



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116096650 A

(43) 申请公布日 2023.05.09

(21) 申请号 202180050071.0

(22) 申请日 2021.08.02

(30) 优先权数据

2020-132090 2020.08.04 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.02.02

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/028676 2021.08.02

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/030465 JA 2022.02.10

(71) 申请人 株式会社可乐丽

地址 日本冈山县仓敷市酒津1621番地

(72) 发明人 石内聪史 铃木真 冈本稔

水谷优里子

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
72001

专利代理师 马倩 林毅斌

(51) Int.Cl.

B65D 65/02 (2006.01)

权利要求书2页 说明书24页

(54) 发明名称

多层结构体、使用其的包装材料、回收组合物和回收组合物的制造方法

(57) 摘要

多层结构体,其具有聚烯烃层(A)、粘接性树脂层(B)和树脂组合物层(C),在树脂组合物层(C)的至少一个面借助粘接性树脂层(B)而层叠有聚烯烃层(A),所述多层结构体不具有以熔点为210℃以上的树脂作为主成分的层和厚度为1 μm以上的金属层,构成聚烯烃层(A)的主成分的树脂是密度为0.850g/cm<sup>3</sup>以上且0.940g/cm<sup>3</sup>以下的聚烯烃系树脂,树脂组合物层(C)包含乙烯-乙醇共聚物(c1)和多价金属离子(c2),乙烯-乙醇共聚物(c1)的乙烯单元含量为20mol%以上且50mol%以下、皂化度为90mol%以上,树脂组合物层(C)中的多价金属离子(c2)的含量为10ppm以上且400ppm以下。

1. 多层结构体,其具有聚烯烃层(A)、粘接性树脂层(B)和树脂组合物层(C),  
在树脂组合物层(C)的至少一个面借助粘接性树脂层(B)而层叠有聚烯烃层(A),  
所述多层结构体不具有以熔点为210°C以上的树脂作为主成分的层和厚度为1 $\mu$ m以上的金属层,

构成聚烯烃层(A)的主成分的树脂是密度为0.850g/cm<sup>3</sup>以上且0.940g/cm<sup>3</sup>以下的聚烯烃系树脂,

树脂组合物层(C)包含乙烯-乙烯醇共聚物(c1)和多价金属离子(c2),

乙烯-乙烯醇共聚物(c1)的乙烯单元含量为20mol%以上且50mol%以下、皂化度为90mol%以上,

树脂组合物层(C)中的多价金属离子(c2)的含量为10ppm以上且400ppm以下,

多价金属离子(c2)为选自镁离子、钙离子、锌离子、钴离子和锰离子中的至少1种。

2. 根据权利要求1所述的多层结构体,其中,以高级脂肪酸金属盐的阳离子的形式含有多价金属离子(c2)。

3. 根据权利要求1或2所述的多层结构体,其具有膜形状,所述膜形状具有长度方向和宽度方向,

在宽度方向的截面之中,将宽度方向的一个端部的位置记作0%、将另一个端部的位置记作100%时,在45%~55%的范围内观察到的树脂组合物层(C)的厚度的最小值Cmin相对于该厚度的最大值Cmax之比(Cmin/Cmax)为0.70以上。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的多层结构体,其中,乙烯-乙烯醇共聚物(c1)的至少一部分具有位于聚合物末端的羧酸类单元(I)和内酯环单元(II)中的至少一者,

每1g乙烯-乙烯醇共聚物(c1)中的羧酸类单元(I)与内酯环单元(II)的总含量(i+ii)为14 $\mu$ mol/g以上且78 $\mu$ mol/g以下,

内酯环单元(II)的含量(ii)相对于羧酸类单元(I)与内酯环单元(II)的总含量(i+ii)的比率(ii/(i+ii))为40mol%以上。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的多层结构体,其中,树脂组合物层(C)还包含铝离子(c3),

树脂组合物层(C)中的铝离子(c3)的含量为5ppb以上且500ppb以下。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的多层结构体,其中,树脂组合物层(C)还包含磷酸离子(c4)和碱金属离子(c5),

树脂组合物层(C)中的磷酸离子(c4)的含量为5ppm以上且200ppm以下,碱金属离子(c5)的含量为10ppm以上且400ppm以下,

磷酸离子(c4)与碱金属离子(c5)的含量比(c4/c5)为0.01以上且2以下,多价金属离子(c2)与碱金属离子(c5)的含量比(c2/c5)为0.1以上且5以下。

7. 根据权利要求6所述的多层结构体,其中,多价金属离子(c2)与磷酸离子(C4)的含量比为1以上且15以下。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的多层结构体,其中,粘接性树脂层(B)与树脂组合物层(C)的界面处的、利用原子力显微镜进行测定和分析而得到的弹性模量为0.4GPa以上且0.8GPa以下的区域的厚度为50nm以下。

9. 根据权利要求1~8中任一项所述的多层结构体,其中,构成聚烯烃层(A)的聚烯烃系

树脂为直链状低密度聚乙烯。

10. 根据权利要求9所述的多层结构体,其中,直链状低密度聚乙烯是使用茂金属催化剂进行聚合而得到的聚乙烯。

11. 根据权利要求1~10中任一项所述的多层结构体,其中,聚烯烃层(A)的厚度相对于全部层的总厚度之比为0.75以上。

12. 包装材料,其包含权利要求1~11中任一项所述的多层结构体。

13. 回收组合物,其包含权利要求1~11中任一项所述的多层结构体的回收物。

14. 回收组合物的制造方法,其包括将权利要求1~11中任一项所述的多层结构体的回收物进行熔融混炼的工序。

## 多层结构体、使用其的包装材料、回收组合物和回收组合物的 制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及机械强度和再利用性优异且将多层结构体制膜时的外观优异的多层结构体、使用其的包装材料、回收组合物和回收组合物的制造方法。

### 背景技术

[0002] 一直以来,作为透明且氧气阻隔性高的包装材料,使用包含乙烯-乙烯醇共聚物(以下有时称为EVOH)等的气体阻隔性树脂膜。另外,在高气体阻隔性的基础上活用热成形性的优点,在层叠包装材料等用途中也使用EVOH。作为层叠包装材料,出于例如提高层叠膜的强度的目的,在EVOH的两侧共挤出聚酰胺系树脂(尼龙)而得到的层叠膜是已知的(专利文献1)。

[0003] 专利文献2中记载了包含硬质层和树脂组合物的多层结构体,所述硬质层的穿刺强度为40N/mm以上且150N/mm以下,所述树脂组合物层具有熔点为170℃以上的EVOH和熔点小于170℃的改性EVOH。专利文献2中记载了:该多层结构体的机械强度和热成形性优异,且将该回收物进行熔融成形时,可抑制因树脂的劣化(凝胶化)而产生颗粒物等,再利用性也优异。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2001-79996号公报

[0007] 专利文献2:国际公开第2020/071513号

### 发明内容

[0008] 发明所要解决的问题

[0009] 专利文献1中记载的层叠膜在将其回收并再利用时,因聚酰胺系树脂与EVOH发生化学反应而进行交联,产生颗粒物,因此再利用性低。另外,专利文献2中记载的多层结构体在将其制膜时在粘接性树脂层与EVOH层之间承载强剪切应力,EVOH层产生厚度不均,层界面紊乱,因此,膜外观不好。

[0010] 本发明是为了解决上述课题而进行的,其目的在于,提供机械强度、再利用性、外观和稳定成形性优异的多层结构体、以及使用该多层结构体得到的包装材料、回收组合物和回收组合物的制造方法。

[0011] 用于解决问题的方法

[0012] 上述课题通过提供如下技术方案而得以解决。

[0013] (1)多层结构体,其具有聚烯烃层(A)、粘接性树脂层(B)和树脂组合物层(C),

[0014] 在树脂组合物层(C)的至少一个面借助粘接性树脂层(B)而层叠有聚烯烃层(A),

[0015] 所述多层结构体不具有以熔点为210℃以上的树脂作为主成分的层和厚度为1μm以上的金属层,

- [0016] 构成聚烯烃层(A)的树脂是密度为 $0.850\text{g}/\text{cm}^3$ 以上且 $0.940\text{g}/\text{cm}^3$ 以下的烯烃系聚合物,
- [0017] 树脂组合物层(C)包含乙烯-乙烯醇共聚物(c1)和多价金属离子(c2),
- [0018] 乙烯-乙烯醇共聚物(c1)的乙烯单元含量为 $20\text{mol}\%$ 以上且 $50\text{mol}\%$ 以下、皂化度为 $90\text{mol}\%$ 以上,
- [0019] 树脂组合物层(C)中的多价金属离子(c2)的含量为 $10\text{ppm}$ 以上且 $400\text{ppm}$ 以下,
- [0020] 多价金属离子(c2)为选自镁离子、钙离子、锌离子、钴离子和锰离子中的至少1种;
- [0021] (2)根据(1)所述的多层结构体,其中,以高级脂肪酸金属盐的阳离子的形式含有多价金属离子(c2);
- [0022] (3)根据(1)或(2)所述的多层结构体,其具有膜形状,所述膜形状具有长度方向和宽度方向,
- [0023] 在宽度方向的截面之中,将宽度方向的一个端部的位置记作 $0\%$ 、将另一个端部的位置记作 $100\%$ 时,在 $45\% \sim 55\%$ 的范围内观察到的树脂组合物层(C)的厚度的最小值 $C_{\text{min}}$ 相对于该厚度的最大值 $C_{\text{max}}$ 之比( $C_{\text{min}}/C_{\text{max}}$ )为 $0.70$ 以上;
- [0024] (4)根据(1)~(3)中任一项所述的多层结构体,其中,乙烯-乙烯醇共聚物(c1)的至少一部分具有位于聚合物末端的羧酸类单元(I)和内酯环单元(II)中的至少一者,
- [0025] 每 $1\text{g}$ 乙烯-乙烯醇共聚物(c1)中的羧酸类单元(I)与内酯环单元(II)的总含量(i+ii)为 $14\mu\text{mol}/\text{g}$ 以上且 $78\mu\text{mol}/\text{g}$ 以下,
- [0026] 内酯环单元(II)的含量(ii)相对于羧酸类单元(I)与内酯环单元(II)的总含量(i+ii)的比率(ii/(i+ii))为 $40\text{mol}\%$ 以上;
- [0027] (5)根据(1)~(4)中任一项所述的多层结构体,其中,树脂组合物层(C)还包含铝离子(c3),
- [0028] 树脂组合物层(C)中的铝离子(c3)的含量为 $5\text{ppb}$ 以上且 $500\text{ppb}$ 以下;
- [0029] (6)根据(1)~(5)中任一项所述的多层结构体,其中,树脂组合物层(C)还包含磷酸离子(c4)和碱金属离子(c5),
- [0030] 树脂组合物层(C)中的磷酸离子(c4)的含量为 $5\text{ppm}$ 以上且 $200\text{ppm}$ 以下,碱金属离子(c5)的含量为 $10\text{ppm}$ 以上且 $400\text{ppm}$ 以下,
- [0031] 磷酸离子(c4)与碱金属离子(c5)的含量比( $c4/c5$ )为 $0.01$ 以上且 $2$ 以下,多价金属离子(c2)与碱金属离子(c5)的含量比( $c2/c5$ )为 $0.1$ 以上且 $5$ 以下;
- [0032] (7)根据(6)所述的多层结构体,其中,多价金属离子(c2)与磷酸离子(C4)的含量比为 $1$ 以上且 $15$ 以下;
- [0033] (8)根据(1)~(7)中任一项所述的多层结构体,其中,粘接性树脂层(B)与树脂组合物层(C)的界面处的、利用原子力显微镜进行测定和分析而得到的弹性模量为 $0.4\text{GPa}$ 以上且 $0.8\text{GPa}$ 以下的区域的厚度为 $50\text{nm}$ 以下;
- [0034] (9)根据(1)~(8)中任一项所述的多层结构体,其中,构成聚烯烃层(A)的烯烃系聚合物为直链状低密度聚乙烯;
- [0035] (10)根据(9)所述的多层结构体,其中,直链状低密度聚乙烯为使用茂金属催化剂进行聚合而得到的聚乙烯;
- [0036] (11)根据(1)~(10)中任一项所述的多层结构体,其中,聚烯烃层(A)的厚度相对

于全部层的总厚度之比为0.75以上；

[0037] (12) 包装材料,其包含(1)~(11)中任一项所述的多层结构体；

[0038] (13) 回收组合物,其包含(1)~(11)中任一项所述的多层结构体的回收物；

[0039] (14) 回收组合物的制造方法,其包括将(1)~(11)中任一项所述的多层结构体的回收物进行熔融混炼的工序。

[0040] 发明效果

[0041] 根据本发明,可提供机械强度、再利用性、外观和稳定成形性优异的多层结构体；以及使用该多层结构体得到的包装材料、回收组合物和回收组合物的制造方法。

### 具体实施方式

[0042] 本发明的多层结构体是具有聚烯烃层(A)、粘接性树脂层(B)和树脂组合物层(C)的多层结构体,

[0043] 在树脂组合物层(C)中的至少一个面借助粘接性树脂层(B)而层叠有聚烯烃层(A),

[0044] 所述多层结构体不具有以熔点为210℃以上的树脂作为主成分的层和厚度为1μm以上的金属层,

[0045] 构成聚烯烃层(A)的树脂是密度为0.850g/cm<sup>3</sup>以上且0.940g/cm<sup>3</sup>以下的烯烃系聚合物,

[0046] 树脂组合物层(C)包含乙烯-乙烯醇共聚物(c1)和多价金属离子(c2),

[0047] 乙烯-乙烯醇共聚物(c1)的乙烯单元含量为20mol%以上且50mol%以下、皂化度为90mol%以上,

[0048] 树脂组合物层(C)中的多价金属离子(c2)的含量为10ppm以上且400ppm以下,

[0049] 多价金属离子(c2)为选自镁离子、钙离子、锌离子、钴离子和锰离子中的至少1种。

[0050] 需要说明的是,在本说明书中,用ppm或ppb表示的各成分的含量为质量基准的含量。各成分的含量比也同样是基于质量基准含量的含量比。另外,各层等的厚度(不包括厚度的最大值Cmax和最小值Cmin)设为在任意的5处测得的值的平均值。

[0051] (聚烯烃层(A))

[0052] 构成聚烯烃层(A)的主成分的树脂是密度为0.850g/cm<sup>3</sup>以上且0.940g/cm<sup>3</sup>的聚烯烃系树脂。若密度为上述范围,则所得多层结构体具有充分的拉伸性,穿刺强度优异。该密度的上限优选为0.930g/cm<sup>3</sup>,更优选为0.920g/cm<sup>3</sup>,特别优选为0.910g/cm<sup>3</sup>。该密度的下限优选为0.870g/cm<sup>3</sup>,更优选为0.880g/cm<sup>3</sup>。

[0053] 需要说明的是,在本说明书中,“主成分”是指以质量基准计含量最多的成分。

[0054] 作为在聚烯烃层(A)中作为主成分使用的树脂(聚烯烃系树脂),可列举出例如直链状低密度聚乙烯(LLDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、超低密度聚乙烯(VLDPE)、中密度聚乙烯(MDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)、烯烃-不饱和羧酸共聚物离聚物、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丙烯酸酯共聚物、聚丙烯、丙烯-α-烯烃(碳原子数4~20的α-烯烃)共聚物、聚丁烯、聚戊烯等烯烃的均聚物或共聚物;将这些烯烃的均聚物或共聚物用不饱和羧酸或其酯进行接枝改性而得到的物质和它们的共混物等。其中,从能够提高聚烯烃层(A)的穿刺强度的观点出发,优选为直链状低密度聚乙烯(LLDPE)和低密度聚乙烯

(LDPE),特别优选为直链状低密度聚乙烯(LLDPE)。

[0055] 上述直链状低密度聚乙烯特别优选为使用茂金属催化剂进行聚合而得到的聚乙烯(乙烯聚合物或共聚物)。使用茂金属催化剂进行聚合而得到的聚乙烯(乙烯聚合物或共聚物)是指乙烯的均聚物或者乙烯与碳原子数3以上的 $\alpha$ -烯烃的共聚物,优选通过在催化剂的存在下将乙烯进行聚合或者将乙烯与前述 $\alpha$ -烯烃进行共聚来制造,所述催化剂由包含至少1个以上具有环戊二烯基骨架的配体的元素周期表第4族的过渡金属、优选为锆的化合物、有机铝氧化合物和根据需要而添加的各种成分形成。

[0056] 作为乙烯共聚物中的碳原子数3以上的 $\alpha$ -烯烃,可列举出丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、4-甲基-1-戊烯等。作为上述乙烯共聚物,特别优选为碳原子数3~12的 $\alpha$ -烯烃的共聚物。

[0057] 使用茂金属催化剂进行聚合而得到的聚乙烯(乙烯聚合物或共聚物)的工业制品已有销售,可列举出例如“カーネル”(日本ポリケム公司制)、“エボリユール”(プライムポリマー公司制)、“エグザクト”(エクソン化学公司制)、“アフィニティー”、“エンゲージ”(ダウ化学公司制)等。

[0058] 聚烯烃层(A)中的主成分的树脂含量优选为50质量%以上,更优选为80质量%以上,进一步优选为90质量%以上。聚烯烃层(A)中的主成分的树脂含量可以为100质量%以下。聚烯烃层(A)中可以含有除聚烯烃系树脂之外的树脂、热稳定剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、着色剂、填料等其它任选成分。

[0059] 作为聚烯烃层(A)的单层厚度,优选为10 $\mu\text{m}$ 以上且1mm以下,更优选为30 $\mu\text{m}$ 以上且500 $\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为50 $\mu\text{m}$ 以上且200 $\mu\text{m}$ 以下。

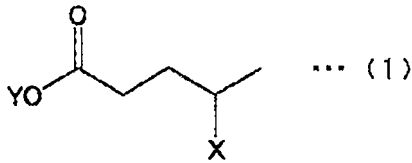
[0060] (树脂组合物层(C))

[0061] 树脂组合物层(C)通常是以EVOH(c1)作为主成分。树脂组合物层(C)中包含的EVOH(c1)的乙烯单元含量为20mol%以上且50mol%以下。若乙烯单元含量小于20mol%,则有时熔融成形时的热稳定性降低、再利用性恶化。乙烯单元含量更优选为22mol%以上,进一步优选为25mol%以上。若乙烯单元含量超过50mol%,则气体阻隔性有时不充分。乙烯单元含量更优选为45mol%以下,进一步优选为40mol%以下。EVOH(c1)的乙烯单元含量可利用实施例中记载的方法来求出。

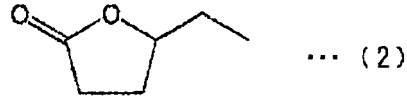
[0062] EVOH(c1)的皂化度为90mol%以上。若皂化度小于90mol%,则EVOH的结晶度变低,气体阻隔性降低,且熔融成形时的热稳定性大幅降低。皂化度适合为95mol%以上,更适合为98mol%以上,进一步适合为99mol%以上。皂化度的上限可以为100mol%。EVOH(c1)的皂化度可利用实施例中记载的方法来求出。

[0063] EVOH(c1)的至少一部分优选具有位于聚合物末端(主链末端)的羧酸类单元(I)和内酯环单元(II)中的至少一者。羧酸类单元(I)是位于聚合物末端的结构单元,是指具有羧基的结构单元。也将羧酸类单元(I)称为末端羧酸类单元。羧酸类单元(I)所具有的一部分或全部羧基可以以盐或阴离子( $-\text{COO}^-$ )的状态存在。内酯环单元(II)是位于聚合物末端的结构单元,是指具有内酯环的结构单元。也将内酯环单元(II)称为末端内酯环单元。内酯环的环元数没有特别限定,例如,可以为4~6元环,优选为5元环。羧酸类单元(I)可以为例如下述式(1)所示的结构单元。内酯环单元(II)可以为例如下述式(2)所示的结构单元。

[0064] [化1]



[0065]



[0066] 式(1)中,X为氢原子、经羟基或酯化的羟基。Y为氢原子或金属原子。

[0067] 作为上述X所示的经酯化的羟基,可列举出 $-\text{OCO}-\text{CH}_3$ 、 $-\text{OCO}-\text{C}_2\text{H}_5$ 等酰基氧基。

[0068] 作为上述Y所示的金属原子,可列举出钠等碱金属;镁、钙等碱土金属;铝等作为典型元素的金属、过渡金属等。其中,优选为典型元素,优选为碱金属、碱土金属和铝。在Y为铝的情况下,该铝包含在铝离子(c3)中,在Y为碱金属的情况下,该碱金属包含在碱金属离子(c5)中。在Y为2价以上的金属原子的情况下,2个以上的羧酸阴离子( $-\text{COO}^-$ )可以相对于1个Y进行键合或配位。

[0069] 每1g EVOH(c1)中的羧酸类单元(I)与内酯环单元(II)的总含量(i+ii)、即1g EVOH(A)中存在的羧酸类单元(I)与内酯环单元(II)的总量(物质的量:摩尔数)的下限优选为 $14\mu\text{mol/g}$ ,更优选为 $18\mu\text{mol/g}$ ,进一步优选为 $22\mu\text{mol/g}$ 。另外,相对于EVOH(A)的乙烯单元、乙烯醇单元和乙烯基酯单元的总含量而言的羧酸类单元(I)与内酯环单元(II)的总含量的下限优选为 $0.10\text{mol}\%$ ,更优选为 $0.12\text{mol}\%$ ,进一步优选为 $0.14\text{mol}\%$ 。若羧酸类单元(I)与内酯环单元(II)的总含量为上述下限以上,则多层结构体的外观提高。

[0070] 另一方面,每1g EVOH(c1)中的羧酸类单元(I)与内酯环单元(II)的总含量(i+ii)的上限优选为 $78\mu\text{mol/g}$ ,更优选为 $70\mu\text{mol/g}$ ,进一步优选为 $60\mu\text{mol/g}$ ,更进一步优选为 $50\mu\text{mol/g}$ ,特别优选为 $40\mu\text{mol/g}$ 。另外,相对于EVOH(A)的乙烯单元、乙烯醇单元和乙烯基酯单元的总含量而言的羧酸类单元(I)与内酯环单元(II)的总含量的上限优选为 $0.4\text{mol}\%$ ,更优选为 $0.3\text{mol}\%$ ,进一步优选为 $0.25\text{mol}\%$ ,特别优选为 $0.21\text{mol}\%$ 以下。在羧酸类单元(I)和内酯环单元(II)过多的情况下,热稳定性降低。具体而言,羧酸类单元(I)和内酯环单元(II)在高温下与EVOH(c1)的羟基发生反应而能够形成具有支链的高聚合度的聚合物。因此,若羧酸类单元(I)和内酯环单元(II)的含量多,则存在使EVOH(c1)的熔融成形性降低的倾向。因此,若羧酸类单元(I)与内酯环单元(II)的总含量为上述上限以下,则能够抑制熔融成形时的颗粒物的产生,所得多层结构体的外观提高。

[0071] 作为EVOH(c1)中的内酯环单元(II)的含量(ii)相对于羧酸类单元(I)与内酯环单元(II)的总含量(i+ii)的比率(ii/(i+ii):内酯环单元比率)的下限,优选为 $40\text{mol}\%$ ,更优选为 $50\text{mol}\%$ 。通过将内酯环单元比率(ii/(i+ii))设为上述下限以上,从而在熔融成形时,粘接性树脂层(B)与树脂组合物层(C)之间的剪切应力减弱,多层结构体的外观提高。另一方面,作为该内酯环单元比率(ii/(i+ii))的上限,例如,可以为 $90\text{mol}\%$ ,也可以为 $80\text{mol}\%$ 或 $70\text{mol}\%$ 。

[0072] 每1g EVOH(c1)中的羧酸类单元(I)与内酯环单元(II)的总含量(i+ii)根据例如聚合引发剂的种类等聚合条件、干燥气氛等干燥条件等来调整。在不具有支链结构的EVOH(c1)中,若聚合度高则存在羧酸类单元(I)与内酯环单元(II)的总含量(i+ii)相对变小的

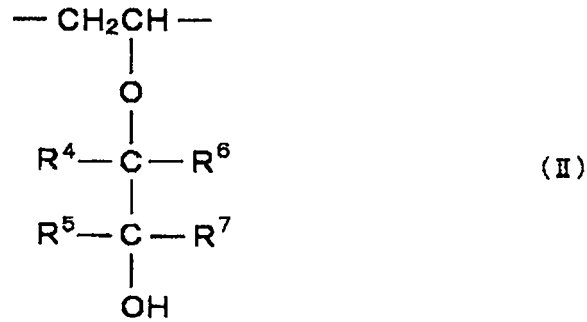
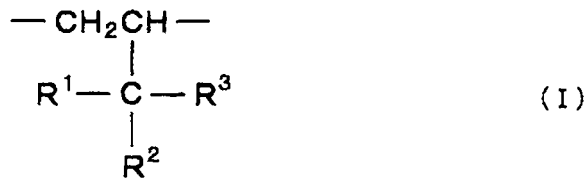
倾向,但不符合该倾向的情况也多。例如,如W02004/092234号公报中记载的那样,通过使还原剂接触乙烯-乙烯基酯共聚物或EVOH,从而能够减少羧酸类单元(I)与内酯环单元(II)的总含量(i+ii)。反之,通过使氧化剂接触乙烯-乙烯基酯共聚物或EVOH、在容易氧化的气氛下使其干燥等,从而也能够增加羧酸类单元(I)与内酯环单元(II)的总含量(i+ii)。另外,内酯环单元(II)的含量(ii)相对于羧酸类单元(I)与内酯环单元(II)的总含量(i+ii)的比率(ii/(i+ii):内酯环单元比率)可根据皂化条件等来调整。例如,若在促进皂化的条件下进行皂化,则存在内酯环单元比率(ii/(i+ii))变多的倾向。

[0073] EVOH(c1)中的位于聚合物末端的羧酸类单元(I)与内酯环单元(II)的总含量(i+ii)以及内酯环单元比率(ii/(i+ii))通过<sup>1</sup>H-NMR测定来求出。需要说明的是,本发明人等发现:上述测定结果因测定时使用的溶剂种类而异。因此,上述测定使用水/甲醇的混合溶剂(质量比为4/6,其中,在试样不溶解的情况下适当变更质量比)来进行。具体而言,羧酸类单元(I)与内酯环单元(II)的总含量(i+ii)以及内酯环单元比率(ii/(i+ii))设为利用后述实施例中记载的方法而测得的值。

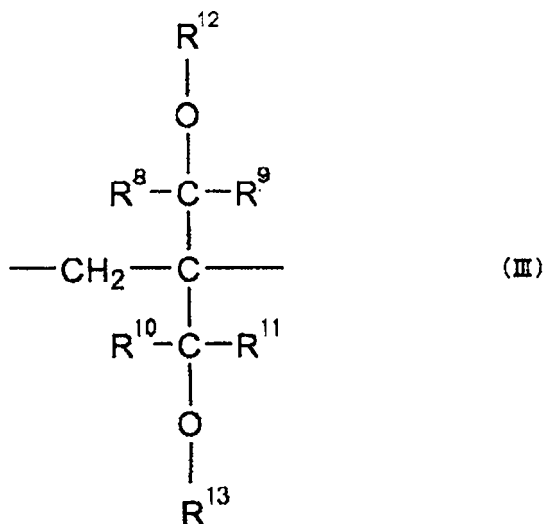
[0074] EVOH(c1)可以在不阻碍本发明效果的范围内具有源自除乙烯和乙烯基酯及其皂化物之外的其它单体的结构单元。在EVOH(c1)具有源自其它单体的单元的情况下,其含量相对于EVOH(c1)中的全部结构单元优选为10mol%以下,更优选为5mol%以下,进一步优选为3mol%以下。另外,源自其它单体的结构单元的含量可以为0.05mol%以上。作为其它单体,可列举出例如乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三(β-甲氧基-乙氧基)硅烷、γ-甲基丙烯酰氧基丙基甲氧基硅烷等乙烯基硅烷化合物等。

[0075] EVOH(c1)可以在不阻碍本发明目的的范围具有下述式(I)所示的结构单元(I)、下述式(II)所示的结构单元(II)和下述通式(III)所示的结构单元(III)中的至少任一种。通过使EVOH(c1)具有这种结构单元,从而能够提高所得多层结构体的热成形性。

[0076] [化2]



[0077]



[0078] 式(I)中,  $R^1$ 、 $R^2$ 和 $R^3$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~10的脂肪族烃基、碳原子数3~10的脂环式烃基、碳原子数6~10的芳香族烃基或羟基。另外,  $R^1$ 、 $R^2$ 和 $R^3$ 之中的一对可以进行键合。另外, 前述碳原子数1~10的脂肪族烃基、碳原子数3~10的脂环式烃基和碳原子数6~10的芳香族烃基所具有的一部分或全部氢原子任选被羟基、羧基或卤素原子取代。

[0079] 式(II)中,  $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 和 $R^7$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~10的脂肪族烃基、碳原子数3~10的脂环式烃基、碳原子数6~10的芳香族烃基或羟基。另外,  $R^4$ 与 $R^5$ 或者 $R^6$ 与 $R^7$ 任选进行键合。另外, 前述碳原子数1~10的脂肪族烃基、碳原子数3~10的脂环式烃基和碳原子数6~10的芳香族烃基所具有的一部分或全部氢原子任选被羟基、烷氧基、羧基或卤素原子取代。

[0080] 式(III)中,  $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 和 $R^{11}$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~10的脂肪族烃基、碳原子数3~10的脂环式烃基、碳原子数6~10的芳香族烃基或羟基。另外, 上述碳原子数1~10的脂肪族烃基、碳原子数3~10的脂环式烃基和碳原子数6~10的芳香族烃基所具有的一部分或全部氢原子任选被羟基、烷氧基、羧基或卤素原子取代。 $R^{12}$ 和 $R^{13}$ 各自独立地表示氢原子、甲酰基或碳原子数2~10的烷酰基。

[0081] 在EVOH(c1)包含上述式(I)~(III)所示结构单元的情况下,其含量的下限优选为0.1mol%,更优选为0.5mol%,进一步优选为1mol%。另外,该含量的上限优选为30mol%,更优选为15mol%,进一步优选为10mol%。若上述式所示的结构单元的含量为上述范围,则树脂组合物的柔软性和加工特性提高,所得多层结构体的热成形性提高。

[0082] 在上述式所示的结构单元中,作为碳原子数1~10的脂肪族烃基,可列举出烷基、烯基等,作为碳原子数3~10的脂环式烃基,可列举出环烷基、环烯基等,作为碳原子数6~10的芳香族烃基,可列举出苯基等。

[0083] 在结构单元(I)中, $R^1$ 、 $R^2$ 和 $R^3$ 各自独立地优选为氢原子、甲基、乙基、羟基、羟基甲基和羟基乙基,其中,从进一步提高所得多层结构体中的热成形性的观点出发,各自独立地优选为氢原子、甲基、羟基和羟基甲基。

[0084] 在结构单元(II)中,优选 $R^4$ 和 $R^5$ 均为氢原子。尤其是,更优选 $R^4$ 和 $R^5$ 均为氢原子,且前述 $R^6$ 和 $R^7$ 中的一者为碳原子数1~10的脂肪族烃基,另一者为氢原子。该脂肪族烃基优选为烷基和烯基。从特别重视所得多层结构体中的气体阻隔性的观点出发,特别优选 $R^6$ 和 $R^7$ 中的一者为甲基或乙基,另一者为氢原子。另外,还特别优选前述 $R^6$ 和 $R^7$ 中的一者为 $(CH_2)_hOH$ 所示的取代基(其中,h为1~8的整数),另一者为氢原子。在该 $(CH_2)_hOH$ 所示的取代基中,h优选为1~4的整数,更优选为1或2,特别优选为1。

[0085] 在结构单元(III)中, $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 和 $R^{11}$ 适合为氢原子或碳原子数1~5的脂肪族烃基,该脂肪族烃基适合为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基或正戊基。

[0086] EVOH(c1)可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0087] 树脂组合物层(C)中的EVOH(c1)的含量优选为50质量%以上,更优选为80质量%以上,进一步优选为90质量%以上,特别优选为95质量%以上。树脂组合物层(C)中的EVOH(c1)的含量可以为100质量%以下。

[0088] 树脂组合物层(C)中包含的多价金属离子(c2)的含量为10ppm以上且400ppm以下。若多价金属离子(c2)的含量小于10ppm,则在多层结构体的成形时作用于粘接性树脂层(B)与树脂组合物层(C)之间的应力增加,多层结构体的外观恶化。多价金属离子(c2)的含量更优选为20ppm以上,进一步优选为50ppm以上,特别优选为80ppm以上。另一方面,若多价金属离子(c2)的含量超过400ppm,则有时长时间熔融混炼时的粘度会剧烈降低,稳定成形性恶化。多价金属离子(c2)的含量更优选为300ppm以下,进一步优选为250ppm以下。

[0089] 作为多价金属离子(c2),为选自镁离子、钙离子、锌离子、钴离子和锰离子中的至少1种。通过使EVOH(c1)中含有选自这些组中的至少1种,从而熔融成形时的粘度稳定性优异。从所得多层结构体不易发生着色的观点出发,作为多价金属离子(c2),更优选为镁离子、钙离子和锌离子,从生产率、稳定成形性、所得多层结构体的外观等观点出发,更优选为钙离子和锌离子。

[0090] 树脂组合物层(C)中含有的多价金属离子(c2)可以以自阴离子发生解离的状态存在,也可以以与阴离子键合得到的盐的状态存在。另外,还可以以与EVOH(c1)、其它任选成分所具有的基团等(例如羧基、羟基等)进行配位的状态存在。

[0091] 多价金属离子(c2)通常源自盐,从外观等作用效果优异的观点出发,优选源自碳原子数12以上的高级脂肪酸金属盐。换言之,多价金属离子(c2)优选以高级脂肪酸金属盐的阳离子的形式含有。即,在EVOH(c1)中含有时,作为构成多价金属离子(c2)的成分,优选

添加或含有碳原子数12以上的高级脂肪酸金属盐。所添加的碳原子数12以上的高级脂肪酸金属盐可以以多价金属离子(c2)与脂肪酸阴离子键合而得的盐的状态而存在于树脂组合物中,也可以以多价金属离子(c2)与脂肪酸阴离子发生解离的状态而存在于树脂组合物中。

[0092] 作为碳原子数12以上的高级脂肪酸金属盐,可列举出月桂基酸、月桂酸、十三烷基酸、肉豆蔻酸、十五烷基酸、棕榈酸、十七烷基酸、硬脂酸、碱式硬脂酸、羟基硬脂酸、碱式羟基硬脂酸、十九烷酸、油酸、山萘酸、褐煤酸、亚油酸等脂肪酸的金属盐。从在EVOH(c1)中的分散性等观点出发,适当使用这些之中的任1种或2种以上。

[0093] 另外,也可以使用碳原子数11以下的脂肪酸金属盐(乙酸盐、丙酸盐等)、除脂肪酸金属盐之外的金属盐(硝酸盐、硫酸盐等)等。

[0094] 树脂组合物层(C)优选还包含5ppb以上且500ppb以下的铝离子(c3)。通过包含铝离子(c3),从而熔融成形时的热稳定性提高,再利用性提高。铝离子(c3)的含量更优选为10ppb以上且250ppb以下。

[0095] 树脂组合物层(C)中含有的铝离子(c3)可以以自阴离子发生解离的状态存在,也可以以与阴离子键合而得的盐的状态存在。另外,还可以以与EVOH(c1)、其它任选成分所具有的基团等(例如羧基、羟基等)配位的状态存在。

[0096] 铝离子(c3)通常源自盐,从其作用效果优异的观点出发,优选源自碳原子数12以上的高级脂肪酸金属盐。换言之,铝离子(c3)优选以高级脂肪酸金属盐的阳离子的形式来含有。即,在EVOH(c1)中含有时,作为构成铝离子(c3)的成分,优选添加或含有碳原子数12以上的高级脂肪酸铝盐。所添加的碳原子数12以上的高级脂肪酸铝盐可以以铝离子(c3)与脂肪酸阴离子键合得到的盐的状态而存在于树脂组合物中,也可以以铝离子(c3)与脂肪酸阴离子发生解离的状态而存在于树脂组合物中。

[0097] 作为碳原子数12以下的脂肪酸铝盐,可列举出月桂基酸铝、月桂酸铝、十三烷基酸铝、肉豆蔻酸铝、十五烷基酸铝、棕榈酸铝、十七烷基酸铝、硬脂酸铝、碱式硬脂酸铝、羟基硬脂酸铝、碱式羟基硬脂酸铝、十九烷酸铝、油酸铝、山萘酸铝、褐煤酸铝、亚油酸铝等脂肪酸的铝盐。从在EVOH(c1)中的分散性等观点出发,适当使用这些之中的任1种或2种以上。

[0098] 另外,也可以使用碳原子数11以下的脂肪酸铝盐(乙酸盐、丙酸盐等)、除脂肪酸铝盐之外的铝盐(硝酸盐、硫酸盐等)等。

[0099] 树脂组合物层(C)优选还含有磷酸离子(c4),且树脂组合物层(C)中的磷酸离子(c4)的含量为5ppm以上且200ppm以下。由此,熔融成形时的耐着色性提高。通过使磷酸离子(c4)的含量为5ppm以上,从而熔融成形时的耐着色性提高。另一方面,通过使磷酸离子(c4)的含量为200ppm以下,从而粘度稳定性提高,所得多层结构体的外观提高。作为磷酸离子(c4)的含量,更优选为10ppm以上且100ppm以下。

[0100] 作为构成磷酸离子(c4)的成分,可例示出磷酸、亚磷酸等各种酸、其盐等。作为磷酸盐,可以以磷酸二氢盐、磷酸一氢盐、磷酸盐中的任意形态来包含,其阳离子种也没有特别限定。

[0101] 树脂组合物层(C)优选还含有碱金属离子(c5),且树脂组合物层(C)中的碱金属离子(c5)的含量为10ppm以上且400ppm以下。由此,能够抑制树脂的交联,得到再利用性更优异的多层结构体。作为碱金属离子(c5)的含量,更优选为20ppm以上且200ppm以下。碱金属

离子(c5)可列举出钠离子、钾离子等,优选为钠离子。碱金属离子(c5)可以以金属盐的形式来含有。作为碱金属的盐,可列举出例如乙酸、丙酸、丁酸、月桂基酸、硬脂酸、油酸、山嵛酸等有机酸;硫酸、亚硫酸、碳酸、硼酸、磷酸等无机酸的金属盐。

[0102] 树脂组合物层(C)中包含的磷酸离子(c4)与碱金属离子(c5)的含量比(c4/c5)优选为0.01以上且2以下。若该含量比(c4/c5)为上述范围,则通过存在相对于磷酸离子(c4)为规定比率范围的碱金属离子(c5),从而能够有效地抑制比现有已知的颗粒物更微细的不溶性盐、即通过多价金属离子(c2)与磷酸离子(c4)反应而形成的化合物的产生。其结果,在对本发明的多层结构体进行回收再利用时,所得回收组合物能够确保高透明性。若含量比(c4/c5)为0.01以上,则熔融成形时的耐着色性提高。含量比(c4/c5)的下限更优选为0.05、进一步优选为0.1。另外,若含量比(c4/c5)为2以下,则在熔融成形时不易生成源自通过多价金属离子(c2)与磷酸离子(c4)反应而形成的化合物的微细的不溶性盐,多层结构体的穿刺强度、外观、稳定成形性等提高。含量比(c4/c5)的上限更优选为1.2,进一步优选为1.0。

[0103] 树脂组合物层(C)中包含的多价金属离子(c2)与碱金属离子(c5)的含量比(c2/c5)优选为0.1以上且5以下。若该含量比(c2/c5)为上述范围,则通过存在相对于多价金属离子(c2)为规定量的碱金属离子(c5),从而能够有效地抑制比现有已知的颗粒物更微细的不溶性盐、即通过多价金属离子(c2)与磷酸离子(c4)反应而形成的化合物的产生。其结果,在对本发明的多层结构体进行回收再利用时,所得回收组合物能够确保高透明性。若含量比(c2/c5)为0.1以上,则熔融成形时的耐着色性提高。含量比(c2/c5)的下限更优选为0.2、进一步优选为0.5。另外,若含量比(c2/c5)为5以下,则在熔融成形时不易生成源自通过多价金属离子(c2)与磷酸离子(c4)反应而形成的化合物的微细的不溶性盐,多层结构体的穿刺强度等提高。含量比(c2/c5)的上限更优选为3,进一步优选为1。

[0104] 树脂组合物层(C)中包含的多价金属离子(c2)与磷酸离子(c4)的含量比(c2/c4)优选为1以上且15以下。若含量比(c2/c4)为1以上,则粘度稳定性和多层结构体的外观提高。含量比(c2/c4)的下限优选为2。若含量比(c2/c4)为15以下,则熔融成形时的耐着色性提高。

[0105] 在树脂组合物层(C)中,优选上述含量比(c4/c5)、含量比(c2/c5)和含量比(c2/c4)全部满足上述适合范围。在这种情况下,本发明的多层结构体具有特别优异的外观、机械强度等。

[0106] 作为使树脂组合物层(C)中含有磷酸离子(c4)和碱金属离子(c5)的方法,可列举出例如使其预先含有在EVOH(c1)中的方法。

[0107] 作为预先使EVOH(c1)中含有磷酸离子(c4)和碱金属离子(c5)的方法,可列举出:(1)使含水率为20~80质量%的EVOH的多孔性析出物与磷酸化合物水溶液发生接触,在使EVOH含有碱金属化合物后进行干燥的方法;(2)在使EVOH的均匀溶液(水/醇溶液等)中含有磷酸化合物和碱金属化合物后,将该溶液在凝固液中挤出成股线状,接着,将所得股线切断而制成粒料,进而进行干燥处理的方法;(3)在将EVOH、磷酸化合物和碱金属化合物一并混合后,利用挤出机等进行熔融混炼的方法;(4)在制造EVOH时,利用乙酸将皂化工序中使用的碱(氢氧化钠、氢氧化钾等)中和,通过水洗处理来调整所副产的乙酸钠、乙酸钾等的量的方法等。为了更显著地获得本发明的效果,优选为磷酸离子和碱金属离子的分散性优异的方法(1)、(2)和(4)。

[0108] 作为树脂组合物层(C)的单层厚度,优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $50\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $3\mu\text{m}$ 以上且 $25\mu\text{m}$ 以下。

[0109] (粘接性树脂层(B))

[0110] 本发明的多层结构体在聚烯烃层(A)与树脂组合物层(C)之间的至少一处还具有粘接性树脂层(B)。粘接性树脂层(B)通常是以粘接性树脂作为主成分的层。作为粘接性树脂层(B)中使用的粘接性树脂,可列举出例如通过加成反应、接枝反应等而使不饱和羧酸或其酸酐化学键合于烯烃系聚合物而得到的含有羧基的改性烯烃系聚合物。作为不饱和羧酸或其酸酐,可列举出马来酸、马来酸酐、富马酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、柠康酸、六氢邻苯二甲酸酐等,其中,适合使用马来酸酐。具体而言,作为适合物,可列举出选自马来酸酐接枝改性聚乙烯、马来酸酐接枝改性聚丙烯、马来酸酐接枝改性乙烯-丙烯共聚物、马来酸酐接枝改性乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、马来酸酐接枝改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物等中的1种或2种以上的混合物。

[0111] 若向粘接性树脂中混合聚异丁烯、乙烯-丙烯橡胶等橡胶-弹性体成分、与作为粘接性树脂的母体的聚烯烃系树脂不同的聚烯烃系树脂,则有时粘接性提高。

[0112] 粘接性树脂层(B)中的粘接性树脂的含量优选为50质量%以上,更优选为80质量%以上,进一步优选为90质量%以上,特别优选为95质量%以上。粘接性树脂层(B)中的粘接性树脂的含量可以为100质量%以下。

[0113] 作为粘接性树脂层(B)的单层厚度,优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $50\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $3\mu\text{m}$ 以上且 $25\mu\text{m}$ 以下。

[0114] (多层结构体)

[0115] 本发明的多层结构体在树脂组合物层(C)的至少一个面借助粘接性树脂层(B)而层叠有聚烯烃层(A)。在该情况下,可以在聚烯烃层(A)与粘接性树脂层(B)之间设置任意的其它层。本发明的多层结构体不具有以熔点为 $210^{\circ}\text{C}$ 以上的树脂作为主成分的层和厚度为 $1\mu\text{m}$ 以上的金属层。若具有以熔点为 $210^{\circ}\text{C}$ 以上的树脂作为主成分的层和厚度为 $1\mu\text{m}$ 以上的金属层,则将所得多层结构体粉碎并再利用时的再利用性恶化。金属层是指以金属作为主成分的层。另外,本发明的多层结构体优选不具有以聚酰胺作为主成分的层。

[0116] 需要说明的是,聚烯烃层(A)中包含的聚烯烃系树脂、粘接性树脂层(B)中包含的粘接性树脂和树脂组合物层(C)中包含的EVOH(c1)的熔点均优选为 $150^{\circ}\text{C}$ 以上且 $205^{\circ}\text{C}$ 以下、更优选为 $155^{\circ}\text{C}$ 以上且 $200^{\circ}\text{C}$ 以下。

[0117] 在制造上述多层结构体时,只要最终得到具有(A)/(B)/(C)的层构成的多层结构体即可。特别优选为具有(A)/(B)/(C)/(B)/(A)的层构成的多层结构体。作为其层叠方法,可列举出例如:将各树脂共挤出的方法;预先制作作为树脂组合物层(C)使用的单层膜等、以树脂组合物层(C)和粘接性树脂层(B)的形式使用的多层[(B)/(C)/(B)]膜等,对它们熔融挤出其它树脂的方法;以及,使用公知的粘接剂对前述单层或多层膜干式层压由其它树脂形成的单层膜、多层膜的方法等。进而,在利用吹胀法来进行共挤出的情况下,也可以通过在制膜出包含[外侧](A)/(B)/(C)/(B)[内侧]的层构成的多层膜后,利用热等使该筒状膜的内侧彼此熔接并卷取来获得。熔融成形时的成形温度大多选自 $150\sim 300^{\circ}\text{C}$ 的范围。需要说明的是,还优选将树脂组合物层(C)作为中间层,并以与该中间层的两侧直接接触的方式设置粘接性树脂层(B),从而具有粘接性树脂层(B)/(C)/(B)的层构成。在该情况下,在粘

接性树脂层(B)与树脂组合物层(C)之间不包含其它树脂层。

[0118] 本发明的多层结构体中的聚烯烃层(A)的厚度相对于全部层的总厚度之比优选为0.75以上。若该比值为上述范围,则机械强度和外观优异。该比值更优选为0.80以上。该比值的上限例如可以为0.95,也可以为0.90。本发明的多层结构体中的全部层的总厚度例如优选为50 $\mu\text{m}$ 以上且3mm以下,更优选为100 $\mu\text{m}$ 以上且1mm以下。

[0119] 本发明的多层结构体不限于具有上述(A)/(B)/(C)/(B)/(A)的层构成,可以为在该聚烯烃层(A)的外侧或内侧进一步设置其它层(X)而得到的(A)/(X)/(B)/(C)/(B)/(X)/(A)、(X)/(A)/(B)/(C)/(B)/(A)/(X)、或(X)/(A)/(X)/(B)/(C)/(B)/(X)/(A)/(X)等具有7层以上的层构成。层构成中的符号相同的层中使用的树脂、组成可以相同也可以不同。需要说明的是,在本发明的多层结构体中,使用多个聚烯烃层(A)和粘接性树脂层(B)时,也可以分别使用不同种类的树脂。

[0120] 本发明的多层结构体中,优选在粘接性树脂层(B)与树脂组合物层(C)的界面存在弹性模量(杨氏模量)为0.4GPa以上且0.8GPa以下的层状区域。可以认为该弹性模量为0.4GPa以上且0.8GPa以下的区域是通过粘接性树脂层(B)与树脂组合物层(C)发生反应而生成的区域。该区域的厚度上限优选为50nm,更优选为30nm,进一步优选为20nm。通过使该界面的区域的厚度为上述上限以下,从而多层结构体的外观提高。另一方面,作为该区域的厚度下限,例如优选为3nm,更优选为5nm。

[0121] 粘接性树脂层(B)与树脂组合物层(C)的界面处的弹性模量可通过利用原子力显微镜(以下有时简称为“AFM”)进行测定和分析来求出,可通过利用AFM对多层结构体的截面进行测定,算出测定范围为3 $\mu\text{m}$ ×3 $\mu\text{m}$ 的范围内的256×256=65536pix的各测定点的弹性模量来求出。即,该弹性模量是指界面的多个测定点各自的弹性模量,并不意味着界面的区域处的平均值。具体而言,该弹性模量可使用实施例中记载的装置和方法来求出。

[0122] 本发明的多层结构体的形状没有特别限定,优选为膜形状,更优选为具有长度方向以及与该长度方向正交的宽度方向的长方形状或带状的膜形状。

[0123] 本发明的多层结构体具有膜形状且该膜形状具有长度方向和宽度方向时,在宽度方向的截面之中,将宽度方向的端部的位置记作0%、将另一个端部的位置记作100%时,在45%~55%的范围内观察到的树脂组合物层(C)的厚度的最小值Cmin相对于该厚度的最大值Cmax之比(Cmin/Cmax)优选为0.70以上。若该比值为上述下限以上,则在粘接性树脂层(B)与树脂组合物层(C)的界面处产生的光散射受到抑制,能够抑制多层结构体的外观不良。另外,若该比值为上述下限以上,则再利用性提高。该比值更优选为0.80以上,进一步优选为0.85以上。另外,该比值可以为1.0以下,也可以为0.99以下。

[0124] 本发明的多层结构体的穿刺强度只要根据用途进行调整即可,没有特别限定,优选为4~40N。穿刺强度为该范围的多层结构体可适合地用作包装材料等。该穿刺强度更优选为5N以上,进一步优选为6N以上,特别优选为7.5N以上。本说明书中的多层结构体的穿刺强度按照JIS Z 1707进行测定,具体而言,采用实施例中记载的方法。

[0125] 本发明的多层结构体的每单位厚度的穿刺强度只要根据用途来调整即可,没有特别限定,优选为30~200N/mm。每单位厚度的穿刺强度小于30N/mm的多层结构体用作包装材料等,因此,从必要厚度变大、制造成本变高的观点出发并不优选。该穿刺强度的下限更优选为40N/mm以上,进一步优选为50N/mm以上。

[0126] 本发明的多层结构体的透氧度(OTR)只要根据用途来调整即可,没有特别限定,优选为 $5\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下。OTR为该范围的多层结构体可适合地用作包装材料等。OTR更优选为 $4\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下,OTR进一步优选为 $3\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下,OTR特别优选为 $2\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下。其按照JIS K 7126-2(等压法;2006年)进行测定,具体而言,采用实施例中记载的方法。

[0127] 另外,为了提高成形加工性、各物性,也可以在不阻碍本发明效果的范围内向本发明的多层结构体的各层中添加各种添加剂、改性剂、填充材料、其它树脂等。

[0128] 优选对回收在制造本发明的多层结构体时产生的端部、不良品而得到的回收物(废料)加以再使用。即,包含本发明的多层结构体的回收组合物也是本发明的一个方式。回收组合物可以是本发明的多层结构体回收而成的。像这样,关于多层结构体的回收,可以回收在制造时产生的不合格品,回收在市场上流通的多层结构体是适合的实施方式。包含本发明的多层结构体的回收物的回收组合物可适合地用作多层结构体的原料等。

[0129] 本发明的多层结构体出于再使用的目的也可以进行粉碎并再次成形。另外,本发明的多层结构体的机械强度和热成形性优异。另一方面,在该多层结构体不含有聚酰胺系树脂层的情况下,可认为是在熔融成形时由该聚酰胺系树脂与EVOH发生化学反应并交联引起的颗粒物的产生少,进行再使用而得到的回收组合物的外观更优异。从进一步降低这种颗粒物产生的观点出发,构成前述多层结构体的全部层优选不含聚酰胺树脂。需要说明的是,聚酰胺树脂的熔点通常为 $210^\circ\text{C}$ 以上。包含本发明的多层结构体的回收物的回收组合物优选通过将前述多层结构体的回收物进行熔融混炼来制造。即,包括将本发明的多层结构体的回收物进行熔融混炼这一工序的回收组合物的制造方法也是本发明的一个方式。作为前述回收物的熔融成形法,可以是挤出成形、吹胀挤出、吹塑成形、熔融纺丝、注射成形等。熔融温度因该共聚物的熔点等而异,优选为 $150\sim 270^\circ\text{C}$ 左右。前述回收组合物可以含有未使用的树脂,该回收组合物中的回收物的含量优选为10质量%以上。

[0130] 包含本发明的多层结构体的包装材料是本发明的适合实施方式。该包装材料被加工成管状、袋状等形态,作为食品、饮料、药品、化妆品、工业药品、农药、洗剂等的各种包装材料是有用的,可以用于广泛的用途,但不限定于这些用途。

[0131] 向前述包装材料中填充内容物而成的包装体是前述包装材料的适合实施方式。本发明的包装体能够防止内容物的香味因氧气而降低,因此是有用的。作为可填充的内容物,饮料可列举出酒、果汁等;食品可列举出水果、坚果、蔬菜、肉制品、婴幼儿食品、咖啡、果酱、蛋黄酱、番茄酱、食用油、调味汁、调味料类、咸煮海味类、乳制品等;其它可列举出药品、化妆品、汽油等容易在氧存在下发生劣化的内容物等,但不限定于它们。

[0132] 实施例

[0133] 以下,使用实施例更具体地说明本发明,但本发明不受这些实施例的任何限定。

[0134] <EVOH的一次结构的定量(NMR法)测定条件>

[0135] 装置名:日本电子公司制的超导核磁共振装置ECZ-600

[0136] 观测频率: $600\text{MHz}$  ( $^1\text{H}$ )

[0137] (1)溶剂:氘代二甲基亚砷( $\text{DMSO}-d_6$ )

[0138] 聚合物浓度:5质量%

[0139] 测定温度: $25^\circ\text{C}$ 、 $80^\circ\text{C}$

- [0140] 倾倒角:30°
- [0141] 累积次数:256s
- [0142] 内标物质:四甲基硅烷(TMS)
- [0143] (2)溶剂:重水(D<sub>2</sub>O)+氘代甲醇(MeOD)(质量比为4/6)
- [0144] 聚合物浓度:5质量%
- [0145] 测定温度:80°C
- [0146] 倾倒角:30°
- [0147] 累积次数:1024s
- [0148] 内标物质:四甲基硅烷(TMS)
- [0149] <乙烯单元含量、皂化度、末端羧酸类单元含量和末端内酯环单元含量的定量>
- [0150] EVOH的乙烯单元含量(Et Cont.)、皂化度(SP)、末端羧酸类单元含量(α)和末端内酯环单元含量(β)使用<sup>1</sup>H-NMR测定(DMSO-d<sub>6</sub>溶剂:25°C、80°C下的测定结果、D<sub>2</sub>O+MeOD溶剂时的测定结果)并利用下述式来计算。需要说明的是,化学位移值以TMS的峰0ppm作为基准。另外,式中,VAc、VAI和Et分别表示乙酸乙烯酯单元、乙烯醇单元和乙烯单元。
- [0151] I1、I3:0.4~2.35ppm的亚甲基氢的积分值(I1:DMSO-d<sub>6</sub>25°C下的测定值、I3:DMSO-d<sub>6</sub>80°C下的测定值)
- [0152] I9:0.4~2.8ppm的亚甲基氢的积分值(D<sub>2</sub>O+MeOD溶剂时的测定值)
- [0153] I2:3.4~4.0ppm的乙烯醇单元的次甲基氢(相同单元的两邻侧为乙烯醇的次甲基氢)的积分值(DMSO-d<sub>6</sub>25°C下的测定值)
- [0154] I4:3.15~3.45ppm的乙烯醇单元的次甲基氢(相同单元的两邻侧为乙烯醇的次甲基氢)的积分值(DMSO-d<sub>6</sub>80°C下的测定值)
- [0155] I5:源自乙酸乙烯酯单元中的末端甲基的氢的积分值(DMSO-d<sub>6</sub>80°C下的测定值)
- [0156] I6:1.8~1.85附近的积分值(DMSO-d<sub>6</sub>80°C下的测定值)
- [0157] I7:源自EVOH的存在于聚合物末端的-CH(OH)CH<sub>3</sub>基中的甲基的氢的积分值(DMSO-d<sub>6</sub>80°C下的测定值)
- [0158] I8:源自EVOH的存在于聚合物末端的-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>基中的甲基的氢的积分值(DMSO-d<sub>6</sub>80°C下的测定值)
- [0159] I10:0.8~0.95附近的积分值(D<sub>2</sub>O+MeOD溶剂时的测定值)
- [0160] I11:源自与末端内酯环单元的羰基邻接的CH<sub>2</sub>单元的氢的积分值(D<sub>2</sub>O+MeOD溶剂时的测定值)
- [0161] I12:源自末端羧酸类单元的直链COOH基的积分值(D<sub>2</sub>O+MeOD溶剂时的测定值)
- [0162] I13、I14:源自末端羧酸类单元的羧酸盐的积分值(D<sub>2</sub>O+MeOD溶剂时的测定值)
- [0163] 需要说明的是,求出的乙烯单元含量(Et Cont.)、末端羧酸类单元含量(α)和末端内酯环单元含量(β)均为各单元的量(mol)相对于乙烯单元、乙烯基酯单元和乙烯醇单元的总量(mol)的百分率(mol%)。其中,除乙烯单元、乙烯基酯单元和乙烯醇单元之外的单元的含量与这些单元相比为极微量。因此,求出的乙烯单元含量(Et Cont.)、末端羧酸类单元含量(α)和末端内酯环单元含量(β)均实质等同于各单元的量(mol)相对于全部结构单元的总量(mol)的百分率(mol%)。
- [0164] [数学式1]

$$[0165] \quad VAc = \frac{15}{3}$$

$$[0166] \quad VAL = 12 \times \frac{13}{11}$$

$$[0167] \quad Et = \frac{13 - 15 \times \frac{5}{3} - VAL \times 2 - 17 - 18 \times \frac{5}{3} - 16}{4} \times \frac{18}{3}$$

$$[0168] \quad VAc \text{ Cont.} = \frac{VAc}{VAc + VAL + Et} \times 100$$

$$[0169] \quad VAL \text{ Cont.} = \frac{VAL}{VAc + VAL + Et} \times 100$$

$$[0170] \quad Et \text{ Cont.} = \frac{Et}{VAc + VAL + Et} \times 100$$

$$[0171] \quad SP = 100 - \frac{VAc}{VAc + VAL} \times 100$$

$$[0172] \quad CH_2 = \frac{VAL \text{ Cont.}}{100} \times 2 + \frac{VAc \text{ Cont.}}{100} \times 5 + \frac{Et \text{ Cont.}}{100} \times 4$$

$$[0173] \quad EVOH = \frac{19 - 110 \times \frac{1}{3}}{CH_2}$$

$$[0174] \quad \alpha = \frac{\left(112 - \frac{111}{2}\right) / \frac{2}{2} + (113, 114) / \frac{2}{2}}{EVOH} \times 100$$

$$[0175] \quad \beta = \frac{\frac{111}{2}}{EVOH} \times 100$$

[0176] [实施例1]

[0177] (1) EVOH树脂组合物粒料的制作

[0178] 将EVOH树脂(MFR(190℃、2.16kg载荷)为1.67g/10min、透氧度(20℃、65%RH条件下)为0.29cc·20μm/(m<sup>2</sup>·day·atm)、乙酸钠以钠离子换算计为160ppm、包含30ppm的磷酸离子、不含多价金属离子)与硬脂酸钙(富士胶片和光纯药公司制)以所得树脂组合物中的多价金属离子(c2)的含量成为140ppm的方式进行熔融混炼。熔融混炼使用株式会社东洋精机制作所制的25mm挤出机(D(mm)=25、L/D=25、压缩比=2.0、螺杆:同向完全啮合型),以树脂温度成为220℃的方式进行熔融混炼,得到EVOH树脂组合物粒料。

[0179] 需要说明的是,所使用的EVOH的乙烯单元含量为32mol%、皂化度为99.9mol%、末端内酯环单元含量为0.11mol%、末端羧酸单元含量为0.08mol%、末端羧酸单元与末端内酯环单元的总含量为0.19mol%(34.6μmol/g)、内酯环单元比率为58mol%。

[0180] (2) 多层结构体的制作

[0181] 使用(1)中得到的EVOH树脂组合物粒料,制作包含树脂组合物(C)的多层结构体(以下也称为“膜”)。使用共挤出多层流延制膜装置,得到聚烯烃层(A)包含使用茂金属催化剂进行聚合而得到的直链状低密度聚乙烯(mLLDPE-1;プライムポリマー公司制的“エボリュースP0510”)、粘接性树脂层(B)包含马来酸酐改性聚乙烯(三井化学公司制的“アドマーNF518”)、树脂组合物层(C)包含前述EVOH树脂组合物(具有(A)/(B)/(C)/(B)/(A)=85μm/10μm/10μm/10μm/85μm的层厚度和层构成的五层共挤出多层流延膜)。此时

的制膜条件如下所示。

[0182] 共挤出条件

[0183] 聚烯烃层(A)的挤出温度:供给部/压缩部/计量部/模具=170/220/220/220℃

[0184] 粘接性树脂层(B)的挤出温度:供给部/压缩部/计量部/模具=170/220/220/220℃

[0185] 树脂组合物层(C)的挤出温度:供给部/压缩部/计量部/模具=170/220/220/220℃

[0186] 挤出机:

[0187] • 聚烯烃层(A) **32φ**挤出机GT-32-A型(株式会社塑料工学研究所制)

[0188] • 粘接性树脂层(B) **25φ**挤出机P25-18-AC型(大阪精机工作公司制)

[0189] • 树脂组合物层(C) **20φ**挤出机试验机ME型CO-EXT(株式会社东洋精机制作所制)

[0190] T模具:300mm宽3种5层用(株式会社塑料工学研究所制)

[0191] 冷却辊的温度:80℃

[0192] 牵引速度:1.5m/分钟

[0193] (3)膜的前处理

[0194] 将(2)中制作的多层结构体(膜)用环氧系树脂包埋,并利用切片机进行切削,得到平滑的膜截面。

[0195] (4)原子力显微镜(AFM)测定

[0196] 将上述(3)中进行前处理的膜以截面成为测定面的方式置于测定底座,利用下述装置和测定条件来测定膜截面。利用下述装置中设定的Peak Force QNM模式来实施测定,根据DMT接触理论来进行分析,求出弹性模量。根据所得测定结果,在粘接性树脂层(B)与树脂组合物层(C)的界面处,求出弹性模量为0.4GPa以上且0.8GPa以下的区域的厚度。将结果示于表1。

[0197] 测定装置:DimensionIcon(Burker Corporation制)

[0198] 悬臂:0MCL-AC200TS(オリンパス公司制)(弹簧常数标称值:9N/m)

[0199] 缓变率:0.5Hz

[0200] 峰值力频率(Peak Force Frequency):1kHz

[0201] 最大按压载荷:15nN

[0202] 测定范围: $3 \times 3 \mu\text{m}$

[0203] 测定像素数: $256 \times 256 \text{Pix} = 65536$ 点

[0204] (5)树脂组合物层(C)的厚度的最小值 $C_{\text{min}}$ 相对于该厚度的最大值 $C_{\text{max}}$ 之比( $C_{\text{min}}/C_{\text{max}}$ )

[0205] 在(2)中制作的多层结构体的宽度方向的截面之中,将宽度方向的端部的位置记作0%,将另一个端部的位置记作100%时,以45%~55%的范围形成一边的方式将多层结构体取样成5个长方形状。利用切片机对所得样品的宽度方向面进行切削,利用光学显微镜来观察切割面。在上述范围内,提取多层结构体的切割面中的树脂组合物层(C)的厚度最大的部位和最小的部位,测定厚度。针对5个样品分别求出最大值和最小值,将厚度的最大值的平均值作为树脂组合物层(C)的厚度的最大值( $C_{\text{max}}$ ),将厚度的最小值的平均值作为树脂组合物层(C)的厚度的最小值( $C_{\text{min}}$ ),计算其比值( $C_{\text{min}}/C_{\text{max}}$ )。将结果示于表1。

[0206] (6)膜外观评价

[0207] 将(2)中得到的多层结构体切成10cm见方的正方形,对其外观进行目视观察。判定基准如下所示。将结果示于表1。

[0208] A:观察不到条纹、不均。

[0209] B:局部观察到条纹、不均。

[0210] C:膜整体观察到条纹、不均。

[0211] (7)多层结构体的穿刺强度

[0212] 按照JIS Z 1707,在23℃、50%RH的条件下对(2)中得到的多层结构体进行调湿后,切成直径10cm的圆形而得到试验片。使用夹具将试验片固定,利用AUTOGRAPH(岛津制作所制的“AGS-H”),将直径为1.0mm、前端形状为半径0.5mm的半圆形的针以50mm/分钟的速度向试验片穿刺,由此测定至针贯穿为止的最大应力(N),作为多层结构体的穿刺强度。将结果示于表1。

[0213] (8)EVOH树脂组合物在混炼时的粘度变化

[0214] 在下述条件下,利用株式会社东洋精机制作所制的辊搅拌器R60,对(1)中得到的EVOH树脂组合物进行混炼,将混炼后经过60分钟时的转矩值相对于经过10分钟时的转矩值之比记作 $T_{60}/T_{10}$ ,如下所述地判断混炼时的粘度变化。

[0215] 判定越良好,则表示熔融成形时的稳定性越高,并且,与粘接层的界面处承载的应力变得越小。将结果示于表1。

[0216] <搅拌器条件>

[0217] 螺杆转速:100rpm

[0218] 温度设定:230℃

[0219] 时间:60分钟

[0220] 气氛:氮气

[0221] A: $0.2 < T_{60}/T_{10} \leq 0.9$

[0222] B: $0.1 \leq T_{60}/T_{10} \leq 0.2$ 、 $0.9 < T_{60}/T_{10} \leq 1.5$

[0223] C: $T_{60}/T_{10} < 0.1$ 、 $1.5 < T_{60}/T_{10}$

[0224] (9)再利用性评价

[0225] 使用**20mmφ**挤出机,将粉碎(2)中得到的多层结构体而得的回收物制膜成厚度20μm的膜。测量所得膜的每单位面积内观察到的颗粒物的个数(个/m<sup>2</sup>)。颗粒物的个数越少,则评价为再利用性越优异。将结果示于表1。

[0226] A:小于500个/m<sup>2</sup>

[0227] B:500个/m<sup>2</sup>以上且小于750个/m<sup>2</sup>

[0228] C:750个/m<sup>2</sup>以上且小于1000个/m<sup>2</sup>

[0229] D:1000个/m<sup>2</sup>以上

[0230] [实施例2~11、16、17、比较例1~5]

[0231] 如表1~4所示那样地变更聚烯烃层(A)、EVOH(c1)的种类(物性)、多价金属离子(c2)的种类和含量、磷酸离子(c4)和碱金属离子(c5)的含量,除此之外,与实施例1同样操作,制作EVOH树脂组合物粒料和多层结构体,并进行各种评价。需要说明的是,在比较例5中,添加硬脂酸2800ppm来代替多价金属离子(c2)。将结果示于表1~4。

[0232] [实施例12]

[0233] 将上述多层结构体中的聚烯烃层(A)的厚度变更为42 $\mu\text{m}$ ,除此之外,与实施例1同样操作,制作多层结构体,并进行各种评价。将结果示于表2。

[0234] [实施例13、14]

[0235] 将与实施例1相同的EVOH树脂、硬脂酸钙(富士胶片和光纯药公司制)和硬脂酸铝(川村化成工业公司制的“アルステ#50”)以所得树脂组合物中的多价金属离子(c2)和铝离子(c3)的含量分别如表3所述那样地进行熔融混炼。熔融混炼使用株式会社东洋精机制作所制的25mm挤出机(D(mm)=25、L/D=25、压缩比=2.0、螺杆:同向完全啮合型),以树脂温度成为220 $^{\circ}\text{C}$ 的方式进行熔融混炼,得到EVOH树脂组合物粒料。

[0236] 使用所得EVOH树脂组合物粒料,与实施例1同样操作,制作多层结构体,并进行各种评价。将结果示于表3。

[0237] [实施例15]

[0238] 变更末端内酯环单元含量和末端羧酸单元含量,除此之外,与实施例1同样操作,制作多层结构体,并进行各种评价。需要说明的是,EVOH树脂的制作利用W02019/131844号公报中记载的方法来实施。将结果示于表3。

[0239] [比较例6]

[0240] 作为其它树脂层(D),还具有包含聚酰胺(宇部兴产公司制的“UBE Nylon SF1018A(熔点为221 $^{\circ}\text{C}$ )”)的层,将多层结构体的层厚度和层构成变更为(A)/(B)/(D)/(C)/(D)/(B)/(A)=75 $\mu\text{m}$ /10 $\mu\text{m}$ /10 $\mu\text{m}$ /10 $\mu\text{m}$ /10 $\mu\text{m}$ /10 $\mu\text{m}$ /75 $\mu\text{m}$ ,制作多层结构体。需要说明的是,在多层结构体的制作中使用4种7层共挤出机。此时的制膜条件如下所示。共挤出条件:

[0241] 聚烯烃层(A)的挤出温度:供给部/压缩部/计量部/模具=170/230/230/235 $^{\circ}\text{C}$

[0242] 粘接性树脂层(B)的挤出温度:供给部/压缩部/计量部/模具=170/230/230/235 $^{\circ}\text{C}$

[0243] 树脂组合物层(C)的挤出温度:供给部/压缩部/计量部/模具=170/230/230/235 $^{\circ}\text{C}$

[0244] 其它树脂层(D)的挤出温度:供给部/压缩部/计量部/模具=235/240/240/235 $^{\circ}\text{C}$

[0245] 挤出机:

[0246] • 聚烯烃层(A) **32 $\phi$** 挤出机GT-32-A型(株式会社塑料工学研究所制)

[0247] • 粘接性树脂层(B) **25 $\phi$** 挤出机P25-18-AC型(大阪精机工作公司制)

[0248] • 树脂组合物层(C)和其它树脂层(D) **20 $\phi$** 挤出机试验机ME型CO-EXT(株式会社东洋精机制作所制)

[0249] T模具:300mm宽4种7层用(株式会社塑料工学研究所制)

[0250] 冷却辊的温度:80 $^{\circ}\text{C}$

[0251] 牵引速度:1.5m/分钟

[0252] 使用所得多层结构体,进行各种评价。将结果示于表4。

[0253] 需要说明的是,关于聚烯烃层(A)中包含的聚烯烃系树脂、粘接性树脂层(B)中包含的粘接性树脂和树脂组合物层(C)中包含的EVOH,在任意的实施例和比较例中,熔点均为155 $^{\circ}\text{C}$ 以上且200 $^{\circ}\text{C}$ 以下的范围。另外,仅对一部分实施例和比较例进行AFM测定。

[0254] 表1~4中的各成分如下所示。

- [0255] mLLDPE-1: プライムポリマー公司制的“エボリュースP0510”
- [0256] mLLDPE-2: プライムポリマー公司制的“エボリュースP1510”
- [0257] mLLDPE-3: プライムポリマー公司制的“エボリュースP4510”
- [0258] HDPE: 日本ポリエチレン公司制的“ノバテックHB332E”
- [0259] St-Ca: 硬脂酸钙
- [0260] St-Mg: 硬脂酸镁
- [0261] St-Zn: 硬脂酸锌
- [0262] St-Co: 硬脂酸钴
- [0263] St-OH: 硬脂酸
- [0264] [表1]

[0265]

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	
聚烯烃层(A)	种类	mLLDPE -1	mLLDPE -1	mLLDPE -1	mLLDPE -1	mLLDPE -1	mLLDPE -1	
	密度 [g/cm <sup>3</sup> ]	0.903	0.903	0.903	0.903	0.903	0.903	
粘接性树脂层(B)	种类	Admer NF518	Admer NF518	Admer NF518	Admer NF518	Admer NF518	Admer NF518	
其它树脂层(D)	种类	-	-	-	-	-	-	
树脂组合物层(C)	EVOH (c1)	乙烯单元含量 [mol%]	32	44	32	32	32	32
		皂化度[mol%]	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9
		末端内酯环单元含量 [mol%]	0.11	0.09	0.11	0.11	0.11	0.11
		末端羧酸类单元含量 [mol%]	0.08	0.10	0.08	0.08	0.08	0.08
		末端羧酸类单元和 末端内酯环单元的总含量 [mol%]	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19
		末端羧酸类单元和 末端内酯环单元的总含量 [μmol/g]	34.6	35.9	34.6	34.6	34.6	34.6
		内酯环单元的比率[%]	58	47	58	58	58	58
	多价金属离子 (c2)	种类	St-Ca	St-Ca	St-Mg	St-Zn	St-Co	St-Ca
		含量[ppm] (金属换算量)	140	200	100	100	100	50
	铝离子(c3)	含量[ppb] (金属换算量)	0	0	0	0	0	0
	磷酸离子 (c4)	种类	磷酸	磷酸	磷酸	磷酸	磷酸	磷酸
		含量[ppm] (磷酸换算量)	30	15	30	30	30	30
	碱金属离子 (c5)	种类	乙酸钠	乙酸钠	乙酸钠	乙酸钠	乙酸钠	乙酸钠
		含量[ppm] (金属换算量)	160	140	160	160	160	160
		含量比(c4/c5)	0.19	0.11	0.19	0.19	0.19	0.19
	含量比(c2/c5)	0.88	1.43	0.63	0.63	0.63	0.31	
	含量比(c2/c4)	4.67	13.33	3.33	3.33	3.33	1.67	
层(A)的厚度相对于全部层的总厚度之比		0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	
AFM中的弹性模量为0.4GPa以上且0.8GPa以下的区域的厚度(nm)		23	12	12	23	23	23	
Cmin/Cmax		0.91	0.87	0.98	0.95	0.93	0.82	
评价	膜外观	A	A	A	A	A <sup>(1)</sup>	B	
	穿刺强度 [N]	11.4	11.7	11.2	11.1	11.4	11.2	
	每单位厚度的穿刺强度 [N/mm]	57.0	58.5	56.0	55.5	57.0	56.0	
	混炼时的粘度变化	A	A	B	A	A	A	
	再利用性	B	B	B	B	B	B	

[0266] <sup>(1)</sup>观察到膜着色

[0267] [表2]

		实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12	
聚烯烃层(A)	种类	mLLDPE -2	mLLDPE -3	mLLDPE -1	mLLDPE -1	mLLDPE -1	mLLDPE -1	
	密度 [g/cm <sup>3</sup> ]	0.915	0.938	0.903	0.903	0.903	0.903	
粘接性树脂层(B)	种类	Admer NF518	Admer NF518	Admer NF518	Admer NF518	Admer NF518	Admer NF518	
其它树脂层(D)	种类	-	-	-	-	-	-	
树脂组合物层(C)	EVOH (c1)	乙烯单元含量 [mol%]	32	32	32	32	32	32
		皂化度[mol%]	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9
		末端内酯环单元含量 [mol%]	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
		末端羧酸类单元含量 [mol%]	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
		末端羧酸类单元和 末端内酯环单元的总含量 [mol%]	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19
		末端羧酸类单元和 末端内酯环单元的总含量 [μmol/g]	34.6	34.6	34.6	34.6	34.6	34.6
		内酯环单元的比率[%]	58	58	58	58	58	58
	多价金属离子 (c2)	种类	St-Ca	St-Ca	乙酸钙	St-Ca	St-Ca	St-Ca
		含量[ppm] (金属换算量)	140	140	140	140	140	140
	铝离子(c3)	含量[ppb] (金属换算量)	0	0	0	0	0	0
	磷酸离子 (c4)	种类	磷酸	磷酸	磷酸	磷酸	磷酸	磷酸
		含量[ppm] (磷酸换算量)	30	30	30	250	30	30
	碱金属离子 (c5)	种类	乙酸钠	乙酸钠	乙酸钠	乙酸钠	乙酸钠	乙酸钠
		含量[ppm] (金属换算量)	160	160	160	100	20	160
含量比(c4/c5)		0.19	0.19	0.19	2.50	1.50	0.19	
含量比(c2/c5)		0.88	0.88	0.88	1.40	7.00	0.88	
含量比(c2/c4)		4.67	4.67	4.67	0.56	4.67	4.67	
层(A)的厚度相对于全部层的总厚度之比		0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.73	
AFM中的弹性模量为0.4GPa以上且0.8GPa以下的区域的厚度(nm)		-	-	-	47	-	-	
Cmin/Cmax		0.88	0.89	0.78	0.76	0.85	0.75	
评价	膜外观	A	A	B	B	A	B	
	穿刺强度 [N]	10.1	7.3	11.1	9.9	10.3	6.8	
	每单位厚度的穿刺强度 [N/mm]	50.5	36.5	55.5	49.5	51.5	58.6	
	混炼时的粘度变化	A	A	A	B	A	A	
	再利用性	B	B	B	B	B	C	

[0268]

[0269] [表3]

		实施例13	实施例14	实施例15	实施例16	实施例17	
聚烯烃层(A)	种类	mLLDPE -1	mLLDPE -1	mLLDPE -1	mLLDPE -1	mLLDPE -1	
	密度 [g/cm <sup>3</sup> ]	0.903	0.903	0.903	0.903	0.903	
粘接性树脂层(B)	种类	Admer NF518	Admer NF518	Admer NF518	Admer NF518	Admer NF518	
其它树脂层(D)	种类	-	-	-	-	-	
树脂 组 合 物 层 (C)	EVOH (c1)	乙烯单元含量 [mol%]	32	32	32	32	32
		皂化度[mol%]	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9
		末端内酯环单元含量 [mol%]	0.11	0.11	0.08	0.11	0.11
		末端羧酸类单元含量 [mol%]	0.08	0.08	0.15	0.08	0.08
		末端羧酸类单元和 末端内酯环单元的总含量 [mol%]	0.19	0.19	0.23	0.19	0.19
		末端羧酸类单元和 末端内酯环单元的总含量 [μmol/g]	34.6	34.6	41.9	34.6	34.6
		内酯环单元的比率[%]	58	58	35	58	58
	多价金属离子 (c2)	种类	St-Ca	St-Ca	St-Ca	St-Ca	St-Ca
		含量[ppm] (金属换算量)	140	140	140	100	300
	铝离子 (c3)	含量[ppb] (金属换算量)	100	2000	0	0	0
	磷酸离子 (c4)	种类	磷酸	磷酸	磷酸	磷酸	磷酸
		含量[ppm] (磷酸换算量)	30	30	30	150	15
	碱金属离子 (c5)	种类	乙酸钠	乙酸钠	乙酸钠	乙酸钠	乙酸钠
		含量[ppm] (金属换算量)	160	160	160	160	160
	含量比(c4/c5)	0.19	0.19	0.19	0.94	0.09	
	含量比(c2/c5)	0.88	0.88	0.88	0.63	1.88	
	含量比(c2/c4)	4.67	4.67	4.67	0.67	20.00	
层(A)的厚度相对于全部层的总厚度之比		0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	
AFM中的弹性模量为0.4GPa以上且0.8GPa以下的区域的厚度(nm)		-	-	59	-	-	
Cmin/Cmax		0.89	0.89	0.80	0.78	0.92	
评价	膜外观	A	A	B	B	A <sup>(2)</sup>	
	穿刺强度 [N]	11.2	11.2	11.2	11.2	11.4	
	每单位厚度的穿刺强度 [N/mm]	56.0	56.0	56.0	56.0	57.0	
	混炼时的粘度变化	A	B	A	B	A	
	再利用性	A	B	B	B	B	

[0271] <sup>(2)</sup>EVOH树脂组合物粒料明显着色

[0272] [表4]

		比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6	
聚烯烃层(A)	种类	mLLDPE -1	HDPE	mLLDPE -1	mLLDPE -1	mLLDPE -1	mLLDPE -1	
	密度 [g/cm <sup>3</sup> ]	0.903	0.953	0.903	0.903	0.903	0.903	
粘接性树脂层(B)	种类	Admer NF518	Admer NF518	Admer NF518	Admer NF518	Admer NF518	Admer NF518	
其它树脂层(D)	种类	-	-	-	-	-	UBE Nylon SF1018A <sup>(1)</sup>	
树脂组合物层(C)	EVOH (c1)	乙烯单元含量 [mol%]	32	32	32	32	32	32
		皂化度[mol%]	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9
		末端内酯环单元含量 [mol%]	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	-
		末端羧酸类单元含量 [mol%]	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	-
		末端羧酸类单元和 末端内酯环单元的总含量 [mol%]	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	-
		末端羧酸类单元和 末端内酯环单元的总含量 [μmol/g]	34.6	34.6	34.6	34.6	34.6	-
		内酯环单元的比率[%]	58	58	58	58	58	-
	多价金属离子 (c2)	种类	-	St-Ca	St-Ca	St-Ca	St-OH	St-Ca
		含量[ppm] (金属换算量)	-	140	1000	5	-	140
	铝离子(c3)	含量[ppb] (金属换算量)	0	0	0	0	0	0
	磷酸离子 (c4)	种类	磷酸	磷酸	磷酸	磷酸	磷酸	磷酸
		含量[ppm] (磷酸换算量)	30	30	30	30	30	30
	碱金属离子 (c5)	种类	乙酸钠	乙酸钠	乙酸钠	乙酸钠	乙酸钠	乙酸钠
		含量[ppm] (金属换算量)	160	160	160	160	160	160
含量比(c4/c5)		0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	
含量比(c2/c5)		0.00	0.88	6.25	0.03	17.50	0.88	
含量比(c2/c4)		0.00	4.67	33.33	0.17	0.00	4.67	
层(A)的厚度相对于全部层的总厚度之比		0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	
AFM中的弹性模量为0.4GPa以上且0.8GPa以下的区域的厚度(nm)		35	-	-	35	47	-	
Cmin/Cmax		0.57	0.92	0.92	0.68	0.40	0.94	
评价	膜外观	C	A	A	C	C	A	
	穿刺强度 [N]	11.8	4.1	10.9	11.7	11.4	26.1	
	每单位厚度的穿刺强度 [N/mm]	58.0	20.5	54.5	58.5	57.0	130.5	
	混炼时的粘度变化	A	A	C	A	B	A	
	再利用性	B	B	B	B	C	D	

[0274] <sup>(1)</sup>位于粘接性树脂层(B)与树脂组合物层(C)之间

[0275] 根据表1~4的结果可知:各实施例的多层结构体的膜外观、机械强度、混炼时的粘度变化(稳定成形性)和再利用性优异。另一方面,代替树脂组合物层(C),形成有不含或微量包含多价金属离子(c2)的树脂组合物层的比较例1、4和5的多层结构体的膜外观差。代替聚烯烃层(A),形成有仅由作为高密度聚乙烯的日本ポリエチレン公司制的“ノバテック HB332E”组成的层的比较例2的多层结构体的穿刺强度差。代替树脂组合物层(C),形成有过量包含多价金属离子(c2)的树脂组合物层的比较例3的多层结构体在将该树脂组合物进行熔融混炼时的粘度变化大,多层结构体成形时的稳定性差。形成有聚酰胺层作为其它树脂

层(D)的比较例6的多层结构体在将该多层结构体的回收物进行熔融混炼并再利用时,产生多个颗粒物,再利用性差。