

(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
2023年10月5日(05.10.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/190813 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 23/08 (2006.01) *C08K 3/11* (2018.01)
B32B 27/28 (2006.01) *C08L 29/04* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/013062

(22) 国際出願日: 2023年3月30日(30.03.2023)

(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	2022-057022	2022年3月30日(30.03.2022)	JP
特願	2022-057023	2022年3月30日(30.03.2022)	JP
特願	2022-057024	2022年3月30日(30.03.2022)	JP
特願	2022-057025	2022年3月30日(30.03.2022)	JP
特願	2022-057026	2022年3月30日(30.03.2022)	JP
特願	2022-057028	2022年3月30日(30.03.2022)	JP
特願	2022-057030	2022年3月30日(30.03.2022)	JP
特願	2022-057032	2022年3月30日(30.03.2022)	JP
特願	2022-057033	2022年3月30日(30.03.2022)	JP

(71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 大宮 隆之 (OMIYA Takayuki); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 大浦 滉平(OURA Kohei); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 中井 喜裕(NAKAI Yoshihiro); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 松

井 諭史(MATSUI Satoshi); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 井久保 恵理(IKUBO Eri); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 岸本 幸大(KISHIMOTO Yukihiro); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 西藤 征彦, 外(SAITOH Yukihiro 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,

(54) Title: ETHYLENE-VINYL ALCOHOL COPOLYMER COMPOSITION, METHOD FOR PRODUCING ETHYLENE-VINYL ALCOHOL COPOLYMER COMPOSITION, PELLETS, MULTILAYER STRUCTURE AND METHOD FOR PRODUCING MULTILAYER STRUCTURE

(54) 発明の名称: エチレンービニルアルコール系共重合体組成物、エチレンービニルアルコール系共重合体組成物の製造方法、ペレット、多層構造体及び、多層構造体の製造方法

(57) Abstract: The present invention provides the composition described below as an ethylene-vinyl alcohol copolymer composition which is suppressed in coloring change due to thermal deterioration during melt molding. An ethylene-vinyl alcohol copolymer composition which contains an ethylene-vinyl alcohol copolymer and a titanium compound, wherein the content of the titanium compound in terms of elemental metal is not less than 0.001 ppm but less than 5 ppm per the mass of the ethylene-vinyl alcohol copolymer composition.

(57) 要約: 溶融成形時の熱劣化による着色変化が抑制されたエチレンービニルアルコール系共重合体組成物として下記を提供する。エチレンービニルアルコール系共重合体、及びチタン化合物を含有するエチレンービニルアルコール系共重合体組成物であって、上記チタン化合物の金属換算含有量が、エチレンービニルアルコール系共重合体組成物の質量あたり0.001ppm以上5ppm未満であるエチレンービニルアルコール系共重合体組成物。

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：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

エチレンービニルアルコール系共重合体組成物、エチレンービニルアルコール系共重合体組成物の製造方法、ペレット、多層構造体及び、多層構造体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、エチレンービニルアルコール系共重合体組成物、エチレンービニルアルコール系共重合体組成物の製造方法、ペレット、多層構造体及び、多層構造体の製造方法に関する。

背景技術

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

[0003] しかし、EVOH樹脂は、分子内に比較的活性な水酸基を有するため、熱により劣化しやすい傾向があり、溶融成形時に着色の問題が起こりやすい。

[0004] 上記の課題に対し、例えば特許文献1では、EVOH樹脂に特定量の不飽和アルデヒドを含有させることにより、溶融成形時の酸化劣化が抑制され、着色が抑制できることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2013／146961号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 近年、成型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、成形装置が高機能化する傾向がある。その反面、高機能化により複雑化した成形装置内で樹脂が熱劣化し、着色等が発生して製品の生産性が低下する傾向がある。

前記特許文献 1 では、溶融成形時の着色の抑制のために不飽和アルデヒドを用いているが、このようなアルデヒド化合物は、微量であっても悪臭の原因となることがある。特に高温に晒される溶融成形時において、アルデヒド化合物が揮発し、作業環境の悪化が懸念される。そのため、このような揮発する化合物を用いることなく、溶融成形工程時の着色が抑制された、すなわちロングラン性に優れる EVOH 樹脂組成物が求められている。

[0007] 本発明は、溶融成形時の熱劣化による着色変化が抑制された EVOH 樹脂組成物の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] しかるに、本発明者らはかかる事情に鑑み、EVOH 樹脂にチタン化合物を特定微量加えることにより、溶融成形時の熱劣化による着色変化が抑制された、すなわちロングラン性に優れた EVOH 樹脂組成物が得られることを見出した。

また、本発明者らは、前記チタン化合物に加え、アルカリ土類金属化合物、アルカリ金属化合物、滑剤、及び酸化防止剤からなる群から選択される少なくとも 1 つを用いること及び／又は EVOH 樹脂組成物の含水率を特定以下とすることにより、よりロングラン性に優れることを見出した。

さらに、本発明者らは、前記チタン化合物に加え、共役ポリエン構造を有する化合物、ホウ素化合物、及びスチレン誘導体からなる群から選択される少なくとも 1 つを用いることにより、ロングラン性に優れ、さらに EVOH 樹脂組成物の着色そのものを抑制することができることを見出した。

[0009] すなわち、本発明は、以下の態様を有する。

[1] EVOH 樹脂、及びチタン化合物を含有する EVOH 樹脂組成物であって、前記 EVOH 樹脂のエチレン構造単位の含有量が 20～60 モル%

であり、前記チタン化合物の金属換算含有量が、EVOH樹脂組成物の質量あたり0.001ppm以上5ppm未満であるEVOH樹脂組成物。

[2] さらに、アルカリ土類金属化合物、アルカリ金属化合物、滑剤、共役ポリエーテル構造を有する化合物、ホウ素化合物、酸化防止剤、及びスチレン誘導体からなる群から選択される少なくとも1つを含有する[1]に記載のEVOH樹脂組成物。

[3] 前記EVOH樹脂組成物の含水率が1質量%以下である[1]に記載のEVOH樹脂組成物。

[4] 前記アルカリ土類金属化合物の金属換算含有量がEVOH樹脂組成物の質量あたり0.1～500ppmである[2]に記載のEVOH樹脂組成物。

[5] 前記アルカリ金属化合物の金属換算含有量がEVOH樹脂組成物の質量あたり1～1000ppmである[2]に記載のEVOH樹脂組成物。

[6] 前記滑剤の含有量が、EVOH樹脂組成物の質量あたり500ppm以下である[2]に記載のEVOH樹脂組成物。

[7] 前記共役ポリエーテル構造を有する化合物の含有量が、EVOH樹脂組成物の質量あたり1～1000ppmである[2]に記載のEVOH樹脂組成物。

[8] 前記ホウ素化合物のホウ素換算含有量がEVOH樹脂組成物の質量あたり5～400ppmである[2]に記載のEVOH樹脂組成物。

[9] 前記酸化防止剤の含有量がEVOH樹脂組成物の質量あたり1～30000ppmである[2]に記載のEVOH樹脂組成物。

[10] 前記スチレン誘導体の含有量が、EVOH樹脂組成物の質量あたり1～1000ppmである[2]に記載のEVOH樹脂組成物。

[11] [1]～[10]のいずれかに記載のEVOH樹脂組成物を製造する方法であって、前記EVOH樹脂組成物の原料を溶融混合する工程を備える、EVOH樹脂組成物の製造方法。

[12] [1]～[10]のいずれかに記載のEVOH樹脂組成物からな

るペレット。

〔13〕 〔1〕～〔10〕のいずれかに記載のEVOH樹脂組成物からなる層を少なくとも1層備える多層構造体。

〔14〕 〔13〕に記載の多層構造体の製造方法であって、前記EVOH樹脂組成物からなる層を溶融成形する工程を備える、多層構造体の製造方法。

発明の効果

〔0010〕 特定量のチタン化合物を含有する本発明のEVOH樹脂組成物は、溶融成形時におけるEVOH樹脂の着色変化を抑制することができ、ロングラン性に優れる。

また、前記チタン化合物に加え、アルカリ土類金属化合物、アルカリ金属化合物、滑剤、及び酸化防止剤からなる群から選択される少なくとも1つを含有する及び／又はEVOH樹脂組成物の含水率が特定以下である本発明のEVOH樹脂組成物は、よりロングラン性に優れる。

さらに、前記チタン化合物に加え、共役ポリエン構造を有する化合物、ホウ素化合物、及びスチレン誘導体からなる群から選択される少なくとも1つを含有する本発明のEVOH樹脂組成物は、ロングラン性に優れ、更にEVOH樹脂組成物の着色そのものを抑制することができる。

発明を実施するための形態

〔0011〕 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。

なお、本発明において「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」又は「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）又は「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」又は「Y未満であることが好ましい」旨の意図も包含する。

なお、本発明において、「x及び／又はy」（x，yは任意の構成又は成分

）」とは、 x のみ、 y のみ、 x 及び y 、という3通りの組合せを意味するものである。

[0012] 本発明のEVOH樹脂組成物は、EVOH樹脂と特定微量のチタン化合物を含有する「第1の態様」と、さらにアルカリ土類金属化合物を含有する「第2の態様」、アルカリ金属化合物を含有する「第3の態様」、滑剤を含有する「第4の態様」、共役ポリエン構造を有する化合物を含有する「第5の態様」、ホウ素化合物を含有する「第6の態様」、酸化防止剤を含有する「第7の態様」、スチレン誘導体を含有する「第8の態様」、EVOH樹脂組成物の含水率が1質量%以下である「第9の態様」を有する。以下、各態様について説明する。

[0013] <<第1の態様>>

<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樹脂を主成分とし、特定微量のチタン化合物を含有するものである。

[0014] すなわち、本発明は、以下の態様を有する。

[1-1] EVOH樹脂、及びチタン化合物を含有するEVOH樹脂組成物であって、前記チタン化合物の金属換算含有量が、EVOH樹脂組成物の質量あたり0.001ppm以上5ppm未満であるEVOH樹脂組成物。

[1-2] [1-1]記載のEVOH樹脂組成物からなるペレット。

[1-3] [1-1]記載のEVOH樹脂組成物からなる層を少なくとも1層備える多層構造体。

[1-4] [1-1]記載のEVOH樹脂組成物を製造する方法であって、

前記EVOH樹脂とチタン化合物とを含有する組成物原料を溶融混合する工程を備える、EVOH樹脂組成物の製造方法。

[1-5] [1-3]記載の多層構造体を製造する方法であって、

前記EVOH樹脂組成物からなる層を溶融成形する工程を備える、多層構

造体の製造方法。

[0015] また、本EVOH樹脂組成物は、ベース樹脂がEVOH樹脂であり、本EVOH樹脂組成物におけるEVOH樹脂の含有量は、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]

本発明で用いるEVOH樹脂は、通常、エチレンとビニルエステル系モノマーとの共重合体であるエチレンービニルエステル系共重合体をケン化させることにより得られる樹脂であり、非水溶性の熱可塑性樹脂である。

[0017] 前記ビニルエステル系モノマーとしては、市場入手性や製造時の不純物処理効率がよい点から、代表的には酢酸ビニルが用いられる。酢酸ビニル以外の他のビニルエステル系モノマーとしては、例えばギ酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、バーサチック酸ビニル等の脂肪族ビニルエステル、安息香酸ビニル等の芳香族ビニルエステル等があげられるが、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系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系共重合体のケン化も公知の方法で行い得る。

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

[0019] 前記EVOH樹脂におけるエチレン構造単位の含有量は、20～60モル

%であり、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、ビニルエステル系モノマーとエチレンとを共重合させる際のエチレンの圧力によって制御することができ、かかる含有量が低すぎる場合は、高湿下のガスバリア性、溶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、ISO 14663に基づいて測定することができる。

[0020] 前記EVOH樹脂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系共重合体をケン化する際のケン化触媒（通常、水酸化ナトリウム等のアルカリ性触媒が用いられる）の量、温度、時間等によって制御でき、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樹脂のケン化度は、JIS K 6726（ただし、EVOH樹脂は水／メタノール溶媒に均一に溶解した溶液として用いる）に基づいて測定することができる。

[0021] 前記EVOH樹脂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樹脂の重合度の指標となるものであり、エチレンとビニルエステル系モノマーを共重合する際の重合開始剤の量や、溶媒の量によって調整することができる。

[0022] また、前記EVOH樹脂には、本発明の効果を阻害しない範囲で、以下に示すコモノマーに由来する構造単位が、さらに含まれていてもよい（例えばEVOH樹脂の10モル%以下）。

前記モノマーとしては、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 α -オレフィン類やそのエステル化物、アシル化物等の誘導体；2-メチレンプロパン-1, 3-ジオール、3-メチレンペンタン-1, 5-ジオール等のヒドロキシアルキルビニリデン類；1, 3-ジアセトキシ-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のモノ又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、アクリルアミドー２－メチルプロパンスルホン酸等のモノマーがあげられる。これらは単独でもしくは２種以上併せて用いることができる。

[0023] なかでも、ヒドロキシ基含有 α -オレフィン類が好ましく、特に３－ブテンー１，２－ジオール、５－ヘキセンー１，２－ジオールが好ましい。前記ヒドロキシ基含有 α -オレフィン類を共重合した場合、得られるＥＶＯＨ樹脂は、側鎖に１級水酸基を有することとなる。このような側鎖に１級水酸基を有するＥＶＯＨ樹脂、特に側鎖に１，２－ジオール構造を有するＥＶＯＨ樹脂は、ガスバリア性を保持しつつ二次成形性が良好になる点で好ましい。

[0024] 前記ＥＶＯＨ樹脂が、側鎖に１級水酸基を有する場合、当該１級水酸基を有するモノマー由来の構造単位の含有量は、ＥＶＯＨ樹脂の通常０．１～２０モル％、好ましくは０．５～１５モル％、特に好ましくは１～１０モル％である。

[0025] また、前記ＥＶＯＨ樹脂としては、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。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] [チタン化合物]

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

[0029] 前記無機チタン化合物としては、例えばチタン酸化物、チタン水酸化物、チタン塩化物、チタンの無機塩等があげられる。

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

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

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

前記チタンの無機塩としては、例えばリン酸チタン、硫酸チタン等があげられる。

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

[0030] 前記有機チタン化合物としては、例えば酢酸チタン、酪酸チタン、ステアリン酸チタン等のカルボン酸チタン等があげられる。

[0031] なお、前記チタン化合物は、EVOH樹脂組成物中でチタン化合物として、存在する場合の他、イオン化した状態、あるいはEVOH樹脂や他の配位子と相互作用した錯体の状態で存在していてもよい。

[0032] 前記チタン化合物の平均粒径は、通常0.001～100 μ mであり、好ましくは0.01～50 μ mであり、より好ましくは0.015～20 μ mである。チタン化合物の平均粒径が前記範囲内であると、着色抑制効果に優れる傾向がある。

[0033] 前記チタン化合物の金属換算含有量は、EVOH樹脂組成物の質量あたり0.001ppm以上5ppm未満である。好ましくは0.01～3ppmであり、より好ましくは0.03～1ppmであり、特に好ましくは0.05～0.5ppmである。チタン化合物の含有量を前記範囲とすることで、溶融成形時の熱劣化による着色変化を抑制することができ、ロングラン性に優れる。また、チタン化合物の含有量が少なすぎると、着色変化を抑制する効果が低下し、含有量が多すぎるとEVOH樹脂の熱分解が起こりやすくなり着色しやすくなる。

[0034] 前記チタン化合物の金属換算含有量は、本EVOH樹脂組成物を白金るつ

ばに秤取り、バーナーおよび電気炉で順次灰化し、かかる灰化物を硝酸およびふっ化水素酸で加熱分解し、希硝酸と希ふっ化水素酸の混酸で処理して定容して得られた定容液中のチタンを ICP 質量分析装置 (Agilent Technologies 社製、Agilent 8800) を用い、ICP 質量分析法で測定することにより定量することができる。

[0035] 一般的に EVOH 樹脂は、熱劣化によって着色が発生する。これは、熱により EVOH 樹脂が劣化してラジカルが発生し、このラジカルにより EVOH 樹脂の水酸基が脱水され、EVOH 樹脂の主鎖に二重結合が生成し、かかる部位が反応起点となり、さらに脱水が促進され、EVOH 樹脂の主鎖に共役ポリエン構造が形成されるためと考えられる。

これに対し、本 EVOH 樹脂組成物は、特定微量のチタン化合物を含有することにより、EVOH 樹脂の熱劣化による着色変化が抑制され、ロングラン性に優れるものである。

通常、EVOH 樹脂組成物にチタン化合物を含有させた場合、チタンイオンにより、EVOH 樹脂組成物が着色すると考えられるため、当業者であればチタン化合物の使用を避けることが技術常識である。しかしながら、本発明では、このような技術常識に反して、特定微量のチタン化合物物を用いる場合に、熱劣化による着色変化が抑制された EVOH 樹脂組成物が得られることを見出したのである。

すなわち、チタンは、4 価のイオンとして安定であり、微量であっても前記のような EVOH 樹脂の主鎖の二重結合に配位し、キレートを形成する等によって安定化し、ポリエン構造の形成を抑制しているものと推測される。

[0036] [その他の熱可塑性樹脂]

本 EVOH 樹脂組成物には、EVOH 樹脂以外の熱可塑性樹脂を、本発明の効果を阻害しない範囲（例えば本 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。

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

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

[0037] [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。上記配合剤としては、例えば、無機複塩（例えばハイドロタルサイト等）、可塑剤（例えばエチレングリコール、グリセリン、ヘキサン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の組合せ）、光酸化崩壊性樹脂（例えばポリケトン）、アントラキノン重合体（例えばポリビニルアントラキノン）等や、さらにこれらの配合物に光開始剤（ベンゾフェノン等）や、上記以外の酸化防止剤や消臭剤（活性炭等）を添加したもの等の高分子系酸素吸収剤〕、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、着色剤、帯電防止剤、界面活性剤（ただし、滑剤として用いるものを除く）、抗菌剤、アンチブロッキング剤、充填材（例えば無機フィラー等）等を配合してもよい。これらの化合物は、単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0038] [EVOH樹脂組成物の製造方法]

本EVOH樹脂組成物は、例えば、前記EVOH樹脂、チタン化合物を、公知の方法、例えばドライブレンド法、熔融混合法、溶液混合法、含浸法等によって混合することにより製造でき、これらのなかでも、前記EVOH樹脂

脂とチタン化合物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。

[0039] 前記ドライブレンド法としては、例えば (i) ペレット状のEVOH樹脂と、チタン化合物を、タンブラー等を用いてドライブレンドする方法等があげられる。

[0040] 前記溶融混合法としては、例えば (ii) ペレット状のEVOH樹脂と、チタン化合物とをドライブレンドしたドライブレンド物を溶融混練する方法や、(iii) 溶融状態のEVOH樹脂にチタン化合物を添加して溶融混練する方法等があげられる。

[0041] 前記溶液混合法としては、例えば (iv) 市販のEVOH樹脂を用いて溶液を調製し、ここにチタン化合物を配合し、凝固成形し、その後、公知の手段により固液分離して乾燥する方法や、(v) EVOH樹脂の製造過程で、ケン化前のエチレンービニルエステル系共重合体溶液やEVOH樹脂の均一溶液（水／アルコール溶液等）にチタン化合物を含有させた後、凝固成形し、その後、公知の手段により固液分離して乾燥する方法等があげられる。

[0042] 前記含浸法としては、例えば (vi) ペレット状のEVOH樹脂を、チタン化合物を含有する水溶液と接触させ、EVOH樹脂中にチタン化合物を含有させた後、乾燥する方法等があげられる。

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

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

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

[0043] 前記各製造方法における乾燥方法としては、種々の乾燥方法を採用することが可能であり、静置乾燥、流動乾燥のいずれでもよい。また、これらを組み合わせることもできる。

[0044] 前述のとおり、本発明においては、上記の異なる方法を組み合わせることが可能である。なかでも、生産性や本発明の効果がより顕著な樹脂組成物が得られる点で、熔融混合法が好ましく、特に(ii)の方法が好ましい。また、前記その他の熱可塑性樹脂、その他の配合剤を用いる場合も、前記の製造方法に従い、常法により配合すればよい。

[0045] このような前記各製造方法によって得られる本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、又は円柱形であり、その大きさは、後に成形材料として用いる場合の利便性の観点から、オーバル形の場合は短径が通常1～10mm、好ましくは2～6mmであり、更に好ましくは2.5～5.5mmであり、長径は通常1.5～30mm、好ましくは3～20mm、更に好ましくは3.5～10mmである。また、円柱形の場合は底面の直径が通常1～6mm、好ましくは2～5mmであり、長さは通常1～6mm、好ましくは2～5mmである。

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

[0046] 本EVOH樹脂組成物は、熔融成形時に加熱された場合であっても、着色変化が抑制され、ロングラン性に優れるものであり、加熱前のYI値（イエローインデックス）に対する加熱後のYI値の比（加熱後YI値／加熱前YI値）は、通常4.5以下であり好ましくは、4.2以下であり特に好ましくは3.9以下である。加熱前のYI値に対する加熱後のYI値の比が上記範囲であると、着色がより抑制できる傾向がある。ちなみに、加熱前のYI値に対する加熱後のYI値の比が4.8を超えると、熱劣化による着色が大きいと判断され、好ましくない。なお、前記加熱前のYI値に対する加熱後

のY I 値の比の下限は、通常1である。

[0047] 前記加熱前のY I 値は、本EVOH樹脂組成物を1～5mm角に粉砕した粉砕物を、内径32mm、高さ30mmの円筒に充填し、擦きった状態で、分光色差計SE6000（日本電色工業社製）を用いて測定することにより得られる。

また、前記加熱後のY I 値は、前記1～5mm角に粉砕した本EVOH樹脂組成物を、空気雰囲気下のオープン内で150℃、5時間加熱処理したものを、同様の方法で測定することにより得られる。

[0048] 本EVOH樹脂組成物の含水率は、通常、0.01～0.5質量%であり、好ましくは0.05～0.35質量%、特に好ましくは0.1～0.3質量%である。

[0049] なお、本EVOH樹脂組成物の含水率は以下の方法により測定・算出されるものである。

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

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

[0050] また、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も好ましい。滑剤の種類としては、例えば、炭素数12以上的高级脂肪酸（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）、高级脂肪酸エステル（高级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）、高级脂肪酸アミド（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）。

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、又はその酸変性品)、炭素数6以上の高級アルコール、エステルオリゴマー、フッ化エチレン樹脂等があげられる。これらの化合物は、単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。また、かかる滑剤の含有量は、本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。

[0051] このようにして得られた本EVOH樹脂組成物は、ペレット、あるいは粉末状や液体状といった、さまざまな形態に調製され、各種の成形物の成形材料として提供される。特に本発明においては、溶融成形用の材料として提供される場合、本発明の効果がより効率的に得られる傾向があり好ましい。

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

[0052] 前記成形物としては、例えば本EVOH樹脂組成物から成形された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あげられる。

[0053] [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」という)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」と略記することがある)と積層することで、さらに強度を付与したり、本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。

[0054] 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-プロピレン(ブロックおよびランダム)共重合体、エチレン- α -オレフィン(炭素数4~20の α -オレフィン)共重合体等のポリエチ

レン系樹脂、ポリプロピレン、プロピレン- α -オレフィン（炭素数4～20の α -オレフィン）共重合体等のポリプロピレン系樹脂、ポリブテン、ポリペンテン、ポリ環状オレフィン系樹脂（環状オレフィン構造を主鎖および側鎖の少なくとも一方を有する重合体）等の（未変性）ポリオレフィン系樹脂や、これらのポリオレフィン類を不飽和カルボン酸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、芳香族又は脂肪族ポリケトン類等があげられる。これらは、単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0055] これらのうち、疎水性樹脂である、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂が好ましく、より好ましくは、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリ環状オレフィン系樹脂およびこれらの不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂等のポリオレフィン系樹脂である。

[0056] 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、本多層構造体を製造する過程で発生する端部や不良品等を再溶融成形して得られる、本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。上記の層構成において、それぞれの層間には、必要に応じて接着性樹脂を含有する接着性樹脂層を介在させてもよい。

[0057] 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又はその無水物をポリオレフィン系樹脂に付加反応やグラフト反応等により化学的に結合させて得られるカルボキシ基を含有する変性ポリオレフィン系重合体をあげることができる。上記カルボキシ基を含有する変性ポリオレフィン系重合体としては、例えば、無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン、無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン、無水マレイン酸グラフト変性エチレンープロピレン（ブロックおよびランダム）共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレンーエチルアクリレート共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレンー酢酸ビニル共重合体、無水マレイン酸変性ポリ環状オレフィン系樹脂、無水マレイン酸グラフト変性ポリオレフィン系樹脂等があげられる。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。

[0058] 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。

[0059] 上記基材樹脂、接着性樹脂には、本発明の趣旨を阻害しない範囲（例えば樹脂全体に対して、30質量%以下、好ましくは10質量%以下）において、従来知られているような可塑剤、フィラー、クレー（モンモリロナイト等）、着色剤、酸化防止剤、帯電防止剤、滑剤、核材、ブロッキング防止剤、ワックス等を含んでいてもよい。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0060] 前記本EVOH樹脂組成物層と上記基材樹脂層との積層（接着性樹脂層を介在させる場合を含む）は、公知の方法にて行うことができる。例えば、本

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あげられる。これらのなかでも、コストや環境の観点から考慮して、本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。

[0061] 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。

[0062] 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。

[0063] 前記延伸処理された本多層構造体をシュリンク用フィルムとして用いる場合には、熱収縮性を付与するために、上記の熱固定を行わず、例えば延伸処理後の本多層構造体に冷風を当てて冷却固定する等の処理を行えばよい。

[0064] 本多層構造体（延伸したものを含む）の厚み、更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ませんが、本多層構造体（延伸したものを含む）の厚みは、通常 $10 \sim 5000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $30 \sim 3000 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $50 \sim 2000 \mu\text{m}$ である。本EVOH樹脂組成物層は通常 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ 、好ましくは $3 \sim 300 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $5 \sim 200 \mu\text{m}$ であり、基材樹脂層は通常 $5 \sim 3000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 2000 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $20 \sim 1000 \mu\text{m}$ であり、接着性樹脂層は、通常 $0.5 \sim 250 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 150 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $3 \sim 100 \mu\text{m}$ である。

[0065] 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。

[0066] また、本多層構造体を用いてカップやトレイ状の多層容器を得ることも可能である。その場合は、通常絞り成形法が採用され、具体的には真空成形法、圧空成形法、真空圧空成形法、プラグアシスト式真空圧空成形法等があげられる。更に多層パリソン（ブロー前の中空管状の予備成形物）からチューブやボトル状の多層容器（積層体構造）を得る場合はブロー成形法が採用される。具体的には、押出ブロー成形法（双頭式、金型移動式、パリソンシフト式、ロータリー式、アキュムレーター式、水平パリソン式等）、コールドパリソン式ブロー成形法、射出ブロー成形法、二軸延伸ブロー成形法（押出式コールドパリソン二軸延伸ブロー成形法、射出式コールドパリソン二軸延伸ブロー成形法、射出成形インライン式二軸延伸ブロー成形法等）等があげられる。得られる積層体は必要に応じ、熱処理、冷却処理、圧延処理、印刷

処理、ドライラミネート処理、溶液又は溶融コート処理、製袋加工、深絞り加工、箱加工、チューブ加工、スプリット加工等を行うことができる。

[0067] 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容器として有用である。

[0068] <<第2の態様>>

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。

[0069] 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、溶融成形時に着色の問題が起こりやすい。

[0070] 上記の課題に対し、例えば特許文献1では、EVOH樹脂(A)、酢酸(B)、酢酸マグネシウム及び／又は酢酸カルシウム(C)を含有してなり、かつ(B)の含有量が(A)100重量部に対して0.05重量部以下、(C)の含有量が金属換算で(A)100重量部に対して0.001～0.02重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、溶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、更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。

[特許文献1] 特開平11-106592号公報

[0071] 前記特許文献1に開示の技術は、溶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るものである。しかし、近年、成型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、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成形装置内で樹脂が熱劣化し、着色等が発生して製品の生産性（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。

[0072] 本発明は、溶融成形等の加熱時のEVOH樹脂の着色変化が抑制されたEVOH樹脂組成物の提供する。

[0073] [課題を解決するための手段]

しかるに、本発明者はかかる事情に鑑み、EVOH樹脂にアルカリ土類金属化合物と特定微量のチタン化合物を加えることにより、溶融成形等の加熱時のEVOH樹脂の着色変化が抑制されたEVOH樹脂組成物が得られることを見出した。

[0074] すなわち、本発明は、以下の態様を有する。

[2-1] EVOH樹脂、アルカリ土類金属化合物、及びチタン化合物を含有するEVOH樹脂組成物であって、前記チタン化合物の金属換算含有量がEVOH樹脂組成物の質量あたり0.001ppm以上5ppm未満であるEVOH樹脂組成物。

[2-2] 前記アルカリ土類金属化合物の金属換算含有量がEVOH樹脂組成物の質量あたり0.1～500ppmである[2-1]記載のEVOH樹脂組成物。

[2-3] 前記チタン化合物の金属換算含有量に対する、前記アルカリ土類金属化合物の金属換算含有量の質量比が0.02～500000である[2-1]又は[2-2]記載のEVOH樹脂組成物。

[2-4] [2-1]～[2-3]のいずれかに記載のEVOH樹脂組成物からなるペレット。

[2-5] [2-1]～[2-3]のいずれかに記載のEVOH樹脂組成物からなる層を少なくとも1層備える多層構造体。

[2-6] [2-1]～[2-3]のいずれかに記載のEVOH樹脂組成物を製造する方法であって、

前記EVOH樹脂とチタン化合物とを含有する組成物原料を溶融混合する工程を備える、EVOH樹脂組成物の製造方法。

[2-7] [2-5] 記載の多層構造体を製造する方法であって、

前記EVOH樹脂組成物からなる層を溶融成形する工程を備える、多層構造体の製造方法。

[0075] [発明の効果]

本発明のEVOH樹脂組成物は、溶融成形時におけるEVOH樹脂の着色変化を抑制することができ、ロングラン性に優れる。

[0076] [発明を実施するための形態]

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。

[0077] <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樹脂を主成分とし、アルカリ土類金属化合物と特定微量のチタン化合物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樹脂であり、本EVOH樹脂組成物におけるEVOH樹脂の含有量は、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。

[0078] [EVOH樹脂]

本発明で用いるEVOH樹脂は、通常、エチレンとビニルエステル系モノマーとの共重合体であるエチレンービニルエステル系共重合体をケン化させることにより得られる樹脂であり、前記の第1の態様で説明したEVOH樹脂と同様のものを用いることができる。

[0079] [アルカリ土類金属化合物]

前記アルカリ土類金属化合物としては、例えばアルカリ土類金属の塩、酸化物、水酸化物等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上を併せて

用いてもよい。なかでも、経済性や分散性の点からアルカリ土類金属塩、アルカリ土類金属酸化物が好ましく、アルカリ土類金属酸化物が特に好ましい。

[0080] 前記アルカリ土類金属塩としては、アルカリ土類金属の無機塩や、アルカリ土類金属のカルボン酸塩等があげられる。

[0081] 前記アルカリ土類金属の無機塩としては、例えばアルカリ土類金属の炭酸塩、炭酸水素塩、リン酸塩、ホウ酸塩、硫酸塩、塩化物塩等があげられる。

前記アルカリ土類金属のカルボン酸塩としては、例えば炭素数2～25、好ましくは2～22、特に好ましくは6～20の飽和又は不飽和のカルボン酸塩があげられ、具体的には酢酸塩、酪酸塩、プロピオン酸塩、エナント酸塩、カプリン酸塩、ラウリン酸塩、パルミチン酸塩、ステアリン酸塩、12ヒドロキシステアリン酸塩、ベヘン酸塩、モンタン酸塩等の1価カルボン酸塩、シュウ酸塩、マロン酸塩、コハク酸塩、アジピン酸塩、スベリン酸塩、セバチン酸塩等の2価カルボン酸塩等があげられる。なかでも、市場入手性の点で好ましくは直鎖飽和カルボン酸塩であり、より好ましくは1価カルボン酸塩である。

[0082] 前記アルカリ土類金属化合物のアルカリ土類金属種としては、例えばベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ラジウムがあげられる。なかでも、市場入手性や経済性の点で好ましくはマグネシウム、カルシウムであり、特に好ましくはマグネシウムである。

[0083] なかでも、前記アルカリ土類金属化合物としては、酸化マグネシウムが好ましい。また、アルカリ土類金属化合物は、経済性や分散性の点から、モンモリロナイト等の層状無機化合物や、ハイドロタルサイト等の複塩を除くことが好ましい。

[0084] また、前記アルカリ土類金属化合物の形態としては、例えば固形状（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）等の任意の性状のものをを用いることができる。なかでも粉末状であることが好ましい。

[0085] 前記アルカリ土類金属化合物の含有量は、EVOH樹脂組成物の質量あたり、通常0.1～1000ppmであり、好ましくは1～800ppm、さらに好ましくは5～500ppm、特に好ましくは10～200ppmである。

アルカリ土類金属化合物の含有量が多すぎる場合は、熱安定性が低下する傾向があり、少なすぎる場合はEVOH樹脂組成物の成形性が低下する傾向がある。

[0086] 前記アルカリ土類金属化合物の金属換算含有量は、EVOH樹脂組成物の質量あたり、0.1～500ppmであることが好ましく、より好ましくは0.5～300ppm、さらに好ましくは1～200ppm、特に好ましくは2～150ppm、殊に好ましくは3～80ppm、最も好ましくは5～40ppmである。

アルカリ土類金属化合物の金属換算含有量が多すぎる場合は、熱安定性が低下する傾向があり、少なすぎる場合はEVOH樹脂組成物の成形性が低下する傾向がある。

なお、前記アルカリ土類金属化合物の金属換算含有量は、例えば本EVOH樹脂組成物を、加熱灰化したものを塩酸等にて酸処理して得られる溶液に、純水を加えて定容したものを検液とし、原子吸光光度計にて測定することができる。

[0087] [チタン化合物]

前記チタン化合物としては、例えば無機チタン化合物、有機チタン化合物があげられる。なお、チタン化合物としては、前記の第1の態様で説明したチタン化合物と同様のものを用いることができる。

[0088] 前記チタン化合物の金属換算含有量は、EVOH樹脂組成物の質量あたり0.001ppm以上5ppm未満である。好ましくは0.01～3ppmであり、より好ましくは0.03～1ppmであり、特に好ましくは0.05～0.5ppmである。チタン化合物の含有量を前記範囲とすることで、熔融成形時の熱劣化による着色変化を抑制することができ、ロングラン性に

優れる。また、チタン化合物の含有量が少なすぎると、着色変化を抑制する効果が低下し、含有量が多すぎるとEVOH樹脂の熱分解が起こりやすくなり着色しやすくなる。

[0089] 前記チタン化合物の金属換算含有量は、本EVOH樹脂組成物を白金るつぽに秤取り、バーナーおよび電気炉で順次灰化し、かかる灰化物を硝酸およびふっ化水素酸で加熱分解し、希硝酸と希ふっ化水素酸の混酸で処理して定容して得られた定容液中のチタンをICP質量分析装置（Agilent Technologies社製、Agilent 8800）を用い、ICP質量分析法で測定することにより定量することができる。

[0090] 前記チタン化合物の金属換算含有量に対する、前記アルカリ土類金属化合物の含有量の質量比は、通常0.06～180000であり、好ましくは2～36000であり、特に好ましくは7～15000、殊に好ましくは15～1500、最も好ましくは100～800である。

前記質量比が前記範囲内であると、熱劣化による着色変化をより抑制できる傾向がある。

[0091] 前記チタン化合物の金属換算含有量に対する、前記アルカリ土類金属化合物の金属換算含有量の質量比は、0.02～500000であることが好ましく、0.03～50000であることがさらに好ましく、より好ましくは0.5～10000であり、特に好ましくは2～4000、殊に好ましくは9～1000、最も好ましくは50～500である。

前記質量比が前記範囲内であると、熱劣化による着色変化をより抑制できる傾向がある。また、前記質量比が大きすぎる場合、熱安定性が低下する傾向があり、小さすぎる場合成形物が着色する傾向がある。

[0092] 一般的に、EVOH樹脂にアルカリ土類金属化合物を配合することで、加熱時に経時的に減粘傾向を示すことが知られている。かかるメカニズムは明らかではないが、アルカリ土類金属化合物を配合することでEVOH樹脂組成物が塩基性となり、何らかのアニオンが求核剤となりEVOH樹脂の主鎖炭素に結合する水素を引き抜く等して主鎖の分解反応を引き起こし、EVO

H樹脂の主鎖が切断されるためと推測される。EVOH樹脂の加熱後の着色変化は、上記反応の際にEVOH樹脂の主鎖に二重結合構造が生成し、かかる構造が再び反応起点となり脱水反応等を引き起こし、EVOH樹脂の主鎖にポリエン構造が形成されるためと推測される。

これに対し、本EVOH樹脂組成物は、アルカリ土類金属化合物と特定微量のチタン化合物を含有することにより、EVOH樹脂の熱劣化による着色変化が抑制されるものである。

通常、EVOH樹脂組成物にチタン化合物を含有させた場合、チタンイオンにより、EVOH樹脂組成物が着色すると考えられるため、当業者であればチタン化合物の使用を避けることが技術常識である。しかしながら、本発明では、このような技術常識に反して、特定微量のチタン化合物を用いる場合に、熱劣化による着色変化が抑制されたEVOH樹脂組成物が得られることを見出したのである。

すなわち、チタンは、4価のイオンとして安定であり、微量であっても前記のようなEVOH樹脂の主鎖の二重結合に配位し、キレートを形成する等によって安定化し、ポリエン構造の形成を抑制しているものと推測される。

一方で、チタン化合物の量が多すぎるとチタンによってEVOH樹脂の熱分解が起こり着色すると考えられる。

[0093] [その他の熱可塑性樹脂]

本EVOH樹脂組成物には、EVOH樹脂以外の熱可塑性樹脂を、本発明の効果を阻害しない範囲（例えば本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。

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

ることができる。

[0094] [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。上記配合剤としては、前記の第1の態様で説明した配合剤と同様のものを用いることができる。

[0095] [EVOH樹脂組成物の製造方法]

本EVOH樹脂組成物は、前記EVOH樹脂、アルカリ土類金属化合物、及びチタン化合物を、公知の方法、例えばドライブレンド法、溶融混合法、溶液混合法、含浸法等によって混合することにより製造でき、これらのなかでも、前記EVOH樹脂とチタン化合物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。

[0096] 前記ドライブレンド法としては、例えば(i)ペレット状のEVOH樹脂と、アルカリ土類金属化合物及び／又はチタン化合物を、タンブラー等を用いてドライブレンドする方法等があげられる。

[0097] 前記溶融混合法としては、例えば(ii)ペレット状のEVOH樹脂と、アルカリ土類金属化合物及び／又はチタン化合物とをドライブレンドしたドライブレンド物を溶融混練する方法や、(iii)溶融状態のEVOH樹脂にアルカリ土類金属化合物及び／又はチタン化合物を添加して溶融混練する方法等があげられる。

[0098] 前記溶液混合法としては、例えば(iv)市販のEVOH樹脂を用いて溶液を調製し、ここにアルカリ土類金属化合物及び／又はチタン化合物を配合し、凝固成形し、その後、公知の手段により固液分離して乾燥する方法や、(v)EVOH樹脂の製造過程で、ケン化前のエチレンービニルエステル系共重合体溶液やEVOH樹脂の均一溶液(水／アルコール溶液等)にアルカリ土類金属化合物及び／又はチタン化合物を含有させた後、凝固成形し、その後、公知の手段により固液分離して乾燥する方法等があげられる。

[0099] 前記含浸法としては、例えば (vi) ペレット状の EVOH 樹脂を、アルカリ土類金属化合物及び／又はチタン化合物を含有する水溶液と接触させ、EVOH 樹脂中にアルカリ土類金属化合物及び／又はチタン化合物を含有させた後、乾燥する方法等があげられる。

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

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

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

[0100] 前記各製造方法における乾燥方法としては、種々の乾燥方法を採用することが可能であり、静置乾燥、流動乾燥のいずれでもよい。また、これらを組み合わせることもできる。

[0101] 前述のとおり、本発明においては、上記の異なる方法を組み合わせることが可能である。なかでも、生産性や本発明の効果がより顕著な樹脂組成物が得られる点で、熔融混合法が好ましく、特に (ii) の方法が好ましい。また、前記その他の熱可塑性樹脂、その他の配合剤を用いる場合も、前記の製造方法に従い、常法により配合すればよい。

[0102] このような前記各製造方法によって得られる本 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、又は円柱形であり、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 1～10 mm、好ましくは 2～6 mm であり、更に好ましくは 2

、5～5.5 mmであり、長径は通常1.5～30 mm、好ましくは3～20 mm、更に好ましくは3.5～10 mmである。また、円柱形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。

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

[0103] 本EVOH樹脂組成物は、熔融成形時に加熱された場合であっても、着色変化が抑制され、ロングラン性に優れるものであり、加熱前のYI値（イエローインデックス）に対する加熱後のYI値の比（加熱後YI値／加熱前YI値）は、通常3.2未満であり、好ましくは、3.1以下であり、特に好ましくは2.7以下である。加熱前のYI値に対する加熱後のYI値の比が上記範囲であると、着色変化がより抑制できる傾向がある。また、前記加熱前のYI値に対する加熱後のYI値の比の下限は、通常1である。

なお、前記YI値の比における0.1の違いは、実際の製造において、大きな収率の差として現れることから、その差は非常に大きいものである。

[0104] 前記加熱前のYI値は、本EVOH樹脂組成物を1～5 mm角に粉砕した粉砕物を、内径32 mm、高さ30 mmの円筒に充填し、擦きった状態で、分光色差計SE6000（日本電色工業社製）を用いて測定することにより得られる。

また、前記加熱後のYI値は、前記1～5 mm角に粉砕した本EVOH樹脂組成物を、空気雰囲気下のオープン内で150℃、5時間加熱処理したものを、同様の方法で測定することにより得られる。

[0105] 本EVOH樹脂組成物の含水率は、通常、0.01～0.5質量%であり、好ましくは0.05～0.35質量%、特に好ましくは0.1～0.3質量%である。

[0106] なお、本EVOH樹脂組成物の含水率は以下の方法により測定・算出されるものである。

本EVOH樹脂組成物の乾燥前質量（ W_1 ）を電子天秤にて秤量し、150

℃の熱風乾燥機中で5時間乾燥させ、デシケーター中で30分間放冷後の質量(W_2)を秤量し、下記式より算出する。

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

[0107] また、本EVOH樹脂組成物の形状がペレットである場合、溶融成形時のフィード性を安定させる点で、ペレットの表面に公知の滑剤を付着させることも好ましい。滑剤の種類としては、例えば、炭素数12以上の高級脂肪酸（例えばラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、オレイン酸等）、高級脂肪酸エステル（高級脂肪酸のメチルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、オクチルエステル等）、高級脂肪酸アミド（例えば、ラウリン酸アミド、ミリスチン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘニン酸アミド等の飽和高級脂肪酸アミド；オレイン酸アミド、エルカ酸アミド等の不飽和高級脂肪酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスエルカ酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド等のビス高級脂肪酸アミド等）、低分子量ポリオレフィン（例えば分子量500～10000程度の低分子量ポリエチレン、又は低分子量ポリプロピレン等、又はその酸変性品）、炭素数6以上の高級アルコール、エステルオリゴマー、フッ化エチレン樹脂等があげられる。これらの化合物は、単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。また、かかる滑剤の含有量は、本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。

[0108] このようにして得られた本EVOH樹脂組成物は、ペレット、あるいは粉末状や液体状といった、さまざまな形態に調製され、各種の成形物の成形材料として提供される。特に本発明においては、溶融成形用の材料として提供される場合、本発明の効果がより効率的に得られる傾向があり好ましい。

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

[0109] 前記成形物としては、例えば本EVOH樹脂組成物から成形された単層フ

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あげられる。

[0110] [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」という）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」と略記することがある）と積層することで、さらに強度を付与したり、本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。

[0111] 前記基材樹脂としては、例えば直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレンープロピレン（ブロックおよびランダム）共重合体、エチレンー α -オレフィン（炭素数4～20の α -オレフィン）共重合体等のポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン、プロピレンー α -オレフィン（炭素数4～20の α -オレフィン）共重合体等のポリプロピレン系樹脂、ポリブテン、ポリペンテン、ポリ環状オレフィン系樹脂（環状オレフィン構造を主鎖および側鎖の少なくとも一方を有する重合体）等の（未変性）ポリオレフィン系樹脂や、これらのポリオレフィン類を不飽和カルボン酸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、芳香族又は脂肪族ポリケトン類等があげられる。これらは、単独でもしくは2種以上

併せて用いることができる。

[0112] これらのうち、疎水性樹脂である、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂が好ましく、より好ましくは、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリ環状オレフィン系樹脂およびこれらの不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂等のポリオレフィン系樹脂である。

[0113] 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、 $\cdots$) とするとき、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、本多層構造体を製造する過程で発生する端部や不良品等を再溶融成形して得られる、本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とするとき、b/R/a、b/R/a/b、b/R/a/R/b、b/a/R/a/b、b/R/a/R/a/R/b等とすることも可能である。本多層構造体の層の数はのべ数にて通常2～15、好ましくは3～10である。上記の層構成において、それぞれの層間には、必要に応じて接着性樹脂を含有する接着性樹脂層を介在させてもよい。

[0114] 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又はその無水物をポリオレフィン系樹脂に付加反応やグラフト反応等により化学的に結合させて得られるカルボキシ基を含有する変性ポリオレフィン系重合体をあげることができる。上記カルボキシ基を含有する変性ポリオレフィン系重合体としては、例えば、無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン、無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン、無水マレイン酸グラフト変性エチレンープロピレン（ブロックおよびランダム）共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレンーエチルアクリレート共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレンー酢酸ビニル共重合体、無水マレイン酸変性

ポリ環状オレフィン系樹脂、無水マレイン酸グラフト変性ポリオレフィン系樹脂等があげられる。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。

[0115] 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。

[0116] 上記基材樹脂、接着性樹脂には、本発明の趣旨を阻害しない範囲（例えば樹脂全体に対して、30質量%以下、好ましくは10質量%以下）において、従来知られているような可塑剤、フィラー、クレー（モンモリロナイト等）、着色剤、酸化防止剤、帯電防止剤、滑剤、核材、ブロッキング防止剤、ワックス等を含んでいてもよい。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0117] 前記本EVOH樹脂組成物層と上記基材樹脂層との積層（接着性樹脂層を介在させる場合を含む）は、公知の方法にて行うことができる。例えば、本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あげられる。これらのなかでも、コストや環境の観点から考慮して、本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。

[0118] 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。

[0119] 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。

[0120] 前記延伸処理された本多層構造体をシュリンク用フィルムとして用いる場合には、熱収縮性を付与するために、上記の熱固定を行わず、例えば延伸処理後の本多層構造体に冷風を当てて冷却固定する等の処理を行えばよい。

[0121] 本多層構造体（延伸したものを含む）の厚み、更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。

[0122] 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1／99～50／50、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、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10/90～99/1、好ましくは20/80～95/5、特に好ましくは50/50～90/10である。

[0123] また、本多層構造体を用いてカップやトレイ状の多層容器を得ることも可能である。その場合は、通常絞り成形法が採用され、具体的には真空成形法、圧空成形法、真空圧空成形法、プラグアシスト式真空圧空成形法等があげられる。更に多層パリソン（ブロー前の中空管状の予備成形物）からチューブやボトル状の多層容器（積層体構造）を得る場合はブロー成形法が採用される。具体的には、押出ブロー成形法（双頭式、金型移動式、パリソンシフト式、ロータリー式、アキュムレーター式、水平パリソン式等）、コールドパリソン式ブロー成形法、射出ブロー成形法、二軸延伸ブロー成形法（押出式コールドパリソン二軸延伸ブロー成形法、射出式コールドパリソン二軸延伸ブロー成形法、射出成形インライン式二軸延伸ブロー成形法等）等があげられる。得られる積層体は必要に応じ、熱処理、冷却処理、圧延処理、印刷処理、ドライラミネート処理、溶液又は溶融コート処理、製袋加工、深絞り加工、箱加工、チューブ加工、スプリット加工等を行うことができる。

[0124] 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容器として有用である。

[0125] <<第3の態様>>

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。

[0126] 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、溶融成形時に着色の問題が起こりやすい。

[0127] 上記の課題に対し、例えば特許文献1では、EVOH樹脂(A)、酢酸(B)、酢酸マグネシウム及び／又は酢酸カルシウム(C)を含有してなり、かつ(B)の含有量が(A)100重量部に対して0.05重量部以下、(C)の含有量が金属換算で(A)100重量部に対して0.001～0.02重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、溶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、更には該成形物を積層体とした場合にも臭気が減低されており、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。

〔特許文献1〕特開平11-106592号公報

[0128] 前記特許文献1に開示の技術は、溶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るものである。しかし、近年、成型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、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成形装置内で樹脂が熱劣化し、着色等が発生して製品の生産性(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。

[0129] 本発明は、溶融成形等の加熱時のEVOH樹脂の着色変化が抑制されたEVOH樹脂組成物の提供とする。

[0130] 〔課題を解決するための手段〕

しかるに、本発明者はかかる事情に鑑み、EVOH樹脂にアルカリ金属化合物と特定微量のチタン化合物を加えることにより、溶融成形等の加熱時のEVOH樹脂の着色変化が抑制されたEVOH樹脂組成物が得られることを見出した。

[0131] すなわち、本発明は、以下の態様を有する。

[3-1] EVOH樹脂、アルカリ金属化合物、及びチタン化合物を含有するEVOH樹脂組成物であって、前記チタン化合物の金属換算含有量がE

V O H樹脂組成物の質量あたり0.001ppm以上5ppm未満であるE V O H樹脂組成物。

[3-2] 前記アルカリ金属化合物の金属換算含有量がE V O H樹脂組成物の質量あたり1~1000ppmである[3-1]記載のE V O H樹脂組成物。

[3-3] 前記チタン化合物の金属換算含有量に対する、前記アルカリ金属化合物の金属含有量の質量比が0.2~1000000である[3-1]又は[3-2]記載のE V O H樹脂組成物。

[3-4] 前記アルカリ金属化合物が、アルカリ金属のカルボン酸塩である[3-1]~[3-3]のいずれかに記載のE V O H樹脂組成物。

[3-5] [3-1]~[3-4]のいずれかに記載のE V O H樹脂組成物からなるペレット。

[3-6] [3-1]~[3-4]のいずれかに記載のE V O H樹脂組成物からなる層を少なくとも1層備える多層構造体。

[3-7] [3-1]~[3-4]のいずれかに記載のE V O H樹脂組成物を製造する方法であって、

前記E V O H樹脂とチタン化合物とを含有する組成物原料を溶融混合する工程を備える、E V O H樹脂組成物の製造方法。

[3-8] [3-6]記載の多層構造体を製造する方法であって、

前記E V O H樹脂組成物からなる層を溶融成形する工程を備える、多層構造体の製造方法。

[0132] [発明の効果]

本発明のE V O H樹脂組成物は、溶融成形時におけるE V O H樹脂の着色変化を抑制することができ、ロングラン性に優れる。

[0133] [発明を実施するための形態]

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。

[0134] <E V O H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樹脂を主成分とし、アルカリ金属化合物と特定微量のチタン化合物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樹脂であり、本EVOH樹脂組成物におけるEVOH樹脂の含有量は、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。

[0135] [EVOH樹脂]

本発明で用いるEVOH樹脂は、通常、エチレンとビニルエステル系モノマーとの共重合体であるエチレンービニルエステル系共重合体をケン化させることにより得られる樹脂であり、前記の第1の態様で説明したEVOH樹脂と同様のものを用いることができる。

[0136] [アルカリ金属化合物]

前記アルカリ金属化合物としては、例えばアルカリ金属の塩、水酸化物等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上を併せて用いてもよい。なかでも、アルカリ金属化合物としては、水溶性であることが好ましく、分散性の点からアルカリ金属塩が好ましい。

[0137] 前記アルカリ金属塩としては、アルカリ金属の無機塩や、アルカリ金属のカルボン酸塩等があげられる。なかでも、アルカリ金属のカルボン酸塩が好ましい。

[0138] 前記アルカリ金属の無機塩としては、例えばアルカリ金属の炭酸塩、炭酸水素塩、リン酸塩、ホウ酸塩、硫酸塩、塩化物塩等があげられる。

前記アルカリ金属のカルボン酸塩としては、例えば酢酸塩、酪酸塩、プロピオン酸塩、エナント酸塩、カプリン酸塩等の炭素数2～11のモノカルボン酸塩、シュウ酸塩、マロン酸塩、コハク酸塩、アジピン酸塩、スベリン酸塩、セバチン酸塩等の炭素数2～11のジカルボン酸塩、ラウリン酸塩、パルミチン酸塩、ステアリン酸塩、12-ヒドロキシステアリン酸塩、ベヘン

酸塩、モンタン酸塩等の炭素数12以上のモノカルボン酸塩、EVOH樹脂の重合末端カルボキシ基とのカルボン酸塩等のカルボン酸塩等があげられる。

なかでも、炭素数2～11のモノカルボン酸塩が好ましく、酢酸塩が特に好ましい。

[0139] 前記アルカリ金属化合物のアルカリ金属種としては、例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムがあげられる。なかでも、好ましくはナトリウムおよびカリウムであり、特に好ましくはナトリウムである。

[0140] 前記アルカリ金属化合物の分子量としては、通常20～10000、好ましくは20～1000、特に好ましくは20～500である。

[0141] なかでも、前記アルカリ金属化合物としては、酢酸ナトリウムが好ましい。また、アルカリ金属化合物は、経済性と分散性の点から、無機層状化合物や複塩を除くことが好ましい。

[0142] 前記アルカリ金属化合物の金属換算含有量は、EVOH樹脂組成物の質量あたり1～1000ppmであることが好ましく、より好ましくは5～800ppm、さらに好ましくは10～700ppm、特に好ましくは100～600ppm、殊に好ましくは150～400ppmである。

アルカリ金属化合物の含有量が多すぎる場合は熱安定性が低下する傾向があり、少なすぎる場合はEVOH樹脂組成物の成形性が低下する傾向がある。

なお、前記アルカリ金属化合物の金属換算含有量は、例えば本EVOH樹脂組成物を、加熱灰化したものを塩酸等にて酸処理して得られる溶液に、純水を加えて定容したものを検液とし、原子吸光光度計にて測定することができる。

[0143] [チタン化合物]

前記チタン化合物としては、例えば無機チタン化合物、有機チタン化合物があげられる。なお、チタン化合物としては、前記の第1の態様で説明した

チタン化合物と同様のものを用いることができる。

[0144] 前記チタン化合物の金属換算含有量は、EVOH樹脂組成物の質量あたり0.001ppm以上5ppm未満である。好ましくは0.01～3ppmであり、より好ましくは0.03～1ppmであり、特に好ましくは0.05～0.5ppmである。チタン化合物の含有量を前記範囲とすることで、溶融成形時の熱劣化による着色変化を抑制することができ、ロングラン性に優れる。また、チタン化合物の含有量が少なすぎると、着色変化を抑制する効果が低下し、含有量が多すぎるとEVOH樹脂の熱分解が起こりやすくなり着色しやすくなる。

[0145] 前記チタン化合物の金属換算含有量は、本EVOH樹脂組成物を白金るつぽに秤取り、バーナーおよび電気炉で順次灰化し、かかる灰化物を硝酸およびふっ化水素酸で加熱分解し、希硝酸と希ふっ化水素酸の混酸で処理して定容して得られた定容液中のチタンをICP質量分析装置(Agilent Technologies社製、Agilent 8800)を用い、ICP質量分析法で測定することにより定量することができる。

[0146] 前記チタン化合物の金属換算含有量に対する、前記アルカリ金属化合物の含有量の質量比は、通常1～360000であり、好ましくは18～100000であり、特に好ましくは100～50000である。

前記質量比が前記範囲内であると、熱劣化による着色変化をより抑制できる傾向がある。

[0147] 前記チタン化合物の金属換算含有量に対する、前記アルカリ金属化合物の金属換算含有量の質量比は、0.2～1000000であることが好ましく、0.3～1000000であることがさらに好ましく、より好ましくは5～27000であり、特に好ましくは20～14000、殊に好ましくは100～7000、最も好ましくは300～4000である。

前記質量比が前記範囲内であると、熱劣化による着色変化をより抑制できる傾向がある。また、前記質量比が大きすぎる場合、熱安定性が低下する傾向があり、小さすぎる場合成形物が着色する傾向がある。

[0148] 一般的に、EVOH樹脂にアルカリ金属化合物を配合することで、加熱時に経時的に減粘傾向を示すことが知られている。かかるメカニズムは明らかではないが、アルカリ金属化合物を配合することでEVOH樹脂組成物が塩基性となり、何らかのアニオンが求核剤となりEVOH樹脂の主鎖炭素に結合する水素を引き抜く等して主鎖の分解反応を引き起こし、EVOH樹脂の主鎖が切断されるためと推測される。EVOH樹脂の加熱後の着色変化は、上記反応の際にEVOH樹脂の主鎖に二重結合構造が生成し、かかる構造が再び反応起点となり脱水反応等を引き起こし、EVOH樹脂の主鎖にポリエン構造が形成されるためと推測される。

これに対し、本EVOH樹脂組成物は、アルカリ金属化合物と特定微量のチタン化合物を含有することにより、EVOH樹脂の熱劣化による着色変化が抑制されるものである。

通常、EVOH樹脂組成物にチタン化合物を含有させた場合、チタンイオンにより、EVOH樹脂組成物が着色すると考えられるため、当業者であればチタン化合物の使用を避けることが技術常識である。しかしながら、本発明では、このような技術常識に反して、特定微量のチタン化合物物を用いる場合に、熱劣化による着色変化が抑制されたEVOH樹脂組成物が得られることを見出したのである。

すなわち、チタンは、4価のイオンとして安定であり、微量であっても前記のようなEVOH樹脂の主鎖の二重結合に配位し、キレートを形成する等によって安定化し、ポリエン構造の形成を抑制しているものと推測される。

一方で、チタン化合物の量が多すぎるとチタンによってEVOH樹脂の熱分解が起こり着色すると考えられる。

[0149] [その他の熱可塑性樹脂]

本EVOH樹脂組成物には、EVOH樹脂以外の熱可塑性樹脂を、本発明の効果を阻害しない範囲（例えば本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。

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

[0150] [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。上記配合剤としては、前記の第1の態様で説明した配合剤と同様のものを用いることができる。

[0151] [EVOH樹脂組成物の製造方法]

本EVOH樹脂組成物は、例えば、前記EVOH樹脂、アルカリ金属化合物、及びチタン化合物を、公知の方法、例えばドライブレンド法、溶融混合法、溶液混合法、含浸法等によって混合することにより製造でき、これらのなかでも、前記EVOH樹脂とチタン化合物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。

[0152] 前記ドライブレンド法としては、例えば(i)ペレット状のEVOH樹脂と、アルカリ金属化合物及び／又はチタン化合物を、タンブラー等を用いてドライブレンドする方法等があげられる。

[0153] 前記溶融混合法としては、例えば(ii)ペレット状のEVOH樹脂と、アルカリ金属化合物及び／又はチタン化合物とをドライブレンドしたドライブレンド物を溶融混練する方法や、(iii)溶融状態のEVOH樹脂にアルカリ金属化合物及び／又はチタン化合物を添加して溶融混練する方法等があげられる。

[0154] 前記溶液混合法としては、例えば(iv)市販のEVOH樹脂を用いて溶液を調製し、ここにアルカリ金属化合物及び／又はチタン化合物を配合し、凝

固成形し、その後、公知の手段により固液分離して乾燥する方法や、（v）EVOH樹脂の製造過程で、ケン化前のエチレンービニルエステル系共重合体溶液やEVOH樹脂の均一溶液（水／アルコール溶液等）にアルカリ金属化合物及び／又はチタン化合物を含有させた後、凝固成形し、その後、公知の手段により固液分離して乾燥する方法等があげられる。

[0155] 前記含浸法としては、例えば（vi）ペレット状のEVOH樹脂を、アルカリ金属化合物及び／又はチタン化合物を含有する水溶液と接触させ、EVOH樹脂中にアルカリ金属化合物及び／又はチタン化合物を含有させた後、乾燥する方法等があげられる。

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

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

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

[0156] 前記各製造方法における乾燥方法としては、種々の乾燥方法を採用することが可能であり、静置乾燥、流動乾燥のいずれでもよい。また、これらを組み合わせることもできる。

[0157] 前述のとおり、本発明においては、上記の異なる方法を組み合わせることが可能である。なかでも、生産性や本発明の効果がより顕著な樹脂組成物が得られる点で、熔融混合法が好ましく、特に（ii）の方法が好ましい。また、前記その他の熱可塑性樹脂、その他の配合剤を用いる場合も、前記の製造方法に従い、常法により配合すればよい。

[0158] このような前記各製造方法によって得られる本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、又は円柱形であり、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1～10 mm、好ましくは2～6 mmであり、更に好ましくは2.5～5.5 mmであり、長径は通常1.5～30 mm、好ましくは3～20 mm、更に好ましくは3.5～10 mmである。また、円柱形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。

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

[0159] 本EVOH樹脂組成物は、熔融成形時に加熱された場合であっても、着色変化が抑制され、ロングラン性に優れるものであり、加熱前のYI値（イエローインデックス）に対する加熱後のYI値の比（加熱後YI値／加熱前YI値）は、通常3.9以下であり、好ましくは、3.7以下であり、より好ましくは3.2以下である。加熱前のYI値に対する加熱後のYI値の比が上記範囲であると、着色変化がより抑制できる傾向がある。また、前記加熱前のYI値に対する加熱後のYI値の比の下限は、通常1である。

なお、前記YI値の比における0.1の違いは、実際の製造において、大きな収率の差として現れることから、その差は非常に大きいものである。

[0160] 前記加熱前のYI値は、本EVOH樹脂組成物を1～5 mm角に粉砕した粉砕物を、内径32 mm、高さ30 mmの円筒に充填し、擦きった状態で、分光色差計SE6000（日本電色工業社製）を用いて測定することにより得られる。

また、前記加熱後のYI値は、前記1～5 mm角に粉砕した本EVOH樹脂組成物を、空気雰囲気下のオーブン内で150℃、5時間加熱処理したものを、同様の方法で測定することにより得られる。

[0161] 本EVOH樹脂組成物の含水率は、通常、0.01～0.5質量％であり

、好ましくは0.05～0.35質量%、特に好ましくは0.1～0.3質量%である。

[0162] なお、本EVOH樹脂組成物の含水率は以下の方法により測定・算出されるものである。

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

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

[0163] また、本EVOH樹脂組成物の形状がペレットである場合、溶融成形時のフィード性を安定させる点で、ペレットの表面に公知の滑剤を付着させることも好ましい。滑剤の種類としては、例えば、炭素数12以上的高级脂肪酸（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）、高级脂肪酸エステル（高级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）、高级脂肪酸アミド（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、又は低分子量ポリプロピレン等、又はその酸変性品）、炭素数6以上的高级アルコール、エステルオリゴマー、フッ化エチレン樹脂等があげられる。これらの化合物は、単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。また、かかる滑剤の含有量は、本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。

[0164] このようにして得られた本EVOH樹脂組成物は、ペレット、あるいは粉末状や液体状といった、さまざまな形態に調製され、各種の成形物の成形材

料として提供される。特に本発明においては、溶融成形用の材料として提供される場合、本発明の効果がより効率的に得られる傾向があり好ましい。

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

[0165] 前記成形物としては、例えば本EVOH樹脂組成物から成形された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あげられる。

[0166] [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」という）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」と略記することがある）と積層することで、さらに強度を付与したり、本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。

[0167] 前記基材樹脂としては、例えば直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレンープロピレン（ブロックおよびランダム）共重合体、エチレンー α -オレフィン（炭素数4～20の α -オレフィン）共重合体等のポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン、プロピレンー α -オレフィン（炭素数4～20の α -オレフィン）共重合体等のポリプロピレン系樹脂、ポリブテン、ポリペンテン、ポリ環状オレフィン系樹脂（環状オレフィン構造を主鎖および側鎖の少なくとも一方を有する重合体）等の（未変性）ポリオレフィン系樹脂や、これらのポリオレフィン類を不飽和カルボン酸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、芳香族又は脂肪族ポリケトン類等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上を併せて用いてもよい。

[0168] これらのうち、疎水性樹脂である、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂が好ましく、より好ましくは、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリ環状オレフィン系樹脂およびこれらの不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂等のポリオレフィン系樹脂である。

[0169] 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、 $\cdots$) とするとき、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、本多層構造体を製造する過程で発生する端部や不良品等を再溶融成形して得られる、本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とするとき、b/R/a、b/R/a/b、b/R/a/R/b、b/a/R/a/b、b/R/a/R/a/R/b等とすることも可能である。本多層構造体の層の数はのべ数にて通常2～15、好ましくは3～10である。上記の層構成において、それぞれの層間には、必要に応じて接着性樹脂を含有する接着性樹脂層を介在させてもよい。

[0170] 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又はその無水物をポリオレフィン系樹脂に付加反応やグラフト反応等により化学的に結合させて得られるカルボキシ基を含有する変性ポリオレフィン系重合体をあげることができる。上記カルボキシ基を含有する変性ポ

リオレフィン系重合体としては、例えば、無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン、無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン、無水マレイン酸グラフト変性エチレンープロピレン（ブロックおよびランダム）共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレンーエチルアクリレート共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレンー酢酸ビニル共重合体、無水マレイン酸変性ポリ環状オレフィン系樹脂、無水マレイン酸グラフト変性ポリオレフィン系樹脂等があげられる。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。

[0171] 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。

[0172] 上記基材樹脂、接着性樹脂には、本発明の趣旨を阻害しない範囲（例えば樹脂全体に対して、30質量%以下、好ましくは10質量%以下）において、従来知られているような可塑剤、フィラー、クレー（モンモリロナイト等）、着色剤、酸化防止剤、帯電防止剤、滑剤、核材、ブロッキング防止剤、ワックス等を含んでいてもよい。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0173] 前記本EVOH樹脂組成物層と上記基材樹脂層との積層（接着性樹脂層を介在させる場合を含む）は、公知の方法にて行うことができる。例えば、本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あげられる。これらのなかでも、コストや環境の観点から考慮して、本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。

[0174] 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。

[0175] 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。

[0176] 前記延伸処理された本多層構造体をシュリンク用フィルムとして用いる場合には、熱収縮性を付与するために、上記の熱固定を行わず、例えば延伸処理後の本多層構造体に冷風を当てて冷却固定する等の処理を行えばよい。

[0177] 本多層構造体（延伸したものを含む）の厚み、更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。

[0178] 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1／99～50／50、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、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10／90～99／1、好ましくは20／80～95／5、特に好ましくは50／50～90／10である。

[0179] また、本多層構造体を用いてカップやトレイ状の多層容器を得ることも可能である。その場合は、通常絞り成形法が採用され、具体的には真空成形法、圧空成形法、真空圧空成形法、プラグアシスト式真空圧空成形法等があげられる。更に多層パリソン（ブロー前の中空管状の予備成形物）からチューブやボトル状の多層容器（積層体構造）を得る場合はブロー成形法が採用される。具体的には、押出ブロー成形法（双頭式、金型移動式、パリソンシフト式、ロータリー式、アキュムレーター式、水平パリソン式等）、コールドパリソン式ブロー成形法、射出ブロー成形法、二軸延伸ブロー成形法（押出式コールドパリソン二軸延伸ブロー成形法、射出式コールドパリソン二軸延伸ブロー成形法、射出成形インライン式二軸延伸ブロー成形法等）等があげられる。得られる積層体は必要に応じ、熱処理、冷却処理、圧延処理、印刷処理、ドライラミネート処理、溶液又は溶融コート処理、製袋加工、深絞り加工、箱加工、チューブ加工、スプリット加工等を行うことができる。

[0180] 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容器として有用である。

[0181] <<第4の態様>>

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。

[0182] 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、溶融成形時に着色の問題が起こりやすい。

[0183] 上記の課題に対し、例えば特許文献1では、EVOH樹脂に特定量の不飽和アルデヒドを含有させることにより、溶融成形時の酸化劣化が抑制され、着色が抑制できることが開示されている。

〔特許文献1〕国際公開第2013/146961号

[0184] 近年、成型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、成型装置が高機能化する傾向がある。その反面、高機能化により複雑化した成型装置内で樹脂が熱劣化し、着色等が発生して製品の生産性が低下する傾向がある。

前記特許文献1では、溶融成形時の着色の抑制のために不飽和アルデヒドを用いているが、このようなアルデヒド化合物は、微量であっても悪臭の原因となることがある。特に高温に晒される溶融成形時において、アルデヒド化合物が揮発し、作業環境の悪化が懸念される。そのため、このような揮発する化合物を用いることなく、溶融成形工程時の着色が抑制された、すなわちロングラン性に優れるEVOH樹脂組成物が求められている。

[0185] 本発明は、溶融成形時の熱劣化による着色変化が抑制されたEVOH樹脂組成物の提供する。

[0186] 〔課題を解決するための手段〕

しかるに、本発明者はかかる事情に鑑み、EVOH樹脂に、滑剤と特定微量のチタン化合物を加えることにより、溶融成形時の熱劣化による着色変化が抑制されたEVOH樹脂組成物が得られることを見出した。

[0187] すなわち、本発明は、以下の態様を有する。

〔4-1〕 EVOH樹脂、滑剤、及びチタン化合物を含有するEVOH樹脂

脂組成物であって、前記チタン化合物の金属換算含有量が、EVOH樹脂組成物の質量あたり0.001ppm以上5ppm未満であるEVOH樹脂組成物。

[4-2] 前記滑剤の含有量が、EVOH樹脂組成物の質量あたり500ppm以下である[4-1]記載のEVOH樹脂組成物。

[4-3] 前記チタン化合物の金属換算含有量に対する、前記滑剤の含有量の質量比が、0.2～500000である[4-1]又は[4-2]記載のEVOH樹脂組成物。

[4-4] [4-1]～[4-3]のいずれかに記載のEVOH樹脂組成物からなるペレット。

[4-5] [4-1]～[4-3]のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール系共重合体組成物からなる層を少なくとも1層備える多層構造体。

[4-6] [4-1]～[4-3]のいずれかに記載のEVOH樹脂組成物を製造する方法であって、

EVOH樹脂とチタン化合物とを含有する組成物原料を溶融混合する工程を備える、EVOH樹脂組成物の製造方法。

[4-7] [4-5]記載の多層構造体を製造する方法であって、

前記EVOH樹脂組成物からなる層を溶融成形する工程を備える、多層構造体の製造方法。

[0188] [発明の効果]

本発明のEVOH樹脂組成物は、溶融成形時におけるEVOH樹脂の着色変化を抑制することができ、ロングラン性に優れる。

[0189] [発明を実施するための形態]

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。

[0190] <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樹脂を主成分とし、滑剤と特定微量のチタン化合物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樹脂であり、本EVOH樹脂組成物におけるEVOH樹脂の含有量は、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。

[0191] [EVOH樹脂]

本発明で用いるEVOH樹脂は、通常、エチレンとビニルエステル系モノマーとの共重合体であるエチレンービニルエステル系共重合体をケン化させることにより得られる樹脂であり、前記の第1の態様で説明したEVOH樹脂と同様のものを用いることができる。

[0192] [滑剤]

前記滑剤としては、例えば炭素数12～25、好ましくは炭素数13～23、より好ましくは炭素数15～20の高級脂肪酸類があげられる。

前記高級脂肪酸類としては、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、オレイン酸等の高級脂肪酸や、これら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、バリウム塩等の高級脂肪酸の金属塩、前記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の高級脂肪酸のエステル、ステアリン酸アミド、ベヘニン酸アミド等の飽和高級脂肪酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド等の不飽和高級脂肪酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスエルカ酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド等のビス高級脂肪酸アミド等の高級脂肪酸のアミド等があげられる。

また、前記高級脂肪酸類以外の滑剤としては、例えば分子量500～10000程度の低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、又はこれらの酸変性品等の低分子量ポリオレフィン、高級アルコール、エステルオリゴ

マー、フッ化エチレン樹脂等があげられる。

これらの滑剤は、単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0193] また、前記高級脂肪酸類の価数は押出し安定性と市場入手性の観点から通常1～5価であり、好ましくは1～3価であり、特に好ましくは1～2価である。前記価数とは、上記滑剤に用いる化合物1分子に有する高級脂肪酸由来の構造の数を意味し、例えば滑剤としてビスステアリン酸アミドを用いる場合、炭素数18の高級脂肪酸分子に由来する構造を1分子内に2か所有するため、炭素数18の高級脂肪酸のアミドであり、高級脂肪酸の価数は2価であるとする。

[0194] 前記滑剤のなかでも、好ましくは高級脂肪酸、高級脂肪酸の金属塩、高級脂肪酸のエステル、高級脂肪酸のアミドであり、特に好ましくは高級脂肪酸の金属塩、高級脂肪酸のアミドであり、さらに好ましくは、押出安定性の観点から、高級脂肪酸のアミドであり、特に好ましくはエチレンビスステアリン酸アミドである。

[0195] 前記滑剤の形態としては、例えば、固形状（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）等の任意の性状のものを用いることができる。なかでも粉末状であることが好ましい。粉末状の滑剤の粒径は、通常0.1～100 μm 、好ましくは1～75 μm 、特に好ましくは5～50 μm である。

[0196] 前記滑剤の含有量は、本EVOH樹脂組成物の質量あたり500ppm以下であることが好ましく、300ppm以下がより好ましく、200ppm以下が特に好ましい。滑剤の含有量が前記数値を超えると、熱安定性が低下する傾向がある。なお、滑剤の含有量の下限は、通常1ppmであり、好ましくは10ppm、特に好ましくは50ppmである。滑剤が少なすぎる場合、EVOH樹脂組成物の成形性が低下する傾向がある。

[0197] 前記滑剤の含有量は、例えば、以下の方法により測定することができる。

滑剤をEVOH樹脂の表面に添着させる場合は、滑剤の添加量を含有量とみることができる。

また、滑剤を本EVOH樹脂組成物内に含有させた場合、滑剤が例えば高級脂肪酸アミドであれば、微量全窒素分析装置を用いて本EVOH樹脂組成物中の全窒素量を測定し、滑剤含有量に換算することで本EVOH樹脂組成物中の滑剤の含有量を測定することができる。

[0198] [チタン化合物]

前記チタン化合物としては、例えば無機チタン化合物、有機チタン化合物があげられる。なお、チタン化合物としては、前記の第1の態様で説明したチタン化合物と同様のものを用いることができる。

[0199] 前記チタン化合物の金属換算含有量は、EVOH樹脂組成物の質量あたり0.001ppm以上5ppm未満である。好ましくは0.01～3ppmであり、より好ましくは0.03～1ppmであり、特に好ましくは0.05～0.5ppmである。チタン化合物の含有量を前記範囲とすることで、溶融成形時の熱劣化による着色変化を抑制することができ、ロングラン性に優れる。また、チタン化合物の含有量が少なすぎると、着色変化を抑制する効果が低下し、含有量が多すぎるとEVOH樹脂の熱分解が起こりやすくなり着色しやすくなる。

[0200] 前記チタン化合物の金属換算含有量は、本EVOH樹脂組成物を白金るつぽに秤取り、バーナーおよび電気炉で順次灰化し、かかる灰化物を硝酸およびふっ化水素酸で加熱分解し、希硝酸と希ふっ化水素酸の混酸で処理して定容して得られた定容液中のチタンをICP質量分析装置(Agilent Technologies社製、Agilent 8800)を用い、ICP質量分析法で測定することにより定量することができる。

[0201] また、前記チタン化合物の金属換算含有量に対する、前記滑剤の含有量の質量比〔滑剤の含有量／チタン化合物の金属換算含有量〕は、通常0.2～500000であり、好ましくは0.3～50000であり、さらに好ましくは10～10000であり、特に好ましくは100～4000、殊に好ましくは900～3000である。かかる値が大きすぎる場合熱安定性を妨げる傾向があり、小さすぎる場合成形物が着色する傾向がある。

[0202] 一般的にEVOH樹脂は、熱劣化によって着色が発生する。これは、熱によりEVOH樹脂が劣化してラジカルが発生し、このラジカルによりEVOH樹脂の水酸基が脱水され、EVOH樹脂の主鎖に二重結合が生成し、かかる部位が反応起点となり、さらに脱水が促進され、EVOH樹脂の主鎖に共役ポリエン構造が形成されるためと考えられる。

これに対し、本EVOH樹脂組成物は、特定微量のチタン化合物を含有することにより、EVOH樹脂の熱劣化による着色変化が抑制され、ロングラン性に優れるものである。

通常、EVOH樹脂組成物にチタン化合物を含有させた場合、チタンイオンにより、EVOH樹脂組成物が着色すると考えられるため、当業者であればチタン化合物の使用を避けることが技術常識である。しかしながら、本発明では、このような技術常識に反して、特定微量のチタン化合物物を用いる場合に、熱劣化による着色変化が抑制されたEVOH樹脂組成物が得られることを見出したのである。

すなわち、チタンは、4価のイオンとして安定であり、微量であっても前記のようなEVOH樹脂の主鎖の二重結合に配位し、キレート进行形成する等によって安定化し、ポリエン構造の形成を抑制しているものと推測される。

[0203] [その他の熱可塑性樹脂]

本EVOH樹脂組成物には、EVOH樹脂以外の熱可塑性樹脂を、本発明の効果を阻害しない範囲（例えば本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。

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

[0204] [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。上記配合剤としては、前記の第1の態様で説明した配合剤と同様のものを用いることができる。

[0205] [EVOH樹脂組成物の製造方法]

本EVOH樹脂組成物は、例えば、前記EVOH樹脂、チタン化合物を、公知の方法、例えばドライブレンド法、溶融混合法、溶液混合法、含浸法等によって混合することにより製造でき、これらのなかでも、前記EVOH樹脂とチタン化合物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。

[0206] 前記ドライブレンド法としては、例えば(i)ペレット状のEVOH樹脂と、滑剤及び／又はチタン化合物を、タンブラー等を用いてドライブレンドする方法等があげられる。

[0207] 前記溶融混合法としては、例えば(ii)ペレット状のEVOH樹脂と、滑剤及び／又はチタン化合物とをドライブレンドしたドライブレンド物を溶融混練する方法や、(iii)溶融状態のEVOH樹脂に、滑剤及び／又はチタン化合物を添加して溶融混練する方法等があげられる。

[0208] 前記溶液混合法としては、例えば(iv)市販のEVOH樹脂を用いて溶液を調製し、ここに滑剤及び／又はチタン化合物を配合し、凝固成形し、その後、公知の手段により固液分離して乾燥する方法や、(v)EVOH樹脂の製造過程で、ケン化前のエチレンービニルエステル系共重合体溶液やEVOH樹脂の均一溶液(水／アルコール溶液等)に滑剤及び／又はチタン化合物を含有させた後、凝固成形し、その後、公知の手段により固液分離して乾燥する方法等があげられる。

[0209] 前記含浸法としては、例えば(vi)ペレット状のEVOH樹脂を、滑剤及び／又はチタン化合物を含有する水溶液と接触させ、EVOH樹脂中に滑剤

及び／又はチタン化合物を含有させた後、乾燥する方法等があげられる。

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

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

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

[0210] 前記各製造方法における乾燥方法としては、種々の乾燥方法を採用することが可能であり、静置乾燥、流動乾燥のいずれでもよい。また、これらを組み合わせることもできる。

[0211] 前述のとおり、本発明においては、上記の異なる方法を組み合わせることが可能である。なかでも、生産性や本発明の効果がより顕著な樹脂組成物が得られる点で、熔融混合法が好ましく、特に(ii)の方法が好ましい。また、前記その他の熱可塑性樹脂、その他の配合剤を用いる場合も、前記の製造方法に従い、常法により配合すればよい。

[0212] このような前記各製造方法によって得られる本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、又は円柱形であり、その大きさは、後に成形材料として用いる場合の利便性の観点から、オーバル形の場合は短径が通常1～10mm、好ましくは2～6mmであり、更に好ましくは2.5～5.5mmであり、長径は通常1.5～30mm、好ましくは3～20mm、更に好ましくは3.5～10mmである。また、円柱形の場合は底面の直径が通常1～6mm、好ましくは2～5mmであり、長さは通常1～6mm、好ましくは2～5mmである。

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

[0213] 本EVOH樹脂組成物は、熔融成形時に加熱された場合であっても、着色変化が抑制され、ロングラン性に優れるものであり、加熱前のYI値（イエローインデックス）に対する加熱後のYI値の比（加熱後YI値／加熱前YI値）は、通常3.9以下であり、好ましくは3.6以下であり、より好ましくは3.0以下である。加熱前のYI値に対する加熱後のYI値の比が上記範囲であると、着色変化がより抑制できる傾向がある。なお、前記加熱前のYI値に対する加熱後のYI値の比の下限は、通常1である。

[0214] 前記加熱前のYI値は、本EVOH樹脂組成物を1～5mm角に粉砕した粉砕物を、内径32mm、高さ30mmの円筒に充填し、擦きった状態で、分光色差計SE6000（日本電色工業社製）を用いて測定することにより得られる。

また、前記加熱後のYI値は、前記1～5mm角に粉砕した本EVOH樹脂組成物を、空気雰囲気下のオープン内で150℃、5時間加熱処理したものを、同様の方法で測定することにより得られる。

[0215] 本EVOH樹脂組成物の含水率は、通常、0.01～0.5質量%であり、好ましくは0.05～0.35質量%、特に好ましくは0.1～0.3質量%である。

[0216] なお、本EVOH樹脂組成物の含水率は以下の方法により測定・算出されるものである。

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

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

[0217] このようにして得られた本EVOH樹脂組成物は、ペレット、あるいは粉末状や液体状といった、さまざまな形態に調製され、各種の成形物の成形材料として提供される。特に本発明においては、熔融成形用の材料として提供

される場合、本発明の効果がより効率的に得られる傾向があり好ましい。

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

[0218] 前記成形物としては、例えば本EVOH樹脂組成物から成形された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あげられる。

[0219] [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」という）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」と略記することがある）と積層することで、さらに強度を付与したり、本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。

[0220] 前記基材樹脂としては、例えば直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレンープロピレン（ブロックおよびランダム）共重合体、エチレンー α -オレフィン（炭素数4～20の α -オレフィン）共重合体等のポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン、プロピレンー α -オレフィン（炭素数4～20の α -オレフィン）共重合体等のポリプロピレン系樹脂、ポリブテン、ポリペンテン、ポリ環状オレフィン系樹脂（環状オレフィン構造を主鎖および側鎖の少なくとも一方を有する重合体）等の（未変性）ポリオレフィン系樹脂や、これらのポリオレフィン類を不飽和カルボン酸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、芳香族又は脂肪族ポリケトン類等があげられる。これらは、単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0221] これらのうち、疎水性樹脂である、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂が好ましく、より好ましくは、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリ環状オレフィン系樹脂およびこれらの不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂等のポリオレフィン系樹脂である。

[0222] 本多層構造体の層構成は、本EVOH樹脂組成物層をa (a₁、a₂、
・ ・ ・)、基材樹脂層をb (b₁、b₂、
・ ・ ・) とするとき、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、本多層構造体を製造する過程で発生する端部や不良品等を再溶融成形して得られる、本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とするとき、b/R/a、b/R/a/b、b/R/a/R/b、b/a/R/a/b、b/R/a/R/a/R/b等とすることも可能である。本多層構造体の層の数はのべ数にて通常2～15、好ましくは3～10である。上記の層構成において、それぞれの層間には、必要に応じて接着性樹脂を含有する接着性樹脂層を介在させてもよい。

[0223] 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又はその無水物をポリオレフィン系樹脂に付加反応やグラフト反応等により化学的に結合させて得られるカルボキシ基を含有する変性ポリオレフィン系重合体をあげることができる。上記カルボキシ基を含有する変性ポリオレフィン系重合体としては、例えば、無水マレイン酸グラフト変性ポリ

エチレン、無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン、無水マレイン酸グラフト変性エチレンープロピレン（ブロックおよびランダム）共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレンーエチルアクリレート共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレンー酢酸ビニル共重合体、無水マレイン酸変性ポリ環状オレフィン系樹脂、無水マレイン酸グラフト変性ポリオレフィン系樹脂等があげられる。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。

[0224] 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。

[0225] 上記基材樹脂、接着性樹脂には、本発明の趣旨を阻害しない範囲（例えば樹脂全体に対して、30質量%以下、好ましくは10質量%以下）において、従来知られているような可塑剤、フィラー、クレー（モンモリロナイト等）、着色剤、酸化防止剤、帯電防止剤、滑剤、核材、ブロッキング防止剤、ワックス等を含んでいてもよい。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0226] 前記本EVOH樹脂組成物層と上記基材樹脂層との積層（接着性樹脂層を介在させる場合を含む）は、公知の方法にて行うことができる。例えば、本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あげられる。これらのなかでも、コストや環境の観点から考慮して、本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。

[0227] 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。

[0228] 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。

[0229] 前記延伸処理された本多層構造体をシュリンク用フィルムとして用いる場合には、熱収縮性を付与するために、上記の熱固定を行わず、例えば延伸処理後の本多層構造体に冷風を当てて冷却固定する等の処理を行えばよい。

[0230] 本多層構造体（延伸したものを含む）の厚み、更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ませんが、本多層構造体（延伸したものを含む）の厚みは、通常10～5000μm、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。

[0231] 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。

[0232] また、本多層構造体を用いてカップやトレイ状の多層容器を得ることも可能である。その場合は、通常絞り成形法が採用され、具体的には真空成形法、圧空成形法、真空圧空成形法、プラグアシスト式真空圧空成形法等があげられる。更に多層パリソン（ブロー前の中空管状の予備成形物）からチューブやボトル状の多層容器（積層体構造）を得る場合はブロー成形法が採用される。具体的には、押出ブロー成形法（双頭式、金型移動式、パリソンシフト式、ロータリー式、アキュムレーター式、水平パリソン式等）、コールドパリソン式ブロー成形法、射出ブロー成形法、二軸延伸ブロー成形法（押出式コールドパリソン二軸延伸ブロー成形法、射出式コールドパリソン二軸延伸ブロー成形法、射出成形インライン式二軸延伸ブロー成形法等）等があげられる。得られる積層体は必要に応じ、熱処理、冷却処理、圧延処理、印刷処理、ドライラミネート処理、溶液又は溶融コート処理、製袋加工、深絞り加工、箱加工、チューブ加工、スプリット加工等を行うことができる。

[0233] 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容器として有用である。

[0234] <<第5の態様>>

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。

[0235] 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、溶融成形時に着色の問題が起こりやすい。

[0236] 上記の課題に対し、例えば特許文献1では、EVOH樹脂に特定量の不飽和アルデヒドを含有させることにより、溶融成形時の酸化劣化が抑制され、着色が抑制できることが開示されている。

〔特許文献1〕国際公開第2013/146961号

[0237] 近年、成型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、成型装置が高機能化する傾向がある。その反面、高機能化により複雑化した成型装置内で樹脂が熱劣化し、着色等が発生して製品の生産性が低下する傾向がある。

前記特許文献1では、溶融成形時の着色の抑制のために不飽和アルデヒドを用いているが、このようなアルデヒド化合物は、微量であっても悪臭の原因となることがある。特に高温に晒される溶融成形時において、アルデヒド化合物が揮発し、作業環境の悪化が懸念される。そのため、このような揮発する化合物を用いることなく、溶融成形工程時の着色が抑制された、すなわちロングラン性に優れるEVOH樹脂組成物が求められている。

[0238] 本発明は、溶融成形時の熱劣化による着色変化が抑制されたEVOH樹脂組成物の提供を目的とする。

[0239] 〔課題を解決するための手段〕

しかるに、本発明者等はかかる事情に鑑み、EVOH樹脂に、共役ポリエン構造を有する化合物と特定微量のチタン化合物を加えることにより、溶融成形時の熱劣化による着色変化が抑制されたEVOH樹脂組成物が得られることを見出した。

[0240] すなわち、本発明は、以下の態様を有する。

〔5-1〕 EVOH樹脂、共役ポリエン構造を有する化合物、及びチタン

化合物を含有するEVOH樹脂組成物であって、前記チタン化合物の金属換算含有量が、EVOH樹脂組成物の質量あたり0.001ppm以上5ppm未満であるEVOH樹脂組成物。

[5-2] 前記共役ポリエン構造を有する化合物の含有量が、EVOH樹脂組成物の質量あたり1~1000ppmである[5-1]記載のEVOH樹脂組成物。

[5-3] 前記チタン化合物の金属換算含有量に対する、前記共役ポリエン構造を有する化合物の含有量の質量比が0.2~1000000である[5-1]又は[5-2]記載のEVOH樹脂組成物。

[5-4] 前記共役ポリエン構造を有する化合物が、ソルビン酸である[5-1]~[5-3]のいずれかに記載のEVOH樹脂組成物。

[5-5] [5-1]~[5-4]のいずれかに記載のEVOH樹脂組成物からなるペレット。

[5-6] [5-1]~[5-4]のいずれかに記載のEVOH樹脂組成物からなる層を少なくとも1層備える多層構造体。

[5-7] [5-1]~[5-4]のいずれかに記載のEVOH樹脂組成物を製造する方法であって、

前記EVOH樹脂とチタン化合物とを含有する組成物原料を溶融混合する工程を備える、EVOH樹脂組成物の製造方法。

[5-8] [5-6]記載の多層構造体を製造する方法であって、

前記EVOH樹脂組成物からなる層を溶融成形する工程を備える、多層構造体の製造方法。

[0241] [発明の効果]

本発明のEVOH樹脂組成物は、溶融成形時におけるEVOH樹脂の着色変化を抑制することができ、ロングラン性に優れる。

[0242] [発明を実施するための形態]

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。

[0243] ＜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樹脂を主成分とし、共役ポリエン構造を有する化合物と特定微量のチタン化合物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樹脂であり、本EVOH樹脂組成物におけるEVOH樹脂の含有量は、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。

[0244] 〔EVOH樹脂〕

本発明で用いるEVOH樹脂は、通常、エチレンとビニルエステル系モノマーとの共重合体であるエチレンービニルエステル系共重合体をケン化させることにより得られる樹脂であり、前記の第1の態様で説明したEVOH樹脂と同様のものを用いることができる。

[0245] 〔共役ポリエン構造を有する化合物〕

前記共役ポリエン構造を有する化合物とは、炭素ー炭素二重結合と炭素ー炭素単結合が交互に繋がってなる構造であって、炭素ー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。

共役ポリエン構造を有する化合物は、2個の炭素ー炭素二重結合と1個の炭素ー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化合物、3個の炭素ー炭素二重結合と2個の炭素ー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化合物、あるいはそれ以上の数の炭素ー炭素二重結合と炭素ー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、上記共役ポリエン構造を有する化合物としては、桂皮酸類等の芳香族カルボン酸類、及びハイドロキノン、ベンゾキノン等のキノン類を除く。

[0246] また、前記共役ポリエン構造を有する化合物は、共役する炭素ー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

色する懸念があるため、共役する炭素－炭素二重結合の数が7個以下であることが好ましい。さらに、前記共役ポリエン構造を有する化合物は、2個以上の炭素－炭素二重結合からなる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く、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構造を有する化合物に含まれる。

[0247] 前記共役ポリエン構造を有する化合物の分子量は、生産性及び取り扱い性の観点から通常30～500であり、好ましくは50～400であり、特に好ましくは100～300である。

また、前記共役ポリエン構造を有する化合物の1分子における炭素数は、生産性及び取り扱い性の観点から通常4～30であり、好ましくは4～20であり、特に好ましくは4～10である。

[0248] このような共役ポリエン構造を有する化合物としては、例えばイソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジエチル-1,3-ブタジエン、2-tert-ブチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ペンタジエン、2,4-ジメチル-1,3-ペンタジエン、3,4-ジメチル-1,3-ペンタジエン、3-エチル-1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、3-メチル-1,3-ペンタジエン、4-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、2,4-ヘキサジエン、2,5-ジメチル-2,4-ヘキサジエン、1,3-オクタジエン、1,3-シクロペンタジエン、1,3-シクロヘキサジエン、1-フェニル-1,3-ブタジエン、1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、1-メトキシ-1,3-ブタジエン、2-メトキシ-1,3-ブタジエン、1-エトキシ-1,3-ブタジエン、2-エトキシ-1,3-ブタジエン、2-ニトロ-1,3-ブタジエン、クロロプレン、1-クロロ-1,3-ブタジエン、1-ブロモ-1,3-ブタジエン、2-ブロモ-1,3-ブタジエン、フルベン、トロポン、オシメン、フェランドレン、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、ソルビン酸塩等のソルビン酸類、アビエチン酸等の炭素－炭素二重結合2個

の共役構造よりな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3個の共役構造からな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4個以上の共役構造からなる共役ポリエン構造を有する化合物等があげられる。なお、1，3－ペンタジエン、ミルセン、ファルネセンのように、複数の立体異性体を有するものについては、そのいずれを用いてもよい。前記共役ポリエン構造を有する化合物は単独でもしくは2種以上を併せて用いてもよい。

[0249] これらの共役ポリエン構造を有する化合物のうち、水との親和性が高い点でカルボキシル基を有するものであることが好ましく、さらにはカルボキシル基を有する鎖状化合物であることが好ましく、特にソルビン酸類、とりわけソルビン酸が好ましい。

[0250] 前記共役ポリエン構造を有する化合物の含有量はEVOH樹脂組成物の質量あたり、1～1000ppmであることが好ましく、より好ましくは10～700ppmであり、特に好ましくは50～600ppm、殊に好ましくは70～300ppmである。共役ポリエン構造を有する化合物の含有量が多すぎる場合は生産性が損なわれる傾向があり、少なすぎる場合は熱安定性が低下する傾向がある。

[0251] 前記共役ポリエン構造を有する化合物の含有量は、例えば液体クロマトグラフー紫外分光検出器を用い、下記の手順に基づいて測定することができる。なお、下記の手順は、ソルビン酸を用いた場合を例にして記載するが、他の共役ポリエン構造を有する化合物についても、その化合物に適した抽出溶媒を用いることにより、同様の手順で測定することができる。

[共役ポリエン構造を有する化合物の含有量の測定方法]

(1) 本EVOH樹脂組成物を凍結粉碎した粉末1gに対して、抽出溶媒（蒸留水：メタノール＝1：1、体積比）8mLを添加する。

(2) この溶液に対し温度 20℃、静置状態で超音波処理を 1 時間行い、樹脂中のソルビン酸を抽出し、冷却後に抽出溶媒で 10 mL に定容する。また、必要に応じて任意の倍率に希釈を行ってもよい。

(3) 上記溶液をポアサイズ 0.45 μm のフィルターで濾過後、液体クロマトグラフー紫外分光検出器で抽出溶液中のソルビン酸を測定する。

(4) 上記の抽出溶媒を用いて調製したソルビン酸の標準溶液から検量線を作成し、絶対検量線法によって、ソルビン酸の含有量を定量する。

[HPLC 測定条件]

LC システム : Agilent 1260 / 1290 [Agilent Technologies 社製]

検出器 : Agilent 1260 infinity ダイオード
アレイ検出器 [Agilent Technologies 社製]

カラム : Cadenza CD-C18 (100 × 3.0 mm、
3 μm) [Imtakt 社製]

カラム温度 : 40℃

移動相 A : 0.05% ギ酸含有 5% アセトニトリルの水溶液

移動相 B : 0.05% ギ酸含有 95% アセトニトリルの水溶液

タイムプログラム : 0.0 → 5.0 分 B% = 30%

5.0 → 8.0 分 B% = 30% → 50%

8.0 → 10.0 分 B% = 50%

10.0 → 13.0 分 B% = 50% → 30%

13.0 → 15.0 分 B% = 30%

流量 : 0.2 mL / 分

UV 検出波長 : 190 ~ 400 nm

定量波長 : 262 nm

なお、上記 HPLC 測定条件における「%」は、体積%を意味する。

[0252] [チタン化合物]

前記チタン化合物としては、例えば無機チタン化合物、有機チタン化合物

があげられる。なお、チタン化合物としては、前記の第1の態様で説明したチタン化合物と同様のものを用いることができる。

[0253] 前記チタン化合物の金属換算含有量は、EVOH樹脂組成物の質量あたり0.001ppm以上5ppm未満である。好ましくは0.01～3ppmであり、より好ましくは0.03～1ppmであり、特に好ましくは0.05～0.5ppmである。チタン化合物の含有量を前記範囲とすることで、熔融成形時の熱劣化による着色変化を抑制することができ、ロングラン性に優れる。また、チタン化合物の含有量が少なすぎると、着色変化を抑制する効果が低下し、含有量が多すぎるとEVOH樹脂の熱分解が起こりやすくなり着色しやすくなる。

[0254] また、チタン化合物の金属換算含有量に対する、共役ポリエン構造を有する化合物の含有量の質量比（共役ポリエン構造を有する化合物の含有量／チタン化合物の金属換算含有量）は、0.2～1000000であることが好ましく、0.3～100000であることがさらに好ましく、より好ましくは10～23000であり、特に好ましくは50～12000、殊に好ましくは100～5000、最も好ましくは150～3000である。前記質量比が大きすぎる場合熱安定性を妨げる傾向があり、小さすぎる場合成形物が着色する傾向がある。

[0255] 前記チタン化合物の金属換算含有量は、本EVOH樹脂組成物を白金るつぽに計り取り、バーナー及び電気炉で順次灰化し、かかる灰化物を硝酸及びふっ化水素酸で加熱分解し、希硝酸と希ふっ化水素酸の混酸で処理して定容して得られた定容液中のチタンをICP質量分析装置（Agilent Technologies社製、Agilent 8800）を用い、ICP質量分析法で測定することにより定量することができる。

[0256] 一般的にEVOH樹脂は、熱劣化によって着色が発生する。これは、熱によりEVOH樹脂が劣化してラジカルが発生し、このラジカルによりEVOH樹脂の水酸基が脱水され、EVOH樹脂の主鎖に二重結合が生成し、かかる部位が反応起点となり、さらに脱水が促進され、EVOH樹脂の主鎖に共

役ポリエン構造が形成されるためと考えられる。

これに対し、本EVOH樹脂組成物は、共役ポリエン構造を有する化合物と特定微量のチタン化合物を含有することにより、EVOH樹脂の熱劣化による着色変化が抑制され、ロングラン性に優れるものである。

通常、EVOH樹脂組成物にチタン化合物を含有させた場合、チタンイオンにより、EVOH樹脂組成物が着色すると考えられるため、当業者であればチタン化合物の使用を避けることが技術常識である。しかしながら、本発明では、このような技術常識に反して、特定微量のチタン化合物を用いる場合に、熱劣化による着色変化が抑制されたEVOH樹脂組成物が得られることを見出したのである。

共役ポリエン構造を有する化合物と微量のチタン化合物とを併用することで本発明の効果が得られる理由としては、チタンは、3価及び4価のイオンとして存在することが可能であり、共役ポリエン構造を有する化合物が、4価のチタンイオンを還元し、3価のチタンイオンが生成する。そして、この3価のチタンイオンが再び共役ポリエン構造を有する化合物を還元することで、共役ポリエン構造を有する化合物の活性を取り戻すというサイクルが起こっているためと推測される。

また、チタンは、4価のイオンとして安定であり、微量であっても前記のようなEVOH樹脂の主鎖の二重結合に配位し、キレート进行形成する等によって安定化し、ポリエン構造の形成を抑制しているものと推測される。

一方、チタン化合物の含有量が多すぎると、チタン化合物によるEVOH樹脂の熱分解が起こり着色すると考えられる。

[0257] [その他の熱可塑性樹脂]

本EVOH樹脂組成物には、EVOH樹脂以外の熱可塑性樹脂を、本発明の効果を阻害しない範囲（例えば本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。

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

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

[0258] [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。上記配合剤としては、前記の第1の態様で説明した配合剤と同様のものを用いることができる。

[0259] [EVOH樹脂組成物の製造方法]

本EVOH樹脂組成物は、例えば、前記EVOH樹脂、共役ポリエン構造を有する化合物、及びチタン化合物を、公知の方法、例えばドライブレンド法、溶融混合法、溶液混合法、含浸法等によって混合することにより製造でき、これらのなかでも、前記EVOH樹脂とチタン化合物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。

[0260] 前記ドライブレンド法としては、例えば(i)ペレット状のEVOH樹脂と、共役ポリエン構造を有する化合物及び／又はチタン化合物を、タンブラー等を用いてドライブレンドする方法等があげられる。

[0261] 前記溶融混合法としては、例えば(ii)ペレット状のEVOH樹脂と、共役ポリエン構造を有する化合物及び／又はチタン化合物とをドライブレンドしたドライブレンド物を溶融混練する方法や、(iii)溶融状態のEVOH樹脂に、共役ポリエン構造を有する化合物及び／又はチタン化合物を添加して溶融混練する方法等があげられる。

[0262] 前記溶液混合法としては、例えば(iv)市販のEVOH樹脂を用いて溶液を調製し、ここに共役ポリエン構造を有する化合物及び／又はチタン化合物を配合し、凝固成形し、その後、公知の手段により固液分離して乾燥する方

法や、(v) EVOH樹脂の製造過程で、ケン化前のエチレンービニルエステル系共重合体溶液やEVOH樹脂の均一溶液（水／アルコール溶液等）に共役ポリエン構造を有する化合物及び／又はチタン化合物を含有させた後、凝固成形し、その後、公知の手段により固液分離して乾燥する方法等があげられる。

[0263] 前記含浸法としては、例えば(vi) ペレット状のEVOH樹脂を、共役ポリエン構造を有する化合物及び／又はチタン化合物を含有する水溶液と接触させ、EVOH樹脂中に共役ポリエン構造を有する化合物及び／又はチタン化合物を含有させた後、乾燥する方法等があげられる。

前記共役ポリエン構造を有する化合物及び／又はチタン化合物を含有する水溶液としては、共役ポリエン構造を有する化合物及び／又はチタン化合物の水溶液や、共役ポリエン構造を有する化合物及び／又はチタン化合物を、各種薬剤を含む水に浸漬することでチタンイオンを溶出させたものを用いることができる。

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

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

[0264] 前記各製造方法における乾燥方法としては、種々の乾燥方法を採用することが可能であり、静置乾燥、流動乾燥のいずれでもよい。また、これらを組み合わせることもできる。

[0265] 前述のとおり、本発明においては、上記の異なる方法を組み合わせることが可能である。なかでも、生産性や本発明の効果がより顕著な樹脂組成物が得られる点で、熔融混合法が好ましく、特に(ii)の方法が好ましい。また、前記その他の熱可塑性樹脂、その他の配合剤を用いる場合も、前記の製造方法に従い、常法により配合すればよい。

[0266] このような前記各製造方法によって得られる本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、又は円柱形であり、その大きさは、後に成形材料として用いる場合の利便性の観点から、オーバル形の場合は短径が通常1～10mm、好ましくは2～6mmであり、更に好ましくは2.5～5.5mmであり、長径は通常1.5～30mm、好ましくは3～20mm、更に好ましくは3.5～10mmである。また、円柱形の場合は底面の直径が通常1～6mm、好ましくは2～5mmであり、長さは通常1～6mm、好ましくは2～5mmである。

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

[0267] 本EVOH樹脂組成物は、熔融成形時に加熱された場合であっても、着色変化が抑制され、ロングラン性に優れるものであり、加熱前のYI値（イエローインデックス）に対する加熱後のYI値の比（加熱後YI値／加熱前YI値）は、通常5.0未満であり、好ましくは4.9以下であり、より好ましくは4.5以下である。加熱前のYI値に対する加熱後のYI値の比が上記範囲であると、着色変化がより抑制できる傾向がある。なお、前記加熱前のYI値に対する加熱後のYI値の比の下限は、通常1である。

前記YI値の比における0.1の違いは、実際の製造において、大きな収率の差として現れることから、その差は非常に大きいものである。

[0268] 前記加熱前のYI値は、本EVOH樹脂組成物を1～5mm角に粉砕した粉砕物を、内径32mm、高さ30mmの円筒に充填し、擦きった状態で、分光色差計SE6000（日本電色工業社製）を用いて測定することにより得られる。

また、前記加熱後のYI値は、前記1～5mm角に粉砕した本EVOH樹脂組成物を、空気雰囲気下のオープン内で150℃、5時間加熱処理したものを、同様の方法で測定することにより得られる。

[0269] 本EVOH樹脂組成物の含水率は、通常、0.01～0.5質量%であり、好ましくは0.05～0.35質量%、特に好ましくは0.1～0.3質量%である。

[0270] なお、本EVOH樹脂組成物の含水率は以下の方法により測定・算出されるものである。

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

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

[0271] また、本EVOH樹脂組成物の形状がペレットである場合、溶融成形時のフィード性を安定させる点で、ペレットの表面に公知の滑剤を付着させることも好ましい。滑剤の種類としては、例えば、炭素数12以上的高级脂肪酸（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）、高级脂肪酸エステル（高级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）、高级脂肪酸アミド（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、又は低分子量ポリプロピレン等、又はその酸変性品）、炭素数6以上的高级アルコール、エステルオリゴマー、フッ化エチレン樹脂等があげられる。これらの化合物は、単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。また、かかる滑剤の含有量は、本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。

[0272] このようにして得られた本EVOH樹脂組成物は、ペレット、あるいは粉

末状や液体状といった、さまざまな形態に調製され、各種の成形物の成形材料として提供される。特に本発明においては、熔融成形用の材料として提供される場合、本発明の効果がより効率的に得られる傾向があり好ましい。

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

[0273] 前記成形物としては、例えば本EVOH樹脂組成物から成形された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あげられる。

[0274] [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」という）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」と略記することがある）と積層することで、さらに強度を付与したり、本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。

[0275] 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（ブロック及びランダム）共重合体、エチレンー α -オレフィン（炭素数4～20の α -オレフィン）共重合体等のポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン、プロピレンー α -オレフィン（炭素数4～20の α -オレフィン）共重合体等のポリプロピレン系樹脂、ポリブテン、ポリペンテン、ポリ環状オレフィン系樹脂（環状オレフィン構造を主鎖及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、芳香族又は脂肪族ポリケトン類等があげられる。これらは、単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0276] 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及びこれらの不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂等のポリオレフィン系樹脂である。

[0277] 本多層構造体の層構成は、本EVOH樹脂組成物層をa（a1、a2、・・・）、基材樹脂層をb（b1、b2、・・・）とすると、a/b、b/a/b、a/b/a、a1/a2/b、a/b1/b2、b2/b1/a/b1/b2、b2/b1/a/b1/a/b1/b2等、任意の組み合わせが可能である。また、本多層構造体を製造する過程で発生する端部や不良品等を再溶融成形して得られる、本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。上記の層構成において、それぞれの層間には、必要に応じて接着性樹脂を含有する接着性樹脂層を介在させてもよい。

[0278] 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又はその無水物をポリオレフィン系樹脂に付加反応やグラフト反応等により化学的に結合させて得られるカルボキシ基を含有する変性ポリオレ

フィン系重合体をあげることができる。上記カルボキシ基を含有する変性ポリオレフィン系重合体としては、例えば、無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン、無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン、無水マレイン酸グラフト変性エチレンープロピレン（ブロック及びランダム）共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレンーエチルアクリレート共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレンー酢酸ビニル共重合体、無水マレイン酸変性ポリ環状オレフィン系樹脂、無水マレイン酸グラフト変性ポリオレフィン系樹脂等があげられる。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。

[0279] 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。

[0280] 上記基材樹脂、接着性樹脂には、本発明の趣旨を阻害しない範囲（例えば樹脂全体に対して、30質量%以下、好ましくは10質量%以下）において、従来知られているような可塑剤、フィラー、クレー（モンモリロナイト等）、着色剤、酸化防止剤、帯電防止剤、滑剤、核材、ブロッキング防止剤、ワックス等を含んでいてもよい。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0281] 前記本EVOH樹脂組成物層と上記基材樹脂層との積層（接着性樹脂層を介在させる場合を含む）は、公知の方法にて行うことができる。例えば、本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あげられる。これらのなかでも、コストや環境の観点から考慮して、本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。

[0282] 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。

[0283] 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。

[0284] 前記延伸処理された本多層構造体をシュリンク用フィルムとして用いる場合には、熱収縮性を付与するために、上記の熱固定を行わず、例えば延伸処理後の本多層構造体に冷風を当てて冷却固定する等の処理を行えばよい。

[0285] 本多層構造体（延伸したものを含む）の厚み、更には多層構造体を構成する本EVOH樹脂組成物層、基材樹脂層及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。

[0286] 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1／99～50／50、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、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10／90～99／1、好ましくは20／80～95／5、特に好ましくは50／50～90／10である。

[0287] また、本多層構造体を用いてカップやトレイ状の多層容器を得ることも可能である。その場合は、通常絞り成形法が採用され、具体的には真空成形法、圧空成形法、真空圧空成形法、プラグアシスト式真空圧空成形法等があげられる。更に多層パリソン（ブロー前の中空管状の予備成形物）からチューブやボトル状の多層容器（積層体構造）を得る場合はブロー成形法が採用される。具体的には、押出ブロー成形法（双頭式、金型移動式、パリソンシフト式、ロータリー式、アキュムレーター式、水平パリソン式等）、コールドパリソン式ブロー成形法、射出ブロー成形法、二軸延伸ブロー成形法（押出式コールドパリソン二軸延伸ブロー成形法、射出式コールドパリソン二軸延伸ブロー成形法、射出成形インライン式二軸延伸ブロー成形法等）等があげられる。得られる積層体は必要に応じ、熱処理、冷却処理、圧延処理、印刷処理、ドライラミネート処理、溶液又は溶融コート処理、製袋加工、深絞り加工、箱加工、チューブ加工、スプリット加工等を行うことができる。

[0288] 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及びカップ、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。

[0289] <<第6の態様>>

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。

[0290] 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、溶融成形時に着色の問題が起こりやすい。

[0291] 上記の課題に対し、例えば特許文献1では、EVOH樹脂に特定量の不飽和アルデヒドを含有させることにより、溶融成形時の酸化劣化が抑制され、着色が抑制できることが開示されている。

〔特許文献1〕国際公開第2013/146961号

[0292] 近年、成型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、成型装置が高機能化する傾向がある。その反面、高機能化により複雑化した成型装置内で樹脂が熱劣化し、着色等が発生して製品の生産性が低下する傾向がある。

前記特許文献1では、溶融成形時の着色の抑制のために不飽和アルデヒドを用いているが、このようなアルデヒド化合物は、微量であっても悪臭の原因となることがある。特に高温に晒される溶融成形時において、アルデヒド化合物が揮発し、作業環境の悪化が懸念される。そのため、このような揮発する化合物を用いることなく、溶融成形工程時の着色が抑制された、すなわちロングラン性に優れるEVOH樹脂組成物が求められている。

[0293] 本発明は、溶融成形時の熱劣化による着色変化が抑制されたEVOH樹脂組成物の提供を目的とする。

[0294] 〔課題を解決するための手段〕

しかるに、本発明者等がかかる事情に鑑み、EVOH樹脂に、ホウ素化合物と特定微量のチタン化合物を加えることにより、溶融成形時の熱劣化による着色変化が抑制されたEVOH樹脂組成物が得られることを見出した。

[0295] すなわち、本発明は、以下の態様を有する。

〔6－1〕 EVOH樹脂、ホウ素化合物、及びチタン化合物を含有するEVOH樹脂組成物であって、前記チタン化合物の金属換算含有量が、EVOH樹脂組成物の質量あたり0.001ppm以上5ppm未満であるEVOH樹脂組成物。

〔6－2〕 前記ホウ素化合物のホウ素換算含有量がEVOH樹脂組成物の質量あたり5～400ppmである〔6－1〕記載のEVOH樹脂組成物。

〔6－3〕 前記チタン化合物の金属含有量に対する、前記ホウ素化合物のホウ素換算含有量の質量比が1～400000である〔6－1〕又は〔6－2〕記載のEVOH樹脂組成物。

〔6－4〕 〔6－1〕～〔6－3〕のいずれかに記載のEVOH樹脂組成物からなるペレット。

〔6－5〕 〔6－1〕～〔6－3〕のいずれかに記載のEVOH樹脂組成物からなる層を少なくとも1層備える多層構造体。

〔6－6〕 〔6－1〕～〔6－3〕のいずれかに記載のEVOH樹脂組成物を製造する方法であって、

前記EVOH樹脂とチタン化合物とを含有する組成物原料を溶融混合する工程を備える、EVOH樹脂組成物の製造方法。

〔6－7〕 〔6－5〕記載の多層構造体を製造する方法であって、

前記EVOH樹脂組成物からなる層を溶融成形する工程を備える、多層構造体の製造方法。

[0296] 〔発明の効果〕

本発明のEVOH樹脂組成物は、溶融成形時におけるEVOH樹脂の着色変化を抑制することができ、ロングラン性に優れる。

[0297] 〔発明を実施するための形態〕

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。

[0298] <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樹脂を主成分とし、ホウ素化合物と特定微量のチタン化合物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樹脂であり、本EVOH樹脂組成物におけるEVOH樹脂の含有量は、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。

[0299] [EVOH樹脂]

本発明で用いるEVOH樹脂は、通常、エチレンとビニルエステル系モノマーとの共重合体であるエチレンービニルエステル系共重合体をケン化させることにより得られる樹脂であり、前記の第1の態様で説明したEVOH樹脂と同様のものを用いることができる。

[0300] [ホウ素化合物]

前記ホウ素化合物としては、ホウ酸又はその金属塩、例えば、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)、ホウ酸カルシウム、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)

ル、八ホウ酸ニッケル等)、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)、ホウ酸鉛(メタホウ酸鉛、六ホウ酸鉛等)、ホウ酸ビスマス、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。なかでもホウ砂、ホウ酸が好ましく、ホウ酸が特に好ましい。

[0301] 前記ホウ素化合物の性状としては、例えば固形状(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)等の任意の性状のものが使用可能であるが、なかでも粉末状が好ましい。前記ホウ素化合物が粉末状である場合、ホウ素化合物の粒径は、通常0.1~100 μ m、好ましくは1~75 μ m、特に好ましくは5~50 μ mである。

[0302] 前記ホウ素化合物の含有量は、ホウ素換算でEVOH樹脂組成物の質量あたり、5~400ppmであることが好ましく、より好ましくは10~300ppm、さらに好ましくは50~200ppmである。かかる含有量が少なすぎるとEVOH樹脂組成物の成形性が低下する傾向がある。

なお、前記ホウ素化合物のホウ素換算含有量は、例えば本EVOH樹脂組成物を、加熱灰化したものを塩酸等にて酸処理して得られる溶液に、純水を加えて定容したものを検液とし、原子吸光光度計にて測定することができる。

[0303] [チタン化合物]

前記チタン化合物としては、例えば無機チタン化合物、有機チタン化合物があげられる。なお、チタン化合物としては、前記の第1の態様で説明したチタン化合物と同様のものを用いることができる。

[0304] 前記チタン化合物の金属換算含有量は、EVOH樹脂組成物の質量あたり0.001ppm以上5ppm未満である。好ましくは0.01~3ppmであり、より好ましくは0.03~2ppmであり、特に好ましくは0.0

5～1 ppmである。チタン化合物の含有量を前記範囲とすることで、熔融成形時の熱劣化による着色変化を抑制することができ、ロングラン性に優れる。また、チタン化合物の含有量が少なすぎると、着色変化を抑制する効果が低下し、含有量が多すぎるとEVOH樹脂の熱分解が起こりやすくなり着色しやすくなる。

[0305] 前記チタン化合物の金属換算含有量は、本EVOH樹脂組成物を白金るつぽに計り取り、バーナー及び電気炉で順次灰化し、かかる灰化物を硝酸及びふっ化水素酸で加熱分解し、希硝酸と希ふっ化水素酸の混酸で処理して定容して得られた定容液中のチタンをICP質量分析装置（Agilent Technologies社製、Agilent 8800）を用い、ICP質量分析法で測定することにより定量することができる。

[0306] 前記チタン化合物の金属換算含有量に対する、前記ホウ素化合物のホウ素換算含有量の質量比（チタン化合物の金属換算含有量／ホウ素化合物のホウ素換算含有量）は、1～400000であることが好ましく、2～40000であることがさらに好ましく、より好ましくは5～10000であり、特に好ましくは30～4000、殊に好ましくは50～2000、最も好ましくは70～900である。

前記質量比が大きすぎる場合、着色防止効果が低下する傾向があり、小さすぎる場合は成形物が着色する傾向がある。

[0307] 一般的にEVOH樹脂は、熱劣化によって着色が発生する。これは、熱によりEVOH樹脂が劣化してラジカルが発生し、このラジカルによりEVOH樹脂の水酸基が脱水され、EVOH樹脂の主鎖に二重結合が生成し、かかる部位が反応起点となり、さらに脱水が促進され、EVOH樹脂の主鎖に共役ポリエン構造が形成されるためと考えられる。

これに対し、本EVOH樹脂組成物は、ホウ素化合物と特定微量のチタン化合物を含有することにより、EVOH樹脂の熱劣化による着色変化が抑制され、ロングラン性に優れるものである。

通常、EVOH樹脂組成物にチタン化合物を含有させた場合、チタニオ

ンにより、EVOH樹脂組成物が着色すると考えられるため、当業者であればチタン化合物の使用を避けることが技術常識である。しかしながら、本発明では、このような技術常識に反して、特定微量のチタン化合物を用いる場合に、熱劣化による着色変化が抑制されたEVOH樹脂組成物が得られることを見出したのである。

すなわち、チタンは、4価のイオンとして安定であり、微量であっても前記のようなEVOH樹脂の主鎖の二重結合に配位し、キレート进行形成する等によって安定化し、ポリエン構造の形成を抑制しているものと推測される。

一方、チタン化合物の含有量が多すぎると、チタン化合物によるEVOH樹脂の熱分解が起こり着色すると考えられる。

[0308] [その他の熱可塑性樹脂]

本EVOH樹脂組成物には、EVOH樹脂以外の熱可塑性樹脂を、本発明の効果を阻害しない範囲（例えば本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。

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

[0309] [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。上記配合剤としては、前記の第1の態様で説明した配合剤と同様のものを用いることができる。

[0310] [EVOH樹脂組成物の製造方法]

本EVOH樹脂組成物は、例えば、前記EVOH樹脂、ホウ素化合物、及

びチタン化合物を、公知の方法、例えばドライブレンド法、溶融混合法、溶液混合法、含浸法等によって混合することにより製造でき、これらのなかでも、前記EVOH樹脂とチタン化合物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。

[0311] 前記ドライブレンド法としては、例えば(i)ペレット状のEVOH樹脂と、ホウ素化合物及び／又はチタン化合物を、タンブラー等を用いてドライブレンドする方法等があげられる。

[0312] 前記溶融混合法としては、例えば(ii)ペレット状のEVOH樹脂と、ホウ素化合物及び／又はチタン化合物とをドライブレンドしたドライブレンド物を溶融混練する方法や、(iii)溶融状態のEVOH樹脂に、ホウ素化合物及び／又はチタン化合物を添加して溶融混練する方法等があげられる。

[0313] 前記溶液混合法としては、例えば(iv)市販のEVOH樹脂を用いて溶液を調製し、ここにホウ素化合物及び／又はチタン化合物を配合し、凝固成形し、その後、公知の手段により固液分離して乾燥する方法や、(v)EVOH樹脂の製造過程で、ケン化前のエチレンービニルエステル系共重合体溶液やEVOH樹脂の均一溶液(水／アルコール溶液等)にホウ素化合物及び／又はチタン化合物を含有させた後、凝固成形し、その後、公知の手段により固液分離して乾燥する方法等があげられる。

[0314] 前記含浸法としては、例えば(vi)ペレット状のEVOH樹脂を、ホウ素化合物及び／又はチタン化合物を含有する水溶液と接触させ、EVOH樹脂中にホウ素化合物及び／又はチタン化合物を含有させた後、乾燥する方法等があげられる。

前記ホウ素化合物及び／又はチタン化合物を含有する水溶液としては、ホウ素化合物及び／又はチタン化合物の水溶液や、ホウ素化合物及び／又はチタン化合物を、各種薬剤を含む水に浸漬することでチタニオンを溶出させたものを用いることができる。

なお、前記含浸法において、ホウ素化合物の含有量(ホウ素換算)、チタ

ン化合物の含有量（金属換算）は、EVOH樹脂を浸漬する水溶液中のホウ素化合物、チタン化合物の濃度や浸漬温度、浸漬時間等によって制御することが可能である。

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

[0315] 前記各製造方法における乾燥方法としては、種々の乾燥方法を採用することが可能であり、静置乾燥、流動乾燥のいずれでもよい。また、これらを組み合わせることもできる。

[0316] 前述のとおり、本発明においては、上記の異なる方法を組み合わせることが可能である。なかでも、生産性や本発明の効果がより顕著な樹脂組成物が得られる点で、熔融混合法が好ましく、特に(ii)の方法が好ましい。また、前記その他の熱可塑性樹脂、その他の配合剤を用いる場合も、前記の製造方法に従い、常法により配合すればよい。

[0317] このような前記各製造方法によって得られる本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、又は円柱形であり、その大きさは、後に成形材料として用いる場合の利便性の観点から、オーバル形の場合は短径が通常1～10mm、好ましくは2～6mmであり、更に好ましくは2.5～5.5mmであり、長径は通常1.5～30mm、好ましくは3～20mm、更に好ましくは3.5～10mmである。また、円柱形の場合は底面の直径が通常1～6mm、好ましくは2～5mmであり、長さは通常1～6mm、好ましくは2～5mmである。

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

[0318] 本EVOH樹脂組成物は、熔融成形時に加熱された場合であっても、着色変化が抑制され、ロングラン性に優れるものであり、加熱前のYI値（イエ

ローインデックス) に対する加熱後の Y I 値の比 (加熱後 Y I 値 / 加熱前 Y I 値) は、通常 5.0 以下であり、好ましくは 4.9 以下である。加熱前の Y I 値に対する加熱後の Y I 値の比が上記範囲であると、着色変化がより抑制できる傾向がある。なお、前記加熱前の Y I 値に対する加熱後の Y I 値の比の下限は、通常 1 である。

なお、前記 Y I 値の比における 0.1 の違いは、実際の製造において、大きな収率の差として現れることから、その差は非常に大きいものである。

[0319] 前記加熱前の Y I 値は、本 E V O H 樹脂組成物を 1 ~ 5 mm 角に粉砕した粉砕物を、内径 32 mm、高さ 30 mm の円筒に充填し、擦きった状態で、分光色差計 S E 6000 (日本電色工業社製) を用いて測定することにより得られる。

また、前記加熱後の Y I 値は、前記 1 ~ 5 mm 角に粉砕した本 E V O H 樹脂組成物を、空気雰囲気下のオープン内で 150 °C、5 時間加熱処理したものを、同様の方法で測定することにより得られる。

[0320] 本 E V O H 樹脂組成物の含水率は、通常、0.01 ~ 0.5 質量% であり、好ましくは 0.05 ~ 0.35 質量%、特に好ましくは 0.1 ~ 0.3 質量% である。

[0321] なお、本 E V O H 樹脂組成物の含水率は以下の方法により測定・算出されるものである。

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

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

[0322] また、本 E V O H 樹脂組成物の形状がペレットである場合、溶融成形時のフィード性を安定させる点で、ペレットの表面に公知の滑剤を付着させることも好ましい。滑剤の種類としては、例えば、炭素数 12 以上の高級脂肪酸 (例えばラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、オレイン酸等)、高級脂肪酸エステル (高級脂肪酸のメチルエステル

、イソプロピルエステル、ブチルエステル、オクチルエステル等）、高級脂肪酸アミド（例えば、ラウリン酸アミド、ミリスチン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘニン酸アミド等の飽和高級脂肪酸アミド；オレイン酸アミド、エルカ酸アミド等の不飽和高級脂肪酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスエルカ酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド等のビス高級脂肪酸アミド等）、低分子量ポリオレフィン（例えば分子量500～10000程度の低分子量ポリエチレン、又は低分子量ポリプロピレン等、又はその酸変性品）、炭素数6以上の高級アルコール、エステルオリゴマー、フッ化エチレン樹脂等があげられる。これらの化合物は、単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。また、かかる滑剤の含有量は、本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。

[0323] このようにして得られた本EVOH樹脂組成物は、ペレット、あるいは粉末状や液体状といった、さまざまな形態に調製され、各種の成形物の成形材料として提供される。特に本発明においては、熔融成形用の材料として提供される場合、本発明の効果がより効率的に得られる傾向があり好ましい。

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

[0324] 前記成形物としては、例えば本EVOH樹脂組成物から成形された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あげられる。

[0325] [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」という）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」と略記することがある）と積層するこ

とで、さらに強度を付与したり、本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。

[0326] 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-プロピレン（ブロック及びランダム）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及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、芳香族又は脂肪族ポリケトン類等があげられる。これらは、単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0327] 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及びこれらの不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂等のポリオレフィン系樹脂である。

[0328] 本多層構造体の層構成は、本EVOH樹脂組成物層をa（a1、a2、 $\cdot$ $\cdot$ $\cdot$ ）、基材樹脂層をb（b1、b2、 $\cdot$ $\cdot$ $\cdot$ ）とするとき、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、本多層構造体を製造する過程で発生する端部や不良品等を再溶融成形して得られる、本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。上記の層構成において、それぞれの層間には、必要に応じて接着性樹脂を含有する接着性樹脂層を介在させてもよい。

[0329] 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又はその無水物をポリオレフィン系樹脂に付加反応やグラフト反応等により化学的に結合させて得られるカルボキシ基を含有する変性ポリオレフィン系重合体をあげることができる。上記カルボキシ基を含有する変性ポリオレフィン系重合体としては、例えば、無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン、無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン、無水マレイン酸グラフト変性エチレンープロピレン（ブロック及びランダム）共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレンーエチルアクリレート共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレンー酢酸ビニル共重合体、無水マレイン酸変性ポリ環状オレフィン系樹脂、無水マレイン酸グラフト変性ポリオレフィン系樹脂等があげられる。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。

[0330] 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。

[0331] 上記基材樹脂、接着性樹脂には、本発明の趣旨を阻害しない範囲（例えば樹脂全体に対して、30質量%以下、好ましくは10質量%以下）において

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

[0332] 前記本EVOH樹脂組成物層と上記基材樹脂層との積層（接着性樹脂層を介在させる場合を含む）は、公知の方法にて行うことができる。例えば、本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あげられる。これらのなかでも、コストや環境の観点から考慮して、本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。

[0333] 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。

[0334] 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。

[0335] 前記延伸処理された本多層構造体をシュリンク用フィルムとして用いる場合には、熱収縮性を付与するために、上記の熱固定を行わず、例えば延伸処理後の本多層構造体に冷風を当てて冷却固定する等の処理を行えばよい。

[0336] 本多層構造体（延伸したものを含む）の厚み、更には多層構造体を構成する本EVOH樹脂組成物層、基材樹脂層及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10～5000 μ m、好ましくは30～3000 μ m、特に好ましくは50～2000 μ mである。本EVOH樹脂組成物層は通常1～500 μ m、好ましくは3～300 μ m、特に好ましくは5～200 μ mであり、基材樹脂層は通常5～3000 μ m、好ましくは10～2000 μ m、特に好ましくは20～1000 μ mであり、接着性樹脂層は、通常0.5～250 μ m、好ましくは1～150 μ m、特に好ましくは3～100 μ mである。

[0337] 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1／99～50／50、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、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10／90～99／1、好ましくは20／80～95／5、特に好ましくは50／50～90／10である。

[0338] また、本多層構造体を用いてカップやトレイ状の多層容器を得ることも可能である。その場合は、通常絞り成形法が採用され、具体的には真空成形法、圧空成形法、真空圧空成形法、プラグアシスト式真空圧空成形法等があげられる。更に多層パリソン（ブロー前の中空管状の予備成形物）からチューブやボトル状の多層容器（積層体構造）を得る場合はブロー成形法が採用さ

れる。具体的には、押出ブロー成形法（双頭式、金型移動式、パリソンシフト式、ロータリー式、アキュムレーター式、水平パリソン式等）、コールドパリソン式ブロー成形法、射出ブロー成形法、二軸延伸ブロー成形法（押出式コールドパリソン二軸延伸ブロー成形法、射出式コールドパリソン二軸延伸ブロー成形法、射出成形インライン式二軸延伸ブロー成形法等）等があげられる。得られる積層体は必要に応じ、熱処理、冷却処理、圧延処理、印刷処理、ドライラミネート処理、溶液又は溶融コート処理、製袋加工、深絞り加工、箱加工、チューブ加工、スプリット加工等を行うことができる。

[0339] 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及びカップ、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。

[0340] <<第7の態様>>

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。

また、EVOH樹脂は、温水循環方式によるフローヒーティングシステムに用いる多層構造のパイプにおいて、その腐食防止等のため、多層構造のパイプのうちの1層を構成する成形材料としても用いられている。

[0341] しかし、EVOH樹脂は分子内に比較的活性な水酸基を有するため、熱により劣化しやすい傾向がある。したがって、溶融成形時に着色やゲル等の問題が起こり、溶融安定性が低下する傾向がある。これに対して、種々の熱安定剤を加えることで解決する手法が知られている（例えば、特許文献1参照）。

[0342] 一方で、EVOH樹脂成形物を長期間使用する場合に、使用環境により樹脂が劣化し、臭気やクラックが発生する場合がある。例えば、前記多層パイ

プの場合、長時間高温に曝されることにより、空気中の酸素による劣化が進行しやすい傾向がある。このような劣化を抑制するために、特定量の酸化防止剤と共役ポリエン化合物を併用する技術が知られている（例えば、特許文献2参照）。

[0343] また、農業用材料（サイレージフィルム、マルチフィルム等）の場合、屋外で長期間使用するため、日光、地熱や風雨等に曝されるため、やはり空気中の酸素による劣化が進行しやすい傾向がある。このような劣化の抑制を目的に、特定量のヒンダードアミン系化合物を配合することにより、耐候性が良好なサイレージフィルムが得られることが知られている（例えば、特許文献3参照）。

〔特許文献1〕特開昭63-286459号公報

〔特許文献2〕国際公開第2011/125736号

〔特許文献3〕特開2014-172928号公報

[0344] しかしながら、上記各特許文献の手法をもってしても、上述のような酸素等による劣化の抑制に関しては不十分である。

また、近年、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要求に伴って、成形装置が高機能化する傾向がある。その反面、高機能化により複雑化した成形装置内で樹脂が熱劣化し、着色等が発生して製品の生産性が低下する傾向があり、さらなる改善が求められていた。

[0345] 本発明は、溶融成形等の加熱時のEVOH樹脂の着色変化が抑制されたEVOH樹脂組成物の提供を目的とする。

[0346] 〔課題を解決するための手段〕

しかるに、本発明者等がかかる事情に鑑み、EVOH樹脂に酸化防止剤と特定微量のチタン化合物を加えることにより、溶融成形等の加熱時のEVOH樹脂の着色変化が抑制されたEVOH樹脂組成物が得られることを見出した。

[0347] すなわち、本発明は、以下の態様を有する。

〔7-1〕 EVOH樹脂、酸化防止剤、及びチタン化合物を含有するEVOH樹脂組成物であって、前記チタン化合物の金属換算含有量がEVOH樹脂組成物の質量あたり0.001ppm以上5ppm未満であるEVOH樹脂組成物。

〔7-2〕 前記酸化防止剤の含有量がEVOH樹脂組成物の質量あたり1～30000ppmである〔7-1〕記載のEVOH樹脂組成物。

〔7-3〕 前記チタン化合物の金属換算含有量に対する、前記酸化防止剤の含有量の質量比が0.2～30000000である〔7-1〕又は〔7-2〕記載のEVOH樹脂組成物。

〔7-4〕 〔7-1〕～〔7-3〕のいずれかに記載のEVOH樹脂組成物からなるペレット。

〔7-5〕 〔7-1〕～〔7-3〕のいずれかに記載のEVOH樹脂組成物からなる層を少なくとも1層備える多層構造体。

〔7-6〕 〔7-1〕～〔7-3〕のいずれかに記載のEVOH樹脂組成物からなる層を少なくとも1層備える多層パイプ。

〔7-7〕 〔7-1〕～〔7-3〕のいずれかに記載のEVOH樹脂組成物を製造する方法であって、

前記EVOH樹脂とチタン化合物とを含有する組成物原料を溶融混合する工程を備える、EVOH樹脂組成物の製造方法。

〔7-8〕 〔7-5〕記載の多層構造体を製造する方法であって、

前記EVOH樹脂組成物からなる層を溶融成形する工程を備える、多層構造体の製造方法。

[0348] 〔発明の効果〕

本発明のEVOH樹脂組成物は、溶融成形時におけるEVOH樹脂の着色変化を抑制することができ、ロングラン性に優れる。

[0349] 〔発明を実施するための形態〕

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。

[0350] ＜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樹脂を主成分とし、酸化防止剤と特定微量のチタン化合物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樹脂であり、本EVOH樹脂組成物におけるEVOH樹脂の含有量は、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。

[0351] 〔EVOH樹脂〕

本発明で用いるEVOH樹脂は、通常、エチレンとビニルエステル系モノマーとの共重合体であるエチレンービニルエステル系共重合体をケン化させることにより得られる樹脂であり、前記の第1の態様で説明したEVOH樹脂と同様のものを用いることができる。

[0352] 〔酸化防止剤〕

前記酸化防止剤は、キノン化合物及び共役ポリエン構造を有する化合物を除くものであり、それ以外の、樹脂が劣化して発生するラジカルを捕捉する作用を有する化合物であれば特に限定されず、各種樹脂用酸化防止剤を使用することができる。

[0353] 前記酸化防止剤の融点は、通常200℃以下、好ましくは170℃以下である。なお、上記酸化防止剤の融点の下限は、通常30℃である。酸化防止剤の融点が高すぎる場合には、酸化防止剤が押出機内で溶融しないため、成形物中に酸化防止剤が局在化し品質が低下する傾向がある。

[0354] また、前記酸化防止剤の分子量は、通常100～8000である。好ましくは200～6000であり、特に好ましくは300～4000である。酸化防止剤の分子量が低すぎる場合には、得られる成形物の表面から酸化防止剤がブリードアウトする傾向があり、分子量が高すぎる場合には、成形物中に酸化防止剤が局在化し品質が低下する傾向がある。

[0355] 前記酸化防止剤としては、例えばヒンダードフェノール系酸化防止剤、フォスファイト系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤、ヒンダードアミン系酸化防止剤、ベンゾトリアゾール系酸化防止剤、ベンゾフェノン系酸化防止剤等があげられる。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、耐劣化性の効果に優れる点でヒンダードフェノール系酸化防止剤、ヒンダードアミン系酸化防止剤が好ましく、特に好ましくはヒンダードフェノール系酸化防止剤である。

[0356] 前記ヒンダードフェノール系酸化防止剤は、それ自身が熱安定性に優れる一方で、酸化劣化の原因である酸素ラジカルを捕捉する能力を有しており、酸化防止剤としてEVOH樹脂組成物に配合した場合、酸化劣化を防止する効果に優れる。

また、前記ヒンダードアミン系酸化防止剤は、EVOH樹脂の熱劣化を防止するのみにとどまらず、EVOH樹脂の熱分解により生成するアルデヒドを捕捉する効果もあり、分解ガスの発生を低減することで成形時の気泡の発生を抑制することができる。そして、アルデヒドを捕捉することにより、本EVOH樹脂組成物を、例えば、食品包装容器材料として用いた際に、アルデヒドによる臭気が内容物の味覚を損ねるという問題も改善されることとなる。

[0357] 前記ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、例えばペンタエリスリトールテトラキス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕(BASF社製「IRGANOX 1010」：融点110~125℃、分子量1178)、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート(BASF社製「IRGANOX 1076」：融点50~55℃、分子量531)、N,N'-ヘキサノー1,6-ジイルビス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナミド〕(BASF社製「IRGANOX 1098」：融点156~161℃、分子量637)、トリエチレングリコールービス〔3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-

ヒドロキシフェニル) プロピオネート] (BASF社製「IRGANOX 245」: 融点76~79℃、分子量587)、1,6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] (BASF社製「IRGANOX 259」: 融点104~108℃、分子量639)、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール) (住友化学工業社製「Sumilizer MDP-s」: 融点約128℃、分子量341)、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート (住友化学工業社製「Sumilizer GM」: 融点約128℃、分子量395)、3,9-ビス[2-{3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニル オキシ}-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン (住友化学工業社製「Sumilizer GA-80」: 融点約110℃、分子量741) 等があげられる。なかでも、耐劣化性の効果に優れる点で、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] が好ましい。

[0358] 前記ヒンダードアミン系酸化防止剤としては、好ましくは、ピペリジン誘導体があげられる。特に、4位に置換基を有する2,2,6,6-テトラアルキルピペリジン誘導体が好ましく用いられる。上記4位の置換基としては、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基があげられる。

また、前記ヒンダードアミン系酸化防止剤における、ヒンダードアミン基のN位にはアルキル基が置換していてもよいが、水素原子が結合しているものを用いる方が熱安定効果に優れ好ましい。

前記ヒンダードアミン系酸化防止剤としては、例えばビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート (BASF社製「TINUVIN 770」: 融点81-85℃、分子量481)、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート及び1,2,2,6

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

[0359] 前記酸化防止剤の性状としては、粉末状、顆粒状、液体状、ペースト状、エマルジョン状等、任意の形態のものが使用可能である。

[0360] 前記酸化防止剤の含有量は、EVOH樹脂組成物の質量あたり、1~30000ppmであることが好ましく、より好ましくは100~10000ppmであり、特に好ましくは1000~5000ppm、殊に好ましくは2000~4000ppmである。含有量が小さすぎると、耐劣化性が低下す

る傾向があり、含有量が大きすぎると、酸化防止剤が成形物の表面からブリードアウトする傾向がある。

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

[0361] 前記酸化防止剤の含有量は、つぎのようにして測定することができる。まず、本EVOH樹脂組成物を凍結粉碎したサンプル1gを、抽出溶媒にて抽出し、かかる抽出液を定容し、液体クロマトグラフー紫外分光検出器を用いて測定する。別途、酸化防止剤の標準溶液から検量線を作成し、絶対検量線法によって、酸化防止剤の含有量を定量することができる。

[0362] [チタン化合物]

前記チタン化合物としては、例えば無機チタン化合物、有機チタン化合物があげられる。なお、チタン化合物としては、前記の第1の態様で説明したチタン化合物と同様のものを用いることができる。

[0363] 前記チタン化合物の金属換算含有量は、EVOH樹脂組成物の質量あたり0.001ppm以上5ppm未満である。好ましくは0.01～3ppmであり、より好ましくは0.03～1ppmであり、特に好ましくは0.05～0.5ppmである。チタン化合物の含有量を前記範囲とすることで、熔融成形時の熱劣化による着色変化を抑制することができ、ロングラン性に優れる。また、チタン化合物の含有量が少なすぎると、着色変化を抑制する効果が低下し、含有量が多すぎるとEVOH樹脂の熱分解が起こりやすくなり着色しやすくなる。

[0364] 前記チタン化合物の金属換算含有量は、本EVOH樹脂組成物を白金るつぽに計り取り、バーナー及び電気炉で順次灰化し、かかる灰化物を硝酸及びふっ化水素酸で加熱分解し、希硝酸と希ふっ化水素酸の混酸で処理して定容して得られた定容液中のチタンをICP質量分析装置（Agilent Technologies社製、Agilent 8800）を用い、ICP質量分析法で測定することにより定量することができる。

[0365] 前記チタン化合物の金属換算含有量に対する、前記酸化防止剤の含有量の

質量比〔酸化防止剤の含有量／チタン化合物の金属換算含有量〕は、0.2～30000000であることが好ましく、0.3～30000000であることがさらに好ましく、より好ましくは100～300000であり、特に好ましくは500～100000、殊に好ましくは2000～80000、最も好ましくは5000～50000である。前記質量比が大きすぎると、熱安定性が低下する傾向があり、小さすぎると、成形物が着色する傾向がある。

[0366] 一般的にEVOH樹脂は、熱劣化によって着色が発生する。これは、熱によりEVOH樹脂が劣化してラジカルが発生し、このラジカルによりEVOH樹脂の水酸基が脱水され、EVOH樹脂の主鎖に二重結合が生成し、かかる部位が反応起点となり、さらに脱水が促進され、EVOH樹脂の主鎖に共役ポリエン構造が形成されるためと考えられる。

これに対し、本EVOH樹脂組成物は、酸化防止剤と特定微量のチタン化合物を含有することにより、EVOH樹脂の熱劣化による着色変化が抑制され、ロングラン性に優れるものである。

通常、EVOH樹脂組成物にチタン化合物を含有させた場合、チタンイオンにより、EVOH樹脂組成物が着色すると考えられるため、当業者であればチタン化合物の使用を避けることが技術常識である。しかしながら、本発明では、このような技術常識に反して、特定微量のチタン化合物を用いる場合に、熱劣化による着色変化が抑制されたEVOH樹脂組成物が得られることを見出したのである。

すなわち、チタンは、4価のイオンとして安定であり、微量であっても前記のようなEVOH樹脂の主鎖の二重結合に配位し、キレートを形成する等によって安定化し、ポリエン構造の形成を抑制しているものと推測される。

一方で、チタン化合物の含有量が多すぎると、チタン化合物によるEVOH樹脂の熱分解が起こり着色すると考えられる。

[0367] [その他の熱可塑性樹脂]

本EVOH樹脂組成物には、EVOH樹脂以外の熱可塑性樹脂を、本発明

の効果を阻害しない範囲（例えば本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。

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

[0368] [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。上記配合剤としては、前記の第1の態様で説明した配合剤と同様のものを用いることができる。

[0369] [EVOH樹脂組成物の製造方法]

本EVOH樹脂組成物は、例えば、前記EVOH樹脂、酸化防止剤、及びチタン化合物を、公知の方法、例えばドライブレンド法、溶融混合法、溶液混合法、含浸法等によって混合することにより製造でき、これらのなかでも、前記EVOH樹脂とチタン化合物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。

[0370] 前記ドライブレンド法としては、例えば(i)ペレット状のEVOH樹脂と、酸化防止剤及び／又はチタン化合物を、タンブラー等を用いてドライブレンドする方法等があげられる。

[0371] 前記溶融混合法としては、例えば(ii)ペレット状のEVOH樹脂と、酸化防止剤及び／又はチタン化合物とをドライブレンドしたドライブレンド物を溶融混練する方法や、(iii)溶融状態のEVOH樹脂に酸化防止剤及び／又はチタン化合物を添加して溶融混練する方法等があげられる。

[0372] 前記溶液混合法としては、例えば (iv) 市販の EVOH 樹脂を用いて溶液を調製し、ここに酸化防止剤及び／又はチタン化合物を配合し、凝固成形し、その後、公知の手段により固液分離して乾燥する方法や、(v) EVOH 樹脂の製造過程で、ケン化前のエチレンービニルエステル系共重合体溶液や EVOH 樹脂の均一溶液（水／アルコール溶液等）に酸化防止剤及び／又はチタン化合物を含有させた後、凝固成形し、その後、公知の手段により固液分離して乾燥する方法等があげられる。

[0373] 前記含浸法としては、例えば (vi) ペレット状の EVOH 樹脂を、酸化防止剤及び／又はチタン化合物を含有する水溶液と接触させ、EVOH 樹脂中に酸化防止剤及び／又はチタン化合物を含有させた後、乾燥する方法等があげられる。

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

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

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

[0374] 前記各製造方法における乾燥方法としては、種々の乾燥方法を採用することが可能であり、静置乾燥、流動乾燥のいずれでもよい。また、これらを組み合わせることもできる。

[0375] 前述のとおり、本発明においては、上記の異なる方法を組み合わせることが可能である。なかでも、生産性や本発明の効果がより顕著な樹脂組成物が得られる点で、熔融混合法が好ましく、特に (ii) の方法が好ましい。また、前記その他の熱可塑性樹脂、その他の配合剤を用いる場合も、前記の製造方法に従い、常法により配合すればよい。

[0376] このような前記各製造方法によって得られる本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、又は円柱形であり、その大きさは、後に成形材料として用いる場合の利便性の観点から、オーバル形の場合は短径が通常1～10mm、好ましくは2～6mmであり、更に好ましくは2.5～5.5mmであり、長径は通常1.5～30mm、好ましくは3～20mm、更に好ましくは3.5～10mmである。また、円柱形の場合は底面の直径が通常1～6mm、好ましくは2～5mmであり、長さは通常1～6mm、好ましくは2～5mmである。

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

[0377] 本EVOH樹脂組成物は、熔融成形時に加熱された場合であっても、着色が抑制され、ロングラン性に優れるものであり、加熱後のYI値（イエローインデックス）に対する加熱前のYI値の比（加熱前YI値／加熱後YI値）は、通常4.1以下であり、好ましくは4.0以下であり、より好ましくは3.7以下である。加熱後のYI値に対する加熱前のYI値の比が上記範囲であると、着色がより抑制できる傾向がある。なお、前記加熱後のYI値に対する加熱前のYI値の比の下限は、通常1である。

なお、前記YI値の比における0.1の違いは、実際の製造において、大きな収率の差として現れることから、その差は非常に大きいものである。

[0378] 前記加熱前のYI値は、本EVOH樹脂組成物を1～5mm角に粉砕した粉砕物を、内径32mm、高さ30mmの円筒に充填し、擦きった状態で、分光色差計SE6000（日本電色工業社製）を用いて測定することにより得られる。

また、前記加熱後のYI値は、前記1～5mm角に粉砕した本EVOH樹脂組成物を、空気雰囲気下のオーブン内で150℃、5時間加熱処理したものを、同様の方法で測定することにより得られる。

[0379] 本EVOH樹脂組成物の含水率は、通常、0.01～0.5質量%であり、好ましくは0.05～0.35質量%、特に好ましくは0.1～0.3質量%である。

[0380] なお、本EVOH樹脂組成物の含水率は以下の方法により測定・算出されるものである。

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

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

[0381] また、本EVOH樹脂組成物の形状がペレットである場合、溶融成形時のフィード性を安定させる点で、ペレットの表面に公知の滑剤を付着させることも好ましい。滑剤の種類としては、例えば、炭素数12以上の高級脂肪酸（例えばラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、オレイン酸等）、高級脂肪酸エステル（高級脂肪酸のメチルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、オクチルエステル等）、高級脂肪酸アミド（例えば、ラウリン酸アミド、ミリスチン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘニン酸アミド等の飽和高級脂肪酸アミド；オレイン酸アミド、エルカ酸アミド等の不飽和高級脂肪酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスエルカ酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド等のビス高級脂肪酸アミド等）、低分子量ポリオレフィン（例えば分子量500～10000程度の低分子量ポリエチレン、又は低分子量ポリプロピレン等、又はその酸変性品）、炭素数6以上の高級アルコール、エステルオリゴマー、フッ化エチレン樹脂等があげられる。これらの化合物は、単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。また、かかる滑剤の含有量は、本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。

[0382] このようにして得られた本EVOH樹脂組成物は、ペレット、あるいは粉

末状や液体状といった、さまざまな形態に調製され、各種の成形物の成形材料として提供される。特に本発明においては、熔融成形用の材料として提供される場合、本発明の効果がより効率的に得られる傾向があり好ましい。

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

[0383] 前記成形物としては、例えば本EVOH樹脂組成物から成形された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あげられる。

[0384] [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」という）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」と略記することがある）と積層することで、さらに強度を付与したり、本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。

[0385] 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（ブロック及びランダム）共重合体、エチレンー α -オレフィン（炭素数4～20の α -オレフィン）共重合体等のポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン、プロピレンー α -オレフィン（炭素数4～20の α -オレフィン）共重合体等のポリプロピレン系樹脂、ポリブテン、ポリペンテン、ポリ環状オレフィン系樹脂（環状オレフィン構造を主鎖及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、芳香族又は脂肪族ポリケトン類等があげられる。これらは、単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0386] 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及びこれらの不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂等のポリオレフィン系樹脂である。

[0387] 本多層構造体の層構成は、本EVOH樹脂組成物層をa（a1、a2、・・・）、基材樹脂層をb（b1、b2、・・・）とすると、a/b、b/a/b、a/b/a、a1/a2/b、a/b1/b2、b2/b1/a/b1/b2、b2/b1/a/b1/a/b1/b2等、任意の組み合わせが可能である。また、本多層構造体を製造する過程で発生する端部や不良品等を再溶融成形して得られる、本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。上記の層構成において、それぞれの層間には、必要に応じて接着性樹脂を含有する接着性樹脂層を介在させてもよい。

[0388] 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又はその無水物をポリオレフィン系樹脂に付加反応やグラフト反応等により化学的に結合させて得られるカルボキシ基を含有する変性ポリオレ

フィン系重合体をあげることができる。上記カルボキシ基を含有する変性ポリオレフィン系重合体としては、例えば、無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン、無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン、無水マレイン酸グラフト変性エチレンープロピレン（ブロック及びランダム）共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレンーエチルアクリレート共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレンー酢酸ビニル共重合体、無水マレイン酸変性ポリ環状オレフィン系樹脂、無水マレイン酸グラフト変性ポリオレフィン系樹脂等があげられる。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。

[0389] 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。

[0390] 上記基材樹脂、接着性樹脂には、本発明の趣旨を阻害しない範囲（例えば樹脂全体に対して、30質量%以下、好ましくは10質量%以下）において、従来知られているような可塑剤、フィラー、クレー（モンモリロナイト等）、着色剤、酸化防止剤、帯電防止剤、滑剤、核材、ブロッキング防止剤、ワックス等を含んでいてもよい。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0391] 前記本EVOH樹脂組成物層と上記基材樹脂層との積層（接着性樹脂層を介在させる場合を含む）は、公知の方法にて行うことができる。例えば、本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あげられる。これらのなかでも、コストや環境の観点から考慮して、本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。

[0392] 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。

[0393] 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。

[0394] 前記延伸処理された本多層構造体をシュリンク用フィルムとして用いる場合には、熱収縮性を付与するために、上記の熱固定を行わず、例えば延伸処理後の本多層構造体に冷風を当てて冷却固定する等の処理を行えばよい。

[0395] 本多層構造体（延伸したものを含む）の厚み、更には多層構造体を構成する本EVOH樹脂組成物層、基材樹脂層及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。

[0396] 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1／99～50／50、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、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10／90～99／1、好ましくは20／80～95／5、特に好ましくは50／50～90／10である。

[0397] また、本多層構造体を用いてカップやトレイ状の多層容器を得ることも可能である。その場合は、通常絞り成形法が採用され、具体的には真空成形法、圧空成形法、真空圧空成形法、プラグアシスト式真空圧空成形法等があげられる。更に多層パリソン（ブロー前の中空管状の予備成形物）からチューブやボトル状の多層容器（積層体構造）を得る場合はブロー成形法が採用される。具体的には、押出ブロー成形法（双頭式、金型移動式、パリソンシフト式、ロータリー式、アキュムレーター式、水平パリソン式等）、コールドパリソン式ブロー成形法、射出ブロー成形法、二軸延伸ブロー成形法（押出式コールドパリソン二軸延伸ブロー成形法、射出式コールドパリソン二軸延伸ブロー成形法、射出成形インライン式二軸延伸ブロー成形法等）等があげられる。得られる積層体は必要に応じ、熱処理、冷却処理、圧延処理、印刷処理、ドライラミネート処理、溶液又は溶融コート処理、製袋加工、深絞り加工、箱加工、チューブ加工、スプリット加工等を行うことができる。

[0398] 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及びカップ、トレイ、チューブ、ボトル等からなる容器や蓋材は、一般的な食品の他、マヨネーズ、ドレッシング等の調味料、味噌等の発酵食品、サラダ油等の油脂食品、飲料、化粧品、医薬品等の各種の包装材料容器として有用である。さらには、本EVOH樹脂組成物からなる層は、耐劣化性に優れることから、サイレージフィルム、マルチフィルム等の農業用材料と

して特に有用である。

[0399] 〔多層パイプ〕

本発明の一実施態様に係る多層パイプ（以下、「本多層パイプ」と称する）は、前記本EVOH樹脂組成物層を有する多層構造のパイプである。本EVOH樹脂組成物層は、本EVOH樹脂組成物以外の樹脂を主成分とする他の樹脂組成物からなる層と積層することで、さらに強度を付与したり、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。

[0400] 本多層パイプは、本多層パイプを構成する記本EVOH樹脂組成物層が、EVOH樹脂を主成分とするため、ガスバリア性に優れる。また、本多層パイプは、長時間高温に曝されても本EVOH樹脂組成物層が耐劣化性に優れているため、長期間の高温での使用でも、前記本EVOH樹脂組成物層において酸化劣化によるクラックの発生が抑制されることとなる。このような特性を備えることから、本多層パイプは、例えば温水循環用パイプ、地域冷暖房用の断熱多層パイプとして好適に使用することができる。

[0401] 本多層パイプの層構成としては、前記多層構造体の層構成を採用することができる。そして、本多層パイプを、例えば温水循環用パイプとして用いる場合には、最外層に本EVOH樹脂組成物層、中間層に接着性樹脂を用いて形成される層、最内層に熱可塑性樹脂を用いて形成される層の、本EVOH樹脂組成物層／接着性樹脂層／熱可塑性樹脂層の層構成を備えた3層構造の多層パイプが一般的に採用される。

[0402] 前記熱可塑性樹脂としては、例えばポリオレフィン、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテン等があげられる。なかでもポリエチレン、特に高密度ポリエチレンが好適である。

[0403] また、前記接着性樹脂としては、前述の多層構造体において使用される接着性樹脂と同様、例えば不飽和カルボン酸又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。

[0404] 本多層パイプを床暖房パイプ等の温水循環用パイプとして用いる場合には、ガスバリア性の観点から、上述のように、本EVOH樹脂組成物層を最外層に配置することが好ましい。すなわち、本多層パイプは、ガスバリア性に優れ、さらには耐劣化性にも優れた本EVOH樹脂組成物層を最外層に配置することにより、多層パイプとしてのバリア性の点から有利となる。

[0405] また、本多層パイプは、空気と直接接触する最外層の成形材料として、ロングラン性に優れた本EVOH樹脂組成物を用いることから、良好なバリア性を備え、かつ酸化劣化によるクラック発生が抑制された多層パイプとすることが可能となる。

[0406] つぎに、本多層パイプの製造方法について説明する。

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

[0407] 本多層パイプを製造するための他の多層成形方法としては、層成形材料の種類に対応する数（層の数）の押出機を用いて、前記押出機内で溶融された層成形材料の流れを重ねあわせた層状態で同時押出成形する、いわゆる共押出成形により製造する方法があげられる。また、ドライラミネーション等の多層成形方法も採用することができる。

[0408] 本多層パイプの製造方法は、成形直後に10～70℃の水で冷却を行う工程を経由することが好ましい。すなわち、溶融成形後、本EVOH樹脂組成

物層が固化する前に10～70℃の水で冷却することにより、前記本EVOH樹脂組成物層を固化させることが好ましい。

[0409] 前記冷却水の温度は、好ましくは15～60℃、特に好ましくは20～50℃である。冷却水の温度が低すぎると、続く二次加工工程において多層パイプを屈曲させる場合に、屈曲部において本EVOH樹脂組成物層に歪みによるクラックが生じやすい傾向がある。また、冷却水の温度が高すぎても、二次加工の際に屈曲部において本EVOH樹脂組成物層に歪みによるクラックが生じやすい傾向がある。

[0410] 前記の方法にて得られた本多層パイプを二次加工することにより、各種成形体を得ることができる。二次加工法としては、特に限定するものではなく公知の二次加工法を適宜用いることができる。例えば、本多層パイプを80～160℃に加熱した後、所望の形に変形させた状態で、1分～2時間固定することにより加工する方法等があげられる。

[0411] 本多層パイプは、本EVOH樹脂組成物層を有するため、耐劣化性に優れるものである。したがって、本多層パイプは、温水循環用パイプ等として特に有用である。

[0412] <<第8の態様>>

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。

[0413] 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、溶融成形時に着色の問題が起こりやすい。

[0414] 前記の課題に対し、例えば特許文献1には、EVOH樹脂に不飽和アルデヒドを含有させることにより、EVOH樹脂の溶融成形時における酸化劣化を抑制し、着色を抑制することが開示されている。

〔特許文献1〕国際公開第2013/146961号

[0415] しかしながら、上記不飽和アルデヒドのようなアルデヒド化合物は、微量

であっても悪臭の原因となることがあり、特に高温に晒される成形工程において揮発して作業環境を悪化させることが懸念される。また、溶融混練や溶融成形等の加熱時における着色抑制等、ロングラン成形性に関する改善効果がまだ十分とはいえない。そのため、作業環境を悪化させることなく加熱時の着色変化が抑制され、高品質な成形物が得られるEVOH樹脂組成物が、強く求められている。

[0416] 本発明は、溶融成形等の加熱時のEVOH樹脂の着色変化が抑制されたEVOH樹脂組成物の提供を目的とする。

[0417] [課題を解決するための手段]

しかるに、本発明者はかかる事情に鑑み、EVOH樹脂に、スチレン誘導体と特定微量のチタン化合物を加えることにより、溶融成形等の加熱時のEVOH樹脂の着色変化が抑制されたEVOH樹脂組成物が得られることを見出した。

[0418] すなわち、本発明は、以下の態様を有する。

[8-1] EVOH樹脂(A)、スチレン誘導体(B)、及びチタン化合物(C)を含有するEVOH樹脂組成物であって、前記チタン化合物(C)の金属換算含有量がEVOH樹脂組成物の質量あたり0.001ppm以上5ppm未満であるEVOH樹脂組成物。

[8-2] 前記スチレン誘導体(B)の含有量が、EVOH樹脂組成物の質量あたり1~1000ppmである[8-1]記載のEVOH樹脂組成物。

[8-3] 前記チタン化合物(C)の金属換算含有量に対する、前記スチレン誘導体(B)の含有量の質量比が0.3~100000である[8-1]又は[8-2]記載のEVOH樹脂組成物。

[8-4] 前記スチレン誘導体(B)が桂皮酸誘導体である[8-1]~[8-3]のいずれかに記載のEVOH樹脂組成物。

[8-5] [8-1]~[8-4]のいずれかに記載のEVOH樹脂組成物からなるペレット。

[8-6] [8-1] ~ [8-4] のいずれかに記載のEVOH樹脂組成物からなる層を少なくとも1層備える多層構造体。

[8-7] [8-1] ~ [8-4] のいずれかに記載のEVOH樹脂組成物を製造する方法であって、

前記EVOH樹脂とチタン化合物とを含有する組成物原料を溶融混合する工程を備える、EVOH樹脂組成物の製造方法。

[8-8] [8-6] 記載の多層構造体を製造する方法であって、

前記EVOH樹脂組成物からなる層を溶融成形する工程を備える、多層構造体の製造方法。

[0419] [発明の効果]

本発明のEVOH樹脂組成物は、熱安定性に優れるため、溶融成形等の加熱時におけるEVOH樹脂の着色変化を抑制することができ、ロングラン性に優れたものとなる。

[0420] [発明を実施するための形態]

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。

[0421] <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樹脂を主成分とし、スチレン誘導体と特定微量のチタン化合物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樹脂であり、本EVOH樹脂組成物におけるEVOH樹脂の含有量は、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。

[0422] [EVOH樹脂]

本発明で用いるEVOH樹脂（A）は、通常、エチレンとビニルエステル系モノマーとの共重合体であるエチレンービニルエステル系共重合体をケン

化させることにより得られる樹脂であり、前記の第1の態様で説明したEVOH樹脂と同様のものを用いることができる。

[0423] [スチレン誘導体]

本発明に用いられる、前記スチレン誘導体は、ラジカルを共鳴安定化し捕捉する能力を有する芳香族化合物のうち、分子骨格としてスチレン分子構造を有し、 α 位に置換基を有するスチレン誘導体、 β 位に置換基を有するスチレン誘導体等、各種のスチレン誘導体があげられる。

[0424] 前記スチレン誘導体のうち、 α 位に置換基を有するスチレン誘導体としては、ベンジル位にてラジカルを共鳴安定化する点で、 α 位に置換基を有するスチレン化合物が好ましく、例えば、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン等があげられる。

[0425] また、 β 位に置換基を有するスチレン誘導体としては、エノン構造を有しラジカルを共鳴安定化する点で、 β 位にカルボニル基を有するスチレン化合物が好ましく、例えば桂皮酸、桂皮酸アルコール、桂皮酸エステル、桂皮酸塩等の、桂皮酸誘導体があげられる。

[0426] なお、本EVOH樹脂組成物にあっては、前記スチレン誘導体として、 α 位に置換基を有するスチレン誘導体よりも、 α 位に置換基を有しないスチレン誘導体を用いることが、着色抑制効果に優れ、好適である。とりわけ、前記 β 位に置換基を有するスチレン誘導体が好ましく、なかでも桂皮酸誘導体が好ましい。そして、桂皮酸誘導体のなかでも、特に、桂皮酸を用いることが、効果の点で好適である。

[0427] 前記スチレン誘導体の分子量は、通常100～100000、好ましくは100～10000、特に好ましくは100～1000であり、殊に好ましくは130～300である。分子量が上記範囲である場合、本発明の効果がより効果的に得られる傾向がある。

[0428] 前記スチレン誘導体の含有量は、本EVOH樹脂組成物の質量あたり、好ましくは1～1000ppm、より好ましくは10～800ppm、特に好ましくは50～700ppm、殊に好ましくは200～650ppmである。

。多すぎる場合は生産性が低下する傾向があり、少なすぎる場合は熱安定性が低下し着色抑制効果が低下する傾向がある。

[0429] なお、前記スチレン誘導体の含有割合の基準となるEVOH樹脂組成物は、EVOH樹脂、スチレン誘導体、チタン化合物、必要に応じて配合される各種の添加剤等を含有する、最終製品としてのEVOH樹脂組成物である。

[0430] 本発明のEVOH樹脂組成物におけるスチレン誘導体の含有量は、例えば、液体クロマトグラフィー質量分析法(LC/MS/MS)を用い、下記の手順に基づいて測定することができる。なお、下記の手順は、桂皮酸を用いた場合を例にして記載するが、他のスチレン誘導体(B)についても、同様の手順にて測定することができる。

[0431] <スチレン誘導体の含有量の測定方法>

[標準溶液の調整]

桂皮酸(10.89mg)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; 1089 μ g/mL)。ついで、調製した標準原液をメタノールで希釈して、複数濃度(0.109 μ g/mL、0.218 μ g/mL、0.545 μ g/mL、1.09 μ g/mL、2.18 μ g/mL)の各混合標準溶液を調製する。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。

[0432] [試料溶液の調整]

(1) 粉碎した本発明のEVOH樹脂組成物のペレット(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℃)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 μ m)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の検出濃度を算出する。

[0433] [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： Scherzo SM-C18 (3.0×75mm、3μm)

カラム温度： 45℃

移動相： A 10mmol/L 酢酸アンモニウム水溶液
B メタノール

タイムプログラム：

0.0→5.0min B%=30%→95%

5.0→10.0min B%=95%

10.1→15.0min B%=30%

流量： 0.4mL/min

切り替えバルブ： 2.0 to 6.0min： to MS

注入量： 5μL

イオン化： ESI法

検出： 負イオン検出 (SRM法)

モニターイオン： Q1=147.0→Q3=102.9 (CE：-15eV)

[0434] [チタン化合物]

本発明に用いられる、前記チタン化合物としては、例えば無機チタン化合物、有機チタン化合物があげられる。なお、チタン化合物としては、前記の第1の態様で説明したチタン化合物と同様のものを用いることができる。

[0435] 前記チタン化合物 (C) の金属換算含有量は、EVOH樹脂組成物の質量あたり0.001以上5ppm未満である。好ましくは0.01～3ppmであり、より好ましくは0.03～1ppmであり、特に好ましくは0.0

5～0.5 ppmである。チタン化合物（C）の含有量を前記範囲とすることで、熔融成形時の熱劣化を抑制することができ、ロングラン性に優れたものとなる。また、チタン化合物（C）の含有量が少なすぎると、熱劣化を抑制する効果が低下し、含有量が多すぎるとEVOH樹脂の熱分解が起こって着色しやすくなる傾向がある。

[0436] 前記チタン化合物（C）の金属換算含有量は、本EVOH樹脂組成物を白金るつぽに計り入れ、バーナー及び電気炉で順次灰化し、かかる灰化物を硝酸及びふっ化水素酸で加熱分解し、希硝酸と希ふっ化水素酸の混酸で処理して定容して得られた定容液中のチタンをICP質量分析装置（Agilent Technologies社製、Agilent 8800）を用い、ICP質量分析法で測定することにより定量することができる。

[0437] 前記チタン化合物（C）の金属換算含有量に対する、前記スチレン誘導体（B）の含有量の質量比は、好ましくは0.3～100000であり、より好ましくは10～30000であり、特に好ましくは100～12000、殊に好ましくは300～10000、最も好ましくは600～8000である。

かかる値が大きすぎる場合は、本EVOH樹脂組成物の紫外線吸収能が低下する傾向があり、小さすぎる場合は、成形物が着色する傾向がある。

[0438] ここで、一般的にEVOH樹脂は熱劣化によって着色が発生することが知られている。これは、以下のように考えられる。すなわち、熱によりEVOH樹脂が劣化してラジカルが発生し、このラジカルによりEVOH樹脂が有する水酸基に脱水反応が生じ、EVOH樹脂の主鎖に二重結合構造が生成する。そして、この部位が反応起点となり、さらに脱水反応等を引き起こし、EVOH樹脂の主鎖にポリエン構造が形成されるためと考えられる。

[0439] そして、通常、EVOH樹脂組成物にチタン化合物を含有させた場合、チタンイオンにより、EVOH樹脂組成物が着色すると考えられるため、当業者であればチタン化合物の使用を避けることが技術常識である。

[0440] しかしながら、本発明では、このような技術常識に反して、スチレン誘導

体（Ｂ）と、特定微量のチタン化合物（Ｃ）とを組み合わせる用いた場合に、熱劣化が顕著に抑制され、かかる着色が抑制されたＥＶＯＨ樹脂組成物が得られることを見出したのである。

[0441] すなわち、チタンは４価のイオンとして安定であり、微量であっても上記のようなＥＶＯＨ樹脂の主鎖の二重結合に配位しキレート进行形成する等して安定化するため、さらなるポリエン構造の形成を抑制しているものと推測される。そして、前記スチレン誘導体（Ｂ）がチタン化合物（Ｃ）と共存することによって、前記チタン化合物（Ｃ）による安定化作用が、より効果的に發揮されると推測される。

一方で、チタン化合物（Ｃ）の含有量が多すぎると、チタン化合物（Ｃ）によりＥＶＯＨ樹脂の熱分解が起これ着色が生じると考えられるため、本発明では、チタン化合物（Ｃ）の含有量を特定微量に限定している。

[0442] [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。

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

[0443] [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、前記の第１の態様で説明した配合剤と同様のものを用いることができる。

[0444] [EVOH樹脂組成物の製造方法]

本EVOH樹脂組成物は、例えば、前記EVOH樹脂（A）、スチレン誘導体（B）、及びチタン化合物（C）を、公知の方法、例えばドライブレンド法、熔融混合法、溶液混合法、含浸法等によって混合することにより製造でき、これらのなかでも、前記EVOH樹脂とチタン化合物とを含有する組成物原料を熔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。

[0445] 前記ドライブレンド法としては、例えば（i）ペレット状のEVOH樹脂（A）と、スチレン誘導体（B）及びチタン化合物（C）を、タンブラー等を用いてドライブレンドする方法等があげられる。

[0446] 前記熔融混合法としては、例えば（ii）ペレット状のEVOH樹脂（A）と、スチレン誘導体（B）及びチタン化合物（C）をドライブレンドしたドライブレンド物を熔融混練し、ペレットや成形物を得る方法や、（iii）熔融状態のEVOH樹脂（A）にスチレン誘導体（B）及び／又はチタン化合物（C）を添加して熔融混練し、ペレットや成形物を得る方法等があげられる。

[0447] 前記溶液混合法としては、例えば（iv）ペレット状のEVOH樹脂（A）を用いて溶液を調製し、ここにスチレン誘導体（B）及び／又はチタン化合物（C）を配合し、凝固成形してペレット化し、その後、公知の手段により固液分離して乾燥する方法や、（v）EVOH樹脂（A）の製造過程で、ケン化前のEVOH樹脂の均一溶液（水／アルコール溶液等）にスチレン誘導体（B）及び／又はチタン化合物（C）を含有させた後、凝固成形してペレット化し、その後、公知の手段により固液分離して乾燥する方法等があげられる。

[0448] 前記含浸法としては、例えば（vi）ペレット状のEVOH樹脂（A）を、スチレン誘導体（B）及び／又はチタン化合物（C）を含有する水溶液と接触させ、EVOH樹脂（A）中に前記スチレン誘導体（B）及び／又はチタン化合物（C）を含有させた後、乾燥する方法等があげられる。

前記チタン化合物（C）を含有する水溶液としては、チタン化合物（C）の水溶液や、チタン化合物（C）を、各種薬剤を含む水に浸漬することでチタンイオンを溶出させたものを用いることができる。前記スチレン誘導体（B）を含有する水溶液についても同様である。

[0449] なお、前記含浸法において、スチレン誘導体（B）とチタン化合物（C）の含有量（金属換算）は、EVOH樹脂（A）を浸漬する水溶液中の、スチレン誘導体（B）とチタン化合物（C）の濃度や浸漬温度、浸漬時間等によって制御することが可能である。

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

[0450] また、前記各製造方法における乾燥方法としては、種々の乾燥方法を採用することが可能であり、静置乾燥、流動乾燥のいずれでもよい。また、これらを組み合わせて行うこともできる。

[0451] 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、熔融混合法が好ましく、特に（ii）の方法が好ましい。また、前記その他の熱可塑性樹脂、その他の配合剤を用いる場合も、前記の製造方法に従い、常法により配合すればよい。

[0452] 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、又は円柱形であり、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

1～6 mm、好ましくは2～5 mm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。

[0453] 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級脂肪酸アミド；オレイン酸アミド、エルカ酸アミド等の不飽和高級脂肪酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスエルカ酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド等のビス高級脂肪酸アミド等）、低分子量ポリオレフィン（例えば分子量500～10000程度の低分子量ポリエチレン、又は低分子量ポリプロピレン等、又はその酸変性品）、炭素数6以上の高級アルコール、エステルオリゴマー、フッ化エチレン樹脂等があげられる。これらの化合物は、単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。また、かかる滑剤の含有量は、本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。

[0454] このようにして得られる本EVOH樹脂組成物は、熔融成形等の加熱時において、着色変化が抑制され、ロングラン性に優れるものであり、加熱前のYI値（イエローインデックス）に対する加熱後のYI値の比（加熱後YI値／加熱前YI値）は、通常6.5未満であり、好ましくは6.0以下、特に好ましくは5.5以下である。加熱前のYI値に対する加熱後のYI値の比が上記範囲であると、着色抑制効果に優れる。また、前記加熱前のYI値に対する加熱後のYI値の比の下限は、通常1である。

なお、前記Y I 値の比における0.1の違いは、実際の製造において、大きな収率の差として現れることから、その差は非常に大きいものである。

[0455] 前記加熱前のY I 値は、本EVOH樹脂組成物を1～5mm角に粉砕した粉砕物を、内径32mm、高さ30mmの円筒に充填し、擦きった状態で、分光色差計SE6000（日本電色工業社製）を用いて測定することにより得られる。

また、前記加熱後のY I 値は、前記1～5mm角に粉砕した本EVOH樹脂組成物を、空気雰囲気下のオープン内で150℃、5時間加熱処理したものを、同様の方法で測定することにより得られる。

[0456] また、本EVOH樹脂組成物の含水率は、通常、0.01～0.5質量%であり、好ましくは0.05～0.35質量%、特に好ましくは0.1～0.3質量%である。

[0457] 本EVOH樹脂組成物の含水率は、以下の方法により測定・算出されるものである。

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

<式>

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

[0458] 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。特に本発明においては、溶融成形用の材料として提供される場合、本発明の効果がより効率的に得られる傾向があり好ましい。

なお、本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。

[0459] 前記成形物としては、例えば本EVOH樹脂組成物から成形された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あげられる。

[0460] [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」という）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」と略記することがある）と積層することで、さらに強度を付与したり、本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。

[0461] 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（ブロック及びランダム）共重合体、エチレンー α -オレフィン（炭素数4～20の α -オレフィン）共重合体等のポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン、プロピレンー α -オレフィン（炭素数4～20の α -オレフィン）共重合体等のポリプロピレン系樹脂、ポリブテン、ポリペンテン、ポリ環状オレフィン系樹脂（環状オレフィン構造を主鎖及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、芳香族又は脂肪族ポリケトン類等があげられる。

[0462] 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及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。

[0463] 本多層構造体の層構成は、本EVOH樹脂組成物層をa (a1、a2、 $\cdot$ $\cdot$ $\cdot$)、基材樹脂層をb (b1、b2、 $\cdot$ $\cdot$ $\cdot$) とするとき、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、本多層構造体を製造する過程で発生する端部や不良品等を再溶融成形して得られる、本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とするとき、b/R/a、b/R/a/b、b/R/a/R/b、b/a/R/a/b、b/R/a/R/a/R/b等とすることも可能である。本多層構造体の層の数はのべ数にて通常2～15、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。

[0464] 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又はその無水物をポリオレフィン系樹脂に付加反応やグラフト反応等により化学的に結合させて得られるカルボキシ基を含有する変性ポリオレフィン系重合体をあげることができる。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（ブロック及びランダム）共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレンーエチルアクリレート共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレンー酢酸ビニル共重合体、無水マレイン酸変性ポリ環状オレフィン系樹脂、無水マレイン酸グラフト変性ポリオレフィン系樹脂等があげられる。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。

。

- [0465] 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。
- [0466] 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。
- [0467] 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あげられる。これらのなかでも、コストや環境の観点から考慮して、本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。
- [0468] 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。

[0469] 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。

[0470] 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。

[0471] 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、基材樹脂層及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。

[0472] 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1／99～50／50、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、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10／90～99／1、好ましくは20／80～95／5、特に好ましくは50／50～90／10である。

。

[0473] また、本多層構造体を用いてカップやトレイ状の多層容器を得ることも可能である。その場合は、通常絞り成形法が採用され、具体的には真空成形法、圧空成形法、真空圧空成形法、プラグアシスト式真空圧空成形法等があげられる。さらに多層パリソン（ブロー前の中空管状の予備成形物）からチューブやボトル状の多層容器（積層体構造）を得る場合はブロー成形法が採用される。具体的には、押出ブロー成形法（双頭式、金型移動式、パリソンシフト式、ロータリー式、アキュムレーター式、水平パリソン式等）、コールドパリソン式ブロー成形法、射出ブロー成形法、二軸延伸ブロー成形法（押出式コールドパリソン二軸延伸ブロー成形法、射出式コールドパリソン二軸延伸ブロー成形法、射出成形インライン式二軸延伸ブロー成形法等）等があげられる。得られる積層体は必要に応じ、熱処理、冷却処理、圧延処理、印刷処理、ドライラミネート処理、溶液又は溶融コート処理、製袋加工、深絞り加工、箱加工、チューブ加工、スプリット加工等を行うことができる。

[0474] 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及びカップ、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。

[0475] <<第9の態様>>

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。

[0476] 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、溶融成形時に着色の問題が起こりやすい。

[0477] 上記の課題に対し、例えば特許文献1では、EVOH樹脂に特定量の不飽和アルデヒドを含有させることにより、溶融成形時の酸化劣化が抑制され、

着色が抑制できることが開示されている。

〔特許文献１〕 国際公開第２０１３／１４６９６１号

[0478] 近年、成型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、成型装置が高機能化する傾向がある。その反面、高機能化により複雑化した成型装置内で樹脂が熱劣化し、着色等が発生して製品の生産性が低下する傾向がある。

前記特許文献１では、溶融成形時の着色の抑制のために不飽和アルデヒドを用いているが、このようなアルデヒド化合物は、微量であっても悪臭の原因となることがある。特に高温に晒される溶融成形時において、アルデヒド化合物が揮発し、作業環境の悪化が懸念される。そのため、このような揮発する化合物を用いることなく、溶融成形工程時の着色が抑制された、すなわちロングラン性に優れるＥＶＯＨ樹脂組成物が求められている。

[0479] 本発明は、溶融成形時の熱劣化による着色変化が抑制されたＥＶＯＨ樹脂組成物の提供を目的とする。

[0480] 〔課題を解決するための手段〕

しかるに、本発明者等はかかる事情に鑑み、ＥＶＯＨ樹脂にチタン化合物を特定微量加え、含水率を低い範囲とすることにより、溶融成形時の熱劣化による着色変化が抑制されたＥＶＯＨ樹脂組成物が得られることを見出した。

[0481] すなわち、本発明は、以下の態様を有する。

[９－１] ＥＶＯＨ樹脂、及びチタン化合物を含有するＥＶＯＨ樹脂組成物であって、前記ＥＶＯＨ樹脂組成物の含水率が１質量％以下であり、前記チタン化合物の金属換算含有量が、ＥＶＯＨ樹脂組成物の質量あたり０．００１ｐｐｍ以上５ｐｐｍ未満であるＥＶＯＨ樹脂組成物。

[９－２] [９－１] 記載のＥＶＯＨ樹脂組成物からなるペレット。

[９－３] [９－１] 記載のＥＶＯＨ樹脂組成物からなる層を少なくとも１層備える多層構造体。

[9 - 4] [9 - 1] 記載の E V O H 樹脂組成物を製造する方法であって、

前記 E V O H 樹脂とチタン化合物とを含有する組成物原料を溶融混合する工程を備える、E V O H 樹脂組成物の製造方法。

[9 - 5] [9 - 3] 記載の多層構造体を製造する方法であって、

前記 E V O H 樹脂組成物からなる層を溶融成形する工程を備える、多層構造体の製造方法。

[0482] [発明の効果]

本発明の E V O H 樹脂組成物は、溶融成形時における E V O H 樹脂の着色変化を抑制することができ、ロングラン性に優れる。

[0483] [発明を実施するための形態]

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。

[0484] < E V O H 樹脂組成物 >

本発明の一実施態様に係る E V O H 樹脂組成物（以下、「本 E V O H 樹脂組成物」と称する）は、E V O H 樹脂を主成分とし、特定微量のチタン化合物を含有するものである。

すなわち、本 E V O H 樹脂組成物は、ベース樹脂が E V O H 樹脂であり、本 E V O H 樹脂組成物における E V O H 樹脂の含有量は、通常 7 0 質量%以上、好ましくは 8 0 質量%以上、より好ましくは 9 0 質量%以上、特に好ましくは 9 5 質量%以上である。

以下、各成分について説明する。

[0485] [E V O H 樹脂]

本発明で用いる E V O H 樹脂は、通常、エチレンとビニルエステル系モノマーとの共重合体であるエチレンービニルエステル系共重合体をケン化させることにより得られる樹脂であり、前記の第 1 の態様で説明した E V O H 樹脂と同様のものを用いることができる。

[0486] [チタン化合物]

前記チタン化合物としては、例えば無機チタン化合物、有機チタン化合物があげられる。なお、チタン化合物としては、前記の第1の態様で説明したチタン化合物と同様のものを用いることができる。

[0487] 前記チタン化合物の金属換算含有量は、EVOH樹脂組成物の質量あたり0.001ppm以上5ppm未満である。好ましくは0.01～3ppmであり、より好ましくは0.03～1ppmであり、特に好ましくは0.05～0.5ppmである。チタン化合物の含有量を前記範囲とすることで、溶融成形時の熱劣化による着色変化を抑制することができ、ロングラン性に優れる。また、チタン化合物の含有量が少なすぎると、着色変化を抑制する効果が低下し、含有量が多すぎるとEVOH樹脂の熱分解が起こりやすくなり着色しやすくなる。

[0488] 前記チタン化合物の金属換算含有量は、本EVOH樹脂組成物を白金るつぽに秤取り、バーナーおよび電気炉で順次灰化し、かかる灰化物を硝酸およびふっ化水素酸で加熱分解し、希硝酸と希ふっ化水素酸の混酸で処理して定容して得られた定容液中のチタンをICP質量分析装置(Agilent Technologies社製、Agilent 8800)を用い、ICP質量分析法で測定することにより定量することができる。

[0489] 一般的にEVOH樹脂は、熱劣化によって着色が発生する。これは、熱によりEVOH樹脂が劣化してラジカルが発生し、このラジカルによりEVOH樹脂の水酸基が脱水され、EVOH樹脂の主鎖に二重結合が生成し、かかる部位が反応起点となり、さらに脱水が促進され、EVOH樹脂の主鎖に共役ポリエン構造が形成されるためと考えられる。

これに対し、本EVOH樹脂組成物は、特定微量のチタン化合物を含有することにより、EVOH樹脂の熱劣化による着色変化が抑制され、ロングラン性に優れるものである。

通常、EVOH樹脂組成物にチタン化合物を含有させた場合、チタニオンにより、EVOH樹脂組成物が着色すると考えられるため、当業者であればチタン化合物の使用を避けることが技術常識である。しかしながら、本発

明では、このような技術常識に反して、特定微量のチタン化合物物を用いる場合に、熱劣化による着色変化が抑制されたEVOH樹脂組成物が得られることを見出したのである。

すなわち、チタンは、4価のイオンとして安定であり、微量であっても前記のようなEVOH樹脂の主鎖の二重結合に配位し、キレートを形成する等によって安定化し、ポリエン構造の形成を抑制しているものと推測される。

[0490] [その他の熱可塑性樹脂]

本EVOH樹脂組成物には、EVOH樹脂以外の熱可塑性樹脂を、本発明の効果を阻害しない範囲（例えば本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。

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

[0491] [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。上記配合剤としては、前記の第1の態様で説明した配合剤と同様のものを用いることができる。

[0492] [EVOH樹脂組成物の製造方法]

本EVOH樹脂組成物は、例えば、前記EVOH樹脂、チタン化合物を、公知の方法、例えばドライブレンド法、溶融混合法、溶液混合法、含浸法等によって混合することにより製造でき、これらのなかでも、前記EVOH樹脂とチタン化合物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。

[0493] 前記ドライブレンド法としては、例えば (i) ペレット状の EVOH 樹脂と、チタン化合物を、タンブラー等を用いてドライブレンドする方法等があげられる。

[0494] 前記溶融混合法としては、例えば (ii) ペレット状の EVOH 樹脂と、チタン化合物とをドライブレンドしたドライブレンド物を溶融混練する方法や、(iii) 溶融状態の EVOH 樹脂にチタン化合物を添加して溶融混練する方法等があげられる。

[0495] 前記溶液混合法としては、例えば (iv) 市販の EVOH 樹脂を用いて溶液を調製し、ここにチタン化合物を配合し、凝固成形し、その後、公知の手段により固液分離して乾燥する方法や、(v) EVOH 樹脂の製造過程で、ケン化前のエチレンービニルエステル系共重合体溶液や EVOH 樹脂の均一溶液（水／アルコール溶液等）にチタン化合物を含有させた後、凝固成形し、その後、公知の手段により固液分離して乾燥する方法等があげられる。

[0496] 前記含浸法としては、例えば (vi) ペレット状の EVOH 樹脂を、チタン化合物を含有する水溶液と接触させ、EVOH 樹脂中にチタン化合物を含有させた後、乾燥する方法等があげられる。

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

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

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

[0497] 前記各製造方法における乾燥方法としては、種々の乾燥方法を採用することが可能であり、静置乾燥、流動乾燥のいずれでもよい。また、これらを組

み合わせて行うこともできる。

[0498] 前述のとおり、本発明においては、上記の異なる方法を組み合わせることが可能である。なかでも、生産性や本発明の効果がより顕著な樹脂組成物が得られる点で、熔融混合法が好ましく、特に(ii)の方法が好ましい。また、前記その他の熱可塑性樹脂、その他の配合剤を用いる場合も、前記の製造方法に従い、常法により配合すればよい。

[0499] このような前記各製造方法によって得られる本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、又は円柱形であり、その大きさは、後に成形材料として用いる場合の利便性の観点から、オーバル形の場合は短径が通常1～10mm、好ましくは2～6mmであり、更に好ましくは2.5～5.5mmであり、長径は通常1.5～30mm、好ましくは3～20mm、更に好ましくは3.5～10mmである。また、円柱形の場合は底面の直径が通常1～6mm、好ましくは2～5mmであり、長さは通常1～6mm、好ましくは2～5mmである。

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

[0500] 本EVOH樹脂組成物の含水率は、1質量%以下であり、好ましくは0.05～0.8質量%、より好ましくは0.1～0.5質量%、特に好ましくは0.15～0.3質量%である。本EVOH樹脂組成物は、特定量のチタン化合物を含み、含水率を特定範囲とすることにより、熔融成形時の熱劣化による着色変化が抑制されるものである。含水率が高すぎると、水分子自身の熱伝導性によって、高温下でのEVOH樹脂組成物の熱安定性が低下する。また、含水率が低すぎると、EVOH樹脂組成物のロングラン性が低下する傾向がある。

[0501] なお、本EVOH樹脂組成物の含水率は以下の方法により測定・算出されるものである。

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

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

[0502] 本EVOH樹脂組成物の含水率を調整する方法としては、たとえば、前述のEVOH樹脂組成物の製造方法において、(1)乾燥温度を高くする方法、(2)乾燥時間を長くする方法、(3)乾燥ガスの湿度を低く調節する方法、(4)水を噴霧する方法等があげられる。本発明においては、これらの方法を単独でもしくは組み合わせて行うことにより、EVOH樹脂組成物の含水率を特定範囲とすることができる。なかでも、(4)水を噴霧する方法が好ましい。

[0503] 本EVOH樹脂組成物は、溶融成形時に加熱された場合であっても、着色変化が抑制され、ロングラン性に優れるものであり、加熱前のYI値(イエローインデックス)に対する加熱後のYI値の比(加熱後YI値/加熱前YI値)は、通常4.7以下であり、好ましくは4.6以下であり、より好ましくは3.5以下である。加熱前のYI値に対する加熱後のYI値の比が上記範囲であると、着色がより抑制できる傾向がある。なお、前記加熱前のYI値に対する加熱後のYI値の比の下限は、通常1である。

[0504] 前記加熱前のYI値は、本EVOH樹脂組成物を1~5mm角に粉砕した粉砕物を、内径32mm、高さ30mmの円筒に充填し、擦きった状態で、分光色差計SE6000(日本電色工業社製)を用いて測定することにより得られる。

また、前記加熱後のYI値は、前記1~5mm角に粉砕した本EVOH樹脂組成物を、空気雰囲気下のオープン内で150℃、5時間加熱処理したものを、同様の方法で測定することにより得られる。

[0505] また、本EVOH樹脂組成物の形状がペレットである場合、溶融成形時のフィード性を安定させる点で、ペレットの表面に公知の滑剤を付着させることも好ましい。滑剤の種類としては、例えば、炭素数12以上の高級脂肪酸

(例えばラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、オレイン酸等)、高級脂肪酸エステル(高級脂肪酸のメチルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、オクチルエステル等)、高級脂肪酸アミド(例えば、ラウリン酸アミド、ミリスチン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘニン酸アミド等の飽和高級脂肪酸アミド; オレイン酸アミド、エルカ酸アミド等の不飽和高級脂肪酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスエルカ酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド等のビス高級脂肪酸アミド等)、低分子量ポリオレフィン(例えば分子量500~10000程度の低分子量ポリエチレン、又は低分子量ポリプロピレン等、又はその酸変性品)、炭素数6以上の高級アルコール、エステルオリゴマー、フッ化エチレン樹脂等があげられる。これらの化合物は、単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。また、かかる滑剤の含有量は、本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。

[0506] このようにして得られた本EVOH樹脂組成物は、ペレット、あるいは粉末状や液体状といった、さまざまな形態に調製され、各種の成形物の成形材料として提供される。特に本発明においては、熔融成形用の材料として提供される場合、本発明の効果がより効率的に得られる傾向があり好ましい。

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

[0507] 前記成形物としては、例えば本EVOH樹脂組成物から成形された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あげられる。

[0508] [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」という)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」と略記することがある）と積層することで、さらに強度を付与したり、本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。

[0509] 前記基材樹脂としては、例えば直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレンープロピレン（ブロックおよびランダム）共重合体、エチレンー α -オレフィン（炭素数4～20の α -オレフィン）共重合体等のポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン、プロピレンー α -オレフィン（炭素数4～20の α -オレフィン）共重合体等のポリプロピレン系樹脂、ポリブテン、ポリペンテン、ポリ環状オレフィン系樹脂（環状オレフィン構造を主鎖および側鎖の少なくとも一方を有する重合体）等の（未変性）ポリオレフィン系樹脂や、これらのポリオレフィン類を不飽和カルボン酸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、芳香族又は脂肪族ポリケトン類等があげられる。これらは、単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0510] これらのうち、疎水性樹脂である、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂が好ましく、より好ましくは、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリ環状オレフィン系樹脂およびこれらの不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂等のポリオレフィン系樹脂である。

[0511] 本多層構造体の層構成は、本EVOH樹脂組成物層をa (a1、a2、
・ ・ ・)、基材樹脂層をb (b1、b2、
・ ・ ・) とするとき、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、本多層構造体を製造する過程で発生する端部や不良品
等を再溶融成形して得られる、本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とするとき、b/
R/a、b/R/a/b、b/R/a/R/b、b/a/R/a/b、b/
R/a/R/a/R/b等とすることも可能である。本多層構造体の層の数は
のべ数にて通常2～15、好ましくは3～10である。上記の層構成にお
いて、それぞれの層間には、必要に応じて接着性樹脂を含有する接着性樹脂
層を介在させてもよい。

[0512] 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
ボン酸又はその無水物をポリオレフィン系樹脂に付加反応やグラフト反応
等により化学的に結合させて得られるカルボキシ基を含有する変性ポリオレ
フィン系重合体をあげることができる。上記カルボキシ基を含有する変性ポ
リオレフィン系重合体としては、例えば、無水マレイン酸グラフト変性ポリ
エチレン、無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン、無水マレイン酸グ
ラフト変性エチレンープロピレン（ブロックおよびランダム）共重合体、無
水マレイン酸グラフト変性エチレンーエチルアクリレート共重合体、無水マ
レイン酸グラフト変性エチレンー酢酸ビニル共重合体、無水マレイン酸変性
ポリ環状オレフィン系樹脂、無水マレイン酸グラフト変性ポリオレフィン系
樹脂等があげられる。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。

[0513] 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。

[0514] 上記基材樹脂、接着性樹脂には、本発明の趣旨を阻害しない範囲（例えば樹脂全体に対して、30質量%以下、好ましくは10質量%以下）において、従来知られているような可塑剤、フィラー、クレー（モンモリロナイト等）、着色剤、酸化防止剤、帯電防止剤、滑剤、核材、ブロッキング防止剤、ワックス等を含んでいてもよい。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0515] 前記本EVOH樹脂組成物層と上記基材樹脂層との積層（接着性樹脂層を介在させる場合を含む）は、公知の方法にて行うことができる。例えば、本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あげられる。これらのなかでも、コストや環境の観点から考慮して、本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。

[0516] 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。

[0517] 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。

[0518] 前記延伸処理された本多層構造体をシュリンク用フィルムとして用いる場合には、熱収縮性を付与するために、上記の熱固定を行わず、例えば延伸処理後の本多層構造体に冷風を当てて冷却固定する等の処理を行えばよい。

[0519] 本多層構造体（延伸したものを含む）の厚み、更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ませんが、本多層構造体（延伸したものを含む）の厚みは、通常10～5000μm、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。

[0520] 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1／99～50／50、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、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10／90～99／1、好ましくは20／80～95／5、特に好ましくは50／50～90／10である。

[0521] また、本多層構造体を用いてカップやトレイ状の多層容器を得ることも可能である。その場合は、通常絞り成形法が採用され、具体的には真空成形法、圧空成形法、真空圧空成形法、プラグアシスト式真空圧空成形法等があげ

られる。更に多層パリソン（ブロー前の中空管状の予備成形物）からチューブやボトル状の多層容器（積層体構造）を得る場合はブロー成形法が採用される。具体的には、押出ブロー成形法（双頭式、金型移動式、パリソンシフト式、ロータリー式、アキュムレーター式、水平パリソン式等）、コールドパリソン式ブロー成形法、射出ブロー成形法、二軸延伸ブロー成形法（押出式コールドパリソン二軸延伸ブロー成形法、射出式コールドパリソン二軸延伸ブロー成形法、射出成形インライン式二軸延伸ブロー成形法等）等があげられる。得られる積層体は必要に応じ、熱処理、冷却処理、圧延処理、印刷処理、ドライラミネート処理、溶液又は溶融コート処理、製袋加工、深絞り加工、箱加工、チューブ加工、スプリット加工等を行うことができる。

[0522] 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容器として有用である。

実施例

[0523] 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、断りのない限り質量基準を意味する。

[0524] <<第1の態様>>

<実施例1-1>

EVOH樹脂として、エチレン構造単位の含有量29モル%、ケン化度99.6モル%、MFR4g/10分（210℃、荷重2160g）のEVOH樹脂のペレットを用いた。

また、チタン化合物として、酸化チタン（富士フイルム和光純薬社製）を用いた。

前記EVOH樹脂ペレットに対し、前記酸化チタンを金属換算量としてEVOH樹脂組成物の質量あたり0.1ppmとなるようにドライブレンドし

、混合物を得た。

前記混合物を、二穴ダイを備えた二軸押出機（20mmφ）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ベルトコンベア上にて空冷、固化させた。次に固化させたストランドを切断することでEVOH樹脂組成物のペレットを得た。

[押出条件]

押出機設定温度（℃）：C1／C2／C3／C4／C5／C6
＝150／200／210／210／210／210

[0525] ＜実施例1－2＞

実施例1－1において、酸化チタンの配合量を金属換算量としてEVOH樹脂組成物の質量あたり1ppmに変更した以外は、実施例1－1と同様にしてEVOH樹脂組成物のペレットを得た。

[0526] ＜比較例1－1＞

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

[0527] ＜比較例1－2＞

実施例1－1において、酸化チタンの配合量を金属換算量としてEVOH樹脂組成物の質量あたり10ppm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。

[0528] 得られた実施例1－1、1－2、および比較例1－1、1－2のEVOH樹脂組成物のペレットを用いて、下記のロングラン性評価を行った。結果を後記の表1－1に示す。

[0529] [ロングラン性評価]

得られたEVOH樹脂組成物のペレットを、粉砕機（ソメタニ産業社製、SKR16－240）にて650rpmで粉砕し、1～5mm角の粉砕物とした。

得られた粉砕物を、内径32mm高さ30mmの円筒に粉砕物を充填し、

擦きった状態で、分光色差計 S E 6 0 0 0（日本電色工業社製）にて Y I 値を測定した。

また、前記粉砕物をオープン内で 1 5 0℃、5 時間加熱処理したものについても同様に Y I 値を測定した。

その後、加熱前の Y I 値に対する加熱後の Y I 値の比を算出した。

加熱前の Y I 値に対する加熱後の Y I 値の比が大きいほど、E V O H 樹脂組成物が加熱後に黄色く着色変化していることを意味する。

[0530] [表1-1]

	チタン化合物の 金属換算含有量 (ppm)	ロングラン性評価
		YI値の比 (加熱後/加熱前)
実施例 1	0.1	3.8
実施例 2	1	4.0
比較例 1	0	7.9
比較例 2	10	4.9

[0531] 上記表 1 - 1 から、特定微量のチタン化合物を含有する実施例 1 - 1、1 - 2 の E V O H 樹脂組成物は、チタン化合物を含有しない比較例 1 - 1 の E V O H 樹脂組成物、チタン化合物を特定の範囲を超えて含有する比較例 1 - 2 の E V O H 樹脂組成物に比べて Y I 値の比が小さく、加熱による着色変化が抑制されていることから、ロングラン性に優れるものであった。また、実施例 1 - 1、1 - 2 の E V O H 樹脂組成物からなる層を備える多層構造体も、着色変化が抑制されロングラン性に優れるという効果が得られる。

[0532] <<第 2 の態様>>

<実施例 2 - 1>

E V O H 樹脂として、エチレン構造単位の含有量 2 9 モル%、ケン化度 9 9 . 6 モル%、M F R 4 g / 1 0 分 (2 1 0℃、荷重 2 1 6 0 g) の E V O

H樹脂のペレットを用いた。

また、アルカリ土類金属化合物として酸化マグネシウム（富士フィルム和光純薬社製）、チタン化合物として、酸化チタン（富士フィルム和光純薬社製）を用いた。

前記EVOH樹脂のペレットに対し、前記酸化マグネシウムを金属換算含有量としてEVOH樹脂組成物の質量あたり10ppm、および前記酸化チタンを金属換算量としてEVOH樹脂組成物の質量あたり0.1ppmとなるようにドライブレンドし、混合物を得た。

前記混合物を、二穴ダイを備えた二軸押出機（20mmφ）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ベルトコンベア上にて空冷、固化させた。次に固化させたストランドを切断することでEVOH樹脂組成物のペレットを得た。

[押出条件]

押出機設定温度（℃）：C1/C2/C3/C4/C5/C6
=150/200/210/210/210/210

[0533] <実施例2-2>

実施例2-1において、酸化チタンの配合量を金属換算量としてEVOH樹脂組成物の質量あたり1ppmに変更した以外は、実施例2-1と同様にしてEVOH樹脂組成物のペレットを得た。

[0534] <比較例2-1>

実施例2-1において、酸化チタンを用いなかった以外は、実施例2-1と同様にしてEVOH樹脂組成物のペレットを得た。

[0535] <比較例2-2>

実施例2-1において、酸化チタンの配合量を金属換算量としてEVOH樹脂組成物の質量あたり10ppmに変更した以外は、実施例2-1と同様にしてEVOH樹脂組成物のペレットを得た。

[0536] 得られた実施例2-1、2-2、および比較例2-1、2-2のEVOH

樹脂組成物のペレットを用いて、下記のロングラン性評価を行った。結果を後記の表 1 に示す。

[0537] 〔ロングラン性評価〕

得られた E V O H 樹脂組成物のペレットを、粉砕機（ソメタニ産業社製、S K R 1 6 - 2 4 0）にて 6 5 0 r p m で粉砕し、1 ~ 5 m m 角の粉砕物とした。

得られた粉砕物を、内径 3 2 m m 高さ 3 0 m m の円筒に粉砕物を充填し、擦きった状態で、分光色差計 S E 6 0 0 0（日本電色工業社製）にて Y I 値を測定した。

また、前記粉砕物をオープン内で 1 5 0 ° C、5 時間加熱処理したものについても同様に Y I 値を測定した。

その後、加熱前の Y I 値に対する加熱後の Y I 値の比を算出した。

加熱前の Y I 値に対する加熱後の Y I 値の比が大きいほど、E V O H 樹脂組成物が加熱後に黄色く着色変化していることを意味する。

[0538]

[表2-1]

	アルカリ土類金属化合物の金属換算含有量 (ppm)	チタン化合物の金属換算含有量 (ppm)	アルカリ土類金属化合物の金属換算含有量 / チタン化合物の金属換算含有量	ロングラン性評価	
				YI 値の比 (加熱後/加熱前)	
実施例 2-1	10	0.1	100	2.4	
実施例 2-2	10	1	10	3.1	
比較例 2-1	10	0	—	3.2	
比較例 2-2	10	10	1	3.4	

[0539] 上記表 2-1 から、特定微量のチタン化合物を含有する実施例 2-1、2-2 の EVOH 樹脂組成物は、チタン化合物を含有しない比較例 2-1 の EVOH 樹脂組成物、チタン化合物を特定の範囲を超えて含有する比較例 2-2 の EVOH 樹脂組成物に比べて YI 値の比が小さく、加熱による着色が抑制されていることから、ロングラン性に優れるものであった。

なお、実施例 2-2 と比較例 1 の YI 値の比は、0.1 しか差がないが、実際の製造現場においては、収率が大きく変わり、その差は非常に大きな差

となるものである。また、実施例 2-1、2-2 の EVOH 樹脂組成物からなる層を備える多層構造体も、着色変化が抑制されロングラン性に優れるという効果が得られる。

[0540] <<第 3 の態様>>

<実施例 3-1>

EVOH 樹脂として、エチレン構造単位の含有量 29 モル%、ケン化度 99.6 モル%、MFR 4 g/10 分 (210℃、荷重 2160 g) の EVOH 樹脂のペレットを用いた。

また、アルカリ金属化合物として酢酸ナトリウム（富士フィルム和光純薬社製）、チタン化合物として、酸化チタン（富士フィルム和光純薬社製）を用いた。

前記 EVOH 樹脂のペレットに対し、前記酢酸ナトリウムを金属換算含有量として EVOH 樹脂組成物の質量あたり 200 ppm、および前記酸化チタンを金属換算量として EVOH 樹脂組成物の質量あたり 0.1 ppm となるようにドライブレンドし、混合物を得た。

前記混合物を、二穴ダイを備えた二軸押出機 (20 mm φ) に供給し、下記の押出条件で押出、吐出されるストランドをベルトコンベア上で空冷、固化させた。次に固化させたストランドを切断することで EVOH 樹脂組成物のペレットを得た。

[押出条件]

押出機設定温度 (℃) : C1 / C2 / C3 / C4 / C5 / C6
= 150 / 200 / 210 / 210 / 210 / 210

[0541] <実施例 3-2>

実施例 3-1 において、酸化チタンの配合量を金属換算量として EVOH 樹脂組成物の質量あたり 1 ppm に変更した以外は、実施例 3-1 と同様にして EVOH 樹脂組成物のペレットを得た。

[0542] <比較例 3-1>

実施例 3-1 において、酸化チタンを用いなかった以外は、実施例 3-1 と同様にして EVOH 樹脂組成物のペレットを得た。

[0543] <比較例 3-2>

実施例 3-1 において、酸化チタンの配合量を金属換算量として EVOH 樹脂組成物の質量あたり 10 ppm に変更した以外は、実施例 3-1 と同様にして EVOH 樹脂組成物のペレットを得た。

[0544] 得られた実施例 3-1、3-2、および比較例 3-1、3-2 の EVOH 樹脂組成物のペレットを用いて、下記のロングラン性評価を行った。結果を後記の表 3-1 に示す。

[0545] [ロングラン性評価]

得られた EVOH 樹脂組成物のペレットを、粉砕機（ソメタニ産業社製、SKR16-240）にて 650 rpm で粉砕し、1~5 mm 角の粉砕物とした。

得られた粉砕物を、内径 32 mm 高さ 30 mm の円筒に粉砕物を充填し、擦きった状態で、分光色差計 SE6000（日本電色工業社製）にて YI 値を測定した。

また、前記粉砕物をオープン内で 150℃、5 時間加熱処理したものについても同様に YI 値を測定した。

その後、加熱前の YI 値に対する加熱後の YI 値の比を算出した。

加熱前の YI 値に対する加熱後の YI 値の比が大きいほど、EVOH 樹脂組成物が加熱後に黄色く着色変化していることを意味する。

[0546]

[表3-1]

	アルカリ金属化合物の 金属換算含有量 (ppm)	チタン化合物の 金属換算含有量 (ppm)	アルカリ金属化合物の 金属換算含有量／ チタン化合物の 金属換算含有量	ロングラン性評価	
				YI値の比 (加熱後/加熱前)	
実施例3-1	200	0.1	2000	3.1	
実施例3-2	200	1	200	3.5	
比較例3-1	200	0	—	4.1	
比較例3-2	200	10	20	4.0	

[0547] 上記表3-1から、特定微量のチタン化合物を含有する実施例3-1、3-2のEVOH樹脂組成物は、チタン化合物を含有しない比較例3-1のEVOH樹脂組成物、チタン化合物を特定の範囲を超えて含有する比較例3-2のEVOH樹脂組成物に比べてYI値の比が小さく、加熱による着色が抑制されていることから、ロングラン性に優れるものであった。また、実施例3-1、3-2のEVOH樹脂組成物からなる層を備える多層構造体も、着色変化が抑制されロングラン性に優れるという効果が得られる。

[0548] <<第4の態様>>

<実施例 4 - 1>

EVOH樹脂として、エチレン構造単位の含有量29モル%、ケン化度99.6モル%、MFR4g/10分(210℃、荷重2160g)のEVOH樹脂のペレットを用いた。

また、滑剤としてエチレンビスステアリン酸アミド(日油社製、アルフロー H50-FP)を、チタン化合物として、酸化チタン(富士フィルム和光純薬社製)を用いた。

前記EVOH樹脂のペレットに対し、前記エチレンビスステアリン酸アミドをEVOH樹脂組成物の質量あたり180ppm、および前記酸化チタンを金属換算含有量としてEVOH樹脂組成物の質量あたり0.1ppmとなるようにドライブレンドし、混合物を得た。

前記混合物を、二穴ダイを備えた二軸押出機(20mmφ)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ベルトコンベア上にて空冷、固化させた。次に固化させたストランドを切断することでEVOH樹脂組成物のペレットを得た。

[押出条件]

押出機設定温度(℃) : C1/C2/C3/C4/C5/C6
= 150/200/210/210/210/210

[0549] <実施例 4 - 2>

実施例4-1において、酸化チタンの配合量を金属換算量としてEVOH樹脂組成物の質量あたり1ppmに変更した以外は、実施例4-1と同様にしてEVOH樹脂組成物のペレットを得た。

[0550] <比較例 4 - 1>

実施例4-1において、酸化チタンを用いなかった以外は、実施例4-1と同様にしてEVOH樹脂組成物のペレットを得た。

[0551] <比較例 4 - 2>

実施例4-1において、酸化チタンの配合量を金属換算量としてEVOH

樹脂組成物の質量あたり 10 ppm に変更した以外は、実施例 4-1 と同様にして EVOH 樹脂組成物のペレットを得た。

[0552] 得られた実施例 4-1、4-2、および比較例 4-1、4-2 の EVOH 樹脂組成物のペレットを用いて、下記のロングラン性評価を行った。結果を後記の表 4-1 に示す。

[0553] [ロングラン性評価]

得られた EVOH 樹脂組成物のペレットを、粉砕機（ソメタニ産業社製、SKR16-240）にて 650 rpm で粉砕し、1~5 mm 角の粉砕物とした。

得られた粉砕物を、内径 32 mm 高さ 30 mm の円筒に粉砕物を充填し、擦きった状態で、分光色差計 SE6000（日本電色工業社製）にて YI 値を測定した。

また、前記粉砕物をオープン内で 150℃、5 時間加熱処理したものについても同様に YI 値を測定した。

その後、加熱前の YI 値に対する加熱後の YI 値の比を算出した。

加熱前の YI 値に対する加熱後の YI 値の比が大きいほど、EVOH 樹脂組成物が加熱後に黄色く着色変化していることを意味する。

[0554]

[表4-1]

	滑剤含有量 (ppm)	チタン化合物の 金属換算含有量 (ppm)	滑剤含有量/ チタン化合物の 金属換算含有量	ロングラン性評価	
				YI値の比 (加熱後/加熱前)	
実施例4-1	180	0.1	1800	2.7	
実施例4-2	180	1	180	3.5	
比較例4-1	180	0	—	4.0	
比較例4-2	180	10	18	4.1	

[0555] 上記表4-1から、特定微量のチタン化合物を含有する実施例4-1、4-2のEVOH樹脂組成物は、チタン化合物を含有しない比較例4-1のEVOH樹脂組成物、チタン化合物を特定の範囲を超えて含有する比較例4-2のEVOH樹脂組成物に比べてYI値の比が小さく、加熱による着色変化が抑制されていることから、ロングラン性に優れるものであった。また、実施例4-1、4-2のEVOH樹脂組成物からなる層を備える多層構造体も、着色変化が抑制されロングラン性に優れるという効果が得られる。

[0556] <<第5の態様>>

<実施例5-1>

EVOH樹脂として、エチレン構造単位の含有量29モル%、ケン化度99.6モル%、MFR4g/10分(210℃、荷重2160g)のEVOH樹脂のペレットを用いた。

また、共役ポリエーテル構造を有する化合物としてソルビン酸(富士フィルム和光純薬社製)を、チタン化合物として、酸化チタン(富士フィルム和光純薬社製)を用いた。

前記EVOH樹脂のペレットに対し、前記ソルビン酸をEVOH樹脂組成物の質量あたり100ppm、および前記酸化チタンを金属換算含有量としてEVOH樹脂組成物の質量あたり0.1ppmとなるようにドライブレンドし、混合物を得た。

前記混合物を、二穴ダイを備えた二軸押出機(20mmφ)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ベルトコンベア上にて空冷、固化させた。次に固化させたストランドを切断することでEVOH樹脂組成物のペレットを得た。

[押出条件]

押出機設定温度(℃): C1/C2/C3/C4/C5/C6
= 150/200/210/210/210/210

[0557] <実施例5-2>

実施例5-1において、酸化チタンの配合量を金属換算量としてEVOH樹脂組成物の質量あたり1ppmに変更した以外は、実施例5-1と同様にしてEVOH樹脂組成物のペレットを得た。

[0558] <比較例5-1>

実施例5-1において、酸化チタンを用いなかった以外は、実施例5-1と同様にしてEVOH樹脂組成物のペレットを得た。

[0559] <比較例5-2>

実施例5-1において、酸化チタンの配合量を金属換算量としてEVOH樹脂組成物の質量あたり10ppmに変更した以外は、実施例5-1と同様

にしてEVOH樹脂組成物のペレットを得た。

[0560] <実施例5-3>

EVOH樹脂として、エチレン構造単位の含有量29モル%、ケン化度99.6モル%、MFR4g/10分(210℃、荷重2160g)のEVOH樹脂のペレットを用いた。

また、共役ポリエン構造を有する化合物としてソルビン酸(富士フィルム和光純薬社製)を、チタン化合物として、酸化チタン(富士フィルム和光純薬社製)を用いた。

前記EVOH樹脂のペレットに対し、前記ソルビン酸をEVOH樹脂組成物の質量あたり100ppm、および前記酸化チタンを金属換算含有量としてEVOH樹脂組成物の質量あたり0.1ppmとなるようにドライブレンドし、混合物を得た。

前記混合物を、二穴ダイを備えた二軸押出機(20mmφ)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ベルトコンベア上にて空冷、固化させた。次に固化させたストランドを切断することでEVOH樹脂組成物のペレットを得た。

[押出条件]

押出機設定温度(℃) : C1/C2/C3/C4/C5/C6
= 150/200/210/210/210/210

[0561] <比較例5-3>

実施例5-3において、ソルビン酸を用いなかった以外は、実施例5-3と同様にしてEVOH樹脂組成物のペレットを得た。

[0562] 得られた実施例5-1、5-2、及び比較例5-1、5-2のEVOH樹脂組成物のペレットを用いて、下記のロングラン性評価を行った。結果を後記の表5-1に示す。また、得られた実施例5-3、及び比較例5-3のEVOH樹脂組成物のペレットを用いて、下記の着色抑制評価を行った。結果を後記の表5-2に示す。

[0563] [ロングラン性評価]

得られたEVOH樹脂組成物のペレットを、粉砕機（ソメタニ産業社製、SKR16-240）にて650rpmで粉砕し、1～5mm角の粉砕物とした。

得られた粉砕物を、内径32mm高さ30mmの円筒に粉砕物を充填し、擦きった状態で、分光色差計SE6000（日本電色工業社製）にてYI値を測定した。

また、前記粉砕物をオープン内で150℃、5時間加熱処理したものについても同様にYI値を測定した。

その後、加熱前のYI値に対する加熱後のYI値の比を算出した。

加熱前のYI値に対する加熱後のYI値の比が大きいほど、EVOH樹脂組成物が加熱後に黄色く着色変化していることを意味する。

[0564] [着色抑制評価]

得られた実施例3及び比較例3のEVOH樹脂組成物のペレットを、粉砕機（ソメタニ産業社製、SKR16-240）にて650rpmで粉砕し、1～5mm角の粉砕物とした。

上記の各粉砕物をサンプルとし、ビジュアルアナライザーIRIS VA400（Alpha mos社製）にて、色番号「3273」（R：50、G：115、B：0）を有する着色領域に対する色番号「2984」（R：41、G：132、B：0）を有する着色領域の面積比が占める割合（「2984」／「3273」）に基づいて着色を評価した。色番号「2984」は、濃い黄色味を有する色であり、色番号「3273」は、薄い黄色味を有する色であり、この割合が大きいほど、サンプルが黄色く着色していることを意味する。

[0565]

[表5-1]

	共役ポリエン構造 を有する化合物 の含有量 (ppm)	チタン化合物の 金属換算含有量 (ppm)	共役ポリエン構造 を有する化合物 の含有量/ チタン化合物の 金属換算含有量	ロングラン性評価	
				YI値の比 (加熱後/加熱前)	
実施例5-1	100	0.1	1000	4.0	
実施例5-2	100	1	100	4.9	
比較例5-1	100	0	—	5.0	
比較例5-2	100	10	10	5.7	

[0566]

[表5-2]

	共役ポリエン構造 を有する化合物 の含有量 (ppm)	チタン化合物の 金属換算含有量 (ppm)	共役ポリエン構造 を有する化合物 の含有量／ チタン化合物の 金属換算含有量	着色抑制評価	
				「2984」/「3273」	
実施例5-3	100	0.1	1000	4.8	
比較例5-3	0	0.1	—	5.1	

[0567] 上記表5-1から、特定微量のチタン化合物を含有する実施例5-1、5-2のEVOH樹脂組成物は、チタン化合物を含有しない比較例5-1のEVOH樹脂組成物、チタン化合物を特定の範囲を超えて含有する比較例5-2のEVOH樹脂組成物に比べてYI値の比が小さく、加熱による着色変化が抑制されていることから、ロングラン性に優れるものであった。

なお、実施例5-2と比較例1のYI値の比は、0.1しか差がないが、実際の製造現場においては、収率が大きく変わり、その差は非常に大きな差となるものである。

また、上記表 5-2 から、実施例 5-3 の EVOH 樹脂組成物は、比較例 5-3 の EVOH 樹脂組成物に比べて、「2984」／「3273」の数値が小さく、着色が抑制されていた。

さらに、実施例 5-1～3 の EVOH 樹脂組成物からなる層を備える多層構造体も、着色変化が抑制されロングラン性に優れるという効果が得られる。

[0568] <<第 6 の態様>>

<実施例 6-1>

EVOH 樹脂として、エチレン構造単位の含有量 29 モル%、ケン化度 99.6 モル%、MFR 4 g／10 分（210℃、荷重 2160 g）の EVOH 樹脂のペレットを用いた。

また、ホウ素化合物としてホウ酸（富士フィルム和光純薬社製）を、チタン化合物として、酸化チタン（富士フィルム和光純薬社製）を用いた。

前記 EVOH 樹脂ペレットに対し、前記ホウ酸をホウ素換算含有量として EVOH 樹脂組成物の質量あたり 100 ppm、前記酸化チタンを金属換算量として EVOH 樹脂組成物の質量あたり 0.1 ppm となるようにドライブレンドし、混合物を得た。

前記混合物を、二穴ダイを備えた二軸押出機（20 mm φ）に供給し、下記の押出条件で押出、吐出されるストランドをベルトコンベア上にて空冷、固化させた。次に固化させたストランドを切断することで EVOH 樹脂組成物のペレットを得た。

[押出条件]

押出機設定温度（℃）：C1／C2／C3／C4／C5／C6
＝150／200／210／210／210／210

[0569] <実施例 6-2>

実施例 6-1 において、酸化チタンの配合量を金属換算量として EVOH 樹脂組成物の質量あたり 1 ppm に変更した以外は、実施例 6-1 と同様に

してEVOH樹脂組成物のペレットを得た。

[0570] <比較例6-1>

実施例6-1において、酸化チタンを用いなかった以外は、実施例6-1と同様にしてEVOH樹脂組成物のペレットを得た。

[0571] <比較例6-2>

実施例6-1において、酸化チタンの配合量を金属換算量としてEVOH樹脂組成物の質量あたり10ppmに変更した以外は、実施例6-1と同様にしてEVOH樹脂組成物のペレットを得た。

[0572] <実施例6-3>

EVOH樹脂として、エチレン構造単位の含有量29モル%、ケン化度99.6モル%、MFR4g/10分(210℃、荷重2160g)のEVOH樹脂のペレットを用いた。

また、ホウ素化合物としてホウ酸(富士フィルム和光純薬社製)を、チタン化合物として、酸化チタン(富士フィルム和光純薬社製)を用いた。

前記EVOH樹脂ペレットに対し、前記ホウ酸をホウ素換算含有量としてEVOH樹脂組成物の質量あたり100ppm、前記酸化チタンを金属換算量としてEVOH樹脂組成物の質量あたり0.1ppmとなるようにドライブレンドし、混合物を得た。

前記混合物を、二穴ダイを備えた二軸押出機(20mmφ)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ベルトコンベア上にて空冷、固化させた。次に固化させたストランドを切断することでEVOH樹脂組成物のペレットを得た。

[押出条件]

押出機設定温度(℃): C1/C2/C3/C4/C5/C6
= 150/200/210/210/210/210

[0573] <比較例6-3>

実施例6-3において、ホウ酸を用いなかった以外は、実施例6-3と同

様にしてEVOH樹脂組成物のペレットを得た。

[0574] 得られた実施例6-1、6-2、及び比較例6-1、6-2のEVOH樹脂組成物のペレットを用いて、下記のロングラン性評価を行った。結果を後記の表6-1に示す。また、得られた実施例6-3、及び比較例6-3のEVOH樹脂組成物のペレットを用いて、下記の着色抑制評価を行った。結果を後記の表6-2に示す。

[0575] [ロングラン性評価]

得られたEVOH樹脂組成物のペレットを、粉砕機（ソメタニ産業社製、SKR16-240）にて650rpmで粉砕し、1～5mm角の粉砕物とした。

得られた粉砕物を、内径32mm高さ30mmの円筒に粉砕物を充填し、擦きった状態で、分光色差計SE6000（日本電色工業社製）にてYI値を測定した。

また、前記粉砕物をオープン内で150℃、5時間加熱処理したものについても同様にYI値を測定した。

その後、加熱前のYI値に対する加熱後のYI値の比を算出した。

加熱前のYI値に対する加熱後のYI値の比が大きいほど、EVOH樹脂組成物が加熱後に黄色く着色変化していることを意味する。

[0576] [着色抑制評価]

得られた実施例6-3及び比較例6-3のEVOH樹脂組成物のペレットを、粉砕機（ソメタニ産業社製、SKR16-240）にて650rpmで粉砕し、1～5mm角の粉砕物とした。

上記の各粉砕物をサンプルとし、ビジュアルアナライザーIRISVA400（Alpha mos社製）にて最大色番号を測定した。色番号は、数字が小さいほど、濃い黄色を示し、数字が大きいほど、薄い黄色を示す。すなわち、色番号が小さいほど、サンプルが黄色く着色していることを意味する。

[0577]

[表6-1]

	ホウ素化合物の ホウ素換算含有量 (ppm)	チタン化合物の 金属換算含有量 (ppm)	ホウ素化合物の ホウ素換算含有量／ チタン化合物の 金属換算含有量	ロングラン性評価	
				YI値の比 (加熱後/加熱前)	
実施例6-1	100	0.1	1000	5.3	
実施例6-2	100	1	100	4.8	
比較例6-1	100	0	—	6.0	
比較例6-2	100	10	10	5.9	

[0578]

[表6-2]

	ホウ素化合物の ホウ素換算含有量 (ppm)	チタン化合物の 金属換算含有量 (ppm)	ホウ素化合物の ホウ素換算含有量/ チタン化合物の 金属換算含有量	着色抑制評価	
				最大色番号	
実施例6-3	100	0.1	1000	3530	
比較例6-3	0	0.1	—	3274	

[0579] 上記表6-1から、ホウ素化合物と特定微量のチタン化合物を含有する実施例6-1、6-2のEVOH樹脂組成物は、チタン化合物を含有しない比較例6-1のEVOH樹脂組成物、チタン化合物を特定の範囲を超えて含有する比較例6-2のEVOH樹脂組成物に比べてYI値の比が小さく、加熱による着色変化が抑制されていることから、ロングラン性に優れるものであった。

また、上記表6-2から、実施例6-3のEVOH樹脂組成物は、比較例6-3のEVOH樹脂組成物よりも最大色番号の数字が大きく、着色が抑制

されていた。

さらに、実施例 6-1~3 の EVOH 樹脂組成物からなる層を備える多層構造体も、着色変化が抑制されロングラン性に優れるという効果が得られる。

[0580] <<第 7 の態様>>

<実施例 7-1>

EVOH 樹脂として、エチレン構造単位の含有量 29 モル%、ケン化度 99.6%、MFR 4 g/10 分 (210℃、荷重 2160 g) の EVOH 樹脂を用いた。

また、酸化防止剤としてペンタエリスリトールテトラキス〔3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート〕 (BAS F ジャパン社製、Irganox 1010) を、チタン化合物として、酸化チタン (富士フイルム和光純薬社製) を用いた。

前記 EVOH 樹脂のペレットに対し、前記ペンタエリスリトールテトラキス〔3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート〕を EVOH 樹脂組成物の質量あたり 3000 ppm、前記酸化チタンを金属換算含有量として EVOH 樹脂組成物あたり 0.1 ppm となるようにドライブレンドし、混合物を得た。

前記混合物を、二穴ダイを備えた二軸押出機 (20 mm φ) に供給し、下記の押出条件で押出、吐出されるストランドをベルトコンベア上にて空冷、固化させた。次に固化させたストランドを切断することで EVOH 樹脂組成物のペレットを得た。

[押出条件]

押出機設定温度 (℃) : C1 / C2 / C3 / C4 / C5 / C6
= 150 / 200 / 210 / 210 / 210 / 210

[0581] <実施例 7-2>

実施例 7-1 において、酸化チタンの配合量を金属換算量として EVOH

樹脂組成物の質量あたり 1 p p m に変更した以外は、実施例 7 - 1 と同様にして E V O H 樹脂組成物のペレットを得た。

[0582] <比較例 7 - 1>

実施例 7 - 1 において、酸化チタンを用いなかった以外は、実施例 7 - 1 と同様にして E V O H 樹脂組成物のペレットを得た。

[0583] <比較例 7 - 2>

実施例 7 - 1 において、酸化チタンの配合量を金属換算量として E V O H 樹脂組成物の質量あたり 1 0 p p m に変更した以外は、実施例 7 - 1 と同様にして E V O H 樹脂組成物のペレットを得た。

[0584] 得られた実施例 7 - 1、7 - 2、及び比較例 7 - 1、7 - 2 の E V O H 樹脂組成物のペレットを用いて、下記のロングラン性評価を行った。結果を後記の表 7 - 1 に示す。

[0585] [ロングラン性評価]

得られた E V O H 樹脂組成物のペレットを、粉砕機（ソメタニ産業社製、S K R 1 6 - 2 4 0）にて 6 5 0 r p m で粉砕し、1 ~ 5 m m 角の粉砕物とした。

得られた粉砕物を、内径 3 2 m m 高さ 3 0 m m の円筒に粉砕物を充填し、擦きった状態で、分光色差計 S E 6 0 0 0（日本電色工業社製）にて Y I 値を測定した。

また、前記粉砕物をオープン内で 1 5 0 ° C、5 時間加熱処理したものについても同様に Y I 値を測定した。

その後、加熱前の Y I 値に対する加熱後の Y I 値の比を算出した。

加熱前の Y I 値に対する加熱後の Y I 値の比が大きいほど、E V O H 樹脂組成物が加熱後に黄色く着色変化していることを意味する。

[0586]

[表7-1]

	酸化防止剤 の含有量 (ppm)	チタン化合物の 金属換算含有量 (ppm)	酸化防止剤 の含有量／ チタン化合物の 金属換算含有量	ロングラン性評価	
				YI値の比 (加熱後/加熱前)	
実施例7-1	3000	0.1	30000	3.6	
実施例7-2	3000	1	3000	3.9	
比較例7-1	3000	0	—	4.2	
比較例7-2	3000	10	300	4.4	

[0587] 上記表7-1から、酸化防止剤と特定微量のチタン化合物を含有する実施例7-1、7-2のEVOH樹脂組成物は、チタン化合物を含有しない比較例7-1のEVOH樹脂組成物、チタン化合物を特定の範囲を超えて含有する比較例7-2のEVOH樹脂組成物に比べてYI値の比が小さく、加熱による着色変化が抑制されていることから、ロングラン性に優れるものであった。また、実施例7-1、7-2のEVOH樹脂組成物からなる層を備える多層構造体も、着色変化が抑制されロングラン性に優れるという効果が得られる。さらに、EVOH樹脂組成物からなる層を備える多層パイプは、良好なバリア性を備え、かつ酸化劣化によるクラック発生が抑制されるという効

果が得られる。

[0588] <<第8の態様>>

<実施例8-1>

EVOH樹脂として、エチレン構造単位の含有量29モル%、ケン化度99.6モル%、MFR4g/10分(210℃、荷重2160g)のEVOH樹脂のペレットを用いた。

また、スチレン誘導体として、trans-桂皮酸(東京化成工業社製)、チタン化合物として酸化チタン(富士フイルム和光純薬社製)を用いた。

前記EVOH樹脂のペレットに対し、前記スチレン誘導体をEVOH樹脂組成物の質量あたり500ppm、及び前記酸化チタンを金属換算含有量としてEVOH樹脂組成物の質量あたり0.1ppmとなるようにドライブレンドし、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(20mmφ)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。

[0589] [押出条件]

押出機設定温度(℃) : C1/C2/C3/C4/C5/C6
= 150/200/210/210/210/210

[0590] <実施例8-2>

実施例8-1において、酸化チタンの配合量を金属換算量としてEVOH樹脂組成物の質量あたり1ppmに変更した以外は、実施例8-1と同様にしてEVOH樹脂組成物のペレットを得た。

[0591] <比較例8-1>

実施例8-1において、酸化チタンを用いなかった以外は、実施例8-1と同様にしてEVOH樹脂組成物のペレットを得た。

[0592] <比較例8-2>

実施例 8-1 において、酸化チタンの配合量を金属換算量として EVOH 樹脂組成物の質量あたり 10 ppm に変更した以外は、実施例 8-1 と同様にして EVOH 樹脂組成物のペレットを得た。

[0593] <実施例 8-3>

EVOH 樹脂として、エチレン構造単位の含有量 29 モル%、ケン化度 99.6 モル%、MFR 4 g/10 分 (210℃、荷重 2160 g) の EVOH 樹脂のペレットを用いた。

また、スチレン誘導体として、trans-桂皮酸 (東京化成工業社製)、チタン化合物として酸化チタン (富士フイルム和光純薬社製) を用いた。

前記 EVOH 樹脂のペレットに対し、前記スチレン誘導体を EVOH 樹脂組成物の質量あたり 500 ppm、及び前記酸化チタンを金属換算含有量として EVOH 樹脂組成物の質量あたり 0.1 ppm となるようにドライブレンドし、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。

[押出条件]

押出機設定温度 (℃) : C1/C2/C3/C4/C5/C6
= 150/200/210/210/210/210

[0594] <比較例 8-3>

実施例 8-3 において、trans-桂皮酸を用いなかった以外は、実施例 8-3 と同様にして EVOH 樹脂組成物のペレットを得た。

[0595] 得られた実施例 8-1、8-2、及び比較例 8-1、8-2 の EVOH 樹脂組成物のペレットを用いて、下記の着色評価を行った。結果を後記の表 1 に示す。また、得られた実施例 8-3、及び比較例 8-3 の EVOH 樹脂組成物のペレットを用いて、下記の着色抑制評価を行った。結果を後記の表 8

－ 2 に示す。

[0596] 〔ロングラン性評価〕

得られたEVOH樹脂組成物のペレットを、粉砕機（ソメタニ産業社製、SKR16-240）にて650rpmで粉砕し、1～5mm角の粉砕物とした。

得られた粉砕物を、内径32mm高さ30mmの円筒に粉砕物を充填し、擦きった状態で、分光色差計SE6000（日本電色工業社製）にてYI値を測定した。

また、前記粉砕物をオープン内で150℃、5時間加熱処理したものについても同様にYI値を測定した。

その後、加熱前のYI値に対する加熱後のYI値の比を算出した。

加熱前のYI値に対する加熱後のYI値の比が大きいほど、EVOH樹脂組成物が加熱後に黄色く着色変化していることを意味する。

[0597] 〔着色抑制評価〕

得られた実施例8-3及び比較例8-3のEVOH樹脂組成物のペレットを、粉砕機（ソメタニ産業社製、SKR16-240）にて650rpmで粉砕し、1～5mm角の粉砕物とした。

上記の各粉砕物をサンプルとし、ビジュアルアナライザーIRIS VA400（Alpha mos社製）にて、色番号「3273」（R：50、G：115、B：0）を有する着色領域に対する色番号「2984」（R：41、G：132、B：0）を有する着色領域の面積比が占める割合（「2984」／「3273」）に基づいて着色を評価した。色番号「2984」は、濃い黄色味を有する色であり、色番号「3273」は、薄い黄色味を有する色であり、この割合が大きいほど、サンプルが黄色く着色していることを意味する。

[0598]

[表8-1]

	スチレン誘導体の含有量 (ppm)	チタン化合物の 金属換算含有量 (ppm)	スチレン誘導体の含有量 /チタン化合物の 金属換算含有量	ロングラン性評価	
				YI値の比 (加熱後/加熱前)	
実施例8-1	500	0.1	5000	5.3	
実施例8-2	500	1	500	6.0	
比較例8-1	500	0	—	6.7	
比較例8-2	500	10	50	6.4	

[0599]

[表8-2]

	スチレン誘導体の含有量 (ppm)	チタン化合物の 金属換算含有量 (ppm)	スチレン誘導体の含有量 /チタン化合物の 金属換算含有量	着色抑制評価	
				[2984]/[3273]	
実施例8-3	500	0.1	5000	4.0	
比較例8-3	0	0.1	—	6.3	

[0600] 上記表 8-1 から、スチレン誘導体と特定微量のチタン化合物とを含有する実施例 8-1、8-2 の EVOH 樹脂組成物は、チタン化合物を含有しない比較例 8-1 の EVOH 樹脂組成物、チタン化合物を特定の範囲よりも多量に含有する比較例 8-2 の EVOH 樹脂組成物に比べて、YI 値の比が小さく、加熱による着色が抑制されていることから、ロングラン性に優れるものであることがわかる。

また、上記表 8-2 から、実施例 8-3 の EVOH 樹脂組成物は、比較例 8-3 の EVOH 樹脂組成物に比べて、「2984」/「3273」の数値

が小さく、着色が抑制されていた。

さらに、実施例 8-1～3 の EVOH 樹脂組成物からなる層を備える多層構造体も、熱劣化による着色が抑制され熱安定性に優れるものである。

[0601] <<第 9 の態様>>

<実施例 9-1>

EVOH 樹脂として、エチレン構造単位の含有量 29 モル%、ケン化度 99.6 モル%、MFR 4 g/10 分 (210℃、荷重 2160 g) の EVOH 樹脂のペレットを用いた。

また、チタン化合物として、酸化チタン（富士フイルム和光純薬社製）を用いた。

前記 EVOH 樹脂ペレットに対し、前記酸化チタンを金属換算量として EVOH 樹脂組成物の質量あたり 0.1 ppm となるようにドライブレンドした後、含水率が 0.16% になるように霧吹きで水を吹き付け、EVOH 樹脂組成物を得た。

前記 EVOH 樹脂組成物を、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ベルトコンベア上にて空冷、固化させた。次に固化させたストランドを切断することで EVOH 樹脂組成物のペレットを得た。

[押出条件]

押出機設定温度 (℃) : C1/C2/C3/C4/C5/C6
= 150/200/210/210/210/210

[0602] <実施例 9-2>

実施例 9-1 において、酸化チタンの配合量を金属換算量として EVOH 樹脂組成物の質量あたり 1 ppm に変更した以外は、実施例 9-1 と同様にして EVOH 樹脂組成物のペレットを得た。

[0603] <比較例 9-1>

実施例 9-1 において、酸化チタンを用いなかった以外は、実施例 9-1

と同様にしてEVOH樹脂組成物のペレットを得た。

[0604] <比較例9-2>

実施例9-1において、酸化チタンの配合量を金属換算量としてEVOH樹脂組成物の質量あたり10ppmに変更した以外は、実施例9-1と同様にしてEVOH樹脂組成物のペレットを得た。

[0605] 得られた実施例9-1、9-2、および比較例9-1、9-2のEVOH樹脂組成物のペレットを用いて、下記のロングラン性評価を行った。結果を後記の表9-1に示す。

[0606] [ロングラン性評価]

得られたEVOH樹脂組成物のペレットを、粉砕機（ソメタニ産業社製、SKR16-240）にて650rpmで粉砕し、1~5mm角の粉砕物とした。

得られた粉砕物を、内径32mm高さ30mmの円筒に粉砕物を充填し、擦きった状態で、分光色差計SE6000（日本電色工業社製）にてYI値を測定した。

また、前記粉砕物をオープン内で150℃、5時間加熱処理したものについても同様にYI値を測定した。

その後、加熱前のYI値に対する加熱後のYI値の比を算出した。

加熱前のYI値に対する加熱後のYI値の比が大きいほど、EVOH樹脂組成物が加熱後に黄色く着色変化していることを意味する。

[0607]

[表9-1]

	含水率 (%)	チタン化合物の 金属換算含有量 (ppm)	ロングラン性評価
			YI値の比 (加熱後/加熱前)
実施例9- 1	0.16	0.1	3.2
実施例9- 2	0.16	1	4.5
比較例9- 1	0.16	0	4.8
比較例9- 2	0.16	10	4.8

[0608] 上記表 9 - 1 から、特定微量のチタン化合物を含有する実施例 9 - 1、9 - 2 の E V O H 樹脂組成物は、チタン化合物を含有しない比較例 9 - 1 の E V O H 樹脂組成物、チタン化合物を特定の範囲を超えて含有する比較例 9 - 2 の E V O H 樹脂組成物に比べて Y I 値の比が小さく、加熱による着色変化が抑制されていることから、ロングラン性に優れるものであった。また、実施例 9 - 1、9 - 2 の E V O H 樹脂組成物からなる層を備える多層構造体も、着色変化が抑制されロングラン性に優れるという効果が得られる。

[0609] なお、上記第 1 ～ 9 の態様における比較例は、それぞれの態様における比較例であって、必ずしも本発明の比較例とは限らない。

[0610] 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

[0611] 本 E V O H 樹脂組成物は、溶融成形時の熱劣化による着色変化が抑制され、ロングラン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系共重合体、及びチタン化合物を含有するエチレンービニルアルコール系共重合体組成物であって、前記エチレンービニルアルコール系共重合体のエチレン構造単位の含有量が20～60モル％であり、前記チタン化合物の金属換算含有量が、エチレンービニルアルコール系共重合体組成物の質量あたり0.001ppm以上5ppm未満であるエチレンービニルアルコール系共重合体組成物。
- [請求項2] さらに、アルカリ土類金属化合物、アルカリ金属化合物、滑剤、共役ポリエン構造を有する化合物、ホウ素化合物、酸化防止剤、及びスチレン誘導体からなる群から選択される少なくとも1つを含有する請求項1記載のエチレンービニルアルコール系共重合体組成物。
- [請求項3] 前記エチレンービニルアルコール系共重合体組成物の含水率が1質量％以下である請求項1記載のエチレンービニルアルコール系共重合体組成物。
- [請求項4] 前記アルカリ土類金属化合物の金属換算含有量がエチレンービニルアルコール系共重合体組成物の質量あたり0.1～500ppmである請求項2記載のエチレンービニルアルコール系共重合体組成物。
- [請求項5] 前記アルカリ金属化合物の金属換算含有量がエチレンービニルアルコール系共重合体組成物の質量あたり1～1000ppmである請求項2記載のエチレンービニルアルコール系共重合体組成物。
- [請求項6] 前記滑剤の含有量が、エチレンービニルアルコール系共重合体組成物の質量あたり500ppm以下である請求項2記載のエチレンービニルアルコール系共重合体組成物。
- [請求項7] 前記共役ポリエン構造を有する化合物の含有量が、エチレンービニルアルコール系共重合体組成物の質量あたり1～1000ppmである請求項2記載のエチレンービニルアルコール系共重合体組成物。
- [請求項8] 前記ホウ素化合物のホウ素換算含有量がエチレンービニルアルコー

ル系共重合体組成物の質量あたり5～400ppmである請求項2記載のエチレンービニルアルコール系共重合体組成物。

[請求項9] 前記酸化防止剤の含有量がエチレンービニルアルコール系共重合体組成物の質量あたり1～30000ppmである請求項2記載のエチレンービニルアルコール系共重合体組成物。

[請求項10] 前記スチレン誘導体の含有量が、エチレンービニルアルコール系共重合体組成物の質量あたり1～1000ppmである請求項2記載のエチレンービニルアルコール系共重合体組成物。

[請求項11] 請求項1～10のいずれか一項に記載のエチレンービニルアルコール系共重合体組成物を製造する方法であって、前記エチレンービニルアルコール系共重合体組成物の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系共重合体組成物の製造方法。

[請求項12] 請求項1～10のいずれか一項に記載のエチレンービニルアルコール系共重合体組成物からなるペレット。

[請求項13] 請求項1～10のいずれか一項に記載のエチレンービニルアルコール系共重合体組成物からなる層を少なくとも1層備える多層構造体。

[請求項14] 請求項13記載の多層構造体の製造方法であって、前記エチレンービニルアルコール系共重合体組成物からなる層を溶融成形する工程を備える、多層構造体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/013062

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C08L 23/08*(2006.01)i; *B32B 27/28*(2006.01)i; *C08K 3/11*(2018.01)i; *C08L 29/04*(2006.01)i

FI: C08L23/08; C08K3/11; B32B27/28 102; C08L29/04 S

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)

C08L23/08; B32B27/28; C08K3/11; C08L29/04

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2019-163378 A (MITSUBISHI CHEMICAL HOLDINGS CORP.) 26 September 2019 (2019-09-26) claim 1, paragraphs [0007], [0034], [0044]-[0045], [0054], [0070], [0081], [0083]-[0084], [0086], [0088], [0094]-[0095], examples 2, 3, table 1	1-6, 8, 9, 11-14
Y		1-14
Y	JP 9-87549 A (DAICEL CHEM. IND., LTD.) 31 March 1997 (1997-03-31) paragraphs [0015]-[0017]	1-14
Y	JP 9-71620 A (KURARAY CO., LTD.) 18 March 1997 (1997-03-18) paragraphs [0001], [0013], [0020], [0029], examples	7
Y	JP 2022-7785 A (KURARAY CO., LTD.) 13 January 2022 (2022-01-13) claim 4, paragraphs [0055], [0175], table 13	10
Y	JP 2020-105317 A (KURARAY CO., LTD.) 09 July 2020 (2020-07-09) claim 1, paragraph [0033], table 1	10

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

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“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)

“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

“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

“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

“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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

08 June 2023

Date of mailing of the international search report

20 June 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/013062**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2018/116765 A1 (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 28 June 2018 (2018-06-28) claim 1, paragraphs [0019], [0079], table 1	10
Y	JP 6-155665 A (MITSUBISHI KASEI CORP.) 03 June 1994 (1994-06-03) claim 1, paragraph [0001], examples	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/013062

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2019-163378	A	26 September 2019	(Family: none)	
JP	9-87549	A	31 March 1997	(Family: none)	
JP	9-71620	A	18 March 1997	US 5744547 A column 1, lines 8-14, column 2, lines 17-23, column 3, lines 48-52, column 5, lines 19-22, column 7, lines 18-22, examples EP 751153 A1	
JP	2022-7785	A	13 January 2022	(Family: none)	
JP	2020-105317	A	09 July 2020	(Family: none)	
WO	2018/116765	A1	28 June 2018	US 2019/0292359 A1 claim 1, paragraphs [0024], [0086], table 1 EP 3560994 A1 CN 109996843 A TW 201831533 A	
JP	6-155665	A	03 June 1994	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 23/08(2006.01)i; B32B 27/28(2006.01)i; C08K 3/11(2018.01)i; C08L 29/04(2006.01)i FI: C08L23/08; C08K3/11; B32B27/28 102; C08L29/04 S										
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）） C08L23/08; B32B27/28; C08K3/11; C08L29/04										
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										
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2023年	日本国実用新案登録公報	1996-2023年	日本国登録実用新案公報	1994-2023年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2023年									
日本国実用新案登録公報	1996-2023年									
日本国登録実用新案公報	1994-2023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）										
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								
X	JP 2019-163378 A (三菱ケミカル株式会社) 26.09.2019 (2019-09-26) 請求項1, [0007], [0034], [0044]-[0045], [0054], [0070], [0081], [0083]-[0084], [0086], [0088], [0094]-[0095], 実施例2, 3, 表1	1-6, 8, 9, 11-14								
Y		1-14								
Y	JP 9-87549 A (ダイセル化学工業株式会社) 31.03.1997 (1997-03-31) [0015]-[0017]	1-14								
Y	JP 9-71620 A (株式会社クラレ) 18.03.1997 (1997-03-18) [0001], [0013], [0020], [0029], [実施例]	7								
Y	JP 2022-7785 A (株式会社クラレ) 13.01.2022 (2022-01-13) 請求項4, [0055], [0175], 表13	10								
Y	JP 2020-105317 A (株式会社クラレ) 09.07.2020 (2020-07-09) 請求項1, [0033], 表1	10								
Y	WO 2018/116765 A1 (日本合成化学工業株式会社) 28.06.2018 (2018-06-28) 請求項1, [0019], [0079], 表1	10								
☒ 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。										
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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 </td> <td> “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抵触するものではなく、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 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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抵触するものではなく、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						
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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抵触するものではなく、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 08.06.2023		国際調査報告の発送日 20.06.2023								
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 今井 督 4J 5812 電話番号 03-3581-1101 内線 3457								

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 6-155665 A (三菱化成株式会社) 03.06.1994 (1994 - 06 - 03) 請求項1, [0001], 実施例	1-14

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/013062

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2019-163378	A	26.09.2019	(ファミリーなし)	
JP	9-87549	A	31.03.1997	(ファミリーなし)	
JP	9-71620	A	18.03.1997	US 5744547 A 第1欄8-14行, 第2欄17-23行, 第3欄48-52行, 第5欄19-22 行, 第7欄18-22行, 実施例	
				EP 751153 A1	
JP	2022-7785	A	13.01.2022	(ファミリーなし)	
JP	2020-105317	A	09.07.2020	(ファミリーなし)	
WO	2018/116765	A1	28.06.2018	US 2019/0292359 A1 請求項1, [0024], [0086], 表1	
				EP 3560994 A1	
				CN 109996843 A	
				TW 201831533 A	
JP	6-155665	A	03.06.1994	(ファミリーなし)	