(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3850893号
(P3850893)
(45)発行日　平成18年11月29日(2006.11.29)　(24)登録日　平成18年9月8日(2006.9.8)

(51)Int.Cl.		F I		
B32B 27/28	(2006.01)	B32B	27/28	102
C08L 23/26	(2006.01)	C08L	23/26	
C08L 29/04	(2006.01)	C08L	29/04	

請求項の数 3　(全 11 頁)

(21)出願番号　特願平6-123630
(22)出願日　平成6年6月6日(1994.6.6)
(65)公開番号　特開平7-329252
(43)公開日　平成7年12月19日(1995.12.19)
審査請求日　平成13年3月9日(2001.3.9)
審判番号　不服2002-17308(P2002-17308/J1)
審判請求日　平成14年9月6日(2002.9.6)

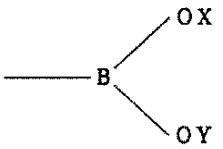
(73)特許権者　000001085
株式会社クラレ
岡山県倉敷市酒津１６２１番地
(72)発明者　池田　薫
岡山県倉敷市酒津１６２１番地　株式会社クラレ内
(72)発明者　佐藤　寿昭
岡山県倉敷市酒津１６２１番地　株式会社クラレ内

合議体
審判長　松井　佳章
審判官　川端　康之
審判官　鴨野　研一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】積層構造物

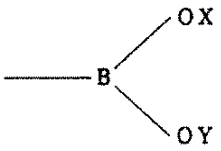
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
エチレン－ビニルアルコール系共重合体層（Ａ）および熱可塑性樹脂層（Ｃ）を、下記一般式（ＩＩ）で示されるボロン酸エステル基；
【化１】



(II)

{式中、Ｘ、Ｙは炭素数１～２０の直鎖状、または分岐状アルキレン基を表し、ＸとＹは結合している}
を有する熱可塑性樹脂からなる接着剤層（Ｂ）を介して積層した積層構造体。
【請求項２】
前記熱可塑性樹脂層（Ｃ）が、エチレン－ビニルアルコール系共重合体層（Ａ）および熱可塑性樹脂層（Ｃ）を、下記一般式（ＩＩ）で示されるボロン酸エステル基；

【化２】



(II)

{式中、Ｘ、Ｙは炭素数１～２０の直鎖状、または分岐状アルキレン基を表し、ＸとＹは結合している}

を有する熱可塑性樹脂からなる接着剤層（Ｂ）を介して積層した積層構造体のスクラップを含む、請求項１に記載の積層構造体。

【請求項３】

請求項１または２に記載の積層構造体からなるフィルムまたはシート。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】

本発明は、ガスバリアー性に優れ、回収性および接着性の改善された熱可塑性樹脂層およびエチレン－ビニルアルコール系共重合体層を有する積層構造体に関する。

【０００２】

【従来の技術】

エチレン－ビニルアルコール系共重合体（以下これをＥＶＯＨと略記する）は、ガスバリアー性、耐油性、機械的強度が著しく優れているが、高価であるために、これを単味材料として使用しにくい欠点があり、かつ、透湿性が大きい欠点がある。この短所を改善するために、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリエステル、ポリアミド等の熱可塑性樹脂とＥＶＯＨとの積層構造体として用いられる。しかし、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリエステル等の多くの熱可塑性樹脂とＥＶＯＨとの接着性は悪いため、層間の界面剥離が起こる問題がある。この問題を改善するために無水マレイン酸変性ポリオレフィン（ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン－酢酸ビニル共重合体）、エチレン－エチルアクリレート－無水マレイン酸共重合体等の各種接着剤が開発されている。

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、層間接着性および回収性は必ずしも十分とは言えず、これをさらに改善することが求められている。しかして、本発明の目的は、ガスバリアー性、層間接着性および回収性の優れた樹脂積層物を得ることである。

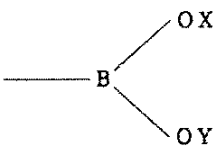
【０００４】

【課題を解決するための手段】

上記の目的は、ＥＶＯＨ層（Ａ）および熱可塑性樹脂層（Ｃ）を、下記一般式（ＩＩ）で示されるボロン酸エステル基を有する熱可塑性樹脂からなる接着剤層（Ｂ）を介して積層した積層構造体を提供することにより達成される。

【０００５】

【化３】



(II)

【０００６】

{式中、Ｘ、Ｙは炭素数１～２０の直鎖状、または分岐状アルキレン基を表し、ＸとＹは結合している}

【０００７】
本発明に使用する、ＥＶＯＨはエチレン－ビニルエステル共重合体ケン化物であり、エチレン単位の含有量は特に制限はないが、１０～９９モル％の範囲が選ばれ、好ましくは１５～６０モル％、さらには２０～６０モル％が好ましく、最適には２５～５５モル％である。また、ＥＶＯＨのビニルエステル単位のケン化度としては、１０～１００モル％の範囲から選ばれ、５０～１００モル％が好ましく、８０～１００モル％がより好ましく、９５～１００モル％、さらには９９～１００モル％が最適である。ケン化度は余り低すぎると結晶化度を低下させたり、また溶融成形時の熱安定性が悪化する場合があるので、ケン化度は高い方が好ましい。ここでビニルエステルとしては酢酸ビニルが代表例として挙げられるが、その他にプロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、バレリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステルも挙げられる。これらのビニルエステルは一種あるいは二種以上混合して使用してもよい。また、ＥＶＯＨはエチレン含量、ケン化度、重合度のうちのすくなくとも一つが異なるＥＶＯＨを混合して使用してもよい。

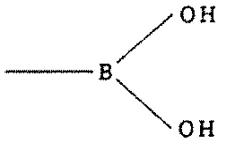
【０００８】
ＥＶＯＨには本発明の目的が阻害されない範囲で他の共重合成分を含有させてもよい。ここで他の成分としてはプロピレン、１－ブテン、イソブテン等のオレフィン系単量体；アクリルアミド、Ｎ－メチルアクリルアミド、Ｎ－エチルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド等のアクリルアミド系単量体；メタクリルアミド、Ｎ－メチルメタクリルアミド、Ｎ－エチルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド等のメタクリルアミド系単量体；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ｎ－プロピルエーテル、ｉ－プロピルビニルエーテル、ｔ－ブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル等のビニルエーテル系単量体；アリルアルコール；ビニルトリメトキシシラン；Ｎ－ビニル－２－ピロリドン等が挙げられる。

【０００９】
また本発明に使用するＥＶＯＨのメルトインデックス（ＭＩ）（２１０℃、２１６０ｇ荷重下で測定した値）は０．１～２００ｇ／１０分が好ましく、０．５～５０ｇ／１０分がより好ましい。

【００１０】
また本発明のＥＶＯＨ層（Ａ）には本発明の目的が阻害されない範囲でＥＶＯＨ以外の熱可塑性樹脂を添加してもよい。ＥＶＯＨ層（Ａ）中の他の熱可塑樹脂の含有量は０～５０重量％の範囲で選ばれ、０～４０重量％の範囲が好ましい。熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン（超低密度、低密度、中密度、高密度）、エチレン－酢酸ビニル共重合体、エチレン－アクリル酸エステル共重合体、ポリプロピレン、エチレン－プロピレン共重合体等のポリオレフィン；前記ポリオレフィンの無水マレイン酸、グリシジルメタクリレート等のグラフト変性物；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等の半芳香族ポリエステル；ポリバレロラクトン、ポリカプロラクトン、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート等の脂肪族ポリエステル；ポリカプロラクタム、ポリラウロラクタム、ポリヘキサメチレンアジパミド、ポリヘキサメチレンアゼラミド等の脂肪族ポリアミド；ポリエチレングリコール、ポリフェニレンエーテル等のポリエーテル等が挙げられる。

【００１１】
本発明において、ボロン酸基とは下記式（Ｉ）で示されるものである。

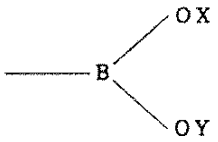
【００１２】
【化４】



(I)

【００１３】
本発明の（Ｂ）層のボロン酸エステル基を有する熱可塑性樹脂において、ボロン酸エステル基は下記一般式（ＩＩ）で示される。これらの官能基（以下ホウ素含有基と記することがある）は、水の存在下で加水分解を受けて上記式（Ｉ）で示されるボロン酸基に転化しうる。

【００１４】
【化５】



(II)

【００１５】
{式中、Ｘ、Ｙは炭素数１～２０の直鎖状、または分岐状アルキレン基を表し、ＸとＹは結合している}

【００１６】
一般式（ＩＩ）で示される、ボロン酸エステル基の具体例としては、ボロン酸エチレングリコールエステル基、ボロン酸プロピレングリコールエステル基（ボロン酸１，２－プロパンジオールエステル基、ボロン酸１，３－プロパンジオールエステル基）、ボロン酸ネオペンチルグリコールエステル基等が挙げられる。なお前記の水の存在下でボロン酸基に転化しうるホウ素含有基とは、本発明のオレフィン系重合体を水または水と有機溶媒（トルエン、キシレン、アセトンなど）との混合液体または５％ホウ酸水溶液と前記有機溶媒との混合液体中で、反応時間１０分～２時間、反応温度室温～１５０℃の条件下に加水分解した場合に、ボロン酸基に転化しうる基を意味する。

【００１７】
本発明の（Ｂ）層のホウ素含有基の総量の制限は特にはないが、０．０００１ミリ等量／ｇ以上が好ましく、０．００１～１ミリ等量／ｇの範囲がより好ましい。

【００１８】
本発明の（Ｂ）層のホウ素含有基を有する熱可塑性樹脂の好適なベースポリマーの例としては、ポリエチレン（超低密度、低密度、中密度、高密度）、エチレン－アクリル酸メチル共重合体、エチレン－エチルアクリレート共重合体、エチレン－酢酸ビニル共重合体、ポリプロピレン、エチレン－プロピレン共重合体等のオレフィン系重合体；ポリスチレン、スチレン－アクリロニトリル共重合体、スチレン－アクリロニトリル－ブタジエン共重合体、スチレン－ジエン系ブロック共重合体の水添物（スチレン－イソプレン－ブロック共重合体、スチレン－ブタジエン共重合体、スチレン－イソプレン－スチレンブロック共重合体等の水添物）等のスチレン系重合体；ポリメチルアクリレート、ポリエチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル系重合体；ポリ塩化ビニル、フッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニル系重合体；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等の半芳香族ポリエステル；ポリバレロラクトン、ポリカプロラクトン、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート等の脂肪族ポリエステル等が挙げられる。

【００１９】
本発明の（Ｂ）層のホウ素含有基を有する熱可塑性樹脂の好適なメルトインデックス（ＭＩ）（２３０℃、２１６０ｇ荷重下で測定した値）は０．０１～５００ｇ／１０分が好ましく、０．１～５０ｇ／１０分がより好ましい。

【００２０】
本発明の（Ｂ）層にホウ素含有基を有さない樹脂を添加することにより希釈してもよい。この種の樹脂としては通常ホウ素含有基を有する熱可塑性樹脂のベースポリマーと相溶性の良好な樹脂が挙げられ、その例としては、上記のホウ素含有基を有する熱可塑性樹脂の好適なベースポリマーと同様の樹脂が挙げられる。

【００２１】
本発明の（Ｂ）層のホウ素含有基を有する熱可塑性樹脂のベースポリマーは（Ｃ）層の熱可塑性樹脂の種類により適宜選ばれるが、（Ｃ）層の熱可塑性樹脂を構成する単量体を構成成分として含有する熱可塑性樹脂が好ましい場合が多い。例えば、（Ｃ）層が高密度ポリエチレンの場合、（Ｂ）層のベースポリマーとしては通常ポリエチレン（高密度、中密度、低密度、超低密度）が好ましく、（Ｃ）層がポリスチレンの場合、（Ｂ）層のベースポリマーとしては、ポリスチレン、スチレン－ジエン系ブロック共重合体の水添物（スチレン－イソプレン－ブロック共重合体、スチレン－ブタジエン共重合体、スチレン－イソプレン－スチレンブロック共重合体等の水添物）等のスチレン系重合体が好ましい。

【００２２】
次に本発明の（Ｂ）層のホウ素含有基を有する熱可塑性樹脂の代表的製法について述べる。
第一の製法：ホウ素含有基を有するオレフィン系重合体は、窒素雰囲気下で炭素－炭素二重結合を有するオレフィン系重合体にボラン錯体およびホウ酸トリアルキルエステルを反応させることによって、ボロン酸ジアルキルエステル基を有するオレフィン系重合体を得た後、アルコール類を反応させることによって得られる。この製法において原料として末端に二重結合を有するオレフィン系重合体を使用すれば、末端にホウ素含有基を有するオレフィン系重合体が得られ、側鎖または主鎖に二重結合を有するオレフィン系重合体を原料として使用すれば、側鎖にホウ素含有基を有するオレフィン系重合体が得られる。

【００２３】
原料の二重結合を有するオレフィン系重合体の代表例としては、１）通常のオレフィン系重合体の末端に微量に存在する二重結合を利用する方法；２）通常のオレフィン系重合体を無酸素条件下、熱分解し、末端に二重結合を有するオレフィン系重合体を得る製法；３）オレフィン系単量体とジエン系単量体の共重合によりオレフィン系単量体とジエン系単量体との共重合体を得る製法；が挙げられる。１）については、公知のオレフィン系重合体の製法を用いることができるが、フィリップス法による製法や連鎖移動剤として水素を用いず、重合触媒としてメタロセン系重合触媒を用いる製法（例えば、ＤＥ４０３０３９９）が好ましい。２）については、公知の方法（例えばＵＳ２８３５６５９，３０８７９２２）によりオレフィン系重合体を窒素雰囲気下や真空条件下等の無酸素条件下で３００～５００℃の温度で熱分解することによって得られる。３）については公知のチーグラー系触媒を用いたオレフィン－ジエン系共重合体の製法（例えば特開昭５０－４４２８１、ＤＥ３０２１２７３）を用いることができる。

【００２４】
ボラン錯体としては、ボラン－テトラヒドロフラン錯体、ボラン－ジメチルスルフィド錯体、ボラン－ピリジン錯体、ボラン－トリメチルアミン錯体、ボラン－トリエチルアミン錯体等が好ましい。これらの中でボラン－ジメチルスルフィド錯体、ボラン－メチルアミン錯体およびボラン－トリエチルアミン錯体がより好ましい。ボラン錯体の仕込み量はオレフィン系重合体の二重結合に対し、１／３等量～１０等量の範囲が好ましい。ホウ酸トリアルキルエステルとしては、トリメチルボレート、トリエチルボレート、トリプロピルボレート、トリブチルボレート等のホウ酸低級アルキルエステルが好ましい。ホウ酸トリアルキルエステルの仕込み量はオレフィン系重合体の二重結合に対し１～１００等量の範囲が好ましい。溶媒は特に使用する必要はないが、使用する場合は、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、シクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、デカリン等の飽和炭化水素系溶媒が好ましい。

【００２５】
ボロン酸ジアルキルエステル基をオレフィン系重合体へ導入する反応は、反応温度室温～３００℃、好ましくは１００～２５０℃、反応時間１分～１０時間、好ましくは５分～５時間行うのがよい。

【００２６】
アルコール類を反応させる条件としては通常、トルエン、キシレン、アセトン、酢酸エ

チル等の有機溶媒を反応溶媒として用い、エチレングリコール、１，２－プロパンジオール、１，３－プロパンジオール、１，３－ブタンジオール，ネオペンチルグリコール等の多価アルコール類をボロン酸ジアルキルエステル基に対し、１～１００等量以上の大過剰量を反応させることによって得られる。

【００２７】

第二の製法；末端にホウ素含有基を有するオレフィン系重合体、ビニル系重合体、ジエン系重合体はホウ素含有基を有するチオール存在下でオレフィン系単量体、ビニル系単量体、ジエン系単量体から選ばれる少なくとも一種をラジカル重合することによって得られる。

【００２８】

原料のホウ素含有基を有するチオールは窒素雰囲気下で二重結合を有するチオールにジボランまたはボラン錯体を反応後、アルコール類を加えることによって得られる。ここで、二重結合を有するチオールとしては２－プロペン－１－チオール、２－メチル－２－プロペン－１－チオール、３－ブテン－１－チオール、４－ペンテン－１－チオール等が挙げられ、この内、２－プロペン－１－チオールおよび２－メチル－２－プロペン－１－チオールが好ましい。ボラン錯体としては、前記したものと同様なものが使用され、このうちボラン－テトラヒドロフラン錯体およびボラン－ジメチルスルフィド錯体が特に好ましい。ボランまたはジボランの添加量は二重結合を有するチオールに対して等量程度が好ましい。反応条件としては室温から２００℃が好ましい。溶媒としてはテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、ジグライム等のエーテル系溶媒；ヘキサン、ヘプタン、エチルシクロヘキサン、デカリン等の飽和炭化水素系溶媒等が挙げられるが、このうちＴＨＦが好ましい。反応後に添加するアルコール類としては、メタノール、エタノール等の低級アルコールが好ましく、特に、メタノールが好ましい。

【００２９】

このようにして得られた、ホウ素含有基を有するチオールの存在下、オレフィン系単量体、ビニル系単量体、ジエン系単量体から選ばれる少なくとも一種類をラジカル重合することによって末端に該官能基を有する重合体が得られる。重合条件としては、アゾ系あるいは過酸化物系の開始剤を用い、重合温度は室温から１５０℃の温度範囲が好ましい。該官能基を有するチオールの添加量としては単量体１ｇ当たり０．００１ミリモルから１ミリモル程度が好ましく、チオールの添加方法としては、特に制限はないが、単量体として酢酸ビニル、スチレン等の連鎖移動しやすいものを使用する場合は、重合時にチオールをフィードすることが好ましく、メタクリル酸メチル等の連鎖移動しにくいものを使用する場合は、チオールを最初から加えておくことが好ましい。

【００３０】

第三の製法；側鎖にホウ素含有基を有する熱可塑性樹脂はホウ素含有基を有する単量体と前記したオレフィン系単量体、ビニル系単量体およびジエン系単量体から選ばれる少なくとも一種類の単量体とを共重合させることによって得られる。ここでホウ素含有基を有する単量体としては、例えば、３－アクリロイルアミノベンゼンボロン酸エチレングリコールエステル、３－メタクリロイルアミノベンゼンボロン酸エチレングリコールエステル、４－ビニルフェニルボロン酸エチレングリコールエステル等が挙げられる。また側鎖にホウ素含有基を有する熱可塑性樹脂は、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、シトラコン酸、フマル酸、および無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸と前記したオレフィン系単量体、ビニル系単量体およびジエン系単量体から選ばれる少なくとも一種類の単量体またはグラフト共重合体のカルボキシル基をカルボジイミド等の縮合剤を用いてまたは用いずにｍ－アミノフェニルボロン酸エチレングリコールエステルなどのアミノ基含有ボロン酸エステルとアミド化反応させることによって得られる。

【００３１】

本発明の（Ｃ）層の熱可塑性樹脂の例としては、ポリエチレン（超低密度、低密度、中密度、高密度）、エチレン－酢酸ビニル共重合体、エチレン－アクリル酸エステル共重合体、ポリプロピレン、エチレン－プロピレン共重合体等のポリオレフィン；ポリエチレン

テレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等の半芳香族ポリエステル；ポリバレロラクトン、ポリカプロラクトン、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート等の脂肪族ポリエステル；ポリカプロラクタム、ポリラウロラクタム、ポリヘキサメチレンアジパミド、ポリヘキサメチレンアゼラミド等の脂肪族ポリアミド；ポリエチレングリコール、ポリフェニレンエーテル等のポリエーテル；ポリカーボネート；ポリスチレン、スチレン－アクリロニトリル－ブタジエン共重合体等のスチレン系重合体；ポリメチルメタクリレート；ポリ塩化ビニル、フッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニル系重合体などの耐湿性樹脂が挙げられる。

【００３２】

本発明の（Ｃ）層の熱可塑性樹脂のメルトインデックス（ＭＩ）（２３０℃、２１６０ｇ荷重下で測定した値）は０．０１～２００ｇ／１０分が好ましく、０．１～５０ｇ／１０分がより好ましい。

【００３３】

なお、本発明の熱可塑性樹脂からなる層（Ｃ）に本発明の積層体のスクラップを任意の比率で混入してもよい。

【００３４】

前記したＥＶＯＨ層（Ａ）とホウ素含有基を有する熱可塑性樹脂層（Ｂ）と熱可塑性樹脂層（Ｃ）とを積層する方法としては、ダイ内ラミネート法、ダイ外ラミネート法等、溶融下における積層成形法を用いることができる。すなわち、溶融押し出しされた上記の樹脂成分を、ダイ内で接触させて積層してもよいし、ダイ外で接触させてもよい。好ましくは、該接触層は加圧下に行う。圧力は、１～５００Ｋｇ／ｃｍ^{2}が特に良好である。これによって接着性が向上する利点がある。

【００３５】

本発明の積層構造体の層構成としては、つぎのようなものが好適な例として挙げられる。

３層　Ａ／Ｂ／Ｃ
４層　Ｃ／Ａ／Ｂ／Ｃ、Ａ／Ｂ／Ｃ／Ａ
５層　Ｃ／Ｂ／Ａ／Ｂ／Ｃ、Ｒｅｇ／Ｂ／Ａ／Ｂ／Ｃ、
　　Ｃ／ＡＤ／Ａ／Ｂ／Ｃ、Ａ／Ｂ／Ｃ／Ｂ／Ａ、Ａ／Ｒｅｇ／Ｃ／Ｂ／Ａ
６層　Ｃ／Ｒｅｇ／Ｂ／Ａ／Ｂ／Ｃ
７層　Ｃ／Ｒｅｇ／Ｂ／Ａ／Ｂ／Ｒｅｇ／Ｃ

ここでＡＤとは従来の層間接着剤、たとえば無水マレイン酸変性ポリオレフィンなどを意味し、またＲｅｇとは本発明の積層構造体のスクラップ層、またはスクラップを含む層を意味する。また、積層体中に二層以上のＣ層を用いる場合は、それらは同一であってもよいし、またことなっていてもよいし、同様に積層体中に二層以上のＡ層、またはＢ層を用いる場合も、それらはそれぞれ同一であってもよいし、またことなっていてもよい。

【００３６】

また別の方法として、エキストルージョンコーティング、ドライラミネーション、溶液コーティングなどの積層方法も採用されうる。また、このようにして得た、パリソン、フィルム、シートなどの多層構造体を一軸延伸、二軸延伸、あるいはブロー延伸などの延伸を実施することにより、または熱成形することにより、力学特性、ガスバリアー性などにさらに特徴ある物性を有する容器（ボトル、カップなど）を得ることができる。ここで熱成形とは、シートを予め、加熱軟化させたのち、プラグおよび真空圧空により変形させると同時に冷却してカップを成形する操作を意味する。また、加熱とは該シートを変形に必要な温度に所定の時間放置し、該シートが熱的にほぼ均一になる様に操作する方法であれば良く、操作性を考慮して種々のヒーターで加熱均一化する方法が好ましい。

【００３７】

また積層物の各層の厚さは、所望によって任意に選択しうる。フィルム状の積層物にあっては、熱可塑性樹脂の厚さをホウ素含有基を有する熱可塑性樹脂およびＥＶＯＨと同程度まで薄くしうるが、厚い成形品にあっては熱可塑性樹脂の厚さを増加させることが有利

である。このようにして得られた積層構造体は後述する実施例からも明かなように層間接着強度が優れるばかりではなく、回収性も優れている。ここで回収性が優れているとは積層構造体のスクラップを回収して再利用したときに、外観異常、たとえば波状の膜面の乱れ、ゲル、ブツなどの少ない積層構造物が得られることをいう。

【００３８】

上記の層構成の積層構造体は、ガスバリアー性に優れたＥＶＯＨを含有しているので、特にガスバリアー性の要求される食品包装剤、医療品（医薬品、医療器具）包装材、あるいは燃料タンクとして有用である。

【００３９】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、これらの実施例によって本発明は何ら限定されるものではない。なお、以下の合成例および実施例において特に断りのない限り、比率は重量比を、「％」は「重量％」を意味する。ポリオレフィン中の二重結合量は、重パラキシレンを溶媒として用い、２７０ＭＨｚ ^{1} Ｈ－ＮＭＲにより定量した。ポリオレフィン中のボロン酸エステル基の量は重パラキシレン：重クロロホルム：エチレングリコール＝８：２：０．０２の比率の混合溶媒をもちいて２７０ＭＨｚ ^{1} Ｈ－ＮＭＲにより定量し、ポリスチレン中のボロン酸エステル基の量は重クロロホルム：エチレングリコール＝１０：０．０２の比率の混合溶媒をもちいて２７０ＭＨｚ ^{1} Ｈ－ＮＭＲにより定量した。

【００４０】

合成例１

末端にボロン酸エチレングリコールエステル基を有する高密度ポリエチレンの合成：冷却器、攪拌機および滴下ロート付きセパラブルフラスコに高密度ポリエチレン｛ＭＩ（１９０℃、荷重２１６０ｇ）０．５ｇ／１０分、密度０．９５、末端二重結合量０．０４ｍｅｑ／ｇ）８００ｇ、デカリン２５００ｇを仕込み、減圧することにより脱気した後、窒素置換を行った。これに、ホウ酸トリメチル８０ｇ、ボラン－トリエチルアミン錯体５．５ｇを添加後、２００℃で４時間反応を行った後、蒸留器具を取り付け、さらにメタノール１００ｍｌをゆっくり滴下した。メタノール滴下終了後、減圧蒸留により、メタノール、ホウ酸トリメチル、トリエチルアミン等の不純物を除去した。さらにエチレングリコール３１ｇを添加後、アセトン１０リットル（Ｌ）に再沈精製した。得られたゲル状ポリエチレンを６０℃で１２時間熱風乾燥後、１００℃で１２時間真空乾燥することによりボロン酸エチレングリコールエステル基量０．０３２ｍｅｑ／ｇ、ＭＩ（１９０℃、荷重２１６０ｇ）０．２ｇ／１０分の高密度ポリエチレンを得た。

【００４１】

合成例２

３－メルカプトボロン酸エチレングリコールエステルの合成：冷却器および滴下ロート付きフラスコに水素化ホウ素ナトリウム（ＮａＢＨ $_{4}$ ）１９．２６ｇを仕込み窒素置換を行った。これにベンゾフェノンおよび金属ナトリウムで乾燥蒸留したＴＨＦ５００ｍｌを仕込み、アイスバスで０℃に冷却した後、攪拌を行いながら三フッ化ホウ素－ジエチルエーテル錯体９９．９５ｇを３０分かけて滴下を行った。２時間後０℃で２－プロペン－１－チオール４５．６１ｇを３０分かけて滴下を行なった。４０分攪拌後、６０℃に昇温してさらに３時間攪拌を行った。０℃に冷却し、メタノール１００ｍｌを４０分かけて滴下を行なった。反応液を濾過し固形分を除いた後、溶媒を留去し、エチレングリコール３８ｇを加え、塩化メチレン－水で抽出し、過剰のエチレングリコールを除き、硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧蒸留により３－メルカプトボロン酸エチレングリコールエステルおよび２－メルカプト－１－メチルエチルボロン酸エチレングリコールエステルの４：１の混合物４６．７ｇを得た｛沸点７０℃（４ｍｍＨｇ）｝。

【００４２】

合成例３

末端にボロン酸エチレングリコールエステル基を有するポリスチレンの合成：攪拌機およ

び還流冷却機を備えたセパラブルフラスコにスチレン２０００ｇおよび合成例２で得られた３－メルカプトプロピルボロン酸エチレングリコールエステル（ＭＰＢＥ）０．３１ｇを仕込み、減圧脱気を行なった。１２０℃に加熱後、ＭＰＢＥ０．３９４％、アザビスシクロヘキサンカルボニトリル０．０６９％のスチレン溶液を最初、２８．８ｍｌフィード後、２ｍｌ／分の割合でフィードを行ない、２１０分後反応およびフィードを停止した。この時の重合率は５０％であった。このポリスチレンをメタノールで再沈することにより精製後、乾燥することにより、ボロン酸エステル基量０．０１２ｍｅｑ／ｇ、ＭＩ（２３０℃、荷重２１６０ｇ）５ｇ／１０分の末端にボロン酸エチレングリコールエステル基を有するポリスチレンを得た。

【００４３】

実施例１

内径６５ｍｍφの押出機Ｉ、内径４０ｍｍφの押出機ＩＩ、内径４０ｍｍφの押出機ＩＩＩを備え、押出機Ｉ、ＩＩにあっては溶融材料が各々二層に分岐後、押出機ＩＩＩより溶融押出された樹脂層に押出機ＩＩよりの樹脂、押出機Ｉよりの樹脂と順次合流させるタイプのフィードブロック式三種五層共押出装置を用い、押出機Ｉには（Ｃ）層樹脂として高密度ポリエチレン｛密度０．９４５ｇ／１０分、ＭＩ（１９０℃、荷重２１６０ｇ）０．０３ｇ／１０分｝、押出機ＩＩには（Ｂ）層樹脂として合成例１の末端にボロン酸エチレングリコールエステル基を有する高密度ポリエチレン、押出機ＩＩＩには（Ａ）層樹脂としてＥＶＯＨ｛エチレン含量２７％、ＭＩ（２１０℃、荷重２１６０ｇ）｝３．８ｇを供給し、ダイ温度２４０℃、引き取り速度１ｍ／分で共押出しを行い、（Ｃ１）／（Ｂ１）／（Ａ）／（Ｂ２）／（Ｃ２）の三種五層の積層体を得た。各層の厚みは（Ｃ１）および（Ｃ２）層は４５０μｍ、（Ｂ１）層および（Ｂ２）層が２５μｍ、（Ａ）層が５０μｍであり、（Ａ）層／（Ｂ１）層間の接着強度をＴ型剥離法によって求めたところ４．５Ｋｇ／１５ｍｍであった。さらに上記の試験によって得られたシートを粉砕機により粉砕した。内径６５ｍｍφの押出機Ｉ、内径４０ｍｍφの押出機ＩＩ、内径４０ｍｍφの押出機ＩＩＩ、内径４０ｍｍφの押出機ＩＶを備え、押出機Ｉ、ＩＩ、ＩＩＩにあっては溶融材料が各々二層に分岐後、押出機ＩＶより溶融押出された樹脂層に押出機ＩＩＩよりの樹脂、押出機ＩＩよりの樹脂、押出機Ｉよりの樹脂と順次合流させるタイプのフィードブロック式四種七層共押出装置を用い、押出機ＩＶには（Ｃ）層樹脂として高密度ポリエチレン｛密度０．９４５ｇ／１０分、ＭＩ（１９０℃、荷重２１６０ｇ）０．０３ｇ／１０分｝、押出機ＩＩには（Ｒｅｇ）層樹脂として上記のシートの粉砕品、押出機ＩＩＩには（Ｂ）層樹脂として合成例１の末端にボロン酸エチレングリコールエステル基を有する高密度ポリエチレン、押出機ＩＶには（Ａ）層樹脂としてＥＶＯＨ｛エチレン含量２７％、ＭＩ（２１０℃、荷重２１６０ｇ）｝３．８ｇを供給し、ダイ温度２４０℃、引き取り速度１ｍ／分で共押出しを行い、（Ｃ１）／（Ｒｅｇ）／（Ｂ１）／（Ａ）／（Ｂ２）／（Ｃ２）の四種六層の積層体を得た。各層の厚みは（Ｃ１）層は１００μｍ、（Ｒｅｇ）層は４００μｍ、（Ｂ１）層および（Ｂ２）層が２５μｍ、（Ａ）層が５０μｍ、（Ｃ２）層は４００μｍであった。このシートの膜面状態は良好で、膜面の乱れはまったく認められなかった。

【００４４】

比較例１

ボロン酸エチレングリコールエステル基を有する高密度ポリエチレンの代わりに、無水マレイン酸変性ＨＤＰＥ｛密度０．９４、ＭＩ（１９０℃、荷重２１６０ｇ）０．９ｇ／１０分、無水マレイン酸含量０．０４ｍｅｑ／ｇ｝と同様な試験を行ったところ、三種五層シートの（Ａ）層／（Ｂ１）層間の接着強度を調べたところ、接着強度は１．５Ｋｇ／１５ｍｍで、この回収層を含む四種六層シートは中央部に波状の膜面の乱れが認められ、回収性は不良であった。

【００４５】

比較例２

内径６５ｍｍφの押出機Ｉ、内径４０ｍｍφの押出機ＩＩ、内径４０ｍｍφの押出機Ｉ

ＩＩを備え、押出機Ｉ、ＩＩにあっては溶融材料が各々二層に分岐後、押出機ＩＩＩより溶融押出された樹脂層に押出機ＩＩよりの樹脂、押出機Ｉよりの樹脂と順次合流させるタイプのフィードブロック式三種五層共押出装置を用い、押出機Ｉには（Ｃ）層樹脂として高密度ポリエチレン｛密度０．９４５ｇ／１０分、ＭＩ（１９０℃、荷重２１６０ｇ）０．０３ｇ／１０分｝、押出機ＩＩには（Ｂ）層樹脂として合成例１の原料の末端に二重結合を有する高密度ポリエチレン、押出機ＩＩＩには（Ａ）層樹脂としてＥＶＯＨ｛エチレン含量２７％、ＭＩ（２１０℃、荷重２１６０ｇ）３．８ｇ｝を供給し、ダイ温度２４０℃、引き取り速度１ｍ／分で共押出しを行い、（Ｃ１）／（Ｂ１）／（Ａ）／（Ｂ２）／（Ｃ２）の三種五層の積層体を得た。各層の厚みは（Ｃ１）および（Ｃ２）層は４５０μｍ、（Ｂ１）層および（Ｂ２）層が２５μｍ、（Ａ）層が５０μｍであり、（Ａ）層／（Ｂ１）層間の接着強度をＴ型剥離法によって求めたところ、０．１Ｋｇ／１５ｍｍ以下であり手で容易に剥離し、実用性に耐えるものではなかった。

【００４６】

実施例２

内径６５ｍｍφの押出機Ｉ、内径４０ｍｍφの押出機ＩＩ、内径４０ｍｍφの押出機ＩＩＩを備え、押出機Ｉ、ＩＩにあっては溶融材料が各々二層に分岐後、押出機ＩＩＩより溶融押出された樹脂層に押出機ＩＩよりの樹脂、押出機Ｉよりの樹脂と順次合流させるタイプのフィードブロック式三種五層共押出装置を用い、押出機Ｉには（Ｃ）層樹脂としてポリスチレン｛ＭＩ（２３０℃、荷重２１６０ｇ）２ｇ／１０分｝、押出機ＩＩには（Ｂ）層樹脂として合成例３の末端にボロン酸エチレングリコールエステル基を有するポリスチレン、押出機ＩＩＩには（Ａ）層樹脂としてＥＶＯＨ｛エチレン含量４４％、ＭＩ（２１０℃、荷重２１６０ｇ）１２ｇ／１０分｝を供給し、ダイ温度２２０℃、引き取り速度２ｍ／分で共押出しを行い、（Ｃ１）／（Ｂ１）／（Ａ）／（Ｂ２）／（Ｃ２）の三種五層の積層体を得た。各層の厚みは（Ｃ１）および（Ｃ２）層は１５０μｍ、（Ｂ１）層および（Ｂ２）層が１５μｍ、（Ａ）層が２０μｍであり、（Ａ）層／（Ｂ１）層間の接着強度をＴ型剥離法によって求めたところ、３．５Ｋｇ／１５ｍｍであった。

【００４７】

比較例３

ボロン酸エチレングリコールエステル基を有するポリスチレンの代わりに、ポリスチレン｛ＭＩ（２３０℃、荷重２１６０ｇ）５ｇ／１０分｝を用いる以外は、実施例２と同様な試験を行った。（Ｃ）／（Ｂ）層間の接着強度を調べたところ、接着強度は０．１Ｋｇ／１５ｍｍ以下であり、手で容易に剥離し、実用性に耐えるものではなかった。

【００４８】

【発明の効果】

本発明によれば、ガスバリヤー性、層間接着性および回収性の優れた積層構造物が得られる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭４９－１３２１８６（ＪＰ，Ａ）
特開平４－１４９２３６（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－２１７２０６（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－２７３６０５（ＪＰ，Ａ）
特開昭５９－２２３７０６（ＪＰ，Ａ）
特開平４－１２４１４５（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－１９２４０５（ＪＰ，Ａ）
特開平５－３１８６３（ＪＰ，Ａ）
米国特許第３２９１８６１号明細書（ＵＳ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
B32B1/00-35/00