



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118679059 A

(43) 申请公布日 2024.09.20

(21) 申请号 202380020438.3

(22) 申请日 2023.02.21

(30) 优先权数据

2022-043587 2022.03.18 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.08.06

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/006119 2023.02.21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/176326 JA 2023.09.21

(71) 申请人 三菱化学株式会社

地址 日本

(72) 发明人 山本信行

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 段然

(51) Int.Cl.

B32B 27/28 (2006.01)

B29C 55/04 (2006.01)

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

单轴拉伸多层结构体和其制造方法

(57) 摘要

具有包含乙烯-乙烯醇系共聚物的树脂组合物(A)层的沿单轴方向拉伸了的多层结构体中,作为透明性优异的单轴拉伸多层结构体提供下述。一种沿单轴方向拉伸了的多层结构体,其为各层沿单轴方向拉伸了的多层结构体,在所述多层结构体中具有包含乙烯-乙烯醇系共聚物的树脂组合物(A)层,前述树脂组合物(A)层中的前述乙烯-乙烯醇系共聚物的乙烯单元含量低于32摩尔%,前述乙烯-乙烯醇系共聚物具有单一的乙烯单元含量。

1. 一种沿单轴方向拉伸了的多层结构体,其为各层沿单轴方向拉伸了的多层结构体,在所述多层结构体中具有包含乙烯-乙烯醇系共聚物的树脂组合物(A)层,所述树脂组合物(A)层中的所述乙烯-乙烯醇系共聚物的乙烯单元含量低于32摩尔%,所述乙烯-乙烯醇系共聚物具有单一的乙烯单元含量。
2. 根据权利要求1所述的多层结构体,其中,所述多层结构体沿单轴方向拉伸至3~12倍。
3. 根据权利要求1或2所述的多层结构体,其中,所述树脂组合物(A)的乙烯-乙烯醇系共聚物为主成分。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的多层结构体,其还具备热塑性树脂(B)层。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的多层结构体,其还具备粘接性树脂(C)层。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的多层结构体,其中,所述多层结构体不含以聚酰胺为主成分的层。
7. 一种多层结构体的制造方法,其为制造权利要求1~6中任一项所述的多层结构体的方法,所述制造方法包括以下的工序(1)和工序(2):
工序(1):将树脂组合物(A)和热塑性树脂(B)熔融挤出并成型为多层结构体中间体的工序,
工序(2):将所述多层结构体中间体沿单轴方向进行拉伸而制造单轴拉伸多层结构体的工序。
8. 根据权利要求7所述的多层结构体的制造方法,其中,所述工序(1)为将树脂组合物(A)、热塑性树脂(B)和粘接性树脂(C)熔融挤出并成型为多层结构体中间体的工序。

单轴拉伸多层结构体和其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及具有包含乙烯单元含量低于32摩尔%的乙烯-乙烯醇系共聚物(以下,有时称“EVOH”)的树脂组合物(A)层、前述乙烯-乙烯醇系共聚物具有单一的乙烯单元含量的、沿单轴方向拉伸了的多层结构体(以下,有时称为“单轴拉伸多层结构体”)。

背景技术

[0002] EVOH由于存在于高分子侧链的羟基彼此的氢键而具有非常强的分子间力。因此,结晶性高,另外,在非晶部分分子间力也高,因此,使用了EVOH的薄膜不易通过气体分子等,体现优异的阻气性。因此,EVOH在食品包装等广泛的领域中作为用于对薄膜、容器等多层结构体赋予阻气性的阻气层使用。

[0003] 例如专利文献1中,记载了:为了提供阻气性、拉伸性优异的层叠树脂单轴拉伸薄膜,具有由乙烯- α -烯烃共聚物和聚乙烯形成的树脂层(α)、以及选自聚酰胺树脂、芳香族聚酯树脂、聚乙烯醇、EVOH中的树脂层(β)的层叠树脂单轴拉伸薄膜。专利文献1的实施例中,公开了在中间层(第4层)设有由乙烯含量为32摩尔%的EVOH形成的阻气层的单轴拉伸薄膜。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2006-150624号公报

发明内容

[0007] 发明要解决的问题

[0008] 如专利文献1中记载,已知有具有包含EVOH的树脂组合物层的单轴拉伸多层结构体,但该多层结构体的透明性存在改善的余地。

[0009] 本发明是鉴于上述课题而做出的,其提供:透明性优异且具有包含EVOH的树脂组合物层的单轴拉伸多层结构体。

[0010] 用于解决问题的方案

[0011] 本发明人为了解决前述课题而反复深入研究,结果发现:使用乙烯单元含量低于32摩尔%的EVOH,设置具有单一的乙烯单元含量的该EVOH的树脂组合物的层,从而可以改善单轴拉伸多层结构体的透明性。

[0012] 即,本发明提供以下的[1]~[8]。

[0013] [1]一种沿单轴方向拉伸了的多层结构体,其为各层沿单轴方向拉伸了的多层结构体,

[0014] 在前述多层结构体中具有包含乙烯-乙烯醇系共聚物的树脂组合物(A)层,

[0015] 前述树脂组合物(A)层中的前述乙烯-乙烯醇系共聚物的乙烯单元含量低于32摩尔%,

[0016] 前述乙烯-乙烯醇系共聚物具有单一的乙烯单元含量。

[0017] [2]根据[1]的多层结构体,其中,前述多层结构体沿单轴方向拉伸至3~12倍。

[0018] [3]根据[1]或[2]的多层结构体,其中,前述树脂组合物(A)的乙烯-乙烯醇系共聚物为主成分。

[0019] [4]根据[1]~[3]中任一项的多层结构体,其还具备热塑性树脂(B)层。

[0020] [5]根据[1]~[4]中任一项的多层结构体,其还具备粘接性树脂(C)层。

[0021] [6]根据[1]~[5]中任一项的多层结构体,其中,前述多层结构体不含以聚酰胺为主成分的层。

[0022] [7]一种多层结构体的制造方法,其为制造[1]~[6]中任一项的多层结构体的方法,所述制造方法包括以下的工序(1)和工序(2):

[0023] 工序(1):将树脂组合物(A)和热塑性树脂(B)熔融挤出并成型为多层结构体中间体的工序,

[0024] 工序(2):将前述多层结构体中间体沿单轴方向进行拉伸而制造单轴拉伸多层结构体的工序。

[0025] [8]根据[7]的多层结构体的制造方法,其中,前述工序(1)为将树脂组合物(A)、热塑性树脂(B)和粘接性树脂(C)熔融挤出并成型为多层结构体中间体的工序。

[0026] 发明的效果

[0027] 根据本发明,使用乙烯单元含量低于32摩尔%的EVOH作为EVOH,设置具有单一的乙烯单元含量的该EVOH的树脂组合物的层,从而可以形成透明性优异的单轴拉伸多层结构体。

[0028] 通常已知,EVOH的乙烯单元含量如果变少,则拉伸性降低。因此,有避免将乙烯单元含量少的EVOH用于拉伸薄膜的倾向,上述专利文献1的实施例中,使用乙烯单元含量为32摩尔%的EVOH。本发明人发现:单轴拉伸多层结构体中,如果使用乙烯单元含量低于32摩尔%的EVOH,则意外地发现,与乙烯单元含量为32摩尔%以上的乙烯单元含量多的EVOH相比,不产生拉伸性的降低、且多层结构体的透明性更优异。

具体实施方式

[0029] 以下,对本发明的实施方式详细进行说明,但本发明不限于以下的说明,在不脱离本发明的主旨的范围内可以任意变形而加以实施。需要说明的是,本说明书中,用“~”在其前后以夹持数值或物性值而表现的情况下,可以作为包含其前后的值使用。另外,表示为“X以上”(X为任意数字)或“Y以下”(Y为任意数字)的情况下,还包含“优选大于X”或“优选低于Y”的含义。

[0030] 以下,将共聚树脂中所含的单体单元有时简称为“单元”。例如,将基于乙烯的单体单元有时简称为“乙烯单元”。

[0031] 本发明的单轴拉伸多层结构体的特征在于,具有包含乙烯单元含量低于32摩尔%的EVOH的树脂组合物(A)层,树脂组合物(A)中所含的EVOH具有单一的乙烯单元含量。

[0032] 以下,对各构成进行说明。

[0033] [树脂组合物(A)层]

[0034] 树脂组合物(A)层包含乙烯单元含量低于32摩尔%的EVOH,所含有的EVOH具有单一的乙烯单元含量。本发明的单轴拉伸多层结构体通过具备树脂组合物(A)层,从而透明性

变得优异。需要说明的是,树脂组合物(A)层可以设有多个。

[0035] 树脂组合物(A)层中所含的EVOH的含量没有特别限定,优选EVOH为主成分(即,树脂组合物(A)层中所含的EVOH的含量为50质量%以上)。EVOH的含量更优选60质量%以上、进一步优选70质量%以上、特别优选80质量%以上、90质量%以上、95质量%以上、100质量%。

[0036] 树脂组合物(A)层中,在不妨碍本发明的效果的范围内,通常可以以5质量%以下的范围包含EVOH以外的成分。例如可以含有防粘连剂、加工助剂、EVOH以外的树脂、羧酸化合物、磷酸化合物、硼化合物、金属盐、稳定剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、增塑剂、抗静电剂、润滑剂、着色剂、填充剂、表面活性剂、干燥剂、交联剂、各种纤维等增强剂等其他成分。

[0037] 树脂组合物(A)层的厚度没有特别限定,优选0.5 μm 以上、更优选0.8 μm 以上,可以为1 μm 以上。树脂组合物(A)层的厚度通过为0.5 μm 以上,从而有阻气性改善的倾向。另外,树脂组合物(A)层的厚度优选20 μm 以下、更优选10 μm 以下,可以为5 μm 以下。树脂组合物(A)层的厚度通过为20 μm 以下,从而有拉伸后的外观特性(膜面)变得良好的倾向。需要说明的是,上述树脂组合物(A)层的优选厚度是指拉伸后的厚度。本发明的单轴拉伸多层结构体的树脂组合物(A)层的厚度相对于全部层的总计厚度的比率没有特别限定,从工业生产率、机械物性的观点出发,优选30%以下、更优选20%以下,可以为10%以下,可以为5%以下。

[0038] [EVOH]

[0039] EVOH可以通过将乙烯-乙烯基酯共聚物皂化而得到。作为乙烯基酯,可以举出乙酸乙烯酯作为代表例,但也可以使用其他脂肪酸乙烯基酯(丙酸乙烯酯、特戊酸乙烯酯等)。乙烯-乙烯基酯共聚物可以通过公知的任意聚合法、例如溶液聚合、悬浮聚合、乳液聚合等而制造,乙烯-乙烯基酯共聚物的皂化也可以以公知的方法进行。

[0040] 树脂组合物(A)层中使用的EVOH的乙烯单元含量以基于ISO14663而测定的值计低于32摩尔%。EVOH的乙烯单元含量通过低于32摩尔%,从而单轴拉伸多层结构体的透明性改善。另一方面,EVOH的乙烯单元含量为32摩尔%以上的情况下,单轴拉伸多层结构体的透明性降低。EVOH的乙烯单元含量优选30摩尔%以下、更优选29摩尔%以下、进一步优选27摩尔%以下、特别优选25摩尔%以下。EVOH的乙烯单元含量的下限通常为20摩尔%。

[0041] 从阻隔性、热稳定性、耐湿性的观点出发,EVOH的乙烯基酯单元的皂化度以基于JIS K6726(其中,EVOH以均匀地溶解于水/甲醇溶剂而得到的溶液计)而测定的值计优选80摩尔%以上、进一步优选90摩尔%以上、更优选98摩尔%以上、特别优选99摩尔%以上,可以为100摩尔%。

[0042] EVOH的熔体流动速率(MFR)(210 $^{\circ}\text{C}$ 、载荷2160g)通常为0.5~100g/10分钟、优选1~50g/10分钟、特别优选3~35g/10分钟。上述MFR过大的情况下,有制膜性变得不稳定的倾向,过小的情况下,粘度过度变高,有熔融挤出变困难的倾向。

[0043] 在不妨碍本发明的效果的范围内,EVOH通常可以以5摩尔%以下的范围共聚有乙烯和乙烯基酯以外的聚合性单体。作为这种聚合性单体,例如可以举出丙烯、异丁烯、 α -辛烯、 α -十二碳烯、 α -十八碳烯等 α -烯烃;3-丁烯-1-醇、4-戊烯-1-醇、3-丁烯-1,2-二醇等含羟基 α -烯烃类、其酯化物、酰化物等含羟基 α -烯烃衍生物;1,3-二乙酰氧基-2-亚甲基丙烷、1,3-二丙酰氧基-2-亚甲基丙烷、1,3-二丁酰氧基-2-亚甲基丙烷等羟基甲基亚乙烯基二乙酸酯类;不饱和羧酸或其盐、部分烷基酯、完全烷基酯、腈、酰胺或酞;不饱和磺酸或其盐;乙

烯基硅烷化合物;氯乙烯;苯乙烯等。它们可以单独使用或组合2种以上而使用。

[0044] 进而,作为EVOH,也可以使用脞氨基甲酸酯化、缩醛化、氰基乙基化、氧亚烷基化等“后改性”而得到的EVOH。

[0045] 树脂组合物(A)中所含的EVOH具有单一的乙烯单元含量。亦即,树脂组合物(A)中,不含乙烯单元含量不同的2种以上的EVOH。乙烯单元含量不同的2种以上的EVOH包含于树脂组合物(A)的情况下,单轴拉伸多层结构体的透明性降低。需要说明的是,本发明中的“具有单一的乙烯单元含量”是指,差示扫描量热测定(DSC)的熔融峰仅具有1点顶点的单峰,且成为从基线至该峰顶点的高度(H)的一半高度(H/2)的2个点距离峰顶温度在 $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 以内。需要说明的是,上述定义下的DSC的条件如以下所述。

[0046] DSC的条件:从 30°C 以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的速度升温至 230°C ,在该温度下保持1分钟后,以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的速度冷却至 30°C ,在该温度下保持1分钟后,再次从 30°C 以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的速度升温至 230°C 。将第2次的升温图表的纵轴设为热容量、横轴设为温度,确认熔融峰的形状,且读取熔融峰的顶点温度。另外,将连接了比熔融峰的顶点温度高 20°C 的点(a点)和比熔融峰的顶点温度低 80°C 的点(b点)的直线作为基线。

[0047] 需要说明的是,乙烯单元含量如果相同,则可以混合乙烯基酯的种类、物性等不同的2种以上的EVOH而使用。

[0048] [热塑性树脂(B)层]

[0049] 本发明的单轴拉伸多层结构体可以具有热塑性树脂(B)层。通过具有热塑性树脂(B)层,从而有可以进一步提高单轴拉伸多层结构体的机械强度、对水蒸气的阻隔性的倾向。另外,可以根据构成热塑性树脂(B)层的热塑性树脂的种类赋予热封性、机械强度等特性。

[0050] 作为热塑性树脂(B)层中使用的热塑性树脂,可以举出直链状低密度聚乙烯、低密度聚乙烯、超低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯等聚乙烯、乙烯-乙酸乙烯基共聚物、离聚物、乙烯-丙烯(嵌段或无规)共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物、聚丙烯、丙烯- α -烯烃共聚物、聚丁烯、聚戊烯等烯烃的均聚物或共聚物、或者将它们用不饱和羧酸或其酯进行接枝改性而成者等聚烯烃;聚酯;聚酰胺(还包括共聚聚酰胺);聚氯乙烯;聚偏二氯乙烯;丙烯酸类树脂;聚苯乙烯;聚乙烯基酯;聚酯弹性体;聚氨基甲酸酯弹性体;氯化聚苯乙烯;氯化聚丙烯;芳香族聚酮或脂肪族聚酮、和将它们还原而得到的多元醇;聚缩醛;聚碳酸酯等。其中,从热封性和机械物性优异的观点出发,优选聚烯烃,更优选聚丙烯、聚乙烯。它们可以单独使用或组合2种以上而使用。

[0051] 热塑性树脂(B)层中的热塑性树脂的含量没有特别限定,优选热塑性树脂为主成分(即,热塑性树脂(B)层中所含的热塑性树脂的含量为50质量%以上)。热塑性树脂的含量更优选60质量%以上、进一步优选70质量%以上、特别优选80质量%以上、90质量%以上、95质量%以上、100质量%。

[0052] 构成热塑性树脂(B)层的热塑性树脂的熔体流动速率(MFR、依据JIS K 7210:2014而测得的 190°C 、2160g载荷)没有特别限定,优选 $0.10 \sim 10.0\text{g}/10\text{分钟}$ 、更优选 $0.30 \sim 5.0\text{g}/10\text{分钟}$ 。构成热塑性树脂(B)层的热塑性树脂的MFR如果为前述范围,则有成型稳定性变得更良好的倾向。

[0053] 热塑性树脂(B)层的厚度没有特别限定,从工业生产率、机械物性的观点出发,优

选7~100 μm 、更优选10~50 μm 。需要说明的是,上述热塑性树脂(B)层的优选厚度是指拉伸后的厚度。另外,热塑性树脂(B)层可以设置一层也可以设置多层,具有多层热塑性树脂(B)层的情况下,优选其总计厚度为上述范围。

[0054] [粘接性树脂(C)层]

[0055] 本发明的单轴拉伸多层结构体可以具有粘接性树脂(C)层。通过具有粘接性树脂(C)层,从而有单轴拉伸多层结构体的外观特性(膜面)变得更良好的倾向。

[0056] 构成粘接性树脂(C)层的粘接性树脂没有特别限定,优选使用具有羧基、羧酸酐基或环氧基的聚烯烃,更优选使用具有羧酸酐基的聚烯烃。这种粘接性树脂有与树脂组合物(A)层或热塑性树脂(B)层的粘接性也优异的倾向。

[0057] 作为含有羧基的聚烯烃,可以举出使丙烯酸、甲基丙烯酸共聚而成的聚烯烃等。此时,以离聚物为代表,在聚烯烃中含有的羧基的全部或者一部分可以以金属盐的形式存在。作为具有羧酸酐基的聚烯烃,可以举出用马来酸酐、衣康酸进行了接枝改性而得到的聚烯烃。另外,作为具有环氧基的聚烯烃,可以举出使甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚而成的聚烯烃。其中,可以优选使用具有马来酸酐等羧酸酐基的聚烯烃、特别优选使用具有羧酸酐基的聚乙烯。它们可以单独使用或组合2种以上而使用。

[0058] 粘接性树脂(C)层中的粘接性树脂的含量没有特别限定,优选粘接性树脂为主成分(即,粘接性树脂(C)中所含的粘接性树脂的含量为50质量%以上)。粘接性树脂的含量更优选60质量%以上、进一步优选70质量%以上、特别优选80质量%以上、90质量%以上、95质量%以上、100质量%。

[0059] 构成粘接性树脂(C)的粘接性树脂的熔体流动速率(MFR、依据JIS K7210:2014而测得的190 $^{\circ}\text{C}$ 、2160g载荷)没有特别限定,优选0.1~20.0g/10分钟、更优选1.0~10.0g/10分钟。粘接性树脂(C)的MFR如果为前述范围,则有成型稳定性变得更良好的倾向。

[0060] 粘接性树脂(C)层的厚度没有特别限定,从工业生产率、品质稳定性的观点出发,优选0.5~20 μm 、更优选1~10 μm 。需要说明的是,上述粘接性树脂(C)层的优选厚度是指拉伸后的厚度。本发明的单轴拉伸多层结构体具有多个树脂组合物(A)层和热塑性树脂(B)层的情况下,粘接性树脂(C)层可以设置于各层间,本发明的单轴拉伸多层结构体中的粘接性树脂(C)层的层数没有特别限定。

[0061] [单轴拉伸多层结构体]

[0062] 本发明的单轴拉伸多层结构体的层构成只要设有树脂组合物(A)层即可,对其他层构成没有特别限定。通过设有树脂组合物(A)层,从而可以得到透明性优异的单轴拉伸多层结构体。例如,作为单轴拉伸多层结构体的层构成,示例以下的层构成。将树脂组合物(A)层记作“(A)层”、热塑性树脂(B)层记作“(B)层”、粘接性树脂(C)层记作“(C)层”。下述的示例中,作为树脂组合物(A)层以外的其他层,示例热塑性树脂(B)层和粘接性树脂(C)层,但树脂组合物(A)层以外的其他层不限于于这些。另外,优选不含以聚酰胺为主成分(即,层中所含的聚酰胺的含量为50质量%以上)的层。需要说明的是,“/”是指,其两侧(layer)直接层叠。作为本发明的单轴拉伸多层结构体的层构成,例如可以举出(B)层/(A)层、(B)层/(A)层/(B)层、(B)层/(C)层/(A)层/(B)层、(B)层/(C)层/(A)层/(C)层/(B)层、(B)层/(A)层/(B)层/(A)层/(B)层、(B)层/(B)层/(C)层/(A)层/(C)层/(B)层/(B)层等。

[0063] 本发明的单轴拉伸多层结构体的整体厚度没有特别限定,可以根据用途而适宜设

定。整体厚度优选 $10\mu\text{m}$ 以上、更优选 $15\mu\text{m}$ 以上。整体厚度通过为 $10\mu\text{m}$ 以上,从而有工业生产率和机械物性进一步改善的倾向。另外,整体厚度优选 $100\mu\text{m}$ 以下、更优选 $50\mu\text{m}$ 以下。整体厚度通过为 $100\mu\text{m}$ 以下,从而有工业生产率和经济性进一步改善的倾向。需要说明的是,上述单轴拉伸多层结构体的优选整体厚度是指拉伸后的厚度。

[0064] 本发明的单轴拉伸多层结构体的内部雾度值优选低于 0.4% 、更优选 0.3% 以下、特别优选 0.2% 以下、 0% 。上述测定可以使用膜厚 $33\mu\text{m}$ 的多层结构体、用雾度计、依据ASTM D1003而测定。

[0065] 制造本发明的单轴拉伸多层结构体的方法没有特别限定,通常可以使用将各树脂从不同的模头或共通的模头挤出并层叠的现有的共挤出法。作为模头,例如可以使用环状模头、T模头等。作为成型方法,例如可以举出挤出成型、吹塑成型、注射成型、热成型、浇铸成型、吹胀成型等。

[0066] 作为制造本发明的单轴拉伸多层结构体的方法的一例,可以举出包括如下工序(1)和工序(2)的方法。工序(1):将树脂组合物(A)和热塑性树脂(B)熔融挤出并成型为多层结构体中间体的工序;工序(2):将前述工序(1)中成型的多层结构体中间体沿单轴方向进行拉伸而制造单轴拉伸多层结构体的工序。需要说明的是,前述工序(1)可以为将树脂组合物(A)、热塑性树脂(B)和粘接性树脂(C)熔融挤出并成型为多层结构体中间体的工序。前述工序(1)中成型的多层结构体中间体为圆筒状的情况下,除上述工序(1)和上述工序(2)之外,还可以包括将圆筒状多层结构体的至少一部分切断得到平面状的多层结构体的工序。

[0067] 需要说明的是,本发明中的多层结构体中间体是指,沿单轴方向拉伸前的多层结构体。

[0068] 本发明的单轴拉伸多层结构体沿单轴方向进行了拉伸。拉伸倍率没有特别限定,优选 $3\sim 12$ 倍的拉伸倍率。本发明的多层结构体的拉伸如果低于 3 倍,则有发生拉伸所致的厚度不均、或阻气性降低的倾向。另一方面,本发明的多层结构体的拉伸如果超过 12 倍,则有拉伸后的膜面恶化的倾向。本发明的单轴拉伸多层结构体沿单轴方向优选拉伸 4 倍以上、更优选拉伸 5 倍以上。另外,本发明的单轴拉伸多层结构体沿单轴方向优选拉伸 10 倍以下、更优选拉伸 8 倍以下。本发明的单轴拉伸多层结构体通过沿单轴方向进行拉伸,从而有经济性的观点、容易撕裂多层结构体(作为包装材料利用时,容易开封包装材料)、阻气性改善等优点。另外,单轴拉伸多层结构体的拉伸方向没有特别限定,可以为纵向(MD方向)也可以为宽度方向(TD方向),优选为纵向(MD方向)的单轴拉伸。优选沿不同于拉伸方向的方向实质上不进行拉伸。

[0069] 需要说明的是,多层结构体的拉伸状态(未拉伸、单轴拉伸或双轴拉伸等)可以通过利用用于分析树脂的取向性的通常的手法(例如广角X射线散射(WAXS)等)来确认。

[0070] 本发明的单轴拉伸多层结构体的拉伸方法没有特别限定,例如示例拉幅机拉伸法、管式拉伸法、辊拉伸法等。从制造成本的观点出发,优选基于辊拉伸法的单轴拉伸。另外,本发明的多层结构体为吹胀成型体的情况下,优选为辊拉伸法。

[0071] 拉伸多层结构体时的拉伸温度没有特别限定,通常采用 $50\sim 130^{\circ}\text{C}$ 的温度范围。

[0072] [多层结构体]

[0073] 本发明的单轴拉伸多层结构体可以为进一步层叠有其他层的多层结构体。层叠的其他层没有特别限定,可以为包含作为上述热塑性树脂(B)示例的热塑性树脂、作为粘接性

树脂(C)示例的粘接性树脂的层。

[0074] 作为多层结构体的制造方法,可以采用干式层压法、夹心层压法、挤出层压法、共挤出层压法、溶液涂布法等各种公知的制造方法。

[0075] [用途]

[0076] 本发明的单轴拉伸多层结构体和包含其的多层结构体除通常的食品之外,可以适合作为蛋黄酱、调味汁等调味剂、豆酱等发酵食品、色拉油等油脂食品、零食、饮料、化妆品、药品等的各种包装材料容器、包装用薄膜等包装材料、或作为这些层叠体的一部分来使用。

[0077] 实施例

[0078] 以下,用实施例对本发明的具体方式进一步详细进行说明,但本发明只要不超过其主旨就不受以下的实施例的限定。需要说明的是,以下的实施例中的各种的制造条件、评价结果的值具有作为本发明的实施方式中的上限或下限的优选值的含义,优选的范围可以由前述上限或下限的值与下述实施例的值或实施例彼此的值的组合限定的范围。

[0079] 以下的实施例、比较例和参考例中使用的材料如下所述。

[0080] <EVOH>

[0081] • EVOH(A-1):乙烯单元含量29摩尔%、MFR(210°C、载荷2.16kg):3.8g/10分钟、密度:1.21g/cm³、皂化度99.9摩尔%

[0082] • EVOH(A-2):乙烯单元含量25摩尔%、MFR(210°C、载荷2.16kg):4.0g/10分钟、密度:1.22g/cm³、皂化度99.9摩尔%

[0083] • EVOH(A-3):乙烯单元含量32摩尔%、MFR(210°C、载荷2.16kg):3.8g/10分钟、密度:1.19g/cm³、皂化度99.9摩尔%

[0084] • EVOH(A-4):乙烯单元含量38摩尔%、MFR(210°C、载荷2.16kg):4.0g/10分钟、密度:1.17g/cm³、皂化度99.9摩尔%

[0085] <热塑性树脂>

[0086] • 聚乙烯(B):Mitsubishi Chemical Corporation制“NOVATEC(注册商标)HY540”、MFR(190°C、载荷2.16kg):1.0g/10分钟

[0087] <粘接性树脂>

[0088] • 酸改性聚乙烯树脂(C):Mitsubishi Chemical Corporation制“Modic(注册商标)M545”、MFR(190°C、载荷2.16kg):6.0g/10分钟

[0089] (单轴拉伸多层结构体的制造)

[0090] 向多层浇铸薄膜装置(Research Laboratory of Plastics Technology Co., Ltd.制)供给(A-1)、(B)和(C),通过多层共挤出成型,得到(B)层/(C)层/(A-1)层/(C)层/(B)层的3种5层结构的多层结构体中间体。得到的多层结构体中间体的各层的厚度(μm)为80/10/20/10/80。

[0091] 接着,用拉伸装置(MEC Techno Co.,Ltd.制),使得到的多层结构体中间体通过表面温度(拉伸温度)被加热至120°C的辊与以不同的速度旋转的其他辊之间,沿纵向(MD方向)拉伸6倍,得到单轴拉伸多层结构体。得到的单轴拉伸多层结构体的各层的厚度(μm)为13.3/1.6/3.3/1.6/13.3。

[0092] (多层共挤出成型条件)

[0093] • (A-1)层:40mmφ单螺杆挤出机(机筒温度:210°C)

[0094] • (B)层:40mm ϕ 单螺杆挤出机(机筒温度:230 $^{\circ}$ C)

[0095] • (C)层:32mm ϕ 单螺杆挤出机(机筒温度:200 $^{\circ}$ C)

[0096] • 模头:4种5层供料头型T模头(模头温度:230 $^{\circ}$ C)

[0097] • 牵引速度:4m/分钟

[0098] <实施例2~5、比较例1~2>

[0099] 使EVOH的种类和拉伸条件如表1中记载,除此之外,与实施例1同样地制作单轴拉伸多层结构体。

[0100] <参考例1>

[0101] 用拉幅机式的双螺杆拉伸机(Brukner Group制),使拉伸条件如表1中记载,除此之外,与实施例1同样地制作单轴拉伸多层结构体。需要说明的是,表1所示的拉伸条件的倍率“2 \times 3”是指,沿MD方向拉伸2倍、沿TD方向拉伸3倍、总计拉伸6倍。

[0102] 根据下述方法评价实施例1~5、比较例1~2和参考例1的多层结构体中间体的能否拉伸和单轴拉伸多层结构体的内部雾度。将结果示于表1。

[0103] [评价方法]

[0104] (能否拉伸)

[0105] 以目视确认上述中制作的单轴拉伸多层结构体(长度300mm、宽度210mm)中是否有开孔,将有开孔的情况评价为 \times (Poor)、无开孔的情况评价为 \circ (Good)。

[0106] (透明性:内部HAZE(雾度))

[0107] 用上述中制作的膜厚33 μ m的单轴拉伸多层结构体,用雾度计,依据ASTM D1003,以n=3测定内部雾度,算出平均值。内部雾度是评价白浊度的指标,内部雾度值越小,表示单轴拉伸多层结构体的透明性越良好。

[0108] [表1]

	EVOH	拉伸条件			评价	
		方法	温度($^{\circ}$ C)	倍率	能否拉伸	透明性(%)
实施例 1	A-1	单轴	120	6	\circ	0
实施例 2	A-2	单轴	120	6	\circ	0.2
[0109] 实施例 3	A-1	单轴	120	7	\circ	0.2
实施例 4	A-1	单轴	120	8	\circ	0.1
实施例 5	A-1	单轴	130	7	\circ	0.2
比较例 1	A-3	单轴	120	6	\circ	0.4
比较例 2	A-4	单轴	120	6	\circ	0.5
参考例 1	A-1	双轴	120	2 \times 3	\times	无法测定

[0110] 由实施例1~5可知,通过使用乙烯单元含量低于32摩尔%的EVOH,从而与使用了乙烯单元含量为32摩尔%以上的EVOH的比较例1~2相比,单轴拉伸多层结构体的透明性优异。另外,双轴拉伸中,如果使用乙烯单元含量低于32摩尔%的EVOH,则发生开孔,无法拉伸(参考例1)。因此可知,通过使用乙烯单元含量低于32摩尔%的EVOH而得到的本发明的效果是单轴拉伸多层结构体所特有的。

[0111] 乙烯单元含量低的EVOH与乙烯单元含量高的EVOH相比,有熔点变高的倾向,由此认为,变得容易施加拉伸取向,分子排列也容易变得美观,因此,透明性变得优异。另一方面,乙烯单元含量高的EVOH难以施加拉伸取向,分子排列也不易变得美观,因此,透明性差。

[0112] 上述实施例中,示出了本发明中的具体方式,但上述实施例只不过是单纯的示例,不作限定性解释。对于本领域技术人员来说显而易见的各自变形意图为本发明的范围内。