

## 明 細 書

発明の名称：

エチレンービニルアルコール共重合体組成物およびその製造方法、ならびにペレット、フィルムおよびその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、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）組成物、およびEVOH樹脂組成物の製造方法、ならびにペレット、フィルムおよびその製造方法に関する。

### 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。

[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り、熔融成形時に着色の問題が起こりやすい。

[0004] 前記の課題に対し、例えば特許文献1では、EVOH樹脂（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質量部に対して0.05質量部以下、（C）の含有量が金属換算で（A）100質量部に対して0.001～0.02質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開示されている。

[0005] また、特許文献2では、ポリアリーレンスルフィド（A）100重量部に対し、EVOH樹脂（B）1～50重量部、アミノ基、エポキシ基、カルボキシル基からなる群より選択される少なくとも1種以上の官能基を両末端に

有する変性ポリシロキサン化合物（C 1）および／または分子内にイソシアネート基を2個以上有するポリイソシアネート化合物（C 2）のいずれか1種である相溶化剤（C）1～25重量部、水酸化マグネシウム（D）30～250重量部、並びに、繊維状充填材（E）15～250重量部を含むポリアリーレンスルフィド系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、耐トラッキング性などの電気特性に優れるのみならず、特に靱性にも優れ、さらには機械的強度、溶融流動性、金型離型性、および成形品外観にも優れることから、電気・電子部品または自動車電装部品などの電気部品用途に有用であることが開示されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0006] 特許文献1：特開平11-106592号公報

特許文献2：特開2013-82792号公報

#### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0007] 前記特許文献1に開示の技術は、溶融押出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るものである。しかし、近年、押出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の要求に伴って、押出成形装置が高機能化する傾向がある。そのため、高機能化により複雑化した押出成形装置内で樹脂が熱劣化して製品の生産性（ロングラン性）が低下する傾向があり、さらなる改善が求められている。

[0008] 前記特許文献2に開示の技術は、特に靱性にも優れ、さらには機械的強度、溶融流動性、金型離型性、および成形品外観にも優れるものである。しかし、射出成形における溶融流動性等を改善するものの、溶融押出成形においては加工性が悪く、改善の余地があった。

[0009] そこで、本発明ではこのような背景の下において、製膜中の樹脂の過度な劣化を防ぐためEVOH樹脂と加工機表面（バレル、ダイス等）との金属密着性を低減し、ロングラン性および製膜性に優れたEVOH樹脂組成物を提供する。

#### 課題を解決するための手段

[0010] しかるに、本発明者らはかかる事情に鑑み鋭意研究を重ねた結果、EVOH樹脂を含む樹脂組成物に、シリコーン混和物を含有させることで、フィルム製膜時の金属密着性が低減され、ロングラン性および製膜性が改善することを見出した。

[0011] すなわち、本発明は、以下の態様を有する。

[1]

エチレンービニルアルコール共重合体（A）とシリコーン混和物（B）とを含有するエチレンービニルアルコール共重合体組成物であって、前記シリコーン混和物（B）が25℃にて固体である、エチレンービニルアルコール共重合体組成物。

[2]

前記シリコーン混和物（B）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）と前記シリコーン混和物（B）の総質量に対して0.01～5質量%である、[1]に記載のエチレンービニルアルコール共重合体組成物。

[3]

前記シリコーン混和物（B）がシリコーンと乾式シリカとを含有する、[1]または[2]に記載のエチレンービニルアルコール共重合体組成物。

[4]

前記乾式シリカに対する前記シリコーンの質量比（シリコーン／乾式シリカ）が90／10～50／50である、[3]に記載のエチレンービニルアルコール共重合体組成物。

[5]

前記乾式シリカがフュームドシリカである、〔３〕または〔４〕に記載のエチレンービニルアルコール共重合体組成物。

〔６〕

前記シリコン混和物（Ｂ）が２５０℃にて固体である、〔１〕～〔５〕のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール共重合体組成物。

〔７〕

エチレンービニルアルコール共重合体（Ａ）とシリコン混和物（Ｂ）とを含有する組成物原料を熔融混合する工程を備える、エチレンービニルアルコール共重合体組成物の製造方法であって、前記シリコン混和物（Ｂ）が２５℃にて固体である、エチレンービニルアルコール共重合体組成物の製造方法。

〔８〕

〔１〕～〔６〕のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール共重合体組成物を含む、ペレット。

〔９〕

〔１〕～〔６〕のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール共重合体組成物を含む、フィルム。

〔１０〕

フィルム中での前記シリコン混和物（Ｂ）の分散最大径が０．１～３μmである、〔９〕に記載のフィルム。

〔１１〕

〔８〕に記載のペレットを熔融成形する工程を備える、フィルムの製造方法。

## 発明の効果

[0012] 本発明のＥＶＯＨ樹脂組成物は、製膜中の樹脂の過度な劣化を防ぐためＥＶＯＨ樹脂と加工機表面との金属密着性を低減し、ロングラン性および製膜性に優れる。

## 発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の実施形態例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施形態に限定されない。

[0014] なお、本明細書において「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より大きい」または「好ましくはYより小さい」の意も包含する。

また、「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、「Xより大きいことが好ましい」または「Y未満であることが好ましい」旨の意も包含する。

なお、本明細書において、「xおよび／またはy（x，yは任意の構成または成分）」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、という3通りの組合せを意味するものである。

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] ＜EVOH樹脂組成物＞

本発明の一実施態様に係るEVOH樹脂組成物（以下、「本EVOH樹脂組成物」と称する）は、EVOH樹脂（A）を主成分とし、シリコン混和物（B）を含有するものである。

すなわち、本EVOH樹脂組成物は、ベース樹脂がEVOH樹脂（A）であり、本EVOH樹脂組成物における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、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樹脂であり、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挙げられるが、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(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。

[0019] 前記EVOH樹脂(A)におけるエチレン構造単位の含有量は、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。前記エチレン構造単位の含有量は、ビニルエステル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、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。

[0020] 前記EVOH樹脂(A)におけるケン化度は、通常90～100モル%、好ましくは95～100モル%、特に好ましくは99～100モル%である。前記ケン化度は、エチレンービニルエステル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、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(但し、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。

[0021] 前記EVOH樹脂(A)における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溶融押出しが困難となる傾向がある。

前記MFRは、EVOH樹脂(A)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。

[0022] 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(A)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-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 $\alpha$ -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-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挙げられる。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。

[0023] なかでも、ヒドロキシ基含有 $\alpha$ -オレフィン類が好ましく、特には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 $\alpha$ -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、特には側鎖に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。

[0024] 本実施形態で用いる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(A)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。

[0025] 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EVOH樹脂を用いることもできる。

[0026] 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。用いるEVOH樹脂の変性率が高すぎる場合、熱劣化しやすくなり、ロングラン性が低下する傾向がある。

[0027] さらに、前記EVOH樹脂(A)は、エチレン構造単位の含有量、ケン化度、重合度、共重合成分等が異なるEVOH樹脂の混合物であってもよい。

[0028] [シリコーン混和物(B)]

シリコーン混和物(B)とは、シリコーンを必須成分とする混合物であり、シリコーン(油分)と、熱可塑性樹脂および／またはシリカ等の微粒子担体との混合物をいう。なかでも、シリコーン混和物(B)はシリコーンとシリカ等の微粒子担体との混合物であることが好ましい。

[0029] シリコーン混和物(B)は、融点を有さないものであり、加工時のハンドリングの点から25℃で固体であり、製膜性の点から、250℃の高温においても固体であることが好ましい。シリコーン混和物(B)は加工時のハンドリングの点からペレット形状であることが好ましく、25~250℃においてペレット状の固体形状であることが好ましい。シリコーン混和物(B)が25℃で液体となると、樹脂組成物中でのシリコーン混和物(B)の分散性が悪く、本発明の効果が得られにくい傾向がある。

シリコーン混和物（Ｂ）のペレット径は、樹脂組成物中でのシリコーン混和物（Ｂ）の分散性の点から０．５～１０ｍｍであることが好ましく、より好ましくは１～６ｍｍである。

[0030] （シリコーン）

シリコーン混和物（Ｂ）の必須成分であるシリコーンとしては、特に制限されるものではなく、具体的には、ポリジメチルシロキサン、ポリフェニルメチルシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサン、これらの混合物等が挙げられ、なかでもポリジメチルシロキサン、ポリフェニルメチルシロキサンが好ましく、より好ましくはポリジメチルシロキサンである。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。

[0031] また、ＥＶＯＨ樹脂（Ａ）との親和性を考慮し、変性シリコーンを用いてもよい。変性シリコーンとしては、例えば、ポリ（ジオルガノシロキサン）の官能基の一部（側鎖または末端）をクロロフェニル基、アルキル基、脂肪酸エステル基、ヒドロキシ基、ニトリル基、カルボキシ基、アミノ基、エポキシ基、フルオロアルキル基、等で置換した変性シリコーンが挙げられる。

[0032] シリコーンは、未変性シリコーン、変性シリコーンをそれぞれ単独で用いてもよく、未変性シリコーンおよび／または変性シリコーンを２種以上併せて用いてもよいが、変性シリコーンは、高温の押出条件下では架橋により増粘しロングラン性が悪くなる傾向があることから、未変性シリコーンを用いることが好ましい。

[0033] シリコーンは、金属密着性低減効果と共にＥＶＯＨ樹脂（Ａ）表面へのブリードアウトによるべたつき感を低減できる点から、粘度が $1 \times 10^5 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上の高分子量シリコーン、および／または、重量平均分子量（ $M_w$ ）が $400000 \sim 700000$ 程度の高分子量シリコーンを用いることが好ましい。

[0034] 高分子量シリコーンは、石油系のオイルに比べて温度変化に対する動粘度の変化が小さく、温度を上げてても粘度が下がらず他の材料に分散し難いことがあるため、粘度の高い高分子量シリコーンオイルを均一分散させる観点か

ら、また、樹脂へ添加する際の作業性向上の観点から、予め熱可塑性樹脂および／またはシリカ等の微粒子担体等と混合したペレット状のマスターバッチを用いることが好ましい。

[0035] 例えば上述のシリコーンをシリカ（二酸化ケイ素）等といった微粒子担体に担持させたものを用いることができる。シリカ以外の担体としては、炭酸カルシウム、炭酸バリウム等の炭酸塩、ケイ酸カルシウム、ケイ酸バリウム、ケイ酸マグネシウム等のケイ酸塩、リン酸カルシウム、リン酸バリウム、リン酸マグネシウム、リン酸ジルコニウム、アパタイト等のリン酸塩、アルミナ等の金属酸化物、黒鉛、ゼオライト、層状粘土鉱物等、ポリエチレン、ポリウレタン、セルロース、ポリアミド、ポリビニルホルマール、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、尿素樹脂等が挙げられる。これらは1種または2種以上を併せて用いることができる。

[0036] 前記シリカ粒子としては、例えば、ヒュームドシリカ、焼成シリカ、熔融シリカ等の乾式シリカ、沈殿シリカ、微粉碎シリカ、焼成シリカ等が挙げられ、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。なかでも担体として乾式シリカであることが分散性の点から好ましく、フュームドシリカがより好ましい。

シリコーンを乾式シリカに担持させたものの市販品として、例えば、旭化成ワッカーシリコーン社製のGENIOPLASTTM PELLET S等が挙げられる。

[0037] シリカ粒子の平均粒径は通常10～400nmであり、好ましくは30～100nmの範囲である。なお、ここで用いる平均粒径は、市販のレーザー回折・散乱式粒度分布測定装置を用いて、レーザー回折・散乱法による粒度分布の測定値から、累積分布によるメディアン径（d50、体積基準）として求めることができる。

また、シリコーン混和物（B）に含まれる乾式シリカに対するシリコーンの含有比率（シリコーンオイル／乾式シリカ）は、製膜性の点から90／10～50／50であることが好ましく、より好ましくは85／25～60／40、さらに好ましくは80／20～70／30である。

[0038] これらシリコン混和物（B）は1種の使用でもよく、また2種以上を併用してもよい。

[0039] シリコン混和物（B）の含有量は、エチレンービニルアルコール共重合体（A）とシリコン混和物（B）の総質量に対して0.01～5質量%であることが好ましく、より好ましくは0.05～4質量%であり、好ましくは0.1～3質量%である。多すぎると熔融時の樹脂粘度が低下し、流動性が高くなりすぎることでベントアップや吐出不良が生じる傾向があり、少なすぎると金属密着性低減効果が得られず、ロングラン性が悪くなる傾向がある。

[0040] 前記シリコン混和物（B）の含有量は、ケイ素換算で公知の分析方法にて測定することができる。例えば、本EVOH樹脂組成物を一定量秤量した後、融剤と混合し、加熱溶解したものを水に溶解させて検液とし、モリブデン青吸光高度法にてケイ素量を定量することで測定することができる。また、より簡便な方法として、本EVOH樹脂組成物を水／アルコール溶媒にてEVOH樹脂のみを加熱溶解させ、その後の熱時濾過により得られた残渣質量からシリコン混和物（B）の含有量を測定することができる。

[0041] [ホウ素化合物]

本EVOH樹脂組成物には、熔融成形時の経時的な増粘を抑制する効果をより高めることができる点から、さらにホウ素化合物を含有することが好ましい。

[0042] 前記ホウ素化合物としては、ホウ酸またはその金属塩が挙げられ、例えば、ホウ酸、ホウ酸カルシウム、ホウ酸コバルト、ホウ酸亜鉛（四ホウ酸亜鉛、メタホウ酸亜鉛等）、ホウ酸アルミニウム・カリウム、ホウ酸アンモニウム（メタホウ酸アンモニウム、四ホウ酸アンモニウム、五ホウ酸アンモニウム、八ホウ酸アンモニウム等）、ホウ酸カドミウム（オルトホウ酸カドミウム、四ホウ酸カドミウム等）、ホウ酸カリウム（メタホウ酸カリウム、四ホウ酸カリウム、五ホウ酸カリウム、六ホウ酸カリウム、八ホウ酸カリウム等）、ホウ酸銀（メタホウ酸銀、四ホウ酸銀等）、ホウ酸銅（ホウ酸第2銅、

メタホウ酸銅、四ホウ酸銅等)、ホウ酸ナトリウム(メタホウ酸ナトリウム、二ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム、五ホウ酸ナトリウム、六ホウ酸ナトリウム、八ホウ酸ナトリウム等)、ホウ酸鉛(メタホウ酸鉛、六ホウ酸鉛等)、ホウ酸ニッケル(オルトホウ酸ニッケル、二ホウ酸ニッケル、四ホウ酸ニッケル、八ホウ酸ニッケル等)、ホウ酸バリウム(オルトホウ酸バリウム、メタホウ酸バリウム、二ホウ酸バリウム、四ホウ酸バリウム等)、ホウ酸ビスマス、ホウ酸マグネシウム(オルトホウ酸マグネシウム、二ホウ酸マグネシウム、メタホウ酸マグネシウム、四ホウ酸三マグネシウム、四ホウ酸五マグネシウム等)、ホウ酸マンガン(ホウ酸第1マンガン、メタホウ酸マンガン、四ホウ酸マンガン等)、ホウ酸リチウム(メタホウ酸リチウム、四ホウ酸リチウム、五ホウ酸リチウム等)等の他、ホウ砂、カーナイト、インヨーアイト、コトウ石、スイアン石、ザイベリ石等のホウ酸塩鉱物等が挙げられる。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。なかでも、ホウ砂、ホウ酸、ホウ酸ナトリウム(メタホウ酸ナトリウム、二ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム、五ホウ酸ナトリウム、六ホウ酸ナトリウム、八ホウ酸ナトリウム等)が好ましい。

[0043] 前記ホウ素化合物の含有量は、特に限定されないが、含有量の下限は、前記EVOH樹脂(A)に対してホウ素換算で、好ましくは1ppm以上、より好ましくは10ppm以上、特に好ましくは20ppm以上、殊に好ましくは50ppm以上である。含有量の上限は、前記EVOH樹脂(A)に対してホウ素換算で、好ましくは1000ppm以下、より好ましくは500ppm以下、特に好ましくは300ppm以下、殊に好ましくは100ppm以下である。含有量が前記範囲内であることにより、溶融成形時の経時的な増粘を抑制することができる。特定量のホウ素化合物を用いることによって優れた効果が得られる理由は明らかではないが、溶融粘度の調整により樹脂組成物の排出性が高まるためと推測される。

[0044] 前記ホウ素化合物のホウ素換算での含有量は、公知の分析方法にて測定することができる。例えば、本EVOH樹脂組成物を湿式分解後、定容したも

のを検液とし、誘導結合プラズマ発光分析法（ICP-AES）にてホウ素量を定量することができる。

[0045] [その他の熱可塑性樹脂]

本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（例えば本EVOH樹脂組成物の通常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。なお、下限値は通常0質量%である。

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挙げられる。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] [その他の配合剤]

また、本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。前記配合剤としては、例えば、無機複塩（例えばヒドロタルサイト等）、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との組合せ）、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、前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（但し、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。

[0047] [EVOH樹脂組成物の製造方法]

本EVOH樹脂組成物は、前記EVOH樹脂（A）およびシリコーン混和物（B）を、公知の方法、例えばドライブレンド法、溶融混合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）とシリコーン混和物（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。

[0048] 但し、EVOH樹脂（A）およびシリコーン混和物（B）とは相溶しにくいことから、本EVOH樹脂組成物においては、EVOH樹脂（A）のマトリックス中に、シリコーン混和物（B）が微粒子として分散している状態が通常である。

[0049] 前記ドライブレンド法としては、例えば、ペレット状のEVOH樹脂（A）とシリコーン混和物（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挙げられる。

[0050] 前記溶融混合法としては、例えば、（i）ペレット状のEVOH樹脂（A）と、シリコーン混和物（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し、ペレットや成形物を得る方法や、（ii）EVOH樹脂にシリコーン混和物を高濃度に配合したマスターバッチをあらかじめ作製し、溶融したEVOH樹脂（A）に添加して溶融混練し、ペレットや成形物を得る方法等が挙げられる。

[0051] 本EVOH樹脂組成物を得るには、前述のとおり、これら各種の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好ましくは（i）の方法である。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。

[0052] このようにして得られる本EVOH樹脂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(A)の形状、大きさも同様であることが好ましい。

[0053] なお、本EVOH樹脂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が好ましい。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挙げられる。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EVOH樹脂組成

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。

[0054] 本EVOH樹脂組成物は、ペレットの他、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。特に本実施形態においては、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。

[0055] 本EVOH樹脂組成物のアルミニウム板との剥離強度は、シリコーン混和物(B)を含有しない系の剥離強度を100%とした場合、金属密着性を低減させる点から、100%未満となることが好ましく、より好ましくは95%以下、さらに好ましくは90%以下である。下限値としては、通常0%であり、10%以上であることが好ましく、より好ましくは50%以上、さらに好ましくは80%以上である。本EVOH樹脂組成物のアルミニウム板との剥離強度は、例えば、後記実施例に記載の方法を用いることができる。

[0056] 本EVOH樹脂組成物の増粘率は、230℃、50rpm、1時間の条件下におけるシリコーン混和物(B)を含有しない系のトルクを100%とした場合、60~150%の範囲であることが好ましく、より好ましくは70~140%、さらに好ましくは75~130%である。さらに上限値として100%以下であることが好ましく、より好ましくは95%以下、さらに好ましくは90%以下である。本EVOH樹脂組成物の増粘率は、例えば、後記実施例に記載の方法を用いることができる。

[0057] なお、本EVOH樹脂組成物には、本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。

[0058] 本EVOH樹脂組成物は、ペレットや粉末状といった、さまざまな形態の樹脂組成物として調製され、各種の成形体や多層構造体用の材料として提供される。例えば樹脂組成物ペレットを熔融成形する工程を経て成形体が製造される。前記成形体としては、例えば本EVOH樹脂組成物から成形された成形体(例えば単層フィルム)をはじめとして、本EVOH樹脂組成物からなる層を有する多層構造体等が挙げられる。得られたEVOH樹脂組成物が

、フィルム製膜時の金属密着性が低減され、ロングラン性および製膜性に優れることから、得られる成形体および多層構造体もまたこれらに優れるものとなる。成形体としてフィルムを製造した場合には厚みムラもなく外観良好なものが得られる。

[0059] [成形体]

本発明の実施形態の一例にかかる成形体（以下、「本成形体」と称する）は、本EVOH樹脂組成物を成形してなるものである。

[0060] 本成形体の形状としては、例えば、フィルム、シート、テープ、カップ、トレイ、チューブ、ボトル、容器、パイプ、フィラメント、異型断面押出物、各種不定形成形物等が挙げられる。

[0061] また、本樹脂組成物の成形方法には特に制限はなく、一般的な樹脂組成物に適用可能な成形方法であればいずれも適用することができる。成形方法としては、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。

[0062] 本成形体中におけるシリコーン混和物（B）は、EVOH樹脂（A）と相溶せず、成形時も熔融せずに固体であることから、EVOH樹脂（A）のマトリックス中に、シリコーン混和物（B）が分散粒子として微分散する。成形体中にシリコーン混和物（B）が分散粒子として微分散していることから、製膜性に優れる。

[0063] かかる成形体中のシリコーン混和物（B）の分散粒子の形状として、分散粒子の最大径は $3\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $2.5\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $2\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $1.5\mu\text{m}$ 以下である。下限値としては通常 $0.01\mu\text{m}$ 以上であり、 $0.1\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

また、分散粒子の最小径は $2\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $1.5\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $1\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.8\mu\text{m}$ 以下である。下限値としては通常 $0.01\mu\text{m}$ 以上であり、 $0.1\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

さらに、分散粒子の円面積は、 $3.5 \mu\text{m}^2$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $3 \mu\text{m}^2$ 以下であり、さらに好ましくは $2 \mu\text{m}^2$ 以下、特に好ましくは $1.5 \mu\text{m}^2$ 以下である。下限値としては、通常 $0.01 \mu\text{m}^2$ 以上であり、より好ましくは $0.05 \mu\text{m}^2$ 以上である。

シリコーン混和物（B）粒子の最大径、最小径、円面積の測定方法としては、例えば後記実施例に記載の方法を用いることができる。

[0064] [多層構造体]

本発明の一実施形態に係る多層構造体（以下、「本多層構造体」と称する）は、本EVOH樹脂組成物からなる層を備えるものである。本EVOH樹脂組成物からなる層（以下、単に「本EVOH樹脂組成物層」と称する）は、本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」と称することがある）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。

[0065] 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 $\alpha$ -オレフィン（炭素数4～20の $\alpha$ -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 $\alpha$ -オレフィン（炭素数4～20の $\alpha$ -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挙げられる。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。

[0066] 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。

[0067] 本多層構造体の層構成は、本EVOH樹脂組成物層をa (a1、a2、 $\cdots$ )、基材樹脂層をb (b1、b2、 $\cdots$ )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EVOH樹脂組成物と本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。本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。前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。

[0068] 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挙げることができる。前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挙げられる。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。

[0069] 本多層構造体において、本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、接着性樹脂層が本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。

[0070] 前記基材樹脂、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。

[0071] 前記本EVOH樹脂組成物層と前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EVOH樹脂組成物を溶融押出ラミネートする方法、本EVOH樹脂組成物と基材樹脂とを共押出する方法、本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、基材樹脂上に本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挙げられる。これらのなかでも、コストや環境の観点から考慮して、本EVOH樹脂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。

[0072] 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。

[0073] 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。

[0074] 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、前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。

[0075] 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、本多層構造体（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。本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1～150μm、特に好ましくは3～100μmである。

[0076] さらに、本多層構造体における本EVOH樹脂組成物層の基材樹脂層に対する厚みの比（本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、本多層構造体における本EVOH樹脂組成物層の接着性樹脂層に対する厚み比（本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。

[0077] 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挙げられる。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）等が挙げられる。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。

[0078] 本EVOH樹脂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として有用である。

## 実施例

[0079] 以下、実施例により本発明を具体的に説明する。但し、本発明は、以下の実施例により何ら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。

[0080] 実施例に先立って、以下の成分を準備した。

[0081] [EVOH]

・EVOH (A1) : エチレン含有量29モル%、MFR 8 g / 10分 (210℃、荷重2160g)、ケン化度99.7モル%

[0082] [ポリシロキサン化合物]

・シリコーン混和物 (B1) : 旭ワッカーシリコーン社製「GENIOPAST Pellet-S」(マスターバッチ中のポリジメチルシロキサンの含有量約70質量%、ヒュームドシリカの含有量約30質量%、25~250℃で固体、融点：なし)

・シリコーンオイル (B2) : 未変性のポリジメチルシロキサン(ストレートシリコンオイル)、信越化学工業社製「KF-96」、動粘度500 mm<sup>2</sup> / s

・シリコーンオイル (B3) : 未変性のポリジメチルシロキサン(ストレートシリコンオイル)、信越化学工業社製「KF-96H」、動粘度10000 mm<sup>2</sup> / s

[0083] <実施例1>

エチレン含有量29モル%のEVOH (A1) とGENIOPAST Pellet-S (B1) とを、(B1) が (A1) と (B1) の合計量に対して0.2質量%となるようドライブレンドし、混合物を得た。そして、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。つぎに、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EVOH樹脂組成物のペレットを得た。

[0084] [押出条件]

・押出機設定温度(℃) : C1 / C2 / C3 / C4 / C5 / C6

$$= 150 / 200 / 210 / 210 / 210 / 2$$

10

・スクリー回転数：300rpm

[0085] [溶融押出単層フィルムの作製]

得られたEVOH樹脂組成物のペレットから以下の条件で押出することにより、溶融押出単層フィルムを得た。

・押出機：ブラベンダー社製 プラストグラフEC-plus

・スクリー：単軸、20mmφ、フルフライト

・シリンダー部設定温度：190～210℃

・冷却ロール設定温度：80℃

・フィルムの厚み：20μm

[0086] <実施例2～4、比較例1～8>

ポリシロキサン化合物の種類、含有量、動粘度を表1に記載の通りに変更した以外は、実施例1と同様にしてEVOH樹脂組成物のペレットを得た。さらにかかるEVOH樹脂組成物のペレットから実施例1と同様にして溶融押出単層フィルムを得た。

[0087] 得られた実施例1～4、および比較例1～8のEVOH樹脂組成物のペレットおよびかかるペレットから得られた溶融押出単層フィルムを用いて、下記の各種評価を行った。結果を後記の表2に示す。

[0088] [金属密着性評価]

EVOH樹脂組成物ペレットから、真空熱プレス機を用いて厚み1～2mmのシートを作製した。得られたシートから縦10mm×横10mmのサイズの樹脂片を切り取り、2枚のアルミニウム板（純アルミニウム A1050P、縦10cm×横3cm）の長辺方向の端から2cm、短辺方向の端から1.5cmの位置に該EVOH樹脂片を挟み、230℃、圧力3.06kg/cm<sup>2</sup>、加熱時間1分間（余熱3分間、冷却1分間）の条件で熱プレスを実施し、両者を接着することで剥離試験片を得た。

作製した試験片の中心のところでアルミニウム板を開き、両アルミニウム

板をオートグラフ（AGS-H、島津製作所社製）で引張速度100mm／分で反対方向に引っ張り、EVOH樹脂組成物とアルミニウム板との剥離強度（接着力）を求めた。試験数はN＝5で行い、剥離試験力（N）の安定値の平均を求めた。評価結果はBlank（ここでは比較例7）を100%とした時の接着力の低下率（%）で示し、下記基準にしたがった評価を併せて示す。

（評価基準）

◎（Excellent）：金属密着性の優れた低減効果あり（80%以上95%以下）

○（Very good）：過度な金属密着性の低減効果あり（80%未満）

△（Good）：金属密着性の適度な低減効果あり（95%を超え100%未満）

×（Poor）：金属密着性の低減が見られない（100%）

#### [0089] 増粘評価]

ブラベンダー社製のプラストグラフを用いて、230℃、50rpm、1時間の条件でEVOH樹脂組成物ペレットの混練を実施し、評価結果はBlank（ここでは比較例7）の1時間混練時のトルクを100%とした時の増粘率（%）で示し、下記基準にしたがった評価を併せて示す。

（評価基準）

◎（Excellent）：トルクの低減を確認

○（Very good）：Blankと同等

×（Poor）：Blankと比較し顕著な増粘挙動あり

#### [0090] 製膜性]

前記溶融押出単層フィルムを製膜した際の外観を下記基準にしたがいA～E段階で評価した結果を示す。

（評価基準）

A：厚みムラもなく外観良好

B：軽度な厚みムラがあるものの外観良好

- C：製膜時に微細な穴あきを確認
- D：製膜時に1 cm以上の穴あきを確認
- E：全く製膜できない

[0091] [分散粒子径]

得られた前記単層フィルムをマイクロトームを用いて、製膜した流れと並行方向に断面を切り出しサンプルとした。このサンプルをレーザー顕微鏡（オリンパス社製、OLS5000）を用いて2365倍で観察し、断面中に観測された各ポリシロキサン粒子の「最大径、最小径、粒子円面積」を測定し、平均値を求めた。なお、分散粒子径の測定には画像解析ソフトQuick Grainを使用した。

[0092] [表1]

|       | EVOH | ポリシロキサン化合物 |                     |                           |       |
|-------|------|------------|---------------------|---------------------------|-------|
|       |      | 種類         |                     | 動粘度                       | 含有量   |
|       |      |            |                     | (mm <sup>2</sup> /s ,25℃) | (質量%) |
| 実施例 1 | A1   | B1         | GENIOPLAST Pellet-S | 固体                        | 0.2   |
| 実施例 2 | A1   | B1         |                     | 固体                        | 0.5   |
| 実施例 3 | A1   | B1         |                     | 固体                        | 1     |
| 実施例 4 | A1   | B1         |                     | 固体                        | 3     |
| 比較例 1 | A1   | B2         | シリコンオイル             | 500                       | 0.5   |
| 比較例 2 | A1   | B2         |                     | 500                       | 1     |
| 比較例 3 | A1   | B2         |                     | 500                       | 3     |
| 比較例 4 | A1   | B3         |                     | 10000                     | 0.5   |
| 比較例 5 | A1   | B3         |                     | 10000                     | 1     |
| 比較例 6 | A1   | B3         |                     | 10000                     | 3     |
| 比較例 7 | A1   | -          | なし                  | -                         | -     |
| 比較例 8 | A1   | B3         | シリコンオイル             | 10000                     | 5     |

[0093]

[表2]

|       | ペレットでの分析         |                  | フィルムでの分析 |                      |     |                 |
|-------|------------------|------------------|----------|----------------------|-----|-----------------|
|       | 金属密着性<br>低減評価    | 増粘挙動<br>230C, 1h | 製膜性      | ポリシロキサン化合物の<br>分散粒子径 |     |                 |
|       |                  |                  |          | 最大径                  | 最小径 | 円面積             |
|       |                  |                  |          | μm                   | μm  | μm <sup>2</sup> |
| 実施例 1 | ◎ (95%)          | ◎ (88%)          | A        | 0.4                  | 0.3 | 0.2             |
| 実施例 2 | ◎ (90%)          | ◎ (80%)          | A        | 0.5                  | 0.4 | 0.4             |
| 実施例 3 | ◎ (90%)          | ◎ (83%)          | A        | 0.9                  | 0.6 | 0.8             |
| 実施例 4 | ○ (79%)          | ◎ (79%)          | A        | 1.1                  | 0.6 | 1.1             |
| 比較例 1 | ○ (69%)          | ◎ (86%)          | C        | 4.0                  | 0.5 | 3.9             |
| 比較例 2 | ○ (68%)          | ◎ (82%)          | C        | 4.4                  | 0.5 | 4.6             |
| 比較例 3 | ○ (65%)          | ◎ (80%)          | D        | -                    | -   | -               |
| 比較例 4 | ○ (70%)          | ◎ (84%)          | B        | 3.6                  | 0.6 | 3.9             |
| 比較例 5 | ○ (77%)          | ◎ (83%)          | B        | 7.6                  | 0.8 | 9.6             |
| 比較例 6 | ◎ (83%)          | ◎ (83%)          | B        | 8.0                  | 0.6 | 9.7             |
| 比較例 7 | × (100%)         | ○ (100%)         | A        | -                    | -   | -               |
| 比較例 8 | ベントアップ多発につき加工性悪化 |                  | E        | -                    | -   | -               |

[0094] 前記表 2 から、シリコーン混和物（B）を含有する実施例 1～4 の EVOH 樹脂組成物は、シリコーン混和物（B）を含有しない比較例 7 の EVOH 樹脂組成物に比べて、フィルム製膜時の金属密着性を低減でき、増粘挙動も許容できる範囲内に抑制できることから、製膜中の樹脂の過度な劣化を防ぎ、ロングラン性を改善するものであった。

また、シリコーン混和物（B）に代えてシリコーンオイルを含有する比較例 1～6，8 の EVOH 樹脂組成物は、製膜性に劣るものであり、特に比較例 8 はベントアップが多発するものであり加工性が悪く、EVOH 樹脂組成物の製造が困難であった。

また、EVOH 樹脂組成物が EVOH 樹脂と加工機表面（バレル、ダイス

）との金属密着性を低減し、ロングラン性および製膜性に優れるものであることから、実施例品のEVOH樹脂組成物からなる層を備える多層構造体も、EVOH樹脂と加工機表面（バレル、ダイス）との金属密着性を低減し、ロングラン性および製膜性に優れるものである。

[0095] 前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、前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

[0096] 本EVOH樹脂組成物は、製膜中の樹脂の過度な劣化を防ぐためEVOH樹脂と加工機表面との金属密着性を低減し、ロングラン性および製膜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、医薬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）とシリコーン混和物（B）とを含有するエチレンービニルアルコール共重合体組成物であって、前記シリコーン混和物（B）が25℃にて固体である、エチレンービニルアルコール共重合体組成物。
- [請求項2] 前記シリコーン混和物（B）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）と前記シリコーン混和物（B）の総質量に対して0.01～5質量%である、請求項1に記載のエチレンービニルアルコール共重合体組成物。
- [請求項3] 前記シリコーン混和物（B）がシリコーンと乾式シリカとを含有する、請求項1に記載のエチレンービニルアルコール共重合体組成物。
- [請求項4] 前記乾式シリカに対する前記シリコーンの質量比（シリコーン／乾式シリカ）が90／10～50／50である、請求項3に記載のエチレンービニルアルコール共重合体組成物。
- [請求項5] 前記乾式シリカがフュームドシリカである、請求項3に記載のエチレンービニルアルコール共重合体組成物。
- [請求項6] 前記シリコーン混和物（B）が250℃にて固体である、請求項1に記載のエチレンービニルアルコール共重合体組成物。
- [請求項7] エチレンービニルアルコール共重合体（A）とシリコーン混和物（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、エチレンービニルアルコール共重合体組成物の製造方法であって、前記シリコーン混和物（B）が25℃にて固体である、エチレンービニルアルコール共重合体組成物の製造方法。
- [請求項8] 請求項1～6のいずれか一項に記載のエチレンービニルアルコール共重合体組成物を含む、ペレット。
- [請求項9] 請求項1～6のいずれか一項に記載のエチレンービニルアルコール共重合体組成物を含む、フィルム。
- [請求項10] フィルム中での前記シリコーン混和物（B）の分散最大径が0.1

～3  $\mu\text{m}$ である、請求項9に記載のフィルム。

[請求項11]      請求項8に記載のペレットを溶融成形する工程を備える、フィルムの製造方法。