

明 細 書

発明の名称：

エチレンービニルアルコール系共重合体組成物、溶融成形用エチレンービニルアルコール系共重合体組成物、ペレットおよび多層構造体

技術分野

[0001] 本発明は、エチレンービニルアルコール系共重合体（以下、「EVOH樹脂」と略記することがある。）を主成分とするEVOH樹脂組成物、溶融成形用EVOH樹脂組成物、ペレットおよび多層構造体に関するものであり、さらに詳しくは、耐衝撃性に優れ、かつ加熱時の安定性に優れたEVOH樹脂組成物、溶融成形用EVOH樹脂組成物、ペレットおよび多層構造体に関するものである。

背景技術

[0002] EVOH樹脂は、分子鎖に豊富に含まれる水酸基が強固に水素結合して結晶部を形成し、かかる結晶部が外部からの酸素の侵入を防止するため、酸素バリア性をはじめとして、優れたガスバリア性を示すものである。このEVOH樹脂は、一般的に他樹脂を積層した多層構造体の中間層に用いられ、食品包装材料、医薬品包装材料、工業薬品包装材料、農業包装材料等の各種包装材料として広く用いられている。

[0003] 上述のようにEVOH樹脂は、ガスバリア性に優れる反面、分子鎖に水酸基を豊富に有し結晶化度が高いため、脆い傾向にあり、衝撃等により多層構造体中のEVOH樹脂層が割れたりピンホールが発生したりして、破壊される場合がある。

[0004] そのため、EVOH樹脂の耐衝撃性改善を目的として、例えば、特許文献1および2には、EVOH樹脂とエチレンー酢酸ビニル共重合体からなる樹脂組成物層を有する積層包装体が開示されている。そして、特許文献3および4には、EVOH樹脂とエチレンー酢酸ビニル共重合体の部分ケン化物からなる樹脂組成物層を有する積層体が開示されている。

[0005] また、EVOH樹脂は分子内に比較的活性な水酸基を有するため、高温熔融状態の押出成形機内において、酸素がほとんど無い状態にも関わらず、酸化・架橋反応が起こり、着色やゲル化等の問題が発生する傾向がある。かかる課題を解決するために、例えば特許文献5では、エチレン含有量が20～60モル%、ケン化度が90モル%以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（A）、酢酸（B）、酢酸マグネシウムおよび／または酢酸カルシウム（C）を含有してなり、かつ（B）の含有量が（A）100重量部に対して0.05重量部以下、（C）の含有量が金属換算で（A）100重量部に対して0.001～0.02重量部であることを特徴とする樹脂組成物が開示されている。この樹脂組成物を用いることで、熔融成形時のロングラン性に優れ、フィッシュアイ、スジ、着色が少なく、外観性にも優れた成形物が得られ、さらには該成形物を積層体とした場合にも臭気が低減されており、延伸や深絞り等の二次加工後も該積層体の層間接着性にも優れることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開昭61-220839号公報

特許文献2：特開昭62-152847号公報

特許文献3：特開平1-279949号公報

特許文献4：特開平3-192140号公報

特許文献5：特開平11-106592号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかし、上記特許文献1～5ではEVOH樹脂の一部をEVOH樹脂以外の樹脂に置き替えて配合するため、樹脂組成物中のEVOH樹脂の割合が低下し、EVOH樹脂由来のガスバリア性が低下する傾向がある。

また、近年、インターネットショッピングの普及、発展途上国の経済成長

等に伴い、物品流通のボーダーレス化が急速に進み、食品や薬品等の輸送期間が長期化する傾向があり、優れたガスバリア性と、さらに長期輸送時や取扱中における落下や衝突に対する高い耐衝撃性を兼ね備えた多層構造体が求められている。

[0008] さらには、成形装置におけるフィードブロック・ダイ形状の多様化、最終製品における多層構造体の薄膜化や層数増加等の各種高機能化要求に伴って、成形装置が高機能化する傾向がある。その反面、高機能化により複雑化した成形装置内で樹脂が熱劣化し、着色等が発生して製品の生産性が低下する傾向があり、さらなる改善が求められていた。

課題を解決するための手段

[0009] 一般的な金属化合物（例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ラウリル酸、ステアリン酸、オレイン酸、ベヘニン酸等の有機酸類のアルカリ金属塩（ナトリウム、カリウム等）、アルカリ土類金属塩（カルシウム、マグネシウム等）；または、硫酸、亜硫酸、炭酸、リン酸、ホウ酸等の無機酸類のアルカリ金属塩（ナトリウム、カリウム等）、アルカリ土類金属塩（カルシウム、マグネシウム等）等）は、EVOH樹脂の熱分解を促進し、EVOH樹脂組成物の耐衝撃性を低下させ、さらにはEVOH樹脂組成物を加熱した際の色調を低下させることが知られている。よって、EVOH樹脂の加熱時色調低下を抑制しつつ機械的特性（耐衝撃性）改善を目的とした場合に、EVOH樹脂に前述のような金属化合物を配合することは当業者であれば避けるものである。しかし、本発明者らは、EVOH樹脂に、長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属化合物と微量の鉄化合物とを併用したところ、ガスバリア性を維持しつつ、加熱時の安定性（色調低下抑制、着色抑制）に優れ、さらに機械的特性（耐衝撃性）が、従来の予想に反して改善されることを見出した。

[0010] すなわち、本発明は、EVOH樹脂（A）、長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属化合物（B）および鉄化合物（C）を含有するEVOH樹脂組成物であって、鉄化合物（C）の含有量がEVOH樹脂組成物の重量

あたり、金属換算にて0.01～5ppmであることを特徴とするEVOH樹脂組成物を第一の要旨とし、上記EVOH樹脂組成物からなる溶融成形用EVOH樹脂組成物を第二の要旨とする。また、上記EVOH樹脂組成物からなるペレットを第三の要旨とし、上記EVOH樹脂組成物からなる層を備える多層構造体を第四の要旨とする。

発明の効果

- [0011] 本発明のEVOH樹脂組成物は、EVOH樹脂(A)、長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属化合物(B)および鉄化合物(C)を含有するEVOH樹脂組成物であって、上記鉄化合物(C)の含有量がEVOH樹脂組成物の重量あたり金属換算にて0.01～5ppmであるため、製膜した際の耐衝撃性に優れ、かつ加熱時の安定性(色調低下抑制、着色抑制)にも優れている。
- [0012] 上記長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属化合物(B)の含有量がEVOH樹脂組成物の重量あたり、金属換算にて0.1～500ppmである場合、より製膜した際の耐衝撃性および加熱時の安定性(色調低下抑制、着色抑制)に優れている。
- [0013] 上記鉄化合物(C)の金属換算含有量に対する、上記長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属化合物(B)の重量比が、0.02～50000である場合、より製膜した際の耐衝撃性および加熱時の安定性(色調低下抑制、着色抑制)に優れている。
- [0014] 上記長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属化合物(B)が亜鉛化合物であるある場合、より製膜した際の耐衝撃性および加熱時の安定性(色調低下抑制、着色抑制)に優れている。
- [0015] 上記長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属化合物(B)がカルボン酸塩であるある場合、より製膜した際の耐衝撃性および加熱時の安定性(色調低下抑制、着色抑制)に優れている。
- [0016] 本発明のEVOH樹脂組成物からなる溶融成形用EVOH樹脂組成物は、耐衝撃性および加熱時の安定性(色調低下抑制、着色抑制)に優れているこ

とから、例えば、一般的な食品の他、マヨネーズ、ドレッシング等の調味料、味噌等の発酵食品、サラダ油等の油脂食品、飲料、化粧品、医薬品等の各種の包装材料として有用である。

[0017] 本発明のEVOH樹脂組成物からなるペレットは、耐衝撃性および加熱時の安定性（色調低下抑制、着色抑制）に優れていることから、例えば、一般的な食品の他、マヨネーズ、ドレッシング等の調味料、味噌等の発酵食品、サラダ油等の油脂食品、飲料、化粧品、医薬品等の各種の包装材料の原料として有用である。

[0018] 本発明のEVOH樹脂組成物からなる層を備える多層構造体は、耐衝撃性および加熱時の安定性（色調低下抑制、着色抑制）に優れていることから、例えば、一般的な食品の他、マヨネーズ、ドレッシング等の調味料、味噌等の発酵食品、サラダ油等の油脂食品、飲料、化粧品、医薬品等の各種の包装材料として有用である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明の構成につき詳細に説明するが、これらは望ましい実施態様の一例を示すものであり、これらの内容に限定されるものではない。

[0020] 本発明のEVOH樹脂組成物は、EVOH樹脂（A）を主成分とし、長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属化合物（B）および鉄化合物（C）を含有するものである。本発明に用いるEVOH樹脂組成物は、ベース樹脂がEVOH樹脂（A）である。すなわち、EVOH樹脂組成物におけるEVOH樹脂（A）の含有量は、通常70重量%以上であり、好ましくは80重量%以上であり、より好ましくは90重量%以上であり、特に好ましくは95重量%以上である。

以下に各成分について説明する。

[0021] [EVOH樹脂（A）]

本発明で用いるEVOH樹脂（A）は、通常、エチレンとビニルエステル系モノマーとの共重合体であるエチレンービニルエステル系共重合体をケン化させることにより得られる樹脂であり、非水溶性の熱可塑性樹脂である。

上記ビニルエステル系モノマーとしては、経済的な面から、一般的には酢酸ビニルが用いられる。

[0022] エチレンとビニルエステル系モノマーとの重合法としては、公知の任意の重合法、例えば、溶液重合、懸濁重合、エマルジョン重合等を用いて行うことができるが、一般的にはメタノールを溶媒とする溶液重合が用いられる。得られたエチレンービニルエステル系共重合体のケン化も公知の方法で行い得る。

[0023] このようにして製造されるEVOH樹脂(A)は、エチレン由来の構造単位とビニルアルコール構造単位を主とし、ケン化されずに残存する若干量のビニルエステル構造単位を含むものである。

[0024] 上記ビニルエステル系モノマーとしては、市場入手性や製造時の不純物処理効率がよい点から、代表的には酢酸ビニルが用いられる。他のビニルエステル系モノマーとしては、例えばギ酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、バーサチック酸ビニル等の脂肪族ビニルエステル、安息香酸ビニル等の芳香族ビニルエステル等があげられ、通常炭素数3~20、好ましくは炭素数4~10、特に好ましくは炭素数4~7の脂肪族ビニルエステルを用いることができる。これらは通常単独で用いるが、必要に応じて複数種を同時に用いてもよい。

[0025] EVOH樹脂におけるエチレン構造単位の含有量は、ビニルエステル系モノマーとエチレンとを共重合させる際のエチレンの圧力によって制御することができ、通常20~60モル%、好ましくは25~50モル%、特に好ましくは25~35モル%である。かかる含有量が低すぎる場合は、高湿下のガスバリア性、溶融成形性が低下する傾向があり、逆に高すぎる場合は、ガスバリア性が低下する傾向がある。

なお、かかるエチレン構造単位の含有量は、ISO14663に基づいて測定することができる。

[0026] EVOH樹脂(A)におけるビニルエステル成分のケン化度は、エチレン

ービニルエステル系共重合体をケン化する際のケン化触媒（通常、水酸化ナトリウム等のアルカリ性触媒が用いられる）の量、温度、時間等によって制御でき、通常90～100モル%、好ましくは95～100モル%、特に好ましくは99～100モル%である。かかるケン化度が低すぎる場合にはガスバリア性、熱安定性、耐湿性等が低下する傾向がある。

かかるEVOH樹脂（A）のケン化度は、JIS K6726（ただし、EVOH樹脂は水／メタノール溶媒に均一に溶解した溶液として用いる）に基づいて測定することができる。

[0027] また、該EVOH樹脂（A）のメルトフローレート（MFR）（210℃、荷重2160g）は、通常0.5～100g／10分であり、好ましくは1～50g／10分、特に好ましくは3～35g／10分である。かかるMFRが大きすぎる場合には、製膜性が不安定となる傾向があり、小さすぎる場合には粘度が高くなり過ぎて溶融押出しが困難となる傾向がある。

かかるMFRは、EVOH樹脂の重合度の指標となるものであり、エチレンとビニルエステル系モノマーを共重合する際の重合開始剤の量や、溶媒の量によって調整することができる。

[0028] 本発明で用いられるEVOH樹脂（A）には、本発明の効果を阻害しない範囲（例えば、EVOH樹脂（A）の10モル%以下）で、以下に示すコモノマーに由来する構造単位が、さらに含まれていてもよい。

上記コモノマーとしては、プロピレン、1－ブテン、イソブテン等のオレフィン類、3－ブテン－1－オール、3－ブテン－1，2－ジオール、4－ペンテン－1－オール、5－ヘキセン－1，2－ジオール等のヒドロキシ基含有α－オレフィン類やそのエステル化物、アシル化物等の誘導体；2－メチレンプロパン－1，3－ジオール、3－メチレンペンタン－1，5－ジオール等のヒドロシアルキルビニリデン類；1，3－ジアセトキシー2－メチレンプロパン、1，3－ジプロピオニルオキシ2－メチレンプロパン、1，3－ジブチリルオキシ2－メチレンプロパン等のヒドロシアルキルビニリデンジアセテート類；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、（無

水)フタル酸、(無水)マレイン酸、(無水)イタコン酸等の不飽和酸類あるいはその塩あるいは炭素数1~18のモノまたはジアルキルエステル類; アクリルアミド、炭素数1~18のN-アルキルアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、2-アクリルアミドプロパンスルホン酸あるいはその塩、アクリルアミドプロピルジメチルアミンあるいはその酸塩あるいはその4級塩等のアクリルアミド類; メタアクリルアミド、炭素数1~18のN-アルキルメタクリルアミド、N, N-ジメチルメタクリルアミド、2-メタクリルアミドプロパンスルホン酸あるいはその塩、メタクリルアミドプロピルジメチルアミンあるいはその酸塩あるいはその4級塩等のメタクリルアミド類; N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド等のN-ビニルアミド類; アクリルニトリル、メタクリルニトリル等のシアン化ビニル類; 炭素数1~18のアルキルビニルエーテル、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、アルコキシアルキルビニルエーテル等のビニルエーテル類; 塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、臭化ビニル等のハロゲン化ビニル化合物類; トリメトキシビニルシラン等のビニルシラン類; 酢酸アリル、塩化アリル等のハロゲン化アリル化合物類; アリルアルコール、ジメトキシアリルアルコール等のアリルアルコール類; トリメチルー(3-アクリルアミド-3-ジメチルプロピル)-アンモニウムクロリド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のモノマーがあげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0029] 特に、側鎖に1級水酸基を有するEVOH樹脂は、ガスバリア性を保持しつつ二次成形性が良好になる点で好ましく、なかでも、ヒドロキシ基含有 α -オレフィン類を共重合したEVOH樹脂が好ましく、特に、1, 2-ジオール構造を側鎖に有するEVOH樹脂が好ましい。

特に、側鎖に1級水酸基を有するEVOH樹脂である場合、当該1級水酸基を有するモノマー由来の構造単位の含有量は、EVOH樹脂の通常0.1~20モル%、さらには0.5~15モル%、特に1~10モル%のもの

が好ましい。

[0030] また、本発明で用いるEVOH樹脂(A)としては、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「後変性」されたものであってもよい。

[0031] さらに、本発明で使用されるEVOH樹脂(A)は、異なる他のEVOH樹脂との混合物であってもよく、かかる他のEVOH樹脂としては、ケン化度が異なるもの、重合度が異なるもの、共重合成分が異なるもの等をあげることができる。

[0032] [長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属化合物(B)]

本発明のEVOH樹脂組成物は、長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属化合物(B)を含有するものであり、長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属化合物(B)の金属重量換算での含有量は、EVOH樹脂組成物全体に対し、通常0.1～500ppm、好ましくは1～300ppm、より好ましくは3～200ppm、特に好ましくは8～150ppmである。

上記長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属化合物(B)の含有量が多すぎる場合は熱安定性を妨げるおそれがあり、少なすぎる場合は発明の効果が不十分となるおそれがある。

[0033] なお、上記長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属化合物(B)の含有割合の基準となるEVOH樹脂組成物は、EVOH樹脂(A)、長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属化合物(B)、鉄化合物(C)、必要に応じて配合される各種の添加剤等を含有する、最終製品としてのEVOH樹脂組成物である。

[0034] 本発明に用いる長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属化合物(B)としては、例えば、スカンジウム化合物、チタン化合物、バナジウム化合物、クロム化合物、マンガン化合物、コバルト化合物、ニッケル化合物、銅化合物、亜鉛化合物等があげられる。特に、発明の効果が得られやすいという点で、亜鉛化合物が好ましい。

[0035] 本発明に用いる長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属化合物（B）としては、上記の長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属の塩、酸化物、水酸化物等があげられる。なかでも、経済性や分散性の点から長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属酸化物および金属塩が好ましい。さらには発明の効果が得られやすいという点で、長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属塩が好ましい。

[0036] 上記長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属塩としては、例えば、炭酸塩、炭酸水素塩、リン酸塩、ホウ酸塩、硫酸塩、塩化物塩等の無機塩やカルボン酸塩等の有機塩があげられる。

なかでも発明の効果が得られやすいという点で、カルボン酸塩が特に好ましい。

[0037] 上記カルボン酸塩は、カルボン酸塩のアニオンの炭素数が通常2～25であり、生産性の点で好ましくは2～22であり、特に好ましくは4～20、殊に好ましくは6～12である。

[0038] 上記長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属化合物（B）としては、亜鉛化合物が好ましく、好ましくは亜鉛のカルボン酸塩であり、より好ましくはアニオンの炭素数が2～25のカルボン酸亜鉛であり、特に好ましくはアニオンの炭素数が2～22のカルボン酸亜鉛であり、殊に好ましくはアニオンの炭素数が4～20、より殊に好ましくは6～12のカルボン酸亜鉛である。

[0039] また、上記カルボン酸塩としては、市場入手性の点で、通常、飽和カルボン酸塩を用いるが、不飽和カルボン酸塩を用いてもよい。上記飽和カルボン酸塩としては、例えば、酢酸塩、酪酸塩、プロピオン酸塩、エナント酸塩、カプリル酸塩、カプリン酸塩、ラウリン酸塩、パルミチン酸塩、ステアリン酸塩、12ヒドロキシステアリン酸塩、ベヘン酸塩、モンタン酸塩等の1価カルボン酸塩、シュウ酸塩、マロン酸塩、コハク酸塩、アジピン酸塩、スベリン酸塩、セバシン酸塩等の2価カルボン酸塩等があげられる。これらは単独でもしくは2種類以上併せて用いることができる。なかでも、市場入手性

の点で好ましくは直鎖カルボン酸塩であり、より好ましくは1価カルボン酸塩であり、特に好ましくは、酪酸塩、カプロン酸塩、カプリル酸塩、カプリン酸塩、ラウリン酸塩、ステアリン酸塩であり、殊に好ましくは、カプロン酸塩、カプリル酸塩、カプリン酸塩、ラウリン酸塩である。

[0040] また、本発明に用いる長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属化合物(B)は、単独でもしくは2種類以上併せて用いることができ、複数種の長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属化合物(B)を用いた時の含有量は、複数種の長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属化合物(B)の金属重量換算での含有量を合計したものである。

[0041] EVOH樹脂組成物における分散性と生産性の点で、長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属化合物(B)の分子量は通常100~1000、好ましくは150~1000、特に好ましくは200~800である。

なお、本発明に用いる長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属化合物(B)は、経済性や分散性の点から、モンモリロナイト等の層状無機化合物や、ハイドロタルサイト等の複塩を除くことが好ましい。

[0042] そして、上記長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属化合物(B)の形態としては、例えば、固形状(粉末、微粉末、フレーク等)、半固体状、液体状、ペースト状、溶液状、エマルジョン状(水分散液)等の任意の性状のものを用いることができる。なかでも、取扱いが容易である点で、粉末状であることが好ましい。

[0043] 本発明のEVOH樹脂組成物における長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属化合物(B)の金属換算での含有量は、例えば、上記EVOH樹脂組成物を、加熱灰化したものを塩酸等にて酸処理して得られる溶液に、純水を加えて定容したものを検液とし、原子吸光光度計にて測定することにより求めることができる。

[0044] [鉄化合物(C)]

本発明のEVOH樹脂組成物は、EVOH樹脂(A)、長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属化合物(B)および鉄化合物(C)を含有し

、かつ鉄化合物（C）の配合量が特定微量であることが特徴である。かかる構成を採用することにより、EVOH樹脂組成物の耐衝撃性と加熱時の安定性（色調低下抑制、着色抑制）に優れることを見出した。

[0045] 上記長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属化合物（B）単独または上記鉄化合物（C）単独では、耐衝撃性および加熱時の安定性（色調低下抑制、着色抑制）の少なくとも一方が不十分となる傾向がある。かかるメカニズムは明らかではないが、上記長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属化合物（B）または上記鉄化合物（C）をそれぞれ単独で配合することでEVOH樹脂組成物が塩基性となり、何らかのアニオンが求核剤となりEVOH樹脂（A）の主鎖炭素に結合する水素を引き抜く等して主鎖の分解反応を引き起こし、EVOH樹脂（A）の主鎖が切断されるため、耐衝撃性が不十分となると推測される。また、加熱時の安定性（色調低下抑制、着色抑制）については、前述の分解反応と同時にEVOH樹脂（A）の主鎖に二重結合構造が生成し、かかる構造が再び反応起点となり脱水反応等を引き起こし、EVOH樹脂（A）の主鎖にポリエン構造が形成されるため、加熱時の安定性（色調低下抑制、着色抑制）が不十分となると推測される。

[0046] 本発明では、前述のとおり、長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属化合物（B）と特定微量の鉄化合物（C）とを併用することにより、かかる加熱時の安定性（色調低下抑制、着色抑制）に優れ、また機械的特性（耐衝撃性）が改善される。すなわち、鉄は3価のイオンとして安定であり、微量であっても上記の様なEVOH樹脂（A）の主鎖の二重結合に配位しキレート形成する等して安定化することで、耐衝撃性の低下を招く過剰な上記EVOH樹脂（A）の分解反応や、加熱時の安定性低下を招く上記ポリエン構造の形成を抑制しているものと推測される。

[0047] 本発明に用いるEVOH樹脂組成物は、鉄化合物（C）の含有量が、EVOH樹脂組成物の重量あたり金属換算にて0.01～5ppmである。好ましくは0.03～4ppmであり、特に好ましくは0.04～3ppm、殊に好ましくは0.05～2ppmである。

上記鉄化合物（C）の含有量が少なすぎると発明の効果が不充分となる傾向があり、逆に多すぎると加熱時の安定性（色調低下抑制、着色抑制）や機械的特性（耐衝撃性）が低下する傾向がある。

[0048] ここで、鉄化合物（C）の含有量とは、下記の方法で測定されたものである。

＜鉄化合物（C）の分析＞

EVOH樹脂組成物ペレットの粉碎物0.5gを赤外線加熱炉で酸素気流中650℃にて1時間灰化处理し、灰分を酸溶解して純水で定容したものを試料溶液とする。この溶液を、Agilent Technologies社製 ICP質量分析装置 7500ce型にて、ICP-MS標準添加法で測定する。

[0049] なお、かかる鉄化合物（C）は、EVOH樹脂組成物中で、例えば、酸化物、水酸化物、塩化物、鉄塩として存在する場合の他、イオン化した状態、あるいは樹脂や他の配位子と相互作用した錯体の状態で存在していてもよい。上記酸化物としては、例えば、酸化第二鉄、四三酸化鉄、亜酸化鉄等があげられる。上記塩化物としては、例えば、塩化第一鉄、塩化第二鉄等があげられる。上記水酸化物としては、例えば、水酸化第一鉄、水酸化第二鉄等があげられる。上記鉄塩としては、例えば、リン酸鉄、硫酸鉄等の無機塩やカルボン酸（酢酸、酪酸、ステアリン酸等）鉄等の有機塩があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0050] EVOH樹脂組成物における分散性の点で、鉄化合物（C）は水溶性であることが好ましい。また、分散性と生産性の観点から、その分子量は通常100～10000、好ましくは100～1000、特に好ましくは100～500である。

[0051] 本発明に用いるEVOH樹脂組成物における上記鉄化合物（C）の金属換算含有量に対する、前記長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属化合物（B）の金属換算含有量の重量比は、通常0.02～50000であり、好ましくは1～30000であり、特に好ましくは10～10000であ

り、殊に好ましくは30～5000である。

かかる値が大きすぎる場合熱安定性が低下する傾向があり、小さすぎる場合成形物が着色する傾向がある。

[0052] [その他の熱可塑性樹脂]

本発明に用いるEVOH樹脂組成物には、EVOH樹脂(A)以外の熱可塑性樹脂を、本発明の効果を阻害しない範囲(例えば、EVOH樹脂組成物の通常30重量%以下、好ましくは20重量%以下、特に好ましくは10重量%以下)にて含有することができる。

他の熱可塑性樹脂としては、公知の熱可塑性樹脂を用いることができる。例えば、具体的には、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアクリル系樹脂、アイオノマー、エチレンーアクリル酸共重合体、エチレンーアクリル酸エステル共重合体、エチレンーメタクリル酸共重合体、エチレンーメタクリル酸エステル共重合体、ポリ塩化ビニリデン、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等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0053] [その他の配合剤]

また、本発明に用いるEVOH樹脂組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲において、一般にEVOH樹脂に配合する配合剤が含有されていてもよい。例えば、可塑剤(例えば、エチレングリコール、グリセリン、ヘキサジオール等の脂肪族多価アルコール等)、酸素吸収剤[例えば、アルミニウム粉、亜硫酸カリウム等の無機系酸素吸収剤；アスコルビン酸、さらにその脂肪酸エステル等、ヒドロキノン、没食子酸、水酸基含有フェノールアルデヒド樹脂等の多価フェノール類、ポルフィリン類、大環状ポリアミン錯体、ポリエチレンイミン等の含窒素化合物と鉄以外の3価遷移金属との配位結合体、テルペン化合物、アミノ酸類とヒドロキシル基含有還元性物質の反応物、トリフェニルメチル化合物等の有機化合物系酸素吸収剤；窒素含有樹

脂と鉄以外の3価遷移金属との配位結合体、三級水素含有樹脂と鉄以外の3価遷移金属とのブレンド物、炭素－炭素不飽和結合含有樹脂と鉄以外の3価遷移金属とのブレンド物、光酸化崩壊性樹脂（例えば、ポリケトン）、アントラキノン重合体（例えば、ポリビニルアントラキノン）等や、さらにこれらの配合物に光開始剤（ベンゾフェノン等）や過酸化物捕捉剤（市販の酸化防止剤等）や消臭剤（活性炭等）を添加したもの等の高分子系酸素吸収剤、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、着色剤、帯電防止剤、界面活性剤（ただし、滑剤として用いるものを除く）、抗菌剤、アンチブロッキング剤、充填材（例えば、無機フィラー等）等を配合してもよい。これらの化合物は、単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0054] [EVOH樹脂組成物の製造方法]

本発明のEVOH樹脂組成物を製造する方法としては、例えば、ドライブレンド法、溶融混合法、溶液混合法、含浸法等の公知の方法があげられ、これらを任意に組み合わせることも可能である。

[0055] ドライブレンド法としては、例えば (i) EVOH樹脂 (A) ペレットと、長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属化合物 (B) および鉄化合物 (C) の少なくとも一方を、タンブラー等を用いてドライブレンドする方法等があげられる。

[0056] 溶融混合法としては、例えば、(ii) EVOH樹脂 (A) ペレットと、長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属化合物 (B) および鉄化合物 (C) の少なくとも一方のドライブレンド物を溶融混練し、ペレットや成形物を得る方法や、(iii) 溶融状態のEVOH樹脂 (A) に長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属化合物 (B) および鉄化合物 (C) の少なくとも一方を添加して溶融混練し、ペレットや成形物を得る方法等があげられる。

[0057] 溶液混合法としては、例えば、(iv) 市販のEVOH樹脂 (A) ペレットを用いて溶液を調製し、ここに長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属化合物 (B) および鉄化合物 (C) の少なくとも一方を配合し、凝固成

形してペレット化し、固液分離して乾燥する方法や、(v) EVOH樹脂(A)の製造過程で、EVOH樹脂の均一溶液(水/アルコール溶液等)に長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属化合物(B)および鉄化合物(C)の少なくとも一方を含有させた後、凝固成形してペレット化し、固液分離して乾燥する方法等があげられる。

[0058] 含浸法としては、例えば(vi) EVOH樹脂(A)ペレットを、長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属化合物(B)および鉄化合物(C)の少なくとも一方を含有する水溶液と接触させ、EVOH樹脂(A)ペレット中に長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属化合物(B)および鉄化合物(C)の少なくとも一方を含有させた後、乾燥する方法等をあげることができる。

[0059] 本発明においては、上記の異なる方法を組み合わせることが可能である。なかでも、生産性や本発明の効果がより顕著な樹脂組成物が得られる点で、溶融混合法が好ましく、特には(ii)の方法が好ましい。

[0060] なお、上記各方法によって得られる本発明のEVOH樹脂組成物ペレット、各方法で用いられるEVOH樹脂(A)ペレットの形状は任意である。例えば、球形、オーバル形、円柱形、立方体形、直方体形等があるが、通常、オーバル形または円柱形であり、その大きさは、後に成形材料として用いる場合の利便性の観点から、オーバル形の場合は長径が通常1.5~30mm、好ましくは3~20mm、更に好ましくは3.5~10mmであり、短径は通常1~10mm、好ましくは2~6mm、更に好ましくは2.5~5.5mmである。また、円柱形の場合は底面の直径が通常1~6mm、好ましくは2~5mmであり、長さは通常1~6mm、好ましくは2~5mmである。

[0061] また、上記の各方法で用いられる鉄化合物(C)としては、前述のとおり、好ましくは、水溶性の鉄化合物が用いられ、例えば、酸化第二鉄、四三酸化鉄、亜酸化鉄等の酸化物、塩化第一鉄、塩化第二鉄等の塩化物、水酸化第一鉄、水酸化第二鉄等の水酸化物、リン酸鉄、硫酸鉄等の無機塩やカルボン

酸（酢酸、酪酸、ステアリン酸等）鉄等の有機塩等の鉄塩があげられる。なお、かかる鉄化合物（C）は、前述のとおり、EVOH樹脂組成物中で、上記の塩として存在する場合の他、イオン化した状態、あるいは樹脂や他の化合物を配位子とした錯体の状態で存在していてもよい。

[0062] また、上記（vi）の方法で用いられる鉄化合物（C）を含有する水溶液としては、上記鉄化合物（C）の水溶液や、鉄鋼材料を、各種薬剤を含む水に浸漬することで鉄イオンを溶出させたものを用いることができる。なお、その場合、EVOH樹脂組成物中の鉄化合物（C）の含有量（金属換算）は、EVOH樹脂（A）ペレットを浸漬する水溶液中の鉄化合物（C）の濃度や浸漬温度、浸漬時間等によって制御することが可能である。上記浸漬温度、浸漬時間としては、通常、0.5～48時間、好ましくは1～36時間であり、浸漬温度は通常10～40℃、好ましくは20～35℃である。

かかるEVOH樹脂組成物ペレットは公知の手法にて固液分離し、公知の乾燥方法にて乾燥する。かかる乾燥方法として、種々の乾燥方法を採用することが可能であり、静置乾燥、流動乾燥のいずれでもよい。また、これらを組み合わせて行うこともできる。

[0063] 本発明のEVOH樹脂組成物の含水率は、通常、0.01～0.5重量%であり、好ましくは0.05～0.35重量%、特に好ましくは0.1～0.3重量%である。

[0064] なお、本発明におけるEVOH樹脂組成物の含水率は以下の方法により測定・算出されるものである。

EVOH樹脂組成物の乾燥前重量（W1）を電子天秤にて秤量し、150℃の熱風乾燥機中で5時間乾燥させ、デシケーター中で30分間放冷後の重量（W2）を秤量し、下記式より算出する。

$$\text{含水率（重量％）} = [(W1 - W2) / W1] \times 100$$

[0065] このようにして得られたEVOH樹脂組成物のペレットは、そのまま熔融成形に供することが可能であるが、熔融成形時のフィード性を安定させる点で、ペレットの表面に公知の滑剤を付着させることも好ましい。滑剤の種類

としては、高級脂肪酸（例えばラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、オレイン酸等）、高級脂肪酸エステル（高級脂肪酸のメチルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、オクチルエステル等）、高級脂肪酸アミド（例えば、ラウリン酸アミド、ミリスチン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘニン酸アミド等の飽和高級脂肪酸アミド；オレイン酸アミド、エルカ酸アミド等の不飽和高級脂肪酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスエルカ酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド等のビス高級脂肪酸アミド等）、低分子量ポリオレフィン（例えば分子量500～10000程度の低分子量ポリエチレン、または低分子量ポリプロピレン等、またはその酸変性品）、高級アルコール、エステルオリゴマー、フッ化エチレン樹脂等があげられる。かかる滑剤の含有量は、EVOH樹脂組成物の通常、5重量%以下、好ましくは1重量%以下である。

[0066] 本発明のEVOH樹脂組成物は、ペレット、あるいは粉末状や液体状といった、さまざまな形態のEVOH樹脂組成物として調製され、各種の成形物の成形用材料として提供される。特に本発明においては、熔融成形用の材料として提供される場合、本発明の効果がより効果的に得られる傾向があり好ましい。なお、本発明のEVOH樹脂組成物には、本発明に用いるEVOH樹脂（A）以外の樹脂を混合して得られる樹脂組成物も含まれる。

[0067] そして、かかる成形物としては、本発明のEVOH樹脂組成物ペレットを用いて成形された単層フィルムをはじめとして、本発明のEVOH樹脂組成物ペレットを用いて成形された層を有する多層構造体として実用に供することができる。

[0068] [多層構造体]

本発明のEVOH樹脂組成物を用いて得られる多層構造体は、上記EVOH樹脂組成物からなる層を有するものである。本発明のEVOH樹脂組成物を用いて得られるEVOH樹脂組成物を含む層（以下、単に「EVOH樹脂組成物層」という。）は、本発明のEVOH樹脂組成物以外の熱可塑性樹脂

を主成分とする他の基材（以下、基材に用いられる樹脂を「基材樹脂」と略記することがある。）を積層することで、さらに強度を付与したり、EVOH樹脂組成物層を水分等の影響から保護したり、他の機能を付与することができる。

[0069] 上記基材樹脂としては、例えば、直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン-プロピレン（ブロックおよびランダム）共重合体、エチレン- α -オレフィン（炭素数4～20の α -オレフィン）共重合体等のポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン、プロピレン- α -オレフィン（炭素数4～20の α -オレフィン）共重合体等のポリプロピレン系樹脂、ポリブテン、ポリペンテン、ポリ環状オレフィン系樹脂（環状オレフィン構造を主鎖および側鎖の少なくとも一方を有する重合体）等の（未変性）ポリオレフィン系樹脂や、これらのポリオレフィン類を不飽和カルボン酸またはそのエステルでグラフト変性した不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂等の変性オレフィン系樹脂を含む広義のポリオレフィン系樹脂、アイオノマー、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂（共重合ポリアミドも含む）、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ビニルエステル系樹脂、ポリエステル系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリスチレン系エラストマー、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン等のハロゲン化ポリオレフィン、芳香族または脂肪族ポリケトン類等があげられる。

[0070] これらのうち、疎水性樹脂である、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂が好ましく、より好ましくは、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリ環状オレフィン系樹脂およびこれらの不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂等のポリオレフィン系樹脂であり、特にポリ環状オレフィン系樹脂は疎水性樹脂として好ましく用いられる。

[0071] 多層構造体の層構成は、本発明のEVOH樹脂組成物層をa (a₁、a₂、・・・)、基材樹脂層をb (b₁、b₂、・・・)とすると、a/b、b/a/b、a/b/a、a₁/a₂/b、a/b₁/b₂、b₂/b₁/a/b₁/b₂、b₂/b₁/a/b₁/a/b₁/b₂等、任意の組み合わせが可能である。また、該多層構造体を製造する過程で発生する端部や不良品等を再溶融成形して得られる、本発明のEVOH樹脂組成物と本発明のEVOH樹脂組成物以外の熱可塑性樹脂との混合物を含むリサイクル層をRとすると、b/R/a、b/R/a/b、b/R/a/R/b、b/a/R/a/b、b/R/a/R/a/R/b等とすることも可能である。多層構造体の層の数はのべ数にて通常2～15、好ましくは3～10である。上記の層構成において、それぞれの層間には、必要に応じて接着性樹脂を含有する接着性樹脂層を介在させてもよい。

[0072] 上記接着性樹脂としては、公知のものを使用でき、基材樹脂「b」に用いる熱可塑性樹脂の種類に応じて適宜選択すればよい。代表的には不飽和カルボン酸またはその無水物をポリオレフィン系樹脂に付加反応やグラフト反応等により化学的に結合させて得られるカルボキシル基を含有する変性ポリオレフィン系重合体をあげることができる。上記カルボキシル基を含有する変性ポリオレフィン系重合体としては、例えば、無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン、無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン、無水マレイン酸グラフト変性エチレンープロピレン（ブロックおよびランダム）共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレンーエチルアクリレート共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレンー酢酸ビニル共重合体、無水マレイン酸変性ポリ環状オレフィン系樹脂、無水マレイン酸グラフト変性ポリオレフィン系樹脂等があげられる。そして、これらから選ばれた1種または2種以上の混合物を用いることができる。

[0073] 多層構造体において、本発明のEVOH樹脂組成物層と基材樹脂層との間に、接着性樹脂層を用いる場合、接着性樹脂層がEVOH樹脂組成物層の両側に位置することから、疎水性に優れた接着性樹脂を用いることが好ましい。

。

[0074] 上記基材樹脂、接着性樹脂には、本発明の趣旨を阻害しない範囲（例えば、樹脂全体に対して、30重量%以下、好ましくは10重量%以下）において、従来知られているような可塑剤、フィラー、クレー（モンモリロナイト等）、着色剤、酸化防止剤、帯電防止剤、滑剤、核材、ブロッキング防止剤、ワックス等を含んでいてもよい。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0075] 本発明のEVOH樹脂組成物を用いて得られるEVOH樹脂組成物層と上記基材樹脂層との積層（接着性樹脂層を介在させる場合を含む）は、公知の方法にて行うことができる。例えば、EVOH樹脂組成物のフィルム、シート等に基材樹脂を溶融押出ラミネートする方法、基材樹脂層にEVOH樹脂組成物を溶融押出ラミネートする方法、EVOH樹脂組成物と基材樹脂とを共押出する方法、EVOH樹脂組成物（層）と基材樹脂（層）とを有機チタン化合物、イソシアネート化合物、ポリエステル系化合物、ポリウレタン化合物等の公知の接着剤を用いてドライラミネートする方法、基材樹脂上にEVOH樹脂組成物の溶液を塗工してから溶媒を除去する方法等があげられる。これらのなかでも、コストや環境の観点から考慮して共押出する方法が好ましい。

[0076] 上記の如き多層構造体は、次いで必要に応じて（加熱）延伸処理が施される。延伸処理は、一軸延伸、二軸延伸のいずれであってもよく、二軸延伸の場合は同時延伸であっても逐次延伸であってもよい。また、延伸方法としてはロール延伸法、テンター延伸法、チューブラー延伸法、延伸ブロー法、真空圧空成形等のうち延伸倍率の高いものも採用できる。延伸温度は、多層構造体の融点近傍の温度で、通常40～170℃、好ましくは60～160℃程度の範囲から選ばれる。延伸温度が低すぎる場合は延伸性が不良となり、高すぎる場合は安定した延伸状態を維持することが困難となる。

[0077] なお、延伸後に寸法安定性を付与することを目的として、熱固定を行ってもよい。熱固定は周知の手段で実施可能であり、例えば上記延伸フィルムを

、緊張状態を保ちながら通常80～180℃、好ましくは100～165℃で通常2～600秒間程度熱処理を行う。また、本発明のEVOH樹脂組成物から得られた多層延伸フィルムをシュリンク用フィルムとして用いる場合には、熱収縮性を付与するために、上記の熱固定を行わず、例えば延伸後のフィルムに冷風を当てて冷却固定する等の処理を行えばよい。

[0078] また、場合によっては、上記多層構造体を用いてカップやトレイ状の多層容器を得ることも可能である。その場合は、通常絞り成形法が採用され、具体的には真空成形法、圧空成形法、真空圧空成形法、プラグアシスト式真空圧空成形法等があげられる。さらに多層パリソン（ブロー前の中空管状の予備成形物）からチューブやボトル状の多層容器（積層体構造）を得る場合はブロー成形法が採用される。具体的には、押出ブロー成形法（双頭式、金型移動式、パリソンシフト式、ロータリー式、アキュムレーター式、水平パリソン式等）、コールドパリソン式ブロー成形法、射出ブロー成形法、二軸延伸ブロー成形法（押出式コールドパリソン二軸延伸ブロー成形法、射出式コールドパリソン二軸延伸ブロー成形法、射出成形インライン式二軸延伸ブロー成形法等）等があげられる。得られる積層体は必要に応じ、熱処理、冷却処理、圧延処理、印刷処理、ドライラミネート処理、溶液または熔融コート処理、製袋加工、深絞り加工、箱加工、チューブ加工、スプリット加工等を行うことができる。

[0079] 多層構造体（延伸したものを含む）の厚み、さらには多層構造体を構成するEVOH樹脂組成物層、基材樹脂層および接着性樹脂層の厚みは、層構成、基材樹脂の種類、接着性樹脂の種類、用途や包装形態、要求される物性等により一概にいえないが、多層構造体（延伸したものを含む）の厚みは、通常10～5000μm、好ましくは30～3000μm、特に好ましくは50～2000μmである。EVOH樹脂組成物層は通常1～500μm、好ましくは3～300μm、特に好ましくは5～200μmであり、基材樹脂層は通常5～3000μm、好ましくは10～2000μm、特に好ましくは20～1000μmであり、接着性樹脂層は、通常0.5～250μm、

好ましくは $1 \sim 150 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $3 \sim 100 \mu\text{m}$ である。

[0080] さらに、多層構造体におけるEVOH樹脂組成物層の基材樹脂層に対する厚みの比（EVOH樹脂組成物層／基材樹脂層）は、各層が複数ある場合は最も厚みの厚い層同士の比にて、通常 $1/99 \sim 50/50$ 、好ましくは $5/95 \sim 45/55$ 、特に好ましくは $10/90 \sim 40/60$ である。また、多層構造体におけるEVOH樹脂組成物層の接着性樹脂層に対する厚み比（EVOH樹脂組成物層／接着性樹脂層）は、各層が複数ある場合は最も厚みの厚い層同士の比にて、通常 $10/90 \sim 99/1$ 、好ましくは $20/80 \sim 95/5$ 、特に好ましくは $50/50 \sim 90/10$ である。

[0081] 上記の如く得られたフィルム、シート、延伸フィルムからなる袋およびカップ、トレイ、チューブ、ボトル等からなる容器や蓋材は、一般的な食品の他、マヨネーズ、ドレッシング等の調味料、味噌等の発酵食品、サラダ油等の油脂食品、飲料、化粧品、医薬品等の各種の包装材料容器として有用である。

実施例

[0082] 以下、実施例をあげて本発明を具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、実施例の記載に限定されるものではない。

尚、例中「部」とあるのは、断りのない限り重量基準を意味する。

[0083] 実施例に先立って以下のEVOH樹脂（A）のペレットを準備し、そのEVOH樹脂（A）に含まれている鉄化合物（C）の含有量を測定した。

・EVOH樹脂（A）：エチレン構造単位の含有量29モル%、ケン化度99.6モル%、MFR $3.9 \text{ g}/10 \text{ 分}$ （ 210°C 、荷重 2160 g ）のエチレンービニルアルコール共重合体

[0084] [鉄化合物（C）の含有量の測定]

上記EVOH樹脂（A）のペレットを粉碎したサンプル 0.5 g を赤外線加熱炉で灰化处理（酸素気流中 650°C 、1時間）し、灰分を酸溶解して純水で定容したものを試料溶液とした。この溶液を下記のICP-MS（Agilent Technologies社製 ICP質量分析装置 7500

c e 型)を用いて標準添加法で測定した。その結果、鉄化合物(C)の含有量は、金属換算にて0 ppmであった。

[0085] <実施例1>

上記EVOH樹脂(A)のペレット、長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属化合物(B)としてステアリン酸亜鉛(日東化成工業社製、Zn-St)(b1)、鉄化合物(C)としてリン酸鉄(III)n水和物(和光純薬工業社製、230℃乾燥減量20.9重量%)(c1)を配合し一括でドライブレンドしたあと、20mmφ二軸押出成形装置(L/D=25)で210℃にて熔融混練してペレット化した。

かかるEVOH樹脂組成物におけるステアリン酸亜鉛(b1)の含有量は、亜鉛換算にて、45 ppmである。また、リン酸鉄(III)n水和物(c1)の含有量は、鉄換算にて0.1 ppmである。さらに、上記リン酸鉄(III)n水和物(c1)の金属換算含有量に対する、上記ステアリン酸亜鉛(b1)の金属換算含有量の重量比は、450である。

[0086] [多層構造体の製造]

3種5層多層共押出キャストフィルム製膜装置に、上記で調製したEVOH樹脂組成物、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)(日本ポリエチレン社製「UF240」、MFR2.1g/10分[190℃、荷重2160g])、接着樹脂(三井化学社製「Admer NF528」、MFR2.5g/10分[190℃、荷重2160g])を供給して、下記条件で多層共押出成形により、LLDPE層/接着樹脂層/EVOH樹脂組成物層/接着樹脂層/LLDPE層の3種5層構造の多層構造体(フィルム)を得た。多層構造体の各層の厚み(μm)は、37.5/5/15/5/37.5であった。成形装置のダイ温度は、全て210℃に設定した。

(多層共押出成形条件)

・中間層押出機(EVOH樹脂組成物): 40mmφ単軸押出機(バレル温度: 210℃)

・上下層押出機(LLDPE): 40mmφ単軸押出機(バレル温度: 2

10℃)

・中上下層押出機（接着樹脂）：32mmφ単軸押出機（バレル温度：2

10℃)

・ダイ：3種5層フィードブロック型Tダイ（ダイ温度：210℃)

・引取速度：10.0m/分

・ロール温度：80℃

[0087] <耐衝撃強度評価>

上記で製造した多層構造体の衝撃強度(kgf・cm)を、23℃、50%RHの雰囲気中で、YSS式フィルムインパクトテスター（安田精機製作所社製、型式181）を用いた。測定は計10回行い、その平均値を下記評価基準に基づいた多層構造体の衝撃強度として評価した。なお、クランプ内径は60mm、衝撃球は半径12.7mmのものを用い、振り子の持ち上げ角度90°とした。

A：16.0kgf・cm以上：多層構造体の耐衝撃性が著しく優れる。

B：14.5kgf・cm以上16.0kgf・cm未満：多層構造体の耐衝撃性が優れる。

C：13.0kgf・cm以上14.5kgf・cm未満：多層構造体の耐衝撃性が劣る。

D：13.0kgf・cm未満：多層構造体の耐衝撃性が著しく劣る。

[0088] <EVOH樹脂組成物の安定性（色調）評価>

上記で製造したEVOH樹脂組成物5gを30mmφアルミカップ（アズワン社製、ディスポディニッシュPP-724）に入れ、空気雰囲気下で200℃×3時間放置したものを試料として色調評価に供した。測定は下記装置および評価方法に基づいて計10回行い、その平均値を下記評価基準に基づいて色調を評価した。

・使用機器：ビジュアルアナライザーIRISVA400（アルファ・モス・ジャパン社製）

・データ解析用ソフト：AlphaSoft V14.3

- ・対物レンズ：25 mm（Basler社製）
- ・照明モード：上下照明
- ・評価方法：色調評価用試料を、上記ビジュアルアナライザーのチャンバー内のトレイにセットし、CCDカメラで色調評価用試料全体の平面画像を撮影した後、データ解析ソフトを用いて画像処理を行うことで試料のカラーパターンを評価した。得られたカラーパターンのうち、一番存在割合が多かった色（主要色）の明度（ L^* ）について下記評価基準に基づき、EVOH樹脂組成物の色調安定性を評価した。

A： $L^* \geq 65$ ：加熱処理後の色調が著しく優れる。

B： $55 \leq L^* < 65$ ：加熱処理後の色調が優れる。

C： $L^* < 55$ ：加熱処理後の色調が劣る。

[0089] <実施例2>

実施例1において、ステアリン酸亜鉛（b1）をEVOH樹脂組成物に対して亜鉛換算で10 ppm用いた以外は同様に行い、EVOH樹脂組成物および多層構造体を製造した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例1と同様に評価した。

[0090] <実施例3>

実施例1において、リン酸鉄（III）n水和物（c1）をEVOH樹脂組成物に対して鉄換算で1 ppm用いた以外は同様に行い、EVOH樹脂組成物および多層構造体を製造した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例1と同様に評価した。

[0091] <実施例4>

実施例1において、ステアリン酸亜鉛（b1）の代わりにカプリル酸亜鉛（日東化成工業社製、Z-08N）（b2）を用いた。また、カプリル酸亜鉛（b2）をEVOH樹脂組成物に対して亜鉛換算で45 ppm用いた以外は同様に行い、EVOH樹脂組成物および多層構造体を製造した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例1と同様に評価した。

[0092] <実施例 5>

実施例 4 において、リン酸鉄 (I I I) n 水和物 (c 1) を E V O H 樹脂組成物に対して金属換算で 1 p p m 用いた以外は同様に言い、E V O H 樹脂組成物および多層構造体を製造した。得られた E V O H 樹脂組成物および多層構造体について、実施例 4 と同様に評価した。

[0093] <比較例 1>

実施例 1 において、リン酸鉄 (I I I) n 水和物 (c 1) を用いなかった以外は同様に言い、E V O H 樹脂組成物および多層構造体を製造した。得られた E V O H 樹脂組成物および多層構造体について、実施例 1 と同様に評価した。

[0094] <比較例 2>

実施例 4 において、リン酸鉄 (I I I) n 水和物 (c 1) を用いなかった以外は同様に言い、E V O H 樹脂組成物および多層構造体を製造した。得られた E V O H 樹脂組成物および多層構造体について、実施例 4 と同様に評価した。

[0095] <比較例 3>

実施例 1 において、リン酸鉄 (I I I) n 水和物 (c 1) を E V O H 樹脂組成物に対して金属換算で 1 0 p p m 用いた以外は同様に言い、E V O H 樹脂組成物および多層構造体を製造した。得られた E V O H 樹脂組成物および多層構造体について、実施例 1 と同様に評価した。

[0096] <比較例 4>

実施例 4 において、リン酸鉄 (I I I) n 水和物 (c 1) を E V O H 樹脂組成物に対して金属換算で 1 0 p p m 用いた以外は同様に言い、E V O H 樹脂組成物および多層構造体を製造した。得られた E V O H 樹脂組成物および多層構造体について、実施例 4 と同様に評価した。

[0097] <比較例 5>

実施例 1 において、ステアリン酸亜鉛 (b 1) の代わりに、長周期型周期表第 4 周期 d ブロックに属する金属化合物以外の金属化合物 (D) として、

ステアリン酸マグネシウム（堺化学工業社製、SM-PG）（d1）を用いた。また、ステアリン酸マグネシウム（d1）をEVOH樹脂組成物に対して金属換算で4ppm用い、リン酸鉄（III）n水和物（c1）を用いなかった以外は同様に行い、EVOH樹脂組成物および多層構造体を製造した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例1と同様に評価した。

[0098] <比較例6>

実施例1において、ステアリン酸亜鉛（b1）の代わりにステアリン酸マグネシウム（d1）を用いた。また、ステアリン酸マグネシウム（d1）をEVOH樹脂組成物に対して金属換算で4ppm用いた以外は同様に行い、EVOH樹脂組成物および多層構造体を製造した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例1と同様に評価した。

[0099] <比較例7>

実施例1において、ステアリン酸亜鉛（b1）を用いなかった以外は同様に行い、EVOH樹脂組成物および多層構造体を製造した。得られたEVOH樹脂組成物および多層構造体について、実施例1と同様に評価した。

[0100] 上記得られたEVOH樹脂組成物を構成する各成分とともに、上記評価結果を下記表1に示す。

[0101]

[表1]

	長周期型周期表第4周期dブロック に属する金属化合物(B)		金属換算での 鉄化合物(C)の 含有量 (ppm)	金属換算での長周期型 周期表第4周期dブロック に属する化合物(B) の含有量／金属換算での 鉄化合物(C)の含有量	衝撃強度 [kgf・cm]	安定性 (色調 L*) (空気雰囲気、 200℃、3時間)
	種類	金属換算での 含有量 (ppm)				
実施例1	ステアリン酸亜鉛	45	0.1	450	A(16.3)	A(67.4)
実施例2	ステアリン酸亜鉛	10	0.1	103	B(15.9)	A(69.2)
実施例3	ステアリン酸亜鉛	45	1	45	A(16.3)	A(66.2)
実施例4	カプリル酸亜鉛	45	0.1	450	A(17.6)	A(71.8)
実施例5	カプリル酸亜鉛	45	1	45	A(16.6)	A(68.9)
比較例1	ステアリン酸亜鉛	45	—	—	A(16.1)	C(53.8)
比較例2	カプリル酸亜鉛	45	—	—	A(16.4)	C(54.3)
比較例3	ステアリン酸亜鉛	45	10	4.5	D(12.3)	C(52.8)
比較例4	カプリル酸亜鉛	45	10	4.5	C(13.3)	B(58.1)
比較例5	— (ステアリン酸 マグネシウム)	(4)	—	—	D(10.5)	C(52.0)
比較例6	— (ステアリン酸 マグネシウム)	(4)	0.1	(41)	D(11.3)	A(68.4)
比較例7	—	—	0.1	—	C(14.1)	B(58.7)

[0102] 長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属化合物(B)を含有し、鉄化合物(C)を含有しない比較例1、2では、衝撃強度が優れる一方で、加熱時の色調安定性が劣っていた。一方で、長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属化合物(B)を含有し、多量の鉄化合物(C)を含有する比較例3、4では、衝撃強度および加熱時の色調安定性の両方が劣っていた。また、長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属化合物(B)を含有せず、特定微量の鉄化合物(C)を配合した比較例7、および長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属化合物以外の金属化合物(D)を含有し、鉄化合物(C)を含有しない比較例5では、衝撃強度および加熱時の色調安定性の両方が劣るものの、長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属化合物以外の金属化合物(D)を含有し、特定微量の鉄化合物(C)を含有する比較例6は、衝撃強度が劣る一方で、加熱時の色調安定性が優れる結果となった。

これに対し、本発明の実施例1～5では、上記長周期型周期表第4周期dブロックに属する金属化合物(B)および特定微量の鉄化合物(C)を併用することにより、耐衝撃性に優れながらも、加熱時の色調安定性にも優れていた。

[0103] つぎに前記実施例2および比較例5について、加熱時の着色抑制の評価を行った。

[0104] 前期実施例2および比較例5で得られたEVOH樹脂組成物を、それぞれ粉砕機(ソメタニ産業社製 型式:SKR16-240)で650rpmにて粉砕して粉砕物を得た。かかる粉砕物は、1～5mm角の小片であった。

[0105] <EVOH樹脂組成物の安定性(着色)評価>

上記実施例2および比較例5の粉砕物をサンプルとし、日本電色工業社製分光色差計SE6000にて加熱前のYI値を測定した。このとき、内径32mm、高さ30mmの円筒にサンプルを充填し擦りきった状態で測定に供した。また、かかるサンプルを空気雰囲気下のオーブン内で150℃×5時間加熱処理した後、同様にして加熱後のYI値を測定した。かかる加熱

前のY I 値に対する加熱後のY I 値の比を算出した。かかる値が大きいほど、樹脂組成物が加熱後に黄色く着色していることを意味する。

[0106] <動的粘度挙動>

上記実施例2および比較例5の粉碎物をブラストグラフ（ブラベンダー社製）にて、230℃、50rpmの条件下で混練した。測定終了時（5分目）のトルクを測定開始時（0分目）のトルクで除した数値にて評価した。かかる値が低いほど、加熱時粘度上昇が抑制されていることを意味する。また、測定開始時（0分目）のトルクを測定終了時（120分目）時点でのトルクで除した数値にて評価した。かかる値が高いほど、経時的な粘度上昇が抑制されており、動的粘度挙動が優れていることを意味する。

[0107]

[表2]

	長周期型周期表第4周期dブロック に属する金属化合物(B)		金属換算での 鉄化合物(C) の含有量 (ppm)	YI加熱前	YI加熱後	YI 加熱後／ 加熱前	動的粘度挙動 (5分／0分)	動的粘度挙動 (0分／120分)
	化合物での 含有量[ppm]	金属換算での 含有量[ppm]						
実施例2	100	10	0.1	38.6	58.2	1.5	1.01	1.60
比較例5	(100)	(4)	—	35.0	58.0	1.7	1.01	1.89

[0108] 本発明のEVOH樹脂組成物を用いた実施例2では、鉄化合物(C)を含有しない比較例5と動的粘度挙動(5分/0分)、動的粘度挙動(0分/120分)が同様の挙動をとった。これは、実施例2が比較例5と同様に加熱により経時的にEVOH樹脂組成物が粘度低下することを意味している。

また、本発明のEVOH樹脂組成物を用いた実施例2では、鉄化合物(C)を含有しない比較例5よりも加熱前後のYI値の比が小さかった。かかる結果より、本発明のEVOH樹脂組成物は加熱時の着色が抑制されていることがわかる。

[0109] 上記実施例においては、本発明における具体的な形態について示したが、上記実施例は単なる例示にすぎず、限定的に解釈されるものではない。当業者に明らかな様々な変形は、本発明の範囲内であることが企図されている。

産業上の利用可能性

[0110] 本発明のEVOH樹脂組成物は、耐衝撃性および加熱時の安定性(色調低下抑制、着色抑制)に優れるため、上記EVOH樹脂組成物からなる層を含有する多層構造体は、一般的な食品の他、マヨネーズ、ドレッシング等の調味料、味噌等の発酵食品、サラダ油等の油脂食品、飲料、化粧品、医薬品等の各種の包装材料容器の原料として有用である。