

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年4月9日(09.04.2015)

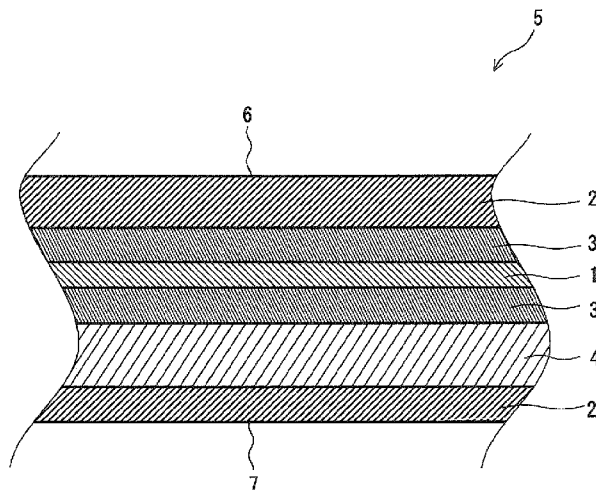


(10) 国際公開番号
WO 2015/050221 A1

- (51) 国際特許分類:
B65D 1/00 (2006.01) *B32B 27/28* (2006.01)
B29C 49/22 (2006.01) *B65D 1/02* (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/076438
- (22) 国際出願日: 2014年10月2日(02.10.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-207769 2013年10月2日(02.10.2013) JP
特願 2013-207770 2013年10月2日(02.10.2013) JP
- (71) 出願人: 株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津1621番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者: 河合 宏(KAWAI Hiroshi); 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島7471番地 株式会社クラレ内 Okayama (JP).
- (74) 代理人: 天野 一規(AMANO Kazunori); 〒6500025 兵庫県神戸市中央区相生町1丁目1番18号 富士興業西元町ビル6階 天野特許事務所内 Hyogo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: BLOW MOLDED CONTAINER, FUEL CONTAINER, BLOW MOLDED BOTTLE CONTAINER, AND METHOD FOR PRODUCING BLOW MOLDED CONTAINER

(54) 発明の名称: ブロー成形容器、燃料容器、ブロー成形ボトル容器及びブロー成形容器の製造方法



(57) Abstract: A purpose of the present invention is to provide a blow molded container which is suppressed in coloring, odor and the occurrence of defects such as gel-like pimples and streaks due to melt molding, and which has excellent appearance. Another purpose of the present invention is to provide a blow molded container which exhibits excellent self-purgeability during the production thereof, has qualities such as sufficient strength, and can be produced at low cost. The present invention is a blow molded container which is provided with a first layer that contains an ethylene-vinyl alcohol copolymer (I). This blow molded container is characterized in that: the first layer contains a saturated carbonyl compound (II) having 3-8 carbon atoms (inclusive); the saturated carbonyl compound (II) is a saturated aldehyde (II-1), a saturated ketone (II-2) or a combination thereof; and the content of the saturated carbonyl compound (II) in the first layer is from 0.01 ppm to 100 ppm (inclusive).

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/050221 A1



本発明は、溶融成形によるゲル状ブツ、ストリーク等の欠陥の発生、着色及び臭気が抑制され、外観に優れるブロー成形容器の提供を目的とする。また、製造の際のセルフパージ性が良好であり、十分な強度等の品質を有し、低コストで製造することが可能なブロー成形容器の提供を目的とする。本発明は、エチレン-ビニルアルコール共重合体（I）を含む第1層を備えるブロー成形容器であって、上記第1層が、炭素数が3以上8以下である飽和カルボニル化合物（II）を含有し、上記飽和カルボニル化合物（II）が飽和アルデヒド（II-1）、飽和ケトン（II-2）又はこれらの組み合わせであり、上記飽和カルボニル化合物（II）の上記第1層における含有量が0.01ppm以上100ppm以下であることを特徴とするブロー成形容器である。

明 細 書

発明の名称：

ブロー成形容器、燃料容器、ブロー成形ボトル容器及びブロー成形容器の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ブロー成形容器、燃料容器、ブロー成形ボトル容器及びブロー成形容器の製造方法に関する。

背景技術

[0002] エチレンービニルアルコール共重合体（以下、EVOHと略すことがある）は、酸素等のガスバリア性、耐油性、非帯電性等に優れた高分子材料である。そのため、EVOH含有樹脂組成物は、容器、フィルム、シート等に成形され、燃料容器、ボトル容器等のブロー成形容器や包装材等として広く用いられている。特に、ブロー成形容器としては、上記EVOH含有樹脂組成物からなる層と、耐湿性、耐衝撃性等に優れる熱可塑性樹脂層等とからなる多層構造が広く採用されている。

[0003] 上記ブロー成形容器の製造においては、一般に溶融成形が行われるが、この溶融成形によりゲル状ブツ、ストリーク等の欠陥が発生し、成形品の外観を損ねる場合がある。加えて、上記ゲル状ブツ等は、成形品の外観を損ねるだけでなく、性能劣化をも引き起こすため、これらの発生を抑制することが必要とされる。

[0004] また、ブロー成形容器の生産工程において、樹脂の切り替え、休日等の生産停止、成形金型の交換作業等のため、溶融成形装置の運転を一旦停止し、一定期間の後に再起動させる必要がある。この場合、溶融成形装置内に残留した少量の樹脂組成物が、この装置の昇温・降温過程で劣化し、再起動時にゲルとなって、成形品の外観や強度等の品質を悪化させるという不都合が生じる。そのため、上記装置の再起動後は、一定時間運転してこのようなゲル等の発生がなくなり、成形品の外観が通常状態に回復するまで待つ必要がある。

る。生産コストの観点からは、上記通常状態に回復するまでにかかる時間が短いこと、即ちセルフパージ性が良好であることが好ましいが、従来のEVOH含有樹脂組成物のセルフパージ性は良好とは言い難い。

[0005] そこで、セルフパージ性を改善したEVOH含有樹脂組成物として、(1) EVOH樹脂にポリオレフィン樹脂、カルボン酸変性ポリオレフィン樹脂、炭素数9以下の低級脂肪酸のアルカリ土類金属塩を特定の割合で添加した樹脂組成物(特開平5-255554号公報参照)、(2) 特定の粘度を有し分子量が75未満のカルボン酸及びアルカリ土類金属塩を特定の割合で含有するEVOH含有樹脂組成物(特開2001-234008号公報参照)が知られている。しかし、これらのEVOH含有樹脂組成物は、アルカリ土類金属を含有するため成型品の着色が起こるおそれがあり、またセルフパージ性も十分とは言えない。特に、上記(1)のEVOH含有樹脂組成物は、ポリオレフィン樹脂の添加により、長時間の溶融成形を行っても上記欠陥が発生し難い長時間運転特性(ロングラン性)の低下や色相の悪化が起こるといふ不都合がある。加えて、環境面の観点からは、成形時の臭気についての配慮も必要となる。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開平5-255554号公報
特許文献2：特開2001-234008号公報
特許文献3：特開2007-31725号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであり、その目的は、溶融成形によるゲル状ブツ、ストリーク等の欠陥の発生、着色及び臭気が抑制され、外観に優れるブロー成形容器を提供することである。また、製造の際のセルフパージ性が良好であり、十分な強度等の品質を有し、低コスト

で製造することが可能なブロー成形容器を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0008] 上記課題を解決するためになされた発明は、エチレンービニルアルコール共重合体(1)を含む第1層(以下、「(1)層」ともいう)を備えるブロー成形容器であって、上記(1)層が、炭素数が3以上8以下である飽和カルボニル化合物(11)を含有し、上記飽和カルボニル化合物(11)が飽和アルデヒド(11-1)、飽和ケトン(11-2)又はこれらの組み合わせであり、上記飽和カルボニル化合物(11)の上記(1)層における含有量が0.01ppm以上100ppm以下であることを特徴とするブロー成形容器である。
- [0009] 当該ブロー成形容器は、飽和カルボニル化合物(11)の含有量が上記特定範囲である(1)層を備えることで、熔融成形によるゲル状ブツ、ストリーク等の欠陥の発生、着色及び臭気を抑制することができ、外観に優れる。また、上記(1)層が上記特定量の飽和カルボニル化合物(11)を含有することで、ブロー成形容器の製造工程におけるセルフパージ性にも優れるため、当該ブロー成形容器の製造コストを低減することができる。
- [0010] 上記飽和アルデヒド(11-1)としては、プロパナール、ブタナール、ヘキサナール又はこれらの組み合わせがより好ましい。上記飽和ケトン(11-2)としてはアセトン、メチルエチルケトン、2-ヘキサノン又はこれらの組み合わせがより好ましい。このように(1)層が上記特定の飽和カルボニル化合物(11)を含有することで、熔融成形によるゲル状ブツ、ストリーク等の欠陥の発生、着色及び臭気をより効果的に抑制することができ、外観をより向上させることができる。また、上記(1)層が上記特定の飽和カルボニル化合物(11)を含有することで、セルフパージ性にもより優れるため、当該ブロー成形容器の製造コストをより低減することができる。
- [0011] 上記(1)層が、共役ポリエン化合物を0.01ppm以上1,000ppm以下含有することが好ましい。
- [0012] このように(1)層が上記特定量の共役ポリエン化合物をさらに含有する

ことで、溶融成形時の酸化劣化の抑制により、ゲル状ブツ等の欠陥の発生、着色及び臭気等をより低減し、外観をさらに向上することができる。また、上記（１）層が上記特定量の共役ポリエン化合物を含有することで、セルフパージ性にもより優れるため、当該ブロー成形容器の製造コストをさらに低減することができる。

[0013] 上記共役ポリエン化合物としては、ソルビン酸及びソルビン酸塩の少なくとも一方が好ましい。このように上記共役ポリエン化合物としてソルビン酸及びソルビン酸塩の少なくとも一方を含有することで、溶融成形時の酸化劣化をより効果的に抑制でき、ゲル状ブツ等の欠陥の発生、着色及び臭気をより効果的に抑制して、外観をより向上することができる。また、上記（１）層が共役ポリエン化合物としてソルビン酸及びソルビン酸塩の少なくとも一方を含有することで、長時間連続して溶融成形した場合でもゲル状ブツ等の発生が抑制され、耐衝撃性に優れたブロー成形容器を得ることができる。

[0014] 当該ブロー成形容器は、上記（１）層の内面側及び外面側に配置され、F e d o r s の式から算出する溶解性パラメータが $11 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下である熱可塑性樹脂をからなる一対の第２層（以下、「（２）層」ともいう）、及び上記（１）層と（２）層との間に配置され、カルボン酸変性ポリオレフィンからなる一対の第３層（以下、「（３）層」ともいう）を備えることが好ましい。

[0015] 当該ブロー成形容器は、（１）層に加えて、（２）層及び（３）層をさらに備えることで、高湿度下でのガスバリア性、耐油性、耐衝撃性等を向上させることができる。

[0016] 当該ブロー成形容器は、上記エチレンービニルアルコール共重合体（１）、上記熱可塑性樹脂及び上記カルボン酸変性ポリオレフィンを含有する第４層（以下、「（４）層」ともいう）を備えることが好ましい。

[0017] 当該ブロー成形容器は、（４）層をさらに有することで、高湿度下でのガスバリア性、耐衝撃性等をより向上させることができる。

[0018] 上記（４）層は、ブロー成形容器の製造工程における上記（１）層、（２）

)層及び(3)層の回収物を用いて形成されることが好ましい。上記(4)層が、ブロー成形容器の製造工程における上記(1)層、(2)層及び(3)層の回収物を用いて形成されることで、当該ブロー成形容器の製造工程において発生するバリ、検定の不合格品等が(4)層に再利用され、材料樹脂を無駄なく利用でき、低廉性が向上する。

[0019] 当該ブロー成形容器は、上記(1)層の平均厚みが全層平均厚みの5.0%以下であり、かつ上記(4)層におけるエチレン-ビニルアルコール共重合体(1)の含有量が9.0質量%以下であることが好ましい。当該ブロー成形容器は、(1)層の平均厚みを、全層平均厚みの5.0%以下とし、かつ上記(4)層におけるエチレン-ビニルアルコール共重合体(1)の含有量を9.0質量%以下とすることで、優れたガスバリア性、耐油性、外観、セルフパージ性等を保持しながら、耐衝撃性をより向上させることができる。

[0020] 当該ブロー成形容器は、燃料容器に好適に用いられる。当該ブロー成形容器はガスバリア性、耐油性等に優れると共に、外観にも優れるため、燃料容器に好適に用いることができる。

[0021] また、当該ブロー成形容器は、ブロー成形ボトル容器に好適に用いられる。当該ブロー成形ボトル容器は、外観、ガスバリア性、耐油性等にも優れるため、食品、化粧品等のボトル容器に好適に用いられる。

[0022] また、当該ブロー成形容器の好ましい製造方法は、エチレン-ビニルアルコール共重合体(1)を含む樹脂組成物を用いてブロー成形する工程を有し、上記樹脂組成物が炭素数が3以上8以下である飽和カルボニル化合物(11)を含有し、上記飽和カルボニル化合物(11)が飽和アルデヒド(11-1)、飽和ケトン(11-2)又はこれらの組み合わせであり、上記飽和カルボニル化合物(11)の上記樹脂組成物における含有量が0.01ppm以上100ppm以下である。当該ブロー成形容器の製造方法によれば、ゲル状ブツ、ストリーク等の欠陥の発生、着色及び臭気が抑制されるため、外観に優れたブロー成形容器を得ることができる。また、当該ブロー成形容

器の製造方法に用いる樹脂組成物はセルフパージ性に優れ、製造コストを低減することができる。

発明の効果

[0023] 本発明のブロー成形容器は、EVOHの特性としての十分なガスバリア性、耐油性を有することに加えて、(1)層に特定量の飽和カルボニル化合物(11)を含有することで、溶融成形によるゲル状ブツ、ストリーク等の欠陥の発生、着色及び臭気が抑制されるため、外観に優れる。また、当該ブロー成形容器は、上記(1)層が上記特定量の飽和カルボニル化合物(11)を含有することで、製造工程におけるセルフパージ性にも優れるため、当該ブロー成形容器の製造コストを低減することができる。そのため、当該ブロー成形容器は、様々な用途に用いられ、特に燃料容器に好適に用いられる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]本発明のブロー成形容器の一実施形態を示す模式的部分断面図である。

発明を実施するための形態

[0025] 以下、本発明の実施の形態について図面を参照しつつ説明するが、本発明はこれらに限定されない。また、例示される材料は、特に記載がない限り、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0026] <ブロー成形容器>

図1のブロー成形容器5は、

(1) エチレンービニルアルコール共重合体(1)を含む層1、

(2) 上記(1)層の内面側及び外面側に配置され、Fedorsの式から算出する溶解性パラメータが $11(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下である熱可塑性樹脂からなる一対の層2、

(3) 上記(1)層と(2)層との間に配置され、カルボン酸変性ポリオレフィンからなる一対の層3、及び

(4) エチレンービニルアルコール共重合体(1)、Fedorsの式から算出する溶解性パラメータが $11(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下である熱可塑性樹脂、及びカルボン酸変性ポリオレフィンを含有する層4を備える。具体

的にブロー成形容器5は、容器内部表面6から容器外部表面7に向かって、(2)層2、(3)層3、(1)層1、(3)層3、(4)層4、(2)層2の順に積層した多層構造を有する。ブロー成形容器5の全体平均厚みとしては、300~10,000 μm が好ましく、500~8,500 μm がより好ましく、1,000~7,000 μm がさらに好ましい。なお、これらの全体平均厚みはブロー成形容器5の胴部における平均厚みをいう。全体平均厚みが大きすぎると重量が大きくなり、例えば自動車等の燃料容器に使用する場合には燃費に悪影響を及ぼし、容器のコストも上昇する。一方全体平均厚みが小さすぎると剛性が保てず、容易に破壊されてしまうおそれがある。したがって、容量や用途に対応した厚みを設定することが重要である。なお、図1はブロー成形容器5の周壁の部分断面図である。以下、各層毎に説明する。

[0027] [(1)層(第1層)]

(1)層1は、EVOH(1)を主成分とする層であり、0.01ppm以上100ppm以下の飽和カルボニル化合物(11)を含有する。ブロー成形容器1は、上記特定量の飽和カルボニル化合物(11)を含有する(1)層1を備えることで、溶融成形によるゲル状ブツ、ストリーク等の欠陥の発生、着色及び臭気を抑制することができ、外観に優れる。また、上記(1)層1が上記特定量の飽和カルボニル化合物(11)を含有することで、ブロー成形容器5の製造工程におけるセルフパージ性にも優れるため、製造コストを低減することができる。また、上記(1)層1は、共役ポリエン化合物をさらに含有することが好ましい。さらに、上記(1)層1は、本発明の効果を損なわない限り、ホウ素化合物、酢酸、リン化合物、その他の任意成分を含有してもよい。ここで、「主成分」とは、質量基準で最も多い成分をいう。「ppm」は、各層中の該当成分の質量割合であり、1ppmは0.0001質量%である。「ホウ素化合物の含有量」は、ホウ酸換算質量としての含有量である。「酢酸塩の含有量」は、酢酸換算質量としての含有量である。「リン化合物の含有量」は、リン元素換算質量としての含有量である。

。以下、各成分について詳述する。

[0028] (EVOH (1))

EVOH (1) は、エチレンとビニルエステルとの共重合体をケン化して得られるエチレン-ビニルアルコール共重合体である。上記ビニルエステルとしては、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル等が挙げられ、酢酸ビニルが好ましい。これらのビニルエステルは、単独で使用しても2種以上を併用してもよい。

[0029] 上記EVOH (1) は、エチレン及びビニルエステル以外の単量体に由来する他の構造単位を含んでいてもよい。このような単量体としては、例えばビニルシラン系化合物；プロピレン、ブチレン等の不飽和炭化水素；(メタ)アクリル酸等の不飽和カルボン酸；N-ビニルピロリドン等のビニルピロリドンなどの重合性化合物が挙げられる。上記他の構造単位の含有量としては、EVOH (1) の全構造単位に対して、0.0002モル%以上0.2モル%以下が好ましい。

[0030] 上記EVOH (1) のエチレン含有量としては、通常20モル%以上45モル%以下である。上記エチレン含有量の下限としては、24モル%が好ましく、27モル%がより好ましい。上記エチレン含有量の上限としては、42モル%が好ましく、38モル%がより好ましい。エチレン含有量が上記下限未満であると、EVOH (1) は、溶融押出時の熱安定性が低下してゲル化しやすくなり、ゲル状ブツ、ストリーク等の欠陥を発生し易くなるおそれがある。特に、一般的な溶融押出し時の条件よりも高温又は高速の条件下で長時間運転を行うと、ゲル化する可能性が高くなる。一方、EVOH (1) は、エチレン含有量が上記上限を超えるとガスバリア性が低下し、EVOH (1) が有する有利な特性を十分に発揮できないおそれがある。

[0031] 上記EVOH (1) のビニルエステルに由来の構造単位のケン化度としては、通常85%以上であり、90%以上が好ましく、98%以上がより好ましく、99%以上がさらに好ましい。このケン化度が85%未満であると熱安定性が不十分となるおそれがある。

[0032] 上記(1)層1におけるEVOH(1)の含有量としては、通常95質量%以上であり、98.0質量%以上が好ましく、99.0質量%がより好ましく、99.5質量%以上がさらに好ましい。EVOH(1)の含有量を上記特定範囲とすることで、当該ブロー成形品はガスバリア性、耐油性等に優れる。

[0033] [飽和カルボニル化合物(11)]

飽和カルボニル化合物(11)は、飽和アルデヒド(11-1)、飽和ケトン(11-2)のいずれか又は両方である。当該ブロー成形容器は、飽和カルボニル化合物(11)の含有量が上記特定範囲である(1)層を備えることで、熔融成形によるゲル状ブツ、ストリーク等の欠陥の発生、着色及び臭気を抑制することができ、外観に優れる。また、上記(1)層が上記特定量の飽和カルボニル化合物(11)を含有することで、ブロー成形容器の製造工程におけるセルフパージ性にも優れるため、当該ブロー成形容器の製造コストを低減することができる。ここで、飽和カルボニル化合物(11)とは、カルボニル基以外の部分に不飽和結合を含まない化合物のことをいう。

[0034] 飽和アルデヒド(11-1)は、分子内のアルデヒド基以外の部分に不飽和結合を含まないアルデヒドをいう。飽和アルデヒド(11-1)は、アルデヒド基以外の部分に不飽和結合を含まない限りは、直鎖状のアルデヒドであっても、分枝状のアルデヒドであっても、分子内に環構造を有するアルデヒドであってもよい。飽和アルデヒド(11-1)の分子内のアルデヒド基の数は、1であっても2以上であってもよい。飽和アルデヒド(11-1)としては、例えば飽和脂肪族アルデヒド等が挙げられる。

[0035] 飽和脂肪族アルデヒドとしては、例えばプロパナール、ブタナール、ペンタナール、ヘキサナール、ヘプタナール、オクタナール、シクロヘキサンカルボアルデヒド、シクロペンタンカルボアルデヒド、メチルシクロヘキサンカルボアルデヒド、メチルシクロペンチルアルデヒド等が挙げられる。

[0036] 飽和ケトン(11-2)は、カルボニル基以外の部分に不飽和結合を含まない限りは、直鎖状のケトンであっても、分枝状のケトンであっても、分子

内に環構造を有するケトンであってもよい。飽和ケトン(11-2)の分子内のカルボニル基の数は、1であっても2以上であってもよい。飽和ケトン(11-2)としては、例えば飽和脂肪族ケトン、飽和環状ケトン等が挙げられる。

[0037] 飽和脂肪族ケトンとしては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、3-メチル-2-ブタンオン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、4-メチル-2-ペンタノン、2-メチル-3-ペンタノン、3,3-ジメチル-2-ブタンオン、2-ヘプタンオン、3-ヘプタンオン、4-ヘプタンオン、4-メチル-2-ヘキサノン、5-メチル-2-ヘキサノン、2,4-ジメチル-3-ペンタノン、2-オクタノン、3-メチル-2-ヘプタンオン、5-メチル-3-ヘプタンオン、3-オクタノン、6-メチル-2-ヘプタンオン、2,6-ジメチル-4-ヘプタンオン、メチルシクロペンチルケトン、メチルシクロヘキシルケトン等が挙げられる。飽和環状ケトンとしては、例えばシクロブタンオン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタンオン、シクロオクタノン等が挙げられる。飽和カルボニル化合物(11)の炭素数としては、飽和カルボニル化合物(11)の水溶性向上の観点から、3~50が好ましく、3~15がより好ましく、3~8がさらに好ましい。

[0038] 飽和アルデヒド(11-1)としては、例示した中でも、溶融成形によるゲル状ブツ、ストリーク等の欠陥の発生等をより抑制することができ、外観により優れる観点から、プロパナール、ブタナール、ヘキサナール又はこれらの組み合わせが好ましく、プロパナールがより好ましい。

[0039] 飽和ケトン(11-2)としては、例示した中でも、溶融成形によるゲル状ブツ、ストリーク等の欠陥の発生等をより抑制することができ、外観により優れる観点から、飽和脂肪族ケトンが好ましく、アセトン、メチルエチルケトン、2-ヘキサノン又はこれらの組み合わせがより好ましく、アセトンがさらに好ましい。

[0040] 飽和カルボニル化合物(11)は、本発明の効果を損なわない範囲におい

て、水素原子の一部又は全部が置換基により置換されていてもよい。置換基としては、例えばハロゲン原子、ヒドロキシ基、アミノ基、アミド基、シアノ基等が挙げられる。

[0041] 上記(1)層1における飽和カルボニル化合物(11)の含有量の下限としては、0.01ppmであり、0.05ppmが好ましく、0.1ppmがより好ましく、0.15ppmがさらに好ましく、0.2ppmが特に好ましい。飽和カルボニル化合物(11)の含有量の上限としては、100ppmであり、95ppmが好ましく、50ppmがより好ましく、30ppmがさらに好ましく、20ppmが特に好ましい。ブロー成形容器5は、上記(1)層1における飽和カルボニル化合物(11)の含有量が上記下限未満であると、飽和カルボニル化合物(11)を含有させることによる効果、例えば欠陥の発生や着色の抑制効果を十分に得られない。一方、飽和カルボニル化合物(11)の含有量が上記上限を超えると、溶融成形時に飽和カルボニル化合物(11)が架橋効果を示し、ゲル状ブツの発生を誘発する場合があるため、外観が不十分となるおそれがある。ここで、上記(1)層1における飽和カルボニル化合物(11)の含有量とは、(1)層1を形成するEVOHを含む樹脂組成物(以下、「EVOH含有樹脂組成物」ともいう)を乾燥させた乾燥樹脂組成物中に含有される飽和カルボニル化合物(11)を定量して得られた値をいう。

[0042] (共役ポリエン化合物)

共役ポリエン化合物は、溶融成形時の酸化劣化を抑制するものである。ここで、共役ポリエン化合物とは、炭素-炭素二重結合と炭素-炭素単結合が交互に繋がってなる構造を有し炭素-炭素二重結合の数が2個以上である、いわゆる共役二重結合を有する化合物である。この共役ポリエン化合物は、共役二重結合を2個有する共役ジエン、3個有する共役トリエン、又はそれ以上の数を有する共役ポリエンであってもよい。また、上記共役二重結合が互いに共役せずに1分子中に複数組あってもよい。例えば、桐油のように共役トリエン構造が同一分子内に3個ある化合物も上記共役ポリエン化合物に

含まれる。

[0043] 上記共役ポリエン化合物が有する共役二重結合の数としては、7個以下が好ましい。上記(1)層1が、共役二重結合を8個以上有する共役ポリエン化合物を含有すると、ブロー成形容器5の着色が起こる場合がある。

[0044] 上記共役ポリエン化合物は1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。これらのうち、ソルビン酸、ソルビン酸エステル、ソルビン酸塩、ミルセン及びこれらのうちのいずれかの混合物が好ましく、ソルビン酸、ソルビン酸塩（ソルビン酸ナトリウム、ソルビン酸カリウム等）及びこれらの混合物がより好ましい。ソルビン酸、ソルビン酸塩及びこれらの混合物は、高温での酸化劣化の抑制効果が高く、また、食品添加剤としても広く工業的に使用されているため衛生性や入手性の観点からも好ましい。

[0045] 上記共役ポリエン化合物の分子量としては、通常1,000以下であり、500以下が好ましく、300以下がより好ましい。上記共役ポリエン化合物の分子量が1,000を超えると、EVOH(1)中へ共役ポリエン化合物の分散状態が悪化し、溶融成形後の外観が悪化するおそれがある。

[0046] 上記(1)層1における上記共役ポリエン化合物の含有量の下限としては、0.01ppmが好ましく、0.5ppmがより好ましく、1ppmがさらに好ましい。上記含有量の上限としては、1,000ppmが好ましく、800ppmがより好ましく、500ppmがさらに好ましい。ブロー成形容器5は、(1)層1における共役ポリエン化合物の含有量が上記下限未満であると、溶融成形時の酸化劣化を抑制する効果を十分に得られないため、ゲル状ブツが発生するおそれがある。一方、共役ポリエン化合物の含有量が上記上限を超えると、ゲル状ブツの発生を促進し、ブロー成形容器5の外観が悪化するおそれがある。

[0047] (ホウ素化合物)

ホウ素化合物は、溶融成形時のゲル化を抑制すると共に押出成形機等のトルク変動（加熱時の粘度変化）を抑制するものである。また、上記(1)層1がホウ素化合物をさらに含有することで、製造時のセルフパージ性にもさ

らに優れるため、さらに低コストで製造することができる。上記ホウ素化合物としては、例えば

オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸等のホウ酸類；

ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリメチル等のホウ酸エステル；

上記ホウ酸類のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩、ホウ砂等のホウ酸塩；

水素化ホウ素類等が挙げられる。これらのうち、ホウ酸類が好ましく、オルトホウ酸（以下、単に「ホウ酸」と称することもある）がより好ましい。上記（１）層１における上記ホウ素化合物の含有量の下限としては、１００ppmが好ましく、１５０ppmがより好ましい。ホウ素化合物の含有量の上限としては、５，０００ppmが好ましく、４，０００ppmがより好ましく、３，０００ppmがさらに好ましい。ホウ素化合物の含有量が上記下限未満であると、押出成形機等のトルク変動を十分に抑制することができないおそれがある。一方、ホウ素化合物の含有量が上記上限を超えると、溶融成形時にゲル化を起こし易くなりブロー成形容器５の外観が悪化するおそれがある。

[0048] （酢酸）

酢酸は、ブロー成形容器５の着色と溶融成形時のゲル化とを抑制するものである。上記（１）層１における酢酸の含有量の下限としては、１００ppmが好ましく、１５０ppmがより好ましく、２００ppmがさらに好ましい。酢酸の含有量の上限としては、１，０００ppmが好ましく、５００ppmがより好ましく、４００ppmがさらに好ましい。酢酸の含有量が上記下限未満であると、十分な着色防止の効果を得られず、ブロー成形容器５に黄変が発生するおそれがある。一方、酢酸の含有量が上記上限を超えると、溶融成形時、特に長時間に及ぶ溶融成形時にゲル化が生じ易くなり、ブロー成形容器５の外観が悪化するおそれがある。さらに酢酸塩（酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等）を併用することがより好ましい。

[0049] （リン化合物）

リン化合物は、ゲル状ブツ等の欠陥の発生、着色及び臭気をより抑制し、成形品の外観を向上させるものである。このリン化合物としては、例えばリン酸、亜リン酸等のリン酸塩等が挙げられる。上記リン酸塩としては、第一リン酸塩、第二リン酸塩及び第三リン酸塩のいずれの形でもよい。また、リン酸塩のカチオン種についても特に限定されるものではないが、アルカリ金属塩、及びアルカリ土類金属塩が好ましく、これらのうちリン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二ナトリウム、及びリン酸水素二カリウムがより好ましく、リン酸二水素ナトリウム、及びリン酸水素二カリウムがさらに好ましい。上記（１）層１におけるリン化合物の含有量の下限としては、２ppmが好ましく、３ppmがより好ましく、５ppmがさらに好ましい。リン化合物の含有量の上限としては、２００ppmが好ましく、１５０ppmがより好ましく、１００ppmがさらに好ましい。リン化合物の含有量が上記下限未満である場合、又は上記上限を超える場合、熱安定性が低減し、長時間にわたる溶融成形を行なう際のゲル状ブツの発生、着色が生じ易くなるおそれがある。

[0050] （その他の任意成分）

上記（１）層１は、本発明の効果を損なわない範囲で、その他の任意成分を含有してもよい。その他の任意成分としては、例えばアルカリ金属、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、帯電防止剤、滑剤、着色剤、充填剤、熱安定剤、他の樹脂等が挙げられる。当該樹脂組成物は、これらの任意成分を２種以上含有してもよく、任意成分の合計含有量としては、上記（１）層１中の１質量%以下が好ましい。

[0051] ゲル化対策として、例えばヒンダードフェノール系化合物及びヒンダードアミン系化合物、ヒドロタルサイト系化合物等を添加してもよい。これらは単独で使用しても、２種以上を併用してもよい。ゲル化対策のための化合物の添加量は、通常０．０１質量%以上１質量%以下である。

[0052] <EVOH含有樹脂組成物の調製方法>

上記（１）層１は、各成分を含有するEVOH含有樹脂組成物により形成

することができる。このEVOH含有樹脂組成物の製造方法としては、EVOH(1)中に飽和カルボニル化合物(11)を均一にブレンドでき、最終的に得られる(1)層1において、0.01ppm以上100ppm以下の範囲の飽和カルボニル化合物(11)を含有させられる製造方法であれば特に限定されないが、(1)エチレンとビニルエステルとを共重合させる工程(以下、「工程(1)」ともいう)、及び(2)工程(1)により得られた共重合体をケン化する工程(以下、「工程(2)」ともいう)を有するエチレン-ビニルアルコール共重合体含有樹脂組成物の製造方法であって、上記樹脂組成物中に0.01ppm以上100ppm以下の飽和カルボニル化合物(11)を含有させることを特徴とする樹脂組成物の製造方法が好ましい。

[0053] 上記特定量の飽和カルボニル化合物(11)を樹脂組成物中に含有させる方法としては、特に限定されないが、例えば

上記工程(1)において特定量の飽和カルボニル化合物(11)を添加する方法、

上記工程(2)において特定量の飽和カルボニル化合物(11)を添加する方法、

上記工程(2)により得られたEVOHに、特定量の飽和カルボニル化合物(11)を添加する方法等が挙げられる。しかし、上記工程(1)において特定量の飽和カルボニル化合物(11)を添加する方法、又は上記工程(2)において特定量の飽和カルボニル化合物(11)を添加する方法を採用する場合において、得られる樹脂組成物中に所望量の飽和カルボニル化合物(11)を含有させるためには、上記工程(1)における重合反応、上記工程(2)におけるケン化反応で消費される量を考慮して添加量を多くする必要があり、これらの反応を阻害するおそれがある。また、重合反応やケン化反応の反応条件により消費される量の変動するため、樹脂組成物中の飽和カルボニル化合物(11)の含有量を調節することが難しい。したがって、上記工程(2)より後に、上記工程(2)により得られたEVOH(1)に、

特定量の飽和カルボニル化合物（11）を添加する方法が好ましい。

[0054] 上記EVOHに特定量の飽和カルボニル化合物（11）を添加する方法としては、例えば飽和カルボニル化合物（11）を予めEVOHに配合してペレットを造粒する方法、エチレンービニルエステル共重合体のケン化後にペーフトを析出させる工程で析出させたストランドに飽和カルボニル化合物（11）を含浸させる方法、析出させたストランドをカットした後に飽和カルボニル化合物（11）を含浸させる方法、乾燥樹脂組成物のチップを再溶解したものに飽和カルボニル化合物（11）を添加する方法、EVOH（1）及び飽和カルボニル化合物（11）の2成分をブレンドしたものを溶融混練する方法、押出機の途中からEVOH（1）の溶融物に飽和カルボニル化合物（11）を供給し含有させる方法、飽和カルボニル化合物（11）をEVOH（1）の一部に高濃度で配合して造粒したマスターバッチをEVOH（1）とドライブレンドして溶融混練する方法等が挙げられる。

[0055] これらのうち、EVOH（1）中に微量の飽和カルボニル化合物（11）を均一に分散することができる観点から、上記飽和カルボニル化合物（11）混合工程としては、飽和カルボニル化合物（11）を予めEVOH（1）に配合してペレットを造粒する工程が好ましい。具体的には、飽和カルボニル化合物（11）の添加は、EVOH（1）を水／メタノール混合溶媒等の良溶媒に溶解させた溶液に、飽和カルボニル化合物（11）を添加し、その混合溶液をノズル等から貧溶媒中に押出して析出及び／又は凝固させ、それを洗浄及び／又は乾燥することにより行うのが好ましい。この場合、EVOH（1）に飽和カルボニル化合物（11）が均一に混合されたペレットを得ることができる。

[0056] 上記（1）層1中に飽和カルボニル化合物（11）以外の各成分を含有させる方法としては、例えば上記ペレットを各成分と共に混合して溶融混練する方法、上記ペレットを調製する際に、飽和カルボニル化合物（11）と共に同時に各成分を混合する方法、上記ペレットを各成分が含まれる溶液に浸漬させる方法等が挙げられる。なお、上記混合には、リボンブレンダー、高

速ミキサーコニーダー、ミキシングロール、押出機、インテンシブミキサー等を用いることができる。

[0057] (1) 層1の内側にある各層の厚みの合計を1とし、(1)層1の外側にある各層の厚みの合計を0としたときの厚み比(1/0)としては、1/99~70/30が好ましく、1/99~55/45がより好ましく、30/70~55/45がさらに好ましい。なお、当該ブロー成形容器5の全層又は各層の厚みは、マイクロトームを用いて容器胴部より複数箇所の断面を切り出したサンプルについて、光学顕微鏡観察により求め、全層又はそれぞれの層について平均値を算出し、全層平均厚み又は各層の平均厚みとする。(1)層1の平均厚みとしては、特に限定されるものではないが、バリア性及び機械強度等の観点から、全層平均厚みの5.0%以下が好ましく、0.5%~5%がより好ましく、1.0%~4.5%がさらに好ましく、1.5%~4.0%が特に好ましい。

[0058] [(2)層(第2層)]

上記(2)層2は、上記(1)層1の内面側及び外面側に配置され、Fedorsの式から算出する溶解性パラメータが $11(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下である熱可塑性樹脂からなる層である。この式によって算出される溶解性パラメータが $11(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下である熱可塑性樹脂は、耐湿性に優れる。なお、Fedorsの式から算出される溶解性パラメータとは、 $(E/V)^{1/2}$ で表される値である。上記式中、Eは分子凝集エネルギー(cal/mol)であり、 $E = \sum e_i$ で表される。なお、 e_i は蒸発エネルギーである。また、Vは分子容(cm^3/mol)であり、 $V = \sum v_i$ (v_i :モル体積)で表される。

[0059] 上記(2)層2が含む上記熱可塑性樹脂としては、上記溶解性パラメータが $11(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下の熱可塑性樹脂であれば特に限定されないが、例えば上記溶解性パラメータが $11(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下であるポリエチレン(直鎖状低密度ポリエチレン、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等)、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチ

レン-プロピレン共重合体、ポリプロピレン、プロピレンと炭素数4~20の α -オレフィンとの共重合体、ポリブテンやポリペンテン等のオレフィンの単独重合体又は共重合体、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル系樹脂、ビニルエステル系樹脂、ポリウレタンエラストマー、ポリカーボネート、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン等が挙げられる。これらのうち、ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリプロピレン、ポリスチレンが好ましく、高密度ポリエチレンがより好ましい。

[0060] 上記高密度ポリエチレンの密度としては、剛性、耐衝撃性、成形性、耐ドロダウン性、耐ガソリン性等の観点から、 0.93 g/cm^3 以上が好ましく、 0.95 g/cm^3 以上 0.98 g/cm^3 以下がより好ましく、 0.96 g/cm^3 以上 0.98 g/cm^3 以下がさらに好ましい。また、上記高密度ポリエチレンのメルトフローレート (MFR) は、 190°C 、 2160 g 荷重下で 0.01 g/10分 ~ 0.5 g/10分 の範囲が好ましく、 0.01 g/10分 ~ 0.1 g/10分 の範囲がより好ましい。

[0061] なお、上記高密度ポリエチレンは、通常市販品の中から適宜選択して使用することができる。また、上記(2)層2は、本発明の効果を損なわない限り、(1)層1と同様のその他の任意成分を含んでいてもよい。(2)層2の平均厚みとしては、特に限定されるものではないが、全層平均厚みの5%~70%が好ましく、8%~60%がより好ましく、10%~50%がさらに好ましい。

[0062] [(3)層(第3層)]

上記(3)層3は、上記(1)層1と(2)層2との間に配置され、カルボン酸変性ポリオレフィンからなる層である。上記(3)層3は、(1)層1と(2)層2等の他の層との間の接着層として機能させることができる。なお、上記カルボン酸変性ポリオレフィンとは、オレフィン系重合体にエチレン性不飽和カルボン酸又はその無水物を付加反応、グラフト反応等により化学的に結合させて得られるカルボキシル基又はその無水物基を有するオレ

フィン系重合体のことをいう。

[0063] 上記エチレン性不飽和カルボン酸又はその無水物としては、例えばモノカルボン酸、モノカルボン酸エステル、ジカルボン酸、ジカルボン酸モノエステル、ジカルボン酸ジエステル、ジカルボン酸無水物等が挙げられる。具体的には、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノエチルエステル、マレイン酸ジエチルエステル、フマル酸モノメチルエステル等が挙げられる。これらうち、無水マレイン酸、無水イタコン酸等のジカルボン酸無水物が好ましく、無水マレイン酸がより好ましい。

[0064] ベースポリマーとなる上記オレフィン系重合体としては、例えば低密度、中密度又は高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリオレフィン；

エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体等のオレフィンとこれらのオレフィンと共重合し得るビニルエステル、不飽和カルボン酸エステル等のコモノマーとの共重合体等が挙げられる。これらうち、直鎖状低密度ポリエチレン、酢酸ビニル含有量が5～55質量%であるエチレン-酢酸ビニル共重合体、及びアクリル酸エチル含有量8～35質量%であるエチレン-アクリル酸エチル共重合体が好ましく、直鎖状低密度ポリエチレン及び酢酸ビニル含有量が5～55質量%であるエチレン-酢酸ビニル共重合体がより好ましい。

[0065] 上記カルボン酸変性ポリオレフィンは、例えばキシレン等の溶媒、過酸化物等の触媒の存在下で、上記オレフィン系重合体に、上記エチレン性不飽和カルボン酸又はその無水物を、付加反応又はグラフト反応により導入することにより得られる。このときのカルボン酸又はその無水物のオレフィン系重合体への付加量若しくはグラフト量（変性度）としては、オレフィン系重合体に対して0.01～15質量%が好ましく、0.02～10質量%がより好ましい。上記カルボン酸変性ポリオレフィンは、1種を単独で使用してもよいし、また2種以上を混合して使用してもよい。なお、上記（3）層3は

、本発明の効果を損なわない範囲で、カルボン酸変性ポリオレフィン以外に、（１）層１と同様のその他の任意成分を含んでいてもよい。（３）層３の平均厚みとしては、特に限定されるものではないが、全層平均厚みの０．３％～１２％が好ましく、０．６％～９％がより好ましく、１．２％～６％がさらに好ましい。接着性樹脂層としての（３）層３の厚みが小さ過ぎると接着性が低下し、大き過ぎるとコストが上昇することとなり好ましくない。

[0066] [（４）層（第４層）]

上記（４）層４は、上記EVOH（１）、上記熱可塑性樹脂、及び上記カルボン酸変性ポリオレフィンを含有する層である。また、上記（４）層４は、ブロー成形容器５の製造工程における上記（１）層１、（２）層２及び（３）層３の回収物を用いて形成されることが好ましい。回収物としては、ブロー成形容器５の製造工程において発生するバリ、検定の不合格品等が挙げられる。ブロー成形容器５がこのような回収層としての（４）層４をさらに有することで、かかるバリや、検定の不合格品を再利用することによって、ブロー成形容器５の製造時に使用される樹脂のロスを低減することが可能となる。

[0067] （４）層４は、上述の（２）層２の代わりとして用いることも可能であるが、一般的には（２）層２よりも（４）層４の機械的強度が低くなることが多いため、（２）層２と（４）層４とを積層して用いることが好ましい。ブロー成形容器５が外部から衝撃を受けた場合には、容器に応力の集中が生じ、応力集中部において衝撃に対する圧縮応力が容器内層側で働き、破損が起こる可能性がある観点から、強度的に弱い（４）層４は（１）層１よりも外層側に配置することが好ましい。また、バリの発生が多い場合等、多量の樹脂をリサイクルする必要がある場合は、（１）層１の両側に（４）層４として回収層を配置することもできる。（４）層４におけるEVOHの含有量としては、９．０質量％以下が好ましい。上記（４）層４におけるEVOHの含有量が９質量％を超えると（２）層２との界面でクラックが発生し易くなり、そのクラックを起点としてブロー成形容器５全体の破壊が起こるおそれ

がある。(4)層4の平均厚みとしては、特に限定されるものではないが、全層平均厚みの10%~60%が好ましく、20%~55%がより好ましく、30%~50%がさらに好ましい。

[0068] <ブロー成形容器5の製造方法>

ブロー成形容器5は、エチレン-ビニルアルコール共重合体(1)を含む樹脂組成物を用いてブロー成形する工程を有し、上記樹脂組成物が炭素数が3以上8以下である飽和カルボニル化合物(11)を含有し、上記飽和カルボニル化合物(11)が飽和アルデヒド(11-1)、飽和ケトン(11-2)又はこれらの組み合わせであり、上記飽和カルボニル化合物(11)の上記樹脂組成物における含有量が0.01ppm以上100ppm以下である製造方法により製造することが好ましい。具体的には、(1)層1を形成する乾燥EVOH含有樹脂組成物ペレット、(2)層2を形成する高密度ポリエチレン樹脂等、(3)層3を形成する接着性樹脂、及び(4)層4を形成する回収樹脂等を用い、ブロー成形機にて100℃~400℃の温度で、例えば(内)2/3/1/3/4/2(外)の4種6層パリソンを用いてブロー成形し、金型内温度10℃~30℃で10秒間~30分間冷却し、全層平均厚み300μm~10,000μmの中空容器を成形することができる。

[0069] <その他の実施形態>

本発明のブロー成形容器は、上記図1の形態に限定されず、少なくとも(1)層を備えていればよい。具体的には、回収層としての(4)層等を備えなくてもよい。さらに、他の層が積層されてもよい。また、接着性がよい樹脂の組合せを選択することで、接着層としての(3)層を省略してもよい。

[0070] (2)層を備える場合、(2)層を最外層に配置することが好ましい。すなわち、容器内部表面から容器外部表面に向かって、(2)層/(3)層/(1)層/(3)層/(2)層の配置とすること(以降、(内)2/3/1/3/2(外)のように表す)が耐衝撃性の観点から好ましい。また、回収層等の(4)層を含む場合には、(内)2/3/1/3/4/2(外)、(内)2/4/3/1/3/4/2(外)、(内)4/3/1/3/4(外)

の配置が好ましく、(内) 2 / 3 / 1 / 3 / 4 / 2 (外)、(内) 2 / 4 / 3 / 1 / 3 / 4 / 2 (外) の配置がより好ましい。なお、(2) 層の代わりに(4) 層を備える構成でもよく、(1) ~ (4) 層がそれぞれ複数用いられている配置の場合、それぞれの層を構成する樹脂は同一でも異なってもよい。また、(内) 3 / 1 / 3 (外)、(内) 2 / 4 / 3 / 1 / 3 / 2 (外) の配置でもよい。

[0071] <燃料容器>

本発明の燃料容器は、上述のブロー成形容器を備えており、必要に応じて、例えばフィルター、残量計、バッフルプレート等が備えられる。当該燃料容器は、上述のブロー成形容器を備えることで、外観、ガスバリア性、耐油性等にも優れるため燃料容器として好適に用いられる。ここで、燃料容器とは、自動車、オートバイ、船舶、航空機、発電機、工業用若しくは農業用機器等に搭載された燃料容器、又はこれら燃料容器に燃料を補給するための携帯用燃料容器、さらには、燃料を保管するための容器を意味する。また、燃料としては、ガソリン、特にメタノール、エタノール又はMTBE等をブレンドした含酸素ガソリン等が代表例として挙げられるが、その他、重油、軽油、灯油等も含まれるものとする。これらうち、当該燃料容器は、含酸素ガソリン用燃料容器として特に好適に用いられる。燃料容器に用いられるブロー成形容器の各層の厚さとしては例えば、(1) 層は0.03mm以上0.5mm以下、(2) 層、(4) 層はそれぞれ0.2mm以上4mm以下、(3) 層は、0.03mm以上0.3mm以下であってもよい。

[0072] <ブロー成形ボトル容器>

本発明のブロー成形容器は、ブロー成形ボトル容器に好適に用いられる。成形方法としては、例えばダイレクトブロー成形、インジェクションブロー成形等が挙げられる。ボトル状に成形した当該ブロー成形ボトル容器は、外観、ガスバリア性、耐油性等にも優れるため、食品、化粧品などのボトル容器に好適に用いられる。ブロー成形ボトル容器の各層の厚さとしては例えば、(1) 層は5 μ m以上200 μ m以下、(2) 層、(4) 層はそれぞれ5

0 μm 以上2000 μm 以下、(3)層は5 μm 以上2000 μm 以下であってもよい。

実施例

[0073] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

[0074] <EVOH (1) の合成>

[合成例1]

250Lの加圧反応槽を用いて以下の条件でエチレン-酢酸ビニル共重合体の重合を実施した。

酢酸ビニル 83.0 kg、

メタノール 26.6 kg、

2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル) (2.5 g/Lメタノール溶液) の供給量 1119.5 mL/hr

重合温度 60°C

重合槽エチレン圧力 3.6 MPa

重合時間 5.0時間

得られた共重合体における酢酸ビニルの重合率は約40%であった。この共重合反応液にソルビン酸を添加した後、追出塔に供給し、塔下部からのメタノール蒸気の導入により未反応酢酸ビニルを塔頂より除去して、エチレン-酢酸ビニル共重合体の41質量%メタノール溶液を得た。このエチレン-酢酸ビニル共重合体のエチレン含有量は32mol%であった。このエチレン-酢酸ビニル共重合体のメタノール溶液をケン化反応器に仕込み、苛性ソーダ/メタノール溶液(80g/L)を、共重合体中のビニルエステル成分に対して0.4当量となるように添加し、メタノールを加えて共重合体濃度が20質量%になるように調整した。この溶液を60°Cに昇温し、反応器内に窒素ガスを吹き込みながら約4時間反応させた。この溶液を円形の開口部を有する金板から水中に押し出して析出させ、切断することで直径約3mm、長さ約5mmのペレットを得た。得られたペレットを遠心分離機で脱液し

、さらに大量の水を加え脱液する操作を繰り返した。

[0075] <EVOH含有樹脂組成物の調製>

上記脱液したペレット20kgを、180kgの水/メタノール=40/60（質量比）の混合溶媒に入れ、60℃で6時間攪拌し完全に溶解させた。得られた溶液に飽和カルボニル化合物（I1）、及び共役ポリエン化合物を添加し、さらに1時間攪拌して飽和カルボニル化合物（I1）及び共役ポリエン化合物を完全に溶解させ、樹脂組成物溶液を得た。この樹脂組成物溶液を直径4mmのノズルより、0℃に調整した水/メタノール=90/10（質量比）の凝固浴中に連続的に押出してストランド状に凝固させた。このストランドをペレタイザーに導入して多孔質の樹脂組成物チップを得た。得られた多孔質の樹脂組成物チップを酢酸水溶液及びイオン交換水を用いて洗浄を行った。この洗浄液と樹脂組成物チップを分離して脱液した後、熱風乾燥機に入れて80℃で4時間乾燥を行い、さらに100℃で16時間乾燥を行って、樹脂組成物（乾燥樹脂組成物ペレット）を得た。得られた樹脂組成物における各成分の含有量を上記定量方法により定量し、（1）層における含有量とした。飽和カルボニル化合物（I1）の添加量、浸漬処理用水溶液の各成分の濃度を調節することにより、飽和カルボニル化合物（I1）及び共役ポリエン化合物の含有量が表1及び表2に記載の通りとなるように樹脂組成物（I-1）を調製した。

[0076] [合成例2及びEVOH含有樹脂組成物の調製]

合成例1と同様に操作し、ペレットを得た。得られたペレット20kg、飽和カルボニル化合物（I1）を180kgの水/メタノール=40/60（質量比）の混合溶媒に入れ、60℃で6時間攪拌し完全に溶解させた。得られた溶液に共役ポリエン化合物としてのソルビン酸を添加し、さらに1時間攪拌してソルビン酸を完全に溶解させ、樹脂組成物溶液を得た。この樹脂組成物溶液を直径4mmのノズルより、0℃に調整した水/メタノール=90/10（質量比）の凝固浴中に連続的に押出してストランド状に凝固させた。このストランドをペレタイザーに導入して多孔質の樹脂組成物チップを

得た。得られた多孔質の樹脂組成物チップを酢酸水溶液及びイオン交換水を用いて洗浄した後、酢酸、酢酸ナトリウム、リン酸二水素カリウム及びホウ酸を含む水溶液で浸漬処理を行った。この浸漬処理用水溶液と樹脂組成物チップを分離して脱液した後、熱風乾燥機に入れて80℃で4時間乾燥を行い、さらに100℃で16時間乾燥を行って、樹脂組成物（乾燥樹脂組成物ペレット）を得た。得られた樹脂組成物における各成分の含有量は、上記定量方法を用いて定量した。なお、浸漬処理用水溶液の各成分の濃度を調節することにより、各成分の含有量が表1及び表2に記載の通りとなるように樹脂組成物（1-2）を調製した。

[0077] <EVOH含有樹脂組成物の評価>

このようにして得られた各EVOH含有樹脂組成物について、以下のように評価した。評価結果を表1及び表2に合わせて示す。また、本実施例における各定量は、以下の方法を用いて行った。

[0078] (1) 含水EVOHペレットの含水率の測定

メトラー・トレド社のハロゲン水分率分析装置「HR73」を用い、乾燥温度180℃、乾燥時間20分、サンプル量約10gの条件で、含水EVOHペレットの含水率を測定した。以下に示す含水EVOHの含水率は、EVOHの乾燥質量基準の質量%である。

[0079] (2) EVOH(A)のエチレン含有量及びケン化度

DMSO-d₆を溶媒とした¹H-NMR（日本電子株式会社の「JNM-GX-500型」）により求めた。

[0080] (3) カルボン酸及びカルボン酸イオンの定量

乾燥EVOHペレットを凍結粉碎により粉碎した。得られた粉碎EVOHを、呼び寸法1mmのふるい（標準フルイ規格JIS Z8801-1~3準拠）で分けた。上記ふるいを通じたEVOH粉末10gとイオン交換水50mLを共栓付き100mL三角フラスコに投入し、冷却コンデンサーを付けて、95℃で10時間攪拌した。得られた溶液2mLを、イオン交換水8mLで希釈した。この希釈溶液を、横河電機社のイオンクロマトグラフィ

—「ICS-1500」を用い、下記測定条件に従ってカルボン酸イオンの量を定量することで、カルボン酸及びカルボン酸イオンの量を算出した。なお、定量に際してはモノカルボン酸又は多価カルボン酸を用いて作成した検量線を用いた。

[0081] (測定条件)

カラム : DIONEX社の「IonPAC ICE-AS1 (9
φ×250mm、電気伝導度検出器)」

溶離液 : 1.0mmol/L オクタンスルホン酸水溶液

測定温度 : 35℃

溶離液流速 : 1mL/min.

分析量 : 50μL

[0082] (4) 金属イオンの定量

乾燥EVOHペレット0.5gをアクタック社のテフロン(登録商標)製耐圧容器に仕込み、和光純薬工業社の精密分析用硝酸5mLをさらに加えた。30分放置後、ラプチャーディスク付きキャップリップにて容器に蓋をし、アクタック社のマイクロウェーブ高速分解システム「スピードウェーブMWS-2」にて150℃10分、次いで180℃10分処理し、乾燥EVOHペレットを分解させた。乾燥EVOHペレットの分解が完了できていない場合は、処理条件を適宜調節した。得られた分解物を10mLのイオン交換水で希釈し、すべての液を50mLのメスフラスコに移し取り、イオン交換水で定容し、分解物溶液を得た。

[0083] 上記得られた分解物溶液を、パーキンエルマージャパン社のICP発光分光分析装置「Optima 4300 DV」を用い、以下に示す各観測波長で定量分析することで、金属イオン、リン酸化合物及びホウ素化合物の量を定量した。リン酸化合物の量は、リン元素を定量しリン元素換算質量として算出した。ホウ素化合物の含有量は、ホウ酸換算質量として算出した。

Na : 589.592nm

K : 766.490nm

Mg : 285.213 nm
Ca : 317.933 nm
P : 214.914 nm
B : 249.667 nm
Si : 251.611 nm
Al : 396.153 nm
Zr : 343.823 nm
Ce : 413.764 nm
W : 207.912 nm
Mo : 202.031 nm

[0084] (5) 飽和カルボニル化合物 (I I) の定量

50質量%の2,4-ジニトロフェニルヒドラジン (DNPH) 溶液200mgに、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロパノール (HFIP) 50mL、酢酸11.5mL及びイオン交換水8mLを添加し、DNPH調整溶液を作製した。その後、乾燥EVOH含有樹脂組成物ペレット1gをDNPH調整溶液20mLに添加し、35℃にて1時間攪拌溶解させた。この溶液にアセトニトリルを添加してEVOHを析出させ沈降させた後、濾過して得られた溶液を濃縮し、抽出サンプルを得た。この抽出サンプルを下記条件の高速液体クロマトグラフィーにて定量分析することで、飽和カルボニル化合物 (I I) を定量した。定量に際しては、それぞれの飽和カルボニル化合物 (I I) の標品をDNPH溶液と反応させて作成した検量線を使用した。なお、飽和カルボニル化合物 (I I) の検出下限は、0.01 ppmであった。なお、本願においては、ブロー成形容器における各層中の各成分の含有量として、その層を形成するために用いた乾燥樹脂組成物における含有量を用いた。

カラム：TSK gel ODS-80Ts (東ソー社)

移動相：水/アセトニトリル=52:48 (体積比)

検出器：フォトダイオードアレイ検出器 (360nm)、TOF-MS

[0085] (6) 共役ポリエー化合物の定量

乾燥樹脂組成物ペレットを凍結粉碎により粉碎し、呼び寸法0.150 mm (100メッシュ) のふるい (JIS規格Z8801-1~3準拠) によって粗大粒子を除去して得た粉碎物10gをソックスレー抽出器に充填し、クロロホルム100 mLを用いて48時間抽出処理した。この抽出液中の共役ポリエー化合物の量を高速液体クロマトグラフィーにて定量分析することで、共役ポリエー化合物の量を定量した。なお、定量に際しては、それぞれの共役ポリエー化合物の標品を用いて作成した検量線を使用した。

[0086] (7) 溶液外観 (透明性、着色性)

乾燥樹脂組成物ペレットを空气中120°Cで15時間熱処理したペレット10gを300 mLの三角フラスコに取り、水/プロパノール混合溶液 (質量比: 水/プロパノール=45/55) 100 mLを加え、75°Cで3時間攪拌した。3時間加熱攪拌した溶液について、目視にて溶液の透明性と着色を下記評価基準により評価した。

[0087] (透明性の評価基準)

「良好 (A)」: 透明、目視で確認できる浮遊物なし。

「やや良好 (B)」: やや白濁、目視で確認できる浮遊物あり。

「不良 (C)」: 白濁、浮遊物あり。

[0088] (溶液の着色評価基準)

「良好 (A)」: 無色

「やや良好 (B)」: やや着色

「不良 (C)」: 著しく着色

[0089] (8) モータートルク変動

乾燥樹脂組成物ペレット60gをラボプラストミル (東洋精機製作所社の「20R200」二軸異方向) 100 rpm、260°Cで混練し、混練開始から5分後のトルク値が1.5倍になるまでの所要時間を測定し、以下の評価基準で評価した。

「良好 (A)」: 60分以上

「やや良好（B）」：40分以上60分未満

「不良（C）」：40分未満

[0090] (9) 成形時の臭気

樹脂組成物ペレット20gを100mLガラス製サンプル管に入れ、アルミホイルで口部に蓋をした後、熱風乾燥機内で220℃で30分間加熱した。乾燥機から取り出し、室温で30分間放冷した後、サンプル管を2～3回振り混ぜ、アルミホイルの蓋を取り臭気を評価した。試料ペレットの臭気の強さを下記評価基準により評価した。

A： 臭気を感じない

B： 弱い臭気を感じる

C： 明らかに臭気を感じる

[0091] <回収樹脂の調製>

上記乾燥EVOH樹脂ペレット4質量部、高密度ポリエチレン樹脂（三井石油化学社 HZ8200B、190℃-2160g荷重におけるMFR=0.01g/10分）86質量部、及び接着性樹脂（三井化学社ADMERG T-6A、190℃-2160gにおけるMFR=0.94g/10分）10質量部をドライブレンド後、二軸押出機（「2D25W」、株式会社東洋精機製作所社；25mmφ、ダイ温度220℃、スクリー回転数100rpm）を用い、窒素雰囲気下で押し出しペレット化を行った。さらにモデル回収樹脂を得るために、この押し出しペレットをさらに同押し出し機及び同条件で押し出しペレット化を実施、同作業を4回（押し出し機でのブレンドは計5回）実施し回収樹脂を得た。

[0092] <ブロー成形容器の製造>

[実施例1～28及び比較例1～6]

表1及び表2に示す各乾燥EVOH樹脂ペレット、上記高密度ポリエチレン樹脂、上記接着性樹脂、及び上記回収樹脂を用い、鈴木製工所社のブロー成形機TB-ST-6Pにて210℃で、（内側）高密度ポリエチレン/接着性樹脂/EVOH/接着性樹脂/回収樹脂/樹脂組成物（外側）の4種6

層パリソンを2時間放流し、2時間加熱状態のまま運転を停止させた。その後運転を再開し、各所定時間後に製造したブロー成形容器を評価した。なお、ブロー成形容器の製造においては、金型内温度15℃で20秒間冷却し、全層厚み1,000μm（（内側）高密度ポリエチレン／接着性樹脂／EVOH／接着性樹脂／回収樹脂／樹脂組成物（外側）＝（内側）340／50／40／50／400／120μm（外側））の3Lタンクを成形した。このタンクの底面直径は100mm、高さは400mmであった。なお、実施例1～11、13、14、比較例1、2、実施例15～25、27、28、比較例4、5の乾燥EVOH樹脂ペレットは、上記合成例1によって得た（I-1）を用いた。また、実施例12及び実施例26の乾燥EVOH樹脂ペレットは、上記合成例2によって得た（I-2）を用いた。比較例3及び比較例6の乾燥EVOH樹脂ペレットは、上記合成例1により得ているが、EVOH含有樹脂組成物の調製においてそれぞれ飽和アルデヒド（II-1）、飽和ケトン（II-2）は添加しなかった。

[0093] <ブロー成形容器の評価>

このようにして得られた各ブロー成形容器について、以下のように評価した。評価結果を表1及び表2に合わせて示す。

[0094] (10) ブロー成形容器の評価

[外観の評価]

再立ち上げ40分後に成形した3Lタンクについて、目視にてストリーク及び着色を下記基準にて評価し、外観の評価とした。

[0095] (ストリークの評価基準)

「良好（A）」：ストリークは認められなかった。

「やや良好（B）」：ストリークが確認された。

「不良（C）」：多数のストリークが確認された。

[0096] (着色の評価基準)

「良好（A）」：無色

「やや良好（B）」：黄変

「不良（C）」：著しく黄変

[0097] [耐衝撃性評価]

再立ち上げ20分後、40分後、及び10時間後にブロー成形した3Lタンクに、プロピレングリコールを2.5L充填し、開口部をポリエチレン40 μm /アルミ箔12 μm /ポリエチレンテレフタレート12 μm 構成のフィルムで熱シールして蓋をした。このタンクを-40 $^{\circ}\text{C}$ で3日間冷却し、開口部が上になるように6mの高さから落下させ、破壊した個数で評価した（ $n=10$ ）。再立ち上げ20分後の耐衝撃性がセルフパージ性の指標となる。

（耐衝撃性の評価基準）

「良好（A）」：3個未満

「やや良好（B）」：3個～6個未満

「不良（C）」：6個以上

[0098]

[表1]

	使用した樹脂組成物	飽和アルテルヒド(II-1)		共役ポリエン化合物		(1)層の平均厚み (%)	(4)層中のEVOH含有量 (質量%)	評価										
		物質	含有量 (ppm)	種類	含有量 (ppm)			成形時の黒気		溶液外観		モータートルク変動	外観			耐衝撃性		
								透明性	着色	透明性	着色		ストリーク	着色	20分後	40分後	10時間後	
実施例1	I-1	プロパナール	35	ソルビン酸	1,200	4	6.7	A	B	A	B	B	A	A	B	B		
実施例2	I-1	プロパナール	0.3	ソルビン酸	200	4	6.7	A	A	A	A	A	A	A	A	A		
実施例3	I-1	プロパナール	0.3	ソルビン酸	0.01	4	6.7	A	B	B	B	B	A	B	B	B		
実施例4	I-1	プロパナール	0.3	ソルビン酸	0.2	4	6.7	A	B	B	A	A	A	A	A	B		
実施例5	I-1	プロパナール	0.3	ソルビン酸	950	4	6.7	A	B	B	A	A	A	A	A	A		
実施例6	I-1	プロパナール	0.3	ソルビン酸	2,000	4	6.7	A	B	B	B	B	B	B	B	B		
実施例7	I-1	プロパナール	0.3	ソルビン酸カラム	200	4	6.7	A	A	A	A	A	A	A	A	A		
実施例8	I-1	プロパナール	0.3	ミルセン	200	4	6.7	A	B	B	A	A	A	A	A	B		
実施例9	I-1	プロパナール	2.5	ソルビン酸	200	4	6.7	A	A	A	A	A	A	A	A	A		
実施例10	I-1	プロパナール	18	ソルビン酸	200	4	6.7	A	B	B	A	A	A	A	A	A		
実施例11	I-1	プロパナール	0.08	ソルビン酸	200	4	6.7	A	R	A	B	B	A	B	B	B		
実施例12	I-2	プロパナール	90	ソルビン酸	50	4	6.7	A	A	A	A	A	A	A	A	A		
実施例13	I-1	ブタナール	35	ソルビン酸	200	4	6.7	B	B	B	A	B	A	B	B	B		
実施例14	I-1	ヘキサナール	35	ソルビン酸	200	4	6.7	B	B	B	A	B	A	B	B	B		
比較例1	I-1	プロパナール	ND.*1	ソルビン酸	1,000	4	6.7	C	C	C	C	C	B	B	C	C		
比較例2	I-1	プロパナール	500	ソルビン酸	200	4	6.7	C	C	C	C	C	C	C	C	C		
比較例3	I-1	プロパナール	ND.*1	ソルビン酸	6,000	4	6.7	C	C	C	C	C	C	C	C	C		

*1 ND. 検出下限(0.01ppm)

[0099] [表2]

	使用した樹脂組成物	飽和ケトン(II-2)		共役ポリエン化合物		(1)層の平均厚み(%)	(4)層中のEVOH含有量(質量%)	評価								
		物質	含有量(ppm)	種類	含有量(ppm)			成形時の臭気	溶液外観		モータートルク変動	外観		耐衝撃性		
									透明性	着色		ストリーク	着色	20分後	40分後	10時間後
実施例5	I-1	アセトン	35	ソルビン酸	1,200	4	6.7	B	A	A	A	3	3	A	B	B
実施例6	I-1	アセトン	0.3	ソルビン酸	200	4	6.7	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例7	I-1	アセトン	0.3	ソルビン酸	0.01	4	6.7	A	A	B	B	3	B	A	B	B
実施例8	I-1	アセトン	0.3	ソルビン酸	0.2	4	6.7	A	A	B	B	A	A	A	A	B
実施例9	I-1	アセトン	0.3	ソルビン酸	950	4	6.7	A	A	B	B	A	A	A	A	A
実施例20	I-1	アセトン	0.3	ソルビン酸	2,000	4	6.7	A	A	B	B	B	B	B	B	B
実施例21	I-1	アセトン	0.3	ソルビン酸カラム	200	4	6.7	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例22	I-1	アセトン	0.3	ミルセン	200	4	6.7	A	A	B	B	A	A	A	A	B
実施例23	I-1	アセトン	2.5	ソルビン酸	200	4	6.7	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例24	I-1	アセトン	18	ソルビン酸	200	4	6.7	A	A	B	B	A	A	A	A	A
実施例25	I-1	アセトン	0.08	ソルビン酸	200	4	6.7	A	A	B	B	B	B	A	B	B
実施例26	I-2	アセトン	90	ソルビン酸	50	4	6.7	B	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例27	I-1	メチルエチルケトン	35	ソルビン酸	200	4	6.7	B	B	B	B	A	B	A	B	B
実施例28	I-1	2-ヘキサノン	35	ソルビン酸	200	4	6.7	B	B	B	B	A	B	A	B	B
比較例4	I-1	アセトン	ND*1	ソルビン酸	1,000	4	6.7	C	C	C	C	3	3	B	C	C
比較例5	I-1	アセトン	500	ソルビン酸	200	4	6.7	C	C	C	C	C	C	C	C	C
比較例6	I-1	アセトン	ND*1	ソルビン酸	6,000	4	6.7	C	C	C	C	C	C	C	C	C

*1 N.D. 検出下限 0.01 ppm

[0100] 表1及び表2に示すように、本発明のブロー成形容器は、ストリークの発生、着色及び臭気が抑制され、外観等に優れることがわかった。また、本発明のブロー成形容器は、成形装置の再立ち上げ20分後に成形されたものであっても耐衝撃性に優れていた。本発明のブロー成形容器は、セルフパージ性に優れるEVOH含有樹脂組成物を用いていることで、再立ち上げからわずかな時間で、耐衝撃性を低減させるゲル状ブツ等の発生が起こらなくなることがわかった。さらに、飽和カルボニル化合物(11)の種類及び含有量、並びに共役ポリエン化合物の種類及び含有量を特定した実施例2、7、9、10、12、16、21、23、24及び26は、ストリークの発生、着色及び臭気がより抑制され、外観、耐衝撃性等により優れることがわかった。

[0101] 一方、飽和カルボニル化合物(11)の種類及び含有量が規定の要件を満たさない場合(比較例1~6)、ストリークの発生、着色及び臭気の抑制性、並びに耐衝撃性等が低下することが分かる。

産業上の利用可能性

[0102] 本発明のブロー成形容器は、EVOHの特性としての十分なガスバリア性、耐油性を有することに加えて、(1)層に特定量の飽和カルボニル化合物(11)を含有することで、熔融成形によるゲル状ブツ、ストリーク等の欠陥の発生、着色及び臭気が抑制されるため、外観に優れる。また、当該ブロー成形容器は、上記(1)層が上記特定量の飽和カルボニル化合物(11)を含有することで、製造工程におけるセルフパージ性にも優れるため、当該ブロー成形容器の製造コストを低減することができる。そのため、当該ブロー成形容器は、様々な用途に用いられ、特に燃料容器に好適に用いられる。

符号の説明

[0103] 1 (1)層
2 (2)層
3 (3)層
4 (4)層

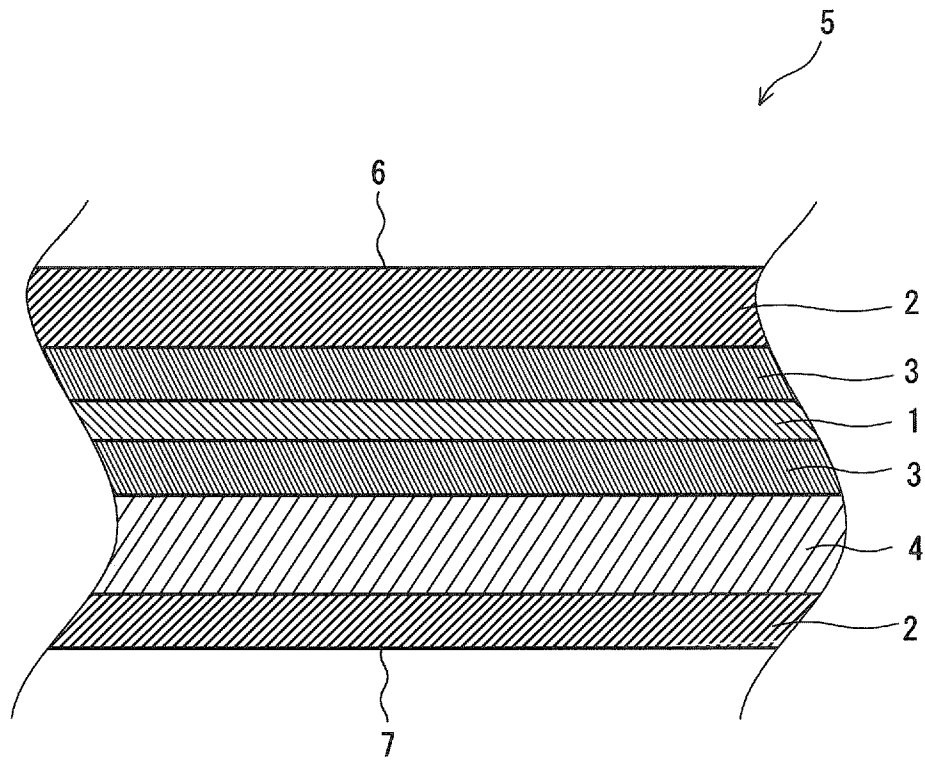
- 5 ブロー成形容器
- 6 容器内部表面
- 7 容器外部表面

請求の範囲

- [請求項1] エチレンービニルアルコール共重合体 (1) を含む第1層を備えるブロー成形容器であって、
上記第1層が、炭素数が3以上8以下である飽和カルボニル化合物 (11) を含有し、
上記飽和カルボニル化合物 (11) が飽和アルデヒド (11-1)、飽和ケトン (11-2) 又はこれらの組み合わせであり、
上記飽和カルボニル化合物 (11) の上記第1層における含有量が0.01 ppm以上100 ppm以下であることを特徴とするブロー成形容器。
- [請求項2] 上記飽和カルボニル化合物 (11) が上記飽和アルデヒド (11-1) であり、上記飽和アルデヒド (11-1) がプロパナル、ブタナル、ヘキサナル又はこれらの組み合わせである請求項1に記載のブロー成形容器。
- [請求項3] 上記飽和カルボニル化合物 (11) が上記飽和ケトン (11-2) であり、上記飽和ケトン (11-2) がアセトン、メチルエチルケトン、2-ヘキサノン又はこれらの組み合わせである請求項1に記載のブロー成形容器。
- [請求項4] 上記第1層が、共役ポリエン化合物を0.01 ppm以上1,000 ppm以下含有する請求項1に記載のブロー成形容器。
- [請求項5] 上記共役ポリエン化合物が、ソルビン酸及びソルビン酸塩の少なくとも一方である請求項4に記載のブロー成形容器。
- [請求項6] 上記第1層の内面側及び外面側に配置され、Fedorsの式から算出する溶解性パラメータが $11 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下である熱可塑性樹脂からなる一対の第2層、及び
上記第1層と一対の第2層との間に配置され、カルボン酸変性ポリオレフィンからなる一対の第3層を備える請求項1に記載のブロー成形容器。

- [請求項7] 上記エチレンービニルアルコール共重合体（I）、上記熱可塑性樹脂及び上記カルボン酸変性ポリオレフィンを含有する第4層を備える請求項6に記載のブロー成形容器。
- [請求項8] 上記第4層が、ブロー成形容器の製造工程における上記第1層、第2層及び第3層の回収物を用いて形成される請求項7に記載のブロー成形容器。
- [請求項9] 上記第1層の平均厚みが全層平均厚みの5.0%以下であり、かつ上記第4層におけるエチレンービニルアルコール共重合体の含有量が9.0質量%以下である請求項7に記載のブロー成形容器。
- [請求項10] 請求項1から請求項9のいずれか1項に記載のブロー成形容器を備える燃料容器。
- [請求項11] ボトルである、請求項1から請求項9のいずれか1項に記載のブロー成形容器。
- [請求項12] エチレンービニルアルコール共重合体（I）を含む樹脂組成物を用いてブロー成形する工程を有し、
上記樹脂組成物が、炭素数が3以上8以下である飽和カルボニル化合物（II）を含有し、
上記飽和カルボニル化合物（II）が飽和アルデヒド（II-1）、飽和ケトン（II-2）又はこれらの組み合わせであり、
上記飽和カルボニル化合物（II）の上記樹脂組成物における含有量が、0.01ppm以上100ppm以下である請求項1から請求項9のいずれか1項に記載のブロー成形容器の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/076438

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>B65D1/00(2006.01)i, B29C49/22(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, B32B27/28(2006.01)i, B65D1/02(2006.01)i</i>												
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC												
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <i>B65D1/00, B29C49/22, B32B27/00, B32B27/28, B65D1/02</i>												
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched												
<table border="0"> <tr> <td>Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1922-1996</td> <td>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td>1996-2014</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-2014</td> <td>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1994-2014</td> </tr> </table>			Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014		
Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014									
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014									
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)												
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT												
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.										
A	JP 2004-269725 A (Kuraray Co., Ltd.), 30 September 2004 (30.09.2004), entire text; all drawings (Family: none)	1-12										
A	WO 2005/105437 A1 (Kuraray Co., Ltd.), 10 November 2005 (10.11.2005), entire text; all drawings & US 2008/0003390 A1	1-12										
A	WO 2005/014716 A1 (Idemitsu Unitech Co., Ltd.), 17 February 2005 (17.02.2005), page 1, line 13 to page 2, line 7 & JP 4916172 B	1-12										
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.												
* Special categories of cited documents: <table border="0"> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</td> </tr> <tr> <td>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</td> <td>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>"&" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention											
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone											
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art											
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family											
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed												
Date of the actual completion of the international search 25 December 2014 (25.12.14)		Date of mailing of the international search report 13 January 2015 (13.01.15)										
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office		Authorized officer										
Facsimile No.		Telephone No.										

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/076438

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2006/022256 A1 (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 02 March 2006 (02.03.2006), entire text; all drawings & US 2006/0047040 A1 & EP 1783166 A1 & CN 101006130 A & JP 4963961 B	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B65D1/00(2006.01)i, B29C49/22(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, B32B27/28(2006.01)i, B65D1/02(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B65D1/00, B29C49/22, B32B27/00, B32B27/28, B65D1/02		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2004-269725 A (株式会社クラレ) 2004.09.30, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-12
A	WO 2005/105437 A1 (株式会社クラレ) 2005.11.10, 全文, 全図 & US 2008/0003390 A1	1-12
A	WO 2005/014716 A1 (出光ユニテック株式会社) 2005.02.17, 第1ページ第13行-第2ページ第7行 & JP 4916172 B	1-12
A	WO 2006/022256 A1 (日本合成化学工業株式会社) 2006.03.02, 全文, 全図 & US 2006/0047040 A1 & EP 1783166 A1 & CN 101006130 A & JP 4963961 B	1-12
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	25.12.2014	国際調査報告の発送日
		13.01.2015
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 尾形 元	3 N 4 6 5 4
	電話番号 03-3581-1101 内線 3361	