

(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
2016年10月6日(06.10.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/159381 A1

- (51) 国際特許分類:
B65D 1/00 (2006.01) *B32B 27/32* (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/061027
- (22) 国際出願日: 2016年4月4日(04.04.2016)
- (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 2015-076597 2015年4月3日(03.04.2015) JP
特願 2016-012575 2016年1月26日(26.01.2016) JP
- (71) 出願人: 東洋製罐グループホールディングス株式会社 (TOYO SEIKAN GROUP HOLDINGS, LTD.)
[JP/JP]; 〒1418627 東京都品川区東五反田2丁目18番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 森 宏太(MORI, Kota); 〒2400062 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町22番地4 東洋製罐グループホールディングス株式会社総合研究所内 Kanagawa (JP). 石原 隆幸(ISHIHARA, Takayuki); 〒2400062 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町22番地4 東洋製罐グループホールディングス株式会社総合研究所内 Kanagawa (JP). 田代裕樹(TASHIRO, Yuuki); 〒2400062 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町22番地4 東洋製罐グループホールディングス株式会社総合研究所内 Kanagawa (JP). 大槻 梓(OTSUKI, Azusa); 〒2400062 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町22番地4
- (74) 代理人: 小野 尚純, 外(ONO, Hisazumi et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋三丁目5番2号 西新橋第一法規ビル 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, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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: MULTILAYERED CONTAINER

(54) 発明の名称: 多層容器

(57) Abstract: The present invention is a multilayered container provided with an intermediate layer containing a resin composition (B) obtained by compounding a carboxyl compound (b) with a resin composition (A), the resin composition (A) containing at least a resin (a) that has hydroxyl groups, the α -carbons in the carboxyl compound (b) being quaternary α -carbons, and the carboxyl groups in the carboxyl compound (b) not forming a metal salt, wherein a multilayered container having exceptional elution resistance and flavor properties even when subjected to retort sterilization can be provided by keeping the ratio (COOH/OH) of the carboxyl group content of the carboxyl compound (b) to the hydroxyl group content of the resin (a) in the resin composition (A) at or below 0.4.

(57) 要約: 本発明は、水酸基を有する樹脂 a を少なくとも含有する樹脂組成物 A に、 α 炭素が4級であるカルボキシル化合物であって、カルボキシル基が金属塩を形成していないカルボキシル化合物 b を配合して成る樹脂組成物 B を含有する中間層を備えて成る多層容器であって、前記樹脂組成物 A 中の樹脂 a の水酸基量に対する前記カルボキシル化合物 b のカルボキシル基量の比 (COOH/OH) が 0.4 以下であることにより、レトルト殺菌に賦された場合でも、耐溶性及びフレーバー性に優れた多層容器を提供することができる。



WO 2016/159381 A1

明 細 書

発明の名称：多層容器

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等の水酸基を有する樹脂を含有する層を有する容器を成形する際に生じた回収物をリグラインド中間層として含有する多層容器に関し、より詳細には、エチレンービニルアルコール共重合体等の樹脂のリグラインド層に特有の耐溶出性及びフレーバー性の低下が抑制された多層容器に関する。

背景技術

[0002] ポリエチレンやポリプロピレンなどのオレフィン系樹脂やポリエチレンテレフタレートに代表されるポリエステル樹脂などは、成形性、透明性、機械的強度、耐薬品性などの特性に優れており、フィルム、シート、ボトル等の包装材料として種々の分野で使用されている。

このようなオレフィン系樹脂やポリエステル樹脂は、酸素バリア性が十分でないことから、内容物の保存性を向上させるために、ガスバリア性に優れた樹脂であるエチレンービニルアルコール共重合体（以下、「EVOH共重合体」ということがある）等のガスバリア性樹脂を中間層として、オレフィン系樹脂やポリエステル樹脂から成る内外層の間に設けた多層容器が広く実用に供されている。

[0003] ところで、上記のようなオレフィン系樹脂或いはポリエステル樹脂のような熱可塑性樹脂から容器を成形する際にはスクラップ樹脂、例えばシートをプレス成形して容器を成形する場合には多数の円板状シートを打ち抜いた後のシートのようなスクラップ樹脂が発生し、このようなスクラップ樹脂を回収し再利用すべく、このような回収物から成るリグラインド層を中間層として使用することが行われている。

しかしながら、上述したように、容器のガスバリア性を向上するためにEVOH共重合体等のガスバリア性樹脂から成る層を有する容器の成形により

生じた回収物には、オレフィン系樹脂やポリエステル樹脂以外にEVOH共重合体が含有されており、このEVOH共重合体がシート成形等の溶融押出に際して劣化する傾向があり、バージンの樹脂から成る多層容器に比して黄色く変色したり、焦げやゲル化の発生、或いは流動異常による外観特性の低下や、劣化により生じた低分子量成分が溶出することによる全有機炭素溶出量ならびにアセトアルデヒド溶出量などの増加によりフレーバー性の低下等が生じるという問題がある。

[0004] このようなEVOH共重合体を含有する回収物に特有の問題を解決するため、例えば下記特許文献1には、オレフィン系樹脂とEVOH共重合体から成る回収物を使用するに際してメルトインデックスの異なるバージンオレフィン系樹脂を混合することにより、焦げやゲル化の発生、或いは流動異常による外観特性の低下やフレーバー性の低下等が解消できることが記載されている。

また下記特許文献2には、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物を含む積層体を再使用するときの該積層体の粉砕物に配合する樹脂組成物として、オレフィン-不飽和カルボン酸共重合体及び/又はオレフィン-不飽和カルボン酸-不飽和カルボン酸エステル共重合体(A)、脂肪酸金属塩(B)及び/又は金属酸化物等の金属化合物(C)を含有して成る樹脂組成物が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平7-195635号公報

特許文献2：特開2002-234979号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、上記先行技術文献記載の多層構造体においても、レトルト殺菌のような高温高湿度条件下におかれた場合には、耐溶出性に劣り、フレ

一バー性の点で未だ十分満足するものではなかった。すなわち、EVOH共重合体は、熱分解されやすいことから、このEVOH共重合体を含有する回収物は多層容器の成形に際して、更に熱履歴を受けることにより分解して、低分子量成分が発生する。そのため、レトルト殺菌等に賦されると、かかる分解生成物が溶出して内容物に移行し、内容物のフレーバーが損なわれるという問題があった。

従って本発明の目的は、EVOH共重合体等を含有する容器を成形する際に生じた回収物をリグラインド層として含有する多層容器において、レトルト殺菌に賦された場合でも、耐溶出性及びフレーバー性に優れた多層容器を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明によれば、水酸基を有する樹脂aを少なくとも含有する樹脂組成物Aに、 α 炭素が4級であるカルボキシル化合物であって、カルボキシル基が金属塩を形成していないカルボキシル化合物bを配合して成る樹脂組成物Bを含有する中間層を備えて成る多層容器であって、前記樹脂組成物A中の樹脂aの水酸基量に対する前記カルボキシル化合物bのカルボキシル基量の比(COOH/OH)が0.4以下であることを特徴とする多層容器が提供される。

[0008] 本発明の多層容器においては、

1. 前記カルボキシル化合物bが、エチレン-メタクリル酸共重合体であること、
2. 前記樹脂aが、エチレンビニルアルコール共重合体であること、
3. 前記樹脂組成物Aが、更にオレフィン系樹脂を含有すること、
4. 前記樹脂組成物A中の樹脂aの水酸基量に対する前記カルボキシル化合物bのカルボキシル基量の比(COOH/OH)が0.04~0.4であること、
5. 前記樹脂組成物Aが、更に酸化性有機成分及び遷移金属化合物を含有し、前記樹脂組成物A中の樹脂aの水酸基量に対する前記カルボキシル化合物

- bのカルボキシル基量の比（COOH/OH）が0.04以下であること、
6. レトルト殺菌後の全有機炭素溶出量が3.0ppm未満であること、
7. レトルト殺菌後のアセトアルデヒド溶出量が40ppb未満であること、
8. 前記樹脂組成物B中のエチレンビニルアルコール共重合体の分解開始温度が樹脂組成物A中のエチレンビニルアルコール共重合体の分解開始温度に比して20℃以上高いこと、
9. オレフィン系樹脂から成る内外層及びバリア性樹脂から成るバリア性中間層を有し、前記樹脂組成物Bを含有する中間層が内外層とバリア性中間層の間に形成されていること、
10. 前記バリア性中間層が、バリア層/酸素吸収層/バリア層から成る多層構造であること、
11. 層構成が、内側から順に、ポリプロピレン内層/リグラインド層/接着層/バリア層/酸素吸収層/バリア層/接着層/リグラインド層/ポリプロピレン外層から成り、前記リグラインド層が、前記樹脂組成物Bを含有すること、
12. 前記酸素吸収層よりも内側に位置する何れかの層に消臭成分が含有されていること、
13. 層構成が、内側から順に、ポリプロピレン内層/消臭成分含有層/必要により形成されるリグラインド層/接着層/バリア層/酸素吸収層/バリア層/接着層/リグラインド層/ポリプロピレン外層から成り、前記リグラインド層が、前記樹脂組成物Bを含有すること、
- が好適である。

発明の効果

[0009] 前述したとおり、容器成形時に生じたスクラップ樹脂（回収物）は、シート成形等の際に既に熱履歴を受けており、このスクラップ樹脂を再度容器成形に用いると、更に熱履歴を受けることになる。一方、EVOH共重合体等の水酸基を有する樹脂においては、水酸基に由来するC-O結合はC-H結

合に比して結合エネルギーが小さく且つ水酸基が結合した α 炭素に結合した水素は脱離しやすいことから、熱履歴を受けることにより、オレフィン系樹脂などに比して熱分解されやすいという特徴を有している。

本発明においては、かかるEVOH共重合体等の水酸基を、 α 炭素が4級であるカルボキシル化合物bのカルボキシル基と反応させてエステル化することや樹脂中の金属塩化合物（樹脂の触媒残渣、滑剤等の添加剤）がカルボニル化合物bと相互作用することにより、上述した熱分解を抑制することが可能になる。また本発明で用いるカルボキシル化合物bは α 炭素が4級であることから、それ自体分解されにくく、熱履歴を受けても分解されることが抑制されている。

[0010] すなわち、本発明の多層容器においては、エチレンビニルアルコール共重合体等の水酸基を有する樹脂aに、 α 炭素が4級であるカルボキシル化合物bを、前述した量比で配合することによって、樹脂組成物B（樹脂aを含む樹脂組成物A+カルボキシル化合物b）中の樹脂aの分解開始温度を、カルボキシル化合物bを配合しなかった場合の樹脂aに比して20℃以上高くすることが可能になる。その結果、熱分解を抑制することにより低分子量成分の発生を有効に防止して、耐溶出性及びフレーバー性の低下が抑制されている。

[0011] また本発明の多層容器においては、樹脂の分解を促進する遷移金属触媒を含有するような酸素吸収性樹脂組成物を樹脂組成物Aが含有する場合においても、樹脂組成物の分解開始温度が低下することを抑制することが可能になる。この分解抑制機構としては、前述したエステル化の反応のみならず、カルボキシル化合物bを配合することによる遷移金属触媒との相互作用（配位等）が分解抑制に寄与していると推測する。

本発明においては特に、 α 炭素が4級であるカルボキシル化合物であって、カルボキシル基が金属塩を形成していないカルボキシル化合物bを配合することが重要である。すなわち、カルボキシル化合物bのカルボキシル基が金属塩を形成していない場合には、効率よく遷移金属触媒やEVOH共重合

体等の水酸基と反応するため、カルボキシル基が金属塩を形成しているカルボキシル化合物に比して熱分解を顕著に効率よく抑制することが可能になる。

またこのカルボキシル化合物 b は樹脂中の金属塩化合物（樹脂の触媒残渣、滑剤等の添加剤）と相互作用することによっても、上述した熱分解を抑制することが可能になる。

更に本発明で用いるカルボキシル化合物 b は α 炭素が 4 級であることから、それ自体分解されにくく、熱履歴を受けても分解されることが抑制されている。

[0012] 本発明の多層容器の上述した作用効果は後述する実施例の結果からも明らかである。

すなわち、リグラインド層を構成する樹脂組成物にカルボキシル化合物 b（エチレン-メタクリル酸共重合体）が配合されていない多層容器においては、レトルト後のアセトアルデヒド溶出量が 40 ppb 以上で、耐溶出性に劣っており（比較例 1）、更に遷移金属が配合されている場合には、レトルト後の全有機炭素溶出量が 9.7 ppm、アセトアルデヒド溶出量 163 ppb であり、比較例 1 よりも顕著に耐溶出性に劣っており、結果としてフレーバー性が低下していると考えられる（比較例 2）。またエチレン-メタクリル酸共重合体に代えて酸変性オレフィン系樹脂を EVOH 共重合体に配合した場合には、分解開始温度の差は 8℃ であり、しかもレトルト後の全有機炭素溶出量も 3.0 ppm 以上であり、耐溶出性に劣っており、結果としてフレーバー性が低下していると考えられる（比較例 3）。

[0013] またカルボキシル化合物 b として、エチレン-メタクリル酸共重合体中のカルボキシル基が金属塩を形成しているカルボキシル化合物（アイオノマー樹脂）を、OH に対する (COOH+COOM) の比が 0.04 となるように配合して成る多層容器においては、リグラインド層を構成する樹脂組成物中に、遷移金属触媒（ステアリン酸コバルト）及び酸化性有機成分が配合されている場合には、レトルト後のアセトアルデヒド溶出量は 40 ppb 以下

に抑制されていたが、官能評価では味が感じられ、フレーバー性が低下していることがわかる（比較例11）。

[0014] これに対して、金属塩を形成していないカルボキシル化合物bであるエチレン-メタクリル酸共重合体を、EVOH共重合体の水酸基に対するカルボキシル基の比（COOH/OH）が、0.04～0.4の範囲内になるように配合して成るリグラインド層を有する多層容器は、分解開始温度の差が20℃以上であり、しかもレトルト後の全有機炭素溶出量も3.0ppm未満であり、アセトアルデヒド溶出量が40ppb未満であり、優れた耐溶出性を有していることがわかり、結果としてフレーバー性も優れていると考えられる（実施例1～5）。

また遷移金属触媒（ステアリン酸コバルト）及び酸化性有機成分を含有するリグラインド層を有する多層容器であっても、カルボキシル基が金属塩を形成していないエチレン-メタクリル酸共重合体を、EVOH共重合体の水酸基に対するカルボキシル基の比（COOH/OH）が0.01～0.04となるように配合することにより、分解開始温度の差が20℃以上であり、しかもレトルト後のアセトアルデヒド溶出量が40ppb以下であり、優れた耐溶出性を有していることがわかり、フレーバー性も優れている（実施例6～10）。

発明を実施するための形態

[0015] （樹脂組成物A）

本発明において、樹脂組成物Aは、水酸基を含有する樹脂aを含有する限り、樹脂a単独からなってもよいし、後述する他の樹脂等を含有してもよいものであるが、好適には樹脂aと他の樹脂等から成る樹脂組成物であり、より具体的には、樹脂aとしてEVOH共重合体等のガスバリア性樹脂（樹脂a）と、オレフィン系樹脂、ポリエステル等の容器成形に用いられる基材樹脂、或いは遷移金属触媒及び酸化性有機成分等から成る。

本発明は、EVOH共重合体等の熱分解されやすい樹脂（樹脂a）を含有する樹脂組成物の熱分解を抑制し、耐溶出性及びフレーバー性を向上できる

ものであるから、樹脂 a を含有する限り、容器成形の際に生じるスクラップ樹脂に限定されるものではないが、樹脂 a を含有するスクラップ樹脂は更なる熱履歴により熱分解が生じやすいことから、樹脂 a を含有する容器を成形する際に生じるスクラップ樹脂を樹脂組成物 A として用いて多層容器を成形することが特に好適である。

[0016] [樹脂 a]

本発明において、樹脂 a は水酸基を有する熱可塑性樹脂であり、特に容器成形に際して中間層に用いられているバリア性樹脂を挙げることができ、これに限定されないが、EVOH 共重合体等を挙げることができる。

EVOH 共重合体としては、従来より包装材料の分野で酸素バリア性樹脂として使用されているものを挙げることができ、これに限定されないが、エチレン含有量が 20 乃至 60 モル%、特に 25 乃至 50 モル%のエチレン-酢酸ビニル共重合体を、ケン化度が 96 モル%以上、特に 99 モル%以上となるようにケン化して得られる共重合体ケン化物が好適に使用されている。この EVOH 共重合体は、フィルムを形成し得るに足る分子量を有するべきであり、一般に、フェノール/水の重量比が 85/15 の混合溶媒中、30℃で測定して 0.01 dl/g 以上、特に 0.05 dl/g 以上の固有粘度を有する。

[0017] [基材樹脂]

一般に、上述した樹脂 a と共に、容器成形に用いられる基材樹脂としてはオレフィン系樹脂、ポリエステル樹脂等を挙げることができる。かかる基材樹脂は、例えば多層容器の内外層として使用されるほか、前述した樹脂 a を構成するガスバリア性樹脂と共に中間層にも使用されている。

オレフィン系樹脂としては、従来より包装材料として使用されている、低密度ポリエチレン (LDPE)、中密度ポリエチレン (MDPE)、高密度ポリエチレン (HDPE)、線状低密度ポリエチレン (LLDPE)、線状超低密度ポリエチレン (LVLDPE) 等のポリエチレンや、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリブテン-1、エチレン-ブテン-

1 共重合体、プロピレン-ブテン-1 共重合体、エチレン-プロピレン-ブテン-1 共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、イオン架橋オレフィン共重合体（アイオノマー）等を挙げることができる。

またオレフィン系樹脂は、従来から包装材料の分野で使用されている押出グレード或いは射出グレードのものである。

[0018] ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等の熱可塑性ポリエステルや、これらのポリエステルとポリカーボネートやアリレート樹脂等のブレンド物を挙げることができる。

一般に、エステル反復単位の大部分（一般に60モル%以上、特に80モル%以上）がエチレンテレフタレート単位であり、ガラス転移点（ T_g ）が50乃至90℃、特に55乃至80℃であり、且つ融点（ T_m ）が200乃至275℃、特に220乃至270℃のポリエチレンテレフタレート（PET）系ポリエステルが好適に容器成形に用いられている。

[0019] また、PET系ポリエステルとしては、ホモポリエチレンテレフタレートが最適であるが、エチレンテレフタレート単位の含有量が上記範囲内にある共重合ポリエステルも好適に使用される。

かかる共重合ポリエステルにおいて、テレフタル酸以外の二塩基酸としては、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸；シクロヘキサレンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸；コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、ドデカンジオン酸等の脂肪族ジカルボン酸；等の1種又は2種以上の組み合わせを例示することができ、エチレングリコール以外のジオール成分としては、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、1,6-ヘキシレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物等の1種又は2種以上が挙げられる。

ポリエステル樹脂においても、少なくともフィルムを形成し得るに足る分子量を有しているべきであり、一般に固有粘度（ l_v ）が、0.6乃至1

、40 dl / g、特に0.63乃至1.30 dl / gの範囲にある。

[0020] [その他]

上述した樹脂aは、酸化性有機成分と遷移金属触媒と共に使用して酸素吸収性樹脂組成物として、容器成形に使用される場合があり、そのような場合には、樹脂組成物Aには、酸化性有機成分と遷移金属触媒が含有されている。

遷移金属触媒が含有される場合には、樹脂の分解を促進するラジカルが発生しやすいことから、特に本発明により、分解を抑制することが望ましい。

[0021] 酸化性有機成分としては、ポリブタジエン（BR）、ポリイソプレン（IR）、天然ゴム、ニトリルブタジエンゴム（NBR）、スチレンブタジエンゴム（SBR）、クロロプレンゴム、エチレンプロピレンジエンゴム（EPDM）等のポリエン系重合体を例示することができる。

これらのポリエン系重合体は、カルボン酸基、カルボン酸無水物基、水酸基が導入されていることが好ましい。これらの官能基を導入するのに用いられる単量体としては、上記官能基を有するエチレン系不飽和単量体が挙げられる。

これらの単量体としては、不飽和カルボン酸又はこれらの誘導体を用いるのが好ましく、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、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 α 、 β -不飽和カルボン酸、ビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸などの飽和カルボン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸等の α 、 β -不飽和カルボン酸無水物、ビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸無水物などの飽和カルボン酸の無水物が挙げられる。

[0022] 〈遷移金属触媒〉

上述した酸化性有機成分と共に使用される遷移金属触媒において、遷移金属としては、鉄、コバルト、ニッケル等の周期律表第VIII族金属が好適であるが、他に銅、銀等の第I族金属、錫、チタン、ジルコニウム等の第IV

V族金属、バナジウム等の第V族金属、クロム等の第VI族金属、マンガン等の第VII族金属等であってもよい。これらの中でも特にコバルトは、酸素吸収性（酸化性有機成分の酸化）を著しく促進させることから、用いられることが多い。

[0023] 遷移金属触媒は、一般に、上記遷移金属の低価数の無機塩、有機塩或いは錯塩の形で使用される。

無機塩としては、塩化物などのハライド、硫酸塩等のイオウのオキシ塩、硝酸塩などの窒素のオキシ酸塩、リン酸塩などのリンオキシ塩、ケイ酸塩等が挙げられる。

有機塩としては、カルボン酸塩、スルホン酸塩、ホスホン酸塩などが挙げられるが、本発明の目的にはカルボン酸塩が好適である。その具体例としては、酢酸、プロピオン酸、イソプロピオン酸、ブタン酸、イソブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、イソヘプタン酸、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、ノナン酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸、デカン酸、ネオデカン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、マーガリン酸、ステアリン酸、アラキン酸、リンドル酸、ツズ酸、ペトロセリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、ギ酸、シュウ酸、スルファミン酸、ナフテン酸等の遷移金属塩を挙げることができる。

[0024] また、遷移金属の錯体としては、 β -ジケトンまたは β -ケト酸エステルとの錯体が挙げられる。 β -ジケトンや β -ケト酸エステルとしては、例えば、アセチルアセトン、アセト酢酸エチル、1, 3-シクロヘキサジオン、メチレンビス-1, 3-シクロヘキサジオン、2-ベンジル-1, 3-シクロヘキサジオン、アセチルテトラロン、パルミトイルテトラロン、ステアロイルテトラロン、ベンゾイルテトラロン、2-アセチルシクロヘキサノン、2-ベンゾイルシクロヘキサノン、2-アセチル-1, 3-シクロヘキサジオン、ベンゾイル-p-クロルベンゾイルメタン、ビス(4-メチルベンゾイル)メタン、ビス(2-ヒドロキシベンゾイル)メタン、ベンゾイルアセ

トン、トリベンゾイルメタン、ジアセチルベンゾイルメタン、ステアロイルベンゾイルメタン、パルミトイルベンゾイルメタン、ラウロイルベンゾイルメタン、ジベンゾイルメタン、ビス（4-クロルベンゾイル）メタン、ベンゾイルアセチルフェニルメタン、ステアロイル（4-メトキシベンゾイル）メタン、ブタノイルアセトン、ジステアロイルメタン、ステアロイルアセトン、ビス（シクロヘキサノイル）メタン及びジピバロイルメタン等を用いることができる。

[0025] また樹脂組成物 A には、容器成形の際に使用される滑剤、改質剤、顔料、紫外線吸収剤等が含有されていてもよく、また容器が接着層を有する場合もあり、接着樹脂を含有していてもよい。

[0026] （樹脂組成物 B）

本発明において、樹脂組成物 B は、上述した樹脂組成物 A に、 α 炭素が 4 級であり、カルボキシル基が金属塩を形成していないカルボキシル化合物 b を配合して成るものである。

前述したとおり、カルボキシル基が金属塩を形成し、カルボキシル基の一部が金属イオンにより架橋構造を形成しているような場合には、カルボキシル基が効率よく遷移金属触媒と相互作用すること、または樹脂 a の水酸基と反応することができず、樹脂 a の分解を抑制するためにカルボキシル化合物を多量に配合する必要性が生じたりするが、本発明においては、カルボキシル化合物 b のカルボキシル基が金属塩を形成していないことから、このような不利益を生じることがない。

本発明において、 α 炭素が 4 級であるカルボキシル化合物 b としては、メタクリル酸、エタクリル酸等の α 炭素が 4 級であるエチレン性不飽和モノカルボン酸と、エチレン、プロピレン等の α -オレフィンの共重合体を挙げることができ、好適には、エチレン-メタクリル酸共重合体を例示することができる。

本発明においては、カルボキシル化合物 b のカルボキシル基が遷移金属触媒と相互作用して遷移金属触媒による樹脂 a の劣化促進作用を抑制すること

、または樹脂組成物B中に含有される樹脂aの水酸基と反応してエステル化することにより樹脂aの分解を抑制するものであるが、カルボキシル基が金属塩を形成していないことから、樹脂組成物Bにおいて樹脂aの水酸基量に対する前記カルボキシル化合物bのカルボキシル基量の比（ COOH/OH ）が0.04未満であっても樹脂aの分解を十分に抑制することが可能になる。

具体的には、（ COOH/OH ）が0.4以下、好適には0.1～0.01、より好適には0.04～0.01の範囲にあることが、樹脂aの分解を効率よく抑制し、優れた成形性及び経済性も得ることができる。

また樹脂組成物Bには、相溶化材を配合することもできる。このような相溶化材としては、エチレン酢酸ビニル共重合体ケン化物、酸変性ポリオレフィン系樹脂を例示することができる。相溶化材は、樹脂組成物A100重量部に対して0.1～10重量部、特に1～5重量部の量で配合することが好ましい。

[0027]（多層容器）

本発明の多層容器は、上述した樹脂組成物Bを含有する中間層を有する限り、その層構成、成形方法は限定されない。

例えば、それ自体公知の射出成形或いは押出成形により、所定の層構造を有するプリフォームを成形し、次いで、得られたプリフォームを溶融成形及び固相成形（例えばブロー成形、真空成形、プラグアシスト成形等）することにより製造される。また、各樹脂を多層ダイ内で合流させ、中間層樹脂が封入するように溶融樹脂を押し出し、中間層樹脂が存在しない部分で切断し、金型内に投入後、コア型で圧縮成形することにより製造される。

ボトル形状の容器を製造する場合には、試験管形状のプリフォームを成形した後、ブロー成形を行えばよい。この場合、プリフォームの形状をチューブ状とし、その一端をピンチオフして閉じた後、ダイレクトブロー成形することによりボトル形状の容器を得ることもできる。また、カップ状の容器を製造する場合には、シート状のプリフォームを成形し、次いで、真空圧空成

形や圧空成形等を行えばよい。

[0028] 上記多層パリソン、多層シート或いは多層プリフォームにおける多層構造としては、上記樹脂組成物Bから成る中間層を有する限り特に限定されず、その用途に応じて適宜の層構造を有してよい。このような層構造の例としては、これに限定されないが、以下の層構造を例示することができる。

尚、以下の例において、樹脂組成物Bから成る中間層はRG層、EVOH共重合体等のバリア性樹脂から成る酸素バリア層はGB層として示し、酸素吸収性層はSc層、消臭成分含有層はOE層、接着層はAD層として示した。また消臭成分を含有させた場合には、RG(OE)層のように示した。

内層／RG層／外層

内層／AD層／RG層／AD層／外層

内層／RG層／AD層／GB層／AD層／外層

内層／RG層／AD層／Sc層／AD層／外層

内層／RG(OE)層／AD層／Sc層／AD層／外層

内層／OE層／RG層／AD層／Sc層／AD層／外層

内層／RG層／AD層／GB層／AD層／RG層／外層

内層／RG層／AD層／Sc層／AD層／RG層／外層

内層／RG(OE)層／AD層／Sc層／AD層／RG層／外層

内層／OE層／RG層／AD層／Sc層／AD層／RG層／外層

内層／AD層／GB層／AD層／RG層／外層

内層／AD層／Sc層／AD層／RG層／外層

内層／OE層／AD層／Sc層／AD層／RG層／外層

内層／OE層／AD層／GB層／Sc層／GB層／AD層／RG層／外層

内層／RG(OE)層／AD層／GB層／Sc層／GB層／AD層／RG層
／外層

内層／OE層／RG層／AD層／GB層／Sc層／GB層／AD層／RG層
／外層

内層／AD層／GB層／AD層／RG層／Sc層／AD層／GB層／AD層

／外層

内層／OE層／AD層／GB層／AD層／RG層／Sc層／AD層／GB層
／AD層／外層

上記層構成の中でも、内層／OE層／RG層／AD層／GB層／Sc層／GB層／AD層／RG層／外層、または内層／AD層／GB層／AD層／RG(OE)層／Sc層／AD層／GB層／AD層／外層が好適である。

[0029] 内外層を構成する樹脂としては、特に制限されず、各種の熱可塑性樹脂により形成することができ、上述したオレフィン系樹脂、ポリエステル樹脂を使用することができるが、樹脂組成物Aに含有された基材樹脂を用いることが、層間接着性等の点から好ましい。

尚、内層と外層は同種の樹脂で形成されている必要は必ずしもなく、例えば外層を前述したポリエステル樹脂で形成し、内層をオレフィン系樹脂で形成することも勿論可能である。更に内外層中には、必要により、滑剤、改質剤、顔料、紫外線吸収剤等が配合されていてよい。

また上述したように、中間層として、EVOH共重合体等のバリア性樹脂から成る酸素バリア層(GB層)や、EVOH共重合体等のバリア性樹脂やオレフィン系樹脂をマトリックスとしてポリエチレン系重合体等の酸化性有機成分及び遷移金属触媒から成る公知の酸素吸収成分を分散させた酸素吸収性層(Sc層)等を設けることもできる。

[0030] 更に、酸素吸収性層(Sc層)よりも内側に消臭成分含有層(OE層)を設けることにより、酸素吸収反応に伴って発生する臭気を消臭成分含有層が捕捉することによって良好なフレーバー性が確保される。

用いる消臭成分としては、それ自体公知のもの、例えば活性炭、シリカゲル、天然乃至合成のゼオライト、活性白土、活性酸化アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、ハイドロタルサイト、あるいはアミノ基含有化合物等を、単独或いは2種以上の組み合わせを用いることができる。またこの消臭成分のマトリックスとなる樹脂としては、内層を構成する熱可塑性樹脂と同種の樹脂で使うことが好ましい。

また上述したように酸素吸収性層よりも内側に位置するリグラインド層（RG層）や酸素バリア層（GB層）等に消臭成分を配合することもできる。

更に、接着層（AD層）は必ずしも必要ではないが、従来から接着層形成用の接着剤樹脂として使用されている、例えば、無水マレイン酸によりグラフト変性されたグラフト変性オレフィン系樹脂を用いることもできる。この場合、グラフト変性すべきオレフィン系樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン- α オレフィン共重合体が好適である。

更に、本発明の多層容器は、レトルト殺菌後の全有機炭素溶出量が3.0 ppm未満、2.0未満、特に1.0未満であることが好ましい。

実施例

[0031] 本発明を次の実施例ならびに比較例によりさらに説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。

尚、実施例ならびに比較例における各種の測定は以下の方法で行った。

[0032] (1) 分解開始温度；

分解開始温度の測定は熱分析装置（（株）日立ハイテクノロジーズ製TG/DTA7220）を用いて行った。測定は窒素気流下、2~10mg程度の測定試料をアルミパンに載せ、20℃毎分の昇温速度で40~550℃に昇温させることにより行った。分解開始温度は、加熱減量曲線（TG曲線）で200~400℃付近に観測される最初の重量減少において微分加熱減量（DTG）が最大になる温度の外挿線と、分解開始前の定常状態におけるTG曲線の外挿線との交点から求め、これを分解開始温度と定義した。

分解開始温度の評価は、樹脂組成物B中のエチレンビニルアルコール共重合体（以下、EVOHと記載する）の分解開始温度が樹脂組成物A中のEVOHの分解開始温度と比して20℃以上高いものを○、20℃未満のものを×とした。

[0033] (2) 全有機炭素溶出量（TOC）；

全有機炭素溶出量の測定は全有機炭素量測定装置（（株）島津製作所製、TOC-5000A）を用いて行った。なお、TOCが1ppm以上のとき

に溶出物に由来する味を感じる傾向にあり、特に3ppm以上では味を強く感じる傾向にある。

[0034] (3) アセトアルデヒド(AA)溶出量；

容器内のサンプル水1.0mLを採取し、濃度0.1%の2,4-ジニトロフェニルヒドラジン・リン酸溶液を0.2ml加えた。30分後に液を0.45 μ mのメンブレンフィルターで濾過し、濾液を高速液体クロマトグラフィー(アジレント・テクノロジー(株)製Agilent 1200 Infinity)で測定した。なお、水中のアセトアルデヒドの風味閾値は40ppb未満である。

[0035] (4) フレーバー性の評価(官能評価)；

レトルト後の容器内のサンプル水のフレーバー性の評価として、パネリスト3人による官能評価を実施した。評価は、ほとんど味を感じないものを◎、わずかに味を感じるものを○、味を感じるものを△、強く味を感じるものを×とした。

[0036] (実施例1)

ポリプロピレン(以下、PPと記載する)(MFR0.5g/10min、230℃、荷重2160g)、EVOH(エチレン含有率27モル%、MFR4.0g/10min、210℃、荷重2160g)、接着性樹脂(以下、ADと記載する)(MFR5.7g/10min、230℃、荷重2160g)をPP/EVOH/AD=93/5/2の重量比となるようにペレットを混合した。上記混合ペレットを100重量部とし、相溶化材((株)クラレ製、GF31)3重量部ならびにエチレン-不飽和カルボン酸共重合体(以下、EMAAと記載する)(カルボン酸含有率3.1モル%、MFR8.0g/10min、190℃、荷重2160g)5重量部を添加して混合したものを、単軸押出機を用いて成形温度250℃で熔融混練し、樹脂組成物Bのペレットを作製した。

続いて、多層フィルム成形機を用いてPP内層/樹脂組成物B層/PP外層の3層から成るフィルムを作製した。ここで用いたPPはMFR0.5g

／10min（230℃、荷重2160g）のものであり、各層の厚みは20／100／20（μm）である。このフィルムを長辺270mm短辺190mmに切り出し、2枚1組として端部の幅1cmをヒートシールし、パウチを作製した。作製したパウチに常温の超純水100mLを充填し、121℃30分の殺菌条件でレトルト処理を行い、レトルト処理後の容器内の水について各種溶出評価を行った。分解開始温度、全有機炭素溶出量、アセトアルデヒド溶出量の測定、及び、官能評価の結果を表1に示す。

[0037]（実施例2）

PP／EVOH／ADの混合ペレット100重量部に対して添加した相溶化材3重量部、EMAA5重量部に加えて、ステアリン酸コバルト（以下、StCoと記載する）を0.42重量部（コバルトとして400ppm）添加した以外は実施例1と同様にして、樹脂組成物Bの作製およびパウチの作製を行った。各種評価結果を表1に示す。

[0038]（実施例3）

EMAAを酸含有率4.3モル%（MFR7.0g／10min、190℃、荷重2160g）のものとした以外は実施例2と同様にして、樹脂組成物Bの作製およびパウチの作製を行った。各種評価結果を表1に示す。

[0039]（実施例4）

パウチに80℃の超純水を充填し、レトルト処理を行っていないこと以外は実施例2と同様にして、樹脂組成物Bの作製およびパウチの作製を行った。各種評価結果を表1に示す。

[0040]（実施例5）

共押出多層シート成形機を用いてPP内層／樹脂組成物B層／AD層／EVOH層／AD層／PP外層の構成の多層シートを作製した。各層に用いた樹脂は、実施例1と同様である。ここで樹脂組成物Bは、ペレットの比率をPP／EVOH／AD＝95.8／3／1.2とし、上記混合ペレット100重量部に対して相溶化材（（株）クラレ製、GF31）3重量部ならびにEMAA（カルボン酸含有率3.1モル%）3重量部を添加して混合したも

のを用いた。また、成形温度はPP層：190～230℃、樹脂組成物B層：180～200℃、接着性樹脂層：200～220℃、EVOH層：180～200℃とした。得られたシートの厚みは1.2mmで、各層の厚みはPP内層／樹脂組成物B層／AD層／EVOH層／AD層／PP外層＝110／450／45／90／45／450（μm）であった。

続いて、作製したシートを用いて圧空真空成形機によりカップ成形を行った。カップ成形はヒーターによりシート表面温度が185℃になるように加熱した後、プラグアシスト圧空真空成形により行った。

作製したカップに、常温の超純水85mLを充填し、121℃30分の殺菌条件でレトルト処理を行った。各種評価結果を表1に示す。

[0041]（実施例6）

シートの層構成をPP内層／樹脂組成物B層／AD層／EVOH層／酸素吸収材（以下、Scと記載する）層／EVOH層／AD層／PP外層とし、樹脂組成物Bとして用いた混合ペレットの比率をPP／EVOH／Sc／AD＝93.4／3.6／1.8／1.2とし、上記混合ペレット100重量部に対して相溶化材3重量部ならびにEMAA5.4重量部を添加して混合したものを用いた以外は、実施例5と同様にして多層シートの作製ならびにカップ成形、溶出評価を行った。なお、ここで用いたScとはEVOHを主成分とし、酸化性有機成分及び遷移金属触媒から成るものであり、成形温度は180～200℃とした。得られたシートの厚みは1.2mmで、各層の厚みはPP内層／樹脂組成物B層／AD層／EVOH層／Sc層／EVOH層／AD層／PP外層＝110／380／45／60／60／60／45／440（μm）であった。作製したカップに、常温の超純水85mLを充填し、121℃30分の殺菌条件でレトルト処理を行った。各種評価結果を表1に示す。

[0042]（実施例7）

共押出多層シート成形機を用いてPP内層／樹脂組成物B層／AD層／EVOH層／Sc層／EVOH層／AD層／PP外層の構成の多層シートを作

製した。各層に用いた樹脂は、実施例1と同様である。ここで樹脂組成物BはPP/EVOH/Sc/AD=78/12/6/4の重量比で混合したペレットを二軸押出機により混練してペレットを作製し、前記混練ペレットとPPとを30/70の重量比で混合し、この混合物100重量部に対してEMA（カルボン酸含有率3.1モル%）3重量部を添加して混合したものをを用いた。

得られたシートの厚みは1.2mmで、各層の厚みはPP内層/樹脂組成物B層/AD層/EVOH層/Sc層/EVOH層/AD層/PP外層=150/360/20/65/60/75/30/440（ μm ）であった。

続いて、作製したシートを用いて圧空真空成形機によるプラグアシスト圧空真空成形によりカップを成形した。得られたカップは口径76mm、内容量110mLであった。各種評価結果を表1に示す。

[0043]（実施例8）

樹脂組成物B中のEMAの量を5重量部とした以外は実施例7と同様にして多層シートならびにカップ成形を行い、溶出評価を行った（COOH/OH=0.04）。各種評価結果を表1に示す。

[0044]（実施例9）

共押出多層シート成形機を用いてPP内層/消臭成分含有（OE）層/AD層/EVOH層/Sc層/EVOH層/AD層/PP外層の構成の多層シートを作製した。各層に用いた樹脂は、実施例8と同様であり、OE層はポリプロピレンを主成分として合成ゼオライトを含有するものである。また、各層の厚みはPP内層/OE層/AD層/EVOH層/Sc層/EVOH層/AD層/PP外層=360/140/20/70/65/60/25/460（ μm ）であった。

続いて、この多層シートを粉砕した回収物とPPとを50/50の重量比で混合し、この混合物100重量部に対してEMA（カルボン酸含有率3.1モル%）3重量部を添加して混合したものを樹脂組成物Bとして用い、さらにシート成形を行った（COOH/OH=0.01）。作製したシート

はPP内層／OE層／AD層／EVOH層／Sc層／EVOH層／AD層／樹脂組成物B層／PP外層の構成の多層シートであり、各層の厚みは内層から360／140／20／70／65／60／25／350／110（ μm ）であった。

続いて圧空真空成形機によるプラグアシスト圧空真空成形によりカップを成形した。各種評価結果を表1に示す。

[0045]（実施例10）

樹脂組成物B中のEMAAの量を5重量部とした以外は実施例9と同様にして多層シートならびにカップ成形を行い、溶出評価を行った（COOH／OH＝0.02）。各種評価結果を表1に示す。

[0046]（比較例1）

EMAAを添加しなかった以外は実施例1と同様にして、樹脂組成物Aの作製およびパウチの作製を行った。各種評価結果を表1に示す。

[0047]（比較例2）

EMAAを添加しなかった以外は実施例2と同様にして、樹脂組成物Aの作製およびパウチの作製を行った。各種評価結果を表1に示す。

[0048]（比較例3）

EMAAの代わりに、無水マレイン酸変性ポリプロピレン（以下、MAHと記載する）（無水マレイン酸含有率0.26モル%、MFR9.1g／10min、230℃、荷重2160g）を用いた以外は実施例2と同様にして、樹脂組成物Aの作製およびパウチの作製を行った。各種評価結果を表1に示す。

[0049]（比較例4）

EMAAの添加量を50重量部とした以外は実施例2と同様にして、樹脂組成物Bの作製およびパウチの作製を行った。なお、EMAAを50重量部添加しても、成形性は良好であった。各種評価結果を表1に示す。

[0050]（比較例5）

パウチに80℃の超純水を充填し、レトルト処理を行っていないこと以外

は比較例 2 と同様にして、樹脂組成物 A の作製およびパウチの作製を行った。各種評価結果を表 1 に示す。

[0051] (比較例 6)

StCo の量を 0.24 重量部とした以外は比較例 2 と同様にして、樹脂組成物 A の作製およびパウチの作製を行った。各種評価結果を表 1 に示す。

[0052] (比較例 7)

StCo の代わりにステアリン酸カルシウム (StCa) を用いた以外は比較例 6 と同様にして、樹脂組成物 A の作製およびパウチの作製を行った。各種評価結果を表 1 に示す。

[0053] (比較例 8)

EMAA を添加しなかった以外は実施例 5 と同様にして、多層シートならびにカップの作製を行った。各種評価結果を表 1 に示す。

[0054] (比較例 9)

EMAA を添加しなかった以外は実施例 6 と同様にして、多層シートならびにカップの作製を行った。各種評価結果を表 1 に示す。

[0055] (比較例 10)

EMAA を用いなかった以外は実施例 7 と同様にして、多層シートならびにカップ成形を行った。各種評価結果を表 1 に示す。

[0056] (比較例 11)

EMAA の代わりにエチレン-メタクリル酸共重合体金属中和物 (カルボン酸含有率 5.4 モル%、Na による中和率 50%、MFR 0.9 g/10 min (190°C、荷重 2160 g)) を用いた以外は実施例 7 と同様にして多層シートならびにカップ成形を行い、溶出評価を行った (COOH+COOM/OH=0.04)。各種評価結果を表 1 に示す。

[0057] (比較例 12)

用いたエチレン-メタクリル酸共重合体金属中和物の量を 1.5 重量部とした以外は比較例 11 と同様にして多層シートならびにカップ成形を行い、溶出評価を行った (COOH+COOM/OH=0.02)。各種評価結果

を表 1 に示す。

[0058] (比較例 1 3)

EMAAの代わりに相溶化材（（株）クラレ製、GF31）3重量部を用いた以外は実施例7と同様にして、多層シートならびにカップ成形を行い、溶出評価を行った。各種評価結果を表1に示す。

[0059]

[表1]

No.	リグラインドの組成										結果							
	PP	EVOH	Sc	AD	相溶化材		StCa	EMAA	MAH	金属塩	OHに対する COOHのモル比 COOH / OH	容器形態	充填条件	分解開始温度 基準との差 °C	TOC ppm	AA ppb	官能 評価	
	wt%	wt%	wt%	wt%	phr	phr	phr	phr	phr									phr
実施例 1	93	5	-	2	3	-	-	5	3.1	-	-	バウチ	レット	377	89	0.6	N.D.	◎
実施例 2	93	5	-	2	3	0.42	-	5	3.1	-	-	バウチ	レット	348	72	0.9	N.D.	◎
実施例 3	93	5	-	2	3	0.42	-	5	4.3	-	-	バウチ	レット	357	81	0.8	N.D.	◎
実施例 4	93	5	-	2	3	0.42	-	5	3.1	-	-	バウチ	ホットバック	348	72	0.2	N.D.	◎
実施例 5	95.8	3	-	1.2	3	-	-	3	3.1	-	-	カップ	レット	384	70	0.7	18	◎
実施例 6	93.4	3.6	1.8	1.2	3	-	-	5.4	3.1	-	-	カップ	レット	382	80	0.9	30	○
実施例 7	93.4	3.6	1.8	1.2	-	-	-	3	3.1	-	-	カップ	レット	372	45	0.5	32	○
実施例 8	93.4	3.6	1.8	1.2	-	-	-	5	3.1	-	-	カップ	レット	384	57	0.7	28	○
実施例 9	89	6	3	2	-	-	-	3	3.1	-	-	カップ	レット	396	69	0.4	30	◎
実施例 10	89	6	3	2	-	-	-	5	3.1	-	-	カップ	レット	394	67	0.4	29	◎
比較例 1	93	5	-	2	3	-	-	-	-	-	-	バウチ	レット	288	0	2.0	56	×
比較例 2	93	5	-	2	3	0.42	-	-	-	-	-	バウチ	レット	276	0	9.7	163	×
比較例 3	93	5	-	2	3	0.42	-	-	-	5	-	バウチ	レット	284	8	5.2	38	×
比較例 4	93	5	-	2	3	0.42	-	50	3.1	-	-	バウチ	レット	373	97	2.5	32	×
比較例 5	93	5	-	2	3	0.42	-	-	-	-	-	バウチ	ホットバック	276	0	0.5	8	◎
比較例 6	93	5	-	2	3	0.24	-	-	-	-	-	バウチ	レット	280	0	8.2	368	×
比較例 7	93	5	-	2	3	-	0.24	-	-	-	-	バウチ	レット	292	0	2.5	188	×
比較例 8	95.8	3	-	1.2	3	-	-	-	-	-	-	カップ	レット	284	0	0.9	73	×
比較例 9	93.4	3.6	1.8	1.2	3	-	-	-	-	-	-	カップ	レット	302	0	1.0	75	×
比較例 10	93.4	3.6	1.8	1.2	-	-	-	-	-	-	-	カップ	レット	327	0	2.0	136	×
比較例 11	93.4	3.6	1.8	1.2	-	-	-	3	5.4	-	Na	カップ	レット	375	48	0.5	33	△
比較例 12	93.4	3.6	1.8	1.2	-	-	-	1.5	5.4	-	Na	カップ	レット	380	33	0.6	50	×
比較例 13	89	6	3	2	3	-	-	-	-	-	-	カップ	レット	295	-32	0.5	64	×

[0060] (考慮)

耐溶出性はフレーバー性に影響を与える因子である。すなわち耐溶出性に劣る場合は溶出物が多くフレーバー性も劣り、耐溶出性に優れる場合は溶出物が少なくフレーバー性に優れている傾向がある。ただし、溶出物の量と内容品のフレーバー性と完全に相関するものではなく、内容品のフレーバー性の評価には、実際に味を評価する官能評価が適している。

樹脂組成物A層にEMAAを含まない比較例1～3、5～10、13においては、分解開始温度が低く、成形温度領域（250℃付近）と近いことから分解しやすく、低分子成分が多く発生し溶出したと考えられる。また、比較例4は分解開始温度が高いが、融点が約100℃のEMAAを多く含有するため、レトルト時に樹脂組成物Bが可塑化され、わずかに発生した分解物が拡散しやすく、溶出したものと考えられる。また、エチレン-メタクリル酸共重合体金属中和物を添加した比較例11、12においては溶出が抑えられているが、用いたエチレン-メタクリル酸共重合体の一部が金属塩を形成しているため、金属塩を形成していないエチレン-メタクリル酸共重合体（EMAA）に比べて遷移金属触媒との相互作用が弱く、遷移金属触媒による劣化促進作用を抑制できておらず、結果として官能評価に劣ると考えられる。

産業上の利用可能性

[0061] 本発明の多層容器は、EVOH共重合体等を含有するスクラップ樹脂、或いは更に酸化性有機成分及び遷移金属触媒を含有している場合にも、EVOH共重合体の熱分解が有効に抑制され、レトルト殺菌に賦された場合にも、耐溶出性及びフレーバー性の低下が防止されている。従って、経済性及び風味保持性の要求される用途に好適に使用できる。このような特性を利用して、ビール、ワイン、フルーツジュース、炭酸ソフトドリンク等の飲料や、果物、ナッツ、野菜、肉製品、幼児食品、コーヒー、ジャム、マヨネーズ、ケチャップ、食用油、ドレッシング、ソース類、佃煮類、乳製品、魚類加工品、ペットフード等の保存に有効に利用できる。更に、酸素バリア層を設けることにより、その他医薬品、化粧品、ガソリン等、酸素の存在で劣化を生じ

る種々の内容物を充填するため容器としても好適に使用できる。

請求の範囲

- [請求項1] 水酸基を有する樹脂 a を少なくとも含有する樹脂組成物 A に、 α 炭素が4級であるカルボキシル化合物であって、カルボキシル基が金属塩を形成していないカルボキシル化合物 b を配合して成る樹脂組成物 B を含有する中間層を備えて成る多層容器であって、前記樹脂組成物 A 中の樹脂 a の水酸基量に対する前記カルボキシル化合物 b のカルボキシル基量の比 (COOH/OH) が0.4以下であることを特徴とする多層容器。
- [請求項2] 前記カルボキシル化合物 b が、エチレン-メタクリル酸共重合体である請求項1記載の多層容器。
- [請求項3] 樹脂 a が、エチレンビニルアルコール共重合体である請求項1又は2記載の多層容器。
- [請求項4] 前記樹脂組成物 A が、更にオレフィン系樹脂を含有する請求項1～3の何れかに記載の多層容器。
- [請求項5] 前記樹脂組成物 A 中の樹脂 a の水酸基量に対する前記カルボキシル化合物 b のカルボキシル基量の比 (COOH/OH) が0.04～0.4である請求項1～4の何れかに記載の多層容器。
- [請求項6] 前記樹脂組成物 A が、更に酸化性有機成分及び遷移金属化合物を含有し、前記樹脂組成物 A 中の樹脂 a の水酸基量に対する前記カルボキシル化合物 b のカルボキシル基量の比 (COOH/OH) が0.04以下である請求項1～5の何れかに記載の多層容器。
- [請求項7] レトルト殺菌後の全有機炭素溶出量が3.0ppm未満である請求項1～6の何れかに記載の多層容器。
- [請求項8] レトルト殺菌後のアセトアルデヒド溶出量が40ppb未満である請求項1～6の何れかに記載の多層容器。
- [請求項9] 前記樹脂組成物 B 中のエチレンビニルアルコール共重合体の分解開始温度が樹脂組成物 A 中のエチレンビニルアルコール共重合体の分解開始温度に比して20℃以上高い請求項3～8の何れかに記載の多層

容器。

- [請求項10] オレフィン系樹脂から成る内外層及びバリア性樹脂から成るバリア性中間層を有し、前記樹脂組成物Bを含有する中間層が内外層とバリア性中間層の間に形成されている請求項1～9の何れかに記載の多層容器。
- [請求項11] 前記バリア性中間層が、バリア層／酸素吸収層／バリア層から成る多層構造である請求項10記載の多層容器。
- [請求項12] 層構成が、内側から順に、ポリプロピレン内層／リグラインド層／接着層／バリア層／酸素吸収層／バリア層／接着層／リグラインド層／ポリプロピレン外層から成り、前記リグラインド層が、前記樹脂組成物Bを含有する請求項10又は11記載の多層容器。
- [請求項13] 前記酸素吸収層よりも内側に位置する何れかの層に消臭成分が含有されている請求項10又は11に記載の多層容器。
- [請求項14] 層構成が、内側から順に、ポリプロピレン内層／消臭成分含有層／必要により形成されるリグラインド層／接着層／バリア層／酸素吸収層／バリア層／接着層／リグラインド層／ポリプロピレン外層から成り、前記リグラインド層が、前記樹脂組成物Bを含有する請求項13記載の多層容器。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/061027

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B65D1/00(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, B32B27/32(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)
B65D1/00-1/48, B65D30/00-33/38, B32B1/00-43/00, C08L1/00-101/14

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
X Y	JP 11-208631 A (Kuraray Co., Ltd.), 03 August 1999 (03.08.1999), claims; paragraphs [0002], [0021], [0045], [0047]; examples (Family: none)	1-3, 5, 7, 9, 10 4, 6, 8, 11-14
Y	JP 2002-155214 A (Kuraray Co., Ltd.), 28 May 2002 (28.05.2002), claims; paragraphs [0050], [0057], [0062], [0085], [0090], [0091], [0107] to [0119], [0131]; examples & US 2003/0018114 A1 paragraphs [0068], [0075], [0079], [0122], [0155], [0156], [0177] to [0188], [0202]; examples & WO 2002/018496 A1 & EP 1314761 A1 & CN 1392893 A	4, 6, 11-14

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 14 June 2016 (14.06.16)	Date of mailing of the international search report 21 June 2016 (21.06.16)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/061027

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-528995 A (The Coca-Cola Co.), 28 December 2006 (28.12.2006), paragraphs [0001], [0037] to [0039] & US 6762275 B1 column 1, line 9; column 7, line 56 to column 8, line 12 & WO 2004/106424 A1 & EP 1627012 A1 & KR 10-2006-0025537 A & CN 1795233 A	8
Y	JP 2002-2649 A (Hokkai Can Co., Ltd.), 09 January 2002 (09.01.2002), paragraph [0033] (Family: none)	8
A	JP 2005-15055 A (Toyo Seikan Kaisha, Ltd.), 20 January 2005 (20.01.2005), claims (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. B65D1/00(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, B32B27/32(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（IPC））
 Int.Cl. B65D1/00-1/48, B65D30/00-33/38, B32B1/00-43/00, C08L1/00-101/14

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
X Y	JP 11-208631 A (株式会社クラレ) 1999.08.03, 特許請求の範囲, 【0002】, 【0021】, 【0045】, 【0047】, 実施例 (ファミリーなし)	1-3, 5, 7, 9, 10 4, 6, 8, 11-14
Y	JP 2002-155214 A (株式会社クラレ) 2002.05.28, 特許請求の範囲, 【0050】, 【0057】, 【0062】, 【0085】, 【0090】, 【0091】, 【0107】～【0119】, 【0131】, 実施例 & US 2003/0018114 A1, [0068], [0075], [0079], [0122], [0155], [0156], [0177]～[0188], [0202], EXAMPLE & WO 2002/018496 A1 & EP 1314761 A1 & CN 1392893 A	4, 6, 11-14

☑ 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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 14.06.2016	国際調査報告の発送日 21.06.2016
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 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) 家城 雅美 電話番号 03-3581-1101 内線 3361

C (続き) . 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
Y	JP 2006-528995 A (ザ・コカーコーラ・カンパニー) 2006.12.28, 【0001】, 【0037】～【0039】, & US 6762275 B1, 第1欄第9行, 第7欄第56行～第8欄第12行 & WO 2004/106424 A1 & EP 1627012 A1 & KR 10-2006-0025537 A & CN 1795233 A	8
Y	JP 2002-2649 A (北海製罐株式会社) 2002.01.09, 【0033】 (ファミリーなし)	8
A	JP 2005-15055 A (東洋製罐株式会社) 2005.01.20, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-14