

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年12月15日(15.12.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/199827 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 29/04 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
B32B 27/28 (2006.01) C08K 5/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/067129
- (22) 国際出願日: 2016年6月8日(08.06.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-119112 2015年6月12日(12.06.2015) JP
- (71) 出願人: 日本合成化学工業株式会社(THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5300018 大阪府大阪市北区小松原町2番4号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 小室 綾平(KOMURO Ryohei); 〒5300018 大阪府大阪市北区小松原町2番4号 日本合成化学工業株式会社内 Osaka (JP). 可児 昭一(KANI Shouichi); 〒5300018 大阪府大阪市北区小松原町2番4号 日本合成化学工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 西藤 征彦, 外(SAITOH Yukihiko et al.); 〒5300054 大阪府大阪市北区南森町2丁目2番7号 シティ・コーポ南森町802 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2016/199827 A1

(54) Title: RESIN COMPOSITION, FILM USING SAME AND MULTILAYER STRUCTURE

(54) 発明の名称: 樹脂組成物およびそれを用いたフィルム、ならびに多層構造体

(57) Abstract: The present invention is a resin composition which contains (A) a saponified ethylene-vinyl ester copolymer and (B) a cinnamic acid ester, and which is configured such that the content of the cinnamic acid ester (B) is 0.01-10 ppm relative to the saponified ethylene-vinyl ester copolymer (A). Consequently, a film which adsorbs a specific wavelength in the ultraviolet region (for example, UV-B and UV-C having a wavelength less than 320 nm), and which is free from the problem of odor and the like, while maintaining excellent transparency is able to be obtained by using this resin composition.

(57) 要約: 本発明は、エチレン-ビニルエステル系共重合体ケン化物(A)および桂皮酸エステル(B)を含有し、かつ桂皮酸エステル(B)の含有量がエチレン-ビニルエステル系共重合体ケン化物(A)に対して0.01~10ppmとする樹脂組成物である。従って、上記樹脂組成物を用いることにより、優れた透明性を維持しつつ、特定の紫外線領域の波長(例えば、波長320nm未満のUV-B、UV-C)を吸収し、さらに臭気問題等が発生しないフィルムを得ることができる。

明 細 書

発明の名称：

樹脂組成物およびそれを用いたフィルム、ならびに多層構造体

技術分野

[0001] 本発明は、エチレンービニルエステル系共重合体ケン化物（以下、「EVOH」と略記することがある。）を用いてなる樹脂組成物およびそれを用いたフィルム、ならびに多層構造体に関するものであり、さらに詳しくは、透明性を維持しつつ、紫外線吸収能および長期耐光性に優れ、かつ臭気の発生が抑制されたフィルムおよび樹脂組成物層を含む多層構造体に関するものである。

背景技術

[0002] EVOHは、その高分子の側鎖に存在する水酸基同士の水素結合のため、非常に強い分子間力を有することから、結晶性が高く、非晶部分においても分子間力が高いため、気体分子等はEVOHを用いてなるフィルムを通過することができない。このようなことから、EVOHを用いたフィルムは優れたガスバリア性を示すものである。従って、従来、EVOHは、この優れたガスバリア性、さらには優れた透明性を有することから、広く包装材料に用いられている。

[0003] 例えば、上記包装材料として、EVOHを用いたフィルム層を中間層とし、このEVOHからなるフィルム層の両面に熱可塑性樹脂からなる樹脂層を内外層として形成してなる多層フィルムからなる構造体があげられる。このような多層構造体は、上述のとおり、その優れたガスバリア性および透明性を利用して、食品包装材料、医薬品包装材料、工業薬品包装材料、農薬包装材料等の包装材料としてのフィルムやシート、あるいはボトル等の容器等に成形されて利用されている。

[0004] しかしながら、上記多層構造体は、優れた透明性を有するが故に、可視光だけでなく、紫外線をも透過することから、包装される内容物が紫外線によ

って劣化するといった問題が発生してしまうことがある。特に、多層構造体を食品包装材料として用いた場合、内容物である食品が波長領域320nm未満のUV-B, UV-Cの紫外線に曝されてしまい、結果、食品自体が大きく変質することが知られている。このようなことから、ガスバリア性を有するフィルム的一种であるポリビニルアルコール等の樹脂製フィルムに対して、水溶性の紫外線吸収剤を含有させることにより、透明性に優れ、かつ、紫外線透過による内容物の光劣化を防ぐ技術が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開昭51-132259号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、上記特許文献1に記載された技術では、包装材料として長期間使用した場合、含有する紫外線吸収剤がブリードアウトしてしまい、外觀特性が低下したり、臭気が発生する等の問題が生じることがあり、さらなる改善が要望されていた。

[0007] そこで本発明は、このような背景下において、優れた透明性を維持しつつ、特定の紫外線領域の波長（例えば、波長320nm未満のUV-B, UV-C）を吸収し、さらに臭気問題等が発生しないフィルムを形成することのできる樹脂組成物およびそれを用いたフィルム、ならびに多層構造体の提供をその目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0008] しかるに本発明者らは、上記事情に鑑み、鋭意検討した結果、優れたガスバリア性および高い透明性を有するEVOH(A)に対して桂皮酸エステル(B)を用いるとともに、この桂皮酸エステル(B)の含有量を特定量(0.01~10ppm)とすることにより、上記EVOH(A)の優れた特性

を維持しつつ、特定の紫外線領域の波長を吸収し、しかもブリードアウトによる外観不良の発生や臭気の発生を抑制することができることを見出し、本発明を完成した。

[0009] <本発明の要旨>

すなわち、本発明は、EVOH (A) および桂皮酸エステル (B) を含有し、かつ桂皮酸エステル (B) の含有量がEVOH (A) に対して0.01～10ppmである樹脂組成物を第1の要旨とする。

また、本発明は、EVOH (A) および桂皮酸メチルを含有し、かつ桂皮酸メチルの含有量がEVOH (A) に対して0.01～10ppmである樹脂組成物をもう一つの要旨とする。

[0010] そして、本発明は、上記樹脂組成物を用いて形成されてなるフィルムを第2の要旨とし、上記樹脂組成物からなる樹脂組成物層を少なくとも1層有する多層構造体を第3の要旨とする。

発明の効果

[0011] 本発明は、EVOH (A) および桂皮酸エステル (B) を含有し、かつ桂皮酸エステル (B) の含有量がEVOH (A) に対して0.01～10ppmである樹脂組成物である。このため、上記樹脂組成物を用いて得られるフィルムは、優れた透明性を維持しつつ、特定の紫外線領域の波長（例えば、波長320nm未満のUV-B, UV-C）を吸収し、ブリードアウトも生じず、長期耐光性に優れ、さらに臭気の発生が抑制された優れたフィルムである。

[0012] そして、桂皮酸エステル (B) が桂皮酸メチルであると、さらにハンドリング性および熱安定性にも優れるようになる。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の構成について詳細に説明するが、これらは望ましい実施態様の一例を示すものである。

[0014] 本発明は、EVOH (A) および桂皮酸エステル (B) を含有してなる樹脂組成物である。そして、本発明は、上記桂皮酸エステル (B) の含有量を

EVOH (A) に対して特定量とすることを特徴とするものである。

[0015] <EVOH (A)>

本発明で用いるEVOH (A) について説明する。

本発明で用いるEVOH (A) は、通常、エチレンとビニルエステル系モノマーを共重合させた後に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。重合法も公知の任意の重合法、例えば、溶液重合、懸濁重合、エマルジョン重合を用いることができるが、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-ビニルエステル系共重合体のケン化も公知の方法で行ない得る。

すなわち、本発明で用いるEVOH (A) は、エチレン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した若干量のビニルエステル構造単位を含むものである。

[0016] 上記ビニルエステル系モノマーとしては、市場からの入手のしやすさや製造時の不純物の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。この他、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、パ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である。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。

[0017] EVOH (A) におけるエチレン構造単位の含有量は、ISO 14663に基づいて測定した値であり、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。かかる含有量が少なすぎると、高湿時のガスバリア性、溶融成形性が低下する傾向があり、逆に多すぎると、ガスバリア性が低下する傾向がある。

[0018] EVOH (A) におけるビニルエステル成分のケン化度は、JIS K 6726 (ただし、EVOH (A) は水/メタノール溶媒に均一に溶解した溶

液にて)に基づいて測定した値であり、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。

[0019] また、上記EVOH(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が高すぎると、製膜性が低下する傾向がある。また、MFRが低すぎると溶融押出が困難となる傾向がある。

[0020] また、本発明に用いられるEVOH(A)は、本発明の効果を阻害しない範囲(例えば10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。

上記モノマーは、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や、2-プロペン-1-オール、3-ブテン-1-オール、4-ペンテン-1-オール、5-ヘキセン-1-オール、3,4-ジヒドロキシ-1-ブテン、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、そのエステル化物である、3,4-ジアシロキシ-1-ブテン、特に、3,4-ジアセトキシ-1-ブテン等、2,3-ジアセトキシ-1-アリルオキシプロパン、2-アセトキシ-1-アリルオキシ-3-ヒドロキシプロパン、3-アセトキシ-1-アリルオキシ-2-ヒドロキシプロパン、グリセリンモノビニルエーテル、グリセリンモノイソプロペニルエーテル等、アシル化物等の誘導体、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。

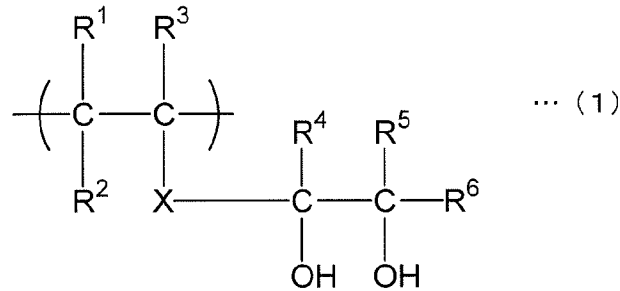
[0021] さらに、ウレタン化、アセタール化、シアノエチル化、オキシアルキレン化等の「後変性」されたEVOHを用いることもできる。

[0022] 特に、ヒドロキシ基含有 α -オレフィン類を共重合したEVOHは、二次成形性が良好になる点で好ましく、中でも側鎖に1級水酸基を有するEVOH、特には、1,2-ジオールを側鎖に有するEVOHが好ましい。

[0023] 上記1,2-ジオールを側鎖に有するEVOHは、側鎖に1,2-ジオール構造単位を含むものである。上記1,2-ジオール構造単位とは、具体的には下記の一般式(1)で示される構造単位である。

[0024]

[化1]



[上記一般式(1)において、R¹、R²およびR³は、それぞれ独立して水素原子または有機基を示し、Xは単結合または結合鎖を示す。R⁴、R⁵およびR⁶は、それぞれ独立して水素原子または有機基を示す。]

[0025] 上記一般式(1)で表される1, 2-ジオール構造単位における有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基等の飽和炭化水素基、フェニル基、ベンジル基等の芳香族炭化水素基、ハロゲン原子、水酸基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、スルホン酸基等があげられる。

[0026] 中でも、式(1)中、R¹~R³は通常炭素数1~30、特に炭素数1~15、さらには炭素数1~4の飽和炭化水素基または水素原子が好ましく、水素原子が最も好ましい。また、式(1)中、R⁴~R⁶は通常炭素数1~30、特に炭素数1~15、さらには炭素数1~4のアルキル基または水素原子が好ましく、水素原子が最も好ましい。特に、R¹~R⁶がすべて水素であるものが最も好ましい。

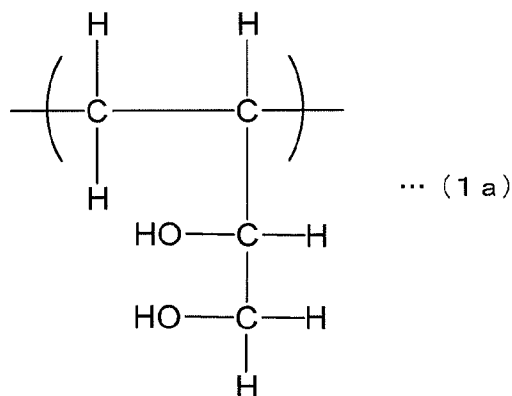
[0027] また、一般式(1)で表わされる構造単位中のXは、代表的には単結合である。

なお、本発明の効果を阻害しない範囲であれば結合鎖であってもよい。上記結合鎖としては、例えば、アルキレン、アルケニレン、アルキニレン、フェニレン、ナフチレン等の炭化水素鎖(これらの炭化水素はフッ素、塩素、臭素等のハロゲン等で置換されていても良い)の他、-O-、-(CH₂O)_m

ー、 $-(\text{OCH}_2)_m-$ 、 $-(\text{CH}_2\text{O})_m\text{CH}_2-$ 等のエーテル結合部位を含む構造、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COCO}-$ 、 $-\text{CO}(\text{CH}_2)_m\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CO}-$ 等のカルボニル基を含む構造、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CS}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 等の硫黄原子を含む構造、 $-\text{NR}-$ 、 $-\text{CONR}-$ 、 $-\text{NRCO}-$ 、 $-\text{CSNR}-$ 、 $-\text{NRCS}-$ 、 $-\text{NRNR}-$ 等の窒素原子を含む構造、 $-\text{HPO}_4-$ 等のリン原子を含む構造等のヘテロ原子を含む構造、 $-\text{Si}(\text{OR})_2-$ 、 $-\text{OSi}(\text{OR})_2-$ 、 $-\text{OSi}(\text{OR})_2\text{O}-$ 等の珪素原子を含む構造、 $-\text{Ti}(\text{OR})_2-$ 、 $-\text{OTi}(\text{OR})_2-$ 、 $-\text{OTi}(\text{OR})_2\text{O}-$ 等のチタン原子を含む構造、 $-\text{Al}(\text{OR})-$ 、 $-\text{OAl}(\text{OR})-$ 、 $-\text{OAl}(\text{OR})\text{O}-$ 等のアルミニウム原子を含む構造などの金属原子を含む構造等があげられる。なお、Rは各々独立して任意の置換基であり、水素原子、アルキル基が好ましく、また、mは自然数であり、通常1~30、好ましくは1~15、さらに好ましくは1~10である。その中でも製造時あるいは使用時の安定性の点で $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 、および炭素数1~10の炭化水素鎖が好ましく、さらには炭素数1~6の炭化水素鎖、特に炭素数1であることが好ましい。

[0028] 上記一般式(1)で表される1, 2-ジオール構造単位における最も好ましい構造は、 $\text{R}^1\sim\text{R}^6$ がすべて水素原子であり、Xが単結合であるものである。すなわち、下記構造式(1a)で示される構造単位が最も好ましい。

[0029] [化2]



[0030] 特に、上記一般式(1)で表わされる1, 2-ジオール構造単位を含有す

る場合、その含有量は通常0.1～20モル%、さらには0.1～15モル%、特には0.1～10モル%のものが好ましい。

[0031] また、本発明で使用されるEVOH(A)は、異なる他のEVOHとの混合物であってもよく、上記他のEVOHとしては、エチレン構造単位の含有量が異なるもの、一般式(1)で表わされる1,2-ジオール構造単位の含有量が異なるもの、ケン化度が異なるもの、メルトフローレート(MFR)が異なるもの、他の共重合成分が異なるもの等をあげることができる。

[0032] 本発明で用いられるEVOH(A)には、本発明の効果を阻害しない範囲において、一般にEVOHに配合する配合剤、例えば、熱安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、着色剤、紫外線吸収剤、滑剤、可塑剤、光安定剤、界面活性剤、抗菌剤、乾燥剤、アンチブロッキング剤、難燃剤、架橋剤、硬化剤、発泡剤、結晶核剤、防曇剤、生分解用添加剤、シランカップリング剤、酸素吸収剤等が含有されていてもよい。

[0033] 上記熱安定剤としては、溶融成形時の熱安定性等の各種物性を向上させる目的で、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またはこれらのアルカリ金属塩(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)、亜鉛塩等の塩;または、硫酸、亜硫酸、炭酸、リン酸、ホウ酸等の無機酸類、またはこれらのアルカリ金属塩(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)、亜鉛塩等の添加剤を配合してもよい。

これらのうち、特に、酢酸、ホウ酸およびその塩を含むホウ素化合物、酢酸塩、リン酸塩を配合することが好ましい。

[0034] 酢酸を配合する場合、その配合量は、EVOH(A)100重量部に対して通常0.001～1重量部、好ましくは0.005～0.2重量部、特に好ましくは0.01～0.1重量部である。酢酸の配合量が少なすぎると、酢酸の含有効果が十分に得られない傾向があり、逆に多すぎると均一なフィルムを得ることが難しくなる傾向がある。

[0035] また、ホウ素化合物を配合する場合、その配合量は、EVOH (A) 100重量部に対してホウ素換算（灰化後、ICP発光分析法にて分析）で通常0.001～1重量部であり、好ましくは0.002～0.2重量部であり、特に好ましくは0.005～0.1重量部である。ホウ素化合物の配合量が少なすぎると、ホウ素化合物の含有効果が十分に得られないことがあり、逆に多すぎると均一なフィルムを得るのが困難となる傾向がある。

[0036] また、酢酸塩、リン酸塩（リン酸水素塩を含む）の配合量としては、EVOH (A) 100重量部に対して金属換算（灰化後、ICP発光分析法にて分析）で通常0.0005～0.1重量部、好ましくは0.001～0.05重量部、特に好ましくは0.002～0.03重量部である。上記配合量が少なすぎるとその含有効果が十分に得られないことがあり、逆に多すぎると均一なフィルムを得るのが困難となる傾向がある。なお、EVOH (A) に2種以上の塩を配合する場合は、その総量が上記の配合量の範囲にあることが好ましい。

[0037] EVOH (A) に、熱安定剤を、例えば、酢酸、ホウ素化合物、酢酸塩、リン酸塩を配合する方法については、例えば、i) 含水率20～80重量%のEVOH (A) の多孔性析出物を、添加物の水溶液と接触させて、前記多孔性EVOH (A) に添加物を含有させてから乾燥する方法；ii) EVOH (A) の均一溶液（水／アルコール溶液等）に添加物を含有させた後、凝固液中にストランド状に押し出し、ついで得られたストランドを切断してペレットとして、さらに乾燥処理をする方法；iii) EVOH (A) と添加物を一括して混合してから押出機等で溶融混練する方法；iv) EVOH (A) の製造時において、ケン化工程で使用したアルカリ（水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等）を酢酸等の有機酸類で中和して、残存する酢酸等の有機酸類や副生成する塩の量を水洗処理により調整する方法等をあげることができる。

中でも、本発明の効果をより顕著に得るためには、添加物の分散性に優れるi)、ii)の方法、有機酸およびその塩を含有させる場合はiv)の方

法が好ましい。

[0038] <桂皮酸エステル (B)>

本発明において使用される桂皮酸エステル (B) は、紫外線吸収能を有するものであり、例えば、桂皮酸メチル、桂皮酸エチル、桂皮酸 n-プロピル、桂皮酸イソプロピル、桂皮酸 n-ブチル、桂皮酸イソブチル等の桂皮酸アルキルエステル、特に好ましくはアルキル基の炭素数が 1~4 の桂皮酸アルキルエステルがあげられる。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。なかでも、桂皮酸エステル (B) としては、比較的耐熱性が良好で、熔融成形時のような高温下においても紫外線吸収効果が維持できる、桂皮酸メチル、桂皮酸エチル、桂皮酸 n-プロピル、桂皮酸イソプロピルが好ましく、特に、熱安定性が良好であること、更に室温 (25℃) において固体であり、ハンドリング性が良好であることから、桂皮酸メチルを用いることが好ましい。

[0039] 上記桂皮酸エステル (B) の含有量は、EVOH (A) に対して、0.01~10 ppm であり、好ましくは 0.1~8 ppm、さらに好ましくは 0.15~5 ppm である。桂皮酸エステル (B) の含有量が少なすぎると、紫外線吸収効果が低下することとなり、含有量が多すぎると、臭気発生の抑制効果が得られなくなる。

[0040] また、本発明においては、上記 EVOH (A) および桂皮酸メチルを含有する樹脂組成物である場合、桂皮酸メチルの含有量が EVOH (A) に対して 0.01~10 ppm である。桂皮酸メチルの含有量が少なすぎると、紫外線吸収効果が低下することとなり、含有量が多すぎると、臭気発生の抑制効果が得られなくなる。

[0041] <他の熱可塑性樹脂 (C)>

本発明の樹脂組成物には、樹脂成分として、EVOH (A) 以外に、他の熱可塑性樹脂 (C) を、EVOH (A) に対して、通常 30 重量%以下となるような範囲内で含有してもよい。

[0042] 上記他の熱可塑性樹脂 (C) としては、具体的には例えば、直鎖状低密度

ポリエチレン、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー、エチレン-プロピレン共重合体、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、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、ポリプロピレン、プロピレン- α -オレフィン（炭素数4~20の α -オレフィン）共重合体、ポリブテン、ポリペンテン等のオレフィンの単独又は共重合体、ポリ環状オレフィン、あるいはこれらのオレフィンの単独または共重合体を不飽和カルボン酸又はそのエステルでグラフト変性したもの等の広義のポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル、ポリアミド、共重合ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル系樹脂、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の熱可塑性樹脂があげられる。

[0043] 特に、本発明の樹脂組成物を用いてなる多層構造体を製造し、これを食品の包装材料として用いた場合、上記包装材料の熱水処理後に、包装材料端部にてEVOH層が溶出することを防止する目的で、ポリアミド系樹脂を配合することが好ましい。ポリアミド系樹脂は、アミド結合がEVOH(A)のOH基およびエステル基の少なくとも一方との相互作用によりネットワーク構造を形成することが可能であり、これにより、熱水処理時のEVOH(A)の溶出を防止することができる。従って、レトルト食品やボイル食品の包装材料として本発明の樹脂組成物を用いる場合には、ポリアミド系樹脂を配合することが好ましい。

[0044] 上記ポリアミド系樹脂としては、公知のものを用いることができる。

例えば、具体的には、ポリカプラミド（ナイロン6）、ポリ- ω -アミノヘプタン酸（ナイロン7）、ポリ- ω -アミノノナン酸（ナイロン9）、ポリウンデカンアミド（ナイロン11）、ポリラウリルラクタム（ナイロン12）等のホモポリマーがあげられる。また、共重合ポリアミド系樹脂としては、ポリエチレンジアミンアジパミド（ナイロン26）、ポリテトラメチレンアジパミド（ナイロン46）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン

66)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン610)、ポリヘキサメチレンドデカミド(ナイロン612)、ポリオクタメチレンアジパミド(ナイロン86)、ポリデカメチレンアジパミド(ナイロン108)、カプロラクタム/ラウリルラクタム共重合体(ナイロン6/12)、カプロラクタム/ ω -アミノノナン酸共重合体(ナイロン6/9)、カプロラクタム/ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体(ナイロン6/66)、ラウリルラクタム/ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体(ナイロン12/66)、エチレンジアミンアジパミド/ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体(ナイロン26/66)、カプロラクタム/ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート/ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体(ナイロン66/610)、エチレンアンモニウムアジペート/ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート/ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体(ナイロン6/66/610)等の脂肪族ポリアミドや、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド、ポリメタキシリレンアジパミド、ヘキサメチレンイソフタルアミド/テレフタルアミド共重合体、ポリ-P-フェニレンテレフタルアミドや、ポリ-P-フェニレン・3-4'ジフェニルエーテルテレフタルアミド等の芳香族ポリアミド、非晶性ポリアミド、これらのポリアミド系樹脂をメチレンベンジルアミン、メタキシレンジアミン等の芳香族アミンで変性したものやメタキシリレンジアンモニウムアジペート等があげられる。あるいは、これらの末端変性ポリアミド系樹脂であってもよく、好ましくは末端変性ポリアミド系樹脂である。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。

[0045] 上記末端変性ポリアミド系樹脂とは、具体的には例えば、炭素数1~22の炭化水素基で変性された末端変性ポリアミド系樹脂であり、市販のものを用いてもよい。より詳細には、例えば末端変性ポリアミド系樹脂の末端COOH基の数[X]と、末端CONR¹R²基(但し、R¹は炭素数1~22の炭化水素基、R²は水素原子または炭素数1~22の炭化水素基)の数[Y]が、

$$100 \times Y / (X + Y) \geq 5$$

を満足する末端変性ポリアミド系樹脂が好ましく用いられる。

- [0046] 上記末端変性ポリアミド系樹脂は、通常の未変性ポリアミド系樹脂のカルボキシル基を末端調整剤によりN-置換アミド変性したものであり、変性前のポリアミド系樹脂が含有していたカルボキシル基の総数に対して5%以上変性されたポリアミド系樹脂である。かかる変性量が少なすぎると、ポリアミド系樹脂中のカルボキシル基が多く存在することとなり、かかるカルボキシル基が熔融成形時にEVOH(A)と反応してゲル等を発生し、得られたフィルムの外観が不良となりやすい傾向がある。かかる末端変性ポリアミド系樹脂は、例えば特公平8-19302号公報に記載の方法にて製造することができる。
- [0047] 上記末端調整剤としては、ポリアミド系樹脂中のカルボキシル基量を減少させるために、カルボキシル基と反応することが可能なアミンが用いられる。上記アミンとは、 HNR^1R^2 で表わされるモノ置換アミン(R^2 が水素原子)またはジ置換アミンである。 HNR^1R^2 の R^1 および R^2 の少なくとも一方が有機基の場合、カルボキシル基を有さない炭化水素基であればよく、本発明の趣旨を阻害しない範囲において水酸基、アミノ基、カルボニル基等、他の官能基を有していても構わないが、好ましくは脂肪族炭化水素基である。具体的には、 R^1 および R^2 は炭素数1~22の炭化水素基であり、好ましくは炭素数5~20の炭化水素基である。 R^1 および R^2 は同じ基であっても異なってもよい。
- [0048] 上記末端変性ポリアミド系樹脂の変性されていない末端のカルボキシル基の含有量は、少ないことが好ましい。ポリアミド樹脂をベンジルアルコールに溶解し、0.1N水酸化ナトリウム水溶液にて滴定して算出した値(ポリマー1gに対するモル当量)で通常0~50 μeq /ポリマー1gであり、好ましくは0~30 μeq /ポリマー1gであり、特に好ましくは0~25 μeq /ポリマー1gである。上記値が大きすぎた場合、製膜時にゲル等を発生し外観不良となる傾向があり、レトルト性が低下する傾向にある。また

、上記値が小さすぎる場合、物性の面からは不都合はないが、生産性が低下する傾向があることから、ある程度は残存していても構わない。この場合、通常5～50 μeq / ポリマー1g、さらには10～30 μeq / ポリマー1g、特には15～25 μeq / ポリマー1gであることが望ましい。

[0049] また、上記未変性ポリアミド系樹脂の末端 NH_2 基についても末端カルボキシル基の場合と同様に、炭素数1～22の炭化水素基で変性されていることが好ましい。従って、このときに用いる末端調整剤としては、ポリアミド系樹脂中のアミノ基量を減少させるため、アミノ基と反応することが可能なカルボン酸、具体的には、 RCOOH で表わされるモノカルボン酸（式中、Rは炭素数1～22の炭化水素基）が用いられる。

[0050] このような末端変性ポリアミド系樹脂の融点は、通常200～250℃、好ましくは200～230℃である。

[0051] 他の熱可塑性樹脂（C）としてポリアミド系樹脂を用いる場合、EVOH（A） / ポリアミド系樹脂（C）の含有比は、重量比にて通常99 / 1～70 / 30であり、好ましくは97 / 3～75 / 25、特に好ましくは95 / 5～85 / 15である。ポリアミド系樹脂（C）の重量比率が大きすぎる場合には、ロングラン成形性およびガスバリア性が低下する傾向がある。ポリアミド系樹脂（C）の重量比率が小さすぎる場合には、熱水処理後のEVOH（A）の溶出抑制効果が不十分となる傾向にある。

[0052] <無機フィラー（D）>

本発明の樹脂組成物には、ガスバリア性を向上させる目的で、EVOH（A）（所望により、さらに他の熱可塑性樹脂（C））および桂皮酸エステル（B）の他、さらに無機フィラー（D）を含有してもよい。

[0053] 上記無機フィラー（D）としては、よりガスバリア性を発揮させる点から、板状無機フィラーであることが好ましく、例えば、含水ケイ酸アルミニウムを主成分とし、粒子が板状となっているカオリン、層状ケイ酸鋇物である雲母やスメクタイト、水酸化マグネシウムとケイ酸塩からなるタルク等があげられる。これらのうち、カオリンが好ましく用いられる。カオリンの種類

としては、特に限定せず、焼成されていても、いなくてもよいが、好ましくは焼成カオリンである。

[0054] 上記無機フィラー（D）の配合により、樹脂組成物のガスバリア性が一層向上する。特に板状無機フィラーの場合は、多層構造をしていることから、フィルム成形の場合には、板状無機フィラーの板状面がフィルムの面方向に配向されやすくなる。こうして、面方向に配向した板状無機フィラーが樹脂組成物層（例えば、フィルム）の酸素遮断に特に寄与することが推測される。

[0055] 上記無機フィラー（D）の含有量は、EVOH（A）に対して、通常1～20重量%であり、好ましくは3～18重量%であり、より好ましくは5～15重量%である。かかる含有量が少なすぎるとガスバリア性向上効果が低下する傾向があり、多すぎると透明性が低下する傾向がある。

[0056] <酸素吸収剤（E）>

本発明の樹脂組成物には、熱水処理（レトルト処理）後のガスバリア性を改善する目的で、EVOH（A）（所望により、さらに他の熱可塑性樹脂（C））および桂皮酸エステル（B）の他、さらに酸素吸収剤（E）を含有してもよい。

[0057] 上記酸素吸収剤（E）とは、包装される内容物よりも素早く酸素を捕捉する化合物または化合物系である。具体的には、無機系の酸素吸収剤、有機系の酸素吸収剤、無機触媒（遷移金属系触媒）と有機化合物を組み合わせる複合型酸素吸収剤等があげられる。

[0058] 上記無機系酸素吸収剤としては、金属、金属化合物があげられ、これらと酸素が反応することにより酸素を吸収するものである。上記金属としては、水素よりもイオン化傾向の大きい金属（Fe、Zn、Mg、Al、K、Ca、Ni、Sn等）が好ましく、代表的には鉄である。これらの金属は、粉末状で用いられることが好ましい。鉄粉としては、還元鉄粉、アトマイズ鉄粉、電解鉄粉等、その製法等によらず、従来公知のものを特に限定されることなく何れも使用可能である。また、使用する鉄は、一旦酸化された鉄を還元

処理したものであってもよい。また、上記金属化合物としては酸素欠損型金属化合物が好ましい。ここで、酸素欠損型金属化合物としては、酸化セリウム (CeO_2) や、酸化チタン (TiO_2)、酸化亜鉛 (ZnO) 等があげられ、これらの酸化物が還元処理により結晶格子中から酸素が引き抜かれて酸素欠損状態となり、雰囲気中の酸素と反応することにより酸素吸収能を発揮するものである。このような金属および金属化合物は、反応促進剤としてハロゲン化金属等を含有することも好ましい。

[0059] 上記有機系酸素吸収剤としては、例えば、水酸基含有化合物、キノン系化合物、二重結合含有化合物、被酸化性樹脂があげられる。これらに含まれる水酸基や二重結合に酸素が反応することにより、酸素を吸収することができる。上記有機系酸素吸収剤としては、ポリオクテニレン等のシクロアルケン類の開環重合体や、ブタジエン等の共役ジエン重合体およびその環化物等が好ましい。

[0060] 上記複合型酸素吸収剤とは、遷移金属系触媒と有機化合物の組合せをいい、遷移金属系触媒によって酸素を励起し、有機化合物と酸素が反応することにより酸素を吸収するものである。包装対象の内容物である食品等よりも早く、複合型酸素吸収剤中の有機化合物が酸素と反応することにより、酸素を捕捉、吸収する化合物系である。上記遷移金属系触媒を構成する遷移金属としては、例えば、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ジルコニウム、ルテニウム、パラジウムから選ばれる少なくとも一種があげられ、中でも樹脂との相溶性、触媒としての機能性、安全性の点でコバルトが好ましい。上記有機化合物としては、有機系酸素吸収剤であるポリオクテニレン等のシクロアルケン類の開環重合体や、ブタジエン等の共役ジエン重合体およびその環化物等が好ましく、その他の有機化合物としては、MXDナイロン等の窒素含有樹脂、ポリプロピレン等の三級水素含有樹脂、ポリアルキレンエーテルユニットを有するブロック共重合体等のポリアルキレンエーテル結合含有樹脂、アントラキノン重合体が好ましい。

[0061] 上記複合型酸素吸収剤における遷移金属系触媒と有機化合物との含有比率（質量比）は、有機化合物の質量を基準として、金属元素換算で0.0001～5重量%、より好ましくは0.0005～1重量%、より好ましくは0.001～0.5重量%の範囲で含有される。

[0062] このような酸素吸収剤（E）の含有量は、EVOH（A）に対して、通常1～30重量%であり、好ましくは3～25重量%であり、より好ましくは5～20重量%である。

[0063] <乾燥剤（F）>

本発明の樹脂組成物には、熱水殺菌処理（例えばボイル処理、レトルト処理等）後のガスバリア性を改善する目的で、EVOH（A）（所望により、さらに他の熱可塑性樹脂（C））および桂皮酸エステル（B）の他、さらに乾燥剤（F）を含有してもよい。

[0064] 本発明で用いられる乾燥剤（F）としては、一般に公知の吸湿性化合物、水溶性乾燥剤を用いることが可能である。中でも、EVOH（A）との親和性の点から、好ましくは水溶性乾燥剤、より好ましくは水和物形成性の金属塩が用いられる。

[0065] 上記吸湿性化合物としては、例えば、シリカゲル、ベントナイト、モレキュラーシーブ、高吸水性樹脂等があげられる。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。

[0066] 上記水溶性乾燥剤としては、例えば、塩化ナトリウム、硝酸ナトリウム、砂糖、リン酸三リチウム、メタリン酸ナトリウム、ポリリン酸ナトリウムや、各種水和物形成性の金属塩等があげられる。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。

[0067] 本発明で用いられる水和物形成性の金属塩とは、結晶水として水分を吸収しうる塩で、その製造法は限定されないが、例えば、水和物として合成し、それを乾燥脱水したものをを用いることができる。乾燥脱水により、完全脱水物（無水物）となっていることが吸湿性の点で好ましいが、部分脱水物（飽和量未満の水和物）であってもよい。

[0068] 上記水和物形成性の金属塩を構成する金属としては、1価、2価、または3価の金属であり、1価の金属としては、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属があげられる。また、2価の金属としては、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属、銅、亜鉛、鉄等の2価イオンを形成できる遷移金属があげられる。さらに、3価の金属としては、アルミニウム、鉄等があげられる。この中で好ましい金属は、ナトリウム、マグネシウムである。

また、水和物形成性の金属塩を構成する酸としては、硫酸、カルボン酸、リン酸、ホウ酸、硝酸、炭酸、亜硫酸等があげられる。この中で好ましい酸は、硫酸、カルボン酸、リン酸である。

[0069] 水和物形成性の金属塩を構成する塩の具体例としては、塩化コバルト、塩化カルシウム、塩化マグネシウム等の塩化物、リン酸二水素一ナトリウム、リン酸一水素二ナトリウム、リン酸三ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、リン酸水素カルシウム等のリン酸塩、コハク酸二ナトリウム、酒石酸ナトリウム、クエン酸三ナトリウム等のカルボン酸塩、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム等の硫酸塩があげられる。これらのうち、レトルト処理後のガスバリア性回復の点から、硫酸塩が好ましく、特に硫酸マグネシウムの部分脱水物または完全脱水物が好ましく用いられる。

[0070] 上記水和物形成性の金属塩とは、結晶水を有する金属塩の脱水物である。例えば、結晶水を持つ硫酸金属塩としては、硫酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)、硫酸カリウム ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$) などの1価金属塩；硫酸ベリリウム ($\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、硫酸マグネシウム ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、硫酸カルシウム ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 等のアルカリ土類金属塩；硫酸銅 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、硫酸亜鉛 ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、硫酸鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 等の遷移金属塩；硫酸アルミニウム ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$) 等があげられる。なお、括弧内に示す化合物は、各金属の飽和水和物の化学式である。

[0071] 上記水和物形成性の金属塩としては、当該金属塩の飽和水和物の部分脱水

物または完全脱水物を用いることができる。かかる部分脱水物とは飽和水和物の結晶水の一部が脱水されたものであり、通常、金属塩の飽和水和物が有する結晶水量を重量基準にて100%とした場合、結晶水量が90%未満の結晶水を有する該金属塩の水和物が該当する。常温で、飽和水和物の方が安定に存在できるような部分脱水物を用いることが好ましいことから、結晶水量が70%未満にまで脱水された部分水和物を用いることが好ましい。より好ましくは完全脱水物すなわち結晶水量が0%の水和物形成性の金属塩である。

[0072] 乾燥剤（F）の含有量は、EVOH（A）との混合重量比率（F/A）で、通常、50/50～1/99、より好ましくは30/70～1/99、さらに好ましくは20/80～5/95、特に好ましくは15/85～5/95である。なお、前記乾燥剤（F）が結晶水を持つ金属塩の部分脱水物である場合は、完全脱水物としての重量における混合重量比率（F/A）である。

[0073] 乾燥剤（F）の含有量が多すぎる場合、透明性が損なわれたり、凝集により成形時に成型機のスクリーンメッシュが閉塞しやすくなるなどの傾向があり、少なすぎる場合にはEVOH（A）に入り込んだ水分を除去する効果が不足し、ボイル処理やレトルト処理などの熱水殺菌処理後のガスバリア性が充分とならない傾向がある。

[0074] <その他の添加剤（G）>

本発明の樹脂組成物には、上記各成分のほか、必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲内にて（例えば、樹脂組成物全体の5重量%未満にて）、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の可塑剤；飽和脂肪族アミド（例えばステアリン酸アミド等）、不飽和脂肪酸アミド（例えばオレイン酸アミド等）、ビス脂肪酸アミド（例えばエチレンビスステアリン酸アミド等）、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、又は低分子量ポリプロピレン）等の滑剤；アンチブロッキング剤；酸化防止剤；着色剤；帯電

防止剤；紫外線吸収剤；抗菌剤；不溶性無機塩（例えば、ハイドロタルサイト等）；充填材（例えば上記無機フィラー（D）以外の各種無機フィラー等）；界面活性剤、ワックス；分散剤（例えばステアリン酸カルシウム、ステアリン酸モノグリセリド等）；共役ポリエン化合物等の公知の添加剤を適宜配合することができる。

[0075] 上記共役ポリエン化合物とは、炭素－炭素二重結合と炭素－炭素単結合が交互に繋がってなる構造であって、炭素－炭素二重結合の数が2個以上である、いわゆる共役二重結合を有する化合物である。上記共役ポリエン化合物は、2個の炭素－炭素二重結合と1個の炭素－炭素単結合が交互に繋がってなる構造である共役ジエン、3個の炭素－炭素二重結合と2個の炭素－炭素単結合が交互に繋がってなる構造である共役トリエン、あるいはそれ以上の数の炭素－炭素二重結合と炭素－炭素単結合が交互に繋がってなる構造である共役ポリエン化合物であってもよい。ただし、共役する炭素－炭素二重結合の数が8個以上になると共役ポリエン化合物自身の色により成形物が着色する懸念が生ずることから、共役する炭素－炭素二重結合の数が7個以下であるポリエンであることが好ましい。また、2個以上の炭素－炭素二重結合からなる上記共役二重結合が互いに共役せずに1分子中に複数組あってもよい。例えば、桐油のように共役トリエンが同一分子内に3個ある化合物も共役ポリエン化合物に含まれる。

[0076] 上記共役ポリエン化合物の具体例としては、例えば、イソプレン、ミルセン、ファルネセン、センブレン、ソルビン酸、ソルビン酸エステル、ソルビン酸塩、アビエチン酸等の炭素－炭素二重結合を2個有する共役ジエン化合物；1, 3, 5－ヘキサトリエン、2, 4, 6－オクタトリエン－1－カルボン酸、エレオステアリン酸、桐油、コレカルシフェロール等の炭素－炭素二重結合を3個有する共役トリエン化合物；シクロオクタテトラエン、2, 4, 6, 8－デカテトラエン－1－カルボン酸、レチノール、レチノイン酸等の炭素－炭素二重結合を4個以上有する共役ポリエン化合物等があげられる。これらの共役ポリエン化合物は、それぞれ単独で用いてもよいし2種類

以上を併用して用いてもよい。

[0077] 上記共役ポリエン化合物の含有量は、EVOH (A) 100重量部に対して通常0.000001~1重量部であり、好ましくは0.00001~0.5重量部、特に好ましくは0.0001~0.01重量部であることがより好ましい。

なお、上記共役ポリエン化合物は、EVOH (A) に、あらかじめ含有されていることが好ましい。

[0078] 本発明の樹脂組成物全体におけるベース樹脂はEVOH (A) である。従って、EVOH (A) の量は、樹脂組成物全体に対して通常70重量%以上、好ましくは80重量%以上、特に好ましくは90重量%以上である。かかる量が多すぎる場合、上記(B)、(C)、(D)、(E)、(F)、(G)の配合効果(これらを併用する場合も含む)が低下する傾向があり、少なすぎる場合、ガスバリア性が低下する傾向がある。

[0079] <樹脂組成物の調製方法>

本発明の樹脂組成物は、特に限定するものではないが、例えば、つぎのようにして調製される。すなわち、EVOH (A)、桂皮酸エステル(B)を所定割合で配合して、溶融混練等により樹脂組成物を調製してもよい(溶融混練法)、各成分を所定割合でドライブレンドしてもよい(ドライブレンド法)。

[0080] 混合方法は、例えばバンバリーミキサー等でドライブレンドする方法や単軸または二軸の押出機等で溶融混練し、ペレット化する方法等任意のブレンド方法が採用される。上記溶融混練温度は、通常150~300℃、好ましくは170~250℃である。

[0081] 本発明の樹脂組成物は、原料を溶融混練した後に直接溶融成形品を得ることも可能であるが、工業上の取り扱い性の点から、上記溶融混練後に樹脂組成物製ペレットを作製し、これを溶融成形法に供し、溶融成形品を得ることが好ましい。経済性の点から、押出機を用いて溶融混練し、ストランド状に押し出し、これをカットしてペレット化する方法が好ましい。

[0082] 上記ペレットの形状は、例えば、球形、円柱形、立方体形、直方体形等があるが、通常、球状（ラグビーボール状）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、球状の場合は径が通常1～6 mm、好ましくは2～5 mmであり、高さは通常1～6 mm、好ましくは2～5 mmであり、円柱状の場合は底面の直径が通常1～6 mm、好ましくは2～5 mmであり、長さは通常1～6 mm、好ましくは2～5 mmである。

[0083] 熔融成形時のフィード性を安定させる点から、得られた樹脂組成物製ペレットの表面に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）、高級脂肪酸金属塩（高級脂肪酸のアルミニウム塩、カルシウム塩、亜鉛塩、マグネシウム塩、バリウム塩等）、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（ステアリン酸アミド、ベヘニン酸アミド等の飽和脂肪族アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド等の不飽和脂肪酸アミド、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脂肪酸アミド）、低分子量ポリオレフィン（例えば分子量500～10,000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、好適には高級脂肪酸およびその金属塩の少なくとも一方、エステル、アミドが、更に好適には高級脂肪酸金属塩および高級脂肪酸アミドの少なくとも一方が用いられる。

[0084] 上記滑剤の性状としては、固体状（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、任意の性状のものが使用可能であるが、本発明の目的とする樹脂組成物製ペレットを効率よく得るためには、エマルジョン状のものが好ましい。

[0085] 上記滑剤を樹脂組成物製ペレットの表面に付着させる方法としては、ブレ

ンダー等で滑剤と樹脂組成物製ペレットを混合させて付着させる方法、滑剤の溶液または分散液に樹脂組成物製ペレットを浸漬させて付着させる方法、樹脂組成物製ペレットに滑剤の溶液または分散液を噴霧して付着させる方法等をあげることができる。好適には、ブレンダー等に樹脂組成物製ペレットを仕込んで攪拌下にエマルジョン状の滑剤を、樹脂組成物製ペレット100重量部に対して滑剤の固形分として0.001~1重量部/hr、更には0.01~0.1重量部/hrの速度で徐々に配合することが、滑剤の均一付着のためには好ましい。さらに、ペレット表面に付着させた滑剤が全てペレット表面に密着し、溶融成形機内で滑剤が遊離することがない樹脂組成物製ペレットを得るためには、樹脂組成物製ペレットの表面温度を、上記滑剤の融点-50℃以上の高温とし、かつ上記EVOH(A)の融点未満にて滑剤と接触させる方法が最も好ましい方法である。

[0086] 上記滑剤の含有量としては、樹脂組成物製ペレットに対して10~1000ppm、更には20~500ppm、特には50~250ppmであることが、溶融成形時のフィード性が安定する点で好ましい。

[0087] <溶融成形品>

本発明の樹脂組成物は、溶融成形法により、例えばフィルム、さらにはカップやボトル等に成形することができる。上記溶融成形方法としては、押出成形法（T-ダイ押出、インフレーション押出、ブロー成形、溶融紡糸、異型押出等）、射出成形法等があげられる。溶融成形温度は、通常150~300℃の範囲から適宜選択される。

なお、本発明において、「フィルム」とは、特に「シート」、「テープ」と区別するものではなく、これらも含めた意味として記載するものである。

[0088] 本発明の樹脂組成物を含む溶融成形品はそのまま各種用途に用いてもよい。このとき、樹脂組成物の層（単層としてフィルムを作製する場合にはフィルム）の厚みは通常1~5000μm、好ましくは5~4000μm、特に好ましくは10~3000μmである。

[0089] なお、上記樹脂組成物の層（単層としてフィルムを作製する場合にはフィ

ルム)は、EVOH(A)および桂皮酸エステル(B)を特定量含有するものである。また、樹脂組成物の層は、上記のようにして得られる樹脂組成物から形成される層であり、通常、上記のような溶融成形を行なうことにより得られる。上記樹脂組成物中における桂皮酸エステル(B)の含有量(ppm)は、例えば、樹脂組成物を用いて液体クロマトグラフィー・タンデム質量分析法(LC/MS/MS)により測定を行ない、定量することができる。

[0090] <桂皮酸エステル(B)含有量の測定>

本発明における、樹脂組成物中の桂皮酸エステル(B)の含有量は、液体クロマトグラフィー・タンデム質量分析法(LC/MS/MS)を用いて、下記手順に基づいて測定されたものである。なお、下記手順は桂皮酸エステル(B)として桂皮酸メチルを用いた場合を例にして記載するが、桂皮酸メチル以外の桂皮酸エステルについても同様の手順にて行なわれる。

[0091] [標準溶液の調整]

桂皮酸メチル(10.96mg)を10mLメスフラスコに秤量し、メタノールに溶解して10mL溶液とする(標準原液;1096 μ g/mL)。ついで、調整した標準原液をメタノールで希釈して、複数濃度(0.0110 μ g/mL、0.0219 μ g/mL、0.0548 μ g/mL、0.110 μ g/mL、0.219 μ g/mL)の各混合標準溶液を調整する。これら混合標準溶液を用いてLC/MS/MS分析を実施し、検量線を作成する。

[0092] [試料溶液の調整]

- (1) 本発明の樹脂組成物(1g)を10mLメスフラスコに秤量後、メタノール9mLを加える。
- (2) 超音波処理を120分間実施後、室温(25 $^{\circ}$ C)で放冷する。
- (3) メタノールを加えて10mLに定容する(試料溶液(I))。
- (4) 試料溶液(I)1mLを10mLメスフラスコに採取後、メタノールを加えて10mLに定容する(試料溶液(II))。

(5) 試料溶液 (I) あるいは試料溶液 (II) を PTFE フィルタ (0.45 μm) で濾過した液体を測定溶液として LC/MS/MS 分析に供する。

LC/MS/MS 分析で検出されたピーク面積値と標準溶液の検量線から、桂皮酸メチルの検出濃度を算出する。

[0093] [LC/MS/MS 測定条件]

LC システム : LC-20A [島津製作所社製]
 質量分析計 : API 4000 [AB/MDS Sciex]
 分析カラム : Inertsil ODS-3 (2.1 \times 150 mm, 5 μm)
 カラム温度 : 45 $^{\circ}\text{C}$
 移動相 : A 0.1 体積%ギ酸水溶液
 B 0.1 体積%ギ酸メタノール溶液
 タイムプログラム : 0.0 \rightarrow 5.0 min B% = 30% \rightarrow 95%
 5.0 \rightarrow 10.0 min B% = 95%
 10.1 \rightarrow 15.0 min B% = 30%
 流量 : 0.25 mL/min
 切り替えバルブ : 9.0 to 12.0 min : to MS
 注入量 : 5 μL
 イオン化 : ESI 法
 検出 : 正イオン検出 (SRM 法)
 モニターイオン : Q1 = 163.0 \rightarrow Q3 = 130.8 (CE : 15 eV)

[0094] <多層構造体>

本発明の多層構造体は、上記本発明の樹脂組成物からなる層を少なくとも 1 層有するものである。本発明の樹脂組成物からなる層（以下、単に「樹脂組成物層」というと、本発明の樹脂組成物からなる層をいう。）は、他の基

材と積層することで、さらに強度を上げたり、他の機能を付与することができる。

[0095] 上記基材としては、EVOH以外の熱可塑性樹脂（以下、「他の熱可塑性樹脂」という。）が好ましく用いられる。

[0096] 多層構造体の層構成は、本発明の樹脂組成物層をa（a1、a2、・・・）、他の熱可塑性樹脂層をb（b1、b2、・・・）とする場合、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、上記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、本発明の樹脂組成物と熱可塑性樹脂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。本発明の多層構造体の層数は、のべ数にて通常2～15層、好ましくは3～10層である。

なお、上記層構成において、それぞれの層間には、必要に応じて接着性樹脂層を介層してもよい。

[0097] 本発明の多層構造体における、多層構造の層構成として、好ましくは、本発明の樹脂組成物層を中間層として含み、その中間層の両外側層として、他の熱可塑性樹脂層を設けた多層構造体の単位（b/a/b、またはb/接着性樹脂層/a/接着性樹脂層/b）を基本単位として、この基本単位を少なくとも構成単位として備える多層構造体が好ましい。

[0098] 上記他の熱可塑性樹脂としては、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に有する重合体)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又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。

[0099] これらのうち、疎水性を考慮した場合、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。

[0100] また、上記接着性樹脂層形成材料である接着剤樹脂としては、公知のものを使用でき、基材となる他の熱可塑性樹脂(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。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であ

り、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。

[0101] 上記他の熱可塑性樹脂（基材樹脂）、接着性樹脂層には、本発明の趣旨を阻害しない範囲内（例えば、30重量%以下、好ましくは10重量%以下）において、従来公知の可塑剤、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、紫外線吸収剤、ワックス等を含んでいてもよい。

[0102] 本発明の樹脂組成物を他の基材（他の熱可塑性樹脂）と積層させて多層構造体を作製する場合（接着性樹脂層を介在させる場合を含む）の積層方法は公知の方法にて行なうことができる。例えば、本発明の樹脂組成物のフィルム、シート等に他の基材を溶融押出ラミネートする方法、逆に他の基材に本発明の樹脂組成物を溶融押出ラミネートする方法、本発明の樹脂組成物と他の基材とを共押出する方法、本発明の樹脂組成物からなるフィルム（層）および他の基材（層）を各々作製し、これら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、他の基材上に本発明の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。これらの中でも、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。

[0103] 上記多層構造体は、ついで必要に応じて（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、通常40～170℃、好ましくは60～160℃程度の範囲から選ばれる。延伸温度が低すぎた場合は延伸性が不良となり、高すぎた場合は安定した延伸状態を維持することが困難となる。

[0104] なお、延伸後に寸法安定性を付与することを目的として、次いで熱固定を行なってもよい。熱固定は周知の手段で実施可能であり、例えば上記延伸した多層構造体（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なう。

[0105] また、本発明の樹脂組成物を用いて得られてなる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などの処理を行なえばよい。

[0106] さらに、場合によっては、本発明の多層構造体からカップやトレイ状の多層容器を得ることも可能である。多層容器の作製方法としては、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を得る場合はブロー成形法が採用され、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。本発明の多層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なうことができる。

[0107] 本発明の多層構造体（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樹脂組成物層、他の熱可塑性樹脂層および接着性樹脂層の厚みは、層構成、熱可塑性樹脂の種類、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適宜設定されるものである。なお、下記の数値は、樹脂組成物層、接着性樹脂層、他の熱可塑性樹脂層のうち少なくとも1種の層が2層以上存在する場合には、同種の層の厚みを総計した値である。

[0108] 本発明の多層構造体（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50～2000μ

mである。多層構造体の総厚みが薄すぎる場合には、ガスバリア性が低下することがある。また、多層構造体の総厚みが厚すぎる場合には、ガスバリア性が過剰性能となり、不必要な原料を使用することとなるため経済的でない傾向がある。そして、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、他の熱可塑性樹脂層は通常5～30000 μ m、好ましくは10～20000 μ m、特に好ましくは20～10000 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。

[0109] さらに、多層構造体における樹脂組成物層と他の熱可塑性樹脂層との厚みの比（樹脂組成物層／他の熱可塑性樹脂層）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樹脂組成物層と接着性樹脂層の厚み比（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。

[0110] 上記のようにして得られたフィルム、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。

[0111] 中でも、本発明の樹脂組成物からなる層は、高い透明性はもちろん、特定の紫外線領域の波長（例えば、波長320nm未満のUV-B，UV-C）の吸収性能に優れ、さらに臭気発生が抑制されることから、一般的な食品、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、スープ、飲料、化粧品、医薬品、洗剤、化粧品、工業薬品、農薬、燃料等各種の容器として有用である。特に、マヨネーズ、ケチャップ、ソース、味噌、わさび、からし、焼肉等のたれ等の半固形状食品・調味料、サラ

ダ油、みりん、清酒、ビール、ワイン、ジュース、紅茶、スポーツドリンク、ミネラルウォーター、牛乳等の液体状飲料・調味料用のボトル状容器やチューブ状容器、フルーツ、ゼリー、プリン、ヨーグルト、マヨネーズ、味噌、加工米、調理済み食品、スープ等の半固形状食品・調味料用のカップ状容器や、生肉、畜肉加工品（ハム、ベーコン、ウインナー等）、米飯、ペットフード用の広口容器等の包装材料として特に有用である。

実施例

[0112] 以下、実施例をあげて本発明を更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、実施例中「部」とあるのは重量基準である。

[0113] [実施例1]

EVOH (A) として、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物 [EVOH (a1)] [エチレン構造単位の含有量29モル%、ケン化度99.6モル%、MFR 8.8g/10分(210℃、荷重2160g)] を用いた。また、桂皮酸エステル (B) として、和光純薬工業社製の桂皮酸メチル (b1) を用いた。

[0114] 上記桂皮酸メチル (b1) を、EVOH (a1) 100部に対して0.2ppmとなるよう配合し、ドライブレンドした。これをブラベンダー社製のプラストグラフを用いて、230℃、50rpmの条件で5分間熔融混練することによって、樹脂組成物を作製した。なお、桂皮酸メチル (b1) の含有量 (ppm) は、得られた樹脂組成物を用いて、前述の液体クロマトグラフィー・タンデム質量分析法 (LC/MS/MS) により測定を行ない、定量した。

[0115] 得られた樹脂組成物を用い、神藤金属工業所社製の圧縮成形機 (NSF-37) を用いて230℃にて熱プレス成形を行ない、厚み60μmの単層フィルムを製造した。

[0116] 得られたフィルムについて、下記の評価（紫外線透過率、可視光透過率、臭気官能試験）を行なった。

[0117] <紫外線透過率（UV吸収性）>

上記単層フィルムを用い、島津製作所社製の分光光度計「UV2550」を使用して、波長300nm（紫外線領域）の透過率（%）を測定した。

[0118] <可視光透過率（透明性）>

上記単層フィルムを用い、島津製作所社製の分光光度計「UV2550」を使用して、波長500nm（可視光領域）の透過率（%）を測定した。

[0119] <臭気官能試験（臭気評価）>

上記単層フィルム5gを栓付フラスコ中に密閉し、窒素雰囲気下で200℃×15分間放置したものを試料として官能試験に供した。なお、臭気官能試験は、7人で行ない、下記評価項目に基づいた評価結果の平均値を臭気評価結果とした。数値が高いほど臭気が強いことを意味し、特に評価4以上は悪臭を意味する。

0：無臭。

1：やっと感知できる臭い。

2：何の匂いか分かる弱い臭い。

3：楽に感知できる臭い。

4：強い臭い（悪臭）。

5：強烈な臭い（強烈な悪臭）。

[0120] [実施例2]

実施例1において、桂皮酸メチル（b1）の配合量を、EVOH（a1）に対して1ppmとした以外は同様に行ない、樹脂組成物および単層フィルムを作製した。得られた単層フィルムについて、実施例1と同様に評価した。

[0121] [実施例3]

実施例1において、桂皮酸メチル（b1）の配合量を、EVOH（a1）に対して5ppmとした以外は同様に行ない、樹脂組成物および単層フィルムを作製した。得られた単層フィルムについて、実施例1と同様に評価した。

[0122] 〔実施例4〕

実施例2において、桂皮酸メチル（b1）に代えてアルドリッチ社製の桂皮酸エチル（b2）を用いた以外は同様に行ない、樹脂組成物および単層フィルムを作製した。得られた単層フィルムについて、実施例2と同様に評価した。

[0123] 〔実施例5〕

実施例2において、桂皮酸メチル（b1）に代えてアルドリッチ社製の桂皮酸n-プロピル（b3）を用いた以外は同様に行ない、樹脂組成物および単層フィルムを作製した。得られた単層フィルムについて、実施例2と同様に評価した。

[0124] 〔比較例1〕

実施例1において、桂皮酸メチル（b1）の配合量を、EVOH（a1）に対して20ppmとした以外は同様に行ない、樹脂組成物および単層フィルムを作製した。得られた単層フィルムについて、実施例1と同様に評価した。

[0125] 〔比較例2〕

実施例1において、桂皮酸メチル（b1）の配合量を、EVOH（a1）に対して160ppmとした以外は同様に行ない、樹脂組成物および単層フィルムを作製した。得られた単層フィルムについて、実施例1と同様に評価した。

[0126] 〔比較例3〕

実施例1において、桂皮酸メチル（b1）を配合しなかった。それ以外は実施例1と同様に行ない、樹脂組成物および単層フィルムを作製した。得られた単層フィルムについて、実施例1と同様に評価した。

[0127] 〔参考例1〕

実施例2において、EVOH（a1）に代えて、直鎖状低密度ポリエチレン（日本ポリエチレン社製、「ノバテックLL UF421」）を用いた以外は同様に行ない、樹脂組成物および単層フィルムを作製した。得られた単

層フィルムについて、実施例 1 と同様に評価した。

[0128] [参考例 2]

参考例 1 において、桂皮酸メチル (b 1) を配合しなかった。それ以外は参考例 1 と同様に行ない、樹脂組成物および単層フィルムを作製した。得られた単層フィルムについて、実施例 1 と同様に評価した。

[0129] 上記得られた樹脂組成物および単層フィルムを構成する各成分およびその組成比とともに、上記評価結果を下記表 1 に併せて示す。

[0130] [表1]

	樹脂成分	桂皮酸エステル (B) の種類	桂皮酸エステル(B)含有量 (ppm)	紫外線 透過率 (%)	可視光 透過率 (%)	臭気評価*
実施例 1	EVOH(a1)	桂皮酸メチル (b1)	0.2	31.8	80.1	2.6
実施例 2	EVOH(a1)	桂皮酸メチル (b1)	1	30.7	79.9	3.0
実施例 3	EVOH(a1)	桂皮酸メチル (b1)	5	29.8	79.8	3.1
実施例 4	EVOH(a1)	桂皮酸エチル (b2)	1	31.1	78.1	3.0
実施例 5	EVOH(a1)	桂皮酸 n-プロ ピル(b3)	1	31.8	77.6	3.0
比較例 1	EVOH(a1)	桂皮酸メチル (b1)	20	23.9	77.2	4.2
比較例 2	EVOH(a1)	桂皮酸メチル (b1)	160	18.3	74.1	5.0
比較例 3	EVOH(a1)	—	—	47.7	80.9	—
参考例 1	直鎖状低密度 ポリエチレン	桂皮酸メチル (b1)	1	43.4	77.7	4.1
参考例 2	直鎖状低密度 ポリエチレン	—	—	47.1	79.8	—

*比較例 3 および参考例 2 では桂皮酸エステル (B) を配合していないことから臭気官能試験による評価を行なわなかった。

[0131] 上記結果から、EVOH(a1) に対して特定量の桂皮酸エステル (B)

を配合してなる実施例は、可視光透過率が高いことから良好な透明性を維持しつつ、かつ紫外線透過率が低いことから特定の紫外線領域の波長を吸収し、しかも臭気評価が4未満であって、臭気の発生が効果的に抑制されていることがわかる。

[0132] これに対して、桂皮酸エステル（B）が特定量を超えて多く配合されてなる比較例1，2は、臭気評価が4を超えており、いわゆる悪臭を発していた。また、EVOH（a1）に代えて直鎖状低密度ポリエチレンを用いた参考例1では、桂皮酸エステル（B）の配合量が特定範囲内にも関わらず、紫外線透過率が実施例2と比べて高く、かつ臭気評価も4を超え、いわゆる悪臭を発していた。

[0133] 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

[0134] 本発明の樹脂組成物は、EVOH（A）に特定量の桂皮酸エステル（B）を含むものであり、この樹脂組成物からなる樹脂組成物層（例えば、フィルム等）は、優れた透明性を維持しつつ、特定の紫外線領域の波長（例えば、320nm未満のUV-B，UV-C）を吸収し、さらに臭気の発生が抑制された優れたフィルムとなるものである。このことから、食品の各種包装材料として特に有用である。

請求の範囲

- [請求項1] エチレンービニルエステル系共重合体ケン化物（A）および桂皮酸エステル（B）を含有し、かつ桂皮酸エステル（B）の含有量がエチレンービニルエステル系共重合体ケン化物（A）に対して0.01～10ppmであることを特徴とする樹脂組成物。
- [請求項2] 桂皮酸エステル（B）が、桂皮酸メチルであることを特徴とする請求項1記載の樹脂組成物。
- [請求項3] エチレンービニルエステル系共重合体ケン化物（A）および桂皮酸メチルを含有し、かつ桂皮酸メチルの含有量がエチレンービニルエステル系共重合体ケン化物（A）に対して0.01～10ppmであることを特徴とする樹脂組成物。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか一項に記載の樹脂組成物を用いて形成されてなることを特徴とするフィルム。
- [請求項5] 請求項1～3のいずれか一項に記載の樹脂組成物からなる樹脂組成物層を少なくとも1層有することを特徴とする多層構造体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/067129

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L29/04(2006.01)i, B32B27/28(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08K5/12(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08L, B32B27, C08J5/18, C08K5/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 9-300554 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 25 November 1997 (25.11.1997), claims; paragraph [0037]; example 3 (Family: none)	1-5
Y	JP 1-221446 A (Kuraray Co., Ltd.), 04 September 1989 (04.09.1989), claims; page 1, lower right column; page 3, upper left column, lines 12 to 14; example 1 (Family: none)	1-5

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 27 July 2016 (27.07.16)	Date of mailing of the international search report 09 August 2016 (09.08.16)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/067129

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-529988 A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 15 December 2011 (15.12.2011), claims; paragraph [0073] & US 2010/0028580 A1 claims; paragraph [0116] & WO 2010/014791 A1 & EP 2307480 A1 & KR 10-2011-0032001 A & CN 102112525 A	1-5
Y	JP 2005-511882 A (BASF AG.), 28 April 2005 (28.04.2005), claims; paragraph [0046] & US 2005/0090591 A1 claims; paragraphs [0095], [0099] & WO 2003/051975 A1 & EP 1458802 A1 & CN 1604933 A	1-5
Y	JP 10-508642 A (BASF AG.), 25 August 1998 (25.08.1998), claims; pages 12 to 13 & US 5821292 A claims; column 5 & WO 1996/015184 A1 & EP 791032 A1 & CN 1168683 A & KR 10-0421066 B	1-5
Y	JP 2001-139943 A (BASF AG.), 22 May 2001 (22.05.2001), claims; paragraph [0047] & US 6492442 B1 claims; column 6 & EP 1090952 A1	1-5
Y	JP 2005-511883 A (BASF AG.), 28 April 2005 (28.04.2005), claims; paragraph [0058] & US 2005/0004275 A1 claims; page 5 & WO 2003/051976 A1 & EP 1458803 A1 & CN 1604934 A	1-5
Y	JP 63-69867 A (Taizo AYUKAWA), 29 March 1988 (29.03.1988), claims; page 1, lower right column; page 2, upper right column to lower left column (Family: none)	1-5
A	JP 2003-89706 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 28 March 2003 (28.03.2003), claims; paragraphs [0007], [0024], [0025] (Family: none)	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/067129

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-307852 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 04 November 2004 (04.11.2004), claims & US 2005/0004275 A1 & WO 2003/051976 A1 & EP 1458803 A1 & CN 1604934 A	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L29/04(2006.01)i, B32B27/28(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08K5/12(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L, B32B27, C08J5/18, C08K5/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 9-300554 A (大日本印刷株式会社) 1997. 11. 25, 特許請求の範囲, [0037], 実施例 3 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 1-221446 A (株式会社クラレ) 1989. 09. 04, 特許請求の範囲、1 頁右下欄、3 頁左上欄 12-14 行、実施例 1 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 2011-529988 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 2011. 12. 15, 特許請求の範囲、[0073] & US 2010/0028580 A1(claims, [0116]) & WO 2010/014791 A1 & EP 2307480	1-5

☑ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 07. 2016

国際調査報告の発送日

09. 08. 2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

渡辺 陽子

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

9279

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	A1 & KR 10-2011-0032001 A & CN 102112525 A	
Y	JP 2005-511882 A (ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト) 2005.04.28, 特許請求の範囲、[0046] & US 2005/0090591 A1(claims, [0095][0099]) & WO 2003/051975 A1 & EP 1458802 A1 & CN 1604933 A	1-5
Y	JP 10-508642 A (ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト) 1998.08.25, 特許請求の範囲、12-13頁 & US 5821292 A(claims, column5) & WO 1996/015184 A1 & EP 791032 A1 & CN 1168683 A & KR 10-0421066 B	1-5
Y	JP 2001-139943 A (ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト) 2001.05.22, 特許請求の範囲、[0047] & US 6492442 B1(claims, column6) & EP 1090952 A1	1-5
Y	JP 2005-511883 A (ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト) 2005.04.28, 特許請求の範囲、[0058] & US 2005/0004275 A1(claims, P. 5) & WO 2003/051976 A1 & EP 1458803 A1 & CN 1604934 A	1-5
Y	JP 63-69867 A (鮎川泰三) 1988.03.29, 特許請求の範囲、1頁右下 欄、2頁右上欄-左下欄 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2003-89706 A (日本合成化学工業株式会社) 2003.03.28, 特許請 求の範囲、[0007][0024][0025] (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2004-307852 A (住友化学工業株式会社) 2004.11.04, 特許請求 の範囲 & US 2005/0004275 A1 & WO 2003/051976 A1 & EP 1458803 A 1 & CN 1604934 A	1-5