



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105308117 B

(45)授权公告日 2018.03.16

(21)申请号 201480030597.2

(22)申请日 2014.05.28

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 105308117 A

(43)申请公布日 2016.02.03

(30)优先权数据

2013-113106 2013.05.29 JP

2013-187795 2013.09.10 JP

2013-196246 2013.09.20 JP

2013-196248 2013.09.20 JP

2013-207777 2013.10.02 JP

2013-207778 2013.10.02 JP

2014-046461 2014.03.10 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2015.11.27

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2014/064200 2014.05.28

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/192838 JA 2014.12.04

(73)专利权人 株式会社可乐丽  
地址 日本冈山县仓敷市酒津1621番地

(72)发明人 河合宏 野中康弘

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
72001

代理人 赵莹 刘力

(51)Int.Cl.

*C08L 29/04*(2006.01)

*B65D 65/40*(2006.01)

*C08J 5/18*(2006.01)

*C08K 3/22*(2006.01)

*C08K 5/07*(2006.01)

*G23C 14/14*(2006.01)

*F16L 59/06*(2006.01)

审查员 陈晓雨

权利要求书1页 说明书43页

(54)发明名称

含有乙烯-乙烯醇共聚物的树脂组合物、膜、层叠体、包装材料、真空隔热体、膜的制造方法和层叠体的制造方法

(57)摘要

本发明的目的在于,提供膜端部(卷端部)的颜色等熔融成型后的外观特性、耐膜断裂性、耐粘连性、蒸镀缺陷抑制性以及蒸镀层的密合强度优异的树脂组合物。本发明为树脂组合物,其含有乙烯-乙烯醇共聚物、无机颗粒、以及碳原子数为3以上且8以下的脂肪族羰基化合物,上述无机颗粒的含量为50ppm以上且5,000ppm以下,上述脂肪族羰基化合物为选自饱和醛、不饱和醛以及饱和酮中的至少1种,上述脂肪族羰基化合物的含量为0.01ppm以上且100ppm以下。作为构成上述无机颗粒的金属元素,优选为选自硅、铝、镁、锆、铈、钨和钼中的至少1种。

1. 树脂组合物,其含有乙烯-乙烯醇共聚物(A)、无机颗粒(B)、以及碳原子数为3以上且8以下的脂肪族羰基化合物(C),

上述乙烯-乙烯醇共聚物(A)的乙烯含量为20摩尔%以上且60摩尔%以下,

所述无机颗粒(B)的含量为50ppm以上且5,000ppm以下,

所述脂肪族羰基化合物(C)为选自饱和醛(c-1)、不饱和醛(c-2)以及饱和酮(c-3)中的至少1种,

所述脂肪族羰基化合物(C)的含量为0.01ppm以上且100ppm以下。

2. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,构成所述无机颗粒(B)的金属元素为选自硅、铝、镁、锆、铈、钨和钼中的至少1种。

3. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,

所述脂肪族羰基化合物(C)为选自所述饱和醛(c-1)、和所述不饱和醛(c-2)中的至少1种,

选自所述饱和醛(c-1)和不饱和醛(c-2)中的至少一种为选自丙醛、丁醛、己醛、巴豆醛、2,4-己二烯醛和2,4,6-辛三烯醛中的至少1种。

4. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,

所述脂肪族羰基化合物(C)为所述饱和酮(c-3),

所述饱和酮(c-3)为选自丙酮、甲乙酮和2-己酮中的至少1种。

5. 膜,其是由权利要求1~权利要求4中任一项所述的树脂组合物形成的。

6. 层叠体,其具有:

包含权利要求5所述的膜的层;以及

由其它成分形成的至少1个其它层。

7. 根据权利要求6的层叠体,其中,所述其它层为金属蒸镀层。

8. 根据权利要求7所述的层叠体,其中,作为所述其它层而具有2层以上的金属蒸镀层,膜的单面或两面具有所述2层以上的金属蒸镀层。

9. 根据权利要求7或权利要求8所述的层叠体,其中,所述膜的单面的金属蒸镀层的平均厚度的总计为15nm以上且150nm以下。

10. 包装材料,其具备权利要求5所述的膜。

11. 包装材料,其具备权利要求6或权利要求7所述的层叠体。

12. 真空隔热体,其具备权利要求7或权利要求8所述的层叠体。

13. 膜的制造方法,其为制造权利要求5所述的膜的方法,其具备:

对权利要求1所述的树脂组合物进行铸塑成型的工序。

14. 膜的制造方法,其为制造权利要求5所述的膜的方法,其具备:

对由权利要求1所述的树脂组合物得到的膜进行拉伸的工序。

15. 层叠体的制造方法,其为制造权利要求7或权利要求8所述的层叠体的方法,其具备对所述膜形成所述金属蒸镀层的工序,

该工序中的膜的表面温度为60°C以下。

## 含有乙烯-乙醇共聚物的树脂组合物、膜、层叠体、包装材料、真空隔热体、膜的制造方法和层叠体的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及含有乙烯-乙醇共聚物(以下简称为“EVOH”)的树脂组合物、由该树脂组合物形成的膜、具有包含上述膜的层的层叠体、具备上述膜或层叠体的包装材料、具备上述层叠体的真空隔热体、上述膜的制造方法和上述层叠体的制造方法。

### 背景技术

[0002] EVOH树脂组合物的阻气性优异,成型为膜、片、容器等而广泛用作各种包装材料等。例如,EVOH膜与耐湿性、机械特性等优异的热塑性树脂膜、尤其是与聚烯烃系树脂的膜一起构成层叠体,作为包装材料而用于各种领域。这种包装材料例如作为阻氧性优异的容器而以袋、管、杯、小袋等的形态广泛用于食品、化妆品、医用化学药品、化妆用具、真空隔热板等领域。另外,即使在汽车的汽油箱那样地寻求汽油气化物阻隔性的领域中也使用。要求这些领域的包装材料中使用的EVOH树脂组合物满足以下那样的各种特性。

[0003] 针对上述EVOH树脂组合物,要求在膜成型工序中在卷取成卷后的卷端面没有黄色的着色等,即使在熔融成型后也具有高外观特性。

[0004] 另外,针对EVOH树脂组合物还要求:在上述EVOH膜上层叠其它热塑性树脂层时、形成蒸镀层时的膜卷出工序等中,能够降低因辊间的张力而引起的膜断裂(耐膜断裂性);以膜卷的形式保管时的膜之间、层压加工时的制造工序的辊与EVOH膜之间的润滑性(耐粘连性)高。

[0005] 进而,在蒸镀加工时若产生针孔等蒸镀缺陷则阻气性能降低(参照日本特开2005-290108号公报),因此要求抑制蒸镀加工时产生蒸镀缺陷和该缺陷的经时增加。

[0006] 另外,对于具有蒸镀层的层叠体而言,还要求提高蒸镀层与EVOH膜的密合强度、抑制成为外观不良原因的脱层等。

[0007] 针对这些要求,为了防止熔融成型中发生黄变等着色,提出了以适当含量含有羧酸、磷酸等酸、碱金属盐、碱土金属等的金属盐的方法(参照日本特开2001-146539号公报)。另外,为了改善膜的润滑性、耐粘连性,提出了含有氧化物和硼化物(参照日本特开2000-265024号公报)。进而,针对抑制蒸镀加工中的因针孔导致的阻气性能降低,使用如下层叠结构体:其使用膜表面的氧原子与碳原子的摩尔比为0.24以上的表面处理用树脂膜,且包含至少一层进行了金属铝或氧化硅处理的层(参照日本特开2005-290108号公报)。

[0008] 然而,上述日本特开2001-146539号公报的以适当量含有酸、金属盐的方法中,无法充分抑制在熔融成型中发生黄变等着色。另外,上述日本特开2000-265024号公报的添加氧化物和硼化合物时,膜的润滑性、耐粘连性得以改善,但蒸镀加工中产生的针孔的抑制、层压加工性不充分。进而,上述日本特开2005-290108号公报的多层结构体中,无法降低进行了金属铝或氧化硅处理的层中产生的针孔,因此担心阻隔性降低。像这样,以往的树脂组合物无法满足上述要求。并且,从环境方面的观点出发,还需要考虑成型时的臭味。

[0009] 现有技术文献

- [0010] 专利文献
- [0011] 专利文献1:日本特开2005-290108号公报
- [0012] 专利文献2:日本特开2001-146539号公报
- [0013] 专利文献3:日本特开2000-265024号公报
- [0014] 专利文献4:日本特开2002-310385号公报。

## 发明内容

### [0015] 发明要解决的问题

[0016] 本发明是鉴于以上情况而进行的,其目的在于,提供膜端部(卷端部)的颜色等熔融成型后的外观特性、耐膜断裂性、耐粘连性、蒸镀缺陷抑制性和蒸镀层的密合强度优异的树脂组合物。

### [0017] 用于解决问题的方案

[0018] 为了解决上述课题而进行的发明是如下树脂组合物,

[0019] 其含有乙烯-乙烯醇共聚物(以下也称为“EVOH(A)”)、无机颗粒(以下也称为“无机颗粒(B)”)、以及碳原子数为3以上且8以下的脂肪族羰基化合物(以下也称为“脂肪族羰基化合物(C)”),上述无机颗粒(B)的含量为50ppm以上且5,000ppm以下,上述脂肪族羰基化合物为选自饱和醛(以下也称为“饱和醛(c-1)”)、不饱和醛(以下也称为“不饱和醛(c-2)”)以及饱和酮(以下也称为“饱和酮(c-3)”)中的至少1种,上述脂肪族羰基化合物(C)的含量为0.01ppm以上且100ppm以下。

[0020] 本发明的树脂组合物通过含有EVOH(A)、无机颗粒(B)和脂肪族羰基化合物(C),并含有特定量的无机颗粒(B)和脂肪族羰基化合物(C),熔融成型后的外观特性、耐膜断裂性、蒸镀缺陷抑制性和蒸镀层的密合强度优异。起到这种效果的理由未必明确,但可推测例如如下所示。即可以认为:通过使该树脂组合物含有特定量的无机颗粒(B)和脂肪族羰基化合物(C),可分别发挥出利用无机颗粒(B)提高膜表面的耐粘连性和润滑性以及利用脂肪族羰基化合物(C)抑制凝胶状颗粒等发生的效果。另外可以认为:无机颗粒(B)的表面与脂肪族羰基化合物(C)有效地相互作用,使无机颗粒(B)分散在该树脂组合物中,能够增加上述无机颗粒(B)的效果。其结果,能够提高该树脂组合物的熔融成型后的外观特性、耐膜断裂性、蒸镀缺陷抑制性和蒸镀层的密合强度。

[0021] 作为上述无机颗粒(B)相对于脂肪族羰基化合物(C)的质量比,优选为1以上且100,000以下。可以认为:通过使无机颗粒(B)相对于脂肪族羰基化合物(C)的质量比在上述范围,能够如上所述地适度分散无机颗粒(B),能够使膜表面的算术平均粗糙度(Ra)和轮廓曲线要素的平均长度(RSm)处于更合适的范围。其结果,能够进一步提高该树脂组合物的耐膜断裂性和蒸镀层的密合强度。

[0022] 作为上述无机颗粒(B)的平均粒径,优选为0.5 $\mu\text{m}$ 以上且10 $\mu\text{m}$ 以下。该树脂组合物通过使无机颗粒(B)的平均粒径为上述范围,能够使膜表面的算术平均粗糙度(Ra)更加合适。其结果,能够进一步提高耐膜断裂性、蒸镀缺陷抑制性和蒸镀层的密合强度。

[0023] 作为构成上述无机颗粒(B)的金属元素,优选为选自硅、铝、镁、锆、铈、钨和钼中的至少1种。另外,作为构成上述无机颗粒(B)的无机物,优选为上述元素的氧化物。通过使该树脂组合物含有上述特定的无机颗粒(B),能够进一步提高熔融成型后的外观特性等。

[0024] 作为上述饱和醛(c-1),优选为饱和脂肪族醛,更优选为选自丙醛、丁醛和己醛中的至少1种。作为上述不饱和醛(c-2),优选为不饱和脂肪族醛,更优选为选自巴豆醛、2,4-己二烯醛和2,4,6-辛三烯醛中的至少1种。通过使该树脂组合物含有这些饱和醛(c-1)或不饱和醛(c-2),能够进一步提高熔融成型后的外观特性、耐膜断裂性、蒸镀缺陷抑制性和蒸镀层的密合强度。

[0025] 作为上述饱和酮(c-3),优选为饱和脂肪族酮,更优选为选自丙酮、甲乙酮和2-己酮中的至少1种。通过含有这些饱和酮(c-3),能够进一步提高熔融成型后的外观特性、耐膜断裂性、蒸镀缺陷抑制性和蒸镀层的密合强度。

[0026] 本发明的膜由该树脂组合物形成。该膜通过由该树脂组合物形成,从而外观特性、耐膜断裂性和耐粘连性优异。

[0027] 作为上述膜的按照JIS B0601测定的至少一个表面的算术平均粗糙度(Ra),优选为 $0.05\mu\text{m}$ 以上且 $1\mu\text{m}$ 以下。通过使该膜的算术平均粗糙度(Ra)为上述范围,耐膜断裂性更优异。

[0028] 另外,作为上述膜的按照JIS B0601测定的至少一个表面的轮廓曲线要素的平均长度(RSm),优选为 $50\mu\text{m}$ 以上且 $1,000\mu\text{m}$ 以下。通过使该膜的轮廓曲线要素的平均长度(RSm)为上述特定范围,耐膜断裂性更优异。

[0029] 本发明的层叠体具有:包含该膜的层、以及由其它成分形成的至少1个其它层。

[0030] 另外,优选的是,上述其它层为金属蒸镀层,在膜的单面或两面具有2层以上的金属蒸镀层。通过蒸镀2层以上的金属蒸镀层,能够提高阻气性并得到稳定性。

[0031] 另外,作为上述膜的单面的金属蒸镀层的平均厚度的总计,优选为 $15\text{nm}$ 以上且 $150\text{nm}$ 以下。该层叠体具有上述特定范围的平均厚度的金属蒸镀膜,因此蒸镀缺陷少、且金属蒸镀层与其它树脂层的密合强度优异。

[0032] 本发明的包装材料具备该膜或该层叠体。

[0033] 该包装材料具备上述的该膜或该层叠体,因此外观特性和耐膜断裂性优异。

[0034] 本发明的真空隔热体具备该层叠体。

[0035] 该真空隔热体具备上述的该层叠体,因此金属蒸镀层中产生的裂纹、金属蒸镀层自膜的剥离受到抑制,结果其阻气性优异。

[0036] 本发明的膜的制造方法具备对该树脂组合物进行铸塑成型的工序。

[0037] 另外,本发明的其它膜的制造方法具备对由该树脂组合物得到的膜进行拉伸的工序。

[0038] 根据该膜的制造方法,通过具备上述工序,能够得到外观特性、耐膜断裂性和耐粘连性更优异的膜。

[0039] 本发明的层叠体的制造方法具备在上述膜上形成上述蒸镀层的工序,该工序中的膜的表面温度为 $60^\circ\text{C}$ 以下。根据该制造方法,以较低的温度形成蒸镀层,因此经济性优异,且能够抑制膜变形(例如热膨胀、翘曲)、表面性状的恶化。另外,通过将膜的表面温度设为 $60^\circ\text{C}$ 以下来进行蒸镀,能够减小构成蒸镀层的颗粒粒径、例如使平均粒径为 $150\text{nm}$ 以下,能够抑制蒸镀不均(日文:蒸着抜け)的发生。通过这样地抑制膜变形、蒸镀不均等,能够提供蒸镀层中产生的裂纹等缺陷、蒸镀层自膜的剥离受到抑制的层叠体。

[0040] 此处,“金属元素”是指:包括过渡金属元素和典型金属元素这两者且包括Si、Ge等

所谓半金属元素的概念。另外，“ppm”是树脂组合物中的该成分的质量比例，1ppm为0.0001质量%。

#### [0041] 发明的效果

[0042] 本发明的树脂组合物的膜端部(卷端部)的颜色等熔融成型后的外观特性、耐膜断裂性、耐粘连性、蒸镀缺陷抑制性和蒸镀层的密合强度优异。本发明的膜的膜端部(例如卷端部)的颜色等外观特性、耐膜断裂性和耐粘连性优异。根据本发明的膜的制造方法,能够制造膜端部(例如卷端部)的颜色等外观特性、耐膜断裂性和耐粘连性更优异的膜。本发明的层叠体的蒸镀缺陷少、蒸镀层与该膜等的密合强度优异。本发明的包装材料的外观特性和耐膜断裂性优异。本发明的真空隔热体的阻气性优异。因此,它们可以适合地用作各种包装材料。

#### 具体实施方式

[0043] 以下,针对本发明的实施方式进行说明。其中,本发明不限于以下的说明。另外,以下例示出的材料在没有特别记载的情况下可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0044] 本发明包括树脂组合物、膜、层叠体、包装材料和真空隔热体。

[0045] <树脂组合物>

[0046] 该树脂组合物含有EVOH(A)、无机颗粒(B)和脂肪族羰基化合物(C)。该树脂组合物在不损害本发明效果的情况下可以含有任意成分。以下,针对EVOH(A)、无机颗粒(B)、脂肪族羰基化合物(C)和任意成分进行详述。

[0047] <EVOH(A)>

[0048] EVOH(A)是对乙烯与乙烯酯的共聚物进行皂化而成的共聚物。作为上述乙烯酯,可列举出例如醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、特戊酸乙烯酯等,优选为醋酸乙烯酯。这些乙烯酯可以单独使用,也可以组合使用2种以上。EVOH(A)可以包含源自乙烯和乙烯酯以外的单体的其它结构单元。作为这种单体,可列举出例如乙烯基硅烷系化合物、其它聚合性化合物。作为上述其它结构单元的含量,相对于EVOH(A)的总结构单元,例如为0.0002摩尔%以上且0.2摩尔%以下。

[0049] 作为上述乙烯基硅烷系化合物,可列举出例如乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷、γ-甲基丙烯酰氧基丙基甲氧基硅烷等。这些之中,优选为乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷。

[0050] 作为上述其它聚合性化合物,可列举出例如:

[0051] 丙烯、丁烯等不饱和烃;

[0052] (甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯等不饱和羧酸或其酯;

[0053] N-乙烯基吡咯烷酮等乙烯基吡咯烷酮等。

[0054] 作为EVOH(A)的乙烯含量,通常为20摩尔%以上且60摩尔%以下,优选为24摩尔%以上且55摩尔%以下、更优选为27摩尔%以上且45摩尔%以下、进一步优选为27摩尔%以上且42摩尔%以下、特别优选为27摩尔%以上且38摩尔%以下。乙烯含量不足20摩尔%时,由该树脂组合物得到的包装材料等的耐水性、耐热水性和高湿度下的阻气性有可能降低,熔融成型性有可能恶化。另一方面,乙烯含量超过60摩尔%时,由该树脂组合物得到的包装材料等的阻气性有可能降低。

[0055] 作为源自EVOH(A)的乙烯酯的结构单元的皂化度,通常为85%以上、优选为90%以上、更优选为98%以上、进一步优选为99%以上。该皂化度不足85%时,热稳定性有可能不充分。

[0056] 作为该树脂组合物中的EVOH(A)的含量,通常为95质量%以上、优选为98.0质量%以上、更优选为99.0质量%、进一步优选为99.5质量%以上。通过使EVOH(A)的含量为95质量%以上,能够充分发挥出EVOH所具有的有利特性,因此由该树脂组合物得到的成型体等的气体遮蔽性、耐油性等优异。

[0057] 作为EVOH(A)的熔体流动速率的下限,优选为0.1g/10分钟、更优选为0.5g/10分钟、进一步优选为1g/10分钟、特别优选为3g/10分钟。作为EVOH(A)的熔体流动速率的上限,优选为200g/10分钟、更优选为50g/10分钟、进一步优选为30g/10分钟、特别优选为15g/10分钟。通过使EVOH(A)的熔体流动速率为上述范围,所得树脂组合物的熔融成型性提高,能够发挥出更优异的外观特性和长期使用性(即使长时间成型也能够得到无鱼眼、条纹等的成型物)。需要说明的是,熔体流动速率是按照JIS K7210在温度210℃、载重2,160g下测定的值。

[0058] <无机颗粒(B)>

[0059] 本发明的树脂组合物使由该树脂组合物形成的膜表面的算术平均粗糙度(Ra)变得适度、使耐粘连性和润滑性提高。此处,无机颗粒是指以无机物作为主成分的颗粒。主成分是指含量最多的成分,例如是指含量为50质量%以上的成分。

[0060] 作为构成无机颗粒(B)的无机物,优选为选自硅、铝、镁、锆、铈、钨和钼中的至少1种。这些之中,由于容易获取,因此更优选为选自硅、铝和镁中的至少1种。作为上述无机物,可列举出所例示的元素的氧化物、氮化物、氧化氮化物等,优选为氧化物。

[0061] 作为无机颗粒(B)的平均粒径的下限,优选为0.5 $\mu\text{m}$ 、更优选为1.5 $\mu\text{m}$ 、进一步优选为2.5 $\mu\text{m}$ 。作为无机颗粒(B)的平均粒径的上限,优选为10 $\mu\text{m}$ 、更优选为8 $\mu\text{m}$ 、进一步优选为5 $\mu\text{m}$ 。通过使无机颗粒(B)的平均粒径为上述范围,由该树脂组合物形成的膜的表面的算术平均粗糙度(Ra)变得适度、耐粘连性和润滑性提高。其结果,该树脂组合物能够提高耐膜断裂性、蒸镀缺陷抑制性和蒸镀层的密合强度,且能够进一步提高膜的密合强度。

[0062] 作为无机颗粒(B)的含量的下限,相对于该树脂组合物为50ppm、优选为100ppm、更优选为150ppm。作为无机颗粒(B)的含量上限,相对于该树脂组合物为5,000ppm、优选为4,000ppm、更优选为3,000ppm。通过使无机颗粒(B)的含量为上述范围,由该树脂组合物形成的膜的表面的算术平均粗糙度(Ra)变得适度、耐粘连性和润滑性提高。其结果,该树脂组合物的耐膜断裂性和蒸镀缺陷抑制性优异,且能够提高所得膜的密合强度。作为无机颗粒(B),可以包含1种或2种以上的颗粒。另外,1个颗粒可以由1种或2种以上的无机物形成。

[0063] <脂肪族羰基化合物(C)>

[0064] 脂肪族羰基化合物(C)通过抑制凝胶状颗粒等的发生且提高无机颗粒(B)在该树脂组合物中的分散性而增大无机颗粒(B)的效果。脂肪族羰基化合物(C)为选自饱和醛(c-1)、不饱和醛(c-2)以及饱和酮(c-3)中的至少1种。此处,该树脂组合物中的脂肪族羰基化合物(C)的含量用相对于该树脂组合物的总固体成分质量的比例表示,具体是指:对已干燥的该树脂组合物中含有的脂肪族羰基化合物(C)进行定量而得到的值。

[0065] [饱和醛(c-1)]

[0066] 饱和醛(c-1)是指:在分子内的醛基以外的部分不包含不饱和键的醛。饱和醛(c-1)只要在醛基以外的部分不含不饱和键的情况下,可以为直链状的醛,也可以为分枝状的醛,还可以为分子内具有环结构的醛。饱和醛(c-1)的分子内的醛基数可以为1,也可以为2以上。

[0067] 作为饱和醛(c-1),可列举出例如饱和脂肪族醛等。作为饱和脂肪族醛,可列举出例如丙醛、丁醛、戊醛、己醛、庚醛、辛醛、环己烷甲醛、环戊醛、二甲基环己烷甲醛、甲基环己烷甲醛、甲基环戊醛等。

[0068] 从提高饱和醛(c-1)的水溶性的观点出发,饱和醛(c-1)的碳原子数优选为3~8。作为饱和醛(c-1),在所例示的醛之中,从抑制因熔融成型产生的缺陷和着色、改善长期使用性的观点出发,优选为饱和脂肪族醛,更优选为丙醛、丁醛、己醛,进一步优选为丙醛。

[0069] 在不损害本发明效果的范围内,饱和醛(c-1)的一部分或全部氢原子可以被取代基取代。作为取代基,可列举出例如卤素原子、羟基、氨基、酰胺基、氰基等。

[0070] 作为该树脂组合物中的饱和醛(c-1)的含量下限,为0.01ppm、优选为0.05ppm、更优选为0.1ppm、进一步优选为0.15ppm、特别优选为0.2ppm。作为饱和醛(c-1)的含量上限,为100ppm、优选为95ppm、更优选为50ppm、进一步优选为30ppm、特别优选为20ppm。饱和醛(c-1)的含量不足上述下限时,无法充分获得由含有饱和醛(c-1)带来的效果,例如利用饱和醛(c-1)抑制凝胶状颗粒等的发生、提高无机颗粒(B)的分散性的效果。另一方面,饱和醛(c-1)的含量超过上述上限时,可能容易发生由熔融成型时的该树脂组合物的饱和醛(c-1)导致的氧化、交联而诱发凝胶状颗粒的发生,另外,树脂组合物容易着色。

[0071] [不饱和醛(c-2)]

[0072] 不饱和醛(c-2)是指分子内具有碳-碳双键或三键的醛。作为不饱和醛(c-2)的含量下限,相对于树脂组合物为0.01ppm、优选为0.05ppm、更优选为0.1ppm。另一方面,作为不饱和醛(c-2)的含量上限,相对于树脂组合物为100ppm、优选为50ppm。不饱和醛(c-2)的含量不足上述下限时,在熔融成型中不足以抑制经时的凝胶、颗粒发生的增加。反之,不饱和醛(c-2)的含量超过上述上限时,在熔融成型时不饱和醛彼此缩合、EVOH与不饱和醛彼此的缩合物交联而有可能诱发鱼眼、条纹的发生,另外,该树脂组合物有可能容易着色。

[0073] 作为不饱和醛(c-2),可列举出例如:

[0074] 丙烯醛、巴豆醛、甲基丙烯醛、2-甲基丁烯醛、2-己烯醛、2,6-壬二烯醛、2,4-己二烯醛、2,4,6-辛三烯醛、5-甲基-2-己烯醛、环戊烯醛、环己烯醛等在分子内具有碳-碳双键的醛;丙炔醛、2-丁炔-1-醛、2-戊炔-1-醛等在分子内具有碳-碳三键的醛等不饱和脂肪族醛。

[0075] 作为不饱和醛(c-2),这些之中,优选为不饱和脂肪族醛,更优选为分子内具有碳-碳双键的醛,进一步优选为巴豆醛、2,4-己二烯醛、2,4,6-辛三烯醛,其中,水溶解性高、沸点为100℃附近的巴豆醛例如在清洗工序、干燥工序中根据需要容易去除过量部分或追加不足部分,故而特别优选。作为包括不饱和醛(c-2)的醛部分在内的碳原子数,优选为3~8,更优选为4~8,进一步优选为4、6、8。

[0076] [饱和酮(c-3)]

[0077] 饱和酮(c-3)通过抑制凝胶状颗粒等的发生且提高无机颗粒(B)在该树脂组合物中的分散性而增加无机颗粒(B)的效果。此处,饱和酮(c-3)是指分子内的羰基以外的部分



不含不饱和键的酮。饱和酮(c-3)只要在羰基以外的部分不含不饱和键,则可以为直链状的酮,也可以为分枝状的酮,还可以为分子内具有环结构的酮。饱和酮(c-3)的分子内的羰基数量可以是1也可以是2以上。

[0078] 作为饱和酮(c-3),可列举出例如饱和脂肪族酮、饱和环状酮。作为饱和脂肪族酮,可列举出例如丙酮、甲乙酮、2-戊酮、3-戊酮、3-甲基-2-丁酮、2-己酮、3-己酮、4-甲基-2-戊酮、2-甲基-3-戊酮、3,3-二甲基-2-丁酮、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮、4-甲基-2-己酮、5-甲基-2-己酮、2,4-二甲基-3-戊酮、2-辛酮、3-甲基-2-庚酮、5-甲基-3-庚酮、3-辛酮、6-甲基-2-庚酮、2,6-二甲基-4-庚酮、甲基环戊酮、甲基环己酮、乙基环戊酮、乙基环己酮等。作为饱和环状酮,可列举出例如环丁酮、环戊酮、环己酮、环庚酮、环辛酮等。

[0079] 作为饱和酮(c-3)的碳原子数,从提高饱和酮(c-3)的水溶性的观点出发,优选为3~8。作为饱和酮(c-3),在示例之中,从抑制由熔融成型产生的缺陷和着色、改善长期使用性的观点出发,优选为饱和脂肪族酮,更优选为丙酮、甲乙酮、2-己酮,进一步优选为丙酮。

[0080] 在不损害本发明效果的范围内,饱和酮(c-3)的一部分或全部氢原子任选被取代基取代。作为取代基,可列举出例如卤素原子、羟基、氨基、酰胺基、氰基等。

[0081] 作为该树脂组合物中的饱和酮(c-3)的含量下限,为0.01ppm、优选为0.05ppm、更优选为0.1ppm、进一步优选为0.15ppm、特别优选为0.2ppm。作为饱和酮(c-3)的含量上限,为100ppm、优选为95ppm、更优选为50ppm、进一步优选为30ppm、特别优选为20ppm。饱和酮(c-3)的含量不足上述下限时,无法充分获得因含有饱和酮(c-3)而带来的效果,例如利用饱和酮(c-3)抑制凝胶状颗粒等的发生、提高无机颗粒(B)的分散性的效果。另一方面,饱和酮(c-3)的含量超过上述上限时,容易因熔融成型时的该树脂组合物的饱和酮(c-3)导致氧化、发生交联,从而有可能引发凝胶状颗粒的产生,另外,树脂组合物容易着色。

[0082] 作为无机颗粒(B)相对于脂肪族羰基化合物(C)的质量比((B)/(C))的下限,优选为0.5、更优选为1、进一步优选为50、特别优选为100。另外,作为上述质量比的上限,优选为100,000、更优选为10,000、进一步优选为5,000、特别优选为1,000。通过使无机颗粒(B)相对于脂肪族羰基化合物(C)的质量比为上述范围,由该树脂组合物形成的膜表面的按照JIS B0601测定的算术平均粗糙度(Ra)和轮廓曲线要素的平均长度(RSm)变得适度、耐粘连性和润滑性进一步提高。其结果,能够进一步提高该树脂组合物的耐膜断裂性,另外,能够进一步提高金属蒸镀后的密合强度。

[0083] <任意成分>

[0084] 该树脂组合物在不损害本发明效果的范围内可以含有任意成分。作为任意成分,可列举出例如羧酸及其离子、金属离子、磷化合物、硼化合物、共轭多烯化合物、其它添加剂等。该树脂组合物可以含有2种以上的这些任意成分,作为任意成分的总含量,优选为该树脂组合物中的1质量%以下。

[0085] (羧酸及其离子)

[0086] 羧酸及其离子用于提高该树脂组合物的熔融成型时的耐着色性。

[0087] 羧酸为分子内具有1个以上羧基的化合物,碳-碳双键的数量为1个以下。另外,羧酸根离子是羧酸的羧基中的氢离子脱离而成的离子。该树脂组合物中含有的羧酸可以是单羧酸,也可以是分子内具有2个以上羧基的多元羧酸化合物,还可以是它们的组合。需要说明的是,该多元羧酸不含聚合物。多元羧酸根离子是多元羧酸的羧基中的氢离子脱离至少1

个而成的。上述羧酸根离子可以形成金属离子和盐。

[0088] 作为上述单羧酸,没有特别限定,可列举出例如甲酸、醋酸、丙酸、丁酸、己酸、癸酸、丙烯酸、甲基丙烯酸等。这些羧酸可以具有羟基、卤素原子。另外,作为上述羧酸根离子,可列举出上述羧酸的羧基中的氢离子脱离而成的离子等。作为上述单羧酸(还包括会赋予单羧酸根离子的多元羧酸)的pKa,从该树脂组合物的pH调节能力和熔融成型性的观点出发,优选为3.5以上、进一步优选为4以上。作为这种单羧酸,可列举出甲酸(pKa=3.68)、醋酸(pKa=4.74)、丙酸(pKa=4.85)、丁酸(pKa=4.80)等,由于容易处理,因此优选为醋酸。作为羧酸和羧酸根离子的含量上限,从熔融成型时的耐着色性的观点出发,以羧酸根换算优选为20 $\mu\text{mol/g}$ 。另一方面,作为上述含量的下限,以羧酸根换算优选为0.01 $\mu\text{mol/g}$ 。

[0089] (金属离子)

[0090] 金属离子在成型为包装材料等时会提高层间的粘接性。通过使该树脂组合物含有金属离子,在成型为包装材料等时能够提高层间的粘接性,其结果,能够提高包装材料等的耐久性。所述金属离子提高层间粘接性的原因未必明确,可以认为:相邻层的一者在分子内具有能够与EVOH(A)的羟基反应的官能团时等,该羟基与官能团之间的成键反应因金属离子的存在而得以加速等。

[0091] 作为该金属离子,可列举出例如碱金属离子、碱土金属离子等。这些金属离子可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0092] 作为金属离子,优选为碱金属离子。作为碱金属离子,可列举出锂、钠、钾、铷、铯等的离子,从工业获取的观点出发,优选为钠离子、钾离子。另外,作为金属离子,还优选为碱土金属离子。作为碱土金属离子,可列举出铍、镁、钙、锶、钡等的离子,从工业获取的观点出发,优选为镁离子、钙离子。通过使该树脂组合物包含碱金属离子,能够提高熔融成型中的长期使用性和制成包装材料等时的层间粘接力。通过使金属离子为碱土金属离子,将所形成的包装材料等反复再利用时的劣化得以抑制,另外,通过减少凝胶状颗粒等的缺陷而能够提高成型物的外观。

[0093] 作为包含上述金属离子的化合物,没有特别限定,可列举出例如锂、钠、钾等的上述羧酸盐、芳香族羧酸盐等的碱金属盐;金属络合物等。作为上述碱金属盐,可列举出醋酸钠、醋酸钾、硬脂酸钠、硬脂酸钾、乙二胺四醋酸的钠盐等。这些之中,从容易获取的观点出发,优选为醋酸钠、醋酸钾。作为金属离子的含量(干燥树脂组合物中的含量)的下限,优选为2.5 $\mu\text{mol/g}$ 。作为金属离子的含量上限,优选为22 $\mu\text{mol/g}$ 。

[0094] (磷化合物)

[0095] 磷化合物抑制条纹、鱼眼等缺陷的发生和着色,并且提高长期使用性。作为该磷化合物,可列举出例如磷酸、亚磷酸等各种磷酸、磷酸盐等。作为上述磷酸盐,可以是磷酸二氢盐、磷酸氢盐、磷酸盐中的任意形式。另外,针对磷酸盐的阳离子种没有特别限定,优选为上述金属离子的包含碱金属离子的盐、包含碱土金属离子的盐。这些之中,更优选为磷酸二氢钠、磷酸二氢钾、磷酸氢二钠、磷酸氢二钾,进一步优选为磷酸二氢钠、磷酸氢二钾。作为该树脂组合物中的磷化合物的含量(干燥树脂组合物中的磷酸根换算含量)的下限,优选为1ppm。作为磷化合物的含量上限,优选为200ppm。

[0096] (硼化合物)

[0097] 硼化合物抑制熔融成型时的凝胶化且抑制挤出成型机等的扭矩变动(加热时的粘

度变化)。作为上述硼化合物,可列举出例如原硼酸、偏硼酸、四硼酸等硼酸类;硼酸三乙酯、硼酸三甲酯等硼酸酯;上述硼酸类的上述金属离子的包含碱金属离子的盐或包含碱土金属离子的盐、硼砂等硼酸盐;氢化硼类等。这些之中,优选为硼酸类,更优选为原硼酸(以下也称为“硼酸”)。作为该树脂组合物中的硼化合物的含量下限,优选为100ppm。作为硼化合物的含量上限,优选为5,000ppm。需要说明的是,硼化合物的含量是干燥树脂组合物中的硼化合物的硼元素换算含量。

[0098] (共轭多烯化合物)

[0099] 共轭多烯化合物用于抑制熔融成型时的氧化劣化。此处,共轭多烯化合物是具有所谓共轭双键的化合物,键合于选自氢原子、卤素原子、羟基、酯基、羧基或羧基的金属盐中的原子或官能团,所述共轭双键为具有由碳-碳双键和碳-碳单键交互连接而成的结构,且碳-碳双键的数量为2个以上。该共轭多烯化合物可以是具有2个共轭双键的共轭二烯、具有3个共轭双键的共轭三烯、或者具有3个以上的数量的共轭多烯。另外,上述共轭双键也可以在1分子中存在多个而彼此不进行共轭。例如,如桐油那样地,在同一分子内存在3个共轭三烯结构的化合物也包括在上述共轭多烯化合物中。

[0100] 作为上述共轭多烯化合物的共轭双键数量,优选为7个以下。该树脂组合物包含具有8个以上共轭双键的共轭多烯化合物时,成型品发生着色的可能性变高。上述共轭多烯化合物中除了共轭双键之外,还可以具有羧基及其盐(例如包含上述金属离子的盐)、羟基、酯基、醚基、氨基、亚氨基、酰胺基、氰基、重氮基、硝基、磺基及其盐、磺酰基、亚砷基、硫醚基、硫醇基、磷酸基及其盐、苯基、卤素原子(例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子)、双键、三键等其它官能团。

[0101] 上述共轭多烯化合物可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。作为共轭多烯化合物的碳原子数,优选为4~30,更优选为4~10,优选为脂肪族共轭多烯羧酸或其盐、香叶烯、它们之中的2种以上的混合物,更优选为山梨酸、山梨酸盐(山梨酸钠、山梨酸钾等)、它们的混合物。山梨酸、山梨酸盐以及它们的混合物由于抑制高温下的氧化劣化、树脂组合物的凝胶的效果高,另外,作为食品添加剂而广泛在工业上使用,因此从卫生性、获取性的观点出发也是优选的。上述共轭多烯化合物的分子量通常优选为1,000以下。上述共轭多烯化合物的分子量超过1,000时,存在共轭多烯化合物在EVOH(A)中的分散状态恶化、熔融成型后的外观恶化的风险。作为该树脂组合物中的共轭多烯化合物的含量下限,优选为0.01ppm,作为上限,优选为1,000ppm。

[0102] (其它添加剂等)

[0103] 本发明的树脂组合物中,在不损害本发明效果的范围内,也可以适量添加抗氧化剂、紫外线吸收剂、增塑剂、抗静电剂、润滑剂、着色剂、填充剂、热稳定剂、干燥剂、交联剂、各种纤维等的增强剂等。

[0104] 作为抗氧化剂,可列举出例如2,5-二叔丁基氢醌、2,6-二叔丁基对甲酚、4,4'-硫代双(6-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、十八烷基-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯等。

[0105] 作为紫外线吸收剂,可列举出例如亚乙基-2-氰基-3,3'-二苯基丙烯酸酯、2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-3'-叔丁基-5'-甲基苯基)-5-氯代苯并三唑、2-羟基-4-甲氧

基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2-羟基-4-乙氧基二苯甲酮等。

[0106] 作为增塑剂,可列举出例如邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二辛酯、蜡、液体石蜡、磷酸酯等。

[0107] 作为抗静电剂,可列举出例如季戊四醇单硬脂酸酯、山梨糖醇酐单棕榈酸酯、硫酸化聚烯烃类、聚环氧乙烷、聚乙二醇(商品名:カーボワックス)等。

[0108] 作为润滑剂,可列举出例如乙烯基双硬脂酰胺、硬脂酸丁酯等。

[0109] 作为着色剂,可列举出例如炭黑、酞菁、喹吖啶酮、吡啶啉、偶氮系颜料、氧化铁红等。

[0110] 作为填充剂,可列举出例如玻璃纤维、硅灰石、硅酸钙、滑石、蒙脱石等。

[0111] 作为热稳定剂,可列举出例如受阻酚系化合物、受阻胺系化合物等。

[0112] 另外,在不损害本发明效果的范围内,也可以适量配合EVOH(A)以外的热塑性树脂。作为EVOH(A)以外的热塑性树脂,可列举出各种聚烯烃(聚乙烯、聚丙烯、聚(1-丁烯)、乙烯-丙烯共聚物、乙烯与碳原子数4以上的 $\alpha$ -烯烃的共聚物、被马来酸酐改性了的聚烯烃、乙烯-乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸酯共聚物、各种尼龙聚酯、聚丙烯腈、改性聚乙烯醇树脂等。含有EVOH(A)以外的热塑性树脂时,其含量相对于该树脂组合物优选为50质量%以下、更优选为10质量%以下。

[0113] 作为该树脂组合物的熔体流动速率的下限,优选为0.1g/10分钟、更优选为0.5g/10分钟、进一步优选为1g/10分钟、特别优选为3g/10分钟。作为该树脂组合物的熔体流动速率的上限,优选为200g/10分钟、更优选为50g/10分钟、进一步优选为30g/10分钟、特别优选为15g/10分钟、最优选为10g/10分钟。通过使该树脂组合物的熔体流动速率为上述范围,熔融成型性提高,能够发挥出更优异的外观特性和长期使用性。需要说明的是,熔体流动速率是按照JIS K7210在温度210℃、载重2,160g下测定的值。

[0114] <树脂组合物的制造方法>

[0115] 作为该树脂组合物的制造方法,只要是能够将EVOH(A)、无机颗粒(B)、脂肪族羰基化合物(C)均匀共混的方法就没有特别限定。

[0116] 作为使无机颗粒(B)和脂肪族羰基化合物(C)以上述特定的含量均匀地共混在树脂组合物中的方法,

[0117] 对于制造乙烯-乙烯醇共聚物的方法中的(1)使乙烯与乙烯酯进行共聚的工序以及(2)将利用工序(1)得到的共聚物进行皂化的工序而言,可列举出例如以下方法:

[0118] 在上述工序(1)中,添加特定量的无机颗粒(B)或脂肪族羰基化合物(C)中的任一者或两者的方法;

[0119] 在上述工序(2)中,添加特定量的无机颗粒(B)或脂肪族羰基化合物(C)中的任一者或两者的方法;

[0120] 向利用上述工序(2)得到的EVOH中添加特定量的无机颗粒(B)或脂肪族羰基化合物(C)中的任一者或两者的方法;

[0121] 在对利用上述工序(2)得到的EVOH进行熔融成型时,添加特定量的无机颗粒(B)或脂肪族羰基化合物(C)中的任一者或两者的方法;

[0122] 组合使用这些方法的方法等。

[0123] 需要说明的是,采用在上述工序(1)中添加特定量的无机颗粒(B)或脂肪族羰基化

合物(C)中的任一者或两者的方法或者在上述工序(2)中添加特定量的无机颗粒(B)或脂肪族羰基化合物(C)中的任一者或两者的方法时,需要在不阻碍上述工序(1)中的聚合反应、上述工序(2)中的皂化反应的范围内添加特定量的无机颗粒(B)或脂肪族羰基化合物(C)中的任一者或两者。

[0124] 在这些方法中,从调节树脂组合物中的无机颗粒(B)和脂肪族羰基化合物(C)的含量的容易性的观点出发,优选的是,向利用工序(2)得到的EVOH中添加特定量的无机颗粒(B)或脂肪族羰基化合物(C)中的任一者或两者的方法、将利用工序(2)得到的EVOH进行熔融成型时添加特定量的无机颗粒(B)或脂肪族羰基化合物(C)中的任一者或两者的方法,更优选为向利用工序(2)得到的EVOH中添加特定量的无机颗粒(B)或脂肪族羰基化合物(C)中的任一者或两者的方法。

[0125] 作为向上述EVOH中添加特定量的无机颗粒(B)和脂肪族羰基化合物(C)的方法,可列举出以下方法:例如将无机颗粒(B)或脂肪族羰基化合物(C)中的任一者或两者预先配合在EVOH中而造粒成粒料的方法;在乙烯-乙烯酯共聚物的皂化后使糊剂析出的工序中析出线料中浸渗脂肪族羰基化合物(C)的方法;将析出的线料切割后,浸渗脂肪族羰基化合物(C)的方法;向将干燥树脂组合物片再次溶解而成的物质中添加无机颗粒(B)或脂肪族羰基化合物(C)中的任一者或两者的方法;对共混有EVOH和无机颗粒(B)或脂肪族羰基化合物(C)中的任一者或两者的2种成分或3种成分而成的物质进行熔融混炼的方法;从挤出机的途中向EVOH熔融物中添加无机颗粒(B)或脂肪族羰基化合物(C)中的任一者或两者的方法;向EVOH的一部分中以高浓度配合无机颗粒(B)或脂肪族羰基化合物(C)中的任一者或两者进行造粒,从而制作母料,与EVOH进行干式共混并熔融混炼的方法等。

[0126] 这些之中,从能够向EVOH中更均匀地分散特定的无机颗粒(B)和脂肪族羰基化合物(C)这一观点出发,优选的是,将无机颗粒(B)或脂肪族羰基化合物(C)中的任一者或两者预先配合于EVOH并造粒成粒料的方法。具体而言,通过在使EVOH溶解于水/甲醇混合溶剂等良溶剂而成的溶液中添加无机颗粒(B)或脂肪族羰基化合物(C)中的任一者或两者,并将该混合溶液从喷嘴等挤出至不良溶剂中并使其析出和/或凝固,对其进行清洗和/或干燥,从而能够得到在EVOH中均匀混合有无机颗粒(B)和脂肪族羰基化合物(C)的粒料。

[0127] 作为使该树脂组合物中含有无机颗粒(B)和脂肪族羰基化合物(C)以外的其它成分的方法,可列举出以下方法:例如将上述粒料与各成分一起混合并进行熔融混炼的方法;在制备上述粒料时,将无机颗粒(B)和脂肪族羰基化合物(C)与其它成分一起混合的方法;使上述粒料浸渍于包含各成分的溶液的方法等。需要说明的是,为了混合粒料和其它成分,可以使用带式掺合器、高速混合器、连续混炼机、混合辊、挤出机、转筒混合器等。

[0128] <成型体>

[0129] 该树脂组合物通过熔融成型等而形成膜、片、容器、管、纤维等各种成型体。膜是指通常具有不足300 $\mu\text{m}$ 厚度的物质,片是指通常具有300 $\mu\text{m}$ 以上厚度的物质。作为熔融成型的方法,可列举出例如挤出成型、铸塑成型、膨胀挤出成型、吹塑成型、熔融纺丝、注射成型、注射吹塑成型等。作为熔融成型温度,因EVOH(A)的熔点等而异,优选为150 $^{\circ}\text{C}$ ~270 $^{\circ}\text{C}$ 左右。该成型体由上述的该树脂组合物形成,因此外观特性优异。这些成型体出于再使用的目的也可以进行粉碎而再度成型。另外,还可以对膜、片、纤维等进行单轴或双轴拉伸。通过上述熔融成型等得到的成型体根据需要也可以进行弯曲加工、真空成型、吹塑成型、压制成型等

二次加工成型而制成目标成型体。

[0130] <膜>

[0131] 本发明的膜由该树脂组合物形成。该膜由该树脂组合物形成，因此外观特性和耐膜断裂性优异。作为该膜，包括单层膜和多层膜。

[0132] 作为该膜的按照JIS B0601测定的至少一个表面的算术平均粗糙度(Ra)的上限，优选为1.0 $\mu\text{m}$ 、更优选为0.8 $\mu\text{m}$ 、进一步优选为0.6 $\mu\text{m}$ 、特别优选为0.4 $\mu\text{m}$ 。作为该膜的至少一个表面的算术平均粗糙度(Ra)的下限，优选为0.05 $\mu\text{m}$ 、更优选为0.10 $\mu\text{m}$ 、进一步优选为0.15 $\mu\text{m}$ 、特别优选为0.20 $\mu\text{m}$ 。通过使该膜的至少一个表面的算术平均粗糙度(Ra)为上述范围，耐膜断裂性更优异。

[0133] 作为该膜的按照JIS B0601测定的至少一个表面的轮廓曲线要素的平均长度(RSm)的上限，优选为1,000 $\mu\text{m}$ 、更优选为800 $\mu\text{m}$ 、进一步优选为600 $\mu\text{m}$ 、特别优选为400 $\mu\text{m}$ 。作为该膜的至少一个表面的轮廓曲线要素的平均长度(RSm)的下限，优选为50 $\mu\text{m}$ 、更优选为100 $\mu\text{m}$ 、进一步优选为150 $\mu\text{m}$ 、特别优选为200 $\mu\text{m}$ 。通过使该膜的至少一个表面的轮廓曲线要素的平均长度(RSm)为上述范围，耐膜断裂性更优异。上述JIS B0601例如表示JIS B0601:2001。

[0134] <膜的制造方法>

[0135] 该膜可利用与作为制造上述成型体的方法而示出的方法相同的方法来制造。这些之中，优选为具备如下工序的方法：将上述树脂组合物熔融挤出在压延辊上的铸塑成型工序、拉伸由上述树脂组合物得到的无拉伸膜的工序(单轴拉伸工序、逐步双轴拉伸工序、同时双轴拉伸工序、膨胀成型工序)。根据该膜的制造方法，通过具有这些工序，能够提高耐膜断裂性。

[0136] <层叠体>

[0137] 作为上述成型体，可以制成仅包含由该树脂组合物形成的阻隔层(以下也称为“阻隔层”)的单层结构的成型体，从提高功能的观点出发，优选制成在阻隔层的至少一个面上具有由其它成分形成的至少1个层而成的层叠体。上述成型体具备由具有上述性质的树脂组合物形成的阻隔层或层叠体，因此可适用于煮沸杀菌用途或蒸馏杀菌用途。

[0138] 作为上述层叠体，可列举出例如多层片、多层管、多层软管、多层纤维等。作为上述其它层，例如优选为由热塑性树脂形成的热塑性树脂层。层叠体通过具备阻隔层和热塑性树脂层，外观性、耐蒸煮性和加工特性优异。作为本发明的层叠体的层结构，没有特别限定，将包含上述阻隔层或层叠体的层示作E、将由粘接性树脂得到的层示作Ad、将由热塑性树脂得到的层示作T时，可列举出T/E/T、E/Ad/T、T/Ad/E/Ad/T等结构。这些各层可以为单层，也可以为多层。

[0139] 作为制造该层叠体的方法，没有特别限定。可列举出以下方法：例如在由该树脂组合物得到的成型体(膜、片等)上将热塑性树脂熔融挤出的方法；将该树脂组合物与其它热塑性树脂进行共挤出的方法；将该树脂组合物与热塑性树脂进行共注射的方法；使用有机钛化合物、异氰酸酯化合物、聚酯系化合物等公知的粘接剂，针对由该树脂组合物得到的上述阻隔层或层叠体与其它基材的膜、片等进行层压的方法等。

[0140] 作为上述热塑性树脂，可列举出直链状低密度聚乙烯、低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯共聚物、聚丙烯、丙烯- $\alpha$ -烯烃(碳原

子数4~20的 $\alpha$ -烯烃)共聚物、聚丁烯、聚戊烯等烯烃的均聚物或其共聚物、聚对苯二甲酸乙二醇酯等聚酯、聚酯弹性体、尼龙-6、尼龙-66等聚酰胺、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、丙烯酸系树脂、乙烯酯系树脂、聚氨酯弹性体、聚碳酸酯、氯化聚乙烯、氯化聚丙烯等。这些之中,优选使用聚丙烯、聚乙烯、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、聚酰胺、聚苯乙烯、聚酯。

[0141] 作为上述粘接性树脂,只要与该树脂组合物和热塑性树脂具有粘接性,就没有特别限定,优选为含有羧酸改性聚烯烃的粘接性树脂。作为羧酸改性聚烯烃,可适合地使用烯属不饱和羧酸、其酯或其酸酐化学键合于烯烃系聚合物而得到的含有羧基的改性烯烃系聚合物。此处,烯烃系聚合物是指:聚乙烯、直链状低密度聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯等聚烯烃;烯烃与其它单体的共聚物。这些之中,优选为直链状低密度聚乙烯、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物,特别优选为直链状低密度聚乙烯和乙烯-醋酸乙烯酯共聚物。

[0142] 作为将该树脂组合物与热塑性树脂等进行共挤出的方法,没有特别限定,可列举出多流形合流方式T模具法、进料合流方式T模具法、膨胀法等。

[0143] 另外,通过在上述该膜的至少一个表面上具有由其它成分形成的至少1个其它层,将该其它层作为金属蒸镀层,从而也能够形成层叠体。另外,该层叠体可以在膜的单面或双面具有2层以上的上述金属蒸镀层。另外,也可以在蒸镀层侧和/或其相反侧的表面层叠有其它树脂层。通过将上述层叠体制成这种结构,能够提高阻气性和防湿性。另外,金属蒸镀层可以层叠在膜的两面,也可以仅层叠在膜单面,更优选层叠在膜的两面。通过将金属蒸镀层层叠在膜的两面,也能够进一步提高阻气性、能够获得气体阻隔的稳定性。即,即使在一个金属蒸镀层上因物理冲击等而产生缺陷,通过使另一个金属蒸镀层维持阻隔性,能够适当地维持作为层叠体的阻气性。另外,所得层叠体使用由上述该树脂组合物形成的膜,因此蒸镀缺陷少、蒸镀层与EVOH膜层的密合强度优异。

[0144] 作为形成上述金属蒸镀层的物质,可列举出铝、锌、镁、锡等金属;二氧化硅、氧化铝、氧化镁等金属或半金属的氧化物等。这些之中,从上述阻气性和防湿性以及蒸镀加工容易性的观点出发,优选为金属、更优选为铝。

[0145] 作为上述膜的单面的金属蒸镀层的平均厚度,优选为160nm以下、更优选为150nm以下、进一步优选为130nm以下、特别优选为100nm以下。另外,作为上述膜的单面的金属蒸镀层的平均厚度,优选为15nm以上、更优选为20nm以上、进一步优选为30nm以上。膜的单面的金属蒸镀层的平均厚度超过160nm时,存在真空隔热体容易产生热桥、隔热效果降低的可能。另外,膜的单面的金属蒸镀层的平均厚度不足15nm时,阻气性有可能不充分。需要说明的是,上述膜的单面的金属蒸镀层的平均厚度是指利用电子显微镜测定的金属蒸镀层截面的任意10个点的厚度平均值。具有多个金属蒸镀层的蒸镀膜优选的是,膜的单面的金属蒸镀层的总厚度(金属蒸镀层的平均厚度的总计)在上述金属蒸镀层的平均厚度的范围。

[0146] 作为金属蒸镀层中的铝颗粒等蒸镀颗粒的平均粒径的下限,没有特别限定,优选为10nm、更优选为15nm、进一步优选为20nm。作为蒸镀颗粒的平均粒径的上限,优选为150nm、更优选为125nm、进一步优选为100nm、特别优选为75nm、最优选为50nm。

[0147] 此处,蒸镀颗粒的平均粒径是指:利用扫描型电子显微镜观察蒸镀层表面,存在于同一方向的多个蒸镀颗粒的最大径(特定方向最大径)的合计值除以测定颗粒个数而得的平均值。另外,在蒸镀颗粒形成粒块的情况下,平均粒径是指构成粒块的蒸镀颗粒的粒径

(初级粒径)。

[0148] <层叠体的制造方法>

[0149] 膜上形成金属蒸镀层时,通过满足以下的任意条件,能够形成蒸镀颗粒的平均粒径为150nm以下的金属蒸镀层。

[0150] (1)使蒸镀时的膜的表面温度为60℃以下

[0151] (2)使蒸镀前的膜中包含的挥发成分的含量为1.1质量%以下

[0152] (3)对蒸镀前的膜的表面进行等离子体处理而进行改质

[0153] 这些方法之中,优选满足条件(1),更优选在满足条件(1)的基础上,进一步满足条件(2)和条件(3)之中的至少一个条件。

[0154] 进行金属蒸镀时的膜的表面温度如上所述优选设为60℃以下、更优选为55℃以下、进一步优选为50℃以下。另外,作为蒸镀时的膜的表面温度的下限,没有特别限定,优选为0℃、更优选为10℃、进一步优选为20℃。

[0155] 作为蒸镀前的膜中包含的挥发成分的含量下限,没有特别限定,优选为0.01质量%、更优选为0.03质量%、进一步优选为0.05质量%。作为上述挥发成分的上限,优选为1.1质量%、更优选为0.5质量%、进一步优选为0.3质量%。此处,挥发成分的含量可以根据以105℃干燥3小时时的干燥前后的质量变化,利用与层叠体(蒸镀膜)的挥发成分含量相同的式子来求出。

[0156] 作为对蒸镀前的膜表面进行等离子体处理的方法,可以使用公知的方法,优选为大气压等离子体处理。在该大气压等离子体处理中,作为放电气体,可列举出例如氮气、氦、氩、氦、氩、氦等。这些之中,优选为氮、氦、氩,从降低成本的观点出发,更优选为氮。

[0157] <树脂涂层>

[0158] 树脂涂层用于抑制层叠体制造后的工序、例如层压等膜加工中的弯曲等导致的蒸镀层损伤。具备这种树脂涂层的层叠体能够抑制阻气性的降低。树脂涂层包含乙烯醇系聚合物,根据需要可以包含溶胀性无机层状硅酸盐。作为树脂涂层的平均厚度的下限,没有特别限定,为了得到有效的阻气性,优选为0.001 $\mu\text{m}$ 。作为树脂涂层的平均厚度的上限,没有特别限定,优选为10 $\mu\text{m}$ 。作为在金属蒸镀层上层叠树脂涂层的方法,没有特别限定,优选为涂覆法、层压。作为涂覆方法,可列举出例如直接凹版法、反向凹版法、微型凹版法、双辊磨热涂覆法(2本ロールビートコート)、底部填充三辊反向涂覆法(bottom-feed three-roll reverse coat method)等辊涂覆法;刮刀法;模涂法;浸涂法;棒涂法;将它们组合而成的涂覆法等。另外,金属蒸镀层与树脂涂层的界面可以利用电晕处理、锚固涂覆剂等实施处理等。

[0159] <包装材料>

[0160] 可以将如上操作而得到的膜和作为其层叠体的蒸镀膜(以下也简称为“层叠体”)用作包装材料。进而,通过对上述膜和层叠体进行二次加工,也可以得到包装材料(膜、片、管、瓶、深拉容器(深絞り容器)、杯状容器等)。作为通过进行该二次加工而得到的包装材料,可列举出例如:(1)通过将膜和层叠体向单轴或双轴方向拉伸、热处理而得到的多层共拉伸片或膜;(2)通过对膜和层叠体进行压延而得到的多层压延片或膜;(3)通过对膜和层叠体进行真空成型、压空成型、真空压空成型等热成型加工而得到的多层托盘杯状容器;(4)对层叠体进行拉伸吹塑成型等而得到的瓶、杯状容器等。作为二次加工法,不限于上述例示



的各方法,可以适当使用例如吹塑成型等上述之外的公知的二次加工方法。该层叠体具有由外观特性和长期使用性优异的该树脂组合物得到的层,因此鱼眼、条纹和黄变等着色少。

[0161] (带咀小袋)

[0162] 带咀小袋用于包装液状物质、例如清凉饮料等液体饮料、果冻饮料、酸奶、果实沙司、调味料、功能性水、流食等。作为该带咀小袋的层构成,优选为层叠体/聚酰胺层/PO层、聚酰胺层/层叠体/PO层,也可以在层间设置粘接层。这种带咀小袋具备该层叠体,因此阻气性优异,即使在变形、受到冲击等物理应力时也维持其阻气性。因此,带咀小袋即使在运输后长期保存后也能够防止内容物的变质。

[0163] (纵制袋填充密封袋)

[0164] 纵制袋填充密封袋用于包装例如液体、粘稠体、粉体、固体块状物、将它们组合而成的形态的食品、饮料物等。作为纵制袋填充密封袋的层构成,优选为层叠体/聚酰胺层/PO层、层叠体/PO层、PO层/层叠体/PO层,也可以在层间设置粘接层。另外,应用仅在膜的单面形成有金属蒸镀层的层叠体时,该层叠体可以以金属蒸镀层配置在膜外侧的方式进行层叠,也可以以金属蒸镀层配置于膜内侧的方式进行层叠。如上所述,该包装材料的阻气性优异,即使变形、受到冲击等物理应力时也维持其阻气性,因此根据该包装材料的一例即纵制袋填充密封袋,能够长期抑制内容物的品质劣化。

[0165] (真空包装袋)

[0166] 真空包装袋可用于保存期望在真空状态下包装的用途,例如食品、饮料物等。这种真空包装袋具备该层叠体,因此真空包装后、真空包装后进行的加热杀菌后的阻气性特别优异。

[0167] (层压管容器)

[0168] 层压管容器用于包装例如化妆品、药品、医疗用品、食品、牙膏等。这种层压管容器由于具备该层叠体而阻气性优异,即使变形、受到冲击等物理应力时也维持其阻气性。

[0169] (容器用盖材)

[0170] 容器用盖材是用于填充畜肉加工品、蔬菜加工品、水产加工品、水果等食品等的容器的盖材。这种容器用盖材由于具备该层叠体而阻气性优异,即使变形、受到冲击等物理应力时也维持其阻气性,因此能够长期抑制内容物即食品的品质劣化。

[0171] [真空隔热体]

[0172] 真空隔热体用于需要保冷、保温的用途。作为该真空隔热体,可列举出例如在真空状态下向外包装材料中封入有聚氨酯泡沫等芯材的隔热体。外包装材料是通过将一对层叠膜进行热封而形成的,所述一层层叠膜是通过将例如至少1层的层叠体与至少1层的其它层进行层叠而形成的。作为其它层,可列举出例如聚酯层、聚酰胺层、聚烯烃层、粘接层等,优选包含可热封的层即聚烯烃层。

[0173] 外包装材料中的层数和层叠顺序没有特别限定,最外层优选为可热封的层(例如聚烯烃层)。作为外包装材料的层构成,优选为层叠体/聚酰胺层/PO层、聚酰胺层/层叠体/PO层,可以在层间中设置粘接层。另外,应用仅在膜的单面形成有金属蒸镀层的层叠体时,该层叠体可以以金属蒸镀层配置在膜外侧的方式进行层叠,也可以以金属蒸镀层配置在膜内侧的方式进行层叠。

[0174] 由于外包装材料具备该层叠体,因此这种真空隔热体的阻气性优异。因此,该真空

隔热体可长期保持隔热效果,因此可利用于冰箱、热水供给设备、电饭锅等家电制品用隔热材料;墙壁部、天花板部、顶棚部、地板部等中使用的住宅用隔热材料;车顶材料;自动售货机等的隔热面板等。

## 实施例

[0175] 以下,通过实施例来进一步详细说明本发明,但本发明不限于以下的实施例。

[0176] 实施例和比较例中的EVOH树脂组合物等的分析、评价分别按照下述方法进行。

[0177] (1) 含水EVOH粒料的含水率测定

[0178] 使用Mettler Toledo International Inc.的卤素水分率分析装置“HR73”,在干燥温度180℃、干燥时间20分钟、样品量约10g的条件下,测定含水EVOH粒料的含水率。以下示出的含水EVOH的含水率是EVOH的干燥质量基准的质量%。

[0179] (2) EVOH(A)的乙烯含量和皂化度

[0180] 使用核磁共振装置(日本电子株式会社的“超导核磁共振装置 Lambda500”),以DMSO-d<sub>6</sub>作为测定溶剂,利用<sup>1</sup>H-NMR来求出。

[0181] (3) 羧酸和羧酸根离子的定量

[0182] 利用冻结粉碎将干燥EVOH粒料进行粉碎。将所得粉碎EVOH用公称尺寸1mm的筛(根据标准筛规格JIS Z8801-1~3)进行筛分。将穿过了上述筛的EVOH粉末10g和离子交换水50mL投入至附带塞子的100mL锥形瓶中,安装冷凝器,以95℃搅拌10小时。将所得溶液2mL用离子交换水8mL进行稀释。使用横河电机株式会社的离子色谱仪“ICS-1500”,按照下述测定条件对该稀释溶液中的羧酸根离子量进行定量,从而算出羧酸和羧酸根离子的量。需要说明的是,定量时应用了使用单羧酸或多元羧酸制作的标准曲线。

[0183] (测定条件)

[0184] 柱: DIONEX公司的“TonPAC ICE-AS1 (9φ×250mm、电导率检测器)”

[0185] 洗脱液: 1.0mmol/L 辛磺酸水溶液

[0186] 测定温度: 35℃

[0187] 洗脱液流速 : 1mL/min.

[0188] 分析量: 50μL。

[0189] (4) 无机颗粒(B)和金属离子的定量

[0190] 将干燥EVOH粒料0.5g投入至ACTAC Project Services Corporation制的氟树脂制耐压容器中,进一步添加和光纯药工业株式会社的精密分析用硝酸5mL。放置30分钟后,用附带防爆膜的帽唇盖住容器,利用ACTAC Project Services Corporation的微波高速分解系统“スピードウェーブ MWS-2”以150℃处理10分钟,接着以180℃处理10分钟,使干燥EVOH粒料分解。在干燥EVOH粒料的分解尚未完成的情况下,适当调节处理条件。将所得分解物用10mL离子交换水进行稀释,将所有液体转移至50mL的量瓶中,用离子交换水进行定容,得到分解物溶液。

[0191] 使用PerkinElmer, Inc.的ICP发光分光分析装置“Optima 4300 DV”,以下示的各观测波长下对上述所得分解物溶液进行定量分析,从而对各无机颗粒(B)、金属离子、磷酸化合物和硼化合物的量进行定量。各无机颗粒(B)的含量通过对金属元素进行定量并以氧化物换算值的形式来算出。即,以氧化硅、氧化铝、氧化镁、氧化锆、氧化铈、氧化钨、氧化钼

的形式来算出。包含多种金属时,以多种金属氧化物量的形式来算出。磷酸化合物的量通过对磷元素进行定量并以磷酸根换算值的形式来算出。硼化合物的含量以硼元素换算值的形式来算出。

[0192] Na :589.592nm

[0193] K:766.490nm

[0194] Mg :285.213nm

[0195] Ca :317.933nm

[0196] P:214.914nm

[0197] B:249.667nm

[0198] Si :251.611nm

[0199] Al :396.153nm

[0200] Zr :343.823nm

[0201] Ce :413.764nm

[0202] W:207.912nm

[0203] Mo :202.031nm。

[0204] (5) 脂肪族羰基化合物(C) (饱和醛(c-1)、不饱和醛(c-2)或饱和酮(c-3))的定量方法

[0205] 向50质量%的2,4-二硝基苯基肼(DNPH)溶液200mg中添加1,1,1,3,3,3-六氟异丙醇(HFIP)50mL、醋酸11.5mL和离子交换水8mL,制作DNPH溶液。其后,将试样(干燥树脂组合颗粒料、膜或层叠体)1g添加至DNPH溶液20mL,以35℃搅拌1小时而使其溶解。向该溶液中添加乙腈而使EVOH析出后,进行过滤后,进行浓缩而得到提取样品。通过利用高效液相色谱仪对该提取样品进行定量分析,从而对脂肪族羰基化合物(C)进行定量。需要说明的是,进行定量时,使用由使相应的脂肪族羰基化合物(C)与DNPH制备溶液反应而得到的标准品制作的标准曲线。

[0206] (分析条件)

[0207] 柱:TSKge1 ODS-80Ts(东曹株式会社)

[0208] 流动相:水/乙腈=52:48(体积比)

[0209] 检测器:PDA(360nm)、TOF-MS。

[0210] (6) 粒径不同的无机颗粒(B)的制作

[0211] 在包含硅原子的无机颗粒(B)的情况下,利用粉碎和筛对FUJI SILYSIA CHEMICAL LTD. 的“SILYSIA 380”(平均粒径为9.0 $\mu$ m)或SILYSIA 310P(平均粒径为2.7 $\mu$ m)进行分级,调整至期望的尺寸。

[0212] 同样地利用粉碎和筛对市售的SiO<sub>2</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>·MgO、CeO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>、MoO<sub>3</sub>进行分级,调整至期望的尺寸。

[0213] (7) 无机颗粒(B)的平均粒径的测定

[0214] 无机颗粒(B)的平均粒径使用岛津制作所的“激光衍射式粒度分布测定装置SALD-2200”进行测定。关于评价样品,向玻璃烧杯中添加50cc的纯水和要测定的无机颗粒(B)5g,使用抹刀进行搅拌,其后用超声波清洗机进行10分钟的分散处理。接着,将包含经分散处理的无机颗粒(B)的液体添加至装置的采样器部,在吸光度达到稳定的时刻进行测定,由颗粒

的衍射/散射光的光强度分布数据计算粒径分布(粒径和相对颗粒量)。平均粒径通过用已测定的粒径乘以相对颗粒量并除以相对颗粒量的合计来求出。需要说明的是,平均粒径为颗粒的平均直径。

[0215] (8)膜的制造

[0216] 使用干燥EVOH粒料,以240℃进行熔融,从模具挤出在压延辊上,同时使用气刀以30m/秒的风速吹附空气,从而得到厚度为170μm的EVOH未拉伸膜。使该EVOH未拉伸膜与80℃的温水接触10秒,使用拉幅机式同时双轴拉伸机,在90℃的气氛下向纵向拉伸3.2倍、向横向拉伸3.0倍,进而在设定为170℃的拉幅机内进行5秒钟热处理,切除膜端部,从而得到以下的双轴拉伸膜。

[0217] 膜厚度:12μm

[0218] 膜宽度:50cm

[0219] 膜卷长度 :4,000m

[0220] 根数 :100根。

[0221] (9)成型时的臭味的判定

[0222] 将树脂组合物的试样粒料20g投入至100mL玻璃制样品管中,用铝箔盖住口部后,在热风干燥机内以220℃加热30分钟。从干燥机中取出,在室温下自然冷却30分钟后,将样品管振荡2~3次后,取下铝箔的盖子并确认臭味。试样粒料的臭味强度按照以下基准来评价。

[0223] (判定基准)

[0224] A:无臭味

[0225] B:闻到微弱臭味

[0226] C:闻到明显臭味。

[0227] (10)膜端部的颜色的测定

[0228] 作为树脂组合物的熔融成型后的外观特性的评价,将所得双轴拉伸膜卷取于纸管,肉眼观察膜端部的颜色。判定基准如下所示。

[0229] (判定基准)

[0230] A:无着色

[0231] B:淡黄色

[0232] C:着色。

[0233] (11)膜表面的算术平均高度(Ra)和轮廓曲线要素的平均长度(RSm)的测定

[0234] 针对所得双轴拉伸膜的表面,使用KEYENCE Corporation的“形状测定激光显微镜VK-X200”,按照JIS B0601:2001,进行算术平均粗糙度(Ra)和轮廓曲线要素的平均长度(RSm)的测定。在各自的评价中,将测定数量设为100,将其平均值作为各测定值。针对膜表面的算术平均高度(Ra)和轮廓曲线要素的平均长度(RSm),分别如下那样地进行判定。

[0235] (判定基准)

[0236] 算术平均粗糙度(Ra)

[0237] A:0.20μm以上且0.40μm以下

[0238] B:0.15μm以上且不足0.20μm、或者超过0.40μm且为0.60μm以下

[0239] C:0.10μm以上且不足0.15μm、或者超过0.60μm且为0.80μm以下

- [0240] D:0.05 $\mu\text{m}$ 以上且不足0.10 $\mu\text{m}$ 、或者超过0.80 $\mu\text{m}$ 且为1.00 $\mu\text{m}$ 以下
- [0241] E:不足0.05 $\mu\text{m}$ 或超过1.00 $\mu\text{m}$ 的情况
- [0242] 轮廓曲线要素的平均长度(RSm)
- [0243] A:200 $\mu\text{m}$ 以上且400 $\mu\text{m}$ 以下
- [0244] B:150 $\mu\text{m}$ 以上且不足200 $\mu\text{m}$ 、或者超过400 $\mu\text{m}$ 且为600 $\mu\text{m}$ 以下
- [0245] C:100 $\mu\text{m}$ 以上且不足150 $\mu\text{m}$ 、或者超过600 $\mu\text{m}$ 且为800 $\mu\text{m}$ 以下
- [0246] D:50 $\mu\text{m}$ 以上且不足100 $\mu\text{m}$ 、或者超过800 $\mu\text{m}$ 且为1,000 $\mu\text{m}$ 以下
- [0247] E:不足50 $\mu\text{m}$ 或超过1,000 $\mu\text{m}$ 的情况。
- [0248] (12)膜断裂次数的测定
- [0249] 树脂组合物和由此得到的膜的耐膜断裂性如下评价:将所得双轴拉伸膜置于切条机,对膜卷施加100N/m的张力,作为卷取时的断裂次数进行评价。判定基准如下所示。
- [0250] (判定基准)
- [0251] A:0~1次/100根
- [0252] B:2~4次/100根
- [0253] C:5~7次/100根
- [0254] D:8~10次/100根
- [0255] E:11次以上/100根。
- [0256] (13)膜的挥发成分的含量
- [0257] 从卷的总宽80cm的中央部切出用于测定挥发成分的小片,使用热风干燥机以105 $^{\circ}\text{C}$ 干燥3小时,由干燥前后的质量利用下述式求出挥发成分的含量。
- [0258] 挥发成分的含量(质量%)=(干燥前质量-干燥后质量)/干燥后质量 $\times 100$ 。
- [0259] (14)层叠体的制造
- [0260] 使用所得100根双轴拉伸膜,使用日本真空技术株式会社的“间歇式蒸镀设备EWA-105”,以200m/分钟的膜行走速度,在膜的单侧蒸镀铝,从而得到层叠体。
- [0261] (15)金属蒸镀层的厚度的测定
- [0262] 利用切片器切割所得层叠体而使截面露出。使用扫描型电子显微镜(SEM)(SII Nano Technology Inc.的“ZEISS ULTRA 55”)观察该截面,使用反射电子检测器测定蒸镀层的厚度。
- [0263] (16)蒸镀缺陷抑制性
- [0264] 作为树脂组合物和由其得到的层叠体的蒸镀缺陷抑制性的评价,进行以下的(16-1)~(16-3)。
- [0265] (16-1)蒸镀缺陷数量的测定
- [0266] 将上述所得层叠体的第1个卷置于切条机,从膜下部照射100W的荧光灯,同时进行卷出,针对宽度0.5m、长度2m的区域,在不同的10处数出蒸镀缺陷数量,将其平均值作为每1 $\text{m}^2$ 的蒸镀缺陷数量。蒸镀缺陷按照以下基准来评价。
- [0267] (判定基准)
- [0268] A:0~20个/ $\text{m}^2$
- [0269] B:21~40个/ $\text{m}^2$
- [0270] C:41~60个/ $\text{m}^2$

- [0271] D:61~80个/m<sup>2</sup>
- [0272] E:81~100个/m<sup>2</sup>
- [0273] F:101个以上/m<sup>2</sup>。
- [0274] (16-2) 蒸镀缺陷数量的测定(经时的蒸镀缺陷数量)
- [0275] 将上述所得层叠体的第100个卷置于切条机,从膜下部照射100W的荧光灯,同时进行卷出,针对宽度0.5m、长度2m的区域,在不同的10处数出蒸镀缺陷数量,将其平均值作为每1m<sup>2</sup>的蒸镀缺陷数量,如下那样地进行判定。
- [0276] (判定基准)
- [0277] A:0~20个/m<sup>2</sup>
- [0278] B:21~40个/m<sup>2</sup>
- [0279] C:41~60个/m<sup>2</sup>
- [0280] D:61~80个/m<sup>2</sup>
- [0281] E:81~100个/m<sup>2</sup>
- [0282] F:101个以上/m<sup>2</sup>。
- [0283] (16-3) 蒸镀缺陷数量的经时增加程度的评价
- [0284] 作为表示EVOH树脂组合物的熔融成型的长期使用性的评价,针对蒸镀缺陷数量的经时增加程度进行评价,如下那样地进行判定。
- [0285] (判定基准)
- [0286] A:第1个与第100个层叠体之间的蒸镀缺陷不存在等级差别
- [0287] B:第1个与第100个层叠体之间的蒸镀缺陷存在1个等级差别
- [0288] C:第1个与第100个层叠体之间的蒸镀缺陷存在2个等级差别。
- [0289] (17) 蒸镀层与EVOH膜层的密合强度的评价
- [0290] 评价由树脂组合物形成的层叠体和膜中的蒸镀层与其它树脂层的密合强度。
- [0291] [密合强度的测定]
- [0292] 使用棒涂机在所得层叠体的蒸镀层侧的表面上涂覆干式层压用粘接剂(三井化学株式会社的“タケラックA-385”与“タケラックA-50”以6/1的质量比进行混合,并制成固体成分浓度为23质量%的醋酸乙酯溶液),以50℃进行5分钟的热风干燥后,利用加热至80℃的轧辊,与PET膜(东洋纺株式会社制E5000:厚度为12μm)进行层压。此时,还准备了膜的一半通过在其间夹持铝箔而未进行粘贴的部分。其后,以40℃保持72小时,得到层压膜。将所得层压膜以铝蒸镀的分界线作为中心而裁断成100mm×15mm的短条,利用拉伸试验机以10mm/分钟的拉伸速度进行5次T型剥离试验。将所得测定值的平均值作为密合强度。密合强度如下那样地进行判定。
- [0293] (判定基准)
- [0294] A:500g/15mm以上
- [0295] B:450以上且不足500g/15mm
- [0296] C:400以上且不足450g/15mm
- [0297] D:350以上且不足400g/15mm
- [0298] E:不足350g/15mm。
- [0299] [密合强度的经时变化]

[0300] 在层叠体的连续制造中,针对第100个层叠体,利用与第1个层叠体相同的判定方法评价密合强度,对比第1个与第100个的密合强度的等级,从而判定密合强度的经时变化。

[0301] (判定基准)

[0302] A:第1个与第100个层叠体之间的蒸镀强度不存在等级差别。

[0303] B:第1个与第100个层叠体之间的蒸镀强度存在1个等级差别。

[0304] C:第1个与第100个层叠体之间的蒸镀强度存在2个等级差别。

[0305] (18)透氧度

[0306] 关于透氧度,使用切取了层叠体的一部分的试样,按照JIS K7126(等压法):2006,使用透氧率测定装置(モダンコントロール公司的“MOCON OX-TRAN2/20”:检测限值为 $0.01\text{mL}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ )进行测定。测定条件设为:温度为 $40^\circ\text{C}$ 、供氧侧的湿度为90%RH、载气侧的湿度为0%RH、氧压力为1个大气压、载气压力为1个大气压。将层叠体设置于透氧率测定装置的方法如下:膜的单面形成有金属蒸镀层的层叠体中,将金属蒸镀层的表面侧设为供氧侧、将膜的露出面侧设为载气侧。在层叠体的两面为金属蒸镀层的情况下,随机设置供氧侧和载气侧。

[0307] <实施例1>(含水EVOH粒料的合成)

[0308] 使用250L的加压反应槽,以如下条件实施聚合,合成乙烯-醋酸乙烯酯共聚物。

[0309] (投料量)

[0310] 醋酸乙烯酯:83.0kg

[0311] 甲醇:17.4kg

[0312] 2,2'-偶氮双异丁腈:66.4g

[0313] (聚合条件)

[0314] 聚合温度: $60^\circ\text{C}$

[0315] 聚合槽乙烯压力:3.9MPa

[0316] 聚合时间:3.5小时

[0317] 上述聚合中的醋酸乙烯酯的聚合率为36%。向所得共聚反应液中添加山梨酸后,供给至馏出塔,通过从塔下部导入甲醇蒸气而从塔顶去除未反应醋酸乙烯酯,得到乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的41质量%甲醇溶液。该乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的乙烯含量为32摩尔%。将该乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的甲醇溶液投料至皂化反应器,以相对于共聚物中的乙烯酯单元达到0.4当量的方式添加氢氧化钠/甲醇溶液(80g/L),进一步添加甲醇,用以将共聚物浓度调整至20质量%。将该溶液升温至 $60^\circ\text{C}$ ,向反应器内吹入氮气的同时,使其反应约4小时。反应后,添加醋酸和水进行中和,中和上述反应液而使反应终止。向该溶液中添加相对于EVOH为300ppm的FUJI SILYSIA CHEMICAL LTD.的合成二氧化硅“SILYSIA 310P”(由激光法测定的平均粒径为 $2.7\mu\text{m}$ ),进而向EVOH中添加作为脂肪族羰基化合物(C)的丙醛,从具有圆形开口部的模具板挤出至水中而使其析出,并进行切断,从而得到直径约为3mm、长度约为5mm的含水EVOH粒料。所得含水EVOH粒料的含水率为110质量%。

[0318] 在水中以醋酸达到 $0.79\text{g}/\text{L}$ 、醋酸钠达到 $0.53\text{g}/\text{L}$ 、磷酸达到 $0.012\text{g}/\text{L}$ 、硼酸达到 $0.42\text{g}/\text{L}$ 的方式溶解各成分,向所得水溶液中投入上述所得含水EVOH粒料,在时常搅拌的同时浸渍6小时。通过离心脱液而对浸渍后的含水EVOH粒料进行脱水后,在热风干燥机中以 $80^\circ\text{C}$ 干燥3小时,接着以 $120^\circ\text{C}$ 干燥35小时,从而得到干燥EVOH树脂组合物(干燥EVOH粒料)。

[0319] 针对上述所得干燥EVOH树脂组合物,按照上述方法分析乙烯含量和皂化度时,乙烯含量(Et)为32.0mol%、皂化度(DS)为99.98mol%以上。另外,按照上述方法进行分析,结果包含:以二氧化硅换算为300ppm的无机颗粒(B)、2.9ppm的饱和醛(c-1)、8.00 $\mu\text{mol/g}$ 的醋酸和醋酸离子、6.96 $\mu\text{mol/g}$ 的钠离子、以磷酸根换算为10ppm的磷酸化合物、以硼元素换算为201ppm的硼化合物。

[0320] <利用双轴拉伸制造膜>

[0321] 对所得EVOH树脂组合物进行制膜,基于使用同时双轴拉伸机的方法来制造膜,进行各物性的评价时,按照JIS B0601测定的膜表面的算术平均粗糙度(Ra)为0.28 $\mu\text{m}$ 、轮廓曲线要素的平均长度(RSm)为298 $\mu\text{m}$ ,均为A判定。另外,以卷的形式卷取后的卷端面未观察到黄色的着色,为A判定。进而,膜加工时的断裂次数为1次,为A判定。所制造的层叠体(具有铝蒸镀层的层叠体)中的蒸镀层厚度为50nm。其第1个层叠体的蒸镀缺陷为9个/ $\text{m}^2$ 、第100个层叠体的蒸镀缺陷为12个/ $\text{m}^2$ ,均为A判定。由此,经时的蒸镀缺陷的增加为A判定。上述层叠体的蒸镀层与EVOH膜层的密合强度为530g/15mm,为A判定。

[0322] <基于压延法来制造膜>

[0323] 针对所得EVOH树脂组合物,以240 $^{\circ}\text{C}$ 进行熔融,从模具挤出至压延辊上,切取膜端部后,进行卷取,从而得到膜卷。能够得到外观优异的膜卷。

[0324] <包装材料(小袋)的制造>

[0325] 将上述所得层叠体(具有铝蒸镀层的层叠体)EVOH膜作为中间层、将PET膜(东洋纺株式会社的“E5000”)作为外层(层叠体(具有铝蒸镀层的层叠体)的蒸镀层侧)、将无拉伸聚丙烯膜(以下称为“CPP”;トーセロ公司的“RXC-18”、厚度60 $\mu\text{m}$ )作为内层(层叠体(具有铝蒸镀层的层叠体)的EVOH层侧),使用棒涂机在PET的单面和CPP的单面涂覆干式层压用粘接剂(三井化学株式会社的“タケラックA-385”与“タケラックA-50”以6/1的质量比进行混合,制成固体成分浓度为23质量%的醋酸乙酯溶液),以50 $^{\circ}\text{C}$ 热风干燥5分钟后,用粘接剂面夹持层叠体EVOH膜,将PET膜与CPP膜进行贴合,以40 $^{\circ}\text{C}$ 熟化5天,从而得到具有PET/粘接剂层/EVOH层/粘接剂层/CPP的层构成的层叠体。接着对所得层叠体进行热封而成型为小袋,填充100g水。

[0326] <实施例2~117和比较例1~22>

[0327] 在实施例1中,如表1~表3所示那样地变更无机颗粒(B)和脂肪族羰基化合物(C)的种类和量、以及蒸镀层的厚度,除此之外,与实施例1同样操作,从而得到干燥EVOH树脂组合物、膜和层叠体(具有铝蒸镀层的层叠体)。将所得各EVOH树脂组合物、膜和层叠体的评价结果示于表4~表6。



[0328]

[表1]

	无机颗粒(B)			脂肪族羧基化合物(C) (饱和酯(c-1))		质量比 (B)/(C)	金属热镀层 的厚度(nm)
	种类	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	含量 (ppm)	种类	含量(ppm)		
实施例1	SiO <sub>2</sub>	2.7	300	丙酸	2.9	103	50
实施例2	SiO <sub>2</sub>	2.7	300	丙酸	0.12	2,308	50
实施例3	SiO <sub>2</sub>	2.7	300	丙酸	48	6	50
实施例4	SiO <sub>2</sub>	2.7	300	丙酸	98	2	50
实施例5	SiO <sub>2</sub>	2.7	300	丙酸	0.07	4,286	50
实施例6	SiO <sub>2</sub>	2.7	160	丙酸	2.9	55	50
实施例7	SiO <sub>2</sub>	2.7	103	丙酸	2.9	38	50
实施例8	SiO <sub>2</sub>	2.7	52	丙酸	2.9	18	50
实施例9	SiO <sub>2</sub>	2.7	2,800	丙酸	2.9	965	50
实施例10	SiO <sub>2</sub>	2.7	3,900	丙酸	2.9	1,345	50
实施例11	SiO <sub>2</sub>	2.7	4,800	丙酸	2.9	1,655	50
实施例12	SiO <sub>2</sub>	2.7	300	丙酸	5.0	60	50
实施例13	SiO <sub>2</sub>	2.7	650	丙酸	0.07	9,286	50
实施例14	SiO <sub>2</sub>	2.7	800	丙酸	0.07	11,429	50
实施例15	SiO <sub>2</sub>	2.7	52	丙酸	98	0.5	50
实施例16	SiO <sub>2</sub>	4.9	300	丙酸	2.9	103	50
实施例17	SiO <sub>2</sub>	1.6	300	丙酸	2.9	103	50
实施例18	SiO <sub>2</sub>	0.6	300	丙酸	2.9	103	50
实施例19	SiO <sub>2</sub>	0.4	300	丙酸	2.9	103	50
实施例20	SiO <sub>2</sub>	7.9	300	丙酸	2.9	103	50
实施例21	SiO <sub>2</sub>	8.0	300	丙酸	2.9	103	50
实施例22	SiO <sub>2</sub>	11	300	丙酸	2.9	103	50
实施例23	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.0	300	丙酸	2.9	103	50
实施例24	SiO <sub>2</sub> -MgO	3.0	300	丙酸	2.9	103	50
实施例25	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.6	300	丙酸	2.9	103	50
实施例26	CaO <sub>2</sub>	3.0	300	丙酸	2.9	103	50
实施例27	ZrO <sub>2</sub>	3.0	300	丙酸	2.9	103	50
实施例28	WO <sub>3</sub>	3.0	300	丙酸	2.9	103	50
实施例29	MoO <sub>3</sub>	3.0	300	丙酸	2.9	103	50
实施例30	SiO <sub>2</sub>	2.7	300	丁酸	48	6	50
实施例31	SiO <sub>2</sub>	2.7	300	己酸	48	6	50
实施例32	SiO <sub>2</sub>	2.7	200	丙酸	2.9	103	80
实施例33	SiO <sub>2</sub>	2.7	300	丙酸	2.9	103	120
实施例34	SiO <sub>2</sub>	2.7	300	丙酸	2.9	103	140
实施例35	SiO <sub>2</sub>	2.7	300	丙酸	2.9	103	160
实施例36	SiO <sub>2</sub>	2.7	300	丙酸	2.9	103	43
实施例37	SiO <sub>2</sub>	2.7	300	丙酸	2.9	103	37
实施例38	SiO <sub>2</sub>	2.7	300	丙酸	2.9	103	32
实施例39	SiO <sub>2</sub>	2.7	300	丙酸	2.9	103	27
比较例1	SiO <sub>2</sub>	2.7	45	丙酸	N.D.	—	50
比较例2	SiO <sub>2</sub>	2.7	5,100	丙酸	110	46	50
比较例3	SiO <sub>2</sub>	2.7	45	丙酸	2.9	16	50
比较例4	SiO <sub>2</sub>	2.7	300	丙酸	110	3	50
比较例5	SiO <sub>2</sub>	2.7	5,100	丙酸	2.9	1,759	50
比较例6	SiO <sub>2</sub>	2.7	45	丙酸	110	0.4	50
比较例7	SiO <sub>2</sub>	2.7	300	丙酸	N.D.	—	50
比较例8	SiO <sub>2</sub>	2.7	5,100	丙酸	N.D.	—	50

无机颗粒 平均粒径测定下限值: 0.1 $\mu\text{m}$

N.D.: 低于检测下限 (0.01ppm)

[0329]

[表2]

	无机颗粒(B)			脂肪族羧基化合物(C) (不饱和羧(c-2))		质量比 (B)/(C)	金属蒸镀层的厚度 (nm)
	种类	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	含量 (ppm)	种类	含量 (ppm)		
实施例40	SiO <sub>2</sub>	2.7	300	巴豆酸	2.9	103	50
实施例41	SiO <sub>2</sub>	2.7	300	巴豆酸	0.13	2,308	50
实施例42	SiO <sub>2</sub>	2.7	300	巴豆酸	48	6	50
实施例43	SiO <sub>2</sub>	2.7	300	巴豆酸	98	3	50
实施例44	SiO <sub>2</sub>	2.7	300	巴豆酸	0.07	4,286	50
实施例45	SiO <sub>2</sub>	2.7	160	巴豆酸	2.9	55	50
实施例46	SiO <sub>2</sub>	2.7	103	巴豆酸	2.9	35	50
实施例47	SiO <sub>2</sub>	2.7	52	巴豆酸	2.9	18	50
实施例48	SiO <sub>2</sub>	2.7	2,800	巴豆酸	2.9	966	50
实施例49	SiO <sub>2</sub>	2.7	3,900	巴豆酸	2.9	1,345	50
实施例50	SiO <sub>2</sub>	2.7	4,800	巴豆酸	2.9	1,655	50
实施例51	SiO <sub>2</sub>	2.7	300	巴豆酸	5.0	60	50
实施例52	SiO <sub>2</sub>	2.7	650	巴豆酸	0.07	9,286	50
实施例53	SiO <sub>2</sub>	2.7	900	巴豆酸	0.07	11,429	50
实施例54	SiO <sub>2</sub>	2.7	52	巴豆酸	98	0.5	50
实施例55	SiO <sub>2</sub>	4.9	300	巴豆酸	2.9	103	50
实施例56	SiO <sub>2</sub>	1.6	300	巴豆酸	2.9	103	50
实施例57	SiO <sub>2</sub>	0.6	300	巴豆酸	2.9	103	50
实施例58	SiO <sub>2</sub>	0.4	300	巴豆酸	2.9	103	50
实施例59	SiO <sub>2</sub>	7.9	300	巴豆酸	2.9	103	50
实施例60	SiO <sub>2</sub>	9.0	300	巴豆酸	2.9	103	50
实施例61	SiO <sub>2</sub>	11	300	巴豆酸	2.9	103	50
实施例62	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.0	300	巴豆酸	2.9	103	50
实施例63	SiO <sub>2</sub> -MgO	3.0	300	巴豆酸	2.9	103	50
实施例64	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.6	300	巴豆酸	2.9	103	50
实施例65	CeO <sub>2</sub>	8.0	300	巴豆酸	2.9	103	50
实施例66	ZrO <sub>2</sub>	3.0	300	巴豆酸	2.9	103	50
实施例67	WO <sub>3</sub>	3.0	300	巴豆酸	2.9	103	50
实施例68	MoO <sub>3</sub>	3.0	300	巴豆酸	2.9	103	50
实施例69	SiO <sub>2</sub>	2.7	300	2,4-己二烯酸	2.9	103	50
实施例70	SiO <sub>2</sub>	2.7	300	2,4,6-辛三烯酸	2.9	103	50
实施例71	SiO <sub>2</sub>	2.7	300	巴豆酸	2.9	103	80
实施例72	SiO <sub>2</sub>	2.7	300	巴豆酸	2.9	103	120
实施例73	SiO <sub>2</sub>	2.7	300	巴豆酸	2.9	103	140
实施例74	SiO <sub>2</sub>	2.7	300	巴豆酸	2.9	103	160
实施例75	SiO <sub>2</sub>	2.7	300	巴豆酸	2.9	103	43
实施例76	SiO <sub>2</sub>	2.7	300	巴豆酸	2.9	103	37
实施例77	SiO <sub>2</sub>	2.7	300	巴豆酸	2.9	103	32
实施例78	SiO <sub>2</sub>	2.7	300	巴豆酸	2.9	103	27
比较例9	SiO <sub>2</sub>	2.7	45	巴豆酸	0.04	1,125	50
比较例10	SiO <sub>2</sub>	2.7	5,100	巴豆酸	110	46	50
比较例11	SiO <sub>2</sub>	2.7	45	巴豆酸	2.9	16	50
比较例12	SiO <sub>2</sub>	2.7	300	巴豆酸	110	3	50
比较例13	SiO <sub>2</sub>	2.7	5,100	巴豆酸	2.9	1,759	50
比较例14	SiO <sub>2</sub>	2.7	45	巴豆酸	110	0.4	50

无机颗粒的平均粒径测定下限值: 0.1 $\mu\text{m}$

不饱和羧的含量的测定下限值: 0.01ppm

[0330]

[表3]

	无机颗粒(B)			脂肪族羧基化合物(C) (银和铜(e-3))		质量比 (B)/(C)	金属蒸镀层的厚度 (nm)
	种类	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	含量 (ppm)	种类	含量 (ppm)		
实施例79	SiO <sub>2</sub>	2.7	300	丙酮	2.9	103	50
实施例80	SiO <sub>2</sub>	2.7	300	丙酮	0.13	2,368	50
实施例81	SiO <sub>2</sub>	2.7	300	丙酮	48	6	50
实施例82	SiO <sub>2</sub>	2.7	300	丙酮	98	3	50
实施例83	SiO <sub>2</sub>	2.7	300	丙酮	0.07	4,286	50
实施例84	SiO <sub>2</sub>	2.7	160	丙酮	2.9	55	50
实施例85	SiO <sub>2</sub>	2.7	103	丙酮	2.9	36	50
实施例86	SiO <sub>2</sub>	2.7	52	丙酮	2.9	18	50
实施例87	SiO <sub>2</sub>	2.7	2,800	丙酮	2.9	966	50
实施例88	SiO <sub>2</sub>	2.7	3,900	丙酮	2.9	1,345	50
实施例89	SiO <sub>2</sub>	2.7	4,800	丙酮	2.9	1,655	50
实施例90	SiO <sub>2</sub>	2.7	300	丙酮	5.0	60	50
实施例91	SiO <sub>2</sub>	2.7	650	丙酮	0.07	9,286	50
实施例92	SiO <sub>2</sub>	2.7	800	丙酮	0.07	11,429	50
实施例93	SiO <sub>2</sub>	2.7	52	丙酮	98	0.5	50
实施例94	SiO <sub>2</sub>	4.0	300	丙酮	2.9	103	50
实施例95	SiO <sub>2</sub>	1.6	300	丙酮	2.9	103	50
实施例96	SiO <sub>2</sub>	0.6	300	丙酮	2.9	103	50
实施例97	SiO <sub>2</sub>	0.4	300	丙酮	2.9	103	50
实施例98	SiO <sub>2</sub>	7.9	300	丙酮	2.9	103	50
实施例99	SiO <sub>2</sub>	9.0	300	丙酮	2.9	103	50
实施例100	SiO <sub>2</sub>	11	300	丙酮	2.9	103	50
实施例101	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.0	300	丙酮	2.9	103	50
实施例102	SiO <sub>2</sub> -MgO	3.0	300	丙酮	2.9	103	50
实施例103	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.8	300	丙酮	2.9	103	50
实施例104	CeO <sub>2</sub>	3.0	300	丙酮	2.9	103	50
实施例105	ZrO <sub>2</sub>	3.0	300	丙酮	2.9	103	50
实施例106	WO <sub>3</sub>	3.0	300	丙酮	2.9	103	50
实施例107	MnO <sub>3</sub>	3.0	300	丙酮	2.9	103	50
实施例108	SiO <sub>2</sub>	2.7	300	甲乙酮	48	6	50
实施例109	SiO <sub>2</sub>	2.7	300	2-己酮	48	6	50
实施例110	SiO <sub>2</sub>	2.7	300	丙酮	2.9	103	80
实施例111	SiO <sub>2</sub>	2.7	300	丙酮	2.9	103	120
实施例112	SiO <sub>2</sub>	2.7	300	丙酮	2.9	103	140
实施例113	SiO <sub>2</sub>	2.7	300	丙酮	2.9	103	160
实施例114	SiO <sub>2</sub>	2.7	300	丙酮	2.9	103	43
实施例115	SiO <sub>2</sub>	2.7	300	丙酮	2.9	103	37
实施例116	SiO <sub>2</sub>	2.7	300	丙酮	2.9	103	32
实施例117	SiO <sub>2</sub>	2.7	300	丙酮	2.9	103	27
比较例15	SiO <sub>2</sub>	2.7	45	丙酮	N.D.	—	50
比较例16	SiO <sub>2</sub>	2.7	5,100	丙酮	110	46	50
比较例17	SiO <sub>2</sub>	2.7	45	丙酮	2.9	16	50
比较例18	SiO <sub>2</sub>	2.7	300	丙酮	110	3	50
比较例19	SiO <sub>2</sub>	2.7	5,100	丙酮	2.9	1,759	50
比较例20	SiO <sub>2</sub>	2.7	45	丙酮	110	0.4	50
比较例21	SiO <sub>2</sub>	2.7	300	丙酮	N.D.	—	50
比较例22	SiO <sub>2</sub>	2.7	5,100	丙酮	N.D.	—	50

无机颗粒平均粒径测定下限值: 0.1 $\mu\text{m}$

N.D.: 低于检测下限 (0.01ppm)

[0331]

[表4]

	算术平均粗糙度(Ra)	轮廓曲线要素的平均长度(RSm)	成型时的臭味	薄膜端部的颜色	剥离次数	翘曲缺陷数量	终时的翘曲缺陷数量	翘曲缺陷数量的终时的增加	密合程度
实施例1	A	A	A	A	A	A	A	A	A
实施例2	A	B	A	A	B	A	A	A	A
实施例3	A	C	A	A	C	B	B	A	B
实施例4	A	C	B	B	C	B	C	B	B
实施例5	A	B	B	B	B	A	B	B	A
实施例6	A	A	A	A	A	A	A	A	A
实施例7	B	B	A	A	C	B	B	A	B
实施例8	C	C	A	A	D	B	B	A	C
实施例9	A	A	A	A	A	A	A	A	A
实施例10	B	B	A	A	C	B	B	A	B
实施例11	C	C	A	A	D	B	B	A	C
实施例12	A	B	A	A	B	A	A	A	A
实施例13	A	C	A	B	C	B	C	B	B
实施例14	A	D	A	B	D	B	C	B	C
实施例15	C	D	B	B	D	C	E	B	C
实施例16	A	A	A	A	A	A	A	A	A
实施例17	B	B	A	A	B	A	A	A	B
实施例18	C	C	A	A	C	B	B	A	C
实施例19	D	D	A	A	D	C	C	A	D
实施例20	B	B	A	A	B	A	A	A	B
实施例21	C	C	A	A	C	B	B	A	C
实施例22	D	D	A	A	D	C	C	A	D
实施例23	A	A	A	A	A	A	A	A	A
实施例24	A	A	A	A	A	A	A	A	A
实施例25	C	C	A	A	C	B	B	A	C
实施例26	A	A	A	A	A	A	A	A	A
实施例27	A	A	A	A	A	A	A	A	A
实施例28	A	A	A	A	A	A	A	A	A
实施例29	A	A	A	A	A	A	A	A	A
实施例30	A	A	B	B	A	A	B	B	A
实施例31	A	A	B	B	A	A	B	B	A
实施例32	A	A	A	A	A	A	A	A	A
实施例33	A	A	A	A	A	A	A	A	B
实施例34	A	A	A	A	A	A	A	A	C
实施例35	A	A	A	A	A	A	A	A	D
实施例36	A	A	A	A	A	A	A	A	A
实施例37	A	A	A	A	A	A	A	A	B
实施例38	A	A	A	A	A	A	A	A	C
实施例39	A	A	A	A	A	A	A	A	D
比较例1	E	E	C	C	E	D	F	C	E
比较例2	E	E	C	C	E	D	F	C	E
比较例3	E	E	A	A	E	D	D	A	E
比较例4	A	E	C	C	F	B	E	D	D
比较例5	E	E	A	A	F	D	D	A	E
比较例6	E	E	C	C	E	D	F	C	E
比较例7	A	E	C	B	E	B	E	C	D
比较例8	E	E	C	B	E	D	F	C	E

[0332]

[表5]

	算术平均粗糙度 (Ra)	轮廓曲线要素的平均长度 (PSm)	轮廓峰高的峰数	轮廓波数	轮廓波高数	轮廓波宽数	轮廓波深数	轮廓波宽度的增加	综合强度
实施例40	A	A	A	A	A	A	A	A	A
实施例41	A	B	A	B	A	A	A	A	A
实施例42	A	C	A	C	B	B	A	B	B
实施例43	A	C	B	C	B	C	B	B	A
实施例44	A	B	B	B	A	B	B	A	A
实施例45	A	A	A	A	A	A	A	A	A
实施例46	B	B	A	C	B	B	A	B	B
实施例47	C	C	A	D	B	B	A	C	C
实施例48	A	A	A	A	A	A	A	A	A
实施例49	B	B	A	C	B	B	A	B	B
实施例50	C	C	A	D	B	B	A	C	C
实施例51	A	B	A	B	A	A	A	A	A
实施例52	A	C	B	C	B	C	B	B	B
实施例53	A	D	B	D	B	C	B	C	C
实施例54	C	D	B	D	C	D	B	C	C
实施例55	A	A	A	A	A	A	A	A	A
实施例56	B	B	A	B	A	A	A	B	B
实施例57	C	C	A	C	B	B	A	C	C
实施例58	D	D	A	D	C	C	A	D	D
实施例59	B	B	A	B	A	A	A	B	B
实施例60	C	C	A	C	B	B	A	C	C
实施例61	D	D	A	D	C	C	A	D	D
实施例62	A	A	A	A	A	A	A	A	A
实施例63	A	A	A	A	A	A	A	A	A
实施例64	C	C	A	C	B	B	A	C	C
实施例65	A	A	A	A	A	A	A	A	A
实施例66	A	A	A	A	A	A	A	A	A
实施例67	A	A	A	A	A	A	A	A	A
实施例68	A	A	A	A	A	A	A	A	A
实施例69	A	A	A	A	A	B	B	A	A
实施例70	A	A	B	A	A	B	B	A	A
实施例71	A	A	A	A	A	A	A	A	A
实施例72	A	A	A	A	A	A	A	B	B
实施例73	A	A	A	A	A	A	A	C	C
实施例74	A	A	A	A	A	A	A	D	D
实施例75	A	A	A	A	A	A	A	A	A
实施例76	A	A	A	A	A	A	A	B	B
实施例77	A	A	A	A	A	A	A	C	C
实施例78	A	A	A	A	A	A	A	D	D
比较例9	E	E	C	E	D	F	C	E	E
比较例10	E	E	C	E	D	F	C	E	E
比较例11	E	E	A	E	D	D	A	E	E
比较例12	A	E	C	E	B	E	C	D	D
比较例13	E	E	A	E	D	D	A	E	E
比较例14	E	E	C	E	D	F	C	E	E

[0333]

[表6]

	算术平均粗糙度 (Ra)	轮廓曲线要素的平均长度 (RSm)	成型时的臭味	溶膜端部的颜色	断裂次数	蒸镀缺陷数	经时的蒸镀缺陷数	蒸镀缺陷数经时的增加	密合强度
实施例79	A	A	A	A	A	A	A	A	A
实施例80	A	B	A	A	B	A	A	A	A
实施例81	A	C	A	A	C	B	B	A	B
实施例82	A	C	B	B	C	B	C	B	B
实施例83	A	B	A	A	B	A	B	B	A
实施例84	A	A	A	A	A	A	A	A	A
实施例85	B	B	A	A	C	B	B	A	B
实施例86	C	C	A	A	D	B	B	A	C
实施例87	A	A	A	A	A	A	A	A	A
实施例88	B	B	A	A	C	B	B	A	B
实施例89	C	C	A	A	D	B	B	A	C
实施例90	A	B	A	A	B	A	A	A	A
实施例91	A	C	A	A	D	B	C	B	B
实施例92	A	D	A	A	D	B	C	B	C
实施例93	C	D	B	B	D	C	D	B	C
实施例94	A	A	A	A	A	A	A	A	A
实施例95	B	B	A	A	B	A	A	A	B
实施例96	C	C	A	A	C	B	B	A	C
实施例97	D	D	A	A	D	C	C	A	D
实施例98	B	B	A	A	B	A	A	A	B
实施例99	C	C	A	A	C	B	B	A	C
实施例100	D	D	A	A	D	C	C	A	D
实施例101	A	A	A	A	A	A	A	A	A
实施例102	A	A	A	A	A	A	A	A	A
实施例103	C	C	A	A	C	B	B	A	C
实施例104	A	A	A	A	A	A	A	A	A
实施例105	A	A	A	A	A	A	A	A	A
实施例106	A	A	A	A	A	A	A	A	A
实施例107	A	A	A	A	A	A	A	A	A
实施例108	A	A	B	B	A	A	B	B	A
实施例109	A	A	B	B	A	A	B	B	A
实施例110	A	A	A	A	A	A	A	A	A
实施例111	A	A	A	A	A	A	A	A	B
实施例112	A	A	A	A	A	A	A	A	C
实施例113	A	A	A	A	A	A	A	A	D
实施例114	A	A	A	A	A	A	A	A	A
实施例115	A	A	A	A	A	A	A	A	B
实施例116	A	A	A	A	A	A	A	A	C
实施例117	A	A	A	A	A	A	A	A	D
比较例15	E	E	C	C	E	D	F	C	E
比较例16	E	E	C	C	E	D	F	C	E
比较例17	E	E	A	A	E	D	D	A	E
比较例18	A	E	C	C	E	B	E	C	D
比较例19	E	E	A	A	E	D	D	A	E
比较例20	E	E	C	C	E	D	F	C	E

[0334] 由表4~表6的结果可明确：实施例的膜的外观特性和耐膜断裂性优异。另外，在层叠体之中，在膜上蒸镀金属而得到的层叠体的蒸镀缺陷少、金属蒸镀层与EVOH膜层的密合强度优异。另一方面，无机颗粒 (B) 的含量或脂肪族羰基化合物 (C) 含量在规定范围外的比较例中，这些特性差。

[0335] <乙醇系聚合物 (A1) 的合成>

[0336] [合成例1]

[0337] 使用250L的加压反应槽，以如下条件实施乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的聚合。

[0338] (投料量)

[0339] 醋酸乙烯酯 91.2kg

[0340] 甲醇 31.9kg

[0341] 2,2'-偶氮双异丁腈浓度 2.0g/L(甲醇溶剂)

[0342] 2,2'-偶氮双异丁腈供给量 828mL/hr。

[0343] (聚合条件)

[0344] 聚合温度 60℃

[0345] 聚合槽乙烯压力 3.59MPa

[0346] 聚合时间 5.0小时

[0347] 所得共聚物中的醋酸乙烯酯的聚合率约为40%。向该共聚反应液中添加山梨酸后,供给至馏出塔,通过从塔下部导入甲醇蒸气而从塔顶去除未反应醋酸乙烯酯,得到乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的41%甲醇溶液。该乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的乙烯含量为32mol%。将该乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的甲醇溶液投料至皂化反应器,以相对于共聚物中的乙烯酯成分达到0.4当量的方式添加氢氧化钠/甲醇溶液(80g/L),添加甲醇,用以将共聚物浓度调整至20%。将该溶液升温至60℃,向反应器内吹入氮气的同时,使其反应约4小时。将该溶液从具有圆形开口部的模具板挤出至水中而使其析出,并进行切断,从而得到直径约为3mm、长度约为65mm的粒料。将所得粒料用离心分离机进行脱液,进而重复进行添加大量的水并脱液的操作。

[0348] [合成例2]

[0349] 聚合时,以丙酮浓度相对于要添加的醋酸乙烯酯达到0.5ppm的方式供给丙酮,除此之外,与合成例1同样操作,进行聚合、皂化、粒料化和清洗而得到粒料。

[0350] [合成例3]

[0351] 聚合时,以丙醛浓度相对于要添加的醋酸乙烯酯达到0.5ppm的方式供给丙醛,除此之外,与合成例1同样操作,进行聚合、皂化、粒料化和清洗而得到粒料。

[0352] <树脂组合物的制备>

[0353] [制备例1]

[0354] 将合成例1中得到的粒料20kg投入至180kg的水/甲醇=40/60(质量比)的混合溶剂,以60℃搅拌6小时而使其完全溶解。向该溶液中添加丙酮61mg和山梨酸105mg,进一步搅拌1小时而使丙酮和山梨酸完全溶解,从而得到树脂组合物溶液。将该树脂组合物溶液从直径为4mm的喷嘴连续地挤出至调整为0℃的水/甲醇=90/10(质量比)的凝固浴中,使其凝固成线料状。将该线料导入至造粒机中,得到多孔质的树脂组合物小片。使用醋酸水溶液和离子交换水清洗该多孔质的树脂组合物小片后,利用包含醋酸、醋酸钠、磷酸二氢钾和硼酸的水溶液进行浸渍处理。分离该浸渍处理用水溶液和树脂组合物小片并进行脱液后,投入至热风干燥机中,以80℃进行4小时干燥,进而以100℃进行16小时干燥,从而得到干燥树脂组合物粒料。该干燥树脂组合物粒料中的饱和酮(c-3)的含量按照上述定量方法进行测定。需要说明的是,通过调整饱和酮(c-3)的添加量、浸渍处理用水溶液的各成分的浓度,以各成分的含量如表7记载所示的方式制备树脂组合物。按照上述分析树脂组合物中的乙烯含量和皂化度时,乙烯含量为32.0mol%、皂化度为99.98mol%以上。另外,按照上述进行分析的结果,包含350ppm的醋酸和醋酸离子、100ppm的钠离子、40ppm的钾离子、50ppm的镁离子、以磷酸根换算为100ppm的磷酸化合物、以硼元素换算为200ppm的硼化合物。

[0355] [制备例2]

[0356] 将合成例2中得到的粒料20kg投入至180kg的水/甲醇=40/60(质量比)的混合溶剂,以60℃搅拌6小时而使其完全溶解。向该溶液中添加山梨酸105mg,进一步搅拌1小时而使山梨酸完全溶解,从而得到树脂组合物溶液。将该树脂组合物溶液从直径为4mm的喷嘴连续地挤出至调整为0℃的水/甲醇=90/10(质量比)的凝固浴中,使其凝固成线料状。将该线料导入至造粒机中,得到多孔质的树脂组合物小片。使用醋酸水溶液和离子交换水清洗该多孔质的树脂组合物小片后,利用包含醋酸、醋酸钠、磷酸二氢钾和硼酸的水溶液进行浸渍处理。分离该浸渍处理用水溶液和树脂组合物小片并进行脱液后,投入至热风干燥机中,以80℃进行4小时干燥,进而以100℃进行16小时干燥,从而得到干燥树脂组合物粒料。需要说明的是,该树脂组合物中的丙酮含量为检测限以下。

[0357] [制备例3]

[0358] 将合成例1中得到的粒料20kg投入至180kg的水/甲醇=40/60(质量比)的混合溶剂,以60℃搅拌6小时而使其完全溶解。向该溶液中添加丙醛61mg和山梨酸105mg,进一步搅拌1小时而使饱和醛(c-1)和山梨酸完全溶解,从而得到树脂组合物溶液。将该树脂组合物溶液从直径为4mm的喷嘴连续地挤出至调整为0℃的水/甲醇=90/10(质量比)的凝固浴中,使其凝固成线料状。将该线料导入至造粒机中,得到多孔质的树脂组合物小片。使用醋酸水溶液和离子交换水清洗该多孔质的树脂组合物小片后,利用包含醋酸、醋酸钠、醋酸镁、磷酸二氢钾和硼酸的水溶液进行浸渍处理。分离该浸渍处理用水溶液和树脂组合物小片并进行脱液后,投入至热风干燥机中,以80℃进行4小时干燥,进而以100℃进行16小时干燥,从而得到干燥树脂组合物粒料。该干燥树脂组合物粒料中的饱和醛(c-1)的含量按照上述定量方法进行测定。需要说明的是,通过调整饱和醛(c-1)的添加量、浸渍处理用水溶液的各成分的浓度,以各成分的含量如表9记载所示的方式制备树脂组合物。按照上述分析树脂组合物中的乙烯含量和皂化度时,乙烯含量为32.0mol%、皂化度为99.98mol%以上。另外,按照上述进行分析的结果,包含350ppm的醋酸和醋酸离子、100ppm的钠离子、40ppm的钾离子、50ppm的镁离子、以磷酸根换算为100ppm的磷酸化合物、以硼元素换算为200ppm的硼化合物。

[0359] [制备例4]

[0360] 将合成例3中得到的粒料20kg投入至180kg的水/甲醇=40/60(质量比)的混合溶剂,以60℃搅拌6小时而使其完全溶解。向该溶液中添加山梨酸105mg,进而搅拌1小时而使山梨酸完全溶解,从而得到树脂组合物溶液。将该树脂组合物溶液从直径为4mm的喷嘴连续地挤出至调整为0℃的水/甲醇=90/10(质量比)的凝固浴中,使其凝固成线料状。将该线料导入至造粒机中,得到多孔质的树脂组合物小片。使用醋酸水溶液和离子交换水清洗该多孔质的树脂组合物小片后,利用包含醋酸、醋酸钠、磷酸二氢钾和硼酸的水溶液进行浸渍处理。分离该浸渍处理用水溶液和树脂组合物小片并进行脱液后,投入至热风干燥机中,以80℃进行4小时干燥,进而以100℃进行16小时干燥,从而得到干燥树脂组合物粒料。需要说明的是,该树脂组合物中的丙醛含量为检测限以下。

[0361] <层叠体(蒸镀膜)的制作>

[0362] [实施例118]

[0363] (基材膜的制备)

[0364] 相对于上述制备例1中得到的树脂组合物100质量份,以丙酮达到2.9ppm、合成二



氧化硅(FUJI SILYSIA CHEMICAL LTD.的“SILYSIA 310P”;利用激光法测定的平均粒径为 $2.7\mu\text{m}$ )达到0.03质量份的方式,使用大玻璃杯进行干式共混,以 $240^\circ\text{C}$ 进行熔融,由模具挤出至压延辊上,同时使用气刀以 $30\text{m/秒}$ 的风速吹附空气,从而得到厚度为 $170\mu\text{m}$ 的未拉伸膜。使该膜与 $80^\circ\text{C}$ 的温水接触10秒,利用拉幅机式同时双轴拉伸设备以 $90^\circ\text{C}$ 沿着纵向拉伸3.2倍、沿着横向拉伸3.0倍,进而在设定为 $170^\circ\text{C}$ 的拉幅机内进行5秒钟的热处理,得到总宽为3.6m的双轴拉伸热膜(基材膜)。将该基材膜进行反卷,同时以膜总宽的中央位置作为中心,切割至宽度80cm,从而得到长度为4000m的卷。进而,连续制造基材膜,采取共计100个长度为4000m的卷。所得基材膜的挥发成分为0.15质量%。另外,制备基材膜时没有臭味。该基材膜为了防止吸湿而用铝箔层压膜进行捆包。

[0365] (蒸镀层的形成)

[0366] 针对基材膜,使用间歇式蒸镀设备(日本真空技术株式会社的“EWA-105”),将双轴拉伸膜的表面温度设为 $38^\circ\text{C}$ 、将双轴拉伸膜的运行速度设为 $200\text{m/分钟}$ ,使铝蒸镀于双轴拉伸膜的单面,从而得到蒸镀膜。蒸镀层的铝的厚度为 $70\text{nm}$ 。所得蒸镀膜的蒸镀缺陷和蒸镀层的密合强度的评价均为良好。源自蒸镀膜的挥发成分的含量在所有卷中均相同且良好。

[0367] [实施例119~122、125~131、和比较例25、26]

[0368] 如表7所示那样地变更丙酮的含量、蒸镀时的基材膜表面温度、蒸镀层的厚度,除此之外,与实施例118同样地制作蒸镀膜。需要说明的是,形成实施例119~122的基材膜时没有臭味或者是略微闻到臭味的程度。另一方面,形成比较例25、26的基材膜时明显闻到臭味。

[0369] 另外,针对所得蒸镀膜,测定源自蒸镀膜的挥发成分的含量,同时进行蒸镀缺陷和蒸镀层的密合强度的评价。将它们的结果示于表7。针对实施例119~122、125~131,关于蒸镀缺陷和蒸镀层的密合强度,能够得到良好的结果。与此相对,针对比较例25、26,关于蒸镀缺陷和蒸镀层的密合强度,无法获得良好的结果。

[0370] [实施例123]

[0371] 作为饱和酮(c-3),使用甲乙酮代替丙酮,制作双轴拉伸膜(基材膜),除此之外,与实施例118同样操作,制备蒸镀膜。需要说明的是,形成基材膜时没有臭味。针对所得蒸镀膜,测定源自蒸镀膜的挥发成分的含量,同时进行蒸镀缺陷和蒸镀层的密合强度的评价。将它们的结果示于表7。实施例123中,在评价项目中也能够得到良好的结果。

[0372] [实施例124]

[0373] 作为饱和酮(c-3),使用2-己酮代替丙酮,制作双轴拉伸膜(基材膜),除此之外,与实施例118同样操作,制备蒸镀膜。需要说明的是,形成基材膜时没有臭味。针对所得蒸镀膜,测定源自蒸镀膜的挥发成分的含量,同时进行蒸镀缺陷和蒸镀层的密合强度的评价。将它们的结果示于表7。实施例124中,在评价项目中也能够得到良好的结果。

[0374] [实施例132]

[0375] 与实施例118同样操作,针对所得双轴拉伸膜,在另一个单面形成蒸镀层,从而得到蒸镀膜。蒸镀层的形成条件与实施例118设为相同。需要说明的是,形成基材膜时没有臭味。针对所得蒸镀膜,测定源自蒸镀膜的挥发成分的含量,同时进行蒸镀缺陷和蒸镀层的密合强度的评价。将它们的结果示于表7。实施例132中,在评价项目中均能够得到良好的结果。

[0376] [比较例23]

[0377] 使用上述制备例2中得到的树脂组合物,未添加饱和酮(c-3),除此之外,与实施例118同样操作,制作蒸镀膜。需要说明的是,形成基材膜时的臭味略强烈。针对所得蒸镀膜,测定源自蒸镀膜的挥发成分,同时进行蒸镀缺陷和蒸镀层的密合强度的评价。将它们的结果示于表7。比较例23中,在任意评价项目中均无法获得良好的结果。

[0378] [比较例24]

[0379] 除了基材膜的挥发成分为0.15质量%之外,与比较例23同样操作,制作蒸镀膜。需要说明的是,形成基材膜时的臭味略强烈。针对所得蒸镀膜,进行蒸镀缺陷数量、蒸镀层的密合强度的评价。将它们的结果示于表7。比较例24中,在任意评价项目中均无法获得良好的结果。

[0380]

[表7]

实例例	饱和酮		挥发成分 (%)	膜表面温度 (°C)	蒸镀厚度 (nm)	评价		
	种类	含量 (ppm)				膜成型时的臭味	蒸镀缺陷数量	密合强度
实例例118	丙酮	2.9	0.15	38	70	A	A	A
实例例119	丙酮	0.13	0.15	38	70	A	A	A
实例例120	丙酮	48	0.15	43	70	B	B	B
实例例121	丙酮	98	0.15	48	70	B	B	B
实例例122	丙酮	0.07	0.15	53	70	A	B	C
实例例123	甲乙酮	48	0.45	53	70	B	B	C
实例例124	2-己酮	48	0.70	53	70	B	B	D
实例例125	丙酮	2.9	0.95	53	70	A	B	D
实例例126	丙酮	2.9	1.05	38	70	A	A	C
实例例127	丙酮	2.9	0.15	38	98	A	A	B
实例例128	丙酮	2.9	0.15	38	50	A	A	A
实例例129	丙酮	2.9	0.15	38	25	A	A	B
实例例130	丙酮	2.9	1.05	53	70	A	C	D
实例例131	丙酮	2.9	1.05	38	70	A	B	B
实例例132	丙酮	2.9	0.15	38 (主面侧)	70	A	A	A (主面侧)
				40 (副主面侧)	70	A	A	A (副主面侧)
比较例23	丙酮	ND*1	1.05	53	70	D	D	E
比较例24	丙酮	ND*1	0.15	53	70	D	D	E
比较例25	丙酮	200	0.15	62	70	E	D	E
比较例26	丙酮	500	0.15	62	70	E	E	E

N.D.\*1: 饱和酮的含量为检测限 (0.01ppm) 以下

[0381] 如表7所示那样,基材膜中包含乙烯醇系聚合物(A1)和特定量的饱和酮(c-3)的基材膜以及具备该基材膜的蒸镀膜能够抑制蒸镀时产生的蒸镀不均,且密合强度优异。

[0382] [实施例133]

[0383] 在实施例118的蒸镀膜的单面上层叠PET膜(东洋纺株式会社的“E5000”:厚度12 $\mu$ m),并且在蒸镀膜的另一单面上层叠无拉伸聚丙烯膜(CPP膜)(Mitsui Chemicals Tohcello Inc.的“RXC-21”:厚度50 $\mu$ m),从而得到层叠膜。针对该层叠膜测定透氧度。将其结果示于表8。

[0384] [实施例134~136和比较例27]

[0385] 除了将层构成设为表8所示那样之外,与实施例133同样操作,制备层叠膜,测定透氧度。将其结果示于表8。需要说明的是,作为表8所示的蒸镀PET膜,使用TORAY ADVANCED FILM CO., LTD.的“VM-PET 1510”(厚度12 $\mu$ m)。

[0386] [表8]

	层构成	透氧度
实施例133	PET膜/实施例118的蒸镀膜/CPP膜	0.09
实施例134	蒸镀PET膜/实施例118的蒸镀膜/CPP膜	0.04
实施例135	PET膜/实施例118的蒸镀膜/实施例118的蒸镀膜/CPP膜	<0.01
实施例136	PET膜/实施例132的蒸镀膜/CPP膜	<0.01
比较例27	PET膜/比较例23的蒸镀膜/CPP膜	0.34

[0387] 如表8所示那样,与比较例27的层叠膜相比,实施例133~136的层叠膜的透氧率低、阻气性优异。

[0388] <层叠体(蒸镀膜)的制作>

[0389] [实施例137]

[0390] 相对于上述制备例3中得到的树脂组合物100质量份,以丙醛达到2.9ppm、合成二氧化硅(FUJI SILYSIA CHEMICAL LTD.的“SILYSIA 310P”;利用激光法测定的平均粒径为2.7 $\mu$ m)达到0.03质量份的方式,使用大玻璃杯进行干式共混,以240 $^{\circ}$ C进行熔融,由模具挤出至压延辊上,同时使用气刀以30m/秒的风速吹附空气,从而得到厚度为170 $\mu$ m的未拉伸膜。使该膜与80 $^{\circ}$ C的温水接触10秒,利用拉幅机式同时双轴拉伸设备以90 $^{\circ}$ C沿着纵向拉伸3.2倍、沿着横向拉伸3.0倍,进而在设定为170 $^{\circ}$ C的拉幅机内进行5秒钟的热处理,得到总宽为3.6m的双轴拉伸热膜(基材膜)。将该基材膜进行反卷,同时以膜总宽的中央位置作为中心,切割至宽度80cm,从而得到长度为4000m的卷。进而,连续制造基材膜,采取共计100个长度为4000m的卷。所得基材膜的挥发成分为0.15质量%。另外,制备基材膜时没有臭味。该基材膜为了防止吸湿而用铝箔层压膜进行捆包。

[0391] (蒸镀层的形成)

[0392] 针对基材膜,使用间歇式蒸镀设备(日本真空技术株式会社的“EWA-105”),将双轴拉伸膜的表面温度设为38 $^{\circ}$ C、将双轴拉伸膜的运行速度设为200m/分钟,使铝蒸镀于双轴拉伸膜的单面,从而得到蒸镀膜。蒸镀层的铝的厚度为70nm。所得蒸镀膜的蒸镀缺陷和蒸镀层的密合强度的评价均为良好。源自蒸镀膜的挥发成分的含量在所有卷中均相同且良好。

[0393] [实施例138~141、144~150和比较例30、31]

[0394] 如表9所示那样,变更丙醛的含量、蒸镀时的基材膜表面温度、蒸镀层的厚度,除此

之外,与实施例137同样地制作蒸镀膜。需要说明的是,形成实施例138~141的基材膜时没有臭味或者是略微闻到臭味的程度。另一方面,形成比较例30、31的基材膜时明显闻到臭味。

[0395] 另外,针对所得蒸镀膜,测定源自蒸镀膜的挥发成分的含量,同时进行蒸镀缺陷和蒸镀层的密合强度的评价。将它们的结果示于表9。针对实施例138~141、144~150,关于蒸镀缺陷和蒸镀层的密合强度,能够得到良好的结果。与此相对,针对比较例30、31,关于蒸镀缺陷和蒸镀层的密合强度,无法获得良好的结果。

[0396] [实施例142]

[0397] 作为饱和醛(c-1),使用丁醛代替丙醛,制作双轴拉伸膜(基材膜),除此之外,与实施例137同样操作,制备蒸镀膜。需要说明的是,形成基材膜时没有臭味。针对所得蒸镀膜,测定源自蒸镀膜的挥发成分的含量,同时进行蒸镀缺陷和蒸镀层的密合强度的评价。将它们的结果示于表9。实施例142中,在评价项目中也得到良好的结果。

[0398] [实施例143]

[0399] 作为饱和醛(c-1),使用己醛代替丙醛,制作双轴拉伸膜(基材膜),除此之外,与实施例137同样操作,制备蒸镀膜。需要说明的是,形成基材膜时没有臭味。针对所得蒸镀膜,测定源自蒸镀膜的挥发成分的含量,同时进行蒸镀缺陷和蒸镀层的密合强度的评价。将它们的结果示于表9。实施例143中,在评价项目中也得到良好的结果。

[0400] [实施例151]

[0401] 与实施例137同样操作,针对所得双轴拉伸膜,在另一单面形成蒸镀层,从而得到蒸镀膜。蒸镀层的形成条件设为与实施例137相同。需要说明的是,形成基材膜时没有臭味。针对所得蒸镀膜,测定源自蒸镀膜的挥发成分的含量,同时进行蒸镀缺陷和蒸镀层的密合强度的评价。将它们的结果示于表9。实施例151中,在评价项目中也能够得到良好的结果。

[0402] [比较例28]

[0403] 使用上述制备例4中得到的树脂组合物,未添加饱和醛(c-1),除此之外,与实施例137同样操作,制作蒸镀膜。需要说明的是,形成基材膜时明显闻到臭味。针对所得蒸镀膜,测定源自蒸镀膜的挥发成分的含量,同时进行蒸镀缺陷和蒸镀层的密合强度的评价。将它们的结果示于表9。比较例28中,在任意评价项目中均无法获得良好的结果。

[0404] [比较例29]

[0405] 除了基材膜的挥发成分为0.15质量%之外,与比较例28同样操作,制作蒸镀膜。需要说明的是,形成基材膜时闻到明显的臭味。针对所得蒸镀膜,进行蒸镀缺陷数量、蒸镀层的密合强度的评价。将它们的结果示于表9。比较例29在任意评价项目中均无法获得良好的结果。

[0406]

[表9]	饱和醛		挥发成分 (%)	膜表面温度 (°C)	蒸镀厚度 (nm)	评价		
	种类	含量 (ppm)				膜成型时的臭味	蒸镀缺陷数量	密合强度
实施例137	丙醛	2.9	0.15	38	70	A	A	A
实施例138	丙醛	0.13	0.15	38	70	A	A	A
实施例139	丙醛	48	0.15	43	70	B	B	B
实施例140	丙醛	98	0.15	48	70	B	B	B
实施例141	丙醛	0.07	0.15	53	70	A	B	C
实施例142	丁醛	48	0.45	53	70	B	B	C
实施例143	己醛	48	0.70	53	70	B	B	D
实施例144	丙醛	2.9	0.95	53	70	A	B	D
实施例145	丙醛	2.9	1.05	38	70	A	A	C
实施例146	丙醛	2.9	0.15	38	95	A	A	B
实施例147	丙醛	2.9	0.15	38	50	A	A	A
实施例148	丙醛	2.9	0.15	38	25	A	A	B
实施例149	丙醛	2.9	1.05	53	70	A	C	D
实施例150	丙醛	2.9	1.05	38	70	A	B	B
实施例151	丙醛	2.9	0.15	38 (主面侧)	70	A	A	A (主面侧)
				40 (另一主面侧)	70			A (另一主面侧)
比较例28	丙醛	N.D.	1.05	53	70	C	D	E
比较例29	丙醛	N.D.	0.15	53	70	C	D	E
比较例30	丙醛	200	0.15	62	70	C	D	E
比较例31	丙醛	500	0.15	62	70	C	E	E

N.D.\*1: 低于检测限 (0.01ppm)

[0407] 如表9所示那样,基材膜中包含乙烯醇系聚合物(A1)和特定量的饱和醛(c-1)的基材膜以及具备该基材膜的蒸镀膜能够抑制蒸镀时产生的蒸镀不均,且密合强度优异。

[0408] [实施例152]

[0409] 在实施例137的蒸镀膜的单面上层叠PET膜(东洋纺株式会社的“E5000”:厚度12μm),并且在蒸镀膜的另一单面上层叠无拉伸聚丙烯膜(CPP膜)(Mitsui Chemicals

Tohcello Inc.的“RXC-21”(厚度50 $\mu$ m),从而得到层叠膜。针对该层叠膜测定透氧度。将其结果示于表10。

[0410] [实施例153~155和比较例32]

[0411] 除了将层构成设为表10所示那样之外,与实施例152同样操作,制备层叠膜,测定透氧度。将其结果示于表10。需要说明的是,作为表10所示的蒸镀PET膜,使用TORAY ADVANCED FILM CO., LTD.的“VM-PET 1510”(厚度12 $\mu$ m)。

[0412] [表10]

	层构成	透氧度
实施例152	PET膜/实施例137的蒸镀膜/ CPP膜	0.09
实施例153	蒸镀PET膜/实施例137的蒸镀膜/ CPP膜	0.04
实施例154	PET膜/实施例137的蒸镀膜/实施例137的蒸镀膜/ CPP膜	<0.01
实施例155	PET膜/实施例151的蒸镀膜/ CPP膜	<0.01
比较例32	PET膜/比较例28的蒸镀膜/ CPP膜	0.34

[0413] 如表10所示那样,与比较例32的层叠膜相比,实施例152~155的层叠膜的透氧率低、阻气性优异。

[0414] <乙烯醇系聚合物(A2)的合成>

[0415] [合成例4]

[0416] 使用250L的加压反应槽,以如下条件实施乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的聚合。

[0417] (投料量)

[0418] 醋酸乙烯酯 83.0kg

[0419] 甲醇 26.6kg

[0420] 2,2'-偶氮双异丁腈供给量 1119.5mL/hr(浓度1.5g/L)

[0421] (聚合条件)

[0422] 聚合温度 60 $^{\circ}$ C

[0423] 聚合槽乙烯压力 4.93MPa

[0424] 聚合时间 5.0小时

[0425] 所得共聚物中的醋酸乙烯酯的聚合率约为40%。向该共聚反应液中添加山梨酸后,供给至馏出塔,通过从塔下部导入甲醇蒸气而从塔顶去除未反应醋酸乙烯酯,得到乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的41%甲醇溶液。该乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的乙烯含量为32mol%。将该乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的甲醇溶液投料至皂化反应器,以相对于共聚物中的乙烯酯成分达到0.4当量的方式添加氢氧化钠/甲醇溶液(80g/L),添加甲醇,用以将共聚物浓度调整至20%。将该溶液升温至60 $^{\circ}$ C,向反应器内吹入氮气的同时,使其反应约4小时。将该溶液从具有圆形开口部的模具板挤出至水中而使其析出,并进行切断,从而得到直径约为3mm、长度约为5mm的粒料。将所得粒料用离心分离机进行脱液,进而重复进行添加大量的水并脱液的操作。

[0426] 将上述进行脱液而得到的粒料20kg投入至180kg的水/甲醇=40/60(质量比)的混合溶剂,以60 $^{\circ}$ C搅拌6小时而使其完全溶解。向该溶液中添加不饱和醛(c-2)和山梨酸,进一步搅拌1小时而使不饱和醛(c-2)和山梨酸完全溶解,从而得到树脂组合物溶液。将该树脂组合物溶液从直径为4mm的喷嘴连续地挤出至调整为0 $^{\circ}$ C的水/甲醇=90/10(质量比)的凝固

浴中,使其凝固成线料状。将该线料导入至造粒机中,得到多孔质的树脂组合物小片。使用醋酸水溶液和离子交换水清洗该多孔质的树脂组合物小片后,利用包含醋酸、醋酸钠、磷酸二氢钾和硼酸的水溶液进行浸渍处理。分离该浸渍处理用水溶液和树脂组合物小片并进行脱液后,投入至热风干燥机中,以80℃进行4小时干燥,进而以100℃进行16小时干燥,从而得到干燥树脂组合物粒料。所得树脂组合物中的各成分含量使用上述定量方法进行定量。需要说明的是,通过调整不饱和醛(c-2)的添加量、浸渍处理用水溶液的各成分浓度,使各成分含量达到表11记载那样,制备各树脂组合物。

[0427] [合成例5]

[0428] 聚合时以相对于总体系共存0.5ppm的方式供给巴豆醛,除此之外,与合成例4同样操作,进行聚合、皂化、粒料化和清洗而得到粒料。将所得粒料20kg投入至180kg的水/甲醇=40/60(质量比)的混合溶剂,以60℃搅拌6小时而使其完全溶解。向所得溶液中添加不饱和醛(c-2)和山梨酸,进一步搅拌1小时而使不饱和醛(c-2)和山梨酸完全溶解,从而得到树脂组合物溶液。将该树脂组合物溶液从直径为4mm的喷嘴连续地挤出至调整为0℃的水/甲醇=90/10(质量比)的凝固浴中,使其凝固成线料状。将该线料导入至造粒机中,得到多孔质的树脂组合物小片。使用醋酸水溶液和离子交换水清洗所得多孔质的树脂组合物小片后,利用包含醋酸、醋酸钠、磷酸二氢钾和硼酸的水溶液进行浸渍处理。分离该浸渍处理用水溶液和树脂组合物小片并进行脱液后,投入至热风干燥机中,以80℃进行4小时干燥,进而以100℃进行16小时干燥,从而得到树脂组合物(干燥树脂组合物粒料)。所得树脂组合物中的各成分的含量使用上述定量方法进行定量。需要说明的是,合成例5中得到的树脂组合物中的不饱和醛(c-2)为检测限以下。

[0429] <实施例156>

[0430] (1) 基材膜的制造

[0431] 相对于上述合成例4中得到的树脂组合物100质量份,以巴豆醛达到2.9ppm、FUJI SILYSIA CHEMICAL LTD. 制造的合成二氧化硅(“SILYSIA”310P、利用激光法测定的平均粒径为2.7μm)达到0.03质量份的方式,使用大玻璃杯进行干式共混,以240℃进行熔融,由模具挤出至压延辊上,同时使用气刀以30m/秒的风速吹附空气,从而得到厚度为170μm的未拉伸膜。使该膜与80℃的温水接触10秒,利用拉幅机式同时双轴拉伸设备以90℃沿着纵向拉伸3.2倍、沿着横向拉伸3.0倍,进而在设定为170℃的拉幅机内进行5秒钟的热处理,得到总宽为3.6m的拉伸热处理膜。将该膜进行反卷,同时以膜总宽的中央位置作为中心,切割至宽度80cm,从而得到4000m长的卷。进而,连续制造基材膜,采取共计100个4000m长的卷。

[0432] 本实施例中,挥发成分为0.15质量%。为了防止挥发成分得以抑制的双轴拉伸膜在制膜后发生吸湿,迅速用铝箔层压膜进行捆包。

[0433] 将上述膜作为原料,使用日本真空技术株式会社制造的间歇式蒸镀设备EWA-105,以38℃的膜表面温度、200m/分钟的膜运行速度,使铝蒸镀于膜单侧,从而得到蒸镀膜。所蒸镀的铝厚度为70nm。进而,将连续制膜而得到的100个4000m长的卷分别作为蒸镀膜。针对蒸镀膜的1个、第100个卷,分别评价蒸镀缺陷数量、密合强度、透氧度(OTR)。所得蒸镀膜的蒸镀缺陷数量、蒸镀缺陷数量的经时变化、蒸镀层的密合强度、蒸镀层的密合强度的经时变化均良好。源自蒸镀膜的挥发成分在所有卷中均相同且良好。

[0434] <实施例157~168>

[0435] 如表11所示那样地变更不饱和醛(c-2)的含量、蒸镀中的膜表面温度、蒸镀层的厚度,除此之外,与实施例156同样地制作蒸镀膜,进行蒸镀缺陷数量、蒸镀缺陷数量的经时变化、源自蒸镀膜的挥发成分、蒸镀层的密合强度、蒸镀层的密合强度的经时变化的评价。将它们的结果示于表11。在任意评价项目中均确认到良好的性能。

[0436] <实施例169>

[0437] 以实施例156中得到的膜作为原料,使用日本真空技术株式会社制造的间歇式蒸镀设备EWBA-105,以38℃的膜表面温度、200m/分钟的膜运行速度,使铝蒸镀于膜单侧,从而得到蒸镀膜。将膜充分冷却至室温后,再次使用日本真空技术株式会社制造的间歇式蒸镀设备EWA-105,以38℃的膜表面温度、200m/分钟的膜运行速度,在预先实施了铝蒸镀的面的相反面上蒸镀铝,从而得到两面蒸镀膜。所蒸镀的铝厚度在两面均为70nm。将与实施例156同样地进行蒸镀缺陷数量、蒸镀缺陷数量的经时变化、蒸镀层的密合强度、蒸镀层的密合强度的经时变化的评价的结果示于表11。

[0438] <实施例170>

[0439] 以实施例156中得到的膜作为原料,使用日本真空技术株式会社制造的间歇式蒸镀设备EWA-105,以38℃的膜表面温度、200m/分钟的膜运行速度,使铝蒸镀于膜单侧,从而得到蒸镀膜。将膜充分冷却至室温后,再次使用日本真空技术株式会社制造的间歇式蒸镀设备EWA-105,以38℃的膜表面温度、200m/分钟的膜运行速度,在预先实施了铝蒸镀的面的相同面蒸镀铝,从而得到2层蒸镀膜。所蒸镀的铝的厚度在各层均为70nm。将与实施例156同样地进行蒸镀缺陷数量、蒸镀缺陷数量的经时变化、蒸镀层的密合强度、蒸镀层的密合强度的经时变化的评价的结果示于表11。

[0440] <实施例171>

[0441] 使用实施例156中得到的蒸镀膜,使用粘接剂利用干式层压来层叠厚度为50μm的无拉伸聚丙烯膜(CPP、Mitsui Chemicals Tohcello Inc.制、RXC-21)和厚度为12μm的聚酯拉伸膜(PET、东丽株式会社制“ルミラー”P60),从而得到多层膜。该多层膜的层构成为聚酯拉伸膜/蒸镀膜/无拉伸聚丙烯膜,以上述蒸镀膜的蒸镀层侧成为聚酯拉伸膜侧的方式进行层叠。作为粘接剂,使用三井化学株式会社的“タケラック”A-385/“タケネード”A-50,将涂布量设为固体成分4g/m<sup>2</sup>,以50℃干燥5秒钟。另外,在干燥后进一步以40℃熟化3天。使用该多层膜测定透氧度(OTR)时,为0.09mL/m<sup>2</sup>·day·atm。

[0442] <实施例172>

[0443] 使用实施例156中得到的蒸镀膜,利用与实施例171相同的方法将厚度为50μm的无拉伸聚丙烯膜(CPP、Mitsui Chemicals Tohcello Inc.制、RXC-21)和厚度为12μm的蒸镀聚酯拉伸膜(蒸镀PET、东丽株式会社制“VM-PET”1510)制作成多层膜。需要说明的是,多层膜是将蒸镀PET的蒸镀面与蒸镀膜的蒸镀面进行粘贴。测定透氧度的结果为0.04mL/m<sup>2</sup>·day·atm。

[0444] <实施例173>

[0445] 利用与实施例171相同的方法层叠实施例156中得到的蒸镀膜、实施例171中使用的无拉伸聚丙烯膜和聚酯拉伸膜,制作聚酯拉伸膜/蒸镀膜/蒸镀膜/无拉伸聚丙烯膜的多层膜。以上述蒸镀膜的蒸镀层侧成为聚酯拉伸膜侧的方式进行层叠。需要说明的是,蒸镀膜彼此的层叠是将基材膜与蒸镀层进行粘贴。测定透氧度的结果为检测限以下(不足0.01mL/



$\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ )。

[0446] <实施例174>

[0447] 使用实施例169中得到的蒸镀膜、实施例171中使用的无拉伸聚丙烯膜和聚酯拉伸膜,利用与实施例171相同的方法进行层叠,制作聚酯拉伸膜/两面蒸镀膜/无拉伸聚丙烯膜的多层膜。测定透氧度的结果为 $0.03\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 。

[0448] <实施例175>

[0449] 使用实施例170中得到的蒸镀膜、实施例171中使用的无拉伸聚丙烯膜和聚酯拉伸膜,利用与实施例171相同的方法进行层叠,制作聚酯拉伸膜/2层蒸镀膜/无拉伸聚丙烯膜的多层膜。需要说明的是,多层膜是将PET与2层蒸镀膜的蒸镀面进行粘贴。透氧度为 $0.03\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 。

[0450] <实施例176>

[0451] 使用实施例156中得到的蒸镀膜、实施例172中使用的无拉伸聚丙烯膜和蒸镀聚酯拉伸膜、以及厚度为 $15\mu\text{m}$ 的拉伸聚酰胺膜(ON、UNITIKA LTD.制“EMBLEM”ONBC(商标)),利用与实施例171相同的方法进行层叠,制作拉伸聚酰胺膜/蒸镀聚酯拉伸膜/蒸镀膜/无拉伸聚丙烯膜的多层膜。需要说明的是,多层膜是将蒸镀PET的蒸镀面与蒸镀膜的蒸镀面进行粘贴。测定透氧度的结果为 $0.04\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 。

[0452] <比较例33>

[0453] 未向合成例5所得到的树脂组合物中添加不饱和醛(c-2)。蒸镀前的基材膜的挥发成分为1.05质量%。与实施例156同样操作,制作蒸镀膜,进行透氧度的评价。第1个卷的蒸镀膜的透氧度为 $0.19\text{mL}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 。

[0454] <比较例34>

[0455] 未向合成例5所得到的树脂组合物中添加不饱和醛(c-2)。蒸镀前的基材膜的挥发成分为0.13质量%。与实施例156同样操作,制作蒸镀膜,进行透氧度的评价。第1个卷的蒸镀膜的透氧度为 $0.16\text{mL}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 。

[0456] <比较例35、比较例36>

[0457] 如表11所示那样设定巴豆醛的含量、将膜表面温度设为62度,除此之外,使用由合成例4制备的树脂组合物,利用与实施例156相同的方法制作蒸镀膜,进行透氧度的评价。

[0458] <比较例37>

[0459] 使用比较例33中得到的蒸镀膜、实施例171中使用的无拉伸聚丙烯膜和聚酯拉伸膜,利用与实施例171相同的方法进行层叠,制作聚酯拉伸膜/蒸镀膜/无拉伸聚丙烯膜的多层膜。以上述蒸镀膜的蒸镀层侧成为聚酯拉伸膜侧的方式进行层叠。测定透氧度的结果为 $0.34\text{mL}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 。

[0460] <比较例38>

[0461] 使用比较例33中得到的蒸镀膜、实施例176中使用的无拉伸聚丙烯膜、蒸镀聚酯拉伸膜和拉伸聚酰胺膜,利用与实施例171相同的方法进行层叠,制作拉伸聚酰胺膜/蒸镀聚酯拉伸膜/蒸镀膜/无拉伸聚丙烯膜的多层膜。需要说明的是,多层膜是将蒸镀PET的蒸镀面与蒸镀膜的蒸镀面进行粘贴。测定透氧度的结果为 $0.19\text{mL}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 。

[0462] [带咀小袋的制作和评价]

[0463] 包装材料的实施例

[0464] <实施例177>

[0465] (带咀小袋的制作方法)

[0466] 由实施例171中制作的多层膜裁切大小为20cm×13cm的2片多层膜。接着,将所裁切的2片多层膜以CPP成为内侧的方式进行重叠,以0.5cm的宽度对外周进行热封,进而通过热封来安装聚丙烯制的咀。这样操作而制作平式小袋型的带咀小袋。将该带咀小袋在温度20℃、湿度85%RH的气氛下放置1星期后,进行透氧度的测定。

[0467] [带咀小袋的透氧度]

[0468] (带咀小袋整体的透氧度)

[0469] 首先,将连接有2根载气用金属管的金属夹具安装于小袋的咀口部,使用环氧粘接剂,以气体不从金属夹具与咀的间隙泄露的方式将金属夹具固定于咀口部。接着,将1根金属管的相反侧末端连接于透氧量测定装置(モダンコントロール公司的“MOCON OX-TRAN2/20”)。换言之,载气从一个金属管释放至带咀小袋内后,在带咀小袋内进行循环,其后,从另一个金属管流入至透氧量测定装置的氧气传感器。

[0470] 接着,将安装有金属管的小袋周围用袋覆盖,将2根金属管从该袋中抽出,然后将袋在金属管部分用细绳固定。袋通过将具有聚酯/粘接层/乙烯-乙醇共聚物(EVOH)层/粘接层/PO层的层叠结构的层压膜进行热封来制作。接着,通过将袋与金属管的间隙用环氧树脂填充,从而提高袋的气密性。接着,在袋的1处开孔,将用于供给气体的管放入该孔中,以气体不会从袋与管之间流入的方式使用粘合胶带将袋与用于供给气体的管进行固定。

[0471] 接着,将包含2体积%氢气的氮气以气体和载气的形式经由管和金属管流入上述袋和小袋内。在流入袋内的气体之中,一部分透过小袋而流入至小袋的内部,另一部分透过袋而流出至外部,另一部分从2处的连接部分(金属管与袋、管与袋的连接部位)流出至外部。经由金属管的载气中包含的氧气浓度利用透氧量测定装置的氧气传感器进行测定。持续向上述袋内和小袋内流入气体和载气,直至该氧浓度达到恒定值为止。并且,将氧浓度达到恒定的时刻的氧浓度设定作为透氧度的零点。

[0472] 其后,将流入至上述袋内的气体切换成进行了调湿的氧气。即,将小袋的内侧制成氮气流动的状态、将小袋的外侧制成氧气流动的状态。从小袋的外侧透过至内侧的氧气通过在小袋内部流动的载气而经由金属管被运送至氧气传感器,从而测定氧浓度。由此时测定的氧浓度算出带咀小袋的透氧度(单位:mL/(m<sup>2</sup>·day·atm))。测定在温度为20℃、湿度为85%RH、氧压力为1个大气压、载气压力为1个大气压的条件下进行。

[0473] (咀自身的透氧度)

[0474] 利用以下方法测定咀自身的透氧度。首先,切取从带咀小袋伸出至小袋外部的咀部分。接着,使用铝箔密封所切取的咀口部的一个口。其后,将连接有2根载气用金属管的金属夹具安装于咀的未被铝箔密封的另一个口,使用环氧粘接剂,以气体不会从金属夹具与咀的间隙露出的方式将金属夹具固定于咀。接着,将金属管的相反侧的末端连接于透氧量测定装置(モダンコントロール公司制“MOCON OX-TRAN2/20”),载气从一个金属管流入至咀内,在咀内流通后,从另一个金属管流入透氧量测定装置的氧气传感器。

[0475] 接着,将安装有金属管的咀的周围用袋覆盖,将上述2根金属管从该袋中抽出,然后将袋在金属管部分用细绳固定。袋通过将具有聚酯/粘接层/EVOH层/粘接层/PO层的层叠结构的层压膜进行热封来制作。接着,通过将袋与金属管的间隙用环氧树脂填充,从而提高

袋的气密性。接着,在袋的1处开孔,将用于供给气体的管放入该孔中,以外气不会从袋与管之间流入的方式使用粘合胶带将袋与用于供给气体的管进行固定。

[0476] 接着,将包含2体积%氢气的氮气以气体和载气的形式经由管和金属管流入上述袋和咀内。在流入袋内的载气之中,一部分透过咀而流入至咀的内部,另一部分透过袋而流出至外部,一部分从2处的连接部分(金属管与袋、管与袋的连接部位)流出至外部。经由金属管的载气中包含的氧气浓度利用透氧量测定装置的氧气传感器进行测定。持续向上述袋内和咀内流入气体和载气,直至该氧浓度达到恒定值为止。并且,将氧浓度达到恒定的时刻的氧浓度设定作为透氧度的零点。

[0477] 其后,将流入至上述袋内的气体切换成进行了调湿的氧气。即,将咀的内侧制成氮气流动的状态、将咀的外侧制成氧气流动的状态。从咀的外侧透过至内侧的氧气通过在咀内部流动的载气而经由金属管被运送至氧气传感器,从而测定氧浓度。由此时测定的氧浓度算出咀的透氧度(单位: $\text{mL}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ )。测定在温度为 $20^\circ\text{C}$ 、湿度为85%RH、氧压力为1个大气压、载气压力为1个大气压的条件下进行。

[0478] (多层膜的透氧度)

[0479] 根据由上述方法测定的带咀小袋和咀各自的透氧度,使用下式算出多层膜的单位面积的透氧度。

[0480] [带咀小袋的透氧度]=[多层膜的透氧度] $\times$ [多层膜的表面积]+[咀的透氧度] $\times$ [咀的表面积]/([多层膜的表面积]+[咀的表面积])。

[0481] <比较例39>

[0482] 使用比较例37中制作的多层膜来代替实施例177中使用多层膜,除此之外,与实施例177同样操作,制作比较例39的带咀小袋。利用与实施例177相同的方法求出该带咀小袋的透氧度。将实施例和比较例的带咀小袋的评价结果示于表13。

[0483] [真空隔热体的制作和评价]

[0484] <实施例178>

[0485] 将实施例176中制作的多层膜切断,得到2片尺寸为 $70\text{cm} \times 30\text{cm}$ 的多层膜。将该2片多层膜以CPP层彼此成为内面的方式进行重合,将3侧以10mm的宽度进行热封,从而制作3方袋。接着,从3方袋的开口部填充隔热性芯材,使用真空包装机(Frimark GmbH制造的VAC-STAR2500型),以 $20^\circ\text{C}$ 的温度在内部压力为10Pa的状态下对3方袋进行密封,从而得到真空隔热体。隔热性芯材使用在 $120^\circ\text{C}$ 的气氛下干燥4小时的二氧化硅微粉。将所得真空隔热体在 $40^\circ\text{C}$ 、15%RH下放置360天后,使用皮拉尼真空计测定真空隔热体的内部压力。

[0486] <比较例40>

[0487] 使用比较例38中制作的多层膜来代替实施例178中使用多层膜,与实施例178同样操作,制作比较例40的真空隔热体。将该真空隔热体在 $40^\circ\text{C}$ 、15%RH下放置360天后,使用皮拉尼真空计测定真空隔热体的内部压力。将实施例和比较例的真空隔热体的评价结果示于表14。

[0488]

【表11】

实例	树脂 组合物	不饱和酯		膜表面温度 ℃	蒸镀厚度 nm	蒸镀后的 残余成分 %	蒸镀缺陷		综合观感		OFR (mg/m <sup>2</sup> ·day·atm)	
		物质名称	含量 ppm				第1个	经时变化	第1个	经时变化	第1个	第100个
实例156	合成例4	乙二醇	2.9	38	70	0.13	A	A	A	0.05	0.05	
实例157	合成例6	乙二醇	0.13	38	70	0.13	A	A	A	0.05	0.05	
实例158	合成例4	乙二醇	4.8	43	70	0.13	B	A	A	0.07	0.07	
实例159	合成例4	乙二醇	4.8	48	70	0.13	B	B	B	0.08	0.10	
实例160	合成例4	乙二醇	0.07	53	70	0.13	B	A	C	0.07	0.07	
实例161	合成例4	乙二醇	2.9	53	70	0.40	B	B	C	0.08	0.10	
实例162	合成例4	2,4-二羟基 2,4,6-三羟基	2.9	53	70	0.68	C	B	D	0.09	0.11	
实例163	合成例4	乙二醇	2.9	53	70	0.93	B	A	D	0.07	0.07	
实例164	合成例4	乙二醇	2.9	38	70	1.02	A	A	C	0.07	0.07	
实例165	合成例4	乙二醇	2.9	38	95	0.13	A	A	B	0.04	0.04	
实例166	合成例4	乙二醇	2.9	38	50	0.13	A	A	A	0.55	0.55	
实例167	合成例4	乙二醇	2.9	38	25	0.13	A	A	B	1.12	1.12	
实例168	合成例4	乙二醇	2.9	53	70	1.03	C	A	D	0.08	0.08	
实例169	合成例4	乙二醇	2.9	36.36	70.70	0.13	A	A	A, A	0.03	0.03	
实例170	合成例4	乙二醇	2.9	36.36	70.70	0.11	A	A	A, A	0.03	0.03	
实例171	合成例5	乙二醇	ND	53	70	1.02	E	B	A	0.19	0.38	
实例172	合成例5	乙二醇	ND	53	70	0.13	D	C	A	0.16	0.32	
实例173	合成例4	乙二醇	2.00	62	70	0.13	E	B	A	0.17	0.34	
实例174	合成例4	乙二醇	5.00	62	70	0.13	E	B	A	0.19	0.39	

不饱和酯 含量 N.D.: <0.01ppm

[表12]

	层构成	OTR (mL/m <sup>2</sup> ·day·atm)
实施例171	PET/实施例156/ CPP	0.09
实施例172	蒸镀PET/实施例156/ CPP	0.04
[0489] 实施例173	PET/实施例156/实施例156/ CPP	<0.01
实施例174	PET/实施例169/ CPP	0.03
实施例175	PET/实施例174/ CPP	0.03
实施例176	ON/蒸镀PET/实施例156/ CPP	0.04
比较例37	PET/比较例33/ CPP	0.34
比较例38	ON/蒸镀PET/比较例33/ CPP	0.19

[表13]

	层构成	多层膜的OTR (mL/m <sup>2</sup> ·day·atm)
[0490] 实施例177	PET/实施例156/ CPP	<0.01
比较例39	PET/比较例33/ CPP	0.03

[表14]

	层构成	40℃下放置360天后的 内部压力 (Pa)
[0491] 实施例178	ON/蒸镀PET/实施例156/ CPP	31
比较例40	ON/蒸镀PET/比较例33/ CPP	73

[0492] 如表11所示那样,由包含乙烯醇系聚合物(A2)的树脂组合物制成的基材膜能够抑制蒸镀时产生的蒸镀不均。所得具有金属蒸镀层的蒸镀膜能够抑制阻气性的降低。

[0493] 如表12所示那样,多层膜在基材膜中具有不饱和醛(c-2),从而显示高阻氧性。

[0494] 如表13所示那样,带咀小袋在基材膜中具有不饱和醛(c-2),从而显示高阻氧性。

[0495] 如表14所示那样,实施例的真空隔热体即使在40℃、15%RH下进行360天的保存试验后,也能够维持高真空度。

[0496] 如上所示,使用了本发明的气体阻隔层的真空隔热体长期显示优异的特性。

[0497] 产业上的可利用性

[0498] 本发明的树脂组合物的膜端部(卷端部)的颜色等熔融成型后的外观特性、耐膜断裂性、耐粘连性、蒸镀缺陷抑制性和蒸镀层的密合强度优异。本发明的膜的膜端部(例如卷端部)的颜色等外观特性、耐膜断裂性和耐粘连性优异。根据本发明的膜的制造方法,能够制造膜端部(例如卷端部)的颜色等外观特性、耐膜断裂性和耐粘连性更优异的膜。本发明的层叠体的蒸镀缺陷少、蒸镀层与该膜等的密合强度优异。本发明的包装材料的外观特性和耐膜断裂性优异。本发明的真空隔热体的阻气性优异。因此,它们可适合地用作各种包装材料。