

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2024-125497  
(P2024-125497A)

(43)公開日 令和6年9月19日(2024.9.19)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
B 3 2 B 27/28 (2006.01)	B 3 2 B 27/28 1 0 2	3 E 0 8 6
B 3 2 B 9/00 (2006.01)	B 3 2 B 9/00 A	4 F 1 0 0
B 3 2 B 27/32 (2006.01)	B 3 2 B 27/32 E	
B 6 5 D 65/40 (2006.01)	B 6 5 D 65/40 D	

審査請求 未請求 請求項の数 19 O L (全36頁)

(21)出願番号	特願2023-33346(P2023-33346)	(71)出願人	000001085 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地
(22)出願日	令和5年3月6日(2023.3.6)	(74)代理人	110002206 弁理士法人せとうち国際特許事務所
		(72)発明者	吉田 健太郎 岡山県倉敷市玉島乙島7471番地 株式会社クラレ内
		(72)発明者	星加 里奈 岡山県倉敷市玉島乙島7471番地 株式会社クラレ内
		(72)発明者	石内 聡史 岡山県倉敷市玉島乙島7471番地 株式会社クラレ内
		Fターム(参考)	3E086 AB01 AD13 BA04 BA13 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 多層フィルム、蒸着多層フィルム、多層構造体、包装材料、回収組成物、及び多層構造体の回収方法

(57)【要約】

【課題】外観特性、ガスバリア性及びリサイクル性に優れた多層フィルムの提供。

【解決手段】層(X)を最表層に有し、層(X)、層(Y)、層(Z)がこの順に隣接して積層された構成を有し、層(X)が、EVOH(a)を主成分として含む樹脂組成物(A)からなる層であり、層(Y)が、融点170未満の接着性樹脂(B)を主成分として含み、層(Z)が、融点170未満のポリオレフィン樹脂(C)を主成分として含み、前記樹脂組成物(A)が、アルカリ金属イオン(b)を40~500ppm含有し、かつ、熱重量測定(TG)において特定の重量現象挙動を示し、融点が200以上の樹脂を主成分として含む層及び平均厚みが1μm以上の金属層を有さない、多層フィルム。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

層 ( X ) を最表層に有し、層 ( X )、層 ( Y )、層 ( Z ) がこの順に隣接して積層された構成を有し、

層 ( X ) が、エチレン単位含有量が 20 ~ 50 モル%、けん化度が 90 モル% 以上のエチレン - ビニルアルコール共重合体 ( a ) を主成分として含む樹脂組成物 ( A ) からなる層であり、

層 ( Y ) が、融点 170 未満の接着性樹脂 ( B ) を主成分として含み、

層 ( Z ) が、融点 170 未満のポリオレフィン樹脂 ( C ) を主成分として含み、

前記樹脂組成物 ( A ) が、アルカリ金属イオン ( b ) を 40 ~ 500 ppm 含有し、かつ、下記条件 1 を満たし、

融点が 200 以上の樹脂を主成分として含む層及び平均厚みが 1  $\mu$ m 以上の金属層を有さない、多層フィルム。

## (条件 1)

熱重量測定 ( T G ) において、窒素雰囲気下 200 で 30 分間保持した際の重量減少  $W_1$  が 0.01 ~ 0.3 % であり、窒素雰囲気下 280 で 30 分間保持した際の重量減少  $W_2$  が 0.5 ~ 9.0 % であり、比率  $W_2 / W_1$  が 6 ~ 700 である。

## 【請求項 2】

接着性樹脂 ( B ) が、酸変性ポリエチレン又は酸変性ポリプロピレンである、請求項 1 に記載の多層フィルム。

## 【請求項 3】

ポリオレフィン樹脂 ( C ) が、ポリエチレン又はポリプロピレンである、請求項 1 又は 2 に記載の多層フィルム。

## 【請求項 4】

樹脂組成物 ( A ) が、マグネシウムイオン、カルシウムイオン及び亜鉛イオンからなる群より選択される少なくとも 1 種の多価金属イオン ( c ) を 10 ppm 以上 300 ppm 以下含有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の多層フィルム。

## 【請求項 5】

樹脂組成物 ( A ) が、炭素数 8 ~ 30 の高級脂肪族カルボン酸 ( d ) を 100 ~ 4000 ppm 含有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の多層フィルム。

## 【請求項 6】

層 ( X ) の平均厚みが 0.2  $\mu$ m 以上 20  $\mu$ m 未満であり、前記多層フィルムの全層の平均厚みの合計に対する層 ( X ) の平均厚みの比率が 25 % 未満である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の多層フィルム。

## 【請求項 7】

前記多層フィルムが、延伸されていない、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の多層フィルム。

## 【請求項 8】

前記多層フィルムが、一軸方向のみに 3 倍以上 12 倍未満延伸されている、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の多層フィルム。

## 【請求項 9】

前記多層フィルムが、二軸方向にそれぞれ 3 倍以上 12 倍未満延伸されている、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の多層フィルム。

## 【請求項 10】

ポリエチレン系樹脂又はポリプロピレン系樹脂を主成分とする層の合計平均厚み比率が 0.75 以上である、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の多層フィルム。

## 【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の多層フィルムにおける層 ( X ) の表出面側に、無機層 ( I ) を備える、蒸着多層フィルム。

## 【請求項 12】

10

20

30

40

50

無機層（I）が、アルミニウムを主成分とする金属蒸着層又はアルミナ若しくはシリカを主成分とする無機酸化物蒸着層である、請求項 11 に記載の蒸着多層フィルム。

【請求項 13】

JIS K 7126-2:2006 に記載の方法で測定した 20、65%RH 条件下における酸素透過速度が、 $60\text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$  未満である、請求項 1~12 のいずれか 1 項に記載の多層フィルム又は蒸着多層フィルム。

【請求項 14】

請求項 1~13 のいずれか 1 項に記載の多層フィルム又は蒸着多層フィルムと、熱可塑性樹脂（D）を主成分として含む少なくとも 1 層の樹脂層（R）とを積層した、多層構造体。

10

【請求項 15】

熱可塑性樹脂（D）が、ポリエチレン又はポリプロピレンである、請求項 14 に記載の多層構造体。

【請求項 16】

請求項 14 又は 15 に記載の多層構造体を有する包装材料。

【請求項 17】

請求項 14 又は 15 に記載の多層構造体の回収物を含む回収組成物。

【請求項 18】

請求項 14 又は 15 に記載の多層構造体を破碎した後に熔融成形する、多層構造体の回収方法。

20

【請求項 19】

請求項 1~10 のいずれか 1 項に記載の多層フィルムの製造方法であって、下記条件 1 を満たす樹脂組成物（A）を熔融成形して層（X）を製膜する工程を有する、製造方法。（条件 1）

熱重量測定（TG）において、窒素雰囲気下 200 で 30 分間保持した際の重量減少  $W_1$  が 0.01~0.3% であり、窒素雰囲気下 280 で 30 分間保持した際の重量減少  $W_2$  が 0.5~9.0% であり、比率  $W_2/W_1$  が 6~700 である。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、外観特性、ガスバリア性及びリサイクル性に優れる多層フィルム、蒸着多層フィルム、及び多層構造体並びにそれを用いた包装材料、回収組成物及び回収方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

食品を長期保存するための包装材料には、酸素バリア性をはじめとするガスバリア性が要求されることが多い。ガスバリア性の高い包装材料を用いることで、酸素浸入による食品の酸化劣化や微生物の繁殖を抑制できる。ガスバリア性を向上させる層としては、アルミニウム等の金属箔や金属蒸着層、酸化ケイ素や酸化アルミニウムといった無機酸化物蒸着層が広く使用されている。一方、ビニルアルコール系重合体やポリ塩化ビニリデンといったガスバリア性を有する樹脂層も広く使用されている。ビニルアルコール系重合体は、分子中の水酸基同士が水素結合することによって結晶化、高密度化してガスバリア性を発揮する特徴を有する。中でも、エチレン-ビニルアルコール共重合体（以下、「EVOH」と略記することがある）は、熱安定性に優れることから熔融成形に適しており、共押出技術の発展に伴い、EVOH 層を中間層に有する多層フィルムが、ガスバリア性包装材料として広く使用されている（特許文献 1）。

40

【0003】

また、近年では、環境問題や廃棄物問題が契機となり、市場で消費された包装材料を回収して再資源化する、いわゆるポストコンシューマーリサイクル（以下、単にリサイクルと略記することがある）の要求が世界的に高まっている。リサイクルにおいては、回収さ

50

れた包装材料を裁断し、必要に応じて分別・洗浄した後に、押出機を用いて熔融混合する工程が一般に採用される。こうして得られたペレットを用いて、様々な成形体が製造される。この点においては、包装材料はできる限り単一材料で構成されることが求められており（モノマテリアル化）、それによって高純度で高品質なリサイクル樹脂を得ることができ。この目的のため、包装材料として広く使用されるポリオレフィン系多層フィルムを主材とするバリアフィルムの需要が高まっている。この目的において、極めて高いガスバリア性を達成するため、EVOH層が最表層であるポリオレフィン系多層フィルムのEVOH層表面に無機蒸着層を積層した蒸着多層フィルムも提案されている（特許文献2）。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0004】

【特許文献1】WO2020/071513号

【特許文献2】WO2021/261560号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、EVOH層が最表層であるポリオレフィン系多層フィルムを熔融成型にて製造する際、金属親和性の高いEVOHがダイ内部で滞留して粘度変化や劣化物を発生しやすい他、ダイ出口でEVOHが体積膨張を起こしてダイ出口と接触しやすいこともあって、得られる多層フィルムの外観が悪化するという課題があった。また、そのような多層フィルムのEVOH層表面に無機蒸着層を積層した際には、ガスバリア性が不十分となる場合もあった。

20

【0006】

このような状況に鑑み、本発明の第一の目的は、外観特性、ガスバリア性及びリサイクル性に優れた多層フィルムを提供することである。本発明の第二の目的は、前記多層フィルムを用いて、外観、ガスバリア性及びリサイクル性に優れた蒸着多層フィルム、多層構造体並びに該多層構造体を含む包装材料、該多層構造体の回収物を含む回収組成物及びその回収方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

30

本発明によれば上記目的は、

[1]層(X)を最表層に有し、層(X)、層(Y)、層(Z)がこの順に隣接して積層された構成を有し、層(X)が、エチレン単位含有量が20~50モル%、けん化度が90モル%以上のエチレン-ビニルアルコール共重合体(a)を主成分として含む樹脂組成物(A)からなる層であり、層(Y)が、融点170未満の接着性樹脂(B)を主成分として含み、層(Z)が、融点170未満のポリオレフィン樹脂(C)を主成分として含み、前記樹脂組成物(A)が、アルカリ金属イオン(b)を40~500ppm含有し、かつ、下記条件1を満たし、融点が200以上の樹脂を主成分として含む層及び平均厚みが1μm以上の金属層を有さない、多層フィルム。

(条件1)

40

熱重量測定(TG)において、窒素雰囲気下200で30分間保持した際の重量減少W1が0.01~0.3%であり、窒素雰囲気下280で30分間保持した際の重量減少W2が0.5~9.0%であり、比率W2/W1が6~700である；

[2]接着性樹脂(B)が、酸変性ポリエチレン又は酸変性ポリプロピレンである、[1]の多層フィルム；

[3]ポリオレフィン樹脂(C)が、ポリエチレン又はポリプロピレンである、[1]又は[2]の多層フィルム；

[4]樹脂組成物(A)が、マグネシウムイオン、カルシウムイオン及び亜鉛イオンからなる群より選択される少なくとも1種の多価金属イオン(c)を10ppm以上300ppm以下含有する、[1]~[3]のいずれかの多層フィルム；

50

- [ 5 ] 樹脂組成物 ( A ) が、炭素数 8 ~ 30 の高級脂肪族カルボン酸 ( d ) を 100 ~ 4000 ppm 含有する、[ 1 ] ~ [ 4 ] のいずれかの多層フィルム；
- [ 6 ] 層 ( X ) の平均厚みが 0.2 μm 以上 20 μm 未満であり、前記多層フィルムの全層の平均厚みの合計に対する層 ( X ) の平均厚みの比率が 25 % 未満である、[ 1 ] ~ [ 5 ] のいずれかの多層フィルム；
- [ 7 ] 前記多層フィルムが、延伸されていない、[ 1 ] ~ [ 6 ] のいずれかの多層フィルム；
- [ 8 ] 前記多層フィルムが、一軸方向のみに 3 倍以上 12 倍未満延伸されている、[ 1 ] ~ [ 6 ] のいずれかの多層フィルム；
- [ 9 ] 前記多層フィルムが、二軸方向にそれぞれ 3 倍以上 12 倍未満延伸されている、[ 1 ] ~ [ 6 ] のいずれかの多層フィルム；
- [ 10 ] ポリエチレン系樹脂又はポリプロピレン系樹脂を主成分とする層の合計平均厚み比率が 0.75 以上である、[ 1 ] ~ [ 9 ] のいずれかの多層フィルム；
- [ 11 ] [ 1 ] ~ [ 10 ] のいずれかの多層フィルムにおける層 ( X ) の表出面側に、無機層 ( I ) を備える、蒸着多層フィルム；
- [ 12 ] 無機層 ( I ) が、アルミニウムを主成分とする金属蒸着層又はアルミナ若しくはシリカを主成分とする無機酸化物蒸着層である、[ 11 ] の蒸着多層フィルム；
- [ 13 ] J I S K 7126-2:2006 に記載の方法で測定した 20、65 % R H 条件下における酸素透過速度が、60 cc / ( m<sup>2</sup> · day · atm ) 未満である、[ 1 ] ~ [ 12 ] のいずれかの多層フィルム又は蒸着多層フィルム；
- [ 14 ] [ 1 ] ~ [ 13 ] のいずれかの多層フィルム又は蒸着多層フィルムと、熱可塑性樹脂 ( D ) を主成分として含む少なくとも 1 層の樹脂層 ( R ) とを積層した、多層構造体；
- [ 15 ] 熱可塑性樹脂 ( D ) が、ポリエチレン又はポリプロピレンである、[ 14 ] の多層構造体；
- [ 16 ] [ 14 ] 又は [ 15 ] の多層構造体を有する包装材料；
- [ 17 ] [ 14 ] 又は [ 15 ] の多層構造体の回収物を含む回収組成物；
- [ 18 ] [ 14 ] 又は [ 15 ] の多層構造体を破碎した後に熔融成形する、多層構造体の回収方法；
- [ 19 ] [ 1 ] ~ [ 10 ] のいずれかの多層フィルムの製造方法であって、下記条件 1 を満たす樹脂組成物 ( A ) を熔融成形して層 ( X ) を製膜する工程を有する、製造方法。

( 条件 1 )

熱重量測定 ( T G ) において、窒素雰囲気下 200 で 30 分間保持した際の重量減少 W<sub>1</sub> が 0.01 ~ 0.3 % であり、窒素雰囲気下 280 で 30 分間保持した際の重量減少 W<sub>2</sub> が 0.5 ~ 9.0 % であり、比率 W<sub>2</sub> / W<sub>1</sub> が 6 ~ 700 である；

を提供することで解決される。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、外観特性、ガスバリア性及びリサイクル性に優れた多層フィルムを提供できる。また、該多層フィルムを使用することで、外観、ガスバリア性及びリサイクル性に優れた蒸着多層フィルム、及び多層構造体及びそれを用いた包装材料を提供できる。また、該多層構造体はリサイクル性が良好であるため、該多層構造体の回収物を含む回収組成物及びその回収方法を提供できる。ここで、本明細書における「リサイクル性」とは、本発明の多層構造体又は包装材料の回収物を熔融混練し、回収組成物を製造する際、樹脂のゲル化が抑制され、外観に優れた回収組成物を効率的に製造できることを意味し、実施例に記載される、リサイクル性評価の内、欠点評価によって評価できる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、本発明の実施形態について説明する。なお、以下の説明において特定の機能を発現するものとして具体的な材料 ( 化合物等 ) を例示する場合があるが、本発明はこのよう

な材料を使用した態様に限定されない。また、例示される材料は、特に記載がない限り、単独で用いてもよいし、組み合わせて用いてもよい。

【0010】

本発明の多層フィルムは、層(X)を最表層に有し、層(X)、層(Y)、層(Z)がこの順に隣接して積層された構成を有し、層(X)が、エチレン単位含有量が20~50モル%、けん化度が90モル%以上のエチレン-ビニルアルコール共重合体(a)(以下「EVOH(a)」と称する場合がある)を主成分として含む樹脂組成物(A)からなる層であり、層(Y)が、融点170未満の接着性樹脂(B)を主成分として含み、層(Z)が、融点170未満のポリオレフィン樹脂(C)を主成分として含み、前記樹脂組成物(A)が、アルカリ金属イオン(b)を40~500ppm含有し、かつ、下記条件1を満たし、融点が200以上の樹脂を主成分として含む層及び平均厚みが1μm以上の金属層を有さない。

10

(条件1)

熱重量測定(TG)において、窒素雰囲気下200で30分間保持した際の重量減少W1が0.01~0.3%であり、窒素雰囲気下280で30分間保持した際の重量減少W2が0.5~9.0%であり、比率W2/W1が6~700である。

【0011】

EVOH(a)はガスバリア性に優れ、層(X)を最表層に有する本発明の多層フィルムは高いガスバリア性を達成できる。また、EVOH(a)を主成分として含有する樹脂組成物(A)は、窒素雰囲気下200及び280で特定の範囲の重量減少を示す。これらの重量減少は、樹脂組成物(A)に内在する低分子量成分や熱によるEVOH(a)の分解特性を反映しており、これらの要件を満たす樹脂組成物(A)を使用することで、長時間に亘って外観特性に優れた多層フィルムを得ることができる。さらに、層(Y)及び層(Z)はいずれも融点が170未満の樹脂を主成分として含み、層(Z)に含まれるポリオレフィン樹脂(C)とEVOH(a)とは容易に溶融混合できるため、層(X)、層(Y)、層(Z)がこの順に隣接して積層された構成を有する本発明の多層フィルムは、リサイクルしやすい。この際、樹脂組成物(A)がアルカリ金属イオン(b)を40~500ppm含有することでさらに良好なりサイクル性を発現することができる。

20

【0012】

なお、本願明細書において「層(X)、層(Y)、層(Z)がこの順に隣接して積層された」とは、隣り合う層が直接積層されていることを意味し、具体的には、層(X)、層(Y)及び層(Z)がこの順で積層されており、層(X)と層(Y)とが直接積層し、層(Y)と層(Z)とが直接積層していることを意味する。

30

「主成分」とは、50質量%超含有される成分を意味する。

各層等の「平均厚み」とは、特に記載がない限り、任意の5カ所において測定される厚みの平均値をいう。

「ppm」は、質量基準の含有量(質量ppm)を意味する。

「ポリエチレン」とは、エチレンの単独重合体、80モル%以上のエチレンと20モル%以下の-オレフィンモノマーとの共重合体、並びに90モル%以上のエチレンと官能基に炭素原子、酸素原子及び水素原子以外の原子を含まない10モル%未満の非オレフィンモノマーとの共重合体をいう。

40

「ポリプロピレン」とは、プロピレンの単独重合体、80モル%以上のプロピレンと20モル%以下の-オレフィンモノマーとの共重合体、並びに90モル%以上のプロピレンと官能基に炭素原子、酸素原子及び水素原子以外の原子を含まない10モル%未満の非オレフィンモノマーとの共重合体をいう。

「酸変性ポリエチレン」とは、ポリエチレンを酸により変性して得られるポリマーをいう。酸変性ポリエチレンは、ポリエチレンに対して、酸性基及び酸無水物基の少なくとも一方が導入されたポリマーであってよい。

「酸変性ポリプロピレン」とは、ポリプロピレンを酸により変性して得られるポリマーをいう。酸変性ポリプロピレンは、ポリプロピレンに対して、酸性基及び酸無水物基の少

50

なくとも一方が導入されたポリマーであってよい。

「ポリエチレン系樹脂」とは、ポリエチレン及び変性ポリエチレン（酸変性ポリエチレン等）をいう。変性ポリエチレンとは、ポリエチレンを変性して得られるポリマーをいう。

「ポリプロピレン系樹脂」とは、ポリプロピレン及び変性ポリプロピレン（酸変性ポリプロピレン等）をいう。変性ポリプロピレンとは、ポリプロピレンを変性して得られるポリマーをいう。

また、多層フィルムや多層構造体における「表面（又は表層）」とは、表裏を区別する意味ではなく、露出した面をいう。すなわち、多層フィルムや多層構造体には、二つの表面が存在する。同様に、多層フィルムや多層構造体には、二つの最表層が存在する。

なお、本明細書において「実質的に～のみからなる」とは、本発明の効果に影響を与えない範囲で任意成分の含有を許容するものであり、本明細書において「のみからなる」とは、不可避免的に含まれてしまう不純物以外の任意成分を除外することを意味する。

#### 【0013】

<樹脂組成物（A）及び層（X）>

本発明の多層フィルムを構成する多層フィルムは、エチレン単位含有量が20～50モル%、けん化度が90モル%以上のEVOH（a）を主成分として含み、アルカリ金属イオン（b）を40～500ppm含有し、かつ、下記条件1を満たす樹脂組成物（A）からなる層（X）を最表層に有する。

（条件1）

熱重量測定（TG）において、窒素雰囲気下200で30分間保持した際の重量減少W1が0.01～0.3%であり、窒素雰囲気下280で30分間保持した際の重量減少W2が0.5～9.0%であり、比率W2/W1が6～700である。

#### 【0014】

<EVOH（a）>

EVOH（a）は、通常、エチレンとビニルエステルとを重合して得られるエチレン-ビニルエステル共重合体をけん化することにより得られる。EVOH（a）のエチレン単位含有量は20～50モル%である。エチレン単位含有量が20モル%以上であると、EVOH（a）及びEVOH（a）を含む多層フィルムや多層構造体の粉碎物の熔融成形性が向上する。エチレン単位含有量は、23モル%以上が好ましく、26モル%以上がより好ましく、29モル%以上であってもよい。一方、エチレン単位含有量が50モル%以下であると、本発明の多層フィルムのガスバリア性が向上する。エチレン単位含有量は、46モル%以下が好ましく、42モル%以下がより好ましく、38モル%以下であってもよい。また、EVOH（a）のけん化度は90モル%以上である。けん化度とは、EVOH（a）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を意味する。けん化度が90モル%以上であると、本発明の多層フィルムのガスバリア性が向上する。けん化度は95モル%以上が好ましく、99モル%以上がより好ましく、99.9モル%以上がさらに好ましい。EVOH（a）のエチレン単位含有量及びけん化度は、<sup>1</sup>H-NMR測定で求められる。

#### 【0015】

EVOH（a）は、エチレン単位含有量の異なる2種類以上のEVOHの混合物であってもよい。この場合、エチレン単位含有量が最も離れたEVOH同士のエチレン単位含有量の差は30モル%以下が好ましく、20モル%以下がより好ましく、15モル%以下がさらに好ましく、3モル%以上であってもよい。同様に、EVOH（a）は、けん化度の異なる2種類以上のEVOHの混合物であってもよい。この場合、最も離れたEVOH同士のけん化度の差は7%以下が好ましく、5%以下がより好ましく0.5モル%以上であってもよい。熱成形性及びガスバリア性をより高いレベルで両立させたい場合は、エチレン単位含有量が24モル%以上34モル%未満であり、けん化度が99モル%以上であるEVOH（a-1）と、エチレン単位含有量が34モル%以上50モル%未満であり、けん化度が99モル%以上であるEVOH（a-2）とを、配合質量比（a-1/a-2）

10

20

30

40

50

が 60 / 40 ~ 90 / 10 となるように混合し、EVOH (a) として使用することが好ましい。

【0016】

EVOH (a) は、融点 150 未満の EVOH (a') であってもよい。EVOH (a') の融点が 150 未満であることで、EVOH (a') を主成分とする層 (X) を最表層に有する多層フィルムの外観や層間接着性を改善できる場合がある。この理由としては、EVOH (a') の融点が 150 未満であることに起因して高分子鎖の流動性が向上するため、熔融成形時や延伸等の二次加工時に、比較的低温であっても応力を効果的に緩和でき、かつ、隣接層との接着反応活性が維持できることが考えられる。本発明の効果をより顕著とする観点から、EVOH (a') の融点は 140 未満が好ましく、130 10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65  
66  
67  
68  
69  
70  
71  
72  
73  
74  
75  
76  
77  
78  
79  
80  
81  
82  
83  
84  
85  
86  
87  
88  
89  
90  
91  
92  
93  
94  
95  
96  
97  
98  
99  
100  
101  
102  
103  
104  
105  
106  
107  
108  
109  
110  
111  
112  
113  
114  
115  
116  
117  
118  
119  
120  
121  
122  
123  
124  
125  
126  
127  
128  
129  
130  
131  
132  
133  
134  
135  
136  
137  
138  
139  
140  
141  
142  
143  
144  
145  
146  
147  
148  
149  
150  
151  
152  
153  
154  
155  
156  
157  
158  
159  
160  
161  
162  
163  
164  
165  
166  
167  
168  
169  
170  
171  
172  
173  
174  
175  
176  
177  
178  
179  
180  
181  
182  
183  
184  
185  
186  
187  
188  
189  
190  
191  
192  
193  
194  
195  
196  
197  
198  
199  
200  
201  
202  
203  
204  
205  
206  
207  
208  
209  
210  
211  
212  
213  
214  
215  
216  
217  
218  
219  
220  
221  
222  
223  
224  
225  
226  
227  
228  
229  
230  
231  
232  
233  
234  
235  
236  
237  
238  
239  
240  
241  
242  
243  
244  
245  
246  
247  
248  
249  
250  
251  
252  
253  
254  
255  
256  
257  
258  
259  
260  
261  
262  
263  
264  
265  
266  
267  
268  
269  
270  
271  
272  
273  
274  
275  
276  
277  
278  
279  
280  
281  
282  
283  
284  
285  
286  
287  
288  
289  
290  
291  
292  
293  
294  
295  
296  
297  
298  
299  
300  
301  
302  
303  
304  
305  
306  
307  
308  
309  
310  
311  
312  
313  
314  
315  
316  
317  
318  
319  
320  
321  
322  
323  
324  
325  
326  
327  
328  
329  
330  
331  
332  
333  
334  
335  
336  
337  
338  
339  
340  
341  
342  
343  
344  
345  
346  
347  
348  
349  
350  
351  
352  
353  
354  
355  
356  
357  
358  
359  
360  
361  
362  
363  
364  
365  
366  
367  
368  
369  
370  
371  
372  
373  
374  
375  
376  
377  
378  
379  
380  
381  
382  
383  
384  
385  
386  
387  
388  
389  
390  
391  
392  
393  
394  
395  
396  
397  
398  
399  
400  
401  
402  
403  
404  
405  
406  
407  
408  
409  
410  
411  
412  
413  
414  
415  
416  
417  
418  
419  
420  
421  
422  
423  
424  
425  
426  
427  
428  
429  
430  
431  
432  
433  
434  
435  
436  
437  
438  
439  
440  
441  
442  
443  
444  
445  
446  
447  
448  
449  
450  
451  
452  
453  
454  
455  
456  
457  
458  
459  
460  
461  
462  
463  
464  
465  
466  
467  
468  
469  
470  
471  
472  
473  
474  
475  
476  
477  
478  
479  
480  
481  
482  
483  
484  
485  
486  
487  
488  
489  
490  
491  
492  
493  
494  
495  
496  
497  
498  
499  
500  
501  
502  
503  
504  
505  
506  
507  
508  
509  
510  
511  
512  
513  
514  
515  
516  
517  
518  
519  
520  
521  
522  
523  
524  
525  
526  
527  
528  
529  
530  
531  
532  
533  
534  
535  
536  
537  
538  
539  
540  
541  
542  
543  
544  
545  
546  
547  
548  
549  
550  
551  
552  
553  
554  
555  
556  
557  
558  
559  
560  
561  
562  
563  
564  
565  
566  
567  
568  
569  
570  
571  
572  
573  
574  
575  
576  
577  
578  
579  
580  
581  
582  
583  
584  
585  
586  
587  
588  
589  
590  
591  
592  
593  
594  
595  
596  
597  
598  
599  
600  
601  
602  
603  
604  
605  
606  
607  
608  
609  
610  
611  
612  
613  
614  
615  
616  
617  
618  
619  
620  
621  
622  
623  
624  
625  
626  
627  
628  
629  
630  
631  
632  
633  
634  
635  
636  
637  
638  
639  
640  
641  
642  
643  
644  
645  
646  
647  
648  
649  
650  
651  
652  
653  
654  
655  
656  
657  
658  
659  
660  
661  
662  
663  
664  
665  
666  
667  
668  
669  
670  
671  
672  
673  
674  
675  
676  
677  
678  
679  
680  
681  
682  
683  
684  
685  
686  
687  
688  
689  
690  
691  
692  
693  
694  
695  
696  
697  
698  
699  
700  
701  
702  
703  
704  
705  
706  
707  
708  
709  
710  
711  
712  
713  
714  
715  
716  
717  
718  
719  
720  
721  
722  
723  
724  
725  
726  
727  
728  
729  
730  
731  
732  
733  
734  
735  
736  
737  
738  
739  
740  
741  
742  
743  
744  
745  
746  
747  
748  
749  
750  
751  
752  
753  
754  
755  
756  
757  
758  
759  
760  
761  
762  
763  
764  
765  
766  
767  
768  
769  
770  
771  
772  
773  
774  
775  
776  
777  
778  
779  
780  
781  
782  
783  
784  
785  
786  
787  
788  
789  
790  
791  
792  
793  
794  
795  
796  
797  
798  
799  
800  
801  
802  
803  
804  
805  
806  
807  
808  
809  
810  
811  
812  
813  
814  
815  
816  
817  
818  
819  
820  
821  
822  
823  
824  
825  
826  
827  
828  
829  
830  
831  
832  
833  
834  
835  
836  
837  
838  
839  
840  
841  
842  
843  
844  
845  
846  
847  
848  
849  
850  
851  
852  
853  
854  
855  
856  
857  
858  
859  
860  
861  
862  
863  
864  
865  
866  
867  
868  
869  
870  
871  
872  
873  
874  
875  
876  
877  
878  
879  
880  
881  
882  
883  
884  
885  
886  
887  
888  
889  
890  
891  
892  
893  
894  
895  
896  
897  
898  
899  
900  
901  
902  
903  
904  
905  
906  
907  
908  
909  
910  
911  
912  
913  
914  
915  
916  
917  
918  
919  
920  
921  
922  
923  
924  
925  
926  
927  
928  
929  
930  
931  
932  
933  
934  
935  
936  
937  
938  
939  
940  
941  
942  
943  
944  
945  
946  
947  
948  
949  
950  
951  
952  
953  
954  
955  
956  
957  
958  
959  
960  
961  
962  
963  
964  
965  
966  
967  
968  
969  
970  
971  
972  
973  
974  
975  
976  
977  
978  
979  
980  
981  
982  
983  
984  
985  
986  
987  
988  
989  
990  
991  
992  
993  
994  
995  
996  
997  
998  
999  
1000

(1) エチレン単位含有量を変更する (エチレン単位含有量を上げると融点が下がる)

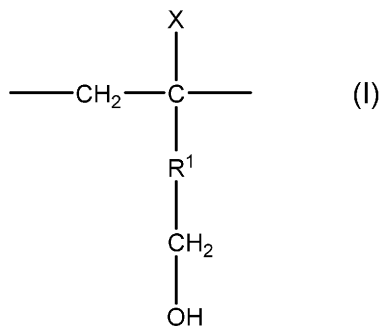
(2) けん化度を変更する (けん化度を下げると融点が下がる)

(3) 一級水酸基を含む変性基を導入する (一級水酸基を含む変性基を導入すると融点が下がる)。

【0017】

前記 (3) に用いられる一級水酸基を含む変性基は、下記一般式 (I) で表される一級水酸基を含む変性基であることが好ましい。変性基の導入率当りの融点低下度は、導入される一級水酸基を含む変性基の構造によって異なるが、下記一般式 (I) で表される一級水酸基を含む変性基を 1 モル % 導入すると、融点は一般に 6 ~ 9 程度低下する。この方法で融点を制御した場合には、ガスバリア性や熱安定性を比較的維持したまま融点を下げることができ、また、後述する層 (Y) や無機層 (I) との層間接着性の低下も抑制されるため、特に品質・性能に優れた多層フィルムを提供することができる。この理由としては、水酸基量を維持した状態で融点を降下できる点、一級水酸基が後述する層 (Y) や無機層 (I) との接着反応活性が高い点等が考えられる。EVOH (a') の一級水酸基を含む変性基の含有量は、融点と各種物性とのバランスを考慮して適宜調整すればよいが、2 モル % 以上 20 モル % 未満であることで物性のバランスが良好となる場合が多い。EVOH (a') の一級水酸基を含む変性基の含有量の下限は、4 モル % がより好ましく、6 モル % がさらに好ましい。一方、EVOH (a') の一級水酸基を含む変性基の含有量の上限は、15 モル % がより好ましく、10 モル % がさらに好ましい。一級水酸基を含む変性基は、共重合又は高分子反応により導入できる。

【化 1】



[ 式中 X は水素原子、メチル基又は R<sup>2</sup> - OH で表される基を表す。R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> はそれぞれ独立に単結合、炭素数 1 ~ 9 のアルキレン基又は炭素数 1 ~ 9 のアルキレンオキシ基を表し、前記アルキレン基及び前記アルキレンオキシ基は水酸基、アルコキシ基又はハロ

ゲン原子を含んでもよい。]

【0018】

一般式(I)において、Xは、好ましくは水素原子又は $R^2-OH$ で表される基であり、より好ましくは水素原子である。R<sup>1</sup>は、好ましくは単結合、炭素数1~5のアルキレン基又は炭素数1~5のアルキレンオキシ基であり、より好ましくはメチルメチレンオキシ基である。

【0019】

EVOH(a)は、本開示の効果を阻害しない範囲であれば、エチレン単位、ビニルエステル単位、ビニルアルコール単位及び前記一級水酸基を含む変性基以外の他の単量体単位を含有していてもよい。他の単量体単位の含有量は5質量%以下が好ましく、3質量%以下がより好ましく、1質量%以下がさらに好ましく、実質的に含有されていないことが特に好ましい。このような他の単量体としては、例えば、プロピレン、n-ブテン、イソブチレン、1-ヘキセン等の-オレフィン類；アクリル酸及びその塩；アクリル酸エステル基を有する不飽和単量体；メタクリル酸及びその塩；メタクリル酸エステル基を有する不飽和単量体；アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、アクリルアミドプロパンスルホン酸及びその塩、アクリルアミドプロピルジメチルアミン及びその塩（例えば4級塩）；メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、メタクリルアミドプロパンスルホン酸及びその塩、メタクリルアミドプロピルジメチルアミン及びその塩（例えば4級塩）；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、i-プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、i-ブチルビニルエーテル、t-ブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、ステアリルビニルエーテル、2,3-ジアセトキシ-1-ビニルオキシプロパン等のビニルエーテル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル類；塩化ビニル、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル類；塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデン類；酢酸アリル、2,3-ジアセトキシ-1-アリルオキシプロパン、塩化アリル等のアリル化合物；マレイン酸、イタコン酸、フマル酸等の不飽和ジカルボン酸及びその塩又はエステル；ビニルトリメトキシシラン等のビニルシラン化合物；酢酸イソプロペニル、1,3-ジアセトキシ-2-メチレンプロパン、1,3-ジプロピオニルオキシ-2-メチレンプロパン、1,3-ジブチロニルオキシ-2-メチレンプロパン等が挙げられる。

【0020】

EVOH(a)のJIS K7210(2014)に準拠して測定されるMFR(190、2.16kg荷重下)は0.2~20g/10minが好ましい。EVOH(a)のMFRは0.5g/10min以上がより好ましく、0.8g/10min以上がさらに好ましい。一方、EVOH(a)のMFRは15g/10min以下がより好ましく、10g/10min以下がさらに好ましく、5g/10min以下がよりさらに好ましく、3g/10min以下が特に好ましい。EVOH(a)のMFRが上記範囲であると、EVOH(a)及びEVOH(a)を含む多層フィルム及び多層構造体の粉碎物の熔融成形性が向上する。

【0021】

<アルカリ金属イオン(b)>

樹脂組成物(A)は、アルカリ金属イオン(b)を40~500ppm含有する。樹脂組成物(A)がアルカリ金属イオン(b)を前記範囲で含むことで、後述する層(Y)との層間接着性が顕著に向上する傾向となる。アルカリ金属イオン(b)が40ppm未満であると、樹脂組成物(A)が熔融成形中に増粘しやすく、ゲルやブツといった外観不良が発生したり、また、後述する層(Y)との層間接着性が低下したりすることがある。一方、アルカリ金属イオン(b)が500ppm超であると、樹脂組成物(A)が熔融成形中に過剰に分解したり、着色が問題になったりすることがある。また、本発明の多層構造体においては、アルカリ金属イオン(b)の含有量が40ppm未満であると、多層構造

10

20

30

40

50

体や包装材の回収物を溶融混練し、回収組成物を製造する際、樹脂のゲル化を抑制できず、リサイクル性が悪化する。一方、アルカリ金属イオン（b）の含有量が500ppmを超えると、多層構造体や包装材の回収物を溶融混練し、回収組成物を製造する際、樹脂に過剰な分解反応が起こり、リサイクル性が悪化する。この観点から、アルカリ金属イオン（b）の含有量の下限は80ppmが好ましく、120ppmがより好ましい。アルカリ金属イオン（b）の含有量の上限は400ppmが好ましく、300ppmがより好ましい。また、アルカリ金属イオン（b）と、後述するカルボン酸との含有比率を制御することで、得られる樹脂組成物（A）の溶融成形性や着色耐性をさらに改善できる。

#### 【0022】

アルカリ金属イオン（b）としては、例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムのイオンが挙げられるが、工業的入手の点からはナトリウム又はカリウムのイオンが好ましい。特に、カリウムイオンを使用することで、樹脂組成物（A）の色相、及び後述する層（Y）との層間接着性を高いレベルで両立できる場合があり、リサイクル性も向上する傾向となる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

10

#### 【0023】

アルカリ金属イオン（b）を与えるアルカリ金属化合物としては、例えばリチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属の脂肪族カルボン酸塩、芳香族カルボン酸塩、炭酸塩、塩酸塩、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、水酸化物、金属錯体が挙げられる。中でも、脂肪族カルボン酸塩及びリン酸塩が、入手及びハンドリングが容易である点からより好ましい。脂肪族カルボン酸塩としては、酢酸塩、カプリル酸塩及びステアリン酸塩が好ましい。

20

#### 【0024】

##### <多価金属イオン（c）>

樹脂組成物（A）は、マグネシウムイオン、カルシウムイオン及び亜鉛イオンからなる群から選択される少なくとも1種が多価金属イオン（c）を10ppm以上300ppm以下含有することが好ましい。多価金属イオン（c）を10ppm以上含むと、樹脂組成物（A）の溶融成形中における増粘及びゲル又はブツの発生といった外観不良を抑制できる傾向となる。一方、多価金属イオン（c）の含有量が300ppm以下であると、樹脂組成物（A）の溶融成形中の過剰な分解や着色を抑制できる傾向となる。また、本発明の多層構造体においては、リサイクルする際に樹脂の架橋反応が進み、増粘やゲル化を起こすことがあるが、多価金属イオン（c）を10ppm以上含むことで、増粘、ゲル化やスクリーへの樹脂の付着が抑制される。一方、多価金属イオン（c）の含有量が300ppm以下であると、リサイクルする際の欠点の発生を抑制しつつ、リサイクル時の色相の悪化を抑制できる傾向となる。この観点から、多価金属イオン（c）の含有量は20ppm以上200ppm以下が好ましく、30ppm以上150ppm以下がより好ましい。樹脂組成物（A）は、多価金属イオン（c）として、マグネシウムイオン又はカルシウムイオンを含有することが好ましく、マグネシウムイオンを含有することがより好ましい。また、多価金属イオン（c）と、後述するカルボン酸との含有比率を制御することで、得られる樹脂組成物（A）の溶融成形性や着色耐性をさらに改善できる。

30

40

#### 【0025】

多価金属イオン（c）を与える多価金属化合物としては、例えばマグネシウム、カルシウム及び亜鉛の脂肪族カルボン酸塩、芳香族カルボン酸塩、炭酸塩、塩酸塩、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、水酸化物、金属錯体が挙げられる。中でも、脂肪族カルボン酸塩及び水酸化物が、入手及びハンドリングが容易である点からより好ましい。脂肪族カルボン酸塩としては、酢酸塩、カプリル酸塩及びステアリン酸塩が好ましい。

#### 【0026】

##### <高級脂肪族カルボン酸（d）>

樹脂組成物（A）は、炭素数8～30の高級脂肪族カルボン酸（d）を100～4000ppm含有することが好ましい。高級脂肪族カルボン酸（d）は、その一部又は全部を

50

塩の形態で含有してもよく、アルカリ金属イオン ( b ) や多価金属イオン ( c ) の塩として含有することもできる。高級脂肪族カルボン酸 ( d ) としては、カプリル酸又はステアリン酸であることが好ましい。本発明の多層フィルムは、樹脂組成物 ( A ) からなる層 ( X ) を最表面に有するが、ダイ内において高級脂肪族カルボン酸 ( d ) がダイ金属表面との滑剤として働くことで、多層フィルムの厚みムラに起因する外観不良や滞留樹脂によるゲルやブツの発生を抑制できるものと考えられる。このため、樹脂組成物 ( A ) は高級脂肪族カルボン酸 ( d ) を 1 0 0 p p m 以上含むことが好ましい。一方、高級脂肪族カルボン酸 ( d ) の含有量が 4 0 0 0 p p m 以下であると、樹脂組成物 ( A ) の溶融成形中の増粘を抑制したり、後述する層 ( Y ) との層間接着性を維持できる傾向となる。これらの観点から、高級脂肪族カルボン酸 ( d ) の含有量は、 2 0 0 ~ 3 0 0 0 p p m がより好ましく、 3 0 0 ~ 2 5 0 0 p p m がさらに好ましい。

#### 【 0 0 2 7 】

樹脂組成物 ( A ) は、本発明の効果が阻害されない範囲であれば、E V O H ( a ) 、アルカリ金属イオン ( b ) 、多価金属イオン ( c ) 及び高級脂肪族カルボン酸 ( d ) 以外の他の成分を含有してもよい。他の成分としては、例えば多価金属イオン ( c ) 以外のアルカリ土類金属イオン及び遷移金属イオン、高級脂肪族カルボン酸 ( d ) 以外のカルボン酸 ( モノカルボン酸、多価カルボン酸 ) 、E V O H ( a ) 以外の熱可塑性樹脂、リン酸化合物、ホウ素化合物、酸化促進剤、酸化防止剤 ( ヒンダードフェノール系化合物等 ) 、可塑剤、熱安定剤 ( 溶融安定剤 ) 、光開始剤、脱臭剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、着色剤、フィラー、乾燥剤、充填剤、顔料、染料、加工助剤、難燃剤、防曇剤等が挙げられる。樹脂組成物 ( A ) を含む多層構造体の粉碎物を溶融成形する際に着色が抑制できる観点からは、カルボン酸及び / 又はリン酸化合物を含むことが好ましい。また、ホウ素化合物を含むことで、樹脂組成物 ( A ) 及び樹脂組成物 ( A ) を含む多層構造体の粉碎物の溶融粘度を制御できる。

#### 【 0 0 2 8 】

##### < カルボン酸 >

樹脂組成物 ( A ) は高級脂肪族カルボン酸 ( d ) 以外のカルボン酸を含有することが好ましい。カルボン酸の含有量の下限は 5 0 p p m が好ましく、 1 0 0 p p m がより好ましい。一方、カルボン酸の含有量の上限は 4 0 0 p p m が好ましく、 3 5 0 p p m がより好ましい。カルボン酸の含有量が 5 0 p p m 以上の場合、着色耐性が良好となる傾向となる。一方、カルボン酸の含有量が 4 0 0 p p m 以下である場合、層間接着性を維持し、臭気の発生を抑制できる傾向となる。

#### 【 0 0 2 9 】

カルボン酸の p K a は 3 . 5 ~ 5 . 5 が好ましい。カルボン酸の p K a が上記範囲であると、得られる樹脂組成物 ( A ) の p H 緩衝能力が高まり、溶融成形性をさらに改善するとともに、酸性物質や塩基性物質による着色をさらに改善できる。

#### 【 0 0 3 0 】

カルボン酸は、1価カルボン酸であってもよい。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。1価カルボン酸とは、分子内に1つのカルボキシル基を有する化合物である。p K a が 3 . 5 ~ 5 . 5 の範囲にある1価カルボン酸としては、特に限定されず、例えばギ酸 ( p K a = 3 . 7 7 ) 、酢酸 ( p K a = 4 . 7 6 ) 、プロピオン酸 ( p K a = 4 . 8 5 ) 、アクリル酸 ( p K a = 4 . 2 5 ) 等が挙げられる。これらのカルボン酸は、水酸基、アミノ基、ハロゲン原子等の置換基をさらに有していてもよい。中でも、安全性が高く、入手及び取扱いが容易であることから酢酸が好ましい。

#### 【 0 0 3 1 】

カルボン酸は、多価カルボン酸であってもよい。カルボン酸が多価カルボン酸であると、樹脂組成物 ( A ) の高温下での着色耐性や、得られる多層構造体の破砕物の溶融成形物の着色耐性をさらに改善できる場合がある。また、多価カルボン酸化合物は、3個以上のカルボキシル基を有することも好ましい。この場合、着色耐性をより効果的に向上できる場合がある。多価カルボン酸とは、分子内に2つ以上のカルボキシル基を有する化合物で

ある。この場合、少なくとも1つのカルボキシル基の $pK_a$ が3.5~5.5の範囲にあることが好ましく、例えば、シュウ酸( $pK_a 2 = 4.27$ )、コハク酸( $pK_a 1 = 4.20$ )、フマル酸( $pK_a 2 = 4.44$ )、リンゴ酸( $pK_a 2 = 5.13$ )、グルタル酸( $pK_a 1 = 4.30$ 、 $pK_a 2 = 5.40$ )、アジピン酸( $pK_a 1 = 4.43$ 、 $pK_a 2 = 5.41$ )、ピメリン酸( $pK_a 1 = 4.71$ )、フタル酸( $pK_a 2 = 5.41$ )、イソフタル酸( $pK_a 2 = 4.46$ )、テレフタル酸( $pK_a 1 = 3.51$ 、 $pK_a 2 = 4.82$ )、クエン酸( $pK_a 2 = 4.75$ )、酒石酸( $pK_a 2 = 4.40$ )、グルタミン酸( $pK_a 2 = 4.07$ )、アスパラギン酸( $pK_a = 3.90$ )等が挙げられる。

#### 【0032】

10

##### <リン酸化合物>

樹脂組成物(A)は、リン酸化合物をさらに含有してもよい。リン酸化合物の含有量の下限は、リン酸根換算で5ppmが好ましい。一方、リン酸化合物の含有量の上限は、リン酸根換算で100ppmが好ましい。この範囲でリン酸化合物を含有することにより、得られる樹脂組成物(A)および得られる多層構造体の粉碎物の溶融成形物の着色が抑制され、熱安定性が改善される場合がある。

#### 【0033】

リン酸化合物としては、例えばリン酸、亜リン酸等の各種の酸やその塩等が用いられる。リン酸塩は第1リン酸塩、第2リン酸塩、第3リン酸塩のいずれであってもよい。リン酸塩のカチオン種も特に限定されないが、カチオン種がアルカリ金属、アルカリ土類金属が好ましい。中でも、リン酸化合物として、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二ナトリウム、及びリン酸水素二カリウムが好ましい。

20

#### 【0034】

##### <ホウ素化合物>

樹脂組成物(A)は、ホウ素化合物をさらに含有してもよい。ホウ素化合物を含有する場合、樹脂組成物(A)中の含有量の下限は、ホウ素元素換算で50ppmが好ましく、100ppmがより好ましい。一方、樹脂組成物(A)中のホウ素化合物の含有量の上限は、ホウ素元素換算で400ppmが好ましく、200ppmがより好ましい。この範囲でホウ素化合物を含有することにより、樹脂組成物(A)および得られる多層構造体の粉碎物の溶融成形時の熱安定性が向上し、ゲル及びブツの発生が抑制される場合がある。また、耐ドロウダウン性や製膜する際の耐ネックイン性が改善される場合や、得られる成形体の機械的性質が向上する場合がある。これらの効果は、EVOH(a)とホウ素化合物との間にキレート相互作用が発生することに起因すると推測される。

30

#### 【0035】

ホウ素化合物としては、例えばホウ酸、ホウ酸エステル、ホウ酸塩、水素化ホウ素が挙げられる。具体的には、オルトホウ酸( $H_3BO_3$ )、メタホウ酸、四ホウ酸等のホウ酸；ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリエチル等のホウ酸エステル；前記ホウ酸のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩、ホウ砂等のホウ酸塩等が挙げられる。中でもオルトホウ酸が好ましい。

#### 【0036】

40

##### <ヒンダードフェノール系化合物>

樹脂組成物(A)は、酸化防止剤としてヒンダードフェノール系化合物をさらに含有してもよい。ヒンダードフェノール系化合物を含有する場合、樹脂組成物(A)中のヒンダードフェノール系化合物の含有量は1000~10000ppmが好ましい。当該含有量が1000ppm以上であると、多層構造体の粉碎物を溶融成形する際に樹脂の着色、増粘及びゲル化を抑制できる。ヒンダードフェノール系化合物の含有量は2000ppm以上がより好ましい。一方、ヒンダードフェノール系化合物の含有量が10000ppm以下であると、ヒンダードフェノール系化合物に由来する着色やブリードアウトを抑制できる。ヒンダードフェノール系化合物の含有量は8000ppm以下がより好ましい。

#### 【0037】

50

ヒンダードフェノール系化合物は、少なくとも1つのヒンダードフェノール基を有する。ヒンダードフェノール基とは、フェノールのヒドロキシル基が結合した炭素に隣接する炭素の少なくとも1つに嵩高い置換基が結合したものをいう。嵩高い置換基としては、炭素原子1～10のアルキル基が好ましく、*t*-ブチル基がより好ましい。

**【0038】**

ヒンダードフェノール系化合物は室温付近において固体状態であることが好ましい。該化合物のブリードアウトを抑制する観点から、ヒンダードフェノール系化合物の融点又は軟化温度は50以上が好ましく、60以上がより好ましく、70以上がさらに好ましい。同様の観点から、ヒンダードフェノール系化合物の分子量は200以上が好ましく、400以上がより好ましく、600以上がさらに好ましい。一方、該分子量は、通常、2000以下である。また、EVOH(a)との混合を容易にする観点から、ヒンダードフェノール系化合物の融点又は軟化温度は200以下が好ましく、190以下がより好ましく、180以下がさらに好ましい。

10

**【0039】**

ヒンダードフェノール系化合物はエステル結合又はアミド結合を有することが好ましい。エステル結合を有するヒンダードフェノール系化合物としては、ヒンダードフェノール基を有する脂肪族カルボン酸と脂肪族アルコールとのエステルが挙げられ、アミド結合を有するヒンダードフェノール系化合物としては、ヒンダードフェノール基を有する脂肪族カルボン酸と脂肪族アミンとのアミドが挙げられる。中でも、ヒンダードフェノール系化合物がアミド結合を有することが好ましい。

20

**【0040】**

エステル結合又はアミド結合を有するヒンダードフェノール系化合物の具体的な構造としては、BASF社からイルガノックス1010として市販されているペンタエリトリールテトラキス[3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナート]、イルガノックス1076として市販されている3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸ステアリル、イルガノックス1035として市販されている2,2'-チオジエチルビス[3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナート]、イルガノックス1135として市販されている3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン酸オクタデシル、イルガノックス245として市販されているビス(3-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルベンゼンプロパン酸)エチレンビス(オキシエチレン)、イルガノックス259として市販されている1,6-ヘキサンジオールビス[3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナート]、イルガノックス1098として市販されているN,N'-ヘキサメチレンビス[3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンアミド]が挙げられる。中でも、イルガノックス1098として市販されているN,N'-ヘキサメチレンビス[3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンアミド]、及びイルガノックス1010として市販されているペンタエリトリールテトラキス[3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナート]が好ましく、前者がより好ましい。

30

40

**【0041】**

樹脂組成物(A)は、EVOH(a)以外の熱可塑性樹脂をさらに含有してもよい。EVOH(a)以外の熱可塑性樹脂としては、例えば各種ポリオレフィン(ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレンと炭素数4以上の-オレフィンとの共重合体、ポリオレフィンと無水マレイン酸との共重合体、エチレン-ビニルエステル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、又はこれらを不飽和カルボン酸もしくはその誘導体でグラフト変性した変性ポリオレフィン等)、各種ポリアミド(ナイロン6、ナイロン6・6、ナイロン6/66共重合体、ナイロン11、ナイロン12、ポリメタキシリレンアジパミド等)、各種ポリエステル(ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエ

50

チレンナフタレート等)、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリアクリレート及び変性ポリビニルアルコール樹脂等が挙げられる。樹脂組成物(A)中の前記熱可塑性樹脂の含有量は、通常、40質量%未満であり、30質量%未満が好ましく、20質量%未満がより好ましく、10質量%未満がさらに好ましく、5質量%未満であっても、1質量%未満であってもよく、実質的に有さないことが特に好ましい。

#### 【0042】

樹脂組成物(A)を構成する樹脂におけるEVOH(a)の割合は、本発明の効果がより顕著に奏される観点から、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%がさらに好ましく、90質量%以上がよりさらに好ましく、95質量%以上が特に好ましく、樹脂組成物(A)を構成する樹脂は実質的にEVOH(a)のみであってもよく、樹脂組成物(A)を構成する樹脂がEVOH(a)のみからなってもよい。また、樹脂組成物(A)に占めるEVOH(a)の割合は、50質量%超であり、本発明の効果がより顕著に奏される観点から、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%がさらに好ましく、90質量%以上がよりさらに好ましく、95質量%以上が特に好ましく、98質量%以上であっても、99質量%以上であってもよく、樹脂組成物(A)は実質的にEVOH(a)及びアルカリ金属イオン(b)のみからなるものであってもよい。

10

#### 【0043】

樹脂組成物(A)は、熱重量測定(TG)において、下記条件1を満たす必要があり、層(X)が下記条件1を満たす樹脂組成物(A)を溶融成形してなる層であることが好ましい。

20

#### (条件1)

熱重量測定(TG)において、窒素雰囲気下200で30分間保持した際の重量減少W1が0.01~0.3%であり、窒素雰囲気下280で30分間保持した際の重量減少W2が0.5~9.0%であり、比率W2/W1が6~700である。

#### 【0044】

重量減少W1及びW2は、樹脂組成物(A)に内在する低分子量成分や熱によるEVOH(a)の分解特性を反映しており、層(X)が条件1を満たす樹脂組成物(A)からなることで、長時間に亘って外観特性に優れた多層フィルムを安定に製造することができる。より外観特性に優れた多層フィルムを安定製造できる観点から、窒素雰囲気下200で30分間保持した際の重量減少W1は、0.02~0.15が好ましく、0.03~0.10がより好ましく、0.04~0.08がさらに好ましい。より外観特性に優れた多層フィルムを安定製造できる観点から、窒素雰囲気下280で30分間保持した際の重量減少W2は、1.0~7.0が好ましく、1.5~6.0がより好ましく、2.0~5.0がさらに好ましい。さらに、比率W2/W1は、10~350が好ましく、15~200がより好ましく、25~125がさらに好ましい。W1、W2及び比率W2/W1は、EVOH(a)のエチレン単位含有量やけん化度、樹脂組成物(A)に含有されるアルカリ金属イオン(b)、多価金属イオン(c)、高級脂肪族カルボン酸(d)や他の成分の種類やその含有量、樹脂組成物(A)を製造する際の製造条件(特に温度や時間といった熱履歴)によって制御できる。

30

40

#### 【0045】

樹脂組成物(A)の製造方法は特に限定されないが、EVOH(a)及びアルカリ金属イオン(b)、必要に応じて多価金属イオン(c)や高級脂肪族カルボン酸(d)といったその他の成分を溶融混練することにより製造できる。各成分は、粉末等固体状態のまま、又は溶融物として配合してもよく、溶液に含まれる溶質又は分散液に含まれる分散質として配合してもよい。溶液及び分散液としては、それぞれ水溶液及び水分散液が好適である。溶融混練は、例えばニーダールーダー、押出機、ミキシングロール、パンバリーミキサー等の既知の混合装置又は混練装置を用いることができる。溶融混練時の温度範囲は、使用するEVOH(a)や各成分の融点等に応じて適宜調節でき、通常、150~250

50

が採用される。また、いくつかの成分をEVOH(a)に予め添加した上で、追加で必要な他の成分を上記のように溶融混練することで製造してもよい。いくつかの成分をEVOH(a)に予め添加する方法としては、添加成分が溶解している溶液にEVOH(a)をペレット又は粉末として浸漬する方法が例示できる。溶液としては、水溶液が好適である。

#### 【0046】

##### <接着性樹脂(B)及び層(Y)>

本発明の多層フィルムは、融点170未満の接着性樹脂(B)を主成分として含む層(Y)を有する。本発明の多層フィルムが層(Y)を含むことで、外観及び層間接着性に優れた多層フィルムが得られる傾向となる。また、層(Y)を含むことで、リサイクルする際に層(X)と層(Z)との相溶性が向上するため、リサイクル性が向上する傾向となる。接着性樹脂(B)としては、ポリオレフィンに酸により得られる酸変性ポリオレフィン等が挙げられ、より具体的には、ポリオレフィン樹脂に無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸又はその誘導体をグラフト重合させてなるカルボン酸変性ポリオレフィン樹脂等が挙げられる。接着性樹脂(B)の融点は、主としてカルボン酸変性前のポリオレフィン樹脂に依存する。該ポリオレフィン樹脂については、後述するポリオレフィン樹脂(C)について記述した内容をそのまま適用できるが、接着性樹脂(B)は、酸変性ポリエチレン又は酸変性ポリプロピレンであることが好ましい。

#### 【0047】

接着性樹脂(B)における酸変性ポリオレフィン樹脂が占める割合は、70質量%以上が好ましく、80質量%以上がより好ましく、95質量%以上がさらに好ましく、実質的に酸変性ポリオレフィン樹脂のみから構成されていてもよく、酸変性ポリオレフィン樹脂のみから構成されていてもよい。また、層(Y)における接着性樹脂(B)が占める割合は、70質量%以上が好ましく、80質量%以上がより好ましく、95質量%以上がさらに好ましく、実質的に接着性樹脂(B)のみから構成されていてもよく、接着性樹脂(B)のみから構成されていてもよい。

#### 【0048】

##### <ポリオレフィン樹脂(C)及び層(Z)>

本発明の多層フィルムは、融点170未満のポリオレフィン樹脂(C)を主成分として含む層(Z)を有する。ポリオレフィン樹脂(C)としては、融点が170未満のポリオレフィンであれば特に限定されず、直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン等のポリエチレン系樹脂；ホモポリプロピレン、ランダムポリプロピレン、ブロックポリプロピレン等のポリプロピレン系樹脂；ビニルエステル樹脂；エチレン-プロピレン共重合体；プロピレン-オレフィン共重合体(炭素数4~20のオレフィン)；ポリブテン、ポリペンテン等のオレフィンの単独、又はその共重合体；塩素化ポリエチレン等が挙げられる。ポリオレフィン樹脂(C)を含む多層構造体のリサイクル性を向上する観点から、ポリオレフィン樹脂(C)はポリエチレン系樹脂又はポリプロピレン系樹脂を主成分として含有することが好ましく、ポリエチレン又はポリプロピレンであることがより好ましく、ポリエチレンであることがさらに好ましい。ポリエチレン系樹脂又はポリプロピレン系樹脂はガスバリア性の有無に関わらず、包装材料に広く使用されているため、そのリサイクルインフラは各国で広く整備されている。ポリオレフィン樹脂(C)がポリエチレンを主成分として含有する場合、上記ポリエチレンは、直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン及び高密度ポリエチレンから選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、直鎖状低密度ポリエチレン及び低密度ポリエチレンから選ばれる少なくとも1種であること又は、直鎖状低密度ポリエチレン及び低密度ポリエチレンから選ばれる少なくとも1種と高密度ポリエチレンとの混合物であることがより好ましい。

#### 【0049】

本発明の効果をより顕著とする観点から、ポリオレフィン樹脂(C)の融点は160未満が好ましく、150未満がより好ましく、140未満や130未満であっても

よい。一方、溶融成形時や延伸等の二次加工時の工程通過性の観点及び包装材料としての耐熱性の観点から、ポリオレフィン樹脂(C)の融点は80以上が好ましく、90以上がより好ましい。また、溶融成形性を改善する観点から、ポリオレフィン樹脂(C)のJIS K 7210(2014)に記載の方法に準じて測定したメルトフローレート(MFR)(190、2160g荷重下)は0.1~30g/10分が好ましく、0.3~25g/10分がより好ましく、0.5~20g/10分がさらに好ましい。

#### 【0050】

ポリオレフィン樹脂(C)は、ポリエチレン系樹脂又はポリプロピレン系樹脂を主成分として含有する場合、ポリオレフィン樹脂(C)におけるポリエチレン系樹脂又はポリプロピレン系樹脂の含有量は70質量%以上がより好ましく、80質量%以上がさらに好ましく、95質量%以上が特に好ましく、ポリオレフィン樹脂(C)が実質的にポリエチレン系樹脂又はポリプロピレン系樹脂のみから構成されていてもよく、ポリオレフィン樹脂(C)はポリエチレン系樹脂又はポリプロピレン系樹脂のみから構成されていてもよい。また、層(Z)におけるポリオレフィン樹脂(C)が占める割合は、70質量%以上が好ましく、80質量%以上がより好ましく、95質量%以上がさらに好ましく、実質的にポリオレフィン樹脂(C)のみから構成されていてもよく、ポリオレフィン樹脂(C)のみから構成されていてもよい。

10

#### 【0051】

層(Y)及び層(Z)は、それぞれ接着性樹脂(B)及びポリオレフィン樹脂(C)を主成分として含有するが、これらの層には、本発明の効果が阻害されない範囲であれば、酸化防止剤、可塑剤、熱安定剤(溶融安定剤)、光開始剤、脱臭剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、着色剤、フィラー、乾燥剤、充填剤、顔料、染料、加工助剤、難燃剤、防曇剤等の他の成分を含有してもよい。ただし、その総量は各層に対してそれぞれ50質量%未満であり、40質量%未満が好ましく、30質量%未満がより好ましく、20質量%未満がさらに好ましく、10質量%未満が特に好ましく、5質量%未満であっても、3質量%未満であっても、1質量%未満であってもよい。

20

#### 【0052】

##### <多層フィルム>

本発明の多層フィルムを構成する多層フィルムは、層(X)を最表層に有し、少なくとも層(X)、層(Y)、層(Z)がこの順に隣接して積層された構成を有する。層(X)、層(Y)及び層(Z)をそれぞれ複数層有していてもよい。本発明の多層フィルムの層構成としては、層(X)をX、層(Y)をY、層(Z)をZで表し、「/」が直接積層されていることを表す場合、X/Y/Z、X/Y/Z/Y/X、X/Y/Z/Y/X/Y/Z/Y/X等が挙げられる。

30

#### 【0053】

ガスバリア性、リサイクル性及び経済性の観点から、多層フィルムが有する層(X)の平均厚みは0.2µm以上20µm未満であることが好ましい。また、多層フィルムの平均厚みの合計に対する層(X)の平均厚みの比率が25%未満であることも好ましい。層(X)の平均厚みは0.4µm以上16µm未満がより好ましく、0.6µm以上12µm未満がさらに好ましい。多層フィルムの平均厚みの合計に対する層(X)の平均厚みの比率は、20%未満がより好ましく、15%未満がさらに好ましい。多層フィルムの平均厚みの合計に対する層(X)の平均厚みの比率は1%以上であってもよい。

40

#### 【0054】

層間接着性、リサイクル性及び経済性の観点から、多層フィルムが有する層(Y)の平均厚みは0.2µm以上20µm未満であることが好ましい。また、多層フィルム平均厚みの合計に対する層(Y)の平均厚みの比率が25%未満であることも好ましい。層(Y)の平均厚みは0.4µm以上16µm未満がより好ましく、0.6µm以上12µm未満がさらに好ましい。多層フィルムの平均厚みの合計に対する層(Y)の平均厚みの比率は、20%未満がより好ましく、15%未満がさらに好ましい。多層フィルムの平均厚みの合計に対する層(Y)の平均厚みの比率は1%以上であってもよい。

50

## 【0055】

リサイクル性の観点から、多層フィルムが有する層（Z）の平均厚みは1  $\mu\text{m}$ 以上200  $\mu\text{m}$ 未満が好ましい。また、多層フィルムの平均厚みの合計に対する層（Z）の平均厚みの比率が55%超であることも好ましい。層（Z）の平均厚みは5  $\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、10  $\mu\text{m}$ 以上がさらに好ましく20  $\mu\text{m}$ 以上であってもよい。また、層（Z）の平均厚みは100  $\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、50  $\mu\text{m}$ 以下であってもよい。多層フィルムの平均厚みの合計に対する層（Z）の平均厚みの比率は、60%超がより好ましく、70%超がさらに好ましい。多層フィルムの平均厚みの合計に対する層（Z）の平均厚みの比率は、98%以下であってもよい。多層フィルムの平均厚みは通常、10  $\mu\text{m}$ 以上200  $\mu\text{m}$ 未満であり、10  $\mu\text{m}$ 以上150  $\mu\text{m}$ 未満が好ましい。後述する延伸多層フィルムの場合、延伸多層フィルムの平均厚みは10  $\mu\text{m}$ 以上50  $\mu\text{m}$ 未満が好ましく、10  $\mu\text{m}$ 以上40  $\mu\text{m}$ 未満がより好ましい。

10

## 【0056】

多層フィルムは、無延伸多層フィルムであってもよいが、一軸方向又は二軸方向（少なくとも一軸方向）に延伸された延伸多層フィルムであってもよい。無延伸多層フィルムは、延伸されていない多層フィルムのことを意味するが、製膜時の多少の配向（例えば、1.01倍延伸したように配向がかかっている等）は延伸されていないものとみなす。また、一軸方向にのみ延伸された一軸延伸多層フィルムは、他軸方向への製膜時の多少の配向（例えば、1.01倍延伸したように配向がかかっている等）は無視し、一軸方向の延伸であるものとみなす。無延伸多層フィルムの場合には、耐衝撃性に優れ、熱融着フィルムとしても好適に使用できる。一方、一軸方向又は二軸方向に延伸することで、得られる多層フィルムの機械物性やガスバリア性が改善できる。経済性の観点及び多層フィルムを引き裂き易い（包装材料として利用した際に、包装材料を開封し易い）という観点からは、多層フィルムは一軸延伸多層フィルムであることが好ましく、機械物性に異方性が少なく、強靱なフィルムが得られるという観点からは、多層フィルムは二軸延伸多層フィルムであることが好ましい。得られる多層フィルムの厚みの均一性及び機械的強度の観点から、少なくとも一軸方向に3倍以上12倍未満延伸されていることが好ましい。一軸延伸多層フィルムの場合、一軸方向に3倍以上12倍未満延伸されていることが好ましく、4倍以上10倍未満延伸されていることがより好ましい。また、一軸延伸多層フィルムの場合、延伸軸は流れ方向（MD方向）又は該流れ方向に直角な方向、すなわち幅方向（TD方向）とすることが好ましく、流れ方向（MD方向）とすることがより好ましい。二軸延伸多層フィルムの場合、二軸方向にそれぞれ3倍以上12倍未満延伸されていることが好ましく、4倍以上10倍未満延伸されていることがより好ましい。

20

30

## 【0057】

多層フィルムの製膜方法は特に限定されないが、一般には、それぞれの樹脂を別々のダイ又は共通のダイから押出して積層する従来の共押出法が使用できる。ダイとしては、環状ダイ又はTダイのいずれかを使用できる。一軸方向又は二軸方向に延伸する方法も特に限定されず、ロール式一軸延伸、チューブラー式同時二軸延伸、テンター式逐次二軸延伸、テンター式同時二軸延伸等の従来公知の延伸法によって、フィルムの流れ方向及び/又は該流れ方向に直角な方向、すなわち幅方向に延伸処理することにより製造することができる。中でも、本発明の効果は、テンター式逐次二軸延伸で製造された多層フィルムの場合に特に顕著に奏される。延伸の際の温度は、加工性の点から、通常は40~170であり、50~160であることがより好ましい。必要に応じ、延伸処理後にガラス転移点以上かつ融点未満の温度で加熱処理し、結晶化度を高めると共に、分子鎖の配向を固定するために、いわゆる熱固定操作を施すことが好ましい。

40

## 【0058】

本発明の多層フィルムの製造方法は、下記条件1を満たす樹脂組成物（A）を熔融成形して層（X）を製膜する工程を有することが好ましい。樹脂組成物（A）の熔融成形時の樹脂温度は、EVOH（a）の融点よりも10~50高い温度帯で制御することが好ましい。

50

(条件1)

熱重量測定(TG)において、窒素雰囲気下200で30分間保持した際の重量減少W1が0.01~0.3%であり、窒素雰囲気下280で30分間保持した際の重量減少W2が0.5~9.0%であり、比率W2/W1が6~700である。

上記工程を有することで、得られる多層フィルムの外観が良好となる傾向となる。

【0059】

条件1を満たす樹脂組成物(A)を溶融成形して層(X)を製膜する工程を有する製造方法において、条件1を満たす樹脂組成物(A)は、EVOH(a)及びアルカリ金属イオン(b)、必要に応じて多価金属イオン(c)や高級脂肪酸カルボン酸(d)といったその他の成分を溶融混練して得られる樹脂組成物(A)ペレットを用いることが好ましい

10

【0060】

<無機層(I)>

本発明の多層フィルムは、前記多層フィルムの層(X)の表出面側に、無機層(I)を備えた蒸着多層フィルムであってもよい。無機層(I)は、前記多層フィルムの層(X)の表出面側に直接又は接着層等の別の層を介して積層されていることが好ましく、層(X)の表出面側に直接積層していることが好ましい。無機層(I)は、金属や無機酸化物等の無機物からなり、酸素や水蒸気に対するガスバリア性を有する層を意味する。層(X)は通常熱可塑性樹脂と比べて金属や無機酸化物との親和性が高く、緻密で欠陥のない無機層(I)を形成することができ、得られた多層フィルムにおける層(X)と無機層(I)との層間接着性は良好なものとなる。また、層(X)がガスバリア性を有しているため、屈曲等によって無機層(I)に欠陥が生じた際にも、ガスバリア性の低下を抑制できる。無機層(I)の平均厚みは一般には500nm未満である。平均厚みが500nm未満であることで、無機層(I)を含む多層構造体の粉碎物を溶融成形する際の粘度の安定性に優れ、ゲルやブツの発生を抑制できる。

20

【0061】

無機層(I)は無機蒸着層であることが好ましく、アルミニウムを主成分として含有する金属蒸着層またはアルミナもしくはシリカを主成分として含有する無機酸化物蒸着層のいずれかであることが好ましい。遮光性を付与する場合には金属蒸着層が好ましいが、包装材料としての内容物の視認性やレンジ適正、粉碎物を溶融成形する際にゲルやブツの発生を抑制できる観点からは、無機酸化物蒸着層が好ましい。また、本発明の多層構造体のリサイクル時の着色を抑制する観点からは、無機酸化物蒸着層であることが好ましい。

30

【0062】

金属蒸着層は、アルミニウムを主成分として含有する層である。金属蒸着層におけるアルミニウム原子の含有量は50mol%以上が好ましく、70mol%以上がより好ましく、90mol%以上がさらに好ましく、95mol%以上が特に好ましい。金属蒸着層の平均厚みは120nm以下が好ましく、100nm以下がより好ましく、90nm以下がさらに好ましい。また、金属蒸着層の平均厚みは25nm以上が好ましく、35nm以上がより好ましく、45nm以上がさらに好ましい。なお、金属蒸着層の平均厚みとは、電子顕微鏡により測定される金属蒸着層断面の任意の10点における厚みの平均値である。本発明の多層フィルムが金属蒸着層を有する場合、波長600nmにおける光線透過率を10%以下とすることができ、遮光性に優れる。

40

【0063】

なお、アルミニウムを主成分とする金属蒸着層においては、不可避免的に酸化が生じ、一部、酸化アルミニウムが含まれる場合がある。アルミニウムを主成分とする金属蒸着層(無機蒸着層(B))においては、アルミニウム原子の含有量に対する酸素原子の含有量のモル比(Omol/Almol)は、0.5以下が好ましく、0.3以下がより好ましく、0.1以下がさらに好ましい。

【0064】

無機酸化物蒸着層は、無機酸化物、例えば、ケイ素、アルミニウム、マグネシウム、カ

50

ルシウム、カリウム、スズ、ナトリウム、ホウ素、チタン、鉛、ジルコニウム、イットリウム等の酸化物、好ましくはアルミナ又はシリカの蒸着膜が挙げられる。無機酸化物蒸着層の平均厚みは60nm以下が好ましく、50nm以下がより好ましく、40nm以下がさらに好ましい。また、無機酸化物蒸着層の平均厚みは10nm以上が好ましく、15nm以上がより好ましく、20nm以上がさらに好ましい。なお、無機酸化物蒸着層の平均厚みとは、電子顕微鏡により測定される無機酸化物蒸着層断面の任意の10点における厚みの平均値である。本発明の多層フィルムが無機酸化物蒸着層を有する場合、波長600nmにおける光線透過率を80%以上とすることができ、包装材料とした場合の内容物の視認性に優れる。視認性をさらに改善する観点から、波長600nmにおける光線透過率は90%以上がより好ましい。光線透過率は、例えば、多層フィルムの製造に用いる多層フィルムの厚みムラを抑制することで高めることができる。多層フィルムの厚みムラをより抑制する手段としては、例えば、少なくとも一軸方向に延伸する手段が挙げられる。多層フィルムの波長600nmにおける光線透過率が80%以上であることが好ましく、90%以上であることがより好ましい。

#### 【0065】

無機層(I)は、公知の物理的蒸着法や化学的蒸着法により製膜できる。具体的には、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、イオンビームミキシング法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、MO-CVD法、熱CVD法等が挙げられるが、物理的蒸着法を用いることが好ましく、中でも真空蒸着法を用いることが特に好ましい。無機層(I)の製膜時の層(X)の表面温度の上限は60が好ましく、55がより好ましく、50がさらに好ましい。また、無機層(I)の製膜時の層(X)の表面温度の下限は特に限定されないが、0が好ましく、10がより好ましく、20がさらに好ましい。製膜を行う前に、層(X)の表出面をプラズマ処理してもよい。該プラズマ処理は公知の方法を用いることができ、大気圧プラズマ処理が好ましい。大気圧プラズマ処理では放電ガスとして、窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、ラドン等が用いられる。中でも、窒素、ヘリウム、アルゴンが好ましく用いられ、コストを低減できることから、特に窒素が好ましい。

#### 【0066】

##### <保護層(P)>

本発明の蒸着多層フィルムは、前記蒸着多層フィルムの無機層(I)の表出面側に、保護層(P)を備えていてもよい。保護層(P)は、無機層(I)に直接積層されていることが好ましい。すなわち、層(X)、無機層(I)及び保護層(P)がこの順で直接積層された層構成であることが好ましい。保護層(P)は、印刷やラミネートといったコンパニングプロセスにおけるバリア性の低下を抑制することで、多層構造体のガスバリア性の安定性を向上する効果を有する。保護層(P)自体はガスバリア性を有していなくてもよいが、ガスバリア性を有していることが好ましい。

#### 【0067】

保護層(P)は、金属アルコキシド、金属アルコキシドの加水分解物及び金属アルコキシドの加水分解縮合物からなる群より選択された少なくとも1種の金属化合物と、水溶性樹脂とを含む組成物からなってもよい。金属アルコキシドは、一般式： $R^3_n M(O R^4)_m$  (式中、Mは金属原子、 $R^3$ 、 $R^4$ が炭素数1~8の有機基、nは0以上、mは1以上の整数、 $n+m$ はMの原子価を表す)で表されるものであり、この金属アルコキシド、金属アルコキシドの部分加水分解物又は金属アルコキシドの加水分解縮合物の少なくとも1種以上を使用することができる。上記一般式： $R^3_n M(O R^4)_m$ における、Mで表される金属原子としては、ケイ素、ジルコニウム、チタン、アルミニウム等が使用でき、好ましくはケイ素である。これらのアルコキシドの使い方としては、単独又は2種以上の異なる金属原子のアルコキシドを同一溶液中に混合して使うこともできる。

#### 【0068】

有機基 $R^3$ の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ヘキシ

ル基、*n*-オクチル基等のアルキル基等が挙げられる。また、有機基 R<sup>4</sup> の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基等が挙げられる。同一分子中にこれらアルキル基は同一であっても、異なってもよい。

【0069】

アルコキシドの中でも、Mがケイ素 (Si) であるアルコキシシランが好ましく、アルコキシシランは Si (OR<sub>a</sub>)<sub>4</sub> で表され、R<sub>a</sub> は低級アルキル基であり、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基等が用いられ、アルコキシシランの具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等が挙げられる。また、アルキルアルコキシシラン R<sub>b</sub><sub>m</sub>Si (OR<sub>c</sub>)<sub>4-m</sub> を用いることができる (*m* は 1、2、3 の整数)。R<sub>b</sub>、R<sub>c</sub> としては、メチル基、エチル基等が用いられ、アルキルアルコキシシランの具体例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン等が挙げられる。これらのアルコキシシラン、アルキルアルコキシシランは、単独又は2種以上を混合して用いることもできる。さらに、アルコキシシランの縮重合物も使用することができ、具体的にはポリテトラメトキシシラン、ポリテトラエトキシシラン等が挙げられる。

【0070】

2種以上のこれらのアルコキシドを混合して用いてもよい。特にアルコキシシランとジルコニウムアルコキシドを混合して用いることによって、得られる保護層 (P) の靱性や耐熱性等が向上する場合がある。本発明においては、上記アルコキシドと共にシランカップリング剤を併用してもよい。シランカップリング剤としては、既知の有機反応性基含有オルガノアルコキシシランが用いられ得る。特に、エポキシ基又はアミノ基を有するオルガノアルコキシシランが好適である。それには、例えば -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 - (3, 4-エポキシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、 -アミノプロピルトリメトキシシラン、 -アミノプロピルトリエトキシシランがある。このようなシランカップリング剤は2種以上を混合して用いてもよい。このようなシランカップリング剤の使用量は、上記アルコキシシラン 100重量部に対して 0.1 ~ 20重量部の範囲内である。

【0071】

水溶性樹脂としては、ポリビニルアルコールやポリ2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の水酸基を有する樹脂、ポリアクリル酸やカルボキシメチルセルロース等のカルボキシル基を有する樹脂、ポリアリルアミンやポリエチレンジアミン等のアミノ基を有する樹脂、ポリアクリルアミド、ポリN, N-ジメチルアクリルアミドやポリN-イソプロピルアクリルアミド等のアミド基を有する樹脂、ポリスチレンスルホン酸やポリビニルスルホン酸等のスルホン酸基を有する樹脂、ポリエチレンオキシドやポリエチレングリコール等のポリエーテル基を有する樹脂、およびポリビニルピロリドン、ポリオキサゾリン等が例示される。前記した水溶性樹脂の中でも、水素結合基を持つ高分子が好ましく、水酸基を有する水溶性樹脂、ポリアミド類、ポリエーテル類、ポリビニルピロリドン、ポリオキサゾリン等がより好ましく、水酸基を有する水溶性樹脂がさらに好ましく、ポリビニルアルコールが特に好ましい。ポリビニルアルコールは、エチレン-ビニルアルコール共重合体等のビニルアルコール単位を含む共重合体からなる群から選ばれる1種以上の化合物であってもよい。これらは単独又は2種以上用いてもよい。

【0072】

ポリビニルアルコールは、ビニルアルコールの単一重合体であっても、また他のモノマー単位を含む共重合体であってもよい。ケン化度は100%に近いほどガスバリア性の観点からは好ましいが、通常は90%以上、好ましくは95%以上である。数平均重合度は通常50以上5000以下である。

【0073】

保護層 (P) の組成物中における、金属アルコキシド、金属アルコキシドの加水分解物

及び金属アルコキシドの加水分解縮合物からなる群より選択された少なくとも1種の金属化合物と、水溶性樹脂との比率は55/45~95/5が好ましく、65/35~90/10がより好ましく、75/25~85/15がさらに好ましい。保護層(P)として金属アルコキシドの加水分解縮合物と水溶性樹脂との樹脂組成物を用いる場合は、シランアルコキシドの加水分解縮合物とポリビニルアルコールを含む樹脂組成物であることが特に好ましい。

#### 【0074】

保護層(P)が上記樹脂組成物からなる層である場合、保護層(P)を金属化合物及び水溶性樹脂の合計質量が占める割合は、80質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、95質量%以上がさらに好ましく、99質量%以上が特に好ましく、保護層(P)は実質的に金属化合物及び水溶性樹脂のみからなってもよい。

10

#### 【0075】

本発明においては、上記組成物からなる保護層(P)は、具体的には、例えば、以下のようにして積層される。まず、金属アルコキシド、水溶性樹脂、ゾルーゲル法触媒、酸、水及び有機溶媒等を混合して塗工液を調製する。ここで、上記の塗工液中では次第に金属アルコキシドの加水分解及び重縮合反応が進行する。次いで、無機層(I)の表出面側に、常法により、上記の塗工液を塗布・乾燥することで積層できる。

#### 【0076】

保護層(P)は、ポリウレタン樹脂を主成分として含む組成物からなってもよい。ポリウレタン樹脂を主成分として含む保護層(P)は、リサイクル性への悪影響が小さく、高品質な回収樹脂を製造できる傾向にある。ウレタン樹脂は、ウレタン結合の極性基が無機層(I)と相互作用するとともに、非晶部分の存在により柔軟性も有するため、寸法変化や屈曲負荷がかかった際にも無機層(I)へのダメージを抑えることができるため好ましい。ウレタン樹脂の酸価は10~60mg KOH/gの範囲内であるのが好ましい。より好ましくは15~55mg KOH/gの範囲内、さらに好ましくは20~50mg KOH/gの範囲内である。ウレタン樹脂の酸価が前記範囲であると、水分散液とした際に液安定性が向上し、また保護層(P)は無機層(I)上に均一に積層することができるため、外観が良好となる。また、ウレタン樹脂は、ガラス転移温度(Tg)が80以上であることが好ましく、より好ましくは90以上である。Tgを80以上にすることで、コンパティンク工程における多層フィルムのガスバリア性の低下を効率的に抑制できる。

20

30

#### 【0077】

ウレタン樹脂は、ガスバリア性向上の面から、芳香族又は芳香脂肪族ジイソシアネート成分を主な構成成分として含有するウレタン樹脂を用いることがより好ましい。ここで、ウレタン樹脂に関して「成分」とは、ウレタン樹脂を構成する構成単位(構成成分)のことを意味する。中でも、メタキシリレンジイソシアネート成分を含有するウレタン樹脂を含むことが特に好ましい。上記樹脂を用いることで、芳香環同士のスッキング効果によりウレタン結合の凝集力を一層高めることができ、結果として良好なガスバリア性が得られる。

#### 【0078】

本発明においては、ウレタン樹脂中の芳香族又は芳香脂肪族ジイソシアネートの割合を、ポリイソシアネート成分100モル%中、50モル%以上(50~100モル%)の範囲とすることが好ましい。芳香族又は芳香脂肪族ジイソシアネートの合計量の割合は、60~100モル%が好ましく、より好ましくは70~100モル%、さらに好ましくは80~100モル%である。このような樹脂として、三井化学社から市販されている「タケラック(登録商標)WPB」シリーズを好適に用いることが出来る。芳香族又は芳香脂肪族ジイソシアネートの合計量の割合が50モル%以上であると、保護層(P)自体が良好なガスバリア性を発現する傾向となる。

40

#### 【0079】

ウレタン樹脂は、無機層(I)との親和性向上の観点から、カルボン酸基(カルボキシ

50

ル基)を有することが好ましい。ウレタン樹脂にカルボン酸(塩)基を導入するためには、例えば、ポリオール成分として、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸等のカルボン酸基を有するポリオール化合物を共重合成分として導入すればよい。また、カルボン酸基含有ウレタン樹脂を合成後、塩形成剤により中和すれば、水分散体のウレタン樹脂を得ることができる。塩形成剤の具体例としては、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリスプロピルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン等のトリアルキルアミン類、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン等のN-アルキルモルホリン類、N-ジメチルエタノールアミン、N-ジエチルエタノールアミン等のN-ジアルキルアルカノールアミン類等が挙げられる。これらは単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

10

**【0080】**

本発明においては、上記組成物からなる保護層(P)は、無機層(I)の表出面側に、ウレタン樹脂の水溶液又は水分散液である塗工液を常法により塗布・乾燥して積層できる。

**【0081】**

本発明保護層(P)は、目的に応じて性能をさらに向上させるために、架橋剤、他の重合体、粘着付与剤、無機粒子、顔料、染料等を含有してもよい。

**【0082】**

架橋剤としては、自己架橋性を有する架橋剤、反応性する官能基を分子内に複数個有する化合物、多価の配位座を有する金属等を用いることができる。具体的には、オキサゾリン基含有化合物、イソシアネート基含有化合物、エポキシ基含有化合物、カルボジイミド基含有化合物、メラミン化合物、尿素化合物、ジルコニウム塩化合物、シランカップリング剤等が挙げられ、必要に応じて複数のものを混合使用してもよい。中でも、取り扱い易さの観点から、オキサゾリン基含有化合物、イソシアネート基含有化合物、エポキシ基含有化合物が好ましい。

20

**【0083】**

オキサゾリン基含有化合物は、分子中に少なくとも2つ以上のオキサゾリン基を有しているものであれば特に限定されない。例えば、2,2-ビス(2-オキサゾリン)、2,2-エチレン-ビス(4,4-ジメチル-2-オキサゾリン)、2,2-p-フェニレン-ビス(2-オキサゾリン)、ビス(2-オキサゾリニルシクロヘキサン)スルフィド等のオキサゾリン基を有する化合物、オキサゾリン基含有ポリマー等が挙げられる。これらの1種又は2種以上を用いることができる。これらの中でも、取り扱いのし易さからオキサゾリン基含有ポリマーが好ましい。

30

**【0084】**

オキサゾリン基含有ポリマーは、例えば、2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン等の付加重合性オキサゾリンを重合させることにより得られる。オキサゾリン基含有ポリマーには、必要に応じて他の単量体が共重合されていてもよい。オキサゾリン基含有ポリマーの重合方法としては、特に限定されず、公知の重合方法を採用することができる。

**【0085】**

オキサゾリン基含有ポリマーの市販品としては、日本触媒社製のエポクロスシリーズが挙げられ、例えば、水溶性タイプの「WS-500」、「WS-700」；エマルションタイプの「K-1010E」、「K-1020E」、「K-1030E」、「K-2010E」、「K-2020E」、「K-2030E」等が挙げられる。

40

**【0086】**

イソシアネート基含有化合物は、分子中に少なくとも2つ以上のイソシアネート基を有しているものであれば特に限定されない。例えば、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン2,4-又は4,4-ジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、1,4-ジイソシアナトブタン、ヘキサメチレンジイソシアネート、1,5-ジイソシア

50

ナト - 2 , 2 - ジメチルペンタン、 2 , 2 , 4 - 又は 2 , 4 , 4 - トリメチル - 1 , 6 - ジイソシアナトヘキサン、 1 , 10 - ジイソシアナトデカン、 1 , 3 - 又は 1 , 4 - ジイソシアナトシクロヘキサン、 1 - イソシアナト - 3 , 3 , 5 - トリメチル - 5 - イソシアナトメチル - シクロヘキサン、 4 , 4 - ジイソシアナトジシクロヘキシルメタン、 ヘキサヒドロトルエン 2 , 4 - 又は 2 , 6 - ジイソシアネート、 ベルヒドロ - 2 , 4 - 又は 4 , 4 - ジフェニルメタンジイソシアネート、 ナフタレン 1 , 5 - ジイソシアネート、 キシリレンジイソシアネート、 1 , 3 - ビス ( イソシアナトメチル ) シクロヘキサン、 テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の多官能イソシアネート化合物、あるいはそれらの改変生成物が挙げられる。ここで、改変生成物とは、多官能イソシアネート化合物のうちジイソシアネートを公知の方法で変性することによって得られるものであり、例えば、アロファネート基、ビューレット基、カルボジイミド基、ウレトニミン基、ウレトジオン基、イソシアヌレート基等を有する多官能イソシアネート化合物、さらにはトリメチロールプロパン等の多官能アルコールで変性したアダクト型の多官能イソシアネート化合物を挙げることができる。なお、上記イソシアネート基含有化合物には、20質量%以下の範囲でモノイソシアネートが含有されていてもよい。また、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

10

#### 【0087】

イソシアネート基含有化合物は、通常、多官能イソシアネート化合物と一価又は多価のノニオン性ポリアルキレンエーテルアルコールと反応させて得ることができる。そのような水性の多官能イソシアネート化合物の市販品としては、例えば、住友バイエルウレタン社製のバイヒジュール ( Bayhydur ) 3100、バイヒジュール VPLS 2150 / 1、SBUイソシアネート L801、デスマジュール ( Desmodur ) N3400、デスマジュール VPLS 2102、デスマジュール VPLS 2025 / 1、SBUイソシアネート 0772、デスマジュール DN、武田薬品工業社製のタケネート WD720、タケネート WD725、タケネート WD730、旭化成工業社製のデュラネート WB40 - 100、デュラネート WB40 - 80D、デュラネート WX - 1741、BASF社製のバソナート ( Basonat ) HW - 100、バソナート LR - 9056等が挙げられる。

20

#### 【0088】

エポキシ基含有化合物は、分子中に少なくとも2つ以上のエポキシ基を有しているものであれば特に限定されない。例えば、ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、ビスフェノール A - ジメチルグリシジルエーテル、ビスフェノール F ジグリシジルエーテル、テトラヒドロキシフェニルメタンテトラグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、ブロム化ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、クロル化ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、水素添加ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、ビスフェノール A アルキレンオキサイド付加物のジグリシジルエーテル、ノボラックグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールジグリシジルエーテル、エポキシウレタン樹脂等のグリシジルエーテル型； p - オキシ安息香酸グリシジルエーテル・エステル等のグリシジルエーテル・エステル型；フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、アクリル酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸ジグリシジルエステル等のグリシジルエステル型；グリシジルアニリン、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルイソシアヌレート、トリグリシジルアミノフェノール等のグリシジルアミン型；エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化大豆油等の線状脂肪族エポキシ樹脂； 3 , 4 - エポキシ - 6メチルシクロヘキシルメチル - 3 , 4 - エポキシ - 6メチルシクロヘキサンカルボキシレート、 3 , 4 - エポキシシクロヘキシルメチル ( 3 , 4 - エポキシシクロヘキサン ) カルボキシレート、ビス ( 3 , 4 - エポキシ - 6メチルシクロヘキシルメチル ) アジペート、ビニルシクロヘキセンジエポキシサイド、ジシクロペンタジエンオキサイド、ビス ( 2 , 3 - エポキシシクロペンチル ) エーテル、リモネンジオキサイド等の脂環族エポキシ樹脂等が挙げられる。これらの

30

40

50

1種又は2種以上を用いることができる。

【0089】

市販のエポキシ基含有化合物としては、本発明に適した水系のものとして、例えば、ナガセケムテックス社製のデナコールシリーズ（EX-313、EM-150、EM-101等）、ADEKA社製のアデカレジンシリーズ（EM-0517、EM-0526、EM-11-50B、EM-051R）等が挙げられる。

【0090】

メラミン化合物は、分子中にメラミン骨格を有しているものであれば特に限定されない。例えば、アルキロール化メラミン誘導体、アルキロール化メラミン誘導体にアルコールを反応させて部分的又は完全にエーテル化した化合物、およびこれらの混合物を用いることができる。エーテル化に用いるアルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、イソブタノール等が好適に用いられる。また、メラミン化合物としては、単量体、又は2量体以上の多量体のいずれであってもよく、これらの混合物を用いてもよい。

10

【0091】

メラミン化合物の市販品としては、例えば、日本サイテックインダストリーズ社製のサイメル（CYMEL）323、サイメル325、サイメル327、サイメル328、サイメル370等が挙げられる。

【0092】

カルボジイミド基含有化合物は、分子中に少なくとも2つ以上のカルボジイミド基を有しているものであれば特に限定されない。例えば、p-フェニレン-ビス（2,6-キシリルカルボジイミド）、テトラメチレン-ビス（t-ブチルカルボジイミド）、シクロヘキサン-1,4-ビス（メチレン-t-ブチルカルボジイミド）等のカルボジイミド基を有する化合物、カルボジイミド基を有する重合体であるポリカルボジイミドが挙げられる。これらの1種又は2種以上を用いることができる。これらの中でも、取り扱い易さから、ポリカルボジイミドが好ましい。ポリカルボジイミドの市販品としては、日清紡社製のカルボジライトシリーズが挙げられる。具体的な商品としては、例えば、水溶性タイプの「SV-02」、「V-02」、「V-02-L2」、「V-04」；エマルジョンタイプの「E-01」、「E-02」；有機溶液タイプの「V-01」、「V-03」、「V-07」、「V-09」；無溶剤タイプの「V-05」等が挙げられる。

20

30

【0093】

架橋剤の含有量は、塗膜の耐熱性又は耐水性等を向上させる観点から、ポリウレタン樹脂100質量部に対し、0.01~30質量部であることが好ましく、0.1~20質量部であることがより好ましく、0.5~10質量部であることがさらに好ましい。架橋剤の含有量が0.01質量部以上であると、保護層（P）の塗膜性能が向上し、80質量部以下であると、保護層（P）の塗工安定性等が向上することがある。本発明の多層構造体のリサイクル性の観点からは、保護層（P）が架橋剤を含まない方が好ましい場合がある。

【0094】

他の重合体、粘着付与剤は、特に限定されない。例えば、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、エチレン-（メタ）アクリル酸共重合体、エチレン-（メタ）アクリル酸エステル-無水マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂、ブタジエン樹脂、アクリロニトリル-ブタジエン樹脂、ポリ（メタ）アクリロニトリル樹脂、（メタ）アクリルアミド樹脂、塩素化ポリエチレン系樹脂、塩素化ポリプロピレン樹脂、ポリエステル樹脂、変性ナイロン樹脂、ロジン等の粘着付与樹脂、フェノール樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられ、必要に応じて複数のものを混合使用してもよい。なお、これらの重合体は、固形状のまま使用に供してもよいが、塗工液中での安定性維持の点では、水性分散体に加工したものをを用いることが好ましい。

40

【0095】

50

無機粒子としては、例えば、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化すず等の金属酸化物、炭酸カルシウム、シリカ等の無機粒子、パーミキュライト、モンモリロナイト、ヘクトライト、ハイドロタルサイト、合成雲母等の層状無機化合物等が挙げられる。これらの無機粒子の平均粒子径は、塗工液中での安定性の面から、 $0.005 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.005 \sim 5 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。なお、無機粒子として複数のものを混合して使用してもよい。酸化亜鉛は紫外線遮蔽の目的に、酸化すずは帯電防止の目的にそれぞれ使用できるものである。

【0096】

顔料、染料としては、例えば、酸化チタン、亜鉛華、カーボンブラック等が挙げられ、分散染料、酸性染料、カチオン染料、反応染料等いずれのものも使用することが可能である。本発明の保護層(P)には、さらに必要に応じて、レベリング剤、消泡剤、ワキ防止剤、顔料分散剤、紫外線吸収剤、増粘剤、耐候剤、難燃剤等の各種薬剤を添加することも可能である。

10

【0097】

保護層(P)がウレタン樹脂を含む場合、保護層(P)をウレタン樹脂が占める割合は、80質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、95質量%以上がさらに好ましく、99質量%以上が特に好ましく、保護層(P)は実質的にウレタン樹脂のみからなってもよい。また、保護層(P)がウレタン樹脂及び架橋剤を含む場合、保護層(P)をウレタン樹脂及び架橋剤の合計質量が占める割合は、80質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、95質量%以上がさらに好ましく、99質量%以上が特に好ましく、保護層(P)は実質的にウレタン樹脂及び架橋剤のみからなってもよい。

20

【0098】

ガスバリア性、リサイクル性及び経済性の観点から、蒸着多層フィルムが保護層(P)を有する場合の保護層(P)の平均厚みは $0.05 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 未満であることが好ましい。保護層(P)の平均厚みは $0.2 \mu\text{m}$ 以上 $4 \mu\text{m}$ 未満がより好ましく、 $0.6 \mu\text{m}$ 以上 $1.5 \mu\text{m}$ 未満がさらに好ましい。

【0099】

本発明の多層フィルムにおけるポリエチレン系樹脂又はポリプロピレン系樹脂を主成分とする層の合計平均厚み比率の下限としては、0.75が好ましく、0.80がより好ましく、0.85がさらに好ましく、0.88がよりさらに好ましい。多層フィルムにおけるポリエチレン系樹脂又はポリプロピレン系樹脂を主成分とする層の合計平均厚み比率を高めることで、リサイクル性を向上できる。多層フィルムにおけるポリエチレン系樹脂又はポリプロピレン系樹脂を主成分とする層の合計平均厚み比率の上限としては、0.995が好ましく、0.99がより好ましく、0.98であってもよい。ポリエチレン系樹脂又はポリプロピレン系樹脂を主成分とする層としては、接着性樹脂(B)が例えば酸変性ポリエチレンや酸変性ポリプロピレンである場合の層(Y)、ポリオレフィン樹脂(C)がポリエチレンやポリプロピレンである場合の層(Z)が挙げられる。接着性樹脂(B)とポリオレフィン樹脂(C)は同種の樹脂であることが好ましく、例えば接着性樹脂(B)が酸変性ポリエチレンである場合は、ポリオレフィン樹脂(C)はポリエチレンであることが好ましく、接着性樹脂(B)が酸変性ポリプロピレンである場合は、ポリオレフィン樹脂(C)はポリプロピレンであることが好ましい。

30

40

【0100】

本発明の多層フィルムは、融点が $200$ 以上の樹脂を主成分として含む層及び平均厚み $1 \mu\text{m}$ 以上の金属層を有さない。つまり、層(X)、層(Y)及び層(Z)は融点が $200$ 以上の樹脂を主成分として含まない。融点が $200$ 以上の樹脂を主成分として含む層及び平均厚み $1 \mu\text{m}$ 以上の金属層を有さないことで、多層フィルムの粉碎物を溶融成形する際に、他の成分との混合が不均一になることを抑制できる。なお、ここで金属層とは、アルミニウム箔等、金属からなる連続及び不連続面を有する層である。

【0101】

50

本発明の多層フィルム又は蒸着多層フィルムは、JIS K 7126 - 2 (等圧法 ; 2006年)に記載の方法に準じて測定した酸素透過速度(20、65%RH条件下)が60cc/(m<sup>2</sup>・day・atm)未満であることが好ましく、10cc/(m<sup>2</sup>・day・atm)未満であることがより好ましく、3cc/(m<sup>2</sup>・day・atm)未満であることがさらに好ましく、0.5cc/(m<sup>2</sup>・day・atm)未満であることが特に好ましい。酸素透過速度が上記範囲である多層フィルムは優れたガスバリア性を有する。

#### 【0102】

##### <多層構造体>

本発明の多層フィルム又は蒸着多層フィルムそのものを、ガスバリア性を有する包装材料として使用することができるが、熱可塑性樹脂(D)を主成分として含む少なくとも1層の樹脂層(R)とを積層した多層構造体とすることで、意匠性やヒートシール性といった包装材料としての諸機能を付与することができる。熱可塑性樹脂(D)としては特に限定されず、直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ビニルエステル樹脂、エチレン-プロピレン共重合体、ポリプロピレン、プロピレン- -オレフィン共重合体(炭素数4~20の -オレフィン)、ポリブテン、ポリペンテン等のオレフィンの単独、又はその共重合体、ナイロン6、ナイロン6,6等のポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル樹脂、ポリカーボネート、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン等が挙げられる。中でも、耐湿性、機械的特性、経済性、ヒートシール性等に優れる観点から、ポリオレフィンが好ましく、機械的特性、耐熱性等に優れる観点から、ポリアミドやポリエステルが好ましい。特にリサイクル性に優れた多層構造体を得るためには、熱可塑性樹脂(D)は上記したポリオレフィン樹脂(C)と同種のものであることが好ましく、例えばポリオレフィン樹脂(C)がポリエチレンである場合は、ポリエチレンであることが好ましく、ポリオレフィン樹脂(C)がポリプロピレンである場合は、ポリプロピレンであることが好ましい。また、熱可塑性樹脂(D)は融点が170未満のポリオレフィン樹脂であることが好ましく、ポリエチレン系樹脂又はポリプロピレン系樹脂を主成分として含有することがより好ましく、ポリエチレン又はポリプロピレンであることがさらに好ましく、ポリエチレンであることが特に好ましい。したがって、リサイクル性に優れた多層構造体を得るために、ポリオレフィン樹脂(C)及び熱可塑性樹脂(D)がポリエチレン系樹脂又はポリプロピレン系樹脂主成分として含有することが好ましく、ポリエチレン又はポリプロピレンであることがより好ましく、ポリエチレンであることがさらに好ましい。かかる樹脂層(R)は無延伸のものであってもよいし、一軸方向又は二軸方向に延伸又は圧延されたものであってもよい。機械強度を向上する観点からは二軸延伸層であることが好ましく、ヒートシール性を向上する観点からは無延伸層であることが好ましい。

#### 【0103】

樹脂層(R)の製膜方法は特に限定されないが、一般に押出機により熔融押出することで製膜される。ダイとしては、環状ダイ又はTダイのいずれかを使用できる。一軸方向又は二軸方向に延伸する方法も特に限定されず、ロール式一軸延伸、チューブラー式同時二軸延伸、テンター式逐次二軸延伸、テンター式同時二軸延伸等の従来公知の延伸法によって、フィルムの流れ方向及び/又は該流れ方向に直角な方向、すなわち幅方向に延伸処理することにより製造することができる。延伸倍率は、得られる層の厚みの均一性及び機械的強度の観点から面積倍率を8~60倍とすることが好ましい。面積倍率は55倍以下がより好ましく、50倍以下がさらに好ましい。また、面積倍率は9倍以上がより好ましい。面積倍率が8倍未満であると、延伸斑が残る場合があり、また60倍を超えると、延伸時に層の破断が生じやすくなる場合がある。

#### 【0104】

樹脂層(R)の平均厚みは、工業的な生産性の観点から、10~200µmが好ましい。具体的には、無延伸層の場合の平均厚みは10~150µmがより好ましく、二軸延伸

層の場合の平均厚みは10～50 μmがより好ましい。

【0105】

また、本発明の多層構造体の平均厚みは300 μm以下が好ましい。平均厚みが上記範囲であることで、本発明の多層構造体は軽量かつ柔軟性を有するため、軟包装の用途に好ましく用いられる。また、多層構造体に使用される樹脂量が少なく、環境負荷が抑制される。

【0106】

本発明の多層構造体中の各層の平均厚みは用途に応じて適宜調整すればよいが、粉碎物の溶融成形する際に着色が抑制でき、溶融成形時の熱安定性が向上し、ブツの発生が抑制される観点から、層(Z)及び樹脂層(R)の内少なくとも1層がポリエチレン系樹脂又はポリプロピレン系樹脂を主成分として含有し、多層構造体の平均厚みに対する、ポリエチレン系樹脂又はポリプロピレン系樹脂を主成分として含有する層の合計平均厚みの比は0.80以上が好ましく、0.85以上がより好ましい。一方、ガスバリア性を向上する観点からは、該比は0.997が好ましく、0.995がより好ましく、0.993であってもよい。

【0107】

本発明の多層フィルムに樹脂層(R)を積層させる方法は特に限定されず、例えば、押出ラミネート、共押出ラミネート、ドライラミネート等が挙げられる。多層フィルムに樹脂層(R)を積層させる際には、接着層を設けてもよい。また、本発明の多層構造体を構成する各層は必要に応じて、接着層を介して積層してもよい。ただし、多層フィルムの層(X)と層(Y)の層間及び層(Y)と層(Z)の層間には接着層は有さない。接着層は、公知の接着剤を塗工し、乾燥することで形成できる。当該接着剤は、ポリイソシアネート成分とポリオール成分とを混合し反応させる二液反応型ポリウレタン系接着剤が好ましい。接着層の平均厚みは特に限定されないが、1～5 μmが好ましく、2～4 μmがより好ましい。

【0108】

本発明の多層構造体は特に限定されず、例えば下記のような層構成であることが、リサイクル性に優れた多層構造体を得る観点から好ましい。なお、下記層構成において、層(X)をX、層(Y)をY、層(Z)をZ、無機層(I)をI、層(R)をRと表現し、「/」は直接積層されていることを意味し、「//」は接着層を介して積層されている、又は直接積層されていることを意味するが、接着層を介して積層されていることが好ましい態様である。

(1) Z / Y / X / I // R

(2) R // Z / Y / X / I // R

上記層構成において、層(X)、層(Y)及び層(Z)は少なくとも一軸方向に延伸されていることが好ましく、二軸延伸されていることがより好ましい。層(Z)及び層(R)はポリエチレン系樹脂又はポリプロピレン系樹脂であることが好ましく、層(Y)は無水マレイン酸変性ポリエチレン系樹脂又は無水マレイン酸変性ポリプロピレン系樹脂であることが好ましい。また、本発明の包装材料等をリサイクルする際、包装材料を粉碎して得られた粉碎物が、ポリエチレン系樹脂又はポリプロピレン系樹脂として回収することができるよう、本発明の多層構造体の両最外層にはポリエチレン系樹脂又はポリプロピレン系樹脂を主成分として含む層を有することが好ましい。すなわち、両最外層に樹脂層(R)が配置されている場合は、樹脂層(R)はポリエチレン系樹脂又はポリプロピレン系樹脂を主成分とする層であることが好ましく、層(Z)及び樹脂層(R)が両最外層に配置されている場合は層(Z)及び樹脂層(R)がポリエチレン系樹脂又はポリプロピレン系樹脂を主成分とする層であることが好ましい。最外層に配置されている層は一方が無延伸の層であることが好ましく、もう一方が少なくとも一軸方向に延伸された層であることが好ましく、ヒートシール性と機械物性を両立させた多層構造体を得る観点から好ましい場合もある。

【0109】

10

20

30

40

50

本発明の多層構造体は、本発明の効果を阻害しない範囲で、上記した以外の他の層を有していても良い。他の層の例としては、回収層が挙げられる。特に、後述する本発明の多層構造体の回収物を含む回収組成物を回収層の一部又は全部として再使用することが好ましい。他の層の別の例としては、例えば印刷層が挙げられる。印刷層は本発明の多層構造体のいずれの位置に含まれていてもよい。印刷層としては、例えば顔料又は染料、及び必要に応じてバインダー樹脂を含む溶液を塗工し、乾燥して得られる皮膜が挙げられる。印刷層の塗工方法としては、グラビア印刷法その他、ワイヤーバー、スピンコーター、ダイコーター等を用いた各種の塗工方法が挙げられる。インク層の平均厚みは特に限定されないが、 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましく、 $1 \sim 4 \mu\text{m}$ がより好ましい。

#### 【0110】

本発明の多層構造体を製造する際に発生する端部や不良品を回収した回収物（スクラップ）を再使用することが好ましい。本発明の多層構造体を粉砕した後に溶融成形する多層構造体の回収方法、及び本発明の多層構造体の回収物を含む回収組成物もまた本発明の好適な実施態様である。

#### 【0111】

本発明の多層構造体の回収に際して、まず、本発明の多層構造体の回収物を粉砕する。粉砕された回収物を、そのまま溶融成形して回収組成物を得てもよいし、必要に応じてその他の成分とともに溶融成形して回収組成物を得てもよい。回収物に添加する好ましい成分としてはポリオレフィン樹脂が好ましく、ポリエチレン系樹脂又はポリプロピレン系樹脂がより好ましい。当該ポリオレフィン樹脂としては、本発明の多層フィルムに用いられるものとして上述したポリオレフィン樹脂（C）と同種ものが用いられる。粉砕された回収物を直接多層構造体等の成形品の製造に供してもよいし、粉砕された回収物を溶融成形して、回収組成物からなるペレットを得た後、当該ペレットを成形品の製造に供してもよい。

#### 【0112】

回収組成物における、ポリオレフィン樹脂に対する樹脂組成物（A）の質量比〔樹脂組成物（A）/ポリオレフィン樹脂〕は、 $0.01/99.99 \sim 20/80$ が好ましい。該質量比が $0.01/99.99$ 未満の場合、回収物の使用比率が低下するおそれがある。一方、該質量比が $20/80$ を超えると、回収組成物の溶融成形性と機械物性が低下することがある。得られる回収組成物の溶融成形性と機械物性を向上させる観点から、上記質量比は、 $15/85$ 以下がより好ましく、 $10/90$ 以下がさらに好ましく、 $5/95$ 以下であってもよい。

#### 【0113】

本発明の多層構造体は、優れた外観、ガスバリア性及びリサイクル性を有するため、食品包装、医薬品包装、工業薬品包装、農薬包装、真空断熱板等の各種包装の材料として好適に使用でき、特に本発明の多層構造体を備える包装材は、リサイクル性の優れる包装材として好適に使用できる。

#### 【実施例】

#### 【0114】

以下、実施例を用いて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

#### 【0115】

##### 実施例 1

（1）層（X）のためのEVOH（a）含有樹脂組成物（A）の作製

EVOH（a-1）（エチレン単位含有量32モル%、けん化度99.99モル%、MFR（190、2.16kg荷重）1.6g/10min、融点183、揮発分0.8%、酢酸ナトリウムをナトリウムイオン換算で180ppm、リン酸イオンをリン酸根換算で30ppm、ホウ酸をホウ素元素換算で150ppm含み、多価金属イオンは含まない）とステアリン酸マグネシウムを、得られる樹脂組成物中のマグネシウムイオンの含有量が50ppmとなるように溶融混練し、層（X）のための樹脂組成物（A）ペレット

10

20

30

40

50

を得た。溶融混練に使用した押出機は、 $D(\text{mm}) = 25$ の二軸押出機であり、 $L/D = 30$ の同方向完全噛合型のスクリーを使用した。スクリーの中ほどには、送りタイプニーディングディスク、ニュートラルタイプニーディングディスク、戻しタイプニーディングディスクが連続したミキシングゾーンを1か所配置し、その下流側に真空ベントを1か所配置した。樹脂温度は $240$ となるようにした。

(2) 樹脂組成物(A)ペレットの熱重量測定(TG)

得られた樹脂組成物(A)ペレットを用いて、1)窒素雰囲気下 $200$ で30分間保持、及び2)窒素雰囲気下 $280$ で30分間保持の条件でそれぞれ熱重量測定(TG)を行った。結果を表1に示す。

【0116】

(3) 層(Y)のための接着性樹脂(B)含有樹脂組成物

三井化学株式会社製の無水マレイン酸変性ポリエチレン「アドマー(商標) NF518」(MFR( $190$ 、 $2.16\text{kg}$ 荷重) $3.1\text{g}/10\text{min}$ 、融点 $121$ 、密度 $0.91\text{g}/\text{cm}^3$ 、酸価 $1.8\text{mg KOH}/\text{g}$ )を接着性樹脂(B)として、層(Y)のための樹脂組成物ペレットとしてそのまま使用した。

【0117】

(4) 層(Z)のためのポリオレフィン樹脂(C)含有樹脂組成物

DOW社製の低密度ポリエチレン「INNATE(商標) TF80」(MFR( $190$ 、 $2.16\text{kg}$ 荷重) $1.6\text{g}/10\text{min}$ 、融点 $124$ 、密度 $0.926\text{g}/\text{cm}^3$ )をポリオレフィン樹脂(C)として、層(Z)のための樹脂組成物ペレットとしてそのまま使用した。

【0118】

(5) 多層フィルムの作製

上記(1)、(3)及び(4)で得られた各樹脂組成物ペレットを用い、共押出製膜設備を用いて $(X)/(Y)/(Z) = 4\mu\text{m}/4\mu\text{m}/32\mu\text{m} = \text{EVOH4}/\text{Tie4}/\text{PE32}$ の平均厚みと層構成を有する多層フィルムを作製した。押出機はいずれも $D(\text{mm}) = 30$ の単軸押出機であり、 $L/D = 28$ 、圧縮比 $3.0$ のフルフライトスクリーを使用した。ダイとしては、 $350\text{mm}$ 幅のフィードブロック積層方式のTダイを使用した。このときの温度条件を以下に示す。

樹脂組成物(A)の押出温度：供給部/圧縮部/計量部/アダプター =  $175/220/220/220$

接着性樹脂(B)含有樹脂組成物の押出温度：供給部/圧縮部/計量部/アダプター =  $175/220/220/220$

ポリオレフィン樹脂(C)含有樹脂組成物の押出温度：供給部/圧縮部/計量部/アダプター =  $175/220/220/220$

ダイ温度： $220$

冷却ロール温度： $80$

【0119】

(6) 多層フィルムの外観評価

上記(5)の多層フィルムの作製を連続して6時間行い、開始1時間後及び6時間後の多層フィルムの外観の変化を目視評価し、以下の基準で判定を行った。なお、判定がEである場合は、外観特性が悪いと判断した。結果を表1に示す。

判定：基準

A：開始1時間後と6時間後で外観に変化は見られなかった

B：開始1時間後と比べ、6時間後にはわずかに欠点、スジ又はその両方の増加が見られた

C：開始1時間後と比べ、6時間後には軽度の欠点、スジ又はその両方の増加が見られた

D：開始1時間後と比べ、6時間後には中程度の欠点、スジ又はその両方の増加が見られた

E：開始1時間後と比べ、6時間後には激しく欠点、スジ又はその両方の増加が見られた

10

20

30

40

50

## 【0120】

## (7) 多層フィルムの酸素透過速度

上記(5)で得られた多層フィルムについて、層(Z)を酸素供給側として、JIS K 7126-2(等圧法; 2006年)に記載の方法に準じて酸素透過速度を測定した。具体的には、酸素透過量測定装置(モダンコントロール社製「MOC ON OX-TRAN 2/21」)を用い、温度20、酸素供給側の湿度65%RH、キャリアガス側の湿度65%RH、酸素圧1気圧、キャリアガス圧力1気圧の条件下で酸素透過速度(単位:  $\text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ )を測定し、以下の基準で判定を行った。キャリアガスには2体積%の水素ガスを含む窒素ガスを使用した。なお、判定がEである場合は、ガスバリア性が低いと判断した。結果を表1に示す。

10

判定: 基準

A :  $1 \text{ cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$  未満B :  $1 \text{ cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$  以上、 $3 \text{ cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$  未満C :  $3 \text{ cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$  以上、 $10 \text{ cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$  未満D :  $10 \text{ cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$  以上、 $60 \text{ cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 

未満

E :  $60 \text{ cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$  以上

## 【0121】

## (8) 多層構造体の作製

2液反応型ポリウレタン系接着剤(三井化学株式会社製「タケラック(商標)A-520」24質量部及び「タケネート(商標)A-50」4質量部)を酢酸エチル37質量部と混合し、接着剤溶液を調整した。次いで、平均厚み50 $\mu\text{m}$ のポリエチレンフィルム(樹脂層(R))の片面に公知の方法でコロナ処理を行い、そのコロナ処理面上に乾燥後の平均厚みが2 $\mu\text{m}$ となるように前記接着剤溶液をワイヤーバーで塗工し、100で5分間乾燥させ、上記(5)で得られた多層フィルムとラミネートして、(R)/接着剤/(X)/(Y)/(Z)=50 $\mu\text{m}$ /2 $\mu\text{m}$ /4 $\mu\text{m}$ /4 $\mu\text{m}$ /32 $\mu\text{m}$ の平均厚みと層構成を有する多層構造体を作製した。ラミネートの際の接着温度(加熱ロール温度)は80とし、次いで40で3日間のエージングを行った。

20

## 【0122】

## (9) 多層構造体の着色評価及びリサイクル性評価

上記(8)で得た多層構造体を4mm四方以下のサイズに粉碎した粉碎物と日本ポリエチレン株式会社製の低密度ポリエチレン(LDPE)「ノバテック(商標)LD LJ 400」(MFR(190、2.16kg荷重)1.5g/10min、融点111、密度0.921g/cm<sup>3</sup>)とを質量比(回収物/低密度ポリエチレン)50/50の割合でドライブレンドし、下記に示す押出条件にて単層製膜を行うことで、平均厚み100 $\mu\text{m}$ の単層フィルム(回収物)を得た。また、対照として、上記低密度ポリエチレンのみを用いて、同様に平均厚み100 $\mu\text{m}$ の単層フィルム(以下、単に「対照」と記載する場合がある)を得た。押出機はD(mm)=20の単軸押出機であり、L/D=20、圧縮比3.5のフルフライトスクリュウを使用した。ダイとしては、300mm幅のTダイを使用した。単層フィルムの平均厚みはスクリュウ回転数及び引取りロール速度を適宜変えることで調整した。このときの温度条件を以下に示す。

30

押出温度: 供給部/圧縮部/計量部/アダプター=175/230/230/230

ダイ温度: 220

冷却ロール温度: 80

得られた単層フィルム(回収物)の着色状況及び欠点について、目視にて対照との比較を行い、以下の基準で判定を行った。なお、欠点の評価がEである場合はリサイクル性が不十分であると判断した。結果を表1に示す。

40

着色の判定: 基準

A : 対照と比べて、色相変化の度合いは小さかった

B : 対照と比べて、軽度の着色が見られた

50

- C : 対照と比べて、中程度の着色が見られた  
 D : 対照と比べて、顕著な着色が見られた  
 E : 対照と比べて、顕著な着色が見られ、ムラも見られた

欠点（リサイクル性）の判定：基準

- A : 対照と比べて、ブツの量はほとんど変わらなかった  
 B : 対照と比べて、小さなブツの量がわずかに多かった  
 C : 対照と比べて、小さなブツの量が多かった  
 D : 対照と比べて、大きなブツの量が多かった  
 E : 対照と比べて、大きなブツの量が非常に多かった

【0123】

10

実施例 2

樹脂組成物（A）を作製する際に、真空ベントの代わりに開放ベントを使用したこと以外は、実施例 1 と同様にして樹脂組成物ペレット、多層フィルム及び多層構造体を作製し、各種測定及び評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0124】

実施例 3

樹脂組成物（A）を作製する際に、真空ベントを使用しなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして樹脂組成物ペレット、多層フィルム及び多層構造体を作製し、各種測定及び評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0125】

20

実施例 4

EVOH（a-1）の代わりに、酢酸ナトリウムの含有量がナトリウムイオン換算で 100 ppm である以外は EVOH（a-1）と同等である EVOH（a-1A）を用い、ステアリン酸マグネシウムを添加せずに溶融混練した以外は、実施例 1 と同様にして樹脂組成物ペレット、多層フィルム及び多層構造体を作製し、各種測定及び評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0126】

実施例 5

EVOH（a-1）の代わりに、酢酸ナトリウムの含有量がナトリウムイオン換算で 150 ppm である以外は EVOH（a-1）と同等である EVOH（a-1B）を用い、混練するステアリン酸マグネシウム量を、表 1 の通りに変更した以外は実施例 1 と同様にして樹脂組成物ペレット、多層フィルム及び多層構造体を作製し、各種測定及び評価を行った。結果を表 1 に示す。

30

【0127】

実施例 6

EVOH（a-1）の代わりに、酢酸ナトリウムの含有量がナトリウムイオン換算で 250 ppm である以外は EVOH（a-1）と同等である EVOH（a-1C）を用い、混練するステアリン酸マグネシウム量を、表 1 の通りに変更した以外は実施例 1 と同様にして樹脂組成物ペレット、多層フィルム及び多層構造体を作製し、各種測定及び評価を行った。結果を表 1 に示す。

40

【0128】

実施例 7

混練するステアリン酸マグネシウムの量を、表 1 の通りに変更した以外は実施例 6 と同様にして樹脂組成物ペレット、多層フィルム及び多層構造体を作製し、各種測定及び評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0129】

実施例 8

EVOH（a-1）の代わりに、酢酸ナトリウムの含有量がナトリウムイオン換算で 350 ppm である以外は EVOH（a-1）と同等である EVOH（a-1D）を用い、混練するステアリン酸マグネシウム量を、表 1 の通りに変更した以外は実施例 1 と同様にして樹脂組成物ペレット、多層フィルム及び多層構造体を作製し、各種測定及び評価を行った。結果を表 1 に示す。

50

して樹脂組成物ペレット、多層フィルム及び多層構造体を作製し、各種測定及び評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 1 3 0 】

実施例 9

EVOH ( a - 1 ) の代わりに、EVOH ( a - 2 ) ( エチレン単位含有量 2 7 モル %、けん化度 9 9 . 9 9 モル %、MFR ( 2 1 0 、 2 . 1 6 k g 荷重 ) 4 . 0 g / 1 0 m i n、融点 1 9 1 、揮発分 0 . 8 %、酢酸ナトリウムをナトリウムイオン換算で 1 8 0 p p m、リン酸イオンをリン酸根換算で 3 0 p p m、ホウ酸をホウ素元素換算で 1 5 0 p p m 含み、多価金属イオンは含まない) を使用した以外は実施例 1 と同様にして樹脂組成物ペレット、多層フィルム及び多層構造体を作製し、各種測定及び評価を行った。結果を表 1 に示す。

10

【 0 1 3 1 】

実施例 1 0

EVOH ( a - 1 ) の代わりに、EVOH ( a - 3 ) ( エチレン単位含有量 4 4 モル %、けん化度 9 9 . 9 9 モル %、MFR ( 1 9 0 、 2 . 1 6 k g 荷重 ) 5 . 7 g / 1 0 m i n、融点 1 6 5 、揮発分 0 . 8 %、酢酸ナトリウムをナトリウムイオン換算で 1 8 0 p p m、リン酸イオンをリン酸根換算で 3 0 p p m 含み、多価金属イオンは含まない) を使用した以外は実施例 1 と同様にして樹脂組成物ペレット、多層フィルム及び多層構造体を作製し、各種測定及び評価を行った。結果を表 1 に示す。

20

【 0 1 3 2 】

実施例 1 1

EVOH ( a - 1 ) の代わりに、EVOH ( a - 2 ) と EVOH ( a - 3 ) を重量比 7 5 / 2 5 で混合 ( ドライブレンド ) して使用した以外は実施例 1 と同様にして樹脂組成物ペレット、多層フィルム及び多層構造体を作製し、各種測定及び評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 1 3 3 】

実施例 1 2

EVOH ( a - 1 ) の代わりに、酢酸ナトリウムの代わりに酢酸カリウムを含む以外は EVOH ( a - 1 ) と同等である EVOH ( a - 1 E ) を用いた以外は実施例 1 と同様にして樹脂組成物ペレット、多層フィルム及び多層構造体を作製し、各種測定及び評価を行った。結果を表 1 に示す。

30

【 0 1 3 4 】

実施例 1 3 ~ 1 4

EVOH ( a - 1 ) と混練するステアリン酸マグネシウムを、それぞれステアリン酸カルシウム ( 実施例 1 3 )、ステアリン酸亜鉛 ( 実施例 1 4 ) に変更した以外は、実施例 1 と同様にして樹脂組成物ペレット、多層フィルム及び多層構造体を作製し、各種測定及び評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 1 3 5 】

実施例 1 5

上記 ( 5 ) で得られた多層フィルムの層 ( X ) 表面に、公知の真空蒸着法により、平均厚み 3 0 n m のアルミナ蒸着層 A l O x ( 無機層 ( I ) ) を積層したこと以外は、実施例 1 と同様にして樹脂組成物ペレット、多層フィルム及び多層構造体を作製し、各種測定及び評価を行った。結果を表 1 に示す。

40

【 0 1 3 6 】

実施例 1 6

アルミナ蒸着層をシリカ ( S i O x ) 蒸着層に変更した以外は実施例 1 5 と同様にして樹脂組成物ペレット、多層フィルム及び多層構造体を作製し、各種測定及び評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 1 3 7 】

実施例 1 7

50

アルミナ蒸着層をアルミニウム金属 ( A 1 ) 蒸着層に変更した以外は実施例 1 5 と同様にして樹脂組成物ペレット、多層フィルム及び多層構造体を作製し、各種測定及び評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 1 3 8 】

実施例 1 8

多層フィルムの各層の平均厚みを表 1 の通りに変更した以外は、実施例 1 と同様にして樹脂組成物ペレット、多層フィルム及び多層構造体を作製し、各種測定及び評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 1 3 9 】

実施例 1 9

上記 ( 1 ) 、 ( 3 ) 及び ( 4 ) で得られた各樹脂組成物ペレットを用い、 ( X ) / ( Y ) / ( Z ) = 2 0 μ m / 2 0 μ m / 1 6 0 μ m = E V O H 2 0 / T i e 2 0 / P E 1 6 0 の平均厚みと層構成を有する共押出フィルムを作製し、長尺方向に 5 倍の延伸をかけて、 4 μ m / 4 μ m / 3 2 μ m = E V O H 4 / T i e 4 / P E 3 2 の平均厚みと層構成を有する多層フィルムを、実施例 1 の多層フィルムの代わりに用いた以外は、実施例 1 と同様にして実施例 1 と同様にして樹脂組成物ペレット、多層フィルム及び多層構造体を作製し、各種測定及び評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 1 4 0 】

実施例 2 0

E V O H ( a - 1 ) の代わりに、E V O H ( a - 4 ) ( エチレン単位含有量 4 4 モル % 、けん化度 9 9 . 9 9 モル % 、エポキシプロパン変性度 4 . 6 モル % 、M F R ( 1 9 0 、 2 . 1 6 k g 荷重 ) 5 . 6 g / 1 0 m i n 、揮発分 0 . 8 % 、融点 1 2 2 、酢酸ナトリウムをナトリウムイオン換算で 2 2 0 p p m 、リン酸イオンをリン酸根換算で 3 0 p p m 、ホウ酸をホウ素元素換算で 1 5 0 p p m 含む ) を使用した以外は実施例 1 と同様にして樹脂組成物 ( A ) ペレットを作製し、得られた樹脂組成物 ( A ) ペレット並びに上記 ( 3 ) 及び ( 4 ) で得られた樹脂組成物ペレットを用いて ( X ) / ( Y ) / ( Z ) = 1 2 8 μ m / 1 2 8 μ m / 1 0 2 4 μ m = E V O H 1 2 8 / T i e 1 2 8 / P E 1 0 2 4 の平均厚みと層構成を有する共押出フィルムを作製し、長尺方向に 4 倍、次いで短尺方向に 8 倍の延伸をかけて、 4 μ m / 4 μ m / 3 2 μ m = E V O H 4 / T i e 4 / P E 3 2 の平均厚みと層構成を有する多層フィルムを作製し、実施例 1 の多層フィルムの代わりに用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして樹脂組成物ペレット、多層フィルム及び多層構造体を作製し、各種測定及び評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 1 4 1 】

実施例 2 1

接着性樹脂 ( B ) として、三井化学株式会社製の無水マレイン酸変性ポリプロピレン「アドマー ( 商標 ) Q F 5 5 1 」 ( M F R ( 2 3 0 、 2 . 1 6 k g 荷重 ) 5 . 7 g / 1 0 m i n 、融点 1 4 4 、密度 0 . 8 9 g / c m <sup>3</sup> ) を、ポリオレフィン樹脂 ( C ) として、日本ポリプロ株式会社製のポリプロピレン「ノバテック ( 商標 ) P P E A 7 A D 」 ( M F R ( 2 3 0 、 2 . 1 6 k g 荷重 ) 1 . 4 g / 1 0 m i n 、融点 1 6 1 、密度 0 . 9 0 g / c m <sup>3</sup> ) を、樹脂層 ( R ) として平均厚み 5 0 μ m のポリプロピレンフィルムを使用したこと以外は、実施例 1 と同様にして樹脂組成物ペレット、多層フィルム及び多層構造体を作製し、各種測定及び評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 1 4 2 】

比較例 1

樹脂組成物 ( A ) を作製する際に、真空ベントを使用せず、樹脂温度を 2 0 0 としたこと以外は、実施例 1 と同様にして樹脂組成物ペレット、多層フィルム及び多層構造体を作製し、各種測定及び評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 1 4 3 】

比較例 2

10

20

30

40

50

EVOH(a-1)の代わりに、酢酸ナトリウムを含まない以外はEVOH(a-1)と同等であるEVOH(a-1F)を用い、ステアリン酸マグネシウムを添加せずに熔融混練した以外は、実施例1と同様にして樹脂組成物ペレット、多層フィルム及び多層構造体を作製し、各種測定及び評価を行った。結果を表1に示す。

【0144】

比較例3

EVOH(a-1)の代わりに、酢酸ナトリウムの含有量がナトリウムイオン換算で450ppmである以外はEVOH(a-1)と同等であるEVOH(a-1G)を用い、混練するステアリン酸マグネシウム量を、表1の通りに変更した以外は実施例1と同様にして樹脂組成物ペレット、多層フィルム及び多層構造体を作製し、各種測定及び評価を行った。結果を表1に示す。

10

【0145】

比較例4

EVOH(a-1)の代わりに、酢酸ナトリウムの含有量がナトリウムイオン換算で550ppmである以外はEVOH(a-1)と同等であるEVOH(a-1H)を用い、混練するステアリン酸マグネシウム量を、表1の通りに変更した以外は実施例1と同様にして樹脂組成物ペレット、多層フィルム及び多層構造体を作製し、各種測定及び評価を行った。結果を表1に示す。

【0146】

比較例5

多層フィルムの代わりに平均厚み40 $\mu$ mの層(Z)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして多層フィルム及び多層構造体を作製し、各種測定及び評価を行った。なお、平均厚み40 $\mu$ mの層(Z)は、実施例1において多層フィルムを製膜する際に、樹脂組成物(A)及び接着性樹脂(B)を同時に押出さずに、ポリオレフィン樹脂(C)含有樹脂組成物のみを押出し、平均厚みを調整することで製膜した。結果を表1に示す。

20

【0147】

30

40

50

【表 1】

試験例	多層フィルム										評価				回収組成物 欠点 (リサイクル 着色 性)						
	層(X)、樹脂組成物(A)										多層フィルムの延伸び率		多層フィルムの樹脂層比率			外観	酸素透過速度				
	EVOH(a)		アルカリ金属イオン(b)		多価金属イオン(c)		高級脂肪族カルボキシ酸(d)		熱重量測定		厚み	無機層	層構成・厚み								
	種別	単位	種別	含有量	種別	含有量	種別	含有量	W1	W2				W1		W2					
実施例1	a-1	32	183	Na	180	Mg	50	スチレン-酸	1171	0.05	2.2	44.0	-	-	nm	EVOH4/Tie4/PE32	未延伸	0.90	B	B	
実施例2	a-1	32	183	Na	180	Mg	50	スチレン-酸	1171	0.12	2.3	19.2	-	-	-	EVOH4/Tie4/PE32	未延伸	0.90	C	B	B
実施例3	a-1	32	183	Na	180	Mg	50	スチレン-酸	1171	0.20	2.3	11.5	-	-	-	EVOH4/Tie4/PE32	未延伸	0.90	D	B	B
実施例4	a-1A	32	183	Na	100	-	-	-	-	0.05	0.6	12.0	-	-	-	EVOH4/Tie4/PE32	未延伸	0.90	D	B	D
実施例5	a-1B	32	183	Na	150	Mg	25	スチレン-酸	585	0.05	1.2	24.0	-	-	-	EVOH4/Tie4/PE32	未延伸	0.90	C	B	C
実施例6	a-1C	32	183	Na	250	Mg	50	スチレン-酸	1171	0.05	4.5	90.0	-	-	-	EVOH4/Tie4/PE32	未延伸	0.90	C	B	B
実施例7	a-1C	32	183	Na	250	Mg	70	スチレン-酸	1639	0.05	6.5	130.0	-	-	-	EVOH4/Tie4/PE32	未延伸	0.90	C	B	C
実施例8	a-1D	32	183	Na	350	Mg	90	スチレン-酸	2107	0.05	8.0	160.0	-	-	-	EVOH4/Tie4/PE32	未延伸	0.90	C	B	D
実施例9	a-2	27	191	Na	180	Mg	50	スチレン-酸	1171	0.05	2.4	48.0	-	-	-	EVOH4/Tie4/PE32	未延伸	0.90	B	A	C
実施例10	a-3	44	165	Na	180	Mg	50	スチレン-酸	1171	0.05	2.3	36.7	-	-	-	EVOH4/Tie4/PE32	未延伸	0.90	A	A	A
実施例11	a-2/3	27/44	191/165	Na	180	Mg	50	スチレン-酸	1171	0.05	2.2	44.0	-	-	-	EVOH4/Tie4/PE32	未延伸	0.90	A	B	B
実施例12	a-1E	32	183	K	180	Mg	50	スチレン-酸	1171	0.05	2.2	44.0	-	-	-	EVOH4/Tie4/PE32	未延伸	0.90	B	B	A
実施例13	a-1	32	183	Na	180	Ca	50	スチレン-酸	710	0.06	2.1	35.0	-	-	-	EVOH4/Tie4/PE32	未延伸	0.90	B	B	B
実施例14	a-1	32	183	Na	180	Zn	50	スチレン-酸	435	0.05	2.0	40.0	-	-	-	EVOH4/Tie4/PE32	未延伸	0.90	B	B	B
実施例15	a-1	32	183	Na	180	Mg	50	スチレン-酸	1171	0.05	2.2	44.0	-	-	-	AIOx(30nm)/EVOH4/Tie4/PE32	未延伸	0.90	B	A	B
実施例16	a-1	32	183	Na	180	Mg	50	スチレン-酸	1171	0.05	2.2	44.0	-	-	-	AIOx(30nm)/EVOH4/Tie4/PE32	未延伸	0.90	B	A	B
実施例17	a-1	32	183	Na	180	Mg	50	スチレン-酸	1171	0.05	2.2	44.0	-	-	-	AlOx(50nm)/EVOH4/Tie4/PE32	未延伸	0.90	B	A	B
実施例18	a-1	32	183	Na	180	Mg	50	スチレン-酸	1171	0.05	2.2	44.0	-	-	-	AlOx(50nm)/EVOH4/Tie4/PE32	未延伸	0.90	B	A	C
実施例19	a-1	32	183	Na	180	Mg	50	スチレン-酸	1171	0.05	2.2	44.0	-	-	-	EVOH4/Tie4/PE32	未延伸	0.75	B	A	C
実施例20	a-4	44	122	Na	220	Mg/Zn	50/30	スチレン-酸	1171	0.05	3.0	60.0	-	-	-	EVOH4/Tie4/PE32	未延伸	0.90	B	A	B
実施例21	a-1	32	183	Na	180	Mg	50	スチレン-酸	1171	0.05	2.2	44.0	-	-	-	EVOH4/Tie4/PE32	未延伸	0.90	B	A	B
比較例1	a-1	32	183	Na	180	Mg	50	スチレン-酸	1171	0.40	2.5	6.3	-	-	-	EVOH4/Tie4/PE32	未延伸	0.90	E	B	B
比較例2	a-1F	32	183	-	-	-	-	-	-	0.05	0.4	8.0	-	-	-	EVOH4/Tie4/PE32	未延伸	0.90	E	B	B
比較例3	a-1G	32	183	Na	450	Mg	100	スチレン-酸	2342	0.02	10.0	500.0	-	-	-	EVOH4/Tie4/PE32	未延伸	0.90	E	B	D
比較例4	a-1H	32	183	Na	550	Mg	120	スチレン-酸	2810	0.02	18.0	900.0	-	-	-	EVOH4/Tie4/PE32	未延伸	0.90	E	B	E
比較例5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	PE40	未延伸	1.00	A	A	

※1 cc/(m<sup>2</sup>·day·atm)

10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

Fターム(参考) BA15 BB01 CA01  
4F100 AA19A AB10A AK04C AK04E AK04G AK07C AK07E AK07G AK21B AK69B  
AL07C AL07G AT00 BA03 BA04 EH662 EH66A EJ372 EJ373 GB15 GB23  
JD02 JL16