

(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2005-297983

(P2005-297983A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005.10.27)

(51) Int.Cl.⁷

B65D 53/06

C08J 9/12

C08K 3/38

C08L 23/08

F I

B65D 53/06

C08J 9/12

C08K 3/38

C08L 23/08

テーマコード (参考)

3E084

4F074

4J002

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2004-113713 (P2004-113713)

(22) 出願日 平成16年4月8日(2004.4.8)

(71) 出願人 000004101

日本合成化学工業株式会社

大阪府大阪市北区大淀中一丁目1番88号

梅田スカイビル タワーイースト

(72) 発明者 可児 昭一

大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本

合成化学工業株式会社中央研究所内

(72) 発明者 井上 馨

大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本

合成化学工業株式会社中央研究所内

Fターム(参考) 3E084 AA04 AA12 AA24 CA01 CC03

DA01 DB12 DC03 FA09 FB01

GA04 GB04 HA02 HC03 HD01

LA17 LD01

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 キャップライナー材およびその用途

(57) 【要約】

【課題】 耐圧密封性に優れたキャップライナーを提供すること。

【解決手段】 エチレン - 酢酸ビニル共重合体ケン化物の発泡体を用い、より好ましくはエチレン - 酢酸ビニル共重合体ケン化物の発泡体の比重が0.2 ~ 0.7であること、ホウ素化合物をエチレン - 酢酸ビニル共重合体ケン化物100重量部に対してホウ素換算で0.001 ~ 1重量部含有すること、エチレン - 酢酸ビニル共重合体ケン化物の発泡体の平均セル径が50 ~ 1000 μmであること、さらにはエチレン - 酢酸ビニル共重合体ケン化物を一旦5 ~ 80倍に発泡させた後、圧縮成形してなるものである。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エチレン - 酢酸ビニル共重合体ケン化物の発泡体を含有することを特徴とするキャップライナー材。

【請求項 2】

エチレン - 酢酸ビニル共重合体ケン化物の発泡体の比重が 0.06 ~ 0.5であることを特徴とする請求項 1 記載のキャップライナー材。

【請求項 3】

ホウ素化合物をエチレン - 酢酸ビニル共重合体ケン化物 100 重量部に対してホウ素換算で 0.001 ~ 1 重量部含有することを特徴とする請求項 1 または 2 記載のキャップライナー材。 10

【請求項 4】

エチレン - 酢酸ビニル共重合体ケン化物の発泡体の平均セル径が 50 ~ 1000 μm であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 いずれか記載のキャップライナー材。

【請求項 5】

エチレン - 酢酸ビニル共重合体ケン化物を一旦 5 ~ 80 倍に発泡させた後、圧縮成形してなることを特徴とする請求項 1 ~ 4 いずれか記載のキャップライナー材。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 いずれか記載のキャップライナー材を具備したボトルキャップ。

【請求項 7】

請求項 6 記載のボトルキャップを装着したボトル。 20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ボトルに装置するキャップに具備されたキャップライナー材に関し、さらに詳しくは、キャップの耐圧密封性を向上することができるキャップライナー材に関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、プラスチック製ボトルは内容物を充填した後、該内容物の漏洩や変質を防止するため、プラスチック製キャップでシールすることが行われており、このキャップとボトルとの当接面には内容物の漏洩を防止するためのキャップライナーが用いられている。 30

【0003】

かかるキャップライナーには、キャップをスクリューネジで締め付けるだけでボトルを密封することが可能となるように弾性を有する材料が用いられており、具体的には高压法ポリエチレンやエチレン - 酢酸ビニル共重合体等の軟質ポリオレフィンやポリプロピレンの発泡体を使用されているが、軟質ポリオレフィンやポリプロピレン発泡体は弾力性が充分でない為か、密封性を上げる検討がなされており、例えば、ポリオレフィン系樹脂と特定のポリブタジエンブロックコポリマーと高級脂肪酸アミドのブレンド物からなるキャップライナー（例えば、特許文献 1 参照。）やポリプロピレン樹脂とスチレンイソプレンコポリマーおよび流動パラフィンのブレンド物からなるキャップライナー（例えば、特許文献 2 参照。）が提案されている。 40

【特許文献 1】特開平 10 - 298357 号公報

【特許文献 2】特開平 11 - 130910 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、最近のホット対応のボトルや大型のボトルにおいては、長期間内圧がかかった状態で密封性を保持する必要がある、さらに自動販売機内での衝撃や輸送時の衝撃に対しても液漏れ等を起こさない耐圧密封性に優れたキャップライナーが望まれるようになってきている。

【課題を解決するための手段】

【0005】

そこで、本発明者は、かかる現況に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、エチレン - 酢酸ビニル共重合体ケン化物（以下、EVOHと略記する。）の発泡体を含むキャップライナー材が上記の課題を解決できることを見出して本発明を完成するに至った。

本発明においては、EVOHの発泡体の比重が0.06～0.5であること、ホウ素化合物をエチレン - 酢酸ビニル共重合体ケン化物100重量部に対してホウ素換算で0.001～1重量部含有すること、EVOHの発泡体の平均セル径が50～1000μmであること、さらにはEVOHの発泡体を圧縮成形してなることが好ましい実施態様である。

【発明の効果】

10

【0006】

本発明のキャップライナー材は、EVOHの発泡体を含むしているため、耐圧密封性に優れるものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

以下、本発明について具体的に説明する。

本発明のキャップライナー材に用いられるEVOHとしては特に限定されないが、エチレン含有量が5～60モル%（さらには10～50モル%、特に20～50モル%、殊に22.5～45モル%）、酢酸ビニル成分のケン化度が90モル%以上（さらには95モル%以上、特に99モル%以上、殊に99.5モル%以上）のものが好ましく用いられ、該エチレン含有量が5モル%未満では得られる発泡体が脆くなってキャップに装着して該キャップを締めた時にキャップライナー材が割れる虞があり、逆に60モル%を超えると得られる発泡体の強度が低下する虞があり、さらに酢酸ビニル成分のケン化度が90モル%未満では酢酸臭が発生して容器の内容物に移行する虞があり好ましくない。

20

【0008】

また、EVOHのメルトフローレート（MFR）（210、荷重2160gで測定。以下同様）についても特に限定はされないが、0.1～35g/10分（さらには0.5～25g/10分、特に0.5～20g/10分、殊に1～15g/10分）が好ましく、該メルトフローレートが0.1g/10分未満では、押出機で発泡させるときに高トルクとなり、逆に35g/10分を超えると、発泡時に発泡セルが潰れやすくなって好ましくない。

30

【0009】

該EVOHは、エチレン - 酢酸ビニル共重合体のケン化によって得られ、該エチレン - 酢酸ビニル共重合体は、公知の任意の重合法、例えば、溶液重合、懸濁重合、エマルジョン重合などにより製造され、エチレン - 酢酸ビニル共重合体のケン化も公知の方法で行い得る。

【0010】

本発明では、本発明の効果を阻害しない範囲で共重合可能なエチレン性不飽和単量体を共重合していてもよく、かかる単量体としては、プロピレン、1 - ブテン、イソブテン等のオレフィン類、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、（無水）フタル酸、（無水）マレイン酸、（無水）イタコン酸等の不飽和酸類あるいはその塩あるいは炭素数1～18のモノまたはジアルキルエステル類、アクリルアミド、炭素数1～18のN - アルキルアクリルアミド、N, N - ジメチルアクリルアミド、2 - アクリルアミドプロパンスルホン酸あるいはその塩、アクリルアミドプロピルジメチルアミンあるいはその酸塩あるいはその4級塩等のアクリルアミド類、メタクリルアミド、炭素数1～18のN - アルキルメタクリルアミド、N, N - ジメチルメタクリルアミド、2 - メタクリルアミドプロパンスルホン酸あるいはその塩、メタクリルアミドプロピルジメチルアミンあるいはその酸塩あるいはその4級塩等のメタクリルアミド類、N - ビニルピロリドン、N - ビニルホルムアミド、N - ビニルアセトアミド等のN - ビニルアミド類、アクリルニトリル、メタクリルニトリル等のシアン化ビニル類、炭素数1～18のアルキルビニルエーテル、ヒドロキシア

40

50

ルキルビニルエーテル、アルコキシアルキルビニルエーテル等のビニルエーテル類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、臭化ビニル等のハロゲン化ビニル類、トリメトキシビニルシラン等のビニルシラン類、酢酸アリル、塩化アリル、アリルアルコール、ジメチルアリルアルコール、トリメチル - (3 - アクリルアミド - 3 - ジメチルプロピル) - アンモニウムクロリド、アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸等が挙げられる。又、本発明の趣旨を損なわない範囲で、ウレタン化、アセタール化、シアノエチル化等、後変性されても差し支えない。また、EVOHとして、例えば特開昭60-144304号公報に記載の如きケイ素を含有したEVOHを用いることも可能である。

【0011】

さらに、本発明で用いられるEVOHには、さらなる効果の向上を目指してホウ素化合物を含有させることも好ましく、かかるホウ素化合物としては、ホウ酸またはその金属塩、例えばホウ酸カルシウム、ホウ酸コバルト、ホウ酸亜鉛（四ホウ酸亜鉛、メタホウ酸亜鉛等）、ホウ酸アルミニウム・カリウム、ホウ酸アンモニウム（メタホウ酸アンモニウム、四ホウ酸アンモニウム、五ホウ酸アンモニウム、八ホウ酸アンモニウム等）、ホウ酸カドミウム（オルトホウ酸カドミウム、四ホウ酸カドミウム等）、ホウ酸カリウム（メタホウ酸カリウム、四ホウ酸カリウム、五ホウ酸カリウム、六ホウ酸カリウム、八ホウ酸カリウム等）、ホウ酸銀（メタホウ酸銀、四ホウ酸銀等）、ホウ酸銅（ホウ酸第2銅、メタホウ酸銅、四ホウ酸銅等）、ホウ酸ナトリウム（メタホウ酸ナトリウム、二ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム、五ホウ酸ナトリウム、六ホウ酸ナトリウム、八ホウ酸ナトリウム等）、ホウ酸鉛（メタホウ酸鉛、六ホウ酸鉛等）、ホウ酸ニッケル（オルトホウ酸ニッケル、二ホウ酸ニッケル、四ホウ酸ニッケル、八ホウ酸ニッケル等）、ホウ酸バリウム（オルトホウ酸バリウム、メタホウ酸バリウム、二ホウ酸バリウム、四ホウ酸バリウム等）、ホウ酸ビスマス、ホウ酸マグネシウム（オルトホウ酸マグネシウム、二ホウ酸マグネシウム、メタホウ酸マグネシウム、四ホウ酸三マグネシウム、四ホウ酸五マグネシウム等）、ホウ酸マンガン（ホウ酸第1マンガン、メタホウ酸マンガン、四ホウ酸マンガン等）、ホウ酸リチウム（メタホウ酸リチウム、四ホウ酸リチウム、五ホウ酸リチウム等）などの他、ホウ砂、カーナイト、インヨーアイト、コトウ石、スイアン石、ザイベリ石等のホウ酸塩鉱物などが挙げられ、好適にはホウ砂、ホウ酸、ホウ酸ナトリウム（メタホウ酸ナトリウム、二ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム、五ホウ酸ナトリウム、六ホウ酸ナトリウム、八ホウ酸ナトリウム等）が用いられる。

【0012】

かかるホウ素化合物の含有量は特に制限されないが、EVOH100重量部に対してホウ素換算で0.001~1重量部（さらには0.001~0.5重量部、特には0.002~0.3重量部、殊に0.002~0.1重量部）とすることが好ましく、かかる含有量が0.001重量部未満では含有効果に乏しく、逆に1重量部を超えると得られる発泡体表面にブリードして外観性が低下することがあり好ましくない。なお、ホウ素化合物の含有量の測定にあたっては、EVOH組成物をアルカリ溶解してICP発光分光分析により、ホウ素含有量を定量することで測定される。

【0013】

また、本発明で用いられるEVOH中には、酢酸、リン酸等の酸類やそのアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属等の金属塩を含有させることも、安定して発泡体を得られる点で好ましく、特に、アルカリ（土類）金属塩がその効果に優れる点で好ましく用いられる。

【0014】

かかるアルカリ（土類）金属塩としては、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム等の、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ラウリル酸、ステアリン酸、オレイン酸、ベヘニン酸等の有機酸や、硫酸、亜硫酸、炭酸、リン酸等の無機酸の金属塩が挙げられ、好適には酢酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩である。かかる金属塩の含有量としては、EVOHに対して金属換算で5~1000ppm（さらには10~500ppm、特には20~3

10

20

30

40

50

0 0 p p m) とすることが好ましく、かかる含有量が 5 p p m 未満では安定して発泡体を得られないことがあり、逆に 1 0 0 0 p p m を越えると発泡体の色調が悪化することがあり好ましくない。なお、2 種以上のアルカリ金属及び / 又はアルカリ土類金属の塩が含有される場合は、その総計が上記の含有量の範囲にあることが好ましい。

【0 0 1 5】

上記の酸類やその金属塩、あるいはホウ素化合物を E V O H に含有させる方法については、特に限定されず、ア) 含水率 2 0 ~ 8 0 重量 % の E V O H の多孔性析出物を、酸類やその金属塩、あるいはホウ素化合物の水溶液と接触させて含有させてから乾燥する方法、イ) E V O H の均一溶液 (水 / アルコール溶液等) に酸類やその金属塩、あるいはホウ素化合物を含有させた後、凝固液中にストランド状に押し出し、次いで得られたストランドを切断してペレットとして、さらに乾燥処理をする方法、ウ) E V O H と酸類やその金属塩、あるいはホウ素化合物を一括して混合してから押出機等で熔融混練する方法等を挙げることができ、さらに酸類やその金属塩を含有させる方法としては、E V O H の製造時において、ケン化工程で使用したアルカリ (水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等) を酢酸等の酸類で中和して、残存する酢酸等の酸類や副生成する酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等のアルカリ金属塩の量を水洗処理により調整したりする方法等を挙げることができる。

これらの方法の中でも、ホウ素化合物のブリード防止の点からア) の方法が好ましい。

【0 0 1 6】

さらに、本発明においては、本発明の目的を阻害しない範囲において、E V O H に飽和脂肪族アミド (例えばステアリン酸アミド等) 、不飽和脂肪酸アミド (例えばオレイン酸アミド等) 、ビス脂肪酸アミド (例えばエチレンビスステアリン酸アミド等) 、低分子量ポリオレフィン (例えば分子量 5 0 0 ~ 1 0 , 0 0 0 程度の低分子量ポリエチレン、又は低分子量ポリプロピレン等) などの滑剤、無機塩 (例えばハイドロタルサイト等) 、可塑剤 (例えばエチレングリコール、グリセリン、ヘキサジオール等の脂肪族多価アルコールなど) 、酸素吸収剤 [例えば無機系酸素吸収剤として、還元鉄粉類、さらにこれに吸水性物質や電解質等を加えたもの、アルミニウム粉、亜硫酸カリウム、光触媒酸化チタン等が、有機化合物系酸素吸収剤として、アスコルビン酸、さらにその脂肪酸エステルや金属塩等、ハイドロキノン、没食子酸、水酸基含有フェノールアルデヒド樹脂等の多価フェノール類、ビス - サリチルアルデヒド - イミンコバルト、テトラエチレンペンタミンコバルト、コバルト - シッフ塩基錯体、ポルフィリン類、大環状ポリアミン錯体、ポリエチレンイミン - コバルト錯体等の含窒素化合物と遷移金属との配位結合体、テルペン化合物、アミノ酸類とヒドロキシル基含有還元性物質の反応物、トリフェニルメチル化合物等が、高分子系酸素吸収剤として、窒素含有樹脂と遷移金属との配位結合体 (例えばメタキシレンジアミンとコバルトの組合せ) 、三級水素含有樹脂と遷移金属とのブレンド物 (例えばプロピレンオリゴマーとコバルトの組合せ) 、炭素 - 炭素不飽和結合含有オリゴマーと遷移金属とのブレンド物 (例えばブタジエンオリゴマーとコバルトの組合せ) 、アントラキノン化合物等や、さらにこれらの配合物に光開始剤 (例えばベンゾフェノン等) や過氧化物補足剤 (例えば市販の酸化防止剤等) や消臭剤 (例えば活性炭等) を添加したものなど] 、熱安定剤、光安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、着色剤、帯電防止剤、界面活性剤、抗菌剤、アンチブロッキング剤 (例えばタルク微粒子等) 、スリッパ剤 (例えば無定形シリカ等) 、充填材 (例えば無機フィラー等) などを配合しても良い。

【0 0 1 7】

次に、上記の如き E V O H を用いて発泡体を得る方法について説明する。

E V O H の発泡体を得る方法は特に限定されないが、E V O H に発泡剤を添加して、化学的に発泡させる方法、E V O H を押出機で加工する際にガスを添加して、物理的に発泡させる方法、E V O H を押出機で加工する際に水等の加熱により揮発する液体を添加して発泡させる方法があるが、衛生性の点からガス発泡、もしくは水発泡が好ましい。また、ガス発泡させる際は、超臨界状態の不活性ガスを用いて E V O H を発泡させることがセル径を安定させることができる点で好ましく、かかる方法について具体的に説明するがこれに限定されるものではない。

10

20

30

40

50

【0018】

かかる発泡時に用いる不活性ガスとしては、二酸化炭素、窒素、アルゴン、ヘリウム等を挙げることができ、安全性・環境負荷の面から二酸化炭素あるいは窒素が好適に用いられる。

【0019】

EVOHを発泡させるにあたっては、発泡ガス供給装置を備え付けた単軸押出機、二軸押出機、タンデム型押出機等の公知のガス発泡成形機を用いることができ、かかるガス発泡成形機にEVOHを供給すると共に上記の不活性ガスを超臨界状態にして供給してEVOHと接触（ガス溶解工程）させて、その後温度を下げて冷却（冷却工程）させた後にダイ部分で一気に圧力開放して発泡させればよく、例えば、二酸化炭素の場合は、臨界圧力が 75.3 kg/cm^2 で、臨界温度が 31.1 、窒素の場合は臨界圧力が 34.6 kg/cm^2 で、臨界温度が -147.0 なので、かかる圧力以上で臨界温度以上にした二酸化炭素または窒素を超臨界状態で供給すればよい。このときのガスの供給量は、不活性ガスの種類によって一概に言えないが、EVOH100重量部に対して不活性ガスが0.01～50重量部（さらには0.05～20重量部、特には0.1～10重量部、殊に0.5～7.5重量部）とすることが好ましく、かかる供給量が0.01重量部未満では十分な発泡倍率が得られないことがあり、逆に50重量部を超えると発泡体のセルの均一性や表面の外観性が低下して好ましくない。

10

【0020】

なお、上記のEVOHと不活性ガスの接触（ガス溶解工程）においては、熔融状態のEVOH中に二酸化炭素を溶解させることが必要であるため、この工程での温度は $150 \sim 280$ （さらには $160 \sim 260$ 、特には $170 \sim 250$ ）に調整されることが好ましく、かかる温度が 150 未満ではEVOHの熔融が不十分なために不活性ガスの溶解が十分に進まない虞があり、逆に 280 を越えるとEVOHが熱劣化して着色等が発生することがあり好ましくない。

20

【0021】

EVOHと不活性ガスが接触してEVOHに不活性ガスが溶解した後は、温度を下げて発泡に適したEVOHの粘度に調整する（冷却工程）のである。このときの温度としては、上記のガス溶解工程よりも 50 程度温度を下げて $100 \sim 230$ （さらには $110 \sim 220$ 、特には $130 \sim 210$ ）で冷却することが好ましく、かかる温度が 100 未満ではEVOHの粘度が高いため押出機内が高トルク状態となって加工が困難となり、逆に 230 を越えるとEVOHの粘度が低いため発泡成形時にセルの壁が潰れやすく発泡体の気泡が不均一となって好ましくない。

30

【0022】

かくして、冷却したEVOHはダイ部分で圧力が開放されることにより発泡を起こさせると共に、所望とする成形物の形状に合わせたダイから押出されて目的とするEVOH発泡体を得られるのである。

【0023】

また、水発泡に関しては、あらかじめ $5 \sim 30$ 重量%の水をEVOHに含有させ、ダイスを備えた単軸押出機または多軸押出機に共有し、押出機の設定温度を $100 \sim 300$ に設定し、押出機からEVOHが出て、減圧された瞬間に水が揮発して発泡する様にすればよく、発泡後に発泡状態を維持させるためには、押出後に急速に冷却することが好ましい。冷却方法としては空冷、水冷または冷却ロールへの接着等によって行うことができる。

40

【0024】

得られる発泡体の発泡倍率としては、 $5 \sim 80$ 倍（さらには $10 \sim 70$ 倍、特には $10 \sim 60$ 倍、殊に $15 \sim 50$ 倍）とすることが好ましく、かかる発泡倍率が5倍未満では十分な耐圧密封性が得られない虞があり、逆に80倍を超えると発泡体の機械的強度が低下する虞があり好ましくない。

【0025】

50

また、発泡体の平均セル（気泡）径は、 $50 \sim 1000 \mu\text{m}$ （さらには $100 \sim 500 \mu\text{m}$ 、特には $150 \sim 300 \mu\text{m}$ ）が好ましく、かかる径が $50 \mu\text{m}$ 未満では十分な耐圧密封性が得られないことがあり、逆に $1000 \mu\text{m}$ を超えると発泡体の機械的強度が低下することがあり好ましくない。

【0026】

上記の発泡倍率や平均セル径は、EVOHのエチレン含有量、ケン化度、MFR、ホウ素化合物の含有量、不活性ガス種、不活性ガス供給量、発泡成形温度及び圧力等によりコントロールすることができる。

また、気泡の形態としては、独立気泡と連続気泡のどちらでも構わないが、耐圧密封性がより高い点で、独立気泡が好ましい。

【0027】

なお、本発明においては、上記の発泡体を得るに際して、従来公知の発泡助剤（亜鉛、カルシウム、鉄、バリウム等の金属化合物、サリチル酸、フタル酸、ステアリン酸等の有機酸、尿素またはその誘導体など）や造核剤（ステアリン酸カルシウム、炭酸カルシウム、クレー、カオリン、タルク、シリカ等の無機充填剤）を併用して発泡させることも可能である。

【0028】

本発明においては、かくして得られたEVOHの発泡体をキャップライナーとして用いる訳であるが、キャップライナーに適用するにあたっては、上記で得られたEVOHの発泡体をそのまま所定の形状に裁断してキャップライナーとして使用することも可能であるが、より耐圧密封性を上げるために、上記で得られたEVOHの発泡体をキャップライナーの厚み方向に圧縮して発泡体の比重を $0.06 \sim 0.5$ （さらには $0.08 \sim 0.4$ ）とした後にキャップライナーとすることが好ましく、かかる比重が上記の範囲外では耐圧密封性が低下する傾向にあり好ましくない。かかる圧縮に際しては、特に制限はないが、 $10 \sim 200 \text{ kg/cm}^2$ 程度の圧力で、同時に $40 \sim 150$ の温度をかけながら行うことが好ましい。

【0029】

本発明のキャップライナー材に用いられるEVOHの発泡体の厚みは、 $0.1 \text{ mm} \sim 3.0 \text{ mm}$ （さらには $0.5 \text{ mm} \sim 2.5 \text{ mm}$ 、特には $1.0 \sim 2.0 \text{ mm}$ ）であることが望ましく、かかる厚みが 0.1 mm 未満では、密封性が低下し、逆に 3.0 mm を超えるとキャップの深さを大きくする必要があり不経済となり好ましくない。

【0030】

また、本発明のキャップライナー材は、上記のEVOHの発泡体のみではなく、他の層が積層されたものであっても良く、他の層としては変性または未変性のポリオレフィン樹脂層などを挙げることができ、例えば未変性ポリオレフィン層/EVOH発泡体層、未変性ポリオレフィン層/変性ポリオレフィン層/EVOH発泡体層、未変性ポリオレフィン層/変性ポリオレフィン層/EVOH発泡体層/変性ポリオレフィン層、未変性ポリオレフィン層/変性ポリオレフィン層/EVOH発泡体層/変性ポリオレフィン層、未変性ポリオレフィン層/変性ポリオレフィン層/EVOH発泡体層/変性ポリオレフィン層/未変性ポリオレフィン樹脂層などが挙げられる。

【0031】

かかる未変性ポリオレフィンとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン-ポリプロピレン共重合体、オレフィン共重合ポリエチレン等を挙げることができ、中でもポリエチレンが好ましく、また、変性ポリオレフィンとしては、不飽和カルボン酸またはその無水物をオレフィン系重合体に付加反応やグラフト反応等により化学的に結合させて得られたカルボキシル基を含有する変性オレフィン系重合体を挙げることができ、具体的には、無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン、無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン、無水マレイン酸グラフト変性エチレン-プロピレン（ブロックおよびランダム）共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレン-エチルアクリレート共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレン-酢酸ビニル共重合体等を挙げることができ、中で

10

20

30

40

50

も無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレンが好ましい。

【0032】

かかる積層にあたっては、EVOHの発泡体（必要に応じて圧縮した後）の上にポリオレフィン系樹脂を溶融押出コートする方法、または該EVOH発泡体にポリオレフィン系樹脂の単層または多層フィルムをラミネートする等の方法により得ることができる。また、EVOHの発泡体の圧縮は、積層体を作製した後にポリオレフィン系樹脂層と一緒に圧縮することも可能である。

【0033】

かくして得られた本発明のキャップライナー材は、プラスチックボトルのキャップライナーとして利用することができ、一般的な食品の他、醤油、ソース、ケチャップ、マヨネーズ、ドレッシング等の調味料、味噌、食酢等の発酵食品、サラダ油等の油脂食品、清酒、ビール、みりん、ウィスキー、焼酎、ワイン等の酒類、炭酸飲料、ジュース、スポーツドリンク、牛乳、コーヒー飲料、ウーロン茶、紅茶、ミネラルウォーター等の清涼飲料水、化粧品、医薬品、洗剤、香粧品、工業薬品、農薬等各種の内容物を収納するプラスチックボトルに有用で、特に、ビール、発泡ワイン、炭酸飲料等の炭酸ガス等が内在するボトルの用途に有用である。

【実施例】

【0034】

以下に、実施例を挙げて本発明の方法を具体的に説明する。なお、以下「%」とあるのは、特にことわりのない限り、重量基準を意味する。

【0035】

実施例 1

含水率48%の多孔性EVOHペレット[エチレン含有量29モル%、ケン化度99.7モル%、乾燥後のMFR(210、荷重2160gで測定)が12.0g/10分]を0.1%のホウ酸水溶液に投入して、30で4時間攪拌した後、110で8時間乾燥を行って、含水率0.3%のEVOH組成物[ホウ酸含有量がEVOH100部に対してホウ素換算で0.05部]を得た。

【0036】

かかる組成物を用いてタンデム型押出发泡装置にて以下の要領でEVOH発泡体を得た。

〔ガス溶解工程（第一押出機）の条件〕

EVOH組成物の供給量 8kg/hr

スクリー径 30mm

スクリー回転数 50rpm

シリンダー温度 C1:210

C2:230

C3:230

C4:230

H:230

樹脂圧(H部分) 90kg/cm²

不活性ガス 二酸化炭素

不活性ガスの供給 第一押出機のC3から圧力120kg/cm²、温度40の超臨界状態で供給

不活性ガスの供給量 EVOH100部に対して0.5部

【0037】

〔ガス溶解工程～冷却工程連結部分（冷却工程）〕

温度 200

【0038】

〔冷却工程（第二押出機）の条件〕

スクリー径 40mm

スクリー回転数	1 0 r p m
シリンダー温度	C 1 : 1 9 0
	C 2 : 1 9 0
	C 3 : 1 9 0
	C 4 : 1 9 0
	C 5 : 1 9 0

【 0 0 3 9 】

〔ダイの条件〕

ダイ形状	幅 1 5 0 m m の T ダイ
ダイ温度	1 8 5

10

上記で得られた E V O H 発泡体をサイジング装置を通して、厚さ 2 m m の E V O H の発泡シート（発泡倍率 1 0 倍）を得た。

【 0 0 4 0 】

得られた発泡シートを熱プレス機を使用して 8 0 で $2 0 \text{ kg} / \text{cm}^2$ の圧力でプレスして厚さを 1 m m の圧縮発泡シート（平均セル径 2 0 0 μm 、独立気泡、比重 0 . 2 ）を得た。

【 0 0 4 1 】

次いで、得られた圧縮発泡シートの両面に厚さ 5 0 μm のポリエチレンフィルムをアンカーコート剤を介してドライミネートし、ポリエチレン層 / E V O H 発泡体層 / ポリエチレン層の多層発泡シート（キャップライナー材）を得た。

20

【 0 0 4 2 】

得られたキャップライナー材を用いて、以下の要領で耐圧密封性を調べた。

得られたキャップライナー材を裁断して、ボトルキャップの内側に装着して、キャップライナーを具備したボトルキャップを得た。

次いで、水性インクで色づけされた水、5 0 0 c c を 5 0 0 m l の P E T ボトルに入れて、上記のボトルキャップを取り付け密封したのち、ボトルを横に倒して、3 時間放置した。

【 0 0 4 3 】

その後、P E T ボトルの胴部に板（1 0 c m x 1 0 c m ）をあてがって、その上から序々に圧力をかけていき、キャップ部から中の水が染み出してくる荷重（耐圧荷重）を測定したところ 1 2 0 0 k g であった。

30

【 0 0 4 4 】

実施例 2

実施例 1 において E V O H をホウ酸水溶液に投入せずに乾燥した E V O H ペレットを用いた以外は同様に発泡シート（発泡倍率 1 0 倍）、圧縮発泡シート（平均セル径 2 0 0 μm 、独立気泡、比重 0 . 2 ）を得て、同様にキャップライナー材を作製して、評価を行ったところ、耐圧荷重は 9 8 0 k g であった。

【 0 0 4 5 】

実施例 3

実施例 1 において、発泡倍率 1 0 倍、厚さ 2 m m の E V O H の発泡シートを得た後、該発泡シートを熱プレス機を使用して 8 0 で $7 \text{ kg} / \text{cm}^2$ の圧力でプレスして、平均セル径 2 7 0 μm 、独立気泡、比重 0 . 1 6、厚さ 1 . 5 m m の圧縮発泡シートを作製した後、同様にキャップライナー材を作製して、評価を行ったところ、耐圧荷重は 9 1 0 k g であった。

40

【 0 0 4 6 】

実施例 4

実施例 1 において、不活性ガスの添加量を E V O H 1 0 0 部に対して 1 . 2 部とし、発泡倍率 2 0 倍、厚さ 4 m m の E V O H の発泡シートを得た後、該発泡シートを熱プレス機を使用して 1 0 0 で $2 0 \text{ kg} / \text{cm}^2$ の圧力でプレスして、セル径 2 0 0 μm 、独立気泡、比重 0 . 2、厚さ 1 m m の圧縮発泡シートした後、同様にキャップライナー材を作製

50

して、評価を行ったところ、耐圧荷重は1370 kgであった。

【0047】

実施例5

実施例1において、不活性ガスの添加量をEVOH100部に対して0.3部とし、発泡倍率7倍、厚さ1.5 mmのEVOHの発泡シートを得た後、該発泡シートを熱プレス機を使用して80℃で5 kg/cm²の圧力でプレスして、セル径100 μm、独立気泡、比重0.18、厚さ1 mmの圧縮発泡シートした後、同様にキャップライナー材を作製して、評価を行ったところ、耐圧荷重は820 kgであった。

【0048】

実施例6

実施例1において、不活性ガスの添加量をEVOH100部に対して2部とし、発泡倍率40倍、厚さ3 mmのEVOHの発泡シートを得た後、該発泡シートを熱プレス機を使用して100℃で20 kg/cm²の圧力でプレスして、セル径300 μm、独立気泡、比重0.09、厚さ1 mmの圧縮発泡シートした後、同様にキャップライナー材を作製して、評価を行ったところ、耐圧荷重は950 kgであった。

10

【0049】

実施例7

実施例1において、EVOHとしてエチレン含有量44モル%、ケン化度99.7モル%、乾燥後のMFR(210℃、荷重2160 gで測定)が12 g/10分のEVOHを用いた以外は同様にキャップライナー材を作製して、評価を行ったところ、耐圧荷重は1030 kgであった。

20

【0050】

比較例1

EVOHの発泡体の代わりに比重0.46のポリプロピレン発泡体を用いた以外は同様キャップライナーを作製して、評価を行ったところ、耐圧荷重は700 kgであった。

【産業上の利用可能性】

【0051】

本発明のキャップライナー材は、プラスチックボトルのキャップライナーとして利用することができ、一般的な食品の他、醤油、ソース、ケチャップ、マヨネーズ、ドレッシング等の調味料、味噌、食酢等の発酵食品、サラダ油等の油脂食品、清酒、ビール、みりん、ウィスキー、焼酎、ワイン等の酒類、炭酸飲料、ジュース、スポーツドリンク、牛乳、コーヒー飲料、ウーロン茶、紅茶、ミネラルウォーター等の清涼飲料水、化粧品、医薬品、洗剤、香粧品、工業薬品、農薬等各種の内容物を収納するプラスチックボトルに有用で、特に、ビール、発泡ワイン、炭酸飲料等の炭酸ガス等が内在するボトルの用途に有用である。

30

フロントページの続き

F ターム(参考) 4F074 AA22 AB05 AC33 BA32 CA22 CC03X CC04X CC04Y CC05 CC05Z
CC22X CC32X CC32Y CC53 CE16 CE47 CE85 DA02 DA17 DA39
4J002 BB061 DK006 FD206 GG01 GJ02