

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7489371号
(P7489371)

(45)発行日 令和6年5月23日(2024.5.23)

(24)登録日 令和6年5月15日(2024.5.15)

(51)国際特許分類	F I
C 0 8 L 29/04 (2006.01)	C 0 8 L 29/04 S
C 0 8 F 265/06 (2006.01)	C 0 8 F 265/06
C 0 8 L 51/00 (2006.01)	C 0 8 L 51/00

請求項の数 8 (全20頁)

(21)出願番号	特願2021-504124(P2021-504124)	(73)特許権者	000001085 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地
(86)(22)出願日	令和2年3月4日(2020.3.4)	(74)代理人	110002206 弁理士法人せとうち国際特許事務所
(86)国際出願番号	PCT/JP2020/009068	(72)発明者	鈴木 真 岡山県倉敷市玉島乙島7471番地 株 式会社クラレ内
(87)国際公開番号	WO2020/179811	審査官	岡部 佐知子
(87)国際公開日	令和2年9月10日(2020.9.10)		
審査請求日	令和5年3月2日(2023.3.2)		
(31)優先権主張番号	特願2019-38869(P2019-38869)		
(32)優先日	平成31年3月4日(2019.3.4)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 樹脂組成物及びそれを用いた多層構造体

(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のマトリックス中に重合体粒子が分散してなる樹脂組成物であって、

前記重合体粒子が海島構造を有し、海成分及び島成分の一方のガラス転移温度が30以上であり、他方のガラス転移温度が-10以下であり、

ガラス転移温度が-10以下である重合体成分がアクリル重合体又は共役ジエン重合体であり、ガラス転移温度が30以上である重合体成分がメタクリル酸メチル又はスチレンを重合して形成されるものであり、ガラス転移温度が-10以下である重合体成分の分子鎖とそれに隣接するガラス転移温度が30以上である重合体成分の分子鎖が化学結合によりグラフトされており、

前記エチレン - ビニルアルコール共重合体のエチレン含有量が20～50モル%であり、前記エチレン - ビニルアルコール共重合体に対する前記重合体粒子の質量比が1/99～40/60である、樹脂組成物。

【請求項2】

海成分のガラス転移温度が-10以下であり、島成分のガラス転移温度が30以上である、請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項3】

前記重合体粒子の断面の透過型電子顕微鏡像における、ガラス転移温度が-10以下である重合体成分に対する、ガラス転移温度が30以上である重合体成分の面積比が5

10

20

／ 9 5 ～ 7 0 ／ 3 0 である、請求項 1 又は 2 に記載の樹脂組成物。

【請求項 4】

前記重合体粒子の表面に、島成分と同じ重合体成分からなる被膜が形成されている、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項 5】

前記重合体粒子が凝集して二次粒子を形成している、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項 6】

前記重合体粒子の平均一次粒子径が 0 . 2 ～ 1 μ m である、請求項 5 に記載の樹脂組成物。

10

【請求項 7】

前記重合体粒子の平均二次粒子径が 1 . 1 ～ 1 0 μ m である、請求項 5 又は 6 に記載の樹脂組成物。

【請求項 8】

請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の樹脂組成物からなる層を有する多層構造体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エチレン - ビニルアルコール共重合体のマトリックス中に重合体粒子が分散してなる樹脂組成物に関する。また、このような樹脂組成物からなる層を有する多層構造体に関する。

20

【背景技術】

【0002】

エチレン - ビニルアルコール共重合体（以下、EVOHと略記することがある）は、酸素等のガスに対して優れたガスバリア性を示し、かつ溶融成形性にも優れるため、食品、医薬、医療器材、衣料等の包装材料として広く用いられている。また、EVOHは、ガソリン等の燃料に対するバリア性にも優れているため、燃料用のタンク、パイプ等にも用いられている。しかしながら、EVOHは比較的柔軟性が低い樹脂であるため、得られる成形品の耐衝撃性が不十分である場合があった。

【0003】

30

樹脂の柔軟性を改善する方法として、ゴム層（コア）とその外周を覆う硬質層（シェル）からなるコア・シェル構造を有する重合体粒子を樹脂に添加する方法が知られている。特許文献 1 には、アクリル酸ブチルを主成分とするアクリル系ゴム等を内層（コア）とし、ポリメタクリル酸メチル等を最外層（シェル）とする多層構造重合体粒子、及びEVOHを含有する熱可塑性樹脂組成物がガスバリア性及び柔軟性に優れており、かつ耐衝撃性が要求されるボトル等として有用であると記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開平 9 - 2 4 9 7 8 2 号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献 1 に記載の熱可塑性樹脂組成物を用いて得られる成形品は、耐衝撃性、特に低温における耐衝撃性に改善の余地があった。本発明は上記課題を解決するためになされたものであり、優れたガスバリア性及び耐衝撃性を有する樹脂組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記課題は、EVOHのマトリックス中に重合体粒子が分散してなる樹脂組成物であっ

50

て、前記重合体粒子が海島構造を有し、海成分及び島成分の一方のガラス転移温度（以下、 T_g と略記することがある）が 30 以上であり、他方の T_g が -10 以下である、樹脂組成物を提供することによって解決される。

【0007】

このとき、海成分の T_g が -10 以下であり、島成分の T_g が 30 以上であることが好ましい。前記重合体粒子の断面の透過型電子顕微鏡像における、 T_g が -10 以下である重合体成分に対する、 T_g が 30 以上である重合体成分の面積比は $5/95 \sim 70/30$ が好ましい。前記重合体粒子の表面に、島成分と同じ重合体成分からなる被膜が形成されていることも好ましい。

【0008】

前記重合体粒子が凝集して二次粒子を形成していることも好ましい。このとき、前記重合体粒子の平均一次粒子径は $0.2 \sim 1 \mu\text{m}$ がより好ましい。また、前記重合体粒子の平均二次粒子径は $1.1 \sim 10 \mu\text{m}$ がより好ましい。

【0009】

前記重合体粒子がアクリル重合体又は共役ジエン重合体を含むことが好ましい。前記EVOHに対する前記重合体粒子の質量比は $1/99 \sim 40/60$ が好ましい。前記EVOHのエチレン含有量は $20 \sim 50$ モル%が好ましい。

【0010】

前記樹脂組成物からなる層を有する多層構造体が本発明の好適な実施態様である。

【発明の効果】

【0011】

本発明の樹脂組成物は高いガスバリア性を有するとともに、耐衝撃性、特に低温での耐衝撃性にも優れる。したがって、当該樹脂組成物は、食品、医薬、医療器材、衣料などの包装材料として有用であるとともに、低温での耐衝撃性が要求される燃料用のタンク、パイプ等としても有用である。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】実施例1における樹脂組成物ペレット中の重合体粒子の断面の透過型電子顕微鏡像である。

【図2】実施例1における樹脂組成物ペレット中の重合体粒子の断面の透過型電子顕微鏡像である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明の樹脂組成物は、EVOHのマトリックス中に重合体粒子が分散してなる樹脂組成物であって、前記重合体粒子が海島構造を有し、海成分及び島成分の一方の T_g が 30 以上であり、他方の T_g が -10 以下であるものである。

【0014】

(EVOH)

本発明で用いられるEVOH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は、通常、エチレン-ビニルエステル共重合体をケン化することにより得られる。EVOHは、ビニルエステル単位を含有していてもよい。エチレン-ビニルエステル共重合体の製造及びそのケン化は公知の方法により行うことができる。エチレン-ビニルエステル共重合体の製造に用いられるビニルエステルとしては、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、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バ-サティック酸ビニル等の脂肪酸ビニルエステルが挙げられ、中でも酢酸ビニルが好ましい。

【0015】

EVOHのエチレン単位含有量は 20 モル%以上が好ましく、 25 モル%以上がより好ましい。エチレン単位含有量が 20 モル%未満では、樹脂組成物の熱安定性が低下したり、柔軟性が低下することで耐衝撃性が低下したりするおそれがある。一方、EVOHのエ

10

20

30

40

50

チレン単位含有量は50モル%以下が好ましく、35モル%以下がより好ましい。EVOHのエチレン単位含有量が50モル%を超えると、樹脂組成物のガスバリア性が低下するおそれがある。EVOHのエチレン単位含有量及びケン化度は、核磁気共鳴(NMR)法により求めることができる。

【0016】

EVOHのケン化度は90モル%以上が好ましく、95モル%以上がより好ましく、99モル%以上がさらに好ましい。EVOHのケン化度が90モル%以上であると、ガスバリア性、熱安定性及び耐湿性がさらに向上する。EVOHのケン化度は、通常99.97モル%以下であり、99.94モル%以下が好ましい。

【0017】

また、EVOHは、本発明の目的が阻害されない範囲で、エチレン、ビニルエステル及びそ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。EVOH中の他の単量体由来の単位の含有量は、EVOH中の全単量体単位に対して、30モル%以下が好ましく、20モル%以下がより好ましく、10モル%以下がさらに好ましく、5モル%以下が特に好ましい。EVOHが他の単量体由来の単位を有する場合、その含有量は、EVOH中の全単量体単位に対して、0.05モル%以上が好ましく、0.10モル%以上がより好ましい。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等；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。

【0018】

EVOHのMFR(メルトフローレート)(210、2160g荷重下で測定)は0.1~100g/10分が好適である。EVOHのMFRが100g/10分を超える場合には、得られる成形品の強度が低下するおそれがある。EVOHのMFRは、50g/10分以下がより好適であり、30g/10分以下がさらに好適である。一方、EVOHのMFRが0.1g/10分未満の場合には、熔融成形が困難になるおそれがある。EVOHのMFRは0.5g/10分以上がより好適である。

【0019】

EVOHは、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0020】

(重合体粒子)

本発明で用いられる重合体粒子は海島構造を有する。図1及び2は、後述する実施例1の樹脂組成物ペレット中の重合体粒子の断面の透過型電子顕微鏡像である。図1及び2に示されているように、本発明の重合体粒子(一次粒子)は、複数の島成分(暗部)と、その周囲の海成分(明部)とを有する海島構造を有する。本発明における海島構造は、島成分を複数有するものを指し、1つのコアの周囲がシェルで覆われてなるコア・シェル構造は除かれる。なお、EVOHのマトリックス中で複数の重合体粒子(一次粒子)が凝集して二次粒子を形成していることが好ましい。

【0021】

図1及び2は、リンモリブデン酸液を用いて電子染色された重合体粒子断面の透過型電子顕微鏡像であり、島成分(暗部)は、Tgが106のメタクリル酸メチルを主成分とする重合体成分からなり、海成分(明部)は、Tgが-39のアクリル酸ブチルを主成分とする重合体成分からなる。このように本発明において、重合体粒子を構成する海成分及び島成分の一方のTgが30以上であり、他方のTgが-10以下である必要がある。図1及び2に示される重合体粒子は、暗部が、Tgが30以上の重合体成分であり、明部が、Tgが-10以下の重合体成分であるが、重合体粒子を構成する重合体成分

10

20

30

40

50

の種類等によって暗部と明部が反転することがある。

【0022】

重合体粒子において、海成分のTgが-10以下であり、島成分のTgが30以上であってもよいし、海成分のTgが30以上であり、島成分のTgが-10以下であってもよい。本発明の重合体粒子において、一方の重合体成分（海成分）中に、他方の重合体成分（島成分）が複数分散した海島構造が形成されていることが重要である。驚くべきことに、このような海島構造を有する重合体粒子は、従来のコア・シェル構造を有する重合体粒子と比較して、EVOHを含む樹脂組成物からなる成形品の耐衝撃性を大幅に向上させることができる。耐衝撃性がさらに向上する点から、海成分のTgが-10以下であり、島成分のTgが30以上であることが好ましい。

10

【0023】

重合体粒子の断面の透過型電子顕微鏡像における、Tgが-10以下である重合体成分（低Tg成分）に対する、Tgが30以上である重合体成分（高Tg成分）の面積比（高Tg成分/低Tg成分）は5/95~70/30が好ましい。面積比（高Tg成分/低Tg成分）が5/95未満の場合、重合体粒子を回収する際のハンドリング性が低下する可能性がある。面積比（高Tg成分/低Tg成分）は10/90以上がより好ましい。一方、面積比（高Tg成分/低Tg成分）が70/30を超える場合、樹脂組成物の耐衝撃性が不十分になるおそれがある。面積比（高Tg成分/低Tg成分）は60/40以下がより好ましく、50/50以下がさらに好ましい。面積比（高Tg成分/低Tg成分）は、重合体粒子の断面の透過型電子顕微鏡像を二値化した後、重合体粒子中の暗部と明部の面積比を求めることにより算出される。二値化された透過型電子顕微鏡像は、実施例に記載された方法により得られる。

20

【0024】

図1及び2には、重合体粒子の外周に島成分と同様の暗部が形成されていることが示されている。重合体粒子のハンドリング性等の点から、本発明の重合体粒子は海島構造を有して、かつ重合体粒子の表面に、島成分と同じ重合体成分からなる被膜が形成されていることが好ましい。このような被膜が形成されている場合、重合体粒子の断面の透過型電子顕微鏡像における、重合体粒子の平均一次粒子径に対する、被膜の厚みの比（被膜厚み/平均一次粒子径）は0.001~0.1が好ましい。比（被膜厚み/平均一次粒子径）は0.003以上がより好ましい。一方、比（被膜厚み/平均一次粒子径）は0.045以下がより好ましい。重合体粒子の平均一次粒子径、被膜の厚み及び後述する重合体粒子の平均二次粒子径は、面積比（高Tg成分/低Tg成分）の算出に用いられるものと同様の重合体粒子の断面の透過型電子顕微鏡像から算出される。なお、重合体粒子の粒子径は、粒子の最長の長さの算術平均値として求められ、観察視野に含まれる粒子の数とその粒子径より、平均粒子径が算出される。

30

【0025】

重合体粒子（一次粒子）の断面の重心からの距離が、前記重心から前記断面の輪郭までの距離に対して、75%以下である領域内に存在する島成分の総面積の、前記断面中に存在する島成分の総面積に対する面積率は0.1以上が好ましい。このように、重合体粒子の中心部分に島成分が含まれていることにより、樹脂組成物の耐衝撃性がさらに向上する。面積率は0.9以下が好ましい。

40

【0026】

前記重合体粒子を構成するTgが-10以下である重合体成分としては、アクリル重合体；エチレン-ブテン共重合体、エチレン-プロピレン共重合体等のオレフィン重合体；ウレタン重合体；スチレン-エチレン/ブチレン-スチレンブロック共重合体（SEBS）、スチレン-イソブチレン-スチレンブロック共重合体（SIBS）、スチレン-エチレン/プロピレン-スチレンブロック共重合体（SEPS）、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体（SBS）、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体（SIS）等のスチレン重合体；スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリル酸エステル-ブタジエン共重合体、これらの水素添加物等

50

の共役ジエン重合体、ポリオルガノシロキサン等のシリコーン重合体；エチレン系アイオノマー共重合体；ポリブタジエン、ポリイソプレン、ブタジエン - イソプレン共重合体、ポリクロロプレン等が挙げられる。これらは単独でも、複数種を組み合わせても用いられる。中でも、Tgが - 10 以下である重合体成分として、アクリル重合体又は共役ジエン重合体が好ましい。

【0027】

アクリル重合体はアクリル酸エステルを重合することにより製造される。前記アクリル重合体の合成に使用されるアクリル酸エステルとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2 - エチルヘキシル、アクリル酸オクチル等のアクリル酸アルキルエステルが挙げられる。中でも、アクリル酸ブチル又はアクリル酸エチルを重合したものが好ましい。

10

【0028】

アクリル重合体を合成するに際して、得られる重合体成分のTgが - 10 以下である範囲で、必要に応じて、アクリル酸エステル以外の他の単官能の重合性単量体を共重合させてもよい。共重合させる他の単官能の重合性単量体としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸2 - エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸ナフチル、メタクリル酸イソボルニル等のメタクリル酸エステル；スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物；アクリロニトリル等が挙げられる。アクリル重合体中の全単量体単位に対する、他の単官能性単量体単位の含有量は20質量%以下が好ましい。

20

【0029】

共役ジエン重合体を製造するに際して、得られる重合体成分のTgが - 10 以下である範囲で、必要に応じて、共役ジエン以外の他の単官能の重合性単量体を共重合させてもよい。共重合させる他の単官能の重合性単量体としては、アクリル重合体を製造するに際して、アクリル酸エステルに共重合させる他の単官能の重合性単量体として上述したものが挙げられる。共役ジエン重合体中の全単量体単位に対する、他の単官能の重合性単量体単位の含有量は20質量%以下が好ましい。

【0030】

Tgが - 10 以下である重合体成分は、ゴム弾性を発現させるために架橋された分子鎖構造を有していることが好ましく、また、Tgが - 10 以下である重合体成分の分子鎖とそれに隣接するTgが30 以上である重合体成分の分子鎖が化学結合によりグラフトされていることが好ましい。そのためには、Tgが - 10 以下である重合体成分を形成させるための単量体の重合において、少量の多官能の重合性単量体を架橋剤又はグラフト剤として併用することが好ましい場合がある。

30

【0031】

Tgが - 10 以下である重合体成分を形成させる際に用いられる多官能の重合性単量体は、分子内に炭素 - 炭素間二重結合を2個以上有する単量体であり、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、桂皮酸等の不飽和カルボン酸と、アリルアルコール、メタリルアルコール等の不飽和アルコール又はエチレングリコール、ブタンジオール等のグリコールとのエステル；フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、マレイン酸等のジカルボン酸と不飽和アルコールとのエステル等が包含される。具体的には、アクリル酸アリル、アクリル酸メタリル、メタクリル酸アリル、メタクリル酸メタリル、桂皮酸アリル、桂皮酸メタリル、マレイン酸ジアリル、フタル酸ジアリル、テレフタル酸ジアリル、イソフタル酸ジアリル、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート等が例示される。中でも、メタクリル酸アリル及びエチレングリコールジ(メタ)アクリレートが好適に用いられる。なお、用語「ジ(メタ)アクリレート」は、「ジアクリレート」と「ジメタクリレート」との総称を意味する。これらは、単独でも、複数種を組み合わせても用いられる。

40

50

【 0 0 3 2 】

T g が - 1 0 以下である重合体成分における、全単量体単位に対する、多官能の重合性単量体単位の含有量は 1 0 質量%以下が好ましい。多官能の重合性単量体単位の含有量が多すぎると、得られる成形品の耐衝撃性が低下するおそれがある。なお、共役ジエン系化合物を主成分とする単量体を用いる場合には、それ自体が架橋あるいはグラフト点として機能するため、必ずしも多官能の重合性単量体を併用しなくてもよい。

【 0 0 3 3 】

重合体粒子を構成する T g が 3 0 以上である重合体成分の合成に使用されるラジカル重合性単量体としては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル等のメタクリル酸アルキル；メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸アダマンチル等の脂環骨格を有するメタクリル酸エステル；メタクリル酸フェニル等の芳香環を有するメタクリル酸エステル；スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物；アクリロニトリル等が例示される。これらの単量体は、単独でも、複数種を組み合わせても用いられる。好ましいラジカル重合性単量体としては、メタクリル酸メチル又はスチレンの単独もしくはそれを主成分とする 2 種以上のラジカル重合性単量体の組み合わせが挙げられる。

10

【 0 0 3 4 】

T g が 3 0 以上である重合体成分の合成において、少量の多官能の重合性単量体を用いることが好ましい場合がある。このとき使用される多官能の重合性単量体としては、T g が - 1 0 以下である重合体成分を形成させる際に用いられるもとして上述したものが挙げられる。重合体粒子における、T g が 3 0 以上である重合体成分における、全単量体単位に対する、多官能の重合性単量体単位の含有量は 1 0 質量%以下が好ましい。

20

【 0 0 3 5 】

重合体粒子が水酸基に対して反応性又は親和性を有する少なくとも 1 種の官能基を有することが好ましい。これにより、得られる樹脂組成物において、E V O H のマトリックス中の重合体粒子の分散性が向上し、ガスバリア性がさらに向上する。このような重合体粒子は、それを製造するための重合反応において、単量体の一部として、水酸基に対して反応性又は親和性を有する官能基を有する重合性化合物を使用することにより得ることができる。ここで、官能基が、本発明の目的を阻害せず、かつ E V O H と重合体粒子を混合する際に外れる保護基で保護されていてもよい。

30

【 0 0 3 6 】

水酸基に対して反応性又は親和性を有する官能基を有するラジカル重合性化合物としては、E V O H と重合体粒子を混合する際に、E V O H 中の水酸基と反応して化学結合又は水素結合等の分子間結合を生ずることのできる官能基を有する不飽和化合物等が挙げられる。水酸基に対して反応性又は親和性を有する官能基としては、例えば、水酸基、エポキシ基、イソシアネート基 (- N C O)、カルボキシル基等の酸基、無水マレイン酸基等の酸無水物基等が挙げられる。

【 0 0 3 7 】

前記官能基を有する不飽和化合物としては、例えば (メタ) アクリル酸 2 - ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸 3 - ヒドロキシプロピル、クロトン酸 2 - ヒドロキシエチル、3 - ヒドロキシ - 1 - プロペン、4 - ヒドロキシ - 1 - ブテン、シス - 4 - ヒドロキシ - 2 - ブテン、トランス - 4 - ヒドロキシ - 2 - ブテン等の水酸基を有する重合性化合物；(メタ) アクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエテル、3, 4 - エポキシブテン、4, 5 - エポキシペンチル (メタ) アクリレ - ト、1 0, 1 1 - エポキシウンデシルメタクリレ - ト、p - グリシジルスチレン等のエポキシ基含有重合性化合物；(メタ) アクリル酸、クロトン酸、桂皮酸、イタコン酸、マレイン酸、シトラコン酸、アコニチン酸、メザコン酸、メチレンマロン酸等のカルボン酸等が挙げられる。なお、用語「ジ (メタ) アクリレ - ト」は、「ジアクリレ - ト」と「ジメタクリレ - ト」との総称を意味し、「(メタ) アクリル酸」は「アクリル酸」と「メタクリル酸」との総称を意味する。

40

【 0 0 3 8 】

50

水酸基に対して反応性又は親和性を有する官能基を有するラジカル重合性化合物の使用量は、重合体粒子を製造するために使用する全単量体に対して0.01~75質量%が好ましく、0.1~40質量%がより好ましい。なお、保護された官能基を有するラジカル重合性化合物としては、メタクリルカルバミン酸 t - ブチル等が挙げられる。

【0039】

前記官能基は、それがEVOH中の水酸基に対して実質的に反応し得るか、又は分子間結合を形成し得る限りにおいて、いずれの重合体成分に存在していてもよい。樹脂組成物中の重合体粒子の一部がEVOHとの間で化学結合を形成していてもよく、水酸基に対して反応性又は親和性を有する官能基が重合体粒子表面の分子鎖に存在することが特に好ましい。

10

【0040】

樹脂組成物における、重合体粒子の平均一次粒子径は0.2~5 μ mが好ましい。重合体粒子の平均一次粒子径が0.2 μ m未満の場合、重合体粒子とEVOHをドライブレンドし、溶融押出により樹脂組成物ペレットを得た場合に、該ペレット中における、重合体粒子の平均二次粒子径が大きくなりすぎる傾向がある。ここで、二次粒子とは、一次粒子が凝集した粒子のことをいう。平均一次粒子径はより好ましくは0.3 μ m以上、さらに好ましくは0.35 μ m以上である。一方、平均一次粒子径が5 μ mを超える場合、1つの二次粒子を構成する一次粒子の数が少なくなることにより、ガスバリア性が低下する場合がある。平均一次粒子径はより好ましくは3 μ m以下、さらに好ましくは2 μ m以下、特に好ましくは1 μ m以下、最も好ましくは0.8 μ m以下である。

20

【0041】

樹脂組成物における、重合体粒子の平均二次粒子径が1~10 μ mが好ましい。このように樹脂組成物中で比較的小さい重合体粒子の凝集体が形成されることにより、得られる成形品の耐衝撃性がさらに向上する。平均二次粒子径はより好ましくは1.1 μ m以上、さらに好ましくは1.5 μ m以上、特に好ましくは2.5 μ m以上である。一方、平均二次粒子径はより好ましくは8 μ m以下であり、さらに好ましくは6 μ m以下であり、特に好ましくは5 μ m以下である。重合体粒子の平均二次粒子径を所定の範囲に調整する方法としては、例えばドライブレンドする際のスクリー回転数を調整する方法や、重合体粒子の合成において、第2段グラフト成分の添加量を増やす方法等が挙げられる。

【0042】

重合体粒子の製造方法は特に限定されないが、例えば以下の方法等により製造することができる。初めに、乳化重合法により、Tgが-10以下である重合体成分(ゴムラテックス)を得る。乳化重合は、当業者が通常用いる手段に従って行われる。続いて、得られたゴムラテックスの凝集化を行うことが好ましい。これにより、耐衝撃性がさらに向上する。ゴムラテックスの凝集に用いられる凝集剤としては、酒石酸等の有機酸、及びその塩；塩酸、硫酸等の無機酸、及びその塩等が挙げられる。

30

【0043】

必要に応じてTgが-10以下である重合体成分(ゴムラテックス)の凝集化を行った後、前記重合体成分に対してラジカル重合性単量体のグラフト重合を行うことにより、Tgが30以上である重合体成分を形成する。このときのグラフト重合は、一段階で行ってもよいし、多段階で行ってもよい。合計重合時間は5~100時間が好ましい。比較的長時間重合を行うことにより、ラジカル重合性単量体が、Tgが-10以下である重合体成分中に浸透するため、海島構造が形成されやすくなるものと考えられる。グラフト重合を行った後、当業者が通常用いる方法(例えば、凝固、乾燥等の方法)に従って、共重合体ラテックスから重合体粒子が分離され、取得される。

40

【0044】

乳化重合法においては、通常の重合開始剤を使用できる。例えば過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウムなどの無機過酸化物；ベンゾイルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、t - ブチルヒドロパーオキシド(BHPO)、等の有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル等の油性開始剤

50

が挙げられる。これらは単独又は2種以上併用してもよい。これらの開始剤は亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレート、アスコルビン酸、硫酸第一鉄、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム錯体又はピロリン酸ナトリウム等の還元剤と併用した通常のレドックス型重合開始剤として使用してもよい。

【0045】

乳化重合法にて使用する乳化剤に関して特に制限はなく、通常の乳化重合用の乳化剤を用いることができる。例えば、アルキル硫酸ナトリウム等の硫酸エステル塩系界面活性剤；アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホン酸ナトリウム、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム、スルホコハク酸ソーダジオクチルエステル等のスルホン酸塩系界面活性剤；アルキルリン酸ナトリウムエステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸ナトリウムエステル等のリン酸塩系界面活性剤；N-ラウロイルサルコシン酸ナトリウム等のN-アシルサルコシン酸塩系界面活性剤、オレイン酸カリウム等の脂肪酸系界面活性剤等のアニオン系界面活性剤が挙げられる。また、上記ナトリウム塩はカリウム塩等の他のアルカリ金属塩やアンモニウム塩でもよい。これらの乳化剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。更に、ポリオキシアルキレン類またはその末端水酸基のアルキル置換体またはアリール置換体に代表される、非イオン性界面活性剤を使用または一部併用しても差し支えない。その中でも、重合反応安定性、粒子径制御性の点から、スルホン酸塩系界面活性剤、またはリン酸塩系界面活性剤が好ましく、中でも、スルホコハク酸ジオクチル塩、スルホコハク酸ソーダジオクチルエステル、またはポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル塩がより好ましく用いることができる。

【0046】

(樹脂組成物)

樹脂組成物における、EVOHに対する重合体粒子の質量比(重合体粒子/EVOH)は1/99~40/60の範囲が好ましい。質量比(重合体粒子/EVOH)が1/99以上であると、樹脂組成物の耐衝撃性がさらに向上する。質量比(重合体粒子/EVOH)は3/97以上がより好ましく、5/95以上がさらに好ましい。質量比(重合体粒子/EVOH)が40/60以下であると、ガスバリア性がさらに向上する。質量比(重合体粒子/EVOH)は30/70以下がより好ましく、25/75以下がさらに好ましい。

【0047】

樹脂組成物における、EVOH及び重合体粒子の合計含有量は50質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましく、80質量%以上がさらに好ましく、90質量%以上が特に好ましい。

【0048】

本発明の効果を阻害しない範囲であれば、樹脂組成物がEVOH及び重合体粒子以外の他の添加剤を含有していてもよい。このような他の添加剤としては、EVOH、及び重合体粒子を構成する重合体成分以外の樹脂、金属塩、酸、ホウ素化合物、酸化防止剤、可塑剤、フィラ-、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、充填材、各種繊維等の補強材等が挙げられる。中でも、樹脂組成物の熱安定性や他樹脂との接着性の観点から金属塩及び酸が好ましい。

【0049】

金属塩としては、多層構造体における層間接着性をより高める観点からはアルカリ金属塩が好ましく、熱安定性の観点からはアルカリ土類金属塩が好ましい。樹脂組成物が金属塩を含む場合、その含有量は、金属元素換算で1~10000ppmが好ましい。金属塩の含有量は、金属元素換算で5ppm以上がより好ましく、10ppm以上がさらに好ましく、20ppm以上が特に好ましい。一方、金属塩の含有量は、金属元素換算で5000ppm以下がより好ましく、1000ppm以下がさらに好ましく、500ppm以下が特に好ましい。金属塩の含有量の測定方法としては、例えば乾燥EVOHペレットを凍結粉碎して得られたサンプルをICP発光分析装置で定量する方法が挙げられる。

【0050】

酸としては、溶融成形時の熱安定性を高める観点からカルボン酸化合物及びリン酸化合

10

20

30

40

50

物が好ましい。樹脂組成物がカルボン酸化合物を含む場合、その含有量は1～10000 ppmが好ましい。カルボン酸化合物の含有量は、10 ppm以上がより好ましく、50 ppm以上がさらに好ましい。一方、カルボン酸化合物の含有量は1000 ppm以下がより好ましく、500 ppm以下がさらに好ましい。酸の含有量の測定方法としては、例えば中和滴定法が挙げられる。

【0051】

樹脂組成物がリン酸化合物を含む場合、その含有量は1～10000 ppmが好ましい。リン酸化合物の含有量は10 ppm以上がより好ましく、30 ppm以上がさらに好ましい。一方、リン酸化合物の含有量は1000 ppm以下がより好ましく、300 ppm以下がさらに好ましい。リン酸化合物の含有量の測定方法としては、例えば乾燥EVOHペレットを凍結粉碎して得られたサンプルをICP発光分析装置で定量する方法が挙げられる。

10

【0052】

樹脂組成物がホウ素化合物を含む場合、その含有量は1～2000 ppmが好ましい。ホウ素化合物の含有量は10 ppm以上がより好ましく、50 ppm以上がさらに好ましい。一方、ホウ素化合物の含有量は、1000 ppm以下がより好ましく、500 ppm以下がさらに好ましい。樹脂組成物中のホウ素化合物の含有量が上記範囲内であると熔融成形時の熱安定性がさらに向上する。ホウ素化合物の含有量は上述のリン酸化合物と同様の方法で測定できる。

【0053】

上記リン酸化合物、カルボン酸化合物又はホウ素化合物を樹脂組成物に含有させる方法としては、例えば樹脂組成物のペレット等を製造する際にEVOH組成物にそれらの化合物を添加して混練する方法が好適に採用される。EVOH組成物にそれらの化合物を添加する方法としては、例えば乾燥粉末を添加する方法、溶媒を含浸させたペーストを添加する方法、液体に懸濁させた懸濁液を添加する方法、溶媒に溶解させた溶液を添加する方法、EVOHペレットを溶液に浸漬させる方法が挙げられる。中でも、リン酸化合物、カルボン酸化合物又はホウ素化合物を均質に分散させる観点から、溶媒に溶解させた溶液を添加する方法又はEVOHペレットを溶液に浸漬させる方法が好ましい。溶媒としては、添加剤の溶解性、コストの観点、取り扱いの容易性、作業環境の安全性等の観点から例えば水が好適に用いられる。

20

30

【0054】

樹脂組成物は、EVOH、重合体粒子及び必要に応じて他の添加剤を混合することにより得ることができる。これらを混合する方法としては、樹脂の混合のための公知の方法を用いることができる。熔融混練法を用いる場合、EVOH、重合体粒子、必要に応じて酸化防止剤、安定剤、染料、顔料、可塑剤、滑剤、充填剤、他の樹脂等を加えた後、スクリー型押出機等を用いて、例えば180～300 で熔融混練することができる。

【0055】

樹脂組成物の製造に供される重合体粒子は、EVOHと混合した際に粒子状に十分に分散することが可能であれば、例えば、重合体粒子の表面が相互に融着してペレット状になったものであってもよい。

40

【0056】

(成形品)

前記樹脂組成物を含む成形品が本発明の好適な実施態様である。本発明の樹脂組成物は、熔融成形によりフィルム、シート、容器、パイプ、繊維等、各種の成形品に成形される。樹脂組成物の熔融成形法としては公知の方法の採用が可能であり、押出成形、インフレーション押出、ブロー成形、射出成形、熔融紡糸等が採用される。熔融温度はEVOHの融点等により異なるが150～270 が好ましい。このとき、本発明の樹脂組成物を一旦ペレット化してから成形に供してもよいし、EVOH、重合体粒子及び必要に応じて他の添加剤をドライブレンドして、直接成形に供してもよい。これらの成形品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、繊維等を一軸又は

50

二軸延伸したり、熱成形したりして二次加工することも可能である。

【0057】

ブロー成形方法としては、押出ブロー成形と射出ブロー成形のいずれを採用することもできる。押出ブロー成形としては、予め押出成形したパイプを切断、冷却してからそれを加熱してブロー成形することも可能であるが、押出した管状の熔融パリソンをそのままブロー成形する、いわゆるダイレクトブロー成形方法が好適である。また、射出ブロー成形としては、予め有底パリソンを射出成形し、冷却途中で高温のままブロー成形したり、冷却後に再度加熱してブロー成形したりする方法が挙げられる。

【0058】

本発明の成形品は、単層であってもよいし、多層であってもよいが、前記樹脂組成物からなる層を有する多層構造体が好ましい。多層構造体の厚みは特に限定されないが、通常、10～5000 μmである。前記多層構造体の厚みに対する樹脂組成物層の厚み比（樹脂組成物層/多層構造体）は0.02～0.2が好ましい。厚み比（樹脂組成物層/多層構造体）が0.2を超える場合、成形性が悪化するおそれやコスト高になるおそれがある。一方、厚み比（樹脂組成物層/多層構造体）は0.02未満の場合、ガスバリア性が低下するおそれがある。

10

【0059】

前記多層構造体の層構成は特に限定されないが、EVOH以外の他の熱可塑性樹脂層をA、樹脂組成物層をB、接着性樹脂層をCとすると、A/B、A/B/A、A/C/B、A/C/B/C/A、A/B/A/B/A、A/C/B/C/A/C/B/C/Aなどの層構成が例示される。これらに、さらに他の層を付加することは何ら差しつえない。他の熱可塑性樹脂層を複数設ける場合は、異なるものを用いてもよいし、同じものを用いてもよい。さらに、成形時に発生するトリムや規格外の成形品などのスクラップからなる回収樹脂の層を別途設けてもよいし、回収樹脂と他の熱可塑性樹脂とのブレンド物からなる層を他の熱可塑性樹脂層としてもよい。

20

【0060】

接着性樹脂層に使用される樹脂としては、例えばポリウレタン系、ポリエステル系一液型あるいは二液型硬化性接着剤；カルボキシル基、カルボン酸無水物基又はエポキシ基を有するポリオレフィンを用いることが好ましい。中でも、EVOHとの接着性にも、ポリオレフィンとの接着性にも優れている点から、カルボキシル基、カルボン酸無水物基又はエポキシ基を有するポリオレフィンがより好ましい。

30

【0061】

カルボキシル基を含有するポリオレフィンとしては、アクリル酸やメタクリル酸を共重合したポリオレフィン等が挙げられ、アイオノマーに代表されるようにポリオレフィン中に含有されるカルボキシル基の全部あるいは一部が金属塩の形で存在していてもよい。カルボン酸無水物基を有するポリオレフィンとしては、無水マレイン酸やイタコン酸でグラフト変性されたポリオレフィンが挙げられる。また、エポキシ基を含有するポリオレフィン系樹脂としては、グリシジルメタクリレートと共重合したポリオレフィンが挙げられる。中でも、無水マレイン酸等のカルボン酸無水物で変性されたポリオレフィン、特にポリエチレンが接着性に優れる点から好ましい。

40

【0062】

他の熱可塑性樹脂層に用いられる熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン（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-オレフィン共重合体、ポリブテン、ポリペンテン等のポリオレフィン；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；ポリカーボネート；塩素化ポリエチレン；塩素化ポリプロピレンが挙げられる。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

50

リスチレン及びポリエステルが好ましい。

【0063】

前記多層構造体の製造方法としては、公知の方法が採用可能であり、共押出成形、共射出成形、押出コーティング等の方法を用いることができる。

【0064】

多層構造体からなるブロー成形容器を製造する方法としては、共押出ブロー成形や、共射出ブロー成形が好適に採用される。共押出ブロー成形の方法としては、少なくとも2台の押出機を有する多層押出機を用いて、樹脂組成物、他の熱可塑性樹脂及び必要に応じて接着性樹脂を別々の押出機に供給して別々に混練、溶融押出しを行い、各層を多層パリソン成形用ダイの内部またはダイより吐出直後の外部で密着合流させるように押出し、管状の多層パリソンを得、次いでこのパリソンを溶融状態でブロー成形して多層容器を得る、いわゆるダイレクトブロー成形法が好適なものとして挙げられる。

10

【0065】

本発明の樹脂組成物を用いて得られる成形品は、高いガスバリア性を有するとともに、耐衝撃性、特に低温での耐衝撃性にも優れる。したがって、当該成形品は、食品、医薬、医療器材、衣料などの包装材料として有用であるとともに、低温での耐衝撃性が要求される燃料用のタンク、パイプ等としても有用である。

【実施例】

【0066】

以下、実施例を用いて本発明を更に具体的に説明する。

20

【0067】

[重合体粒子の構造観察]

前処理・染色

ライカ製ウルトラミクロトーム(型式:Ultracut S/F C - S)を用いて、各実施例及び比較例で得られた樹脂組成物ペレットを切削して透過型電子顕微鏡観察用超薄切片を作製した。なお、切削条件は以下の通りとした。

試料： - 100

ナイフ： - 100

切削速度： 0.4 ~ 1.0 mm / s

切削厚み設定値： 85 nm

30

厚み： 85 nm

得られた超薄切片は銅製のメッシュ(1000 mesh)に回収し、リンモリブデン酸液を用いて、電子染色を行った。

【0068】

構造観察

以下の条件でモルフォロジー観察を行った。重合体粒子の構造観察には、LaB₆電子銃を装備した日立ハイテクノロジーズ社製透過型電子顕微鏡(型式：HT7700、3DTEM対応)を用いた。

加速電圧： 100 kV

LaB₆電子線照射量： 10 μA

40

電子線のスポットサイズ： 1 μm

コンデンサー絞り孔径： 0.1 mm (No.2)

3D用対物可動絞り孔径： 0.16 mm (No.3)

撮影記録用CCDカメラ： AMT社製ボトムマウントカメラ(型式：XR81B、8メガピクセルカメラ)

【0069】

二値化

明部面積、暗部面積、平均一次粒子径、平均二次粒子径、及び被膜厚みの算出は、観察視野の全部が樹脂組成物ペレットの断面によって占められたマップ画像を画像解析することで実施した。画像解析ソフトには、日本ローパー社製のImage-Pro Plus

50

を用いた。画像解析においては、まず、マップ画像中の粒子部分の輪郭をトレースすることで、重合体粒子の平均一次粒子径、平均二次粒子径並びに明部及び暗部の面積を算出した。粒子輪郭のトレースはコントラスト調整をしたマップについて実施した。このコントラスト調整は、画像解析ソフトの「コントラスト最適合わせ込み」コマンドを利用することで、自動的に実施した。また、二値化“Segmentation(色抽出)”コマンドを利用することで、粒子部分を背景(LSCF領域)から分離・抽出した。具体的には、コントラスト調整をしたマップの白い部分を明部とする白黒画像に変換することにより二値化を行った。

【0070】

そして、二値化後のマップ画像中の重合体粒子(一次粒子)における、白色の部分の合計を明部面積とし、黒色の部分の合計を暗部面積とした。前記二値化後のマップ画像を用いて、重合体粒子(一次粒子)の断面の重心からの距離が、前記重心から前記断面の輪郭までの距離に対して、75%以下である領域(当該領域を図2に示す)内に存在する暗部(島成分)の総面積を求めた。また、前記二値化後のマップ画像を用いて、重合体粒子(一次粒子)の表面の被膜(暗部)の厚みを求めた。なお、明部及び暗部の面積は観察視野に含まれる粒子の数の算術平均値として求めた。

10

【0071】

重合体粒子の平均一次粒子径及び平均二次粒子径は、粒子の輪郭間の最長の長さの算術平均値として求められ、観察視野に含まれる粒子の数とその粒子径より、平均粒子径が算出される。

20

【0072】

[酸素透過量(OTR)]

単層フィルムの作製

単軸押出装置(株式会社東洋精機製作所、D2020、D(mm)=20、L/D=20、圧縮比=3.0、スクリー:フルフライト)を用いて、実施例及び比較例で得られた樹脂組成物ペレットを製膜することにより厚み20µmの単層フィルムを得た。押出条件は以下に示すとおりである。

押出温度: 220

ダイス幅: 30cm

引取りロール温度: 80

スクリー回転数: 45rpm

引取りロール速度: 3.4m/分

30

【0073】

得られた厚み20µmの単層フィルムを20/65%RHの条件下で調湿したのち、酸素透過度測定装置(ModernControl製OX-Trans2/20)を使用し、20/65%RHの条件下で酸素透過度(OTR)を測定した。

【0074】

[耐衝撃性評価]

ブロー成形容器の製造

得られた樹脂組成物ペレット、高密度ポリエチレン樹脂[密度0.96g/cc、MFR(210、2160g荷重下で測定)0.5g/10分]、及び接着性樹脂(三井化学製「ADMERG T-6A」)を用い、鈴木製工所製ブロー成形機TB-ST-6Pにて210で、(内側)高密度ポリエチレン/接着性樹脂/樹脂組成物/接着性樹脂/高密度ポリエチレン(外側)の3種5層パリソンを2時間放流した後、加熱状態のまま運転を2時間中断した。その後運転を再開し、所定時間経過後にブロー成形容器を製造した。このとき、金型内温度15で20秒間冷却し、全層厚み940µm[(内側)高密度ポリエチレン/接着性樹脂/樹脂組成物/接着性樹脂/高密度ポリエチレン(外側)=(内側)400/50/40/50/400µm(外側)]の500mLタンク(ブロー成形容器)を成形した。このタンクの底面直径は100mm、高さは400mmであった。

40

【0075】

50

落下試験

得られた500 mLタンクに、エチレングリコールを400 mL充填し、開口部をポリエチレン40 μm / アルミ箔12 μm / ポリエチレンテレフタレート12 μmの多層フィルムで熱シールして蓋をした。このタンクを-40℃で3日間冷却した後、開口部が上になるように6 mの高さから落下させ、タンクの破壊の有無を確認した。同様に10個のタンクについて試験を行い、破壊されたタンクの個数から耐衝撃性を評価した。

耐衝撃性の評価基準

- A : 破壊されたタンクが2個未満
- B : 破壊されたタンクが2個以上4個未満
- C : 破壊されたタンクが4個以上6個未満
- D : 破壊されたタンクが6個以上

10

【0076】

[EVOH-1の製造]

エチレン単位含有量32モル%、ケン化度99.8モル%のEVOH樹脂2 kgを、18 kgの水/メタノール=40/60(質量比)の混合溶媒に入れ、60℃で6時間攪拌し、完全に溶解させた。この溶液を直径4 mmのノズルより、0℃に調整した水/メタノール=90/10(質量比)の凝固浴中に連続的に押出して、ストランド状にEVOHを凝固させた。このストランドをペレタイザーに導入して、多孔質のEVOHチップを得た。

【0077】

得られた多孔質のEVOHチップを酢酸水溶液とイオン交換水を用いて洗浄した後、酢酸、リン酸二水素カリウム、酢酸ナトリウム及びオルトホウ酸を含む水溶液で浸漬処理を行った。処理用の水溶液とEVOHチップを分離して脱液した後、熱風乾燥機に入れて80℃で4時間乾燥を行い、更に100℃で16時間乾燥を行って、乾燥EVOHペレット(EVOH-1)を得た。EVOH-1の酢酸含有量は150 ppm、ナトリウムイオン含有量は140 ppm、リン酸化合物含有量はリン酸根換算で45 ppm、ホウ素化合物の含有量はホウ素換算値で260 ppmであった。またEVOH-1のMFR(ASTM-D1238、210℃、2160 g荷重)は3.7 g/10分であった。

20

【0078】

[EVOH-2及びEVOH-3の製造]

エチレン単位含有量27モル%、ケン化度99.9モル%のEVOH樹脂(EVOH-2)又はエチレン単位含有量44モル%、ケン化度99.9モル%のEVOH樹脂(EVOH-3)を用いた以外はEVOH-1と同様にしてEVOH-2及びEVOH-3を製造した。EVOH-2及びEVOH-3の酢酸、ナトリウムイオン、リン酸化合物及びホウ素化合物の含有量はEVOH-1と同様であった。またEVOH-2及びEVOH-3のMFR(ASTM-D1238、210℃、2160 g荷重)は、それぞれ4.0 g/10分、3.3 g/10分であった。

30

【0079】

[重合体粒子-1の製造]

次の各成分を攪拌機付耐圧容器に仕込み、45℃で16時間重合を行ない、重合を完結させた。重合収率はほぼ100%であった。

40

ゴム成分

- アクリル酸 n - ブチル 70 質量部
- エチレングリコールジメタクリレート 0.2 質量部
- ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド 0.195 質量部
- 硫酸第一鉄 (FeSO₄ · 7H₂O) 0.002 質量部
- エチレンジアミン四酢酸ナトリウム 0.003 質量部
- ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレート 0.049 質量部
- オレイン酸カリウム 0.9 質量部
- ピロリン酸ナトリウム 0.1 質量部
- 蒸留水 175 質量部

50

【 0 0 8 0 】

得られたゴムラテックス全量に対してスルホコハク酸ソーダジオクチルエステル 0 . 0 3 5 質量部を添加して充分安定化した後、さらに 2 質量% 酒石酸水溶液、及び 2 質量% 水酸化ナトリウム水溶液を徐々に添加することで、p H 7 ~ 9 の条件下で一次粒子の凝集化を行なった。

【 0 0 8 1 】

得られたゴムラテックスに、次に示す第 1 段グラフト成分を添加して、4 5 で 1 6 時間重合を継続した。重合収率はほぼ 1 0 0 % であった。

第 1 段グラフト成分

メタクリル酸メチル 1 4 質量部

グリシジルメタクリレート 3 質量部

エチレングリコールジメタクリレート 0 . 1 2 質量部

ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド 0 . 0 2 質量部

ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレート 0 . 0 1 質量部

スルホコハク酸ソーダジオクチルエステル 0 . 0 3 質量部

10

【 0 0 8 2 】

得られたラテックスに、さらに次に示す第 2 段グラフト成分を添加して、4 5 で 1 6 時間重合を継続した。重合収率はほぼ 1 0 0 % であった。

第 2 段グラフト成分

メタクリル酸メチル 1 3 質量部

エチレングリコールジメタクリレート 0 . 1 質量部

ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド 0 . 0 1 5 質量部

20

【 0 0 8 3 】

得られたラテックスを塩化ナトリウム水溶液で塩析し、濾過、水洗、乾燥の後処理を行ない、多成分グラフト樹脂からなる重合体粒子 - 1 を得た。

【 0 0 8 4 】

[重合体粒子 - 2 の製造]

各成分量を下記のように変更した以外は重合体粒子 - 1 と同様にして重合体粒子 - 2 を製造した。

ゴム成分

アクリル酸 n - ブチル 9 0 質量部

第 1 段グラフト成分

メタクリル酸メチル 2 質量部

第 2 段グラフト成分

メタクリル酸メチル 5 質量部

30

【 0 0 8 5 】

[重合体粒子 - 3 の製造]

各成分量を下記のように変更した以外は重合体粒子 - 1 と同様にして重合体粒子 - 3 を製造した。

ゴム成分

アクリル酸 n - ブチル 6 0 質量部

第 1 段グラフト成分

メタクリル酸メチル 1 9 質量部

第 2 段グラフト成分

メタクリル酸メチル 1 8 質量部

40

【 0 0 8 6 】

[重合体粒子 - 4 の製造]

各成分量を下記のように変更した以外は重合体粒子 - 1 と同様にして重合体粒子 - 4 を製造した。

ゴム成分

50

<p>アクリル酸 n - ブチル 40 質量部 第1段グラフト成分 メタクリル酸メチル 29 質量部 第2段グラフト成分 メタクリル酸メチル 28 質量部 【0087】 [重合体粒子 - 5の製造] 各分量を下記のように変更した以外は重合体粒子 - 1と同様にして重合体粒子 - 5を製造した。</p>	
<p>ゴム成分 アクリル酸 n - ブチル 23 質量部 第1段グラフト成分 メタクリル酸メチル 5 質量部 第2段グラフト成分 メタクリル酸メチル 4 質量部 【0088】 [重合体粒子 - 6の製造] 各分量を下記のように変更した以外は重合体粒子 - 1と同様にして重合体粒子 - 6を製造した。</p>	10
<p>ゴム成分 アクリル酸 n - ブチル 140 質量部 オレイン酸カリウム 0.01 質量部 第1段グラフト成分 メタクリル酸メチル 28 質量部 【0089】 [重合体粒子 - 7の製造] 各分量を下記のように変更した以外は重合体粒子 - 1と同様にして重合体粒子 - 7を製造した。</p>	20
<p>第1段グラフト成分 メタクリル酸メチル 24 質量部 第2段グラフト成分 メタクリル酸メチル 3 質量部 【0090】 [重合体粒子 - 8の製造] 各分量を下記のように変更した以外は重合体粒子 - 1と同様にして重合体粒子 - 8を製造した。</p>	30
<p>第1段グラフト成分 メタクリル酸メチル 3 質量部 第2段グラフト成分 メタクリル酸メチル 24 質量部 【0091】 [重合体粒子 - 9の製造] 第1段グラフト成分及び第2段グラフト成分としてメタクリル酸メチルの代わりにスチレンを使用した以外は重合体粒子 - 1と同様にして重合体粒子 - 9を製造した。</p>	40
<p>【0092】 [重合体粒子 - 10の製造] 第1段グラフト成分及び第2段グラフト成分の重合を行わなかった以外は重合体粒子 - 1と同様にして重合体粒子 - 10を製造した。</p>	
<p>【0093】 実施例 1</p>	50

EVOHとして、EVOH-1を90質量部、重合体粒子として、重合体粒子-1を10質量部、スクリー回転数50rpmでドライブレンドした後、30mmの同方向二軸押出機（日本製鋼所製「TEX-30N」）を用いて、温度200で押出して得られた混合物をペレット化して樹脂組成物ペレットを得た。

【0094】

得られた樹脂組成物ペレットについて、上述の方法で構造観察を行った。観察された樹脂組成物ペレット中の重合体粒子の断面の透過型電子顕微鏡像（二値化前）を図1及び2に示す。図1及び2から、EVOH-1のマトリックス中に、一次粒子が複数凝集して、二次粒子が形成されている重合体粒子-1が確認された。一次粒子は、Tgが-39のアクリル酸n-ブチルを主成分とする重合体成分からなる海成分（明部）と、Tgが106のメタクリル酸メチルを主成分とする重合体成分からなる複数の島成分（暗部）とからなるものであった。重合体粒子-1の平均一次粒子径は0.4μm、平均二次粒子径は3μmであった。一次粒子の表面には、島成分と同じ重合体成分からなる被膜（暗部）が形成されており、平均一次粒子径に対する、被膜の厚みの比（被膜厚み/平均一次粒子径）は0.02であった。また、一次粒子の断面の重心からの距離が、前記重心から前記断面の輪郭までの距離に対して、75%以下である領域（当該領域を図2に示す）内に存在する暗部（島成分）の総面積を求めた。そして、一次粒子の断面中に存在する暗部（島成分）の総面積に対する、前記領域内に存在する暗部（島成分）の総面積の面積比を求めたところ、0.62であった。得られた樹脂組成物ペレットを用いて酸素透過量及び耐衝撃性の評価を行った。結果を表1に示す。

【0095】

実施例2～9

用いる重合体粒子の種類を表1に示すものに変更した以外は実施例1と同様にして樹脂組成物ペレットの製造及び評価を行った。結果を表1に示す。

【0096】

実施例10

EVOHと重合体粒子をドライブレンドする際のスクリー回転数を80rpmとした以外は実施例1と同様にして樹脂組成物ペレットの製造及び評価を行った。結果を表1に示す。

【0097】

実施例11

EVOH-1を70質量部、重合体粒子-1を30質量部それぞれ添加した以外は実施例1と同様にして樹脂組成物ペレットの製造及び評価を行った。結果を表1に示す。

【0098】

実施例12、13

用いるEVOHの種類を表1に示すものに変更した以外は実施例1と同様にして樹脂組成物ペレットの製造及び評価を行った。結果を表1に示す。

【0099】

比較例1

重合体粒子-1の代わりにコア・シェル粒子（Dow社製「PARALOID EXL-2300G」）を用いた以外は実施例1と同様にして樹脂組成物ペレットの製造及び評価を行った。ここで用いたコア・シェル粒子は、1つのコアの周囲がシェルで覆われた構造を有する。結果を表1に示す。

【0100】

比較例2

重合体粒子-1の代わりに重合体粒子-10を用いた以外は実施例1と同様にして樹脂組成物ペレットの製造及び評価を行った。結果を表1に示す。

【0101】

比較例3

EVOH-1の代わりにポリアミド（PA）（BASF社製「ULTRAMID C4

0 L N」) を用いた以外は実施例 1 と同様にして樹脂組成物ペレットの製造及び評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 2 】

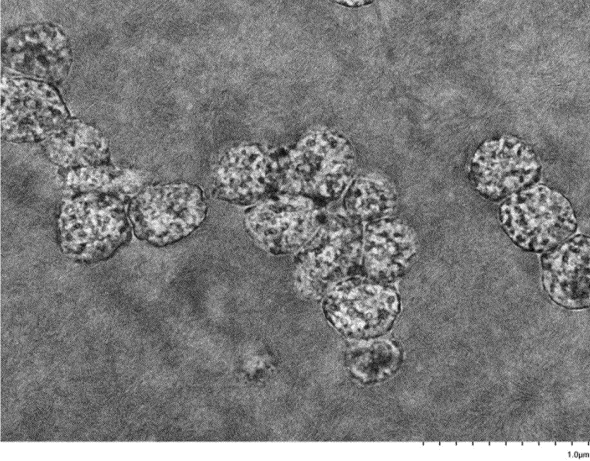
【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	比較例 1	比較例 2	比較例 3	
樹脂組成物	種類	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	10	1	
	明部面積 ¹⁾ (海、面積%)	70	90	60	40	70	70	70	70	70	70	70	70	コア シェル ²⁾	10	70	70
	暗部面積 ¹⁾ (島及び被膜、 面積%)	30	10	40	60	30	30	30	30	30	30	30	30	30	0	0	30
	組成 (明部/暗部)	BA/ MMA	BA/ MMA	BA/ MMA	BA/ MMA	BA/ MMA	BA/ MMA	BA/ MMA	BA/ MMA	BA/ St	BA/ MMA	BA/ MMA	BA/ MMA	BA/ MMA	BA/ MMA	BA	BA/ MMA
	ガラス転移 温度(°C、明部/ 暗部)	-39/ 106	-39/ 106	-39/ 106	-39/ 106	-39/ 106	-39/ 106	-39/ 106	-39/ 106	-39/ 98	-39/ 106	-39/ 106	-39/ 106	-39/ 106	-39/ 106	-39	-39/ 106
	平均一次 粒子径(μm)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.2	1.2	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.3	0.4
	平均二次 粒子径(μm)	3	3	3	3	3	4	1	8	3	2	3	3	3	3	2	3
	比 (被膜厚み/平均 一次粒径)	0.02	0.005	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.04	0.02	0.02	0.02	0.02	0.05	-	0.05
	面積率 ³⁾	0.62	0.51	0.78	0.81	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	4)	-	0.62
	含有量(質量%)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
EVOH	種類	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	3	1	1	1	PA ⁵⁾
	エチレン 含有量(モル%)	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	27	44	32	32	32	-
	含有量(質量%)	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
評価	ハリア性 (cc.20 μm/ m ² day.atm)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.3	0.7	0.5	0.8	0.8	50
	耐衝撃性	A	A	A	C	A	C	B	A	C	A	A	C	A	D	D	D

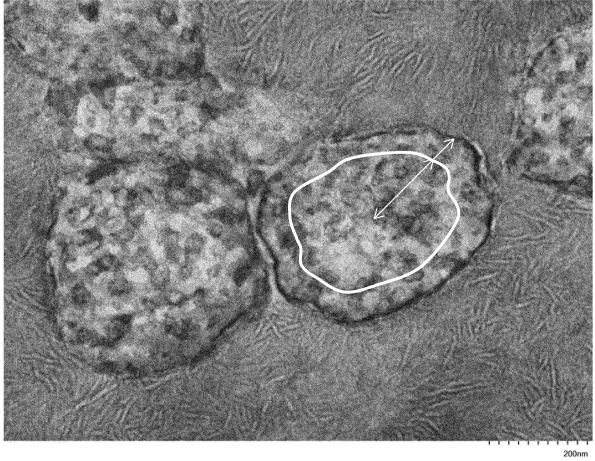
1) 重合体粒子の面積又は暗部の面積率
2) コア・シェル粒子: Dow社製「PARALOID EXL-2300G」
3) 重合体粒子(一次粒子)の断面の重心からの距離が、前記重心から前記断面の輪郭までの距離に対して、75%以下である領域内に存在する暗部(島成分)の面積率
4) 0.1未満
5) BASF社製「ULTRAMID C40LNJ」

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平10-024505(JP,A)
特開2006-282727(JP,A)
特開2006-104275(JP,A)
国際公開第01/027515(WO,A1)
特開平05-078540(JP,A)
特開2011-208135(JP,A)
特開2003-328278(JP,A)
特開2011-148887(JP,A)
特表2016-500405(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C08L
C08F
C08K
CAplus/REGISTRY(STN)