



(12) **Veröffentlichung**

der internationalen Anmeldung mit der  
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2021/261301**  
in der deutschen Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2  
IntPatÜbkG)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2021 002 495.7**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP2021/022392**

(86) PCT-Anmeldetag: **11.06.2021**

(87) PCT-Veröffentlichungstag: **30.12.2021**

(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung  
in deutscher Übersetzung: **16.03.2023**

(51) Int Cl.: **B32B 27/28 (2006.01)**  
**B60K 15/04 (2006.01)**  
**F16L 11/04 (2006.01)**

(30) Unionspriorität:  
**2020-107848            23.06.2020    JP**

(71) Anmelder:  
**KURARAY CO., LTD., Kurashiki-shi, Okayama, JP**

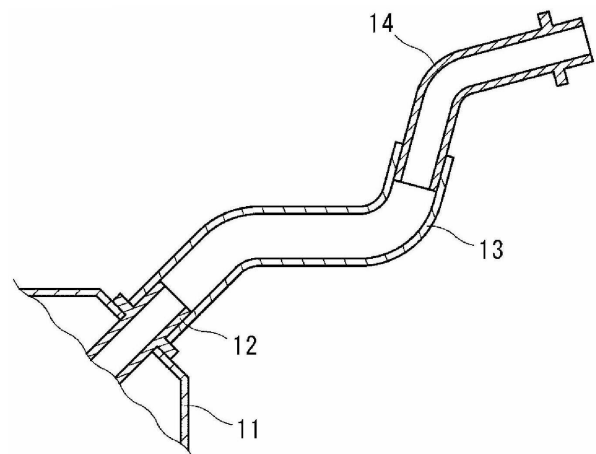
(74) Vertreter:  
**Müller-Boré & Partner Patentanwälte PartG mbB,  
80639 München, DE**

(72) Erfinder:  
**Suzuki, Makoto, Kurashiki-shi, Okayama, JP;  
Oshita, Mizuko, Kurashiki-shi, Okayama, JP**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.**

(54) Bezeichnung: **MEHRSCICHTIGE STRUKTUR UND MEHRSCICHTIGES ROHR**

(57) Zusammenfassung: Es werden eine mehrschichtige Struktur und ein mehrschichtiges Rohr bereitgestellt, die ausgezeichnete Gasbarriere-Eigenschaften aufweisen und in denen eine Entstehung von Rissen beim Verformen durch Erwärmung verhindert wird. Die mehrschichtige Struktur umfasst mindestens eine Schicht (X), die aus einer Harzzusammensetzung (x) konstituiert ist, die ein Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer (A) und ein säuremodifiziertes Ethylen- $\alpha$ -Olefin-Copolymer (B) enthält, wobei eine Anzahl von gesamten Schichten der mehrschichtigen Struktur 3 oder mehr beträgt, eine Gesamtdicke der gesamten Schichten 500  $\mu\text{m}$  oder mehr beträgt, eine Dicke der Schicht (X) 30  $\mu\text{m}$  oder mehr beträgt, ein Massenverhältnis (B/A) des säuremodifizierten Ethylen- $\alpha$ -Olefin-Copolymers (B) zu dem Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer (A) 3/97 oder mehr und 15/85 oder weniger beträgt und eine Säurezahl des säuremodifizierten Ethylen- $\alpha$ -Olefin-Copolymers (B) 8,5 mg KOH/g oder mehr und 15 mg KOH/g oder weniger beträgt.



**Beschreibung**

## TECHNISCHES GEBIET

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft eine mehrschichtige Struktur, die mindestens eine Schicht umfasst, die aus einer Harzzusammensetzung konstituiert ist, die ein Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer (nachstehend mitunter als „EVOH“ abgekürzt) und ein säuremodifiziertes Ethylen- $\alpha$ -Olefin-Copolymer enthält, und betrifft ein mehrschichtiges Rohr, das diese mehrschichtige Struktur umfasst.

## STAND DER TECHNIK

**[0002]** EVOHs weisen ausgezeichnete Barriereigenschaften gegen Gase von Sauerstoff und dergleichen auf. Daher wird eine mehrschichtige Struktur, die eine ein EVOH enthaltende Schicht umfasst, für verschiedene Zwecke, wie z. B. Verpackungsmaterialien, Behälter, Blätter, Röhren und dergleichen, verwendet.

**[0003]** Wegen ihrer hohen Kristallinität sind EVOHs dahingehend nachteilig, dass sie steif sind und eine niedrige Flexibilität aufweisen. Daher sind verschiedene Arten von Harzzusammensetzungen, in denen ein Harz mit hoher Flexibilität in einem EVOH eingemischt ist, und mehrschichtige Strukturen unter Verwendung derartiger Harzzusammensetzungen entwickelt worden. Patentdokument 1 offenbart Erfindungen einer Harzzusammensetzung, die ein EVOH und ein Elastomer enthält, und eines Kühlmitteltransportschlauchs, der eine Schicht aus dieser Harzzusammensetzung umfasst. Patentdokument 2 offenbart Erfindungen einer Harzzusammensetzung, die ein EVOH, einen säuremodifizierten Ethylen- $\alpha$ -Olefin-Copolymer-Kautschuk und dergleichen enthält, und eines Harzformprodukts auf Kraftstoffbasis, das eine Schicht aus dieser Harzzusammensetzung umfasst.

**[0004]** Währenddessen sind in den letzten Jahren aufgrund der Anforderungen der Gewichtsreduktion und dergleichen von Fahrzeugen Fahrzeugkomponenten zunehmend aus Harzen hergestellt worden; beispielsweise ist ein Einfüllstutzen aus einem Harz überlegt worden (siehe Patentdokument 3). Da flüchtiger Brennstoff, wie z. B. Benzin oder dergleichen, innerhalb des Einfüllstutzens läuft, werden ausgezeichnete Gasbarriere-Eigenschaften für den Einfüllstutzen benötigt. In dem in Patentdokument 3 vorgeschlagenen Einfüllstutzen ist daher eine Plattierungsschicht auf einer Innenseite oder einer Außenseite eines Röhrenhauptteils bereitgestellt, der ein Polyolefin als Hauptmaterial enthält.

## DOKUMENTE DES STANDS DER TECHNIK

## Patentdokumente

Patentdokument 1: japanische ungeprüfte Patentanmeldung mit der Veröffentlichungsnummer 2007-9171

Patentdokument 2: japanische ungeprüfte Patentanmeldung mit der Veröffentlichungsnummer 2005-68300

Patentdokument 3: japanische ungeprüfte Patentanmeldung mit der Veröffentlichungsnummer H8-91063

## ZUSSAMENFASSUNG DER ERFINDUNG

## DURCH DIE ERFINDUNG ZU LÖSENDE PROBLEME

**[0005]** Hier können, um die Gasbarriere-Eigenschaften des Einfüllstutzens aus einem Harz zu verbessern, eine Verdickung dieses und eine Annahme einer Schichtstruktur, die eine derartige ein EVOH enthaltende Schicht umfasst, in Betracht gezogen werden. Wenn andererseits der Einfüllstutzen aus einem Harz mit einem anderen Element (beispielsweise einer Metallröhre oder dergleichen) verbunden wird, kann ein Vorgang durchgeführt werden, in dem eine Öffnung des Einfüllstutzens durch Erwärmung erweitert wird, um diesen mit dem anderen Element zu verbinden. In dem Fall, in dem der Einfüllstutzen dick ist und die mehrschichtige Struktur aufweist, die die Schicht des EVOH umfasst, können jedoch in dem Vorgang zur Erweiterung der Öffnung durch Erwärmung Risse entstehen, die auf die das EVOH enthaltende Schicht zurückzuführen ist. Abgesehen von dem Einfüllstutzen aus einem Harz ist es auch im Falle einer dicken mehrschichtigen Struktur, die die das EVOH enthaltende Schicht umfasst, wahrscheinlich, dass in einem Vorgang zur Verformung durch Erwärmung Risse entstehen.

**[0006]** Die vorliegende Erfindung wurde unter Berücksichtigung der oben beschriebenen Umstände gemacht, und eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, eine mehrschichtige Struktur und ein mehrschichtiges Rohr bereitzustellen, die ausgezeichnete Gasbarriere-Eigenschaften aufweisen und in denen eine Entstehung von Rissen beim Verformen durch Erwärmung verhindert wird.

#### MITTEL ZUR LÖSUNG DER PROBLEME

**[0007]** Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird durch Bereitstellen einer der folgenden Ausgestaltungen erfüllt.

(1) Eine mehrschichtige Struktur, die mindestens eine Schicht (X) umfasst, die aus einer Harzzusammensetzung (x) konstituiert ist, die ein Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer (A) und ein säuremodifiziertes Ethylen- $\alpha$ -Olefin-Copolymer (B) enthält, wobei eine Anzahl von gesamten Schichten der mehrschichtigen Struktur 3 oder mehr beträgt, eine Gesamtdicke der gesamten Schichten 500  $\mu\text{m}$  oder mehr beträgt, eine Dicke der Schicht (X) 30  $\mu\text{m}$  oder mehr beträgt, ein Massenverhältnis (B/A) des säuremodifizierten Ethylen- $\alpha$ -Olefin-Copolymers (B) zu dem Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer (A) 3/97 oder mehr und 15/85 oder weniger beträgt und eine Säurezahl des säuremodifizierten Ethylen- $\alpha$ -Olefin-Copolymers (B) 8,5 mg KOH/g oder mehr und 15 mg KOH/g oder weniger beträgt.

(2) Die mehrschichtige Struktur nach (1), wobei eine Harzkomponente der Harzzusammensetzung (x) im Wesentlichen aus nur dem Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer (A) und dem säuremodifizierten Ethylen- $\alpha$ -Olefin-Copolymer (B) konstituiert ist.

(3) Die mehrschichtige Struktur nach (1) oder (2), wobei ein Gehalt der Ethyleneinheit eines Ethylen-Vinylalkohol-Polymers 15 Mol-% oder mehr und 35 Mol-% oder weniger beträgt.

(4) Die mehrschichtige Struktur nach einem von (1) bis (3), wobei ein  $\alpha$ -Olefin, das das säuremodifizierte Ethylen- $\alpha$ -Olefin-Copolymer (B) konstituiert, 1-Buten ist.

(5) Die mehrschichtige Struktur nach einem von (1) bis (4), wobei die Harzzusammensetzung (x) ferner ein Antioxidans enthält.

(6) Die mehrschichtige Struktur nach einem von (1) bis (5), die ferner eine Schicht (Y) umfasst, die mindestens eine Art eines Harzes enthält, das aus der Gruppe bestehend aus einem Polyamid, einem Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymer und Polyethylen ausgewählt wird.

(7) Ein mehrschichtiges Rohr, das die mehrschichtige Struktur nach einem von (1) bis (6) umfasst.

(8) Ein mehrschichtiges Rohr, das die mehrschichtige Struktur nach (6) umfasst, wobei die Schicht (Y) eine innerste Schicht ist.

(9) Das mehrschichtige Rohr nach (7) oder (8), wobei das mehrschichtige Rohr zur Verwendung in einer Fahrzeugkomponente vorgesehen ist.

#### EFFEKTE DER ERFINDUNG

**[0008]** Der vorliegenden Erfindung entsprechend können eine mehrschichtige Struktur und ein mehrschichtiges Rohr bereitgestellt werden, die ausgezeichnete Gasbarriere-Eigenschaften aufweisen und in denen eine Entstehung von Rissen beim Verformen durch Erwärmung verhindert wird.

#### Figurenliste

**Fig. 1** zeigt eine schematische Querschnittsansicht, die eine Rohrleitungsstruktur darstellt, die einen Einfüllstutzen (ein mehrschichtiges Rohr) nach einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst.

#### MODI ZUR AUSFÜHRUNG DER ERFINDUNG

##### Mehrschichtige Struktur

**[0009]** Eine mehrschichtige Struktur der vorliegenden Erfindung umfasst mindestens eine Schicht (X), die aus einer Harzzusammensetzung (x) konstituiert ist, die ein Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer (A) (nachstehend mitunter als „EVOH (A)“ abgekürzt) und ein säuremodifiziertes Ethylen- $\alpha$ -Olefin-Copolymer (B) (nachstehend mitunter als „Polymer (B)“ abgekürzt) enthält, wobei eine Anzahl von gesamten Schichten der mehrschichtigen Struktur 3 oder mehr beträgt, eine Gesamtdicke der gesamten Schichten 500  $\mu\text{m}$  oder mehr

beträgt, eine Dicke der Schicht (X) 30 µm oder mehr beträgt, ein Massenverhältnis (B/A) des Polymers (B) zu dem EVOH (A) 3/97 oder mehr und 15/85 oder weniger beträgt und eine Säurezahl des Polymers (B) 8,5 mg KOH/g oder mehr und 15 mg KOH/g oder weniger beträgt.

**[0010]** Da die Schicht (X) eine ausreichende Menge des EVOH (A) enthält und die Dicke der Schicht (X) und die Gesamtdicke der gesamten Schichten groß sind, weist die mehrschichtige Struktur der vorliegenden Erfindung ausgezeichnete Gasbarriere-Eigenschaften auf. Bei der mehrschichtigen Struktur enthält außerdem die Schicht (X) das EVOH (A) sowie das Polymer (B) in geeigneten Anteilen, wobei das Polymer (B) die Säurezahl innerhalb des vorbestimmten Bereichs aufweist, und daher wird eine Entstehung von Rissen beim Verformen durch Erwärmung verhindert. Es sei angemerkt, dass nachstehend eine Eigenschaft der Verhinderung einer Entstehung von Rissen beim Verformen durch Erwärmung einfach als „Rissbeständigkeit“ bezeichnet werden kann.

**[0011]** In der vorliegenden Erfindung bedeutet eine Dicke einen Durchschnittswert (eine durchschnittliche Dicke) von Messwerten, die an 5 willkürlichen Punkten gemessen werden.

#### Schicht (X)

**[0012]** Die Schicht (X) ist aus der Harzzusammensetzung (x) konstituiert, die das EVOH (A) und das Polymer (B) enthält.

**[0013]** Angesichts der Gasbarriere-Eigenschaften beträgt die Dicke der Schicht (X) 30 µm oder mehr, vorzugsweise 50 µm oder mehr, bevorzugter 70 µm oder mehr und noch bevorzugter 100 µm oder mehr. Angesichts der Rissbeständigkeit, der Biegefestigkeit und dergleichen beträgt ferner die Dicke der Schicht (X) vorzugsweise 1000 µm oder weniger, bevorzugter 500 µm oder weniger, noch bevorzugter 300 µm oder weniger und besonders bevorzugt 200 µm oder weniger. Die Dicke der Schicht (X), wie hier genannt wird, bedeutet eine Summe der Dicken aller Schichten (X), die in der mehrschichtigen Struktur der vorliegenden Erfindung enthalten sind.

**[0014]** Es ist lediglich erforderlich, dass mindestens eine Schicht (X) in der mehrschichtigen Struktur der vorliegenden Erfindung enthalten ist; in einem Fall, in dem die mehrschichtige Struktur der vorliegenden Erfindung eine Vielzahl von Schichten (X) umfasst, können die Zusammensetzungen, die Dicken und dergleichen der jeweiligen Schichten (X) gleich oder unterschiedlich sein. Die obere Grenze der Anzahl von Schichten (X), die in der mehrschichtigen Struktur der vorliegenden Erfindung enthalten sind, kann beispielsweise 40, 10 oder 3 betragen. Es kann bevorzugt sein, dass die mehrschichtige Struktur der vorliegenden Erfindung eine einzige Schicht (X) umfasst.

**[0015]** Angesichts der Gasbarriere-Eigenschaften beträgt die Dicke pro Schicht (X) vorzugsweise 15 µm oder mehr, bevorzugter 30 µm oder mehr, noch bevorzugter 50 µm oder mehr und sogar noch bevorzugter 70 µm oder mehr oder 100 µm oder mehr. Angesichts der Rissbeständigkeit und dergleichen beträgt ferner die Dicke pro Schicht (X) vorzugsweise 1000 µm oder weniger, bevorzugter 500 µm oder weniger, noch bevorzugter 300 µm oder weniger und besonders bevorzugt 200 µm oder weniger.

**[0016]** Der Anteil der Dicke der Schicht (X) in Bezug auf die Dicke der mehrschichtigen Struktur der vorliegenden Erfindung (Gesamtdicke der gesamten Schichten, die die mehrschichtige Struktur der vorliegenden Erfindung konstituieren) beträgt vorzugsweise 1 % oder mehr, bevorzugter 5% oder mehr und noch bevorzugter 10% oder mehr. Ferner beträgt der Anteil der Dicke der Schicht (X) vorzugsweise 30% oder weniger und bevorzugter 20% oder weniger. Wenn der Anteil der Dicke der Schicht (X) innerhalb des vorstehenden Bereichs fällt, gibt es eine Tendenz, dass die Gasbarriere-Eigenschaften, die Rissbeständigkeit, die Schmelzformbarkeit und dergleichen verbessert werden.

#### EVOH (A)

**[0017]** Wenn die Harzzusammensetzung (x) das EVOH (A) enthält, werden die Gasbarriere-Eigenschaften der Schicht (X) und auch der mehrschichtigen Struktur der vorliegenden Erfindung vorteilhaft.

**[0018]** Das EVOH (A) kann typischerweise durch Verseifen eines Ethylen-Vinylester-Copolymers erhalten werden. Die Herstellung und Verseifung des Ethylen-Vinylester-Copolymers können durch bekannte Verfahren durchgeführt werden. Der Vinylester ist typischerweise Vinylacetat aber kann auch ein anderer Fettsäure-

vinylester, wie z. B. Vinylformat, Vinylpropionat, Vinylvalerat, Vinylcaprat, Vinylaurat, Vinylstearat, Vinylpivalat, Vinylversat oder dergleichen, sein.

**[0019]** Der Gehalt der Ethyleneinheit des EVOH (A) kann 10 Mol-% oder mehr betragen und beträgt vorzugsweise 15 Mol-% oder mehr, bevorzugter 20 Mol-% oder mehr und noch bevorzugter 24 Mol-% oder mehr. Ferner kann der Gehalt der Ethyleneinheit des EVOH (A) 50 Mol-% oder weniger betragen und beträgt vorzugsweise 35 Mol-% oder weniger, bevorzugter 32 Mol-% oder weniger und noch bevorzugter 30 Mol-% oder weniger. Durch eine derartige Verwendung des EVOH (A) mit einem relativ niedrigen Gehalt der Ethyleneinheit können besonderes ausgezeichnete Gasbarriere-Eigenschaften gezeigt werden. Andererseits gibt es in dem Fall, in dem der Gehalt der Ethyleneinheit des EVOH (A) relativ niedrig ist, eine Tendenz, dass sich die Steifigkeit erhöht, wodurch Risse mit größerer Wahrscheinlichkeit beim Verformen durch Erwärmung entstehen; deshalb werden Vorteile der Anwendung der vorliegenden Erfindung vermehrt. Das heißt, dass die vorliegende Erfindung das Problem lösen kann, das im Falle der Verwendung des EVOH (A) mit einem relativ niedrigen Gehalt der Ethyleneinheit besonders signifikant auftritt. Der Gehalt der Ethyleneinheit des EVOH (A) kann durch kernmagnetische Resonanz- (nuclear magnetic resonance, NMR-) Spektroskopie bestimmt werden.

**[0020]** Der Verseifungsgrad einer Vinylesterkomponente des EVOH (A) beträgt vorzugsweise 80 Mol-% oder mehr, bevorzugter 90 Mol-% oder mehr und noch bevorzugter 99 Mol-% oder mehr. Durch Einstellen des Verseifungsgrades auf 90 Mol-% oder mehr können beispielsweise die Gasbarriere-Eigenschaften verbessert werden. Ferner kann der Verseifungsgrad des EVOH (A) 100 Mol-% oder weniger betragen und kann 99,99 Mol-% oder weniger betragen. Der Verseifungsgrad des EVOH (A) kann berechnet werden, indem eine <sup>1</sup>H-NMR-Messung durchgeführt wird, um eine Peakfläche von Wasserstoffatomen, die in einer Vinylesterstruktur enthalten sind, und eine Peakfläche von Wasserstoffatomen, die in einer Vinylalkoholstruktur enthalten sind, zu messen. Wenn der Verseifungsgrad des EVOH (A) innerhalb des vorstehenden Bereichs fällt, gibt es eine Tendenz, dass vorteilhafte Gasbarriere-Eigenschaften erhalten werden.

**[0021]** Ferner kann das EVOH (A) innerhalb eines Bereichs, der die Aufgabe der vorliegenden Erfindung nicht behindert, eine Einheit aufweisen, die aus einem Monomer stammt, das sich von dem Ethylen, dem Vinylester und einem Verseifungsprodukt davon unterscheidet. In dem Fall, in dem das EVOH (A) die andere Monomereinheit aufweist, beträgt der Gehalt der anderen Monomereinheit in Bezug auf die gesamten Monomereinheiten (Struktureinheiten) des EVOH (A) vorzugsweise 30 Mol-% oder weniger, bevorzugter 20 Mol-% oder weniger, noch bevorzugter 10 Mol-% oder weniger und besonders bevorzugt 5 Mol-% oder weniger. Ferner kann in dem Fall, in dem das EVOH (A) die aus dem anderen Monomer stammende Einheit aufweist, der untere Grenzwert des Gehalts dieser 0,05 Mol-% betragen und kann 0,10 Mol-% betragen. Beispiele für das andere Monomer umfassen: Alkene, wie z. B. Propylen, Butylen, Penten und Hexen; ungesättigte Säuren, wie z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und Itaconsäure, oder Anhydride, Salze, Mono- oder Dialkylester oder dergleichen davon; Nitrile, wie z. B. Acrylnitril und Methacrylnitril; Amide, wie z. B. Acrylamid und Methacrylamid; Olefinsulfonsäuren, wie z. B. Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, oder Salze davon; Vinylsilanverbindungen, wie z. B. Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyltris (β-methoxy-ethoxy)silan und γ-Methacryloxypropylmethoxysilan; Alkylvinylether; Vinylketon; N-Vinylpyrrolidon; Vinylchlorid; Vinylidenchlorid; und dergleichen.

**[0022]** Bei dem EVOH (A) kann es sich um ein EVOH handeln, das modifiziert wird, nachdem es einem Verfahren, wie z. B. Urethanisierung, Acetalisierung, Cyanoethylierung, Oxyalkylierung oder dergleichen, unterzogen worden ist.

**[0023]** Eine Art des EVOH (A) kann allein verwendet werden, oder es kann eine Mischung von zwei oder mehr Arten von EVOHs verwendet werden, die sich durch den Gehalt der Ethyleneinheit, den Verseifungsgrad, eine Copolymerkomponente, die An- oder Abwesenheit einer Modifikation, die Art der Modifikation und/oder dergleichen voneinander unterscheiden.

**[0024]** Die MFR des EVOH (A) bei 230°C unter einer Belastung von 2160 g beträgt vorzugsweise 0,1 g/10 min oder mehr, bevorzugter 0,5 g/10 min oder mehr und noch bevorzugter 1 g/10 min oder mehr. Andererseits beträgt die MFR des EVOH (A) vorzugsweise 50 g/10 min oder weniger, bevorzugter 20 g/10 min oder weniger und noch bevorzugter 5 g/10 min oder weniger. Durch Einstellen der MFR des EVOH (A) auf einen Wert innerhalb des vorstehenden Bereichs, werden die Schmelzknethbarkeit und Schmelzformbarkeit der zu erhaltenden Harzzusammensetzung verbessert.

Säuremodifiziertes Ethylen- $\alpha$ -Olefin-Copolymer (B)

**[0025]** Das säuremodifizierte Ethylen- $\alpha$ -Olefin-Copolymer (B) ist ein Ethylen- $\alpha$ -Olefin-Copolymer mit einer Säuregruppe. Bei dem säuremodifizierten Ethylen- $\alpha$ -Olefin-Copolymer (B) handelt es sich typischerweise um ein modifiziertes Ethylen- $\alpha$ -Olefin-Copolymer, das durch eine chemische Bindung einer ungesättigten Carbonsäure, eines Anhydrids davon usw. an ein Ethylen- $\alpha$ -Olefin-Copolymer durch eine Additionsreaktion, eine Pfropfreaktion oder dergleichen erhalten wird. Wenn die Harzzusammensetzung (x) das Polymer (B) enthält, wird eine Entstehung von Rissen beim Verformen durch Erwärmung verhindert. Beispiele für einen Säuremodifikator umfassen ungesättigte Carbonsäuren und Anhydride davon, wie z. B. Maleinsäure, Acrylsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, Maleinsäureanhydrid und Itaconsäureanhydrid, und angesichts der Reaktivität mit dem EVOH (A) wird Maleinsäureanhydrid bevorzugt.

**[0026]** Das Polymer (B) ist typischerweise basierend auf einem Copolymer, das eine Monomereinheit, die aus Ethylen stammt, und eine Monomereinheit, die aus einem  $\alpha$ -Olefin mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen stammt, aufweist. Beispiele für das  $\alpha$ -Olefin mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen umfassen Propylen, 1-Buten, 4-Methyl-1-penten, 1-Hexen, 1-Octen, 1-Decen und dergleichen. Unter diesen werden 1-Buten und 1-Hexen bevorzugt, und 1-Buten wird mehr bevorzugt. In einem Fall, in dem das  $\alpha$ -Olefin, das das Polymer (B) konstituiert, ein Buten ist, wird eine Entstehung von Rissen beim Verformen durch Erwärmung weiter verhindert. Ferner kann das  $\alpha$ -Olefin mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen allein verwendet werden, oder zwei oder mehr Arten davon können zusammen verwendet werden.

**[0027]** Der Gehalt der Monomereinheit, die aus dem Ethylen stammt, in dem Polymer (B) in Bezug auf eine Gesamtmasse (100 Masse-%) des Ethylen- $\alpha$ -Olefin-Copolymers beträgt typischerweise 50 Masse-% oder mehr. Der Gehalt der Monomereinheit, die aus dem  $\alpha$ -Olefin mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen stammt, in Bezug auf die Gesamtmasse (100 Masse-%) des Ethylen- $\alpha$ -Olefin-Copolymers beträgt typischerweise 50 Masse-% oder weniger.

**[0028]** Das Polymer (B) kann zusätzlich zu der Monomereinheit, die aus dem Ethylen stammt, und der Monomereinheit, die aus dem  $\alpha$ -Olefin mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen stammt, innerhalb eines Bereichs, der zu keiner Beeinträchtigung der Effekte der vorliegenden Erfindung führt, eine Monomereinheit aufweisen, die aus einem Monomer stammt, das sich von dem Ethylen und dem  $\alpha$ -Olefin mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen unterscheidet, und Beispiele für das andere Monomer umfassen: konjugierte Diene, wie z. B. 1,3-Butadien und 2-Methyl-1,3-butadien; nicht-konjugierte Diene, wie z. B. 1,4-Pentadien und 1,5-Hexadien; ungesättigte Carbonsäuren, wie z. B. Acrylsäure und Methacrylsäure; ungesättigte Carbonsäureester, wie z. B. Methylacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, Methylmethacrylat und Ethylmethacrylat; Vinylesterverbindungen, wie z. B. Vinylacetat; und dergleichen.

**[0029]** Beispiele für das Polymer (B) umfassen säuremodifizierte Produkte von Copolymeren, wie z. B. einem Ethylen-Propylen-Copolymer, einem Ethylen-1-Buten-Copolymer, einem Ethylen-1-Hexen-Copolymer, einem Ethylen-4-Methyl-1-penten-Copolymer, einem Ethylen-1-Octen-Copolymer, einem Ethylen-1-Buten-1-Hexen-Copolymer, einem Ethylen-1-Buten-4-Methyl-1-penten-Copolymer und einem Ethylen-1-Buten-1-Octen-Copolymer. Unter diesen werden angesichts der Rissbeständigkeit der zu erhaltenden mehrschichtigen Struktur ein säuremodifiziertes Ethylen-1-Buten-Copolymer und ein säuremodifiziertes Ethylen-Propylen-Copolymer bevorzugt, und ein säuremodifiziertes Ethylen-1-Buten-Copolymer wird mehr bevorzugt.

**[0030]** Angesichts der Rissbeständigkeit der Schicht (X) und auch der mehrschichtigen Struktur der vorliegenden Erfindung beträgt die Säurezahl des Polymers (B) 8,5 mg KOH/g oder mehr, vorzugsweise 10 mg KOH/g oder mehr und bevorzugter 11 mg KOH/g oder mehr. Ferner beträgt angesichts der Rissbeständigkeit die Säurezahl des Polymers (B) 15 mg KOH/g oder weniger und vorzugsweise 13 mg KOH/g oder weniger. Die Säurezahl des Polymers (B), wie hier genannt wird, bedeutet einen Wert, der gemäß der Offenbarung von JIS K 2501: 2003 unter Verwendung von Xylol als Lösungsmittel gemessen wird.

**[0031]** Angesichts der Verbesserung der Rissbeständigkeit und dergleichen beträgt die MFR des Polymers (B) bei 230 °C unter einer Belastung von 2160 g vorzugsweise 0,1 g/10 min oder mehr, bevorzugter 0,5 g/10 min oder mehr und noch bevorzugter 1,0 g/10 min oder mehr. Andererseits beträgt angesichts der Verbesserung der Rissbeständigkeit und dergleichen die MFR des Polymers (B) vorzugsweise 10 g/10 min oder weniger, bevorzugter 7 g/10 min oder weniger und noch bevorzugter 5 g/10 min oder weniger.

**[0032]** Eine Art des Polymers (B) kann allein verwendet werden, oder zwei oder mehr Arten davon können zusammen verwendet werden.

#### Harzzusammensetzung (x)

**[0033]** Das Massenverhältnis (B/A) des Polymers (B) zu dem EVOH (A) in der Harzzusammensetzung (x) beträgt 3/97 oder mehr und 15/85 oder weniger. Das Massenverhältnis (B/A) beträgt vorzugsweise 5/95 oder mehr, bevorzugter 7/93 oder mehr und noch bevorzugter 9/91 oder mehr. Ferner beträgt das Massenverhältnis (B/A) vorzugsweise 13/87 oder weniger und bevorzugter 11/89 oder weniger. Wenn das Massenverhältnis (B/A) weniger als 3/97 ist, verringert sich die Rissbeständigkeit. Wenn ferner das Massenverhältnis (B/A) mehr als 15/85 ist, verschlechtern sich die Gasbarriere-Eigenschaften.

**[0034]** Eine Harzkomponente der Harzzusammensetzung (x) ist vorzugsweise im Wesentlichen aus nur dem EVOH (A) und dem Polymer (B) konstituiert. In einem derartigen Fall werden die Gasbarriere-Eigenschaften und die Rissbeständigkeit weiter verbessert. Die Harzzusammensetzung (x), in der die Harzkomponente im Wesentlichen aus nur dem EVOH (A) und dem Polymer (B) konstituiert ist, bedeutet, dass die Harzzusammensetzung (x) weitere Harzkomponente(n) innerhalb eines Bereichs, der zu keiner Beeinträchtigung der Effekte der vorliegenden Erfindung führt, enthalten kann. Die Harzkomponente kann eine Komponente sein, bei der es sich um ein Polymer mit einer Art oder einer Vielzahl von Arten von Monomereinheiten (Strukturereinheiten) handelt. Die Harzkomponente kann beispielsweise eine Komponente sein, bei der es sich um eine Verbindung (ein hohes Molekül) mit einem Molekulargewicht von 1000 oder mehr oder 3000 oder mehr handelt. Der Gesamtgehalt des EVOH (A) und des Polymers (B) in Bezug auf die Harzkomponente der Harzzusammensetzung (x) beträgt vorzugsweise 95 Masse-% oder mehr, bevorzugter 97 Masse-% oder mehr, noch bevorzugter 99 Masse-% oder mehr und besonders bevorzugt 99,9 Masse-% oder mehr.

**[0035]** Der Gehalt der Harzkomponente in Bezug auf die Harzzusammensetzung (x) beträgt vorzugsweise 95 Masse-% oder mehr, bevorzugter 97 Masse-% oder mehr und noch bevorzugter 99 Masse-% oder mehr. Ferner beträgt der Gehalt des EVOH (A) und des Polymers (B) in der Harzzusammensetzung (x) ebenfalls vorzugsweise 95 Masse-% oder mehr, bevorzugter 97 Masse-% oder mehr und noch bevorzugter 99 Masse-% oder mehr.

**[0036]** Die MFR der Harzzusammensetzung (x) bei 210 °C unter einer Belastung von 2160 g, wobei die MFR gemäß JIS K 7210: 2014 gemessen wird, beträgt vorzugsweise 1,2 g/10 min oder mehr, bevorzugter 1,5 g/10 min oder mehr und noch bevorzugter 2,0 g/10 min oder mehr. Andererseits beträgt die MFR der Harzzusammensetzung (x) bei 210 °C unter der Belastung von 2160 g vorzugsweise 10 g/10 min oder weniger und bevorzugter 5 g/10 min oder weniger.

**[0037]** Angesichts der Erhaltung eines guten Aussehens, einer vorteilhaften Rissbeständigkeit und dergleichen beträgt ein Absolutwert einer Differenz zwischen der MFR des EVOH (A) bei 210 °C unter der Belastung von 2160 g, wobei die MFR gemäß JIS K 7210: 2014 gemessen wird, und der MFR des Polymers (B) bei 210 °C unter der Belastung von 2160 g, wobei die MFR gemäß JIS K 7210: 2014 gemessen wird, vorzugsweise 10 g/10 min oder weniger, bevorzugter 7 g/10 min oder weniger und noch bevorzugter 4 g/10 min oder weniger.

#### Weitere Komponente(n)

**[0038]** Die Harzzusammensetzung (x) kann innerhalb eines Bereichs, der die Effekte der vorliegenden Erfindung nicht behindert, weitere Komponente(n) (andere Komponente(n) als das EVOH (A) und das Polymer (B)) enthalten, wie beispielsweise ein Harz, das sich von dem EVOH (A) und dem Polymer (B) unterscheidet, eine Carbonsäureverbindung, eine Phosphorsäureverbindung, eine Borverbindung, ein Metallsalz, einen Stabilisator, ein Antioxidans, ein Ultraviolett-Absorptionsmittel, einen Weichmacher, ein Antistatikum, ein Schmiermittel, einen Farbstoff, einen Füllstoff, ein Trocknungsmittel, ein Verstärkungsmittel, wie z. B. verschiedene Arten von Fasern, und dergleichen.

**[0039]** Beispiele für das Harz, das sich von dem EVOH (A) und dem Polymer (B) unterscheidet, umfassen: unmodifizierte Polyolefine, wie z. B. unmodifiziertes Polyethylen, unmodifiziertes Polypropylen und unmodifizierte Ethylen- $\alpha$ -Olefin-Copolymere; Polyamide; Polyvinylchloride; Polyvinylidenchloride; Polyester; Polystyrole; Epoxidharze; Acrylharze; Urethanharze; Polyesterharze; und dergleichen. Unter diesen werden angesichts einer ausgezeichneten Mischbarkeit mit dem Polymer (B) unmodifizierte Polyolefine bevorzugt, und unmodifizierte Ethylen- $\alpha$ -Olefin-Copolymere werden mehr bevorzugt. In dem Fall, in dem die Harzzusam-

mensetzung (x) das Harz, das sich von dem EVOH (A) und dem Polymer (B) unterscheidet, enthält, beträgt im Hinblick darauf, dass die Effekte der vorliegenden Erfindung nicht behindert werden, der Gehalt des Harzes, das sich von dem EVOH (A) und dem Polymer (B) unterscheidet, vorzugsweise 5 Masse-% oder weniger, bevorzugter 3 Masse-% oder weniger, noch bevorzugter 1 Masse-% oder weniger und besonders bevorzugt 0,1 Masse-% oder weniger. Es kann eine Ausgestaltung eingesetzt werden, bei der die Harzzusammensetzung (x) kein Harz, das sich von dem EVOH (A) und dem Polymer (B) unterscheidet, enthält.

**[0040]** Wenn die Harzzusammensetzung (x) eine Carbonsäureverbindung enthält, gibt es eine Tendenz, dass eine Färbung beim Schmelzformen verhindert werden kann. Bei der Carbonsäure, die in der Harzzusammensetzung (x) enthalten ist, kann es sich um eine Monocarbonsäure, eine mehrwertige Carbonsäure oder eine Kombination davon handeln. Es kann sich bei der Carbonsäure, die in der Harzzusammensetzung (x) enthalten ist, um ein Ion handeln, und ein derartiges Carbonsäure-Ion kann zusammen mit einem Metallion ein Salz bilden.

**[0041]** Wenn die Harzzusammensetzung (x) eine Phosphorsäureverbindung enthält, gibt es eine Tendenz, dass eine Färbung beim Schmelzformen verhindert werden kann. Die Phosphorsäureverbindung, die in der Harzzusammensetzung (x) enthalten ist, ist nicht besonders beschränkt, und es können verschiedene Arten von Säuren, wie z. B. Phosphorsäure und Phosphonsäure, Salze davon und dergleichen verwendet werden. Ein Phosphat kann in jeder Form eines primären Phosphats, eines sekundären Phosphats oder eines tertiären Phosphats enthalten sein, und ein primäres Phosphat wird bevorzugt. Eine Kationspezies davon ist nicht besonders beschränkt, und Alkalimetallsalze werden bevorzugt. Unter diesen werden Natriumdihydrogenphosphat und Kaliumdihydrogenphosphat bevorzugt. In dem Fall, in dem die Harzzusammensetzung (x) die Phosphorsäureverbindung enthält, beträgt der Gehalt der Phosphorsäureverbindung vorzugsweise 5 ppm oder mehr und 200 ppm oder weniger bezüglich eines Phosphorsäureradikals. Wenn der Gehalt der Phosphorsäureverbindung 5 ppm oder mehr beträgt, gibt es eine Tendenz, dass die Färbungsbeständigkeit beim Schmelzformen vorteilhaft wird. Wenn andererseits der Gehalt der Phosphorsäureverbindung 200 ppm oder weniger beträgt, gibt es eine Tendenz, dass die Schmelzformbarkeit vorteilhaft wird, und 160 ppm oder weniger ist geeigneter. Es sei angemerkt, dass ppm, wie hier genannt wird, einen Gehalt basierend auf der Masse darstellt.

**[0042]** Wenn die Harzzusammensetzung (x) eine Borverbindung enthält, gibt es eine Tendenz, dass Drehmomentschwankungen beim Erwärmen und Schmelzen verhindert werden können. Die Borverbindung, die in der Harzzusammensetzung (x) enthalten ist, ist nicht besonders beschränkt, und Beispiele dafür umfassen eine Borsäure, einen Borsäureester, ein Borsäuresalz, ein Borhydrid und dergleichen. Insbesondere umfassen Beispiele für die Borsäure Orthoborsäure, Metaborsäure, Tetraborsäure und dergleichen; Beispiele für den Borsäureester umfassen Triethylborat, Trimethylborat und dergleichen; und Beispiele für das Borsäuresalz umfassen Alkalimetallsalze und Erdalkalimetallsalze der oben genannten, verschiedenen Arten von Borsäuren, Borax und dergleichen. Unter diesen wird Orthoborsäure (nachstehend mitunter einfach als Borsäure bezeichnet) bevorzugt. In dem Fall, in dem die Harzzusammensetzung (x) die Borverbindung enthält, beträgt der Gehalt der Borverbindung vorzugsweise 20 ppm oder mehr und 2000 ppm oder weniger bezüglich eines äquivalenten Borelements. Wenn der Gehalt der Borverbindung 20 ppm oder mehr beträgt, gibt es eine Tendenz, dass Drehmomentschwankungen beim Erwärmen und Schmelzen verhindert werden können, und 50 ppm oder mehr ist geeigneter. Wenn andererseits der Gehalt der Borverbindung 2000 ppm oder weniger beträgt, gibt es eine Tendenz, dass eine vorteilhafte Formbarkeit aufrechterhalten werden kann, und 1000 ppm oder weniger ist geeigneter.

**[0043]** Wenn die Harzzusammensetzung (x) ein Alkalimetallsalz enthält, gibt es eine Tendenz, dass das Zwischenschichthaftvermögen zwischen der Schicht (X) und einer weiteren Harzschicht in der mehrschichtigen Struktur, die die Schicht (X) umfasst, die aus der Harzzusammensetzung (x) konstituiert ist, vorteilhaft wird. Eine Kationspezies des Alkalimetallsalzes ist nicht besonders beschränkt, und ein Natriumsalz oder ein Kaliumsalz ist geeignet. Eine Anionspezies des Alkalimetallsalzes ist auch nicht besonders beschränkt. Die Anionspezies kann als Carbonsäuresalz, Carbonat, Hydrogencarbonat, Phosphat, Hydrogenphosphatsalz, Borsäuresalz, Hydroxid oder dergleichen zugesetzt werden. In dem Fall, in dem die Harzzusammensetzung (x) das Alkalimetallsalz enthält, beträgt der Gehalt des Alkalimetallsalzes vorzugsweise 10 ppm oder mehr und 500 ppm oder weniger bezüglich eines äquivalenten Metallelements. Wenn der Gehalt des Alkalimetallsalzes 10 ppm oder mehr beträgt, neigt das Zwischenschichthaftvermögen dazu, vorteilhaft zu werden, und 50 ppm oder mehr ist geeigneter. Wenn andererseits der Gehalt des Alkalimetallsalzes 500 ppm oder weniger beträgt, gibt es eine Tendenz, dass eine ausgezeichnete Schmelzstabilität erhalten wird, und 300 ppm oder weniger ist geeigneter.

**[0044]** Wenn die Harzzusammensetzung (x) ein Erdalkalimetallsalz enthält, gibt es eine Tendenz, dass eine Verschlechterung und eine Erzeugung von Fehlern, wie z. B. Gels und dergleichen, bei der Wiederholung eines Schmelzformens der mehrschichtigen Struktur verhindert werden können. Eine Kationspezies des Erdalkalimetallsalzes ist nicht besonders beschränkt, und ein Magnesiumsalz oder ein Calciumsalz ist geeignet. Eine Anionspezies des Erdalkalimetallsalzes ist auch nicht besonders beschränkt. Die Anionspezies kann als Carbonsäuresalz, Carbonat, Hydrogencarbonat, Phosphat, Hydrogenphosphatsalz, Borsäuresalz, Hydroxid oder dergleichen zugesetzt werden.

**[0045]** Wenn die Harzzusammensetzung (x) ein Antioxidans enthält, wird eine Verschlechterung verhindert, und die Gasbarriere-Eigenschaften, die Rissbeständigkeit und dergleichen der mehrschichtigen Struktur werden weiter verbessert. Als Antioxidans können Verbindungen mit einer gehinderten Phenolgruppe, Verbindungen mit einer gehinderten Amingruppe und andere bekannte Antioxidantien verwendet werden. Konkrete Beispiele für das Antioxidans umfassen 2,5-Di-t-butyl-hydrochinon, 2,6-Di-t-butyl-p-cresol, 4,4'-Thiobis-(6-t-butylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-t-butylphenol), Octadecyl-3-(3',5'-di-t-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat, 4,4'-Thiobis-(6-t-butylphenol), Pentaerythritol-tetrakis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat], N,N'-Hexan-1,6-diylobis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionamid] und dergleichen. Abgesehen von diesen können auch Antioxidantien, die in Absätzen [0029] und [0033] bis [0035] der japanischen ungeprüften Patentanmeldung mit der Veröffentlichungsnummer 2015-27813 offenbart sind, in geeigneter Weise verwendet werden. Der Gehalt des Antioxidans in der Harzzusammensetzung (x) beträgt vorzugsweise zum Beispiel 0,001 Masse-% oder mehr und 4 Masse-% oder weniger, bevorzugter 0,01 Masse-% oder mehr und 2 Masse-% oder weniger und noch bevorzugter 0,1 Masse-% oder mehr und 1 Masse-% oder weniger.

**[0046]** Beispiele für einen Stabilisator zur Verbesserung der Schmelzstabilität und dergleichen umfassen Hydrotalkitverbindungen, Wärmestabilisatoren auf gehinderter Phenolbasis oder gehinderter Aminbasis, Metallsalze von höheren aliphatischen Carbonsäuren (beispielsweise Calciumstearat, Magnesiumstearat usw.) und dergleichen; in dem Fall, in dem die Harzzusammensetzung (x) den Stabilisator enthält, kann der Gehalt dieses in der Harzzusammensetzung (x) 0,001 Masse-% oder mehr und 1 Masse-% oder weniger betragen.

**[0047]** Beispiele für das Ultraviolett-Absorptionsmittel umfassen Ethylen-2-cyano-3',3'-diphenylacrylat, 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-3'-t-butyl-5'-methylphenyl)5-chlorbenzotriazol, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon und dergleichen.

**[0048]** Beispiele für den Weichmacher umfassen Dimethylphthalat, Diethylphthalat, Dioctylphthalat, Wachse, flüssiges Paraffin, Phosphorsäureester und dergleichen. Beispiele für das Antistatikum umfassen Pentaerythritolmonostearat, Sorbitanmonopalmitat, sulfatierte Polyolefine, Polyethylenoxid, Carbowachs und dergleichen. Beispiele für das Schmiermittel umfassen Ethylenbisstearamid, Butylstearat und dergleichen. Beispiele für den Farbstoff umfassen Kohlen schwarz, Phthalocyanin, Chinacridon, Indolin, Azo-Pigmente, Bengara und dergleichen. Beispiele für den Füllstoff umfassen Glasfaser, Asbest, Ballastit, Calciumsilicat und dergleichen.

**[0049]** Ein Verfahren zum Herstellen der Harzzusammensetzung (x) ist nicht besonders beschränkt, und die Harzzusammensetzung (x) kann beispielsweise durch Vermischen oder Kneten des EVOH (A) und des Polymers (B) unter Schmelzbedingungen hergestellt werden. Das Vermischen oder Kneten unter den Schmelzbedingungen kann beispielsweise unter Verwendung einer bekannten Mischvorrichtung oder Knetvorrichtung, wie z. B. eines Kneader-Ruders, eines Extruders, einer Mischwalze, eines Banbury-Mischers oder dergleichen, durchgeführt werden. Die Temperatur während des Vermischens oder Knetens kann entsprechend dem Schmelzpunkt des zu verwendeten EVOH (A) usw. angemessen angepasst werden, und typischerweise kann eine Temperatur innerhalb eines Temperaturbereichs von 160 °C oder mehr und 300 °C oder weniger eingesetzt werden.

#### Schicht (Y)

**[0050]** Die mehrschichtige Struktur der vorliegenden Erfindung umfasst vorzugsweise ferner eine Schicht, die sich von der Schicht (X) unterscheidet. Ein Beispiel für die Schicht, die sich von der Schicht (X) unterscheidet, ist eine Harzschicht, die aus einem Harz oder einer Harzzusammensetzung ausgebildet ist, das/die sich von der Harzzusammensetzung (x) unterscheidet; eine Schicht, die ein thermoplastisches Harz enthält, wird bevorzugt, und es wird eine Schicht (Y) mehr bevorzugt, die mindestens eine Art eines Harzes enthält, das aus der Gruppe bestehend aus einem Polyamid, einem Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymer und Polyethylen ausgewählt wird. Wenn die mehrschichtige Struktur auf diese Weise die Schicht (Y) umfasst, werden die Rissbeständigkeit, die Haltbarkeit und dergleichen verbessert.

**[0051]** In der Schicht (Y) beträgt der Anteil, der von der mindestens einen Art des Harzes eingenommen wird, das aus der Gruppe bestehend aus einem Polyamid, einem Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymer und Polyethylen ausgewählt wird, vorzugsweise 50 Masse-% oder mehr, bevorzugter 70 Masse-% oder mehr, noch bevorzugter 90 Masse-% oder mehr und besonders bevorzugt 95 Masse-% oder mehr und kann 100 Masse-% betragen. Das heißt, dass die Schicht (Y) im Wesentlichen aus nur der mindestens einen Art des Harzes konstituiert sein, das aus der Gruppe bestehend aus einem Polyamid, einem Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymer und Polyethylen ausgewählt wird.

**[0052]** Angesichts der Haltbarkeit, der Rissbeständigkeit und dergleichen ist die Schicht (Y) vorzugsweise auf jeder Seite der Schicht (X) angeordnet. Die Schicht (Y) kann direkt auf einer Oberfläche der Schicht (X) laminiert sein oder kann laminiert sein, wobei eine weitere Schicht (beispielsweise eine Klebharzschicht oder dergleichen) dazwischen liegt.

**[0053]** Angesichts der Rissbeständigkeit und dergleichen beträgt die Dicke der Schicht (Y) vorzugsweise 200 µm oder mehr, bevorzugter 400 µm oder mehr, noch bevorzugter 600 µm oder mehr und besonders bevorzugt 800 µm oder mehr. Ferner beträgt angesichts der Verarbeitbarkeit, der Gewichtsreduktion und dergleichen die Dicke der Schicht (Y) vorzugsweise 3000 µm oder weniger, bevorzugter 2000 µm oder weniger und noch bevorzugter 1400 µm oder weniger. Die Dicke der Schicht (Y), wie hier genannt wird, bedeutet eine Summe der Dicken aller Schichten (Y), die in der mehrschichtigen Struktur der vorliegenden Erfindung enthalten sind.

**[0054]** In dem Fall, in dem die mehrschichtige Struktur der vorliegenden Erfindung zwei oder mehr Schichten (Y) umfasst, können die Zusammensetzungen, Dicken, und dergleichen der jeweiligen Schichten (Y) gleich oder unterschiedlich sein. Die obere Grenze der Anzahl von Schichten (Y), die in der mehrschichtigen Struktur der vorliegenden Erfindung enthalten sind, kann beispielsweise 41, 11 oder 4 sein. Es kann bevorzugt sein, dass die mehrschichtige Struktur der vorliegenden Erfindung zwei Schichten (X) umfasst.

**[0055]** Angesichts der Rissbeständigkeit und dergleichen beträgt die Dicke pro Schicht (Y) vorzugsweise 100 µm oder mehr, bevorzugter 200 µm oder mehr, noch bevorzugter 300 µm oder mehr und besonders bevorzugt 400 µm oder mehr. Ferner beträgt angesichts der Verarbeitbarkeit, der Gewichtsreduktion und dergleichen die Dicke pro Schicht (Y) vorzugsweise 1500 µm oder weniger, bevorzugter 1000 µm oder weniger und noch bevorzugter 700 µm oder weniger.

#### Mehrschichtige Struktur

**[0056]** Eine Schichtkonfiguration der mehrschichtigen Struktur der vorliegenden Erfindung ist nicht besonders beschränkt, solange mindestens eine Schicht (X) enthalten ist und die Anzahl der gesamten Schichten 3 oder mehr beträgt; in einem Fall, in dem die Schicht (X) mit X bezeichnet wird, die Schicht (Y) mit Y bezeichnet wird und eine Klebharzschicht mit Ad bezeichnet wird, umfassen Beispiele für die Schichtkonfiguration Y/X/Y, Y/X/Ad/Y, Y/Ad/X/Ad/Y, Y/Ad/Y/X/Y/Ad/Y, Y/X/Y/X/Y und dergleichen. Außerdem kann die mehrschichtige Struktur der vorliegenden Erfindung ferner weitere Schicht(en) abgesehen von der Schicht (X), der Schicht (Y) und der Klebharzschicht umfassen.

**[0057]** Die untere Grenze der Anzahl der gesamten Schichten, die die mehrschichtige Struktur der vorliegenden Erfindung konstituieren, beträgt 3 und kann 5 betragen. Andererseits kann die obere Grenze der Anzahl der gesamten Schichten beispielsweise 100 betragen und kann 40, 20, 10, 5 oder 3 betragen.

**[0058]** Die Gesamtdicke der gesamten Schichten der mehrschichtigen Struktur der vorliegenden Erfindung, d. h. die Dicke der mehrschichtigen Struktur der vorliegenden Erfindung, beträgt 500 µm oder mehr, vorzugsweise 610 µm oder mehr, bevorzugter 650 µm oder mehr und noch bevorzugter 800 µm oder mehr. Wenn die Gesamtdicke der gesamten Schichten größer als oder gleich der unteren Grenze ist, können ausgezeichnete Gasbarriere-Eigenschaften gezeigt werden. Andererseits beträgt angesichts der Verarbeitbarkeit, der Gewichtsreduktion und dergleichen die Gesamtdicke der gesamten Schichten der mehrschichtigen Struktur vorzugsweise 3000 µm oder weniger, bevorzugter 2000 µm oder weniger und noch bevorzugter 1500 µm oder weniger.

**[0059]** Ein Verfahren zum Herstellen der mehrschichtigen Struktur der vorliegenden Erfindung ist nicht besonders beschränkt, und beispielsweise kann ein bekanntes Verfahren, wie z. B. Extrusionsbeschichtung, Coextrusion, Coinjektion oder Laminierung, verwendet werden; die Klebharzschicht kann zwischen der Schicht (X) und der Schicht (Y) bereitgestellt werden.

**[0060]** Das Klebeharz ist nicht besonders beschränkt, solange es ein Haftvermögen mit der Schicht (X) und der Schicht (Y) aufweist, und es wird ein Carbonsäuremodifiziertes Klebeharz bevorzugt, insbesondere ein Klebeharz, das eine Carboxylgruppe enthält, an die eine ethylenisch ungesättigte Carbonsäure oder ein Ester oder Anhydrid davon chemisch gebunden ist. Als derartiges Klebeharz werden ungesättigte Carbonsäure-modifizierte Produkte, wie z. B. Ethylen-Vinylacetat-Copolymere und Ethylen-Ethylacrylat-Copolymere, bevorzugt.

**[0061]** Die durchschnittliche Dicke einer Klebeharzschicht kann beispielsweise 1 µm oder mehr und 200 µm oder weniger betragen und beträgt vorzugsweise 3 µm oder mehr und 100 µm oder weniger.

**[0062]** Die mehrschichtige Struktur der vorliegenden Erfindung weist ausgezeichnete Gasbarriere-Eigenschaften auf, wodurch eine Entstehung von Rissen beim Verformen durch Erwärmung verhindert wird. Daher wird die mehrschichtige Struktur in geeigneter Weise als verschiedene Arten von Behältern, Rohren (Röhren und Rohren), Verpackungsmaterialien und dergleichen verwendet. Die Form der mehrschichtigen Struktur ist auch nicht besonders beschränkt, und verschiedene Formen, wie z. B. eine Blattform, eine Rohrform und eine Beutelform, können eingesetzt werden.

#### Mehrschichtiges Rohr

**[0063]** Ein mehrschichtiges Rohr der vorliegenden Erfindung ist ein mehrschichtiges Rohr, das die oben beschriebene mehrschichtige Struktur der vorliegenden Erfindung umfasst. Das heißt, dass es sich bei dem mehrschichtigen Rohr der vorliegenden Erfindung um eine rohrförmige mehrschichtige Struktur handelt. Eine spezifische und geeignete Konfiguration jeder Schicht des mehrschichtigen Rohrs, die Dicke jeder Schicht und dergleichen sind gleich denjenigen der oben beschriebenen mehrschichtigen Struktur. Das mehrschichtige Rohr kann auch als „mehrschichtige Röhre“, „mehrschichtiges Rohr“ oder dergleichen bezeichnet werden.

**[0064]** Das mehrschichtige Rohr der vorliegenden Erfindung umfasst vorzugsweise die Schicht (X) sowie die Schicht (Y), und die Schicht (Y) ist vorzugsweise eine innerste Schicht. Wenn die Schicht (Y) die innerste Schicht ist, kann eine Verschlechterung der Schicht (X) verhindert werden, können die Rissbeständigkeit und dergleichen verbessert werden und können auch die Gasbarriere-Eigenschaften über einen langen Zeitraum aufrechterhalten werden. Es wird bevorzugt, dass in dem mehrschichtigen Rohr auch eine äußerste Schicht die Schicht (Y) ist. Beispiele für eine spezifische Schichtkonfiguration des mehrschichtigen Rohrs umfassen (innen) Y/X/Y (außen), (innen) Y/X/Ad/Y (außen), (innen) Y/Ad/X/Ad/Y (außen), (innen) Y/Ad/Y/X/Y/Ad/Y (außen), (innen) Y/X/Y/X/Y (außen) und dergleichen.

**[0065]** Ein Verfahren zum Herstellen des mehrschichtigen Rohrs der vorliegenden Erfindung ist nicht besonders beschränkt, und ein herkömmliches bekanntes Verfahren, wie z. B. Coextrusion oder dergleichen, kann wie im Falle des Verfahrens zum Herstellen der oben beschriebenen mehrschichtigen Struktur eingesetzt werden. Ferner kann auch die mehrschichtige Struktur der vorliegenden Erfindung hergestellt werden, indem beispielsweise eine Außenseite einer einschichtigen Röhre, die die Schicht (Y) umfasst, einer Coextrusionsbeschichtung des Klebeharzes und der Harzzusammensetzung (x) unterzogen wird.

**[0066]** Das mehrschichtige Rohr der vorliegenden Erfindung wird in geeigneter Weise für eine Fahrzeugkomponente verwendet. Beispiele für das mehrschichtige Rohr für eine Fahrzeugkomponente umfassen einen Einfüllstutzen und dergleichen. Das mehrschichtige Rohr der vorliegenden Erfindung zeichnet sich durch Gasbarriere-Eigenschaften aus, und auch in einem Fall, in dem eine Öffnung durch Erwärmung beim Montieren erweitert wird, entstehen Risse mit geringerer Wahrscheinlichkeit. Daher ist das mehrschichtige Rohr als Material einer Fahrzeugkomponente geeignet, für die ausgezeichnete Barriereigenschaften gegen flüchtige Gase erforderlich sind.

**[0067]** Im Folgenden wird ein Einfüllstutzen (mitunter auch als „Einfüllrohr“, „Einfüllschlauch“ oder dergleichen bezeichnet) beschrieben, der ein Beispiel für das mehrschichtige Rohr ist, das für eine Fahrzeugkomponente verwendet wird. **Fig. 1** zeigt die schematische Querschnittsansicht, die eine Rohrleitungsstruktur zum Zuführen von Benzin bzw. Kraftstoff zu einem Kraftstofftank 11 eines Fahrzeugs darstellt. Eine Spitze eines Einfüllstutzens 13 ist an einer Montageröhre 12 befestigt, mit der der Kraftstofftank 11 versehen ist. Eine andere Spitze des Einfüllstutzens 13 ist an einem Ende eines Kraftstoffeinfüllstutzens 14 befestigt. Als Einfüllstutzen 13 wird das mehrschichtige Rohr der vorliegenden Erfindung verwendet. Typischerweise ist der Kraftstoffeinfüllstutzen 14 aus einem Metall ausgebildet, und der Einfüllstutzen 13 kann mit dem Kraftstoffeinfüllstutzen 14 verbunden werden, indem die andere Spitze (Öffnung) des Einfüllstutzens 13 erwärmt wird und

die Öffnung in einem Zustand mit erhöhter Flexibilität erweitert wird. Der Einfüllstutzen 13 und die Montage-  
röhre 12 können auf ähnliche Weise verbunden werden. Ferner kann das mehrschichtige Rohr der vorliegen-  
den Erfindung für die Montageröhre 12 und den Kraftstoffzufüllstutzen 14 verwendet werden, und die mehr-  
schichtige Struktur der vorliegenden Erfindung kann für den Kraftstofftank 11 verwendet werden.

## BEISPIELE

**[0068]** Im Folgenden wird die vorliegende Erfindung ausführlicher anhand von Beispielen beschrieben; die  
vorliegende Erfindung ist jedoch nicht auf die Beispiele beschränkt.

**[0069]** Materialien, die in Beispielen und Vergleichsbeispielen verwendet wurden

- EVOH (A) und dergleichen

A-1: „EVAL (eingetragenes Warenzeichen) L171B“ (EVOH, hergestellt von Kuraray Co., Ltd.; Gehalt der  
Ethyleneinheit: 27 Mol-%)

a-1: „Vestamid L2140“ (Polyamid (PA), hergestellt von Evonik)

a-2: „Fluon C-8015X“ (Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymer (ETFE), hergestellt von AGC)

- Säuremodifiziertes Ethylen- $\alpha$ -Olefin-Copolymer (B) und dergleichen

B-1: „TAFMER (eingetragenes Warenzeichen)

MH7020“ (Maleinsäureanhydrid-modifiziertes Ethylen-1-Buten-Copolymer, hergestellt von Mitsui Chemi-  
cals, Inc.; Säurezahl: 12 mg KOH/g)

B-2: „TAFMER (eingetragenes Warenzeichen) MP0620“ (Maleinsäureanhydrid-modifiziertes Ethylen-  
Propylen-Copolymer, hergestellt von Mitsui Chemicals, Inc.; Säurezahl: 12 mg KOH/g)

b-1: „TAFMER (eingetragenes Warenzeichen)

MH7010“ (Maleinsäureanhydrid-modifiziertes Ethylen-1-Buten-Copolymer, hergestellt von Mitsui Chemi-  
cals, Inc.; Säurezahl: 6 mg KOH/g)

b-2: „TAFMER (eingetragenes Warenzeichen) A1050“ (Ethylen-1-Buten-Copolymer, hergestellt von Mit-  
sui Chemicals, Inc.)

b-3: „Fusabond (eingetragenes Warenzeichen) M603“ (säuremodifiziertes Ethylen- $\alpha$ -Olefin-Copolymer,  
hergestellt von Du Pont; Säurezahl: 42 mg KOH/g)

**[0070]** Die Säurezahl des säuremodifizierten Ethylen- $\alpha$ -Olefin-Copolymers (B) wurde gemäß der Offenba-  
rung von JIS K 2501: 2003 unter Verwendung von Xylol als Lösungsmittel gemessen.

### Beispiel 1

#### (1) Herstellung einer Harzzusammensetzung

**[0071]** Harzzusammensetzungspellets (Harzzusammensetzung (x)) wurden erhalten, indem 90 Massenteile  
von (A-1) als Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer (A), 10 Massenteile von (B-1) als säuremodifiziertes Ethylen-  
 $\alpha$ -Olefin-Copolymer (B) sowie 0,25 Massenteile von Pentaerythritol-tetrakis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphen-  
nyl)propionat] („IRGANOX 1010“, hergestellt von BASF) und 0,25 Massenteile von N,N'-Hexan-1,6-diylbis[3-  
(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionamid] („IRGANOX 1098“, hergestellt von BASF) als Antioxidans tro-  
ckengemischt wurden, eine Extrusion unter Verwendung eines 30 mm $\phi$ -Doppelschneckenextruders  
(„TEX-30SS-30CRW-2V“, hergestellt von The Japan Steel Works, Ltd.) unter Bedingungen einschließlich  
einer Temperatur von 220 °C, einer Schneckendrehgeschwindigkeit von 200 U/min und einer extrudierten  
Harzmenge von 25 kg/h durchgeführt wurde und dann nach der Pelletierung eine Trocknung bei 30 °C für 16  
h unter reduziertem Druck durchgeführt wurde.

#### (2) Herstellung von einschichtigen Filmen

**[0072]** Einschichtige Filme, die aus den zuvor in (1) erhaltenen Harzzusammensetzungspellets konstituiert  
sind und Dicken von 20  $\mu$ m, 50  $\mu$ m, 100  $\mu$ m bzw. 150  $\mu$ m aufweisen, wurden unter Verwendung eines Ein-  
schneckenextruders („D2020“, hergestellt von Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.; D (mm) = 20; L/D = 20; Verdich-  
tungsverhältnis = 3,0; Schnecke: vollgänglich) ausgebildet. Es sei angemerkt, dass Filmbildungsbedingungen  
wie in Tabelle 1 gezeigt waren. Ferner waren Extrusionsbedingungen wie nachstehend gezeigt.

Extrusionsbedingungen

Extrusionstemperatur: 220 °C

Düsenbreite: 30 cm

Temperatur der Ziehwalze: 80 °C

Tabelle 1

Dicke (µm)	20	50	100	150
Schneckendrehgeschwindigkeit (U/min)	45	50	100	150
Aufwickelgeschwindigkeit (m/min)	2,5	1,25	1,25	1,25

(3) Sauerstofftransmissionsrate (OTR)

**[0073]** Der einschichtige Film, der die Dicke von 20 µm aufweist und zuvor in (2) erhalten wurde, wurde unter einer Bedingung von 20 °C/65% RH konditioniert, und dann wurde die Sauerstofftransmissionsrate (OTR) unter Verwendung eines Sauerstofftransmissionsratemessgeräts („OX-Tran 2/20“, hergestellt von Modern Controls, Inc.) unter der Bedingung von 20 °C/65% RH gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

(4) Fließspannung und Eigenspannung

**[0074]** Jeder der einschichtigen Filme, die die Dicken von 50 µm, 100 µm und 150 µm aufweisen und zuvor in (2) erhalten wurden, wurde in einen kurzen Streifen mit einer Breite von 15 mm geschnitten und um 20% von einem Abstand zwischen Spannfütern von 50 mm in einer MD-Richtung mit einer Zuggeschwindigkeit von 50 mm/min unter Verwendung eines „Universal Testing Systems 3367“ (hergestellt von Instron Japan Company Limited) gestreckt. Eine Spannung an einer erhaltenen Fließgrenze wurde als Fließspannung definiert. Ferner wurde eine Spannung, die durch Aufrechterhalten des Zustandes nach der Streckung um 20% für 15 s erhalten wurde, als Eigenspannung definiert. Die Messergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

(5) Herstellung einer mehrschichtigen Struktur (eines mehrschichtigen Blattes)

**[0075]** Eine mehrschichtige Struktur aus 3 Schichten einschließlich von 2 Arten (Schicht (Y) / Schicht (X) / Schicht (Y) = PA / EVOH / PA = Dicke 425 µm / 150 µm / 425 µm ; Gesamtdicke der gesamten Schichten: 1000 µm) wurde unter Verwendung der zuvor in (1) erhaltenen Harzzusammensetzungspellets und des PA (a-1) unter den folgenden Bedingungen erhalten.

Extruder:

Schicht (X) 20 mmφ-Extruder, CO-EXT-Extruder vom ME-Typ für Laborzwecke (hergestellt von Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.)

Schicht (Y) 32 mmφ-Extruder, GT-32-A (hergestellt von Research Laboratory of Plastics Technology Co., Ltd.)

EVOH-Extrusionstemperatur:

Versorgungseinheit / Verdichtungseinheit / Messeinheit / Düse = 170/210/220/220°C

Extrusionstemperatur für Außenschicht:

Versorgungseinheit / Verdichtungseinheit / Messeinheit / Düse = 170/210/230/230°C

Düse:

300 mm breite Kleiderbügeldüse bzw. Coat Hanger Die (hergestellt von Research Laboratory of Plastics Technology Co., Ltd.)

(6) Sauerstofftransmissionsrate (OTR)

**[0076]** Die mehrschichtige Struktur, die zuvor in (5) erhalten wurde, wurde unter einer Bedingung von 20 °C/65% RH konditioniert, und dann wurde die Sauerstofftransmissionsrate (OTR) unter Verwendung des glei-

chen Sauerstofftransmissionsratemessgeräts wie in (3) unter der Bedingung von 20 °C/65% RH gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

#### (7) An- oder Abwesenheit von Rissen

**[0077]** Die mehrschichtige Struktur, die die Dicke von 1000 µm aufweist und zuvor in (5) erhalten wurde, wurde unter einer Bedingung von 20 °C/65% RH konditioniert und dann in einen kurzen Streifen mit einer Breite von 15 mm und einer Länge von 10 cm geschnitten. Eine Spitze des kurzen Streifens wurde fixiert, und die andere Spitze, die frei war, wurde um 180° nach der fixierten Spitze gebogen. Danach wurde die Kraft freigesetzt, und die An- oder Abwesenheit von Rissen wurde beobachtet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

#### Beispiele 2 und 3

**[0078]** Einschichtige Filme und eine mehrschichtige Struktur wurden durch Vorgänge erhalten, die denjenigen des Beispiels 1 ähnlich sind, außer dass in (1) die Massenanteile des Ethylen-Vinylalkohol-Copolymers (A) und des säuremodifizierten Ethylen- $\alpha$ -Olefin-Copolymers (B), wie in Tabelle 2 gezeigt, geändert wurden, und es wurden die verschiedenen Arten von Auswertung durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

#### Beispiel 4

**[0079]** Einschichtige Filme und eine mehrschichtige Struktur wurden durch Vorgänge erhalten, die denjenigen des Beispiels 1 ähnlich sind, außer dass in (1) das säuremodifizierte Ethylen- $\alpha$ -Olefin-Copolymer (B) durch (B-2) ersetzt wurde, und es wurden die verschiedenen Arten von Auswertung durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

#### Beispiel 5

**[0080]** Einschichtige Filme und eine mehrschichtige Struktur wurden durch Vorgänge erhalten, die denjenigen des Beispiels 1 ähnlich sind, außer dass in (5) das PA (a-1) durch das ETFE (a-2) ersetzt wurde und eine mehrschichtige Struktur eines mehrschichtigen Films (Schicht (Y) / Schicht (Ad) / Schicht (X) / Schicht (Ad) / Schicht (Y) = ETFE / Klebeharz / EVOH / Klebeharz / ETFE = Dicke 350 µm / 75 µm / 150 µm / 75 µm / 350 µm ; Gesamtdicke der gesamten Schichten: 1000 µm) erhalten wurde, und es wurden die verschiedenen Arten von Auswertung durchgeführt. Als Klebeharz wurde „Fluon AH-2000“ (modifiziertes Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymer (ETFE), hergestellt von AGC) verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

#### Beispiel 6

**[0081]** Einschichtige Filme und eine mehrschichtige Struktur wurden durch Vorgänge erhalten, die denjenigen des Beispiels 1 ähnlich sind, außer dass in (1) der Massenanteil des säuremodifizierten Ethylen- $\alpha$ -Olefin-Copolymers (B), wie in Tabelle 2 gezeigt, geändert wurde und 5 Massenteile von (b-2) als anderes Harz zugesetzt wurden, und es wurden die verschiedenen Arten von Auswertung durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

#### Vergleichsbeispiel 1

**[0082]** Einschichtige Filme und ein mehrschichtiges Blatt wurden durch Vorgänge erhalten, die denjenigen des Beispiels 1 ähnlich sind, außer dass in (1) kein säuremodifiziertes Ethylen- $\alpha$ -Olefin-Copolymer (B) verwendet wurde, und es wurden die verschiedenen Arten von Auswertung durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

#### Vergleichsbeispiel 2

**[0083]** Einschichtige Filme und eine mehrschichtige Struktur wurden durch Vorgänge erhalten, die denjenigen des Beispiels 1 ähnlich sind, außer dass in (1) das säuremodifizierte Ethylen- $\alpha$ -Olefin-Copolymer (B) durch (b-1) ersetzt wurde, und es wurden die verschiedenen Arten von Auswertung durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

## Vergleichsbeispiel 3

**[0084]** Einschichtige Filme und eine mehrschichtige Struktur wurden durch Vorgänge erhalten, die denjenigen des Beispiels 1 ähnlich sind, außer dass in (1) das säuremodifizierte Ethylen- $\alpha$ -Olefin-Copolymer (B) durch (b-2) ersetzt wurde, das ein unmodifiziertes Ethylen- $\alpha$ -Olefin-Copolymer ist, und es wurden die verschiedenen Arten von Auswertung durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

## Vergleichsbeispiel 4

**[0085]** Einschichtige Filme und eine mehrschichtige Struktur wurden durch Vorgänge erhalten, die denjenigen des Beispiels 1 ähnlich sind, außer dass in (1) das Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer (A) durch das PA (a-1) ersetzt wurde, und es wurden die verschiedenen Arten von Auswertung durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

## Vergleichsbeispiele 5 und 6

**[0086]** Einschichtige Filme und eine mehrschichtige Struktur wurden durch Vorgänge erhalten, die denjenigen des Beispiels 1 ähnlich sind, außer dass in (1) die Massenanteile des Ethylen-Vinylalkohol-Copolymers (A) und des säuremodifizierten Ethylen- $\alpha$ -Olefin-Copolymers (B), wie in Tabelle 3 gezeigt, geändert wurden, und es wurden die verschiedenen Arten von Auswertung durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

## Vergleichsbeispiele 7 und 8

**[0087]** Einschichtige Filme und eine mehrschichtige Struktur wurden durch Vorgänge erhalten, die denjenigen des Beispiels 1 ähnlich sind, außer dass in (5) die Dicken der Schicht (X) und der Schicht (Y), wie in Tabelle 3 gezeigt, geändert wurden, und es wurden die verschiedenen Arten von Auswertung durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

## Vergleichsbeispiel 9

**[0088]** Einschichtige Filme und eine mehrschichtige Struktur wurden durch Vorgänge erhalten, die denjenigen des Beispiels 1 ähnlich sind, außer dass in (1) das säuremodifizierte Ethylen- $\alpha$ -Olefin-Copolymer (B) durch (b-3) ersetzt wurde, und es wurden die verschiedenen Arten von Auswertung durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

Tabelle 2

		Einheit	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6	
Harzzusammensetzung (x)	Art	-	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	
	Et	Mol-%	27	27	27	27	27	27	
	Massenanteil	Massenteile	90	85	95	90	90	90	
	Art	-	B-1	B-1	B-1	B-2	B-1	B-1	
	α-Olefin	-	1-Buten	1-Buten	1-Buten	Propylen	1-Buten	1-Buten	
	Säurezahl	mg KOH/g	12	12	12	12	12	12	
	Massenanteil	Massenteile	10	15	5	10	10	5	
	Art	-	-	-	-	-	-	b-2	
	Massenanteil	Massenteile	-	-	-	-	-	5	
	Dicke	µm	150	150	150	150	150	150	
Mehrschichtige Struktur	Art	-	PA	PA	PA	PA	ETFE	PA	
	Dicke pro Schicht	µm	425	425	425	425	350	425	
	Schichtkonfiguration	-	Y/X/Y	Y/X/Y	Y/X/Y	Y/X/Y	Y/ad/X/ad/Y	Y/X/Y	
	Dicke	µm	1000	1000	1000	1000	1000	1000	
	OTR (20 °C, 65% RH)	cc. 20 µm/ m <sup>2</sup> . Tag.atm	0,16	0,18	0,15	0,16	0,16	0,18	
	Auswertung des einschichtigen Films der Schicht (X)	50 µm	MPa	33	31	37	34	33	35
		100 µm	MPa	45	41	51	46	45	46
		150 µm	MPa	47	44	55	49	47	48
	Auswertung der mehrschichtigen Struktur	50 µm	MPa	12	11	13	12	12	13
		100 µm	MPa	19	17	22	20	19	18
150µm		MPa	21	20	24	22	21	19	
OTR (20 °C, 65% RH)	cc/m <sup>2</sup> . Tag.atm	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	
An- oder Abwesenheit von Rissen	-	abwesend	abwesend	abwesend	abwesend	abwesend	abwesend	abwesend	

Tabelle 3

		Ver- gleich- sbeispiel 1	Ver- gleich- sbeispiel 2	Ver- gleich- sbeispiel 3	Ver- gleich- sbeispiel 4	Ver- gleich- sbeispiel 5	Ver- gleich- sbeispiel 6	Ver- gleich- sbeispiel 7	Ver- gleich- sbeispiel 8	Ver- gleich- sbeispiel 9	
Harzzusam- mensetzung (X)	Art	A-1	A-1	A-1	a-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	
	Et	27	27	27	-	27	27	27	27	27	
	Massenanteil	100	90	90	90	80	70	90	90	90	
	Art	-	b-1	b-2	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	b-3	
	$\alpha$ -Olefin	-	1-Buten	1-Buten	1-Buten	1-Buten	1-Buten	1-Buten	1-Buten	1-Buten	
	Säurezahl	-	6	-	12	12	12	12	12	12	
	Massenanteil	-	10	10	10	10	30	10	10	10	
	Art	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Massenanteil	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Schicht (X)	Dicke	$\mu\text{m}$	150	150	150	150	150	20	50	150
Mehrschich- tige Struktur	Art	-	PA	PA	PA	PA	PA	PA	PA	PA	
	Dicke pro Schicht	$\mu\text{m}$	425	425	425	425	425	490	175	425	
	Schichtkonfiguration	-	Y/X/Y	Y/X/Y	Y/X/Y	Y/X/Y	Y/X/Y	Y/X/Y	Y/X/Y	Y/X/Y	
gesamte Schichten	Dicke	$\mu\text{m}$	1000	1000	1000	1000	1000	1000	400	1000	

		Einheit	Ver- gleich- sbeispiel 1	Ver- gleich- sbeispiel 2	Ver- gleich- sbeispiel 3	Ver- gleich- sbeispiel 4	Ver- gleich- sbeispiel 5	Ver- gleich- sbeispiel 6	Ver- gleich- sbeispiel 7	Ver- gleich- sbeispiel 8	Ver- gleich- sbeispiel 9	
Auswertung des ein- schichtigen Films der Schicht (X)	OTR (20 °C, 65% RH)	cc. 20 µm/ m <sup>2</sup> . Tag. atm	0,13	0,16	0,24	60	0,21	0,31	0,16	0,16	0,16	
		Fließspan- nung	MPa	42	36	38	54	29	26	33	33	39
			MPa	62	49	51	68	39	33	45	45	49
	MPa		65	51	54	76	41	35	47	47	54	
	Eigenspan- nung bei 15 s	MPa	14	13	13	18	10	8	12	12	12	13
		MPa	25	21	22	28	13	11	19	19	19	21
		MPa	gebro- chen	23	25	gebro- chen	16	15	21	21	21	23
	Auswertung der mehr- schichtigen Struktur	OTR (20 °C, 65% RH)	cc/m <sup>2</sup> . Tag. atm	0,02	0,02	0,04	8,00	0,04	0,05	0,16	0,06	0,02
		An- oder Abwesenheit von Rissen	-	anwe- send	anwe- send	anwe- send	anwe- send	abwe- send	abwe- send	abwe- send	abwe- send	anwe- send

\* Statistisches Ethylen-Copolymer

**[0089]** Wie in Tabelle 2 gezeigt, wurde bezüglich der mehrschichtigen Strukturen der Beispiele 1 bis 6 festgestellt, dass die OTR niedrig ist, die Gasbarriere-Eigenschaften ausgezeichnet sind und eine Entstehung von Rissen beim Verformen durch Erwärmung verhindert wird. Es sei angemerkt, dass die einschichtigen Filme der Schicht (X), die in den Beispielen 1 bis 6 verwendet wurden, eine relativ niedrige Fließspannung und Eigenspannung aufweisen, was vermutlich ein Faktor ist, der die Rissbeständigkeit erhöht.

**[0090]** Wie in Tabelle 3 gezeigt, sind andererseits bei der mehrschichtigen Struktur jedes des Vergleichsbeispiels 1, in dem kein Polymer (B) verwendet wurde, der Vergleichsbeispiele 2 und 3, in denen das Polymer mit einer niedrigen Säurezahl oder das unmodifizierte Polymer statt des Polymers (B) verwendet wurde, des Vergleichsbeispiels 4, in dem das PA statt des EVOH (A) verwendet wurde, und des Vergleichsbeispiels 9, in dem das Polymer mit einer hohen Säurezahl statt des Polymers (B) verwendet wurde, Risse mit größerer Wahrscheinlichkeit entstanden. Ferner waren bezüglich der mehrschichtigen Struktur jedes des Vergleichsbeispiels 4, in dem das PA statt des EVOH (A) verwendet wurde, der Vergleichsbeispiele 5 und 6, in denen der Massenanteil des EVOH (A) niedrig war, des Vergleichsbeispiels 7, in dem die Schicht (X) dünn war, des Vergleichsbeispiels 8, in dem die Dicke der gesamten mehrschichtigen Struktur klein war, und dergleichen die Gasbarriere-Eigenschaften nicht ausreichend. Ferner ist kein Riss im Vergleichsbeispiel 8 entstanden, in dem die Dicke der gesamten mehrschichtigen Struktur klein war, und daher wurde festgestellt, dass das Problem der Wahrscheinlichkeit einer Entstehung von Rissen beim Verformen durch Erwärmung signifikant in dem Fall auftritt, in dem die mehrschichtige Struktur dick ist.

#### INDUSTRIELLE ANWENDBARKEIT

**[0091]** Die mehrschichtige Struktur der vorliegenden Erfindung kann für verschiedene Zwecke, wie z. B. Behälter, Rohre, Verpackungsmaterialien und dergleichen, verwendet werden und kann besonders in geeigneter Weise für Fahrzeugkomponenten (beispielsweise Einfüllstutzen und dergleichen) verwendet werden.

#### Bezugszeichenliste

11	Kraftstofftank
12	Montageröhre
13	Einfüllstutzen
14	Kraftstoffeinfüllstutzen

#### Patentansprüche

1. Mehrschichtige Struktur, die mindestens eine Schicht (X) umfasst, die aus einer Harzzusammensetzung (x) konstituiert ist, die ein Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer (A) und ein säuremodifiziertes Ethylen- $\alpha$ -Olefin-Copolymer (B) enthält, wobei eine Anzahl von gesamten Schichten der mehrschichtigen Struktur 3 oder mehr beträgt,

wobei

eine Gesamtdicke der gesamten Schichten 500  $\mu\text{m}$  oder mehr beträgt, und eine Dicke der Schicht (X) 30  $\mu\text{m}$  oder mehr beträgt,

ein Massenverhältnis (B/A) des säuremodifizierten Ethylen- $\alpha$ -Olefin-Copolymers (B) zu dem Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer (A) 3/97 oder mehr und 15/85 oder weniger beträgt, und

eine Säurezahl des säuremodifizierten Ethylen- $\alpha$ -Olefin-Copolymers (B) 8,5 mg KOH/g oder mehr und 15 mg KOH/g oder weniger beträgt.

2. Mehrschichtige Struktur nach Anspruch 1, wobei eine Harzkomponente der Harzzusammensetzung (x) im Wesentlichen aus nur dem Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer (A) und dem säuremodifizierten Ethylen- $\alpha$ -Olefin-Copolymer (B) konstituiert ist.

3. Mehrschichtige Struktur nach Anspruch 1 oder 2, wobei ein Gehalt der Ethyleneinheit eines Ethylen-Vinylalkohol-Polymers 15 Mol-% oder mehr und 35 Mol-% oder weniger beträgt.

4. Mehrschichtige Struktur nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei ein  $\alpha$ -Olefin, das das säuremodifizierte Ethylen- $\alpha$ -Olefin-Copolymer (B) konstituiert, 1-Buten ist.

5. Mehrschichtige Struktur nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Harzzusammensetzung (x) ferner ein Antioxidans enthält.
6. Mehrschichtige Struktur nach einem der Ansprüche 1 bis 5, die ferner eine Schicht (Y) umfasst, die mindestens eine Art eines Harzes enthält, das aus der Gruppe bestehend aus einem Polyamid, einem Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymer und Polyethylen ausgewählt wird.
7. Mehrschichtiges Rohr, das die mehrschichtige Struktur nach einem der Ansprüche 1 bis 6 umfasst.
8. Mehrschichtiges Rohr, das die mehrschichtige Struktur nach Anspruch 6 umfasst, wobei die Schicht (Y) eine innerste Schicht ist.
9. Mehrschichtiges Rohr nach Anspruch 7 oder 8, wobei das mehrschichtige Rohr zur Verwendung in einer Fahrzeugkomponente vorgesehen ist.

Es folgt eine Seite Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Fig. 1

