

(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
2012 年 12 月 6 日(06.12.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/165441 A1

- (51) 国際特許分類:
B60C 5/14 (2006.01) C08F 8/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/063809
- (22) 国際出願日: 2012 年 5 月 29 日(29.05.2012)
- (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 2011-121993 2011 年 5 月 31 日(31.05.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 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). 株式会社ブリヂストン(Bridgestone Corporation) [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋一丁目 1 0 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 林 七歩才(HAYASHI Nahoto) [JP/JP]; 〒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). 日笠 正雄(HIKASA Masao) [JP/JP]; 〒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). 田中 祐介(TANAKA Yusuke) [JP/JP]; 〒3140197 茨城県神栖市

東和田 3 6 番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 北野 秀樹(KITANO Hideki) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP). 田中 隆嗣(TANAKA Takatsugu) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP). 天本 哲生(AMAMOTO Tetsuo) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 天野 一規(AMANO Kazunori); 〒6500025 兵庫県神戸市中央区相生町 1 丁目 1 番 1 8 号 富士興業西元町ビル 6 階 天野特許事務所内 Hyogo (JP).

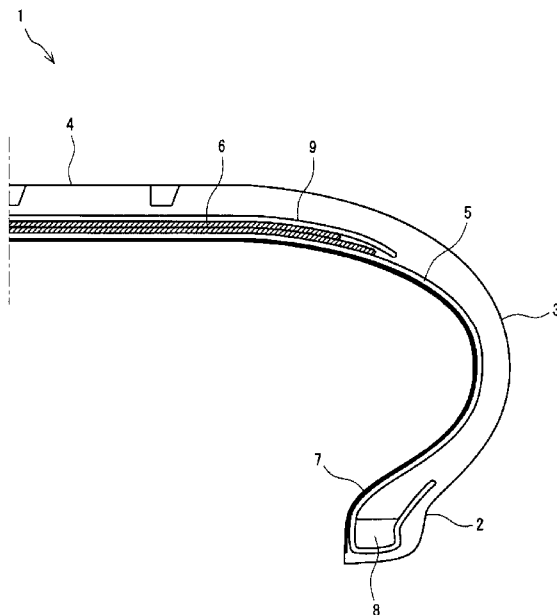
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: INNER LINER FOR PNEUMATIC TIRES, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND PNEUMATIC TIRE

(54) 発明の名称: 空気入りタイヤ用インナーライナー、その製造方法及び空気入りタイヤ

【図1】



(57) Abstract: A purpose of the present invention is to provide an inner liner for pneumatic tires, which has excellent melt moldability and thus has high gas barrier properties and is capable of maintaining the characteristics such as the gas barrier properties even in cases where the inner liner experiences deformation such as stretching or bending when in use. Another purpose of the present invention is to provide a method for producing an inner liner having the above-mentioned characteristics, while suppressing increase of the production cost. The present invention is an inner liner for pneumatic tires, which comprises eight or more resin layers, and which is characterized in that: the inner liner comprises, as the resin layers, a layer (A) that is formed of a resin composition containing a gas barrier resin and a layer (B) that is arranged adjacent to the layer (A) and formed of a resin composition containing an elastomer; both of the elongational viscosity (η_A) of the resin composition of the layer (A) and the elongational viscosity (η_B) of the resin composition of the layer (B) at a predetermined temperature are 1,000 Pa·s or more; and the elongational viscosity ratio η_A/η_B is 0.2-10 (inclusive).

(57) 要約:

[続葉有]



(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, 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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明は、溶融成形性に優れ、その結果、高いガスバリア性を有し、かつ延伸や屈曲等の変形をさせて使用してもガスバリア性等の特性を維持できる空気入りタイヤ用のインナーライナーを提供することを目的とする。また、そのような特性を有するインナーライナーを製造コストの上昇を抑制しつつ製造する方法を提供することを目的とする。本発明は、8層以上の樹脂層を備える空気入りタイヤ用インナーライナーであって、この樹脂層として、ガスバリア性樹脂を含む樹脂組成物からなるA層と、このA層に隣接し、エラストマーを含む樹脂組成物からなるB層とを有し、所定温度におけるA層の樹脂組成物の伸張粘度 η_A とB層の樹脂組成物の伸張粘度 η_B とが共に $1,000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上であり、かつ、この伸張粘度比 η_A/η_B が0.2以上10以下であることを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：

空気入りタイヤ用インナーライナー、その製造方法及び空気入りタイヤ 技術分野

[0001] 本発明は、8層以上の樹脂層を備える空気入りタイヤ用インナーライナー及びその製造方法並びに空気入りタイヤに関し、詳細には、優れたガスバリア性、溶融成形性及び耐久性を有するインナーライナー及びその製造方法並びにこのようなインナーライナーを備える空気入りタイヤに関する。

背景技術

[0002] 今日では、エチレンービニルアルコール共重合体層を有する積層フィルムが、その高いガスバリア性、延伸性、熱成形性等を利用し、食品用及び医療用包装材料等の用途に使用されている。最近では、ガスバリア性等の各種性能を向上させる目的で、1層の厚みがミクロンオーダー又はサブミクロンオーダーの樹脂層が複数積層された種々の多層構造体が提案されている。

[0003] かかるエチレンービニルアルコール共重合体の樹脂層が複数積層された従来の多層構造体としては、例えば（１）エチレンービニルアルコール共重合体等の流体バリア材料及び熱可塑性ポリウレタン等のエラストマー材料により形成されるミクロレイヤー高分子複合物が交互に10層以上積層されるエラストマー性バリア膜（特表2002-524317号公報参照）や、（２）エチレンービニルアルコール共重合体等の硬質ポリマー材料と可撓性ポリマー材料との交互の層を有する多層フィルム（特表2003-512201号公報参照）等が開発されている。

[0004] 上述のような多層構造体は、通常、共押出法等によって成形される。ここで、この多層構造体は、1層毎の厚みが小さく、かつ、多層の積層体であるが故に、各層及び全体の溶融成形が容易ではない。溶融成形性が良好ではないと、各層の厚みが均一でないことにより耐久性が低下したり、十分なガスバリア性を発揮できなくなったりする場合がある。しかしながら、上記従来

の多層構造体（１）及び（２）においては、特段の溶融成形性の向上策は施されていない。

[0005] 一方、従来、タイヤの内圧を保持するためにタイヤ内面に空気バリア層として配設されるインナーライナーには、ブチルゴムやハロゲン化ブチルゴム等を主原料とするゴム組成物が使用されている。しかしながら、これらブチル系ゴムを主原料とするゴム組成物は、空気バリア性が低いため、かかるゴム組成物をインナーライナーに使用した場合、インナーライナーの厚さを１mm前後とする必要がある。そのため、タイヤに占めるインナーライナーの質量が約５％となり、タイヤの質量を低減して自動車、農業用車両、建設作業用車両等の燃費を向上させる上で障壁となっている。

[0006] そこで、上述のようにガスバリア性等に優れたエチレンービニルアルコール共重合体をインナーライナーに用いる技術も開発されている（特開平６－４０２０７号公報参照）。しかしながら、エチレンービニルアルコール共重合体をインナーライナーとして用いた場合、優れたガスバリア性からタイヤの内圧保持性を改良する効果は大きいものの、タイヤに通常用いられるブチルゴム等に比べ弾性率が高いため、走行時のタイヤの屈曲により破断したり、クラックが生じるという不都合がある。

[0007] これらの不都合に鑑み、インナーライナーとしてエチレンービニルアルコール共重合体を有する層を含む多層構造体を用いることが考えられる。しかしながら、上記多層構造体を空気入りタイヤ用インナーライナーとして用いるためには、タイヤの使用環境に対応できるように耐久性及びガスバリア性等をより高める必要がある。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献１：特表２００２－５２４３１７号公報

特許文献２：特表２００３－５１２２０１号公報

特許文献３：特開平６－４０２０７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明はこれらの不都合に鑑みてなされたものであり、溶融成形性に優れ、その結果、高いガスバリア性を有し、かつ延伸や屈曲等の変形をさせて使用してもガスバリア性等の特性を維持できる空気入りタイヤ用のインナーライナー及びこのようなインナーライナーを備える空気入りタイヤを提供することを目的とする。また、そのような特性を有するインナーライナーを製造コストの上昇を抑制しつつ製造する方法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

[0010] 上記課題を解決するためになされた発明は、

8層以上の樹脂層を備える空気入りタイヤ用インナーライナーであって、この樹脂層として、ガスバリア性樹脂を含む樹脂組成物からなるA層と、このA層に隣接し、エラストマーを含む樹脂組成物からなるB層とを有し、

以下の測定条件下でのA層の樹脂組成物の伸張粘度 η_A とB層の樹脂組成物の伸張粘度 η_B とが共に1, 000 Pa・s以上であり、かつ、この伸張粘度比 η_A/η_B が0.2以上10以下であることを特徴とする。

(測定条件)

温度：A層の樹脂組成物の融点及びB層の樹脂組成物の融点における高い方の融点（融点がない樹脂組成物については流出開始温度）より25℃高い温度

伸張速度：500 (1/s e c)

[0011] 当該インナーライナーは、上記A層及びB層を有する多層構造を備えるため優れたガスバリア性を有している。また、当該インナーライナーは、この層構造を構成するA層の樹脂組成物及びB層の樹脂組成物の伸張粘度及びこの比を限定することで、各層1層の厚みをミクロンオーダー又はサブミクロンオーダーとした場合であっても各層及び全体の溶融成形性に優れる。従って、当該インナーライナーによれば、耐久性に優れ、延伸や屈曲等の変形をさせて使用してもガスバリア性等の特性を維持することができる。

[0012] 上記A層とB層とが交互に積層されるとよい。このようにA層とB層とを

交互に積層することで、積層される各層間に高い接着性を発現することができる。その結果、当該インナーライナーの層間接着性ひいてはガスバリア性、耐久性等をより向上させることができる。

[0013] 上記A層及び／又はB層の一層の平均厚みとしては、 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下が好ましい。A層及び／又はB層の平均厚みを上記範囲とすることで、インナーライナーの全体の厚みが同じである場合でも、層数を増やすことができ、その結果、当該インナーライナーのガスバリア性、耐久性等をさらに向上させることができる。

[0014] 上記A層の樹脂組成物の伸張粘度 η_A とこの一層の平均厚み T_A との積 $\eta_A \cdot T_A$ 、及び上記B層の樹脂組成物の伸張粘度 η_B とこの一層の平均厚み T_B との積 $\eta_B \cdot T_B$ としては、共に $500\text{Pa} \cdot \text{s} \cdot \mu\text{m}$ 以上 $500,000\text{Pa} \cdot \text{s} \cdot \mu\text{m}$ 以下が好ましい。このように各層の樹脂組成物の伸張粘度とこの一層の平均厚みとの積を上記範囲とすることで、溶融成形性をさらに高めることができる。

[0015] 上記積 $\eta_A \cdot T_A$ と $\eta_B \cdot T_B$ との比 $(\eta_A \cdot T_A) / (\eta_B \cdot T_B)$ としては、 0.01 以上 100 以下が好ましい。このようにA層及びB層における上記積の比を所定範囲内とすることで、例えば共押出により成形する際、各層を所望する厚さに制御しやすくなる等、溶融成形性をさらに高めることができる。

[0016] 当該インナーライナーの厚みとしては、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $1,000\mu\text{m}$ 以下が好ましい。当該インナーライナーの厚みを上記範囲とすることで、上記A層及び／又はB層の平均厚みを上記範囲とすることと相まって、空気入りタイヤへの適用性を維持しつつガスバリア性、溶融成形性、耐久性等をさらに向上させることができる。

[0017] 上記ガスバリア性樹脂がエチレンービニルアルコール共重合体であるといい。ガスバリア性樹脂としてエチレンービニルアルコール共重合体を用いることで、当該インナーライナーのガスバリア性をより高めることができる。

[0018] 上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としては

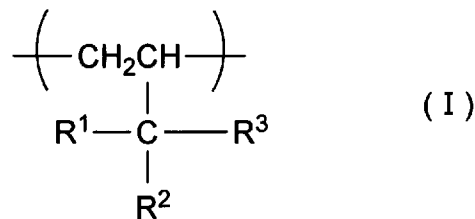
、3モル%以上70モル%以下が好ましい。このようにエチレン単位含有量を上記範囲にすることによって、当該インナーライナーのガスバリア性が向上し、加えて溶融成形性を向上させることができ、この高い溶融成形性により耐久性等を向上することができる。

[0019] 上記エチレンービニルアルコール共重合体のケン化度としては、80モル%以上が好ましい。このようにケン化度を上記範囲にすることによって、当該インナーライナーのガスバリア性をさらに向上させることができると共に、耐湿性を向上させることができる。加えて、ケン化度を上記範囲にすることによってB層との層間接着性、ひいては耐久性等を向上させることができる。

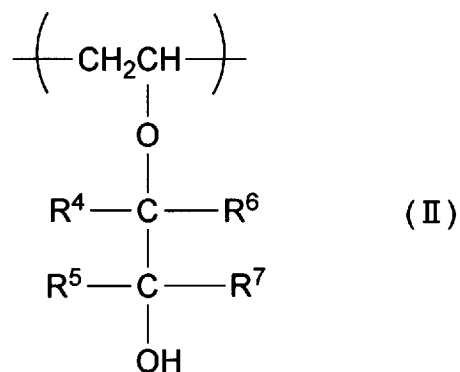
[0020] 上記エチレンービニルアルコール共重合体としては、下記構造単位（I）及び（II）からなる群より選ばれる少なくとも1種を有し、

これらの構造単位（I）又は（II）の全構造単位に対する含有量が0.5モル%以上30モル%以下であるといふ。

[化1]



[化2]



（上記式（I）中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数

1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数3～10の脂環式炭化水素基、炭素数6～10の芳香族炭化水素基又は水酸基を表す。また、 R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの一対が結合していてもよい（但し、この一対が共に水素原子の場合は除く）。また、上記炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数3～10の脂環式炭化水素基又は炭素数6～10の芳香族炭化水素基は水酸基、カルボキシル基又はハロゲン原子を有していてもよい。

上記式（I I）中、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数3～10の脂環式炭化水素基、炭素数6～10の芳香族炭化水素基又は水酸基を表す。また、 R^4 と R^5 又は R^6 と R^7 とは結合していてもよい（但し、 R^4 と R^5 又は R^6 と R^7 が共に水素原子の場合は除く）。また、上記炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数3～10の脂環式炭化水素基又は炭素数6～10の芳香族炭化水素基は、水酸基、アルコキシ基、カルボキシル基又はハロゲン原子を有していてもよい。）

[0021] このように、A層のエチレンービニルアルコール共重合体が上記構造単位（I）又は（I I）を上記含有量の範囲で有することによって、A層を構成する樹脂組成物の柔軟性及び加工特性が向上するため、当該インナーライナーの層間接着性、延伸性及び溶融成形性等を向上させることができる。特に、A層を構成する樹脂組成物の低温下での柔軟性が向上するため、当該インナーライナーの低温下での使用時の耐久性を向上させることができる。

[0022] 上記エラストマーが、ポリスチレン系エラストマー、ポリオレフィン系エラストマー、ポリジエン系エラストマー、ポリ塩化ビニル系エラストマー、塩素化ポリエチレン系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー及びフッ素樹脂系エラストマーからなる群より選ばれる少なくとも1種であるとよい。エラストマーとして、上記各ポリマーを用いることで、当該インナーライナーの延性を効果的に高めることができるため、耐屈曲性をさらに高めることができる。

[0023] 上記A層及びB層が、活性エネルギー線の照射により架橋されてなること

が好ましい。活性エネルギー線の照射によってA層及びB層を架橋することで、当該インナーライナーの層間接着性及び耐久性を向上させることができる。

[0024] 当該インナーライナーにおいて、A層とB層との界面で結合反応が生じているとよい。このように、A層とB層を構成する樹脂組成物の分子間で共有結合又はイオン結合により結合されることによって、より高い層間接着性が発揮される。その結果、当該インナーライナーのガスバリア性、耐久性等をより向上させることができる。

[0025] 本発明の空気入りタイヤは、当該インナーライナーを備えることを特徴とする。当該空気入りタイヤは、上記インナーライナーを備えているため、耐久性に優れ、ガスバリア性等の特性を維持することができる。

[0026] また、上記課題を解決するためになされた別の発明は、
当該インナーライナーの製造方法であって、
ガスバリア性樹脂を含む樹脂組成物とエラストマーを含む樹脂組成物とを用いた多層共押出法により成形する工程を有することを特徴とする。当該インナーライナーの製造方法は、各層及び全体の溶融成形性に優れ、その結果、高いガスバリア性や耐久性等を有する当該インナーライナーを、製造コストの上昇を抑制しつつ容易かつ確実に製造することができる。

発明の効果

[0027] 以上説明したように、本発明のインナーライナーは、溶融成形性に優れ、その結果、高いガスバリア性を有し、かつ延伸や屈曲等の変形をさせて使用してもガスバリア性等の特性を維持することができる。また、本発明のインナーライナーの製造方法によれば、そのような特性を有する当該インナーライナーを製造コストの上昇を抑制しつつ容易かつ確実に製造することができる。

図面の簡単な説明

[0028] [図1]本発明の一実施形態のインナーライナーを備える空気入りタイヤを示す模式的部分断面図

発明を実施するための形態

[0029] 以下、本発明のインナーライナー及びその製造方法並びに空気入りタイヤの実施形態を詳述する。

〈インナーライナー〉

当該インナーライナーは、空気入りタイヤに用いられ、8層以上の樹脂層を備える多層構造体である。当該インナーライナーは、上記樹脂層として、ガスバリア性樹脂を含む樹脂組成物からなるA層と、エラストマーを含む樹脂組成物からなるB層とを有している。

[0030] 以下、当該インナーライナーの層構造、A層及びB層の伸張粘度、A層、B層、A層及びB層の関係並びに製造方法に関し、この順に説明する。

[0031] 〈当該インナーライナーの層構造〉

当該インナーライナーは、8層以上の樹脂層を備えている。このように8層以上の樹脂層を積層した構造により、ピンホール、割れ等の欠陥が連続して発生することを抑制できる結果、当該インナーライナーはその構造自体により高いガスバリア性、耐久性等の特性を有している。かかる観点と製造上の観点から、樹脂層の合計の層数としては、10層以上が好ましく、15層以上がさらに好ましく、18層以上が特に好ましい。また、同様の理由から、A層及びB層それぞれの層数としては、4以上が好ましく、6以上がより好ましく、8以上がさらに好ましい。

[0032] この樹脂層としては、少なくともA層及びB層の2種を有し、その他のC層等を有することも可能である。このようにガスバリア性樹脂含有樹脂組成物からなるA層及びエラストマー含有樹脂組成物からなるB層を含む2種以上の層を合計8層以上積層させることによって、A層が有する高いガスバリア性と、B層が有する高い延伸性及び熱成形性とを併せ持つ多層構造体とすることができる。また、当該インナーライナーは、A層及びB層を含む積層構造により、延伸や屈曲等の変形を繰り返して使用してもガスバリア性を保持できる。

[0033] なお、A層は、単一の樹脂組成物からなるものでもよく、ガスバリア性樹

脂を含む限り、複数種類の樹脂組成物からなるものでもよい。また、B層も、A層と同様に単一の樹脂組成物からなるものでもよく、エラストマーを含む複数種類の樹脂組成物からなるものでもよい。

[0034] A層及びB層の積層順としては、少なくともA層及びB層が隣接する個所を有する構造であれば特に限定されるものではなく、例えば、

(1) A, B, A, B · · · A, B (つまり、(A B)_n)

(2) A, B, A, B · · · · · A (つまり、(A B)_n A)

(3) B, A, B, A · · · · · B (つまり、(B A)_n B)

(4) A, A, B, B · · · B, B (つまり、(A A B B)_n)

等の積層順を採用することができる。また、その他のC層を有する場合、例えば、

(5) A, B, C · · · A, B, C (つまり、(A B C)_n)

等の積層順を採用することができる。

[0035] 特に、A層及びB層の積層順としては、上記(1)、(2)又は(3)のように、A層とB層とが交互に積層されていることが好ましい。このように交互に積層されていることによって、当該インナーライナーがガスバリア性や柔軟性に優れたものとなる。また、後述するA層及びB層間の強い接着力を全層間で作用させることができ、層間剥離等の欠陥の発生が格段に低減され、その結果、当該インナーライナーのガスバリア性等の特性及びその特性の耐久性を高めるという本発明の効果がより有効に発揮される。

[0036] 当該インナーライナーの厚みの下限としては、0.1 μmが好ましく、1 μmがより好ましく、5 μmがさらに好ましい。一方、当該インナーライナーの厚みの上限としては、1,000 μmが好ましく、700 μmがより好ましく、500 μmがさらに好ましい。当該インナーライナーの厚みが上記下限より小さいと、強度が不足し、使用が困難になるおそれがある。逆に、当該インナーライナーの厚みが上記上限を超えると、柔軟性、成形性等が低下し、製造コストの上昇を招来するおそれがある。ここで、インナーライナーの厚みは、インナーライナーの任意に選ばれた点での断面の厚みを測定す

ることにより得られる。

[0037] A層一層の平均厚みの下限としては、 $0.01\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.05\ \mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.1\ \mu\text{m}$ がさらに好ましい。一方、A層一層の平均厚みの上限としては、 $10\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $7\ \mu\text{m}$ がより好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ がさらに好ましく、 $2\ \mu\text{m}$ が特に好ましい。A層一層の平均厚みが上記下限より小さいと、均一な厚さで成形することが困難になり、当該インナーライナーのガスバリア性及びその耐久性が低下するおそれがある。逆に、A層一層の平均厚みが上記上限を超えると、当該インナーライナー全体の平均厚みが同じである場合、層数を多くすることが困難になり、上述の多層によるガスバリア性向上効果が期待できなくなるおそれがあり、また当該インナーライナーの延伸性や溶融成形性が低下するおそれがある。なお、A層の一層の平均厚みとは、当該インナーライナーに含まれる全A層の厚みの合計をA層の層数で除した値をいう。

[0038] 同様の理由により、B層一層の平均厚みの下限としては、 $0.01\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.05\ \mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.1\ \mu\text{m}$ がさらに好ましい。一方、B層一層の平均厚みの上限としては、 $10\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $7\ \mu\text{m}$ がより好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ がさらに好ましく、 $2\ \mu\text{m}$ が特に好ましい。なお、B層の一層の平均厚みも、当該インナーライナーに含まれる全B層の厚みの合計をB層の層数で除した値をいう。

[0039] 〈A層及びB層の伸張粘度〉

A層の樹脂組成物の伸張粘度 η_A とB層の樹脂組成物の伸張粘度 η_B としては、以下の測定条件下で、共に $1,000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上であり、 $2,000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上が好ましく、 $3,000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上がさらに好ましい。一方、伸張粘度 η_A 及び η_B は、共に $50,000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下が好ましく、 $20,000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下がより好ましく、 $10,000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下がさらに好ましい。伸張粘度 η_A 及び η_B を上記範囲とすることで、各層及び全体の溶融成形性が高まり、得られる当該インナーライナーのガスバリア性や耐久性を向上させることができる。

[0040] 伸張粘度 η_A 及び η_B が、上記下限より小さいと、溶融共押出しラミネートや溶融押出し等による押出し製膜時にネックインや膜揺れが著しくなり、得られるインナーライナー（多層構造体）や積層前の各層の厚み斑や幅の縮小が大きくなって、均質で目的寸法どおりの多層構造体を得ることができなくなる。逆に、伸張粘度 η_A 及び η_B が上記上限を超えると、例えば高速引き取り条件下で溶融共押出しラミネートや溶融押出成形を行う場合に膜切れが起こり易くなり、高速成膜性が顕著に損なわれ、またダイスウエルが起こり易くなって薄肉の多層構造体や積層前の各層を得るのが困難になるおそれがある。また、伸張粘度 η_A 及び η_B が上記上限を超えると、押出機に加わるトルクが高くなりすぎ、押出し斑やウエルラインが発生し易くなる場合もある。

（測定条件）

温度：A層の樹脂組成物の融点及びB層の樹脂組成物の融点における高い方の融点（融点がない樹脂組成物については流出開始温度）より25℃高い温度

伸張速度：500（1／sec）

なお、本発明における伸張粘度は、キャピラリーフロー測定法により測定される値を言う。

[0041] A層の樹脂組成物の伸張粘度 η_A とB層の樹脂組成物の伸張粘度 η_B との伸張粘度比 η_A/η_B としては、0.2以上10以下であり、0.3以上5以下が好ましく、0.5以上3以下がさらに好ましい。このように、両樹脂組成物の伸張粘度を近づけることで、各層1層の厚みをミクロンオーダー又はサブミクロンオーダーとしたインナーライナーであっても、溶融成形性に優れる。従って、当該インナーライナーによれば、耐久性に優れ、延伸や屈曲等の変形をさせて使用してもガスバリア性等の特性を維持することができる。上記伸張粘度比 η_A/η_B が上記範囲外の場合は、例えば共押出により両層を成形しようとした際、両層を共に好ましい状態に成形することが困難となり、外観や耐久性の低下が生じるおそれがある。

[0042] また、上記測定温度で、かつ、伸張速度 $100 (1/s \cdot sec)$ 及び $1, 000 (1/s \cdot sec)$ におけるA層及びB層の樹脂組成物の伸張粘度がいずれも上記範囲を満たし、伸張粘度比もいずれの伸張速度においても上記範囲を満たすことが好ましい。このように、伸張速度 $100 (1/s \cdot sec)$ 及び $1, 000 (1/s \cdot sec)$ の場合も同様な伸張粘度の関係を満たす樹脂組成物を用いることで、当該インナーライナーの溶融成形性をさらに高めることができる。

[0043] 上記 η_A とA層一層の平均厚み T_A との積 $\eta_A \cdot T_A$ 、及び上記伸張粘度 η_B とB層一層の平均厚み T_B との積 $\eta_B \cdot T_B$ としては、共に $500 Pa \cdot s \cdot \mu m$ 以上 $500, 000 Pa \cdot s \cdot \mu m$ 以下が好ましく、 $1, 000 Pa \cdot s \cdot \mu m$ 以上 $100, 000 Pa \cdot s \cdot \mu m$ 以下がより好ましく、 $2, 000 Pa \cdot s \cdot \mu m$ 以上 $50, 000 Pa \cdot s \cdot \mu m$ 以下がさらに好ましく、 $3, 000 Pa \cdot s \cdot \mu m$ 以上 $30, 000 Pa \cdot s \cdot \mu m$ 以下が特に好ましい。このように各層の樹脂組成物の伸張粘度とこの一層の平均厚みとの積を上記範囲とすることで、溶融成形性をさらに高めることができる。

[0044] 各層の厚みが薄くなりすぎると溶融成形が困難になるため、これを補うため、樹脂組成物がある程度の伸張粘度を有することが好ましい。このため、上記積 ($\eta_A \cdot T_A$ 及び $\eta_B \cdot T_B$) が、上記下限未満の場合は、溶融成形性が低下する場合があります、具体的には、溶融共押しラミネートや溶融押し等による押し製膜時にネックインや膜揺れが著しくなり、得られるインナーライナーや積層前の各層の厚み斑や幅の縮小が大きくなって、均質で目的寸法どおりの当該インナーライナーを得ることができなくなるおそれがある。逆に、この積が上記上限を超える場合も、例えば、各層の表面の荒れ、膜切れ、ダイスウエル、押し斑、ウエルラインの発生等が生じやすくなる等、熱成形性が低下するおそれがある。

[0045] 上記積 $\eta_A \cdot T_A$ と $\eta_B \cdot T_B$ との比 $(\eta_A \cdot T_A) / (\eta_B \cdot T_B)$ としては、 0.01 以上 100 以下が好ましく、 0.1 以上 10 以下がより好ましく、 0.2 以上 5 以下がさらに好ましい。このようにA層及びB層における上記

積の比を所定範囲内とすることで、例えば共押出により成形する際、各層を所望する厚さに制御しやすくなる等、溶融成形性をさらに高めることができる。上記積の比が上記範囲を外れる場合は、一方の層の表面の荒れ、膜切れ、厚み斑、幅の縮小、接着性の低下が生じる等、両層の成形性を良好に維持することができない場合がある。

[0046] 〈A層〉

A層は、ガスバリア性樹脂を含む樹脂組成物からなる層である。A層を構成する樹脂組成物がガスバリア性樹脂を含むことでガスバリア性に優れる当該インナーライナーを得ることができる。

[0047] ガスバリア性樹脂とは、気体の透過を防止する機能を有する樹脂であり、具体的には20℃-65%RH条件下で、JIS-K7126（等圧法）に記載の方法に準じて測定した酸素透過速度が、 $100\text{ mL} \cdot 20\text{ }\mu\text{ m} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 以下の樹脂をいう。なお、本発明に用いられるガスバリア性樹脂の酸素透過速度は、 $50\text{ mL} \cdot 20\text{ }\mu\text{ m} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 以下が好ましく、 $10\text{ mL} \cdot 20\text{ }\mu\text{ m} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 以下がさらに好ましい。

[0048] このようなガスバリア性樹脂としては、エチレン-ビニルアルコール共重合体（以下、「EVOH」ともいう。）、ポリアミド、ポリエステル、ポリ塩化ビニリデン、アクリロニトリル共重合体、ポリフッ化ビニリデン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニルアルコール等を挙げることができる。

[0049] これらのガスバリア性樹脂の中でも、ガスバリア性の点から、ポリアミド、ポリエステル樹脂及びEVOHが好ましく、ガスバリア性に加え、溶融成形性、B層との接着性等の点からEVOHが特に好ましい。

[0050] 〈ポリアミド〉

上記ポリアミドは、アミド結合を有するポリマーであり、ラクタムの開環重合、アミノカルボン酸又はジアミンとジカルボン酸との重縮合等によって得ることができる。

- [0051] 上記ラクタムとしては、例えば ε -カプロラクタム、 ω -ラウロラクタム等を挙げることができる。
- [0052] 上記アミノカルボン酸としては、例えば6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、パラアミノメチル安息香酸等を挙げることができる。
- [0053] 上記ジアミンとしては、例えばテトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1-アミノ-3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、2, 2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(アミノプロピル)ピペラジン、アミノエチルピペラジン等を挙げることができる。
- [0054] 上記ジカルボン酸としては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、デカリンジカルボン酸、ノルボルナンジカルボン酸、トリシクロデカンジカルボン酸、ペンタシクロドデカンジカルボン酸、イソホロンジカルボン酸、3, 9-ビス(2-カルボキシエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、トリカルバリル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2-メチルテレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、テトラリンジカルボン酸等を挙げることができる。
- [0055] ポリアミドを合成する際の重縮合の方法としては、例えば、溶融状態において重縮合する方法や、一旦溶融状態で重縮合して低粘度ポリアミドを得た後、固相状態で加熱処理する方法(いわゆる固相重合)を挙げることができる。

る。溶融状態における重縮合方法としては、例えばジアミンとジカルボン酸とのナイロン塩の水溶液を加圧下で加熱し、水及び縮合水を除きながら溶融状態で重縮合させる方法、ジアミンを溶融状態のジカルボン酸に直接加えて、常圧下で重縮合する方法等を挙げることができる。

[0056] 上記化合物等の重縮合物である具体的なポリアミドとしては、例えば、ポリカプロラクタム（ナイロン6）、ポリラウロラクタム（ナイロン12）、ポリヘキサメチレンジアジパミド（ナイロン66）、ポリヘキサメチレンアゼラミド（ナイロン69）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン610）、ナイロン46、ナイロン6/66、ナイロン6/12、11-アミノウンデカン酸の縮合生成物（ナイロン11）等の脂肪族系ポリアミドや、ポリヘキサメチレンイソフタラミド（ナイロン6IP）、メタキシレンジアミン/アジピン酸共重合体（ナイロンMXD6）、メタキシレンジアミン/アジピン酸/イソフタル酸共重合体等の芳香族系ポリアミド等を挙げることができる。これらは、1種又は2種以上を混合して用いることができる。

[0057] これらのポリアミドの中でも、優れたガスバリア性を有するナイロンMXD6が好ましい。このナイロンMXD6のジアミン成分としては、メタキシレンジアミンが70モル%以上含まれることが好ましく、ジカルボン酸成分としては、アジピン酸が70モル%以上含まれることが好ましい。ナイロンMXD6が上記配合範囲のモノマーから得られることで、より優れたガスバリア性や機械的性能を発揮することができる。

[0058] 〈ポリエステル〉

上記ポリエステルとは、エステル結合を有するポリマーであり、多価カルボン酸とポリオールとの重縮合等によって得ることができる。当該インナーライナーのガスバリア性樹脂として用いられるポリエステルとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリグリコール酸（PGA）、芳香族系液晶ポリエステル等を挙げることができる。これらは1種又は2種以上を混合して用いることができる。これらのポリエステルの中でも、ガスバリア性の高さの点から、PGA

及び全芳香族系液晶ポリエステルが好ましい。

[0059] 〈PGA〉

PGAは、 $-O-CH_2-CO-$ で表される構造単位 (GA) を有する単体重合体又は共重合体である。PGAにおける上記構造単位 (GA) の含有割合は、60質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましく、80質量%以上がさらに好ましい。また、この上限としては100質量%が好ましい。構造単位 (GA) の含有割合が上記下限より小さいと、ガスバリア性が十分に発揮されないおそれがある。

[0060] PGAの製造方法としては、(1) グリコール酸の脱水重縮合により合成する方法、(2) グリコール酸アルキルエステルの脱アルコール重縮合により合成する方法、(3) グリコリド (1, 4-ジオキサン-2, 5-ジオン) の開環重合により合成する方法等を挙げることができる。

[0061] 共重合体としてのPGAを合成する方法としては、上記の各合成方法において、モノマーとして、例えば、

シュウ酸エチレン (1, 4-ジオキサン-2, 3-ジオン)、ラクチド、ラクトン類 (例えば、 β -プロピオラクトン、 β -ブチロラクトン、ピバロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 β -メチル- δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等)、トリメチレンカーボネート、1, 3-ジオキサン等の環状モノマー；

乳酸、3-ヒドロキシプロパン酸、3-ヒドロキシブタン酸、4-ヒドロキシブタン酸、6-ヒドロキシカプロン酸等のヒドロキシカルボン酸又はそのアルキルエステル；

エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール等の脂肪族ジオールと、コハク酸、アジピン酸等の脂肪族ジカルボン酸又はそのアルキルエステルとの実質的に等モルの混合物；

等を、グリコリド、グリコール酸又はグリコール酸アルキルエステルと適宜組み合わせて共重合する方法を挙げることができる。

[0062] 上記 (3) の開環重合の具体的方法としては、グリコリドを少量の触媒 (

例えば、有機カルボン酸スズ、ハロゲン化スズ、ハロゲン化アンチモン等のカチオン触媒)の存在下で約120℃～約250℃の温度に加熱して行う方法が挙げられる。この開環重合は、塊状重合法又は溶液重合法によることが好ましい。

[0063] 上記開環重合において、モノマーとして使用するグリコリドは、グリコール酸オリゴマーの昇華解重合法や、溶液相解重合法等によって得ることができる。

[0064] 上記溶液相解重合法としては、例えば(1)グリコール酸オリゴマーと230～450℃の範囲内の沸点を有する少なくとも1種の高沸点極性有機溶媒とを含む混合物を、常圧下または減圧下に、このオリゴマーの解重合が起こる温度に加熱して、(2)このオリゴマーの融液相の残存率(容積比)が0.5以下になるまで、このオリゴマーを溶媒に溶解させ、(3)同温度でさらに加熱を継続してこのオリゴマーを解重合させ、(4)生成した2量体環状エステル(グリコリド)を高沸点極性有機溶媒と共に留出させ、(5)留出物からグリコリドを回収する方法を挙げることができる。

[0065] 上記高沸点極性有機溶媒としては、例えばジ(2-メトキシエチル)フタレート等のフタル酸ビス(アルコキシアルキルエステル)、ジエチレングリコールジベンゾエート等のアルキレングリコールジベンゾエート、ベンジルブチルフタレートやジブチルフタレート等の芳香族カルボン酸エステル、トリクレジルホスフェート等の芳香族リン酸エステル等を挙げることができる。また、高沸点極性有機溶媒と共に、必要に応じて、オリゴマーの可溶化剤として、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等を併用することができる。

[0066] <全芳香族系液晶ポリエステル>

全芳香族系液晶ポリエステルは、モノマーである多価カルボン酸とポリオールとが共に芳香族系の化合物である液晶性のポリエステルである。この全芳香族系液晶ポリエステルは、通常のポリエステルと同様、公知の方法で重合して得ることができる。

[0067] 芳香族系の多価カルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、3, 3'-ビフェニルジカルボン酸、4, 4'-メチレンジ安息香酸、ジフェン酸等を挙げることができる。これらは1種または2種以上を混合して用いることができる。

[0068] 芳香族系のポリオールとしては、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、レゾルシノール、フェニルヒドロキノン、3, 4'-ビスフェノールA等を挙げることができる。これらは1種または2種以上を混合して用いることができる。

[0069] また、全芳香族系液晶ポリエステルは、ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシナフトエ酸等のヒドロキシ基及びカルボキシル基を有する芳香族化合物等を重合することにより、または上記芳香族系の多価カルボン酸及び芳香族系のポリオールを共重合することによっても得ることができる。

[0070] 〈EVOH〉

以下、本発明のインナーライナーのガスバリア性樹脂として好適に用いられるEVOHについて詳説する。

[0071] A層の樹脂組成物に含まれるEVOHは、主構造単位として、エチレン単位及びビニルアルコール単位を有する。なお、このEVOHとしては、エチレン単位及びビニルアルコール単位以外に、他の構造単位を1種類又は複数種含んでいてもよい。

[0072] このEVOHは、通常、エチレンとビニルエステルとを重合し、得られるエチレン-ビニルエステル共重合体をケン化して得られる。

[0073] EVOHのエチレン単位含有量（すなわち、EVOH中の単量体単位の総数に対するエチレン単位の数の割合）の下限としては、3モル%が好ましく、10モル%がより好ましく、20モル%がさらに好ましく、25モル%が特に好ましい。一方、EVOHのエチレン単位含有量の上限としては、70モル%が好ましく、60モル%がより好ましく、55モル%がさらに好まし

く、50モル%が特に好ましい。EVOHのエチレン単位含有量が上記下限より小さいと、当該インナーライナーの耐水性、耐熱水性、及び高湿度下でのガスバリア性が低下するおそれや、当該インナーライナーの溶融成形性が悪化するおそれがある。逆に、EVOHのエチレン単位含有量が上記上限を超えると、当該インナーライナーのガスバリア性が低下するおそれがある。

[0074] EVOHのケン化度（すなわち、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）の下限としては、80モル%が好ましく、95モル%がより好ましく、99モル%が特に好ましい。一方、EVOHのケン化度の上限としては99.99モル%が好ましい。EVOHのケン化度が上記下限より小さいと、溶融成形性が低下するおそれがあり、加えて当該インナーライナーのガスバリア性が低下するおそれや、耐着色性や耐湿性が不満足なものとなるおそれがある。逆に、EVOHのケン化度が上記上限を超えると、EVOHの製造コストの増加に対するガスバリア性等の上昇もそれほど期待できない。かかるEVOHは単独で用いることも可能であるが、ケン化度が99モル%を超えるEVOHとブレンドして用いる実施形態も好適である。

[0075] EVOHの1, 2-グリコール結合構造単位の含有量G（モル%）が下記式（1）を満たし、かつ固有粘度が0.05 L/g以上0.2 L/g以下であることが好ましい。下記式（1）中、EはEVOH中のエチレン単位含有量（モル%）（但し、 $E \leq 64$ （モル%））である。

$$G \leq 1.58 - 0.0244 \times E \quad \cdots (1)$$

[0076] A層の樹脂組成物がこのような1, 2-グリコール結合構造単位の含有量G及び固有粘度を有するEVOHを含むことによって、得られるインナーライナーのガスバリア性の湿度依存性が小さくなるという特性が発揮されると共に、良好な透明性及び光沢を有し、また他の層との積層も容易になる。従って、当該インナーライナーの適性を向上することができる。なお、1, 2-グリコール結合構造単位の含有量GはS. Aniyaら（Analytical Science Vol. 1, 91（1985））に記載された方

法に準じて、EVOH試料をジメチルスルホキシド溶液とし、温度90℃における核磁気共鳴法によって測定することができる。

[0077] EVOHは、上記構造単位(Ⅰ)及び(ⅠⅠ)からなる群より選ばれる少なくとも1種を有することが好ましい。上記構造単位(Ⅰ)又は(ⅠⅠ)の全構造単位に対する含有量の下限としては、0.5モル%が好ましく、1モル%がより好ましく、1.5モル%がさらに好ましい。一方上記構造単位(Ⅰ)又は(ⅠⅠ)の含有量の上限としては、30モル%が好ましく、15モル%がより好ましく、10モル%がさらに好ましい。A層の樹脂組成物が上記(Ⅰ)又は(ⅠⅠ)に示す構造単位を上記範囲の割合で有することによって、A層を構成する樹脂組成物の柔軟性及び加工特性が向上する結果、当該インナーライナーの延伸性及び溶融成形性を向上することができる。特に、A層を構成する樹脂組成物の低温下(例えば-30℃)での柔軟性が向上するため、当該インナーライナーの低温下での使用時の耐久性を向上させることができる。

[0078] 上記構造単位(Ⅰ)及び(ⅠⅠ)において、上記炭素数1~10の脂肪族炭化水素基としてはアルキル基、アルケニル基等が挙げられ、炭素数3~10の脂環式炭化水素基としてはシクロアルキル基、シクロアルケニル基等が挙げられ、炭素数6~10の芳香族炭化水素基としてはフェニル基等が挙げられる。

[0079] 上記構造単位(Ⅰ)において、上記R¹、R²及びR³は、それぞれ独立に水素原子、メチル基、エチル基、水酸基、ヒドロキシメチル基又はヒドロキシエチル基であることが好ましく、これらの中でも、それぞれ独立に水素原子、メチル基、水酸基又はヒドロキシメチル基であることがさらに好ましい。そのようなR¹、R²及びR³であることによって、当該インナーライナーの延伸性及び溶融成形性をさらに向上させることができる。

[0080] EVOH中に上記構造単位(Ⅰ)を含有させる方法については、特に限定されないが、例えば、上記エチレンとビニルエステルとの重合において、構造単位(Ⅰ)に誘導されるモノマーを共重合させる方法等が挙げられる。こ

の構造単位（Ⅰ）に誘導されるモノマーとしては、プロピレン、ブチレン、ペンテン、ヘキセン等のアルケン；3-ヒドロキシ-1-プロペン、3-アシロキシ-1-プロペン、3-アシロキシ-1-ブテン、4-アシロキシ-1-ブテン、3,4-ジアシロキシ-1-ブテン、3-アシロキシ-4-ヒドロキシ-1-ブテン、4-アシロキシ-3-ヒドロキシ-1-ブテン、3-アシロキシ-4-メチル-1-ブテン、4-アシロキシ-2-メチル-1-ブテン、4-アシロキシ-3-メチル-1-ブテン、3,4-ジアシロキシ-2-メチル-1-ブテン、4-ヒドロキシ-1-ペンテン、5-ヒドロキシ-1-ペンテン、4,5-ジヒドロキシ-1-ペンテン、4-アシロキシ-1-ペンテン、5-アシロキシ-1-ペンテン、4,5-ジアシロキシ-1-ペンテン、4-ヒドロキシ-3-メチル-1-ペンテン、5-ヒドロキシ-3-メチル-1-ペンテン、4,5-ジヒドロキシ-3-メチル-1-ペンテン、5,6-ジヒドロキシ-1-ヘキセン、4-ヒドロキシ-1-ヘキセン、5-ヒドロキシ-1-ヘキセン、6-ヒドロキシ-1-ヘキセン、4-アシロキシ-1-ヘキセン、5-アシロキシ-1-ヘキセン、6-アシロキシ-1-ヘキセン、5,6-ジアシロキシ-1-ヘキセン等の水酸基やエステル基を有するアルケンが挙げられる。その中で、共重合反応性、及び得られるインナーライナーのガスバリア性の観点からは、プロピレン、3-アシロキシ-1-プロペン、3-アシロキシ-1-ブテン、4-アシロキシ-1-ブテン、3,4-ジアセトキシ-1-ブテンが好ましい。具体的には、その中でも、プロピレン、3-アセトキシ-1-プロペン、3-アセトキシ-1-ブテン、4-アセトキシ-1-ブテン、3,4-ジアセトキシ-1-ブテンが好ましく、その中でも、3,4-ジアセトキシ-1-ブテンが特に好ましい。エステルを有するアルケンの場合は、ケン化反応の際に、上記構造単位（Ⅰ）に誘導される。

[0081] 上記構造単位（ⅠⅠ）において、 R^4 及び R^5 は共に水素原子であることが好ましい。特に、 R^4 及び R^5 が共に水素原子であり、上記 R^6 及び R^7 のうちの一方が炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、他方が水素原子であることが

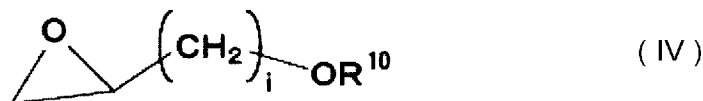
より好ましい。この脂肪族炭化水素基は、アルキル基又はアルケニル基が好ましい。当該インナーライナーのガスバリア性を特に重視する観点からは、 R^6 及び R^7 のうち的一方がメチル基又はエチル基、他方が水素原子であることが特に好ましい。また上記 R^6 及び R^7 のうち的一方が $(CH_2)_hOH$ で表される置換基（但し、 h は1～8の整数）、他方が水素原子であることも特に好ましい。この $(CH_2)_hOH$ で表される置換基において、 h は、1～4の整数であることが好ましく、1又は2であることがより好ましく、1であることが特に好ましい。

[0082] EVOH中に上記構造単位(ⅠⅠ)を含有させる方法については、特に限定されないが、ケン化反応によって得られたEVOHに一価エポキシ化合物を反応させることにより含有させる方法等が用いられる。一価エポキシ化合物としては、下記式(ⅠⅠⅠ)～(ⅠⅩ)で示される化合物が好適に用いられる。

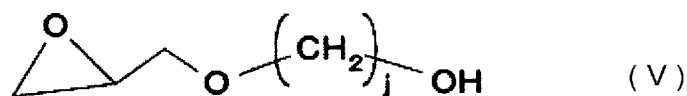
[0083] [化3]



[0084] [化4]

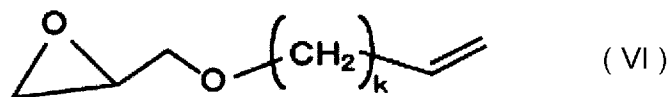


[0085] [化5]

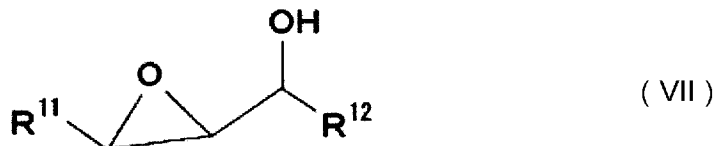


[0086]

[化6]



[0087] [化7]



[0088] [化8]



[0089] [化9]



[0090] 上記式 (I I I) ~ (I X) 中、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基（アルキル基又はアルケニル基等）、炭素数 3 ~ 10 の脂環式炭化水素基（シクロアルキル基又はシクロアルケニル基等）又は炭素数 6 ~ 10 の脂肪族炭化水素基（フェニル基等）を表す。また、 i 、 j 、 k 、 p 及び q は、それぞれ独立に、1 ~ 8 の整数を表す。

[0091] 上記式 (I I I) で表される一価エポキシ化合物としては、例えばエポキシエタン（エチレンオキシド）、エポキシプロパン、1, 2-エポキシブタン、2, 3-エポキシブタン、3-メチル-1, 2-エポキシブタン、1, 2-エポキシペンタン、2, 3-エポキシペンタン、3-メチル-1, 2-

ーエポキシペンタン、4-メチル-1, 2-エポキシペンタン、4-メチル-2, 3-エポキシペンタン、3-エチル-1, 2-エポキシペンタン、1, 2-エポキシヘキサン、2, 3-エポキシヘキサン、3, 4-エポキシヘキサン、3-メチル-1, 2-エポキシヘキサン、4-メチル-1, 2-エポキシヘキサン、5-メチル-1, 2-エポキシヘキサン、3-エチル-1, 2-エポキシヘキサン、3-プロピル-1, 2-エポキシヘキサン、4-エチル-1, 2-エポキシヘキサン、5-メチル-1, 2-エポキシヘキサン、4-メチル-2, 3-エポキシヘキサン、4-エチル-2, 3-エポキシヘキサン、2-メチル-3, 4-エポキシヘキサン、2, 5-ジメチル-3, 4-エポキシヘキサン、3-メチル-1, 2-エポキシヘプタン、4-メチル-1, 2-エポキシヘプタン、5-メチル-1, 2-エポキシヘプタン、6-メチル-1, 2-エポキシヘプタン、3-エチル-1, 2-エポキシヘプタン、3-プロピル-1, 2-エポキシヘプタン、3-ブチル-1, 2-エポキシヘプタン、4-エチル-1, 2-エポキシヘプタン、4-プロピル-1, 2-エポキシヘプタン、5-エチル-1, 2-エポキシヘプタン、4-メチル-2, 3-エポキシヘプタン、4-エチル-2, 3-エポキシヘプタン、4-プロピル-2, 3-エポキシヘプタン、2-メチル-3, 4-エポキシヘプタン、5-メチル-3, 4-エポキシヘプタン、5-エチル-3, 4-エポキシヘプタン、2, 5-ジメチル-3, 4-エポキシヘプタン、2-メチル-5-エチル-3, 4-エポキシヘプタン、1, 2-エポキシヘプタン、2, 3-エポキシヘプタン、3, 4-エポキシヘプタン、1, 2-エポキシオクタン、2, 3-エポキシオクタン、3, 4-エポキシオクタン、4, 5-エポキシオクタン、1, 2-エポキシノナン、2, 3-エポキシノナン、3, 4-エポキシノナン、4, 5-エポキシノナン、1, 2-エポキシデカン、2, 3-エポキシデカン、3, 4-エポキシデカン、4, 5-エポキシデカン、5, 6-エポキシデカン、1, 2-エポキシウンデカン、2, 3-エポキシウンデカン、3, 4-エポキシウンデカン、4, 5-エポキシウンデカン、5, 6-エポキシウンデカン、1, 2-エポキシドデ

カン、2,3-エポキシドデカン、3,4-エポキシドデカン、4,5-エポキシドデカン、5,6-エポキシドデカン、6,7-エポキシドデカン、エポキシエチルベンゼン、1-フェニル-1,2-プロパン、3-フェニル-1,2-エポキシプロパン、1-フェニル-1,2-エポキシブタン、3-フェニル-1,2-エポキシペンタン、4-フェニル-1,2-エポキシペンタン、5-フェニル-1,2-エポキシペンタン、1-フェニル-1,2-エポキシヘキサン、3-フェニル-1,2-エポキシヘキサン、4-フェニル-1,2-エポキシヘキサン、5-フェニル-1,2-エポキシヘキサン、6-フェニル-1,2-エポキシヘキサン等が挙げられる。

[0092] 上記式(IV)で表される一価エポキシ化合物としては、例えばメチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、n-プロピルグリシジルエーテル、イソプロピルグリシジルエーテル、n-ブチルグリシジルエーテル、イソブチルグリシジルエーテル、tert-ブチルグリシジルエーテル、1,2-エポキシ-3-ペンチルオキシプロパン、1,2-エポキシ-3-ヘキシルオキシプロパン、1,2-エポキシ-3-ヘプチルオキシプロパン、1,2-エポキシ-4-フェノキシブタン、1,2-エポキシ-4-ベンジルオキシブタン、1,2-エポキシ-5-メトキシペンタン、1,2-エポキシ-5-エトキシペンタン、1,2-エポキシ-5-プロポキシペンタン、1,2-エポキシ-5-ブトキシペンタン、1,2-エポキシ-5-ペンチルオキシペンタン、1,2-エポキシ-5-ヘキシルオキシペンタン、1,2-エポキシ-5-フェノキシペンタン、1,2-エポキシ-6-メトキシヘキサン、1,2-エポキシ-6-エトキシヘキサン、1,2-エポキシ-6-プロポキシヘキサン、1,2-エポキシ-6-ブトキシヘキサン、1,2-エポキシ-6-ヘプチルオキシヘキサン、1,2-エポキシ-7-メトキシヘプタン、1,2-エポキシ-7-エトキシヘプタン、1,2-エポキシ-7-プロポキシヘプタン、1,2-エポキシ-7-ブトキシヘプタン、1,2-エポキシ-8-メトキシオクタン、1,2-エポキシ-8-エトキシオクタン、1,2-エポキシ-8-ブトキシオクタン、グリシドール

、 3, 4-エポキシ-1-ブタノール、 4, 5-エポキシ-1-ペンタノール、 5, 6-エポキシ-1-ヘキサノール、 6, 7-エポキシ-1-ヘプタノール、 7, 8-エポキシ-1-オクタノール、 8, 9-エポキシ-1-ノナノール、 9, 10-エポキシ-1-デカノール、 10, 11-エポキシ-1-ウンデカノール等が挙げられる。

[0093] 上記式 (V) で表される一価エポキシ化合物としては、例えばエチレングリコールモノグリシジルエーテル、プロパンジオールモノグリシジルエーテル、ブタンジオールモノグリシジルエーテル、ペンタンジオールモノグリシジルエーテル、ヘキサジオールモノグリシジルエーテル、ヘプタンジオールモノグリシジルエーテル、オクタンジオールモノグリシジルエーテル等が挙げられる。

[0094] 上記式 (V I) で表される一価エポキシ化合物としては、例えば 3- (2, 3-エポキシ) プロポキシ-1-プロペン、 4- (2, 3-エポキシ) プロポキシ-1-ブテン、 5- (2, 3-エポキシ) プロポキシ-1-ペンテン、 6- (2, 3-エポキシ) プロポキシ-1-ヘキセン、 7- (2, 3-エポキシ) プロポキシ-1-ヘプテン、 8- (2, 3-エポキシ) プロポキシ-1-オクテン等が挙げられる。

[0095] 上記式 (V I I) で表される一価エポキシ化合物としては、例えば 3, 4-エポキシ-2-ブタノール、 2, 3-エポキシ-1-ブタノール、 3, 4-エポキシ-2-ペンタノール、 2, 3-エポキシ-1-ペンタノール、 1, 2-エポキシ-3-ペンタノール、 2, 3-エポキシ-4-メチル-1-ペンタノール、 2, 3-エポキシ-4, 4-ジメチル-1-ペンタノール、 2, 3-エポキシ-1-ヘキサノール、 3, 4-エポキシ-2-ヘキサノール、 4, 5-エポキシ-3-ヘキサノール、 1, 2-エポキシ-3-ヘキサノール、 2, 3-エポキシ-4-メチル-1-ヘキサノール、 2, 3-エポキシ-4-エチル-1-ヘキサノール、 2, 3-エポキシ-4, 4-ジメチル-1-ヘキサノール、 2, 3-エポキシ-4, 4-ジエチル-1-ヘキサノール、 2, 3-エポキシ-4-メチル-4-エチル-1-ヘキサノール、

3, 4-エポキシ-5-メチル-2-ヘキサノール、3, 4-エポキシ-5, 5-ジメチル-2-ヘキサノール、3, 4-エポキシ-2-ヘプタノール、2, 3-エポキシ-1-ヘプタノール、4, 5-エポキシ-3-ヘプタノール、2, 3-エポキシ-4-ヘプタノール、1, 2-エポキシ-3-ヘプタノール、2, 3-エポキシ-1-オクタノール、3, 4-エポキシ-2-オクタノール、4, 5-エポキシ-3-オクタノール、5, 6-エポキシ-4-オクタノール、2, 3-エポキシ-4-オクタノール、1, 2-エポキシ-3-オクタノール、2, 3-エポキシ-1-ノナノール、3, 4-エポキシ-2-ノナノール、4, 5-エポキシ-3-ノナノール、5, 6-エポキシ-4-ノナノール、3, 4-エポキシ-5-ノナノール、2, 3-エポキシ-4-ノナノール、1, 2-エポキシ-3-ノナノール、2, 3-エポキシ-1-デカノール、3, 4-エポキシ-2-デカノール、4, 5-エポキシ-3-デカノール、5, 6-エポキシ-4-デカノール、6, 7-エポキシ-5-デカノール、3, 4-エポキシ-5-デカノール、2, 3-エポキシ-4-デカノール、1, 2-エポキシ-3-デカノール等が挙げられる。

[0096] 上記式 (V I I I) で表される一価エポキシ化合物としては、例えば1, 2-エポキシシクロペンタン、1, 2-エポキシシクロヘキサン、1, 2-エポキシシクロヘプタン、1, 2-エポキシシクロオクタン、1, 2-エポキシシクロノナン、1, 2-エポキシシクロデカン、1, 2-エポキシシクロウンデカン、1, 2-エポキシシクロドデカン等が挙げられる。

[0097] 上記式 (I X) で表される一価エポキシ化合物としては、例えば3, 4-エポキシシクロペンテン、3, 4-エポキシシクロヘキセン、3, 4-エポキシシクロヘプテン、3, 4-エポキシシクロオクテン、3, 4-エポキシシクロノネン、1, 2-エポキシシクロデセン、1, 2-エポキシシクロウンデセン、1, 2-エポキシシクロドデセン等が挙げられる。

[0098] 上記一価エポキシ化合物の中では炭素数が2~8のエポキシ化合物が好ましい。特に、化合物の取り扱いの容易さ、及びEVOHとの反応性の観点か

ら、一価エポキシ化合物の炭素数としては、2～6がより好ましく、2～4がさらに好ましい。また一価エポキシ化合物は上記式のうち式(ⅠⅠⅠ)又は(ⅠⅤ)で表される化合物であることが特に好ましい。具体的には、EVOHとの反応性及び得られるインナーライナーのガスバリア性の観点からは、1,2-エポキシブタン、2,3-エポキシブタン、エポキシプロパン、エポキシエタン及びグリシドールが好ましく、その中でもエポキシプロパン及びグリシドールが特に好ましい。

[0099] 次に、EVOHの製造方法を具体的に説明する。エチレンとビニルエステルとの共重合方法としては、特に限定されず、例えば溶液重合、懸濁重合、乳化重合、バルク重合のいずれであってもよい。また、連続式、回分式のいずれであってもよい。

[0100] 重合に用いられるビニルエステルとしては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル等の脂肪酸ビニル等を用いることができる。

[0101] 上記重合において、共重合成分として、上記成分以外にも共重合し得る単量体、例えば上記以外のアルケン；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸等の不飽和酸又はその無水物、塩、又はモノ若しくはジアルキルエステル等；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド；ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸等のオレフィンスルホン酸又はその塩；アルキルビニルエーテル類、ビニルケトン、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等を少量共重合させることもできる。また、共重合成分として、ビニルシラン化合物を0.0002モル%以上0.2モル%以下含有することができる。ここで、ビニルシラン化合物としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ(β-メトキシ-エトキシ)シラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルメトキシシラン等が挙げられる。この中で、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランが好適に用いられる。

[0102] 重合に用いられる溶媒としては、エチレン、ビニルエステル及びエチレン

ービニルエステル共重合体を溶解し得る有機溶剤であれば特に限定されない。そのような溶媒として、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、*n*-ブタノール、*tert*-ブタノール等のアルコール；ジメチルスルホキシド等を用いることができる。その中で、反応後の除去分離が容易である点で、メタノールが特に好ましい。

[0103] 重合に用いられる触媒としては、例えば2, 2-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2-アゾビス- (2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2-アゾビス- (4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2-アゾビス- (2-シクロプロピルプロピオニトリル) 等のアゾニトリル系開始剤；イソブチリルパーオキサイド、クミルパーオキシネオデカノエイト、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、ジ-*n*-プロピルパーオキシジカーボネート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエイト、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド等の有機過氧化物系開始剤等を用いることができる。

[0104] 重合温度としては、20～90℃であり、好ましくは40～70℃である。重合時間としては、2～15時間であり、好ましくは3～11時間である。重合率は、仕込みのビニルエステルに対して10～90%であり、好ましくは30～80%である。重合後の溶液中の樹脂分は、5～85%であり、好ましくは20～70%である。

[0105] 所定時間の重合後又は所定の重合率に達した後、必要に応じて重合禁止剤を添加し、未反応のエチレンガスを蒸発除去した後、未反応のビニルエステルを除去する。未反応のビニルエステルを除去する方法としては、例えば、ラシヒリングを充填した塔の上部から上記共重合体溶液を一定速度で連続的に供給し、塔下部よりメタノール等の有機溶剤蒸気を吹き込み、塔頂部よりメタノール等の有機溶剤と未反応ビニルエステルの混合蒸気を留出させ、塔底部より未反応のビニルエステルを除去した共重合体溶液を取り出す方法等が採用される。

[0106] 次に、上記共重合体溶液にアルカリ触媒を添加し、上記共重合体をケン化

する。ケン化方法は、連続式、回分式のいずれも可能である。このアルカリ触媒としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アルカリ金属アルコラート等が用いられる。

[0107] ケン化の条件としては、例えば回分式の場合、共重合体溶液濃度が10～50%、反応温度が30～65℃、触媒使用量がビニルエステル構造単位1モル当たり0.02～1.0モル、ケン化時間が1～6時間である。

[0108] ケン化反応後のEVOHは、アルカリ触媒、酢酸ナトリウムや酢酸カリウム等の副生塩類、その他不純物を含有するため、これらを必要に応じて中和、洗浄することにより除去することが好ましい。ここで、ケン化反応後のEVOHを、イオン交換水等の金属イオン、塩化物イオン等をほとんど含まない水で洗浄する際、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等を一部残存させてもよい。

[0109] A層を構成する樹脂組成物に、実施態様に応じ、リン酸化合物、カルボン酸及びホウ素化合物から選ばれる1種又は複数種の化合物を含有させるとよい。かかるリン酸化合物、カルボン酸又はホウ素化合物をA層の樹脂組成物中に含有することによって、当該インナーライナーの各種性能を向上させることができる。

[0110] 具体的には、EVOH等を含むA層の樹脂組成物中にリン酸化合物を含有することで、当該インナーライナーの溶融成形時の熱安定性を改善することができる。リン酸化合物としては、特に限定されず、例えばリン酸、亜リン酸等の各種の酸やその塩等が挙げられる。リン酸塩としては、例えば第1リン酸塩、第2リン酸塩、第3リン酸塩のいずれの形で含まれていてもよく、その対カチオン種としても特に限定されないが、アルカリ金属イオン又はアルカリ土類金属イオンが好ましい。特に、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素ナトリウム又はリン酸水素カリウムが、熱安定性改善効果が高い点で好ましい。

[0111] リン酸化合物の含有量（A層の乾燥樹脂組成物中のリン酸化合物のリン酸根換算含有量）の下限としては、1ppmが好ましく、10ppmがより好

ましく、30 ppmがさらに好ましい。一方、リン酸化合物の含有量の上限としては、10,000 ppmが好ましく、1,000 ppmがより好ましく、300 ppmがさらに好ましい。リン酸化合物の含有量が上記下限より小さいと、熔融成形時の着色が激しくなるおそれがある。特に、熱履歴を重ねるときにその傾向が顕著であるために、前記樹脂組成物ペレットを成形して得られた成形物が回収性に乏しいものとなるおそれがある。逆に、リン酸化合物の含有量が上記上限を超えると、成形物のゲル・ブツが発生し易くなるおそれがある。

[0112] また、EVOH等を含むA層の樹脂組成物中にカルボン酸を含有することで、樹脂組成物のpHを制御し、ゲル化を防止して熱安定性を改善する効果がある。カルボン酸としては、コスト等の観点から酢酸又は乳酸が好ましい。

[0113] カルボン酸の含有量（A層の乾燥樹脂組成物中のカルボン酸の含有量）の下限としては1 ppmが好ましく、10 ppmがより好ましく、50 ppmがさらに好ましい。一方、カルボン酸の含有量の上限としては、10,000 ppmが好ましく、1,000 ppmがより好ましく、500 ppmがさらに好ましい。このカルボン酸の含有量が上記下限より小さいと、熔融成形時に着色が発生するおそれがある。逆に、カルボン酸の含有量が上記上限を超えると、層間接着性が不十分となるおそれがある。

[0114] さらに、EVOH等を含むA層の樹脂組成物中にホウ素化合物を含有することで、熱安定性向上の効果がある。詳細には、EVOHからなる樹脂組成物にホウ素化合物を添加した場合、EVOHとホウ素化合物との間にキレート化合物が生成すると考えられ、かかるEVOHを用いることによって、通常のEVOHよりも熱安定性の改善、機械的性質を向上させることが可能である。ホウ素化合物としては、特に限定されるものではなく、例えばホウ酸類、ホウ酸エステル、ホウ酸塩、水素化ホウ素類等が挙げられる。具体的には、ホウ酸類としては、例えばオルトホウ酸（ H_3BO_3 ）、メタホウ酸、四ホウ酸等が挙げられ、ホウ酸エステルとしては、例えばホウ酸トリエチル、

ホウ酸トリメチル等が挙げられ、ホウ酸塩としては、上記各種ホウ酸類のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、ホウ砂等が挙げられる。これらの中でもオルトホウ酸が好ましい。

[0115] ホウ素化合物の含有量（A層の乾燥樹脂組成物中のホウ素化合物のホウ素換算含有量）の下限としては、1 ppmが好ましく、10 ppmがより好ましく、50 ppmがさらに好ましい。一方、ホウ素化合物の含有量の上限としては、2,000 ppmが好ましく、1,000 ppmがより好ましく、500 ppmがさらに好ましい。ホウ素化合物の含有量が上記下限より小さいと、ホウ素化合物を添加することによる熱安定性の改善効果が得られないおそれがある。逆に、ホウ素化合物の含有量が上記上限を超えると、ゲル化しやすく、成形不良となるおそれがある。

[0116] 上記リン酸化合物、カルボン酸又はホウ素化合物をEVOHを含む樹脂組成物に含有させる方法は、特に限定されるものではなく、例えばEVOHを含む樹脂組成物のペレット等を調製する際に樹脂組成物に添加して混練する方法が好適に採用される。この樹脂組成物に添加する方法も、特に限定されないが、乾燥粉末として添加する方法、溶媒を含浸させたペースト状で添加する方法、液体に懸濁させた状態で添加する方法、溶媒に溶解させて溶液として添加する方法等が例示される。これらの中で均質に分散させる観点から、溶媒に溶解させて溶液として添加する方法が好ましい。これらの方法に用いられる溶媒は特に限定されないが、添加剤の溶解性、コスト的メリット、取り扱いの容易性、作業環境の安全性等の観点から水が好適に用いられる。これらの添加の際、後述の金属塩、EVOH以外の樹脂やその他の添加剤等を同時に添加することができる。

[0117] また、リン酸化合物、カルボン酸又はホウ素化合物を含有させる方法として、それらの物質が溶解した溶液に、上記ケン化の後押出機等により得られたペレット又はストランドを浸漬させる方法も、均質に分散させることができる点で好ましい。この方法においても、溶媒としては、上記と同様の理由で、水が好適に用いられる。この溶液に後述する金属塩を溶解させることで

、リン酸化合物等と同時に金属塩を含有させることができる。

[0118] A層の樹脂組成物は、分子量1,000以下の共役二重結合を有する化合物を含有することが好ましい。このような化合物を含有することによって、A層の樹脂組成物の色相が改善されるので、外観の良好なインナーライナーとすることができる。このような化合物としては、例えば少なくとも2個の炭素-炭素二重結合と1個の炭素-炭素単結合とが交互に繋がってなる構造の共役ジエン化合物、3個の炭素-炭素二重結合と2個の炭素-炭素単結合とが交互に繋がってなる構造のトリエン化合物、それ以上の数の炭素-炭素二重結合と炭素-炭素単結合とが交互に繋がってなる構造の共役ポリエン化合物、2,4,6-オクタトリエンのような共役トリエン化合物等が挙げられる。また、この共役二重結合を有する化合物には、共役二重結合が1分子中に独立して複数あってもよく、例えば桐油のように共役トリエンが同一分子内に3個ある化合物も含まれる。

[0119] 上記共役二重結合を有する化合物は、例えばカルボキシル基及びその塩、水酸基、エステル基、カルボニル基、エーテル基、アミノ基、イミノ基、アミド基、シアノ基、ジアゾ基、ニトロ基、スルホン基、スルホキシド基、スルフィド基、チオール基、スルホン酸基及びその塩、リン酸基及びその塩、フェニル基、ハロゲン原子、二重結合、三重結合等の他の各種官能基を有していてもよい。かかる官能基は、共役二重結合中の炭素原子に直接結合されていてもよく、共役二重結合から離れた位置に結合されていてもよい。官能基中の多重結合は上記共役二重結合と共役可能な位置にあってもよく、例えばフェニル基を有する1-フェニルブタジエンやカルボキシル基を有するソルビン酸等もここでいう共役二重結合を有する化合物に含まれる。この化合物の具体例としては、例えば2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン、1,3-ジフェニル-1-ブテン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、4-メチル-1,3-ペンタジエン、1-フェニル-1,3-ブタジエン、ソルビン酸、ミルセン等を挙げることができる。

[0120] この共役二重結合を有する化合物における共役二重結合とは、2,3-ジ

メチルー 1, 3-ブタジエン、ソルビン酸のような脂肪族同士の共役二重結合のみならず、2, 4-ジフェニルー 4-メチルー 1-ペンテン、1, 3-ジフェニルー 1-ブテンのような脂肪族と芳香族との共役二重結合も含まれる。但し、外観がより優れたインナーライナーを得る観点からは、上記脂肪族同士の共役二重結合を含む化合物が好ましく、またカルボキシル基及びその塩、水酸基等の極性基を有する共役二重結合を含む化合物も好ましい。さらに極性基を有しかつ脂肪族同士の共役二重結合を含む化合物が特に好ましい。

[0121] この共役二重結合を有する化合物の分子量としては、1, 000以下が好ましい。分子量が1, 000を超えると、当該インナーライナーの表面平滑性、押出安定性等が悪化するおそれがある。この分子量が1, 000以下の共役二重結合を有する化合物の含有量の下限としては、奏される効果の点から、0.1 ppmが好ましく、1 ppmがより好ましく、3 ppmがさらに好ましく、5 ppm以上が特に好ましい。一方、この化合物の含有量の上限としては、奏される効果の点から、3, 000 ppmが好ましく、2, 000 ppmがより好ましく、1, 500 ppmがさらに好ましく、1, 000 ppmが特に好ましい。

[0122] 上記共役二重結合を有する化合物の添加方法としては、例えばEVOHの場合は、上述のように重合した後、かつ上記ケン化の前に添加するのが、表面平滑性と押出安定性を改善する点で好ましい。この理由については必ずしも明らかではないが、共役二重結合を有する化合物が、ケン化の前及び／又はケン化反応中のEVOH等の変質を防止する作用を有することに基づくものと考えられる。

[0123] A層の樹脂組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、上記添加物以外に、ガスバリア性樹脂以外の他の樹脂、又は熱安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色剤、フィラー等種々の添加剤を含んでいてもよい。A層の樹脂組成物が上記添加物以外の添加剤を含む場合、その量は樹脂組成物の総量に対して50質量%以下であることが好ましく、30質量%以下であることが

より好ましく、10質量%以下であることが特に好ましい。

[0124] 〈B層〉

B層は、エラストマーを含む樹脂組成物からなる層である。当該インナーライナーは、エラストマーを含む樹脂組成物からなるB層を積層することで、延伸性及び熱成形性を向上することができる。また、当該インナーライナーは、このB層とA層との層間接着性を強固にすることができるので、耐久性が高く、変形させて使用してもガスバリア性や延伸性を維持できる。

[0125] エラストマーとは、常温付近で弾性を有する樹脂をいい、具体的には、室温（20℃）の条件下で、2倍に伸ばし、その状態で1分間保持した後、1分以内に元の長さの1.5倍未満に収縮する性質を有する樹脂をいう。また、エラストマーは、構造的には、通常、重合体鎖中にハードセグメントとソフトセグメントとを有する重合体である。

[0126] このようなエラストマーとしては、例えば、ポリスチレン系エラストマー、ポリオレフィン系エラストマー、ポリジエン系エラストマー、ポリ塩化ビニル系エラストマー、塩素化ポリエチレン系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー及びフッ素樹脂系エラストマーからなる群より選ばれる少なくとも1種を挙げることができる。これらの中でも、成形容易性の観点から、ポリスチレン系エラストマー、ポリオレフィン系エラストマー、ポリジエン系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー及びポリアミド系エラストマーからなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましく用いられ、ポリウレタン系エラストマーがより好ましく用いられる。

[0127] また、このようなエラストマーとしては、公知の熱可塑性エラストマー及び非熱可塑性エラストマーの中から適宜選択して用いることができるが、熔融成形のためには熱可塑性エラストマーを用いることが好ましい。

[0128] この熱可塑性エラストマーとしては、例えば、ポリスチレン系熱可塑性エラストマー、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー、ポリジエン系熱可塑性エラストマー、ポリ塩化ビニル系熱可塑性エラストマー、塩素化ポリエチ

レン系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー及びフッ素樹脂系熱可塑性エラストマーからなる群より選ばれる少なくとも1種を挙げることができる。これらの中でも、成形容易性の観点から、ポリスチレン系熱可塑性エラストマー、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー、ポリジエン系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー及びポリアミド系熱可塑性エラストマーからなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましく用いられ、ポリウレタン系熱可塑性エラストマーがより好ましく用いられる。

[0129] 〈ポリスチレン系熱可塑性エラストマー〉

ポリスチレン系熱可塑性エラストマーは、芳香族ビニル系重合体ブロック（ハードセグメント）と、ゴムブロック（ソフトセグメント）とを有し、芳香族ビニル系重合体部分が物理架橋を形成して橋かけ点となり、一方、ゴムブロックがゴム弾性を付与する。

[0130] このポリスチレン系熱可塑性エラストマーは、その中のソフトセグメントの配列様式により、例えばスチレンーブタジエーンスチレンブロック共重合体（SBS）、スチレンーイソプレーンスチレンブロック共重合体（SIS）、スチレンーイソブチレンースチレンブロック共重合体（SIBS）、スチレンーエチレン／ブチレンースチレンブロック共重合体（SEBS）、スチレンーエチレン／プロピレンースチレンブロック共重合体（SEPS）、ポリブタジエンとブタジエーンスチレンランダム共重合体とのブロック共重合体を水添して得られる結晶性ポリエチレンとエチレン／ブチレンースチレンランダム共重合体とのブロック共重合体、ポリブタジエン又はエチレンーブタジエンランダム共重合体とポリスチレンとのブロック共重合体を水添して得られる例えば結晶性ポリエチレンとポリスチレンとのジブロック共重合体等がある。なお、これらのポリスチレン系熱可塑性エラストマーは、無水マレイン酸変性等の変性物であってもよい。

[0131] これらの中で、機械的強度、耐熱安定性、耐候性、耐薬品性、ガスバリア

性、柔軟性、加工性等のバランスの面から、スチレンーイソブチレンースチレンブロック共重合体（S I B S）、スチレンーエチレン／ブチレンースチレンブロック共重合体（S E B S）及びスチレンーエチレン／プロピレンースチレンブロック共重合体（S E P S）が好適である。

[0132] 〈ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー〉

ポリオレフィン系熱可塑性エラストマーとしては、ハードセグメントにポリプロピレンやポリエチレン等のポリオレフィンを、ソフトセグメントとしてエチレンープロピレンージエン共重合ゴム等を用いた熱可塑性エラストマーを挙げることができる。これには、ブレンド型とインプラント化型がある。また、無水マレイン酸変性エチレンーブテンー1共重合体、無水マレイン酸変性エチレンープロピレン共重合体、ハロゲン化ブチル系ゴム、変性ポリプロピレン、変性ポリエチレン等も挙げることができる。

[0133] 〈ポリジエン系熱可塑性エラストマー〉

ポリジエン系熱可塑性エラストマーとしては、1，2ーポリブタジエン系TPE及びトランス1，4ーポリイソプレン系TPE、水添共役ジエン系TPE、エポキシ化天然ゴム、これらの無水マレイン酸変性物等を挙げることができる。

[0134] 1，2ーポリブタジエン系TPEは、分子中に1，2ー結合を90%以上含むポリブタジエンであって、ハードセグメントとしての結晶性シンジオタクチック1，2ーポリブタジエンと、ソフトセグメントとしての無定形1，2ーポリブタジエンとからなっている。

[0135] 一方、トランス1，4ーポリイソプレン系TPEは、98%以上のトランス1，4ー構造を有し、ハードセグメントとしての結晶性トランス1，4ーセグメントと、ソフトセグメントとしての非結晶性トランス1，4ーセグメントからなっている。

[0136] 〈ポリ塩化ビニル（PVC）系熱可塑性エラストマー〉

ポリ塩化ビニル系熱可塑性エラストマー（TPVC）は、一般に、下記の3種のタイプのものが挙げられる。なお、このTPVCも、無水マレイン酸

変性PVC等の変性物を用いてもよい。

[0137] (1) 高分子量PVC／可塑化PVCブレンド型TPVC

このタイプのTPVCは、ハードセグメントに高分子量のPVCを用いて微結晶部分で架橋点の働きを持たせ、ソフトセグメントに可塑剤で可塑化されたPVCを用いたものである。

[0138] (2) 部分架橋PVC／可塑化PVCブレンド型TPVC

このタイプのTPVCは、ハードセグメントに部分架橋又は分岐構造を導入したPVCを、ソフトセグメントに可塑剤で可塑化されたPVCを用いたものである。

[0139] (3) PVC／エラストマーアロイ型TPVC

このタイプのTPVCは、ハードセグメントにPVCを、ソフトセグメントに部分架橋NBR、ポリウレタン系TPE、ポリエステル系TPE等のゴム、TPEを用いたものである。

[0140] 〈塩素化ポリエチレン(CPE)系熱可塑性エラストマー〉

塩素化ポリエチレン系熱可塑性エラストマーは、ポリエチレンを水性懸濁液として、あるいは四塩化炭素等の溶媒中で、塩素ガスと反応させて得られる軟質樹脂である。CPEは、ハードセグメントには結晶性ポリエチレン部が、ソフトセグメントには塩素化ポリエチレン部が用いられる。CPEには、両部がマルチブロック又はランダム構造として混在している。

[0141] CPEは、原料ポリエチレンの種類、塩素化度、製造条件等によって、塩素含有量、ブロック性、残存結晶化度等の分子特性がかわり、その結果、樹脂からゴムまでの広範囲な硬度をもつ、多岐にわたる性質が得られている。CPEは、また架橋することによって加硫ゴムと同じような性質も可能であり、無水マレイン酸変性等による変性物とすることもできる。

[0142] 〈ポリエステル系熱可塑性エラストマー〉

ポリエステル系熱可塑性エラストマー(TPEE)は、分子中のハードセグメントとしてポリエステルを、ソフトセグメントとしてガラス転移温度(T_g)の低いポリエーテル又はポリエステルを用いたマルチブロックコポリ

マーである。T P E E は分子構造によって以下のようなタイプがあるが、その中でも（１）ポリエステル・ポリエーテル型及び（２）ポリエステル・ポリエステル型が一般的である。

[0143] （１）ポリエステル・ポリエーテル型 T P E E

このタイプの T P E E は、一般的には、ハードセグメントとして芳香族系結晶性ポリエステルを、ソフトセグメントとしてはポリエーテルを用いたものである。

[0144] （２）ポリエステル・ポリエステル型 T P E E

このタイプの T P E E は、ハードセグメントとして芳香族系結晶性ポリエステルを、ソフトセグメントに脂肪族系ポリエステルを用いたものである。

[0145] （３）液晶性 T P E E

このタイプの T P E E は、特別なものとして、ハードセグメントとして剛直な液晶分子を、ソフトセグメントとして脂肪族系ポリエステルを用いたものである。

[0146] 〈ポリアミド系熱可塑性エラストマー〉

ポリアミド系熱可塑性エラストマー（T P A）は、ハードセグメントとしてポリアミドを、ソフトセグメントとして T g の低いポリエーテルやポリエステルを用いたマルチブロックコポリマーである。ポリアミド成分は、ナイロン 6、6 6、6 1 0、1 1、1 2 等から選択され、ナイロン 6 又はナイロン 1 2 が一般的である。

[0147] ソフトセグメントの構成物質には、ポリエーテルジオール又はポリエステルジオールの長鎖ポリオールが用いられる。ポリエーテルの代表例は、ポリ（オキシテトラメチレン）グリコール（P T M G）、ポリ（オキシプロピレン）グリコール等である。ポリエステルジオールの代表例は、ポリ（エチレンアジペート）グリコール、ポリ（ブチレンー 1，4－アジペート）グリコール等である。

[0148] 〈フッ素樹脂系熱可塑性エラストマー〉

フッ素樹脂系熱可塑性エラストマーは、ハードセグメントとしてのフッ素

樹脂と、ソフトセグメントとしてのフッ素ゴムとからなるABA型ブロックコポリマーである。ハードセグメントのフッ素樹脂は、テトラフルオロエチレンーエチレン共重合ポリマー又はポリフッ化ビニリデン（PVDF）が用いられ、ソフトセグメントのフッ素ゴムには、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン三元共重合ポリマー等が用いられる。より具体的には、フッ化ビニリデン系ゴム、四フッ化エチレンープロピレンゴム、四フッ化エチレンーパーフルオロメチルビニルエーテルゴム、フォスファゼン系フッ素ゴムや、フルオロポリエーテル、フルオロニトロソゴム、パーフルオロトリアジンを含むものが挙げられる。

[0149] フッ素樹脂系TPEは、他のTPEと同じようにミクロ相分離してハードセグメントが架橋点を形成している。

[0150] 〈ポリウレタン系熱可塑性エラストマー〉

ポリウレタン系熱可塑性エラストマー（TPU）は、（１）ハードセグメントとして短鎖グリコール（低分子ポリオール）とイソシアネートの反応で得られるポリウレタンと、（２）ソフトセグメントとして長鎖グリコール（高分子ポリオール）とイソシアネートの反応で得られるポリウレタンとの、直鎖状のマルチブロックコポリマー等である。ここでポリウレタンとは、イソシアネート（ -NCO ）とアルコール（ -OH ）の重付加反応（ウレタン化反応）で得られる、ウレタン結合（ -NHCOO- ）を有する化合物の総称である。

[0151] 本発明のインナーライナーでは、エラストマーとしてTPUを含む樹脂組成物からなるB層を積層すると、延伸性及び熱成形性を向上することができるため好ましい。また、当該インナーライナーでは、このB層と上記A層との層間接着性を強固にすることができるので、耐久性が高く、変形させて使用してもガスバリア性や延伸性を維持することができるため好ましい。

[0152] TPUは、高分子ポリオール、有機ポリイソシアネート、鎖伸長剤等から構成される。この高分子ポリオールは、複数の水酸基を有する物質であり、重縮合、付加重合（例えば開環重合）、重付加等によって得られる。高分子

ポリオールとしては、例えばポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール又はこれらの共縮合物（例えば、ポリエステルーエーテルーポリオール）等が挙げられる。これらの高分子ポリオールは1種類を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。これらの中で、ポリエステルポリオール又はポリカーボネートポリオールが好ましく、ポリエステルポリオールが特に好ましい。

[0153] 上記ポリエステルポリオールは、例えば、常法に従い、ジカルボン酸、そのエステル、その無水物等のエステル形成性誘導体と低分子ポリオールとを直接エステル化反応若しくはエステル交換反応によって縮合させるか、又はラクトンを開環重合することにより製造することができる。

[0154] ポリエステルポリオールを構成するジカルボン酸としては、特に限定されず、ポリエステルの製造において一般的に使用されるものを用いることができる。このジカルボン酸としては、具体的にはコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、メチルコハク酸、2-メチルグルタル酸、トリメチルアジピン酸、2-メチルオクタン二酸、3, 8-ジメチルデカン二酸、3, 7-ジメチルデカン二酸等の炭素数4～12の脂肪族ジカルボン酸：シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸：テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸等が挙げられる。これらのジカルボン酸は、1種類を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。この中でも、A層中のEVOH等の水酸基とより反応し易いカルボニル基を有し、当該インナーライナーの層間接着性がより高くなる点で、炭素数が6～12の脂肪族ジカルボン酸が好ましく、アジピン酸、アゼライン酸又はセバシン酸が特に好ましい。

[0155] 低分子ポリオールとしては、特に限定されず、一般的に使用されているものを用いることができる。この低分子ポリオールとしては、具体的にはエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、2-メチルー1, 3-プロパ

ンジオール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 8-オクタンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、2, 7-ジメチル-1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、2-メチル-1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール等の炭素数2~15の脂肪族ジオール；1, 4-シクロヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール、シクロオクタンジメタノール、ジメチルシクロオクタンジメタノール等の脂環式ジオール；1, 4-ビス（ β -ヒドロキシエトキシ）ベンゼン等の芳香族2価アルコール等が挙げられる。これらの低分子ポリオールは、1種類を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。この中でも、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、2, 7-ジメチル-1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、2, 8-ジメチル-1, 9-ノナンジオール等の側鎖にメチル基を有する炭素数5~12の脂肪族ジオールが、ポリエステルポリオール中のエステル基とA層中のEVOH等の水酸基との反応が起こり易く、得られる多層構造体の層間接着性がより高くなる点で好ましい。また、低分子ポリオールとして2種以上を混合して用いる場合は、かかる側鎖にメチル基を有する炭素数5~12の脂肪族ジオールを低分子ポリオールの全量に対して50モル%以上の割合で用いることがより好ましい。さらに、上記低分子ポリオールと共に、少量の3官能以上の低分子ポリオールを併用することができる。3官能以上の低分子ポリオールとしては、例えばトリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、1, 2, 6-ヘキサントリオール等が挙げられる。

[0156] 上記ラクトンとしては、例えば ϵ -カプロラクトン、 β -メチル- δ -バレロラクトン等を挙げることができる。

[0157] ポリエーテルポリオールとしては、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリ（メチルテト

ラメチレン) グリコール等が挙げられる。これらのポリエーテルポリオールは、1種類を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。この中でもポリテトラメチレングリコールが好ましい。

[0158] ポリカーボネートポリオールとしては、例えば1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 10-デカンジオール等の炭素数2~12の脂肪族ジオール又はこれらの混合物に炭酸ジフェニル若しくはホスゲン等を作用させて縮重合して得られるものが好適に用いられる。

[0159] 上記高分子ポリオールの数平均分子量の下限としては、500が好ましく、600がより好ましく、700がさらに好ましい。一方、高分子ポリオールの数平均分子量の上限としては、8,000が好ましく、5,000がより好ましく、3,000がさらに好ましい。高分子ポリオールの数平均分子量が上記下限より小さいと、有機ポリイソシアネートとの相溶性が良すぎて得られるTPUの弾性が乏しくなるため、得られる多層構造体の延伸性等の力学的特性や熱成形性が低下するおそれがある。逆に、高分子ポリオールの数平均分子量が上記上限を超えると、有機ポリイソシアネートとの相溶性が低下して、重合過程での混合が困難になり、その結果、ゲル状物の塊の発生等により安定したTPUが得られなくなるおそれがある。なお、高分子ポリオールの数平均分子量は、JIS-K-1577に準拠して測定し、水酸基価に基づいて算出した数平均分子量である。

[0160] 有機ポリイソシアネートとしては、特に限定されるものではなく、TPUの製造に一般的に使用される公知の有機ジイソシアネートが用いられる。この有機ジイソシアネートとしては、例えば4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、フェレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トルイレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジクロヘキシルメタ

ンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート等の脂肪族又は脂環族ジイソシアネート等を挙げることができる。この中でも、得られる多層構造体の強度、耐屈曲性が向上できる点で、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートが好ましい。これらの有機ジイソシアネートは、1種類を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0161] 鎖伸長剤としては、TPUの製造に一般的に使用される鎖伸長剤が使用され、イソシアネート基と反応し得る活性水素原子を分子中に2個以上有する分子量300以下の低分子化合物が好適に使用される。鎖伸長剤としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 4-ビス(β -ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1, 4-シクロヘキサジオール等が挙げられる。この中でも、得られる多層構造体の延伸性及び熱成形性がさらに良好になる点で、炭素数2~10の脂肪族ジオールが好ましく、1, 4-ブタンジオールが特に好ましい。これらの鎖伸長剤は、1種類を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0162] TPUの製造方法としては、上記高分子ポリオール、有機ポリイソシアネート及び鎖伸長剤を使用し、公知のウレタン化反応技術を利用して製造され、プレポリマー法及びワンショット法のいずれを用いても製造することができる。その中でも、実質的に溶剤の不存在下に溶融重合することが好ましく、特に多軸スクリー型押出機を用いる連続溶融重合することが好ましい。

[0163] TPUにおいて、高分子ポリオールと鎖伸長剤の合計質量に対する有機ポリイソシアネートの質量の比(イソシアネート/(高分子ポリオール+鎖伸長剤))が、1.02以下であることが好ましい。該比が1.02を超えると、成形時の長期運転安定性が悪化するおそれがある。

[0164] TPUの窒素含有量は、高分子ポリオール及び有機ジイソシアネートの使用割合を適宜選択することにより決定されるが、実用的には1~7質量%の範囲が好ましい。

[0165] また、B層の樹脂組成物は、必要に応じて、例えば有機ポリイソシアネー

トと高分子ポリオールとの反応を促進するような、適当な触媒等を用いてもよい。さらに、B層の樹脂組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、エラストマー以外の樹脂、熱安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色剤、フィラー等種々の添加剤を含んでいてもよい。B層の樹脂組成物が添加剤を含む場合、その量としては樹脂組成物の総量に対して50質量%以下であることが好ましく、30質量%以下であることがより好ましく、10質量%以下であることが特に好ましい。

[0166] TPU等、B層の樹脂組成物中のエラストマーの硬度は、ショアーA硬度として50～95が好ましく、55～90がより好ましく、60～85がさらに好ましい。硬度が上記範囲にあるものを用いると、機械的強度及び耐久性に優れ、且つ柔軟性に優れる積層構造体を得られるので好ましい。

[0167] 〈金属塩〉

当該インナーライナーは、隣接するA層及びB層の少なくとも一方の樹脂組成物中に金属塩を含むことが好ましい。このように隣接するA層及びB層の少なくとも一方に金属塩を含むことによって、非常に優れたA層及びB層の層間接着性が発揮される。このような非常に優れた層間接着性により、当該インナーライナーが高い耐久性を有している。かかる金属塩が層間接着性を向上させる理由は、必ずしも明らかではないが、A層の樹脂組成物中のガスバリア性樹脂とB層の樹脂組成物中のエラストマーとの間で起こる結合生成反応が、金属塩の存在によって加速されること等が考えられる。そのような結合生成反応としては、TPUのカーバメート基やポリアミドのアミノ基等とガスバリア性樹脂の水酸基等との間で起こる水酸基交換反応や、TPU中の残存イソシアネート基へのガスバリア性樹脂の水酸基等の付加反応、ポリアミドの末端カルボキシル基とEVOHの水酸基とのアミド生成反応、その他ガスバリア性樹脂と接着性樹脂との間で起こる結合性反応等が考えられる。なお、金属塩はA層の樹脂組成物とB層の樹脂組成物の両方に含有されていてもよく、A層の樹脂組成物又はB層の樹脂組成物のどちらか一方に含有されていてもよい。

- [0168] 金属塩としては、特に限定されるものではないが、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩又は周期律表の第4周期に記載されるdブロック金属塩が層間接着性をより高める点で好ましい。この中でも、アルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩がさらに好ましく、特にアルカリ金属塩が好ましい。
- [0169] アルカリ金属塩としては、特に限定されないが、例えばリチウム、ナトリウム、カリウム等の脂肪族カルボン酸塩、芳香族カルボン酸塩、リン酸塩、金属錯体等が挙げられる。このアルカリ金属塩としては、具体的には、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、エチレンジアミン四酢酸のナトリウム塩等が挙げられる。この中でも、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、リン酸ナトリウムが、入手容易である点から特に好ましい。
- [0170] アルカリ土類金属塩としては、特に限定されないが、例えば、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ベリリウム等の酢酸塩又はリン酸塩が挙げられる。この中でも、マグネシウム又はカルシウムの酢酸塩又はリン酸塩が、入手容易である点から特に好ましい。かかるアルカリ土類金属塩を含有させると、熔融成形時における熱劣化した樹脂の成形機のダイ付着量を低減できるという利点もある。
- [0171] 周期律表の第4周期に記載されるdブロック金属の金属塩としては、特に限定されないが、例えばチタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛等のカルボン酸塩、リン酸塩、アセチルアセトナート塩等が挙げられる。
- [0172] 金属塩の含有量（当該インナーライナー全体を基準とする金属元素換算の含有量）の下限としては、1 ppmが好ましく、5 ppmがより好ましく、10 ppmがさらに好ましく、20 ppmが特に好ましい。一方、この金属塩の含有量の上限としては、10,000 ppmが好ましく、5,000 ppmがより好ましく、1,000 ppmがさらに好ましく、500 ppmが特に好ましい。金属塩の含有量が上記下限より小さいと、層間接着性が低くなり、当該インナーライナーの耐久性が低くなるおそれがある。逆に、金属

塩の含有量が上記上限を超えると、樹脂組成物の着色が激しくなり、当該インナーライナーの外観が悪化するおそれがある。

[0173] 金属塩を含有する各樹脂組成物に対する金属塩の含有量の下限としては、5 p p m が好ましく、1 0 p p m がより好ましく、2 0 p p m がさらに好ましく、5 0 p p m が特に好ましい。一方、この金属塩の含有量の上限としては、5, 0 0 0 p p m が好ましく、1, 0 0 0 p p m がより好ましく、5 0 0 p p m がさらに好ましく、3 0 0 p p m が特に好ましい。金属塩の含有量が上記下限より小さいと、隣接する他層に対する接着性が低くなり、当該インナーライナーの耐久性が低くなるおそれがある。逆に、金属塩の含有量が上記上限を超えると、樹脂組成物の着色が激しくなり、当該インナーライナーの外観が悪化するおそれがある。

[0174] この金属塩を A 層や B 層の樹脂組成物に含有する方法は、特に限定されるものではなく、上述のような A 層の樹脂組成物中にリン酸化合物等を含有する方法と同様の方法が採用される。

[0175] 〈酸素掃去剤〉

A 層及び B 層を構成する樹脂組成物は、上記金属塩等以外にも、種々の成分を含有することができる。そのような成分としては、例えば、酸素掃去剤が挙げられる。この酸素掃去剤は、B 層を構成する樹脂組成物が接着性樹脂を含む場合、特に好適に用いることができる。酸素掃去剤は、A 層及び B 層を構成する樹脂組成物のいずれにも含有させることができるが、A 層の樹脂組成物に含有させることが好ましい。

[0176] 酸素掃去剤は、酸素掃去能（酸素吸収機能）を有する物質である。酸素掃去能とは、与えられた環境から酸素を吸収・消費し、又はその量を減少させる機能をいう。樹脂組成物に含有することができる酸素掃去剤は、そのような性質を有するものであればよく、特に限定されない。樹脂組成物が酸素掃去剤を含有することによって、酸素掃去能が付加される結果、当該インナーライナーのガスバリア性をさらに向上させることができる。酸素掃去剤としては種々のものを用いることができ、例えば酸素掃去能を有する熱可塑性樹

脂、アスコルビン酸等の有機系酸素掃去剤；鉄、亜硫酸塩等の無機系酸素掃去剤等が挙げられる。この中で、酸素掃去性が高く、また当該インナーライナーの樹脂組成物に含有させることが容易である観点から、酸素掃去能を有する熱可塑性樹脂が好ましい。

[0177] 〈酸素掃去能を有する熱可塑性樹脂〉

酸素掃去能を有する熱可塑性樹脂としては、酸素を掃去することができる熱可塑性樹脂であれば特に限定されないが、例えば、炭素－炭素二重結合を有するエチレン系不飽和炭化水素のポリマー又はポリマーのブレンド（分子量 1, 000 以下かつ共役二重結合を有するものを除く）（以下、単に「不飽和炭化水素ポリマー」ともいう。）等が挙げられる。

[0178] 〈不飽和炭化水素ポリマー〉

不飽和炭化水素ポリマーは、置換基を有していてもよく、非置換であってもよい。非置換の不飽和炭化水素ポリマーは少なくとも 1 つの脂肪族炭素－炭素二重結合を有しかつ 100 質量%の炭素及び水素からなる任意の化合物と定義される。また、置換された不飽和炭化水素ポリマーは、少なくとも 1 つの脂肪族炭素－炭素二重結合を有し、そして約 50～99 質量%の炭素及び水素からなるエチレン系不飽和炭化水素として定義される。好ましい非置換又は置換の不飽和炭化水素ポリマーは 1 分子あたり 2 以上のエチレン系不飽和基を有するものである。より好ましくは、それは 2 以上のエチレン系不飽和基を有し、かつ 1, 000 に等しいか、あるいはそれより大きい質量平均分子量を有するポリマー化合物である。エチレン系不飽和炭化水素のポリマーのブレンドは、2 種またはそれ以上の置換または非置換のエチレン系不飽和炭化水素の混合物からなることができる。

[0179] 非置換の不飽和炭化水素ポリマーの好ましい例は次のものを包含するが、これらに限定されない：ジエンポリマー、例えば、ポリイソプレン、（例えば、トランスーポリイソプレン）、ポリブタジエン（特に 1, 2－ポリブタジエンが好ましい）、及びそれらのコポリマー、例えば、スチレンーブタジエン。このような炭化水素は、また、次のものを包含する：ポリマー化合物

、例えば、ポリペンテナマー、ポリオクテナマー、及びオレフィンの複分解により製造された他のポリマー；ジエンオリゴマー、例えば、スクアレン；及びジシクロペンタジエン、ノルボルナジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、あるいは2以上の炭素-炭素二重結合（共役または非共役）を含有する他のモノマーから誘導されたポリマーまたはコポリマー。これらの炭化水素は、さらに、カロテノイド例えば、 β -カロテンを包含する。

[0180] 好ましい置換された不飽和炭化水素ポリマーは、酸素含有部分をもつもの、例えば、エステル、カルボン酸、アルデヒド、エーテル、ケトン、アルコール、パーオキシド、及び／又はヒドロパーオキシドを包含するが、これらに限定されない。このような炭化水素の特定の例は、縮合ポリマー、例えば、炭素-炭素二重結合を含有するモノマーから誘導されたポリエステル；不飽和脂肪酸、例えば、オレイン酸、リシノール酸、脱水リシノール酸、並びにリノール酸及びそれらの誘導體、例えば、エステルを包含するが、これらに限定されない。このような炭化水素は（メタ）アリル（メタ）アクリレートを含む。

[0181] 上記不飽和炭化水素ポリマーにおいては、炭素-炭素二重結合の含有量が、ポリマー100gあたり、0.01～1.0当量であることが好ましい。ポリマーの二重結合の含量をこのような範囲に制限することによって、当該インナーライナーの酸素掃去性及び物理的性質の両方を高く保持することができる。

[0182] このように二重結合が減少したポリマーは、ホモポリマー、コポリマー、及び／又はポリマーのブレンドであることができる。ポリマーのブレンドは特に望ましい。なぜなら不連続相における物理的性質の変化は、連続相が優位を占めるであろうブレンドの全体の物理的性質へ与える影響が比較的少ないので、不連続相の中に存在する二重結合の大部分を有することが望ましいことがあるからである。

[0183] ホモポリマーの適当な例は、100gあたり0.91当量の二重結合を有するポリ（オクテナマー）、及び100gあたり0.93当量の二重結合を

有するポリ（４－ビニルシクロヘキセン）である。コポリマーの適当な例は、炭素数１～４のアルキルアクリレート及びメタクリレートを包含する。他の例は、１，３－ブタジエン、イソプレン、５－エチリデン－２－ノルボルネン、４－ビニルシクロヘキセン、１，４－ヘキサジエン、１，６－オクタジエン等と、１種または２種以上のビニルモノマー、例えばエチレン、プロピレン、スチレン、酢酸ビニル、及び／又は α -オレフィンとから誘導されたコポリマーを包含する。特定の例は、エチレン、プロピレン及び５－エチリデン－２－ノルボルネンのターポリマーである。このようなＥＰＤＭエラストマーは典型的には３～１４質量％の５－エチリデン－２－ノルボルネンを含有する。このようなポリマーは、ポリマーの１００ｇ当たり０．０１～１．０当量の二重結合の要件の範囲内である。また、水素化された二重結合の少なくとも約５０％をもつ、部分的に水素化されたエチレン系不飽和のポリマー（例えば、ポリブタジエン）は適当である。ポリマーのブレンドの例は多数である。ＥＰＤＭ及び２０～４０％のポリブタジエン、ＥＰＤＭ及び２０～４０％のポリ（オクテナマー）のブレンド、並びにポリブタジエン及び飽和ポリオレフィンの５０／５０ブレンドは特に好ましい。

[0184] 〈実質的に主鎖のみに炭素－炭素二重結合を有する熱可塑性樹脂〉

このような不飽和炭化水素ポリマーの中でも、酸素掃去性が非常に高く、また、当該インナーライナーの樹脂組成物に非常に容易に含有させることができる観点から、実質的に主鎖のみに炭素－炭素二重結合を有する熱可塑性樹脂（以下、単に「二重結合含有熱可塑性樹脂」ともいう。）（分子量１，０００以下かつ共役二重結合を有するものを除く）が特に好ましい。ここで、熱可塑性樹脂が「実質的に主鎖のみに炭素－炭素二重結合を有する」とは、熱可塑性樹脂の主鎖に存在する炭素－炭素二重結合が分子内の主鎖又は側鎖に含まれる全炭素－炭素二重結合の９０％以上であることをいう。主鎖に存在する炭素－炭素二重結合は、好ましくは９３％以上、さらに好ましくは９５％以上である。

[0185] 上記二重結合含有熱可塑性樹脂は、その分子内に炭素－炭素二重結合を有

するため、酸素と効率よく反応することが可能であり、高い酸素掃去能が得られる。このような熱可塑性樹脂を、樹脂組成物に含有させることによって、当該インナーライナーのガスバリア性を格段に向上させることができる。上記炭素－炭素二重結合とは、共役二重結合を包含するが、芳香環に含まれる多重結合は包含しない。

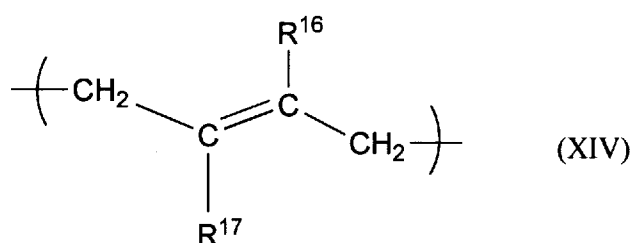
[0186] 上記二重結合含有熱可塑性樹脂に含まれる炭素－炭素二重結合の含有量の下限としては、0.001当量/gが好ましく、0.005当量/gがより好ましく、0.01当量/gがさらに好ましい。一方、炭素－炭素二重結合の含有量の上限としては、0.04当量/gが好ましく、0.03当量/gがより好ましく、0.02当量/gがさらに好ましい。炭素－炭素二重結合の含有量が上記下限より小さいと、得られるインナーライナーの酸素掃去機能が不十分となるおそれがある。逆に、炭素－炭素二重結合の含有量が上記上限を超えると、樹脂組成物の着色が激しくなり、得られるインナーライナーの外観が悪化するおそれがある。

[0187] 上述のように、上記二重結合含有熱可塑性樹脂は実質的に主鎖のみに炭素－炭素二重結合を有するため、酸素との反応により、側鎖の二重結合の開裂に伴う低分子量分解物の発生が極めて少ない。低分子量の分解物の一部は不快臭気物質であるが、このような分解物を生じにくいため不快臭を発生することが少ない。従って、そのような熱可塑性樹脂を樹脂組成物に含有させることによって、高いガスバリア性と耐久性を有するとともに、酸素掃去により不快な臭気を発生しないインナーライナーとすることができる。これに対して、炭素－炭素二重結合が側鎖に多い熱可塑性樹脂を使用した場合、酸素掃去性の点では問題とならないが、上述のように側鎖の二重結合の開裂によって分解物が生成する。そのため、不快な臭気が発生し、周囲の環境を著しく損ねるおそれがある。

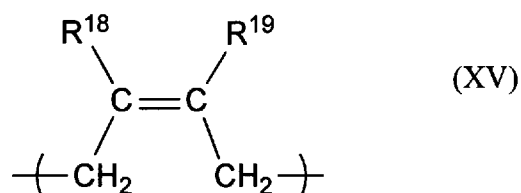
[0188] 上記二重結合含有熱可塑性樹脂において、主鎖中の炭素－炭素二重結合が酸素と反応した際には、アリル炭素（二重結合に隣接する炭素）の部位で酸化を受けるため、アリル炭素は4級炭素でないことが好ましい。さらに、主

鎖の開裂によっても低分子量の分解物が生成する可能性は否定できないので、これを抑制するためにも、上記アリル炭素は、置換されていない炭素、すなわち、メチレン炭素であることが好ましい。以上の点から、二重結合含有熱可塑性樹脂は、下記式（XIV）及び（XV）で示される単位のうちの少なくとも１種を有することが好ましい。

[0189] [化10]



[0190] [化11]



[0191] 上記式（XIV）及び（XV）中、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 及び R^{19} はそれぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアルキルアリール基、 $-\text{COOR}^{20}$ 、 $-\text{OCOR}^{21}$ 、シアノ基又はハロゲン原子を表す。 R^{18} と R^{19} とはメチレン基又はオキシメチレン基によって環を形成していてもよい（但し、 R^{18} と R^{19} とが共に水素原子の場合を除く）。 R^{20} 及び R^{21} は置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいアルキルアリール基を表す。

[0192] 上記 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 及び R^{19} がアルキル基である場合の炭素原子数は、好ましくは１～５であり、アリール基である場合の炭素原子数は好ましくは６～１０であり、アルキルアリール基である場合の炭素原子数は好ましくは７～１１である。そのようなアルキル基の具体例としてはメチル基、エチル

基、プロピル基、ブチル基が、アリール基の具体例としてはフェニル基が、アルキルアリール基の例としてはトリル基が、ハロゲン原子の例としては塩素原子が、それぞれ挙げられる。

[0193] また二重結合含有熱可塑性樹脂に含まれていてもよい置換基としては、各種親水性基が挙げられる。ここでいう親水性基としては水酸基、炭素数1～10のアルコキシ基、アミノ基、アルデヒド基、カルボキシ基、金属カルボキシレート基、エポキシ基、エステル基、カルボン酸無水物基、ボロン酸基、水の存在下でボロン酸基に転化し得るホウ素含有基（例えば、ボロン酸エステル基、ボロン酸無水物基、ボロン酸塩基等）等が挙げられる。これらの親水性基の中で、アルデヒド基、カルボキシ基、金属カルボキシレート基、エポキシ基、エステル基、カルボン酸無水物基、ボロン酸基、水の存在下でボロン酸基に転化し得るホウ素含有基が、EVOHの水酸基等と反応し得る点で好ましい。上記二重結合含有熱可塑性樹脂がこれらの親水性基を含有することによって、この熱可塑性樹脂が樹脂組成物中の分散性が高くなって、得られるインナーライナーの酸素掃去機能が向上する。また、それとともに、この親水性基が隣接する層のEVOHの水酸基や官能基等と反応して化学的な結合を形成することによって、層間接着性が向上し、得られるインナーライナーのガスバリア性等の特性及び耐久性がさらに向上する。

[0194] また、上記二重結合含有熱可塑性樹脂のうちでも、上記式(XIV)及び(XV)の各单位において、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸及びR¹⁹のすべてが水素原子である化合物が、臭気を防止する観点からは特に好ましい。この理由については必ずしも明らかではないが、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸及びR¹⁹が水素原子以外である場合には、熱可塑性樹脂が酸素と反応する際にこれらの基が、酸化、切断されて臭気物質に変化する場合があるためと推定される。

[0195] 上記二重結合含有熱可塑性樹脂において、上記式(XIV)及び(XV)の単位の中でも、ジエン化合物由来の単位であることが好ましい。ジエン化合物由来の単位であることによって、そのような構造単位を有する熱可塑性樹脂を容易に製造することができる。このようなジエン化合物としては、イ

ソプレ、ン、ブタジエン、2-エチルブタジエン、2-ブチルブタジエン、クロロプレ、ン等が挙げられる。これらの1種のみを使用してもよく、複数種を併用してもよい。これらジエン化合物由来の単位を含む二重結合含有熱可塑性樹脂の例としては、ポリブタジエン、ポリイソプレ、ン、ポリクロロプレ、ン、ポリオクテニレ、ン等が挙げられる。これらの中でも、酸素掃去機能が特に高い点で、ポリブタジエン、ポリオクテニレ、ンが特に好ましい。また、二重結合含有熱可塑性樹脂として、上記構造単位以外の構造単位を共重合成分として含有する共重合体も使用可能である。そのような共重合成分としてはスチレ、ン、アクリロニトリル、プロピレ、ン等が挙げられる。二重結合含有熱可塑性樹脂がこのような共重合体である場合、上記式(XIV)及び(XV)で示される単位の含有量は、熱可塑性樹脂の全構造単位に対するその合計の単位数が50モル%以上が好ましく、70モル%以上がより好ましい。

[0196] 二重結合含有熱可塑性樹脂の数平均分子量の下限としては、1,000が好ましく、5,000がより好ましく、10,000がさらに好ましく、40,000が特に好ましい。一方、この数平均分子量の上限としては、500,000が好ましく、300,000がより好ましく、250,000がさらに好ましく、200,000が特に好ましい。二重結合含有熱可塑性樹脂の分子量が1,000未満の場合又は500,000を超える場合には、得られるインナーライナーの成形加工性、及びハンドリング性に劣り、また当該インナーライナーの強度や伸度等の機械的性質が低下するおそれがある。また、樹脂組成物中における分散性が低下し、その結果、当該インナーライナーのガスバリア性及び酸素掃去性能が低下するおそれがある。二重結合含有熱可塑性樹脂は1種類又は複数種を用いることができる。

[0197] 上記のような実質的に主鎖のみに炭素-炭素二重結合を有する熱可塑性樹脂を製造する方法としては、熱可塑性樹脂の種類によっても異なるが、例えば、ポリブタジエン(cis-1,4-ポリブタジエン)の場合、触媒としてコバルト系や、ニッケル系触媒を使用することにより合成することができる。触媒の具体例としては、例えば、 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 錯体とジエチル

アルミニウムクロライドの組み合わせ等が挙げられる。使用可能な溶媒としては、不活性な有機溶媒が挙げられ、中でも、炭素原子数が6～12の炭化水素、例えばヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン等の脂環式炭化水素類、またはトルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素類が好適である。重合は通常、 -78°C ～ 70°C の温度範囲で、1～50時間の時間の範囲で行われる。

[0198] なお、重合後に存在する炭素-炭素二重結合は、当該インナーライナーの機械的性質やガスバリア性や酸素掃去性能等の効果を阻害しない範囲で、その一部が水素により還元されていても構わない。このとき、特に側鎖に残存する炭素-炭素二重結合を選択的に水素によって還元することが好ましい。

[0199] 〈遷移金属塩〉

樹脂組成物は、上記不飽和炭化水素ポリマー（二重結合含有熱可塑性樹脂を含む）とともに、さらに遷移金属塩（上記金属塩を除く）を含むことが好ましい。このような遷移金属塩を、上記不飽和炭化水素ポリマーとともに含有することによって、得られるインナーライナーの酸素掃去機能がさらに向上する結果、ガスバリア性がさらに高くなる。この理由としては、遷移金属塩が、上記不飽和炭化水素ポリマーと当該インナーライナーの内部に存在する酸素又は当該インナーライナー中を透過しようとする酸素との反応を促進するためであること等が考えられる。

[0200] 遷移金属塩を構成する遷移金属イオンとしては、鉄、ニッケル、銅、マンガン、コバルト、ロジウム、チタン、クロム、バナジウム又はルテニウム等の各イオンが挙げられるが、これらに限定されない。これらの中でも、鉄、ニッケル、銅、マンガン又はコバルトの各イオンが好ましく、マンガン又はコバルトの各イオンがより好ましく、コバルトイオンが特に好ましい。

[0201] 遷移金属塩を構成する遷移金属イオンの対アニオンとしては、カルボン酸イオン又はハロゲンアニオン等が挙げられる。対アニオンの具体例としては、例えば、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、樹脂酸、カプリン酸、ナフテン酸等から水素イオンが電離して生成するアニオン、塩化物イオン又はアセチルアセトネートイオン等が挙げられるが、これらに限定されない。特に好ましい遷移金属塩の具体例としては、2-エチルヘキサン酸コバルト、ネオデカン酸コバルト又はステアリン酸コバルトが挙げられる。また、遷移金属塩は重合体性の対アニオンを有する、いわゆるアイオノマーであってもよい。

[0202] 上記遷移金属塩の含有量の下限值としては、樹脂組成物に対して、金属元素換算で1 ppmが好ましく、5 ppmがより好ましく、10 ppmがさらに好ましい。一方、この遷移金属塩の含有量の上限值は、50,000 ppmが好ましく、10,000 ppmがより好ましく、5,000 ppmがさらに好ましい。遷移金属塩の含有量が上記下限より小さいと、得られるインナーライナーの酸素掃去効果が不十分となるおそれがある。一方、遷移金属塩の含有量が上記上限を超えると、樹脂組成物の熱安定性が低下し、分解ガスの発生や、ゲル・ブツの発生が著しくなるおそれがある。

[0203] 〈乾燥剤〉

A層及びB層を構成する樹脂組成物のその他の含有成分として、乾燥剤が挙げられる。この乾燥剤も、B層を構成する樹脂組成物が接着性樹脂を含む場合、特に好適に用いることができる。乾燥剤は、A層及びB層を構成する樹脂組成物のいずれにも含有させることができるが、A層の樹脂組成物に含有させることが好ましい。

[0204] 上記乾燥剤は、水分を吸収し、与えられた環境から除去することができる物質である。当該インナーライナーの樹脂組成物に含有することができる乾燥剤は、そのような性質を有するものである限り、特に限定されない。樹脂層の樹脂組成物がこのような乾燥剤を含有することによって乾燥状態に保たれるため、ガスバリア性樹脂を含む樹脂層のガスバリア性を高度に保つことができる。

[0205] このような乾燥剤としては、例えば、水和物形成性の塩類、すなわち結晶水として水分を吸収する塩類、とりわけリン酸塩、特にその無水物がその効

果において最も適しているが、その他の水和物形成性の塩類、例えばホウ酸ナトリウム、硫酸ナトリウム等の塩類、特にその無水物も適しており、またその他の吸湿性化合物、例えば塩化ナトリウム、硝酸ナトリウム、砂糖、シリカゲル、ベントナイト、モレキュラーシーブ、高級水性樹脂等も使用可能である。これらは単独で又は複数種を使用することもできる。

[0206] 上記乾燥剤はガスバリア性樹脂を含む樹脂層のマトリックス中に微細な粒子として分散されていることが好ましく、とりわけ乾燥剤粒子が長径 $10\ \mu\text{m}$ 以上の粒子の体面積平均径が $30\ \mu\text{m}$ 以下、好適には $25\ \mu\text{m}$ 、最適には $20\ \mu\text{m}$ 以下であると効果的であり、かかる微細な分散状態を形成せしめると従来達せられたことのない高度なガスバリア性を有する当該インナーライナーを得ることができる。このような微細な分散状態を有する組成物は目的にあった特殊な加工方法を注意深く組合せることによりはじめて達成することができる。

[0207] 樹脂層を構成するガスバリア性樹脂と乾燥剤の使用比率は特に制限はないが、質量比で $97:3 \sim 50:50$ とりわけ $95:5 \sim 70:30$ の範囲の比率が好ましい。

[0208] 樹脂層を構成する樹脂組成物中の乾燥剤粒子のうち長径 $10\ \mu\text{m}$ 以上の粒子の体面積平均径がこの樹脂組成物を層として含む当該インナーライナーのガスバリア性に大きい影響を与える。この理由は必ずしも明らかではないが、粒径が大きい粒子は吸湿効果あるいはガスバリア性樹脂のガスバリア性に特に不都合な効果を有するものと推定される。

[0209] 上記乾燥剤の中でも、水和物を形成可能なリン酸塩が特に好ましい。多くのリン酸塩は複数の水分子を結晶水として含む水和物を形成するので、単位質量あたりの吸収する水の質量が多く、当該インナーライナーのガスバリア性の向上への寄与が大きい。また、リン酸塩を含むことの可能な結晶水の分子数は、湿度の上昇に従って段階的に増加することが多いので、湿度環境の変化に伴って、徐々に水分を吸収することができる。

[0210] このようなリン酸塩としてはリン酸ナトリウム (Na_3PO_4)、リン酸三

リチウム (Li_3PO_4)、リン酸水素二ナトリウム (Na_2HPO_4)、リン酸二水素ナトリウム (NaH_2PO_4)、ポリリン酸ナトリウム、リン酸リチウム、リン酸水素二リチウム、リン酸二水素リチウム、ポリリン酸リチウム、リン酸カリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸一水素ナトリウム、ポリリン酸カリウム、リン酸カルシウム ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)、リン酸水素カルシウム (CaHPO_4)、リン酸二水素カルシウム ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$)、ポリリン酸カルシウム、リン酸アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム、ポリリン酸アンモニウム等が例示される。ここで、ポリリン酸塩は、二リン酸塩（ピロリン酸塩）、三リン酸塩（トリポリリン酸塩）等を含むものである。これらのリン酸塩のうち、結晶水を含まない無水物が好適である。また、リン酸ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸二水素ナトリウムが好適である。

[0211] 上記リン酸塩は、通常粉体である。通常市販されているリン酸塩の粉体は、平均粒径が $15 \sim 25 \mu\text{m}$ で、含まれる最大粒子の寸法が $40 \sim 100 \mu\text{m}$ である。このような大きい粒子を含有する粉体を用いたのでは、当該インナーライナーの樹脂層のガスバリア性が不十分になるおそれがある。当該インナーライナーの樹脂層の厚さよりも大きい粒子を含有すると、ガスバリア性が大きく低下するおそれがある。従って、リン酸塩の粉体の粒径は、当該インナーライナーの樹脂層の厚さ程度以下とすることが好ましい。

[0212] すなわち、リン酸塩の粉体は、その平均粒径が $10 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。平均粒径は、より好適には $1 \mu\text{m}$ 以下である。このような平均粒径は例えば、光散乱法等によって粒度分析計を用いて測定することができる。

[0213] 乾燥剤としてリン酸塩を用いる場合は、分散剤と共に配合するのが好ましい。このような分散剤を配合することによって、ガスバリア性樹脂を含む樹脂組成物中に乾燥剤であるリン酸塩を良好に分散させることができる。このような分散剤としては、例えば、脂肪酸塩、グリセリン脂肪酸エステル及び脂肪酸アミド等が挙げられる。なお、芳香族カルボン酸のグリセリンエステ

ルは、一般的に室温において液体であり、リン酸塩とドライブレンドするのに適していない。

[0214] 上記脂肪酸塩としては、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム等が挙げられる。上記グリセリン脂肪酸エステルとしては、グリセリンモノステアリン酸エステル、モノデカノイルオクタノイルグリセリド等が挙げられる。上記脂肪酸アミドとしては、エチレンビスステアリン酸アミド等が挙げられる。

[0215] これらの分散剤のうちでも、リン酸塩粉体の滑り性改善や、溶融混練時の押出機のスクリーン閉塞防止の観点からは脂肪酸塩が好適に用いられる。中でも、カルシウム塩、亜鉛塩等が好適である。また、特に良好な分散性を得る観点からはグリセリン脂肪酸エステルが好適に用いられる。中でも、グリセリンのモノ又はジ脂肪酸エステルが好ましく、グリセリンモノ脂肪酸エステルがより好ましく、グリセリンモノステアリン酸エステルが特に好ましい。

[0216] また、これらの分散剤は、炭素数8～40の化合物からなることが好ましい。このような範囲の炭素数を有することによって良好な分散性が得られる。より好適な炭素数の下限値は12であり、より好適な炭素数の上限値は30である。

[0217] 分散剤の配合量はリン酸塩100質量部に対して1～20質量部である。分散剤の含有量がリン酸塩100質量部に対して1質量部未満である場合、リン酸塩の凝集物の発生を抑制することができない。分散剤の含有量は、好適には2質量部以上であり、より好適には3質量部以上である。一方、分散剤の含有量がリン酸塩100質量部に対して20質量部を超える場合、樹脂組成物のペレットの滑りが大きくなりすぎて押出機へのフィードが困難になるとともに、当該インナーライナーを製造する際の層間接着力が低下する。分散剤の含有量は、好適には15質量部以下であり、より好適には10質量部以下である。

[0218] 〈A層及びB層の関係〉

当該インナーライナーにおいて、隣接するA層とB層との層間接着力は、 $450\text{ g}/15\text{ mm}$ 以上が好ましく、 $500\text{ g}/15\text{ mm}$ 以上がより好ましく、 $600\text{ g}/15\text{ mm}$ 以上がさらに好ましく、 $700\text{ g}/15\text{ mm}$ 以上がさらに好ましく、 $800\text{ g}/15\text{ mm}$ 以上が特に好ましい。このようにA層とB層との層間接着力を上記範囲とすることで、非常に優れる層間接着性を有することとなり、当該インナーライナーの高いガスバリア性等の特性が延伸や屈曲等の変形に対しても維持され、非常に高い耐久性を有する。ここで、A層とB層との層間接着力とは、幅 15 mm の測定試料を用い、 23°C 、 $50\%\text{ RH}$ の雰囲気下、オートグラフを用いて、引張速度 $250\text{ mm}/\text{分}$ の条件で測定したA層とB層とのT型剥離強度の値（単位： $\text{g}/15\text{ mm}$ ）をいう。

[0219] 当該インナーライナーの層間関係に関し、A層とB層との界面で積極的に結合反応を生じさせるとよい。上述のように金属塩の含有によりA層の樹脂組成物中のガスバリア性樹脂とB層の樹脂組成物中のエラストマーとの間で結合生成反応、例えばTPUのカーバメート基やポリアミドのアミノ基等とガスバリア性樹脂の水酸基等との間で起こる水酸基交換反応、TPU中の残存イソシアネート基へのガスバリア性樹脂の水酸基等の付加反応、ポリアミドの末端カルボキシル基とEVOHの水酸基とのアミド生成反応、その他ガスバリア性樹脂と接着性樹脂との間で起こる結合性反応等を生じさせることで、より高い層間接着性が発揮される。その結果、当該インナーライナーのガスバリア性、耐久性等をより向上させることができる。

[0220] 〈インナーライナーの製造方法〉

当該インナーライナーの製造方法は、A層とB層とが良好に積層・接着される方法であれば特に限定されるものではなく、例えば共押出し、はり合わせ、コーティング、ボンディング、付着等の公知の方法を採用することができる。当該インナーライナーの製造方法としては、具体的には、(1) EVOH等のガスバリア性樹脂を含むA層用樹脂組成物とエラストマーを含むB層用樹脂組成物とを用い、多層共押出法によりA層及びB層を有するインナ

ーライナーを製造する方法や、（２）EVOH等のガスバリア性樹脂を含むA層用樹脂組成物とエラストマーを含むB層用樹脂組成物とを用い、まず共押出法によりA層となる層及びB層となる層を有する積層体を製造し、接着剤を介して複数の積層体を重ね合わせ、延伸することでA層及びB層を有するインナーライナーを製造する方法等が例示される。この中でも、生産性が高く、層間接着性に優れる観点から、（１）のEVOH等のガスバリア性樹脂を含む樹脂組成物とエラストマーを含む樹脂組成物とを用いた多層共押出法により成形する方法が好ましい。

[0221] 多層共押出法においては、A層の樹脂組成物とB層の樹脂組成物は加熱溶解され、異なる押出機やポンプからそれぞれの流路を通して押出ダイに供給され、押出ダイから多層に押し出された後に積層接着することで、当該インナーライナーが形成される。この押出ダイとしては、例えばマルチマニホールドダイ、フィールドブロック、スタティックミキサー等を用いることができる。

[0222] 当該インナーライナーにおいては、このようにして得られた多層積層体に、活性エネルギー線を照射して、A層及びB層の樹脂間の架橋反応を促進させ、A層とB層との層間接着性をさらに向上させることが好ましい。当該インナーライナーは、このように活性エネルギー線が照射されてなることで、層間の接着性が高まる結果、ガスバリア性及び耐屈曲性を高めることができる。

[0223] 上記活性エネルギー線とは、電磁波又は荷電粒子線の中でエネルギー量子を有するもの、具体的には、紫外線、 γ 線、電子線等をいう。これらの活性エネルギー線の中でも、層間接着性の向上効果の観点から、電子線が好ましい。活性エネルギー線として電子線を用いることで、層間の架橋反応がより促進され、当該インナーライナーの層間接着性をさらに向上させることができる。

[0224] 電子線を照射する場合、電子線源として、例えばコックロフトワルトン型、バンデグラフト型、共振変圧器型、絶縁コア変圧器型、あるいは直線型、

ダイナミترون型、高周波型等の各種電子線加速器を用い、通常加速電圧 100～500 kV で、照射線量 5～600 kGy の範囲で照射するのがよい。

[0225] また、活性エネルギー線として紫外線を用いる場合には、波長 190～380 nm の紫外線を含むものを照射するのがよい。紫外線源としては、特に制限はなく、例えば高圧水銀燈、低圧水銀燈、メタルハライドランプ、カーボンアーク燈等が用いられる。

[0226] 〈インナーライナーを備える空気入りタイヤ〉

当該インナーライナーは、上述のように高いガスバリア性、延伸性、熱成形性を有し、かつ延伸や屈曲等の変形をさせて使用しても、クラックが生じにくい等耐久性に優れ、ガスバリア性等の特性を維持することができる。そのため、当該インナーライナーは、各種車等の空気入りタイヤ用のインナーライナーとして好適に使用される。

[0227] 以下に、図 1 に示す上記インナーライナーを備える本発明の空気入りタイヤ 1 について説明する。当該空気入りタイヤ 1 は、一对のビード部 2 と、一对のサイドウォール部 3 と、両サイドウォール部 3 に連なるトレッド部 4 とを有し、上記一对のビード部 2 間にトロイド状に延在して、これらのビード部 2、サイドウォール部 3 及びトレッド部 4 を補強するカーカス 5 と、このカーカス 5 のクラウン部のタイヤ半径方向外側に配置された 2 枚のベルト層からなるベルト 6 とを備え、更に、このカーカス 5 の内面には上記インナーライナー 7 が配置されている。

[0228] 当該空気入りタイヤ 1 において、カーカス 5 は、上記ビード部 2 内にそれぞれ埋設した一对のビードコア 8 間にトロイド状に延在する本体部と、各ビードコア 8 の周りでタイヤ幅方向の内側から外側に向けて半径方向外方に巻上げた折り返し部とからなるが、カーカス 5 のプライ数及び構造は、これに限られるものではない。

[0229] また、当該空気入りタイヤ 1 において、ベルト 6 は、2 枚のベルト層からなるが、ベルト 6 を構成するベルト層の枚数はこれに限られるものではない

。ここで、ベルト層は、通常タイヤ赤道面に対して傾斜して延びるコードのゴム引き層からなり、2枚のベルト層は、このベルト層を構成するコードが互いに赤道面を挟んで交差するように積層されてベルト6を構成する。さらに、当該空気入りタイヤ1は、上記ベルト6のタイヤ半径方向外側でベルト6の全体を覆うように配置されたベルト補強層9を備えるが、ベルト補強層9を有していなくてもよいし、他の構造のベルト補強層を備えることもできる。ここで、ベルト補強層9は、通常、タイヤ周方向に対し実質的に平行に配列したコードのゴム引き層からなる。

[0230] 当該空気入りタイヤ1における上記インナーライナー7は、上述のとおり8層以上の樹脂層を備えている多層構造体であり、高いガスバリア性、耐久性等の特性を有している。従って、上記インナーライナー7を備える当該空気入りタイヤ1は、内圧保持性に優れ、また、上記インナーライナー7におけるクラックの発生が低減されている。

[0231] なお、当該空気入りタイヤ1において、タイヤ内に充填する気体としては、通常の、あるいは酸素分圧を変えた空気、又は窒素等の不活性ガス等を用いることができる。

[0232] 当該空気入りタイヤとしては、上記構成のインナーライナーを備えていればその他の構造については特に限定されず、種々の態様をとることができる。また、当該空気入りタイヤは、乗用車用タイヤ、大型タイヤ、オフザロード用タイヤ、二輪車用タイヤ、航空機タイヤ、農業用タイヤ等に好適に適用できる。

[0233] 〈その他の実施形態〉

本発明のインナーライナーは、上記実施形態に限定されるものではない。例えば、A層及びB層以外に他の層を含んでいてもよい。この他の層を構成する樹脂組成物の種類は、特に限定されないが、A層及び／又はB層との間の接着性が高いものが好ましい。他の層としては、A層中のガスバリア性樹脂の有する水酸基等や、B層中の官能基（例えばTPUの分子鎖中のカーバメート基又はイソシアネート基）と反応して、結合を生成する官能基を有す

る分子鎖を有しているものが特に好ましい。

- [0234] また、本発明のインナーライナーは、上述の8層以上の樹脂層の積層体の両面又は片面に、支持層が積層されてもよい。この支持層としては特に限定されず、樹脂層でなくともよく、例えば一般的な合成樹脂層、合成樹脂フィルム等も用いられる。また、支持層の積層手段としては、特に限定されず、例えば接着剤による接着や押出ラミネート等が採用される。

実施例

- [0235] 以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

- [0236] (製造例1 [EVOH1の製造])

冷却装置及び攪拌機を有する重合槽に酢酸ビニル20,000質量部、メタノール1,020質量部、重合開始剤として2,2'-アゾビス-(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)3.5質量部を仕込み、攪拌しながら窒素置換後、エチレンを導入、内温60℃、エチレン圧力59Kg/cm²に調節し、4時間、その温度及び圧力を保持、攪拌し重合させた。次いで、ソルビン酸(SA)10質量部(仕込み酢酸ビニルに対して0.05質量%)をメタノールに溶解し、1.5質量%溶液にして添加した。重合率は、仕込み酢酸ビニルに対して30%であった。この共重合反応液を追出に供給し、塔下部からのメタノール蒸気の導入により未反応酢酸ビニルを塔頂より除去した後、この共重合体の40質量%のメタノール溶液を得た。この共重合体はエチレン単位含有量44.5モル%、酢酸ビニル単位含有量55.5モル%であった。

- [0237] この共重合体のメタノール溶液をケン化反応器に導入し、次いで水酸化ナトリウム/メタノール溶液(85g/L)を共重合体中の酢酸ビニル成分に対して0.5当量となるように添加し、更にメタノールを添加して共重合体濃度が15質量%になるように調整した。反応器内温度を60℃に昇温し、反応器内に窒素ガスを吹き込みながら5時間反応させた。その後、酢酸で中和し反応を停止させ内容物を反応器より取り出し、常温に放置し粒子状に析

出した。析出後の粒子を遠心分離機で脱液しさらに大量の水を加え脱液する操作を繰り返し、ケン化度99.5%のEVOH1（密度：1.19 g/cm³）を得た。このEVOH1の融点は165℃であった。

[0238] （製造例2 [EVOH2の製造]）

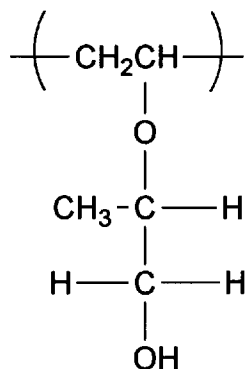
冷却装置及び攪拌機を有する重合槽に酢酸ビニル20,000質量部、メタノール1020質量部、重合開始剤として2,2'-アゾビス（4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル）3.5質量部を仕込み、攪拌しながら窒素置換後、エチレンを導入、内温60℃、エチレン圧力59 Kg/cm²に調節し、4時間、その温度及び圧力を保持、攪拌し重合させた。次いで、ソルビン酸（SA）10質量部（仕込み酢酸ビニルに対して0.05質量%）をメタノールに溶解し、1.5質量%溶液にして添加した。重合率は、仕込み酢酸ビニルに対して30%であった。この共重合反応液を追出に供給し、塔下部からのメタノール蒸気の導入により未反応酢酸ビニルを塔頂より除去した後、この共重合体の40質量%のメタノール溶液を得た。この共重合体はエチレン単位含有量44.5モル%、酢酸ビニル単位含有量55.5モル%であった。

[0239] この共重合体のメタノール溶液をケン化反応器に導入し、次いで水酸化ナトリウム／メタノール溶液（85 g/L）を共重合体中の酢酸ビニル成分に対して0.5当量となるように添加し、更にメタノールを添加して共重合体濃度が15質量%になるように調整した。反応器内温度を60℃に昇温し、反応器内に窒素ガスを吹き込みながら5時間反応させた。その後、酢酸で中和し反応を停止させ内容物を反応器より取り出し、常温に放置し粒子状に析出した。析出後の粒子は遠心分離機で脱液しさらに大量の水を加え脱液する操作を繰り返し、ケン化度99.5%のEVOHを得た。

[0240] 上記で得られたEVOHを用い、東芝機械社製二軸押出機「TEM-35BS」（37 mmφ、L/D=52.5）を使用し、下記押出条件にて触媒添加下でEVOHにエポキシプロパンを反応させ、未反応のエポキシプロパンをベントより除去し、次いで触媒失活剤としてエチレンジアミン四酢酸三

ナトリウム水和物 8. 2 質量%水溶液を添加し、ペレット化を行った後、乾燥を行い、エチレン単位及びビニルアルコール単位以外の構造単位 (I I) として下記の構造を有するエポキシプロパン変性のエチレンービニルアルコール共重合体 E V O H 2 (密度: 1.13 g/cm^3) を得た。

[0241] [化12]



[0242] シリンダー、ダイ温度設定:

樹脂フィード口/シリンダー部入口/アダプター/ダイ

= 160 / 200 / 240 / 240 (°C)

スクリー回転数: 400 rpm

エチレンービニルアルコール共重合体フィード量: 16 kg/hr

エポキシプロパンフィード量: 2.4 kg/hr の割合 (フィード時の圧力 6 MPa)

触媒溶液フィード量: 0.32 kg/hr

触媒調整: 亜鉛アセチルアセトナートー水和物 28 質量部を、1, 2-ジメトキシエタン 957 質量部と混合し、混合溶液を得た。得られた混合溶液に、攪拌しながらトリフルオロメタンスルホン酸 15 質量部を添加し、触媒溶液を得た。すなわち、亜鉛アセチルアセトナートー水和物 1 モルに対して、トリフルオロメタンスルホン酸 1 モルを混合した溶液を調整した。

[0243] 触媒失活剤水溶液フィード量: 0.16 kg/hr

得られた E V O H 2 のエチレン単位及びビニルアルコール単位以外の構造単位 (I I) の導入量 (エポキシブタン変性量) は $^1\text{H-NMR}$ (内部標準物質: テトラメチルシラン、溶媒: $d_6\text{-DMSO}$) の測定より、5.8 モル

%であった。また、このEVOH2の融点は106℃であった。

[0244] 以下の比較例において、EVOH3としてクラレ社製「エバール」F171を用いた。

[0245] 以下の製造例3～7において、得られたTPUの流出開始温度及び熔融粘度は、以下の記載の方法に従って測定した。

(流出開始温度)

高化式フローテスターを用いて昇温法によって3℃間隔でポリマー流出速度を測定し（ノズル：孔径1mm，孔長10mm；荷重：100kgf；昇温速度：5℃/分）、ポリマー流出速度を $1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3} \text{ ml/秒}$ の範囲で温度に対してプロットし、流出速度が0ml/秒となる温度を外挿法によって求め、それを流出開始温度とした。

[0246] (熔融粘度)

高化式フローテスター（株式会社島津製作所製）を使用して、80℃で2時間減圧乾燥（ $1.3 \times 10^3 \text{ Pa}$ [10 Torr] 以下）したTPUの熔融粘度を、荷重490.3N（50kgf）、ノズル寸法＝直径1mm×長さ10mm、温度200℃の条件下で測定した。

[0247] (製造例3 [TPU1の製造])

数平均分子量が1000であるポリテトラメチレンエーテルグリコール（PTMEG）、1,4-ブタンジオール（1,4-BD）および4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）を、PTMEG：1,4-BD：MDI＝1.0：1.2：2.2のモル比で、且つこれらの合計供給量が200g/分となるようにして同軸方向に回転する二軸スクルー型押出機（30mmφ、L/D＝36；加熱ゾーンを前部、中央部、後部の3つの帯域に分けた）の加熱ゾーンの前部に連続的に供給して、260℃で連続熔融重合させた。得られた熔融物をストランド状に水中に連続的に押し出し、次いでペレタイザーで切断して、得られたペレットを60℃で12時間除湿乾燥することによってTPU1を製造した。得られたTPU1の熔融粘度は1080Pa・s、流出開始温度は171℃であった。

[0248] (製造例4 [TPU2の製造])

上記製造例3の熱可塑性ポリウレタン組成をPTMEG:1, 4-BD:MDI=1.0:1.4:2.4に変更した以外は、製造例3と同様にしてTPU2の製造を行った。得られたTPU2の溶融粘度は3210 Pa・s、流出開始温度は185℃であった。

[0249] (製造例5 [TPU3の製造])

上記製造例3の熱可塑性ポリウレタン組成をPTMEG:1, 4-BD:MDI=1.0:0.6:1.6に変更した以外は、製造例3と同様にしてTPU3の製造を行った。得られたTPU3の溶融粘度は1115 Pa・s、流出開始温度は145℃であった。

[0250] (製造例6 [TPU4の製造])

上記製造例3の熱可塑性ポリウレタン組成をPTMEG:1, 4-BD:MDI=1.0:0.4:1.4に変更した以外は、製造例3と同様にしてTPU4の製造を行った。得られたTPU3の溶融粘度は1043 Pa・s、流出開始温度は123℃であった。

[0251] (製造例7 [MAh-PEの製造])

MFRが2.4 g/10分(190℃、2,160 g荷重下)、密度0.92 g/cm³の低密度ポリエチレン100質量部、無水マレイン酸12質量部、*tert*-ブチルベンゼン330質量部を混合し、窒素雰囲気にした後、160℃にて低密度ポリエチレンを溶解させた。溶解後、ジ-*tert*-ブチルパーオキサイド1.7質量部を*tert*-ブチルベンゼン17質量部に混合したものを攪拌しながら加え、2時間反応させた。次いで反応液を取り出し、室温で攪拌させることで、粉体にて樹脂を析出させた。得られた粉体をアセトンにて洗浄後、真空乾燥させることで白色粉末の無水マレイン酸変性低密度ポリエチレンMAh-PEを得た。得られたMAh-PEの融点は105℃であった。

[0252] [実施例1]

TPU1(外層)/9層のEVOH1(A層)及び8層のTPU1(B層)

）が交互に積層される多層構造／TPU1（内層）の多層構造体（インナーライナー）を以下の方法で製造した。19層フィードブロックにて、共押出機に190℃の溶融状態として各樹脂を供給し、共押出を行い合流させることによって、多層構造体を得た。合流するEVOH1及びTPU1の溶融物は、フィードブロック内にて各層流路を表面側から中央側に向かうにつれ徐々に厚くなるように変化させることにより、押出された多層構造体の各層の厚みが均一になるように押出された。また、隣接するA層とB層の層厚みはほぼ同じになるようにスリット形状を設計した。このようにして得られた計19層からなる積層体を、表面温度25℃に保たれ静電印加したキャストイングドラム上で急冷固化した。急冷固化して得られたキャストフィルムを離型紙上に圧着し巻取りを行った。なお、EVOH1及びTPU1の溶融物が合流してからキャストイングドラム上で急冷固化されるまでの時間が約4分となるように流路形状及び総吐出量を設定した。

[0253] 上記のようにして得られたキャストフィルムはDIGITAL MICROSCOPE VHX-900（KEYENCE社製）にて断面観察を行った結果、A層及びB層それぞれの平均厚みが1μm、外層及び内層の平均厚みが26μmである多層構造体であった。なお、各厚みはランダムに選択された9点での測定値の平均値とした。

[0254] [実施例2～6、比較例1～3]

表1に記載されている樹脂を採用し、表1に記載のA層及びB層の厚みとなるように、かつ表1に記載の溶融温度で共押出を行ったこと以外は、実施例1と同様にして、これらの実施例及び比較例に係る多層構造体（インナーライナー）を製造した。

[0255] 表1中には、A層及びB層を形成する各樹脂（樹脂組成物）の伸張速度500（1/sec）における伸張粘度を、測定温度（共押出の際の溶融温度）と共に示す。なお、伸張粘度は、東洋精機社製のキャピログラフ1D型を用いて測定した。

[0256] （多層構造体（インナーライナー）の評価方法）

実施例 1 ～ 6 及び比較例 1 ～ 3 で得られた多層構造体の各特性は、以下の記載の方法に従って評価した。これらの特性の評価結果を表 1 に示す。

[0257] (1) 多層構造体の外観（溶融成形性の評価）

得られた多層構造体の流れ斑、ストリーク、及びフィッシュアイの有無を目視にて確認した。多層構造体の外観を、以下の基準に従って判断した。

◎：流れ斑、ストリーク、フィッシュアイは皆無に近かった。

○：流れ斑、ストリーク、フィッシュアイが存在するが、少なかった。

△：流れ斑、ストリーク、フィッシュアイが、目立つ程度に存在した。

×：流れ斑、ストリークが著しく、フィッシュアイが多数存在した。

[0258] (2) 多層構造体の酸素透過速度（ガスバリア性の評価）

得られた多層構造体を、 $20^{\circ}\text{C}-65\%\text{RH}$ で5日間調湿し、調湿済みの多層構造体のサンプルを2枚使用して、モダンコントロール社製 MOC CON OX-TRAN 2/20型を用い、 $20^{\circ}\text{C}-65\%\text{RH}$ 条件下でJIS-K 7126（等圧法）に記載の方法に準じて、酸素透過速度を測定し、その平均値を求めた（単位： $\text{mL} \cdot 20\mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ ）。

[0259] (3) 多層構造体の屈曲後酸素透過速度（屈曲後のガスバリア性の評価）

ASTM-F 392-74に準じて、理学工業社製「ゲルボフレックスター」を使用し、屈曲を5,000回繰り返した後、上記同様に多層構造体の酸素透過速度を測定した。

[0260] (4) 室内ドラム評価

得られた多層構造体に、電子線加速機〔日新ハイボルテージ社製、機種名「キュアトロンEB200-100」〕により、加速電圧200kV、照射線量200kGyの電子線を照射した。電子線照射後の多層構造体をインナーライナーとして用いて、常法により、断面構成が図1に示される構造で、サイズ：195/65R15の乗用車用空気入りタイヤを作成した。上記作成の空気入りタイヤについて、空気圧140kPaとし、80km/hの速度に相当する回転数のドラム上に荷重6kNで押しつけて、10,000km走行を室温下で実施した。ドラム走行後の空気入りタイヤのインナーライ

ナーの外観を目視観察して、亀裂（クラック）の有無を確認した。

[0261] (5) 低温ドラム評価

上記(4)と同様にして空気入りタイヤを作成した。上記作成の空気入りタイヤについて、空気圧140kPaとし、80km/hの速度に相当する回転数のドラム上に荷重6kNで押しつけて、10,000km走行を-30℃の条件で実施した。ドラム走行後の空気入りタイヤのインナーライナーの外観を目視観察して、亀裂（クラック）の有無を以下の基準に従って判断した。

◎：亀裂（クラック）なし

○：亀裂（クラック）が3箇所以下

×：亀裂（クラック）が4箇所以上

[0262]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3
種類	TPU1	TPU1	TPU2	TPU2	TPU3	TPU1	TPU4	TPU3	TPU1
平均厚み(μm)	26	26	26	26	26	26	26	26	26
種類	EVOH1	EVOH1	EVOH1	EVOH1	EVOH1	EVOH2	EVOH1	EVOH3	EVOH1
一層の平均厚み(μm)	1	0.5	1	0.5	1	1	1*	1*	1
種類	TPU1	TPU1	TPU2	TPU2	TPU3	TPU1	TPU4	TPU3	MAH-PE
一層の平均厚み(μm)	1	1.5	1	1.5	1	1	1*	1*	1
種類	TPU1	TPU1	TPU2	TPU2	TPU3	TPU1	TPU4	TPU3	TPU1
平均厚み(μm)	26	26	26	26	26	26	26	26	26
A層の樹脂の伸張粘度 η_A (Pa·s)	8,000	8,000	6,000	6,000	8,000	10,000	8,000	11,000	8,000
B層の樹脂の伸張粘度 η_B (Pa·s)	7,000	7,000	3,000	3,000	3,000	6,000	500	1,000	80,000
伸張粘度比 η_A/η_B	1,143	1,143	2	2	2,667	1,667	16	11	0.1
測定温度/共押出の際の溶融温度(°C)	190	190	210	210	190	196	190	208	190
外観(溶融成形性)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	○
酸素透過速度(mL/20μm/m ² ·day/atm)	2.7	5.3	2.7	5.3	2.7	8.9	15	13	3
屈曲後酸素透過速度(mL/20μm/m ² ·day/atm)	2.7	5.3	2.8	5.3	2.6	9.0	50	40	3
室内ドラム評価(亀裂の有無)	無し	無し	無し	無し	無し	無し	多少有り	多少有り	有り
低温ドラム評価(亀裂の有無)	○	○	○	○	○	◎	×	×	×

* 一層の平均厚みを1μmとする目標で多層構造体を作成したが、層構成の乱れが激しく、厚みを測定できなかった。

[0263] 表1の結果から、実施例の各多層構造体（インナーライナー）は、伸張粘度及びその比が適当である樹脂組成物をA層及びB層に用いているため、外観（溶融成形性）に優れ、その結果、ガスバリア性及び屈曲後のガスバリア

性に優れることがわかる。また、インナーライナーとして用いた際、亀裂が生じにくいことも示された。

[0264] [参考例 1]

実施例 1 で得られた多層構造体を用いて、電子線照射による架橋を行わなかったこと以外は上記（４）と同様にして空気入りタイヤを作成し、室温下での室内ドラム評価を行った。ドラム走行後の空気入りタイヤのインナーライナーの外観を目視観察したところ、亀裂（クラック）が発生していた。

産業上の利用可能性

[0265] 以上のように、本発明の空気入りタイヤ用インナーライナーは、高いガスバリア性等の特性が延伸や屈曲等の変形に対しても維持されるので、乗用車用タイヤをはじめとした各種空気入りタイヤのインナーライナーとして好適に用いられる。

符号の説明

- [0266] 1 空気入りタイヤ
 2 ビード部
 3 サイドウォール部
 4 トレッド部
 5 カーカス
 6 ベルト
 7 インナーライナー
 8 ビードコア
 9 ベルト補強層

請求の範囲

- [請求項1] 8層以上の樹脂層を備える空気入りタイヤ用インナーライナーであって、
- この樹脂層として、ガスバリア性樹脂を含む樹脂組成物からなるA層と、このA層に隣接し、エラストマーを含む樹脂組成物からなるB層とを有し、
- 以下の測定条件下でのA層の樹脂組成物の伸張粘度 η_A とB層の樹脂組成物の伸張粘度 η_B とが共に $1,000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上であり、かつ、この伸張粘度比 η_A/η_B が 0.2 以上 10 以下であることを特徴とするインナーライナー。
- (測定条件)
- 温度：A層の樹脂組成物の融点及びB層の樹脂組成物の融点における高い方の融点（融点がない樹脂組成物については流出開始温度）より 25°C 高い温度
- 伸張速度： $500(1/\text{s})$
- [請求項2] 上記A層とB層とが交互に積層されている請求項1に記載のインナーライナー。
- [請求項3] 上記A層及び／又はB層の一層の平均厚みが $0.01\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下である請求項1又は請求項2に記載のインナーライナー。
- [請求項4] 上記A層の樹脂組成物の伸張粘度 η_A とこの一層の平均厚み T_A との積 $\eta_A\cdot T_A$ 、及び上記B層の樹脂組成物の伸張粘度 η_B とこの一層の平均厚み T_B との積 $\eta_B\cdot T_B$ が、共に $500\text{ Pa}\cdot\text{s}\cdot\mu\text{m}$ 以上 $500,000\text{ Pa}\cdot\text{s}\cdot\mu\text{m}$ 以下である請求項1、請求項2又は請求項3に記載のインナーライナー。
- [請求項5] 上記積 $\eta_A\cdot T_A$ と $\eta_B\cdot T_B$ との比 $(\eta_A\cdot T_A)/(\eta_B\cdot T_B)$ が 0.01 以上 100 以下である請求項4に記載のインナーライナー。
- [請求項6] 厚みが $0.1\mu\text{m}$ 以上 $1,000\mu\text{m}$ 以下である請求項1から請求項5のいずれか1項に記載のインナーライナー。

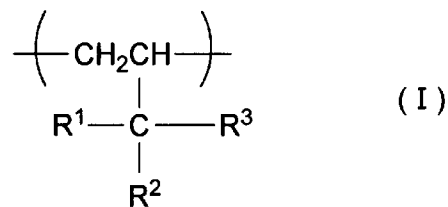
[請求項7] 上記ガスバリア性樹脂が、エチレンービニルアルコール共重合体である請求項1から請求項6のいずれか1項に記載のインナーライナー。

[請求項8] 上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3モル%以上70モル%以下である請求項7に記載のインナーライナー。

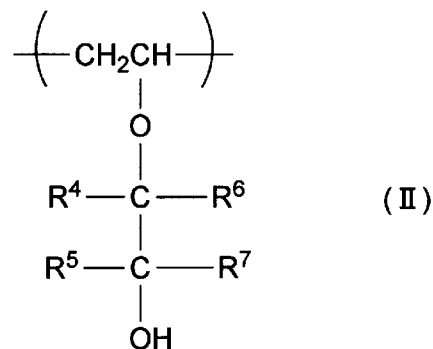
[請求項9] 上記エチレンービニルアルコール共重合体のケン化度が80モル%以上である請求項7又は請求項8に記載のインナーライナー。

[請求項10] 上記エチレンービニルアルコール共重合体が、下記構造単位(I)及び(II)からなる群より選ばれる少なくとも1種を有し、
これらの構造単位(I)又は(II)の全構造単位に対する含有量が0.5モル%以上30モル%以下である請求項7、請求項8又は請求項9に記載のインナーライナー。

[化1]



[化2]



(式(I)中、R¹、R²及びR³は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数3～10の脂環式炭化水素基、炭素数6～10の芳香族炭化水素基又は水酸基を表す。また、R

¹、 R^2 及び R^3 のうちの一対が結合していてもよい（但し、この一対が共に水素原子の場合は除く）。また、上記炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数3～10の脂環式炭化水素基又は炭素数6～10の芳香族炭化水素基は、水酸基、カルボキシ基又はハロゲン原子を有していてもよい。

式(11)中、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数3～10の脂環式炭化水素基、炭素数6～10の芳香族炭化水素基又は水酸基を表す。また、 R^4 と R^5 又は R^6 と R^7 とは結合していてもよい（但し、 R^4 と R^5 又は R^6 と R^7 が共に水素原子の場合は除く）。また、上記炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数3～10の脂環式炭化水素基又は炭素数6～10の芳香族炭化水素基は、水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基又はハロゲン原子を有していてもよい。）

[請求項11] 上記エラストマーが、ポリスチレン系エラストマー、ポリオレフィン系エラストマー、ポリジエン系エラストマー、ポリ塩化ビニル系エラストマー、塩素化ポリエチレン系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー及びフッ素樹脂系エラストマーからなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項1から請求項10のいずれか1項に記載のインナーライナー。

[請求項12] 上記A層及びB層が、活性エネルギー線の照射により架橋されてなる請求項1から11のいずれか1項に記載のインナーライナー。

[請求項13] 上記A層とB層との界面で結合反応が生じている請求項1から請求項12のいずれか1項に記載のインナーライナー。

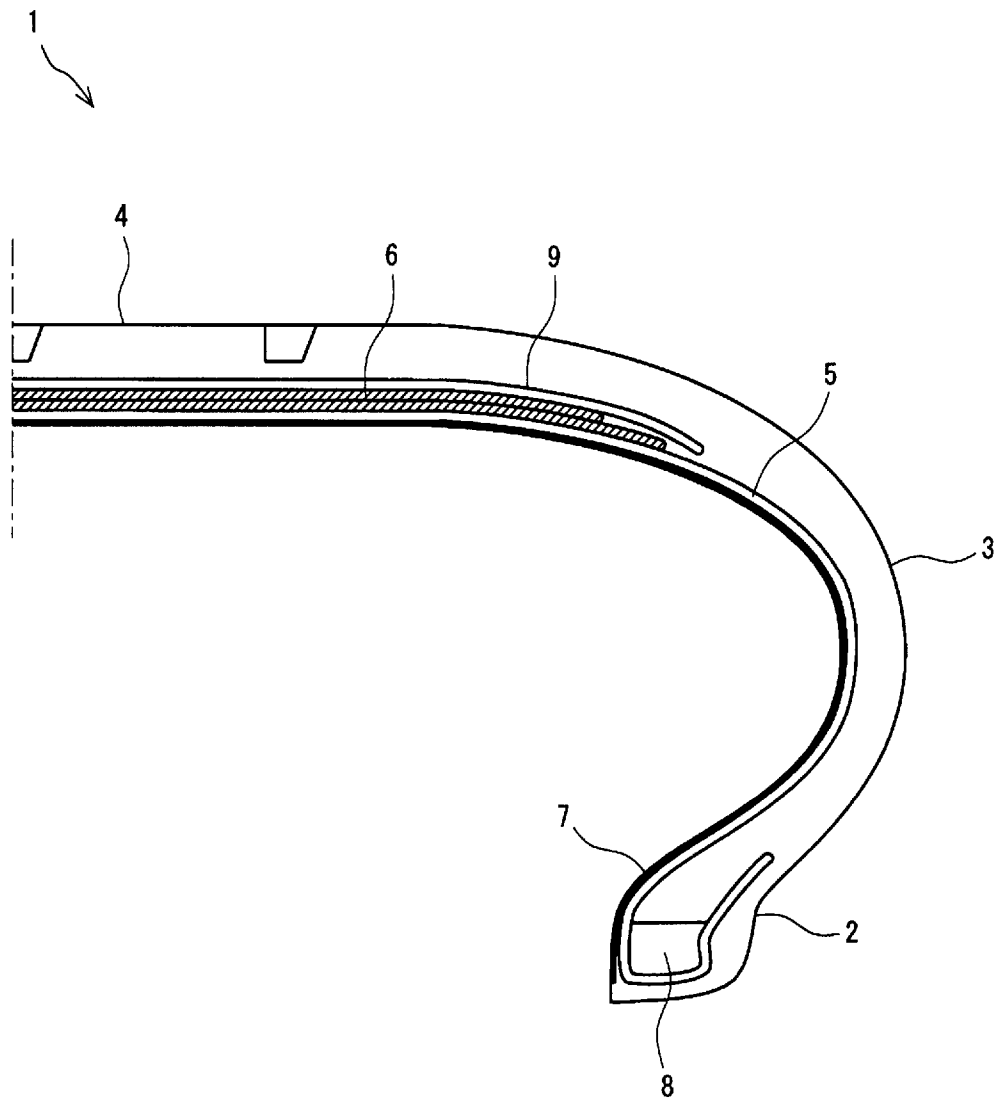
[請求項14] 請求項12に記載のインナーライナーを備える空気入りタイヤ。

[請求項15] 請求項1から請求項13のいずれか1項に記載のインナーライナーの製造方法であって、

ガスバリア性樹脂を含む樹脂組成物とエラストマーを含む樹脂組成

物とを用いた多層共押出法により成形する工程を有することを特徴とするインナーライナーの製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/063809

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B60C5/14(2006.01) i, C08F8/00(2006.01) i

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)

B60C5/14, C08F8/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-26931 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 29 January 2003 (29.01.2003), entire text (Family: none)	1-15
A	JP 2009-274680 A (Bridgestone Corp.), 26 November 2009 (26.11.2009), entire text; all drawings (Family: none)	1-15
A	JP 6-40207 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 15 February 1994 (15.02.1994), entire text; all drawings (Family: none)	1-15



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
08 August, 2012 (08.08.12)

Date of mailing of the international search report
21 August, 2012 (21.08.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B60C5/14(2006.01)i, C08F8/00(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. B60C5/14, C08F8/00

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

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012年

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）

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
A	JP 2003-26931 A（横浜ゴム株式会社）2003.01.29, 全文 （ファミリーなし）	1-15
A	JP 2009-274680 A（株式会社ブリヂストン）2009.11.26, 全文, 全図（ファミリーなし）	1-15
A	JP 6-40207 A（横浜ゴム株式会社）1994.02.15, 全文, 全図 （ファミリーなし）	1-15

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矛盾するものではなく、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

08.08.2012

国際調査報告の発送日

21.08.2012

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

村山 禎恒

3W

9330

電話番号 03-3581-1101 内線 3368