

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2023年9月21日(21.09.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/176327 A1

- (51) 国際特許分類:  
*B32B 27/28* (2006.01) *B29C 55/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/006120
- (22) 国際出願日: 2023年2月21日(21.02.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2022-043586 2022年3月18日(18.03.2022) JP
- (71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)  
[JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 山本 信行(YAMAMOTO Nobuyuki);  
〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 西藤 征彦, 外(SAITOH Yukihiko et al.);  
〒5300054 大阪府大阪市北区南森町2丁目2番7号 シティ・コーポ南森町802 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: UNIAXIALLY ORIENTED MULTILAYER STRUCTURE AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 一軸延伸多層構造体およびその製造方法

(57) Abstract: Provided is a uniaxially oriented multilayer structure having a resin composition (A) layer containing an ethylene-vinyl alcohol-based copolymer, the uniaxially oriented multilayer structure having excellent transparency. The uniaxially oriented multilayer structure is a multilayer structure in which each layer is uniaxially oriented and the resin composition (A) layer containing an ethylene-vinyl alcohol-based copolymer is included, the ethylene unit content of the ethylene-vinyl alcohol-based copolymer in the resin composition (A) layer is less than 32 mol%, and the resin composition (A) layer is provided on a layer other than the outermost layer of the multilayer structure.

(57) 要約: エチレン-ビニルアルコール系共重合体を含む樹脂組成物(A)層を有する一軸方向に延伸された多層構造体において、透明性に優れた一軸延伸多層構造体として下記を提供する。各層が一軸方向に延伸された多層構造体であって、前記多層構造体中にエチレン-ビニルアルコール系共重合体を含む樹脂組成物(A)層を有し、前記樹脂組成物(A)層中の前記エチレン-ビニルアルコール系共重合体のエチレン単位含有量は32モル%未満であり、前記樹脂組成物(A)層は前記多層構造体の最表層以外に設けられている、一軸方向に延伸された多層構造体。



WO 2023/176327 A1

## 明 細 書

発明の名称：一軸延伸多層構造体およびその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、エチレン単位含有量が32モル%未満のエチレンービニルアルコール系共重合体（以下、「EVOH」と称することがある）を含む樹脂組成物（A）層を有し、前記樹脂組成物（A）層が最表層以外に設けられている、一軸方向に延伸された多層構造体（以下、「一軸延伸多層構造体」と称することがある）に関する。

### 背景技術

[0002] EVOHは、高分子側鎖に存在する水酸基同士の水素結合のため、非常に強い分子間力を有する。それゆえに、結晶性が高く、また、非晶部分においても分子間力が高いため、EVOHを用いたフィルムは、気体分子等が通過しにくく、優れたガスバリア性を示す。そのため、EVOHは、食品包装等の幅広い分野において、フィルムや容器等の多層構造体にガスバリア性を付与するためのガスバリア層として用いられている。

[0003] 例えば、特許文献1には、ガスバリア性、延伸性に優れた積層樹脂一軸延伸フィルムを提供することを目的として、エチレンー $\alpha$ -オレフィン共重合体とポリエチレンからなる樹脂層（ $\alpha$ ）およびポリアミド樹脂、芳香族ポリエステル樹脂、ポリビニルアルコール、EVOHから選ばれる樹脂層（ $\beta$ ）を有する積層樹脂一軸延伸フィルムが記載されている。特許文献1の実施例では、エチレン含有量が32モル%のEVOHからなるガスバリア層が中間層（第4層）に設けられた一軸延伸フィルムが開示されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：：特開2006-150624号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1に記載されているように、EVOHを含む樹脂組成物層を中間層に設けた一軸延伸多層構造体が知られているが、当該多層構造体の透明性には改善の余地があった。

[0006] 本発明は、かかる課題に鑑みてなされたものであり、透明性に優れた、EVOHを含む樹脂組成物層を有する一軸延伸多層構造体を提供するものである。

### 課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、前記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、エチレン単位含有量が32モル%未満のEVOHを用い、当該EVOHを含む樹脂組成物の層を一軸延伸多層構造体の最表層以外に設けることで、一軸延伸多層構造体の透明性を改善できることを見出した。

[0008] すなわち、本発明は、以下の[1]～[8]を提供する。

[1] 各層が一軸方向に延伸された多層構造体であって、前記多層構造体中にエチレンービニルアルコール系共重合体を含む樹脂組成物(A)層を有し、前記樹脂組成物(A)層中の前記エチレンービニルアルコール系共重合体のエチレン単位含有量は32モル%未満であり、前記樹脂組成物(A)層は前記多層構造体の最表層以外に設けられている、一軸方向に延伸された多層構造体。

[2] 前記多層構造体は、一軸方向に3～12倍に延伸されている、[1]の多層構造体。

[3] 前記樹脂組成物(A)は、エチレンービニルアルコール系共重合体が主成分である、[1]または[2]の多層構造体。

[4] 熱可塑性樹脂(B)層をさらに備える、[1]～[3]のいずれかの多層構造体。

[5] 接着性樹脂(C)層をさらに備える、[1]～[4]のいずれかの多層構造体。

[6] 前記多層構造体は、ポリアミドを主成分とする層を含まない、[1]～[5]のいずれかの多層構造体。

[7] [1] ~ [6] のいずれかの多層構造体を製造する方法であって、以下の工程（1）および工程（2）を含む、多層構造体の製造方法：

工程（1）：樹脂組成物（A）と熱可塑性樹脂（B）を溶融押出し、樹脂組成物（A）層が最表面以外に設けられた多層構造体中間体を成形する工程

工程（2）：前記多層構造体中間体を一軸方向に延伸して一軸延伸多層構造体を製造する工程。

[8] 前記工程（1）は、樹脂組成物（A）と熱可塑性樹脂（B）と接着性樹脂（C）とを溶融押出し、多層構造体中間体を成形する工程である、[7] の多層構造体の製造方法。

### 発明の効果

[0009] 本発明によれば、EVOHとしてエチレン単位含有量が32モル%未満のEVOHを用い、当該EVOHを含む樹脂組成物の層を多層構造体の最表面以外に設けることにより、透明性に優れた一軸延伸多層構造体とすることができる。

一般に、EVOHのエチレン単位含有量が少なくなると延伸性が低下することが知られている。そのため、エチレン単位含有量の少ないEVOHを延伸フィルムに用いることは避けられる傾向にあり、上述の特許文献1の実施例ではエチレン単位含有量が32モル%のEVOHが用いられている。本発明者は、一軸延伸多層構造体においては、エチレン単位含有量が32モル%未満のEVOHを用いると、予想外にもエチレン単位含有量が32モル%以上のエチレン単位含有量が多いEVOHと比較して、延伸性の低下が生じず、且つ多層構造体の透明性がより優れることを見出した。

### 発明を実施するための形態

[0010] 以下に本発明の実施の形態を詳細に説明するが、本発明は以下の説明に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、任意に変形して実施することができる。なお、本明細書において、「~」を用いてその前後に数値または物性値を挟んで表現する場合、その前後の値を含むものとして用いることとする。また、「X以上」（Xは任意の数字）または「Y

以下」(Yは任意の数字)と表現した場合、「Xより大きいことが好ましい」または「Y未満であることが好ましい」旨の意も包含する。

[0011] 以下において、共重合樹脂に含まれる単量体単位を単に「単位」と称す場合がある。例えば、エチレンに基づく単量体単位を「エチレン単位」と称す場合がある。

[0012] 本発明の一軸延伸多層構造体は、エチレン単位含有量が32モル%未満のEVOHを含む樹脂組成物(A)層を有し、樹脂組成物(A)層は一軸延伸多層構造体の最表層以外に設けられている。

以下、各構成について説明する。

[0013] [樹脂組成物(A)層]

樹脂組成物(A)層は、エチレン単位含有量が32モル%未満のEVOHを含み、一軸延伸多層構造体の最表層以外に設けられている。すなわち、樹脂組成物(A)層の厚み方向の両面には、一軸延伸多層構造体に含まれる他の層が隣接している。本発明の一軸延伸多層構造体は、樹脂組成物(A)層を具備することにより、透明性に優れたものとなる。なお、樹脂組成物(A)層は複数設けられていてもよく、この場合、全ての樹脂組成物(A)層が一軸延伸多層構造体の最表層以外に設けられている。

[0014] 樹脂組成物(A)層に含まれるEVOHの含有量は特に限定されないが、EVOHが主成分(すなわち、樹脂組成物(A)層中に含まれるEVOHの含有量が50質量%以上)であることが好ましい。EVOHの含有量は60質量%以上がより好ましく、70質量%以上がさらに好ましく、80質量%以上、90質量%以上、95質量%以上、100質量%が特に好ましい。

[0015] 樹脂組成物(A)層には、本発明の効果を阻害しない範囲、一般的には5質量%以下の範囲で、EVOH以外の成分が含まれていてもよい。例えば、ブロッキング防止剤、加工助剤、EVOH以外の樹脂、カルボン酸化合物、リン酸化合物、ホウ素化合物、金属塩、安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、帯電防止剤、滑剤、着色剤、充填剤、界面活性剤、乾燥剤、架橋剤、各種繊維等の補強剤等のその他成分を含有してもよい。

[0016] 樹脂組成物（A）層の厚みは、特に限定されないが、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.8\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $1\ \mu\text{m}$ 以上であってもよい。樹脂組成物（A）層の厚みが $0.5\ \mu\text{m}$ 以上であることで、ガスバリア性が向上する傾向となる。また、樹脂組成物（A）層の厚みは $20\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。樹脂組成物（A）層の厚みが $20\ \mu\text{m}$ 以下であることで、延伸後の外観特性（膜面）が良好となる傾向となる。なお、上記の樹脂組成物（A）層の好ましい厚みは、延伸後の厚みを意味する。本発明の一軸延伸多層構造体の全層の厚みの合計に対する樹脂組成物（A）層の厚みの比率は、特に限定されないが、工業的な生産性、機械物性の観点から $30\%$ 以下が好ましく、 $20\%$ 以下がより好ましく、 $10\%$ 以下であっても、 $5\%$ 以下であってもよい。

[0017] [EVOH]

EVOHは、エチレンービニルエステル共重合体をケン化することにより得ることができる。ビニルエステルとしては酢酸ビニルが代表的なものとして挙げられるが、その他の脂肪酸ビニルエステル（プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル等）も使用できる。エチレンービニルエステル共重合体は、公知の任意の重合法、例えば、溶液重合、懸濁重合、エマルジョン重合等により製造され、エチレンービニルエステル共重合体のケン化も、公知の方法で行い得る。

[0018] 樹脂組成物（A）層に用いるEVOHのエチレン単位含有量は、ISO 14663に基づいて測定される値で、 $32\ \text{mol}\%$ 未満である。EVOHのエチレン単位含有量が $32\ \text{mol}\%$ 未満であることにより、一軸延伸多層構造体の透明性が向上する。一方、EVOHのエチレン単位含有量が $32\ \text{mol}\%$ 以上である場合、一軸延伸多層構造体の透明性が低下する。EVOHのエチレン単位含有量は $30\ \text{mol}\%$ 以下が好ましく、 $29\ \text{mol}\%$ 以下がより好ましく、 $27\ \text{mol}\%$ 以下がさらに好ましく、 $25\ \text{mol}\%$ 以下がとくに好ましい。EVOHのエチレン単位含有量の下限は通常 $20\ \text{mol}\%$ である。

[0019] EVOHのビニルエステル単位ケン化度は、JIS K6726（ただし

、EVOHは水／メタノール溶媒に均一に溶解した溶液にて)に基づいて測定される値で、バリア性、熱安定性、耐湿性の観点から、80モル%以上が好ましく、90モル%以上がさらに好ましく、98モル%以上がより好ましく、99モル%以上が特に好ましく、100モル%であってもよい。

[0020] EVOHのメルトフローレート(MFR)(210℃、荷重2160g)は、通常0.5~100g/10分であり、好ましくは1~50g/10分、特に好ましくは3~35g/10分である。かかるMFRが大きすぎる場合には、製膜性が不安定となる傾向があり、小さすぎる場合には粘度が高くなり過ぎて溶融押出しが困難となる傾向がある。

[0021] EVOHは、本発明の効果を阻害しない範囲、一般的には5モル%以下の範囲で、エチレンおよびビニルエステル以外の重合性単量体が共重合されていてもよい。このような重合性単量体としては、例えばプロピレン、イソブテン、 $\alpha$ -オクテン、 $\alpha$ -ドデセン、 $\alpha$ -オクタデセン等の $\alpha$ -オレフィン；3-ブテン-1-オール、4-ペンテン-1-オール、3-ブテン-1,2-ジオール等のヒドロキシ基含有 $\alpha$ -オレフィン類やそのエステル化物、アシル化物等のヒドロキシ基含有 $\alpha$ -オレフィン誘導体；1,3-ジアセトキシ-2-メチレンプロパン、1,3-ジプロピオニルオキシ-2-メチレンプロパン、1,3-ジブチロニルオキシ-2-メチレンプロパン等のヒドロキシメチルビニリデンジアセテート類；不飽和カルボン酸またはその塩、部分アルキルエステル、完全アルキルエステル、ニトリル、アミド若しくは無水物；不飽和スルホン酸またはその塩；ビニルシラン化合物；塩化ビニル；スチレン等が挙げられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0022] さらに、EVOHとしては、ウレタン化、アセタール化、シアノエチル化、オキシアルキレン化等の「後変性」されたEVOHを用いることもできる。

[0023] EVOHは1種のみを用いてもよく、ビニルエステルの種類、エチレン単位含有量や物性等の異なるものを2種以上混合して用いてもよい。

[0024] [熱可塑性樹脂（B）層]

本発明の一軸延伸多層構造体は、熱可塑性樹脂（B）層を有していてもよい。熱可塑性樹脂（B）層を有することにより、一軸延伸多層構造体の機械強度や水蒸気に対するバリア性をより高めることができる傾向にある。また、ヒートシール性、機械強度等の特性を、熱可塑性樹脂（B）層を構成する熱可塑性樹脂の種類に応じて付与できる。

[0025] 熱可塑性樹脂（B）層に用いられる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、超低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン等のポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー、エチレン-プロピレン（ブロックまたはランダム）共重合体、エチレン-（メタ）アクリル酸共重合体、エチレン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体、ポリプロピレン、プロピレン- $\alpha$ -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または共重合体、或いはこれらを不飽和カルボン酸またはそのエステルでグラフト変性したものの等のポリオレフィン；ポリエステル；ポリアミド（共重合ポリアミドも含む）；ポリ塩化ビニル；ポリ塩化ビニリデン；アクリル樹脂；ポリスチレン；ポリビニルエステル；ポリエステルエラストマー；ポリウレタンエラストマー；塩素化ポリスチレン；塩素化ポリプロピレン；芳香族ポリケトンまたは脂肪族ポリケトン、およびこれらを還元して得られるポリアルコール；ポリアセタール；ポリカーボネート等が挙げられる。中でも、ヒートシール性および機械物性に優れる観点からは、ポリオレフィンが好ましく、ポリプロピレンやポリエチレンがより好ましい。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0026] 熱可塑性樹脂（B）層における熱可塑性樹脂の含有量は、特に限定されないが、熱可塑性樹脂が主成分（すなわち、熱可塑性樹脂（B）層中に含まれる熱可塑性樹脂の含有量が50質量%以上）であることが好ましい。熱可塑性樹脂の含有量は60質量%以上がより好ましく、70質量%以上がさらに好ましく、80質量%以上、90質量%以上、95質量%以上、100質量

%が特に好ましい。

[0027] 熱可塑性樹脂（B）層を構成する熱可塑性樹脂のメルトフローレート（MFR、JIS K 7210：2014に従って測定した190℃、2160g荷重）は、特に限定されないが、0.10～10.0g/10分が好ましく、0.30～5.0g/10分がより好ましい。熱可塑性樹脂（B）層を構成する熱可塑性樹脂のMFRが前記範囲であると、成形安定性がより良好になる傾向となる。

[0028] 熱可塑性樹脂（B）層の厚みは、特に限定されないが、工業的な生産性、機械物性の観点から、7～100μmが好ましく、10～50μmがより好ましい。なお、上記の熱可塑性樹脂（B）層の好ましい厚みは、延伸後の厚みを意味する。また、熱可塑性樹脂（B）層は、一層でも複数層設けられていてもよく、熱可塑性樹脂（B）層を複数層有する場合は、その厚みの合計が上記範囲であることが好ましい。

[0029] [接着性樹脂（C）層]

本発明の一軸延伸多層構造体は、接着性樹脂（C）層を有していてもよい。接着性樹脂（C）層を有することにより、一軸延伸多層構造体の外観特性（膜面）がより良好なものとなる傾向にある。

[0030] 接着性樹脂（C）層を構成する接着性樹脂は、特に限定されないが、カルボキシ基、カルボン酸無水物基また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く、カルボン酸無水物基を有するポリオレフィンを用いることがより好ましい。このような接着性樹脂は、樹脂組成物（A）層または熱可塑性樹脂（B）層との接着性にも優れる傾向にある。

[0031] カルボキシ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る。このとき、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、エポキシ基を有するポリオレフィン

としては、グリシジルメタクリレートを共重合したポリオレフィンが挙げられる。中でも、好ましくは無水マレイン酸等のカルボン酸無水物基を有するポリオレフィン、特に好ましくはカルボン酸無水物基を有するポリエチレンを用いることができる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0032] 接着性樹脂（C）層における接着性樹脂の含有量は、特に限定されないが、接着性樹脂が主成分（すなわち、接着性樹脂（C）中に含まれる接着性樹脂の含有量が50質量%以上）であることが好ましい。接着性樹脂の含有量は60質量%以上がより好ましく、70質量%以上がさらに好ましく、80質量%以上、90質量%以上、95質量%以上、100質量%が特に好ましい。

[0033] 接着性樹脂（C）を構成する接着性樹脂のメルトフローレート（MFR、JIS K 7210：2014に従って測定した190℃、2160g荷重）は、特に限定されないが、0.1～20.0g/10分が好ましく、1.0～10.0g/10分がより好ましい。接着性樹脂（C）のMFRが前記範囲であると、成形安定性がより良好になる傾向となる。

[0034] 接着性樹脂（C）層の厚みは、特に限定されないが、工業的な生産性、品質安定性の観点から、0.5～20μmが好ましく、1～10μmがより好ましい。なお、上記の接着性樹脂（C）層の好ましい厚みは、延伸後の厚みを意味する。本発明の一軸延伸多層構造体が複数の樹脂組成物（A）層および熱可塑性樹脂（B）層を有する場合、接着性樹脂（C）層はそれぞれの層間に設けられていてもよく、本発明の一軸延伸多層構造体における接着性樹脂（C）層の層数は特に限定されない。

[0035] [一軸延伸多層構造体]

本発明の一軸延伸多層構造体の層構成は、樹脂組成物（A）層が最表層以外に設けられていればよく、その他の層構成については特に限定されない。樹脂組成物（A）層が一軸延伸多層構造体の最表層以外に設けられていることにより、透明性に優れた一軸延伸多層構造体を得ることができる。なお、

樹脂組成物（A）層が最表層に設けられていると、外観不良が発生し易く成形性が悪くなる、カールが発生し易く取り扱いが難しくなる、およびEVOHの金属密着性が高いために粘度流動性が悪く膜厚安定性が悪くなる。例えば、一軸延伸多層構造体の層構成として以下のような層構成が例示される。樹脂組成物（A）層を「（A）層」、熱可塑性樹脂（B）層を「（B）層」、接着性樹脂（C）層を「（C）層」と表記する。下記の例示において、樹脂組成物（A）層以外の他の層として、熱可塑性樹脂（B）層および接着性樹脂（C）層を例示しているが、樹脂組成物（A）層以外の他の層はこれらに限定されない。また、ポリアミドを主成分（すなわち、層中に含まれるポリアミドの含有量が50質量%以上）とする層を含まないことが好ましい。なお、「/」はその両側の層が直接積層していることを意味する。本発明の一軸延伸多層構造体の層構成としては、例えば、（B）層/（A）層/（B）層、（B）層/（C）層/（A）層/（B）層、（B）層/（C）層/（A）層/（C）層/（B）層、（B）層/（A）層/（B）層/（A）層/（B）層、（B）層/（B）層/（C）層/（A）層/（C）層/（B）層/（B）層等が挙げられる。

[0036] 本発明の一軸延伸多層構造体の全体厚みは、特に限定されず、用途に応じて適宜設定することができる。全体厚みは10 $\mu$ m以上が好ましく、15 $\mu$ m以上がより好ましい。全体厚みが10 $\mu$ m以上であることで、工業的な生産性および機械物性がより向上する傾向となる。また、全体厚みは100 $\mu$ m以下が好ましく、50 $\mu$ m以下がより好ましい。全体厚みが100 $\mu$ m以下であることで、工業的な生産性および経済性がより向上する傾向となる。なお、上記の一軸延伸多層構造体の好ましい全体厚みは、延伸後の厚みを意味する。

[0037] 本発明の一軸延伸多層構造体の内部ヘイズ値は、0.4%未満であることが好ましく、0.3%以下がより好ましく、0.2%以下、0%が特に好ましい。かかる測定は、膜厚33 $\mu$ mの多層構造体を用い、HAZEメーターを用いて、ASTM D1003に準じて測定することができる。

[0038] 本発明の一軸延伸多層構造体を製造する方法は、特に限定されず、一般には、それぞれの樹脂を別々のダイまたは共通のダイから押出して積層する従来の共押出法が使用できる。ダイとしては、例えば、環状ダイやTダイ等を使用できる。成形方法としては、例えば、押出成形、ブロー成形、射出成形、熱成形、キャスト成形、インフレーション成形等が挙げられる。

[0039] 本発明の一軸延伸多層構造体を製造する方法の一例として、次の工程（1）および工程（2）を含む方法が挙げられる。工程（1）：樹脂組成物（A）と熱可塑性樹脂（B）を溶融押出し、樹脂組成物（A）層が最表面以外に設けられた多層構造体中間体を成形する工程、工程（2）：前記工程（1）で成形された多層構造体中間体を一軸方向に延伸して一軸延伸多層構造体を製造する工程。なお、前記工程（1）は、樹脂組成物（A）と熱可塑性樹脂（B）と接着性樹脂（C）を溶融押出し、多層構造体中間体を成形する工程であってもよい。前記工程（1）で成形された多層構造体中間体が円筒状である場合、上記工程（1）および上記工程（2）に加えて、円筒状多層構造体の少なくとも一部を切断し、平面状の多層構造体を得る工程をさらに含んでもよい。

なお、本発明における多層構造体中間体とは、一軸方向に延伸される前の多層構造体のことを指す。

[0040] 本発明の一軸延伸多層構造体は、一軸方向に延伸されている。延伸倍率は特に限定されないが、3～12倍の延伸倍率であることが好ましい。本発明の多層構造体の延伸が3倍未満であると、延伸による厚みムラが生じたり、ガスバリア性が低下したりする傾向となる。一方、本発明の多層構造体の延伸が12倍超であると、延伸後の膜面が悪化する傾向となる。本発明の一軸延伸多層構造体は、一軸方向に4倍以上延伸されていることが好ましく、5倍以上延伸されていることがより好ましい。また、本発明の一軸延伸多層構造体は、一軸方向に10倍以下延伸されていることが好ましく、8倍以下延伸されていることがより好ましい。本発明の一軸延伸多層構造体は、一軸方向に延伸されていることにより、経済性の観点や、多層構造体を引き裂き易

い（包装材として利用した際に、包装材を開封し易い）、ガスバリア性が向上する等の利点がある。また、一軸延伸多層構造体の延伸方向は、特に限定されず、縦方向（MD方向）でも幅方向（TD方向）であってもよく、縦方向（MD方向）の一軸延伸であることが好ましい。延伸方向と異なる方向には実質的に延伸されないことが好ましい。

なお、多層構造体の延伸状態（未延伸、1軸延伸または2軸延伸等）は、樹脂の配向性を分析するための一般的な手法（例えば、広角X線散乱（WAXS）等）を用いることにより確認できる。

[0041] 本発明の一軸延伸多層構造体の延伸方法は、特に限定されず、例えば、テンター延伸法、チューブラー延伸法、ロール延伸法等が例示される。製造コストの観点からは、ロール延伸法による一軸延伸が好ましい。また、本発明の多層構造体がインフレーション成形体である場合は、ロール延伸法であることが好ましい。

[0042] 多層構造体を延伸する際の延伸温度は、特に限定されないが、一般に50～130℃の温度範囲が採用される。

[0043] [一軸延伸多層構造体の用途]

本発明の一軸延伸多層構造体は、一般的な食品の他、マヨネーズ、ドレッシング等の調味料、味噌等の発酵食品、サラダ油等の油脂食品、スナック菓子、飲料、化粧品、医薬品等の各種の包装材料容器、包装用フィルム等の包装材料として、またはこれらの多層構造体の一部として好適に用いることができる。

## 実施例

[0044] 以下、実施例を用いて本発明の具体的態様をさらに詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例によって限定されるものではない。なお、以下の実施例における各種の製造条件や評価結果の値は、本発明の実施態様における上限または下限の好ましい値としての意味を持つものであり、好ましい範囲は前記した上限または下限の値と、下記実施例の値または実施例同士の値との組み合わせで規定される範囲であってもよい。

[0045] 以下の実施例、比較例および参考例において用いた材料は次の通りである。

[0046] <EVOH>

・EVOH (A-1) : エチレン単位含有量29モル%、MFR (210℃、荷重2.16kg) : 3.8g/10分、密度: 1.21g/cm<sup>3</sup>、ケン化度99.9モル%

・EVOH (A-2) : エチレン単位含有量25モル%、MFR (210℃、荷重2.16kg) : 4.0g/10分、密度: 1.22g/cm<sup>3</sup>、ケン化度99.9モル%

・EVOH (A-3) : エチレン単位含有量32モル%、MFR (210℃、荷重2.16kg) : 3.8g/10分、密度: 1.19g/cm<sup>3</sup>、ケン化度99.9モル%

・EVOH (A-4) : エチレン単位含有量38モル%、MFR (210℃、荷重2.16kg) : 4.0g/10分、密度: 1.17g/cm<sup>3</sup>、ケン化度99.9モル%

<熱可塑性樹脂>

・ポリエチレン (B) : 三菱ケミカル社製「ノバテック (登録商標) HY540」、MFR (190℃、荷重2.16kg) : 1.0g/10分

<接着性樹脂>

・酸変性ポリエチレン樹脂 (C) : 三菱ケミカル社製「モディック (登録商標) M545」、MFR (190℃、荷重2.16kg) : 6.0g/10分

[0047] [一軸延伸多層構造体の製造]

多層キャストフィルム装置 (プラスチック工学研究所社製) に (A-1)、(B) および (C) を供給し、多層共押出成形により (B) 層 / (C) 層 / (A-1) 層 / (C) 層 / (B) 層の3種5層構造の多層構造体中間体を得た。得られた多層構造体中間体の各層の厚み ( $\mu\text{m}$ ) は、80 / 10 / 20 / 10 / 80であった。

次いで、得られた多層構造体中間体を、延伸装置（エムイーシーテクノ社製）を用いて、表面温度（延伸温度）が120℃に加熱されたロールと異なる速度で回転させている他のロールとの間に通して縦方向（MD方向）に6倍延伸し、一軸延伸多層構造体を得た。得られた一軸延伸多層構造体の各層の厚み（ $\mu\text{m}$ ）は、13.3/1.6/3.3/1.6/13.3であった。

[0048]（多層共押出成形条件）

- ・（A-1）層：40mm $\phi$ 単軸押出機（バレル温度：210℃）
- ・（B）層：40mm $\phi$ 単軸押出機（バレル温度：230℃）
- ・（C）層：32mm $\phi$ 単軸押出機（バレル温度：200℃）
- ・ダイ：4種5層フィードブロック型Tダイ（ダイ温度：230℃）
- ・引取速度：4m/分

[0049] <実施例2～5、比較例1～2>

EVOHの種類と延伸条件を表1に記載した通りとした以外は実施例1と同様にして一軸延伸多層構造体を作製した。

[0050] <参考例1>

テンター式の二軸延伸機（B r u k n e r社製）を用い、延伸条件を表1に記載した通りとした以外は実施例1と同様にして一軸延伸多層構造体を作製した。なお表1に示す延伸条件の倍率「2×3」は、MD方向に2倍、TD方向に3倍延伸し、合計で6倍に延伸したことを意味する。

[0051] 実施例1～5、比較例1～2および参考例1の多層構造体中間体の延伸可否と一軸延伸多層構造体の内部ヘイズを下記方法により評価した。結果を表1に示す。

[0052] [評価方法]

（延伸可否）

上記にて作製した一軸延伸多層構造体（長さ300mm、幅210mm）に穴あきがあるか目視にて確認し、穴あきがある場合を×（P o o r）、穴あきが無い場合を○（G o o d）として評価した。

[0053] (透明性：内部HAZE (ヘイズ) )

上記にて作製した膜厚33 $\mu$ mの一軸延伸多層構造体を用い、HAZEメーターを用いて、ASTM D1003に従い、内部ヘイズをn=3にて測定し、平均値を算出した。内部ヘイズは白濁度を評価する指標であり、内部ヘイズ値が小さいほど一軸延伸多層構造体の透明性が良好であることを示す。

[0054] [表1]

	EVOH	延伸条件			評価	
		方法	温度 (°C)	倍率	延伸可否	透明性(%)
実施例 1	A-1	一軸	120	6	○	0
実施例 2	A-2	一軸	120	6	○	0.2
実施例 3	A-1	一軸	120	7	○	0.2
実施例 4	A-1	一軸	120	8	○	0.1
実施例 5	A-1	一軸	130	7	○	0.2
比較例 1	A-3	一軸	120	6	○	0.4
比較例 2	A-4	一軸	120	6	○	0.5
参考例 1	A-1	二軸	120	2×3	×	測定不可

[0055] 実施例1～5から、エチレン単位含有量が32モル%未満のEVOHを用いることにより、エチレン単位含有量が32モル%以上のEVOHを用いた比較例1～2と比較して、一軸延伸多層構造体の透明性が優れることがわかる。また、二軸延伸では、エチレン単位含有量が32モル%未満のEVOHを用いると穴あきが発生して延伸不可であった(参考例1)。それゆえに、エチレン単位含有量が32モル%未満のEVOHを用いることにより得られる本発明の効果は一軸延伸多層構造体特有のものであることがわかる。

[0056] エチレン単位含有量が低いEVOHはエチレン単位含有量が高いEVOHと比較して融点が高くなる傾向があり、これにより延伸配向がかかりやすくなり分子配列もきれいになりやすいため、透明性が優れるものになったと考えられる。一方でエチレン単位含有量の高いEVOHは、延伸配向がかかり難く、分子配列もきれいになり難いため、透明性が劣っていたと考えられる。

。

[0057] 上記実施例においては、本発明における具体的な形態について示したが、上記実施例は単なる例示にすぎず、限定的に解釈されるものではない。当業者に明らかな様々な変形は、本発明の範囲内であることが企図されている。

## 請求の範囲

- [請求項1] 各層が一軸方向に延伸された多層構造体であって、  
前記多層構造体中にエチレンービニルアルコール系共重合体を含む樹脂組成物（A）層を有し、  
前記樹脂組成物（A）層中の前記エチレンービニルアルコール系共重合体のエチレン単位含有量は32モル%未満であり、  
前記樹脂組成物（A）層は前記多層構造体の最表面以外に設けられている、一軸方向に延伸された多層構造体。
- [請求項2] 前記多層構造体は、一軸方向に3～12倍に延伸されている、請求項1に記載の多層構造体。
- [請求項3] 前記樹脂組成物（A）は、エチレンービニルアルコール系共重合体が主成分である、請求項1または2に記載の多層構造体。
- [請求項4] 熱可塑性樹脂（B）層をさらに備える、請求項1～3のいずれか1項に記載の多層構造体。
- [請求項5] 接着性樹脂（C）層をさらに備える、請求項1～4のいずれか1項に記載の多層構造体。
- [請求項6] 前記多層構造体は、ポリアミドを主成分とする層を含まない、請求項1～5のいずれか1項に記載の多層構造体。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか1項に記載の多層構造体を製造する方法であって、以下の工程（1）および工程（2）を含む、多層構造体の製造方法：  
工程（1）：樹脂組成物（A）と熱可塑性樹脂（B）を溶融押し出し、樹脂組成物（A）層が最表面以外に設けられた多層構造体中間体を成形する工程  
工程（2）：前記多層構造体中間体を一軸方向に延伸して一軸延伸多層構造体を製造する工程。
- [請求項8] 前記工程（1）は、樹脂組成物（A）と熱可塑性樹脂（B）と接着性樹脂（C）とを溶融押し出し、多層構造体中間体を成形する工程であ

る、請求項 7 に記載の多層構造体の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/006120

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>B32B 27/28</i> (2006.01)i; <i>B29C 55/04</i> (2006.01)i FI: B32B27/28 102; B29C55/04		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B32B1/00-43/00; B29C55/00-55/08; B65D65/40		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-114966 A (KURARAY CO., LTD.) 24 April 2001 (2001-04-24) claims 1, 6, paragraphs [0018], [0026], [0027], [0034]-[0036], example 1	1-8
X	JP 2016-007754 A (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 18 January 2016 (2016-01-18) claims 1-2, paragraphs [0046], [0120], [0130], [0136], example 1	1-8
X	JP 2006-124669 A (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 18 May 2006 (2006-05-18) claims 1, 13-14, paragraphs [0022], [0033], [0051], [0055], [0061]-[0068], [0073]	1-5, 7-8
A		6
A	JP 2017-088666 A (KURARAY CO., LTD.) 25 May 2017 (2017-05-25) claim 1, paragraphs [0063]-[0065], table 1, example 6	1-8
A	JP 2010-089321 A (OJI PAPER CO., LTD.) 22 April 2010 (2010-04-22) claims 1, 3, paragraph [0001], examples	1-8
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>24 April 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>16 May 2023</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No. <b>PCT/JP2023/006120</b>
---

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2001-114966 A	24 April 2001	(Family: none)	
JP 2016-007754 A	18 January 2016	(Family: none)	
JP 2006-124669 A	18 May 2006	US 2010/0055482 A1 claims 1, 13-14, paragraphs [0031], [0045]-[0047], [0067], [0072], examples	
JP 2017-088666 A	25 May 2017	(Family: none)	
JP 2010-089321 A	22 April 2010	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 27/28(2006.01)i; B29C 55/04(2006.01)i FI: B32B27/28 102; B29C55/04		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） B32B1/00-43/00; B29C55/00-55/08; B65D65/40 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2001-114966 A (株式会社クラレ) 24.04.2001 (2001-04-24) 請求項1、6、[0018]、[0026] - [0027]、[0034] - [0036]、実施例1	1-8
X	JP 2016-007754 A (日本合成化学工業株式会社) 18.01.2016 (2016-01-18) 請求項1-2、[0046]、[0120]、[0130]、[0136]、実施例1	1-8
X	JP 2006-124669 A (日本合成化学工業株式会社) 18.05.2006 (2006-05-18) 請求項1、13-14、[0022]、[0033]、[0051]、[0055]、[0061] - [0068]、[0073]	1-5, 7-8
A		6
A	JP 2017-088666 A (株式会社クラレ) 25.05.2017 (2017-05-25) 請求項1、[0063] - [0065]、表1、実施例6	1-8
A	JP 2010-089321 A (王子製紙株式会社) 22.04.2010 (2010-04-22) 請求項1、3、[0001]、実施例	1-8
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	24.04.2023	国際調査報告の発送日 16.05.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官）  川井 美佳 4S 4805  電話番号 03-3581-1101 内線 3472	

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/006120

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2001-114966 A	24.04.2001	(ファミリーなし)	
JP 2016-007754 A	18.01.2016	(ファミリーなし)	
JP 2006-124669 A	18.05.2006	US 2010/0055482 A1 Claims1,13-14,[0031], [0045]-[0047],[0067], [0072],Examples	
JP 2017-088666 A	25.05.2017	(ファミリーなし)	
JP 2010-089321 A	22.04.2010	(ファミリーなし)	