

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年5月30日(30.05.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/111621 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/28 (2006.01) B32B 27/32 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/041956
- (22) 国際出願日: 2023年11月22日(22.11.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2022-187390 2022年11月24日(24.11.2022) JP
- (71) 出願人:株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津16
21番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者: 吉田 健太郎 (YOSHIDA, Kentaro);
〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島7471
番地 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 村
本 卓也(MURAMOTO, Takuya); 〒7138550 岡
山県倉敷市玉島乙島7471番地 株式
会社クラレ内 Okayama (JP). 泉 結貴(IZUMI,
Yuki); 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島74
- 71番地 株式会社クラレ内 Okayama (JP).
石内 聡史 (ISHIUCHI, Satoshi); 〒7138550 岡
山県倉敷市玉島乙島7471番地 株式
会社クラレ内 Okayama (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人せとうち国際特許事
務所 (SETOUCHI INTERNATIONAL PATENT
FIRM); 〒7000975 岡山県岡山市北区今4丁目
9番1号 グロース第2ビル Okayama (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,

(54) Title: COMPOSITE MULTILAYER FILM AND MULTILAYER STRUCTURE INCLUDING SAME

(54) 発明の名称: 複合多層フィルム及びそれを用いた多層構造体

(57) Abstract: A composite multilayer film comprising: a multilayer film having a layered configuration comprising a layer (X), a layer (Y), and a layer (Z) which adjoin in this order, the layer (X) being an outermost layer; and an inorganic layer (I) and a protective layer (P) which have been disposed on the layer (X) side of the multilayer film. The layer (X) is made of a resin composition (A) including, as a main component, EVOH (a) having an ethylene unit content of 20-50 mol% and a degree of saponification of 90 mol% or higher, the layer (Y) includes, as a main component, an adhesive resin (B) having a melting point lower than 150 °C, and the layer (Z) includes, as a main component, a polyolefin resin (C) having a melting point lower than 150 °C, the resin composition (A) containing alkali metal ions (b) in an amount of 40-500 ppm. The composite multilayer film contains neither a layer including, as a main component, a resin having a melting point of 200°C or higher nor a metal layer having an average thickness of 1 μm or larger. This composite multilayer film has high gas-barrier properties although including a polyolefin having poor heat resistance and a low melting point, such as polyethylene, as a main material and stably exhibits the gas-barrier properties even after laminating.

(57) 要約: 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する多層フィルムの層(X)の表出面側に、無機層(I)及び保護層(P)を備え、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EVOH(a)を主成分として含む樹脂組成物(A)からなり、層(Y)が融点150°C未満の接着性樹脂(B)を主成分として含み、層(Z)が融点150°C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、融点が200°C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、複合多層フィルムである。このような複合多層フィルムは、ポリエチレン等の耐熱性や融点の低いポリオレフィンを主材としながらも、高いガスバリア性を有し、そのガスバリア性がラミネート後にも安定して発現する。

SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：複合多層フィルム及びそれを用いた多層構造体

技術分野

[0001] 本発明は複合多層フィルム、該複合多層フィルムを含む多層構造体及び該多層構造体を含む包装材並びに該多層構造体の回収方法及び該多層構造体の回収物を含む回収組成物に関する。

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、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）。

[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る。この目的のため、包装材料として広く使用されるポリエチレンを主材とするバリアフィルムの需要が高まっており、EVOH層が最表層であるポリエチレン系多層フィルムのEVOH層表面に無機蒸着層を積層し、ガスバリア性とリサイクル性を両立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

- [0004] 特許文献1：WO2020/071513号公報
特許文献2：WO2021/261560号公報

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、耐熱性や融点の高いポリエステルやポリプロピレンを主材とした場合と異なり、ポリエチレン等の耐熱性や融点の低いポリオレフィンを主材とした場合は、印刷やラミネートといったコンバーティングプロセス中にかかる熱履歴によってフィルムの寸法変化が起きやすく、無機蒸着層にクラックが生じてバリア性が悪化しやすいという課題があった。一方、バリア性低下防止を目的としてラミネート温度（乾燥温度、ロール温度、エージング温度等）を低下させた場合には、生産速度が低下したり、初期接着強度が低下してエージング中に剥離が発生したりする問題が発生しやすいという課題があった。
- [0006] このような状況に鑑み、本発明の第一の目的は、ポリエチレン等の耐熱性や融点の低いポリオレフィンを主材としながらも、高いガスバリア性を有し、そのガスバリア性がラミネート後にも安定して発現される複合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、前記複合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] 本発明者らは、種々の樹脂組成と積層構造の組合せを鋭意検討した結果、EVOH層が最表層であるポリエチレン系多層フィルムのEVOH層表面に無機蒸着層を積層し、さらに特定の保護層を積層することで、高いガスバリア性を有し、そのガスバリア性がラミネート後にも安定して発現される複合多層フィルムが得られることを見出した。さらに、該複合多層フィルム及びそれと積層する他の層に使用する材料及び積層構成を特定することで、外観、ガスバリア性及びリサイクル性を両立する多層構造体が見出され、本発明を完成させた。すなわち、上記課題は、

[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する多層フィルムの層(X)の表出面側に、無機層(I)及び保護層(P)を備え、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)からなり、層(Y)が融点150℃未満の接着性樹脂(B)を主成分として含み、層(Z)が融点150℃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、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、複合多層フィルム；

[2] 保護層(P)、無機層(I)及び層(X)がこの順に隣接して積層された構成を有する、[1]の複合多層フィルム；

[3] 接着性樹脂(B)が酸変性ポリエチレンである、[1]又は[2]の複合多層フィルム；

[4] ポリオレフィン樹脂(C)がポリエチレンである、[1]～[3]のいずれかの複合多層フィルム；

[5] 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、[1]～[4]

のいずれかの複合多層フィルム；

[6] 保護層（P）が、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、[1]～[5]のいずれかの複合多層フィルム；

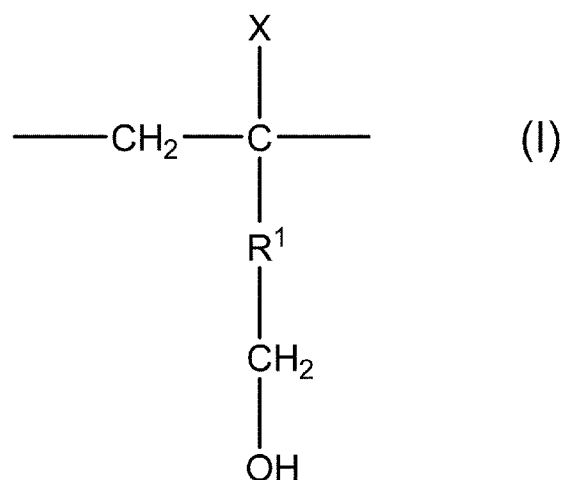
[7] 保護層（P）がポリウレタン樹脂を主成分として含む、[1]～[5]のいずれかの複合多層フィルム；

[8] 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]～[7]のいずれかの複合多層フィルム；

[9] エチレンービニルアルコール共重合体（a）が融点150℃未満のエチレンービニルアルコール共重合体（a'）である、[1]～[8]のいずれかの複合多層フィルム；

[10] エチレンービニルアルコール共重合体（a'）が下記一般式（I）で表される一級水酸基を含む変性基を有する、[9]の複合多層フィルム。

[化1]



[式中Xは水素原子、メチル基又は $\text{R}^2\text{---OH}$ で表される基を表す。R¹、R²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。] ;

[11] 一般式(1)中のR¹がメチルメチレンオキシ基、Xが水素原子である、[10]の複合多層フィルム;

[12] エチレン-ビニルアルコール共重合体(a')における、一級水酸基を含む変性基の含有量が2モル%以上20モル%未満である、[10]又は[11]の複合多層フィルム;

[13] 前記多層フィルムが、実質的に延伸されていない、[1]~[12]のいずれかの複合多層フィルム;

[14] 前記多層フィルムが、実質的に一軸方向のみに3倍以上12倍未満延伸されている、[1]~[12]のいずれかの複合多層フィルム;

[15] 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]~[12]のいずれかの複合多層フィルム;

[16] ポリエチ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]~[15]のいずれかの複合多層フィルム;

[17] エチレン単位を有する樹脂を主成分とする層の合計平均厚み比率が0.95以上である、[1]~[16]のいずれかの複合多層フィルム;

[18] 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、0.5cc/(m²·day·atm)以下である、[1]~[17]のいずれかの複合多層フィルム;

[19] [1]~[18]のいずれかの複合多層フィルムと、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;

[20] 熱可塑性樹脂(D)が、ポリエチレンである、[19]の多層構造体;

[21] [19]又は[20]の多層構造体を有する包装材料;

[22] [19]又は[20]の多層構造体の回収物を含む回収組成物;

[23] [19]又は[20]の多層構造体を破砕した後に溶融成形する、多層構造体の回収方法、

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、ポリエチレン等の耐熱性や融点の低いポリオレフィンを主材としながらも、高いガスバリア性を有し、そのガスバリア性がラミネート後にも安定して発現される複合多層フィルムを提供できる。また、該複合多層フィルムを含むことで、外観に優れ、ガスバリア性とリサイクル性を両立する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溶融混練し、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、回収試験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、組み合わせで用いてもよい。

[0010] 本発明の複合多層フィルムは、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する多層フィルムの層（X）の表出面側に、無機層（I）及び保護層（P）を備え、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%以上のエチレンー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）（以下「樹脂組成物（A）」と称する場合がある）からなり、層（Y）が融点150℃未満の接着性樹脂（B）（以下「接着性樹脂（B）」と称する場合がある）を主成分として含み、層（Z）が融点150℃未満のポリオレフィン樹脂（C）（以下

「ポリオレフィン樹脂（C）」と称する場合がある）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、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。

[0011] EVOH（a）は無機層（I）との親和性が良好であるため、層（X）を最表層に有する多層フィルムの層（X）の表出面側に無機層（I）を備えることで、本発明の複合多層フィルムは高いガスバリア性を達成できる。さらに、かかる構成の無機層（I）上に保護層（P）を備えることで、ラミネート後も安定したガスバリア性が発現される。この点において、ラミネート後のガスバリア性の低下は、良好なりサイクル性を発現するために必要な層（Y）及び層（Z）に起因して生じる課題であり、融点が低い材料が用いられる層（Y）及び層（Z）がラミネート時の熱履歴で寸法変化を起こし、その結果無機層（I）にクラックが生じてガスバリア性が悪化するものであるため、本発明の複合多層フィルムの層構成特有の課題である。また、層（Y）及び層（Z）はいずれも融点が150℃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）とは容易に熔融混合できるため、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複合多層フィルムは、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含有することで良好なりサイクル性を発現することができる。

[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。

「主成分」とは、50質量%超含有される成分を意味する。

無機層（I）以外の各層等の「平均厚み」とは、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 α -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。

「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。

「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。

また、多層構造体における「表面（または表層）」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、多層構造体には、二つの表面が存在する。同様に、多層構造体には、二つの最表層が存在する。

[0013] <樹脂組成物（A）及び層（X）>

本発明の複合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含有する樹脂組成物（A）からなる層（X）を最表層に有する。樹脂組成物（A）におけるEVOH（a）の含有量は50質量%超である。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種の多価金属イオン（c）、炭素数8～30の高級脂肪酸カルボン酸（d）及び後述するその他の成分等を含有してもよい。以下、詳細に説明する。

[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) を含む複合多層フィルムの粉砕物の溶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、本発明の複合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、本発明の複合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、¹H-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が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、けん化度が最も離れた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) 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。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、溶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℃未満がより好ましく、125℃未満又は120℃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、EVOH (a') の融点は80℃以上が好ましく、90℃以上がより好ましく、100℃以上がさらに好ましい。EVOH (a') の融点は、下記の事項を単独又は複数を組み合わせることで制御されるが、本発明においては下記(3)の方法を好ましく例示できる。

(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)

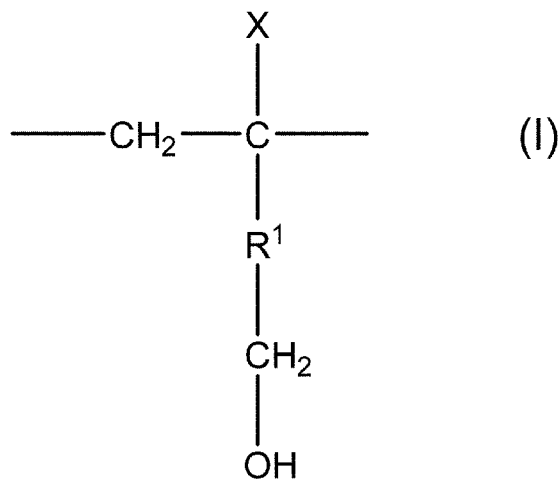
(2) けん化度を変更する(けん化度を下げると融点が下がる)

(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(1)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(1)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・性能に優れた複合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2]



[式中Xは水素原子、メチル基又は $\text{R}^2\text{-OH}$ で表される基を表す。 R^1 、 R^2 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 $\text{R}^2\text{-OH}$ で表される基であり、より好ましくは水素原子である。 R^1 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。Xが水素原子であり、 R^1 がメチルメチレンオキシ基である単位は、例えば、EVOHとエポキシプロパンとを反応させる、後変性により得ることができる。

[0019] EVOH (a) は、本発明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 α -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、ステアシルビニルエーテル、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 J I S K 7 2 1 0 (2 0 1 4) 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)を含む複合多層フィルムの粉砕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、多層構造体や包装材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熔融混練し、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)の熔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。

[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。

[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種の多価金属イオン（c）を10～300ppm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20～200ppmが好ましく、30～150ppm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。

[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、カプリル酸またはステアリン酸であることが好ましい。本発明の複合多層フィルムを構成する多層フィルムは、樹脂組成物（A）からなる層（X）を最表層に有するが、ダイス内において高級脂肪族カルボン酸（d）がダイス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100ppm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4000ppm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、200～3000ppmがより好ましく、300～2500ppmがさらに好ましい。

[0027] 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、EVO

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)、EVOH (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砕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砕物の溶融粘度を制御できる。

[0028] <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 50 ppm が好ましく、100 ppm がより好ましい。一方、カルボン酸の含有量の上限は 400 ppm が好ましく、350 ppm がより好ましい。カルボン酸の含有量が 50 ppm 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 400 ppm 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。

[0029] カルボン酸の pK_a は 3.5 ~ 5.5 が好ましい。カルボン酸の pK_a が上記範囲であると、得られる樹脂組成物 (A) の pH 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。

[0030] 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。 pK_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 ($pK_a = 3.77$)、酢酸 ($pK_a = 4.76$)、プロピオン酸 ($pK_a = 4.85$)、アクリル酸 ($pK_a = 4.25$) 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。

[0031] 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碎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 $3.5 \sim 5.5$ の範囲にあることが好ましく、例えば、シュウ酸 ($pK_{a1} = 4.27$)、コハク酸 ($pK_{a1} = 4.20$)、フマル酸 ($pK_{a1} = 4.44$)、リンゴ酸 ($pK_{a1} = 5.13$)、グルタル酸 ($pK_{a1} = 4.30$ 、 $pK_{a2} = 5.40$)、アジピン酸 ($pK_{a1} = 4.43$ 、 $pK_{a2} = 5.41$)、ピメリン酸 ($pK_{a1} = 4.71$)、フタル酸 ($pK_{a1} = 5.41$)、イソフタル酸 ($pK_{a1} = 4.46$)、テレフタル酸 ($pK_{a1} = 3.51$ 、 $pK_{a2} = 4.82$)、クエン酸 ($pK_{a1} = 4.75$)、酒石酸 ($pK_{a1} = 4.40$)、グルタミン酸 ($pK_{a1} = 4.07$)、アスパラギン酸 ($pK_{a1} = 3.90$) 等が挙げられる。

[0032] <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 5 ppm 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 100 ppm 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破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。

[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砕物の熔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より起ると推測される。

[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] <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1000~1

0000 ppmが好ましい。当該含有量が1000 ppm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2000 ppm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10000 ppm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8000 ppm以下がより好ましい。

[0037] 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。

[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。

[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。

[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 α -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)のみであってもよい。また、樹脂組成物(A)に占める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、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。

[0043] 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)や高級脂肪酸カルボン酸(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、例えばニーダールダー、押出機、ミキシングロール、バ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℃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。

[0044] <接着性樹脂(B)及び層(Y)>

本発明の複合多層フィルムは、融点150℃未満の接着性樹脂(B)を主成分として含む層(Y)を有する。本発明の複合多層フィルムが層(Y)を含むことで、外観及び層間接着性に優れる複合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。

[0045] 接着性樹脂(B)におけるカルボン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、実質的にカルボン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

成されていてもよい。

[0046] <ポリオレフィン樹脂 (C) 及び層 (Z) >

本発明の複合多層フィルムは、融点150℃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150℃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；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- α -オレフィン共重合体（炭素数4～20の α -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を主成分として含有することが好ましく、ポリエチレン系樹脂であることがより好ましい。ポリエチ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) がポリエチレン系樹脂を主成分として含有する場合、上記ポリエチレン系樹脂は、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。

[0047] 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140℃未満が好ましく、130℃未満がより好ましい。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 K7210 (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。

[0048] ポリオレフィン樹脂（C）は、ポリエチレン系樹脂を主成分として含有することが好ましく、ポリオレフィン樹脂（C）におけるポリエチ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い。

[0049] 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。

[0050] <多層フィルム>

本発明の複合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。

- [0051] 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0.2 μm 以上20 μm 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0.4 μm 以上16 μm 未満がより好ましく、0.6 μm 以上12 μm 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。
- [0052] 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0.2 μm 以上20 μm 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0.4 μm 以上16 μm 未満がより好ましく、0.6 μm 以上12 μm 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。
- [0053] 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 μm 以上200 μm 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 μm 以上がより好ましく、10 μm 以上がさらに好ましく、20 μm 以上であってもよい。また、層（Z）の平均厚みは100 μm 以下がより好ましく、50 μm 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は通常、10 μm 以上200 μm 未満であり、10 μm 以上150 μm 未満が好ましい。多層フィルムが後述する延伸多層フィルムの場合、該延伸多層フィルムの平均厚みは10 μm 以上50 μm 未満が好ましく、40 μm 未満がより好ましい。
- [0054] 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（包装材として利用した際に、包装材を開封し易い）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1.2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1.2倍未満延伸されていることが好ましく、4倍以上1.0倍未満延伸されてい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1.2倍未満延伸されていることが好ましく、4倍以上1.0倍未満延伸されていることがより好ましい。

[0055] 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40～150℃であり、50～140℃であることがより好ましく、60～130℃であってもよい。本発明の複合多層フィルムを構成する多層フィルムは、延伸温度が120℃のように比較的低い場合にも、延伸後の外観不良や層間接着性の低下といった問題が起こりにくいという利点を有する。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。

[0056] <無機層 (1)>

本発明の複合多層フィルムは、前記多層フィルムの層 (X) の表出面側に、無機層 (1) 及び保護層 (P) を備える。無機層 (1) は、前記多層フィルムの層 (X) の表出面側に直接また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より好ましい。無機層 (1) 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) は通常の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 (1) を形成することができ、得られた複合多層フィルムにおける層 (X) と無機層 (1) 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 (1) 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 (1) 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 (1) 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。

[0057] 無機層 (1) 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もしくはアルミナ又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。さらに、金属蒸着層よりも無機酸化物蒸着層の方が保護層 (P) を設けなかった場合のラミネート後のガスバリア性の低下が著しい一方、保護層 (P) を用いた場合、金属蒸着層と無機酸化物蒸着層とで、ラミネート後のガスバリア性に大きな違いは生じないことから、無機酸化物蒸着層を用いた場合は、本発明を適用した際の効果がより顕著であるといえる。

[0058] 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50モル%以上が好ましく、70モル%以上がより好ましく、90モル%以上がさらに好ましく、95モル%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。本発明の複合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。

[0059] 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、不可逆的に酸化が生じ、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（ $O\text{mol}/Al\text{mol}$ ）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。

[0060] 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150nm以下が好ましく、110nm以下がより好ましく、リサイクル性の観点からは80nm以下または60nm以下が好ましい場合もある。また、無機酸化物蒸着層の平均厚みは10nm以上が好ましく、20nm以上がより好ましく、30nm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。本発明の複合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、複合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。

[0061] 無機層(1)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(1)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(1)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。

[0062] <保護層(P)>

本発明の複合多層フィルムは、前記多層フィルムの層(X)の表出面側に、無機層(1)及び保護層(P)を備える。保護層(P)は、無機層(1)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(1)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バーティ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。

[0063] 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樹脂組成物からなってもよい。金属アルコキシドは、一般式： $R^1_n M (OR^2)_m$ （式中、Mは金属原子、 R^1 、 R^2 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： $R^1_n M (OR^2)_m$ 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。

[0064] 有機基 R^1 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^2 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。

[0065] 金属アルコキシドの中でも、上記一般式中の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 $Si (OR^a)_4$ で表され、 R^a は低級アルキル基である。 R^a としてはメチル基、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 $R^b_n Si (OR^c)_{4-n}$ を用いることができる（nは1、2、3の整数）。 R^b 、 R^c 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。

[0066] 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、エポキシ基また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 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -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質量部に対して0.1~20質量部の範囲内である。

[0067] 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イ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

樹脂が好ましく、水酸基を有する樹脂、アミド基を有する樹脂、ポリエーテル基を有する樹脂、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。これらは単独または2種以上用いてもよい。

[0068] 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モル%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モル%以上、好ましくは95モル%以上である。数平均重合度は通常50以上5000以下である。

[0069] 保護層(P)を形成する樹脂組成物中における、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、水溶性樹脂との質量比率は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。

[0070] 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。

[0071] 本発明においては、上記樹脂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。

[0072] 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10～60 mg KOH/gの範囲内であるのが好ましい。より好ましくは15～55 mg KOH/gの範囲内、さらに好ましくは20～50 mg 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（T_g）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。T_gを80℃以上にすることで、コンバーティング工程における複合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。

[0073] 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、芳香環同士のスタ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。

[0074] 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。

[0075] 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、トリー n -プロピルアミン、トリー 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。

[0076] 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また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。

[0077] 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。

[0078] 架橋剤としては、自己架橋性を有する架橋剤、反応性を有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

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。

[0079] 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種または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。

[0080] 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。

[0081] 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」；エマルジョンタイプの「K-1010E」、「K-1020E」、「K-1030E」、「K-2010E」、「K-2020E」、「K-2030E」等が挙げられる。

[0082] 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'-または4, 4'-ジイソシアネート、ポリメチレンポリフ

エ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-ジイソシアナト-2, 2-ジメチルペンタン、2, 2, 4-または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-または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-または2, 6-ジイソシアネート、ペルヒドロ-2, 4'-または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の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、ウレトニイミン基、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種または2種以上を用いることができる。

[0083] 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また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VPLS2150/1、SBUイソシアネートL801、デスモジュール (Desmodur) N3400、デスモジュールVPLS2102、デスモジュールVPLS2025/1、SB

UIソシアネート0772、デスモジュール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。

[0084] 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 β -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1種または2種以上を用いることができる。

[0085] 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社製のアデカレジジンシリーズ（EM-0517、EM-0526、EM-11-50B、EM-051R）等が挙げられる。

[0086] 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また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、または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。

[0087] 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。

[0088] 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種または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。

[0089] 架橋剤の含有量は、塗膜の耐熱性また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。

[0090] 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、ポリ塩化ビリニデン、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好ましい。

[0091] 無機粒子としては、例えば、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化スズ等の金属酸化物、炭酸カルシウム、シリカ等の無機粒子、バーミキュライト、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、酸化スズは帯電防止の目的にそれぞれ使用できるものである。

[0092] 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。

[0093] 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。

[0094] ガスバリア性、リサイクル性及び経済性の観点から、複合多層フィルムが有する保護層（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。

[0095] 本発明の複合多層フィルムにおけるポリエチ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。複合多層フィルムにおけるポリエチ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。複合多層フィルムにおけるポリエチ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）がポリエチレンである場合の層（Z）が挙げられる。

[0096] 本発明の複合多層フィルムにおけるエチレン単位を有する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、0.95が好ましく、0.97がより好ましく、0.99がさらに好ましい。複合多層フィルムにおけるエチレン単位を有する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することができる。複合多層フィルムにおけるエチレン単位を有する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、例えば0.9999であってよい。エチレン単位を有する樹脂を主成分とする層としては、前記したポリエチレン系樹脂を主成分とする層の他、層（X）が挙げられる。

[0097] 本発明の複合多層フィルムは、融点が200℃以上の樹脂を主成分として含有する層及び平均厚み1μm以上の金属層を有さない。融点が200℃以上の樹脂を主成分として含有する層及び平均厚み1μm以上の金属層を有さないことで、複合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。

[0098] 本発明の複合多層フィルムは、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0.5cc/(m²・day・atm)以下であることが好ましく、0.3cc/(m²・day・atm)以下であることがより好ましく、0.1cc/(m²・day・atm)以下であることがさらに好ましい。酸素透過速度が上記範囲である複合多層フィルムは優れたガスバリア性を有する。

[0099] <多層構造体>

本発明の複合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- α -オレフィン共重合体（炭素数4～20の α -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、融点が200℃未満であることが好ましく、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、すなわち、融点が150℃未満のポリオレフィン樹脂であることがより好ましく、ポリエチレン系樹脂を主成分として含有することがさらに好ましく、ポリエチレン系樹脂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を主成分として含有することが好ましく、ポリエチレン系樹脂であることがより好ましい。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。

[0100] 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。

[0101] 樹脂層（R）の平均厚みは、工業的な生産性の観点から、10～200 μm が好ましい。具体的には、無延伸層の場合の平均厚みは10～150 μm 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。

[0102] 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。

[0103] 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以下が好ましく、0.995以下がより好ましく、0.993以下であってもよい。

[0104] 本発明の複合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。複合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。

[0105] 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、保護層（P）をP、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、また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/P//R

(2) R//Z/Y/X/I/P//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、包装材料を粉砕して得られた粉砕物が、ポリエチ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を主成分とする層であること

が好ましい。

[0106] 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また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。印刷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。なお、リサイクル性の観点から、本発明の多層構造体は、融点が 200°C 以上の樹脂を主成分として含有する層及び平均厚み $1 \mu\text{m}$ 以上の金属層を有さないことが好ましい。

[0107] 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。

[0108] 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。

[0109] 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、0.01／99.99～20／80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。

[0110] 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

[0111] 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。

[0112] 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℃、酢酸ナトリウムをナトリウムイオン換算で250ppm、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、 $L/D = 25$ の同方向完全噛合型のスクリーを使用した。また、樹脂温度は220℃となるようにした。

[0113] （2）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℃、2.16kg荷重）3.1g/10min、融点121℃、密度0.91g/cm³、酸価1.8mgKOH/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。

[0114] (3) 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℃、2.16kg荷重）1.6g/10min、融点124℃、密度0.926g/cm³）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。

[0115] (4) 多層フィルムの作製

上記（1）～（3）の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）＝4μm／4μm／32μm＝EVOH4／Tie4／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（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ューを使用した。ダイとしては、350mm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。

EVOH（a）含有樹脂組成物（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℃

[0116] (5) 複合多層フィルムの作製

(4) で得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50nmのアルミナ蒸着層AlO_x（無機層（I））を積層した。次いで、無機層（I）表面に、三井化学株式会社製のポリウレタンディスパージョン「タケラック（商標）WPB341」（モノマー成分として、メタキシリレンジイソシアネートを有するポリエステルウレタン樹脂の水性ディスパージョン、固形分30%）を純水で希釈した塗工液を調整し、乾燥後の平均厚みが1μmとなるようにワイヤーバーで塗工し、100℃で5分間乾燥させてポリウレタン樹脂層（保護層（P-1））を積層した。このようにして、（P）／（I）／（X）／（Y）／（Z）＝1μm／50nm／4μm／4μm／32μm＝PL1／AlO_x（50nm）／EVOH4／tie4／PE32の平均厚みと層構成を有する複合フィルムを作製した。

[0117] （6）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50μmのポリエチレンフィルム（樹脂層（R））のコロナ処理面上に乾燥後の平均厚みが2μm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）で得た複合多層フィルムとラミネートして、（R）／接着剤／（P）／（I）／（X）／（Y）／（Z）＝50μm／2μm／1μm／50nm／4μm／4μm／32μm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。

[0118] （7）複合多層フィルム及び多層構造体の酸素透過速度

（5）、（6）で得られた複合多層フィルム及び多層構造体について、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「MOCON OX-TRAN2/2

1」) を用い、温度 20℃、酸素供給側の湿度 85%RH、キャリアガス側の湿度 85%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。(5) で得られた複合多層フィルムの測定結果をラミネート前、(6) で得られた多層構造体の測定結果をラミネート後の酸素透過度とした。なお、判定が D または 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 3 に示す。

判定: 基準

A : $0.1 \text{ cc} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 未満

B : $0.1 \text{ cc} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 以上、 $0.3 \text{ cc} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 未満

C : $0.3 \text{ cc} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 以上、 $0.5 \text{ cc} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 未満

D : $0.5 \text{ cc} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 以上、 $2.0 \text{ cc} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 未満

E : $2.0 \text{ cc} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 以上

[0119] (8) 多層構造体の外観特性

(6) で得られた多層構造体の外観を目視評価し、以下の基準で判定を行った。結果を表 3 に示す。

判定: 基準

合格 : 10cm 四方内において、直径 1mm 以上のラミネート欠陥 (デラミ) が平均 1 個以下

不合格 : 10cm 四方内において、直径 1mm 以上のラミネート欠陥 (デラミ) が平均 2 個以上

[0120] (9) ポリエチレン検知性

(6) で得られた多層構造体について、両面を全反射測定法で赤外スペクトルを測定し、以下の基準で判定を行った。結果を表 3 に示す。

判定：基準

合格：両面ともにポリエチレンと同定された

不合格：少なくとも片面がポリエチレンと同定されなかった

[0121] (10) 多層構造体のリサイクル性評価

上記(6)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 LJ400」(MFR(190℃、2.16kg荷重)1.5g/10min、融点111℃、密度0.921g/cm³)とを質量比(回収物/低密度ポリエチレン)40/60の割合でブレンドし、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50μmの単層フィルムを得た。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50μmの単層フィルムを得た。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ーを使用した。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ー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。

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℃

得られた単層フィルムの着色状況及び欠点について目視評価を行い、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3に示す。

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

C：対象と比べて、中程度の着色が見られた

D：対象と比べて、顕著な着色が見られた

E : 対象と比べて、顕著な着色が見られ、ムラも見られた

欠点の判定：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

[0122] 実施例 2

アルミナ蒸着層をシリカ (SiO_x) 蒸着層に変更した以外は実施例 1 と同様に樹脂組成物ペレット、多層フィルム、複合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 3 に示す。

[0123] 実施例 3

アルミナ蒸着層をアルミニウム金属 (Al) 蒸着層に変更した以外は実施例 1 と同様に樹脂組成物ペレット、多層フィルム、複合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 3 に示す。

[0124] 実施例 4

ポリウレタン樹脂層 (保護層 (P-1)) の平均厚みを 0.5 μm に変更した以外は実施例 1 と同様に樹脂組成物ペレット、多層フィルム、複合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 3 に示す。

[0125] 実施例 5

ポリウレタン樹脂層 (保護層 (P-1)) の平均厚みを 2.0 μm に変更した以外は実施例 1 と同様に樹脂組成物ペレット、多層フィルム、複合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 6

ポリウレタン樹脂層 (保護層 (P-1)) を積層する際の塗工液中にポリウレタン樹脂固形分 100 質量部に対して、住化コベストロウレタン社製の

脂肪族親水性ポリイソシアネート「バイヒジュール（商標） 3100」を5質量部添加して調整した塗工液を使用して、保護層（P-2）を積層させた以外は実施例1と同様にして樹脂組成物ペレット、多層フィルム、複合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3に示す。

[0127] 実施例7

テトラエトキシシラン10.4gに塩酸(0.1N)89.6gを加え、30分間攪拌し、加水分解縮合させた固形分3質量%(SiO₂換算)の加水分解溶液とポリビニルアルコールの3質量%水溶液を質量比80/20に混合した塗工液を、保護層（P-1）を積層させる際の塗工液の代わりに使用して、保護層（P-3）を積層させた以外は実施例1と同様にして樹脂組成物ペレット、多層フィルム、複合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3に示す。

[0128] 実施例8

アルミナ蒸着層の平均厚みを100nm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、複合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3に示す。

[0129] 実施例9

EVOH(a-1)の代わりに、EVOH(a-2)（エチレン単位含有量27モル%、けん化度99.99モル%、MFR(210℃、2.16kg荷重)4.0g/10min、融点191℃、酢酸ナトリウムをナトリウムイオン換算で220ppm、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)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、複合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3に示す。

[0130] 実施例10

EVOH(a-1)の代わりに、EVOH(a-3)（エチレン単位含有

量44モル%、けん化度99.99モル%、MFR(190℃、2.16kg荷重)5.7g/10min、融点165℃、酢酸ナトリウムをナトリウムイオン換算で220ppm、リン酸イオンをリン酸根換算で30ppm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、複合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3に示す。

[0131] 実施例11

EVOH(a-1)の代わりに、EVOH(a-2)とEVOH(a-3)を重量比75/25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、複合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3に示す。

[0132] 実施例12

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125ppmである以外はEVOH(a-1)と同等であるEVOH(a-1A)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、複合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3に示す。

[0133] 実施例13

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350ppmである以外はEVOH(a-1)と同等であるEVOH(a-1B)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、複合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3に示す。

[0134] 実施例14

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-1C)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、複合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

3に示す。

[0135] 実施例 15～16

EVOH (a-1) と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、複合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3に示す。

[0136] 実施例 17～18

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17)、ステアリン酸亜鉛 (実施例18) 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、複合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3に示す。

[0137] 実施例 19

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、複合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3に示す。

[0138] 実施例 20

(X) / (Y) / (Z) = 10 μm / 10 μm / 105 μm = EVOH10 / Tie10 / PE105 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、2 μm / 2 μm / 21 μm = EVOH2 / Tie2 / PE21 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と同様にして樹脂組成物ペレット、複合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3に示す。

[0139] 実施例 21

EVOH (a-1) の代わりに、EVOH (a-4) (エチレン単位含有量44モル%、けん化度99.99モル%、エポキシプロパン変性度4.6モル%、MFR (190℃、2.16kg荷重) 5.6g / 10min、融

点122℃、酢酸ナトリウムをナトリウムイオン換算で220ppm、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、酢酸亜鉛を亜鉛イオン換算で30ppm含む)を使用し、(X) / (Y) / (Z) = 64 μm / 64 μm / 672 μm = EVOH64 / Tie64 / PE672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、2 μm / 2 μm / 21 μm = EVOH2 / Tie2 / PE21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こと以外は、実施例1と同様にして樹脂組成物ペレット、複合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3に示す。

[0140] 比較例1～5

保護層(P-1)を積層しなかったこと以外は、それぞれ実施例1～3及び20～21と同様にして樹脂組成物ペレット、複合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3に示す。

[0141] 比較例6

多層フィルムの代わりに平均厚み40 μmの層(Z)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして複合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 μm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3に示す。

[0142] 比較例7

多層フィルムの代わりに平均厚み40 μmの層(Z)を用い、さらにアルミナ蒸着層を積層しなかったこと以外は、実施例1と同様にして複合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 μm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3に示す。

[0143] 比較例8

アルミナ蒸着層を積層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、複合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3に示す。

[0144] 比較例9

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20ppmである以外はEVOH(a-1)と同等であるEVOH(a-1D)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、複合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3に示す。

[0145] 比較例10

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-1E)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、複合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3に示す。

[0146] 参考例1

多層フィルムの代わりに、東レ株式会社製の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(PET)「ルミラー(商標)P60」(融点256℃、平均厚み12μm)を使用し、保護層(P-1)を積層しなかった以外は、実施例1と同様にして複合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3に示す。

[0147] 参考例2

接着性樹脂として、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)QF551」(MFR(230℃、2.16kg荷重)5.7g/10min、融点144℃、密度0.89g/cm³)を、ポリオレフィン樹脂として、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）PP EA7AD」（MFR（230℃、2.16kg荷重）1.4g/10min、融点161℃、密度0.90g/cm³）を使用し、保護層（P-1）を積層しなかった以外は、実施例1と同様にして樹脂組成物ペレット、複合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3に示す。

[0148]

[表1]

複合多層フィルム																
実施例	保護層(P)		無機層(I)		樹脂組成物 (A)					多層フィルムの延伸倍率 MD x TD			PE樹脂層平均厚み比率	1枚単位含有樹脂層平均厚み比率		
	厚み	種類	厚み	種類	EVOH(a)		アルカリ金属イオン(b)		多価金属イオン(c)		層構成・平均厚み	μm				
					環状含有率モル%	融点℃	種類	含有量	種類	含有量					種類	含有量
実施例1	P-1	1.0 AlOX	50	a-1	32	183	-	-	-	-	50	50	50	未延伸	0.88	0.98
実施例2	P-1	1.0 SiOX	50	a-1	32	183	Na	250	Mg	50	50	50	50	未延伸	0.88	0.98
実施例3	P-1	1.0 Al	50	a-1	32	183	Na	250	Mg	50	50	50	50	未延伸	0.88	0.98
実施例4	P-1	0.5 AlOX	50	a-1	32	183	Na	250	Mg	50	50	50	50	未延伸	0.89	0.99
実施例5	P-1	2.0 AlOX	50	a-1	32	183	Na	250	Mg	50	50	50	50	未延伸	0.86	0.95
実施例6	P-2	1.0 AlOX	50	a-1	32	183	Na	250	Mg	50	50	50	50	未延伸	0.88	0.98
実施例7	P-3	1.0 AlOX	50	a-1	32	183	Na	250	Mg	50	50	50	50	未延伸	0.88	0.98
実施例8	P-1	1.0 Al	100	a-1	32	183	Na	250	Mg	50	50	50	50	未延伸	0.88	0.98
実施例9	P-1	1.0 AlOX	50	a-2	27	191	Na	220	Mg	50	50	50	50	未延伸	0.88	0.98
実施例10	P-1	1.0 AlOX	50	a-3	44	165	Na	220	Mg	50	50	50	50	未延伸	0.88	0.98
実施例11	P-1	1.0 AlOX	50	a-2	27	191	Na	250	Mg	50	50	50	50	未延伸	0.88	0.98
実施例12	P-1	1.0 AlOX	50	a-3	44	165	Na	250	Mg	50	50	50	50	未延伸	0.88	0.98
実施例13	P-1	1.0 AlOX	50	a-1A	32	183	Na	125	Mg	50	50	50	50	未延伸	0.88	0.98
実施例14	P-1	1.0 AlOX	50	a-1B	32	183	Na	350	Mg	50	50	50	50	未延伸	0.88	0.98
実施例15	P-1	1.0 AlOX	50	a-1C	32	183	K	250	Mg	50	50	50	50	未延伸	0.88	0.98
実施例16	P-1	1.0 AlOX	50	a-1	32	183	Na	250	-	-	-	-	未延伸	0.88	0.98	
実施例17	P-1	1.0 AlOX	50	a-1	32	183	Na	250	Mg	250	50	50	50	未延伸	0.88	0.98
実施例18	P-1	1.0 AlOX	50	a-1	32	183	Na	250	Ca	50	50	50	50	未延伸	0.88	0.98
実施例19	P-1	1.0 AlOX	50	a-1	32	183	Na	250	Zn	50	50	50	50	未延伸	0.88	0.98
実施例20	P-1	1.0 AlOX	50	a-1	32	183	Na	250	Mg	50	50	50	50	未延伸	0.73	0.98
実施例21	P-1	1.0 AlOX	50	a-4	44	122	Na	220	Mg	50	50	50	50	5 x 1	0.88	0.96
														4 x 8	0.88	0.96

[表2]

複合多層フィルム																
比較例	保護層(P)		無機層(I)		樹脂組成物 (A)				多価金属イオン(c)		層構成・平均厚み μm	多層フィルムの延伸倍率 MD x TD	PE樹脂層 平均厚み 比率	I/I ₀ 単位 含有樹脂層 平均厚み比率		
	種別	厚み	種別	厚み	EVOH(a)		アルカリ金属イオン(b)		多価金属イオン(c)							
					種別	I/I ₀ 単位 含有量 wt%	融点 ℃	種別	含有量	種別					含有量	
比較例1	-	μm	-	nm	-	-	-	-	-	-	ppm	-	-	-		
比較例2	-	-	AIOx	50	a-1	32	183	Na	250	Mg	50	未延伸	0.88	0.98		
比較例3	-	-	SiOx	50	a-1	32	183	Na	250	Mg	50	未延伸	0.88	0.98		
比較例4	-	-	Al	50	a-1	32	183	Na	250	Mg	50	未延伸	0.88	0.98		
比較例5	-	-	AIOx	50	a-1	32	183	Na	250	Mg	50	5 x 1	0.88	0.96		
比較例6	-	-	AIOx	50	a-4	44	122	Na	220	Mg Zn	50 30	4 x 8	0.88	0.96		
比較例7	P-1	1.0	AIOx	50	-	-	-	-	-	-	-	未延伸	0.98	0.98		
比較例8	P-1	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	未延伸	0.98	0.98		
比較例9	P-1	1.0	-	-	a-1	32	183	Na	250	Mg	50	未延伸	0.88	0.98		
比較例10	P-1	1.0	AIOx	50	a-1D	32	183	Na	20	Mg	50	未延伸	0.88	0.98		
比較例11	P-1	1.0	AIOx	50	a-1E	32	183	Na	550	Mg	50	未延伸	0.88	0.98		
参考例1	-	-	Al	50	OPET									未延伸	0.00	0.00
参考例2	-	-	Al	50	a-1	32	183	Na	250	Mg	50	未延伸	0.00	0.00	0.00	

[表3]

	評価					
	酸素透過速度		外観	PE検知	リサイクル性	
	ラミネート前	ラミネート後			着色	欠点
	cc/(m ² .day.atm)		-	-	-	-
実施例1	B	B	合格	合格	B	B
実施例2	B	B	合格	合格	B	B
実施例3	B	B	合格	合格	D	B
実施例4	B	C	合格	合格	B	A
実施例5	B	B	合格	合格	C	C
実施例6	B	B	合格	合格	B	C
実施例7	A	B	合格	合格	C	C
実施例8	A	A	合格	合格	E	C
実施例9	A	A	合格	合格	C	C
実施例10	B	C	合格	合格	A	A
実施例11	A	A	合格	合格	C	B
実施例12	B	B	合格	合格	B	C
実施例13	B	B	合格	合格	C	C
実施例14	B	B	合格	合格	A	B
実施例15	B	B	合格	合格	A	D
実施例16	B	B	合格	合格	D	C
実施例17	B	B	合格	合格	B	C
実施例18	B	B	合格	合格	B	C
実施例19	A	A	合格	合格	C	C
実施例20	A	B	合格	合格	B	B
実施例21	A	A	合格	合格	B	B
比較例1	C	E	合格	合格	B	A
比較例2	C	E	合格	合格	B	A
比較例3	B	D	合格	合格	D	A
比較例4	B	D	合格	合格	B	A
比較例5	B	E	合格	合格	B	A
比較例6	D	E	合格	合格	A	A
比較例7	E	E	合格	合格	A	A
比較例8	E	E	合格	合格	A	A
比較例9	B	B	合格	合格	A	E
比較例10	B	B	合格	合格	D	E
参考例1	C	C	合格	不合格	D	E
参考例2	B	C	合格	不合格	D	B

[0151] 参考例1から、PET上にアルミニウム蒸着層を有する複合多層フィルム

の場合は、保護層（P）を有していなくても、ラミネート時のガスバリア性の低下が生じないことがわかる。また、参考例2から、融点が150℃以上の樹脂を層（Y）及び層（Z）として用いた場合は、保護層（P）を有していなくても、ラミネート時のガスバリア性の低下が生じないことがわかる。すなわち、ラミネート時のガスバリア性の低下は、本発明の複合多層フィルムが保護層（P）を有していない場合における特有の課題であることがわかる。

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する多層フィルムの層（X）の表出面側に、無機層（I）及び保護層（P）を備え、
- 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%以上のエチレンー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）からなり、
- 層（Y）が融点150℃未満の接着性樹脂（B）を主成分として含み、
- 層（Z）が融点150℃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、
- 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、複合多層フィルム。
- [請求項2] 保護層（P）、無機層（I）及び層（X）がこの順に隣接して積層された構成を有する、請求項1に記載の複合多層フィルム。
- [請求項3] 接着性樹脂（B）が酸変性ポリエチレンである、請求項1又は2に記載の複合多層フィルム。
- [請求項4] ポリオレフィン樹脂（C）がポリエチレンである、請求項1～3のいずれか1項に記載の複合多層フィルム。
- [請求項5] 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1～4のいずれか1項に記載の複合多層フィルム。
- [請求項6] 保護層（P）が、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、請求項1～5のいずれか1項に記載の複合多層フィルム。

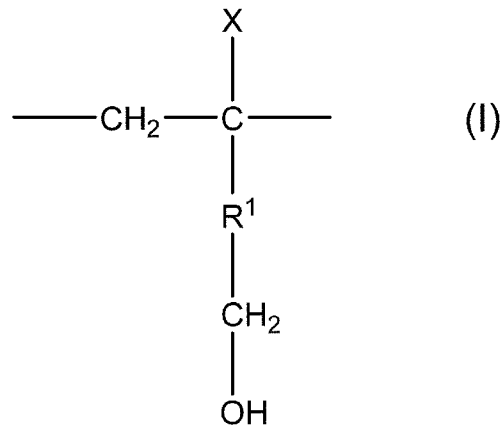
[請求項7] 保護層（P）がポリウレタン樹脂を主成分として含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の複合多層フィルム。

[請求項8] 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、請求項1～7のいずれか1項に記載の複合多層フィルム。

[請求項9] エチレンービニルアルコール共重合体（a）が融点150℃未満のエチレンービニルアルコール共重合体（a'）である、請求項1～8のいずれか1項に記載の複合多層フィルム。

[請求項10] エチレンービニルアルコール共重合体（a'）が下記一般式（I）で表される一級水酸基を含む変性基を有する、請求項9に記載の複合多層フィルム。

[化1]



[式中Xは水素原子、メチル基又はR²-OHで表される基を表す。R¹、R²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。]

[請求項11] 一般式（I）中のR¹がメチルメチレンオキシ基、Xが水素原子である、請求項10に記載の複合多層フィルム。

[請求項12] エチレンービニルアルコール共重合体（a'）における、一級水酸

基を含む変性基の含有量が2モル%以上20モル%未満である、請求項10又は11に記載の複合多層フィルム。

[請求項13] 前記多層フィルムが、実質的に延伸されていない、請求項1～12のいずれか1項に記載の複合多層フィルム。

[請求項14] 前記多層フィルムが、実質的に一軸方向のみに3倍以上12倍未満延伸されている、請求項1～12のいずれか1項に記載の複合多層フィルム。

[請求項15] 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1～12のいずれか1項に記載の複合多層フィルム。

[請求項16] ポリエチ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1～15のいずれか1項に記載の複合多層フィルム。

[請求項17] エチレン単位を有する樹脂を主成分とする層の合計平均厚み比率が0.95以上である、請求項1～16のいずれか1項に記載の複合多層フィルム。

[請求項18] J I S K 7 1 2 6 - 2 : 2 0 0 6 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、 $0.5 \text{ cc} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 以下である、請求項1～17のいずれか1項に記載の複合多層フィルム。

[請求項19] 請求項1～18のいずれか1項に記載の複合多層フィルムと、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。

[請求項20] 熱可塑性樹脂(D)が、ポリエチレンである、請求項19に記載の多層構造体。

[請求項21] 請求項19又は20に記載の多層構造体を有する包装材料。

[請求項22] 請求項19又は20に記載の多層構造体の回収物を含む回収組成物。

[請求項23] 請求項19又は20に記載の多層構造体を破碎した後に溶融成形する、多層構造体の回収方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/041956

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>B32B 27/28</i> (2006.01)i; <i>B32B 27/32</i> (2006.01)i FI: B32B27/28 102; B32B27/32 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B32B27/28; B32B27/32		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2021/261560 A1 (KURARAY CO., LTD.) 30 December 2021 (2021-12-30) paragraphs [0001], [0006], [0008], [0010]-[0084], claims	1-5, 7-23
Y	paragraphs [0001], [0006], [0008], [0010]-[0084], claims	6
Y	WO 2016/159140 A1 (KURARAY CO., LTD.) 06 October 2016 (2016-10-06) paragraphs [0001], [0033]-[0098], claims	6
A	JP 2021-28356 A (KURARAY CO., LTD.) 25 February 2021 (2021-02-25) entire text	1-23
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 08 February 2024		Date of mailing of the international search report 20 February 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2023/041956

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2021/261560 A1	30 December 2021	EP 4173822 A1 claims [0001], [0006], [0008], [0010]-[0082], claims CN 115697702 A BR 112022025255 A	
WO 2016/159140 A1	06 October 2016	(Family: none)	
JP 2021-28356 A	25 February 2021	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 27/28(2006.01)i; B32B 27/32(2006.01)i FI: B32B27/28 102; B32B27/32		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） B32B27/28; B32B27/32 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024年		
国際調査でを使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2021/261560 A1 (株式会社クラレ) 30.12.2021 (2021-12-30) 0001, 0006, 0008, 0010-0084, 請求の範囲	1-5, 7-23
Y	0001, 0006, 0008, 0010-0084, 請求の範囲	6
Y	WO 2016/159140 A1 (株式会社クラレ) 06.10.2016 (2016-10-06) 0001, 0033-0098, 請求の範囲	6
A	JP 2021-28356 A (株式会社クラレ) 25.02.2021 (2021-02-25) 全文	1-23
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 08.02.2024	国際調査報告の発送日 20.02.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 清水 晋治 4S 3535 電話番号 03-3581-1101 内線 3430	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/041956

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2021/261560	A1	30.12.2021	EP	4173822	A1	
				0001, 0006, 0008, 0010-0082, Claims			
				CN	115697702	A	
				BR	112022025255	A	

WO	2016/159140	A1	06.10.2016	(ファミリーなし)			

JP	2021-28356	A	25.02.2021	(ファミリーなし)			
