(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3602704号
(P3602704)
(45)発行日　平成16年12月15日(2004.12.15)　(24)登録日　平成16年10月1日(2004.10.1)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
C08L 23/04	C08L 23/04	
B32B 27/28	B32B 27/28	102
B32B 27/32	B32B 27/32	Z
B65D 77/06	B65D 77/06	F
C08L 23/16	C08L 23/16	

請求項の数 10　(全 17 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平9-311936
(22)出願日　平成9年11月13日(1997.11.13)
(65)公開番号　特開平10-306180
(43)公開日　平成10年11月17日(1998.11.17)
審査請求日　平成15年3月31日(2003.3.31)
(31)優先権主張番号　特願平9-52856
(32)優先日　平成9年3月7日(1997.3.7)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000001085
株式会社クラレ
岡山県倉敷市酒津１６２１番地
(72)発明者　中務　茂樹
岡山県倉敷市酒津１６２１番地　株式会社クラレ内
(72)発明者　大木　弘之
岡山県倉敷市酒津２０４５番地の１　株式会社クラレ内
(72)発明者　吉見　一頼
岡山県倉敷市酒津１６２１番地　株式会社クラレ内

審査官　▲吉▼澤　英一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】樹脂組成物およびそれを用いた多層構造体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

シングルサイト触媒を用いて製造され、密度が０．８５～０．９０ｇ／ｃｍ^{3}であるエチレンを主成分とする共重合体（Ａ）およびエチレン含量が２０～６０モル％でケン化度が９５％以上のエチレン－ビニルアルコール共重合体（Ｂ）からなり、下記式（１）を満足する樹脂組成物。

１／９９≦｛（Ａ）の重量｝／｛（Ｂ）の重量｝≦４０／６０・・・（１）

【請求項２】

エチレンを主成分とする共重合体（Ａ）が、α－オレフィンの炭素数が３～８であるエチレン－α－オレフィン共重合体である請求項１記載の樹脂組成物。

【請求項３】

エチレンを主成分とする共重合体（Ａ）の分子量分布の比Ｍｗ／Ｍｎが４以下である請求項１または２に記載の樹脂組成物。

【請求項４】

エチレン－ビニルアルコール共重合体（Ｂ）がリン元素換算で２～２００ｐｐｍのリン化合物を含有する請求項１ないし３のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項５】

エチレンを主成分とする共重合体（Ａ）のメルトフローレートＭａとエチレン－ビニルアルコール共重合体（Ｂ）のメルトフローレートＭｂの比が下記式（２）を満たす請求項１ないし４のいずれかに記載の樹脂組成物。

０．２≦Ｍａ／Ｍｂ≦２０・・・（２）
【請求項６】
カルボン酸変性ポリオレフィン（Ｃ）を含み、かつ下記式（３）を満足する請求項１ないし５のいずれかに記載の樹脂組成物。
０．１／９９．９≦Ｘ≦２０／８０・・・（３）
但し、Ｘ＝｛（Ｃ）の重量｝／｛（Ａ）と（Ｂ）の合計重量｝
【請求項７】
請求項１ないし６のいずれかに記載の樹脂組成物層および接着性樹脂層およびポリオレフィン層を含む多層構造体。
【請求項８】
中心層の樹脂組成物層が、接着性樹脂層を介して内外層のポリオレフィン層と積層されてなる請求項７に記載の多層構造体。
【請求項９】
請求項７または８に記載の多層構造体からなる容器。
【請求項１０】
請求項７または８に記載の多層構造体からなるバッグインボックス内容器。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、ガスバリア性、耐屈曲疲労性および耐衝撃性に優れた樹脂組成物、およびそれを用いた多層構造体に関する。
【０００２】
【従来の技術】
エチレン－ビニルアルコール共重合体（以下ＥＶＯＨと略すことがある）は、溶融成形が可能で、ガスバリア性に優れた材料として、広く用いられている。特に、耐湿性、機械的特性等に優れた熱可塑性樹脂、なかでもポリオレフィン系樹脂の層と積層した多層プラスチック包装材は、バッグ、ボトル、カップ、パウチ等の形で酸素バリアー性に優れた容器として食品、化粧品、医化学薬品、トイレタリー等の種々の分野で広く使用されている。
【０００３】
しかしながら、ＥＶＯＨは一般的に柔軟性に欠け、耐屈曲疲労性や耐衝撃性に問題を有している。特に、前述の用途のうちでも耐屈曲疲労性が要求される、フレキシブルなバッグやパウチの用途や、耐衝撃性が要求されるボトルやカップの用途等においては、必ずしも十分な性能を有しているとは言えず、改善が求められている。
【０００４】
ＥＶＯＨの耐衝撃性や耐屈曲性を改善する方策として、ＥＶＯＨに柔軟な樹脂を配合する方法が知られており、なかでも柔軟なポリオレフィン系重合体を配合したものとしては、チーグラー系触媒を用いて重合された低密度の、具体的には密度０．８６～０．９１ｇ／ｃｍ^{3}のポリエチレン系重合体を添加する方法が特開昭６２－１５３３３３号公報に記載されている。しかしながら、かかる方法によっても、その耐衝撃性、耐屈曲性の改善は十分なものとは言えなかった。
【０００５】
近年ポリオレフィンの中でも、重合活性点が均一な触媒、すなわちシングルサイト触媒を用いて製造されたものが注目を集めている。かかるシングルサイト触媒を用いて重合されたポリオレフィンは、従来のポリオレフィンに比べて分子量分布、組成分布が狭いという特徴を有している。その結果、透明性、強度、接着性、ヒートシール性、耐衝撃性、耐溶出性、耐ブロッキング性など多くの有用な性能を有しているので、各種検討が進められている。
【０００６】
シングルサイト触媒を用いて製造されたエチレン－α－オレフィン共重合体とＥＶＯＨとの積層物については、包装材料用積層フィルムについて特開平７－２３２４１８号公報、

共押出フィルムについて特開平７－３１４６２４号公報、バルーン形成用複合フィルムについて特開平７－２８４５７０号公報、熱収縮フィルムについて特開平７－３０９９６２号公報、レトルト用包材について特開平７－２６６５２０号公報にそれぞれ記載されており、その用途は多岐に渡っている。しかしながら、これらの積層体に関する出願においてはＥＶＯＨとエチレン－α－オレフィン共重合体との組成物についての記載はなされていない。

【０００７】

特開平７－１０２１３３号公報にはシングルサイト触媒を用いて製造されたエチレン－α－オレフィン共重合体とカルボン酸変性ポリオレフィンとからなる樹脂組成物層とＥＶＯＨ層を有する積層体について記載されている。これはナイロン、ＥＶＯＨ、ポリエステル、エチレン－酢酸ビニル共重合体等の各種樹脂に対して接着性の良好な組成物を提供することを主目的とするものである。したがって、シングルサイト触媒を用いて製造されたエチレン－α－オレフィン共重合体とカルボン酸変性ポリオレフィンに加えてＥＶＯＨをも含む組成物については記載されていない。

【０００８】

【本発明が解決しようとする課題】

本発明は、ＥＶＯＨに特定のエチレンを主成分とする共重合体を、特定の樹脂組成、配合比率等を採用し、配合することによって、耐衝撃性、耐屈曲疲労性の優れたＥＶＯＨを主成分とするガスバリア性の優れた樹脂組成物を得ようとするものである。

【０００９】

【課題を解決するための手段】

上記目的は、シングルサイト触媒を用いて製造され、密度が０．８５～０．９０ｇ／ｃｍ^{3}であるエチレンを主成分とする共重合体（Ａ）およびエチレン含量が２０～６０モル％でケン化度が９５％以上のエチレン－ビニルアルコール共重合体（Ｂ）からなり、下記式（１）を満足する樹脂組成物を提供することによって達成される。

１／９９≦｛（Ａ）の重量｝／｛（Ｂ）の重量｝≦４０／６０　　・・・（１）

【００１０】

このとき、エチレンを主成分とする共重合体（Ａ）が、α－オレフィンの炭素数が３～８であるエチレン－α－オレフィン共重合体であること、あるいはその分子量分布の比Ｍｗ／Ｍｎが４以下であることが好適である。

また、エチレン－ビニルアルコール共重合体（Ｂ）がリン元素換算で２～２００ｐｐｍのリン化合物を含有することも好適である。

【００１１】

また、エチレンを主成分とする共重合体（Ａ）のメルトフローレートＭａとエチレン－ビニルアルコール共重合体（Ｂ）のメルトフローレートＭｂの比が下記式（２）を満たすことが好適である。

０．２≦Ｍａ／Ｍｂ≦２０　　・・・（２）

また、カルボン酸変性ポリオレフィン（Ｃ）を含み、かつ下記式（３）を満足することも好適である。

０．１／９９．９≦Ｘ≦２０／８０　　・・・（３）

但し、Ｘ＝｛（Ｃ）の重量｝／｛（Ａ）と（Ｂ）の合計重量｝

【００１２】

かかる樹脂組成物層、接着性樹脂層およびポリオレフィン層を含む多層構造体は好適な実施態様である。

また、中心層の樹脂組成物層が、接着性樹脂層を介して内外層のエチレン－α－オレフィン共重合体層と積層されてなる多層構造体からなるバッグインボックス内容器も好適な実施態様である。

【００１３】

【発明の実施の形態】

本発明で用いられるエチレンを主成分とする共重合体（Ａ）は、シングルサイト触媒を用

いて製造され、密度が０．８５～０．９０ｇ／ｃｍ^{3}ものである。ここで、エチレンを主成分とする共重合体とはエチレンの含有量が５０重量％以上である共重合体のことをいう。

【００１４】

エチレンを主成分とする共重合体（Ａ）の密度は、０．８５～０．９０ｇ／ｃｍ^{3}であり、好ましくは０．８５５～０．８９５ｇ／ｃｍ^3、より好ましくは０．８６～０．８９ｇ／ｃｍ^{3}である。密度が０．９０ｇ／ｃｍ^{3}以上の場合は、耐衝撃性、耐屈曲疲労性の改善が不十分である。一方密度が０．８５ｇ／ｃｍ^{3}以下の場合には結晶性が著しく低下し、樹脂チップが膠着する等、取扱いが困難となるので望ましくない。

【００１５】

エチレンと共重合されるコモノマーは、特に限定されるものではなく、プロピレン、１－ブテン、１－ヘキセン、１－オクテン、４－メチル－１－ペンテンなどから選ばれたα－オレフィン、スチレン、ジオレフィン、Ｎ－ビニルカルバゾール、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、アクリロニトリル、ビニルエーテルなどのビニル化合物、マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、フマル酸、イタコン酸などの不飽和カルボン酸、そのエステルおよびその酸無水物あるいはこれらにヒドロキシル基またはエポキシ基を付加したものなどがあげられる。

【００１６】

エチレンを主成分とする共重合体（Ａ）としては、α－オレフィンの炭素数が３～８であるエチレン－α－オレフィン共重合体であることが好ましく、エチレンを９２～５０重量％、好ましくは９０～５５重量％、より好ましくは８５～５５重量％と炭素数が３～８の１種または２種以上のα－オレフィンを８～５０重量％、好ましくは１０～４５重量％、より好ましくは１５～４５重量％とを原料とし、シングルサイト触媒の存在下に製造されたものが好ましい。

【００１７】

炭素数が３～８のα－オレフィンとしては、プロピレン、１－ブテン、イソブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、１－ヘプテン、１－オクテン、３－メチル－１－ブテン、４－メチル－１－ペンテン、４，４－ジメチル－１－ペンテン等が挙げられる。これらのα－オレフィンは単独で使用してもよく、二種以上を組み合わせて使用してもよい。中でも、１－ブテン、イソブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、４－メチル－１－ペンテン、１－オクテンがモノマーコストが安く、共重合組成を幅広く制御できる点から好ましい。炭素数が９以上の場合にはモノマーコストが高くなると同時に、重合時の共重合反応性が低く、共重合体中への導入が困難な点でも好ましくない。

【００１８】

シングルサイト触媒とは、活性点が均一（シングルサイト）である特徴を有する触媒のことである。代表的なものとして、メタロセン系触媒があげられる。かかるメタロセン系触媒を用いてポリオレフィンの重合を行う際には、メタロセン化合物とアルミノキサンに代表される有機アルミニウム化合物を併せ用いること、あるいはメタロセン化合物と、これと反応して安定なアニオンを形成する化合物とを併せ用いることが好ましい。

【００１９】

ここで、メタロセン系遷移金属化合物としては、周期律表の第３～１０族またはランタノイド系列の金属に、少なくとも１個のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子がη５結合様式で配位している化合物が用いられる。金属の一例としては、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、ランタン、ニッケル、パラジウム、ロジウム、イリジウム等が挙げられ、特にチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニッケル、パラジウムが好ましい。

【００２０】

上記シクロペンタジエニル基または置換シクロペンタジエニル基を有する配位子としては、例えば、シクロペンタジエニル基、アルキル置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、アルキル置換インデニル基、１，５，６，７－テトラヒドロインデニル基、アルキル

置換１，５，６，７－テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基またはアルキル置換フルオニル基等が挙げられる。これらの基の置換アルキル基はハロゲン原子、トリアルキルシリル基等で置き換えられていてもよい。これらの配位子のうちでも、シクロペンタジエニル基またはアルキル置換シクロペンタジエニル基が特に好ましい。メタロセン化合物１分子中に上記シクロペンタジエニル基を２個以上含む場合には、シクロペンタジエニル基を有する基同志がエチレン基、プロピレン基、イソプロピリデン基等のアルキレン基や、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基等の置換シリレン基を介して結合されていてもよい。

【００２１】

メタロセン化合物の例としては、シクロペンタジエニルチタニウムトリス（ジメチルアミド）、メチルシクロペンタジエニルチタニウムトリス（ジメチルアミド）、ビス（シクロペンタジエニル）チタニウムジクロリド、ジメチルシリルテトラメチルシクロペンタジエニル－ｔ－ブチルアミドジルコニウムジクロリド、ジメチルシリルテトラメチルシクロペンタジエニル－ｔ－ブチルアミドハフニウムジクロリド、ジメチルシリルテトラメチルシクロペンタジエニル－ｐ－ｎ－ブチルフェニルアミドジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリルテトラメチルシクロペンタジエニル－ｔ－ブチルアミドハフニウムジクロリド、（ｔ－ブチルアミド）（テトラメチル－シクロペンタジエニル）－１，２－エタンジイルチタンジクロリド、インデニルチタニウムトリス（ジメチルアミド）、インデニルチタニウムトリス（ジエチルアミド）、インデニルチタニウムビス（ジ－ｎ－ブチルアミド）、インデニルチタニウムビス（ジ－ｎ－プロピルアミド）などを挙げることができる。

【００２２】

その他のシングルサイト触媒の例として、金属－ジイミン錯体化合物が挙げられ、その具体例として、Ｎ，Ｎ’－ビス（ジイソプロピルフェニル）ジイミンニッケルジブロミド、Ｎ，Ｎ’－ビス（ジイソプロピルフェニル）ジイミンニッケルジクロリド、Ｎ，Ｎ’－ビス（ジイソプロピルフェニル）ジイミンニッケルジメチル、Ｎ，Ｎ’－ビス（ジイソプロピルフェニル）ジイミンパラジウムジブロミド、Ｎ，Ｎ’－ビス（ジイソプロピルフェニル）ジイミンパラジウムジクロリド、Ｎ，Ｎ’－ビス（ジイソプロピルフェニル）ジイミンパラジウムジメチル、Ｎ，Ｎ’－ビス（ジメチルフェニル）ジイミンニッケルジブロミド、Ｎ，Ｎ’－ビス（ジメチルフェニル）ジイミンニッケルジクロリド、Ｎ，Ｎ’－ビス（ジメチルフェニル）ジイミンニッケルジメチル、Ｎ，Ｎ’－ビス（ジメチルフェニル）ジイミンパラジウムジブロミド、Ｎ，Ｎ’－ビス（ジメチルフェニル）ジイミンパラジウムジクロリド、Ｎ，Ｎ’－ビス（ジメチルフェニル）ジイミンパラジウムジメチル等が挙げられる。

【００２３】

これらのシングルサイト触媒と組み合わせて使用される活性化用共触媒の例として、Ａｌ－Ｏ結合を有するアルミニウム化合物、例えば鎖状あるいは環状アルミノキサン等が挙げられる。この鎖状あるいは環状アルミノキサンは、アルキルアルミニウムと水を接触させて生成される。例えば、重合時にアルキルアルミニウムを加えておき、後に水を添加するか、あるいは、錯塩の結晶水または有機、無機化合物の吸着水とアルキルアルミニウムを反応させることで得られる。

【００２４】

ここで、アルキルアルミニウムとしては、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、エチルアルミニウムセスキクロリド等が挙げられる。

【００２５】

また、メタロセン化合物と反応して安定なアニオンとなる成分としては、有機ホウ素化合物アニオン、有機アルミニウム化合物アニオン、有機ガリウム化合物アニオン、有機リン化合物アニオン、有機ケイ素化合物アニオン、有機ヒ素化合物アニオン、有機アンチモン

化合物アニオン等が挙げられる。
【００２６】
重合条件は特に限定されるものではないが、チーグラー系触媒における周知の重合方法と同様の方法により通常行われる。すなわち、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、気相重合等が挙げられ、また、これらの重合はバッチ法であっても連続法であってもよい。圧力が常圧から１００気圧、好ましくは常圧から５０気圧で、温度が０～２５０℃、好ましくは２５～２００℃の反応条件下に、高圧イオン重合法によって製造されるのが好ましい。
【００２７】
本発明のシングルサイト触媒を用いて重合したエチレンを主成分とする共重合体（Ａ）のメルトフローレート（ＭＦＲ）（２１０℃、２１６０ｇ荷重下）は特に限定されるものではないが、好ましくは０．１～５０ｇ／１０分、より好ましくは０．５～３０ｇ／１０分である。
【００２８】
上記のような、シングルサイト触媒を用いて製造されたエチレンを主成分とする共重合体を用いることで、本願発明の目的を達成することができる。ここで、従来から用いられてきた一般的な触媒（チーグラー系触媒）を用いて製造されたエチレンを主成分とする共重合体を用いたのでは、比較例にも示すように組成物の耐衝撃性、耐屈曲疲労性の改善が十分でない。かかる理由は必ずしも明らかではないが、ＥＶＯＨ樹脂と、シングルサイト触媒を用いて製造されたエチレンを主成分とする共重合体樹脂との界面において、その界面接着力が大きい、あるいは溶融時の界面張力が小さいといった効果が発現しており、それが組成物に対して良好な分散性、力学強度を与えることになり、結果として耐衝撃性、耐屈曲疲労性の改善にも寄与しているのではないかと考えることもできる。カルボン酸変性ポリオレフィンを相溶化剤として用いたときには、界面接着力、界面張力をさらに改善することができ、より大きな効果が得られるものと考えられる。
【００２９】
さらに、本発明のエチレンを主成分とする共重合体（Ａ）の分子量分布の比Ｍｗ／Ｍｎが４以下であることが好ましい。かかる範囲にあることで、良好な耐衝撃性および耐屈曲疲労性を得ることができる。
【００３０】
また、ＥＶＯＨ（Ｂ）とはエチレン－ビニルアルコール共重合体であり、エチレン含有量は２０～６０モル％、好適には２５～５５モル％、最適には３０～５０モル％の範囲から、またビニルエステル成分のケン化度は９５％以上、好適には９８％以上、最適には９９％以上から選ばれる。またＥＶＯＨ（Ｂ）の融点は限定されるものではないが、好ましくは１２５～２２０℃、最適には１３５～２００℃から選ばれる。エチレン含有量が上記範囲を下回り、融点が上記範囲を上回る場合は、溶融成形性が悪く、一方エチレン含有量が上記範囲を上回る場合は、ガスバリアー性が不足する。また、ケン化度が上記範囲を下回る場合は、ガスバリアー性および熱安定性が悪くなリ、ゲル・ブツの発生量が増える。
【００３１】
なお、ＥＶＯＨのエチレン含有量およびケン化度は、核磁気共鳴（ＮＭＲ）法により、また融点は示差熱分析（ＤＳＣ）法（スキャンニングスピード１０℃／分）により求めることができる。
また、本発明に用いるＥＶＯＨの好適なメルトフローレート（ＭＦＲ）（２１０℃、２１６０ｇ荷重下、ＪＩＳ　Ｋ７２１０に基づく）は０．１～５０ｇ／１０ｍｉｎ．、最適には０．５～３０ｇ／１０ｍｉｎ．である。
【００３２】
ＥＶＯＨ製造時に用いるビニルエステルとしては酢酸ビニルが代表的なものとしてあげられるが、その他の脂肪酸ビニルエステル（プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニルなど）も使用できる。
【００３３】
また、ＥＶＯＨ（Ｂ）に共重合成分としてビニルシラン化合物０．０００２～０．２モル

％を含有する場合にはＥＶＯＨ（Ｂ）の溶融粘性が改善され、ブレンドに際し分散性が改善されるだけでなく、均質な共押出多層フィルムの製造の面でも有効である。ここで、ビニルシラン系化合物としては、たとえばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ（β－メトキシ－エトキシ）シラン、γ－メタクリルオキシプロピルメトキシシランが挙げられる。なかでも、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランが好適に用いられる。

【００３４】

さらに、ＥＶＯＨ（Ｂ）がホウ素化合物を含有する場合にも、ＥＶＯＨ（Ｂ）の溶融粘性が改善され、ブレンドに際し分散性が改善されるだけでなく、均質な共押出多層フィルムの製造の面で有効である。ここでホウ素化合物としては、ホウ酸類、ホウ酸エステル、ホウ酸塩、水素化ホウ素類等が挙げられる。具体的には、ホウ酸類としては、オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸などが挙げられ、ホウ酸エステルとしてはホウ酸トリエチル、ホウ酸トリメチルなどが挙げられ、ホウ酸塩としては上記の各種ホウ酸類のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、ホウ砂などが挙げられる。これらの化合物うちでもオルトホウ酸（単にホウ酸と表示）、$NaBH_4$ が好ましい。

ホウ素化合物の含有量はホウ素換算で２０～２０００ｐｐｍ、望ましくは５０～１０００ｐｐｍである。この範囲にあることで加熱溶融時のトルク変動が抑制されたエチレン－ビニルアルコール共重合体組成物を得ることができる。２０ｐｐｍ未満ではそのような効果が小さく、２０００ｐｐｍを超えるとゲル化しやすく、成形性不良となる場合がある。

【００３５】

さらに、本発明の目的が阻害されない範囲で、他の共単量体［例えば、プロピレン、ブチレン、不飽和カルボン酸又はそのエステル｛（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチルなど｝、ビニルピロリドン（Ｎ－ビニルピロリドンなど）を共重合することも出来る。

【００３６】

また本発明においては二種以上のＥＶＯＨを配合して用いることもできるし、また本発明の目的を阻外しない範囲で熱安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色剤、フィラー、他の樹脂（ポリアミド、部分けん化エチレン－酢酸ビニル共重合体など）をＥＶＯＨ樹脂にブレンドすることもできる。

【００３７】

また、本発明のＥＶＯＨ（Ｂ）中のリン化合物濃度は、リン元素換算で２～２００ｐｐｍ、好適には３～１５０ｐｐｍ、最適には５～１００ｐｐｍの範囲であることが好ましい。組成物中のリン濃度が２ｐｐｍより少ない場合や２００ｐｐｍより多い場合には、製膜性や熱安定性に問題を生じることがある。特に、長時間にわたる製膜を行なう際のゲル状ブツの発生や着色の問題が発生しやすくなる。

【００３８】

ＥＶＯＨ（Ｂ）中に配合するリン化合物の種類は特に限定されるものではない。リン酸、亜リン酸等の各種の酸やその塩等を用いることができる。リン酸塩としては第１リン酸塩、第２リン酸塩、第３リン酸塩のいずれの形で含まれていても良く、そのカチオン種も特に限定されるものではないが、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩であることが好ましい。中でも、リン酸２水素ナトリウム、リン酸２水素カリウム、リン酸水素２ナトリウム、リン酸水素２カリウムの形でリン化合物を添加することが好ましい。

【００３９】

また、本発明のＥＶＯＨ（Ｂ）に対し、アルカリ金属塩をアルカリ金属元素換算で５～５０００ｐｐｍ含有させることも、本発明の効果を増進させ、耐衝撃性や耐屈曲疲労性の改善のためにも効果的である。

アルカリ金属塩のより好適な含有量はアルカリ金属元素換算で１０～５００ｐｐｍ、さらには２０～２００ｐｐｍである。ここでアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどがあげられ、アルカリ金属塩としては、一価金属の脂肪族カルボン酸塩、芳香族カルボン酸塩、燐酸塩、金属錯体等が挙げられる。例えば、酢酸ナトリウム、酢酸カ

リウム、燐酸ナトリウム、燐酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、エチレンジアミン四酢酸のナトリウム塩等が挙げられる。中でも酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、燐酸ナトリウムが好適である。

【００４０】

本発明の樹脂組成物において、エチレンを主成分とする共重合体（Ａ）とＥＶＯＨ（Ｂ）の重量比率（Ａ）／（Ｂ）は１／９９～４０／６０であり、好適には２／９８～３０／７０である。４０／６０を越えるとガスバリアー性が悪くなり好ましくない。一方、１／９９未満の場合には耐衝撃性、耐屈曲疲労性が悪化する。

【００４１】

樹脂組成物におけるエチレンを主成分とする共重合体（Ａ）のメルトフローレートＭａとエチレン－ビニルアルコール共重合体（Ｂ）のメルトフローレートＭｂの比は下記式（２）を満たすことが望ましい。これにより、良好な分散性が得られ、耐衝撃性、耐屈曲疲労性さらにガスバリア性が良好なものとなる。

０．２≦Ｍａ／Ｍｂ≦２０　　・・・（２）

【００４２】

さらに、カルボン酸変性ポリオレフィンをエチレンを主成分とする共重合体（Ａ）及びＥＶＯＨ（Ｂ）に加えることによって、良好な分散性が得られ、耐衝撃性、耐屈曲疲労性さらにガスバリア性が良好な組成物を得ることができる。

カルボン酸変性ポリオレフィン（Ｃ）とは、分子中にカルボキシル基を有するポリオレフィンのことをいい、ポリオレフィンを不飽和ジカルボン酸無水物を用いてグラフト変性したものや、オレフィン単量体と不飽和カルボン酸とを共重合させたものが例示される。

【００４３】

カルボン酸変性ポリオレフィン（Ｃ）のオレフィン成分としては、エチレン、プロピレン、１－ブテン、２－ブテン、スチレンなどがあげられ、酢酸ビニル、（メタ）アクリル酸エステル等の単量体が共重合されていてもよい。これらのうちカルボン酸変性ポリエチレンが、組成物の透明性、相溶性などに優れた本発明の目的物を得る上で好ましい。

【００４４】

グラフト変性するのに用いる不飽和ジカルボン酸無水物としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸などがあげられ、このうち無水マレイン酸が好適である。また、オレフィン単量体と共重合させる不飽和カルボン酸としてはアクリル酸、メタクリル酸などがあげられる。

【００４５】

かかるカルボン酸変性ポリオレフィン（Ｃ）の好適なメルトフローレート（ＭＦＲ）（１９０℃、２１６０ｇ荷重下）は０．１～１００ｇ／１０分であり、さらに好適には０．５～５０ｇ／１０分である。

【００４６】

次に、樹脂組成物におけるカルボン酸変性ポリオレフィン（Ｃ）と、ＥＶＯＨ（Ｂ）とエチレンを主成分とする共重合体（Ａ）の合計との重量比率（Ｃ）／｛（Ａ）＋（Ｂ）｝は好適には０．１／９９．９～２０／８０であり、より好適には０．５／９９．５～１５／８５、さらに好適には１／９９～１０／９０である。０．１／９９．９未満の場合、本発明の目的とする性能が得られないことがある。一方、２０／８０を越えるとブツ、ゲル発生など熱安定性の面で好ましくない。

【００４７】

エチレンを主成分とする共重合体（Ａ）、ＥＶＯＨ（Ｂ）及び必要によりカルボン酸変性ポリオレフィン（Ｃ）をブレンドする方法に関しては、特に限定されるものではなく、該熱可塑性樹脂をドライブレンドしてそのまま使用する、あるいは、より好適にはバンバリーミキサー、単軸又は二軸スクリュー押出し機などでペレット化、乾燥する方法等がある。ブレンドが不均一であったり、またブレンドペレット化操作時にゲル、ブツの発生、混入があるとクラックが発生する可能性が大きいため、ブレンドペレット化操作時混練度の高い押出機を使用し、ホッパー口を窒素シールし、低温で押出しする事が望ましい。

【００４８】
しかし、より性能を発揮させるためにはエチレンを主成分とする共重合体（Ａ）および／またはＥＶＯＨ（Ｂ）にカルボン酸変性ポリオレフィン（Ｃ）をあらかじめ溶融混合し、これをエチレンを主成分とする共重合体（Ａ）および／またはＥＶＯＨ（Ｂ）に配合して、溶融混合し、成形することが好ましい。このような方法で成形することにより、成形物の外観が一層改善され、さらに耐衝撃性、耐屈曲疲労性も著しく改善される。
【００４９】
性能改善の理由は定かではないが、エチレンを主成分とする共重合体（Ａ）および／またはＥＶＯＨ（Ｂ）とカルボン酸変性ポリオレフィン（Ｃ）とをあらかじめ混練した場合、両樹脂が分子オーダーで混合し、両者の特性を兼備えた組成物が作り出され、ＥＶＯＨ（Ｂ）とエチレンを主成分とする共重合体（Ａ）との相溶性が増し、その結果、３者が均一に分散し品質、成形性を改善するものと予想される。
【００５０】
また、こうして得られた樹脂組成物中の各樹脂成分の分散形態は、ＥＶＯＨ（Ｂ）のマトリックス中にエチレンを主成分とする共重合体（Ａ）からなる樹脂粒子が分散していることが好ましい。かかる分散形態を有することで、良好なガスバリア性が得られる。
【００５１】
ＥＶＯＨ（Ｂ）のマトリックス中に分散しているエチレンを主成分とする共重合体（Ａ）からなる樹脂粒子の平均粒径は、５μｍ以下であることが好ましく、より好ましくは４μｍ以下であり、最適には３μｍ以下である。上記平均粒径が５μｍを超える場合には、耐衝撃性、耐屈曲疲労性が悪化し、本願発明の効果が低下する。
【００５２】
本発明の樹脂組成物には、本発明の効果を増進させ、また溶融安定性等を改善するためにハイドロタルサイト系化合物、ヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系熱安定剤、高級脂肪族カルボン酸の金属塩（たとえば、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム等）の一種または二種以上を樹脂組成物に対し０．０１～１重量％添加することは好適である。
【００５３】
ここで、ハイドロタルサイト系化合物としては特に$M_xAl_y(OH)_{2x+3y-2z}(A)_z \cdot aH_2O$（ＭはＭｇ、ＣａまたはＺｎ、Ａは$CO_3$または$HPO_4$、ｘ、ｙ、ｚ、ａは正数）で示される複塩であるハイドロタルサイト系化合物を挙げることができ、このようなもので、特に好適なものとして次のようなものが例示される。
【００５４】
$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$
$Mg_8Al_2(OH)_{20}CO_3 \cdot 5H_2O$
$Mg_5Al_2(OH)_{14}CO_3 \cdot 4H_2O$
$Mg_{10}Al_2(OH)_{22}(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$
$Mg_6Al_2(OH)_{16}HPO_4 \cdot 4H_2O$
$Ca_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$
$Zn_6Al_6(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$
$Mg_{4.5}Al_2(OH)_{13}CO_3 \cdot 3.5H_2O$
【００５５】
また、ハイドロタルサイト系化合物として、特開平１－３０８４３９号（ＵＳＰ４９５４５５７）に記載されているハイドロタルサイト系固溶体である、$[Mg_{0.75}Zn_{0.25}]_{0.67}Al_{0.33}(OH)_2(CO_3)_{0.167} \cdot 0.45H_2O$のようなものも用いることができる。
【００５６】
また、高級脂肪族カルボン酸の金属塩とは炭素数８～２２の高級脂肪酸の金属塩であり、炭素数８～２２の高級脂肪酸としては、ラウリン酸、ステアリン酸、ミリスチン酸などがあげられ、また金属としては、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛

、バリウム、アルミニウムなどがあげられる。このうちマグネシウム、カルシウム、バリウム等のアルカリ土類金属が好適である。

【００５７】

本発明の樹脂組成物では、上記ハイドロタルサイト系化合物および高級脂肪族カルボン酸の金属塩を併用することがより好適な態様である。

エチレンを主成分とする共重合体（Ａ）とＥＶＯＨ（Ｂ）とカルボン酸変性ポリオレフィン（Ｃ）に加えて上記ハイドロタルサイト系化合物または高級脂肪族カルボン酸の金属塩をブレンドし成形性の改善を行なう場合、ハイドロタルサイト系化合物または高級脂肪族カルボン酸の金属塩をそのまま上記組成物に配合するよりも、これらの添加剤をシングルサイト触媒を用いて製造されたエチレン－α－オレフィン共重合体に代表されるポリオレフィン系樹脂で２～１００倍に希釈した後に配合する方が分散性が改善されるためか、より効果的である。

【００５８】

さらに樹脂組成物には、本発明の効果を増進させるために、ヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系熱安定剤の一種、または、二種以上をエチレンを主成分とする共重合体（Ａ）およびＥＶＯＨ（Ｂ）の合計重量に対し０．０１～１重量％添加することもできる。またその他の添加剤（可塑剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色剤、フィラー）を配合することもできる。添加剤の具体的な例としては次のようなものが挙げられる。

【００５９】

酸化防止剤：２，５－ジ－ｔ－ブチルハイドロキノン、２，６－ジ－ｔ－ブチル－ｐ－クレゾール、４，４’－チオビス－（６－ｔ－ブチルフェノール）、２，２’－メチレン－ビス－（４－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、オクタデシル－３－（３’，５’－ジ－ｔ－ブチル－４’－ヒドロキシフェニル）プロピオネート、４，４’－チオビス－（６－ｔ－ブチルフェノール）等。

【００６０】

紫外線吸収剤：エチレン－２－シアノ－３，３’－ジフェニルアクリレート、２－（２’－ヒドロキシ－５’－メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２’－ヒドロキシ－５’－メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２’－ヒドロキシ－５’－メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２’－ヒドロキシ－３’－ｔ－ブチル－５’－メチルフェニル）５－クロロベンゾトリアゾール、２－ヒドロキシ－４－メトキシベンゾフェノン、２，２’－ジヒドロキシ－４－メトキシベンゾフェノン等。

【００６１】

可塑剤：フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジオクチル、ワックス、流動パラフィン、リン酸エステル等。

帯電防止剤：ペンタエリスリットモノステアレート、ソルビタンモノパルミテート、硫酸化ポリオレフィン類、ポリエチレンオキシド、カーボワックス等。

滑剤：エチレンビスステアロイルアミド、ブチルステアレート等。

着色剤：カーボンブラック、フタロシアニン、キナクリドン、インドリン、アゾ系顔料、ベンガラ等。

充填剤：グラスファイバー、アスベスト、バラストナイト、ケイ酸カルシウム等。

【００６２】

また、他の多くの高分子化合物を本発明の作用効果が阻害されない程度にブレンドすることもできる。

【００６３】

本発明の樹脂組成物からなる層を有する多層構造体は、その内層、外層または内外層にＥＶＯＨ層を保護する層、好適には熱可塑性樹脂層を積層することもできる。内外層に使用する熱可塑性樹脂は、多層構造体に耐湿性、耐熱性、ヒートシール性、機械的特性を付与するために使用され、さらに樹脂組成物層への水分などの侵入によるガスバリアー性の劣化を防止するためにも使用される。

【００６４】
熱可塑性樹脂としてはとくに制限されるものではないが、前記エチレン－α－オレフィン共重合体、ポリエチレン、エチレン－酢酸ビニル共重合体、エチレン－アクリル酸系共重合体、エチレン－メタクリル酸系共重合体、エチレン－アクリル酸エステル系共重合体、ポリプロピレン、ポリスチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂などが挙げられ、中でもエチレン－α－オレフィン共重合体、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレンなどが好適に用いられる。最も好適にはシングルサイト触媒を用いて製造されたエチレン－α－オレフィン共重合体である。これらの樹脂層には前述したような酸化防止剤、着色剤、充填剤などの添加物を添加してもよい。

【００６５】
本発明の多層構造体を得る際、必要に応じて、層間接着性樹脂（以下ＡＤと略すことがある）を用いることもできる。ここで接着性樹脂としては、各層間を強固に接着するものであれば、特に限定されるものではないが、不飽和カルボン酸又はその無水物（無水マレイン酸など）をポリプロピレン、ポリエチレン等のオレフィン系重合体、あるいはエチレンとこれを共重合しうるモノマー（酢酸ビニル、アクリル酸エステルなど）との共重合体｛たとえば、エチレン－酢酸ビニル共重合体、エチレン－（メタ）アクリル酸エステル（メチルエステル、またはエチルエステル）共重合体｝にグラフトしたものが、好適に用いられる。なかでも組成物中に含まれるカルボン酸変性ポリオレフィン（Ｃ）と同じものを用いることが好ましい。

【００６６】
多層構造体の構成としては特に限定されるものではないが、熱可塑性樹脂としてポリオレフィン（ＰＯ）を用い、接着性樹脂（ＡＤ）としてカルボン酸変性ポリオレフィンを用いることが好ましい。ポリオレフィンと積層することで、力学的特性を補強することができる上に、耐湿性を向上できるからである。積層構成例としては、ＰＯ／ＡＤ／樹脂組成物、ＰＯ／ＡＤ／樹脂組成物／ＡＤ／ＰＯ等が代表的なものとしてあげられる。なかでも、両外層にポリオレフィン層を設ける場合は、樹脂組成物層への吸湿が効果的に防止できるので特に好ましい。また、ポリオレフィン層として、ポリオレフィンを主成分とし、ＥＶＯＨや接着性樹脂等を含有する回収組成物（リグラインド）を用いても構わない。多層構造体の厚み比率に関しても、特に限定されるものではないが、成形性およびコスト等を考慮した場合、全厚みに対する樹脂組成物層の厚み比率は０．５～２０％程度が好適であり、とくに１～１０％が好ましい。

【００６７】
多層構造体を得る方法としては、押出ラミネート法、ドライラミネート法、共射出成形法、共押出成形法、溶液コート法などがあげられ、特に限定されるものではないが、製造が容易である点、経済的である点などから共押出成形法が好適である。共押出成形法としては、共押出ラミネート法、共押出シート成形法、共押出インフレ成形法、共押出ブロー成形法などを挙げることができる。
このようにして得られた多層構造体のシート、フィルム、パリソンなどをＥＶＯＨの融点以下の範囲で再加熱し、絞り成形等の熱成形法、ロール延伸法、パンタグラフ式延伸法、あるいはインフレ延伸法、ブロー成形法などにより一軸、あるいは二軸延伸することによって延伸された成形品を得ることもできる。

【００６８】
さらに、該多層構造体に放射線、電子線などを照射し、ＥＶＯＨ層、熱可塑性樹脂層を架橋すること、あるいは、押出成形時、化学架橋剤を添加し化学架橋してもよい。

【００６９】
このような多層構造体は、ガスバリアー性に優れ、良好な耐衝撃性、耐屈曲疲労性を有しているので、それらの性能の要求される食品包装材、医療品（医薬品、医療用具等）包装材、工業材料として有用である。

【００７０】

なかでも、本発明の効果が最も効果的に得られるものとして、バッグインボックス内容器が挙げられる。柔軟性、特に耐屈曲疲労性が高度に要求される用途だからである。具体的には、中心層の樹脂組成物からなる層が、接着性樹脂層を介して内外層のエチレン－α－オレフィン共重合体層と積層されてなるバッグインボックス内容器が好適である。内外層のエチレン－α－オレフィン共重合体は、通常密度が０．９０～０．９４ｇ／ｃｍ^{3}であるものが好ましく、シングルサイト触媒を用いて製造されたものであってもよいし、従来のチーグラー型の触媒を用いて製造されたものであっても構わない。

【００７１】

耐衝撃性、耐屈曲疲労性およびガスバリア性に優れたＥＶＯＨ組成物を提供し、それからなる層を有する多層構造体やそれからなる高性能の容器等の提供を可能ならしめた本発明の工業的意義は極めて大きい。

【００７２】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに説明するが、これにより何ら限定されるものではない。

本発明における各種試験方法は以下の方法にしたがって行った。

【００７３】

・多層フィルム中の分散粒径

フィルムの一部を切り取り、液体窒素に浸漬してから、押出方向に垂直な面で破断した。破断面を走査型電子顕微鏡で観察し、その粒径を測定し、得られた数値の算術平均値を分散粒径とした。

【００７４】

・多層フィルムの酸素透過量

フィルムの一部を切り取り、２０℃－６５％ＲＨに湿度調整した後、酸素透過量測定装置（モダンコントロール社製、ＯＸ－ＴＲＡＮ－１０／５０Ａ）にて、酸素透過量（ｍｌ／ｍ^2・ｄａｙ・ａｔｍ）を測定した。

・多層フィルムの耐屈曲性試験

フィルムの一部を１２×８インチに切り取り、２０℃－６５％ＲＨに湿度調整した後、同一雰囲気下で、直径３．５インチの円筒状にして、ゲルボフレックステスター（理学工業製）に両端を把持する形で固定し、初期把持間隔７インチ、最大屈曲時の把持間隔１インチ、ストロークの最初の３．５インチで４４０度の角度のひねりを加え、その後の２．５インチは直線水平動である動作の繰り返し往復動を４０回／分の早さで行った。５００回ごとにサンプルを観察し、ピンホールが発生するまで、最大１００００回試験を続けた。

【００７５】

・フレキシブル包装体の落下試験

得られたフィルムを加熱融着し、水を封入したフレキシブル包装体をコンクリート上に落下させ、包装体の破壊（容器内部の水が漏れる）する高さをもとめた。破壊高さは、ｎ＝３０の試験結果を用いて、ＪＩＳ試験法（Ｋ７２１１の「８．計算」の部分）に示される計算方法を用いて、５０％破壊高さを求めた。

【００７６】

実施例１

シングルサイト触媒を用いて製造されたエチレン－α－オレフィン共重合体（Ａ）としてダウケミカル製「エンゲージＥＧ８１００」｛１－オクテン２４重量％共重合品、密度０．８７ｇ／ｃｍ^3、ＭＦＲ＝１．０ｇ／１０分（２１０℃、２１６０ｇ荷重）、Ｍｗ／Ｍｎ＝３．７｝を１０重量部、カルボン酸変性ポリオレフィン（Ｃ）として三井石油化学製「アドマーＮＦ５００」｛無水マレイン酸グラフト変性線状低密度ポリエチレン、ＭＦＲ＝３．６ｇ／１０分（２１０℃、２１６０ｇ荷重）｝を５重量部をドライブレンドした後、直径４０ｍｍ、Ｌ／Ｄ＝２４、圧縮比３．８のマドック型混練部を有するスクリューを用い２１０℃で溶融押出し、２種類の樹脂からなる樹脂組成物のペレットを得た。

【００７７】

得られた２種類の樹脂からなる樹脂組成物のペレット１５重量部と、リン化合物（リン酸二水素カリウム）をリン元素換算で１００ｐｐｍ（カリウム元素換算で１２５ｐｐｍ）、ナトリウム塩（酢酸ナトリウム）をナトリウム元素換算で６５ｐｐｍ含むエチレン含有量３２モル％、ケン化度９９．６％、ＭＦＲ＝３．１ｇ／１０分（２１０℃、２１６０ｇ荷重）のＥＶＯＨ（Ｂ）９０重量部を、上記と同じ装置および条件で溶融押出し、３種類の樹脂からなる樹脂組成物のペレットを得た。

【００７８】

この樹脂組成物を中間層とし、内外層のエチレン－α－オレフィン共重合体としてチーグラー系触媒で重合された三菱化学製エチレン－α－オレフィン共重合体（ＬＬＤＰＥ）「ＵＦ４２０」、密度０．９２５ｇ／ｃｍ^3、ＭＦＲ＝０．８ｇ／１０分（２１０℃、２１６０ｇ荷重）}を用い、接着性樹脂層として三井石油化学製「アドマーＮＦ５００」{無水マレイン酸グラフト変性線状低密度ポリエチレン、ＭＦＲ＝３．６ｇ／１０分（２１０℃、２１６０ｇ荷重）}を用い、これらの樹脂を別々の押出機に仕込みＬＬＤＰＥ／ＡＤ／樹脂組成物／ＡＤ／ＬＬＤＰＥ（膜厚み：５０μ／５μ／２０μ／５μ／５０μ）の構成を有する全層厚み１３０μの多層フィルムを３種５層の共押出フィルム成形装置により得た。押出成形はエチレン－α－オレフィン共重合体が直径６５ｍｍ、Ｌ／Ｄ＝２２の一軸スクリューを備えた押出機を２００～２４０℃の温度とし、樹脂組成物は直径４０ｍｍ、Ｌ／Ｄ＝２６の一軸スクリューを備えた押出機を２００～２４０℃の温度とし、カルボン酸変性ポリオレフィン（Ｃ）は直径４０ｍｍ、Ｌ／Ｄ＝２６の一軸スクリューを備えた押出機を１６０～２２０℃の温度として、フィードブロック型ダイ（巾６００ｍｍ）を２４０℃で運転した。

【００７９】

得られたフィルムを液体窒素で冷却してから破断した破断面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、ＥＶＯＨ（Ｂ）中にエチレン－α－オレフィン共重合体（Ａ）およびカルボン酸変性ポリオレフィン（Ｃ）の粒子が分散しており、その平均粒径（算術平均値）は１．６μｍであった。

また、得られたフィルムを切り取り、２０℃－６５％ＲＨに湿度調整した後、酸素透過度測定装置（モダンコントロール社製、ＯＸ－ＴＲＡＮ－１０／５０Ａ）にて、積層フィルムの酸素透過量を測定した。

【００８０】

また、フィルムを１２×８インチに切り取り、２０℃－６５％ＲＨに湿度調整した後、同一雰囲気下で、直径３．５インチの円筒状にして、ゲルボフレックステスター（理学工業製）に両端を把持する形で固定し、初期把持間隔７インチ、最大屈曲時の把持間隔１インチ、ストロークの最初の３．５インチで４４０度の角度のひねりを加え、その後の２．５インチは直線水平動である動作の繰り返し往復動を４０回／分の早さで行った。５００回ごとにサンプルを観察し、ピンホールが発生するまで、最大１００００回試験を続けた。

【００８１】

さらに、得られたフィルムを２０×３０ｃｍに切り出して２枚重ねて、３０ｃｍの辺２辺と２０ｃｍの辺１辺を加熱融着してから、２０℃の水を１０００ｃｃ入れ、残りの２０ｃｍの辺を加熱融着して密封し、バッグインボックス用フレキシブル包装体を得た。この包装体をコンクリート上に落下させ、包装体の破壊（容器内部の水が漏れる）する高さをもとめた。破壊高さは、ｎ＝３０の試験結果を用いて、ＪＩＳ試験法（Ｋ７２１１の「８．計算」の部分）に示される計算方法を用いて、５０％破壊高さを求めた。評価結果を表１にまとめて示す。

【００８２】

比較例１

実施例１において、樹脂組成物層のかわりに実施例１で用いたものと同じＥＶＯＨのみで多層フィルムを作成した以外は実施例１と同様して、フィルム、フレキシブル包装体を得た。評価結果は表１にまとめて示す。

【００８３】

実施例２、３、比較例２
実施例１において、エチレン－α－オレフィン共重合体（Ａ）およびＥＶＯＨ（Ｂ）の配合比率｛（Ａ）の重量｝／｛（Ｂ）の重量｝を、それぞれ５／９５（実施例２）、２０／８０（実施例３）、５０／５０（比較例２）を変えてペレットを作成した以外は実施例１と同様して、ペレット、フィルム、フレキシブル包装体を得た。評価結果は表１にまとめて示す。

【００８４】
実施例４、５
実施例１で用いられたＥＶＯＨ（Ｂ）のかわりに、以下に示す樹脂を用いてペレットを作成した以外は実施例１と同様にして、ペレット、フィルム、フレキシブル包装体を得た。評価結果は表１にまとめて示す。
・実施例４；リン化合物（リン酸二水素カリウム）をリン元素換算で１００ｐｐｍ（カリウム元素換算で１２５ｐｐｍ）、ナトリウム塩（酢酸ナトリウム）をナトリウム元素換算で６５ｐｐｍ含むエチレン含有量２７モル％、ケン化度９９．６％、ＭＦＲ＝３．９ｇ／１０分（２１０℃、２１６０ｇ荷重）のＥＶＯＨ・実施例５；リン化合物（リン酸二水素カリウム）をリン元素換算で１００ｐｐｍ（カリウム元素換算で１２５ｐｐｍ）、ナトリウム塩（酢酸ナトリウム）をナトリウム元素換算で６５ｐｐｍ含むエチレン含有量４４モル％、ケン化度９９．７％、ＭＦＲ＝３．５ｇ／１０分（２１０℃、２１６０ｇ荷重）のＥＶＯＨ

【００８５】
実施例６、比較例３～６
実施例１で用いられたエチレン－α－オレフィン共重合体（Ａ）のかわりに、以下に示す樹脂を用いてペレットを作成した以外は実施例１と同様にして、ペレット、フィルム、フレキシブル包装体を得た。ここで、実施例６、比較例５で用いた樹脂はシングルサイト触媒を用いて重合された樹脂であり、比較例３、４、６で用いた樹脂はチーグラー系触媒を用いて重合されたものである。評価結果は表１にまとめて示す。
・実施例６；ダウケミカル製エチレン－α－オレフィン共重合体「エンゲージＣＬ８００３」｛１－オクテン１８重量％共重合品、密度０．８８５ｇ／ｃｍ^3、ＭＦＲ＝１．０ｇ／１０分（２１０℃、２１６０ｇ荷重）、Ｍｗ／Ｍｎ＝３．４｝
・比較例３；住友化学製エチレン－α－オレフィン共重合体「エスプレンＮ０３７２」｛１－ブテン１３重量％共重合品、密度０．８９ｇ／ｃｍ^3、ＭＦＲ＝３．０ｇ／１０分（２１０℃、２１６０ｇ荷重）、Ｍｗ／Ｍｎ＝４．６｝
・比較例４；住友化学製エチレン－プロピレン共重合体「Ｖ０１１１」｛プロピレン２２重量％共重合品、密度０．８７ｇ／ｃｍ^3、ＭＦＲ＝０．９ｇ／１０分（２１０℃、２１６０ｇ荷重）、Ｍｗ／Ｍｎ＝４．３｝
・比較例５；ダウケミカル製エチレン－α－オレフィン共重合体「エンゲージＦＭ１５７０」｛１－オクテン７．５重量％共重合品、密度０．９１５ｇ／ｃｍ^3、ＭＦＲ＝１．０ｇ／１０分（２１０℃、２１６０ｇ荷重）、Ｍｗ／Ｍｎ＝３．６｝
・比較例６；三菱化学製エチレン－α－オレフィン共重合体「ＵＦ４２０」｛１－ヘキセン４．９５重量％共重合品、密度０．９２５ｇ／ｃｍ^3、ＭＦＲ＝０．８ｇ／１０分（２１０℃、２１６０ｇ荷重）、Ｍｗ／Ｍｎ＝７．５｝

【００８６】
実施例７、８
実施例１で用いられたエチレン－α－オレフィン共重合体（Ａ）およびＥＶＯＨ（Ｂ）のかわりに、それぞれ以下に示す樹脂を用いてペレットを作成した以外は実施例１と同様にして、ペレット、フィルム、フレキシブル包装体を得た。エチレン－α－オレフィン共重合体（Ａ）のＭＦＲおよびＥＶＯＨ（Ｂ）のＭＦＲの比Ｍａ／Ｍｂの値はそれぞれ０．０３（実施例７）、２３．１（実施例８）であった。評価結果は表１にまとめて示す。
・実施例７；
（Ａ）：実施例１で用いたものと同じエチレン－α－オレフィン共重合体。

（Ｂ）：リン化合物（リン酸二水素カリウム）をリン元素換算で１００ｐｐｍ（カリウム元素換算で１２５ｐｐｍ）、ナトリウム塩（酢酸ナトリウム）をナトリウム元素換算で６５ｐｐｍ含むエチレン含有量３２モル％、ケン化度９９．６％、ＭＦＲ＝３３ｇ／１０分（２１０℃２１６０ｇ荷重）のＥＶＯＨ

・実施例８；

（Ａ）：ダウケミカル製「エンゲージＳＭ１２５０」｛１－オクテン１９重量％共重合品、密度０．８８５ｇ／ｃｍ^3、ＭＦＲ＝３０ｇ／１０分（２１０℃、２１６０ｇ荷重）、Ｍｗ／Ｍｎ＝３．５、シングルサイト触媒を用いて重合されたもの｝

（Ｂ）：リン化合物（リン酸二水素カリウム）をリン元素換算で１００ｐｐｍ、ナトリウム塩（酢酸ナトリウム）をナトリウム元素換算で６５ｐｐｍ含むエチレン含有量３２モル％、ケン化度９９．６％、ＭＦＲ＝３．１ｇ／１０分（２１０℃２１６０ｇ荷重）のＥＶＯＨ

【００８７】

実施例９

実施例１において、エチレン－α－オレフィン共重合体（Ａ）、ＥＶＯＨ（Ｂ）およびカルボン酸変性ポリオレフィン（Ｃ）を同時にドライブレンドし、３種の樹脂を一時に押出成形した以外は実施例１と同様にして、ペレット、フィルム、フレキシブル包装体を得た。評価結果は表１にまとめて示す。

【００８８】

実施例１０

実施例１において、カルボン酸変性ポリオレフィン（Ｃ）を配合せず、エチレン－α－オレフィン共重合体（Ａ）およびＥＶＯＨ（Ｂ）のみを一時に押出成形した以外は実施例１と同様にして、ペレット、フィルム、フレキシブル包装体を得た。評価結果は表１にまとめて示す。

【００８９】

比較例７

比較例３において、カルボン酸変性ポリオレフィン（Ｃ）を配合せず、エチレン－α－オレフィン共重合体（Ａ）およびＥＶＯＨ（Ｂ）のみを一時に押出成形した以外は比較例３と同様にして、ペレット、フィルム、フレキシブル包装体を得た。評価結果は表１にまとめて示す。

【００９０】

【表１】

	エチレン－α－オレフィン共重合体（A）				EVOH（B）			変性PE（C）		分散粒径	酸素透過量	落下高さ	ピンホール発生回数
	比重	Mw/Mn	MI	配合量	エチレン含量	MI	配合量	配合量			cc/m2・day・atm		
			g/10分	重量部	モル%	g/10分	重量部	重量部		μm		m	回
比較例1	—	—	—	0	32	3.1	100	0		—	0.4	1.2	500
実施例2	0.87	3.7	1.0	5	32	3.1	95	5		1.5	0.5	2.6	7000
実施例1	0.87	3.7	1.0	10	32	3.1	90	5		1.6	0.5	3.2	8500
実施例3	0.87	3.7	1.0	20	32	3.1	80	5		1.6	0.7	3.3	10000
比較例2	0.87	3.7	1.0	50	32	3.1	50	5		*1)	30	3.5	10000
実施例4	0.87	3.7	1.0	10	27	3.9	90	5		1.7	0.4	2.8	7500
実施例5	0.87	3.7	1.0	10	44	3.5	90	5		1.5	1.7	3.4	10000
実施例6	0.885	3.4	1.0	10	32	3.1	90	5		1.5	0.5	2.8	7000
比較例3	0.89	4.6	3.0	10	32	3.1	90	5		1.9	0.6	2.3	4500
比較例4	0.87	4.3	0.9	10	32	3.1	90	5		1.8	0.6	2.2	4000
比較例5	0.915	3.6	1.0	10	32	3.1	90	5		1.7	0.5	1.6	1500
比較例6	0.925	7.5	0.8	10	32	3.1	90	5		2.0	0.7	1.4	1000
実施例7	0.87	3.7	1.0	10	32	33	90	5		3.2	1.0	1.8	5000
実施例8	0.885	3.5	30	10	32	1.3	90	5		3.1	0.9	2.1	5500
実施例9	0.87	3.7	1.0	10	32	3.1	90	5		1.8	0.6	3.0	7000
実施例10	0.87	3.7	1.0	10	32	3.1	90	0		2.0	0.8	2.0	2500
比較例7	0.89	4.6	3.0	10	32	3.1	90	0		2.7	1.2	1.4	1000

*1）配合した樹脂が、互いに網目状に分散していた。

【００９１】

【発明の効果】

本発明の樹脂組成物は、ガスバリア性、耐屈曲疲労性および耐衝撃性に優れており、多層構造体、特にフレキシブルな包装容器として好適である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]		FI		
Ｃ０８Ｌ	23/20	Ｃ０８Ｌ	23/20	
Ｃ０８Ｌ	23/26	Ｃ０８Ｌ	23/26	
Ｃ０８Ｌ	29/04	Ｃ０８Ｌ	29/04	Ｓ

(56)参考文献 特開平１０－２０４２２９（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－１０４７８７（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－２５５５５５（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－０９７５４３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08L 1/00-101/16
B32B 27/00-27/42
B65D 77/06