

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3623577号

(P3623577)

(45) 発行日 平成17年2月23日(2005.2.23)

(24) 登録日 平成16年12月3日(2004.12.3)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

C O 8 L 23/26

C O 8 L 23/26

B 3 2 B 27/28

B 3 2 B 27/28 1 0 2

B 6 5 B 55/04

B 6 5 B 55/04 E

C O 8 K 5/098

C O 8 K 5/098

C O 8 K 5/13

C O 8 K 5/13

請求項の数 14 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-345325  
 (22) 出願日 平成7年12月6日(1995.12.6)  
 (65) 公開番号 特開平8-259757  
 (43) 公開日 平成8年10月8日(1996.10.8)  
 審査請求日 平成14年10月16日(2002.10.16)  
 (31) 優先権主張番号 特願平6-331065  
 (32) 優先日 平成6年12月7日(1994.12.7)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000004101  
 日本合成化学工業株式会社  
 大阪府大阪市北区大淀中一丁目1番88号  
 梅田スカイビル タワーイースト  
 (72) 発明者 山本 友之  
 大阪市城東区放出西3-15-23  
 (72) 発明者 豊住 政彦  
 枚方市香里ヶ丘8-31-1

審査官 三谷 祥子

(58) 調査した分野(Int. Cl.<sup>7</sup>, DB名)

C08L1/00-101/16

C08K3/00-13/08

B32B27/28

B65B55/04

(54) 【発明の名称】 エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物系樹脂組成物及びその用途

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

エチレン含有率が20～60モル%でケン化度95%以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(a)、エチレン含有率が25～65モル%でケン化度が70モル%以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(b)、末端調剤により末端COOH基の数(x)と末端CONRR基(但し、Rは炭素数1～22の炭化水素基、Rは水素又は炭素数1～22の炭化水素基)の数(y)が、 $100xy/(x+y) \geq 5$ を満足するように調整した末端調整ポリアミド系樹脂(c)及び脂肪族カルボン酸アルカリ土類金属塩(d)からなり、(b)のエチレン含有率が(a)のエチレン含有率よりも3モル%以上多く、(a):(b)の重量比が90:10～10:90で、(a+b):(c)の重量比が50:50～96:4で、(a+b+c)の合計量に対する(d)の配合割合が金属換算で0.5～15μmol/gであることを特徴とするエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物系樹脂組成物。

【請求項2】

末端調整ポリアミド系樹脂(c)のポリアミド原料がε-カプロラクタムであることを特徴とする請求項1記載のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物系樹脂組成物。

【請求項3】

脂肪族カルボン酸アルカリ土類金属塩(d)が炭素数2～4の脂肪族カルボン酸のマグネシウム塩であることを特徴とする請求項1または2記載のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物系樹脂組成物。

10

20

## 【請求項 4】

更にヒンダードフェノール系化合物 ( e ) を ( a + b + c ) の合計量に対する ( e ) の配合割合が 0 . 0 0 5 ~ 1 重量%になるように配合したことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のエチレン - 酢酸ビニル共重合体ケン化物系樹脂組成物。

## 【請求項 5】

ヒンダードフェノール系化合物 ( e ) が N , N - ヘキサメチレンビス ( 3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロシナミド )、1 , 3 , 5 - トリメチル - 2 , 4 , 6 - トリス ( 3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル ) ベンゼン、ペンタエリスリチル - テトラキス [ 3 - ( 3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオネート ] から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 4 記載のエチレン - 10  
酢酸ビニル共重合体ケン化物系樹脂組成物。

## 【請求項 6】

更にエチレンビス脂肪酸アמיד、高級脂肪酸金属塩、高分子エステル、脂肪酸エステル、炭化水素化合物から選ばれる少なくとも 1 種の滑剤 ( f ) を配合したことを特徴とする請求項 1 ~ 5 いずれか記載のエチレン - 酢酸ビニル共重合体ケン化物系樹脂組成物。

## 【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 いずれか記載のエチレン - 酢酸ビニル共重合体ケン化物系樹脂組成物を延伸した層を含むことを特徴とする多層構造体。

## 【請求項 8】

エチレン - 酢酸ビニル共重合体ケン化物系樹脂組成物を延伸した層が 2 3 5 ~ 2 6 0 の 20  
樹脂温度で押出成形されたことを特徴とする請求項 7 記載の多層構造体。

## 【請求項 9】

ボイル殺菌又はレトルト殺菌用多層フィルムに用いることを特徴とする請求項 7 または 8 記載の多層構造体。

## 【請求項 10】

ボイル殺菌又はレトルト殺菌用容器に用いることを特徴とする請求項 7 または 8 記載の多層構造体。

## 【請求項 11】

ボイル殺菌又はレトルト殺菌用パウチに用いることを特徴とする請求項 7 または 8 記載の多層構造体。 30

## 【請求項 12】

ボイル殺菌又はレトルト殺菌用ふた材に用いることを特徴とする請求項 7 または 8 記載の多層構造体。

## 【請求項 13】

ガソリタンクに用いることを特徴とする請求項 7 または 8 記載の多層構造体。

## 【請求項 14】

建築用内装材に用いることを特徴とする請求項 7 または 8 記載の多層構造体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、エチレン - 酢酸ビニル共重合体ケン化物 ( 以下 E V O H と略す ) と特定のポリアミド系樹脂を含有する樹脂組成物及び該樹脂組成物を延伸してなる多層構造体に関し、更に詳しくはロングラン成形や延伸性に優れた E V O H 系樹脂組成物及び該樹脂を用いた耐レトルト性や耐ボイル性に優れたボイル殺菌又はレトルト殺菌処理用多層フィルム包材、レトルト殺菌処理用容器、レトルト殺菌処理用ふた材や制振性に優れたガソリタンク、建築用内装材等の多層構造体に関する。 40

## 【0002】

## 【従来の技術】

E V O H とポリアミド系樹脂との組成物は、前者に基づくガスバリアー性、耐油性、耐溶剤性と後者に基づく耐衝撃性を利用して食品包装用のフィルム、シート、パリソン、容器 50

やガソリタンク等種々の用途に使用されている。

そして、該用途に用いるEVOHとポリアミド系樹脂との組成物として、従来のEVOHとポリアミド系樹脂との組成物（特開昭54-78749号公報、特開昭54-78750号公報、特開昭62-225535号公報、特開平4-76040号公報、特開平4-178447号公報）の成形性の改良を目的として本出願人は、EVOHと特定の末端調製ポリアミド系樹脂のブレンド物に更にヒンダードフェノール系化合物及び脂肪族カルボン酸アルカリ土類金属塩を配合することを提案した。（特願平5-164012号）

また一方では、2種のEVOHにポリアミド系樹脂を配合して（特公昭63-56893号公報、特開平4-202549号公報）、延伸性やロングラン成形性の向上が試みられている。

10

更に、EVOHとポリアミド系樹脂からなる樹脂組成物を振動が絶えず負荷される冷媒ガス用ホース（特開平2-86436号公報）や制振材用途として自動車のドアミラーステイ等（特開平1-263151号公報）に用いることが提案されている。

#### 【0003】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、本出願人による特願平5-164012号開示技術では、面積倍率で3~10倍程度の延伸倍率の用途においては、十分に実用に耐え得るものであるが、昨今の市場においては面積倍率で20倍以上の高延伸性が要求されており、新なる改良の必要が生じてきた。

また、特公昭63-56893号公報開示技術では、延伸性（但し、200%延伸）は良好であるものの、延伸前のフィルムを得るための成形性、特にロングラン成形性については考慮されておらず、本発明者等の検討によれば5日以上のロングラン成形を行うとゲル、フィッシュアイ、フィルム切れ、吐出不安定（サージング現象）等の発生の恐れがあることが判明した。この点を改良すべくなされたのが特開平4-202549号公報開示技術であるが、特願平5-164012号開示技術と同様、高延伸性についてはまだまだ改良の余地がある。

20

#### 【0004】

更に、特開平2-86436号公報開示技術では、EVOHとポリアミド系樹脂の組成物からなるホースについての耐ピンホール性や耐クラック性等は考慮されているものの、該組成物の成形性や延伸性については、一切考慮されておらず、又特開平1-263151号公報開示技術は、自動車のドアミラーステイ等の成型物（エンジニアリングプラスチック）に関するもので、EVOH特有のガスバリアー性等の考慮は全くなく、更には特開平2-86436号公報開示技術同様該組成物の成形性や延伸性については、一切考慮されていないもので、まだまだ改良の余地があるものである。

30

#### 【0005】

本発明は、このような背景下において、ロングラン成形性、面積倍率で20倍以上の高延伸性等に優れたEVOH系樹脂組成物及び該樹脂を用いたレトルト用及びガソリタンク、建築用内装材用等の多層構造体を提供することを目的とするものである。

#### 【0006】

##### 【課題を解決する為の手段】

かかる課題について、本発明者等が鋭意検討した結果、エチレン含有率が20~60モル%でケン化度95%以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（a）、エチレン含有率が25~65モル%でケン化度が70モル%以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（b）、末端調製剤により末端COOH基の数（x）と末端CONRR基（但し、Rは炭素数1~22の炭化水素基、Rは水素又は炭素数1~22の炭化水素基）の数（y）が、 $100 \times y / (x + y) \geq 5$ を満足するように調整した末端調整ポリアミド系樹脂（c）及び脂肪族カルボン酸アルカリ土類金属塩（d）からなり、（b）のエチレン含有率が（a）のエチレン含有率よりも3モル%以上多く、（a）：（b）の重量比が90：10~10：90で、（a+b）：（c）の重量比が50：50~96：4で、（a+b+c）の合計量に対する（d）の配合割合が金属換算で0.5~15μmol/gであ

40

50

るEVOH系樹脂組成物が、ガスバリアー性、耐油性、耐溶剤性等のEVOHが有する特性を低下させることなく、ロングラン成形性、面積倍率20倍以上の高延伸性等に優れ、とりわけボイル殺菌又はレトルト殺菌(以下、まとめてレトルト殺菌と称す)処理用フィルム包材や、ガソリタンク、建築用内装材、冷媒ガス用ホース等の多層構造体に有用であることを見だし本発明の完成に至った。

#### 【0007】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のEVOH(a)としては、エチレン含有率20~60モル%(好ましくは25~55モル%)、酢酸ビニル単位のケン化度が95モル%以上(好ましくは98モル%以上)のものが用いられる。エチレン含有率が20モル%未満では溶融成形性の低下を招き、逆にエチレン含有率が60モル%を越えると酸素ガスバリアー性の低下を招き、ケン化度が95モル%未満では耐熱水性が劣り不適當である。

#### 【0008】

該EVOH(a)は、少量であれば、 $\alpha$ -オレフィン、不飽和カルボン酸系化合物、不飽和スルホン酸系化合物、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、ビニルエーテル、塩化ビニル、スチレン等の他のコモノマーで「共重合変性」されても差し支えない。又、本発明の趣旨を損なわない範囲で、ウレタン化、アセタール化、シアノエチル化など「後変性」されても差し支えない。

また、上記のEVOH(a)と併用されるEVOH(b)は、エチレン含有率25~65モル%(好ましくは30~60モル%)、酢酸ビニル単位のケン化度が70モル%以上(好ましくは80モル%以上、更に好ましくは85モル%以上)のものが用いられる。

#### 【0009】

エチレン含有率及びケン化度については、EVOH(a)と同等の理由により上記の範囲に規定されるもので、上記EVOH(a)と同様の「共重合変性」或いは「後変性」されていても差し支えない。但し、本発明においては、EVOH(b)のエチレン含有率をEVOH(a)のエチレン含有率よりも3モル%以上、好ましくは5モル%以上多くする必要があり、該含有率の差が3モル%未満では、延伸性改善効果が十分でなく、面積倍率で20倍以上の高延伸が不可能となり不適當である。尚、ケン化度の差については、特に限定されないが、さらなる延伸性の向上を期待する時はEVOH(a)のケン化度がEVOH(b)のケン化度よりも1モル%以上大きいことが好ましい。

#### 【0010】

末端調整ポリアミド系樹脂(c)としては、末端調整剤により末端COOH基の数(x)と末端CONRR基(但し、Rは炭素数1~22の炭化水素基、R'は水素又は炭素数1~22の炭化水素基)の数(y)が、 $100xy/(x+y) \geq 5$ を満足するように調整した末端調整ポリアミド系樹脂が用いられる。

このような末端調整ポリアミド系樹脂(c)は、ポリアミド原料を炭素数1~22のモノアミン又はこれと炭素数2~23のモノカルボン酸の存在下に重縮合させることにより製造される。

#### 【0011】

ここでポリアミド原料としては、ラクタム類( $\alpha$ -カプロラクタム、 $\epsilon$ -ピロリドン、 $\epsilon$ -ピペリドン等)、 $\alpha$ -アミノ酸類(6-アミノカプロン酸、7-アミノヘプタン酸、9-アミノノナン酸、11-アミノウンデカン酸等)、二塩基酸(アジピン酸、グルタル酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジオン酸、ドデカジオン酸、ヘキサデカンジオン酸、エイコサジエンジオン酸、ジグリコール酸、2,2,4-トリメチルアジピン酸、キシレンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸等)、ジアミン類(ヘキサメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2,2,4(または2,2,4)-トリメチルヘキサメチレンジアミン、ビス-(4,4'-アミノシクロヘキ

10

20

30

40

50

シル)メタン、メタキシレンジアミン等)が挙げられる。

【0012】

炭素数1~22のモノアミンとしては、脂肪族モノアミン(メチルアミン、エチルアミン、ピロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン、エイコシルアミン、ドコシルアミン)、脂環式モノアミン(シクロヘキシルアミン、メチルシクロヘキシルアミン等)、芳香族モノアミン(ベンジルアミン、 $\alpha$ -フェニルエチルアミン等)、対称第二アミン(N,N-ジブチルアミン、N,N-ジヘキシルアミン、N,N-ジオクチルアミン、N,N-ジデシルアミン等)、混成第二アミン(N-メチル-N-エチルアミン、N-メチル-N-ブチルアミン、N-メチル-N-ドデシルアミン、N-メチル-N-オクタデシルアミン、N-エチル-N-ヘキサデシルアミン、N-エチル-N-オクタデシルアミン、N-プロピル-N-ヘキサデシルアミン、N-メチル-N-シクロヘキシルアミン、N-メチル-N-ベンジルアミン等)などが挙げられる。

10

【0013】

ここで炭素数2~23のモノカルボン酸としては、脂肪族モノカルボン酸(酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、カプリン酸、ペラルゴン酸、ウンデカン酸、ラウリル酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ミリトレン酸、パルメチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、アラキン酸、ベヘン酸等)、脂環式モノカルボン酸(シクロヘキサンカルボン酸、メチルシクロヘキサンカルボン酸等)、芳香族モノカルボン酸(安息香酸、トルイン酸、エチル安息香酸、フェニル酢酸等)などが挙げられる。

20

【0014】

又、必要に応じて、上記モノアミンまたはこれとモノカルボン酸のほかに、脂肪族ジアミン(エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2,2,4-(または2,4,4-)トリメチルヘキサメチレンジアミン)等)、脂環式ジアミン(シクロヘキサレンジアミン、ビス-(4,4-アミノシクロヘキシル)メタン等)、芳香族ジアミン(キシレンジアミン等)、脂肪族ジカルボン酸(マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、テトラデカンジオン酸、ヘキサデカンジオン酸、オクタデカンジオン酸、オクタデセンジオン酸、エイコサジオン酸、エイコセンジオン酸、ドコサジオン酸、2,2,4-トリメチルアジピン酸等)、脂環式ジカルボン酸(1,4-シクロヘキサレンジカルボン酸等)、芳香族ジカルボン酸(テレフタル酸、イソフタル酸、キシレンジカルボン酸等)などのジアミン類やジカルボン酸類を共存させることもできる。

30

【0015】

末端調整ポリアミド系樹脂(c)を製造するにあたっては、上記のポリアミド原料を用い、常法に従って反応を開始すればよく、上記カルボン酸及びアミンは反応開始時から減圧下の反応をはじめまでの任意の段階で添加することができる。又、カルボン酸とアミンは同時に加えても別々に加えてもよい。

40

【0016】

カルボン酸とアミンの使用量は、そのカルボキシル基およびアミン量として、ポリアミド原料1モル(繰り返し単位を構成するモノマーまたはモノマーユニット1モル)に対してそれぞれ2~20meq/モル、好ましくは3~19meq/モルである(アミノ基の当量は、カルボン酸1当量と1:1で反応してアミド結合を形成するアミノ基の量を1当量とする)。この量が余りに少ないと本発明の効果を有するポリアミド系樹脂を製造することができなくなり、逆に多すぎると粘度の高いポリアミドを製造することは困難となり、ポリアミド系樹脂の物性に悪影響を及ぼすようになる。

50

## 【0017】

反応圧力は、反応終期を400 Torr以下、好ましくは300 Torr以下で行うのがよく、反応終期の圧力が高いと希望する相対粘度のものが得られない。圧力が低いことは特に不都合はない。減圧反応時間は0.5時間以上、通常は1~2時間程度とするのがよい。

## 【0018】

末端調整ポリアミド系樹脂(c)が末端に有する-CONRR 基におけるRまたはRで示される炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基(メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、テトラデシレン基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、ドコシル基等)、脂環式炭化水素基(シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基等)、芳香族炭化水素基(フェニル基、トルイル基、ベンジル基、-フェニルエチル基等)などが挙げられる。

10

## 【0019】

末端調整ポリアミド系樹脂(c)の末端-COOH基の-CONRR 基への変換割合は、ポリアミド系樹脂製造時にアミンまたはこれとカルボン酸を存在させることによって調節されるが、本発明においてはこの変換の程度は末端-COOH基の数(x)と末端-CONRR 基の数(y)との関係が、 $100 \times y / (x + y) \geq 5$ 、好ましくは $100 \times y / (x + y) \geq 10$ を満足するように、-COOH基が-CONRR 基に変換されていることが好ましく、かつ、変換されていない-COOH基の量は $50 \mu\text{eq} / \text{g} \cdot \text{ポリマー}$ 以下、好ましくは $40 \mu\text{eq} / \text{g} \cdot \text{ポリマー}$ 以下、特に好ましくは、 $20 \mu\text{eq} / \text{g} \cdot \text{ポリマー}$ 以下であることが望ましい。この変換の程度が小さいと本発明の効果が期待できなくなり、逆に変換の程度を大きくすることは物性の面から不都合はないが、製造の困難となるので、変性されない末端カルボキシル基量が $1 \mu\text{eq} / \text{g} \cdot \text{ポリマー}$ となる程度にとどめるのが得策である。

20

## 【0020】

上記-CONRR で示される炭化水素基は、ポリアミド系樹脂を塩酸を用いて加水分解後、ガスクロマトグラフィーにより測定することができる。-COOH基は、ポリアミド系樹脂をベンジルアルコールに溶解し、0.1N苛性ソーダで滴定することにより測定できる。

30

ポリアミド系樹脂の末端基としては、上記の-CONRR 基の他に、上記のポリアミド原料に由来する-COOH基及び-NH<sub>2</sub> 基がある。

## 【0021】

末端アミノ基については、変性されていても変性されていなくても差し支えないが、流動性及び溶融熱安定性がよいことから、上記の炭化水素基で変性されていることが望ましい。又、ポリアミド原料としては、より良好な耐ボイル性及び耐レトルト性が得られるという点より -カプロラクタムが特に好ましい。

## 【0022】

脂肪族カルボン酸アルカリ土類金属塩(d)としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カブロン酸、カプリ酸など炭素数1~9程度の脂肪族カルボン酸のベリリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、バリウム塩が挙げられ、特に炭素数2~4の脂肪族カルボン酸のマグネシウム塩とカルシウム塩が重要である。

40

## 【0023】

本発明のEVOH系樹脂組成物は、上記の如きEVOH(a)、EVOH(b)、末端調整ポリアミド系樹脂(c)及び脂肪族カルボン酸アルカリ土類金属塩(d)からなるものであるが、その配合割合に関しては、(a)と(b)との配合割合は重量比で90:10~10:90であることが必要で、好ましくは80:20~20:80で、上記範囲外では最終樹脂組成物の延伸性改善効果が十分でなく、また(b)の配合割合が該重量比よりも多い場合には、ガスバリアー性が低下する。

50

また、(a + b)と(c)との配合割合は重量比で50 : 50 ~ 96 : 4であることが必要で、末端調整ポリアミド系樹脂(c)の配合割合が該重量比よりも少ない場合は、耐ポイル性、耐レトルト性の改良効果が十分に現れず、また延伸性並びに制振性の改善効果が十分でなく、逆に多い場合は、EVOH(a + b)の有するガスバリアー性が損なわれる。好ましくは70 : 30 ~ 90 : 10である。

#### 【0024】

脂肪族カルボン酸アルカリ土類金属塩(d)の配合割合は、(a + b + c)の合計量に対し、金属換算で0.5 ~ 15  $\mu\text{mol/g}$ 、好ましくは1 ~ 9  $\mu\text{mol/g}$ であることが必要であり、0.5  $\mu\text{mol/g}$ 未満では熔融粘度の上昇を招き、逆に15  $\mu\text{mol/g}$ を越えると成形時にゲルの発生や発泡を生じさせたり、フィルムの着色や成形性の不安定化を招くことがあり不適當である。

10

#### 【0025】

上記の(a) ~ (d)よりなるEVOH系樹脂組成物は、上記以外に可塑剤、フィラー、ブロッキング防止剤、着色剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤等の添加剤を適宜配合することができる。

特に本発明の更なる効果を得るためにヒンダードフェノール系化合物(e)や滑剤(f)を更に配合することは有効で、ヒンダードフェノール系化合物(e)としては、N, N - ヘキサメチレンビス(3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロシナミド)、1, 1, 3 - トリス(2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - t - ブチルフェニル)ブタン、1, 3, 5 - トリメチル - 2, 4, 6 - トリス(3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス[メチレン - 3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、n - オクタデシル - (4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - t - ブチルフェニル)プロピオネート、2, 2 - メチレンビス(4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、2, 2 - メチレンビス(4 - エチル - 6 - t - ブチルフェノール)、4, 4 - チオビス(6 - t - ブチル - m - クレゾール)、4, 4 - チオビス(3 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、ペンタエリスリチル - テトラキス[3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などが挙げられ、好ましくはN, N - ヘキサメチレンビス(3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロシナミド)、1, 3, 5 - トリメチル - 2, 4, 6 - トリス(3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル)ベンゼン、ペンタエリスリチル - テトラキス[3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオネート]から選ばれる少なくとも一種が用いられる。

20

30

#### 【0026】

ヒンダードフェノール系化合物(e)の配合割合は、(a + b + c)との合計量に対して0.005 ~ 1重量%の範囲にあることが好ましく、ヒンダードフェノール系化合物(e)の配合割合が上記範囲より少ないときは、酸化防止性が不足するため成形中に酸化性ゲルやダイス滞留物を生じやすくなったり、上記に示した脂肪族カルボン酸アルカリ土類金属塩(d)との相乗効果が低下しフィルム外観に優れた多層構造体が得られない。一方その配合割合を上記範囲より多くしても高温酸化性ゲルの抑制効果及び脂肪族カルボン酸アルカリ土類金属塩(d)との相乗効果は一定限度以上には改善されず、またコスト的に不利となり、更に好ましくは0.05 ~ 0.8重量%で、特に好ましくは0.1 ~ 0.5重量%である。

40

#### 【0027】

また、滑剤(f)としては、エチレンビスステアリルアמיד等のエチレンビス脂肪酸(炭素数16 ~ 18)アמיד、高級脂肪酸(炭素数8 ~ 22)アמיד、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム等の高級脂肪酸金属塩、ポリプロピレングリコールのアジペート系縮合物、ポリプロピレンのセバート系縮合物、高分子エステル[例えば商品名を挙げれば、スパームアセチ(日本油脂社製)、ヘキストワックス - E(ヘキストジャパン社製)、ライトール(三和油脂社製)、木ろう(野田ワックス社製)]、脂肪酸エステル[例えば商品名を挙げれば、ブチ

50

ルステアレート、ニッサンカスターワックス - A (以上、日本油脂社製)、TB - 121 (松本油脂製薬社製)、粘度法による分子量が900~30000のポリエチレン等の低分子量ポリオレフィン、粘度法による分子量が1000~20000で酸価が5~100の範囲の変性ポリエチレン、変性ポリプロピレン等の低分子量ポリオレフィン等が挙げられ、好ましくはエチレンビスステアリルアמיד等のエチレンビス脂肪酸(炭素数16~18)アמיד、高級脂肪酸(炭素数8~22)アמיד、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム等の高級脂肪酸金属塩、粘度法による分子量が1000~20000で酸価が5~100の範囲の変性ポリエチレン、変性ポリプロピレン等の低分子量ポリオレフィンが用いられ、更に好ましくはステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムが用いられる。

10

#### 【0028】

滑剤(f)の配合割合は、その種類により一概に言えないが、上記(a+b+c)の合計量に対して、0.001~1重量%が好ましく、更に好ましくは0.01~1重量%である。該配合割合が0.001重量%未満では押出機やダイス内の滞留物の増加を招き、逆に1重量%を越えると成形時のサージング現象が多くなり安定した成形物が得られなくなる傾向にある。

上記の(a)~(d)、更には上記(e)及び(f)等をブレンドする方法に関しては、特に限定されず、パンバリーミキサー等でドライブレンドする方法や単軸または二軸の押出機等でペレット化して乾燥させる方法等任意のブレンド方法が採用され得る。

#### 【0029】

更に上記のEVOH系樹脂組成物(ブレンド物)は、熔融成形によりフィルム、シート、容器等の形状に成形される。熔融成形法としては、押出成形法(ブロー成形法、押出コーティング法を含む)、射出成形法をはじめとする任意の熔融成形法が採用され得る。

該熔融成形法においては、樹脂温度を235~260に設定して熔融成形することが好ましく、該温度が235未満では長時間の押出成形においてゲルやフィッシュアイ等が発生し、逆に260を越えるとフィルム中の発泡、フィルムの着色、成形時の吐出不安定等が起こって好ましくなく、より好ましくは240~250である。

#### 【0030】

上記の樹脂組成物(層)は、各種の樹脂層と積層されて多層構造体となり、各種用途に供される。

30

中でも本発明の樹脂組成物を中間層に配し、ポリアミド系樹脂を両外層に配するようにして多層共押出成形することにより得られる多層構造体やポリオレフィン系樹脂を(接着樹脂を介して)両外層に配するようにして多層共押出成形することにより得られる多層構造体は、特に重要で、前者はレトルト用包装材料に後者はガソリタンク、建築用内装材(壁紙、床材等)、冷媒ガス用ホース等の制振用の材料として有用である。

上記のレトルト用包装材料について、具体的に説明する。

#### 【0031】

積層構成としては、上記の如くポリアミド系樹脂層/本発明の樹脂組成物層/ポリアミド系樹脂層が挙げられるが、ヒートシール性、高湿度下でのガスバリアー性等の実用性を考慮すれば、(内側)熱可塑性樹脂層/ポリアミド系樹脂層/本発明の樹脂組成物層/ポリアミド系樹脂層(外側)、(内側)熱可塑性樹脂層/ポリアミド系樹脂層/本発明の樹脂組成物層/ポリアミド系樹脂層/熱可塑性樹脂層(外側)等の積層構成が挙げられる。尚、上記の熱可塑性樹脂とは、ポリアミド系樹脂を除くものである。

40

上記のポリアミド系樹脂層に用いられるポリアミド系樹脂としては、ナイロン6、ナイロン6・4、ナイロン6・6、ナイロン6・9、ナイロン6・12、ナイロン11、ナイロン12及びこれらの共重合体、非晶性ポリアミド等が挙げられ、ナイロン6、ナイロン6とナイロン12の共重合体、ナイロン6と非晶性ポリアミドとのブレンド物等が特に有用である。

#### 【0032】

また、上記の熱可塑性樹脂層に用いられる熱可塑性樹脂としては、樹脂製容器や袋等のヒ

50

ートシールに用いられる公知のシーラント（ヒートシール）用熱可塑性樹脂を任意に用いることができ、具体的にポリプロピレンホモポリマー、エチレンをグラフト重合したポリプロピレン、前記ポリプロピレンをベースとし、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、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等をブレンドしたもの、ポリプロピレン以外の高密度ポリエチレン等のポリオレフィン系樹脂、コポリエステル等が挙げられ、ヒートシール性、透明性及びレトルト分野であることを考慮するとポリプロピレンホモポリマー、エチレンをグラフト重合したポリプロピレン、前記ポリプロピレンをベースとし高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、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等をブレンドしたものが特に好適に使用されるが、特にヒートシール性を必要としないときは、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、酢酸ビニル、アクリル酸エステル、或いはブテン、ヘキセン、4-メチル-1-ペンテンなどの - オレフィン類を共重合したポリエチレン、アイオノマー樹脂、ポリプロピレンホモポリマー、エチレンをグラフト共重合したポリプロピレン、或いはエチレン、ヘキセン、4-メチル-1-ペンテンなどの - オレフィン類を共重合したポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテン等のポリオレフィン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリスチレン系樹脂等が挙げられ、これら樹脂の単独または2種以上のブレンド物が使用され、中でもポリプロピレンホモポリマー、エチレンをグラフト重合したポリプロピレン、前記ポリプロピレンをベースとし、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、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等をブレンドしたものが好適に使用される。

10

20

**【0033】**

レトルト用の多層構造体の製造にあたっては、上述したようにT-ダイ法、インフレーション法等の共押出法、ブロー成形法、共射出法等の公知の方法を採用することができ、特に限定されるものではないが、製造法の一例として共押出法による上記のポリアミド系樹脂層/本発明の樹脂組成物層/ポリアミド系樹脂層構成の多層構造体の製造法を以下に説明する。

**【0034】**

上記の多層構造体を共押出法によって製造する場合には、2種3層の共押出成形装置を用いて、温度240～250程度の設定されたTダイより共押出した後、チルロール等により冷却して3層の積層体を得ることができる。該方法は接着性樹脂を用いずに積層しているが、接着性樹脂を介して積層することも可能で、該接着性樹脂としてはポリプロピレン、ポリエチレン、あるいはエチレンと共重合しうるモノマー（酢酸ビニル、アクリル酸エステル等）の共重合体等のポリオレフィン系樹脂を無水マレイン酸など付加して変性した樹脂が用いられ、ポリアミド系樹脂層/接着性樹脂/本発明の樹脂組成物層/接着性樹脂/ポリアミド系樹脂層の3種5層の共押出成形装置により、フィルム外観の良好な多層構造体を得られる。

30

**【0035】**

また、ドライラミネーション法、エクストルージョンラミネーション法等を用いて上記の如き多層構造体を得ることもできる。

40

つまり、本発明の樹脂組成物層及びポリアミド系樹脂層の各層を2軸押出機等であらかじめ成形しておき、該各層をウレタン系等の接着性樹脂によりドライラミネートする方法等が挙げられる。

上記の熱可塑性樹脂層/ポリアミド系樹脂層/本発明の樹脂組成物層/ポリアミド系樹脂層、熱可塑性樹脂層/ポリアミド系樹脂層/本発明の樹脂組成物層/ポリアミド系樹脂層/熱可塑性樹脂層等の4層以上の多層構造体についても、上記と同様の方法により多層構造体を作製することができる。

**【0036】**

また、上記の多層共押出成形やドライラミネーション法、エクストルージョンラミネーション法等で例示した多層構造体以外にも、本発明の樹脂組成物層を用いた多層構造体の層

50

構成としては、本発明の樹脂組成物層をE、熱可塑性樹脂層をT、ポリアミド系樹脂層をPとすると、T/E/P、E/T/E/T、E/P/E/P、E/T/E/P、T/E/T/E/T、P/E/P/E/P、T/E/P/E/T、E/P/E/T、P/E/P/E/T、P/E/T/E/T等（いずれも接着剤層は省略）の層構成を挙げることができる。

#### 【0037】

かかる多層構造体において、各層の厚みは積層体（多層構造体）の種類により一概に言えないが、本発明の樹脂組成物層の厚みは、3～250 $\mu$ mが好ましく、更に好ましくは5～100 $\mu$ mで特に5～80 $\mu$ mが好ましい。またポリアミド系樹脂層及び熱可塑性樹脂層の厚みは、3～500 $\mu$ mが好ましく、更に好ましくは5～300 $\mu$ mで特に5～150 $\mu$ mが好ましい。

かかる多層構造体は、レトルト殺菌処理用のフィルム包材として有用で、該フィルム包材のより具体的な用途としてはふた材、パウチ類、真空包装、スキンパック、深絞り包装、ロケット包装が挙げられる。

#### 【0038】

該ふた材は、酸素ガスバリアー性樹脂を積層したポリプロピレン等の熱可塑性樹脂からなる容器にヒートシール法によりヒートシールする方法が好適に用いられる。かかるふた材は、透明性に優れ、又内容物を確認しながら開封することができる。

該パウチ類は、三方シール、四方シール、ピロー、ガゼット、スタンディングパウチなどの形態で使用される。

#### 【0039】

上記の多層構造体は、上記フィルム包装以外にカップまたはトレー等の容器としても優れた特性を発揮することができる。容器の成形方法としては、共押出成形によりシートを成形し、加熱軟化させた後、真空成形法、プラグアシスト成形法、圧空成形法、CD法等により所定の容器に成形する方法や射出成形法等の任意の方法が用いられ、更にはブロー成形により、チューブ状またはボトル状にすることもできる。

#### 【0040】

かかる多層構造体をふた材、パウチ、トレー、カップ類あるいはボトル、チューブの形態で使用した容器はレトルト殺菌処理、又はボイル殺菌処理として公知の熱水加熱処理をすることができる。レトルト処理は回収式、置換式、蒸気式、シャワー式、スプレー式等各種の方法が採用される。

また、かかる多層構造体よりなるふた材、パウチ、トレー、カップ類あるいはボトル、チューブ等の容器に用いたときは、スープ、豚汁、ミートソース、おでん、ピラフ、うどん、酢豚、ハンバーグ、ステーキ、調理済カレー等の食品を充填した状態で、レトルト殺菌処理を行うことができる。

#### 【0041】

次に本発明のEVOH系樹脂組成物をガソリタンク、建築用内装材（壁紙、床材等）等の制振用の材料として用いる場合の多層構造体について説明する。

該用途に用いる多層構造体の構成としては、本発明の樹脂組成物層とポリオレフィン系樹脂層やポリ塩化ビニル樹脂層等との積層構成が挙げられ、具体的にはガソリタンク用途としては、ポリオレフィン系樹脂層/本発明の樹脂組成物層/ポリオレフィン系樹脂層が、建築用内装材（壁紙、床材等）用途としては、ポリ塩化ビニル樹脂層/本発明の樹脂組成物層/ポリ塩化ビニル樹脂層等が好適に用いられる。

#### 【0042】

上記の多層構造体に用いられるポリオレフィン系樹脂としては、ポリプロピレン、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体或いはこれらの共重合体や変性物等が挙げられ、中でもポリプロピレン、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレンが好適に用いられる。

かかる多層構造体の製造に当たっては、上記のレトルト殺菌処理用のフィルム包材と同様の方法によって製造することができる。

10

20

30

40

50

以上、本発明のEVOH系樹脂組成物を用いた多層構造体として、レトルト殺菌処理用フィルム包材やガソリタンク、建築用内装材（壁紙、床材等）について説明したが、これら以外にもブローボトル、冷媒ガス用ホース等の用途に供することができる。

【0043】

【作用】

本発明のEVOH系樹脂組成物は、ガスバリアー性、耐油性、耐溶剤性等のEVOHが有する特性を低下させることなく、ロングラン成形性、面積倍率20倍以上の高延伸性等に優れ、とりわけレトルト殺菌処理用フィルム包材や制振性を必要とされるガソリタンク、建築用内装材、冷媒ガス用ホース等の多層構造体に有用で、更には該多層積層体を製造するにあたり、EVOH系樹脂組成物からなるガスバリアー性樹脂層を235～260

10

で押出成形することにより、長時間の加工成形性という効果も奏するものである。

【0044】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

以下の(a)～(d)及び(e)、(f)を用意した。

### EVOH (a)

a-1：エチレン含有率32モル%、ケン化度99.5モル%、

MI (メルトインデックス) = 3.0 (210℃、2160g荷重)

a-2：エチレン含有率27モル%、ケン化度99.6モル%、

MI = 8.0 (同上)

a-3：エチレン含有率29モル%、ケン化度99.8モル%、

MI = 8.0 (同上)

20

### EVOH (b)

b-1：エチレン含有率44モル%、ケン化度99.5モル%、

MI = 12.0 (同上)

b-2：エチレン含有率47モル%、ケン化度99.6モル%、

MI = 5.4 (同上)

b-3：エチレン含有率38モル%、ケン化度98.5モル%、

MI = 3.0 (同上)

b-4：エチレン含有率44モル%、ケン化度91.5モル%、

MI = 3.0 (同上)

30

【0045】

### 末端調整ポリアミド系樹脂 (c)

c-1：ナイロン6

末端COOH基：9  $\mu$  eq / g · ポリマー、

100 × y / (x + y) = 87、

MI = 2.5 (230℃、2160g荷重)

40

(上記c-1は、オートクレーブ中に - カプロラクタム60kg、水1.2kg及びオクタデシルアミンを - カプロラクタム1モルに対し6.78meqとなるように仕込み

50

、窒素雰囲気下に密閉して250 に昇温し、攪拌下に2時間加圧下にて反応を行った後、放圧して180 Torrまで減圧して2時間反応を行い、ついで窒素を導入して常圧に戻した後、攪拌を止めて内容物をストランドとして抜き出してチップ化し、沸水で未反応モノマーを抽出除去して乾燥させることより得た。)

**c-2 : ナイロン6/66共重合体 (ナイロン66構成成分25重量%)**

末端COOH基 :  $3 \mu\text{eq/g} \cdot \text{ポリマー}$ 、

$100 \times y / (x + y) = 94$ 、 $MI = 11.2$  (同上)

(上記c-2は、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の重合体を -カプロラクタムと共重合した以外は、c-1の場合と同等に製造した。)

**c-3 : ナイロン6**

末端COOH基 :  $20 \mu\text{eq/g} \cdot \text{ポリマー}$ 、

$100 \times y / (x + y) = 60$ 、 $MI = 3.6$  (同上)

(上記c-3は、オクタデシルアミン及びステアリン酸を -カプロラクタム1モルに対しそれぞれ3.39 meq、3.39 meq添加し、重合反応終期圧力を200 Torrとした以外は、c-1の場合と同等に製造した。)

【0046】

脂肪族カルボン酸アルカリ土類金属塩 (d)

d-1 : 酢酸マグネシウム4水和物

d-2 : プロピオン酸カルシウム

d-3 : 酪酸マグネシウム

ヒンダードフェノール系化合物 (e)

e-1 : N, N' -ヘキサメチレンビス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナミド)

(チバ・ガイキー社製の「イルガノックス1098」)

e-2 : 1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン

(チバ・ガイキー社製の「イルガノックス1330」)

e-3 : ペンタエリスリチル-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]

(チバ・ガイキー社製の「イルガノックス1010」)

【0047】

滑剤 (f)

f-1 : エチレンビスステアリルアמיד

f-2 : ポリエチレン (粘度法による分子量3200、酸価20 KOH mg / g)

f-3 : ステアリン酸亜鉛

f-4 : ステアリン酸マグネシウム

f-5 : ステアリン酸亜鉛 / ステアリン酸カルシウム = 1 / 0.5 (重量比)

【0048】

実施例1~11及び比較例1~11

単層熔融成形

表1~6に示す(a)~(d)成分(更に(e)、(f)成分を添加し)を、二軸押出機

10

20

30

40

50

(または単軸押出機)により熔融混練後、冷却してペレット化した。次に該ペレットをTダイを備えた押出機に供給して、厚さ100 $\mu$ mの単層フィルム(I)を製膜した。押出成形条件は下記のように設定した。

押出機：40mm径押出機

スクリー：フルフライト型

押出温度：押出機温度230、ダイ温度250、樹脂温度245

スクリー回転数：40rpm

実施例1で得られた単層フィルム(I)のガスバリアー性、耐油性及び耐溶剤性を以下のごとく評価したが、いずれもEVOH(a-1)単体と比べて多少の低下は認められるものの実用的に支障のないものであった。

10

#### 【0049】

(ガスバリアー性)

OXTTRAN10/50型(MOCON社製)測定器により、測定した20、65%RHでの上記の単層フィルム(I)及びEVOH(a-1)フィルムの酸素透過度は、それぞれ2.2(cc $\cdot$ 20 $\mu$ m/m<sup>2</sup> $\cdot$ day $\cdot$ atm)及び0.6(cc $\cdot$  $\mu$ m/m<sup>2</sup> $\cdot$ day $\cdot$ atm)であった。

(耐油性)

ガソリン、軽油、灯油及び重油に上記の単層フィルム(I)を室温で7日間浸漬したが、EVOH(a-1)フィルムと同様に著しい外観変化は認められなかった。

(耐溶剤性)

20

ベンゼン、トルエン、アセトン及び四塩化炭素に上記の単層フィルム(I)を室温で7日間浸漬したが、EVOH(a-1)フィルムと同様に著しい外観変化は認められなかった。

#### 【0050】

共押出成形

ナイロン6樹脂90重量%と非晶性ポリアミド10重量%とを含有するポリアミド系樹脂Yと上記同様表1~6に示す(a)~(d)、(a)~(e)、(a)~(f)よりなる樹脂組成物Xとを温度245に設定したTダイよりY/X/Yの層構成となるように共押出した。その後、90のロール延伸機により3倍に延伸し、更に100の雰囲気テンター延伸機により3.5倍延伸、続いて同テンターにより幅4%程度縮小させつつ210での雰囲気熱固定した。得られた多層構造体(II)の各層厚みはY/X/Y=5/10/5( $\mu$ m)であった。

30

上記で得られた単層フィルム(I)及び多層構造体(II)について、以下の評価を行った。

#### 【0051】

(延伸加工性)

上記の単層溶融成形を5日間連続して行って得られた5日後の単層フィルム(I)から10 $\times$ 10cmのフィルム(20枚)を採取して、下記の条件で同時二軸延伸(5 $\times$ 5倍)を(20回)行い、そのときの成功フィルムの枚数を調べた。

尚、二軸延伸処理後のフィルムの外観を目視観察してフィルムに破断や穴あき等の異状が認められないものを成功フィルムとした。

40

二軸延伸機：岩本製作所(株)製、

延伸温度：100

延伸速度：100m/sec

#### 【0052】

(レトルト性)

上記で得られた多層構造体(II)をレトルト装置(ヤマト科学(株)製、オートクレープSM-31)を用いて121水蒸気雰囲気中で30分間レトルト殺菌処理を行った後、室温30分間放置後の多層構造体(II)の外観を目視観察した。

判定基準は以下のとおり。

50

- - - 透明で変色は認められなかった。  
 × - - - ヘイズ又は白化が認められた。

(制振性)

(株)レオロジ製のDVE-V4レオスペクトラを用いて上記単層フィルム(I)及び多層構造体(II)のtan $\delta$  (高さ、位置、半価幅)を以下の条件で測定した。

温度: -100~200

昇温速度: 3 /min

周波数: 10Hz

サンプルサイズ: 20×5mm

ゲージ長さ: 10mm

ゲージ厚さ: 30 $\mu$ m

10

【0053】

尚、表1~6においては、単層フィルム(I)のtan $\delta$ の高さ、位置、半価幅をそれぞれ制振性(AI)、制振性(BI)、制振性(CI)とし、同じく多層構造体(II)のそれぞれを制振性(AII)、制振性(BII)、制振性(CII)として表した。

実施例及び比較例の評価結果を表1~6に併せて示す。

尚、表1~6に示す(d)成分の金属名の後の数値は、(a+b+c)の合計量に対する金属の配合量( $\mu$ mol/g)を表したものであり、(e)及び(f)成分の数字は、(a+b+c)の合計量に対するそれぞれの配合割合をppm値で表したものである。

【0054】

20

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
(a)成分	a-1 49部	a-1 68部	a-1 49部	a-2 49部
(b)成分	b-1 21部	b-2 17部	b-1 21部	b-1 21部
(c)成分	c-1 30部	c-1 15部	c-2 30部	c-1 30部
(d)成分	d-1 Mg 2.0	d-1 Mg 2.3	d-3 Mg 1.5	d-2 Ca 2.1
(e)成分	e-1 4000ppm	e-3 4000ppm	-	e-2 4000ppm
(f)成分	-	-	-	f-1 5000ppm
延伸加工性	20枚	20枚	20枚	20枚
耐外外性	○	○	○	○
制振性(AI)	0.32	0.30	0.32	0.33
制振性(BI)	50	52	51	50
制振性(CI)	90	80	90	91
制振性(AII)	0.34	0.30	0.33	0.34
制振性(BII)	48	50	51	49
制振性(CII)	91	81	92	92

30

40

【0055】

【表2】

	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8
(a) 成分	a-3 68部	a-1 20部	a-2 28部	a-3 20部
(b) 成分	b-3 17部	b-3 30部	b-3 42部	b-2 30部
(c) 成分	c-2 15部	c-2 50部	c-3 30部	c-3 50部
(d) 成分	d-2 Mg 2.3	d-1 Mg 2.0	d-1 Mg 2.3	d-1 Mg 2.0
(e) 成分	e-1 500ppm	e-1 4000ppm	e-2 4000ppm	e-3 4000ppm
(f) 成分	f-2 5000ppm	f-3 500ppm	f-4 1000ppm	f-5 1500ppm
延伸加工性	20枚	20枚	20枚	20枚
耐剥性	○	○	○	○
制振性(AI)	0.30	0.40	0.33	0.41
制振性(BI)	51	45	50	44
制振性(CI)	81	110	91	109
制振性(AII)	0.31	0.40	0.35	0.42
制振性(BII)	50	46	50	46
制振性(CII)	81	112	93	110

10

20

【0056】

【表3】

	实施例9	实施例10	实施例11
(a) 成分	a-1 68部	a-1 20部	a-1 28部
(b) 成分	b-4 17部	b-4 30部	b-4 42部
(c) 成分	c-2 15部	c-2 50部	c-2 30部
(d) 成分	d-2 Mg 2.3	d-1 Mg 2.0	d-1 Mg 2.3
(e) 成分	e-1 1000ppm	e-1 4000ppm	e-2 4000ppm
(f) 成分	f-2 5000ppm	f-3 1000ppm	f-4 1000ppm
延伸加工性	20枚	20枚	20枚
耐剥性	○	○	○
制振性(AI)	0.32	0.42	0.33
制振性(BI)	50	44	47
制振性(CI)	83	115	90
制振性(AII)	0.32	0.43	0.33
制振性(BII)	48	45	48
制振性(CII)	83	116	95

30

40

【0057】

【表4】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
(a) 成分	a-1 70部	a-1 70部	a-1 49部	a-1 69部
(b) 成分	—	b-1 30部	b-1 21部	b-1 29部
(c) 成分	c-1 30部	—	c-1 30部	c-1 2部
(d) 成分	d-1 Mg 2.0	d-1 Mg 2.0	—	d-1 Mg 2.0
延伸加工性	8枚	0枚	0枚	0枚
耐レトルト性	○	○	○	○
制振性(AI)	0.38	0.15	0.33	0.16
制振性(BI)	60	80	50	80
制振性(CI)	70	20	90	21
制振性(AII)	0.39	0.16	0.34	0.17
制振性(BII)	60	80	50	80
制振性(CII)	71	21	92	20

【0058】

【表5】

	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
(a) 成分	a-1 47部	a-1 49部	a-1 49部	a-1 49部
(b) 成分	b-1 23部	b-1 21部	b-1 21部	b-1 21部
(c) 成分	c-1 60部	c-1 30部	c-1 30部	c-1 30部
(d) 成分	d-1 Mg 2.0	d-1 Mg 18	d-1 Mg 0.3	d' Na 3.0
延伸加工性	10枚	—	0枚	0枚
耐レトルト性	○	—	—	—
制振性(AI)	0.30	—	—	—
制振性(BI)	48	—	—	—
制振性(CI)	60	—	—	—
制振性(AII)	0.32	—	—	—
制振性(BII)	49	—	—	—
制振性(CII)	60	—	—	—

注) d' は酢酸ナトリウム

比較例 6 は、単層フィルム成形時に発泡が生じて満足なフィルムが得られず延伸加工性、耐レトルト性、制振性共に評価せず。

比較例 7, 8 は、成形性不良 (ゲル多量発生) の為、満足な多層構造体を得られず、耐レトルト性、制振性については評価せず。

【0059】

【表6】

10

20

30

40

50

	比較例 9	比較例 10	比較例 11
(a) 成分	a-1 49部	a-1 95部	a-1 5部
(b) 成分	b-1 21部	b-1 5部	b-1 95部
(c) 成分	c-1 30部	c-1 30部	c-1 30部
(d) 成分	d-3 Mg 2.0	d-1 Mg 2.0	d-1 Mg 2.0
延伸加工性	0枚	7枚	11枚
耐レトルト性	—	○	○
制振性(AI)	—	0.28	0.30
制振性(BI)	—	5.8	5.5
制振性(CI)	—	6.9	7.0
制振性(AII)	—	0.29	0.31
制振性(BII)	—	5.9	5.6
制振性(CII)	—	7.1	7.1

注) 比較例 9 は、成形性不良 (ゲル多量発生) の為、満足な多層構造体が得られず、耐レトルト性、制振性については評価せず。

#### 【0060】

##### 実施例 12

実施例 1 ~ 11 で得られた多層構造体 (II) をふた材として水の入ったポリプロピレン製のカップ状容器に無延伸ポリプロピレン層を内面としてヒートシーラーにより熱接着を行った。これを前述の実施例及び比較例で示したレトルト装置を使用して 121、30 分のレトルト殺菌処理を行った。

レトルト処理直後、ふたのフィルムは透明であり、波模様などもなく外観良好であった。

#### 【0061】

##### 実施例 13

実施例 1 ~ 11 で得られた多層構造体 (II) をパウチ状にヒートシール加工し、中に入れて口部をヒートシールした。これを前述の実施例及び比較例で示したレトルト装置を使用して 121、30 分のレトルト殺菌処理を行った。

レトルト処理直後、パウチは透明であり、波模様などもなく外観良好であった。

#### 【0062】

##### 実施例 14

高密度ポリエチレン樹脂 / 接着性樹脂 (カルボン酸変性ポリエチレン系樹脂) / 実施例 1 の本発明の樹脂組成物 / 接着性樹脂 (カルボン酸変性ポリエチレン系樹脂) / 高密度ポリエチレン樹脂 = 300  $\mu$ m / 50  $\mu$ m / 50  $\mu$ m / 50  $\mu$ m / 300  $\mu$ m (厚み) からなる 5 x 5 x 5 cm の多層ボトル (ガソリンの注入口を設けて、ポリエチレン製のキャップで密閉できるようにした) を成形して、該ボトルを島津万能疲れ試験機に取り付け、振幅 1 mm, 荷重 1 kg で 10<sup>6</sup> 回繰り返し疲労を加えた後、該ボトルにガソリンを約 100 ml 入れてキャップで密閉した。該密閉ボトルをガラス容器 (デシケーター) 中に密閉状態で 1 週間放置し、該ガラス容器内の気体を採取してガスクロマトグラフィーにてガソリン成分の分析を行った。また、比較のために未疲労のボトルにガソリンを入れて同様にガソリン成分を測定したが両者に差異は認められず、本発明の樹脂組成物を用いた多層ボトルはガソリンタンク用途においても良好な結果を示した。

尚、実施例 2 ~ 11 の単層フィルム (I) についても上記と同様の評価を行ったが、いずれの場合も上記と同様良好な結果が得られた。

## 【 0 0 6 3 】

## 実施例 1 5

厚さ 1 mm の P V C ( ポリ塩化ビニル ) フィルムに実施例 1 の単層フィルム ( I ) に用いられる樹脂組成物を 1 0 μ m の厚さになるように押出ラミネーションして積層フィルムを得た後、ブルユエル & ケアー ( B & K ) 制振性能自動測定システムを用いて該積層フィルムの損失係数を評価した。その結果、室温付近に大きなピークが現れて制振特性が良好であることが確認された。

尚、実施例 2 ~ 1 1 の単層フィルム ( I ) についても上記と同様の評価を行ったが、いずれの場合も上記と同様良好な結果が得られた。

## 【 0 0 6 4 】

## 【 発明の効果 】

本発明の E V O H 系樹脂組成物は、ガスバリアー性、耐油性、耐溶剤性等の E V O H が有する特性を低下させることなく、ロングラン成形性、面積倍率 2 0 倍以上の高延伸性等に優れ、とりわけレトルト殺菌処理用フィルム包材や制振性を必要とされるガソリントank、建築用内装材等の多層構造体に有用で、更には該多層構造体を製造するにあたり、E V O H 系樹脂組成物よりなるガスバリアー性樹脂層を 2 3 5 ~ 2 6 0 で押出成形することにより長時間の加工成形性という効果も奏するものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
/(C 0 8 L 23/26  
C 0 8 L 77:00 )

F I  
C 0 8 L 23/26  
C 0 8 L 77:00