

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7155521号
(P7155521)

(45)発行日 令和4年10月19日(2022.10.19)

(24)登録日 令和4年10月11日(2022.10.11)

(51)国際特許分類

F I

B 3 2 B	27/18	(2006.01)	B 3 2 B	27/18	Z
B 3 2 B	7/023	(2019.01)	B 3 2 B	7/023	
B 3 2 B	27/28	(2006.01)	B 3 2 B	27/28	1 0 2
B 3 2 B	27/32	(2006.01)	B 3 2 B	27/32	1 0 1
B 3 2 B	27/34	(2006.01)	B 3 2 B	27/34	

請求項の数 9 (全25頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2017-538754(P2017-538754)
 (86)(22)出願日 平成29年7月20日(2017.7.20)
 (86)国際出願番号 PCT/JP2017/026328
 (87)国際公開番号 WO2018/021149
 (87)国際公開日 平成30年2月1日(2018.2.1)
 審査請求日 令和2年3月16日(2020.3.16)
 (31)優先権主張番号 特願2016-147602(P2016-147602)
 (32)優先日 平成28年7月27日(2016.7.27)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(73)特許権者 000006035
 三菱ケミカル株式会社
 東京都千代田区丸の内1-1-1
 (74)代理人 100079382
 弁理士 西藤 征彦
 (74)代理人 100123928
 弁理士 井 崎 愛佳
 (74)代理人 100136308
 弁理士 西藤 優子
 (74)代理人 100207295
 弁理士 寺尾 茂泰
 (72)発明者 小室 綾平
 大阪府大阪市北区小松原町2番4号 日
 本合成化学工業株式会社内
 審査官 鈴木 祐里絵

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 多層構造体、接着性樹脂層用樹脂組成物および多層構造体の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

熱可塑性樹脂層とガスバリア性樹脂層との間に接着性樹脂層を有する多層構造体であって、該接着性樹脂層が、カルボキシル基および酸無水物基の少なくとも一方を含有するポリオレフィン系樹脂(A)および脂肪酸亜鉛塩(B)を含有し、上記脂肪酸亜鉛塩(B)を該接着性樹脂層に対して金属換算にて80~250ppm含有する接着性樹脂層用樹脂組成物からなることを特徴とする多層構造体。

【請求項2】

上記接着性樹脂層用樹脂組成物における脂肪酸亜鉛塩(B)の炭素数が4~28であることを特徴とする請求項1記載の多層構造体。

【請求項3】

上記接着性樹脂層用樹脂組成物における脂肪酸亜鉛塩(B)のモル質量が200~1000g/molであることを特徴とする請求項1または2記載の多層構造体。

【請求項4】

上記接着性樹脂層用樹脂組成物を、透過法によりフーリエ変換型赤外分光分析を行った際の1450cm⁻¹付近のC-H変角振動に由来するピークの吸光度(b)に対する、1710cm⁻¹付近のC=O伸縮振動に由来するピークの吸光度(a)の比が、a/b=0.005~0.5であることを特徴とする請求項1~3のいずれか一項に記載の多層構造体。

【請求項5】

上記ガスバリア性樹脂層の形成材料であるガスバリア性樹脂が、エチレン - ビニルエステル系共重合体ケン化物およびポリアミド系樹脂の少なくとも一方であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の多層構造体。

【請求項 6】

上記多層構造体の全厚みが、10 ~ 5000 μmであることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の多層構造体。

【請求項 7】

上記ガスバリア性樹脂層と上記接着性樹脂層との厚み比が、ガスバリア性樹脂層 / 接着性樹脂層 = 10 / 90 ~ 99 / 1であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の多層構造体。

【請求項 8】

カルボキシル基および酸無水物基の少なくとも一方を含有するポリオレフィン系樹脂 (A) および脂肪酸亜鉛塩 (B) を含有する接着性樹脂層用樹脂組成物であって、上記樹脂組成物が、ガスバリア性樹脂層と熱可塑性樹脂層とを接着する接着性樹脂層用樹脂組成物であり、上記脂肪酸亜鉛塩 (B) を接着性樹脂層用樹脂組成物に対して金属換算にて 80 ~ 250 ppm 含有することを特徴とする接着性樹脂層用樹脂組成物。

【請求項 9】

熱可塑性樹脂、ガスバリア性樹脂および接着性樹脂層用樹脂組成物を用いた多層構造体の製造方法であって、上記接着性樹脂層用樹脂組成物が、カルボキシル基および酸無水物基の少なくとも一方を含有するポリオレフィン系樹脂 (A) と脂肪酸亜鉛塩 (B) とを含有し、かつ上記脂肪酸亜鉛塩 (B) を上記接着性樹脂層用樹脂組成物に対して金属換算にて 80 ~ 250 ppm 含有し、上記多層構造体の製造方法が、上記熱可塑性樹脂、ガスバリア性樹脂および接着性樹脂層用樹脂組成物から共押出成形法または共射出成型法によって、熱可塑性樹脂層とガスバリア性樹脂層との間に接着性樹脂層を有する多層構造体を得ることを特徴とする多層構造体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱可塑性樹脂層とガスバリア性樹脂層との間に接着性樹脂層を有する多層構造体に関するものであり、さらに詳しくは、高レベルの透明性を有しつつもガスバリア性樹脂層と接着性樹脂層との接着性を保持した多層構造体、接着性樹脂層用樹脂組成物および多層構造体の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

食品や様々な物品を包装するための包装材料には、多様な包装形態を達成すべく、任意の形状に加工することが容易なポリオレフィン、ポリスチレン等の熱可塑性樹脂が多用されている。さらに食品の鮮度や品質を長期間保つため、酸素等の透過を防ぐガスバリア層を設け、酸素等の透過を防止している。

【0003】

従来の包装材料に一般的に設けられているガスバリア層としては、無機物からなるガスバリア層、有機物からなるガスバリア層をあげることができる。無機物からなるガスバリア層としては、アルミニウム箔やアルミニウム蒸着層等の金属層、または酸化ケイ素蒸着層や酸化アルミニウム蒸着層等の金属化合物層が使用されている。しかし、アルミニウム箔やアルミニウム蒸着層等の金属層は、包装内容物が見えないこと、廃棄性に劣ること等の欠点がある。また、酸化ケイ素蒸着層や酸化アルミニウム蒸着層等の金属化合物層は、印刷、ラミネート等の二次加工の際の変形、輸送時の振動や衝撃、包装材の変形や落下等で割れが発生し、ガスバリア性が著しく低下する等の欠点がある。

【0004】

一方で、有機物からなるガスバリア層として、ポリアミド系樹脂からなる層や、ポリビニルアルコールおよびエチレン - ビニルエステル系共重合体ケン化物 (以下、「EVOH

10

20

30

40

50

」と称することがある)等のビニルアルコール系樹脂からなる層が使用されている。ポリアミド系樹脂、ポリビニルアルコールおよびEVOH等のビニルアルコール系樹脂からなる層は透明であり、ガスバリア層の割れが比較的発生しにくく、廃棄面での問題が少ないという利点があるため、広く包装材料に用いられている。

【0005】

ここで、EVOHは水酸基を豊富に有し、ポリアミド系樹脂はアミド結合を豊富に有するため、それぞれ水素結合を有し酸素の透過を阻害するためガスバリア性に優れる。しかしながら、上記樹脂内に水が浸入すると樹脂間の水素結合が弱まり、ガスバリア性が低下するため、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂等の熱可塑性樹脂でEVOHやポリアミド系樹脂等のガスバリア性樹脂を挟持した多層構造体として各種包装用途へ用いられることが多い。このとき、EVOHやポリアミド系樹脂等の水素結合が豊富なガスバリア性樹脂とポリオレフィン系樹脂等の疎水性の高い樹脂は接着性が悪いため、通常、これらの層間に接着性樹脂層を設ける必要がある。

10

【0006】

かかる接着性樹脂層として、ポリオレフィンを不飽和カルボン酸モノマーで変性したポリオレフィンに、ステアリン酸カルシウム等の高級脂肪酸金属塩を配合することで、接着性を改良する技術が知られている(例えば、特許文献1、2参照)。しかしながら、特許文献1記載の技術では、接着性樹脂層に添加する高級脂肪酸の金属塩の配合量は、樹脂100重量部に対して「0.15重量部を超えると接着力が急激に低下する」旨記載されており、実施例ではポリプロピレンと無水マレイン酸変性ポリプロピレンの和100重量部に対してステアリン酸カルシウムを最大0.05重量部配合した樹脂組成物を用いた例が示されている(特許文献1、4頁左下欄3行目および実施例参照)。かかる樹脂組成物におけるステアリン酸カルシウム量は、金属換算で33ppmである。

20

【0007】

また、特許文献2記載の技術では、接着性樹脂組成物に対して「脂肪酸金属塩量が100ppm未満であると、ポリエチレンにグラフトしたコハク酸等の不飽和カルボン酸および不飽和カルボン酸誘導体と、ポリアミド、エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物との反応を、脂肪酸金属塩により阻害することが防止されるので、接着性樹脂組成物の接着強度がさらに向上」する旨記載されている(特許文献2、段落[0025]参照)。また、実施例ではポリエチレンおよび変性ポリエチレンの和100重量部に対してステアリン酸カルシウムを最大300ppm配合した樹脂組成物を用いた例が示されており、かかる樹脂組成物におけるステアリン酸カルシウム量は、金属換算で20ppmである(特許文献2、実施例14参照)。

30

【0008】

また、特許文献3には、特定量のヒドロタルサイトを併用することで高級脂肪酸塩を0.005~1.0重量部含み、高級脂肪酸塩の配合量が多くとも接着力の優れた樹脂組成物が記載されている。また、実施例では無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン100重量部に対してステアリン酸亜鉛を0.02重量部配合した樹脂組成物を用いた例が示されており、かかる樹脂組成物におけるステアリン酸亜鉛量は、金属換算にて20ppmである(特許文献3、実施例14)。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【文献】特開昭54-087783号公報

特開2003-073506号公報

特開2012-172047号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

しかしながら、フィードブロック・ダイ形状の多様化、成形装置の高機能化といった近

50

年の成形技術の高度化や、層数増加等の多層構造体の高機能化に伴って、多層構造体の透明性は低下しやすくなる傾向があり、前述のような従来の接着性樹脂を用いた場合にも、成形条件によっては透明性が不十分となる場合がある。

その一方で、近年は特に内容物への安心感が強く求められることから、内容物が包装体を通して明確に確認できるよう、視認性の高い多層構造体が好まれる傾向にあり、より高レベルの透明性を有する多層構造体が要望されている。

【0011】

そこで、本発明はこのような背景下において、熱可塑性樹脂層とガスバリア性樹脂層との間に接着性樹脂層を有する多層構造体において、高レベルの透明性を有する多層構造体、接着性樹脂層用樹脂組成物および多層構造体の製造方法を提供する。

10

【課題を解決するための手段】

【0012】

しかるに本発明者は、熱可塑性樹脂層とガスバリア性樹脂層との間に接着性樹脂層を有する多層構造体において、ガスバリア性樹脂層と接着性樹脂層との積層界面で発生する僅かな界面荒れが、高レベルの透明性を阻害する原因になっていることに着目した。

そしてかかる問題を解決するために、上記多層構造体の接着性樹脂層において、接着性樹脂層用樹脂組成物に対する配合剤として脂肪酸亜鉛塩（B）を選択し、かつかかる成分を金属換算で特定多量にて含有させた接着性樹脂層用樹脂組成物を用いることにより、予想外にもガスバリア性樹脂層と接着性樹脂層との積層界面で発生する界面荒れを高度に抑制することが可能となり、高レベルの透明性を有する多層構造体を得られるという格別顕著な効果を見出した。

20

【0013】

また、従来技術においては接着性樹脂層に脂肪酸金属塩を多量配合する場合には接着性が低下するため、当業者であればむしろ避けるどころ、本発明者らは特定の金属塩をあえて特定多量に配合することで、透明性が顕著に向上するという効果を見出したものである。

【0014】

すなわち、本発明は、熱可塑性樹脂層とガスバリア性樹脂層との間に接着性樹脂層を有する多層構造体であって、該接着性樹脂層が、カルボキシル基および酸無水物基の少なくとも一方を含有するポリオレフィン系樹脂（A）および脂肪酸亜鉛塩（B）を含有し、上記脂肪酸亜鉛塩（B）を該接着性樹脂層に対して金属換算にて80~250ppm含有する接着性樹脂層用樹脂組成物からなる多層構造体を第1の要旨とする。

30

【0015】

また、本発明は、カルボキシル基および酸無水物基の少なくとも一方を含有するポリオレフィン系樹脂（A）および脂肪酸亜鉛塩（B）を含有する接着性樹脂層用樹脂組成物であって、上記脂肪酸亜鉛塩（B）を接着性樹脂層用樹脂組成物に対して金属換算にて80~250ppm含有する接着性樹脂層用樹脂組成物を第2の要旨とする。

【0016】

さらに、本発明は、熱可塑性樹脂、ガスバリア性樹脂および接着性樹脂層用樹脂組成物を用いた多層構造体の製造方法であって、上記接着性樹脂層用樹脂組成物が、カルボキシル基および酸無水物基の少なくとも一方を含有するポリオレフィン系樹脂（A）と脂肪酸亜鉛塩（B）とを含有し、かつ上記脂肪酸亜鉛塩（B）を上記接着性樹脂層用樹脂組成物に対して金属換算にて80~250ppm含有し、上記多層構造体の製造方法が、上記熱可塑性樹脂、ガスバリア性樹脂および接着性樹脂層用樹脂組成物から共押出成形法または共射出成型法によって、熱可塑性樹脂層とガスバリア性樹脂層との間に接着性樹脂層を有する多層構造体を得る多層構造体の製造方法を第3の要旨とする。

40

【発明の効果】

【0017】

本発明は、熱可塑性樹脂層とガスバリア性樹脂層との間に接着性樹脂層を有する多層構造体であって、該接着性樹脂層が、カルボキシル基および酸無水物基の少なくとも一方を含有するポリオレフィン系樹脂（A）および脂肪酸亜鉛塩（B）を含有し、上記脂肪酸亜

50

鉛塩（B）を該接着樹脂層に対して金属換算にて80～250ppm含有する接着性樹脂用樹脂組成物からなる多層構造体である。このため、かかる多層構造体はガスバリア性樹脂層と接着性樹脂層との積層界面で発生する界面荒れが高度に抑制され、高いレベルで透明性に優れる。また、ガスバリア性樹脂層と接着性樹脂層との接着性を保持することができる。

【0018】

上記接着性樹脂層用樹脂組成物における脂肪酸亜鉛塩（B）の炭素数が4～28であると、よりガスバリア性樹脂層と接着性樹脂層との積層界面で発生する界面荒れが高度に抑制され、高いレベルで透明性に優れた多層構造体とすることができる。また、よりガスバリア性樹脂層と接着性樹脂層との接着性を保持することができる。

10

【0019】

上記接着性樹脂層用樹脂組成物における脂肪酸亜鉛塩（B）のモル質量が200～1000g/molであると、より一層ガスバリア性樹脂層と接着性樹脂層との積層界面で発生する界面荒れが高度に抑制され、高いレベルで透明性に優れた多層構造体とすることができる。また、より一層ガスバリア性樹脂層と接着性樹脂層との接着性を保持することができる。

【0020】

上記カルボキシル基および酸無水物基の少なくとも一方を含有するポリオレフィン系樹脂（A）を、透過法によりフーリエ変換型赤外分光分析を行った際の1450cm⁻¹付近のC-H変角振動に由来するピークの吸光度（b）に対する、1710cm⁻¹付近のC=O伸縮振動に由来するピークの吸光度（a）の比が、a/b=0.005～0.5であると、より高いレベルで透明性に優れた多層構造体とすることができる。

20

【0021】

上記ガスバリア性樹脂層の形成材料であるガスバリア性樹脂が、EVOHおよびポリアミド系樹脂の少なくとも一方であると、より一層高いレベルで透明性に優れ、ガスバリア層の割れが比較的発生しにくく、廃棄面での問題が少ない多層構造体とすることができる。

【0022】

上記多層構造体の全厚みが、10～5000μmであると、より一層ガスバリア性樹脂層と接着性樹脂層との積層界面で発生する界面荒れが高度に抑制され、高いレベルで透明性に優れた多層構造体とすることができる。

30

【0023】

上記ガスバリア性樹脂層と上記接着性樹脂層との厚み比が、ガスバリア性樹脂層/接着性樹脂層=10/90～99/1であると、より一層ガスバリア性樹脂層と接着性樹脂層との積層界面で発生する界面荒れが高度に抑制され、高いレベルで透明性に優れた多層構造体とすることができる。

【0024】

また、本発明は、カルボキシル基および酸無水物基の少なくとも一方を含有するポリオレフィン系樹脂（A）および脂肪酸亜鉛塩（B）を含有する接着性樹脂層用樹脂組成物であって、上記脂肪酸亜鉛塩（B）を接着性樹脂層用樹脂組成物に対して金属換算にて80～250ppm含有する接着性樹脂層用樹脂組成物である。したがって、接着性樹脂層用樹脂組成物からなる接着性樹脂層は、ガスバリア性樹脂層と接着性樹脂層との積層界面で発生する界面荒れが高度に抑制され、高いレベルで透明性に優れる。また、ガスバリア性樹脂層と接着性樹脂層との接着性を保持することができる。

40

【0025】

さらに、本発明は、熱可塑性樹脂、ガスバリア性樹脂および接着性樹脂層用樹脂組成物を用いた多層構造体の製造方法であって、上記接着性樹脂層用樹脂組成物が、カルボキシル基および酸無水物基の少なくとも一方を含有するポリオレフィン系樹脂（A）と脂肪酸亜鉛塩（B）とを含有し、かつ上記脂肪酸亜鉛塩（B）を上記接着性樹脂層用樹脂組成物に対して金属換算にて80～250ppm含有し、上記多層構造体の製造方法が、上記熱可塑性樹脂、ガスバリア性樹脂および接着性樹脂層用樹脂組成物から共押出成形法または

50

共射出成型法によって、熱可塑性樹脂層とガスバリア性樹脂層との間に接着性樹脂層を有する多層構造体を得ることを特徴とする多層構造体の製造方法である。したがって、得られる多層構造体は、ガスバリア性樹脂層と接着性樹脂層との積層界面で発生する界面荒れが高度に抑制され、高いレベルで透明性に優れる。また、ガスバリア性樹脂層と接着性樹脂層との接着性を保持することができる。

【発明を実施するための形態】

【0026】

以下、本発明の構成につき詳細に説明するが、これらは望ましい実施態様の一例を示すものであり、これらの内容に特定されるものではない。

【0027】

本発明は、熱可塑性樹脂層とガスバリア性樹脂層との間に接着性樹脂層を有する多層構造体であって、該接着性樹脂層がカルボキシル基および酸無水物基の少なくとも一方を含有するポリオレフィン系樹脂(A)および脂肪酸亜鉛塩(B)を含有し、脂肪酸亜鉛塩(B)を該接着性樹脂層に対して金属換算にて80~250ppm含有する接着性樹脂層用樹脂組成物からなる多層構造体である。また本発明は、上記接着性樹脂層用樹脂組成物、並びに、共押出成形法または共射出成型法にて上記多層構造体を得る多層構造体の製造方法も提供するものである。

【0028】

<熱可塑性樹脂(熱可塑性樹脂層)>

本発明の多層構造体における熱可塑性樹脂層に用いられる熱可塑性樹脂は、公知一般の熱可塑性樹脂を用いることができる。例えば、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、アイオノマー、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-オレフィン(炭素数4~20のオレフィン)共重合体等のポリエチレン系樹脂、エチレン-アクリル酸エステル共重合体ポリプロピレン、プロピレン-オレフィン(炭素数4~20のオレフィン)共重合体等のポリプロピレン系樹脂、ポリブテン、ポリペンテン、ポリ環状オレフィン等のポリオレフィン系樹脂；ポリスチレン系樹脂；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等のポリエステル系樹脂；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン等のハロゲン系樹脂；アクリル系樹脂；ポリエステルエラストマー、ポリウレタンエラストマー等のエラストマー；ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルエステル系共重合体ケン化物、ポリアミド系樹脂等のガスバリア性樹脂；エチレン-酢酸ビニル共重合体、カルボキシル基または酸無水物基を含有するポリオレフィン樹脂等の接着性樹脂等があげられる。

本発明の効果を効果的に得られる点で、好ましくは、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂等の比較的疎水性の高い熱可塑性樹脂が用いられる。特に好ましくはポリオレフィン系樹脂であり、殊に好ましくはポリエチレン系樹脂である。

【0029】

上記ポリオレフィン系樹脂の密度は限定されないが、通常0.85g/cm³~0.96g/cm³、好ましくは0.87g/cm³~0.95g/cm³である。また、ポリオレフィン系樹脂のメルトフローレート(MFR)は特に限定されないが、成形性の点から通常0.01~50g/10分、さらには0.1~10g/10分のものが好ましい。かかるMFRは、ポリオレフィン系樹脂がポリエチレン系樹脂の場合は190、荷重2160gでの値を意味し、ポリプロピレン系樹脂の場合は230、荷重2160gでの値を意味する。

【0030】

また、上記熱可塑性樹脂には、本発明の趣旨を阻害しない範囲内(例えば、熱可塑性樹脂の30重量%以下、好ましくは10重量%以下)において、従来公知の可塑剤、フィラー、クレー(モンモリロナイト等)、着色剤、酸化防止剤、帯電防止剤、滑剤、核材、ブロッキング防止剤、紫外線吸収剤、ワックス等を含んでいてもよい。

【0031】

10

20

30

40

50

< ガスバリア性樹脂（ガスバリア性樹脂層） >

本発明のガスバリア性樹脂層の形成材料であるガスバリア性樹脂としては、ポリビニルアルコール、EVOH、ポリアミド系樹脂等が用いられる。中でも、透明性が高く、ガスバリア性樹脂層の割れが比較的発生しにくく、廃棄面での問題が少ない、EVOHやポリアミド系樹脂が好ましい。

【0032】

特に、本発明の多層構造体を熱水殺菌処理食品の包装材料として用いた場合、上記包装材料の熱水殺菌処理後に、包装材料端部にてガスバリア性樹脂層のEVOHが溶出することを防止する目的で、EVOHとポリアミド系樹脂を混合することが好ましい。ポリアミド系樹脂は、アミド結合がEVOHのOH基およびエステル基の少なくとも一方との相互作用によりネットワーク構造を形成することが可能であり、これにより、熱水処理時のEVOHの溶出を防止することができる。したがって、レトルト食品やボイル食品の包装材料として本発明の多層構造体を用いる場合には、EVOHとポリアミド系樹脂とを混合することが好ましい。

10

【0033】

上記EVOHとポリアミド系樹脂とを混合してガスバリア性樹脂とする場合のEVOHとポリアミド系樹脂との含有比（EVOH/ポリアミド系樹脂）は、重量比にて通常99/1～70/30であり、好ましくは97/3～75/25、特に好ましくは95/5～85/15である。ポリアミド系樹脂の重量比率が大きすぎる場合には、ロングラン成形性およびガスバリア性が低下する傾向がある。ポリアミド系樹脂の重量比率が小さすぎる場合には、熱水処理後のEVOHの溶出抑制効果が低下する傾向がある。

20

【0034】

本発明でガスバリア性樹脂として用いるEVOHについて説明する。

本発明で用いるEVOHは、通常、エチレンとビニルエステル系モノマーを共重合させた後にケン化させることにより得られる樹脂であり、非水溶性の熱可塑性樹脂である。重合法も公知の任意の重合法、例えば、溶液重合、懸濁重合、エマルジョン重合を用いることができるが、一般的にはメタノールを溶媒とする溶液重合が用いられる。得られたエチレン-ビニルエステル系共重合体のケン化も公知の方法で行ない得る。

すなわち、本発明で用いるEVOHは、エチレン構造単位とビニルアルコール構造単位を主とし、場合によってはケン化されずに残存した若干量のビニルエステル構造単位を含むものである。

30

【0035】

上記ビニルエステル系モノマーとしては、市場からの入手のしやすさや製造時の不純物の処理効率がよい点から、代表的には酢酸ビニルが用いられる。その他、例えば、ギ酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、パーサチック酸ビニル等の脂肪族ビニルエステル、安息香酸ビニル等の芳香族ビニルエステル等があげられ、通常炭素数3～20、好ましくは炭素数4～10、特に好ましくは炭素数4～7の脂肪族ビニルエステルである。これらは通常単独で用いるが、必要に応じて複数種を同時に用いてもよい。

40

【0036】

上記EVOHにおけるエチレン構造単位の含有量は、ISO14663に基づいて測定した値で、通常20～60モル%、好ましくは25～50モル%、特に好ましくは25～40モル%である。かかる含有量が少なすぎると、高湿時のガスバリア性、溶融成形性が低下する傾向があり、逆に多すぎると、ガスバリア性が低下する傾向がある。

【0037】

上記EVOHにおけるビニルエステル成分のケン化度は、JIS K6726（ただし、EVOHは水/メタノール溶媒に均一に溶解した溶液にて）に基づいて測定した値で、通常90～100モル%、好ましくは95～100モル%、特に好ましくは99～100モル%である。かかるケン化度が低すぎる場合にはガスバリア性、熱安定性、耐湿性等が

50

低下する傾向がある。

【0038】

また、上記EVOHのメルトフローレート(MFR)(210、荷重2160g)は、通常0.5~100g/10分であり、好ましくは1~50g/10分、特に好ましくは3~35g/10分である。かかるMFRが高すぎると、製膜性が低下する傾向がある。また、MFRが低すぎると熔融押出が困難となる傾向がある。

【0039】

また、本発明に用いられるEVOHは、本発明の効果を阻害しない範囲(例えばEVOHの10モル%以下)で、以下に示すコモノマーに由来する構造単位が、さらに含まれていてもよい。

上記コモノマーは、例えば、プロピレン、1-ブテン、イソブテン等のオレフィン類や、2-プロペン-1-オール、3-ブテン-1-オール、4-ペンテン-1-オール、5-ヘキセン-1-オール、3,4-ジヒドロキシ-1-ブテン、5-ヘキセン-1,2-ジオール、2-メチレンプロパン-1,3-ジオール等のヒドロキシ基含有オレフィン類や、そのエステル化物である、3,4-ジアセトキシ-1-ブテン、2,3-ジアセトキシ-1-アリルオキシプロパン、2-アセトキシ-1-アリルオキシ-3-ヒドロキシプロパン、3-アセトキシ-1-アリルオキシ-2-ヒドロキシプロパン、1,3-ジアセトキシ-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のヒドロキシメチルビニリデンジアセテート類、グリセリンモノアリエーテル、グリセリンモノビニルエーテル、グリセリンモノイソプロペニルエーテル等のグリセリンモノ不飽和アルキルエーテル類、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、(無水)フタル酸、(無水)マレイン酸、(無水)イタコン酸等の不飽和酸類あるいはその塩あるいは炭素数1~18のモノまたはジアルキルエステル類、アクリルアミド、炭素数1~18のN-アルキルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、2-アクリルアミドプロパンスルホン酸あるいはその塩、アクリルアミドプロピルジメチルアミンあるいはその酸塩あるいはその4級塩等のアクリルアミド類、メタアクリルアミド、炭素数1~18のN-アルキルメタクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、2-メタクリルアミドプロパンスルホン酸あるいはその塩、メタクリルアミドプロピルジメチルアミンあるいはその酸塩あるいはその4級塩等のメタクリルアミド類、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド等のN-ビニルアミド類、アクリルニトリル、メタクリルニトリル等のシアン化ビニル類、炭素数1~18のアルキルビニルエーテル、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、アルコキシアルキルビニルエーテル等のビニルエーテル類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、臭化ビニル等のハロゲン化ビニル化合物類、トリメトキシビニルシラン等のビニルシラン類、酢酸アリル、塩化アリル等のハロゲン化アリル化合物類、アリルアルコール、ジメトキシアリルアルコール等のアリルアルコール類、トリメチル-(3-アクリルアミド-3-ジメチルプロピル)-アンモニウムクロリド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のコモノマーがあげられる。

【0040】

特に、側鎖に1級水酸基を有するEVOHは、ガスバリア性を保持しつつ二次成形性が良好になる点で好ましく、なかでも、ヒドロキシ基含有オレフィン類を共重合したEVOHが好ましく、特に、1,2-ジオール構造を側鎖に有するEVOHが好ましい。特に、側鎖に1級水酸基を有する場合、その含有量は通常0.1~20モル%、さらには0.5~15モル%、特に1~10モル%のものが好ましい。

【0041】

上記1,2-ジオールを側鎖に有するEVOHは、側鎖に1,2-ジオール構造単位を含むものである。上記1,2-ジオール構造単位とは、具体的には下記の一般式(1)で示される構造単位である。

【0042】

10

20

30

40

50

リメタキシリレンアジパミド、ヘキサメチレンイソフタルアミド/テレフタルアミド共重合体、ポリ-P-フェニレンテレフタルアミドや、ポリ-P-フェニレン-3'4'-ジフェニルエーテルテレフタルアミド等の芳香族ポリアミド、非晶性ポリアミド、これらのポリアミド樹脂をメチレンベンジルアミン、メタキシレンジアミン等の芳香族アミンで変性したものやメタキシレンジアンモニウムアジペート等があげられる。あるいは、これらの末端変性ポリアミド系樹脂であってもよく、好ましくは末端変性ポリアミド系樹脂である。

【0047】

上記末端変性ポリアミド系樹脂とは、具体的には例えば、炭素数1~22の炭化水素基で変性された末端変性ポリアミド系樹脂であり、市販のものを用いてもよい。より詳細には、例えば末端変性ポリアミド系樹脂の末端COOH基の数[X]と、末端CONR¹R²基(但し、R¹は炭素数1~22の炭化水素基、R²は水素原子または炭素数1~22の炭化水素基)の数[Y]が、

$$100 \times Y / (X + Y) \geq 5$$

を満足する末端変性ポリアミド系樹脂が好ましく用いられる。

【0048】

上記末端変性ポリアミド系樹脂は、通常の未変性ポリアミド樹脂のカルボキシル基を末端調整剤によりN-置換アミド変性したものであり、変性前のポリアミド系樹脂が含有していたカルボキシル基の総数に対して5%以上変性されたポリアミド系樹脂である。かかる変性量が少なすぎると、ポリアミド系樹脂中のカルボキシル基が多く存在することとなり、かかるカルボキシル基が熔融成形時にEVOHと反応してゲル等を発生し、得られたフィルムの外観が不良となりやすい傾向がある。かかる末端変性ポリアミド系樹脂は、例えば特公平8-19302号公報に記載の方法にて製造することができる。

【0049】

前述のように本発明におけるガスバリア性樹脂においては、上記ガスバリア性樹脂を混合したガスバリア性樹脂組成物を用いることも可能である。この時、ガスバリア性樹脂の合計含有量は、ガスバリア性樹脂組成物に対して通常70重量%以上、好ましくは80重量%以上、特に好ましくは90重量%以上である。かかる量が少なすぎる場合は、本発明の効果が十分に得られない傾向がある。

【0050】

また、本発明で用いるガスバリア性樹脂には、本発明の趣旨を阻害しない範囲内(例えば、ガスバリア性樹脂の30重量%以下、好ましくは10重量%以下)において、従来公知の可塑剤、フィラー、クレー(モンモリロナイト等)、着色剤、酸化防止剤、帯電防止剤、滑剤、核剤、ブロッキング防止剤、紫外線吸収剤、ワックス等を含んでもよい。

【0051】

<接着性樹脂層用樹脂組成物(接着性樹脂層)>

本発明においては、接着性樹脂層(接着性樹脂層用樹脂組成物)がカルボキシル基および酸無水物基の少なくとも一方を含有するポリオレフィン系樹脂(A)および脂肪酸亜鉛塩(B)を含有し、かつ脂肪酸亜鉛塩(B)を金属換算にて特定多量にて含有する場合、ガスバリア性樹脂層と接着性樹脂層との積層界面で発生する界面荒れを高度に抑制し、高レベルの透明性を有する多層構造体を得られる。また、多層構造体におけるガスバリア性樹脂と接着性樹脂層との積層界面の接着性が保持されるという、予想外の効果も得られる。

【0052】

かかる理由は明らかではないが、接着性樹脂層に対して脂肪酸亜鉛塩を金属換算にて特定多量に含有する事で、接着性樹脂層中のカルボキシル基または酸無水物基の失活を最小限に抑えつつ、かつ多層成形時には、ガスバリア性樹脂層と接着性樹脂層の熔融状態での相互作用が適度に抑制されるためと推測される。このような効果は、他の脂肪酸金属塩では得られない効果であり、その改善レベルが顕著に高いものである。

【0053】

<カルボキシル基および酸無水物基の少なくとも一方を含有するポリオレフィン系樹脂(

10

20

30

40

50

A) >

本発明の多層構造体における接着性樹脂層用樹脂組成物に用いられるカルボキシル基および酸無水物基の少なくとも一方を含有するポリオレフィン系樹脂(A)(以下、「ポリオレフィン系樹脂(A)」と称する。)について説明する。かかる樹脂は接着性樹脂として公知の樹脂であり、例えばオレフィンモノマーとカルボキシル基または酸無水物基を有するモノマーを共重合したり、ポリオレフィン系樹脂にカルボキシル基または酸無水物基を有するモノマーをグラフトしたりすることにより得られる。

【0054】

上記カルボキシル基を有するモノマーとしては、例えば、不飽和ジカルボン酸や不飽和モノカルボン酸等の不飽和カルボン酸があげられる。具体的には、不飽和ジカルボン酸としては、マレイン酸、フマル酸、クロロマレイン酸、ハイミック酸、シトラコン酸、イタコン酸等があげられ、不飽和モノカルボン酸としては、アクリル酸、ブタン酸、クロトン酸、ビニル酢酸、メタクリル酸、ペンテン酸、ドデセン酸、リノール酸、アンゲリカ酸、けい皮酸等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

10

【0055】

また上記酸無水物基を有するモノマーとは、不飽和カルボン酸無水物であり、例えば、前記の不飽和ジカルボン酸または不飽和モノカルボン酸の酸無水物があげられ、具体的には、無水マレイン酸、無水ハイミック酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、アクリル酸の無水物等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。また、これらのうち、特に無水マレイン酸は、ガスバリア性樹脂層との接着性が良いことから好適である。

20

【0056】

ポリオレフィン系樹脂(A)の原料として用いるポリオレフィン系樹脂(以下、「ベース樹脂」と称する場合がある。)は前記したポリオレフィン系樹脂を用いることが可能である。

かかるベース樹脂としては例えば、エチレンの単独重合体、プロピレンの単独重合体、エチレンと他のモノマーとの共重合体、プロピレンと他のモノマーとの共重合体等があげられ、他のモノマーとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-オクタデセン等の炭素数3~20程度のオレフィンや、酢酸ビニル、ビニルアルコール、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル等があげられる。ここで、(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸およびメタクリル酸の少なくとも一方を意味する。

30

【0057】

さらにベース樹脂としては、高圧法低密度ポリエチレン(LDPE)、高密度ポリエチレン(HDPE)等のエチレン単独重合体、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・ブテン共重合体、エチレン・ヘキセン共重合体、エチレン・オクテン共重合体、エチレン・プロピレン・ブテン共重合体、エチレン・プロピレン・ヘキセン共重合体、エチレン・プロピレン・オクテン共重合体、エチレン・ブテン・ヘキセン共重合体、エチレン・ブテン・オクテン共重合体、エチレン・ヘキセン・オクテン共重合体等のエチレン・オレフィン共重合体、および、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・(メタ)アクリル酸共重合体、エチレン・(メタ)アクリル酸メチル共重合体、エチレン・(メタ)アクリル酸エチル共重合体、エチレン・(メタ)アクリル酸・(メタ)アクリル酸メチル共重合体等のエチレン系重合体；プロピレン単独重合体(プロピレンホモポリマー)、プロピレン・エチレンランダム共重合体、プロピレン・ブテンランダム共重合体、プロピレン・エチレン・ヘキセンランダム共重合体、プロピレン・エチレン・オクテンランダム共重合体、プロピレン・ブテン・ヘキセンランダム共重合体、プロピレン・ブテン・オクテンランダム共重合体、プロピレン・ヘキセン・オクテンランダム共重合体、プロピレン・エチレンブロック共重合体等のプロピレン系重合体；ブテン系重合体等があげられる。

40

【0058】

50

ここで、エチレン系重合体、プロピレン系重合体、ブテン系重合体とは、それぞれ、エチレン、プロピレン、またはブテンをモノマー単位の50モル%以上の組成で含有する樹脂を言う。これらのポリオレフィン系樹脂は、1種類を用いても2種類以上を併用することもできる。

【0059】

これらの中では、エチレン系重合体であるエチレン単独重合体、エチレン-オレフィン共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体や、プロピレン系重合体であるプロピレン単独重合体、プロピレン・エチレンランダム共重合体が安価で容易に入手することができ、経済性に優れるため好ましい。さらには機械的特性の観点から、エチレン単独重合体、エチレン-オレフィン共重合体、プロピレン単独重合体、プロピレン・エチレンランダム共重合体が好ましい。

10

【0060】

本発明で用いるポリオレフィン系樹脂(A)は、ガスバリア性樹脂層との接着性の観点から、前記の不飽和カルボン酸および不飽和カルボン酸無水物の少なくとも一方をベース樹脂にグラフト変性させたものを好適に用いる事ができる。

【0061】

ここで「グラフト変性」とは、不飽和カルボン酸および不飽和カルボン酸無水物の少なくとも一方をベース樹脂の共重成分として用いるのではなく、既に製造されているベース樹脂に対し、反応によって不飽和カルボン酸および不飽和カルボン酸無水物の少なくとも一方を結合させるものである。すなわち、本発明において「グラフト変性」とは、不飽和カルボン酸および不飽和カルボン酸無水物の少なくとも一方がベース樹脂の骨格に対して鎖長が長い側鎖として導入される場合のみならず、ベース樹脂に化学結合していれば含まれる。

20

【0062】

ベース樹脂のグラフト変性は、従来公知の種々の方法で行うことができる。変性方法は限定されないが、溶融させたベース樹脂に不飽和カルボン酸および不飽和カルボン酸無水物の少なくとも一方を添加してグラフト共重合させる溶融変性法、溶媒に溶解させたベース樹脂に不飽和カルボン酸および不飽和カルボン酸無水物の少なくとも一方を添加してグラフト共重合させる溶液変性法等があげられる。これらのうち、衛生性の観点から、溶媒を使用しなくてもよい溶融変性法が好ましく、押出機を用いてグラフト変性することがより好ましい。なお、効率よくグラフト変性するためには、ラジカル開始剤の存在下に変性することが好ましい。

30

【0063】

上記ポリオレフィン系樹脂(A)は、グラフト変性させたベース樹脂のみからなるものであっても、ベース樹脂と同種または異種の未変性ベース樹脂との混合物のいずれであってもよい。

【0064】

上記ポリオレフィン系樹脂(A)の密度は限定されないが、通常 $0.85\text{ g/cm}^3 \sim 0.96\text{ g/cm}^3$ 、好ましくは $0.87\text{ g/cm}^3 \sim 0.95\text{ g/cm}^3$ である。また、ポリオレフィン系樹脂(A)のメルトフローレート(MFR)は特に限定されないが、成形性の点から通常 $0.01 \sim 50\text{ g/10分}$ 、さらには $0.1 \sim 10\text{ g/10分}$ のものが好ましい。ここで、ポリオレフィン系樹脂(A)のMFRは、ベース樹脂がエチレン系重合体またはブテン系重合体の場合は190、荷重2160gでの値を意味し、ベース樹脂がプロピレン系重合体の場合は230、荷重2160gでの値を意味する。

40

【0065】

<(B)脂肪酸亜鉛塩>

本発明の多層構造体における接着性樹脂層用樹脂組成物に用いられる脂肪酸亜鉛塩(B)としては、例えば、酪酸亜鉛、カプロン酸亜鉛、カプリル酸亜鉛、ペラルゴン酸亜鉛、カプリン酸亜鉛、ウンデカン酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛、ミリスチン酸亜鉛、パルミチン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、12-ヒドロキシステアリン酸亜鉛、アラキン酸亜鉛、ベヘン

50

酸亜鉛、リグノセリン酸亜鉛、セロチン酸亜鉛、モンタン酸亜鉛等があげられる。これら脂肪酸亜鉛塩（B）は、生産性の点から、飽和脂肪酸亜鉛塩が好ましく、より好ましくは鎖状飽和脂肪酸亜鉛塩である。これら脂肪酸亜鉛塩（B）の炭素数は通常4～28である。中でも、単位量あたりの亜鉛金属含有比率が高く、脂肪酸亜鉛塩（B）として比較的少量を用いる場合でも発明の効果が得られやすい点や、適度な耐熱性を考慮すると、好ましくは炭素数6～24の脂肪酸亜鉛塩であり、特に炭素数8～22の脂肪酸亜鉛塩が好ましい。かかる脂肪酸亜鉛塩（B）は複数種を同時に用いてもよい。

【0066】

上記脂肪酸亜鉛塩（B）のモル質量としては、通常200～1000 g/mol、中でも、単位量あたりの亜鉛金属含有比率が高く、脂肪酸亜鉛塩として比較的少量を用いる場合でも発明の効果が得られやすい点や、適度な耐熱性を考慮すると、好ましくは250～850 g/mol、特に好ましくは350～750 g/molである。

10

【0067】

上記脂肪酸亜鉛塩（B）の含有量は、接着性樹脂層に対して、金属換算で80～250 ppmであり、好ましくは80～225 ppm、さらに好ましくは80～200 ppmである。かかる含有量が少なすぎると、透明性が低下する傾向があり、含有量が多すぎるとガスバリア性樹脂層との接着力が低下する傾向がある。

【0068】

また、接着性樹脂層に対する脂肪酸亜鉛塩（B）の含有量、すなわち金属換算量の測定に当たっては、例えば乾燥した試料を精秤して、恒量化した白金蒸発皿に入れ、電熱器で炭化し、次いでガスバーナーで加熱し、煙が出なくなるまで焼き、さらに電気炉内に上記の白金蒸発皿を入れ、昇温して、完全に灰化させて、冷却後、灰化物に塩酸および純水を入れ、電熱器で加熱して溶解し、メスフラスコに流し込み、純水で容量を一定にして原子吸光分析用の試料として、原子吸光法により測定する方法が採用される。

20

【0069】

<（C）酸素吸収剤>

本発明の多層構造体における接着性樹脂層用樹脂組成物には、酸素を吸収する目的で、ポリオレフィン系樹脂（A）、脂肪酸亜鉛塩（B）の他、さらに酸素吸収剤（C）を含有してもよい。

【0070】

上記酸素吸収剤（C）とは、本発明の多層構造体にて包装される内容物よりも素早く酸素を捕捉する目的で用いられる化合物である。具体的には、無機系の酸素吸収剤、有機系の酸素吸収剤、無機触媒（遷移金属系触媒）と有機化合物を組み合わせる複合型酸素吸収剤等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

30

【0071】

上記無機系の酸素吸収剤としては、金属、金属化合物があげられ、これらと酸素が反応することにより酸素を吸収するものである。上記金属としては、水素よりもイオン化傾向の大きい金属（Fe、Zn、Mg、Al、K、Ca、Ni、Sn等）が好ましく、代表的には鉄である。これらの金属は、粉末状で用いられることが好ましい。鉄粉としては、還元鉄粉、アトマイズ鉄粉、電解鉄粉等、その製法等によらず、特に限定されることなく従来公知のものをいずれも使用可能である。また、使用する鉄は、一旦酸化された鉄を還元処理したものであってもよい。また、上記金属化合物としては酸素欠損型金属化合物が好ましい。ここで、酸素欠損型金属化合物としては、酸化セリウム（CeO₂）や、酸化チタン（TiO₂）、酸化亜鉛（ZnO）等があげられ、これらの酸化物が還元処理により結晶格子中から酸素が引き抜かれて酸素欠損状態となり、雰囲気中の酸素と反応することにより酸素吸収能を発揮するものである。このような金属および金属化合物は、反応促進剤としてハロゲン化金属等を含有することも好ましい。

40

【0072】

上記有機系の酸素吸収剤としては、例えば、水酸基含有化合物、キノン系化合物、二重結合含有化合物、被酸化性樹脂があげられる。これらに含まれる水酸基や二重結合に酸素

50

が反応することにより、酸素を吸収することができる。上記有機系酸素吸収剤としては、ポリオクテニレン等のシクロアルケン類の開環重合体や、ブタジエン等の共役ジエン重合体およびその環化物等が好ましい。

【0073】

このような酸素吸収剤(C)の含有量は、接着性樹脂層用樹脂組成物に対して、通常1~30重量%であり、好ましくは3~25重量%であり、より好ましくは5~20重量%である。

【0074】

<(D)その他の配合剤>

本発明の多層構造体における接着性樹脂層用樹脂組成物には、上記各成分のほか、本発明の効果を損なわない範囲にて(例えば、接着性樹脂層用樹脂組成物全体の5重量%以下にて)、エチレングリコール、グリセリン、ヘキサジオール等の脂肪族多価アルコール等の可塑剤；炭素数12以上の高級脂肪酸エステル(例えば、高級脂肪酸のメチルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、オクチルエステル等)、高級脂肪酸アミド(例えば、ステアリン酸アミド、ベヘニン酸アミド等の飽和脂肪族アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド等の不飽和脂肪酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスエルカ酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド等のビス脂肪酸アミド)、高級脂肪酸アルカリ金属塩(例えば、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等)、亜鉛塩以外的高级脂肪酸アルカリ土類金属塩(例えば、カルシウム塩、マグネシウム塩等)；フッ化エチレン樹脂等の滑剤；アンチブロッキング剤；酸化防止剤；着色剤；帯電防止剤；抗菌剤；不溶性無機塩(例えば、ハイドロタルサイト等)；界面活性剤；共役ポリエン化合物等の公知の添加剤を適宜配合することができる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

【0075】

本発明の多層構造体における接着性樹脂層用樹脂組成物において、該樹脂組成物全体に対するカルボキシル基または酸無水物基を含有するポリオレフィン系樹脂(A)以外の樹脂を本発明の効果を損なわない程度(通常、接着性樹脂層用樹脂組成物の30重量%以下、好ましくは20重量%以下、特に好ましくは10重量%以下)含有することも可能である。かかる量が多すぎる場合、本発明の効果発現が不十分となる傾向がある。

【0076】

本発明の多層構造体における接着性樹脂層用樹脂組成物において、該樹脂組成物全体に対するポリオレフィン系樹脂(A)の量は、通常70重量%以上、好ましくは80重量%以上、特に好ましくは90重量%以上、殊に好ましくは95重量%以上である。かかる量が少なすぎる場合、本発明の効果発現が不十分となる傾向がある。

【0077】

<接着性樹脂層用樹脂組成物の調製方法>

本発明の多層構造体の接着性樹脂層用樹脂組成物の製造方法については特に限定されず、公知の手法で脂肪酸亜鉛塩(B)をポリオレフィン系樹脂(A)と配合すればよい。例えば、両成分を多層構造を形成する成形機に供する前にあらかじめ配合してもよいし、多層構造を形成する成形機に供するフィーダー内で両成分を配合してもよいし、多層構造を形成する成形機にてポリオレフィン系樹脂(A)を溶融し、脂肪酸亜鉛塩(B)をサイドフィードする等、成形過程で配合してもよい。なかでも生産性の点で、多層構造を形成する成形機に供する前に両成分を配合するのが好ましい。

【0078】

多層構造を形成する成形機に供する前にあらかじめ両成分を配合する場合は、脂肪酸亜鉛塩(B)をポリオレフィン系樹脂(A)に配合したペレットであると、本発明の多層構造体製造時の生産性が向上するため好ましい。この場合、脂肪酸亜鉛塩(B)がポリオレフィン系樹脂(A)ペレットの内部および外部表面の少なくとも一方に存在すればよい。

【0079】

脂肪酸亜鉛塩(B)をポリオレフィン系樹脂(A)ペレットの内部に存在させる方法と

して、具体的には、

(I) ポリオレフィン系樹脂 (A) と脂肪酸亜鉛塩 (B) とを一括で混合した後に溶融混練する方法、

(I I) ポリオレフィン系樹脂 (A) を含有した溶液に脂肪酸亜鉛塩 (B) を添加して混合後、溶液中の溶剤を除去する方法、

(I I I) 脂肪酸亜鉛塩 (B) を含有した溶液にポリオレフィン系樹脂 (A) を投入して含浸後乾燥する方法、

等をあげることができ、なかでも、(I) の方法が生産性、経済性の点で実用的である点で工業上好ましい。

【 0 0 8 0 】

上記方法 (I) における溶融混練方法の手段としては、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、プラストミル等の公知の溶融混練装置を使用して行うことができ、通常は 1 5 0 ~ 3 0 0 、好ましくは 1 8 0 ~ 2 8 0 で、通常 1 分 ~ 2 0 分間程度溶融混練する。特に単軸または二軸の押出機を用いることが容易にペレットを得られる点で工業上有利である。また必要に応じて、押出機には、ベント吸引装置、ギャポンプ装置、スクリーン装置等を設けることも好ましい。特に、水分や副生成物 (熱分解低分子量物等) を除去するために、押出機に 1 個以上のベント孔を設けて減圧下に吸引したり、押出機中への酸素の混入を防ぐために、ホッパー内に窒素等の不活性ガスを連続的に供給したりすることにより、熱着色や熱劣化が軽減された品質の優れた接着性樹脂層用樹脂組成物を得ることができる。

【 0 0 8 1 】

また、押出機等の溶融混練装置への供給方法についても特に限定されず、例えば、

(1) ポリオレフィン系樹脂 (A) と脂肪酸亜鉛塩 (B) とをドライブレンドして一括して押出機に供給する方法、

(2) ポリオレフィン系樹脂 (A) を押出機に供給して溶融させたところに固体状の脂肪酸亜鉛塩 (B) を供給する方法 (ソリッドサイドフィード法) 、

(3) ポリオレフィン系樹脂 (A) を押出機に供給して溶融させたところに溶融状態の脂肪酸亜鉛塩 (B) を供給する方法 (メルトサイドフィード法) 、

等をあげることができるが、中でも、(1) の方法が装置の簡便さ、ブレンド物のコスト面等で実用的である。

【 0 0 8 2 】

上記溶融混練後に接着性樹脂層用樹脂組成物ペレットを作製する方法としては公知の手法を用いることが可能であり、ストランドカット法、ホットカット法、アンダーウォーターカット法等があげられる。工業的生産性の点で好ましくはストランドカット法である。

【 0 0 8 3 】

上記ペレットの形状は、例えば、球形、オーバル形、円柱形、立方体形、直方体形等任意の形状が採用可能である。通常、オーバル形または円柱形であり、その大きさは、後に成形材料として用いる場合の利便性の観点から、オーバル形の場合は短径が通常 1 ~ 6 mm、好ましくは 2 ~ 5 mm であり、長径が通常 1 ~ 6 mm、好ましくは 2 ~ 5 mm である。円柱形の場合は底面の直径が通常 1 ~ 6 mm、好ましくは 2 ~ 5 mm であり、長さは通常 1 ~ 6 mm、好ましくは 2 ~ 5 mm である。

【 0 0 8 4 】

上記接着性樹脂層用樹脂組成物ペレットの含水率は、通常 0 . 0 0 1 ~ 5 重量 % 、さらには 0 . 0 1 ~ 2 重量 % 、特には 0 . 1 ~ 1 重量部になるようにするのが好ましく、該含水率が低すぎると、ロングラン成形性が低下する傾向にあり、逆に高すぎると、押出成形時に発泡が発生する傾向がある。

【 0 0 8 5 】

なお、ここで言う接着性樹脂層用樹脂組成物ペレットの含水率については、以下の方法により測定・算出されるものである。

[含水率の測定方法]

10

20

30

40

50

接着性樹脂層用樹脂組成物ペレットを電子天秤にて秤量（W1：単位g）後、150に維持された熱風オープン型乾燥器に入れ、5時間乾燥させてから、さらにデシケーター中で30分間放冷させた後の重量を同様に秤量（W2：単位g）して、以下式から算出する。

[式]

$$\text{含水率}(\%) = \{ (W1 - W2) / W1 \} \times 100$$

【0086】

また、脂肪酸亜鉛塩（B）をポリオレフィン系樹脂（A）ペレットの外部に存在させる方法として、例えば、

（i）ポリオレフィン系樹脂（A）ペレットに脂肪酸亜鉛塩（B）をドライブレンドする方法、

10

（ii）加熱したポリオレフィン系樹脂（A）ペレットに溶融させた脂肪酸亜鉛塩（B）をブレンドする方法、

（iii）少量のシリコンオイル等を混ぜたポリオレフィン系樹脂（A）ペレットに脂肪酸亜鉛塩（B）をブレンドする方法、

（iv）グリセリン等の液状可塑剤を含ませたポリオレフィン系樹脂（A）ペレットに脂肪酸亜鉛塩（B）をブレンドする方法、

（v）ポリオレフィン系樹脂（A）ペレットに少量の溶媒に溶解させた脂肪酸亜鉛塩（B）をブレンドする方法、

等をあげることができるが、工業上好適には（i）の方法が採用され、かかる方法についてさらに具体的に説明するが、これに限定されるものではない。

20

【0087】

ポリオレフィン系樹脂（A）のペレットの表面に脂肪酸亜鉛塩（B）を付着させるに当たっては、脂肪酸亜鉛塩（B）の付着性を向上させるために、かかるペレットの含水率を0.1～5重量%（さらには0.5～4重量%、特に1～3重量%）に調整しておくことが好ましい。かかる含水率が低すぎると脂肪酸亜鉛塩（B）が脱落しやすく付着（添着）分布が不均一となる傾向があり、逆に含水率が高すぎると脂肪酸亜鉛塩（B）が凝集してこの時も付着（添着）分布が不均一となる傾向がある。

【0088】

また、上記ブレンドには、ロッキングミキサー、リボンブレンダー、ラインミキサー等の公知の混合装置を用いて付着させることができる。

30

【0089】

このようにして、本発明の多層構造体に用いる接着性樹脂層用樹脂組成物を得ることができる。

【0090】

上記接着性樹脂層用樹脂組成物を、厚み90μmフィルムとし、透過法によりフーリエ変換型赤外分光分析を行った際の、1450cm⁻¹付近のC-H変角振動に由来するピークの吸光度（b）に対する、1710cm⁻¹付近のC=O伸縮振動に由来するピークの吸光度（a）の比（a/b）は、通常0.005～0.5であり、好ましくは0.01～0.1であり、特に好ましくは0.03～0.08である。かかる吸光度比（a/b）が大きすぎる場合には、フィッシュアイ、異物発生等により多層構造体の外観が悪化する傾向があり、小さすぎる場合には多層構造体の接着強度が低下する傾向がある。

40

なお、かかる吸光度比（a/b）は、接着性樹脂層用樹脂組成物におけるカルボキシル基または酸無水物基の含有量の指標である。すなわち、かかる吸光度比が大きいほどカルボキシル基または酸無水物基含有量が多いことを表す。

【0091】

上記接着性樹脂層用樹脂組成物における吸光度比（a/b）は、下記の条件で測定し算出することができる。

100で3時間加熱乾燥した接着性樹脂層用樹脂組成物を、マイクロトームでスライスして厚み90μmの試験片を作製する。この時に使用する接着性樹脂層用樹脂組成物は、

50

ペレットでもフィルムでも良い。ついで、得られた試験片をフーリエ変換型赤外分光分析装置 (FT-IR) で透過法にて測定することによって、 1710 cm^{-1} 付近の C=O 伸縮振動に由来するピークの吸光度 (a) と 1450 cm^{-1} 付近の C-H 変角振動に由来するピークの吸光度 (b) を測定し、かかる値を用いて吸光度比 (a/b) を算出する。

【0092】

<多層構造体の製造方法>

本発明の多層構造体を作製する方法は、公知の溶融成形手法が採用可能である。本発明においては、特に共射出成形法、共押出成形法等、溶融状態にてガスバリア性樹脂と接着性樹脂層用樹脂組成物が接する成形方法の場合、本発明の効果が特に効果的に得られる傾向がある。

【0093】

上記溶融状態にてガスバリア性樹脂と接着性樹脂層用樹脂組成物が接する成形方法としては、例えば、ガスバリア性樹脂、熱可塑性樹脂および上記接着性樹脂層用樹脂組成物を共押出成形する方法；熱可塑性樹脂のフィルム、シート等にガスバリア性樹脂および上記接着性樹脂層用樹脂組成物を溶融押出ラミネートする方法；ガスバリア性樹脂のフィルム、シート等に熱可塑性樹脂および上記接着性樹脂層用樹脂組成物を溶融押出ラミネートする方法等があげられる。これらの中でも、コストや環境の観点から考慮して共押出成形する方法が好ましい。また、溶融成形温度は、通常 $150\sim 300$ 、好ましくは $180\sim 250$ の範囲から選択される。

【0094】

本発明の多層構造体は、必要に応じて(加熱)延伸処理を行うことも可能である。延伸処理は、一軸延伸、二軸延伸のいずれであってもよく、二軸延伸の場合は同時延伸であっても逐次延伸であってもよい。また、延伸方法としてはロール延伸法、テンター延伸法、チューブラー延伸法、延伸ブロー法、真空圧空成形等のうち延伸倍率の高いものも採用できる。延伸温度は、通常 $40\sim 170$ 、好ましくは $60\sim 160$ 程度の範囲から選ばれる。延伸温度が低すぎた場合は延伸性が不良となり、高すぎた場合は安定した延伸状態を維持することが困難となる。

【0095】

なお、延伸後に寸法安定性を付与することを目的として、次いで熱固定を行なってもよい。熱固定は周知の手段で実施可能であり、例えば上記延伸した多層構造体(延伸フィルム)を、緊張状態を保ちながら通常 $80\sim 180$ 、好ましくは $100\sim 165$ で、通常 $2\sim 600$ 秒間程度熱処理を行なう。

【0096】

また、本発明の多層構造体を用いて得られてなる多層延伸フィルムをシュリンク用フィルムとして用いる場合には、熱収縮性を付与するために、上記の熱固定を行わず、例えば延伸後のフィルムに冷風を当てて冷却固定する等の処理を行なえばよい。

【0097】

さらに、場合によっては、本発明の多層構造体からカップやトレイ状の多層容器を得ることも可能である。多層容器の作製方法としては、通常絞り成形法が採用され、具体的には真空成形法、圧空成形法、真空圧空成形法、プラグアシスト式真空圧空成形法等があげられる。さらに、多層パリソン(ブロー前の中空管状の予備成形物)からチューブやボトル状の多層容器を得る場合はブロー成形法が採用され、具体的には押出ブロー成形法(双頭式、金型移動式、パリソンシフト式、ロータリー式、アキュムレーター式、水平パリソン式等)、コールドパリソン式ブロー成形法、射出ブロー成形法、二軸延伸ブロー成形法(押出式コールドパリソン二軸延伸ブロー成形法、射出式コールドパリソン二軸延伸ブロー成形法、射出成形インライン式二軸延伸ブロー成形法等)等があげられる。

【0098】

また、本発明の多層積層体は必要に応じ、熱処理、冷却処理、圧延処理、印刷処理、ドライラミネート処理、溶液または溶融コート処理、製袋加工、深絞り加工、箱加工、チューブ加工、スプリット加工等を行なうことができる。

10

20

30

40

50

90～99/1、好ましくは20/80～95/5、特に好ましくは50/50～90/10、殊に好ましくは80/20～90/10である。かかる値が上記範囲である場合、本発明の効果がより効果的に得られる傾向がある。なお、熱可塑性樹脂層がガスバリア性樹脂である場合は、かかる厚み比は適用されず、ガスバリア性樹脂層と接着性樹脂層の厚み比のみを考慮する。

【0105】

また、多層構造体における熱可塑性樹脂層とガスバリア性樹脂層の厚み比（熱可塑性樹脂層/ガスバリア性樹脂層）は、各層が複数ある場合は最も厚みの薄い層同士の比にて、通常50/50～99/1、好ましくは60/40～95/5、特に好ましくは70/30～90/10である。かかる値が上記範囲である場合、本発明の効果がより効果的に得られる傾向がある。なお、熱可塑性樹脂層がガスバリア性樹脂である場合は、かかる厚み比は考慮されない。

10

【0106】

上記のようにして得られた本発明の多層構造体は、包装材料として有用である。かかる多層構造体からなる袋、カップ、トレイ、チューブ、ボトル等の容器、蓋材等は、例えば生肉、畜肉加工品（ハム、ベーコン、ウインナー等）加工米等の一般的な食品や調理済み食品、マヨネーズ、ケチャップ、ソース、味噌、わさび、からし、焼肉等のたれ、ゼリー、プリン、ヨーグルト等の半固形状食品・調味料、発酵食品、サラダ油等の油脂食品、スープ、みりん、清酒、ビール、ワイン、ジュース、紅茶、スポーツドリンク、ミネラルウォーター、牛乳等の液体状飲料、ペットフード、化粧品、医薬品、洗剤、香粧品、工業薬品、農薬、燃料等各種の用途に有用である。

20

【実施例】

【0107】

以下、実施例をあげて本発明を具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、実施例の記載に限定されるものではない。

なお、実施例中「部」とあるのは、断りのない限り重量基準を意味する。

【0108】

[実施例1]

<接着性樹脂層用樹脂組成物の製造>

ポリオレフィン系樹脂(A)として、ペレット状の無水マレイン酸変性直鎖状低密度ポリエチレン[Lyonde11Base11社製「PLEXAR PX3236」、吸光度比(a/b):0.05、密度:0.922g/cm³、MFR:2.0g/10分(190、荷重2160g)]を用い、脂肪酸亜鉛塩(B)として、ラウリン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ベヘン酸亜鉛を、金属換算にて等量となり、総計が接着性樹脂層用樹脂組成物に対して100ppmとなるように用いた。すなわち、接着性樹脂層用樹脂組成物に対してラウリン酸亜鉛(モル質量464g/mol)を金属換算で33.3ppm、ステアリン酸亜鉛(モル質量632g/mol)を金属換算で33.3ppm、ベヘン酸亜鉛(モル質量745g/mol)を金属換算で33.3ppm用いた。

30

前記ポリオレフィン系樹脂(A)ペレット、ラウリン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ベヘン酸亜鉛を配合し一括でドライブレンドしたあと、20mm二軸押出成形装置(L/D=25)で熔融混練してペレット化した。

40

【0109】

なお、本実施例においては、接着性樹脂層用樹脂組成物の殆どが、ポリオレフィン系樹脂(A)であるため、ポリオレフィン系樹脂(A)の吸光度比(a/b)を、接着性樹脂層用樹脂組成物の吸光度比(a/b)とみなす事ができる。したがって、ポリオレフィン系樹脂(A)における吸光度比(a/b)を、下記の条件で測定し算出し、接着性樹脂層用樹脂組成物の吸光度比(a/b)とした。

100で3時間加熱乾燥したポリオレフィン系樹脂(A)ペレットを、マイクロームでスライスして、厚み90μmの試験片を作製した。ついで、得られた試験片をフーリエ変換型赤外分光分析装置(FT-IR)で透過法にて測定することによって、1710c

50

m^{-1} 付近のC=O伸縮振動に由来するピークの吸光度(a)と 1450 cm^{-1} 付近のC-H変角振動に由来するピークの吸光度(b)を測定し、かかる値を用いて吸光度比(a/b)を算出した。

【0110】

<多層構造体の製造>

3種5層多層共押出キャストフィルム製膜装置に、上記で調製した接着性樹脂層用樹脂組成物、熱可塑性樹脂として直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)[日本ポリエチレン社製「UF240」、密度： 0.920 g/cm^3 、MFR： 2.1 g/10分 (190 、荷重 2160 g)]、ガスバリア性樹脂としてEVOH[エチレン含有率38モル%、ケン化度99.7モル%、密度： 1.17 g/cm^3 、MFR： 4.1 g/10分 (210 、荷重 2160 g)]を用い、下記条件で多層共押出成形により、熱可塑性樹脂層/接着性樹脂層/ガスバリア性樹脂層/接着性樹脂層/熱可塑性樹脂層の3種5層構造の多層構造体(フィルム)を得た。

多層構造体の各層の厚み(μm)は、 $37.5/5/15/5/37.5$ であり、多層構造体の全厚みは $100\mu\text{m}$ であった。成形装置のダイ温度は、全て 210 に設定した。

【0111】

[多層共押出成形条件]

- ・中間層押出機(EVOH)： 40 mm 単軸押出機(バレル温度： 210)
- ・上下層押出機(LLDPE)： 40 mm 単軸押出機(バレル温度： 210)
- ・中上下層押出機(接着性樹脂層用樹脂組成物)： 32 mm 単軸押出機(バレル温度： 210)
- ・ダイ：3種5層フィードブロック型Tダイ(ダイ温度： 210)
- ・引取速度： 1.4 m/分
- ・ロール温度： 50

【0112】

<透明性>

上記で製造した多層構造体を、JIS K 7374「プラスチック-像鮮明度の求め方」に準拠した像鮮明率測定(光学の幅は 0.25 mm)により評価した。フィルム試験片は、フィルム機械方向を鉛直方向として測定した。測定器にはスガ試験機社製ICM-1型写像性測定器を用いた。

この像鮮明率数値が高いほど、透明性が優れている事を意味する。結果を表1に示す。

【0113】

<剥離強度>

上記で製造した多層構造体における、接着性樹脂層とガスバリア性樹脂層との間の剥離強度を、下記条件にてT-peel剥離試験を実施し評価した。結果を表1に示す。

【0114】

[T-peel剥離試験条件]

装置：Autograph AGS-H(島津製作所社製)

ロードセル： 500 N

試験方法：T-peel法(T形状にして剥離)

試験片サイズ：幅 15 mm

試験速度： 300 mm/min

【0115】

[参考例2]

実施例1において、脂肪酸亜鉛塩(B)として、ラウリン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ベヘン酸亜鉛を、金属換算にて等量となり、総計が接着性樹脂層用樹脂組成物に対して 50 ppm となるように用いた以外は同様にして本発明の接着性樹脂層用樹脂組成物および多層構造体を得た。すなわち、前記ポリオレフィン系樹脂(A)に対してラウリン酸亜鉛を金属換算で 16.6 ppm 、ステアリン酸亜鉛を金属換算で 16.6 ppm 、ベヘン酸亜鉛を金属換算で 16.6 ppm 用いた。

10

20

30

40

50

得られた多層構造体を実施例 1 と同様に評価した。

【 0 1 1 6 】

[実施例 2]

実施例 1 において、脂肪酸亜鉛塩 (B) として、ラウリン酸亜鉛を接着性樹脂層用樹脂組成物に対して金属換算で 1 0 0 p p m となるように用いた以外は同様にして本発明の接着性樹脂層用樹脂組成物および多層構造体を得た。

得られた多層構造体を実施例 1 と同様に評価した。

【 0 1 1 7 】

[実施例 3]

実施例 1 において、脂肪酸亜鉛塩 (B) として、ステアリン酸亜鉛を接着性樹脂層用樹脂組成物に対して金属換算で 1 0 0 p p m となるように用いた以外は同様にして本発明の接着性樹脂層用樹脂組成物および多層構造体を得た。

得られた多層構造体を実施例 1 と同様に評価した。

【 0 1 1 8 】

[実施例 4]

実施例 1 において、脂肪酸亜鉛塩 (B) として、ベヘン酸亜鉛を接着性樹脂層用樹脂組成物に対して金属換算で 1 0 0 p p m となるように用いた以外は同様にして本発明の接着性樹脂層用樹脂組成物および多層構造体を得た。

得られた多層構造体を実施例 1 と同様に評価した。

【 0 1 1 9 】

[実施例 5]

実施例 1 において、ポリオレフィン系樹脂 (A) として、ペレット状の無水マレイン酸変性直鎖状低密度ポリエチレン [三菱ケミカル社製「MODIC M533」、吸光度比 (a / b) : 0 . 0 9 、密度 : 0 . 9 2 g / c m ³、MFR : 2 . 5 g / 1 0 分 (1 9 0 、荷重 2 1 6 0 g)] を用いた以外は同様にして本発明の樹脂組成物および多層構造体を得た。

得られた多層構造体を実施例 1 と同様に評価した。

【 0 1 2 0 】

[比較例 1]

実施例 1 において、脂肪酸亜鉛塩 (B) に代えて脂肪酸カルシウム塩を用いた。すなわち、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸カルシウム、ベヘン酸カルシウムを、金属換算にて等量となり、総計が接着性樹脂層用樹脂組成物に対して 1 0 0 p p m となるように用いた以外は同様にして本発明の接着性樹脂層用樹脂組成物および多層構造体を得た。すなわち、接着性樹脂層用樹脂組成物に対してラウリン酸カルシウムを金属換算で 3 3 . 3 p p m、ステアリン酸カルシウムを金属換算で 3 3 . 3 p p m、ベヘン酸カルシウムを金属換算で 3 3 . 3 p p m 用いた。

得られた多層構造体を実施例 1 と同様に評価した。

【 0 1 2 1 】

[比較例 2]

実施例 1 において、脂肪酸亜鉛塩 (B) に代えて脂肪酸ナトリウム塩を用いた。すなわち、ラウリン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、ベヘン酸ナトリウムを、金属換算にて等量となり、総計が接着性樹脂層用樹脂組成物に対して 1 0 0 p p m となるように用いた以外は同様にして本発明の接着性樹脂層用樹脂組成物および多層構造体を得た。すなわち、接着性樹脂層用樹脂組成物に対してラウリン酸ナトリウムを金属換算で 3 3 . 3 p p m、ステアリン酸ナトリウムを金属換算で 3 3 . 3 p p m、ベヘン酸ナトリウムを金属換算で 3 3 . 3 p p m 用いた。

得られた多層構造体を実施例 1 と同様に評価した。

【 0 1 2 2 】

[比較例 3]

実施例 1 において、脂肪酸亜鉛塩 (B) として、ラウリン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、

10

20

30

40

50

ベヘン酸亜鉛を、金属換算にて等量となり、総計が接着性樹脂層用樹脂組成物に対して300ppmとなるように用いた以外は同様にして本発明の接着性樹脂層用樹脂組成物および多層構造体を得た。すなわち、接着性樹脂層用樹脂組成物に対してラウリン酸亜鉛を金属換算で100ppm、ステアリン酸亜鉛を金属換算で100ppm、ベヘン酸亜鉛を金属換算で100ppm用いた。

得られた多層構造体を実施例1と同様に評価した。

【0123】

[比較例4]

実施例1において、脂肪酸亜鉛塩(B)として、ステアリン酸亜鉛を接着性樹脂層用樹脂組成物に対して金属換算で20ppmとなるように用いた以外は同様にして本発明の接着性樹脂層用樹脂組成物および多層構造体を得た。

10

得られた多層構造体を実施例1と同様に評価した。

【0124】

[参考例1]

実施例1において、脂肪酸亜鉛塩(B)を配合しなかった以外は実施例1と同様に行い、接着性樹脂層用樹脂組成物および多層構造体を得た。

得られた多層構造体を実施例1と同様に評価した。

【0125】

上記評価結果を下記表1に併せて示す。

【0126】

20

30

40

50

【表 1】

	脂肪酸金属塩 (B) 含有量 (ppm) *	脂肪酸金属塩 (B)	評価	
			透明性 (%)	剥離強度 (N/15mm)
実施例 1	100	ラウリン酸亜鉛 ステアリン酸亜鉛 ベヘン酸亜鉛	12.24	6.18
参考例 2	50	ラウリン酸亜鉛 ステアリン酸亜鉛 ベヘン酸亜鉛	8.63	6.49
実施例 2	100	ラウリン酸亜鉛	18.26	6.53
実施例 3	100	ステアリン酸亜鉛	17.35	6.26
実施例 4	100	ベヘン酸亜鉛	17.25	6.4
実施例 5	100	ラウリン酸亜鉛 ステアリン酸亜鉛 ベヘン酸亜鉛	12.12	7.29
比較例 1	100	ラウリン酸カルシウム ステアリン酸カルシウム ベヘン酸カルシウム	5.42	1.76
比較例 2	100	ラウリン酸ナトリウム ステアリン酸ナトリウム ベヘン酸ナトリウム	12.8	1.41
比較例 3	300	ラウリン酸亜鉛 ステアリン酸亜鉛 ベヘン酸亜鉛	38.82	1
比較例 4	20	ステアリン酸亜鉛	4.21	6.70
参考例 1	—	—	3.27	6.75

* 接着性樹脂層用樹脂組成物に対する金属換算での含有量

【0127】

参考例 1 は接着性樹脂層として接着性樹脂のみを用いた場合の評価である。かかる結果と、配合剤として脂肪酸カルシウム塩を金属換算で 100 ppm 用いた比較例 1 の結果を比較した場合、比較例 1 では剥離強度の値が著しく低下し、接着性が実用上問題あるレベルにまで低下した。また、透明性はほぼ同レベルにとどまっていた。同様に脂肪酸ナトリウム塩を用いた比較例 2 では、透明性が約 4 倍に向上したものの、剥離強度の値はさらに悪化し、実用に供さないものとなった。一方で、脂肪酸亜鉛塩 (B) の配合量を金属換算で 300 ppm とした比較例 3 においては、透明性は良好なものの、比較例 1, 2 と同様に接着性が著しく低下した。

【0128】

これに対し、本発明の多層構造体を用いた実施例 1 においては、脂肪酸亜鉛塩 (B) を特定量配合することで、透明性は約 4 倍に向上し、かつ接着性が同レベルに保持されるという、予想外の効果が得られた。

また、脂肪酸亜鉛塩 (B) の配合量を金属換算で 50 ppm とした参考例 2 においても、透明性は 2 倍以上に向上し、かつ接着性が同レベルに保持された。

10

20

30

40

50

さらに、本発明の接着性樹脂層用樹脂組成物においては、異なる種類の脂肪酸亜鉛塩（B）を用いた実施例 2 ~ 4 においても透明性は 5 ~ 6 倍に向上し、かつ接着性が保持されるという、優れた効果が得られた。

【0129】

この時、比較例 1 の多層構造体を包装材料として用いる場合は、内容物をはっきりと確認できないが、実施例 1 ~ 5 の多層構造体を包装材料として用いた場合は、内容物をはっきりと確認する事ができるレベルである。

【0130】

上記実施例からわかるように、接着性樹脂層がポリオレフィン系樹脂（A）と脂肪酸亜鉛塩（B）を含有し、かつ脂肪酸亜鉛塩（B）を特定多量に含有する事で、高レベルの透明性に優れた多層構造体を得られることがわかる。また、このような効果は、他の脂肪酸金属塩では得られず、本願発明の効果は脂肪酸亜鉛塩（B）を特定含有量にて用いる場合にのみ格別顕著に得られることがわかる。

10

【0131】

上記実施例においては、本発明における具体的な形態について示したが、上記実施例は単なる例示にすぎず、限定的に解釈されるものではない。当業者に明らかな様々な変形は、本発明の範囲内であることが企図されている。

【産業上の利用可能性】

【0132】

本発明の多層構造体は、包装材料として有用である。かかる多層構造体からなる袋、カップ、トレイ、チューブ、ボトル等の容器、蓋材等は、例えば生肉、畜肉加工品（ハム、ベーコン、ウインナー等）加工米等の一般的な食品や調理済み食品、マヨネーズ、ケチャップ、ソース、味噌、わさび、からし、焼肉等のたれ、ゼリー、プリン、ヨーグルト等の半固形状食品・調味料、発酵食品、サラダ油等の油脂食品、スープ、みりん、清酒、ビール、ワイン、ジュース、紅茶、スポーツドリンク、ミネラルウォーター、牛乳等の液体状飲料、ペットフード、化粧品、医薬品、洗剤、香粧品、工業薬品、農薬、燃料等各種の用途に有用である。

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

	F I
C 0 9 J 11/06 (2006.01)	C 0 9 J 11/06
C 0 9 J 123/00 (2006.01)	C 0 9 J 123/00

(56)参考文献

特開2014-189667(JP,A)
特開2005-112940(JP,A)
特表2016-533623(JP,A)
特開平04-246446(JP,A)
特開昭54-087783(JP,A)
特開平04-119170(JP,A)
特表2009-504842(JP,A)
特開平07-282641(JP,A)
特開2003-073506(JP,A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0
B 6 5 D 6 7 / 0 0 - 7 9 / 0 2
8 1 / 1 8 - 8 1 / 3 0
8 1 / 3 8
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
C 0 9 J 1 / 0 0 - 5 / 1 0
7 / 0 0 - 7 / 5 0
9 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0