

明 細 書

発明の名称：

変性エチレンービニルアルコール共重合体、その製造方法及びその用途
技術分野

[0001] 本発明は、変性エチレンービニルアルコール共重合体、その製造方法及びその用途に関する。

背景技術

[0002] エチレンービニルアルコール共重合体（以下、EVOHと略記することがある）は、透明性、ガスバリア性、保香性、耐溶剤性、耐油性などに優れており、かかる特性を生かして、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をはじめとして、広い用途に用いられている。

[0003] このような成形品を製造する際には、EVOHを溶融成形した後で、二次加工する場合が多い。例えば、機械的強度の向上を目指して延伸したり、容器形状にするためにEVOH層を含む多層シートを熱成形したりすることが広く行われている。

[0004] 近年、より高い延伸倍率で延伸することや、より深い絞り形状の成形品を熱成形して得たいという要求が高まっている。また、EVOHは弾性率の高い樹脂なので、より柔軟性を有する樹脂が欲しいという要求も高まっている。このようなことから、EVOHが本来有する透明性、ガスバリア性、保香性、耐溶剤性、耐油性などの性能をできるだけ損なわず、二次加工性及び柔軟性が改善された樹脂が求められている。

[0005] 特許文献1には、EVOHの水酸基に一価のエポキシ化合物を反応させて得られる変性EVOHが記載されていて、EVOHの柔軟性と二次加工性が改善されることが記載されている。しかしながら、当該変性EVOHは、EVOHとエポキシ化合物を溶融状態で反応させて得られるため、製造工程が増え、製造コストが高くなる問題があった。

[0006] 特許文献2には、ビニルアルコール含有量の異なる複数のEVOHをブレンドしてなる、DSC測定による融解曲線において複数の吸熱ピークを有する組成物の層を有する包装材料が記載されていて、ガスバリア性、機械的特性及び加工性に優れていることが記載されている。しかしながら、この場合、ガスバリア性と二次加工性を高いレベルで両立することは容易ではなく、透明性が低下することも避けられなかった。

[0007] 特許文献3には、エチレン、酢酸ビニル及び3,4-ジアセトキシ-1-ブテンを共重合してからケン化して得られる、3,4-ジヒドロキシ-1-ブテン単位が共重合された変性EVOHが記載されていて、当該変性EVOHが、延伸性、ガスバリア性、外観性及び強度に優れていることが記載されている。しかしながら、3,4-ジアセトキシ-1-ブテンは、酢酸ビニルに比べて重合反応性が同等なので、低重合率で共重合体を取り出した際には重合後にその多くが残留してしまう。そのため、洗浄や廃水処理の負荷が増大するし、製造コストの上昇も避けられなかった。

[0008] 一般に、EVOHは、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリエステル、ポリアミドなどの他の熱可塑性樹脂との多層構造体として使用されることも多い。しかしながら、これらの熱可塑性樹脂とEVOHとの接着性は悪く、無水マレイン酸変性ポリオレフィン（ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体）、エチレン-エチルアクリレート-無水マレイン酸共重合体などの接着性樹脂を介して積層するが、それでもなお層間剥離が起こる場合がある。したがって、EVOHが本来有する透明性、ガスバリア性、保香性、耐溶剤性、耐油性などの性能をできるだけ損なわずに、層間接着性が改善された樹脂も求められている。

[0009] 特許文献4には、熱可塑性ポリエステル層およびEVOH組成物層からなる共射出延伸ブロー成形容器が記載されている。当該EVOH組成物は、ケン化度の異なる2種類のEVOHを配合したものであり、これによって、良好な層間接着性が得られるとされている。しかしながら、ケン化度の低いEVOHを使用するために、溶融成形時の熱安定性が低下し、ロングラン成形

性が不十分になることがあった。

[0010] 特許文献5には、EVOH層と他の熱可塑性樹脂層とを含む多層構造体を製造する際に、ボロン酸基または水の存在下でボロン酸基に転化し得る官能基を含有する熱可塑性樹脂を含む接着剤層を用いることが記載されていて、得られる多層構造体は層間接着性に優れているとされている。しかしながら、ボロン酸基または水の存在下でボロン酸基に転化し得る官能基を含有する熱可塑性樹脂は高価であるため、より安価で汎用の接着性樹脂を用いることが求められていた。

[0011] 特許文献6には、アルカリ金属塩を金属元素換算で500～2000ppm含有するEVOH組成物が記載されていて、当該EVOH組成物からなる層を含む多層構造体が、良好な層間接着性を有しているとされている。しかしながら、当該EVOH組成物はアルカリ金属塩を大量に含むために、高温における熱安定性が不十分である。例えば、当該EVOH組成物を用いてフィルムを製造する際に、着色、フィッシュアイ、縦筋などの外観不良や分解ガスによる臭気の問題が発生するおそれがあった。

[0012] 熱収縮フィルムは、食品の包装材料等として広く用いられている。特に、食肉やその加工品等の形状や大きさが不均一な食品の包装材料として熱収縮フィルムが好適に用いられている。食品の包装材料には、食品鮮度保持のため、ガスバリア性に優れていることや、保香性に優れていることが求められる。このようなことから、熱収縮フィルムには、熱収縮性に優れていることに加えて、ガスバリア性や保香性等にも優れていることが求められる。

[0013] 熱収縮フィルムに用いられるバリア材として、ポリ塩化ビニリデンが知られている（特許文献7）。しかしながら、ポリ塩化ビニリデンを使用したフィルムを焼却処理する際に有害なガスが発生する。したがって、環境への負荷が大きかった。

[0014] 近年、より高い倍率で延伸された熱収縮フィルムが求められている。高い倍率で延伸することにより、熱収縮率が向上する。このようなことから、EVOHが本来有する透明性、ガスバリア性、保香性、耐溶剤性、耐油性など

の性能をできるだけ損なわず、延伸性及び熱収縮性が改善された熱収縮フィルムが求められている。

[0015] 特許文献 1 には、EVOHの水酸基に一価のエポキシ化合物を反応させて得られる変性EVOHを用いた熱収縮フィルムが記載されている。特許文献 1 の実施例には、前記変性EVOHからなる層を有する熱収縮フィルムが記載されており、当該熱収縮フィルムは、延伸性、ガスバリア性及び熱収縮性が良好であったと記載されている。しかしながら、上述のとおり、前記変性EVOHには、製造コストが高くなる問題があった。さらに、前記熱収縮フィルムは、なお、バリア性、延伸性、熱収縮性等が不十分である場合があった。

[0016] 特許文献 3 には、エチレン、酢酸ビニル及び 3, 4-ジアセトキシー 1-ブテンを共重合してからケン化して得られる、3, 4-ジヒドロキシー 1-ブテン単位が共重合された変性EVOHを用いた熱収縮フィルムが記載されている。そして、当該熱収縮フィルムは、延伸性、熱収縮性、ガスバリア性、透明性および耐デラミ性に優れたものであると記載されている。しかしながら、上述のとおり、特許文献 3 に記載された変性EVOHには、重合後における、洗浄や廃水処理の負荷の増大や、製造コストの上昇の問題があった。さらに、前記熱収縮フィルムは、なお、バリア性、延伸性、熱収縮性等が不十分である場合があった。

[0017] 延伸ブロー成形容器は食品の容器等として用いられている。例えば、延伸ブロー成形法による熱可塑性ポリエステル（以下、PESと略称することがある）容器は、透明性、力学的特性、保香性などの種々の性質に優れ、しかも成形品にした際に残留モノマーや有害添加物の溶出の心配が少なく、衛生性及び安全性に優れていることから、幅広い分野で使用されている。しかし、ガスバリア性に関しては必ずしも十分でないために飲料、食品などを長期間保存するのは難しかった。

[0018] 一方、バリア層としてEVOH層を用いた共射出延伸ブロー成形容器が報告されている。当該共射出延伸ブロー成形容器は、パリソン（容器前駆体）

を形成した後に、得られたパリソンを延伸ブロー成形することにより製造する。一般的に、パリソンを製造する手法としては共射出成形法、共押出成形法、多段射出成形法等がある。これらの中で共射出成形法は装置が簡単であり、トリムなどのスクラップの発生も少なく、さらにEVOH層がPES層などで完全に覆われる構造とできることより、EVOH層とPES層等との間に接着性樹脂層がなくても大気圧による密着効果により外見上良好な多層容器になるなどの特徴がある。

[0019] しかしながら、容器に飲料、食品などを充填し落下させるなどの衝撃を与えると、PES層とEVOH層との間に剥離（デラミネーション；以下デラミと略することがある）が生じやすく、大きな問題であった。

[0020] このようなことから、他の樹脂との接着性に優れ、なおかつ柔軟であるバリア性樹脂が求められている。また、成形性を改善したいという要求も高まっている。このようなことから、EVOHが本来有する透明性、ガスバリア性、保香性、耐溶剤性、耐油性などの性能をできるだけ損なわず、接着性、柔軟性及び成形性が改善された樹脂が求められている。

[0021] 特許文献1には、EVOHの水酸基に一価のエポキシ化合物を反応させて得られる変性EVOHを用いて作製された共射出延伸ブロー成形容器が記載されている。そして、当該容器は衝撃による層間のデラミを防止でき、透明性、バリア性に優れていたと記載されている。しかしながら、上述のとおり、当該変性EVOHには、製造コストが高くなる問題があった。

[0022] 特許文献3には、エチレン、酢酸ビニル及び3，4－ジアセトキシ－1－ブテンを共重合してからケン化して得られる、3，4－ジヒドロキシ－1－ブテン単位が共重合された変性EVOHを用いて作製された共射出延伸ブロー成形容器が記載されている。そして、当該容器は、耐衝撃層間剥離性、透明性、耐圧性、及び耐圧均一性に優れていたと記載されている。しかしながら、上述のとおり、特許文献3に記載された変性EVOHには、重合後における、洗浄や廃水処理の負荷の増大や、製造コストの上昇の問題があった。

[0023] プラスチック製燃料容器としては、ポリエチレン製単層型のものが使用さ

れているが、比較的高いガソリン透過性を有するという欠点がある。これに対し、バリア層にナイロンを用い、その両側に接着性樹脂層を介して高密度ポリエチレン層を設けた3種5層構造の多層の燃料容器が提案されている。また、ポリエチレンにナイロンを混合して溶融押出することにより、ポリエチレン層中にナイロンを不連続な薄層状に分散させてなる燃料容器も提案されている。

[0024] しかしながら、これらの燃料容器は、なお、ガソリンバリア性が不十分であった。また、ガソリンにメタノール、エタノール、メチルターシャリーブチルエーテル（MTBE）等の酸素元素含有化合物がブレンドされたガソリン（以下、含酸素ガソリンと略称することがある）、生物由来の脂肪酸エステルを含有するバイオディーゼル燃料等に対するバリア性にも問題があった。

[0025] 一方、EVOHは、燃料バリア性にも優れている。そして、EVOH層を有する容器は、上述の燃料容器よりも良好な燃料のバリア性を有することが知られている。しかしながら、EVOHは弾性率が高く、大型の容器や複雑な形状の容器などにおいては、耐衝撃性が問題となることがあった。EVOHは他の樹脂に対する接着性が低いため、EVOHと他の樹脂を積層させた多層容器もまた衝撃による層間剥離が生じ易く問題であった。また、EVOHは弾性率が高いため、深い絞り形状や複雑な形状に二次加工することが容易ではなかった。

[0026] このようなことから、柔軟性及び他の熱可塑性樹脂に対する接着性に優れ、なおかつ二次加工性にも優れた樹脂が求められている。すなわち、EVOHが本来有する燃料バリア性をできるだけ損なわず、柔軟性、接着性及び二次加工性が改善された樹脂が求められている。

[0027] 特許文献8には、EVOHの水酸基に一価のエポキシ化合物を反応させて得られる変性EVOHからなる層を有する燃料容器が記載されている。そして、当該燃料容器は、燃料のバリア性、耐衝撃性及び成形性が良好であったと記載されている。しかしながら、上述のとおり、前記変性EVOHには、

製造コストが高くなる問題があった。

- [0028] 特許文献3には、エチレン、酢酸ビニル及び3,4-ジアセトキシ-1-ブテンを共重合してからケン化して得られる、3,4-ジヒドロキシ-1-ブテン単位が共重合された変性EVOHからなる層を有する燃料容器が記載されていて、当該燃料容器は、燃料バリア性能等に優れていることが記載されている。しかしながら、上述のとおり、特許文献3に記載された変性EVOHには、重合後における、洗浄や廃水処理の負荷の増大や、製造コストの上昇の問題があった。

先行技術文献

特許文献

- [0029] 特許文献1：WO02/092643号公報
特許文献2：特開昭60-173038号
特許文献3：WO2005/121194号
特許文献4：特開平11-348196号
特許文献5：WO02/060961号
特許文献6：特開2001-72823号
特許文献7：特開平10-248482号公報
特許文献8：特開2004-161874号

発明の概要

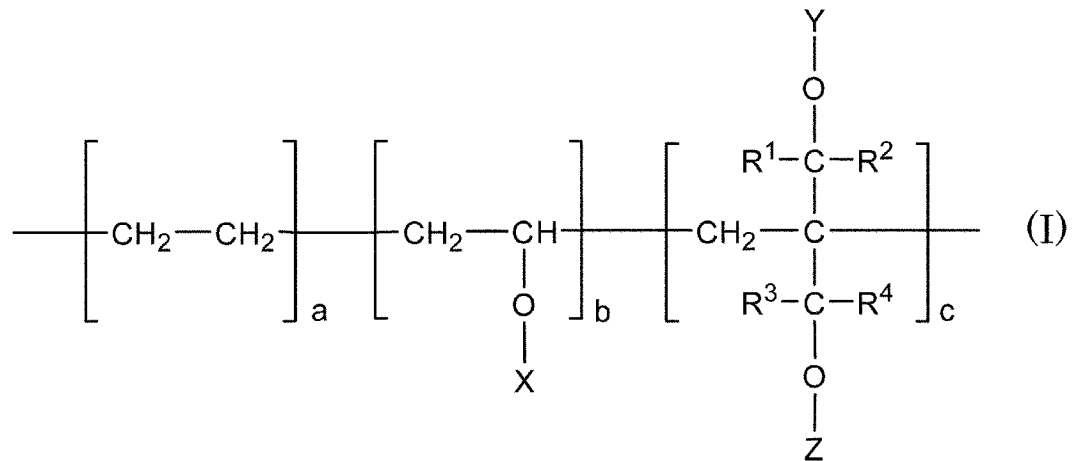
発明が解決しようとする課題

- [0030] 本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、バリア性、柔軟性及び二次加工性に優れ、しかも生産性に優れた変性エチレン-ビニルアルコール共重合体を提供するものである。また、それを含有する樹脂組成物、バリア材、成形品、多層構造体、熱収縮フィルム、共射出延伸ブロー成形容器及び燃料容器を提供するものである。また、そのような変性エチレン-ビニルアルコール共重合体の好適な製造方法を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0031] 上記課題は、下記式（I）で表され、全単量体単位に対する a、b 及び c の含有率（モル%）が下記式（1）～（3）を満足し、かつ下記式（4）で定義されるケン化度（DS）が 90 モル%以上である変性エチレンービニルアルコール共重合体を提供することによって解決される。

[0032] [化1]



[0033] [式（I）中、R¹、R²、R³及びR⁴は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数 1～10 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。X、Y 及び Z は、それぞれ独立に水素原子、ホルミル基又は炭素数 2～10 のアルカノイル基を表す。]

$$1.8 \leq a \leq 5.5 \quad (1)$$

$$0.01 \leq c \leq 2.0 \quad (2)$$

$$[100 - (a + c)] \times 0.9 \leq b \leq [100 - (a + c)] \quad (3)$$

$$\text{DS} = [(X, Y \text{ 及び } Z \text{ のうち水素原子であるものの合計モル数}) / (X, Y \text{ 及び } Z \text{ の合計モル数})] \times 100 \quad (4)$$

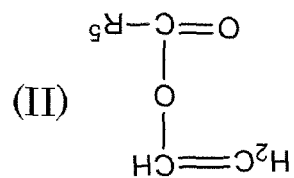
[0034] このとき、R¹、R²、R³及びR⁴が水素原子であることが好適である。X、Y 及び Z が、それぞれ独立に水素原子又はアセチル基であることも好適である。20℃、85%RH における酸素透過速度が 100 cc・20µm/m²・day・atm 以下であることも好適である。

[0035] 上記変性 EVOH を含むバリア材が好適な実施態様である。また、上記変性 EVOH を含む樹脂組成物も好適な実施態様であり、当該樹脂組成物が、

変性EVOHとアルカリ金属塩を含有し、該アルカリ金属塩をアルカリ金属元素換算で10～500ppm含有することが好適である。この樹脂組成物は、上記変性EVOHを、アルカリ金属塩を含む水溶液と接触させることによって好適に製造される。上記変性EVOHを含む押出成形品も好適な実施態様である。また、上記変性EVOHを含むフィルム又はシートも好適な実施態様であり、当該フィルム又はシートが、面積倍率7倍以上に延伸されてなることが好適である。また、当該フィルム又はシートに上記変性EVOH以外の熱可塑性樹脂からなる層が積層されてなる積層フィルム又は積層シートも好適な実施態様である。上記変性EVOHを含む熱成形品も好適な実施態様である。

[0036] また、上記課題は、エチレン、下記式 (II) で示されるビニルエステル、及び下記式 (III) で示される不飽和単量体をラジカル重合させて下記式 (IV) で示される変性エチレンービニルエステル共重合体を得た後に、それをケシ化することを特徴とする、上記変性EVOHの製造方法を提供することによって解決される。

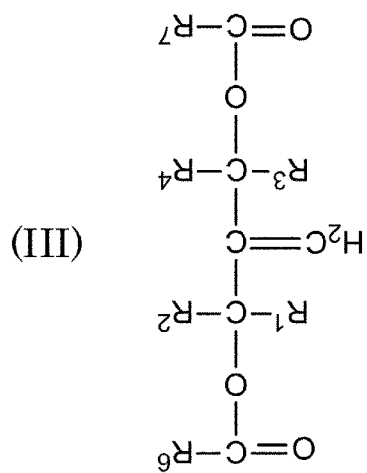
[0037] [化2]



[0038] [式 (II) 中、R⁵は、水素原子又は炭素数1～9のアルキル基を表す。]

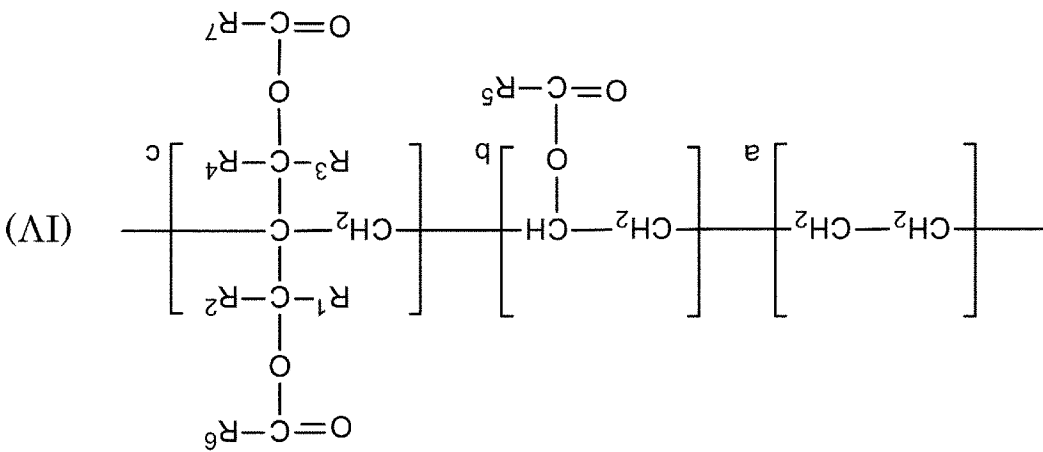
[0039]

[化3]



[0040] 式 (III) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は式 (1) に同じ。 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数 1～9 のアルキル基を表す。]

[化4] [0041]

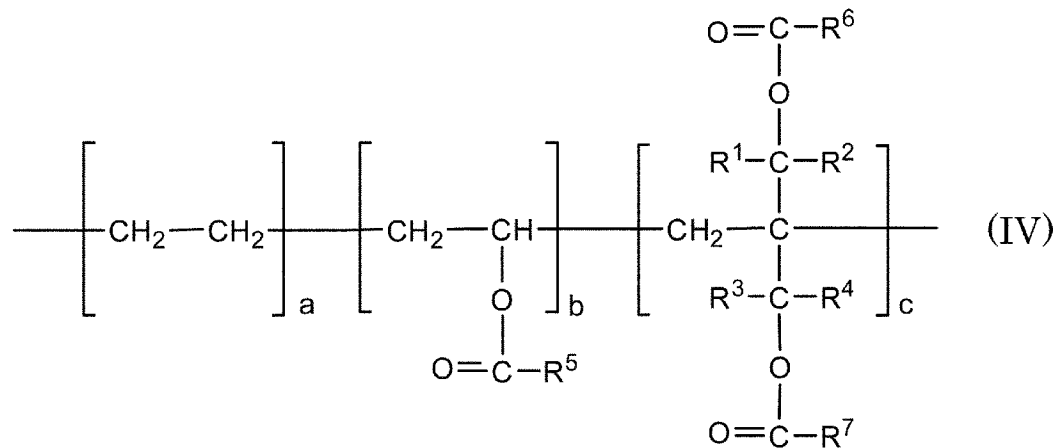


[0042] 式 (IV) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 a 、 b 及び c は、式 (1) ～ (III) に同じ。]

[0043] また、上記課題は、下記式 (IV) で表され、全単量体単位に対する a 、 b 及び c の含有率 (モル%) が下記式 (1) ～ (3) を満足する変性エチレンービニルエスチル共重合体を提供することによっても解決される。この変性エチレンービニルエスチル共重合体は、上記製造方法における新規な中間体である。

[0044]

[化5]



[0045] [式 (IV) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数 1 ～ 10 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。 R^5 、 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数 1 ～ 9 のアルキル基を表す。]

$$18 \leq a \leq 55 \quad (1)$$

$$0.01 \leq c \leq 20 \quad (2)$$

$$[100 - (a + c)] \times 0.9 \leq b \leq [100 - (a + c)] \quad (3)$$

[0046] また、上記変性 EVOH からなる層と上記変性 EVOH 以外の熱可塑性樹脂からなる層とを含む多層構造体も本発明の好適な実施態様である。当該多層構造体が、前記変性 EVOH からなる層と前記熱可塑性樹脂からなる層とが接着性樹脂層を介して接着されてなるものであることが好適である。前記接着性樹脂が、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であることも好適である。

[0047] 上記樹脂組成物からなる層を有する熱収縮フィルムも本発明の好適な実施態様である。当該熱収縮フィルムが面積倍率 7 倍以上に延伸されてなるものであることが好適である。当該熱収縮フィルムが、さらに上記変性 EVOH 以外の熱可塑性樹脂からなる層を有することも好適である。

[0048] 上記樹脂組成物からなる層及び上記変性 EVOH 以外の熱可塑性樹脂からなる層を有する共射出延伸ブロー成形容器も本発明の好適な実施態様である。このとき、前記熱可塑性樹脂がポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチ

レンからなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好適である。前記共射出延伸ブロー成形容器が、前記熱可塑性樹脂からなる層が、前記樹脂組成物からなる層に直接接触するように配置されてなるものであることも好適である。

[0049] 上記樹脂組成物からなる層を有する燃料容器も本発明の好適な実施態様である。当該燃料容器が、さらに上記変性EVOH以外の熱可塑性樹脂からなる層を有するものであることが好適である。中間層が上記樹脂組成物からなる層であり、その両面に接着性樹脂層を介して前記熱可塑性樹脂からなる内外層が配置されたものであることがより好適である。上記変性EVOH及び前記熱可塑性樹脂を含む回収物を含む層をさらに有することもより好適である。上記変性EVOH以外の熱可塑性樹脂がポリオレフィンであることが好適である。前記燃料容器が、ブロー成形により製造されたものであることが好適であり、熱成形により製造されたものであることも好適である。

発明の効果

[0050] 本発明の変性EVOHは、バリア性、柔軟性及び二次加工性に優れている。したがって、バリア材、多層構造体、熱収縮フィルム、共射出延伸ブロー成形容器及び燃料容器として好適に用いることができる。また、本発明の製造方法によれば、上記変性EVOHを効率的に製造することができる。

図面の簡単な説明

[0051] [図1]実施例1で得られた変性エチレン-酢酸ビニル共重合体の¹H-NMRスペクトルである。

[図2]実施例1で得られた変性エチレン-ビニルアルコール共重合体の¹H-NMRスペクトルである。

[図3]実施例12で得られた変性エチレン-酢酸ビニル共重合体の¹H-NMRスペクトルである。

[図4]実施例12で得られた変性エチレン-ビニルアルコール共重合体の¹H-NMRスペクトルである。

[図5]良好なリーディングエッジを有する有底パリソンの一部を表す概略図で

ある。

[図6]不良なリネンゲージを有する有底パリソンの一部を表す概略図で

ある。

発明を実施するための形態

[0052] 本発明の変性エチレンビニルアルコール共重合体は、下記式(1)で表

され、全単量体単位に対するa、b及びcの含有率(モル%)が下記式(1)～(3)を満足し、かつ下記式(4)で定義されるケン化度(DS)が9

0モル%以上であるものである。この変性EVOHは、エチレン単位及びビ

ニルアルコール単位に加えて、共重合体の主鎖に1,3-ジオール構造を有

する単量体単位を有することによって、当該単量体単位を含まないEVOH

に比べて結晶性が低下しているので、柔軟性及び二次加工性を向上させるこ

とができる。また、当該単量体単位を含まないEVOHに比べて結晶化速度

も低下しているため、当該変性EVOHからなる層を有する多層構造体の層

間接着性も向上させることができる。さらに、この変性EVOHは、1,3

-ジオール構造の強い水素結合力により、結晶性の低下に起因するバリア性

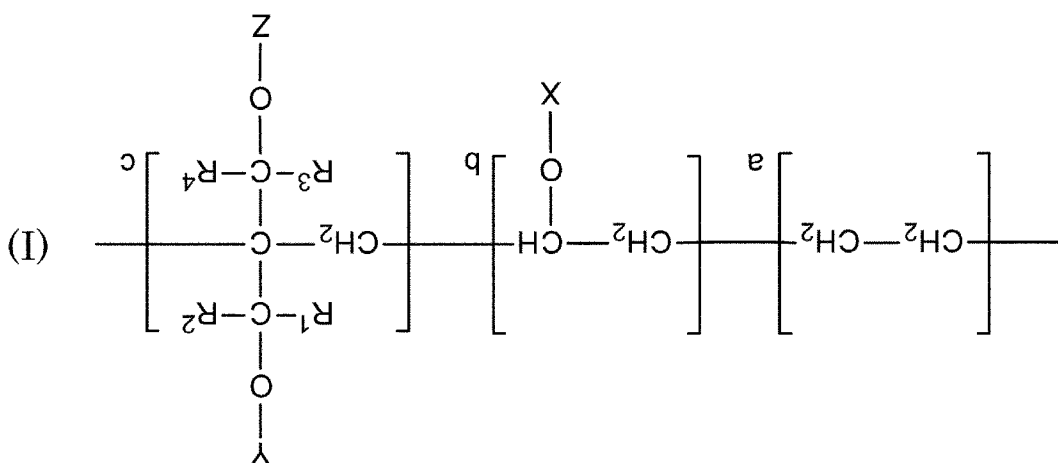
の低下を軽減させることができる。すなわち、バリア性能の低下を最小限に

抑えながら、接着性、柔軟性、成形性、熱収縮性、層間接着性及び二次加工

性を向上させることができる。さらに後述するように、この変性EVOHは

、低コストで製造することができる。

[0053] [化6]



- [0054] 式(1)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～10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。 X 、 Y 及び Z は、それぞれ独立に水素原子、ホルミル基又は炭素数2～10のアルカノイル基を表す。
- [0055] 式(1)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～10のアルキル基を表す。 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は同じ基であってもよいし、異なってもよい。該アルキル基の構造は特に限定されず、一部に分岐構造や環状構造を有していてもよい。また、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。 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、好ましくは、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基であり、水素原子がより好適である。当該アルキル基の好適な例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基などの直鎖又は分岐を有するアルキル基が挙げられる。
- [0056] 式(1)において、 X 、 Y 及び Z は、それぞれ独立に水素原子、ホルミル基又は炭素数2～10のアルカノイル基を表す。 X 、 Y 又は Z が水素原子である場合には、式(1)が水酸基を有し、 X 、 Y 又は Z がホルミル基又はアルカノイル基である場合には、式(1)がエステル基を有する。当該アルカノイル基としては、炭素数が2～5のアルカノイル基であることが好ましく、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基などが好適なものとして例示される。これらの中でも、アセチル基が特に好適である。 X 、 Y 及び Z は、いずれも、水素原子、又は水素原子を含む混合物であることが好ましい。
- [0057] X を含む単量体単位は、通常、ビニルエステルをケン化することによって得られる。したがって、 X が、水素原子とホルミル基又は炭素数2～10のアルカノイル基との混合物であることが好ましい。単量体(酢酸ビニル)の入手のし易さや製造コストを考慮すれば、 X が、水素原子とアセチル基との混合物であることが特に好ましい。
- [0058] 一方、 Y 及び Z を含む単量体単位は、1, 3-ジエステル構造を有する不

飽和単量体単位を共重合してからケン化することによっても製造できるし、
1, 3-ジオール構造を有する不飽和単量体単位をそのまま共重合することによっても製造できる。したがって、Y及びZは、いずれも水素原子のみであってもよいし、水素原子とホルミル基又は炭素数2～10のアルカノイル基との混合物、より好適には、水素原子とアセチル基との混合物であってもよい。

[0059] 本発明の変性EVOHは、全単量体単位に対するa、b及びcの含有率（モル%）が下記式（1）～（3）を満足する。

$$18 \leq a \leq 55 \quad (1)$$

$$0.01 \leq c \leq 20 \quad (2)$$

$$[100 - (a + c)] \times 0.9 \leq b \leq [100 - (a + c)] \quad (3)$$

[0060] aは、全単量体単位に対するエチレン単位の含有率（モル%）を示したものであり、18～55モル%である。エチレン単位含有率が18モル%未満では、変性EVOHの溶融成形性が悪化する。aは、好適には22モル%以上である。一方、エチレン単位含有率が55モル%を超えると、変性EVOHのバリア性が不足する。aは、好適には50モル%以下である。

[0061] cは、全単量体単位に対する、式（1）中で右端に示されたY及びZを含む単量体単位の含有率（モル%）を示したものであり、0.01～20モル%である。cが0.01モル%未満では、変性EVOHの接着性、柔軟性、成形性及び二次加工性が不十分となる。また、変性EVOHの層を有する多層構造体の層間接着性が不十分となる。さらに、得られる熱収縮フィルムの延伸性及び熱収縮性が不十分となる。cは、好適には0.05モル%以上であり、より好適には0.1モル%以上であり、さらに好適には0.5モル%以上である。一方、cが20モル%を超えると、結晶性が極度に低下することによって変性EVOHのバリア性が低下する。cは、好適には10モル%以下であり、より好適には5モル%以下である。特に優れたバリア性を有するためには、cは、0.5モル%以下であり、好適には0.3モル%以下である。

[0062] bは、全単量体単位に対するビニルアルコール単位及びビニルエステル単位の含有率（モル％）を示したものである。これが下記式（3）を満足する。

$$[100 - (a + c)] \times 0.9 \leq b \leq [100 - (a + c)] \quad (3)$$

すなわち、本発明の変性EVOHにおいては、エチレン単位と式（1）中で右端に示されたY及びZを含む単量体単位以外の単量体単位のうちの90％以上がビニルアルコール単位又はビニルエステル単位であるということである。式（3）を満足しない場合、ガスバリア性が不十分となる。好適には下記式（3'）を満足し、より好適には下記式（3''）を満足する。

$$[100 - (a + c)] \times 0.95 \leq b \leq [100 - (a + c)] \quad (3')$$

$$[100 - (a + c)] \times 0.98 \leq b \leq [100 - (a + c)] \quad (3'')$$

[0063] 本発明の変性EVOHは、下記式（4）で定義されるケン化度（DS）が90モル％以上である。

$$DS = [(X、Y及びZのうち水素原子であるものの合計モル数) / (X、Y及びZの合計モル数)] \times 100 \quad (4)$$

ここで、「X、Y及びZのうち水素原子であるものの合計モル数」は、水酸基のモル数を示し、「X、Y及びZの合計モル数」は、水酸基とエステル基の合計モル数を示す。ケン化度（DS）が90モル％未満になると、十分なバリア性能が得られないばかりか、前記変性EVOHの熱安定性が不十分となり、溶融成形時にゲルやブツが発生しやすくなる。また、熱安定性が低下することにより、高温成形時のロングラン成形性が低下する傾向がある。ケン化度（DS）は、好適には95モル％以上であり、より好適には98モル％以上であり、さらに好適には99モル％以上である。特に優れたバリア性及び熱安定性を有するためには、ケン化度（DS）は、好適には99モル％以上であり、より好適には99.5モル％以上であり、さらに好適には99.8モル％以上である。

[0064] ケン化度（DS）は、核磁気共鳴（NMR）法によって得ることができる。上記a、b及びcで示される単量体単位の含有率も、NMR法によって得

ることができる。また、本発明の変性EVOHは、通常ランダム共重合体である。ランダム共重合体であることは、NMRや融点の測定結果から確認できる。

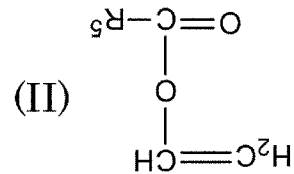
[0065] 本発明の変性EVOHの好適なマルチプロレート(MFR)(190℃、2160g荷重下)は0.1~30g/10分であり、より好適には0.3~25g/10分、更に好適には0.5~20g/10分である。但し、融点が190℃付近あるいは190℃を超えるものは2160g荷重下、融点以上の複数の温度で測定し、片対数グラフで絶対温度の逆数を横軸、MFRの対数を縦軸にプロットし、190℃に外挿した値で表す。

[0066] ここで、変性EVOHが、異なる2種類以上の変性EVOHの混合物からなる場合、a、b、cで示される単量体単位の含有率、ケン化度、MFRは、配合重量比から算出される平均値を用いる。

[0067] 本発明の変性EVOHの、20℃、85%RHにおける酸素透過速度が100cc・20μm/m²・day・atm以下であることが好適である。酸素透過速度は、より好適には10cc・20μm/m²・day・atm以下であり、さらに好適には5cc・20μm/m²・day・atm以下である。

[0068] 本発明の変性EVOHの製造方法は特に限定されない。例えば、エチレン、下記式(II)で示されるビニルエチレン、及び下記式(III)で示される不飽和単量体をラジカル重合させて下記式(IV)で示される変性エチレンポリエーテル共重合体を得た後に、それをケン化する方法が挙げられる。

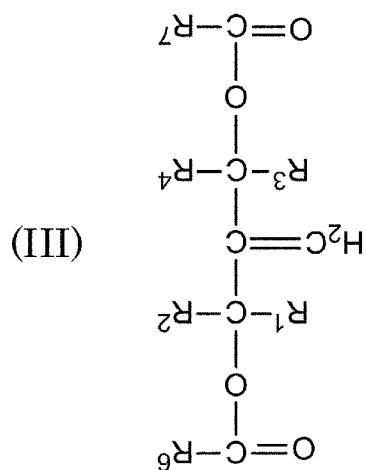
[0069] [化7]



[0070] 式(II)中、R⁵は、水素原子又は炭素数1~9のアルキル基を表す。当該アルキル基の炭素数は、好適には1~4である。式(II)で示されるビニル

エステルとしては、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、バーサチック酸ビニル、カプロニル、イソ酪酸ビニルなどが例示される。経済的観点からは酢酸ビニルが特に好ましい。

[0071] [化8]

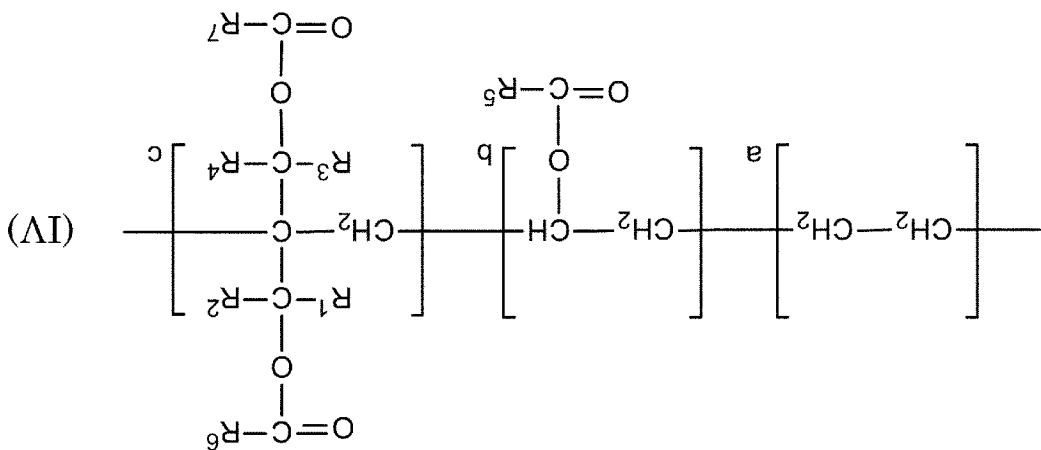


[0072] 式 (III) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は式 (I) に同じである。 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数 1～9 のアルキル基を表す。当該アルキル基の炭素数は、好適には 1～4 である。式 (III) で示される不飽和単量体としては、2-メチレン-1, 3-ジプロピニオールジアセテート、2-メチレン-1, 3-ジプロピニオールジプロピオネート、2-メチレン-1, 3-ジプロピニオールジブチレートなどが挙げられる。中でも、2-メチレン-1, 3-ジプロピニオールジブチレートが、製造が容易な点から好ましく用いられる。2-メチレン-1, 3-ジプロピニオールジブチレート

の場合、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 が水素原子であり、 R^6 及び R^7 がメチル基である。

[0073]

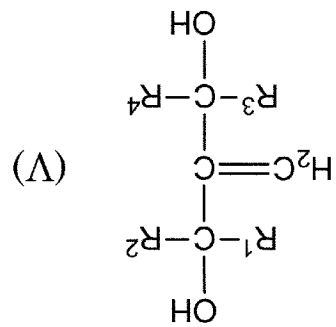
[化9]



[0074] 式 (IV) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 a 、 b 及び c は、式 (1) ~ (III) に同じである。こうして得られた変性エチレン-ビニルエチル共重合体は、新規ポリマーであり、その後ケン化処理される。

[0075] また、上記式 (III) で示される不飽和単量体の代わりに、下記式 (V) で示される不飽和単量体を共重合してもよく、この場合はケン化処理によって、上記式 (II) で示される不飽和単量体由来の単位のみがケン化されることになる。

[0076] [化10]



[0077] 式 (V) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、式 (1) と同じである。式 (V) で示される不飽和単量体としては、2-メチレン-1, 3-プロパンジオールが挙げられる。

[0078] 本発明で用いられる式 (III) 及び式 (V) で示される不飽和単量体は、ビニルエチル単量体との共重合反応性が高いため、共重合反応が進行しやすい。したがって、得られる変性エチレン-ビニルエチル共重合体の変性量

や重合度を高くすることが容易である。また、低重合率で重合反応を停止させても重合終了時に残留する未反応の当該不飽和単量体の量が少ないので、環境面及びコスト面においても優れている。式 (III) 及び式 (V) で示される不飽和単量体は、この点において、アリルグリシジルエーテルや 3, 4-ジブセトキシ-1-ブテンなど、アリル位に官能基を有する炭素原子が 1 個だけである他の単量体よりも優れている。ここで、式 (III) で示される不飽和単量体は、式 (V) で示される不飽和単量体よりも反応性が高い。

[0079] エチレンと、上記式 (II) で示されるビニルエステルと、上記式 (III) あるいは (V) で示される不飽和単量体とを共重合して、変性エチレンビニルエステル共重合体を製造する際の重合方式は、回分重合、半回分重合、連続重合、半連続重合のいずれでもよい。また、重合方法としては、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法などの公知の方法を採用できる。無溶媒又はアルコールなどの溶媒中で重合を進行させる塊状重合法又は溶液重合法が、通常採用される。高重合度の変性エチレンビニルエステル共重合体を得る場合には、乳化重合法の採用が選択肢の一つとなる。

[0080] 溶液重合法において用いられる溶媒は特に限定されないが、アルコールが好適に用いられ、例えば、メタノール、エタノール、プロパノールなどの低級アルコールがより好適に用いられる。重合反応液における溶媒の使用量は、目的とする変性 EVOH の粘度平均重合度や、溶媒の連鎖移動を考慮して選択すればよく、反応液に含まれる溶媒と全単量体との重量比 (溶媒/全単量体) は、0.01~10 の範囲、好ましくは 0.05~3 の範囲から選択される。

[0081] エチレンと、上記式 (II) で示されるビニルエステルと、上記式 (III) あるいは (V) で示される不飽和単量体とを共重合する際に使用される重合開始剤は、公知の重合開始剤、例えばアゾ系開始剤、過酸化合物系開始剤、レドックス系開始剤から重合方法に応じて選択される。アゾ系開始剤としては、例えば 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバルビロニトリル)、2, 2'-アゾビス (4-メトキシ-2,

４－ジメチルバビロニトリル）が挙げられる。過酸化物系開始剤としては、

例えばジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ－２－エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジエトキシエチルパーオキシジカーボネートなどのパーカーボネート系化合物；ｔ－ブチルパーオキシネオデカネート、 α －クミルパーオキシネオデカネート、過酸化アセチルなどのパーエステル化合物；アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド；２，４，４－トリメチルペンチル－２－パーオキシフエノキシアセテートなどが挙げられる。

過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素などを上記開始剤に組み合わせて使用してもよい。レドックス系開始剤は、例えば上記の過酸化物系開始剤と亜硫酸水素ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、酒石酸、Ｌ－アスコルビン酸、ロソガリットなどの還元剤とを組み合わせた重合開始剤である。

重合開始剤の使用量は、重合触媒により異なるために一概には決められないが、重合速度に応じて調整される。重合開始剤の使用量は、ビニルエステル単量体に対して０．０１～０．２モル％が好ましく、０．０２～０．１５モル％がより好ましい。重合温度は特に限定されないが、室温～１５０℃程度が適当であり、好ましくは４０℃以上かつ使用する溶媒の沸点以下である。

[0082] エチレンと、上記式 (II) で示されるビニルエステルと、上記式 (III) あ

るいは (V) で示される不飽和単量体とを重合する際には、本発明の効果 が阻害されない範囲であれば、連鎖移動剤の存在下で重合してもよい。連鎖移動剤としては、例えばアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドなどのアルデヒド類；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；２－ヒドロキシエタノールなどのメルカプタン類；ホスフィン酸ナトリウム－水和物などのホスフィン酸塩類などが挙げられる。なかでも、アルデヒド類及びケトン類が好適に用いられる。重合反応液への連鎖移動剤の添加量は、連鎖移動剤の連鎖移動係数及び目的とする変性エチレン－ビニルエステル共重合体の重合度に応じて決定されるが、一般にビニルエステル単量体１００質量部に対して０．１～１０質量部が好ましい。

[0083] こうして得られた変性エチレン－ビニルエステル共重合体をケン化して、

本発明の変性EVOHを得ることができる。このとき、共重合体中のビニルエスチル単位はビニルアルコール単位に変換される。また、式(III)で示される不飽和単量体に由来するエスチル結合も同時に加水分解され、1, 3-ジオール構造に変換される。このように、一度のケン化反応によって種類の異なるエスチル基を同時に加水分解することができる。

[0084] 変性エチレンービニルエスチル共重合体のケン化方法としては、公知の方

法を採用できる。ケン化反応は、通常、アルコール又は含水アルコールの溶液中で行われる。このとき好適に使用されるアルコールは、メタノール、エタノールなどの低級アルコールであり、特に好ましくはメタノールである。

ケン化反応に使用されるアルコール又は含水アルコールは、その重量の40重量%以下であれば、アセトン、酢酸メチル、酢酸エチル、ベンゼンなどの他の溶媒を含んでもよい。ケン化に使用される触媒は、例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属の水酸化物や、ナトリウムメチラートなどのアルカリ触媒、鉱酸などの酸触媒である。ケン化を行う温度は限定されないが、20〜120°Cの範囲が好適である。ケン化の進行に従ってゲル状の生成物が析出してくる場合には、生成物を粉碎した後、洗浄、乾燥して、変性EVOHを得ることができる。

[0085] 本発明の変性エチレンービニルアルコール重合体は、本発明の効果が阻害

されない範囲であれば、エチレン、上記式(II)で示されるビニルエスチル、及び上記式(III)あるいは(V)で示される不飽和単量体と共重合可能な、他のエチレン性不飽和単量体に由来する構造単位を含んでもよい。このよ

うなエチレン性不飽和単量体としては、例えば、プロピレン、ノーブテン、イソブチレン、1-ヘキセンなどの α -オレフィン類；アクリル酸及びその塩；アクリル酸エスチル基を有する不飽和単量体；メタクリル酸及びその塩；メタクリル酸エスチル基を有する不飽和単量体；アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、ジアセトソアクリルアミド、アクリルアミドプロパンスルホン酸及びその塩、アクリルアミドプロピルアミン及びその塩（例えば4

級塩) ; メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、メタクリルアミドプロパンスルホン酸及びその塩、メタクリルアミドプロピルジメチルアミン及びその塩 (例えば4級塩) ; メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、i-プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、i-ブチルビニルエーテル、t-ブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、ステアシルビニルエーテル、2,3-ジアセトキシ-1-ビニルオキシプロパンなどのビニルエーテル類; アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル類; 塩化ビニル、フッ化ビニルなどのハロゲン化ビニル類; 塩化ビニリデン、フッ化ビニリデンなどのハロゲン化ビニリデン類; 酢酸アリル、2,3-ジアセトキシ-1-アリルオキシプロパン、塩化アリルなどのアリル化合物; マレイン酸、イタコン酸、フマル酸などの不飽和ジカルボン酸及びその塩又はエステル; ビニルトリメトキシシランなどのビニルシラン化合物; 酢酸イソプロペニルなどが挙げられる。

[0086] こうして得られた本発明の変性EVOHに、他の成分を配合して樹脂組成物とすることができる。特に、後述するとおり、前記変性EVOHを用いた熱収縮フィルム、共射出延伸ブロー成形容器及び燃料容器において、前記樹脂組成物が好適に用いられる。例えば、前記変性EVOH以外の熱可塑性樹脂、可塑剤、滑剤、安定剤、界面活性剤、色剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、乾燥剤、架橋剤、金属塩、充填剤、各種繊維などの補強剤などを配合した樹脂組成物とすることもできる。

[0087] なかでも、本発明の変性EVOHがアルカリ金属塩を含有することが好ましい。このようにアルカリ金属塩を含有する樹脂組成物とすることによって、前記変性EVOH以外の樹脂と積層した時の層間接着性が良好になる。アルカリ金属塩のカチオン種は特に限定されないが、ナトリウム塩又は及びカリウム塩が好適である。アルカリ金属塩のアニオン種も特に限定されない。カルボン酸塩、炭酸塩、炭酸水素塩、リン酸塩、リン酸水素塩、ホウ酸塩、水酸化物等として添加することができる。前記樹脂組成物中のアルカリ金属

塩の含有量は、アルカリ金属元素換算で10～500ppmであることが好ましい。アルカリ金属塩の含有量が10ppm未満の場合には層間接着性が不十分になる場合があり、より好適には50ppm以上である。一方、アルカリ金属塩の含有量が500ppmを超える場合には溶融安定性が不十分になる場合があり、より好適には300ppm以下である。

[0088] 本発明の変性EVOHがリン酸化合物を含有することも好ましい。このようにリン酸化合物を含有する樹脂組成物とすることによって、溶融成形時の着色を防止することができる。本発明に用いられるリン酸化合物は特に限定されず、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。リン酸塩としては第1リン酸塩、第2リン酸塩、第3リン酸塩のいずれの形で含まれていてもよいが、第1リン酸塩が好ましい。そのカチオン種も特に限定されるものではないが、アルカリ金属塩であることが好ましい。これらの中でもリン酸2水素ナトリウム及びリン酸2水素カリウムが好ましい。前記樹脂組成物中のリン酸化合物の含有量は、好適にはリン酸根換算で5～200ppmであることが好ましい。リン酸化合物の含有量が5ppm未満の場合には、溶融成形時の耐着色性が不十分になる場合がある。一方、リン酸化合物の含有量が200ppmを超える場合には溶融安定性が不十分になる場合があり、より好適には160ppm以下である。

[0089] 本発明の変性EVOHがホウ素化合物を含有してもよい。このようにホウ素化合物を含有する樹脂組成物とすることによって、加熱溶融時のトルク変動を抑制することができる。本発明に用いられるホウ素化合物としては特に限定されず、ホウ酸類、ホウ酸エステル、ホウ酸塩、水素化ホウ素類等が挙げられる。具体的には、ホウ酸類としては、オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸などが挙げられ、ホウ酸エステルとしてはホウ酸トリエチル、ホウ酸トリメチルなどが挙げられ、ホウ酸塩としては上記の各種ホウ酸類のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、ホウ砂などが挙げられる。これらの化合物のうちでもオルトホウ酸（以下、単にホウ酸と記載する場合がある）が好ましい。ホウ素化合物の含有量は、好適にはホウ素元素換算で20～2000

p p m以下であることが好ましい。ホウ素化合物の含有量が20 p p m未満の場合には、加熱溶融時のトルク変動の抑制が不十分になる場合があり、より好適には50 p p m以上である。一方、ホウ素化合物の含有量が2000 p p mを超える場合にはゲル化しやすく、成形性が悪化する場合があり、より好適には1000 p p m以下である。

[0090] また、本発明の効果が阻害されない範囲あれば、溶融安定性等を改善するために、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）の一種以上を前記樹脂組成物に0.001～1重量%含有させても構わない。その他の成分の具体的な例としては次のようなものが挙げられる。

[0091] 酸化防止剤：2, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキノン、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、4, 4'-チオビス-(6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス-(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、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、4, 4'-チオビス-(6-tert-ブチルフェノール)等。

[0092] 紫外線吸収剤：エチレン-2-シアノ-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'-tert-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。

[0093] 可塑剤：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。

[0094] 帯電防止剤：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。

[0095] 滑剤：エチレンビスステアロアミド、ブチルステアレート等。

- [0096] 着色剤：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。
- [0097] 充填剤：グラスファイバー、バラストナイト、ケイ酸カルシウム等。
- [0098] 通常、前記樹脂組成物は、前記変性EVOHを50重量%以上含む。バリア性の観点からは、前記樹脂組成物が、前記変性EVOHを75重量%以上含むことが好適であり、95重量%以上含むことがより好適であり、98重量%以上含むことがさらに好適である。
- [0099] 前記樹脂組成物の製造方法は特に限定されない。前記変性EVOHとその他の成分とを、公知の方法により混合することにより前記樹脂組成物を得ることができる。また、その他の成分が溶解した水溶液に前記変性EVOHを浸漬して、前記変性EVOHにその他の成分を含有させることにより、前記樹脂組成物を得ることもできる。
- [0100] 本発明の変性EVOHを成形する方法は特に限定されない。変性EVOHの溶液を用いて成形することもできるが、溶融成形することが好ましい。溶融成形することにより、フィルム、シート、容器、パイプ、繊維等、各種の成形物が得られる。なかでもフィルム及びシートは、柔軟性が要求され、溶融成形後に延伸加工することが多いことから、本発明の変性EVOHを使用するのに適した用途である。溶融成形方法としては、押出成形、射出成形、インフレーション成形、プレス成形、ブロー成形などの方法が例示される。なかでも、変性EVOHを含む押出成形品は好適な実施態様である。
- [0101] 本発明の変性EVOHからなる成形品は、多くの場合、当該変性EVOHからなる層と当該変性EVOH以外の熱可塑性樹脂からなる層とを含む多層構造体として使用される。特に、変性EVOH層を中間層とし、その両側の外層に前記熱可塑性樹脂層を配置する構成が好ましい。変性EVOH層と前記熱可塑性樹脂層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。変性EVOH層はバリア性を担っており、その厚みは、通常3～250 μ m、好適には10～100 μ mである。一方、外層に使用される前記変性EVOH以外の熱可塑性樹脂は特に制限されず、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。多層構造体全体の厚さは特に限定されないが、通常15～6000 μ mである。前記変性EVOHを含むフィルム又はシートに前記変性EVOH以外の熱可塑性樹脂からなる層が積層されてなる積層フィルム又は積層シートは、本発明の好適な実施態様である。

[0102] 本発明の変性EVOH層と積層される層に使用される前記変性EVOH以外の熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体などのポリオレフィン；ポリアミド；ポリエステル；ポリスチレン；ポリ塩化ビニル；アクリル樹脂；ポリ塩化ビニリデン；ポリアセタール；ポリカーボネートなどが例示される。

[0103] 多層構造体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、変性EVOHと当該変性EVOH以外の熱可塑性樹脂を、押出機より同時に押出して溶融状態下に積層し、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、変性EVOH層と前記熱可塑性樹脂層を接着性樹脂層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、変性EVOHとの接着性にも、変性EVOH以外の熱可塑性樹脂のうち、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ものとの接着性にも優れている。

[0104] カルボキシル基を含有するポリオレフィンとしては、アクリル酸やメタクリル酸を共重合したポリオレフィンなどが挙げられる。このとき、アイオノマーに代表されるようにポリオレフィン中に含有されるカルボキシル基の全部あるいは一部が金属塩の形で存在していてもよい。カルボン酸無水物基を有するポリオレフィンとしては、無水マレイン酸やイタコン酸でグラフト変性されたポリオレフィンが挙げられる。また、エポキシ基を含有するポリオ

レフィン系樹脂としては、グリシジルメタクリレートを共重合したポリオレフィンが挙げられる。これらカルボキシ基、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のうちでも、無水マレイン酸等のカルボン酸無水物で変性されたポリオレフィン、特にポリエチレン及びポリプロピレンが接着性に優れる点から好ましい。

[0105] こうして得られた溶融成形品は、さらに二次加工に供されることが好ましい。本発明の変性EVOHは、二次加工性に優れる。二次加工の方法としては、一軸延伸、二軸延伸、延伸ブロー成形、熱成形、圧延などが例示される。特に、高い倍率で延伸されたフィルム又はシートが本発明の好適な実施態様である。具体的には、面積倍率7倍以上に延伸されてなるフィルム又はシートが特に好適な実施態様である。二次加工に先立って、放射線照射などによる架橋を施してもよい。

[0106] こうして得られた本発明の成形品は、バリア性、柔軟性及び二次加工性に優れているので、フィルム、カップ、ボトル等、様々な形状に成形され、各種の容器などとして好適に用いることができる。

[0107] なかでも、本発明の変性EVOHを含む熱成形品が、好適な実施態様である。本発明でいう熱成形とは、フィルム又は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をいう。成形方法としては、真空あるいは圧空を用い、必要に応じてプラグを併用して金型形状に成形する方法（ストレータ法、ドレープ法、エアスリップ法、スナップバック法、プラグアシスト法など）やプレス成形する方法などが好適なものとして挙げられる。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原料シートの性質等により適当に設定される。前記多層フィルム又は多層シートを熱成形する際の成形温度は特に限定されるものではなく、前記多層フィルム又は多層シートの構成によって適宜調整する。例えば、成形温度としては、130～200℃であることが好ましい。

[0108] 本発明の変性EVOHを含む樹脂組成物を用いた熱収縮フィルム、共射出延伸ブロー成形容器及び燃料容器も本発明の好適な実施態様である。以下、

これらについて説明する。

[0109] 本発明の変性EVOHを含む樹脂組成物からなる層を有する熱収縮フィルムは本発明の好適な実施態様である。当該熱収縮フィルムはバリア性、延伸性及び熱収縮性に優れ、しかも生産性にも優れている。以下、当該熱収縮フィルムについて説明する。

[0110] 前記変性EVOHの溶液を用いて成形することによりフィルムを得ることもできるが、前記樹脂組成物を溶融成形することによりフィルムを得ることが好ましい。前記熱収縮フィルムは、前記樹脂組成物からなる層のみからなる単層フィルムであってもよい。単層フィルムの製造に採用される溶融成形方法としては、押出成形、インフレーション成形などの方法が例示される。単層フィルムの厚みは、3～5000 μm が好適であり、10～500 μm がより好適である。こうして得られたフィルムは、後述する延伸工程に供される。

[0111] 前記熱収縮フィルムは、本発明の変性EVOHを含む樹脂組成物からなる層（以下、樹脂組成物層と略称することがある）と、前記変性EVOH以外の熱可塑性樹脂からなる層（以下、熱可塑性樹脂層と略称することがある）とを有する多層フィルムであることが好適である。このとき、一方の外層に前記樹脂組成物層を、他方の外層に前記熱可塑性樹脂層を配置する構成、又は、前記樹脂組成物層を中間層とし、その両側の外層に前記熱可塑性樹脂層を配置する構成が好ましく、後者がより好適である。前記樹脂組成物層と前記熱可塑性樹脂層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。

[0112] 延伸前の多層フィルムにおける、前記樹脂組成物層の厚みは、3～250 μm が好適であり、10～100 μm がより好適である。一方、前記熱可塑性樹脂層の厚みは特に制限されず、要求される透湿性、耐熱性、ヒートシーリング性、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全体の厚みは特に限定されないが、通常15～6000 μm である。

[0113] 前記熱収縮フィルムの前記熱可塑性樹脂層に用いられる変性EVOH以外

の熱可塑性樹脂としては、直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン等のポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー、エチレン-プロピレン（ブロック又はランダム）共重合体、エチレン-（メタ）アクリル酸共重合体、エチレン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体、ポリプロピレン、プロピレン- α -オレフィン共重合体、ポリブテン、ポリペンテン等のオレフィンの単独又は共重合体、或いはこれらを不飽和カルボン酸又はそのエステルでグラフト変性したものなどのポリオレフィン；ポリエステル；ポリアミド（共重合ポリアミドも含む）；ポリ塩化ビニル；ポリ塩化ビニリデン；アクリル樹脂；ポリスチレン；ポリビニルエステル；ポリエステルエラストマー；ポリウレタンエラストマー；塩素化ポリスチレン；塩素化ポリプロピレン；芳香族ポリケトン又は脂肪族ポリケトン、及びこれらを還元して得られるポリアルコール；ポリアセタール；ポリカーボネート等が挙げられる。なかでも、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。

[0114] 前記熱収縮フィルムの前記熱可塑性樹脂層に用いられる前記変性EVOH以外の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／接着性樹脂層／樹脂組成物層／接着性樹脂層／ポリエチレン層、ポリプロピレン層／接着性樹脂層／樹脂組成物層／接着性樹脂層／ポリプロピレン層、アイオノマー層／接着性樹脂層／樹脂組成物層／接着性樹脂層／アイオノマー層、エチレン-酢酸ビニル共重合体層／接着性樹脂層／樹脂組成物層／接着性樹脂層／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。

[0115] 前記熱収縮フィルムの前記熱可塑性樹脂層に用いられる前記変性EVOH以外の熱可塑性樹脂としてポリアミドを用いる場合、ポリアミド層と前記樹脂組成物層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。さらに前記樹脂組成物層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。ポリアミド層と前記樹脂組成物層との間に接着性樹脂層を挟まない構成がより好ましい。

[0116] このようにポリアミド層と前記樹脂組成物層が隣接する場合の構成として、ポリアミド層をN、前記変性EVOH及びポリアミド以外の熱可塑性樹脂層をTとすると、N／樹脂組成物層／T、T／N／樹脂組成物層／N／T、N／樹脂組成物層／N／T、N／N／変性EVOH層／N／Tなどの構成が例示できる。N／樹脂組成物層／接着性樹脂層／エチレン－酢酸ビニル共重合体層、ポリエチレン層／接着性樹脂層／N／樹脂組成物層／N／接着性樹脂層／ポリエチレン層、N／樹脂組成物層／N／接着性樹脂層／ポリエチレン層、N／接着性樹脂層／N／樹脂組成物層／N／接着性樹脂層／ポリエチレン層等が好適なものとして挙げられる。

[0117] 前記多層フィルムは各種の製造方法によって得ることができ、多層構造体の製造方法として上述した方法などが採用される。共押出法で製膜する場合、本発明の変性EVOHを含む樹脂組成物層と前記熱可塑性樹脂層を接着性樹脂層を挟んで積層する方法が好ましい。接着性樹脂としては、多層構造体に用いられる接着性樹脂として上述したものが使用される。

[0118] こうして得られた延伸前の単層又は多層のフィルムの、20℃、85％RHにおける酸素透過速度が $100\text{ cc} \cdot 20\mu\text{ m} / \text{ m}^2 \cdot \text{ day} \cdot \text{ atm}$ 以下であることが好適である。酸素透過速度は、より好適には $10\text{ cc} \cdot 20\mu\text{ m} / \text{ m}^2 \cdot \text{ day} \cdot \text{ atm}$ 以下であり、さらに好適には $5\text{ cc} \cdot 20\mu\text{ m} / \text{ m}^2 \cdot \text{ day} \cdot \text{ atm}$ 以下である。

[0119] 得られた単層又は多層のフィルムを延伸する。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。前記熱収縮フィルムは、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、フィルムを延伸した後に、速やかに冷却することが好適である。

[0120] こうして得られた本発明の熱収縮フィルムの、20℃、85%RHにおける酸素透過速度が $50\text{ cc} \cdot 20\mu\text{ m} / \text{ m}^2 \cdot \text{ day} \cdot \text{ atm}$ 以下であることが好適である。酸素透過速度は、より好適には $10\text{ cc} \cdot 20\mu\text{ m} / \text{ m}^2 \cdot \text{ day} \cdot \text{ atm}$ 以下であり、さらに好適には $5\text{ cc} \cdot 20\mu\text{ m} / \text{ m}^2 \cdot \text{ day} \cdot \text{ atm}$ 以下である。

[0121] 本発明の熱収縮フィルムは、バリア性、延伸性及び熱収縮性に優れ、しかも生産性にも優れている。したがって、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。

[0122] 本発明の変性EVOHを含む樹脂組成物からなる層及び前記変性EVOH以外の熱可塑性樹脂からなる層を有する共射出延伸ブロー成形容器も本発明の好適な実施態様である。以下、前記共射出延伸ブロー成形容器について説明する。前記変性EVOHを含む樹脂組成物からなる層を用いることにより、前記共射出延伸ブロー成形容器は、耐衝撃性、バリア性、成形性及び透明性に優れ、なおかつ低コストで製造できる。

[0123] また、前記変性EVOHを使用することによって容器の成形性も向上する。なお成形性は有底パリソンの外観の着色、ゲル、スジの発生状況及び容器口部の変性EVOHを含む樹脂組成物層の端部（以降リーディングエッジと称することがある）の状態から判断できる。図5に、良好なリーディングエッジを有する有底パリソンの一部を表す概略図を、図6に、不良なリーディングエッジを有する有底パリソンの一部を表す概略図をそれぞれ示す。容器口部1において、多層部分（樹脂組成物層／熱可塑性樹脂層）2と単層部分（熱可塑性樹脂層）3との境界がリーディングエッジ4である。リーディングエッジの好ましい状態とは、有底パリソンの底の部分を下にしたときに、

リーディングエッジのラインがほぼ水平になっている状態である。

[0124] 共射出延伸ブロー成形容器の熱可塑性樹脂層に用いられる変性EVOH以外の熱可塑性樹脂として、多層構造体に用いられる前記変性EVOH以外の熱可塑性樹脂として上述したものが使用される。なかでも、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレンからなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好適である。

[0125] 共射出延伸ブロー成形容器の前記熱可塑性樹脂層に用いられるポリエチレンとしては、高密度ポリエチレンを用いることが好ましい。

[0126] 共射出延伸ブロー成形容器の前記熱可塑性樹脂層に用いられるポリエステル（以下、PESと略称することがある）としては、芳香族ジカルボン酸又はそれらのアルキルエステルと、ジオールとを主成分とする縮合重合体を用いられる。特に本発明の目的を達成するには、エチレンテレフタレート成分を主とするPESが好ましい。具体的には、テレフタル酸単位とエチレングリコール単位との合計割合（モル%）が、PESを構成する全構造単位の合計モル数に対して、70モル%以上であることが好ましく、90モル%以上がより好ましい。テレフタル酸単位とエチレングリコール単位の合計割合が70モル%未満であると、得られるPESが非晶性となり、機械的強度が不足する上に、延伸して容器とした後に内容物を加熱充填（ホットフィル）すると、熱収縮が大きく使用に耐えないおそれがある。また、樹脂内に含有されるオリゴマーを低減するために固相重合を行うと、樹脂の軟化による膠着が生じやすく、生産が困難になるおそれがある。

[0127] 上記PESは、必要に応じてテレフタル酸単位及びエチレングリコール単位以外の二官能化合物単位を、上記の問題が発生しない範囲において含有することができる。その割合（モル%）としては、PESを構成する全構造単位の合計モル数に対して、30モル%以下であることが好ましく、20モル%以下がより好ましく、10モル%以下がさらに好ましい。このような二官能化合物単位としては、ジカルボン酸単位、ジオール単位、ヒドロキシカルボン酸単位等が挙げられ、脂肪族、脂環式、芳香族のいずれでもよい。具体

的には、ネオペンチルグリコール単位、シクロヘキサンジメタノール単位、シクロヘキサンジカルボン酸単位、イソフタル酸単位、ナフタレンジカルボン酸単位等が挙げられる。

[0128] これらの中でも、イソフタル酸単位は、得られたPESを用いた場合、良好な容器を得ることのできる製造条件が広く、成形性に優れるため、不良品率が低いという利点を有する。結晶化速度の抑制により、容器の白化を防止できる点からも好ましい。また、1,4-シクロヘキサンジメタノール単位又は1,4-シクロヘキサンジカルボン酸単位は、得られる容器の落下時の強度が一層優れるという点から好ましい。さらに、ナフタレンジカルボン酸単位は、得られるPESのガラス転移温度が上昇し、耐熱性が向上する上に、紫外線を吸収する能力が付与されるので好ましく、内容物が紫外線による劣化を生じやすい場合に特に有用である。例えば、ビールのように内容物が酸化によっても、紫外線によっても劣化しやすいものである場合に特に有用である。

[0129] PESの製造に際して重縮合触媒を使用する場合は、PESの製造に通常用いられている触媒を使用することができる。例えば、三酸化アンチモン等のアンチモン化合物；二酸化ゲルマニウム、ゲルマニウムテトラエトキシド、ゲルマニウムテトラ n -ブトキシド等のゲルマニウム化合物；テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ n -プロポキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン等のチタン化合物；ジ n -ブチル錫ジラウレート、ジ n -ブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジアセテート等の錫化合物等を使用することができる。これらの触媒は単独で使用しても、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。重縮合触媒の使用量としては、ジカルボン酸成分の重量に基いて0.002～0.8重量%の範囲が好ましい。

[0130] これらの中でも、触媒コストの面からはアンチモン化合物が好ましく、三酸化アンチモンが特に好ましい。一方、得られるPESの色調が良好となるという面からはゲルマニウム化合物が好ましく、二酸化ゲルマニウムが特に

好ましい。また、成形性の観点からは、ゲルマニウム化合物がアンチモン化合物よりも好ましい。アンチモン化合物を触媒とした重合反応により得られるPESは、ゲルマニウム化合物を触媒として重合したPESよりも結晶化速度が速く、射出成形時又はブロー成形時に、加熱による結晶化が進行しやすく、結果として得られた容器に白化が生じて透明性が損なわれる場合がある。また、延伸配向性が低下して、賦形性が悪化する場合もある。このように、良好な成形物を得ることのできる製造条件の範囲が狭くなり、不良品率が上昇しやすくなる傾向にある。

[0131] 特に、本発明に使用されるPESとして、副生するジエチレングリコール単位以外の共重合成分を含まないポリエチレンテレフタレートを使用する場合には、該PESを製造する際に、結晶化速度を抑えるためにゲルマニウム化合物を触媒として用いることが好ましい。

[0132] 前記変性EVOH以外の熱可塑性樹脂として用いられるポリプロピレンとしては、ホモポリプロピレンの他に、エチレン等の他のオレフィン化合物とのランダム又はブロック共重合体等が使用できる。これらの中でも、得られる容器の透明性、外観という観点からはエチレンとの共重合体が好ましい。また、ポリプロピレンのメルトインデックスは0.1～100g/10分（230℃、2160g荷重下）が好ましく、0.2～50g/10分がより好ましく、0.5～20g/10分がさらに好ましい。

[0133] 本発明の共射出延伸ブロー成形容器は、変性EVOHを含む樹脂組成物層及び前記熱可塑性樹脂層をそれぞれ少なくとも1層有する多層構造体である。このような多層容器は、高い透明性を得ることが可能であり、内容物の品質の保持性能が極めて優れているので、食品包装用途等に最適である。

[0134] 前記共射出延伸ブロー成形容器において、前記熱可塑性樹脂層が、変性EVOHを含む樹脂組成物層に直接接触するように配置されることが好適である。前記樹脂組成物は、前記変性EVOH以外の熱可塑性樹脂に対する接着性が優れているため、接着性樹脂層を使用しない場合でも、衝撃による剥離が生じにくい。また、このような配置とすることにより、より高い透明性が

得られる。本発明において、前記樹脂組成物層と前記熱可塑性樹脂層のみからなる層構成がより好ましい。前記樹脂組成物層の両側に前記熱可塑性樹脂層を有する層構成がさらに好ましい。具体的には、前記樹脂組成物層をC、前記熱可塑性樹脂層をTと表したとき、(外) T/C/T (内)、(外) T/C/T/C/T (内) 等が好適な層構成として例示される。なお、ここで(内)は内層側、すなわち内容物と接触する側の層を示す。

[0135] 前記共射出延伸ブロー成形容器の製造方法は特に限定されるものではない。共射出延伸ブロー成形においては、共射出成形によって得られたパリソンを延伸ブロー成形することにより容器が製造される。

[0136] 共射出成形においては、通常、多層構造体の各層を構成すべき樹脂を2台又はそれ以上の射出シリンダーより同心円状のノズル内に導き、同時に又はタイミングをずらして交互に、単一の金型内に射出し、1回の型締め操作を行うことにより成形が行われる。例えば(1)先に内外層用の前記変性EVOH以外の熱可塑性樹脂を射出し、次いで、中間層となる変性EVOHを含む樹脂組成物を射出して、熱可塑性樹脂層/樹脂組成物層/熱可塑性樹脂層の3層構成の成形容器を得る方法、(2)先に内外層用の前記熱可塑性樹脂を射出し、次いで前記樹脂組成物を射出して、それと同時に又はその後に前記熱可塑性樹脂を再度射出し、熱可塑性樹脂層/樹脂組成物層/熱可塑性樹脂層/樹脂組成物層/熱可塑性樹脂層の5層構成の成形容器を得る方法等によりパリソンが製造されるが、これらの製造方法に限定されるものではない。

[0137] 変性EVOHを含む樹脂組成物は、160～240℃の温度範囲で射出することが好ましく、175～230℃がより好ましく、185～225℃がさらに好ましい。射出温度が160℃未満である場合、前記樹脂組成物が十分に溶融せず、成形物に未溶融物(フィッシュアイ)が混入し外観不良を生じるおそれがある。また、極端な場合はスクリュートルクが上昇し、成形機の故障を引き起こすおそれがある。一方、射出温度が240℃を超える場合、着色やゲル化物による成形物の外観不良が生じるおそれがある。また、分

解ガスやゲル化物により、溶融物の流動性が不均一となり、流動が阻害されて、得られる樹脂組成物層に欠落部分が生じることもある。極端な場合には、ゲル化物の発生により、射出成形が不可能となる。さらに、前記変性EVOH以外の熱可塑性樹脂としてPESを使用した場合に、PESの酸化が進行し、前記樹脂組成物のガスバリア性が低下するおそれもある。また、溶融時の酸化の進行を抑制するためには、原料供給ホッパーを窒素でシールすることも好ましい。

[0138] 前記変性EVOH以外の熱可塑性樹脂の射出成形の条件は、樹脂の種類等に応じて適宜調整される。例えば、PESは250～330℃の温度範囲で射出することが好ましく、270～320℃がより好ましく、280～310℃がさらに好ましい。PESの射出温度が250℃未満である場合、PESが十分に溶融せず、成形物に未溶融物（フィッシュアイ）が混入し外観不良を生じるとともに、成形物の機械的強度の低下の原因となるおそれがある。また、極端な場合はスクリュートルクが上昇し、成形機の故障を引き起こすおそれがある。一方、PESの射出温度が330℃を超える場合、PESの分解が著しくなり、分子量低下による成形物の機械的強度の低下を引き起こすおそれがある。また、分解時に生じるアセトアルデヒド等のガスにより成形物に充填する物質の性質を損なうだけでなく、分解時に生じるオリゴマーにより金型の汚れが激しくなり成形物の外観を損なうおそれがある。

[0139] 変性EVOHを含む樹脂組成物及びPESを用いて共射出成形する場合、これらの樹脂が流入するホットランナー部分の温度は220～300℃の範囲が好ましく、240～280℃がより好ましく、250～270℃がさらに好ましい。ホットランナー部分の温度が220℃未満である場合、PESが結晶化してホットランナー部分で固化するため、成形が困難となる場合がある。一方、ホットランナー部分の温度が300℃を超える場合、PESの酸化が進行し、樹脂組成物層のガスバリア性が低下するおそれがある。また、着色やゲル化物による成形物の外観不良が生じるおそれもある。さらに、分解ガスやゲル化物に溶融物の流動性が不均一となり、流動が阻害されて、

樹脂組成物層に欠落部分が生じることもある。極端な場合には、ゲル化物の発生により、射出成形が不可能となる。

[0140] 変性EVOHを含む樹脂組成物及びPESを用いて共射出成形する場合、金型温度としては、0～70℃の範囲が好ましく、5～50℃がより好ましく、10～30℃がさらに好ましい。これにより、得られるパリソンにおける前記樹脂組成物及びPESの結晶化が抑制され、均一な延伸性が確保されて、得られる多層容器の耐層間剥離性及び透明性がさらに向上し、形状の安定した成形物を得ることができる。金型温度が0℃未満である場合、金型の結露によりパリソンの外観が損なわれ、良好な成形物が得られないおそれがある。また、金型温度が70℃を超える場合、パリソンを構成する前記樹脂組成物及びPESの結晶化が抑制されず、延伸性が不均一となり、得られる成形物の耐層間剥離性及び透明性が低下するおそれや、意図した形に賦形された成形物を得られないおそれがある。

[0141] こうして得られたパリソンの、総厚みが2～5mm、樹脂組成物層の厚みが合計で10～500μmであることが好ましい。

[0142] 上記のパリソンは、高温の状態で直接、又はブロックヒーター、赤外線ヒーター等の発熱体を用いて再加熱された後、延伸ブロー工程に送られる。加熱されたパリソンを、延伸ブロー工程において縦方向に1～5倍に延伸した後、圧縮空気等で1～4倍に延伸ブロー成形することにより、本発明の共射出延伸ブロー成形容器を製造することができる。パリソンの温度は、75～150℃が好ましく、85～140℃がより好ましく、90～130℃がさらに好ましく、95～120℃が最も好ましい。パリソンの温度が150℃を超えると、前記変性EVOH以外の熱可塑性樹脂としてPESを用いた場合に、PESが結晶化しやすくなり、得られる容器が白化して外観が損なわれたり、容器の層間剥離が増加したりする場合がある。一方、パリソンの温度が75℃未満であると、前記熱可塑性樹脂としてPESを用いた場合に、PESにクレーズが生じ、パール調になって透明性が損なわれる場合がある。

- [0143] 前記変性EVOH以外の熱可塑性樹脂としてポリプロピレンを用いた場合、ポリプロピレンの溶融時の流動性、得られる容器の外観及び強度の観点から、ポリプロピレンの成形温度は180～250℃の範囲内であることが好ましく、200～250℃であることがより好ましい。多層パリソンを製造する製造条件、及び当該多層パリソンを延伸ブロー成形する際の製造条件は、上述の、前記樹脂組成物及びPESを用いて共射出成形ブロー成形容器を製造する場合と同様である。
- [0144] こうして得られる多層容器の胴部の総厚みは、一般的には100～2000μm、好適には150～1000μmであり、用途に応じて使い分けられる。このときの樹脂組成物層の合計厚みは、2～200μmの範囲であることが好ましく、5～100μmがより好ましい。
- [0145] 以上のように、本発明の共射出延伸ブロー成形容器は、耐衝撃性、バリア性及び透明性に優れるうえに、生産性にも優れている。したがって、当該容器は、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として有用である。なかでも、前記変性EVOH以外の熱可塑性樹脂としてPESを用いてなる容器は、極めて優れた透明性及びバリア性を有するため、ビール等の飲料の容器として極めて有用である。一方、前記熱可塑性樹脂としてポリプロピレンを用いてなる容器は、極めて優れた保香性、耐有機溶剤性及び耐デラミ性を有する。したがって、かかる容器は各種内容物を長期間にわたって保存するのに適しており、ホット充填が行われる紅茶等の各種飲料、食品、化粧品、血液サンプル等を保存する容器等として有用である。
- [0146] 本発明の変性EVOHを含む樹脂組成物からなる層を有する燃料容器も本発明の好適な実施態様である。このような変性EVOHを含む樹脂組成物からなる層を用いることにより、前記燃料容器は、優れた耐衝撃性及び燃料のバリア性を有するとともに、二次加工性にも優れ、なおかつ低コストで製造できる。以下、当該燃料容器について説明する。
- [0147] 変性EVOHを含む樹脂組成物を成形して、前記燃料容器が得られる。当

該燃料容器は、前記樹脂組成物からなる層のみからなる単層容器であってもよいし、さらに、その他の材料の層を積層した多層容器であってもよい。力学的強度及び燃料のバリア性をさらに高めるためには、多層容器とすることが好適である。前記燃料容器は、前記樹脂組成物層と、前記変性EVOH以外の熱可塑性樹脂からなる層とを有する多層容器であることが好適である。

[0148] 前記樹脂組成物層と、前記熱可塑性樹脂層とを積層する場合には、両層の間に接着性樹脂層を配置することが好ましい。前記多層容器は、前記樹脂組成物層の片側にのみ前記熱可塑性樹脂層が配置されたものであっても構わないが、中間層が前記樹脂組成物層であり、その両面に接着性樹脂層を介して前記変性EVOH以外の熱可塑性樹脂からなる内外層が配置されたものであることが好適である。

[0149] 燃料容器の前記熱可塑性樹脂層に用いられる熱可塑性樹脂としては、多層構造体に用いられる前記変性EVOH以外の熱可塑性樹脂として上述したものが使用される。なかでもポリオレフィンであることが好適である。この場合には、上述した、多層にすることによって得られる効果が特に優れている。さらに、通常の条件下だけでなく、高温下での燃料のバリア性も向上する。

[0150] なかでも、高密度ポリエチレンが特に好適に使用される。本発明における高密度ポリエチレンとは、たとえばチグラ触媒を用い、低圧法又は中圧法により得られるもので、密度 0.93 g/cm^3 以上、好適には 0.94 g/cm^3 以上のものである。密度は、通常 0.965 g/cm^3 以下である。本発明において高密度ポリエチレンの好適なメルトインデックス(MI)は、(190℃、2160g荷重下で測定した値)は、 $0.001\sim 0.6\text{ g/10分}$ 、好適には $0.005\sim 0.1\text{ g/10分}$ である。

[0151] このような高密度ポリエチレン層を、前記樹脂組成物層の片面又は両面に積層することにより、耐衝撃性及び燃料のバリア性がさらに優れた燃料容器を得ることができる。高密度ポリエチレン層は、最内層、又は、最内層及び最外層にあることが好適な態様である。

[0152] 前記燃料容器の接着性樹脂層に使用される樹脂は特に限定されるものではないが、ポリウレタン系、ポリエステル系一液型あるいは二液型硬化性接着剤；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。なかでも、変性EVOHとの接着性にも、前記変性EVOH以外の熱可塑性樹脂のうち、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ものとの接着性にも優れている点から、後者がより好ましい。

[0153] カルボキシル基を含有するポリオレフィンとしては、多層構造体に用いられる接着性樹脂として上述したものが使用される。

[0154] 前記燃料容器が、前記変性EVOH及び前記変性EVOH以外の熱可塑性樹脂を含む回収物を含む層（以下、回収物層と略称することがある）をさらに有しても構わない。ここで、回収物としては、成形品を製造する場合に発生する成形ロス部分や、一般消費者に使用された後のスクラップの粉砕物等が挙げられる。前記層中の回収物の含有量は、通常、50重量%以上であり、75重量%以上が好適である。回収物層中の前記変性EVOHの含有量は、50重量%未満であり、20重量%以下が好適である。なお、回収物層に含有される前記変性EVOHは、回収物に由来するものである。

[0155] 前記熱可塑性樹脂層をT、接着性樹脂層をAD、及び回収物層をREGと表すとき、次のような層構成が例としてあげられる。

[0156] 3層：樹脂組成物層／AD／T；

4層：樹脂組成物層／AD／REG／T、樹脂組成物層／AD／T／REG；

5層：T／AD／樹脂組成物層／AD／T、REG／AD／樹脂組成物層／AD／T、T／AD／樹脂組成物層／AD／REG；

6層：T／REG／AD／樹脂組成物層／AD／T、REG／T／AD／樹脂組成物層／AD／T、T／REG／AD／樹脂組成物層／AD／REG、REG／T／AD／樹脂組成物層／AD／REG；

7層：T／REG／AD／樹脂組成物層／AD／REG／T、T／REG

／AD／樹脂組成物層／AD／T／REG、REG／T／AD／樹脂組成物層／AD／T／REG、REG／T／AD／樹脂組成物層／AD／REG／T；

ただし、層構成は、上記に限定されるものではない。これらのうち、好適な層構成としては、T／AD／樹脂組成物層／AD／T、T／REG／AD／樹脂組成物層／AD／T等が挙げられる。

[0157] これらの各層の厚みはとくに限定されるものではないが、前記熱可塑性樹脂層の合計厚みは好適には300～10000 μ m、より好適には500～8000 μ m、さらに好適には800～6000 μ mである。接着性樹脂層の合計厚みは好適には5～1000 μ m、より好適には10～500 μ m、さらに好適には20～300 μ mである。樹脂組成物層の合計厚みは好適には5～1000 μ m、より好適には20～800 μ m、さらに好適には50～600 μ mである。また全体厚みは好適には300～12000 μ m、より好適には500～8500 μ m、さらに好適には1000～7000 μ mである。なお、これらの厚みは燃料容器の胴部における平均厚みをいう。全体厚みが大きすぎると重量が大きくなりすぎ、自動車等の燃費に悪影響を及ぼし、燃料容器のコストも上昇する。一方全体厚みが小さすぎると剛性が保てず、容易に破壊されてしまう問題がある。したがって、容量や用途に対応した厚みを設定することが重要である。

[0158] なお、本発明において多層容器を形成する各層に各種の添加剤を配合することもできる。このような添加剤としては、酸化防止剤、可塑剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、着色剤、フィラー等が挙げられ、具体的には、前記樹脂組成物に添加することができるものとして前述したようなものが挙げられる。

[0159] 前記燃料容器を成形する方法は、特に限定されるものではない。例えば、一般のポリオレフィンの分野において実施されている成形方法、例えば、押出成形、ブロー成形、射出成形、熱成形等を挙げることができる。なかでも、ブロー成形法及び熱成形法が好適であり、特に共押出ブロー成形法あるい

は共押出シート熱成形法が好適である。

[0160] これまで、共押出ブロー成形法あるいは共押出シート熱成形法によって燃料容器を製造する場合においては、通常中間層として用いられるEVOH層に対して容器形状に二次加工する際に延展効果が働き、EVOH層の容器内における厚みが均一とならないことがあった。特に容器の角部などにおいてEVOH層にネッキング現象が起こった場合には、その部位におけるEVOH層の厚みが容器全体のEVOH層厚みの平均値に対して著しく薄くなり、容器全体のバリア性を損なうことがあった。この現象に関しては、特に共押出シート熱成形法の場合に、角部のEVOH厚みの低下に伴うバリア低下が顕著となることが多かった。本発明の変性EVOHを含有する樹脂組成物は、柔軟性及び延伸性に優れていることから、二次加工性に優れているため、このような問題を低減することができる。したがって、共押出ブロー成形法あるいは共押出シート熱成形法によって燃料容器を成形する場合に、本発明の構成とする実益が大きい。

[0161] ブロー成形法によって多層容器を製造する場合には、共射出ブロー成形と共押出ブロー成形のいずれの方法も採用可能であるが、複雑な容器形状に対応することが容易な共押出ブロー成形が好適である。共押出ブロー成形においては、熔融押出により多層のパリソンを形成し、このパリソンを一對のブロー成形用金型で挟持する。このとき、前記金型によりパリソンを喰切ると共に対向する喰切部を融着させる。次いで当該パリソンを前記金型内で膨張させることにより容器の形に成形する。ただし、自動車用燃料容器など、大型容器を成形する場合は金型によりパリソンを挟持した際に、溶着させるが、喰切は行わないことが多い。その場合、パリソンを膨張させた後に、容器表面からからはみ出た部分を任意の高さでカッターなどで切断することが多い。

[0162] また、前記燃料容器をブロー成形する際の金型温度は、5～30℃であることが好適であり、10～30℃であることがより好ましく、10～20℃であることがさらに好ましい。金型温度が5℃未満の場合は、金型表面が結

露しやすくなり、得られる成形品の外観が不良となるおそれがある。また、金型温度が30℃を超える場合は、成形後の冷却時間が長くなるために生産性が低下するおそれがあり、成形品が十分に冷却できない場合は、ひずみが発生するおそれがある。

[0163] また、熱成形法によって製造する場合には、前記樹脂組成物層を有するシートを熱成形して熱成形シートを得た後、二つの熱成形シートの端部同士をヒートシールすることによって接合して燃料容器を製造する。このとき、前記樹脂組成物層を有する多層シートを使用すれば、多層容器を製造することができる。

[0164] 前記熱成形多層シートを作製する方法は特に限定されず、一般のポリオレフィン等の分野において実施されている成形方法によりシートを作製し、得られた多層シートを熱成形することにより、熱成形シートが得られる。このときの熱成形方法としては、熱成形品の成形方法として上述した方法が採用される。成形温度は特に限定されるものではなく、前記多層シートの構成によって適宜調整する。例えば、成形温度としては、130～200℃であることが好ましく、135～195℃であることがより好ましく、140～190℃であることがさらに好ましい。前記多層シートを製造するための方法としては、例えばTダイ成形、共押出成形、ドライラミネート成形等を採用することができ、特に共押出成形が好適である。

[0165] なお、上記熱成形の作業性を向上させる観点からは、ヒートシール部分が多少大きめになるような条件で熱成形を行い、熱成形を行った後に、不要な部分をカッターなどで切断することが好ましい。このようにして得られた熱成形シートからなる上底面及び下底面を、前記熱成形シートの端部同士をヒートシールして接合することによって、前記燃料容器が得られる。

[0166] 得られた成形品や成形途中のパリソンやシートなどの容器前駆体に対して、放射線照射などによる架橋を施してもよい。

[0167] 本発明における燃料容器とは、自動車、オートバイ、船舶、航空機、発電機及び工業用、農業用機器に搭載された燃料容器、もしくは、これら燃料容

器に燃料を補給するための携帯用容器、さらには、これらを稼動するために用いる燃料を保管するための容器を意味する。また燃料としてはレギュラーガソリン、メタノール、エタノール、トルエン又はMTBE等をブレンドしたガソリン、バイオディーゼル燃料が代表例としてあげられるが、その他の重油、軽油、灯油なども例示される。

実施例

[0168] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

[0169] 実施例 1

(1) 変性EVAの合成

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50L加圧反応槽に、酢酸ビニル（式（II）において、R⁵がメチル基：以下、VAcと称する）を21kg、メタノール（以下、MeOHと称することがある）を2.1kg、2-メチレン-1,3-プロパンジオールジアセテート（式（III）において、R¹、R²、R³及びR⁴が水素原子で、R⁶及びR⁷がメチル基：以下、MPDAcと称する）を1.1kg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4.2MPaとなるように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4.2MPaに、重合温度を60℃に維持した。4.5時間後にVAcの重合率が34%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EVA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。

[0170] (2) 変性E V A cのケン化

ジャケット、攪拌機、窒素導入口、還流冷却器及び溶液添加口を備えた10 L反応槽に(1)で得た変性E V A cの20質量%MeOH溶液4715 gを仕込んだ。この溶液に窒素を吹き込みながら60℃に昇温し、水酸化ナトリウムの濃度が2規定のMeOH溶液を14.7 mL/分の速度で2時間添加した。水酸化ナトリウムMeOH溶液の添加終了後、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。その後酢酸を254 g添加してケン化反応を停止した。その後、80℃で加熱攪拌しながら、イオン交換水3 Lを添加し、反応槽外にMeOHを流出させ、変性E V O Hを析出させた。デカンテーションにより析出した変性E V O Hを収集し、ミキサーで粉碎した。得られた変性E V O H粉末を1 g/Lの酢酸水溶液(浴比20:粉末1 kgに対して水溶液20 L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。次いで、酢酸0.5 g/L及び酢酸ナトリウム0.1 g/Lを含有する水溶液10 Lに4時間攪拌浸漬してから脱液し、これを60℃で16時間乾燥させることで変性E V O Hの粗乾燥物を503 g得た。

[0171] (3) 変性E V O H含水ペレットの製造

ジャケット、攪拌機及び還流冷却器を備えた3 L攪拌槽に、(2)を2回繰り返して得た変性E V O Hの粗乾燥物758 g、水398 g及びMeOH739 gを仕込み、85℃に昇温して溶解させた。この溶解液を径4 mmのガラス管を通して5℃に冷却した水/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変性E V O Hの含水ペレットを得た。得られた変性E V O Hの含水ペレットの含水率をメトラー社製ハロゲン水分計「HR73」で測定したところ、55質量%であった。

[0172] (4) 変性E V O H組成物ペレットの製造

上記(3)で得た変性EVOHの含水ペレット1577gを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。さら酢酸水溶液(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が除去された、変性EVOHの含水ペレットを得た。当該含水ペレットを酢酸ナトリウム濃度0.525g/L、酢酸濃度0.8g/L、リン酸濃度0.007g/Lの水溶液(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。これを脱液し、80℃で3時間、及び105℃で16時間乾燥させることによって、酢酸、ナトリウム塩及びリン酸化合物を含有した変性EVOH組成物ペレットを得た。

[0173] (5) 変性EVA中の各構造単位の含有量

変性EVA中の、エチレン単位含有率(式(IV)におけるaモル%)、酢酸ビニル由来の構造単位の含有量(式(IV)におけるbモル%)及びMPDACA由来の構造単位の含有量(式(IV)におけるcモル%)は、ケン化前の変性EVAを¹H-NMR測定して算出した。

[0174] まず、(1)において得られた変性EVAのMeOH溶液を少量サンプリングし、イオン交換水中で変性EVAを析出させた。析出物を収集し、真空中、60℃で乾燥させることで変性EVAの乾燥品を得た。次に、得られた変性EVAの乾燥品を内部標準物質としてテトラメチルシランを含むジメチルスルホキシド(DMSO)-d₆に溶解し、500MHzの¹H-NMR(日本電子株式会社製:「GX-500」)を用いて80℃で測定した。

[0175] 図1に、実施例1で得られた変性EVAの¹H-NMRスペクトルを示す。当該スペクトル中の各ピークは、以下のように帰属される。

・ 0.6~1.0ppm: 末端部位エチレン単位のメチレンプロトン(4H)

- ・ 1. 0 ~ 1. 8 5 p p m : 中間部位エチレン単位のマチレンプロトン (4 H)、MPDAc由来の構造単位の主鎖部位マチレンプロトン (2 H)、酢酸ビニル単位のマチレンプロトン (2 H)
- ・ 1. 8 5 - 2. 1 p p m : MPDAc由来の構造単位のマチルプロトン (6 H) と酢酸ビニル単位のマチルプロトン (3 H)
- ・ 3. 7 - 4. 1 p p m : MPDAc由来の構造単位の側鎖部位マチレンプロトン (4 H)
- ・ 4. 4 - 5. 3 p p m : 酢酸ビニル単位のマチンプロトン (1 H)

[0176] 上記帰属にしたがい、0. 6 ~ 1. 0 p p mの積分値をx、1. 0 ~ 1. 8 5 p p mの積分値をy、3. 7 - 4. 1 p p mの積分値をz、4. 4 - 5. 3 p p mの積分値をwとした場合、エチレン単位の含有量 (a : モル%)、ビニルエステル単位の含有量 (b : モル%) 及びMPDAc由来の構造単位の含有量 (c : モル%) は、それぞれ以下の式にしたがって算出される。

$$a = (2x + 2y - z - 4w) / (2x + 2y + z + 4w) \times 100$$

$$b = 8w / (2x + 2y + z + 4w) \times 100$$

$$c = 2z / (2x + 2y + z + 4w) \times 100$$

上記方法により算出した結果、エチレン単位の含有量 (a) は32. 0モル%、ビニルエステル単位の含有量 (b) は64. 1モル%、MPDAc由来の構造単位の含有量 (c) は3. 9モル%であった。変性EVOAcにおけるa、b及びcの値は、ケン化処理後の変性EVOHにおけるa、b及びcの値と同じである。

[0177] (6) 変性EVOHのケン化度

ケン化後の変性EVOHについても同様に¹H-NMR測定を行った。上記(2)で得られた変性EVOHの粗乾燥物を、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)-d₆に溶解し、500MHzの¹H-NMR(日本電子株式会社製:「GX-500」)を用いて80℃で測定した。図2に、実施例1で得られた変性EVOHの¹H-NMRスペクトルを示す。1. 8 5

～2. 1 ppmのピーク強度が大幅に減少していることから、酢酸ビニルに含まれるエスチル基に加え、MPDA由来の構造単位に含まれるエスチル基もケン化されて水酸基になっていることは明らかである。ケン化度は酢酸ビニル単位のメチルプロトン(1. 85～2. 1 ppm)と、ビニルアルコニル単位のメチンプロトン(3. 15～4. 15 ppm)のピーク強度比より算出した。変性EVOHのケン化度は9. 9モル%以上であった。

[0178] (7) 変性EVOHの融点

上記(4)で得られた変性EVOH組成物ペレットについて、JISK 7121に準じて、30℃から215℃まで10℃/分の速度にて昇温した。後100℃/分で-35℃まで急冷して再度-35℃から195℃まで10℃/分の昇温速度にて測定を実施した(セイコー電子工業株式会社製示差走査熱量計(DSC)「RDC220/SSC5200H」)。温度の校正にはインジウムと鉛を用いた。2ndランのチャートから前記JISにしたがって融解ピーク温度(T_m)を求め、これを変性EVOHの融点とした。融点は151℃であった。

[0179] (8) 変性EVOH組成物中のナトリウム塩含有量とリン酸化合物含有量

上記(4)で得られた変性EVOH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(株式会社アタック製:「MWS-2」)により150℃で10分間、次いで180℃で5分間加熱することとで分解を行い、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製「OPTIMA4300DV」)により含有金属の分析を行い、ナトリウム元素及びリン元素の含有量を求めた。ナトリウム塩含有量は、ナトリウム元素換算値で150ppmであり、リン酸化合物含有量は、リン酸根換算値で10ppmであった。

[0180] (9) フイルムの作製

上記(4)で得られた変性EVOH組成物ペレットを用いて、株式会社東

洋精機製作所製20mm押出機「D2020」(D(mm)=20、L/D=20、圧縮比=2.0、スクリー：フルフライト)を用いて以下の条件にて単層製膜を行い、変性EVOH組成物の単層フィルムを得た。

シリンダー温度：供給部175℃、圧縮部190℃、計量部190℃

ダイ温度：190℃

スクリー回転数：40～100rpm

吐出量：0.4～1.5kg/時間

引取りロール温度：80℃

引取りロール速度：0.8～3.2m/分

フィルム厚み：20～150μm

[0181] なお、本明細書中の他の実施例では、変性EVOHの融点にしたがって、以下の通り押出機の温度条件を設定した。

シリンダー温度：

供給部：175℃

圧縮部：変性EVOHの融点+30～45℃

計量部：変性EVOHの融点+30～45℃

ダイ温度：変性EVOHの融点+30～45℃

[0182] (10) ヤング率の測定

上記(9)で得られた厚さ20μmの単層フィルムを23℃、50%RHの条件下で3日間調湿したものを試料とし、ASTM D-638に準じて、オートグラフ(株式会社島津製作所製「AGS-H」)により、引張速度5mm/分の条件でMD方向のヤング率測定を行い、柔軟性の指標とした。測定は各10サンプルについて行い、その平均値を求めた。ヤング率は1.3GPaであった。

[0183] (11) 粘弾性測定

上記(9)で得られた厚さ150μmの単層フィルムを40℃で真空乾燥したものを試料とし、株式会社ユービーエム製動的粘弾性測定装置「Rheo-gele-E4000」により、MD方向の粘弾性を測定した。幅5mm、

厚さ $150\mu\text{m}$ のフィルム片を周波数 11Hz の条件で加振させて、 -12°C から昇温速度 $3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温させた。 80°C における貯蔵弾性率 (E') は 0.10MPa であった。

[0184] (12) 延伸試験

上記 (9) で得られた厚さ $150\mu\text{m}$ の単層フィルムを株式会社東洋精機製作所製ペンタグラフ式二軸延伸装置にかけ、 80°C で 2×2 倍～ 4×4 倍の延伸倍率において同時二軸延伸を行った。フィルムが破れずに、 Δ 及び局部的偏肉がなく延伸できた最大の延伸倍率を最大延伸倍率とした。その結果、 4×4 倍の延伸倍率においても、 Δ 及び局部的偏肉がなく延伸できた。

[0185] (13) 酸素透過速度測定

上記 (9) で得られた厚さ $20\mu\text{m}$ の単層フィルムを 20°C 、 $85\%\text{RH}$ の条件下で 3 日間調湿後、同条件下で酸素透過速度の測定 (Moccon 社製「OX-TORAN MODEL 2/21」) を行った。その結果、酸素透過速度 (OTR) は $4.5\text{cc}\cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot \text{day}\cdot \text{atm}$ であった。

[0186] 実施例 2

実施例 1 の (1) において、開始剤の量を 8.4g にし、MPDA の仕込量を 0.92kg にした以外は、同様の方法で重合を行った。5 時間後に VAc の重合率が 35% となったところで冷却し重合を停止した。引き続き、実施例 1 と同様に変性 EVOH を合成して評価した結果を、表 1 にまとめて示す。

[0187] 実施例 3

実施例 1 の (1) において、エチレン圧力を 4.1MPa にし、MPDA の代わりに 2-メチレン-1,3-プロポジオールを 1.5kg 添加した以外は、同様の方法で重合を行った。5 時間後に VAc の重合率が 28% となったところで冷却し重合を停止した。引き続き、実施例 1 と同様に変性 EVOH を合成して評価した結果を、表 1 にまとめて示す。

[0188] 実施例 4

実施例 1 の (1) において、開始剤の量を 8.4 g にし、MPDAc の仕込量を 0.5 kg にした以外は、同様の方法で重合を行った。6 時間後に VAc の重合率が 52% となったところで冷却し重合を停止した。引き続き、実施例 1 と同様に変性 EVOH を合成して評価した結果を、表 1 にまとめて示す。

[0189] 実施例 5

実施例 1 の (1) において、MeOH の量を 6.3 kg にし、エチレン圧力を 3.8 MPa にし、開始剤の量を 8.4 g にし、MPDAc の仕込量を 98 g にした以外は、同様の方法で重合を行った。4 時間後に VAc の重合率が 47% となったところで冷却し重合を停止した。引き続き、実施例 1 と同様に変性 EVOH を合成して評価した結果を、表 1 にまとめて示す。

[0190] 実施例 6

実施例 4 と同様にして変性 EVAc を合成し、変性 EVAc のメタノール溶液を得た。引き続き、水酸化ナトリウムの MeOH 溶液を 3.7 mL/分の速度で添加した以外は、実施例 1 の (2) と同様の方法でケン化処理した。こうして得られた変性 EVOH を評価した結果を、表 1 にまとめて示す。

[0191] 実施例 7

実施例 1 の (1) において、MeOH の量を 1.1 kg にし、エチレン圧力を 3.8 MPa にし、MPDAc の仕込量を 2.0 kg にし、重合開始から 5 時間後に開始剤を 16.8 g 追加添加した以外は、同様の方法で重合を行った。10 時間後に VAc の重合率が 9% となったところで冷却し重合を停止した。引き続き、実施例 1 と同様に変性 EVOH を合成して評価した結果を、表 1 にまとめて示す。

[0192] 実施例 8

実施例 1 の (1) において、MeOH 量を 2.5 kg にし、開始剤の量を 8.4 g にし、エチレン圧力を 3.4 MPa にし、MPDAc の仕込量を 0.77 kg にした以外は、同様の方法で重合を行った。4 時間後に VAc の重合率が 32% となったところで冷却し重合を停止した。引き続き、実施例

1と同様に変性EVOHを合成して評価した結果を、表1にまとめて示す。

[0193] 実施例9

実施例1の(1)において、MeOH量を1.1kgにし、開始剤の量を16.8gにし、エチレン圧力を6.0MPaにし、MPDAcの仕込量を1.1kgにした以外は、同様の方法で重合を行った。4時間後にVAcの重合率が22%となったところで冷却し重合を停止した。引き続き、実施例1と同様に変性EVOHを合成して評価した結果を、表1にまとめて示す。

[0194] 実施例10

実施例1の(1)において、開始剤の量を16.8gにし、エチレン圧力を5.8MPaにし、MPDAcの仕込量を0.34kgにした以外は、同様の方法で重合を行った。3時間後にVAcの重合率が28%となったところで冷却し重合を停止した。引き続き、実施例1と同様に変性EVOHを合成して評価した結果を、表1にまとめて示す。

[0195] 比較例1

実施例1の(1)において、MeOH量を6.3kgにし、エチレン圧力を3.7MPaにし、開始剤の量を4.2gにし、MPDAcを仕込まなかった以外は、同様の方法で重合を行い、未変性のEVAcを得た。4時間後にVAcの重合率が44%となったところで冷却し重合を停止した。引き続き、実施例1と同様にして、未変性のEVOHを合成して評価した結果を、表1にまとめて示す。

[0196] 比較例2

実施例1の(1)において、MeOH量を6.3kgにし、開始剤の量を4.2gにし、エチレン圧力を2.9MPaにし、MPDAcを添加しなかった以外は、同様の方法で重合を行い、未変性のEVAcを得た。4時間後にVAcの重合率が50%となったところで冷却し重合を停止した。引き続き、実施例1と同様にして、未変性のEVOHを合成して評価した結果を、表1にまとめて示す。

[0197] 比較例3

実施例１の（１）において、MeOH量を４．２kgにし、開始剤の量を４．２gにし、エチレン圧力を５．３MPaにし、MPDAcを添加しなかった以外は、同様の方法で重合を行い、未変性のEVAcを得た。３時間後にVAcの重合率が２９．３％となったところで冷却し重合を停止した。引き続き、実施例１と同様にして、未変性のEVOHを合成して評価した結果を、表１にまとめて示す。

[0198] 比較例４

比較例１と同様にして未変性のEVAcを合成し、EVAcのメタノール溶液を得た。引き続き、水酸化ナトリウムのMeOH溶液を２．２mL／分の速度で添加した以外は、実施例１の（２）と同様の方法でケン化処理した。こうして得られた未変性EVOHを評価した結果を、表１にまとめて示す。

[0199] [表１]

	エチレン 含有量	MPDAc 含有量	ケン化度	融点	ヤング率	E'	最大延伸 倍率	酸素透過 速度
	モル％	モル％	モル％	℃	GPa	GPa	倍	*1)
実施例１	32	3.9	≥99.9	151	1.3	0.10	4.00	4.5
実施例２	32	3.1	≥99.9	158	1.6	0.12	3.50	3.4
実施例３	32	3.0 *2)	≥99.9	157	1.6	0.12	3.50	3.6
実施例４	32	1.4	≥99.9	173	1.8	0.31	3.25	3.2
実施例５	32	0.4	≥99.9	180	2.0	0.60	3.00	2.0
実施例６	32	1.4	98.9	168	1.5	0.13	3.50	7.2
実施例７	27	8.0	≥99.9	125	1.0	0.09	4.00	12.0
実施例８	27	3.0	≥99.9	166	2.4	0.21	3.00	3.0
実施例９	44	3.0	≥99.9	134	0.6	0.10	4.00	5.0
実施例１０	44	1.0	≥99.9	152	1.1	0.15	3.50	4.5
比較例１	32	0	≥99.9	183	2.5	0.69	2.00	1.3
比較例２	27	0	≥99.9	191	3.5	0.89	*3)	1.2
比較例３	44	0	≥99.9	165	1.5	0.51	2.50	3.8
比較例４	32	0	97.0	158	1.6	0.14	3.50	9.0

*1) $\text{cc} \cdot 20 \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$

*2) ２－メチレン－１，３－プロパンジオール

*3) ２×２倍の延伸試験で破断した。

[0200] 実施例１１

（２－１）多層シートの作製

バリア材として実施例1で作製した変性EVOH組成物ペレットを用い、3種5層共押出装置を用いて、多層シート（ポリプロピレン／接着性樹脂／バリア材／接着性樹脂／ポリプロピレン）を作製した。シートの層構成は、内外層のポリプロピレン樹脂（出光石油化学製「E-203B」）が420 μ m、接着性樹脂（三井化学製「アドマーQF551」）が各40 μ m、中間層のバリア材が80 μ mであった。

[0201] (2-2) 熱成形容器の作製

上記(2-1)で得られた多層シートを熱成形機（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75mm ϕ 、下部60mm ϕ 、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：45 ϕ ×65mm

プラグ温度：150℃

金型温度：70℃

[0202] 得られたカップ形状の熱成形容器の外観を目視にて観察したところ、ムラおよび局部的偏肉はなく、均一に延伸されており、また透明性に優れており、外観についても良好であった。

[0203] 比較例5

実施例11において、バリア材に比較例1で作製した未変性のEVOHを用いた以外は同様の方法にて熱成形容器の作製と評価を行った。得られた容器の外観を目視観察したところ、ムラおよび局部的偏肉がみられ、均一に延伸されていなかった。

[0204] 実施例12

実施例1の(1)において、MeOHの量を6.6kgにし、MPDAcの仕込量を29.7gにし、エチレン圧力を3.8MPaにし、開始剤の量を8.4gにした以外は、同様の方法で重合を行った。4時間後にVAcの

重合率が42%となったところで冷却し重合を停止した。引き続き、実施例1の(2)と同様にケン化して変性EVOHを合成した。こうして変性EVOHの粗乾燥物543gを得た。

[0205] こうして得られた変性EVOHに変更したこと以外は実施例1と同様にし

て、(3)変性EVOH含水ペレットの製造、(4)変性EVOH組成物ペレットの製造、(5)変性EVA中の各構造単位の含有量の測定、(6)変性EVOHのケン化度の測定、(7)変性EVOHの融点の測定、(8)変性EVOH組成物中のナトリウム塩含有量とリン酸化合物含有量の測定、(9)フィルム作製、(13)酸素透過速度測定を行った。結果を表2に示す。なお、(3)で得られた変性EVOHの含水ペレットの含水率は55質量%であった。また、(8)で測定された変性EVOH組成物中のナトリウム塩含有量はナトリウム元素換算値で150ppmであり、リン酸化合物含有量は、リン酸根換算値で10ppmであった。図3に、(5)で測定された実施例12で得られた変性EVA中の¹H-NMRスペクトルを示し、図4に、(6)で測定された実施例12で得られた変性EVOHの¹H-NMR

スペクトルを示す。

[0206] (3-1) 多層フィルム作製

得られた変性EVOH組成物を原料とし、3種5層共押出機を用いて、ポリプロピレン層/接着性樹脂層/変性EVOH層/接着性樹脂層/ポリプロピレン層の5層構成になるように製膜し、多層フィルムを作製した。ここで、接着性樹脂としては無水マレイン酸変性ポリプロピレンを用い、ポリプロピレン層を200μm、接着性樹脂層を25μm、変性EVOH層を50μmとした。

[0207] (3-2) 剥離強度

上記(3-1)で作製された多層構造体について、接着性樹脂層と変性EVOH層との層間接着性の指標として、下記条件で剥離強度を測定した。すなわち、23℃、50%RHの雰囲気下で7日間調湿したのち、15mm×200mmの短冊状の試験片を切出したサンプルについて、島津製作所製オ

ートグラフAGS-H型にて、チャック間隔200mm、引張速度250mm/分の条件で引張破断点強度（gf/15mm）の測定を行った。測定は10サンプルについて行い、接着性を以下の基準で判定した。

A：全てが500gf/15mm

B：一つでも500gf/15mm未滿

[0208] (3-3) 熱安定性

上記(9)で作製した変性EVOH組成物の単層フィルムについて、押出機を用いて溶融押出を行った際の熱安定性について以下のように判定した。

A：良好

B：ゲル発生、着色

[0209] 実施例13

実施例5で得られた変性EVOHを実施例12と同様に評価した。結果を、表2にまとめて示す。

[0210] 比較例6

比較例1で得られた未変性EVOHを実施例12と同様に評価した。結果を、表2にまとめて示す。

[0211] 比較例7

比較例4で得られた未変性EVOHを実施例12と同様に評価した。結果を、表2にまとめて示す。

[0212] 実施例14

実施例1の(1)において、MeOHの量を6.3kgにし、開始剤の量を8.4gにし、エチレン圧力を3.0MPaにし、MPDAcの仕込量を29.7gにした以外は、同様の方法で重合を行った。4時間後にVAcの重合率が45%となったところで冷却し重合を停止した。引き続き、実施例1と同様に変性EVOHを合成した。得られた変性EVOHを実施例12と同様に評価した。結果を、表2にまとめて示す。

[0213] 実施例15

実施例1の(1)において、MeOHの量を4.2kgにし、エチレン圧

力を5.5 MPaにし、MPDAcの仕込量を7.2 gにした以外は、同様の方法で重合を行った。3時間後にVAcの重合率が30%となったところで冷却し重合を停止した。引き続き、実施例1と同様に変性EVOHを合成した。得られた変性EVOHを実施例12と同様に評価した。結果を、表2にまとめて示す。

[0214] 実施例16

実施例4で得られた変性EVOHを実施例12と同様に評価した。結果を、表2にまとめて示す。

[0215] 比較例8

比較例2で得られた未変性EVOHを実施例12と同様に評価した。結果を、表2にまとめて示す。

[0216] 比較例9

比較例3で得られた未変性EVOHを実施例12と同様に評価した。結果を、表2にまとめて示す。

[0217] [表2]

	エチレン 含有量	MPDAc 含有量	ケン化度	融点	酸素透過 速度	接着強度	熱安定性
	モル%	モル%	モル%	°C	*1)		
実施例12	32	0.2	≥99.9	182	1.7	A	A
実施例13	32	0.4	≥99.9	180	2.0	A	A
実施例14	27	0.2	≥99.9	190	1.4	A	A
実施例15	44	0.2	≥99.9	163	3.9	A	A
実施例16	32	1.4	≥99.9	173	3.2	A	A
比較例6	32	0	≥99.9	183	1.3	B	A
比較例7	32	0	97.0	158	9.0	A	B
比較例8	27	0	≥99.9	191	1.2	B	A
比較例9	44	0	≥99.9	165	3.8	B	A

*1) cc・20 μm/m²・day・atm

[0218] 実施例17

実施例1で得られた変性EVOH組成物ペレットを用いて、(5) 変性EVOH中の各構造単位の含有量の測定、(6) 変性EVOHのケン化度の測

定、(7) 変性EVOHの融点の測定、(8) 変性EVOH組成物中のナトリウム塩含有量とリン酸化合物含有量の測定、(9) フィルムの作製を行った。結果を表3に示す。なお、(8) で測定された変性EVOH組成物中のナトリウム塩含有量はナトリウム元素換算値で150ppmであり、リン酸化合物含有量は、リン酸根換算値で10ppmであった。

[0219] (4-1) 延伸試験

上記(9) で得られた厚さ150 μ mの単層フィルムを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かけ、80℃で2 $\times$ 2倍 $\sim$ 4 $\times$ 4倍の延伸倍率において同時二軸延伸を行うことにより熱収縮フィルムを得た。フィルムが破れずに、ムラ及び局部的偏肉がなく延伸できた最大の延伸倍率を最大延伸倍率とした。その結果、4 $\times$ 4倍の延伸倍率においても、伸縮ムラ及び局部的偏肉がなく延伸できた。また、3 $\times$ 3倍の延伸倍率で延伸して得られた熱収縮フィルムを、以下の基準に従い評価した。その結果を表3に示す。

判定： 基準

A : 延伸ムラ及び局部的偏肉が認められず、外観が良好であった。

B : 延伸ムラ又は局部的偏肉が生じた。または、フィルムに破れが生じた。

[0220] (4-2) シュリンク試験

上記(4-1) で得られた延伸倍率3 $\times$ 3の熱収縮フィルム(単層)を10cm $\times$ 10cmにカットし、80℃の熱水に10秒浸漬させ、シュリンク率(%)を下記のように算出した。シュリンク率は、85.3%であった。

$$\text{シュリンク率}(\%) = \{(S - s) / S\} \times 100$$

S : シュリンク前のフィルムの面積

s : シュリンク後のフィルムの面積

[0221] (4-3) 酸素透過速度測定

上記(9) で得られた厚さ20 μ mの単層フィルムを20℃、85%RHの条件下で3日間調湿後、同条件下で酸素透過速度の測定(Moccon社製

「OX-TORAN MODEL 2/21」)を行った。その結果、酸素透過速度(OTR)は $4.5 \text{ cc} \cdot 20 \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ であった。また、上記(4-1)で得られた 3×3 倍の延伸倍率で延伸して得られた熱収縮フィルムで同様に酸素透過速度(OTR)を測定したところ、 $3.3 \text{ cc} \cdot 20 \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ であった。

[0222] (4-4) 変性EVOH組成物層及びアイオノマー樹脂層を有する多層熱収縮フィルムの作製

上記(4)で得られた変性EVOH組成物ペレットを用いて多層フィルム[層構成:アイオノマー樹脂層/接着性樹脂層/変性EVOH組成物層/接着性樹脂層/アイオノマー樹脂層、厚み(μm): $100/50/50/50/100$]を作製した。このとき用いた共押出装置及び条件は下記のとおりである。フィルムの構成は両外層のアイオノマー樹脂(三井デュポンポリケミカル製「ハイミラン1652」)層が各 $100 \mu\text{m}$ 、また接着性樹脂(三井化学製「アドマーNF500」)層が各 $50 \mu\text{m}$ 、さらに変性EVOH組成物層が $50 \mu\text{m}$ である。得られた多層フィルムを用いて、パンタグラフ式二軸延伸機にて 80°C で30秒間予熱後に延伸倍率 4×4 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下記(4-7)の方法により評価した。結果を表4に示す。

[0223] (共押出成形条件)

・各樹脂の押出温度:供給部/圧縮部/計量部/ダイ= $170^\circ\text{C}/170^\circ\text{C}$
/変性EVOHの融点 $+30 \sim 45^\circ\text{C}$ /変性EVOHの融点 $+30 \sim 45^\circ\text{C}$
押出機:

・アイオノマー樹脂 32φ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 25φ押出機 P25-18-AC型(大阪精機工作株式会社製)

・変性EVOH 20φ押出機 ラボ機ME型CO-EXT(株式会社東洋精機製)

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

[0224] （４－５）変性EVOH組成物層及びエチレン－酢酸ビニル共重合体（EVA）層を有する多層熱収縮フィルムの作製

上記（４）で得られた変性EVOH組成物ペレットを用いて多層フィルム
[層構成：EVA層／接着性樹脂層／変性EVOH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。このとき用いた共押出装置及び条件は下記のとおりである。EVAとして三井デュポンポリケミカル製「エバフレックスEV340」、接着性樹脂として三井化学製「アドマーVF500」を用いた。得られた多層フィルムを用いて、東洋精機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下記（４－７）の方法により評価した。結果を表4に示す。

[0225] （共押出条件）

・各樹脂の押出温度：供給部／圧縮部／計量部／ダイ＝170℃／170℃／変性EVOHの融点＋30～45℃／変性EVOHの融点＋30～45℃
押出機：

・EVA 32φ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 25φ押出機 P25-18-AC型（大阪精機工作株式会社製）

・変性EVOH組成物 20φ押出機 ラボ機ME型CO-EXT（株式会社東洋精機製）

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

[0226] (4-6) 変性EVOH組成物層及びポリアミド層を有する多層熱収縮フィルム

上記(4)で得られた変性EVOH組成物ペレットを用いて多層フィルム
[層構成：ポリアミド層／変性EVOH組成物層／ポリアミド層／接着性樹脂層／ポリエチレン層、厚み(μm)：100／50／100／75／175]を作製した。このとき用いた共押出装置及び条件は下記のとおりである。ポリアミドとして宇部興産製「UBEナイロン5034B」、接着性樹脂として三井化学製「アドマーNF587」、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LD LF128」を用いた。得られた多層フィルムを用いて、東洋精機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下記(4-7)の方法により評価した。結果を表4に示す。

[0227] (共押出条件)

・ポリアミドの押出温度：供給部／圧縮部／計量部／ダイ＝220／240／260／260℃

・変性EVOH組成物の押出温度：供給部／圧縮部／計量部／ダイ＝170／170／変性EVOHの融点＋30～45／260℃

押出機：

・ポリアミド 32φ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 25φ押出機 P25-18-AC型(大阪精機工作株式会社製)

・変性EVOH組成物 20φ押出機 ラボ機ME型CO-EXT(株式会社東洋精機製)

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：60℃

引取速度：4m／分

[0228] (4-7) 収縮後の外観評価

上記(4-4)～(4-6)で得られた多層熱収縮フィルムを10cm×10cmにカットし、90℃の熱水に10秒浸漬させ、収縮後のフィルムを目視し、下記の基準で評価した。結果を表4に示す。

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。

[0229] 実施例18

実施例2で得られた変性EVOHを用いて、実施例17と同様にして単層熱収縮フィルムの作製及び評価を行った。結果を、表3にまとめて示す。なお、上記(4-1)に従い、3×3倍の延伸倍率で延伸して得られた熱収縮フィルムの酸素透過速度(OTR)を上記(4-3)に従い測定したところ、 $2.3\text{cc} \cdot 20\mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ であった。

[0230] 実施例19

実施例3で得られた変性EVOHを用いて、実施例17と同様にして単層熱収縮フィルムの作製及び評価を行った。結果を、表3にまとめて示す。

[0231] 実施例20

実施例4で得られた変性EVOHを用いて、実施例17と同様にして単層熱収縮フィルムの作製及び評価を行った。結果を、表3にまとめて示す。

[0232] 実施例21

実施例5で得られた変性EVOHを用いて、実施例17と同様にして単層熱収縮フィルムの作製及び評価を行った。結果を、表3にまとめて示す。

[0233] 実施例22

実施例6で得られた変性EVOHを用いて、実施例17と同様にして単層熱収縮フィルムの作製及び評価を行った。結果を、表3にまとめて示す。

[0234] 実施例23

実施例8で得られた変性EVOHを用いて、実施例17と同様にして単層熱収縮フィルムの作製及び評価を行った。結果を、表3にまとめて示す。

[0235] 実施例24

実施例 9 で得られた変性 EVOH を用いて、実施例 17 と同様にして単層熱収縮フィルムの作製及び評価を行った。結果を、表 3 にまとめて示す。

[0236] 比較例 10

比較例 1 で得られた未変性 EVOH を用いて、実施例 17 と同様にして単層熱収縮フィルム及び多層熱収縮フィルムの作製及び評価を行った。結果を、表 3 と 4 にまとめて示す。

[0237] 比較例 11

比較例 2 で得られた未変性 EVOH を用いて、実施例 17 と同様にして単層熱収縮フィルムの作製及び評価を行った。結果を、表 3 にまとめて示す。

[0238] 比較例 12

比較例 3 で得られた未変性 EVOH を用いて、実施例 17 と同様にして単層熱収縮フィルムの作製及び評価を行った。結果を、表 3 にまとめて示す。

[0239] 比較例 13

市販の P V D C 系熱収縮フィルム（旭化成製バリアロン S）の収縮後の外観を評価した。収縮後の外観は、（4-7）に記載した方法により評価した。なお、上記 P V D C 系熱収縮フィルムの層構成は下記のとおりである。評価した結果を、表 4 にまとめて示す。

層構成：ポリエチレン／エチレン-酢酸ビニル共重合体／ポリ塩化ビニリデン／エチレン-酢酸ビニル共重合体／ポリエチレン（厚み 7／18／9／25／13：単位は μm ）

[0240]

[表3]

	エチレン 含有量	MPDAc 含有量	ケン化度	融点	最大延伸 倍率	延伸性 ^{*5)}	シュリンク率	酸素透過 速度 ^{*1)}
	モル%	モル%	モル%	°C	倍		%	*2)
実施例17	32	3.9	≥99.9	151	4×4	A	85.3	4.5
実施例18	32	3.1	≥99.9	158	3.5×3.5	A	82.2	3.4
実施例19	32	3.0 ^{*3)}	≥99.9	157	3.5×3.5	A	81.6	3.6
実施例20	32	1.4	≥99.9	173	3.25×3.25	A	73.7	3.2
実施例21	32	0.4	≥99.9	180	3×3	A	70.9	2.0
実施例22	32	1.4	98.9	168	3.5×3.5	A	82.3	7.2
実施例23	27	3.0	≥99.9	166	3×3	A	72.2	3.0
実施例24	44	3.0	≥99.9	134	4×4	A	84.8	5.0
比較例10	32	0	≥99.9	183	2×2	B	58.0	1.3
比較例11	27	0	≥99.9	191	*4)	B	—	1.2
比較例12	44	0	≥99.9	165	2.5×2.5	B	—	3.8

*1) 延伸前の単層フィルムの酸素透過速度

*2) cc・20 μm/m²・day・atm

*3) 2-メチレン-1, 3-プロパンジオール

*4) 2×2の延伸試験で破断した

*5) A: 延伸ムラ及び局部的偏肉が認められず、外観が良好であった。

B: 延伸ムラ及び局部的偏肉が生じた。または、フィルムに破れが生じた。

[0241] [表4]

	層構成 ¹⁾	外観
実施例17	IO/AD/m-EVOH/AD/IO	A
実施例17	EVA/AD/m-EVOH/AD/EVA	A
実施例17	PA/m-EVOH/PA/AD/PE	A
比較例10	IO/AD/um-EVOH/AD/IO	B
比較例10	EVA/AD/um-EVOH/AD/EVA	B
比較例10	PA/um-EVOH/PA/AD/PE	B
比較例13	PE/EVA/PVDC/EVA/PE	B

1) IO: アイオノマー樹脂層、AD: 接着性樹脂層、m-EVOH: 変性EVOH組成物層、EVA: エチレン-酢酸ビニル共重合体層、PA: ポリアミド層、PE: ポリエチレン層、um-EVOH: 未変性EVOH組成物層、PVDC: ポリ塩化ビニリデン層

[0242] 実施例 2 5

実施例 1 で得られた変性EVOH組成物ペレットを用いて、(5) 変性EVA中の各構造単位の含有量の測定、(6) 変性EVOHのケン化度の測定、(7) 変性EVOHの融点の測定、(8) 変性EVOH組成物中のナトリウム塩含有量とリン酸化合物含有量の測定、(9) フィルムの作製、(10) ヤング率の測定を行った。結果を表5に示す。なお、(8) で測定され

た変性EVOH組成物中のナトリウム塩含有量はナトリウム元素換算値で150ppmであり、リン酸化合物含有量は、リン酸根換算値で10ppmであった。

[0243] (5-1) 酸素透過速度測定

上記(9)で得られた厚さ20 μ mの単層フィルムを20℃、85%RHの条件下で3日間調湿後、同条件下で酸素透過速度の測定(Moccon社製「OX-TORAN MODEL 2/21」)を行った。その結果、酸素透過速度(OTR)は4.5cc $\cdot$ 20 μ m/m² $\cdot$ day $\cdot$ atmであった。結果を表5に示す。

[0244] 合成例1

テレフタル酸100重量部およびエチレングリコール44.83重量部とからなるスラリーをつくり、これに二酸化ゲルマニウム0.01重量部、亜リン酸0.01重量部およびテトラエチルアンモニウムヒドロキシド0.01重量部を加えた。このスラリーを加圧下(絶対圧2.5Kg/cm²)で250℃の温度に加熱して、エステル化率が95%になるまでエステル化反応を行って低重合体を製造した。続いて、得られた低重合体を、1mmHgの減圧下に、270℃の温度で前記の低重合体を溶融重縮合させて、極限粘度0.50dl/gのポリエステルを生成させた。得られたポリエステルをノズルからストランド状に押出し、水冷した後、切断し、円柱状ペレット(直径約2.5mm、長さ約2.5mm)にした。次いで、得られたポリエステルのペレットを160℃で5時間予備乾燥を行なって結晶化し、ポリエステルプレポリマーを得た。

[0245] 得られたポリエステルプレポリマーの各構造単位の含有率をNMRで測定したところ、ポリエステルにおけるテレフタル酸単位、エチレングリコール単位、および副生したジエチレングリコール単位の含有率はそれぞれ50.0モル%、48.9モル%、1.1モル%であった。また、末端カルボキシル基濃度を下記方法で測定したところ、38 μ 等量/gであった。融点を下記方法で測定したところ、253℃であった。次いで、得られたポリエステ

ルプレポリマーを160℃で5時間予備乾燥を行なって結晶化した。結晶化したポリエステルプレポリマーを、転動式真空固相重合装置を用い、0.1 mmHgの減圧下に、220℃で固相重合を10時間行って、高分子量化された熱可塑性ポリエステル樹脂を得た。

[0246] ポリエステルプレポリマーの末端カルボキシル基濃度：クロロホルム10 mL、ベンジルアルコール10 mLの混合溶媒に、ポリエステルプレポリマー0.2 gを過熱溶解した。得られた溶液を常温まで冷却し、指示薬としてフェノールレッドを添加した。その後、1/100N-KOHメタノール溶液で滴定を行い、ポリエステルプレポリマーの末端カルボキシル基量を求めた。

[0247] ポリエステルにおける各構造単位の含有率：重水素化トリフルオロ酢酸を溶媒としたポリエステルの¹H-NMR（核磁気共鳴）スペクトル（日本電子社製「JNM-GX-500型」により測定）により測定した。その結果、上記合成例1で得られた熱可塑性ポリエステル樹脂におけるテレフタル酸単位、エチレングリコール単位、およびジエチレングリコール単位の含有率はそれぞれ50.0モル%、48.9モル%、1.1モル%であった。

[0248] ポリエステルの極限粘度：多層容器胴部のポリエステル層からサンプルを切り出し、フェノールとテトラクロロエタンの等重量混合溶媒中、30℃で、ウベローデ型粘度計（林製作所製「HRK-3型」）を用いて測定した。得られたポリエステルの極限粘度は0.83 dL/gであった。

[0249] ポリエステルのガラス転移温度および融点：多層容器胴部のポリエステル層からサンプルを切り出し、JIS K7121に準じて、示差熱分析法（DSC）により、セイコー電子工業（株）製示差走査熱量計（DSC）RDC 220/SSC 5200H型を用いて、280℃の温度に試料を5分間保持した後、降温速度100℃/分の条件で30℃の温度にし、さらに5分間保持した後、昇温速度10℃/分の条件で測定した。但し、温度の校正にはインジウムと鉛を用いた。また、本発明でいうガラス転移温度は、前記JISでいう中間点ガラス転移温度（T_{mg}）をいい、さらに、本発明でいう融点

は、前記 J I S でいう融解ピーク温度 (T_{pm}) をいう。得られたポリエステルの融点は 252°C であり、ガラス転移温度は 80°C であった。

[0250] (5-2) パリソンの作製

実施例 1 で作製した変性 EVOH 組成物ペレットおよび合成例 1 で作製した熱可塑性ポリエステル (PES) を用いて KORTEC/HUSKY 製共射出成形機 (SL160 型 4 個取り) を使用し、PES 側射出機温度 280°C 、変性 EVOH 組成物ペレット側射出機温度 210°C 、PES と変性 EVOH とが合流するホットランナーブロック部 270°C 、射出金型コア温度 10°C 、射出金型キャビティー温度 10°C で共射出成形を行い、PES/変性 EVOH 組成物/PES の 2 種 3 層のパリソンを成形した。

[0251] パリソンを目視で観察したところ、ストリークは認められず、パリソン口部における変性 EVOH 組成物層のリーディングエッジは良好な状態であった。

[0252] (5-3) 延伸ブロー成形容器の作製

CRUPP CORPOPLAST MASCHINENBAU 製延伸ブロー成形機 (LB01 型 530 mL 1 個取り) を使用して、上記 (5-2) で得られたパリソンの表面温度を 105°C に加熱し、延伸ブロー成形を行い、2 種 3 層の共射出延伸ブロー成形容器を得た。該ブロー成形容器を目視で観察したところ、ストリーク、気泡あるいはゲル物が認められず、良好な外観を有していた。得られた容器の胴部の厚みは $340\ \mu\text{m}$ であり、変性 EVOH 組成物層の厚みは $20\ \mu\text{m}$ であった。得られた多層ブロー成形容器を用いて、容器のデラミ発生率、容器胴部のヘイズおよび容器の酸素透過速度を以下の方法に従って測定した。

[0253] (5-4) 多層容器のデラミ発生率

上記 (5-3) で得られたボトル 100 本を、各々 1 本ごとに内容物として水を充填し、常圧下で密栓した後、60 cm の高さから容器胴部を水平にし、 90° の角度を持った長さ 20 cm 三角形の台の上に、台の角部が容器胴部の中央に当たるように一回のみ自然落下させた。デラミを生じたボトル

の本数から、下記式にしたがってデラミ発生率を算出した。デラミ発生率は4%であった。

$$\text{デラミ発生率} = [(\text{デラミを生じたボトルの本数}) / 100] \times 100$$

(%)

[0254] (5-5) 多層容器のヘイズ (曇価)

上記 (5-3) で得られたボトル胴部中央を円周上に4分割した4箇所についで、ASTM

D1003-61に準じて、ポイック積分球式光線透過率・全光線反射率計

(村上色彩技術研究所製「HR-100型」) を用いて各箇所における内部

ヘイズを測定し、その平均値を採って容器のヘイズ (曇価) とした。ボトル

のヘイズは2.7%であった。

[0255] (5-6) 多層容器の酸素透過速度

上記 (5-3) で得られた容器の形態のまま、20℃-65%RHに温

湿度調整した後、酸素透過速度測定装置 (モダンコントロール社製、OX-

TRAN-10/50A) にて、容器1個当たりの酸素透過速度を測定した

。酸素透過速度は0.018cc/corainer・day・atmで

あった。

[0256] 実施例26

実施例2で得られた変性EVOHを用いて、実施例25と同様にして多層

容器を製造して評価した。結果を表5と表6にまとめて示す。

[0257] 実施例27

実施例3で得られた変性EVOHを用いて、実施例25と同様にして多層

容器を製造して評価した。結果を表5と表6にまとめて示す。

[0258] 実施例28

実施例4で得られた変性EVOHを用いて、実施例25と同様にして多層

容器を製造して評価した。結果を表5と表6にまとめて示す。

[0259] 実施例29

実施例6で得られた変性EVOHを用いて、実施例25と同様にして多層

容器を製造して評価した。結果を表5と表6にまとめて示す。

[0260] 実施例30

実施例8で得られた変性EVOHを用いて、実施例25と同様にして多層容器を製造して評価した。結果を表5と表6にまとめて示す。

[0261] 実施例31

実施例9で得られた変性EVOHを用いて、実施例25と同様にして多層容器を製造して評価した。結果を表5と表6にまとめて示す。

[0262] 比較例14

比較例1で得られた未変性EVOHを用いて、実施例25と同様にして多層容器を製造して評価した。結果を、表5と表6にまとめて示す。

[0263] 比較例15

比較例2で得られた未変性EVOHを用いて、実施例25と同様にして多層容器を製造して評価した。結果を、表5と表6にまとめて示す。

[0264] 比較例16

比較例3で得られた未変性EVOHを用いて、実施例25と同様にして多層容器を製造して評価した。結果を、表5と表6にまとめて示す。

[0265] 実施例25～31に示すように、本発明の変性EVOH組成物ペレットを使用した共射出延伸ブロー成形容器は、パリソンの成形性、耐デラミ性、透明性および酸素ガスバリア性に優れている。これに対し、未変性のEVOHを使用した比較例14～16では、パリソンの成形性および耐デラミ性が大きく劣る。

[0266]

[表5]

	エチレン 含有量	MPDAc 含有量	ケン化度	融点	ヤング率	酸素透過 速度
	モル%	モル%	モル%	°C	GPa	*1)
実施例25	32	3.9	≥99.9	151	1.3	4.5
実施例26	32	3.1	≥99.9	158	1.6	3.4
実施例27	32	3.0 ^{*2)}	≥99.9	157	1.6	3.6
実施例28	32	1.4	≥99.9	173	1.8	3.2
実施例29	32	1.4	98.9	168	1.5	7.2
実施例30	27	3.0	≥99.9	166	2.4	3.0
実施例31	44	3.0	≥99.9	134	0.6	5.0
比較例14	32	0	≥99.9	183	2.5	1.3
比較例15	27	0	≥99.9	191	3.5	1.2
比較例16	44	0	≥99.9	165	1.5	3.8

*1) $\text{cc} \cdot 20 \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$

*2) 2-メチレン-1, 3-プロパンジオール

[0267] [表6]

	パリソンの成形性 ^{*3)}	デラミ発生率	ヘイズ	酸素透過速度
		%	%	*4)
実施例25	A	4	2.7	0.018
実施例26	A	5	2.6	0.017
実施例27	A	5	2.6	0.017
実施例28	A	12	2.6	0.015
実施例29	A	4	2.7	0.032
実施例30	A	6	2.4	0.016
実施例31	A	4	3.1	0.021
比較例14	B	95	2.5	0.011
比較例15	B	96	2.6	0.010
比較例16	B	85	2.9	0.019

*3) A: 成形後のパリソンのリーディングエッジが良好。

B: 成形後のパリソンのリーディングエッジが不良。

*4) $\text{cc} / \text{container} \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$

[0268] 実施例 3 2

実施例 1 で得られた変性 EVOH 組成物ペレットを用いて、(5) 変性 EVOAc 中の各構造単位の含有量の測定、(6) 変性 EVOH のケン化度の測

定、(7) 変性EVOHの融点の測定、(8) 変性EVOH組成物中のナトリウム塩含有量とリン酸化合物含有量の測定を行った。結果を表7に示す。なお、(8)で測定された変性EVOH組成物中のナトリウム塩含有量はナトリウム元素換算値で150ppmであり、リン酸化合物含有量は、リン酸根換算値で10ppmであった。

[0269] (6-1) ブロー成形容器の作製

高密度ポリエチレン(HDPE)として三井石油化学製「HZ8200B」(190℃、2160g荷重におけるMFR=0.01g/10分)、接着性樹脂として三井化学製「アドマーGT4」(190℃、2160g荷重下におけるMFR=0.2g/10分)を、バリア材として実施例1で作製した変性EVOH組成物ペレットを用いた。鈴木製工所製ブロー成形機TB-S-T-6Pにて各樹脂の押出温度及びダイス温度を210℃に設定し、HDPE/接着性樹脂/バリア材/接着性樹脂/HDPEの層構成を有する3種5層パリソンを押し出し、15℃の金型内でブローし、20秒冷却して、500mLの多層容器を得た。前記容器の胴部における平均厚みは2175μmであり、各層の厚みは、(内側)HDPE/接着性樹脂/バリア材/接着性樹脂/HDPE(外側)=1000/50/75/50/1000μmであった。容器は特に問題なく成形できた。また、容器の外観は良好であった。

[0270] (6-2) 燃料のバリア性評価

上記(6-1)で得られた多層容器にモデルガソリン{トルエン(45重量%)：イソオクタン(45重量%)：メタノール(10重量%)の比の混合物}300mLを入れ、アルミホイルを用いて漏れがないように完全に栓をしたうえで40℃、65%RHの雰囲気下に放置して、14日後のボトル重量減少量(n=6の平均値)を求めた。重量減少量は0.45gであった。

[0271] (6-3) 破壊高さの測定

上記(6-1)で得られた多層容器に、エチレングリコールを内容積に対

して60%充填し、40℃の冷凍室に3日間放置した後コンクリート上に落下させ、ボトルの破壊（容器内部のエチレングリコールが漏れる）する落下高さを求めた。破壊高さは、 $n = 30$ の試験結果を用いて、JIS試験法（K7211の「8. 計算」の部分）に示される計算方法を用いて、50%破壊高さを求めた。破壊高さは7.2mであった。評価結果を表7にまとめて示す。

[0272] (6-4) 多層シートの作製

バリア材として実施例1で作製した変性EVOH組成物ペレットを用い、3種5層共押出装置を用いて、多層シート（HDPE／接着性樹脂／バリア材／接着性樹脂／HDPE）を作製した。シートの層構成は、内外層のHDPE樹脂（三井化学製「HZ8200B」）が $450\mu\text{m}$ 、接着性樹脂（三井化学製「アドマーGT4」）が各 $50\mu\text{m}$ 、中間層のバリア材が $75\mu\text{m}$ であった。

[0273] (6-5) 熱成形容器の作製

上記(6-4)で得られた多層シートを熱成形機（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 $5\text{kgf}/\text{cm}^2$ ）により丸カップ形状（金型形状：上部 $75\text{mm}\phi$ 、下部 $60\text{mm}\phi$ 、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

プラグ温度：150℃

金型温度：70℃

[0274] 得られた熱成形容器は内容積約150mlのカップ型容器であり、このカップ型容器の底部付近を切断し、カップの底の角部における変性EVOH組成物からなる中間層の厚みを光学顕微鏡による断面観察により測定した（ $n = 5$ の平均値）。カップ角部における中間層の厚みは $30\mu\text{m}$ であった。評価結果を表7にまとめて示す。

[0275] (6-6) 熱成形容器の評価

上記(6-5)で得られた熱成形容器にモデルガソリン {トルエン(45重量%) : イソオクタン(45重量%) : メタノール(10重量%) の比の混合物} 140 ml を入れて、前記(6-4)で得られた共押出シートを円形に切断したものをカップ上部にのせたのち、内容物が漏れないように完全にふたをした状態で熱板溶着法により成形し、内部にモデルガソリンを封入したカップ型容器を得た。これを40℃、65%RHの雰囲気下に放置して、14日後のカップ重量減少量(n=6の平均値)を求めた。重量減少量は0.35gであった。評価結果を表7にまとめて示す。

[0276] (6-7) 耐衝撃性評価

実施例1で得られた変性EVOH組成物ペレットを用いて、射出成形機(日精製、FS-80S)を用いて、射出片を作製し、アイゾット試験機を用いて、室温の条件で、JIS K7110に準じて衝撃強度を求めた。10個の射出片を測定し、測定結果の平均値を衝撃強度とした。評価結果を表7にまとめて示す。

[0277] 比較例17

比較例1で得られた未変性EVOHを用いて実施例32と同様にブロー成形容器、熱成形容器及び耐衝撃性評価用の試験片を作製して、それぞれ評価した。その結果を表7にまとめて示す。

[0278] [表7]

		アイゾット 衝撃強度	ブロー成形容器		熱成形容器	
			ボトル重量 減少量	50%破壊 高さ	角部中間層 厚み	カップ重量 減少量
			g	m	μm	g
実施例32	変性EVOH	30	0.45	7.2	30	0.35
比較例17	未変性EVOH	22	0.4	4.2	12	0.4

符号の説明

- [0279] 1 容器口部
 2 多層部分(樹脂組成物層/他の熱可塑性樹脂層)

3 単層部分（他の熱可塑性樹脂層）

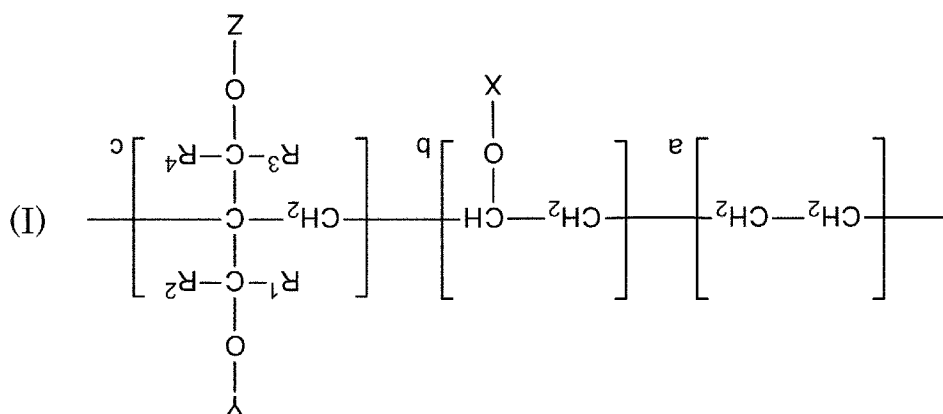
4 リーディングエッジ

請求の範囲

[請求項1]

下記式(1)で表され、全単量体単位に対するa、b及びcの含有率(モル%)が下記式(1)～(3)を満足し、かつ下記式(4)で定義されるケン化度(DS)が90モル%以上である変性エチレンビニルアルコール共重合体。

[化1]



[式(1)中、R¹、R²、R³及びR⁴は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～10のアルキル基を表し、該アルキル基は水酸基、アロキシ基又はハロゲン原子を含んでもよい。X、Y及びZは、それぞれ独立に水素原子、ホルミル基又は炭素数2～10のアルカノイル基を表す。]

$$18 \leq a \leq 55 \quad (1)$$

$$0.01 \leq c \leq 20 \quad (2)$$

$$[100 - (a + c)] \times 0.9 \leq b \leq [100 - (a + c)] \quad (3)$$

(3)

$$DS = [(X, Y \text{ 及び } Z \text{ のうち水素原子であるものの合計モル数}) / (X, Y \text{ 及び } Z \text{ の合計モル数})] \times 100 \quad (4)$$

[請求項2]

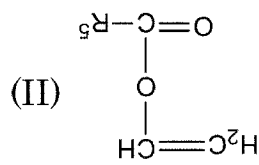
R¹、R²、R³及びR⁴が水素原子である請求項1に記載の変性エチレンビニルアルコール共重合体。

[請求項3]

X、Y及びZが、それぞれ独立に水素原子又はアセチル基である請求項1又は2に記載の変性エチレンビニルアルコール共重合体。

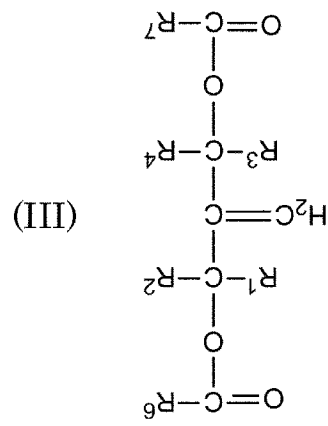
- [請求項4] 20℃、85%RHにおける酸素透過速度が $100\text{cc} \cdot 20\mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下である請求項1～3のいずれかに記載の変性エチレンービニルアルコール共重合体。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれかに記載の変性エチレンービニルアルコール共重合体を含むバリア材。
- [請求項6] 請求項1～4のいずれかに記載の変性エチレンービニルアルコール共重合体を含む樹脂組成物。
- [請求項7] 前記変性エチレンービニルアルコール共重合体とアルカリ金属塩を含有し、該アルカリ金属塩をアルカリ金属元素換算で10～500ppm含有する請求項6に記載の樹脂組成物。
- [請求項8] 請求項1～4のいずれかに記載の変性エチレンービニルアルコール共重合体を含む押出成形品。
- [請求項9] 請求項1～4のいずれかに記載の変性エチレンービニルアルコール共重合体を含むフィルム又はシート。
- [請求項10] 面積倍率7倍以上に延伸されてなる請求項9に記載のフィルム又はシート。
- [請求項11] 請求項9又は10に記載のフィルム又はシートに前記変性エチレンービニルアルコール共重合体以外の熱可塑性樹脂からなる層が積層されてなる積層フィルム又は積層シート。
- [請求項12] 請求項1～4のいずれかに記載の変性エチレンービニルアルコール共重合体を含む熱成形品。
- [請求項13] エチレン、下記式(II)で示されるビニルエステル、及び下記式(III)で示される不飽和単量体をラジカル重合させて下記式(IV)で示される変性エチレンービニルエステル共重合体を得た後に、それをケン化することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の変性エチレンービニルアルコール共重合体の製造方法。

[化2]



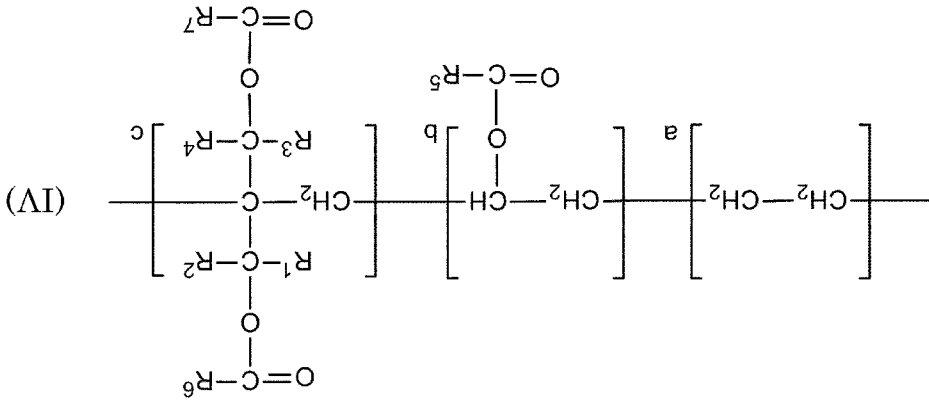
[式 (II) 中、 R^5 は、水素原子又は炭素数 1 ～ 9 のアルキル基を表す。]

[化3]



[式 (III) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は式 (I) に同じ。 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数 1 ～ 9 のアルキル基を表す。]

[化4]



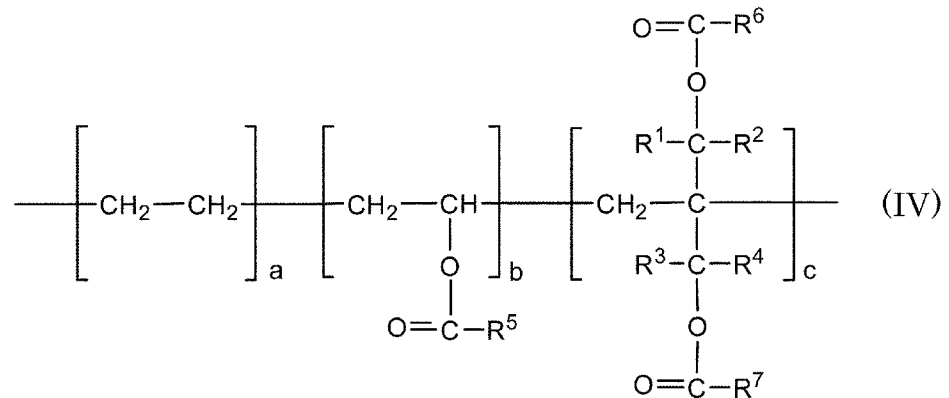
[式 (IV) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 a 、 b 及び c は、式 (I) ～ (III) に同じ。]

[請求項14] 変性エチレンービニルアルコール共重合体を、アルカリ金属塩を含

む水溶液と接触させる、請求項 7 に記載の樹脂組成物の製造方法。

[請求項15] 下記式 (IV) で表され、全単量体単位に対する a、b 及び c の含有率 (モル%) が下記式 (1) ~ (3) を満足する変性エチレンービニルエステル共重合体。

[化5]



[式 (IV) 中、R¹、R²、R³及びR⁴は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数 1 ~ 10 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。R⁵、R⁶及びR⁷は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数 1 ~ 9 のアルキル基を表す。]

$$18 \leq a \leq 55 \quad (1)$$

$$0.01 \leq c \leq 20 \quad (2)$$

$$[100 - (a + c)] \times 0.9 \leq b \leq [100 - (a + c)] \quad (3)$$

[請求項16] 請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の変性エチレンービニルアルコール共重合体からなる層と前記変性エチレンービニルアルコール共重合体以外の熱可塑性樹脂からなる層とを含む多層構造体。

[請求項17] 前記変性エチレンービニルアルコール共重合体からなる層と前記熱可塑性樹脂からなる層とが接着性樹脂層を介して接着されてなる請求項 16 に記載の多層構造体。

[請求項18] 前記接着性樹脂が、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である請求項 17 に記載の多層構造体

。

- [請求項19] 請求項 6 又は 7 に記載の樹脂組成物からなる層を有する熱収縮フィルム。
- [請求項20] 面積倍率 7 倍以上に延伸されてなる請求項 1 9 に記載の熱収縮フィルム。
- [請求項21] さらに前記変性エチレンービニルアルコール共重合体以外の熱可塑性樹脂からなる層を有する請求項 1 9 又は 2 0 に記載の熱収縮フィルム。
- [請求項22] 請求項 6 又は 7 に記載の樹脂組成物からなる層及び前記変性エチレンービニルアルコール共重合体以外の熱可塑性樹脂からなる層を有する共射出延伸ブロー成形容器。
- [請求項23] 前記熱可塑性樹脂がポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種である請求項 2 2 に記載の共射出延伸ブロー成形容器。
- [請求項24] 前記熱可塑性樹脂からなる層が、前記樹脂組成物からなる層に直接接触するように配置されてなる請求項 2 2 又は 2 3 に記載の共射出延伸ブロー成形容器。
- [請求項25] 請求項 6 又は 7 に記載の樹脂組成物からなる層を有する燃料容器。
- [請求項26] さらに前記変性エチレンービニルアルコール共重合体以外の熱可塑性樹脂からなる層を有する請求項 2 5 に記載の燃料容器。
- [請求項27] 前記熱可塑性樹脂がポリオレフィンである請求項 2 6 に記載の燃料容器。
- [請求項28] 中間層が前記樹脂組成物からなる層であり、その両面に接着性樹脂層を介して前記熱可塑性樹脂からなる内外層が配置された請求項 2 6 又は 2 7 に記載の燃料容器。
- [請求項29] 前記変性エチレンービニルアルコール共重合体及び前記熱可塑性樹脂を含む回収物を含む層をさらに有する請求項 2 6 ～ 2 8 のいずれかに記載の燃料容器。

[請求項30] ブロー成形により製造される請求項25～29のいずれかに記載の燃料容器。

[請求項31] 熱成形により製造される請求項25～29のいずれかに記載の燃料容器。