

DOCUMENT MADE AVAILABLE UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

International application number:	PCT/JP2018/021424
International filing date:	04 June 2018 (04.06.2018)
Document type:	Certified copy of priority document
Document details:	Country/Office: JP
	Number: 2017-111006
	Filing date: 05 June 2017 (05.06.2017)
Date of receipt at the International Bureau:	14 June 2018 (14.06.2018)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a),(b) or (b-bis)

CERTIFICATE OF AVAILABILITY OF A CERTIFIED PATENT DOCUMENT IN A DIGITAL LIBRARY

The International Bureau certifies that a copy of the patent application indicated below has been available to the WIPO Digital Access Service since the date of availability indicated, and that the patent application has been available to the indicated Office(s) as of the date specified following the relevant Office code:

Document details: Country/Office: **JP**

Filing date: 05 Jun 2017 (05.06.2017)

Application number: 2017-111006

Date of availability of document: 06 Jun 2017 (06.06.2017)

The following Offices can retrieve this document by using the access code:

JP, US, SE, NZ, KR, EA, IN, BR, GB, AU, ES, NL, IB, EE, CN, MA,
FI, DK

Date of issue of this certificate: 14 Jun 2018 (14.06.2018)

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2017年 6月 5日

出 願 番 号
Application Number: 特願2017-111006

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

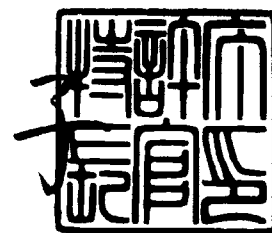
J P 2 0 1 7 - 1 1 1 0 0 6

出 願 人
Applicant(s): 株式会社クラレ

2018年 6月14日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

宗 像 直



【書類名】 特許願
【整理番号】 2017P00298
【提出日】 平成29年 6月 5日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08L 29/04
B32B 27/30
B32B 27/32

【発明者】
【住所又は居所】 岡山県倉敷市玉島乙島7471番地 株式会社クラレ内
【氏名】 鈴木 真

【発明者】
【住所又は居所】 ベルギー国、ズウエインドレヒト市、ニューウ ウエヒ、1ーバ
ス 10、ハーヴェン1053 エパール ヨーロッパ エヌ
ブイ内
【氏名】 デイディエ ウシエー

【特許出願人】
【識別番号】 000001085
【氏名又は名称】 株式会社クラレ
【代表者】 伊藤 正明
【電話番号】 086-436-1424

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 008198
【納付金額】 14,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】明細書

【発明の名称】共射出成形多層構造体、その成形体およびその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、エチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物からなるバリア層とその両側に接して積層される外層とを有する共射出成形多層構造体に関する。

【背景技術】

【0002】

エチレンービニルアルコール共重合体（以下、EVOHと称することがある）は、酸素などのガスや有機薬品のバリア性に優れた高分子材料であり、フィルム、シート、容器など各種包装材料として広く用いられている。

【0003】

EVOHは、吸湿しやすい樹脂であり、吸湿することによってそのバリア性能が低下する。したがって、EVOHを容器などに用いる場合には、吸湿を防ぐために、EVOH層の両側にポリオレフィン層などの疎水性樹脂層を配置した多層構造体として用いられることが多い。しかしながら、EVOH層と疎水性樹脂層とは接着性が悪いため、両層の間に無水マレイン酸変性ポリオレフィンなどの接着性樹脂層を配置することが広く行われているものの、層構成が複雑になると製造コストが上昇することが避けられず、接着性樹脂層を設けずに接着する方策が求められていた。

【0004】

一方、共射出成形によって多層構造体を成形する場合には、複数のシリンダーで熔融された複数種の樹脂が同時に金型内に射出されて、熔融多層体が金型内を流れて金型に充填されることによって多層構造体が成形される。このとき、EVOH層と疎水性樹脂層の間に接着性樹脂層を均一に形成することは技術的に困難であることから、EVOH層の両側に、接着性樹脂層を介することなく疎水性樹脂層を形成することが行われている。

【0005】

特許文献1には、バリア性樹脂（A）層と11以下の溶解性パラメーターを有する熱可塑性樹脂（B）層とを積層してなる、燃料容器に使用される成形部品が機械的強度等に優れることが記載されている。そしてその実施例においては、EVOHからなる層を、ポリエチレン及び無水マレイン酸変性ポリエチレンからなるブレンド物からなる層で挟み込みように共射出した多層燃料容器が記載されている。

【0006】

特許文献2には、実質的に主鎖のみに炭素ー炭素二重結合を有する熱可塑性樹脂及び遷移金属塩を含有する酸素吸収性樹脂組成物であって、該熱可塑性樹脂の炭素ー炭素二重結合1モルあたりの酸素吸収量が1.6モル以上である、酸素吸収性樹脂組成物が記載されている。また、EVOHなどのマトリックス樹脂中に前記熱可塑性樹脂の粒子が分散した樹脂組成物も記載されていて、酸素の吸収によって高度な酸素バリア性が発現することが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2001-146116

【特許文献2】WO2007/126157A

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

特許文献1に記載された発明によれば、EVOH層とその両側に接して積層されるポリエチレン樹脂組成物層を有する共射出成形多層構造体において、両層間にある程度の接着性を備えていることが記載されている。しかしながら、本発明者らは、このような接着層を有さない共射出成形多層構造体からなる容器が、運搬時の落下などによって層間剥離を

起こし、それに伴いEVOH層中に微細なクラックが発生することで、容器の外観上は問題が無い一方で、容器の中身の酸化劣化を起こしうることを発見した。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記課題を解決するためになされた発明は、以下の通りである。

(1) バリア層とその両側に接して積層される外層とを有する共射出成形多層構造体であって、前記バリア層が、エチレンービニルアルコール共重合体(A)と、融点が250℃以下の高級脂肪酸のアルカリ金属塩(B)とを含む樹脂組成物(X)からなり、エチレンービニルアルコール共重合体(A)のエチレン単位含有量が20~60モル%であり、ケン化度が90%以上であり、前記バリア層におけるアルカリ金属塩(B)の含有量が金属原子換算で50~1500ppmであり、前記外層が、未変性的高密度ポリエチレン(F)と無水マレイン酸変性ポリエチレン(G)とを含む樹脂組成物(Y)からなり、樹脂組成物(Y)全体に対する無水マレイン酸変性率が0.005~0.1wt%である、共射出成形多層構造体。

(2) エチレンービニルアルコール共重合体(A)に対する未変性的高密度ポリエチレン(F)の190℃/2160gにおけるMFR比(F/A)が0.04~50である、上記(1)に記載の共射出成形多層構造体。

(3) 未変性的高密度ポリエチレン(F)に対する無水マレイン酸変性高密度ポリエチレン(G)の190℃/2160gにおけるMFR比(G/F)が0.5~100である、上記(1)又は(2)に記載の共射出成形多層構造体。

(4) 未変性的高密度ポリエチレン(F)と無水マレイン酸変性ポリエチレン(G)の合計に対する無水マレイン酸変性ポリエチレン(G)の質量比[G/(F+G)]が0.025~0.2である、上記(1)~(3)のいずれかに記載の共射出成形多層構造体。

(5) アルカリ金属塩(B)がステアリン酸ナトリウム及びステアリン酸カリウムの少なくともいずれか一方である、上記(1)~(4)のいずれかに記載の共射出成形多層構造体。

(6) 前記バリア層が、炭素-炭素二重結合を有する熱可塑性樹脂(C)と、鉄塩、ニッケル塩、銅塩、マンガン塩及びコバルト塩からなる群から選択される少なくとも1種の遷移金属塩(D)とをさらに含む、上記(1)~(5)のいずれかに記載の共射出成形多層構造体。

(7) 熱可塑性樹脂(C)がポリオクテニレンである、上記(6)に記載の共射出成形多層構造体。

(8) 前記バリア層が、吸湿剤(E)をさらに含む、上記(1)~(7)のいずれかに記載の共射出成形多層構造体。

(9) 上記(1)~(8)のいずれかに記載の共射出成形多層構造体からなる容器。

(10) 上記(1)~(8)のいずれかに記載の共射出成形多層構造体からなるキャップ。

(11) エチレンービニルアルコール共重合体(A)とアルカリ金属塩(B)を含む樹脂組成物(X)と、未変性的高密度ポリエチレン(F)と無水マレイン酸変性ポリエチレン(G)を含む樹脂組成物(Y)とを共射出成形する、上記(1)~(8)のいずれかの多層構造体の製造方法。

【発明の効果】

【0010】

本発明の共射出成形多層構造体においては、接着剤層を有さないにもかかわらず、EVOH樹脂組成物からなるバリア層と、未変性的高密度ポリエチレン(以下、HDPEと略記することがある)及び無水マレイン酸変性ポリエチレン(以下、無水マレイン酸変性PEと略記することがある)を含む樹脂組成物からなる外層とが優れた接着性を有し、結果として、落下などの衝撃を加えた後も酸素バリア性能が維持される。

【発明を実施するための形態】

【0011】

(樹脂組成物 (X))

本発明は、バリア層とその両側に接して積層される外層とを有する共射出成形多層構造体であって、前記バリア層が、EVOH (A) と、融点が250℃以下の高級脂肪酸のアルカリ金属塩 (B) とを含む樹脂組成物 (X) からなる層を有する。

【0012】

本発明で用いられるEVOH (A) としては、エチレンー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、中でも、エチレンー酢酸ビニル共重合体をケン化して得られるものがより好ましい。EVOH (A) のエチレン単位含有量は20～60モル%である。エチレン単位含有量が20モル%以上であることによって、溶融成形性が良好になる。エチレン単位含有量は、好適には25モル%以上である。一方、エチレン単位含有量が60モル%以下であることによって、バリア性が良好になる。エチレン単位含有量は、好適には50モル%以下であり、より好適には40モル%以下である。

【0013】

EVOH (A) のケン化度は90%以上である。ここで、ケン化度は、EVOH (A) に含まれるビニルエステル単位及びビニルアルコール単位の合計に対するビニルアルコール単位の割合である。ケン化度が90%以上であることによって、バリア性が良好になるとともに、溶融成形時の熱安定性も良好になる。ケン化度は、好適には98%以上であり、より好適には99%以上である。

【0014】

エチレンとビニルエステルを共重合する際に、その他の単量体を共重合成分として含んでも構わない。このような単量体としては、プロピレン、イソブチレン、 α -オクテン、 α -ドデセン等の α -オレフィン；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸等の不飽和酸又はその無水物、塩、あるいはモノ又はジアルキルエステル等；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル類；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド類；エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸等のオレフィンスルホン酸又はその塩；アルキルビニルエーテル類、ビニルケトン、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等が挙げられる。しかしながら、その他の単量体由来の成分の含有量は、10モル%以下であることが好ましく、5モル%以下であることがより好ましく、1モル%以下であることがさらに好ましい。

【0015】

EVOH (A) の、190℃、2160gにおけるメルトフローレート (MFR) は1～20g/10分である。MFRが1g/10分以上であることによって、射出成形時に高速に流動することができ、多層構造体の端部まで均一にバリア層を形成することができる。MFRは、好適には2g/10分以上であり、より好適には3g/10分以上である。一方、MFRが20g/10分を超えると、EVOH (A) 層の強度が低下するおそれがある。MFRは、好適には15g/10分以下であり、より好適には13g/10分以下である。

【0016】

本発明のバリア層は、EVOH (A) と融点が250℃以下の高級脂肪酸のアルカリ金属塩 (B) とを含む樹脂組成物からなる。アルカリ金属塩 (B) は、その融点が250℃以下であることによって、溶融成形時に融解することができる。このときのアルカリ金属塩 (B) の溶融粘度はEVOH (A) に比べてはるかに小さいので、射出成形時のせん断力によってアルカリ金属塩 (B) が、隣接層との界面に濃縮されることになる。その結果、後述する樹脂組成物層 (Y) 中の無水マレイン酸単位との相互作用によって高い接着力が発現する。

【0017】

融点が250℃以下の高級脂肪酸のアルカリ金属塩 (B) としては、炭素数が12～30の脂肪酸の塩であることが好ましい。炭素数が大きいことによって、融点が250℃以下となりやすい。炭素数は、より好適には14以上であり、さらに好適には16以上である。塩を形成する脂肪酸としては、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリ

ン酸、アラキジン酸、ベヘン酸などの飽和脂肪酸が好適なものとして例示される。オレイン酸やリノール酸のような不飽和脂肪酸を用いることもできるが、熱安定性の観点からは飽和脂肪酸が好ましく、ステアリン酸が特に好ましい。塩を形成する金属種は、アルカリ金属であればよいが、カリウム及びナトリウムが好ましく、接着性がより良好になる観点からは、カリウムがより好ましい。具体的な塩としては、ステアリン酸カリウム及びステアリン酸ナトリウムが好ましく、ステアリン酸カリウムが特に好ましい。

【0018】

前記バリア層におけるアルカリ金属塩（B）の含有量は、金属原子換算で50～1500ppmである。アルカリ金属塩（B）の含有量が金属原子換算で50ppm未満である場合、接着性の改善効果が不十分である。アルカリ金属塩（B）の含有量は、金属原子換算で100ppm以上であることが好ましく、150ppm以上であることがより好ましい。アルカリ金属塩（B）の含有量が金属原子換算で1500ppmを超える場合、成形品の外観が悪化する。アルカリ金属塩（B）の含有量は、金属原子換算で1000ppm以下であることが好ましく、750ppm以下であることがより好ましく、500ppm以下であることがさらに好ましい。

【0019】

EVOH（A）にアルカリ金属塩（B）を含有させる方法は特に限定されず、予めEVOH（A）とアルカリ金属塩（B）を熔融混練して樹脂組成物を得てから共射出成形に供することもできるし、EVOH（A）とアルカリ金属塩（B）を共射出成形機において熔融混練することもできる。均一な成形品を得る観点からは、予め押出機、好適には二軸押出機を用いて熔融混練して得られたペレットを共射出成形に供することが好ましい。

【0020】

前記バリア層は、炭素—炭素二重結合を有する熱可塑性樹脂（C）と、鉄塩、ニッケル塩、銅塩、マンガン塩及びコバルト塩からなる群から選択される少なくとも1種の遷移金属塩（D）とをさらに含むことが好ましい。遷移金属塩（D）の存在により、熱可塑性樹脂（C）に含まれる炭素—炭素二重結合が容易に酸化されるので、バリア層を通過する酸素分子を捕捉することができ、極めて高度な酸素バリア性を発現することができる。ここでいう「炭素—炭素二重結合」には、芳香環に含まれる二重結合は含まれない。

【0021】

熱可塑性樹脂（C）に含まれる炭素—炭素二重結合の量は、好適には0.001～0.02mol/gである。ポリブタジエンのように、熱可塑性樹脂（C）に含まれる二重結合が相互に2個のメチレンにより隔てられているものであっても構わないが、酸素吸収効率の面からは、熱可塑性樹脂（C）に含まれる二重結合が相互に3個以上のメチレンにより隔てられていることが好ましく、なかでも好適なものがポリオクテニレンである。ポリオクテニレンは、シクロオクテンを開環重合させることにより製造することができる。熱可塑性樹脂（C）の好適な重量平均分子量は、1,000～500,000である。このような熱可塑性樹脂（C）は、特許文献2に記載された方法などにより製造することができる。

【0022】

遷移金属塩（D）は、熱可塑性樹脂（C）の酸化反応を促進するために配合される。遷移金属塩（D）としては、鉄塩、ニッケル塩、銅塩、マンガン塩及びコバルト塩を用いることができる。なかでも、コバルト塩が好適である。遷移金属塩（D）のアニオン種としてはカルボン酸アニオンが好適である。カルボン酸としては、酢酸、ステアリン酸、アセチルアセトン、ジメチルジチオカルバミン酸、パルミチン酸、2—エチルヘキサン酸、ネオデカン酸、リノール酸、トール酸、オレイン酸、カプリン酸、ナフテン酸等が挙げられるが、これらに限定されない。特に好適な塩としては、ステアリン酸コバルト、2—エチルヘキサン酸コバルト及びネオデカン酸コバルトが挙げられる。また、遷移金属塩（D）は重合体性対イオンを有する、いわゆるアイオノマーであってもよい。

【0023】

熱可塑性樹脂（C）の好適な含有量は、EVOH（A）100質量部に対して1～30

質量部である。また、バリア層中の遷移金属塩 (D) の好ましい含有量は、金属元素換算で1~50, 000 ppmである。熱可塑性樹脂 (C) 及び遷移金属塩 (D) の配合方法は特に限定されないが、アルカリ金属塩 (B) と同時に溶融混練して配合することが好ましい。

【0024】

前記バリア層は、吸湿剤 (E) をさらに含むことが好ましい。吸湿剤 (E) としては、リン酸塩及び硫酸塩が用いることができる。リン酸塩は、リン酸ナトリウム (Na_3PO_4)、リン酸水素ナトリウム (Na_2HPO_4)、リン酸二水素ナトリウム (NaH_2PO_4)、ポリリン酸ナトリウム、リン酸リチウム、リン酸水素リチウム、リン酸二水素リチウム、ポリリン酸リチウム、リン酸カリウム、リン酸水素カリウム、リン酸二水素カリウム、ポリリン酸カリウム、リン酸カルシウム ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)、リン酸水素カルシウム (CaHPO_4)、リン酸二水素カルシウム ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$)、ポリリン酸カルシウム、リン酸アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム及びポリリン酸アンモニウムからなる群から選択される少なくとも1種の塩の無水物が挙げられる。ベリリウム (硫酸ベリリウム ($\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$))、マグネシウム (硫酸マグネシウム ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$))、カルシウム (硫酸カルシウム ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)) 等のアルカリ土類金属の他、銅 (硫酸銅 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$))、亜鉛 (硫酸亜鉛 ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$))、鉄 (硫酸鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)) などの2価イオンを形成できる遷移金属などが挙げられる。また、3価の金属としては、アルミニウム (硫酸アルミニウム ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$))、鉄などが挙げられる。

【0025】

吸湿剤 (E) の好適な含有量は、EVOH (A) 100質量部に対して1~50質量部である。吸湿剤 (E) の配合方法は特に限定されないが、アルカリ金属塩 (B) と同時に溶融混練して配合することが好ましい。

【0026】

本発明のバリア層は、無機フィラーを含んでいても構わない。無機フィラーの含有量は50質量%以下であることが好ましく、20質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがさらに好ましい。また、EVOH (A)、アルカリ金属塩 (B)、熱可塑性樹脂 (C)、遷移金属塩 (D)、吸湿剤 (E) 及び無機フィラー以外の成分を含んでいても構わないが、その含有量は20質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましく、5質量%以下であることが好ましい。

【0027】

(樹脂組成物 (Y))

樹脂組成物 (X) からなるバリア層の両側に接して積層される外層は、HDPE (F) と無水マレイン酸変性PE (G) とを含む樹脂組成物 (Y) からなる。EVOH (A) とアルカリ金属塩 (B) とを含む組成物の知見から、本発明者らは、溶融粘度の高い無水マレイン酸変性PE (G) を溶融粘度の低いHDPE (F) に分散させた際に、隣接樹脂の界面への濃縮を期待できなかったため、バリア層と外層との間に十分な接着性が発現しないと考えていた。しかし、驚くべきことに、粘度の高い無水マレイン酸変性PE (G) を用いたとしても、容器としたときに実用にたる接着力を備えた多層構造体を得ることができることを本発明者らは見出した。

【0028】

HDPE (F) は、極性モノマーで変性されていない、実質的に炭化水素モノマーのみからなるPEである。したがって、エチレンのホモポリマーであってもよいし、5質量%以下のプロピレンを共重合したコポリマーであってもよい。一方、無水マレイン酸変性PE (G) は、極性モノマーである無水マレイン酸で変性されたPEである。無水マレイン酸変性PE (G) のベースとなるPEも、エチレンのホモポリマーであってもよいし、5質量%以下のプロピレンを共重合したコポリマーであってもよい。また、得られる多層構造体の接着性を優れたものとするために、樹脂組成物 (Y) 全体に対する無水マレイン酸変性率が0.005~0.1wt%である必要がある。

【0029】

HDPE (F) の190℃、2160gにおけるMFRは、0.1~100g/10分であることが好ましい。190℃、2160gにおけるMFRが、0.1g/10分以上であることによって、容易に射出成形することができる。MFRはより好適には0.2g/10分以上である。一方、190℃、2160gにおけるMFRが、100g/10分以下であることによって、外観の良好な成形品を得ることができる。MFRはより好適には50g/10分以下であり、さらに好適には30g/10分以下である。

【0030】

無水マレイン酸変性PE (G) の190℃、2160gにおけるMFRは、0.5~200g/10分であることが好ましい。190℃、2160gにおけるMFRが、0.5g/10分以上であることによって、バリア層と外層との接着性が良好になる。MFRはより好適には1g/10分以上である。一方、190℃、2160gにおけるMFRが、200g/10分を超えると、溶融粘度が低くなりすぎて無水マレイン酸変性PE (G) の製造が困難になる。

【0031】

HDPE (F) と無水マレイン酸変性PE (G) の合計に対する無水マレイン酸変性ポリプロピレン (G) の質量比 $[G/(F+G)]$ が0.025~0.2であることが好ましい。質量比 $[G/(F+G)]$ が0.025以上であることによって、バリア層と外層との接着性が良好になる。質量比 $[G/(F+G)]$ はより好適には0.03以上である。一方、質量比 $[G/(F+G)]$ が0.2を超えると得られる成形品の外観が悪化するおそれがある。質量比 $[G/(F+G)]$ はより好適には0.13以下であり、さらに好適には0.08以下である。

【0032】

EVOH (A) に対するHDPE (F) の190℃/2160gにおけるMFR比 (F/A) が0.04~5であることが好ましい。MFR比 (F/A) が0.04~5であることによって外観の良好な成形品を得ることができる。MFR比 (F/A) は、より好適には3以下であり、さらに好適には1以下である。

【0033】

HDPE (F) に対するマレイン酸変性PE (G) の190℃/2160gにおけるMFR比 (G/F) が0.5~100であることが好ましい。MFR比 (G/F) が0.5~100であることによって外観の良好な成形品を得ることができる。MFR比 (G/F) は、より好適には70以下であり、さらに好適には50以下である。

【0034】

HDPE (F) と無水マレイン酸変性PE (G) を配合する方法は特に限定されず、予め未変性PE (F) と無水マレイン酸変性PE (G) を溶融混練して樹脂組成物を得てから共射出成形に供することもできるし、HDPE (F) と無水マレイン酸変性PE (G) をドライブレンドして混合ペレットを得てから共射出成形機において溶融混練することもできる。

【0035】

共射出成形するに際しては、EVOH (A) とアルカリ金属塩 (B) を含む樹脂組成物 (X) と、HDPE (F) と無水マレイン酸変性PE (G) を含む樹脂組成物 (Y) とを共射出成形し、前者がバリア層を形成し、後者がその両側に接して積層される外層を形成する。このとき、外層のさらに外側に追加の層を形成しても構わないが、好適な層構成は、外層 (樹脂組成物 (Y)) / バリア層 (樹脂組成物 (X)) / 外層 (樹脂組成物 (Y)) の三層構造である。

【0036】

各樹脂組成物の射出タイミングは、目的とする多層構造体の形状に応じて適宜調整することができる。まず、内側と外側の両外層の射出を開始し、その後バリア層の射出を開始することによって先端部でバリア層が露出するのを防ぐことができる。また、最後に外層のみを射出することでゲート部においてもバリア層が露出することを防止することができる。

る。射出成形時の温度は、用いる樹脂の融点以上の温度にするとともに、アルカリ金属塩（B）の融点以上の温度とすればよく、特に限定されない。

【0037】

バリア層と外層の厚み比率は特に限定されないが、両側の外層の合計厚みを100とした場合のバリア層の厚みが1～20であることが好ましい。より好適には2以上であり、また15以下である。

【0038】

こうして得られた共射出成形多層構造体は、バリア性が要求される容器、例えば食品容器、有機薬品容器などの用途に用いることができる。特に、飲料物のボトルやキャップ、医療用のバイアルに好適である。

【実施例】

【0039】

以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれにより何ら限定されるものではない。実施例中における試料の評価方法は以下のとおりである。

【0040】

(1) EVOH (A) のエチレン単位含有量およびケン化度

DMSO-d₆を溶媒とした¹H-NMR測定（測定装置：日本電子製JNM-GX-500型）により求めた。

【0041】

(2) メルトフローレート (MFR)

メルトインデкса（宝工業製L244）を用い、温度190℃または230℃、荷重2160gの条件下で、試料の流出速度（g/10分）を測定し求めた。

【0042】

(3) 融点 (T_m)

JIS K 7121に準拠し、示差走査熱量計 (DSC) (TAインスツルメント製Q2000)を用い、融点 (T_m)を求めた。

【0043】

(4) 酸素透過度 (OTR)

後述の手順で作製したキャップを500mlペットボトルに装着し、モダン・コントロール社製Ox-Tran 2/21型酸素透過率測定装置を用いて、以下の条件でボトルのOTRを測定した。

・ボトル内側：23℃、窒素、100%RH

・ボトル外側：23℃、空気、50%RH

また、水を充填してキャッピングしたボトルを、高さ1mから倒立状態（キャップが下に向く方向）にしてコンクリート面に垂直に落下させ、落下させた後のボトルについて、上記と同じ条件でOTRを測定した。落下は5回行い、その平均値を落下試験後のOTRとした。

【0044】

(5) 透湿度 (水蒸気透過度; WVTR)

透湿度 (水蒸気透過度; WVTR) は、ガスクロ法 (JIS-K7129-C) に従い、蒸気透過測定装置 (GTRテック社製「GTR-WV」) を用いて測定した。具体的には、温度が40℃、水蒸気供給側の湿度が90%RH、キャリアガス側の湿度が0%RHの条件下で透湿度 (単位: g/(m²・day)) を測定した。透湿度は、未変性HDP Eの単層フィルム厚み100μmを試料として測定を実施した。

【0045】

(6) 外観

メチレンブルー水溶液62mlに、架橋型無水マレイン酸-イソブテン共重合体の微粉末1.2gを加えた酸素検知用組成物を準備し、後述の手順で作製した50mlバイアル内に入れて、ゴム栓で封止した。このバイアルを、高さ30cmから直立状態（ゴム栓が上に向く状態）にしてコンクリート面に垂直に落下させ、落下させた後のバイアルを23

℃、50%RH環境下で青色に着色するまでの日数を数え、以下の基準で評価した。

- A 7日以上
- B 4～6日
- C 2～3日
- D 1日以内

【0046】

[PEの銘柄]

以下の実施例において、未変性HDPE (F) 及び無水マレイン酸変性PE (G) は、以下のものを用いた。

[HDPE (F)]

・Ineos社製 Eltex Superstress CAP508S2 MFR=1.8g/10分(190℃、2160g荷重)

・Ineos社製 Rigidex HD5502S MFR=0.2g/10分(190℃、2160g荷重)

[無水マレイン酸変性PE (G)]

・Eval Europe社製 ALP-063 MFR=7g/10分(190℃、2160g荷重)

・Two H Chem社製 NOVACOM-P HFS2100P MFR=25g/10分(190℃、2160g荷重)

・Two H Chem社製 NOVACOM BPS1400 MFR=50g/10分(230℃、2160g荷重)

【0047】

実施例1

エチレン単位含有率が32モル%、ケン化度が99モル%以上、MFRが4.4g/10分(190℃、2160g荷重)、OTRが2.0cc・20μm/m²・day・atm(20℃/85%RH)のEVOH(株式会社クラレ製 エバルF104B)に対し、高級脂肪酸のアルカリ金属塩(B)としてステアリン酸カリウム200ppm(金属原子換算24ppm)を混合した後、以下の条件で熔融混練、ペレット化、乾燥し、EVOH樹脂組成物のペレットを得た。ステアリン酸カリウムの融点は240℃である。

- ・装置：26mmφ二軸押出機(東洋精機製作所製ラボプラストミル15C300)
- ・L/D：25
- ・スクリーン：同方向完全噛合型
- ・ダイスホール数：2ホール(3mmφ)
- ・押出温度(℃)：C1=200、C2～C5=240、Die=240
- ・回転数：100rpm
- ・吐出量：約5kg/hr
- ・乾燥：熱風乾燥80℃/6hr

【0048】

一方、HDPE (F) としてIneos社製 CAP508S2 (MFR=1.8g/10分(190℃、2160g荷重)) 95質量部と無水マレイン酸変性PE (G) としてEval Europe社製ALP-063 (MFR=7g/10分(190℃、2160g荷重)) 5質量部をドライブレンドし、HDPE (F) のペレットと無水マレイン酸変性PE (G) のペレットを含む混合PEペレットを得た。

【0049】

得られたEVOH樹脂組成物のペレットと混合PEペレットを用い、以下の条件で共射出成形を行い、500mlペットボトル用キャップ又は50mlバイアルの共射出成形多層構造体を得た。得られた共射出成形多層構造体のOTRと外観を上述した方法により測定した。結果を表1に示す。

- ・装置：共射出成形機 Nestal Machine社製 SYNERGY3000
- ・スクリーン径

EVOH樹脂組成物：18mmφ

PE樹脂組成物：28mmφ

- ・ホットランナー：Kortec社製
- ・EVOH樹脂組成物／PE樹脂組成物=9／91（質量比）
- ・キャップ：直径36mm、高さ14mm 500mlペットボトル用キャップ
- ・50mlバイアル：バイアル底外直径43mm、高さ73mm

・温度条件

EVOH樹脂組成物：ゾーン1=220℃、ゾーン2=245℃、ゾーン3=255℃

PE樹脂組成物：ゾーン1=240℃、ゾーン2=250℃、ゾーン3=255℃、ゾーン4=260℃、ゾーン5=260℃

マニフォールド：255℃

- ・射出圧、時間：1200bars、4秒
- ・金型温度：40℃
- ・サイクルタイム：8.5秒
- ・冷却時間：1秒

【0050】

【表1】

樹脂組成物(X)	樹脂組成物(Y)	単位	実施例1 共射出	実施例2 共射出	実施例3 共射出	実施例4 共射出	実施例5 共射出	実施例6 共射出	実施例7 共射出	比較例1 共射出	比較例2 共射出	比較例3 共射出	比較例4 共射出
成形方法													
EVOH(A)のエチレン単位含有量													
高級脂肪酸のアルカリ金属塩(B)の種類		mol%	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32
高級脂肪酸のアルカリ金属塩(B)の含有量		ppm	St-K ^{*1} 200	St-K ^{*2} 200	St-K 200	St-K 200	St-K 200	St-K 200	St-K 200	-	St-K 200	St-K 200	St-K 200
WVOH(A)のMFR (190°C)		g/10min	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	5.2	4.8	4.4	4.4	4.4	4.4
HDPE(F)		-	HDPE	HDPE	HDPE	HDPE	HDPE	HDPE	HDPE	HDPE	PP	HDPE	HDPE
HDPE(F)のMFR (190°C)		g/10min	1.8	1.8	1.8	1.8	0.2	1.8	1.8	1.8	30	1.8	1.8
WVTR		g・20um/m ² ・day	6	6	6	6	6	6	6	6	19	6	6
マレイン酸変性PE(G)のMFR (190°C)		g/10min	7	7	25	7	7	7	7	7	36	7	7
マレイン酸変性PE(G)の変性率		wt%	0.4	0.4	1.0	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	2.0 ^{*3}	0.4	0.4
樹脂組成物(Y)の変性率		wt%	0.02	0.02	0.05	0.012	0.02	0.02	0.02	0.02	0.1	0.02	0.004
MFR比 (F/A)		-	0.41	0.41	0.41	0.41	0.05	0.35	0.38	0.41	6.82	0.41	0.41
MFR比 (G/F)		-	3.9	3.9	13.9	3.9	35	3.9	3.9	3.9	1.2	3.9	3.9
質量比 [G/(F+G)]		-	0.05	0.05	0.05	0.03	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.01
OTR		cc/bottle.day	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.005	0.01	0.01	0.07	0.01	0.01
落下試験後OTR		cc/bottle.day	0.02	0.02	0.02	0.10	0.04	0.02	0.02	0.19	0.13	0.21	0.29
着色試験		-	A	A	A	B	A	A	A	C	C	C	D

*1 ステアリン酸カリウム

*2 ステアリン酸ナトリウム

*3 変性ポリプロピレンを使用。

実施例2～5、比較例1～4

ガスバリア層及び外層に用いる樹脂組成物の組成を、表1に示すように変更した以外は、実施例1と同様に共射出成形多層構造体を成形し、評価した。

【0052】

実施例6

攪拌機および温度計を装着した容量5リットルの3つ口フラスコを窒素置換した後、これにシクロオクテン110g (1.0mol) およびシス-4-オクテン187mg (1.7mmol) を溶解させたヘプタン溶液624gを仕込んだ。次いでベンジリデン(1,3-ジメチルイミダゾリジン-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド8.48mg (10 μ mol) をトルエン1gに溶解させた触媒液を調製し、これを上記のヘプタン溶液に加えて、70 $^{\circ}$ Cで開環メタセシス重合を行った。5分後、ガスクロマトグラフィー(株式会社島津製作所製「GC-14B」、カラム:化学検査協会製「G-100」)により分析したところ、シクロオクテンの消失を確認した。得られた反応液にメタノール600gを添加し、40 $^{\circ}$ Cで30分間攪拌した後、40 $^{\circ}$ Cで1時間静置して分液し、下層を除去した。上層に再びメタノール600gを添加し、40 $^{\circ}$ Cで30分間攪拌した後、40 $^{\circ}$ Cで1時間静置して分液し、下層を除去した。上層からヘプタンなどの低沸成分を減圧下で留去し、さらに、真空乾燥機を用いて50Pa、40 $^{\circ}$ Cで24時間乾燥し、重量平均分子量が158,000、分子量1,000以下のオリゴマー含有率が8.5質量%のポリオクテニレン101.2g(収率90%)を得た。

得られたポリオクテニレンの、側鎖中の炭素-炭素二重結合の全炭素-炭素二重結合に対する比率は0%であった。なお、この全炭素-炭素二重結合に対する比率は、主鎖中の炭素-炭素二重結合の量をa(mol/g)、側鎖中の炭素-炭素二重結合の量をb(mol/g)とすると、 $100 \times b / (a + b)$ で示される。

【0053】

得られたポリオクテニレンの全量を1mm角程度に破碎し、攪拌機、還流管、温度計を装着した500mlセパラブルフラスコに入れ、アセトン300gを加えて40 $^{\circ}$ Cで3時間攪拌した。アセトンをデカンテーションで除去した後、再度アセトン300gを加え、40 $^{\circ}$ Cで3時間攪拌した。デカンテーションでアセトンを除去し、次いで真空乾燥機を用いて、50Pa、100 $^{\circ}$ Cで6時間乾燥し、重量平均分子量が163,000、分子量1,000以下のオリゴマー含有率が3.1質量%のポリオクテニレン96.1gを得た。

【0054】

実施例1で用いたEVOH、ポリオクテニレン、ステアリン酸コバルト及びステアリン酸カリウムを以下の条件で溶融混練、ペレット化、乾燥することによって、EVOH樹脂組成物のペレットを得た。当該樹脂組成物は、EVOHを92質量%、ポリオクテニレンを8質量%、ステアリン酸コバルトを2121ppm、及びステアリン酸カリウムを200ppm(金属原子換算24ppm)含有するものである。EVOHのエチレン単位含有量は32モル%、ケン化度は99モル%以上、MFRは5.2g/10分(190 $^{\circ}$ C、2160g荷重)である。

- ・装置: 26mm ϕ 二軸押出機(東洋精機製作所製ラボプラストミル15C300)
- ・L/D: 25
- ・スクリュー: 同方向完全噛合型
- ・ダイスホール数: 2ホール(3mm ϕ)
- ・押出温度($^{\circ}$ C): C1=200、C2~C5=240、Die=240
- ・回転数: 100rpm
- ・吐出量: 約5kg/hr
- ・乾燥: 熱風乾燥80 $^{\circ}$ C/6hr

【0055】

こうして得られた組成物を共射出成形に用いた以外は実施例1と同様の方法で、共射出成形多層構造体を得た。得られた共射出成形多層構造体について、実施例1と同様に評価を行った結果を表1に示す。

【0056】

実施例7

実施例1で用いたEVOH、リン酸水素二ナトリウム、分散剤及びステアリン酸カリウムを以下の条件で溶融混練、ペレット化、乾燥することによって、EVOH樹脂組成物のペレットを得た。当該組成物は、EVOHを80質量%、リン酸水素二ナトリウムを20質量%、分散剤400ppm及びステアリン酸カリウムを200ppm（金属原子換算24ppm）含有するものである。EVOHのエチレン単位含有量は32モル%、ケン化度は99モル%以上、MFRは4.8g/10分（190℃、2160g荷重）である。

・装置：26mmφ二軸押出機（東洋精機製作所製ラボプラストミル15C300）

・L/D：25

・スクリュー：同方向完全噛合型

・ダイスホール数：2ホール（3mmφ）

・押出温度（℃）：C1=200、C2~C5=240、Die=240

・回転数：100rpm

・吐出量：約5kg/hr

・乾燥：熱風乾燥80℃/6hr こうして得られた樹脂組成物を共射出成形に用いた以外は実施例1と同様の方法で、共射出成形多層構造体を得た。得られた共射出成形多層構造体について、実施例1と同様に評価を行った結果を表1に示す。

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

バリア層とその両側に接して積層される外層とを有する共射出成形多層構造体であって

、前記バリア層が、エチレンービニルアルコール共重合体(A)と、融点が250℃以下の高級脂肪酸のアルカリ金属塩(B)とを含む樹脂組成物(X)からなり、

エチレンービニルアルコール共重合体(A)のエチレン単位含有量が20～60モル%であり、ケン化度が90%以上であり、前記バリア層におけるアルカリ金属塩(B)の含有量が金属原子換算で50～1500ppmであり、

前記外層が、未変性的高密度ポリエチレン(F)と無水マレイン酸変性ポリエチレン(G)とを含む樹脂組成物(Y)からなり、樹脂組成物(Y)全体に対する無水マレイン酸変性率が0.005～0.1wt%である、共射出成形多層構造体。

【請求項2】

エチレンービニルアルコール共重合体(A)に対する未変性的高密度ポリエチレン(F)の190℃/2160gにおけるMFR比(F/A)が0.04～5である、請求項1に記載の共射出成形多層構造体。

【請求項3】

未変性的高密度ポリエチレン(F)に対する変性高密度ポリエチレン(G)の190℃/2160gにおけるMFR比(G/F)が0.5～100、請求項1又は2に記載の共射出成形多層構造体。

【請求項4】

未変性的高密度ポリエチレン(F)と無水マレイン酸変性のポリエチレン(G)の合計に対する無水マレイン酸変性ポリエチレン(G)の質量比[G/(F+G)]が0.025～0.2である、請求項1～3のいずれかに記載の共射出成形多層構造体。

【請求項5】

アルカリ金属塩(B)がステアリン酸ナトリウム及びステアリン酸カリウムの少なくともいずれか一方である、請求項1～4のいずれかに記載の共射出成形多層構造体。

【請求項6】

前記バリア層が、炭素ー炭素二重結合を有する熱可塑性樹脂(C)と、鉄塩、ニッケル塩、銅塩、マンガン塩及びコバルト塩からなる群から選択される少なくとも1種の遷移金属塩(D)とをさらに含む、請求項1～5のいずれかに記載の共射出成形多層構造体。

【請求項7】

熱可塑性樹脂(C)がポリオクテニレンである、請求項6に記載の共射出成形多層構造体。

【請求項8】

前記バリア層が、吸湿剤(E)をさらに含む、請求項1～7のいずれかに記載の共射出成形多層構造体。

【請求項9】

請求項1～8のいずれかに記載の共射出成形多層構造体からなる容器。

【請求項10】

請求項1～8のいずれかに記載の共射出成形多層構造体からなるキャップ。

【請求項11】

エチレンービニルアルコール共重合体(A)とアルカリ金属塩(B)を含む樹脂組成物(X)と、未変性的高密度ポリエチレン(F)と無水マレイン酸変性ポリエチレン(G)を含む樹脂組成物(Y)とを共射出成形する、請求項1～8のいずれかの多層構造体の製造方法。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】優れた接着性を有し、結果として、落下などの衝撃を加えた後も酸素バリア性能が維持される共射出成形多層構造体、その成形体およびその製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】バリア層とその両側に接して積層される外層とを有する共射出成形多層構造体であって、前記バリア層が、エチレンービニルアルコール共重合体（A）と、融点が250℃以下の高級脂肪酸のアルカリ金属塩（B）とを含む樹脂組成物（X）からなり、エチレンービニルアルコール共重合体（A）のエチレン単位含有量が20～60モル%であり、ケン化度が90%以上であり、前記バリア層におけるアルカリ金属塩（B）の含有量が金属原子換算で50～1500ppmであり、前記外層が、未変性的高密度ポリエチレン（F）と無水マレイン酸変性ポリエチレン（G）とを含む樹脂組成物（Y）からなり、樹脂組成物（Y）全体に対する無水マレイン酸変性率が0.005～0.1wt%である、共射出成形多層構造体を提供する。また、当該共射出成形多層構造体からなる成形体と、当該共射出成形多層構造体を製造する。

【選択図】なし

出願人履歴

000001085

19900809

新規登録

岡山県倉敷市酒津1621番地

株式会社クラレ