

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4176264号
(P4176264)

(45) 発行日 平成20年11月5日(2008.11.5)

(24) 登録日 平成20年8月29日(2008.8.29)

| | | | |
|-------------------|------------------|------------|-----|
| (51) Int. Cl. | | F I | |
| C08L 29/04 | (2006.01) | C08L 29/04 | |
| C08L 77/00 | (2006.01) | C08L 77/00 | |
| B32B 27/28 | (2006.01) | B32B 27/28 | 102 |

請求項の数 7 (全 12 頁)

| | | | |
|-----------|------------------------------|---------------------------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平11-341630 | (73) 特許権者 | 000001085 株式会社クラレ |
| (22) 出願日 | 平成11年12月1日(1999.12.1) | | 岡山県倉敷市酒津1621番地 |
| (65) 公開番号 | 特開2001-151972(P2001-151972A) | (72) 発明者 | 河村 修吉 |
| (43) 公開日 | 平成13年6月5日(2001.6.5) | | 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社 クラレ内 |
| 審査請求日 | 平成18年7月19日(2006.7.19) | 審査官 | 川上 智昭 |
| | | (56) 参考文献 | 特開平04-226553(JP,A) 特開平01-253442(JP,A) 特開平05-077352(JP,A) 特開平04-226556(JP,A) |
| | | (58) 調査した分野(Int.Cl., DB名) | C08L29/00-31/00 |

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物および多層構造体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

エチレン含有量15～70モル%、ビニルエステル成分のケン化度85%以上のエチレン-ビニルアルコール共重合体(a1)70～95重量%、ナイロン-6(a2)3～25重量%およびポリメタキシリレンアジパミド(a3)2～13重量%からなるエチレン-ビニルアルコール共重合体樹脂組成物(A)。

【請求項2】

請求項1に記載の樹脂組成物(A)からなる層を少なくとも一層含む多層構造体。

【請求項3】

樹脂組成物(A)層とポリアミド樹脂(B)層を積層してなる請求項2記載の多層構造体。 10

【請求項4】

樹脂組成物(A)層、ポリアミド樹脂(B)層およびポリオレフィン(C)層を積層してなる請求項3記載の多層構造体。

【請求項5】

全層厚みが50～300μm、樹脂組成物(A)層の厚みが5～30μmである請求項2～4のいずれかに記載の多層構造体。

【請求項6】

請求項2～5のいずれかに記載の多層構造体からなるボイル殺菌またはレトルト殺菌用多層構造体。 20

【請求項7】

外層としてポリアミド樹脂（B）層、中間層として樹脂組成物（A）層、内層としてポリオレフィン（C）層を有する請求項4記載の多層構造体からなる多層容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、バリア性、耐熱水性に優れた樹脂組成物、および該樹脂組成物からなる層を少なくとも一層含む直線カット性に優れた多層構造体に関する。

【0002】

【従来の技術】

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）は酸素、臭気、フレーバー等に対して優れたバリア性を示す樹脂であり、食品等の包装材料などに好適に用いられている。かかる包装材料は、食品等の内容物を充填した後に熱水または水蒸気で加熱処理を行うことがしばしば行われるが、EVOHは熱水または水蒸気で長時間処理すると、白化等の問題を生じたり、形態保持能力が不十分になる虞があった。また、かかる包装材料には液状物が充填されることが多く、内容物のこぼれを防止する観点から、当該包装材料は優れた直線カット性を有することが求められていた。

【0003】

EVOHに耐熱水性を付与するために、（1）EVOHとポリアミドからなる樹脂組成物および該樹脂組成物とポリアミドを積層した多層構造体が開示されている（特開平1-253442号公報）。しかしながら、かかる先行技術には、EVOHに配合するポリアミドとして、特定の割合の脂肪族ポリアミドおよび半芳香族ポリアミドを同時に配合することに関する記載はない。

【0004】

特開平5-77352号公報には、（2）エチレン含有量20～60モル%、ケン化度90%以上のEVOH10～95重量%、および芳香族系ポリアミド樹脂5～90重量%からなるEVOH組成物層とポリアミド層を有する熱収縮性多層フィルムが開示されている。しかしながら、該公報には（1）の先行技術と同様、EVOHに対して、特定の割合の脂肪族ポリアミドおよび半芳香族ポリアミドを同時に配合することに関する記載はない。

【0005】

また、上記先行技術（1）および（2）のいずれにおいても、EVOHとポリアミドからなるEVOH樹脂組成物からなる層を含む多層構造体の直線カット性については全く触れられていない。

【0006】

以上示したように、優れたバリア性、耐熱水性を有するおよび直線カット性を同時に満たす多層構造体は未だ開発されていなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

そのため、バリア性、耐熱水性および直線カット性に優れた多層構造体、およびかかる多層構造体を得るためのエチレン-ビニルアルコール共重合体樹脂組成物の開発が望まれていた。

【0008】

上記課題は、エチレン含有量15～70モル%、ビニルエステル成分のケン化度85%以上のエチレン-ビニルアルコール共重合体（a1）70～95重量%、ナイロン-6（a2）3～25重量%およびポリメタキシリレンアジパミド（a3）2～13重量%からなるエチレン-ビニルアルコール共重合体樹脂組成物（A）によって達成される。

【0010】

好適には、本発明の樹脂組成物（A）はフィルムまたはシートとして用いられる。

【0011】

また、本発明は上記樹脂組成物（A）からなる層を少なくとも一層含む多層構造体に関する

10

20

30

40

50

る。好適な実施態様では、本発明の多層構造体は樹脂組成物(A)層とポリアミド樹脂(B)層を積層してなる。より好適には、本発明の多層構造体は樹脂組成物(A)層、ポリアミド樹脂(B)層およびポリオレフィン(C)層を積層してなる。

【0012】

好適な実施態様では、本発明の多層構造体に用いられるポリアミド樹脂(B)が脂肪族ポリアミド(b1)60~95重量%および半芳香族ポリアミド(b2)5~40重量%からなる。より好適には、脂肪族ポリアミド(b1)がナイロン-6からなり、半芳香族ポリアミド(b2)がポリメタキシリレンアジパミドからなる。

【0013】

好適な実施態様では、本発明の多層構造体は多層フィルムとして用いられる。該多層フィルムの厚みは、全層厚みが50~300 μ m、樹脂組成物(A)層の厚みが3~50 μ mであることが好ましい。また、好適な実施態様では本発明の多層構造体は多層容器として用いられ、特に好適にはフレキシブルパウチとして用いられる。

10

【0014】

好適な実施態様では、本発明の多層構造体はボイル・レトルト殺菌用多層構造体である。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明のEVOH樹脂組成物(A)層に用いられるEVOH(a1)は、エチレン-ビニルエステル共重合体をケン化して得られるものが好ましく、その中でも、エチレン含有量は15~70モル%であり、好適には20~65モル%、最適には25~60モル%であるものが好ましく、さらに、ビニルエステル成分のケン化度は85%以上、好ましくは90%以上のものが使用できる。エチレン含有量が15モル%未満では溶融成形性が悪く、耐水性、耐熱水性が低下する虞がある。一方、70モル%を超える場合は、バリア性が不足する虞がある。また、ケン化度が85%未満では、バリア性、熱安定性が悪くなる虞がある。さらに、エチレン含有量が70モル%を超えるか、もしくはケン化度が85%未満では、バリア性が低下する虞がある。

20

【0016】

EVOH製造時に用いるビニルエステルとしては酢酸ビニルが代表的なものとしてあげられるが、その他の脂肪酸ビニルエステル(プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニルなど)も使用できる。また、EVOHは共重合成成分としてビニルシラン化合物0.0002~0.2モル%を含有することができる。ここで、ビニルシラン系化合物としては、たとえば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ(-メトキシ-エトキシ)シラン、 -メタクリルオキシプロピルメトキシシランが挙げられる。なかでも、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランが好適に用いられる。さらに、本発明の目的が阻害されない範囲で、他の共単量体、例えば、プロピレン、ブチレン、あるいは、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチルもしくは(メタ)アクリル酸エチルなどの不飽和カルボン酸またはそのエステル、及び、N-ビニルピロリドンなどのビニルピロリドンを共重合することも出来る。

30

【0017】

さらに、本発明の目的を阻害しない範囲でEVOH(a1)にホウ素化合物をブレンドすることもできる。ここでホウ素化合物としては、ホウ酸類、ホウ酸エステル、ホウ酸塩、水素化ホウ素類等が挙げられる。具体的には、ホウ酸類としては、オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸などが挙げられ、ホウ酸エステルとしてはホウ酸トリエチル、ホウ酸トリメチルなどが挙げられ、ホウ酸塩としては上記の各種ホウ酸類のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、ホウ砂などが挙げられる。これらの化合物のうちでもオルトホウ酸(以下、単にホウ酸と表示する場合がある)が好ましい。

40

【0018】

ホウ素化合物をブレンドする場合、ホウ素化合物の含有量は好ましくはホウ素元素換算で20~2000ppm、より好ましくは50~1000ppmである。この範囲にあることで加熱溶融時のトルク変動が抑制されたEVOHを得ることができる。20ppm未満

50

ではそのような効果が小さく、2000ppmを超えるとゲル化しやすく、成形性不良となる場合がある。

【0019】

また、本発明に用いられるEVOH(a1)に対し、アルカリ金属塩をアルカリ金属元素換算で5~5000ppm含有させることも層間接着性や相容性の改善のために効果的であることから好ましい。

アルカリ金属塩のより好適な含有量はアルカリ金属元素換算で20~1000ppm、さらには30~500ppmである。ここでアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどがあげられ、アルカリ金属塩としては、一価金属の脂肪族カルボン酸塩、芳香族カルボン酸塩、燐酸塩、金属錯体等が挙げられる。例えば、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、燐酸ナトリウム、燐酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、エチレンジアミン四酢酸のナトリウム塩等が挙げられる。中でも酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、燐酸ナトリウムが好適である。

【0020】

また、本発明に用いられるEVOH(a1)に対しリン化合物を、リン元素換算で2~200ppm、より好適には3~150ppm、最適には5~100ppm含有させることも好ましい。EVOH中のリン濃度が2ppmより少ない場合や200ppmより多い場合には、溶融成形性や熱安定性に問題を生じることがある。特に、長時間にわたる溶融成形を行なう際のゲル状ブツの発生や着色の問題が発生しやすくなる。

【0021】

EVOH(a1)中に配合するリン化合物の種類は特に限定されるものではない。リン酸、亜リン酸等の各種の酸やその塩等を用いることができる。リン酸塩としては第1リン酸塩、第2リン酸塩、第3リン酸塩のいずれの形で含まれていても良く、そのカチオン種も特に限定されるものではないが、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩であることが好ましい。中でもリン酸2水素ナトリウム、リン酸2水素カリウム、リン酸水素2ナトリウム、リン酸水素2カリウムの形でリン化合物を添加することが好ましい。

【0022】

本発明に用いるEVOH(a1)の好適なメルトフローレート(MFR)(190、2160g荷重下)は0.1~50g/10分であり、より好適には0.3~40g/10分、さらに好適には0.5~30g/10分である。但し、融点が190付近あるいは190を超えるものは2160g荷重下、融点以上の複数の温度で測定し、片対数グラフで絶対温度の逆数を横軸、MFRの対数を縦軸にプロットし、190に外挿した値で表す。これらのEVOH樹脂は、それぞれ単独で用いることもできるし、2種以上を混合して用いることもできる。

【0023】

本発明のEVOH樹脂組成物(A)層に用いられる脂肪族ポリアミド(a2)は、ジアミン成分およびジカルボン酸成分の何れもが脂肪族または脂環族成分を主要成分として含み、実質的な量で芳香族基を含有しないポリアミドである。

【0025】

(a2)としては、ナイロン-6があげられる。

【0026】

本発明に用いられるナイロン-6(a2)の好適なメルトフローレート(MFR)(230、2160g荷重下;JIS K 7210の条件14に準じて測定)は1~100g/10min.である。ナイロン-6の好適なMFR(230、2160g荷重下)の下限はより好適には10g/10min.であり、さらに好適には30g/10min.であり、特に好適には60g/10min.であり、最適には70g/10min.である。また、ナイロン-6の好適なMFR(230、2160g荷重下)の上限はより好適には90g/10min.である。特に、ナイロン-6(a2)のMFR(230、2160g荷重下)が60g/10min.以上である場合に、EVOH樹脂組成物(A)の熱安定性および耐熱水性の向上が著しく、かつ本発明の多層構造体の直線カット性

10

20

30

40

50

が良好になる。かかる観点から、ナイロン - 6 (a 2) の M F R (2 3 0 、 2 1 6 0 g 荷重下) が 6 0 ~ 1 0 0 g / 1 0 m i n . であることが特に好ましく、 7 0 ~ 9 0 g / 1 0 m i n . であることが最も好ましい。但し、融点が 2 3 0 付近あるいは 2 3 0 を超えるものは 2 1 6 0 g 荷重下、融点以上の複数の温度で測定し、片対数グラフで絶対温度の逆数を横軸、M F R の対数を縦軸にプロットし、2 3 0 に外挿した値で表す。

【 0 0 2 7 】

本発明の E V O H 樹脂組成物 (A) 層に用いられる ポリメタキシリレンアジパミド (a 3) とは、メタキシリレンジアミンとアジピン酸との重合体であるポリメタキシリレンアジパミド (以下、M X D - 6 と略記することがある) のことを示す。

【 0 0 2 9 】

特に、(a 2) として ナイロン - 6 を用いた場合に、(a 3) として ポリメタキシリレンアジパミド を用いることが相容性等の観点から好適であり、本発明の樹脂組成物 (A) からなる層を少なくとも一層含む多層構造体の諸特性、特に直線カット性が顕著に改善される。

【 0 0 3 0 】

本発明 E V O H 樹脂組成物 (A) は、エチレン含有量 1 5 ~ 7 0 モル %、ビニルエステル成分のケン化度 8 5 % 以上の E V O H (a 1) 7 0 ~ 9 5 重量 %、ナイロン - 6 (a 2) 3 ~ 2 5 重量 % および ポリメタキシリレンアジパミド (a 3) 2 ~ 1 3 重量 % からなる。高度なバリア性と優れた直線カット性を同時に得る観点からは、各樹脂の配合量はエチレン含有量 1 5 ~ 7 0 モル %、ビニルエステル成分のケン化度 8 5 % 以上の E V O H (a 1) 7 0 ~ 9 0 重量 %、ナイロン - 6 (a 2) 7 ~ 2 5 重量 % および ポリメタキシリレンアジパミド (a 3) 3 ~ 1 2 重量 % からなり、より好適には、エチレン含有量 1 5 ~ 7 0 モル %、ビニルエステル成分のケン化度 8 5 % 以上の E V O H (a 1) 7 0 ~ 8 5 重量 %、ナイロン - 6 (a 2) 1 0 ~ 2 5 重量 % および ポリメタキシリレンアジパミド (a 3) 5 ~ 1 0 重量 % からなる。

【 0 0 3 1 】

E V O H (a 1) の含有量が 7 0 重量 % に満たない場合、樹脂組成物 (A) のバリア性が不満足なものとなる。また、E V O H (a 1) の含有量が 9 5 重量 % を超える場合は耐熱水性および樹脂組成物 (A) 層を含む多層構造体の直線カット性が不満足なものとなる。

【 0 0 3 2 】

ナイロン - 6 (a 2) の含有量が 3 重量 % に満たない場合、樹脂組成物 (A) の耐熱水性が不満足なものとなる。また、ナイロン - 6 (a 2) の含有量が 2 5 重量 % を超える場合は樹脂組成物 (A) のバリア性が不満足なものとなる。

【 0 0 3 3 】

ポリメタキシリレンアジパミド (a 3) の含有量が 2 重量 % に満たない場合は、樹脂組成物 (A) 層を含む多層構造体の直線カット性が低下する傾向がある。また、ポリメタキシリレンアジパミド (a 3) の含有量が 1 2 重量 % を超える場合は樹脂組成物 (A) からなる成形物の成形性、特にフィルム作成時の製膜性が悪化し、製品が不良となる。

【 0 0 3 4 】

また、本発明は上記の樹脂組成物 (A) 層を少なくとも一層含む多層構造体に関する。好適には、本発明の多層構造体は樹脂組成物 (A) 層とポリアミド樹脂 (B) 層を積層してなり、さらに好適には、樹脂組成物 (A) 層、ポリアミド樹脂 (B) 層およびポリオレフィン (C) 層を積層してなる。

【 0 0 3 5 】

本発明に用いられるポリアミド樹脂 (B) は、アミド結合を有する重合体である。具体的には、ジアミン成分およびジカルボン酸成分の何れもが脂肪族または脂環族成分を主要成分として含み、実質的な量で芳香族基を含有しない脂肪族ポリアミド、ジアミン成分またはジカルボン成分のいずれかのみが芳香族成分を主要成分として、他の成分が主として脂肪族または脂環族成分である半芳香族ポリアミド、ジアミン成分およびジカルボン酸成分の双方が芳香族成分を主要成分とする芳香族ポリアミドなどが例示される。

10

20

30

40

50

【0036】

好適な実施態様では、本発明のポリアミド樹脂（B）は脂肪族ポリアミド（b1）および半芳香族ポリアミド（b2）からなる。かかる構成を有することにより、EVOH樹脂組成物（A）層およびポリアミド樹脂（B）層からなる本発明の多層構造体の直線カット性をさらに向上させることが可能である。

【0037】

バリア性、耐熱水性等の観点から、脂肪族ポリアミド（b1）としてはナイロン-6成分を含むポリアミド（例えば、ナイロン-6、ナイロン-6,12、ナイロン-6/12、ナイロン-6/6,6等）が好ましく、ナイロン-6が最適である。

【0038】

また、半芳香族ポリアミド（b2）としては、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミンのような芳香族ジアミンとアジピン酸、セバシン酸のような脂肪族ジカルボン酸との重合体や、テレフタル酸、イソフタル酸のような芳香族ジカルボン酸と、ヘキサメチレンジアミン、2,2,4および/または2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、ビス-(4-アミノシクロヘキシル)メタンのような脂肪族または脂環式ジアミンとの重合体などが用いられる。この中でも、メタキシリレンジアミンとアジピン酸との重合体であるメタキシリレンジアミドを用いることが好ましい。特に、脂肪族ポリアミド（b1）としてナイロン-6成分を含むポリアミドを用いた場合に、半芳香族ポリアミド（b2）としてMXD-6を用いることが相容性等の観点から好適であり、本発明の多層構造体に、特に優れたバリア性、耐熱水性および直線カット性を付与できる。

【0039】

本発明に用いられるポリアミド樹脂（B）は、好適には脂肪族ポリアミド（b1）および半芳香族ポリアミド（b2）からなる。その配合割合としては、ポリアミド樹脂（B）が脂肪族ポリアミド（b1）60~95重量%および半芳香族ポリアミド（b2）5~40重量%からなることが特に好ましい。（b1）および（b2）の含有量がかかる範囲にあることで、EVOH樹脂組成物（A）層と積層した際に、優れた直線カット性の効果が奏される。直線カット性の観点からは、ポリアミド樹脂（B）層は、脂肪族ポリアミド（b1）70~90重量%および半芳香族ポリアミド（b2）10~30重量%からなることが好ましく、より好適には、脂肪族ポリアミド（b1）75~85重量%および半芳香族ポリアミド（b2）15~25重量%からなる。

【0040】

ポリアミド樹脂（B）層は、機械強度、耐熱水性などの観点から、少なくとも一軸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特に好ましい。

【0041】

上記のEVOH樹脂組成物（A）およびポリアミド樹脂（B）の製造方法は特に限定されず、例えば、通常の熔融混練装置により各成分を熔融混練することにより容易に目的とする樹脂組成物を得ることができる。各成分をブレンドする方法は特に限定されるものではないが、単軸または二軸スクリュウ押出機などで熔融混練し、ペレット化し乾燥する方法等が挙げられる。熔融配合操作においては、ブレンドが不均一になったり、ゲル、ブツが発生、混入したりする可能性があるため、ブレンドペレット化はなるべく混練度の高い押出機を使用し、ホッパー口を窒素ガスでシールし、低温で押出しすることが望ましい。

【0042】

本発明の多層構造体は、ヒートシール性の付与などの観点から、ポリオレフィン（C）層を積層することも好適である。本発明で用いられるポリオレフィン（C）としては、高密度もしくは低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1などの-オレフィンの単独重合体、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1などから選ばれた-オレフィン同士の共重合体などが例示される。また、-オレフィンに以下の成分：ジオレフィン、塩化ビニル、酢酸ビニルなどのビニル化合物、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルなどの不飽和カルボン酸エステルなど；を共重合したのも含まれる。これ

10

20

30

40

50

らの中でも、多層構造体の機械強度等の観点からポリプロピレンを用いることが好ましく、特に無延伸ポリプロピレンフィルムを用いることが、耐熱水性およびヒートシール性の観点から好ましい。

【0043】

本発明の多層構造体の層構成は特に限定されない。EVOH樹脂組成物(A)層をA、ポリアミド樹脂(B)層を(C)、ポリオレフィン(C)層をC、接着性樹脂層をAdとした場合、B/A/Ad/C、A/B/Ad/C、C/Ad/A/B/Ad/Cなどが代表的なものとして挙げられるが、B/A/Ad/Cの構成を有することが直線カット性などの観点から特に好適である。また、本発明の多層構造体を多層容器として使用する場合は、外層側を(外)、内層側を(内)とした場合に、(外)B/A/Ad/C(内)の構成を有することが耐熱水性および直線カット性の観点から好ましい。両外層にポリオレフィン(C)層を設ける場合は、該樹脂は同じものであっても良く、異なるものであっても良い。また、本発明の効果を損なわない範囲で、成形時に発生するトリムなどのスクラップをポリオレフィン(C)層にブレンドしたり、別途回収層を設けて再利用することは任意である。

10

【0044】

本発明の多層構造体の厚み構成は任意であるが、多層構造体の全層厚みが50~300 μ mであることが好ましい。全層厚みが30 μ m未満の場合は機械強度や耐熱水性が不足する虞があり、全層厚みが300 μ mを超える場合は直線カット性が不満足なものとなる虞がある。また、EVOH樹脂組成物(A)層の厚みは3~50 μ mであることが好ましい。EVOH樹脂組成物(A)層の厚みが3 μ mに満たない場合はバリア性が不満足なものとなる虞がある。また、多層構造体の全層厚みが300 μ m以下の場合に、EVOH樹脂組成物(A)層が50 μ mを超える場合は直線カット性および耐熱水性が不満足なものとなる場合がある。また、ポリアミド樹脂(B)層の厚みは15~50 μ mであることが好ましい。ポリアミド樹脂(B)層の厚みが15 μ mに満たない場合は耐熱水性および機械強度が不満足なものとなる虞がある。また、多層構造体の全層厚みが300 μ m以下の場合に、ポリアミド樹脂(B)層の厚みが50 μ mを超える場合は直線カット性が不満足なものとなる場合がある。

20

【0045】

本発明の多層構造体を得る方法は特に限定されず、ドライラミネート、押出ラミネート、共押出ラミネート、共押出成形、共押出パイプ成形、共射出成形、溶液コートなどが挙げられるが、ドライラミネートが特に好適である。本発明の多層構造体としては、二軸延伸されたポリアミド樹脂(B)層、無延伸のEVOH樹脂組成物(A)および無延伸のポリオレフィン(C)層を積層してなる多層構造体が好適であり、中でも各層がドライラミネートにより積層されて得られる多層構造体が、本発明の特に好適な実施態様である。また、多層フィルムをドライラミネートで成形する際には、各樹脂フィルムのフィルム成形時の流れ方向(MD)を同一方向にして積層することが、直線カット性の観点から特に好ましい。

30

【0046】

本発明における直線カット性とは、例えば、本発明の多層構造体からなる長方形の多層フィルムの一辺を両手で持ち、手で持った辺から対向する辺に向かって鉛直方向に引き裂いた際の、切断線の直線性を指す。すなわち、直線カット性に優れるということは、切断線が直線状であり、引裂開始位置から鉛直方向に引き裂いた場合に、引裂終端位置と、引裂開始位置から対向する辺に鉛直に引いた直線が対向する辺に接する位置とのずれが小さいことを意味する。

40

【0047】

直線カット性は、内容物を充填した多層容器、特にフレキシブルパウチとして本発明の多層構造体を用いる場合に特に重要である。直線カット性が不十分な場合は、多層容器を引き裂いて開口する際に、内容物がこぼれやすくなる。

【0048】

50

本発明の多層構造体は、優れたバリア性および耐熱水性と、直線カット性を同時に有するという点で、極めて有用である。本発明の多層構造体はその優れた特性により、食品などの包装用フィルムや、中でもフレキシブルパウチとして有効である。また、実施例から明らかのように、本発明の多層構造体は各樹脂フィルムのフィルム成形時の流れ方向（MD方向）を同一方向にして積層した場合において、MD方向に引き裂いた際の直線カット性に優れるのみならず、TD方向（MD方向と直交する方向）に引き裂いた際の直線カット性にも優れる。具体的には、従来は単一方向からのみ引裂が行われていたフレキシブルパウチなどにおいて、さまざまな方向からの引裂が可能となる。かかる観点からも本発明のEVOH樹脂組成物（A）、およびEVOH樹脂組成物（A）を少なくとも一層含む多層構造体の意義は大きい。

10

【0049】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。各実施例および比較例に使用した樹脂の一覧を表1に示す。

【0050】

実施例1

ナイロン-6（a-2）（融点220、MFR80g/10min.（230、2160g荷重下））20重量部およびMXD6（三菱ガス化学製、商品銘柄6001）（a-3）5重量部を混合し、溶融押出機でペレット化した。ついで該ペレット25重量部に対し、EVOH（a-1）（エチレン含有量27モル%、鹸化度99.7%、MFR4g/10分（210、2160g荷重））75重量部をドライブレンドした配合物を混練付き単軸スクリー推し機を用いて混合し、樹脂温度260の溶融押し製膜により厚み15μmのEVOH樹脂組成物（A）の単層キャストフィルムを作成した。

20

【0051】

次いでナイロン-6とMXD-6の二成分からなるポリアミド樹脂（B）の二軸延伸フィルム（b-1：出光石油化学TB-1000、15μm）、上記EVOH樹脂組成物（A）フィルム、およびポリオレフィン（C）層として無延伸ポリプロピレンフィルム（東セロ化学、トーセロCP、RXC18、60μm）を用いてドライラミネーション法により、（B）/（A）/（C）の積層構造を有する多層フィルムを作成した。なお、各層を積層する際には、各層のフィルムの流れ方向（MD方向）が平行するように揃えた。接着剤は、武田薬品工業、タケラック、A385/A50を用いて塗布量を固形分4g/m²とし、温度を70でラミネートし、40で5日間エージングした。6とMXD-6の二成分からなるポリアミド樹脂（B）の二軸延伸フィルム（b-1：出光石油化学TB-1000、15μm）、上記EVOH樹脂組成物（A）フィルム、およびポリオレフィン（C）層として無延伸ポリプロピレンフィルム（東セロ化学、トーセロCP、RXC18、60μm）を用いてドライラミネーション法により、（B）/（A）/（C）の積層構造を有する多層フィルムを作成した。なお、各層を積層する際には、各層のフィルムの流れ方向（MD方向）が平行するように揃えた。接着剤は、武田薬品工業、タケラック、A385/A50を用いて塗布量を固形分4g/m²とし、温度を70でラミネートし、40で5日間エージングした。

30

40

【0052】

得られた多層フィルムについて、以下の方法に従って評価を行った。

【0053】

バリア性の測定（酸素透過量）

得られた多層フィルムを20、65%RHの条件下で3週間調湿した後、モコン社（米国）製2/20型酸素透過量測定装置を用いて、20、65%RHの条件でJIS K 7126に準じて酸素透過量（ml/m²・day・atm）を求めた。

【0054】

直線カット性

上記の方法で得られた多層フィルムを90mm（MD）×90mm（TD）に裁断した

50

。該多層フィルムの一辺の中央に深さ 1 mm の切り欠きを設け、対辺に向けて垂直方向に引き裂き、引裂終端位置の対辺中央からのズレ量 (mm) を測定した。かかる引き裂きを多層フィルムの MD 方向と TD 方向についてそれぞれ行った。結果を表 2 に示す。

【 0 0 5 5 】

耐熱水性試験

上記の方法で得られた多層フィルムを 130 mm (MD) × 170 mm (TD) に裁断したものを 2 枚、無延伸ポリプロピレンフィルム層同士を内面として 3 方を 10 mm 幅でヒートシールして 3 方袋を得、開口部から水 180 g / 天ぷら油 20 g の混合液を充填し、開口部を 10 mm 幅でヒートシールした。かかる内容物が充填された多層袋を、日阪製作所製 (RCS - 40RTGN 型) の加熱殺菌装置 (通称: レトルト装置) を用いて加熱処理した。処理温度条件は、95、30 分間加熱の熱水式と 120、30 分間加熱のスチーム式の 2 条件で実施した。耐熱水性試験の評価基準は下記の通りである。

(良) …… 形態を保持しており、白化は認められない。

(可) …… 形態を保持しているが僅かに白化している。

× (不良) …… 形態を保持せず且つ、白化している。

得られた構造体フィルムの耐熱水性の評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 5 6 】

実施例 2 ~ 4

表 1 記載の樹脂を用い、表 2 記載の EVOH 樹脂組成物 (A) を中間層とした以外は実施例 1 と同様にして積層体を作成し、評価を行った。評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 5 7 】

実施例 5 および 6

表 1 記載の樹脂を用い、表 2 記載の EVOH 樹脂組成物 (A) を中間層とし、かつポリアミド樹脂 (B) としてナイロン - 6 からなる二軸延伸フィルム (b - 2 ; ユニチカ ON - RT、15 μm) を用いた以外は実施例 1 と同様にして積層体を作成し、評価を行った。評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 5 8 】

比較例 1 ~ 3

表 1 記載の樹脂を用い、表 2 記載の EVOH 樹脂組成物 (A) を中間層とした以外は実施例 1 と同様にして積層体を作成し、評価を行った。評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 5 9 】

比較例 4

表 1 記載の樹脂を用い、表 2 記載の EVOH 樹脂組成物 (A) を用いて実施例 1 と同様に製膜を行ったが、製膜性が不良であり、一定の品質のフィルムが得られなかった。

【 0 0 6 0 】

比較例 5 および 6

表 1 記載の樹脂を用い、表 2 記載の EVOH 樹脂組成物 (A) を中間層とし、かつポリアミド樹脂 (B) としてナイロン - 6 からなる二軸延伸フィルム (b - 2 ; ユニチカ ON - RT、15 μm) を用いた以外は実施例 1 と同様にして積層体を作成し、評価を行った。評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 6 1 】

【表 1】

10

20

30

40

| EVOH樹脂組成物 (A) | |
|---------------|---|
| a-1 | エチレン含有量27モル%、ケン化度99.7%のEVOH |
| a-2 | ナイロン-6 (融点220℃、MFR 80g/10min. (230℃、2160g荷重下)) |
| a-3 | MXD-6 (三菱ガス化学製、商品銘柄6001) |
| ポリアミド樹脂 (B) | |
| b-1 | 出光化学TB-1000 (Ny-6/MXD-6 = 80/20 ; 重量比) 厚さ15 μ mの二軸延伸フィルム |
| b-2 | ユニチカON-RT (Ny-6) 厚さ15 μ mの二軸延伸フィルム |

【0062】

【表2】

| | EVOH樹脂組成物 (A) | | | ポリアミド樹脂組成物層 (B) | バリア性 *1 (酸素透過量) | 耐熱水性 | | 直線カット性 (ズレ量) | |
|-------|---------------|-----------|-----------|-----------------|--------------------|------|------|--------------|---------|
| | a-1 (wt%) | a-2 (wt%) | a-3 (wt%) | | | 95℃ | 120℃ | MD (mm) | TD (mm) |
| 実施例 1 | 75 | 20 | 5 | b-1 | 1.5 | ○ | ○ | 2 | 5 |
| 実施例 2 | 75 | 15 | 10 | b-1 | 1.4 | ○ | ○ | 4 | 10 |
| 実施例 3 | 80 | 15 | 5 | b-1 | 1.0 | ○ | △ | 3 | 8 |
| 実施例 4 | 80 | 10 | 10 | b-1 | 0.9 | ○ | ○ | 5 | 10 |
| 実施例 5 | 75 | 20 | 5 | b-2 | 1.5 | ○ | ○ | 5 | 13 |
| 実施例 6 | 75 | 15 | 10 | b-2 | 1.4 | ○ | ○ | 6 | 14 |
| 比較例 1 | 75 | 25 | 0 | b-1 | 1.5 | ○ | ○ | 12 | 15 |
| 比較例 2 | 100 | 0 | 0 | b-1 | <0.2 | △ | × | 3 | 38 |
| 比較例 3 | 75 | 10 | 15 | b-1 | 1.4 | ○ | ○ | 18 | 33 |
| 比較例 4 | 80 | 5 | 15 | — | — | — | — | — | — |
| 比較例 5 | 75 | 25 | 0 | b-2 | 1.5 | ○ | ○ | 25 | 26 |
| 比較例 6 | 75 | 10 | 15 | b-2 | 1.4 | ○ | ○ | 22 | 43 |

*1 酸素透過量 : ml / m² · day · atm (20℃ - 65%RH)

【0063】

ポリアミド樹脂 (B) として (b - 1) を用いた、実施例 1 ~ 4 と、比較例 1 ~ 3 の多層フィルムをそれぞれ比較した場合、本発明の EVOH 樹脂組成物 (A) からなる層を含む実施例 1 ~ 4 の多層フィルムはいずれもバリア性、耐熱水性および直線カット性に優れていたが、EVOH 樹脂組成物 (A) のポリメタキシリレンアジパミド (a 3) の含有量が 2 重量% に満たない比較例 1 は、直線カット性が劣った。

10

20

30

40

50

【0064】

また、EVOH樹脂組成物(A)が脂肪族ポリアミド(a2)およびポリメタキシリレンアジパミド(a3)を含まない比較例2では、耐熱水性が不満足なものとなった。また、EVOH樹脂組成物(A)のポリメタキシリレンアジパミド(a3)の含有量が13重量%を超える比較例3では、直線カット性に劣った。

【0065】

同様に、ポリアミド樹脂(B)として(b-2)を用いた、実施例5および6と、比較例5および6の多層フィルムをそれぞれ比較した場合、本発明のEVOH樹脂組成物(A)からなる層を含む実施例5および6の多層フィルムはいずれもバリア性、耐熱水性および直線カット性に優れていたが、本発明の構成を有さない比較例5および6では、直線カット性に劣った。

10

【0066】

また、EVOH樹脂組成物(A)のポリメタキシリレンアジパミド(a3)の含有量が15重量%を超える比較例4では、かかる樹脂組成物(A)を用いて製膜を行った場合、製膜性が不良であり、一定の品質のフィルムが得られなかった。

【0067】

本発明のEVOH樹脂組成物(A)からなる層を含む実施例1~6はいずれもバリア性、耐熱水性および直線カット性に優れていた。中でも、EVOH樹脂組成物(A)が同一の構成でポリアミド樹脂(B)の構成が異なる場合、例えば実施例1と実施例5を比較した場合は、ポリアミド樹脂(B)としてナイロン-6およびMXD-6の樹脂組成物からなる(b-1)を用いた実施例1の方が、ポリアミド樹脂(B)としてナイロン-6のみからなる実施例5と比較して、さらに優れた直線カット性を示した。

20

【0068】

【発明の効果】

本発明のエチレン-ビニルアルコール共重合体樹脂組成物(A)および該樹脂組成物(A)からなる層を少なくとも一層含む多層構造体はバリア性、耐熱水性および直線カット性に優れており、かかる有用な特性から、食品などの包装容器、特にフレキシブルパウチとして用いることが好適である。