

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 8 月 28 日(28.08.2014)



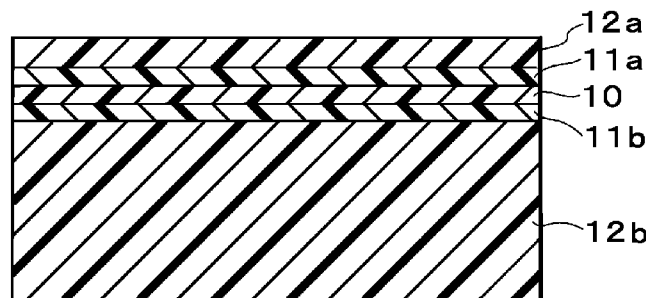
(10) 国際公開番号

WO 2014/129344 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/30 (2006.01) *B65D 1/26* (2006.01)
B32B 1/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/053019
- (22) 国際出願日: 2014 年 2 月 10 日(10.02.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-032766 2013 年 2 月 22 日(22.02.2013) JP
- (71) 出願人: 電気化学工業株式会社(DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小茂田 含(KOMODA Fukumu); 〒3720855 群馬県伊勢崎市長沼町西河原 2 4 5 番地 電気化学工業株式会社 伊勢崎工場内 Gunma (JP). 中里 利勝(NAKAZATO Toshikatsu); 〒3720855 群馬県伊勢崎市長沼町西河原 2 4 5 番地 電気化学工業株式会社 伊勢崎工場内 Gunma (JP). 中島 康次(NAKAJIMA Koji); 〒3720855 群馬県伊勢崎市長沼町西河原 2 4 5 番地 電気化学工業株式会社 伊勢崎工場内 Gunma (JP).
- (74) 代理人: 園田 吉隆, 外(SONODA Yoshitaka et al.); 〒1630434 東京都新宿区西新宿二丁目 1 番 1 号 新宿三井ビル 3 4 階 園田・小林特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: MULTILAYER RESIN SHEET FOR DEEP DRAWING AND MOLDED CONTAINER

(54) 発明の名称: 深絞り成形用多層樹脂シート及び成形容器



(57) Abstract: Provided is a multilayer resin sheet for deep drawing, which is obtained by laminating a styrene resin layer on both surfaces of an oxygen barrier resin layer, with a modified olefin polymer layer being interposed therebetween, and which is provided with a notch in one surface. The total thickness of the modified olefin polymer layer and the styrene resin layer on the one surface is 40-350 μm , and the surface roughness (Ra) of one surface of the styrene resin layer is 0.1-5.0 μm . Also provided is a molded container which is obtained by thermally molding the resin sheet.

(57) 要約: 酸素バリア性樹脂層の両面に、変性オレフィン系重合体層を介してスチレン系樹脂層が積層されてなり、一方の面側からノッチが形成される深絞り成形用多層樹脂シートであって、前記一方の面側の前記変性オレフィン系重合体層と前記スチレン系樹脂層の厚さの合計が 40~350 μm であり、かつ、前記スチレン系樹脂層の一方の面の表面粗さ (Ra) が 0.1~5.0 μm である深絞り成形用多層樹脂シート、並びに該樹脂シートを熱成形してなる成形容器が提供される。

WO 2014/129344 A1

明 細 書

発明の名称： 深絞り成形用多層樹脂シート及び成形容器

技術分野

[0001] 本発明は、深絞り成形用多層樹脂シート、及びそれを成形してなる成形容器に関する。

背景技術

[0002] 従来から、清涼飲料水や果汁飲料、嗜好飲食品等の容器としては、熱成形性、剛性に優れたスチレン系樹脂が用いられてきた。しかし、近年、スチレン系樹脂層を最外層としてその中間に変性オレフィン系樹脂等の接着層を介してエチレンービニルアルコール共重合体樹脂層を設けて酸素バリア性を付与し、内容物の酸化による品質低下を抑えた多層樹脂シート及びそれからなる多層容器が普及している（特許文献１）。

[0003] これらの容器は、成形、内容物の充填、蓋材のシールの一貫工程で製造されるケースも近年増えている。特許文献２には、ポリスチレン樹脂層とポリオレフィン樹脂層を積層し、最終製品までの工程において、打ち抜き加工時における樹脂ヒゲの発生を防止した多層樹脂シートが提案されている。

[0004] さらに、特許文献３には、酸素バリア性樹脂が強靱であることから、熱成形後のノッチ折れ性が不十分であるという課題を、特定の層構成にすることで解決した多層樹脂シートが提案されている。

[0005] また、近年では複雑なデザイン形状や深絞り形状の容器が増えており、通常、このような容器形状に対応するには加熱成形時により大きな熱量をシートに与え、シートを十分軟化させて成形することが必要となる。しかしながら、特許文献１～３に記載された多層樹脂シートは、熱源がシートに接触する直接加熱方式を採っている場合、熱盤温度を高くするとシート表面が熱源に融着してしまう場合があり、従来よりも熱盤温度を更に高める必要がある深絞り成形には使用できないという問題があった。

[0006] 特許文献１：特開平１１－５８６１９号公報

特許文献2：特開2006-21409号公報

特許文献3：特許第4758926号公報

発明の概要

[0007] 本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、熱成形性、剛性、酸素バリア性を具備し、熱成形後のノッチ折れ性を付与することが容易である上、複雑な形状や深絞りの容器に成形する際に高い熱量を与えても熱源に融着しにくい深絞り成形用多層樹脂シート、及びそれを成形してなる成形容器を提供することを目的とする。

[0008] すなわち、本発明者は、前記特性を有し、深絞り成形に適した多層樹脂シートを開発しようと鋭意研究した結果、酸素バリア性樹脂層の両面に変性オレフィン系重合体層を介してスチレン系樹脂層が積層されてなる多層樹脂シートにおいて、ノッチ形成面側の変性オレフィン系重合体層とスチレン系樹脂層の厚さの調整と、ノッチ形成面側のスチレン系樹脂層の表面粗さ（ R_a ）の調整を併せて行うことで、前記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

[0009] よって、本発明の一態様によれば、酸素バリア性樹脂層の両面に、変性オレフィン系重合体層を介してスチレン系樹脂層が積層されてなり、一方の面側からノッチが形成される深絞り成形用多層樹脂シートであって、前記一方の面側の前記変性オレフィン系重合体層と前記スチレン系樹脂層の厚さの合計が40～350 μm であり、かつ、前記スチレン系樹脂層の一方の面の表面粗さ（ R_a ）が0.1～5.0 μm であることを特徴とする深絞り成形用多層樹脂シートが提供される。

[0010] 上記において、発明の一実施態様では、酸素バリア性樹脂層は、エチレンービニルアルコール共重合体樹脂から形成される。一実施態様では、変性オレフィン系重合体層の厚みは、10～50 μm である。一実施態様では、酸素バリア性樹脂層の厚みは、10～50 μm である。一実施態様では、スチレン系樹脂層は、ブタジエンゴム成分を4～8質量%含有するスチレン系樹脂から形成される。一実施態様では、多層樹脂シートは500～1200 μm

mの厚みを有する。

[0011] また、本発明の他の態様によれば、前記深絞り成形用多層樹脂シートを熱成形してなり、前記一方の面側から形成されたノッチを有することを特徴とする成形容器が提供される。

[0012] 本発明の深絞り成形用多層樹脂シートは、熱成形性、剛性、酸素バリア性を具備すると共に、熱成形後のノッチ折れ性を付与し、加熱成形時により大きな熱量を与えても熱源に融着しにくいため、より複雑な形状や深絞りの容器に成形することが容易である。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明の一実施形態に係る高熱量加熱成形用多層樹脂シートの積層構造を示す概略縦側断面図である。

[図2]本発明の成形容器の一例を示す概略斜視図である。

[図3]本発明の成形容器の一例を示す概略側面図である。

[図4]容器の打ち抜き工程を説明するための概略図である。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明の一実施形態に係る深絞り成形用多層樹脂シートは、図1に示すように、酸素バリア性樹脂層(10)の両面に、変性オレフィン系重合体層(11a, 11b)を介してスチレン系樹脂層(12a, 12b)が積層されてなる熱可塑性多層樹脂シートである。該樹脂シートの一方の面側(図1中、上方のスチレン系樹脂層12a側)からノッチが形成されるが、該一方の面側の変性オレフィン系重合体層(11a)とスチレン系樹脂層(12a)の厚さの合計が40～350 μ mであり、かつ、スチレン系樹脂層(12a)の露出する一方の面の表面粗さ(Ra)が0.1～5.0 μ mに形成されている。

[0015] ここで、「深絞り成形用」とは、深絞り成形に適した特性をシートが備えていることを意味し、深絞りとは、成形容器の形状にかかわらず、成形容器の深さと幅(複数の幅がある形状では最大の幅)の比である絞り比が0.5以上のものと定義する。ここでの深絞り成形容器は、この絞り比が0.5以

上、好ましくは0.9以上、より好ましくは1以上、最も好ましくは1.5以上の容器である。

[0016] 以下、上記熱可塑性多層樹脂シート及びその樹脂シートを成形して作製される成形容器を詳細に説明する。

[0017] <酸素バリア性樹脂層（10）>

酸素バリア性樹脂層を構成する酸素バリア性樹脂としては、例えば、エチレンービニルアルコール共重合体樹脂、ポリアミド樹脂等が代表的なものとして挙げられる。その中でも、加工性、成形性の面でエチレンービニルアルコール共重合体樹脂が好ましい。

[0018] エチレンービニルアルコール共重合体樹脂は、通常、エチレンー酢酸ビニル共重合体を鹼化して得られるものであり、酸素バリア性、加工性、成形性を具備させる為に、エチレン含有量が10～65モル%、好ましくは20～50モル%で、鹼化度が90%以上、好ましくは95%以上のものが好ましい。

[0019] また、ポリアミド樹脂としては、カプロラクタム、ラウロラクタム等のラクタム重合体、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等のアミノカルボン酸の重合体、ヘキサメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2, 2, 4-または2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン、1, 3-または1, 4-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、ビス（p-アミノシクロヘキシル）メタン等の脂環式ジアミン、m-またはp-キシリレンジアミン等の芳香族ジアミン等のジアミン単位と、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸等のジカルボン酸単位との重縮合体、並びにこれらの共重合体等が挙げられる。

[0020] ポリアミド樹脂として、具体的には、ナイロン6、ナイロン9、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン611、ナイロン612、ナイロン6T、ナイロン6I、ナイロンMXD6、ナイロン

6/66、ナイロン6/610、ナイロン6/6T、ナイロン6I/6T等があり、中でもナイロン6、ナイロンMXD6が好適である。

[0021] 酸素バリア性樹脂層の厚みは、好ましくは10～50 μ m、より好ましくは20～40 μ mである。10 μ m未満であると、成形容器の内容物の酸化による品質低下を抑える程度の酸素バリア性能が得られない可能性があり、また、50 μ mを超えると、熱成形容器の打ち抜き時に樹脂ヒゲが発生したり、ノッチ折れ性が不十分となる可能性がある。

[0022] <変性オレフィン系重合体層(11a, 11b)>

変性オレフィン系重合体層を構成する変性オレフィン系重合体としては、エチレン、プロピレン、ブテンー1等の炭素数2～8程度のオレフィンの単独重合体、それらのオレフィンとエチレン、プロピレン、ブテンー1、3-メチルブテンー1、ペンテンー1、4-メチルペンテンー1、ヘキセンー1、オクテンー1、デセンー1等の炭素数2～20程度の他のオレフィンや酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン等のビニル化合物との共重合体等のオレフィン系樹脂や、エチレンープロピレン共重合体、エチレンープロピレンージエン共重合体、エチレンーブテンー1共重合体、プロピレンーブテンー1共重合体等のオレフィン系ゴムを、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸等の不飽和カルボン酸、または、その酸ハライド、アミド、イミド、無水物、エステル等の誘導体、具体的には、塩化マレイル、マレイミド、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸グリシジル等でグラフト反応条件下に変性したものが代表的なものとして挙げられる。

[0023] 変性オレフィン系重合体として、中でも、不飽和ジカルボン酸またはその無水物、特にマレイン酸またはその無水物で変性したエチレン系樹脂、プロピレン系樹脂、またはエチレンープロピレンまたはブテンー1共重合体ゴムが好適である。

[0024] 変性オレフィン系重合体層の厚みは、いずれの側も、好ましくは10～50 μm 、より好ましくは20～40 μm である。10 μm 未満であると、十分な層間接着強度が得られなくなる可能性があり、また、50 μm を超えると、熱成形容器の打ち抜き時に樹脂ヒゲが発生したり、ノッチ折れ性が不十分となる可能性がある。

[0025] <スチレン系樹脂層 (12a, 12b)>

スチレン系樹脂層を構成するスチレン系樹脂としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ジメチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、クロロスチレン等のスチレン系モノマーの単独または共重合体、それらスチレン系モノマーと他のモノマーとの共重合体、例えばスチレン-アクリルニトリル共重合体 (AS樹脂)、または、前記スチレン系モノマーとさらに他のポリマー、例えば、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリイソプレン、ポリクロロプレン等のジエン系ゴム質重合体の存在下にグラフト重合したグラフト重合体、例えばハイインパクトポリスチレン (HIPS樹脂)、スチレン-アクリルニトリルグラフト重合体 (ABS樹脂) 等が挙げられる。

[0026] スチレン系樹脂として、中でもポリスチレン (GPPS樹脂)、ハイインパクトポリスチレン (HIPS樹脂) が成形容器の剛性、成形性の観点から好ましい。

[0027] スチレン系樹脂は、ブタジエンゴム成分を4～8質量%含有することが好ましい。ブタジエンゴム成分含有量は、GPPSとHIPSのブレンドにより調整するのが簡便な方法であるが、HIPSの製造段階で調整しても構わない。4質量%未満であると実用上十分な容器強度が得られなくなる可能性があり、8質量%を超えると、熱成形時に熱盤付着等の不具合を引き起こす可能性がある。

[0028] スチレン系樹脂層には、必要に応じて、本発明の効果を阻害しない範囲で、顔料、染料などの着色剤、シリコンオイルやアルキルエステル系等の離型剤、ガラス繊維等の繊維状強化剤、タルク、クレー、シリカなどの粒状滑剤

、スルホン酸とアルカリ金属などとの塩化合物やポリアルキレングリコール等の帯電防止剤及び紫外線吸収剤、抗菌剤のような添加剤を添加することができる。また、本発明の多層樹脂シートや成形容器の製造工程で発生したスクラップ樹脂を混合して用いることもできる。

[0029] ノッチが形成される面側のスチレン系樹脂層（１２ａ）の厚みとしては、好ましくは３０～３００μm、より好ましくは１００～２００μmである。３０μm未満であると、熱成形を経て引き伸ばされる際にスチレン系樹脂層が切れて変性オレフィン系重合体層が剥き出しになり、容器表面の印字適正が損なわれる可能性がある。また、３００μmを超えると、ノッチを形成する際の刃の挿入深さを大きくする必要があり、容器形状の保持性能及び容器強度が低下する可能性がある。

[0030] ノッチが形成されない面側のスチレン系樹脂層（１２ｂ）の厚みとしては、好ましくは３００～８００μm、より好ましくは４００～７００μmである。３００μm未満であると、熱成形して得られた容器の剛性が不十分となる可能性があり、８００μmを超えると、ノッチを形成した後のノッチ折れ性が低下する可能性がある。

[0031] ノッチが形成される面側のスチレン系樹脂層（１２ａ）の露出する表面の表面粗さ（Ｒ_a）は、０．１～５．０μm、好ましくは０．５～３．０μmに形成されている。０．１μm未満であると、加熱成形の際に樹脂層が熱源に融着しやすくなる可能性があり、５．０μmを超えると、得られた成形品の表面光沢が無くなり、商品価値の低下を招く可能性がある。

ノッチが形成されない面側のスチレン系樹脂層（１２ｂ）の露出する表面の表面粗さ（Ｒ_a）は特に限定しないが、商品価値の低下を招かないように、０．１μm未満とするのが好ましい。

[0032] ＜深絞り成形用多層樹脂シート＞

本発明の一実施形態に係る深絞り成形用熱可塑性多層樹脂シートの層構成は、前述の通り、スチレン系樹脂層／変性オレフィン系重合体層／酸素バリア性樹脂層／変性オレフィン系重合体層／スチレン系樹脂層であるが、他に

、例えば、本発明の多層樹脂シートや成形容器の製造工程で発生したスクラップ樹脂の層等を、ノッチが形成される反対側に積層してもよい。

[0033] 本発明の一実施形態に係る深絞り成形用熱可塑性多層樹脂シートは、ノッチが形成される面側の変性オレフィン系重合体層（11a）とスチレン系樹脂層（12a）の厚さの合計が40～350 μ mであり、好ましくは120～240 μ mである。40 μ m未満であると、相対的にノッチが形成される面側のスチレン系樹脂層の厚みが薄くなり、熱成形を経て引き伸ばされる際にスチレン系樹脂層が切れ、容器の外観・強度等を損なう可能性がある。また、350 μ mを超えると、ノッチを形成する際の刃の挿入深さを大きくする必要があり、容器形状の保持性能及び容器強度が低下する可能性がある。

[0034] 深絞り成形用熱可塑性多層樹脂シートの厚みは、好ましくは500～1200 μ m、より好ましくは700～1000 μ mである。500 μ m未満であると、熱成形して得られた容器の強度が不十分となる可能性がある、1200 μ mを超えると、容器の製造コストが高くなる可能性がある。

[0035] 深絞り成形用熱可塑性多層樹脂シートの成形方法は、特に限定されず、一般的な方法を用いることができる。例えば、4台もしくはそれ以上の単軸押出機を用いて各々の原料樹脂を溶融押出し、フィードブロックとTダイによって多層樹脂シートを得る方法や、マルチマニホールドダイを使用して多層樹脂シートを得る方法が挙げられる。

[0036] 本発明の深絞り成形用熱可塑性多層樹脂シートにおけるスチレン系樹脂層、特にノッチが形成される面側のスチレン系樹脂層（12a）の露出する表面に所定の表面粗さ付与する方法としては、特に限定されず、一般的な方法を用いることができる。例えば、溶融樹脂を引き取る際、予め凹凸加工を施したロールやベルトで引き取る方法が挙げられる。

[0037] <成形容器>

図2及び図3に、本発明の成形容器の一例を示す。

[0038] 本発明の成形容器は、本発明の熱可塑性多層樹脂シートを熱成形してなる。熱成形方法としては、一般的な真空成形、圧空成形や、これらの応用とし

て、シートの片面にプラグを接触させて成形を行うプラグアシスト法、また、シートの両面に一對をなす雄雌型を接触させて成形を行う、いわゆるマッチモールド成形と称され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。また、成形前にシートを加熱軟化させる方法として非接触加熱である赤外線ヒーター等による輻射加熱等、公知のシート加熱方法を適用することができる。

[0039] 熱成形の際の成形温度は、樹脂の融点等を考慮して適切に設定されるが、本発明に係る樹脂シートを用いて絞り比が0.5以上の深絞り成形を行う場合、熱盤温度で170℃以上、好ましくは175～180℃に設定される。熱盤温度が170℃未満では、加熱不足により容器の賦型状態が不十分であり、高すぎると熱盤への融着等の不具合を起こす虞があるため好ましくない。

[0040] また、本発明の成形容器はノッチを有する。ノッチは断面V字形状であり、一方の面側、すなわち変性オレフィン系重合体層とスチレン系樹脂層の厚さの合計が50～400μmである側に、熱盤方式等により加熱してV字形状の刃を挿入することにより形成することができる。

実施例

[0041] 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は実施例等の内容に何ら限定されるものではない。

[0042] 実施例で用いた樹脂原料は以下の通りである。

(1) 酸素バリア性樹脂層

エチレンービニルアルコール共重合体「エバールJ-102B」（クラレ（株）製、エチレン含量32モル%、鹼化度99%以上）

(2) 変性オレフィン系重合体層

「モディックF502」（三菱化学社製）

(3) スチレン系樹脂層

HIPS樹脂：「トーヨースチロールH850」（東洋スチレン社製、ブタジエン含量9.0質量%）

GPPS樹脂：「HRM23」（東洋スチレン社製）

[0043] <実施例1>

2台の40mm単軸押出機と1台の65mm単軸押出機を使用し、フィードブロック法により、スチレン系樹脂層（12a）165 μ m／変性オレフィン系重合体層（11a）35 μ m／酸素バリア性樹脂層（10）15 μ m／変性オレフィン系重合体層（11b）35 μ m／スチレン系樹脂層（12b）650 μ mという層構成を有し、厚み900 μ m（スチレン系樹脂層（12a）と変性オレフィン系重合体層（11a）の合計厚み200 μ m）で、引取ロールには表面粗さ（Ra）が0.5 μ mの凹凸加工を施した金属ロールを用いて、スチレン系樹脂層（12a）の表面粗さ（Ra）が0.23 μ mの多層樹脂シートを得た。

[0044] <実施例2>

実施例1と同様の方法で、スチレン系樹脂層（12a）40 μ m／変性オレフィン系重合体層（11a）20 μ m／酸素バリア性樹脂層（10）20 μ m／変性オレフィン系重合体層（11b）20 μ m／スチレン系樹脂層（12b）800 μ mという層構成を有し、厚み900 μ m（スチレン系樹脂層（12a）と変性オレフィン系重合体層（11a）の合計厚み60 μ m）で、スチレン系樹脂層（12a）の表面粗さ（Ra）が0.25 μ mの多層樹脂シートを得た。

[0045] <実施例3>

実施例1と同様の方法で、スチレン系樹脂層（12a）285 μ m／変性オレフィン系重合体層（11a）15 μ m／酸素バリア性樹脂層（10）20 μ m／変性オレフィン系重合体層（11b）15 μ m／スチレン系樹脂層（12b）665 μ mという層構成を有し、厚み1000 μ m（スチレン系樹脂層（12a）と変性オレフィン系重合体層（11a）の合計厚み300 μ m）で、スチレン系樹脂層（12a）の表面粗さ（Ra）が0.30 μ mの多層樹脂シートを得た。

[0046] <実施例4>

実施例 1 と同様の方法で、スチレン系樹脂層 (12a) 30 μm / 変性オレフィン系重合体層 (11a) 15 μm / 酸素バリア性樹脂層 (10) 20 μm / 変性オレフィン系重合体層 (11b) 15 μm / スチレン系樹脂層 (12b) 820 μm という層構成を有し、厚み 900 μm (スチレン系樹脂層 (12a) と変性オレフィン系重合体層 (11a) の合計厚み 45 μm) で、スチレン系樹脂層 (12a) の表面粗さ (Ra) が 0.33 μm の多層樹脂シートを得た。

[0047] <実施例 5>

実施例 1 と同様の方法で、スチレン系樹脂層 (12a) 325 μm / 変性オレフィン系重合体層 (11a) 15 μm / 酸素バリア性樹脂層 (10) 20 μm / 変性オレフィン系重合体層 (11b) 15 μm / スチレン系樹脂層 (12b) 525 μm という層構成を有し、厚み 900 μm (スチレン系樹脂層 (12a) と変性オレフィン系重合体層 (11a) の合計厚み 340 μm) で、スチレン系樹脂層 (12a) の表面粗さ (Ra) が 0.28 μm の多層樹脂シートを得た。

[0048] <実施例 6>

表面粗さ (Ra) が 0.3 μm の凹凸加工を施した金属ロールを用いた他は実施例 1 と同様の方法で、スチレン系樹脂層 (12a) 165 μm / 変性オレフィン系重合体層 (11a) 20 μm / 酸素バリア性樹脂層 (10) 20 μm / 変性オレフィン系重合体層 (11b) 20 μm / スチレン系樹脂層 (12b) 675 μm という層構成を有し、厚み 900 μm (スチレン系樹脂層 (12a) と変性オレフィン系重合体層 (11a) の合計厚み 185 μm) で、スチレン系樹脂層 (12a) の表面粗さ (Ra) が 0.15 μm の多層樹脂シートを得た。

[0049] <実施例 7 ~ 9>

表面粗さ (Ra) がそれぞれ 2、5、10 μm の凹凸加工を施した金属ロールを用いた他は実施例 1 と同様の方法で、スチレン系樹脂層 (12a) 165 μm / 変性オレフィン系重合体層 (11a) 35 μm / 酸素バリア性樹脂

脂層（１０）１５μm／変性オレフィン系重合体層（１１b）３５μm／スチレン系樹脂層（１２b）６５０μmという層構成を有し、厚み９００μm（スチレン系樹脂層（１２a）と変性オレフィン系重合体層（１１a）の合計厚み２００μm）で、スチレン系樹脂層（１２a）の表面粗さ（Ra）がそれぞれ０．９５、２．４０、４．７０μmの多層樹脂シートを得た。

[0050] ＜比較例１＞

実施例１と同様の方法で、スチレン系樹脂層（１２a）１５μm／変性オレフィン系重合体層（１１a）１５μm／酸素バリア性樹脂層（１０）２０μm／変性オレフィン系重合体層（１１b）１５μm／スチレン系樹脂層（１２b）８３５μmという層構成を有し、厚み９００μm（スチレン系樹脂層（１２a）と変性オレフィン系重合体層（１１a）の合計厚み３０μm）で、スチレン系樹脂層（１２a）の表面粗さ（Ra）が０．３５μmの多層樹脂シートを得た。

[0051] ＜比較例２＞

実施例１と同様の方法で、スチレン系樹脂層（１２a）３６０μm／変性オレフィン系重合体層（１１a）１５μm／酸素バリア性樹脂層（１０）２０μm／変性オレフィン系重合体層（１１b）１５μm／スチレン系樹脂層（１２b）４９０μmという層構成を有し、厚み９００μm（スチレン系樹脂層（１２a）と変性オレフィン系重合体層（１１a）の合計厚み３７５μm）で、スチレン系樹脂層（１２a）の表面粗さ（Ra）が０．２８μmの多層樹脂シートを得た。

[0052] ＜比較例３～６＞

表面粗さ（Ra）がそれぞれ０．１、０．２、１．２、１．５μmの凹凸加工を施した金属ロールを用いた他は実施例１と同様の方法で、スチレン系樹脂層（１２a）１６５μm／変性オレフィン系重合体層（１１a）３５μm／酸素バリア性樹脂層（１０）１５μm／変性オレフィン系重合体層（１１b）３５μm／スチレン系樹脂層（１２b）６５０μmという層構成を有し、厚み９００μm（スチレン系樹脂層（１２a）と変性オレフィン系重合体層

(11a)の合計厚み $200\mu\text{m}$ で、スチレン系樹脂層(12a)の表面粗さ(Ra)がそれぞれ0.04、0.07、5.65、7.60 μm の多層樹脂シートを得た。

[0053] <比較例7>

実施例1と同様の方法で、スチレン系樹脂層(12a)570 μm /変性オレフィン系重合体層(11a)30 μm /酸素バリア性樹脂層(10)20 μm /変性オレフィン系重合体層(11b)20 μm /スチレン系樹脂層(12b)360 μm という層構成を有し、厚み1000 μm (スチレン系樹脂層(12a)と変性オレフィン系重合体層(11a)の合計厚み600 μm)で、他の方法は実施例1と同様の方法で多層樹脂シートを得た。

[0054] 尚、スチレン系樹脂としては、HIPS樹脂とGPPS樹脂を質量比80/20(HIPS/GPPS)で混合したものを用いた(ブタジエンゴム成分含有量:7.2質量%)。

[0055] この多層樹脂シートを下記条件にて、成形、ノッチ形成、容器打ち抜き(図4)まで一連の工程で加工し、図2に示す容器を得た。尚、ノッチに関しては、スチレン系樹脂層12a側から形成し、ノッチの深さはノッチ形成部分の加熱温度により調整した。

使用機器: CFF-300 (CKD株式会社製)

上熱盤温度: 170℃

下熱盤温度: 170℃

ノッチ部分加熱温度: 160℃

ノッチ深さ: 350 μm

容器打ち抜き刃上側構造: 雄刃

容器打ち抜き刃下側構造: 雌刃

容器打ち抜き刃の上側下側間の間隙: 20 μm

[0056] 得られた多層樹脂シート及び容器の各種評価を下記の方法で行った。結果を表1に示す。

[0057] (1) 表面粗さ(Ra)

シートの表面粗さ（ R_a ）を、以下の方法にて測定し、以下の基準で評価した。

[測定方法] J I S B 0 6 0 1 法準拠

使用機器：（株）東京精密社製 サーフコム 1 2 0 A

[0058] （２）成形状態

容器を熱成形する際の成形性を、以下の基準で評価した。

○：成形性良好

×：熱盤付着による成形不良や表面層の破れが確認される。

[0059] （３）ノッチ折れ性

ノッチ形成部分を、図３に示す折り曲げ方向に折り曲げて、以下の基準で評価した。

○：１度の折り曲げで割れる。

△：数回折り曲げる事で割れる。

×：何度折り曲げても割れない。

[0060] （４）容器の表面光沢

成形容器の底面部について表面光沢を測定した。

[評価方法]

測定方法：J I S K 7 1 0 5 法準拠

使用機器：日本電色社製 デジタルグロスメーター

[評価基準]

○：光沢度 2 0 % 以上

×：光沢度 2 0 % 未満

[0061] （５）総合判定

上記全ての評価結果が○であるものを○、それ以外のものを×とした。

[0062]

[表1]

	使用ロールの 表面粗さ(Ra)	スチレン系樹脂 層12a 表面粗さ(Ra)	厚み(μm)						熱盤付着 発生時の 熱盤温度(°C)	成形状態	ノッチ折れ性	容器底面 の光沢度	総合判定
			スチレン系 樹脂層12a	変性オレフィン 系重合体層11a	酸素バリア性 樹脂層10	変性オレフィン 系重合体層11b	スチレン系 樹脂層12b	全体					
実施例1	0.5	0.23	165	35	15	35	650	900	200	○	○	○	○
実施例2	0.5	0.25	40	20	20	20	800	900	60	○	○	○	○
実施例3	0.5	0.30	285	15	20	15	665	1000	300	○	○	○	○
実施例4	0.5	0.33	30	15	20	15	820	900	45	○	○	○	○
実施例5	0.5	0.28	325	15	20	15	525	900	340	○	○	○	○
実施例6	0.3	0.15	165	20	20	20	675	900	185	○	○	○	○
実施例7	2	0.95	165	35	15	35	650	900	200	○	○	○	○
実施例8	5	2.40	165	35	15	35	650	900	200	○	○	○	○
実施例9	10	4.70	165	35	15	35	650	900	200	○	○	○	○
比較例1	0.5	0.35	15	15	20	15	835	900	30	×	○	○	×
比較例2	0.5	0.28	360	15	20	15	490	900	375	○	×	○	×
比較例3	0.1	0.04	165	35	15	35	650	900	200	×	○	○	×
比較例4	0.2	0.07	165	35	15	35	650	900	200	×	○	○	×
比較例5	12	5.65	165	35	15	35	650	900	200	○	○	×	×
比較例6	15	7.60	165	35	15	35	650	900	200	○	○	×	×
比較例7	0.5	0.24	570	30	20	20	360	1000	600	○	×	○	×

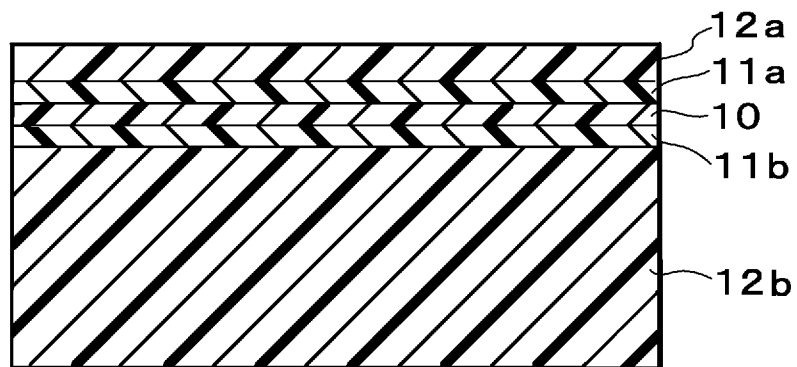
符号の説明

[0063]	1 0	酸素バリア性樹脂層
	1 1 a, 1 1 b	変性オレフィン系重合体層
	1 2 a, 1 2 b	スチレン系樹脂層

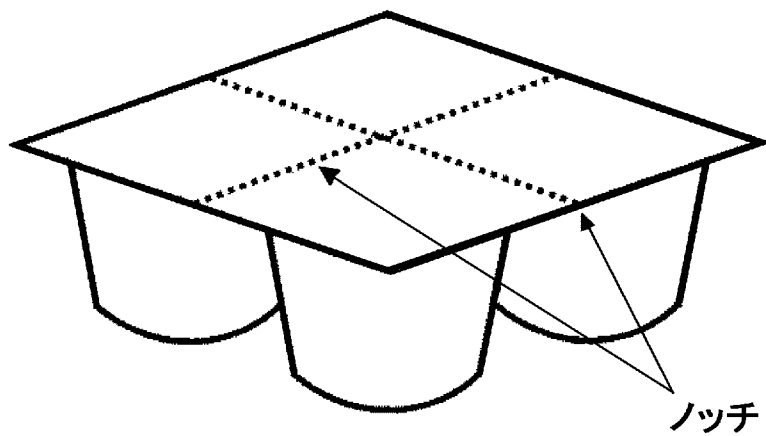
請求の範囲

- [請求項1] 酸素バリア性樹脂層の両面に、変性オレフィン系重合体層を介してスチレン系樹脂層が積層されてなり、一方の面側からノッチが形成される深絞り成形用多層樹脂シートであって、前記一方の面側の前記変性オレフィン系重合体層と前記スチレン系樹脂層の厚さの合計が40～350 μm であり、かつ、前記スチレン系樹脂層の一方の面の表面粗さ(Ra)が0.1～5.0 μm である、深絞り成形用多層樹脂シート。
- [請求項2] 前記酸素バリア性樹脂層が、エチレンービニルアルコール共重合体樹脂から形成されてなる、請求項1に記載の深絞り成形用多層樹脂シート。
- [請求項3] 前記変性オレフィン系重合体層の厚みが、10～50 μm である、請求項1または2に記載の深絞り成形用多層樹脂シート。
- [請求項4] 前記酸素バリア性樹脂層の厚みが、10～50 μm である、請求項1から3のいずれか一項に記載の深絞り成形用多層樹脂シート。
- [請求項5] 前記スチレン系樹脂層が、ブタジエンゴム成分を4～8質量%含有するスチレン系樹脂から形成されてなる、請求項1から4のいずれか一項に記載の深絞り成形用多層樹脂シート。
- [請求項6] 厚みが500～1200 μm である、請求項1から5のいずれか一項に記載の深絞り成形用多層樹脂シート。
- [請求項7] 請求項1から6のいずれか一項に記載の深絞り成形用多層樹脂シートを熱成形してなり、前記一方の面側から形成されたノッチを有する、成形容器。

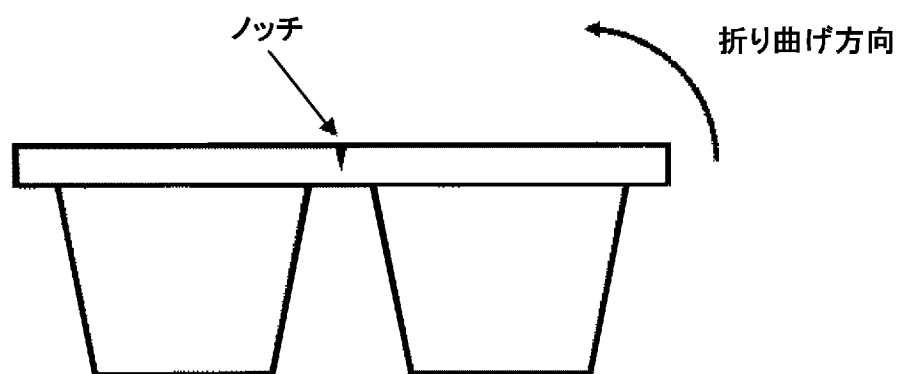
[図1]



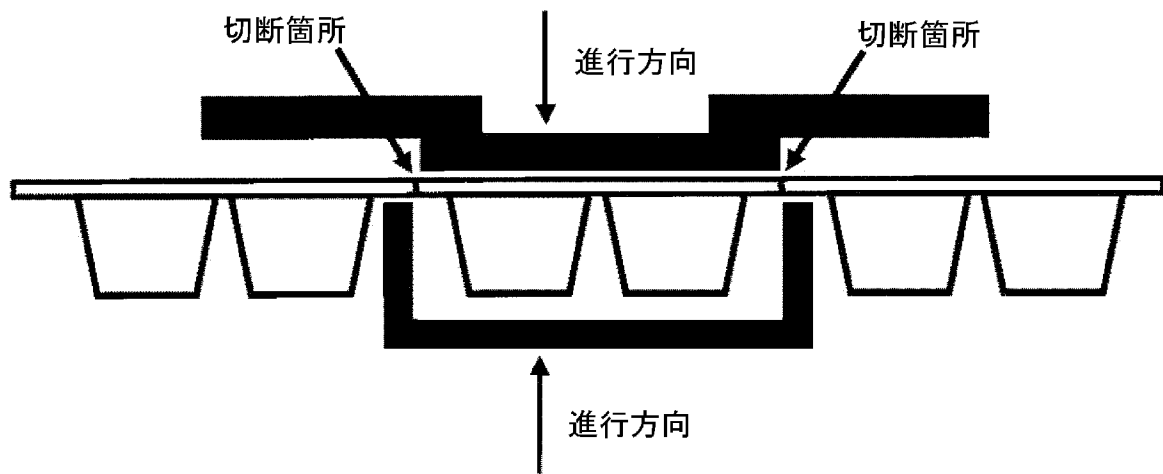
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/053019

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B27/30(2006.01)i, B32B1/02(2006.01)i, B65D1/26(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B1/00-43/00, B65D1/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-213355 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 18 September 2008 (18.09.2008), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 11-080464 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 26 March 1999 (26.03.1999), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2006-051603 A (JSP Corp.), 23 February 2006 (23.02.2006), entire text (Family: none)	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 March, 2014 (26.03.14)

Date of mailing of the international search report
08 April, 2014 (08.04.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B27/30(2006.01)i, B32B1/02(2006.01)i, B65D1/26(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B1/00-43/00, B65D1/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-213355 A（電気化学工業株式会社）2008.09.18, 全文（ファミリーなし）	1-7
A	JP 11-080464 A（ダイセル化学工業株式会社）1999.03.26, 全文（ファミリーなし）	1-7
A	JP 2006-051603 A（株式会社ジェイエスピー）2006.02.23, 全文（ファミリーなし）	1-7

☐ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 6 . 0 3 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 8 . 0 4 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

相田 元

4 S

3 6 4 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4