



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102821953 B

(45) 授权公告日 2015.01.07

(21) 申请号 201180018017.4

(22) 申请日 2011.03.30

(30) 优先权数据

2010-081342 2010.03.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012.10.08

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2011/058032 2011.03.30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/125751 JA 2011.10.13

(73) 专利权人 可乐丽股份有限公司

地址 日本冈山县仓敷市酒津1 6 2 1 番地

(72) 发明人 五十岚武之 羽田泰彦 北村昌宏

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 孙秀武 孟慧岚

(51) Int. Cl.

B32B 27/28(2006.01)

B65D 65/40(2006.01)

B65D 77/00(2006.01)

C08L 31/04(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1341671 A, 2002.03.27,

WO 2009/041440 A1, 2009.04.02,

JP 特开平 6-328629 A, 1994.11.29,

JP 特开 2002-234979 A, 2002.08.23,

审查员 常喆

权利要求书2页 说明书20页

(54) 发明名称

多层结构体及其制造方法

(57) 摘要

本发明涉及一种多层结构体,其是具有树脂组合物(A)的层和乙烯含量20~65摩尔%、乙酸乙烯酯单元的皂化度96%以上的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物(B)的层,且在上述层的一侧或两侧配置有聚烯烃(C)的层的多层结构体;树脂组合物(A)含有:聚烯烃(D);乙烯含量20~65摩尔%、乙酸乙烯酯单元的皂化度96%以上的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物(E);以及乙烯含量68~98摩尔%、乙酸乙烯酯单元的皂化度20%以上的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物(F1)和/或乙烯含量68~98摩尔%的酸改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(F2),乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物(E)与乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物(F1)和酸改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(F2)的总量的质量比[E/(F1+F2)]为0.05~30,聚烯烃(D)的基质中分散有平均粒径0.1~1.8 μm 的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物(E),树脂组合物(A)的层的厚度为50~1000 μm ,且聚烯烃(C)的层的厚度为25~1000 μm 。由此,提供压热处理后的阻气性良好、并且外观美观的多层结构体。

1. 多层结构体,其是具有树脂组合物(A)的层和乙烯含量为20~65摩尔%、乙酸乙烯酯单元的皂化度为96%以上的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物(B)的层,且在这些层的一侧或两侧配置有聚烯烃(C)的层的多层结构体,其中,

树脂组合物(A)含有:聚烯烃(D);乙烯含量为20~65摩尔%、乙酸乙烯酯单元的皂化度为96%以上的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物(E);以及乙烯含量为68~98摩尔%、乙酸乙烯酯单元的皂化度为20%以上的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物(F1)或乙烯含量为68~98摩尔%的酸改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(F2),

乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物(E)、与乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物(F1)和酸改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(F2)的总量的质量比 $[E/(F1 + F2)]$ 为0.05~30,

在聚烯烃(D)的基质中分散有平均粒径为0.1~1.8 μm 的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物(E),

树脂组合物(A)的层的厚度为50~1000 μm ,且

聚烯烃(C)的层的厚度为25~1000 μm 。

2. 根据权利要求1所述的多层结构体,其具有树脂组合物(A)的层和乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物(B)的层,且夹着这些层而在两侧配置有聚烯烃(C)的层,

两侧的聚烯烃(C)的层的厚度均为25~1000 μm 。

3. 根据权利要求1或2所述的多层结构体,其中,树脂组合物(A)还含有未改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(G),未改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(G)与乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物(F1)和酸改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(F2)的总量的质量比 $[G/(F1 + F2)]$ 为0.1~15。

4. 根据权利要求1或2所述的多层结构体,其中,树脂组合物(A)含有2~20质量%的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物(E)。

5. 根据权利要求1或2所述的多层结构体,其中,夹着乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物(B)的层而在两侧配置有树脂组合物(A)的层,进而在这些全部层的一侧或两侧配置有聚烯烃(C)的层。

6. 根据权利要求5所述的多层结构体,其中,夹着乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物(B)的层而在两侧配置有树脂组合物(A)的层,进而夹着这些全部层而在两侧配置有聚烯烃(C)的层。

7. 根据权利要求1或2所述的多层结构体,其中,乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物(B)的层的厚度相对于多层结构体整体的厚度为6~12%。

8. 根据权利要求1或2所述的多层结构体,其中,多层结构体整体的厚度为200~10000 μm 。

9. 根据权利要求1或2所述的多层结构体,其中,聚烯烃(C)的熔点为120~220 $^{\circ}\text{C}$ 。

10. 根据权利要求1或2所述的多层结构体,其在120 $^{\circ}\text{C}$ 、0.15MPa下进行30分钟蒸煮处理后,经过24小时后的氧透过速度为0.1~6 $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{天} \cdot \text{大气压}$ 。

11. 权利要求1~10中任一项所述的多层结构体的制造方法,其特征在于,使用树脂组合物(A)、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物(B)和聚烯烃(C)并进行熔融成型,所述树脂组合物(A)是通过将具有聚烯烃(D)的层和乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物(E)的层的多层结构体的废料、与乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物(F1)或酸改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚

物 (F2) 进行熔融混炼而得到的物质。

12. 多层容器,其包含权利要求 1 ~ 10 中任一项所述的多层结构体。
13. 根据权利要求 12 记载的多层容器,其是蒸煮处理用。
14. 包装体,其是在权利要求 12 所述的多层容器中填充有内容物的包装体。
15. 根据权利要求 14 所述的包装体,其是经蒸煮处理了的包装体。

多层结构体及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及具有由聚烯烃形成的层和由乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物形成的层的多层结构体及其制造方法。

背景技术

[0002] 以往,包含由聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃形成的层与阻挡性优异的由乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物(以下,有时简称为EVOH)形成的层的多层结构体,发挥其阻挡性而广泛用于各种用途,特别是食品包装容器、药品容器等。这样的多层结构体可作为膜、片、杯、盘、瓶等各种成型品使用。此时,有时回收在得到上述各种成型品时产生的边角料、次品等,熔融成型而作为包含聚烯烃层和EVOH层的多层结构体的至少1层进行再使用。这样的回收技术在废弃物减少、经济性方面是有用的,被广泛采用。

[0003] 然而,再利用包含聚烯烃层和EVOH层的多层结构体的回收物时,由于熔融成型时的热劣化而发生凝胶化,或劣化物附着在挤出机内,难以进行长期的连续熔融成型。此外,由于这样的劣化物经常混入成型品中,因而有在所得的成型品中产生鱼眼,或产生相分离异物(积垢)这样的问题。此外,由于聚烯烃与EVOH的相容性差,因此也存在外观恶化这样的问题。在食品、药品包装容器中,往往需要对内容物进行灭菌、杀菌等处理。然而,由于EVOH在高温多湿条件下阻气性降低,因此要求即使经过蒸煮处理(レトルト处理)中的高温多湿状态后,阻气性也优异的多层结构体。

[0004] 作为解决这样的问题的对策,专利文献1中记载了将对乙烯-乙酸乙烯酯共聚物或其皂化物配合了脂肪酸金属盐和/或水滑石的树脂组合物配合在具有EVOH层的叠层体的回收物中的熔融成型方法。根据该方法,长期成型性变得良好,可以抑制积垢的发生。

[0005] 专利文献2中记载了,由聚烯烃;乙烯含有率为20~65摩尔%且乙酸乙烯酯成分的皂化度为96摩尔%以上的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物;选自碳原子数8~22的高级脂肪酸金属盐、乙二胺四乙酸金属盐和水滑石中的至少1种的化合物;以及乙烯含有率为68~98摩尔%且乙酸乙烯酯成分的皂化度为20%以上的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物构成的树脂组合物。该树脂组合物具有优异的相容性,使用该树脂组合物而得到的成型物的表面不会发生波纹,外观美丽。

[0006] 专利文献3中记载了,具有由在包含聚烯烃系树脂层和EVOH层的叠层体的回收物中配合了乙烯-乙酸乙烯酯共聚物和乙烯含量为70摩尔%以上的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物的树脂组合物形成的层的多层结构体。该多层结构体可抑制积垢、变色,外观优异。

[0007] 然而,专利文献1~3所记载的发明中,存在所得的成型物的蒸煮处理后的阻气性不充分,此外,有时引起外观不良这样的问题。

[0008] 此外,专利文献4中记载了,将EVOH层作为中间层,隔着粘接剂层,由含有聚烯烃系树脂、EVOH和苯乙烯系热塑性弹性体的树脂组合物的层、和最内外层的聚烯烃系树脂层构成的叠层体。该叠层体在蒸煮处理等高温多湿条件下阻气性良好。然而,由于苯乙烯系

弹性体的树脂的价格高,因此有时不符合经济性。

[0009] 此外,专利文献 5 中记载了,在作为阻气层的 EVOH 层的两侧配置有不饱和羧酸改性聚烯烃层,在其两侧配置有非晶性聚酰胺层,在其两侧配置有含有在 EVOH 层、丙烯系聚合物层、不饱和羧酸改性聚烯烃层和非晶性聚酰胺层中所用的树脂的树脂组合物层,进而在它们的两侧配置有丙烯系聚合物层的多层结构体。记载了该树脂组合物层可以通过将得到成型物时产生的废料再使用而形成,所得的多层结构体在蒸煮处理前后的高温多湿条件下阻气性良好。然而,由于层构成为 9 层,因此成型设备受限制。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献 1 :日本特开 2002 - 234971 号公报

[0013] 专利文献 2 :日本特开平 3 - 72542 号公报

[0014] 专利文献 3 :日本特开 2009 - 97010 号公报

[0015] 专利文献 4 :日本特开平 4 - 246533 号公报

[0016] 专利文献 5 :日本特开平 4 - 255349 号公报。

发明内容

[0017] 发明所要解决的课题

[0018] 本发明是为了解决上述课题而作出的,其目的在于提供具有含有聚烯烃和 EVOH 的树脂组合物层、聚烯烃层和 EVOH 层,蒸煮处理后的阻气性良好,并且外观美丽的多层结构体及其制造方法。

[0019] 用于解决课题的手段

[0020] 上述课题通过提供下述多层结构体而得到解决,所述多层结构体是具有树脂组合物 (A) 的层和乙烯含量为 20 ~ 65 摩尔 %、乙酸乙烯酯单元的皂化度为 96% 以上的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物 (B) 的层,在这些层的一侧或两侧配置有聚烯烃 (C) 的层的多层结构体,其中,

[0021] 树脂组合物 (A) 含有:聚烯烃 (D);乙烯含量为 20 ~ 65 摩尔 %、乙酸乙烯酯单元的皂化度为 96% 以上的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物 (E);以及乙烯含量为 68 ~ 98 摩尔 %、乙酸乙烯酯单元的皂化度为 20% 以上的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物 (F1) 和 / 或乙烯含量为 68 ~ 98 摩尔 % 的酸改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 (F2),

[0022] 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物 (E) 与乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物 (F1) 和酸改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 (F2) 的总量的质量比 $[E/(F1 + F2)]$ 为 0.05 ~ 30,

[0023] 在聚烯烃 (D) 的基质中分散有平均粒径为 0.1 ~ 1.8 μm 的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物 (E),

[0024] 树脂组合物 (A) 的层的厚度为 50 ~ 1000 μm , 并且

[0025] 聚烯烃 (C) 的层的厚度为 25 ~ 1000 μm 。

[0026] 此时,优选具有树脂组合物 (A) 的层和乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物 (B) 的层,夹着这些层而在两侧配置有聚烯烃 (C) 的层,两侧的聚烯烃 (C) 的层的厚度均为 25 ~ 1000 μm 。

[0027] 此外,优选树脂组合物 (A) 还含有未改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 (G),未改性乙

烯-乙酸乙烯酯共聚物 (G) 与乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物 (F1) 和酸改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 (F2) 的总量的质量比 $[G/(F1 + F2)]$ 为 0.1 ~ 15。也优选树脂组合物 (A) 含有乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物 (E) 2 ~ 20 质量 %。

[0028] 也优选夹着乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物 (B) 的层而在两侧配置有树脂组合物 (A) 的层,进而在这些全部层的一侧或两侧配置有聚烯烃 (C) 的层。也优选夹着乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物 (B) 的层而在两侧配置有树脂组合物 (A) 的层,进而夹着这些全部层而在两侧配置有聚烯烃 (C) 的层。也优选乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物 (B) 的层的厚度相对于多层结构体整体的厚度为 6 ~ 12%。也优选多层结构体的整体的厚度为 200 ~ 10000 μm 。也优选聚烯烃 (C) 的熔点为 120 ~ 220 $^{\circ}\text{C}$ 。此外,也优选在 120 $^{\circ}\text{C}$ 、0.15MPa 下进行 30 分钟蒸煮处理后经过 24 小时后的氧透过速度为 0.1 ~ 6 cc/m^2 天大气压。

[0029] 此外,上述课题通过提供下述多层结构体的制造方法而得到解决,该制造方法的特征在于,使用树脂组合物 (A)、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物 (B) 和聚烯烃 (C) 进行熔融成型,所述树脂组合物 (A) 是将具有聚烯烃 (D) 的层和乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物 (E) 的层的多层结构体的废料、和乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物 (F1) 和 / 或酸改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 (F2) 进行熔融混炼而得到的。

[0030] 此外,上述课题也通过提供包含上述多层结构体的多层容器而得到解决。此时,优选上述多层容器为蒸煮处理用。

[0031] 在上述多层容器中填充有内容物的包装体是本发明的优选实施方式。此时,优选上述包装体经蒸煮处理。

[0032] 发明的效果

[0033] 根据本发明,可以提供具有含有聚烯烃和 EVOH 的树脂组合物层、聚烯烃层和 EVOH 层,蒸煮处理后的阻气性良好,并且外观美丽的多层结构体及其制造方法。

具体实施方式

[0034] 本发明的多层结构体是具有树脂组合物 (A) 的层和乙烯含量为 20 ~ 65 摩尔 %、乙酸乙烯酯单元的皂化度为 96% 以上的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物 (B) (以下,有时简称为 EVOH(B)) 的层,且在这些层的一侧或两侧配置有聚烯烃 (C) 的层的多层结构体。

[0035] 这里所用的树脂组合物 (A) 含有:聚烯烃 (D);乙烯含量为 20 ~ 65 摩尔 %、乙酸乙烯酯单元的皂化度为 96% 以上的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物 (E) (以下,有时简称为 EVOH(E));以及乙烯含量为 68 ~ 98 摩尔 %、乙酸乙烯酯单元的皂化度为 20% 以上的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物 (F1) (以下,有时简称为 S-EVOH(F1)) 和 / 或乙烯含量为 68 ~ 98 摩尔 % 的酸改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 (F2) (以下,有时简称为酸改性 EVAc (F2))。

[0036] 树脂组合物 (A) 所含的聚烯烃 (D) 包含聚乙烯 (低密度、直链状低密度、中密度、高密度等);将乙烯与 1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯等 α -烯烃类或丙烯酸酯共聚而成的乙烯系共聚物;聚丙烯;将丙烯与乙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯等 α -烯烃类共聚而成的丙烯系共聚物;使聚(1-丁烯)、聚(4-甲基-1-戊烯)、上述的聚烯烃与马来酸酐作用而得到的改性聚烯烃;离子交联聚合物树脂等。其中,优选为聚丙烯、丙烯系共聚物等聚丙烯系树脂、或聚乙烯、乙烯系共聚物等聚乙烯系树脂,更优选为聚丙烯系树脂。聚烯烃 (D) 可以单独使用 1 种,也可以 2 种以上混合使用。

[0037] 树脂组合物(A)所含的EVOH(E)是将乙烯-乙酸乙烯酯共聚物中的乙酸乙烯酯单元皂化而得到的物质。乙烯含量少,并且乙酸乙烯酯单元的皂化度高的EVOH,与聚烯烃的相容性容易变得不良。另一方面,在EVOH的乙烯含量过多的情况下,阻气性降低。此外,对于乙酸乙烯酯单元的皂化度低的EVOH,EVOH本身的热稳定性容易变得不良。从这样的观点考虑,EVOH(E)的乙烯含量为20~65摩尔%。优选乙烯含量为25摩尔%以上。此外,优选乙烯含量为55摩尔%以下,更优选为50摩尔%以下。另一方面,EVOH(E)的乙酸乙烯酯单元的皂化度为96%以上,优选为98%以上,进一步优选为99%以上。特别是,乙烯含量为20~65摩尔%,并且皂化度为99%以上的EVOH,通过与聚烯烃叠层使用,可得到阻气性优异的容器类,因此在本发明中特别优选使用。

[0038] 关于EVOH(E),在不损害本发明的效果的范围内,一般可以在5摩尔%以下的范围共聚其它聚合性单体。作为这样的聚合性单体,可举出例如丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯等 α -烯烃;(甲基)丙烯酸酯;马来酸、富马酸、衣康酸等不饱和羧酸;烷基乙烯基醚;N-(2-二甲基氨基乙基)甲基丙烯酰胺或其季铵化物、N-乙烯基咪唑或其季铵化物、N-乙烯基吡咯烷酮、N,N-二氧基甲基丙烯酰胺、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基甲基二甲氧基硅烷、乙烯基二甲基甲氧基硅烷等。

[0039] 此外,EVOH(E)的熔体指数(MI;在190℃、2160g荷重下测定)优选为0.1g/10分钟以上,更优选为0.5g/10分钟以上。此外,EVOH(E)的MI优选为100g/10分钟以下,更优选为50g/10分钟以下,最优选为30g/10分钟以下。此时,从EVOH(E)的分散性的观点考虑,在将EVOH(E)的MI设为MI(EVOH),将聚烯烃的MI(在190℃、2160g荷重下测定)设为MI(PO)时的比 $[MI(EVOH)/MI(PO)]$ 优选为0.1~100,更优选为0.3~50。但是,对于熔点为190℃附近或超过190℃的物质,MI以在2160g荷重下、熔点以上的多个温度下测定,在半对数图中以将绝对温度的倒数绘制为横轴,将MFR的对数绘制为纵轴,向190℃外插而得的值表示。

[0040] 树脂组合物(A)含有乙烯含量为68~98摩尔%、乙酸乙烯酯单元的皂化度为20%以上的S-EVOH(F1)和/或乙烯含量为68~98摩尔%的酸改性EVAc(F2)。S-EVOH(F1)和酸改性EVAc(F2)的乙烯含量高,有显著地改善聚烯烃(D)和EVOH(E)的相容性的效果。S-EVOH(F1)和酸改性EVAc(F2)的各乙烯含量优选为70摩尔%以上。另一方面,S-EVOH(F1)和酸改性EVAc(F2)的各乙烯含量优选为96摩尔%以下,更优选为94摩尔%以下。在S-EVOH(F1)和酸改性EVAc(F2)的各乙烯含量小于68摩尔%的情况或超过98摩尔%的情况下,改善聚烯烃(D)和EVOH(E)的相容性的效果不充分。

[0041] S-EVOH(F1)的乙烯含量比EVOH(E)的乙烯含量高。从聚烯烃(D)和EVOH(E)的相容性改善的观点考虑,S-EVOH(F1)的乙烯含量与EVOH(E)的乙烯含量之差优选为10摩尔%以上,更优选为20摩尔%以上。此外,酸改性EVAc(F2)的乙烯含量也比EVOH(E)的乙烯含量高。从聚烯烃(D)和EVOH(E)的相容性改善的观点考虑,酸改性EVAc(F2)的乙烯含量与EVOH(E)的乙烯含量之差优选为10摩尔%以上,更优选为20摩尔%以上。

[0042] S-EVOH(F1)和酸改性EVAc(F2)的各MI(在190℃、2160g荷重下测定)优选为0.1g/10分钟以上,更优选为0.5g/10分钟以上,进一步优选为1g/10分钟以上。另一方面,S-EVOH(F1)和酸改性EVAc(F2)的各MI优选为100g/10分钟以下,更优选为50g/10分钟以下,进一步优选为30g/10分钟以下。

[0043] S-EVOH(F1) 中的乙酸乙烯酯单元的皂化度为 20% 以上, 优选为 30% 以上, 更优选为 40% 以上。皂化度的上限无特别限定, 可以为 99 摩尔 % 以上, 也可以使用实质上大致为 100% 的皂化度的物质。在乙酸乙烯酯单元的皂化度小于 20% 的情况下, 改善聚烯烃 (D) 和 EVOH(E) 的相容性的效果不充分。

[0044] S-EVOH(F1) 可以被不饱和羧酸或其衍生物改性, 作为所涉及的不饱和羧酸或其衍生物, 可举出例如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸; 上述酸的甲基或乙基酯; 马来酸酐、衣康酸酐等。它们可以单独使用 1 种, 也可以 2 种以上组合使用。

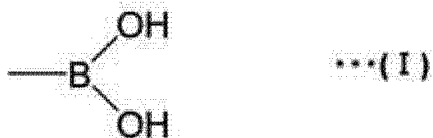
[0045] 酸改性 EVAc (F2) 是使乙烯-乙酸乙烯酯共聚物接枝了酸或其衍生物而得到的共聚物, 或者是乙烯与乙酸乙烯酯与酸或其衍生物的共聚物。作为在上述乙烯-乙酸乙烯酯共聚物中接枝化的酸或其衍生物, 可以使用不饱和羧酸或其衍生物, 可举出例如, 丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸、衣康酸、马来酸; 上述酸的盐; 上述酸的酯 (甲基酯、乙基酯等); 上述酸的酐 (马来酸酐、衣康酸酐等)。它们可以单独使用 1 种, 也可以 2 种以上组合使用。其中最优选使用马来酸酐。另外, 上述酸、酸酐可以通过后改性而部分地转化成盐、酯。

[0046] 不饱和羧酸或其衍生物对乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的接枝化可以通过公知的方法进行, 例如, 可以通过将乙烯-乙酸乙烯酯共聚物溶解在适当的溶剂中, 或在挤出机中以熔融的状态加入自由基引发剂而进行活化后再加入酸或其衍生物进行接枝化, 来得到酸改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 (F2)。

[0047] 此外, 作为在上述乙烯-乙酸乙烯酯共聚物中接枝化的酸, 也可以使用具有硼酸基或在水的存在下可转化成硼酸基的含硼基团的化合物。这里, 所谓硼酸基, 为下述式 (I) 所示的基团。

[0048] [化 1]

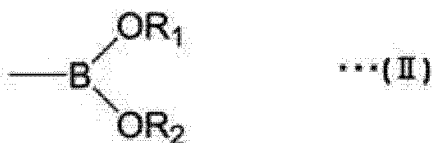
[0049]



[0050] 此外, 所谓在水的存在下可转化成硼酸基的含硼基团 (以下, 简称为含硼官能团), 是指在水的存在下受到水解而可转化成硼酸基的含硼基团。更具体而言, 是指将水单独、水与有机溶剂 (甲苯、二甲苯、丙酮等) 的混合物、5% 硼酸水溶液与上述有机溶剂的混合物等作为溶剂, 在室温 ~ 150°C 的条件下水解 10 分钟 ~ 2 小时时, 可转化成硼酸基的官能团。作为这样的官能团的代表例, 可举出下述式 (II) 所示的硼酸酯基、下述式 (III) 所示的硼酸酐基、下述式 (IV) 所示的硼酸盐基等。

[0051] [化 2]

[0052]

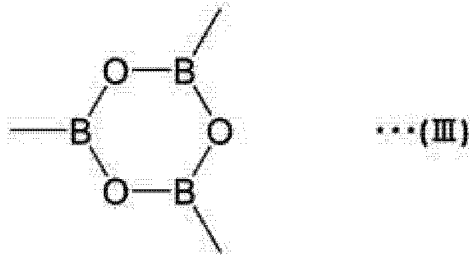


[0053] [式中, R_1 和 R_2 表示氢原子、脂肪族烃基 (碳原子数 1 ~ 20 的直链状、或支链状烷基、或链烯基等)、脂环式烃基 (环烷基、环烯基等)、芳香族烃基 (苯基、联苯基等), R_1 和

R_2 可以分别为相同基团,也可以不同。然而, R_1 和 R_2 均为氢原子的情况除外。这里,脂肪族烃基、脂环式烃基和芳香族烃基可以具有取代基,此外, R_1 与 R_2 可以键合。]

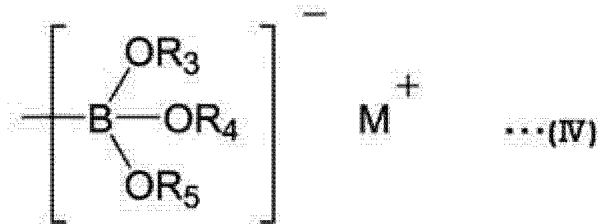
[0054] [化 3]

[0055]



[0056] [化 4]

[0057]



[0058] [式中, R_3 、 R_4 和 R_5 表示与上述 R_1 和 R_2 同样的氢原子、脂肪族烃基、脂环式烃基和芳香族烃基, R_3 、 R_4 和 R_5 可以分别为相同基团,也可以不同。而且 M 表示碱金属。]

[0059] 作为通式 (II) 所示的硼酸酯基的具体例,可举出硼酸二甲酯基、硼酸二乙酯基、硼酸二丙酯基、硼酸二异丙酯基、硼酸二丁酯基、硼酸二己酯基、硼酸二环己酯基、硼酸乙二醇酯基、硼酸丙二醇酯基、硼酸 1,3-丙二醇酯基、硼酸 1,3-丁二醇酯基、硼酸新戊二醇酯基、硼酸儿茶酚酯基、硼酸甘油酯基、硼酸三羟甲基乙烷酯基、硼酸三羟甲基丙烷酯基、硼酸二乙醇胺酯基等。

[0060] 此外,作为通式 (IV) 所示的硼酸盐基,可举出硼酸的碱金属盐基等。具体而言,可举出硼酸钠盐基,硼酸钾盐基等。

[0061] 这样的含硼官能团中,从热稳定性的观点考虑优选为硼酸环状酯基。作为硼酸环状酯基,可举出含有例如 5 元环或 6 元环的硼酸环状酯基。具体而言,可举出硼酸乙二醇酯基、硼酸丙二醇酯基、硼酸 1,3-丙二醇酯基、硼酸 1,3-丁二醇酯基、硼酸甘油酯基等。

[0062] 具有硼酸基或在水的存在下可转化成硼酸基的含硼基团的化合物对乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的接枝化可以通过预先向乙烯-乙酸乙烯酯共聚物导入双键后,通过公知的方法进行。作为预先导入双键的方法,可举出例如,将乙烯-乙酸乙烯酯共聚物通过热分解而使其脱乙酸的方法、在乙烯与乙酸乙烯酯的共聚时加入丁二烯、异戊二烯等能够导入双键的成分使其进行共聚的方法等。

[0063] 此外,乙烯与乙酸乙烯酯与酸或其衍生物的共聚物中,作为与乙烯和乙酸乙烯酯进行共聚的酸或其衍生物,可以使用不饱和羧酸或其衍生物,可举出例如,丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸、衣康酸、马来酸;上述酸的盐;上述酸的酯(甲基酯、乙基酯等);上述酸的酐(马来酸酐、衣康酸酐等)。它们可以单独使用 1 种,也可以 2 种以上组合使用。其中马来酸酐最优选使用。另外,上述酸、酸酐可以通过后改性而部分地转化成盐、酯。

[0064] 作为使乙烯与乙酸乙烯酯与酸或其衍生物进行共聚的方法,不特别限定,可应用本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合、分散聚合等公知的方法,但溶液聚合最优选使用。

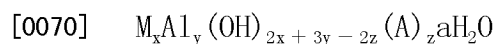
[0065] 酸改性EVAc(F2)的酸改性量优选为0.01~2mmol/g。如果小于0.01mmol/g,则与EVOH(E)的反应性缺乏,可能会相容性不足。酸改性量更优选为0.02mmol/g以上,进一步优选为0.05mmol/g以上。另一方面,如果超过2mmol/g,则与EVOH(E)的反应性变得过剩,因此成型品变得容易产生凹凸。酸改性量更优选为1.9mmol/g以下,进一步优选为1.5mmol/g以下。另外,本发明的所谓酸改性量,在通过不饱和羧酸或其衍生物进行改性的情况下,是指通过将基于JIS标准K2501而测定的酸值除以氢氧化钾的分子量而算出的酸性成分的量,在通过具有硼酸基或在水的存在下可转化成硼酸基的含硼基团的化合物进行改性的情况下,是指溶解在氘代氯仿中后,根据利用¹H-NMR得到的光谱由与硼相邻的氢与主链的氢的比率算出的酸性成分的量。

[0066] 从熔融成型时抑制对挤出机内的螺杆、料筒的附着的观点考虑,树脂组合物(A)优选含有S-EVOH(F1),从改善多层结构体的透明性的观点考虑,树脂组合物(A)优选含有酸改性EVAc(F2)。

[0067] 作为树脂组合物(A)中所含的成分,除了上述的聚烯烃(D)、EVOH(E)、以及S-EVOH(F1)和/或酸改性EVAc(F2)以外,优选配合未改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(G)(以下,有时简称为未改性EVAc(G))。本发明中所用的未改性EVAc(G)是未经酸改性的物质。通过配合未改性EVAc(G),可以提高EVOH(E)的分散性,使蒸煮处理后的阻气性良好。作为未改性EVAc(G),除了将乙烯和乙酸乙烯酯通过公知的方法聚合而成的无规共聚物以外,可以为进一步将非酸的其它单体共聚而成的三元共聚物、通过接枝化等而用酸以外的物质改性的改性EVAc。未改性EVAc(G)的乙酸乙烯酯单元未被皂化,其含量优选为2~40摩尔%,更优选为5~25摩尔%。如果乙酸乙烯酯单元的含量小于2摩尔%,或超过40摩尔%,则有时对EVOH(E)的分散性的改善不能得到充分的效果。此外,未改性EVAc(G)的MI(在190℃、2160g荷重下测定)优选为0.1~50g/10分钟,更优选为0.5~30g/10分钟,进一步优选为1~20g/10分钟。

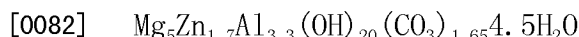
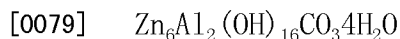
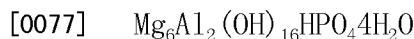
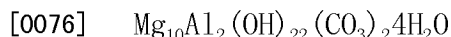
[0068] 此外,作为树脂组合物(A)中所含的成分,除了上述的聚烯烃(D)、EVOH(E)、以及S-EVOH(F1)和/或酸改性EVAc(F2)以外,也优选配合脂肪酸金属盐(H)。通过配合脂肪酸金属盐(H),容易抑制成型品的鱼眼的发生。作为脂肪酸金属盐(H),可举出月桂酸、硬脂酸、肉豆蔻酸、山嵛酸、褐煤酸等碳原子数为10~26的高级脂肪族的金属盐,特别是元素周期表第1族、第2族或第3族的金属盐,例如钠盐、钾盐、钙盐、镁盐。此外,也可以使用上述脂肪酸的锌盐、铅盐。其中,钙盐、镁盐等元素周期表第2族的金属盐以少量的添加即可发挥上述效果,因此优选。

[0069] 此外,作为树脂组合物(A)中所含的成分,除了上述的聚烯烃(D)、EVOH(E)、以及S-EVOH(F1)和/或酸改性EVAc(F2)以外,也优选配合水滑石(I)。通过配合水滑石(I),容易抑制成型品的鱼眼的发生。作为水滑石(I),可以举出为下式所示作为复盐的水滑石(I)作为优选的物质,



[0071] (M表示Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Pb、Sn的1个以上,A表示CO₃或HPO₄,x、y、z为正数,a为0或正数,2x+3y-2z>0)。

[0072] 上述水滑石中,作为 M,优选为 Mg、Ca 或 Zn,更优选为它们的 2 个以上的组合。这些水滑石中,作为特别优选的物质,可以例示如下物质。



[0083] 此外,也可以在树脂组合物(A)中在不损害本发明的效果的范围内配合其它添加剂。作为这样的添加剂的例子,可以举出抗氧化剂、紫外线吸收剂、增塑剂、抗静电剂、润滑剂、填充剂、或其它高分子化合物。作为添加剂的具体的例子,可举出如下例子。

[0084] 抗氧化剂:2,5-二叔丁基氢醌、2,6-二叔丁基对甲酚、4,4'-硫代双(6-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸十八烷基酯、4,4'-硫代双(6-叔丁基苯酚)等。

[0085] 紫外线吸收剂:2-氰基-3,3'-二苯基丙烯酸乙二醇酯、2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-3'-叔丁基-5'-甲基苯基)5-氯苯并三唑、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2-羟基-4-辛氧基二苯甲酮等。

[0086] 增塑剂:邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二辛酯、蜡、液体石蜡、磷酸酯等。

[0087] 抗静电剂:季戊四醇单硬脂酸酯、失水山梨糖醇单棕榈酸酯、硫酸化聚烯烃类、聚环氧乙烷、カーボワックス(carbowax)等。

[0088] 润滑剂:亚乙基双硬脂酰胺、硬脂酸丁酯等。

[0089] 填充剂:玻璃纤维、石棉、バラストナイト(ballastnite)、硅酸钙等。

[0090] 此外,其它多数的高分子化合物也可以以不损害本发明的作用效果的程度配合在树脂组合物(A)中。

[0091] 树脂组合物(A)优选含有聚烯烃(D)70~96质量%。在聚烯烃(D)的含量大于96质量%的情况下,由EVOH(E)产生的蒸煮处理后的阻气性的改善效果不易表现。聚烯烃(D)的含量更优选为94质量%以下。另一方面,在聚烯烃(D)的含量小于70质量%的情况下,在蒸煮处理时水对EVOH(B)层的侵入量增加,有时阻气性恶化。聚烯烃(D)的含量更优选为76质量%以上。

[0092] 树脂组合物(A)优选含有EVOH(E)2~20质量%。在EVOH(E)的含量大于20质量%的情况下,蒸煮处理后的阻气性有时变得不良,此外,也有时发生外观不良。EVOH(E)的含量更优选为15质量%以下,进一步优选为13质量%以下。另一方面,在EVOH(E)的含量小于2质量%的情况下,由EVOH(E)产生的蒸煮处理后的阻气性的改善效果不易表现。EVOH(E)

的含量更优选为 3 质量 % 以上。

[0093] 树脂组合物 (A) 优选含有 S-EVOH(F1) 和 / 或酸改性 EVAc (F2) 0.2 ~ 2.0 质量 %。在 S-EVOH(F) 的含量大于 2.0 质量 % 的情况下, 可能会产生鱼眼。S-EVOH(F1) 和 / 或酸改性 EVAc (F2) 的含量更优选为 1.5 质量 % 以下。另一方面, 在 S-EVOH(F1) 和 / 或酸改性 EVAc (F2) 的含量小于 0.2 质量 % 的情况下, EVOH(E) 的分散变得不充分, 蒸煮处理后的阻气性有时会恶化, 而且外观有时会恶化。S-EVOH(F1) 和 / 或酸改性 EVAc (F2) 的含量更优选为 0.3 质量 % 以上。

[0094] 树脂组合物 (A) 优选含有未改性 EVAc (G) 0.2 ~ 8.0 质量 %。在未改性 EVAc (G) 的含量大于 8.0 质量 % 的情况下, 可能会产生鱼眼。未改性 EVAc (G) 的含量更优选为 6.0 质量 % 以下。另一方面, 在未改性 EVAc (G) 的含量小于 0.2 质量 % 的情况下, EVOH(E) 的分散变得不充分, 蒸煮处理后的阻气性有时会恶化, 而且多层结构体的外观有时会恶化。未改性 EVAc (G) 的含量更优选为 0.5 质量 % 以上。

[0095] 树脂组合物 (A) 优选含有脂肪酸金属盐 (H) 0.02 ~ 1.0 质量 %。在脂肪酸金属盐 (H) 的含量大于 1.0 质量 % 的情况下, 树脂组合物 (A) 的层的透明性有时会恶化。脂肪酸金属盐 (H) 的含量更优选为 0.8 质量 % 以下。另一方面, 在脂肪酸金属盐 (H) 的含量小于 0.02 质量 % 的情况下, 容易焦糊、产生螺杆附着物。脂肪酸金属盐 (H) 的含量更优选为 0.05 质量 % 以上。

[0096] 树脂组合物 (A) 优选含有水滑石 (I) 0.02 ~ 1.0 质量 %。在水滑石 (I) 的含量大于 1.0 质量 % 的情况下, 树脂组合物 (A) 的层的透明性有时会恶化。水滑石 (I) 的含量更优选为 0.8 质量 % 以下。另一方面, 在水滑石 (I) 的含量小于 0.02 质量 % 的情况下, 多层结构体的色相有时会恶化。水滑石 (I) 的含量更优选为 0.05 质量 % 以上。

[0097] 树脂组合物 (A) 中的、EVOH(E) 与 S-EVOH(F1) 和酸改性 EVAc (F2) 的总量的质量比 $[E/(F1 + F2)]$ 为 0.05 ~ 30 是必要的。在质量比 $[E/(F1 + F2)]$ 大于 30 的情况下, EVOH(E) 的分散性差, 蒸煮处理后的阻气性变得不良。质量比 $[E/(F1 + F2)]$ 优选为 27 以下, 更优选为 20 以下。另一方面, 在质量比 $[E/(F1 + F2)]$ 小于 0.05 的情况下, EVOH(E) 的分散变得不充分, 蒸煮处理后的阻气性恶化, 而且外观恶化。质量比 $[E/(F1 + F2)]$ 优选为 2 以上。

[0098] 树脂组合物 (A) 中的、未改性 EVAc (G) 与 S-EVOH(F1) 和酸改性 EVAc (F2) 的总量的质量比 $[G/(F1 + F2)]$ 优选为 0.1 ~ 15。在质量比 $[G/(F1 + F2)]$ 大于 15 的情况下, 蒸煮处理后的阻气性有时变得不良。质量比 $[G/(F1 + F2)]$ 更优选为 13 以下。另一方面, 在质量比 $[G/(F1 + F2)]$ 小于 0.1 的情况下, EVOH(E) 的分散不稳定, 阻气性有时会变差。质量比 $[G/(F1 + F2)]$ 更优选为 1 以上。

[0099] 关于用于得到树脂组合物 (A) 的混合方法, 没有特别限制, 可举出: 将聚烯烃 (D)、EVOH(E)、以及 S-EVOH(F1) 和 / 或酸改性 EVAc (F2) 一次性干式掺混进行熔融混炼的方法; 将聚烯烃 (D)、EVOH(E)、以及 S-EVOH(F1) 和 / 或酸改性 EVAc (F2) 的一部分预先熔融混炼后配合其它成分进行熔融混炼的方法; 将含有聚烯烃 (D)、EVOH(E)、以及 S-EVOH(F1) 和 / 或酸改性 EVAc (F2) 的一部分的多层结构体与其它成分配合进行熔融混炼的方法。

[0100] 其中, 优选将得到包含含有聚烯烃 (D) 的层和 EVOH(E) 的层的多层结构体的成型物时产生的边角料、次品进行回收的废料, 与 S-EVOH(F1) 和 / 或酸改性 EVAc (F2) 进行熔

融混炼的方法。这样,将熔融混炼所回收的废料时配合的添加剂称为回收助剂,这里,S-EVOH(F1)和/或酸改性EVAc(F2)作为回收助剂使用。从抑制对挤出机内的螺杆、料筒的附着观点考虑,该回收助剂优选含有S-EVOH(F1),从改善多层结构体的透明性的观点考虑,该回收助剂优选含有酸改性EVAc(F2)。此时,在S-EVOH(F1)和/或酸改性EVAc(F2)中追加其它成分的情况下,优选将它们预先进行熔融混炼,制成含有这些全部成分的树脂组合物后添加到废料中。这样的回收助剂优选以颗粒形状配合到废料中。废料优选粉碎成适当的尺寸,对粉碎的废料干式掺混颗粒形状的回收助剂后进行熔融混炼,这是本发明的树脂组合物的优选制造方法。另外,作为废料,也可以使用由一种成型物得到的废料,也可以混合使用由二种以上成型物得到的相关废料。另外,含有聚烯烃(D)的层和EVOH(E)的层的多层结构体通常还具有粘接性树脂的层,因此所得的废料和使用该废料而得到的树脂组合物含有粘接性树脂。

[0101] 此外,成为树脂组合物(A)的原料的废料可以由含有回收物层的多层结构体构成。即,可以制造由含有由从回收物得到的树脂组合物形成的回收物层的多层结构体构成的成型品,将该成型品的废料回收物再次作为同样的多层结构体中的回收物层的原料而使用。

[0102] 在树脂组合物(A)包含聚烯烃(D)、EVOH(E)、以及S-EVOH(F1)和/或酸改性EVAc(F2)以外的成分的情况下,配合这些成分的方法不特别限定,可以通过与上述的(D)、(E)、以及(F1)和/或(F2)的各成分同样的操作来配合。其中,在树脂组合物(A)含有未改性EVAc(G)、脂肪酸金属盐(H)或水滑石(I)的情况下,优选在S-EVOH(F1)和/或酸改性EVAc(F2)中加入这些成分而作为回收助剂使用。作为这样的回收助剂的制造方法,可采用与上述同样的方法。

[0103] 在树脂组合物(A)中,在聚烯烃(D)的基质中分散有平均粒径 $0.1 \sim 1.8 \mu\text{m}$ 的EVOH(E)是必要的。在EVOH(E)的平均粒径大于 $1.8 \mu\text{m}$ 的情况下,EVOH(E)的分散性差,蒸煮处理后的阻气性变得不良。EVOH(E)的平均粒径优选为 $1.7 \mu\text{m}$ 以下,更优选为 $1.5 \mu\text{m}$ 以下。另一方面,使EVOH(E)的平均粒径小于 $0.1 \mu\text{m}$,这由于不可期望与需要的庞大劳力相称的阻气性的改善效果,因此不现实。

[0104] 如果树脂组合物(A)中的EVOH(E)的分散性良好,则EVOH(E)的表面积增加,因此蒸煮处理中树脂组合物(A)中的EVOH(E)变得容易吸湿,而且在蒸煮处理后树脂组合物(A)中的EVOH(E)的湿度变得容易降低。

[0105] 本发明的多层结构体是具有上述那样得到的树脂组合物(A)的层和EVOH(B)的层,且在这些层的一侧或两侧配置有聚烯烃(C)的层的多层结构体。此时,作为EVOH(B),可以使用与EVOH(E)相同物质。此外,作为聚烯烃(C),可以使用与聚烯烃(D)相同的物质。

[0106] 聚烯烃(C)的熔点,从蒸煮处理条件(120°C , 0.15MPa , 30分钟)下的耐热性的观点考虑,优选为 $120 \sim 220^\circ\text{C}$ 。聚烯烃(C)的熔点更优选为 122°C 以上,此外,更优选为 210°C 以下。

[0107] 作为本发明的多层结构体的制造方法,优选使用与树脂层种类对应的数目的挤出机,将在各个挤出机内熔融的树脂的层重叠、同时进行挤出成型的所谓共挤出成型。作为其它方法,也可采用挤出涂布、干层压等成型方法。此外,通过对本发明的多层结构体实施单轴拉伸、双轴拉伸、吹塑拉伸等拉伸操作,可以得到力学物性、阻气性等得以改良的成型物。

[0108] 本发明的多层结构体具有树脂组合物(A)的层和EVOH(B)的层,在这些层的一侧或两侧配置有聚烯烃(C)的层。此外,也优选具有树脂组合物(A)的层和EVOH(B)的层,夹着它们而在两侧配置有聚烯烃(C)的层。如果将粘接性树脂表示为(AD),则优选制成如下的层构成。这里作为粘接性树脂,可以优选使用由不饱和羧酸或其衍生物改性的改性聚烯烃树脂。

[0109] 5层 C/AD/B/AD/A

[0110] 6层 C/A/AD/B/AD/C

[0111] C/A/AD/B/AD/A

[0112] 7层 C/A/AD/B/AD/A/C

[0113] 8层 C/A/AD/B/AD/B/AD/C

[0114] C/A/AD/B/AD/B/AD/A

[0115] 9层 C/A/AD/B/AD/B/AD/A/C

[0116] 其中,优选夹着EVOH(B)的层而在两侧配置有树脂组合物(A)的层,进而在这些全部层的一侧或两侧配置有聚烯烃(C)的层的多层结构体。此外,也优选夹着EVOH(B)的层而在两侧配置有树脂组合物(A)的层,进而夹着这些全部层而在两侧配置有聚烯烃(C)的层的多层结构体。在树脂组合物(A)的层配置在EVOH(B)的层的两侧的情况下,通过树脂组合物(A)中分散着的EVOH(E)的粒子吸收水分,可抑制蒸煮处理中的EVOH(B)的层的含水率的上升。其结果是,可抑制蒸煮处理中的多层结构体的阻气性的降低。此外压热处理后,树脂组合物(A)中的水分的放出快,因此多层结构体的阻气性迅速恢复。

[0117] 本发明的多层结构体中的树脂组合物(A)的层的厚度为50~1000 μm 是必要的。在树脂组合物(A)的层的厚度大于1000 μm 的情况下,多层结构体的外观变得不良。树脂组合物(A)的层的厚度优选为950 μm 以下。另一方面,在树脂组合物(A)的层的厚度小于50 μm 的情况下,蒸煮处理后的阻气性变得不良。树脂组合物(A)的层的厚度优选为100 μm 以上。

[0118] 本发明的多层结构体中的、聚烯烃(C)的层的厚度为25~1000 μm 是必要的。此外,本发明的多层结构体具有树脂组合物(A)的层和EVOH(B)的层,夹着这些层而在两侧配置有聚烯烃(C)的层的情况下,两侧的聚烯烃(C)的层的厚度优选均为25~1000 μm 。在聚烯烃(C)的层的厚度大于1000 μm 的情况下,从经济性的观点考虑不优选。聚烯烃(C)的层的厚度优选为800 μm 以下。另一方面,聚烯烃(C)的层的厚度小于25 μm 的情况下,发生外观不良。聚烯烃(C)的层的厚度优选为50 μm 以上,更优选为100 μm 以上。

[0119] 本发明的多层结构体的整体的厚度优选为200~10000 μm 。在多层结构体的整体的厚度厚于10000 μm 的情况下,从经济性的观点考虑不优选。多层结构体的整体的厚度更优选为8000 μm 以下。另一方面,在多层结构体的整体的厚度小于200 μm 的情况下,由于多层结构体的强度不足因而有时破损。多层结构体的整体的厚度更优选为400 μm 以上,进一步优选为500 μm 以上。

[0120] 对于本发明的多层结构体,EVOH(B)的层的厚度优选相对于多层结构体整体的厚度为6~12%。在EVOH(B)的层的厚度相对于多层结构体整体的厚度厚于12%的情况下,有时发生成型不良。EVOH(B)的层的厚度更优选相对于多层结构体整体的厚度为10%以下。另一方面,在EVOH(B)的层的厚度相对于多层结构体整体的厚度薄于6%的情况下,EVOH的

厚度不均变大,因此阻气性容易变得不良。EVOH(B)的层的厚度更优选相对于多层结构体整体的厚度为6.5%以上。

[0121] 包含本发明的多层结构体的成型品的用途没有特别限制,优选为容器。作为容器的形态,可例示袋、瓶、杯等。包含本发明的多层结构体的容器即使在高温高湿条件下也显示优异的阻气性,因此作为蒸煮处理用的容器是特别优选的。作为蒸煮处理,除了加热到100℃以上进行加压的通常的蒸煮处理以外,还可采用蒸汽蒸煮处理、水级联蒸煮处理、微波蒸煮处理等。

[0122] 本发明的多层结构体,即使经过蒸煮处理那样的高温高湿条件下的处理后,阻气性也不易降低。在将多层结构体在120℃、0.15MPa下进行30分钟蒸煮处理的情况下,经过24小时后的氧透过速度优选为0.1~6cc/m²天大气压。这意味着,蒸煮处理的24小时后,在20℃、相对湿度65%的环境下测定时,在有1大气压的氧的差压的状态下,1天透过面积为1m²的多层结构体的氧的体积为0.1~6cc。蒸煮处理后的更优选的氧透过速度为5.5cc/m²天大气压以下。

[0123] 此外,上述多层容器作为需要蒸煮处理的食品包装用容器、药品包装容器等是有用的。填充有内容物的包装体也是优选的实施方式。此外,为了杀菌处理、灭菌处理而对上述包装体进行蒸煮处理也是优选的实施方式。

[0124] 实施例

[0125] 本实施例中,使用了以下的原料。另外,以下的制造例、实施例和比较例中,(份)只要没有特别指明,以质量基准表示。

[0126] [聚烯烃(C)和聚烯烃(D)]

[0127] PP-1:聚丙烯[密度0.90g/cm³,熔体指数1.4g/10分钟(ASTM-D1238,230℃,2160g荷重)],日本ポリプロ株式会社制,“ノバテックPP EA7A”

[0128] [EVOH(B)和EVOH(E)]

[0129] EVOH-1:乙烯含量为32摩尔%,皂化度为99.7摩尔%,含水苯酚中30℃时的特性粘度为1.1dL/g,密度为1.15g/cm³,熔体指数为1.6g/10分钟(ASTM-D1238,230℃,2160g荷重)

[0130] [S-EVOH(F1)]

[0131] F-1:乙烯含量为89摩尔%,皂化度为97摩尔%,熔体指数为5.1g/10分钟(ASTM-D1238,190℃,2160g荷重)

[0132] [酸改性EVA(F2)]

[0133] F-2:乙烯含量为89摩尔%,酸值为10mgKOH/g(JIS K2501-2003),熔体指数为16.0g/10分钟(ASTM-D1238,190℃,2160g荷重)

[0134] [未改性EVAc(G)]

[0135] G-1:乙酸乙烯酯含量为19质量%(7摩尔%),熔体指数为2.5g/10分钟(ASTM-D1238,190℃,2160g荷重),三井デュポン株式会社制,“エバフレックスEV460”

[0136] [脂肪酸金属盐(H)]

[0137] H-1:硬脂酸钙

[0138] [水滑石(I)]

[0139] I-1:协和化学工业株式会社制,“ZHT-4A”

[0140] [其它]

[0141] LDPE:密度为 $0.92\text{g}/\text{cm}^3$,熔体指数为 $2.5\text{g}/10$ 分钟 (ASTM - D1238, 230°C , 2160g 荷重),宇部丸善ポリエチレン株式会社制,“F120N”

[0142] 粘接性树脂:密度为 $0.90\text{g}/\text{cm}^3$,熔体指数为 $3.2\text{g}/10$ 分钟 (ASTM - D1238, 230°C , 2160g 荷重),三菱化学株式会社制,“モディック AP P604V”

[0143] 抗氧化剂:季戊四醇-四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯],チバスペシヤリテーケミカルズ社制,“イルガノックス 1010”

[0144] 分别通过以下的方法对实施例中得到多层膜的、树脂组合物(A)的层中所含的EVOH(E)的分散粒径、蒸煮处理前后的氧透过速度、和热成型容器的外观进行测定。

[0145] [树脂组合物(A)的层中所含的EVOH(E)的分散粒径]

[0146] 将多层膜沿与该膜面成直角的方向用切片机仔细地切断,再使用刀取出树脂组合物(A)层。在露出的截面上在减压气氛下蒸镀铂。使用扫描型电子显微镜(SEM)以10000倍拍摄蒸镀有铂的截面的照片,选择该照片中的包含EVOH(E)的粒子20个左右的区域,测定该区域中存在的各粒子像的粒径,算出其平均值,将其作为分散粒径。另外,对于各粒子的粒径,测定照片中观察到的粒子的长径(最长的部分),将其作为粒径。上述膜的切断与挤出方向垂直地进行,对于切断面,从垂直方向拍摄照片。

[0147] [蒸煮处理前氧透过速度(蒸煮处理前OTR)]

[0148] 将多层膜在 20°C 、65%RH 的室内放置 1 天后,测定氧透过速度。使用 cc/m^2 天大气压作为单位进行计算。将测定条件示于以下。

[0149] 氧透过量测定装置:MOCON OX - TRAN2/20(モダンコントロール社制)

[0150] 氧压力:1 大气压

[0151] 载气压力:1 大气压。

[0152] [蒸煮处理后氧透过速度(蒸煮处理后OTR)]

[0153] 对于多层膜,使用蒸煮处理装置(日阪制作所制,“フレイバーエース RCS - 60”),在 120°C 、30 分钟、 0.15MPa 的条件下进行热水式蒸煮处理。蒸煮处理后,停止加热。在蒸煮处理装置的内部温度成为 60°C 的时刻,从蒸煮处理装置取出多层膜。将多层膜在 20°C 、65%RH 的室内放置 1 天后,测定氧透过速度。使用 cc/m^2 天大气压作为单位进行计算。将测定条件示于以下。

[0154] 氧透过量测定装置:MOCON OX - TRAN2/20(モダンコントロール社制)

[0155] 氧压:1 大气压

[0156] 载气压力:1 大气压。

[0157] [热成型容器的外观]

[0158] 随机地准备 5 个热成型容器,透过荧光灯观察各容器的侧面,如下进行目视评价。

[0159] A:无条纹,色相恒定。

[0160] B:有条纹,色相有偏差。

[0161] [母料的制造]

[0162] 按照以下的方法,得到母料(MB1 ~ MB8)。

[0163] MB1

[0164] 使用作为 S - EVOH(F1) 的 F - 1、作为 EVAc(G) 的 G - 1、作为脂肪酸金属盐(H)

的 H-1、作为水滑石 (I) 的 I-1、和抗氧化剂,以成为 F-1/G-1/H-1/I-1/抗氧化剂 = 25/67.5/5/2.5/0.2 的质量比的方式通过干式掺混进行配合。使用 30mm Φ 的同方向双轴挤出机 (日本制钢所制, TEX-30N) 将所得的混合物在 200 $^{\circ}$ C 的挤出温度下熔融混炼后制粒,得到母料 (MB1)。

[0165] MB2

[0166] 使用作为 S-EVOH(F1) 的 F-1、作为 EVAc(G) 的 G-1、作为脂肪酸金属盐 (H) 的 H-1、作为水滑石 (I) 的 I-1、抗氧化剂,以成为 F-1/G-1/H-1/I-1/抗氧化剂 = 14.3/78.2/5/2.5/0.2 的质量比的方式通过干式掺混进行配合,除此以外,与 MB1 同样地熔融混炼,得到母料 (MB2)。

[0167] MB3

[0168] 使用作为 S-EVOH(F1) 的 F-1、LDPE、作为脂肪酸金属盐 (H) 的 H-1、作为水滑石 (I) 的 I-1、抗氧化剂,以成为 F-1/LDPE/H-1/I-1/抗氧化剂 = 25/67.5/5/2.5/0.2 的质量比的方式通过干式掺混进行配合,除此以外,与 MB1 同样地熔融混炼,得到母料 (MB3)。

[0169] MB4

[0170] 使用作为 S-EVOH(F1) 的 F-1、作为 EVAc(G) 的 G-1、作为脂肪酸金属盐 (H) 的 H-1、作为水滑石 (I) 的 I-1、抗氧化剂,以成为 F-1/LDPE/H-1/I-1/抗氧化剂 = 50/42.5/5/2.5/0.2 的质量比的方式通过干式掺混进行配合,除此以外,与 MB1 同样地熔融混炼,得到母料 (MB4)。

[0171] MB5

[0172] 使用作为酸改性 EVA(F2) 的 F-2、作为 EVAc(G) 的 G-1、作为脂肪酸金属盐 (H) 的 H-1、作为水滑石 (I) 的 I-1、抗氧化剂,以成为 F-2/LDPE/H-1/I-1/抗氧化剂 = 25/67.5/5/2.5/0.2 的质量比的方式通过干式掺混进行配合,除此以外,与 MB1 同样地熔融混炼,得到母料 (MB5)。

[0173] MB6

[0174] 使用作为酸改性 EVA(F2) 的 F-2、LDPE、作为脂肪酸金属盐 (H) 的 H-1、作为水滑石 (I) 的 I-1、抗氧化剂,以成为 F-2/LDPE/H-1/I-1/抗氧化剂 = 25/67.5/5/2.5/0.2 的质量比的方式通过干式掺混进行配合,除此以外,与 MB1 同样地熔融混炼,得到母料 (MB6)。

[0175] MB7

[0176] 使用作为 S-EVOH(F1) 的 F-1、作为 EVAc(G) 的 G-1、作为脂肪酸金属盐 (H) 的 H-1、作为水滑石 (I) 的 I-1、抗氧化剂,以成为 F-1/G-1/H-1/I-1/抗氧化剂 = 5/85.0/5/5/0.2 的质量比的方式通过干式掺混进行配合,除此以外,与 MB1 同样地熔融混炼,得到母料 (MB4)。

[0177] MB8

[0178] 使用作为酸改性 EVA(F2) 的 F-2、作为 EVAc(G) 的 G-1、作为脂肪酸金属盐 (H) 的 H-1、作为水滑石 (I) 的 I-1、和抗氧化剂,以成为 F-2/G-1/H-1/I-1/抗氧化剂 = 10/82.5/5/2.5/0.2 的质量比的方式通过干式掺混进行配合,除此以外,与 MB1 同样地熔融混炼,得到母料 (MB8)。

[0179] 实施例 1

[0180] [回收物的制造]

[0181] 最外层使用作为聚烯烃 (D) 的 PP-1, 最内层使用作为 EVOH(E) 的 EVOH-1, 使用作为粘接性树脂层的“モディック AP P604V”, 利用喂料块模头进行聚烯烃层 / 粘接性树脂层 / EVOH 层 / 粘接性树脂层 / 聚烯烃层 = 340 μ m / 30 μ m / 60 μ m / 30 μ m / 340 μ m 的 3 种 5 层共挤出, 制成多层结构体。关于各个树脂对喂料块的供给, 聚烯烃层使用 32mm ϕ 挤出机, 粘接性树脂层使用 25mm ϕ 挤出机, EVOH 层使用 20mm ϕ 挤出机。此外, 挤出的温度对于各树脂均为 220 $^{\circ}$ C, 模头部和喂料块部的温度也为 220 $^{\circ}$ C。

[0182] 接着, 将所得的多层结构体用直径 8mm ϕ 目的粉碎机进行粉碎而得到回收物。所得的回收物的各成分的质量比为 PP-1 / EVOH-1 / 粘接性树脂 = 83.3 / 9.4 / 7.3。

[0183] [多层膜的制成]

[0184] 最外层使用作为聚烯烃 (C) 的 PP-1, 最外层的邻层使用回收物与母料 (MB1) 以回收物 / 母料 (MB1) = 100/3 的质量比掺混而成的树脂组合物 (A), 最内层使用作为 EVOH(B) 的 EVOH-1、使用作为粘接性树脂层的“モディック AP P604V”, 利用喂料块模头进行聚烯烃层 / 树脂组合物 (A) 层 / 粘接性树脂层 / EVOH 层 / 粘接性树脂层 / 树脂组合物 (A) 层 / 聚烯烃层 = 120 μ m / 220 μ m / 30 μ m / 60 μ m / 30 μ m / 220 μ m / 120 μ m 的 4 种 7 层共挤出, 制成多层膜。关于各个树脂对喂料块的供给, 聚烯烃层和树脂组合物 (A) 层使用 32mm ϕ 挤出机, 粘接性树脂层使用 25mm ϕ 挤出机, EVOH 层使用 20mm ϕ 挤出机。此外, 挤出的温度对于各树脂均为 220 $^{\circ}$ C, 模头部和喂料块部的温度也为 220 $^{\circ}$ C。

[0185] 所得的多层膜中, 测定树脂组合物 (A) 层中的 EVOH(E) 的粒径。将结果记载于表 2 中。

[0186] 通过将所得的多层膜热成型来得到热成型容器。将成型条件示于以下。

[0187] 热成型机: 真空压空深拉成型机 FX-0431-3 型 (浅野制作所制)

[0188] 压缩气压: 气压 5kgf/cm²

[0189] 模具形状 (圆杯形状): 上部 75mm ϕ , 下部 60mm ϕ , 深度 30mm, 拉延比 S = 0.4)

[0190] 模具温度: 70 $^{\circ}$ C

[0191] 片温度: 130 $^{\circ}$ C

[0192] 加热器温度: 400 $^{\circ}$ C

[0193] 模塞尺寸: 45 ϕ \times 65mm

[0194] 模塞温度: 120 $^{\circ}$ C

[0195] 评价所得的热成型容器的外观, 将结果记载在表 2 中。

[0196] 实施例 2

[0197] 代替母料 (MB1) 而使用母料 (MB2), 除此以外, 与实施例 1 同样地制成多层膜, 得到热成型容器, 进行评价。将层构成示于表 1 中, 将树脂组合物 (A) 的组成和多层结构体的评价结果汇总示于表 2 中。

[0198] 实施例 3

[0199] 使实施例 1 中回收物的制造中所用的多层结构体的层厚度为聚烯烃层 / 粘接性树脂层 / EVOH 层 / 粘接性树脂层 / 聚烯烃层 = 390 μ m / 3.5 μ m / 7 μ m / 3.5 μ m / 390 μ m, 除此以外, 与实施例 1 同样地制成多层膜, 得到热成型容器, 进行评价。另外, 回收物的各成分的质

量比为 PP - 1/EVOH - 1/ 粘接性树脂 = 98.0/1.1/0.9。将层构成示于表 1 中,将树脂组合物 (A) 的组成和多层结构体的评价结果汇总示于表 2 中。

[0200] 实施例 4

[0201] 使实施例 1 中多层膜的层厚度为聚烯烃层 / 树脂组合物 (A) 层 / 粘接性树脂层 / EVOH 层 / 粘接性树脂层 / 树脂组合物 (A) 层 / 聚烯烃层 = 220 μ m/120 μ m/30 μ m/60 μ m/30 μ m/120 μ m/220 μ m,除此以外,与实施例 1 同样地制成多层膜,得到热成型容器,进行评价。将层构成示于表 1 中,将树脂组合物 (A) 的组成和多层结构体的评价结果汇总示于表 2 中。

[0202] 实施例 5

[0203] 代替母料 (MB1) 而使用母料 (MB3),除此以外,与实施例 1 同样地制成多层膜,得到热成型容器,进行评价。将层构成示于表 1 中,将树脂组合物 (A) 的组成和多层结构体的评价结果汇总示于表 2 中。

[0204] 实施例 6

[0205] 使实施例 1 中回收物的制造所用的多层结构体的层厚度为聚烯烃层 / 粘接性树脂层 / EVOH 层 / 粘接性树脂层 / 聚烯烃层 = 200 μ m/20 μ m/120 μ m/20 μ m/200 μ m,代替母料 (MB1) 而使用母料 (MB4),除此以外,与实施例 1 同样地制成多层膜,得到热成型容器,进行评价。另外,回收物的各成分的质量比为 PP - 1/EVOH - 1/ 粘接性树脂 = 67.4/25.8/6.7。将层构成示于表 1 中,将树脂组合物 (A) 的组成和多层结构体的评价结果汇总示于表 2 中。

[0206] 实施例 7

[0207] 代替母料 (MB1) 而使用母料 (MB5),除此以外,与实施例 1 同样地制成多层膜,得到热成型容器,进行评价。将层构成示于表 1 中,将树脂组合物 (A) 的组成和多层结构体的评价结果汇总示于表 2 中。

[0208] 实施例 8

[0209] 代替母料 (MB1) 而使用母料 (MB6),除此以外,与实施例 1 同样地制成多层膜,得到热成型容器,进行评价。将层构成示于表 1 中,将树脂组合物 (A) 的组成和多层结构体的评价结果汇总示于表 2 中。

[0210] 实施例 9

[0211] 使实施例 1 中多层膜的层构成和层厚度为聚烯烃层 / 树脂组合物 (A) 层 / 粘接性树脂层 / EVOH 层 / 粘接性树脂层 / 树脂组合物 (A) 层 = 120 μ m/220 μ m/30 μ m/60 μ m/30 μ m/340 μ m 的 4 种 6 层进行共挤出,除此以外,与实施例 1 同样地制成多层膜,得到热成型容器,进行评价。另外,得到热成型容器时,聚烯烃层成为最内层。将层构成示于表 1 中,将树脂组合物 (A) 的组成和多层结构体的评价结果汇总示于表 2 中。

[0212] 比较例 1

[0213] 代替母料 (MB1) 而使用母料 (MB7),除此以外,与实施例 1 同样地制成多层膜,得到热成型容器,进行评价。将层构成示于表 1 中,将树脂组合物 (A) 的组成和多层结构体的评价结果汇总示于表 2 中。

[0214] 比较例 2

[0215] 使实施例 1 中回收物的制造所用的多层结构体的层厚度为聚烯烃层 / 粘接性树脂

层/EVOH层/粘接性树脂层/聚烯烃层 = 200 μm/20 μm/120 μm/20 μm/200 μm,除此以外,与实施例 1 同样地制成多层膜,得到热成型容器,进行评价。另外,回收物的各成分的质量比为 PP-1/EVOH-1/粘接性树脂 = 67.4/25.8/6.7。将层构成示于表 1 中,将树脂组合物(A)的组成和多层结构体的评价结果汇总示于表 2 中。

[0216] 比较例 3

[0217] 使实施例 1 中多层膜的层厚度为聚烯烃层/树脂组合物(A)层/粘接性树脂层/EVOH层/粘接性树脂层/树脂组合物(A)层/聚烯烃层 = 320 μm/20 μm/30 μm/60 μm/30 μm/20 μm/320 μm,除此以外,与实施例 1 同样地制成多层膜,得到热成型容器,进行评价。将层构成示于表 1 中,将树脂组合物(A)的组成和多层结构体的评价结果汇总示于表 2 中。

[0218] 比较例 4

[0219] 使实施例 1 中多层膜的层厚度为聚烯烃层/树脂组合物(A)层/粘接性树脂层/EVOH层/粘接性树脂层/树脂组合物(A)层/聚烯烃层 = 20 μm/320 μm/30 μm/60 μm/30 μm/320 μm/20 μm,除此以外,与实施例 1 同样地制成多层膜,得到热成型容器,进行评价。将层构成示于表 1 中,将树脂组合物(A)的组成和多层结构体的评价结果汇总示于表 2 中。

[0220] 比较例 5

[0221] 代替母料(MB1)而使用母料(MB8),除此以外,与实施例 1 同样地制成多层膜,得到热成型容器,进行评价。将层构成示于表 1 中,将树脂组合物(A)的组成和多层结构体的评价结果汇总示于表 2 中。

[0222]

表11

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5
聚烯烃(C)层	120	120	120	220	120	120	120	120	-	120	120	320	20	120
树脂组合物(A)层	220	220	220	120	220	220	220	220	340	220	220	20	320	220
粘接层	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
EVOH(B)层	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
粘接层	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
树脂组合物(A)层	220	220	220	120	220	220	220	220	220	220	220	20	320	220
聚烯烃(C)层	120	120	120	220	120	120	120	120	120	120	120	320	20	120
总厚度	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800
EVOH(B)层厚度比率	%	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5

[0223]

[表2]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5
聚烯烃(D)	D-1	83.3	83.3	98.0	83.3	67.4	83.3	83.3	83.3	83.3	67.4	83.3	83.3	83.3
EVOH(E)	E-1	9.4	9.4	1.1	9.4	25.8	9.4	9.4	9.4	9.4	25.8	9.4	9.4	9.4
S-EVOH(F1)	F-1	0.75	0.43	0.75	0.75	1.5	0	0	0.75	0.15	0.75	0.75	0.75	0
酸改性 EVA(F2)	F-2	0	0	0	0	0	0.75	0.75	0	0	0	0	0	0.30
EVAc(G)	G-1	2.02	2.34	2.02	2.02	1.27	2.02	0	2.02	2.54	2.02	2.02	2.02	2.47
脂肪族的金属盐(H)	H-1	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
水滑石(I)	I-1	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075	0.15	0.075	0.075	0.075	0.075
粘接性树脂		7.3	7.3	0.9	7.3	6.7	7.3	7.3	7.3	7.3	6.7	7.3	7.3	7.3
抗氧化剂		0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006
LDPE		0	0	0	0	0	0	2.02	0	0	0	0	0	0
(E1 + F2)		12.5	21.9	1.5	12.5	17.2	12.5	12.5	12.5	62.7	34.4	12.5	12.5	31.3
(G/F1 + F2)		2.69	5.44	2.69	2.69	0.85	2.69	0	2.69	16.9	2.69	2.69	2.69	8.23
(E) ¹		9.1	9.1	1.0	9.1	25.1	9.1	9.1	9.1	9.1	25.1	9.1	9.1	9.1
EVOH(E)的分散粒径(μm)		1.2	1.4	1.2	1.2	1.7	1.1	1.5	1.2	2.1	2.3	1.2	1.2	1.9
压热处理前OTR ^{*2}		0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.7	0.6	0.6	0.6	0.6	0.7	0.6
压热处理后OTR ^{*2}		3.7	3.6	4.9	5.7	5.9	3.6	3.9	3.6	7.2	9.7	6.3	4.1	6.2
外观		A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	B	A

*1 树脂组合物(A)中的EVOH(E)的质量%

*2 单位: cc/m²·天·大气压

[0224] 由表 2 的结果可知, EVOH(E) 与 S - EVOH(F1) 和酸改性 EVAc(F2) 的总量的质量比 [E/(F1 + F2)]、EVOH(E) 的分散粒径、树脂组合物 (A) 的层的厚度和聚烯烃 (C) 的层的

厚度均在本申请权利要求范围内的实施例 1 ~ 9 的多层结构体, 蒸煮处理前 OTR、蒸煮处理后 OTR 和外观均优异。

[0225] EVOH(E) 与 S - EVOH(F1) 和酸改性 EVAc(F2) 的总量的质量比 $[E/(F1 + F2)]$ 高、EVOH(E) 的分散粒径大的比较例 1、2 和 5 中, 蒸煮处理后 OTR 变得不良。树脂组合物 (A) 的层薄的比较例 3 中, 蒸煮处理后 OTR 变得不良, 聚烯烃 (C) 的层薄的比较例 4 中, 外观变得不良。