

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7444712号
(P7444712)

(45)発行日 令和6年3月6日(2024.3.6)

(24)登録日 令和6年2月27日(2024.2.27)

(51)国際特許分類	F I	
C 0 8 L 23/26 (2006.01)	C 0 8 L 23/26	
B 3 2 B 27/30 (2006.01)	B 3 2 B 27/30	1 0 2
C 0 8 K 3/08 (2006.01)	C 0 8 K 3/08	
C 0 8 K 5/098(2006.01)	C 0 8 K 5/098	
C 0 8 L 47/00 (2006.01)	C 0 8 L 47/00	
請求項の数 13 (全55頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号	特願2020-110548(P2020-110548)	(73)特許権者	000001085 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地
(22)出願日	令和2年6月26日(2020.6.26)	(74)代理人	100159499 弁理士 池田 義典
(65)公開番号	特開2022-7521(P2022-7521A)	(74)代理人	100120329 弁理士 天野 一規
(43)公開日	令和4年1月13日(2022.1.13)	(72)発明者	尾下 瑞子 岡山県倉敷市玉島乙島7471番地 株式会社クラレ内
審査請求日	令和5年3月14日(2023.3.14)	(72)発明者	野中 康弘 岡山県倉敷市玉島乙島7471番地 株式会社クラレ内
		審査官	前田 直樹
最終頁に続く			

(54)【発明の名称】 樹脂組成物、成形体、積層体、パイプ、温水循環用パイプ、断熱多層パイプ、及び燃料用パイプ

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

エチレン - ビニルアルコール共重合体 (A)、アルミニウムイオン (B) 及び酸化防止剤 (G) を含有する樹脂組成物であって、

エチレン - ビニルアルコール共重合体 (A) の少なくとも一部が、重合体末端に位置するカルボン酸類単位 (I) 及びラクトン環単位 (I I) の少なくとも一方を有し、

エチレン - ビニルアルコール共重合体 (A) 1 g あたりのカルボン酸類単位 (I) 及びラクトン環単位 (I I) の合計含有量 (i + i i) が $14 \mu\text{mol} / \text{g}$ 以上 $78 \mu\text{mol} / \text{g}$ 以下であり、

エチレン - ビニルアルコール共重合体 (A) 1 g あたりのアルミニウムイオン (B) の含有量 (b) が $0.002 \mu\text{mol} / \text{g}$ 以上 $0.17 \mu\text{mol} / \text{g}$ 以下であり、

酸化防止剤 (G) のエチレン - ビニルアルコール共重合体 (A) に対する含有量 (g) が 0.01 質量% 以上 5 質量% 以下である、樹脂組成物。

【請求項2】

カルボン酸類単位 (I) 及びラクトン環単位 (I I) の合計含有量 (i + i i) とアルミニウムイオン (B) の含有量 (b) との比率 ((i + i i) / b) が、180 以上 20,000 以下である、請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項3】

アルミニウムイオン (B) が炭素数5以下の脂肪酸アルミニウム塩に由来する、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。

【請求項 4】

桂皮酸類及び分子量 1,000 以下の共役ポリエン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物 (C) をさらに含有し、

化合物 (C) のエチレン - ビニルアルコール共重合体 (A) に対する含有量 (c) が 1 ppm 以上 1,000 ppm 以下である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 5】

カルボン酸類単位 (I) 及びラクトン環単位 (II) の合計含有量 (i + ii) に対するラクトン環単位 (II) の含有量 (ii) の比率 (ii / (i + ii)) が 40 mol % 以上である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

10

【請求項 6】

熱可塑性エラストマー (F) をさらに含有し、

熱可塑性エラストマー (F) のエチレン - ビニルアルコール共重合体 (A) に対する質量比 (F / A) が 5 / 95 以上 35 / 65 以下である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 7】

熱可塑性エラストマー (F) が、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリスチレン系熱可塑性エラストマー及びポリオレフィン系熱可塑性エラストマーからなる群より選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 6 に記載の樹脂組成物。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物から成形される成形体。

20

【請求項 9】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物からなる層と、少なくとも 1 つの他の層とを有する積層体。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物からなる層を有するパイプ。

【請求項 11】

請求項 10 に記載のパイプからなる温水循環用パイプ。

【請求項 12】

断熱発泡体層をさらに有する請求項 10 に記載のパイプからなる断熱多層パイプ。

30

【請求項 13】

請求項 10 に記載のパイプからなる燃料用パイプ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は樹脂組成物、成形体、積層体、パイプ、温水循環用パイプ、断熱多層パイプ、及び燃料用パイプに関する。

【背景技術】

【0002】

一般的に、エチレン - ビニルアルコール共重合体 (以下、「EVOH」ともいう。) は、透明性、ガスバリア性、保香性、耐溶剤性、耐油性等に優れる。このような特性を生かして、EVOH は、食品、医薬品、工業薬品、農薬等の包装材料として、フィルム、シート、容器等に利用されている。また、EVOH は、そのバリア性、保温性、耐汚染性等を活かして、自動車等車両の燃料タンク、タイヤ用チューブ材、農業用フィルム、ジオメンブレン、靴用クッション材等の用途にも使用されている。また、酸化防止剤を含有する EVOH 樹脂組成物は、フロアヒーティング用、地域熱供給用等の温水循環用パイプ、燃料用パイプ等に成形されて利用されている。

40

【0003】

EVOH は、他の樹脂と比較すると熱安定性が低く、熱処理及び成形加工の際にブツ等が生じることがある。また、EVOH は、屋外での使用により光、熱等に暴露されると、

50

機械的強度が低下することもある。EVOHの熱安定性に関し、特許文献1には、エチレン単位(I I I)、ビニルアルコール単位(I V)及びビニルエステル単位(V)を含み、上記単位の合計(I I I + I V + V)に対するエチレン単位(I I I)の比率が20~60mol%であり、上記単位の合計(I I I + I V + V)に対する共重合体の重合体末端におけるカルボン酸類単位(I)及びラクトン環単位(I I)の合計(I + I I)の比率が0.12mol%以下であるEVOHが記載されている。特許文献1によれば、このような末端のカルボン酸単位及びラクトン環単位が少ないEVOHにより、熱処理及び成形加工の際にブツ等が生じ難く、溶融成形時のロングラン性が向上するとされている。

【0004】

また、最近の省資源及び省エネルギーの流れの中で、地域熱供給(地域冷暖房)システムが多く導入されるようになってきている。地域熱供給システムは、敷設されたパイプラインにより、複数の建物に対して1か所にまとめた冷暖房・給湯設備から、温水・冷水等を供給するものである。ガスや液体を運ぶ内管、この内管を覆う断熱発泡体層、及びこの断熱発泡体層を覆う外管からなる断熱多層パイプが地域熱供給システムのパイプとして用いられており、断熱発泡体層には、断熱発泡剤として二酸化炭素、ペンタン、シクロペンタン等が使用されている。パイプラインに酸素バリア性を有さないパイプを使用すると、パイプを透過して酸素が循環水中に溶け込んでくるため、システム配管内の金属部分の腐食が進行する恐れがある。そこで長期間システムを維持するため、EVOH層を有した多層パイプが多用されている。しかし、長期使用時における空気中の酸素によるEVOHの酸化劣化の進行が問題となっている。この酸化劣化により力学的強度が低下し、EVOH層の長さ方向に平行なクラックが生成すると、パイプから発泡ガスが拡散し、断熱性能が低下するばかりでなく、システムの金属部分の腐食も進行する。このような問題を解決するため、EVOH層のより一層の長寿命化が求められている。

【0005】

このようなEVOH層の酸化劣化の問題点に関し、特許文献2には、エチレン-ビニルアルコール共重合体100質量部に対して、酸化防止剤0.001~5質量部及び分子量1000以下の共役ポリエン化合物0.00001~0.3質量部を含有する樹脂組成物からなる層を有する成形体及び多層パイプが記載され、これらは長期間の高温での使用において、EVOH層に酸化劣化によるクラックが発生しにくく、ガスバリア性に優れるとされている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】国際公開第2004/092234号

【文献】国際公開第2011/125736号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上記特許文献1のEVOHは、カルボン酸類単位(I)及びラクトン環単位(I I)の合計(I + I I)の比率が0.12mol%以下のものであり、この合計の比率が高いEVOHでは、熱安定性を改善すること、すなわち、熱処理及び成形加工の際に発生するブツを抑制することができていない。また、特許文献1のEVOH及び特許文献2の成形体等は、屋外での長期間の使用を考慮した、耐熱耐光性については考慮されていない。さらに近年、廃棄されたプラスチック製品が海洋に流出し、マイクロプラスチックとなり海洋を汚染することが問題となっている。このため、マイクロプラスチック化し難い樹脂の開発が求められている。特に、後述する実施例の表11(参考比較例18~20)等で示されているように、上記特許文献1のEVOHのようなカルボン酸類単位(I)及びラクトン環単位(I I)の合計(I + I I)の比率が低いものは、マイクロプラスチック化しやすことを発明者らは知見している。

【0008】

一方、熱安定性、耐熱耐光性等のEVOHの特性は、エチレン含有量等のEVOH自体の構造が影響する。このため、エチレン含有量等を調整することで、熱安定性、耐熱耐光性等の改善を図ることも、ある程度可能である。しかし、通常、成形体の用途等に応じた好適なエチレン含有量等を有するEVOHが用いられるため、EVOH自体を変更することなく、熱安定性、耐熱耐光性等の各特性の改善を図ることが望まれる。また、EVOHを含む樹脂組成物から得られるパイプを長期間高温で使用した場合であっても、EVOH層に酸化劣化によるクラックが発生しにくいことが望まれる。

【0009】

本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであり、その目的は、熔融成形時のブツの発生が抑制され、十分な耐熱耐光性を有し且つ廃棄後にマイクロプラスチック化し難い成形体を得られる樹脂組成物であり、同じEVOHを用いたものと比較して上記の各特性が十分に改善されており、パイプ等を得た場合に長期間高温で使用した場合であっても、EVOH層に酸化劣化によるクラックが発生しにくい樹脂組成物、並びにこの樹脂組成物を用いた成形体、積層体、及びパイプ等を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明によれば上記の目的は、

[1] エチレン-ビニルアルコール共重合体(A)、アルミニウムイオン(B)及び酸化防止剤(G)を含有する樹脂組成物であって、エチレン-ビニルアルコール共重合体(A)の少なくとも一部が、重合体末端に位置するカルボン酸類単位(I)及びラクトン環単位(II)の少なくとも一方を有し、エチレン-ビニルアルコール共重合体(A)1gあたりのカルボン酸類単位(I)及びラクトン環単位(II)の合計含有量($i + ii$)が $14 \mu\text{mol/g}$ 以上 $78 \mu\text{mol/g}$ 以下であり、エチレン-ビニルアルコール共重合体(A)1gあたりのアルミニウムイオン(B)の含有量(b)が $0.002 \mu\text{mol/g}$ 以上 $0.17 \mu\text{mol/g}$ 以下であり、酸化防止剤(G)のエチレン-ビニルアルコール共重合体(A)に対する含有量(g)が0.01質量%以上5質量%以下である、樹脂組成物；

[2] カルボン酸類単位(I)及びラクトン環単位(II)の合計含有量($i + ii$)とアルミニウムイオン(B)の含有量(b)との比率($(i + ii) / b$)が、180以上20,000以下である、[1]の樹脂組成物；

[3] アルミニウムイオン(B)が炭素数5以下の脂肪酸アルミニウム塩に由来する、[1]又は[2]の樹脂組成物；

[4] 桂皮酸類及び分子量1,000以下の共役ポリエン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物(C)をさらに含有し、化合物(C)のエチレン-ビニルアルコール共重合体(A)に対する含有量(c)が1ppm以上1,000ppm以下である、[1]～[3]のいずれかの樹脂組成物；

[5] カルボン酸類単位(I)及びラクトン環単位(II)の合計含有量($i + ii$)に対するラクトン環単位(II)の含有量(ii)の比率($ii / (i + ii)$)が40mol%以上である、[1]～[4]のいずれかの樹脂組成物；

[6] 熱可塑性エラストマー(F)をさらに含有し、熱可塑性エラストマー(F)のエチレン-ビニルアルコール共重合体(A)に対する質量比(F/A)が5/95以上35/65以下である、[1]～[5]のいずれかの樹脂組成物；

[7] 熱可塑性エラストマー(F)が、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリスチレン系熱可塑性エラストマー及びポリオレフィン系熱可塑性エラストマーからなる群より選ばれる少なくとも1種である、[6]の樹脂組成物；

[8] [1]～[7]のいずれかの樹脂組成物から成形される成形体；

[9] [1]～[7]のいずれかの樹脂組成物からなる層と、少なくとも1つの他の層とを有する積層体；

[10] [1]～[7]のいずれかの樹脂組成物からなる層を有するパイプ；

[11] [10]のパイプからなる温水循環用パイプ；

10

20

30

40

50

[1 2] 断熱発泡体層をさらに有する [1 0] のパイプからなる断熱多層パイプ；
 [1 3] [1 0] のパイプからなる燃料用パイプ；
 のいずれかを提供することで達成される。

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

本発明によれば、溶融成形時のブツの発生が抑制され、十分な耐熱耐光性を有し且つ廃棄後にマイクロプラスチック化し難い成形体を得られる樹脂組成物であり、同じ E V O H を用いたものと比較して上記の各特性が十分に改善されており、パイプ等を得た場合に長期間高温で使用した場合であっても、E V O H 層に酸化劣化によるクラックが発生しにくい樹脂組成物、並びにこの樹脂組成物を用いた成形体、積層体、熱成形容器、ブロー成形容器、フィルム、農業用フィルム、植物培地及びパイプ等を提供できる。

10

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 2 】

【図 1】溶媒：DMSO - d₆ 測定温度：25 の条件で測定した合成例 1 の E V O H - A の ¹H - NMR スペクトルである。

【図 2】溶媒：DMSO - d₆ 測定温度：80 の条件で測定した合成例 1 の E V O H - A の ¹H - NMR スペクトルである。

【図 3】溶媒：D₂O + MeOD 測定温度：80 の条件で測定した合成例 1 の E V O H - A の ¹H - NMR スペクトルである。

【発明を実施するための形態】

20

【 0 0 1 3 】

<樹脂組成物>

本発明の樹脂組成物は、エチレン - ビニルアルコール共重合体 (A) (以下、「E V O H (A)」) と称することがある。)、アルミニウムイオン (B) 及び酸化防止剤 (G) を含有する。E V O H (A) の少なくとも一部は、重合体末端に位置するカルボン酸類単位 (I) 及びラクトン環単位 (I I) の少なくとも一方を有する。E V O H (A) 1 g あたりのカルボン酸類単位 (I) 及びラクトン環単位 (I I) の合計含有量 (i + i i) は 1 4 μ m o l / g 以上 7 8 μ m o l / g 以下である。E V O H (A) 1 g あたりのアルミニウムイオン (B) の含有量 (b) は 0 . 0 0 2 μ m o l / g 以上 0 . 1 7 μ m o l / g 以下である。酸化防止剤 (G) の E V O H (A) に対する含有量 (g) は 0 . 0 1 質量% 以上 5 質量% 以下である。

30

【 0 0 1 4 】

本発明の樹脂組成物は、溶融成形時のブツの発生が抑制され、十分な耐熱耐光性を有し且つ廃棄後にマイクロプラスチック化し難い成形体を得られる樹脂組成物であり、同じ E V O H を用いたものと比較して上記の各特性が十分に改善されている。従って、本発明の樹脂組成物によれば、E V O H の種類を変更することなく、ブツの発生がより抑制され、得られる成形体等の耐熱耐光性及びマイクロプラスチック化耐性が高められる。このような効果が生じる理由は定かではないが、以下が推測される。所定量のアルミニウムイオン (B) が、E V O H (A) の末端に位置するカルボン酸類単位 (I) 及びラクトン環単位 (I I) と相互作用することで、安定な構造が形成される。これにより、溶融成形時のゲル化が抑制される結果、ブツの発生が抑制される。また、得られる成形体においても、上記の安定な構造が形成されている結果、耐熱耐光性に優れ且つ廃棄後マイクロプラスチック化し難くなっているものと推測される。

40

【 0 0 1 5 】

また、本発明の樹脂組成物は、所定量の酸化防止剤 (G) を含有した上で、E V O H (A) 1 g あたりのカルボン酸類単位 (I) 及びラクトン環単位 (I I) の合計含有量 (i + i i) は 1 4 μ m o l / g 以上 7 8 μ m o l / g 以下であり、且つ E V O H (A) 1 g あたりのアルミニウムイオン (B) の含有量 (b) は 0 . 0 0 2 μ m o l / g 以上 0 . 1 7 μ m o l / g 以下であることにより、耐酸化劣化性や耐熱耐光性に優れたものとなり、パイプ等を得た場合に長期間高温で使用した場合であっても、E V O H 層に酸化劣化によ

50

るクラックが発生しにくく、ガスバリア性も低下しにくい。この理由も定かではないが、酸化防止剤（G）の効果に加え、上述の所定量のアルミニウムイオン（B）がEVOH（A）の末端に位置するカルボン酸類単位（I）及びラクトン環単位（II）と相互作用することで形成される安定な構造が、耐酸化劣化性をも高めていると推測される。

【0016】

本発明の樹脂組成物は、EVOH（A）、アルミニウムイオン（B）及び酸化防止剤（G）以外の成分をさらに含有していてもよい。以下、本発明の樹脂組成物の各成分等について詳説する。

【0017】

（EVOH（A））

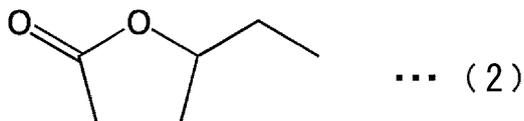
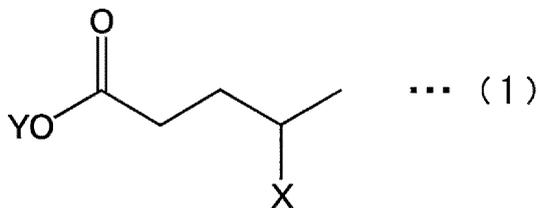
EVOH（A）は、エチレン単位とビニルアルコール単位とを有する共重合体である。EVOH（A）は、通常、エチレン-ビニルエステル共重合体のケン化反応で得られる。従って、EVOH（A）は、残存するビニルエステル単位をさらに有してよい。すなわち、EVOH（A）は、エチレン単位とビニルアルコール単位とを有し、任意の単量体単位としてのビニルエステル単位をさらに有する又は有さない共重合体である。エチレン-ビニルエステル共重合体の製造及びケン化は公知の方法により行うことができる。ビニルエステルとしては酢酸ビニルが代表的であるが、ギ酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、ピバリン酸ビニル及びパーサティック酸ビニル等のその他の脂肪酸ビニルエステルであってもよい。

【0018】

EVOH（A）の少なくとも一部は、重合体末端（主鎖末端）に位置するカルボン酸類単位（I）及びラクトン環単位（II）の少なくとも一方を有する。カルボン酸類単位（I）は、重合体末端に位置する構造単位であって、カルボキシ基を有する構造単位をいう。カルボン酸類単位（I）を末端カルボン酸類単位ともいう。カルボン酸類単位（I）が有するカルボキシ基の一部又は全部は、塩又はアニオン（ $-COO^-$ ）の状態で存在していてもよい。ラクトン環単位（II）は、重合体末端に位置する構造単位であって、ラクトン環を有する構造単位をいう。ラクトン環単位（II）を末端ラクトン環単位ともいう。ラクトン環の環員数は特に限定されず、例えば4～6員環であってよく、5員環が好ましい。カルボン酸類単位（I）は、例えば下記式（1）で表される構造単位であってよい。ラクトン環単位（II）は、例えば下記式（2）で表され構造単位であってよい。

【0019】

【化1】



【0020】

式（1）中、Xは、水素原子、ヒドロキシ基又はエステル化されたヒドロキシ基である。Yは、水素原子又は金属原子である。

【0021】

上記Xで表されるエステル化されたヒドロキシ基としては、 $-OCO-CH_3$ 、 $-OC$

10

20

30

40

50

O - C₂H₅等が挙げられる。

【0022】

上記Yで表される金属原子としては、ナトリウム等のアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属、アルミニウム等の典型元素である金属、遷移金属等が挙げられる。中でも、典型元素が好ましく、アルカリ金属、アルカリ土類金属及びアルミニウムが好ましい。Yがアルミニウムである場合、このアルミニウムは、アルミニウムイオン(B)に含まれる。Yが2価以上の金属原子である場合、1つのYに対して2以上のカルボキシラートアニオン(-COO⁻)が結合又は配位してよい。

【0023】

EVOH(A)1gあたりのカルボン酸類単位(I)及びラクトン環単位(II)の合計含有量(i + ii)、すなわちEVOH(A)1g中に存在するカルボン酸類単位(I)及びラクトン環単位(II)の合計量(物質質量:モル数)の下限は、14 μmol/gであり、18 μmol/gが好ましく、22 μmol/gがより好ましい。また、EVOH(A)のエチレン単位、ビニルアルコール単位及びビニルエステル単位の合計含有量に対するカルボン酸類単位(I)及びラクトン環単位(II)の合計含有量の下限は、0.10 mol%が好ましく、0.12 mol%がより好ましく、0.14 mol%がさらに好ましい。カルボン酸類単位(I)及びラクトン環単位(II)の合計含有量が上記下限以上であると、アルミニウムイオン(B)との相互作用が十分に生じ、特にマイクロプラスチック化耐性が向上する。

【0024】

一方、EVOH(A)1gあたりのカルボン酸類単位(I)及びラクトン環単位(II)の合計含有量(i + ii)の上限は、78 μmol/gであり、70 μmol/gが好ましく、60 μmol/gがより好ましく、50 μmol/gがさらに好ましく、40 μmol/gが特に好ましい。また、EVOH(A)のエチレン単位、ビニルアルコール単位及びビニルエステル単位の合計含有量に対するカルボン酸類単位(I)及びラクトン環単位(II)の合計含有量の上限は、0.4 mol%が好ましく、0.3 mol%がより好ましく、0.25 mol%がさらに好ましい。カルボン酸類単位(I)及びラクトン環単位(II)が多すぎる場合、熱安定性が低下する。具体的には、カルボン酸類単位(I)及びラクトン環単位(II)は、高温下でEVOH(A)のヒドロキシ基と反応して分岐を有する高重合度の重合体となり得る。このため、カルボン酸類単位(I)及びラクトン環単位(II)の含有量が多いと、EVOH(A)の熔融成形性を低下させる傾向がある。従って、カルボン酸類単位(I)及びラクトン環単位(II)の合計含有量が上記上限以下であると、熔融成形時のブツの発生を抑制できる。

【0025】

EVOH(A)のカルボン酸類単位(I)及びラクトン環単位(II)の合計含有量(i + ii)に対するラクトン環単位(II)の含有量(ii)の比率(ii / (i + ii)) : ラクトン環単位比率)の下限としては、例えば30 mol%であってもよいが、40 mol%が好ましく、50 mol%がより好ましい。ラクトン環単位比率(ii / (i + ii))が上記下限以上である場合、アルミニウムイオン(B)との効果的な相互作用が生じること等により、耐熱耐光性及びマイクロプラスチック化耐性がより高まる傾向にある。一方、このラクトン環単位比率(ii / (i + ii))の上限としては、例えば90 mol%であってもよく、80 mol%又は70 mol%であってもよい。

【0026】

EVOH(A)1gあたりのカルボン酸類単位(I)及びラクトン環単位(II)の合計含有量(i + ii)は、例えば重合開始剤の種類等の重合条件、乾燥雰囲気等の乾燥条件等によって調整される。分岐構造を有さないEVOH(A)においては、重合度が高いとカルボン酸類単位(I)及びラクトン環単位(II)の合計含有量(i + ii)は相対的に小さくなる傾向にあるが、この傾向に沿わない場合も多い。例えば、特許文献1に記載のように、エチレン-ビニルエステル共重合体又はEVOHに対して還元剤を接触させることでカルボン酸類単位(I)及びラクトン環単位(II)の合計含有量(i + ii)

10

20

30

40

50

を少なくできる。逆に、エチレン - ビニルエステル共重合体又はEVOHに対して酸化剤を接触させることや、酸化しやすい雰囲気下で乾燥させること等でカルボン酸類単位(I)及びラクトン環単位(II)の合計含有量($i + ii$)を増やすことも可能である。また、カルボン酸類単位(I)及びラクトン環単位(II)の合計含有量($i + ii$)に対するラクトン環単位(II)の含有量(ii)の比率($ii / (i + ii)$:ラクトン環単位比率)は、ケン化条件等によって調整できる。例えば、ケン化が促進する条件でケン化を行うと、ラクトン環単位比率($ii / (i + ii)$)が多くなる傾向にある。

【0027】

EVOH(A)の重合体末端に位置するカルボン酸類単位(I)及びラクトン環単位(II)の合計含有量($i + ii$)並びにラクトン環単位比率($ii / (i + ii)$)は、¹H-NMR測定で求められる。なお、発明者らは、測定の際に用いる溶媒の種類によって、上記測定結果が異なることを知見している。このため、上記測定は、水/メタノールの混合溶媒(質量比4/6、ただし試料が溶解しない場合は適宜質量比を変更する)を用いて行うものとする。具体的には、カルボン酸類単位(I)及びラクトン環単位(II)の合計含有量($i + ii$)並びにラクトン環単位比率($ii / (i + ii)$)は、後述する実施例に記載の方法によって測定された値とする。

10

【0028】

EVOH(A)のエチレン単位の含有量の下限は10mol%が好ましく、15mol%がより好ましく、20mol%がさらに好ましく、25mol%がよりさらに好ましいこともある。一方、EVOH(A)のエチレン単位の含有量の上限は60mol%が好ましく、55mol%がより好ましく、50mol%又は45mol%がさらに好ましいこともある。エチレン単位の含有量を上記下限以上とすることで、熱安定性、マイクロプラスチック化耐性等が向上する傾向にある。また、エチレン単位の含有量を上記下限以下とすることで、酸素バリア性等が向上する傾向にある。

20

【0029】

EVOH(A)のケン化度の下限は、90mol%が好ましく、95mol%がより好ましく、99mol%がさらに好ましく、99.6mol%が特に好ましい。EVOH(A)のケン化度を上記下限以上とすることで、熔融成形性、得られる成形体等におけるガスバリア性、耐熱耐光性、耐湿性等が良好となる傾向がある。また、ケン化度は100mol%以下であっても、99.97mol%以下であっても、99.94mol%以下であってよい。

30

【0030】

EVOH(A)は、本発明の効果を損なわない範囲で、カルボン酸類単位(I)、ラクトン環単位(II)、並びにエチレン、ビニルエステル及びこのケン化物以外の他の単量体由来の単位を有していてもよい。他の単量体由来の単位(カルボン酸類単位(I)、ラクトン環単位(II)、エチレン単位、ビニルエステル単位及びビニルアルコール単位以外の単位)のEVOH(A)の全構造単位に対する含有量は30mol%以下が好ましく、20mol%以下がより好ましく、10mol%以下がさらに好ましく、5mol%以下がよりさらに好ましく、1mol%以下が特に好ましい。また、EVOH(A)が上記他の単量体由来の単位を有する場合、その含有量は0.05mol%以上であっても、0.1mol%以上であってもよい。

40

【0031】

他の単量体としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸等の不飽和酸又はその無水物、塩、又はモノ若しくはジアルキルエステル; アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル; アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド; ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸等のオレフィンスルホン酸又はその塩; ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ(-メトキシ - エトキシ)シラン、 -メタクリルオキシプロピルメトキシシラン等のビニルシラン化合物; アルキルビニルエーテル類、ビニルケトン、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等が挙げられる。

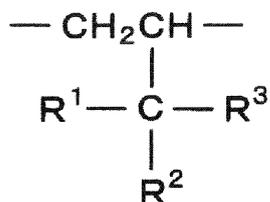
50

【 0 0 3 2 】

また、他の単量体由来の単位は、下記式 (I) で表される構造単位 (X)、下記式 (I I) で表される構造単位 (Y)、及び下記式 (I I I) で表される構造単位 (Z) の少なくともいずれか一種であってもよい。

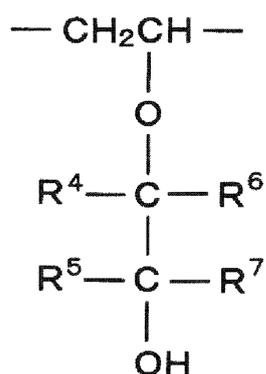
【 0 0 3 3 】

【 化 2 】



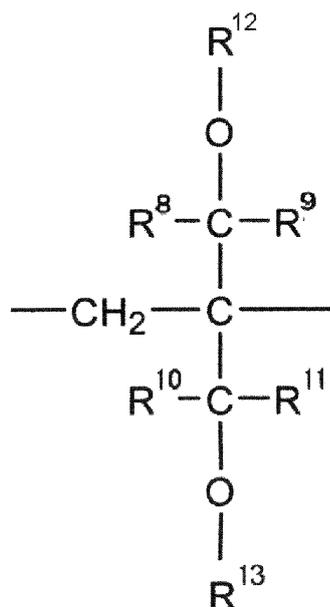
(I)

10



(II)

20



(III)

30

40

【 0 0 3 4 】

上記式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数3～10の脂環式炭化水素基、炭素数6～10の芳香族炭化水素基又は水酸基を表す。 R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの一対、 R^4 と R^5 、 R^6 と R^7 は結合していてもよい(但し、 R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの一対が共に水素原子の場合、及び R^4 と R^5 とが、又は R^6 と R^7 が、共に水素原子の場合は除く)。また、上記炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数3～10の

50

脂環式炭化水素基及び炭素数 6 ~ 10 の芳香族炭化水素基が有する水素原子の一部又は全部は、水酸基、アルコキシ基、カルボキシル基又はハロゲン原子で置換されていてもよい。上記式中、 $R^{1,2}$ 及び $R^{1,3}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ホルミル基又は炭素数 2 ~ 10 のアルカノイル基を表す。

【0035】

EVOH(A) が構造単位(X)、(Y)又は(Z)を有する場合、樹脂組成物の柔軟性及び加工特性が向上し、得られる成形体や多層構造体における延伸性及び熱成形性等が良好になる傾向がある。

【0036】

構造単位(X)、(Y)又は(Z)において、炭素数 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基としてはアルキル基、アルケニル基等が挙げられる。炭素数 3 ~ 10 の脂環式炭化水素基としてはシクロアルキル基、シクロアルケニル基等が挙げられる。炭素数 6 ~ 10 の芳香族炭化水素基としてはフェニル基等が挙げられる。

10

【0037】

構造単位(X)において、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して水素原子、メチル基、エチル基、水酸基、ヒドロキシメチル基及びヒドロキシアシル基が好ましく、中でも、得られる多層構造体等における延伸性及び熱成形性をさらに向上できる観点から、それぞれ独立して水素原子、メチル基、水酸基及びヒドロキシメチル基がより好ましい。

【0038】

EVOH(A)中に構造単位(X)を含有させる方法は特に限定されず、例えばエチレンとビニルエステルとの重合において、構造単位(X)に誘導される単量体を共重合させる方法等が挙げられる。構造単位(X)に誘導される単量体としては、例えばプロピレン、ブチレン、ペンテン、ヘキセン等のアルケン；3-ヒドロキシ-1-プロペン、3-アシロキシ-1-プロペン、3-アシロキシ-1-ブテン、3-ヒドロキシ-1-ブテン、4-ヒドロキシ-1-ブテン、4-アシロキシ-1-ブテン、3,4-ジアシロキシ-1-ブテン、3-アシロキシ-4-ヒドロキシ-1-ブテン、4-アシロキシ-3-ヒドロキシ-1-ブテン、3-アシロキシ-4-メチル-1-ブテン、4-アシロキシ-2-メチル-1-ブテン、4-アシロキシ-3-メチル-1-ブテン、3,4-ジアシロキシ-2-メチル-1-ブテン、4-ヒドロキシ-1-ペンテン、5-ヒドロキシ-1-ペンテン、4,5-ジヒドロキシ-1-ペンテン、4-アシロキシ-1-ペンテン、5-アシロキシ-1-ペンテン、4,5-ジアシロキシ-1-ペンテン、4-ヒドロキシ-3-メチル-1-ペンテン、5-ヒドロキシ-3-メチル-1-ペンテン、4,5-ジヒドロキシ-3-メチル-1-ペンテン、5,6-ジヒドロキシ-1-ヘキセン、4-ヒドロキシ-1-ヘキセン、5-ヒドロキシ-1-ヘキセン、6-ヒドロキシ-1-ヘキセン、4-アシロキシ-1-ヘキセン、5-アシロキシ-1-ヘキセン、6-アシロキシ-1-ヘキセン、5,6-ジアシロキシ-1-ヘキセン等の水酸基あるいはエステル基を有するアルケンが挙げられる。中でも、共重合反応性、及び得られる成形体及び多層構造体の加工性、ガスバリア性の観点からは、プロピレン、3-アシロキシ-1-プロペン、3-アシロキシ-1-ブテン、4-アシロキシ-1-ブテン、3,4-ジアシロキシ-1-ブテンが好ましい。なお、“アシロキシ”はアセトキシが好ましく、具体的には3-アセトキシ-1-プロペン、3-アセトキシ-1-ブテン、4-アセトキシ-1-ブテン及び3,4-ジアセトキシ-1-ブテンが好ましい。エステルを有するアルケンの場合は、ケン化反応の際に構造単位(X)に誘導される。

20

30

40

【0039】

構造単位(Y)において、 R^4 及び R^5 は共に水素原子であることが好ましい。特に R^4 及び R^5 が共に水素原子であり、上記 R^6 及び R^7 のうちの一方が炭素数 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基、他方が水素原子であることがより好ましい。脂肪族炭化水素基としてはアルキル基及びアルケニル基が好ましい。得られる成形体及び多層構造体におけるガスバリア性を特に重視する観点からは、 R^6 及び R^7 のうちの一方がメチル基又はエチル基、他方が水素原子であることがより好ましい。また上記 R^6 及び R^7 のうちの一方が $(CH_2)_n$

50

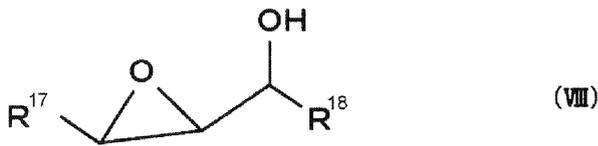
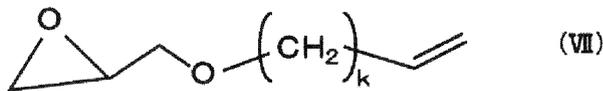
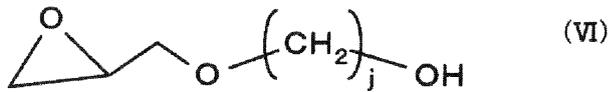
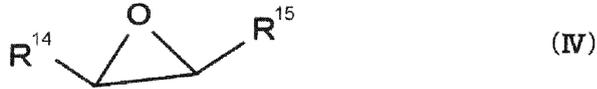
OHで表される置換基（但し、hは1～8の整数）、他方が水素原子であることがさらに好ましい。なお、hは1～4の整数であることが好ましく、1又は2がより好ましく、1がさらに好ましい。

【0040】

EVOH(A)中に構造単位(Y)を含有させる方法は特に限定されず、ケン化反応によって得られたEVOHに一価エポキシ化合物を反応させる方法等が用いられる。一価エポキシ化合物としては、下記式(IV)～(X)で示される化合物が好適に用いられる。

【0041】

【化3】



【0042】

上記式中、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷及びR¹⁸は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基（アルキル基、アルケニル基等）、炭素数3～10の脂環式炭化水素基（シクロアルキル基、シクロアルケニル基等）又は炭素数6～10の脂肪族炭化水素基（フェニル基等）を表す。また、i、j、k、p及びqは、それぞれ独立して1～8の整数を表す。ただし、R¹⁷が水素原子である場合、R¹⁸は水素原子以外の置換基を有する。

【0043】

式(IV)で表される一価エポキシ化合物としては、例えばエポキシエタン（エチレン

10

20

30

40

50

オキサイド)、エポキシプロパン、1,2-エポキシブタン、2,3-エポキシブタン、3-メチル-1,2-エポキシブタン、1,2-エポキシペンタン、3-メチル-1,2-エポキシペンタン、1,2-エポキシヘキサン、2,3-エポキシヘキサン、3,4-エポキシヘキサン、3-メチル-1,2-エポキシヘキサン、3-メチル-1,2-エポキシヘブタン、4-メチル-1,2-エポキシヘブタン、1,2-エポキシオクタン、2,3-エポキシオクタン、1,2-エポキシノナン、2,3-エポキシノナン、1,2-エポキシデカン、1,2-エポキシドデカン、エポキシエチルベンゼン、1-フェニル-1,2-エポキシプロパン、3-フェニル-1,2-エポキシプロパン等が挙げられる。式(V)で表される一価エポキシ化合物としては、各種アルキルグリシジルエーテル等が挙げられる。式(VI)で表される一価エポキシ化合物としては、各種アルキレングリコ-ルモノグリシジルエーテルが挙げられる。式(VII)で表される一価エポキシ化合物としては、各種アルケニルグリシジルエーテルが挙げられる。式(VIII)で表される一価エポキシ化合物としては、グリシドール等の各種エポキシアルカノールが挙げられる。式(IX)で表される一価エポキシ化合物としては、各種エポキシシクロアルカンが挙げられる。式(X)で表される一価エポキシ化合物としては、各種エポキシシクロアルケンが挙げられる。

10

【0044】

一価エポキシ化合物の中では炭素数が2~8のエポキシ化合物が好ましい。特に取り扱いの容易さ及び反応性の観点から、一価エポキシ化合物の炭素数は2~6がより好ましく、2~4がさらに好ましい。また、一価エポキシ化合物は式(IV)又は式(V)で表される化合物が特に好ましい。具体的には、EVOH(A)との反応性及び得られる多層構造体及び熱成形体の加工性、ガスバリア性等の観点からは、1,2-エポキシブタン、2,3-エポキシブタン、エポキシプロパン、エポキシエタン又はグリシド-ルが好ましく、中でもエポキシプロパン又はグリシド-ルがより好ましい。

20

【0045】

構造単位(Z)において、R⁸、R⁹、R¹⁰及びR¹¹は水素原子又は炭素数1~5の脂肪族炭化水素基が好ましく、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基又はn-ペンチル基が好ましい。

【0046】

EVOH(A)中に構造単位(Z)を含有させる方法については、特に限定されず、例えば、特開2014-034647号公報に記載の方法が挙げられる。

30

【0047】

EVOH(A)は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0048】

本発明の樹脂組成物におけるEVOH(A)の含有量の下限は例えば50質量%であってよいが、70質量%が好ましく、80質量%がより好ましく、90質量%がさらに好ましく、95質量%、97質量%又は99質量%がよりさらに好ましい場合もある。一方、EVOH(A)の含有量の上限は例えば99.9質量%であってよく、99質量%、95質量%又は90質量%であってよい。なお、EVOH(A)の含有量とは、乾燥状態の樹脂組成物における含有量(含有割合)をいう。以下、樹脂組成物を基準にした含有量について同様である。

40

【0049】

(アルミニウムイオン(B))

本発明の樹脂組成物に含有されるアルミニウムイオン(B)は、アニオンから解離した状態で存在していてもよく、アニオンと結合した塩の状態でも存在していてもよい。また、EVOH(A)やその他の任意成分が有する基等(例えば、カルボキシ基、水酸基等)に配位した状態で存在していてもよい。

【0050】

アルミニウムイオン(B)は、通常、塩に由来するものであるが、炭素数5以下の脂肪酸アルミニウム塩に由来するものが好ましい。すなわち、本発明の樹脂組成物を調製する

50

際に炭素数 5 以下の脂肪酸アルミニウム塩が用いられることが好ましい。換言すれば、本発明の樹脂組成物においては、アルミニウムイオン (B) を構成する成分として、炭素数 5 以下の脂肪酸アルミニウム塩が添加又は含有されていることが好ましい。炭素数が 5 以下の脂肪酸のアルミニウム塩は水への溶解性が比較的高い。このため、炭素数 5 以下の脂肪酸アルミニウム塩を製造工程で添加しても析出が生じ難く、異物の少ない外観に優れる樹脂組成物又は成形体が得られる。添加された炭素数 5 以下の脂肪酸アルミニウム塩は、アルミニウムイオン (B) と脂肪酸アニオンとが結合したままの塩の状態では樹脂組成物中に存在していてもよく、アルミニウムイオン (B) と脂肪酸アニオンとが解離した状態で樹脂組成物中に存在していてもよい。

【0051】

炭素数 5 以下の脂肪酸アルミニウム塩としては、ギ酸アルミニウム (トリギ酸アルミニウム等)、酢酸アルミニウム、プロピオン酸アルミニウム (トリプロピオン酸アルミニウム等)、酪酸アルミニウム (三酪酸アルミニウム等) 等が挙げられる。中でも、酢酸アルミニウム及びトリプロピオン酸アルミニウムの少なくとも一方を用いることが好ましい。ここで、酢酸アルミニウムは、塩基性酢酸アルミニウム、トリ酢酸アルミニウム等に代表される酢酸のアルミニウム塩の構造を有するものの総称である。溶媒への溶解性等の観点から、これらの中のいずれか 1 種又は 2 種以上が適宜使用される。

【0052】

その他、炭素数 6 以上の脂肪酸アルミニウム塩、脂肪酸アルミニウム塩以外のアルミニウム塩 (硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム等) 等を用いることもできる。

【0053】

本発明の樹脂組成物において、EVOH (A) 1 g あたりのアルミニウムイオン (B) の含有量 (b)、すなわち EVOH (A) の含有量 (質量) を基準としたアルミニウムイオン (B) の含有量 (物質質量: モル数) の下限は、 $0.002 \mu\text{mol/g}$ であり、 $0.005 \mu\text{mol/g}$ が好ましく、 $0.01 \mu\text{mol/g}$ 又は $0.015 \mu\text{mol/g}$ がより好ましい場合もある。一方、上記含有量 (b) の上限は、 $0.17 \mu\text{mol/g}$ であり、 $0.15 \mu\text{mol/g}$ が好ましく、 $0.10 \mu\text{mol/g}$ がより好ましく、 $0.05 \mu\text{mol/g}$ 又は $0.03 \mu\text{mol/g}$ がさらに好ましい場合もある。EVOH (A) 1 g あたりのアルミニウムイオン (B) の含有量 (b) を上記範囲内とすることで、ブツの発生抑制、耐熱耐光性及びマイクロプラスチック化耐性を十分に改善できる。特にこの含有量 (b) を比較的大きい範囲内とすることで、耐熱耐光性及びマイクロプラスチック化耐性が大きく改善される傾向にある。一方、この含有量 (b) を比較的小さい範囲内とすることで、ブツの発生抑制効果が高まる傾向にある。また、上記含有量 (b) を上記範囲とすることで、耐酸化劣化性等も向上する。

【0054】

EVOH (A) の重合体末端に位置するカルボン酸類単位 (I) 及びラクトン環単位 (II) の合計含有量 ($i + ii$) とアルミニウムイオン (B) の含有量 (b) との比率 ($(i + ii) / b$) の下限としては、180 が好ましく、300 がより好ましく、1,000 がより好ましい。一方、この比率 ($(i + ii) / b$) の上限としては、20,000 が好ましく、15,000 がより好ましく、10,000、8,000、6,000 又は 4,000 がさらに好ましい場合もある。比 ($(i + ii) / b$) を上記範囲内とすることで、ブツの発生抑制、耐熱耐光性及びマイクロプラスチック化耐性をより十分に改善できる。特にこの比 ($(i + ii) / b$) を比較的高い範囲とすることで、EVOH (A) との相互作用に寄与しない過剰なアルミニウムイオン (B) が少なくなること等により、ブツの発生抑制効果が高まる傾向にある。一方、比 ($(i + ii) / b$) を比較的低い範囲とすることで、耐熱耐光性及びマイクロプラスチック化耐性がより改善される傾向にある。また、上記比 ($(i + ii) / b$) を上記範囲とすることで、耐酸化劣化性等も向上する。

【0055】

本発明の樹脂組成物におけるアルミニウムイオン (B) の含有量の下限としては、例え

10

20

30

40

50

ば0.01ppmであってもよいが、0.05ppmが好ましく、0.1ppmがより好ましい場合もある。樹脂組成物全体におけるアルミニウムイオン(B)の含有量を上記下限以上とすることで、本発明の効果をより高められる。一方、この含有量の上限としては、4ppmが好ましく、3ppmがより好ましく、2ppm又は1ppmがさらに好ましい場合もある。樹脂組成物全体におけるアルミニウムイオン(B)の含有量を上記上限以下とすることで、過剰なアルミニウムイオン(B)に起因するブツの発生を抑制すること等ができる。

なお、本明細書において、「ppm」は質量基準の含有量(含有比率)を示す。

【0056】

(化合物(C))

本発明の樹脂組成物は、化合物(C)をさらに含有することが好ましい。化合物(C)は、桂皮酸類及び共役ポリエン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種である。該樹脂組成物がこのよう化合物(C)をさらに含有することで、ブツの発生抑制、耐熱耐光性及びマイクロプラスチック化耐性をより改善できる。この理由は定かではないが、アルミニウムイオン(B)がさらに化合物(C)とも相互作用することにより、耐熱性や耐光性が向上すること等が推測される。

【0057】

桂皮酸類としては、桂皮酸(シス-桂皮酸、トランス-桂皮酸、又はこれらの混合物)、並びに桂皮酸エステル及び桂皮酸塩等の桂皮酸誘導体が挙げられる。桂皮酸誘導体とは、桂皮酸を反応させて得られる化合物等を言う。桂皮酸エステルとしては、桂皮酸メチル、桂皮酸エチル等が挙げられる。桂皮酸塩としては、桂皮酸ナトリウム、桂皮酸マグネシウム、桂皮酸カルシウム等が挙げられる。中でも、桂皮酸類として桂皮酸、特に安定性と価格の観点からトランス-桂皮酸を用いることが好ましい。なお、桂皮酸を用いた場合、アルミニウムイオン(B)と共存すること等により、桂皮酸の一部又は全部が桂皮酸塩となってもよい。

【0058】

共役ポリエン化合物とは、炭素-炭素二重結合と炭素-炭素単結合が交互に繋がってなる構造を有し炭素-炭素二重結合の数が2個以上である、いわゆる共役二重結合を有する化合物である。この共役ポリエン化合物は、共役二重結合を2個有する共役ジエン、3個有する共役トリエン、又はそれ以上の数を有する共役ポリエンであってもよい。また、上記共役二重結合が互いに共役せずに1分子中に複数組あってもよい。例えば、桐油のように共役トリエン構造が同一分子内に3個ある化合物も上記共役ポリエン化合物に含まれる。

【0059】

共役ポリエン化合物の共役二重結合の数としては、7個以下が好ましい。共役二重結合の数が7個以下の共役ポリエン化合物を用いることで、着色が低減できる。

【0060】

共役ポリエン化合物は、共役二重結合に加えて、カルボキシ基及びその塩、水酸基、エステル基、カルボニル基、エーテル基、アミノ基、イミノ基、アミド基、シアノ基、ジアゾ基、ニトロ基、スルホン基及びその塩、スルホニル基、スルホキシド基、スルフィド基、チオール基、リン酸基及びその塩、フェニル基、ハロゲン原子、二重結合、三重結合等のその他の官能基を有していてもよい。

【0061】

共役ポリエン化合物としては、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-t-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

10

20

30

40

50

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、オシメン、フェランドレン、ミルセン、ファルネセン、ソルビン酸、ソルビン酸エステル、ソルビン酸塩等の共役ジエン化合物；

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、エリオステアリン酸、桐油、コレカルシフェロール、フルベン、トロボン等の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、レチノイン酸等の共役ポリエン化合物等が挙げられる。

10

【0062】

共役ポリエン化合物の分子量は、通常1,000以下であり、500以下が好ましく、300以下がより好ましい。共役ポリエン化合物の分子量が1,000以下であると、EVOH(A)中への共役ポリエン化合物の分散状態が向上し、熔融成形後の外観が向上する。

【0063】

共役ポリエン化合物としては、ソルビン酸、ソルビン酸エステル、ソルビン酸塩、ミルセン、及びこれらのうちの2以上の混合物が好ましく、ソルビン酸、ソルビン酸塩、及びこれらの混合物がより好ましい。ソルビン酸、ソルビン酸塩及びこれらの混合物は、高温での酸化劣化の抑制効果が高く、また食品添加剤としても広く工業的に使用されているため衛生性や入手性の観点からも好ましい。

20

【0064】

化合物(C)は、不飽和カルボン酸及びその塩であってもよい。このような化合物としては、桂皮酸、ソルビン酸、及びこれらの塩等が挙げられる。この不飽和カルボン酸の炭素数としては、4以上20以下が好ましく、6以上10以下がより好ましい。化合物(C)はアニオンの状態で存在していてもよい。

【0065】

本発明の樹脂組成物において、化合物(C)のEVOH(A)に対する含有量(c)の下限は、1ppmが好ましく、5ppmがより好ましく、10ppmがさらに好ましく、30ppmがよりさらに好ましい場合もある。化合物(C)の含有量(c)を上記下限以上とすることで、化合物(C)を含有させることの効果を特に十分に発揮できる。一方、この含有量(c)の上限は、EVOH(A)に対して1,000ppmが好ましく、500ppmがより好ましい場合もある。化合物(C)の含有量(c)が上記上限以下であると、ブツの発生をより低減させること等ができる。本発明の樹脂組成物全体に対する化合物(C)の含有量も上記範囲内が好ましい。なお、上記含有量(c)は、EVOH(A)1gあたりの化合物(C)の含有量(質量)であり、EVOH(A)の含有量(質量)に対する化合物(C)の含有量(質量)の比率である。

30

【0066】

(熱可塑性エラストマー(F))

本発明の樹脂組成物は、該樹脂組成物の耐屈曲性等を改善するため、さらに熱可塑性エラストマー(F)を含有しても良い。

40

【0067】

熱可塑性エラストマー(F)としては特に限定されず、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリスチレン系熱可塑性エラストマー、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー等を用いることができる。これらは、一種又は二種以上を組み合わせても良い。中でも、耐屈曲性を向上させる観点から、熱可塑性エラストマー(F)は、ポリスチレン系熱可塑性エラストマー及びポリオレフィン系熱可塑性エラストマーからなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

【0068】

50

熱可塑性エラストマー（F）は、変性熱可塑性エラストマーであることが好ましい。変性熱可塑性エラストマーとしては、不飽和カルボン酸又はその誘導体で変性されていることが好ましく、不飽和カルボン酸又はその誘導体としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノエチルエステル、マレイン酸ジエチルエステル、フマル酸モノメチルエステル等が挙げられる。中でも無水マレイン酸変性熱可塑性エラストマーであることがより好ましい。熱可塑性エラストマー（F）が変性熱可塑性エラストマーであると、EVOH（A）との相溶性が高まり、ガスバリア性、透明性、柔軟性及び剥離性がより向上するため好ましい。

【0069】

上記ポリエステル系熱可塑性エラストマー（以下、TPEEと称することがある）としては、分子中のハードセグメントとしてポリエステルを、ソフトセグメントとしてガラス転移温度（Tg）の低いポリエーテル又はポリエステルを備えるマルチブロックコポリマーが挙げられる。TPEEは、分子構造の違いによって以下のタイプに分けることができ、中でもポリエステル・ポリエーテル型TPEEとポリエステル・ポリエステル型TPEEが好ましい。

（1）ポリエステル・ポリエーテル型TPEE

一般には、ハードセグメントとして芳香族系結晶性ポリエステルを、ソフトセグメントとしてポリエーテルを用いた熱可塑性エラストマーである。

（2）ポリエステル・ポリエステル型TPEE

ハードセグメントとして芳香族系結晶性ポリエステルを、ソフトセグメントとして脂肪族系ポリエステルを用いた熱可塑性エラストマーである。

（3）液晶性TPEE

ハードセグメントとして剛直な液晶分子を、ソフトセグメントとして脂肪族系ポリエステルを用いた熱可塑性エラストマーである。

【0070】

上記ポリエステルセグメントとしては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸；1,4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸；コハク酸、アジピン酸等の脂肪族ジカルボン酸等のジカルボン酸成分と、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール等の脂肪族ジオール；シクロヘキサン-1,4-ジメタノール等の脂環式ジオール等のジオール成分とからなるポリエステルセグメントが挙げられる。上記ポリエーテルセグメントとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール等の脂肪族ポリエーテルセグメントが挙げられる。上記ポリエステル系熱可塑性エラストマーは変性ポリエステル系熱可塑性エラストマーであることが好ましく、無水マレイン酸変性ポリエステル系熱可塑性エラストマーであることがより好ましい。

【0071】

上記ポリスチレン系熱可塑性エラストマーとしては、特に限定されないが、通常、ハードセグメントとしてスチレンモノマー重合体ブロック（Hb）を、ソフトセグメントとして共役ジエン化合物重合体ブロック又はその水添ブロック（Sb）を備える。このスチレン系熱可塑性エラストマーの構造としては、Hb-Sbで表されるジブロック構造、Hb-Sb-Hb若しくはSb-Hb-Sbで表されるトリブロック構造、Hb-Sb-Hb-Sbで表されるテトラブロック構造、又はHbとSbとが計5個以上直鎖状に結合しているポリブロック構造であってもよい。

【0072】

上記スチレンモノマー重合体ブロック（Hb）に使用されるスチレン系モノマーとしては、特に限定されず、スチレン及びその誘導体等を挙げることができる。具体的には、スチレン、メチルスチレン、2-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-t-ブチルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル)スチレン、2,4,6-トリメチルスチレン、モノフルオロスチレン、ジフルオロスチレン、モノクロロスチレ

10

20

30

40

50

ン、ジクロロステレン、メトキシステレン、*t*-ブトキシステレン等のステレン類；1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン等のビニルナフタレン類等のビニル基含有芳香族化合物；インデン、アセナフチレン等のビニレン基含有芳香族化合物等が挙げられる。中でもステレンが好ましい。ステレン系モノマーは1種のみでも良く、2種以上であっても良い。

【0073】

上記共役ジエン化合物重合体ブロック又はその水添ブロック（Sb）に使用される共役ジエン化合物も、特に限定されず、例えば、ブタジエン、イソブレン、2,3-ジメチルブタジエン、ペンタジエン、ヘキサジエン等を挙げることができる。中でも、ブタジエンが好ましい。共役ジエン化合物は1種のみでも良く、2種以上であっても良い。さらに、他の共単量体、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、ステレンを共重合することもできる。また、共役ジエン化合物重合体ブロックは、部分的又は完全に水素添加されている水素添加体であっても良い。

10

【0074】

ポリステレン系熱可塑性エラストマーの具体例としては、ステレン-イソブレンジブロック共重合体（SI）、ステレン-ブタジエンジブロック共重合体（SB）、ステレン-イソブレン-ステレントリブロック共重合体（SIS）、ステレン-ブタジエン/イソブレン-ステレントリブロック共重合体（SB/IS）、及びステレン-ブタジエン-ステレントリブロック共重合体（SBS）並びにその水素添加体が挙げられる。中でも、ステレン-イソブレンジブロック共重合体の水素添加体（SEP）、ステレン-ブタジエンジブロック共重合体の水素添加体（SEB）、ステレン-イソブレン-ステレントリブロック共重合体の水素添加体（SEPS）、ステレン-ブタジエン/イソブレン-ステレントリブロック共重合体の水素添加体（SEEPS）、及びステレン-ブタジエン-ステレントリブロック共重合体の水素添加体（SEBS）からなる群から選択される少なくとも1種が好ましい。上記ポリステレン系熱可塑性エラストマーは変性ポリステレン系熱可塑性エラストマーであることが好ましく、無水マレイン酸変性ポリステレン系熱可塑性エラストマーであることがより好ましい。

20

【0075】

上記ポリオレフィン系熱可塑性エラストマーには、ハードセグメントとしてポリプロピレンやポリエチレン等のポリオレフィンブロックを、ソフトセグメントとしてエチレン-プロピレン-ジエン共重合体等のゴムブロックを備える熱可塑性エラストマー等が含まれる。なお、かかる熱可塑性エラストマーには、ブレンド型とインプラント化型がある。また、変性ポリオレフィン系熱可塑性エラストマーとしては、無水マレイン酸変性エチレン-ブテン-1共重合体、無水マレイン酸変性エチレン-プロピレン共重合体、ハロゲン化ブチル系ゴム、変性ポリプロピレン、変性ポリエチレン等を挙げることができる。上記ポリオレフィン系熱可塑性エラストマーは変性ポリオレフィン系熱可塑性エラストマーであることが好ましく、無水マレイン酸変性ポリオレフィン系熱可塑性エラストマーであることがより好ましい。

30

【0076】

本発明の樹脂組成物における熱可塑性エラストマー（F）のEVOH（A）に対する質量比（F/A）の下限は、5/95が好ましく、8/92がより好ましく、12/88がさらに好ましく、15/85又は25/75がさらに好ましい場合もある。質量比（F/A）を上記下限以上とすることで、耐屈曲性等を高めることができる。一方、この質量比（F/A）の上限としては、35/65が好ましく、30/70がより好ましく、25/75がさらに好ましい場合もある。質量比（F/A）を上記上限以下とすることで、ガスバリア性等をより高めることができる。

40

【0077】

（相分離構造）

本発明の樹脂組成物において、EVOH（A）のマトリックス中に熱可塑性エラストマー（F）の粒子が分散していることが好ましい。すなわち、本発明の樹脂組成物は、海島

50

構造を有し、海相が主にEVOH(A)からなり、島相が主に熱可塑性エラストマー(F)からなる海島構造であることが好ましい。このように、海相が主にEVOH(A)からなることで、ガスバリア性を保ちつつ、柔軟性が向上する。

【0078】

本発明の樹脂組成物が海島構造を有し、海相が主にEVOH(A)からなり、島相が主に熱可塑性エラストマー(F)からなる場合、透明性を向上させる観点から、熱可塑性エラストマー(F)からなる島相の平均粒子径は4.5 μ m以下が好ましく、3.5 μ m以下がより好ましく、3.0 μ m以下がさらに好ましく、2.5 μ m以下が特に好ましく、2.0 μ m以下が最も好ましい。熱可塑性エラストマー(F)の平均粒子径は0.1 μ m以上であってもよい。熱可塑性エラストマー(F)からなる島相の平均粒子径が上記範囲であると、ガスバリア性及び透明性を保ちつつ、柔軟性が向上し、さらに剥離性が向上するため好ましい。熱可塑性エラストマー(F)の平均粒子径は、混練強度の調整、及びEVOH(A)と熱可塑性エラストマー(F)の組成比により調整できる。

10

【0079】

本発明の樹脂組成物において、EVOH(A)と熱可塑性エラストマー(F)との屈折率差は0.05以下が好ましく、0.04以下がより好ましく、0.03以下がさらに好ましい。該屈折率差は、0.005以上であってもよい。該屈折率差が上記範囲であると、本発明の樹脂組成物の透明性がより良好になるため好ましい。

【0080】

(酸化防止剤(G))

本発明の樹脂組成物は、該樹脂組成物の酸化劣化等を改善するため、さらに酸化防止剤(G)を含有する。当該樹脂組成物が酸化防止剤をさらに含む場合、当該樹脂組成物から形成されるパイプ等の成形体のクラックの発生を抑制することができ、また、耐熱耐光性、マイクロプラスチック化耐性等も向上する傾向にある。

20

【0081】

酸化防止剤(G)は、酸化防止能を有する化合物である。酸化防止剤(G)の融点は必ずしも限定されるものではないが、170以下であることが好ましい。酸化防止剤(G)の融点が170以下である場合、溶融混合により樹脂組成物を製造する際に、押出機内で溶融し易くなる。このため、酸化防止剤(G)が樹脂組成物中に局在化して高濃度部分が着色することを抑制することができる。また、酸化防止剤(G)の融点は、50以上が好ましく、100以上がより好ましい場合もある。酸化防止剤(G)の融点が50以上である場合、得られた成形体(パイプ等)の表面に酸化防止剤がブリードアウトして外観が不良となることを抑制することができる。

30

【0082】

酸化防止剤(G)の分子量は300以上であることが好ましい。酸化防止剤(G)の分子量が300以上である場合、本発明の樹脂組成物から成形体を得た際に、表面に酸化防止剤がブリードアウトして成形体の外観が不良となることを抑制でき、また、樹脂組成物の熱安定性も高まる。上記分子量は400以上がより好ましく、500以上が特に好ましい。一方、酸化防止剤(G)の分子量の上限は特に限定されないが、分散性の観点から、8000以下が好ましく、6000以下がより好ましく、4000以下がさらに好ましく、2000以下が特に好ましい。

40

【0083】

酸化防止剤(G)としては、ヒンダードフェノール基を有する化合物が好適に用いられる。ヒンダードフェノール基を有する化合物は、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があり、酸化防止剤として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ものである。

【0084】

ヒンダードフェノール基を有する化合物としては、通常市販されているものを用いることができ、例えば、以下の製品が挙げられる。

(1) BASF社製「IRGANOX 1010」：融点110 - 125、分子量11

50

78、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〕

(2) BASF社製「IRGANOX 1076」：融点50-55、分子量531、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

(3) BASF社製「IRGANOX 1098」：融点156-161、分子量637、N,N'-(ヘキサ-1,6-ジイル)ビス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド〕

(4) BASF社製「IRGANOX 245」：融点76-79、分子量587、トリエチレングリコール-ビス〔3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕

(5) BASF社製「IRGANOX 259」：融点104-108、分子量639、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〕

(6) 住友化学工業株式会社製「Sumilizer MDP-s」：融点約128、分子量341、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)

(7) 住友化学工業株式会社製「Sumilizer GM」：融点約128、分子量395、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

(8) 住友化学工業株式会社製「Sumilizer GA-80」：融点約110、分子量741、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

【0085】

酸化防止剤(G)として、ヒンダードアミン基を有する化合物も好適に用いられる。ヒンダードアミン基を有する化合物は、酸化防止剤(G)として樹脂組成物に配合した場合、EVOH(A)の熱劣化を防止するのみにとどまらず、EVOH(A)の熱分解により生成するアルデヒドを捕捉する効果もあり、分解ガスの発生を低減することで成形時のボイドあるいは気泡の発生を抑制することができる。また、アルデヒドを捕捉する事により、本発明の樹脂組成物を食品包装容器として用いた際に、アルデヒドによる臭気が内容物の味覚を損ねる点も改善される。

【0086】

ヒンダードアミン基を有する化合物として好ましいものは、ピペリジン誘導体であり、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い。その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挙げられる。

【0087】

また、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。

【0088】

ヒンダードアミン基を有する化合物としては、通常市販されているものを用いることができ、例えば、以下の製品を挙げることができる。

(9) BASF社製「TINUVIN 770」：融点81-85、分子量481、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート

(10) BASF社製「TINUVIN 765」：液状化合物、分子量509、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)

(11) BASF社製「TINUVIN 622LD」：融点55-70、分子量3100-4000、コハク酸ジメチル・1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-

10

20

30

40

50

2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン重縮合物

(12) BASF社製「CHIMASSORB 119FL」：融点130 - 140、分子量2000以上、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

(13) BASF社製「CHIMASSORB 944LD」：融点100 - 135、分子量2000 - 3100、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〕

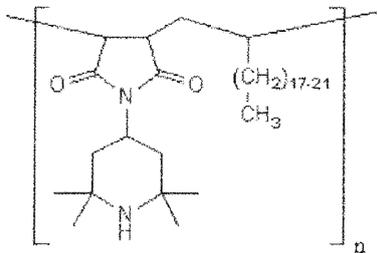
(14) BASF社製「TINUVIN 144」：融点146 - 150、分子量685、ビス(1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル)〔〔3, 5 - ビス(1, 1 - ジメチルエチル) - 4 - ヒドキシフェニル〕メチル〕ブチルマロネート

(15) BASF社製「UVINUL 4050H」：融点157、分子量450、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〕

(16) BASF社製「UVINUL 5050H」：融点104 - 112、分子量約3500、下記構造式を有する化合物

【0089】

【化4】



【0090】

これらのヒンダードフェノール基又はヒンダードアミン基を有する化合物は単独で使用しても、また、2種以上を併用してもよい。

【0091】

酸化防止剤(G)のEVOH(A)に対する含有量(g)の下限は、0.01質量%であり、0.1質量%が好ましく、0.3質量%がより好ましい。酸化防止剤(G)の含有量(g)の上限は、5質量%であり、3質量%が好ましく、1質量%がより好ましい。酸化防止剤(G)の含有量(g)が上記範囲であると、酸化防止剤(G)が良好に分散し、本発明の樹脂組成物から成形体を得た場合に外観に優れ、かつ良好な耐酸化劣化性、耐熱性等を発揮できる傾向にある。

【0092】

(その他の成分)

本発明の樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、EVOH(A)及び熱可塑性エラストマー(F)以外の樹脂、アルミニウムイオン(B)以外の金属イオン、酸(化合物(C)に該当するものを除く)、ホウ素化合物、可塑剤、フィラー、ブロッキング防止剤、滑剤、安定剤、界面活性剤、色剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、乾燥剤、架橋剤、補強材等、他の成分を有していてもよい。中でも、熱安定性や他樹脂との接着性の観点から、アルミニウムイオン(B)以外の金属イオン、酸(化合物(C)に該当するものを除く)並びにホウ素化合物のうち一種又は二種以上を含むことが好ましい。

【0093】

アルミニウムイオン（B）以外の金属イオンとしては、本発明の樹脂組成物を積層体（多層構造体）として用いる場合に層間接着性をより高められることから、アルカリ金属イオンが好ましい。これらの金属イオンは、塩の状態が存在してよい。

【0094】

本発明の樹脂組成物がかかる金属イオンを含む場合、その含有量は樹脂組成物に対して1 ppm以上が好ましく、5 ppm以上がより好ましく、10 ppm以上がさらに好ましく、20 ppm以上がよりさらに好ましく、40 ppm以上が特に好ましい。またアルミニウムイオン（B）以外の金属イオンの含有量は、樹脂組成物に対して3,000 ppm以下が好ましく、1,000 ppm以下がより好ましく、500 ppm以下がさらに好ましく、300 ppm以下が特に好ましい。アルミニウムイオン（B）以外の金属イオンの含有量が上記範囲にあると、前記積層体の層間接着性を良好に保ちつつ、該積層体を回収してリサイクルを行った際の熱安定性が良好となる傾向になる。

10

【0095】

酸（化合物（C）に該当するものを除く）としては、カルボン酸又はリン酸が熔融成形時の熱安定性を高める観点から好ましい。カルボン酸としては、ギ酸、酢酸、酪酸、乳酸等が挙げられる。カルボン酸としては、炭素数4以下のカルボン酸又は飽和カルボン酸が好ましく、酢酸がより好ましい。酸は、塩又はアニオンの状態で存在していてもよい。

【0096】

本発明の樹脂組成物がカルボン酸を含む場合、カルボン酸の含有量は樹脂組成物に対し1 ppm以上が好ましく、10 ppm以上がより好ましく、50 ppm以上がさらに好ましい。また、カルボン酸の含有量は10,000 ppm以下が好ましく、1,000 ppm以下がより好ましく、500 ppm以下がさらに好ましい。本発明の樹脂組成物がリン酸を含む場合、リン酸の含有量は樹脂組成物に対し、リン酸根換算で、1 ppm以上が好ましく、10 ppm以上がより好ましく、30 ppm以上がさらに好ましい。また、リン酸化合物の含有量は10,000 ppm以下が好ましく、1,000 ppm以下がより好ましく、300 ppm以下がさらに好ましい。本発明の樹脂組成物がカルボン酸又はリン酸を上記範囲内で含むと、熔融成形時の熱安定性が良好になる傾向にある。

20

【0097】

ホウ素化合物としては、ホウ酸、ホウ酸エステル、ホウ酸塩、水素化ホウ素が挙げられる。

30

【0098】

本発明の樹脂組成物がホウ素化合物を含む場合、ホウ素化合物の含有量は樹脂組成物又はEVOH（A）に対し1 ppm以上が好ましく、10 ppm以上がより好ましい。また、ホウ素化合物の含有量は、2,000 ppm以下が好ましく、1000 ppm以下がより好ましい。本発明の樹脂組成物がホウ素化合物を上記範囲内で含むと、熔融成形時の熱安定性が良好になる傾向にある。

【0099】

これらの各成分を本発明の樹脂組成物に含有させる方法は特に限定されず、従来公知の方法により行うことができる。

【0100】

本発明の樹脂組成物におけるEVOH（A）、アルミニウムイオン（B）、化合物（C）、熱可塑性エラストマー（F）、酸化防止剤（G）、アルミニウムイオン（B）以外の金属イオン、酸（化合物（C）に該当するものを除く）及びホウ素化合物以外の成分の含有量の上限は10質量%が好ましいことがあり、1質量%、0.1質量%、0.01質量%又は0.001質量%が好ましいこともある。

40

【0101】

（メルトフローレート）

本発明の樹脂組成物の温度210、荷重2,160 gにおけるメルトフローレートの下限としては、1.0 g / 10分が好ましく、2.0 g / 10分がより好ましい。一方、このメルトフローレートの上限としては、30 g / 10分が好ましく、20 g / 10分が

50

より好ましく、10g/10分がさらに好ましい。本発明の樹脂組成物のメルトフローレートが上記範囲内であると、熔融成形性や加工性等が良好となる。

【0102】

(樹脂組成物の製造方法)

本発明の樹脂組成物の製造方法としては、EVOH(A)とアルミニウムイオン(B)とを含む樹脂組成物を製造した後、この樹脂組成物と酸化防止剤(G)とを混合する方法、EVOH(A)、アルミニウムイオン(B)及び酸化防止剤(G)を一括して混合する方法などが挙げられる。

【0103】

EVOH(A)とアルミニウムイオン(B)とを含む樹脂組成物を製造する方法としては、例えば1)含水率20~80質量%のEVOH(A)の多孔性析出物を、アルミニウム塩等を含有する水分散液と接触させて、EVOH(A)にアルミニウム塩等を含有させてから乾燥する方法、2)EVOH(A)の均一溶液(水/アルコール溶液等)にアルミニウム塩等を含有させた後、凝固液中にストランド状に押し出し、次いで得られたストランドを切断してペレットとして、さらに乾燥処理をする方法、3)EVOH(A)とアルミニウム塩等を一括してドライブレンドする方法、4)EVOH(A)とアルミニウム塩等を一括してドライブレンドしてから押出機等で熔融混練する方法、5)EVOH(A)の製造時においてエチレン-ビニルエステル共重合体を得た後に、アルミニウム塩等を添加する方法等が挙げられる。本発明の効果をより顕著に得るには、1)、2)及び5)の方法がアルミニウムイオン(B)の分散性に優れることから好ましい。

10

20

【0104】

上記1)及び2)の方法においては、アルミニウム塩等が添加された後、また、5)の方法においては、エチレン-ビニルエステル共重合体を得た後、ケン化工程、洗浄工程を経た後、通常、乾燥が行われる。かかる乾燥方法としては、種々の乾燥方法を採用できる。例えば、実質的にペレット状の樹脂組成物が、機械的に又は熱風により攪拌分散されながら行われる流動乾燥や、実質的にペレット状の樹脂組成物が、攪拌、分散等の動的な作用を与えられずに行われる静置乾燥が挙げられる。流動乾燥を行うための乾燥器としては、円筒・溝型攪拌乾燥器、円管乾燥器、回転乾燥器、流動層乾燥器、振動流動層乾燥器、円錐回転型乾燥器等が挙げられる。静置乾燥を行うための乾燥器としては、材料静置型としては回分式箱型乾燥器が、材料移送型としてはバンド乾燥器、トンネル乾燥器、豎型乾燥器等を挙げられる。流動乾燥と静置乾燥を組み合わせて行ってもよい。

30

【0105】

乾燥処理時に用いられる加熱ガスとしては、空気又は不活性ガス(窒素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガス等)が用いられ、該加熱ガスの温度としては、40~150が、生産性とEVOH(A)の熱劣化抑制の点で好ましい。乾燥処理の時間としては、樹脂組成物の含水量やその処理量にもよるが、通常は15分~72時間程度が、生産性とEVOH(A)の熱劣化防止の点で好ましい。

【0106】

また、上記4)の方法としては、例えば単軸又は二軸の押出成形機等で熔融混練する方法がある。熔融混練温度は、通常150~300、好ましくは170~250である。

40

【0107】

EVOH(A)及びアルミニウムイオン(B)を含む樹脂組成物と、酸化防止剤(G)とを混合する方法としては、熔融混練等の公知の方法によって行うことができる。この際、さらに他の成分を加えて熔融混練等してもよい。EVOH(A)、アルミニウムイオン(B)及び酸化防止剤(G)を一括して混合する方法としては、上記混合物を製造する3)、4)又は5)の方法において、アルミニウム塩と共に、酸化防止剤(G)をドライブレンド又は添加する方法が挙げられる。この際、同様に、さらに他の成分をドライブレンド又は添加してもよい。

【0108】

本発明の樹脂組成物は、ペレット、粉末等の任意の形態に加工し、成形材料として使用

50

でき、通常、乾燥状態である。本発明の樹脂組成物の全固形分に対する水の含有割合の上限は1質量%が好ましいことがあり、0.1質量%又は0.01質量%がより好ましいことがある。本発明の樹脂組成物が乾燥状態であると、良好な溶融成形性等を發揮できる。

【0109】

<成形体>

本発明の樹脂組成物は、溶融成形等により、フィルム、シート、チューブ、袋、容器等の成形体に成形できる。すなわち、本発明の成形体は、本発明の樹脂組成物から成形される成形体である。本発明の成形体は、本発明の樹脂組成物のみから形成されていてもよく、他の材料から形成された部分を有していてもよい。例えば後述する積層体（多層構造体）も、成形体の一形態である。

10

【0110】

本発明の成形体は、溶融成形時のブツの発生が抑制され、十分な耐熱耐光性を有し且つ廃棄後にマイクロプラスチック化し難く、同じEVOHを用いたものと比較して上記の各特性が十分に改善されている。また、本発明の成形体は、長期間高温で使用した場合であっても、EVOH層に酸化劣化によるクラックが発生しにくい。このため、本発明の樹脂組成物は溶融成形材料として特に有用である。

【0111】

本発明の樹脂組成物を溶融成形する方法としては、例えば押出成形、キャスト成形、インフレーション押出成形、ブロー成形、溶融紡糸、射出成形、射出ブロー成形等が挙げられる。溶融成形温度はEVOH(A)の融点等により異なるが、150~270程度が好ましい。これらの成形体は再使用の目的で粉碎し再度成形することも可能である。また、フィルム、シート等を一軸又は二軸延伸することも可能である。

20

【0112】

<積層体（多層構造体）>

本発明の積層体は、本発明の樹脂組成物からなる層を少なくとも一層有する。該積層体は、通常、本発明の樹脂組成物からなる層と、他の成分からなる層とを有する。本発明の積層体の層数の下限は例えば2であり、3であってよく、4であってよい。この層数の上限は例えば1,000であり、100であってよく、20であってよい。

【0113】

上記他の成分からなる層としては、例えば、EVOH(A)以外の他の熱可塑性樹脂、紙、織布、不織布、金属綿糸、木質面、金属等からなる層が挙げられ、中でも他の熱可塑性樹脂層が好ましい。本発明の積層体の層構造は特に限定されず、本発明の樹脂組成物からなる層をE、接着層をAd、他の熱可塑性樹脂から得られる層をTで表わす場合、T/E/T、E/Ad/T、T/Ad/E/Ad/T等の構造が挙げられる。これらの各層は単層であっても多層であってもよい。

30

【0114】

本発明の積層体を製造する方法は特に限定されず、例えば本発明の樹脂組成物から得られる成形体（フィルム、シート等）に熱可塑性樹脂を溶融押出する方法、本発明の樹脂組成物と他の熱可塑性樹脂とを共押出する方法、本発明の樹脂組成物と他の熱可塑性樹脂とを共射出する方法、本発明の樹脂組成物から得られるバリア層と他の熱可塑性樹脂層とをイソシアネート化合物、ポリエステル系化合物等の公知の接着剤を用いてラミネートする方法等が挙げられる。

40

【0115】

上記の他の熱可塑性樹脂としては、直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、ポリプロピレン、プロピレン-オレフィン（炭素数4~20のオレフィン）共重合体、ポリブテン、ポリペンテン等のオレフィンの単独又はその共重合体；ポリエチレンテレフタレート等のポリエステルポリエステルエラストマー、ナイロン-6、ナイロン-66等のポリアミド、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル系樹脂、ビニルエステル系樹脂、ポリウレタンエラストマー、ポリカ

50

ーボネート、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン等が挙げられる。中でも、ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリアミド、ポリスチレン及びポリエステルが好ましく用いられる。

【0116】

上記接着層としては、本発明の樹脂組成物の層及び他の熱可塑性樹脂の層との接着性を有していればよく、カルボン酸変性ポリオレフィンを含む接着性樹脂が好ましい。カルボン酸変性ポリオレフィンとしては、オレフィン系重合体にエチレン性不飽和カルボン酸、そのエステル又はその無水物を化学的に結合させて得られるカルボキシル基を含む変性オレフィン系重合体が好適に用いられる。ここでオレフィン系重合体とは、ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリオレフィン、オレフィンと他のモノマーとの共重合体を意味する。中でも、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチルエステル共重合体が好ましく、直鎖状低密度ポリエチレン及びエチレン-酢酸ビニル共重合体が特に好ましい。

10

【0117】

本発明の積層体が、多層のフィルム又はシートである場合、平均厚さは特に限定されず、下限は例えば1 μ m、5 μ m又は10 μ mであってよい。一方、平均厚さの上限は例えば3mm、1mm、300 μ m又は100 μ mであってよい。当該積層体の形状は積層構造を有するものであれば特に限定されるものではない。後述する多層の熱成形容器、多層のブロー成形容器、多層のパイプ、蒸着フィルム等も当該積層体の形態に含まれる。

【0118】

本発明の成形体及び積層体は、溶融成形時のブツの発生が抑制され、十分な耐熱耐光性を有し且つ廃棄後にマイクロプラスチック化し難く、同じEVOHを用いたものと比較して上記の各特性が十分に改善されている。また、長期間高温で使用した場合であっても、EVOH層に酸化劣化によるクラックが発生しにくい。このため、屋外で使用される日用品、包装材、機械部品等に好適である。上記成形体等の特徴が特に効果的に発揮される用途の例としては、飲食品用包装材、容器用パッキング材、フィルム、農業用フィルム、ジオメンブレン、医療用輸液バッグ材、高圧タンク材、ガソリンタンク材、燃料容器、タイヤ用チューブ材、靴用クッション材、バッグインボックス用内袋材、有機液体貯蔵用タンク材、パイプ（有機液体輸送用パイプ材、暖房用温水パイプ材（床暖房用温水パイプ材等）等）、樹脂製壁紙、植物培地等が挙げられる。特に、屋外で使用され、熱や光による劣化が生じ易い、フィルム、パイプ、農業用フィルム、植物培地及びジオメンブレンとして、本発明の成形体及び積層体が好適に用いられる。

20

30

【0119】

<パイプ>

本発明のパイプは、本発明の樹脂組成物からなる層を有する。当該パイプは、溶融成形時のブツの発生が抑制されており、十分な耐熱耐光性を有し且つ廃棄後にマイクロプラスチック化し難く、同じEVOHを用いたものと比較して上記の各特性が十分に改善されている。

【0120】

また、当該パイプが有する本発明の樹脂組成物からなる層においては、この樹脂組成物が所定量のアルミニウムイオン（B）及び酸化防止剤（G）を含む。これにより、耐熱性、耐酸化劣化性等が特に高まることなどによって、クラックの発生等が抑制され、長期間使用することなどが可能となる。

40

【0121】

当該パイプは、単層パイプであってもよく、多層パイプであってもよい。当該パイプが多層パイプである場合、この層構造は、上述した本発明の積層体と同様の層構造の例を挙げることができる。例えば、当該多層パイプの層構造は、本発明の樹脂組成物からなる層をE、接着層をAd、他の熱可塑性樹脂から得られる層をTで表わす場合、T/E/T、E/Ad/T、T/Ad/E/Ad/T等の構造が挙げられる。これらの各層は単層であっても多層であってもよい。接着層及び他の熱可塑性樹脂から得られる層に用いられる樹

50

脂の具体例としては、本発明の積層体におけるこれらの層に用いられる樹脂と同様のものが挙げられる。また、当該パイプの製造方法も特に限定されず、本発明の樹脂組成物を溶解成形する方法として例示した各種成形方法を採用することができる。

【0122】

当該パイプの用途は特に限定されず、例えば温水循環用パイプ、断熱多層パイプ、燃料用パイプ、ガス用パイプ等として使用することができる。

【0123】

本発明のパイプが多層パイプであり、この多層パイプが温水循環用パイプとして用いられる場合には、上記樹脂組成物からなる層を最外層とするT/A d / Eの3層構成が一般的に採用される。これは、既存の架橋ポリオレフィンなど単層パイプの製造ラインに、本発明の樹脂組成物と接着性樹脂の共押出コーティング設備を付加する事により、容易に多層パイプの製造ラインに転用でき、実際に多くのパイプメーカーがこの構成を採用しているためである。

10

【0124】

本発明の樹脂組成物からなる層の両側にポリオレフィン層などを設けて、該樹脂組成物層を中間層として使用することは、該樹脂組成物層の傷付き防止などに有効である。しかしながら、多層パイプを床暖房パイプなどの温水循環用パイプとして用いる場合には、通常床下に埋設されるため、物理的な衝撃による本発明の樹脂組成物からなる層の傷付きなどのリスクは比較的小さいため、むしろガスバリア性の観点から、該樹脂組成物層を最外層に配することが望ましい。EVOH(A)のガスバリア性は大きな湿度依存性を示し、高湿度条件下ではバリア性が低下する事から、本発明の樹脂組成物からなる層を最外層に配することにより、主としてEVOH(A)から構成される本発明の樹脂組成物からなる層が水と接触するパイプ内表面より最も遠い場所に位置することとなり、多層パイプのバリア性能面からは最も有利な層構成となる。一方で、一般的にEVOH層を最外層に配する場合、空気と直接接触するため、酸化劣化の影響を受けやすい。このような環境下において、高温下でも酸化劣化しにくい本発明の樹脂組成物からなる層を最外層に配することにより、良好なバリア性を有しつつ酸化劣化によるクラックの発生を低減した多層パイプを提供するという本発明の効果がより有効に発揮される。

20

【0125】

また、本発明のパイプが地域冷暖房などの断熱多層パイプに用いられる場合には、上記樹脂組成物からなる層を熱可塑性樹脂層より内側に配するT/A d / Eの3層構成（以下、積層体1と略称することがある）、もしくは該樹脂組成物層の傷付き防止の観点からT/A d / E / A d / Tの5層構成（以下、積層体2と略称することがある）を有することが好ましい。

30

【0126】

地域冷暖房などの断熱多層パイプの構成は特に限定されないが、例えば、内側から、内管、内管の周りを覆う断熱発泡体層、そして外層として本発明の樹脂組成物からなる層を有する上記積層体1又は2の順で配置されることが好ましい。

【0127】

内管に使われるパイプの種類（素材）、形状及び大きさは、ガスや液体などの熱媒体を輸送できるものであれば特に限定はなく、熱媒体の種類や、配管材の用途及び使用形態等に応じて適宜選択することができる。具体的には、鋼、ステンレス、アルミニウム等の金属、ポリオレフィン（ポリエチレン、架橋ポリエチレン（PEX）、ポリプロピレン、ポリ1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテンなど）、及び本発明の樹脂組成物からなる層を有する上記積層体1又は2などが挙げられ、これらの中でも架橋ポリエチレン（PEX）が好適に用いられる。

40

【0128】

断熱発泡体層を構成する断熱発泡体には、ポリウレタンフォーム、ポリエチレンフォーム、ポリスチレンフォーム、フェノールフォーム、ポリイソシアヌレートフォームを用いることができ、断熱性能向上の観点から、ポリウレタンフォームが好適に用いられる。

50

【 0 1 2 9 】

断熱発泡体の発泡剤としてはフロンガス、各種代替フロン、水、塩化炭化水素、炭化水素、二酸化炭素等が用いられるが、発泡効果、環境への影響の観点から炭化水素、具体的にはn-ペンタン、シクロペンタンが好適に用いられる。

【 0 1 3 0 】

断熱多層パイプの製造方法としては、例えば、熱媒体を輸送する内管を、パイプ状の外層の中に入れて内管をスペーサーで固定し二重管とした後、内管と外層の間隙部に各種発泡体原液を注入し、発泡及び固化させる方法が挙げられる。上記スペーサーの素材は特に限定されないが、スペーサーによる内管及び外層への傷を減らすため、ポリエチレン又はポリウレタンであることが好ましい。

【 0 1 3 1 】

本発明のパイプが燃料用パイプに用いられる場合には、本発明の樹脂組成物からなる層は、熱可塑性エラストマー(F)をさらに含有することがより好ましい。熱可塑性エラストマー(F)を含有することにより、パイプの耐クラック性等がより高まる。

【 0 1 3 2 】

燃料用パイプに用いられる場合には、最内側層は導電性であるように形成される。そのために、最内側層の熱可塑性樹脂に、それ自体は知られている導電性添加物、例えば、カーボンブラックまたはグラファイト繊維が混合される。

【 0 1 3 3 】

<パイプ等の製造方法>

以下、パイプの一例として多層パイプの製造方法について説明するが、この製造方法の一部又は全部は他の成形体(フィルム、シート等)の製造方法にも適用することができる。多層パイプは、上述のように架橋ポリオレフィンなどの単層パイプの上に本発明の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。単層パイプ上に本発明の樹脂組成物と接着性樹脂の共押出コーティングを実施する際は、単純に単層パイプ上に本発明の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良いが、単層パイプとコート層の間の接着力が不十分な場合があり、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。その対策としては、コート前にコートするパイプの表面をフレーム処理及び/又はコロナ放電処理することが有効である。

【 0 1 3 4 】

多層パイプを製造するためのその他の多層成形方法としては、樹脂層の種類に対応する数の押出機を使用し、この押出機内で溶融された樹脂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実施する方法が挙げられる。また、ドライラミネーションなどの多層成形方法も採用され得る。

【 0 1 3 5 】

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含むとよい。すなわち、溶融成形後、本発明の樹脂組成物からなる層が固化する前に10~70の水で冷却することにより、該樹脂組成物層を固化させることが望ましい。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、屈曲部の本発明の樹脂組成物からなる層に歪みによるクラックが生じやすい。歪みによるクラックが生じやすくなる原因の詳細は明らかでないが、成形物中の残留応力が影響しているものと推測される。この観点から、冷却水の温度は15以上がより好ましく、20以上がさらに好ましい。一方、冷却水の温度が高すぎても、二次加工の際に屈曲部の本発明の樹脂組成物からなる層に歪みによるクラックを生じやすい。この原因の詳細も十分に解明されていないが、本発明の樹脂組成物からなる層の結晶化度が大きくなりすぎるためと推定される。この観点より冷却水の温度は60以下がより好ましく、50以下がさらに好ましい。

【 0 1 3 6 】

上記の方法で得られた多層パイプを二次加工することにより、各種成形体を得ることができる。二次加工法としては、特に限定されず、公知の二次加工法を適宜用いることができるが、例えば、多層パイプを80~160に加熱した後所望の形に変形させた状態で

10

20

30

40

50

、1分～2時間固定することにより加工する方法が挙げられる。

【0137】

また、本発明のパイプが単層パイプである場合も、本発明の樹脂組成物を溶融成形する方法として上述した公知の成形方法により製造することができる。

【実施例】

【0138】

以下、本発明を実施例等で具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。なお、測定、算出及び評価の方法はそれぞれ以下の方法に従った。

【0139】

< EVOHの一次構造の定量 (NMR法) 測定条件 >

10

装置名：日本電子製 超伝導核磁気共鳴装置 ECZ - 600

観測周波数：600 MHz (1H)

(1) 溶媒：重ジメチルスルホキシド (DMSO - d₆) ポリマー濃度：5質量% 測定温度：25、80

フリップ角：30° 積算回数：256 s

内部標準物質：テトラメチルシラン (TMS)

(2) 溶媒：重水 (D₂O) + 重メタノール (MeOD) (質量比 4 / 6) ポリマー濃度：5質量% 測定温度：80

フリップ角：30° 積算回数：1024 s

内部標準物質：テトラメチルシラン (TMS)

20

【0140】

< エチレン単位含有量、ケン化度、末端カルボン酸類単位含有量及び末端ラクトン環単位含有量の定量 >

EVOHのエチレン単位含有量 (Et Cont.)、ケン化度 (SP)、末端カルボン酸類単位含有量 () 及び末端ラクトン環単位含有量 () は¹H-NMR測定 (DMSO - d₆ 溶媒：25、80 での測定結果、D₂O + MeOD 溶媒での測定結果) を用いて下記式により算出した。なお、化学シフト値はTMSのピーク0 ppmを基準とした。また、式中、VAc、VAI及びEtはそれぞれ酢酸ビニル単位、ビニルアルコール単位及びエチレン単位を表す。

I1、I3：0.4～2.35 ppmのメチレン水素の積分値 (I1：DMSO - d₆ 25 での測定値、I3：DMSO - d₆ 80 での測定値)

30

I9：0.4～2.8 ppmのメチレン水素の積分値 (D₂O + MeOD 溶媒での測定値)

I2：3.4～4.0 ppmのビニルアルコール単位のメチン水素 (同単位の両隣がビニルアルコールのメチン水素) の積分値 (DMSO - d₆ 25 での測定値)

I4：3.15～3.45 ppmのビニルアルコール単位のメチン水素 (同単位の両隣がビニルアルコールのメチン水素) の積分値 (DMSO - d₆ 80 での測定値)

I5：酢酸ビニル単位中の末端メチル基の水素に由来の積分値 (DMSO - d₆ 80 での測定値)

I6：1.8～1.85 付近の積分値 (DMSO - d₆ 80 での測定値)

40

I7：EVOHの重合体末端に存在する -CH(OH)CH₃ 基におけるメチル基の水素に由来の積分値 (DMSO - d₆ 80 での測定値)

I8：EVOHの重合体末端に存在する -CH₂CH₃ 基におけるメチル基の水素に由来の積分値 (DMSO - d₆ 80 での測定値)

I10：0.8～0.95 付近の積分値 (D₂O + MeOD 溶媒での測定値)

I11：末端ラクトン環単位のカルボニル基に隣接するCH₂単位の水素に由来の積分値 (D₂O + MeOD 溶媒での測定値)

I12：末端カルボン酸類単位の直鎖COOH基に由来の積分値 (D₂O + MeOD 溶媒での測定値)

I13、I14：末端カルボン酸類単位のカルボン酸塩に由来の積分値 (D₂O + MeO

50

D 溶媒での測定値)

なお、求めたエチレン単位含有量 (Et Cont.)、末端カルボン酸類単位含有量 () 及び末端ラクトン環単位含有量 () は、いずれもエチレン単位、ビニルエステル単位及びビニルアルコール単位の合計量 (mol) に対する各単位の量 (mol) の百分率 (mol%) である。但し、エチレン単位、ビニルエステル単位及びビニルアルコール単位以外の単位の含有量は、これらの単位に比べて極めて微量である。従って、求めたエチレン単位含有量 (Et Cont.)、末端カルボン酸類単位含有量 () 及び末端ラクトン環単位含有量 () は、いずれも全構造単位の合計量 (mol) に対する各単位の量 (mol) の百分率 (mol%) と実質的に等しい。

【0141】

【数1】

$$VAc = \frac{15}{3}$$

$$VAL = 12 \times \frac{13}{11} + 14$$

$$Et = \frac{13 - 15 \times \frac{5}{3} - VAL \times 2 - 17 - 18 \times \frac{5}{3} - 16}{4} + \frac{18}{3}$$

$$VAc \text{ Cont.} = \frac{VAc}{VAc + VAL + Et} \times 100$$

$$VAL \text{ Cont.} = \frac{VAL}{VAc + VAL + Et} \times 100$$

$$Et \text{ Cont.} = \frac{Et}{VAc + VAL + Et} \times 100$$

$$SP = 100 - \frac{VAc}{VAc + VAL} \times 100$$

$$CH_2 = \frac{VAL \text{ Cont.}}{100} \times 2 + \frac{VAc \text{ Cont.}}{100} \times 5 + \frac{Et \text{ Cont.}}{100} \times 4$$

$$EVOH = \frac{19 - 110 \times \frac{1}{3}}{CH_2}$$

$$\alpha = \frac{\left(112 - 111 \frac{1}{2}\right) / 2 + (113 + 114) / 2}{EVOH} \times 100$$

$$\beta = \frac{111 \frac{1}{2}}{EVOH} \times 100$$

【0142】

<メルトフローレート (MFR) の測定>

各参考例及び参考比較例で得られた乾燥樹脂組成物ペレットを、メルトインデクサー L 244 (宝工業株式会社製) の内径 9.55 mm、長さ 162 mm のシリンダーに充填し、210 で溶融した後、溶融した樹脂組成物に対して、質量 2,160 g、直径 9.48 mm のプランジャーを使用して均等に荷重をかけた。シリンダーの中央に設けた径 2.1 mm のオリフィスより単位時間当たり押し出される樹脂組成物量 (g / 10 分) を測定し、これを MFR とした。

【0143】

<ナトリウムイオン含有量、リン酸含有量及びホウ酸含有量>

各参考例及び参考比較例で得られた乾燥樹脂組成物ペレット 0.5 g をテフロン (登録商標) 製圧力容器に入れ、ここに濃硝酸 5 mL を加えて室温で 30 分間分解させた。30 分後に蓋をし、湿式分解装置 (株式会社アクタック製「MWS-2」) を用いて 150 で 10 分間、次いで 180 で 5 分間加熱することで分解させ、その後室温まで冷却した。この処理液を 50 mL のメスフラスコ (TPX (登録商標) 製) に移し純水でメスアップした。この溶液について、ICP 発光分光分析装置 (パーキンエルマー社製「OPTIMA 4300 DV」) で含有金属の分析を行い、ナトリウムイオン (ナトリウム元素)、リン酸の含有量に関してはリン酸根換算値として、ホウ酸の含有量についてはホウ素元素換算値として算出した。なお、定量に際しては、それぞれ市販の標準液を使用して作成した検量線を用いた。

【0144】

<酢酸含有量>

各参考例及び参考比較例で得られた乾燥樹脂組成物ペレット 20 g をイオン交換水 100 mL に投入し、95 で 6 時間加熱抽出した。フェノールフタレインを指示薬として、1/50 規定の NaOH で抽出液を中和滴定し、酢酸含有量を定量した。

【0145】

<ソルビン酸含有量>

各参考例及び参考比較例で得られた乾燥樹脂組成物ペレットを凍結粉碎後、呼び寸法 0.150 mm (100 メッシュ) のふるい (JIS 規格 Z 8801-1~3 準拠) によって粗大粒子を除去して得た粉碎物 22 g をソックスレー抽出器に充填し、クロロホルム 100 mL を用いて 16 時間抽出処理した。得られたクロロホルム抽出液中のソルビン酸の量を高速液体クロマトグラフィーにて定量分析して、樹脂組成物中のソルビン酸の含有量を定量した。なお、定量に際しては、ソルビン酸の標品を用いて作成した検量線を使用した。

【0146】

<桂皮酸類含有量>

各参考例及び参考比較例で得られた乾燥樹脂組成物ペレットを凍結粉碎後、呼び寸法 0.150 mm (100 メッシュ) のふるい (JIS 規格 Z 8801-1~3 準拠) によって粗大粒子を除去して得た粉碎物 22 g をソックスレー抽出器に充填し、アセトン 100 mL を用いて 16 時間抽出処理した。得られたアセトン抽出液中の桂皮酸の量を高速液体クロマトグラフィーにて定量分析して、樹脂組成物中の桂皮酸の含有量を定量した。なお、定量に際しては、桂皮酸の標品を用いて作成した検量線を使用した。

【0147】

<アルミニウムイオン含有量>

各参考例及び参考比較例で得られた乾燥樹脂組成物ペレット 15 g を白金るつばに量り取り、硝酸と硫酸とを用いて乾式分解を行った。灰化した試料に塩酸 2 mL を加え、50 mL 容ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 製メスフラスコに定容し、孔径 0.45 μm の PTFE フィルターでろ過して試料溶液を調製した。該溶液を用いて、高周波プラズマ発光分析 (ジャーレルアッシュ製 ICP 発光分光分析装置「IRISA P」) により樹脂組成物中のアルミニウムイオン含有量を測定した。

【0148】

10

20

30

40

50

<合成例 1> EVOH-A の合成

ジャケット、攪拌機、窒素導入口、エチレン導入口及び開始剤添加口を備えた 200 L 加圧反応槽に、酢酸ビニル（以下、VAc と称することがある）を 75.0 kg、メタノール（以下、MeOH と称することがある。）を 7.2 kg 仕込み、30 分間窒素バブリングして反応槽内を窒素置換した。次いで、反応槽内の温度を 65 に調整した後、反応槽圧力（エチレン圧力）が 4.13 MPa となるようにエチレンを導入し、開始剤として 9.4 g の 2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）（富士フィルム和光純薬工業株式会社製「V-65」）を添加し、重合を開始した。重合中はエチレン圧力を 4.13 MPa に、重合温度を 65 に維持した。4 時間後に VAc の転化率（VAc 基準の重合率）が 49.7% となったところで冷却するとともに、酢酸銅 0.2 g を 20 kg のメタノールに溶解させた物を容器内に投入して重合を停止した。反応槽を開放して脱エチレンした後、窒素ガスをバブリングして脱エチレンを完全に行った。次いで重合液を容器から抜き取り、20 L の MeOH で希釈した。この液を塔型容器の塔頂よりフィードし、塔底より MeOH の蒸気をフィードして、重合液内に残る未反応モノマーを MeOH 蒸気と共に除去して、エチレン-酢酸ビニル共重合体（以下、EVAc と称することがある。）の MeOH 溶液を得た。

10

次いで、ジャケット、攪拌機、窒素導入口、還流冷却器及び溶液添加口を備えた 300 L 反応槽に EVAc の 20 質量% MeOH 溶液 150 kg を仕込んだ。この溶液に窒素ガスを吹き込みながら 60 に昇温し、水酸化ナトリウムの濃度が 2 規定の MeOH 溶液を 450 mL / 分の速度で 2 時間添加した。水酸化ナトリウム MeOH 溶液の添加を終えた後、系内の温度を 60 に保ち、反応槽外に MeOH 及びケン化反応で生成した酢酸メチルを流出させながら、2 時間攪拌してケン化反応を進行させた。その後酢酸を 8.7 kg 添加してケン化反応を停止した。

20

その後、80 で加熱攪拌しながら、イオン交換水 120 L を添加し、反応槽外に MeOH を流出させ、EVOH を析出させた。デカンテーションで析出した EVOH を収集し、粉碎機で粉碎した。得られた EVOH 粉末を 1 g / L の酢酸水溶液（浴比 20 : 粉末 1 kg に対して水溶液 20 L の割合）に投入して 2 時間攪拌洗浄した。これを脱液し、さらに 1 g / L の酢酸水溶液（浴比 20）に投入して 2 時間攪拌洗浄した。これを脱液したものを、イオン交換水（浴比 20）に投入して攪拌洗浄を 2 時間行い脱液する操作を 3 回繰り返して精製を行った。洗浄液の電気伝導度は、3 μ S / cm（東亜電波工業株式会社の「CM-30ET」で測定）であった。次いで、酢酸 0.5 g / L 及び酢酸ナトリウム 0.1 g / L を含有する水溶液 250 L に 4 時間攪拌浸漬してから脱液し、これを 60 で 16 時間乾燥させることで EVOH の粗乾燥物を 16.1 kg 得た。上記操作を再度行い、EVOH の粗乾燥物を 15.9 kg 得ることで、合計 32.0 kg の EVOH（EVOH-A）の粗乾燥物を得た。

30

【0149】

<樹脂組成物の調製>

[参考例 1 ~ 6 及び参考比較例 1 ~ 3]

ジャケット、攪拌機及び還流冷却器を備えた 60 L 攪拌槽に、合成例 1 で得た EVOH（EVOH-A）の粗乾燥物 2 kg、水 0.8 kg 及び MeOH 2.2 kg を仕込み、60 で 5 時間攪拌し完全に溶解させた。得られた溶液に酢酸アルミニウムを添加し、さらに 1 時間攪拌して酢酸アルミニウムを完全に溶解させ、樹脂組成物溶液を得た。なお、参考比較例 3 では酢酸アルミニウムは添加せずに樹脂組成物溶液を得た。この溶液を径 4 mm の金板を通して -5 に冷却した水 / MeOH = 90 / 10 の混合液中に押し出してストランド状に析出させ、このストランドをストランドカッターでペレット状にカットすることで EVOH の含水ペレットを得た。得られた EVOH の含水ペレットの含水率をメトラ社製ハ口ゲン水分計「HR73」で測定したところ、52 質量%であった。得られた EVOH の含水ペレットを 1 g / L の酢酸水溶液（浴比 20）に投入して 2 時間攪拌洗浄した。これを脱液し、さらに 1 g / L の酢酸水溶液（浴比 20）に投入して 2 時間攪拌洗浄した。脱液後、酢酸水溶液を更新し同様の操作を行った。酢酸水溶液で洗浄してから脱

40

50

液したものを、イオン交換水（浴比20）に投入して攪拌洗浄を2時間行い脱液する操作を3回繰り返して、洗浄液の電気伝導度が、 $3 \mu S / cm$ （東亜電波工業株式会社の「CM-30ET」で測定）まで精製を行い、ケン化反応時の触媒残渣が除去された、EVOHの含水ペレットを得た。

該含水ペレットを酢酸ナトリウム濃度 $0.510 g / L$ 、酢酸濃度 $0.8 g / L$ 、及びリン酸濃度 $0.04 g / L$ である水溶液（浴比20）に投入し、定期的に攪拌しながら4時間浸漬させ化学処理を行った。このペレットを脱液し、酸素濃度1体積%以下の窒素気流下80で3時間、及び105で16時間乾燥させることで、EVOH-A、酢酸、ナトリウムイオン（ナトリウム塩）、リン酸及びアルミニウムイオン（アルミニウム塩）を含有した円柱状の平均直径 $2.8 mm$ 、平均長さ $3.2 mm$ の乾燥樹脂組成物ペレットを得た。なお、各参考例及び参考比較例においてアルミニウムイオン含有量は、酢酸アルミニウムの添加量を調節することで、表3に記載の通りとなるように調整した。得られた乾燥樹脂組成物ペレット中のEVOH-Aのエチレン含有量、ケン化度、末端ラクトン環単位含有量、末端カルボン酸類単位含有量、末端カルボン酸類単位及び末端ラクトン環単位の合計含有量、ラクトン環単位比率、MFR及びホウ酸含有量は、アルミニウムイオン含有量が $0.3 ppm$ の乾燥樹脂組成物ペレットを試料として、上記定量方法を用いて定量した（以下、同様である。）。エチレン含有量、ケン化度、末端ラクトン環単位含有量、末端カルボン酸類単位含有量、末端カルボン酸類単位及び末端ラクトン環単位の合計含有量、ラクトン環単位比率、MFR及びホウ酸含有量を表2に示す。また、いずれの乾燥樹脂組成物ペレットでも、ナトリウムイオン含有量は $90 \sim 110 ppm$ であり、リン酸含有量はリン酸根換算値で $35 \sim 45 ppm$ 、酢酸含有量は $190 \sim 210 ppm$ であった。また、図1に、溶媒DMSO-d₆、測定温度25の条件で測定したEVOH-Aの¹H-NMRスペクトルを示す。図2に、溶媒DMSO-d₆、測定温度80の条件で測定したEVOH-Aの¹H-NMRスペクトルを示す。図3に、溶媒D₂O + MeOD、測定温度：80の条件で測定したEVOH-Aの¹H-NMRスペクトルを示す。

【0150】

<合成例2～11>

EVOHの重合に用いる原料の添加量、重合条件、ケン化処理における仕込み量、及び2規定の水酸化ナトリウムMeOH溶液の添加速度を表1に示す通りとし、合成を1回のみとした以外は合成例1と同様にして各EVOH（EVOH-B～EVOH-K）の粗乾燥物 $10.1 \sim 11.5 kg$ を得た。

【0151】

<樹脂組成物の調製>

[参考例7～27、34及び参考比較例4～23]

上記合成例2～11で得られた各EVOH（EVOH-B～EVOH-K）の粗乾燥物を用い、化学処理における水溶液に含まれる各成分を表1に示す通りとした以外は、参考例1と同様にして各乾燥樹脂組成物ペレットを得た。また、参考例1等と同様に、アルミニウムイオン含有量は、酢酸アルミニウムの添加量を調節することで、表3～12、14に記載の通りになるように調整した。各種測定も参考例1と同様に上記定量方法を用いて定量した。エチレン含有量、ケン化度、末端ラクトン環単位含有量、末端カルボン酸類単位含有量、末端カルボン酸類単位及び末端ラクトン環単位の合計含有量、ラクトン環単位比率、MFR及びホウ酸含有量を表2に示す。また、いずれの乾燥樹脂組成物ペレットでもナトリウムイオン含有量は $90 \sim 110 ppm$ であり、リン酸含有量はリン酸根換算値で $35 \sim 45 ppm$ 、酢酸含有量は $190 \sim 210 ppm$ であった。

【0152】

<樹脂組成物の調製>

[参考例28～33及び参考比較例24]

上記合成例1で得たEVOH（EVOH-A）の粗乾燥物 $2 kg$ 、水 $0.8 kg$ 及びMeOH $2.2 kg$ を仕込み、60で5時間攪拌し完全に溶解させた。得られた溶液に酢酸アルミニウム、ソルビン酸又は桂皮酸を添加し、さらに1時間攪拌して酢酸アルミニウ

10

20

30

40

50

ム、及びソルビン酸又は桂皮酸を完全に溶解させ、樹脂組成物溶液を得た。なお、参考比較例 2 4 では、酢酸アルミニウムは添加せずソルビン酸のみ添加して樹脂組成物溶液を得た。この後の処理は参考例 1 と同様にして各乾燥樹脂組成物ペレットを得た。アルミニウムイオンは酢酸アルミニウムの添加量を調節することで、ソルビン酸又は桂皮酸の含有量はこれらの添加量を調節することで、表 1 3 に記載の通りとなるように乾燥樹脂組成物ペレットを得た。各種測定も参考例と同様に上記定量方法を用いて定量した。いずれの乾燥樹脂組成物ペレットでもナトリウムイオン含有量は 9 0 ~ 1 1 0 p p m であり、リン酸含有量はリン酸根換算値で 3 5 ~ 4 5 p p m、酢酸含有量は 1 9 0 ~ 2 1 0 p p m であった。

【 0 1 5 3 】

なお、表 3 ~ 1 4 等においては、EVOH におけるエチレン単位、ビニルアルコール単位及び酢酸ビニル単位の合計量に対する末端カルボン酸類単位及びラクトン環単位の合計含有量 (m o l %) と共に、これを換算した、EVOH 1 g あたりの末端カルボン酸類単位及び末端ラクトン環単位の合計含有量 (μ m o l / g) を併せて示す。また、樹脂組成物中のアルミニウムイオン含有量 (p p m) と共に、これを換算した、EVOH 1 g あたりのアルミニウムイオンの含有量 (μ m o l / g) を併せて示す。さらに、EVOH 1 g あたりの末端カルボン酸類単位及び末端ラクトン環単位の合計含有量 (i + i i : μ m o l / g) と EVOH 1 g あたりのアルミニウムイオンの含有量 (b : μ m o l / g) との比率 ((i + i i) / b) を併せて示す。

【 0 1 5 4 】

< 酸化防止剤 (G) ブレンド樹脂組成物の調製 >

[実施例 1、2 及び比較例 1、2]

参考例 2、1 4 及び参考比較例 1、2 で得られた EVOH - A 及び EVOH - D をそれぞれ含む樹脂組成物に対して、酸化防止剤である N , N ' - (ヘキサン - 1 , 6 - ジイル)ビス [3 - (3 , 5 - ジ - t e r t - プチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオンアミド] (B A S F ジャパン社製「Irganox 1098」、分子量 : 637) を表 1 5 に記載の配合量でドライブレンドし、30 mm の同方向二軸押出機 (株式会社日本製鋼所製「TEX - 30N」) を用いて 220 の押出温度、窒素雰囲気下で押出すことで樹脂組成物ペレットを得た。

【 0 1 5 5 】

< 酸化防止剤 (G) 及び熱可塑性エラストマー (F) ブレンド樹脂組成物の調製 >

用いた熱可塑性エラストマー (F) は以下の通りである。

F - 5 : タフマー (登録商標) MH7020 (三井化学株式会社製、無水マレイン酸変性エチレン - プテン共重合体)

【 0 1 5 6 】

[実施例 3]

参考例 1 4 で得られた EVOH - D を含む樹脂組成物 90 質量部、熱可塑性エラストマー (F - 5) 10 質量部、及び上記酸化防止剤 (I r g a n o x 1 0 9 8) 0 . 5 質量部をドライブレンドした後、以下の条件で押出すことで樹脂組成物ペレットを得た。

押出条件

装置 : 30 mm 二軸押出機

L / D : 45 . 5

スクリュー : 同方向完全噛合型

押し出し温度 () : 220

回転数 : 200 r p m

吐出量 : 20 k g / h r

【 0 1 5 7 】

< 評価 >

< 単層フィルム作製条件 >

参考例 1 ~ 3 4、参考比較例 1 ~ 2 4、実施例 1 ~ 3 及び比較例 1、2 で得られた各樹脂組成物ペレットを下記条件で製膜し、厚さ 20 μ m の単層フィルムを得た。

10

20

30

40

50

- ・装置：20 mm 単軸押出機（D2020、東洋精機製作所社製）
- ・L/D：20
- ・スクリー：フルフライト
- ・ダイス幅：30 cm
- ・引取りロール温度：80
- ・スクリー回転数：40 rpm
- ・引取りロール速度：3.0～3.5 m/分
- ・設定温度：C1/C2/C3/D = 180 / 210 / 210 / 210

【0158】

<ブツの発生抑制（ブツ）>

運転開始50時間後に作製された単層フィルムのゲル状ブツ（肉眼で確認できる150 μm以上のもの）の個数を数え、1.0 m²あたりに換算した。1.0 m²あたりのブツの個数によって以下のように判定した。評価結果を表3～14、16に示す。

- A：20個未満
- B：20個以上40個未満
- C：40個以上100個未満
- D：100個以上

評価結果がA～Bの場合はブツの発生が十分に抑制されており、問題が発生しないレベルである。評価結果がCの場合もブツの発生は抑制されており、用途等によってはブツが問題となることもあるが、使用可能なレベルである。評価結果がDの場合、ブツが多量にあり使用できないレベルである。

【0159】

<耐熱耐光性試験>

得られた単層フィルムをTD方向150 mm、MD方向70 mmのサイズにカットし、同じサイズで厚さ0.3 mmのPTFE製のシートに張り付け、幅135 mm高さ55 mmの開口部を持つサンプルホルダーにセットした。スガ試験機株式会社製スーパーセノンウェザーメーターSX75を用いて、放射照度150 W/m²、ブラックパネル温度83、槽内湿度50% RHの条件で48時間紫外線を連続して照射した。照射後、フィルム周囲の未照射部分を切り落とし、幅135 mm高さ55 mmの耐熱耐光性試験のフィルムサンプルを得た。

【0160】

<破断伸度>

得られた単層フィルムをTD方向150 mm、MD方向70 mmのサイズにカットしたフィルムサンプルに予め15 mm間隔の切り込みをカミソリ刃で入れ、該フィルムサンプルに上記耐熱耐光性試験と同様に紫外線を照射した。紫外線照射後のサンプルを幅15 mm、長さ50 mmに切断し、引張試験用のサンプルを作製し、温度23、湿度50% RHで該サンプルを5日間調湿した。調湿後のサンプルを引張試験機（島津製作所製「AUTOGRAPH AGS-H」）にて、チャック間距離30 mm、引張速度500 mm/minでMD方向に引張試験をN=5で行い、破断伸度を測定した（耐熱耐光性試験後評価）。また、紫外線照射を行わなかったフィルムサンプルについても同様にして破断伸度を測定した（耐熱耐光性試験前評価）。耐熱耐光性試験前の破断伸度に対する耐熱耐光性試験後の破断伸度の減少率（%）を算出した。これらの評価結果を表3～14、16に示す。破断伸度減少率が低いほど、耐熱耐光性に優れると判断した。

【0161】

<質量損失：促進マイクロプラスチック化試験>

耐熱耐光性試験処理後のフィルムサンプルを4枚用意し、60で24時間真空乾燥した後、後述する粉砕処理前のフィルムサンプル4枚の合計乾燥質量（W1）を測定した。容量300 mLのアルミナ製セラミックポットミルに計量した耐熱耐光性試験後のフィルムサンプル4枚、直径3 mmのジルコニアボール500 g及び100 mLの脱イオン水を投入した。密閉したポットミルをアズワン社製卓上型ポットミル架台「PM-001」に

10

20

30

40

50

設置し、200rpmの回転速度で運転し、室温で4時間粉碎処理を行った。粉碎処理を行ったポットミルの内容物を水と共に取出し、脱イオン水を加えて攪拌しデカンテーションする作業をくり返してジルコニアボールを粉碎物と水から分離した。ジルコニアボールを除去した内容物を目開き46μmのナイロンメッシュで減圧濾過し、濾物を60で真空乾燥した。ナイロンメッシュでろ過されて残った46μm以上の破砕物の質量(W2)を測定し、下記の式(i)に従って質量損失(M)を算出した(耐熱耐光性試験後評価)。

$$M(\%) = (W1 - W2) / W1 \times 100 \dots (i)$$

また、紫外線照射試験を行わなかったフィルムサンプルについても同様にして質量損失を測定した(耐熱耐光性試験前評価)。これらの評価結果を表3~14、16に示す。

耐熱耐光性試験後評価における質量損失の値をマイクロプラスチック化の指標とし、該値が小さいほどマイクロプラスチック化が抑制できる。

【0162】

<パイプ評価試験>

[多層パイプの作製]

高密度ポリエチレン(三菱油化株式会社製「ユカロンハードBX-50」、密度0.952g/cc、MFR0.5g/10分)100質量部、アセトンに溶解したビニルトリメトキシシラン2質量部及びジクミルパーオキサイド0.2質量部を混合した。その混合物を、一軸スクリーを用いて230でストランド状に押し出し、ビニルシランが1.5質量%付加された変性ポリエチレンのペレットを得た。次に、このペレット100質量部に対して、ジブチルスズラートを2質量%の割合で配合した上記高密度ポリエチレン5質量部を配合したものを1台目の押出機に、実施例1~3及び比較例1~2で得られた各樹脂組成物ペレットを2台目の押出機に、更に接着性樹脂として三井化学株式会社製「アドマーNF408E」を3台目の押出機に入れ、3種3層の円形ダイを用いて、外径20mmの多層パイプを押出成形し、直後に40に調整した冷却水槽を通して冷却して固化させた。多層パイプの層構成は樹脂組成物層が最外層であり、樹脂組成物層/接着性樹脂層/高密度ポリエチレン層=100μm/100μm/2000μmであった。得られた多層パイプを1mに切断し、140の熱風乾燥機に10分間入れて加熱した後、中央付近を外径150mmのステンレスパイプに沿わせて90°折り曲げて5分間固定して折り曲げ加工を行った。

【0163】

<OTR(酸素透過度)>

作製した多層パイプの一端をシリコンゴム栓および接着剤を用いて密閉し、もう一端を酸素透過量測定装置(モダンコントロール社製OX-TRAN-10/50A)に接続することにより、20/65%RHの条件下で熱処理前の酸素透過度を測定した。得られた結果を表16に示す。

【0164】

次いで、多層パイプを100の熱風乾燥機に入れ、216時間加熱処理を行った。加熱処理後の多層パイプを用いて上記方法で熱処理後の酸素透過度を測定した。得られた結果を表16に示す。

【0165】

[耐酸化劣化性評価]

上記で得られた実施例1~3及び比較例1、2の各単層フィルムについて、以下の評価条件にて加熱処理時間を変えた複数のサンプルを測定することで、引張強伸度の経時変化を評価した。破断伸度が加熱処理を行っていないサンプルの1/4になる時間を求め、耐酸化劣化性の指標とした。評価結果を表16に示す。

評価条件:

所定の時間、140に設定した熱風乾燥機内で処理した後、取り出した。その後、20の水中に5日間浸漬し、表面水を拭き取って、20-65%RHの室内に2週間静置してから、以下の条件で引張強伸度測定を行った。

測定条件

10

20

30

40

50

サンプル幅 15 mm
チャック間隔 30 mm
引張スピード 50 mm / 分
測定雰囲気 20 - 65 % R H

【0166】

上記評価において、破断伸度が 1 / 4 以下になると酸化劣化によるクラックの発生に起因する E V O H 層のガスバリア性の悪化が顕著になることから、破断伸度が 1 / 4 になる時間を、E V O H の高温での酸化劣化による寿命の指標の一つとして考えることができる。破断伸度が 1 / 4 になる時間はアレニウス型の温度依存性を示し、80 において破断伸度が 1 / 4 になる時間（寿命）を 100 年以上にしようとする、140 において破断伸度が 1 / 4 になる時間を 210 時間以上にする必要がある。

10

【0167】

20

30

40

50

【 表 1 】

	合成例1	合成例2	合成例3	合成例4	合成例5	合成例6	合成例7	合成例8	合成例9	合成例10	合成例11
EVOH	EVOH-A	EVOH-B	EVOH-C	EVOH-D	EVOH-E	EVOH-F	EVOH-G	EVOH-H	EVOH-I	EVOH-J	EVOH-K
加圧反応槽	200L	100L									
VAc	75.0kg	40.0kg	197kg	38.0kg	40.0kg						
MeOH	7.2kg	12.3kg	7.5kg	17.4kg	9.8kg	1.9kg	6.8kg	2.0kg	106kg	4.2kg	12.5kg
工チレン圧力	4.13MPa	3.67MPa	3.28MPa	2.87MPa	2.80MPa	5.84MPa	5.97MPa	6.83MPa	3.08MPa	7.92MPa	3.66MPa
重合開始剤	開始剤1	開始剤2	開始剤3	開始剤1							
重合開始剤量	9.4g	6.4g	9.4g	13.2g	8.8g	9.2g	23.2g	36.0g	400g	18.9g	14.8g
反応槽内温度	65°C	65°C	60°C	60°C	60°C	65°C	60°C	60°C	30°C	120°C	65°C
反応時間	4時間	3時間	4時間	3時間	4時間	4時間	4時間	4時間	4時間	4時間	3時間
VAcの転化率	49.7%	45.2%	50.1%	44.9%	49.8%	55.2%	54.7%	59.4%	9.0%	64.0%	59.7%
ケン化仕込み量	150kg	100kg									
NaOH MeOH溶液の添加速度	450mL/分	300mL/分									

開始剤1: 2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) (富士フイルム和光純薬工業株式会社製「V-65」)
 開始剤2: ジシクロヘキシルパーオキシカーボネート
 開始剤3: 2, 2'-アゾビス(N-ブチル-2-メチルプロピオンアミド)

【 0 1 6 8 】

10

20

30

40

50

【 表 2 】

	エチレン単位 含有量 (mol%)	ケン化度 (mol%)	末端ラクトン環単位 含有量 (mol%)	末端カルボン酸類単位 含有量 (mol%)	末端カルボン酸類単位 及び末端ラクトン環単位 合計含有量 (mol%)	ラクトン環単位 比率 (%)	MFR [g/10min, 210°C]	ホウ酸 含有量 [ppm]	融点 (°C)
EVOH-A	32.12	99.78	0.09	0.07	0.16	56	3.8	0	183
EVOH-B	31.87	99.85	0.11	0.08	0.19	58	3.7	800	183
EVOH-C	27.32	99.99	0.09	0.06	0.15	60	3.2	0	190
EVOH-D	27.24	99.98	0.12	0.06	0.18	67	4.0	800	190
EVOH-E	24.16	99.99	0.09	0.05	0.14	64	2.2	0	195
EVOH-F	44.28	99.89	0.09	0.10	0.19	47	13	0	165
EVOH-G	47.88	99.99	0.10	0.10	0.20	50	6.5	800	157
EVOH-H	52.14	99.99	0.12	0.18	0.30	40	2.2	1800	152
EVOH-I	24.33	99.97	0.04	0.01	0.05	80	1.1	0	195
EVOH-J	50.04	99.98	0.10	0.40	0.50	20	1.8	2600	155
EVOH-K	31.18	99.49	0.07	0.14	0.21	33	12	0	184

【 0 1 6 9 】

10

20

30

40

50

【 3 3 】

	Et Cont mol%	末端カルボン酸類単位+ 末端ラクトン環単位 合計含有量(i+ii)		アルミニウム イオン 含有量(b)		比率 (i+ii)/b)	耐熱耐光性試験前評価			耐熱耐光性試験後評価						
		mol%	μ mol/g	ppm	μ mol/g		ブツ	破断 伸度 %	質量 損失 mass%	破断 伸度 %	破断伸度 減少率	質量損失				
参考例1	EVOH-A	32	0.16	29.2	0.07	0.003	9733	-	改善	329	0.3	210	36.2	+	10.3	+
参考例2	EVOH-A	32	0.16	29.2	0.3	0.011	2655	A	+	328	0.2	226	31.2	+	7.8	+
参考例3	EVOH-A	32	0.16	29.2	0.5	0.019	1537	A	+	328	0.2	235	28.4	+	5.4	+
参考例4	EVOH-A	32	0.16	29.2	1	0.037	789	B	+	328	0.3	230	29.9	+	6.6	+
参考例5	EVOH-A	32	0.16	29.2	2	0.074	395	B	+	327	0.2	228	30.2	+	7.6	+
参考例6	EVOH-A	32	0.16	29.2	3	0.111	263	B	+	327	0.3	232	28.9	+	6.8	+
参考比較例1	EVOH-A	32	0.16	29.2	0.02	0.001	29200	C	-	326	0.3	205	37.1	-	12.2	-
参考比較例2	EVOH-A	32	0.16	29.2	5	0.185	158	D	-	328	0.3	236	28.2	+	7.2	+
参考比較例3	EVOH-A	32	0.16	29.2	-	-	-	D	-	327	0.3	201	38.5	-	13.4	-

【 0 1 7 0 】

10

20

30

40

50

【 表 4 】

	Et Cont mol%	末端カルボン酸類単位+ 末端ラクトン環単位 合計含有量(i+j)		アルミニウム イオン 含有量(b)		比率 ((i+j)/b)	耐熱耐光性試験前評価			耐熱耐光性試験後評価						
		mol%	$\mu\text{mol/g}$	ppm	$\mu\text{mol/g}$		ブツ	破断 伸度 %	質量 損失 mass%	破断 伸度 %	破断伸度 減少率 %	質量損失 mass%	改善			
参考例7	32	0.19	34.6	0.07	0.003	11533	-	改善	+	358	0.3	216	39.8	+	7.1	+
参考例8	32	0.19	34.6	0.3	0.011	3145	A	+	+	358	0.3	223	37.7	+	4.2	+
参考例9	32	0.19	34.6	2	0.074	468	B	+	+	359	0.2	222	38.2	+	4.8	+
参考比較例4	32	0.19	34.6	0.02	0.001	34600	C	/	/	358	0.2	210	41.4	/	7.8	/
参考比較例5	32	0.19	34.6	5	0.185	187	D	-	-	358	0.2	231	35.6	+	4.7	+

【 0 1 7 1 】

10

20

30

40

50

【 表 5 】

	EtCont mol%	末端カルボン酸類単位+ 末端ラクトン環単位 合計含有量(i+ii)		アルミニウム イオン 含有量(b)		比率 (i+ii)/b	耐熱耐光性試験前評価				耐熱耐光性試験後評価				
		mol%	μmol/g	ppm	μmol/g		ブツ	破断 伸度 %	質量 損失 mass%	破断 伸度 %	破断伸度 減少率 %	改善	質量損失 mass%	改善	
参考例10	27	0.15	26.9	0.07	0.003	8967	-	+	287	0.2	170	40.8	+	13.4	+
参考例11	27	0.15	26.9	0.3	0.011	2445	A	+	287	0.2	189	34.0	+	9.5	+
参考例12	27	0.15	26.9	2	0.074	364	B	+	286	0.2	188	34.3	+	11.4	+
参考比較例6	27	0.15	26.9	0.02	0.001	26900	C	△	287	0.2	165	42.5	△	13.6	△
参考比較例7	27	0.15	26.9	5	0.185	145	D	-	286	0.2	193	32.6	+	9.2	+

【 0 1 7 2 】

10

20

30

40

50

【表 6】

	Et.Cont mol%	末端カルボン酸類単位+ 末端ラクトン環単位 合計含有量(i+ii)		アルミニウム イオン 含有量(b)		比率 (i+ii)/b)	耐熱耐光性試験前評価			耐熱耐光性試験後評価					
		mol%	$\mu\text{ mol/g}$	ppm	$\mu\text{ mol/g}$		ブツ	破断 伸度 %	質量 損失 mass%	破断 伸度 %	破断伸度 減少率 %	質量損失 mass%	改善		
参考例 13	27	0.18	32.3	0.07	0.003	10767	A	+	280	0.2	161	42.6	+	11.5	+
参考例 14	27	0.18	32.3	0.3	0.011	2936	A	+	282	0.2	179	36.4	+	9.7	+
参考例 15	27	0.18	32.3	2	0.074	436	B	+	282	0.2	171	39.2	+	10.5	+
参考比較例8	27	0.18	32.3	0.02	0.001	32300	C	/	280	0.2	158	43.4	/	12.3	/
参考比較例9	27	0.18	32.3	5	0.185	175	D	-	282	0.2	182	35.5	+	10.2	+

【 0 1 7 3 】

10

20

30

40

50

【 表 7 】

	Et.Cont mol%	末端カルボン酸類単位+ 末端ラクトン環単位 合計含有量(i+t)		アルミニウム イオン 含有量(b)		比率 ((i+t)/b)	耐熱耐光性試験前評価			耐熱耐光性試験後評価					
		mol%	μ mol/g	ppm	μ mol/g		ブツ	破断 伸度 %	質量 損失 mass%	破断 伸度 %	破断伸度 減少率 %	改善	質量損失		
														改善	改善
参考例 16	24	0.14	24.9	0.07	0.003	8300	A	+	265	0.2	166	37.5	+	13.1	+
参考例 17	24	0.14	24.9	0.3	0.011	2264	A	+	265	0.2	179	32.3	+	11.6	+
参考例 18	24	0.14	24.9	2	0.074	336	B	+	266	0.2	174	34.5	+	11.3	+
参考比較例10	24	0.14	24.9	0.02	0.001	24900	C	—	266	0.2	157	40.8	—	14.0	—
参考比較例11	24	0.14	24.9	5	0.186	135	D	-	266	0.2	175	34.3	+	10.9	+

【 0 1 7 4 】

10

20

30

40

50

【 8 31 】

	Et.Cont mol%	末端カルボキシ酸類単位+ 末端フタクトン環単位 合計含有量(i+ii)		アルミニウム イオン 含有量(b)		比率 ((i+ii)/b)	耐熱耐光性試験前評価				耐熱耐光性試験後評価				
		mol%	μ mol/g	ppm	μ mol/g		ブツ	改善	破断 伸度 %	質量 損失 mass%	破断 伸度 %	破断伸度 減少率 %	改善	質量損失 mass%	
参考例19	44	0.19	35.9	0.07	0.003	11967	A	+	419	0.2	231	44.9	5.4	+	+
参考例20	44	0.19	35.9	0.3	0.011	3264	A	+	420	0.2	252	40.1	4.6	+	+
参考例21	44	0.19	35.9	2	0.074	485	B	+	419	0.2	248	40.7	5.6	+	+
参考比較例12	44	0.19	35.9	0.02	0.001	35900	C	/	419	0.2	225	46.4	5.9	/	/
参考比較例13	44	0.19	35.9	5	0.165	194	D	-	419	0.2	242	42.2	4.8	+	+

【 0 1 7 5 】

10

20

30

40

50

【 表 9 】

	Et Cont mol%	末端カルボン酸類単位+ 末端ラクトン環単位 合計含有量(i+ii)		アルミニウム イオン 含有量(b)		比率 ((i+ii)/b)	耐熱耐光性試験前評価			耐熱耐光性試験後評価						
		mol%	μ mol/g	ppm	μ mol/g		ブツ	破断 伸度 %	質量 損失 mass%	破断 伸度 %	破断伸度 減少率 %	質量損失 mass%	改善			
参考例22	48	0.2	38.2	0.07	0.003	12733	—	改善	A	+	240	0.2	48.8	+	6.9	+
参考例23	48	0.2	38.2	0.3	0.011	3473	A	+	A	+	241	0.2	48.5	+	3.9	+
参考例24	48	0.2	38.2	2	0.074	516	B	+	B	+	239	0.2	49.0	+	4.5	+
参考比較例14	48	0.2	38.2	0.02	0.001	38200	C	—	C	—	225	0.2	51.9	—	7.1	—
参考比較例15	48	0.2	38.2	5	0.185	206	D	—	D	—	240	0.2	48.7	+	4.0	+

【 0 1 7 6 】

10

20

30

40

50

【 0 1 7 7 】

Et.Cortt	mol%	末端カルボキシ酸単位+ 末端ラクトン環単位 合計含有量(i+ii)		アルミニウム イオン 含有量(b)		比率 ((i+ii)/b)	耐熱耐光性試験前評価			耐熱耐光性試験後評価						
		mol%	$\mu\text{mol/g}$	ppm	$\mu\text{mol/g}$		ブツ	改善	破断 伸度 %	質量 損失 mass%	破断伸度 減少率 %	改善	質量損失			
参考例25	EVOH-H	52	0.3	58.0	0.07	0.003	19333	C	+	480	0.2	209	56.5	+	5.9	+
参考例26	EVOH-H	52	0.3	58.0	0.3	0.011	5273	B	+	485	0.2	214	55.8	+	3.4	+
参考例27	EVOH-H	52	0.3	58.0	2	0.074	784	C	+	485	0.3	212	56.2	+	4.4	+
参考比較例16	EVOH-H	52	0.3	58.0	0.02	0.001	58000	D	/	485	0.2	207	57.4	/	6.1	/
参考比較例17	EVOH-H	52	0.3	58.0	5	0.185	314	D	-	485	0.3	214	55.9	+	5.1	+

【 0 1 7 7 】

10

20

30

40

50

【 表 1 - 1 】

	Et.Cont mol%	末端カルボン酸類単位+ 末端ラクトン環単位 合計含有量(i+ii)		アルミニウム イオン 含有量(b)		比率 (i+ii)/b)	耐熱耐光性試験前評価			耐熱耐光性試験後評価		
		mol%	μmol/g	ppm	μmol/g		ブツ	破断 伸度 %	破断 伸度 %	破断 伸度 %	破断 伸度 %	質量 損失 mass%
参考比較例18	24.3	0.05	8.9	0.07	0.003	2967	A	266	0.2	168	36.7	16.2
参考比較例19	24.3	0.05	8.9	0.3	0.011	809	B	266	0.3	170	36.1	14.0
参考比較例20	24.3	0.05	8.9	2	0.074	120	D	266	0.3	182	31.5	14.4

【 0 1 7 8 】

10

20

30

40

50

【 表 1 2 】

	Et.Cont mol%	末端カルボン酸類単位+ 末端ラクトン環単位 合計含有量(i+ii)		アルミニウム イオン 含有量(b)		比率 (i+ii)/b)	耐熱耐光性試験前評価			耐熱耐光性試験後評価			
		mol%	μ mol/g	ppm	μ mol/g		ブツ	破断 伸度 %	破断 伸度 %	破断 伸度 %	質量 損失 mass%	質量 損失 mass%	破断 伸度 減少率 %
参考比較例21	EVOH-J	50	0.5	96.2	0.07	0.003	32067	D	470	0.2	195	58.5	6.8
参考比較例22	EVOH-J	50	0.5	96.2	0.3	0.011	8745	D	470	0.2	216	54.0	5.3
参考比較例23	EVOH-J	50	0.5	96.2	2	0.074	1300	D	470	0.2	207	56.0	5.0

【 0 1 7 9 】

10

20

30

40

50

【 例 1 3 】

	Et.Cont	末端カルボン酸種単位+ 末端ラクトン環単位 合計含有量 (i+ii)		アルミニウム イオン 含有量(b)		比率 ((i+ii)/b)	化合物(C)		耐熱耐光性試験前評価			耐熱耐光性試験後評価			
		mol%	μ mol/g	ppm	μ mol/g		種類	含有量 (c)	ブツ	破断 伸度 %	質量 損失 mass%	破断 伸度 %	質量 損失 mass%	破断 伸度 %	質量 損失 mass%
参考例28	EVOH-A	32	0.16	29.2	0.3	0.011	2655	γルビロン酸	50	A	350	0.2	250	28.5	5.9
参考例29	EVOH-A	32	0.16	29.2	0.3	0.011	2655	γルビロン酸	200	A	349	0.2	255	27.0	6.5
参考例30	EVOH-A	32	0.16	29.2	0.3	0.011	2655	γルビロン酸	800	A	350	0.2	248	29.1	6.7
参考例31	EVOH-A	32	0.16	29.2	0.3	0.011	2655	桂皮酸	10	A	349	0.2	251	28.0	6.7
参考例32	EVOH-A	32	0.16	29.2	0.3	0.011	2655	桂皮酸	25	A	349	0.2	254	27.2	7.1
参考例33	EVOH-A	32	0.16	29.2	0.3	0.011	2655	桂皮酸	90	B	351	0.2	251	28.6	5.9
参考比較例24	EVOH-A	32	0.16	29.2	-	-	-	γルビロン酸	200	C	328	0.2	206	37.1	11.5

【 0 1 8 0 】

10

20

30

40

50

【 表 1 4 】

	ラクトン環 単位 比率	末端カルボン酸類単位+ 末端ラクトン環単位 合計含有量(i+ii)		アルミニウム イオン 含有量(b)		比率 (i+ii)/b	耐熱耐光性試験前評価			耐熱耐光性試験後評価		
		mol%	μ mol/g	ppm	μ mol/g		ブツ	破断 伸度 %	質量 損失 mass%	破断 伸度 %	質量 損失 mass%	破断 伸度 減少率 %
参考例8 (再掲)	58	0.19	34.6	0.3	0.011	3145	A	358	0.3	223	37.7	4.2
参考例34	33	0.21	38.3	0.3	0.011	3482	A	314	0.3	158	49.8	10.6

【 0 1 8 1 】

10

20

30

40

50

【 0 1 8 2 】

	末端カルボン酸類単位+ 末端ラクトン環単位 合計含有量 (i+ii)		アルミニウムイオン 含有量(b)		比率 (i+ii)/b	酸化防止剤(G)		熱可塑性 エラスト マー(F) 種類	配合比率 (F/A) (質量部)
	mol%	μ mol/g	ppm	μ mol/g		種類	配合量※ (質量%)		
実施例1	EVOH-A	0.16	29.2	0.3	0.011	2655	Irganox 1098	0.5	0 / 100
実施例2	EVOH-D	0.18	32.3	0.3	0.011	2936	Irganox 1098	0.5	0 / 100
実施例3	EVOH-D	0.18	32.3	0.3	0.011	2936	Irganox 1098	0.55	10 / 90
比較例1	EVOH-A	0.16	29.2	0.02	0.001	29200	Irganox 1098	0.5	0 / 100
比較例2	EVOH-A	0.16	29.2	5	0.185	158	Irganox 1098	0.5	0 / 100

※:酸化防止剤(G)の配合量は、EVOH(A)を100質量%とした割合である。

【 1 5 】

10

20

30

40

50

【 表 1 6 】

	耐熱耐光性試験前評価				耐熱耐光性試験後評価				熱処理前 OTR (ガスバリア性) cm ³ /m ² ·day·atm 20°C 65%RH	熱処理後	耐酸化 劣化性 [hr]
	ブツ		破断 伸度 %	質量 損失 mass%	破断 伸度 %	破断伸度 減少率 %	質量 損失 mass%	質量損失			
	—	改善				改善		改善			
実施例1	A	+	343	0.3	325	5.2	1.2	0.052	0.066	280	
実施例2	A	+	292	0.2	272	6.7	1.8	0.032	0.042	225	
実施例3	A	+	370	0.2	344	6.9	2.1	0.048	0.050	285	
比較例1	B	/	338	0.3	314	7.2	2.5	0.052	0.082	290	
比較例2	C	-	340	0.3	316	7.0	2.2	0.052	0.075	290	

【 0 1 8 3 】

< 考 察 >

表3に示されるように、アルミニウムイオンが含有されていない参考比較例3の樹脂組成物は、ブツの発生の抑制効果が不十分であり、耐熱耐光性（破断伸度減少率）及びマイクロプラスチック化耐性（耐熱耐光性試験後評価における質量損失）も比較的大きかった。これに対し、少量のアルミニウムイオンを含有させた参考比較例1の樹脂組成物は、参考比較例3の樹脂組成物に対して、これらが改善された傾向にあるものの、その改善効果は低かった。また、多量のアルミニウムイオンを含有させた参考比較例2の樹脂組成物は、ブツの発生抑制効果が改善されなかった。これらに対し、EVOH(A) 1gあたりの

10

20

30

40

50

アルミニウムイオン (B) の含有量 (b) が $0.002 \mu\text{mol/g}$ 以上 $0.17 \mu\text{mol/g}$ 以下の範囲内である参考例 1 ~ 6 の各樹脂組成物は、少量のアルミニウムイオンを含有させた参考比較例 1 の樹脂組成物より、さらにブツの抑制効果、耐熱耐光性及びマイクロプラスチック化耐性が改善されたことがわかる。

【 0 1 8 4 】

表 4 ~ 1 0 は、他の E V O H を用いた結果である。これらからも、表 3 の結果と同様に、E V O H (A) 1 g あたりのアルミニウムイオン (B) の含有量 (b) が $0.002 \mu\text{mol/g}$ 以上 $0.17 \mu\text{mol/g}$ 以下の範囲内である場合には、ブツの抑制効果、耐熱耐光性及びマイクロプラスチック化耐性が改善されていることがわかる。

【 0 1 8 5 】

なお、表 3 で示されているように、アルミニウムイオンの含有量が少ない (0.02 ppm 、 $0.001 \mu\text{mol/g}$) 場合、改善効果が不十分であったため、各表 4 ~ 1 0 においても、アルミニウムイオンの含有量が 0.02 ppm ($0.001 \mu\text{mol/g}$) の参考比較例を基準とし、これより改善されたものを「+」、改善されていないものを「-」として評価し、これらを各表中に示した。

【 0 1 8 6 】

一方、表 1 1 に示されるように、末端カルボン酸類単位及び末端ラクトン環単位の合計含有量 (i + i i) が少なすぎる場合は、アルミニウムイオンの含有量を調整しても、耐熱耐光性試験後評価における質量損失が $14.0 \text{ 質量}\%$ 以上となり、十分なマイクロプラスチック化耐性を有するものにはならなかった。また、表 1 2 に示されるように、末端カルボン酸類単位及び末端ラクトン環単位の合計含有量 (i + i i) が多すぎる場合は、アルミニウムイオンの含有量を調整しても、ブツの評価が D であり、ブツの発生が十分に抑制できるものにはならなかった。

【 0 1 8 7 】

以上の結果から、E V O H (A) 1 g あたりの末端カルボン酸類単位及び末端ラクトン環単位の合計含有量 (i + i i) が $14 \mu\text{mol/g}$ 以上 $78 \mu\text{mol/g}$ 以下の範囲内である場合、E V O H (A) 1 g あたりのアルミニウムイオン (B) の含有量 (b) を $0.002 \mu\text{mol/g}$ 以上 $0.17 \mu\text{mol/g}$ 以下の範囲内とすることで、熔融成形時のブツの発生が抑制され、十分な耐熱耐光性を有し且つ廃棄後にマイクロプラスチック化し難い成形体を得られる樹脂組成物であり、同じ E V O H を用いたものと比較して上記の各特性が十分に改善されている樹脂組成物を得られることがわかる。

【 0 1 8 8 】

また、表 1 3 に示されるように、アルミニウムイオンに加え、桂皮酸類及び分子量 1 , 0 0 0 以下の共役ポリエン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物をさらに含有させることにより、耐熱耐光性及びマイクロプラスチック化耐性はより改善されることがわかる。

【 0 1 8 9 】

表 1 4 に示されるように、ラクトン環単位比率以外はほぼ同じ E V O H が用いられた参考例 8 と参考例 3 4 とを比較すると、ラクトン環単位比率の高い E V O H - B が用いられた参考例 8 は、耐熱耐光性及びマイクロプラスチック化耐性が高いことがわかる。

【 0 1 9 0 】

また、表 1 5、1 6 に示されるように、E V O H (A) 1 g あたりのカルボン酸類単位 (I) 及びラクトン環単位 (I I) の合計含有量 (i + i i) が $14 \mu\text{mol/g}$ 以上 $78 \mu\text{mol/g}$ 以下であり、E V O H (A) 1 g あたりのアルミニウムイオン (B) の含有量 (b) を $0.002 \mu\text{mol/g}$ 以上 $0.17 \mu\text{mol/g}$ 以下の範囲内とした上で、酸化防止剤 (G) を所定の含有量で含有させた場合には、ブツの抑制効果、耐熱耐光性及びマイクロプラスチック化耐性が改善されていることに加え、ガスバリア性 (O T R)、特に熱処理後のガスバリア性、及び耐酸化劣化性も良好な結果となった。

【 0 1 9 1 】

なお、表 1 6 においては、ブツの抑制効果、耐熱耐光性及びマイクロプラスチック化耐

10

20

30

40

50

性について、表 1 6 中の比較例 1 を基準とし、これより改善されたものを「+」、改善されていないものを「-」として評価し、これらを表 1 6 中に示した。但し、表 1 6 における比較例 1、2 と実施例 1 との対比などから、アルミニウムイオン (B) の含有量 (b) を調整することで、同じ種類の E V O H を用いたものと比較して、各実施例の樹脂組成物は、ブツの抑制効果、耐熱耐光性及びマイクロプラスチック化耐性が改善されていることも確認できる。

【 0 1 9 2 】

また、参考例 2 と実施例 1 との比較などから、所定量の酸化防止剤 (G) を含有することで、耐熱耐光性やマイクロプラスチック化耐性もより高まることがわかる。

【 0 1 9 3 】

さらに、実施例 1 ~ 3 の樹脂組成物以外にも、例えば、参考例 1 ~ 3 4 の樹脂組成物に所定量の酸化防止剤 (G) を混合することにより、本発明の樹脂組成物は調製することができ、このような樹脂組成物も、参考例 1 ~ 3 4 の結果などから、熔融成形時のブツの発生が抑制され、十分な耐熱耐光性を有し且つ廃棄後にマイクロプラスチック化し難い成形体を得られる樹脂組成物であり、同じ E V O H を用いたものと比較して上記の各特性が十分に改善されることは明らかである。従って、実施例 1 ~ 3 の樹脂組成物以外の E V O H (A)、アルミニウムイオン (B) 及び酸化防止剤 (G) を含む組成の樹脂組成物であっても、1 g あたりのカルボン酸類単位 (I) 及びラクトン環単位 (I I) の合計含有量 ($i + i i$) が $14 \mu\text{mol} / \text{g}$ 以上 $78 \mu\text{mol} / \text{g}$ 以下である E V O H (A) を用い、E V O H (A) 1 g あたりのアルミニウムイオン (B) の含有量 (b) を $0.002 \mu\text{mol} / \text{g}$ 以上 $0.17 \mu\text{mol} / \text{g}$ 以下の範囲内に調整し、酸化防止剤 (G) の含有量も所定範囲とすることなどで、ブツの抑制効果、耐熱耐光性及びマイクロプラスチック化耐性が改善され、さらに耐酸化劣化性等も向上することは、参考例 1 ~ 3 4 の結果などから十分に示されていると考えられる。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 9 4 】

本発明の樹脂組成物は、各種成形体、積層体、パイプ等の成形材料として有用である。

10

20

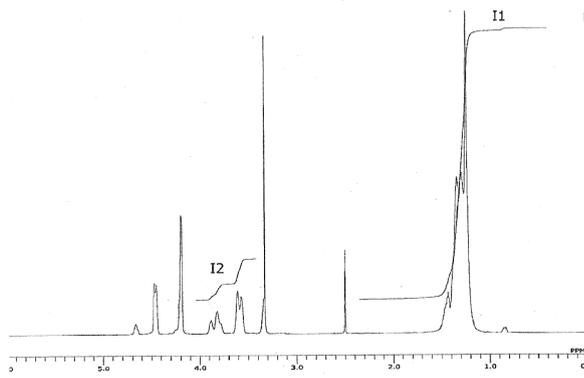
30

40

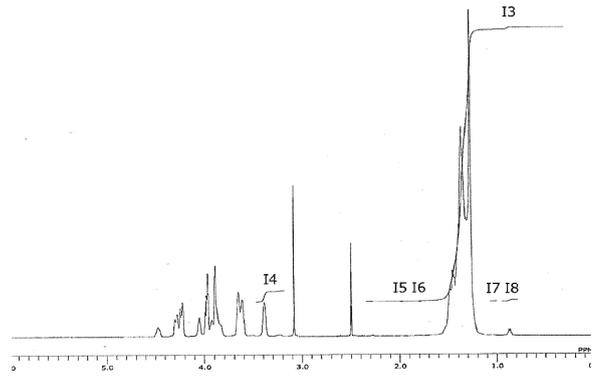
50

【図面】

【図 1】

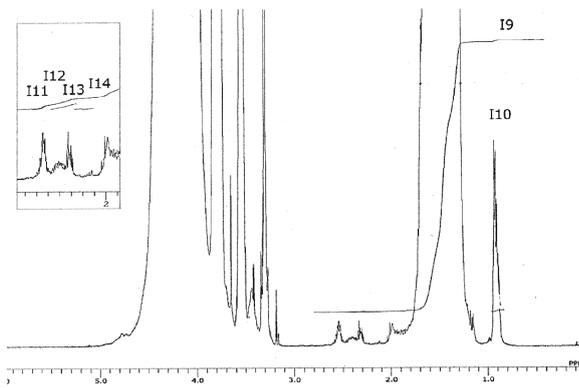


【図 2】



10

【図 3】



20

30

40

50

フロントページの続き

- (51)国際特許分類
- | | F I |
|---------------------------------|----------------|
| <i>C 0 8 L 101/00 (2006.01)</i> | C 0 8 L 101/00 |
| <i>F 1 6 L 11/04 (2006.01)</i> | F 1 6 L 11/04 |
- (56)参考文献
- 特開 2 0 1 8 - 1 4 5 3 9 6 (J P , A)
 - 特開 2 0 1 8 - 0 7 5 8 1 7 (J P , A)
 - 特開 2 0 0 7 - 0 6 3 4 2 8 (J P , A)
 - 特開平 0 4 - 2 2 7 7 4 4 (J P , A)
 - 特開 2 0 1 5 - 0 2 7 8 1 3 (J P , A)
 - 特開 2 0 0 6 - 3 3 5 8 0 9 (J P , A)
 - 特開 2 0 2 1 - 1 9 3 9 7 7 (J P , A)
 - 特開 2 0 2 2 - 0 0 7 5 2 7 (J P , A)
 - 特開 2 0 2 2 - 0 0 7 4 7 1 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B名)
- C 0 8 L
 - C 0 8 K
 - B 3 2 B
 - F 1 6 L