

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-297344

(P2005-297344A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005. 10. 27)

(51) Int. Cl.⁷

B 3 2 B 27/36

B 6 5 D 65/40

F I

B 3 2 B 27/36

B 6 5 D 65/40

B 6 5 D 65/40

B 6 5 D 65/40

Z A B

B R H D

B S F

B S G

テーマコード (参考)

3 E 0 8 6

4 F 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2004-116500 (P2004-116500)

(22) 出願日 平成16年4月12日 (2004. 4. 12)

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(74) 代理人 100117891

弁理士 永井 隆

(72) 発明者 大滝 良二

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三

菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

(72) 発明者 丸山 勝也

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三

菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

(72) 発明者 加藤 智則

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三

菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層容器

(57) 【要約】

【課題】ガスバリア性と透明性に優れ、かつ製造工程内でのリサイクル性に優れた多層容器を提供する。

【解決手段】テレフタル酸とエチレングリコールを主成分として重縮合して得たポリエステルからなる層(1)と層(3)の間に、少なくとも前記ポリエステルと、メタキシリレンジアミンとアジピン酸を主成分として熔融重縮合して得たポリアミドを含む樹脂混合物からなる層(2)を配してなる3層構造の多層容器であって、層(2)中のポリアミドの含有率が2～20重量%の範囲であり、かつ多層容器総厚みに対する層(2)の厚み比率(%)が特定の関係式を満足することを特徴とする多層容器。

【選択図】 無

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

テレフタル酸を 70 モル % 以上含むジカルボン酸成分およびエチレングリコールを 70 モル % 以上含むジオール成分を重縮合して得られたポリエステルを主成分とする層 (1) と層 (3) の間に、少なくとも前記ポリエステルと、メタキシリレンジアミンを 70 モル % 以上含むジアミン成分およびアジピン酸を 70 モル % 以上含むジカルボン酸成分を溶融重縮合して得られたポリアミドを含む樹脂混合物からなる層 (2) を配してなる 3 層構造の多層容器であって、層 (2) 中のポリアミド含有率 C (重量 %) が 2 ~ 20 の範囲であり、かつ多層容器総厚みに対する層 (2) の厚み比率 T (%) が以下の式 (I) を満足することを特徴とする多層容器。

10

【数 1】

$$100 - (4 \times C) \leq T \leq 100 - C \quad \cdots (I)$$

【請求項 2】

層 (2) が、テレフタル酸を 70 モル % 以上含むジカルボン酸成分およびエチレングリコールを 70 モル % 以上含むジオール成分を重縮合して得たポリエステルを主成分とするリサイクル材を 80 重量 % 以下の割合で含有することを特徴とする請求項 1 記載の多層容器。

【請求項 3】

層 (2) を構成する樹脂混合物の溶融加工温度において、層 (2) を構成するポリエステルの剪断速度 100 (s^{-1}) における溶融粘度がポリアミドの剪断速度 100 (s^{-1}) における溶融粘度よりも高いことを特徴とする請求項 1 記載の多層容器。

20

【請求項 4】

層 (2) が、前記樹脂混合物を、混練部を有するスクリュウを備えた押出機によって溶融混練して得られたものであることを特徴とする請求項 1 記載の多層容器。

【請求項 5】

前記押出機が、二軸押出機であることを特徴とする請求項 4 記載の多層容器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

本発明は、多層体および容器に関する。詳しくは、ガスバリア性と透明性に優れ、かつ製造工程内でのリサイクル性に優れた多層容器に関する。

【背景技術】

【0002】

芳香族ジカルボン酸化合物と脂肪族ジオール化合物をモノマーとして使用して得られるポリマー、例えばポリエチレンテレフタレート (以下、PET と略することがある) 等に代表されるポリエステルは、透明性、機械的性能、溶融安定性、耐溶剤性、保香性、リサイクル性等に優れるという特長を有することから、現在、フィルム、シート、中空容器等の各種包装材料に広く利用されている。特に PET はリサイクルを行っても優れた透明性を保持する特長を有しているため、例えば、2 台の押出機を備えた 2 種 3 層のシート製造装置を用い、一方の押出機には新しい PET を投入してシートの表面層を形成させ、もう一方の押出機にリサイクルした PET を、場合によっては新しい PET を混合して投入してシートの中間層を形成させることにより、中間層にリサイクル PET を含んだ PET シートが製造され、コストパフォーマンスに優れた透明包装材料として広く利用されている。しかしながら、ポリエステルは酸素等に対するガスバリア性が必ずしも十分ではないため、ポリエステルからなる包装容器の利用範囲には制限があった。ポリエステルのガスバリア性を改善する手段としては、酸化アルミニウムや酸化珪素をポリエステル樹脂からなる成形体や包装容器に蒸着する手段が挙げられるが、複雑な製造工程を必要としたり、リサイクル性や機械的性能が損なわれる等の問題点があるため、その利用範囲は限定されたものであった。

40

50

【 0 0 0 3 】

上記のような問題を解決しつつ、ポリエステルガスバリア性を改善する手段として、高いガスバリア性を有する熱可塑性樹脂を中間層に使用する方法が挙げられる。高いガスバリア性を有する樹脂の一つとしてエチレン・ビニルアルコール共重合樹脂が挙げられるが、エチレン・ビニルアルコール共重合樹脂はその分子構造の特徴からこれとポリエステルの混合して得られる樹脂組成物は白濁し、ポリエステルの特徴である透明性を損なう欠点があった。さらにポリエステルにおける最適な溶融加工温度では、エチレン・ビニルアルコール共重合樹脂は急激に熱劣化する傾向にあるため、ポリエステルの加工安定性を損なう等の問題点があった。

【 0 0 0 4 】

エチレン・ビニルアルコール共重合体以外のガスバリア性樹脂としては、ナイロン 6 , ナイロン 6 6 等に代表されるポリアミドが挙げられるが、とりわけメタキシリレンジアミンを主成分とするジアミン成分とアジピン酸を主成分とするジカルボン酸成分とを重合して得られるポリメタキシリレンジアジパミドはガスバリア性に優れるポリアミドであり、ポリエステルの中でも特に広く利用されているポリエチレンテレフタレートとガラス転移温度、融点、結晶性が近似していることから、その加工安定性を損なうことがない。さらには P E T とポリメタキシリレンジアジパミドの混合物は、ポリメタキシリレンジアジパミドの含有率にもよるが、実用的な透明性を有する。このことから、ポリエステルのガスバリア性を改善するための材料として、ポリメタキシリレンジアジパミドは非常に適した樹脂であるといえる。

【 0 0 0 5 】

これまでに、P E T に代表されるポリエステルとポリメタキシリレンジアジパミドを組み合わせた多層構造を有するガスバリア性に優れた多層シートおよび容器が提案されている（特許文献 1 参照）。しかしながら、当該発明はガスバリア層がポリアミドのみからなる層であり、しかもポリエステル層とポリアミド層を接着性樹脂層により接着した構造を有しているため、これを粉砕してから溶融し、リサイクル材として利用した構造物を製造すると、リサイクル材に含まれる接着性樹脂が原因で構造物が白濁し、透明性を大きく損ねる欠点があった。

また本発明とは目的とするものが異なるが、ポリエステルとポリアミドを溶融混合して得られるガスバリア性を改善した中空容器が提案されている（特許文献 2 参照）。しかしながら、当該発明は前記混合樹脂からなる単層の容器に関するものであり、しかもリサイクル材の利用については一切記載がないため、本発明とは実質的に異なる。さらにはリサイクル材を添加した樹脂を使用した単層の容器は、熱履歴を受けて発生する樹脂の分解物や低分子量物質が直接収納物品に触れることになるため、その安全衛生性に不適切な面が存在することは否めない。

【特許文献 1】特許第 2 1 2 7 9 5 8 号公報

【特許文献 2】特許第 1 7 6 2 8 1 3 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

本発明は、上記の課題を解消し、ガスバリア性と透明性に優れ、かつ製造工程内でのリサイクル性に優れた多層容器を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

本発明者らは上記の課題の解決方法について鋭意検討した結果、ポリエステルからなる層の間に、ポリアミドとポリエステルの混合してなる層を中間層と配した多層容器において、中間層におけるポリアミド含有率と総厚みにおける中間層厚みの関係を規定することで、接着性樹脂を使用しなくてもポリエステルからなる層と中間層の接着性を十分なものとでき、かつガスバリア性を改善したものとして見出した。しかも多層体には接着性樹脂を使用しないため、多層容器製造時に従来廃材としていた樹脂スクラ

10

20

30

40

50

ップを粉砕してリサイクル材として中間層に混合しても容器の透明性は実用的な透明性を有し、さらにはリサイクル材を添加した層が直接収納物品に触れることも無いため安全性に優れたものとするができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 8 】

すなわち、本発明は、テレフタル酸を 70 モル % 以上含むジカルボン酸成分およびエチレングリコールを 70 モル % 以上含むジオール成分を重縮合して得られたポリエステルを主成分とする層 (1) と層 (3) の間に、少なくとも前記ポリエステルと、メタキシリレンジアミンを 70 モル % 以上含むジアミン成分およびアジピン酸を 70 モル % 以上含むジカルボン酸成分を溶融重縮合して得られたポリアミドを含む樹脂混合物からなる層 (2) を配してなる 3 層構造の多層容器であって、層 (2) 中のポリアミド含有率 C (重量 %) が 2 ~ 20 の範囲であり、かつ多層容器総厚みに対する層 (2) の厚み比率 T (%) が以下の式 (I) を満足することを特徴とする多層容器に関する。

10

【 0 0 0 9 】

【 数 1 】

$$100 - (4 \times C) \leq T \leq 100 - C \quad \cdots (I)$$

【 発明の効果 】

【 0 0 1 0 】

本発明の多層容器は従来の容器に対してガスバリア性に優れ、透明性や強度を損なうことはなく、かつ製造工程内で生じるスクラップ樹脂のリサイクルが可能であり、経済性に優れ、その商品価値は高く工業的に優れたものである。

20

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 1 】

以下に、本発明について詳しく説明する。本発明の多層容器に用いられるポリエステルは、テレフタル酸を 70 モル % 以上含むジカルボン酸成分およびエチレングリコールを 70 モル % 以上含むジオール成分を重縮合して得られたものである。

ジカルボン酸成分中のテレフタル酸は 70 モル % 以上、好ましくは 80 モル % 以上、更に好ましくは 90 モル % 以上である。テレフタル酸以外には、イソフタル酸、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸、1, 5 - ナフタレンジカルボン酸、2, 7 - ナフタレンジカルボン酸、4, 4' - ビフェニルジカルボン酸、3, 4' - ビフェニルジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸；アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体を使用できる。更に、本発明の目的を損なわない範囲で安息香酸、プロピオン酸、酪酸等のモノカルボン酸；トリメリット酸、ピロメリット酸等の多価カルボン酸；無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等のカルボン酸無水物を用いることができる。

30

【 0 0 1 2 】

また、ジオール成分中のエチレングリコールは 70 モル % 以上、好ましくは 80 モル % 以上、更に好ましくは 90 モル % 以上である。エチレングリコール以外では、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール、1, 6 - ヘキサンジオール等およびこれらのエステル形成性誘導体を使用できる。更に、本発明の目的を損なわない範囲でブチルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコール等のモノアルコール類や、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等の多価アルコール類、環状アセタール骨格を有するジオール等を用いることもできる。

40

【 0 0 1 3 】

本発明においては二種類以上のポリエステルを混合して用いてもよく、さらには本発明の効果を損なわない範囲で滑剤、艶消剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、紫外線吸収剤、核剤、可塑剤、難燃剤、帯電防止剤、着色防止剤等の添加剤等を加えることもできるが、以上に示したものに限定されることなく、種々の材料を混合しても良い。

【 0 0 1 4 】

50

本発明で用いるポリエステルの極限粘度（フェノール／１，１，２，２，－テトラクロロエタン＝６０／４０質量比混合溶媒中、２５℃で測定した値）には、特に制限はないが、通常０．５～２．０ｄｌ／ｇ、好ましくは０．６～１．８ｄｌ／ｇであることが望ましい。極限粘度が０．５ｄｌ／ｇ以上であるとポリエステルの分子量が十分に高いために、これを使用して得られる成形体や包装容器が構造物として必要な機械的性質を発現することができる。

【００１５】

本発明の多層容器に用いられるポリアミドは、メタキシリレンジアミンを７０モル％以上含むジアミン成分およびアジピン酸を７０モル％以上含むジカルボン酸成分を熔融重縮合して得られたポリアミドである。上記のようなモノマー組成及び構造単位を有するポリアミドはポリエチレンテレフタレートのようなポリエステルと成形加工性が近似するため、ポリエステルと混合してもその加工性を損なわず、かつその添加量にもよるが実用的な透明性を有するので有利である。

10

【００１６】

前記ポリアミドを構成するジアミン成分には、メタキシリレンジアミンが７０モル％以上含まれることが必要であり、より好ましくは８０モル％以上、さらに好ましくは９０モル％以上である。ジアミン成分中のメタキシリレンジアミンが７０モル％以上であると、それから得られるポリアミドは優れたガスバリア性を発現することができる。メタキシリレンジアミン以外に使用できるジアミンとしては、パラキシリレンジアミン、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、１，４－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、２－メチル－１，５－ペンタンジアミン等が例示できるが、これらに限定されるものではない。

20

【００１７】

前記ポリアミドを構成するジカルボン酸成分中には、アジピン酸が７０モル％以上含まれることが必要であり、より好ましくは８０モル％以上、さらに好ましくは９０モル％以上である。ジカルボン酸成分中のアジピン酸が７０モル％以上であると、ガスバリア性の低下や結晶性の過度の低下を避けることができる。アジピン酸以外に使用できるジカルボン酸として、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、１，１０－デカンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸等が例示できるが、これらに限定されるものではない。また、ポリアミドの重縮合時に分子量調節剤として少量のモノアミン、モノカルボン酸を加えてもよい。

30

【００１８】

上記のポリアミドは熔融重縮合法により製造される。例えば、メタキシリレンジアミンとアジピン酸からなるナイロン塩を水の存在下に、加圧状態で昇温し、加えた水および縮合水を除きながら熔融状態で重合させる方法により製造される。また、メタキシリレンジアミンを熔融状態のアジピン酸に直接加えて、常圧下で重縮合する方法によっても製造される。この場合、反応系を均一な液状状態で保つために、メタキシリレンジアミンをアジピン酸に連続的に加え、その間、生成するオリゴアミドおよびポリアミドの融点よりも反応温度が下回らないように反応系を昇温しつつ、重縮合が進められる。なお、本発明のポリアミドについては必要に応じて熔融重縮合により得られたものをさらに固相重合することにより分子量を高めることもできる。

40

【００１９】

上記のポリアミドには、熔融成形時の加工安定性を高めるため、あるいはポリアミドの着色を防止するためにリン化合物が含まれていても良い。リン化合物としてはアルカリ金属又はアルカリ土類金属を含むリン化合物が好適に使用され、例えば、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム等のリン酸塩、次亜リン酸塩、亜リン酸塩が挙げられ、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の次亜リン酸塩を使用したものがポリアミドの着色防止効果に特に優れるため好ましく用いられる。ポリアミド中のリン化合物の濃度は、特に制限はないが、リン原子として２００ｐｐｍ以下、好ましくは１６０ｐｐｍ以下、更に好ましくは１００ｐｐｍ以下である。ポリアミド中のリン原子濃度が２００ｐｐｍを超えると、アンチ

50

モン系の触媒を利用して製造されたポリエステルと熔融混合した場合、ポリエステル中にわずかに残存するアンチモン系の触媒が還元され、混合樹脂が黒ずむ場合があるため好ましくない。なお、本発明のポリアミドには上記のリン化合物の他に本発明の効果を損なわない範囲で滑剤、艶消剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、紫外線吸収剤、核剤、可塑剤、難燃剤、帯電防止剤、着色防止剤、ゲル化防止剤等の添加剤等を加えることもできるが、以上に示したものに限定されることなく、種々の材料を混合しても良い。

【0020】

上記のポリアミドは、その相対粘度（1 g / d l の 96 % 硫酸溶液、25 ）が、1 . 8 ~ 3 . 9 のものを使用することが好ましく、2 . 4 ~ 3 . 7 のものを使用することがより好ましく、2 . 5 ~ 3 . 7 のものを使用することが更に好ましい。相対粘度を 1 . 8 ~ 3 . 9 とすることにより、シートを押出成形している際にポリアミドを含む層の厚みが安定しやすくなる。

【0021】

ここで言う相対粘度（1 g / d l の 96 % 硫酸溶液、25 ）は、樹脂 1 g を 96 % 硫酸 100 c c （1 d l ）に溶解し、キャノンフェンスケ型粘度計にて測定した 25 での落下時間（t）と同様に測定した 96 % 硫酸での落下時間（t0）の比であり、次式で示される。

$$\text{相対粘度} = (t) / (t0)$$

【0022】

上記のポリアミドは、使用する前に水分率が 0 . 10 重量 % 以下、好ましくは 0 . 08 重量 % 以下、さらに好ましくは 0 . 05 重量 % 以下になるよう乾燥することが望ましい。水分率が 0 . 10 重量 % より高いと、ポリエステルとの熔融混合時にポリアミドから発生する水分によってポリエステルの加水分解が起こるため好ましくない。ポリアミドの乾燥は、公知の方法により行うことができる。例えば、ポリアミドを真空ポンプ付きの加熱可能なタンブラー（回転式真空槽）中や減圧乾燥機中に仕込み、減圧下でポリマーの融点以下、好ましくは 160 以下の温度で加熱して乾燥する方法等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0023】

上記のポリアミドには、各種エラストマー類などの耐衝撃性改質材、結晶核剤、脂肪酸アミド系、脂肪酸金属塩系、脂肪酸アミド系化合物等の滑剤、銅化合物、有機もしくは無機ハロゲン系化合物、ヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系、ヒドラジン系、硫黄系化合物、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム、次亜リン酸カルシウム、次亜リン酸マグネシウムなどのリン系化合物等の酸化防止剤、熱安定剤、着色防止剤、ベンゾトリアゾール系等の紫外線吸収剤、離型剤、可塑剤、着色剤、難燃剤などの添加剤が含まれていても良い。

【0024】

次に本発明の多層容器について説明する。本発明の多層容器は前記のポリエステルとポリアミドが混合してなる樹脂組成物を層（2）とし、その両側に前記ポリエステルからなる層（1）および層（3）を、層（1）/層（2）/層（3）の順に積層した3層構成を有する多層シートを熱成形して得られる容器である。

【0025】

本発明の多層容器を構成する層（1）及び層（3）は容器の表面層となるものでポリエステルの主成分とする層である。ポリエステルは前記のものが使用され、場合によっては酸化チタン等の着色剤や染料、滑剤、安定剤等が添加されていても良いし、層（2）に混合するポリアミドが添加されても良い。また層（1）と層（3）は同じ成分で構成されていても良いし、場合によっては異なる成分で構成されていても良い。またそれらの厚みは同じでも良いし異なっても良いが、層（1）および層（3）それぞれの厚みは 10 ~ 2000 μm の範囲が好ましく、より好ましくは 20 ~ 1800 μm 、さらに好ましくは 30 ~ 1500 μm の範囲である。

なお、層（1）および層（3）には多層容器の製造工程で生じる廃材を破碎して得られ

10

20

30

40

50

るリサイクル材は添加しないことが好ましい。リサイクル材は熱履歴を多く受けていたり、加水分解によってポリエステル低分子成分が増加していることがあるため、安全衛生性の面から不適切になることがある。

【0026】

本発明の多層容器を構成する層(2)は、少なくとも前記ポリエステルとポリアミドを含む樹脂混合物からなる層で、酸素等のガスの進入を遮断する役割を有し、容器に収納される物品の保存性を高める効果を発揮する。層(2)におけるポリアミド含有率Cは2~20重量%とすることが好ましく、より好ましくは2~18重量%であり、さらに好ましくは3~15重量%である。ポリアミド含有率Cが2重量%未満であると層(2)の厚み比率を高くしても十分なガスバリア性改善効果が得られないので好ましくない。またポリアミド含有率Cが20重量%を超えると、ガスバリア性の改善効果は高いものの、層(2)と層(1)及び層(3)の接着強度が低下して容器そのものの強度低下を招いたり、層(2)のヘーズが大きくなって容器の透明性を損ねたりすることがあるため好ましくない。

10

20

30

【0027】

本発明の層(2)はポリエステルとポリアミドの混合物からなるものであるが、そのモルホロジーは海島構造を形成する。本発明においてはポリアミドが少量成分であるのでポリアミドは島となるが、ガスバリア性能を高め、容器の強度低下を防ぐためには島の粒子径を小さくするような加工方法を採用することが好ましい。島の粒子径を小さくするには、層(2)を形成する樹脂混合物を、混練部を有するスクリーを備えた押出機で熔融混練することが好ましく、熔融混練する押出機に設置されるスクリーの混練度を高めた構成にすることがより好ましい。例えばダルメージ構造を有するスクリーを備えた単軸押出機の使用、ニーディングディスクを設けたスクリーを備えた二軸押出機の使用が好ましい例として挙げられる。また層(2)を構成する樹脂混合物の熔融加工温度においてポリエステルの熔融粘度よりも低い熔融粘度を有するポリアミドを選定、組み合わせることで、熔融樹脂を混合する際に発生する剪断力でポリアミドの分散粒子径を小さくする方法が挙げられる。具体的には、層(2)を構成する樹脂混合物を押出機にて熔融加工する温度において、層(2)を構成するポリエステルの剪断速度 $100(s^{-1})$ における熔融粘度がポリアミドの剪断速度 $100(s^{-1})$ における熔融粘度よりも高くなるようにポリエステル、およびポリアミドの選定を行うことが好ましく、より好ましくは上記条件においてポリエステルの熔融粘度がポリアミドの熔融粘度の1.5倍以上高くなるようにする。このようにすることでポリエステル中におけるポリアミドの分散粒子径を小さくすることができ、得られる容器の強度を損なうことなく、ガスバリア性を高めることができる。

【0028】

本発明の多層容器を構成する層(2)には、多層容器を製造する際にできるスクラップ樹脂を破碎して得られるリサイクル材を混合することができる。ここでいうリサイクル材とは、テレフタル酸を70モル%以上含むジカルボン酸成分およびエチレングリコールを70モル%以上含むジオール成分を重縮合して得たポリエステルの主成分とするものであり、例えば、多層容器の前駆体である多層シートを製造する際に押出機のパーキングでできたスクラップ樹脂や、多層シートの耳部をカッターにてトリミングした後に得られるトリミングくずや、シートから容器を熱成形した後に抜き刃で容器を打ち抜いた後に得られる打ち抜きくずを粉碎機で粉碎して得たもの、さらには市販されているPETボトル等を破碎して得られるもの等のことをいう。本発明では、本発明の多層容器を製造する工程にて得られるリサイクル材がその素性等が明らかであり、使用する材料が共通で取り扱いに問題が少ないことから好ましく用いられる。本発明において、層(2)に混合されるリサイクル材を添加する際は、層(2)を構成する樹脂量の80重量%以下であることが好ましく、より好ましくは70重量%以下であり、さらに好ましくは60重量%以下である。リサイクル材は新しい樹脂よりも分子量低下に伴う強度低下を起こしやすいため、その混合量が80重量%より多くなると容器の機械強度の低下を招くことがあるため好ましくな

40

50

い。また、リサイクル材にポリアミドが含まれている場合には、ポリエステルに配合するポリアミドとリサイクル材中のポリアミドの合計が、層(2)において2~20重量%とすることが好ましい。

リサイクル材を添加して層(2)を形成する際は、熔融混練する押出機は混合効率を高め、さらに低分子量成分の水分の除去効率を高めるために押出機に真空ポンプ等の脱気装置を設けた二軸押出機を使用することが好ましい。

【0029】

また層(2)には容器の強度を高めることを目的として、ポリエステルを増粘させるための添加剤や、PET-Gや熱可塑性エラストマー等の熱可塑性樹脂を混合しても良い。

【0030】

本発明の多層容器は層(1)/層(2)/層(3)の構成を有する。層(2)にはガスバリア性を高めるため、ポリアミドを混合するが、ポリアミドとポリエステルの混合するとヘーズが高くなる傾向があるため、層(2)中のポリアミド濃度が高く、かつその厚みが厚いと容器の透明性が損なわれることがある。また層(2)はポリアミドとポリエステルの混合層であるが、両材料には相溶性はないため、衝撃が加わることで両材料の界面がきっかけとなって破壊されやすくなる傾向がある。本発明ではポリエステルからなる層(1)と層(3)が容器の強度を保つ層としての役割を果たすが、層(2)中のポリアミド濃度が高く、かつ層厚み比率が高くなりすぎると、容器の強度が低下することがある。本発明ではガスバリア性の改善と容器の実用的な透明性、及び強度を両立させるため、多層容器総厚みに対する層(2)の厚み比率T(%)と層(2)中のポリアミド含有率C(重量%)に次の式(I)を満足するような関係を持たせる必要がある。

【0031】

【数2】

$$100 - (4 \times C) \leq T \leq 100 - C \quad \cdots (I)$$

【0032】

層(2)の厚み比率Tが上記式(I)を満足するように設定することで得られる容器はガスバリア性の改善と実用的な透明性と強度を両立することができる。層(2)の厚み比率Tが上記式(I)の範囲を下回るとガスバリア性の改善が不十分となり好ましくない。また層(2)の厚み比率Tが上記式(I)の範囲を上回ると容器の透明性が悪化したり強度低下が起こるため好ましくない。

なお、式(I)の範囲内に多層容器の層厚み分布があることを確認するには、多層容器の任意の部位における厚みバランスを確認する方法でもよいし、多層容器の前駆体である多層シートの厚みバランスを確認する方法でもよい。

【0033】

本発明の多層容器を製造する装置としては、従来公知の装置を利用することができる。例えば、2台以上の押出機、フィードブロック、Tダイ、冷却ロール、巻き取り機からなる多層シート製造設備を用い、一方の押出機にポリエステルを入れ、もう一方の押出機にポリエステルおよびポリアミド、または更にリサイクル材を加えたものを入れ、熔融混練後、シート状に押し出し、インラインでそのまま容器に熱成形する方法、あるいは一旦ロール状にシートを巻き取り、別途熱成形機で熱成形する方法が挙げられる。熱成形の方法としては、例えばヒーターでシートを加熱、軟化させた後、真空、圧空、あるいは真空と圧空を併用した方法でシートを金型に密着させて熱成形する方法、または前記方法に加えてプラグを組み合わせた方法等が挙げられる。

【0034】

本発明の多層容器は、ガスバリア性に優れ、かつ色調、透明性に優れたものであり、例えば、炭酸飲料、ジュース、水、牛乳、日本酒、ウイスキー、焼酎、コーヒー、茶、ゼリー飲料、健康飲料等の液体飲料、調味液、ソース、醤油、ドレッシング、液体だし、マヨネーズ、味噌、すり下ろし香辛料等の調味料、ジャム、クリーム、チョコレートペースト等のペースト状食品、液体スープ、煮物、漬物、シチュー等の液体加工食品に代表される

10

20

30

40

50

液体系食品やそば、うどん、ラーメン等の生麺及びゆで麺、精米、調湿米、無洗米等の調理前の米類や調理された炊飯米、五目飯、赤飯、米粥等の加工米製品類、粉末スープ、だしの素等の粉末調味料等に代表される高水分食品、乾燥野菜、コーヒー豆、コーヒー粉、お茶、穀物を原料としたお菓子等に代表される低水分食品、その他農薬や殺虫剤等の固体状や溶液状の化学薬品、液体及びペースト状の医薬品、化粧水、化粧クリーム、化粧乳液、整髪料、染毛剤、シャンプー、石鹸、洗剤等、種々の物品を収納することができる。

【実施例】

【0035】

以下、実施例、比較例によって本発明を具体的に説明するが、以下の実施例に限定されるものではない。尚、実施例及び比較例で採用した材料および評価法は以下の通りである

10

【0036】

1. 材料

(1) PET

日本ユニペット(株)製、グレード名; RT553C ($IV = 0.84$ 、剪断速度 100 s^{-1} 、温度 275°C での熔融粘度 $= 700 \text{ Pa} \cdot \text{s}$) を用いた。

(2) ポリメタキシリレンアジパミド

三菱ガス化学(株)製、商品名; MXナイロン、グレード; S6007 (相対粘度 $= 2.6$ 、剪断速度 100 s^{-1} 、温度 275°C での熔融粘度 $= 490 \text{ Pa} \cdot \text{s}$) を用いた。

(3) リサイクル材の作製

20

(3-a) ポリメタキシリレンアジパミド含有率5重量%のリサイクル材の作製

単軸押出機(スクリュー径; 40 mm)、フィードブロック、Tダイ、冷却ロール、巻き取り機からなる単層シート製造設備を用い、PETとポリメタキシリレンアジパミドが95:5の重量比からなる混合物を 275°C の押出機温度で熔融混練後、シート状に押し、これを粉碎機で破碎してフレーク状のリサイクル材1を得た。

(3-b) ポリメタキシリレンアジパミド含有率10重量%のリサイクル材の作製

単軸押出機(スクリュー径; 40 mm)、フィードブロック、Tダイ、冷却ロール、巻き取り機からなる単層シート製造設備を用い、PETとポリメタキシリレンアジパミドが90:10の重量比からなる混合物を 275°C の押出機温度で熔融混練後、シート状に押し、これを粉碎機で破碎してフレーク状のリサイクル材2を得た。

30

(3-c) ポリメタキシリレンアジパミド含有率20重量%のリサイクル材の作製

単軸押出機(スクリュー径; 40 mm)、フィードブロック、Tダイ、冷却ロール、巻き取り機からなる単層シート製造設備を用い、PETとポリメタキシリレンアジパミドが80:20の重量比からなる混合物を 275°C の押出機温度で熔融混練後、シート状に押し、これを粉碎機で破碎してフレーク状のリサイクル材3を得た。

(3-d) ポリメタキシリレンアジパミド含有率25重量%のリサイクル材の作製

単軸押出機(スクリュー径; 40 mm)、フィードブロック、Tダイ、冷却ロール、巻き取り機からなる単層シート製造設備を用い、PETとポリメタキシリレンアジパミドが75:25の重量比からなる混合物を 275°C の押出機温度で熔融混練後、シート状に押し、これを粉碎機で破碎してフレーク状のリサイクル材4を得た。

40

【0037】

2. 評価方法

(1) 容器のヘーズの測定

容器底面から 40 mm の高さの側面部分について測定を実施した。測定方法は JIS K-7105 に準じた。測定装置は、日本電色工業製の測定装置 (COH-300) を使用した。

(2) 酸素透過率

容器内に水を少量入れ、アルミ箔積層フィルムで容器開口部を封した後、 23°C 、相対湿度 50% の雰囲気下にて ASTM D3985 に準じて測定した。測定装置は、モダンコントロールズ社製、OX-TRAN 10/50A を使用した。

50

(3) 容器の落下試験

容器内に水を満注にした後、アルミ箔積層フィルムで容器開口部を封し、23、相対湿度50%の雰囲気下に1週間保存した後、1mの高さから底面が当たるようにコンクリート上に落下させた。20個落とした時の容器の破壊数を調査した。

【0038】

<実施例1>

1台の単軸押出機(スクリー径; 40mm)、脱気装置を備えた1台の二軸押出機(スクリー径; 40mm)、フィードブロック、Tダイ、冷却ロール、巻き取り機からなる多層シート製造設備を用い、単軸押出機にPETを入れ、二軸押出機にPETとポリメタキシリレンアジパミドが95:5の重量比からなる混合物(ガスバリア層を形成)を入れ、それぞれ275の押出機温度で溶融混練後、シート状に押し、2種3層の多層シートを得た。多層シートの構成は、PET/ガスバリア層/PETの層構成であり、各層厚みは50μm/800μm/50μm、ガスバリア層中のポリメタキシリレンアジパミド含有率は5重量%であった。

10

次いで、真空圧空成形機を使用してプラグアシスト成形を行い、開口部が内径100mmの円形で、高さが90mm、底面が内径80mmの丸型の多層容器を得た。容器のヘーズ測定、酸素透過率測定、落下試験を実施した。結果を表1(容器構成)および表2(評価)に示す。

【0039】

<実施例2>

二軸押出機に供給する材料をPET:ポリメタキシリレンアジパミド:リサイクル材1=55:5:40の重量比からなる混合物としたこと以外は実施例1と同様にして多層容器を得た。なおガスバリア層中のポリメタキシリレンアジパミド含有率は5重量%であった。容器のヘーズ測定、酸素透過率測定、落下試験を実施した。結果を表1および表2に示す。

20

【0040】

<実施例3>

二軸押出機に供給する材料をPET:ポリメタキシリレンアジパミド=90:10の重量比からなる混合物とし、得られる多層シートの構成を、PET/ガスバリア層/PET=100μm/700μm/100μmとしたこと以外は実施例1と同様にして多層容器を得た。なおガスバリア層中のポリメタキシリレンアジパミド含有率は10重量%であった。容器のヘーズ測定、酸素透過率測定、落下試験を実施した。結果を表1および表2に示す。

30

【0041】

<実施例4>

二軸押出機に供給する材料をPET:ポリメタキシリレンアジパミド:リサイクル材2=54:6:40の重量比からなる混合物としたこと以外は実施例3と同様にして多層容器を得た。なおガスバリア層中のポリメタキシリレンアジパミド含有率は10重量%であった。容器のヘーズ測定、酸素透過率測定、落下試験を実施した。結果を表1および表2に示す。

40

【0042】

<実施例5>

得られる多層シートの構成を、PET/ガスバリア層/PET=50μm/800μm/50μmとしたこと以外は実施例4と同様にして多層容器を得た。なおガスバリア層中のポリメタキシリレンアジパミド含有率は10重量%であった。容器のヘーズ測定、酸素透過率測定、落下試験を実施した。結果を表1および表2に示す。

【0043】

<実施例6>

得られる多層シートの構成を、PET/ガスバリア層/PET=170μm/560μm/170μmとしたこと以外は実施例4と同様にして多層容器を得た。なおガスバリア

50

層中のポリメタキシリレンアジパミド含有率は10重量%であった。容器のヘーズ測定、酸素透過率測定、落下試験を実施した。結果を表1および表2に示す。

【0044】

<実施例7>

二軸押出機に供給する材料をPET：ポリメタキシリレンアジパミド：リサイクル材3 = 48：12：40の重量比からなる混合物とし、得られる多層シートの構成を、PET / 混合物5 / PET = 200 μm / 500 μm / 200 μmとしたこと以外は実施例1と同様にして多層容器を得た。なおガスバリア層中のポリメタキシリレンアジパミド含有率は20重量%であった。容器のヘーズ測定、酸素透過率測定、落下試験を実施した。結果を表1および表2に示す。

10

【0045】

<実施例8>

二軸押出機に供給する材料をPET：ポリメタキシリレンアジパミド：リサイクル材3 = 24：6：70の重量比からなる混合物としたこと以外は実施例7と同様にして多層容器を得た。なおガスバリア層中のポリメタキシリレンアジパミド含有率は20重量%であった。容器のヘーズ測定、酸素透過率測定、落下試験を実施した。結果を表1および表2に示す。

【0046】

<比較例1>

1台の単軸押出機（スクリー径；40mm）、フィードブロック、Tダイ、冷却ロール、巻き取り機からなる単層シート製造設備を用い、単軸押出機にPETを入れ、275の押出機温度で溶融混練後、シート状に押し、PET単層シートを得た。単層シートの厚みは900 μmであった。

20

次いで、真空圧空成形機を使用してプラグアシスト成形を行い、開口部が内径100mmの円形で、高さが90mm、底面が内径80mmの丸型の多層容器を得た。容器のヘーズ測定、酸素透過率測定、落下試験を実施した。結果を表1および表2に示す。

【0047】

<比較例2>

多層シートの構成を、PET / ガスバリア層 / PET = 20 μm / 860 μm / 20 μmとしたこと以外は実施例3と同様にして多層容器を得た。なおガスバリア層中のポリメタキシリレンアジパミド含有率は10重量%であった。容器のヘーズ測定、酸素透過率測定、落下試験を実施した。結果を表1および表2に示す。

30

【0048】

<比較例3>

多層シートの構成を、PET / ガスバリア層 / PET = 200 μm / 500 μm / 200 μmとしたこと以外は実施例3と同様にして多層容器を得た。なおガスバリア層中のポリメタキシリレンアジパミド含有率は10重量%であった。容器のヘーズ測定、酸素透過率測定、落下試験を実施した。結果を表1および表2に示す。

【0049】

<比較例4>

二軸押出機に供給する材料をPET：ポリメタキシリレンアジパミド：リサイクル材4 = 45：15：40の重量比からなる混合物としたこと以外は実施例3と同様にして多層容器を得た。なおガスバリア層中のポリメタキシリレンアジパミド含有率は25重量%であった。容器のヘーズ測定、酸素透過率測定、落下試験を実施した。結果を表1および表2に示す。

40

【0050】

<比較例5>

3台の単軸押出機（スクリー径；40mm）、フィードブロック、Tダイ、冷却ロール、巻き取り機からなる多層シート製造設備を用い、1台目の押出機にPETを入れ、2台目の単軸押出機に接着性樹脂（三菱化学（株）製、商品名；モディック、グレード名；

50

F 5 3 4) を入れ、3 台目の押出機にポリメタキシリレンアジパミドを入れ、それぞれ 2 7 5 、 2 3 0 、 2 6 0 の押出機温度で溶融混練後、シート状に押し、3 種 5 層の多層シートを得た。多層シートの構造は、P E T / 接着性樹脂 / ポリメタキシリレンアジパミド / 接着性樹脂 / P E T の層構成であり、各層厚みは 4 0 0 μ m / 2 0 μ m / 6 0 μ m / 2 0 μ m / 4 0 0 μ m であった。この多層シートを粉砕機で粉砕し、リサイクル材 5 を得た。

次いで、4 台の単軸押出機（スクリー径；4 0 m m）、フィードブロック、T ダイ、冷却ロール、巻き取り機からなる多層シート製造設備を用い、1 台目の押出機に P E T を入れ、2 台目の単軸押出機にリサイクル材 5 と P E T が 1 : 1 の重量比で混合された混合物（リサイクル層を形成）を入れ、3 台目の押出機に接着性樹脂（三菱化学（株）製、商品名；モディック、グレード名；F 5 3 4）を入れ、4 台目の押出機にポリメタキシリレンアジパミド（ガスバリア層を形成）を入れ、それぞれ 2 7 5 、 2 7 5 、 2 3 0 、 2 6 0 の押出機温度で溶融混練後、シート状に押し、4 種 6 層の多層シートを得た。多層シートの構造は、P E T / リサイクル層 / 接着性樹脂 / ガスバリア層 / 接着性樹脂 / P E T の層構成であり、各層厚みは 3 0 0 μ m / 2 0 0 μ m / 2 0 μ m / 6 0 μ m / 2 0 μ m / 3 0 0 μ m であった。

得られたシートの外観は白く濁っており、容器に成形しても白く濁ったままで商品価値の低いものであった。

【 0 0 5 1 】

【 表 1 】

	層厚み (μ m)			層B材料組成詳細						層Bの厚み比率 (%)		
	層A	層B	層C	リサイクル材 の No.	混合比 (重量%)			組成比 (重量%)		設定値	計算値	
					リサイクル材	PET	MXD6	PET	MXD6		下限	上限
実施例1	50	800	50	—	0	90	5	95	5	89	80	95
実施例2	50	800	50	1	40	57	3	95	5	89	80	95
実施例3	100	700	100	—	0	90	10	90	10	78	60	90
実施例4	100	700	100	2	40	54	6	90	10	78	60	90
実施例5	50	800	50	2	40	54	6	90	10	89	60	90
実施例6	170	560	170	2	40	54	6	90	10	62	60	90
実施例7	200	500	200	3	40	48	12	80	20	56	20	80
実施例8	200	500	200	3	70	24	6	80	20	56	20	80
比較例1	—	800	—	—	0	100	0	100	0	—	—	—
比較例2	20	860	20	2	40	54	6	90	10	96	60	90
比較例3	200	500	200	2	40	54	6	90	10	56	60	90
比較例4	100	700	100	4	40	45	15	75	25	78	0	75

【 0 0 5 2 】

【 表 2 】

	ヘーズ (%)	酸素透過率		落下試験 破壊数 / 試験数
		実測値 (cc/0.21atm·day·package)	PET 容器に対する酸素 バリア性改善度合い	
実施例1	3.5	0.040	2.1	0/20
実施例2	3.7	0.040	2.1	0/20
実施例3	4.1	0.035	2.4	0/20
実施例4	4.6	0.035	2.4	0/20
実施例5	5.0	0.031	2.7	1/20
実施例6	4.4	0.042	2.0	0/20
実施例7	6.7	0.029	2.9	0/20
実施例8	6.7	0.029	2.9	1/20
比較例1	3.3	0.083	—	0/20
比較例2	5.9	0.027	3.1	5/20
比較例3	4.1	0.052	1.6	0/20
比較例4	10.2	0.024	3.5	5/20

【 0 0 5 3 】

以上の実施例及び比較例の結果から、発明の詳細な説明に示したようにガスバリア層中のポリメタキシリレンアジパミド含有率と、総厚みに対するガスバリア層厚み比率が特定の関係にある実施例 1 乃至 8 は、比較例 1 に示した P E T 単層の容器と比較して透明性も同等で、酸素透過率は 2 倍以上の改善効果を示し、かつ強度も遜色ないものであることが確認できた。さらにはガスバリア層に P E T とポリメタキシリレンアジパミドの混合物が

らなるリサイクル材を添加しても上記の性質を損なうことがなく、実用性に優れたものであった。この結果から、各実施例に記載した多層容器を製造する際にできる樹脂スクラップをリサイクル材として利用でき、しかも得られる多層容器は実用性に優れたものであることは容易に想像できる。

一方、ガスバリア層の厚み比率が本発明の範囲よりも高い比較例 2 では、表面層の PET が薄くなりすぎて層間の接着性が弱くなったため、得られた容器は強度に劣るものであった。逆にガスバリア層の厚み比率が本発明の範囲よりも低い比較例 2 ではガスバリア性の改善効果が小さくなった。また、ガスバリア層中のポリメタキシリレンアジパミドの含有率が本発明の範囲を上回る比較例 4 ではガスバリア性の改善効果は非常に高いものの、ヘーズが上昇し、かつ容器の強度も低下して実用性に劣るものであった。

フロントページの続き

F ターム(参考) 3E086 BA04 BA15 BA35 BB01 BB90 CA01 CA11 CA16 CA28 CA29
CA35
4F100 AK41A AK41B AK41C AK46B AL05B BA03 BA06 BA10A BA10C BA25B
GB16 JL16B YY00B