

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5428863号  
(P5428863)

(45) 発行日 平成26年2月26日(2014.2.26)

(24) 登録日 平成25年12月13日(2013.12.13)

(51) Int.Cl.	F I
<b>B 6 5 D 1/00 (2006.01)</b>	B 6 5 D 1/00 B
<b>B 6 5 D 65/40 (2006.01)</b>	B 6 5 D 65/40 D
<b>B 6 5 D 1/02 (2006.01)</b>	B 6 5 D 1/02 Z
<b>B 3 2 B 27/32 (2006.01)</b>	B 3 2 B 27/32 C
<b>B 3 2 B 7/02 (2006.01)</b>	B 3 2 B 7/02 1 0 3

請求項の数 8 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2009-546227 (P2009-546227)	(73) 特許権者 313005282 東洋製罐株式会社 東京都品川区東五反田2丁目18番1号
(86) (22) 出願日 平成20年12月9日(2008.12.9)	(72) 発明者 加藤 雄一郎 神奈川県横浜市鶴見区矢向1-1-70 東洋製罐株式会社開発本部内
(86) 国際出願番号 PCT/JP2008/072337	(72) 発明者 大槻 雅彦 神奈川県横浜市鶴見区矢向1-1-70 東洋製罐株式会社開発本部内
(87) 国際公開番号 W02009/078311	(72) 発明者 肝付 江里子 神奈川県横浜市鶴見区矢向1-1-70 東洋製罐株式会社開発本部内
(87) 国際公開日 平成21年6月25日(2009.6.25)	(72) 発明者 石川 将 神奈川県横浜市鶴見区矢向1-1-70 東洋製罐株式会社開発本部内
審査請求日 平成23年11月22日(2011.11.22)	最終頁に続く
(31) 優先権主張番号 特願2007-325397 (P2007-325397)	
(32) 優先日 平成19年12月18日(2007.12.18)	
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	

(54) 【発明の名称】 高光沢多層プラスチック容器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

外面側から順に(1)透明エチレン-ビニルアルコール共重合系樹脂外層、(2)透明接着樹脂層及び(3)着色ポリオレフィン系樹脂層を有する多層プラスチック容器において、透明エチレン-ビニルアルコール共重合系樹脂外層の表面粗度が $Ra = 0.2 \mu m$ であり、多層プラスチック容器各層を構成する樹脂が下記の式(a)及び(b)を同時に満足するように調整することによって、前記(1)透明エチレン-ビニルアルコール共重合系樹脂外層と前記(2)透明接着樹脂層界面の凹凸が $15 \mu m$ 以下であり、かつ前記(2)透明接着樹脂層と前記(3)着色ポリオレフィン系樹脂層界面の凹凸が $15 \mu m$ 以下となるように構成したことを特徴とする高光沢多層プラスチック容器：

(a) 各層を構成する樹脂のせん断応力(単位：KPa)が、「(3)着色ポリオレフィン系樹脂-55 (2)透明接着樹脂 (1)透明エチレン-ビニルアルコール共重合系樹脂+70」を満足し；

〔ここで、樹脂のせん断応力は、JIS K7199に準拠して、使用する樹脂の溶融前のペレットを、温度210、せん断速度50/秒で、樹脂押し出し部のオリフィスは $L = 10 mm$ 、 $D = 径 1 mm$ の条件で測定した値である。〕

(b) 透明接着樹脂層を構成する樹脂のメルトフローレート(MFR)(g/10min)が、「1.0 MFR 2.5」を満足する。

〔ここで、樹脂のメルトフローレートは、JIS K7210に準拠して、使用する樹脂の溶融前のペレットを、温度190、荷重2.16Kgで測定した値である。〕

## 【請求項 2】

前記(3)着色ポリオレフィン系樹脂層が光輝顔料を含むものであることを特徴とする請求項1に記載の高光沢多層プラスチック容器。

## 【請求項 3】

前記(3)着色ポリオレフィン系樹脂層がブロックポリプロピレン系樹脂により構成されたものであることを特徴とする請求項1又は2に記載の高光沢多層プラスチック容器。

## 【請求項 4】

前記(3)着色ポリオレフィン系樹脂層が高密度ポリエチレン系樹脂により構成されたものであることを特徴とする請求項1又は2に記載の高光沢多層プラスチック容器。

## 【請求項 5】

多層プラスチック容器の層構成が、外面側から順に(1)透明エチレン-ビニルアルコール共重合系樹脂外層、(2)透明ポリプロピレン系接着樹脂層、(3)光輝顔料を含む着色ポリプロピレン系樹脂層、(4)光輝顔料を含まないポリプロピレン系樹脂層を有す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高光沢多層プラスチック容器。

10

## 【請求項 6】

多層プラスチック容器の層構成が、外面側から順に(1)透明エチレン-ビニルアルコール共重合系樹脂外層、(2)透明ポリエチレン系接着樹脂層、(3)光輝顔料を含む着色ポリエチレン系樹脂層、(4)光輝顔料を含まないポリエチレン系樹脂層を有するものであることを特徴とする請求項1、2又は4のいずれかに記載の高光沢多層プラスチック容器。

20

## 【請求項 7】

多層プラスチック容器がさらにポリオレフィン系樹脂内層を有するもの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高光沢多層プラスチック容器。

## 【請求項 8】

前記(1)透明エチレン-ビニルアルコール共重合系樹脂外層と前記(2)透明接着樹脂層を合わせた厚さが30～200 $\mu$ mであることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の高光沢多層プラスチック容器。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

30

## 【0001】

本発明は、優れた外観と深みのある高い表面光沢を有する多層プラスチック容器に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来から多層プラスチック容器は、化粧品、トイレタリー製品、各種飲料、調味料乃至食品等の種々の内容物を収容する包装容器として広く使用されている。

この多層容器において、成形性や、製造コストの点、内容物保存上要求される種々の特性を満足させるため、種々のプラスチック素材が組み合わせて使用されている。多層プラスチック容器の外層を構成する樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート(PET)をはじめとするポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂等が、一般に用いられている。一方、容器の内層には、成形性や、衛生的特性、更にはコストの見地から、ポリエチレンやポリプロピレン等の線状のオレフィン系樹脂が使用される場合が多い。

40

## 【0003】

また、容器壁を通しての酸素の透過を防止するために、多層プラスチック容器中に酸素バリアー性樹脂層を設けることも古くから知られている。このようなガスバリアー性樹脂としては、例えばエチレンビニルアルコール共重合体(エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物)、ポリアミド、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、ポリビニルアルコール、フッ素樹脂等が用いられる。

50

## 【0004】

これらの樹脂を組合せた多層プラスチック容器の層構成についても種々提案されている。例えば、容器の外面側から順に(1)ポリエステル系樹脂、(2)接着樹脂及び(3)ポリオレフィン系樹脂を積層した層構成を有する多層プラスチック容器が知られている。(例えば、特許文献1、2参照)

また、容器の外面側から順に(1)ポリプロピレン系樹脂、(2)接着樹脂、(3)ガスバリアー性樹脂、(4)接着樹脂及び(5)ポリプロピレン系樹脂を積層した層構成を有する多層プラスチック容器も知られている。(例えば、特許文献3、4参照)

【特許文献1】特開平6-79842号公報

【特許文献2】特開平6-106606号公報

【特許文献3】特開平5-8355号公報

【特許文献4】特開平5-42641号公報

## 【0005】

しかしながら、このような層構成を有する多層プラスチック容器では、容器の各層を構成する樹脂には、熔融樹脂粘度等の成形特性に差異がある。したがって、例えば多層ポリソロンを形成後ブロー成形によって中空容器を製造する際に、容器表面の樹脂外層や、各層間にさざ波模様のような外観不良が発生することがある。また、色相的にも不均一となって筋状の模様が発生する等の色相不良が生じることがある。したがって、例えば高光沢で、深みのある均一なメタリック色調の容器のように、外観の優れた多層プラスチック容器を実現することはできなかった。

そして、容器表面を滑らかに仕上げるために、金型内表面の粗度を小さくすると、容器の成形時にエアートラップ(金型と成形品表面との間に空気を巻き込むことにより、金型形状の転写されない部分が残る現象)が発生する。その結果、容器表面に部分的凹凸等の成形不良が生じるという問題があった。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

したがって、本発明は、このような多層プラスチック容器に特有の問題点を解消して、均一で滑らかな表面と高光沢で深みのある色調を有し、外観がきわめて優れた多層プラスチック容器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】

## 【0007】

本発明者等は、プラスチック樹脂外層の表面粗度を小さくするとともに、樹脂外層とその内側の接着樹脂層界面の凹凸を $15\ \mu\text{m}$ 以下とし、かつ接着樹脂層とその内側の着色ポリオレフィン系樹脂層界面の凹凸を $15\ \mu\text{m}$ 以下とすることによって上記課題が解決されることを発見し、本発明を完成させた。

## 【0008】

すなわち、本発明ではつぎの1~8の構成を採用する。

1. 外面側から順に(1)透明エチレン-ビニルアルコール共重合系樹脂外層、(2)透明接着樹脂層及び(3)着色ポリオレフィン系樹脂層を有する多層プラスチック容器において、透明エチレン-ビニルアルコール共重合系樹脂外層の表面粗度が $R_a\ 0.2\ \mu\text{m}$ であり、多層プラスチック容器各層を構成する樹脂が下記の式(a)及び(b)を同時に満足するように調整することによって、前記(1)透明エチレン-ビニルアルコール共重合系樹脂外層と前記(2)透明接着樹脂層界面の凹凸が $15\ \mu\text{m}$ 以下であり、かつ前記(2)透明接着樹脂層と前記(3)着色ポリオレフィン系樹脂層界面の凹凸が $15\ \mu\text{m}$ 以下となるように構成したことを特徴とする高光沢多層プラスチック容器：

(a)各層を構成する樹脂のせん断応力(単位:KPa)が、「(3)着色ポリオレフィン系樹脂-55 (2)透明接着樹脂 (1)透明エチレン-ビニルアルコール共重合系樹脂+70」を満足し；

〔ここで、樹脂のせん断応力は、JIS K7199に準拠して、使用する樹脂の溶融前

10

20

30

40

50

のペレットを、温度 210、せん断速度 50 / 秒で、樹脂押し部のオリフィスは  $L = 10 \text{ mm}$ 、 $D = \text{径 } 1 \text{ mm}$  の条件で測定した値である。]

(b) 透明接着樹脂層を構成する樹脂のメルトフローレート (MFR) ( $\text{g} / 10 \text{ min}$ ) が、「1.0 MFR 2.5」を満足する。

[ここで、樹脂のメルトフローレートは、JIS K7210 に準拠して、使用する樹脂の溶融前のペレットを、温度 190、荷重 2.16 Kg で測定した値である。]

2. 前記(3)着色ポリオレフィン系樹脂層が光輝顔料を含むものであることを特徴とする 1 に記載の高光沢多層プラスチック容器。

3. 前記(3)着色ポリオレフィン系樹脂層がブロックポリプロピレン系樹脂により構成されたものであることを特徴とする 1 又は 2 に記載の高光沢多層プラスチック容器。

4. 前記(3)着色ポリオレフィン系樹脂層が高密度ポリエチレン系樹脂により構成されたものであることを特徴とする 1 又は 2 に記載の高光沢多層プラスチック容器。

5. 多層プラスチック容器の層構成が、外面側から順に(1)透明エチレン - ビニルアルコール共重合系樹脂外層、(2)透明ポリプロピレン系接着樹脂層、(3)光輝顔料を含む着色ポリプロピレン系樹脂層、(4)光輝顔料を含まないポリプロピレン系樹脂層を有するものであることを特徴とする 1 ~ 3 のいずれかに記載の高光沢多層プラスチック容器。

6. 多層プラスチック容器の層構成が、外面側から順に(1)透明エチレン - ビニルアルコール共重合系樹脂外層、(2)透明ポリエチレン系接着樹脂層、(3)光輝顔料を含む着色ポリエチレン系樹脂層、(4)光輝顔料を含まないポリエチレン系樹脂層を有するものであることを特徴とする 1、2 又は 4 のいずれかに記載の高光沢多層プラスチック容器。

7. 多層プラスチック容器がさらにポリオレフィン系樹脂内層を有するものであることを特徴とする 1 ~ 6 のいずれかに記載の高光沢多層プラスチック容器。

8. 前記(1)透明エチレン - ビニルアルコール共重合系樹脂外層と前記(2)透明接着樹脂層を合わせた厚さが  $30 \sim 200 \mu\text{m}$  であることを特徴とする 1 ~ 7 のいずれかに記載の高光沢多層プラスチック容器。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、さざ波模様や発泡といった外観不良のない滑らかな表面と、高光沢で深みのある均一なメタリック色調を有する多層プラスチック容器を、成形不良を生じずに効率良く得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図 1】本発明の高光沢多層プラスチック容器の層構成の 1 例を示す断面模式図である。

【符号の説明】

【0011】

A 透明エチレン - ビニルアルコール共重合樹脂外層

B 透明接着樹脂層

C 光輝顔料を含む着色ポリオレフィン系樹脂層

D 光輝顔料を含まないポリオレフィン系樹脂層

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明では、多層プラスチック容器の層構成を、外面側から順に(1)透明エチレン - ビニルアルコール共重合系樹脂外層(以下、単に「透明プラスチック樹脂外層」と言うことがある。)、(2)透明接着樹脂層及び(3)着色ポリオレフィン系樹脂層を有するものとする。また、透明プラスチック樹脂外層の表面粗度を  $Ra = 0.2 \mu\text{m}$  とする。さらに、容器を構成する各樹脂のせん断応力を調整する等の手段を採用することによって、(1)透明プラスチック樹脂外層と(2)透明接着樹脂層界面の凹凸を  $15 \mu\text{m}$  以下とし、かつ(2)透明接着樹脂層と(3)着色ポリオレフィン系樹脂層界面の凹凸を  $15 \mu\text{m}$  以

10

20

30

40

50

下としたことを特徴とする。

【0013】

ここで、本発明で使用する用語について、以下の通りに定義する。

(容器の表面粗度  $R_a$ )

本発明において、(1)透明プラスチック樹脂外層の表面粗度  $R_a$  は、JIS B0601に準拠し、触針式粗さ形状測定器を用いて、ノズル部以外の容器壁平坦部を測定長さ4mmにつき測定し、算術平均として得た表面粗さ ( $R_a$ ) を意味する。

(樹脂層界面の凹凸)

(1)透明プラスチック樹脂外層と(2)透明接着樹脂層界面の凹凸、及び(2)透明接着樹脂層と(3)着色ポリオレフィン系樹脂層界面の凹凸の測定には、ノズル部以外の容器壁平坦部から界面凹凸の大きい部分をサンプリングする。ついで、回転式マイクロームを用いて得られたサンプルの容器断面を切断して観察面とする。さらに、サンプルを観察面に垂直方向に厚さ30 $\mu\text{m}$ で観察面に平行に切断して試料とし、観察面を光学顕微鏡で観察して測定した凹凸値の最大値を樹脂層界面の凹凸とする。

(外層+透明接着樹脂層の厚さ)

(1)透明プラスチック樹脂外層と(2)透明接着樹脂層を合わせた厚さの測定には、上記の樹脂層界面の凹凸と同様に、ノズル部以外の容器壁平坦部から取得した容器側壁に対して垂直方向断面を観察面とした試料を作製する。そして、観察面を光学顕微鏡で観察して、(1)透明プラスチック樹脂外層及び(2)透明接着樹脂層の厚さを測定する。

【0014】

多層プラスチック容器の外層を構成するエチレン-ビニルアルコール共重合系樹脂 (EVOH) としては、容器の外層を構成するのに必要な透明度を有するものであれば、特に制限はない。好ましいエチレン-ビニルアルコール共重合系樹脂としては、エチレン含有量が20~60モル%、特に25~50モル%であるエチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物が挙げられる。

【0015】

多層プラスチック容器の(1)プラスチック樹脂外層は透明であれば無着色でも或いは着色してあってもよい。しかしながら、プラスチック樹脂の表面粗度を大きくするような顔料等を添加することは避けることが好ましい。

また、(1)プラスチック樹脂外層には、透明性を損なわない程度に、公知の添加物を添加してもよい。例えば、熱可塑性エラストマー、他の熱可塑性樹脂、ゴム樹脂、無機フィラー、顔料、可塑剤、酸化防止剤、帯電防止剤、光安定剤、アンチブロッキング剤、滑剤、染料などを添加できる。

【0016】

以下、本発明の多層プラスチック容器について、さらに説明する。

(1)透明プラスチック樹脂外層の表面粗度が、 $R_a$  0.2 $\mu\text{m}$ となるようにするには、ブロー金型内面の表面粗度が0.2 $\mu\text{m}$   $R_a$  0.8 $\mu\text{m}$ 程度のブロー金型を使用する。このような処理した金型を使用することによって、容器外層の表面粗度が最大でも  $R_a$  0.2 $\mu\text{m}$ の容器を得ることができる。容器の表面粗度  $R_a$  が0.2 $\mu\text{m}$ を超えると、容器表面での反射光が乱れ、外観上光沢が低下する。

【0017】

ブロー金型内表面の表面粗度を小さくすると、プラスチック容器の成形時にエアートラップが発生し、部分的表面凹凸等の成形不良が生じることがある。また、(1)透明EVOH外層とその内側の(2)透明接着樹脂層界面の凹凸；或いは(2)透明接着樹脂層とその内側の(3)着色ポリオレフィン系樹脂層界面の凹凸が大きくなると、色相的に不均一となって筋状の模様が発生する等の色相不良が生じることがある。

本発明では、透明EVOHの含水率を5000ppm以下、好ましくは500~2,500ppm程度に調整するとともに、容器を構成する各樹脂のせん断応力を調整する等の手段を採用することによって、上記各樹脂層界面の最大凹凸を15 $\mu\text{m}$ 以下とし、このような成形不良を防止する。透明EVOHの含水率が5000ppmを上回ると、容器の成

10

20

30

40

50

形時に発泡が生じる。

【0018】

EVOHとポリオレフィン系樹脂は密着性が小さく、熔融粘度等の成形特性に差がある。したがって、EVOHを外層としポリオレフィン系樹脂を内層として多層プラスチック容器を成形すると、容器表面のEVOH外層や各層界面にさざ波模様のような外観不良が発生することがあった。

さざ波模様とは、(1)透明EVOH外層とその内側の(2)透明接着樹脂層との界面や、(2)透明接着樹脂層と(3)着色ポリオレフィン系樹脂層との界面に発生する凹凸模様を意味する。この凹凸は、容器側壁表面からみると容器の周方向につながったさざ波状に見える。多層プラスチック容器側壁の断面を観察すると、凹凸の発生している界面において、内面側層の樹脂が外面側層樹脂中に波状に凸になっている。凹凸は容器側壁の高さ方向断面から良く観察でき、幅が数百 $\mu\text{m}$ 、凸部厚さが15~50 $\mu\text{m}$ のものが多い。凹凸の発生原因は不明であるが、多層ポリソンを製造する際に、熔融樹脂合流部における、不均一な樹脂流れにより発生したものと考えられる。

本発明では、多層プラスチック容器を構成する各層樹脂のせん断応力と透明接着樹脂層を構成する樹脂のメルトフローレート(MFR)を調整することによって、EVOH外層とポリオレフィン系樹脂層の成形特性の差を補完する。その結果、(1)透明EVOH外層とその内側の(2)透明接着樹脂層界面の凹凸；及び(2)透明接着樹脂層とその内側の(3)着色ポリオレフィン系樹脂層界面の凹凸を小さくして、優れた外観とともに樹脂層間の剥離等を防止し耐衝撃性等の性状にも優れた多層プラスチック容器を得ることができる。

【0019】

透明接着樹脂としては、EVOHとポリオレフィン樹脂の両者に接着性のある公知の樹脂を使用できる。例えば、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合樹脂及びそれらの酸変性樹脂、オレフィンと酸の共重合樹脂、グリシジル基含有樹脂等が使用できる。また、接着性を向上させるために、それらの樹脂に公知の粘着付与剤を添加してもよい。

【0020】

共重合体としては、ランダム、ブロック、グラフト等、どのような結合様式で製造されたものでも使用できる。酸変性樹脂としては、例えば、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、クロトン酸等の不飽和カルボン酸；又はこれらの無水物でグラフト変性した樹脂が用いられる。接着樹脂として酸変性樹脂を使用した場合には、EVOHの水酸基と酸変性樹脂の酸基が化学的に結合して、外層と接着樹脂層の密着性が高くなるので好ましい。これらの樹脂は、単独で、又は2種以上のブレンド樹脂として；あるいは他樹脂とのブレンド樹脂として使用できる。粘着付与剤としては、例えば、ロジン系樹脂、テルペン系樹脂、石油樹脂などがあげられる。これらの樹脂は、単独で、又は2種以上を混合して使用することができる。接着樹脂としては、特に、酸変性したポリオレフィン系樹脂が好ましい。

【0021】

また、透明接着樹脂層には、公知の添加物を添加してもよい。例えば、熱可塑性エラストマー、他の熱可塑性樹脂、ゴム樹脂、無機フィラー、顔料、可塑剤、酸化防止剤、帯電防止剤、光安定剤、アンチブロッキング剤などを添加できる。

また、透明接着層樹脂は、透明であれば無着色でも或いは着色してあってもよく、光輝性顔料を含有させてもよい。接着樹脂層を着色した場合には、例えば、着色ポリオレフィン層に光輝性顔料を含有させることにより、光輝性顔料による反射光が透明着色接着層を透過して、深みのある独特のメタリック感が得られるので好ましい。また、透明接着層とポリオレフィン層の色調を変えることによって、特殊な色相効果が得られる場合もある。透明接着樹脂層に使用する着色料としては透明性を損なわない限り特に制限はない。このような着色料としては、例えば、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、縮合多環系顔料、染色レーキ系顔料等の有機顔料を使用することができる。

【0022】

(1) 透明EVOH外層とその内側の(2)透明接着樹脂層界面の凹凸；及び(2)透明接着樹脂層とその内側の(3)着色ポリオレフィン系樹脂層の界面の凹凸は、多層プラスチック容器各層を構成する樹脂が次の(a)及び(b)を同時に満足するように調整することによって、小さくすることができる。

(a) 各層を構成する樹脂のせん断応力(単位: KPa)が、「(3)着色ポリオレフィン系樹脂 - 55 (2)透明接着樹脂 (1)透明EVOH + 70」を満足する。

ここで、樹脂のせん断応力は、JIS K7199に準拠して、使用する樹脂の溶融前のペレットを、温度210、せん断速度50/秒で、樹脂押し出し部のオリフィスはL = 10mm、D = 径1mmの条件で測定した値である。

透明接着層樹脂のせん断応力が、「(3)着色ポリオレフィン系樹脂 - 55」を下回ると、透明接着樹脂層と着色ポリオレフィン樹脂層の界面の凹凸むらであるさざ波模様が発生する。一方、透明接着層樹脂のせん断応力が「(1)透明EVOH + 70」を上回ると、透明プラスチック樹脂層と透明接着樹脂層の界面の凹凸むらであるさざ波模様が発生する。

#### 【0023】

(b) 透明接着樹脂層を構成する樹脂のメルトフローレート(MFR)(g/10min)が、「1.0 MFR 2.5」を満足する。

ここで、樹脂のメルトフローレートは、JIS K7210に準拠して、使用する樹脂の溶融前のペレットを、温度190、荷重2.16Kgで測定した値である。

透明接着層樹脂のMFRが1.0(g/10min)未満では、透明EVOH層と透明接着樹脂層の界面の凹凸むらであるさざ波模様が発生する。一方、透明接着層樹脂のMFRが2.5を超えると、透明接着樹脂層と着色ポリオレフィン樹脂層の界面の凹凸むらであるさざ波模様が発生する。

#### 【0024】

本発明の多層プラスチック容器では、(1)透明プラスチック樹脂外層と(2)透明接着樹脂層を合わせた厚さを30~200µm程度、特に60~150µm程度とすることが好ましい。

この厚さが30µmよりも小さいと、成形により容器表面が荒れて表面光沢が劣ったり、成形時にプラスチック樹脂外層が切れる等の問題が生じる。また、この厚さが200µmを超えると、透明層が厚くなりすぎて白濁して透明度が低下する場合がある。

そして、透明なプラスチック樹脂外層と透明接着樹脂層を合わせた厚さをこの範囲にすることによって、内層側にある着色ポリオレフィン系樹脂層からの反射光が微妙に屈折するために、色相や光沢に深みができる。また、着色ポリオレフィン系樹脂層中に光輝顔料を配合してメタリック色調の容器とする場合には、所望の表面粗度を得るために、(1)透明プラスチック樹脂外層と(2)透明接着樹脂層を合わせた厚さを、顔料の長径よりも大きくすることが好ましい。

#### 【0025】

(2)透明接着樹脂層の内層となる(3)着色ポリオレフィン系樹脂層を構成する樹脂としては特に制限はない。例えば、公知の低密度ポリエチレン、線状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、ポリプロピレン、プロピレン-エチレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン系不飽和カルボン酸乃至その無水物でグラフト変性されたポリオレフィン樹脂等のポリオレフィン系樹脂類はいずれも使用することができる。特に好ましいポリオレフィン系樹脂としては、プロピレン-エチレンブロック共重合体が挙げられる。これらのポリオレフィン系樹脂は単独で、又は2種以上を混合して用いることができる。また、容器の成形時等に発生するリプロ(回収材料)を混合して使用してもよい。

#### 【0026】

着色ポリオレフィン系樹脂層は、透明着色層或いは不透明着色層のいずれでもよい。また、1層の着色層のみならず2層以上の着色層として構成してもよい。また、着色ポリオレフィン系樹脂層の内層側に、さらに他の樹脂等からなる中間層や、容器の内面を構成す

10

20

30

40

50

る例えばポリオレフィン系樹脂からなる内面樹脂層を設けることもできる。

【0027】

(3) 着色ポリオレフィン系樹脂層に配合する着色料としては特に制限はなく、アゾ系顔料、フタロシアン系顔料、縮合多環系顔料及び染色レーキ系顔料等の有機顔料や、偏光パール顔料等のアルミ系光輝顔料、マイカ系光輝顔料、ガラス系光輝顔料等の光輝顔料等を使用することができる。これらの着色料は1種又は2種以上を組合せて使用することができる。また、これらの着色料と体質顔料等を組合せて用いてもよい。

【0028】

(3) 着色ポリオレフィン系樹脂層中に光輝顔料を配合した場合には、光輝顔料の反射光が、(1) 透明プラスチック樹脂外層及び(2) 透明接着樹脂層を組合せた層を通過することによって、深みのある光沢感を有するメタリック色調の多層プラスチック容器を得ることができる。

10

特に(3) 着色ポリオレフィン系樹脂層を、(2) 透明接着樹脂層に隣接する透明着色樹脂層とその内層側に設けた光輝顔料を含有する着色樹脂層からなる複層構成とした場合には、金属地に透明インキを印刷したような、深みのある独特のメタリック感が得られるので好ましい。

【実施例】

【0029】

次に、本発明の高光沢多層プラスチック容器を実施例によりさらに説明するが、以下の具体例は本発明を限定するものではない。

20

図1は、本発明の多層プラスチック容器の層構成の1例を示す断面模式図である。この容器は、外面側から順に(1) 透明プラスチック樹脂(EVOH)外層A、(2) 透明接着樹脂層B、(3) 光輝顔料を含む着色ポリオレフィン系樹脂層C、及び(4) 光輝顔料を含まないポリオレフィン系樹脂層Dを有する。(2) 透明接着樹脂層Bは、透明性を損わない範囲で着色顔料等を添加して透明着色接着樹脂層としてもよい。

【0030】

以下の例では、図1に示す層構成を有する容器を次のようにして製造した。4つの押し出し機(以下、各樹脂層A、B、C、Dを構成する樹脂の押し出し機を、それぞれ押し出し機A、B、C、Dと言う。)にそれぞれ樹脂を充填した。各樹脂を加熱しながら可塑化及び混練して押し出し、多層ヘッドを用いて、外面側から順に(1) 透明EVOH外層A、(2) 透明着色接着樹脂層B、(3) 光輝顔料を含む着色ポリオレフィン系樹脂層C、及び(4) 光輝顔料を含まないポリオレフィン系樹脂層D、からなる多層パリソンを形成した。ついで、キャピティーを有する金型でパリソンを挟み、パリソンに圧縮空気を吹き込んで、容量500mLで角筒型の中空容器を製造した。使用した金型の内表面粗度は、 $Ra = 0.6 \mu m$ であった。

30

【0031】

以下の例では、各物性値は既に記載した方法により測定した。また、透明EVOHの含水率は、溶融前のペレットについてカールフィッシャー法により測定した。各物性値の測定にあたり、触針式粗さ形状測定器は「東京精機工業製Surfcom1400A-3DF-12」を使用した。また、回転式マイクロトームは「ライカ製検査用RM2125RT」を、光学顕微鏡は「オリンパス製測定顕微鏡STM5-321」を、樹脂せん断応力測定器は、「東京精機製作所製キャピログラフ1D」をそれぞれ使用した。

40

また、多層プラスチック容器の表面粗度 $Ra$ は、容器のノズル部以外の平坦な部分から、表面粗度の大きい部分を直接、或いは $15mm \times 15mm$ の大きさを切り出し、測定に用いた。そして、「外層+透明接着樹脂層の厚さ」は、容器胴部の上部、中部、下部において、それぞれ円周方向に $45^\circ$ 間隔で8点について測定し、その平均値を採用した。さらに、容器の光沢評価は、ノズル部以外の容器の平坦な部分全面を対象として、目視により観察した。

【0032】

(実施例1)

50

口径40mmの押し機Aに、せん断応力100(KPa)で含水率1500ppmの透明エチレン-ビニルアルコール共重合系樹脂(EVOH)を充填した。口径40mmの押し機Bに、MFR1.6(g/10min)、せん断応力110(KPa)の透明無色の酸変性ポリプロピレン系樹脂、及び着色顔料として0.3重量%のアゾ系赤色顔料を充填した。口径50mmの押し機Cに、MFR0.8(g/10min)でせん断応力120(KPa)の透明無色のエチレン・プロピレンブロック共重合樹脂、及び光輝顔料として1.0重量%のパールレッド(平均粒径21μmの雲母系顔料)、着色顔料として0.3重量%のアゾ系赤色顔料を充填した。口径40mmの押し機Dに前記透明無色のエチレン・プロピレンブロック共重合樹脂を充填した。各押し機に充填した樹脂を加熱しながら可塑化及び混練して、多層ヘッドから押し出して多層パリソンを形成した。ついで、キャピティーを有する金型でパリソンを挟み、パリソンに圧縮空気を吹き込んで容量500mLの角筒型の中空ボトルを得た。

10

このボトルの各層の厚みは、外層A50μm、透明着色接着樹脂層B70μm、光輝着色ポリオレフィン系樹脂層C710μm、透明ポリオレフィン系樹脂層D170μmであった。また、ボトルの表面粗度Raは0.11μm、透明EVOH外層Aと透明着色接着樹脂層B間の界面凹凸は6μm、透明着色接着樹脂層Bと光輝着色ポリオレフィン系樹脂層C間の界面凹凸は7μmであり、ボトルの表面光沢は良好であった。

【0033】

(実施例2)

実施例1において、外層樹脂Aとしてせん断応力60(KPa)で含水率1200ppmのEVOHを使用した以外は、実施例1と同様にして同様の中空ボトルを得た。

20

このボトルの各層の厚みは、外層A50μm、透明着色接着樹脂層B70μm、光輝着色ポリオレフィン系樹脂層C710μm、透明ポリオレフィン系樹脂層D170μmであった。また、ボトルの表面粗度Raは0.18μm、透明EVOH外層Aと透明着色接着樹脂層B間の界面凹凸は15μm、透明着色接着樹脂層Bと光輝着色ポリオレフィン系樹脂層C間の界面凹凸は8μmであり、ボトルの表面光沢は良好であった。

【0034】

(実施例3)

実施例2において、透明着色接着樹脂BとしてMFR2.5(g/10min)、せん断応力65(KPa)で、透明無色の酸変性ポリプロピレン系樹脂を使用した以外は、実施例2と同様にして同様の中空ボトルを得た。

30

このボトルの各層の厚みは、外層A50μm、透明着色接着樹脂層B70μm、光輝着色ポリオレフィン系樹脂層C710μm、透明ポリオレフィン系樹脂層D170μmであった。また、ボトルの表面粗度Raは0.12μm、透明EVOH外層Aと透明着色接着樹脂層B間の界面凹凸は7μm、透明着色接着樹脂層Bと光輝着色ポリオレフィン系樹脂層C間の界面凹凸は15μmであり、ボトルの表面光沢は良好であった。

【0035】

(実施例4)

実施例1において、透明着色接着樹脂BとしてMFR1.4(g/10min)、せん断応力110(KPa)の透明無色の酸変性ポリエチレン系樹脂を使用した。かつ、光輝着色ポリオレフィン系樹脂C及び透明ポリオレフィン系樹脂Dの透明無色の樹脂として、MFR0.36(g/10min)でせん断応力120(KPa)の高密度ポリエチレン樹脂を使用した。他の条件は、実施例1と同様にして同様の中空ボトルを得た。

40

このボトルの各層の厚みは、外層A50μm、透明着色接着樹脂層B70μm、光輝着色ポリオレフィン系樹脂層C710μm、透明ポリオレフィン系樹脂層D170μmであった。また、ボトルの表面粗度Raは0.12μm、透明EVOH外層Aと透明着色接着樹脂層B間の界面凹凸は6μm、透明着色接着樹脂層Bと光輝着色ポリオレフィン系樹脂層C間の界面凹凸は8μmであり、ボトルの表面光沢は良好であった。

【0036】

(実施例5)

50

実施例 1 において、外層樹脂 A としてせん断応力 70 (KPa) で含水率 1500 ppm の EVOH を使用し、透明着色接着樹脂 B として MFR 1.0 (g/10min)、せん断応力 120 (KPa) で、透明無色の酸変性ポリプロピレン系樹脂を使用した以外は、実施例 1 と同様にして同様の中空ボトルを得た。

このボトルの各層の厚みは、外層 A 50 μm、透明着色接着樹脂層 B 70 μm、光輝着色ポリオレフィン系樹脂層 C 710 μm、透明ポリオレフィン系樹脂層 D 170 μm であった。また、ボトルの表面粗度 Ra は 0.20 μm、透明 EVOH 外層 A と透明着色接着樹脂層 B 間の界面凹凸は 15 μm、透明着色接着樹脂層 B と光輝着色ポリオレフィン系樹脂層 C 間の界面凹凸は 7 μm であり、ボトルの表面光沢は良好であった。

【0037】

(実施例 6)

実施例 1 において、押出し機 A 及び B の吐出量を変えた以外は、実施例 1 と同様にして同様の中空ボトルを得た。

このボトルの各層の厚みは、外層 A 13 μm、透明着色接着樹脂層 B 17 μm、光輝着色ポリオレフィン系樹脂層 C 710 μm、透明ポリオレフィン系樹脂層 D 170 μm であった。また、ボトルの表面粗度 Ra は 0.12 μm、透明 EVOH 外層 A と透明着色接着樹脂層 B 間の界面凹凸は 7 μm、透明着色接着樹脂層 B と光輝着色ポリオレフィン系樹脂層 C 間の界面凹凸は 8 μm であり、ボトルの表面光沢は良好であった。

【0038】

(実施例 7)

実施例 1 において、押出し機 A 及び B の吐出量を変えた以外は、実施例 1 と同様にして同様の中空ボトルを得た。

このボトルの各層の厚みは、外層 A 85 μm、透明着色接着樹脂層 B 115 μm、光輝着色ポリオレフィン系樹脂層 C 710 μm、透明ポリオレフィン系樹脂層 D 170 μm であった。また、ボトルの表面粗度 Ra は 0.11 μm、透明 EVOH 外層 A と透明着色接着樹脂層 B 間の界面凹凸は 5 μm、透明着色接着樹脂層 B と光輝着色ポリオレフィン系樹脂層 C 間の界面凹凸は 6 μm であり、ボトルの表面光沢は良好であった。

【0039】

(比較例 1)

実施例 1 において、外層樹脂 A としてせん断応力 30 (KPa) で含水率 1600 ppm の EVOH を使用した以外は、実施例 1 と同様にして同様の中空ボトルを得た。

このボトルの各層の厚みは、外層 A 50 μm、透明着色接着樹脂層 B 70 μm、光輝着色ポリオレフィン系樹脂層 C 710 μm、透明ポリオレフィン系樹脂層 D 170 μm であった。また、ボトルの表面粗度 Ra は 0.22 μm、透明 EVOH 外層 A と透明着色接着樹脂層 B 間の界面凹凸は 18 μm、透明着色接着樹脂層 B と光輝着色ポリオレフィン系樹脂層 C 間の界面凹凸は 7 μm であり、EVOH 外層 A と透明着色接着樹脂層 B との間にさざ波模様が発生した。

【0040】

(比較例 2)

実施例 1 において、透明着色接着樹脂 B として MFR 3.5 (g/10min)、せん断応力 48 (KPa) で、透明無色の酸変性ポリプロピレン系樹脂を使用した以外は、実施例 1 と同様にして同様の中空ボトルを得た。

このボトルの各層の厚みは、外層 A 50 μm、透明着色接着樹脂層 B 70 μm、光輝着色ポリオレフィン系樹脂層 C 710 μm、透明ポリオレフィン系樹脂層 D 170 μm であった。また、ボトルの表面粗度 Ra は 0.12 μm、透明 EVOH 外層 A と透明着色接着樹脂層 B 間の界面凹凸は 7 μm、透明着色接着樹脂層 B と光輝着色ポリオレフィン系樹脂層 C 間の界面凹凸は 17 μm であり、透明着色接着樹脂層 B と光輝着色ポリオレフィン系樹脂層 C との界面にさざ波模様が発生した。

【0041】

本国際出願は 2007 年 12 月 18 日に出願された日本国特許出願 2007 - 3253

10

20

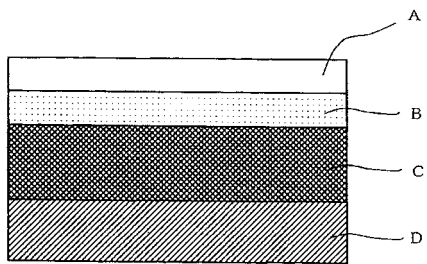
30

40

50

97号に基づく優先権を主張するものであり、日本国特許出願2007-325397号の全内容をここに援用する。

【図1】



---

フロントページの続き

審査官 種子島 貴裕

- (56)参考文献 特開平06-239350(JP,A)  
特開平05-038787(JP,A)  
特開平06-199333(JP,A)  
特開平08-080928(JP,A)  
特開平06-305102(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 6 5 D	1 / 0 0
B 3 2 B	7 / 0 2
B 3 2 B	2 7 / 3 2
B 6 5 D	1 / 0 2
B 6 5 D	6 5 / 4 0