

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、ペレット、多層構造体、および多層パイプ

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」と称する。）を主成分とするEVOH樹脂組成物、ペレット、多層構造体、および多層パイプに関するものである。さらに詳しくは、耐劣化性に優れたEVOH樹脂組成物およびかかるEVOH樹脂組成物を含有する層を有する多層構造体、ならびに多層パイプに関するものである。

背景技術

[0002] EVOH樹脂は、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。さらには、温水循環方式によるフローヒーティングシステム用の腐食防止等のため、かかる温水循環用に用いる多層構造のパイプにおいて、そのうちの1層の形成材料としても用いられている。

[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い傾向がある。したがって、熔融成形時に着色やゲル等の問題が起こり、熔融安定性が低下する傾向がある。これに対して、種々の熱安定剤を加えることで解決する手法が知られている（例えば、特許文献1参照）。

[0004] 一方で、EVOH樹脂成形物を長期間使用する場合に、使用環境により樹脂が劣化し、臭気やクラックが発生する場合がある。例えば、上記温水循環用の多層パイプの場合、長時間高温に曝されることにより、空気中の酸素による劣化が進行しやすい傾向がみられる。このような劣化を抑制するために

、特定量の酸化防止剤と共役ポリエン化合物を併用する技術が知られている（例えば、特許文献2参照）。

[0005] また、農業用材料（サイレージフィルム、マルチフィルム等）の場合、屋外で長期間使用するため、日光、地熱や風雨等に曝されるため、やはり空気中の酸素による劣化が進行しやすい傾向がみられる。このような劣化の抑制を目的に、特定量のヒンダードアミン系化合物を配合することにより、耐候性が良好なサイレージフィルムが得られることが知られている（例えば、特許文献3参照）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開昭63-286459号公報
特許文献2：国際公開第2011/125736号
特許文献3：特開2014-172928号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、上記各特許文献の手法をもってしても、上述のような酸素等による劣化の抑制に関しては不充分であった。このようなことから、耐劣化性に優れ、高品質を長期間保つことが可能な成形物を得ることができるEVOH樹脂組成物が強く要望されている。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記実情に鑑み鋭意検討した結果、微量の鉄化合物と酸化防止剤とを併用する場合に上記課題が解決することを突き止めた。従来、酸化防止剤はEVOH樹脂の熱安定剤としては公知であるが、微量の鉄化合物と併用することによりEVOH樹脂組成物に対して従来では想起し得なかった新たな作用効果を発揮することを突き止めたのである。すなわち、特定微量の鉄化合物と酸化防止剤とを併用する場合、耐劣化性が向上することはもちろん知られておらず、本発明者らが新たに得た知見である。本発明では、

予想外にも、特定微量の鉄化合物と酸化防止剤とを併用する場合に、EVOH樹脂組成物の耐劣化性が向上することを見出し、結果、ロングラン成形性が良好となることを見出した。

[0009] すなわち、本発明は、EVOH樹脂(A)、酸化防止剤(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0.01~20ppmであるEVOH樹脂組成物を第1の要旨とする。また、本発明は、上記EVOH樹脂組成物からなるペレットを第2の要旨とし、さらに上記EVOH樹脂組成物からなる層を有する多層構造体を第3の要旨とする。そして、上記EVOH樹脂組成物からなる層を有する多層パイプを第4の要旨とする。

発明の効果

[0010] 本発明のEVOH樹脂組成物は、EVOH樹脂(A)、酸化防止剤(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0.01~20ppmであるため、耐劣化性に優れる。その結果、ロングラン成形性が良好となる。

[0011] また、上記酸化防止剤(B)の含有量が、EVOH樹脂組成物の重量あたり、1~30000ppmであると、より一層耐劣化性に優れるようになる。

[0012] そして、上記鉄化合物(C)の金属換算含有量に対する上記酸化防止剤(B)の含有量の重量比率が、酸化防止剤(B)の含有量/鉄化合物(C)の金属換算含有量=0.2~50000であると、より一層耐劣化性に優れるようになる。

[0013] 本発明のEVOH樹脂組成物からなるペレットは、耐劣化性に優れ、ロングラン成形性が良好であることから、各種成形物材料として、例えば、食品、薬品、農薬等の包装材料、サイレージフィルム、マルチフィルム等の農業用材料や、温水循環用多層パイプ成形材料として特に有用である。

[0014] 本発明のEVOH樹脂組成物からなる層を有する多層構造体は、耐劣化性に優れ品質が良好であることから、各種成形物材料として、例えば、食品、薬品、農薬等の包装材料、サイレージフィルム、マルチフィルム等の農業用材料や、温水循環用多層パイプ成形材料として特に有用である。

[0015] 本発明のEVOH樹脂組成物からなる層を有する多層パイプは、耐劣化性に優れ品質が良好であることから、例えば、温水循環用多層パイプとして特に有用である。

発明を実施するための形態

[0016] 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。

[0017] <EVOH樹脂組成物>

本発明のEVOH樹脂組成物は、EVOH樹脂(A)、酸化防止剤(B)および鉄化合物(C)を含有する。そして、本発明においては、酸化防止剤(B)とともに、特定微量の鉄化合物(C)を併用することを特徴とするものである。

また、本発明のEVOH樹脂組成物における、上記EVOH樹脂(A)の含有割合は、通常70重量%以上、好ましくは80重量%以上、より好ましくは90重量%以上、特に好ましくは95重量%以上である。

以下、各成分について順に説明する。

[0018] [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。

[0019] エチレンとビニルエステル系モノマーとの重合法は、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。

[0020] 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。

[0021] 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。

[0022] 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20モル%以下)で、以下に示す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。

[0023] 上記モノマーとしては、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-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。

[0024] 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級水酸基を有する場合、その含有量は、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%が好ましい。

[0025] 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。

[0026] さらに、本発明で用いる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、エチレン構造単位の含有量が異なるもの、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。なかでも、エチレン構造単位の含有量が異なる2種以上のEVOH樹脂を用いることが好ましい。

[0027] 本発明で用いるEVOH樹脂(A)の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、熔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。

[0028] また、上記EVOH樹脂(A)の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。

[0029] また、上記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3～35g/10分である。かかるMFRが大きすぎる場合には、製膜時の安定性が損なわれる傾向があり、小さすぎる場合には粘度が高くなり過ぎて熔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。

[0030] [酸化防止剤 (B)]

上記酸化防止剤 (B) は、キノン化合物および共役ポリエン構造を有する化合物を除くものであり、それ以外の樹脂が劣化して発生するラジカルを捕捉する作用を有する化合物であればよく、各種樹脂用酸化防止剤を使用することができる。例えば、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、フォスファイト系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤、ヒンダードアミン系酸化防止剤、ベンゾトリアゾール系酸化防止剤、ベンゾフェノン系酸化防止剤等があげられる。中でも、耐劣化性の効果に特に優れる点でヒンダードフェノール系酸化防止剤、ヒンダードアミン系酸化防止剤が好ましく用いられ、特に好ましくはヒンダードフェノール系酸化防止剤が用いられる。

[0031] 上記ヒンダードフェノール系酸化防止剤は、それ自身が熱安定性に優れる一方で、酸化劣化の原因である酸素ラジカルを捕捉する能力を有しており、酸化防止剤としてEVOH樹脂組成物に配合した場合、酸化劣化を防止する効果に優れる。

[0032] 上記ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、具体的には、例えば、ペンタエリスリトールテトラキス〔3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕(BASF社製「IRGANOX 1010」: 融点110-125℃、分子量1178)、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(BASF社製「IRGANOX 1076」: 融点50-55℃、分子量531)、N, N'-ヘキサ-1, 6-ジイルビス〔3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナミド〕(BASF社製「IRGANOX 1098」: 融点156-161℃、分子量637)、トリエチレングリコールビス〔3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕(BASF社製「IRGANOX 245」: 融点76-79℃、分子量587)、1, 6-ヘキサジオールビス〔3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕(BASF社製「IRGANOX 259

」：融点104－108℃、分子量639）、2,2'-メチレンービス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）（住友化学工業社製「Sumilizer MDP-s」：融点約128℃、分子量341）、2-tert-ブチル-6-（3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル）-4-メチルフェニルアクリレート（住友化学工業社製「Sumilizer GM」：融点約128℃、分子量395）、3,9-ビス〔2-〔3-（3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）プロピオニルオキシ〕-1,1-ジメチルエチル〕-2,4,8,10-テトラオキサスピロ〔5,5〕ウンデカン（住友化学工業社製「Sumilizer GA-80」：融点約110℃、分子量741）等があげられる。なかでも、耐劣化性の効果に優れる点で、ペンタエリスリトールテトラキス〔3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕が好ましい。

[0033] また、上記酸化防止剤（B）として、上述のとおり、上記ヒンダードアミン系酸化防止剤も好適に用いられる。ヒンダードアミン系酸化防止剤を、酸化防止剤（B）としてEVOH樹脂組成物に配合した場合、EVOH樹脂（A）の熱劣化を防止するのみにとどまらず、EVOH樹脂（A）の熱分解により生成するアルデヒドを捕捉する効果もあり、分解ガスの発生を低減することで成形時の気泡の発生を抑制することができる。また、アルデヒドを捕捉することにより、本発明のEVOH樹脂組成物を、例えば、食品包装容器材料として用いた際に、アルデヒドによる臭気の内容物の味覚を損ねるという問題も改善されることとなる。

[0034] 上記ヒンダードアミン系酸化防止剤としては、好ましくは、ピペリジン誘導体があげられる。特に、4位に置換基を有する2,2,6,6-テトラアルキルピペリジン誘導体が好ましく用いられる。上記4位の置換基としては、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基があげられる。

[0035] また、上記ヒンダードアミン系酸化防止剤における、ヒンダードアミン基のN位にはアルキル基が置換していてもよいが、水素原子が結合しているも

のを用いる方が熱安定効果に優れ好ましい。

[0036] 上記ヒンダードアミン系酸化防止剤としては、具体的には、例えば、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート(BASF社製「TINUVIN 770」: 融点81-85℃、分子量481)、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケートおよび1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルセバケート(混合物)(BASF社製「TINUVIN 765」: 液状化合物、分子量509)、コハク酸ジメチル・1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン重縮合物(BASF社製「TINUVIN 622LD」: 融点55-70℃、分子量3100-4000)、N, N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン・2, 4-ビス[N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ]-6-クロロ-1, 3, 5-トリアジン縮合物(BASF社製「CHIMASSORB 119FL」: 融点130-140℃、分子量2000以上)、ポリ[[6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル][(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]ヘキサメチレン[(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]](BASF社製「CHIMASSORB 944LD」: 融点100-135℃、分子量2000-3100)、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)[[3, 5-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]メチル]ブチルマロネート(BASF社製「TINUVIN 144」: 融点146-150℃、分子量685)、N, N'-1, 6-ヘキサンジイルビス{N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)-ホルムアミド}(BASF社製「UVINUL 4050H」: 融点157℃、分子量450)、BASF社製「UVINUL 5050H」(融点104-112℃、分子量約3500)等があげられる。

[0037] 本発明においては、上記酸化防止剤(B)としては、単独で用いてもよい

し、構造、組成、分子量等の異なる酸化防止剤（B）を2種類以上併せて用いることもできる。また、上記酸化防止剤（B）の性状としては、粉末状、顆粒状、液体状、ペースト状、エマルジョン状等、任意の形態のものが使用可能である。

[0038] 上記酸化防止剤（B）の融点は、通常200℃以下、好ましくは170℃以下である。なお、上記酸化防止剤（B）の融点の下限は、通常30℃である。酸化防止剤（B）の融点が高すぎる場合には、酸化防止剤（B）が押出機内で溶融しないため、成形物中に酸化防止剤（B）が局在化し品質が低下するおそれがある。

[0039] また、上記酸化防止剤（B）の分子量は、通常100～8000である。好ましくは200～6000であり、特に好ましくは300～4000である。酸化防止剤（B）の分子量が低すぎる場合には、得られる成形物の表面から酸化防止剤（B）がブリードアウトするおそれがあり、分子量が高すぎる場合には、成形物中に酸化防止剤（B）が局在化し品質が低下するおそれがある。

[0040] 上記酸化防止剤（B）の含有量は、EVOH樹脂組成物の重量あたり、通常1～30000ppmであり、好ましくは100～10000ppmであり、特に好ましくは1000～5000ppmである。含有量が小さすぎると、耐劣化性が低下する傾向がみられ、含有量が大きすぎると、酸化防止剤（B）が成形物の表面からブリードアウトする傾向がみられる。

なお、上記酸化防止剤（B）として、構造、組成、分子量等の異なる酸化防止剤（B）を2種類以上併せて用いる場合は、その総重量（総含有量）が上記の範囲にあればよい。

[0041] 上記酸化防止剤（B）の、EVOH樹脂組成物の重量あたりの含有量は、つぎのようにして測定することができる。まず、EVOH樹脂組成物を凍結粉砕したサンプル1gを、抽出溶媒にて抽出し、かかる抽出液を定容し、液体クロマトグラフィー紫外分光検出器を用いて測定する。別途、酸化防止剤（B）の標準溶液から検量線を作成し、絶対検量線法によって、酸化防止剤（

B)の含有量を定量することができる。

[0042] [鉄化合物 (C)]

本発明のEVOH樹脂組成物は、EVOH樹脂(A)、酸化防止剤(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を特徴とする。本発明のEVOH樹脂組成物は、上記のような構成を有するため、耐劣化性に優れるようになる。

[0043] 本発明のEVOH樹脂組成物が、優れた耐劣化性を備えるのは、つぎのような理由によるものと推測される。一般的にEVOH樹脂は、熱劣化によって着色が発生する。これは、熱によりEVOH樹脂が劣化してラジカルが発生し、EVOH樹脂が有する水酸基が脱水し、EVOH樹脂の主鎖に二重結合が生成し、かかる部位が反応起点となり脱水が促進され、共役ポリエン構造を形成するためと考えられる。

また、通常、鉄は、2価および3価のイオンとして存在することが可能である。

そして、本発明では、特定微量の鉄化合物(C)とともに上記酸化防止剤(B)と併用することにより、併用する酸化防止剤(B)がしばしば3価の鉄イオンを還元して、2価の鉄イオンが生成し、かかる2価の鉄イオンが、既にラジカルを捕捉した酸化防止剤(B)を再び還元することにより上記酸化防止剤(B)の活性を取り戻すというサイクルが生起しているためと推測される。

[0044] また、鉄化合物(C)を含有する場合、鉄イオンにより製品が着色すると考えられるため、通常、当業者であれば上記鉄化合物(C)の使用は避けることが技術常識である。しかしながら、本発明では、そのような技術常識に反して、特定微量の鉄化合物(C)を酸化防止剤(B)とともに併用する場合に、耐劣化性に優れたEVOH樹脂組成物が得られることを見出したのである。

[0045] 上記鉄化合物(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。

[0046] 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。

[0047] 本発明の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0.01～20ppmであることを特徴とするものである。かかる鉄化合物（C）の含有量は、好ましくは0.03～5ppm、特に好ましくは0.05～0.8ppmであり、殊に好ましくは0.05～0.4ppmである。鉄化合物（C）の含有量が少なすぎると耐劣化性の向上効果が不十分となる傾向があり、逆に多すぎると成形物が着色する傾向がある。

[0048] ここで、鉄化合物（C）の含有量は、EVOH樹脂組成物を粉碎した測定用サンプル0.5gを赤外線加熱炉で灰化处理（酸素気流中650℃、1時間）後、残った灰分を酸溶解し純水で定容したものを試料溶液として、ICP-MS（Agilent Technologies社製、7500ce型；標準添加法）で測定することにより求めることができる。

[0049] 本発明のEVOH樹脂組成物は、上記鉄化合物（C）の金属換算含有量に対する酸化防止剤（B）含有量の、重量比率〔酸化防止剤（B）の含有量／鉄化合物（C）の金属換算含有量〕が、通常、0.2～50000であり、好ましくは1～50000であり、特に好ましくは500～45000、殊に好ましくは5000～40000である。かかる値が大きすぎる場合熱安

定性を妨げるという傾向があり、小さすぎる場合成形物が着色する傾向がある。

[0050] [その他の熱可塑性樹脂]

本発明の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(たとえば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。

[0051] 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-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、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-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。

[0052] [その他の配合剤]

また、本発明の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、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、ヘキサングリコ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、光触媒酸化チタン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、ハイドロキノン、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、ビス-サリチルアルデヒド-イミンコバルト、テトラエチレンペンタミンコバルト、コバルト-シッフ塩基錯体、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-コバルト錯体等の含窒素化合物と鉄以外の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遷移金属との配位結合体（例えば、メタキシレンジアミン（MXD）ナイロンとコバルトの組合せ）、三級水素含有樹脂と鉄以外の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鉄以外の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。

[0053] [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。

[0054] 上記ドライブレンド法としては、例えば (i) EVOH樹脂 (A) ペレットおよび酸化防止剤 (B) と、鉄化合物 (C) 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。

[0055] 上記溶融混合法としては、例えば、(ii) EVOH樹脂 (A) ペレットおよび酸化防止剤 (B) と、鉄化合物 (C) 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、酸化防止剤 (B) および鉄化合物 (C) 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。

[0056] 上記溶液混合法としては、例えば、(iv) 市販のEVOH樹脂 (A) のペレットを用いて溶液を調製し、ここに酸化防止剤 (B) と鉄化合物 (C) と

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)に酸化防止剤(B)と鉄化合物(C)とを含有させた後、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。

[0057] 上記含浸法としては、例えば(vi) EVOH樹脂(A)ペレットを、酸化防止剤(B)および鉄化合物(C)を含有する水溶液と接触させ、EVOH樹脂(A)ペレット中に、酸化防止剤(B)および鉄化合物(C)を含有させた後、乾燥する方法等をあげることができる。

[0058] 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EVOH樹脂組成物が得られる点で、溶融混合法が好ましく、特に上記(ii)の方法が好ましい。

[0059] なお、上記各方法によって得られる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短径が通常1~10mm、好ましくは2~6mmであり、更に好ましくは2.5~5.5mmであり、長径は通常1.5~30mm、好ましくは3~20、更に好ましくは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。

[0060] 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。

[0061] また、上記 (vi) の方法で用いられる鉄化合物を含有する水溶液としては、上記鉄化合物の水溶液や、各種薬剤を含む水に鉄鋼材料を浸漬することで鉄イオンを溶出させた水溶液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。浸漬後の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。

[0062] 本発明のEVOH樹脂組成物ペレットの含水率は、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。

[0063] なお、本発明におけるEVOH樹脂組成物ペレット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樹脂組成物ペレットの乾燥前重量 (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。

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

[0064] また、本発明のEVOH樹脂組成物の耐劣化性は、重量減少割合によって評価することができ、本発明のEVOH樹脂組成物における重量減少割合は、通常0.7～1.1%であり、好ましくは0.8～1.0%であり、特に好ましくは0.9%である。重量減少割合の数値が小さすぎる (重量減少が少なすぎる) と、EVOH樹脂組成物がほとんど分解せず、熔融成形時に経時的に増粘し、ロングラン成形性が低下する傾向があり、重量減少割合の数値が大きすぎる (重量減少が多すぎる) と、EVOH樹脂組成物が分解し

ざていることを表し、EVOH樹脂組成物の分解に起因するガス等により発泡し、成形品等の外観に悪影響を生じさせる傾向がある。

[0065] なお、上記重量減少割合は、1～5mm角に粉碎したEVOH樹脂組成物の粉碎品5mgを、熱重量測定装置（Perkin Elmer社製、Pyris 1 TGA）を用いて、窒素雰囲気下、気流速度：20mL／分、温度：230℃、時間：1時間の条件下で測定して得られる、加熱前後の重量から下記式より算出する。

$$\text{重量減少割合 (\%)} = [(\text{加熱前重量} - \text{加熱後重量}) / \text{加熱前重量}] \times 100$$

[0066] 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、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）、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、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。

[0067] このようにして得られた本発明の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、本発明のEVOH樹脂組成物には、本発明のEVOH樹脂組成物に用いられる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。

[0068] そして、かかる成形物としては、本発明のEVOH樹脂組成物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。

[0069] [多層構造体]

本発明の多層構造体は、上記本発明の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樹脂組成物からなる層（以下、単に「EVOH樹脂組成物層」と称する。）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、「基材樹脂」と称する。）と積層することで、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。

[0070] 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。

[0071] 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。

[0072] 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樹脂組成物と基材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。

[0073] 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。

[0074] 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。

[0075] 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。

[0076] 本発明のＥＶＯＨ樹脂組成物と上記基材樹脂との積層（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、本発明の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、基材樹脂層に本発明の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。

[0077] 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。

[0078] 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。

[0079] また、場合によっては、本発明の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。

[0080] 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10～5000 μ m、好ましくは30～3000 μ m、特に好ましくは50～2000 μ mである。EVOH樹脂組成物層は通常1～500 μ m、好ましくは3～300 μ m、特に好ましくは5～200 μ mであり、基材樹脂層は通常5～3000 μ m、好ましくは10～2000 μ m、特に好ましくは20～1000 μ mであり、接着性樹脂層は、通常0.5～250 μ m、好ましくは1～150 μ m、特に好ましくは3～100 μ mである。

[0081] 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1／99～50／50、好ましくは5／95～45／55、特に好ましくは10／90～40／60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10／90～99／1、好ましくは20／80～95／5、特に好ましくは50／50～90／10である。

[0082] 上記のようにして得られたフィルム、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。さらには、本発明のEVOH樹脂組成物からなる層は、耐劣化性に優れることから、サイレージフィルム、マルチフィルム等の農業用材料として特に有用である。

[0083] 〔多層パイプ〕

本発明の多層パイプは、上記本発明のEVOH樹脂組成物からなる層を有する多層構造のパイプである。本発明のEVOH樹脂組成物からなる層は、

本発明のEVOH樹脂組成物以外の樹脂を主成分とする他の樹脂組成物からなる層と積層することで、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。

[0084] 本発明の多層パイプは、上記EVOH樹脂組成物が、主として上記EVOH樹脂(A)から構成されているため、ガスバリア性に優れている。また、上記多層パイプは、長時間高温に曝されてもEVOH樹脂組成物からなる層が耐劣化性に優れているため、長期間の高温での使用でも、上記EVOH樹脂組成物からなる層(EVOH樹脂組成物層)において酸化劣化によるクラックの発生が抑制されることとなる。このような特性を備えることから、本発明の多層パイプは、例えば、温水循環用パイプおよび地域冷暖房用の断熱多層パイプとして好適に使用することができる。

[0085] 本発明の多層パイプの層構成としては、上記多層構造体の層構成を採用することができる。そして、上記多層パイプの一例として、例えば、温水循環用パイプとして用いる場合には、最外層に本発明のEVOH樹脂組成物からなる層、中間層に接着性樹脂を用いて形成される層、最内層に熱可塑性樹脂を用いて形成される層の、EVOH樹脂組成物層／接着性樹脂層／熱可塑性樹脂層の層構造を備えた3層構造の多層パイプが一般的に採用される。上記熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリオレフィン、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテン等があげられる。なかでもポリエチレン、特に高密度ポリエチレンが好適である。また、上記接着性樹脂としては、前述の多層構造体において使用される接着性樹脂と同様、例えば、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。

[0086] 本発明の多層パイプを床暖房パイプ等の温水循環用パイプとして用いる場合には、ガスバリア性の観点から、上述のように、本発明のEVOH樹脂組成物からなる層を最外層に配置することが好ましい。すなわち、本発明の多層パイプは、ガスバリア性に優れ、さらには耐劣化性にも優れた本発明のE

V O H樹脂組成物からなる層を最外層に配置することにより、多層パイプとしてのバリア性の点から有利となる。また、上記多層パイプは、空気と直接接触する最外層の成形材料として、耐劣化性に優れた本発明のE V O H樹脂組成物を用いることから、良好なバリア性を備え、かつ酸化劣化によるクラック発生が抑制された多層パイプとすることが可能となる。

[0087] つぎに、上記多層パイプの製造方法について説明する。

本発明の多層パイプは、例えば、架橋ポリオレフィン等の熱可塑性樹脂からなる単層パイプの外周面上に本発明のE V O H樹脂組成物と接着性樹脂を共押出コーティングすることにより製造することができる。上記単層パイプの外周面上に本発明のE V O H樹脂組成物と接着性樹脂の共押出コーティングを行なう際には、単に単層パイプの外周面上に本発明のE V O H樹脂組成物と接着性樹脂の溶融したフィルムをコートしてもよいが、上記単層パイプとコート層の間の接着力が不十分となる場合があり、長期間の使用中にコート層が剥離してガスバリア性を失う可能性がある。このようなことから、共押出コーティングを行なう前に、予め単層パイプの外周表面をフレイム処理およびコロナ放電処理の少なくとも一方にて表面処理することが好ましい。

[0088] 本発明の多層パイプを製造するための他の多層成形方法としては、層成形材料の種類に対応する数（層の数）の押出機を用いて、上記押出機内で溶融された層成形材料の流れを重ねあわせた層状態で同時押出成形する、いわゆる共押出成形により製造する方法があげられる。また、ドライラミネーション等の多層成形方法も採用することができる。

[0089] 本発明の多層パイプの製造方法は、成形直後に10～70℃の水で冷却を行う工程を経由することが好ましい。すなわち、溶融成形後、本発明のE V O H樹脂組成物からなる層が固化する前に10～70℃の水で冷却することにより、上記E V O H樹脂組成物からなる層を固化させることが好ましい。上記冷却水の温度はより好ましくは15～60℃、特に好ましくは20～50℃である。冷却水の温度が低すぎると、続く二次加工工程において多層パイプを屈曲させる場合に、屈曲部において本発明のE V O H樹脂組成物から

なる層に歪みによるクラックが生じやすい傾向がみられる。また、冷却水の温度が高すぎても、二次加工の際に屈曲部において本発明のEVOH樹脂組成物からなる層に歪みによるクラックが生じやすい傾向がみられる。

[0090] 上記の方法にて得られた多層パイプを二次加工することにより、各種成形体を得ることができる。二次加工法としては、特に限定するものではなく公知の二次加工法を適宜用いることができる。例えば、多層パイプを80～160℃に加熱した後、所望の形に変形させた状態で、1分～2時間固定することにより加工する方法等があげられる。

[0091] 上記のようにして得られた本発明の多層パイプは、本発明のEVOH樹脂組成物からなる層を有するため、耐劣化性に優れるものである。したがって、本発明の多層パイプは、温水循環用パイプ等として特に有用である。

実施例

[0092] 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。

[0093] 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%、MFR3.9g/10分(210℃、荷重2160g)のエチレンービニルアルコール共重合体

[0094] [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0.5gを赤外線加熱炉で灰化处理(酸素気流中650℃、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 7500ce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0ppmであった。

[0095] [実施例1]

EV OH樹脂 (A) のペレット 100 部、酸化防止剤 (B) としてペンタエリスリチルーテトラキス (3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート) (BASF 社製「IRGANOX 1010」、分子量 1178) 0.3 部、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%) 0.00034 部 (EV OH 樹脂組成物の重量あたり金属換算にて 0.1 ppm) をプラストグラフ (ブラベンダー社製) にて、230℃において 5 分間予熱したのち 5 分間溶融混練した。得られた EV OH 樹脂組成物を、粉碎機 (ソメタニ産業社製 型式: SKR16-240) にて 650 rpm にて粉碎して粉碎物を得た。かかる粉碎物は、1~5 mm 角の小片であった。

[0096] 〔実施例 2〕

実施例 1 において、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%) の配合量を 0.00034 部 (EV OH 樹脂組成物の重量あたり金属換算にて 1 ppm) に変更した以外は、実施例 1 と同様にして EV OH 樹脂組成物および粉碎物を得た。

[0097] 〔実施例 3〕

実施例 1 において、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%) の配合量を 0.0034 部 (EV OH 樹脂組成物の重量あたり金属換算にて 10 ppm) に変更した以外は、実施例 1 と同様にして EV OH 樹脂組成物および粉碎物を得た。

[0098] 〔実施例 4〕

実施例 1 において、酸化防止剤 (B) の配合量を 0.03 部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして EV OH 樹脂組成物および粉碎物を得た。

[0099] 〔比較例 1〕

実施例 1 において、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%) を配合しなかった。それ以外は実施例 1 と同様にして EV OH 樹脂組成物および粉碎物を得た。

[0100] つぎに、下記に示す方法により実施例 1~4 および比較例 1 にて得られた

EVOH樹脂組成物の耐劣化性評価を行なった。その結果を下記の表1に示す。

[0101] [耐劣化性評価]

上記で得られたEVOH樹脂組成物の粉碎物を5mg用い、熱重量測定装置(Perkin Elmer社製、Pyris 1 TGA)により、窒素雰囲気下、気流速度:20mL/分、温度:230℃、時間:1時間の条件下での加熱前後の重量から下記式より、重量減少割合を算出した。

$$\text{重量減少割合}(\%) = [(\text{加熱前重量} - \text{加熱後重量}) / \text{加熱前重量}] \times 100$$

得られた重量減少割合の小数点第2位を四捨五入し、下記の評価基準に基づいて、耐劣化性を評価した。

A: 0.9% 耐劣化性に特に優れる

B: 0.8%、または、1.0% 耐劣化性に非常に優れる

C: 0.7%、または、1.1% 耐劣化性に優れる

D: 0.6% 耐劣化性に劣る

E: ~0.5%、または、1.2%以上~ 耐劣化性に非常に劣る

[0102]

[表1]

	酸化防止剤(B)		金属換算での 鉄化合物(C) の含有量 (ppm)	酸化防止剤(B) の含有量／金属 換算での鉄化合 物(C)の含有量	耐劣化性評価	
	種類	含有量 (ppm)			重量 減少割合 (%)	評価
実施例1	IRGANOX 1010	3000	0.1	30000	0.9	A
実施例2	IRGANOX 1010	3000	1	3000	1.1	C
実施例3	IRGANOX 1010	3000	10	300	1.0	B
実施例4	IRGANOX 1010	300	0.1	3000	0.7	C
比較例1	IRGANOX 1010	3000	—	—	1.3	E

[0103] 上記結果、鉄化合物（C）を含有せず、酸化防止剤（B）のみ配合された比較例1品は、重量減少割合が1.3%であった。一方、酸化防止剤（B）および特定微量の鉄化合物（C）を含有する実施例1～4で得られたEVOH樹脂組成物は、上記比較例1品に比べて、耐劣化性評価結果が良好で耐劣化性に優れていることがわかる。すなわち、酸化防止剤（B）および特定微量の鉄化合物（C）を含有する実施例1～4品は、成形物を長時間高温に曝

すような厳しい条件下においても、成形品の劣化が抑制されることは明らかである。

[0104] 上記耐劣化性は特定条件下での加熱前後の重量減少割合を意味する。したがって、かかる値が大きいEVOH樹脂組成物を、例えばパイプ成形材料に用いる場合はクラックの原因となり破損交換の頻度が高くなり、また、例えばフィルム成形材料に用いる場合はEVOH樹脂組成物層の寸法変化による層剥離や皺、たるみ等、取扱い性が悪化する等の恐れが生じる。したがって、かかる耐劣化性評価における数値の差は、実際の製品に対する品質評価としては非常に大きな差となって現れると推察される。

[0105] 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

[0106] 本発明のEVOH樹脂組成物は、耐劣化性に優れていることから、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、医薬品等の各種の包装材料として有用である。そして、本発明のEVOH樹脂組成物からなる層は、耐劣化性に優れることから、サイレージフィルム、マルチフィルム等の農業用材料として特に有用である。さらには、温水循環用に用いる多層構造のパイプの層成形材料としても特に有用である。