

(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2004-196337

(P2004-196337A)

(43) 公開日 平成16年7月15日(2004.7.15)

(51) Int.Cl.⁷

B 6 5 D 81/26

B 3 2 B 27/00

B 3 2 B 27/18

B 3 2 B 27/28

B 3 2 B 27/32

F I

B 6 5 D 81/26

B 3 2 B 27/00

B 3 2 B 27/18

B 3 2 B 27/28 1 O 2

B 3 2 B 27/32 E

テーマコード (参考)

3 E O 6 7

3 E O 8 6

4 F 1 O O

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-365845 (P2002-365845)

(22) 出願日 平成14年12月17日 (2002.12.17)

(71) 出願人 000003768

東洋製罐株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目3番1号

(72) 発明者 後藤 弘明

神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町2番地

4 東洋製罐グル

ープ総合研究所内

(72) 発明者 小松 威久男

神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町2番地

4 東洋製罐グル

ープ総合研究所内

(72) 発明者 村上 恵喜

神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町2番地

4 東洋製罐グル

ープ総合研究所内

最終頁に続く

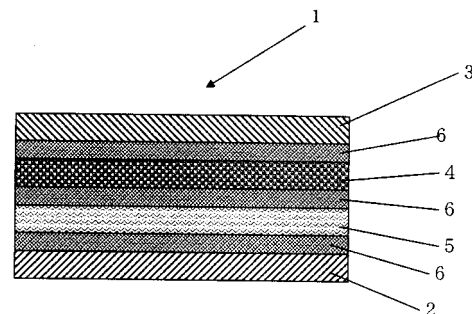
(54) 【発明の名称】 多層容器

(57) 【要約】

【課題】内外層をオレフィン系樹脂とし、酸素吸収性バリアー中間層とした多層容器において、透明性に優れ、酸素吸収性、酸素に対するハイバリアー性の持続期間を向上させた多層容器を提供する。

【解決手段】内外層をオレフィン系樹脂とし、中間層を酸素吸収性バリアー樹脂とした多層容器において、該酸素吸収性バリアー層の酸素吸収能力 S (cc/m^2)を酸素吸収能失活後の該酸素吸収性バリアー層の空气中1日当たりの酸素透過量 T ($\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}$)で除した S/T を250以上とした多層容器。

【選択図】 図5



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

内外層をオレフィン系樹脂とし、中間層を酸素吸収性バリアー層とした多層容器において、該酸素吸収性バリアー層の酸素吸収能力 S (cc/m^2) を酸素吸収能失活後の該酸素吸収性バリアー層の空气中 1 日当たりの酸素透過量 T ($\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}$) で除した S/T を 250 以上としたことを特徴とする多層容器。

【請求項 2】

酸素吸収能失活後の該酸素吸収性バリアー層の空气中 1 日当たりの酸素透過量 T ($\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}$) を、酸素吸収性バリアー層と同一厚みのガスバリアー性樹脂の酸素透過量 T_0 ($\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}$) で除したガスバリアー性比 β を 2 以下としたことを特徴とする請求項 1 に記載の多層容器。 10

【請求項 3】

酸素吸収性バリアー層の酸素吸収の開始部及び終点部付近を除く酸素吸収速度 Q と、失活後の酸素透過速度 P との関係が $Q \geq P$ である請求項 1 又は 2 に記載の多層容器。

【請求項 4】

酸素吸収性バリアー層が、ガスバリアー性樹脂に不飽和エチレン結合を有する酸化性重合体及び酸化触媒を配合した樹脂からなる請求項 1 乃至 3 の何れかに記載の多層容器。

【請求項 5】

酸素吸収性バリアー層と内層との間に臭気バリアー層を設けた請求項 1 乃至 4 の何れかに記載の多層容器。 20

【請求項 6】

臭気バリアー層がエチレンービニルアルコール共重合体樹脂である請求項 5 に記載の多層容器。

【請求項 7】

臭気バリアー層が環状オレフィン系樹脂である請求項 5 に記載の多層容器。

【請求項 8】

外層に $2\ \mu\text{m}$ 以上の厚みの弱バリアー性コーティング層を設けた請求項 1 乃至 7 の何れかに記載の多層容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

30

【発明の属する技術分野】

本発明は、内外層をオレフィン系樹脂とし、中間層を酸素吸収性バリアー層とした多層容器に関し、特に透明性に優れ、酸素吸収性、酸素に対するハイバリアー性の持続期間が延長可能な多層容器に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、包装容器としては、金属缶、ガラス瓶、各種プラスチック容器等が使用されているが、容器内に残留する酸素や容器壁を透過する酸素による内容物の変質やフレーバー低下が問題となっている。

【0003】

40

特に、金属缶やガラス瓶では、容器壁を通しての酸素透過がゼロであり、容器内に残留する酸素のみが問題であるのに対し、プラスチック容器の場合は、容器壁を通しての酸素透過が内容品の保存性の点で問題となる。

【0004】

これを防止するため、成形性、透明性、機械的強度、耐薬品性、耐湿性などの特性に優れたオレフィン系樹脂と、耐ガス透過性に優れたエチレンビニルアルコール共重合体等のガスバリアー性樹脂を積層して容器に用いられることが行われている。

【0005】

容器内の酸素を除去するために、脱酸素剤の使用も古くから行われており、ガスバリアー性樹脂に還元性金属粉、或いは多価フェノールを骨格内に有する高分子化合物等の脱酸素 50

剤を配合した樹脂組成物を中間層とし、この中間層の両側にオレフィン系樹脂等の耐湿性可撓性樹脂を設けたプラスチック多層容器が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

【0006】

一方、酸素の透過を防止すると共に、容器内の酸素及び器壁を透過して浸透する酸素吸収を行い、容器内の酸素濃度を低く抑制して酸素バリア性を呈するため、オレフィン系樹脂を内外層とし、中間層としてガスバリア性樹脂層、酸素吸収性樹脂層、環状オレフィン系共重合体層を設けた酸素吸収性包装体が提案されている（例えば、特許文献2参照）。

【0007】

さらに近年では、ガスバリア性樹脂に酸化性重合体及び酸化触媒を配合した酸素吸収性バリア層を、オレフィン系樹脂層と積層させることにより、同様に、酸素バリア性を著しく向上させることも提案されている（例えば、特許文献3～7参照）。

【0008】

【特許文献1】

特公平4-60826号公報

【特許文献2】

特開2002-137347号公報

【特許文献3】

特開2001-39475号公報

【特許文献4】

特開2001-31768号公報

【特許文献5】

特開2001-106920号公報

【特許文献6】

特願2001-392301号

【特許文献7】

特願2002-178022号

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、ガスバリア性樹脂に還元性金属粉、或いは多価フェノールを骨格内に有する高分子化合物等の脱酸素剤を配合した樹脂組成物を中間層としたプラスチック多層容器は、酸素吸収性の点では満足できるものの、脱酸素剤として還元性金属粉を用いた場合には、樹脂が固有の色相に変色するため、透明性が要求される包装分野には使用できない。

また、脱酸素剤として多価フェノールを骨格内に有する高分子化合物を用いた場合には、酸素吸収とともに脱酸素剤が赤褐色等に発色する、などの問題があり、適用できる用途が制限される。

【0010】

一方、オレフィン系樹脂を内外層とし、中間層としてガスバリア性樹脂層、酸素吸収性樹脂層、環状オレフィン系共重合体層を設けた酸素吸収性包装体は、容器内への耐酸素透過、容器内の酸素及び容器壁を透過する酸素吸収性では満足できるものの、酸素バリア層と酸素吸収層を別個に設けているため、酸素バリア性を示す層の数が増え、容器壁の厚みも増大し、生産コスト等の点で好ましくない。

【0011】

さらに、ガスバリア性樹脂に酸化性重合体及び酸化触媒を配合した酸素吸収性バリア層を、オレフィン系樹脂層と積層させた多層容器は、著しく高い酸素バリア性を有しているものの、オレフィン系樹脂自体が耐ガス透過性に乏しいため、ハイバリア性が持続しないという問題がある。

即ち、酸素吸収性バリア層に吸収される酸素量が短期間で飽和状態に達してしまい、以

10

20

30

40

50

後はハイバリアー性を示さなくなり、その持続期間はかなり短い。

【0012】

従って本発明の目的は、内外層をオレフィン系樹脂とし、中間層を酸素吸収性バリアー層とした多層容器において、透明性に優れ、酸素吸収性、酸素に対するハイバリアー性の持続期間を向上させた多層容器を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、内外層をオレフィン系樹脂とし、中間層を酸素吸収性バリアー層とした多層容器において、該酸素吸収性バリアー層の酸素吸収能力 S (cc/m^2) を酸素吸収能失活後の該酸素吸収性バリアー層の空气中1日当たりの酸素透過量 T ($\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}$) で除した S/T を250以上としたことを特徴とする多層容器が提供される。 10

【0014】

本発明においては、

1. 前記 T を酸素吸収性バリアー層と同一厚みのガスバリアー性樹脂の酸素透過量 T_0 ($\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}$) で除したガスバリアー性比 β を2以下とすること、
2. 酸素吸収性バリアー層の酸素吸収の開始部及び終点部付近を除く酸素吸収速度 Q と、失活後の酸素透過速度 P との関係が $Q \geq P$ であること、
3. 酸素吸収性バリアー層が、ガスバリアー性樹脂に不飽和エチレン結合を有する酸化性重合体及び酸化触媒を配合した樹脂からなること、
4. 酸素吸収性バリアー層と内層との間に臭気バリアー層を設けること、 20
5. 臭気バリアー層がエチレンービニルアルコール共重合体樹脂であること、
6. 臭気バリアー層が環状オレフィン系樹脂であること、
7. 外層に $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上の厚みの弱バリアー性コーティング層を設けることが好ましい。

【0015】

【発明の実施形態】

本発明は、内外層をオレフィン系樹脂とし、中間層を酸素吸収性バリアー層とした多層容器において、該酸素吸収性バリアー層の酸素吸収能力 S (cc/m^2) を酸素吸収能失活後の該酸素吸収性バリアー層の空气中1日当たりの酸素透過量 T ($\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}$) で除した S/T を250以上とすることが特徴である。 30

即ち、内外層をオレフィン系樹脂とし、中間層を酸素吸収性バリアー層とした多層容器は、オレフィン自体の高い酸素透過性に起因してPET容器等と比べるとハイバリアー性の維持期間が短い。 40

このような多層容器においては、酸素吸収性バリアー層のハイバリアー性を十分に発揮させるためには、該層の酸素透過量と酸素吸収能との間に一定のバランスが必要であり、例えば、酸素吸収性バリアー層に一定量以上の酸素が供給されると該層の酸素吸収量も短期間で飽和状態に達してしまい、この結果として酸素吸収性バリアー層が本来有しているハイバリアー性が十分に発揮せず、ハイバリアー性の持続時間も短いものになってしまう。

【0016】

この現象について図を参照して説明する。

図1のように多層容器には、外面側より酸素が侵入する。この酸素は、酸素吸収性バリアー層により捕捉され、基本的には酸素は容器内部には到達しない。この性能は、酸素吸収性バリアー層中の酸素吸収能が消費されるまで継続し、結果として図2のようなハイバリアー性持続期間が現れる。ところが、酸素吸収性バリアー層の吸収能が少ない場合や侵入する酸素量が多い場合、吸収能が消費されるまでの時間は短くなるためハイバリアー性持続期間が短くなるのである。したがって、オレフィン容器において、有意なハイバリアー期間を維持するためには、前記酸素吸収量 S を、侵入する酸素量に相当する前記失活後の酸素透過量 T で除した S/T を一定以上にすることが必要である。後述する実施例から分かるように、 S/T をかなり大きくしても、オレフィン容器の場合、ハイバリアー期間は S/T から予想される値よりかなり短くなる。この理由は明らかではないが、酸素吸収性バリアー層に侵入した酸素は速やかに酸化性重合体により捕捉されるため、層中の酸素濃度勾配 50

が予想されるより急になるためと信じられる。

また、失活後の酸素透過量 T を、酸素吸収性バリアー層の基材となるガスバリアー性樹脂の酸素透過量 T_0 の 2 倍以下にすることで、酸素吸収性バリアー層が失活した後、急速に容器内に酸素が侵入し、急激な内容物の劣化が進行するのを防止することになり、結果としてオレフィン容器においても長時間酸素に敏感な内容物を保存できることになるのである。このことは、図 2 のハイバリアー期間終了後の曲線の傾きを種々変えることで、容易に理解することができる。

【0017】

さらに、酸素吸収性バリアー中間層の酸素吸収の開始部及び終点部付近を除く酸素吸収速度 Q と、失活後の酸素透過速度 P との関係を $Q \geq P$ とすることにより、上述した酸素吸収性バリアー層のハイバリアー性の持続期間をより一層向上させることができる。すなわち、本発明の樹脂組成物の場合、経時による Q の変化は図 3 のように表され、酸素吸収機能がほぼ消費されるまでハイバリアー期間が持続するが、図 4 のような場合には、酸素吸収性能は続いているにも関わらず、侵入する酸素を完全には捕捉できず、徐々に容器内部へ透過する酸素量が増加することになり、ハイバリアーの効果が十分発揮できていない。

【0018】

本発明では、酸素吸収性バリアー層を、基材となるガスバリアー性樹脂に不飽和エチレン結合を有する酸化性重合体と酸化触媒を配合した樹脂とするのが好ましく、前記酸化性重合体が酸化触媒によって酸化されることにより酸素を吸収し、ガスバリアー性樹脂は実質上酸化されることなく、酸素に対するガスバリアー性を保持し、酸素吸収性とガスバリアー性とが分離した機能分担で行われる。

【0019】

その一方、前記酸化性重合体の酸化反応においては臭気物質が副生され、この酸化反応により生じた臭気物質の副生は前記酸化反応固有のものであり、その発生を抑制することは困難である。

このため、酸素吸収性バリアー層と内層との間に臭気バリアー層を設けることが好ましい。

【0020】

さらに、本発明においては、ポリオレフィン系樹脂から成る外層に、 $2 \mu\text{m}$ 以上の厚みの酸素に対する弱バリアー性コーティング層を設けても良く、前記弱バリアー性のコーティング層を設けておくと、酸素吸収性バリアー層への酸素供給速度をある程度低下させて適度に緩和し、該バリアー層の酸素吸収速度との間に一定のバランスを保ち、この結果として、酸素吸収性バリアー層が本来有しているハイバリアー性が十分に発揮され、ハイバリアー性の持続期間をより一層向上させることができる。

【0021】

[内外層 2、3]

本発明において、内外層 2、3 は、オレフィン系樹脂により形成される。かかるオレフィン系樹脂としては、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) 等或いはこれらのブレンド物を挙げることができる。

【0022】

内外層 2、3 を構成するオレフィン系樹脂は、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、例えばそのメルトフローレート (MFR) は、 0.2 乃至 $20 \text{ g}/10 \text{ min}$ 、特に 0.5 乃至 $15 \text{ g}/10 \text{ min}$ の範囲にあるのがよい。また、内外層 2、3 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よい。

このような内外層 2、3 の厚みは特に制限されず、用途に応じて適宜の厚みに設定されるが、一般的には 100 乃至 500 μm 程度である。

【0023】

〔中間層 4（酸素吸収性バリアー層）〕

中間層 4 は酸素吸収性バリアー材から成り、ガス遮断機能及び酸素吸収性を有し、特に酸素吸収速度が 30℃－80%RH において 0.1 $\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}/\text{atm}$ 以上、特に 0.5 $\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}/\text{atm}$ 以上のハイバリアー性を示す層である。

具体的には、ガスバリアー性樹脂に、酸化性重合体及び遷移金属触媒（酸化触媒）を配合することにより形成されている。即ち、酸化性重合体を酸化させることにより、酸素を吸収捕捉し、ガスバリアー性樹脂の酸素バリアー機能を高めるものであり、遷移金属触媒は、酸化性重合体の酸化を促進させるために配合される。 10

本発明においては、酸素吸収能失活後の酸素吸収性バリアー層の酸素透過量が極めて重要であり、酸化性重合体はガスバリアー性樹脂中に微分散していることが好ましい。微分散構造をとることにより、酸化性重合体を大量に配合してもガスバリアー性樹脂の連続相が崩れることなく、ガスバリアー性樹脂本来のバリアー性能が維持できるのである。また、酸化性重合体が分子レベルでガスバリアー性樹脂中に混ざる状態は、ガスバリアー性樹脂分子間の分子間力を弱めて酸素バリアー性の低下を招くことになり、好ましくない。

【0024】

（ガスバリアー性樹脂）

ガスバリアー性樹脂としては、ガスバリアー性の点から特にエチレンービニルアルコール共重合体が好ましく、例えば、エチレン含有量が 20 乃至 60 モル%、特に 25 乃至 50 モル%のエチレンー酢酸ビニル共重合体を、ケン化度が 96%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である。このエチレンービニルアルコール共重合体（エチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物）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ことが望ましい。 20

【0025】

また、エチレンービニルアルコール共重合体以外のガスバリアー性樹脂の例としては、例えば、ナイロン 6、ナイロン 6・6、ナイロン 6／6・6 共重合体、メタキシリレンジアジパミド、ナイロン 6・10、ナイロン 11、ナイロン 12、ナイロン 13 等のポリアミドを挙げることができる。これらのポリアミドの中でも、炭素数 100 個当りのアミド基の数が 5 乃至 50 個、特に 6 乃至 20 個の範囲にあるものが好適である。 30

これらのポリアミドもフィルムを形成するに足る分子量を有するべきであり、例えば、濃硫酸（濃度 1.0 g/dl ）中、30℃で測定した相対粘度が 1.1 以上、特に 1.5 以上であることが望ましい。

さらに、ガスバリアー性樹脂としては、ポリエステル樹脂、特にポリグリコール酸系樹脂等を挙げることができる。

これらの樹脂より用途に応じてガスバリアー性樹脂を選択すれば良いが、酸化性重合体と酸化触媒の配合により、ガスバリアー性樹脂自体が酸化分解を起こすものは、酸素吸収の進行と共に、酸素吸収性バリアー層中に侵入する酸素量が指数関数的に増大する可能性があり、本発明の用途には好ましくない。 40

【0026】

（酸化性重合体）

【0027】

（酸化性重合体）

また、ガスバリアー性樹脂に配合される酸化性重合体としては、水素の引き抜きが容易に行えるような活性な炭素原子を有するものが好ましく、このような活性炭素原子としては、これに必ずしも限定されないが、炭素－炭素二重結合に隣接する炭素原子、炭素側鎖の結合した第三級炭素原子、活性メチレン基が挙げられる。 50

酸化性重合体としては、エチレン系不飽和基含有重合体を用いることが好ましい。

【0028】

このようなエチレン系不飽和基含有重合体は、例えば、ポリエンを単量体として誘導される。ポリエンの適当な例としては、これに限定されるものではないが、ブタジエン、イソブレン等の共役ジエン；1，4-ヘキサジエン、3-メチル-1，4-ヘキサジエン、4-メチル-1，4-ヘキサジエン、5-メチル-1，4-ヘキサジエン、4，5-ジメチル-1，4-ヘキサジエン、7-メチル-1，6-オクタジエン等の鎖状非共役ジエン；メチルテトラヒドロインデン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5-ビニリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン等の環状非共役ジエン；2，3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロペニル-2，2-ノルボルナジエン等のトリエン、クロロプレンなどを挙げることができる。

10

【0029】

即ち、前記ポリエンの単独重合体、或いは前記ポリエンを2種以上組み合わせ若しくは他の単量体と組み合わせてのランダム共重合体、ブロック共重合体等を酸化性重合体として用いることができる。また、前記ポリエンと共重合させる他の単量体としては、炭素数が2乃至20の α -オレフィン、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセン等を例示することができ、また、これら以外にも、スチレン、ビニルトリエン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、メチルメタクリレート、エチルアクリレートなどを用いることもできる。

20

【0030】

本発明においては、上述したポリエンから誘導される重合体の中でも、ポリブタジエン（BR）、ポリイソブレン（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）等が好適であるが、勿論、これらに限定されない。また、そのヨウ素価は、100以上、特に120～196程度であるのがよい。

30

【0031】

また、上述したエチレン系不飽和基含有重合体以外にも、それ自体酸化されやすい重合体、例えばポリプロピレン、エチレン・一酸化炭素共重合体なども酸化性重合体として使用することができる。

【0032】

本発明においては、成形性等の見地から、上述した酸化性重合体やその共重合体の40℃での粘度は1乃至200 Pa・sの範囲にあることが好適である。

また、これらの酸化性重合体或いはその共重合体からなる酸化性重合体は、ガスバリアー性樹脂100重量部当り1乃至30重量部、特に2乃至20重量部の量で使用する事が好ましい。

40

【0033】

さらに、本発明で用いられる酸化性重合体は、カルボン酸基、カルボン酸無水物基等で変性されていることが好ましく、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、前記の官能基を有するエチレン系不飽和単量体が挙げられる。

【0034】

これらの単量体としては、不飽和カルボン酸また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、ビシクロ[2，2，1]ヘプト-2-エン-5，6-ジカルボン酸等の不飽和カルボン酸、無水マレイン酸、無

50

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等の不飽和カルボン酸の無水物が挙げられる。

【0035】

ポリエン系重合体の酸変性は、不飽和カルボン酸またはその誘導体をそれ自体公知の手段でグラフト共重合させることにより製造される。

【0036】

本発明の目的に特に好適なポリエン系重合体は、不飽和カルボン酸乃至その誘導体を酸価が5mg/g以上となる量で含有していることが好ましい。

不飽和カルボン酸乃至その誘導体の含有量が前記範囲にあると、酸変性されたポリエン系重合体のガスバリアー性樹脂への分散状態が良好になると共に酸素の吸収も円滑に行われる。

また、本発明に用いるポリエン系重合体は、酸乃至酸無水物変性された状態で液状樹脂であることが、ガスバリアー性樹脂に対する分散性の点で好ましい。

好適な酸化性重合体の他の例としては、三級炭素原子を有するオレフィン系樹脂を更に酸乃至酸無水物で変性した酸価30KOHmg/g以上の重合体が挙げられる。この酸化性重合体の例として酸変性ポリプロピレン系樹脂があり、好適な重合体は、三洋化成工業(株)からユーメックス1010の商品名で入手し得る。

【0037】

〔遷移金属触媒〕

上述した酸化性重合体と共に使用される遷移金属触媒としては、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(酸化性重合体の酸化)を著しく促進させ、本発明の目的に特に適している。

【0038】

遷移金属触媒は、一般に、前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。

一方、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、リンデル酸、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。

【0039】

本発明において、前記の遷移金属触媒は、ガスバリアー性樹脂当り10乃至1000ppm、特に50乃至500ppmの量で配合されているのがよい。

【0040】

ガスバリアー性樹脂、酸化性重合体及び遷移金属触媒を含有する酸素吸収性バリアー層(中間層)4には、その優れたハイバリアー性や成形性を損なわない範囲で、種々の配合剤、例えば充填剤、着色剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、酸化防止剤、老化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、金属石鹼やワックス等の滑剤、改質用樹脂乃至ゴム等を配合することもできる。

また、上述した酸素吸収性バリアー中間層4は、高い酸素遮断性を確保する上で、一般に、20 μ m以上、特に25乃至100 μ mの厚みを有していることが好ましい。

【0041】

10

20

30

40

50

【臭気バリアー層 5】

本発明においては、臭気バリアー層はまずそれ自体ガスバリアー性に優れていることが必要であり、脱臭層を構成する樹脂の酸素透過係数は 4.5×10^{-11} (cc・cm/cm²/sec/cmHg: 23℃-0%RH) 以下とするのが好ましい。

また、臭気バリアー層は、特定の物質、即ち酸素吸収性バリアー層から発生する臭気物質を透過させないことも重要であり、酸素吸収性バリアー層から発生する臭気物質は、極性物質と非極性物質に分類でき、これらの両方の物質の透過を抑制することがフレーバー性の低下を防止するために必要である。

この極性物質は水に可溶であることから、この臭気物質の透過量を示すパラメーターとしては、水分の透過性、即ち透湿度 (g/m²/day: 40℃-90%RH) で表すことができ、一方、非極性物質の透過量のパラメーターとしては酸素透過量 (cc・m²/day/atm: 23℃-88%RH) で表すことができる。

【0042】

このような観点から、脱臭層においては、該脱臭層の透湿度 (g/m²/day: 40℃-90%RH) と酸素透過量 (cc・m²/day/atm: 23℃-88%RH) の積で臭気物質に対するバリアーを示すことができ、この積が40000以下、特に20000以下、より好ましくは10000以下とすることにより、酸素吸収性バリアー層から発生する臭気物質を有効に遮断して、臭気物質への内容品への移行を防止することが可能となり、フレーバー性に優れた多層容器とすることができる。

【0043】

臭気バリアー層 5 を構成する樹脂としては、酸素吸収性バリアー層 4 で述べた樹脂と同様のガスバリアー性樹脂を用いることができ、例えばエチレンービニルアルコール共重合体、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリグリコール酸樹脂を用いることもできる。また、臭気バリアー層を構成する樹脂としては、前記以外に環状オレフィン系樹脂等のオレフィン系樹脂を用いることができる。

【0044】

(環状オレフィン系樹脂)

環状オレフィン共重合体樹脂は、オレフィンと環状オレフィンとの非結晶性乃至低結晶性共重合体で、オレフィンとしてはエチレンが好適であるが、他にプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、3-メチル1-ペンテン、1-デセン等の炭素数3乃至20のα-オレフィンが、単独或いはエチレンとの組合せで使用される。環状オレフィンとしては、基本的にはエチレン系不飽和結合とビシクロ環を有する脂環族炭化水素化合物、特にビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン等が好適であり、例えば特開平3-726号公報、特開平2-196832号公報等に記載されているものも使用できる。

特に、エチレンー環状オレフィン共重合体が好適であるが、エチレンー環状オレフィン共重合体中の環状オレフィンの含有量は10乃至50モル%、特に15乃至45モル%が好ましい。このエチレンー環状オレフィン共重合体から成る層を設けることにより、内容物の保香性、保水性が著しく改善される。

【0045】

前記共重合体(COC)は、オレフィンと環状オレフィンとを、それ自体公知のバナジウム系触媒或いはメタロセン系触媒の存在下にランダム重合させることにより得られる。好適な共重合体(COC)は、三井石油化学株式会社から、APELの商品名で入手しうる。

【0046】

臭気バリアー層 5 として環状オレフィン系樹脂を用いた場合は、上述した環状オレフィン共重合体を単独で用いて形成することが好ましいが、その本質を損なわない範囲、即ち50重量%よりも少ない量、特に30重量%以下の量で、他のオレフィン系樹脂とのブレンド物の形で使用することもできる。他のオレフィン系樹脂としては、オレフィン系ホモポリマーやコポリマーが好適に使用される。例えば、前述した内外層2、3を構成するオレ

フィン系樹脂を環状オレフィン共重合体にブレンドして環状オレフィン系樹脂層 4 を形成することもできる。

【0047】

また、環状オレフィン系樹脂には、それ自体公知の配合剤、例えば顔料、充填剤、酸化防止剤、滑剤、安定剤、紫外線吸収剤等をそれ自体公知の処方に従って配合することも可能である。

このような臭気バリアー層 5 の厚みは、特に限定されるものではないが、一般に 10 乃至 100 μm 、特に 30 乃至 80 μm 程度の範囲に設定される。

さらに、前記臭気バリアー層を構成する樹脂は、ガラス転移点 (T_g) が 50 $^{\circ}\text{C}$ 以上であることが好ましい。

【0048】

(脱臭剤或いは吸着剤)

臭気バリアー層 5 には、脱臭剤或いは吸着剤を含有させることが好ましい。これにより臭気成分を吸着して、臭気成分の多層容器内側への移行をより一層有効に防止できる。

脱臭剤或いは吸着剤としてはそれ自体公知のもの、例えば天然ゼオライト、合成ゼオライト、シリカゲル、活性炭、添着活性炭、活性白土、活性酸化アルミニウム、クレー、ケイソウ土、カオリン、タルク、ベントナイト、酸化マグネシウム、酸化鉄、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化鉄、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、合成ハイドロタルサイト、アミン担持多孔質シリカ等を、単独或いは 2 種以上の組合せで用いることができるが、アルデヒドとの反応性の点でアミン担持多孔質シリカ等のアミノ基を含む物質が特に好ましい。

【0049】

これらの脱臭剤或いは吸着剤は、臭気バリアー層に均一に分散させるため、通常分散平均粒径が 10 μm 以下であることが好ましい。

また、これらの脱臭剤或いは吸着剤は、臭気バリアー層中に 0.1 乃至 5 重量%の量で用いることが好ましく、添加方法はそのまま添加しても良いが、マスターバッチの形で添加させるのが分散性の点から好ましい。

【0050】

[接着剤層 6]

接着剤層 6 は、内外層 2、3、酸素吸収性バリアー層 4、臭気バリアー層 5、リプロ層 8 及び酸素吸収性バリアーリプロ層 9 を、それぞれ他の層と接着させるために必要により設けられるものであり、従来公知の接着剤樹脂、例えば、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸等のカルボン酸、或いは、これらカルボン酸の無水物、アミド、エステル等によりグラフト変性されたグラフト変性オレフィン樹脂などから形成されている。このようなグラフト変性オレフィン樹脂において、グラフト変性すべきオレフィン樹脂としては、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等が好ましい。また、このようなグラフト変性オレフィン樹脂以外にも、例えば、エチレン-アクリル酸共重合体、イオン架橋オレフィン系共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、共重合ポリエステル、共重合ポリアミド等を接着性樹脂として使用することができる。

これらの接着性樹脂では、接着性を見地から、カルボニル基 ($>\text{C}=\text{O}$) を主鎖又は側鎖に 1 乃至 100 $\text{meq}/100\text{g}$ 樹脂、特に 10 乃至 100 $\text{meq}/100\text{g}$ 樹脂の量で含有していることが好ましい。

接着剤樹脂層 3 の厚みは、通常、5 乃至 30 μm 程度でよい。

【0051】

[弱バリアー性コーティング層 7]

最外層に設けられるコーティング層 7 は、厚みが 15 μm 以下、特に 4 乃至 10 μm の薄層であり、且つその 23 $^{\circ}\text{C}$ -0%RH における酸素透過係数 ($\text{cc}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2/\text{sec}/\text{cmHg}$) は、 5×10^{-13} 乃至 1×10^{-11} 、特に 8×10^{-13} 乃至 8×10^{-12} の範囲にある。即ち、このコーティング層 4 は、弱バリアー性を示すものであり、先にも述べた通り、このような弱バリアー性のコーティング層 7 を最外層

10

20

30

40

50

に設けることにより、酸素吸収性バリアー中間層4が本来有しているハイバリアー性が十分に発揮され、ハイバリアー性の持続時間を長くすることが可能となる。

【0052】

前記のような弱バリアー性コーティング層7は、上述した厚みと酸素透過係数の条件を満足している限り、任意の材料で形成されていてよいが、代表的には、紫外線硬化型ニスを用いて形成される。

紫外線硬化型ニスは、紫外線硬化型樹脂を主体とし、これに紫外線重合開始剤を配合したものであり、例えば、前述した酸素透過係数を満足させるためには、紫外線硬化型樹脂として、脂環式エポキシ樹脂が好適である。

脂環式エポキシ樹脂は、分子内に脂環族基を有し且つ脂環族基に隣接する炭素原子がオキシラン環を形成しているような構造のエポキシ樹脂成分を含有するものであり、例えば分子内に少なくとも1個のエポキシシクロアルカン基（エポキシシクロヘキサン環、エポキシシクロペンタン環等）を有するエポキシ化合物等が、単独または2種以上の組み合わせで使用される。特に好適な脂環式エポキシ樹脂の例としては、これに限定されるものではないが、ビニルシクロヘキセンジエポキシド、ビニルシクロヘキセンモノエポキシド、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサン・カーボキシレート、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル-5, 5-スピロ-3, 4-エポキシ)シクロヘキサン-m-ジオキサン、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、リモネンジオキサイド等を挙げることができる。

【0053】

また、前記のような脂環式エポキシ樹脂と組み合わせる紫外線重合開始剤は、紫外線によって分解してルイス酸を放出し、このルイス酸がエポキシ基を重合させる作用を有しているものであり、その例として、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルフォニウム塩、芳香族セレンニウム塩等が挙げられる。

【0054】

また、紫外線硬化型ニスには、それ自体公知の希釈剤や、変性用のエポキシ樹脂、増感剤、架橋剤等を含有させることができる。

希釈剤としては、フェニルグリシジルエーテル、メチルフェニルグリシジルエーテル、n-ブチルグリシジルエーテル、1, 2-エポキシヘキサデカン、ビニルエーテル類、オキセタン化合物、水酸基を1個有する多価アルコール誘導体等が挙げられる。

変性用のエポキシ樹脂としては、ビスフェノールAやビスフェノールF等のビスフェノール類とエピクロルヒドリンとから誘導されたビスフェノール型エポキシ樹脂等を使用することができる。

増感剤としては、チオキサントン誘導体、例えば2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントンを挙げることができる。

架橋剤としては、種々のポリオール類、例えばε-カプロラクトントリオール等を挙げることができる。

【0055】

上述した紫外線硬化型ニスの処方例の適当な例は、これに限定されるものではないが、例えば、脂環式エポキシ樹脂100重量部当たり、紫外線重合開始剤1乃至10重量部、特に2乃至8重量部とするのがよく、更に希釈剤は1乃至10重量部、特に1乃至5重量部、変性用のエポキシ樹脂は1乃至20重量部、特に2乃至10重量部、増感剤は0.1乃至2重量部、特に0.2乃至1.5重量部、架橋剤は1乃至20重量部、特に2乃至10重量部とするのがよい。

また、前記以外にも、顔料、シリコンオイル等の消泡剤、フッ素系界面活性剤などのレベリング剤を配合することもできるし、形成されるコーティング層7の皮膜に可撓性や柔軟性を付与するために、フタル酸エステルなどの可塑剤を配合することもできる。

【0056】

[層構成等]

本発明の多層容器における層構成の代表例を図5乃至図10に示すが、勿論、このような

層構成に限定されるものではなく種々の層構成を採り得る。

本発明では、内外層をオレフィン系樹脂、中間層を酸素吸収性バリアー層とするが、前記酸素吸収性バリアー層は、容器の外表面に露出しないように内層と外層との間に少なくとも一つの間層として設けられる。

また、本発明では、必要に応じて臭気バリアー層を設けるが、酸素吸収性バリアー層よりも内層側、即ち、酸素吸収性バリアー層と内層との間に少なくとも一つの間層として設けられる。

【0057】

図5の多層容器1の層構成は、内層側から内層2、臭気バリアー層5、酸素吸収性バリアー層4及び外層3とし、それぞれ接着剤層6を介して積層したものであり、図6は、前記図5に示した層構成に加えて、外層3上に弱バリアー性コーティング層7を設けたものである。 10

【0058】

図7の多層容器1の層構成は、内層側から内層2、第1臭気バリアー層5a、リプロ層9、酸素吸収性バリアー層4、第2臭気バリアー層5b及び外層3とし、酸素吸収性バリアー層4と第2臭気バリアー層5b以外を、それぞれ接着剤層6を介して積層したものである。

【0059】

また、図8の多層容器1の層構成は、前記図7に示した層構成において、酸素吸収性バリアー層4と第2臭気バリアー層5bとの間に接着剤層6を設けたものである。 20

【0060】

図9の多層容器1の層構成は、内層側から内層2、第1臭気バリアー層5a、第1酸素吸収性バリアー層4a、リプロ層8、第2酸素吸収性バリアー層4b、第2臭気バリアー層5b及び外層3とし、内層2と第1臭気バリアー層5a、第1酸素吸収性バリアー層4a、第2酸素吸収性バリアー層4bとリプロ層8、第2臭気バリアー層5bと外層3との間に接着層6をそれぞれ設けたものである。

【0061】

さらに、図10の多層容器1の層構成は、他の例を示すものであり、リプロ層に酸素吸収剤を含有させて酸素吸収性バリアーリプロ層（中間層）9とし、内層側から内層2、第1臭気バリアー層5a、酸素吸収性バリアーリプロ層9、第2臭気バリアー層5b及び外層3とし、それぞれ接着剤層6を介して積層したものである。 30

【0062】

上述した層構成を有する本発明の多層容器は、フィルム、シート、ボトル乃至チューブ形成用パリソン乃至はパイプ、ボトル乃至チューブ形成用プリフォーム等の中間成形物から、カップ、トレイ、ボトル、チューブ容器、パウチ等の容器に適用される。

本発明の多層容器は、特に酸素による内容物の香味低下を防止する容器として極めて有用である。

例えば、マヨネーズ、ケチャップ、食用油、ドレッシング、ソース類、クリーム状歯磨き、染毛剤、各種医薬品、化粧品等、特に空気中の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の容器に適用される。 40

【0063】

【実施例】

本発明を次の例でさらに説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

〔評価・測定〕

〔酸素バリアー性能の評価〕

多層容器に、酸素濃度0.1%以下の条件下で蒸留水1ccを封入した。この容器を30℃-80%RHにて6ヶ月保管し、容器内のガスをシリンジにより採取し、ガスクロマトグラフィー（GC3BT：島津製作所（株））、検出器：TCD（60℃）、カラム：モレキュラーシーブ5A（100℃）、キャリアーガス：アルゴン）により容器内酸素濃度を測定し、容器内に浸入した酸素量を得た。酸素吸収性バリアー材を使用した容器と、そ 50

のベースとなるガスバリアー材を同一厚みで使用したコントロール容器を比較し、2ヶ月でコントロールの1/5以上の酸素が進入した容器を×、2ヶ月経時して進入酸素量がコントロールの1/5未満である容器を○、更に3ヶ月以上経時しても進入酸素量がコントロールの1/5未満である容器を◎とした。容器内に侵入した酸素量がコントロールの1/5未満を維持している期間は、ハイバリアー期間とハイバリアー期間終了後に進入した酸素量を複合したパラメーターと解釈することができる。

【0064】

〔酸素吸収能力Sの測定〕

多層容器を裁断し、酸素吸収性バリアー樹脂を中間層とする多層構造体試料を作製した。この試料を酸素遮断性のある密封容器中に蒸留水1ccとともに封入し、30℃の雰囲気中に保管した。この際、試料が直接蒸留水に接触しないように留意した。 10

前記密封容器内のガスをシリンジにより採取し、前記ガスクロマトグラフィーにより容器内酸素濃度を測定した。容器内酸素濃度の変化がほぼなくなった時点の酸素濃度の減少量と裁断前の多層容器の表面積から、酸素吸収性バリアー層の30℃における酸素吸収量S (cc/m^2)を有効数字2桁で算出した。

【0065】

〔酸素吸収能失活後の酸素透過量Tの測定〕

多層容器に、酸素濃度0.1%以下の条件下で蒸留水1ccを封入し、30℃-80%RHの環境で保管した。この多層容器中の酸素濃度の増加量を、前記ガスクロマトグラフィーにより経時的に測定し、ハイバリアー期間が終了し、酸素濃度の増加量と経時時間が一定の傾きを示す領域について、容器の表面積と容器内に侵入した酸素量から、空气中1日当たりの酸素透過量T ($\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}$)を算出した。なお、本実施例に用いた多層容器の場合、失活後においても酸素吸収性バリアー層以外の他の層の酸素透過量が極めて高く、多層容器の酸素透過量を酸素吸収バリアー層の酸素透過量Tとしても全く問題なかった。 20

酸素吸収性バリアー材のベースとなるガスバリアー性樹脂の酸素透過量は以下のようにして測定した。すなわち、酸素吸収性バリアー層を中間層とする多層容器を作製し、この多層容器に、酸素濃度0.1%以下の条件下で蒸留水1ccを封入し、30℃-80%RHの環境で保管した。この多層容器中の酸素濃度の増加量を、前記ガスクロマトグラフィーにより経時的に測定し、容器の表面積と容器内に侵入した酸素量から、空气中1日当たりの酸素透過量 T_0 ($\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}$)を算出した。 30

このようにして求めたS、T、 T_0 を用いてS/Tやガスバリアー性比 β ($=T/T_0$)を有効数字2桁で算出した。

【0066】

〔酸素吸収速度Q、失活後の酸素透過速度P〕

厚さ20 μm の酸素吸収性バリアーフィルム材を成形した。このフィルム材から、3cm×4cmの短冊状の試料片7枚を切り出し、酸素遮断性のある密封容器中に調湿液(水/グリセリン混合溶液:湿度80%RH用)1ccとともに封入した。この時、試料片同士が重なり合ったり、直接調湿液で濡れないように留意した。

前記密封容器を30℃の雰囲気中に保管し、経時による容器内の酸素濃度の変化を前記ガスクロマトグラフィーにより1日間隔で分析した。酸素濃度の減少量から、酸素吸収性バリアーフィルム材の30℃-80%RHにおける酸素吸収速度Q ($\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}/\text{atm}$)を有効数字2桁で算出した。Qの算出においては、酸素吸収は該フィルム材の表裏両面より起こっているため、試料フィルムの面積はフィルムの表裏面積を用いた。 40

Qの測定に使用するフィルム材を酸素透過係数測定装置(OX-TRAN 2/20:モダンコントロール社)にセットし、30℃-80%RHの条件で完全に失活させた。失活後のフィルム材の酸素透過量から厚さ10 μm の酸素吸収性バリアーフィルム材の失活後の酸素透過量を算出し、この値を失活後の酸素透過速度P ($\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}/\text{atm}$)とした。Pについても有効数字2桁で求めた。

【0067】

[臭気バリアー性の評価]

酸素濃度 0.1 % 以下の雰囲気中、多層容器の内部に蒸留水 1 c c を封入した。この容器を 30 °C - 80 % R H で 1 ヶ月保管し、5 人のパネラーで容器内部の臭気を確認した。酸素吸収性バリアー層の代わりにそのベースとなるガスバリアー性樹脂を使用した多層容器をコントロールとし、コントロールと比較して異臭がほとんどないものを○、はっきり異臭が確認できるものを×とした。

【0068】

[実施例 1]

32 モル % のエチレンを共重合したエチレンービニルアルコール共重合体樹脂ペレット (E P - F 1 0 1 B : (株) クラレ) とコバルト含有率 14 w t % のネオデカン酸コバルト (D I C N A T E 5 0 0 0 : 大日本インキ化学工業 (株)) をタンブラーで混合し、コバルト量で 350 p p m のネオデカン酸コバルトをエチレンービニルアルコール共重合体樹脂ペレット表面に均一に付着させた。

次いで、出口部分にストランドダイを装着した二軸押出機 (T E M - 3 5 B : 東芝機械 (株)) を用いて、スクリー回転数 100 r p m で低真空ベントを引きながら、液体フィードにより、酸価 40 K O H m g / g 、数平均分子量 5800 の無水マレイン酸変性液状ポリブタジエン (M - 2 0 0 0 - 2 0 : 日本石油化学 (株)) を、コバルトを付着させたエチレンービニルアルコール共重合体樹脂 95 重量部に対して 5 重量部となるように滴下し、成形温度 200 °C でストランドを引き、酸素吸収性バリアー材ペレットを作製した。

作製したペレットを用いて、ダイレクトブロー成形法により、外層側から L D P E / 接着剤 / 酸素吸収性バリアー材 (30 μ m) / 接着剤 / L D P E の胴部層構成を有する内容積 125 c c 、胴部総厚み 700 μ m の多層ボトルを作製した。

この多層ボトルの酸素バリアー性能、S / T、β 及び臭気バリアー性能の評価、測定を行った。また、同一の酸素吸収性バリアー材ペレットを用いて作製したフィルムで別途測定した酸素吸収速度 Q と失活後の酸素透過速度 P の関係を確認した。

【0069】

[実施例 2]

無水マレイン酸変性ポリブタジエンの配合量を、コバルトを付着させたエチレンービニルアルコール共重合体樹脂 96 重量部に対して 4 重量部となるように滴下する以外は、実施例 1 と同様にして多層ボトルを作製し、同様の評価、測定及び確認を行った。

【0070】

[実施例 3]

無水マレイン酸変性ポリブタジエンの配合量を、コバルトを付着させたエチレンービニルアルコール共重合体樹脂 97 重量部に対して 3 重量部となるように滴下する以外は、実施例 1 と同様にして多層ボトルを作製し、同様の評価、測定及び確認を行った。

【0071】

[実施例 4]

無水マレイン酸変性ポリブタジエンの代わりに、酸価 52 K O H m g / g の酸変性ポリプロピレン系樹脂 (ユーメックス 1010 : 三洋化成工業 (株)) を、コバルトを付着させたエチレンービニルアルコール共重合体樹脂 85 重量部に対して 15 重量部の割合で二軸押出機に供給する以外は、実施例 1 と同様にして多層ボトルを作製し、同様の評価、測定及び確認を行った。

【0072】

[実施例 5]

実施例 1 の酸素吸収性バリアー材ペレットを用いて、ダイレクトブロー成形法により、外層側から L D P E / 接着剤 / 酸素吸収性バリアー材 (30 μ m) / 接着剤 / 環状オレフィン共重合体樹脂 (アペル 8008 T : 三井化学 (株)、40 μ m) の胴部層構成を有する内容積 200 c c 、胴部総厚み 450 μ m の多層チューブを作製した。この多層チューブの外表面をコロナ処理し、脂環式エポキシ樹脂を主成分とする UV カチオン硬化型仕上げワ

10

20

30

40

50

ニス厚を7 μm で塗装し、高圧水銀灯で硬化させた。
そして、実施例1と同様の評価、測定及び確認を行った。

【0073】

〔比較例1〕

酸素吸収性バリアー層の厚みを22 μm とする以外は、実施例1と同様にして多層ボトルを作製し、評価、測定及び確認を行った。

【0074】

前記実施例、比較例における評価、測定及び確認結果を表1に示す。

【0075】

表1

実施例／ 比較例	酸素バリアー層			臭気 バリアー層	外面ニス	多層容器	酸素 バリアー性	酸素吸収量Sと 酸素透過量Tの比 (S/T)	ガス バリアー性比 (β)	QとPの関係	臭気 バリアー性
	ベース樹脂	酸化性樹脂	酸化触媒								
実施例1	EVOH	MANPBD 5wt%	ナリオン酸 3nM 350ppm	なし	なし	広口ボトル	○	400	1.1	開始部、終点部付近 を除いてほぼQ $\geq$ Pの 関係が成立していた。	×
実施例2	EVOH	MANPBD 4wt%	"	なし	なし	広口ボトル	○	330	1.1	"	×
実施例3	EVOH	MANPBD 3wt%	"	なし	なし	広口ボトル	○	250	1.0	"	×
実施例4	EVOH	酸化性 PP系樹脂 15wt%	"	なし	なし	広口ボトル	○	310	2.0	"	×
実施例5	EVOH	MANPBD 4wt%	"	COC	あり	チューブ	○	400	1.1	"	○
比較例1	EVOH	MANPBD 5wt%	"	なし	なし	広口ボトル	×	210	1.1	"	×

EVOH: エチレンビニルアルコール共重合体樹脂

MANPBD: 無水マレイン酸変性ポリブタジエン

COC: 環状オレフィン共重合体樹脂

【0076】

【発明の効果】

本発明によれば、内外層をオレフィン系樹脂とし、中間層を酸素吸収性バリアー層とした多層容器において、透明性に優れ、酸素吸収性、酸素に対するハイバリアー性の持続期間を向上させた多層容器とすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 酸素吸収性ガスバリアー層における酸素透過と吸収を示す図である。

【図2】 酸素吸収性ガスバリアー層のハイバリアー性の持続期間を示す図である。

【図3】 酸素吸収性ガスバリアー層における酸素吸収速度Q、失活後の酸素透過速度Pとの関係がQ $\geq$ Pの場合を示す図である。

【図4】 酸素吸収性ガスバリアー層における酸素吸収速度Q、失活後の酸素透過速度Pとの関係がQ<Pの場合を示す図である。

【図5】 本発明の多層容器における層構成を示す参考図である。

【図6】 本発明の多層容器における他の層構成を示す参考図である。

【図7】 本発明の多層容器における他の層構成を示す参考図である。

【図8】 本発明の多層容器における他の層構成を示す参考図である。

【図9】 本発明の多層容器における他の層構成を示す参考図である。

【図10】 本発明の多層容器における他の層構成を示す参考図である。

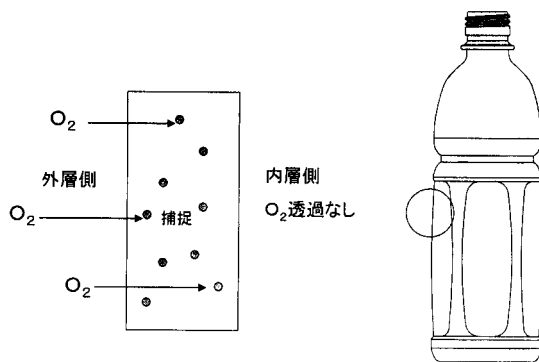
【符号の説明】

- 1：多層容器
- 2：内層
- 3：外層
- 4：酸素吸収性バリアー層（中間層）
- 5：臭気バリアー層
- 6：接着剤層
- 7：弱バリアーコーティング層

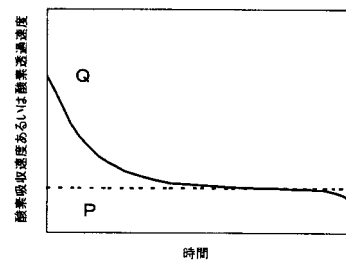
8：リプロ層

9：酸素吸収性バリアリプロ層（中間層）

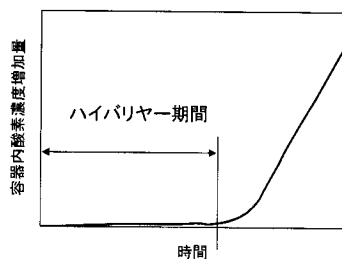
【図 1】



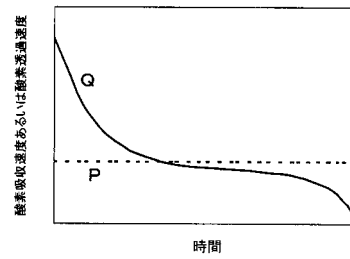
【図 3】



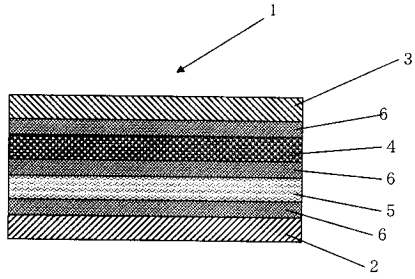
【図 2】



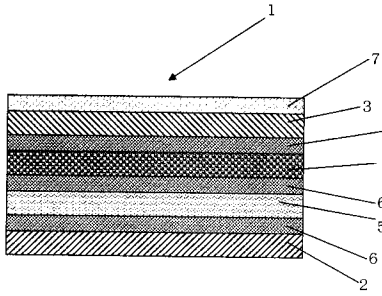
【図 4】



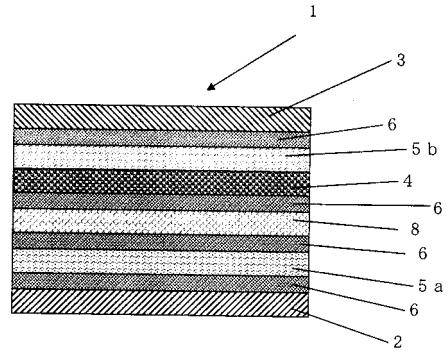
【図 5】



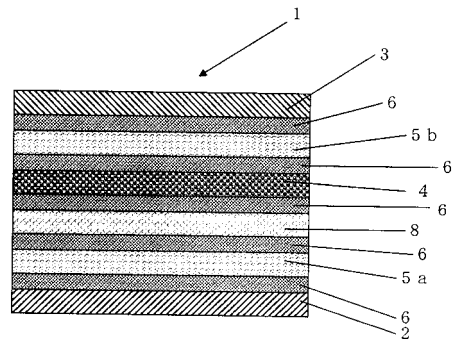
【図 6】



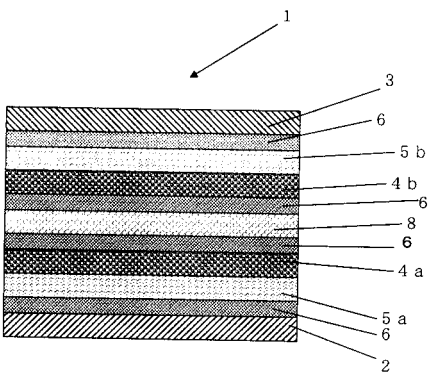
【図 7】



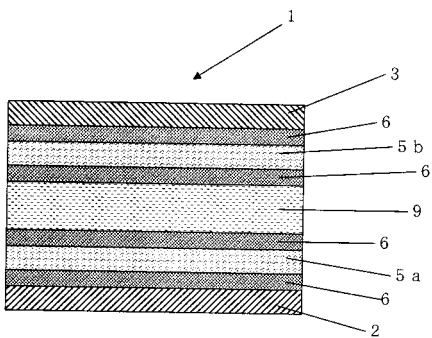
【図 8】



【図 9】



【図 10】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
B 6 5 D 65/40	B 6 5 D 65/40	D

(72)発明者 石原 隆幸
神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町 2 2 番地 4
所内
東洋製罐グループ総合研究

Fターム(参考) 3E067 AB01 AB21 AB28 AB81 BA03A BB14A BB25A BB26A CA04 CA06
CA11 GB13 GB15 GD02
3E086 AC22 AD04 BA04 BA15 BA24 BA35 BB05 BB15 CA01 CA28
CA35
4F100 AK02C AK03A AK03D AK69C BA05 BA07 CA09B CC00E DA01 GB16
JD01E JD02C JD03B JN01 YY00B