

(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
2022年3月17日(17.03.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/054887 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 5/18 (2006.01) *B32B 27/30* (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01) *B32B 27/32* (2006.01)
B32B 27/28 (2006.01) *B65D 65/40* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/033219
- (22) 国際出願日: 2021年9月9日(09.09.2021)
- (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 2020-151761 2020年9月10日(10.09.2020) JP
特願 2020-151772 2020年9月10日(10.09.2020) JP
- (71) 出願人:株式会社クラレ(**KURARAY CO., LTD.**)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 1 6
2 1 番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者:坂野 豪(**SAKANO, Takeshi**); 〒7138550
岡山県倉敷市玉島乙島 7 4 7 1 番地 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 吉田 健太郎(**YOSHIDA, Kentaro**); 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島 7 4 7 1 番地 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 石内 聡史(**ISHIUCHI, Satoshi**); 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島 7 4 7 1 番地 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 尾下 竜也(**OSHITA, Tatsuya**); 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島 7 4 7 1 番地 株式会社クラレ内 Okayama (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人せとうち国際特許事務所 (**SETOUCHI INTERNATIONAL PATENT FIRM**); 〒7000975 岡山県岡山市北区今 4 丁目 9 番 1 号 グロース第 2 ビル Okayama (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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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,

(54) **Title:** MULTILAYER STRUCTURE AND PACKAGING CONTAINER COMPRISING SAME

(54) 発明の名称: 多層構造体、およびそれからなる包装容器

(57) **Abstract:** A multilayer structure that is formed by layering, in order, a layer (A) that comprises a polyolefin resin composition (a), an oxygen barrier layer (B), and a sealant layer (C), the resin composition (a) containing a polyolefin that has a melting point of at least 130 °C as a principal component, layer (A) having a water vapor permeability of at least 10 g/m²·day at 40 °C and 90% humidity, the thickness of layer (A) being 5 – 150 μm, and layer (B) containing an ethylene-vinyl alcohol copolymer as a principal component. Such a multilayer structure has high gas barrier properties even after being treated with water vapor or hot water. In addition, the resin composition obtained by melting and kneading the multilayer structure has little coloration and high transparency, making the resin composition suitable for reuse as a raw material for the multilayer structure, and giving the multilayer structure excellent recyclability.

(57) 要約: ポリオレフィン樹脂組成物 (a) からなる層(A)、酸素バリア層(B)及びシーラント層(C)がこの順で積層されてなる多層構造体であって、樹脂組成物 (a) が 130℃以上の融点を有するポリオレフィンを主成分として含有し、層 (A) の 40℃、湿度 90%での水蒸気透過性が 10 g/m²・day 以上であり、層 (A) の厚みが 5 ~ 150 μm であり、層 (B) がエチレン-ビニルアルコール共重合体を主成分として含有する多層構造体である。このような多層構造体は、水蒸気又は熱水で処理した後も高いガスバリア性を有する。しかも、当該多層構造体を熔融混練して得られる樹脂組成物は着色が少なく透明性が高いため、多層構造体の原料等として好適に再利用され、前記多層構造体はリサイクル性にも優れる。

LT, LU, LV, MC, 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)）

明 細 書

発明の名称：多層構造体、およびそれからなる包装容器

技術分野

[0001] 本発明は、エチレンービニルアルコール共重合体を含有する層を有する多層構造体及びそれを用いた包装容器に関する。

背景技術

[0002] 野菜やシーフード等の食品をレトルト処理するための容器の素材としては、ガラス、金属及び金属箔が、現在でも独占的な地位にある。しかしながら最近では、スープやペットフード等、その他の食品をレトルト処理するための容器として、プラスチック製のリジッドなあるいはセミリジッドな容器が、一般的に使用されるようになってきている。

[0003] また、環境問題や廃棄物問題が契機となり、市場で消費された包装材料を回収して再資源化する、いわゆるポストコンシューマーリサイクル（以下、単にリサイクルと略称することがある）の要求が世界的に高まっている。リサイクルにおいては、回収された包装材料を裁断し、必要に応じて分別・洗浄した後に、押出機を用いて熔融混練する工程が一般に採用される。

[0004] エチレンービニルアルコール共重合体（以下、EVOHと略記することがある）は、加工性が良好であり、優れたガスバリア性を有することから、プラスチック製容器のためのバリア性樹脂として採用されている。

[0005] EVOHはその化学構造に由来して、相対湿度が85%を超える環境ではそのガスバリア性が低下する傾向にあることが知られている。これは水がEVOHの可塑剤として作用し、EVOHの非晶領域の水素結合を弱めて自由体積を増加させ、結果として高分子マトリックス中のガス拡散を増加させるためと考えられている。そのため、包装体を110～132℃で15～80分間処理する典型的なスチームレトルト処理を行った際に、EVOHの酸素透過速度が劇的に増加し、食品が酸化劣化して、風味が低下したり、賞味期限が短くなったりすることがあった。

- [0006] EVOHを用いる場合、それをできるだけ乾燥状態に維持することによって、容器のガスバリア性は適切に保たれる。特許文献1には、ポリマーフィルムからなる内外層と、EVOHフィルムからなる中間層とを有し、外層のポリマーフィルムが内層のポリマーフィルムよりも透湿度が大きく、かつ薄い多層構造体は、レトルト処理後の中間層の乾燥が速く、酸素バリア性が急激に回復すると記載されている。
- [0007] 特許文献2には、延伸ポリプロピレンフィルム層（OPP）、アルミニウムが蒸着された延伸エチレンービニルアルコール共重合フィルム層（VMEVOH）、未延伸ポリオレフィン層がこの順序で積層された包装材料が開示されている。当該包装材料は、高い遮光性と酸素バリア性を有し、包装材料全体が柔らかいため、振動などに基づく屈曲によるピンホールの発生が防止されて、その内容物保存性が高まることが記載されている。
- [0008] レトルtpauチなどの多層構造体の表層の樹脂として、耐熱性の観点からしばしばポリプロピレン樹脂が用いられ、通常は30～50 μ m程度の厚いフィルムが表層に用いられる。ポリプロピレンの水蒸気透過度は低いため、そのような厚み範囲ではレトルト時にパウチの中間層のEVOHに侵入した水分が長くとどまり、酸素バリア性が悪い状態が長期間継続し、内部の食品の酸化劣化が進行する。ポリプロピレン樹脂をレトルtpauチの表層に用いる場合は、表層を薄くすることでその水蒸気透過度を高めることができ、レトルト後に多層構造体内部に含まれるEVOH中の水分を早く除去でき、レトルト処理時に悪化した酸素バリア性を早く回復させることが可能となる。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：特開平2-231138号公報
特許文献2：特開2006-193196号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 特許文献1に記載の多層構造体は、外層にポリアミドやポリエステルが用いられている。しかしながら、ポリアミドからなる層を有する多層構造体を溶融混練した場合、得られる樹脂組成物が着色するとともに、ポリエステルが他の成分と均一に混合されなかった。そのため、前記多層構造体をリサイクルすることは困難であるか、リサイクルして得られる樹脂製品の外観や機械的強度が不十分であるため、適用できる用途が限定されてしまうという問題があった。さらに、リサイクルされた樹脂製品を再度リサイクルすることは一層困難であり、繰り返しリサイクルすることができないという問題もあった。このようなことから、樹脂製品を廃棄せずに循環させて使用するという「循環型経済」の実現への貢献度が低いという課題があった。また、特許文献2には包装材料に典型的なスチームレトルト処理を行ったときの酸素バリア性の変化に関する記載はない。

[0011] 本発明は上記課題を解決するためになされたものであり、水蒸気又は熱水で処理した後も高いガスバリア性を有するとともに、リサイクル性にも優れた多層構造体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 上記課題は、ポリオレフィン樹脂組成物(a)からなる層(A)、酸素バリア層(B)及びシーラント層(C)がこの順で積層されてなる多層構造体であって、樹脂組成物(a)が130℃以上の融点を有するポリオレフィンを主成分として含有し、層(A)の40℃、湿度90%での水蒸気透過性が10 g/m²・day以上であり、層(A)の厚みが5～150 μmであり、層(B)がEVOHを主成分として含有する多層構造体を提供することによって解決される。

[0013] このとき、前記多層構造体が、層(B)と層(C)の間に、さらに水蒸気バリア層(D)を有し、層(D)がアルミニウム蒸着層又は無機酸化物からなる蒸着層であり、全ての層に含まれる全樹脂成分が、その融点が240℃以下であるか、又は非晶であることが好ましい。

[0014] 前記ポリオレフィンがポリメチルペンテン又はポリプロピレンであること

が好ましい。前記ポリオレフィンがポリメチルペンテンであることがより好ましい。前記ポリオレフィンがポリプロピレンであることもより好ましい。ポリオレフィン樹脂組成物（a）が、さらにエチレン- α -オレフィン共重合体または水添スチレン系熱可塑性エラストマーを0.1～40質量%含有することも好ましい。

[0015] 層（A）が少なくとも一方向に2～15倍に延伸されてなるものであることも好ましい。層（A）の密度が0.83～0.90 g/cm³であることも好ましい。層（A）が多孔性であることも好ましい。

[0016] 前記EVOHのエチレン単位含有量が20～60モル%であることが好ましい。層（B）がさらに酸素吸収性樹脂を含有することも好ましい。前記酸素吸収性樹脂が炭素-炭素二重結合を含有し、かつ層（B）が遷移金属触媒を含有することがより好ましい。前記酸素吸収性樹脂がポリオクテニレン又はエチレン- α -オレフィン-5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体であることもより好ましい。

[0017] 層（B）が、層（B1）及び層（B2）を含み、層（B1）に含有されるEVOHと層（B2）に含有されるEVOHのエチレン単位含有量の差が3モル%以上であることが好ましい。層（B）がさらに脂肪族ポリアミドをエチレン-ビニルアルコール共重合体100質量部に対して25質量部以下含有することも好ましい。層（C）がポリプロピレンを含有することも好ましい。層（D）の厚みが10～1000 nmであることも好ましい。前記多層構造体の合計厚みが10～200 μ mであることも好ましい。

[0018] 前記多層構造体からなる包装容器が本発明の好適な実施態様である。前記包装容器がスタンドアップパウチであることが好ましい。前記包装容器が水蒸気又は熱水による殺菌処理用であることも好ましい。前記包装容器に内容物を充填してなる包装体もまた本発明の好適な実施態様であり、当該包装体を70℃～140℃の水蒸気又は熱水で殺菌処理する方法がより好適な実施態様である。前記多層構造体を熔融混練する回収方法もまた本発明の好適な実施態様である。

発明の効果

[0019] 本発明の多層構造体は、水蒸気又は熱水で処理した後も高いガスバリア性を有する。しかも、当該多層構造体を熔融混練して得られる樹脂組成物は着色が少なく透明性が高いため、多層構造体の原料等として好適に再利用され、前記多層構造体はリサイクル性にも優れる。このような多層構造体は、水蒸気又は熱水による殺菌処理用の包装容器等として好適に用いられる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]実施例11、並びに比較例1、2、8及び9で使用された東洋紡株式会社製二軸延伸ポリプロピレンフィルム「パイレンフィルム－OT P2161」の¹H NMRスペクトルである。

[図2]実施例13～16、32及び33、並びに比較例5～7、13及び14で使用されたエクソンモービル社製プロピレン系エラストマー（エチレン－プロピレン共重合体）「Vistamaxx6102」の¹H NMRスペクトルである。

発明を実施するための形態

[0021] 本発明の多層構造体は、ポリオレフィン樹脂組成物（a）からなる層（A）、酸素バリア層（B）及びシーラント層（C）がこの順で積層されてなる多層構造体であって、樹脂組成物（a）が130℃以上の融点を有するポリオレフィンを主成分として含有し、層（A）の40℃、湿度90％での水蒸気透過性が10g/m²・day以上であり、層（A）の厚みが5～150μmであり、層（B）がEVOHを主成分として含有するものである。当該多層構造体では、酸素バリア層（B）に対して、高い水蒸気透過性を有する層（A）が積層されている。これにより、酸素バリア層（B）のEVOHが吸湿した後、短時間で乾燥するため、前記多層構造体は水蒸気又は熱水で処理した後も高いガスバリア性を有する。しかも、当該多層構造体を熔融混練して得られる樹脂組成物は着色が少なく透明性が高いため、多層構造体の原料等として好適に再利用され、前記多層構造体はリサイクル性にも優れる。ガスバリア性が高まる点から、層（A）は外層であることが好ましい。

[0022] 層（A）を構成するポリオレフィン樹脂組成物（a）は、130℃以上の融点を有するポリオレフィンを主成分として含有する。ポリオレフィン樹脂組成物（a）中の130℃以上の融点を有するポリオレフィン含有量は50質量%以上である必要があり、60質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましく、80質量%以上であることがさらに好ましく、85質量%以上であることが特に好ましい。ポリオレフィン樹脂組成物（a）中に130℃以上の融点を有するポリオレフィンが複数含まれている場合は、それらの合計量が前記範囲であればよい。ポリオレフィン樹脂組成物（a）に含まれる樹脂の合計に対する、130℃以上の融点を有するポリオレフィンの質量比（ポリオレフィン／樹脂の合計）は0.6以上であることが好ましく、0.7以上であることがより好ましく、0.8以上であることがさらに好ましく、0.85以上であることが特に好ましい。

[0023] ポリオレフィン樹脂組成物（a）に主成分として含有される前記ポリオレフィンの融点は130℃以上である。これにより、ヒートシールした際に、シールバーへの樹脂の融着が防止されるため、連続的なヒートシール処理が可能となり、生産性が向上する。前記ポリオレフィンの融点は140℃以上がより好ましく、155℃以上がさらに好ましく、180℃以上が特に好ましく、200℃以上が最も好ましい。一方、前記ポリオレフィンの融点は、通常、250℃以下である。ポリオレフィン樹脂組成物（a）に含まれる各樹脂や、後述する層（B）、層（C）に含まれる樹脂の融点は、示差走査熱量計を用いた測定により得られる吸熱ピークから求めることができ、具体的には、実施例に記載された方法が採用される。また、ポリオレフィン樹脂組成物（a）を示差走査熱量計で測定することにより、主成分であるポリオレフィンの融点を求めてもよい。当該ポリオレフィンを他の成分と混合しても、通常、測定値に実質的な変化は生じないと考えられる。ポリオレフィン樹脂組成物（a）が、ピーク温度が130℃以上である吸熱ピークを複数有する場合は、最も高温側の吸熱ピークから主成分であるポリオレフィンの融点を求める。

- [0024] ポリオレフィン樹脂組成物（a）に主成分として含有される130℃以上の融点を有するポリオレフィンの融解エンタルピーが1～100 J/gであることが好ましい。当該融解エンタルピーが1 J/g以上であることにより、ヒートシールする際にシールバーへの樹脂の融着がさらに抑制される。この点からは当該融解エンタルピーは、7 J/g以上がより好ましく、10 J/g以上がさらに好ましく、20 J/g以上が特に好ましく、40 J/g以上が最も好ましい。一方、前記融解エンタルピーが100 J/g以下であることにより、リサイクルする際に多層構造体を溶融しやすくなる。この点からは前記融解エンタルピーが90 J/g以下がより好ましく、80 J/g以下がさらに好ましく、60 J/g以下が特に好ましく、40 J/g以下が最も好ましい。ポリオレフィン樹脂組成物（a）の主成分であるポリオレフィンの融解エンタルピーは実施例に記載された方法により求められる。
- [0025] ポリオレフィン樹脂組成物（a）に主成分として含有される前記ポリオレフィン、融点が130℃以上であれば特に限定されないが、ポリメチルペンテン及びポリプロピレンが好ましい。
- [0026] 水蒸気又は熱水で処理した後のガスバリア性及びリサイクル性が極めて高い多層構造体を得られる観点から、融点が130℃以上の前記ポリオレフィンがポリメチルペンテンであることがより好ましい。前記ポリメチルペンテンは、メチルペンテンを重合することにより得られる。前記メチルペンテンとしては、4-メチル-1-ペンテンが好ましい。前記ポリメチルペンテン中のメチルペンテン単位の含有量は、通常、50質量%以上であり、70質量%以上が好ましく、80質量%以上がより好ましい。
- [0027] 前記ポリメチルペンテンは、本発明の効果を阻害しない範囲であれば、メチルペンテン単位以外の他の単量体単位を含有していてもよい。当該他の単量体単位としては、例えばエチレン；プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン等のメチルペンテン以外の α -オレフィン；（メタ）アクリル酸エステル；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸；アルキルビニルエーテル；N-（2-ジメチルアミノエチル）メタクリルアミド又はその

4級化物；N-ビニルイミダゾール又はその4級化物；N-ビニルピロリドン；N，N-ブトキシメチルアクリルアミド；ビニルトリメトキシシラン；ビニルメチルジメトキシシラン；ビニルジメチルメトキシシラン等に由来する単位が挙げられる。前記ポリメチルペンテンに含有される α -オレフィン単位以外の単量体単位の含有量は5質量%以下が好ましい。

[0028] 前記ポリメチルペンテンのメルトフローレート（MFR、260℃、5000g荷重下）は、通常5～250g/10minである。リサイクル時に多層構造体を熔融しやすい点から、前記ポリメチルペンテンの融解エンタルピーが1～30J/gであることが好ましい。

[0029] コスト面からは、融点が130℃以上の前記ポリオレフィンがポリプロピレンであることがより好ましい。融点が130℃以上であれば当該ポリプロピレン中のプロピレン単位含有量は特に限定されないが、通常95質量%を超え、97質量%以上が好ましく、98質量%以上がより好ましい。ヒートシール時のシールバーへの樹脂の融着防止の点からは、前記ポリプロピレンが実質的にプロピレン単位のみを含有することが好ましい。前記ポリプロピレンのメルトフローレート（MFR、230℃、2160g荷重下）は、通常0.1～100g/10minであり、押出成形時の厚みの均一性が向上する観点から、1～10g/10minであることがより好ましい。ヒートシール時のシールバーへの樹脂の融着防止の観点から、前記ポリプロピレンの融解エンタルピーが40～100J/gであることが好ましい。

[0030] 本発明の効果を阻害しない範囲であれば、前記ポリプロピレンはプロピレン単位以外の他の単量体単位を含有していてもよい。当該他の単量体単位としては、例えばエチレン；1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン等のプロピレン単位以外の α -オレフィン等に由来する単位が挙げられる。前記ポリプロピレンに含有される前記他の単量体単位の含有量は、通常5質量%未満であり、3質量%以下が好ましく、2質量%以下がより好ましい。ポリプロピレンに含有されるエチレン単位又はプロピレン単位以外の α -オレフィン単位等の他の単量体単位の含有量が5質量%

未満であれば、ポリプロピレンの融点は135℃以上である。当該他の単量体単位を5質量%未満で含有するポリプロピレンは、一般にランダムポリプロピレンと呼ばれ、透明性や水蒸気又は熱水で処理した後ガスバリア性がさらに向上する点から、ポリオレフィン樹脂組成物(a)に主成分として含有される130℃以上の融点を有するポリプロピレンとして好ましい。ポリオレフィン樹脂組成物(a)に主成分として含有される130℃以上の融点を有するポリプロピレンがプロピレン単位以外の他の単量体単位を含有する場合、その含有量は、0.1モル%以上が好ましい。

[0031] 水蒸気又は熱水で処理した後のガスバリア性がさらに向上する点から、ポリオレフィン樹脂組成物(a)がさらにエチレン- α -オレフィン共重合体又は水添スチレン系熱可塑性エラストマーを含有することが好ましく、エチレン- α -オレフィン共重合体を含有することがより好ましい。

[0032] 前記エチレン- α -オレフィン共重合体に含有される α -オレフィン単位としては、プロピレン単位、1-ブテン単位、1-ヘキセン単位、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン等が挙げられ、プロピレン単位が好ましい。前記 α -オレフィン単位の炭素数は8以下が好ましい。前記エチレン- α -オレフィン共重合体に含有されるエチレン単位の含有量は、通常5~40質量%である。一方、前記エチレン- α -オレフィン共重合体に含有される α -オレフィン単位の含有量は、通常60~95質量%である。 α -オレフィン単位がプロピレン単位である場合は、エチレン-プロピレン共重合体に含有されるプロピレン単位含有量は5~95質量%が好ましい。中でも、プロピレン単位含有量が5~40質量%であり、エチレン単位含有量が60~95質量%であるか、又はプロピレン単位含有量が60~95質量%であり、エチレン単位含有量が5~40質量%であることがより好ましい。

[0033] 水蒸気又は熱水で処理した後のガスバリア性がさらに向上する点からは、前記エチレン- α -オレフィン共重合体の融点は140℃未満が好ましい。前記融点は、130℃未満がより好ましく、110℃以下がさらに好ましく、90℃以下が特に好ましく、70℃以下が最も好ましい。一方、前記融点

は、通常、20℃以上である。

- [0034] 前記水添スチレン系熱可塑性エラストマーに含有されるスチレン系単位としては、スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、4-メチルスチレンなどに由来する単位が挙げられる。前記水添スチレン系熱可塑性エラストマー中のスチレン系単位の含有量は、通常10～70質量%である。
- [0035] 前記水添スチレン系熱可塑性エラストマーがさらに1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエンなどのジエンに由来する単位を含有することも好ましい。前記水添スチレン系熱可塑性エラストマー中のジエンに由来する単位の含有量は、通常30～90質量%である。
- [0036] 前記水添スチレン系熱可塑性エラストマーとしては、スチレン系重合体ブロック(b1)と、水素化されたジエン系重合体ブロック(b2)とを有するブロック共重合体が好ましい。当該ブロック共重合体は、分子中に少なくとも1個の重合体ブロック(b1)と少なくとも1個の重合体ブロック(b2)を有していればよく、その構造は特に限定されない。前記ブロック共重合体は、典型的には、b1-b2で表されるジブロック構造、b1-b2-b1若しくはb2-b1-b2で表されるトリブロック構造、b1-b2-b1-b2で表されるテトラブロック構造、b1とb2とが計5個以上直鎖状に結合しているポリブロック構造、又はそれらの混合物である。
- [0037] 水添スチレン系熱可塑性エラストマーの具体例としては、スチレン-ブタジエン-スチレンのトリブロック共重合体(SBS)の水素化物であるSEBS、スチレン-イソプレン-スチレンのトリブロック共重合体(SIS)の水素化物であるSEPS、スチレン-イソプレン/ブタジエン-スチレンのトリブロック共重合体(SIBS)の水素化物であるSEEPSなどが挙げられる。
- [0038] 水蒸気又は熱水で処理した後のガスバリア性がさらに向上する点から、ポリオレフィン樹脂組成物(a)がさらに、130℃未満の融点を有するポリエチレンを有することも好ましい。このようなポリエチレンとして、具体的には、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、直

鎖状低密度ポリエチレンなどのポリエチレンのうち、 130°C 未満の融点を有するもの等が挙げられる。

[0039] 水蒸気又は熱水で処理した後のガスバリア性がさらに向上する点から、ポリオレフィン樹脂組成物 (a) がさらに、 130°C 未満の融点を有するプロピレン- α -オレフィン共重合体を有することも好ましい。当該プロピレン- α -オレフィン共重合体に含まれる α -オレフィン単位としては、ブテン単位が好ましい。当該プロピレン- α -オレフィン共重合体中のプロピレン単位の含有量は、 $70\sim 95$ 質量%が好ましい。当該プロピレン- α -オレフィン共重合体中の α -オレフィン単位の含有量は $5\sim 30$ 質量%が好ましい。

[0040] ポリオレフィン樹脂組成物 (a) 中のエチレン- α -オレフィン共重合体、水添スチレン系熱可塑性エラストマー、並びに 130°C 未満の融点を有するポリエチレン及びプロピレン- α -オレフィン共重合体の合計含有量は、 $0.1\sim 40$ 質量%が好ましい。当該合計含有量が 0.1 質量%以上であることにより、水蒸気又は熱水で処理した後のガスバリア性がさらに向上する。当該合計含有量は、 0.5 質量%以上がより好ましく、 1 質量%以上がさらに好ましく、 3 質量%以上が特に好ましく、 5 質量%以上が最も好ましい。一方、前記合計含有量が 40 質量%以下であることにより、ヒートシールした際に、シールバーへの樹脂の融着や、パウチを重ねてレトルト処理した際のパウチ同士の融着がさらに抑制される。当該合計含有量は、 30 質量%以下がより好ましく、 20 質量%以下がさらに好ましく、 15 質量%以下が特に好ましい。ポリプロピレンにエチレン- α -オレフィン共重合体又は水添スチレン系熱可塑性エラストマーが添加されているものは、一般にブロックポリプロピレンと呼ばれ、ポリオレフィン樹脂組成物 (a) として好ましい。

[0041] ポリオレフィン樹脂組成物 (a) は、本発明の効果を阻害しない範囲であれば、 130°C 以上の融点を有するポリオレフィン、エチレン- α -オレフィン共重合体、水添スチレン系熱可塑性エラストマー及び 130°C 未満の融

点を有するポリエチレン以外の他の添加剤を含有していてもよい。他の添加剤としては、 130°C 以上の融点を有するポリオレフィン、エチレン- α -オレフィン共重合体、水添スチレン系熱可塑性エラストマー及び 130°C 未満の融点を有するポリエチレン以外の他の樹脂、分散剤、可塑剤、安定剤、界面活性剤、色剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、架橋剤、金属塩、充填剤、各種繊維等の補強剤等が挙げられる。

[0042] 得られる多層構造体の機械的特性が向上する点から、層（A）が少なくとも一方向に延伸されてなるものであることが好ましく、一方向または二方向に延伸されてなるものであることがより好ましく、二方向に延伸されてなるものであることがさらに好ましい。層（A）が二方向に延伸されてなるものである場合、二つの方向が直交することが好ましい。各方向における延伸倍率は2～15倍が好ましい。延伸倍率が高すぎる場合、配向結晶化が大きくなり、水蒸気透過性が低下するため、前記延伸倍率は10倍以下がより好ましく、8倍以下がさらに好ましく、5倍以下が特に好ましい。

[0043] 層（A）の密度は通常 $0.83\sim 0.95\text{ g/cm}^3$ である。層（A）の密度は 0.90 g/cm^3 以下であることが好ましい。このように、層（A）の密度が比較的低いことによって、層（A）が多孔性ではない場合であっても、水蒸気又は熱水で処理した後のガスバリア性がさらに向上する。当該密度は 0.87 g/cm^3 以下がより好ましく、 0.86 g/cm^3 以下がさらに好ましく、 0.85 g/cm^3 以下が特に好ましく、 0.84 g/cm^3 以下が最も好ましい。

[0044] 水蒸気又は熱水で処理した後のガスバリア性がさらに向上する点から、層（A）が多孔性であることが好ましい。層（A）が貫通孔を有することがより好ましい。フィルムの単位面積当たりの孔の占める割合は1～20%が好ましい。前記孔の平均孔径は $5\sim 500\text{ }\mu\text{m}$ が好ましい。一方、外観や印刷性に優れる点からは、層（A）が多孔性ではないことが好ましい。具体的には、層（A）が前記孔を有さないことが好ましい。また、前記層（A）が貫通孔を有さないことも好ましい。

[0045] 層（A）を構成するポリオレフィン樹脂組成物（a）の¹H NMR測定により得られるスペクトルにおける特定の化学シフト〔TMS（テトラメチルシラン）基準〕の積分比について、以下に説明する。

[0046] 130℃以上の融点を有する前記ポリプロピレンの¹H NMRスペクトルには、化学シフト（TMS基準）1.62 ppm～1.78 ppmの位置にポリプロピレンの第3級水素に対応するピークが現われる。また、立体構造がアイソタクチックであるポリプロピレンの¹H NMRスペクトルには、化学シフト1.25 ppm～1.50 ppmの位置に当該ポリプロピレンの2つの第2級水素のうち1つに対応するピークが現われる。立体構造がアイソタクチックであるポリプロピレンにおける、化学シフト1.62 ppm～1.78 ppmのピークの積分値Xに対する化学シフト1.25 ppm～1.50 ppmのピークの積分値Yの積分比（Y/X）は1となる。図1は、後述する実施例11、比較例1、2、8、9で使用された東洋紡株式会社製二軸延伸ポリプロピレンフィルム「パイレンOT P2161」の¹H NMRスペクトルである。当該二軸延伸ポリプロピレンフィルムの¹H NMRスペクトルにおける、前記積分比（Y/X）は、1.0である。

[0047] また、通常、樹脂組成物（a）に含有される前記エチレン- α -オレフィン共重合体の¹H NMRスペクトルにおける、化学シフト1.62 ppm～1.78 ppmのピークの積分値Xに対する、化学シフト1.25 ppm～1.50 ppmのピークの積分値Yの積分比（Y/X）は、1以上となる。図2は、後述する実施例13等で使用されたエクソンモービル社製エチレン-プロピレン共重合体「Vistamaxx 6102」（エチレン16質量%、プロピレン84質量%）の¹H NMRスペクトルである。当該エチレン-プロピレン共重合体の¹H NMRスペクトルにおける、前記積分比（Y/X）は3.1である。前記積分比（Y/X）が高くなる理由の一つとして、化学シフト1.25 ppm～1.50 ppmには、エチレン単位および α -オレフィン単位の主鎖を構成する第2級水素に由来するピークが現れることが挙げられる。

[0048] 前記ポリプロピレンに、前記エチレン- α -オレフィン共重合体、またはプロピレン- α -オレフィン共重合体を混合した場合、通常、樹脂組成物（a）の ^1H NMRスペクトルにおける上記積分比（ Y/X ）は、前記エチレン- α -オレフィン共重合体、または前記プロピレン- α -オレフィン共重合体の混合割合に比例して高くなるため、1よりも大きくなる。

[0049] 樹脂組成物（a）が130℃以上の融点を有するポリプロピレンを主成分として含有する場合、当該樹脂組成物（a）の ^1H NMRスペクトルにおける、化学シフト1.62 ppm～1.78 ppmのピークの積分値Xに対する化学シフト1.25 ppm～1.50 ppmのピークの積分値Yの積分比（ Y/X ）は1.2以上が好ましく、1.5以上がより好ましく、2以上がさらに好ましく、3以上が特に好ましい。一方、樹脂組成物（a）が130℃以上の融点を有するポリプロピレンを主成分として含有する場合における、当該樹脂組成物（a）の前記積分比（ Y/X ）は、通常200以下であり、50以下が好ましく、20以下がより好ましく、15以下がさらに好ましく、10以下が特に好ましい。層（A）のポリオレフィン樹脂が上記積分比（ Y/X ）を有することで、層（A）の水蒸気透過性がさらに高くなり、熱水殺菌処理後の容器内の酸素濃度をさらに低く維持することができると同時に、熱水殺菌処理時にパウチ同士の融着の発生をさらに抑制することができる。樹脂組成物（a）が130℃以上の融点を有するポリプロピレンを主成分として含有し、前記積分比（ Y/X ）が上記範囲である場合、当該樹脂組成物（a）が、さらに前記エチレン- α -オレフィン共重合体、または前記プロピレン- α -オレフィン共重合体を含有することや層（A）が多孔性ではないことが好ましい。

[0050] 層（A）の40℃、湿度90%での水蒸気透過性が10 g/m²・day以上である必要がある。このような条件を満たすことにより、酸素バリア層（B）のEVOHが吸湿した後、短時間で乾燥する。そのため、前記多層構造体は水蒸気又は熱水で処理した後も高いガスバリア性を有する。前記水蒸気透過性は20 g/m²・day以上が好ましく、30 g/m²・day以上がより好

ましく、 $60 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以上がさらに好ましく、 $100 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以上がよりさらに好ましく、 $200 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以上が特に好ましく、 $300 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以上が最も好ましい。層(A)が多孔性である場合、前記水蒸気透過性は $500 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以上が好ましく、 $1000 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以上がより好ましく、 $2000 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以上がさらに好ましい。一方、前記水蒸気透過性は、通常 $5000 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下である。層(A)の水蒸気透過度は、前記多層構造体を製造する際に、層(A)を形成するために用いられる単層フィルムを測定することにより求められる。前記多層構造体を作製する際に、共押出すること等により、層(A)と他の層とを同時に形成する場合は、層(A)のみを形成する以外は同様の条件で作製した単層フィルムを測定した値を層(A)の水蒸気透過度とする。具体的には、実施例に記載された方法により、層(A)の水蒸気透過度が求められる。

[0051] 層(A)の厚みは $5 \sim 150 \mu\text{m}$ である。当該厚みが $5 \mu\text{m}$ 以上であることにより、得られる多層構造体の機械的特性が向上し、破断耐性に優れた多層構造体を得られる。前記厚みは、 $8 \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $15 \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $20 \mu\text{m}$ 以上がさらに好ましい。一方、前記厚みが $150 \mu\text{m}$ 以下であることにより、層(B)の水蒸気透過度を高め易くなる。前記厚みは $120 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $80 \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましく、 $50 \mu\text{m}$ 以下が特に好ましく、 $30 \mu\text{m}$ 以下が最も好ましい。

[0052] 本発明の多層構造体は、EVOHを主成分とする酸素バリア層(B)を有する。EVOHはガスバリア性に優れることから、EVOHを主成分とする層を有する多層構造体は、水蒸気又は熱水による殺菌処理用の包装容器等として好適に用いられる。また、EVOHはポリオレフィン樹脂組成物(a)と容易に溶融混合できるため、リサイクル性に優れた多層構造体を提供できる。酸素バリア層(B)におけるEVOHの含有量は50質量%以上である必要があり、70質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、95質量%以上がさらに好ましい。酸素バリア層(B)に含まれる樹脂の合計に対

する、EVOHの質量比（EVOH／樹脂の合計）は0.7以上であることが好ましく、0.9以上であることがより好ましく、0.95以上であることがさらに好ましい。

[0053] EVOHは、通常、エチレンとビニルエステルとを重合して得られるエチレン-ビニルエステル共重合体をけん化することにより得られる。EVOHのエチレン単位含有量は20～60モル%であることが好ましい。エチレン単位含有量が20モル%以上である場合、前記多層構造体の溶融成形性が向上する。エチレン単位含有量は、25モル%以上がより好ましい。一方、エチレン単位含有量が60モル%以下である場合、前記多層構造体のガスバリア性がさらに向上する。エチレン単位含有量は、50モル%以下が好ましく、40モル%以下がより好ましい。また、EVOHのけん化度は85モル%以上であることが好ましい。けん化度とは、EVOH中のビニルアルコール単位及びビニルエステル単位の総数に対するビニルアルコール単位の数の割合を意味する。けん化度が85モル%以上である場合、前記の多層構造体のガスバリア性がさらに向上する。けん化度は95モル%以上がより好ましく、99モル%以上がさらに好ましい。EVOHのエチレン単位含有量及びけん化度は、 ^1H NMR測定で求められる。

[0054] EVOHは、本発明の効果を阻害しない範囲であれば、エチレン、ビニルエステル及びビニルアルコール以外の他の単量体単位を含有していてもよい。他の単量体単位の含有量は5質量%以下が好ましく、3質量%以下がより好ましく、1質量%以下がさらに好ましく、実質的に含有されていないことが特に好ましい。他の単量体単位としては、例えばプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン等の α -オレフィン；（メタ）アクリル酸エステル；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸；アルキルビニルエーテル；N-（2-ジメチルアミノエチル）メタクリルアミド又はその4級化物、N-ビニルイミダゾール又はその4級化物、N-ビニルピロリドン、N，N-ブトキシメチルアクリルアミド、ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルジメチルメトキ

シシラン等が挙げられる。

[0055] EVOHのMFR（190℃、2.16kg荷重下）は0.1～50g/10minが好ましい。EVOHのMFRは1g/10min以上がより好ましく、2g/10min以上がさらに好ましい。一方、EVOHのMFRは30g/10min以下がより好ましく、15g/10min以下がさらに好ましい。EVOHのMFRが上記範囲であると、前記多層構造体の溶融成形性がさらに向上する。

[0056] 水蒸気又は熱水で処理した後のガスバリア性がさらに向上する点から、層（B）がさらに酸素吸収性樹脂を含有することが好ましい。当該酸素吸収性樹脂としては、ポリオクテニレン；エチレンープロピレンー5－エチリデンー2－ノルボルネン共重合体等のエチレンー α －オレフィンージエン共重合体等の炭素－炭素二重結合を含有する樹脂が好ましい。層（B）が、炭素－炭素二重結合を含有する樹脂及び遷移金属触媒を含有することがさらに好ましい。前記樹脂中の炭素－炭素二重結合が酸化される際に、層（B）を通過する酸素分子が捕捉されるため、ガスバリア性がさらに向上する。このとき、層（B）にさらに遷移金属触媒が含有されていることにより、前記樹脂中の炭素－炭素二重結合の酸化が促進されて、ガスバリア性がさらに向上する。ここでいう「炭素－炭素二重結合」には、芳香環に含まれる二重結合は含まれない。

[0057] 酸素吸収性樹脂が酸化される際に臭気が発生しにくい点からは、炭素－炭素二重結合を含有する前記樹脂として、エチレンー α －オレフィンージエン共重合体が好ましい。

[0058] 前記遷移金属触媒としては、鉄塩、ニッケル塩、銅塩、マンガン塩及びコバルト塩等の遷移金属塩が好ましく、コバルト塩がより好ましい。前記遷移金属塩のアニオン種としてはカルボン酸アニオンが好適である。当該カルボン酸は特に限定されず、酢酸、ステアリン酸、アセチルアセトン、ジメチルジチオカルバミン酸、パルミチン酸、2－エチルヘキサン酸、ネオデカン酸、リノール酸、トール酸、オレイン酸、カプリン酸、ナフテン酸等が挙げら

れ、中でもステアリン酸が好ましい。前記遷移金属塩として用いられる特に好適な塩としては、ステアリン酸コバルト、2-エチルヘキサン酸コバルト及びネオデカン酸コバルトが挙げられる。また、前記遷移金属塩はイオン性重合体に対イオンとして有する、いわゆるアイオノマーであってもよい。

[0059] 層（B）がさらに酸素吸収性樹脂を含有する場合、その含有量は、前記EVOH100質量部に対して1～30質量部が好ましく、5～20質量部がより好ましい。また、層（B）中の前記遷移金属触媒の含有量は、金属元素換算で1～50,000ppmが好ましい。前記酸素吸収性樹脂及び前記遷移金属触媒の配合方法は特に限定されないが、前記遷移金属触媒と同時に溶融混練して配合することが好ましい。

[0060] 層（B）に用いられる酸素吸収性樹脂を含有するEVOHは、60℃、100%RHの条件下にて、7日間での酸素吸収量は0.1～300cc/gであることが好ましく、0.5～200cc/gであることがより好ましく、10～50cc/gであることがさらに好ましく、20～30cc/gであることが特に好ましい。酸素吸収性樹脂を含有するEVOHがこのような範囲内の酸素吸収性を有することにより、本発明における多層構造体が長期間に亘って高い酸素バリア性を維持できたり、レトルト処理後も高い酸素バリア性を維持できる。

[0061] 本発明の効果を阻害しない範囲であれば、層（B）が、さらにポリアミドを含んでいても構わない。層（B）がポリアミドを少量含有することにより、水蒸気又は熱水で処理した後であっても、シワの発生が抑制される等、前記多層構造体の外観がさらに向上する。このような効果が得られる点からは、層（B）中のポリアミドの含有量は、1質量%以上が好ましく、5質量%以上がより好ましい。層（B）中のポリアミドの含有量は、前記EVOH100質量部に対して1質量部以上であることも好ましく、5質量部以上がより好ましい。一方、リサイクル性がさらに向上する点からは、層（B）中のポリアミドの含有量は20質量%以下が好ましく、15質量%以下がより好ましく、5質量%以下がさらに好ましく、1質量%以下が特に好ましい。層

(B) 中のポリアミドの含有量は前記EVOH100質量部に対して25質量部以下であることも好ましく、20質量部以下がより好ましい。

[0062] 前記ポリアミドとしては、ポリカプロアミド（ナイロン6）、ポリ- ω -アミノヘプタン酸（ナイロン7）、ポリ- ω -アミノノナン酸（ナイロン9）、ポリウンデカンアミド（ナイロン11）、ポリラウリルラクタム（ナイロン12）、ポリエチレンジアミンアジパミド（ナイロン26）、ポリテトラメチレンアジパミド（ナイロン46）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン66）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン610）、ポリヘキサメチレンドデカミド（ナイロン612）、ポリオクタメチレンアジパミド（ナイロン86）、ポリデカメチレンアジパミド（ナイロン106）、カプロラクタム／ラウリルラクタム共重合体（ナイロン6／12）、カプロラクタム／ ω -アミノノナン酸共重合体（ナイロン6／9）、カプロラクタム／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体（ナイロン6／66）、ラウリルラクタム／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体（ナイロン12／66）、エチレンジアンモニウムアジペート／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体（ナイロン26／66）、カプロラクタム／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート／ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体（ナイロン6／66／610）、エチレンジアンモニウムアジペート／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート／ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体（ナイロン26／66／610）、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド（ナイロン6I）、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド（ナイロン6T）、ヘキサメチレンイソフタルアミド／ヘキサメチレンテレフタルアミド共重合体（ナイロン6I／6T）、11-アミノウンデカンアミド／ヘキサメチレンテレフタルアミド共重合体、ポリノナメチレンテレフタルアミド（ナイロン9T）、ポリデカメチレンテレフタルアミド（ナイロン10T）、ポリヘキサメチレンシクロヘキシルアミド、ポリノナメチレンシクロヘキシルアミドあるいはこれらのポリアミドをメチレンベンジルアミン、メタキシレンジアミンなどの芳香族アミンで変

性したものが挙げられる。また、メタキシリレンジアンモニウムアジペートなども挙げられる。前記ポリアミドとして、脂肪族ポリアミドが好ましく、カプロアミドを主体とするポリアミドがより好ましく、前記ポリアミドの構成単位の75モル%以上がカプロアミド単位であるポリアミドがさらに好ましい。中でも、EVOHとの相溶性の観点から、前記ポリアミドがナイロン6であることが好ましい。

[0063] 層(B)は、本発明の効果を阻害しない範囲であれば、EVOH、酸素吸収性樹脂、ポリアミド及び遷移金属触媒以外の他の添加剤を含有していてもよい。他の添加剤としては、EVOH、酸素吸収性樹脂、及びポリアミド以外の他の樹脂、乾燥剤、分散剤、可塑剤、安定剤、界面活性剤、色剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、架橋剤、金属塩、充填剤、各種繊維等の補強剤等が挙げられる。

[0064] 水蒸気又は熱水で処理した後のガスバリア性がさらに向上する点から、層(B)が、層(B1)及び層(B2)を含み、層(B1)に含有されるEVOHと層(B2)に含有されるEVOHのエチレン単位含有量の差が3モル%以上であることが好ましい。当該エチレン単位含有量の差は5モル%以上であることがより好ましく、10モル%以上であることがさらに好ましい。一方、前記エチレン単位含有量の差は、35モル%以下が好ましく、25モル%以下がより好ましく、20モル%以下がさらに好ましく、15モル%以下が特に好ましい。

[0065] 本発明の多層構造体はシーラント層(C)を有する。層(C)は前記多層構造体の内層であることが好ましい。層(C)は主成分として、EVOH以外の他の熱可塑性樹脂を含有することが好ましい。層(C)に主成分として含有される熱可塑性樹脂として、具体的には、ポリプロピレン；低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレンなどのポリエチレン；エチレン-酢酸ビニル共重合体；エチレン-プロピレン共重合体などのエチレン- α -オレフィン共重合体；ポリブテン；ポリメチルペンテン；アイオノマー等が挙げられる。

- [0066] 層(C)に主成分として含有される前記熱可塑性樹脂の含有量は、通常50質量%以上であり、60質量%以上が好ましい。
- [0067] 層(C)に主成分として含有される前記熱可塑性樹脂のメルトフローレート(MFR、230℃、2160g荷重下)は、通常0.1~20g/10minである。
- [0068] ヒートシール性がさらに向上する点から、層(C)に主成分として含有される前記熱可塑性樹脂の融点は100~250℃が好ましい。前記融点は110℃以上がより好ましく、120℃以上がさらに好ましい。一方、前記融点は200℃以下がより好ましく、170℃以下がさらに好ましい。
- [0069] 層(C)は、レトルト処理中に多層構造体内部からEVOH層へ侵入する水の量を減らすことによりレトルト処理後もEVOH層が高い酸素バリア性を維持できる観点から、二軸延伸ポリプロピレンからなるものであることも好ましい。
- [0070] リサイクル性がさらに向上する点から、層(C)に主成分として含有される前記熱可塑性樹脂としてポリプロピレンが好ましい。当該ポリプロピレン中のプロピレン単位含有量は、通常、50質量%以上であり、70質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、95質量%以上がさらに好ましく、98質量%以上が特に好ましく、前記ポリプロピレンが実質的にプロピレン単位のみを含有することが最も好ましい。
- [0071] 本発明の効果を阻害しない範囲であれば、層(C)に主成分として含有される前記ポリプロピレンはプロピレン単位以外の他の単量体単位を含有していてもよい。当該他の単量体単位としては、例えばエチレン；1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン等のプロピレン以外の α -オレフィン等に由来する単位が挙げられる。
- [0072] 層(C)が主成分として前記ポリプロピレンを含有する場合、層(C)がさらにエチレン- α -オレフィン共重合体を含有していてもよい。当該エチレン- α -オレフィン共重合体としては、層(A)に含有されるものとして上述したものが挙げられる。層(C)中の前記エチレン- α -オレフィン共重合体

の含有量は0.1～40質量%が好ましい。

[0073] 本発明の多層構造体は、層（B）と層（C）の間に、さらに水蒸気バリア層（D）を有することが好ましい。層（D）はアルミニウム蒸着層又は無機酸化物からなる蒸着層である。層（D）は、食品や熱水が直接接触することで層が劣化することを防ぐ観点から、前記多層構造体の内層に用いられる。

[0074] 層（D）は、酸素や水蒸気、レトルト処理時の水等に対する遮蔽性を有する。EVOHを主成分とする酸素バリア層（B）よりも多層構造体において内側に用いられることで、レトルト処理中の多層構造体内部からのEVOH層への水の侵入を抑制することができることから、本発明の多層構造体はレトルト処理後にもガスバリア性に優れる。また、層（D）の厚みが1000nm以下であることで、本発明の多層構造体を高温のアルカリ水溶液中でリサイクル処理する際に、短時間で蒸着成分を除去することが可能になり、リサイクル時の経済性およびエネルギー効率に優れる。本発明の多層構造体に遮光性を付与する場合には、層（D）はアルミニウム蒸着層であることが好ましく、包装材料としての内容物の視認性が必要な場合には、無機酸化物からなる蒸着層であることが好ましい。

[0075] 層（D）に用いられるアルミニウム蒸着層は、アルミニウムを主成分とする層である。アルミニウム蒸着層におけるアルミニウム原子の含有量は50モル%以上である必要があり、70モル%以上が好ましく、90モル%以上がより好ましく、95モル%以上がさらに好ましい。本発明の多層構造体はアルミニウム蒸着層を1層又は複数層有していてもよいが、少なくとも1層のアルミニウム蒸着層はEVOHを主成分とする層（B）およびシーラント層（C）の間に位置している必要がある。アルミニウム蒸着層の平均厚みは120nm以下が好ましく、100nm以下がより好ましく、90nm以下がさらに好ましい。また、アルミニウム蒸着層の平均厚みは20nm以上が好ましく、30nm以上がより好ましく、45nm以上がさらに好ましい。なお、アルミニウム蒸着層の平均厚みは、電子顕微鏡により測定されるアルミニウム蒸着層断面の任意の10点における厚みの平均値として求めること

ができる。多層構造体のリサイクル性の観点からは、多層構造体がアルミニウム蒸着層を1層又は複数層有する場合において、アルミニウム蒸着層の合計厚みは1000nm以下が好ましい。本発明の多層構造体がアルミニウム蒸着層を有する場合、波長600nmにおける光線透過率を10%以下とすることができ、遮光性に優れる。

[0076] 層(D)に用いられる無機酸化物からなる蒸着層としては、無機酸化物、例えば、ケイ素、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、カリウム、スズ、ナトリウム、ホウ素、チタン、鉛、ジルコニウム、イットリウム等の酸化物、好ましくはアルミナ又はシリカの蒸着層が挙げられる。無機酸化物からなる蒸着層の平均厚みは100nm以下が好ましく、70nm以下がより好ましく、60nm以下がさらに好ましい。また、無機酸化物からなる蒸着層の平均厚みは10nm以上が好ましく、15nm以上がより好ましく、20nm以上がさらに好ましい。なお、無機酸化物からなる蒸着層の平均厚みは、電子顕微鏡により測定される無機酸化物からなる蒸着層の断面の任意の10点における厚みの平均値として求めることができる。本発明の多層構造体が無機酸化物からなる蒸着層を有する場合、波長600nmにおける光線透過率を80%以上とすることができ、包装材料とした場合の内容物の視認性に優れる。視認性をさらに改善する観点から、波長600nmにおける光線透過率は90%以上がより好ましい。

[0077] アルミニウム蒸着層又は無機蒸着層からなる蒸着層(D)は、公知の物理的蒸着法や化学的蒸着法により製膜できる。具体的には、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、イオンビームミキシング法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、MO-CVD法、熱CVD法等が挙げられるが、物理的蒸着法を用いることが好ましく、中でも真空蒸着法を用いることが特に好ましい。なお、本発明の効果を妨げない限り、必要に応じて、アルミニウム蒸着層又は無機酸化物からなる蒸着層上に保護層(トップコート層)を設けてもよい。製膜時の基材の表面温度の上限は60℃が好ましく、55℃がより好ましく、50℃がさらに好ましい。また、製膜時の基材の

表面温度の下限は特に限定されないが、0℃が好ましく、10℃がより好ましく、20℃がさらに好ましい。製膜を行う前に、基材表面をプラズマ処理してもよい。該プラズマ処理は公知の方法を用いることができ、大気圧プラズマ処理が好ましい。大気圧プラズマ処理では放電ガスとして、窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、ラドン等が用いられる。中でも、窒素、ヘリウム、アルゴンが好ましく用いられ、コストを低減できることから、特に窒素が好ましい。蒸着時の基材は、平滑な融点240℃以下の熱可塑性樹脂からなるフィルムが用いられ、蒸着膜の平滑性の観点から、無延伸ポリプロピレンフィルム、二軸延伸ポリプロピレンフィルム、二軸延伸EVOHフィルムを用いることが好ましい。無延伸ポリプロピレンフィルム、二軸延伸ポリプロピレンフィルムは多層フィルムであることも好ましい。

- [0078] 層間接着性を高める点から、前記多層構造体が、層（B）と、（A）や（C）等の他の層との間に接着層（T i e）を有することも好ましい。接着層（T i e）には、層（B）と他の層とを接着できる樹脂が使用され、例えばカルボン酸変性ポリオレフィンが挙げられる。カルボン酸変性ポリオレフィンとは、ポリオレフィンにエチレン性不飽和カルボン酸又はその無水物を化学的（たとえば付加反応、グラフト反応により）に結合させて得られるカルボキシル基を含有する変性オレフィンのことをいう。ポリオレフィンとしては、ポリエチレン（低圧、中圧、高圧）、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリオレフィン；エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーアクリル酸エチルエステル共重合体等の、オレフィンと該オレフィンと共重合し得るモノマー（ビニルエステル、不飽和カルボン酸エステル等）との共重合体が挙げられる。エチレン性不飽和カルボン酸又はその無水物としては、エチレン性不飽和モノカルボン酸、そのエステル、エチレン性不飽和ジカルボン酸、そのモノ若しくはジエステル、又はその無水物が挙げられ、中でもエチレン性不飽和ジカルボン酸無水物が好ましい。具体的にはマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン

酸、マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノエチルエステル、マレイン酸ジエチルエステル、フマル酸モノメチルエステル等が挙げられ、無水マレイン酸が特に好ましい。

[0079] また、ドライラミネート法によって層（B）と他の層を接着する場合、汎用のドライラミネート用接着剤を用いて接着層を形成することができる。

[0080] 本発明の多層構造体において、層（A）、層（B）及び層（C）がこの順で積層されている必要がある。当該多層構造体の具体的な層構成としては、以下のようなものが挙げられる。なお、各構成の左端が外層であり、右端が内層である。

3層 A／B／C

4層 A／D／B／C、A／B／D／C

5層 A／D／B／D／C

6層 A／D／B₁／B₂／D／C

[0081] 本発明の多層構造体において、層（A）、層（B）、層（D）及び層（C）がこの順で積層されていることも好ましい。当該多層構造体の具体的な層構成としては、以下のようなものが挙げられる。なお、各構成の左端が外層であり、右端が内層である。

4層 A／B／D／C

5層 A／T i e／B／D／C、A／B／D／T i e／C

6層 A／T i e／B／T i e／D／C、A／T i e／B／D／T i e／C

上記構成に加え、これらの層間に印刷層が含まれていても良い。

[0082] 本発明の多層構造体の製造方法としては、ドライラミネート法等のラミネート法；共射出成形法；共押出成形法等が例示されるが、特に限定されない。共押出成形法としては、共押出ラミネート法、共押出シート成形法、共押出インフレーション成形法、共押出ブロー成形法等が挙げられる。また、これらの方法を併用しても構わない。

[0083] 経済的な観点から、多層構造体を成形する際に発生するトリム等のスクラ

ップや成形不良品等を回収して再利用することが好ましい。したがって、前記多層構造体が、このような多層構造体の回収物を溶融混練してなる回収組成物からなる層（以下、回収組成物層と略記することがある）をさらに有していてもよい。この場合の層構成としては、前述の多層構造体の層構成の例において、前記回収組成物層を層（A）又は層（C）と隣接する位置に追加した構成が挙げられる。回収される多層構造体としては、層（C）に含有されるものとして上述した熱可塑性樹脂を含有するものなどが挙げられ、上述した本発明の多層構造体であってもよい。

[0084] 前記回収組成物は、多層構造体の回収物と未使用の樹脂とを溶融混練して得られたものであってもよい。未使用の樹脂としては、層（C）に含有されるものとして上述した熱可塑性樹脂等が挙げられる。前記回収組成物中のEVOHの含有量は、通常20質量%以下である。前記多層構造体の回収時に、高温のアルカリ水溶液により、アルミニウム又は無機蒸着層の金属成分を溶解し除去することも好ましい。

[0085] 本発明の多層構造体の全ての層に含まれる全樹脂成分が、その融点が240℃以下であるか、又は非晶であることが好ましい。このとき、前記多層構造体が、層（B）と層（C）の間に、さらに層（D）を有することがより好ましい。例えば、融点が250℃以上のポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムを含有する場合、溶融混練によるリサイクル時に十分に可塑化されず、回収した樹脂を原料に作られた製品において、異物として残り、透明性や外観が悪化するおそれがある。より具体的には、本発明の多層構造体全層の融点240℃以上の樹脂成分は質量比で1%以下であり、0.5%以下であることが好ましく、0.1%以下であることがより好ましい。

[0086] 本発明の多層構造体が印刷層を有していてもよい。印刷層は本発明の多層構造体のいずれの位置に含まれていてもよいが、層（A）の少なくとも一方の表面に位置することが好ましい。印刷層としては、例えば顔料又は染料、及び必要に応じてバインダー樹脂を含む溶液を塗工し、乾燥して得られる皮膜が挙げられる。印刷層の塗工方法としては、グラビア印刷法その他、ワイヤ

ーバー、スピンコーター、ダイコーター等を用いた各種の塗工方法が挙げられる。印刷層の厚さは特に限定されないが、 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましく、 $1 \sim 4 \mu\text{m}$ がより好ましい。

[0087] 本発明の多層構造体の合計厚みは特に限定されないが、 $10 \sim 200 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $50 \sim 200 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。合計厚みが上記範囲であると、多層構造体の硬さが程よくなり、多層構造体の成形時の工程通過性が良くなる。また、前記多層構造体における各層の厚みは特に限定されないが、成形性及びコスト等の観点から、前記多層構造体の合計厚みに対する層（B）の合計厚みの割合が $2 \sim 20\%$ が好ましい。

[0088] 前記多層構造体を熔融混練する回収方法もまた本発明の好適な実施態様である。当該方法によって得られる樹脂組成物は着色が少なく、透明性に優れるため、多層構造体の製造等に再利用することができる。前記多層構造体を熔融混練して得られる樹脂組成物の b 値が 10 以下であることが好ましく、 8 以下であることがより好ましく、 6 以下であることがさらに好ましい。

[0089] 本発明の多層構造体は水蒸気又は熱水で処理した後も高いガスバリア性を有するうえに、リサイクル性にも優れることから、食品、医薬品、輸液バッグ等の様々な用途に用いられる。当該多層構造体は、具体的には、包装容器、包装用フィルム、深絞り容器、カップ状容器、ボトル等の材料として好適に用いられる。前記多層構造体からなる包装容器が本発明の好適な実施態様である。前記包装容器として、スタンドアップパウチ、スパウト付きパウチ、チャックシール付きパウチ、平パウチ、横製袋充填シールパウチ等のパウチ、深絞りカップ容器の蓋材等が挙げられ、中でもパウチが好ましく、スタンドアップパウチがより好ましい。前記包装容器は、水蒸気又は熱水による殺菌処理に特に好適に用いられる。

[0090] 本発明の包装容器に内容物を充填してなる包装体が前記包装容器の好適な実施態様である。前記容器に充填される内容物は特に限定されないが、食品、飲料、医薬品等が挙げられる。

[0091] 前記包装体を 70°C 以上 140°C 以下の水蒸気又は熱水で殺菌処理する方

法が前記包装体の好適な実施態様である。前記殺菌処理として、具体的には、レトルト処理及びボイル処理等が挙げられる。レトルト処理する際の温度は 105°C 以上 140°C 以下が好ましく、処理時間は $5\sim120$ 分が好ましい。また、前記レトルト処理を $0.15\sim0.3\text{MPa}$ の加圧下で行ってもよい。レトルト処理装置には、加熱蒸気を利用する蒸気式や加圧過熱水を利用する熱水浸漬式等があり、食品等の内容物の殺菌条件に応じて適宜使い分ける。所定の温度に加熱して加圧する通常のレトルト処理以外にも、スチームレトルト処理、ウォーターカスケードレトルト処理、マイクロウェーブレトルト処理等も採用される。ボイル処理とは、食品等の内容物を保存するため熱水で殺菌する方法であり、内容物にもよるが、通常は、前記包装容器に内容物が充填された包装体を大気圧下、 $70\sim100^{\circ}\text{C}$ にて $10\sim120$ 分間殺菌処理を行う。ボイル処理は、通常、熱水槽を用いて行い、一定温度の熱水槽の中に浸漬した後、一定時間後に取り出すバッチ式と、熱水槽の中をトンネル式に通して殺菌する連続式がある。

[0092] このような殺菌処理を行った後でも、前記包装容器は優れたガスバリア性を有するため、食品、医薬品等の内容物の品質の低下が長期間抑制される。

実施例

[0093] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例により何ら限定されるものではない。

[0094] (1) 樹脂の融点および融解エンタルピーの測定

示差走査熱量計（インスツルメント製「TA Q2000型」）を用いてポリオレフィン樹脂組成物（a）を昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で 240°C まで昇温した後、 $-50^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で 0°C まで急冷し、3分間保持後、再び昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温したときの吸熱ピークのピークトップの温度を主成分のポリオレフィンの融点とし、吸熱ピークの面積から主成分のポリオレフィンの融解エンタルピーを決定した。ピークトップ温度が 130°C 以上の吸熱ピークが2つ以上存在する場合は、最も高温側の吸熱ピークのピークトップ温度を主成分のポリオレフィンの融点とし、ピークトップ温度が 130°C 以上である

すべての吸熱ピークの面積の和から主成分のポリオレフィンの融解エンタルピーを求めた。原料の樹脂の融点も上記と同様の方法により求めた。

[0095] (2) ポリオレフィン樹脂組成物 (a) からなる層 (A) の水蒸気透過度 (WVTR) の測定

各実施例および比較例の多層構造体の層 (A) を形成するために用いられる単層フィルムの水蒸気透過度を以下のとおり測定した。なお、多層構造体を作製する際に、共押出すること又は共押出した後に延伸することにより、層 (A) と他の層とを同時に形成した場合は、層 (A) のみを形成した以外は同様の条件で押出や延伸を行うことにより単層フィルムを作製して、当該単層フィルムの水蒸気透過度を測定した。

・水蒸気透過度が $100 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ 未満のフィルムの測定

水蒸気透過量測定装置 (モダンコントロール社製「MOCON PERMATRAN W3/33」) に単層フィルムを取り付け、等圧法により以下の条件で水蒸気透過度を測定した。

測定温度: 40°C

水蒸気供給側の湿度: $90\% \text{RH}$

キャリアガス側の湿度: $0\% \text{RH}$

・水蒸気透過度が $100 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以上のフィルムの測定

容積が 50 cc の金属製カップに、 120°C で真空乾燥させた粒状の塩化カルシウムを充填し、単層フィルムを該カップの蓋面の位置に接着剤で貼り付けた。このカップの質量を測定後、 40°C 、湿度 $90\% \text{RH}$ の恒温恒湿槽で24時間保管後の質量を測定し、蓋面の表面積とカップの質量増加量から、水蒸気透過度を算出した。

[0096] (3) ポリオレフィン樹脂組成物 (a) からなる層 (A) の密度の測定

各実施例および比較例の多層構造体の層 (A) を構成する単層フィルム (上記 (2) と同様の単層フィルム) の密度を、乾式自動密度計 (アキュピックII1340、島津製作所社製) を用いて、 23°C にて測定を行った。

[0097] (4) ポリオレフィン樹脂の ^1H NMR 測定

ポリオレフィン樹脂を1,2-ジクロロベンゼン-d₄（重水素化溶媒）に溶解し、130℃で¹H NMR（日本電子社製核磁気共鳴装置、400 MHz、TMSを基準ピークとする）により組成分析を行った。また、層（A）に用いるポリオレフィン樹脂が、ポリプロピレンを主成分とする場合、¹H NMRスペクトルにおいて、化学シフト（TMS基準）1.62 ppm～1.78 ppmの積分値に対する化学シフト1.25 ppm～1.50 ppmの積分値の積分比を算出した。

[0098] （５）パウチのヒートシール性の評価

各実施例および比較例で作製されたパウチ10個にイオン交換水80gを入れた際の水漏れと形状保持性を以下の基準で評価し、ヒートシール性の指標とした。

・水漏れ

A：10個のパウチのいずれにも水漏れが生じなかった

B：10個のパウチのうち、水漏れが生じたものがあった

・形状保持性

A：シールバーに樹脂が融着せず、連続した製袋ができた

B：シールバーの一部で樹脂が融着して、連続した製袋ができなかった

[0099] （６）レトルト処理前後のパウチの酸素濃度測定

各実施例および比較例で作製されたパウチの内面（実施例17～37、比較例8～20のパウチは、「KURARISTER C」を含むリファレンス多層フィルム側の内面）に酸素濃度センサーチップ（PreSens社製ポータブル非破壊酸素計「Fibox4 trace」、測定用チップSP-PS t 3-YAU-D5-YOP）を接着剤で貼り付け、20℃で15時間乾燥後、窒素バブリングにより溶存酸素濃度を2.0 ppmまで低減させたイオン交換水を80g充填し、開口部をヒートシールして密封することにより、脱酸素水入りのパウチを作製した。当該パウチを20℃にて2時間保管した後、パウチ内の水の溶存酸素濃度を測定し、これをレトルト処理前の溶存酸素濃度とした。

[0100] 次に、高圧調理殺菌装置（日阪製作所社製）を用いて温度120℃、ゲージ圧0.17MPaの条件で、30分間熱水中でレトルト処理を行った。実施例1～16及び比較例1～7では、レトルト処理後、パウチの表面付着水を拭き取り、温度20℃、湿度65%の恒温庫で1週間保管し、レトルト処理後のパウチ内の水の溶存酸素濃度を測定し、これをレトルト処理後の溶存酸素濃度とした。実施例17～37及び比較例8～20では、レトルト処理後、パウチの表面付着水を拭き取り、温度20℃、湿度65%の恒温庫で6か月間保管し、レトルト処理後のパウチ内の水の溶存酸素濃度を1か月保管後および6か月保管後の時点で測定し、これらをレトルト処理後の溶存酸素濃度とした。

[0101] （7）リサイクル性の評価

実施例1～16及び比較例1～7で作製されたパウチの裁断片40gを二軸混練機ミキサー（東洋精機製作所社製「ラボプラスミルR-60」）に投入し、窒素雰囲気下、230℃、100rpmで5分間溶融混練を行った。引き続き、溶融樹脂を取り出し、20℃の2枚の鉄板ではさみ、厚さ4mmの円形の平板を作製した。平板の樹脂色（b値）を、ASTM-D2244（color scale system 2）に準拠して、日本電色工業株式会社製測色色差計「ZE-2000」を用いて測定した。b値が小さいものほど、着色が少なく透明性が高くリサイクル性に優れていると判断した。

[0102] （8）アルカリ水溶液処理によるリサイクル性の評価

実施例17～37及び比較例8～20で用いられた多層フィルムを1cm角に裁断し、1mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液100mLの入った200mL容量の三角フラスコ中に裁断したフィルム片5枚およびマグネチックスターラーチップを加え、還流管を取り付けて、80℃で加熱攪拌を行った。10分おきにフラスコ中のフィルム片を取り出し、水洗し、水をふき取ったのちに紫外可視分光光度計（島津製作所社製「UV-2540」）にて波長600nmにおける光線透過率を測定し、光線透過率が60%以上とな

るまでの時間を計測して、以下の基準で評価した。フィルム片が剥離する場合は、水をふき取った複数枚のフィルム片を重ねて測定を行った。フィルム片の光線透過率が60%以上になるまでの時間が短いほど、アルカリ水溶液処理によるリサイクル性が良好であると判断した。

A: 10分未満

B: 10分以上30分未満

C: 30分以上（金属光沢あり）

[0103] (9) リサイクル後の樹脂色の評価

実施例17～37及び比較例8～20で作製された層(A)、層(B)、層(D)および層(C)をこの順に有する多層フィルムを1cm角に裁断し、1mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液1Lの入った2L容量の三角フラスコ中に裁断したフィルム片50gおよびマグネチックスターラーチップを加え、還流管を取り付けて、80℃で1時間加熱攪拌を行った。25℃に冷却後、フィルム片を目開き2mmの金属メッシュでろ過した。イオン交換水2Lでフィルム片を洗浄する操作を3回繰り返し、80℃の熱風乾燥機で12時間乾燥した。得られたフィルム片のうち40gを二軸混練機ミキサー（東洋精機製作所社製「ラボプラストミルR-60」）に投入し、窒素雰囲気下、230℃、100rpmで5分間熔融混練を行った。引き続き、熔融樹脂を取り出し、20℃の2枚の鉄板ではさみ、樹脂を厚さ4mmの円形の平板状に成形した。平板状の樹脂の色(b値)を、ASTM-D2244(color scale system 2)に準拠して、日本電色工業株式会社製測色色差計「ZE-2000」を用いて測定した。b値が小さいものほど、着色が少なくリサイクル性に優れていると判断した。

[0104] (10) リサイクル樹脂のフィッシュアイの評価

(9)で作製した平板状の樹脂を各辺2mmの立方体状に切り出し、切り出した樹脂5質量部をポリプロピレン樹脂PP-1（日本ポリプロ社製「ノバテックEG7FTB」、融点149℃、MFR（温度230℃、荷重2160g）1.3g/10分）95質量部とドライブレンドで混合し、二軸混

練押出機（スクリュ径 25 mm ϕ 、 $L/D=30$ 、株式会社東洋精機製作所製）でシリンダ温度 230℃、スクリュ回転数毎分 100 回転の条件で熔融混練した後、ダイスから 5℃の冷却水槽中にストランド状に押し出し、ストランドカッターでペレタイズすることでリサイクルペレットを得た。得られたリサイクルペレットを単層押出機（スクリュ径 20 mm ϕ 、 $L/D=20$ 、株式会社東洋精機製作所製）に投入し、シリンダ温度 230℃、スクリュ回転数毎分 40 回転で熔融混練し、ダイスから 50℃の冷却ロールにキャストすることにより、厚さ 20 μm のリサイクルフィルムを作製した。得られたリサイクルフィルムについて、欠点検出器と金属探知機にてサイズが 50 μm 以上のフィッシュアイ数および金属異物の有無を測定した。フィッシュアイ数は、0.1 m^2 ごとに計測し、4 段階で評価した。

A：フィッシュアイ 100 個未満、金属異物無し

B：フィッシュアイ 100 個以上 1000 個以下、金属異物無し

C：フィッシュアイ 1000 個以上、金属異物無し

D：金属異物を検出

[0105] (11) 蒸着層の厚みの測定

実施例 1～16 及び比較例 1～7 で用いられた蒸着層の厚みは、超高分解能電解放出形走査電子顕微鏡 SU8010（日立ハイテクノロジーズ社製）を用いて計測した。具体的には、各蒸着フィルムをアルゴン照射によるイオンポリッシングにより、フィルム断面の測定サンプルを得た後、加速電圧 1 kV、倍率 10 万倍、反射電子像（BSE）モード下で観察した。蒸着層の厚みを 100 nm 間隔で 10 か所計測し、それらの平均値を蒸着層の厚みとした。

[0106] 実施例 1

（共押出フィルムの作製）

層（B）には、EVOH-1（株式会社クラレ製「エバール」E171B、エチレン単位含有量 44 モル%、ケン化度 99.9 モル%、MFR（温度 190℃、荷重 2160 g）1 g/10 分、融点 165℃）のペレットを用

いた。層（C）には、ポリプロピレン樹脂PP-4（日本ポリプロ社製「ノバテックPP EA7AD」、融点159℃、プロピレン単位含有量が99.2質量%、エチレン単位含有量が0.8質量%）を用いた。接着性樹脂Tie-1として三井化学社製「アドマーQF500、融点161℃」を用いた。3種3層の多層押出機の各押出機にEVOH-1、Tie-1及びPP-4を投入し、押出温度210～230℃、ダイス温度230℃の条件で、ダイスから80℃の冷却ロールにPP-4が冷却ロールに接触するようにキャストすることにより、層構成がB（EVOH-1、20μm）／Tie-1（10μm）／C（PP-4、100μm）である、層（B）および層（C）を有する3種3層の共押出フィルムを作製した。

[0107]（多層フィルムの作製）

層（A）には、ポリメチルペンテンフィルム（リケンファブロ社製「フォーラップ」、厚さ10μm、WVTR=360g/m²・day、融点227℃、ポリメチルペンテンの含有量が99質量%以上、ポリメチルペンテン中の4-メチル-1-ペンテン単位含有量が80質量%以上）を用いた。該フィルムの片面にコロナ処理を行い、コロナ処理面に2液型ドライラミネート用接着剤Tie-2（三井化学社製「タケラックA520／タケネートA50」、酢酸エチル100質量部に対して、タケラックA520を60質量部、タケネートA50を10質量部の割合で混合したものを使用した、硬化後は非晶）を乾燥後の厚みが2μmになるようにバーコーターで塗布し、80℃のオーブンで3分間乾燥した。引き続き、ロール温度70℃の熱ラミネーターでポリメチルペンテンフィルムの接着剤Tie-2が塗布された面と、上記共押出フィルムの層（B）側の面とを貼り合わせ、層（A）、層（B）、および層（C）を有する多層フィルムを得た。当該多層フィルムの層構成を表1に示す。

[0108]（パウチの作製）

得られた多層フィルムを40℃の恒温槽で3日間保管し、接着剤を硬化させた。次いで、該多層フィルムを11cm角の正方形に2枚切り出し、層（

C) 同士が接するように重ね合わせ、多層フィルムの3方それぞれを160℃に加熱した熱板式シーラーで3秒間0.5cm幅でヒートシールして、多層フィルムの袋(パウチ)を10個作製し、上記(5)～(7)の評価を行った。

[0109] 上記(1)～(3)、(5)～(7)の評価結果を表1に示す。

[0110] 実施例2

(共押出フィルムの作製)

4種4層の多層押出機の各押出機に、EVOH-1、EVOH-2(クラレ社製「エバール」L171B、エチレン単位含有量27mol%、ケン化度99.9mol%、MFR(温度190℃、荷重2160g)1g/10分、融点190℃)、接着性樹脂Tie-1及びポリプロピレン樹脂PP-4を投入し、押出温度210～230℃、ダイス温度230℃の条件で、ダイスから80℃の冷却ロールにPP-4が冷却ロールに接触するようにキャストすることにより、層構成がB1(EVOH-1、10μm)/B2(EVOH-2、10μm)/接着性樹脂(10μm)/C(PP-4、100μm)である、層(B1)、層(B2)および層(C)を有する4種4層の共押出フィルムを作製した。得られた共押出フィルムを3種3層の共押出フィルムの代わりに用いた以外は、実施例1と同様にして多層フィルムおよびパウチを作製し、各種評価を行った。結果を表1に示す。

[0111] 実施例3

(酸素吸収性の酸素バリア性樹脂EVOH-3の作製)

EVOH(クラレ社製「エバール」F101B、エチレン単位含有量32mol%、ケン化度99.9mol%、MFR(温度190℃、荷重2160g)1g/10分、融点183℃)92質量部に、ポリオクテニレン(エボニック社製「VESTENAMER8020」、融点54℃)8質量部、ステアリン酸コバルト0.2質量部、を混合し、二軸混練押出機(スクリュー径25mmφ、L/D=30、株式会社東洋精機製作所製)でシリンダ温度230℃、スクリュー回転数毎分100回転の条件で熔融混練した後、ダイス

から5℃の冷却水槽中にストランド状に押し出し、ストランドカッターでペレタイズすることにより酸素吸収性の酸素バリア性樹脂EVOH-3（MFR（温度190℃、荷重2160g）1g/10分）のペレットを得た。EVOH-3のペレットを、単層押出機（スクリー径20mmφ、L/D=20、株式会社東洋精機製作所製）に投入し、シリンダ温度210℃、スクリー回転数毎分40回転で熔融混練し、ダイスから50℃の冷却ロールにキャストすることにより、厚さ20μmのEVOH-3の単層フィルムを得た。EVOH-3の単層フィルム100mgをサンプルとして切り出し、内容積35.5mLの耐圧ガラス瓶の中に空気下で入れ、さらに水1mLの入ったサンプル瓶も同封し、ナフロン・ゴムパッキン付きのアルミキャップで密栓し、60℃、100%RHの条件下で7日間保管した。保管後の容器内の酸素濃度をパックマスター（飯島電子工業株式会社製）で測定し、容器内の酸素含有量変化から、EVOH-3の酸素吸収性を評価した。EVOH-3の酸素吸収量は、36cc/gであった。

[0112] 共押出フィルムの作製において、EVOH-2の代わりに前記EVOH-3を用いた以外は、実施例2と同様にして多層フィルムおよびパウチを作製し、各種評価を行った。結果を表1に示す。

[0113] 実施例4

（EPDMエラストマーの洗浄）

エチレン、プロピレン、および5-エチリデン-2-ノルボルネンを共重合して得られるEPDMエラストマー（ダウ・ケミカル社製「NORDEL IP4725P」、 $M_w=135,000$ 、MFR（温度190℃、荷重2160g）=0.45g/10分）100質量部およびアセトン200質量部を5Lのセパラブルフラスコに加えた。当該フラスコを50℃の水浴に浸漬し、10時間混合物の加熱攪拌を行った。アセトンを除去した後、40℃で1日間当該EPDMエラストマーの真空乾燥を行った。こうして、EPDMエラストマーに含まれる添加剤を抽出し除去した。

[0114] （酸素バリア性樹脂EVOH-4の作製）

EV OH（クラレ社製「エバール」F101B、エチレン単位含有量32モル%、ケン化度99.9モル%、MFR（温度190℃、荷重2160g）1g/10分、融点183℃）90質量部に、上記の通り洗浄したEPDM（エチレン-プロピレン-5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体、融点70℃）エラストマー10質量部、ステアリン酸コバルト0.2質量部、およびステアリン酸マグネシウム0.7質量部を混合し、二軸混練押出機（スクリー径25mmφ、L/D=30、株式会社東洋精機製作所製）でシリンダ温度230℃、スクリー回転数毎分100回転の条件で熔融混練した後、ダイスから5℃の冷却水槽中にストランド状に押し出し、ストランドカッターでペレタイズすることにより酸素吸収性の酸素バリア性樹脂EV OH-4のペレットを得た。実施例3と同様に、厚さ20μmのEV OH-4の単層フィルムを製膜し、酸素吸収量を評価した。EV OH-4の酸素吸収量は、20cc/gであった。

[0115]（多層フィルムの作製）

共押出フィルムの作製において、EV OH-2の代わりに、得られたEV OH-4のペレットを用いた以外は、実施例2と同様に多層フィルムおよびパウチを作製し、各種評価を行った。結果を表1に示す。

[0116] 実施例5

（ポリオレフィンフィルムの作製）

ポリメチルペンテン（三井化学社製「MX0020」、融点227℃、MFR（温度260℃、荷重5000g）21g/10分、4-メチル-1-ペンテン単位含有量が80質量%以上）のペレットを、単層押出機（スクリー径20mmφ、L/D=20、株式会社東洋精機製作所製）に投入し、シリンダ温度260℃、スクリー回転数毎分40回転で熔融混練し、ダイスから50℃の冷却ロールにキャストすることにより、厚さ100μmのポリメチルペンテンフィルムを得た。続けて、得られたポリメチルペンテンフィルムの片面にコロナ処理を行った。

[0117] 層（A）に、得られたポリメチルペンテンフィルムを用いた以外は、実施

例3と同様にして多層フィルムおよびパウチを作製し、各種評価を行った。結果を表1に示す。レトルト処理してから1週間後のパウチ内の水の溶存酸素濃度は、表1の通り、実施例3と同値になった。一方、レトルト処理してから3日後の溶存酸素濃度は、実施例3では1.5 ppmであったのに対し、本実施例5では1.9 ppmであった。このように、レトルト処理後の経過時間が短い場合では、層(A)の水蒸気透過度が高い実施例3の方がより低い溶存酸素濃度を示した。

[0118] 実施例6

(二軸延伸ポリメチルペンテンフィルムの作製)

実施例5で作製した厚さ100 μm のポリメチルペンテンフィルムを10 cm角の正方形に切り出し、二軸延伸機を用いて、以下の条件で縦方向に3倍、横方向に3倍の倍率で同時二軸延伸を行った。

予熱温度180℃

予熱時間1.5分

延伸速度1 m/分

熱固定温度180℃

熱固定時間1分

[0119] 続けて、得られた二軸延伸ポリメチルペンテンフィルム(厚み10 μm)の片面にコロナ処理を行った。

[0120] 層(A)に、得られた二軸延伸ポリメチルペンテンフィルムを用いた以外は、実施例3と同様にして多層フィルムおよびパウチを作製し、各種評価を行った。結果を表1に示す。

[0121] 実施例7

層(A)に、二軸延伸ポリプロピレンフィルム(フタムラ化学社製「PORO-FL2」、厚さ20 μm 、 $\text{WVTR}=21 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 、融点160℃、ポリプロピレンの含有量が75質量%以上、ポリプロピレン中のプロピレン単位含有量が98質量%以上)を用いた以外は、実施例3と同様にして多層フィルムおよびパウチを作製し、各種評価を行った。また、二軸延伸

ポリプロピレンフィルムを用いて上記（４）の測定を行った。結果を表１に示す。

[0122] 実施例 8

（ポリオレフィン樹脂の作製）

70質量部のランダムポリプロピレン樹脂PP-1（日本ポリプロ社製「ノバテックEG7FTB」、MFR（温度230℃、荷重2160g）1.3g/10分、エチレン単位含有量2.2質量%、プロピレン単位含有量97.8質量%、融点149℃）に、エチレン-プロピレン共重合体（三井化学社製「タフマーP-0375」、MFR（温度190℃、荷重2160g）=1.8g/10分、エチレン単位含有量70質量%、プロピレン単位含有量30質量%、密度0.859g/cm³、融点28℃）30質量部を混合し、二軸混練押出機（スクリー径25mmφ、L/D=30、株式会社東洋精機製作所製）でシリンダ温度230℃、スクリー回転数毎分100回転の条件で熔融混練した後、ダイスから5℃の冷却水槽中にストランド状に押し出し、ストランドカッターでペレタイズすることにより融点149℃のポリオレフィン樹脂のペレットを作製した。

[0123] （二軸延伸ポリオレフィンフィルムの作製）

得られたポリオレフィン樹脂のペレットを、単層押出機（スクリー径20mmφ、L/D=20、株式会社東洋精機製作所製）に投入し、シリンダ温度230℃、スクリー回転数毎分40回転で熔融混練し、ダイスから80℃の冷却ロールにキャストすることにより、厚さ100μmのフィルムを得た。得られたフィルムを10cm角の正方形に切り出し、二軸延伸機を用いて、以下の条件で縦方向に3.5倍、横方向に3.5倍の倍率で同時二軸延伸を行い、厚み8μmの二軸延伸ポリプロピレンフィルムを得た。

予熱温度140℃

予熱時間1.5分

延伸速度1m/分

熱固定温度140℃

熱固定時間 1 分

[0124] 続けて、得られた二軸延伸ポリプロピレンフィルム（厚み $8\ \mu\text{m}$ ）の片面にコロナ処理を行った。

[0125] 層（A）に、得られた二軸延伸ポリプロピレンフィルム（厚さ $8\ \mu\text{m}$ 、 $\text{WVTR} = 63\ \text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 、融点 149°C ）を用いた以外は、実施例 7 と同様にして多層フィルムおよびパウチを作製し、各種評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0126] 実施例 9

（無延伸ポリオレフィンフィルムの作製）

層（A）に、無延伸ポリプロピレンフィルム（三井化学東セロ社製「GLC」、厚さ $18\ \mu\text{m}$ 、 $\text{WVTR} = 30\ \text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 、融点 163°C 、ポリプロピレンの含有量が 80 質量%以上、ポリプロピレン中のプロピレン単位含有量が 98 質量%以上）を用いた以外は、実施例 7 と同様にして多層フィルムおよびパウチを作製し、各種評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0127] 実施例 10

（無延伸ポリオレフィンフィルムの作製）

ランダムポリプロピレン樹脂 PP-1 のペレットを、単層押出機（スクリー径 $20\ \text{mm}\ \phi$ 、 $L/D = 20$ 、株式会社東洋精機製作所製）に投入し、シリンダ温度 230°C 、スクリー回転数毎分 10 回転で熔融混練し、ダイスから 80°C の冷却ロールにキャストすることにより、厚さ $10\ \mu\text{m}$ の無延伸ポリプロピレンフィルムを得た。

[0128] 層（A）に、得られた無延伸ポリプロピレンフィルム（厚さ $10\ \mu\text{m}$ 、 $\text{WVTR} = 28\ \text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 、融点 149°C 、ポリプロピレンの含有量が 100 質量%、ポリプロピレン中のプロピレン単位含有量がプロピレン単位含有量 97.8 質量%、エチレン単位含有量が 2.2 質量%）を用いた以外は、実施例 7 と同様にして多層フィルムおよびパウチを作製し、各種評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0129] 実施例 11

(多孔性ポリオレフィンフィルムの作製)

二軸延伸ポリプロピレンフィルム（東洋紡社製「パイレンフィルム－OT P 2 1 6 1」、厚み $30\mu\text{m}$ 、片面コロナ処理済み、ポリプロピレン（ホモポリマー）の含有量が98質量%以上）に特開2017-226060号公報に記載の微多孔プラスチックフィルムの製造装置を用いて貫通孔を形成することにより、貫通孔を有する多孔性ポリプロピレンフィルム（厚さ $30\mu\text{m}$ ）を得た。光学実体顕微鏡で観察された貫通孔の孔径は $30\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ であり、フィルムの単位面積当たりの貫通孔の占める割合は10～15%であった。WVTRは、 $2900\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ であった。

[0130] 層（A）に、得られた多孔性ポリプロピレンフィルムを用いた以外は、実施例7と同様にして多層フィルムおよびパウチを作製し、各種評価を行った。結果を表1に示す。

[0131] 実施例12

(ポリオレフィン樹脂の作製)

ポリメチルペンテン（三井化学社製「MX0020」、融点 227°C 、MFR（温度 260°C 、荷重 5000g ） $21\text{g}/10\text{分}$ 、4-メチル-1-ペンテン単位含有量が95質量%以上）50質量部に、ポリメチルペンテン（三井化学社製「アブソートマーEP-1013」、4-メチル-1-ペンテン単位含有量が80質量%以上、MFR= $10\text{g}/10\text{分}$ （ 2.16kg 荷重、 230°C ）、融点 131°C ）50質量部を混合し、二軸混練押出機（スクリー径 $25\text{mm}\phi$ 、 $L/D=30$ 、株式会社東洋精機製作所製）でシリンダ温度 240°C 、スクリー回転数毎分100回転の条件で熔融混練した後、ダイスから 5°C の冷却水槽中にストランド状に押し出し、ストランドカッターでペレタイズすることにより融点 225°C のポリオレフィン樹脂PO-1のペレットを作製した。PO-1のペレットを単軸押出機を用いて $10\mu\text{m}$ の単層フィルムを製膜し、WVTRを測定したところ、 $80\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ であった。

[0132] (接着性樹脂の作製)

接着性樹脂（三井化学社製「アドマーQF500」）50質量部に、 α -オレフィン共重合体（三井化学社製「アブソートマーEP-1013」、MFR=10g/10分（2.16kg荷重、230℃）、融点131℃）50質量部を混合し、二軸混練押出機（スクリー径25mm ϕ 、L/D=30、株式会社東洋精機製作所製）でシリンダ温度230℃、スクリー回転数毎分100回転の条件で熔融混練した後、ダイスから5℃の冷却水槽中にストランド状に押し出し、ストランドカッターでペレタイズすることにより接着性樹脂Tie-3のペレットを作製した。

[0133] （共押出フィルムの作製）

6種6層の多層押出機の各押出機に、ポリオレフィン樹脂PO-1、接着性樹脂Tie-3、EVOH-1、EVOH-3、接着性樹脂Tie-1、ポリプロピレン樹脂PP-4を投入し、押出温度210～235℃、ダイス温度235℃の条件で、ダイスから80℃の冷却ロールにPP-4が冷却ロールに接触するようにキャストすることにより、層（A）、層（B）、および層（C）を有する6種6層の共押出フィルムを作製した。当該共押出フィルムの層構成を表2に示す。得られた共押出フィルムを用いた以外は、実施例1と同様にして共押出フィルムの袋を作製し、各種評価を行った。結果を表2に示す。

[0134] 実施例13

（二軸延伸ポリプロピレンフィルムの作製）

ランダムポリプロピレン樹脂PP-1のペレットを単軸押出機（スクリー径20mm ϕ 、L/D=20、株式会社東洋精機製作所製）に投入し、シリンダ温度230℃、スクリー回転数毎分40回転で熔融混練し、ダイスから80℃の冷却ロールにキャストすることにより、厚さ60 μ mのフィルムを得た。得られたフィルムを10cm角の正方形に切り出し、二軸延伸機を用いて、以下の条件で縦方向に2.5倍、横方向に2.5倍の倍率で同時二軸延伸を行った。

予熱温度140℃

予熱時間 1.5 分

延伸速度 1 m/分

熱固定温度 140℃

熱固定時間 1 分

[0135] 得られた二軸延伸ポリプロピレンフィルム（厚み 10 μm ）の WVTR は 32 g/m²・day であった。

[0136] （ポリオレフィン樹脂 PP-2 の作製）

70 質量部のランダムポリプロピレン樹脂 PP-1 に、プロピレン系エラストマー（エチレン-プロピレン共重合体、エクソンモービル社製「Vistamaxx 6102」、MFR（温度 230℃、荷重 2160 g）= 3 g/10 分、エチレン単位含有量 16 質量%、プロピレン単位含有量 84 質量%、密度 0.862 g/cm³、融点 48℃）30 質量部を混合し、二軸混練押出機（スクリー径 25 mm ϕ 、L/D = 30、株式会社東洋精機製作所製）でシリンダ温度 230℃、スクリー回転数毎分 100 回転の条件で熔融混練した後、ダイスから 5℃の冷却水槽中にストランド状に押し出し、ストランドカッターでペレタイズすることにより融点 149℃のポリオレフィン樹脂 PP-2 のペレットを作製した。

[0137] （共押出シートの作製）

4 種 5 層の多層押出機の各押出機に、ランダムポリプロピレン樹脂 PP-1、接着性樹脂 Tie-1、EVOH-1、接着性樹脂 Tie-1、ポリオレフィン樹脂 PP-2 を投入し、押出温度 210～235℃、ダイス温度 235℃の条件で、ダイスから 80℃の冷却ロールにポリプロピレン樹脂 PP-2 が冷却ロールに接触するようにキャストすることにより、層構成が PP-1（60 μm ）/Tie-1（30 μm ）/EVOH-1（120 μm ）/Tie-1（60 μm ）/PP-2（600 μm ）で構成される層（A）、層（B）、および層（C）を有する 4 種 5 層の共押出シートを作製した。

[0138] （共延伸フィルムの作製）

得られた共押出シート（870 μm ）を 10 cm 角の正方形に切り出し、

二軸延伸機を用いて、以下の条件で縦方向に2.5倍、横方向に2.5倍の倍率で同時二軸延伸を行い、共延伸フィルムを作製した。得られた共延伸フィルムの層構成は表2に記載の通りであった。

予熱温度 140℃

予熱時間 1.5分

延伸速度 0.1m/分

熱固定温度 140℃

熱固定時間 1分

[0139] (パウチの作製)

得られた共延伸フィルムを11cm角の大きさに2枚切り出し、層(C)同士が接するように重ね合わせ、共延伸押出フィルムの3方それぞれを140℃に加熱した熱板式シーラーで3秒間0.5cm幅でヒートシールし、多層フィルムの袋を10個作製し、上記(5)～(7)の評価を行った。上記(1)～(7)の評価結果を表2に示す。

[0140] 実施例14

(共延伸フィルムの作製)

5種6層の多層押出機の各押出機に、ランダムポリプロピレン樹脂PP-1、接着性樹脂Tie-1、EVOH-1、EVOH-3、接着性樹脂Tie-1、ポリオレフィン樹脂PP-2を投入し、押出温度210～235℃、ダイス温度235℃の条件で、ダイスから80℃の冷却ロールにポリプロピレン樹脂が冷却ロールに接触するようにキャストすることにより、層構成がPP-1(60μm)/Tie-1(30μm)/EVOH-1(60μm)/EVOH-3(60μm)/Tie-1(60μm)/PP-2(600μm)である層(A)、層(B)、および層(C)を有する5種6層の共押出シートを作製した。得られた共押出シートを用いた以外は、実施例13と同様にして共延伸フィルムおよびパウチを作製した。得られた共延伸フィルムの層構成および上記(1)～(7)の評価の結果を表2に示す。

[0141] 実施例15

(ポリオレフィン樹脂 P P - 3 の作製)

90 質量部のランダムポリプロピレン樹脂 P P - 1 に、プロピレン系エラストマー（エチレン-プロピレン共重合体、エクソンモービル社製「V i s t a m a x x 6 1 0 2」、MFR（温度 230℃、荷重 2160 g）= 3 g / 10 分、エチレン単位含有量 16 質量%、プロピレン単位含有量 84 質量%、密度 0.862 g / c m³、融点 48℃）10 質量部を混合した以外は実施例 13 と同様にして、融点 149℃のポリオレフィン樹脂 P P - 3 のペレットを作製した。

[0142] P P - 3 のペレットを単軸押出機（スクリー径 20 mm φ、L / D = 20、株式会社東洋精機製作所製）に投入し、シリンダ温度 230℃、スクリー回転数毎分 40 回転で熔融混練し、ダイスから 80℃の冷却ロールにキャストすることにより、厚さ 60 μ m のフィルムを得た。得られたフィルムを 10 c m 角の正方形に切り出し、二軸延伸機を用いて、以下の条件で縦方向に 2.5 倍、横方向に 2.5 倍の倍率で同時二軸延伸を行った。

予熱温度 140℃

予熱時間 1.5 分

延伸速度 1 m / 分

熱固定温度 140℃

熱固定時間 1 分

[0143] 得られた二軸延伸ポリプロピレンフィルム（厚み 10 μ m）の WVTR は 38 g / m² · d a y であった。

[0144] （共延伸フィルムの作製）

P P - 1 の代わりに P P - 3 のペレットを 1 台目の押出機に投入した以外は、実施例 14 と同様に共押出シート、共延伸フィルムおよびパウチを作製し、各種評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0145] 実施例 16

（酸素バリア性樹脂 E V O H - 5 の作製）

E V O H - 3 のペレット 85 質量部に、ナイロン 6（宇部興産社製、U B

E ナイロン 1013A、融点 223°C)を15質量部混合し、二軸混練押出機(スクリー径 $25\text{mm}\phi$ 、 $L/D=30$ 、株式会社東洋精機製作所製)でシリンダ温度 230°C 、スクリー回転数毎分100回転の条件で熔融混練した後、ダイスから 5°C の冷却水槽中にストランド状に押し出し、ストランドカッターでペレタイズすることにより酸素吸収性の酸素バリア性樹脂EVOH-5のペレットを得た。実施例3と同様にして、厚さ $20\mu\text{m}$ のEVOH-5の単層フィルムを製膜し、酸素吸収量を評価した。EVOH-5の酸素吸収量は、 30cc/g であった。

[0146] (共延伸フィルムの作製)

EVOH-3の代わりにEVOH-5を用いた以外は、実施例15と同様に共押出シート、共延伸フィルムおよびパウチを作製し、各種評価を行った。結果を表2に示す。

[0147] 比較例1

層(A)に、二軸延伸ポリプロピレンフィルム(東洋紡社製「パイレンフィルム-OT P2161」、厚み $20\mu\text{m}$ 、片面コロナ処理済み、 $\text{WVTR}=5.6\text{g/m}^2\cdot\text{day}$ 、融点 164°C)を用いた以外は、実施例1と同様にして多層フィルムおよびパウチを作製し、各種評価を行った。結果を表2に示す。

[0148] 比較例2、3

層(A)に、比較例2では二軸延伸ポリプロピレンフィルム(東洋紡社製「パイレンフィルム-OT P2161」、厚み $20\mu\text{m}$ 、片面コロナ処理、 $\text{WVTR}=5.6\text{g/m}^2\cdot\text{day}$ 、融点 164°C)を用い、比較例3では二軸延伸ナイロンフィルム(ユニチカ社製「エンブレムONBC」、厚み $15\mu\text{m}$ 、両面コロナ処理済み、 $\text{WVTR}=200\text{g/m}^2\cdot\text{day}$ 、融点 220°C)を用いた。これらの点以外は、実施例3と同様にして多層フィルムおよびパウチを作製し、各種評価を行った。結果を表2に示す。

[0149] 比較例4

(ポリオレフィンフィルムの作製)

ポリメチルペンテンの代わりに直鎖状低密度ポリエチレンLLDPE（プライムポリマー社製「ウルトゼックス2022L」、融点120℃、MFR（温度190℃、荷重2160g）2g/10分）を用い、単層押出機のシリンダ温度を210℃に変更した以外は、実施例5と同様にして厚さ10μmのLLDPEの単層フィルムを得た。

[0150] 層（A）に、得られたLLDPEフィルム（厚み10μm、WVTR=50g/m²・day、融点120℃）を用いた以外は、実施例3と同様にして多層フィルムおよびパウチを作製し、各種評価を行った。結果を表2に示す。

[0151] 比較例5

（共延伸フィルムの作製）

共押出シートの作製において、得られる共延伸フィルムにおける層（A）の厚みが30μmとなるようにPP-1の厚みを変更した以外は、実施例13と同様に共押出シートを作製した。得られた共押出シートから共延伸フィルムおよびパウチを作製し、各種評価を行った。結果を表2に示す。

[0152] 比較例6

（酸素バリア性樹脂EVOH-6の作製）

EVOH-3のペレット50質量部に、ナイロン6（宇部興産社製、UBEナイロン 1013A）を50質量部混合した以外は実施例16と同様にして、酸素吸収性の酸素バリア性樹脂EVOH-6のペレットを得た。

[0153] （共延伸フィルムの作製）

EVOH-1の代わりにEVOH-6のペレットを3台目の押出機に投入した以外は、実施例16と同様に共押出シート、共延伸フィルムおよびパウチを作製し、各種評価を行った。結果を表2に示す。

[0154] 比較例7

（プロピレン系エラストマーフィルムの作製）

ポリメチルペンテンの代わりにプロピレン系エラストマー（エクソンモービル社製「Vistamaxx6102」、MFR（温度230℃、荷重2

160 g) = 3 g / 10 分、エチレン 16 質量%、プロピレン 84 質量%、密度 0.862 g / cm³、融点 48℃) を用い、単層押出機のシリンダ温度を 230℃に、冷却ロール温度を 10℃に変更した以外は、実施例 5 と同様にして厚さ 10 μm のプロピレン系エラストマーの単層フィルムを得た。

[0155] 層 (A) に、得られたプロピレン系エラストマーのフィルム (厚み 10 μm、WVTR = 60 g / m² · day、融点 48℃) を用いた以外は、実施例 3 と同様にして多層フィルムおよびパウチを作製し、各種評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0156]

[表1]

	層(A)					層(B)		層(C) 種類	層構成 (各層の厚み[μm])	ヒートシール性			混練後 のb値
	種類	WVTR [g/m ² ・day]	Tm [°C]	ΔH [J/g]	積分比 (Y/X)	密度 [g/cm ³]	層構成 (各層の厚み[μm])			水漏れ	形状 保持性	処理 前	処理後
実施例1	ポリメチルペン テンファイルム	360	227	13	—	0.834	EVOH-1 (20)	PP-4	A/Tie-2/B/Tie-1/C (10/2/20/10/100)	A	A	2.0	5.5
実施例2	ポリメチルペン テンファイルム	360	227	13	—	0.834	EVOH-1/EVOH-2 (10/10)	PP-4	A/Tie-2/B/Tie-1/C (10/2/20/10/100)	A	A	2.0	4.5
実施例3	ポリメチルペン テンファイルム	360	227	13	—	0.834	EVOH-1/EVOH-3 (10/10)	PP-4	A/Tie-2/B/Tie-1/C (10/2/20/10/100)	A	A	2.0	0.4
実施例4	ポリメチルペン テンファイルム	360	227	13	—	0.834	EVOH-1/EVOH-4 (10/10)	PP-4	A/Tie-2/B/Tie-1/C (10/2/20/10/100)	A	A	2.0	0.7
実施例5	ポリメチルペン テンファイルム	36	227	13	—	0.834	EVOH-1/EVOH-3 (10/10)	PP-4	A/Tie-2/B/Tie-1/C (100/2/20/10/100)	A	A	2.0	0.4
実施例6	二軸延伸ポリメチル ペンテンファイルム	330	227	13	—	0.835	EVOH-1/EVOH-3 (10/10)	PP-4	A/Tie-2/B/Tie-1/C (10/2/20/10/100)	A	A	2.0	0.5
実施例7	二軸延伸ポリ プロピレンファイルム	21	160	64	2.3	0.895	EVOH-1/EVOH-3 (10/10)	PP-4	A/Tie-2/B/Tie-1/C (20/2/20/10/100)	A	A	2.0	4.5
実施例8	二軸延伸ポリ プロピレンファイルム	63	149	40	4.8	0.888	EVOH-1/EVOH-3 (10/10)	PP-4	A/Tie-2/B/Tie-1/C (8/2/20/10/100)	A	A	2.0	0.8
実施例9	無延伸ポリ プロピレンファイルム	30	163	80	2.0	0.899	EVOH-1/EVOH-3 (10/10)	PP-4	A/Tie-2/B/Tie-1/C (18/2/20/10/100)	A	B	2.0	1.7
実施例10	無延伸ポリ プロピレンファイルム	28	149	59	1.5	0.899	EVOH-1/EVOH-3 (10/10)	PP-4	A/Tie-2/B/Tie-1/C (10/2/20/10/100)	A	B	2.0	1.8
実施例11	多孔性ポリ プロピレンファイルム	2900	164	83	1.0	0.908	EVOH-1/EVOH-3 (10/10)	PP-4	A/Tie-2/B/Tie-1/C (30/2/20/10/100)	A	A	2.0	0.8

Tie-1: 接着性樹脂 (アドマー-QF500)

Tie-2: 脂肪族エステル系接着剤 (タケラックA520とタケネートA50)

EVOH-1: エバールE171B (エチレン単位含量44mol%)

EVOH-2: エバールL171B (エチレン単位含量27mol%)

EVOH-3: エバールF101B (エチレン単位含量32mol%)

EVOH-4: エバールF101B (エチレン単位含量32mol%)

PP-1: ポリプロピレン(EG7FTB)

PP-4: ポリプロピレン(ノバテックPP EA7AD)

92質量部、ポリオクテニレン(VESTENAMER8020)8質量部
90質量部、EPDM (NORDEL IP4725P)10質量部

[0157] [表2]

	層(A)					層(B)	層(C)	層構成 (各層の厚み[μm])	ヒートシール性		酸素濃度[ppm]	
	種類	WVTR [g/m ² ・day]	Tm [°C]	ΔH [J/g]	積分比 (Y/X)	密度 [g/cm ³]			水漏れ	形状 保持性	処理 前	処理後
実施例12	ポリメチルペンテン, アゾノートマー	80	225	6.0	-	0.836	EVOH-1/EVOH-3 (10/10)	A/Tie-3/B/Tie-1/C (10/5/20/10/100)	A	B	2.0	0.4
実施例13	PP-1	32	149	59	1.5	0.899	EVOH-1 (20)	A/Tie-1/B/Tie-1/C (10/5/20/10/100)	A	A	2.0	6.8
実施例14	PP-1	32	149	59	1.5	0.899	EVOH-1/EVOH-3 (10/10)	A/Tie-1/B/Tie-1/C (10/5/20/10/100)	A	A	2.0	2.2
実施例15	PP-3	38	149	53	2.4	0.895	EVOH-1/EVOH-3 (10/10)	A/Tie-1/B/Tie-1/C (10/5/20/10/100)	A	A	2.0	1.5
実施例16	PP-3	38	149	53	2.4	0.895	EVOH-1/EVOH-5 (10/10)	A/Tie-1/B/Tie-1/C (10/5/20/10/100)	A	A	2.0	1.4
比較例1	二軸延伸ポリ プロピレンフィルム	5.6	164	83	1.0	0.908	EVOH-1 (20)	A/Tie-2/B/Tie-1/C (20/2/20/10/100)	A	A	2.0	8.4
比較例2	二軸延伸ポリ プロピレンフィルム	5.6	164	83	1.0	0.908	EVOH-1/EVOH-3 (10/10)	A/Tie-2/B/Tie-1/C (20/2/20/10/100)	A	A	2.0	8.2
比較例3	二軸延伸ナイロン フィルム	200	220	50	-	1.15	EVOH-1/EVOH-3 (10/10)	A/Tie-2/B/Tie-1/C (15/2/20/10/100)	A	A	2.0	0.4
比較例4	直鎖状低密度ポリ エチレンフィルム	50	120	99	-	0.919	EVOH-1/EVOH-3 (10/10)	A/Tie-2/B/Tie-1/C (10/2/20/10/100)	B	B	パウチ作製 できず	4.5
比較例5	PP-1	11	149	59	1.5	0.902	EVOH-1 (20)	A/Tie-1/B/Tie-1/C (30/5/20/10/100)	A	A	2.0	8.2
比較例6	PP-3	38	149	53	2.4	0.895	EVOH-6 (20)	A/Tie-1/B/Tie-1/C (10/5/20/10/100)	A	A	2.0	1.8
比較例7	プロピレン系 エラストマー	60	48	15	3.1	0.862	EVOH-1/EVOH-3 (10/10)	A/Tie-2/B/Tie-1/C (10/2/20/10/100)	B	B	パウチ作製 できず	4.8

Tie-1: 接着性樹脂 (アドマー-QF500)

Tie-2: 脂肪族エステル系接着剤 (タケラックA520とタケネットA50)

Tie-3: 接着性樹脂 (アドマー-QF500 50質量部/アゾノートマー-EP-1013 50質量部)

EVOH-1: エバールE171B (エチレン単位含有量44mol%)

EVOH-3: エバールF101B (エチレン単位含有量32mol%) 92質量部、ポリオクテニレン(VESTENAMER8020) 8質量部

EVOH-5: EVOH-3 (エチレン単位含有量32mol%) 85質量部、Ny6(UBEナイロン1013A) 15質量部

EVOH-6: EVOH-3 (エチレン単位含有量32mol%) 50質量部、Ny6(UBEナイロン1013A) 50質量部

PP-1: ポリプロピレン(EG7FTB)

PP-2: ポリプロピレン(EG7FTB) 70質量部、プロピレン系エラストマー(Vistamaxx6102) 30質量部

PP-3: ポリプロピレン(EG7FTB) 90質量部、プロピレン系エラストマー(Vistamaxx6102) 10質量部

PP-4: ポリプロピレン(ノバテックPP EA7AD)

[0158] 包装材料の最外層として一般的に用いられる厚み20μm、WVTR=5

、 $6 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ の二軸延伸ポリプロピレンフィルムを用いた比較例1及び2の多層構造体は、レトルト処理後のガスバリア性が不十分であった。それに対して、厚みの薄い二軸延伸ポリプロピレンフィルム〔例えば、FOR（フタムラ化学社製、ラミネートグレード、厚さ $12 \mu\text{m}$ 、水蒸気透過度 $12.3 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ ）〕や、水蒸気透過性の高い特殊な二軸延伸ポリプロピレンフィルム〔例えば、OPP FILM-BF（Filmax社製、厚さ $15 \mu\text{m}$ 、 $\text{WVTR} = 15 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ ）、PORO-FF1（フタムラ化学社製、通気グレード、厚さ $30 \mu\text{m}$ 、水蒸気透過度 $16.0 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ ）〕よりもさらに水蒸気透過性の高いポリオレフィンフィルム（ WVTR が $20 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以上）を外層（層（A））に用いた実施例1～16の多層構造体は、レトルト処理後も高いガスバリア性を有していた。中でも、ポリメチルペンテンを用いた場合（実施例1～5及び12）、層（A）の水蒸気透過性が高く、レトルト処理後のガスバリア性が極めて高い上に、得られた多層構造体を溶融混練して得られた樹脂組成物は透明性が高かった。また、水蒸気透過性が極めて高い特殊な二軸延伸ポリプロピレンフィルム（厚さ $20 \mu\text{m}$ 、 $\text{WVTR} = 21 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ ）を層（A）に用いた実施例7の多層構造体は、レトルト処理後のガスバリア性が高かった。このように、水蒸気透過度が $10 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以上であり、かつ厚みが $20 \mu\text{m}$ 以上の二軸延伸ポリプロピレンフィルムは、フィルムのコシが強く、耐ピンホール性が良好であるため、層（A）として特に好適に用いられる。

[0159] 実施例17

（酸素バリアフィルムの作製）

EV OH-7（株式会社クラレ製「エバール」F101B、エチレン単位含有量32モル%、ケン化度99.9モル%、MFR（温度 190°C 、荷重 2160 g ） $1 \text{ g}/10 \text{ 分}$ ）のペレットを、単層押出機（スクリュ径 20 mm 、 $\text{L}/\text{D} = 20$ 、株式会社東洋精機製作所製）に投入し、シリンダ温度 210°C 、スクリュ回転数毎分40回転で溶融混練し、ダイスから 50°C の冷却ロールにキャストすることにより、厚み $20 \mu\text{m}$ のEV OH-7の単層

フィルムを得た。

[0160] (多層フィルムの作製)

層(A)には、ポリメチルペンテンフィルム(リケンファブロ社製「フォーラップ」、厚さ $10\mu\text{m}$ 、 $\text{WVTR}=360\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 、融点 227°C)を用いた。該フィルムの片面にコロナ処理を行い、コロナ処理面に2液型ドライラミネート用接着剤Tie-2を乾燥後の厚みが $2\mu\text{m}$ になるようにバーコーターで塗布し、 80°C のオーブンで3分間乾燥した。引き続き、ロール温度 70°C の熱ラミネーターでポリメチルペンテンフィルムの接着剤Tie-2が塗布された面に、前記酸素バリアフィルムEVOH-7を貼り合わせた。さらに、アルミ蒸着無延伸ポリプロピレンフィルム(三井化学東セロ社製「MLCPWS」、厚み $40\mu\text{m}$ 、 $\text{WVTR}=0.3\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 、融点 155°C)のアルミ蒸着面にTie-2を乾燥後の厚みが $2\mu\text{m}$ になるようにバーコーターで塗布し、 80°C のオーブンで3分間乾燥した。引き続き、ロール温度 70°C の熱ラミネーターで、Tie-2が塗布されたアルミ蒸着無延伸ポリプロピレンフィルムのTie-2が塗布された面に、ポリメチルペンテンフィルム/Tie-2/EVOH-7の多層フィルムのEVOH-7の面を貼り合わせ、層(A)、層(B)、層(D)および層(C)をこの順に有する多層フィルムを得た。当該多層フィルムの層構成を表3に示す。

[0161] (リファレンス用多層フィルムの作製)

二軸延伸ナイロンフィルム(ユニチカ社製「エンブレムONBC」、厚み $15\mu\text{m}$ 、両面コロナ処理済み、 $\text{WVTR}=200\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 、融点 220°C)の片面に、接着剤Tie-2を乾燥後の厚みが $2\mu\text{m}$ になるようにバーコーターで塗布し、 80°C のオーブンで3分間乾燥した。引き続き、ロール温度 70°C の熱ラミネーターで二軸延伸ナイロンフィルムの接着剤Tie-2が塗布された面に、酸素バリア性フィルム(クラレ製「KURARISTERC」、厚み $12\mu\text{m}$)の印刷面側を貼り合わせた。さらに、無延伸ポリプロピレンフィルム(三井東セロ社製「CPRXC-22」、厚み

50 μm 、片面コロナ処理済み)のコロナ処理面にT i e - 2を乾燥後の厚みが2 μm になるようにバーコーターで塗布し、80℃のオーブンで3分間乾燥した。引き続き、ロール温度70℃の熱ラミネーターで、T i e - 2が塗布された無延伸ポリプロピレンフィルムのT i e - 2が塗布された面に、クラリスタ C / T i e - 2 / 二軸延伸ナイロンフィルムからなる多層フィルムの二軸延伸ナイロン面を貼り合わせ、クラリスタ C / T i e - 2 / 二軸延伸ナイロンフィルム / T i e - 2 / 無延伸ポリプロピレンフィルムの構成である多層フィルムを得た。

[0162] (パウチの作製)

得られた層(A)、層(B)、層(D)および層(C)をこの順に有する多層フィルムおよびリファレンス用多層フィルムを40℃の恒温槽で3日間保管し、接着剤を硬化させた。次いで、前記2種類の多層フィルムを11cm角の正方形にそれぞれ1枚ずつ切り出した。層(A)、層(B)、層(D)および層(C)をこの順に有する多層フィルムの層(C)とリファレンス用多層フィルムの無延伸ポリプロピレンフィルムが接するように重ね合わせ、両多層フィルムの3方それぞれを160℃に加熱した熱板式シーラーで3秒間0.5cm幅でヒートシールして、多層フィルムの袋(パウチ)を10個作製し、各種評価を行った。結果を表3に示す。

[0163] 実施例18

多層フィルムの作製において、EVOH-7の代わりに実施例3と同様にして得られたEVOH-3を用いた以外は、実施例17と同様にして多層フィルムおよびパウチを作製し、各種評価を行った。結果を表3に示す。

[0164] 実施例19

多層フィルムの作製において、EVOH-7の代わりに実施例4と同様にして得られたEVOH-4を用いた以外は、実施例17と同様にして多層フィルムおよびパウチを作製し、各種評価を行った。結果を表3に示す。

[0165] 実施例20

[0166] 実施例6と同様にして得られた二軸延伸ポリメチルペンテンフィルム(厚

み $10\mu\text{m}$) の片面にコロナ処理を行った。

[0167] 層 (A) に、ポリメチルペンテンフィルム (リケンファブロ社製「フォーラップ」、厚さ $10\mu\text{m}$ 、 $\text{WVTR}=360\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 、融点 227°C) の代わりに、得られた二軸延伸ポリメチルペンテンフィルムを用いた以外は、実施例 18 と同様にして多層フィルムおよびパウチを作製し、各種評価を行った。結果を表 3 に示す。

[0168] 実施例 2 1

層 (A) に、二軸延伸ポリプロピレンフィルム (フタムラ化学社製「PORO-FL2」、厚さ $20\mu\text{m}$ 、 $\text{WVTR}=21\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 、融点 160°C 、ポリプロピレンの含有量が 75 質量%以上、ポリプロピレン中のプロピレン単位含有量が 98 質量%以上) を用いた以外は、実施例 18 と同様にして層 (A)、層 (B)、層 (D) および層 (C) をこの順に有する多層フィルムおよびパウチを作製し、各種評価を行った。結果を表 3 に示す。

[0169] 実施例 2 2

層 (A) に、二軸延伸ポリプロピレンフィルム (フタムラ化学社製「PORO-FF1」、厚さ $30\mu\text{m}$ 、 $\text{WVTR}=16\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 、融点 160°C 、ポリプロピレンの含有量が 75 質量%以上、ポリプロピレン中のプロピレン単位含有量が 98 質量%以上) を用いた以外は、実施例 18 と同様にして多層フィルムおよびパウチを作製し、各種評価を行った。結果を表 3 に示す。

[0170] 実施例 2 3

層 (A) に、二軸延伸ポリプロピレンフィルム (OPP FILM-BF (Filmamax 社製、厚さ $15\mu\text{m}$ 、 $\text{WVTR}=15\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$)、融点 160°C 、ポリプロピレンの含有量が 80 質量%以上、ポリプロピレン中のプロピレン単位含有量が 98 質量%以上) を用いた以外は、実施例 18 と同様にして多層フィルムおよびパウチを作製し、各種評価を行った。結果を表 3 に示す。

[0171] 実施例 2 4

層（Ａ）に、二軸延伸ポリプロピレンフィルム（フタムラ化学社製「F O R」、厚さ $12\mu\text{m}$ 、 $\text{WVTR}=12\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 、融点 163°C 、ポリプロピレンの含有量が $90\text{質量}\%$ 以上、ポリプロピレン中のプロピレン単位含有量が $98\text{質量}\%$ 以上）を用いた以外は、実施例１８と同様にして多層フィルムおよびパウチを作製し、各種評価を行った。結果を表３に示す。

[0172] 実施例２５

実施例８と同様にして得られた二軸延伸ポリプロピレンフィルム（厚み $8\mu\text{m}$ ）の片面にコロナ処理を行った。

[0173] 層（Ａ）に、得られた二軸延伸ポリプロピレンフィルム（厚さ $8\mu\text{m}$ 、 $\text{WVTR}=63\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 、融点 149°C ）を用いた以外は、実施例１８と同様にして多層フィルムおよびパウチを作製し、各種評価を行った。結果を表３に示す。

[0174] 実施例２６

（無延伸ポリオレフィンフィルムの作製）

層（Ａ）に、無延伸ポリプロピレンフィルム（三井化学東セロ社製「G L C」、厚さ $18\mu\text{m}$ 、 $\text{WVTR}=30\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 、融点 163°C 、ポリプロピレンの含有量が $80\text{質量}\%$ 以上、ポリプロピレン中のプロピレン単位含有量が $98\text{質量}\%$ 以上）を用いた以外は、実施例１８と同様にして多層フィルムおよびパウチを作製し、各種評価を行った。結果を表３に示す。

[0175] 実施例２７

層（Ａ）に、実施例１０と同様にして得られた無延伸ポリプロピレンフィルム（厚さ $10\mu\text{m}$ 、 $\text{WVTR}=28\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 、融点 149°C ）を用いた以外は、実施例１８と同様にして多層フィルムおよびパウチを作製し、各種評価を行った。結果を表３に示す。

[0176] 実施例２８

層（Ｄ）および層（Ｃ）として、アルミ蒸着二軸延伸ポリプロピレンフィルム（三井化学東セロ社製「M L H C - O P」、合計厚み $30\mu\text{m}$ 、アルミニウム蒸着層の厚み 50nm 、 $\text{WVTR}=0.3\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ ）を用い

た以外は、実施例 2 1 と同様にして多層フィルムおよびパウチを作製し、各種評価を行った。結果を表 3 に示す。

[0177] 実施例 2 9

(共押出フィルムの作製)

3 種 3 層の多層押出機の各押出機に、実施例 1 2 と同様にして得られたポリオレフィン樹脂 P O - 1 及び接着性樹脂 T i e - 3、並びに E V O H - 7 を投入し、押出温度 2 1 0 ~ 2 3 5 °C、ダイス温度 2 3 5 °C の条件で、ダイスから 8 0 °C の冷却ロールに E V O H - 7 が冷却ロールに接触するようにキャストすることにより、層 (A)、層 (B) を有する 3 種 3 層の共押出フィルムを作製した。得られた共押出フィルムをポリメチルペンテンフィルム / T i e - 2 / E V O H - 7 の多層フィルムの代わりに用いた以外は、実施例 1 7 と同様にして多層フィルムおよびパウチを作製し、各種評価を行った。各層の膜厚および評価結果を表 4 に示す。

[0178] 実施例 3 0

実施例 1 3 と同様にして得られた二軸延伸ポリプロピレンフィルム (厚み 1 0 μm) の W V T R は 3 2 g / m² · d a y であった。

[0179] (共押出シートの作製)

3 種 3 層の多層押出機の各押出機に、ポリプロピレン樹脂 P P - 1、接着性樹脂 T i e - 1、E V O H - 7 を投入し、押出温度 2 1 0 ~ 2 3 5 °C、ダイス温度 2 3 5 °C の条件で、ダイスから 8 0 °C の冷却ロールにポリプロピレン樹脂 P P - 1 が冷却ロールに接触するようにキャストすることにより、層構成が P P - 1 (6 0 μm) / T i e - 1 (3 0 μm) / E V O H - 7 (1 2 0 μm) で構成される層 (A) および層 (B) を有する 3 種 3 層の共押出シートを作製した。

[0180] (共延伸フィルムの作製)

得られた共押出シート (2 1 0 μm) を 1 0 c m 角の正方形に切り出し、二軸延伸機を用いて、以下の条件で縦方向に 2. 5 倍、横方向に 2. 5 倍の倍率で同時二軸延伸を行い、共延伸フィルムを作製した。得られた共延伸フ

ィルムの層構成は表4に記載の通りであった。

予熱温度 140℃

予熱時間 1.5分

延伸速度 0.1m/分

熱固定温度 140℃

熱固定時間 1分

[0181] (多層フィルムの作製)

得られた共延伸フィルムをポリメチルペンテンフィルム/Tie-2/EVOH-7の多層フィルムの代わりに用い、共延伸フィルムのEVOH-7側を、Tie-2が塗布されたアルミ蒸着無延伸ポリプロピレンフィルムのTie-2が塗布された面にラミネートした以外は、実施例17と同様にし、層(A)、層(B)、層(D)および層(C)をこの順に有する多層フィルムおよびパウチを作製し、各種評価を行った。各層の膜厚および評価結果を表4に示す。

[0182] 実施例31

層(B)に、EVOH-3を用いた以外は、実施例30と同様にし、多層フィルムおよびパウチを作製し、各種評価を行った。各層の膜厚および評価結果を表4に示す。

[0183] 実施例32

実施例15と同様にし得られた二軸延伸ポリプロピレンフィルム(厚み10μm)のWVTRは38g/m²・dayであった。

[0184] (多層フィルムの作製)

層(A)に、PP-3を用いた以外は、実施例31と同様にし、層(A)、層(B)、層(D)および層(C)をこの順に有する多層フィルムおよびパウチを作製し、各種評価を行った。各層の膜厚および評価結果を表4に示す。

[0185] 実施例33

(多層フィルムの作製)

層（Ｂ）に、実施例１６と同様にして得られたＥＶＯＨ－５を用いた以外は、実施例３２と同様にして、多層フィルムおよびパウチを作製し、各種評価を行った。各層の膜厚および評価結果を表４に示す。本実施例で得られたパウチは、実施例３１で作製されたパウチに比べて、上記の（６）でレトルト処理した後にパウチの表面に生じるシワが低減し、レトルト処理後も外観に優れていた。

[0186] 実施例３４

（アルミ蒸着ＥＶＯＨフィルムの作製）

二軸延伸ＥＶＯＨフィルム（株式会社クラレ社製「ＥＦ－ＸＬ」、エチレン単位含有量３２モル％、厚み１２μｍ、２０℃・湿度６５％下での酸素透過度０．４ｃｍ^３／ｍ^２・ｄａｙ・ａｔｍ、融点１８３℃）の片面に、公知の真空蒸着法により、厚み５０ｎｍのアルミ蒸着を実施した。

[0187] （多層フィルムの作製）

層（Ａ）に、二軸延伸ポリプロピレンフィルム（フタムラ化学社製「ＰＯＲＯ－ＦＬ２」、厚さ２０μｍ、ＷＶＴＲ＝２１ｇ／ｍ^２・ｄａｙ、融点１６０℃、ポリプロピレンの含有量が７５質量％以上、ポリプロピレン中のプロピレン単位含有量が９８質量％以上、両面コロナ処理）を用いた。該フィルムのコロナ処理面に、２液型ドライラミネート用接着剤Ｔｉｅ－２を乾燥後の厚みが２μｍになるようにバーコーターで塗布し、８０℃のオーブンで３分間乾燥した。引き続き、ロール温度７０℃の熱ラミネーターで該フィルムの接着剤Ｔｉｅ－２が塗布された面に、前記アルミ蒸着ＥＶＯＨフィルムのＥＶＯＨ面を貼り合わせた。さらに、（三井東セロ社製「ＣＰＲＸＣ－２２」、厚み５０μｍ、片面コロナ処理済み）のコロナ処理面にＴｉｅ－２を乾燥後の厚みが２μｍになるようにバーコーターで塗布し、８０℃のオーブンで３分間乾燥した。引き続き、ロール温度７０℃の熱ラミネーターで、Ｔｉｅ－２が塗布された無延伸ポリプロピレンフィルムのＴｉｅ－２が塗布された面に、二軸延伸ポリプロピレンフィルム／Ｔｉｅ－２／アルミ蒸着ＥＶＯＨの多層フィルムのアルミ蒸着面を貼り合わせ、層（Ａ）、層（Ｂ）、層

(D) および層 (C) をこの順に有する多層フィルムを得た。当該多層フィルムの層構成を表 4 に示す。

上記で得られた多層フィルムを用いた以外は、実施例 17 と同様にしてパウチを作製し、各種評価を行った。各層の膜厚および評価結果を表 4 に示す。

[0188] 実施例 35

(多層フィルムの作製)

層 (A) に、二軸延伸ポリプロピレンフィルム (フタムラ化学社製「FOR」、厚さ $12\ \mu\text{m}$ 、 $\text{WVTR} = 12\ \text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 、融点 163°C 、ポリプロピレンの含有量が 90 質量%以上、ポリプロピレン中のプロピレン単位含有量が 98 質量%以上) を用いた以外は、実施例 34 と同様にして、層 (A)、層 (B)、層 (D) および層 (C) をこの順に有する多層フィルムおよびパウチを作製し、各種評価を行った。各層の膜厚および評価結果を表 4 に示す。

[0189] 実施例 36

(アルミナ蒸着 EVOH フィルムの作製)

二軸延伸 EVOH フィルム (株式会社クラレ社製「EF-XL」、エチレン単位含有量 32 モル%、厚み $12\ \mu\text{m}$ 、 20°C ・湿度 65% 下での酸素透過度 $0.4\ \text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 、融点 183°C) の片面に、公知の真空蒸着法により、厚み $50\ \text{nm}$ のアルミナ蒸着を実施した。

[0190] (多層フィルムの作製)

層 (B) および層 (D) として、上記で得られたアルミナ蒸着 EVOH フィルムを用いた以外は、実施例 34 と同様にして、層 (A)、層 (B)、層 (D) および層 (C) をこの順に有する多層フィルムおよびパウチを作製し、各種評価を行った。各層の膜厚および評価結果を表 4 に示す。

[0191] 実施例 37

(シリカ蒸着 EVOH フィルムの作製)

二軸延伸 EVOH フィルム (株式会社クラレ社製「EF-XL」、エチレ

ン単位含有量32モル%、厚み12 μm 、20 $^{\circ}\text{C}$ ・湿度65%下での酸素透過度0.4 $\text{cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 、融点183 $^{\circ}\text{C}$)の片面に、公知の真空蒸着法により、厚み50nmのシリカ蒸着を実施した。

[0192] (多層フィルムの作製)

層(B)および層(D)として、上記で得られたシリカ蒸着EVOHフィルムを用いた以外は、実施例34と同様に、層(A)、層(B)、層(D)および層(C)をこの順に有する多層フィルムおよびパウチを作製し、各種評価を行った。各層の膜厚および評価結果を表4に示す。

[0193] 比較例8

層(A)に、二軸延伸ポリプロピレンフィルム(東洋紡社製「パイレンフィルム-OT P2161」、厚み20 μm 、片面コロナ処理済み、WVTR=5.6 $\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 、融点164 $^{\circ}\text{C}$)を用いた以外は、実施例17と同様に、多層フィルムおよびパウチを作製し、各種評価を行った。結果を表4に示す。

[0194] 比較例9、10、11

層(A)に、比較例9では二軸延伸ポリプロピレンフィルム(東洋紡社製「パイレンフィルム-OT P2161」、厚み20 μm 、片面コロナ処理済み、WVTR=5.6 $\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 、融点164 $^{\circ}\text{C}$)を用い、比較例10では二軸延伸ナイロンフィルム(ユニチカ社製「エンブレムONBC」、厚み15 μm 、両面コロナ処理済み、WVTR=200 $\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 、融点220 $^{\circ}\text{C}$)を用い、比較例11では直鎖状低密度ポリエチレンLLDPE(プライムポリマー社製「ウルトゼックス2022L」、厚み20 μm 、片面コロナ処理済み、WVTR=50 $\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 、融点120 $^{\circ}\text{C}$ 、MFR(温度190 $^{\circ}\text{C}$ 、荷重2160g)2g/10分))を用いた以外は、実施例18と同様に層(A)、層(B)、層(D)および層(C)をこの順に有する多層フィルムおよびパウチを作製し、各種評価を行った。結果を表4に示す。

[0195] 比較例12

(共延伸フィルムの作製)

共押出シートの作製において、得られる共延伸フィルムにおける層 (A) の厚みが $40\ \mu\text{m}$ となるように PP-1 の厚みを変更した以外は、実施例 30 と同様に共押出シートを作製した。得られた共押出シートから共延伸フィルム、多層フィルムおよびパウチを作製し、各種評価を行った。結果を表 4 に示す。

[0196] 比較例 13

[0197] (共延伸フィルムの作製)

EVOH-5 の代わりに、比較例 6 と同様にして得られた EVOH-6 のペレットを用いた以外は、実施例 33 と同様に共押出フィルム、共延伸フィルム、多層フィルムおよびパウチを作製し、各種評価を行った。結果を表 4 に示す。

[0198] 比較例 14

(プロピレン系エラストマーフィルムの作製)

ポリメチルペンテンの代わりにプロピレン系エラストマー (エクソンモービル社製「Vistamaxx 6102」、MFR (温度 230°C 、荷重 2160g) = $1.4\text{g}/10\text{分}$ 、エチレン 16 質量%、プロピレン 84 質量%、密度 $0.862\text{g}/\text{cm}^3$ 、融点 48°C) を用い、単層押出機のシリンダ温度を 230°C に、冷却ロール温度を 10°C に変更した以外は、実施例 20 と同様にして厚さ $10\ \mu\text{m}$ のプロピレン系エラストマーの単層フィルムを得た。

[0199] 層 (A) に、得られたプロピレン系エラストマーのフィルム (厚み $10\ \mu\text{m}$ 、WVTR = $60\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 、融点 48°C) を用いた以外は、実施例 18 と同様にして、多層フィルムおよびパウチを作製し、各種評価を行った。結果を表 4 に示す。

[0200] 比較例 15

(多層フィルムの作製)

層 (A) に、二軸延伸ポリプロピレンフィルム (東洋紡社製「パイレンフ

ィルムーOT P2161」、厚み $20\mu\text{m}$ 、片面コロナ処理、 $\text{WVTR}=5.6\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 、融点 164°C)を用いた以外は、実施例34と同様にして、層(A)、層(B)、層(D)および層(C)をこの順に有する多層フィルムおよびパウチを作製し、各種評価を行った。各層の膜厚および評価結果を表4に示す。

[0201] 比較例16

(アルミ箔含有無延伸ポリプロピレンフィルムの作製)

無延伸ポリプロピレンフィルム(三井東セロ社製「CP RXC-22」、厚み $50\mu\text{m}$ 、片面コロナ処理済み)のコロナ処理面にTie-2を乾燥後の厚みが $2\mu\text{m}$ になるようにバーコーターで塗布し、 80°C のオーブンで3分間乾燥した。引き続き、ロール温度 70°C の熱ラミネーターで、Tie-2が塗布された無延伸ポリプロピレンフィルムのTie-2が塗布された面に、アルミ箔(厚さ $12\mu\text{m}$)を貼り合わせ、アルミ箔含有無延伸ポリプロピレンフィルムを得た。

[0202] (多層フィルムの作製)

層(D)および層(C)として、上記で得られたアルミ箔含有無延伸ポリプロピレンフィルムを用いた以外は、実施例21と同様にして、層(A)、層(B)、アルミ箔層および層(C)をこの順に有する多層フィルムおよびパウチを作製し、各種評価を行った。各層の膜厚および評価結果を表4に示す。

[0203] 比較例17

(多層フィルムの作製)

層(A)に、二軸延伸ポリプロピレンフィルム(フタムラ化学社製「FORR」、厚み $30\mu\text{m}$ 、 $\text{WVTR}=4.8\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 、融点 163°C 、ポリプロピレンの含有量が90質量%以上、ポリプロピレン中のプロピレン単位含有量が98質量%以上)を用いた以外は、実施例35と同様にして、層(A)、層(B)、層(D)および層(C)をこの順に有する多層フィルムおよびパウチを作製し、各種評価を行った。各層の膜厚および評価結果を表

4 に示す。

[0204] 比較例 18

(多層フィルムの作製)

層 (A) に、二軸延伸ポリプロピレンフィルム (フタムラ化学社製「F O R」、厚み $20\ \mu\text{m}$ 、 $\text{WVTR} = 7.2\ \text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 、融点 163°C 、ポリプロピレンの含有量が 90 質量%以上、ポリプロピレン中のプロピレン単位含有量が 98 質量%以上) を用いた以外は、実施例 35 と同様にして、層 (A)、層 (B)、層 (D) および層 (C) をこの順に有する多層フィルムおよびパウチを作製し、各種評価を行った。各層の膜厚および評価結果を表 4 に示す。

[0205] 比較例 19

(アルミ蒸着 PET フィルムの作製)

二軸延伸 PET フィルム (東レ社製「ルミラー S-10」、厚み $12\ \mu\text{m}$ 、融点 253°C) のコロナ未処理面に、公知の真空蒸着法により、厚み $50\ \text{nm}$ のアルミ蒸着を実施した。得られたフィルムの WVTR は、 $0.7\ \text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ であった。

[0206] (多層フィルムの作製)

無延伸ポリプロピレンフィルム (三井東セロ社製「CP RXC-22」、厚み $50\ \mu\text{m}$ 、片面コロナ処理済み) のコロナ処理面に Tie-2 を乾燥後の厚みが $2\ \mu\text{m}$ になるようにバーコーターで塗布し、 80°C のオーブンで 3 分間乾燥した。引き続き、ロール温度 70°C の熱ラミネーターで、作製したアルミ蒸着 PET のコロナ処理面を貼り合わせた。層 (D) および層 (C) として、この PET 樹脂層を含む多層フィルムを用いた以外は、実施例 21 と同様にして、層 (A)、層 (B)、層 (D) および層 (C) をこの順に有する多層フィルムおよびパウチを作製し、各種評価を行った。各層の膜厚および評価結果を表 4 に示す。なお、上記 (10) におけるリサイクル樹脂のフィッシュアイの評価において、製膜したリサイクルフィルム中に大きさが $1\ \text{mm}$ を超える異物が目視で確認された。

[0207] 比較例 20

(多層フィルムの作製)

二軸延伸ポリプロピレンフィルム（フタムラ化学社製「PORO-FL2」、厚さ $20\mu\text{m}$ 、 $\text{WVTR}=21\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 、融点 160°C 、ポリプロピレンの含有量が75質量%以上、ポリプロピレン中のプロピレン単位含有量が98質量%以上）のコロナ処理面に2液型ドライラミネート用接着剤Tie-2を乾燥後の厚さが $2\mu\text{m}$ になるようにバーコーターで塗布し、 80°C のオーブンで3分間乾燥した。引き続き、ロール温度 70°C の熱ラミネーターで二軸延伸ポリプロピレンフィルムの接着剤Tie-2が塗布された面に、アルミ蒸着無延伸ポリプロピレンフィルム（三井化学東セロ社製「MLCP-WS」、厚さ $40\mu\text{m}$ 、 $\text{WVTR}=0.3\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ ）のアルミ蒸着面を貼り合わせ、層（A）、層（D）および層（C）をこの順に有する多層フィルムを得た。当該多層フィルムの層構成を表4に示す。得られた多層フィルムを用いたこと以外は、実施例17と同様にしてパウチを作製し、各種評価を行った。各層の膜厚および評価結果を表4に示す。

[0208]

[表3]

	層(A)										層(B)		層(D)		層(C)		層構成 (各層の厚み[μm])	ヒートシール性		酸素透過度[ppm]			アルカリ処理 による リサイクル性	混練後 のb値	フィッ シュアイ
	種類	WVTR [g/m ² ・day]	Tm [°C]	ΔH [J/g]	積分比 (V/X)	密度 [g/cm ³]	(各層の厚み[μm])		水漏れ	形状 保持性	処理前	1か月 保管後	6か月 保管後												
実施例17	ポリメチルベン テンフィルム	360	227	13	—	0.834	EVOH-7 (20)	VM-CPP (40)		A	A	2.0	3.0	5.1	A	A	A	3.5	A						
実施例18	ポリメチルベン テンフィルム	360	227	13	—	0.834	EVOH-3 (20)	VM-CPP (40)		A	A	2.0	0.9	0.4	A	A	A	5.9	B						
実施例19	ポリメチルベン テンフィルム	360	227	13	—	0.834	EVOH-4 (20)	VM-CPP (40)		A	A	2.0	1.2	0.4	A	A	A	4.8	B						
実施例20	二軸延伸ポリメチル ベンテンフィルム	330	227	13	—	0.835	EVOH-3 (20)	VM-CPP (40)		A	A	2.0	1.0	0.4	A	A	A	5.8	B						
実施例21	二軸延伸ポリ プロピレンフィルム	21	160	64	2.3	0.895	EVOH-3 (20)	VM-CPP (40)		A	A	2.0	1.5	1.0	A	A	A	6.5	B						
実施例22	二軸延伸ポリ プロピレンフィルム	16	160	60	2.6	0.894	EVOH-3 (20)	VM-CPP (40)		A	A	2.0	1.6	1.4	A	A	A	6.4	B						
実施例23	二軸延伸ポリ プロピレンフィルム	15	160	67	1.3	0.897	EVOH-3 (20)	VM-CPP (40)		A	A	2.0	1.6	1.5	A	A	A	6.8	B						
実施例24	二軸延伸ポリ プロピレンフィルム	12	163	75	1.4	0.903	EVOH-3 (20)	VM-CPP (40)		A	A	2.0	1.7	1.9	A	A	A	7.0	B						
実施例25	二軸延伸ポリ プロピレンフィルム	63	149	40	4.8	0.888	EVOH-3 (20)	VM-CPP (40)		A	A	2.0	1.1	0.7	A	A	A	7.2	B						
実施例26	無延伸ポリ プロピレンフィルム	30	163	80	2.0	0.899	EVOH-3 (20)	VM-CPP (40)		A	B	2.0	1.3	0.8	A	A	A	6.6	B						
実施例27	無延伸ポリ プロピレンフィルム	28	149	59	1.5	0.899	EVOH-3 (20)	VM-CPP (40)		A	B	2.0	1.4	0.9	A	A	A	6.6	B						
実施例28	二軸延伸ポリ プロピレンフィルム	21	160	64	2.3	0.895	EVOH-3 (20)	VM-OPP (30)		A	A	2.0	1.3	0.8	A	A	A	7.1	B						

Tie-1: 接着性樹脂 (アドマー-QF500)

Tie-2: 脂肪族エステル系接着剤 (タケラックA520とタケネートA50)

EVOH-7: エパールF101B (エチレン単位含有量32mol%)

EVOH-3: エパールF101B (エチレン単位含有量32mol%) 92質量部、ポリオクテニレン(VESTENAMER8020)8質量部

EVOH-4: エパールF101B (エチレン単位含有量32mol%) 90質量部、EPDM (NORDEL IP4725P)10質量部

PP-1: ポリプロピレン(EG7FTB)

PP-4: ポリプロピレン(ノバテックPP EA7AD)

VM-CPP: ML GP WS(膜厚40 μm, アルミ蒸着厚み50nm)

VM-OPP: ML HCOP(膜厚30 μm, アルミ蒸着厚み50nm)

[0209] [表4]

	種類	層(A)					層(B)			層(D)		層(G)	層構成 (各層の厚み[μm])	ヒートシール性		酸素濃度[ppm]			アルカリ処理 による リサイクル性	退縮後 の値	フィッ シュアイ
		WVTR [g・m ⁻² ・day]	Tm [°C]	ΔH [J/g]	積分比 (Y/X)	密度 [g/cm ³]	層(B)	層(D)	層(G)	水漏れ	形状 保持性			処理前	1か月 保管後	6か月 保管後					
実施例29	ポリメチルペンデン、 アブソートマー	80	225	6.0	—	0.836	EVOH-7 (20)	VM-CPP(40)				A/Tie-3/B/Tie-2/D・C (10/5/20/2/40)	A	A	2.0	3.6	5.6	A	3.7	B	
実施例30	PP-1	32	149	59	1.5	0.899	EVOH-7 (20)	VM-CPP(40)				A/Tie-1/B/Tie-2/D・C (10/5/20/2/40)	A	A	2.0	4.1	6.1	A	4.1	B	
実施例31	PP-1	32	149	59	1.5	0.899	EVOH-3 (20)	VM-CPP(40)				A/Tie-1/B/Tie-2/D・C (10/5/20/2/40)	A	A	2.0	1.3	0.8	A	6.5	B	
実施例32	PP-3	38	149	53	2.4	0.895	EVOH-3 (20)	VM-CPP(40)				A/Tie-1/B/Tie-2/D・C (10/5/20/2/40)	A	A	2.0	1.2	0.7	A	6.6	B	
実施例33	PP-3	38	149	53	2.4	0.895	EVOH-5 (20)	VM-CPP(40)				A/Tie-1/B/Tie-2/D・C (10/5/20/2/40)	A	A	2.0	1.1	0.6	A	7.0	B	
実施例34	二軸延伸ポリ プロピレンフィルム	21	160	64	2.3	0.895	アルミ蒸着EVOH(12)	CPP(50)				A/Tie-2/B・D/Tie-2/C (20/2/12/2/50)	A	A	2.0	3.8	5.8	B	3.9	A	
実施例35	二軸延伸ポリ プロピレンフィルム	12	163	75	1.4	0.903	アルミ蒸着EVOH(12)	CPP(50)				A/Tie-2/B・D/Tie-2/C (12/2/12/2/50)	A	A	2.0	4.0	6.0	B	4.3	A	
実施例36	二軸延伸ポリ プロピレンフィルム	21	160	64	2.3	0.895	アルミナ蒸着EVOH(12)	CPP(50)				A/Tie-2/B・D/Tie-2/C (20/2/12/2/50)	A	A	2.0	4.2	6.2	A	4.0	B	
実施例37	二軸延伸ポリ プロピレンフィルム	21	160	64	2.3	0.895	シリカ蒸着EVOH(12)	CPP(50)				A/Tie-2/B・D/Tie-2/C (20/2/12/2/50)	A	A	2.0	4.3	6.3	A	4.1	B	
比較例8	二軸延伸ポリ プロピレンフィルム	5.6	164	83	1.0	0.908	EVOH-7 (20)	VM-CPP(40)				A/Tie-2/B/Tie-2/D・C (20/2/20/2/40)	A	A	2.0	8.3	8.4	A	3.8	A	
比較例9	二軸延伸ポリ プロピレンフィルム	5.6	164	83	1.0	0.908	EVOH-3 (20)	VM-CPP(40)				A/Tie-2/B/Tie-2/D・C (20/2/20/2/40)	A	A	2.0	2.0	6.9	A	6.2	B	
比較例10	二軸延伸ナイロン フィルム	200	220	50	—	1.15	EVOH-3 (20)	VM-CPP(40)				A/Tie-2/B/Tie-2/D・C (15/2/20/2/40)	A	A	2.0	0.8	0.5	A	13.5	B	
比較例11	直鎖状低密度ポリ エチレンフィルム	50	120	99	—	0.919	EVOH-3 (20)	VM-CPP(40)				A/Tie-2/B/Tie-2/D・C (20/2/20/2/40)	B	B	パウチ作製できず			A	6.3	B	
比較例12	PP-1	8	149	59	1.5	0.902	EVOH-7 (20)	VM-CPP(40)				A/Tie-1/B/Tie-2/D・C (40/5/20/2/40)	A	A	2.0	8.3	8.4	A	3.9	B	
比較例13	PP-3	38	149	53	2.4	0.895	EVOH-6 (20)	VM-CPP(40)				A/Tie-1/B/Tie-2/D・C (10/5/20/2/40)	A	A	2.0	1.5	4.6	A	10.5	B	
比較例14	プロピレン系エラスト マー	60	48	15	3.1	0.862	EVOH-3 (20)	VM-CPP(40)				A/Tie-2/B/Tie-2/D・C (10/2/20/2/40)	B	B	パウチ作製できず			A	7.1	B	
比較例15	二軸延伸ポリ プロピレンフィルム	5.6	164	83	1.0	0.908	アルミ蒸着EVOH(12)	CPP(50)				A/Tie-2/B・D/Tie-2/C (20/2/12/2/50)	A	A	2.0	7.2	8.3	B	3.8	B	
比較例16	二軸延伸ポリ プロピレンフィルム	21	160	64	2.3	0.895	EVOH-3 (20)	アルミ箔(12)	CPP(50)			A/Tie-2/B/D/Tie-2/C (20/2/20/12/2/50)	A	A	2.0	0.6	0.3	C	7.2	D	
比較例17	二軸延伸ポリ プロピレンフィルム	4.8	163	75	1.4	0.903	アルミ蒸着EVOH(12)	CPP(50)				A/Tie-2/B・D/Tie-2/C (30/2/12/2/50)	A	A	2.0	8.4	8.4	B	3.7	A	
比較例18	二軸延伸ポリ プロピレンフィルム	7.2	163	75	1.4	0.903	アルミ蒸着EVOH(12)	CPP(50)				A/Tie-2/B・D/Tie-2/C (20/2/12/2/50)	A	A	2.0	6.2	7.8	B	3.8	A	
比較例19	二軸延伸ポリ プロピレンフィルム	21	160	64	2.3	0.895	EVOH-3 (20)	VM-PET(12)	CPP(50)			A/Tie-2/B/D/Tie-2/C (20/2/20/12/2/50)	A	A	2.0	1.4	0.9	B	6.5	C	
比較例20	二軸延伸ポリ プロピレンフィルム	21	160	64	2.3	0.895	なし	VM-CPP(40)				A/Tie-2/D・C (20/2/2/40)	A	A	2.0	8.3	8.4	A	2.5	A	

Tie-1:接着性樹脂(アドマー-QF500)、Tie-2:脂肪族エチレン系接着剤(タケラックA520とタケネットA50)、Tie-3:接着性樹脂(アドマー-QF500 50質量部/アブソートマー-EP-1013 50質量部)

EVOH-7:エハールF101B(エチレン単位含有量32mol%)、EVOH-3:エハールF101B(エチレン単位含有量32mol%)92質量部、ポリオクタニレン(VESTENAMER80208質量部)

EVOH-5:EVOH-3(エチレン単位含有量32mol%)85質量部、Ny6(UBEナイロン1013A)15質量部、EVOH-6:EVOH-3(エチレン単位含有量32mol%)50質量部、Ny6(UBEナイロン1013A)50質量部

PP-1:ポリプロピレン(EGFTB)、PP-2:ポリプロピレン系エラストマー(Vistamaxx6102)30質量部

PP-3:ポリプロピレン(EGFTB)90質量部、プロピレン系エラストマー(Vistamaxx6102)10質量部、PP-4:ポリプロピレン(ノバテックPP EA7AD)

VM-CPP:CP WS(膜厚40μm、アルミ蒸着厚み50nm)、VM-OPP:HCOF(膜厚30μm、アルミ蒸着厚み50nm)、CPP:RXG-22(膜厚50μm)、VM-PET:PET-C(膜厚12μm、アルミ蒸着厚み50nm)

[0210] 包装材料の最外層として一般的に用いられる厚さ $20\ \mu\text{m}$ 、 $\text{WVTR} = 5.6\ \text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ の二軸延伸ポリプロピレンフィルムを用いた比較例 8 及び 9 の多層構造体は、レトルト処理後のガスバリア性が不十分であった。それに対して、厚みの薄い二軸延伸ポリプロピレンフィルム（例えば、FOR（フタムラ化学社製、ラミネートグレード、厚さ $12\ \mu\text{m}$ 、水蒸気透過度 $12.3\ \text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ ）や、水蒸気透過性の高い特殊な二軸延伸ポリプロピレンフィルム〔例えば、OPP FILM-BF（Filmax社製、厚さ $15\ \mu\text{m}$ 、 $\text{WVTR} = 15\ \text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ ）、PORO-FF1（フタムラ化学社製、通気グレード、厚さ $30\ \mu\text{m}$ 、水蒸気透過度 $16.0\ \text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ ）〕よりもさらに水蒸気透過性の高いポリオレフィンフィルム（ WVTR が $10\ \text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以上）を外層（層（A））に用いた実施例 17～37 の多層構造体は、レトルト処理後も高いガスバリア性を有していた。中でも、ポリメチルペンテンを用いた場合（実施例 17～20 及び 29）、層（A）の水蒸気透過性が高く、レトルト処理後のガスバリア性が極めて高い上に、得られた多層構造体を溶融混練して得られた樹脂組成物は透明性が高かった。また、厚さ $20\ \mu\text{m}$ 、 $\text{WVTR} = 21\ \text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ であり、水蒸気透過性が極めて高い特殊な二軸延伸ポリプロピレンフィルムを層（A）に用いた実施例 21、34、36 及び 37 の多層構造体は、厚さ $20\ \mu\text{m}$ 、 $\text{WVTR} = 5.6\ \text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ （比較例 17、18、24）、厚さ $30\ \mu\text{m}$ 、 $\text{WVTR} = 4.8\ \text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ （比較例 26）、又は厚さ $20\ \mu\text{m}$ 、 $\text{WVTR} = 7.2\ \text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ （比較例 27）である一般的な二軸延伸ポリプロピレンフィルムを層（A）に用いた多層構造体に比べて、レトルト処理後のガスバリア性が高かった。このように、水蒸気透過度が $10\ \text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以上であり、かつ厚みが $20\ \mu\text{m}$ 以上の二軸延伸ポリプロピレンフィルムは、レトルト処理後のガスバリア性が高いことに加え、フィルムのコシが強く、耐ピンホール性が良好であるため、層（A）として特に好適に用いられる。

請求の範囲

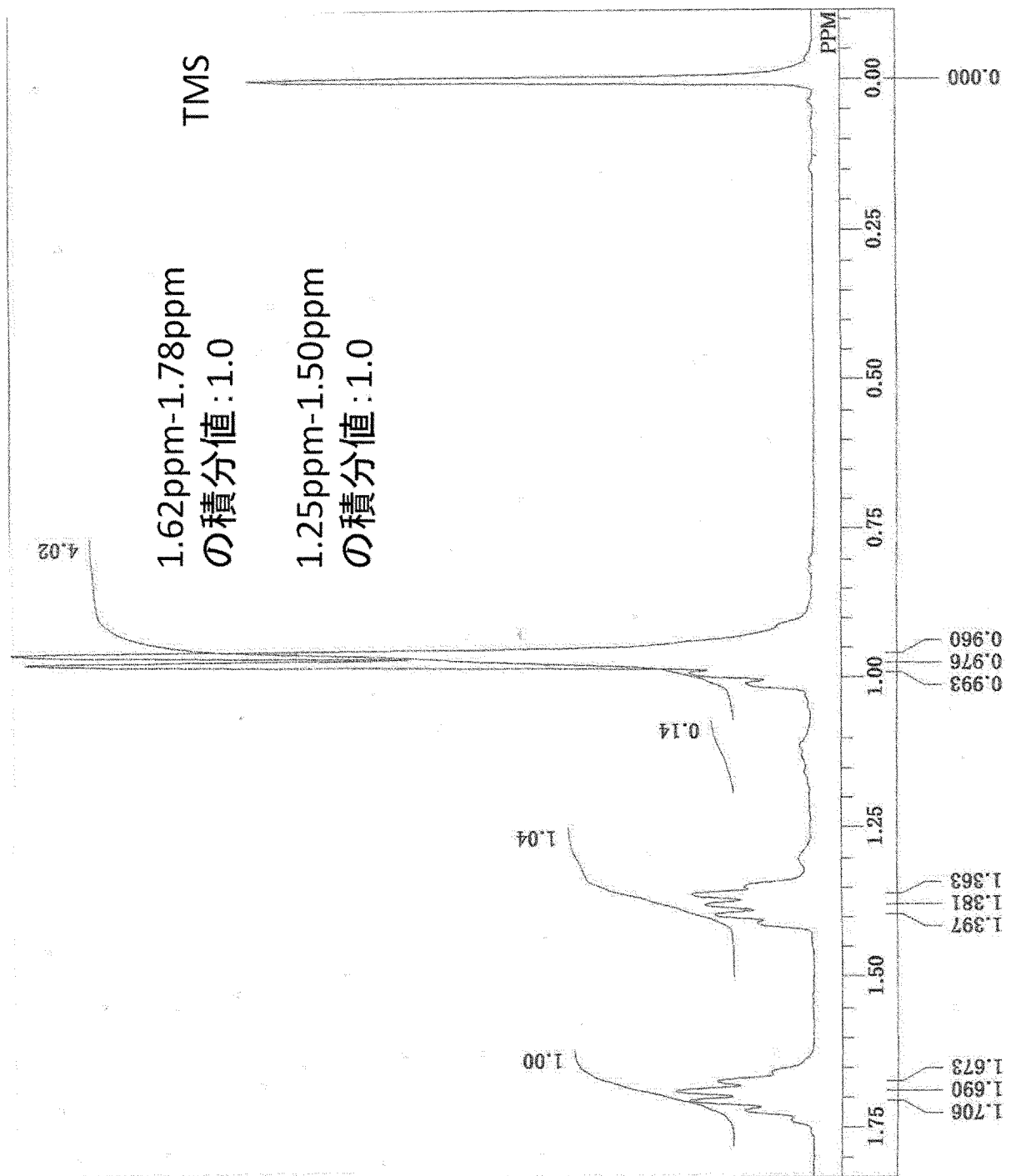
- [請求項1] ポリオレフィン樹脂組成物（a）からなる層（A）、酸素バリア層（B）及びシーラント層（C）がこの順で積層されてなる多層構造体であって、
- 樹脂組成物（a）が130℃以上の融点を有するポリオレフィンを主成分として含有し、
- 層（A）の40℃、湿度90％での水蒸気透過性が10g/m²・day以上であり、
- 層（A）の厚みが5～150μmであり、
- 層（B）がエチレンービニルアルコール共重合体を主成分として含有する、多層構造体。
- [請求項2] 層（B）と層（C）の間に、さらに水蒸気バリア層（D）を有し、層（D）がアルミニウム蒸着層又は無機酸化物からなる蒸着層であり、
- 全ての層に含まれる全樹脂成分が、その融点が240℃以下であるか、又は非晶である、請求項1に記載の多層構造体。
- [請求項3] 前記ポリオレフィンがポリメチルペンテン又はポリプロピレンである、請求項1または2に記載の多層構造体。
- [請求項4] 前記ポリオレフィンがポリメチルペンテンである、請求項1又は2に記載の多層構造体。
- [請求項5] 前記ポリオレフィンがポリプロピレンである、請求項1又は2に記載の多層構造体。
- [請求項6] ポリオレフィン樹脂組成物（a）が、さらにエチレンーα-オレフィン共重合体または水添スチレン系熱可塑性エラストマーを0.1～40質量％含有する、請求項3～5のいずれかに記載の多層構造体。
- [請求項7] 層（A）が少なくとも一方向に2～15倍に延伸されてなる、請求項1～6のいずれかに記載の多層構造体。
- [請求項8] 層（A）の密度が0.83～0.90g/cm³である、請求項1

～7のいずれかに記載の多層構造体。

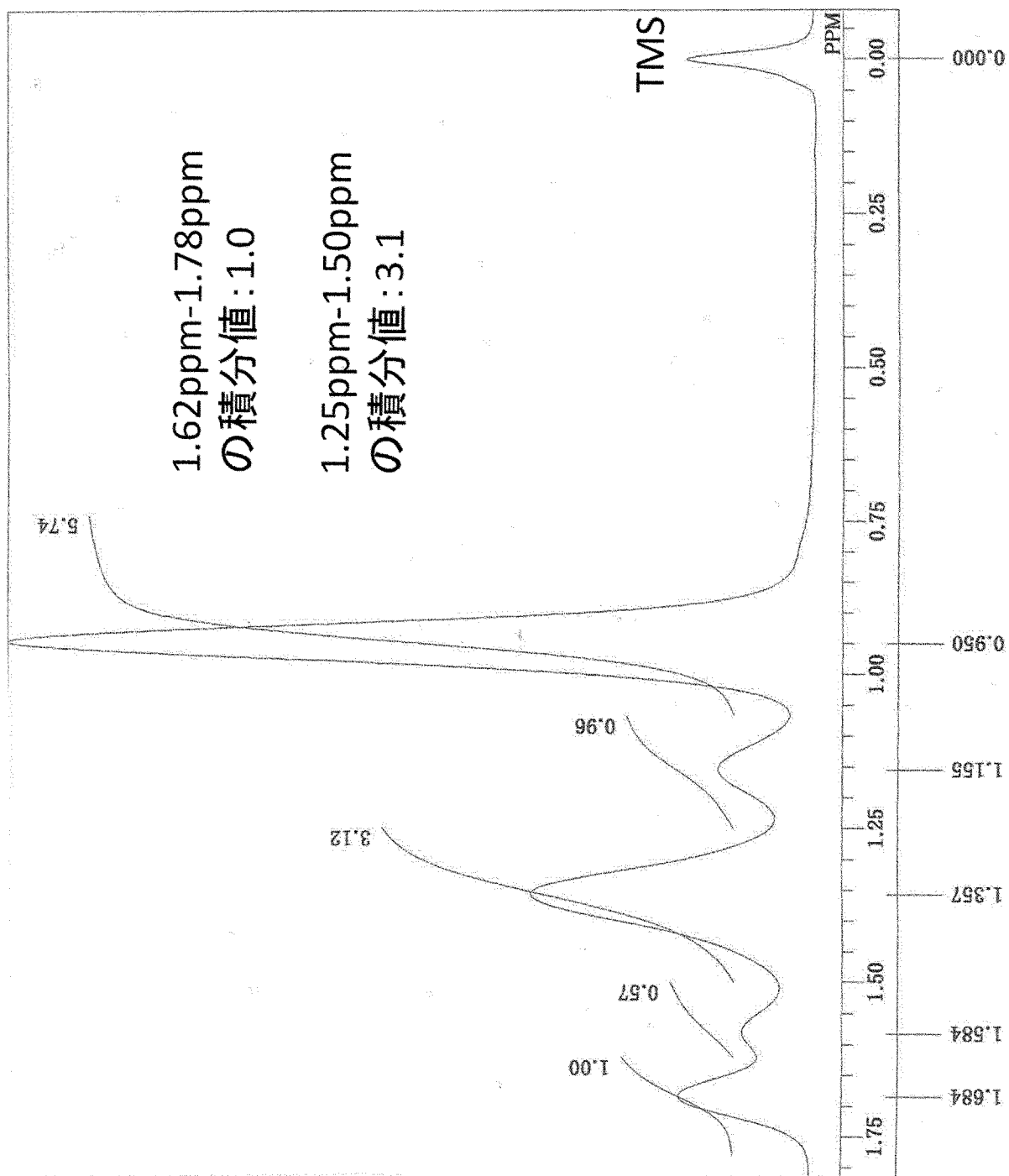
- [請求項9] 層（A）が多孔性である、請求項1～8のいずれかに記載の多層構造体。
- [請求項10] 前記エチレンービニルアルコール共重合体のエチレン単位含有量が20～60モル％である、請求項1～9のいずれかに記載の多層構造体。
- [請求項11] 層（B）がさらに酸素吸収性樹脂を含有する、請求項1～10のいずれかに記載の多層構造体。
- [請求項12] 前記酸素吸収性樹脂が炭素－炭素二重結合を含有し、かつ層（B）が遷移金属触媒を含有する、請求項11に記載の多層構造体。
- [請求項13] 前記酸素吸収性樹脂がポリオクテニレン又はエチレンー α -オレフィンー5-エチリデンー2-ノルボルネン共重合体である、請求項11又は12に記載の多層構造体。
- [請求項14] 層（B）が、層（B1）及び層（B2）を含み、層（B1）に含有されるエチレンービニルアルコール共重合体と層（B2）に含有されるエチレンービニルアルコール共重合体のエチレン単位含有量の差が3モル％以上である、請求項1～13のいずれかに記載の多層構造体。
- [請求項15] 層（B）がさらに脂肪族ポリアミドをエチレンービニルアルコール共重合体100質量部に対して25質量部以下含有する、請求項1～14のいずれかに記載の多層構造体。
- [請求項16] 層（C）がポリプロピレンを含有する、請求項1～15のいずれかに記載の多層構造体。
- [請求項17] 層（D）の厚みが10～1000nmである、請求項2～16のいずれかに記載の多層構造体。
- [請求項18] 合計厚みが10～200 μ mである、請求項1～17のいずれかに記載の多層構造体。
- [請求項19] 請求項1～18のいずれかに記載の多層構造体からなる包装容器。

- [請求項20] スタンドアップパウチである、請求項19に記載の包装容器。
- [請求項21] 水蒸気又は熱水による殺菌処理用である、請求項19又は20に記載の包装容器。
- [請求項22] 請求項21に記載の包装容器に内容物を充填してなる包装体。
- [請求項23] 請求項22に記載の包装体を70℃～140℃の水蒸気又は熱水で殺菌処理する方法。
- [請求項24] 請求項1～18のいずれかに記載の多層構造体を溶融混練する回収方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/033219

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B32B 5/18(2006.01)i; B32B 27/00(2006.01)i; B32B 27/28(2006.01)i; B32B 27/30(2006.01)i; B32B 27/32(2006.01)i; B65D 65/40(2006.01)i FI: B32B27/00 B; B32B27/28 102; B32B5/18; B32B27/30 B; B32B27/32 103; B65D65/40 D; B32B27/00 H; B32B27/32 Z According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																										
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B32B5/18; B32B27/00; B32B27/28; B32B27/30; B32B27/32; 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 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)																										
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2008-18976 A (INTER MEDIC CO., LTD.) 31 January 2008 (2008-01-31) claims, paragraphs [0004], [0011], [0028]-[0031], [0034], [0044], [0058]-[0073], tables 1-4</td> <td>1, 3, 5, 7-10, 16, 18, 19-24</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>2, 6, 11-15, 17</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WO 2020/145239 A1 (MITSUI CHEMICALS INC.) 16 July 2020 (2020-07-16) claims, paragraphs [0003], [0080]-[0091], [0114]-[0141]</td> <td>1, 3, 4, 7, 8, 10, 16, 18-24</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>2, 11-15, 17</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 7-156970 A (TOYO SEIKAN KAISHA LIMITED) 20 June 1995 (1995-06-20) claims, paragraphs [0018]-[0025], example 6</td> <td>1, 3, 4, 8, 18, 19, 22</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2017-185648 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 12 October 2017 (2017-10-12) claims</td> <td>2, 17</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2019-135094 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 15 August 2019 (2019-08-15) claims, fig. 4, 5</td> <td>2, 17</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	JP 2008-18976 A (INTER MEDIC CO., LTD.) 31 January 2008 (2008-01-31) claims, paragraphs [0004], [0011], [0028]-[0031], [0034], [0044], [0058]-[0073], tables 1-4	1, 3, 5, 7-10, 16, 18, 19-24	Y		2, 6, 11-15, 17	X	WO 2020/145239 A1 (MITSUI CHEMICALS INC.) 16 July 2020 (2020-07-16) claims, paragraphs [0003], [0080]-[0091], [0114]-[0141]	1, 3, 4, 7, 8, 10, 16, 18-24	Y		2, 11-15, 17	X	JP 7-156970 A (TOYO SEIKAN KAISHA LIMITED) 20 June 1995 (1995-06-20) claims, paragraphs [0018]-[0025], example 6	1, 3, 4, 8, 18, 19, 22	Y	JP 2017-185648 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 12 October 2017 (2017-10-12) claims	2, 17	Y	JP 2019-135094 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 15 August 2019 (2019-08-15) claims, fig. 4, 5	2, 17
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																								
X	JP 2008-18976 A (INTER MEDIC CO., LTD.) 31 January 2008 (2008-01-31) claims, paragraphs [0004], [0011], [0028]-[0031], [0034], [0044], [0058]-[0073], tables 1-4	1, 3, 5, 7-10, 16, 18, 19-24																								
Y		2, 6, 11-15, 17																								
X	WO 2020/145239 A1 (MITSUI CHEMICALS INC.) 16 July 2020 (2020-07-16) claims, paragraphs [0003], [0080]-[0091], [0114]-[0141]	1, 3, 4, 7, 8, 10, 16, 18-24																								
Y		2, 11-15, 17																								
X	JP 7-156970 A (TOYO SEIKAN KAISHA LIMITED) 20 June 1995 (1995-06-20) claims, paragraphs [0018]-[0025], example 6	1, 3, 4, 8, 18, 19, 22																								
Y	JP 2017-185648 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 12 October 2017 (2017-10-12) claims	2, 17																								
Y	JP 2019-135094 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 15 August 2019 (2019-08-15) claims, fig. 4, 5	2, 17																								
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ 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 05 November 2021		Date of mailing of the international search report 22 November 2021																								
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.																								

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/033219

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2017-105174 A (SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.) 15 June 2017 (2017-06-15) claims	6
Y	JP 2016-121335 A (NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.) 07 July 2016 (2016-07-07) paragraphs [0079], [0096]-[0098]	11-13, 15
Y	JP 2010-111098 A (MITSUBISHI PLASTICS INC.) 20 May 2010 (2010-05-20) claims	14
A	JP 2016-7754 A (NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.) 18 January 2016 (2016-01-18) entire text, all drawings	1-24
A	JP 2016-179648 A (ASAHI KASEI CORP.) 13 October 2016 (2016-10-13) entire text, all drawings	1-24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/033219

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2008-18976	A	31 January 2008	(Family: none)	
WO	2020/145239	A1	16 July 2020	(Family: none)	
JP	7-156970	A	20 June 1995	(Family: none)	
JP	2017-185648	A	12 October 2017	(Family: none)	
JP	2019-135094	A	15 August 2019	(Family: none)	
JP	2017-105174	A	15 June 2017	(Family: none)	
JP	2016-121335	A	07 July 2016	(Family: none)	
JP	2010-111098	A	20 May 2010	(Family: none)	
JP	2016-7754	A	18 January 2016	(Family: none)	
JP	2016-179648	A	13 October 2016	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 5/18(2006.01)i; B32B 27/00(2006.01)i; B32B 27/28(2006.01)i; B32B 27/30(2006.01)i; B32B 27/32(2006.01)i; B65D 65/40(2006.01)i FI: B32B27/00 B; B32B27/28 102; B32B5/18; B32B27/30 B; B32B27/32 103; B65D65/40 D; B32B27/00 H; B32B27/32 Z																										
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）） B32B5/18; B32B27/00; B32B27/28; B32B27/30; B32B27/32; 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2021年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2021年	日本国実用新案登録公報	1996-2021年	日本国登録実用新案公報	1994-2021年																
日本国実用新案公報	1922-1996年																									
日本国公開実用新案公報	1971-2021年																									
日本国実用新案登録公報	1996-2021年																									
日本国登録実用新案公報	1994-2021年																									
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2008-18976 A（インタメディック株式会社）31.01.2008（2008-01-31） 特許請求の範囲, [0004], [0011], [0028]-[0031], [0034], [0044], [0058]-[0073], 表1-4</td> <td>1, 3, 5, 7-10, 16, 18, 19-24</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>2, 6, 11-15, 17</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WO 2020/145239 A1（三井化学株式会社）16.07.2020（2020-07-16） 特許請求の範囲, [0003], [0080]-[0091], [0114]-[0141]</td> <td>1, 3, 4, 7, 8, 10, 16, 18-24</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>2, 11-15, 17</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 7-156970 A（東洋製罐株式会社）20.06.1995（1995-06-20） 特許請求の範囲, [0018]-[0025], 実施例6</td> <td>1, 3, 4, 8, 18, 19, 22</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2017-185648 A（凸版印刷株式会社）12.10.2017（2017-10-12） 特許請求の範囲</td> <td>2, 17</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2019-135094 A（凸版印刷株式会社）15.08.2019（2019-08-15） 特許請求の範囲, 図4-5</td> <td>2, 17</td> </tr> </tbody> </table>			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 2008-18976 A（インタメディック株式会社）31.01.2008（2008-01-31） 特許請求の範囲, [0004], [0011], [0028]-[0031], [0034], [0044], [0058]-[0073], 表1-4	1, 3, 5, 7-10, 16, 18, 19-24	Y		2, 6, 11-15, 17	X	WO 2020/145239 A1（三井化学株式会社）16.07.2020（2020-07-16） 特許請求の範囲, [0003], [0080]-[0091], [0114]-[0141]	1, 3, 4, 7, 8, 10, 16, 18-24	Y		2, 11-15, 17	X	JP 7-156970 A（東洋製罐株式会社）20.06.1995（1995-06-20） 特許請求の範囲, [0018]-[0025], 実施例6	1, 3, 4, 8, 18, 19, 22	Y	JP 2017-185648 A（凸版印刷株式会社）12.10.2017（2017-10-12） 特許請求の範囲	2, 17	Y	JP 2019-135094 A（凸版印刷株式会社）15.08.2019（2019-08-15） 特許請求の範囲, 図4-5	2, 17
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 2008-18976 A（インタメディック株式会社）31.01.2008（2008-01-31） 特許請求の範囲, [0004], [0011], [0028]-[0031], [0034], [0044], [0058]-[0073], 表1-4	1, 3, 5, 7-10, 16, 18, 19-24																								
Y		2, 6, 11-15, 17																								
X	WO 2020/145239 A1（三井化学株式会社）16.07.2020（2020-07-16） 特許請求の範囲, [0003], [0080]-[0091], [0114]-[0141]	1, 3, 4, 7, 8, 10, 16, 18-24																								
Y		2, 11-15, 17																								
X	JP 7-156970 A（東洋製罐株式会社）20.06.1995（1995-06-20） 特許請求の範囲, [0018]-[0025], 実施例6	1, 3, 4, 8, 18, 19, 22																								
Y	JP 2017-185648 A（凸版印刷株式会社）12.10.2017（2017-10-12） 特許請求の範囲	2, 17																								
Y	JP 2019-135094 A（凸版印刷株式会社）15.08.2019（2019-08-15） 特許請求の範囲, 図4-5	2, 17																								
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ 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 05. 11. 2021		国際調査報告の発送日 22. 11. 2021																								
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） 櫛引 明佳 4S 3231 電話番号 03-3581-1101 内線 3474																								

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
Y	JP 2017-105174 A (住友化学株式会社) 15.06.2017 (2017 - 06 - 15) 特許請求の範囲	6
Y	JP 2016-121335 A (日本合成化学工業株式会社) 07.07.2016 (2016 - 07 - 07) [0079], [0096]-[0098]	11-13, 15
Y	JP 2010-111098 A (三菱樹脂株式会社) 20.05.2010 (2010 - 05 - 20) 特許請求の範囲	14
A	JP 2016-7754 A (日本合成化学工業株式会社) 18.01.2016 (2016 - 01 - 18) 全文全図	1-24
A	JP 2016-179648 A (旭化成株式会社) 13.10.2016 (2016 - 10 - 13) 全文全図	1-24

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/JP2021/033219

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2008-18976	A	31.01.2008	(ファミリーなし)	
WO	2020/145239	A1	16.07.2020	(ファミリーなし)	
JP	7-156970	A	20.06.1995	(ファミリーなし)	
JP	2017-185648	A	12.10.2017	(ファミリーなし)	
JP	2019-135094	A	15.08.2019	(ファミリーなし)	
JP	2017-105174	A	15.06.2017	(ファミリーなし)	
JP	2016-121335	A	07.07.2016	(ファミリーなし)	
JP	2010-111098	A	20.05.2010	(ファミリーなし)	
JP	2016-7754	A	18.01.2016	(ファミリーなし)	
JP	2016-179648	A	13.10.2016	(ファミリーなし)	