

(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2017-141061

(P2017-141061A)

(43) 公開日 平成29年8月17日 (2017.8.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 6 5 D 75/58 (2006.01)	B 6 5 D 75/58	3 E 0 6 4
B 6 5 D 81/24 (2006.01)	B 6 5 D 81/24	E 3 E 0 6 7
B 6 5 D 33/38 (2006.01)	B 6 5 D 33/38	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2017-18997 (P2017-18997)	(71) 出願人	000000033
(22) 出願日	平成29年2月3日 (2017.2.3)		旭化成株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2016-21242 (P2016-21242)		東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
(32) 優先日	平成28年2月5日 (2016.2.5)	(71) 出願人	000143880
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		株式会社細川洋行
			東京都千代田区二番町11番地5
		(74) 代理人	100079108
			弁理士 稲葉 良幸
		(74) 代理人	100109346
			弁理士 大貫 敏史
		(74) 代理人	100117189
			弁理士 江口 昭彦
		(74) 代理人	100134120
			弁理士 内藤 和彦

最終頁に続く

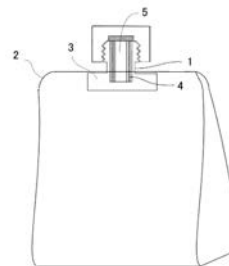
(54) 【発明の名称】 バリア口栓及びバリア口栓付容器

(57) 【要約】

【課題】 水蒸気バリア性及び酸素バリア性に優れるバリア口栓、及び該バリア口栓を備えたバリア口栓付容器を提供することを目的とする。

【解決手段】 容器に取り付けられるスパウト本体と、該スパウト本体に内挿された筒状成形体とを有し、該筒状成形体が、バリア性樹脂を含む樹脂層を有し、前記樹脂層の酸素透過度が、 $10000\text{ mL} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot 24\text{ hrs} \cdot \text{MPa}$ ($23^\circ\text{C} \cdot 65\% \text{RH}$) 以下であり、且つ前記樹脂層の水蒸気透過度が、 $1000\text{ g} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot 24\text{ hrs}$ ($38^\circ\text{C} \cdot 90\% \text{RH}$) 以下であり、前記筒状成形体が、前記容器内の内容物を外部に注出させるための注出流路を形成する、バリア口栓。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

容器に取り付けられるスパウト本体と、該スパウト本体に内挿された筒状成形体とを有し、

該筒状成形体が、バリア性樹脂を含む樹脂層を有し、

前記樹脂層の酸素透過度が、 $10000\text{ mL} \cdot \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot 24\text{ hrs} \cdot \text{MPa}$ ($23^\circ\text{C} \cdot 65\% \text{ RH}$) 以下であり、且つ

前記樹脂層の水蒸気透過度が、 $1000\text{ g} \cdot \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot 24\text{ hrs}$ ($38^\circ\text{C} \cdot 90\% \text{ RH}$) 以下であり、

前記筒状成形体が、前記容器内の内容物を外部に注出させるための注出流路を形成する、バリア口栓。 10

【請求項 2】

前記スパウト本体が、ポリオレフィン系樹脂を含む、請求項 1 に記載のバリア口栓。

【請求項 3】

前記バリア性樹脂の融点が、前記スパウト本体を構成する樹脂の融点よりも高い、請求項 1 又は 2 に記載のバリア口栓。

【請求項 4】

前記スパウト本体が、前記筒状成形体の前記容器に取り付けられる末端と反対側の末端の端面の少なくとも一部を被覆する層を有し、

該被覆層が、前記バリア性樹脂を含む前記樹脂層の端面を被覆するものである、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のバリア口栓。 20

【請求項 5】

前記バリア性樹脂は、塩化ビニリデン共重合体を含むものである、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のバリア口栓。

【請求項 6】

前記筒状成形体が、内側層と、外側層と、を有し、

前記内側層は、ポリオレフィン系樹脂を含み、

前記外側層は、前記樹脂層である、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のバリア口栓。

【請求項 7】

前記筒状成形体が、内側層と、1 層以上の中間層と、外側層と、を有し、 30

前記内側層は、ポリオレフィン系樹脂を含み、

前記外側層及び／又は前記中間層は、前記樹脂層である、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のバリア口栓。

【請求項 8】

容器と、容器に取り付けられた請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載のバリア口栓と、を有し、

前記容器が、酸素透過度が $10000\text{ mL} \cdot \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot 24\text{ hrs} \cdot \text{MPa}$ ($23^\circ\text{C} \cdot 65\% \text{ RH}$) 以下であり、且つ水蒸気透過度が $1000\text{ g} \cdot \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot 24\text{ hrs}$ ($38^\circ\text{C} \cdot 90\% \text{ RH}$) 以下であるバリア性樹脂からなる樹脂層を有する積層フィルム、アルミニウム箔層を有する積層フィルム、及び金属蒸着されたフィルムからなる群より選ばれる少なくとも 1 種以上で構成されている、バリア口栓付容器。 40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、バリア口栓及びバリア口栓付容器に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、様々な形態からなるプラスチック性軟包装用袋が開発されており、例えば、離乳食類、流動食類、輸液袋類、ジュース類、ゼリー状飲料、栄養ドリンク剤、飲料水、お茶、コーヒー飲料、牛乳、調味料、油、化粧品類、その他等の種々の飲食品を充填包装した 50

包装製品が販売されている。特に、近年、上記の自立性袋、カゼット型袋、その他等の種々の形態からなるプラスチック性軟包装用袋においては、その利便性から、その袋体の一辺の開口部に口栓を取り付けてなる包装製品等も提案されている。これらの包装製品は、スパウト付パウチ等と呼ばれており、取り扱いが簡単であり、また、再密閉性等を有しており需要が高まってきている。

【0003】

しかしながら、内容物によっては酸素や水分等により劣化するものも多く、この袋及び容器を構成するフィルムとしてアルミ箔の積層や、酸化珪素、ダイヤモンドライクカーボンなどのコーティング（蒸着）によるバリア層の形成で酸素や水蒸気のガスバリア性を向上させている積層材料を使うことが多く見られる。

10

【0004】

他方では、輸液袋類のような医薬品等を収容する容器にも口栓が備えられているものがある。このように、これらバリア層が施された包装材（フィルム）を用いた袋及び容器では、全体のバリア性を向上させることはできるが、これらの袋及び容器に設けられた口栓においては、ガスバリア性向上に対する施策がなされていないので、内容物へのガス透過の大部分がこの口栓からの影響が強く、内容物の劣化抑制で無視できないものとなっている。これらの問題に対し、ガス透過による劣化を抑制し、その保存性を高めるための対策が多く提案されている（例えば、特許文献1～3参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0005】

【特許文献1】特開2012-162272号公報

【特許文献2】特開2009-292492号公報

【特許文献3】特開2006-1623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、従来の口栓等の筒状成形体では、高湿度下で保存した場合に酸素バリア性が低下したり、水蒸気バリア性、またボイルやレトルト等の熱水処理をした場合に酸素バリア性が低下したりすることが問題となっている。

30

【0007】

高湿度下における酸素バリア性の低下の問題を解決するために、湿度に強い蒸着フィルム等を巻きつけたものを口栓の筒状部に装着して射出成形することも考えられる。しかしながら、この場合には、巻きつけた際の接着層や、合掌シール部からのガス侵入の問題、及び巻きつけの際の蒸着層のクラックの問題が新たに生じる。さらに、内容物の臭いが透過して漏れ出す問題が生じる。

【0008】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、常温保存性、及び、高温高湿度下保存性に優れ、臭い物質の保香性に優れるバリア口栓、及び該バリア口栓を備えたバリア口栓付容器を提供することを目的とする。

40

「常温保存性」：例えば、23℃・50%RHにおいて3日間保存した場合に、内容物の劣化が少ないこと。

「高温高湿度下保存性」：例えば、40℃・90%RHにおいて3日間時間保存した場合に、内容物の劣化が少ないこと。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、酸素透過度と水蒸気透過度の両方のバランスがとれた筒状バリア材を使用することによって、上記問題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

50

すなわち本発明は、下記の通りである。

〔１〕

容器に取り付けられるスパウト本体と、該スパウト本体に内挿された筒状成形体とを有し、

該筒状成形体が、バリア性樹脂を含む樹脂層を有し、

前記樹脂層の酸素透過度が、 $10000\text{ mL} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot 24\text{ hrs} \cdot \text{MPa}$ ($23^\circ\text{C} \cdot 65\% \text{RH}$) 以下であり、且つ

前記樹脂層の水蒸気透過度が、 $1000\text{ g} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot 24\text{ hrs}$ ($38^\circ\text{C} \cdot 90\% \text{RH}$) 以下であり、

前記筒状成形体が、前記容器内の内容物を外部に注出させるための注出流路を形成する、バリア口栓。 10

〔２〕

前記スパウト本体が、ポリオレフィン系樹脂を含む、〔１〕に記載のバリア口栓。

〔３〕

前記バリア性樹脂の融点が、前記ポリオレフィン系樹脂の融点よりも高い、〔１〕又は〔２〕に記載のバリア口栓。

〔４〕

前記スパウト本体が、前記筒状成形体の前記容器に取り付けられる末端と反対側の末端の端面の少なくとも一部を被覆する被覆層を有し、

該被覆層が、前記バリア性樹脂を含む前記樹脂層の端面を被覆するものである、〔１〕～〔３〕のいずれか１項に記載のバリア口栓。 20

〔５〕

前記バリア性樹脂は、塩化ビニリデン共重合体を含むものである、〔１〕～〔４〕のいずれか１項に記載のバリア口栓。

〔６〕

前記筒状成形体が、内側層と、外側層と、を有し、

前記内側層は、ポリオレフィン系樹脂を含み、

前記外側層は、前記樹脂層である、〔１〕～〔５〕のいずれか１項に記載のバリア口栓。

。

〔７〕

前記筒状成形体が、内側層と、１層以上の中間層と、外側層と、を有し、

前記内側層は、ポリオレフィン系樹脂を含み、

前記外側層及び／又は前記中間層は、前記樹脂層である、〔１〕～〔５〕のいずれか１項に記載のバリア口栓。 30

〔８〕

容器と、容器に取り付けられた〔１〕～〔７〕のいずれか１項に記載のバリア口栓と、を有し、

前記容器が、酸素透過度が $10000\text{ mL} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot 24\text{ hrs} \cdot \text{MPa}$ ($23^\circ\text{C} \cdot 65\% \text{RH}$) 以下であり、且つ水蒸気透過度が $1000\text{ g} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot 24\text{ hrs}$ ($38^\circ\text{C} \cdot 90\% \text{RH}$) 以下であるバリア性樹脂からなる樹脂層を有する積層フィルム、アルミニウム箔層を有する積層フィルム、及び金属蒸着されたフィルムからなる群より選ばれる少なくとも１種以上で構成されている、バリア口栓付容器。 40

【発明の効果】

【００１１】

本発明によれば、水蒸気バリア性及び酸素バリア性に優れ、臭い物質の保香性に優れるバリア口栓、及び該バリア口栓を備えたバリア口栓付容器を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【００１２】

【図１】本実施形態のバリア口栓及び該バリア口栓を備えたバリア口栓付容器の具体例を示す概略図である。 50

【図 2】本実施形態のバリア口栓の製造方法の一態様を表す概略図である。

【図 3】本実施形態のバリア口栓を表す概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明の実施の形態（以下、「本実施形態」という。）について詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。

【0014】

〔バリア口栓〕

本実施形態のバリア口栓は、容器に取り付けられるスパウト本体と、該スパウト本体に内挿された筒状成形体を有し、該筒状成形体が、バリア性樹脂を含む樹脂層を有し、前記樹脂層の酸素透過度が、 $10000\text{ mL} \cdot \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot 24\text{ hrs} \cdot \text{MPa}$ ($23^\circ\text{C} \cdot 65\% \text{RH}$) 以下であり、且つ前記樹脂層の水蒸気透過度が、 $1000\text{ g} \cdot \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot 24\text{ hrs}$ ($38^\circ\text{C} \cdot 90\% \text{RH}$) 以下であり、前記筒状成形体が、前記容器内の内容物を外部に注出させるための注出流路を形成するものである。

【0015】

図 1 に、本実施形態のバリア口栓及び該バリア口栓を備えたバリア口栓付容器の具体例を示す概略図を示す。本実施形態のバリア口栓は、食品等を収容する容器に使用することができ、また、食品等以外でも水蒸気バリア性及び酸素バリア性が要求される容器の口栓として使用することができる。

【0016】

「食品等を収容する容器」としては、特に限定されないが、例えば、飲料、ゼリー、しょうゆなどの調味料などが封入されたチアパック（登録商標）をはじめとするスパウト付パウチ等の口栓付容器、バッグインボックス用袋体または輸液バッグ等の口栓付バッグ、口栓付ボトルなどが挙げられる。従来の口栓は、酸素バリア性及び／又は水蒸気バリア性に劣るため、食品等を収容する容器自体が酸素バリア性及び水蒸気バリア性を有していたとしても、口栓を経由して透過した酸素及び水蒸気が包装の収容物を劣化させたり、逆に、包装の内容物中の成分が口栓を経由して外部に発散したりするという問題がある。また、食品包装工程においては、殺菌消毒の観点から、包装する食品を加熱した状態で容器中に封入したり、食品を封入した容器を加熱したりすることが行われる。しかしながら、その食品包装工程の際に食品等から生じる水蒸気に口栓が曝されると、バリア性がさらに低下するという問題がある。

【0017】

これに対して、本実施形態のバリア口栓は、所定の筒状成形体を備えることにより、酸素、水蒸気等のガス侵入を嫌う包装内の食品、飲料、医薬品等の劣化を防ぐことができ、衛生性と安全性を保ちつつ長期保存を可能とすることができる。特に、本実施形態のバリア口栓は、ポイルやレトルト処理のような熱水処理をしてもバリア性を維持することができる。

【0018】

〔スパウト本体〕

スパウト本体を構成する樹脂としては、特に限定されないが、例えば、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン- α オレフィン等のポリエチレン系樹脂（以下、「PE」ともいう。）；ホモ或いは、ランダム、ブロック等の共重合体等のポリプロピレン系樹脂（以下、「PP」ともいう。）；エチレン-酢酸ビニル共重合体（以下EVAと略す）；ポリアミド系樹脂（以下、「PA」ともいう。）；接着性樹脂が挙げられる。このなかでも、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、及びエチレン-酢酸ビニル共重合体等の、ポリオレフィン系樹脂が好ましい。ポリオレフィン系樹脂を用いることにより、成形性がより向上する傾向にある。なお、スパウト本体を構成する樹脂は1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。

【0019】

〔筒状成形体〕

筒状成形体は、スパウト本体に内挿されるものであり、内挿された筒状成形体が、容器内の内容物を外部に注出させるための注出流路を形成する。筒状成形体は、バリア性樹脂を含む樹脂層を有し、樹脂層の酸素透過度が $10000\text{ mL} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot 24\text{ hrs} \cdot \text{MPa}$ ($23^\circ\text{C} \cdot 65\% \text{RH}$) 以下であり、且つ樹脂層の水蒸気透過度が $1000\text{ g} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot 24\text{ hrs}$ ($38^\circ\text{C} \cdot 90\% \text{RH}$) 以下である。なお、「RH」は、相対湿度を意味する。また、「筒状成形体」とは、筒状に成形された、バリア性樹脂を含む樹脂層を備えるものであれば、特に制限されない。

【0020】

〔樹脂層〕

$23^\circ\text{C} \cdot 65\% \text{RH}$ における樹脂層の酸素透過度は、好ましくは $10000\text{ mL} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot 24\text{ hrs} \cdot \text{MPa}$ 以下であり、より好ましくは $800\text{ mL} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot 24\text{ hrs} \cdot \text{MPa}$ 以下であり、さらに好ましくは $500\text{ mL} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot 24\text{ hrs} \cdot \text{MPa}$ 以下であり、よりさらに好ましくは $450\text{ mL} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot 24\text{ hrs} \cdot \text{MPa}$ 以下であり、さらにより好ましくは $350\text{ mL} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot 24\text{ hrs} \cdot \text{MPa}$ 以下であり、特に好ましくは $300\text{ mL} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot 24\text{ hrs} \cdot \text{MPa}$ 以下であり、最も好ましくは $250\text{ mL} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot 24\text{ hrs} \cdot \text{MPa}$ 以下である。 $23^\circ\text{C} \cdot 65\% \text{RH}$ における樹脂層の酸素透過度の下限は特に制限されず、 $0\text{ mL} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot 24\text{ hrs} \cdot \text{MPa}$ である。なお、本明細書において「RH」は、相対湿度を意味する。

【0021】

$23^\circ\text{C} \cdot 65\% \text{RH}$ における樹脂層の酸素透過度が $10000\text{ mL} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot 24\text{ hrs} \cdot \text{MPa}$ 以下であることにより、内容物の劣化抑制、鮮度保持性がより向上する傾向にある。なお、 $23^\circ\text{C} \cdot 65\% \text{RH}$ における樹脂層の酸素透過度は、より優れたバリア性を持つ樹脂層を選択することにより低下させることができ、具体的には、塩化ビニリデン共重合体を用いることにより、酸素透過度を優位に低下させることができるが、これに限定されない。また、 $23^\circ\text{C} \cdot 65\% \text{RH}$ における樹脂層の酸素透過度は実施例に記載の方法により測定することができる。ここで、「バリア性を持つ樹脂」とは、特に限定されないが、例えば、エチレンービニルアルコール共重合体、ポリアミド系樹脂、ポリクロロトリフルオロエチレン系樹脂、ポリアクリロニトリル系樹脂が挙げられる。

【0022】

$38^\circ\text{C} \cdot 90\% \text{RH}$ における樹脂層の水蒸気透過度は、好ましくは $1000\text{ g} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot 24\text{ hrs}$ 以下であり、より好ましくは $500\text{ g} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot 24\text{ hrs} \cdot \text{MPa}$ 以下であり、さらに好ましくは $300\text{ g} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot 24\text{ hrs} \cdot \text{MPa}$ 以下であり、よりさらに好ましくは $200\text{ g} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot 24\text{ hrs} \cdot \text{MPa}$ 以下であり、さらにより好ましくは $100\text{ g} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot 24\text{ hrs} \cdot \text{MPa}$ 以下であり、特に好ましくは $50\text{ g} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot 24\text{ hrs} \cdot \text{MPa}$ 以下であり、最も好ましくは $25\text{ g} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot 24\text{ hrs} \cdot \text{MPa}$ 以下である。 $38^\circ\text{C} \cdot 90\% \text{RH}$ における樹脂層の水蒸気透過度の下限は特に制限されず、 $0\text{ g} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot 24\text{ hrs} \cdot \text{MPa}$ である。

【0023】

$38^\circ\text{C} \cdot 90\% \text{RH}$ における樹脂層の水蒸気透過度が $1000\text{ g} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot 24\text{ hrs} \cdot \text{MPa}$ 以下であることにより、内容物の劣化抑制、鮮度保持性がより向上する傾向にある。なお、 $38^\circ\text{C} \cdot 90\% \text{RH}$ における樹脂層の水蒸気透過度は、より優れたバリア性を持つ樹脂層を選択することにより低下させることができ、具体的には、塩化ビニリデン共重合体を用いることにより、水蒸気透過度を優位に低下させることができるが、これに限定されない。また、 $38^\circ\text{C} \cdot 90\% \text{RH}$ における樹脂層の水蒸気透過度は実施例に記載の方法により測定することができる。

【0024】

樹脂層の $23^\circ\text{C} \cdot 65\% \text{RH}$ における酸素透過度を、 23°C 、 $90\% \text{RH}$ の高湿度下における酸素透過度で割り算し、100で掛け算した数値を酸素透過度低下率として評価し、湿度による酸素バリア性の悪化がないものを100%とした。その酸素透過度低下率は

10

20

30

40

50

、好ましくは80～100%であり、より好ましくは90～100%であり、さらに好ましくは95～100%である。容器内に内容物を包装する工程においては、殺菌消毒の観点から、包装する内容物を加熱した状態で容器中に封入したり、食品を封入した容器を加熱したりすることが行われる。酸素透過度低下率が上記範囲内であることにより、このような場合においても、酸素透過度等のバリア性の低下をより抑制できる傾向にある。なお、酸素透過度低下率は、樹脂の選択により制御することができ、具体的には、塩化ビニリデン共重合体を用いることにより、水蒸気透過度を優位に低下させることができる。

【0025】

樹脂層の厚さは、好ましくは5～1500 μm であり、より好ましくは10～1000 μm であり、さらに好ましくは25～700 μm であり、特に好ましくは50～500 μm である。樹脂層の厚さが上記範囲内であることにより、筒状成形体をより多くの用途に使用することができる。

10

【0026】

筒状成形体の厚さは、好ましくは5～1500 μm であり、より好ましくは50～1000 μm であり、さらに好ましくは75～700 μm であり、特に好ましくは100～600 μm である。筒状成形体の厚さが上記範囲内であることにより、筒状成形体をより多くの用途に使用することができる。

【0027】

筒状成形体の内径は、その用途に応じて適宜調整することができ、特に制限されないが、直径1～100mm或いは大型容器によっては、直径100mm以上としてもよい。例えば、バリア口栓を装着しシールされていることを特徴とするバリア口栓付袋及び容器の場合は、筒状成形体の内径は5mm～15mmで、筒状成形体の厚みは0.3mm～2mmのものが好ましい。バリア口栓は、本体に対して筒状成形体をインサート射出成形等を施して製造することができる。

20

【0028】

(バリア性樹脂)

樹脂層はバリア性樹脂を含み、樹脂層はバリア性樹脂からなることが好ましい。バリア性樹脂としては、特に限定されないが、例えば、塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニリデン単独重合体、エチレンービニルアルコール共重合体、ポリアミド系樹脂、ポリクロトリフルオロエチレン系樹脂、ポリアクリロニトリル系樹脂が挙げられる。このようなバリア性樹脂を用いることにより、水蒸気非透過性及び酸素非透過性がより向上する傾向にある。このなかでも、バリア性樹脂として塩化ビニリデン共重合体を含むことが好ましく、バリア性樹脂は塩化ビニリデン共重合体からなることが好ましい。塩化ビニリデン共重合体は、水蒸気非透過性に優れ、さらに吸湿による酸素非透過性の低下も生じにくいという利点がある。また、本実施形態の筒状成形体は、バリア性樹脂を含む第1の樹脂層と、第1の樹脂層とは異なる組成のバリア性樹脂を含む第2の樹脂層と、を有するものであってもよい。なお、バリア性樹脂は、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

30

【0029】

バリア性樹脂の融点は、スパウト本体を構成する樹脂の融点よりも高いことが好ましい。これにより、後述するバリア口栓の製造方法において、筒状成形体の外周にスパウト本体を構成する樹脂を溶融して射出成形した場合に、溶融樹脂の熱の影響により筒状成形体に変形することを防止することができる。

40

【0030】

(塩化ビニリデン共重合体)

塩化ビニリデン共重合体とは、塩化ビニリデン単量体とそれと共重合可能な単量体との共重合体である。塩化ビニリデン単量体と共重合可能な単量体としては、特に限定されないが、例えば、塩化ビニル；アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル等のアクリル酸エステル；アクリル酸；メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル等のメタクリル酸エステル；メタクリル酸；メチルアクリロニトリル；酢酸ビニル等が挙げられる。これらの中でも、水蒸気非透過性及び酸素非透過性と押出加工性のバランスの観点からアクリル酸メチル、

50

メチルアクリロニトリルが好ましい。これらの共重合可能な単量体は1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0031】

塩化ビニリデンーアクリル酸エステル共重合体及び塩化ビニリデンーメタクリル酸エステル共重合体、塩化ビニリデンーメチルアクリロニトリル共重合体のモノマー含有量は、好ましくは1～35質量%であり、より好ましくは1～25質量%であり、さらに好ましくは2～15.5質量%であり、よりさらに好ましくは2～10質量%であり、さらにより好ましくは4～10質量%であり、特に好ましくは5～8質量%である。塩化ビニリデン共重合体のモノマー含有量が1質量%以上であることにより、押出時の溶融特性がより向上する傾向にある。また、塩化ビニリデン共重合体のモノマー含有量が35質量%以下であることにより、水蒸気非透過性及び酸素非透過性がより向上する傾向にある。

10

【0032】

また、塩化ビニリデンー塩化ビニル共重合体のモノマー（塩化ビニル）含有量は、好ましくは1～40質量%であり、より好ましくは1～30質量%であり、さらに好ましくは1～21質量%であり、よりさらに好ましくは3.5～18.5質量%であり、さらにより好ましくは6～16質量%であり、特に好ましくは8.5～13.5質量%である。塩化ビニリデン共重合体のモノマー含有量が1質量%以上であることにより、押出時の溶融特性がより向上する傾向にある。また、塩化ビニリデン共重合体のモノマー含有量が40質量%以下であることにより、水蒸気非透過性及び酸素非透過性がより向上する傾向にある。

20

【0033】

塩化ビニリデン共重合体の重量平均分子量（Mw）は、好ましくは50,000～150,000であり、より好ましくは60,000～130,000であり、さらに好ましくは70,000～100,000である。重量平均分子量（Mw）が50,000以上であることにより、成形に必要な溶融張力がより向上する傾向にある。また、重量平均分子量（Mw）が150,000以下であることにより、熱安定性を維持した溶融押出が可能となる傾向にある。なお、本実施形態において、重量平均分子量（Mw）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法（GPC法）により、標準ポリスチレン検量線を用いて求めることができる。

【0034】

（ポリオレフィン系樹脂）

ポリオレフィン系樹脂としては、特に限定されないが、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンー α -オレフィン共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体が挙げられる。

30

【0035】

ポリエチレンとしては、特に限定されないが、例えば、密度が0.910～0.930 g/cm³の低密度ポリエチレン、及び密度が0.942 g/cm³以上の高密度ポリエチレンが挙げられる。また、ポリプロピレンとしては、特に限定されないが、例えば、ホモポリプロピレン、及びランダムポリプロピレンが挙げられる。

【0036】

エチレンービニルアルコール共重合体のモノマー（ビニルアルコール）含有量は、好ましくは35～60モル%であり、より好ましくは38～58モル%であり、さらに好ましくは38～54モル%であり、よりさらに好ましくは39～49モル%であり、特に好ましくは41.5～46.5である。モノマー含有量が上記範囲内であることにより、酸素非透過性がより向上する傾向にある。また、エチレンービニルアルコール共重合体のケン化度は、好ましくは98～100モル%であり、より好ましくは99～100モル%である。ケン化度が上記範囲内であることにより、酸素非透過性がより向上する傾向にある。

40

【0037】

エチレンー酢酸ビニル共重合体中の酢酸ビニルの含有量は、エチレンー酢酸ビニル共重

50

合体100質量%に対して、好ましくは1～35質量%であり、より好ましくは5～30質量%であり、さらに好ましくは10～25質量%であり、特に好ましくは15～20質量%である。酢酸ビニルの含有量が上記範囲内であることにより、多層構成にした場合に層間接着強度が、より向上する傾向にある。

【0038】

エチレンービニルアルコール共重合体（ポリビニルアルコール）中のビニルアルコールの含有量は、エチレンービニルアルコール共重合体100質量%に対して、好ましくは25～60質量%であり、より好ましくは30～55質量%であり、さらに好ましくは35～50質量%であり、特に好ましくは40～45質量%である。ビニルアルコールの含有量が上記範囲内であることにより、酸素透過度低下率が、より低下する傾向にある。

10

【0039】

（ポリアミド系樹脂）

ポリアミド系樹脂としては、特に限定されないが、例えば、ポリカプロアミド（ナイロン6）、ポリドデカンアミド（ナイロン12）、ポリテトラメチレンアジパミド（ナイロン46）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン66）、ポリウンデカメチレンアジパミド（ナイロン116）、ポリメタキシリレンアジパミド（ナイロンMXD6）、ポリパラキシリレンアジパミド（ナイロンPXD6）、ポリテトラメチレンセバカミド（ナイロン410）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン610）、ポリデカメチレンアジパミド（ナイロン106）、ポリデカメチレンセバカミド（ナイロン1010）、ポリヘキサメチレンドデカミド（ナイロン612）、ポリデカメチレンドデカミド（ナイロン1012）、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド（ナイロン6I）、ポリテトラメチレンテレフタルアミド（ナイロン4T）、ポリペンタメチレンテレフタルアミド（ナイロン5T）、ポリー2－メチルペンタメチレンテレフタルアミド（ナイロンM－5T）、ポリヘキサメチレンヘキサヒドロテレフタルアミド（ナイロン6T（H））、ポリノナメチレンテレフタルアミド（ナイロン9T）、ポリデカメチレンテレフタルアミド（ナイロン10T）、ポリウンデカメチレンテレフタルアミド（ナイロン11T）、ポリドデカメチレンテレフタルアミド（ナイロン12T）、ポリビス（3－メチルー4－アミノヘキシル）メタンテレフタルアミド（ナイロンPACMT）、ポリビス（3－メチルー4－アミノヘキシル）メタンイソフタルアミド（ナイロンPACMI）、ポリビス（3－メチルー4－アミノヘキシル）メタンドデカミド（ナイロンPACM12）、ポリビス（3－メチルー4

20

30

【0040】

（その他の添加剤）

樹脂層は、必要に応じて、公知の可塑剤、熱安定剤、着色剤、有機系滑剤、無機系滑剤、界面活性剤、加工助剤等その他の添加剤を含んでいてもよい。

【0041】

可塑剤としては、特に限定されないが、例えば、アセチルトリブチルサイトレート、アセチル化モノグリセライド、ジブチルセバケート等が挙げられる。

40

【0042】

熱安定剤としては、特に限定されないが、例えば、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油等のエポキシ化植物油や、エポキシ系樹脂、酸化マグネシウム、ヒドロタルサイト等が挙げられる。

【0043】

〔層構造〕

筒状成形体は、バリア性樹脂を含む樹脂層の単層構造であってもよいし、用途に応じて、内側層と、外側層とを有する2層構造であっても、内側層と、1層以上の中間層と、外側層とを有する3層以上の構造であってもよい。2層構造である場合には、内側層は、ポリオレフィン系樹脂を含み、外側層は、上記樹脂層であることが好ましい。また、3層構

50

造である場合には、内側層は、ポリオレフィン系樹脂を含み、外側層及び／又は前記中間層は、前記樹脂層であることが好ましい。このような構成を有することにより、袋や容器に取り付けやすい。

【0044】

バリア性樹脂を含む樹脂層以外の層を構成する樹脂としては、特に限定されないが、例えば、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン-αオレフィン等のポリエチレン系樹脂（以下、「PE」ともいう。）；ホモ或いは、ランダム、ブロック等の共重合体等のポリプロピレン系樹脂（以下、「PP」ともいう。）；エチレン-酢酸ビニル共重合体（以下、「EVA」ともいう。）；ポリアミド系樹脂（以下、「PA」ともいう。）；接着性樹脂が挙げられる。その他、バリア性樹脂を含む樹脂層以外の層は、接着剤等の他の成分を含んでもよい。

10

【0045】

2層以上の構造を有する筒状成形体の層構成としては、特に限定されないが、例えば、PE/PVDC/PE、PE/PVDC、PVDC/PE、PP/PVDC/PP、PP/PVDC、PVDC/PP、PE/EVA/PVDC/EVA/PVDC、PVDC/EVA/PVDC/EVA/PE、PE/EVA/PVDC、PVDC/EVA/PE、PP/接着性樹脂/PVDC/接着性樹脂/PP、PP/接着性樹脂/PVDC、PVDC/接着性樹脂/PP、PE/EVA/PVDC/EVA/PE、PE/接着性樹脂/PVDC、PE/接着性樹脂/PVDC/接着性樹脂/PE等が挙げられる。なお、「PE/PVDC」という表記は、PE層とPVDC層が筒状成形体の内側から外側へ向けて積層されていることを示す。

20

【0046】

〔蓋部〕

バリア口栓は、口栓の口を覆う蓋部を有していてもよい。蓋部の口栓の口を覆う部分は、バリア性樹脂により構成されていることが好ましく、蓋部のその他の部分は、バリア性樹脂を含んでも、スパウト本体で例示したものと同様の樹脂を含むものであってもよい。

【0047】

〔筒状成形体の製造方法〕

本実施形態の筒状成形体は、押出成形加工、射出成形加工、又はブロー成形加工等の成形方法で製造することができる。この中でも、樹脂を溶融させて押出成形する押出成形加工又は溶融した樹脂を金型に射出して成形する射出成形加工が好ましい。筒状成形体を用いて射出成形、製袋加工、部品取付加工等で加工するのに、接合、シール等の取付け易さと寸法精度が良い点で、押出成形加工で単層又は2以上の層を筒状に多層押出成形したものが好ましい。

30

【0048】

このように押出成形された筒状成形体は所定の長さに切断され使用される。例えば、チアパック（登録商標）をはじめとするスパウト付パウチ等の口栓付包装容器で使用される場合、本実施形態の筒状成形体を用いてインサート射出成形等によりバリア口栓を成形し、それを袋及び容器に取り付ける。その際の筒状成形体は、袋及び容器の内部にまで到達している長さで使用する。また、輸液袋類で使用される場合は、袋の端部或いは角部において、袋内面にインサート射出成形されたバリア口栓、或いはチューブ状の筒状成形体を挟み込んだ状態でヒートシール等を施して取付けられる。

40

【0049】

〔バリア口栓の製造方法〕

図1に示すとおり、本実施形態のバリア口栓1は、バリア口栓付容器2に取り付けられるスパウト本体3と、該スパウト本体に内挿された上記筒状成形体4と、を有し、筒状成形体が、前記容器内の内容物を外部に注出させるための注出流路5を形成するものである。このようなバリア口栓1は、特に限定されないが、例えば、筒状成形体4の周りにスパウト本体3を構成する樹脂を射出成形することにより製造することができる。

【0050】

50

以下、射出成形加工を例に説明する。図2に、本実施形態のバリア口栓の製造方法の一態様を表す概略図を示す。図2(a)は、射出成形に用いる金型コア11を示し、金型コア11の基台12には円柱形状の筒状成形体装着部13が形成されている。筒状成形体装着部13は、筒状成形体装着部13の基台12側の基端側に位置する大径部13aと、筒状成形体装着部13の先端側に位置する小径部13bと、大径部13aと小径部13bとの間に形成された被覆層部13cとで構成されている。被覆層部13cは、筒状成形体装着部13の先端側に向かって段状になっている。

【0051】

本実施形態では、大径部13aと小径部13bの半径の差分は、筒状成形体4の肉厚に凡そ等しく、大径部13aの外径は筒状成形体4の外径に凡そ等しく、小径部13bの外径は筒状成形体4の内径よりも若干小さくなるように形成しており、具体的には0.01~0.2mm小さくなるように形成している。筒状成形体装着部13の小径部13bの軸方向長さは、筒状成形体4の軸方向長さよりも長く形成されている。

【0052】

図2(b)は、成形金型14を示し、成形金型14は左右に分割できるよう左成形金型と右成形金型とで形成され、成形金型14の内部にはキャビティ15が形成され、成形金型14の内周面の形状は、スパウト本体の外周形状と同一形状に形成されている。一方の右成形金型には、キャビティ15に向けて図示しない射出成形機の射出口と連通するゲートが設けられている。上述した金型コア11は、成形金型14のキャビティ15に対して筒状成形体装着部13を上下方向へ出し入れできるように進退移動が可能に構成されている。

【0053】

バリア口栓1は、射出成形機と成形金型を有する射出成形装置によって成形される。図2(c)に示すように、金型コア11の筒状成形体装着部13に筒状成形体4を装着し、筒状成形体4の一端側が被覆層部13cの麓に当接するまで差し込む。したがって、被覆層部13cは、筒状成形体4の位置決めとしての役割を果たす。そして、図2(c)に示すように、筒状成形体装着部13に筒状成形体4を差し込んだ状態で、筒状成形体装着部13を成形金型14のキャビティ15に差し込んで、左成形金型と右成形金型を閉じる。

【0054】

次いで、図2(c)に示すように、ゲートから射出成形機で攪拌溶融された樹脂をキャビティ15に射出する。筒状成形体4は、溶融樹脂の流動圧を受け、筒状成形体装着部13の基端側の大径部13a側に移動しようとする負荷が加わるが、筒状成形体装着部13の被覆層部13cによって移動が規制される。また、被覆層部13cは筒状成形体4の位置を規制するので、筒状成形体4がスパウト本体の正規の位置に配置されるように、被覆層部13cを筒状成形体装着部13に形成する。

【0055】

射出成形機によって、成形金型14と金型コア11の筒状成形体装着部13との間に溶融樹脂が充填されることによってスパウト本体が形成される。筒状成形体4の一端側と筒状成形体装着部13に形成した被覆層部13cとの間には、段状の隙間が形成され、その隙間に溶融樹脂が充填されることによってスパウト本体の被覆層6が形成される(図3参照)。被覆層6は筒状成形体4の一端側の端面と当接する部分が規制面となり、被覆層6が筒状成形体装着部13の被覆層部13cと当接する面が被覆層となって形成される。筒状成形体4の他端側では、その端面が溶融樹脂に被覆されて、保持面が形成される。こうして、筒状成形体4の一端側及び他端側の端面がスパウト本体に被覆される。スパウト本体は、成形時に溶融状態で筒状成形体4に接触することによって、スパウト本体と筒状成形体4との密着性及び接着性を高める。

【0056】

溶融樹脂16が冷却されて固化されることによって、スパウト本体3が成形されバリア口栓1が得られる。筒状成形体4と筒状成形体装着部13の小径部13bとの間には多少の隙間があったとしても、樹脂の粘度調整等により隙間に溶融樹脂が入り込まないように

することができる。

【0057】

また、水蒸気バリア性、酸素バリア性、及び保香性の観点から、バリア口栓1を容器2に取り付けた状態において、容器2と筒状成形体4は、筒状成形体4の長手方向においてラップしていることが好ましい。長手方向におけるラップの長さhは、好ましくは0.1mm～10mmであり、より好ましくは2mm～7mmである。長さhが0.1mm以上であることにより、水蒸気バリア性、酸素バリア性、及び保香性がより向上する傾向にある。また、長さhが10mm以下であることにより、比較的が高価な筒状成形体4の使用量を少なくすることができるため、バリア口栓のコストを抑えることができる。

【0058】

さらに、スパウト本体3が割れ、筒状成形体4が露出することを防止する観点から、スパウト本体の肉厚Dは、好ましくは0.2mm～2mmであり、より好ましくは0.4mm～1.5mmである。ここで、複雑な断面形状を有するスパウト本体3においては、肉厚Dは、最も薄い部分の厚さをいうものとする。

【0059】

〔バリア口栓付容器〕

本実施形態のバリア口栓付容器は、容器と、容器に取り付けられた上記バリア口栓と、を有し、前記容器が、酸素透過度が $10000\text{ mL} \cdot \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot 24\text{ hrs} \cdot \text{MPa}$ ($23^\circ\text{C} \cdot 65\% \text{RH}$) 以下であり、且つ水蒸気透過度が $1000\text{ g} \cdot \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot 24\text{ hrs}$ ($38^\circ\text{C} \cdot 90\% \text{RH}$) 以下であるバリア性樹脂からなる樹脂層を有する積層フィルム、アルミニウム箔層を有する積層フィルム、及び金属蒸着されたフィルムからなる群より選ばれる少なくとも1種以上で構成されている。

【0060】

容器の構成部材としては、バリア性樹脂からなる樹脂層を有する積層フィルム、アルミニウム箔層を有する積層フィルム、及び金属蒸着されたフィルムからなる群より選ばれる少なくとも1種以上が挙げられる。

【0061】

バリア性樹脂からなる樹脂層は、酸素透過度が $10000\text{ mL} \cdot \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot 24\text{ hrs} \cdot \text{MPa}$ ($23^\circ\text{C} \cdot 65\% \text{RH}$) 以下であり、且つ水蒸気透過度が $1000\text{ g} \cdot \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot 24\text{ hrs}$ ($38^\circ\text{C} \cdot 90\% \text{RH}$) 以下であるものであり、容器を構成するという点以外においては、上記バリア口栓で述べたものと同様の構成とすることができる。

【実施例】

【0062】

以下、実施例及び比較例により、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない

【0063】

〔酸素透過度、水蒸気透過度、及び酸素透過度低下率を測定するための代用測定サンプルの作製〕

筒状成形体の酸素透過度、水蒸気透過度、及び酸素透過度低下率の測定においては、筒状成形体の層構造（樹脂の種類、積層順序、各層の厚み比率）を模した代用測定サンプルを作製し、当該フィルムサンプルの酸素透過度、水蒸気透過度、及び酸素透過度低下率の測定値から、筒状成形体の酸素透過度、水蒸気透過度、及び酸素透過度低下率を算出した。

【0064】

これらの代用測定フィルムは、ダイレクトインフレーション装置を用い、単層フィルムは単層ダイ、積層フィルムは共押出多層ダイを用いて、所定の構成比率となるように製膜することにより得た。代用測定フィルムの酸素透過度、水蒸気透過度、及び酸素透過度低下率の測定値を、バリア性樹脂を含む樹脂層の厚み値で掛け算して $1\mu\text{m}$ 当りの透過度とすることで、筒状成形体とした際のバリア性を推定することが可能である。

【0065】

〔酸素透過度 (O T R) 〕

酸素透過度 (O T R) は、A S T M D-3985 に準拠して測定した。具体的には、M o c c o n O X-T R A N 2/20 を使用して、23℃、65% R H の条件で、所定の厚みの代用測定サンプルを測定した。得られた測定値を、バリア性樹脂を含む樹脂層の厚みで掛け算して、厚み 1 μ m 当りの酸素透過度 (小数点以下は四捨五入する) を得た。

【0066】

〔水蒸気透過度 (W V T R) 〕

水蒸気透過度 (W V T R) は、A S T M F-372 に準拠して測定した。具体的には、M o c c o n P E R M A T R A N-W 398 を使用して、38℃、90% R H の条件で、所定の厚みの代用測定サンプルを測定した。得られた測定値を、バリア性樹脂を含む樹脂層の厚みで掛け算して、厚み 1 μ m 当りの水蒸気透過度 (小数点以下は四捨五入する) を得た。

10

【0067】

〔酸素透過度低下率〕

酸素透過度低下率は、A S T M D-3985 に準拠して測定した。具体的には、M o c c o n O X-T R A N 2/20 を使用して、23℃、90% R H の条件で、所定の厚みの代用測定サンプルを測定した。得られた測定値を、バリア性樹脂を含む樹脂層の厚みで掛け算して、90% R H の条件での厚み 1 μ m 当りの酸素透過度 (小数点以下は四捨五入する) とした。酸素透過度低下率は、65% R H の条件の酸素透過度を、90% R H の条件の酸素透過度で割り算 (小数点以下は四捨五入する) し、100% で掛け算して得た。

20

【0068】

なお、表 1 中、筒状成形体の酸素透過度 ($\text{mL} \cdot \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$)、水蒸気透過度 ($\text{g} \cdot \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$)、及び酸素透過度低下率は、カッコなしで記載をし、代用測定サンプルの酸素透過度 ($\text{mL} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$) 及び水蒸気透過度 ($\text{g} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$) は、カッコ付きで記載をした。

【0069】

〔バリア口栓付容器の製造方法〕

実施例及び比較例で得られた筒状成形体をポリエチレンからなるスパウト本体に内挿し、蓋部を取り付けてバリア口栓を得た。なお、実施例及び比較例で得られた樹脂組成物を、溶融押出設備を用いてシート状に連続押出した。その後、冷水槽でチューブと同様の厚みに調整した。得られたシートをカットして、当該シートが蓋部の口栓の口を覆う部分となるようにポリエチレンからなる蓋部本体に配し蓋部を得た。得られたバリア口栓に蓋部を取り付けたものを、アルミニウム箔層を有する積層フィルムからなるパウチに取り付けてバリア口栓付容器を得た。

30

【0070】

〔常温保存性評価〕

実施例及び比較例で得られたバリア口栓付容器に、50 mL の醤油を入れ、23℃・50% R H に調整した恒温恒湿槽に3日間暗所保管した。色差計で保管前後の醤油の L (明度)、a (緑-赤色相)、b (青-黄色相) を測定し、その L a b 値差から、 ΔE (色差) $= (\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2$ を求め (小数点以下は四捨五入する)、変色の度合いをみた。なお、 ΔE が 0 以上 7 以下である場合には、醤油の変色が少なく比較的良好な状態であり、 ΔE が 7 を超えて 12 以下である場合には、良好な状態であり、 ΔE が 12 を超えて 14 以下である場合には、変色は視認できるが使用できる状態であり、 ΔE が 14 を超えている場合には、変色がひどく使用できない状態であると評価できる。

40

【0071】

〔高温高湿度下保存性評価〕

実施例及び比較例で得られたバリア口栓付容器に、50 mL の醤油を入れ、40℃・90% R H に調整した恒温恒湿槽に3日間暗所保管した。色差計で保管前後の醤油の L (明度)、a (緑-赤色相)、b (青-黄色相) を測定し、その L a b 値差から、 ΔE (色差

50

) = $(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2$ を求め(小数点以下は四捨五入する)、変色の度合いをみた。なお、 ΔE が0以上7以下である場合には、醤油の変色が少なく比較的良好な状態であり、 ΔE が7を超えて12以下である場合には、良好な状態であり、 ΔE が12を超えて14以下である場合には、変色は視認できるが使用できる状態であり、 ΔE が14を超えている場合には、変色がひどく使用できない状態であると評価できる。

【0072】

〔保香性評価〕

実施例及び比較例で得られた筒状成形体の片側の口を閉じ、エタノールを10mL入れて密封した。筒側面が横になるような状態で5Lデシケーター内に置き密封した。そのデシケーターを40℃で1日保管した後、筒状成形体からデシケーター内に漏れ出たアルコール臭の度合いを、以下の基準で評価した。

○：アルコール臭が全くない。

△：ややアルコール臭がする。

×：はっきりアルコール臭がする。

【0073】

〔実施例1〕

塩化ビニリデン(VDC)/メチルアクリレート(MA)=95/5(質量%)であり、重量平均分子量が80,000のPVC-A樹脂(旭化成ケミカルズ株式会社製)に熱安定剤としてエポキシ化大豆油を1wt%混合した樹脂組成物を、筒状ダイスを装着した溶融押出設備を用いて筒状に連続押出した。その後、外径サイジング装置付の冷水槽で外直径10mmに調整し、厚み300μmの単層チューブを得た。また、同様の樹脂組成物を、ダイレクトインフレーション装置を用い、チューブ厚みの1/10となる厚み30μmに調整して単層フィルム(代用測定フィルム)を得た。この代用測定フィルムの酸素透過度、水蒸気透過度を測定した。

【0074】

〔実施例2〕

PVC-A樹脂に代えて、塩化ビニリデン(VDC)/メチルアクリレート(MA)=92/8(質量%)であり、重量平均分子量が80,000のPVC-B樹脂(旭化成ケミカルズ社製)を用いたこと以外は実施例1と同様にして、外直径10mm、厚み300μmの単層チューブを得た。

【0075】

〔実施例3〕

PVC-A樹脂に代えて、塩化ビニリデン(VDC)/塩化ビニル(VC)=89/11(質量%)であり、重量平均分子量が80,000のPVC-C樹脂(旭化成ケミカルズ社製)を用いたこと以外は実施例1と同様にして、外直径10mm、厚み300μmの単層チューブを得た。

【0076】

〔実施例4〕

厚みを100μmとしたこと以外は実施例1と同様にして、外直径10mm、厚み100μmの単層チューブを得た。

【0077】

〔実施例5〕

厚みを500μmとしたこと以外は実施例1と同様にして、外直径10mm、厚み500μmの単層チューブを得た。

【0078】

〔実施例6〕

内側層及び外側層に低密度ポリエチレン(PE-A(旭化成ケミカルズ社製、製品名F1920))を用い、中間層にPVC-A樹脂に熱安定剤としてエポキシ化大豆油を1wt%混合した樹脂組成物を用い、共押出多層筒状ダイスを装着した溶融押出設備を用いて筒状に連続押出した。その後、外径サイジング装置付の冷水槽で外直径10mmに調整

し、厚み600 μ mの3層チューブを得た。また、同様にして、共押出多層フィルム成形設備で、各層を同じ厚み構成比で、チューブ厚みの1/10となる合計厚み60 μ mに調整した3層フィルム（代用測定フィルム）を得た。この代用測定フィルムの酸素透過度、水蒸気透過度を測定した。

【0079】

〔実施例7〕

低密度ポリエチレン（PE-A）からなる外側層を設けなかったこと以外は、実施例6と同様にして、外直径10mm、厚み400 μ mの2層チューブを得た。

【0080】

〔実施例8〕

PVDC-A樹脂に代えて、PVDC-B樹脂を用いたこと以外は実施例6と同様にして、外直径10mm、厚み500 μ mの3層チューブを得た。

【0081】

〔実施例9〕

PVDC-A樹脂に代えて、PVDC-B樹脂を用いたこと以外は実施例7と同様にして、外直径10mm、厚み400 μ mの2層チューブを得た。

【0082】

〔実施例10〕

低密度ポリエチレン（PE-A）に代えて、高密度ポリエチレン（PE-B（旭化成ケミカルズ株式会社製、製品名F371））を用いたこと以外は実施例6と同様にして、外直径10mm、厚み500 μ mの3層チューブを得た。

【0083】

〔実施例11〕

低密度ポリエチレン（PE-A）に代えて、高密度ポリエチレン（PE-B）を用いたこと以外は実施例7と同様にして、外直径10mm、厚み400 μ mの2層チューブを得た。

【0084】

〔実施例12〕

内側から低密度ポリエチレン（PE-A）、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA-A（日本ユニカー株式会社製、製品名NUC3765D））、PVDC-A樹脂に熱安定剤としてエポキシ化大豆油を1wt%混合した樹脂組成物、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA-A）、低密度ポリエチレン（PE-A）の順で、共押出多層筒状ダイスを装着した溶融押出設備を用いて筒状に連続押出した。その後、外径サイジング装置付の冷水槽で外直径10mmに調整し、厚み600 μ mの5層チューブを得た。また、同様にして、共押出多層フィルム成形設備で、各層を同じ厚み構成比で、チューブ厚みの1/10となる合計厚み60 μ mに調整して5層フィルム（代用測定フィルム）を得た。この代用測定フィルムの酸素透過度、水蒸気透過度を測定した。

【0085】

〔実施例13〕

内側層に低密度ポリエチレン（PE-A）、中間層にエチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA-A）、外側層にPVDC-A樹脂に熱安定剤としてエポキシ化大豆油を1wt%混合した樹脂組成物を用い、共押出多層筒状ダイスを装着した溶融押出設備を用いて筒状に連続押出した。その後、外径サイジング装置付の冷水槽で外直径10mmに調整し、厚み400 μ mの3層チューブを得た。また、同様にして、共押出多層フィルム成形設備で、各層を同じ厚み構成比で、チューブ厚みの1/10となる合計厚み40 μ mに調整して3層フィルム（代用測定フィルム）を得た。この代用測定フィルムの酸素透過度、水蒸気透過度を測定した。

【0086】

〔実施例14〕

エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA-A）に代えて、エチレン-酢酸ビニル共重合

10

20

30

40

50

体（EVA-B（日本ユニカー株式会社製、製品名NUC-3758））を用いたこと以外は実施例12と同様にして、外直径10mm、厚み600 μ mの5層チューブを得た。

【0087】

〔実施例15〕

エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA-A）に代えて、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA-B）を用いたこと以外は実施例13と同様にして、外直径10mm、厚み400 μ mの3層チューブを得た。

【0088】

〔実施例16〕

低密度ポリエチレン（PE-A）に代えて、ホモポリプロピレン（PP-A（サンアロマー株式会社製、製品名PL500A））を用いたこと以外は実施例6と同様にして、外直径10mm、厚み500 μ mの3層チューブを得た。

【0089】

〔実施例17〕

ホモポリプロピレン（PP-A）からなる外側層を設けなかったこと以外は実施例16と同様にして、外直径10mmに調整し厚み400 μ mの2層チューブを得た。

【0090】

〔実施例18〕

内側からホモポリプロピレン（PP-A）、接着性樹脂、PVC-A樹脂に熱安定剤としてエポキシ化大豆油を1wt%混合した樹脂組成物、接着性樹脂、ホモポリプロピレン（PP-A）の順で、共押出多層筒状ダイスを装着した溶融押出設備を用いて筒状に連続押出した。その後、外径サイジング装置付の冷水槽で外直径10mmに調整し、厚み600 μ mの5層チューブを得た。また、同様にして、共押出多層フィルム成形設備で、各層を同じ厚み構成比で、チューブ厚みの1/10となる合計厚み60 μ mに調整して5層フィルム（代用測定フィルム）を得た。この代用測定フィルムの酸素透過度、水蒸気透過度を測定した。

【0091】

〔実施例19〕

ホモポリプロピレン（PP-A）に代えて、ランダムポリプロピレン（PP-B（サンアロマー株式会社製、製品名PB222A））を用いたこと以外は実施例18と同様にして、外直径10mm、厚み600 μ mの5層チューブを得た。

【0092】

〔実施例20〕

内側層にホモポリプロピレン（PP-A）、中間層に接着性樹脂、外側層にPVC-A樹脂に熱安定剤としてエポキシ化大豆油を1wt%混合した樹脂組成物を用い、共押出多層筒状ダイスを装着した溶融押出設備を用いて筒状に連続押出した。その後、外径サイジング装置付の冷水槽で外直径10mmに調整し、厚み450 μ mの3層チューブを得た。また、同様にして、共押出多層フィルム成形設備で、各層を同じ厚み構成比で、チューブ厚みの1/10となる合計厚み45 μ mに調整して3層フィルム（代用測定フィルム）を得た。この代用測定フィルムの酸素透過度、水蒸気透過度を測定した。

【0093】

〔実施例21〕

低密度ポリエチレン（PE-A）からなる外側層に代えて、エチレンビニルアルコール共重合体（EVOH）からなる外側層を設け、内側層のエチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA-A）に代えて、接着性樹脂を用いたこと以外は、実施例12と同様にして、外直径10mm、厚み500 μ mの5層チューブを得た。

【0094】

〔比較例1〕

PVC-A樹脂に代えて、エチレンビニルアルコール共重合体を用い、厚みを150 μ mとしたこと以外は実施例1と同様にして、外直径10mm、厚み150 μ mの単層チ

10

20

30

40

50

ューブを得た。また、同様にして、溶融押出成形機を用い、チューブ厚みの1/10となる厚み15 μmに調整して単層フィルム（代用測定フィルム）を得た。この代用測定フィルムの酸素透過度、水蒸気透過度を測定した。

【0095】

〔比較例2〕

PVDC-A樹脂に代えて、MXD6ポリアミド樹脂（PA（三菱ガス化学株式会社製、製品名S6007））を、厚みを150 μmとしたこと以外は実施例1と同様にして、外直径10 mm、厚み150 μmの単層チューブを得た。また、同様にして、溶融押出成形機を用い、チューブ厚みの1/10となる厚み15 μmに調整して単層フィルム（代用測定フィルム）を得た。この代用測定フィルムの酸素透過度、水蒸気透過度を測定した。

10

【0096】

〔比較例3〕

内側から低密度ポリエチレン（PE-A）、接着性樹脂、エチレンビニルアルコール共重合体（EVOH）、接着性樹脂、低密度ポリエチレン（PE-A）の順で、共押出多層筒状ダイスを装着した溶融押出設備を用いて筒状に連続押出した。その後、外径サイジング装置付の冷水槽で外直径10 mmに調整し、厚み450 μmの5層チューブを得た。また、同様にして、共押出多層フィルム成形設備で、各層を同じ厚み構成比で、チューブ厚みの1/10となる合計厚み45 μmに調整して5層フィルム（代用測定フィルム）を得た。この代用測定フィルムの酸素透過度、水蒸気透過度を測定した。

【0097】

20

〔比較例4〕

エチレンビニルアルコール共重合体（EVOH）からなる中間層100 μmに代えて、MXD6ポリアミド樹脂（PA）からなる中間層150 μmを用いたこと以外は、比較例3と同様にして、外直径10 mmに調整し厚み500 μmの5層チューブを得た。

【0098】

【表 1】

	筒状成型体構成 (筒内側←→外側)					酸素透過度 (23℃・65%RH)	水蒸気透過度 (38℃・90%RH)	酸素透過度 低下率 %	常温保存試験 醤油Lab ΔE	高温高湿度下 保存試験 醤油Lab ΔE	保香性
実施例1	PVDC-A (300 μm)	-	-	-	-	210 (0.7)	20 (0.1)	99	7	8	○
実施例2	PVDC-B (300 μm)	-	-	-	-	400 (1.3)	30 (0.1)	99	9	10	○
実施例3	PVDC-C (300 μm)	-	-	-	-	600 (2.0)	40 (0.1)	98	10	11	○
実施例4	PVDC-A (100 μm)	-	-	-	-	210 (2.1)	20 (0.2)	99	9	10	○
実施例5	PVDC-A (500 μm)	-	-	-	-	200 (0.4)	20 (0.04)	99	2	2	○
実施例6	PE-A (150 μm)	PVDC-A (300 μm)	PE-A (150 μm)	-	-	210 (0.7)	20 (0.1)	99	7	8	○
実施例7	PE-A (100 μm)	PVDC-A (300 μm)	-	-	-	210 (0.7)	20 (0.1)	99	7	8	○
実施例8	PE-A (100 μm)	PVDC-B (300 μm)	PE-A (100 μm)	-	-	400 (20)	40 (2)	98	9	10	○
実施例9	PE-A (100 μm)	PVDC-B (300 μm)	-	-	-	400 (20)	40 (2)	98	9	10	○
実施例10	PE-B (100 μm)	PVDC-A (300 μm)	PE-B (100 μm)	-	-	210 (0.7)	20 (0.1)	99	7	8	○
実施例11	PE-B (100 μm)	PVDC-A (300 μm)	-	-	-	210 (0.7)	20 (0.1)	99	7	8	○
実施例12	PE-A (100 μm)	EVA-A (50 μm)	PVDC-A (300 μm)	EVA-A (50 μm)	PE-A (100 μm)	210 (0.7)	20 (0.1)	99	7	8	○
実施例13	PE-A (70 μm)	EVA-A (30 μm)	PVDC-A (300 μm)	-	-	210 (0.7)	20 (0.1)	99	7	8	○
実施例14	PE-A (100 μm)	EVA-B (50 μm)	PVDC-A (300 μm)	EVA-B (50 μm)	PE-A (100 μm)	210 (0.7)	20 (0.1)	99	7	8	○
実施例15	PE-A (70 μm)	EVA-B (30 μm)	PVDC-A (300 μm)	-	-	210 (0.7)	20 (0.1)	99	7	8	○
実施例16	PP-A (100 μm)	PVDC-A (300 μm)	PP-A (100 μm)	-	-	210 (0.7)	20 (0.1)	99	7	8	○
実施例17	PP-A (100 μm)	PVDC-A (300 μm)	-	-	-	210 (0.7)	20 (0.1)	99	7	8	○
実施例18	PP-A (120 μm)	接着性樹脂 (30 μm)	PVDC-A (300 μm)	接着性樹脂 (30 μm)	PP-A (120 μm)	210 (0.7)	20 (0.1)	99	7	8	○
実施例19	PP-B (120 μm)	接着性樹脂 (30 μm)	PVDC-A (300 μm)	接着性樹脂 (30 μm)	PP-B (120 μm)	210 (0.7)	20 (0.1)	99	7	8	○
実施例20	PP-A (120 μm)	接着性樹脂 (30 μm)	PVDC-A (300 μm)	-	-	210 (0.7)	20 (0.1)	99	7	8	○
実施例21	PE-A (70 μm)	EVA-A (30 μm)	PVDC-A (300 μm)	接着性樹脂 (30 μm)	EVOH (70 μm)	160 (0.4)	18 (0.5)	98	5	6	○
比較例1	EVOH (150 μm)	-	-	-	-	150 (1)	1125 (7.5)	70	18	23	×
比較例2	PA (150 μm)	-	-	-	-	1500 (10)	7000 (47)	75	19	23	×
比較例3	PE-A (120 μm)	接着性樹脂 (30 μm)	EVOH (150 μm)	接着性樹脂 (30 μm)	PE-A (120 μm)	150 (1)	1050 (7.0)	70	16	22	×
比較例4	PP-A (120 μm)	接着性樹脂 (30 μm)	PA (150 μm)	接着性樹脂 (30 μm)	PP-A (120 μm)	1500 (10)	6000 (40)	78	18	23	×

【0099】

実施例1～21より、酸素透過度と水蒸気透過度を本発明の範囲内にすると、筒状成形体の保存性評価が良好であることがわかる。実施例1，5のように、バリア性がより良い樹脂を使用すると、筒状成形体の保存性は更に良好であることがわかる。実施例1～21より、塩化ビニリデン共重合体の酸素透過度と水蒸気透過度は、単層、多層を問わず良好であり、筒状成形体の保存性評価も良好であることがわかる。比較例1～4のように、酸素透過度、水蒸気透過度が本発明の範囲外のものは、筒状成形体で保存性を満足するものが得られないことがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0100】

10

20

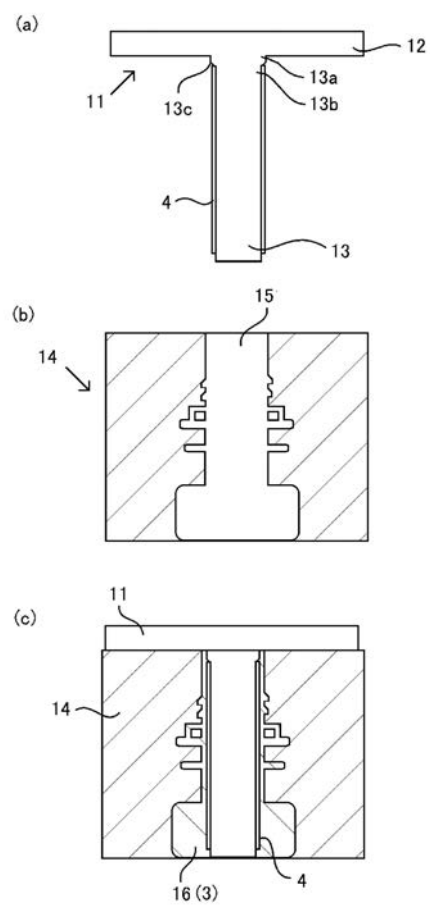
30

40

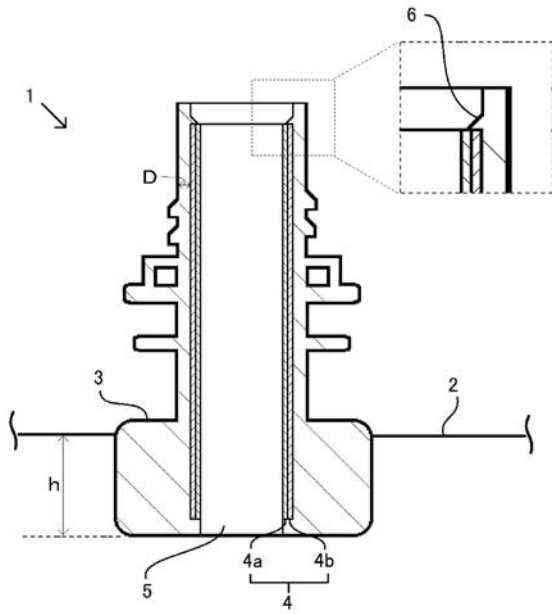
50

本発明のバリア口栓は、種々の包装に用いられる口栓として、産業上の利用可能性を有する。

【 図 2 】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 高木 直樹
東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 旭化成株式会社内

(72)発明者 高須 薫
東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 旭化成株式会社内

(72)発明者 市川 徹
東京都千代田区二番町11番地5 株式会社細川洋行内

(72)発明者 小谷 隆行
東京都千代田区二番町11番地5 株式会社細川洋行内

(72)発明者 篠原 知也
東京都千代田区二番町11番地5 株式会社細川洋行内

Fターム(参考) 3E064 AB23 BA17 BA21 BB03 BC08 BC18 EA18 EA30 FA04 HM01

HN65

3E067 AA03 AA04 AB26 AB28 AB83 BA01A BA12A BB11A BB12A BB15A

BB16A BB25A BB26A BC07A CA05 CA06 EA34 EB27 FB07 FB15

FC01 GD01 GD02 GD07