

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4503768号
(P4503768)

(45) 発行日 平成22年7月14日(2010.7.14)

(24) 登録日 平成22年4月30日(2010.4.30)

(51) Int. Cl.	F I
CO8L 101/12 (2006.01)	CO8L 101/12
CO8L 33/20 (2006.01)	CO8L 33/20
CO8L 23/26 (2006.01)	CO8L 23/26
CO8L 25/00 (2006.01)	CO8L 25/00
CO8L 29/04 (2006.01)	CO8L 29/04
	S
請求項の数 17 (全 42 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2000-57660 (P2000-57660)	(73) 特許権者	000001085
(22) 出願日	平成12年3月2日(2000.3.2)		株式会社クラレ
(65) 公開番号	特開2001-106920 (P2001-106920A)		岡山県倉敷市酒津1621番地
(43) 公開日	平成13年4月17日(2001.4.17)	(74) 代理人	100104673
審査請求日	平成18年11月9日(2006.11.9)		弁理士 南條 博道
(31) 優先権主張番号	特願平11-55264	(72) 発明者	田井 伸二
(32) 優先日	平成11年3月3日(1999.3.3)		岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		クラレ内
(31) 優先権主張番号	特願平11-161190	(72) 発明者	下 浩幸
(32) 優先日	平成11年6月8日(1999.6.8)		岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		クラレ内
(31) 優先権主張番号	特願平11-161191	(72) 発明者	中谷 正和
(32) 優先日	平成11年6月8日(1999.6.8)		岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		クラレ内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 ガスバリア性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸素透過速度が $500 \text{ ml} \cdot 20 \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm} (20, 65\% \text{RH})$ 以下のガスバリア性樹脂(A)、炭素-炭素二重結合を有する熱可塑性樹脂(B)および遷移金属塩(C)を含有するガスバリア性樹脂組成物であって、

該ガスバリア性樹脂(A)が、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリアミド、およびポリアクリロニトリルでなる群から選択される少なくとも1種であり、

該ガスバリア性樹脂(A)が70~99.9重量%、そして該熱可塑性樹脂(B)が30~0.1重量%の割合で含有される、

ガスバリア性樹脂組成物。

10

【請求項2】

酸素吸収速度が $0.01 \text{ ml} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以上である、請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項3】

前記熱可塑性樹脂(B)が、炭素-炭素二重結合を $0.0001 \text{ eq} / \text{g}$ 以上の割合で含有する、請求項1または2に記載の樹脂組成物。

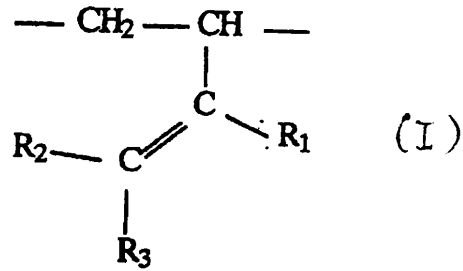
【請求項4】

前記熱可塑性樹脂(B)が芳香族ビニル化合物とジエン化合物の共重合体である、請求項1から3いずれかの項に記載の樹脂組成物。

【請求項5】

20

前記熱可塑性樹脂 (B) が、構造式 (I) :
【化 1】



10

[式中、 R_1 は炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、またはアルコキシ基であり、 R_2 および R_3 は各々水素原子、炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基、置換アリール基、非置換アリール基、 $-\text{COOR}_4$ 、 $-\text{OCOR}_5$ 、シアノ基、またはハロゲン原子であり、 R_4 および R_5 は各々独立して炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、またはアルコキシ基である]

で示される構造単位の少なくとも 1 種を有し、数平均分子量が 1000 ~ 500000 の範囲である、請求項 1 から 4 いずれかの項に記載の樹脂組成物。

【請求項 6】

前記ガスバリア性樹脂 (A) の屈折率が 1.50 ~ 1.56 である、請求項 1 から 5 い

20

ずれかの項に記載の樹脂組成物。

【請求項 7】

前記ガスバリア性樹脂 (A) が、エチレン含有量 5 ~ 60 モル%、ケン化度 90 % 以上のエチレン - ビニルアルコール共重合体である、請求項 1 から 6 いずれかの項に記載の樹脂組成物。

【請求項 8】

前記遷移金属塩 (C) が鉄塩、ニッケル塩、銅塩、マンガン塩、コバルト塩から選択される少なくとも一種である、請求項 1 から 7 いずれかの項に記載の樹脂組成物。

【請求項 9】

前記遷移金属塩 (C) が、金属元素換算で 1 ~ 5000 ppm の割合で含有される、請

30

求項 1 から 8 いずれかの項に記載の樹脂組成物。

【請求項 10】

前記ガスバリア性樹脂 (A) と熱可塑性樹脂 (B) との屈折率の差が 0.01 以下である、請求項 1 から 9 いずれかの項に記載の樹脂組成物。

【請求項 11】

前記熱可塑性樹脂 (B) からなる粒子が前記ガスバリア性樹脂 (A) のマトリックス中に分散している、請求項 1 から 10 いずれかの項に記載の樹脂組成物。

【請求項 12】

請求項 1 から 11 いずれかの項に記載のガスバリア性樹脂組成物を含有する成形品。

【請求項 13】

請求項 1 から 11 いずれかの項に記載のガスバリア性樹脂組成物を含む層を有する多層構造体。

40

【請求項 14】

請求項 1 から 11 いずれかの項に記載のガスバリア性樹脂組成物を含む層を有する多層容器。

【請求項 15】

請求項 1 から 11 いずれかの項に記載のガスバリア性樹脂組成物からなる層を含み、全層厚みが 300 μm 以下である多層フィルムからなる多層容器。

【請求項 16】

請求項 1 から 11 いずれかの項に記載のガスバリア性樹脂組成物からなる層および熱可

50

塑性ポリエステル層からなる層を有する多層容器。

【請求項 17】

請求項 1 から 11 いずれかの項に記載のガスバリア性樹脂組成物または酸素吸収性熱可塑性樹脂からなるガスを装着してなるキャップ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、酸素に対し感受性が高く劣化し易い製品、特に食品、飲料、医薬品、化粧品などの包装材料、容器などに用いられる、ガスバリア性、防湿性、保香性、フレーバーバリア性に優れた組成物であって、さらに酸素吸収能力を有する樹脂組成物に関する。さらに本発明は、このような組成物を用いた成形品であって、外観、特に透明性の良好な成形品、例えば、食品、飲料、医薬品、化粧品などの包装材料、容器などに関する。

10

【0002】

【従来の技術】

ガスバリア性樹脂、例えば、エチレン - ビニルアルコール共重合体（以下 EVOH と略することがある）、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリルなどの樹脂は、溶融成形が可能で、酸素あるいは炭酸ガスバリア性に優れた材料として、包装用のフィルム、シート、ボトル、容器等に広く用いられている。耐湿性、機械的特性等に優れた熱可塑性樹脂、なかでもポリオレフィン系樹脂の層と積層した多層プラスチック包装材は、バッグ、ボトル、カップ、パウチ等の形で酸素バリア性に優れた容器として食品、化粧品、医学薬品、トイレタリー等の種々の分野で広く使用されている。

20

【0003】

このようなガスバリア性樹脂を用いた包装材料は、酸素、炭酸ガスなどのバリア性に優れたものの、缶詰等の用途に使用される金属素材や、瓶詰め等の用途に使用されるガラスのように、酸素等の気体に対する透過性はゼロに限りなく近いというわけではなく、未だ無視し得ない量の気体を透過する。特に食品用途における包装材料においては、長期間保存した場合の内容物の酸化による品質の低下が懸念されるため、酸素バリア性の改良が強く望まれている。また、酸化されやすい内容物を包装する場合、内容物包装時や充填時に内容物とともに包装容器内に混入する酸素を掃去することにより、内容物の劣化を防ぐことも望まれている。そのため、酸素掃去剤をガスバリア性樹脂に混入させてガスバリア性樹脂に酸素掃去機能を付与することが提案されている。

30

【0004】

ガスバリア性樹脂に酸素吸収機能（掃去機能）を付与する方法としては、次のような方法が提案されている： 1 EVOH に遷移金属等の酸化触媒を加えることにより、該 EVOH を酸化されやすくし、透過しようとする酸素と該 EVOH とを反応させ、そのことにより EVOH に酸素吸収機能を付与する方法（特開平 4 - 211444 号）； 2 ポリ塩化ビニルに遷移金属等の酸化触媒を加えることにより、該ポリ塩化ビニルを酸化されやすくし、透過しようとする酸素と該ポリ塩化ビニルとを反応させ、そのことによりポリ塩化ビニルに酸素吸収機能を付与する方法（特開平 4 - 451444 号）； 3 ポリオレフィンと酸化触媒からなる樹脂組成物を EVOH 中に分散させて、透過しようとする酸素と EVOH 中のポリオレフィンとを反応させることにより、酸素吸収機能を有する樹脂組成物を得る方法（特開平 05 - 156095 号）；および 4 EVOH、ポリオレフィンおよび酸化触媒を配合し、透過しようとする酸素とポリオレフィンおよび EVOH とを反応させることにより、酸素吸収機能を有する樹脂組成物を得る方法（特開平 05 - 170980 号）。

40

【0005】

しかしながら、上記した 1 および 2 の方法は酸素バリア性の向上効果が十分でなく、かつ酸化触媒を多量に添加するため透明性が十分でないという問題がある。 3 および 4 の方法でも、ガスバリア性樹脂にポリオレフィンを加えることにより著しく透明性が損なわれるという問題を有している。

50

【 0 0 0 6 】

【 発明が解決しようとする課題 】

本発明の目的は、酸素に対し感受性が高く劣化し易い製品、特に食品、飲料、医薬品、化粧品などを包装する場合において、優れたガスバリア性、防湿性、保香性、およびフレーバーバリア性を有する樹脂組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、上記ガスバリア性、防湿性などの優れた性質に加え、酸素を掃去あるいは吸収する効果に優れた組成物を提供することである。本発明のさらに他の目的は、上記性質を有する樹脂を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、上記組成物を用いて、上記ガスバリア性、酸素吸収性などに優れた成形品を提供することにある。

【 0 0 0 7 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明のガスバリア性樹脂組成物は、酸素透過速度が $500 \text{ ml} \cdot 20 \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ (20、65%RH) 以下のガスバリア性樹脂 (A)、炭素 - 炭素二重結合を有する熱可塑性樹脂 (B) および遷移金属塩 (C) を含有する。

【 0 0 0 8 】

好適な実施態様においては、この組成物の酸素吸収速度は $0.01 \text{ ml} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以上である。

【 0 0 0 9 】

本発明のガスバリア性樹脂組成物は、酸素透過速度が $500 \text{ ml} \cdot 20 \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ (20、65%RH) 以下のガスバリア性樹脂 (A) および炭素 - 炭素二重結合を有する熱可塑性樹脂 (B) を含有し、その酸素吸収速度が $0.01 \text{ ml} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以上である。

【 0 0 1 0 】

好適な実施態様においては、上記熱可塑性樹脂 (B) は、炭素 - 炭素二重結合を $0.0001 \text{ eq} / \text{g}$ 以上の割合で含有する。

【 0 0 1 1 】

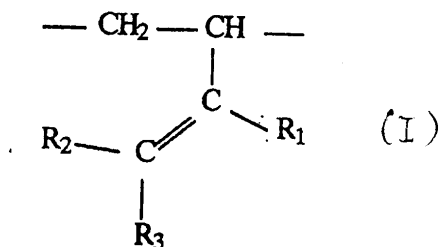
好適な実施態様においては、上記熱可塑性樹脂 (B) は芳香族ビニル化合物とジエン化合物の共重合体である。

【 0 0 1 2 】

好適な実施態様においては、上記熱可塑性樹脂 (B) は、構造式 (I) :

【 0 0 1 3 】

【 化 2 】



【 0 0 1 4 】

[式中、 R_1 は炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、またはアルコキシ基であり、 R_2 および R_3 は各々水素原子、炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基、置換アリール基、非置換アリール基、 $-\text{COOR}_4$ 、 $-\text{OCOR}_5$ 、シアノ基、またはハロゲン原子であり、 R_4 および R_5 は各々独立して炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、またはアルコキシ基である]

で示される構造単位の少なくとも 1 種を有し、数平均分子量が 1000 ~ 500000 の範囲である。

【 0 0 1 5 】

好適な実施態様においては、上記ガスバリア性樹脂 (A) の屈折率は $1.50 \sim 1.56$

である。

【0016】

好適な実施態様においては、上記ガスバリア性樹脂(A)は、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、およびポリアクリロニトリルでなる群から選択される少なくとも1種である。

【0017】

好適な実施態様においては、上記ガスバリア性樹脂(A)は、エチレン含有量5~60モル%、ケン化度90%以上のエチレン-ビニルアルコール共重合体である。

【0018】

好適な実施態様においては、上記遷移金属塩(C)は、鉄塩、ニッケル塩、銅塩、マンガン塩、コバルト塩から選択される少なくとも一種である。この遷移金属塩(C)は、上記組成物中に金属元素換算で1~5000ppmの割合で含有される。

10

【0019】

好適な実施態様においては、上記ガスバリア性樹脂(A)と熱可塑性樹脂(B)との屈折率の差は0.01以下である。

【0020】

好適な実施態様においては、本発明の樹脂組成物中には、上記ガスバリア性樹脂(A)が70~99.9重量%、そして熱可塑性樹脂(B)が30~0.1重量%の割合で含有される。

【0021】

好適な実施態様においては、本発明の樹脂組成物中においては、上記熱可塑性樹脂(B)からなる粒子が上記ガスバリア性樹脂(A)のマトリックス中に分散している。

20

【0022】

本発明は、上記ガスバリア性樹脂組成物を含有する成形品、多層構造体、および多層容器を包含する。

【0023】

本発明は、上記ガスバリア性樹脂組成物からなる層を含み、全層厚みが300μm以下である多層フィルムからなる多層容器を包含する。

【0024】

本発明は、上記ガスバリア性樹脂組成物からなる層および熱可塑性ポリエステル層からなる層を有する多層容器を包含する。

30

【0025】

本発明はまた、上記ガスバリア性樹脂組成物または酸素吸収性熱可塑性樹脂からなるガスケットを装着してなるキャップを包含する。

【0026】

【発明の実施の形態】

本明細書において、酸素を“掃去する”とは、与えられた環境から酸素を吸収・消費し、あるいはその量を減少させることを言う。

【0027】

本発明の樹脂組成物に含有されるガスバリア性樹脂(A)の種類は特に限定されない。良好なガスバリア性を有する樹脂のいずれもを使用することが可能である。このような樹脂としては、酸素透過速度が $500\text{ml}\cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot \text{day}\cdot \text{atm}$ (20%RH)以下である樹脂が用いられる。これは、20%RH、相対湿度65%の環境下で測定したときに、1気圧の酸素の差圧がある状態で、面積 1m^2 、 $20\mu\text{m}$ 厚のフィルムを1日に透過する酸素の体積が、 500ml 以下であることを意味する。酸素透過速度が $500\text{ml}\cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot \text{day}\cdot \text{atm}$ を超えると、ガスバリア性能が十分に発揮されない。良好なガスバリア性を得るためには、ガスバリア性樹脂(A)の酸素透過速度が小さい方が好ましい。好ましくは、 $100\text{ml}\cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot \text{day}\cdot \text{atm}$ 以下であり、より好ましくは $20\text{ml}\cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot \text{day}\cdot \text{atm}$ 以下であり、さらに好ましくは、 $5\text{ml}\cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot \text{day}\cdot \text{atm}$ 以下である。

40

50

【0028】

このようなガスバリア性樹脂(A)と、後述の炭素-炭素二重結合を有する熱可塑性樹脂(B)を配合することで、樹脂(A)によるガスバリア効果に加えて樹脂(B)による酸素捕捉効果が発揮され、結果として極めて高度なガスバリア性を有する樹脂組成物を得ることができる。

【0029】

本発明に用いるガスバリア性樹脂(A)の屈折率は、1.50~1.56であることが好ましい。この範囲を逸脱すると、後述のように、ガスバリア性樹脂(A)の屈折率と熱可塑性樹脂(B)の屈折率との差が大きくなり、得られる樹脂または樹脂組成物の透明性が低下する。一般に、酸素吸収性を有する熱可塑性樹脂(B)の屈折率が上記範囲にあることが多いことから、熱可塑性樹脂(B)とガスバリア性樹脂(A)の屈折率の差を小さくすることが容易となり、結果として透明性の良好な樹脂組成物を得ることが可能となる。ガスバリア性樹脂(A)の屈折率は、上記範囲において、より好ましくは1.51以上であり、さらに好ましくは1.52以上である。また好ましくは上記範囲において1.55以下であり、さらに好ましくは1.54以下である。

10

【0030】

ガスバリア性樹脂(A)の種類は特に限定されない。上記のような、酸素透過速度が $50\text{ ml}\cdot 20\text{ }\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot \text{day}\cdot \text{atm}$ 以下であり、かつ、屈折率が1.50~1.56であるという条件を満たすガスバリア性樹脂(A)の例としては、ポリビニルアルコール系樹脂(A1)、ポリアミド(A2)、ポリ塩化ビニル(A3)、ポリアクリロニトリル(A4)などが代表的な樹脂として例示されるが、これらの樹脂に限定されない。

20

【0031】

上記ガスバリア性樹脂(A)のうちポリビニルアルコール系樹脂(A1)は、ビニルエステルの単独重合体、またはビニルエステルと他の単量体との共重合体(特にビニルエステルとエチレンとの共重合体)を、アルカリ触媒等を用いてケン化して得られる。

【0032】

上記ビニルエステルとしては酢酸ビニルが代表的な化合物としてあげられるが、その他の脂肪酸ビニルエステル(プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニルなど)も使用できる。

【0033】

上記ポリビニルアルコール系樹脂のビニルエステル成分のケン化度は、好適には90%以上であり、より好適には95%以上であり、更に好適には97%以上である。ケン化度が90モル%未満では、高湿度下でのガスバリア性が低下する虞がある。また、エチレン-ビニルアルコール共重合体(EVOH)の場合には熱安定性が悪化し、得られる成形品にゲル・ブツが発生しやすくなる。

30

【0034】

ポリビニルアルコール系樹脂がケン化度の異なる2種類以上のポリビニルアルコール系樹脂の配合物からなる場合には、配合重量比から算出される平均値をケン化度とする。かかるポリビニルアルコール系樹脂のケン化度は、核磁気共鳴(NMR)法により求めることができる。

【0035】

本発明に用いられるポリビニルアルコール系樹脂(A1)としては、溶融成形が可能で、高湿度下でのガスバリア性が良好な点から、上記ガスバリア性樹脂の中でも、EVOHが好適である。

40

【0036】

EVOHのエチレン含有量は5~60モル%であるのが好ましい。エチレン含有量が5モル%未満では、高湿度下でのガスバリア性が低下し溶融成形性も悪化することがある。EVOHのエチレン含有量は、好適には10モル%以上であり、より好適には15モル%以上、最適には20モル%以上である。エチレン含有量が60モル%を超えると十分なガスバリア性が得られにくい。エチレン含有量は、好適には55モル%以下であり、より好適には50モル%以下である。EVOHのエチレン含有量は、核磁気共鳴(NMR)法によ

50

り求めることができる。

【0037】

好適に利用されるEVOHは、エチレン含有量が5～60モル%、ケン化度が90%以上である。

【0038】

EVOHがエチレン含有量あるいはケン化度の異なる2種類以上のEVOHの配合物からなる場合には、配合重量比から算出される平均値をエチレン含有量あるいはケン化度とする。

【0039】

ただし、2種類のEVOHを配合する際には、両者のエチレン含有量の差が15モル%以下であり、かつケン化度の差が10%以下であることが好ましい。これらの条件から外れる場合には、樹脂組成物層の透明性が損なわれる。良好な透明性を得る観点からはエチレン含有量の差はより好適には10モル%以下であり、さらに好適には5モル%以下である。また、同様に良好な透明性を得る観点からケン化度の差はより好適には7%以下であり、さらに好適には5%以下である。

10

【0040】

また、ポリビニルアルコール系樹脂(A1)、特にEVOHには、本発明の目的が阻害されない範囲で、他の単量体を共重合成分として少量含有することもできる。共重合成分となり得る単量体の例としては、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどの α -オレフィン；イタコン酸、メタクリル酸、アクリル酸、無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸、その塩、その部分または完全エステル、そのニトリル、そのアミド、その無水物；ビニルトリメトキシシランなどのビニルシラン系化合物；不飽和スルホン酸またはその塩；アルキルチオール類；ビニルピロリドン類などが挙げられる。

20

【0041】

なかでも、EVOHに共重合成分としてビニルシラン化合物0.0002～0.2モル%を含有する場合は、共押出成形あるいは共射出成形する際の基材樹脂との溶融粘性の整合性が改善され、均質な成形品の製造が可能である。ここで、ビニルシラン系化合物としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ(メトキシ-エトキシ)シラン、 α -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。なかでも、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランが好適に用いられる。

30

【0042】

さらに、EVOHにホウ素化合物が添加されている場合にも、EVOHの溶融粘性が改善され、均質な共押出あるいは共射出成形品が得られる点で有効である。ここでホウ素化合物としては、ホウ酸類、ホウ酸エステル、ホウ酸塩、水素化ホウ素類等が挙げられる。具体的には、ホウ酸類としては、ホウ酸、オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸などが挙げられ、ホウ酸エステルとしてはホウ酸トリエチル、ホウ酸トリメチルなどが挙げられ、ホウ酸塩としては上記の各種ホウ酸類のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、ホウ砂などが挙げられる。これらの化合物うちでもホウ酸、オルトホウ酸、 NaBH_4 が好ましい。

40

【0043】

ホウ素化合物が添加される場合に、その含有量はホウ素元素換算で20～2000ppm、望ましくは50～1000ppmである。この範囲にあることで加熱溶融時のトルク変動が抑制されたEVOHを得ることができる。20ppm未満ではそのような効果が小さく、2000ppmを超えるとゲル化しやすく、成形性不良となる場合がある。

【0044】

EVOHに、アルカリ金属塩をアルカリ金属元素換算で5～5000ppm添加しておくことも層間接着性や相容性の改善のために効果的である。

【0045】

アルカリ金属塩のより好適な添加量はアルカリ金属元素換算で20～1000ppm、好

50

ましくは、30～500ppmである。アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどがあげられ、アルカリ金属塩としては、一価金属の脂肪族カルボン酸塩、芳香族カルボン酸塩、燐酸塩、金属錯体等が挙げられる。例えば、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、燐酸ナトリウム、燐酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、エチレンジアミン四酢酸のナトリウム塩等が挙げられる。中でも酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、燐酸ナトリウムが好適である。

【0046】

EVOHに対し、リン化合物をリン元素換算で2～200ppm、より好適には3～150ppm、最適には5～100ppmの割合で添加することも好ましい。EVOH中のリン濃度が2ppmより少ない場合や200ppmより多い場合には、熔融成形性や熱安定性に問題を生じることがある。特に、長時間にわたる熔融成形を行なう際のゲル状ブツの発生や着色の問題が発生しやすくなる。

10

【0047】

EVOHに添加するリン化合物の種類は特に限定されるものではない。リン酸、亜リン酸等の各種の酸やその塩等を用いることができる。リン酸塩としては第1リン酸塩、第2リン酸塩、第3リン酸塩のいずれの形で含まれていても良い。リン酸塩のカチオン種も特に限定されないが、リン酸塩はアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩であることが好ましい。中でも、リン酸2水素ナトリウム、リン酸2水素カリウム、リン酸水素2ナトリウム、リン酸水素2カリウムの形でリン化合物を添加することが好ましい。

【0048】

この他、必要に応じて、EVOHにあらかじめ熱安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色剤、フィラー、他の樹脂（ポリアミド、ポリオレフィンなど）をブレンドしておくことも可能である。上記ホウ素化合物、アルカリ金属塩、リン化合物などが添加されたEVOHは、市販されている。

20

【0049】

本発明に用いられ得るEVOHの好適なメルトフローレート(MFR)(210、2160g荷重下、JIS K7210に基づく)は0.1～100g/10分、より好適には0.5～50g/10分、さらに好適には1～30g/10分である。

【0050】

ガスバリア性樹脂(A)であるポリアミド樹脂(A2)の種類は特に限定されない。例えば、ポリカプロアミド(ナイロン-6)、ポリウンデカンアミド(ナイロン-11)、ポリラウリラクタム(ナイロン-12)、ポリヘキサメチレンアジパミド(ナイロン-6,6)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン-6,12)等の脂肪族ポリアミド単独重合体；カプロラクタム/ラウロラクタム共重合体(ナイロン-6/12)、カプロラクタム/アミノウンデカン酸共重合体(ナイロン-6/11)、カプロラクタム/-アミノノナン酸共重合体(ナイロン-6/9)、カプロラクタム/ヘキサメチレンアジパミド共重合体(ナイロン-6/6,6)、カプロラクタム/ヘキサメチレンアジパミド/ヘキサメチレンセバカミド共重合体(ナイロン-6/6,6/6,12)等の脂肪族ポリアミド共重合体；ポリメタキシリレンアジパミド(MX-ナイロン)、ヘキサメチレンテレフタラミド/ヘキサメチレンイソフタラミド共重合体(ナイロン-6T/6I)等の芳香族ポリアミドがあげられる。これらのポリアミド樹脂は、それぞれ単独で用いることもできるし、2種以上を混合して用いることもできる。

30

40

【0051】

これらのポリアミド樹脂の中で、ポリカプロアミド(ナイロン-6)あるいはポリヘキサメチレンアジパミド(ナイロン-6,6)が好適である。

【0052】

本発明で用いられるポリ塩化ビニル樹脂(A3)としては、塩化ビニルまたは塩化ビニリデンの単独重合体のほか、酢酸ビニル、マレイン酸誘導体、高級アルキルビニルエーテルなどとの共重合体が挙げられる。

【0053】

50

本発明で用いられるポリアクリロニトリル樹脂 (A4) としては、アクリロニトリルの単独重合体のほか、アクリル酸エステルなどとの共重合体が挙げられる。

【0054】

また本発明においては、本発明の目的を阻害しない範囲で、熱安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色剤、フィラー、可塑剤、充填剤、他の樹脂 (ポリオレフィンなど) をあらかじめガスバリア性樹脂 (A) にブレンドすることもできる。

【0055】

本発明においては、炭素 - 炭素二重結合を有する熱可塑性樹脂 (B) が使用される。熱可塑性樹脂 (B) は、その分子内に炭素 - 炭素二重結合を有するため、酸素と効率よく反応することが可能であり、酸素掃去機能 (酸素吸収機能) が得られる。上記炭素 - 炭素二重結合とは、共役二重結合を包含するが、芳香環に含まれる多重結合は包含しない。

10

【0056】

この炭素 - 炭素二重結合は、好ましくは、熱可塑性樹脂 (B) 中に 0.0001 eq/g 以上の割合で含有される。この二重結合は、より好ましくは、 0.0005 eq/g 以上、さらに好ましくは 0.001 eq/g 以上、最も好ましくは 0.002 eq/g 以上の割合で含有される。炭素 - 炭素二重結合の含有量が 0.0001 eq/g 未満である場合、酸素吸収速度が十分とならず、本発明の組成物の酸素掃去効果が十分に向上しない場合がある。

【0057】

熱可塑性樹脂 (B) の分子量は、好ましくは $1000 \sim 300000$ である。さらに、樹脂組成物の成形・加工性、それから得られる成形品の機械的性質及びガスバリア性樹脂 (A) などへの分散性の点を考慮すると、より好ましくは、 $10000 \sim 250000$ 、最も好ましくは $40000 \sim 200000$ の範囲である。

20

【0058】

熱可塑性樹脂 (B) の分子量が 1000 未満の場合には、ガスバリア性樹脂 (A) への分散性が低下し、透明性、ガスバリア性および酸素掃去性能が低下する。分子量が 300000 を超える場合にもガスバリア性樹脂 (A) への分散性が低下し、透明性、ガスバリア性および酸素掃去性能が低下する上、樹脂組成物の加工性も悪くなる。

【0059】

上記熱可塑性樹脂 (B) の炭素 - 炭素二重結合は、一般にジエン化合物由来であるが、それに限定されない。本発明において用いられる熱可塑性樹脂 (B) の合成に用いられるジエン化合物の例としては、イソプレン、ブタジエン、2 - エチルブタジエン、2 - ブチル - ブタジエン等が挙げられる。ジエン化合物として、1成分のみを使用しても良いし、2成分を同時に使用しても良く、特に制限されない。

30

【0060】

本発明に用いられる熱可塑性樹脂 (B) の炭素 - 炭素二重結合は、主鎖に含まれてもよく、側鎖に含まれてもよいが、側鎖に含まれる二重結合の量が多い方が (すなわち、炭素 - 炭素二重結合を有している基が側鎖に多い方が)、酸素吸収速度を早くすることから好ましい。例えば、熱可塑性樹脂 (B) の合成原料として、イソプレンあるいはブタジエンを用いる場合、得られる熱可塑性樹脂 (B) 中のビニル結合含有量は 10% 以上であることが好ましく、 20% 以上であることがより好ましく、 30% 以上であることが更に好ましい。ビニル結合含有量とは、ポリマー中のすべてのジエン由来の単位のうちで、ビニル結合 ($\text{CH}_2=\text{CH}-$) を形成したもの (1, 2付加重合したもの) の割合をいう。なお、重合後に存在する二重結合は、本発明の組成物における性能を妨げない範囲において、その一部が水素により還元されていても構わない。

40

【0061】

ビニル結合の含有量を 10% 以上にするためには、イソプレン等のジエン化合物を重合させる際に、共触媒としてルイス塩基が用いられる。ルイス塩基の例としてはジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等のグリコ

50

ールエーテル類、N, N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミン (T M E D A)、
 トリエチレンジアミン等の第三級アミン類、N - メチルモルホリン、N - エチルモルホリン等のエーテル含有アミン類が挙げられる。ルイス塩基は後述の開始剤 1 0 0 重量部あたり 0 . 1 ~ 4 0 0 重量部使用される。

【 0 0 6 2 】

溶媒としては不活性な有機溶媒を用いる。特に炭素原子数が 6 ~ 1 2 の炭化水素、例えばヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン並びにそれらの環状類似物が適している。芳香族系の溶媒、例えばトルエン、ベンゼン、キシレン等も適している。重合は通常 - 2 0 ~ 8 0 の温度範囲、1 ~ 5 0 時間の範囲で行われる。

【 0 0 6 3 】

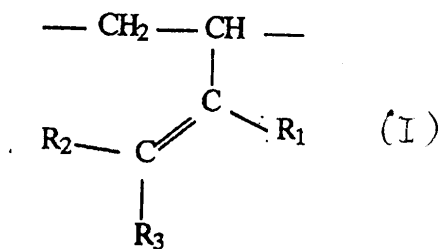
このようにして得られる熱可塑性樹脂 (B) は、側鎖に二重結合を多く含むため酸化され易く、酸素吸収性能に優れる。

【 0 0 6 4 】

好適な熱可塑性樹脂 (B) としては、例えば、下記構造式 (I) で示される単位の少なくとも 1 種を有し、数平均分子量が 1 0 0 0 ~ 5 0 0 0 0 0 の範囲である樹脂が挙げられる：

【 0 0 6 5 】

【 化 3 】



【 0 0 6 6 】

[式中、R₁ は炭素原子数 1 ~ 1 0 のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、またはアルコキシ基であり、R₂ および R₃ は各々水素原子、炭素原子数 1 ~ 1 0 のアルキル基、置換アリール基、非置換アリール基、- C O O R₄、- O C O R₅、シアノ基、またはハロゲン原子であり、R₄ および R₅ は各々独立して炭素原子数 1 ~ 1 0 のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、またはアルコキシ基である]

上記構造式 (I) の定義において、アリール基の炭素原子数は、好ましくは 6 ~ 1 0 であり、アルキルアリール基の炭素原子数は好ましくは 7 ~ 1 1 であり、アルコキシ基の炭素原子数は好ましくは 1 ~ 1 0 である。アルキル基の例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が、アリール基の例としてはフェニル基が、アルキルアリール基の例としてはベンジル基が、アルコキシ基の例としてはメトキシ基、エトキシ基が、ハロゲン原子の例としては塩素原子が、それぞれ挙げられる。

【 0 0 6 7 】

熱可塑性樹脂 (B) が有する構造式 (I) が、R₁ として炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を有する場合 (特に、イソプレン、2 - エチルブタジエン、2 - ブチルブタジエンを重合してなる構造単位を有する場合)、熱可塑性樹脂 (B) が酸化され易く、酸素吸収性の樹脂として好ましい。なかでも、熱可塑性樹脂 (B) が、構造式 (I) で示される構造単位としてイソプレンを重合してなる構造単位 (すなわち構造式 (I) における R₁ がメチル基、R₂ および R₃ が水素原子である場合) を含む場合はこの構造単位の二重結合 (ビニル結合) が酸素と効果的に反応するため、特に熱可塑性樹脂 (B) が酸化され易く、酸素吸収性に優れる。さらにイソプレンは入手が容易であり、他のモノマーと容易に重合するので、熱可塑性樹脂 (B) 合成コストの点からも好適である。

【 0 0 6 8 】

本発明に用いられる熱可塑性樹脂 (B) は、芳香族ビニル化合物とジエン化合物の共重合

10

20

30

40

50

体であることが好ましい。熱可塑性樹脂(B)が芳香族ビニル化合物とジエン化合物の共重合体である場合、ジエン化合物に由来する二重結合と酸素とが反応し易くなり、酸素バリア性および酸素掃去効果を向上させることができる。更に、芳香族ビニル化合物とジエン化合物の共重合比率を調整することで熱可塑性樹脂(B)の成形・加工性を向上することができ、また硬度を変化させることも可能となる。芳香族ビニル化合物とジエン化合物の共重合比率を調整することにより、得られる熱可塑性樹脂(B)の屈折率を調整することが可能である。従って、後述のように、本発明の組成物がガスバリア性樹脂(A)を含有する場合には、このガスバリア性樹脂(A)の屈折率と熱可塑性樹脂(B)の屈折率との差を小さくすることができ、その結果、透明性に優れた製品が得られる。

【0069】

本発明において用いられる熱可塑性樹脂(B)の合成に用いられる芳香族ビニル化合物としては、スチレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン、3-ビニルナフタレン、3-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル)スチレン等が挙げられる。中でも、コストおよび重合の容易さの観点からスチレンが最も好ましい。

【0070】

熱可塑性樹脂(B)が、芳香族ビニル化合物とジエン化合物の共重合体である場合に、この共重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体、あるいはそれらの複合物であってもよく、特に制限されない。製造性、並びに熱可塑性樹脂(B)の機械的特性、取り扱いの容易さ、および酸素吸収速度の観点から、ブロック共重合体であることが好ましい。

【0071】

熱可塑性樹脂(B)がブロック共重合体である場合、その製造方法は特に限定されないが、アニオン重合法を用いることが好適である。このとき、芳香族ビニル化合物ブロックの数平均分子量は、好ましくは300~100000の範囲であり、より好ましくは1000~50000の範囲であり、更に好ましくは3000~50000の範囲である。芳香族ビニル化合物ブロックの分子量が300未満の場合は、熱可塑性樹脂(B)の熔融粘度が低く、樹脂組成物の成形・加工性或いは取り扱い性の悪い場合がある。さらに、成形品とした場合の強度や伸度等機械的性質が低下する傾向にある。更に、後述のように、熱可塑性樹脂(B)をガスバリア性樹脂(A)のような他の樹脂に分散させる態様の場合には、この熱可塑性樹脂(B)の分散性が低下し、その結果、酸素掃去性能が低下するおそれがある。芳香族ビニル化合物ブロックの分子量が10000を越える場合には、熔融粘度が高く熱可塑性が損なわれるため、樹脂組成物の成形・加工性が低下する。また、上記に分散性も低下するため、その結果酸素掃去性能が低下する傾向にある。

【0072】

ブロック共重合体のブロック形態は、 $A(BA)_n$ 、 $(AB)_n$ で示される。ここでAは芳香族ビニル化合物からなるブロック、Bはジエン化合物からなるブロックを示し、nは1以上の整数である。

【0073】

本発明において用いられる熱可塑性樹脂(B)は2元ブロック共重合体あるいは3元ブロック共重合体であるのが好ましく、3元ブロック共重合体であることが更に好ましい。中でも、芳香族ビニル化合物からなるブロックがポリスチレンブロックであり、ジエン化合物からなるブロックがポリイソブレンであることがコストおよび重合の容易さの観点から好適である。特に、熱可塑性樹脂(B)が構造式(I)を含むポリイソブレンブロック及びポリスチレンブロックからなる2元ブロック共重合体である場合、重合の容易さ、取り扱いの容易さ、酸素吸収速度およびコストの点で好ましい。熱可塑性樹脂(B)がポリスチレンブロック-構造式(I)を含むポリイソブレンブロック-ポリスチレンブロックからなる3元ブロック共重合体である場合、重合の容易さ、取り扱いの容易さ、酸素吸収速度およびコストの点に加え、機械的性質が向上する点からより好ましい。

10

20

30

40

50

【0074】

更に、本発明における熱可塑性樹脂(B)は、ジエン化合物から誘導されるブロックにおけるtanの主分散ピーク温度が-40~60の範囲内であるのが好ましい。tanの主分散ピーク温度が-40未満である場合、酸素吸収速度が遅くなり酸素掃去性能が低下する傾向にある。tanの主分散ピーク温度が60を超える場合、低温での酸素吸収速度が遅くなり酸素掃去性能が低下する傾向にある。酸素掃去性能の点を考慮すると、ジエン化合物から誘導されるブロックにおけるtanの主分散ピーク温度は-20~40の範囲内がより好ましく、-10~30の範囲内が更に好ましい。

【0075】

芳香族ビニル化合物とジエン化合物のブロック共重合体は次の種々の方法により得られる。アルキルリチウム化合物を開始剤として芳香族ビニル化合物とジエン化合物とを重合し、カップリング剤によってカップリングする方法、あるいはジリチウム系化合物を開始剤として、ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを逐次重合する方法などが代表的なものとして挙げられるが、これらに限定されない。アルキルリチウム化合物の例としては、アルキル残基の炭素原子数が1~10のアルキル化合物が挙げられる。特にメチルリチウム、エチルリチウム、ベンジルリチウム、およびブチルリチウムが好ましい。

10

【0076】

カップリング剤としてはジクロロメタン、ジブロモメタン、ジクロロエタン、ジブromoエタン等が用いられる。ジリチウム化合物の例としては、ナフタレンジリチウム、オリゴスチルジリチウム、ジリチオヘキシルベンゼン等が挙げられる。使用量は重合に用いられる全モノマー100重量部に対し、開始剤0.01~0.2重量部、カップリング剤0.04~0.8重量部が適当である。

20

【0077】

ブロック共重合体は、重合の反応液をメタノールなどの貧溶媒中に添加し、凝固させた後、加熱あるいは減圧乾燥させるか、重合反応液を沸騰水中に滴下し、溶媒を共沸・除去した後、加熱あるいは減圧乾燥させて得られる。

【0078】

上記熱可塑性樹脂(B)は、単一の樹脂であっても複数の樹脂からなる混合物であってもよい。いずれの場合にも、透明性の良好な成形品を得たい場合には、厚み20μmのフィルムにおいて、その内部ヘイズ値が10%以下であるのが好ましい。

30

【0079】

上記熱可塑性樹脂(B)は、その構造上酸化を受けやすいため、例えば、保存時の酸化を防止するために、あらかじめ酸化防止剤を添加しておくことも推奨される。

【0080】

上記酸化防止剤の例としては、2,5-ジ-t-ブチルヒドロキノン、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール、4,4'-チオビス-(6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、オクタデシル-3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、4,4'-チオビス-(6-t-ブチルフェノール)、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、ペンタエリスリトールテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)、2,6-ジ-(t-ブチル)-4-メチルフェノール(BHT)、2,2'-メチレンビス-(6-t-ブチル-p-クレゾール)、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸トリス-(ノニルフェニル)、チオジプロピオン酸ジラウリル等を挙げることができる。

40

【0081】

酸化防止剤の添加量は、組成物中の成分の種類、含有割合、使用目的、保存条件などを考慮して最適量が決定される。一般に酸化防止剤を多く含む場合には、熱可塑性樹脂(B)を含む樹脂組成物中を透過しようとする酸素と、この熱可塑性樹脂(B)との反応が妨げられる。そのため、本発明の組成物の酸素バリア性および酸素掃去機能が十分に発揮されない場合がある。一方、酸化防止剤を含まない場合あるいはその含有量が少なすぎる場合

50

には、熱可塑性樹脂（Ｂ）の保存時あるいは溶融加工時に酸素との反応が進行してしまい、実使用時には酸素吸収性能が低下してしまっている場合がある。

【 0 0 8 2 】

熱可塑性樹脂（Ｂ）を不活性ガス雰囲気下で保存する場合や、比較的低温であるいは窒素シールした状態で溶融配合して樹脂組成物を製造する場合などは、酸化防止剤の量は少なくても良い。

【 0 0 8 3 】

また、酸化を促進するために溶融配合時に遷移金属塩（Ｃ）からなる酸化触媒を添加するような場合には、熱可塑性樹脂（Ｂ）がある程度の量の酸化防止剤を含んでいても、良好な酸素吸収能力を有する樹脂組成物を得ることができる。このような場合の酸化防止剤の含有量は、0.01～1重量％が好ましく、0.02～0.5重量％がより好ましい。この酸化防止剤は、上記のように、熱可塑性樹脂（Ｂ）にあらかじめ添加されていてもよく、あるいは後述の他の一般の添加剤と同様に本発明の樹脂組成物の各成分を混合するときに加えられてもよい。

【 0 0 8 4 】

本発明の樹脂組成物は、好ましくは遷移金属塩（Ｃ）を含有する。この遷移金属塩（Ｃ）は、好ましくは金属元素換算で1～5000ppm、好ましくは5～1000ppm、さらに好ましくは10～500ppmの範囲で含有される。これにより、熱可塑性樹脂（Ｂ）の酸素酸化反応を促進することができる。例えば、本発明の組成物から得られる包装材料内部に存在する酸素並びに包装材料中を透過しようとする酸素と熱可塑性樹脂（Ｂ）とが効率よく反応し得るようになる。その結果、本発明の樹脂組成物における酸素バリア性および酸素掃去作用が向上する。但し、遷移金属塩（Ｃ）の含有量が金属元素換算で5000ppmを超える範囲で使用すると本発明の樹脂組成物の熱安定性が低下し、分解ガスの発生やゲル物の発生が著しくなる。このような観点から、遷移金属塩（Ｃ）の含有量は上記の範囲が好ましい。

【 0 0 8 5 】

このような遷移金属塩（Ｃ）に用いられる金属は、周期表の第1、第2または第3遷移系列から選択されるのが好ましい。適当な金属にはマンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ロジウム、チタン、クロム、バナジウムおよびルテニウムが含まれるが、これに限定されない。これらの金属の中で好ましいのは、鉄、ニッケル、銅、マンガンおよびコバルトであり、より好ましくは、マンガンおよびコバルトであり、更に好ましくはコバルトである。

【 0 0 8 6 】

遷移金属塩（Ｃ）に用いられる金属の対イオンとしては、有機酸または塩化物由来のアニオンが挙げられる。有機酸としては、酢酸、ステアリン酸、ジメチルジチオカルバミン酸、パルミチン酸、2-エチルヘキサン酸、ネオデカン酸、リノール酸、トール酸、オレイン酸、樹脂酸、カプリン酸、およびナフテン酸が含まれるが、これに限定されるものではない。特に好ましい塩には、2-エチルヘキサン酸コバルト、ネオデカン酸コバルトおよびステアリン酸コバルトが挙げられる。金属塩は重合体性対イオンを有する、いわゆるアイオノマーであっても良い。

【 0 0 8 7 】

本発明の組成物は、本発明の効果を損なわない程度に、上記ガスバリア性樹脂（Ａ）および熱可塑性樹脂（Ｂ）以外の熱可塑性樹脂（Ｄ）を含有していてもよい。熱可塑性樹脂（Ｄ）としては、特に限定されるものではないが、次のような樹脂が挙げられる：エチレンホモポリマーおよびエチレンコポリマー（エチレンと以下の単量体とのコポリマー：プロピレン、1-ブテン、イソブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどの-オレフィン；イタコン酸、メタクリル酸、アクリル酸、無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸、その塩、その部分または完全エステル、そのニトリル、そのアミド、その無水物；ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビニルブチレート、ビニルオクタノエート、ビニルドデカノエート、ビニルステアレート、ビニルアラキドネー

10

20

30

40

50

トなどのカルボン酸ビニルエステル類；ビニルトリメトキシシランなどのビニルシラン系化合物；不飽和スルホン酸またはその塩；アルキルチオール類；ビニルピロリドン類など）、プロピレンホモポリマーおよびプロピレンコポリマー（プロピレンと以下の単量体とのコポリマー：エチレン、1-ブテン、イソブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどの α -オレフィン；イタコン酸、メタクリル酸、アクリル酸、無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸、その塩、その部分または完全エステル、そのニトリル、そのアミド、その無水物；ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビニルブチレート、ビニルオクタノエート、ビニルドデカノエート、ビニルステアレート、ビニルアラキドネートなどのカルボン酸ビニルエステル類；ビニルトリメトキシシランなどのビニルシラン系化合物；不飽和スルホン酸またはその塩；アルキルチオール類；ビニルピロリドン類など）、ポリ4-メチルペンテン-1、ポリブテン-1などのポリオレフィン；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル；ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアクリレートなど。熱可塑性樹脂（D）の選択は、製造する成形品の構造及び用途に依存する。このような選択因子は構造及び用途において周知であり、それによって熱可塑性樹脂（D）が選択される。

10

【0088】

熱可塑性樹脂（D）を含む組成物を製造する場合、該熱可塑性樹脂（D）と、ガスバリア性樹脂（A）および熱可塑性樹脂（B）との混和性を考慮することが好ましい。これらの樹脂の混和性により、ガスバリア性、透明性、清浄性、酸素掃去剤としての有効性、機械的性質、製品のテクスチャーなどが影響を受けることがある。

20

【0089】

本発明のガスバリア性樹脂組成物においては、好ましくは、ガスバリア性樹脂が70～99.9重量%、そして熱可塑性樹脂（B）が30～0.1重量%の割合で含有される。遷移金属塩は1～10000ppm、好ましくは1～5000ppmの割合で含有される。樹脂組成物における熱可塑性樹脂（B）の含有割合の好適な範囲は1～20重量%であり、より好適な範囲は2～15重量%である。ガスバリア性樹脂（A）の含有割合のさらに好適な範囲は80～99重量%であり、より好適な範囲は85～98重量%である。

【0090】

ガスバリア性樹脂（A）の含有割合が70重量%未満である場合、樹脂組成物を用いた多層容器等の成形品における透明性や酸素ガスあるいは炭酸ガス等のガスバリア性が低下する場合がある。含有割合が99.9重量%を超える場合には、熱可塑性樹脂（B）の含有割合が少なくなるため、酸素吸収速度が低下し、酸素ガスバリア性および酸素掃去性が低下する傾向にある。

30

【0091】

本発明の樹脂組成物においては、熱可塑性樹脂（B）からなる粒子が、この（B）以外の樹脂（ガスバリア性樹脂（A）および必要に応じて熱可塑性樹脂（D））および必要に応じて後述の各種添加剤などを含むマトリックス中に分散している態様が推奨される。例えば、本発明の樹脂組成物が、ガスバリア性樹脂（A）および熱可塑性樹脂（B）でなる場合には、熱可塑性樹脂（B）でなる粒子がガスバリア性樹脂（A）のマトリックスに分散している態様が推奨される。このような状態の組成物でなる各種成形品においては、透明性、ガスバリア性および酸素掃去性が良好である。このとき、熱可塑性樹脂（B）からなる粒子の分散粒径は10 μ m以下であることが好適である。分散粒径が10 μ mを超える場合には、熱可塑性樹脂（B）と熱可塑性樹脂（B）以外の樹脂との界面の面積が小さくなり、酸素ガスバリア性が低下するとともに、酸素掃去性能が低下する場合がある。樹脂組成物を使用した多層容器等の成形品の酸素掃去性、ガスバリア性および透明性の観点から、分散している熱可塑性樹脂（B）粒子の平均粒径は5 μ m以下がより好ましく、2 μ m以下が更に好ましい。

40

【0092】

本発明の樹脂組成物においては、ガスバリア性樹脂（A）と熱可塑性樹脂（B）との屈折

50

率の差が0.01以下である場合に、この組成物から得られる成形品の透明性が良好である。後述の熱可塑性樹脂(D)を含有する場合にもガスバリア性樹脂(A)、熱可塑性樹脂(B)および熱可塑性樹脂(D)の各々の屈折率の差が0.01であることが好ましい。屈折率の差が0.01を超える場合、樹脂組成物から得られる成形品はやや不透明となる傾向がある。良好な透明性を得るためには、上記屈折率の差が0.007以下であることが好ましく、0.005以下であることがより好ましい。熱可塑性樹脂(B)との屈折率の差が0.01以下であるガスバリア性樹脂(A)としてはポリビニルアルコール、ポリ(エチレンビニルアルコール)などのビニルアルコール系樹脂、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリルなどが好適であるが、これらに限定されない。

【0093】

本発明の樹脂組成物には、必要に応じて各種の添加剤が含有される。このような添加剤の例としては、酸化防止剤、可塑剤、熱安定剤(溶融安定剤)、光開始剤、脱臭剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、着色剤、フィラー、乾燥剤、充填剤、顔料、染料、加工助剤、難燃剤、防曇剤あるいは他の高分子化合物を挙げることができ、これらを本発明の作用効果が阻害されない範囲内で含有させることが可能である。

【0094】

上記添加剤のうち熱安定剤(溶融安定剤)としては、ハイドロタルサイト化合物、高級脂肪族カルボン酸の金属塩(たとえば、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム等)の1種または2種以上が用いられる。これらの化合物は、樹脂組成物全体の0.01~1重量%の割合で含有されるのが好適である。

【0095】

本発明の樹脂組成物がハイドロタルサイト化合物を含有する場合には、樹脂組成物からなる層において経時的に発生するゲルやフィッシュアイを防止することができ、長時間の運転安定性をさらに改善することができる。

【0096】

また、樹脂組成物が、高級脂肪族カルボン酸の金属塩を含有する場合に、経時的に発生するゲルやフィッシュアイを防止することができ、長時間の運転安定性をさらに改善することができる。

【0097】

高級脂肪族カルボン酸の金属塩とは、炭素数8~22の高級脂肪酸の金属塩である。炭素数8~22の高級脂肪酸としては、ラウリン酸、ステアリン酸、ミリスチン酸などがあげられる。塩を構成する金属としては、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、バリウム、アルミニウムなどがあげられる。このうちマグネシウム、カルシウム、バリウム等のアルカリ土類金属が好適である。

【0098】

上記添加剤のうち光開始剤は、樹脂組成物でなる層状体、包装用フィルムなどの中で、酸素掃去を開始または促進させるために使用される。

【0099】

本発明の酸素吸収性組成物に酸化防止剤が含有されている場合、この組成物にさらに1種以上の光開始剤を含有させることもまた、推奨される。このような組成物に所望の時期に光を照射することにより、熱可塑性樹脂(B)と酸素との反応の開始が促進され、その結果、組成物の酸素掃去機能を発現することが可能となる。

【0100】

適当な光開始剤の例としては、次の化合物が挙げられるがこれに限定されない：ベンゾフェノン、o-メトキシベンゾフェノン、アセトフェノン、o-メトキシアセトフェノン、アセナフテンキノン、メチルエチルケトン、パレロフェノン、ヘキサノフェノン、-フェニルブチロフェノン、p-モルホリノプロピオフェノン、ジベンゾスベロン、4-モルホリノベンゾフェノン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、4-o-モルホリノデオキシベンゾイン、p-ジアセチルベンゼン、4-アミノベンゾフェノン、4-メトキシアセトフェノン、-テトラロン、9-アセチルフェナントレン、2-アセチルフェナ

10

20

30

40

50

ントレン、10 - チオキサントン、3 - アセチルフェナントレン、3 - アセチルインドール、9 - フルオレノン、1 - インダノン、1,3,5 - トリアセチルベンゼン、チオキサントン - 9 - オン、キサントン - 9 - オン、7 - H - ベンズ [d e] アントラセン - 7 - オン、ベンゾインテトラヒドロピラニルエーテル、4,4 - ビス - (ジメチルアミノ) - ベンゾフェノン、1 - アセトナフトン、2 - アセトナフトン、アセトナフトンおよび2,3 - ブタンジオン、ベンズ [a] アントラセン - 7,12 - ジオン、2,2 - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン、 - ジエトキシアセトフェノン、 - ジブトキシアセトフェノンなど。一重項酸素発生光増感剤、たとえばローズベンガル、メチレン青およびテトラフェニルポルフィリンも、光開始剤として使用することができる。上記のような単量体タイプの光開始剤の他、重合体開始剤も使用することが可能であり、それには

10

【0101】

光開始剤が含有される場合、放射線へ暴露されると、熱可塑性樹脂 (B) と酸素との反応の開始が促進される。使用される光開始剤の量は、種々の要因によって変化する。光開始剤の量は、一般に使用する熱可塑性樹脂 (B) の種類、使用する放射線の波長および強度、使用する酸化防止剤の性質および量、ならびに使用する光開始剤の型に応じて適切に決定される。光開始剤の量はまた、本発明の樹脂組成物の使用時の形態によっても異なる。例えば、光開始剤を含む組成物でなる成形品が若干不透明な層状体であり、これに対して

20

【0102】

一般に光開始剤を使用する場合に、その量は組成物全体の0.01 ~ 10重量%の範囲であろう。

【0103】

上記光開始剤を含有する本発明の酸素吸収性組成物は、所望の時期に放射線に暴露され、そのことによりこの組成物の酸素掃去が開始される。放射線を暴露することにより、酸素吸収性組成物の酸素捕捉の誘導期を有意に減少または消失させ、酸素捕捉を開始させ、あるいは、酸素捕捉を促進することができる。上記誘導期とは、酸素吸収性組成物が十分に酸素の捕捉を開始するまでの時間である。

30

【0104】

上記使用される放射線としては、化学作用放射線、たとえば約200 ~ 750ナノメートル (nm) の、好ましくは約200 ~ 400 nmの波長を有する紫外または可視光が有用である。化学作用放射線は比較的長い波長を有するため、コスト面および人体等への影響などの観点から好ましい。放射線による暴露を行なう場合には酸素吸収性組成物を、この組成物に含有される熱可塑性樹脂 (B) 1グラムあたり少なくとも0.1ジュール暴露するのが好ましい。暴露の典型的な量は熱可塑性樹脂 (B) 1グラムあたり10から100ジュールの範囲である。放射線はまた、約0.2から20メガラッドの、好ましくは約1から10メガラッドの線量の電子線であってもよい。他の放射線源には、イオン化放射線、たとえばガンマ線、X線およびコロナ放電が含まれる。放射線暴露は、好ましくは酸素

40

【0105】

上記光開始剤を含有する本発明の樹脂組成物の放射線への暴露は、この組成物を所望の成形品または物品に調製した後であっても、調製の途中であってもよい。例えば、本発明の組成物を酸素感受性製品の包装に使用するならば、放射線への暴露は包装の直前であっても包装中であっても、包装後であってもよい。但し、放射線暴露は、成形品または物品の酸素捕捉剤としての使用の前であることが必要である。放射線を最大限に均一に照射する

50

ためには、暴露は成形品または物品が、例えば、平坦なシートの形状である加工段階で行うべきである。

【0106】

上記添加剤のうち、脱臭剤（あるいは消臭剤、吸着剤；以下これらを包含して脱臭剤という）は、本発明の樹脂組成物の酸素掃去に伴い発生する低分子の副生成物による臭気を低減させるために、利用される。

【0107】

適当な脱臭剤の例としては、その種類に特に制限はないが、亜鉛化合物、アルミニウム化合物、ケイ素化合物、鉄(II)化合物、有機酸類、鉄(II)化合物 - 有機酸組成物等があげられる。これらは単独で用いることもできるし、複数種の混合物あるいは複塩であって

10

【0108】

上記亜鉛化合物としては、ケイ酸亜鉛、酸化亜鉛、硫酸亜鉛、塩化亜鉛、リン酸亜鉛、硝酸亜鉛、炭酸亜鉛、酢酸亜鉛、シユウ酸亜鉛、クエン酸亜鉛、フマル酸亜鉛、ギ酸亜鉛等

【0109】

アルミニウム化合物としては、硫酸アルミニウム、リン酸アルミニウム、ケイ酸アルミニウム、硫酸アルミニウムカリウムなどがあげられる。

【0110】

ケイ素化合物としては、二酸化ケイ素、オルソリン酸ケイ素、ピロリン酸ケイ素 - I型、ピロリン酸ケイ素 - II型などのリン酸ケイ素化合物、活性シリカゲルなどが挙げられる。

20

【0111】

鉄(II)化合物としては、2価の鉄イオンを形成するものであれば任意の鉄化合物が使用できる。例としては硫酸第一鉄、塩化第一鉄、硝酸第一鉄、臭化第一鉄、ヨウ化第一鉄などの鉄(II)無機塩、没食子酸第一鉄、リンゴ酸第一鉄、フマル酸第一鉄などの鉄(II)有機塩が挙げられ、このうち硫酸第一鉄、塩化第一鉄が好ましい。

【0112】

亜鉛化合物とケイ素化合物とを含む組成物（混合物あるいは複塩）も好適に用いられる。この組成物の具体的な例としては、酸化亜鉛と二酸化ケイ素の比率が重量比で1 : 5 ~ 5 : 1の範囲からなり、大部分がアモルファスな構造を有している、ケイ酸亜鉛の、実質的に不定形微粒子が好ましい。酸化亜鉛と二酸化ケイ素の比率は、好ましくは1 : 4 ~ 4 : 1の範囲、更に好ましくは1 : 3 ~ 3 : 1の範囲である。

30

【0113】

亜鉛化合物とアルミニウム化合物との組成物も好適に用いられる。このような具体的な例としては、酸化亜鉛および/または炭酸亜鉛と、硫酸アルミニウムおよび/または硫酸アルミニウムカリウムと、の混合物が好ましく、亜鉛化合物100重量部に対してアルミニウム化合物1 ~ 1000重量部、好ましくは30 ~ 300重量部の割合で混合される。

【0114】

有機酸類としては、炭素数8以上の有機酸、例えば脂肪族モノカルボン酸、脂肪族ポリカルボン酸、芳香族モノカルボン酸、芳香族ポリカルボン酸が好ましく、特に芳香族カルボン酸が好ましい。芳香族ポリカルボン酸の例としてはフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸、1, 2, 3 - ベンゼントリカルボン酸、1, 3, 5 - ベンゼントリカルボン酸、ピロメリット酸、ベンゼンヘキサカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、ナフタレントリカルボン酸、ナフタレントトラカルボン酸、ジフェニルテトラカルボン酸、ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、アゾベンゼンテトラカルボン酸あるいはこれらの無水物が挙げられ、これらの中でベンゼントリカルボン酸、とりわけトリメリット酸が好ましい。

40

【0115】

鉄(II)化合物 - 有機酸組成物に用いられる鉄(II)化合物としては、前記したとおりの、水中に溶解して2価の鉄イオンを形成する化合物であれば任意のものが使用できる。例

50

として硫酸第一鉄、塩化第一鉄、硝酸第一鉄、臭化第一鉄、ヨウ化第一鉄などの鉄(II)無機塩、没食子酸第一鉄、リンゴ酸第一鉄、フマル酸第一鉄などの鉄(II)有機塩が挙げられ、このうち硫酸第一鉄、塩化第一鉄が好ましい。

【0116】

鉄(II)化合物 - 有機酸組成物に用いられる有機酸としては水に可溶なものであればよく、例としてはアスコルビン酸、イソアスコルビン酸及びその金属塩などのアスコルビン酸類、クエン酸、イソクエン酸、乳酸、酒石酸、リンゴ酸などのカルボン酸類が挙げられ、このうちL-アスコルビン酸が好ましい。

【0117】

用いられる鉄(II)化合物 - 有機酸組成物は、両者が結合していることが好適であり、これは、例えば、両成分を一旦混合、溶解した水溶液を噴霧乾燥、凍結乾燥等により乾燥、粉末化して調製できる。鉄(II)化合物と有機酸の成分比率は重量比で1:0.01~1:1.0の範囲が好ましく、より好ましくは1:0.02~1:0.80の範囲である。有機酸成分がアスコルビン酸類の場合は鉄(II)化合物と有機酸の成分比率は重量比で1:0.02~1:0.30の範囲が好ましく、より好ましくは1:0.02~1:0.13、特に好ましくは1:0.05~1:0.13の範囲である。本発明において2種以上の鉄(II)化合物あるいは2種以上の有機酸を併用して用いても差し支えない。また鉄(II)化合物 - 有機酸組成物には脱臭機能の安定化剤としてミヨウバンを鉄(II)化合物と有機酸の合計量に2~20重量%添加することが好ましい。ミヨウバンとしては特に制限はないが、カリミヨウバン、アンモニアミヨウバン、ナトリウムミヨウバンが好適である。

10

20

【0118】

さらにまた、他の脱臭剤として、亜鉛化合物とポリカルボン酸からなる組成物などの金属化合物を安定化させた組成物、鉄(II) - フタロシアニン誘導体などの生体酵素モデル化合物、キリ、ヒイラギ、モクセイ、ツワブキ、フキ、ライラック、シナレンギヨウ、クリ、ハンノキなどの植物の樹木液または抽出成分、ゼオライトなどのアルミノ珪酸塩、セピオライト、シロタイル、バリゴルスカイト、ラフリナイトなどの含水珪酸マグネシウム質粘土鉱物、活性フミン酸、活性アルミナ、活性炭なども使用できる。また、多孔質吸着剤も使用可能である。

【0119】

前記した脱臭剤の中で酸化亜鉛、硫酸亜鉛などの亜鉛化合物、二酸化ケイ素、オルソリン酸ケイ素などのケイ素化合物、硫酸アルミニウム、硫酸アルミニウムカリウムなどのアルミニウム化合物、亜鉛化合物およびケイ素化合物を含む組成物、亜鉛化合物およびアルミニウム化合物を含む組成物、さらには有機酸、鉄(II)化合物 - 有機酸組成物が特に好ましい。

30

【0120】

これらの脱臭剤のうち、本発明の樹脂組成物に好ましく利用できる脱臭剤としては、けい酸亜鉛、酸化亜鉛とミヨウバンの組成物が挙げられる。

【0121】

本発明が多層容器である場合など、多層構造である場合には、脱臭剤は種々の形態で該多層構造体中に含有される。後述のように、樹脂組成物からなる層、あるいはこの層以外の層に含有させることができる。本発明の多層構造体においては、組成物層と他の熱可塑性樹脂層との層間に接着性樹脂層を設ける場合には、接着性樹脂層に脱臭剤を含有させることも可能である。脱臭剤は、これらの層のうち一層のみに配合してもよいし、また必要に応じ、二層以上に配合することもできる。脱臭剤の含有量は配合する層(樹脂層など)の総重量中0.1重量%以上、好適には0.2~50重量%、さらに好適には0.5~10重量%である。

40

【0122】

本発明のガスバリア性樹脂組成物は、種々の優れた特性を有する。例えば、本発明の樹脂組成物は、上記のように、その酸素吸収速度が $0.01 \text{ ml} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以上である。

50

酸素吸収速度は $0.05 \text{ ml} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以上であることがより好ましく、 $0.1 \text{ ml} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以上であることが更に好ましい。

酸素吸収速度が $0.01 \text{ ml} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ 未満である場合、本発明の樹脂組成物を用いて成形される多層容器等の成形品の酸素バリア性が十分でなく、また、酸素掃去効果も十分でない場合が多い。

【0123】

上記酸素吸収速度は、樹脂組成物のフィルムを一定容量の空気中に放置した場合に、単位表面積当たりで、単位時間内にそのフィルムが吸収した酸素の体積である。具体的な測定方法については、後述の実施例に示す。

【0124】

本発明の樹脂組成物における好適なメルトフローレート(MFR)(210、2160g荷重下、JIS K7210に基づく)は $0.1 \sim 100 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ 、より好適には $0.5 \sim 50 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ 、さらに好適には $1 \sim 30 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ である。本発明の樹脂組成物のメルトフローレートが $0.1 \sim 100 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ の範囲から外れる場合、熔融成形を行うときの加工性が悪くなる場合が多い。

【0125】

本発明のガスバリア性樹脂組成物あるいは樹脂は、目的に応じて種々の成形品に成形される。

【0126】

本発明の樹脂組成物の各成分を混合・成形する方法は特に限定されない。各成分を混合する際の順序も特に限定されない。例えば、ガスバリア性樹脂(A)、熱可塑性樹脂(B)、および遷移金属塩(C)を配合して成形品を調製する場合に、これらの成分は同時に混合しても良いし、熱可塑性樹脂(B)および遷移金属塩(C)の配合物を製造した後、ガスバリア性樹脂(A)と混合しても良い。あるいは、ガスバリア性樹脂(A)および遷移金属塩(C)の配合物を製造した後、熱可塑性樹脂(B)と混合しても良い。ガスバリア性樹脂(A)および熱可塑性樹脂(B)の配合物を製造した後、遷移金属塩(C)を混合しても良い。更に、ガスバリア性樹脂(A)および熱可塑性樹脂(B)の配合物、並びにガスバリア性樹脂(A)および遷移金属塩(C)の配合物を別々に製造した後、それらを混合しても良い。

【0127】

これら組成物の各成分は熔融配合してペレット状にしてから成形に供しても良いし、ドライブレンドして直接成形に供しても良い。

【0128】

上記各成分を配合・混練する手段としては、溶剤を用いて各樹脂成分を溶解し、混合した後に溶媒を蒸発させる方法；および50 から300 の範囲の温度において熔融・混練する方法(熔融配合法)が挙げられる。工程の簡便さ及びコストの観点から熔融配合法が好ましいが、特に制限されるものではない。熔融配合に利用される手段としては、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、バンバリーミキサー、インテイスブミキサー等が例示される。

【0129】

例えば、本発明の組成物の各成分は、バンバリーミキサー、単軸又は二軸スクリュウ押出し機などで混練し、ペレット化してから熔融成形に供される。ブレンド操作時に熱可塑性樹脂(B)の酸化が進行するのを防止するためには、ホッパー口を窒素シールし、低温で押出することが望ましい。さらに、混練度の高い押出機を使用し、各成分を細かく均一に分散させることが、酸素吸収性能、透明性を良好にすると共に、ゲル、ブツの発生や混入を防止できる点で好ましい。

【0130】

樹脂組成物中の各成分が良好に分散されるために、混練操作は重要である。高度な分散を有する組成物を得るための混練機としては、連続式インテイスブミキサー、ニーディングタイプ二軸押出機(同方向、あるいは異方向)などの連続型混練機が最適であるが、バン

10

20

30

40

50

バリミキサー、インテンシブミキサー、加圧ニーダーなどのバッチ型混練機を用いることもできる。また別の連続混練装置としては石臼のような摩砕機構を有する回転円板を使用した装置、たとえば(株)KCK製のKCK混練押出機を用いることもできる。混練機として通常に使用されるもののなかには、一軸押出機に混練部(ダルメージ、CTM等)を設けたもの、あるいはブラベンダーミキサーなどの簡易型の混練機もあげることができる。

【0131】

この中で、本発明の目的に最も好ましいものとしては、連続式インテンシブミキサーを挙げることができる。市販されている機種としては、Farrel社製FCM、(株)日本製鋼所製CIMあるいは(株)神戸製鋼所製KCM、LCMあるいはACM等がある。実際にはこれらの混練機の下に一軸押出機を有する、混練と押出ペレット化を同時に実施する装置を採用するのが好ましい。また、ニーディングディスクあるいは混練用ロータを有する二軸混練押出機、例えば(株)日本製鋼所製のTEX、Werner & Pfleiderer社のZSK、東芝機械(株)製のTEM、池貝鉄工(株)製のPCM等も本発明の混練の目的に用いられる。

10

【0132】

これらの連続型混練機を用いるにあたっては、ローター、ディスクの形状が重要な役割を果たす。特にミキシングチャンバとローターチップあるいはディスクチップとの隙間(チップクリアランス)は重要で、狭すぎても広すぎても良好な分散性を有する組成物は得られない。チップクリアランスとしては1~5mmが最適である。

20

【0133】

混練機のローターの回転数は100~1200rpm、望ましくは150~1000rpm、さらに望ましくは200~800rpmの範囲が採用される。混練機チャンバー内径(D)は30mm以上、望ましくは50~400mmの範囲のものが挙げられる。混練機のチャンバー長さ(L)との比L/Dは4~30が好適である。また混練機はひとつでもよいし、また2以上を連結して用いることもできる。

【0134】

混練時間は長い方がよい結果を得られるが、熱可塑性樹脂(B)の酸化防止あるいは経済性の点から10~600秒、好適には15~200秒の範囲であり、最適には15~150秒である。

30

【0135】

本発明の樹脂組成物は、上記種々の成形方法を適宜採用することによって、種々の成形品、例えば、フィルム、シート、容器その他の包装材料、各種形状の脱酸素剤等に成形することができる。

【0136】

例えば、熔融押出成形によりフィルム、シート、パイプ等に、射出成形により容器形状に、また中空成形によりボトル状等の中空容器に成形できる。中空成形には、押出成形によりパリソンを成形し、これをブローして成形を行う押出中空成形と、射出成形によりプリフォームを成形してこれをブローして成形を行う射出中空成形が好適な実施態様として例示されるが、これらに限定されない。

40

【0137】

本発明においては、上記成形により得られる成形品は単層であってもよいが、他の色々な樹脂から構成される層との積層体として用いることが、多機能を付与できる点からより好ましい。本発明の樹脂組成物を単層で用いた場合、内容物あるいは外気の水分によって酸素バリア性が低下することがある上、機械的強度が十分でないことがある。それを補う上で、水分の多く存在する側に水蒸気バリア性のある層を積層したり、或いは機械的強度の高い層を積層したりすることが好ましい。

【0138】

また、本発明においては、樹脂組成物層の外側を他の樹脂層で覆うことによって、外部からの酸素の浸入速度を抑制することができ、樹脂組成物の酸素吸収機能を長時間維持する

50

ことができる点からも、多層構成とすることが好ましい。

【0139】

多層構成の容器のうち、この容器の最内層が本発明の樹脂組成物で形成されている実施態様は、容器内の酸素掃去機能が速やかに発揮される観点から好適である。

【0140】

多層構造体の具体的な層構成としては、熱可塑性樹脂(B)以外の樹脂、金属、紙、織布あるいは不織布等からなる層をA層、熱可塑性樹脂(B)あるいはこの熱可塑性樹脂(B)を含む樹脂組成物層をB層、接着性樹脂層をC層とすると、A/B、A/B/A、A/C/B、A/C/B/C/A、A/B/A/B/A、A/C/B/C/A/C/B/C/Aなどの層構成が例示されるが、これらに他の層を適宜付加することは何ら差しつかなく、上記の例に限定するものではない。複数の他の樹脂からなる層を設ける場合は、異なった種類のものでもよいし、同じものでもよい。さらに、成形時に発生するトリムなどのスクラップからなる回収樹脂を用いた層を別途設けてもよいし、回収樹脂を他の樹脂からなる層にブレンドしてもよい。多層構造体の厚み構成に関しても、特に限定されるものではないが、成形性およびコスト等を考慮した場合、全層厚みに対するB層の厚み比は2~20%が好適である。

10

【0141】

本発明のガスバリア性樹脂組成物の成形品に積層する樹脂層を形成する材料としては、加工性等の点から、熱可塑性樹脂が好ましい。かかる熱可塑性樹脂としては、特に限定されるものではないが、次のような樹脂が挙げられる：エチレンホモポリマーおよびエチレンコポリマー（エチレンと以下の単量体とのコポリマー：プロピレン、1-ブテン、イソブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどの - オレフィン；イタコン酸、メタクリル酸、アクリル酸、無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸、その塩、その部分または完全エステル、そのニトリル、そのアミド、その無水物；ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビニルブチレート、ビニルオクタノエート、ビニルドデカノエート、ビニルステアレート、ビニルアラキドネートなどのカルボン酸ビニルエステル類；ビニルトリメトキシシランなどのビニルシラン系化合物；不飽和スルホン酸またはその塩；アルキルチオール類；ビニルピロリドン類など）、プロピレンホモポリマーおよびプロピレンコポリマー（プロピレンと以下の単量体とのコポリマー：エチレン、1-ブテン、イソブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどの - オレフィン；イタコン酸、メタクリル酸、アクリル酸、無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸、その塩、その部分または完全エステル、そのニトリル、そのアミド、その無水物；ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビニルブチレート、ビニルオクタノエート、ビニルドデカノエート、ビニルステアレート、ビニルアラキドネートなどのカルボン酸ビニルエステル類；ビニルトリメトキシシランなどのビニルシラン系化合物；不飽和スルホン酸またはその塩；アルキルチオール類；ビニルピロリドン類など）、ポリ4-メチルペンテン-1、ポリブテン-1などのポリオレフィン；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル；ポリ - カプロラクタム、ポリヘキサメチレンアジポアミド、ポリメタキシリレンアジポアミドなどのポリアミド；ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネート、ポリアクリレートなど。かかる熱可塑性樹脂により積層される層は無延伸のものであっても良いし、一軸あるいは二軸に延伸あるいは圧延されているものであっても構わない。

20

30

40

【0142】

これらの熱可塑性樹脂のうち、ポリオレフィン耐湿性、力学特性、経済性、ヒートシール性等にも優れる点から好適である。また、ポリエステルは透明性が良好で、力学特性にも優れるため、透明性の良好な本発明の樹脂組成物と積層する有用性が大きい。

【0143】

また、本発明の樹脂組成物と積層する金属層を形成する材料としては、缶容器などに一般的に使用されているスチールやアルミ等が挙げられる。

50

【0144】

本発明においては、本発明の樹脂組成物層と他の樹脂層とを接着するために、接着性樹脂を使用することができる。接着性樹脂は各層間を接着できるものであれば特に限定されるものではないが、ポリウレタン系、ポリエステル系一液型あるいは二液型硬化性接着剤、二液型硬化性接着剤、不飽和カルボン酸またはその無水物（無水マレイン酸など）をオレフィン系重合体または共重合体に共重合またはグラフト変性したもの（カルボン酸変性ポリオレフィン樹脂）が好適に用いられる。

【0145】

これらのうちでも、接着性樹脂がカルボン酸変性ポリオレフィン樹脂であることが、ポリオレフィンなどの表面層と樹脂組成物層との接着性の観点からより好ましい。かかるカルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂の例としては、ポリエチレン〔低密度ポリエチレン（LDPE）、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）、超低密度ポリエチレン（VLDPE）〕、ポリプロピレン、共重合ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-（メタ）アクリル酸エステル（メチルエステル、またはエチルエステル）共重合体等をカルボン酸変性したものが挙げられる。

10

【0146】

多層構造体を得る方法としては、押出ラミネート法、ドライラミネート法、溶剤流延法、共射出成形法、共押出成形法などが例示されるが、特に限定されるものではない。共押出成形法としては、共押出ラミネート法、共押出シート成形法、共押出インフレ成形法、共押出ブロー成形法などを挙げることができる。

20

【0147】

このようにして得られた多層構造体のシート、フィルム、パリソンなどを、含まれる樹脂の融点以下の温度で再加熱し、絞り成形等の熱成形法、ロール延伸法、パンタグラフ式延伸法、あるいはインフレ延伸法、ブロー成形法などにより一軸、あるいは二軸延伸することによって延伸された成形品を得ることもできる。

【0148】

本発明の樹脂組成物は含有されるガスバリア性樹脂（A）、熱可塑性樹脂（B）などの種類を、屈折率を考慮して適宜選択することにより、透明性が良好となる。従って、積層する他の樹脂として透明性に優れた樹脂を選択することにより、内容物を視認しやすい包装容器が得られる。透明性に優れた多層構造体を得たい場合には、内部ヘイズが10%以下、より好適には5%以下、さらに好適には3%以下となるようにする。

30

【0149】

本発明の樹脂組成物を用いた容器等の成形品、特に多層構造体は各種用途に用いられる。なかでも、ガスバリア性に極めて優れ、酸素掃去性にも優れるという本発明の樹脂組成物を用いることの優位性は、各種包装容器として用いられたときに大きく発揮される。特に、食品、医薬品、農薬等、酸素の存在によって品質が悪化しやすいものの包装容器として好適である。さらに、本発明の樹脂組成物は、容器用パッキング（ガスカート）として、特に容器のキャップ用のガスカートとして使用するのにも適している。かかるガスカートを装着してなるキャップは、優れたガスバリア性、酸素掃去性を有している。

【0150】

さらに、本発明の樹脂組成物は、樹脂を適宜選択することにより良好な透明性を有することが可能であるから、内容物を視認しやすい包装容器としての用途にも適している。かかる包装容器の内でも透明性に対する要求性能が厳しく、本願発明の樹脂組成物を使用することの有用性が大きい態様として、例えば、以下の2種の実施態様が挙げられる。すなわち、一つは本願発明の樹脂組成物からなる層を含み、全層厚みが300 μ m以下である多層フィルムからなる容器であり、他の一つは本願発明の樹脂組成物からなる層および熱可塑性ポリエステル層からなる多層容器である。以下、それらの実施態様について順次説明する。

40

【0151】

本願発明の樹脂組成物からなる層を含み、全層厚みが300 μ m以下である多層フィルム

50

からなる容器は、全体層厚みが比較的薄い多層構造体からなるフレキシブルな容器であり、通常パウチ等の形態に加工されている。

【0152】

一般に良好な透明性が要求される容器としては、多層構造体を構成する各樹脂層の厚みが薄く、全体としての厚みの薄い容器が製造される。例えばポリオレフィン等の結晶性の樹脂を用いる場合に、厚みが大きい場合には、結晶による散乱に由来して透明性が悪化する場合が多いのに対し、厚みの薄い容器であれば、良好な透明性が得られる。また一般に、無延伸で結晶化している樹脂は透明性が不良であっても、延伸配向して結晶化した樹脂は透明性が良好となる。かかる一軸あるいは二軸に延伸されたフィルムは通常厚みが薄く、この点からも厚みの薄い多層構造体が良好な透明性を与える場合が多い。

10

【0153】

本発明の樹脂組成物は、適切な樹脂を選択することにより透明性が非常に良好となる。従って、透明性が要求されることの多い、厚みの薄い多層フィルムからなる容器に好適に使用することが可能である。このような薄いフィルムにおいては経時的に透明性が悪化しても比較的透明性に優れる。

【0154】

かかる多層フィルムの厚みは、特に限定されるものではないが、300 μ m以下であることが良好な透明性を維持しやすく好適である。より好適には250 μ m以下であり、さらに好適には200 μ m以下である。一方、厚みの下限値も特に限定されるものではないが、容器としての力学的な強度を考慮すると、10 μ m以上であることが好ましく、20 μ m以上であることがより好ましく、30 μ m以上であることがさらに好ましい。

20

【0155】

層構成は特に限定されるものではないが、本発明の樹脂組成物層と他の熱可塑性樹脂層とをドライラミネート、共押出ラミネートなどの手法で多層化することによって多層フィルムを得ることができる。

【0156】

ドライラミネートする場合には、無延伸フィルム、一軸延伸フィルム、二軸延伸フィルム、圧延フィルムが使用可能である。これらの内で、二軸延伸ポリプロピレンフィルム、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、二軸延伸ポリ - カプロラクタムフィルムが、強度、透明性等の点から好ましいものとして挙げられる。二軸延伸ポリプロピレンフィルムは防湿性が良好であり特に好ましい。

30

【0157】

包装容器を密封するために、この包装容器を構成する多層フィルムの少なくとも片面の最表面にヒートシール可能な樹脂からなる層を設けることも好ましい。かかる樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを挙げることができる。

【0158】

また、積層した後に再加熱し、絞り成形等の熱成形法、ロール延伸法、パンタグラフ式延伸法、あるいはインフレーション延伸法などにより一軸、あるいは二軸延伸することによって延伸された多層フィルムを得ることもできる。

40

【0159】

こうして得られた多層フィルムは、袋状に加工され、内容物を充填して、包装容器とすることができる。フレキシブルで簡便であり、かつ透明性、ガスバリア性そして酸素掃去性に優れるので、酸素の存在により劣化しやすい内容物、特に食品等の包装に極めて有用である。

【0160】

本願発明の樹脂組成物からなる層および熱可塑性ポリエステル層からなる多層容器は、樹脂を適切に選択することにより良好な透明性が得られ、かつガスバリア性、酸素掃去性に優れる。

【0161】

一般にポリエステル樹脂は透明性が良好であり、本発明の樹脂組成物と積層することで、

50

透明性の良好な多層構造体を得ることができる。

【0162】

本願発明の樹脂組成物からなる層および熱可塑性ポリエステル層からなる多層容器の形態は特に限定されるものではなく、袋状容器、カップ状容器、中空成形容器等が挙げられるが、中でも重要なのが中空成形容器である。中空成形容器の製法は特に限定されず、ブロー成形、射出成形等が挙げられるが、実用的にはブロー成形が重要であり、中でもボトル形状のものが重要である。

【0163】

熱可塑性ポリエステル樹脂からなるブロー成形ボトルは、現在広く飲料容器として使用されている。かかる用途においては内容物の劣化を防ぐ必要があるとともに、内容物である飲料を消費者が十分に視認できることが要求されている。しかも、例えばビールのような酸素による風味の劣化を極めて受けやすい内容物を包装する場合には、極めて高度なガスバリア性と酸素掃去性能を有することが望まれるが、そのような要求に応えるのは容易ではない。

10

【0164】

本願発明の樹脂組成物からなる層および熱可塑性ポリエステル層からなる多層ブローボトルは、透明性を維持しながら、内容物の品質の保持性能が極めて優れているので、かかる用途に最適である。

【0165】

ガスバリア性樹脂組成物からなる層および熱可塑性ポリエステル層からなる本願発明の多層容器に用いられるポリエステル樹脂としては、芳香族ジカルボン酸またはそれらのアルキルエステルとジオールを主成分とする縮合重合体がいられる。特に本発明の目的を達成するには、エチレンテレフタレート成分を主成分とするポリエステル樹脂が好ましい。本発明に使用されるポリエステル樹脂では、一般に、テレフタル酸単位とエチレングリコール単位との合計割合（モル%）が、ポリエステルを構成する全構造単位の合計モル数に対して、70モル%以上であるのが好ましく、90モル%以上であるのがより好ましい。ポリエステルにおけるテレフタル酸単位とエチレングリコール単位の合計割合が70モル%未満であると得られるポリエステルが非晶性になるため、延伸容器に加熱充填（ホットフィル）した場合の収縮が大きく耐熱性に劣る上、強度も低下してしまう。さらに、樹脂内に含有されるオリゴマーを低減するために行われる固相重合時に、樹脂の軟化による膠着が生じやすく、生産も困難になる。

20

30

【0166】

上記ポリエステル樹脂は、必要に応じてテレフタル酸単位およびエチレングリコール単位以外の2官能化合物単位を、加工性、強度、耐熱性などを大幅に損なわない範囲で含有することができる。その割合（モル%）としては、ポリエステルを構成する全構造単位の合計モル数に対して、30モル%以下であるのが好ましく、20モル%以下であるのがより好ましく、10モル%以下であるのがさらに好ましい。

【0167】

含有させることのできる好ましい2官能化合物単位としてはジカルボン酸単位、ジオール単位およびヒドロキシカルボン酸単位から選ばれる少なくとも1種の2官能化合物単位が挙げられる。これらは脂肪族の2官能化合物単位、脂環式の2官能化合物単位、芳香族の2官能化合物単位のうちのいずれでもよい。

40

【0168】

また成形性および透明性の観点からは、熱可塑性ポリエステルが、エチレンテレフタレート成分を主成分とし、かつその融点が240～250であることが好ましい場合もある。

【0169】

融点が250を超える場合には、ポリエステル樹脂の結晶化速度が速いため、射出成形時あるいはブロー成形時に加熱による結晶化が進行しやすく、結果として得られたボトルに白化が生じたりしやすくなり、透明性が損なわれる場合がある。また、延伸配向性が低

50

下して賦形性も悪化する場合もある。そのため良好な製品を得ることのできる製造条件の範囲が狭くなり、不良品率が高くなりやすい。融点はより好適には248 以下である。

【0170】

一方、融点が240 未満の場合には、多層容器の耐熱性が低下する。またポリエステル樹脂の結晶性も必要以上に低下するため、延伸配向性が低下して強度も低下する。さらに、融点が低下することで固相重合温度も低くせざるを得ず、反応速度の低下に由来する生産性の低下の問題も生じる。融点はより好適には242 以上であり、最適には244 以上である。

【0171】

かかる融点を有するポリエステル樹脂を得るには、エチレンテレフタレート成分を主成分とするポリエステル樹脂に適量の共重合成分を共重合させればよい。具体的にはポリエステルを構成する全構成単位の合計モル数に対して、1～6モル%の共重合成分を含んでいることが好ましい。より好適には1.5～5モル%であり、最適には2～4モル%である。

【0172】

製造時に副生するジエチレングリコールの共重合量を考慮した上で、共重合単量体をポリエチレンテレフタレートの製造系に加えることにより上記範囲の共重合量の樹脂を得ることができる。共重合単量体としては、特に限定されるものではなく、前述の2官能化合物単位として挙げられた各種の単量体を用いることができるが、中でもネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール、シクロヘキサジカルボン酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸が好適なものとして挙げられる。

【0173】

特にイソフタル酸は、得られた共重合ポリエステルを用いた場合、良好な製品を得ることのできる製造条件が広いと、得られる樹脂の成形性に優れる。その結果、不良品率が低いという利点を有する。さらに、結晶化速度の抑制による成形品の白化を防止できる点からも好ましい。

【0174】

1,4-シクロヘキサジメタノール単位または1,4-シクロヘキサジカルボン酸は、それから得られる成形品の落下強度が優れるという点からも好ましい。

【0175】

また、ナフタレンジカルボン酸は、得られるポリエステルのガラス転移温度が高く、その結果、最終的に得られる容器の耐熱性が向上する点から好ましい。さらに、ナフタレンジカルボン酸を共重合成分として含有するポリエステルは紫外線を吸収することができるので、内容物が紫外線による劣化を生じやすい場合に特に有用である。例えば、ビールのように内容物が酸化によっても、紫外線によっても劣化しやすいものである場合に有用である。

【0176】

共射出延伸ブロー成形容器において、内容物を紫外線から保護することを目的とする場合、熱可塑性ポリエステルが、2,6-ナフタレンジカルボン酸成分を、全ジカルボン酸成分に対して0.5～15モル%の範囲内で含有することが好ましく、1.0～10モル%の範囲内で含有することが更に好ましい。

【0177】

ポリエステル樹脂の製造に際して重縮合触媒を使用する場合は、ポリエステルの製造に通常用いられているものを使用することができ、例えば、三酸化アンチモンなどのアンチモン化合物；二酸化ゲルマニウム、ゲルマニウムテトラエトキシド、ゲルマニウムテトラ-n-ブトキシドなどのゲルマニウム化合物；テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ-n-プロポキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタンなどのチタン化合物；ジ-n-ブチル錫ジラウレート、ジ-n-ブチル錫オキサド、ジブチル錫ジアセテートなどの錫化合物などを挙げることができ、これらの触媒化合物は単独で使用しても2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらの重合触媒のうち、得ら

10

20

30

40

50

れるポリエステルの色調が良好となるという面からはゲルマニウム化合物が好ましく、触媒コストの面からはアンチモン化合物が好ましい。ゲルマニウム化合物としては二酸化ゲルマニウムが特に好ましく、アンチモン化合物としては三酸化アンチモンが特に好ましい。重縮合触媒は、ジカルボン酸 100 重量部に対して 0.002 ~ 0.8 重量部添加されるのが好ましい。

【0178】

成形性の観点からはアンチモン化合物よりもゲルマニウム化合物を採用することが好ましい。すなわち、一般にアンチモン化合物を用いて重合したポリエステルの結晶化速度はゲルマニウム化合物を用いて重合したポリエステルよりも速いため、射出成形時あるいはブロー成形時に加熱による結晶化が進行しやすく、結果として得られたボトルに白化が生じやすくなり、透明性が損なわれる。また、延伸配向性が低下して賦形性も悪化する場合がある。そのため良好な製品を得ることのできる製造条件の範囲が狭くなり、不良品率が上昇しやすくなる。

10

【0179】

したがって、副生するジエチレングリコール以外の共重合成分を含まないポリエチレンテレフタレートを用いる場合には、他の共重合成分で少量変性されたポリエチレンテレフタレートを用いるときに比べて結晶化速度が速いため、特に触媒の選択が重要であり、ゲルマニウム化合物を用いることが好ましい。

【0180】

本発明の多層ブローボトルの熱可塑性ポリエステル層に使用されるポリエステル樹脂の製造方法は特に限定されない。上記ジオール、ジカルボン酸、重合触媒などを用いて、通常の方法により調製される。

20

【0181】

上記熱可塑性ポリエステル層を有する多層容器のうち、ボトル形状の容器の製造について説明する。

【0182】

このような容器の製造方法は特に限定されないが、共射出ブロー成形法を用いることが、生産性等の点から好適である。共射出ブロー成形法では、多層構造を有する容器前駆体（パリソン）は通常 2 台の射出シリンダーを有する成形機を用い単一の金型に 1 回の型締め操作を行い、溶融したポリエステル樹脂（PES）および本願発明の樹脂組成物をそれぞれの射出シリンダーよりタイミングをずらして交互に射出するか、同心円状のノズル内を同時に射出するか、その両者を併用する事により得られる。例えば、（1）先に内外層用の PES を射出し、次いで、中間層となる樹脂組成物を内外層と同時に射出して、PES / 樹脂組成物 / PES の 3 層構成の容器を作る方法；あるいは（2）先に内外層用の PES を射出し、次いで樹脂組成物を内外層と同時に射出して、さらにそれと同時にあるいはその後、中心層となる PES を前記各層と同時に射出し、PES / 樹脂組成物 / PES / 樹脂組成物 / PES の 5 層構成の容器を作る方法；など、内層が PES 層に完全に封入された有底パリソンの一般的な方法で得られ、特に設備上限定を受けるものではない。また、上記層構成において PES 層と樹脂組成物層の間に、必要に応じて接着性樹脂層を配置しても良い。

30

40

【0183】

有底パリソンの射出成形時の条件として、PES は 250 ~ 330 の温度範囲内で射出するのが好ましく、270 ~ 320 の温度範囲内で射出するのがより好ましく、280 ~ 310 の温度範囲内で射出するのがさらに好ましい。PES の射出温度が 250 未満である場合、PES ペレットが十分に溶融しきらないために成形品に未溶融物（フィッシュアイ）が混入し外観不良を生じる。また、それにより成形品の強度が低下する。さらに、極端な場合はスクリュートルクが上昇し成形機の故障を引き起こす。一方、PES の射出温度が 330 を越える場合、PES の分解が著しくなり、分子量低下による成形品の強度低下を引き起こす。また、分解時に生じるアセトアルデヒドなどのガスにより成形品に充填する物質の性質を損なうだけでなく、分解時に生じるオリゴマーにより金

50

型の汚れが激しくなり成形品の外観を損なう。

【0184】

本発明の樹脂組成物は170～250の温度範囲内で射出するのが好ましく、180～240の温度範囲内で射出するのがより好ましく、190～230の温度範囲内で射出するのがさらに好ましい。

【0185】

樹脂組成物の射出温度が170未満である場合、樹脂組成物ペレットが十分に溶融しきらないために成形品に未溶融物（フィッシュアイ）が混入し外観不良を生じる。さらに、極端な場合はスクリュートルクが上昇し成形機の故障を引き起こす。一方、樹脂組成物の射出温度が250を越える場合、熱可塑性樹脂（B）の酸化が進行し、樹脂組成物の酸素吸収能力が低下して、ガスバリア性や酸素掃去性の低下を引き起こしやすい。同時に、着色やゲル化物による成形品の外観不良、あるいは分解ガスやゲル化物により流動性が不均一となりあるいは阻害されて、樹脂組成物層の欠落部分を生じることもある。極端な場合には、ゲル化物の発生により、射出成形が不可能となる。溶融時の酸化の進行を抑制するためには、原料供給ホッパーを窒素でシールすることも好ましい。

10

【0186】

本発明の樹脂組成物は前もってガスバリア性樹脂（A）、熱可塑性樹脂（B）、および必要に応じて遷移金属塩（C）などを溶融配合してペレットとし、これを成形機に供給しても良い。あるいは、ドライブレンドした各材料を成形機に供給しても良い。

【0187】

PE Sおよび樹脂組成物が流入するホットランナー部分の温度は220～300の範囲内で射出するのが好ましく、240～280の範囲内で射出するのがより好ましく、250～270の範囲内で射出するのがさらに好ましい。

20

【0188】

ホットランナー部分の温度が220未満である場合、PE Sの結晶化が生じてしまい、ホットランナー部分で固化してしまうため、成形が困難となる。一方、ホットランナー部分の温度が300を越える場合、熱可塑性樹脂（B）の酸化が進行し、樹脂組成物の酸素吸収能力が低下して、ガスバリア性や酸素掃去性の低下を引き起こしやすい。同時に、着色やゲル化物による成形品の外観不良、あるいは分解ガスやゲル化物により流動性が不均一となるか、あるいは流動性が阻害されて樹脂組成物層の欠落部分を生じることもある。極端な場合には、ゲル化物の発生により、射出成形が不可能となる。

30

【0189】

上記有底パリソンを延伸ブロー成形して得られる多層容器の良好な耐デラミ（耐層間剥離）性、透明性を得るためには、上記の射出成形時に、パリソンのPE Sおよびガスバリア性樹脂（A）の結晶化をできる限り抑制することが重要である。それにより、均一な延伸性が得られ、耐デラミ性、透明性および形状に優れた成形品を得ることができる。パリソンのPE Sおよびガスバリア性樹脂（A）の結晶化を抑制するためには、金型温度を0～70の範囲内にするのが好ましく、5～50の範囲内にするのがより好ましく、10～30の範囲内にするのがさらに好ましい。金型温度が0未満であると、金型の結露によりパリソンの外観が損なわれ、良好な成形品が得られない。また、金型温度が70を越える場合、パリソンのPE Sおよびガスバリア性樹脂（A）の結晶化が促進されてしまい、均一な延伸性が得られず、延伸ブロー成形して得られる成形品の耐デラミ性が低下する上、意図した形に賦形された成形品を得ることが困難となる。さらに、PE Sの結晶化により、透明性が損なわれる。

40

【0190】

パリソンの厚みに関しては、総厚みで2～5mm、本発明の樹脂組成物層は合計で10～500μmであるのが好ましい。

【0191】

こうして得られた多層パリソンは、高温の状態で直接、あるいはブロックヒーター、赤外線ヒーターなどの発熱体で75～150に再加熱された後、延伸ブロー工程に送られる

50

。縦方向に1～5倍にストレッチされた後、圧縮空気などで1～4倍にブロー成形され、PES樹脂層および本発明の樹脂組成物層が一軸あるいは二軸延伸された多層ポリエステル延伸ブロー容器が得られる。

【0192】

この場合、多層パリソン加熱時の温度が高すぎると、ポリエステルが結晶化し易くなるため、延伸ブロー容器が白化し外観が損なわれる。また、延伸ブロー容器のデラミの発生が増加するため、好ましくない。一方、多層パリソン加熱時の温度が低すぎると、ポリエステルのクレーズが生じ、パール調になるため透明性が損なわれる。このため、加熱時の多層パリソンの温度は、85～140 が好ましく、90～130 がより好ましく、95～120 がさらに好ましい。

10

【0193】

本発明におけるブロー容器の容器胴部の総厚みは一般的には100～2000 μm 、好適には150～1000 μm であり、用途に応じて使い分けられる。このときの本発明の樹脂組成物層の合計厚みは2～200 μm の範囲内であるのが好ましく、5～100 μm の範囲内であるのがより好ましい。

【0194】

このようにして本願発明の熱可塑性樹脂組成物あるいは熱可塑性樹脂からなる層および熱可塑性ポリエステル層からなる多層容器が得られる。この容器は良好な透明性を有するように調製することが可能であり、かつガスバリア性および酸素掃去性に極めて優れる。従って、酸素の存在により劣化しやすい内容物、例えば、食品、医薬品等の包装に有用である。特にビール等の飲料の容器として極めて有用である。

20

【0195】

【実施例】

以下に本発明を実施例などの例によって具体的に説明するが、本発明はそれにより何ら限定されない。以下の実施例における分析および評価は次のようにして行った。

【0196】

(1) ポリビニルアルコール系樹脂(A1)のエチレン含有量およびケン化度：
ポリビニルアルコール系樹脂(A1)のエチレン含有量およびケン化度は、重水素化ジメチルスルホキシドを溶媒とした $^1\text{H-NMR}$ (核磁気共鳴)スペクトル(日本電子社製「JNM-GX-500型」により測定)により測定した。

30

【0197】

(2) ポリビニルアルコール系樹脂(A1)におけるリン酸根含有量：
リン酸根含量は、以下に示す方法に従いリン酸イオン(PO_4^{3-})含量として得た。試料とする乾燥済みポリビニルアルコール系樹脂10gを0.01規定の塩酸水溶液50mlに投入し、95で6時間攪拌した。攪拌後の水溶液を、イオンクロマトグラフィーを用いて定量分析し、リン酸イオン含量を得た。クロマトグラフィーのカラムは、(株)横川電機製のCIS-A23を使用し、溶離液は2.5mMの炭酸ナトリウムと1.0mMの炭酸水素ナトリウムを含む水溶液とした。なお、定量に際してはリン酸水溶液で作製した検量線を用いた。

40

【0198】

(3) ポリビニルアルコール系樹脂(A1)におけるNa、K、Mgイオンの含有量：
試料とする乾燥チップ10gを0.01規定の塩酸水溶液50mlに投入し、95で6時間攪拌した。攪拌後の水溶液を、イオンクロマトグラフィーを用いて定量分析し、Naイオン、KイオンおよびMgイオンの量を定量した。クロマトグラフィーのカラムは、(株)横河電機製のICS-C25を使用し、溶離液は5.0mMの酒石酸と1.0mMの2,6-ピリジンジカルボン酸を含む水溶液とした。定量に際してはそれぞれ塩化ナトリウム、塩化カリウムおよび塩化マグネシウム水溶液で作成した検量線を用いた。こうして得られたNaイオン、KイオンおよびMgイオンの量から、乾燥チップ中のアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩の量を金属換算の量で得た。

【0199】

50

(4) 熱可塑性樹脂(B)のスチレン含有量、ビニル結合含有量、および炭素-炭素二重結合含有量:

重クロロホルムを溶媒とした $^1\text{H-NMR}$ (核磁気共鳴)スペクトル(日本電子社製「JNM-GX-500型」により測定)により、熱可塑性樹脂(B)を測定し、この樹脂の構造を同定した。それにより上記含量の算出を行なった。

【0200】

ここで、スチレン含有量とは、この樹脂を構成する全単量体中のスチレンの割合(モル%)であり、ビニル結合含有量は、ジエンブロック中の全ジエン単量体のうちでビニル結合を形成したものの割合(%)をいう。炭素-炭素二重結合の含有量は、樹脂1g中に含まれる二重結合のモル数($e q / g$)を計算により求めた。

10

【0201】

(5) 樹脂のジエン化合物から誘導されるブロックにおける \tan の主分散ピーク温度:

測定すべき樹脂あるいは樹脂組成物を押出成形し、厚み $20\ \mu\text{m}$ の無延伸フィルムを得た。得られたフィルムを用いて、RHEOLOGY Co., LTD製「DVE RHEO SPECTOLER DVE-V4」を使用し、周波数 $1\ \text{Hz}$ 、変位振幅 $10\ \mu\text{m}$ 、チャック間距離 $20\ \text{mm}$ 、幅 $5\ \text{mm}$ 、測定温度範囲 $-150 \sim 150$ 、昇温速度 3 / 分の条件で、樹脂のジエン化合物から誘導されるブロックにおける \tan の主分散ピーク温度を測定した。

【0202】

20

(6) ポリエステルにおける各構造単位の含有率:

ポリエステルにおける各構造単位の含有率は、重水素化トリフルオロ酢酸を溶媒としたポリエステルの $^1\text{H-NMR}$ (核磁気共鳴)スペクトル(日本電子社製「JNM-GX-500型」により測定)により測定した。

【0203】

(7) ポリエステルの極限粘度:

多層容器胴部のポリエステル層からサンプルのフィルム層を切り出し、フェノールとテトラクロロエタンの等重量混合溶媒に溶解させた。得られた溶液の粘度を、 30 にてウペローデ型粘度計(林製作所製「HRK-3型」)を用いて測定した。

【0204】

30

(8) ポリエステルのガラス転移温度および融点:

多層容器胴部のポリエステル層からサンプルフィルム層(試料)を切り出し、JIS K 7121に準じて、示差熱分析法(DSC)により、次のように測定を行なった。セイコー電子工業(株)製示差走査熱量計(DSC)RDC220/SSC5200H型を用い、試料を 280 の温度に5分間保持した後、降温速度 100 / 分の条件で 30 の温度にし、さらに5分間保持した後、昇温速度 10 / 分の条件で測定した。但し、温度の校正にはインジウムと鉛を用いた。また、本発明でいうガラス移転点は、前記JISでいう中間点ガラス転移温度($T_m g$)をいい、さらに、本発明でいう融点は、前記JISでいう融解ピーク温度($T_p m$)をいう。

【0205】

40

(9) メルトフローレート:

メルトインデクサーL244(宝工業株式会社製)を用いて測定した。具体的には、検体の樹脂あるいは樹脂組成物のチップを、内径 $9.55\ \text{mm}$ 、長さ $162\ \text{mm}$ のシリンダーに充填し、 210 で溶融した後、溶融した検体の樹脂に対して、重さ $2160\ \text{g}$ 、直径 $9.48\ \text{mm}$ のプランジャーによって均等に荷重をかけた。シリンダーの中央に設けた径 $2.1\ \text{mm}$ のオリフィスより押出された樹脂の流出速度($g / 10$ 分)を測定し、これをメルトフローレートとした。

【0206】

(10) 樹脂の屈折率:

測定すべき樹脂を用いてフィルム押出成形を行い、厚み $20\ \mu\text{m}$ の無延伸フィルムを得た

50

。得られたフィルムを用いてアッペの屈折率計（株式会社アタゴ社製4T型、株式会社東芝社製SL-Na-1ランプ）を用いて屈折率を測定した。フィルムの押出温度は、EVOH樹脂の場合は210、ポリアミド樹脂の場合は260、ポリ塩化ビニル樹脂の場合は160、ポリアクリロニトリル樹脂の場合は200であった。

【0207】

（11）ヘイズ値（曇価）：

測定すべき樹脂あるいは樹脂組成物を押出成形し、厚み20 μ mの無延伸フィルムを得た。得られたフィルムを用いて、ASTM D1003-61に準じて、ポイック積分球式光線透過率・全光線反射率計（村上色彩技術研究所製「HR-100型」）を使用し内部ヘイズ値を測定した。多層フィルムについても同様に測定した。さらに、多層ボトルについてはボトル胴部中央を円周上に4分割した4箇所について、各箇所における内部ヘイズ値を測定し、その平均値を採ってボトルのヘイズ値（曇価）とした。

10

【0208】

（12）樹脂組成物の酸素吸収速度：

樹脂組成物を用いて押出成形を行い、厚み20 μ mのフィルムを得た。得られた単層フィルム0.9m²（0.2m \times 4.5m；表面積1.8m²）をフィルム製膜の5時間後にロール状に巻いて、20、65%RHの空気を満たしておいた内部容量375mlの三角フラスコに入れた。三角フラスコ中の空気は、体積比で21：79の酸素および窒素を含有する。三角フラスコの口を、アルミニウム層を含む多層シートを用いてエポキシ樹脂で封じてから、20で放置した。封入48時間後、96時間後および192時間後の内部の空気をシリンジでサンプリングし、この空気の酸素濃度をガスクロマトグラフィーを用いて測定した。測定時に多層シートに空いた細孔は、エポキシ樹脂を用いてその都度封じた。測定はガスクロマトグラフィーで得られた酸素と窒素の体積比から、酸素の減少量（酸素吸収量）を計算することによって求めた。2日後～8日後の6日間での酸素減少量を、日数と表面積とで割ることにより、樹脂組成物の酸素吸収速度（ml/m²・day）を算出した。

20

【0209】

（13）ガスバリア性樹脂（A）の酸素透過速度

ガスバリア性樹脂（A）を押出成形して、厚さ20 μ mの無延伸フィルムを得た。得られたフィルムを20-65%RHに温湿度調整し、酸素透過量測定装置（モダンコントロール社製、OX-TRAN-10/50A）を用いて酸素透過量を測定した。なお、フィルムの押出温度は、EVOH樹脂の場合は210、ポリアミド樹脂の場合は260、ポリ塩化ビニル樹脂の場合は160、ポリアクリロニトリル樹脂の場合は200であった。

30

【0210】

（14）多層フィルムの酸素透過量：

樹脂組成物層と延伸ポリプロピレンフィルムを積層してなる積層フィルムを用いた。20-85%RHに温湿度調整した雰囲気下において、酸素透過量測定装置（モダンコントロール社製、OX-TRAN-10/50A）を用いてこのフィルムの酸素透過量を測定した。測定は、製膜後24時間の後から経時的に300時間の間行った。

40

【0211】

（15）多層容器の酸素透過量：

得られたボトルの形態のまま、空気雰囲気下、ボトル外部を20-65%RH、ボトル内部を20-100%RHに温湿度調整した後、酸素透過量測定装置（モダンコントロール社製、OX-TRAN-10/50A）にて、成形10日後の容器1個当たりの酸素透過量（ml/container・day・atm）を測定した。その後、ボトル外部を20-65%RH空気雰囲気下、ボトル内部を20-100%RH窒素雰囲気下の状態で3ヶ月間保管し、さらに容器1個当たりの酸素透過量（ml/container・day・atm）を測定した。

【0212】

50

(実施例1)

ガスバリア性樹脂(A)としてポリビニルアルコール系樹脂(A1)であるEVOHを使用した。このEVOHは、エチレン含有量32モル%、ケン化度99.5%、メルトフローレート(210 - 2160g荷重)8.4g/10分であった。このEVOHのリン酸根含有量及びNa、K、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ100ppm、20ppm、60ppm、20ppmであった。さらにこのEVOHの屈折率を測定したところ、1.533であった。酸素透過速度は、 $0.4\text{ ml} \cdot 20\text{ }\mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ であった。

【0213】

次に、下記の方法で、酸化防止剤が添加された熱可塑性樹脂(B)を調製した。

10

【0214】

乾燥した窒素で浄化された攪拌式オートクレーブ中にシクロヘキサン600体積部、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン(TMEDA)0.16体積部、開始剤としてn-BuLi0.094体積部を投入した。温度を50に昇温した後にスチレンモノマーを4.25体積部フィードし1.5時間重合させた。次に温度を30に下げたからイソブレンを120体積部フィードし2.5時間重合させた。次いで、再び温度を50に昇温して、スチレンモノマーを4.25体積部フィードし1.5時間重合させた。

【0215】

得られた反応液に、酸化防止剤として2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレートおよびペンタエリスリトールテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)を、それぞれ、スチレンおよびイソブレンの合計重量に対して0.15phrずつ加えた。反応液をメタノールに注ぎ、トリブロック共重合体を沈殿させた。これを乾燥し、酸化防止剤が添加された熱可塑性樹脂(B)として用いた。

20

【0216】

得られたトリブロック共重合体の数平均分子量は85000、共重合体中のスチレンブロックの分子量はそれぞれ8500、スチレン含有量は14mol%、イソブレンブロック中のビニル結合含有量は55%であり、構造式(I)で示される構造単位の含有量は55%であった。得られたトリブロック共重合体における炭素-炭素二重結合の含有量は0.014eq/gであり、メルトフローレートは7.7g/10分であった。当該樹脂中には、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート0.12重量%およびペンタエリスリトールテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)0.12重量%が含まれていた。

30

【0217】

上記酸化防止剤を含む熱可塑性樹脂(B)の屈折率およびヘイズ値(曇価)を測定したところ、それぞれ1.531および1.0%であった。

【0218】

上記酸化防止剤を含む熱可塑性樹脂(B)の屈折率およびヘイズ値(曇価)を測定したところ、それぞれ1.531および1.0%であった。また、この樹脂の、ジエン化合物から誘導されるブロックにおけるtanの主分散ピーク温度を測定したところ、-3であった。

40

【0219】

上記EVOH95重量部、熱可塑性樹脂(B)5重量部、およびステアリン酸コバルト(II)0.2121重量部(コバルト原子として0.0200重量部)をドライブレンドし、30mm二軸押出機((株)日本製鋼所TEX-30SS-30CRW-2V)を用い、210でスクリュウ回転数300rpm、押出樹脂量25kg/時間の条件で押し出し、ペレット化した後、30、16時間減圧下で乾燥を行い樹脂組成物ペレットを得た。この樹脂組成物のメルトフローレート(210 - 2160g荷重)は9.5g/10分であった。樹脂組成物ペレットの破断面を電子顕微鏡で観察したところ、熱可塑性樹脂(B)である上記トリブロック共重合体のおおむね1μm前後の粒子がEVOHからなる

50

マトリックス中に分散していた。

【0220】

得られた樹脂組成物を用いて、押出温度210にてフィルム押出成形を行い、厚み20μmのフィルムを得た。このとき得られた単層フィルムの内部ヘイズを測定したところ、1.0%であった。次に、フィルムの酸素吸収量を測定したところ、図1に示す結果を得た。2日後(48時間)と8日後(192時間)の測定結果から算出した、樹脂組成物の酸素吸収速度は0.498ml/m²・dayであった。

【0221】

上記樹脂組成物を用いて作製したフィルムの両面に、厚さ20μmの延伸ポリプロピレンフィルム(東セロ株式会社製OP-#20U-1)を積層し、ウレタン系接着剤(東洋モートン製、商品名:AD335Aと硬化剤(東洋モートン製、商品名:Cat-10)とのトルエン/メチルエチルケトン混合溶液(重量比1:1))を用いて接着させて、積層フィルムを作製した。この積層フィルムのヘイズは2.3%であった。またこの積層フィルムを用いて、酸素透過量を経時的に測定したところ、図2に示す結果を得た。

【0222】

次に、上記樹脂組成物、および下記の方法で製造した熱可塑性ポリエステル樹脂を用いて共射出ブロー成形を行い、多層ブローボトルを成形した。

【0223】

熱可塑性ポリエステル樹脂は、二酸化ゲルマニウムを重合触媒として調製したものを使用した。ポリエステル樹脂の各構造単位の含有率をNMRで測定したところ、このポリエステルにおけるテレフタル酸単位、エチレングリコール単位、およびジエチレングリコール単位の含有率はそれぞれ50.0モル%、48.9モル%、および1.1モル%であった。

【0224】

極限粘度、融点、ガラス転移温度はそれぞれ0.83dl/g、252、80であった。

【0225】

共射出ブロー成形においては、日精ASB製共射出延伸ブロー成形機(ASB-50HT型750ml、2個取り)を使用し、PES側射出機温度290、熱可塑性樹脂組成物側射出機温度220、PESとこの樹脂組成物とが合流するホットランナーブロック部260、射出金型コア温度15、射出金型キャビティー温度15で共射出成形を行い、PES/樹脂組成物/PESの、2種類の樹脂でなる3層のパリソンを得た。

【0226】

その後、パリソンの表面温度を105に加熱し、延伸ブロー成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES200μm、中間層樹脂組成物20μm、外層PES70μmである、2種類の樹脂でなる3層の多層共射出ブロー成形ボトルを得た。

【0227】

得られたボトルを用いて、ボトルの胴部のヘイズ、並びに成形10日後および3ヶ月間保管後のボトルの酸素透過量を測定したところ、それぞれ2.7%、0.00cc/container・day・atmおよび0.00cc/container・day・atmであった。

【0228】

(実施例2)

実施例1で使用したEVOH95重量部、実施例1で得られた熱可塑性樹脂(B)5重量部、およびステアリン酸コバルト(II)0.1060重量部(コバルト原子として0.0100重量部)を用いて、実施例2と同様にして樹脂組成物を得た。この樹脂組成物のメルトフローレート(210-2160g荷重)は9.3g/10分であった。得られた樹脂組成物ペレットの破断面を電子顕微鏡で観察したところ、熱可塑性樹脂(B)であるトリブロック共重合体のおおむね1μm前後の粒子がEVOHからなるマトリックス中に分散していた。

10

20

30

40

50

【0229】

得られた樹脂組成物を押出温度210にてフィルム押出成形を行い、厚み20 μ mのフィルムを得た。このとき得られた単層フィルムの内部ヘイズを測定したところ、0.9%であった。次に、フィルムの酸素吸収量を測定したところ、図1に示す結果を得た。2日後と8日後の測定結果から算出した、樹脂組成物の酸素吸収速度は0.280ml/m²・dayであった。

【0230】

次に、実施例1と同様に、積層フィルムを作製した。この積層フィルムのヘイズは2.2%であった。この積層フィルムを用いて、酸素透過量を経時的に測定したところ、図2に示す結果を得た。

10

【0231】

得られた樹脂組成物、および実施例1と同じ熱可塑性ポリエステル樹脂を用いて、実施例1と同様に共射出ブロー成形を行い、多層ブローボトルを成形した。胴部における平均厚みが内層PE S 200 μ m、中間層樹脂組成物20 μ m、外層PE S 70 μ mである、2種類の樹脂でなる3層の多層共射出ブロー成形ボトルを得た。

【0232】

得られたボトルを用いて、ボトルの胴部のヘイズ、並びに成形10日後および3ヶ月間保管後のボトルの酸素透過量を測定したところ、それぞれ2.6%、0.00cc/container・day・atmおよび0.00cc/container・day・atmであった。

20

【0233】

(実施例3)

実施例1で使用したEVOH90重量部、実施例1で得られた熱可塑性樹脂(B)10重量部、およびステアリン酸コバルト(II)0.2121重量部(コバルト原子として0.0200重量部)を用いて、実施例2と同様にして樹脂組成物を得た。この樹脂組成物のメルトフローレート(210-2160g荷重)は9.0g/10分であった。得られた樹脂組成物ペレットの破断面を電子顕微鏡で観察したところ、熱可塑性樹脂(B)であるトリブロック共重合体のおおむね1 μ m前後の粒子がEVOHからなるマトリックス中に分散していた。

【0234】

得られた樹脂組成物を押出温度210にてフィルム押出成形を行い、厚み20 μ mのフィルムを得た。このフィルムの酸素吸収量を測定したところ、図1に示す結果を得た。2日後と8日後の測定結果から算出した、樹脂組成物の酸素吸収速度は0.595ml/m²・dayであった。

30

【0235】

次に、実施例1と同様に積層フィルムを作製した。この積層フィルムを用いて、酸素透過量を経時的に測定したところ、図2に示す結果を得た。

【0236】

上記樹脂組成物、および実施例1と同様の熱可塑性ポリエステル樹脂を用いて、実施例1と同様に共射出ブロー成形を行い、多層ブローボトルを成形した。胴部における平均厚みが内層PE S 200 μ m、中間層樹脂組成物20 μ m、外層PE S 70 μ mである、2種類の樹脂でなる3層の多層共射出ブロー成形ボトルを得た。

40

【0237】

得られたボトルを用いて、成形10日後および3ヶ月保管後のボトルの酸素透過量を測定したところ、ともに0.00cc/container・day・atmであった。

【0238】

(実施例4)

エチレン含有量44モル%、ケン化度99.5%、メルトフローレート(210-2160g荷重)13.0g/10分、屈折率1.528のEVOH95重量部、実施例1で得られた熱可塑性樹脂(B)5重量部、およびステアリン酸コバルト(II)0.2121

50

重量部（コバルト原子として0.0200重量部）を用いて、実施例1と同様にして樹脂組成物を得た。この樹脂組成物のメルトフローレート（210 - 2160 g 荷重）は10.5 g / 10分であった。得られた樹脂組成物ペレットの破断面を電子顕微鏡で観察したところ、熱可塑性樹脂（B）である上記トリブロック共重合体のおおむね1 μm前後の粒子がEVOHからなるマトリックス中に分散していた。

【0239】

得られた樹脂組成物を押出温度210にてフィルム押出成形を行い、厚み20 μmのフィルムを得た。このとき得られた単層フィルムの内部ヘイズを測定したところ、1.7%であった。このフィルムの酸素吸収量を測定したところ、図1に示す結果を得た。2日後と8日後の測定結果から算出した、樹脂組成物の酸素吸収速度は1.344 ml / m² · dayであった。

10

【0240】

次に、実施例1と同様に積層フィルムを作製した。この積層フィルムのヘイズは2.9%であった。次に、この積層フィルムを用いて、酸素透過量を経時的に測定したところ、図2に示す結果を得た。

【0241】

上記の樹脂組成物、および実施例2と同様の熱可塑性ポリエステル樹脂を用いて、実施例1と同様に共射出ブロー成形を行い、多層ブローボトルを成形した。胴部における平均厚みが内層PES200 μm、中間層樹脂組成物20 μm、外層PES70 μmである、2種類の樹脂でなる3層の多層共射出ブロー成形ボトルを得た。

20

【0242】

得られたボトルを用いて、ボトルの胴部のヘイズ、並びに成形10日後および3ヶ月間保管後のボトルの酸素透過量を測定したところ、それぞれ3.3%、0.00 cc / container · day · atmおよび0.00 cc / container · day · atmであった。

【0243】

（比較例1）

実施例1で用いたEVOH樹脂を単独で用い、押出温度210にてフィルム押出成形を行い、厚み20 μmのフィルムを得た。このとき得られた単層フィルムの内部ヘイズを測定したところ、0.7%であった。また、フィルムの酸素吸収量を測定したところ、図1に示す結果を得た。2日後と8日後の測定結果から算出した、当該EVOH樹脂の酸素吸収速度は0.000 ml / m² · dayであった。

30

【0244】

次に、実施例1と同様に、積層フィルムを作製した。この積層フィルムのヘイズは2.0%であった。次に、この積層フィルムを用いて、酸素透過量を経時的に測定したところ、図2に示す結果を得た。

【0245】

上記EVOH樹脂、および実施例1と同じ熱可塑性ポリエステル樹脂を用いて、実施例2と同様に共射出ブロー成形を行い、多層ブローボトルを成形した。胴部における平均厚みが内層PES200 μm、中間層EVOH20 μm、外層PES70 μmである2種類の樹脂でなる3層の多層共射出ブロー成形ボトルを得た。

40

【0246】

得られたボトルを用いて、ボトルの胴部のヘイズ、並びに成形10日後および3ヶ月間保管後のボトルの酸素透過量を測定したところ、それぞれ2.4%、0.02 cc / container · day · atmおよび0.02 cc / container · day · atmであった。

【0247】

上記試験の結果を下記表1にまとめて示す。

【0248】

【表1】

50

	EVOH		熱可塑性樹脂(B)		遷移金属塩(C)		樹脂組成物		多層フィルム		多層ボトル	
	フィルム含有率 モル%	配合量 重量部	配合量 重量部	配合量 重量部	配合量 ppm	酸素吸収速度 ml/m ² ·day	ハイス %	ハイス %	ハイス %	酸素透過量 *1)	ハイス %	
実施例1	32	95	5	200	0.498	1.0	2.3	0.00	2.7			
実施例2	32	95	5	100	0.280	0.9	2.2	0.00	2.6			
実施例3	32	90	10	200	0.595	-	-	0.00	-			
実施例4	44	95	5	200	1.344	1.7	2.9	0.00	3.3			
比較例1	32	100	0	0	0.000	0.7	2.0	0.02	2.4			

*1) ml/container·day·atm

【 0 2 4 9 】

(実施例 5)

ガスバリア性樹脂 (A) として、ポリカプロアミド (宇部興産製、商品名 : 1 0 3 0 B) を使用した。このポリカプロアミドの屈折率を測定したところ、 1 . 5 3 3 であった。ポ

10

20

30

40

50

リカプロアミドの酸素透過速度は、 $80\text{ ml} \cdot 20\text{ }\mu\text{ m} / \text{ m}^2 \cdot \text{ day} \cdot \text{ atm}$ であった。実施例1と同様の方法で酸化防止剤を含む熱可塑性樹脂(B)を調製した。

【0250】

上記ポリカプロアミド95重量部、熱可塑性樹脂(B)5重量部、およびステアリン酸コバルト(II)0.2121重量部(コバルト原子として0.0200重量部)をドライブレンドし、30mm 二軸押出機((株)日本製鋼所TEX-30SS-30CRW-2V)を用い、260 でスクリュウ回転数300rpm、押出樹脂量25kg/時間の条件で押し出し、ペレット化した後、30、16時間減圧下で乾燥を行い樹脂組成物ペレットを得た。樹脂組成物ペレットの破断面を電子顕微鏡で観察したところ、熱可塑性樹脂(B)であるトリブロック共重合体のおおむね1 $\mu\text{ m}$ 前後の粒子がポリカプロアミドからなるマトリックス中に分散していた。

10

【0251】

得られた樹脂組成物を押し出し温度260にてフィルム押し出し成形を行い、厚み20 $\mu\text{ m}$ のフィルムを得た。このとき得られた単層フィルムの内部ヘイズを測定したところ、1.2%であった。次に、フィルムの酸素吸収量を測定したところ、図3に示す結果を得た。2日後(48時間)と8日後(192時間)の測定結果から算出した、樹脂組成物の酸素吸収速度は $2.618\text{ ml} / \text{ m}^2 \cdot \text{ day}$ であった。

【0252】

上記組成物を用いて作製したフィルムの両面に、厚さ20 $\mu\text{ m}$ の延伸ポリプロピレンフィルム(東セロ株式会社製OP-#20U-1)を積層し、ウレタン系接着剤(東洋モートン製、商品名:AD335Aと硬化剤(東洋モートン製、商品名:Cat-10)のトルエン/メチルエチルケトン混合溶液(重量比1:1))を用いて接着させて、積層フィルムを得た。この積層フィルムのヘイズは2.4%であった。またこの積層フィルムを用いて、製膜してから4日後の酸素透過量を測定したところ、 $6.8\text{ ml} \cdot 20\text{ }\mu\text{ m} / \text{ m}^2 \cdot \text{ day} \cdot \text{ atm}$ であった。

20

【0253】

次に、上記の樹脂組成物および実施例1の方法で製造した熱可塑性ポリエステル樹脂を用いて共射出ブロー成形を行い、多層ブローボトルを成形した。

【0254】

共射出ブロー成形においては、日精ASB製共射出延伸ブロー成形機(ASB-50HT型750ml、2個取り)を使用し、PES側射出機温度290、熱可塑性樹脂組成物側射出機温度260、PESと樹脂組成物が合流するホットランナーブロック部280、射出金型コア温度15、射出金型キャビティー温度15で共射出成形を行い、PES/樹脂組成物/PESの、2種類の樹脂でなる3層のパリソンを得た。

30

【0255】

その後、パリソンの表面温度を105に加熱し、延伸ブロー成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES200 $\mu\text{ m}$ 、中間層樹脂組成物20 $\mu\text{ m}$ 、外層PES70 $\mu\text{ m}$ である、3層の多層共射出ブロー成形ボトルを得た。

【0256】

得られたボトルを用いて、ボトルの胴部のヘイズ、およびボトルの酸素透過量を測定したところ、それぞれ2.7%および $0.02\text{ cc} / \text{ container} \cdot \text{ day} \cdot \text{ atm}$ であった。

40

【0257】

(実施例6)

ガスバリア性樹脂(A)として、ポリ塩化ビニル(積水化学工業製、商品名:エスメディカV6142E)を使用した。このポリ塩化ビニルの屈折率を測定したところ、1.535であった。このポリ塩化ビニルの酸素透過速度は、 $160\text{ ml} \cdot 20\text{ }\mu\text{ m} / \text{ m}^2 \cdot \text{ day} \cdot \text{ atm}$ であった。実施例1と同様の方法で酸化防止剤を含む熱可塑性樹脂(B)を調製した。

【0258】

50

上記したポリ塩化ビニル 95 重量部、熱可塑性樹脂 (B) 5 重量部、およびステアリン酸コバルト (II) 0.2121 重量部 (コバルト原子として 0.0200 重量部) をドライブレンドし、30 mm 二軸押出機 ((株) 日本製鋼所 TEX-30SS-30CRW-2V) を用い、160 でスクリュウ回転数 300 rpm、押出樹脂量 25 kg / 時間の条件で押し出し、ペレット化した後、30、16 時間減圧下で乾燥を行い樹脂組成物を得た。樹脂組成物ペレットの破断面を電子顕微鏡で観察したところ、熱可塑性樹脂 (B) であるトリブロック共重合体のおおむね 2 μm 前後の粒子がポリ塩化ビニルからなるマトリックス中に分散していた。

【0259】

得られた樹脂組成物を押し出し温度 160 にてフィルム押し出し成形を行い、厚み 20 μm のフィルムを得た。このとき得られた単層フィルムの内部ヘイズを測定したところ、2.9% であった。また、フィルムの酸素吸収量を測定したところ、図 3 に示す結果を得た。2 日後 (48 時間) と 8 日後 (192 時間) の測定結果から算出した、樹脂組成物の酸素吸収速度は 4.105 ml / m² · day であった。

10

【0260】

次に、実施例 5 と同様に、積層フィルムを作製した。この積層フィルムのヘイズは 3.5% であった。この積層フィルムを用いて、製膜してから 4 日後の酸素透過量を測定したところ、12.8 ml · 20 μm / m² · day · atm であった。

【0261】

(実施例 7)

ガスバリア性樹脂 (A) として、ポリアクリロニトリル (三井化学製、商品名: パレックス 1000) を使用した。このポリアクリロニトリルの屈折率を測定したところ、1.525 であった。このポリアクリロニトリルの酸素透過速度は、6.9 ml · 20 μm / m² · day · atm であった。実施例 1 と同様の方法で酸化防止剤を含む熱可塑性樹脂 (B) を調製した。

20

【0262】

上記ポリアクリロニトリル 95 重量部、熱可塑性樹脂 (B) 5 重量部、およびステアリン酸コバルト (II) 0.2121 重量部 (コバルト原子として 0.0200 重量部) をドライブレンドし、30 mm 二軸押出機 ((株) 日本製鋼所 TEX-30SS-30CRW-2V) を用い、200 でスクリュウ回転数 300 rpm、押出樹脂量 25 kg / 時間の条件で押し出し、ペレット化した後、30、16 時間減圧下で乾燥を行い樹脂組成物を得た。樹脂組成物ペレットの破断面を電子顕微鏡で観察したところ、熱可塑性樹脂 (B) である上記トリブロック共重合体のおおむね 2 μm 前後の粒子がポリアクリロニトリルらなるマトリックス中に分散していた。

30

【0263】

得られた樹脂組成物を押し出し温度 200 にてフィルム押し出し成形を行い、厚み 20 μm のフィルムを得た。このとき得られた単層フィルムの内部ヘイズを測定したところ、4.9% であった。次に、フィルムの酸素吸収量を測定したところ、図 3 に示す結果を得た。2 日後 (48 時間) と 8 日後 (192 時間) の測定結果から算出した、樹脂組成物の酸素吸収速度は 1.770 ml / m² · day であった。

40

【0264】

次に、実施例 5 と同様に、積層フィルムを作製した。この積層フィルムのヘイズは 6.5% であった。この積層フィルムを用いて、製膜してから 4 日後の酸素透過量を測定したところ、0.7 ml · 20 μm / m² · day · atm であった。

【0265】

上記試験の結果を下記表 2 にまとめて示す。

【0266】

【表 2】

	ガスバリア性樹脂(A)		熱可塑性樹脂(B)		遷移金属塩(C)		樹脂組成物		多層フィルム		多層ボトル	
	樹脂名	配合量 重量部	配合量 重量部	配合量 重量部	配合量 ppm	酸素吸収速度 ml/m ² ·day	ヘイズ %	酸素透過量 *1)	ヘイズ %	酸素透過量 *2)	ヘイズ %	
実施例5	ポリエーカブロラクタム	95	5	200	200	2.618	1.2	6.8	2.4	0.02	2.7	
実施例6	ポリ塩化ビニル	95	5	200	200	4.105	2.9	12.8	3.5	-	-	
実施例7	ポリアクリロニトリル	95	5	200	200	1.77	4.9	0.7	6.5	-	-	

*1) ml·20 μ m/m²·day·atm
 *2) ml/container·day·atm

【 0 2 6 7 】

(実施例 8)

実施例 1 で作製した積層フィルムを、外径 6 5 mm、底部厚み 1 . 2 mm のポリプロピレン製スクリューキャップ本体に合うように、ガスケットの形状に打ち抜き、このスクリュ

10

20

30

40

50

ーキャップ本体に取り付けた。次いで圧縮成形用ガスケット成形機の金型に得られたガスケット付きキャップを供給し、また、この圧縮成形用ガスケット成形機にエチレン-1-ブテン共重合体(シェルケミカル製「POLYBUTYLENE 8240」: 1-ブテン(99モル%以上)、エチレン(1モル%以下)共重合品、密度 0.908 g/cm^3 、MFR=2.0g/10分(210、2160g荷重))を供給し、圧縮成形することにより多層ガスケット付きキャップを作製した。このとき圧縮成形機のシリンダー温度は245、ノズル温度は235、金型温度は30となるよう調節した。

【0268】

このようにして作製したキャップの容器のシール性について、次の様に評価した。

【0269】

内容量500mlの円筒状のポリエステル製ブローボトルに、水200mlを入れ、スクリュウ式キャップを取り付け、下記評価方法に示すような要領でキャップを締めた。その後、ボトル胴部を手で持ち上下に大きく20回振った。その結果、液漏れの状態を観察して以下の4段階で評価分類した。

A: 指先で軽く締めただけでも全く漏れない。

B: 指先で軽く締めただけでは漏れ、キャップのスクリュウ部が濡れる。

C: 指先で軽く締めただけでは漏れ、キャップ外部に水が飛散するが、強く締めれば漏れない。

D: 強く締めても漏れる。

評価の結果、「A」であり良好なシール性を示した。

【0270】

(実施例9)

実施例5で得られた積層フィルムを用い、実施例8と同様に試験を行なった。

その結果、Aの評価が得られた。

【0271】

【発明の効果】

本発明によれば、ガスバリア性、特に酸素ガスバリア性に優れ、さらに酸素吸収性に優れた樹脂組成物が得られる。さらに適切に樹脂を選択することにより、良好な透明性が得られる。このような樹脂組成物は任意の形状の成形品に調製され得る。これらを用いて調製された成形品、例えば、フィルムや容器は、ガスバリア性および酸素吸収性に優れ、さらに良好な透明性が得られる。そのため、本発明の樹脂組成物あるいは樹脂は、食品、医薬品等の酸素による劣化を受けやすい物品を保存するための容器として有用である。

【0272】

上記樹脂組成物を用いた多層構造体、例えば多層フィルムからなる包装材料も上記優れた性能を有するため好適に用いられる。特に、全層厚みが $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下である多層フィルムからなる容器、あるいは熱可塑性ポリエステル層と積層してなる多層容器は、上記酸素吸収性あるいはガスバリア性に加え、透明性が要求される容器の用途に好適に用いられる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1~4の樹脂組成物および比較例1のEVOH樹脂の酸素吸収量を時間に対してプロットしたグラフである。

【図2】 実施例1~4および比較例1の多層構造体の酸素透過量を時間に対してプロットしたグラフである。

【図3】 実施例5~7の樹脂組成物の酸素吸収量を時間に対してプロットしたグラフである。

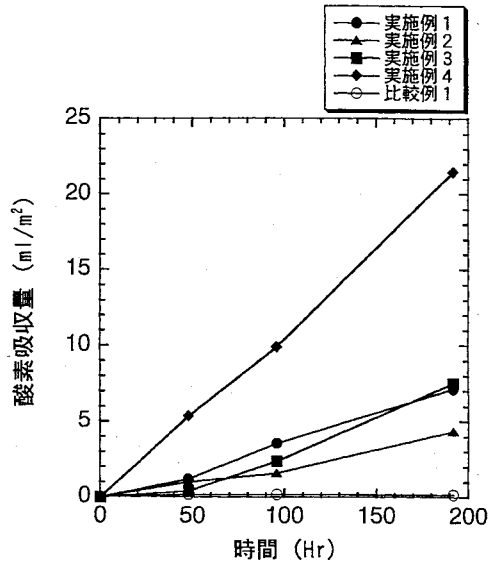
10

20

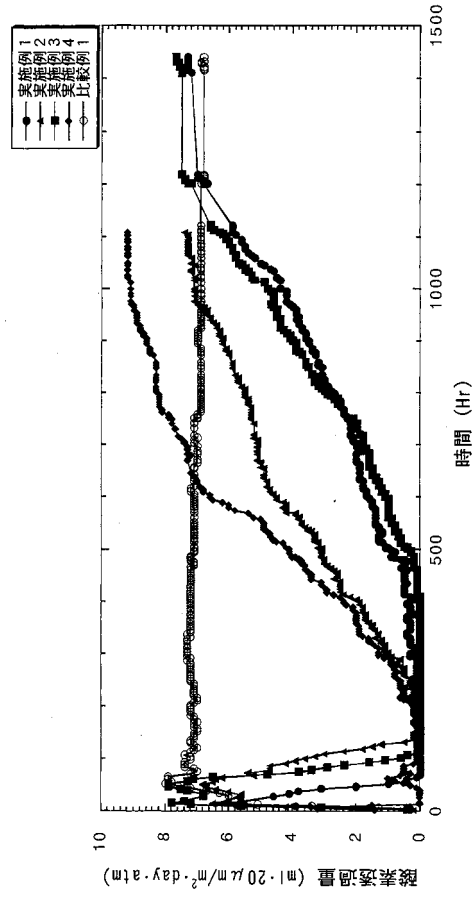
30

40

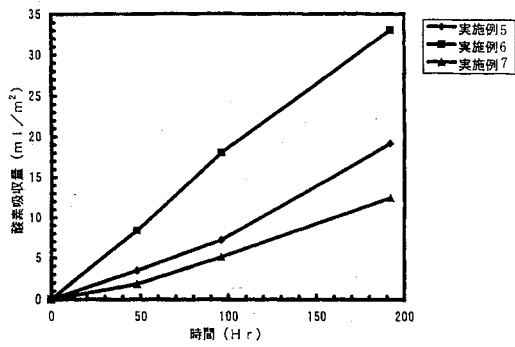
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	
C 0 8 L 47/00 (2006.01)		C 0 8 L 29/04	C
C 0 8 L 77/00 (2006.01)		C 0 8 L 47/00	
B 3 2 B 7/02 (2006.01)		C 0 8 L 77/00	
B 3 2 B 27/00 (2006.01)		B 3 2 B 7/02	
B 3 2 B 27/18 (2006.01)		B 3 2 B 27/00	B
B 6 5 D 1/00 (2006.01)		B 3 2 B 27/18	Z
B 6 5 D 65/40 (2006.01)		B 6 5 D 1/00	B
C 0 8 J 5/00 (2006.01)		B 6 5 D 65/40	F
C 0 8 K 3/00 (2006.01)		C 0 8 J 5/00	C E T
C 0 8 K 5/00 (2006.01)		C 0 8 K 3/00	
		C 0 8 K 5/00	

- (31)優先権主張番号 特願平11-212086
(32)優先日 平成11年7月27日(1999.7.27)
(33)優先権主張国 日本国(JP)
(31)優先権主張番号 特願平11-220288
(32)優先日 平成11年8月3日(1999.8.3)
(33)優先権主張国 日本国(JP)

- (72)発明者 高松 秀雄
茨城県鹿島郡神栖町大字東和田36番地 株式会社クラレ内
(72)発明者 前田 瑞穂
茨城県鹿島郡神栖町大字東和田36番地 株式会社クラレ内

審査官 阪野 誠司

- (56)参考文献 国際公開第97/032925(WO, A1)
特開平05-115776(JP, A)
特表平08-502202(JP, A)
特表平11-500349(JP, A)
特表平02-500846(JP, A)
特表平08-502306(JP, A)
特開平04-045152(JP, A)
特開2001-039475(JP, A)
特開平10-237299(JP, A)
特開平10-087923(JP, A)
特開平04-211444(JP, A)
特開平04-045144(JP, A)
特開平10-001579(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L 101/00
C08K 3/00
C08L 23/00
C08L 25/00
C08L 29/00
C08L 33/20

C08L 47/00

C08L 77/00