

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008 年 5 月 29 日 (29.05.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/062811 A1

(51) 国際特許分類:
B65D 41/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/072501

(22) 国際出願日: 2007 年 11 月 21 日 (21.11.2007)

(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 2006-316588
2006 年 11 月 24 日 (24.11.2006) JP
特願 2006-316589
2006 年 11 月 24 日 (24.11.2006) JP

会社 内 Shiga (JP). 佐々木 浩尚 (SASAKI, Hironao) [JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目 2 番 8 号 東洋紡績株式会社 内 Osaka (JP). 衛藤 嘉孝 (ETO, Yoshitaka) [JP/JP]; 〒5200528 滋賀県大津市和邇高城 2 4 8 番の 2 0 号 Shiga (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋紡績株式会社 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目 2 番 8 号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 戸川 恵一朗 (TOGAWA, Keiichiro) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 内 Shiga (JP). 大橋 英人 (OHASHI, Hideto) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式

(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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: CAP FOR CONTAINER

(54) 発明の名称: 容器用キャップ

(57) Abstract: This invention provides a cap for a container, which has excellent gas barrier properties, is free from interlayer peeling, and has excellent mechanical properties. The cap for a container comprises a layer formed of a thermoplastic resin A as a base material resin and a layer formed of a thermoplastic resin B as an auxiliary resin and is characterized by having a multilayer structure of three or more layers stacked on top of each other in the thickness-wise direction. Preferably, the thermoplastic resin A is a resin composed mainly of a polyolefin resin, and the thermoplastic resin B is a resin composed mainly of a partially aromatic polyamide resin.

(57) 要約: 本発明は、基材樹脂である熱可塑性樹脂 A からなる層と副樹脂である熱可塑性樹脂 B からなる層とを有する容器用キャップであって、厚み方向に少なくとも 3 層以上積層された多層構造であることを特徴とする容器用キャップであり、優れたガスバリア性を備え、層間剥離のない機械的特性にも優れた容器用キャップを提供するものである。前記熱可塑性樹脂 A がポリオレフィン樹脂を主として含む樹脂であり、前記熱可塑性樹脂 B が部分芳香族ポリアミド樹脂を主として含む樹脂であることが好ましい。

WO 2008/062811 A1

明 細 書

容器用キャップ

技術分野

[0001] 本発明は、ガスバリアー性および層間剥離のない機械的特性に優れた容器用キャップに関する。

背景技術

[0002] 食品、工業用品等の容器において、外部からの酸素などの気体の混入による内容物の酸化劣化の防止、あるいは内部物からの有効成分等の揮散防止のため、多くの場合、容器にはガスバリアー性が要求される。容器本体へのガスバリアー性の付与については、ガスバリアー性樹脂あるいはアルミニウム箔などのガスバリアー材を含む多層構成とする、あるいはガラス製容器を用いるなど、多くの方法が公知である。ところがこれらの容器のキャップ、特にプラスチック製キャップは、内容物の触れる表面積が小さいこともあり、ほとんどバリアー性の付与が行われていない。しかし近年、容器に要求されるバリアー性がより厳しいものになってきているのに伴い、キャップに対するバリアー性付与の要求が強まっている。

[0003] 容器用キャップへのバリアー性の付与方法としては、アルミニウムなどの金属性ガスバリアー材を接着性樹脂などと積層した積層シートからの薄片をキャップ内側に貼りつける方法が用いられる。しかし、このような多層シートからなるガスケットは、一般的に前もって作製したシートを打ち抜いて作られるので、生産性が低下するほか、打ち抜き時に発生するバリが金属を含むためリサイクル処理しにくいといった問題が生じる。

[0004] また、これらの容器のキャップについては、これまで金属製キャップが主に用いられていたが、近年、安全性や廃棄問題などの点からポリエチレン樹脂やポリプロピレン樹脂などのプラスチック製のキャップが用いられるようになってきた(例えば、特許文献1～4参照)。ところがこれらのプラスチック製キャップは一般的にはガスバリアー性を有していないため、内容物の酸化劣化や内部物からの有効成分等の揮散が問題となる。

[0005] 他方、エチレンービニルアルコール共重合体などのガスバリアー材単体をキャップそのものとして用いることは、強度、成形性に問題点が残されており、実用的でないので種々の検討が行われてきた。例えば、ポリエチレン0～50重量%、エチレンービニルアルコール共重合体又は、エチレンー酢酸ビニル共重合体けん化物10～50重量%及び、カルボン酸変性ポリエチレン接着性樹脂10～90重量%からなる樹脂組成物から成形されたことを特徴とする容器用キャップに関する技術が開示されている(例えば、特許文献5参照)。しかし、相溶化剤としてカルボン酸変性ポリエチレン接着性樹脂のみを使用しても、相溶性が不十分であるため十分な機械強度が得られない。

[0006] また、エチレンービニルアルコール共重合体、ポリアミド樹脂およびオレフィンー不飽和カルボン酸共重合体からなる樹脂組成物を成形してなる容器用キャップに関する技術が開示されている(例えば、特許文献6参照)。しかし、耐熱性が不十分であり加熱殺菌する用途の容器では問題である。

[0007] また他方で、プラスチック製キャップの内面にガスバリアー層を設ける事で、プラスチック製キャップにガスバリアー性を付与させる技術が種々開示されている(例えば、特許文献7～10参照)。しかし、キャップ本体とは別にガスバリアー層を貼付する必要がある、工程が複雑になり問題である。

[0008] 特許文献1:特開平7-238204号公報

特許文献2:特開2000-248125号公報

特許文献3:特開2001-180704号公報

特許文献4:特開2004-244557号公報

特許文献5:特公平7-112865号公報

特許文献6:特開2000-248131号公報

特許文献7:実開平2-117348号公報

特許文献8:実開平2-117349号公報

特許文献9:特開2000-255622号公報

特許文献10:特開2003-104427号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、前述の事情に鑑み、優れたガスバリアー性を備え、層間剥離のない機械的特性にも優れた容器用キャップ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

[0010] 本発明は、上記課題を解決するため、鋭意研究した結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明の容器用キャップは、次の通りである。

[0011] (1) 基材樹脂である熱可塑性樹脂Aからなる層と副樹脂である熱可塑性樹脂Bからなる層とを有する容器用キャップであって、厚み方向に少なくとも3層以上積層された多層構造であることを特徴とする容器用キャップ。

(2) 前記熱可塑性樹脂Bの、フィルム厚み20 μ m換算値の酸素透過率が10ml/ $m^2 \cdot day \cdot atm$ 以下であることを特徴とする(1)に記載の容器用キャップ。

(3) 前記熱可塑性樹脂Aが、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂から選択される少なくとも一種であることを特徴とする(1)または(2)に記載の容器用キャップ。

(4) 前記熱可塑性樹脂Aがポリオレフィン樹脂を主として含む樹脂であり、前記熱可塑性樹脂Bが部分芳香族ポリアミド樹脂を主として含む樹脂であることを特徴とする(1)または(2)に記載の容器用キャップ。

(5) 前記熱可塑性樹脂Aの含有量が、99～53重量%であることを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載の容器用キャップ。

(6) 前記ポリオレフィン樹脂がポリプロピレン樹脂またはポリエチレン樹脂であることを特徴とする(4)または(5)に記載の容器用キャップ。

(7) DSC(示差走査熱量計)で測定した、前記部分芳香族ポリアミド樹脂の二次転移点が、50～120°Cであることを特徴とする(4)～(6)のいずれかに記載の容器用キャップ。

(8) 前記部分芳香族ポリアミド樹脂が、メタキシリレンジアミンとジカルボン酸とから誘導される構成単位を分子鎖中に20モル%以上含有するポリアミド樹脂であることを特徴とする(4)～(7)のいずれかに記載の容器用キャップ。

(9) 密封ライナーを装着されてなる(1)～(8)のいずれかに記載の容器用キャップ

。

(10) 酸素透過量が、 $1 \times 10^{-4} \text{ ml/day} \cdot \text{atm}$ 以下であることを特徴とする(1)～(9)のいずれかに記載の容器用キャップ。

[0012] なお、酸素透過量は、測定法の項で説明する方法によりモダン・コントロール社(米国)製Ox-Tran10/50型酸素透過率測定装置により温度25℃、50%RHの条件においてキャップ一個当たりについて測定した値である。

発明の効果

[0013] 本発明の容器用キャップは、ガスバリアー性および層間剥離のない機械的特性に優れており、食品、医薬品、農薬等の包装容器用キャップとして好適である。

発明を実施するための最良の形態

[0014] 以下、本発明の容器用キャップの実施の形態を具体的に説明する。

[0015] [熱可塑性樹脂A]

容器用キャップの基材樹脂としては、ポリオレフィン樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂のいずれかから選択される一種が好ましい。

[0016] (ポリオレフィン樹脂)

本発明に係るポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン樹脂およびポリプロピレン樹脂が挙げられる。

ポリエチレン樹脂としては、エチレン単独あるいはエチレンと炭素数3～20の α -オレフィンから選ばれた1種または2種以上のコモノマーとを重合させた重合体が挙げられる。 α -オレフィンの代表例としては、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、4-メチル-1-ペンテン、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-オクタデセン、1-ノナデセン、及び1-エイコセンなどが挙げられる。

[0017] また、ポリエチレン樹脂としては、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、エチレン-不飽和カルボン酸共重合体中のカルボキシル基の少なくとも一部が金属陽イオンで中和されたアイオノマー、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン、不飽和エポキシ化合物等のビニル化合物との共重合体等も挙げられる。共

重合成分として、好ましくは酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、エチレンー不飽和カルボン酸共重合体中のカルボキシル基の少なくとも一部が金属陽イオンで中和されたアイオノマー等であり、更に好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸、エチレンー不飽和カルボン酸共重合体中のカルボキシル基の少なくとも一部が金属陽イオンで中和されたアイオノマーで、最も好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸、エチレンー不飽和カルボン酸共重合体中のカルボキシル基の少なくとも一部が金属陽イオンで中和されたアイオノマーで、これらを用いることで密着性良好な傾向にある。また、本発明に係るポリエチレン樹脂の、JIS K7210による190℃での荷重2.16kgにおけるメルトフローレート(MFR)は、0.5～10g/10min、好ましくは1～8g/10min、より好ましくは2～5g/minの範囲である。MFRの値が0.5g/10min. 未満である場合、成形時の十分な流動性が得られず、高速成形性に劣る。また、10g/10min. を超える場合は、耐ストレスクラック性や成形後の寸法安定性も劣る。

[0018] また、本発明に係るポリエチレン樹脂の密度は、 $0.940\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であることが好ましい。耐ストレスクラック性を良好にするためには、樹脂の密度は低くすることが有効であるが、ボトルキャップ用の樹脂組成物においては、密度が $0.940\text{g}/\text{cm}^3$ 未満である場合、キャップの剛性が不足し、ボトルへの装填時に変形が発生したり、飲料を充填したボトルを高温で保管した際にキャップが変形するなどの不具合が生じる。

[0019] 本発明に係るポリプロピレン樹脂としては、プロピレンの単独重合体、プロピレンと、エチレン、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 α -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、あるいはヘキサジエン、オクタジエン、デカジエン、ジシクロペンタジエン等のジエンとの共重合体等が挙げられる。共重合成分として、好ましくは酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、エチレンー不飽和カルボン酸共重合体中のカルボキシル基の少なくとも一部が金属陽イオンで中和されたアイオノマー等であり、更に好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸、エチレンー不飽和カルボン酸共重合体中のカルボキシル基の少なくとも一部

が金属陽イオンで中和されたアイオノマーで、最も好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸、エチレンー不飽和カルボン酸共重合体中のカルボキシル基の少なくとも一部が金属陽イオンで中和されたアイオノマーで、これらを用いることで密着性良好な傾向にある。本発明で用いられるアイオノマー成分を構成するエチレンー不飽和カルボン酸共重合体は、エチレンと不飽和カルボン酸との共重合体であるが、この不飽和カルボン酸としては、炭素数3～8の不飽和カルボン酸、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノエチルエステルなどが用いられる。これらの不飽和カルボン酸のうちで、アクリル酸、メタクリル酸が特に好ましく用いられる。

[0020] 本発明で用いられるエチレンー不飽和カルボン酸共重合体は、エチレンと上記のような不飽和カルボン酸とに加えて第3成分を含んでいてもよく、このような第3成分としては、炭素数3～12程度の極性ビニル化合物たとえばアクリル酸エチル、アクリル酸i-ブチル、アクリル酸n-ブチル、メタクリル酸メチルなどの不飽和カルボン酸エステル、酢酸ビニルなどのビニルエステルが用いられる。

本発明で用いられるエチレンー不飽和カルボン酸共重合体では、エチレンは50～99重量%、好ましくは70～98重量%の量で存在し、また不飽和カルボン酸は1～50重量%、好ましくは2～30重量%の量で存在していることが望ましい。

[0021] またエチレンー不飽和カルボン酸共重合体が、エチレン成分および不飽和カルボン酸成分に加えて第3成分を含む場合には、第3成分は40重量%まで、好ましくは30重量%までの量で存在していることが望ましい。

本発明に係る第1のポリアミド連鎖によってイオン架橋されているアイオノマー組成物では、前記エチレンー不飽和カルボン酸共重合体中のカルボキシル基の少なくとも一部が金属陽イオン好ましくは遷移金属陽イオンで中和されたアイオノマー成分が用いられる。

このようなアイオノマー成分に用いられる金属陽イオンとしては、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} などの2価の遷移金属イオンあるいは Ca^{2+} 、 Mg^{2+} などのアルカリ土類金属イオンが好ましく、特に Zn^{2+} を用いることが好ましい。このような2価の遷移金属イオンが好ましい理由は、これらの金属陽イオンでエチレンー不飽和カルボン酸共重合

体のカルボキシル基の一部が中和されて得られたカルボキシルー金属陽イオンの塩としてのアイオノマーは、部分芳香族ポリアミド樹脂末端の1級アミノ基との間でアンミン錯イオンを形成してイオン結合するために層間剥離しにくく密着性が向上する傾向にある。本発明で用いられる、上記したような2価の金属陽イオン好ましくは2価の遷移金属陽イオンによるエチレンー不飽和カルボン酸共重合体のカルボキシル基の中和度は、3～95モル%であることが好ましい。

[0022] 上記金属陽イオンとして Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ などの1価のアルカリ金属イオンを用いることが出来るが、部分芳香族ポリアミド樹脂末端の1級アミノ基との間で、アンミン錯イオンを形成しないので、このような Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ などのアルカリ金属イオンは好ましくない。

しかしながら、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ などの金属イオンによるエチレンー不飽和カルボン酸共重合体のカルボキシル基の部分中和度が20モル%以下であれば、アイオノマー中の中和されていないカルボキシル基と、部分芳香族ポリアミド樹脂の末端の1級アミノ基とがアンモニウム塩を形成してイオン結合を形成するため、本発明で金属陽イオンとして用いることができる。

[0023] また、上記した金属陽イオンのうち Ca^{2+} 、 Mg^{2+} をアイオノマーの金属イオン種として用いた場合には、前述したような Zn^{2+} 、 Co^{2+} などの2価の遷移金属イオンを用いた場合ほどの、前記オリゴマー末端の1級アミノ基との反応性は得られない。しかし、金属陽イオン種として Ca^{2+} 、 Mg^{2+} を用いたアイオノマーと、両末端が1級アミノ基の部分芳香族ポリアミド樹脂との反応によって密着性向上の改良効果が認められるため、本発明の金属陽イオンとして用いることができる。

アイオノマーの金属陽イオン種の数、1種類に限定されるものではなく、2種類以上の金属陽イオン種から成るアイオノマーであってもよい。

なお、アイオノマーとしては、前記したような金属陽イオンのアイオノマーのほかに、 n -ヘキシルアミンなどの有機モノアミンあるいはメタキシレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどの有機ポリアミンによるアンモニウムイオンを陽イオンとするアイオノマーを用いることが出来るが、アンモニウム塩タイプのアイオノマーは、末端にアミノ基を有する部分芳香族ポリアミド樹脂とは反応しないために、密着性が低下する傾向にある。

[0024] また、本発明に係るポリプロピレン樹脂の、JIS K7210による230℃での荷重2.16kgにおけるメルトフローレート(MFR)は、0.5～50g/10min、好ましくは1～30g/10min、より好ましくは2～20g/minの範囲である。MFRの値が0.5g/10min未満である場合、成形時の十分な流動性が得られず、高速成形性に劣る。また、50g/10minを超える場合は、機械的特性や成形後の寸法安定性も劣る。

[0025] (熱可塑性ポリエステル樹脂)

また、本発明に係る熱可塑性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樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリトリメチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリブチレンナフタレート樹脂等の芳香族ポリエステル樹脂及びその共重合樹脂などを挙げることが出来る。

[0026] 前記の熱可塑性ポリエステル樹脂の中では、機械的特性、経済性の面からポリエチレンテレフタレート樹脂が最も好ましい。ポリエチレンテレフタレート樹脂としては、好ましくはエチレンテレフタレート単位を70モル%以上、さらに好ましくは、エチレンテレフタレート単位を85モル%以上、特に好ましくはエチレンテレフタレート単位を95モル%以上含むことが望ましい。

[0027] これらの熱可塑性ポリエステル樹脂に共重合できるジカルボン酸としては、イソフタル酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、ジフェニール-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルケトンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸及びその機能的誘導体、p-オキシ安息香酸、オキシカプロン酸等のオキシ酸及びその機能的誘導体、アジピン酸、セバシン酸、コハク酸、グルタル酸、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸及びその機能的誘導体、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸及びその機能的誘導体などが挙げられ、これらの共重合量は30モル%以下、好ましくは15モル%以下、最も好ましくは5モル%以下である。

[0028] これらの熱可塑性ポリエステル樹脂に共重合できるグリコールとしては、ジエチレングリコール、1,3-トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、オクタメチレングリコール、デカメチレングリコー

ル、2-エチル-2-ブチル-1, 3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、ダイマーグリコール等の脂肪族グリコール、1, 2-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 1-シクロヘキサジメチロール、1, 4-シクロヘキサジメチロール、2, 5-ノルボルナンジメチロール等の脂環族グリコール、キシリレンジリコール、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、2, 2-ビス(4'- β -ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4- β -ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン酸、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物等の芳香族グリコール、ポリエチレングリコール、ポリブチレングリコール等のポリアルキレングリコールなどが挙げられ、これらの共重合量は30モル%以下、好ましくは15モル%以下、最も好ましくは5モル%以下である。

[0029] さらに、本発明に係る熱可塑性ポリエステル樹脂が共重合体である場合に使用される共重合成分としての多官能化合物としては、酸成分として、トリメリット酸、ピロメリット酸等を挙げることができ、グリコール成分としてグリセリン、ペンタエリスリトールを挙げるができる。以上の共重合成分の使用量は、ポリエステルが実質的に線状を維持する程度でなければならない。また、単官能化合物、例えば安息香酸、ナフトエ酸等を共重合させてもよい。

[0030] 本発明に用いられる熱可塑性ポリエステル樹脂の極限粘度は、0.45～1.30デシリットル/グラム、好ましくは0.50～1.20デシリットル/グラム、さらに好ましくは0.60～0.90デシリットル/グラムの範囲である。極限粘度が0.45デシリットル/グラム未満では、得られた容器用キャップの機械的特性が悪い。また、1.30デシリットル/グラムを越える場合は、成形機による熔融時に樹脂温度が高くなって熱分解が激しくなり、容器内容物の保香性に影響を及ぼす遊離の低分子量化合物が増加したり、キャップが黄色に着色する等の問題が起こるので好ましくない。

[0031] 本発明の容器用キャップに用いられる熱可塑性樹脂Aは、必要に応じてその他の熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマー、耐熱安定剤、耐候安定剤、帯電防止剤、スリップ剤、有機過酸化物、界面活性剤、防曇剤、流滴剤、核剤、顔料、染料、シリカ、タルク、マイカ、カーボン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、金属ステアレート、セルロースパウダー等の無機あるいは、有機の添加剤、充填剤を本発明の目的を損なわ

ない範囲で添加しても良い。特に熱劣化を防止するため、フェノール系、ヒンダードフェノール系、リン系及びイオウ系等の耐熱安定剤、組成物の粘度を調整するため、ジアルキルパーオキサイド系及びジアシルパーオキサイド系等の有機過酸化物、触媒の活性を失活させるため、カルシウムステアレート、ジンクスステアレート等の金属ステアレート、キャップ着色のため、酸化チタン、フタロシアニンブルー等の顔料が好適に用いられる。

[0032] これらの有機系あるいは無機系の添加剤や充填剤を添加する方法としては、公知な種々の方法、例えば、ヘンシェルミキサー、Vブレンダー、リボンブレンダー、タンブラーブレンダー等で混合後、一軸押出機、二軸押出機、ニーダー及びバンバリーミキサー等で熔融混練し、造粒あるいは粉碎する方法か、もしくは事前に熔融混練せずにドライブレンド品又はオートフィーダーによるブレンド方法を用いることができる。

[0033] [熱可塑性樹脂B]

容器用キャップの副樹脂としては、フィルム厚み $20\mu\text{m}$ 換算値の酸素透過率が $10\text{ml}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下である熱可塑性樹脂が好ましく用いられ、特に、部分芳香族ポリアミド樹脂、エチレンビニールアルコール共重合樹脂、ポリグリコール酸樹脂のいずれか一種から選択することができる。このように酸素透過率が $10\text{ml}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下の熱可塑性樹脂Bを用いて得られた容器用キャップは、酸素により酸化され易い内容物を充填した包装容器のキャップとして有益である。

(部分芳香族ポリアミド樹脂)

本発明に係る部分芳香族ポリアミドは、脂肪族ジカルボン酸と芳香族ジアミンとから誘導される単位を主構成単位とするポリアミド、または芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンとから誘導される単位を主構成単位とするポリアミドである。

[0034] 本発明に係る部分芳香族ポリアミドを構成する芳香族ジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニール-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸及びその機能的誘導体等が挙げられる。

[0035] 本発明に係る部分芳香族ポリアミドを構成する脂肪族ジカルボン酸成分としては、

直鎖状の脂肪族ジカルボン酸が好ましく、さらに炭素数4～12のアルキレン基を有する直鎖状脂肪族ジカルボン酸が特に好ましい。このような直鎖状脂肪族ジカルボン酸の例としては、アジピン酸、セバシン酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、ウンデカン酸、ウンデカジオン酸、ドデカンジオン酸、ダイマー酸およびこれらの機能的誘導体などを挙げることができる。

[0036] 本発明に係る部分芳香族ポリアミドを構成する芳香族ジアミン成分としては、メキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、パラービスー(2-アミノエチル)ベンゼンなどが挙げられる。

[0037] 本発明に係る部分芳香族ポリアミドを構成する脂肪族ジアミン成分としては、炭素数2～12の脂肪族ジアミンあるいはその機能的誘導体である。脂肪族ジアミンは直鎖状の脂肪族ジアミンであっても分岐を有する鎖状の脂肪族ジアミンであってもよい。このような直鎖状の脂肪族ジアミンの具体例としては、エチレンジアミン、1-メチルエチレンジアミン、1,3-プロピレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン等の脂肪族ジアミンが挙げられる。

[0038] また本発明に係る部分芳香族ポリアミドを構成するジカルボン酸成分として、上記のような芳香族ジカルボン酸や脂肪族ジカルボン酸以外に脂環族ジカルボン酸を使用することもできる。脂環族ジカルボン酸としては、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸等の脂環式ジカルボン酸が挙げられる。

[0039] また本発明に係る部分芳香族ポリアミドを構成するジアミン成分として、上記のような芳香族ジアミンや脂肪族ジアミン以外に脂環族ジアミンを使用することもできる。脂環族ジアミンとしては、シクロヘキサレンジアミン、ビスー(4,4'-アミノヘキシル)メタン等の脂環族ジアミンが挙げられる。

[0040] 前記のジアミン及び、ジカルボン酸以外にも、 ϵ -カプロラクタムやラウロラクタム等のラクタム類、アミノカプロン酸、アミノウンデカン酸等のアミノカルボン酸類、パラ-アミノメチル安息香酸のような芳香族アミノカルボン酸等も共重合成分として使用できる。

。とりわけ、 ϵ -カプロラクタムの使用が望ましい。

[0041] 本発明に係る部分芳香族ポリアミドの好ましい例としては、メタキシリレンジアミン、もしくはメタキシリレンジアミンと全量の30%以下のパラキシリレンジアミンを含む混合キシリレンジアミンと脂肪族ジカルボン酸とから誘導される構成単位を分子鎖中に少なくとも20モル%以上、さらに好ましくは30モル%以上、特に好ましくは40モル%以上含有するメタキシリレン基含有ポリアミドである。

[0042] また本発明に係る部分芳香族ポリアミドは、トリメリット酸、ピロメリット酸などの3塩基以上の多価カルボン酸から誘導される構成単位を実質的に線状である範囲内で含有していてもよい。

[0043] これらポリアミドの例としては、ポリメタキシリレンアジパミド、ポリメタキシリレンセバカミド、ポリメタキシリレンスペラミド等のような単独重合体、及びメタキシリレンジアミン／アジピン酸／イソフタル酸共重合体、メタキシリレン／パラキシリレンアジパミド共重合体、メタキシリレン／パラキシリレンピペラミド共重合体、メタキシリレン／パラキシリレンアゼラミド共重合体、メタキシリレンジアミン／アジピン酸／イソフタル酸／ ϵ -カプロラクタム共重合体、メタキシリレンジアミン／アジピン酸／イソフタル酸／ ω -アミノカプロン酸共重合体等が挙げられる。

[0044] また本発明に係る部分芳香族ポリアミドの好ましいその他の例としては、脂肪族ジアミンとテレフタル酸またはイソフタル酸から選ばれた少なくとも一種の酸とから誘導される構成単位を分子鎖中に少なくとも20モル%以上、さらに好ましくは30モル%以上、特に好ましくは40モル%以上含有するポリアミドである。

[0045] これらポリアミドの例としては、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド、ヘキサメチレンジアミン／テレフタル酸／イソフタル酸共重合体、ポリノナメチレンテレフタルアミド、ポリノナメチレンイソフタルアミド、ノナメチレンジアミン／テレフタル酸／イソフタル酸共重合体、ノナメチレンジアミン／テレフタル酸／アジピン酸共重合体等が挙げられる。

[0046] また本発明に係る部分芳香族ポリアミドの好ましいその他の例としては、脂肪族ジアミンとテレフタル酸またはイソフタル酸から選ばれた少なくとも一種の酸以外に、 ϵ -カプロラクタムやラウロラクタム等のラクタム類、アミノカプロン酸、アミノウンデカン

酸等のアミノカルボン酸類、パラ-アミノメチル安息香酸のような芳香族アミノカルボン酸等を共重合成分として使用して得た、脂肪族ジアミンとテレフタル酸またはイソフタル酸から選ばれた少なくとも一種の酸とから誘導される構成単位を分子鎖中に少なくとも20モル%以上、さらに好ましくは30モル%以上、特に好ましくは40モル%以上含有するポリアミドである。

[0047] これらポリアミドの例としては、ヘキサメチレンジアミン／テレフタル酸／ ϵ -カプロラクタム共重合体、ヘキサメチレンジアミン／イソフタル酸／ ϵ -カプロラクタム共重合体、ヘキサメチレンジアミン／テレフタル酸／アジピン酸／ ϵ -カプロラクタム共重合体等が挙げられる。

[0048] 前記の本発明に係る部分芳香族ポリアミドは、ジアミンとジカルボン酸から生成するアミノカルボン酸塩の水溶液を加圧下および常圧下に加熱し、水および重縮合反応で生ずる水を除去しながら熔融状態で重縮合させる方法、あるいはジアミンとジカルボン酸を加熱し、熔融状態で常圧下、あるいは引き続き真空下に直接反応させて重縮合させる方法等により製造することができる。また、これらの熔融重縮合反応により得られた前記ポリアミドのチップを固相重合することによって、さらに高粘度の部分芳香族ポリアミドを得ることができる。

[0049] 前記の部分芳香族ポリアミドの重縮合反応は、回分式反応装置で行っても良いしまた連続式反応装置で行っても良い。

[0050] 本発明の部分芳香族ポリアミド樹脂の相対粘度は、1.5～4.0、好ましくは1.5～3.0、より好ましくは1.7～2.5、さらに好ましくは1.8～2.0の範囲である。相対粘度が1.5未満では熔融粘度が低すぎて容器用キャップ内部で正常な積層構造が得られず、ガスバリアー性の向上が望めない。また、4.0を超えると熔融粘度が高くなりすぎ成形時に十分な流動性が得られず高速成形性に劣ることになる。また、相対粘度が4.0を超えると、重縮合に長時間を要し、ポリマーの劣化、ゲル化や好ましくない着色の原因となる場合があるだけでなく、生産性が低下しコストアップ要因となることもある。

[0051] 本発明に係る部分芳香族ポリアミドのゲル化時間は、3時間(180分)以上、好ましくは5時間以上、さらに好ましくは7時間以上である。ゲル化時間が3時間未満の部分

芳香族ポリアミドを含む容器用キャップは、ゲル化物による着色した異物状物を含み、色も悪くなり、ひどい場合には着色度の異なる流状模様が発生し商品価値が無くなることもある。

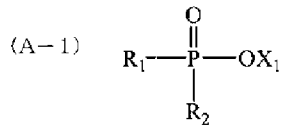
[0052] ゲル化時間は理想的には無限大であるが、500時間以下、さらには200時間以下、特に100時間以下であることが好ましい。ゲル化時間が500時間以上の部分芳香族ポリアミドを製造しようとする際には、高度に精製した原料を用いる、劣化防止剤を大量に必要とする、重合温度を低く保つ必要がある等の生産性に問題が起こることがある。

[0053] 前記部分芳香族ポリアミドの製造の際には、熱劣化によるゲル化を防止するための安定剤として、リン化合物を添加して重合することが好ましい。また、本発明に用いられるメタキシリレン基含有ポリアミド(B)の末端アミノ基濃度($\mu\text{mol/g}$)をAEG、またメタキシリレン基含有ポリアミドの末端カルボキシル基濃度($\mu\text{mol/g}$)をCEGとした場合、CEGに対するAEGの比(AEG/CEG)が、1.05以上であることが好ましい。メタキシリレン基含有ポリアミド中の末端カルボキシル基濃度に対する末端アミノ基濃度の比(AEG/CEG)が1.05より小さい場合は、密着性が低下する傾向にあり、更に本発明の多層キャップをした飲料容器は風味保持性が乏しくなり、低フレーバー飲料用の容器のキャップとしては実用性に乏しい場合がある。また、メタキシリレン基含有ポリアミド中の末端カルボキシル基濃度に対する末端アミノ基濃度の比(AEG/CEG)が50を超える場合は、得られた成形体の着色が激しくなり商品価値がなくなるので好ましくない。

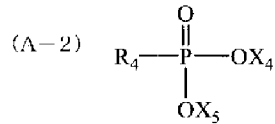
[0054] 本発明に係る部分芳香族ポリアミド中の前記リン化合物由来のリン原子含有量をXとすると、 $0 < X \leq 500\text{ppm}$ の範囲である。下限は好ましくは0.1ppmであり、より好ましくは1ppmであり、さらに好ましくは5ppmである。上限は好ましくは400ppmであり、より好ましくは300ppmであり、さらに好ましくは250ppmである。Xが0、すなわちリン原子が全く含まれていないと、重縮合時のゲル化防止効果が劣る。一方、Xが500ppmより多いとゲル化防止効果に限界が認められ、かつ不経済である。

[0055] 前記部分芳香族ポリアミド中に添加するリン化合物としては、下記化学式(A-1)～(A-4)で表される化合物から選ばれる少なくとも1つを用いることが好ましい。

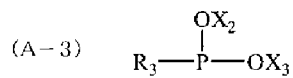
[0056] [化1]



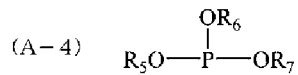
[0057] [化2]



[0058] [化3]



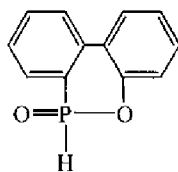
[0059] [化4]



[0060] (ただし、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_7$ は水素、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基またはアリーラルキル基、 $\text{X}_1 \sim \text{X}_5$ は水素、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アリーラルキル基またはアルカリ金属、あるいは各式中の $\text{X}_1 \sim \text{X}_5$ と $\text{R}_1 \sim \text{R}_7$ のうちそれぞれ1個は互いに連結して環構造を形成してもよい)

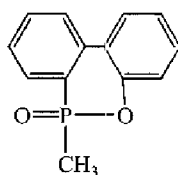
[0061] 化学式(A-1)で表されるホスフィン酸化合物としては、ジメチルホスフィン酸、フェニルメチルホスフィン酸、次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム、次亜リン酸リチウム、次亜リン酸エチル、

[化5]



または

[化6]



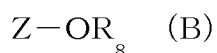
の化合物およびこれらの加水分解物、ならびに上記ホスフィン酸化合物の縮合物などがある。

[0062] 化学式(A-2)で表されるホスホン酸化合物としてはフェニルホスホン酸、エチルホスホン酸、フェニルホスホン酸ナトリウム、フェニルホスホン酸カリウム、フェニルホスホン酸リチウム、フェニルホスホン酸ジエチル、エチルホスホン酸ナトリウム、エチルホスホン酸カリウムなどがある。

[0063] 化学式(A-3)で表される亜ホスホン酸化合物としては、フェニル亜ホスホン酸、フェニル亜ホスホン酸ナトリウム、フェニル亜ホスホン酸カリウム、フェニル亜ホスホン酸リチウム、フェニル亜ホスホン酸エチルなどがある。

[0064] 化学式(A-4)で表される亜リン酸化合物としては、亜リン酸、亜リン酸水素ナトリウム、亜リン酸ナトリウム、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニル、ピロ亜リン酸などがある。

[0065] また本発明に係る部分芳香族ポリアミドの製造の際には、熱安定性をさらに向上させてゲル化をより一層防止するために下記化学式(B)で表されるアルカリ金属含有化合物を添加する。前記部分芳香族ポリアミド中のアルカリ金属原子含有量は、1～1000ppmの範囲内にすることが好ましい。



(ただし、Zはアルカリ金属、 R_8 は水素、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、 $-C(O)CH_3$ または $-C(O)OZ'$ 、(Z'は水素、アルカリ金属))

[0066] 化学式(B)で表されるアルカリ化合物としては、水酸化ナトリウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムプロポキシド、ナトリウムブトキシド、カリウムメトキシド、リチウムメトキシド、酢酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、およびアルカリ土類金属を含むアルカリ土類化合物などが挙げられるが、いずれもこれらの化合物に限定されるものではない。

[0067] 本発明に係る部分芳香族ポリアミド中の全アルカリ金属の含有量(前記リン系安定

剤に含まれるアルカリ金属原子の量と前記アルカリ金属化合物に含まれるアルカリ金属原子の量との合計量)が、同ポリアミド中のリン原子の含有量の1.0～6.0倍モルであることが好ましい。下限はより好ましくは1.5倍モル、さらに好ましくは2.0倍モル、特に好ましくは2.3倍モル、最も好ましくは2.5倍モルであり、上限はより好ましくは、5.5倍モル、更に好ましくは5.0倍モルである。全アルカリ金属の含有量がリン原子含有量の1.0倍モルより少ないと、ゲル化が促進されやすくなる。一方、全アルカリ金属の含有量がリン原子含有量の6.0倍モルより多いと、重合速度が遅くなり、粘度も十分に上がらず、かつ特に減圧系ではかえってゲル化が促進され不経済である。

[0068] 本発明で使用する化学式(A-1)～(A-4)および前記化学式(B)で表される化合物はそれぞれ単独で用いてもよいが、特に併用して用いる方が、熱安定性が向上するので好ましい。

[0069] 本発明で用いられる部分芳香族ポリアミドに前記リン化合物や前記アルカリ金属含有化合物を配合するには、ポリアミドの重合前の原料、重合中にこれらを添加するかあるいは前記重合体に溶融混合してもよい。

またこれらの化合物は同時に添加してもよいし、別々に添加してもよい。

[0070] また、本発明に係る部分芳香族ポリアミド樹脂は、その融点とキャップ成形時に相手として用いるポリオレフィン樹脂の融点との差が20℃以内、好ましくは15℃以内であるように選択することが好ましい。20℃を超えると、キャップ成形時に多層構造が崩れる傾向があり、キャップのバリヤー性の面で好ましくない。

[0071] 本発明に係る部分芳香族ポリアミドは、DSC(示差走査熱量計)で測定した、前記部分芳香族ポリアミドの二次転移点が、50～120℃であることが好ましい。二次転移点が50℃未満の場合は、乾燥工程で融着したり、また定量的に押出せなかったりするので好ましくない。また120℃を越える場合には、成形性が悪くなり問題である。前記の範囲内の二次転移点を持つ部分芳香族ポリアミドは、前記の組成を適宜組み合わせることによって得ることが出来る。

[0072] 本発明の容器用キャップに用いられる部分芳香族ポリアミドには、必要に応じて前記のポリオレフィン樹脂に配合させた種々の添加剤を本発明の目的を損なわない範

囲で添加しても良い。

[0073] (エチレンビニールアルコール共重合樹脂)

本発明に係るエチレンビニールアルコール共重合樹脂は、エチレンとビニルエステルからなる共重合体を、アルカリ触媒等を用いてケン化して得られる。ビニルエステルとしては酢酸ビニルが代表的なものとして挙げられるが、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニルなどの脂肪酸ビニルエステルも使用できる。また、本発明の目的が阻害されない範囲で、他の共単量体、例えば、プロピレン、ブチレン、あるいは(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチルなどの不飽和カルボン酸又はそのエステル、およびN-ビニルピロリドンなどのビニルピロリドン、ビニルシラン化合物を共重合することも出来る。

[0074] 本発明に係るエチレンビニールアルコール共重合樹脂のエチレン含量は20～60モル％であり、好適には25～55モル％、より好適には25～50モル％である。エチレン含量が20モル％未満では、高湿度下でのガスバリアー性が低下し溶融成形性も悪化する。また60モル％を超えると十分なガスバリアー性が得られない。

[0075] また、本発明に係るエチレンビニールアルコール共重合樹脂のビニルエステル成分のケン化度は90％以上であり、好適には95％以上、より好適には98％以上である。ケン化度が90％未満では、高湿度時のガスバリアー性が低下するだけでなく、エチレンビニールアルコール共重合樹脂の熱安定性が悪化し、成形物にゲルが発生しやすくなる。

[0076] (ポリグリコール酸樹脂)

本発明に係るポリグリコール酸樹脂は、下記式(1)

[0077] [化7]



[0078] で表わされる繰り返し単位を含有する熱可塑性樹脂である。

[0079] ポリグリコール酸樹脂中の式(1)で表わされる繰り返し単位の含有割合は、60重量％以上、好ましくは70重量％以上、より好ましくは80重量％以上であり、その上限は

、100重量%である。式(1)で表わされる繰り返し単位の含有割合が少なすぎると、ガスバリアー性や耐熱性などが損なわれる。

[0080] また、本発明の目的が阻害されない範囲で、他の共単量体、例えば、シュウ酸エチレン(すなわち、1,4-ジオキサン-2,3-ジオン)、ラクチド、ラクトン類(例えば、 β -プロピオラクトン、 β -ブチロラクトン、 π -バロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 β -メチル- δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等)、トリメチレンカーボネート、及び1,3-ジオキサンなどの環状モノマー、乳酸、3-ヒドロキシプロパン酸、3-ヒドロキシブタン酸、4-ヒドロキシブタン酸、6-ヒドロキシカプロン酸などのヒドロキシカルボン酸またはそのアルキルエステル、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール等の脂肪族ジオールと、コハク酸、アジピン酸等の脂肪族ジカルボン酸またはそのアルキルエステルとの実質的に等モルの混合物、またはこれらの2種以上を共重合することもできる。

[0081] 本発明に用いる部分芳香族ポリアミド樹脂の250℃、剪断速度100/秒の条件で測定した溶融粘度は、100～10000Pa・sであることが本発明の容器用キャップが多層構造を保持するためには必要な条件である。100Pa・s未満では副樹脂である部分芳香族ポリアミド樹脂が層状にならないのでキャップのバリアー性が向上しない。また、10000Pa・sを超えると、溶融粘度が高くなりすぎ成形時に十分な流動性が得られず高速成形性に劣り、キャップの色調や外観も悪くなり問題である。

[0082] また、本発明に用いるエチレンビニールアルコール共重合樹脂の210℃、剪断速度100/秒の条件で測定した溶融粘度は、100～10000Pa・sであることが本発明の容器用キャップが多層構造を保持するためには必要な条件である。100Pa・s未満では副樹脂であるエチレンビニールアルコール共重合樹脂が層状にならないのでキャップのバリアー性が向上しない。また、10000Pa・sを超えると、溶融粘度が高くなりすぎ成形時に十分な流動性が得られず高速成形性に劣り、キャップの色調や外観も悪くなり問題である。

[0083] また、本発明に用いられるポリグリコール酸樹脂の240℃、剪断速度100/秒の条件で測定した溶融粘度は、100～5000Pa・sであることが本発明の容器用キャップが多層構造を保持するためには必要な条件である。100Pa・s未満では副樹脂であ

るポリグリコール酸樹脂が層状にならないのでキャップのバリアー性が向上しない。また、5000Pa・sを超えると、熔融粘度が高くなりすぎ成形時に十分な流動性が得られず高速成形性に劣り、キャップの色調や外観も悪くなり問題である。

[0084] 本発明に用いられる前記の副樹脂には、例えば、熱安定剤、可塑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色剤、フィラー、他の樹脂などを本発明の目的が阻害されない範囲で使用することができる。添加方法としては前記熱可塑性樹脂Aで記載した方法を用いることができる。

[0085] [キャップ]

本発明の容器用キャップは、基材樹脂である熱可塑性樹脂Aと副樹脂である熱可塑性樹脂Bを厚み方向に少なくとも3層以上積層された多層構造を有する容器用キャップであつて、酸素透過量が 1×10^{-4} ml/day・atm以下であることを特徴とする容器用キャップである。

[0086] 容器用キャップの厚み方向の層数は、好ましくは10層以上、さらに好ましくは100層以上であることを特徴とする容器用キャップである。層数の上限値は100万層であり、これを超える層数にしても酸素透過率などの特性の向上は出来ない。

容器用キャップの酸素透過量、厚み方向の層数は、後記する測定法により得られる値である。

[0087] また、容器用キャップ中の熱可塑性樹脂Aの含有量は用いる樹脂の種類により異なるが、価格、バリアー特性、機械的特性などを考慮して、99～53重量%、好ましくは95～55重量%、さらに好ましくは90～58重量%、最も好ましくは80～60重量%である。熱可塑性樹脂Aの含有量が99重量%を超えると容器用キャップの酸素透過量が基材樹脂の酸素透過量とあまり変わらなくなり効果がなくなる。また、53重量%未満ではキャップの機械的強度の悪化や価格の高騰などになり実用性に乏しくなるので好ましくない。

[0088] また、前記キャップの酸素透過量は、好ましくは 0.5×10^{-4} ml/day・atm以下、さらに好ましくは 0.1×10^{-4} ml/day・atm以下である。酸素透過量が 1×10^{-4} ml/day・atmを超える場合には、酸素により酸化され易い容器内容物がキャップから侵入した酸素の影響を受けて長期間の保存中に変質して風味や味などの変化を起し商

品価値が損なわれる。酸素透過量を $1 \times 10^{-4} \text{ ml/day} \cdot \text{atm}$ 以下にするためには、用いる熱可塑性樹脂Bの種類、熱可塑性樹脂Aの含有量、及び容器用キャップの厚み方向の層数を上記した通りにすることが必要である。

[0089] 容器用キャップとしては、消費者が開栓するまで密封性を保ち、なおかつ開栓後の簡易密封性を維持し開栓後の保存時にもバリヤー性を発現することが重要である。本発明の容器用キャップは、そのままでも密着性は得られるが、密封用ライナー(キャップライナー)と併用することが、より好ましい。

[0090] 密封ライナーの材質は特に限定されないが、線状低密度ポリエチレン樹脂、低密度ポリエチレン樹脂、超低密度ポリエチレン樹脂、中密度ポリエチレン樹脂、高密度ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂からなる群より選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。また、これらの樹脂に熱可塑性エラストマー樹脂を添加することもできる。熱可塑性エラストマー樹脂としては、スチレン系熱可塑性エラストマー、オレフィン系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー及びフッ素系熱可塑性エラストマーからなる群より選ばれた少なくとも1種が好ましく用いられ、このような樹脂により、組成物に柔軟性を付与することができる。

[0091] 容器用キャップの作製方法としては、射出成形の他、圧縮成形法、あらかじめ作成したシートを熱成形する方法などが挙げられる。

[0092] 以下には、例として圧縮成形法による本発明の容器用キャップの製法を説明する。基材樹脂である熱可塑性樹脂A(以下、樹脂成分Aと略称する)および副樹脂である熱可塑性樹脂B(以下、樹脂成分Bと略称する)を、それぞれ異なる押出機A1およびB1に投入し、溶融する。溶融温度は、各樹脂成分にとって劣化や変質を起こさないものであれば構わない。ひとつの指標として、結晶性を示す樹脂成分の場合は、融点 $+(5^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C})$ 、非晶性の樹脂成分の場合は軟化温度 $+(20^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C})$ である。

[0093] 溶融した樹脂成分Aおよび樹脂成分Bは、溶融状態のまま、スタティックミキサに導かれ、樹脂成分Aを含有するX層と樹脂成分Bを含有するY層の積層体が形成される。溶融した樹脂成分Aおよび樹脂成分Bのスタティックミキサへの投入を容易にす

るために、スタティックミキサの前にフィードブロックを設置し、フィードブロックで一度樹脂成分Aおよび樹脂成分Bを合流させてから、スタティックミキサに導いてもよい。

[0094] 本発明におけるスタティックミキサとは、配管内に、横長の長方形の板をその短辺同士がなす角(振り角)が45度～270度となるように振り曲げた形状の要素を、隣接する要素の短辺同士が交差するように交互に配列させた配管内混合装置のことである。1つの要素を溶融樹脂が通過する時、樹脂が2層に分割されると共に、各樹脂層に、要素の旋回方向とは逆方向への振れが生じる。さらに、次の要素を通過すると、同様に樹脂の分割と振れが生じ、4層に分割される。従って、樹脂成分Aと樹脂成分Bとを1層ずつ積層した状態で、スタティックミキサに導入すると、理論上は、最初の要素の短辺が積層面に水平であれば、 n 個の要素を通過すると 2^n 層に、最初の要素の短辺が積層面に垂直であれば 2^{n+1} 層になるが、実際には、流路径と長さ、要素の振り角、振り勾配、樹脂の吐出量、各樹脂の粘度や表面張力などの溶融特性の影響で変化することもあり、連続した層にはならない場合がある。出来るだけ連続した層を多くするには使用する樹脂の溶融粘度や押出条件を適正化することが好ましい。

[0095] スタティックミキサの要素の L/D (配管長/配管の内径)比は、1.0～3.0の範囲が好ましく、1.4～2.0の範囲がより好ましい。 L/D 比が1.0より小さいと樹脂の分割効率が悪くなり、3.0を超えるとミキサ内を通過する樹脂の滞留時間が長くなるため実用的ではない。

[0096] スタティックミキサの要素の振り角は、45度以上とする。振り角が45度未満では樹脂層のねじりが不十分となるからである。振り角は、90度以上がより好ましく、135度以上がさらに好ましい。振り角の上限は315度がよい。315度を超えると過度のねじりによって、均一な積層構造が得られない。振り角は270度以下が好ましく、215度以下がより好ましい。なお、均一な積層構造が得られないというのは、樹脂成分Bが球状や楕円状などの層状でない状態に分散された構造になることをいう。

[0097] また、スタティックミキサの配管側面を樹脂の進行方向に切断して展開した場合の、配管内壁と要素とのつなぎ目をたどる直線と、樹脂の進行方向とがなす角度、つまり要素の振り勾配は、27度以上が好ましい。この振り勾配が27度未満では

樹脂層の振り効果が少なく、樹脂に十分なねじりを与えるためには L/D 比を大きくしなければならないため、実用的ではない。振り勾配は38度以上がより好ましく、42度以上がさらに好ましい。一方、振り勾配が65度を超える場合は、樹脂の乱流が激しくなるため、積層構造が乱れるため好ましくない。振り勾配は54度以下がより好ましく、50度以下がさらに好ましい。

[0098] スタティックミキサの要素の好ましい形状は、樹脂の吐出量や溶融特性に応じて適宜選択することができ、また、スタティックミキサを通過する樹脂の溶融特性の変化に対応して、形状の異なる複数の要素を組み合わせて用いることもできる。最も好ましい要素は、 $L/D=1.5$ 、振り角180度、振り勾配46度のものである。

[0099] スタティックミキサの要素の配列は、要素の振れ方向が、右旋回、左旋回、右旋回となるように、交互に方向を変えることが好ましい。均一な積層構造が得られるためである。また、隣接する要素を直角に交わるように配列することも、均一な積層構造が得られるためには好ましい。

[0100] スタティックミキサの要素数は、4以上が好ましく、より好ましくは6以上であり、さらに好ましくは8以上である。一方、当該要素数が大きくなりすぎると、積層構造の乱れが生じ、球状構造になりやすくなるため、当該要素数を24以下とすることが好ましく、18以下とすることがより好ましく、14以下とすることがさらに好ましい。

[0101] 上記で説明したスタティックミキサの構造は1つの典型であり、本発明の目的を逸脱しない範囲で形状や配置を変更したり、また、スタティックミキサの前後や、その要素間に別の装置を配置することも、もちろん可能である。例えば、樹脂配管よりも小径のスタティックミキサを配管内に2列以上並列させてもよい。樹脂成分Aと樹脂成分Bとをスタティックミキサを通過させて積層した積層樹脂に、さらに、別の樹脂を合流させて積層させることもできる。

[0102] また、フィードブロックを複数用いて、3層以上に積層した積層樹脂を、スタティックミキサに導いてさらに多層化することもできる。この場合には、フィードブロックでの積層数の分だけ、スタティックミキサの要素数を少なくすることができ、フィードブロックによる積層数は10層以内とすることが好ましい。

[0103] スタティックミキサの温度としては、樹脂成分が結晶性を示す場合には、融点+ (5

℃～30℃)、非晶性を示す場合には、軟化温度+(20℃～150℃)に設定するのがよく、最も好ましくは、熔融温度として採用した温度と同じ温度に設定する。

[0104] この積層体を熔融状態のまま、圧縮成形用ダイスに供給し、キャップを成形する。

また、前記積層構造において、最外層は、X層またはY層のいずれであってもよい。

また、最外層が熱可塑性樹脂Aであり、内層が熱可塑性樹脂Aを主として含む樹脂成分Aからなる層と熱可塑性樹脂Bを主として含む樹脂成分Bからなる層とが厚み方向において積層されており、積層された層数が3層以上の構成であってもよい。

[0105] 本発明の容器用キャップは、各種の内容物を充填した包装容器用のキャップとして用いることにより、清涼飲料(炭酸飲料、果汁飲料、スポーツ飲料等)、アルコール飲料、コーヒー飲料、茶飲料、ミネラルウォーター、ドレッシング、焼き肉等用タレ、調味用ソース、マヨネーズ、サラダ油及びゴマ油等の食料及び飲料、医薬品、農薬等及び酸素の存在によって品質が悪化しやすい内容物の長期保存性に問題なく、包装容器用キャップとして特に好適である。

実施例

[0106] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが本発明はこの実施例に限定されるものではない。なお主な特性値の測定法を以下に説明する。

[0107] (1) 部分芳香族ポリアミド樹脂の相対粘度(Rv)

試料0.25gを96%硫酸25mlに溶解し、この溶液10mlをオストワルド粘度管にて20℃で測定、下式より求めた。

$$Rv = t / t_0$$

t_0 : 溶媒の落下秒数

t: 試料溶液の落下秒数

[0108] (2) 部分芳香族ポリアミド樹脂の二次転移点

セイコー電子工業株式会社製の示差熱分析計(DSC)、RDC-220を用いて、部分芳香族ポリアミドを重縮合後、液体窒素で冷却して採取した10.0mgを試料として昇温速度20℃/分で測定した。

[0109] (3) 部分芳香族ポリアミド樹脂のゲル化時間

内容量約20mlの枝付き試験管に100℃で24時間減圧乾燥した部分芳香族ポリアミド樹脂3gを入れ、減圧窒素置換を3回行なった後、30ml／分の窒素ガスを流しながら、260℃恒温のオイルバス中に浸漬して加熱し、0.5時間ないし1時間毎にサンプリングした。

加熱処理した試料は冷凍粉碎して1mm程度以下の粉体とし、これの0.25gを96%硫酸25mlに加え、マグネティックスタラーで試料が十分に動く程度に攪拌しながら、室温で16時間攪拌した。溶解したサンプル全量をガラスフィルター（SIBATA製ガラスろ過器1305-1250A ろ過径：160～250 μ m）で濾過し、ガラスフィルター上の不要物の有無を目視により確認した。不溶分を視認するまでに要した加熱処理時間をゲル化時間とした。

[0110] (4) キャップ厚み方向の層数

キャップ厚み方向の層数は、透過型電子顕微鏡を用いて観察して求めた。まず、キャップ天面のほぼ中央から断面が全て含まれるように切片を切り取り、これをエポキシ樹脂中に包埋した。用いたエポキシ樹脂としては、ルアベック812、ルアベックNMA（以上ナカライテスク社製）、DMP30（TAAB社製）をそれぞれ100:89:3の割合で良く混合したものを用いた。次に、サンプルを上述の混合樹脂中に包埋後、温度60℃に調整したオーブン中で16時間放置し、樹脂を硬化せしめ包埋ブロックを得た。

得られた包埋ブロックを、日製産業製ウルトラカットNに取り付け超薄切片を作成した。まず、ガラスナイフを用いてキャップの観察に供したい部分の断面がレジン表面に現れるまでトリミングを実施した。次に、ダイヤモンドナイフ（住友電工製スミナイフSK2045）を用いて超薄切片を切りだした。切りだした切片はメッシュ上に回収した後、室温で四酸化ルテニウム蒸気中に30分間静置して染色し、薄くカーボン蒸着を施した。

電子顕微鏡観察は、日本電子製JEM-2010を加速電圧200kV、4万倍の条件で実施した。得られた像はイメージングプレート（フジ写真フィルム製FDL UR-V）上に記録した。イメージングプレート上に記録した信号をデジタルルミノグラフィ（日本電子製PixsysTEM）を用いて読み出し、ウインドウズ（登録商標）パソコン上にデジタルの画像情報として記録し、確認される層の数を数えた。なお、層数は、キャップ

からの超薄膜切片の電子顕微鏡写真の中央の100 μ m幅の視野中に存在する層状に存在する層の数を数え、キャップ厚みに換算して層数とした。この操作を10回繰り返し、層数の平均値を求めた。

なお層数とは、基材樹脂の層と副樹脂の層が交互に積層されている形態では、副樹脂(本発明ではキャップ中の質量比の小さい熱可塑性樹脂B)の層の数を言う。よって、基材樹脂と副樹脂が交互に積層していない形態では、層数は0となる。

[0111] (5)キャップのバリアー性(酸素透過係数)

得られたキャップを70°C、24時間以上真空乾燥して絶乾状態とし、モダン・コントロール社(米国)製Ox-Tran10/50型酸素透過率測定装置にボトルキャップシール性テスト球栓式アダプターを設置し、温度25°C、50%RHの条件でJIS K7126Bに準じてキャップ一個当たりの酸素透過量(cc/day・atm)を求めた。

[0112] (6)キャップの落下試験

成形した容器用キャップをJISK5600に準じて、デュポン衝撃テスト機に装着して、1kgの重りを40cmから落下させて損傷をチェックし、以下の基準で判定した。

測定条件 : 受台 ; 平面な台、 心の半径 ; 3/16 in

◎ : 変化なし

× : 層間剥離が発生

(7)キャップの層間剥離性(密着性)

成形した容器用キャップの天面に、切れ目は縦横各11本の1mm間隔の直交する切れ目とし、格子状に一边の長さ1mmの正方形を100個作った。JIS K 5400に準じて行った。剥がれずに残った升目の数を数えた。一部でも剥がれたものは剥がれた数に数えた。JIS K 5400の碁盤目テープ法に基づいて行った。カッターナイフはオルファ(株)製L型(11SP)を用いた。セロハン粘着テープはニチバン製セロテープ(登録商標)CT-24Fを用いた。

80/100は、100個のうち、80個が剥がれずに残ったことを表す。

[0113] (8)キャップ外観

成形した容器用キャップの表面の変色や着色異物の発生具合を目視にて観察し、以下の基準で判定した。

◎ : 外観良好、変色なく、着色異物の付着も見られない

○ : 多少変色が見られるが、着色異物は見られない

× : 変色が大きい、および／または着色異物が見られる

[0114] (9) キャップのアセトアルデヒド含有量(以下「AA含有量」という)

成形した容器用キャップ試料／蒸留水＝1グラム／2ccを窒素置換したガラスアンプルに入れた上部を溶封し、160℃で2時間抽出処理を行い、冷却後抽出液中のアセトアルデヒドを高感度ガスクロマトグラフィーで測定し、濃度をppmで表示した。なお、試料はキャップの胴部を切り取り、約2mm角に切ったものを用いた。

[0115] (10) 官能試験

成形した容器用キャップを、蒸留水によって洗浄した三角フラスコに入れ沸騰した蒸留水を入れ密栓後30分保持し、室温へ冷却し室温で1ヶ月間放置し、開栓後風味、臭いなどの試験を行った。比較用のブランクとして、蒸留水を使用。官能試験は10人のパネラーにより次の基準により実施し、平均値で比較した。

(評価基準)

0: 異味、臭いを感じない

1: ブランクとの差をわずかに感じる

2: ブランクとの差を感じる

3: ブランクとのかなりの差を感じる

4: ブランクとの非常に大きな差を感じる

[0116] (使用したポリオレフィン樹脂)

A1: 住友化学(株)製のポリプロピレン樹脂、住友ノーブレンH501を使用した。MFR=3、密度=0.900である。

A2: 三井デユポンケミカル(株)のアイオノマー ハイミラン 1557(エチレンーメタクリル酸共重合体のZn中和タイプ)を使用した。MFR=5.5、密度=0.950である。

[0117] (使用した部分芳香族ポリアミド樹脂)

試験に使用した部分芳香族ポリアミドの特性を表1に示す。

Ny-MXD6(a)は、メタキシリレンジアミンとアジピン酸の約80重量%以上の濃度の水溶液を用いて、原料調合工程、アミド化反応工程、初期重縮合反応工程および

後期重縮合反応工程から構成される回分式重縮合反応装置によって、製造時間約120分間以内で重縮合時間を適宜変更して得た。リン原子含有化合物として次亜リン酸ナトリウムを添加した(P残存量=200ppm、Na含有量=440ppm)。なお、ナトリウム量としては次亜リン酸ナトリウムと水酸化ナトリウムのナトリウム原子の合計量としてリン原子の約3倍モルになるようにした。AEG 185 μ mol/g CEG 35 μ mol/g AEG/CEG=5.3に調整し、Ny-MXD6(a)の二次転移点は約65°Cであった。

Ny-MXD6(b)は、次亜リン酸ナトリウムおよび水酸化ナトリウムを用いないで重縮合して得た。AEG 160 μ mol/g CEG 45 μ mol/g AEG/CEG=3.6に調整した。二次転移点は約65°Cであった。

Ny-MXD6/MXDI(c)は、Ny-MXD6(a)と同一装置を用いて、原料としてメタキシリレンジアミン、アジピン酸、イソフタル酸を表2の組成に対応するように調整した原料組成物の約80重量%以上の濃度の水溶液を用いて、製造時間約120分間以内で重縮合してAEG 180 μ mol/g CEG 40 μ mol/g AEG/CEG=4.5に調整した。二次転移点は約105°Cであった。

Ny-MXD6(d)はNy-MXD6(a)と同様に試作し、AEG 50 μ mol/g CEG 75 μ mol/g、AEG/CEG=0.7に調整した。AEG、CEGの調整方法は公知の方法を用いた。

[0118] (使用したエチレンビニールアルコール共重合樹脂(EVAL))

(株)クラレのエバール、T101を用いた。樹脂特性を表2に示す。

[0119] (使用したポリグリコール酸(PGA))

グリコリドを塩化スズ触媒を用いて170°Cで開環重合して得た。

樹脂特性を表2に示す。

[0120] [表1]

	組成 (モル%)	RV	ゲル化時間 (時間)	AEG (μ mol/g)	CEG (μ mol/g)	AEG/ CEG	熔融粘度 (Pa·s) [測定温度]	酸素透過率 (ml/m ² ·day· atm)
Ny-MXD6(a)	MXD6(100)	2.00	5	185	35	5.3	3000 [25.0°C]	2.0
Ny-MXD6(b)	MXD6(100)	1.95	1	160	45	3.6	3000 [25.0°C]	2.0
Ny-MXD6/ MXDI(c)	MXD6/MXDI (70/30)	2.00	6	180	40	4.5	9000 [25.0°C]	2.5
Ny-MXD6(d)	MXD6(100)	2.20	5	50	75	0.7	3000 [25.0°C]	2.0

[0121] [表2]

	組成 (モル%)	溶解粘度 (Pa·s) [測定温度]	酸素透過率 (ml/m ² ·day·atm)
EVAl, T101	エチレン含量=32モル%	2700 [210℃]	0.1
PGA	—	4000 [240℃]	0.05

[0122] (実施例1)

ポリオレフィン樹脂A1のチップを押出機Aに投入し、250℃で熔融した。一方で、Ny-MXD6(a)チップを押出機Bに投入し、260℃で熔融した。両押出機で熔融した樹脂を、樹脂比率が熱可塑性樹脂A/熱可塑性樹脂B(以下A/Bと記す)=60/40(質量比)となるように、260℃のフィードブロックに導き、さらに、260℃のスタティックミキサ(ノリタケカンパニー製、12エレメント、内径38.4mm、1エレメントのL/D=1.5、1エレメントの振り角180度、振り勾配46度)にて積層化した。次いで260℃のダイスに導き、このダイスから熔融押出し、カッターで切断し、次いで圧縮成形を行い、キャップ(直径=28mm、PS-Lok)を成形した。

結果を表3に示す。結果は問題なかった。

[0123] (実施例2)

スタティックミキサのエレメント数を変更する以外は実施例1と同様にしてキャップを成形した。

結果を表3に示す。結果は問題なかった。

[0124] (実施例3)

Ny-MXD6(a)の代わりにNy-MCD6/MXDI(c)を用いる以外は実施例1と同様にしてキャップを成形した。

結果を表3に示す。結果は問題なかった。

[0125] (実施例4)

樹脂比率を表3のように変更する以外は実施例1と同様にしてキャップを成形した。

結果を表3に示す。結果は問題なかった。

[0126] (実施例5)

樹脂比率を表3のように変更する以外は実施例1と同様にしてキャップを成形した。

結果を表3に示す。結果は問題なかった。

[0127] (実施例6)

Ny-MXD6(a)の替わりにNy-MCD6(d)を用いる以外は実施例5と同様にしてキャップを成形した。

結果を表3に示す。官能試験の結果がやや悪かった。

[0128] (実施例7)

Ny-MXD6(a)の替わりにNy-MCD6(b)を用いる以外は実施例5と同様にしてキャップを成形した。

結果を表3に示す。結果は問題なかった。

[0129] (実施例8)

ポリオレフィン樹脂A1のチップとポリオレフィン樹脂A2のチップを70/15(質量比)となるようにブレンドし押出機Aに投入し、250℃で熔融した。一方で、Ny-MXD6(a)チップを押出機Bに投入し、260℃で熔融した。両押出機で熔融した樹脂を、樹脂比率がA/B=85/15(質量比)となるように、260℃のフィードブロックに導き、さらに、260℃のスタティックミキサ(ノリタケカンパニー製、12エレメント、内径38.4mm、1エレメントのL/D=1.5、1エレメントの振り角180度、振り勾配46度)にて積層化した。次いで260℃のダイスに導き、このダイスから熔融押出し、カッターで切断し、次いで圧縮成形を行い、キャップ(直径=28mm、PS-Lok)を成形した。

結果を表3に示す。結果は問題なかった。

[0130] (実施例9)

Ny-MXD6(a)の替わりにNy-MCD6(d)を用いる以外は実施例8と同様にしてキャップを成形した。

結果を表3に示す。結果は問題なかった。

[0131] (実施例10)

樹脂比率を表3のように変更する以外は実施例8と同様にしてキャップを成形した。

結果を表3に示す。結果は問題なかった。

[0132] [表3]

			実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
組成 質量 %	熱可塑性樹脂A	ポリオレフィン樹脂(A1)	60	60	60	90	85	85	85	70	70	
		ポリオレフィン樹脂(A2)								15	15	85
	熱可塑性樹脂B (部分芳香族ポリアミド樹脂)	Ny-MXD6 (a)	40	40		10	15			15		15
		Ny-MXD6 (b)							15			
		Ny-MXD6 /MXDI (c)			40							
		Ny-MXD6 (d)						15			15	
ミキサエレメント数			12	8	12	12	12	12	12	12	12	12
キ ャ ッ プ	外観		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	層数		20	12	20	20	20	20	20	20	20	20
	落下試験		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	層間剥離性		80/100	80/100	80/100	80/100	80/100	80/100	80/100	100/100	90/100	100/100
	AA量 (ppm)		0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.5	0.2	0.2	0.2	0.2
	官能基試験		0	0	0	0	0	2	0	0	0	0
酸素透過量 (ml/day・atm)			1×10 ⁻⁶	5×10 ⁻⁶	3×10 ⁻⁶	9×10 ⁻⁶	3×10 ⁻⁶	3×10 ⁻⁶	3×10 ⁻⁶	3×10 ⁻⁶	3×10 ⁻⁶	3×10 ⁻⁶

[0133] (比較例1)

ポリオレフィン樹脂A1のチップ単独を単一の押出機Cに投入して260℃で熔融し、スタティックミキサを使用せずに260℃のダイスに導入し、実施例1と同様にしてキャップを成形した。

結果を表4に示す。酸素透過量が大きく、問題であった。

[0134] (比較例2)

Ny-MXD6(b)を用い、スタティックミキサのエレメント数を変更する以外は実施例1と同様にしてキャップを成形した。

結果を表4に示す。外観や落下試験結果が悪く問題であった。

[0135] (比較例3)

ポリオレフィン樹脂A1のチップとNy-MXD6(a)チップとを単一の押出機Cに60/40の比率で投入して260℃で熔融し、スタティックミキサを使用せずに260℃のダイスに導入し、実施例1と同様にしてキャップを成形した。

結果を表4に示す。落下試験では層間剥離が生じ、また、酸素透過量も多く問題であった。

[0136] (比較例4)

ポリオレフィン樹脂A1のチップを押出機Aに投入し、250℃で熔融した。一方で、Ny-MXD6(a)チップを押出機Bに投入し、260℃で熔融した。両押出機で熔融し

た樹脂を、樹脂比率がA/B=60/40(質量比)となるように、260℃のフィードブロックに導き、Ny-MXD6(a)をポリオレフィン樹脂A1で挟むように積層化した。次いで260℃のダイスに導き、このダイスから溶融押出し、カッターで切断し、次いで圧縮成形を行いキャップ(直径=28mm、PS-Lok)を成形した。結果を表4に示す。外観、密着性、落下試験結果が悪く問題であった。

[0137] [表4]

			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
組成 質量%	熱可塑性樹脂A	ポリオレフィン樹脂(A1)	100	60	60	60
		ポリオレフィン樹脂(A2)				
	熱可塑性樹脂B (部分芳香族ポリアミド樹脂)	Ny-MXD6(a)			40	40
		Ny-MXD6(b)		40		
		Ny-MXD6/MXDI(c)				
		Ny-MXD6(d)				
	ミキサエレメント数		0	2	0	0
	キャップ					
キャップ	外観		◎	×	◎	◎
	層数		0	2	0	1
	落下試験		◎	×	×	×
	層間剥離性		—	3/100	—	0/100
	AA量(ppm)		1.4	0.2	0.2	1.0
	官能試験		5	0	0	4
	酸素透過量 (ml/day·atm)		9×10^{-8}	1×10^{-5}	5×10^{-8}	1×10^{-6}

[0138] (実施例11)

ポリオレフィン樹脂A1のチップを押出機Aに投入し、250℃で溶融した。一方で、(株)クラレのエバール・T101チップを押出機Bに投入し、240℃で溶融した。両押出機で溶融した樹脂を、樹脂比率がA/B=60/40(質量比)となるように、250℃のフィードブロックに導き、さらに、250℃のスタティックミキサ(ノリタケカンパニー製、12エレメント、内径38.4mm、1エレメントのL/D=1.5、1エレメントの振り角180度、振り勾配46度)にて積層化した。次いで260℃のダイスに導き、このダイスから溶融押出し、カッターで切断し、次いで圧縮成形を行い、キャップ(直径=28mm、PS-Lok)を成形した。

結果を表5に示す。結果は問題なかった。

[0139] (実施例12)

ポリオレフィン樹脂A1のチップを押出機Aに投入し、250℃で溶融した。一方で、

ポリグリコール酸チップを押出機Bに投入し、240℃で熔融した。両押出機で熔融した樹脂を、樹脂比率がA/B=60/40(質量比)となるように、250℃のフィードブロックに導き、さらに、250℃のスタティックミキサ(ノリタケカンパニー製、12エレメント、内径38.4mm、1エレメントのL/D=1.5、1エレメントの振り角180度、振り勾配46度)にて積層化した。次いで260℃のダイスに導き、このダイスから熔融押出し、カッターで切断し、次いで圧縮成形を行い、キャップ(直径=28mm、PS-Lok)を成形した。

結果を表5に示す。結果は問題なかった。

[0140] (実施例13)

ポリオレフィン樹脂A1のチップとポリオレフィン樹脂A2のチップを60/20(質量比)となるようにブレンドし押出機Aに投入し、250℃で熔融した。一方で、(株)クラレのエバール・T101チップを押出機Bに投入し、240℃で熔融した。両押出機で熔融した樹脂を、樹脂比率がA/B=80/20(質量比)となるように、250℃のフィードブロックに導き、さらに、250℃のスタティックミキサ(ノリタケカンパニー製、12エレメント、内径38.4mm、1エレメントのL/D=1.5、1エレメントの振り角180度、振り勾配46度)にて積層化した。次いで260℃のダイスに導き、このダイスから熔融押出し、カッターで切断し、次いで圧縮成形を行い、キャップ(直径=28mm、PS-Lok)を成形した。

結果を表5に示す。結果は問題なかった。

[0141] (実施例14)

ポリオレフィン樹脂A1のチップとポリオレフィン樹脂A2のチップを60/20(質量比)となるようにブレンドし押出機Aに投入し、250℃で熔融した。一方で、ポリグリコール酸のチップを押出機Bに投入し、240℃で熔融した。両押出機で熔融した樹脂を、樹脂比率がA/B=80/20(質量比)となるように、250℃のフィードブロックに導き、さらに、250℃のスタティックミキサ(ノリタケカンパニー製、12エレメント、内径38.4mm、1エレメントのL/D=1.5、1エレメントの振り角180度、振り勾配46度)にて積層化した。次いで260℃のダイスに導き、このダイスから熔融押出し、カッターで切断し、次いで圧縮成形を行い、キャップ(直径=28mm、PS-Lok)を成形した。

結果を表5に示す。結果は問題なかった。

[0142] [表5]

			実施例 1 1	実施例 1 2	実施例 1 3	実施例 1 4
組 成	熱可塑性樹脂A	ポリオレフィン樹脂 (A1)	6 0	6 0	6 0	6 0
		ポリオレフィン樹脂 (A2)			2 0	2 0
質 量 %	熱可塑性樹脂B	EVAL	4 0		2 0	
		PGA		4 0		2 0
ミキサエレメント数			1 2	1 2	1 2	1 2
キ ャ ッ プ	外観		◎	◎	◎	◎
	層数		2 0	2 0	2 0	2 0
	落下試験		○	○	○	○
	層間剥離性		80/100	80/100	100/100	100/100
	AA量 (p pm)		0. 2	0. 2	0. 2	0. 2
	官能試験		0	0	0	0
	酸素透過量 (ml / d a y・a t m)		3×10 ⁻⁷	1×10 ⁻⁷	3×10 ⁻⁷	1×10 ⁻⁷

産業上の利用可能性

[0143] 本発明の容器用キャップは、食品、医薬品、農薬等の包装容器用キャップとして好適である。

請求の範囲

- [1] 基材樹脂である熱可塑性樹脂Aからなる層と副樹脂である熱可塑性樹脂Bからなる層とを有する容器用キャップであつて、厚み方向に少なくとも3層以上積層された多層構造であることを特徴とする容器用キャップ。
- [2] 前記熱可塑性樹脂Bの、フィルム厚み $20\ \mu\text{m}$ 換算値の酸素透過率が $10\text{ml}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載の容器用キャップ。
- [3] 前記熱可塑性樹脂Aが、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂から選択される少なくとも一種であることを特徴とする請求項1または2に記載の容器用キャップ。
- [4] 前記熱可塑性樹脂Aがポリオレフィン樹脂を主として含む樹脂であり、前記熱可塑性樹脂Bが部分芳香族ポリアミド樹脂を主として含む樹脂であることを特徴とする請求項1または2に記載の容器用キャップ。
- [5] 前記熱可塑性樹脂Aの含有量が、99～53重量%であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の容器用キャップ。
- [6] 前記ポリオレフィン樹脂がポリプロピレン樹脂またはポリエチレン樹脂であることを特徴とする請求項4または5に記載の容器用キャップ。
- [7] DSC(示差走査熱量計)で測定した、前記部分芳香族ポリアミド樹脂の二次転移点、 $50\sim 120^\circ\text{C}$ であることを特徴とする請求項4～6のいずれかに記載の容器用キャップ。
- [8] 前記部分芳香族ポリアミド樹脂が、メタキシリレンジアミンとジカルボン酸とから誘導される構成単位を分子鎖中に20モル%以上含有するポリアミド樹脂であることを特徴とする請求項4～7のいずれかに記載の容器用キャップ。
- [9] 密封ライナーを装着されてなる請求項1～8のいずれかに記載の容器用キャップ。
- [10] 酸素透過量が、 $1\times 10^{-4}\text{ml}/\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下であることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の容器用キャップ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/072501

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B65D41/00(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)

B65D41/00, B65D43/00, B65D47/00, B65D51/00, B32B27/00

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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 2001-130604 A (Owens-Illinois Closure Inc.), 15 May, 2001 (15.05.01), Par. Nos. [0003] to [0006], [0008], [0012] to [0018]; Figs. 1, 4, 5 & AU 5052100 A & CA 2314592 A1 & DE 60016335 D & EP 1081058 A2 & EP 1407975 A2	1-6, 8-10 7
Y	JP 56-064839 A (Toyobo Co., Ltd.), 02 June, 1981 (02.06.81), Page 1, right column, lines 2 to 8; page 5, upper right column, lines 7 to 15 & DE 3050007 A1 & GB 2078171 A & US 4398642 A & WO 1981/001265 A1	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
07 December, 2007 (07.12.07)

Date of mailing of the international search report
18 December, 2007 (18.12.07)

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. B65D41/00 (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. B65D41/00, B65D43/00, B65D47/00, B65D51/00, B32B27/00			
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 0 7 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 0 7 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 0 7 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 請求の範囲の番号	
X	JP 2001-130604 A (オウエンスーイリノイズ クロージャー インコーポレイテッド) 2001.05.15, 段落 0003-0006, 0008,	1-6, 8-10	
Y	0012-0018, 第 1, 4, 5 図 & AU 5052100 A & CA 2314592 A1 & DE 60016335 D & EP 1081058 A2 & EP 1407975 A2	7	
Y	JP 56-064839 A (東洋紡績株式会社) 1981.06.02, 第 1 ページ 右欄第 2-8 行, 第 5 ページ右上欄第 7-15 行 & DE 3050007 A1 & GB 2078171 A & US 4398642 A & WO 1981/001265 A1	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 0 7 . 1 2 . 2 0 0 7		国際調査報告の発送日 1 8 . 1 2 . 2 0 0 7	
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) 楠永 吉孝	3 N 3 5 0 3
		電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1	内線 3 3 6 1