

明 細 書

発明の名称：

組成物、溶融成形用材料、多層構造体、多層容器、組成物および多層構造体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、組成物、溶融成形用材料、多層構造体、多層容器、組成物および多層構造体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] エチレンービニルアルコール共重合体（以下、「EVOH樹脂」と称することがある）は、透明性、酸素等のガスバリア性、保香性、耐溶剤性、耐油性、機械強度等に優れており、フィルム、シート、ボトル等に成形され、食品包装材料、医薬品包装材料、工業薬品包装材料、農薬包装材料等の各種包装材料として広く用いられている。

[0003] しかし、EVOH樹脂は分子内に比較的活性な水酸基を有するため、熱により劣化しやすく、特にケン化度の低いEVOH樹脂は、延伸性や容器成型性に優れるという特徴を有するが、ケン化前のビニルエステルモノマー構造単位の熱分解や酸の脱離等の反応が起こるため、より耐熱性が低下する傾向がある。したがって、溶融成形時に着色やゲル等の問題が起こり、溶融安定性が低下する傾向がある。そこで、成形時に外観不良になりにくい組成物を得る方法が検討されている。

[0004] 例えば特許文献1には、エチレン含有量、ケン化度が異なるEVOH樹脂を併用した組成物が開示されており、併用する2種類のEVOH樹脂のエチレン含有量の差が4モル%以上、ケン化度の差が3モル%以上であり、さらに溶解度パラメータの差が所定以上の組成物を中間層とし、ポリエチレン層等と積層した積層体を真空圧空成形した成形品は、透明性、外観に優れ、クラック、偏肉がなく、ガスバリア性も優れていることが開示されている。

[0005] また特許文献2では、EVOH樹脂100質量部あたり0.005～0.

1 質量部の有機チタネートを含有させることにより、インフレーション成形等の製膜時にTD（幅）方向の厚みのばらつきが抑制され、厚みの均一なフィルムやシート等の成形物を得ることが開示されている。

[0006] また、特許文献3では、EVOH樹脂に特定量の不飽和アルデヒドを含有させることにより、溶融成形時の酸化劣化が抑制され、着色が抑制できることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開昭63-230757号公報

特許文献2：特開2004-244451号公報

特許文献3：国際公開第2013/146961号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、前記特許文献1、2の開示技術では、組成物の溶融成形時等の熱安定性は不十分なものであり、改善する余地のあるものであった。また、前記特許文献3の開示技術では、アルデヒド化合物は、微量であっても悪臭の原因となることがあるため、特に高温に晒される溶融成形時において、アルデヒド化合物が揮発し、作業環境の悪化が懸念される。そのため、このように揮発する化合物を用いることなく、溶融成形工程時の熱安定性に優れる組成物が求められている。

[0009] そこで、本発明はこのような背景下において、溶融成形時の組成物の熱分解温度を向上させ、熱安定性に優れる組成物を提供する。

課題を解決するための手段

[0010] しかるに本発明者らは、エチレン構造単位の含有量が異なる2種類以上のEVOH樹脂を含み、EVOH樹脂中に含まれる特定のEVOH樹脂に対して特定微量のチタン化合物を配合することにより、溶融成形時の組成物の熱分解温度が向上し、熱安定性に優れる組成物が得られることを見出した。

[0011] すなわち、本発明は、以下の態様を有する。

[1] EVOH樹脂(A)、およびチタン化合物(B)を含有する組成物であって、

前記EVOH樹脂(A)は、エチレン構造単位の含有量が異なるEVOH樹脂(A1)とEVOH樹脂(A2)の少なくとも2種を含有し、

前記EVOH樹脂(A)における、前記EVOH樹脂(A1)と前記EVOH樹脂(A2)とのエチレン構造単位の含有量の差が、4モル%以上であり、

前記EVOH樹脂(A2)のケン度が、90～99.7モル%であり、

前記チタン化合物(B)の金属換算含有量が、前記EVOH樹脂(A2)1質量部あたり、 0.001×10^{-6} 質量部以上 5×10^{-6} 質量部未満である、組成物。

[2] 前記EVOH樹脂(A2)のエチレン構造単位の含有量が、前記EVOH樹脂(A1)のエチレン構造単位の含有量よりも多い、[1]記載の組成物。

[3] 前記EVOH樹脂(A2)のケン化度が、前記EVOH樹脂(A1)のケン化度よりも低い、[1]または[2]に記載の組成物。

[4] 前記EVOH樹脂(A1)と前記EVOH樹脂(A2)とのケン化度の差が、0.2モル%以上である、[1]～[3]のいずれかに記載の組成物。

[5] 前記EVOH樹脂(A2)に対する前記EVOH樹脂(A1)の質量含有比率(A1/A2)が、95/5～50/50である、[1]～[4]のいずれかに記載の組成物。

[6] 前記EVOH樹脂(A2)のケン化されずに残存するビニルエステル構造単位に対する前記チタン化合物(B)の金属換算含有量の比(Ti/VAc) [μモル/モル] が、0.1～300である、[1]～[5]のいずれかに記載の組成物。

[7] [1]～[6]のいずれかに記載の組成物からなる、溶融成形用材

料。

[8] [1] ~ [6] のいずれかに記載の組成物を含む層を有する、多層構造体。

[9] [8] に記載の多層構造体からなる、多層容器。

[1 0] 前記多層容器の形状がカップまたはトレイである、[9] 記載の多層容器。

[1 1] [1] ~ [6] のいずれかに記載の組成物を製造する方法であって、

前記エチレン構造単位の含有量が異なる2種類以上のEVOH樹脂(A)とチタン化合物とを混合する工程を備える、組成物の製造方法。

[1 2] [8] 記載の多層構造体を製造する方法であって、前記組成物を含む層を溶融成形する工程を備える、多層構造体の製造方法。

発明の効果

[0012] 本発明の組成物は、溶融成形時の組成物の熱分解温度が向上し、熱安定性に優れる。

発明を実施するための形態

[0013] 以下に、本発明を実施するための形態の例に基づいて本発明を説明する。但し、本発明が、次に説明する実施形態に限定されるものではない。

[0014] なお、本明細書において「xおよび／またはy (x, yは任意の構成)」とは、xおよびyの少なくとも一方を意味するものであって、xのみ、yのみ、xおよびy、の3通りを意味するものである。

「X~Y」(X, Yは任意の数字)と表現する場合、特にことわらない限り「X以上Y以下」の意と共に、「好ましくはX超え」または「好ましくはY未滿」の意も包含する。

「X以上」(Xは任意の数字)または「Y以下」(Yは任意の数字)と表現した場合、「好ましくはX超え」または「好ましくはY未滿」の意も包含する。

本明細書において段階的に記載されている数値範囲については、ある段階

の数値範囲の上限値または下限値を、他の段階の数値範囲の上限値または下限値と任意に組み合わせることができる。また、本明細書に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値または下限値は、実施例に示されている値に置き換えることもできる。

[0015] <組成物>

本発明の一実施形態にかかる組成物（以下、「本組成物」と称することがある）は、エチレン構造単位の含有量が異なる2種類以上のEVOH樹脂を含むEVOH樹脂（A）を主成分とし、特定のEVOH樹脂に対して特定微量のチタン化合物（B）を含有するものである。

すなわち、本組成物は、ベース樹脂がEVOH樹脂（A）であり、本組成物におけるEVOH樹脂（A）の含有量は、通常70質量%以上、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、特に好ましくは95質量%以上である。

以下、各成分について説明する。

[0016] [EVOH樹脂（A）]

本実施形態で用いるEVOH樹脂（A）は、エチレン構造単位の含有量が異なるEVOH樹脂（A1）とEVOH樹脂（A2）の少なくとも2種を含有するものである。また、前記EVOH樹脂（A）は、通常、エチレンとビニルエステル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共重合体をケン化させることにより得られる、非水溶性の熱可塑性樹脂である。

[0017] 前記ビニルエステルモノマーとしては、市場入手性や製造時の不純物処理効率がよい点から、代表的には酢酸ビニルが用いられる。酢酸ビニル以外の他のビニルエステルモノマーとしては、例えば、ギ酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、バーサチック酸ビニル等の脂肪族ビニルエステル、安息香酸ビニル等の芳香族ビニルエステル等があげられるが、通常炭素数3～20、好ましくは炭素数4～10、特に好ましくは炭素数4～7の脂肪族ビニルエステルが用いられる。こ

れらは通常単独で用いるが、必要に応じて複数種を同時に用いてもよい。

[0018] 前記エチレンとビニルエステルモノマーとを共重合させる重合法としては、公知の任意の重合法、例えば、溶液重合、懸濁重合、エマルジョン重合等を用いて行うことができるが、一般的にはメタノールを溶媒とする溶液重合が用いられる。また、得られたエチレンービニルエステル共重合体のケン化も公知の方法で行い得る。

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

[0019] また、前記EVOH樹脂(A)には、本発明の効果を阻害しない範囲で、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(例えばEVOH樹脂の10モル%以下)。

前記コモノマーとしては、例えば、プロピレン、1-ブテン、イソブテン等のオレフィン類、3-ブテンー1-オール、3-ブテンー1, 2-ジオール、4-ペンテンー1-オール、5-ヘキセンー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-メチレンプロパンー1, 3-ジオール、3-メチレンペンタンー1, 5-ジオール等のヒドロキシアルキルビニリデン類; 1, 3-ジアセトキシー2-メチレンプロパン、1, 3-ジプロピオニルオキシー2-メチレンプロパン、1, 3-ジブチリルオキシー2-メチレンプロパン等のヒドロキシアルキルビニリデンジアセテート類; アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、(無水)フタル酸、(無水)マレイン酸、(無水)イタコン酸等の不飽和酸類あるいはその塩あるいはアルキル基の炭素数が1~18のモノまたはジアルキルエステル類; アクリルアミド、アルキル基の炭素数が1~18のN-アルキルアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、2-アクリルアミドプロパンスルホン酸あるいはその塩、アクリルアミドプロピルジメチルアミンあるいはその酸塩あるいはその4級塩等のアクリルアミド類; メタアクリルアミド、アルキル基の炭素数が1~18のN-アルキルメタク

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

[0020] なかでも、ヒドロキシ基含有 α －オレフィン類が好ましく、特に3－ブテン－1，2－ジオール、5－ヘキセン－1，2－ジオールが好ましい。前記ヒドロキシ基含有 α －オレフィン類を共重合した場合、得られるEVOH樹脂は、側鎖に1級水酸基を有することとなる。このような側鎖に1級水酸基を有するEVOH樹脂、特に側鎖に1，2－ジオール構造を有するEVOH樹脂は、ガスバリア性を保持しつつ二次成形性が良好になる点で好ましい。

[0021] 前記EVOH樹脂（A）が、側鎖に1級水酸基を有する場合、当該1級水酸基を有するモノマー由来の構造単位の含有量は、EVOH樹脂の通常0.1～20モル%、好ましくは0.5～15モル%、特に好ましくは1～10モル%である。

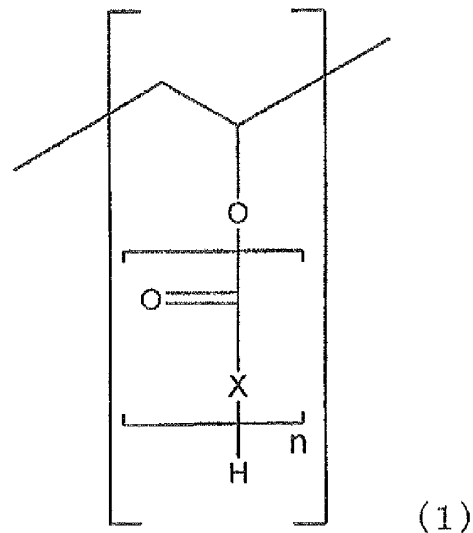
[0022] また、前記EVOH樹脂（A）としては、エステル化、ウレタン化、アセタール化、シアノエチル化、オキシアルキレン化等の「後変性」されたEV

OH樹脂を用いることもできる。

[0023] 前記後変性されたEVOH樹脂を用いる場合、その変性率は、通常10モル%以下であり、好ましくは4モル%以下である。EVOH樹脂の変性率が上記範囲内であると、熱劣化しにくく、ロングラン性が向上する傾向がある。

[0024] なお、本組成物に用いるEVOH樹脂(A)は、下記化学式(1)で表される構造体を有する変性EVOH樹脂を除くものである。

[0025] [化1]



(化学式(1)中、Xはヘテロ原子を有する有機鎖を表し、nは正の整数を表す。)

[0026] 前述のとおりEVOH樹脂(A)は、エチレン構造単位の含有量が異なるEVOH樹脂(A1)とEVOH樹脂(A2)の少なくとも2種を含有するものである。エチレン構造単位の含有量が異なるEVOH樹脂の数は、通常2～4種類であり、好ましくは2～3種類であり、特に好ましくは2種類である。かかる種類数が上記範囲内であると、生産性や経済性に優れる傾向がある。

[0027] なお、本組成物中に何種類のエチレン構造単位の含有量が異なるEVOH樹脂が含まれているかは、下記の示差走査熱量計(DSC)を用いて測定さ

れるピーク数から測定することができる。

[0028] そして、前記EVOH樹脂(A2)のエチレン構造単位の含有量は、前記EVOH樹脂(A1)のエチレン構造単位の含有量よりも多いことが、ガスバリア性や容器成型性の観点から好ましい。

[0029] また、前記EVOH樹脂(A1)は、EVOH樹脂(A)中において、最もエチレン構造単位の含有量が小さいEVOH樹脂であり、EVOH樹脂(A2)は、EVOH樹脂(A)中において、最もエチレン構造単位の含有量が多いEVOH樹脂であることがガスバリア性および容器成型性の観点から好ましい。

[0030] 前記EVOH樹脂(A)における、EVOH樹脂(A1)とEVOH樹脂(A2)とのエチレン構造単位の含有量の差は、4モル%以上であり、好ましくは5～30モル%、より好ましくは6～25モル%、さらに好ましくは7～20モル%である。かかるエチレン構造単位の含有量の差が下限値以上であると、多層構成容器の成型時に偏肉やクラックが発生しにくい傾向があり、上限値以下であると、ガスバリア性が向上し、外観に優れる傾向がある。

[0031] 前記のEVOH樹脂(A)が有する2種類以上のEVOH樹脂のエチレン構造単位の含有量の差は、例えば、¹H-NMRを用いることにより求めることができる。

[0032] 前記EVOH樹脂(A)のエチレン構造単位の含有量は、通常20～60モル%、好ましくは22～50モル%、特に好ましくは25～45モル%である。かかる含有量が下限値以上であると、ガスバリア性用途の場合、高温時のガスバリア性、溶融成形性が向上する傾向があり、上限値以下であると、ガスバリア性が向上する傾向がある。

[0033] 前記EVOH樹脂(A1)のエチレン構造単位の含有量は、通常20～50モル%であり、好ましくは22～45モル%、より好ましくは24～40モル%、さらに好ましくは27～35モル%である。かかるエチレン構造単位の含有量が下限値以上であると、二次加工性や柔軟性が向上する傾向があ

り、上限値以下であるとガスバリア性が向上する傾向がある。

[0034] 前記EVOH樹脂(A2)のエチレン構造単位の含有量は、通常30～60モル%であり、好ましくは32～55モル%、より好ましくは35～51モル%、さらに好ましくは38～44モル%である。かかるエチレン構造単位の含有量が下限値以上であると、二次加工性や柔軟性が向上する傾向があり、上限値以下であるとガスバリア性が向上する傾向がある。

[0035] なお、本明細書においてEVOH樹脂または組成物のエチレン構造単位の含有量は、 $^1\text{H-NMR}$ を用いて測定した値を意味する。

[0036] また、前記EVOH樹脂(A)は、エチレン構造単位の含有量が異なるEVOH樹脂(A1)とEVOH樹脂(A2)の少なくとも2種を含有するものであるが、さらにEVOH樹脂(A1)およびEVOH樹脂(A2)はケン化度も異なることが好ましく、前記EVOH樹脂(A2)のケン化度は、前記EVOH樹脂(A1)のケン化度よりも低いことがより好ましい。

[0037] 前記EVOH樹脂(A)のケン化度は、通常90～100モル%、好ましくは95～100モル%、特に好ましくは97～100モル%である。かかるケン化度が下限値以上であると、ガスバリア性、熱安定性、耐湿性等が向上する傾向がある。

[0038] 前記EVOH樹脂(A)におけるEVOH樹脂(A1)とEVOH樹脂(A2)とのケン化度の差は、通常0.2モル%以上であり、好ましくは0.3モル%以上、より好ましくは0.4モル%以上、さらに好ましくは0.5モル%以上である。かかるケン化度の差が下限値以上であると、多層構成容器の成型時に偏肉やクラックが発生しにくい傾向があり、上限値以下であると、ガスバリア性が向上する傾向がある。

[0039] 前記EVOH樹脂(A1)のケン化度は、通常90～100モル%、好ましくは95～100モル%、より好ましくは99～100モル%、特に好ましくは99.5～100モル%である。かかるケン化度が下限値以上であると、ガスバリア性、熱安定性、耐湿性等が向上する傾向がある。

[0040] 前記EVOH樹脂(A2)のケン化度は、通常90～99.7モル%、好

ましくは93～99.5モル%、より好ましくは95～99モル%である。
かかるケン化度が下限値以上であると、ガスバリア性、熱安定性、耐湿性等
が向上する傾向があり、上限値以下であると二次加工性や柔軟性が向上する
傾向がある。

[0041] なお、本明細書においてエチレン構造単位の含有量およびケン化度は、下
記の測定方法により算出される。

[エチレン構造単位の含有量およびケン化度の測定方法]

EVOH樹脂または組成物50mgをバイアルビンに秤量し、ジメチルス
ルホキシド-d6 (DMSO-d6) 1mLを加え50℃で加熱攪拌するこ
とで溶解し、下記条件で¹H-NMR測定を実施。

(測定条件)

- ・装置名：Bruker社製 熱伝導核磁気共鳴装置「AVANCE III HD 400」
- ・観測周波数：400MHz
- ・溶媒：DMSO-d6 (2.5ppm)
- ・ポリマー濃度：5w/v%
- ・測定温度：50℃
- ・積算回数：16回

(解析方法)

測定したスペクトルより、4.0-3.3ppmのケミカルシフトのシグ
ナルの積分値(I1)、2.0ppmのケミカルシフトのシグナルの積分値
(I2)、1.9-1.0ppmのケミカルシフトのシグナルの積分値(I
3)および1.0-0.7ppmのケミカルシフトのシグナルの積分値(I
4)を求める。ここで、4.0-3.3ppmのケミカルシフトのシグナル
は、主にヒドロキシ基に隣接したメチン水素に由来するものであり、2.0
ppmのケミカルシフトのシグナルは、未ケン化の酢酸ビニル単位中のメチ
ル水素に由来するものであり、1.9-1.0ppmのケミカルシフトのシ
グナルは、主鎖中のメチレン水素に由来するものであり、1.0-0.7p

p mのケミカルシフトのシグナルはエチレン単位末端のメチル水素に由来するものである。これらの積分値から下記式によりエチレン構造単位の含有量およびケン化度が算出される。

[エチレン構造単位の含有量式]

$$(3 \times I_3 - 6 \times I_1 - 2 \times I_2 + 2 \times I_4) / (3 \times I_3 + 6 \times I_1 + 2 \times I_2 + 2 \times I_4) \times 100$$

[ケン化度式]

$$(3 \times I_1) / \{ (3 \times I_1) + I_2 \} \times 100$$

[0042] また、前記EVOH樹脂(A)のメルトフローレート(MFR)(210℃、荷重2160g)は、通常0.5~100g/10分であり、好ましくは1~50g/10分、特に好ましくは2~35g/10分である。かかるMFRが上限値以下であると、成膜性が安定する傾向があり、下限値以上であると、粘度が高くなり過ぎず、溶融押出が容易となる傾向がある。

[0043] 前記EVOH樹脂(A1)のメルトフローレート(MFR)(210℃、荷重2160g)は、通常1~100g/10分であり、好ましくは2~50g/10分、特に好ましくは3~10g/10分である。かかるMFRが上限値以下であると、成形物の機械強度が向上する傾向があり、下限値以下であると、押出加工性が向上する傾向がある。

[0044] 前記EVOH樹脂(A2)のメルトフローレート(MFR)(210℃、荷重2160g)は、通常1~100g/10分であり、好ましくは2~50g/10分、特に好ましくは3~30g/10分である。かかるMFRが上限値以下であると、成形物の機械強度が向上する傾向があり、下限値以上であると、押出加工性が向上する傾向がある。

[0045] なお、EVOH樹脂(A1)とEVOH樹脂(A2)との組み合わせについては、溶融成形時の樹脂の流れ性が同程度となるように、MFR(210℃、荷重2160g)の差(Δ MFR)が5g/10分以下とすることが好ましく、より好ましくは1.5g/10分以下となるように、それぞれのEVOH樹脂の分子量等を調整することが好ましい。

本明細書において、MFRは、半自動メルトフローレート試験機（東洋精機社製）を用い、温度210℃、荷重2160gの条件下で、長さ8mm、孔径2.095mmのオリフィスを通して試料が流出する速度を測定し求めた。

[0046] また、前記EVOH樹脂(A2)に対する前記EVOH樹脂(A1)の質量含有比率(A1/A2)は、通常95/5～50/50であり、好ましくは90/10～55/45、より好ましくは88/12～60/40、特に好ましくは85/15～70/30である。EVOH樹脂(A1)の含有量が下限値以上であると、ガスバリア性に優れる傾向があり、上限値以下であると、多層構成容器の成型時に偏肉やクラックが発生しにくい傾向がある。

かかる含有比率は、¹H-NMR（ブルカージャパン社製、Ascend NMR 400）を用いて算出することができる。すなわち、前記EVOH樹脂(A1)および前記EVOH樹脂(A2)をそれぞれの良溶媒で抽出するなどの方法により単離し¹H-NMRを測定することで、前記EVOH樹脂(A1)および前記EVOH樹脂(A2)のエチレン構造単位の含有量が算出される。前記EVOH樹脂(A)の¹H-NMR測定により得られるエチレン構造単位の含有量は、前記EVOH樹脂(A1)および前記EVOH樹脂(A2)の加重平均となるため、前記EVOH樹脂(A1)および前記EVOH樹脂(A2)のエチレン構造単位の含有量の測定結果を用いることで、前記の質量含有比率(A1/A2)を算出することができる。

[0047] [チタン化合物(B)]

前記チタン化合物(B)としては、例えば、無機チタン化合物、有機チタン化合物があげられる。なお、チタン化合物は単独でもしくは2種以上を併せて用いてもよい。なかでも無機チタン化合物が好ましい。

[0048] 前記無機チタン化合物としては、例えば、チタン酸化物、チタン水酸化物、チタン塩化物、チタンの無機塩等があげられる。

[0049] 前記チタン酸化物としては、例えば、酸化チタン(II)、酸化チタン(III)、酸化チタン(IV)、亜鉛化チタン等があげられる。

前記チタン水酸化物としては、例えば、水酸化第一チタン、水酸化第二チタン等があげられる。

前記チタン塩化物としては、例えば、塩化第一チタン、塩化第二チタン等があげられる。

前記チタン無機塩としては、前記チタン塩化物を除くものであり、例えば、リン酸チタン、硫酸チタン等があげられる。

なかでも、チタン酸化物が好ましく、酸化チタン（ⅠⅤ）がより好ましく、ルチル型の酸化チタン（ⅠⅤ）が特に好ましい。

[0050] 前記有機チタン化合物としては、例えば酢酸チタン、酪酸チタン、ステアリン酸チタン等のカルボン酸チタン等があげられる。

[0051] なお、前記チタン化合物（B）は、組成物中でチタン化合物として、存在する他、イオン化した状態、あるいはEVOH樹脂や他の配位子と相互作用した錯体の状態で存在してもよい。

[0052] 前記チタン化合物（B）の平均粒径は、通常0.001～100 μm であり、好ましくは0.01～50 μm であり、より好ましくは0.015～20 μm である。チタン化合物の平均粒径が前記範囲であると、着色抑制効果に優れる傾向がある。

[0053] 前記チタン化合物（B）の金属換算含有量は、EVOH樹脂（A2）の1質量部あたり、 0.001×10^{-6} 質量部以上 5×10^{-6} 質量部未満であり、好ましくは $0.005 \times 10^{-6} \sim 4 \times 10^{-6}$ 質量部、より好ましくは $0.01 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-6}$ 質量部、さらに好ましくは $0.05 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-6}$ 質量部である。チタン化合物の含有量が上限値以下であると、EVOH樹脂の熱分解が起こりにくい傾向があり、下限値以上であると熱劣化を抑制する効果が向上する傾向がある。

なお、チタン化合物（C）の金属換算含有量とは、すなわち、チタン元素の含有量である。

[0054] 前記チタン化合物（B）の金属換算含有量は、本組成物を白金るつぽに秤取り、バーナーおよび電気炉で順次灰化し、かかる灰化物を硝酸およびフッ

化水素酸で加熱分解し、希硝酸と希フッ化水素酸の混酸で処理して定容して得られた定容液中のチタンをICP質量分析装置（Agilent Technologies社製、Agilent 8800）を用い、ICP質量分析法で測定することにより定量することができる。

[0055] また、EVOH樹脂（A2）のケン化されずに残存するビニルエステル構造単位に対する前記チタン化合物（B）の金属換算含有量の比（Ti/VAc）[μモル/モル]が通常0.1～300であり、好ましくは0.5～200であり、より好ましくは1～150である。EVOH樹脂（A2）のケン化されずに残存するビニルエステル構造単位に対するチタン化合物（B）の金属換算含有量の比が前記範囲であると、熱安定性に優れる傾向がある。

[0056] 通常、EVOH樹脂は熱により、ビニルエステル構造単位が脱離し、EVOH樹脂の分子内の主鎖に二重結合が生成されることによって、熱劣化が生じると推測されている。そして、本組成物においては、EVOH樹脂のビニルエステル構造単位とチタン化合物のチタンの相互作用により、EVOH樹脂のビニルエステル構造単位の脱離を抑制し熱安定性が向上されると推測される。

[0057] [その他の熱可塑性樹脂]

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

他の熱可塑性樹脂としては、公知の熱可塑性樹脂を用いることができ、例えば、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、アイオノマー、ポリ塩化ビニリデン、ポリエステルエラストマー、ポリウレタンエラストマー、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0058] [その他の配合剤]

また、本組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲において（例えば5

質量%以下)、一般にEVOH樹脂に配合する配合剤が含有されていてもよい。上記配合剤としては、例えば、無機複塩(例えばハイドロタルサイト等)、可塑剤(例えばエチレングリコール、グリセリン、ヘキサン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や金属塩等、没食子酸、水酸基含有フェノールアルデヒド樹脂等の多価フェノール類、テルペン化合物、三級水素含有樹脂と遷移金属とのブレンド物(例えば、ポリプロピレンとコバルトの組合せ)、炭素-炭素不飽和結合含有樹脂と遷移金属とのブレンド物(例えばポリブタジエンとコバルトの組合せ)、光酸化崩壊性樹脂(例えばポリケトン)、アントラキノン重合体(例えばポリビニルアントラキノン)等や、さらにこれらの配合物に光開始剤(ベンゾフェノン等)や、上記以外の酸化防止剤や消臭剤(活性炭等)を添加したもの等の高分子系酸素吸収剤]、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、着色剤、帯電防止剤、界面活性剤(ただし、滑剤として用いるものを除く)、抗菌剤、アンチブロッキング剤、充填材(例えば無機フィラー等)等を配合してもよい。これらの化合物は、単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0059] [組成物の製造方法]

本組成物は、例えば、前記EVOH樹脂(A)、チタン化合物(B)を、公知の方法、例えばドライブレンド法、溶融混合法、溶液混合法、含浸法等によって混合することにより製造でき、これらのなかでも、前記EVOH樹脂(A)とチタン化合物(B)とを含有する組成物原料を溶融混合する工程を備えることにより製造することが好ましい。また、これらの製造方法は、任意に組み合わせることも可能である。

[0060] 前記ドライブレンド法としては、例えば(i)ペレット状のEVOH樹脂(A)と、チタン化合物(B)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。

[0061] 前記溶融混合法としては、例えば(ii)ペレット状のEVOH樹脂(A)

）と、チタン化合物（B）とをドライブレンドしたドライブレンド物を溶融混練する方法や、（i i i）溶融状態のEVOH樹脂（A）にチタン化合物（B）を添加して溶融混練する方法等があげられる。

[0062] 前記溶液混合法としては、例えば（i v）市販のEVOH樹脂（A）を用いて溶液を調製し、ここにチタン化合物（B）を配合し、凝固成形し、その後、公知の手段により固液分離して乾燥する方法や、（v）EVOH樹脂（A）の製造過程で、ケン化前のエチレンービニルエステル共重合体溶液やEVOH樹脂（A）の均一溶液（水／アルコール溶液等）にチタン化合物（B）を含有させた後、凝固成形し、その後、公知の手段により固液分離して乾燥する方法等があげられる。

[0063] 前記含浸法としては、例えば（v i）ペレット状のEVOH樹脂（A）を、チタン化合物（B）を含有する水溶液と接触させ、EVOH樹脂（A）中にチタン化合物（B）を含有させた後、乾燥する方法等があげられる。

前記チタン化合物（B）を含有する水溶液としては、チタン化合物（B）の水溶液や、チタン化合物（B）を、各種薬剤を含む水に浸漬することでチタンイオンを溶出させたものを用いることができる。

なお、前記含浸法において、チタン化合物（B）の含有量（金属換算）は、EVOH樹脂（A）を浸漬する水溶液中のチタン化合物（B）の濃度や浸漬温度、浸漬時間等によって制御することが可能である。

前記浸漬温度、浸漬時間としては、通常、0.5～48時間、好ましくは1～36時間であり、浸漬温度は通常10～40℃、好ましくは20～35℃である。

[0064] 前記各製造方法における乾燥方法としては、種々の乾燥方法を採用することが可能であり、静置乾燥、流動乾燥のいずれでもよい。また、これらを組み合わせることもできる。

[0065] 前述のとおり、本発明においては、上記の異なる方法を組み合わせることが可能である。なかでも、生産性や本発明の効果がより顕著な組成物が得られる点で、溶融混合法が好ましく、特に（i i）の方法が好ましい。また

、前記その他の熱可塑性樹脂、その他の配合剤を用いる場合も、前記の製造方法に従い、常法により配合すればよい。

[0066] このような前記各製造方法によって得られる本組成物の形状は任意であるが、ペレットであることが好ましい。

前記ペレットとしては、例えば、球形、オーバル形、円柱形、立方体形、直方体形等があるが、通常、オーバル形、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短径が通常1～10mm、好ましくは2～6mmであり、さらに好ましくは2.5～5.5mmであり、長径は通常1.5～30mm、好ましくは3～20mm、さらに好ましくは3.5～10mm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。

また、前記各製造方法で用いるペレット状のEVOH樹脂の形状、大きさも同様であることが好ましい。

[0067] 本組成物の含水率は、通常、0.01～0.5質量%であり、好ましくは0.05～0.35質量%、特に好ましくは0.1～0.3質量%である。

[0068] なお、本組成物の含水率は以下の方法により測定・算出されるものである。

本組成物の乾燥前質量 (W_1) を電子天秤にて秤量し、150℃の熱風乾燥機中で5時間乾燥させ、デシケーター中で30分間放冷後の質量 (W_2) を秤量し、下記式より算出する。

[式]

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

[0069] また、本組成物の形状がペレットである場合、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、例えば、炭素数12以上の高級脂肪酸（例えばラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、オレイン酸等）、高級脂肪酸エステル（高級脂肪酸のメチルエステル、イソプロピ

ルエステル、ブチルエステル、オクチルエステル等)、高級脂肪酸アミド(例えば、ラウリン酸アミド、ミリスチン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘニン酸アミド等の飽和高级脂肪酸アミド;オレイン酸アミド、エルカ酸アミド等の不飽和高级脂肪酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスエルカ酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド等のビス高级脂肪酸アミド等)、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)、炭素数6以上の高級アルコール、エステルオリゴマー、フッ化エチレン樹脂等があげられる。これらの化合物は、単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。また、かかる滑剤の含有量は、本組成物の通常5質量%以下、好ましくは1質量%以下である。なお、下限は通常0質量%である。

[0070] このようにして得られる本組成物は、熱安定性に優れるものであり、本組成物の質量が5%減少したときの温度(℃)は、通常345.0℃以上であり、好ましくは346.0以上、より好ましくは347.0℃以上である。

質量が5%減少したときの温度(℃)の上限は高ければ高い程よいが、通常400℃である。

[0071] このようにして得られた本組成物は、ペレット、あるいは粉末状や液体状といった、さまざまな形態に調製され、各種の成形物の成形材料として提供される。特に本発明においては、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率的に得られる傾向があり好ましい。

なお、本組成物には、本組成物に用いられるEVOH樹脂以外の樹脂を混合して得られる樹脂組成物も含まれる。

[0072] 前記成形物としては、例えば本組成物から成形された単層フィルムをはじめとして、本組成物からなる層を有する多層構造体等があげられる。

[0073] <多層構造体>

本発明の一実施形態にかかる多層構造体(以下、「本多層構造体」と称する)は、本組成物からなる層を備えるものである。本組成物からなる層(以

下、単に「本組成物層」という）は、本組成物以外の熱可塑性樹脂を主成分とする他の基材（以下、基材に用いられる樹脂を「基材樹脂」と略記することがある）と積層することで、さらに強度を付与したり、本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。

[0074] 前記基材樹脂としては、例えば、直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレンープロピレン（ブロックおよびランダム）共重合体、エチレンー 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、プロピレンー 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、エチレンー酢酸ビニル共重合体、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、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。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] これらのうち、疎水性樹脂である、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂が好ましく、より好ましくは、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリ環状オレフィン系樹脂およびこれらの不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂等のポリオレフィン系樹脂である。

[0076] 本多層構造体の層構成は、本組成物層を a (a_1 、 a_2 、 $\dots$)、基材樹脂層を b (b_1 、 b_2 、 $\dots$) とするとき、 a/b 、 $b/a/b$ 、 $a/b/a$ 、 $a_1/a_2/b$ 、 $a/b_1/b_2$ 、 $b_2/b_1/a/b_1/b_2$ 、 $b_2/b_1/a/b_1/a/b_1/b_2$ 等、任意の組み合わせが可能である。また、本多層構造体を製造する過程で発生する端部や不良品等を再溶融成形して得られる、本組成物と本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 とするとき、 $b/R/a$ 、 $b/R/a/b$ 、 $b/R/a/R/b$ 、 $b/a/R/a/b$ 、 $b/R/a/R/a/R/b$ 等とすることも可能である。本多層構造体の層の数はのべ数にて通常 $2 \sim 15$ 、好ましくは $3 \sim 10$ 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。

[0077] 前記接着性樹脂としては、公知のものを使用でき、基材樹脂層「 b 」に用いる熱可塑性樹脂の種類に応じて適宜選択すればよい。代表的には不飽和カルボン酸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基を含有する変性ポリオレフィン系重合体をあげることができる。上記カルボキシ基を含有する変性ポリオレフィン系重合体としては、例えば、無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン、無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン、無水マレイン酸グラフト変性エチレン-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-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-酢酸ビニル共重合体、無水マレイン酸変性ポリ環状オレフィン系樹脂、無水マレイン酸グラフト変性ポリオレフィン系樹脂等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上を併せて用いてもよい。

[0078] 本多層構造体において、本組成物層と基材樹脂層との間に、接着性樹脂層を用いる場合、接着性樹脂層が本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。

[0079] 上記基材樹脂、接着性樹脂には、本発明の趣旨を阻害しない範囲（例えば

樹脂全体に対して、30質量%以下、好ましくは10質量%以下)において、従来知られているような可塑剤、フィラー、クレー(モンモリロナイト等)、着色剤、酸化防止剤、帯電防止剤、滑剤、核材、ブロッキング防止剤、ワックス等を含んでいてもよい。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0080] 前記本組成物層と上記基材樹脂層との積層(接着性樹脂層を介在させる場合を含む)は、公知の方法にて行うことができる。例えば、本組成物のフィルム、シート等に基材樹脂を溶融押出ラミネートする方法、基材樹脂層に本組成物を溶融押出ラミネートする方法、本組成物と基材樹脂とを共押出する方法、本組成物(層)と基材樹脂(層)とを有機チタン化合物、イソシアネート化合物、ポリエステル系化合物、ポリウレタン化合物等の公知の接着剤を用いてドライラミネートする方法、基材樹脂上に本組成物の溶液を塗工してから溶媒を除去する方法等があげられる。これらのなかでも、コストや環境の観点から考慮して、本組成物層を溶融成形する工程を備えることにより製造することが好ましく、具体的には共押出する方法が好ましい。

[0081] 本多層構造体は、必要に応じて(加熱)延伸処理を施してもよい。延伸処理は、一軸延伸、二軸延伸のいずれであってもよく、二軸延伸の場合は同時延伸であっても逐次延伸であってもよい。また、延伸方法としてはロール延伸法、テンター延伸法、チューブラー延伸法、延伸ブロー法、真空圧空成形等のうち延伸倍率の高いものも採用できる。延伸温度は、多層構造体の融点近傍の温度で、通常40~170℃、好ましくは60~160℃程度の範囲から選ばれる。延伸温度が低すぎる場合は延伸性が不良となり、高すぎる場合は安定した延伸状態を維持することが困難となる。

[0082] また、延伸処理後の本多層構造体は、寸法安定性を付与することを目的として、熱固定を行ってもよい。熱固定は周知の手段で実施可能であり、例えば前記延伸処理された本多層構造体を、緊張状態を保ちながら通常80~180℃、好ましくは100~165℃で通常2~600秒間程度熱処理を行う。

- [0083] 前記延伸処理された本多層構造体をシュリンク用フィルムとして用いる場合には、熱収縮性を付与するために、上記の熱固定を行わず、例えば延伸処理後の本多層構造体に冷風を当てて冷却固定する等の処理を行えばよい。
- [0084] 本多層構造体（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本組成物層、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ませんが、本多層構造体（延伸したものを含む）の厚みは、通常 $10 \sim 5000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $30 \sim 3000 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $50 \sim 2000 \mu\text{m}$ である。本組成物層は通常 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ 、好ましくは $3 \sim 300 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $5 \sim 200 \mu\text{m}$ であり、基材樹脂層は通常 $5 \sim 3000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 2000 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $20 \sim 1000 \mu\text{m}$ であり、接着性樹脂層は、通常 $0.5 \sim 250 \mu\text{m}$ 、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。
- [0085] さらに、本多層構造体における本組成物層の基材樹脂層に対する厚みの比（本組成物層／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、本多層構造体における本組成物層の接着性樹脂層に対する厚み比（本組成物層／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。
- [0086] また、本多層構造体を用いてカップやトレイ状の多層容器を得ることも可能である。その場合は、通常絞り成形法が採用され、具体的には真空成形法、圧空成形法、真空圧空成形法、プラグアシスト式真空圧空成形法等があげられる。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

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、溶液または溶融コート処理、製袋加工、深絞り加工、箱加工、チューブ加工、スプリット加工等を行うことができる。

[0087] 本組成物から成形された単層フィルムや、本多層構造体からなる袋およびカップ、トレイ、チューブ、ボトル等からなる容器や蓋材は、一般的な食品の他、マヨネーズ、ドレッシング等の調味料、味噌等の発酵食品、サラダ油等の油脂食品、飲料、化粧品、医薬品等の各種の包装材料容器として有用である。

実施例

[0088] 以下、実施例をあげて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。なお、例中、「部」、「%」とあるのは、質量基準を意味する。

[0089] <実施例1>

EVOH樹脂(A1)として、エチレン構造単位含有量29モル%、ケン化度が99.8モル%、MFR3.9g/10分(210℃、荷重2160g)、EVOH樹脂(A2)として、エチレン構造含有量38モル%、ケン化度が98.5モル%、MFR3.5g/10分(210℃、荷重2160g)のEVOH樹脂のペレットをそれぞれ用いた。また、チタン化合物(B)として、平均粒径5μm以下のルチル型の酸化チタン(IV)(富士フィルム和光純薬社製)を用いた。

前記EVOH樹脂(A1)とEVOH樹脂(A2)の質量含有比率を $A1/A2=80/20$ でブレンドしたEVOH樹脂のペレットに対し、前記酸化チタンを金属換算含有量としてEVOH樹脂(A2)の1部あたり、 0.5×10^{-6} 部となるように、またEVOH樹脂(A2)のケン化されずに残存するビニルエステル構造単位に対する酸化チタンの金属換算含有量比を43

． 0 μ モル／モルとなるように、ドライブレンドし、混合物を得た。

前記混合物を、二穴ダイを備えた二軸押出機（20 mm ϕ ）に供給し、下記の押出条件で押出、吐出されるストランドを水槽にて冷却、固化させた。次に固化させたストランドに空気を吹き付けることでストランド表面の水滴を除去した後、切断することで組成物のペレットを得た。

[押出条件]

押出機設定温度（℃）：C1／C2／C3／C4
= 160／220／220／220

[0090] <実施例2>

実施例1において、EVOH樹脂（A2）として、エチレン構造単位含有量38モル％、ケン化度が95.2モル％、MFR3.2g／10分（210℃、荷重2160g）のEVOH樹脂のペレットを用い、またEVOH樹脂（A2）のケン化されずに残存するビニルエステル構造単位に対する酸化チタンの金属換算含有量比を13.7 μ モル／モルとなるようにした以外は、実施例1と同様にして組成物のペレットを得た。

[0091] <実施例3>

実施例1において、EVOH樹脂（A2）として、エチレン構造単位含有量44モル％、ケン化度が97.6モル％、MFR3.6g／10分（210℃、荷重2160g）のEVOH樹脂のペレットを用い、またEVOH樹脂（A2）のケン化されずに残存するビニルエステル構造単位に対する酸化チタンの金属換算含有量比を29.2 μ モル／モルとなるようにした以外は、実施例1と同様にして組成物のペレットを得た。

[0092] <実施例4>

実施例1において、EVOH樹脂（A1）とEVOH樹脂（A2）の質量含有比率をA1／A2=90／10とし、酸化チタンを金属換算含有量としてEVOH樹脂（A2）の1部あたり、 1×10^{-6} 部に変更し、またEVOH樹脂（A2）のケン化されずに残存するビニルエステル構造単位に対する酸化チタンの金属換算含有量比を86.1 μ モル／モルとなるようにした以外

は、実施例 1 と同様にして組成物のペレットを得た。

[0093] <実施例 5>

実施例 1 において、EVOH 樹脂 (A 1) と EVOH 樹脂 (A 2) の質量含有比率を $A 1 / A 2 = 70 / 30$ とし、酸化チタンを金属換算含有量として EVOH 樹脂 (A 2) の 1 部あたり、 0.33×10^{-6} 部に変更し、また EVOH 樹脂 (A 2) のケン化されずに残存するビニルエステル構造単位に対する酸化チタンの金属換算含有量比を $28.4 \mu\text{mol/mol}$ となるようにした以外は、実施例 1 と同様にしてのペレットを得た。

[0094] <比較例 1>

実施例 1 において、酸化チタンを用いなかった以外は、実施例 1 と同様にして組成物のペレットを得た。

[0095] <比較例 2>

実施例 1 において、酸化チタンを金属換算含有量として EVOH 樹脂 (A 2) の 1 部あたり、 5×10^{-6} 部に変更し、また EVOH 樹脂 (A 2) のケン化されずに残存するビニルエステル構造単位に対する酸化チタンの金属換算含有量比を $430.3 \mu\text{mol/mol}$ となるようにした以外は、実施例 1 と同様にして組成物のペレットを得た。

[0096] <比較例 3>

実施例 1 において、EVOH 樹脂 (A 2) として、エチレン構造単位含有量 38 モル%、ケン化度が 99.8 モル%、MFR $4.0 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ (210°C 、荷重 2160 g) の EVOH 樹脂のペレットを用い、また EVOH 樹脂 (A 2) のケン化されずに残存するビニルエステル構造単位に対する酸化チタンの金属換算含有量比を $319.9 \mu\text{mol/mol}$ となるようにした以外は、実施例 1 と同様にして組成物のペレットを得た。

[0097] <比較例 4>

実施例 4 において、酸化チタンを金属換算含有量として EVOH 樹脂 (A 2) の 1 部あたり、 10×10^{-6} 部変更し、また EVOH 樹脂 (A 2) のケン化されずに残存するビニルエステル構造単位に対する酸化チタンの金属換算

含有量比を860.6 μ mol/molとなるようにした以外は、実施例4と同様にして組成物のペレットを得た。

[0098] <比較例5>

比較例3において、酸化チタンを金属換算含有量としてEVOH樹脂(A2)の1部あたり、 5×10^{-6} 部に変更し、またEVOH樹脂(A2)のケン化されずに残存するビニルエステル構造単位に対する酸化チタンの金属換算含有量比を3198.7 μ mol/molとなるようにした以外は、実施例3と同様にして組成物のペレットを得た。

[0099] 得られた実施例1～5、および比較例1～5の組成物のペレットを用いて、下記の熱安定性評価を行った。結果を後記の表1に示す。

[0100] [熱安定性評価]

得られた組成物のペレット10mgを用い、熱重量測定装置(島津製作所社製、TGA-8000)により、窒化雰囲気下、気流速度:20mL/分、昇温速度:10°C/分、温度範囲:50～550°Cの条件にて、質量が測定前質量の95%に減少した時点の温度(5%減少温度)を測定した。かかる温度が高いほど、熱安定性に優れることを意味する。

[0101]

[表1]

	EVOH 樹脂 (A)				質量 含有比率 (A1/A2)	珪化化合物 (B) の金属換算 含有量 (部)※1	珪化化合物 (B) の金属換算 含有量/ ビニル単位 構造単位 (μEq/部) ※2	熱安定性評価	
	EVOH 樹脂(A1)		EVOH 樹脂(A2)					5%減少温度 (℃)	
	IPI構造 単位含有量 (%)	珪化度 (%)	IPI構造 単位含有量 (%)	珪化度 (%)					
実施例 1	29	99.8	38	98.5	80/20	0.5×10^{-6}	43.0	348.2	
実施例 2	29	99.8	38	95.2	80/20	0.5×10^{-6}	13.7	350.0	
実施例 3	29	99.8	44	97.6	80/20	0.5×10^{-6}	29.2	350.2	
実施例 4	29	99.8	38	98.5	90/10	1×10^{-6}	86.1	347.0	
実施例 5	29	99.8	38	98.5	70/30	0.33×10^{-6}	28.4	348.8	
比較例 1	29	99.8	38	98.5	80/20	0	0	344.5	
比較例 2	29	99.8	38	98.5	80/20	5×10^{-6}	430.3	340.8	
比較例 3	29	99.8	38	99.8	80/20	0.5×10^{-6}	319.9	341.0	
比較例 4	29	99.8	38	98.5	90/10	10×10^{-6}	860.6	336.6	
比較例 5	29	99.8	38	99.8	80/20	5×10^{-6}	3198.7	342.4	

※1 EVOH樹脂(A2)1部あたり
※2 EVOH樹脂(A2)の珪化されずに残存するビニル構造単位に対する珪化化合物 (B) の金属換算含有量比

[0102] 上記表 1 の結果より、EVOH樹脂（A2）に対して特定微量のチタン化合物（B）を含有する実施例 1～5 の組成物は、チタン化合物（B）を含有しない比較例 1 の組成物、チタン化合物（B）がEVOH樹脂（A2）に対して特定範囲を超えて含有する比較例 2，4，5 の組成物に比べて、5%減少温度が高いことから、熱安定性に優れているものであった。

また、EVOH樹脂（A2）のケン化度が特定の範囲である実施例 1～5 の組成物は、EVOH樹脂（A2）のケン化度の範囲を超える比較例 3 の組成物に比べ、5%減少温度が高いことから、熱安定性に優れているものであった。

また、実施例 1～5 の組成物からなる層を備える多層構造体、多層容器も、熱安定性に優れるものである。

[0103] 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

[0104] 本組成物は、溶融成形時の組成物の熱分解温度が向上し、熱安定性に優れることから、各種食品の他、マヨネーズ、ドレッシング等の調味料、味噌等の発酵食品、サラダ油等の油脂食品、飲料、化粧品、医療品等の各種包装材料として有用である。

請求の範囲

- [請求項1] エチレンービニルアルコール共重合体（A）、およびチタン化合物（B）を含有する組成物であって、
- 前記エチレンービニルアルコール共重合体（A）は、エチレン構造単位の含有量が異なるエチレンービニルアルコール共重合体（A 1）とエチレンービニルアルコール共重合体（A 2）の少なくとも2種を含有し、
- 前記エチレンービニルアルコール共重合体（A）における、前記エチレンービニルアルコール共重合体（A 1）と前記エチレンービニルアルコール共重合体（A 2）とのエチレン構造単位の含有量の差が、4モル％以上であり、
- 前記エチレンービニルアルコール共重合体（A 2）のケン度が、90～99.7モル％であり、
- 前記チタン化合物（B）の金属換算含有量が、前記エチレンービニルアルコール共重合体（A 2）1質量部あたり、 0.001×10^{-6} 質量部以上 5×10^{-6} 質量部未満である、組成物。
- [請求項2] 前記エチレンービニルアルコール共重合体（A 2）のエチレン構造単位の含有量が、前記エチレンービニルアルコール共重合体（A 1）のエチレン構造単位の含有量よりも多い、請求項1記載の組成物。
- [請求項3] 前記エチレンービニルアルコール共重合体（A 2）のケン化度が、前記エチレンービニルアルコール共重合体（A 1）のケン化度よりも低い、請求項1または2に記載の組成物。
- [請求項4] 前記エチレンービニルアルコール共重合体（A 1）と前記エチレンービニルアルコール共重合体（A 2）とのケン化度の差が、0.2モル％以上である、請求項1または2に記載の組成物。
- [請求項5] 前記エチレンービニルアルコール共重合体（A 2）に対する前記エチレンービニルアルコール共重合体（A 1）の質量含有比率（A 1 / A 2）が、 $95 / 5 \sim 50 / 50$ である、請求項1または2に記載の

組成物。

- [請求項6] 前記エチレンービニルアルコール共重合体（A2）のケン化されずに残存するビニルエステル構造単位に対する前記チタン化合物（B）の金属換算含有量の比（ Ti/VAc ）〔 μ モル／モル〕が、0.1～300である、請求項1または2に記載の組成物。
- [請求項7] 請求項1または2に記載の組成物からなる、溶融成形用材料。
- [請求項8] 請求項1または2に記載の組成物を含む層を有する、多層構造体。
- [請求項9] 請求項8に記載の多層構造体からなる、多層容器。
- [請求項10] 前記多層容器の形状がカップまたはトレイである、請求項9記載の多層容器。
- [請求項11] 請求項1または2に記載の組成物を製造する方法であって、
前記エチレン構造単位の含有量が異なる2種類以上のエチレンービニルアルコール共重合体（A）とチタン化合物とを混合する工程を備える、組成物の製造方法。
- [請求項12] 請求項8記載の多層構造体を製造する方法であって、前記組成物を含む層を溶融成形する工程を備える、多層構造体の製造方法。