

(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2006-82852

(P2006-82852A)

(43) 公開日 平成18年3月30日(2006.3.30)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 6 5 D 65/40 (2006.01)	B 6 5 D 65/40 A	3 E 0 6 5
A 4 5 D 34/00 (2006.01)	B 6 5 D 65/40 D	3 E 0 8 6
A 6 1 K 8/00 (2006.01)	A 4 5 D 34/00 5 1 O Z	4 C 0 8 3
A 6 1 Q 5/10 (2006.01)	A 6 1 K 7/13	4 F 1 0 0
B 3 2 B 1/02 (2006.01)	B 3 2 B 1/02	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2004-270761 (P2004-270761)	(71) 出願人	000003768 東洋製罐株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目3番1号
(22) 出願日	平成16年9月17日 (2004.9.17)	(71) 出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
		(74) 代理人	100076532 弁理士 羽鳥 修
		(74) 代理人	100101292 弁理士 松嶋 善之
		(72) 発明者	山口 裕司 神奈川県横浜市鶴見区下野谷町1-8 東洋製罐株式会社開発本部内
		最終頁に続く	

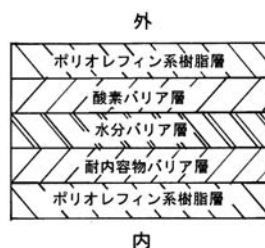
(54) 【発明の名称】 酸化染料用容器

(57) 【要約】

【課題】 内容物を収容した状態で長期間保存しても、容器壁を構成する多層の樹脂層間での層間剥離が生じることを防止し得る酸化染料用容器を提供すること。

【解決手段】 酸化染料用容器は合成樹脂の多層構造からなる。該容器は、酸化染料を含有する内容物、特に炭素数14以上の脂肪族アルコール及び/又は炭化水素系油脂(パラフィン類、エステル類)が含有される内容物の収容に用いられる。多層構造は、酸素バリア層と、該酸素バリア層よりも内側に位置する水分バリア層と、該水分バリア層よりも内側に位置する耐内容物バリア層とを有して構成されている。耐内容物バリア層は好ましくはポリアミド系樹脂から構成されている。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

合成樹脂の多層構造からなり、前記多層構造が、酸素バリア層と、該酸素バリア層よりも内側に位置する水分バリア層と、該水分バリア層よりも内側に位置する耐内容物バリア層とを有して構成されている、酸化染料を含有する内容物の収容に用いられる酸化染料用容器。

【請求項 2】

前記多層構造が、酸素バリア層よりも外側に、最外層としてのポリオレフィン系樹脂層を有すると共に、耐内容物バリア層よりも内側に、最内層としてのポリオレフィン系樹脂層を有する請求項 1 記載の酸化染料用容器。

10

【請求項 3】

耐内容物バリア層が、ポリアミド系樹脂から構成されている請求項 1 又は 2 記載の酸化染料用容器。

【請求項 4】

酸素バリア層が、エチレン - ビニルアルコール共重合体、ポリアミド系樹脂又はポリエステル系樹脂から構成されている請求項 1 ないし 3 の何れかに記載の酸化染料用容器。

【請求項 5】

水分バリア層が、環状オレフィン系重合体から構成されている請求項 1 ないし 4 の何れかに記載の酸化染料用容器。

【請求項 6】

隣り合う層どうしが接着性樹脂を介して積層されている請求項 1 ないし 5 の何れかに記載の酸化染料用容器。

20

【請求項 7】

請求項 1 乃至 6 の酸化染料用容器に酸化染料を含む内溶液を収容した酸化染料剤製品。

【請求項 8】

内容物が炭素数 14 以上の脂肪族アルコール及び / 又は炭化水素系油脂（パラフィン類、エステル類）を含有する請求項 7 記載の酸化染料剤製品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、染毛剤などの酸化染料を含有する内容物の収容に用いられる酸化染料用容器に関する。

30

【背景技術】

【0002】

本出願人は先に、多層構造の酸化染料用容器を提案した（特許文献 1 参照）。この多層構造は、透湿係数 $0.4 \text{ g} \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 以下の環状オレフィン系重合体の層と、該層よりも外側に位置し且つ酸素透過係数 $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{MPa})$ 以下のエチレン - ビニルアルコール共重合体の層とを有して構成されている。具体的には、最内層に低密度ポリエチレンを配し、その外側に接着層を介して環状オレフィン系重合体を配し、その外側に接着層を介してエチレン - ビニルアルコール共重合体を配し、最外層に接着層を介して低密度ポリエチレンを配している。この容器は、酸化染料を含有する内容物を収容して長期間保存しても容器に変色が生じず外観の印象が低下しないという利点を有する。また、内容物自体の変性が起こりにくいという利点も有する。

40

【0003】

しかし、内容物に含まれている成分によっては、当該成分が環状オレフィン系重合体の層へ透過進入して、当該層の界面で層間剥離（デラミネーション）が生じる場合があることが本発明者らの検討の結果判明した。

【0004】

【特許文献 1】特開 2002 - 345548 号公報

【発明の開示】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

従って本発明の目的は、前述した従来技術が有する欠点を解消し得る酸化染料用容器を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、合成樹脂の多層構造からなり、前記多層構造が、酸素バリア層と、該酸素バリア層よりも内側に位置する水分バリア層と、該水分バリア層よりも内側に位置する耐内容物バリア層とを有して構成されている、酸化染料を含有する内容物の収容に用いられる酸化染料用容器を提供することにより前記目的を達成したものである。

10

【0007】

また本発明は、酸化染料用容器に酸化染料を含む内溶液を収容した酸化染料剤製品を提供するものである。

【発明の効果】

【0008】

本発明の酸化染料用容器は、内容物を収容した状態で長期間保存しても、容器壁を構成する多層の樹脂層間での層間剥離が効果的に防止ないし抑制される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下、本発明をその好ましい実施形態に基づき説明する。図1には、本発明の酸化染料用容器における容器壁の好ましい多層構造の一例が模式的に示されている。容器壁は、酸素バリア層と、該酸素バリア層よりも内側に位置する水分バリア層と、該水分バリア層よりも内側に位置する耐内容物バリア層とを有している。更に酸素バリア層よりも外側に最外層としてのポリオレフィン系樹脂層を有している。また耐内容物バリア層よりも内側に最内層としてのポリオレフィン系樹脂層を有している。

20

【0010】

このような多層構造を有する酸化染料用容器を用いることで、酸素バリア層によって外部からの酸素の透過進入が遮断され、酸化染料を含む内容物の変質ないし劣化が効果的に防止できる。また、酸素バリア層の内側に水分バリア層を配することで、内容物に含まれる水分に起因して劣化が起こりやすい酸素バリア層が保護されるが、水分バリア層の内側に耐内容物バリア層を配することで、内容物に含まれる各種成分に起因して層間剥離が起こりやすい水分バリア層が保護される。耐内容物バリア層を配さない場合には、後述するように、水分バリア層の界面で層間剥離が生じ、内容物の変質ないし劣化が起こり、或いは容器の見栄えが悪くなってしまう場合がある。

30

【0011】

耐内容物バリア層の素材としては、水分バリア層の界面での層間剥離の原因となる成分の透過進入を効果的に遮断し得るものが用いられる。層間剥離は、内容物中に特に高級アルコール類又は流動パラフィンのいずれか或いは双方が含まれている場合に顕著になることが本発明者らの検討の結果判明した。そこで、これらの成分の透過進入を効果的に遮断し得る素材を耐内容物バリア層に用いることが有利である。そのような素材の好ましいものとして、ポリアミド系樹脂が挙げられる。

40

【0012】

耐内容物バリア層に用いられるポリアミド系樹脂としては、例えば6-ナイロン、66-ナイロン、610-ナイロン、MX-ナイロン等が挙げられ、特にMX-ナイロンを用いることが所期の効果を得る点から有利である。

【0013】

耐内容物バリア層の外側に位置する水分バリア層は、その透湿係数が $0.4 \text{ g} \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 以下、特に $0.15 \text{ g} \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 以下となされていることが好ましい。水分バリア層の透湿係数が前記の値以下であれば、内容物に含まれる水分に起因する酸素バリア層の変色を効果的に防止することができ、そのバリア性能の劣化を効果的に防

50

ることができる。水分バリア層の透湿係数を前記の値以下とすることに加えて、酸素バリア層の酸素透過係数を後述する値以下とすれば、内容物の劣化を一層効果的に防止することができる。透湿係数は、その値が小さければ小さい程好ましく、下限値に特に制限は無い。透湿係数はASTM F1249 (40、90%RH)に準拠して測定される。

【0014】

水分バリア層の素材としては、環状オレフィン系重合体、二軸延伸ポリプロピレン、無延伸ポリプロピレン、高密度ポリエチレン等が挙げられ、特に水分バリア性及び成形性の点から、環状オレフィン系重合体を用いることが好ましい。環状オレフィン系重合体としては、エチレンと環状オレフィンとの共重合体や環状オレフィンの単独重合体などが挙げられる。環状オレフィンとしては、例えばビシクロ〔2,2,1〕ヘプト-2-エン、テトラシクロ〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}〕-3-ドデセン、ヘキサシクロ〔6.6.1.1^{3,6}.1^{13,20}.0^{2,7}.0^{9,14}〕-4-ヘプタデセン及びオクタシクロ〔8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{2,8}.0^{12,17}〕-5-ドコセン並びにこれらの低級アルキル基置換体などが挙げられる。環状オレフィン系重合体としては市販品を用いることもできる。そのような市販品としては、三井化学製の環状オレフィン共重合体であるAPL(商品名)が挙げられる。

10

【0015】

水分バリア層の外側に位置する酸素バリア層は、その酸素透過係数が $10\text{ cm}^3 \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{MPa})$ 以下、特に $2\text{ cm}^3 \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{MPa})$ 以下となされていることが好ましい。酸素バリア層の酸素透過係数を前記の値以下とすることによって、水分バリア層の透湿係数を前述した値以下とすることと相俟って、内容物の劣化を効果的に防止することができる。酸素透過係数は、その値が小さければ小さい程好ましく、下限値に特に制限は無い。酸素透過係数はASTM D3985 (23、0%RH)に準拠して測定される。

20

【0016】

酸素バリア層の素材としては、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリアミド系樹脂等が挙げられ、特に酸素バリア性及び成形性の点からエチレン-ビニルアルコール共重合体を用いることが好ましい。

【0017】

以上の3層が、本実施形態の酸化染料用容器の容器壁の基本構造であるが、これらの層に加え、図1に示すように、耐内容物バリア層の内側に、最内層としてのポリオレフィン系樹脂層を配することが有利である。更に、これに加えて又はこれに代えて、酸素バリア層の外側に、最外層としてのポリオレフィン系樹脂層を配することも有利である。この場合、最内層のポリオレフィン系樹脂と最外層のポリオレフィン系樹脂とは、同種のものであってもよく、或いは異種のものであってもよい。

30

【0018】

最内層を構成するポリオレフィン系樹脂としてはポリエチレン系樹脂を用いることが好ましい。これによって、容器を製造する際のエンドシール部の接合が良好となり、その剥離が効果的に防止される。最外層を構成する樹脂としても、ポリエチレン系樹脂を用いることが、スクイズ性の点から好ましい。最内層として用いられるポリエチレン系樹脂としては、低密度ポリエチレン(LDPE)が、成形性の点及びエンドシール部の接合が一層良好となる点から好ましい。

40

【0019】

図示していないが、本実施形態の酸化染料用容器の多層構造においては、隣り合う層どうしが接着性樹脂を介して積層されていることが好ましい。接着性樹脂としては、マレイン酸や無水マレイン酸等のカルボン酸又はその無水グラフト重合体によって変性されたポリオレフィン系重合体が好ましい。

【0020】

本実施形態においては、耐内容物バリア層はその厚みが $5 \sim 40\ \mu\text{m}$ 、特に $10 \sim 30\ \mu\text{m}$ であることが、内容物に含まれている成分の透過進入を効果的に阻止し得る点とスク

50

イズ性の点から好ましい。水分バリア層は、その厚みが10～60 μm 、特に20～50 μm であることが、十分な水分バリア性が発現し、また容器を容易にスクイズし得る点から好ましい。酸素バリア層は、その厚みが20～50 μm 、特に30～40 μm であることが、十分な酸素バリア性が発現し、また容器を容易にスクイズし得る点から好ましい。また最内層及び最外層の厚みはそれぞれ100～300 μm 、特に150～250 μm であることが、エンドシール部のシール性及び容器のスクイズ性の点から好ましい。

【0021】

隣り合う層間に接着性樹脂が介在している場合には、該接着性樹脂を含む容器壁の総厚は、300～500 μm であることが好ましく、特にスクイズ性の点から350～450 μm であることが好ましい。

10

【0022】

本実施形態の酸化染料用容器は、種々の成形法によって製造され、種々の形状をとり得る。例えば胴部と注出ノズルとが一体成形されたワンピース形態のものとする事ができる。そのような形態の容器はブロー成形法によって製造することが有利である。詳細には、前述した多層構造を有するパリソンを共押出成形によって製造する。このパリソンは、注出ノズルに対応する部位、及びブロー延伸されて胴部となるべき部位を有している。得られたパリソンを所定温度に加熱した状態下にブロー延伸して胴部を形成する。次いで、次いで注出ノズルの開口端をアルミニウムラミネートフィルムなどの封止フィルムで封止し、胴部の開口から内容物を注入し、更に胴部の開口のエンド部をヒートシールすることで、内容物入りのチューブ容器が得られる。

20

【0023】

本実施形態の容器に収容される内容物としては、酸化染料を有する染毛剤が典型的なものとして例示される。染毛剤はその種類によって一剤式及び二剤式のものがあがるが、本実施形態の容器は、その何れをも収容の対象とする。一剤式の染毛剤としては、例えば酸性染毛剤が挙げられる。一方、二剤式の染毛剤としては、例えば第1剤が染料中間体（アルカリ剤）、第2剤が酸化剤であり、これらを混合して染毛する染毛剤が挙げられる。二剤式の染毛剤における第1剤の構成成分としては、アンモニア又はアンモニウム塩、炭酸塩（アンモニウム塩）、繊維金属塩、キレート剤、アルカノールアミン類などのアルカリ剤、フェニレンジアミン類、アミノフェノール類等の酸化型の顕色物質、該顕色物質のカップリング剤などが挙げられる。これらの成分から構成される第1剤は、通常クリーム状の性状を呈している。何れの種類の染毛剤を用いる場合であっても、内容物中に炭素数14以上の脂肪族アルコール及び/又は炭化水素系油脂（パラフィン類、エステル類）が含まれている場合に、本実施形態の容器によれば層間剥離を特に効果的に防止することができる。

30

【0024】

炭素数14以上の脂肪族アルコール及び/又は炭化水素系油脂（パラフィン類、エステル類）が含まれている場合に、水分バリア層の界面で層間剥離が特に起こりやすいことが本発明者らの検討で判明したが、本実施形態の容器では、内容物中に炭素数14以上の脂肪族アルコール及び/又は炭化水素系油脂（パラフィン類、エステル類）が含まれている場合であっても、層間剥離を効果的に抑制・防止することができる。内容物の種類にもよるが、一般に炭素数14以上の脂肪族アルコールは内容物中に0.5～10重量%程度含まれている。一方、炭化水素系油脂（パラフィン類、エステル類）は内容物中に0.2～3重量%程度含まれている。

40

【0025】

本発明は前記実施形態に制限されない。例えば前記実施形態における最内層及び/最外層のポリオレフィン系樹脂層には、必要に応じて各種添加物、例えば酸化防止剤、帯電防止剤、着色剤、抗菌剤、紫外線吸収剤などを含有させてもよい。

【実施例】

【0026】

以下、本発明の効果を確認するため実験及びシミュレーションを行ったので説明する。

50

以下の例中、特に断らない限り「%」は「重量%」を意味する。

【0027】

胴部と注出ノズルとが一体成形されたワンピース形態のチューブ容器をブロー成形法によって製造した。この容器の容器壁の層構造を表1及び表2に示す。次いで、チューブ容器における注出ノズルの開口端を封止フィルムで封止した。更に、表3に示す配合からなる染毛剤を、チューブ容器の下部開口を通じて容器内に注入し、該下部開口をヒートシールした。尚、表1及び表2中における各層の厚みは胴部において測定された値である。

【0028】

得られた染毛剤入りチューブ容器を50%RHの環境下に1ヶ月間保存し、保存後の容器壁における層間剥離発生の有無を目視評価しラミネート強度を測定した。結果を表1に示す。また染毛剤入りチューブ容器の40%RH、75%RHの環境下における酸素透過度のシミュレーションを行った。

10

更に染毛剤入りチューブ容器を40%RH、75%RHの環境下に6ヶ月間保存した後の内容液の変色の程度を、シミュレーションした酸素透過度に基づき以下の基準で予測した。結果を表2に示す。

【0029】

〔内溶液の変色〕

- ・ ・ 変色がほとんど見られず
- ・ ・ 変色あり

x ・ ・ 著しい変色あり

20

【0030】

【表 1】

	層構成 (←外層 内層→)	層間剥離	ラミネート強度 (N)
比較例 1	LDPE/接着層/EVOH/接着層/COC/接着層/LDPE (215 μm) (20 μm) (35 μm) (20 μm) (40 μm) (20 μm) (100 μm)	あり	測定不可
比較例 2	LDPE/接着層/EVOH/接着層/COC/接着層/LDPE (180 μm) (20 μm) (90 μm) (20 μm) (40 μm) (20 μm) (80 μm)	あり	測定不可
比較例 3	LDPE/接着層/EVOH/接着層/COC/接着層/EVOH/接着層/LDPE (185 μm) (20 μm) (90 μm) (20 μm) (40 μm) (20 μm) (15 μm) (20 μm) (80 μm)	なし	12
実施例 1	LDPE/接着層/EVOH/接着層/COC/接着層/Ny/接着層/LDPE (185 μm) (20 μm) (90 μm) (20 μm) (40 μm) (20 μm) (15 μm) (20 μm) (80 μm)	なし	23

LDPE・・・低密度ポリエチレン

EVOH・・・エチレン-ビニルアルコール共重合体、酸素透過係数0.5 cm³・mm / (m²・d・MPa)

COC・・・環状オレフィン系共重合体、透湿係数0.09g・mm/(m²・d)

Ny・・・ポリアミド

接着層・・・接着性ポリオレフィン樹脂 (マレイン酸グラフト重合体変性ポリオレフィン)

酸素透過度・・・40℃、75%RH環境下での酸素透過度 cm³ / (m²・d・MPa)

【 0 0 3 1 】

【表 2】

	層構成 (←外層 内層→)	酸素透過度	染毛剤の変色
比較例 1	LDPE/接着層/EVOH/接着層/COC/接着層/LDPE (215 μm)(20 μm)(35 μm)(20 μm)(40 μm)(20 μm)(100 μm)	59.4	△
比較例 2	LDPE/接着層/EVOH/接着層/COC/接着層/LDPE (180 μm)(20 μm)(90 μm)(20 μm)(40 μm)(20 μm)(80 μm)	21.1	○
比較例 3	LDPE/接着層/EVOH/接着層/COC/接着層/EVOH/接着層/LDPE (185 μm)(20 μm)(90 μm)(20 μm)(40 μm)(20 μm)(15 μm)(20 μm)(80 μm)	19.6	○
実施例 1	LDPE/接着層/EVOH/接着層/COC/接着層/Ny/接着層/LDPE (185 μm)(20 μm)(90 μm)(20 μm)(40 μm)(20 μm)(15 μm)(20 μm)(80 μm)	20.3	○

LDPE・・・低密度ポリエチレン
EVOH・・・エチレンービニルアルコール共重合体、酸素透過係数0.5 cm³・mm / (m²・d・MPa)
COC・・・環状オレフィン系共重合体、透湿係数0.09g・mm / (m²・d)
Ny・・・ポリアミド
接着層・・・接着性ポリオレフィン樹脂 (マレイン酸グラフト重合体変性ポリオレフィン)
酸素透過度・・・40℃、75%RH環境下での酸素透過度 cm³ / (m²・d a y・MPa)

【0032】

【表 3】

成分	%
アンモニア水	0.5
塩化アンモニウム	0.5
硫酸第一鉄	15ppm
エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム	0.1
モノエタノールアミン	3.5
炭酸カリウム	2.5
トルエン-2,5-ジアミン	1.0
レゾルシン	0.4
m-アミノフェノール	0.2
セタノール	6.0
オクチルドデカノール	1.0
ポリオキシエチレン (40) セチルエーテル	3.0
ポリオキシエチレン (2) セチルエーテル	3.5
流動パラフィン	1.0
プロピレングリコール	6.0
亜硫酸ナトリウム	0.5
アスコルビン酸	0.5
香料	適量
塩酸	pHを10.5に調整する量
水	バランス

10

20

【0033】

表 1 に示す結果から明らかなように、耐内容物バリア層を持たない比較例 1、2 では層間剥離を生じていることがわかる。比較例 3 と実施例 1 (本発明) では、層間剥離は生じていないが、ラミネート強度の点で本発明の層構成がより優れていることがわかる。酸素透過シミュレーションによれば比較例 2、比較例 3、実施例 1 (本発明) で十分な酸素バリア性を有しており、内容物の変色を防止できる。

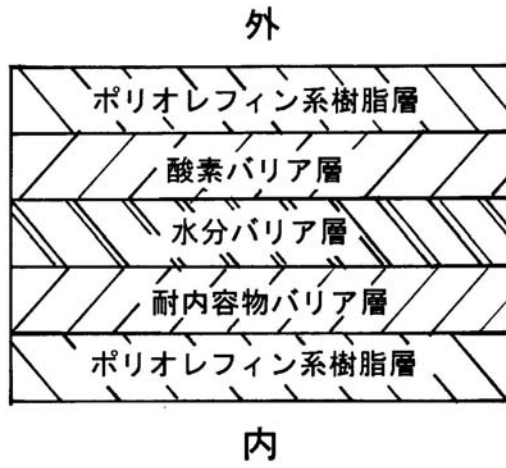
【図面の簡単な説明】

30

【0034】

【図 1】本発明の酸化染料用容器における容器壁の好ましい多層構造の一例を示す模式図である。

【 図 1 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
B 3 2 B 27/00	(2006.01)	B 3 2 B	27/00	A
B 3 2 B 27/32	(2006.01)	B 3 2 B	27/32	D
B 6 5 D 35/08	(2006.01)	B 6 5 D	35/08	
B 6 5 D 35/10	(2006.01)	B 6 5 D	35/10	A

(72)発明者 伊藤 卓郎

神奈川県横浜市鶴見区下野谷町1 - 8 東洋製罐株式会社開発本部内

(72)発明者 大久保 貴生

東京都墨田区文花2 - 1 - 3 花王株式会社研究所内

Fターム(参考) 3E065 AA01 BA14 BB03 CA09 GA10
 3E086 AD03 BA04 BA15 BB02 BB05 CA35
 4C083 AB012 AB082 AB312 AB332 AB352 AC011 AC022 AC071 AC072 AC122
 AC182 AC472 AC532 AC542 AC552 AD642 CC36 EE01 EE03
 4F100 AK02C AK03A AK03E AK41B AK46B AK46D AK68B BA05 BA10A BA10E
 CB00 DA01 GB16 JD01D JD03B JD05C JL00 JL11