

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4078823号
(P4078823)

(45) 発行日 平成20年4月23日(2008.4.23)

(24) 登録日 平成20年2月15日(2008.2.15)

(51) Int.Cl.	F 1	
B 6 5 D 6/14 (2006.01)	B 6 5 D	6/14 A
B 6 5 D 1/00 (2006.01)	B 6 5 D	1/00 B
B 2 9 C 45/16 (2006.01)	B 2 9 C	45/16
B 3 2 B 1/02 (2006.01)	B 3 2 B	1/02
B 3 2 B 27/32 (2006.01)	B 3 2 B	27/32 Z
請求項の数 13 (全 21 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2001-329955 (P2001-329955)	(73) 特許権者	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(22) 出願日	平成13年10月26日(2001.10.26)	(72) 発明者	松岡 英夫 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内
(65) 公開番号	特開2003-128057 (P2003-128057A)	(72) 発明者	濱口 美都繁 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内
(43) 公開日	平成15年5月8日(2003.5.8)	(72) 発明者	小林 和彦 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内
審査請求日	平成16年10月13日(2004.10.13)	審査官	山崎 勝司
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 バリア性多層中空容器およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) ポリオレフィン樹脂及び (b) ポリアミド樹脂からなる樹脂組成物により形成されたバリア層であって、成形品表面に垂直な方向を厚みとした時、該樹脂成形品中に電子顕微鏡で観察される相構造として、厚み方向に表面から内層に向かって (a) ポリオレフィン樹脂が連続相かつ (b) ポリアミド樹脂が分散相となる部分、(b) ポリアミド樹脂が連続相かつ (a) ポリオレフィン樹脂が分散相となる部分、(a) ポリオレフィン樹脂が連続相かつ (b) ポリアミド樹脂が分散相となる部分が順次観察されるバリア層と (c) バリア層を形成する樹脂組成物以外の熱可塑性樹脂からなる熱可塑性樹脂層を有するバリア性多層中空容器。

【請求項 2】

前記バリア層が成形品表面に垂直な方向を厚みとした時、表面から全厚みに対し 5 ~ 10 % の任意の深さにおいて、(a) ポリオレフィン樹脂が連続相かつ (b) ポリアミド樹脂が分散相となる部分が観察され、かつ、表面から全厚みに対し 45 ~ 55 % の任意の深さにおいて、(b) ポリアミド樹脂が連続相かつ (a) ポリオレフィン樹脂が分散相となる部分が観察されることを特徴とする請求項 1 に記載のバリア性多層中空容器。

【請求項 3】

(a) ポリオレフィン樹脂及び (b) ポリアミド樹脂からなる樹脂組成物により形成されたバリア層であって、成形品表面に垂直な方向を厚みとした時、該樹脂成形品中に電子顕微鏡で観察される相構造として、厚み方向に表面から内層に向かって (a) ポリオレフ

イン樹脂及び (b) ポリアミド樹脂が共に連続相となる部分、 (b) ポリアミド樹脂が連続相かつ (a) ポリオレフィン樹脂が分散相となる部分、 (a) ポリオレフィン樹脂及び (b) ポリアミド樹脂が共に連続相となる部分が順次観察されるバリア層と (c) バリア層を形成する樹脂組成物以外の熱可塑性樹脂からなる熱可塑性樹脂層を有するバリア性多層中空容器。

【請求項 4】

前記バリア層が成形品表面に垂直な方向を厚みとした時、表面から全厚みに対し 5 ~ 10 % の任意の深さにおいて、 (a) ポリオレフィン樹脂及び (b) ポリアミド樹脂が共に連続相となる部分が観察され、かつ、表面から全厚みに対し 45 ~ 55 % の任意の深さにおいて、 (b) ポリアミド樹脂が連続相かつ (a) ポリオレフィン樹脂が分散相となる部分が観察されることを特徴とする請求項 3 に記載のバリア性多層中空容器。

10

【請求項 5】

前記 (a) ポリオレフィン樹脂および (b) ポリアミド樹脂の融点のいずれか高い方の温度を T_p () とした時、 $T_p + 10 \sim T_p + 100$ の任意の温度において、 (a) ポリオレフィン樹脂、 (b) ポリアミド樹脂のそれぞれのせん断速度が 200 秒^{-1} 以下かつ 1000 秒^{-1} 以上という条件下において、 (a) ポリオレフィン樹脂、 (b) ポリアミド樹脂のそれぞれの溶融粘度を測定し、下式 (1) で定義される溶融粘度比が、せん断速度 200 秒^{-1} 以下の任意のせん断速度において 0.5 以下であり、かつ、せん断速度 1000 秒^{-1} 以上の任意のせん断速度において 0.8 以上であることを満足するバリア層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バリア性多層中空容器。

20

【式 1】

$$\text{溶融粘度比} = \frac{\text{〔ポリアミド樹脂の溶融粘度〕}}{\text{〔ポリオレフィン樹脂の溶融粘度〕}} \quad (1)$$

【請求項 6】

(c) バリア層を形成する樹脂組成物以外の熱可塑性樹脂が、ポリオレフィン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バリア性多層中空容器。

【請求項 7】

射出溶着、熱板溶着、振動溶着、熱線溶着およびレーザー溶着の内から選ばれる少なくとも一種の方法で溶着されたことを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のバリア性多層中空容器。

30

【請求項 8】

バリア層成分で構成された 1 カ所以上の開口部を有することを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のバリア性多層中空容器。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のバリア性多層中空容器を製造する方法であって、前記多層中空容器を構成する 2 つ以上の分割体を多色射出成形により積層形成し、続いて得られた分割体を相互に接合させて多層中空容器を形成させることを特徴とするバリア性多層中空容器の製造方法。

40

【請求項 10】

(a) ポリオレフィン樹脂及び (b) ポリアミド樹脂からなる樹脂組成物により形成されたバリア層と (c) バリア層を形成する樹脂組成物以外の熱可塑性樹脂からなる熱可塑性樹脂層を 2 色射出成形により積層形成することを特徴とする請求項 9 に記載のバリア性多層中空容器の製造方法。

【請求項 11】

多色射出成形により得られた分割体を射出溶着、熱板溶着、振動溶着、熱線溶着およびレーザー溶着の内から選ばれる少なくとも一種の溶着方法で相互に接合させることを特徴とする請求項 9 または 10 に記載のバリア性多層中空容器の製造方法。

50

【請求項 1 2】

多色射出成形により得られた分割体を相互に接合させる溶着方法が射出溶着および/または振動溶着であることを特徴とする請求項 1 1 に記載のバリア性多層中空容器の製造方法。

【請求項 1 3】

バリア層成分で構成された 1 カ所以上の開口部を多色射出成形で形成させることを特徴とする請求項 9 ~ 1 2 のいずれかに記載のバリア性多層中空容器の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、バリア性、機械特性および生産性に優れた多層中空容器およびその製造方法に関する。特に、ポリオレフィン樹脂とポリアミド樹脂からなる樹脂組成物を特定の相構造となるよう制御することによって得られる特異的なバリア性、優れた機械特性、熱溶着性等の後加工性を持つバリア層を有するバリア性多層中空容器およびその製造方法に関する。

10

【0002】

【従来の技術】

ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂は、最も一般的なプラスチックとして日用雑貨、玩具、機械部品、電気・電子部品および自動車部品などに幅広く用いられている。しかし、近年、安全性、保存安定性、更には環境汚染防止性を確保するために内容物の漏洩防止、外気の混入防止等の目的でガスバリア性（耐透過性）が要求される樹脂製品が増加してきている。中でも、自動車燃料タンクなどにおいては軽量性、成形加工のし易さ、デザインの自由度、取扱いの容易さなどの点から金属製からプラスチック製への転換が活発に検討されているが、安全性、保存安定性、更には環境汚染防止性を確保するために内容物の漏洩防止、外気の混入防止が重要となり、耐透過性を有する材料が求められている。しかし、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン製容器は最も一般的なプラスチック容器であるが、ガソリンや特定のオイルに対するバリア性が不十分であるために、その使用範囲を制約されることが多い状況にあり、その改善が望まれている。

20

【0003】

このような樹脂製燃料タンクに代表されるバリア性多層中空容器としては、中空容器に要求されるバリア性や機械的特性の点から HDPE / 接着層 / ポリアミドや EVOH 等のバリア性樹脂 / 接着層 / HDPE の 3 種 5 層からなる多層ブロー成形品の例が挙げられる。しかしながら、多層ブロー成形では、容器デザインの自由度が不十分であるという点に加え、生産性において成形時に大きなバリが発生する、成形サイクルが長い、肉厚の均一性に欠ける等の問題点があった。

30

【0004】

一方、自動車部品をはじめ多くの工業用部品の分野において、良好な加工性および経済性を有することから樹脂の成形に射出成形法が広く用いられている。しかしながら、燃料タンクのような高い燃料バリア性や機械的特性が要求される製品においては、従来の熱可塑性樹脂材料を通常に射出成形してもバリア性多層中空容器の有するバリア性、耐衝撃性などの諸性能をバランス良く発現するのが困難であるという問題があった。

40

【0005】

このように従来の多層ブロー成形に代わる容器デザインの自由度、生産性、バリア性、機械的特性が良好な多層中空容器およびその製造方法が求められているのである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、容器デザインの自由度、生産性、バリア性、機械的特性が良好なバリア性多層中空容器およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

50

【課題を解決するための手段】

そこで本発明者らは前記の目的を達成すべく検討した結果、特定の分散構造を有する層を多色射出成形により形成した後、相互に接合する事によって得られる容器が課題を克服するバリア性多層中空容器の製造方法となることを見出し本発明に到達した。

【0008】

すなわち本発明は、

(1) (a) ポリオレフィン樹脂及び (b) ポリアミド樹脂からなる樹脂組成物により形成されたバリア層であって、成形品表面に垂直な方向を厚みとした時、該樹脂成形品中に電子顕微鏡で観察される相構造として、厚み方向に表面から内層に向かって (a) ポリオレフィン樹脂が連続相かつ (b) ポリアミド樹脂が分散相となる部分、(b) ポリアミド樹脂が連続相かつ (a) ポリオレフィン樹脂が分散相となる部分、(a) ポリオレフィン樹脂が連続相かつ (b) ポリアミド樹脂が分散相となる部分が順次観察されるバリア層と (c) バリア層を形成する樹脂組成物以外の熱可塑性樹脂からなる熱可塑性樹脂層を有するバリア性多層中空容器、

10

(2) 前記バリア層が成形品表面に垂直な方向を厚みとした時、表面から全厚みに対し 5 ~ 10 % の任意の深さにおいて、(a) ポリオレフィン樹脂が連続相かつ (b) ポリアミド樹脂が分散相となる部分が観察され、かつ、表面から全厚みに対し 45 ~ 55 % の任意の深さにおいて、(b) ポリアミド樹脂が連続相かつ (a) ポリオレフィン樹脂が分散相となる部分が観察されることを特徴とする (1) に記載のバリア性多層中空容器、

(3) (a) ポリオレフィン樹脂及び (b) ポリアミド樹脂からなる樹脂組成物により形成されたバリア層であって、成形品表面に垂直な方向を厚みとした時、該樹脂成形品中に電子顕微鏡で観察される相構造として、厚み方向に表面から内層に向かって (a) ポリオレフィン樹脂及び (b) ポリアミド樹脂が共に連続相となる部分、(b) ポリアミド樹脂が連続相かつ (a) ポリオレフィン樹脂が分散相となる部分、(a) ポリオレフィン樹脂及び (b) ポリアミド樹脂が共に連続相となる部分が順次観察されるバリア層と (c) バリア層を形成する樹脂組成物以外の熱可塑性樹脂からなる熱可塑性樹脂層を有するバリア性多層中空容器、

20

(4) 前記バリア層が成形品表面に垂直な方向を厚みとした時、表面から全厚みに対し 5 ~ 10 % の任意の深さにおいて、(a) ポリオレフィン樹脂及び (b) ポリアミド樹脂が共に連続相となる部分が観察され、かつ、表面から全厚みに対し 45 ~ 55 % の任意の深さにおいて、(b) ポリアミド樹脂が連続相かつ (a) ポリオレフィン樹脂が分散相となる部分が観察されることを特徴とする (3) に記載のバリア性多層中空容器、

30

(5) 前記 (a) ポリオレフィン樹脂および (b) ポリアミド樹脂の融点のいずれか高い方の温度を T_p () とした時、 $T_p + 10 \sim T_p + 100$ の任意の温度において、(a) ポリオレフィン樹脂、(b) ポリアミド樹脂のそれぞれのせん断速度が 200 秒^{-1} 以下かつ 1000 秒^{-1} 以上という条件下において、(a) ポリオレフィン樹脂、(b) ポリアミド樹脂のそれぞれの熔融粘度を測定し、下式 (1) で定義される熔融粘度比が、せん断速度 200 秒^{-1} 以下の任意のせん断速度において 0.5 以下であり、かつ、せん断速度 1000 秒^{-1} 以上の任意のせん断速度において 0.8 以上であることを満足するバリア層であることを特徴とする (1) ~ (4) のいずれかに記載のバリア性多層中空容器、

40

【0009】

【式 3】

$$\text{熔融粘度比} = \frac{\text{[ポリアミド樹脂の熔融粘度]}}{\text{[ポリオレフィン樹脂の熔融粘度]}} \quad (1)$$

【0010】

(6) (c) バリア層を形成する樹脂組成物以外の熱可塑性樹脂が、ポリオレフィンであることを特徴とする (1) ~ (5) のいずれかに記載のバリア性多層中空容器、

50

(7) 射出溶着、熱板溶着、振動溶着、熱線溶着およびレーザー溶着の内から選ばれる少なくとも一種の方法で溶着されたことを特徴とする(1)~(6)のいずれかに記載のバリア性多層中空容器、

(8) バリア層成分で構成された1カ所以上の開口部を有することを特徴とする(1)~(7)のいずれかに記載のバリア性多層中空容器、

(9) (1)~(8)のいずれかに記載のバリア性多層中空容器を製造する方法であって、前記多層中空容器を構成する2つ以上の分割体を多色射出成形により積層形成し、続いて得られた分割体を相互に接合させて多層中空容器を形成させることを特徴とするバリア性多層中空容器の製造方法、

(10) (a)ポリオレフィン樹脂及び(b)ポリアミド樹脂からなる樹脂組成物により形成されたバリア層と(c)バリア層を形成する樹脂組成物以外の熱可塑性樹脂からなる熱可塑性樹脂層を2色射出成形により積層形成することを特徴とする(9)に記載のバリア性多層中空容器の製造方法、

(11) 多色射出成形により得られた分割体を射出溶着、熱板溶着、振動溶着、熱線溶着およびレーザー溶着の内から選ばれる少なくとも一種の溶着方法で相互に接合させることを特徴とする(9)または(10)に記載のバリア性多層中空容器の製造方法、

(12) 多色射出成形により得られた分割体を相互に接合させる溶着方法が射出溶着および/または振動溶着であることを特徴とする(11)に記載のバリア性多層中空容器の製造方法、

(13) バリア層成分で構成された1カ所以上の開口部を多色射出成形で形成させることを特徴とする(9)~(12)のいずれかに記載のバリア性多層中空容器の製造方法、を提供するものである。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を説明する。本発明において「重量」とは「質量」を意味する。

【0014】

本発明に用いる(a)ポリオレフィン樹脂とは、エチレン、プロピレン、ブテン、イソブレン、ペンテンなどのオレフィン類を重合または共重合して得られる熱可塑性樹脂である。具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリ1-ブテン、ポリ1-ペンテン、ポリメチルペンテンなどの単独重合体、エチレン/ -オレフィン共重合体、ビニルアルコールエステル単独重合体、ビニルアルコールエステル単独重合体の少なくとも一部を加水分解して得られる重合体、[(エチレン及び/又はプロピレン)とビニルアルコールエステルとの共重合体の少なくとも一部を加水分解して得られる重合体]、[(エチレン及び/又はプロピレン)と(不飽和カルボン酸及び/又は不飽和カルボン酸エステル)との共重合体]、[(エチレン及び/又はプロピレン)と(不飽和カルボン酸及び/又は不飽和カルボン酸エステル)との共重合体のカルボキシル基の少なくとも一部を金属塩化した共重合体]、共役ジエンとビニル芳香族炭化水素とのブロック共重合体、及び、そのブロック共重合体の水素化物などが用いられる。

【0015】

なかでも、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/ -オレフィン共重合体、[(エチレン及び/又はプロピレン)と(不飽和カルボン酸及び/又は不飽和カルボン酸エステル)との共重合体]、[(エチレン及び/又はプロピレン)と(不飽和カルボン酸及び/又は不飽和カルボン酸エステル)との共重合体のカルボキシル基の少なくとも一部を金属塩化した共重合体]が好ましい。

【0016】

また、ここでいうエチレン/ -オレフィン共重合体は、エチレンと炭素原子数3~20の -オレフィンの少なくとも1種以上との共重合体であり、前記の炭素数3~20の -オレフィンとしては、具体的にはプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセ

10

20

30

40

50

ン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセンおよびこれらの組み合わせが挙げられる。これら - オレフィンの中でも、炭素数3~12の - オレフィンを用いた共重合体が機械強度の向上の点から好ましい。このエチレン / - オレフィン系共重合体は、 - オレフィン含量が好ましくは1~30モル%、より好ましくは2~25モル%、さらに好ましくは3~20モル%である。

10

【0017】

更に1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、2,5-ノルボルナジエン、5-エチリデンノルボルネン、5-エチル-2,5-ノルボルナジエン、5-(1-プロペニル)-2-ノルボルネンなどの非共役ジエンの少なくとも1種が共重合されていてもよい。

【0018】

また、[(エチレン及び/又はプロピレン)と(不飽和カルボン酸及び/又は不飽和カルボン酸エステル)との共重合体]において用いられる不飽和カルボン酸は、アクリル酸、メタクリル酸のいずれかあるいはその混合物であり、不飽和カルボン酸エステルとしてはこれら不飽和カルボン酸のメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、ブチルエステル、ペンチルエステル、ヘキシルエステル、ヘプチルエステル、オクチルエステル、ノニルエステル、デシルエステル等、あるいはこれらの混合物が挙げられるが、特にエチレンとメタクリル酸との共重合体、エチレン、メタクリル酸及びアクリル酸エステルとの共重合体が好ましい。

20

【0019】

これらポリオレフィン樹脂の中でも、低、中および高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン / - オレフィン共重合体が好ましい。より好ましくは、低密度、中密度および高密度ポリエチレン、特に好ましくは、密度 $0.94 \sim 0.97 \text{ g/cm}^3$ の高密度ポリエチレンである。

30

【0020】

本発明の(a)ポリオレフィン樹脂のメルトフローレート(以下MFRと略す。:ASTM D 1238)は $0.01 \sim 70 \text{ g/10分}$ であることが好ましく、さらに好ましくは $0.03 \sim 60 \text{ g/10分}$ である。MFRが 0.01 g/10分 未満の場合は流動性が悪く、 70 g/10分 を超える場合は成形品の形状によっては衝撃強度が低くなることもあるため好ましくない。

【0021】

本発明に用いる(a)ポリオレフィン樹脂の製造方法については特に制限はなく、ラジカル重合、チーグラウ・ナッタ触媒を用いた配位重合、アニオン重合、メタロセン触媒を用いた配位重合などいずれの方法でも用いることができる。

40

【0022】

また、本発明において、(a)ポリオレフィン樹脂の一部もしくは全部を不飽和カルボン酸またはその誘導体から選ばれる少なくとも1種類の化合物で変性して用いることが好ましい。変性したポリオレフィン樹脂を用いると、相溶性が向上し、得られる樹脂組成物の相分離構造の制御性が向上し、その結果優れたバリア性を発現するという特長を示し、好ましい態様の一つである。

【0023】

変性剤として使用される不飽和カルボン酸またはその誘導体の例を挙げると、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、メチルマレイン酸、メチルフマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、グルタコン酸およびこれらカルボン酸の金

50

属塩、マレイン酸水素メチル、イタコン酸水素メチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸アミノエチル、マレイン酸ジメチル、イタコン酸ジメチル、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、エンドビスクロ-(2,2,1)-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸、エンドビスクロ-(2,2,1)-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸無水物、マレイミド、N-エチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸グリシジル、シトラコン酸グリシジル、および5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸などである。これらの中では、不飽和ジカルボン酸およびその酸無水物が好適であり、特にマレイン酸や無水マレイン酸が好適である。

10

【0024】

これらの不飽和カルボン酸またはその誘導体成分をポリオレフィン樹脂に導入する方法は特に制限なく、予め主成分であるオレフィン化合物と不飽和カルボン酸またはその誘導体化合物を共重合せしめたり、未変性ポリオレフィン樹脂に不飽和カルボン酸またはその誘導体化合物をラジカル開始剤を用いてグラフト化処理を行って導入するなどの方法を用いることができる。不飽和カルボン酸またはその誘導体成分の導入量は変性ポリオレフィン中のオレフィンモノマ全体に対して好ましくは0.001~40モル%、より好ましくは0.01~35モル%の範囲内であることが適当である。

【0025】

本発明に用いる(b)ポリアミド樹脂とは、アミノ酸、ラクタムあるいはジアミンとジカルボン酸を主たる構成成分とするポリアミドである。その主要構成成分の代表例としては、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、パラアミノメチル安息香酸などのアミノ酸、 ϵ -カプロラクタム、 γ -ラウロラクタムなどのラクタム、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2-メチルペンタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン、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、1-アミノ-3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、2,2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(アミノプロピル)ピペラジン、アミノエチルピペラジンなどの脂肪族、脂環族、芳香族のジアミン、およびアジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2-クロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、5-メチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸などの脂肪族、脂環族、芳香族のジカルボン酸が挙げられ、本発明においては、これらの原料から誘導されるナイロンホモポリマーまたはコポリマーを各々単独または混合物の形で用いることができる。

20

30

【0026】

本発明において、特に有用なポリアミド樹脂は、150以上の融点を有する耐熱性や強度に優れたポリアミド樹脂であり、具体的な例としてはポリカプロアミド(ナイロン6)、ポリヘキサメチレンアジパミド(ナイロン66)、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セバカミド(ナイロン610)、ポリヘキサメチレンドデカミド(ナイロン612)、ポリウンデカンアミド(ナイロン11)、ポリドデカンアミド(ナイロン12)、ポリカプロアミド/ポリヘキサメチレンアジパミドコポリマー(ナイロン6/66)、ポリカプロアミド/ポリヘキサメチレンテレフタルアミドコポリマー(ナイロン6/6T)、ポリヘキサメチレンアジパミド/ポリヘキサメチレンテレフタルアミドコポリマー(ナイロン66/6T)、ポリヘキサメチレンアジパミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ナイロン66/6I)、ポリヘキサメチレン

40

50

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コポリマー（ナイロン6T/6I）、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリドデカンアミドコポリマー（ナイロン6T/12）、ポリヘキサメチレンアジパミド/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コポリマー（ナイロン66/6T/6I）、ポリキシリレンアジパミド（ナイロンXD6）、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリ-2-メチルペンタメチレンテレフタルアミドコポリマー（ナイロン6T/M5T）、ポリノナメチレンテレフタルアミド（ナイロン9T）およびこれらの混合物などが挙げられる。

【0027】

とりわけ好ましいポリアミド樹脂としては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン6/66コポリマー、またナイロン6T/66コポリマー、ナイロン6T/6Iコポリマー、ナイロン6T/12、およびナイロン6T/6コポリマーなどのヘキサメチレンテレフタルアミド単位を有する共重合体を挙げることができ、更にこれらのポリアミド樹脂を耐衝撃性、成形加工性、相溶性などの必要特性に応じて混合物として用いることも実用上好適である。

【0028】

これらポリアミド樹脂の重合度には特に制限はなく、サンプル濃度0.01g/mlの98%濃硫酸溶液中、25℃で測定した相対粘度が、1.5~7.0の範囲のものを用いることができるが、特定の相分散構造形成と強靱性発現のために特に相対粘度3.0~6.0の範囲のものが好ましい。これらポリアミド樹脂の重合度を制御する目的で重合時にモノカルボン酸、ジカルボン酸、モノアミン、ジアミン等の化合物を添加してもよく、その結果生成するポリアミド樹脂のアミノ基/カルボキシル基のバランスが変わり得るが、本発明においてはアミノ基リッチのポリアミド、カルボキシル基リッチのポリアミドいずれも用いることができ、適宜選択することができる。

【0029】

また、本発明のポリアミド樹脂には、長期耐熱性を向上させるために銅化合物が好ましく用いられる。銅化合物の具体的な例としては、塩化第一銅、塩化第二銅、臭化第一銅、臭化第二銅、ヨウ化第一銅、ヨウ化第二銅、硫酸第二銅、硝酸第二銅、リン酸銅、酢酸第一銅、酢酸第二銅、サリチル酸第二銅、ステアリン酸第二銅、安息香酸第二銅および前記無機ハロゲン化銅とキシリレンジアミン、2-メルカプトベンズイミダゾール、ベンズイミダゾールなどの錯化合物などが挙げられる。なかでも1価の銅化合物とりわけ1価のハロゲン化銅化合物が好ましく、酢酸第1銅、ヨウ化第1銅などを特に好適な銅化合物として例示できる。銅化合物の添加量は、通常ポリアミド樹脂100重量部に対して0.01~2重量部であることが好ましく、さらに0.015~1重量部の範囲であることが好ましい。添加量が多すぎると熔融成形時に金属銅の遊離が起こり、着色により製品の価値を減ずることになる。本発明では銅化合物と併用する形でハロゲン化アルカリを添加することも可能である。このハロゲン化アルカリ化合物の例としては、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム、臭化ナトリウムおよびヨウ化ナトリウムを挙げることができ、ヨウ化カリウム、ヨウ化ナトリウムが特に好ましい。

【0030】

本発明のバリア層に用いる樹脂組成物において好ましい(a)成分のポリオレフィン樹脂および(b)成分のポリアミド樹脂の配合割合は、ポリオレフィン樹脂20~80重量%、ポリアミド樹脂80~20重量%である。更に好ましくは、ポリオレフィン樹脂30~70重量%、ポリアミド樹脂70~30重量%である。特に好ましくは、ポリオレフィン樹脂40~60重量%、ポリアミド樹脂60~40重量%である。(a)成分のポリオレフィン樹脂が80重量%を超えると、本発明のバリア層の特徴であるポリアミド樹脂成分が連続相を形成することが困難となり、本発明の目的を達成することは困難である。また、(a)成分のポリオレフィン樹脂が20重量%未満になるとバリア層の靱性低下および接着性の低下をきたすので好ましくない。

10

20

30

40

50

【0031】

本発明においては、(a)成分のポリオレフィン樹脂と(b)成分のポリアミド樹脂の相溶性の向上を目的として従来公知の相溶化剤を含有することができる。この時相溶化剤として前記(a)ポリオレフィン樹脂の成分の1つとして、変性されたポリオレフィン樹脂による相溶化剤を用いると(a)ポリオレフィン樹脂の性質として相溶性が向上し、(b)ポリアミド樹脂との接着性、相溶性および得られる樹脂成形体としての相分離構造の安定性が向上し、その結果優れた耐衝撃性、耐透過性を発現し、好ましい態様の一つである。

【0032】

このような相溶化剤としては、前記(a)ポリオレフィン樹脂の成分の1つとしての例として、不飽和ジカルボン酸無水物をラジカル開始剤を用いてグラフト化処理を行って導入した酸変性ポリオレフィン、エチレン/不飽和カルボン酸共重合体や、不飽和酸のグリシジルエステルを主構成成分とするエポキシ基含有オレフィン系共重合体などが挙げられ、これらは2種以上同時に使用することもできる。

10

【0033】

酸変性ポリオレフィンに用いられる不飽和ジカルボン酸無水物としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸などがあり、特に無水マレイン酸が好適である。また、エチレン/不飽和カルボン酸共重合体に用いられる不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸のいずれかあるいはその混合物などが挙げられ、一部不飽和カルボン酸エステルを含んでもかまわない。

20

【0034】

この相溶化剤の含有量は、(a)ポリオレフィン樹脂の内0.5~50重量%であることが好ましい。より好ましくは1~40重量%、特に好ましくは1~30重量%である。

【0035】

また、本発明の目的を損なわない限りにおいては、他の樹脂が含有されることは差し支えない。なおこの時、相構造の関係等は、(a)ポリオレフィン樹脂と(b)ポリアミド樹脂が本発明の要件を満足していれば足りる。

本発明のバリア層の特徴である(a)ポリオレフィン樹脂成分が連続相(マトリックス相)を形成し、(b)ポリアミド樹脂成分が分散相を形成する相構造(例えば海島構造、図1)は、該バリア層の表面に垂直な方向を厚みとした時、表面からの全厚みに対して5~10%、好ましくは5~20%、特に好ましくは5~25%の任意の深さにおいて走査型および透過型電子顕微鏡を用いて観察、確認される。このバリア層の表面部に形成される該相構造部分は、成形加工性、他樹脂との接着性および靱性のバランスが優れたものであり特に好ましい。成形品表面部に形成される該相構造部分が表面からの全厚みに対して5~25%の任意の深さにおいて観察されないと、本発明の樹脂成形品の特徴である高い接着性および靱性を発現することが困難となり、本発明の目的を達成することが出来ない。また、該相構造部分が表面からの全厚みに対して25%を越える任意の深さにおいて観察されると樹脂成形品のバリア性の低下および機械強度低下をきたすので好ましくない。

30

【0036】

本発明のバリア層の特徴である(b)ポリアミド樹脂成分が連続相(マトリックス相)を形成し、(a)ポリオレフィン樹脂成分が分散相を形成する相構造(例えば海島構造、図2)は、該バリア層の表面に垂直な方向を厚みとした時、表面からの全厚みに対して45~55%、好ましくは40~60%、特に好ましくは30~70%の任意の深さにおいて走査型および透過型電子顕微鏡を用いて観察、確認される。このバリア層の中心部に形成される該相構造部分は、バリア性および機械的強度のバランスが優れたものであり特に好ましい。成形品中心部に形成される該相構造部分が表面からの全厚みに対して30~70%の任意の深さにおいて観察されないと、本発明のバリア層の特徴である高いバリア性を発現することが困難となり、本発明の目的を達成することが出来ない。また、該相構造部分が表面からの全厚みに対して30~70%を外れる任意の深さにおいて観察されとバリア層の靱性の低下および接着性の低下をきたすので好ましくない。

40

50

【0037】

本発明のバリア層の特徴である（a）ポリオレフィン樹脂成分および（b）ポリアミド樹脂成分が共に連続相（マトリックス相）を形成する相構造（例えば海海構造、図3）は、該バリア層の表面に垂直な方向を厚みとした時、表面からの全厚みに対して5～10%、好ましくは5～20%、特に好ましくは5～25%の任意の深さにおいて走査型および透過型電子顕微鏡を用いて観察、確認される。このバリア層の表面部に形成される該相構造部分は、成形加工性、他樹脂との接着性および靱性のバランスが優れたものであり特に好ましい。バリア層表面部に形成される該相構造部分が表面からの全厚みに対して5～25%の任意の深さにおいて観察されないと、本発明のバリア層の特徴である高い接着性および靱性を発現することが困難となり、本発明の目的を達成することが出来ない。また、該相構造部分が表面からの全厚みに対して25%を越える任意の深さにおいて観察されると樹脂成形品のバリア性の低下および機械強度低下をきたすので好ましくない。

10

【0038】

また、本発明のバリア層は、（1）ポリオレフィン樹脂成分が連続相かつポリアミド樹脂成分が分散相となる相構造（図1）、（2）ポリアミド樹脂成分が連続相かつポリオレフィン樹脂成分が分散相となる相構造（図2）および（3）ポリオレフィン樹脂成分およびポリアミド樹脂成分が共に連続相となる相構造（図3）を該バリア層の表面に垂直な方向を厚みとした時に、該厚み方向に相構造（1）/相構造（2）/相構造（1）および相構造（3）/相構造（2）/相構造（3）の順番に相構造が形成された成形体である。この相構造（1）、（2）および（3）は、走査型および透過型電子顕微鏡を用いて観察し、確認する。

20

【0039】

本発明のバリア層は、例えば、次のような方法で得ることができる。

【0040】

すなわち、本発明のバリア層は一般的に熔融成形により成形されるが、熔融成形においては流動時の樹脂表層と樹脂内部には、温度差や応力差が生じ易い。本発明においてはこれを積極的に利用し、（a）ポリオレフィン樹脂と（b）ポリアミド樹脂にせん断速度に対する熔融粘度の依存性の異なった樹脂を用い、樹脂表層と樹脂内部に生じたせん断速度の差により、一方では（a）ポリオレフィン樹脂が連続相となる部分を生ぜしめ、もう一方では（b）ポリアミド樹脂が連続相となる部分を生ぜしめ、あるいは、（a）、（b）いずれの相も連続相となる部分を生ぜしめることができる。例えば、射出成形を例に挙げて説明すると、ある成形加工温度で成形するとき、該温度におけるせん断速度 200秒^{-1} 程度以下の任意のせん断速度で熔融粘度比（ここで、熔融粘度比とはポリアミド樹脂の熔融粘度/ポリオレフィン樹脂の熔融粘度、として定義される。）を0.5以下とすることでポリアミド樹脂が連続相を形成する。一方、バリア層の表層部は金型との摩擦により逆にせん断速度が高まるため、これらの樹脂が同温度におけるせん断速度 1000秒^{-1} 程度以上の任意のせん断速度の熔融粘度比が0.8以上となる組み合わせであると表層部ではポリオレフィン樹脂を連続相とすることが可能となる。

30

【0041】

なお、これから明らかなように前段の主旨は、熔融粘度比のせん断応力依存性を利用した本発明の態様を説明したものであり、具体的な熔融粘度比に本発明が制限されるものではなく、また、バリア層の任意の位置に生じるせん断応力は金型設計等で操作しうるものであるので、かかる相構造も任意の位置に生ぜしめることは容易に理解できるところである。

40

【0042】

本発明のバリア層に用いる樹脂組成物には、必要に応じて繊維状、板状、粉末状、粒状などの充填材を使用することができる。具体的には、ガラス繊維、PAN系やピッチ系の炭素繊維、ステンレス繊維、アルミニウム繊維や黄銅繊維などの金属繊維、芳香族ポリアミド繊維などの有機繊維、石膏繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、ジルコニア繊維、アルミナ繊維、シリカ繊維、酸化チタン繊維、炭化ケイ素繊維、ロックウール、チタン酸

50

カリウムウイスキー、チタン酸バリウムウイスキー、ほう酸アルミニウムウイスキー、窒化ケイ素ウイスキーなどの繊維状、ウイスキー状充填材、ワラステナイト、セリサイト、カオリン、マイカ、クレー、ベントナイト、アスベスト、タルク、アルミナシリケートなどの珪酸塩、モンモリロナイト、合成雲母などの膨潤性の層状珪酸塩、アルミナ、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化鉄などの金属化合物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイトなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩、ガラス・ビーズ、セラミックビーズ、窒化ホウ素、炭化珪素、燐酸カルシウムおよびシリカなどの非繊維状充填剤、エチレン-ビニルアルコール共重合体、液晶性樹脂などのポリマー状物が挙げられる。前記充填材中、ガラス繊維が好ましく使用される。ガラス繊維の種類は、一般に樹脂の強化用に用いるものなら特に限定はなく、例えば長繊維タイプや短繊維タイプのチョップドストランド、ミルドファイバーなどから選択して用いることができる。また、前記の充填材は2種以上を併用して使用することもできる。なお、本発明に使用する前記の充填材はその表面を公知のカップリング剤（例えば、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤など）、その他の表面処理剤および膨潤性の層状珪酸塩では有機化オニウムイオンで予備処理して使用することは、より優れた機械的強度を得る意味において好ましい。

10

【0043】

また、ガラス繊維はエチレン/酢酸ビニル共重合体などの熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂で被覆あるいは集束されていてもよい。

【0044】

前記の無機充填材の添加量は、(a)ポリオレフィン樹脂と(b)ポリアミド樹脂の合計量100重量部に対し、200重量部以下であることが好ましい。好ましくは1~200重量部、特に好ましくは5~150重量部の範囲である。

20

【0045】

また、本発明のバリア層に用いる樹脂組成物中には、本発明の効果を損なわない範囲で他の成分、例えば酸化防止剤や耐熱安定剤（ヒンダードフェノール系、ヒドロキノン系、ホスファイト系およびこれらの置換体等）、耐候剤（レゾルシノール系、サリシレート系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ヒンダードアミン系等）、離型剤および滑剤（モンタン酸およびその金属塩、そのエステル、そのハーフエステル、ステアリルアルコール、ステアラミド、各種ビスアミド、ビス尿素およびポリエチレンワックス等）、顔料（硫化カドミウム、フタロシアニン、カーボンブラック等）、染料（ニグロシン等）、結晶核剤（タルク、シリカ、カオリン、クレー等）、可塑剤（p-オキシ安息香酸オクチル、N-ブチルベンゼンスルホンアミド等）、帯電防止剤（アルキルサルフェート型アニオン系帯電防止剤、4級アンモニウム塩型カチオン系帯電防止剤、ポリオキシエチレンソルピタンモノステアレートのような非イオン系帯電防止剤、ベタイン系両性帯電防止剤等）、難燃剤（例えば、赤燐、メラミンシアヌレート、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の水酸化物、ポリリン酸アンモニウム、臭素化ポリスチレン、臭素化ポリフェニレンエーテル、臭素化ポリカーボネート、臭素化エポキシ樹脂あるいはこれらの臭素系難燃剤と三酸化アンチモンとの組み合わせ等）、他の重合体を添加することができる。

30

【0046】

本発明でバリア層に用いられる樹脂組成物を得る方法としては、本発明が要件とする相構造が得られれば、特に制限はなく、通常公知の熔融混練法が挙げられる。中でも単軸または2軸の押出機による熔融混練法は簡便且つ効率的な製造方法として好ましい。たとえば充填材添加系を2軸押出機で熔融混練する場合にメインフィーダーからポリオレフィン樹脂とポリアミド樹脂を供給し、無機充填材を押出機の先端部分のサイドフィーダーから供給する方法や事前にポリオレフィン樹脂とポリアミド樹脂を熔融混練した後、無機充填材と熔融混練する方法なども好ましい態様として挙げることができる。

40

【0047】

本発明の(c)バリア層を形成する樹脂組成物以外の熱可塑性樹脂からなる熱可塑性樹脂層に用いられる熱可塑性樹脂は、本発明の要件とは異なる相構造または組成を有する熱可

50

塑性樹脂で構成される。該熱可塑性樹脂の種類には特に制限はなく、樹脂成形品の使用目的に応じて適宜選択することができる。その具体例としては、ポリオレフィン樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリスルホン樹脂、四フッ化ポリエチレン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリチオエーテルケトン樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、熱可塑性ポリウレタン樹脂、ABS樹脂、ポリアミドエラストマ、ポリエステルエラストマなどが挙げられ、これらは2種以上の混合物として使用しても良い。中でも前記ポリオレフィン樹脂がより好ましく用いられ、低、中および高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/

10

【0048】

また本発明の多層中空容器においては、容器の耐衝撃性や成形性、各層間の接着力をさらに向上する目的でバリア層と熱可塑性樹脂層の間に接着層を適宜構成させることが好ましい。接着層を構成する(d)接着性樹脂としては、バリア層および熱可塑性樹脂層に対して接着性を示し、これらとの多色成形が可能なものであれば特に限定されるものではない。具体的な例を挙げれば、エチレン、プロピレンなどの - オレフィンとアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、クロトン酸などの , - 不飽和カルボン酸、これらのエステル、無水物、ハロゲン化物、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、亜鉛などとの塩などの誘導体から選ばれた少なくとも1種の化合物とのランダム、ブロック、グラフト共重合体などの変性ポリオレフィン類、エチレン、プロピレンなどの - オレフィンと酢酸ビニル、ビニルアルコール、スチレン類の中から選ばれる少なくとも1種の化合物とのランダム、ブロック、グラフト共重合体、共重合ポリアミド系接着剤、共重合ポリエステル系接着剤などを挙げるができる。これら接着層の中でも、X線回折法により測定した結晶化度が50%以下、好ましくは40~0%であって、グラフト処理された不飽和カルボン酸またはその誘導体を0.01~10重量%、好ましくは0.05~3重量%含む変性ポリオレフィンが好適であり、不飽和カルボン酸またはその誘導体の量および結晶化度が前記範囲にある場合、バリア層との接着性に特に優れた積層構造体が得られる。ここで用いられる好ましい不飽和カルボン酸またはその誘導体の例としては、前記(a)成分のポリ

20

30

【0049】

変性ポリオレフィンとは、1種単独のものであってもよいし、2種以上の混合物であってもよい。2種以上の混合物の場合、混合物としての結晶化度およびグラフト量が前記範囲にあればよく、前記範囲外の結晶化度および/またはグラフト量を有するグラフト変性ポリオレフィン、および/またはグラフト変性されていないポリオレフィンが含まれていてもよい。

40

【0050】

グラフト変性する前またはグラフト変性していないポリオレフィンとして好適なものとしては、炭素数2~20の - オレフィンの単独重合体または2種以上の共重合体があげられる。 - オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-テトラデセン、1-オクタデセンなどがあげられる。ポリオレフィンには、 - オレフィン以外のモノマーが少量、例えば10モル%以下共重合されていてもよい。

【0051】

かかるポリオレフィンとして特に好適なものは、エチレン単独重合体またはエチレン・ - オレフィンランダム共重合体などが挙げられる。具体的には、線状低密度ポリエチレン(L

50

- LDPE)、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・ブテン共重合体などがあげられる。これらの中でも、特にMFRが0.1~50g/10min、好ましくは0.2~20g/10min、密度が0.850~0.940g/cm³、好ましくは0.855~0.920g/cm³、エチレン含有量が30~95モル%、好ましくは40~92モル%、およびX線回折法により測定した結晶化度が50%以下、好ましくは40%以下のものが望ましい。

【0052】

また、接着層として用いられる変性ポリオレフィンには、粘着付与剤を含有することができる。具体的には、例えば脂肪族系炭化水素樹脂、芳香族系炭化水素樹脂を水素添加した脂環族系炭化水素樹脂、 α -ピネン樹脂、テルペン樹脂、ロジン、変性ロジンおよびこれらの混合物などが挙げられ、従来より粘着付与樹脂として粘着テープ、塗料およびホットメルト接着剤などの分野に粘着剤あるいは接着剤として用いられている固形の非晶性ポリマーが用いられる。中でも、軟化点(環球法)が105~150、好ましくは110~140であり、かつ芳香核への水素添加率が80%以上、好ましくは85%以上の脂環族系炭化水素が特に好ましい。付着付与剤としては市販品を使用することもできる。例えば、荒川化学工業社製の“アルコンP-125”などがあげられる。

10

【0053】

変性ポリオレフィンと粘着付与剤の配合割合は、変性ポリオレフィン99~60重量%、好ましくは95~80重量%、粘着付与剤1~40重量%、好ましくは5~20重量%である。

20

【0054】

本発明のバリア性多層中空容器は、図4~6に示すように前記(a)と(b)よりなるバリア層4と(c)よりなる熱可塑性樹脂層5、必要により(d)よりなる接着層を用いて多層中空容器を構成する2つ以上の積層された分割体2、3を各々形成させた後、積層分割体を相互に溶着させてバリア性多層中空容器1を形成させる。

【0055】

本発明のバリア性多層中空容器1は、分割体2、3を相互に溶着させ時の溶着部6の強度が非溶着部の強度の60%以上を有しており、好ましくは70%以上である。溶着部の強度が60%未満になると、中空容器としての機械的強度不足、靱性低下をきたすので好ましくない。

30

【0056】

本発明のバリア性多層中空容器1は、図4に示すように(a)と(b)よりなるバリア層4の樹脂組成物成分で構成された1カ所以上の開口部7を有している。バリア層成分により開口部を構成することで、開口部分からの内容物の透過、漏洩を抑制することができるので好ましい形態である。

【0057】

本発明のバリア性多層中空容器の製造法は、図4~6に示すように前記(a)と(b)よりなるバリア層4と(c)よりなる熱可塑性樹脂層5、必要により(d)よりなる接着層を多色射出成形により多層中空容器を構成する2つ以上の積層された分割体2、3を各々成形する射出成形工程と前記射出成形工程で形成された積層分割体を相互に溶着させてバリア性多層中空容器1を形成させる接合工程からなる。

40

【0058】

本発明の製造法である射出成形工程で用いられる多色射出成形は、2色(2材料)もしくは3色(3材料)の射出成形および射出圧縮成形であり、2色からは2層、3色からは3層の中空容器を形成する分割体を成形することができる。例えば、2色の射出成形の場合、2基の射出装置と2組の金型を用いて成形される。1次成形として(c)よりなる熱可塑性樹脂層を射出成形し、得られた熱可塑性樹脂層を2次成形の金型に移動させ、次に2次成形として(a)と(b)よりなるバリア層を熱可塑性樹脂層上に射出成形して、熱可塑性樹脂層とバリア層の2層からなる中空容器の分割体を得ることができる。また、3色の射出成形の場合は、3基の射出装置を用いて前記と同様の方法にて熱可塑性樹脂層とバ

50

リア層の間に接着層を有する3層構造の中空容器の分割体を得ることができる。

【0059】

本発明の製造法である接合工程で用いられる溶着方法としては、射出溶着、熱板溶着、振動溶着、熱線溶着およびレーザー溶着が挙げられ、中空容器の分割体の接合面どうしを溶着する工程は、例えば、次のようにして行なうことができる。

【0060】

射出溶着法の場合、分割体を金型内にインサートし、又は金型内で位置変更した後に、接合面を合わせた状態で保持し、その接合部の周縁に新たに熔融樹脂を射出して各分割体を互いに溶着させて中空容器を成形する。この際の射出溶着条件としては通常条件をとればよく、例えば、樹脂温度230～320、射出圧力10～150MPa、型締め力100～4000トン、金型温度30～150を採用することができる(尚、前記記載の金型内で位置変更して行なう方法は、ダイスライド成形や、ダイ回転成形などともいわれている)。

10

【0061】

熱板溶着法の場合、分割体の接合面を熱板により熔融させ、素早く分割体の接合面どうしを圧接させて溶着させる。この際の熱板条件としては、通常条件をとればよく、例えば接触法の場合、熱板温度230～350、熔融時間20～60秒を採用することができる。

【0062】

振動溶着法の場合、分割体の接合面どうしを上下に圧接させた状態とし、この状態で横方向に振動を与えて発生する摩擦熱によって溶着させる。この際の振動条件としては通常条件をとればよく、例えば、振動数100～300Hz、振幅0.5～2.0mmを採用することができる。

20

【0063】

熱線溶着法の場合、例えば鉄-クロム製の線材を分割体の接合部に埋め込んだ状態で接合面どうしを圧接し、線材に電流をかけジュール熱を発生させその発熱によって接合面を溶着させる。

【0064】

レーザー溶着法の場合、レーザー光に対して非吸収性の分割体とレーザー光に対して吸収性の分割体を接合面で重ね合わせた状態で、非吸収性の分割体側からレーザー光を照射して溶着させる(例えば、図4～6において、分割体2をレーザー光非吸収性、分割体3をレーザー光吸収性として、分割体2側からレーザー光を照射する)。また、レーザー光吸収性とするためには、カーボンブラックを添加する手法をあげることができる。カーボンブラックを添加することで照射されるレーザー光の透過率を5%以下とすることができ、レーザー光のエネルギーを効率的に熱に変換することが可能となる。この際のレーザー溶着条件としては通常条件をとればよく、例えば、レーザー光として、YAGレーザー、レーザー光波長800～1060nm、レーザー光出力5～30Wを採用することができる。

30

【0065】

これら接合工程で用いられる溶着方法のなかでも、射出溶着および振動溶着が溶着部の強度や成形加工性から特に好ましい。

40

【0066】

このような多色射出成形と溶着方法によって製造されるバリア性多層中空容器は、バリア性、機械特性、熱溶着性、成形加工性が優れたものであり、この利点を活かし、薬液および/またはガス貯蔵用などの中空容器として好ましく用いることができる。薬液やガスとしては、例えば、フロン-11、フロン-12、フロン-21、フロン-22、フロン-113、フロン-114、フロン-115、フロン-134a、フロン-32、フロン-123、フロン-124、フロン-125、フロン-143a、フロン-141b、フロン-142b、フロン-225、フロン-C318、R-502、1,1,1-トリクロロエタン、塩化メチル、塩化メチレン、塩化エチル、メチルクロロホルム、プロパン、イ

50

ソブタン、n - ブタン、ジメチルエーテル、ひまし油ベースのブレーキ液、グリコールエーテル系ブレーキ液、ホウ酸エステル系ブレーキ液、極寒地用ブレーキ液、シリコン油系ブレーキ液、鉱油系ブレーキ液、パワーステアリングオイル、ウインドウオッシャ液、ガソリン、メタノール、エタノール、イソブタノール、ブタノール、窒素、酸素、水素、二酸化炭素、メタン、プロパン、天然ガス、アルゴン、ヘリウム、キセノン、医薬剤等の気体および/または液体が挙げられる。これら薬液および/またはガスの耐透過性が優れていることから、例えば、シャンプー、リンス、液体石鹸、洗剤等の各種薬剤用ボトル、薬液保存用タンク、ガス保存用タンク、冷却液タンク、オイル移液用タンク、消毒液用タンク、輸血ポンプ用タンク、燃料タンク、キャニスター、ウォッシャー液タンク、オイルリザーバータンクなどの自動車部品、医療器具用途部品、および一般生活器具部品としてのタンク、ボトル状成形品やまたはそれらタンクなど各種用途が挙げられる。

10

【0067】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の実施例にのみ限定されるものではない。

(1) デザイン自由度

中空容器の肉厚部位の変更や開口部の設置容易かどうかについて調べ、容易に成形時の金型の修正で変更、設置できるものを合格と判定した。容易に変更でない、後加工が必要なものは不合格である。

(2) バリア性

本発明の多色射出成形と溶着方法によって得られる図4に示す多層中空容器(内容積:約400cc、熱可塑性樹脂層厚み:3mm、バリア層厚み:2mm、開口部直径:3mm)中に内容積の50%のモデルガソリン(トルエン/イソオクタン=50//50体積%)とエタノールを90対10重量比に混合したアルコールガソリン混合物を入れ、開口部を封じて60で500時間処理した際の重量減量挙動からそのバリア性を評価した。燃料減少量が0.8g/日未満を合格と判定した。燃料減少量が0.8g/日以上は不合格である

20

(3) 層間接着性

前記多層中空容器に水を50%まで入れ、高さ2mからコンクリート床に落下させバリア層と熱可塑性樹脂層の界面の剥離の有無を観察し、剥離しないものを層間接着性合格と判定した。界面で剥離したものは不合格である。

30

(4) 溶着部の強度

前記多層中空容器から図7に示す幅10mmで溶着部6を有する試験片8と非溶着部の試験片9を切り出し、引張強度を測定し、非溶着部の60%以上の溶着部強度を有するものを合格と判定した。60%未満の溶着部強度は不合格である。

(5) バリア層の相分離構造の観察(相分離構造)

前記多層中空容器の厚さ2mmのバリア層の厚さ方向に表面より0.1~0.2mm(5~10%)の表層部と表面より0.9~1.1mm(45~55%)の中心部を電子顕微鏡(TEM、SEM)を用いて観察を行なった。

(6) 溶融粘度比

プランジャー式キャピラリーレオメーター(東洋精機製作所社製、“キャピログラフ”タイプ1C)を用いて、280でのせん断速度100秒⁻¹および5000秒⁻¹における溶融粘度(Pa・s)を測定し下記式(1)により求めた。

40

【0068】

【式5】

$$\text{溶融粘度比} = \frac{\text{[ポリアミド樹脂の溶融粘度]}}{\text{[ポリオレフィン樹脂の溶融粘度]}} \quad (1)$$

50

【0069】

(参考例1)

各ポリオレフィン樹脂およびポリアミド樹脂は以下の通りである。なお、特に断らない限りはいずれも公知の方法に従い重合を行い、調製した。

<ポリオレフィン樹脂：PO およびその製法>

(PO-1)：常法によりMFR 0.03g/10分、密度0.956の高密度ポリエチレン。

(PO-2)：MFR 6g/10分、密度0.956の高密度ポリエチレン。

(PO-3)：MFR 0.6g/10分、密度0.956の高密度ポリエチレン100重量部、無水マレイン酸1重量部、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン0.1重量部を混合し、2軸押出機を用いてシリンダー温度230で溶融押出して変性ポリエチレンを得た。

(PO-4)：MFR 6g/10分、密度0.956の高密度ポリエチレン100重量部、無水マレイン酸1重量部、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン0.1重量部を混合し、2軸押出機を用いてシリンダー温度230で溶融押出して変性ポリエチレンを得た。

(PO-5)：MFR 0.04g/10分、密度0.956の高密度ポリエチレン100重量部、無水マレイン酸1重量部、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン0.1重量部を混合し、2軸押出機を用いてシリンダー温度230で溶融押出して変性ポリエチレンを得た。

<ポリアミド樹脂>

(PA-1)：融点225、相対粘度2.35のナイロン6樹脂。

(PA-2)：融点225、相対粘度2.75のナイロン6樹脂。

(PA-3)：融点225、相対粘度4.40のナイロン6樹脂。

<バリア層用の樹脂組成物の製法>

表1に示す組成で前記ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂を混合し、日本製鋼所社製TEX30型2軸押出機のメインフィダーから供給する方法で混練温度250、スクルー回転数200rpmで溶融混練を行った。得られたペレットを乾燥し、バリア層用の樹脂組成物(B-1、B-2、B-3、B-4)とした。

【0070】

実施例1

射出成形工程として1次成形にHDPE(三井化学社製、“ハイゼックス”、8200B)を用い、表1に示す材料を使用して、まず図5の熱可塑性樹脂層部分を射出成形(樹脂温度：230、金型温度：40)し、次いで2次成形として、バリア層用の樹脂組成物B-1を用いバリア層部分を射出成形(樹脂温度：280、金型温度：80)する事により層間が融着した図5に示した形状の中空容器分割体2層成形品を得た。また、同様にして図6の分割体2層成形品も得た。

【0071】

次に接合工程として図5、図6の分割体2層成形品を振動溶着法(振動数：270Hz、振幅：1.5mm、加圧力：10MPa、)により、接合面どうしを溶着して図4の中空容器を得た。得られた中空容器について各特性を前記方法により評価した。結果を表2に示す。

【0072】

実施例2

バリア層用の樹脂組成物B-2を使用した以外は実施例1と同様にして中空容器を得た。結果を表2に示す。

【0073】

実施例3

接合工程において射出溶着法(溶着用樹脂：B-1、樹脂温度：300、金型温度：80)を使用した以外は実施例1と同様にして中空容器を得た。結果を表2に示す。

10

20

30

40

50

【0074】

実施例4

バリア層用の樹脂組成物 B - 2 と接合工程において熱板溶着法（熱板温度：320、溶融時間：30秒、保持圧力：0.1MPa）使用した以外は実施例1と同様にして中空容器を得た。結果を表2に示す。

【0075】

比較例1

外層にHDPE（三井化学社製、“ハイゼックス”、8200B）、内層にB-1を用いた多層ブロー成形により中空容器を製造した。得られた中空容器について各特性を前記方法により評価した。結果を表3に示す。

【0076】

比較例2

バリア層用の樹脂組成物 B - 3 を使用した以外は実施例1と同様にして中空容器を得た。結果を表3に示す。

【0077】

比較例3

バリア層用の樹脂組成物 B - 4 を使用した以外は実施例1と同様にして中空容器を得た。結果を表3に示す。

【0078】

【表1】

【表1】

		項目		単位	B-1	B-2	B-3	B-4
バリア層	バリア層 樹脂組成物 配合組成	(a) 成分	ポリオレフィン樹脂	—	PO-1	PO-1	PO-2	PO-1
			配合量	重量%	25	30	30	25
		(b) 成分	変性ポリオレフィン樹脂	—	PO-3	PO-3	PO-4	PO-5
			配合量	重量%	25	25	25	25
	熔融 粘度比		低せん断速度: 100秒 ⁻¹		0.12	0.26	3.80	0.05
			高せん断速度: 5000秒 ⁻¹		1.00	0.84	4.00	0.65
相分離 構造		表層部		PO 連続相	PO、PA 共連続相	PO 連続相	PA 連続相	
		中心部		PA 連続相	PA 連続相	PO 連続相	PA 連続相	

【0079】

【表2】

10

20

30

【表2】

	項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
バリア層	バリア層樹脂組成物	B-1	B-2	B-1	B-2
熱可塑性樹脂層	熱可塑性樹脂種	HDPE	HDPE	HDPE	HDPE
製造方法	射出成形工程	2色成形	2色成形	2色成形	2色成形
	接合工程	振動溶着	振動溶着	射出溶着	熱板溶着
中空容器特性	デザイン自由度	合格	合格	合格	合格
	バリア性	合格	合格	合格	合格
	層間接着性	合格	合格	合格	合格
	溶着部の強度	合格	合格	合格	合格

10

【0080】

【表3】

【表3】

	項目	比較例1	比較例2	比較例3
バリア層	バリア層樹脂組成物	B-1	B-3	B-4
熱可塑性樹脂層	熱可塑性樹脂種	HDPE	HDPE	HDPE
製造方法	射出成形工程	多層ブロー	2色成形	2色成形
	接合工程		振動溶着	振動溶着
中空容器特性	デザイン自由度	不合格	合格	合格
	バリア性	合格	不合格	合格
	層間接着性	合格	合格	不合格
	溶着部の強度	合格	不合格	不合格

20

30

【0081】

実施例1～4および比較例1～3より特定の相分離構造を具備したバリア層と熱可塑性樹脂層を多色射出成形にて中空容器分割体2層成形品を形成し、次いで接合面で溶着する本発明の方法で得られたバリア性多層中空容器は、形状の自由度、バリア性および層間接着性が良好であり、優れた実用価値の高いものであった。

【0082】

【発明の効果】

本発明の方法で得られたバリア性多層中空容器は、従来のブロー成形では得られない形状の自由度を有し、ポリオレフィン樹脂とポリアミド樹脂を特定の相構造を形成させること

40

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)ポリオレフィン樹脂成分が連続相を形成し、(b)ポリアミド樹脂成分が分散相を形成した相構造のモデル図である。

【図2】(b)ポリアミド樹脂成分が連続相を形成し、(a)ポリオレフィン樹脂成分が分散相を形成した相構造のモデル図である。

【図3】(a)ポリオレフィン樹脂成分および(b)ポリアミド樹脂成分が共に連続相を形成した相構造のモデル図である。

【図4】バリア性多層中空容器(接合後)の正面断面図およびその平面図である。

【図5】バリア性多層中空容器の分割体(接合前)の正面断面図およびその平面図である

50

。 【図6】バリア性多層中空容器の分割体（接合前）の正面断面図およびその平面図である

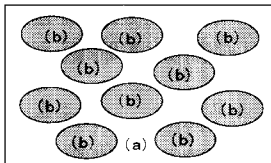
。 【図7】バリア性多層中空容器から切り出した溶着部強度の評価用試験片である。

【符号の説明】

- 1 多層中空容器
- 2 多層中空容器分割体
- 3 多層中空容器分割体
- 4 バリア層
- 5 熱可塑性樹脂層
- 6 溶着部
- 7 開口部
- 8 溶着部を有する試験片
- 9 非溶着部の試験片

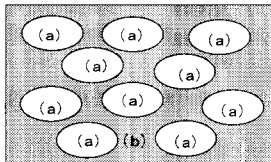
【図1】

【図1】



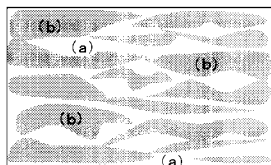
【図2】

【図2】



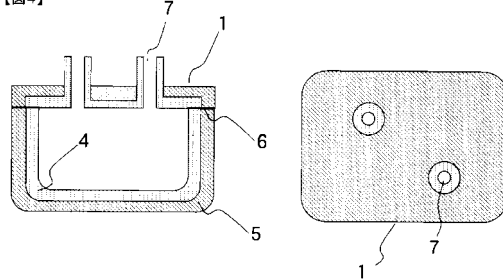
【図3】

【図3】



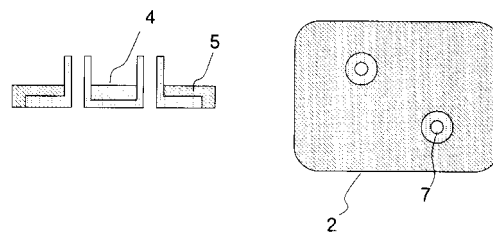
【図4】

【図4】



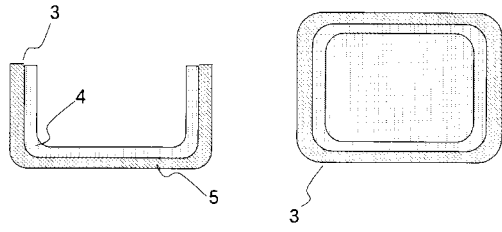
【図5】

【図5】



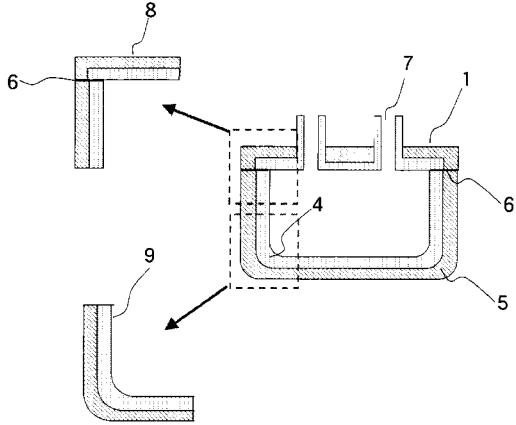
【図6】

【図6】



【図7】

【図7】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I
B 3 2 B	27/34	(2006.01)	B 3 2 B 27/34
C 0 8 L	23/00	(2006.01)	C 0 8 L 23/00
C 0 8 L	77/00	(2006.01)	C 0 8 L 77/00
B 2 9 K	23/00	(2006.01)	B 2 9 K 23:00
B 2 9 K	77/00	(2006.01)	B 2 9 K 77:00
B 2 9 L	22/00	(2006.01)	B 2 9 L 22:00

- (56)参考文献 特開2000-255537(JP, A)
特開2001-226537(JP, A)
特開平09-120801(JP, A)
特開平09-226026(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B65D 1/00- 1/48
B65D 6/00-13/02
B65D 23/00-25/56
B29C 45/16
B32B 1/00-43/00
C08L 23/00
C08L 77/00
B29K 23/00
B29K 77/00
B29L 22/00