい。層(2)の1層当たりの平均厚みの上限は3,000μmが好ましく、1,000μmがより好ましい。層(2)の1層当たりの平均厚みが上記範囲内であると、強度、成形性、外観等が向上する傾向となる。

[0211] 本発明の多層構造体Aの平均厚みに対する層(2)の平均厚みの割合の下限は特に限定されず、10%が好ましく、30%がより好ましく、50%、70%又は80%がさらに好ましいこともある。上記層(2)の平均厚みの割合の上限は特に限定されず、95%が好ましく、90%がより好ましい。

[0212] [層(3)]

層(3)は、層(1)と層(2)との間に配置される場合があり、接着性樹脂、アンカーコーティング剤または接着剤を主成分とする層である。層(3)は、層(1)と層(2)等の他の層との間の接着層として機能させることができる。接着性樹脂は、接着性を有する樹脂であり、接着性を有する熱可塑性樹脂が好ましい場合がある。アンカーコーティング剤及び接着剤は、樹脂であってもよく、低分子化合物等、樹脂以外であってもよく、複数の成分からなるものであってもよい。接着性樹脂としては、カルボン酸変性ポリオレフィン等を挙げることができる。なお、上記カルボン酸変性ポリオレフィンとは、オレフィン系重合体にエチレン性不飽和カルボン酸又はその無水物を付加反応、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

シ基又はその無水物基を有するオレフィン系重合体のことをいう。

[0213] 上記接着性樹脂の190℃、2,160g荷重下でのMFRの下限は0.1g/10分が好ましく、0.2g/10分がより好ましく、0.3g/10分がさらに好ましい。一方、上記MFRの上限は15g/10分が好ましく、10g/10分がより好ましく、5g/10分がさらに好ましい。なお、このような接着性樹脂は工業的に製造される市販品を用いることができ、例えばいずれも三井化学株式会社製の商品名「ADMER NF642E」「ADMER AT2235E」「ADMER NF408E」などが挙げられる。

[0214] なお、層(3)は、本発明の効果を損なわない範囲で、接着性樹脂、アンカーコーティング剤及び接着剤以外に、層(1)と同様の他の任意成分を含んでいてもよい。

[0215] アンカーコーティング剤及び接着剤を用いる場合、これらを層(3)に隣接する層の表面に塗布し、必要に応じ乾燥することで層(3)を形成できる。これらの塗布の前に塗布面にコロナ放電処理等の表面処理を行うことによって、接着性を高めることができる場合がある。接着剤としては、特に限定されず、例えば、ポリイソシアネート成分とポリオール成分とを混合し反応させる二液反応型ポリウレタン系接着剤を用いることが好ましい。また、アンカーコーティング剤及び接着剤は、公知のシランカップリング剤などを少量添加することで、さらに接着性を高めることができる場合がある。シランカップリング剤の好適な例としては、イソシアネート基、エポキシ基、アミノ基、ウレイド基、メルカプト基などの反応性基を有するシランカップリング剤を挙げることができる。

[0216] 層(3)の1層当たりの平均厚みの下限は、1μmが好ましく、3μmがより好ましい。層(3)の1層当たりの平均厚みの上限は300μmが好ましく、150μmがより好ましい。層(3)の1層当たりの平均厚みが上記範囲内であると、低コストで良好な接着性を示す傾向となる。

[0217] [層(4)]

層（４）は、例えばＥＶＯＨ、熱可塑性樹脂、及び接着性樹脂を含有する層である。また、層（４）は、本発明の多層構造体Ａの製造工程における層（１）、層（２）及び層（３）の回収物を用いて形成されることが好ましい。回収物としては、当該多層構造体Ａの製造工程において発生するバリ、検定の不合格品等が挙げられる。

[0218] 層（４）は、上述の層（２）の代わりとして用いることも可能であるが、一般的には層（２）よりも層（４）の機械的強度が低くなることが多いため、層（２）と層（４）とを積層して用いることが好ましい。本発明の多層構造体Ａが容器である場合、外部から衝撃を受けた場合には、容器に応力の集中が生じ、応力集中部において衝撃に対する圧縮応力が容器内層側で働き、破損が起こるおそれがあるため、強度的に弱い層（４）は層（１）よりも外層側に配置することが好ましい。また、バリの発生が多い場合等、多量の樹脂をリサイクルする必要がある場合は、層（１）の両側に回収層である層（４）を配置することもできる。

[0219] [層（５）]

層（５）は無機蒸着層である。層（５）は、通常、酸素や水蒸気に対するバリア性を有する層であり、透明性を有することが好ましい。層（５）は無機物を蒸着することで形成できる。無機物としては、金属（例えば、アルミニウム）、金属酸化物（例えば、酸化ケイ素、酸化アルミニウム）、金属窒化物（例えば、窒化ケイ素）、金属窒化酸化物（例えば、酸窒化ケイ素）、または金属炭化窒化物（例えば、炭窒化ケイ素）等が挙げられる。中でも、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化マグネシウム、または窒化ケイ素で形成される層（５）が、透明性に優れる観点から好ましい。

[0220] 層（５）の形成方法は、特に限定されず、真空蒸着法（例えば、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、分子線エピタキシー法等）、スパッタリング法やイオンプレーティング法等の物理気相成長法；熱化学気相成長法（例えば、触媒化学気相成長法）、光化学気相成長法、プラズマ化学気相成長法（例えば、容量結合プラズマ、誘導結合プラズマ、表面波プラズマ、電子サイクロト

ロン共鳴、デュアルマグネトロン、原子層堆積法等)、有機金属気相成長法等の化学気相成長法が挙げられる。

[0221] 層(5)の厚さは、無機蒸着層を構成する成分の種類によって異なるが、 $0.002 \sim 0.5 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.005 \sim 0.2 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ がさらに好ましい。層(5)の厚さが $0.002 \mu\text{m}$ 以上であると、酸素や水蒸気に対する層(5)のバリア性が良好になる傾向となる。また、層(5)の厚さが $0.5 \mu\text{m}$ 以下であると、層(5)の屈曲後のバリア性が維持される傾向となる。

[0222] また、後述する蒸着フィルムに備わる無機蒸着層も、層(5)の好適な形態である。

[0223] [層(6)]

層(6)は紙基材層である。層(6)に使用される紙基材としては、適用する紙容器の用途に応じて、種々の賦型性、耐屈曲性、剛性、腰、強度等を有する任意の紙を使用することができ、例えば、主強度材であり、強サイズ性の晒または未晒の紙、あるいは、純白ロール紙、クラフト紙、板紙、加工紙、ミルク原紙等の各種の紙を使用することができる。紙基材層は、これらの紙を複数層重ねてラミネートしたものであってもよい。紙基材層は、坪量 $80 \sim 600 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは坪量 $100 \sim 450 \text{ g/m}^2$ であり、厚さ $110 \sim 860 \mu\text{m}$ 、好ましくは $140 \sim 640 \mu\text{m}$ の範囲である。紙基材層がこれより薄いと、容器としての強度が不足し、またこれより厚いと、剛性が高くなりすぎて、加工が困難になり得る。なお、紙基材層には、例えば、文字、図形、記号、その他の所望の絵柄を通常の印刷方式にて任意に形成することができる。

[0224] (多層構造体Aの製造方法)

本発明の多層構造体Aは、本発明のガスバリア樹脂組成物を用いること以外は、各種溶融成形等、従来公知の成形方法により製造することができる。ガスバリア樹脂組成物を溶融成形する方法としては、例えば押出成形、キャスト成形、インフレーション押出成形、ブロー成形、射出成形、射出ブロー

成形等が挙げられる。

[0225] <フィルムまたはシート>

本発明のフィルムまたはシートは、本発明の成形体を備える。フィルムとは、「平均厚みが $250\mu\text{m}$ 未満の膜状の軟質性のもの」をいい、シートとは「平均厚みが $250\mu\text{m}$ 以上の薄い板状の軟質性のもの」をいう。熱収縮「フィルムまたはシート」、及び産業用「フィルムまたはシート」におけるフィルムとシートとの区別においても同様である。以下、「フィルムまたはシート」を「フィルム等」とも称する。本発明のフィルム等は、本発明の成形体からなるフィルム等であってよい。すなわち、本発明の成形体の一実施形態は、フィルム等であってよい。本発明のフィルム等は環境負荷が低く、ガスバリア性、外観及び生産性も良好である。本発明のフィルム等は、層（１）のみからなる単層フィルムであってもよく、多層フィルムであってもよい。本発明のフィルム等の平均厚みは、例えば $1\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 未満であることが好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 未満であることがより好ましい。本発明のフィルム等は、各種包装材などとして好適に用いることができる。

[0226] 本発明のフィルム等の、JIS B0601に準拠して測定される少なくとも一方の表面の算術平均粗さ（Ra）は $1.0\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.8\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.6\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましく、 $0.4\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。本発明のフィルム等の、少なくとも一方の表面の算術平均粗さ（Ra）は $0.05\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.10\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $0.15\mu\text{m}$ 以上がさらに好ましく、 $0.20\mu\text{m}$ 以上が特に好ましい。本発明のフィルム等の少なくとも一方の表面の算術平均粗さ（Ra）を上記範囲とすると、耐破断性が優れる。

[0227] 本発明のフィルム等の、JIS B0601に準拠して測定される少なくとも一方の表面の輪郭曲線要素の平均長さ（RSm）は $1000\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $800\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $600\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましく、 $400\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。本発明のフィルム等の、少なくとも一

方の表面の輪郭曲線要素の平均長さ（R S m）は50 μ m以上が好ましく、100 μ m以上がより好ましく、150 μ m以上がさらに好ましく、200 μ m以上が特に好ましい。本発明のフィルム等の少なくとも一方の表面の輪郭曲線要素の平均長さ（R S m）を上記範囲とすると、耐破断性が優れる。なお上記したJ I S B 0 6 0 1とは例えばJ I S B 0 6 0 1 : 2 0 0 1を表す。

[0228] 本発明のフィルム等は、無延伸フィルム等であってもよいが、延伸されていることが好ましい場合がある。延伸されていることで強度等が向上する。さらに、本発明のフィルム等が延伸フィルム等である場合、延伸に伴って生じうるスジ状のムラの発生が少ないため、外観やガスバリア性等も良好である。

[0229] （フィルム等の製造方法）

本発明のフィルム等は公知の方法で製造できる。フィルム等の形成方法としては特に限定されず、例えば溶融法、溶液法、カレンダー法等が挙げられ、溶融法が好ましい。溶融法としては、Tダイ法（キャスト法）、インフレーション法が挙げられ、キャスト法が好ましい。特に、本発明のフィルム等を構成する樹脂組成物をキャストイングロール上に溶融押出するキャスト成形工程、及び上記樹脂組成物から得られる未延伸フィルム等を延伸する工程を備える方法で製造することが好ましい。溶融法の際の溶融温度はガスバリア樹脂組成物の融点等により異なるが、150～300℃程度が好ましい。また、本発明のフィルム等が多層である場合、その製造方法は公知の方法で製造でき、共押出法、ドライラミネート法、サンドラミネート法、押出ラミネート法、共押出ラミネート法、溶液コート法、などを採用できる。

[0230] 延伸は一軸延伸でも二軸延伸でもよく、二軸延伸が好ましい。二軸延伸は、逐次二軸延伸及び同時二軸延伸のいずれでもよい。面積換算の延伸倍率の下限は6倍が好ましく、8倍がより好ましい。延伸倍率の上限は15倍が好ましく、12倍がより好ましい。延伸倍率が上記範囲であると、フィルム等の厚みの均一性、ガスバリア性及び機械的強度の点を向上させることができ

る。また、延伸温度としては、例えば60℃以上120℃以下とすることができる。

[0231] 本発明のフィルム等の製造方法は、延伸工程の後に、延伸されたフィルム等を熱処理する工程を備えていてもよい。熱処理温度は、通常、延伸温度よりも高い温度に設定され、例えば120℃超200℃以下とすることができる。

[0232] 本発明のフィルム等は、食品包装容器、医薬品包装容器、工業薬品包装容器、農薬包装容器等の各種包装容器の材料として好適に用いられる。また、後述する熱収縮フィルム等及び産業用フィルム等も、本発明のフィルム等の一実施形態に含まれる。

[0233] <熱収縮フィルムまたはシート>

本発明の熱収縮フィルムまたはシート（熱収縮フィルムまたは熱収縮シート）は、本発明の成形体を備える。本発明の熱収縮フィルム等は、本発明の成形体からなる熱収縮フィルム等であってよい。すなわち、本発明の成形体の一実施形態は、熱収縮フィルム等であってよい。本発明の熱収縮フィルム等は環境負荷が低く、ガスバリア性、外観及び生産性も良好である。本発明の熱収縮フィルム等においては、単層または多層フィルム等を製膜した後、延伸工程に供されることで、熱収縮性が付与される。本発明の熱収縮フィルム等の層（1）に用いられるEVOHは、良好な熱収縮性を示す観点から上記式（1）で表される変性基（構造）を有していることが好ましい。

[0234] 本発明の熱収縮フィルム等は、層（1）と層（2）とを有する多層フィルム等であることが好適である。このとき、一方の外層に層（1）を、他方の外層に層（2）を配置する構成、又は、層（1）を中間層とし、その両側の外層に層（2）を配置する構成が好ましく、後者がより好適である。層（1）と層（2）とが接着性樹脂層を介して接着されてなることも好ましい。

[0235] 延伸前の多層フィルム等における、層（1）の厚みは、3～250μmが好適であり、10～100μmがより好適である。一方、層（2）の厚みは特に制限されず、要求される透湿性、耐熱性、ヒートシール性、透明性など

の性能や用途を考慮して適宜選択される。延伸前の多層フィルム等の全体の厚みは特に限定されないが、通常15～6000 μ mである。

[0236] 本発明の熱収縮フィルム等における層(2)に用いられる熱可塑性樹脂としては、ヒートシール性及び熱収縮性が優れる観点からはエチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー、ポリエチレン等のポリオレフィンが好適に用いられ、突刺強度や耐ピンホール性等の機械強度が優れる観点からはポリアミドが好適に用いられる。

[0237] 本発明の熱収縮フィルム等における層(2)に用いられる熱可塑性樹脂としてポリオレフィンを用いた場合の熱収縮フィルムの構成例として、ポリエチレン層/層(3)/層(1)/層(3)/ポリエチレン層、ポリプロピレン層/層(3)/層(1)/層(2)/ポリプロピレン層、アイオノマー層/層(3)/層(1)/層(3)/アイオノマー層、エチレン-酢酸ビニル共重合体層/層(3)/層(1)/層(3)/エチレン-酢酸ビニル共重合体層等が好適なものとして挙げられる。

[0238] 本発明の熱収縮フィルム等における層(2)に用いられる熱可塑性樹脂としてポリアミドを用いる場合、ポリアミド層と層(1)とが隣接する構成が好ましく用いられる。このような構成をとることで優れたバリア性と耐突き刺し強度とが得られる。さらに層(1)に代えて汎用のバリア性樹脂を用いた場合に比べ、収縮後における透明性が優れる。ポリアミド層と層(1)との間に接着性樹脂層を挟まない構成がより好ましい。

[0239] このようにポリアミド層と層(1)が隣接する場合の構成として、ポリアミド層/層(1)/層(3)/層(2)、層(2)/ポリアミド層/層(1)/ポリアミド層/層(2)、ポリアミド層/層(1)/ポリアミド層/層(2)、ポリアミド層/ポリアミド層/層(1)/ポリアミド層/層(2)などの構成が例示できる。ポリアミド層/層(1)/層(3)/エチレン-酢酸ビニル共重合体層、ポリエチレン層/層(3)/ポリアミド層/層(1)/ポリアミド層/層(3)/ポリエチレン層、ポリアミド層/層(1)/ポリアミド層/層(3)/ポリエチレン層、ポリアミド層/層(3)/ポリ

アミド層／層（１）／ポリアミド層／層（３）／ポリエチレン層等が好適なものとして挙げられる。

[0240] 上記多層フィルム等は各種の製造方法によって得ることができ、共押出法、ドライラミネート法、サンドラミネート法、押出ラミネート法、共押出ラミネート法、溶液コート法、などを採用することができる。これらの内、共押出法は、ガスバリア樹脂組成物と、他の熱可塑性樹脂を、押出機より同時に押出して熔融状態下に積層し、ダイス出口から多層フィルム状に吐出する方法である。共押出法で製膜する場合、層（１）と層（２）を層（３）を挟んで積層する方法が好ましい。接着性樹脂としては、カルボキシル基、カルボン酸無水物基又はエポキシ基を有するポリオレフィンを用いることが好ましい。このような接着性樹脂は、ガスバリア樹脂組成物との接着性にも、カルボキシル基、カルボン酸無水物基又はエポキシ基を含有しない他の熱可塑性樹脂との接着性にも優れている。

[0241] 得られた単層又は多層のフィルム等を延伸することで本発明の熱収縮フィルム等を製造する。延伸は、一軸延伸であってもよいし、二軸延伸であってもよい。二軸延伸は、同時二軸延伸であってもよいし、逐次二軸延伸であってもよい。延伸方法としては、テンター延伸法、チューブラー延伸法、ロール延伸法などが例示される。本発明の熱収縮フィルム等は、高い倍率で延伸されたものであることが好適である。具体的には、面積倍率７倍以上に延伸されてなる熱収縮フィルムが特に好適である。延伸温度は、通常５０～１３０℃である。フィルム等を延伸する前に、放射線照射などによる架橋を施してもよい。収縮性をより高める観点からは、フィルム等を延伸した後に、速やかに冷却することが好適である。

[0242] 本発明の熱収縮フィルム等は、食品包装容器、医薬品包装容器、工業薬品包装容器、農薬包装容器等の各種包装容器の材料として好適に用いられる。

[0243] ＜包装材Ａ＞

本発明の包装材Ａは、本発明のフィルムもしくはシートまたは熱収縮フィルムもしくはシートを備える。当該包装材Ａは、本発明のフィルムもしくは

シートまたは熱収縮フィルムもしくはシートからなる包装材であってよい。
すなわち、本発明の成形体の一実施形態は、包装材であってよい。当該包装材 A は、環境負荷が低く、ガスバリア性、外観及び生産性も良好である。

[0244] 本発明の包装材 A は、単層フィルム等であってもよく、多層フィルム等であってもよい。また、多層フィルム等は、樹脂以外から形成される層、例えば紙層、金属層等をさらに有していてもよい。当該包装材 A は、フィルムまたはシート形状のままのものであってもよいし、フィルム又はシートが二次加工されたものであってもよい。二次加工することで得られる包装材としては例えば、(1) フィルム又はシートを真空成形、圧空成形、真空圧空成形等、熱成形加工することにより得られるトレーカップ状容器、(2) フィルム又はシートにストレッチブロー成形等を行って得られるボトル、カップ状容器、(3) フィルム又はシートをヒートシールすることにより得られる袋状容器等が挙げられる。なお、二次加工法は、上記に例示した各方法に限定されることなく、例えば、ブロー成形等の上記以外の公知の二次加工法を適宜用いることができる。

[0245] 本発明の包装材 A は、例えば食品、飲料物、農薬や医薬等の薬品、医療器材、機械部品、精密材料等の産業資材、衣料などを包装するために使用される。特に、当該包装材 A は、酸素に対するバリア性が必要となる用途、包装材の内部が各種の機能性ガスによって置換される用途に好ましく使用される。当該包装材 A は、用途に応じて種々の形態、例えば縦製袋充填シール袋、真空包装袋、スパウト付パウチ、ラミネートチューブ容器、容器用蓋材等に形成される。

[0246] (真空包装袋)

本発明の包装材 A は真空包装袋であってもよい。真空包装袋の一例としては、内容物が包装される内部と、外部とを隔てる隔壁として本発明のフィルム等を備え、上記内部が減圧された状態となっている袋状の容器である。真空包装袋においては、例えば本発明の 2 枚のフィルム等が重なり合わされ、この 2 枚のフィルム等の周縁部が互いにシールされている。真空包装袋にお

いては、上記隔壁としては、多層フィルム等が好ましい。真空包装袋は、ノズル式又はチャンバー式の真空包装機を用いて製造することができる。

[0247] 当該真空包装袋は、真空状態で包装することが望まれる用途、例えば食品、飲料物等の保存に使用される。また、当該真空包装袋は、真空断熱体の外包材として用いることもできる。

[0248] <産業用フィルムまたはシート>

本発明の産業用フィルムまたはシート（産業用フィルムまたは産業用シート）は、本発明の単層又は多層フィルム等の成形体を備える。当該産業用フィルム等は、本発明の成形体からなる産業用フィルム等であってよい。すなわち、本発明の成形体の一実施形態は、産業用フィルム等であってよい。当該産業用フィルム等は環境負荷が低く、ガスバリア性、外観及び生産性も良好である。産業用フィルム等の具体例としては、農業用フィルム等、埋立用フィルム等、建築用フィルム等があげられる。

[0249] 本発明の産業用フィルム等は、多層フィルム等であることが好ましい。当該産業用フィルム等に備わる層（２）には、水分による層（１）のガスバリア性能の低下を防ぐ目的で、疎水性熱可塑性樹脂が好ましく用いられる。具体的には、ポリオレフィン系樹脂：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、超低密度直鎖状ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレンなどのポリエチレン類、およびエチレン- α -オレフィン共重合体などのポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン（ブロックおよびランダム）共重合体、プロピレン- α -オレフィン（炭素数４～２０の α -オレフィン）共重合体などのポリプロピレン系樹脂、ポリブテン、ポリペンテンなど；これらポリオレフィン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グラフト化ポリオレフィン、環状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、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、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など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などが挙げられ、中でも機械的強度や成形加工性の点で、ポリオレフィン系樹脂が好ましく、ポリエチレン、ポリプロピレンが特に好ましい。

[0250] 上記疎水性熱可塑性樹脂の溶融粘度に関し、210℃、2160g荷重下におけるMFRの下限值としては、1.0g/10分であることが好ましく、2.0g/10分であることがより好ましく、上限値としては、100g/10分であることが好ましく、60g/10分であることがより好ましい。このような溶融粘度の疎水性熱可塑性樹脂組成物を用いることで、層乱れのない良好な多層フィルム等を得ることができる。

[0251] 本発明の産業用フィルム等の層構成としては、以下の層構成が例示できる。層構成は左側のものほど外側（外部の環境にさらされる側）の層となることを表す。

5層 1/3/2/3/1、2/3/1/3/2、2/3/1/3/1

6層 2/3/1/3/2/2

7層 2/3/1/3/1/3/2、2/2/3/1/3/2/2

[0252] 特に水分による酸素バリア性の低下を防ぐ目的で、中間層として層（1）を用い、外層として層（2）を用いた構成が好ましく、2/3/1/3/2、2/2/3/1/3/2/2等の構成がより好ましい。

[0253] 本発明の産業用フィルム等の厚みとしては、その全厚みが通常5～5mm、好ましくは10～4.5mm、より好ましくは15～4mm、特に好ましくは20～3.5mmである。また、産業用フィルム等中の層（2）（疎水性樹脂組成物層等）の厚みは、特に限定しないが、通常0.5～2.5mm、好ましくは1～2mm、特に好ましくは1～1.5mmである。層（1）の厚みは、特に限定しないが、全層厚みの1～20%、好ましくは2～18%、より好ましくは3～15%の範囲であることが好ましい。

[0254] 上記建築用フィルム等としては、例えば壁紙等があげられる。本発明の産

業用フィルム等の一実施形態としての壁紙は、環境負荷が小さく、生産性に優れる。

- [0255] 上記埋立用フィルム等としては、ジオメンブレンやランドフィルシート等があげられる。ジオメンブレンとは、廃棄物処理場などの遮水工として使用されるシートである。また、ランドフィルシートとは、産業廃棄物等から出てくる有害物質の拡散を防止するシートであり、例えば、ラドンガスの拡散を防止するために用いることができる。
- [0256] 上記農業用フィルム等においては、ガスバリア樹脂組成物に酸化防止剤または耐紫外線剤（紫外線吸収剤、光安定剤、着色剤）等を含むことが、屋外での長期使用が可能となる観点から好ましい。上記農業用フィルム等は、多層フィルム等であることが好ましく、層（２）としては、水分による層（１）のガスバリア性能の低下を防ぐ目的で、疎水性熱可塑性樹脂が好ましく用いられる。
- [0257] 層（２）は、耐紫外線剤や粘着性成分を配合することが好ましい。耐紫外線剤としては、例えば紫外線吸収剤、光安定剤、着色剤などが挙げられる。
- [0258] 上記の耐紫外線剤の疎水性熱可塑性樹脂に対する配合量は上記疎水性熱可塑性樹脂に対して通常１～１０質量％、好ましくは２～８質量％、特に好ましくは３～５質量％である。配合量が上記範囲より少ない場合、紫外線によって疎水性熱可塑性樹脂が劣化しやすくなる。一方、配合量が上記範囲より多い場合、疎水性熱可塑性樹脂の機械的強度が低下する。
- [0259] 上記の粘着性成分としては、ポリイソブテンなどの脂肪族飽和炭化水素樹脂や、脂環族飽和炭化水素樹脂などが挙げられ、上記疎水性熱可塑性樹脂に対する配合量は通常１～３０質量％、好ましくは２～２０質量％、特に好ましくは３～１５質量％である。配合量が適切であれば上記農業用フィルム等を用いてラッピングする際にフィルム等同士が圧着され、密封が維持されやすくなる。配合量が上記範囲より少ない場合、フィルム等間に隙間が発生し、内部に空気が侵入するため、内容物の長期保管性が悪くなる。また配合量が上記範囲より多い場合、多層フィルムのブロッキングが起こり、フィルム

ロール等から巻き出すことが出来なくなる。

[0260] 上記農業用フィルム等の厚みとしては、その全厚みが通常 $5 \sim 200 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 150 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $15 \sim 100 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $20 \sim 50 \mu\text{m}$ である。また、農業用フィルム等中の層(2)(疎水性樹脂組成物層等)の厚みは、特に限定しないが、通常 $0.5 \sim 200 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $1 \sim 10 \mu\text{m}$ である。層(1)の厚みは、特に限定しないが、全層厚みの $1 \sim 20\%$ 、好ましくは $2 \sim 18\%$ 、より好ましくは $3 \sim 15\%$ の範囲であることが好ましい。

[0261] 農業用フィルムは、例えばラージサイロフィルム、土壌燻蒸用フィルム、穀物保存バッグ、サイレージフィルム、ビニルハウス用フィルム、マルチフィルム等、農業の分野で用いられる各種フィルムに用いることができる。

[0262] (ラージサイロフィルム)

ラージサイロフィルムとは、穀物を包んで保存するためのフィルムである。ラージサイロフィルムで穀物を包んで保存することで、穀物を湿気、カビ、虫等から守ることができる。ラージサイロフィルムの一辺の長さは、例えば 1 m 以上であり、 2 m 、 3 m 、 5 m 又は 10 m 以上であってもよい。また、ラージサイロフィルムは袋状等に加工されていてもよい。

[0263] (土壌燻蒸用フィルム)

土壌燻蒸用フィルムは、畑等において土壌燻蒸を行うとき、土壌燻蒸剤の蒸散防止のためなどに用いられるフィルムである。

[0264] (穀物保存バッグ)

穀物保存バッグは、穀物を湿気、カビ、虫等から守るために、穀物を保存するバッグであり、ヘルメティックバッグ(Hermetic bag)等とも称される。当該穀物保存バッグは、本発明のガスバリア樹脂組成物からなる層を少なくとも一層有するフィルムをバッグ状、袋状、その他容器状に成形したものである。当該穀物保存バッグが例えば方形の袋状である場合、その一辺の長さは例えば $0.5 \sim 2 \text{ m}$ である。

[0265] (サイレージフィルム)

サイレージフィルムとは、サイレージの製造・包装等に用いられるフィルムである。牧草などを嫌気性条件下で発酵させて得られるサイレージは、家畜の飼料等に用いられる。サイレージフィルムを用いるサイロの形態は特に限定されず、バンカーサイロ、地下型（もしくは半地下型）サイロ、バッグサイロ、チューブサイロ、スタックサイロ、ラップサイロなどの種々の形態が挙げられる。

[0266] 例えばラップサイロを作成する場合には、まず牧草を所望の容量（たとえば $0.1 \sim 50 \text{ m}^3$ 、好ましくは $1 \sim 30 \text{ m}^3$ ）に成形する。例えば円筒状のロールベールサイロの場合、その大きさは通常直径 $0.5 \sim 3 \text{ m}$ 、好ましくは $1 \sim 2 \text{ m}$ 、高さは通常 $0.5 \sim 3 \text{ m}$ 、好ましくは $1 \sim 2 \text{ m}$ である。ついで、通常のラップ巻きつけ機を使用してサイレージフィルムを成形した牧草に巻きつけ、牧草を密封する。

[0267] <チューブ>

本発明のチューブは、本発明の成形体を備える。当該チューブは、本発明の成形体からなるチューブであってよい。すなわち、本発明の成形体の一実施形態は、チューブであってよい。当該チューブは、環境負荷が低く、ガスバリア性、外観及び生産性も良好である。

[0268] 本発明のチューブの製造方法は特に限定されず、例えば、共押出成形、共射出成形、押出コーティング等の溶融成形により、直接チューブ状に成形する方法、本発明のフィルムまたはシートを熱溶着してチューブ状に成形する方法、本発明のフィルムまたはシートを、接着剤を用いてラミネートしてチューブ状に成形する方法等が挙げられる。

[0269] <パイプ>

本発明のパイプは、本発明の成形体を備える。当該パイプは、本発明の成形体からなるパイプであってよい。すなわち、本発明の成形体の一実施形態は、パイプであってよい。当該パイプは環境負荷が低く、ガスバリア性、外観及び生産性も良好である。当該パイプは、長期使用における酸化劣化を抑制する観点から、ガスバリア樹脂組成物に酸化防止剤（D）を含むことが好

ましい。上記酸化防止剤としては、高温での使用における酸化劣化を抑制する観点からヒンダードアミン基を有する化合物及び／またはヒンダードフェノール基を有する化合物であることが好ましい。また、当該パイプは、耐屈曲性の観点から、ガスバリア性樹脂組成物に熱可塑性エラストマー（G）を含むことが好ましく、変性熱可塑性エラストマー（g 2）を含むことがより好ましい。

[0270] 当該パイプの用途は特に限定されず、例えば温水循環用パイプ、断熱多層パイプ、燃料パイプ等として使用することができる。

[0271] 本発明のパイプは、単層パイプであってもよく、多層パイプであってもよいが、多層パイプであることが好ましい。多層パイプの層構成としては、上記成形体（多層構造体A）の層構成を採用することができる。

[0272] <温水循環用パイプ>

多層パイプが温水循環用パイプとして用いられる場合には、層（2）を最外層とする層（1）／層（3）／層（2）の3層構成が一般的に採用される。これは、既存の架橋ポリオレフィンなど単層パイプの製造ラインに、ガスバリア樹脂組成物と接着性樹脂の共押出コーティング設備を付加することにより、容易に多層パイプの製造ラインに転用でき、実際に多くのパイプメーカーがこの構成を採用しているためである。

[0273] 層（1）の両側にポリオレフィン層などを設けて、層（1）を中間層として使用することは、層（1）の傷付き防止などに有効である。しかしながら、多層パイプを床暖房パイプなどの温水循環用パイプとして用いる場合には、通常床下に埋設されるため、物理的な衝撃による層（1）の傷付きなどのリスクは比較的小さく、むしろガスバリア性の観点から、層（1）を最外層に配することが望ましい。ガスバリア樹脂組成物は大きな湿度依存性を示し、高湿度条件下ではバリア性が低下する。このため、層（1）を最外層に配することにより、主として層（1）が水と接触するパイプ内表面より最も遠い場所に位置することとなり、多層パイプのバリア性能面からは最も有利な層構成となる。一方で、一般的にEVOH層を最外層に配する場合、空気と

直接接触するため、酸化劣化の影響を受けやすい。このような環境下において、ヒンダードアミン基を有する化合物及び／またはヒンダードフェノール基を有する酸化防止剤を含むガスバリア樹脂組成物を用いた場合、高温下でも酸化劣化しにくい最外層に配することとなるため、良好なバリア性を有しつつ酸化劣化によるクラックの発生を低減した多層パイプを提供するという効果がより有効に発揮される。

[0274] <断熱多層パイプ>

多層パイプが地域冷暖房などの断熱多層パイプに用いられる場合には、層（１）を層（２）より内側に配する層（２）／層（３）／層（１）の３層構成（以下、積層体１と略称することがある）、もしくは層（１）の傷付き防止の観点から層（２）／層（３）／層（１）／層（３）／層（２）の５層構成（以下、積層体２と略称することがある）を有することが好ましい。

[0275] 地域冷暖房などの断熱多層パイプは、層（１）（ガスバリア樹脂組成物から形成される層）に加え、通常、断熱発泡体層をさらに備える。断熱多層パイプの構成は特に限定されないが、例えば、内側から、内管、内管の周りを覆う断熱発泡体層、そして外層として上記積層体１又は２の順で配置されることが好ましい。

[0276] 内管に使われるパイプの種類（素材）、形状及び大きさは、ガスや液体などの熱媒体を輸送できるものであれば特に限定はなく、熱媒体の種類や、配管材の用途及び使用形態等に応じて適宜選択することができる。具体的には、鋼、ステンレス、アルミニウム等の金属、ポリオレフィン（ポリエチレン、架橋ポリエチレン（PEX）、ポリプロピレン、ポリ１－ブテン、ポリ４－メチル－１－ペンテンなど）、及び上記積層体１又は２などが挙げられ、これらの中でも架橋ポリエチレン（PEX）が好適に用いられる。

[0277] 断熱発泡体には、ポリウレタンフォーム、ポリエチレンフォーム、ポリスチレンフォーム、フェノールフォーム、ポリイソシアヌレートフォームを用いることができ、断熱性能向上の観点から、ポリウレタンフォームが好適に用いられる。

[0278] 断熱発泡体の発泡剤としてはフロンガス、各種代替フロン、水、塩化炭化水素、炭化水素、二酸化炭素等が用いられるが、発泡効果、環境への影響の観点から炭化水素、具体的にはn-ペンタン、シクロペンタンが好適に用いられる。

[0279] 断熱多層パイプの製造方法としては、例えば、熱媒体を輸送する内管を、パイプ状の外層の中に入れて内管をスペーサーで固定し二重管とした後、内管と外層の間隙部に各種発泡体原液を注入し、発泡及び固化させる方法が挙げられる。上記スペーサーの素材は特に限定されないが、スペーサーによる内管及び外層への傷を減らすため、ポリエチレン又はポリウレタンであることが好ましい。

[0280] (燃料用パイプ)

本発明のパイプが燃料用パイプに用いられる場合には、本発明のガスバリア樹脂組成物からなる層は、熱可塑性エラストマー（G）をさらに含有することがより好ましい場合がある。熱可塑性エラストマー（G）を含有することにより、パイプの耐クラック性等がより高まる。

[0281] 燃料用パイプに用いられる場合には、最内側層は導電性であるように形成される。そのために、最内側層の熱可塑性樹脂に、導電性添加物、例えば、カーボンブラックまたはグラファイト繊維が混合される。

[0282] (パイプの製造方法)

以下、本発明のパイプ、具体的には多層パイプの製造方法について説明する。多層パイプは、例えば、架橋ポリオレフィンなどの単層パイプの上にガスバリア樹脂組成物と接着性樹脂を共押出コーティングすることにより製造することができる。単層パイプ上にガスバリア樹脂組成物と接着性樹脂の共押出コーティングを実施する際は、単純に単層パイプ上にガスバリア樹脂組成物と接着性樹脂の溶融したフィルムをコートしても良いが、単層パイプとコート層の間の接着力が不十分な場合があり、長期間の使用中にコート層が剥離してガスバリア性を失う可能性がある。その対策としては、コート前にコートするパイプの表面をフレーム処理及び／又はコロナ放電処理すること

が有効である。

[0283] 多層パイプを製造するためのその他の多層成形方法としては、樹脂層の種類に対応する数の押出機を使用し、この押出機内で熔融された樹脂の流れを重ねあわせた層状態で同時押出成形する、いわゆる共押出成形により実施する方法が挙げられる。また、ドライラミネーションなどの多層成形方法も採用され得る。

[0284] 多層パイプの製造方法は、成形直後に10～70℃の水で冷却を行う工程を含むとよい。すなわち、熔融成形後、層(1)が固化する前に10～70℃の水で冷却することにより、層(1)を固化させることが望ましい。冷却水の温度が低すぎると、続く二次加工工程において多層パイプを屈曲させる場合に、屈曲部の層(1)に歪みによるクラックが生じやすい。歪みによるクラックが生じやすくなる原因の詳細は明らかでないが、成形物中の残留応力が影響しているものと推測される。この観点から、冷却水の温度は15℃以上がより好ましく、20℃以上がさらに好ましい。一方、冷却水の温度が高すぎても、二次加工の際に屈曲部の層(1)に歪みによるクラックを生じやすい。この原因の詳細も十分に解明されていないが、層(1)の結晶化度が大きくなりすぎるためと推定される。この観点より冷却水の温度は60℃以下がより好ましく、50℃以下がさらに好ましい。

[0285] 上記の方法で得られた多層パイプを二次加工することにより、各種成形体を得ることができる。二次加工法としては、特に限定されず、公知の二次加工法を適宜用いることができるが、例えば、多層パイプを80～160℃に加熱した後所望の形に変形させた状態で、1分～2時間固定することにより加工する方法が挙げられる。

[0286] <熱成形容器>

本発明の熱成形容器は、本発明の成形体を備える。当該熱成形容器は、本発明の成形体からなる熱成形容器であってよい。すなわち、本発明の成形体の一実施形態は、熱成形容器であってよい。当該熱成形容器は、環境負荷が低く、ガスバリア性、外観及び生産性も良好である。当該熱成形容器は、酸

素バリア性が要求される用途、例えば食品、化粧品、医化学薬品、トイレタリー等の種々の分野で利用される。この熱成形容器は、例えば単層または多層のフィルムまたはシートを熱成形することで、収容部を有するものとして形成される。

[0287] (収容部)

収容部は、食品等の内容物を収容する部分である。この収容部の形状は、内容物の形状に対応して決定される。具体的には、当該熱成形容器は、例えばカップ状容器、トレイ状容器、バッグ状容器、ボトル状容器、パウチ状容器等として形成される。

[0288] 収容部の形態は、一つの指標として、絞り比 (S) で表すことができる。

ここで、絞り比 (S) とは、容器の最深部の深さを容器の開口に内接する最大径の円の直径で割った値である。すなわち、絞り比 (S) は、値が大きいほど底の深い容器であり、値が小さいほど底が浅い容器であることを意味する。例えば、熱成形容器がカップ状である場合には、絞り比 (S) が大きく、トレイである場合には絞り比 (S) が小さい。なお、内接する最大径の円の直径は、例えば収容部の開口が円形である場合には円の直径、楕円である場合には短径 (短軸長さ)、長方形である場合には短辺の長さである。

[0289] 絞り比 (S) は、フィルムまたはシート厚みによって好適値が異なる。本発明の熱成形容器がフィルムを熱成形したものである場合、絞り比 (S) としては 0.2 以上が好ましく、0.3 以上がより好ましく、0.4 以上がさらに好ましい。一方、当該熱成形容器がシートを成形したものである場合、絞り比 (S) としては 0.3 以上が好ましく、0.5 以上がより好ましく、0.8 以上がさらに好ましい。

[0290] 本発明の熱成形容器において、層 (1) の一方の面側に積層される他の層の合計厚み I と、層 (1) の他方の面側に積層される他の層の合計厚み O との厚み比 (I/O) の下限としては、 $1/99$ が好ましく、 $30/70$ がより好ましい。また、上記 I/O の上限としては、 $70/30$ が好ましく、 $55/45$ がより好ましい。なお、熱成形容器の全層又は単層の厚みは、ミク

ロトームを用いて熱成形容器の複数箇所から切り出したサンプルについて、光学顕微鏡観察により測定した厚みの平均値である。

- [0291] 本発明の熱成形容器の全体平均厚みの下限としては、 $300\mu\text{m}$ が好ましく、 $500\mu\text{m}$ がより好ましく、 $700\mu\text{m}$ がさらに好ましい。また、当該熱成形容器の全体平均厚みの上限としては、 $10000\mu\text{m}$ が好ましく、 $8500\mu\text{m}$ がより好ましく、 $7000\mu\text{m}$ がさらに好ましい。なお、全体平均厚みは、熱成形容器の収容部における全層の厚みをいう。全体平均厚みを上記上限以下とすることで、熱成形容器の製造コストを抑制することができる。一方、全体平均厚みを上記下限以上とすることで、十分な剛性を保ち、熱成形容器が破壊され難くなる。

- [0292] (熱成形容器に用いる多層シートの製造方法)

本発明の熱成形容器の製造に用いる単層または多層のフィルム等の一つである多層シートの製造方法について説明する。多層シートは、共押出成形装置を用いて形成できる。この多層シートは、例えば各層を形成するガスバリア樹脂組成物や他の樹脂などをそれぞれ別々の押出機に仕込み、これらの押出機で共押出することで所定の層構成を有するものとして形成できる。

- [0293] 各層の押出成形は、一軸スクリーを備えた押出機を所定の温度で運転することにより行われる。層(1)を形成する押出機の温度は、例えば 170°C 以上 260°C 以下とされる。また、層(2)～層(4)を形成する押出機の温度は、例えば 150°C 以上 260°C 以下とされる。

- [0294] (熱成形)

本発明の熱成形容器は、多層シート等を加熱して軟化させた後に、金型形状に成形することで形成できる。熱成形方法としては、例えば真空又は圧空を用い、必要によりプラグを併せ用いて金型形状に成形する方法(ストレート法、ドレープ法、エアスリップ法、スナップバック法、プラグアシスト法等)、プレス成形する方法などが挙げられる。成形温度、真空度、圧空の圧力、成形速度等の各種成形条件は、プラグ形状や金型形状、原料樹脂の性質等により適当に設定される。

[0295] 成形温度は、成形するのに十分なだけ樹脂が軟化できる温度であれば特に限定されず、多層シート等の構成によってその好適な温度範囲は異なる。なお、この加熱温度は、通常、樹脂の融点よりも低い。具体的な多層シート等の加熱温度の下限は通常50℃であり、60℃が好ましく、70℃がより好ましい。加熱温度の上限は例えば180℃であり、160℃であってもよい。

[0296] (熱成形容器の層構成)

本発明の熱成形容器は、少なくとも層(1)を備えていればよく、単層からなってもよいし複数層からなってもよい。熱成形容器が複数層である場合の層構成は、用途等に応じて適宜設定すればよい。

[0297] 本発明の熱成形容器が複数層からなる場合の層構成としては、層(2)を最外層に配置することが好ましい。すなわち、収容部の内表面から外表面向かって、層(2)/層(3)/層(1)/層(3)/層(2)(以下、「(内表面)(2)/(3)/(1)/(3)/(2)(外表面)」のように表記する)が耐衝撃性の観点から好ましい。また、回収層である層(4)を含む場合の層構成としては、例えば

(内表面)(2)/(3)/(1)/(3)/(4)/(2)(外表面)

、

(内表面)(2)/(4)/(3)/(1)/(3)/(4)/(2)(外表面)、

(内表面)(4)/(3)/(1)/(3)/(4)(外表面)

等が挙げられる。なお、これらの層構成において層(2)の代わりに層(4)を備える層構成であってもよい。なお、層(1)～層(4)がそれぞれ複数用いられている場合、それぞれの層を構成する樹脂は同一でも異なってもよい。

[0298] <カップ状容器>

次に、本発明の熱成形容器について、図1及び図2に示すカップ状容器を例にとって、具体的に説明する。但し、カップ状容器は熱成形容器の一例に

過ぎず、以下のカップ状容器の説明は、本発明の範囲を限定するものではない。

[0299] 図1及び図2のカップ状容器1は、収容部としてのカップ本体2、及びフランジ部3を備える。このカップ状容器1は、カップ本体2に内容物を収容し、カップ本体2の開口4を塞ぐようにフランジ部3に蓋7をシールすることで使用される。この蓋7としては、例えば樹脂フィルム、金属箔、金属樹脂複合フィルム等が挙げられ、これらの中で、樹脂フィルムに金属層を積層した金属樹脂複合フィルムが好ましい。樹脂フィルムとしては、例えばポリエチレンフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム等が挙げられる。金属層は特に限定されず、金属箔及び金属蒸着層が好ましく、ガスバリア性及び生産性の観点からアルミニウム箔がより好ましい。

[0300] カップ状容器1は、通常、多層シートを熱成形することで得られる。この多層シートは、少なくとも層(1)を備え、この層(1)に他の層が積層されることが好ましい。他の層としては、例えば層(2)、層(3)、層(4)等が挙げられる。多層シートの層構造の具体例は、上述した通りである。

[0301] (カップ状容器の製造方法)

カップ状容器1は、図3に示すように連続多層シート21を加熱装置30により加熱して軟化させた後に、金型装置40を用いて熱成形することで製造される。

[0302] (加熱装置)

加熱装置30は、一对のヒーター(ヒーター31及びヒーター32)を備えるものであり、これらのヒーター31及びヒーター32の間を連続多層シート21が通過可能とされている。なお、加熱装置30としては、熱プレスにより加熱するものを用いることもできる。

[0303] (金型装置)

金型装置40は、プラグアシスト法による熱成形に適するものであり、チャンバー(図示略)内に収容される下型50及び上型51を備える。下型50及び上型51は、それぞれ個別に上下方向に移動可能であり、離間状態に

において、これらの下型５０及び上型５１の間を連続多層シート２１が通過可能とされている。下型５０は、カップ状容器１の収容部を形成するための複数の凹部５２を有する。上型５１は、下型５０に向けて突出する複数のプラグ５３を備える。複数のプラグ５３は、下型５０の複数の凹部５２に対応した位置に設けられている。各プラグ５３は、対応する凹部５２に挿入可能である。

[0304] （熱成形）

まず、図３及び図４（Ａ）に示すように、加熱装置３０により軟化させた連続多層シート２１に対して、下型５０を上動させることで下型５０に密着させると共に連続多層シート２１を若干持ち上げて連続多層シート２１にテンションを付与する。次に、図４（Ｂ）に示すように、上型５１を下動させることでプラグ５３を凹部５２に挿入する。

[0305] 続いて、図４（Ｃ）に示すように、上型５１を上動させてプラグ５３を凹部５２から離間させた後にチャンバー（図示略）内を真空引きし、連続多層シート２１を凹部５２の内面に密着させる。その後、エアの噴射により成形部を冷却することで形状を固定する。続いて、図４（Ｄ）に示すように、チャンバー（図示略）内を大気開放すると共に下型５０を下動させて下型５０を離型することで一次成形品が得られる。この一次成形品を切断することで、図１及び図２に示すカップ状容器１が得られる。

[0306] ＜熱成形容器のその他の実施形態＞

本発明の熱成形容器は、上述した形態に限定されず、トレイ状容器も本発明の熱成形容器に含まれる。トレイ状容器も、上述したカップ状容器等と同様の方法により製造することができる。当該トレイ状容器は、食品トレイ等として好適に用いられる。

[0307] ＜ブロー成形容器＞

本発明のブロー成形容器は、本発明の成形体を備える。当該ブロー成形容器は、本発明の成形体からなるブロー成形容器であってよい。すなわち、本発明の成形体の一実施形態は、ブロー成形容器であってよい。当該ブロー成

形容器は環境負荷が低く、バリア性、外観及び生産性も良好である。当該ブロー成形容器は、ガスバリア性、耐油性等が要求される各種容器に使用できる。

[0308] 本発明のブロー成形容器は、例えば、容器内部表面から容器外部表面に向かって、層（２）、層（３）、層（１）、層（３）、層（４）、層（２）の順（以降、（内）２／３／１／３／４／２（外）のように表す）、（内）２／３／１／３／２（外）、（内）２／４／３／１／３／４／２（外）、（内）４／３／１／３／４（外）等の層構造のものを採用することができる。なお、層（２）の代わりに層（４）を備える構成でもよく、層（１）～（４）がそれぞれ複数用いられている配置の場合、それぞれの層を構成する樹脂は同一でも異なってもよい。

[0309] 本発明のブロー成形容器は、ガスバリア樹脂組成物を用いてブロー成形する工程を有する製造方法により製造することが好ましい。ブロー成形は、ダイレクトブロー成形、インジェクションブロー成形、シートブロー成形、フリーブロー成形等の公知の方法により行うことができる。

[0310] 具体的には、例えば層（１）を形成するガスバリア樹脂組成物ペレット、及び必要に応じて他の各層を形成する各樹脂を用い、ブロー成形機にて１００℃～４００℃の温度でブロー成形し、金型内温度１０℃～３０℃で１０秒間～３０分間冷却する。これにより、ブロー成形された中空容器を成形できる。ブロー成形の際の加熱温度は、１５０℃以上であってよく、１８０℃又は２００℃以上であってよい。また、この加熱温度は、ガスバリア樹脂組成物の融点以上であってよい。一方、この加熱温度の上限は３５０℃であってよく、３００℃又は２５０℃であってよい。本発明のブロー成形容器は、燃料容器や各種ボトル等の種々の用途で利用される。

[0311] <燃料容器>

本発明のブロー成形容器は、燃料容器として使用できる。本発明の燃料容器はフィルター、残量計、バッフルプレート等を備えていてもよい。本発明の燃料容器は、本発明のブロー成形容器を備えることで、環境負荷が低く、

バリア性、外観及び生産性も良好であり、燃料容器として好適に用いられる。ここで、燃料容器とは、自動車、オートバイ、船舶、航空機、発電機、工業用若しくは農業用機器等に搭載された燃料容器、又はこれら燃料容器に燃料を補給するための携帯用燃料容器、さらには、燃料を保管するための容器を意味する。また、燃料としては、ガソリン、特にメタノール、エタノール又はMTBE等をブレンドした含酸素ガソリン等が代表例として挙げられるが、その他、重油、軽油、灯油等も含まれるものとする。これらうち、本発明の燃料容器は、含酸素ガソリン用燃料容器として特に好適に用いられる。

[0312] <ボトル容器>

本発明のブロー成形容器は、ボトル容器として使用できる。本発明のボトル容器は、カバーフィルム、キャップ等、本発明のブロー成形容器以外の構成をさらに備えていてもよい。本発明のボトル容器の成形方法は例えば、ダイレクトブロー成形及びインジェクションブロー成形が挙げられる。ボトル状に成形した本発明のブロー成形容器は、環境負荷が低く、バリア性、外観及び生産性も良好であるため、食品、化粧品などのボトル容器に好適に用いられる。

[0313] <紙容器>

本発明の紙容器は、本発明の成形体を備える。当該紙容器は、本発明の成形体からなる紙容器であってよい。すなわち、本発明の成形体の一実施形態は、紙容器であってよい。紙容器は紙基材を含む成形体からなり、カートンあるいはカップ等の形状に加工されることで作成される。かかる紙容器は、各種飲料等を長期に保存することが可能である。

[0314] 紙基材を含む成形体は、例えば、Tダイ法による押出コーティングで形成されることにより高速度での製膜が可能である。

[0315] <単層フィルム>

本発明の単層フィルムは、本発明のガスバリア樹脂組成物から形成されるフィルムである。すなわち、当該単層フィルムは、本発明のガスバリア樹脂組成物から形成される層のみからなるフィルムである。当該単層フィルムは

環境負荷が低く、ガスバリア性も良好である。また、当該単層フィルムは、無機粒子（C）を含む本発明のガスバリア樹脂組成物から形成されている場合、耐破断性等も良好である。当該単層フィルムの平均厚みは、例えば $1\ \mu\text{m}$ 以上 $300\ \mu\text{m}$ 未満であることが好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 未満であることがより好ましい。当該単層フィルムは、各種包装材などとして好適に用いることができる。

[0316] 本発明の単層フィルムの、JIS B0601に準拠して測定される少なくとも一方の表面の算術平均粗さ（Ra）及び輪郭曲線要素の平均長さ（RSm）の好適範囲は、上記した本発明のフィルム等の範囲と同様である。

[0317] 本発明の単層フィルムは、無延伸フィルムであってもよく、延伸フィルムであってもよいが、延伸されていることが好ましい場合もある。延伸されていることでガスバリア性や強度等が向上する傾向となる。さらに、本発明の単層フィルムが延伸フィルムである場合、破断する可能性が低いため、生産性が良好である。一方、無延伸である場合は、熱融着性が良好となる傾向がある。従って、後述するヒートシール用フィルムとして用いる場合は、無延伸である方が好ましい。

[0318] 本発明の単層フィルムは、上記した本発明のフィルム等の製造方法と同様の方法で製造できる。当該単層フィルムは、食品包装容器、医薬品包装容器、工業薬品包装容器、農薬包装容器等の各種包装容器の材料として好適に用いられる。

[0319] <多層フィルム>

本発明の多層フィルムは、本発明のガスバリア樹脂組成物から形成される層を少なくとも1層備える多層フィルムである。当該多層フィルムの層数の下限としては、2であってよいが、3が好ましい。また、当該多層フィルムの層数の上限としては、例えば1000であってよく、100であってもよく、20又は10であってもよい。当該多層フィルムは、通常、本発明のガスバリア樹脂組成物からなる層と他の層とを積層して得られる。当該多層フィルムの層構成としては、本発明のガスバリア樹脂組成物以外の樹脂からな

る層をx層、本発明のガスバリア樹脂組成物層をy層、接着性樹脂層をz層、「/」を接着層又は直接積層を意味するものとする、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よいし、回収樹脂を他の樹脂からなる層に混合してもよい。多層フィルムの各層の厚さ構成は、成形性及びコスト等の観点から、全層厚さに対するy層の厚さ比が通常2～20%である。なお、上記接着層は、接着性樹脂又はその他の接着剤から形成される層である。

[0320] 上記x層に使用される樹脂としては、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、多層構造体Aの説明で例示したものなどが挙げられる。上記z層に使用される接着性樹脂としては、多層構造体Aの説明で例示したものなどが挙げられる。多層フィルムには、さらに別の層が積層されていてもよい。

[0321] 多層フィルムを得る方法としては、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フィルムに対して、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、再加熱後に二次加工成形を行い、目的とする成形体構造にしてよい。また、多層フィルムに対して、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、延伸された多層フィルムを得ることもできる。

[0322] 本発明の単層フィルム又は多層フィルムを用いた成形体としては、容器（袋、カップ、チューブ、トレー、ボトル等）、燃料容器、パイプ、繊維、飲食品用包装材、容器用パッキング材、医療用輸液バッグ材、タイヤ用チューブ材、靴用クッション材、バッグインボックス用内袋材、有機液体貯蔵用タンク材、有機液体輸送用パイプ材、暖房用温水パイプ材（床暖房用温水パイ

プ材等)、化粧品用包装材、デンタルケア用包装材、医薬品用包装材、包材用子部品(キャップ、バッグインボックスのコック部分など)、農薬ボトル、農業用フィルム(温室用フィルム、土壌燻蒸用フィルム)、穀物保管用袋、ジオメンブレン、真空断熱板外袋、壁紙又は化粧板、水素、酸素等のガスタンク等を挙げることができる。

[0323] <蒸着フィルム>

本発明の蒸着フィルムは、本発明の単層フィルムまたは多層フィルムと、無機蒸着層とを備える。具体的に本発明の蒸着フィルムは、本発明の単層フィルム、または上記ガスバリア樹脂組成物から形成される層の少なくとも1層を最外層として備える本発明の多層フィルムと、上記単層フィルムまたは多層フィルムにおける本発明のガスバリア樹脂組成物から形成される層の表出面に積層される少なくとも1層の無機蒸着層とを備える。当該蒸着フィルムにおいては、本発明のガスバリア樹脂層から形成される層上に、無機蒸着層が直接積層されている。

[0324] 無機蒸着層は、金属や無機酸化物などの無機物からなり、酸素や水蒸気に対するガスバリア性を有する層である。本発明のガスバリア樹脂組成物は、通常の熱可塑性樹脂と比べて金属や無機酸化物との親和性が高く、緻密で欠陥のない無機蒸着層を形成することができる。また、該ガスバリア樹脂組成物がガスバリア性を有しているため、屈曲等によって無機蒸着層に欠陥が生じた際にも、ガスバリア性の低下を抑制できる。さらに、該ガスバリア樹脂組成物が無機粒子(C)を含む場合、蒸着欠点が生じ難く、かつ、無機蒸着層との密着強度に優れた蒸着フィルムを製造することができる。したがって、該ガスバリア樹脂組成物から形成される層の少なくとも一方の面上に直接無機蒸着層が積層された構成を有する本発明の蒸着フィルムは、蒸着欠点が生じ難く、かつ、無機蒸着層との密着強度に優れる。

[0325] 無機蒸着層は、アルミニウムを主成分とする金属蒸着層、及びアルミナ又はシリカを主成分とする無機酸化物蒸着層のいずれかであることが好ましい。遮光性を付与する場合には金属蒸着層が好ましいが、包装材料としての内

容物の視認性やレンジ適正、粉碎物を溶融成形する際にゲルやブツの発生を抑制できる観点からは、無機酸化物蒸着層が好ましい。

[0326] 金属蒸着層は、一般にはアルミニウムを主成分とする層である。金属蒸着層におけるアルミニウム原子の含有量は50モル%以上が好ましく、70モル%以上がより好ましく、90モル%以上がさらに好ましく、95モル%以上が特に好ましい。金属蒸着層の平均厚みは120nm以下が好ましく、100nm以下がより好ましく、90nm以下がさらに好ましい。また、金属蒸着層の平均厚みは25nm以上が好ましく、35nm以上がより好ましく、45nm以上がさらに好ましい。なお、金属蒸着層の平均厚みとは、電子顕微鏡により測定される金属蒸着層断面の任意の10点における厚みの平均値である。

[0327] 無機酸化物蒸着層は、無機酸化物、例えば、ケイ素、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、カリウム、スズ、ナトリウム、ホウ素、チタン、鉛、ジルコニウム、イットリウム等の酸化物、好ましくはアルミナ又はシリカの蒸着膜が挙げられる。無機酸化物蒸着層の平均厚みは60nm以下が好ましく、50nm以下がより好ましく、40nm以下がさらに好ましい。また、無機酸化物蒸着層の平均厚みは10nm以上が好ましく、15nm以上がより好ましく、20nm以上がさらに好ましい。なお、無機酸化物蒸着層の平均厚みとは、電子顕微鏡により測定される無機酸化物蒸着層断面の任意の10点における厚みの平均値である。

[0328] 無機蒸着層は、公知の物理的蒸着法や化学的蒸着法により蒸着できる。具体的には、多層構造体Aの説明で例示した方法等が挙げられる。

[0329] 無機蒸着層は、より寸法安定性の高い層に蒸着された方が蒸着時の欠陥が生じにくく高いガスバリア性を発現することができる。寸法安定性の観点より無機蒸着層を積層するガスバリア樹脂組成物から形成される層は延伸されていることが好ましく、延伸後に熱処理を施すことがさらに好ましい。

[0330] 本発明の蒸着フィルムの層数の下限は、2である。すなわち、当該蒸着フィルムは、本発明の多層フィルムの一態様である。また、当該蒸着フィルム

の層数の上限は、多層フィルムと同様に例えば1000であってよく、100であってよく、20、10、5又は4であってよい。

[0331] 本発明の蒸着フィルムの層構成としては、本発明のガスバリア樹脂組成物以外の樹脂からなる層をx層、本発明のガスバリア樹脂組成物から形成される層をy層、接着性樹脂層をz層、無機蒸着層をv層とすると、例えばy/v、v/y/v、x/y/v、x/z/y/v、v/y/z/x/z/y/v等が挙げられる。

[0332] <多層構造体B>

本発明の蒸着フィルムは、本発明のガスバリア樹脂組成物から形成される層に隣接する最外層として無機蒸着層を有する。一方、当該蒸着フィルムの無機蒸着層上に他の層をさらに積層した多層構造体として用いることもできる。すなわち、本発明の多層構造体Bは、本発明の蒸着フィルムと、当該蒸着フィルムにおける無機蒸着層上に積層される他の層（熱可塑性樹脂層等）とを備える。他の層としては特に限定されず、多層構造体Aの説明で例示した各種熱可塑性樹脂の層などが挙げられる。当該多層構造体Bは、無機蒸着層含有多層フィルムであってよい。当該多層構造体Bは、上記した本発明の多層構造体Aの一形態に含まれる。

[0333] 本発明の多層構造体Bの層数の下限は、例えば3である。また、当該多層構造体Bの層数の上限は、例えば1000であってよく、100であってよく、20、10、5又は4であってよい。

[0334] 本発明の多層構造体Bの層構成としては、本発明のガスバリア樹脂組成物以外の樹脂からなる層をx層、本発明のガスバリア樹脂組成物層をy層、接着性樹脂層をz層、無機蒸着層をv層とすると、例えばx/v/y、x/v/y/v、x/y/v/x、x/v/y/v/x、x/z/v/y、x/z/y/v/z/x、x/z/v/y/v/z/x等が挙げられる。

[0335] 本発明の蒸着フィルム及び多層構造体Bは特に優れたバリア性を要求される包装材に好適に用いられる。具体的には容器（袋、チューブ、蓋材等）、飲食品用包装材、医療用輸液バッグ材、タイヤ用チューブ材、バッグインボ

ックス用内袋材、化粧品用包装材、デンタルケア用包装材、医薬品用包装材、農業用フィルム（温室用フィルム、土壌燻蒸用フィルム）、穀物保管用袋、ジオメンブレン、真空断熱板外袋等を挙げることができる。

[0336] <ヒートシール用フィルム>

本発明の単層フィルム、多層フィルム、蒸着フィルムまたは多層構造体Bは、ヒートシール用のフィルムであることが好ましい。すなわち、本発明のヒートシール用フィルムは、本発明の単層フィルム、多層フィルム、蒸着フィルムまたは多層構造体Bを備える。本発明のヒートシール用フィルムが多層である場合の具体的層構成としては、上述した多層構造体Bの層構成と同じものが挙げられる。ヒートシール用フィルムにおいては、最表層が熱融着層として機能する。熱融着層は、本発明の単層フィルムからなる層（ガスバリア樹脂組成物から形成される層）であってもよいし、他の熱可塑性樹脂等から形成される層であってもよい。

[0337] 本発明のヒートシール用フィルムにおいては、少なくとも1層の本発明の単層フィルムが最表層として設けられていることが好ましい。このような形態のヒートシール用フィルムにおいては、本発明の単層フィルム層が熱融着層として利用できる。本発明の単層フィルムは、上述のように香り成分などの吸着を効果的に抑制できる。したがって、本発明の単層フィルムが熱融着層であり、該単層フィルムを最表層に備えるヒートシール用フィルムを用いた包装材は、内容物の香り成分を効率的に保持することができる。

[0338] 本発明の単層フィルムが良好な熱融着性を示すためには、ガスバリア樹脂組成物を構成するEVOHの平均のエチレン単位含有量の下限は25モル%が好ましく、30モル%がより好ましく、40モル%がさらに好ましい。上記エチレン単位含有量の上限は60モル%が好ましく、55モル%がより好ましい。

[0339] 本発明のヒートシール用フィルムは、本発明の単層フィルムが熱融着層（最表層）として設けられている場合、上述のように香り成分等に対する優れた非吸着性を有しており、包装袋用として好適に用いることができる。

[0340] 本発明のヒートシール用フィルムにおいて、熱融着層（最表層）同士を対面させ、熱板式ヒートシーラーを用いて温度185℃、圧力0.1MPaの条件で1秒間圧着して得られるヒートシール強度が10N/15mm以上であると好ましい。なお、対面させる熱融着層同士は同じであってもよいし異なってもよい。当該ヒートシール用フィルムは、ヒートシールにより優れたヒートシール強度を得ることができ、高い保香性を備える包装袋用のヒートシール用フィルムとして好適に用いることができる。なお、このヒートシール強度はJIS-Z1707に準拠して測定した値である。

[0341] (包装袋)

本発明のヒートシール用フィルムは、熱融着層同士を重ねてヒートシールすることにより、この熱融着層を内側とした容器及び包装体（袋、カップ、チューブ、トレイ、ボトル等）とすることができる。上述のように、当該ヒートシール用フィルムは、高い強度でヒートシールされることができ、また、本発明の単層フィルムが熱融着層として設けられている場合、熱融着層が香り成分の非吸着性に優れているため、これから得られる上記包装袋等は優れた保香性を発揮することができる。

[0342] ヒートシールする方法としては特に限定されず、公知の方法を用いることができ、例えば熱板式ヒートシーラー、インパルスシーラー、超音波シーラー、摩擦熱シーラー、誘電加熱シーラー等によりヒートシールする方法があげられる。ヒートシールする際の温度としては、特に限定されるものではないが、熱融着層の融点以上、（融点+30℃）以下であることがヒートシール強度と外観不良防止の点から好ましい。ヒートシールする圧力としては、特に限定されるものではないが、0.01MPa以上1.0MPa以下であることがヒートシール強度と外観不良防止の点から好ましい。ヒートシールする時間としては、特に限定されるものではないが、0.05秒以上5秒以下であることが、ヒートシール強度と生産性の点から好ましい。

[0343] 本発明のヒートシール用フィルムをヒートシールして包装袋等を成形する際の、該ヒートシール用フィルムの熱融着層の水分率としては、0.1質量

%以上4質量%以下が好ましく、0.2質量%以上3質量%以下がさらに好ましい。ヒートシールの際の熱融着層の水分率を上記範囲とすることで、シール部分の外観の維持や、シール強度の低下を抑えることができる。この水分率が上記上限以下であることで、ヒートシールの際に熱融着層中の水分の気化による発泡が生じにくくなり、その結果、ヒートシール部分の外観が向上したり、ヒートシール性が向上する。また、この水分率が上記下限以上であることで、包装袋等を成形した直後の非吸着性が向上する傾向がある。例えば成形直後に内容物を充填した場合に、内容物由来の香気成分が上記熱融着層に吸着され難くなる。

[0344] 包装袋における内容物（被包装物）としては、香り成分を含有した例えば食品、飲料、医薬品、化粧品、香料、トイレットリー製品等が挙げられ、特に、菓子、茶葉、コーヒー、香辛料及び煙草からなる群より選択される少なくとも1種であるとよい。当該包装袋は、上述のように優れた保香性を備える形態とすることができるため、特に保香性が必要とされる上記食品等の包装袋として好適である。

[0345] <包装材B>

本発明の包装材Bは、本発明の多層構造体（例えば多層構造体A）を備える。当該包装材Bは、本発明の多層構造体からなる包装材であってよい。当該包装材Bは、環境負荷が低く、ガスバリア性、外観及び生産性も良好である。

[0346] 本発明の包装材Bは、樹脂以外から形成される層、例えば紙層、金属層等を有していてもよい。当該包装材Bは、多層構造体そのままであってもよく、多層構造体が二次加工されたものであってもよい。二次加工することで得られる包装材としては例えば、（1）多層構造体を真空成形、圧空成形、真空圧空成形等、熱成形加工することにより得られるトレーカップ状容器、（2）多層構造体にストレッチブロー成形等を行って得られるボトル、カップ状容器、（3）多層構造体をヒートシールすることにより得られる袋状容器等が挙げられる。なお、二次加工法は、上記に例示した各方法に限定される

ことなく、例えば、ブロー成形等の上記以外の公知の二次加工法を適宜用いることができる。

[0347] 本発明の包装材Bは、例えば食品、飲料物、農薬や医薬等の薬品、医療器材、機械部品、精密材料等の産業資材、衣料などを包装するために使用される。特に、当該包装材Bは、酸素に対するバリア性が必要となる用途、包装材の内部が各種の機能性ガスによって置換される用途に好ましく使用される。当該包装材Bは、用途に応じて種々の形態、例えば縦製袋充填シール袋、真空包装袋、スパウト付パウチ、ラミネートチューブ容器、容器用蓋材等に形成される。

[0348] 特に、PA(E)を含むガスバリア樹脂組成物から形成された層を有する多層構造体を用いて当該包装材Bが形成されている場合、当該包装材Bは耐レトルト性に優れるため、ボイル殺菌用またはレトルト殺菌用の包装材として好ましく使用される。また、熱可塑性エラストマー(G)を含むガスバリア樹脂組成物から形成された層を有する多層構造体を用いて当該包装材Bが形成されている場合、当該包装材Bは耐屈曲性に優れるため、フレキシブルな包装材として有用である。フレキシブルな包装材としては、例えば縦製袋充填シール袋が挙げられる。

[0349] <縦製袋充填シール袋>

本発明の縦製袋充填シール袋は、本発明の多層構造体（例えば多層構造体A）を備える縦製袋充填シール袋である。縦製袋充填シール袋は、例えば、液体、粘稠体、粉体、固形バラ物、又は、これらを組み合わせた食品や飲料物などを包装するために用いられることが多い。当該縦製袋充填シール袋は、耐屈曲性に優れ、変形や衝撃などの物理的ストレスを受けた際にそのガスバリア性が維持される。

[0350] 縦製袋充填シール袋（Vertical form fill seal pouch）の一形態を図5に示す。図5の縦製袋充填シール袋101は、シール袋101の上端部111、下端部112及び胴体部115の三方でフィルム材110がシールされている。図示したシール袋101では、胴体

部 1 1 5 は、背面 1 2 0 を二つに分割するように上端部 1 1 1 から下端部 1 1 2 へと伸びる背面中央部に配置されている。上端部 1 1 1、下端部 1 1 2 及び胴体部 1 1 5 において、フィルム材 1 1 0 はその内面同士が接触する状態でシールされている。すなわち、胴体部 1 1 5 におけるシールの形態はいわゆる合掌貼りである。図 5 には示されていないシール袋 1 0 1 の前面（背面の反対側にある背面と同形状の面）は、背面 1 2 0 とは異なり、シールされた部分により分割されておらず、通常は内容物や商品を表示する面として用いられる。なお、シールされる胴体部 1 1 5 は、側端部 1 2 1、1 2 2 のいずれかに配置されることもあり、この場合は背面もシールされた部分により分割されることがない。図示したシール袋 1 0 1 は、背面 1 2 0 の幅の 2 倍（前面の幅と背面の幅の合計）に胴体部 1 1 5 でのシールに要する幅を加えた幅を有する 1 枚のフィルム材 1 1 0 が縦型製袋充填機に供給されて製造された袋である。上端部 1 1 1、下端部 1 1 2 及び胴体部 1 1 5 は、いずれも分岐がない直線状のシール部として形成されている。以上のように、縦製袋充填シール袋は、その一形態において、袋の前面及び背面の上辺に相当する上端部、下辺に相当する下端部、上端部から下端部に至るまでこれらの端部に垂直に伸びる胴体部の 3 つの部位において、1 枚のフィルム材がシールされて製袋されている。フィルム材 1 1 0 が、本発明の多層構造体を含む。

[0351] <バグインボックス用内容器>

本発明のバグインボックス用内容器は、本発明の多層構造体（例えば多層構造体 A）を備える。当該バグインボックス用内容器としては、例えば、液体注入口が他の樹脂組成物から成形され、容器本体が上記多層構造体で形成されたものを挙げることができる。当該バグインボックス用内容器は、例えば、本発明の多層構造体のフィルムやシートをヒートシールし、さらに液体注入口をヒートシールすることにより作成することができる。ヒートシールする方法は、通常のヒートシール条件を適宜選択することができる。

[0352] バグインボックスは、例えば、ダンボール箱の内部に、液体注入口を設けたフレキシブルなプラスチックの内容容器（バグインボックス用内容器）

を収納したものである。バッグインボックス用容器は、通常、輸送時等に繰り返しの屈曲に晒される。バッグインボックス用容器成形時には、屈曲箇所や密封栓の周囲の厚みを増すなどの加工を施してもよい。本発明のバッグインボックス用容器によれば、本発明の多層構造体を備えるため、優れた耐久性を発揮することができる。

[0353] <積層剥離容器>

本発明の積層剥離容器（デラミネーション容器）は、本発明の多層構造体（例えば多層構造体A）を備える。当該積層剥離容器に備わる多層構造体は、本発明のガスバリア樹脂組成物からなる層の一方の面に直接積層された、極性官能基を有さないポリオレフィンを主成分とする層をさらに有する。すなわち、当該積層剥離容器は、当該ガスバリア樹脂組成物からなる層の一方の面に上記ポリオレフィンを主成分とする層が直接積層された層構造を有する。このような構成であると、本発明のガスバリア樹脂組成物からなる層と、極性官能基を有さないポリオレフィンを主成分とする層との剥離性が良好となり、積層剥離容器として好適に用いることができる。極性官能基を有さないポリオレフィンを主成分とする層における極性官能基を有さないポリオレフィンが占める割合は、70質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、95質量%以上がさらに好ましく、実質的に極性官能基を有さないポリオレフィンのみから構成される層であることが好ましい。

[0354] 上記ポリオレフィンを主成分とする層は、極性官能基を有さないポリオレフィンのみから実質的になる層であってよい。極性官能基を有さないポリオレフィンとは、オレフィンの単独重合体又は共重合体であって、極性官能基を有さないものである。オレフィンの単独重合体又は共重合体としては、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）、エチレン-プロピレン（ブロック又はランダム）共重合体、ポリプロピレン（PP）、プロピレンと炭素数4～20の α -オレフィンとの共重合体、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重合体又は共重合体が好適に使用される。中でも、低密度ポリエチレン（LDPE）、ポリプロピレン（PP）、高密度ポリエチレン（HDPE）、エチレン-プロピレン（ブロック又はランダム）共重合体からなる群から選択される少なくとも1種がより好適に使用される。

[0355] 本発明の積層剥離容器における多層構造体は、本発明のガスバリア樹脂組成物からなる層の他方が、接着層を介して熱可塑性樹脂を主成分とする層と接着されてなることが好適な実施態様である。熱可塑性樹脂を主成分とする層における熱可塑性樹脂が占める割合は、70質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、95質量%以上がさらに好ましく、実質的に熱可塑性樹脂のみから構成される層であることが好ましい。このような構成とすることで、本発明の多層構造体、ひいては積層剥離容器の柔軟性及び強度を高めることができる。熱可塑性樹脂を主成分とする層を構成する熱可塑性樹脂は、ポリオレフィンが好ましく、このポリオレフィンは、上記極性官能基を有さないポリオレフィンと同じものであってもよく、不飽和カルボン酸又はその誘導体で変性された変性ポリオレフィン等であってもよい。不飽和カルボン酸又はその誘導体としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノエチルエステル、マレイン酸ジエチルエステル、フマル酸モノメチルエステルなどが挙げられる。これらは1種類を単独で用いても、2種以上を組合せて用いてもよい。

[0356] 接着層を構成する接着性樹脂としては、本発明の多層構造体Aにおける接着層の説明として例示したものなどが挙げられる。

[0357] 本発明の積層剥離容器（多層構造体）の層構成としては、本発明のガスバリア樹脂組成物からなる層をy、他の熱可塑性樹脂を主成分とする層をx、接着性樹脂を主成分とする層（接着層）をz、極性官能基を有さないポリオレフィンを主成分とする層をxで表す場合、

x/y

$$x / y / z / x$$

$$x / y / z / x / z / y$$

$$x / y / z / x / z / x$$

$$x / y / z / x / z / y / z / x$$

$$x / y / z / x / z / x / z / x$$

等の構造が挙げられる。

[0358] 本発明の積層剥離容器の製造方法としては、共押出ブロー成形法等が挙げられる。

[0359] 本発明の積層剥離容器を構成する本発明のガスバリア樹脂組成物からなる層の厚みは0.5 μm 以上が好ましく、1 μm 以上がより好ましく、5 μm 以上がさらに好ましい。当該ガスバリア樹脂組成物からなる層の厚みを0.5 μm 以上とすることで、ガスバリア性が良好となる傾向となる。また、当該ガスバリア樹脂組成物からなる層の厚みは1000 μm 以下が好ましく、500 μm 以下がより好ましく、100 μm 以下がさらに好ましい。当該ガスバリア樹脂組成物からなる層の厚みを1000 μm 以下とすることで、柔軟性を高め、剥離性がより良好になる傾向となる。

[0360] 本発明の積層剥離容器を構成する極性官能基を有さないポリオレフィンを主成分とする層の厚みは25 μm 以上が好ましく、30 μm 以上がより好ましく、50 μm 以上がさらに好ましい。上記ポリオレフィンを主成分とする層の厚みを25 μm 以上とすることで、強度を高めることができる。また、上記ポリオレフィンを主成分とする層の厚みは5000 μm 以下が好ましく、2000 μm 以下がより好ましく、1000 μm 以下がさらに好ましい。上記ポリオレフィンを主成分とする層の厚みを5000 μm 以下とすることで、柔軟性を高め、剥離性がより良好になる。

[0361] 本発明の積層剥離容器を構成する多層構造体の全体の厚みは150 μm 以上が好ましく、200 μm 以上がより好ましい。多層構造体の全体の厚みを150 μm 以上とすることで、強度が十分になり破損し難くなる。また、多層構造体の全体の厚みは10000 μm 以下が好ましく、8000 μm 以下

がより好ましく、 $6000\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。多層構造体の全体の厚みを $10000\mu\text{m}$ 以下とすることで、柔軟性を高めることができる。

[0362] 本発明の積層剥離容器において、当該ガスバリア樹脂組成物からなる層と極性官能基を有さないポリオレフィンを主成分とする層との間におけるデラミ面積は 80cm^2 以上が好ましく、 150cm^2 以上がより好ましく、 200cm^2 以上がさらに好ましく、 220cm^2 以上が特に好ましい。デラミ面積を 80cm^2 以上とすることで、剥離がより十分なものとなる。また、デラミ面積は 300cm^2 以下が好ましく、 280cm^2 以下がより好ましく、 260cm^2 以下がさらに好ましい。デラミ面積を 300cm^2 以下とすることで、剥離性が高くなりすぎるのを抑え、生産性を高めることができる。ここで、デラミ面積は、多層構造体を 300mm （幅） $\times$ 350mm （長さ）に切り出し、中心部における当該ガスバリア樹脂組成物からなる層と極性官能基を有さないポリオレフィンを主成分とする層との層間に剥離口を作製して、上記剥離口にチューブを 50mm 差し込み圧力 0.2MPa のエアを吹き込んで剥離させた際の剥離部分の質量から面積換算することで求めることができる。

[0363] 本発明の積層剥離容器は、当該ガスバリア樹脂組成物からなる層と極性官能基を有さないポリオレフィンを主成分とする層との間における標準剥離強度が $1\text{g}/30\text{mm}$ 以上が好ましく、 $3\text{g}/30\text{mm}$ 以上がより好ましく、 $5\text{g}/30\text{mm}$ がさらに好ましい。標準剥離強度を $1\text{g}/30\text{mm}$ 以上とすることで、剥離性が高くなりすぎるのを抑え、生産性を高めることができる。また、上記標準剥離強度は $12\text{g}/30\text{mm}$ 以下が好ましく、 $11\text{g}/30\text{mm}$ 以下がより好ましく、 $9.5\text{g}/30\text{mm}$ 以下がさらに好ましく、 $9.0\text{g}/30\text{mm}$ 以下が特に好ましい。標準剥離強度を $12\text{g}/30\text{mm}$ 以下とすることで、十分な剥離性を発揮することができる。

[0364] 本発明の積層剥離容器は、前述のように当該ガスバリア樹脂組成物からなる層と極性官能基を有さないポリオレフィンを主成分とする層との剥離性が良好であるとともに、特に当該ガスバリア樹脂組成物が熱可塑性エラストマ

ー（G）を含む場合、耐屈曲性等も良好である。本発明の積層剥離容器は、内容物の香り、色などの劣化を防止することのできる食品用の積層剥離容器として好適に用いることができる。なお、口頭部の剥離を抑制する観点から、本発明の積層剥離容器は、口頭部が他の部分と比べて厚みを有していることが好ましい。例えば、口頭部の厚みは、0.4 mm以上が好ましく、0.5 mm以上がより好ましい。この口頭部の厚みの上限は例えば3 mmであってよく、2 mm又は1 mmであってもよい。

[0365] <多層シート>

本発明の多層シートは、本発明のガスバリア樹脂組成物からなるバリア層と、このバリア層の少なくとも一方の面側に直接又は他の層を介して積層される熱可塑性樹脂層とを備える。当該多層シートの具体的形態、用途等は、上述した本発明の多層フィルムの具体的形態、用途等と同様であってよい。当該多層シートは、各種成形体の形成材料として好適に用いることができる。

[0366] 本発明の多層シートを用いてさらに成形体を成形する方法としては、例えば加熱延伸成形法、真空成形法、圧空成形法、真空圧空成形法、ブロー成形法等が挙げられる。これらの成形は、通常EVOHの融点以下の温度範囲で行われる。これらの中で、加熱延伸成形法及び真空圧空成形法が好ましい。加熱延伸成形法は、多層シートを加熱し、一方向又は複数方向に延伸して成形する方法である。真空圧空成形法は、多層シートを加熱し、真空と圧空を併用して成形する方法である。

[0367] <包装材C>

本発明の多層シートを加熱延伸成形法により成形してなる包装材Cは、簡便かつ確実に製造することができ、また外観性、ガスバリア性等に優れる。当該包装材Cはシート状であってもよく、他の形状に成形加工されていてもよい。当該包装材Cは、従来公知の包装材と同様の各種用途に用いることができる。

[0368] 上記加熱延伸成形法の場合には、熱可塑性樹脂層に用いる熱可塑性樹脂は

、下記式（１）で表される加熱延伸温度の範囲で延伸可能な樹脂であることが好ましい。

$$X - 110 \leq Y \leq X - 10 \quad \cdots (1)$$

[0369] 上記式（１）中、Xは、EVOHの融点（℃）である。Yは、加熱延伸温度（℃）である。上記包装材Cは、多層シートから加熱延伸成形法を用いて製造する場合、熱可塑性樹脂として上記樹脂を用いることで、外観性をより優れるものにすることができ、またクラック等の欠陥をより抑制することができる。

[0370] <容器>

本発明の多層シートを真空圧空成形法により成形してなる容器は、簡便かつ確実に製造することができ、また外観性、ガスバリア性等に優れる。当該容器は、従来公知の容器と同様の各種用途に用いることができる。

[0371] 上記真空圧空成形法では、例えば多層シートを加熱して軟化させた後に、金型形状に成形される。成形方法としては、真空又は圧空を用い、必要によりさらにプラグを併せ用いて金型形状に成形する方法（ストレート法、ドレープ法、エアスリップ法、スナップバック法、プラグアシスト法等）やプレス成形する方法等が挙げられる。成形温度、真空度、圧空の圧力又は成形速度等の各種成形条件は、プラグ形状や金型形状又は原料フィルムやシートの性質等により適切に設定される。

[0372] 成形温度は特に限定されるものではなく、成形するのに十分な程度に樹脂が軟化する温度であればよい。例えば、多層シートを熱成形する際には、加熱による多層シートの融解が生じたり、ヒーター板の金属面の凹凸が多層シートに転写したりする程度の高温にはせず、かつ賦形が十分でない程度の低温にしないことが望ましい。具体的に、多層シートの温度としては、50℃～180℃、好適には60℃～160℃である。

[0373] <植物栽培用培地>

本発明の植物栽培用培地は、樹脂組成物から形成されている成形体を含む植物栽培用培地であって、上記樹脂組成物が、本発明のガスバリア樹脂組成

物である。

[0374] 植物栽培用培地においても、バイオマス由来の原料を用いて合成された培地の製品化が期待される。しかし、バイオマス由来の合成樹脂は、化石燃料由来の合成樹脂と比べて性能が劣る場合があることから、従来の化石燃料由来の植物栽培用培地をバイオマス由来の植物栽培用培地に置き換えた場合、最も重要な植物生育性が低下することが懸念される。このため、化石燃料由来の樹脂と遜色のない優れた植物生育性を有するバイオマス由来の樹脂の開発が望まれている。また、一般的に樹脂製の植物栽培用培地は、溶融成形によってチップ形状に成形されていることが多い。このため、樹脂製の植物栽培用培地を効率的に製造するためには、長時間に渡る溶融成形を行い続けても、チップ形状の植物栽培用培地が安定して効率的に得られるといった、樹脂材料のロングラン性（長時間運転特性）が重要である。ロングラン性が不十分な樹脂材料を用いた場合、長時間に渡る溶融成形に伴って、押出機のダイ堆積物が生じやすくなる。また、ロングラン性が不十分な樹脂材料を用いた場合、溶融した樹脂材料をストランド状に押し出したときに、ストランド（ストランド状の樹脂材料）が破断し易くなり、生産性が悪い。なお、以下、ストランドが破断することを「断糸」ともいう。

[0375] 上記のような従来の植物栽培用培地が有する課題に対し、本発明の植物栽培用培地は、バイオマス由来の原料を用いていながら、化石燃料由来のものと遜色のない十分なロングラン性を有する樹脂組成物から形成されており、高い植物生育性を有する。具体的に、当該植物栽培用培地に用いられる樹脂組成物（ガスバリア樹脂組成物）は、バイオマス由来の原料が一部に用いられていることで、環境負荷が低い。また、当該樹脂組成物は、優れた植物生育性を有する樹脂としてEVOHを選択して用いており、EVOHを用いた成形体を含む植物栽培用培地は、そのEVOHがバイオマス由来の原料を用いて合成された場合であっても、化石燃料由来の原料のみから合成された同一構造のEVOHの場合と同等の高い植物生育性を発揮できる。

[0376] ここで、植物栽培用培地に用いられる樹脂組成物におけるロングラン性と

は、実施例に記載の方法で評価することができ、樹脂組成物を連続成形した際のダイ堆積物及び断糸頻度の度合いによって総合的に評価できる。また、植物生育性とは、植物を育成する性能を有することを意味し、例えば、本発明の実施例記載の培地評価のように、大根の育成における肥大根数等により評価できる。

[0377] (成形体、使用方法等)

本発明の植物栽培用培地に含まれる上記成形体は、上記樹脂組成物（ガスバリア樹脂組成物）から形成されているものであれば、その形態に特に制限は無い。上記成形体は、通常、上記樹脂組成物の溶融成形体である。上記成形体は、上記樹脂組成物からなるチップ（ペレット）、上記樹脂組成物からなる不織布等であってもよい。植物の育成効率の観点からは、上記樹脂組成物からなるチップ（樹脂組成物チップ）であることが好ましい。この場合、例えば、多数のチップを容器等に敷き詰めて植物栽培用培地として使用することができる。

[0378] 上記チップ（樹脂組成物チップ）は、例えば、上記樹脂組成物の溶融物をホットカットするなどして得られる略球状または略円盤状の形状や、上記樹脂組成物のストランドをカットするなどして得られた略円柱状の形状であってもよいし、フレーク状や不定形の形状であってもよい。上記チップは、柱状、扁平状またはフレーク状であることが好ましい。

[0379] また、上記チップ等の成形体のサイズにも特に制限はないが、例えば、最大長さとして1～50mmの範囲内であることが好ましく、1～20mmの範囲内であることがより好ましい。なお当該最大長さはノギスを用いて測定することができる。

[0380] 上記成形体は、それを23℃の水に24時間浸漬した後の質量をW1とし、当該浸漬後の成形体を乾燥（105℃で24時間乾燥）した後の質量をW0とした際に、以下の式（2）で規定される吸水率が5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましい。吸水率が上記範囲にあることにより、保水性に優れた植物栽培用培地となる。なお、上記の

吸水率の上限に特に制限はないが、成形体の強度の観点から300質量%以下であることが好ましい。

$$\text{吸水率 (質量\%)} = 100 \times (W1 - W0) / W0 \quad (2)$$

[0381] 本発明の植物栽培用培地は、上記樹脂組成物からなる成形体のみから構成されていてもよいが、上記樹脂組成物からなる成形体とともに、ロックウール、砂、土、セラミックボール、ヤシガラ、バーク、ピートモス、水苔、その他の樹脂培地などの他の部材等をさらに含んでもよい。当該植物栽培用培地における上記成形体の含有率は、50質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましく、95質量%以上であることがさらに好ましい。

[0382] 本発明の植物栽培用培地の使用形態に特に制限はないが、培養液を用いた養液栽培用の培地として用いることが好ましい。当該植物栽培用培地を養液栽培用の培地として使用する場合に、その使用方法としては、例えば、当該植物栽培用培地をポット等の容器に入れ、これに培養液を加えた後に、播種したり苗を移植したりする方法などを例示することができる。また、当該植物栽培用培地が敷き詰められた栽培用ベッドを用意し、これに生育した苗を移植して各種作物を栽培する方法なども例示できる。

[0383] 本発明の植物栽培用培地を用いて栽培する植物の種類に特に制限はなく、たとえば花卉、根菜類を含む野菜、果物類、穀類などが挙げられ、特に大根、さつまいも、ごぼう、にんじん、キュウリ、トマト、ナス、ピーマンなどの野菜の栽培に使用することが好ましい。特に、ロックウールでは栽培が困難であった根菜類にも好適に用いることができるという利点もある。

[0384] <植物栽培装置>

本発明はまた、上述した本発明の植物栽培用培地を備える植物栽培装置についても提供する。本発明の植物栽培装置は、上述の本発明の植物栽培用培地を用いたものであるならば特に制限されるものではなく、植物栽培用培地以外の構成は、従来公知の適宜の植物栽培装置の構成を備えていてもよい。

[0385] 図6は、本発明の好ましい一例の植物栽培装置201を模式的に示す図で

ある。図6に示す例の植物栽培装置201は、上方に開口203を有する箱状物であり、側壁204の適当な高さに排水口205を有するプランター202を備え、プランター202内に、排水口205から零れ出さない程度の高さ（深さ）にまで、養分を含んだ水（養液）206が収容される。プランター202の底壁207には、水206の面よりも上にその載置面208aが配置されるように棚208が設けられ、棚208の上に、吸水シート209が、上方から見てプランター202の底壁207を殆ど覆うように設けられる。この吸水シート209は、たとえばセルロース繊維、ナイロン繊維、ビニロン繊維、ポリエステル繊維、ポリオレフィン繊維、レーヨン繊維、アラミド繊維、ガラス繊維などの材料で形成されたシート状物であり、その中央部209aは棚208の載置面208a上にあり、かつ、その端部209bがプランター202内の水206に浸かるように設けられ、端部209bから吸収した水206を、中央部209aに送るように構成されている。

[0386] 図6に示す例では、吸水シート209上に、その端部210aがプランター202の側壁204の上端204aに引っかかるようにして防根透水シート210が配置される。防根透水シート210は、当該植物栽培装置201で根菜類を生育させる際に設けられることが好ましく、生育させる植物211が根菜類ではない場合には必ずしも設けなくともよい。このような防根透水シート210が設けられる場合、プランター202内の水206は、吸水シート209を介して防根透水シート210へと送られる。

[0387] 防根透水シート210は、繊維状物で構成される織布、不織布、マット状物、あるいは、たとえば各種ポリオレフィン（ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、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で変性、若しくはその誘導体でグラフト変性、若しくは無水マレイン酸で変性した変性ポリオレフィンなど）、各種ナイロン（ナイロン-6、ナイロン-66、ナイロン-6/66共重合体など）、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエステル、ポリスチレ

ン、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、ポリアセタール及び変性ポリビニルアルコールなどの樹脂からなるシート等であり、親水性、透水性及び柔軟性を有し、根を通さないシートである。上記樹脂からなるシートを防根透水シート210として用いる場合、微細孔を無数にかつ均一な分布で有していることが好ましく、この場合、微細孔の最大径は20 μm 以下であることが好ましい。微細孔の最大径を20 μm 以下とすることで、植物の根が防根透水シート210を貫通し、吸水シート209に侵入してからみつぎにくくなるため、根が過剰に吸水することが抑制され、植物の成長がより良好になる。また微細孔の最大径をたとえば5 μm 以上とすることで、吸水シートからの水の浸出が生じ易くなり、植物の生育がより良好になる。このような防根透水シート210は、目が細かいため、水を通しにくく、水が保持されやすくなるという性質を有する。

[0388] 図6に示す例では、防根透水シート210上に、上述した本発明の植物栽培用培地212が載せられ、その中で植物211が生育される。図6には、本発明の植物栽培用培地212として、上記樹脂組成物から形成されている複数個の円柱状のペレット（樹脂組成物チップ）213が用いられた例が示されている。

[0389] <植物栽培方法>

本発明は、上述した本発明の植物栽培用培地を用いた植物栽培方法についても提供する。すなわち本発明の植物栽培方法は、本発明の植物栽培用培地を用いて栽培する工程を備える植物栽培方法である。本発明の植物栽培方法において、上述した本発明の植物栽培用培地を養液栽培用の培地として使用する場合、たとえば本発明の植物栽培用培地をポットなどの容器に入れ、これに培養液を加えた後に、播種したり苗を移植したりする方法などを例示することができる。また本発明の植物栽培用培地が敷き詰められた栽培用ベッドを用意し、これに生育した苗を移植して各種作物を栽培する方法なども例示できる。

実施例

[0390] 以下、実施例を示して本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

[0391] [評価方法]

(1) EVOHのエチレン単位含有量及びケン化度

合成して得られたEVOHペレット並びに実施例及び比較例で得られたガスバリア樹脂組成物ペレットについて、内部標準物質としてテトラメチルシラン、添加剤としてテトラフルオロ酢酸(TFA)を含むジメチルスルホキシド(DMSO)- d_6 に溶解し、500MHzの 1H -NMR(日本電子株式会社製「JMT-C-400/54/SS」)を用いて80℃で測定し、エチレン単位含有量及びケン化度を測定した。

上記測定のスเปクトル中の各ピークは、以下のように帰属される。

0.6~1.9ppm:エチレン単位のメチレンプロトン(4H)、ビニルアルコール単位のメチレンプロトン(2H)、酢酸ビニル単位のメチレンプロトン(2H)

1.9~2.0ppm:酢酸ビニル単位のメチルプロトン(3H)

3.1~4.2ppm:ビニルアルコール単位のメチンプロトン(1H)

[0392] (2) EVOHの融点

合成して得られたEVOHペレットについて、TA Instruments製の示差走査型熱量計「Q2000」を用い、30℃から250℃までを10℃/分の速度で昇温し測定されるピーク温度より融点を求めた。

[0393] (3) カルボン酸の定量

合成して得られたEVOHペレット又は実施例及び比較例で得られたガスバリア樹脂組成物ペレット20gとイオン交換水100mLとを共栓付き200mL三角フラスコに投入し、冷却コンデンサーを付け、95℃で6時間攪拌抽出した。得られた抽出液にフェノールフタレインを指示薬としてN/50のNaOHで中和滴定し、カルボン酸のカルボン酸根換算の含有量を定量した。なお、リン化合物が含まれる態様においては、後述の評価方法で測定されるリン化合物の含有量を加味して、カルボン酸量を算出した。

[0394] (4) 金属イオン、リン酸化合物及びホウ素化合物の定量

合成して得られたEVOHペレット又は実施例及び比較例で得られたガスバリア樹脂組成物ペレット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。30分後蓋をし、湿式分解装置（アクタック社の「MWS-2」）により150℃で10分間、次いで180℃で5分間加熱することで分解を行い、その後室温まで冷却した。この処理液を50mLのメスフラスコ（TPX製）に移し純水でメスアップした。この溶液について、ICP発光分光分析装置（パーキンエルマー社の「OPTIMA4300DV」）により元素分析を行い、EVOHペレット又はガスバリア樹脂組成物ペレットに含まれる、金属イオンの金属原子換算量、リン化合物のリン原子換算量及びホウ素化合物のホウ素原子換算量を求めた。

[0395] (5) バイオベース度

合成して得られたEVOHペレット並びに実施例及び比較例で得られたガスバリア樹脂組成物ペレットについて、ASTM D6866-18に記載の方法に従い、加速器質量分析器（AMS）により放射性炭素（ ^{14}C ）の濃度を測定し、放射性炭素年代測定の原理に基づいて、バイオベース度を算出した。

[0396] (6) ロングラン性評価A

(6-1) 単層フィルム製膜欠点評価

単軸押出装置（株式会社東洋精機製作所の「D2020」；D(mm)=20、L/D=20、圧縮比=3.0、スクリー：フルフライト）を用い、実施例及び比較例で得られたガスバリア樹脂組成物ペレットから平均厚み20 μm の単層フィルムを作製した。このときの各条件は以下に示す通りである。

（単軸押出装置条件）

押出温度：210℃

スクリー回転数：40rpm

ダイス幅：30 cm

引取りロール温度：80℃

引取りロール速度：3.1 m/分

上記条件で連続運転して単層フィルムを作製し、運転開始10時間後及び50時間後に作製された各フィルムについて、フィルム長17 cm当たりの欠点数をカウントした。上記欠点数のカウントは、フィルム欠点検査装置（フロンティアシステム社の「A1-10」）を用いて行った。なお、このフィルム欠点検査装置における検出カメラは、そのレンズ位置がフィルム面より195 mmの距離となるように設置した。製膜欠点は、欠点数が50個未満の場合を「良好（A）」、50個以上200個未満の場合を「やや良好（B）」、200個以上の場合を「不良（C）」として判断した。

[0397] (6-2) 単層フィルム外観性の評価

運転開始10時間後及び50時間後に作製されたフィルムについて、目視にて外観性（ストリーク）を下記評価基準により評価した。また、フィルム100 mを紙管に巻き取ったロールを作製し、ロールの端部の黄変による外観性（着色）を目視で下記評価基準により評価した。

（ストリークの評価基準）

良好（A）：ストリークは認められなかった

やや良好（B）：ストリークが確認された

不良（C）：多数のストリークが確認された

（ロール端部の着色の評価基準）

良好（A）：無色

やや良好（B）：黄変

不良（C）：著しく黄変

[0398] (7) 酸素透過度 A

実施例及び比較例で得られたガスバリア樹脂組成物ペレットを用いて、下記条件で厚み20 μmの単層フィルムを製膜し、20℃/65%RHの条件下で調湿した後、酸素透過度測定装置（Modern Controlの「O

X-T r a n 2 / 2 0」) を使用し、2 0℃ / 6 5 % R H の条件下で酸素透過度を測定した。なお、本測定は J I S K 7 1 2 6 - 2 (等圧法 ; 2 0 0 6 年) に準拠して実施した。

(単層フィルムの作製)

単軸押出装置 (東洋精機製作所の「D 2 0 2 0」、D (mm) = 2 0、L / D = 2 0、圧縮比 = 3. 0、スクリー : フルフライト) を用い、上記ガスバリア樹脂組成物ペレットから厚み 2 0 μ m の単層フィルムを作製した。押出条件は以下に示すとおりである。

押出温度 : 2 1 0℃

ダイス幅 : 3 0 c m

引取りロール温度 : 8 0℃

スクリー回転数 : 4 0 r p m

引取りロール速度 : 3. 1 m / 分

[0399] (8) 熱成形容器 (成形性) 評価

実施例及び比較例で得られたガスバリア樹脂組成物ペレット、ポリプロピレン (日本ポリプロ株式会社製「ノバテック (登録商標) P P E A 7 A D」)、及び接着性樹脂 (三井化学株式会社製「アドマー (登録商標) Q F 5 5 1」) を用い、3 種 5 層共押出装置を用いて、下記条件にて多層シート (ポリプロピレン / 接着性樹脂 / ガスバリア樹脂組成物 / 接着性樹脂 / ポリプロピレン、厚み (μ m) : 3 6 8 / 1 6 / 3 2 / 1 6 / 3 6 8) を作成した。

(押出機条件)

各樹脂の押出温度 : 供給部 / 圧縮部 / 計量部 / ダイ = 1 5 0℃ / 1 5 0℃ / 2 1 0℃ / 2 1 0℃

ポリプロピレン樹脂の押出機 : 3 2 φ 単軸押出機、G T - 3 2 - A 型 (株式会社プラスチック工学研究所製)

接着性樹脂の押出機 : 2 5 φ 単軸押出機、P 2 5 - 1 8 - A C 型 (大阪精機工作株式会社製)

EVOH樹脂組成物の押出機：20φ押出機、ラボ機ME型CO-EXT（株式会社東洋精機製作所製）

Tダイ：300mm幅3種5層用（株式会社プラスチック工学研究所製）

冷却ロールの温度：80℃

引取速度：1m/分

運転開始30分後、10時間後、50時間後に作製された多層シートを採取し、得られた多層シートを熱成形機（株式会社浅野製作所製：真空圧空深絞り成形機「FX-0431-3型」）にて、シート温度を160℃にして、圧縮空気（気圧5kgf/cm²）により、丸カップ形状（金型形状：上部75mmφ、下部60mmφ、深さ75mm、絞り比S=1.0）に熱成形することにより、熱成形容器を得た。成形条件を以下に示す。

ヒーター温度：400℃

プラグ：45φ×65mm

金型温度：40℃

目視にて得られたカップ形状の熱成形容器の外観を下記評価基準により評価した。

（外観の評価基準）

良好（A）：ムラおよび局部的偏肉は認められなかった

やや良好（B）：わずかなムラおよび局部的偏肉が確認された

不良（C）：著しいムラおよび局部的偏肉が確認された

[0400]（9）二軸延伸フィルム評価

（9-1）耐フィルム破断性評価

実施例及び比較例で得られた二軸延伸フィルムについて、2本目から101本目までのフィルムロールをスリッターにかけ、フィルムロールに100N/mの張力をかけて巻きとったときの破断回数を測定し、耐フィルム破断性として評価した。判定基準は以下の通りである。

（判定基準）

A：0～1回/100本

B : 2 ~ 4 回 / 1 0 0 本

C : 5 ~ 7 回 / 1 0 0 本

D : 8 ~ 1 0 回 / 1 0 0 本

E : 1 1 回以上 / 1 0 0 本

[0401] (9-2) 酸素透過度

実施例及び比較例で得られた二軸延伸フィルムについて、2本目の二軸延伸フィルムを20℃/65%RHの条件下で調湿した後、酸素透過度測定装置(Mo d e r n C o n t r o l の「O X - T r a n 2 / 2 0」)を使用し、20℃/65%RHの条件下で酸素透過度を測定した。なお、本測定はJ I S K 7 1 2 6 - 2 (等圧法; 2 0 0 6 年)に準拠して実施した。

[0402] (10) 蒸着フィルム評価

(10-1) 無機蒸着層の平均厚みの測定

実施例及び比較例で得られた蒸着フィルムをミクロトームでカットし断面を露出させた。この断面を走査型電子顕微鏡(SEM)(エス・アイ・アイナノテクノロジー社の「Z E I S S U L T R A 5 5」)を用いて観察し、反射電子検出器を用いて10点における無機蒸着層の厚みを測定し、平均厚みを求めた。

[0403] (10-2) 蒸着欠点抑制性

実施例及び比較例で得られた蒸着フィルムの蒸着欠点抑制性を、蒸着欠点数の測定により行った。蒸着フィルムロールをスリッターにかけて、フィルム下部から100Wの蛍光灯を当てながら巻きだし、幅0.5m、長さ2mの領域について異なる10箇所では蒸着欠点数を目視で数え、その平均値を1m²あたりの蒸着欠点数とした。蒸着欠点は、以下の基準で評価した。

(判定基準)

A : 0 ~ 2 0 個 / m²

B : 2 1 ~ 4 0 個 / m²

C : 4 1 ~ 6 0 個 / m²

D : 6 1 ~ 8 0 個 / m²

E : 81 ~ 100 個 / m²

F : 101 個以上 / m²

[0404] (10-3) 無機蒸着層と二軸延伸フィルムとの密着強度の測定

得られた蒸着フィルムの無機蒸着層と二軸延伸フィルムとの密着強度を下記方法により測定した。得られた蒸着フィルムの無機蒸着層側の表面に、ドライラミネート用接着剤（三井化学製タケラックA-385/A-50を6/1の質量比で混合し、固形分濃度23質量%の酢酸エチル溶液としたもの）を、バーコーターを用いてコートし、50℃で5分間熱風乾燥させた後、80℃に加熱したニップロールにて、PETフィルム（東洋紡製E5000）とラミネートを行った。このとき、フィルムの半分は、間にアルミホイルを挟むことで貼りあわされない部分を設けた。その後、40℃で72時間養生し、ラミネートフィルムを得た。得られたラミネートフィルムを100mm×15mmの短冊に裁断し、引っ張り試験機により引っ張り速度10mm/分にてT型剥離試験を5回行った。得られた測定値の平均値を密着強度とした。密着強度は、以下のように判定した。なお、剥離界面を目視で確認すると、500g/15mm未満の剥離強度を有する蒸着フィルムにおいては、無機蒸着層と二軸延伸フィルム層との界面で剥離が起こっていた。

(判定基準)

A : 500 g / 15 mm 以上

B : 450 以上 500 g / 15 mm 未満

C : 400 以上 450 g / 15 mm 未満

D : 350 以上 400 g / 15 mm 未満

E : 350 g / 15 mm 未満

[0405] (11) 耐酸化劣化性

上記(7)で得られた単層フィルムについて、以下の評価条件にて加熱処理時間を変えた複数のサンプルを測定することで、引張破断伸度の経時変化を評価した。引張破断伸度が加熱処理を行っていないサンプルの1/4になる時間を求め、耐酸化劣化性の指標とした。

評価条件：

所定の時間、140℃に設定した熱風乾燥機内で処理した後、取り出した。その後、20℃の水中に5日間浸漬し、表面水を拭き取って、20℃－65%RHの室内に2週間静置してから、以下の条件で引張強伸度測定を行った。

測定条件

サンプル幅15mm

チャック間隔30mm

引張スピード50mm/分

測定雰囲気20℃－65%RH

[0406] 上記評価において、破断伸度が1/4以下になると酸化劣化によるクラックの発生に起因するEVOH層（ガスバリア樹脂組成物から形成される層）のガスバリア性の悪化が顕著になることから、破断伸度が1/4になる時間を、EVOHの高温での酸化劣化による寿命の指標の一つとして考えることができる。破断伸度が1/4になる時間はアレニウス型の温度依存性を示し、80℃において破断伸度が1/4になる時間（寿命）を100年以上にしようとする、140℃において破断伸度が1/4になる時間を210時間以上に必要がある。

[0407] (12) 多層パイプ評価

高密度ポリエチレン（日本ポリエチレン株式会社製「ノバテック（登録商標）HD HE421」、密度0.956g/cc、MFRが0.14g/10分）を1台目の押出機に、実施例及び比較例で得られた各ガスバリア樹脂組成物ペレットを2台目の押出機に、接着性樹脂として三井化学株式会社製「アドマー（登録商標）NF408E」を3台目の押出機に入れ、3種3層の円形ダイを用いて、外径20mmの多層パイプを押出成形し、直後に40℃に調整した冷却水槽を通して冷却して固化させた。多層パイプの層構成は樹脂組成物層が最外層であり、ガスバリア樹脂組成物層/接着性樹脂層/高密度ポリエチレン層=100μm/100μm/2000μmであった。

運転開始 10 時間後及び 50 時間後に作製されたパイプについて、パイプ円周方向に切断、切断面よりガスバリア樹脂組成物層の円周方向の厚薄を顕微鏡で確認した。厚薄変動が存在する場合はストリークがあると判断し、下記評価基準により評価した。

(ストリークの評価基準)

良好 (A) : ストリークは確認されなかった

やや良好 (B) : わずかにストリークが確認された

不良 (C) : 著しいストリークが確認された

[0408] (13) ロングラン性評価 B

(13-1) 単層フィルム製膜欠点評価

単軸押出装置 (株式会社東洋精機製作所の「D2020」; $D(\text{mm}) = 20$ 、 $L/D = 20$ 、圧縮比 = 3.0、スクリー: フルフライト) を用い、実施例及び比較例で得られたガスバリア樹脂組成物ペレットから平均厚み $20\text{ }\mu\text{m}$ の単層フィルムを作製した。このときの各条件は以下に示す通りである。

(単軸押出装置条件)

押出温度: 230°C

スクリー回転数: 40 rpm

ダイス幅: 30 cm

引取りロール温度: 80°C

引取りロール速度: 3.1 m/分

上記条件で連続運転して単層フィルムを作製し、運転開始 1 時間後及び 5 時間後に作製された各フィルムについて、フィルム長 17 cm 当たりの欠点数をカウントした。上記欠点数のカウントは、フィルム欠点検査装置 (フロンティアシステム社の「A1-10」) を用いて行った。なお、このフィルム欠点検査装置における検出カメラは、そのレンズ位置がフィルム面より 195 mm の距離となるように設置した。製膜欠点は、欠点数が 50 個未満の場合を「良好 (A)」、50 個以上 200 個未満の場合を「やや良好 (B)」

」、200個以上の場合を「不良（C）」として判断した。

[0409] (13-2) 単層フィルム外観性の評価

運転開始1時間後及び5時間後に作製されたフィルムについて、目視にて外観性（ストリーク）を下記評価基準により評価した。また、フィルム100mを紙管に巻き取ったロールを作製し、ロールの端部の黄変による外観性（着色）を目視で下記評価基準により評価した。

（ストリークの評価基準）

良好（A）：ストリークは認められなかった

やや良好（B）：ストリークが確認された

不良（C）：多数のストリークが確認された

（ロール端部の着色の評価基準）

良好（A）：無色

やや良好（B）：黄変

不良（C）：著しく黄変

[0410] (14) 酸素透過度B

実施例及び比較例で得られたガスバリア樹脂組成物ペレットを用いて、下記条件で厚み20 μ mの単層フィルムを製膜し、20℃／65％RHの条件下で調湿した後、酸素透過度測定装置（Modern Controlの「OX-T r a n 2／20」）を使用し、20℃／65％RHの条件下で酸素透過度を測定した。なお、本測定はJIS K 7126-2（等圧法；2006年）に準拠して実施した。

（単層フィルムの作製）

単軸押出装置（株式会社東洋精機製作所の「D2020」、D（mm）＝20、L／D＝20、圧縮比＝3.0、スクリー：フルフライト）を用い、上記ガスバリア樹脂組成物ペレットから厚み20 μ mの単層フィルムを作製した。押出条件は以下に示すとおりである。

押出温度：230℃

ダイス幅：30cm

引取りロール温度：80℃

スクリー回転数：40rpm

引取りロール速度：3.1m/分

[0411] (15) 耐レトルト性評価試験

上記評価方法(14)で得られた厚さ20μmの単層フィルム、二軸延伸ナイロン6フィルム(ユニチカ株式会社製「エンブレム(登録商標)ON」、厚み15μm)及び無延伸ポリプロピレンフィルム(三井化学東セロ株式会社製、トーセロCP、厚み60μm)をそれぞれA4サイズにカットし、単層フィルムの両面にドライラミネート用接着剤(「タケラック(登録商標)A-385」(三井化学株式会社製)を主剤、「タケネート(登録商標)A-50」(三井化学株式会社製)を硬化剤、希釈液として酢酸エチルを用いたもの)を4.0g/mで塗布し、外層がナイロン6フィルム、内層が無延伸ポリプロピレンフィルムとなるようドライラミネートを実施し、得られたラミネートフィルムを80℃で3分間乾燥させて希釈液を蒸発させた。その後、40℃で3日間養生し、3層からなる透明な多層シートを得た。

[0412] 得られた多層シートを用いて、寸が12×12cmとなるように四方をシールしたパウチを作製した。内容物は水とした。これをレトルト装置(株式会社日阪製作所製、高温高圧調理殺菌試験機、RCS-40RTGN)を使用して、120℃で20分のレトルト処理を実施した。レトルト処理後、表面水を拭き20℃、65%RHの高温高湿の部屋で1日静置してから、以下の基準で耐レトルト性を評価した。

(耐レトルト性の評価基準)

A(良好): 透明性が確保されていた

B(不良): まだらに白化していた

[0413] (16) ロングラン性評価C

(16-1) 単層フィルム製膜欠点評価

単軸押出装置(株式会社東洋精機製作所の「D2020」; D(mm)=20、L/D=20、圧縮比=3.0、スクリー:フルフライト)を用い

、実施例及び比較例で得られたガスバリア樹脂組成物ペレットから平均厚み $20\text{ }\mu\text{m}$ の単層フィルムを作製した。このときの各条件は以下に示す通りである。

(単軸押出装置条件)

押出温度： 210°C

スクリー回転数： 40 rpm

ダイス幅： 30 cm

引取りロール温度： 80°C

引取りロール速度： 3.1 m/分

上記条件で連続運転して単層フィルムを作製し、運転開始1時間後及び5時間後に作製された各フィルムについて、フィルム長 17 cm 当たりの欠点をカウントした。上記欠点数のカウントは、フィルム欠点検査装置（フロンティアシステム社の「A1-10」）を用いて行った。なお、このフィルム欠点検査装置における検出カメラは、そのレンズ位置がフィルム面より 195 mm の距離となるように設置した。製膜欠点は、欠点数が50個未満の場合を「良好（A）」、50個以上200個未満の場合を「やや良好（B）」、200個以上の場合を「不良（C）」として判断した。

[0414] (16-2) 単層フィルム外観性の評価

運転開始1時間後及び5時間後に作製されたフィルムについて、目視にて外観性（ストリーク）を下記評価基準により評価した。また、フィルム 100 m を紙管に巻き取ったロールを作製し、ロールの端部の黄変による外観性（着色）を目視で下記評価基準により評価した。

(ストリークの評価基準)

良好（A）：ストリークは認められなかった

やや良好（B）：ストリークが確認された

不良（C）：多数のストリークが確認された

(ロール端部の着色の評価基準)

良好（A）：無色

やや良好 (B) : 黄変

不良 (C) : 著しく黄変

[0415] (17) 耐屈曲性評価

上記 (7) で得られた $20\text{ }\mu\text{m}$ の単層フィルムについて、ASTM F392-74 に準じて、テスター産業株式会社製「BE1006 恒温槽付ゲルボフレックステスター」を使用し、 5°C の環境下、屈曲を 100 回繰り返した。屈曲後の単層フィルムをろ紙上に置き、フィルム上にインクを塗布した後、ろ紙上に通過したインクの点の数を測定し、かかるインクの点の数を、屈曲後のフィルムのピンホール数とした。測定は各 3 サンプルについて行い、その平均値を求め下記評価基準により評価した。屈曲後のピンホール数が少ない程、耐屈曲性に優れる。

(耐屈曲性の評価基準)

良好 (A) : ピンホールの平均値が 5 未満

やや良好 (B) : ピンホールの平均値が 15 未満

不良 (C) : ピンホールの平均値が 15 以上

[0416] (18) 多層フィルムの評価

(18-1) ロングラン性の評価

実施例及び比較例で得られたガスバリア樹脂組成物ペレットを用い、3 種 5 層共押出機を用いて、下記条件にて、多層フィルム (ポリエチレン層/接着性樹脂層/ガスバリア樹脂組成物層/接着性樹脂層/ポリエチレン層、厚み (μm) : $60/10/10/10/60$) を作成した。ポリエチレンとして日本ポリエチレン株式会社製「ノバテック (商標) UF943」を、接着性樹脂として三井化学株式会社製「アドマー (商標) NF528」を用いた。

(押出機条件)

各樹脂の押出温度 : 供給部/圧縮部/計量部/ダイ = $170^{\circ}\text{C}/170^{\circ}\text{C}/210^{\circ}\text{C}/210^{\circ}\text{C}$

ポリエチレンの押出機 : 32ϕ 単軸押出機、GT-32-A 型 (株式会社ブ

ラスチック工学研究所製)

接着性樹脂の押出機：25φ単軸押出機、P25-18-AC型（大阪精機工作株式会社製）

ガスバリア樹脂組成物の押出機：20φ単軸押出機、ラボ機ME型CO-EXT（株式会社東洋精機製作所製）

Tダイ：300mm幅3種5層用（株式会社プラスチック工学研究所製）

冷却ロールの温度：50℃

引取速度：4m/分

運転開始10時間後、50時間後に作製された多層フィルムについて、目視にてストリークの有無を下記評価基準により評価した。また、多層フィルム100mを紙管に巻き取ったロールを作製し、ロールの端部の黄変の有無を目視で下記評価基準により評価した。

（ストリークの評価基準）

A（良好）：ストリークは認められなかった

B（やや良好）：ストリークが確認された

C（不良）：多数のストリークが確認された

（ロール端部の着色の評価基準）

A（良好）：無色

B（やや良好）：黄変

C（不良）：著しく黄変

（18-2）酸素透過度の測定

上記（18-1）で運転開始から30分後に作製された多層フィルムを20℃、65%RHの条件下で調湿した後、酸素透過度測定装置（Moccon Modern Controls, incの「OX-Tran2/20」）を使用し、20℃、65%RHの条件下で、JIS K 7126-2（等圧法；2006年）に記載の方法に準じて酸素透過度を測定した。

[0417] （19）熱収縮フィルムの熱収縮性評価

実施例及び比較例で得られたガスバリア樹脂組成物ペレット、エチレン-

酢酸ビニル共重合体（EVA）（三井デュボンポリケミカル株式会社製「エバフレックス（商標）EV340」）、および接着性樹脂（三井化学株式会社「アドマー（商標）VF500」）を用い、3種5層共押出機を用いて、下記条件にて多層フィルム（層構成：EVA層／接着性樹脂層／ガスバリア樹脂組成物層／接着性樹脂層／EVA層、厚み（ μm ）：300／50／50／50／300）を作製した。

（押出機条件）

各樹脂の押出温度：供給部／圧縮部／計量部／ダイ＝170℃／170℃／210℃／210℃

EVAの押出機：32 ϕ 単軸押出機、GT-32-A型（株式会社プラスチック工学研究所製）

接着性樹脂の押出機：25 ϕ 単軸押出機、P25-18-AC型（大阪精機工作株式会社製）

EVOH樹脂組成物の押出機：20 ϕ 単軸押出機、ラボ機ME型CO-EXT（株式会社東洋精機製作所製）

Tダイ：300mm幅3種5層用（株式会社プラスチック工学研究所製）

冷却ロールの温度：50℃

引取速度：1m／分 運転開始から30分後に作製された多層フィルムを用いて、株式会社東洋精機製作所製パンタグラフ式二軸延伸装置にて80℃で30秒間予熱後、延伸倍率3×3倍で同時二軸延伸を行い、熱収縮フィルムを得た。得られた熱収縮フィルムを10cm×10cmにカットし、90℃の熱水に10秒浸漬させて収縮させた後、収縮後のフィルムを目視し、下記の基準により評価した。

（収縮後外観の評価基準）

A：着色も白化も生じることなく、均一に収縮した。

B：着色または白化が生じた。

C：同時二軸延伸時に多層フィルムが破れ、熱収縮フィルムが得られなかった。

[0418] (20) 多層熱成形容器評価

実施例及び比較例で得られたガスバリア樹脂組成物ペレット、ポリプロピレン（日本ポリプロ株式会社製「ノバテック（商標）PP EA7AD」）、および接着性樹脂（三井化学株式会社製「アドマー（商標）QF551」）を用い、3種5層共押出装置を用いて、下記条件にて多層フィルム（ポリプロピレン／接着性樹脂／ガスバリア樹脂組成物／接着性樹脂／ポリプロピレン、厚み（ μm ）：368／16／32／16／368）を作成した。

（押出機条件）

各樹脂の押出温度：供給部／圧縮部／計量部／ダイ＝150℃／150℃／210℃／210℃

ポリプロピレン樹脂の押出機：32φ単軸押出機、GT-32-A型（株式会社プラスチック工学研究所製）

接着性樹脂の押出機：25φ単軸押出機、P25-18-AC型（大阪精機工作株式会社製）

EVOH樹脂組成物の押出機：20φ押出機、ラボ機ME型CO-EXT（株式会社東洋精機製作所製）

Tダイ：300mm幅3種5層用（株式会社プラスチック工学研究所製）

冷却ロールの温度：80℃

引取速度：1m／分

運転開始10時間後、50時間後に作製された多層シートを採取し、得られた多層シートを熱成形機（株式会社浅野製作所製：真空圧空深絞り成形機「FX-0431-3型」）にて、シート温度を160℃にして、圧縮空気（気圧5kgf／cm²）により、丸カップ形状（金型形状：上部75mmφ、下部60mmφ、深さ38mm、絞り比S＝0.5）に熱成形することにより、熱成形容器を得た。成形条件を以下に示す。

ヒーター温度：400℃

プラグ：45φ×33mm

金型温度：40℃

得られたカップ形状の熱成形容器の外観を目視で確認し、下記基準で評価した。

(外観の評価基準)

- A (良好) : ムラおよび局部的偏肉は認められなかった
- B (やや良好) : わずかなムラおよび局部的偏肉が確認された
- C (不良) : 著しいムラおよび局部的偏肉が確認された

[0419] (21) ブロー成形容器のストリーク評価

実施例及び比較例で得られたEVOH樹脂組成物ペレット、高密度ポリエチレン(株式会社プライムポリマー製の「ハイゼックス(商標)8200B」)、及び接着性樹脂(三井化学株式会社の「ADMER(商標)GT-6A」)を用い、鈴木製工所製ブロー成形機TB-ST-6Pにて210℃で、(内側)高密度ポリエチレン層/接着性樹脂層/ガスバリア樹脂組成物層/接着性樹脂層/高密度ポリエチレン層/高密度ポリエチレン層(外側)の3種6層パリソンよりブロー成形容器を作成した。なお、ブロー成形容器の製造においては、金型内温度15℃で20秒間冷却し、全層平均厚み1000μm((内側)高密度ポリエチレン層/接着性樹脂層/ガスバリア樹脂組成物層/接着性樹脂層/高密度ポリエチレン層/高密度ポリエチレン層(外側)=(内側)340μm/50μm/40μm/50μm/400μm/120μm(外側))の3Lブロー成形容器を成形した。このブロー成形容器の底面平均直径は100mm、平均高さは400mmであった。運転開始より3時間経過した後のブロー成形容器を採取し、外観目視及び円周方向の断面顕微鏡観察によるストリーク評価を行った。

(ストリークの評価基準)

- A (良好) : ストリークは認められなかった。
- B (やや良好) : ストリークが確認された。
- C (不良) : 多数のストリークが確認された。

[0420] (22) 燃料透過度

実施例及び比較例で得られたガスバリア樹脂組成物ペレット、高密度ポリ

エチレン（株式会社プライムポリマー製の「ハイゼックス（商標）8200B」）及び接着性樹脂（三井化学株式会社の「ADMER（商標）GT-6A」）を用い、上記（5）で用いた3種5層共押出装置及び押出機条件を使用して、多層フィルム（ポリエチレン／接着性樹脂／ガスバリア樹脂組成物／接着性樹脂／ポリエチレン）を作成した。多層フィルムの層構成は、内外層のポリエチレン樹脂が90 μ m、接着性樹脂が各10 μ m、中間層のガスバリア樹脂組成物が20 μ mであった。得られた多層フィルムについて、GTRテック社フロー式ガス・蒸気透過率測定装置（GTR-30XFK）を用いて、モデル燃料の透過度を測定した。多層フィルムは20℃65%RHで1ヶ月調湿し、測定は60℃で実施した。モデル燃料はCE10ガソリンを用い、その組成はトルエン／イソオクタン／エタノール＝45／45／10質量％であった。

[0421] （23）ロングラン性評価D

実施例及び比較例で樹脂組成物ペレットを作製する際に、二軸押出機での溶融押出を長時間連続運転し、長期運転安定性（ロングラン性）の評価を行った。

[0422] （23-1）ダイ堆積物付着量

樹脂組成物ペレットの溶融押出を開始してから30分おきにストランドダイ及び得られたペレットを目視により下記評価基準で観察し、ストランドダイに付着する堆積物の量に応じてダイ堆積物の除去を行った。これを24時間連続で実施することでロングラン性を評価した。尚、ペレタイザーで切断する前にストランドが切れてしまった場合（以下「断糸」と表現する場合がある）は速やかにストランドダイ表面を清掃し、運転を再開した。

（ダイ堆積物付着量の判定基準）

良好（A）：ダイ堆積物はわずかであり、1時間以上の間隔でダイ堆積物を除去すれば断糸及びダイ堆積物のペレットへの付着が起こらない。

やや良好（B）：ダイ堆積物があり、30分の間隔でダイ堆積物を除去しなければ断糸またはダイ堆積物のペレットへの付着が起こる。

不良（C）：著しい量のダイ堆積物があり、30分の間隔でダイ堆積物を除去しても、断糸または劣化物のペレットへの付着が起こる。

[0423] (23-2) 断糸頻度

断糸頻度を下記評価基準で観察した。

(断紙頻度の判定基準)

良好（A）：断糸回数が0～2回

やや良好（B）：断糸回数が3～10回

不良（C）：断糸回数が11回以上

[0424] (24) 培地評価

2019年4月17日、ハウス内において、得られた植物培地に幅7cm×縦8cm間隔で15穴を空け、大根「たんしん」の種を1穴あたり3粒直播した。間引きは2019年4月27日に行い、灌水は1日3～6回程度、天候および生育状況に応じて「トンボジョーロ4号」（新輝合成株式会社製）で大塚アグリテクノ株式会社製の養液栽培用肥料「大塚ハウス1号」、「大塚ハウス2号」および「大塚ハウス5号」を混合溶解した養液（N：98.7ppm、P：19.4ppm、K：125.7ppm、Ca：63.0ppm、Mg：13.4ppm、Mn：0.709ppm、B：0.487ppm、Fe：2.025ppm、Cu：0.018ppm、Zn：0.048ppm、Mo：0.019ppm）を与え、収穫調査は2019年6月25日に行った。収穫調査では、生育した15穴に対する肥大根が1g以上の大根の数を数え、肥大根数が12本以上であった場合はA、12本未満であった場合はBとした。

[0425] [酢酸ビニル合成触媒の調製]

上海海源化工科技有限公司製シリカ球体担体HSV-1（球体直径5mm、比表面積160m²/g、吸水率0.75g/g）23g（吸水量19.7g）に、56質量%テトラクロロパラジウム酸ナトリウム水溶液1.5g及び17質量%テトラクロロ金酸四水和物水溶液1.5gを含む担体吸水量相当の水溶液を含浸させた後、メタケイ酸ナトリウム9水和物2.5gを含

む水溶液 40 mL に浸漬し、20 時間静置した。続いて、52 質量%ヒドラジン水和物水溶液 3.3 mL を添加し、室温で4時間静置した後、水中に塩化物イオンが無くなるまで水洗し、110℃で4時間乾燥した。得られたパラジウム/金/担体組成物を1.7 質量%酢酸水溶液 60 mL に浸漬し、一晩静置した。次いで、一晩水洗し、110℃で4時間乾燥した。その後、2 g の酢酸カリウムの担体吸水量相当水溶液に含浸し、110℃で4時間乾燥することで酢酸ビニル合成触媒を得た。

[0426] [酢酸ビニルの合成]

<VAM1 の合成例>

上記酢酸ビニル合成触媒 3 mL をガラスビーズ 75 mL で希釈して SUS 316L 製反応管（内径 22 mm、長さ 480 mm）に充填し、温度 150℃、圧力 0.6 MPa G でエチレン/酸素/水/酢酸/窒素 = 47.3/6.1/5.6/26.3/14.7 (mol%) の割合に混合したガスを流量 20 NL/時で流通させ、反応を行い、酢酸ビニル (VAM1) を合成した。エチレンには、バイオマス由来のエチレン (Braskem S. A. 製、サトウキビ由来のバイオエチレン) を用い、このエチレンが充填されたガスボンベ（エチレン純度 96.44%、内容積 29.502 L、内圧 1.8234 MPa）を使用した。また、酢酸には、バイオマス由来の酢酸 (Godavari Biorefineries Ltd. 製、サトウキビ由来のバイオ酢酸) を用い、220℃で気化させてから蒸気で反応系に導入した。

[0427] <VAM2～VAM4 の合成>

原料のエチレン及び酢酸を表 1 に記載の通り、バイオマス由来及び/又は化石燃料由来のものに変更した以外は、VAM1 と同様の方法で VAM2～VAM4 の各酢酸ビニルを合成した。

[0428] なお、酢酸ビニルの合成に用いた原料としては、下記の原料を使用した。

・バイオマス由来のエチレン : Braskem S. A. 製、サトウキビ由来のバイオエチレン

・化石燃料由来のエチレン：エア・リキード工業ガス株式会社製、化石燃料由来のエチレン

・バイオマス由来の酢酸 : Godavari Biorefineries Ltd. 製、サトウキビ由来のバイオ酢酸

・化石燃料由来の酢酸 : 富士フィルム和光純薬株式会社製、化石燃料由来の酢酸

[0429] [表1]

酢酸ビニル	酢酸ビニルの原料			
	エチレン		酢酸	
	バイオマス由来	化石燃料由来	バイオマス由来	化石燃料由来
	mass%	mass%	mass%	mass%
VAM1	100	0	100	0
VAM2	100	0	0	100
VAM3	50	50	0	100
VAM4	0	100	0	100

[0430] [EVOHの合成]

<EVOH (A1-1) ペレットの作製>

(エチレン-酢酸ビニル共重合体の重合)

ジャケット、攪拌機、窒素導入口、エチレン導入口及び開始剤添加口を備えた250L加圧反応槽に、VAM1を105kg、及びメタノール（以下、MeOHと称することもある）を32.3kg仕込み、65℃に昇温した後、30分間窒素バブリングして反応槽内を窒素置換した。次いで反応槽圧力（エチレン圧力）が3.67MPaとなるようにエチレンを昇圧して導入した。エチレンには、バイオマス由来のエチレン（Braskem S. A. 製、サトウキビ由来のバイオエチレン）を用いた。反応槽内の温度を65℃に調整した後、開始剤として16.8gの2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）（和光純薬工業社の「V-65」）をメタノール溶液として添加し、重合を開始した。重合中はエチレン圧力を3.67MPaに、重合温度を65℃に維持した。3時間後にVAcの重合率が45%と

なったところで冷却して重合を停止した。反応槽を開放して脱エチレンした後、窒素ガスをバブリングして脱エチレンを完全に行った。次いで減圧下で未反応のVAcを除去した後、エチレン-酢酸ビニル共重合体にMeOHを添加して20質量%MeOH溶液とした。

[0431] (ケン化及び洗浄)

得られたエチレン-酢酸ビニル共重合体ジャケットの20質量%MeOH溶液250kgを、攪拌機、窒素導入口、還流冷却器及び溶液添加口を備えた500L反応槽に入れ、かかる溶液に窒素を吹き込みながら60℃に昇温し、水酸化ナトリウム4kgを濃度2規定のMeOH溶液として添加した。水酸化ナトリウムの添加終了後、系内温度を60℃に保ちながら2時間攪拌してケン化反応を進行させた。2時間経過した後に、再度、同様の方法で水酸化ナトリウムを4kg添加し、2時間加熱攪拌を継続した。その後、酢酸を14kg添加してケン化反応を停止し、イオン交換水50kgを添加した。加熱攪拌しながら反応槽外にMeOHと水を留出させ反応液を濃縮した。3時間経過した後、更にイオン交換水50kgを添加し、EVOHを析出させた。デカンテーションにより析出したEVOHを収集し、ミキサーで粉砕した。得られたEVOH粉末を1g/Lの酢酸水溶液（浴比20：イオン交換水200Lに対し粉末10kgの割合）に投入して2時間攪拌洗浄した。これを脱液し、さらに1g/Lの酢酸水溶液（浴比20）に投入して2時間攪拌洗浄した。これを脱液したものを、イオン交換水（浴比20）に投入して攪拌洗浄を2時間行い脱液する操作を3回繰り返して精製を行った。これを60℃で16時間乾燥させることでEVOHの粗乾燥物を25kg得た。

[0432] (EVOH含水ペレットの製造)

得られたEVOHの粗乾燥物25kgを、ジャケット、攪拌機及び還流冷却器を備えた100L攪拌槽に入れ、さらに水20kg及びMeOH20gを加え、70℃に昇温して溶解させた。この溶解液を径3mmのガラス管を通して5℃に冷却した重量比で水/MeOH=90/10の混合液中に押し出してストランド状に析出させ、このストランドをストランドカッターでペ

レット状にカットすることでEVOHの含水ペレットを得た。このEVOHの含水ペレットを濃度1g/Lの酢酸水溶液（浴比20）に投入して2時間攪拌洗浄した。これを脱液し、さらに1g/Lの酢酸水溶液（浴比20）に投入して2時間攪拌洗浄した。脱液後、酢酸水溶液を更新し同様の操作を行った。酢酸水溶液で洗浄してから脱液したものを、イオン交換水（浴比20）に投入して攪拌洗浄を2時間行い脱液する操作を3回繰り返して精製を行い、ケン化反応時の触媒残渣とストランド析出時に使用したMeOHが除去された、EVOHの含水ペレットを得た。得られたEVOHの含水ペレットの含水率をメトラー社のハロゲン水分計「HR73」で測定したところ、110質量%であった。

[0433] (EVOH (A1-1) ペレットの製造)

得られたEVOHの含水ペレットを酢酸ナトリウム、酢酸、リン酸及びホウ酸が含まれる水溶液（浴比20）に投入し、定期的に攪拌しながら4時間浸漬させた。なお、各成分の濃度は、得られたEVOH (A1-1) ペレットにおける各成分の含有量が表2に記載の通りとなるように調整した。浸漬後に脱液し、空気下で80℃、3時間、及び空気下で130℃、7.5時間乾燥することにより、酢酸ナトリウム、酢酸、リン酸及びホウ酸を含むEVOH (A1-1) ペレットを得た。

[0434] <EVOH (A1-2) ~EVOH (A1-9)、EVOH (A1-12)、EVOH (A1-13)、EVOH (B1-1) ~ (B1-4)、EVOH (B1-6) の各ペレットの作製>

原料（原料モノマー）のエチレン及び酢酸ビニルの種類並びにリン酸化合物及びホウ素化合物の含有量を表2に記載の通り変更した以外は、EVOH (A1-1) ペレットと同様の方法で、EVOH (A1-2) ペレット~EVOH (A1-9) ペレット、EVOH (A1-13) ペレット、及びEVOH (B1-1) ~EVOH (B1-4) ペレットを作製した。また、原料（原料モノマー）のエチレン及び酢酸ビニルの種類並びにリン酸化合物及びホウ素化合物の含有量を表2に記載の通り変更し、且つエチレン及び酢酸ビ

ニルの使用量を変更することで、EVOH (A1-12) ペレット及びEVOH (B1-6) ペレットを作製した。化石燃料由来のエチレンには、エア・リキード工業ガス株式会社製のエチレンを用いた。

[0435] EVOH (A1-1) ペレット～EVOH (A1-9) ペレット、EVOH (A1-12) ペレット、EVOH (A1-13) ペレット、EVOH (B1-1) ～EVOH (B1-4) ペレット及びEVOH (B1-6) ペレットのそれぞれについて、上記評価方法 (1)、(3) ～(5) に記載の方法に従い、エチレン単位含有量及びケン化度、カルボン酸の定量、金属イオン、リン酸化合物及びホウ素化合物の定量、並びにバイオベース度の測定を行った。結果を表2に示す。

[0436] <EVOH (A1-10) ペレットの作製>

ジャケット、攪拌機、窒素導入口、エチレン導入口及び開始剤添加口を備えた250L加圧反応槽に、酢酸ビニルVAM3及びVAM4を50/50で混合した酢酸ビニルを100kg、メタノール（以下、MeOHと称することがある）を5.7kg、他の単量体として2-メチレン-1,3-プロパンジオールジアセテート（以下、MPDAcと称する）を3kg仕込み、60℃に昇温した後、30分間窒素バブリングして反応槽内を窒素置換した。次いで反応槽圧力（エチレン圧力）が5.1MPaとなるようにバイオマス由来のエチレンと化石燃料由来のエチレンを50/50で混合したエチレンを導入した。反応槽内の温度を60℃に調整した後、開始剤として50gの2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）（和光純薬工業株式会社製「V-65」）をメタノール溶液として添加し、重合を開始した。重合中はエチレン圧力を5.1MPaに、重合温度を60℃に維持した。また重合中はMPDAcの30wt%MeOH溶液を350mL/15分の添加量で加圧反応槽に連続的に添加した。6.5時間後にVAcの重合率が41%となったところで冷却して重合を停止した。反応槽を開放して脱エチレンした後、窒素ガスをバブリングして脱エチレンを完全に行った。次いで減圧下で未反応のVAcを除去した後、MPDAc由来の構造単位が共重合

により導入された変性エチレン-酢酸ビニル共重合体（本明細書中、変性EVAcと称することがある）にMeOHを添加して20質量%MeOH溶液とした。その後のケン化、洗浄、EVOH含水ペレットの製造およびEVOHペレットの製造工程はEVOH（A1-1）ペレットと同様の方法で行い、エチレン単位含有量38モル%、変性基（変性基を含む構造単位）の含有量2.5モル%、ケン化度99モル%以上のEVOH（A1-10）ペレットを作製した。得られたEVOH（A1-10）ペレットについて、上記評価方法（1）、（3）～（5）に記載の方法に従い、エチレン単位含有量及びケン化度、カルボン酸の定量、金属イオン、リン酸化合物及びホウ素化合物の定量、並びにバイオベース度の測定を行った。結果を表2に示す。

[0437] <EVOH（B1-5）ペレットの作製>

原料（原料モノマー）のエチレン及び酢酸ビニルの種類を表2の通り変更した以外は、EVOH（A1-10）ペレットと同様の方法でEVOH（B1-5）ペレットを作製し、評価した。結果を表2に示す。

[0438] <EVOH（A1-11）ペレットの作製>

冷却コイルを持つ1m³の重合缶にVAM3とVAM4を50/50で混合した酢酸ビニルを500kg、メタノール100kg、アセチルパーオキシド500ppm（対酢酸ビニル）、クエン酸20ppm（対酢酸ビニル）、および他の単量体として3,4-ジアセトキシー-1-ブテンを14kg仕込み、系を窒素ガスで一旦置換した後、バイオマス由来のエチレンと化石燃料由来のエチレンを50/50で混合したエチレンで置換し、エチレン圧が45kg/cm²となるまで圧入して、攪拌しながら67℃まで昇温して、3,4-ジアセトキシー-1-ブテンを15g/分で全量4.5kgを添加しながら重合し、重合率が50%になるまで6時間重合した。反応槽を開放して脱エチレンした後、窒素ガスをバブリングして脱エチレンを完全に行った。次いで減圧下で未反応のVAcを除去した後、3,4-ジアセトキシー-1-ブテン由来の構造単位が共重合により導入された変性エチレン-酢酸ビニル共重合体（本明細書中、変性EVAcと称することがある）にMeOHを添加

して20質量%MeOH溶液とした。その後のケン化、洗浄、EVOH含水ペレットの製造およびEVOHペレットの製造工程はEVOH(A1-1)ペレットと同様の方法で行い、エチレン単位含有量38モル%、変性基(変性基を含む構造単位)の含有量2.5モル%、ケン化度99モル%以上のEVOH(A1-11)ペレットを作製した。得られたEVOH(A1-11)ペレットについて、上記評価方法(1)、(3)～(5)に記載の方法に従い、エチレン単位含有量及びケン化度、カルボン酸の定量、金属イオン、リン酸化合物及びホウ素化合物の定量、並びにバイオベース度の測定を行った。結果を表2に示す。

[0439] ペレット(A1-1)～ペレット(A1-13)及びペレット(B1-1)～ペレット(B1-6)について、下記記載の方法に従って硫黄化合物の測定を行った。結果(硫黄化合物の硫黄原子換算の含有量及び種類)を表2に示す。

＜硫黄化合物含有量の測定＞

硫黄化合物の定量は三菱アナリテック製微量窒素硫黄分析装(TS-2100H型)を用いて行い、測定条件は以下の通りとした。

ヒーター温度: Inlet 900℃, Outlet 900℃

ガス流量: Ar, O₂各300ml/min

[分析システム NSX-2100]

測定モード: TS

パラメータ: SD-210

測定時間(タイマー): 540秒(9分)

PMT感度: 高濃度

硫黄化合物の同定は、ガスクロマトグラフィー(GC)と、ガスクロマトグラフィー質量分析法(GC/MS)を用いて行った。GCの検出器としては、微量の硫黄化合物、リン化合物に対して高い感度を示すFPD(炎光光度検出器)を用いて行い、硫黄化合物が検出された保持時間で観測された質量成分を解析することで、同定を行った。

[0440] [表2]

原料				EVOHペレット										硫黄化合物	
エチレン		酢酸ビニル		変性基		エチレン単位含有量	加水度	カルボン酸含有量	金属イオン含有量	不飽和化合物含有量	バイオベース度	含有量	種類		
ハイオマス由来	化石燃料由来	種類(質量比率)	VAM1	種類	mol%	mol%	mol%	ppm	ppm	ppm	%	ppm	—		
100	0	VAM1	—	—	32	>99	250	200	10	700	100	1.0	ジチルスルフト		
100	0	VAM2	—	—	32	>99	250	200	10	700	100	0.4	ジチルスルフト		
50	50	VAM3	—	—	32	>99	250	200	10	700	68	0.2	ジチルスルフト		
50	50	VAM3/VAM4(50/50)	—	—	32	>99	250	200	10	700	50	0.4	ジチルスルフト		
30	70	VAM4	—	—	32	>99	250	200	10	700	33	0.3	ジチルスルフト		
30	70	VAM4	—	—	32	>99	250	200	0	0	10	0.1	ジチルスルフト		
30	70	VAM4	—	—	32	>99	250	200	10	0	10	0.1	ジチルスルフト		
30	70	VAM4	—	—	32	>99	250	200	0	700	10	0.1	ジチルスルフト		
50	50	VAM3/VAM4(50/50)	A	2.5	38	>99	250	200	10	700	32	0.2	ジチルスルフト		
50	50	VAM3/VAM4(50/50)	B	2.5	38	>99	250	200	10	700	32	0.2	ジチルスルフト		
30	70	VAM4	—	—	44	>99	250	200	10	700	13	0.1	ジチルスルフト		
100	0	VAM1	—	—	32	>99	250	200	10	0	100	0.9	ジチルスルフト		
0	100	VAM4	—	—	32	>99	250	200	10	700	0	<0.01	—		
0	100	VAM4	—	—	32	>99	250	200	0	0	0	<0.01	—		
0	100	VAM4	—	—	32	>99	250	200	10	0	0	<0.01	—		
0	100	VAM4	—	—	32	>99	250	200	0	700	0	<0.01	—		
0	100	VAM4	A	2.5	38	>99	250	200	10	700	0	<0.01	—		
0	100	VAM4	—	—	44	>99	250	200	0	700	0	<0.01	—		

A2-チレン-1,3-プロパンジオールアセテート
B:3,4-エチキシー-1-ブテン

[0441] <実施例1-1>

EVOH(A1-1)ペレット及びEVOH(B1-1)ペレットを質量比(A1-1/B1-1)10/90でドライブレンドした後、二軸押出機

(株式会社東洋精機製作所の「2D25W」、25mmφ、ダイ温度220℃、スクリー回転数100rpm)を用い、窒素雰囲気下で押出しペレット化を行い、実施例1-1のガスバリア樹脂組成物ペレットを得た。

[0442] 得られた実施例1-1のガスバリア樹脂組成物ペレットについて、上記評価方法(1)、(3)～(7)に記載の方法に従って、エチレン単位含有量及びケン化度、カルボン酸の定量、金属イオン、リン酸化合物及びホウ素化合物の定量、バイオベース度、ロングラン性並びに酸素透過度の測定又は評価を行った。結果を表3に示す。

[0443] <実施例1-2～1-23、比較例1-1～1-7>

用いたEVOHの種類及び質量比(割合)を、表3に記載の通り変更した以外は、実施例1-1と同様の方法で実施例1-2～1-23及び比較例1-1～1-7の各ガスバリア樹脂組成物ペレットを作製し、評価した。結果を表3に示す。

[0444]

[表3]

	ガスバリア樹脂組成物セット										表面				
	EVOH(A)		EVOH(B)		EVOH(C)		EVOH(D)		EVOH(E)		EVOH(F)		EVOH(G)		酸透過速度 mL/(m ² ・day・atm)
	割合 mass%	割合 mass%	割合 mass%	割合 mass%	割合 mass%	割合 mass%	割合 mass%	割合 mass%	割合 mass%	割合 mass%	割合 mass%	割合 mass%	割合 mass%	割合 mass%	
実施例1-1	EV0H(A1-1)	10	EV0H(B1-1)	90	EV0H(C1-1)	90	EV0H(D1-1)	90	EV0H(E1-1)	90	EV0H(F1-1)	90	EV0H(G1-1)	90	0.3
実施例1-2	EV0H(A1-1)	50	EV0H(B1-1)	50	EV0H(C1-1)	50	EV0H(D1-1)	50	EV0H(E1-1)	50	EV0H(F1-1)	50	EV0H(G1-1)	50	0.3
実施例1-3	EV0H(A1-1)	70	EV0H(B1-1)	30	EV0H(C1-1)	30	EV0H(D1-1)	30	EV0H(E1-1)	30	EV0H(F1-1)	30	EV0H(G1-1)	30	0.3
実施例1-4	EV0H(A1-1)	80	EV0H(B1-1)	20	EV0H(C1-1)	20	EV0H(D1-1)	20	EV0H(E1-1)	20	EV0H(F1-1)	20	EV0H(G1-1)	20	0.3
実施例1-5	EV0H(A1-2)	10	EV0H(B1-1)	90	EV0H(C1-1)	90	EV0H(D1-1)	90	EV0H(E1-1)	90	EV0H(F1-1)	90	EV0H(G1-1)	90	0.3
実施例1-6	EV0H(A1-2)	50	EV0H(B1-1)	50	EV0H(C1-1)	50	EV0H(D1-1)	50	EV0H(E1-1)	50	EV0H(F1-1)	50	EV0H(G1-1)	50	0.3
実施例1-7	EV0H(A1-3)	10	EV0H(B1-1)	90	EV0H(C1-1)	90	EV0H(D1-1)	90	EV0H(E1-1)	90	EV0H(F1-1)	90	EV0H(G1-1)	90	0.3
実施例1-8	EV0H(A1-3)	50	EV0H(B1-1)	50	EV0H(C1-1)	50	EV0H(D1-1)	50	EV0H(E1-1)	50	EV0H(F1-1)	50	EV0H(G1-1)	50	0.3
実施例1-9	EV0H(A1-4)	10	EV0H(B1-1)	90	EV0H(C1-1)	90	EV0H(D1-1)	90	EV0H(E1-1)	90	EV0H(F1-1)	90	EV0H(G1-1)	90	0.3
実施例1-10	EV0H(A1-4)	50	EV0H(B1-1)	50	EV0H(C1-1)	50	EV0H(D1-1)	50	EV0H(E1-1)	50	EV0H(F1-1)	50	EV0H(G1-1)	50	0.3
実施例1-11	EV0H(A1-5)	10	EV0H(B1-1)	90	EV0H(C1-1)	90	EV0H(D1-1)	90	EV0H(E1-1)	90	EV0H(F1-1)	90	EV0H(G1-1)	90	0.3
実施例1-12	EV0H(A1-5)	50	EV0H(B1-1)	50	EV0H(C1-1)	50	EV0H(D1-1)	50	EV0H(E1-1)	50	EV0H(F1-1)	50	EV0H(G1-1)	50	0.3
実施例1-13	EV0H(A1-6)	80	EV0H(B1-1)	20	EV0H(C1-1)	20	EV0H(D1-1)	20	EV0H(E1-1)	20	EV0H(F1-1)	20	EV0H(G1-1)	20	0.3
実施例1-14	EV0H(A1-3)	100	EV0H(B1-1)	0	EV0H(C1-1)	0	EV0H(D1-1)	0	EV0H(E1-1)	0	EV0H(F1-1)	0	EV0H(G1-1)	0	0.3
実施例1-15	EV0H(A1-4)	100	EV0H(B1-1)	0	EV0H(C1-1)	0	EV0H(D1-1)	0	EV0H(E1-1)	0	EV0H(F1-1)	0	EV0H(G1-1)	0	0.3
実施例1-16	EV0H(A1-5)	100	EV0H(B1-1)	0	EV0H(C1-1)	0	EV0H(D1-1)	0	EV0H(E1-1)	0	EV0H(F1-1)	0	EV0H(G1-1)	0	0.3
実施例1-17	EV0H(A1-6)	100	EV0H(B1-1)	0	EV0H(C1-1)	0	EV0H(D1-1)	0	EV0H(E1-1)	0	EV0H(F1-1)	0	EV0H(G1-1)	0	0.3
実施例1-18	EV0H(A1-7)	100	EV0H(B1-1)	0	EV0H(C1-1)	0	EV0H(D1-1)	0	EV0H(E1-1)	0	EV0H(F1-1)	0	EV0H(G1-1)	0	0.3
実施例1-19	EV0H(A1-8)	100	EV0H(B1-1)	0	EV0H(C1-1)	0	EV0H(D1-1)	0	EV0H(E1-1)	0	EV0H(F1-1)	0	EV0H(G1-1)	0	0.3
実施例1-20	EV0H(A1-9)	100	EV0H(B1-1)	0	EV0H(C1-1)	0	EV0H(D1-1)	0	EV0H(E1-1)	0	EV0H(F1-1)	0	EV0H(G1-1)	0	0.3
実施例1-21	EV0H(A1-10)	100	EV0H(B1-1)	0	EV0H(C1-1)	0	EV0H(D1-1)	0	EV0H(E1-1)	0	EV0H(F1-1)	0	EV0H(G1-1)	0	0.3
実施例1-22	EV0H(A1-11)	100	EV0H(B1-1)	0	EV0H(C1-1)	0	EV0H(D1-1)	0	EV0H(E1-1)	0	EV0H(F1-1)	0	EV0H(G1-1)	0	0.3
実施例1-23	EV0H(A1-12)	100	EV0H(B1-1)	0	EV0H(C1-1)	0	EV0H(D1-1)	0	EV0H(E1-1)	0	EV0H(F1-1)	0	EV0H(G1-1)	0	0.3
比較例1	EV0H(A1-1)	100	EV0H(B1-1)	0	EV0H(C1-1)	0	EV0H(D1-1)	0	EV0H(E1-1)	0	EV0H(F1-1)	0	EV0H(G1-1)	0	1.5
比較例1-2	EV0H(B1-1)	100	EV0H(B1-1)	100	EV0H(C1-1)	100	EV0H(D1-1)	100	EV0H(E1-1)	100	EV0H(F1-1)	100	EV0H(G1-1)	100	0.3
比較例1-3	EV0H(B1-2)	100	EV0H(B1-2)	100	EV0H(C1-2)	100	EV0H(D1-2)	100	EV0H(E1-2)	100	EV0H(F1-2)	100	EV0H(G1-2)	100	0.3
比較例1-4	EV0H(B1-3)	100	EV0H(B1-3)	100	EV0H(C1-3)	100	EV0H(D1-3)	100	EV0H(E1-3)	100	EV0H(F1-3)	100	EV0H(G1-3)	100	0.3
比較例1-5	EV0H(B1-4)	100	EV0H(B1-4)	100	EV0H(C1-4)	100	EV0H(D1-4)	100	EV0H(E1-4)	100	EV0H(F1-4)	100	EV0H(G1-4)	100	0.3
比較例1-6	EV0H(B1-5)	100	EV0H(B1-5)	100	EV0H(C1-5)	100	EV0H(D1-5)	100	EV0H(E1-5)	100	EV0H(F1-5)	100	EV0H(G1-5)	100	0.5
比較例1-7	EV0H(B1-6)	100	EV0H(B1-6)	100	EV0H(C1-6)	100	EV0H(D1-6)	100	EV0H(E1-6)	100	EV0H(F1-6)	100	EV0H(G1-6)	100	1.5

[0445] 表3に示されるように、実施例1-1～1-20の各ガスバリア樹脂組成物は、バイオマス由来の原料を一部に用いながら、化石燃料由来のもの（比較例1-2のガスバリア樹脂組成物）と遜色のない高いガスバリア

性を有していた。また、実施例 1-21 のガスバリア樹脂組成物は、バイオマス由来の原料を一部に用いていながら、化石燃料由来のもの（比較例 1-6 のガスバリア樹脂組成物）と遜色のない高いガスバリア性を維持していた。実施例 1-23 のガスバリア樹脂組成物は、バイオマス由来の原料を一部に用いていながら、化石燃料由来のもの（比較例 1-7 のガスバリア樹脂組成物）と遜色のない高いガスバリア性を維持していた。また、実施例 1-1 ~ 1-23 の各ガスバリア樹脂組成物は、運転開始 10 時間後に作製されたフィルムについての製膜欠点及びストリークの評価が A 又は B であり、十分なロングラン性を有するものであった。

[0446] また、実施例及び比較例の結果から、EVOH を用いたガスバリア樹脂組成物において、ガスバリア性はバイオベース度に依存しないのに対し、ロングラン性はバイオベース度が低くなるにつれて高まる傾向にあるという、特異的な性質があることが確認できた。例えば、バイオベース度が 65% 以下の実施例 1-1、1-2、1-5 ~ 1-13、1-15 ~ 1-23 の各ガスバリア樹脂組成物は、運転開始 10 時間後及び 50 時間後に作製されたフィルムについての製膜欠点、ストリーク及びロール端部着色の評価が A 又は B であり、高いロングラン性を有するものとなった。

[0447] <非吸着試験>

実施例 1-23 及び比較例 1-7 で得られたガスバリア樹脂組成物ペレットを用いて、下記条件で厚み 30 μm の単層フィルムを製膜し、ニコチン及びサリチル酸メチルの非吸着特性を評価した。

（単層フィルムの作製）

単軸押出装置（東洋精機製作所の「D2020」、 $D(\text{mm}) = 20$ 、 $L/D = 20$ 、圧縮比 = 3.0、スクリー：フルフライト）を用い、上記ガスバリア樹脂組成物ペレットから厚み 30 μm の単層フィルムを作製した。押出条件は以下に示すとおりである。

押出温度：210℃

ダイス幅：30 cm

引取りロール温度：80℃

スクリー回転数：40rpm

引取りロール速度：2.1m/分

(評価サンプルの作製)

ニコチンまたはサリチル酸メチルを40mg秤量後、内容量50cm³の秤量瓶に投入し、そこへ吸着物質に触れない様にU型に加工したSUS網を置いた。この網板の上に上記30μmの単層フィルムから切り出した幅1cm長さ4cm及び幅1cm長さ1cmのフィルム片各1枚を置いて、20℃50%RH環境下で2週間放置した。吸着量により適した大きさのフィルム片を用い、下記に示す方法で吸着量の測定を行った。

(吸着量の測定)

吸着量の測定には熱脱着ガスクロマトグラフィー質量分析計(TCT-GC/MS、TCT：クロムパック社製「CP-4020」、GC/MS：アジレント社製「5973型」)を使用して以下の方法により吸着量を測定した。

(ガス採取方法)

80℃に加熱されたガラス製チャンバーに上記フィルム片を投入した。一方から清浄な窒素を100ml/minの流速で流しながら、もう一方にTenax捕集管を付し、3分間留出してくるガスを採取したものを試料とした。

(ガス脱着条件)

Tenax捕集管を250℃に加熱し脱着した。

(GC導入法)

脱着ガスを-130℃でコールドトラップした後、250℃に加熱して絡むに導入して吸着量を測定した。

[0448] 試験の結果、実施例1-23の吸着量は、ニコチンが301ng/cm²であり、サリチル酸メチルが220ng/cm²であった。この値は、化石燃料由来の原料を用いた比較例1-7の、ニコチン313ng/cm²、サリチル

酸メチル 208 ng/cm^2 と同等の値であり、本発明の単層フィルムを用いた場合でも化石燃料由来の原料を用いた場合と比べ遜色ない非吸着性を示すことが分かった。

[0449] <熱融着性試験>

平均厚さ $12 \mu\text{m}$ の二軸延伸ポリエステルフィルム（東レ社の「ルミラー（登録商標）」）の片面に2液型の接着剤（三井化学社の「A-520」及び「A-50」）を塗布し、塗布面に非吸着特性の評価で使用した厚み $30 \mu\text{m}$ の単層フィルムをラミネートすることで多層フィルムを作製した。接着層の平均厚みは $4 \mu\text{m}$ であった。

得られた多層フィルムを用い、上記単層フィルム同士が重ね合わされてヒートシールされるように3方シールパウチを作製し、ヒートシール強度を測定した。パウチ作製には3方シール自動充填包装機（株式会社コマック社製「KP-109」）を用い、シール温度を 180°C に設定して多層フィルムを連続的に供給する事で幅 80 mm 、長さ 70 mm の3方シールパウチを製袋速度 100 袋/分 で作製した。 23°C $50\% \text{ RH}$ 環境下で引張試験機（株式会社島津製作所製「AGS-H」）を使用してヒートシール強度を測定した。サンプルとしてパウチの幅方向のシール面（シール幅 8 mm ）を 15 mm 幅に切断することでフィルム片を作製し、両端をチャックで固定し、引張速度 250 m/分 で引っ張った際のシール強度を測定した。

（ホットタック性の評価）

ホットタック強度の評価にはホットタックテスター（テラーコーポレーション製）を使用した。上記多層フィルムより幅 25 mm 長さ 300 mm のフィルム片を作製し、シール温度は 100°C ～ 160°C の範囲、シール圧力は 2.0 MPa 、シール時間1秒でシールした際のホットタック強度を測定した。

[0450] 熱融着性試験の結果、実施例1-23のシール強度は 16.0 N/15 mm であった。この強度は、化石燃料由来の原料を用いた比較例1-7のシール強度 15.8 N/15 mm と同等の強度と言える。また、ホットタック強

度測定結果を図7に示す。ホットタック強度の測定結果からも明確である通り、本発明の単層フィルムは、化石燃料由来の原料を用いた単層フィルムと比べ遜色ない熱融着性を示すことが分かった。

[0451] [EVOHの合成]

＜EVOH(A2-1)～EVOH(A2-9)、EVOH(A2-11)～EVOH(A2-16)、EVOH(B2-1)～(B2-3)の各ペレットの作製＞

原料(原料モノマー)のエチレン及び酢酸ビニルの種類、並びにカルボン酸、金属イオン、リン酸化合物及びホウ素化合物の含有量を表4に記載の通りとし、且つエチレン及び酢酸ビニルの使用量を適宜変更した以外は、EVOH(A1-1)ペレットと同様の方法で、EVOH(A2-1)ペレット～EVOH(A2-9)ペレット、EVOH(A2-11)～EVOH(A2-16)、及びEVOH(B2-1)～EVOH(B2-3)ペレットを作製した。化石燃料由来のエチレンには、エア・リキード工業ガス株式会社製のエチレンを用いた。

[0452] EVOH(A2-1)ペレット～EVOH(A2-9)ペレット、EVOH(A2-11)～EVOH(A2-16)、及びEVOH(B2-1)～EVOH(B2-3)ペレットのそれぞれについて、上記評価方法(1)～(5)に記載の方法に従い、エチレン単位含有量及びケン化度、融点、カルボン酸の定量、金属イオン、リン酸化合物及びホウ素化合物の定量、並びにバイオベース度の測定を行った。結果を表4に示す。

[0453] ＜EVOH(A2-10)ペレットの合成＞

特開2003-231715号公報段落[0158]及び図1に記載の装置を用い、以下の手順でEVOH(A2-10)ペレットを作製した。東芝機械社製TEM-35BS押出機(37mmφ、L/D=52.5)を使用し、バレルC1を水冷し、バレルC2～C3を200℃、バレルC4～C15を240℃に設定し、スクリー回転数400rpmで運転した。C1の樹脂フィード口からEVOH(A2-9)ペレットを11kg/hrの割合

でフィードし、溶融した後、ベント1から水及び酸素を除去し、C9の液圧入口から変性剤2としてエポキシプロパンを2.4 kg/h rの割合でフィードした（フィード時の圧力：6 MPa）。その後、ベント2から未反応のエポキシプロパンを除去し、ペレタイズすることで、5モル%変性されたEVOH（A2-10）ペレットを得た。得られたEVOH（A2-10）ペレットについて、上記評価方法（1）～（5）に記載の方法に従い、エチレン単位含有量及びケン化度、融点、カルボン酸の定量、金属イオン、リン酸化合物及びホウ素化合物の定量、並びにバイオベース度の測定を行った。結果を表4に示す。

[0454] <EVOH（B2-4）ペレットの合成>

EVOH（A2-10）ペレットの合成における原料EVOHをEVOH（A2-9）ペレットからEVOH（B2-3）ペレットに変更した以外は、EVOH（A2-10）ペレットの合成と同様にしてEVOH（B2-4）ペレットを作製し、測定を行った。結果を表4に示す。

[0455]

[表4]

	EVOHの原料				EVOHペレット								評価
	エチレン		酢酸ビニル VAM	変性剤		エチレン単位 含有量	けん化 度	融点 ℃	カルボ ン酸	金属 イオン	リン酸 化合物	不純 物	ハイト ペーム度
	植物由来	化石由来		種類	変性量 モル%								
	mass%	mass%	種類(比率)			mol%	mol%		ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
EVOH(A2-1)	100	0	VAM1	-	-	32	>99	183	250	200	10	700	100
EVOH(A2-2)	100	0	VAM2	-	-	32	>99	183	250	200	10	700	100
EVOH(A2-3)	0	100	VAM2	-	-	32	>99	183	250	200	10	700	68
EVOH(A2-4)	50	50	VAM3	-	-	32	>99	183	250	200	10	700	50
EVOH(A2-5)	30	70	VAM4	-	-	32	>99	183	250	200	10	700	10
EVOH(A2-6)	30	70	VAM4	-	-	27	>99	190	250	200	10	700	8
EVOH(A2-7)	100	0	VAM2	-	-	44	>99	165	250	200	10	700	100
EVOH(A2-8)	0	100	VAM2	-	-	44	>99	165	250	200	10	700	56
EVOH(A2-9)	0	100	VAM2	-	-	44	>99	165	50	10	20	0	56
EVOH(A2-10)	0	100	VAM2	A	5	44	>99	127	30	10	20	0	50
EVOH(A2-11)	30	70	VAM4	-	-	32	>99	183	250	200	0	0	10
EVOH(A2-12)	30	70	VAM4	-	-	32	>99	183	250	200	10	0	10
EVOH(A2-13)	30	70	VAM4	-	-	32	>99	183	250	200	0	700	10
EVOH(A2-14)	30	70	VAM4	-	-	44	>99	165	250	200	0	0	10
EVOH(A2-15)	30	70	VAM4	-	-	44	>99	165	250	200	10	0	10
EVOH(A2-16)	30	70	VAM4	-	-	44	>99	165	250	200	0	700	10
EVOH(B2-1)	0	100	VAM4	-	-	32	>99	183	250	200	10	700	0
EVOH(B2-2)	0	100	VAM4	-	-	44	>99	165	250	200	10	700	0
EVOH(B2-3)	0	100	VAM4	-	-	44	>99	165	50	10	20	0	0
EVOH(B2-4)	0	100	VAM4	A	5	44	>99	127	30	10	20	0	0

A:エポキシアミン

[0456] <実施例2-1>

EVOH (X) として、EVOH (A2-1) ペレット及びEVOH (B2-1) ペレットを、EVOH (Y) としてEVOH (B2-2) ペレット

を用い、質量比（A 2-1 / B 2-1 / B 2-2）10 / 60 / 30でドライブレンドした後、二軸押出機（株式会社東洋精機製作所の「2 D 2 5 W」、25 mm φ、ダイ温度220℃、スクリー回転数100 rpm）を用い、窒素雰囲気下で押出しペレット化を行い、実施例2-1のガスバリア樹脂組成物ペレットを得た。

[0457] 得られた実施例2-1のガスバリア樹脂組成物ペレットについて、上記評価方法（1）、（3）～（8）に記載の方法に従って、ケン化度、カルボン酸の定量、金属イオン、リン酸化合物及びホウ素化合物の定量、バイオベース度、ロングラン性、酸素透過度並びに熱成形容器評価の測定又は評価を行った。結果を表5、6に示す。

[0458] <実施例2-2～2-24、比較例2-1～2-3>

用いたEVOHの種類及び質量比（割合）を、表5に記載の通り変更した以外は、実施例2-1と同様の方法で実施例2-2～2-24及び比較例2-1～2-3の各ガスバリア樹脂組成物ペレットを作製し、評価した。結果を表5、6に示す。

[0459]

[表5]

EVOH樹脂組成物シート																				
	EVOH(X)				EVOH(Y)				EVOH(Z)				リン酸化合物 ppm	金属イオン ppm	加硫度 ppm	ポウ薬化合物 ppm	バイオペース度 %			
	EVOH(A)		EVOH(B)		重合 mass%	種類	割合 mass%	融点 ℃	EVOH(B)		重合 mass%	融点 ℃								
	種類	割合 mass%	種類	割合 mass%																
実施例2-1	EVOH(A2-1)	10	EVOH(B2-1)	60	183	-	EVOH(B2-2)	30	165	-	-	-	-	-	389	220	200	10	700	10
実施例2-2	EVOH(A2-1)	50	EVOH(B2-1)	20	183	-	EVOH(B2-2)	30	165	-	-	-	-	-	389	220	200	10	700	50
実施例2-3	EVOH(A2-1)	70	-	-	183	-	EVOH(B2-2)	30	165	-	-	-	-	-	389	220	200	10	700	70
実施例2-4	EVOH(A2-1)	80	-	-	183	-	EVOH(B2-2)	20	165	-	-	-	-	-	389	220	200	10	700	80
実施例2-5	EVOH(A2-1)	20	-	-	183	-	EVOH(B2-2)	30	165	-	-	-	-	-	389	220	200	10	700	25
実施例2-6	EVOH(A2-2)	10	EVOH(B2-1)	60	183	-	EVOH(B2-2)	30	165	-	-	-	-	-	389	220	200	10	700	10
実施例2-7	EVOH(A2-2)	50	EVOH(B2-1)	20	183	-	EVOH(B2-2)	30	165	-	-	-	-	-	389	220	200	10	700	50
実施例2-8	EVOH(A2-3)	10	EVOH(B2-1)	60	183	-	EVOH(B2-2)	30	165	-	-	-	-	-	389	220	200	10	700	7
実施例2-9	EVOH(A2-3)	50	EVOH(B2-1)	20	183	-	EVOH(B2-2)	30	165	-	-	-	-	-	389	220	200	10	700	34
実施例2-10	EVOH(A2-4)	10	EVOH(B2-1)	60	183	-	EVOH(B2-2)	30	165	-	-	-	-	-	389	220	200	10	700	5
実施例2-11	EVOH(A2-4)	50	EVOH(B2-1)	20	183	-	EVOH(B2-2)	30	165	-	-	-	-	-	389	220	200	10	700	25
実施例2-12	EVOH(A2-4b)	50	EVOH(B2-1)	20	183	-	EVOH(B2-2)	30	165	-	-	-	-	-	389	220	200	10	700	5
実施例2-13	EVOH(A2-5)	70	-	-	183	-	EVOH(B2-2)	30	165	-	-	-	-	-	389	220	200	10	700	7
実施例2-14	EVOH(A2-6)	50	-	-	190	-	EVOH(B2-1)	20	183	EVOH(B2-2)	30	165	-	-	389	220	200	10	700	4
実施例2-15	EVOH(A2-6)	70	-	-	190	-	EVOH(B2-2)	30	165	-	-	-	-	-	389	220	200	10	700	7
実施例2-16	-	-	EVOH(B2-1)	70	183	EVOH(A2-7)	30	-	-	165	-	-	-	-	389	220	200	10	700	30
実施例2-17	-	-	EVOH(B2-1)	70	183	EVOH(A2-8)	30	-	-	165	-	-	-	-	389	220	200	10	700	17
実施例2-18	-	-	EVOH(B2-1)	70	183	EVOH(A2-10)	30	-	-	127	-	-	-	-	389	160	140	15	430	15
実施例2-19	EVOH(A2-5)	70	-	-	183	EVOH(A2-8)	30	-	-	165	-	-	-	-	389	220	200	10	700	24
実施例2-20	EVOH(A2-6)	70	-	-	190	EVOH(A2-8)	30	-	-	165	-	-	-	-	389	220	200	10	700	21
実施例2-21	EVOH(A2-11)	70	-	-	183	EVOH(A2-14)	30	-	-	165	-	-	-	-	389	220	200	0	0	10
実施例2-22	EVOH(A2-12)	70	-	-	183	EVOH(A2-15)	30	-	-	105	-	-	-	-	389	220	200	10	0	10
実施例2-23	EVOH(A2-13)	70	-	-	183	EVOH(A2-16)	30	-	-	165	-	-	-	-	389	220	200	0	700	10
実施例2-24	EVOH(A2-1)	70	EVOH(B2-1)	30	183	-	-	-	-	-	-	-	-	-	389	220	200	10	700	70
比較例2-1	EVOH(A2-1)	70	-	-	183	EVOH(A2-7)	30	-	-	165	-	-	-	-	389	220	200	10	700	100
比較例2-2	-	-	EVOH(B2-1)	70	183	-	EVOH(B2-2)	30	165	-	-	-	-	-	389	220	200	10	700	0
比較例2-3	-	-	EVOH(B2-1)	70	183	-	EVOH(B2-4)	30	127	-	-	-	-	-	389	160	140	15	490	0

[0460]

[表6]

	単層フィルム						熱成形容器			
	製膜欠点		ストリーク		ロール端部着色		酸素透過度		熱成形後外観	
	10時間後		10時間後		10時間後		cc/(m ² ・day・atm)		30分後	
	50時間後	50時間後	50時間後	50時間後	50時間後	50時間後	50時間後	50時間後	10時間後	50時間後
実施例2-1	A	A	A	A	A	A	0.4	A	A	A
実施例2-2	B	B	B	B	B	B	0.4	A	B	B
実施例2-3	B	C	B	C	B	B	0.4	A	B	C
実施例2-4	B	C	B	C	C	C	0.4	A	B	C
実施例2-5	A	B	A	B	A	A	0.4	A	A	B
実施例2-6	A	A	A	A	A	A	0.4	A	A	A
実施例2-7	B	B	B	B	B	B	0.4	A	B	B
実施例2-8	A	A	A	A	A	A	0.4	A	A	A
実施例2-9	A	B	A	B	A	A	0.4	A	A	B
実施例2-10	A	A	A	A	A	A	0.4	A	A	A
実施例2-11	A	B	A	B	A	A	0.4	A	A	B
実施例2-12	A	A	A	A	A	A	0.4	A	A	A
実施例2-13	A	A	A	A	A	A	0.4	A	A	A
実施例2-14	A	A	A	A	A	A	0.4	A	A	A
実施例2-15	A	A	A	A	A	A	0.4	A	A	A
実施例2-16	A	B	A	B	A	A	0.4	A	A	B
実施例2-17	A	B	A	B	A	A	0.4	A	A	B
実施例2-18	A	A	A	A	A	A	0.5	A	A	A
実施例2-19	A	B	A	B	A	A	0.4	A	A	B
実施例2-20	A	B	A	B	A	A	0.4	A	A	B
実施例2-21	A	A	A	A	B	B	0.4	A	A	A
実施例2-22	A	A	A	A	A	A	0.4	A	A	A
実施例2-23	A	A	A	A	B	B	0.4	A	A	A
実施例2-24	B	C	B	C	B	B	0.3	C	C	C
比較例2-1	C	C	C	C	C	C	0.4	A	C	C
比較例2-2	A	A	A	A	A	A	0.4	A	A	A
比較例2-3	A	A	A	A	A	A	0.5	A	A	A

[0461] 表5、6に示されるように、実施例2-1～2-24の各ガスバリア樹脂組成物は、バイオマス由来の原料を一部に用いていながら、化石燃料由来のみのもの（比較例2-2及び2-3のガスバリア樹脂組成物）と遜色のない高いガスバリア性を有していた。また、実施例2-1～2-24の各ガスバリア樹脂組成物は、運転開始10時間後に作製された単層フィルムについての製膜欠点及びストリークの評価がA又はBであり、十分なロングラン性を有するものであった。また、実施例2-1～2-23の各ガスバリア樹脂組成物を用いた熱成形容器は、運転開始10時間後の多層シートを用いても熱

成形後の外観がA又はBであり、十分な成形性も有することが示された。

[0462] また、実施例及び比較例の結果から、EVOHを用いたガスバリア樹脂組成物において、ガスバリア性はバイオベース度に依存しないのに対し、ロングラン性及び成形性はバイオベース度が低くなるにつれて高まる傾向にあるという、特異的な性質があることが確認できた。例えば、バイオベース度が65%以下の実施例2-1、2-2、2-5～2-23の各ガスバリア樹脂組成物は、運転開始10時間後及び50時間後に作製されたフィルムについての製膜欠点、ストリーク、ロール端部着色及び熱成形後外観の評価がA又はBであり、高いロングラン性及び成形性を有するものとなった。

[0463] また、実施例2-24の結果から、EVOHを用いたガスバリア樹脂組成物において、融点の異なるEVOHを含まない場合には、十分なロングラン性を有していても良好な熱成形性が発現しないことも確認できた。

[0464] <実施例2-25>

前記実施例2-6で得られたガスバリア樹脂組成物ペレットの硫黄化合物含有量の測定、及びその同定を、EVOH(A)及びEVOH(B)ペレットを測定した手法と同様の方法で行った結果、硫黄化合物の含有量は硫黄原子換算で0.3ppmであり、硫黄化合物はジメチルスルフィドであった。前記実施例2-6について、上記評価方法(8)熱成形容器評価で得られた運転開始30分後の熱成形容器を用いて、追跡可能性(トレーサビリティ性)の評価を行った。具体的には得られた熱成形容器のEVOH層を取り出し、トレーサビリティ用試料とした。取り出したEVOH層のバイオベース度を上記評価方法(5)に記載の方法に従って測定したところ10%であり、実施例2-6のガスバリア樹脂組成物ペレットで得られた値と一致し、トレーサビリティ性があることが確認された。また、取り出したEVOH層の硫黄化合物含有量の測定、及びその同定を行ったところ、硫黄化合物は硫黄原子換算で0.3ppmであり、硫黄化合物はジメチルスルフィドであり、実施例2-6のガスバリア樹脂組成物ペレットで得られた値と一致し、トレーサビリティ性があることが確認された。

[0465] [EVOHの合成]

＜EVOH（A3-1）～EVOH（A3-9）及びEVOH（B3-1）の各ペレットの作製＞

原料（原料モノマー）のエチレン及び酢酸ビニルの種類並びにリン酸化合物及びホウ素化合物の含有量を表7に記載の通りとした以外は、EVOH（A1-1）ペレットと同様の方法で、EVOH（A3-2）ペレット～EVOH（A3-9）ペレット及びEVOH（B3-1）ペレットを作製した。化石燃料由来のエチレンには、エア・リキード工業ガス株式会社製のエチレンを用いた。

[0466] EVOH（A3-1）ペレット～EVOH（A3-9）ペレット及びEVOH（B3-1）ペレットのそれぞれについて、上記評価方法（1）、（3）～（5）に記載の方法に従い、エチレン単位含有量及びケン化度、カルボン酸の定量、金属イオン、リン酸化合物及びホウ素化合物の定量、並びにバリオベース度の測定を行った。結果を表7に示す。

[0467]

[表7]

	原料			EVOHペレット						
	エチレン		酢酸ビニル 種類 (質量比率)	エチレン単位 含有量	ケン化度	カルボン酸 含有量	金属イオン 含有量	リン酸 化合物 含有量	ホリ素 化合物 含有量	バイオベース度
	植物 由来	化石燃料 由来								
	mass%	mass%								
EVOH(A3-1)	100	0	VAM1	mol%	mol%	ppm	ppm	ppm	ppm	%
EVOH(A3-2)	100	0	VAM2	32	>99	250	200	10	700	100
EVOH(A3-3)	0	100	VAM2	32	>99	250	200	10	700	68
EVOH(A3-4)	50	50	VAM3	32	>99	250	200	10	700	50
EVOH(A3-5)	50	50	VAM3/VAM4 (50/50)	32	>99	250	200	10	700	33
EVOH(A3-6)	30	70	VAM4	32	>99	250	200	10	700	10
EVOH(A3-7)	30	70	VAM4	32	>99	250	200	0	0	10
EVOH(A3-8)	30	70	VAM4	32	>99	250	200	10	0	10
EVOH(A3-9)	30	70	VAM4	32	>99	250	200	0	700	10
EVOH(B3-1)	0	100	VAM4	32	>99	250	200	10	700	0

[0468] <実施例3-1>

EVOH(A3-1)ペレット及びEVOH(B3-1)ペレットを質量比(A3-1/B3-1)10/90、並びに無機粒子として合成シリカ(

富士シリシア化学社の「サイリシア310P」；レーザー法で測定された平均粒子径 $2.7\mu\text{m}$ ）を含有量が 300ppm になるようにタンブラーを用いてドライブレンドした後、二軸押出機（株式会社東洋精機製作所の「2D25W」、 $25\text{mm}\phi$ 、ダイ温度 220°C 、スクリー回転数 100rpm ）を用い、窒素雰囲気下で押出しペレット化を行い、実施例3-1のガスバリア樹脂組成物ペレットを得た。

[0469] 得られた実施例3-1のガスバリア樹脂組成物ペレットについて、上記評価方法（1）、（3）～（5）に記載の方法に従って、エチレン単位含有量及びケン化度、カルボン酸の定量、金属イオン、リン酸化合物及びホウ素化合物の定量及びバイオベース度の測定を行った。結果を表8に示す。

[0470] 得られたガスバリア樹脂組成物ペレットを 210°C にて熔融し、ダイからキャストイングロール上に押出すと同時にエアナイフを用いて空気を風速 $30\text{m}/\text{秒}$ で吹付け、厚さ $170\mu\text{m}$ の未延伸フィルム（単層）を得た。このEVOH未延伸フィルムを、 80°C の温水に10秒接触させ、テンター式同時二軸延伸機を用い、 90°C 雰囲気下で縦方向に3.2倍、横方向に3.0倍延伸し、さらに 170°C に設定したテンター内にて5秒間熱処理を行い、フィルム端部をカットすることにより以下の二軸延伸フィルムロールを得た。

フィルム厚み : $12\mu\text{m}$

フィルム幅 : 50cm

フィルム巻長さ : $4,000\text{m}$

上記二軸延伸フィルム製造開始から10時間経過してから連続して102本の二軸延伸フィルムを採取した。得られた二軸延伸フィルムについて、上記評価方法（9）に記載の方法に従って、二軸延伸フィルム評価を実施した。結果を表9に示す。

[0471] 得られた二軸延伸フィルムロールの内、1本目と102本目の二軸延伸フィルムを用い、日本真空技術社の「バッチ式蒸着設備EWA-105」を使用して、フィルム走行速度 $200\text{m}/\text{分}$ で、フィルム片側にアルミニウムを

蒸着させた後に巻き取り、蒸着フィルムロールを得た。得られた蒸着フィルムについて、上記評価方法（１０）に記載の方法に従って、蒸着フィルム評価を実施した。結果を表９に示す。

[0472] <実施例３－２～３－２１、比較例３－１～３－２>

用いたＥＶＯＨの種類及び質量比（割合）並びに無機粒子の含有量を、表８に記載の通り変更した以外は、実施例３－１と同様の方法で実施例３－２～３－２１及び比較例３－１～３－２の各ガスバリア樹脂組成物ペレット、二軸延伸フィルム及び蒸着フィルムを作製し、評価した。結果を表８、９に示す。なお、実施例３－２１に関しては蒸着フィルムの評価を実施しなかった。

[0473]

[表8]

ガスバリア樹脂組成物ペレット												
	EVOH(A)		EVOH(B)		無機粒子 含有量	エチレン単位 含有量	ケン化度	カルボン酸 含有量	金属イオン 含有量	リン酸 化合物 含有量	ホウ素 化合物 含有量	バイオ ベース度
	種類	割合	種類	割合								
		mass%		mass%								
実施例3-1	EVOH(A3-1)	10	EVOH(B3-1)	90	300	32	>99	220	200	10	700	10
実施例3-2	EVOH(A3-1)	50	EVOH(B3-1)	50	300	32	>99	220	200	10	700	50
実施例3-3	EVOH(A3-1)	70	EVOH(B3-1)	30	300	32	>99	220	200	10	700	70
実施例3-4	EVOH(A3-1)	80	EVOH(B3-1)	20	300	32	>99	220	200	10	700	80
実施例3-5	EVOH(A3-2)	10	EVOH(B3-1)	90	300	32	>99	220	200	10	700	10
実施例3-6	EVOH(A3-2)	50	EVOH(B3-1)	50	300	32	>99	220	200	10	700	50
実施例3-7	EVOH(A3-3)	10	EVOH(B3-1)	90	300	32	>99	220	200	10	700	7
実施例3-8	EVOH(A3-3)	50	EVOH(B3-1)	50	300	32	>99	220	200	10	700	34
実施例3-9	EVOH(A3-4)	10	EVOH(B3-1)	90	300	32	>99	220	200	10	700	5
実施例3-10	EVOH(A3-4)	50	EVOH(B3-1)	50	300	32	>99	220	200	10	700	25
実施例3-11	EVOH(A3-5)	10	EVOH(B3-1)	90	300	32	>99	220	200	10	700	3
実施例3-12	EVOH(A3-5)	50	EVOH(B3-1)	50	300	32	>99	220	200	10	700	17
実施例3-13	EVOH(A3-6)	90	EVOH(B3-1)	10	300	32	>99	220	200	10	700	9
実施例3-14	EVOH(A3-3)	100	-	-	300	32	>99	220	200	10	700	68
実施例3-15	EVOH(A3-4)	100	-	-	300	32	>99	220	200	10	700	50
実施例3-16	EVOH(A3-5)	100	-	-	300	32	>99	220	200	10	700	33
実施例3-17	EVOH(A3-6)	100	-	-	300	32	>99	220	200	10	700	10
実施例3-18	EVOH(A3-7)	100	-	-	300	32	>99	220	200	0	0	10
実施例3-19	EVOH(A3-8)	100	-	-	300	32	>99	220	200	10	0	10
実施例3-20	EVOH(A3-9)	100	-	-	300	32	>99	220	200	0	700	10
実施例3-21	EVOH(A3-1)	10	EVOH(B3-1)	90	0	32	>99	220	200	10	700	10
比較例3-1	EVOH(A3-1)	100	-	-	300	32	>99	220	200	10	700	100
比較例3-2	-	-	EVOH(B3-1)	100	300	32	>99	220	200	10	700	0

[0474]

[表9]

	二軸延伸フィルム評価		蒸着フィルム評価					
	耐フィルム 破断性 評価	酸素透過度 $\text{mL}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$	無機蒸着層平均厚み			蒸着欠点抑制性		
			1本目	102本目	1本目	102本目	1本目	102本目
	-		nm	nm	-	-	-	-
実施例3-1	A	0.4	50	50	A	A	A	A
実施例3-2	B	0.4	50	50	B	C	A	B
実施例3-3	C	0.4	50	50	D	E	B	C
実施例3-4	C	0.4	50	50	D	E	C	C
実施例3-5	A	0.4	50	50	A	A	A	A
実施例3-6	B	0.4	50	50	B	C	A	B
実施例3-7	A	0.4	50	50	A	A	A	A
実施例3-8	A	0.4	50	50	B	B	A	A
実施例3-9	A	0.4	50	50	A	A	A	A
実施例3-10	A	0.4	50	50	A	B	A	A
実施例3-11	A	0.4	50	50	A	A	A	A
実施例3-12	A	0.4	50	50	A	B	A	A
実施例3-13	A	0.4	50	50	A	A	A	A
実施例3-14	C	0.4	50	50	D	E	B	C
実施例3-15	B	0.4	50	50	B	C	A	B
実施例3-16	A	0.4	50	50	B	B	A	A
実施例3-17	A	0.4	50	50	A	A	A	A
実施例3-18	A	0.4	50	50	A	A	A	A
実施例3-19	A	0.4	50	50	A	A	A	A
実施例3-20	A	0.4	50	50	A	A	A	A
実施例3-21	E	0.4	-	-	-	-	-	-
比較例3-1	D	0.4	50	50	F	F	C	D
比較例3-2	A	0.4	50	50	A	A	A	A

[0475] 表8、9に示されるように、実施例3-1～3-21の各ガスバリア樹脂組成物は、バイオマス由来の原料を一部に用いていながら、化石燃料由来のもの（比較例3-2のガスバリア樹脂組成物）と遜色のない高いガスバリア性を有していた。また、実施例3-1～3-20の各ガスバリア樹脂組成物は、運転開始より10時間経過した後に作製された二軸延伸フィルムに

ついで耐フィルム破断性、並びに運転開始10時間後に作製された二軸延伸フィルムを用いて作製された蒸着フィルムの無機蒸着層平均厚み、蒸着欠点抑制性及び密着強度がバイオマス由来原料のみのもの（比較例3-1のガスバリア性樹脂組成物）と比較して良好な結果を示しており、十分なロングラン性を有するものであった。

[0476] また、実施例及び比較例の結果から、EVOHを用いたガスバリア樹脂組成物において、ガスバリア性はバイオベース度に依存しないのに対し、ロングラン性はバイオベース度が低くなるにつれて高まる傾向にあるという、特異的な性質があることが確認できた。例えば、バイオベース度が65%以下の実施例3-1、3-2、3-5～3-13、3-15～3-20の各ガスバリア樹脂組成物は、運転開始より10時間経過した後に作製された二軸延伸フィルムについての耐フィルム破断性、並びに運転開始10時間後に作製された1本目の二軸延伸フィルムを用いて作製された蒸着フィルムの蒸着欠点抑制性及び密着強度の評価がA又はBであり、高いロングラン性を有するものとなった。

[0477] また、実施例3-21の結果から、EVOHを用いたガスバリア樹脂組成物において、無機粒子を含まない場合には、耐フィルム破断性が不十分であることが確認できた。

[0478] [EVOHの合成]

<EVOH(A4-1)ペレットの作製>

(エチレン-酢酸ビニル共重合体の重合)

ジャケット、攪拌機、窒素導入口、エチレン導入口及び開始剤添加口を備えた250L加圧反応槽に、VAM1を105kg、及びメタノール（以下、MeOHと称することもある）を10.1kg仕込み、65℃に昇温した後、30分間窒素バブリングして反応槽内を窒素置換した。次いで反応槽圧力（エチレン圧力）が4.13MPaとなるようにエチレンを昇圧して導入した。エチレンには、バイオマス由来のエチレン（Braskem S. A. 製、サトウキビ由来のバイオエチレン）を用いた。反応槽内の温度を65

℃に調整した後、開始剤として13.2gの2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(和光純薬工業社の「V-65」)をメタノール溶液として添加し、重合を開始した。重合中はエチレン圧力を4.13MPaに、重合温度を65℃に維持した。4時間後にVAcの重合率が50%となったところで冷却して重合を停止した。反応槽を開放して脱エチレンした後、窒素ガスをバブリングして脱エチレンを完全に行った。次いで減圧下で未反応のVAcを除去した後、エチレン-酢酸ビニル共重合体にMeOHを添加して20質量%MeOH溶液とした。

[0479] (ケン化及び洗浄)

得られたエチレン-酢酸ビニル共重合体ジャケットの20質量%MeOH溶液250kgを、攪拌機、窒素導入口、還流冷却器及び溶液添加口を備えた500L反応槽に入れ、かかる溶液に窒素を吹き込みながら60℃に昇温し、水酸化ナトリウム4kgを濃度2規定のMeOH溶液として添加した。水酸化ナトリウムの添加終了後、系内温度を60℃に保ちながら2時間攪拌してケン化反応を進行させた。2時間経過した後、再度、同様の方法で水酸化ナトリウムを4kg添加し、2時間加熱攪拌を継続した。その後、酢酸を14kg添加してケン化反応を停止し、イオン交換水50kgを添加した。加熱攪拌しながら反応槽外にMeOHと水を留出させ反応液を濃縮した。3時間経過した後、更にイオン交換水50kgを添加し、EVOHを析出させた。デカンテーションにより析出したEVOHを収集し、ミキサーで粉碎した。得られたEVOH粉末を1g/Lの酢酸水溶液(浴比20:イオン交換水200Lに対し粉末10kgの割合)に投入して2時間攪拌洗浄した。これを脱液し、さらに1g/Lの酢酸水溶液(浴比20)に投入して2時間攪拌洗浄した。これを脱液したものを、イオン交換水(浴比20)に投入して攪拌洗浄を2時間行い脱液する操作を3回繰り返して精製を行った。これを60℃で16時間乾燥させることでEVOHの粗乾燥物を25kg得た。

[0480] (EVOH含水ペレットの製造)

得られたEVOHの粗乾燥物25kgを、ジャケット、攪拌機及び還流冷

却器を備えた100L攪拌槽に入れ、さらに水20kg及びMeOH20gを加え、70℃に昇温して溶解させた。この溶解液を径3mmのガラス管を通して5℃に冷却した重量比で水/MeOH=90/10の混合液中に押し出してストランド状に析出させ、このストランドをストランドカッターでペレット状にカットすることでEVOHの含水ペレットを得た。このEVOHの含水ペレットを濃度1g/Lの酢酸水溶液（浴比20）に投入して2時間攪拌洗浄した。これを脱液し、さらに1g/Lの酢酸水溶液（浴比20）に投入して2時間攪拌洗浄した。脱液後、酢酸水溶液を更新し同様の操作を行った。酢酸水溶液で洗浄してから脱液したものを、イオン交換水（浴比20）に投入して攪拌洗浄を2時間行い脱液する操作を3回繰り返して精製を行い、ケン化反応時の触媒残渣とストランド析出時に使用したMeOHが除去された、EVOHの含水ペレットを得た。得られたEVOHの含水ペレットの含水率をメトラー社のハロゲン水分計「HR73」で測定したところ、110質量%であった。

[0481] (EVOH (A4-1) ペレットの製造)

得られたEVOHの含水ペレットを酢酸ナトリウム、酢酸及びリン酸が含まれる水溶液（浴比20）に投入し、定期的に攪拌しながら4時間浸漬させた。なお、各成分の濃度は、得られたEVOH (A4-1) ペレットにおける各成分の含有量が表10に記載の通りとなるように調整した。浸漬後に脱液し、空気下で80℃、3時間、及び空気下で130℃、7.5時間乾燥することにより、酢酸ナトリウム、酢酸及びリン酸を含むEVOH (A4-1) ペレットを得た。

[0482] <EVOH (A4-2) ~EVOH (A4-9)、EVOH (B4-1) ~EVOH (B4-4) の各ペレットの作製>

原料（原料モノマー）のエチレン及び酢酸ビニルの種類並びにリン酸化合物及びホウ素化合物の含有量を表10に記載の通りにした以外は、EVOH (A4-1) ペレットと同様の方法で、EVOH (A4-2) ペレット~EVOH (A4-9) ペレット及びEVOH (B4-1) ~EVOH (B4-

4) ペレットを作製した。化石燃料由来のエチレンには、エア・リキード工業ガス株式会社製のエチレンを用いた。

[0483] EVOH (A4-1) ペレット～EVOH (A4-9) ペレット及びEVOH (B4-1) ～EVOH (B4-4) ペレットのそれぞれについて、上記評価方法 (1)、(3) ～(5) に記載の方法に従い、エチレン単位含有量及びケン化度、カルボン酸の定量、金属イオン、リン酸化合物及びホウ素化合物の定量、並びにバイオベース度の測定を行った。結果を表10に示す。

[0484]

[表10]

	原料			EVOHペレット						
	エチレン		酢酸ビニル 種類(質量比率)	エチレン単位 含有量	ケン化度	カルボン酸 含有量	金属イオン 含有量	リン酸 化合物 含有量	ポリ素 化合物 含有量	バイオベース度
	植物 由来	化石燃料 由来								
	mass%	mass%								
EVOH(A4-1)	100	0	VAM1	32	>99	250	200	10	0	100
EVOH(A4-2)	100	0	VAM2	32	>99	250	200	10	0	100
EVOH(A4-3)	0	100	VAM2	32	>99	250	200	10	0	68
EVOH(A4-4)	50	50	VAM3	32	>99	250	200	10	0	50
EVOH(A4-5)	50	50	VAM3/VAM4(50/50)	32	>99	250	200	10	0	33
EVOH(A4-6)	30	70	VAM4	32	>99	250	200	10	0	10
EVOH(A4-7)	30	70	VAM4	32	>99	250	200	0	0	10
EVOH(A4-8)	30	70	VAM4	32	>99	250	200	10	700	10
EVOH(A4-9)	30	70	VAM4	32	>99	250	200	0	700	10
EVOH(B4-1)	0	100	VAM4	32	>99	250	200	10	0	0
EVOH(B4-2)	0	100	VAM4	32	>99	250	200	0	0	0
EVOH(B4-3)	0	100	VAM4	32	>99	250	200	10	700	0
EVOH(B4-4)	0	100	VAM4	32	>99	250	200	0	700	0

[0485] <実施例4-1>

EVOH(A4-1)ペレットを10質量部、EVOH(B4-1)ペレット90質量部、及び酸化防止剤(D)としてN,N'-(ヘキサン-1,

6-ジイル)ビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド](BASFジャパン社製「Irganox 1098」、分子量:637)0.5質量部をドライブレンドした後、二軸押出機(株式会社東洋精機製作所の「2D25W」、25mmφ、ダイ温度220℃、スクリー回転数100rpm)を用い、窒素雰囲気下で押出しペレット化を行い、実施例4-1のガスバリア樹脂組成物ペレットを得た。

[0486] 得られた実施例4-1のガスバリア樹脂組成物ペレットについて、上記評価方法(1)、(3)~(7)、(11)、(12)に記載の方法に従って、エチレン単位含有量及びケン化度、カルボン酸の定量、金属イオン、リン酸化合物及びホウ素化合物の定量、バイオベース度、単層フィルムのロンゲラン性、酸素透過度、耐酸化劣化性並びに多層パイプの測定又は評価を行った。結果を表11、12に示す。

[0487] <実施例4-2~4-21、比較例4-1~4-5>

用いたEVOHの種類及び質量比(割合)並びに酸化防止剤(D)の含有量を、表11に記載の通り変更した以外は、実施例4-1と同様の方法で実施例4-2~4-21及び比較例4-1~4-5の各ガスバリア樹脂組成物ペレットを作製し、評価した。結果を表11、12に示す。

[0488]

[表11]

ガスバリア樹脂組成物ベレット												
	EVOH(A)		EVOH(B)		酸化防止剤(D)		エチレン単位 含有量	ケン化度	カルボン酸 含有量	金属イオン 含有量	リン酸 化合物 含有量	ポリマー 化合物 含有量
	種類	割合 質量部	種類	割合 質量部	種類	配合量 質量部						
実施例4-1	EVOH(A4-1)	10	EVOH(B4-1)	90	Irganox 1098	0.5	32	>99	220	200	10	0
実施例4-2	EVOH(A4-1)	50	EVOH(B4-1)	50	Irganox 1098	0.5	32	>99	220	200	10	0
実施例4-3	EVOH(A4-1)	70	EVOH(B4-1)	30	Irganox 1098	0.5	32	>99	220	200	10	0
実施例4-4	EVOH(A4-1)	80	EVOH(B4-1)	20	Irganox 1098	0.5	32	>99	220	200	10	0
実施例4-5	EVOH(A4-2)	10	EVOH(B4-1)	90	Irganox 1098	0.5	32	>99	220	200	10	0
実施例4-6	EVOH(A4-2)	50	EVOH(B4-1)	50	Irganox 1098	0.5	32	>99	220	200	10	0
実施例4-7	EVOH(A4-3)	10	EVOH(B4-1)	90	Irganox 1098	0.5	32	>99	220	200	10	0
実施例4-8	EVOH(A4-3)	50	EVOH(B4-1)	50	Irganox 1098	0.5	32	>99	220	200	10	0
実施例4-9	EVOH(A4-4)	10	EVOH(B4-1)	90	Irganox 1098	0.5	32	>99	220	200	10	0
実施例4-10	EVOH(A4-4)	50	EVOH(B4-1)	50	Irganox 1098	0.5	32	>99	220	200	10	0
実施例4-11	EVOH(A4-5)	10	EVOH(B4-1)	90	Irganox 1098	0.5	32	>99	220	200	10	0
実施例4-12	EVOH(A4-5)	50	EVOH(B4-1)	50	Irganox 1098	0.5	32	>99	220	200	10	0
実施例4-13	EVOH(A4-6)	90	EVOH(B4-1)	10	Irganox 1098	0.5	32	>99	220	200	10	0
実施例4-14	EVOH(A4-3)	100	-	-	Irganox 1098	0.5	32	>99	220	200	10	0
実施例4-15	EVOH(A4-4)	100	-	-	Irganox 1098	0.5	32	>99	220	200	10	0
実施例4-16	EVOH(A4-5)	100	-	-	Irganox 1098	0.5	32	>99	220	200	10	0
実施例4-17	EVOH(A4-6)	100	-	-	Irganox 1098	0.5	32	>99	220	200	10	0
実施例4-18	EVOH(A4-7)	100	-	-	Irganox 1098	0.5	32	>99	220	200	10	0
実施例4-19	EVOH(A4-8)	100	-	-	Irganox 1098	0.5	32	>99	220	200	10	0
実施例4-20	EVOH(A4-9)	100	-	-	Irganox 1098	0.5	32	>99	220	200	10	0
実施例4-21	EVOH(A4-1)	10	EVOH(B4-1)	90	-	-	32	>99	220	200	10	0
比較例4-1	EVOH(A4-1)	100	-	-	Irganox 1098	0.5	32	>99	220	200	10	0
比較例4-2	-	-	EVOH(B4-1)	100	Irganox 1098	0.5	32	>99	220	200	10	0
比較例4-3	-	-	EVOH(B4-2)	100	Irganox 1098	0.5	32	>99	220	200	10	0
比較例4-4	-	-	EVOH(B4-3)	100	Irganox 1098	0.5	32	>99	220	200	10	0
比較例4-5	-	-	EVOH(B4-4)	100	Irganox 1098	0.5	32	>99	220	200	10	0

[0489]

[表12]

	単層フィルム評価										多層パイプ評価			
	製膜欠点 10時間後		ストリーク 10時間後		ストリーク 50時間後		ロール端部着色 10時間後		ロール端部着色 50時間後		酸素透過度 mL/(m ² ・day・atm)	耐酸化 劣化性 hr	ストリーク	
													10時間後	50時間後
実施例4-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
実施例4-2	A	A	A	A	A	A	A	A	A	0.3	280	A	A	
実施例4-3	B	B	B	B	B	B	B	B	B	0.3	270	B	B	
実施例4-4	B	C	B	B	C	B	B	B	B	0.3	270	B	C	
実施例4-5	B	C	B	B	C	C	C	C	C	0.3	260	B	C	
実施例4-6	A	A	A	A	A	A	A	A	A	0.3	280	A	A	
実施例4-7	B	B	B	B	B	B	B	B	B	0.3	270	B	B	
実施例4-8	A	A	A	A	A	A	A	A	A	0.3	280	A	A	
実施例4-9	A	B	A	A	B	A	A	A	B	0.3	280	A	B	
実施例4-10	A	A	A	A	A	A	A	A	A	0.3	280	A	A	
実施例4-11	A	B	A	A	B	A	A	A	A	0.3	280	A	B	
実施例4-12	A	A	A	A	A	A	A	A	A	0.3	280	A	A	
実施例4-13	A	B	A	A	A	A	A	A	A	0.3	280	A	A	
実施例4-14	A	C	B	B	C	B	B	B	B	0.3	270	B	C	
実施例4-15	B	B	B	B	B	B	B	B	B	0.3	270	B	B	
実施例4-16	A	B	A	A	B	A	A	A	B	0.3	280	A	B	
実施例4-17	A	A	A	A	A	A	A	A	A	0.3	280	A	A	
実施例4-18	A	A	A	A	A	A	B	B	B	0.3	280	A	A	
実施例4-19	A	A	A	A	A	A	A	A	A	0.3	120	A	A	
実施例4-20	A	A	A	A	A	A	B	B	B	0.3	120	A	A	
実施例4-21	A	A	A	A	A	A	A	A	A	0.3	45	A	A	
比較例4-1	C	C	C	C	C	C	C	C	C	0.3	260	C	C	
比較例4-2	A	A	A	A	A	A	A	A	A	0.3	280	A	A	
比較例4-3	A	A	A	A	A	A	B	B	B	0.3	280	A	A	
比較例4-4	A	A	A	A	A	A	A	A	A	0.3	120	A	A	
比較例4-5	A	A	A	A	A	A	R	R	R	0.3	120	A	A	

[0490] 表11、12に示されるように、実施例4-1～4-21の各ガスバリア樹脂組成物は、バイオマス由来の原料を一部に用いていながら、化石燃料由来のみのもの（比較例4-2のガスバリア樹脂組成物等）と遜色のない高い

ガスバリア性を有していた。また、実施例4-1～4-21の各ガスバリア樹脂組成物は、運転開始10時間後に作製されたフィルムについての製膜欠点及びストリークの評価、並びに運転開始10時間後に作製された多層パイプについてのストリークの評価がA又はBであり、十分なロングラン性を有するものであった。

[0491] また、実施例及び比較例の結果から、EVOHを用いたガスバリア樹脂組成物において、ガスバリア性はバイオベース度に依存しないのに対し、ロングラン性はバイオベース度が低くなるにつれて高まる傾向にあるという、特異的な性質があることが確認できた。例えば、バイオベース度が65%以下の実施例4-1、4-2、4-5～4-13、4-15～4-21の各ガスバリア樹脂組成物は、運転開始10時間後及び50時間後に作製されたフィルムについての製膜欠点、ストリーク及びロール端部着色の評価がA又はBであり、高いロングラン性を有するものとなった。

[0492] さらに、実施例4-1及び実施例4-21の結果から、ガスバリア性樹脂組成物に含まれる酸化防止剤が耐酸化劣化性の向上に寄与していることが認められた。

[0493] [EVOHの合成]

<EVOH(A5-1)ペレットの作製>

(エチレン-酢酸ビニル共重合体の重合)

ジャケット、攪拌機、窒素導入口、エチレン導入口及び開始剤添加口を備えた250L加圧反応槽に、VAM1を105kg、及びメタノール（以下、MeOHと称することもある）を45.7kg仕込み、60℃に昇温した後、30分間窒素バブリングして反応槽内を窒素置換した。次いで反応槽圧力（エチレン圧力）が2.87MPaとなるようにエチレンを昇圧して導入した。エチレンには、バイオマス由来のエチレン（Braskem S.A. 製、サトウキビ由来のバイオエチレン）を用いた。反応槽内の温度を60℃に調整した後、開始剤として34.7gの2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）（和光純薬工業社の「V-65」）をメタノール

溶液として添加し、重合を開始した。重合中はエチレン圧力を2.87 MPaに、重合温度を60℃に維持した。3時間後にVAcの重合率が45%となったところで冷却して重合を停止した。反応槽を開放して脱エチレンした後、窒素ガスをバブリングして脱エチレンを完全に行った。次いで減圧下で未反応のVAcを除去した後、エチレン-酢酸ビニル共重合体にMeOHを添加して20質量%MeOH溶液とした。

[0494] (ケン化及び洗浄)

得られたエチレン-酢酸ビニル共重合体ジャケットの20質量%MeOH溶液250 kgを、攪拌機、窒素導入口、還流冷却器及び溶液添加口を備えた500 L反応槽に入れ、かかる溶液に窒素を吹き込みながら60℃に昇温し、水酸化ナトリウム4 kgを濃度2規定のMeOH溶液として添加した。水酸化ナトリウムの添加終了後、系内温度を60℃に保ちながら2時間攪拌してケン化反応を進行させた。2時間経過した後に、再度、同様の方法で水酸化ナトリウムを4 kg添加し、2時間加熱攪拌を継続した。その後、酢酸を14 kg添加してケン化反応を停止し、イオン交換水50 kgを添加した。加熱攪拌しながら反応槽外にMeOHと水を留出させ反応液を濃縮した。3時間経過した後、更にイオン交換水50 kgを添加し、EVOHを析出させた。デカンテーションにより析出したEVOHを収集し、ミキサーで粉碎した。得られたEVOH粉末を1 g/Lの酢酸水溶液（浴比20：イオン交換水200 Lに対し粉末10 kgの割合）に投入して2時間攪拌洗浄した。これを脱液し、さらに1 g/Lの酢酸水溶液（浴比20）に投入して2時間攪拌洗浄した。これを脱液したものを、イオン交換水（浴比20）に投入して攪拌洗浄を2時間行い脱液する操作を3回繰り返して精製を行った。これを60℃で16時間乾燥させることでEVOHの粗乾燥物を25 kg得た。

[0495] (EVOH含水ペレットの製造)

得られたEVOHの粗乾燥物25 kgを、ジャケット、攪拌機及び還流冷却器を備えた100 L攪拌槽に入れ、さらに水20 kg及びMeOH20 gを加え、70℃に昇温して溶解させた。この溶解液を径3 mmのガラス管を

通して5℃に冷却した重量比で水／MeOH＝90／10の混合液中に押し出してストランド状に析出させ、このストランドをストランドカッターでペレット状にカットすることでEVOHの含水ペレットを得た。このEVOHの含水ペレットを濃度1g／Lの酢酸水溶液（浴比20）に投入して2時間攪拌洗浄した。これを脱液し、さらに1g／Lの酢酸水溶液（浴比20）に投入して2時間攪拌洗浄した。脱液後、酢酸水溶液を更新し同様の操作を行った。酢酸水溶液で洗浄してから脱液したものを、イオン交換水（浴比20）に投入して攪拌洗浄を2時間行い脱液する操作を3回繰り返して精製を行い、ケン化反応時の触媒残渣とストランド析出時に使用したMeOHが除去された、EVOHの含水ペレットを得た。得られたEVOHの含水ペレットの含水率をメトラー社のハロゲン水分計「HR73」で測定したところ、110質量％であった。

[0496] (EVOH (A5-1) ペレットの製造)

得られたEVOHの含水ペレットを酢酸ナトリウム、酢酸、リン酸及びホウ酸が含まれる水溶液（浴比20）に投入し、定期的に攪拌しながら4時間浸漬させた。なお、各成分の濃度は、得られたEVOH (A5-1) ペレットにおける各成分の含有量が表13に記載の通りとなるように調整した。浸漬後に脱液し、空気下で80℃、3時間、及び空気下で130℃、7.5時間乾燥することにより、酢酸ナトリウム、酢酸、リン酸及びホウ酸を含むEVOH (A5-1) ペレットを得た。

[0497] <EVOH (A5-2) ～EVOH (A5-9)、EVOH (B5-1) ～EVOH (B5-4) の各ペレットの作製>

原料（原料モノマー）のエチレン及び酢酸ビニルの種類並びにリン酸化合物及びホウ素化合物の含有量を表13に記載の通りとした以外は、EVOH (A5-1) ペレットと同様の方法で、EVOH (A5-2) ペレット～EVOH (A5-9) ペレット及びEVOH (B5-1) ～EVOH (B5-4) ペレットを作製した。化石燃料由来のエチレンには、エア・リキード工業ガス株式会社製のエチレンを用いた。

[0498] EVOH (A5-1) ペレット～EVOH (A5-9) ペレット及びEVOH (B5-1) ～EVOH (B5-4) ペレットのそれぞれについて、上記評価方法 (1)、(3) ～(5) に記載の方法に従い、エチレン単位含有量及びケン化度、カルボン酸の定量、金属イオン、リン酸化合物及びホウ素化合物の定量、並びにバイオベース度の測定を行った。結果を表13に示す。

[0499]

[表13]

	原料			EVOHペレット						
	エチレン		酢酸ビニル 種類(質量比率)	エチレン単位 含有量	ケン化度	カルボン酸 含有量	金属イオン 含有量	リン酸 化合物 含有量	ポリマー 化合物 含有量	バイオベース度
	植物 由来	化石燃料 由来								
	mass%	mass%								
EVOH(A5-1)	100	0	VAM1	27	>99	250	200	10	700	100
EVOH(A5-2)	100	0	VAM2	27	>99	250	200	10	700	100
EVOH(A5-3)	0	100	VAM2	27	>99	250	200	10	700	68
EVOH(A5-4)	50	50	VAM3	27	>99	250	200	10	700	50
EVOH(A5-5)	50	50	VAM3/VAM4 (50/50)	27	>99	250	200	10	700	33
EVOH(A5-6)	30	70	VAM4	27	>99	250	200	10	700	10
EVOH(A5-7)	30	70	VAM4	27	>99	250	200	0	0	10
EVOH(A5-8)	30	70	VAM4	27	>99	250	200	10	0	10
EVOH(A5-9)	30	70	VAM4	27	>99	250	200	0	700	10
EVOH(B5-1)	0	100	VAM4	27	>99	250	200	10	700	0
EVOH(B5-2)	0	100	VAM4	27	>99	250	200	0	0	0
EVOH(B5-3)	0	100	VAM4	27	>99	250	200	10	0	0
EVOH(B5-4)	0	100	VAM4	27	>99	250	200	0	700	0

[0500] <実施例5-1>

EVOH(A5-1)ペレットを9質量部、EVOH(B5-1)ペレットを81質量部、ポリアミドペレット(宇部興産株式会社製「Ny1018

A」(ナイロン6)) (E)を10質量部、及び金属原子(F)を含む化合物として酢酸マグネシウムを金属原子換算で100ppm添加してドライブレンドした後、二軸押出機(株式会社東洋精機製作所の「2D25W」、25mmφ、ダイ温度230℃、スクリー回転数100rpm)を用い、窒素雰囲気下で押出しペレット化を行い、実施例5-1のガスバリア樹脂組成物ペレットを得た。

[0501] 得られた実施例5-1のガスバリア樹脂組成物ペレットについて、上記評価方法(1)、(3)~(5)、(13)~(15)に記載の方法に従って、エチレン単位含有量及びケン化度、カルボン酸の定量、金属イオン、リン酸化合物及びホウ素化合物の定量、バイオベース度、ロングラン性、酸素透過度並びに耐レトルト性の測定又は評価を行った。なお、金属イオンの定量に関し、金属原子(F)として添加された金属原子の量も含めて金属イオンの金属原子換算量を求めた。結果を表14、15に示す。

[0502] <実施例5-2~5-27、比較例5-1~5-8>

用いたEVOHの種類及び質量比(割合)、ポリアミド(E)の質量比、並びに金属原子(F)を含む化合物の種類及び金属原子換算の含有量を、表14に記載の通り変更した以外は、実施例5-1と同様の方法で実施例5-2~5-27及び比較例5-1~5-8の各ガスバリア樹脂組成物ペレットを作製し、評価した。結果を表14、15に示す。

[0503]

[表14]

ガスバリア樹脂組成物ベレット															
	EVOH(A)		EVOH(B)		ポリアミド(E)		金属原子(F)		1リットル単位 含有量	けん化度 mol%	カルボン酸 含有量 ppm	金属イオン 含有量 ppm	リン酸 化合物 含有量 ppm	無素 化合物 ppm	バク テリ ア
	種類	割合 mass%	種類	割合 mass%	種類	含有量 ppm									
実施例5-1	EVOH(A5-1)	9	EVOH(B5-1)	81	10		酢酸Mg	100	27	>99	190	270	9	630	9
実施例5-2	EVOH(A5-1)	45	EVOH(B5-1)	45	10		酢酸Mg	100	27	>99	190	270	9	630	45
実施例5-3	EVOH(A5-1)	63	EVOH(B5-1)	27	10		酢酸Mg	100	27	>99	190	270	9	630	63
実施例5-4	EVOH(A5-1)	72	EVOH(B5-1)	18	10		酢酸Mg	100	27	>99	190	270	9	630	72
実施例5-5	EVOH(A5-2)	9	EVOH(B5-1)	81	10		酢酸Mg	100	27	>99	190	270	9	630	9
実施例5-6	EVOH(A5-2)	45	EVOH(B5-1)	45	10		酢酸Mg	100	27	>99	190	270	9	630	45
実施例5-7	EVOH(A5-3)	9	EVOH(B5-1)	81	10		酢酸Mg	100	27	>99	190	270	9	630	6
実施例5-8	EVOH(A5-3)	45	EVOH(B5-1)	45	10		酢酸Mg	100	27	>99	190	270	9	630	30
実施例5-9	EVOH(A5-4)	9	EVOH(B5-1)	81	10		酢酸Mg	100	27	>99	190	270	9	630	4
実施例5-10	EVOH(A5-4)	45	EVOH(B5-1)	45	10		酢酸Mg	100	27	>99	190	270	9	630	22
実施例5-11	EVOH(A5-5)	9	EVOH(B5-1)	81	10		酢酸Mg	100	27	>99	190	270	9	630	3
実施例5-12	EVOH(A5-5)	45	EVOH(B5-1)	45	10		酢酸Mg	100	27	>99	190	270	9	630	15
実施例5-13	EVOH(A5-6)	81	EVOH(B5-1)	9	10		酢酸Mg	100	27	>99	190	270	9	630	8
実施例5-14	EVOH(A5-3)	90	-	-	10		酢酸Mg	100	27	>99	190	270	9	630	61
実施例5-15	EVOH(A5-4)	90	-	-	10		酢酸Mg	100	27	>99	190	270	9	630	45
実施例5-16	EVOH(A5-5)	90	-	-	10		酢酸Mg	100	27	>99	190	270	9	630	30
実施例5-17	EVOH(A5-6)	90	-	-	10		酢酸Mg	100	27	>99	190	270	9	630	9
実施例5-18	EVOH(A5-6)	90	-	-	10		酢酸Mg	40	27	>99	190	215	9	630	9
実施例5-19	EVOH(A5-6)	90	-	-	10		ステアリン酸Mg	180	27	>99	190	340	9	630	9
実施例5-20	EVOH(A5-6)	90	-	-	10		ステアリン酸Ca	100	27	>99	190	270	9	630	9
実施例5-21	EVOH(A5-6)	90	-	-	10		ステアリン酸Zn	100	27	>99	190	270	9	630	9
実施例5-22	EVOH(A5-6)	85	-	-	10		水酸化Mg	100	27	>99	190	270	9	630	9
実施例5-23	EVOH(A5-6)	85	-	-	15		水酸化Mg	125	27	>99	180	275	9	600	8
実施例5-24	EVOH(A5-6)	80	-	-	20		水酸化Mg	200	27	>99	170	320	8	560	8
実施例5-25	EVOH(A5-7)	90	-	-	10		酢酸Mg	100	27	>99	190	270	0	0	9
実施例5-26	EVOH(A5-8)	90	-	-	10		酢酸Mg	100	27	>99	190	270	9	0	9
実施例5-27	EVOH(A5-9)	90	-	-	10		酢酸Mg	100	27	>99	190	270	0	630	9
比較例5-1	EVOH(A5-1)	90	-	-	10		酢酸Mg	100	27	>99	190	270	9	630	90
比較例5-2	-	-	EVOH(B5-1)	90	10		酢酸Mg	100	27	>99	190	270	9	630	0
比較例5-3	-	-	EVOH(B5-1)	90	10		-	-	27	>99	190	180	9	630	0
比較例5-4	-	-	EVOH(B5-1)	100	-		酢酸Mg	100	27	>99	220	300	10	700	0
比較例5-5	-	-	EVOH(B5-2)	100	-		-	-	27	>99	220	200	10	700	0
比較例5-6	-	-	EVOH(B5-2)	90	10		酢酸Mg	100	27	>99	190	270	0	0	0
比較例5-7	-	-	EVOH(B5-3)	90	10		酢酸Mg	100	27	>99	190	270	9	0	0
比較例5-8	-	-	EVOH(B5-4)	90	10		酢酸Mg	100	27	>99	190	270	0	630	0

[0504]

[表15]

評価										
	製膜欠点		ストリーク		ロール端部着色		耐レトルト性	酸素透過度 mL/(m ² ·day·atm)		
	1時間後	5時間後	1時間後	5時間後	1時間後	5時間後				
実施例5-1	-	A	-	A	A	B	-	A	0.4	
実施例5-2	B	B	B	B	B	C	C	A	0.4	
実施例5-3	B	B	B	B	B	C	C	A	0.4	
実施例5-4	B	C	B	C	C	C	C	A	0.4	
実施例5-5	A	A	A	A	A	A	B	A	0.4	
実施例5-6	B	B	B	B	B	B	C	A	0.4	
実施例5-7	A	A	A	A	A	A	B	A	0.4	
実施例5-8	A	B	A	B	B	B	B	A	0.4	
実施例5-9	A	A	A	A	A	A	B	A	0.4	
実施例5-10	A	B	A	B	B	B	B	A	0.4	
実施例5-11	A	A	A	A	A	A	B	A	0.4	
実施例5-12	A	A	A	A	B	B	B	A	0.4	
実施例5-13	A	A	A	A	A	A	B	A	0.4	
実施例5-14	B	B	B	B	C	C	C	A	0.4	
実施例5-15	B	B	B	B	B	B	C	A	0.4	
実施例5-16	A	B	A	B	B	B	B	A	0.4	
実施例5-17	A	A	A	A	A	A	B	A	0.4	
実施例5-18	A	B	A	B	A	A	A	A	0.4	
実施例5-19	A	A	A	A	B	B	B	A	0.4	
実施例5-20	A	B	A	A	A	A	B	A	0.4	
実施例5-21	A	B	A	A	A	A	B	A	0.4	
実施例5-22	A	A	A	A	A	A	B	A	0.4	
実施例5-23	A	A	A	A	A	B	C	A	0.5	
実施例5-24	A	B	A	B	C	C	C	A	0.6	
実施例5-25	A	A	A	A	A	B	B	A	0.4	
実施例5-26	A	A	A	A	A	A	B	A	0.4	
実施例5-27	A	A	A	A	A	B	B	A	0.4	
比較例5-1	C	C	C	C	C	C	C	A	0.4	
比較例5-2	A	A	A	A	A	A	B	A	0.4	
比較例5-3	C	C	C	C	C	C	B	A	0.4	
比較例5-4	A	A	A	A	A	A	A	B	0.2	
比較例5-5	A	A	A	A	A	A	A	B	0.2	
比較例5-6	A	A	A	A	A	B	B	A	0.4	
比較例5-7	A	A	A	A	A	A	B	A	0.4	
比較例5-8	A	A	A	A	A	B	B	A	0.4	

[0505] 表14、15に示されるように、実施例5-1～5-27の各ガスバリア樹脂組成物は、バイオマス由来の原料を一部に用いていながら、化石燃料由来のもの（比較例5-2のガスバリア樹脂組成物）と遜色のない高いガスバリア性を有していた。また、実施例5-1～5-27の各ガスバリア樹脂組成物は、運転開始1時間後に作製されたフィルムについての製膜欠点及びストリークの評価がA又はBであり、十分なロングラン性を有するものであった。

[0506] また、実施例及び比較例の結果から、EVOHを用いたガスバリア樹脂組成物において、ガスバリア性及び耐レトルト性はバイオベース度に依存しないのに対し、ロングラン性はバイオベース度が低くなるにつれて高まる傾向にあるという、特異的な性質があることが確認できた。例えば、バイオベー

ス度が65%以下の実施例5-1～5-3、5-5～5-27の各ガスバリア樹脂組成物は、運転開始1時間後及び5時間後に作製されたフィルムについての製膜欠点及びストリークの評価がA又はBであり、高いロングラン性を有するものとなった。

[0507] また、比較例5-2と比較例5-4の結果から、耐レトルト性の発現にはポリアミド(E)がガスバリア樹脂組成物に含まれる必要があること、比較例5-2と比較例5-3の結果から、金属原子(F)によりロングラン性が高まることが示唆された。

[0508] [EVOHの合成]

＜EVOH(A6-1)～EVOH(A6-9)、EVOH(B6-1)～EVOH(B6-4)の各ペレットの作製＞

原料(原料モノマー)のエチレン及び酢酸ビニルの種類並びにリン酸化合物及びホウ素化合物の含有量を表16に記載の通りとした以外は、EVOH(A5-1)ペレットと同様の方法で、EVOH(A6-1)ペレット～EVOH(A6-9)ペレット及びEVOH(B6-1)～EVOH(B6-4)ペレットを作製した。化石燃料由来のエチレンには、エア・リキード工業ガス株式会社製のエチレンを用いた。

[0509] EVOH(A6-1)ペレット～EVOH(A6-9)ペレット及びEVOH(B6-1)～EVOH(B6-4)ペレットのそれぞれについて、上記評価方法(1)、(2)～(5)に記載の方法に従い、エチレン単位含有量及びケン化度、カルボン酸の定量、金属イオン、リン酸化合物及びホウ素化合物の定量、並びにバイオベース度の測定を行った。結果を表16に示す。

[0510]

[表16]

	原料			EVOHペレレット						
	エチレン		酢酸ビニル 種類(質量比率)	エチレン単位 含有量	ケン化度 mol%	カルボン酸 含有量 ppm	金属イオン 含有量 ppm	リン酸 化合物 含有量 ppm	ホウ素 化合物 含有量 ppm	パイオベース度 %
	植物 由来 mass%	化石燃料 由来 mass%								
EVOH(A6-1)	100	0	VAM1	27	>99	250	200	10	700	100
EVOH(A6-2)	100	0	VAM2	27	>99	250	200	10	700	100
EVOH(A6-3)	0	100	VAM2	27	>99	250	200	10	700	68
EVOH(A6-4)	50	50	VAM3	27	>99	250	200	10	700	50
EVOH(A6-5)	50	50	VAM3/VAM4(50/50)	27	>99	250	200	10	700	33
EVOH(A6-6)	30	70	VAM4	27	>99	250	200	10	700	10
EVOH(A6-7)	30	70	VAM4	27	>99	250	200	0	0	10
EVOH(A6-8)	30	70	VAM4	27	>99	250	200	10	0	10
EVOH(A6-9)	30	70	VAM4	27	>99	250	200	0	700	10
EVOH(B6-1)	0	100	VAM4	27	>99	250	200	10	700	0
EVOH(B6-2)	0	100	VAM4	27	>99	250	200	0	0	0
EVOH(B6-3)	0	100	VAM4	27	>99	250	200	10	0	0
EVOH(B6-4)	0	100	VAM4	27	>99	250	200	0	700	0

[0511] [熱可塑性エラストマー (G)]

実施例及び比較例で用いた変性熱可塑性エラストマー (G) は以下の通りである。

[無変性熱可塑性エラストマー (g 1)]

G-3: タフテック (登録商標) H1041 (旭化成株式会社製、スチレン系エラストマー樹脂)

G-7: タフマー (登録商標) P0280 (三井化学株式会社製、エチレン-プロピレン共重合体)

[変性熱可塑性エラストマー (g 2)]

G-1: モディック (登録商標) GQ131 (三菱ケミカル株式会社製、不飽和カルボン酸変性ポリエステル系エラストマー樹脂)

G-2: モディック (登録商標) GQ430 (三菱ケミカル株式会社製、不飽和カルボン酸変性ポリエステル系エラストマー樹脂)

G-4: タフテック (登録商標) M1911 (旭化成株式会社製、不飽和カルボン酸変性スチレン系エラストマー樹脂)

G-5: タフマー (登録商標) MH7020 (三井化学株式会社製、無水マレイン酸変性エチレン-ブテン共重合体)

G-6: タフマー (登録商標) MP0610 (三井化学株式会社製、無水マレイン酸変性エチレン-プロピレン共重合体)

[ハロゲン原子を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー (g 3)]

G-8: シブスター (登録商標) O62TFD (株式会社カネカ社製、SIBS; スチレン-イソブチレン-スチレントリブロックコポリマー)

[0512] <実施例 6-1>

EVOH (A6-1) ペレット 9 質量部、EVOH (B6-1) ペレット 81 質量部及び熱可塑性エラストマー (G-5) のペレット 10 質量部をドライブレンドした後、二軸押出機 (株式会社東洋精機製作所の「2D25W」、25mmφ、ダイ温度 220℃、スクリー回転数 100rpm) を用い、窒素雰囲気下で押出しペレット化を行い、実施例 6-1 のガスバリア樹脂組成物ペレットを得た。

[0513] 得られた実施例 1 のガスバリア樹脂組成物ペレットについて、上記評価方法 (1)、(3)~(5)、(7)、(16)、(17) に記載の方法に従

って、エチレン単位含有量及びケン化度、カルボン酸の定量、金属イオン、リン酸化合物及びホウ素化合物の定量、バイオベース度、ロングラン性、酸素透過度並びに耐屈曲性の測定又は評価を行った。結果を表18に示す。

[0514] <実施例6-2～6-27、比較例6-1～6-5>

用いたEVOHの種類及び含有量、熱可塑性エラストマー（G）の種類及び含有量、並びに添加剤の種類、銘柄及び含有量を、表17に記載の通り変更した以外は、実施例6-1と同様の方法で実施例6-2～6-27及び比較例6-1～6-5の各ガスバリア樹脂組成物ペレットを作製し、評価した。結果を表18に示す。なお、実施例6-14では、添加剤として酸化防止剤であるBASFジャパン株式会社製のIrganox1098を用いた。また、実施例6-19では、添加剤としてハロゲン捕捉剤である協和化学工業株式会社製のZHT-4Aを用いた。各種ペレットをドライブレンドする際に、上記添加剤もドライブレンドして、ガスバリア樹脂組成物ペレットを得た。

[0515]

[表17]

ガスバリア樹脂組成物ベレット												
	EVOH(A)		EVOH(B)		無変性 熱可塑性 エラストマー(g1)			変性 熱可塑性 エラストマー(g2)			ハロゲン原子を 含有する 熱可塑性 エラストマー(g3)	
	種類	含有量 質量部	種類	含有量 質量部							質量比 (g1/g2)	含有量 質量部
実施例6-1	EVOH(A6-1)	9	EVOH(B6-1)	81	-	-	-	G-5	-	-	-	10
実施例6-2	EVOH(A6-1)	45	EVOH(B6-1)	45	-	-	-	G-5	-	-	-	10
実施例6-3	EVOH(A6-1)	63	EVOH(B6-1)	27	-	-	-	G-5	-	-	-	10
実施例6-4	EVOH(A6-1)	72	EVOH(B6-1)	18	-	-	-	G-5	-	-	-	10
実施例6-5	EVOH(A6-2)	9	EVOH(B6-1)	81	-	-	-	G-5	-	-	-	10
実施例6-6	EVOH(A6-2)	45	EVOH(B6-1)	45	-	-	-	G-5	-	-	-	10
実施例6-7	EVOH(A6-3)	9	EVOH(B6-1)	81	-	-	-	G-5	-	-	-	10
実施例6-8	EVOH(A6-3)	45	EVOH(B6-1)	45	-	-	-	G-5	-	-	-	10
実施例6-9	EVOH(A6-4)	9	EVOH(B6-1)	81	-	-	-	G-5	-	-	-	10
実施例6-10	EVOH(A6-4)	45	EVOH(B6-1)	45	-	-	-	G-5	-	-	-	10
実施例6-11	EVOH(A6-5)	9	EVOH(B6-1)	81	-	-	-	G-5	-	-	-	10
実施例6-12	EVOH(A6-5)	45	EVOH(B6-1)	45	-	-	-	G-5	-	-	-	10
実施例6-13	EVOH(A6-6)	81	EVOH(B6-1)	9	-	-	-	G-5	-	-	-	10
実施例6-14	EVOH(A6-6)	81	EVOH(B6-1)	9	-	-	-	G-5	-	-	酸化防止剤 Irganox1098	0.5
実施例6-15	EVOH(A6-6)	72	EVOH(B6-1)	8	G-3	-	-	G-4	-	-	10/10	20
実施例6-16	EVOH(A6-6)	63	EVOH(B6-1)	7	G-7	-	-	G-6	-	-	27/3	30
実施例6-17	EVOH(A6-6)	72	EVOH(B6-1)	8	-	-	-	G-1	-	-	-	20
実施例6-18	EVOH(A6-6)	72	EVOH(B6-1)	8	-	-	-	G-2	-	-	-	20
実施例6-19	EVOH(A6-6)	81	EVOH(B6-1)	9	-	-	-	-	-	G-8	-	10
実施例6-20	EVOH(A6-3)	90	-	-	-	-	-	G-5	-	-	ハロゲン捕捉剤 ZHT-4A	0.1
実施例6-21	EVOH(A6-4)	90	-	-	-	-	-	G-5	-	-	-	-
実施例6-22	EVOH(A6-5)	90	-	-	-	-	-	G-5	-	-	-	-
実施例6-23	EVOH(A6-6)	90	-	-	-	-	-	G-5	-	-	-	-
実施例6-24	EVOH(A6-7)	90	-	-	-	-	-	G-5	-	-	-	-
実施例6-25	EVOH(A6-8)	90	-	-	-	-	-	G-5	-	-	-	-
実施例6-26	EVOH(A6-9)	90	-	-	-	-	-	G-5	-	-	-	-
実施例6-27	EVOH(A6-1)	10	EVOH(B6-1)	90	-	-	-	-	-	-	-	0
比較例6-1	EVOH(A6-1)	90	-	-	-	-	-	G-5	-	-	-	10
比較例6-2	-	-	EVOH(B6-1)	90	-	-	-	G-5	-	-	-	10
比較例6-3	-	-	EVOH(B6-2)	90	-	-	-	G-5	-	-	-	10
比較例6-4	-	-	EVOH(B6-3)	90	-	-	-	G-5	-	-	-	10
比較例6-5	-	-	EVOH(B6-4)	90	-	-	-	G-5	-	-	-	10

[0516]

[表18]

	ガスバリア樹脂組成物ベレット										評価				
	エチレン単位 含有量	ケン化度 mol%	カルボン酸 含有量 ppm	金属イオン 含有量 ppm	リ酸 化合物 含有量 ppm	有機 化合物 含有量 ppm	バリエーション 含有量 %	製膜欠点		ストリーク		ローレル端部着色		酸素透過度 mL/(m ² ・day・atm)	耐屈曲性
								1時間後	5時間後	1時間後	5時間後	1時間後	5時間後		
実施例6-1	27	>99	200	180	9	630	9	A	A	A	A	A	A	0.2	B
実施例6-2	27	>99	200	180	9	630	44	B	B	B	B	B	B	0.2	B
実施例6-3	27	>99	200	180	9	630	62	B	B	B	B	B	B	0.2	B
実施例6-4	27	>99	200	180	9	630	70	B	C	B	C	C	C	0.2	B
実施例6-5	27	>99	200	180	9	630	9	A	A	A	A	A	A	0.2	B
実施例6-6	27	>99	200	180	9	630	44	B	B	B	B	B	B	0.2	B
実施例6-7	27	>99	200	180	9	630	6	A	A	A	A	A	A	0.2	B
実施例6-8	27	>99	200	180	9	630	30	A	B	A	B	A	A	0.2	B
実施例6-9	27	>99	200	180	9	630	4	A	A	A	A	A	A	0.2	B
実施例6-10	27	>99	200	180	9	630	22	A	B	A	B	A	A	0.2	B
実施例6-11	27	>99	200	180	9	630	3	A	A	A	A	A	A	0.2	B
実施例6-12	27	>99	200	180	9	630	15	A	B	A	A	A	A	0.2	B
実施例6-13	27	>99	200	180	9	630	8	A	A	A	A	A	A	0.2	B
実施例6-14	27	>99	200	180	9	630	8	A	A	A	A	A	A	0.2	B
実施例6-15	27	>99	170	160	8	560	8	A	A	A	A	A	A	0.3	A
実施例6-16	27	>99	150	140	7	490	6	A	A	A	A	A	A	0.3	A
実施例6-17	27	>99	170	160	8	560	7	A	A	A	A	A	A	0.3	B
実施例6-18	27	>99	170	160	8	560	7	A	A	A	A	A	A	0.3	B
実施例6-19	27	>99	200	180	9	630	8	A	A	A	A	A	A	0.2	B
実施例6-20	27	>99	200	180	9	630	60	B	B	B	B	B	B	0.2	B
実施例6-21	27	>99	200	180	9	630	44	B	B	B	B	B	B	0.2	B
実施例6-22	27	>99	200	180	9	630	29	A	B	A	B	A	A	0.2	B
実施例6-23	27	>99	200	180	9	630	9	A	A	A	A	A	A	0.2	B
実施例6-24	27	>99	200	180	0	0	9	A	A	A	A	B	B	0.2	B
実施例6-25	27	>99	200	180	9	630	9	A	A	A	A	A	A	0.2	B
実施例6-26	27	>99	200	180	0	0	9	A	A	A	A	A	A	0.2	B
実施例6-27	27	>99	220	200	10	700	10	A	A	A	A	A	A	0.2	C
比較例6-1	27	>99	200	180	9	630	88	C	C	C	C	C	C	0.2	B
比較例6-2	27	>99	200	180	9	630	0	A	A	A	A	A	A	0.2	B
比較例6-3	27	>99	200	180	0	0	0	A	A	A	A	B	B	0.2	B
比較例6-4	27	>99	200	180	9	0	0	A	A	A	A	A	A	0.2	B
比較例6-5	27	>99	200	180	0	630	0	A	A	A	A	B	B	0.2	B

[0517] [実施例 6-28]

実施例 6-13 で得られたガスバリア樹脂組成物ペレットを用い、上記評価方法 (11) に記載の方法で、耐酸化劣化性を評価した。耐酸化劣化時間は 65 時間であった。

[0518] [実施例 6-29]

実施例 6-14 で得られたガスバリア樹脂組成物ペレットを用い、上記評価方法 (11) に記載の方法で、耐酸化劣化性を評価した。耐酸化劣化時間は 280 時間であった。

また、実施例 6-14 で得られたガスバリア樹脂組成物ペレットを用い、以下の要領で多層パイプを作製した。高密度ポリエチレン (日本ポリエチレン株式会社製「ノバテック (登録商標) HD HE421」、密度 0.956 g/cc、MFR が 0.14 g/10 分) を 1 台目の押出機に、実施例 6-14 で得られた各ガスバリア樹脂組成物ペレットを 2 台目の押出機に、接着性樹脂として三井化学株式会社製「アドマー (登録商標) NF408E」を 3 台目の押出機に入れ、3 種 3 層の円形ダイを用いて、外径 20 mm の多層パイプを押出成形し、直後に 40 °C に調整した冷却水槽を通して冷却して固化させた。多層パイプは問題なく成形でき、その層構成はガスバリア樹脂組成物層が最外層であり、ガスバリア樹脂組成物層/接着性樹脂層/高密度ポリエチレン層 = 100 μm/100 μm/2000 μm であった。これらの結果から、実施例 6-14 に記載のガスバリア樹脂組成物は、長期間使用が想定されるパイプ等の用途に好適に使用できることがわかる。

[0519] [実施例 6-30]

実施例 6-1 で得られたガスバリア樹脂組成物ペレットを用い、以下の条件で製膜し、トリムをカットし 500 mm 幅、総厚み 25.5 μm のサイレージフィルムを作製した。

・装置：7 種 7 層ブローンフィルム製膜機 (ブランプトン社製)

・層構成及び各層の厚み：

外層 1 / 外層 2 / 接着性樹脂層 1 / ガスバリア樹脂組成物層 / 接着性樹脂

層2／外層3／外層4

・外層1、4：直鎖状低密度ポリエチレン（ダウケミカル社製、T U F L I N H S - 7 0 2 8 N T 7（MFR 1. 0 g / 1 0 分））97質量%、ポリイソブテン（S o l t e x社製、P B 3 2）3質量%の熔融混練物 各6 μ m

・外層2、3：直鎖状低密度ポリエチレン（ダウケミカル社製 T U F L I N H S - 7 0 2 8 N T 7（MFR 1. 0 g / 1 0 分））90質量%、ポリイソブテン（S o l t e x社製、P B 3 2）10質量%の熔融混練物 各4 μ m

・接着性樹脂層1、2：無水マレイン酸変性直鎖状低密度ポリエチレン（三井化学株式会社製、アドマーNF498） 各2. 0 μ m

・ガスバリア樹脂組成物層：1. 5 μ m

〔製膜条件〕

押出機

- ・押出機1：45 mm ϕ 単軸押出機（L / D = 24）・・・外層1
- ・押出機2：30 mm ϕ 単軸押出機（L / D = 24）・・・外層2
- ・押出機3：30 mm ϕ 単軸押出機（L / D = 24）・・・外層3
- ・押出機4：45 mm ϕ 単軸押出機（L / D = 24）・・・外層4
- ・押出機5：30 mm ϕ 単軸押出機（L / D = 24）・・・接着性樹脂層1
- ・押出機6：30 mm ϕ 単軸押出機（L / D = 24）・・・接着性樹脂層2
- ・押出機7：30 mm ϕ 単軸押出機（L / D = 20）・・・ガスバリア樹脂組成物層

組成物層

設定温度及び回転数：

- ・押出機1、4：C 1 / C 2 / C 3 / A = 180℃ / 190℃ / 205℃ / 205℃、27 r p m
- ・押出機2、3：C 1 / C 2 / C 3 / A = 180℃ / 190℃ / 205℃ / 205℃、69 r p m
- ・押出機5、6：C 1 / C 2 / C 3 / A = 190℃ / 225℃ / 215℃ /

220℃、26rpm

・押出機7：C1/C2/C3/A=180℃/210℃/215℃/220℃、19rpm

・ダイ：150mm、設定温度220℃

・延伸比率 (Blow up rate) : 3.09

[0520] <ラッピング試験>

得られたサイレージフィルムとリモコンラップマシーンWM1600R (株式会社タカキタ社製) とを用いて、 $\phi 120\text{cm} \times 120\text{cm}$ の大きさに成型した牧草のラッピングを行った。得られたサイレージフィルムは牧草を良好にラッピングでき、サイレージフィルムとして適していることを確認した。

[0521] [実施例6-31]

実施例6-1で得られたガスバリア樹脂組成物ペレットを用い、押出機1、2にて外層Aを構成する樹脂を、押出機3、4にて外層Dを構成する樹脂を、押出機5、6に接着性樹脂層B、Cを構成する樹脂を、押出機7にガスバリア樹脂組成物層を構成する樹脂をそれぞれ押し出し、ダイ：75mm、延伸比率：1.5とした以外は、実施例29のサイレージフィルムの製造条件と同様にして、トリムをカットし900mm幅、総厚み230 μm の穀物保存バッグ用フィルムを作製した。得られたフィルムから、400mm $\times$ 700mmのバッグを作り、穀物保存バッグとした。

・層構成及び各層の厚み：

外層A／接着性樹脂層B／ガスバリア樹脂組成物層／接着性樹脂層C／外層D

(使用樹脂)

・外層A、D：LLDPE；SCLAIR FP120-A (NOVA Chemicals社製) 押出機1、3：各50 μm 、押出機2、4：各47 μm 合計：各97 μm

・接着性樹脂層B、C：アドマー (登録商標) NF498A (三井化学株式

会社製) 各 $12\ \mu\text{m}$

・ガスバリア樹脂組成物層: $12\ \mu\text{m}$

[0522] <発芽力試験>

得られた穀物保存バッグに、 50 kg のコーンを詰めて屋外に180日間保存した。保存後、コーンの発芽力を評価した。保存後のコーンの発芽力は保存前のコーンと同程度であった。

[0523] [実施例6-32]

[積層剥離容器の作製]

実施例6-17で得られたガスバリア樹脂組成物ペレットを用い、本体部及び口頭部を有する積層剥離容器((内面側)内面層(LLDPE)/接着層(変性ポリオレフィンとLLDPEのブレンド)/最外層(ガスバリア樹脂組成物層)/外層(LLDPE)(外面側))を以下に示す条件でブロー成形により作製した。

(容器形状)

本体部: $\phi 47\text{ mm}$ 、高さ 110 mm

口頭部: $\phi 30\text{ mm}$ 、高さ 16 mm

(層構成)

外層: 無変性ポリプロピレン(ノーブレン(登録商標)FSX16E9、住友化学株式会社製)

内層: 外層側から順に最外層/接着層/内面層の三層構成

最外層: 実施例17で得たガスバリア樹脂組成物

接着層: 変性ポリオレフィン(モディック(登録商標)L522、三菱ケミカル株式会社製)とLLDPE(ハーモレックス(登録商標)F325N、日本ポリエチレン株式会社製)の1:1ブレンド

内面層: LLDPE(ハーモレックス(登録商標)F325N、日本ポリエチレン株式会社製)

[0524] (ブロー成形条件)

上記層構成になるよう各溶融した樹脂を共押出することにより、溶融状態

の積層パリソンを作製した。積層パリソン作製時にリップ幅を調整して口頭部の厚みが厚くなるように調整を行った。かかる積層パリソンをブロー成形金型にセットし、ブロー成形法によって所望の容器形状に成形した。ブロー成形の際、口頭部の厚みが本体部の厚みより十分厚くなるように調整を行った。共押出の条件は、口頭部を除く外層と内層の厚さがどちらも70～130 μm の範囲内であり且つ外層／内層の厚さの比が0.8～1.3となるように調節した。ブロー成形の条件は、ブロー圧：0.4 MPa、金型温度：25℃、ブロー時間：15秒とした。

[0525] [口頭部の厚み測定]

得られた積層剥離容器の口頭部をミクロトームで切り出すことで切片を作製し、かかる切片をスライドガラスにのせて、光学顕微鏡にて口頭部の厚みを測定した。口頭部の厚みは0.5 mmであった。

[0526] [口頭部の耐剥離性]

得られた積層剥離容器の本体部の外層に空気導入孔を形成し、この空気導入孔から外層と内層との間に空気を注入することによって予備剥離を行った。空気は、圧力0.3 MPaで1.0秒注入した。予備剥離を行った後、空気導入孔を閉鎖した状態で、容器を30 kgの力で潰して、外層と内層との間の空気に圧力をかけたときに、口頭部における外層と内層との界面から空気が漏れるかどうか確認した。結果、口頭部海面からの空気漏れが確認されなかった。なお、得られた積層剥離容器は、ガスバリア樹脂組成物層とLLDPE層とが直接積層されているため、ガスバリア樹脂組成物層とLLDPE層との界面において、本体部では、適度な剥離性を有する容器となった。

[0527] [実施例6-33]

リップ幅を調整せずに積層パリソンを作製し、ブロー成形時にも口頭部と本体部の厚みの調整を行わずに成形した以外は実施例6-31と同様の方法で積層剥離容器を作製し、評価を行った。口頭部の厚みは0.3 mmであり、口頭部の剥離性試験では空気の漏れが確認された。

[0528] 実施例6-32のように口頭部に厚みを持たせた容器では、口頭部の剥離

が容易に抑制できたが、実施例 6-33 のように口頭部の厚みが不十分な容器では、口頭部の剥離の抑制が不十分であった。

[0529] 表 17、18 に示されるように、実施例 6-1 ~ 6-27 の各ガスバリア樹脂組成物は、バイオマス由来の原料を一部に用いていながら、化石燃料由来のみのもの（比較例 6-2 のガスバリア樹脂組成物等）と遜色のない高いガスバリア性及び耐屈曲性を有していた。また、実施例 6-1 ~ 6-27 の各ガスバリア樹脂組成物は、運転開始 1 時間後に作製されたフィルムについての製膜欠点及びストリークの評価が A 又は B であり、十分なロングラン性を有するものであった。

[0530] また、実施例及び比較例の結果から、EVOH を用いたガスバリア樹脂組成物において、ガスバリア性及び耐屈曲性はバイオベース度に依存しないのに対し、ロングラン性はバイオベース度が低くなるにつれて高まる傾向にあるという、特異的な性質があることが確認できた。例えば、バイオベース度が 65% 以下の実施例 6-1 ~ 6-3、6-5 ~ 6-27 の各ガスバリア樹脂組成物は、運転開始 1 時間後及び 5 時間後に作製されたフィルムについての製膜欠点、ストリーク及びロール端部着色の評価が A 又は B であり、高いロングラン性を有するものとなった。

[0531] さらに、実施例 6-28 及び実施例 6-29 により耐酸化劣化性、実施例 6-30 によりサイレージフィルム、実施例 6-31 により穀物保存バッグ、実施例 6-32 及び実施例 6-33 により積層剥離容器の評価を行ったが、いずれの結果についても優れた実用特性が示唆された。

[0532] <実施例 7-1>

EVOH (A1-1) ペレット及び EVOH (B1-1) ペレットを質量比 (A1-1/B1-1) 10/90 でドライブレンドした後、二軸押出機（株式会社東洋精機製作所の「2D25W」、25mmφ、ダイ温度 220℃、スクリー回転数 100rpm）を用い、窒素雰囲気下で押出しペレット化を行い、実施例 7-1 のガスバリア樹脂組成物ペレットを得た。

[0533] 得られた実施例 7-1 のガスバリア樹脂組成物ペレットについて、上記評

価方法（１）、（３）～（５）、（１８）～（２２）に記載の方法に従って、エチレン単位含有量及びケン化度、カルボン酸の定量、金属イオン、リン酸化合物及びホウ素化合物の定量、バイオベース度、多層フィルム評価、熱収縮フィルムの収縮性評価、多層熱成形容器評価、ブロー成形容器のストリーク評価並びに燃料透過度の測定又は評価を行った。結果を表１９及び表２０に示す。

[0534] <実施例７－２～７－２２、比較例７－１～７－６>

用いたEVOHの種類及び質量比（割合）を、表１９に記載の通り変更した以外は、実施例７－１と同様の方法で実施例７－２～７－２２及び比較例７－１～７－６の各ガスバリア樹脂組成物ペレットを作製し、評価した。なお、実施例７－２１、７－２２の各ガスバリア樹脂組成物ペレットについては、多層熱成形容器評価、ブロー成形容器のストリーク評価及び燃料透過度の測定又は評価は行わなかった。結果を表２０に示す。

[0535] <実施例７－２３、比較例７－７および７－８>

（共押出コート紙評価）

基材としてカートン紙（厚み $500\mu\text{m}$ 、坪量 $400\text{g}/\text{m}^2$ ）を用いて、基材上に３種５層の共押出コートを行った。共押出の構成は低密度ポリエチレン／接着層／ガスバリア樹脂組成物層／接着層／低密度ポリエチレン／カートン紙であり、厚み構成は $20/5/5/5/20/500\mu\text{m}$ である。低密度ポリエチレン用押出機、EVOH用押出機、接着層用押出機とそれぞれの押出機から供給される樹脂を合流、分配するフィードブロックとＴ型ダイスを使用した。低密度ポリエチレンとしては線状低密度ポリエチレン（株式会社プライムポリマー製「ウルトゼックス（商標）２０２２Ｌ」）を、また、接着層としては無水マレイン酸で変性されたポリプロピレン（三井化学株式会社製「アドマー（商標）ＱＦ－５００」）を使用した。このときのフィードブロック、Ｔ型ダイスの温度条件を 250°C 、引取速度は $300\text{m}/\text{min}$ とした。運転開始３時間後に作製された共押出コート紙について、目視にて共押出コート面側のストリークの有無を下記評価基準により評価した

。

(ストリークの評価基準)

A (良好) : ストリークは認められなかった

B (やや良好) : ストリークが確認された

C (不良) : 多数のストリークが確認された

[0536] ガスバリア樹脂組成物として、それぞれ実施例 7-19、比較例 7-2 および比較例 7-4 の各ガスバリア樹脂組成物ペレットを用いて共押出コート紙評価を行った結果をそれぞれ実施例 7-23、比較例 7-7 および 7-8 とする。実施例 7-23 および比較例 7-8 のストリーク評価は A であったが、比較例 7-7 のストリーク評価は C であった。

[0537]

[表19]

ガスバリア樹脂組成物ペレット											
	EVOH(A)		EVOH(B)		Iチレン単位 含有量	けん化 度	カルボン 酸	金属 イオン	リン酸 化合物	ホウ素 化合物	バイオ ベース度
	種類	割合 mass%	種類	割合 mass%							
実施例7-1	EVOH(A1-1)	10	EVOH(B1-1)	90	32	>99	220	200	10	700	10
実施例7-2	EVOH(A1-1)	50	EVOH(B1-1)	50	32	>99	220	200	10	700	50
実施例7-3	EVOH(A1-1)	70	EVOH(B1-1)	30	32	>99	220	200	10	700	70
実施例7-4	EVOH(A1-1)	80	EVOH(B1-1)	20	32	>99	220	200	10	700	80
実施例7-5	EVOH(A1-2)	10	EVOH(B1-1)	90	32	>99	220	200	10	700	10
実施例7-6	EVOH(A1-2)	50	EVOH(B1-1)	50	32	>99	220	200	10	700	50
実施例7-7	EVOH(A1-3)	10	EVOH(B1-1)	90	32	>99	220	200	10	700	7
実施例7-8	EVOH(A1-3)	50	EVOH(B1-1)	50	32	>99	220	200	10	700	34
実施例7-9	EVOH(A1-4)	10	EVOH(B1-1)	90	32	>99	220	200	10	700	5
実施例7-10	EVOH(A1-4)	50	EVOH(B1-1)	50	32	>99	220	200	10	700	25
実施例7-11	EVOH(A1-5)	10	EVOH(B1-1)	90	32	>99	220	200	10	700	3
実施例7-12	EVOH(A1-5)	50	EVOH(B1-1)	50	32	>99	220	200	10	700	17
実施例7-13	EVOH(A1-6)	90	EVOH(B1-1)	10	32	>99	220	200	10	700	9
実施例7-14	EVOH(A1-3)	100	-	-	32	>99	220	200	10	700	68
実施例7-15	EVOH(A1-4)	100	-	-	32	>99	220	200	10	700	50
実施例7-16	EVOH(A1-5)	100	-	-	32	>99	220	200	10	700	33
実施例7-17	EVOH(A1-6)	100	-	-	32	>99	220	200	10	700	10
実施例7-18	EVOH(A1-7)	100	-	-	32	>99	220	200	0	0	10
実施例7-19	EVOH(A1-8)	100	-	-	32	>99	220	200	10	0	10
実施例7-20	EVOH(A1-9)	100	-	-	32	>99	220	200	0	700	10
実施例7-21	EVOH(A1-10)	100	-	-	38	>99	220	200	10	700	32
実施例7-22	EVOH(A1-11)	100	-	-	38	>99	220	200	10	700	32
比較例7-1	EVOH(A1-1)	100	-	-	32	>99	220	200	10	700	100
比較例7-2	EVOH(A1-13)	100	-	-	32	>99	220	200	10	0	100
比較例7-3	-	-	EVOH(B1-1)	100	32	>99	220	200	10	700	0
比較例7-4	-	-	EVOH(B1-2)	100	32	>99	220	200	0	0	0
比較例7-5	-	-	EVOH(B1-3)	100	32	>99	220	200	10	0	0
比較例7-6	-	-	EVOH(B1-4)	100	32	>99	220	200	0	700	0

[0538]

[表20]

	評価									
	多層フィルム					熱収縮フィルム				
	ストリーク		ロール端部着色			熱成形容器		ブロー成形容器		
	10時間後	50時間後	10時間後	50時間後	酸素透過度 cc. (m ² ・day・atm)	収縮後外観	熱成形後外観	ストリーク	燃料透過度 g/(m ² ・day)	
実施例7-1	A	A	A	A	0.6	C	A	A	3	
実施例7-2	B	B	B	B	0.6	C	B	B	3	
実施例7-3	B	C	B	B	0.6	C	B	B	3	
実施例7-4	B	C	C	C	0.6	C	B	B	3	
実施例7-5	A	A	A	A	0.6	C	A	A	3	
実施例7-6	B	B	B	B	0.6	C	B	B	3	
実施例7-7	A	A	A	A	0.6	C	A	A	3	
実施例7-8	A	B	A	B	0.6	C	A	A	3	
実施例7-9	A	A	A	A	0.6	C	A	A	3	
実施例7-10	A	B	A	A	0.6	C	A	A	3	
実施例7-11	A	A	A	A	0.6	C	A	A	3	
実施例7-12	A	A	A	A	0.6	C	A	A	3	
実施例7-13	A	A	A	A	0.6	C	A	A	3	
実施例7-14	B	C	B	B	0.6	C	B	B	3	
実施例7-15	B	B	B	B	0.6	C	B	B	3	
実施例7-16	A	B	A	B	0.6	C	A	A	3	
実施例7-17	A	A	A	A	0.6	C	A	A	3	
実施例7-18	A	A	B	B	0.6	C	A	A	3	
実施例7-19	A	A	A	A	0.6	C	A	A	3	
実施例7-20	A	A	B	B	0.6	C	A	A	3	
実施例7-21	A	B	A	B	1.1	A	-	-	-	
実施例7-22	A	B	A	B	2.0	A	-	-	-	
比較例7-1	C	C	C	C	0.6	C	C	C	3	
比較例7-2	C	C	C	C	0.6	C	C	C	3	
比較例7-3	A	A	A	A	0.6	C	A	A	3	
比較例7-4	A	A	B	B	0.6	C	A	A	3	
比較例7-5	A	A	A	A	0.6	C	A	A	3	
比較例7-6	A	A	B	B	0.6	C	A	A	3	

[0539] 表19、20に示されるように、実施例7-1～7-22の各ガスバリア樹脂組成物を用いた多層フィルムは、バイオマス由来の原料を一部に用いて

いながら、化石燃料由来のもの（比較例 7-3 のガスバリア樹脂組成物を用いた多層フィルム）と遜色のない高いガスバリア性を有していた。また、実施例 7-1 ~ 7-22 の各ガスバリア樹脂組成物は、運転開始 10 時間後に作製された多層フィルム及び熱成形容器についてのストリークの評価が A 又は B であり、また、運転開始 3 時間後に作成されたブロー成形容器のストリークの評価が A 又は B であり、十分なロングラン性を有するものであった。変性基を有する EVOH を用いた熱収縮フィルムを作成した実施例 7-21 及び 7-22 では、良好な収縮性が確認できた。

[0540] また、実施例及び比較例の結果から、EVOH を用いたガスバリア樹脂組成物において、ガスバリア性はバイオベース度に依存しないのに対し、ロングラン性はバイオベース度が低くなるにつれて高まる傾向にあるという、特異的な性質があることが確認できた。例えば、バイオベース度が 65% 以下の実施例 7-1、7-2、7-5 ~ 7-13、7-15 ~ 7-22 の各ガスバリア樹脂組成物は、運転開始 10 時間後及び 50 時間後に作製された多層フィルムについてのストリーク及びロール端部着色の評価が A 又は B であり、高いロングラン性を有するものとなった。

[0541] <実施例 8-1>

EVOH (A1-1) ペレット及び EVOH (B1-1) ペレットを質量比 (A1-1/B1-1) 10/90 でドライブレンドした後、30mmφ 二軸押出機（日本製鋼所社製「TEX-30SS-30CRW-2V」）を用いて下記条件にてストランドダイより、ストランド状に溶融押出し、ストランドダイより押し出されたストランド状の溶融樹脂を水槽にて冷却した後、ペレタイザーで切断し、円柱状の平均直径 2.8mm、平均長さ 3.2mm の実施例 8-1 の樹脂組成物ペレットを得た。

（二軸押出装置条件）

押出温度：220℃

スクリー回転数：300rpm

押出樹脂量：25kg/時間

ストランドダイ：3mmφ、6穴

[0542] 得られた実施例8-1の樹脂組成物ペレットについて、上記評価方法（1）、（3）～（5）、（23）に記載の方法に従って、エチレン単位含有量及びケン化度、カルボン酸の定量、金属イオン、リン酸化合物及びホウ素化合物の定量、バイオベース度並びにロングラン性の測定又は評価を行った。結果を表21に示す。

[0543] 底部より1cmに排水口を設けたプランター（上部幅28.5cm×上部縦46.5cm×深さ26cm、容量28L）を用い、棚の載置面よりも大きく切った吸水シート「ジャームガード」（東洋紡スペシャルティズトレーディング株式会社製）を棚に被せ、余りを底部に折り返してプランターに設置した。さらにその上に防根透水シート（東洋紡スペシャルティズトレーディング株式会社製）をプランター内側に敷いた後、実施例8-1の樹脂組成物ペレットを深さ20cmまで充填し、植物栽培用培地を得た。得られた植物栽培用培地について、上記評価方法（24）に記載の方法に従って、培地評価を行った。結果を表21に示す。

[0544] <実施例8-2～8-20、比較例8-1～8-5>

用いたEVOHの種類及び質量比（割合）を、表21に記載の通り変更した以外は、実施例8-1と同様の方法で実施例8-2～8-20及び比較例8-1～8-5の各樹脂組成物ペレットを作製し、評価した。結果を表21に示す。

[0545]

[表21]

	樹脂組成物ベレット										評価	
	EVOH(A)		EVOH(B)		エチレン単位 含有量	ケン化度	カルボン酸 含有量	金属イオン 含有量	リン酸 化合物 含有量	ホウ素 化合物 含有量	バイオ ベース度	ダイ 付着量
	種類	割合 mass%	種類	割合 mass%								
実施例8-1	EVOH(A1-1)	10	EVOH(B1-1)	90	32	>99	220	200	10	700	10	A
実施例8-2	EVOH(A1-1)	50	EVOH(B1-1)	50	32	>99	220	200	10	700	50	A
実施例8-3	EVOH(A1-1)	70	EVOH(B1-1)	30	32	>99	220	200	10	700	70	B
実施例8-4	EVOH(A1-1)	80	EVOH(B1-1)	20	32	>99	220	200	10	700	80	B
実施例8-5	EVOH(A1-2)	10	EVOH(B1-1)	90	32	>99	220	200	10	700	10	A
実施例8-6	EVOH(A1-2)	50	EVOH(B1-1)	50	32	>99	220	200	10	700	50	A
実施例8-7	EVOH(A1-3)	10	EVOH(B1-1)	90	32	>99	220	200	10	700	7	A
実施例8-8	EVOH(A1-3)	50	EVOH(B1-1)	50	32	>99	220	200	10	700	34	A
実施例8-9	EVOH(A1-4)	10	EVOH(B1-1)	90	32	>99	220	200	10	700	5	A
実施例8-10	EVOH(A1-4)	50	EVOH(B1-1)	50	32	>99	220	200	10	700	25	A
実施例8-11	EVOH(A1-5)	10	EVOH(B1-1)	90	32	>99	220	200	10	700	3	A
実施例8-12	EVOH(A1-5)	50	EVOH(B1-1)	50	32	>99	220	200	10	700	17	A
実施例8-13	EVOH(A1-6)	90	EVOH(B1-1)	10	32	>99	220	200	10	700	9	A
実施例8-14	EVOH(A1-3)	100	-	-	32	>99	220	200	10	700	68	A
実施例8-15	EVOH(A1-4)	100	-	-	32	>99	220	200	10	700	50	A
実施例8-16	EVOH(A1-5)	100	-	-	32	>99	220	200	10	700	33	A
実施例8-17	EVOH(A1-6)	100	-	-	32	>99	220	200	10	700	10	A
実施例8-18	EVOH(A1-7)	100	-	-	32	>99	220	200	0	0	10	A
実施例8-19	EVOH(A1-8)	100	-	-	32	>99	220	200	10	0	10	A
実施例8-20	EVOH(A1-9)	100	-	-	32	>99	220	200	0	700	10	A
比較例8-1	EVOH(A1-1)	100	-	-	32	>99	220	200	10	700	100	C
比較例8-2	-	-	EVOH(B1-1)	100	32	>99	220	200	10	700	0	A
比較例8-3	-	-	EVOH(B1-2)	100	32	>99	220	200	0	0	0	A
比較例8-4	-	-	EVOH(B1-3)	100	32	>99	220	200	10	0	0	A
比較例8-5	-	-	EVOH(B1-4)	100	32	>99	220	200	0	700	0	A

[0546] 表21に示されるように、実施例8-1～8-20の各樹脂組成物を用いた植物栽培用培地は、バイオマス由来の原料を一部に用いていながら、化石燃料由来のみのもの（比較例8-2）と遜色のない植物生育性能を有してい

た。また、実施例 8-1～8-20 の各樹脂組成物は、樹脂組成物ペレットを連続的に製造する際のロングラン性評価（ダイ付着量、断糸頻度）が A 又は B であり、十分なロングラン性を有するものであった。

[0547] また、実施例及び比較例の結果から、EVOH を用いた樹脂組成物ペレットにおいて、植物の生育性はバイオベース度に依存しないのに対し、ロングラン性はバイオベース度が低くなるにつれて高まる傾向にあるという、特異的な性質があることが確認できた。例えば、バイオベース度が 65% 以下の実施例 8-1、8-2、8-5～8-13、8-15～8-22 の各樹脂組成物ペレットは、断糸頻度の評価が A であり、高いロングラン性を有するものとなった。

符号の説明

- [0548]
- 1 カップ状容器
 - 2 カップ本体
 - 3 フランジ部
 - 4 開口
 - 5 内表面
 - 6 外表面
 - 7 蓋
 - 21 連続多層シート
 - 30 加熱装置
 - 31, 32 ヒーター
 - 40 金型装置
 - 50 下型
 - 51 上型
 - 52 凹部
 - 53 プラグ
 - 101 縦製袋充填シール袋
 - 110 フィルム材

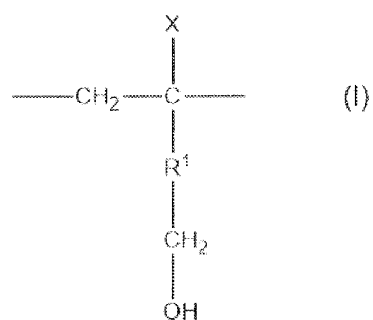
- 1 1 1 上端部
- 1 1 2 下端部
- 1 1 5 胴体部
- 1 2 0 背面
- 1 2 1、1 2 2 側端部
- 2 0 1 植物栽培装置
- 2 0 2 プランター
- 2 0 3 開口
- 2 0 4 側壁
- 2 0 4 a 側壁の上端
- 2 0 5 排水口
- 2 0 6 水
- 2 0 7 底壁
- 2 0 8 棚
- 2 0 8 a 棚の載置面
- 2 0 9 吸水シート
- 2 0 9 a 吸水シートの中央部
- 2 0 9 b 吸水シートの端部
- 2 1 0 防根透水シート
- 2 1 0 a 防根透水シートの端部
- 2 1 1 植物
- 2 1 2 植物栽培用培地
- 2 1 3 ペレット（樹脂組成物チップ）

請求の範囲

- [請求項1] 一種又は二種以上のエチレンービニルエステル共重合体ケン化物を含み、
上記一種又は二種以上のエチレンービニルエステル共重合体ケン化物の原料であるエチレン及びビニルエステルの一部がバイオマス由来であり、残部が化石燃料由来である、ガスバリア樹脂組成物。
- [請求項2] 上記一種又は二種以上のエチレンービニルエステル共重合体ケン化物が、
原料であるエチレン及びビニルエステルの少なくとも一部がバイオマス由来であるエチレンービニルエステル共重合体ケン化物（A）と、化石燃料由来であるエチレンービニルエステル共重合体ケン化物（B）とを含む、請求項1に記載のガスバリア樹脂組成物。
- [請求項3] 上記エチレンービニルエステル共重合体ケン化物（A）と上記エチレンービニルエステル共重合体ケン化物（B）との質量比（A／B）が1／99～99／1である、請求項2に記載のガスバリア樹脂組成物。
- [請求項4] 上記一種又は二種以上のエチレンービニルエステル共重合体ケン化物が、
原料であるエチレン及びビニルエステルの一部がバイオマス由来であり、残部が化石燃料由来であるエチレンービニルアルコール共重合体（A'）を含む、請求項1に記載のガスバリア樹脂組成物。
- [請求項5] 上記一種又は二種以上のエチレンービニルエステル共重合体ケン化物のバイオベース度が1％以上99％以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載のガスバリア樹脂組成物。
- [請求項6] バイオベース度が1％以上99％以下である、請求項1～5のいずれか1項に記載のガスバリア樹脂組成物。
- [請求項7] 硫黄化合物を硫黄原子換算で0ppmを超えて100ppm以下含む、請求項1～6のいずれか1項に記載のガスバリア樹脂組成物。

- [請求項8] 上記硫黄化合物が、ジメチルスルフィドまたはジメチルスルホキシドである、請求項7に記載のガスバリア樹脂組成物。
- [請求項9] 上記原料のうちのエチレンの少なくとも一部がバイオマス由来である、請求項1～8のいずれか1項に記載のガスバリア樹脂組成物。
- [請求項10] 上記原料のうちのビニルエステルの少なくとも一部がバイオマス由来である、請求項1～9のいずれか1項に記載のガスバリア樹脂組成物。
- [請求項11] 上記一種又は二種以上のエチレンービニルエステル共重合体ケン化合物が、下記一般式（I）で表される変性基を有する、請求項1～10のいずれか1項に記載のガスバリア樹脂組成物。

[化1]



〔式（1）中、Xは、水素原子、メチル基又は $\text{R}^2\text{---OH}$ で表される基を表す。R¹及びR²は、それぞれ独立して、単結合、炭素数1～9のアルキレン基又は炭素数1～9のアルキレンオキシ基を表し、上記アルキレン基及び上記アルキレンオキシ基は水酸基、アルコキシ基又はハロゲン原子を含んでもよい。〕

- [請求項12] カルボン酸をカルボン酸根換算で30ppm以上1000ppm以下含む、請求項1～11のいずれか1項に記載のガスバリア樹脂組成物。
- [請求項13] 金属イオンを1ppm以上1000ppm以下含む、請求項1～12のいずれか1項に記載のガスバリア樹脂組成物。

- [請求項14] リン酸化合物をリン原子換算で1 ppm以上200 ppm以下含む、請求項1～13のいずれか1項に記載のガスバリア樹脂組成物。
- [請求項15] ホウ素化合物をホウ素原子換算で5 ppm以上5000 ppm以下含む、請求項1～14のいずれか1項に記載のガスバリア樹脂組成物。
- [請求項16] 上記一種又は二種以上のエチレンービニルエステル共重合体ケン化物が、エチレンービニルエステル共重合体ケン化物（X）、及び上記エチレンービニルエステル共重合体ケン化物（X）よりも融点が高いエチレンービニルエステル共重合体ケン化物（Y）を含む、請求項1～15のいずれか1項に記載のガスバリア樹脂組成物。
- [請求項17] 無機粒子（C）をさらに含み、無機粒子（C）の含有量が50 ppm以上5000 ppm以下である、請求項1～16のいずれか1項に記載のガスバリア樹脂組成物。
- [請求項18] 酸化防止剤（D）をさらに含み、酸化防止剤（D）の含有量が0.01質量%以上5質量%以下である、請求項1～17のいずれか1項に記載のガスバリア樹脂組成物。
- [請求項19] ポリアミド（E）、並びにマグネシウム、カルシウム及び亜鉛からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属原子（F）をさらに含み、
上記一種又は二種以上のエチレンービニルエステル共重合体ケン化物に対するポリアミド（E）の質量比が5/95以上40/60以下であり、
金属原子（F）の含有量が1 ppm以上500 ppm以下である、
請求項1～18のいずれか1項に記載のガスバリア樹脂組成物。
- [請求項20] 熱可塑性エラストマー（G）をさらに含み、上記一種又は二種以上のエチレンービニルエステル共重合体ケン化物に対する熱可塑性エラストマー（G）の質量比が5/95以上35/65以下である、請求項1～19のいずれか1項に記載のガスバリア樹脂組成物。
- [請求項21] 原料であるエチレン及びビニルエステルの少なくとも一部がバイオ

マス由来であるエチレンービニルエステル共重合体ケン化物（A）のペレットと、化石燃料由来であるエチレンービニルエステル共重合体ケン化物（B）のペレットとをドライブレンドし、溶融混練する工程を備える、ガスバリア樹脂組成物の製造方法。

[請求項22] 上記一種又は二種以上のエチレンービニルエステル共重合体ケン化物のペレットと、ポリアミド（E）のペレットと、マグネシウム、カルシウム及び亜鉛からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属原子（F）を含む化合物とを混合し、溶融混練する工程を備える、請求項19に記載のガスバリア樹脂組成物の製造方法。

[請求項23] 原料であるエチレン及びビニルエステルの少なくとも一部がバイオマス由来であるエチレンービニルエステル共重合体ケン化物（A）のペレットと、化石燃料由来であるエチレンービニルエステル共重合体ケン化物（B）のペレットと、熱可塑性エラストマー（G）のペレットとをドライブレンドし、溶融混練する工程を備える、ガスバリア樹脂組成物の製造方法。

[請求項24] 請求項1～20のいずれか1項に記載のガスバリア樹脂組成物から形成されるガスバリア層を備える、成形体。

[請求項25] 請求項24に記載の成形体を備える、フィルムまたはシート。

[請求項26] 請求項24に記載の成形体を備える、産業用フィルムまたはシート。

[請求項27] 請求項24に記載の成形体を備える、熱成形容器。

[請求項28] 請求項24に記載の成形体を備える、ブロー成形容器。

[請求項29] 請求項28に記載のブロー成形容器を備える、燃料容器。

[請求項30] 請求項28に記載のブロー成形容器を備える、ボトル容器。

[請求項31] 請求項24に記載の成形体を備える、チューブ。

[請求項32] 請求項24に記載の成形体を備える、パイプ。

[請求項33] 請求項24に記載の成形体を備える、紙容器。

[請求項34] 請求項1～20のいずれか1項に記載のガスバリア樹脂組成物から

形成される、単層フィルム。

[請求項35] 請求項 1 ～ 20 のいずれか 1 項に記載のガスバリア樹脂組成物から形成される層を少なくとも 1 層備える、多層フィルム。

[請求項36] 請求項 34 に記載の単層フィルム、または上記ガスバリア樹脂組成物から形成される層の少なくとも 1 層を最外層として備える請求項 35 に記載の多層フィルムと、

上記単層フィルムまたは上記多層フィルムにおける上記ガスバリア樹脂組成物から形成される層の表出面に積層される少なくとも 1 層の無機蒸着層と

を備える、蒸着フィルム。

[請求項37] 請求項 36 に記載の蒸着フィルムと、
上記蒸着フィルムにおける上記無機蒸着層上に積層される他の層とを備える、多層構造体。

[請求項38] 請求項 34 に記載の単層フィルム、請求項 35 に記載の多層フィルム、請求項 36 に記載の蒸着フィルムまたは請求項 37 に記載の多層構造体を備える、ヒートシール用フィルム。

[請求項39] 請求項 1 ～ 20 のいずれか 1 項に記載のガスバリア樹脂組成物からなる層を少なくとも 1 層備える、包装材。

[請求項40] 樹脂組成物から形成されている成形体を含む植物栽培用培地であって、

上記樹脂組成物が、請求項 1 ～ 20 のいずれか 1 項に記載のガスバリア樹脂組成物である、植物栽培用培地。