

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-8664
(P2005-8664A)

(43) 公開日 平成17年1月13日(2005.1.13)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 08 L 23/00	C 08 L 23/00	3 E 0 8 6
B 65 D 65/02	B 65 D 65/02	4 F 0 7 1
C 08 J 5/00	C 08 J 5/00	4 J 0 0 2
C 08 L 77/06	C 08 L 77/06	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2003-171164 (P2003-171164)	(71) 出願人	395018767 日本ポリオレフィン株式会社 東京都港区芝大門一丁目13番9号
(22) 出願日	平成15年6月16日 (2003.6.16)	(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100108578 弁理士 高橋 詔男
		(74) 代理人	100089037 弁理士 渡邊 隆
		(74) 代理人	100101465 弁理士 青山 正和
		(74) 代理人	100094400 弁理士 鈴木 三義
		(74) 代理人	100107836 弁理士 西 和哉

最終頁に続く

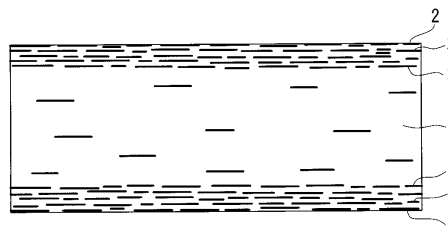
(54) 【発明の名称】 複合成形品およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高湿度下であってもガスバリアー性に優れ、射出工程を含む成形方法によって安価に得ることができる複合成形品を提供する。

【解決手段】 (a) ポリオレフィンおよび (b) 無定形ポリアミドを含む混合物が射出工程を経て成形された、(a) ポリオレフィン 1 中に薄層状の (b) 無定形ポリアミド 2 が複数存在している複合成形品；および、(a) ポリオレフィンおよび (b) 無定形ポリアミドを含む不均一熔融混合物を調製する工程と、不均一熔融混合物を射出工程を含む成形方法により成形する工程とを有する複合成形品の製造方法。

【選択図】 図 2



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

(a) ポリオレフィンおよび (b) 無定形ポリアミドを含む混合物が射出工程を経て成形された成形品であり、

(a) ポリオレフィン中に薄層状の (b) 無定形ポリアミドが複数存在していることを特徴とする複合成形品。

【請求項 2】

薄層状の (b) 無定形ポリアミドが表面付近に偏在していることを特徴とする請求項 1 記載の複合成形品。

【請求項 3】

(a) ポリオレフィンが、ポリエチレンであることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載の複合成形品。

【請求項 4】

(b) 無定形ポリアミドが、ジアミンおよびジカルボン酸の重合体であり、ジアミンまたはジカルボン酸のいずれか一方が、芳香族化合物であることを特徴とする請求項 1 ないし 3 いずれか一項に記載の複合成形品。

【請求項 5】

層状構成形成品中に、(a) ポリオレフィンおよび (b) 無定形ポリアミドの両方に接着性を示す (c) 接着性樹脂が含まれていることを特徴とする請求項 1 ないし 4 いずれか一項に記載の複合成形品。

【請求項 6】

(b) 無定形ポリアミドの熔融粘度が、(a) ポリオレフィンの熔融粘度よりも低いことを特徴とする請求項 1 ないし 5 いずれか一項に記載の複合成形品。

【請求項 7】

容器または蓋であることを特徴とする請求項 1 ないし 6 いずれか一項に記載の複合成形品。

【請求項 8】

容器または蓋の内面付近および外面付近に、薄層状の (b) 無定形ポリアミドが偏在していることを特徴とする請求項 7 記載の複合成形品。

【請求項 9】

(a) ポリオレフィンおよび (b) 無定形ポリアミドを含む不均一熔融混合物を調製する工程と、不均一熔融混合物を射出工程を含む成形方法により成形する工程とを有することを特徴とする複合成形品の製造方法。

【請求項 10】

(b) 無定形ポリアミドとして、射出工程時の熔融粘度が (a) ポリオレフィンの熔融粘度よりも低いものを用いることを特徴とする請求項 9 記載の複合成形品の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、ポリオレフィン中に他の樹脂材料が薄層状に多数存在する複合成形品およびその製造方法に関し、詳しくは、乾燥時はもちろん高湿度下でもガスバリアー性に優れる容器、蓋などの複合成形品およびその製造方法に関する。

【0002】**【従来の技術】**

酸素等のガスに対する感受性の高い食品、医薬品等を収容するための容器としては、蓋とともに、ガスバリアー性の高い容器が要求される。そのため、このような容器には、ガスバリアー性樹脂が用いられる。

しかしながら、ガスバリアー性樹脂（例えばナイロン、エチレン - ビニルアルコール共重合体）は高価であるため、ガスバリアー性の容器は通常、安価な構造材にガスバリアー性

10

20

30

40

50

層を積層した積層容器とされている。このような積層容器としては、例えば、ナイロンからなるガスバリアー性層と、構造材であるポリオレフィンとを積層した積層容器が挙げられる。ガスバリアー性の蓋も同様である。

【0003】

また、このようなガスバリアー性の容器には、製造上の問題もある。すなわち、一般的な容器の成形方法としては、射出成形方法、延伸ブロー成形方法等の射出工程を含む成形方法が、中空製品を得るのに中子を使用するので広口の容器とならざるを得ないという問題があるものの、成形速度が速く、結果として安価な製品が得られることから、広く普及している。

しかしながら、射出工程を含む成形方法による積層容器の成形は、構造上および成形方法上の理由から困難なため、ほとんど例がない。例えば、二色もしくは多層射出成形方法等があり得るが、特殊な装置を使用するものである。したがって、射出工程を含む成形方法によって安価なガスバリアー性の容器を得ることは、これまでできなかった。

10

【0004】

なお、複数の異なる樹脂材料からなる複合容器としては、例えば、ポリオレフィン中に、ポリアミドおよびポリビニールアルコールのブレンド物が薄層状に多数存在している容器が特開平1-275137号公報(特許文献1)に提案されている。そして、このような容器は、ガソリン、アルコール等の液体に対する耐性に優れているとある。

【0005】

ところで、食品、医薬品等を収容するための容器は、各種の環境下で使用される。特に、高湿度下では、極性ポリマー(ガスバリアー性樹脂)が影響を受けやすく、その機能(ガスバリアー性)が変化しやすい。それゆえ、実用的な容器には、コストのほか、高湿度下におけるガスバリアー性の維持も必要とされる。

20

【0006】

そこで、特許文献1に提案されている容器を検討してみる。特許文献1の実施例5ではポリビニールアルコールと無定形ナイロンのブレンドと、ポリエチレンとからなる複合容器を得ている。ここで、無定形ナイロンはガスバリアー性を有しているものの、これと併用されているポリビニールアルコールは、高湿度下でガスバリアー性が低下する材料である。そのため、この容器には、高湿度下の使用でガスバリアー性の低下が認められる。

また、特許文献1の比較例1ではナイロンとポリエチレンとからなる複合容器を得ている。しかしながら、使用されるナイロンは、無定形ナイロンではなく、それゆえこの容器には、高湿度下の使用でガスバリアー性の低下が認められる。

30

【0007】

このように、特許文献1には、ガスバリアー性に対する認識が全くなく、当然ながら高湿度下でのガスバリアー性の知見については、一切開示も示唆もない。このことは、特許文献1の実施例では液体の透過性(ASTM D2684の液体透過性試験)を測定していることから裏付けられる。液体と気体の拡散では気体の方がはるかに拡散しやすく、特許文献1の容器が液体への耐性に優れるとしても、これからガスバリアー性を予測するのは難しい。

しかも、特許文献1では、基本的にブロー成形方法による容器を開示するのみである。

40

【0008】

以上のように、乾燥時はもちろん高湿度下であってもガスバリアー性に優れ、射出工程を含む成形方法によって安価に得ることができる容器、蓋などの成形品は、これまで知られていなかった。

【0009】

【特許文献1】

特開平1-275137号公報

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

よって、本発明の目的は、高湿度下であってもガスバリアー性に優れ、射出工程を含む成

50

形方法によって安価に得ることができる複合成形品を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明の複合成形品は、(a)ポリオレフィンおよび(b)無定形ポリアミドを含む混合物が射出工程を経て成形された成形品であり、(a)ポリオレフィン中に薄層状の(b)無定形ポリアミドが複数存在していることを特徴とするものである。

【0012】

ここで、薄層状の(b)無定形ポリアミドは、表面付近に偏在していることが望ましい。また、(a)ポリオレフィンは、ポリエチレンであることが望ましい。

また、(b)無定形ポリアミドは、ジアミンおよびジカルボン酸の重合体であり、ジアミンまたはジカルボン酸のいずれか一方が、芳香族化合物であることが望ましい。

また、層状構造成形品中に、(a)ポリオレフィンおよび(b)無定形ポリアミドの両方に接着性を示す(c)接着性樹脂が含まれていることが望ましい。

【0013】

また、(b)無定形ポリアミドの熔融粘度は、(a)ポリオレフィンの熔融粘度よりも低いことが望ましい。

また、このような複合成形品は、容器または蓋であることが望ましい。

また、この容器または蓋の内面付近および外面付近には、薄層状の(b)無定形ポリアミドが偏在していることが望ましい。

【0014】

また、本発明の複合成形品の製造方法は、(a)ポリオレフィンおよび(b)無定形ポリアミドを含む不均一熔融混合物を調製する工程と、不均一熔融混合物を射出工程を含む成形方法により成形する工程とを有することを特徴とする。

ここで、(b)無定形ポリアミドとして、射出工程時の熔融粘度が(a)ポリオレフィンの熔融粘度よりも低いものを用いることが望ましい。

【0015】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

<複合成形品>

本発明の複合成形品は、(a)ポリオレフィンおよび(b)無定形ポリアミドを含む混合物が射出工程を経て成形された成形品であり、(a)ポリオレフィン中に薄層状の(b)無定形ポリアミドが複数存在しているものである。

具体的には、図1に示すように、(a)ポリオレフィン1が連続マトリックス相の形態にあり、かつ(b)無定形ポリアミド2が、連続マトリックス相中に埋め込まれた、多数のかつ実質的に二次元の薄層状であり、それらが実質的に平行でかつ間隔をあけて重なる不連続分散相の形態にあるものである。

【0016】

本発明の複合成形品としては、薄層状の(b)無定形ポリアミド2が少なくとも一方の表面付近に偏在しているものが好ましく、図2に示すように、薄層状の(b)無定形ポリアミド2が両表面付近に偏在しているものがより好ましい。このような複合成形品は、ガスバリアー性にたいへん優れる。

【0017】

本発明の複合成形品の寸法は、特に制限されないが、容器の場合、厚さは0.5mm以上で、好ましくは20mm以下であり、容量は大きいものでも数十リットル程度までである。蓋としては、特に上記容器のための蓋に限られないが、上記容器のための蓋が代表的に例示される。

【0018】

<(a)ポリオレフィン>

本発明における(a)ポリオレフィンは、エチレン、プロピレン、ブテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1等のオレフィンのホモ重合体または共重合

10

20

30

40

50

体である。

【0019】

(a) ポリオレフィンとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン等が挙げられる。中でも、エチレンのホモ重合体またはエチレンと - オレフィンとの共重合体であるポリエチレンが、高、中および低密度のものとするところができる点で、好適である。

【0020】

また、ポリエチレンとしては、高圧ラジカル重合法により製造されるポリエチレン、クロム系触媒、チーグラ触媒、メタロセン触媒等の遷移金属系触媒により製造されるポリエチレンのいずれも使用することができる。

10

(a) ポリオレフィンとしては、適宜に変性したものをを用いることができるが、熔融時に (b) 無定形ポリアミドと相溶しないものを選択する必要がある。

【0021】

得られるの容器等の成形品に要求される物性に応じて、ポリエチレンの種類を選択できる。例えば、剛性等の機械的強度が要求される成形品の場合には、高密度ポリエチレンが適当である。(a) ポリオレフィンに高密度ポリエチレン等の高剛性のものをを用いると、薄肉であっても機械的強度が十分なガスバリアー性容器または蓋とすることができる。また、(a) ポリオレフィンに低密度ポリエチレン等の軟質なものをを用いると、例えば、搾り出しが可能なガスバリアー性のスクイズボトル等を得ることができる。

【0022】

本発明の複合成形品における (a) ポリオレフィンの含有量は、複合成形品中、50 ~ 99 質量% が好ましく、70 ~ 96 質量% がもっとも好ましい。ここで、(a) ポリオレフィンと (b) 無定形ポリアミドの合計を 100 質量% とする。

20

【0023】

< (b) 無定形ポリアミド >

本発明における (b) 無定形ポリアミドとは、非晶性ポリアミド、アモルファスポリアミドとも呼ばれるものであり、結晶性または半結晶性ナイロンとは異なる重合体を称するものである。(b) 無定形ポリアミドは、常法で用いる示差走査熱量計 (DSC) 測定した場合に明確な融点を示さないポリアミドとして定義される。例えば、ナイロン 6、ナイロン 9、ナイロン 11、ナイロン 12 等の結晶性または半結晶性ナイロンは所定の融点を示す。

30

【0024】

(b) 無定形ポリアミドとしては、例えば、ジアミンおよびジカルボン酸の重合体が挙げられる。

ジアミンとしては、例えば、ヘキサメチレンジアミン、2 - メチルペンタメチレンジアミン、2, 2, 4 - トリメチルヘキサメチレンジアミン、ビス (4 - アミノシクロヘキシル) メタン、1, 4 - ジアミノブタン、1, 3 - ジアミノプロパン、p - キシレンジアミンなどが挙げられる。

ジカルボン酸としては、例えば、イソフタル酸、テレフタル酸、アルキル置換イソ - またはテレフタル酸、アジピン酸、セバチン酸などが挙げられる。

40

【0025】

上記ジアミンおよびジカルボン酸は、得られるポリアミドが無定形である限り、適宜に組み合わせ使用することができる。通常、無定形のポリアミドを得るためには、ジアミンまたはジカルボン酸のいずれか一方を芳香族化合物とし、他方を脂肪族化合物とすればよい。

(b) 無定形ポリアミドの具体例としては、ヘキサメチレンジアミン イソフタルアミド、ヘキサメチレンジアミン イソフタルアミド / テレフタルアミド共重合体、2, 2, 4 - ヘキサメチレンジアミンと 2, 4, 4 - ヘキサメチレンジアミンの混合物のテレフタルアミド等が挙げられる。

【0026】

50

(b) 無定形ポリアミドの重量平均分子量は、5000以上であることが好ましい。

市販の無定形ポリアミドとしては、エムス・ヘミー社のグリボリ (G r i v o r y) G 2 1、三菱エンジニアリングプラスチック社のNOVAMID X 2 1などが例示される。

(b) 無定形ポリアミドとしては、適宜に変性したものをを用いることができるが、熔融時に(a)ポリオレフィンと相溶しないものを選択する必要がある。

【0027】

本発明の複合成形品における(b)無定形ポリアミドの含有量は、複合成形品中、1~50質量%が好ましく、4~30質量%がもっとも好ましい。ここで、(a)ポリオレフィンと(b)無定形ポリアミドの合計を100質量%とする。

10

【0028】

<(c)接着性樹脂>

本発明の複合成形品における(a)ポリオレフィンと薄層状の(b)無定形ポリアミドとの層間接着強度を向上させたい場合には、両者に接着性を有する(c)接着性樹脂を配合することができる。

【0029】

(c)接着性樹脂としては、例えば、カルボニル基を有するポリオレフィンが挙げられる。カルボニル基を有するポリオレフィンとしては、例えば、ポリオレフィンの主鎖または側鎖のいずれかに結合したカルボン酸部分を有するポリオレフィンが挙げられる。ここで、「カルボン酸部分」とは、カルボン酸、そのエステル、酸無水物、およびカルボン酸塩

20

を意味する。カルボン酸塩は中和されたカルボン酸である。これらはアイオノマー重合体と称されることがある。カルボニル基を有するポリオレフィンは、直接合成またはグラフト反応によって調製することができる。直接合成の一例は、 α -オレフィンとカルボン酸部分を有する単量体との共重合である。グラフト反応の一例は、ポリオレフィンへのカルボン酸部分を有する単量体のグラフト付加である。

【0030】

グラフト反応に用いられるポリオレフィンとしては、例えば、ポリエチレン、エチレンと炭素数3~8の α -オレフィンとの共重合体、炭素数3~8の α -オレフィンと非共役ジオレフィン(例えば、1,4-ヘキサジエン)との共重合体などが挙げられる。カルボン酸部分を有する単量体としては、メタクリル酸、アクリル酸、エタクリル酸、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸ジ-n-ブチル、マレイン酸無水物、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、これらのジカルボン酸のモノエステル、ドデセニルこはく酸無水物、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物、ナジックアンヒドライド(3,6-エンドメチレン-1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸無水物)などが挙げられる。

30

カルボニル基を有するポリオレフィンは、少なくとも75モル%のオレフィン成分および0.2~25モル%のカルボニル基を含むことが好ましい。

【0031】

カルボン酸部分がカルボン酸である場合には、カルボン酸は1~3の原子価を有する金属イオンで中和され、カルボン酸部分がジカルボン酸である場合には、ジカルボン酸は1の原子価を有する金属イオンで中和されていることが好ましい。中和度の制御のためには、カルボン酸部分の少なくとも10モル%を中和するために十分な量の金属イオンを存在させることが好ましい。

40

【0032】

(c)接着性樹脂は、複合成形品中、0.25~30質量%の量で存在させることができ、2~20質量%の量で存在させることが好ましい。ここで、(a)ポリオレフィン、(b)無定形ポリアミドおよび(c)接着性樹脂の合計を100質量%とする。

【0033】

50

< その他の成分 >

本発明の複合成形品には、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、酸化防止剤、紫外線吸収剤、架橋剤、無機充填剤、顔料、発泡剤、スリップ剤、帯電防止剤などの通常の添加剤を配合しても差し支えない。

ただし、ポリビニールアルコールなど、高湿度下で複合成形品のガスバリアー性を低下させてしまう樹脂、添加剤等は配合されないことが好ましい。

【0034】

< 複合成形品の製造方法 >

本発明の複合成形品は、(a)ポリオレフィンおよび(b)無定形ポリアミドを含む不均一熔融混合物を調製する工程と、不均一熔融混合物を射出工程を含む成形方法により成形する工程とを有する製造方法によって得ることができる。

具体的には、例えば、(a)ポリオレフィンの粒子と(b)無定形ポリアミドの粒子とを混合し、その混合物を加熱して不均一熔融混合物を調製し、(b)無定形ポリアミドからなる細長い不連続分散相が形成されるように不均一熔融混合物を射出工程を含む成形方法により成形することが好ましい。

【0035】

以下、複合成形品の製造方法の一例について詳細に説明する。

(i) 不均一熔融混合物の調製：

まず、非熔融状態にある重合体粒子((a)ポリオレフィンの粒子および(b)無定形ポリアミドの粒子)をあらかじめ十分にドライブレンドする。重合体粒子のドライブレンドは、例えば、V型混合機または回転混合機のような公知の手段によって行うことができる。

【0036】

ついで、ドライブレンドで得られた混合物を、融点が最も高い重合体粒子の融点よりも高い温度で加熱し、熔融させて不均一熔融混合物を調製する。

加熱の温度は、(b)無定形ポリアミドをガラス転移温度以上で軟化または熔融させて引き伸ばすことができる程度とする必要がある。(b)無定形ポリアミドは融点を示さないもので、ここでの「融点」は、射出工程で重合体粒子を引き伸ばすことができる程度まで軟化させる温度をいうものとする。

加熱は、種々の公知の手段によって行うことができる。通常は、射出成形機中で行うことができる。

【0037】

これら重合体粒子を熔融するまで加熱した後は、それ以上の混合を実質的に避けるように注意しなければならない。不均一熔融混合物は、過激な混合により均一化するため、薄層状の(b)無定形ポリアミドからなる不連続分散相の存在しない成形品が得られる可能性がある。すなわち、(a)ポリオレフィンと(b)無定形ポリアミドとの熔融混合物の不均一性を維持することによって、後工程の射出工程にて不均一熔融混合物が管内を流れる際に、(a)ポリオレフィンの連続マトリックス相中で(b)無定形ポリアミドが薄層状に引き伸ばされて不連続分散相となることが可能となる。なお、熔融混合物が不均一性を維持している限りは、これら重合体粒子が軟化または熔融した状態であっても混合しても構わない。

【0038】

不均一熔融混合物中の(b)無定形ポリアミドの粒子の大きさは、射出工程にて不均一熔融混合物が管内を流れる際に、(a)ポリオレフィンの連続マトリックス相中で(b)無定形ポリアミドが薄層状に引き伸ばされて不連続分散相となるのに必要な程度の大きさでなければならない。(b)無定形ポリアミドの粒子の大きさが小さすぎる場合には、過度の混合を行わない場合ですら、均一な熔融混合物となり、結果として薄層状の(b)無定形ポリアミドからなる不連続分散相が得られないことがある。(b)無定形ポリアミドの粒子の大きさが大きすぎる場合には、(a)ポリオレフィンの連続マトリックス相の崩壊を生じさせる傾向がある。(b)無定形ポリアミドの粒子の平均粒径は、好ましくは1 ~

10

20

30

40

50

5 mm、より好ましくは2 ~ 4 mmである。また、(b)無定形ポリアミドの粒子の平均粒径は、厚さ0.5 ~ 50 μmの薄層状の(b)無定形ポリアミドが得られるよう選択することが好ましい。

【0039】

なお、あらかじめ融点が高い方の重合体を溶融し、この溶融物に融点が高い方の重合体粒子を添加することによって不均一溶融混合物を調製してもよい。具体的には、溶融した(a)ポリオレフィンに、非溶融状態にある(b)無定形ポリアミドの粒子と添加し、ついでこれらをさらに加熱することによって不均一溶融混合物を調製してもよい。

【0040】

また、(c)接着性樹脂を併用する場合には、(a)ポリオレフィンの粒子、(b)無定形ポリアミドの粒子および(c)接着性樹脂の粒子を、まとめて混合することができる。 10

【0041】

(ii)複合成形品の成形：

複合成形品の成形は、不均一混合物を射出する射出工程を含む成形方法により行われる。このような成形方法としては、射出成形方法のほか、延伸ブロー成形方法も例示される。すなわち、延伸ブロー成形方法は、一旦パリソンを射出成形方法で成形後、金型より取り出し、これを延伸してさらにブロー成形に付する成形方法であるので、射出工程を含む成形方法である。このように、一旦金型に射出する射出工程を含む成形方法ならばいずれの方法でもよい。

【0042】

射出成形方法による成形は、不均一混合物を各種ゲートから金型内に加圧注入し、ついで冷却固化させ、その後金型を開放して複合成形品を取り出すことによって行われる。このように、本発明の複合成形品の製造方法では、不均一混合物を通常射出成形方法と同様に一度に射出し成形することができる。それゆえ、装置としても基本的には通常射出成形装置を利用できるので、工業的に極めて有利である。通常装置が利用できるという点では次に述べる延伸ブロー成形方法も同様である。これに対して、従来の二色または多層射出成形方法等では、各層の樹脂を順次または交互に射出する方法であるので、装置としても当然、特殊なものが必要となる。 20

【0043】

延伸ブロー成形方法は、射出成形方法により不均一混合物を金型内に射出してパリソンを成形した後、金型を開放してパリソンを取り出し、これを延伸、ブローする方法である。より具体的には、不均一混合物を金型内に射出した後、未だ延伸可能な温度にある状態でパリソンを金型から取り出し、これを延伸するホットパリソン法；不均一混合物を金型内に射出し、冷却したパリソンを金型から取り出し、これを延伸可能に再加熱し、これを延伸するコールドパリソン法のいずれも採用することができる。いずれも、パリソンを二つの金型で挟み、パリソンを延伸するとほぼ同時に内部に空気を吹き込んでブローすることにより複合成形品を得ることができる。 30

【0044】

これら成形方法における具体的な成形条件としては、本発明の複合成形品における連続マトリックス相がポリオレフィンであるところから、従来のポリオレフィン容器、蓋等の射出成形方法や延伸ブロー成形方法における成形条件を採用することができる。基本的には、不均一混合物を、ポリオレフィンの成形条件にあわせて成形すれば、(a)ポリオレフィンからなる連続マトリックス相中に薄層状の(b)無定形ポリアミドの不連続分散相が分布した複合成形品が得られる。本発明の複合成形品の一例である容器および蓋の成形方法として、それぞれ同じ成形方法を採用する必要はない。 40

【0045】

ここで、不均一溶融混合物の射出工程時における、(a)ポリオレフィンの溶融粘度と(b)無定形ポリアミドの溶融粘度との相対的高低関係を調整することにより、得られる成形品内において、薄層状の(b)無定形ポリアミドを(a)ポリオレフィン中でほぼ均等に分布させたり、薄層状の(b)ポリアミド層を成形品の中央に偏在させたり、あるいは 50

得られる成形品の中央に (a) ポリオレフィン を偏在させる、すなわち、薄層状の (b) 無定形ポリアミドを内面付近および外面付近に偏在させることができる。

ここで、(a) ポリオレフィン および (b) 無定形ポリアミドの溶融粘度は、射出工程時における成形条件、具体的には温度、せん断速度等に影響されるので、(a) ポリオレフィンの溶融粘度と (b) 無定形ポリアミドの溶融粘度との相対的高低関係は、射出工程時における相対的高低関係とする。

【 0 0 4 6 】

(a) ポリオレフィンの溶融粘度を相対的に高くし、(b) 無定形ポリアミドの溶融粘度を相対的に低くすると、図 2 に示すような、得られる成形品の中央に (a) ポリオレフィンが偏在する配置、すなわち、薄層状の (b) 無定形ポリアミドが内面付近および外面付近に偏在する配置となる傾向がある。溶融粘度の相対的高低関係が逆の場合は、配置の相対的關係はこの反対となる傾向がある。

10

【 0 0 4 7 】

このように溶融粘度に差をつけるために、(1) 元々溶融粘度に差のある材料を選択してもよく、または (2) (a) ポリオレフィンと (b) 無定形ポリアミドのそれぞれに溶融粘度の温度勾配が相違する樹脂を選択し、溶融粘度が相違することとなる温度領域を選んで成形するという方法を採用してもよい。なお、あまりに溶融粘度の差が大きい材料間では、薄層状構造が創出され難いこともある。したがって、実際には、材料および成形条件を成形しながら適宜に決定することが好ましい。

【 0 0 4 8 】

本発明においては、成形が容易で、かつガスバリアー性の向上も図れるため、薄層状の (b) 無定形ポリアミドを成形品の内面付近および外面付近に偏在、局在させることが好ましい。偏在、局在の程度、範囲等は、(b) 無定形ポリアミドや (a) ポリオレフィンのいずれかまたは両方に適宜に着色し、成形後、成形品を適宜に切断すれば容易に判断可能である。このようにして判断しながら適宜に両材料の溶融粘度の差を確認することにより、薄層状の (b) 無定形ポリアミドが内面付近および外面付近に偏在、局在した複合成形品を容易に得ることができる。

20

【 0 0 4 9 】

成形後、融点最も低い材料の融点よりも低い温度に成形品を冷却することによって、成形品を固化させる。冷却は、任意の所望の手段により、かつ適宜の速度で行うことができる。射出成形方法の場合には、型を冷却することによって成形品を冷却することが多い。

30

【 0 0 5 0 】

以上説明した本発明の複合成形品にあつては、(a) ポリオレフィン および (b) 無定形ポリアミドを含む混合物が射出工程を経て成形された成形品であるので、特殊な射出成形装置を用いることなく、安価に製造することができる。また、(a) ポリオレフィン中に薄層状の (b) 無定形ポリアミドが複数存在しているので、安価な (a) ポリオレフィンを多く、高価な (b) 無定形ポリアミドを少なくすることができ、材料コストも低くすることができる。このように、従来、ガスバリアー性が付与された多層成形品は高価なものであったが、本発明の複合成形品は、射出工程を含む成形方法により得ることができ、しかも安価なポリオレフィンを主体とする成形品であることと相俟って、最終製品としても安価な製品となる。

40

【 0 0 5 1 】

また、(a) ポリオレフィン中に薄層状の (b) 無定形ポリアミドが複数存在しているので、ポリオレフィンの単層からなるものと比較して、酸素等のガス透過性が低く、良好なガスバリアー性を示す。また、ガスバリアー性を付与している材料が (b) 無定形ポリアミドであるので、高湿度下であってもガスバリアー性に優れている。

【 0 0 5 2 】

また、以上説明した本発明の複合成形品の製造方法にあつては、(a) ポリオレフィン および (b) 無定形ポリアミドを含む不均一溶融混合物を調製する工程と、不均一溶融混合物を射出工程を含む成形方法により成形する工程とを有する方法であるので、従来ではガ

50

スバリアー性層を有する中空の多層成形品を得ることが難しかった射出成形方法であっても、特殊な射出成形装置を用いることなく、容易に、かつ安価にガスバリアー性に優れる複合成形品、例えば容器、蓋等を得ることができる。

このような射出成形方法に代表される、射出工程を含む成形方法によりガスバリアー性に優れる安価な複合成形品、例えば容器、蓋等が得られることは、本発明者らが始めて見出したものである。

【0053】

本発明の複合成形品は、酸素等に対して感受性が高い内容物、例えば食品、医薬品等を収容する容器、およびその蓋に好適である。特に、乾燥時はもちろん、高湿度下においてもガスバリアー性が高く維持され、低下しないことから、高湿度下で使用される容器、蓋に好適である。本発明の複合成形品は、ポリオレフィンの単一層からなるものと比較して、酸素等のガス透過性が低く、ガスバリアー性を示す。

10

特に好ましい複合成形品は、内面付近および外面付近に、薄層状の(b)無定形ポリアミドが偏在、局在するものであり、このような構造の複合成形品はガスバリアー性が高い。本発明の複合成形品としては、容器のほか蓋も例示される。したがって、容器および蓋の両方を本発明の複合成形品とすれば、ガスバリアー性がより十全なものとなる。

【0054】

【実施例】

以下、実施例により本発明を詳述する。

材料としては、以下のものを用いた。

20

(a) ポリオレフィン)

高密度ポリエチレン(HDPE)：MFR 1.0 g / 10分、密度 0.961 g / cm³。

(b) 無定形ポリアミド)

エムス・ヘミー社製のグリボリ(Grivor) G21 (商品名)。

(c) 接着性樹脂)

マレイン化ポリエチレン：無水マレイン酸含量 0.29 質量%、MFR 0.5 g / 10分。

【0055】

HDPE 90 質量%、グリボリ G21 5 質量%およびマレイン化ポリエチレン 5 質量%をあらかじめ混合した。この混合物を射出成形機(東芝製)に供給し、加熱溶解して不均一溶解混合物とした後、これを下記成形条件により射出成形し、肉厚約 1.0 mm、容積 300 ml の丸型ボトル(容器)を得た。

30

(成形条件) パレル温度：230、ノズル温度：230、金型温度：20、射出時間：2.5 秒、冷却時間：5.5 秒、サイクル時間 10 秒。

【0056】

得られたボトルの表面と切断面の目視観察したところ、グリボリ G21 がボトル内外面をほぼ隙間なく覆い、かつ内外面付近に偏在していた。一方、ボトルの中心部にはグリボリ G21 はほとんど認められず HDPE のみが存在していることを確認した。この構造は、グリボリ G21 または HDPE のいずれかまたは両方に少量の着色成分を配合して成形することにより容易に目視できた。

40

【0057】

また、得られたボトルについて、下記方法で酸素透過量を測定した。その結果、酸素透過量は、同じ厚みの HDPE 単層のボトルと比較して 50% 減少していた。このことは、ボトルを室温 25、湿度 75% RH の環境下に 30 日放置した後であっても酸素透過量に変化がなく、耐湿性に優れていることを示している。

【0058】

(酸素透過量の測定方法)

窒素置換したグローボックス中で、口部からの漏洩防止のため試験用ボトルの口部をアルミニウム箔でシールした。グローボックス内の酸素濃度を測定し初期値とした。シールし

50

たボトルを、室温 25℃、湿度 75% RH の室内に 30 日保管した。室内保管時に酸素がボトル壁から浸透しているため、その内部の酸素濃度を測定してボトルの酸素透過量を求めた。

【0059】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の複合成形品は、(a)ポリオレフィンおよび(b)無定形ポリアミドを含む混合物が射出工程を経て成形された成形品であり、(a)ポリオレフィン中に薄層状の(b)無定形ポリアミドが複数存在しているものであるため、高湿度下であってもガスバリア性に優れ、しかも安価である。

【0060】

また、本発明の複合成形品の製造方法は、(a)ポリオレフィンおよび(b)無定形ポリアミドを含む不均一熔融混合物を調製する工程と、不均一熔融混合物を射出工程を含む成形方法により成形する工程とを有する方法であるため、高湿度下であってもガスバリア性に優れ、しかも安価である複合成形品を容易に得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の複合成形品の一例を示す概略断面図である。

【図2】本発明の複合成形品の他の例を示す概略断面図である。

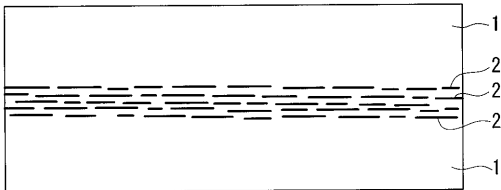
【符号の説明】

- 1 (a)ポリオレフィン
- 2 (b)無定形ポリアミド

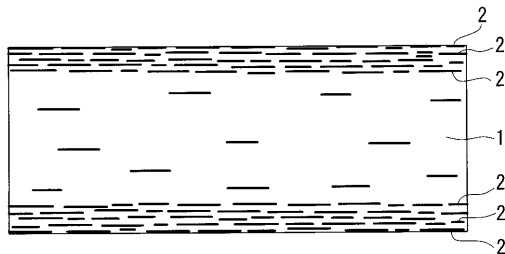
10

20

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(74)代理人 100108453

弁理士 村山 靖彦

(72)発明者 日野 利朋

神奈川県川崎市川崎区夜光二丁目3番2号 日本ポリオレフィン株式会社技術本部研究開発センター内

(72)発明者 佐々木 芳人

神奈川県川崎市川崎区夜光二丁目3番2号 日本ポリオレフィン株式会社技術本部研究開発センター内

Fターム(参考) 3E086 AD04 AD23 BA02 BA15 BB05 CA01 CA28 DA08

4F071 AA15 AA55 AA88 AD05 AF08 AH05 BA01 BB05 BC04

4J002 BB001 BB021 BB031 BB051 BB073 BB083 BB111 BB143 BB171 BB173

CL032 FA012 GG01