(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3964940号
(P3964940)

(45)発行日　平成19年8月22日(2007.8.22)　(24)登録日　平成19年6月1日(2007.6.1)

(51)Int.Cl.		F I	
C08L 29/04	(2006.01)	C08L	29/04
B29C 47/36	(2006.01)	B29C	47/36
C08L 23/00	(2006.01)	C08L	23/00
C08L 23/26	(2006.01)	C08L	23/26

請求項の数 7　(全 18 頁)

(21)出願番号　特願平6-333512
(22)出願日　平成6年12月14日(1994.12.14)
(65)公開番号　特開平8-165397
(43)公開日　平成8年6月25日(1996.6.25)
審査請求日　平成13年10月5日(2001.10.5)
審判番号　不服2004-18988(P2004-18988/J1)
審判請求日　平成16年9月14日(2004.9.14)

(73)特許権者　000004101
日本合成化学工業株式会社
大阪府大阪市北区大淀中一丁目１番８８号

(74)代理人　100065226
弁理士　朝日奈　宗太

(74)代理人　100117112
弁理士　秋山　文男

(72)発明者　大西　英史
大阪市北区長柄西２丁目３番１２－８０６

(72)発明者　増元　博樹
高槻市別所本町１７番１－１０７

最終頁に続く

(54)【発明の名称】樹脂組成物及びその用途

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

（Ａ）エチレン含有量２０～６０モル％、ケン化度９０モル％以上のエチレン－酢酸ビニル系共重合体ケン化物、（Ｂ）ポリオレフィン系樹脂、（Ｃ）カルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂からなり、（Ａ）のメルトインデックス（２１０℃、荷重２１６０ｇ）が１～１００ｇ／１０分であり、（Ｂ）が超低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレンおよびポリプロピレンからなる群から選ばれる１種以上のポリオレフィンであり、（Ａ）と、予め混合された［（Ｂ）＋（Ｃ）］とを押出機にて溶融混合するに当たり、該押出機のスクリューの長さをＬ（ｍｍ）、直径をＤ（ｍｍ）とした場合に、Ｌ／Ｄ単位当たりの押出時の比エネルギー（E_1）が０．０１１～０．０２０ｋＷ・ｈｒ／ｋｇで押出加工してなることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項２】

（Ａ）と、予め混合された［（Ｂ）＋（Ｃ）］とを押出機にて溶融混合するに当たり、Ｌ／Ｄ単位当たりの押出時の比エネルギー（E_1）が０．０１８ｋＷ・ｈｒ／ｋｇ以下で押出加工してなることを特徴とする請求項１記載の樹脂組成物。

【請求項３】

［（Ｂ）＋（Ｃ）］を押出機にて予め溶融混合するに当たり、押出機のスクリューの長さをＬ（ｍｍ）、直径をＤ（ｍｍ）とした場合に、Ｌ／Ｄ単位当たりの押出時の比エネルギー（E_2）が、（Ａ）と、予め混合された［（Ｂ）＋（Ｃ）］とを溶融混合する際のＬ／Ｄ単位当たりの押出時の比エネルギー（E_1）よりも大きいことを特徴とする請求項１

又は２記載の樹脂組成物。
【請求項４】
請求項１～３のいずれかに記載の樹脂組成物を中間層とし、該中間層の両側に接着剤層を設け、更に該接着剤層の外側に表面層を設けたことを特徴とするバックインボックス用内容器。
【請求項５】
表面層が密度０．８６～０．９５ｇ／ｃｍ^3（２０℃）のエチレン－α－オレフィン共重合体からなることを特徴とする請求項４記載のバックインボックス用内容器。
【請求項６】
接着剤層が不飽和カルボン酸又はその無水物で変性された密度０．８６～０．９５ｇ／ｃｍ^3（２０℃）のエチレン－α－オレフィン共重合体からなることを特徴とする請求項４記載のバックインボックス用内容器。
【請求項７】
請求項１～３のいずれかに記載の樹脂組成物を少なくとも一層含むことを特徴とする中空室を有する緩衝材。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、エチレン－酢酸ビニル系共重合体ケン化物（以下、ＥＶＯＨと略記する）にポリオレフィン系樹脂のポリマーアロイを配合してなる樹脂組成物及びその用途に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
従来より、ＥＶＯＨとポリオレフィン系樹脂とのブレンド物はＥＶＯＨのガスバリヤー性、ポリオレフィン系樹脂の成形性、延伸性、耐クラック性等の特性を生かして、各種フイルムや容器等の成形物用途に供されている。
しかし、該ブレンド物は二成分なるが故に新たな成形加工時における問題点や物性面における問題点が発生しているのが現状である。近年、これらの問題点を解決すべくＥＶＯＨに変性ポリオレフィン系樹脂、及びアルカリ土類金属等を配合することが試みられている。
【０００３】
例えば、特開平５－２５５５５５号公報では、耐屈曲疲労性、延伸性、耐衝撃性、柔軟性、ガスバリヤー性、耐着色性、ゲル化防止性能等の特性について従来の特性を損なうことなく、フィルムの高速成形時にフィルム切れを生じない生産性良好な樹脂組成物を得るという目的で、（Ａ）ＥＶＯＨ、（Ｂ）ポリオレフィン系樹脂、（Ｃ）カルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂及び、（Ｄ）アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の塩、酸化物、水酸化物の中から選ばれる少なくとも１種以上の化合物を配合している。
又、特開平６－１３６２０６号公報では、ポリオレフィンやＥＶＯＨ等との接着性が良好な酸変性ポリオレフィン樹脂組成物を得る目的で、ＥＶＯＨと酸変性ポリオレフィンとを溶融混合し、該溶融混合に際しては比エネルギーを０．３ｋＷ・ｈｒ／ｋｇ以上で行うことを提案している。
【０００４】
一方、ＥＶＯＨとポリオレフィン系樹脂とのブレンド物は、上記の如くＥＶＯＨとポリオレフィン系樹脂のそれぞれの特性を生かして、バックインボックス用内容器に適用される。
例えば、特開平６－１０６６８６号公報において、ＥＶＯＨとポリオレフィン系樹脂を溶融混合した樹脂組成物の層を、中間層とし、該中間層の両側に接着剤層を設け、更に該接着剤層の外側に表面層を設けた構成にすることにより、内容器の液体注入口作製時の積層体打ち抜き工程で、クラックが発生することなく長時間にわたりガスバリヤー性に優れたバックインボックス用内容器が得られることを提案している。

【０００５】
【発明が解決しようとする課題】
しかしながら、本発明者等の詳細な検討によると、上記特開平５－２５５５５５号公報開示の技術では、ＥＶＯＨとポリオレフィン系樹脂とのブレンド物フィルムの高速時におけるフィルム切れを軽減することができ、生産性の良好な樹脂組成物が得られているものの、得られる成形物の柔軟性、ガスバリヤー性、耐衝撃性、耐屈曲疲労性といった物性面については、実用に耐え得る程度の性能は有しているが、その成形安定性、例えば、成形したフィルムについて使用する箇所により上記の物性にバラツキが生じる等の問題点もあり、更に、加工条件等の影響により場合によってはゲル等が多発する恐れがあり、該成形物の更なる改良が望まれている。

【０００６】
特開平６－１３６２０６号公報開示の技術については、酸変性ポリオレフィン樹脂とＥＶＯＨを比エネルギー０．３ｋＷ・ｈｒ／ｋｇ以上で溶融混合を行うことにより、接着性の改善された樹脂組成物を得ているが、その他のゲル化防止、耐衝撃性、耐屈曲疲労性等の物性については何ら考慮されていない。

又、特開平６－１０６６８６号公報開示のバックインボックス用内容器についても、詳細に検討した結果、上記と同様、耐屈曲疲労性や耐クラック性等の物性面でのバラツキが生じる等の問題点があり、より一層の改善の余地が残されている。

【０００７】
このように、最近の要求性能の向上に伴い、該ブレンド物においても高い物性値を示すだけでなく、耐衝撃性や耐屈曲疲労性に優れ、ゲルの発生することのない、安定した物性を有したフィルム、シート等の成形物を得る樹脂組成物の開発が望まれている。
特に、耐衝撃性や耐屈曲疲労性、ゲル化防止性に優れた樹脂組成物は、バックインボックス用内容器あるいは中空室を有する緩衝材等の用途に非常に有用であり、大いに期待されている。

【０００８】
【課題を解決するための手段】
そこで本発明者等は、ＥＶＯＨとポリオレフィン系樹脂からなる樹脂組成物に関して詳細に検討した結果、特定の混合溶融方法を採用することにより、耐屈曲疲労性、耐衝撃性に優れ、更にゲルの生じない安定したフィルムやシート等の樹脂成形物が得られるという新事実を見出し、本発明を完成するに至った。

【０００９】
即ち、上記問題点の解決は、（Ａ）エチレン含有量２０～６０モル％、ケン化度９０モル％以上のエチレン－酢酸ビニル系共重合体ケン化物、（Ｂ）ポリオレフィン系樹脂、（Ｃ）カルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂からなり、（Ａ）のメルトインデックス（２１０℃、荷重２１６０ｇ）が１～１００ｇ／１０分であり、（Ｂ）が超低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレンおよびポリプロピレンからなる群から選ばれる１種以上のポリオレフィンであり、（Ａ）と、予め混合された［（Ｂ）＋（Ｃ）］とを押出機にて溶融混合するに当たり、該押出機のスクリューの長さをＬ（ｍｍ）、直径をＤ（ｍｍ）とした場合に、Ｌ／Ｄ単位当たりの押出時の比エネルギー（E_1）が０．０１１～０．０２０ｋＷ・ｈｒ／ｋｇ、好ましくは０．０１１～０．０１８ｋＷ・ｈｒ／ｋｇで押出加工してなる点にあり、かかる点に本発明の最大の特徴があるものである。

【００１０】
ここで、比エネルギーとは、樹脂を溶融混練する際に単位吐出量当たり（１ｋｇ）の樹脂に混練設備から混練の効果のために与えられるエネルギーを言い、押出機のモーターに電流計、電圧計等を取り付け、これからモーターの電力消費量を得、これにモーターの力率（通常、０．８５程度）を掛けて、吐出量当たりの電力量を算出することで定義され、樹脂に対する比エネルギーは樹脂押出時の比エネルギーと空運転時の比エネルギーとの差により求められる。

【００１１】

本発明においては、［（Ｂ）＋（Ｃ）］を押出機にて予め溶融混合するに当たり、押出機のスクリューの長さをＬ（ｍｍ）、直径をＤ（ｍｍ）とした場合に、Ｌ／Ｄ単位当たりの押出時の比エネルギー（$Ｅ_2$）が、（Ａ）と、予め混合された［（Ｂ）＋（Ｃ）］とを溶融混合する際のＬ／Ｄ単位当たりの押出時の比エネルギー（$Ｅ_1$）よりも大きいとき、特に優れた本発明の効果を示す。

又、本発明の樹脂組成物は、該樹脂組成物を中間層とし該中間層の両側に接着剤層を設け更に該接着剤層の外側に表面層を設けたバックインボックス用内容器、あるいは該樹脂組成物を少なくとも一層含む中空室を有する緩衝材等の用途に好適に用いられる。

以下、本発明を詳細に説明する。

【００１２】

本発明に用いるＥＶＯＨ（Ａ）としては、エチレン含量が２０～６０モル％、好ましくは２５～５５モル％、ケン化度が９０モル％以上、好ましくは９９モル％以上、メルトインデックス（２１０℃、荷重２１６０ｇ）が１～１００ｇ／１０分、好ましくは３～５０ｇ／１０分のものが用いられる。

【００１３】

前記エチレン含量は、前記範囲よりも小さい場合には、成形温度と分解温度が近くなって成形が困難となり、また前記範囲よりも大きい場合には、ガスバリヤー性が低下する傾向がある。前記ケン化度は前記下限値よりも小さい場合には、ガスバリヤー性が低下するようになる。又、前記メルトインデックスが前記範囲よりも小さい場合には、加工時に押出機内が高トルク状態となって加工が困難となり、また前記範囲よりも大きい場合には、逆に低トルクのため押出加工性が不安定となる。

【００１４】

本発明に用いるＥＶＯＨには、少量の変性成分として、例えば不飽和カルボン酸、その無水物、塩、エステルやα－オレフィン類、ビニルエーテル、ニトリル、アミド類をはじめ任意の変性重合成分が含まれていても良い。

【００１５】

本発明に用いるポリオレフィン系樹脂（Ｂ）としては、例えば超低密度ポリエチレン、（直鎖状）低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、エチレン含量の多いエチレン－酢酸ビニル共重合体やエチレン－アクリル酸エチル共重合体等のオレフィンを主体とする共重合体等が挙げられるが、本発明はかかる例示のみに限定されるものではない。

【００１６】

本発明に用いるカルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂（Ｃ）としては、前記（Ｂ）から選ばれたポリオレフィン系樹脂をカルボン酸で共重合又はグラフト変性したもので、この時用いられるカルボン酸としては、マレイン酸、アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸等が挙げられる。中でも無水マレイン酸が好適に用いられる。カルボキシル基の含有量はカルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂（Ｃ）１００ｇ当たり０．００２～０．２当量、好ましくは０．００５～０．１当量程度のものが実用的である。

【００１７】

又、本発明における各成分の配合割合は、（Ａ）ＥＶＯＨと（Ｂ）ポリオレフィン系樹脂及び（Ｃ）カルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂の混合割合を（Ａ）／［（Ａ）＋（Ｂ）＋（Ｃ）］＝０．４～０．９（重量比）、好ましくは０．５～０．８（重量比）の範囲とすることが必要である。

【００１８】

かかる混合割合は、前記範囲よりも小さい場合には、耐衝撃性、耐フレックスクラック性、延伸性及びサーモフォーム性の改善効果が不充分となり、また前記範囲をこえる場合には、ＥＶＯＨの安定したマトリックスの形成が不安定となり、マトリックスの逆転がおこりやすく、安定した物性が得られなくなる。

【００１９】

又、上記において（Ｂ）と（Ｃ）との割合は［（Ｂ）＋（Ｃ）］中のカルボニル基の当量数が該樹脂［（Ｂ）＋（Ｃ）］１００ｇ中に対して０.００２～０.０５であり、好ましくは０.００４～０.０２、更に好ましくは０．００４～０．０１の範囲であることが必要である。かかるカルボニル基の当量数が前記範囲よりも小さい場合には、ＥＶＯＨとポリオレフィン系樹脂の相溶性が不充分となりＥＶＯＨの安定したマトリックスの形成及び維持が不安定となる。又、前記範囲をこえる場合は、得られた組成物のフイルム表面の荒れが顕著となり外観不良を引き起こすと同時に着色が強くなり外観も悪くなり不適当である。
又、本発明の樹脂ブレンド物に対して、通常成形物用の熱可塑性樹脂に慣用的に用いられる各種添加剤を配合してもよい。

【００２０】

添加剤の例としては酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、帯電防止剤、滑剤、着色剤、充填剤等が挙げられ、これらを本発明の作用効果を阻害しない範囲で配合することができる。具体的には酸化防止剤としては２,５－ジ－ｔ－ブチルハイドロキノン、２,６－ジ－ｔ－ブチル－ｐ－クレゾール、４,４'－チオビス－（６－ｔ－ブチルフェノール、２,２'メチレン－ビス（４－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール、テトラキス－［メチレン－３－（３',５'－ジ－ｔ－ブチル－４'－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］メタン、オクタデシル－３－（３',５－ジ－ｔ－ブチル－４'－ヒドロキシフェニル）プロピオネート、４,４'－チオビス－（６－ｔ－ブチルフェノール）等が挙げられる。

【００２１】

紫外線吸収剤としてはエチル－２－シアノ－３,３－ジフェニルアクリレート、２－（２'－ヒドロキシ－５'－メチルフェニル）－５－クロロベンゾトリアゾール、２－（２'ヒドロキシ－３'－ｔ－ブチル－５'－メチルフェニル）－５－クロロベンゾトリアゾール、２－ヒドロキシ－４－メトキシベンゾフェノン、２,２'－ジヒドロキシ－４－メトキシベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－オクトキシベンゾフェノン等が挙げられ、可塑剤としては、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジオクチル、ワックス、流動パラフィン、リン酸エステル等が挙げられ、帯電防止剤としてはペンタエリスリットモノステアレート、ソルビタンモノパルミテート、硫酸化オレイン酸、ポリエチレンオキシド、カーボワックス等が挙げられ、滑剤としてはエチレンビスステアリルアミド、ブチルステアレート、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛等が、着色剤としてはカーボンブラック、フタロシアニン、キナクリドン、インドリン、アゾ系顔料、酸化チタン、ベンガラ等が挙げられ、更に充填剤としてはグラスファイバー、マイカ、バラストナイト等が用いられる。

【００２２】

又、種々の他の熱可塑性樹脂を適当量配合することもでき、かかる他の熱可塑性樹脂としては、（Ｂ）以外のポリオレフィン又はこれらを不飽和カルボン酸又はその誘導体でグラフト変性した変性ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、ポリアセタール、ポリカーボネート、溶融成形可能なポリビニルアルコール系樹脂などが挙げられる。
前記の各種添加剤の添加方法や添加時期は本発明の効果を妨げない限り特に限定されない。
本発明の樹脂組成物の製造法は以下の通りである。
本発明の各成分の混合方法としては二軸押出機等の一般的な公知の混合機を用いることができ、特に限定はされない。

【００２３】

本発明の具体的な製造方法としては、（Ｂ）と（Ｃ）の混合溶融物又は固形物を予め作っておき、次に溶融物（Ａ）と溶融物［（Ｂ）＋（Ｃ）］、溶融物（Ａ）と固形物［（Ｂ）＋（Ｃ）］、又は固形物（Ａ）と固形物［（Ｂ）＋（Ｃ）］を混合溶融する方法等が挙げられ、特に限定されないが本発明のより具体的な方法としては、メルトサイドフィード法、ソリッドサイドフィード法及びドライブレンド法等が挙げられる。
メルトサイドフィード法とは、樹脂組成物成分の一方を溶融状態にしておき、それに他の

成分を溶融状態で溶融混合する方法であり、例えば、（Ｂ）と（Ｃ）を二軸押出機により溶融温度１８０～２８０℃程度で加熱溶融させた後、該二軸押出機のサイド供給口から溶融温度１５０～３００℃程度で加熱溶融させた（Ａ）を供給し、均一な組成物となるように混練する方法が挙げられる。

【００２４】

該方法は（Ａ）と［（Ｂ）＋（Ｃ）］の溶融粘度の差が大きいときには特に有用な方法である。

ソリッドサイドフィード法とは樹脂組成物成分の内で融点の高い成分（Ａ）を溶融状態にしておき、それに融点の低い成分［（Ｂ）＋（Ｃ）］を固形状態で加えた後に溶融混合する方法で、例えば（Ａ）を二軸押出機により溶融温度１８０～２８０℃程度で加熱溶融させた後、該二軸押出機のサイド供給口からドライブレンドした（Ｂ）と（Ｃ）を定量フィーダーにより供給し、該押出機内で均一な組成物となるように混練する方法が挙げられる。

又、ドライブレンド法は、（Ａ）の固形物と［（Ｂ）＋（Ｃ）］の固形物とを二軸押出機に一括に供給し、混練する方法である。

【００２５】

本発明では、上記方法において、押出機のスクリューの長さをＬ（ｍｍ）、直径をＤ（ｍｍ）とした場合に、（Ａ）と予め混合された［（Ｂ）＋（Ｃ）］とを溶融混合する際のＬ／Ｄ単位当たりの押出時の比エネルギー（E_1）を０．０２０ｋＷ・ｈｒ／ｋｇ以下、好ましくは０．０１８ｋＷ・ｈｒ／ｋｇ以下、更に好ましくは０．０１５ｋＷ・ｈｒ／ｋｇ以下で押出加工することが必要である。かかる比エネルギーが０．０２０ｋＷ・ｈｒ／ｋｇを越えると成形加工したときにゲルが多発したり、物性不安定の原因となり好ましくない。

又、本発明においては、［（Ｂ）＋（Ｃ）］を押出機にて予め溶融混合するに当たり、Ｌ／Ｄ単位当たりの押出時の比エネルギー（E_2）が、上記（E_1）よりも大きい場合が好ましく、本発明の効果をより発揮する。

【００２６】

ここで、比エネルギーとは、樹脂を溶融混練する際に単位吐出量当たり（１ｋｇ）の樹脂に混練設備から混練の効果のために与えられるエネルギーをいい、一般的に、数値が小さい場合が練りの効果が低いことになる。即ち、押出機のモーターに電流計、電圧計等を取り付け、これからモーターの電力消費量を得、これにモーターの力率（通常、０．８５程度）を掛けて、吐出量当たりの電力量を算出することで定義され、樹脂に対する比エネルギーは樹脂押出時の比エネルギーと空運転時の比エネルギーとの差により求められる。

【００２７】

このようにして、（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）から本発明特有の溶融混練により樹脂組成物を得、更に該樹脂組成物をペレット、フィルム、シート等の樹脂成形物に製造することで、耐衝撃性、耐屈曲疲労性、ゲル化防止性等に優れた樹脂成形物を得ることができる。これらの粉砕品（回収品を再使用する時など）やペレットを用いて再び溶融成形に供することも多く、該ペレット等を再溶融成形するときも本発明の効果は損なわれることなく、優れた耐衝撃性、耐屈曲疲労性、ゲル化防止性等を示す。

【００２８】

溶融成形方法としては、押出成形（Ｔ－ダイ押出、インフレーション押出、ブロー成形、溶融紡糸、異型押出等）が主として採用される。溶融成形温度は１７０～２７０℃の範囲から選ぶことが多い。インジェクションブロー成形法などを含み、寸法精度の良好な成形品を得ることができる。

又、溶融成形時にはエチレン含量やケン化度が種々異なるＥＶＯＨを２種以上併用することも勿論可能である。又、溶融成形においては前記の各種添加剤の他、安定剤、界面活性剤、架橋性物質（エポキシ化合物、多価金属塩、無機又は有機の多塩基酸又はその塩など）、補強材としての繊維（ガラス繊維、炭素繊維など）、ハイドロタルサイト等を適当量配合することができる。

【００２９】
本発明の樹脂組成物は、上述した如く該樹脂組成物のみを単層とする樹脂成形物の製造以外に、本発明のフィルム、シート等の成形物を少なくとも一層とする積層構造物として実用に供せられることが多い。
該積層構造物を製造するに当たっては、本発明の樹脂組成物より得られたフィルム、シート等の樹脂成形物の層の片面又は両面に他の基材をラミネートするのであるが、ラミネート方法としては、例えば、該成形物（フイルム、シート等）に熱可塑性樹脂を溶融押出する方法、逆に熱可塑性樹脂等の基材に該組成物あるいは成形物（ペレット等）を溶融押出する方法、該組成物あるいは成形物と他の熱可塑性樹脂とを共押出する方法、更には本発明で得られた樹脂成形物と他の基材のフイルム、シートとを有機チタン化合物、イソシアネート化合物、ポリエステル系化合物等の公知の接着剤を用いてラミネートする方法等が挙げられる。
【００３０】
共押出の場合の相手側樹脂としては直鎖状低密度ポリエチレン、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、エチレン－酢酸ビニル共重合体、アイオノマー、エチレン－プロピレン共重合体、エチレン－アクリル酸エステル共重合体、ポリプロピレン、プロピレン－α－オレフィン（炭素数４～２０のα－オレフィン）共重合体、ポリブテン、ポリペンテン等のオレフィンの単独又は共重合体、或いはこれらのオレフィンの単独又は共重合体を不飽和カルボン酸又はそのエステルでグラフト変性したもの等の広義のポリオレフィン系樹脂、ポリエステル、ポリアミド、共重合ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ビニルエステル系樹脂、ポリエステルエラストマー、ポリウレタンエラストマー、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン等が挙げられる。エチレン－酢酸ビニル共重合体ケン化物も共押出可能である。
【００３１】
更に、本発明で得られたフィルム、シート等の樹脂成形物に他の基材を押出コートしたり、他の基材のフイルム、シートなどを接着剤を用いてラミネートする場合、前記の熱可塑性樹脂以外に任意の基材（紙、金属箔、一軸又は二軸延伸プラスチックフイルム又はシート、織布、不織布、金属綿条、木質面など）が使用可能である。
積層構造物の層構成は、本発明で得られた組成物の層をＡ（$Ａ_1$，$Ａ_2$．．．）、他の基材、例えば熱可塑性樹脂層をＢ（$Ｂ_1$，$Ｂ_2$．．．）とするとき、フイルム、シート、ボトル状であれば、Ａ／Ｂの二層構造のみならず、Ｂ／Ａ／Ｂ、Ａ／Ｂ／Ａ、$Ａ_1$／$Ａ_2$／Ｂ、Ａ／$Ｂ_1$／$Ｂ_2$、$Ｂ_2$／$Ｂ_1$／Ａ／$Ｂ_1$／$Ｂ_2$など任意の組合せが可能であり、フィラメント状ではＡ、Ｂがバイメタル型、芯（Ａ）－鞘（Ｂ）型、芯（Ｂ）－鞘（Ａ）型、或は偏心芯鞘型など任意の組合せが可能である。
【００３２】
又、共押出の場合、ＡにＢ、ＢにＡをブレンドしたり、ＡやＢの少なくとも一方に両層面の密着性を向上させる樹脂を配合することもある。
積層構造物の形状としては任意のものであって良く、フイルム、シート、テープ、ボトル、パイプ、フィラメント、異型断面押出物などが例示される。
又、得られる積層構造物は必要に応じ、熱処理、冷却処理、圧延処理、印刷処理、ドライラミネート処理、溶液又は溶融コート処理、製袋加工、深しぼり加工、箱加工、チューブ加工、スプリット加工等を行うことができる。
又、前記成形物や積層構造物は必要に応じて延伸を施し、その物性を改善することも可能である。
【００３３】
即ち、本発明で得られた樹脂組成物を溶融成形して原反となるフイルムを製造する。フイルムの厚みは特に限定はなく、数μないし数１００μに設定することができる。尚、本発明に言うフイルムとはシート、テープ、管、容器等の形態を含む広義のフイルムを意味する。

かかるフイルムは膜厚が均一であるので、極めて製品価値が高い。又、かかる膜厚の安定性は成形加工を長期にわたって続けても保持される。
上記の如くして得られたフイルムは必要に応じ、吸湿或は乾燥等の調湿処理した後延伸に供せられる。
【００３４】
延伸は、一軸延伸、二軸延伸のいずれであってもよく、出来るだけ高倍率の延伸を行った方が物性的に良好である。一軸延伸の場合は１．５倍以上、特に２倍以上とすることが好ましい。二軸延伸の場合は面積倍率で１．５倍以上、特に２倍以上、更には４倍以上とすることが好ましい。
延伸方法としてはロール延伸法、テンター延伸法、チューブラー延伸法、延伸ブロー法などの他、深絞成形、真空成形等のうち延伸倍率の高いものも採用できる。二軸延伸の場合は同時二軸延伸方式、逐次二軸延伸方式のいずれの方式も採用できる。
延伸温度は４０～１５０℃程度の範囲から選ばれる。
かくして延伸が終了した後、次いで熱固定を行う。熱固定は、周知の手段で実施可能であり、上記延伸フイルムを緊張状態に保ちながら５０～１６０℃、好ましくは８０～１６０℃で２～６００秒間程度熱処理を行う。
【００３５】
又、得られる延伸フイルムは必要に応じ、冷却処理、圧延処理、印刷処理、ドライラミネート処理、溶液又は溶融コート処理、製袋加工、深しぼり加工、箱加工、チューブ加工、スプリット加工等を行うことができる。
上記の如く得られたフイルム、シート或は容器等は食品、医薬品、工業薬品、農薬等各種の包装材として有用である。
【００３６】
特に、本発明においては、本発明の樹脂組成物を中間層とし、該中間層の両側に接着剤層を設け、更に該接着剤層の外側に表面層を設けたバックインボックス用内容器に好適に用いられる。
該バックインボックス用内容器は、少なくとも表面層／接着剤層／中間層／接着剤層／表面層の５層積層体からなるもので、該表面層は、密度０．８６～０．９５ｇ／ｃｍ^3（２０℃）のエチレン－α－オレフィン共重合体が好ましい。ここで言う密度とは２０℃においてＪＩＳ　Ｋ　６７６０によって測定される値であり、密度が上記範囲より小さいときは、積層体の機械的諸物性が不足したり、ブロッキングが発生したりする。逆に、大きいときは、耐屈曲疲労性が不充分となり好ましくない。又、エチレン－α－オレフィンとは、エチレンとブテン－１、ペンテン－１、４－メチルペンテン－１、ヘキセン－１、オクテン－１等の炭素数１８以下の共重合物である。これらの中でも炭素数が４～８のα－オレフィンを用いたエチレン－α－オレフィン共重合体が好適に用いられる。
【００３７】
更に、接着剤層に用いられる接着性樹脂としては、不飽和カルボン酸又はその無水物で変性された密度０．８６～０．９５ｇ／ｃｍ^3（測定条件は上記の表面層の場合と同じ）のエチレン－α－オレフィン共重合体が好ましく、上記の表面層で述べたのと同じ樹脂を不飽和カルボン酸又はその無水物で共重合又はグラフト変性することにより得ることができる。勿論、変性には、未変性のエチレン－α－オレフィン共重合体と不飽和カルボン酸又はその無水物のブレンドも含まれる。不飽和カルボン酸又はその無水物としては、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、シトラコン酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等が挙げられ、中でも、無水マレイン酸が好適に用いられる。
【００３８】
このときの、エチレン－α－オレフィン共重合体に含有される不飽和カルボン酸又はその無水物量は、０．０１～１０重量％が好ましく、更に好ましくは０．１～３重量％である。諸変性物中の含有量が少ないと中間層及び表面層との接着力が低下し、逆に多いと架橋反応を起こし、成形性が悪くなり好ましくない。

又、本発明の表面層／接着剤層／中間層／接着剤層／表面層の積層体の各層の厚みは、それぞれ１０～６００μ／２～５０μ／１～５０μ／２～５０μ／１０～６００μの範囲から選択され、好ましくは、３０～２００μ／５～１０μ／５～３０μ／５～１０μ／３０～２００μである。

【００３９】

本発明は、中間層に特定のＥＶＯＨ／ポリオレフィン系樹脂溶融混合組成物を採用したことが特徴であり、中間層にかかるＥＶＯＨを用いる本発明の積層体は、表面層／接着剤層／中間層／接着剤層／表面層の構成に限らず、該表面層の外側に更に接着剤層や表面層を設けて表面層／接着剤層／中間層／接着剤層／表面層／接着剤層／表面層、表面層／接着剤層／表面層／接着剤層／中間層／接着剤層／表面層／接着剤層／表面層等の６層以上の積層体とすることも可能である。更に、ナイロン層を用いた、表面層／接着剤層／ナイロン層／中間層／接着剤層／表面層、表面層／接着剤層／ナイロン層／中間層／ナイロン層／接着剤層／表面層、表面層／接着剤層／ナイロン層／接着剤層／中間層／接着剤層／表面層等の積層体とすることも可能であり、このときに、用いられるナイロン層の樹脂としては、ナイロン６、ナイロン６－６６、ナイロン１２、アモルファスナイロン、又はこれらのブレンド物が挙げられる。

【００４０】

本発明のバックインボックス用内容器は、主にヒートシール法及びブロー成形法により製造することができる。ヒートシール法では、インフレーション法又はフラットフィルム法により製膜された中間層用及び表面層用のフィルムを、接着剤層を介してドライラミネートした積層体、又は各層を共押出法等により積層した積層体を、そのまま、あるいは必要に応じて２種又は３種に重ね合わせて、液体注入口の密封栓取り付け用の穴を打ち抜き、その穴に、あらかじめ射出成形で成形した液体注入口の密封栓をヒートシール法で融着させる。そのときに、該積層体と打ち抜き処理のしていない別の積層体とを合わせて四方ヒートシールしてバックインボックス用内容器とする。

【００４１】

ブロー成形法では、押出機から押し出された円筒状の上記の積層体を金型で型締めして成形する。液体注入口の密封栓は、あらかじめ射出成形で成形したものを金型内にセットしておき、ブロー成形時に成形容器と融着させる。その後、液体注入口をあける。

かくして得られた本発明のバックインボックス用内容器は、耐クラック性、耐屈曲疲労性に優れ、更に、ガスバリヤー性、耐衝撃性にも優れた効果を示す。

【００４２】

又、本発明では、上記した本発明樹脂組成物を少なくとも一層含む突起状中空室を有する緩衝材（エアキャップ）の用途にも好適に用いられる。

該緩衝材は、単一層の他、特に制限されることなく種々の層構成で製造されるが、好ましいものとしては、例えば、両表面層がポリオレフィン系樹脂、中間層が本発明の樹脂組成物、両表面層と中間層との間が接着剤層よりなる５層フィルムを用いて製造される。

【００４３】

該ポリオレフィン系樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン－α－オレフィン類、エチレン－酢酸ビニル共重合体等のオレフィンの単独又は共重合体の他、アクリル酸、無水マレイン酸等をポリオレフィンにグラフト重合した変性ポリオレフィン系樹脂等が挙げられる。

接着剤層として用いられる樹脂としては、例えば、前述のバックインボックス用内容器で用いる接着性樹脂が挙げられる。

又、該緩衝材は突起状の中空室を有しており、該中空室を設けるために、例えばエンボス加工を施したフイルムとエンボス加工を施さないフイルムとをヒートシールする。該エンボス加工については、特に制限されることなく従来公知の方法で行うことができる。

【００４４】

かくして得られる突起状中空室を有する緩衝材は、耐屈曲疲労性、耐衝撃性、加工性に優れる上、荷重が加えられた場合でもガスバリヤー性が高いため、独立した中空室内の空気

が抜けにくく、長期間優れた緩衝特性を保持し、包装分野を始め種々の分野に有用である。

【００４５】

【作　用】

本発明は、（Ａ）ＥＶＯＨと（Ｂ）ポリオレフィン系樹脂と（Ｃ）カルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂の混合物を押出機にて溶融混練する際に、該押出機のＬ／Ｄ単位当たりの押出時の比エネルギー（E_1）を従来より低くしているため、耐衝撃性、耐屈曲疲労性、ゲル化防止性等にバラツキのない優れた効果を示すＥＶＯＨ・ポリオレフィン系樹脂組成物を得ることができる。更に、本発明の樹脂組成物は、バックインボックス用内容器あるいは中空室を有する緩衝材等の包装分野を始めとした種々の分野で非常に有用である。

【００４６】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

尚、実施例中、「部」、「％」とあるのは重量基準を意味する。

実施例１

ＥＶＯＨ（Ａ）［エチレン含量３０モル％、メルトインデックス８ｇ／１０分（２１０℃、荷重２１６０ｇ）、ケン化度９９．５モル％］を二軸押出機に供給し、２３０℃に加熱溶融させた。

予め無水マレイン酸１．５％で変性された超低密度ポリエチレン（Ｃ）２５部と、超低密度ポリエチレン（Ｂ）［メルトインデックス１ｇ／１０分（１９０℃、荷重２１６０ｇ）、密度０.９１８ｇ／ｃｍ^3］７５部とのブレンド物を二軸押出機で樹脂に対する比エネルギー（E_2）が、Ｌ／Ｄ単位当たり０．４４ｋＷ・ｈｒ／ｋｇとなるような条件下で２３０℃に加熱して溶融したものを、全樹脂に対するＥＶＯＨの割合が７０％となるように前記二軸押出機のサイド供給口から供給したのち、二軸押出機で樹脂に対する比エネルギー（E_1）が、Ｌ／Ｄ単位当たり０．０１２ｋＷ・ｈｒ／ｋｇとなるような条件下で、両者が均一になるように混練りし、押出してペレットを製造した。このときの［（Ｂ）＋（Ｃ）］１００ｇ中のカルボニル基の当量数は０.００４であった。

【００４７】

次に該ペレットをＴダイを備えた単軸押出機に供給し、厚さ３０μのフイルムに成形した。

単軸押出機による製膜条件は下記の通りとした。

スクリュー内径	４０mm	
Ｌ／Ｄ	２８	
Ｔダイ	コートハンガータイプ	
ダイ巾	４５mm	
押出温度	C_1－１９０℃、	Ｈ　－２２０℃
	C_2－２１０℃、	D_1－２２０℃
	C_3－２２０℃、	D_2－２２０℃
	C_4－２３０℃	

得られたフィルム（厚さ３０μ）を長手方向に０．３ｍ間隔でＡ４サイズに５カ所サンプリングし、該サンプリングフィルムについて耐屈曲疲労性、耐衝撃性、フィルム外観及び酸素透過度を測定した。測定方法は下記に示す通りである。

【００４８】

（耐屈曲疲労性）

２０℃、０％ＲＨの条件下、５００回のゲルボフレックステストを行った後、サンプリングフィルムにあいたピンホールの数により評価した。評価結果は同様の試験を５サンプル

について行ったときの平均である。
○・・・５個未満
△・・・５～１０個未満
×・・・１０個以上
【００４９】
（耐衝撃性）
２０℃、６５％ＲＨの条件下、フィルムインパクトテストによる衝撃値（ｋｇ・ｃｍ）により評価した。評価結果は同様の試験を５サンプルについて行ったときの平均値とバラツキ（最大値と最小値との差）で示した。
（フィルム外観）
サンプリングフィルム１０ｃｍ×１０ｃｍあたりのフィルムのゲル（０．１ｍｍ以上）の数を目視により評価した。評価結果は同様の試験を５サンプルについて行ったときの平均である。
○・・・５個未満
△・・・５～１０個未満
×・・・１０個以上
（酸素透過度）
２０℃、６５％ＲＨの条件下での２０μｍの酸素透過度（ｃｃ・２０μ／m^2・ｄａｙ・ａｔｍ）を評価した。評価結果は同様の試験を５サンプルについて行ったときの平均値である。
【００５０】
実施例２～１０、比較例１
表１に示す如き、用いるＥＶＯＨ（Ａ）の組成、全樹脂に対する（Ａ）の配合量、［（Ｂ）＋（Ｃ）］１００ｇ中のカルボニル基の当量数、（Ｂ）と（Ｃ）の溶融混合における樹脂に対するＬ／Ｄ単位当たりの比エネルギー（E_2）、（Ａ）と［（Ｂ）＋（Ｃ）］の溶融混合における樹脂に対するＬ／Ｄ単位当たりの比エネルギー（E_1）をそれぞれ変えた以外は実施例１と同様に行いペレットを作製し、該ペレットより実施例１と同様にしてフィルムを作製した。
得られたフィルムについて、それぞれ耐屈曲疲労性、耐衝撃性、フィルム外観及び酸素透過度を実施例１と同様に測定した。
【００５１】
比較例２
実施例１において用いた（Ａ）ＥＶＯＨ、（Ｂ）ポリオレフィン系樹脂、（Ｃ）カルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂を二軸押出機に一括に供給し、２１０～２５０℃で溶融混合し、押出してペレットを製造した以外は、実施例１と同様に行いフィルムを作製した。このときの二軸押出機で樹脂に対する比エネルギーがＬ／Ｄ単位当たり０．０１２ｋＷ・ｈｒ／ｋｇとなるように行った。
得られたフィルムについて、それぞれ耐屈曲疲労性、耐衝撃性、フィルム外観及び酸素透過度を実施例１と同様に測定した。
実施例、比較例のそれぞれの評価結果を表２に示す。
【００５２】
【表１】

	EVOH組成			EVOH	カルボニル	比エネル	比エネル
	Et	Sv	MI	配合量	基当量数	ギー（E_2）	ギー（E_1）
実施例1	30	99.8	12	70	0.004	0.44	0.012
〃 2	30	99.8	3	60	0.004	0.50	0.011
〃 3	30	99.8	8	55	0.005	0.48	0.011
〃 4	40	99.6	8	60	0.003	0.44	0.013
〃 5	45	99.2	12	70	0.003	0.51	0.011
〃 6	45	99.9	12	60	0.005	0.51	0.013
〃 7	30	99.8	2	60	0.004	0.45	0.018
〃 8	40	99.6	8	60	0.004	0.012	0.012
〃 9	30	99.8	8	60	0.06	0.70	0.012
〃 10	30	99.8	8	60	0.001	0.45	0.012
比較例1	30	99.8	3	60	0.004	0.44	0.040
〃 2	30	99.8	10	70	0.004	―	0.012

【００５３】

注）Ｅｔ：エチレン含有量（モル％）

Ｓｖ：ケン化度（モル％）

ＭＩ：メルトインデックス（ｇ／１０分（２１０℃、荷重２１６０ｇ））

ＥＶＯＨ配合量：（Ａ）×１００／［（Ａ）＋（Ｂ）＋（Ｃ）］（重量％）

カルボニル基当量数：［（Ｂ）＋（Ｃ）］１００ｇ中のカルボニル基当量数

E_2：（Ｂ）と（Ｃ）の溶融混合における樹脂に対するＬ／Ｄ単位当たりの比エネルギー（ｋＷ・ｈｒ／ｋｇ）

E_1：（Ａ）と［（Ｂ）＋（Ｃ）］の溶融混合における樹脂に対するＬ／Ｄ単位当たりの比エネルギー（ｋＷ・ｈｒ／ｋｇ）

比較例２は（Ａ）ＥＶＯＨ、（Ｂ）ポリオレフィン系樹脂、（Ｃ）カルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂を一括仕込みで行った。

【００５４】

【表２】

	耐屈曲疲労性	耐衝撃性 (kg・cm) 平均値	耐衝撃性 (kg・cm) バラツキ	フィルム外観	酸素透過度 (cc・20μ/m^2・day・atm)
実施例１	○	１８	1	○	0.6
〃 2	○	２０	1	○	0.7
〃 3	○	２２	1	○	0.7
〃 4	○	１８	3	○	2.0
〃 5	○	２３	3	○	4.1
〃 6	○	２１	1	○	5.0
〃 7	○	１６	3	○	0.8
〃 8	△	１６	3	○	1.6
〃 9	△	１７	2	△	5.1
〃 10	△	１５	3	○	3.3
比較例１	○	１７	１１	×	0.9
〃 2	×	１１	7	×	3.1

注）バラツキとは最大値と最小値との差により求められる。

【００５５】

実施例１１

３種５層の共押出装置を用いて、中間層が実施例１と同様の樹脂組成物（I－１）、両表面層がＭＩ２．５ｇ／１０分（１９０℃、荷重２１６０ｇ）、密度０．８９０ｇ／ｃｍ^3、エチレン含有量９０モル％のエチレン－１－ブテンランダム共重合体ＬＬＤＰＥ（II－１）、中間層と両表面層との間の接着剤層が（II－１）に無水マレイン酸を０．５％グラフトしたＭＩが３．０ｇ／１０分（１９０℃、荷重２１６０ｇ）の変性のＬＬＤＰＥ（III－１）とからなる（II－１）／（III－１）／（I－１）／（III－１）／（II－１）が３５μ／１０μ／１０μ／１０μ／３５μの構成を有する５層共押出積層フィルムを下記の如き共押出成形条件で得た。

【００５６】

共押出成形条件

樹脂（I）の押出機	３０mm径押出機
スクリュー	フルフライト型
	Ｌ／Ｄ＝２８
温度条件	供給部１８０℃
	圧縮部２００℃
	計量部２２０℃
吐出量	１．５ｋｇ／ｈｒ

【００５７】

樹脂（II）の押出機	３０mm径押出機
スクリュー	フルフライト型
	Ｌ／Ｄ＝２６
温度条件	供給部１６０℃
	圧縮部２００℃
	計量部２２０℃
吐出量	３．０ｋｇ／ｈｒ

【００５８】

樹脂（III）の押出機	４０mm径押出機
スクリュー	フルフライト型
	Ｌ／Ｄ＝２４
温度条件	供給部２００℃
	圧縮部２１０℃
	計量部２１０℃
吐出量	１０．０ｋｇ／ｈｒ
フィードブロック温度	２２０℃
ダイ温度	２２０℃

【００５９】

得られた積層フィルム（５００mm×７００mm）を２枚重ねにして、打ち抜き機により、液体注入用の穴（直径４３mm）をあけた。次に、穴のあけていない積層フィルム（５００mm×７００mmの２枚重ね）を上記の積層フィルムと重ね合わせて四方ヒートシールしてバックインボックス用内容器を製造した。その際に、液体注入用の穴に高密度ポリエチレン製の密封栓を取り付け回りを熱シールして密着固定した。次に、かかる内容器をダンボール箱に入れ、その中に水を約１８リットル入れて約２５００ｋｍの走行輸送テストを行った。上記テスト後、内容器の密封栓回りの積層フィルムの状況をＳＥＭ（電子顕微鏡、１０００倍）で目視観察した。尚、テスト前後の該内容器の酸素透過度（ｃｃ／ａｉｒ・ｂａｇ・ｄａｙ）を２０℃、６５％ＲＨの条件下でＭｏｄｅｒｎ　Ｃｏｎｔｒｏｌ社製の酸素透過度測定器（ＯＸ－ＴＲＡＮ１０／５０）を用いて調べた。

【００６０】

実施例１２～１６、比較例３、４

表３に示す如き中間層、接着剤層、表面層を用いて、実施例１１と同様に内容器を作製して評価を行った。

【００６１】

【表３】

	積層構成[1)]			評価項目	
	中間層	表面層	接着剤層	ＳＥＭ観察	酸素透過度[2)]
実施例１１	Ｉ－１	II－１	III－１	異常なし	0.40 / 0.40
１２	Ｉ－２	II－２	III－２	異常なし	0.55 / 0.57
１３	Ｉ－３	II－３	III－３	異常なし	1.5 / 1.8
１４	Ｉ－４	II－４	III－１	異常なし	0.50 / 0.50
１５	Ｉ－５	II－１	III－１	異常なし	0.90 / 0.94
１６	Ｉ－６	II－１	III－１	異常なし	0.55 / 0.70
比較例 3	Ｉ－７	II－１	III－１	クラック発生	0.52 / 0.80
4	Ｉ－８	II－１	III－１	クラック発生	0.65 /)200

【００６２】
１）各構成樹脂は以下の通りである。
Ｉ－１：上記（Ｉ－１）、Ｉ－２：実施例３と同様の樹脂、Ｉ－３：実施例５と同様の樹脂、Ｉ－４：実施例７と同様の樹脂、Ｉ－５：実施例８と同様の樹脂、Ｉ－６：実施例９と同様の樹脂、Ｉ－７：比較例１と同様の樹脂、Ｉ－８：比較例２と同様の樹脂
【００６３】
II－１：エチレン－１－ブテンランダム共重合体（ＭＩ２．５ｇ／１０分、密度０．８９０、エチレン含有量９０モル％）、II－２：エチレン－１－ブテンランダム共重合体（ＭＩ４．０ｇ／１０分、密度０．８７２、エチレン含有量８２モル％）、II－３：エチレン－プロピレン共重合体（ＭＩ０．８ｇ／１０分、密度０．８６４、エチレン含有量８０モル％）、II－４：エチレン－４－メチルペンテン－１（ＭＩ２．０ｇ／１０分、密度０．９２０、エチレン含有量９７モル％）
【００６４】
III－１：上記II－１に無水マレイン酸を０．５％グラフトしたもの。III－２：上記II－２に無水マレイン酸を２．５％グラフトしたもの１０部にII－１を９０部ブレンドしたもの。III－３：上記II－３に無水マレイン酸を３％グラフトしたもの。
２）酸素透過度は、テスト前／テスト後の値でそれぞれ表している。
【００６５】
実施例１７
３種５層の共押出装置を用いて、実施例１１と同様の構成を有する５層共押出積層フィルムを下記の如き共押出成形条件で得た。

共押出成形条件

樹脂（I）の押出機	３０mm径押出機
スクリュー	フルフライト型
	Ｌ／Ｄ＝２８
温度条件	供給部１８０℃
	圧縮部２００℃
	計量部２２０℃
吐出量	１．５ｋｇ／ｈｒ

【００６６】

樹脂（II）の押出機	３０mm径押出機
スクリュー	フルフライト型
	Ｌ／Ｄ＝２６
温度条件	供給部１６０℃
	圧縮部２００℃
	計量部２２０℃
吐出量	３．０ｋｇ／ｈｒ

【００６７】

樹脂（III）の押出機	４０mm径押出機
スクリュー	フルフライト型
	Ｌ／Ｄ＝２４
温度条件	供給部２００℃
	圧縮部２１０℃
	計量部２１０℃
吐出量	１０．０ｋｇ／ｈｒ
フィードブロック温度	２２０℃
ダイ温度	２２０℃

【００６８】
得られた積層フィルム（５００mm×７００mm）の表面にエンボス加工を施し、該エンボス化フィルムと上記積層フィルム（エンボス加工していないフィルム）を積層接着（９０℃によりヒートシールされる）して突起状中空室を有する積層緩衝材を製造した。
尚、突起状部（エンボス加工部）の幅は１０mm、突起状部の高さは４mm、突起状部間の距離は１０mmである。
上記積層フィルムの酸素透過度及び上記積層緩衝材のクリープテストの評価を下記の方法により行った。
【００６９】
（酸素透過度）
２０℃、０％ＲＨの条件下、５００回のゲルボフレックステストを行った後、２０℃、６５％ＲＨの条件下で２０μmの酸素透過度（ｃｃ・２０μ／m^2・ｄａｙ・ａｔｍ）を評価した。
【００７０】
（クリープテスト）
２０℃、０％ＲＨの条件下、５００回のゲルボフレックステストを行った後、積層緩衝材を１００mm角に切り、数枚重ね合わせ、上方より２ｋｇｆの荷重を加え、高さを１００mmに設定し、１５日経過後の高さ減少率（％）を求めた。測定条件は、２０℃、６５％ＲＨである。
【００７１】
実施例１８～２２、比較例５、６
表４に示す如き中間層、接着剤層、表面層を用いて、実施例１７と同様に積層緩衝材を作製して評価を行った。尚、実施例２１，２２においては１４０℃でヒートシールを行った。

【００７２】
【表４】

	積層構成[1)]			評価項目	
	中間層	表面層	接着剤層	酸素透過度	クリープテスト
実施例１７	I－１	II－１	III－１	０．６	＜１
１８	I－２	II－２	III－２	０．７	＜１
１９	I－３	II－３	III－３	４．１	２
２０	I－４	II－４	III－１	０．８	＜１
２１	I－５	―	―	１．６	１
２２	I－６	―	―	５．１	５
比較例 ５	I－７	II－１	III－１	２１	１５
６	I－８	II－１	III－１	２５	２３

【００７３】
１）各構成樹脂I－１、I－２、I－３、I－４、I－５、I－６、I－７、I－８、II－１、II－２、II－３、II－４、III－１、III－２、III－３は上記表３で用いたものと同様である。
尚、実施例２１、２２については、３種５層とせず、単層により評価した。
【００７４】
【発明の効果】
本発明は、耐屈曲疲労性、耐衝撃性、ゲル化防止性、ガスバリヤー性等に非常に優れた、安定した物性を有する成形物を製造することができる樹脂組成物を得ることができ、特に、バックインボックス用内容器や突起状中空室を有する緩衝材等に好適に用いることができる。

フロントページの続き

合議体
審判長　井出　隆一
審判官　渡辺　陽子
審判官　高原　慎太郎

(56)参考文献　特開平６－１０６６８６（ＪＰ，Ａ）
特開平５－２５５５５５（ＪＰ，Ａ）
特開平５－２５５５５４（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－３９４５（ＪＰ，Ａ）
特開平６－２９７６１９（ＪＰ，Ａ）