

(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2004-323053

(P2004-323053A)

(43) 公開日 平成16年11月18日(2004.11.18)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
B 6 5 D 1/09	B 6 5 D 1/00	3 E 0 3 3
B 2 9 C 49/06	B 2 9 C 49/06	4 F 1 0 0
B 2 9 C 49/22	B 2 9 C 49/22	4 F 2 0 8
B 3 2 B 27/34	B 3 2 B 27/34	
B 3 2 B 27/36	B 3 2 B 27/36	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-119635 (P2003-119635)	(71) 出願人	000004466 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(22) 出願日	平成15年4月24日 (2003. 4. 24)	(74) 代理人	100117891 弁理士 永井 隆
		(72) 発明者	大滝 良二 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三 菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内
		(72) 発明者	丸尾 和生 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三 菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内
		(72) 発明者	丸山 勝也 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三 菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 層間剥離の改良された多層容器

(57) 【要約】

【課題】層間に接着剤を介さずに異なる樹脂からなる層を積層した多層容器において、落下や衝撃による剥離を防止するとともに、凹凸の少ない形状に限定されず、デザインの自由度が大きい多層容器を提供する。

【解決手段】最外層および最内層が、ポリエステル樹脂を主成分とする樹脂からなる層であり、中間層の少なくとも1層が、メタキシリレンジアミンを含むジアミン成分と、直鎖状脂肪族ジカルボン酸と芳香族ジカルボン酸とからなるジカルボン酸成分とを重合して得られ、ガラス転移温度が90～130の範囲にあるポリアミド樹脂を主成分とする樹脂からなる層である多層容器。

【選択図】 無

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

3層以上からなる多層容器であって、最外層および最内層が、70モル%以上のテレフタル酸を含むジカルボン酸成分と70モル%以上のエチレングリコールを含むジオール成分を重合して得たポリエステル樹脂を主成分とする樹脂Aからなる層であり、中間層の少なくとも1層が、メタキシリレンジアミンを70モル%以上含むジアミン成分と60~97モル%の、直鎖状脂肪族ジカルボン酸と3~40モル%の芳香族ジカルボン酸とからなるジカルボン酸成分とを重合して得られ、ガラス転移温度が90~130の範囲にあるポリアミド樹脂を主成分とする樹脂Bからなる層であることを特徴とする多層容器。

【請求項 2】

ポリアミド樹脂を構成する、直鎖状脂肪族ジカルボン酸が、炭素数4~20の該ジカルボン酸から選ばれる1種以上である請求項1記載の多層容器。

【請求項 3】

ポリアミド樹脂を構成する芳香族ジカルボン酸が、イソフタル酸、テレフタル酸および2,6-ナフタレンジカルボン酸から選ばれる1種以上である請求項1記載の多層容器。

【請求項 4】

樹脂Bが、ポリアミド樹脂100重量部に対し、(1)炭素数が18~50の脂肪酸金属塩、(2)炭素数8~30の脂肪酸と炭素数2~10のジアミンから得られるジアミド化合物、および(3)炭素数8~30の脂肪酸と炭素数2~10のジオールから得られるジエステル化合物から選ばれる1種以上の化合物を0.005~1.0重量部添加してなるものであることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の多層容器。

【請求項 5】

樹脂Bが、ポリアミド樹脂100重量部に対し、元素周期律表の第V I I I族の遷移金属、マンガン、銅及び亜鉛から選択された一種以上の金属原子を0.01~0.1重量部添加して得られる酸素吸収性樹脂を含むもの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多層容器。

【請求項 6】

樹脂Bが、ポリアミド樹脂100重量部に対し、有機膨潤化剤で処理した層状珪酸塩0.5~8重量%を添加して得られる樹脂を含むものであることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の多層容器。

【請求項 7】

樹脂Bからなる層の重量が、多層容器全体に対して1~20重量%であることを特徴とする請求項1~6のいずれかに記載の多層容器。

【請求項 8】

2つの射出シリンダーを有する射出成形機を使用して、樹脂Aを射出シリンダーaに、樹脂Bを射出シリンダーbに充填し、樹脂A、樹脂Aと樹脂B、樹脂Aの順に樹脂を金型キャビティー内に射出して樹脂A/樹脂B/樹脂Aの順に積層された3層パリソンを成形した後にブロー成形して得られる請求項1~7のいずれかに記載の多層容器。

【請求項 9】

2つの射出シリンダーを有する射出成形機を使用して、樹脂Aを射出シリンダーaに、樹脂Bを射出シリンダーbに充填し、樹脂A、樹脂B、樹脂Aの順に樹脂を金型キャビティー内に射出して樹脂A/樹脂B/樹脂A/樹脂B/樹脂Aの順に積層された5層パリソンを成形した後にブロー成形して得られる請求項1~7のいずれかに記載の多層容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は接着剤を介せずに樹脂層が積層された多層容器に関する。詳しくは、多層容器の輸送時、または落下時の衝撃を受けた際に起こる樹脂層間の剥離を防止した多層容器に関する。

【0002】

10

20

30

40

50

【従来の技術】

ポリエチレンテレフタレートを主体とするプラスチック容器（以下、PETボトルということがある）がお茶、果汁飲料、炭酸飲料等に広く使用されている。また、近年になって缶やガラス瓶が利用されていた分野においてもPETボトルへの代替が進み、それに伴って容量の小さい小型PETボトルの占める割合が年々大きくなっている。しかしながら、PETボトルは缶やガラス瓶と異なりボトル外部の酸素がボトル内に侵入するため、内容物の賞味期限が短くなるという問題がある。特に近年になって進んでいるPETボトルの小型化は、内容物の量に対するボトル表面積の割合が大きくなるため、内容物の賞味期限をより短くする傾向にあるため、PETボトルにガスバリア性を付与する方法が検討されている。また最近になってPETボトルに収納される飲料も種々にわたるようになり、酸素や光の影響を受けやすいビールやお茶等の飲料を収納するPETボトルに対しては特にガスバリア性の更なる向上が要求されている。

10

【0003】

PETボトルにガスバリア性を付与する方法としては、PETからなるボトルの中間層としてガスバリア性樹脂を積層した多層ボトル、PETにガスバリア性樹脂を混合して得られるブレンドボトル、PETボトルの表面にカーボンコートや蒸着を施したり、ガスバリア性樹脂の塗布を施したバリア材コーティングボトル等が開発されている。

【0004】

これらの中でも、製造装置のコストやガスバリア性の向上効果、リサイクル性の面から、ガスバリア性樹脂を中間層として積層した多層ボトル、PETとガスバリア性樹脂を混合して得られるブレンドボトルが広く利用されている（例えば、特許文献1～5参照。）。特にガスバリア性樹脂の使用量が少なくても優れたガスバリア性を発揮でき、かつボトルの透明性に優れた多層ボトルが好適な容器として利用されている。多層ボトルの一例としては、最内外層を形成するPET等のポリエステル樹脂とポリメタキシリレンアジパミド（ポリアミドMXD6）等のガスバリア性樹脂とを射出して金型キャビティーを満たすことにより得られる3層または5層構造を有するパリソンを2軸延伸ブロー成形した多層ボトルが実用化されている。

20

【0005】

しかしながら、上記多層ボトルは相溶性や接着性を持たないPET等のポリエステル樹脂とポリアミドMXD6を接着剤を介さずに積層した構造を有するため、ボトルに衝撃が加えられたり、ボトルを誤って落としてしまった時にポリエステル層とポリアミドMXD6層の間で層間剥離が起こることがある。層間剥離が起こると外観上、層間剥離部分は色が白く変色してしまうため、商品価値を損ねてしまうおそれがあった。また、このような層間剥離はボトル表面に凹凸の多いデザインを有するものにおいて顕著に起こりやすい傾向があり、多層ボトルではその形状が限定されることがあった。

30

【0006】

このような問題点を改良する方法として、最内外層を構成する樹脂を最後に金型キャビティー内に射出する際に、ガスバリア層側に一定量逆流させることが可能な逆流調節装置を使用し層間に粗混合樹脂が入り込むことによって耐層間剥離性を改善することが開示記載されている（特許文献6参照。）が、特殊な装置を使用するという問題点がある。

40

【0007】**【特許文献1】**

特開昭61-108542号公報

【特許文献2】

特開昭63-294341号公報

【特許文献3】

特開昭63-203540号公報

【特許文献4】

特開昭58-160344号公報

【特許文献5】

50

特開平 1 - 1 5 4 7 3 3 号公報

【特許文献 6】

特開 2 0 0 0 - 2 5 4 9 6 3 号公報

【0 0 0 8】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記課題を解決し、層間に接着剤を介さずに異なる樹脂からなる層を積層した多層容器において、落下や衝撃による剥離を防止するとともに、凹凸の少ない形状に限定されず、デザインの自由度が大きい多層容器を提供することにある。

【0 0 0 9】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、多層容器の層間剥離を防止する方法について鋭意研究を重ねた結果、従来ガスバリア層として用いられてきたポリアミドMXD6よりも高いガラス転移温度を有するポリアミド樹脂を容器の中間層に用いることで、落下時等に発生する中空容器の層間剥離を防止できることを見出し本発明に到った。

【0 0 1 0】

すなわち本発明は、3層以上からなる多層容器であって、最外層および最内層が、70モル%以上のテレフタル酸を含むジカルボン酸成分と70モル%以上のエチレングリコールを含むジオール成分を重合して得たポリエステル樹脂を主成分とする樹脂Aからなる層であり、中間層の少なくとも1層が、メタキシリレンジアミンを70モル%以上含むジアミン成分と60～97モル%の、直鎖状脂肪族ジカルボン酸と3～40モル%の芳香族ジカルボン酸とからなるジカルボン酸成分とを重合して得られ、ガラス転移温度が90～130の範囲にあるポリアミド樹脂を主成分とする樹脂Bからなる層であることを特徴とする多層容器に関する。

【0 0 1 1】

【発明の実施の形態】

本発明の多層容器は、最外層および最内層がポリエステル樹脂を主成分とする樹脂Aからなる層であり、中間層の少なくとも1層が、特定の性状を有するポリアミド樹脂を主成分とする樹脂Bからなる層である3層以上の多層容器である。ここで、樹脂Bからなる層は2層以上でもよい。また、樹脂Aからなる層を中間層として用いてもよい。層構成の一例としては、樹脂A/樹脂B/樹脂Aの3層構成や、樹脂A/樹脂B/樹脂A/樹脂B/樹脂Aの5層構成が挙げられるがこれらに限定されない。

【0 0 1 2】

樹脂Aの主成分であるポリエステル樹脂は、芳香族ジカルボン酸を主成分とするジカルボン酸成分および脂肪族ジオールを主成分とするジオール成分を重縮合して得られるものである。芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、3,4'-ビフェニルジカルボン酸等およびこれらのエステル形成性誘導体が例示でき、これらの中でもテレフタル酸やイソフタル酸が好ましく用いられる。芳香族ジカルボン酸としてテレフタル酸を使用する場合、芳香族ジカルボン酸成分中に占めるテレフタル酸の割合は70モル%以上、好ましくは80モル%以上、更に好ましくは90モル%以上である。又、芳香族ジカルボン酸としてテレフタル酸にイソフタル酸を併用する場合、その割合は芳香族ジカルボン酸成分の1～10モル%、好ましくは1～8モル%、更に好ましくは1～6モル%である。イソフタル酸を芳香族ジカルボン酸として上記に示した量を添加して得た共重合樹脂は結晶化速度が遅くなり、成形性を向上させることが可能となる。更に他のジカルボン酸として、本発明の目的を損なわない範囲でアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸や、安息香酸、プロピオン酸、酪酸等のモノカルボン酸や、トリメリット酸、ピロメリット酸等の多価カルボン酸や、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等のカルボン酸無水物を用いることができる。

【0 0 1 3】

10

20

30

40

50

ポリエステル樹脂の原料であるジオール成分としては、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,6-ヘキサジオール等およびこれらのエステル形成性誘導体が例示でき、これらの中でもエチレングリコールが好ましく用いられる。ジオール成分中に占めるエチレングリコールの割合は70モル%以上、好ましくは80モル%以上、更に好ましくは90モル%以上である。更に他のジオールとして、本発明の目的を損なわない範囲でブチルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコール等のモノアルコール類や、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等の多価アルコール類、環状アセタール骨格を有するジオール等を用いることもできる。

【0014】

ポリエステル樹脂の製造は、公知の方法である直接エステル化法やエステル交換法を適用することができる。ポリエステル樹脂製造時の重縮合触媒としては、公知の三酸化アンチモン、五酸化アンチモン等のアンチモン化合物、酸化ゲルマニウム等のゲルマニウム化合物等が例示できるが、これらに限らない。

【0015】

本発明において好ましいポリエステル樹脂を例示すると、ポリエチレンテレフタレート樹脂、エチレンテレフタレート-イソフタレート共重合樹脂、エチレン-1,4-シクロヘキサジメチレン-テレフタレート共重合樹脂、エチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート-テレフタレート共重合樹脂、エチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート-イソフタレート共重合樹脂、エチレン-テレフタレート-4,4'-ビフェニルジカルボキシレート共重合樹脂が挙げられる。特に好ましいポリエステル樹脂は、ポリエチレンテレフタレート樹脂およびエチレンテレフタレート-イソフタレート共重合樹脂である。

【0016】

本発明で用いるポリエステル樹脂の極限粘度(フェノール/1,1,2,2-テトラクロロエタン=60/40質量比混合溶媒中、25℃で測定した値)には、特に制限はないが、通常0.5~2.0dl/g、好ましくは0.6~1.8dl/gであることが望ましい。極限粘度が0.5dl/g以上であるとポリエステル樹脂の分子量が十分に高いために、これを使用して得られる多層容器が構造物として必要な機械的性質を発現することができる。

【0017】

また、本発明の特徴を損なわない範囲でポリエステル樹脂には、他のポリエステル樹脂を配合して使用することができる。他のポリエステル樹脂としては、例えばポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート等の耐熱性に優れたポリエステル樹脂等が挙げられるが、これに限定されることなく種々のポリエステル樹脂を配合できる。また容器の外観を整えるために顔料を添加しても良い。

【0018】

樹脂Bの主成分であるポリアミド樹脂は、メタキシリレンジアミン(MXDA)を主成分とするジアミン成分と、直鎖状脂肪族ジカルボン酸と芳香族ジカルボン酸とからなるジカルボン酸成分とを重合して得られるものであり、該ポリアミド樹脂は、本発明の多層容器にガスバリア性を付与する機能を持つものである。

ポリアミド樹脂を構成するジアミン成分としては、メタキシリレンジアミンが70モル%以上含まれることが必要であり、より好ましくは80モル%以上、さらに好ましくは90モル%以上である。ジアミン成分中のメタキシリレンジアミンが70モル%以上であると、それから得られるポリアミド樹脂は優れたガスバリア性を発現することができる。メタキシリレンジアミン以外に使用できるジアミンとしては、パラキシリレンジアミン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、2-メチル-1,5-ペンタンジアミン等が例示できるが、これらに限定されるものではない。

【0019】

10

20

30

40

50

またポリアミド樹脂を構成するジカルボン酸成分は、60～97モル%の、直鎖状脂肪族ジカルボン酸と3～40モル%の芳香族ジカルボン酸とからなる。直鎖状脂肪族ジカルボン酸としては、炭素数4～20の、直鎖状脂肪族ジカルボン酸のうち1種以上が使用され、特に好ましくはアジピン酸が使用される。また、芳香族ジカルボン酸としてはイソフタル酸、テレフタル酸および2,6-ナフタレンジカルボン酸から選ばれる1種以上が使用され、特に好ましくはイソフタル酸である。ジカルボン酸成分のうち、直鎖状脂肪族ジカルボン酸が60モル%以上であると、ガスバリア性の低下や結晶性の過度の低下を避けることができる。また芳香族ジカルボン酸が3モル%以上であると、ポリアミド樹脂のガラス転移温度が上昇して本発明の目的である多層容器の層間剥離の改善が達成できる。

10

【0020】

上記のポリアミド樹脂は、溶融重縮合法により製造される。溶融重縮合法としては、例えばジアミン成分とジカルボン酸成分からなるナイロン塩を水の存在下に、加圧下で昇温し、加えた水および縮合水を除きながら溶融状態で重合させる方法がある。また、ジアミン成分を溶融状態のジカルボン酸成分に直接加えて、重縮合する方法によっても製造される。この場合、反応系を均一な液状状態に保つために、ジアミン成分をジカルボン酸成分に連続的に加え、その間、反応温度が生成するオリゴアミドおよびポリアミドの融点よりも下回らないように反応系を昇温しつつ、重縮合が進められる。なお、本発明では、必要に応じて溶融重縮合により得られたポリアミド樹脂をさらに固相重合することにより分子量を高めることもできる。

20

【0021】

本発明に用いるポリアミド樹脂の相対粘度（ポリアミド樹脂1gを96%硫酸100mlに溶解し、25で測定した値）は1.5～4.2、好ましくは1.7～4.0、さらに好ましくは2.0～3.8である。ポリアミド樹脂の相対粘度が1.5未満の場合には、多層容器を成形する際に、溶融したポリアミド樹脂の流動性の不安定さから生じる溶融むらが見られ、容器の商品価値が低下する。またポリアミド樹脂の相対粘度が4.2を超えると、ポリアミド樹脂の溶融粘度が高すぎて容器の成形が不安定になる。

【0022】

上記のポリアミド樹脂には、溶融成形時の加工安定性を高めるため、あるいはポリアミド樹脂の着色を防止するためにリン化合物が含まれていても良い。リン化合物としてはアルカリ金属又はアルカリ土類金属を含むリン化合物が好適に使用され、例えば、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム等のリン酸塩、次亜リン酸塩、亜リン酸塩が挙げられ、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の次亜リン酸塩を使用したものがポリアミドの着色防止効果に特に優れるため好ましく用いられる。また、本発明のポリアミド樹脂には上記のリン化合物の他に本発明の効果を損なわない範囲で滑剤、艶消剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、紫外線吸収剤、核剤、可塑剤、難燃剤、帯電防止剤、着色防止剤、ゲル化防止剤等の添加剤等を加えることもできるが、以上に示したものに限定されることなく、種々の材料を混合しても良い。

30

【0023】

また、本発明の特徴を損なわない範囲でポリアミド樹脂には、他の熱可塑性樹脂を配合して使用することができる。他の熱可塑性樹脂としては、例えばポリエチレンやポリプロピレン等の各種ポリオレフィン、PETやポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート等の各種ポリエステル、ポリアミド6やポリアミド66、非晶性ポリアミド等の各種ポリアミド、熱可塑性エラストマー、ポリスチレン、アイオノマー等、種々の熱可塑性樹脂が挙げられる。

40

【0024】

本発明で用いるポリアミド樹脂は、そのガラス転移温度が90～130であることが好ましく、より好ましくは92～128であり、さらに好ましくは94～125である。ポリアミド樹脂のガラス転移温度が上記範囲内であることにより多層容器の層間剥離が防止される理由は、容器の前駆体であるパリソンをブローすることによって容器を得る工

50

程におけるポリアミド樹脂の温度とポリアミド樹脂のガラス転移温度が近くなるため、ブローにより得た容器におけるポリアミド樹脂からなる層に応力が強く残り、ポリエステル層と強く密着するためと考えられる。ポリアミド樹脂のガラス転移温度が90より低いと、多層容器成形時におけるポリアミド樹脂の温度とガラス転移温度の差が大きくなるため、得られる容器におけるポリアミド樹脂層の残存応力が小さくなってしまいうため好ましくない。またポリアミド樹脂のガラス転移温度が130より高いと、パリソンから多層容器を成形する条件が著しく狭くなり、実用的ではない。

【0025】

なお、ポリアミド樹脂のガラス転移温度は、DSCを用い、昇温してポリアミド樹脂を一度溶融させた後、急冷し、再度昇温した際に観察されるガラス転移点の中間温度をいう。

10

【0026】

本発明で使用するポリアミド樹脂は、パリソンや容器の形状によっては低延伸倍率の部分が生じることがある。この容器に内容物を保存すると、中間層のポリアミド層が吸水によって結晶化して白化し、多層容器の外観を損なうことがある。このような現象を防ぐために、本発明ではポリアミド樹脂に、白化防止剤として、特定の脂肪酸金属塩、ジアミド化合物あるいはジエステル化合物を添加したものを容器の中間層として使用することが好ましく行われる。このようにすることで内容物を充填した多層容器を長期間保存してもポリアミド樹脂の白化が防止される。

【0027】

本発明に用いる脂肪酸金属塩は、脂肪酸金属塩の炭素数18~50、好ましくは、炭素数18~34の脂肪酸金属塩である。炭素数が18以上であればポリアミド樹脂が吸水した際の白化が防止できる。また、炭素数が50以下で樹脂組成物中への均一分散が良好となる。脂肪酸は側鎖や二重結合があってもよいが、ステアリン酸(C18)、エイコ酸(C20)、ベヘン酸(C22)、モンタン酸(C28)、トリアコンタン酸(C30)などの直鎖飽和脂肪酸が好ましい。脂肪酸と塩を形成する金属に特に制限はないが、ナトリウム、カリウム、リチウム、カルシウム、バリウム、マグネシウム、ストロンチウム、アルミニウム、亜鉛等が例示され、ナトリウム、カリウム、およびリチウム、カルシウム、アルミニウム、および亜鉛が特に好ましい。

20

【0028】

本発明に用いられる脂肪酸金属塩は、上記のうち1種類でもよいし、2種以上を併用してもよい。本発明では、脂肪酸金属塩の形状に特に制限はないが、粒径が小さい方が樹脂組成物中に均一分散させることが容易に行えるため、その粒径は0.2mm以下が好ましい。

30

【0029】

本発明において、脂肪酸金属塩の添加量は、ポリアミド樹脂100重量部に対して0.005~1.0重量部、好ましくは0.05~0.5重量部、特に好ましくは0.12~0.5重量部である。脂肪酸金属塩の添加量が0.005重量部未満であると実用的な白化防止効果が得られない。また、1.0部より多いと脂肪酸金属塩の影響でポリアミド樹脂が白くにごるため好ましくない。

【0030】

本発明で用いられるジアミド化合物は、炭素数8~30の脂肪酸と炭素数2~10のジアミンから得られるジアミド化合物である。脂肪酸の炭素数が8以上、ジアミンの炭素数が2以上で白化防止効果が期待できる。また、脂肪酸の炭素数が30以下、ジアミンの炭素数が10以下で組成物中への均一分散が良好となる。

40

【0031】

ジアミド化合物に用いられる脂肪酸は、脂肪酸は側鎖や二重結合があってもよいが、直鎖飽和脂肪酸が好ましい。例として、ステアリン酸(C18)、エイコ酸(C20)、ベヘン酸(C22)、モンタン酸(C28)、トリアコンタン酸(C30)が例示でき、中でもモンタン酸が好ましい。ジアミド化合物に用いられるジアミンとして、エチレンジアミン、ブチレンジアミン、ヘキサレンジアミン、キシリレンジアミン、ビス(アミノメチル)

50

シクロヘキサン等が例示でき、中でもエチレンジアミンが好ましい。これらを組み合わせ得られるジアミド化合物が本発明に用いられる。ジアミド化合物は1種類でも良いし、2種類以上を併用してもよい。

【0032】

本発明で用いられるジエステル化合物は、炭素数8～30の脂肪酸と炭素数2～10のジオールから得られるジエステル化合物である。脂肪酸の炭素数が8以上、ジオールの炭素数が2以上で白化防止効果が期待できる。また、脂肪酸の炭素数が30以下、ジオールの炭素数が10以下で組成物中への均一分散が良好となる。

【0033】

ジエステル化合物に使用される脂肪酸として、ステアリン酸(C18)、エイコ酸(C20)、ベヘン酸(C22)、モンタン酸(C28)、トリアコンタン酸(C30)等が例示でき、中でもモンタン酸が好ましい。ジエステル化合物に使用されるジオールとして、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ヘキサングリコール、キシリレングリコール、シクロヘキサジメタノール等が例示でき、中でもエチレングリコールあるいは1,3-ブタンジオールが好ましい。これらを組み合わせ得られるジエステル化合物が本発明に用いられる。ジエステル化合物は1種類でも良いし、2種以上を併用しても良い。

10

【0034】

本発明において用いられるジアミド化合物とジエステル化合物は単独で用いても良いし、併用して用いても良い。

20

本発明において、ジアミド化合物および/またはジエステル化合物の添加量は、ポリアミド樹脂100重量部に対して0.005～1.0重量部、好ましくは0.05～0.5重量部、特に好ましくは0.12～0.5重量部である。ジアミド化合物および/またはジエステル化合物の添加量が0.005重量部未満であると実用的な白化防止効果が得られない。また、1.0部より多いとジアミド化合物および/またはジエステル化合物の影響でポリアミド樹脂が白くにごるため好ましくない。

【0035】

ポリアミド樹脂に上記白化防止剤を添加する方法は公知の混合法を適用できる。たとえば、回転中空容器内にポリアミド樹脂ペレットと白化防止剤を投入し混合して使用してもよい。また、高濃度の白化防止剤を含有する組成物を製造した後、白化防止剤を含有しないポリアミド樹脂ペレットで所定の濃度で希釈し、これらを溶融混練する方法、溶融混練後、引き続き、射出成形などにより成形体を得る方法などが採用される。

30

【0036】

本発明では、上記のポリアミド樹脂を中間層とすることで、層間剥離を防止することができると共に優れたガスバリア性を有する多層容器を得ることができるが、さらに優れた酸素バリア性を付与するために、本発明ではポリアミド樹脂に元素周期律表の第V I I I族の遷移金属、マンガン、銅及び亜鉛から選択された一種以上の金属原子を混合して酸素吸収機能を付与した酸素吸収性樹脂を中間層とすることができる。

【0037】

本発明において前記金属原子をポリアミド樹脂中に添加、混合するには金属原子を含有する化合物(以下、金属触媒化合物と称する)を用いることが好ましい。金属触媒化合物は前記金属原子の低価数の無機酸塩、有機酸塩又は錯塩の形で使用される。無機酸塩としては、塩化物や臭化物等のハロゲン化物、硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩等が挙げられる。一方、有機酸塩としては、カルボン酸塩、スルホン酸塩、ホスホン酸塩等が挙げられる。また、 β -ジケトンまたは β -ケト酸エステル等との遷移金属錯体も利用することができる。特に本発明では酸素吸収機能が良好であることから、前記金属原子を含むカルボン酸塩、ハロゲン化物、アセチルアセトネート錯体を使用することが好ましい。本発明において、ポリアミド樹脂には上記金属触媒化合物のうち一種以上を添加することができるが、コバルト金属原子を含むものが特に酸素吸収機能に優れており、好ましく用いられる。

40

50

【0038】

本発明でポリアミド樹脂に添加できる前記金属原子の濃度は特に制限はないが、ポリアミド樹脂100重量部に対して金属原子を0.01~0.10重量部の範囲で添加することが好ましく、より好ましくは0.02~0.08重量部である。金属原子の添加量が0.01重量部より少ない場合、酸素吸収機能が十分に発現せず、多層容器の酸素バリア性の向上効果も低いものとなる。また0.10重量部より多い場合、多層容器の酸素バリア性向上効果に変化はないため、不経済である。

【0039】

ポリアミド樹脂に金属触媒化合物を添加する方法は、ポリアミド樹脂と金属触媒化合物を押し出機等を用いて溶融混合する方法、金属触媒化合物を溶媒と混合して溶解又はスラリー状にした後、ポリアミド樹脂と混合してから溶媒を除去してポリアミド樹脂に付着させる方法、多層容器を製造する装置に金属触媒化合物を添加できる装置を設けてポリアミド樹脂に金属触媒化合物を添加する方法等を用いることができるが、これらの中でも容易に金属触媒化合物をポリアミド樹脂中に混合することが可能であることからポリアミド樹脂と金属触媒化合物を押し出機等を用いて溶融混合する方法が好ましく行われる。

10

【0040】

さらに本発明では、前記ポリアミド樹脂に層状珪酸塩を添加したものを容器の中間層として積層することもできる。このようにすることで容器の酸素バリア性だけではなく、炭酸ガス等の他のガスに対するバリア性も向上させることができる。

【0041】

層状珪酸塩は、0.25~0.6の電荷密度を有する2-八面体型や3-八面体型の層状珪酸塩であり、2-八面体型としては、モンモリロナイト、バイデライト等、3-八面体型としてはヘクトライト、サボナイト等が挙げられる。これらの中でも、モンモリロナイトが好ましい。

20

【0042】

層状珪酸塩は、高分子化合物や有機系化合物等の有機膨潤化剤を予め層状珪酸塩に接触させて、層状珪酸塩の層間を拡げたものとするのが好ましい。有機膨潤化剤として、第4級アンモニウム塩が好ましく使用できるが、好ましくは、炭素数12以上のアルキル基又はアルケニル基を少なくとも一つ以上有する第4級アンモニウム塩が用いられる。

【0043】

有機膨潤化剤の具体例として、トリメチルドデシルアンモニウム塩、トリメチルテトラデシルアンモニウム塩、トリメチルヘキサデシルアンモニウム塩、トリメチルオクタデシルアンモニウム塩、トリメチルエイコシルアンモニウム塩等のトリメチルアルキルアンモニウム塩；トリメチルオクタデセニルアンモニウム塩、トリメチルオクタデカジエニルアンモニウム等のトリメチルアルケニルアンモニウム塩；トリエチルドデシルアンモニウム塩、トリエチルテトラデシルアンモニウム塩、トリエチルヘキサデシルアンモニウム塩、トリエチルオクタデシルアンモニウム等のトリエチルアルキルアンモニウム塩；トリブチルドデシルアンモニウム塩、トリブチルテトラデシルアンモニウム塩、トリブチルヘキサデシルアンモニウム塩、トリブチルオクタデシルアンモニウム等のトリブチルアルキルアンモニウム塩；ジメチルジドデシルアンモニウム塩、ジメチルジテトラデシルアンモニウム塩、ジメチルジヘキサデシルアンモニウム塩、ジメチルジオクタデシルアンモニウム塩、ジメチルジタロウアンモニウム塩等のジメチルジアルキルアンモニウム塩；ジメチルジオクタデセニルアンモニウム塩、ジメチルジオクタデカジエニルアンモニウム塩等のジメチルジアルケニルアンモニウム塩；ジエチルジドデシルアンモニウム塩、ジエチルジテトラデシルアンモニウム塩、ジエチルジヘキサデシルアンモニウム塩、ジエチルジオクタデシルアンモニウム等のジエチルジアルキルアンモニウム塩；ジブチルジドデシルアンモニウム塩、ジブチルジテトラデシルアンモニウム塩、ジブチルジヘキサデシルアンモニウム塩、ジブチルジオクタデシルアンモニウム塩等のジブチルジアルキルアンモニウム塩；メチルベンジルジヘキサデシルアンモニウム塩等のメチルベンジルジアルキルアンモニウム塩；ジベンジルジヘキサデシルアンモニウム塩等のジベンジルジアルキルアンモニウム塩；

30

40

50

トリドデシルメチルアンモニウム塩、トリテトラデシルメチルアンモニウム塩、トリオクタデシルメチルアンモニウム塩等のトリアルキルメチルアンモニウム塩；トリドデシルエチルアンモニウム塩等のトリアルキルエチルアンモニウム塩；トリドデシルブチルアンモニウム塩等のトリアルキルブチルアンモニウム塩；4-アミノ-n-酪酸、6-アミノ-n-カプロン酸、8-アミノカプリル酸、10-アミノデカン酸、12-アミノドデカン酸、14-アミノテトラデカン酸、16-アミノヘキサデカン酸、18-アミノオクタデカン酸等の -アミノ酸などが挙げられる。また、水酸基及び/又はエーテル基含有のアンモニウム塩、中でも、メチルジアルキル(PAG)アンモニウム塩、エチルジアルキル(PAG)アンモニウム塩、ブチルジアルキル(PAG)アンモニウム塩、ジメチルビス(PAG)アンモニウム塩、ジエチルビス(PAG)アンモニウム塩、ジブチルビス(PAG)アンモニウム塩、メチルアルキルビス(PAG)アンモニウム塩、エチルアルキルビス(PAG)アンモニウム塩、ブチルアルキルビス(PAG)アンモニウム塩、メチルトリ(PAG)アンモニウム塩、エチルトリ(PAG)アンモニウム塩、ブチルトリ(PAG)アンモニウム塩、テトラ(PAG)アンモニウム塩(ただし、アルキルはドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、エイコシルなどの炭素数12以上のアルキル基を表し、PAGはポリアルキレングリコール残基、好ましくは、炭素数20以下のポリエチレングリコール残基またはポリプロピレングリコール残基を表す)などの少なくとも一のアルキレングリコール残基を含有する4級アンモニウム塩も有機膨潤化剤として使用することができる。中でもトリメチルドデシルアンモニウム塩、トリメチルテトラデシルアンモニウム塩、トリメチルヘキサデシルアンモニウム塩、トリメチルオクタデシルアンモニウム塩、ジメチルジドデシルアンモニウム塩、ジメチルジテトラデシルアンモニウム塩、ジメチルジヘキサデシルアンモニウム塩、ジメチルジオクタデシルアンモニウム塩、ジメチルジタロウアンモニウム塩が好ましい。なお、これらの有機膨潤化剤は、単独でも複数種類の混合物としても使用できる。

【0044】

本発明では、ポリアミド樹脂100重量部に対し、有機膨潤化剤で処理した層状珪酸塩を0.5~8重量部添加したものが好ましく用いられ、より好ましくは1~6重量部、さらに好ましくは2~5重量部である。層状珪酸塩の添加量が0.5重量部より低いとガスバリア性の改善効果が小さいため好ましくない。また8重量部より多いと中間層が濁って容器の透明性が損なわれるため好ましくない。

【0045】

ポリアミド樹脂において、層状珪酸塩は局所的に凝集することなく均一に分散していることが好ましい。ここでいう均一分散とは、ポリアミド樹脂中において層状珪酸塩が平板状に分離し、それらの50%以上が5nm以上の層間距離を有することをいう。ここで層間距離とは平板状物の重心間距離のことをいう。この距離が大きい程分散状態が良好となり、透明性等の外観が良好で、かつ酸素、炭酸ガス等のガスバリア性を向上させることができる。

【0046】

ポリアミド樹脂と層状珪酸塩を混合する方法としては、特に制限はないが、本発明では溶融混練法が好ましく用いられる。例えば、ポリアミド樹脂の重縮合中に層状珪酸塩を添加し攪拌する方法、単軸もしくは二軸押出機等の通常用いられる種々の押出機を用いて溶融混練する方法等の公知の方法を利用することができるが、これらのなかでも、二軸押出機を用いて溶融混練する方法が本発明において好ましい方法である。

【0047】

以上述べたように、本発明の多層容器における樹脂Bを構成するポリアミド樹脂には白化防止剤や、酸素吸収機能を付与する金属触媒化合物、あるいはガスバリア性を高める効果を有する層状珪酸塩を添加することができるが、これらを組み合わせたものを容器の中間層として利用することもできる。

【0048】

本発明の多層容器の製造方法は特に制限はないが、例えば、2つの射出シリンダーを有す

る射出成形機を使用して、ポリエステル樹脂を主成分とする樹脂 A とポリアミド樹脂を主成分とする樹脂 B とをそれぞれの射出シリンダーから金型ホットランナーを通して、金型キャビティー内に射出して得られた多層パリソンを更に二軸延伸ブロー成形することにより得られる。

【0049】

本発明において容器の前駆体である多層パリソンを製造する方法において、先ず、樹脂 A を射出し、次いで樹脂 B と樹脂 A と同時に射出し、次に樹脂 A を必要量射出して金型キャビティーを満たすことにより、樹脂 A / 樹脂 B / 樹脂 A の 3 層構造を有するパリソンが製造できる。

【0050】

同様に、先ず樹脂 A を射出し、次いで樹脂 B を単独で射出し、最後に樹脂 A を射出して金型キャビティーを満たすことにより、樹脂 A / 樹脂 B / 樹脂 A / 樹脂 B / 樹脂 A の 5 層構造を有するパリソンが製造できる。なお、多層パリソンを製造する方法は、上記方法だけに限定されるものではない。

【0051】

多層パリソン、あるいは、多層パリソンを二軸延伸ブロー成形して得られる多層容器において、ガスバリア性能は中間層が少なくともボトル胴部に存在していれば発揮されるが、ガスバリア層がボトルの口栓部先端付近まで延びている方がガスバリア性能は更に良好になるため好ましい。

【0052】

本発明の多層容器において樹脂 B からなる層の重量は、多層容器全体に対して 1 ~ 20 重量%とすることが好ましく、より好ましくは 2 ~ 15 重量%である。樹脂 B からなる層の重量が 1 重量%より少ないと多層容器のガスバリア性が十分でなくなることがあるため好ましくない。また樹脂 B からなる層の重量が 20 重量%より多いと前駆体であるパリソンから多層容器を成形しにくくなることがあるため好ましくない。

【0053】

本発明の多層容器は、従来、落下や衝撃による剥離を起こしにくくするとともに、凹凸の少ない形状に限定されないデザインの自由度を大きくすることができるものである。本発明の多層容器には、例えば、炭酸飲料、ジュース、水、牛乳、日本酒、ウイスキー、焼酎、コーヒー、茶、ゼリー飲料、健康飲料等の液体飲料、調味液、ソース、醤油、ドレッシング、液体だし等の調味料、液体スープ等の液体系食品、液状の医薬品、化粧水、化粧乳液、整髪料、染毛剤、シャンプー等、種々の物品を収納することができる。

【0054】

【実施例】

以下実施例及び比較例により、本発明を更に詳細に説明するが本発明はこれら実施例に限定されるものではない。また本実施例等で測定した主な特性の測定法を示す。

(1) ポリエチレンテレフタレート固有粘度 [] : フェノール/テトラクロロエタン = 6 / 4 (重量比) の混合溶媒を使用。測定温度 30 。

(2) ポリアミド樹脂の相対粘度 [rel.] : 樹脂 1 g / 96% 硫酸水溶液 100 ml、測定温度 25 。

(3) ポリアミド樹脂のガラス転移温度 : 島津製作所製、DSC-50 を使用し、ポリアミド樹脂ペレット 5 mg をアルミ製容器に入れて密封し、これを窒素気流下にて 10 / min の速度で 300 まで昇温した後、液体窒素で容器を急冷した。次いで再度アルミ製容器を窒素気流下にて 10 / min の速度で昇温してガラス転移温度を測定した。

(4) 多層ボトルの層間剥離性 : 多層ボトルの落下試験により確認

落下試験方法 : 500 ml の水を入れてキャップを閉め、24 時間静置した。その後、材質がコンクリートである床面に底面を下にして多層ボトルを垂直落下させ層間剥離の有無を目視で確認した。落下高さは 75 cm とし、50 本落下させたときの層間剥離した多層ボトル数の割合で剥離性を評価した。

(5) 多層ボトルの酸素透過率 : 23、成形体及び包装容器内部の相対湿度 100%

10

20

30

40

50

、外部の相対湿度50%の雰囲気下にてASTM D3985に準じて測定した。測定は、モダンコントロールズ社製、OX-TRAN 10/50Aを使用した。

【0055】

また、実施例および比較例に用いた多層ボトルは下記の如く成形を行った。

パリソン形状：全長95mm、外径22mm、肉厚4.2mm。なお、多層パリソンの製造には、名機製作所(株)製、射出成形機(型式：M200、4個取り)を使用した。

3層パリソンの製造条件は下記の通りである。

3層パリソン成形条件

スキン側射出シリンダー温度：285

コア側射出シリンダー温度：265

金型内樹脂流路温度：285

金型冷却水温度：10

パリソン中のコア樹脂の割合：8重量%

多層ボトル形状：全長223mm、外形65mm、内容積500ml。底部形状はシャンパンタイプ。なお、二軸延伸ブロー成形はブロー成形機(クルップコーポラト社(KRUPP CORPOPLAST社)製、型式：LB-01)を使用した。

【0056】

また、実施例および比較例に用いたポリアミド樹脂のモノマー組成、及びガラス転移温度を表1に示した。

【0057】

【表1】

	ジアミン成分 MXDA (モル%)	ジカルボン酸成分		ガラス 転移温度 (°C)
		アジピン酸 (モル%)	イソフタル酸 (モル%)	
ポリアミド1	100	94	6	92
ポリアミド2	100	85	15	101
ポリアミド3	100	70	30	118
ポリアミド4	100	100	0	86
ポリアミド5	100	99	1	88
ポリアミド6	100	50	50	133

【0058】

実施例1~3、比較例1~3

ポリアミド1~6を中間層とし、固有粘度が0.75のポリエチレンテレフタレート(日本ユニペット製RT543C)を最内外層として3層構成の多層ボトルを成形した。得られた多層ボトルの層間剥離性を調査した結果について表2に示す。

【0059】

上記の結果から、本発明の材料組成を有し、ガラス転移温度が所定の範囲内である実施例1~3は、従来例である比較例1と比較して層間剥離した多層ボトルの割合が大きく低下しており、優れた耐層間剥離性能を有していることを確認した。一方、ガラス転移温度が低い比較例2では層間剥離した多層ボトルの割合が従来例である比較例1と同程度であった。またガラス転移温度が高い比較例3ではブロー成形時にポリアミドを加工できる温度まで昇温したが、その際にPETが結晶化して多層ボトルの成形ができなかった。

【0060】

実施例4~5

表1に示したポリアミドに各種添加物を混合したものを中間層とし、固有粘度が0.75のポリエチレンテレフタレート(日本ユニペット製RT543C)を最内外層として3層構成の多層ボトルを成形した。得られた多層ボトルの層間剥離性、及び酸素透過率を調査した結果について表2に示す。

尚、実施例5で使用した層状珪酸塩は、白石工業(株)製「オルペン」(膨潤化剤として、トリメチルオクタデシルアンモニウムを34wt%含有)である。

【 0 0 6 1 】

以上の結果から、本発明の多層ボトルを構成する中間層に酸素バリア性を高めるためにネオデカン酸コバルトを添加した場合、また各種ガスバリア性を高めるために層状珪酸塩を添加した場合においても、耐層間剥離性を損なうことなく酸素透過率を高めることができることを確認した。

【 0 0 6 2 】

【表 2】

	中間層	層間剥離した ボトルの割合	酸素透過率 (ml/bottle· day·0.21atm)
実施例1	ポリアミド1	10%	0.011
実施例2	ポリアミド2	4%	0.011
実施例3	ポリアミド3	1%	0.012
比較例1	ポリアミド4	34%	0.012
比較例2	ポリアミド5	32%	0.011
比較例3	ポリアミド6	ブロー成形時にPETが 結晶化して成形できず	—
実施例4	ポリアミド1/ネオデカン酸Co =100/0.6(重量比)	11%	0.001
実施例5	ポリアミド3/層状珪酸塩 =100/3(重量比)	3%	0.003

10

20

【 0 0 6 3 】

【発明の効果】

本発明の多層容器は、優れた耐層間剥離性を有し、かつガスバリア性に優れた多層容器であり、飲料等の包装材料として非常に有用なものであり、その工業的価値は非常に高い。

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 2 9 K 67:00	B 2 9 K 67:00	
B 2 9 K 77:00	B 2 9 K 77:00	
B 2 9 L 9:00	B 2 9 L 9:00	
B 2 9 L 22:00	B 2 9 L 22:00	

(72)発明者 神田 智道

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

Fターム(参考) 3E033 AA01 BA17 BA21 BB08 CA03 FA02 FA03

4F100 AA03B AA03H AB14B AB14H AB17B AB17H AB18B AB18H AH02B AH02H

AH03B AH03H AJ05B AK42A AK42C AK42J AK42K AK47B AK47J AK47K

AL01B BA03 BA06 BA10A BA10C DA01 EH36 GB16 JD02 JD14B

JK06 JK10 YY00B

4F208 AA24 AA29 AG03 AG07 LA02 LA04 LB01 LB22 LG06 LG29