

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3834912号

(P3834912)

(45) 発行日 平成18年10月18日(2006.10.18)

(24) 登録日 平成18年8月4日(2006.8.4)

(51) Int. Cl.

B65D 1/00 (2006.01)

F I

B65D 1/00

A

請求項の数 8 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願平9-39488	(73) 特許権者	000003768 東洋製罐株式会社
(22) 出願日	平成9年2月24日(1997.2.24)		東京都千代田区内幸町1丁目3番1号
(65) 公開番号	特開平10-236451	(74) 代理人	100075177 弁理士 小野 尚純
(43) 公開日	平成10年9月8日(1998.9.8)	(74) 代理人	100113217 弁理士 奥貫 佐知子
審査請求日	平成16年1月16日(2004.1.16)	(72) 発明者	平 和雄 神奈川県横浜市青葉区あざみ野3-2-8 -203
		(72) 発明者	小松 威久男 神奈川県川崎市中原区下小田中6-7-2 7
		審査官	谷治 和文

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ブロー成形容器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

メタロセン系触媒を用いて得られた密度が  $0.925$  乃至  $0.942 \text{ g/cm}^3$  でメルトフローレートが  $1.0$  乃至  $15 \text{ g/10min}$  の範囲にあり、 $4.5$  以下の分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) を有するポリエチレン或いはエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体と、密度が  $0.940$  乃至  $0.968 \text{ g/cm}^3$  で、メルトフローレートが  $0.3$  乃至  $35 \text{ g/10min}$  の範囲にあり、 $5.4$  以上の分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) を有する高密度ポリエチレンとを  $95:5$  乃至  $60:40$  の重量比で含有する組成物の少なくとも1層を備えたパリソンをブロー成形して成ることを特徴とするブロー成形容器。

【請求項2】

前記組成物が、前記ポリエチレン或いはエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体と高密度ポリエチレンとの合計量  $100$  重量部当たり、 $3$  乃至  $40$  重量部の中密度ポリエチレン或いは高圧法ポリエチレンを含有する組成物である請求項1記載のブロー成形容器。

【請求項3】

前記中密度ポリエチレンが  $0.925$  乃至  $0.948 \text{ g/cm}^3$  の密度と  $1.0$  乃至  $20 \text{ g/10min}$  のメルトフローレートとを有するものである請求項2記載のブロー成形容器。

【請求項4】

前記高圧法ポリエチレンが  $0.922 \text{ g/cm}^3$  以上の密度と  $0.5$  乃至  $20 \text{ g/10min}$  のメルトフローレートを有するものである請求項2記載のブロー成形容器。

10

20

**【請求項 5】**

前記パリソンが、前記組成物から成る層を外層或いは内外層として備え、且つ他のオレフィン系樹脂を内層或いは中間層として備えた多層パリソンから成る請求項 1 乃至 4 の何れかに記載のブロー成形容器。

**【請求項 6】**

前記パリソンが、水分バリアー性或いは酸素バリアー性の樹脂を一つの層として備えた請求項 1 乃至 5 の何れかに記載のブロー成形容器。

**【請求項 7】**

他のオレフィン系樹脂が 110 以上の融点を有するオレフィン系樹脂である請求項 5 記載のブロー成形容器。

**【請求項 8】**

他のオレフィン系樹脂が低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン或いはプロピレン系重合体から成る請求項 5 又は 7 記載のブロー成形容器。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、柔軟性がありしかも加熱殺菌が可能なブロー成形容器に関するもので、より詳細には成形性、柔軟性、表面の平滑性、透明性に優れ、しかも加熱殺菌が可能であるブロー成形容器に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

従来、輸液、注射液等の液体医薬のための容器として、ガラス製容器が使用されていたが、耐衝撃性に劣ると共に取扱いが不便であるため、ポリオレフィン等の合成樹脂の容器が提案されていた（特開平 1 - 249057 号公報）。

**【0003】**

合成樹脂から成る容器として、プロピレン系樹脂から成るものが広く使用されていたが、ポリプロピレンを用いた容器は硬く、大気圧でも変形しないため排液性に難点があり、また溶融押出時の熱安定性の面から酸化防止剤が必須であり、医薬液への溶出の問題がある。

**【0004】**

このような観点より、排液性に優れ、酸化防止剤等の添加剤を配合しなくても押出ブロー成形により容器を成形できる特定密度のポリエチレンが用いられるに至っているが、ポリエチレンから成る容器であっても、例えば高密度ポリエチレンを用いた場合には耐熱性は優れるが、透明性及び柔軟性に劣ったものとなり、また低密度ポリエチレンを用いたものは、柔軟性と透明性とは優れているが耐熱性に劣ったものになる。

**【0005】**

ポリエチレンのこのような欠点を解決するものとして、エチレンと  $\alpha$ -オレフィンの共重合体である線状低密度ポリエチレン（以下、単に LLDPE と呼ぶこともある）を用いたものも知られている（特開平 3 - 94756 号公報）。

**【0006】**

線状低密度ポリエチレンから成るブローバッグを用いることも公知であり、本出願人の提案にかかる実開平 6 - 55640 号公報には、メルトフローレートが 0.1 乃至 2.5 g / 10 min の線状低密度ポリエチレン基体と、メルトフローレートが 3 乃至 12 g / 10 min の線状低密度ポリエチレンの外表面層との同時押出積層体のブロー成形物から成ることを特徴とする加熱殺菌可能な液体医薬容器が記載されている。

**【0007】****【発明が解決しようとする課題】**

しかしながら、LLDPE は分子量分布が狭く、これを用いた容器は、透明性及び耐熱性に優れるという利点を奏するものである一方、押出ブロー成形により成形物表面にシャーケスキンと呼ばれるキズが発生しやすく、外観特性に劣るといった問題があった。

10

20

30

40

50

## 【0008】

輸液等の液体医薬の充填に使用される容器では、内容物の保存性の点で加熱殺菌が不可欠であり、これに耐える耐熱性が必要であり、スムーズに内溶液を排液するための柔軟性も必要であり、更に内容物に異常がないことを確認するための器壁の透明性も必要である。更に、ブローバッグでは、製袋工程を経ることなく、バッグが得られるという利点があるが、その反面樹脂の成形性に優れていること、例えばドロダウンド傾向が少なく、シャークスキンの発生が少ないことなどが要求される。

## 【0009】

従って本発明の目的は、成形性、柔軟性（排液性）、表面の平滑性、透明性に優れ、しかも加熱殺菌が可能であるブロー成形容器を提供するにある。

10

## 【0010】

## 【課題を解決するための手段】

本発明によれば、メタロセン系触媒を用いて得られた密度が  $0.925$  乃至  $0.942 \text{ g/cm}^3$  でメルトフローレートが  $1.0$  乃至  $15 \text{ g/10min}$  の範囲にあり、 $4.5$  以下の分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) を有するポリエチレン 或いはエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体と、密度が  $0.940$  乃至  $0.968 \text{ g/cm}^3$  で、メルトフローレートが  $0.3$  乃至  $35 \text{ g/10min}$  の範囲にあり、 $5.4$  以上の分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) を有する高密度ポリエチレン とを  $95:5$  乃至  $60:40$  の重量比で含有する組成物の少なくとも1層を備えたパリソンをブロー成形して成ることを特徴とするブロー成形容器が提供される。

20

## 【0011】

本発明においては、

1. 前記組成物が更に、前記ポリエチレン或いはエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体と高密度ポリエチレンとの合計量100重量部当たり、3乃至40重量部の中密度ポリエチレンを含有する組成物であること、
  2. 前記中密度ポリエチレンが  $0.925$  乃至  $0.948 \text{ g/cm}^3$  の密度と  $1.0$  乃至  $20 \text{ g/10min}$  のメルトフローレートとを有するものであること、
  3. 前記パリソンが、前記組成物から成る層を外層或いは内外層として備え、且つ他のオレフィン系樹脂を内層或いは中間層として備えた多層パリソンから成ること、
  4. 他のオレフィン系樹脂が低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン或いはプロピレン系重合体から成ること、
- が好ましい。

30

## 【0012】

## 【発明の実施の形態】

本発明において、ブロー成形容器の器壁を構成する樹脂として、メタロセン系触媒を用いて得られた密度が  $0.925$  乃至  $0.948 \text{ g/cm}^3$ 、特に  $0.925$  乃至  $0.945 \text{ g/cm}^3$  でメルトフローレートが  $1.0$  乃至  $15 \text{ g/10min}$ 、特に  $1.5$  乃至  $10 \text{ g/10min}$  のポリエチレン或いはエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体を選択し、これを高密度ポリエチレンと組み合わせて組成物としたことが特徴である。

## 【0013】

本発明において、メタロセン系触媒を用いて得られたポリエチレン或いはエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体であって、密度及びメルトフローレートが上記範囲内にあるものを使用するのは、このものが、種々のエチレン系重合体の内でも、レトルト殺菌を行ったときに熱変形やブロッキングがなく、耐熱性に優れており、しかも透明性にも比較的優れていることによる。

40

## 【0014】

同じエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体でも、通常の高密度ポリエチレンを用いた場合は、耐熱性についてはほぼ満足しうるものの、成形性に難点があり、シャークスキン等を発生して、満足すべき外観の容器が得られない（後述する比較例1参照）。また、高圧法ポリエチレンの内比較的密度の高いものは、成形性が良好で容器の外観もほぼ満足すべ

50

きものであるが、透明性に難点があると共に、耐熱性も未だ不十分である（比較例 2 参照）。

【 0 0 1 5 】

メタロセン系触媒を用いて製造したポリエチレン或いはエチレン・ - オレフィン共重合体を、単独でブロー成形に使用すると、ドロダウンド傾向が著しく、容器の製造が困難であるという問題がある（比較例 3 参照）。この問題は、メタロセン系触媒を用いて製造したエチレン系重合体では、分子量分布が狭いのがその原因と考えられる。

【 0 0 1 6 】

これに対して、メタロセン系触媒を用いて製造したポリエチレン或いはエチレン・ - オレフィン共重合体に、高密度ポリエチレン或いは更に中密度ポリエチレンを配合したものを使用すると、ブロー成形に際してドロダウンドやシャークスキンの発生がなく、優れた成形性が得られると共に、耐熱性も更に向上し、ポリエチレン系の容器としては、例外的に透明性にも優れている（実施例 1 参照）。

【 0 0 1 7 】

メタロセン系触媒を用いて製造したポリエチレン或いはエチレン・ - オレフィン共重合体は、密度が前述した範囲にあることも重要である。即ち、密度が本発明で規定した範囲を下回ると、耐熱性が不十分で、レトルト殺菌に際して熱変形やブロッキングを生じるようになる（比較例 5 参照）。一方、密度が前記範囲を上回ると、成形品の表面にあれを生じるようになり、ヘイズが大きくなる傾向がある（比較例 4 参照）。

【 0 0 1 8 】

また、メタロセン系触媒を用いて製造したポリエチレン或いはエチレン・ - オレフィン共重合体のメルトフローレートも前記範囲にあることが重要である。メルトフローレートが本発明で規定した範囲を下回ると、成形性が低下し、成形品表面にシャークスキン等が発生しやすい。また、メルトフローレートが前記範囲を上回ると、ドロダウンド傾向が大きくなり、容器の諸物性も低下するようになる。

【 0 0 1 9 】

本発明のブロー成形容器においては、メタロセン系触媒を用いて製造したポリエチレン或いはエチレン・ - オレフィン共重合体（I）と、高密度ポリエチレン（II）とを、95：5乃至60：40、特に90：10乃至65：35の重量比で組み合わせることも重要である。

【 0 0 2 0 】

高密度ポリエチレンの量が上記範囲を下回ると、上記範囲内にある場合に比して成形時のドロダウンド傾向が大きくなると共に、成形品表面のあれも目立つようになり、ヘイズ値も大きくなる傾向がある。一方、高密度ポリエチレンの量が上記範囲を上回ると、上記範囲内にある場合に比して、成形品表面の光沢が低下し、ヘイズ値も大きくなる傾向がある。

【 0 0 2 1 】

高密度ポリエチレンとしては、分子量分布（ $M_w / M_n$ ）の広いものが成形性の改善の点で優れており、一般に3.0以上、特に3.5以上の範囲にあるものが優れている。

【 0 0 2 2 】

本発明でブロー成形容器の成形に使用するポリエチレン組成物には、高密度ポリエチレンの一部を置き換える形で、中密度ポリエチレン或いは比較的高密度の高圧法ポリエチレンを配合するのが望ましく、こうすることにより、耐熱性を損なわずに、ダイスウェルやメルトテンションの改善が行われ、成形性を安定させ、透明性を向上させることができる。

【 0 0 2 3 】

本発明のブロー成形容器は、メタロセン系触媒で得られるポリエチレン乃至エチレン・ - オレフィン共重合体と、高密度ポリエチレンと、或いは更に中密度ポリエチレンまたは比較的高密度の高圧法ポリエチレンとを含有する組成物を、単層のパリソンとして押し出して製造することもでき、或いは上記組成物の層を他のオレフィン系樹脂の層と積層して、多層ブロー成形容器の製造に用いることもできる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 4 】

多層ブロー成形容器の製造に際して、上記組成物を外層或いは内外層等の表面層として使用すると、成形品の外部ヘイズを減少させるのに顕著な効果がある。これは、メタロセン触媒を用いたポリエチレンやエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の分子量分布の狭さが、ブロー成形時の冷却の際の固化の異方性を急速に緩和させるのに有効に作用していると思われる。

## 【 0 0 2 5 】

## [ブロー成形容器]

本発明のブロー成形容器の一例を示す図1において、このブロー成形容器は断面が扁平なブローバッグ1から成り、内容物が充填される胴部2、胴部の下の閉塞底部3、胴部の上 10  
の肩部4、肩部に設けられた内容物充填口5並びに内容物取り出し部6及び閉塞底部に設けられた支持部7からなっている。内容物取り出し部6は管状の形に成形されており、その内部には内容物取り出し用栓体8が液密にはめ込まれている。支持部7には係止用の貫通孔9が形成されている。

## 【 0 0 2 6 】

このブローバッグ1の器壁断面構造の一例を示す図2において、器壁10は、メタロセン系触媒を用いて得られたポリエチレン乃至エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体、高密度ポリエチレン或いは更に中密度ポリエチレン乃至比較的高密度の高圧法ポリエチレンの組成物の単層11から形成されている。

## 【 0 0 2 7 】

ブローバッグ1の器壁断面構造の他の例を示す図3において、器壁10は、前記組成物から成る外層12と他のオレフィン系樹脂から成る内層13との二層構造を有する。 20

## 【 0 0 2 8 】

ブローバッグ1の器壁断面構造の更に他の例を示す図4において、器壁10は、前記組成物から成る外層14及び内層15と、他のオレフィン系樹脂から成る中間層16との三層構造を有している。

## 【 0 0 2 9 】

このブローバッグ1は、上記組成の樹脂組成物をダイを通して押し出すか、或いは上記積層構造のパリソンを多層多重ダイを通して共押し出し、押し出されたパリソンを割型でピンチオフすると共にパリソン内に流体を吹き込んで、ブロー成形することにより、形成され 30  
る。内容物取り出し用栓体8は、ブローバッグ成形後にはめ込んでよいし、特開平7-171195号公報に記載されているとおり、ブロー成形時にインサートして、一体に成形されるようにしてもよい。

## 【 0 0 3 0 】

本発明のブロー成形容器(ブローバッグ)1を、内容物充填に使用するには、内容物充填口5の一部を切り取ってこの部分から液体医薬等の内容物を充填し、充填後この部分をヒートシールに密封する。次いで、この包装体を、レトルト釜等の加熱殺菌装置に入れて、所定の条件下に加熱殺菌を行い、殺菌後冷却する。

## 【 0 0 3 1 】

内容物を取り出して使用するときには、内容物取り出し用栓体8に中空針を突き刺し、支持部7の貫通孔8を架台のフック等に係止させ、ブローバッグを逆さまに吊るすことにより、中空針を通して重力による排液が行われる。このブローバッグでは、胴部2の材料が柔軟であるので、大気圧による変形が容易であり、排液性も良好である。 40

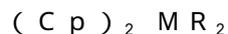
## 【 0 0 3 2 】

## [樹脂組成物]

本発明に主成分として用いるポリエチレン或いはエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体は、エチレン或いはエチレンと $\alpha$ -オレフィンとの混合物を、メタロセン系触媒の存在下に重合させることにより得られるものであり、前述した範囲の密度とメルトフローレートとを有するものである。

## 【 0 0 3 3 】

メタロセン系触媒とは、メタロセン、即ち、置換乃至未置換のシクロペンタジエニル環 2 個と各種の遷移金属で構成されている錯体から成る遷移金属成分と、有機アルミニウム成分、特にアルミノオキサンとから成る触媒の総称であり、遷移金属成分としては、周期律表第 IV b 族、第 V b 族或いは第 VI b 族の金属、特にチタニウム或いはジルコニウムが挙げられる。触媒中の遷移金属成分としては、一般に下記式



式中、Cp は置換または未置換のシクロペンタジエニル環であり、M は遷移金属であり、R はハロゲン原子或いはアルキル基である、で表されるものが一般的に使用されている。

【0034】

アルミノキサンとしては、有機アルミニウム化合物を水と反応させることにより得られたものであり、線状アルミノキサン及び環状アルミノキサンがある。これらのアルミノキサンは、単独でも或いは他の有機アルミニウムとの組み合わせでも使用できる。

【0035】

メタロセン系触媒を使用するエチレン或いはエチレンと - オレフィンとの重合法は、特開昭 58 - 19309 号公報をはじめとし、多数の公報で公知であり、前記メタロセン系触媒の存在下、有機溶剤中、液状単量体中或いは気相法での重合により合成されるが、これらの公知の何れの方法によるものでも、前記条件を満足するものは本発明の目的に使用できる。

【0036】

エチレンと - オレフィンの共重合体の場合、 - オレフィンとしては、炭素数が 4 乃至 8 の範囲にあるものが好ましく、ブテン - 1、ペンテン - 1、ヘキセン - 1、4 - メチルペンテン - 1、ヘプテン - 1、オクテン - 1 等を挙げることができる。これらの - オレフィンは共重合体中に 3 乃至 15 モル% の量で存在するのが好ましい。

【0037】

メタロセン系触媒を用いて得られるポリエチレン或いはエチレン・ - オレフィン共重合体は、分子量分布が狭いのが特徴であり、本発明においても、分子量分布 (Mw / Mn) が 5 . 0 以下、特に 4 . 5 以下にあるものが好適に使用される。また、成形性を改善する目的で、重合時あるいはその後の工程にて比較的長鎖の分岐を導入したのも好適に使用される。

【0038】

上記ポリエチレン或いはエチレン・ - オレフィン共重合体にブレンドする高密度ポリエチレンとしては、分子量分布 (Mw / Mn) が 3 . 0 以上の範囲にあるものが成形性の改善の点で有効であり、また密度は 0 . 940 乃至 0 . 968 g / cm<sup>3</sup> でメルトフローレートは 0 . 3 乃至 35 g / 10 min の範囲内にあるものがよい。

【0039】

メタロセン系触媒を用いて製造したポリエチレン或いはエチレン・ - オレフィン共重合体と高密度ポリエチレンとは、既に述べたとおり、95 : 5 乃至 60 : 40 の重量比、特に 90 : 10 乃至 55 : 45 の重量比で使用するのがよい。

【0040】

また、本発明に用いる組成物 (以下単にエチレン系重合体組成物と呼ぶことがある) においては、前記高密度ポリエチレンの一部を中密度ポリエチレン或いは高压法ポリエチレンに置き換えるとより安定した成形性が得られ、これらの中密度ポリエチレン或いは高压法ポリエチレンは、前記メタロセン系触媒で製造したポリエチレン或いはエチレン・ - オレフィン共重合体と高密度ポリエチレンとの合計量 100 重量部当たり、3 乃至 40 重量部、特に 10 乃至 30 重量部の量で含有させることができる。

【0041】

中密度ポリエチレンとしては、0 . 925 乃至 0 . 948 g / cm<sup>3</sup> の密度と 1 . 0 乃至 20 g / 10 min のメルトフローレートとを有するものが使用され、一方高压法ポリエチレンとしては、0 . 922 g / cm<sup>3</sup> 以上の密度と 0 . 5 乃至 20 g / 10 min のメ

10

20

30

40

50

ルトフローレートをも有するものが使用される。中密度ポリエチレン或いは高圧法ポリエチレンは、単独で使用しても、組み合わせで使用してもよい。

【0042】

[積層体]

本発明において、エチレン系重合体組成物は積層体の形で容器として使用するのが好ましく、特に、エチレン系重合体組成物を積層体の外層或いは内外層として用い、且つ他のオレフィン系樹脂を内層或いは中間層として用いたものが好ましい。

【0043】

積層体の内層或いは中間層としては、融点が110以上のオレフィン系樹脂が好ましく、その適当な例として、高密度ポリエチレン、プロピレン系重合体及びエチレン系重合体組成物から成る外層或いは内外層を構成するエチレン系重合体組成物よりもメルトフローレートが大きく成形性に優れたものを挙げるができる。

10

【0044】

高密度ポリエチレンとしては、密度が比較的 low 透明性に優れたもの、融点が115乃至138、密度が0.940乃至0.960 g/cm<sup>3</sup>、メルトフローレートが0.3乃至15 g/10min、及び分子量分布(Mw/Mn)が3.0以上のものが好適に使用される。

【0045】

プロピレン系重合体としては、融点が120以上であれば、アイソタクティック或いはシンジオタクティック構造のホモポリプロピレンやプロピレン共重合体を使用され、更にアタクチック構造のホモポリプロピレンやプロピレン共重合体も使用できる。プロピレン共重合体としては、エチレン含有量が3乃至15モル%のランダム共重合体やブロック共重合体が適している。勿論、これらのプロピレン系重合体は、ブロー成形容器の柔軟性が確保できる厚みで使用しなければならない。

20

【0046】

プロピレン系重合体の好適なものとして、プロピレン主体の重合体ブロックを60乃至80重量%含有し且つエチレン含有量が20乃至40重量%のエチレン-プロピレンランダム共重合ブロックを20乃至40重量%含有するメルトインデックスが0.5乃至15 g/10minのプロピレンランダムブロック共重合体を挙げるができる。

【0047】

プロピレン系重合体を用いる場合には、外層或いは内外層のエチレン系重合体との接着性を改善するため、酸変性ポリオレフィン系樹脂などそれ自体公知の接着剤層を別に介在させることもできるし、またプロピレン系重合体にその耐熱性、透明性を損なわない範囲で30重量%までに公知のプロピレン系重合体改質樹脂を用いることができる。改質樹脂の例としては、エチレン、プロピレン共重合体、EPR、EPDM、スチレン-ブタジエン共重合体やイソプレン-ブタジエン共重合体の水素添加物、酸変性オレフィン系樹脂などがあげられる。

30

【0048】

エチレン系重合体組成物としては、メタロセン系触媒を用いて得られたポリエチレン或いはエチレン-オレフィン共重合体と高密度ポリエチレンと或いは更に中密度ポリエチレン、線状低密度エチレン-オレフィン共重合体乃至比較的高密度の高圧法ポリエチレンを含有するが、外層或いは内外層を構成するエチレン系重合体組成物に比してメルトフローレートが大きいものが使用される。

40

【0049】

エチレン系重合体組成物が内外層として存在する場合、中間層としては、低密度ポリエチレンや線状低密度ポリエチレンも使用できることが理解されるべきである。

【0050】

ブロー成形容器の中間層として、ブロー成形時のバリ部分や成形開始時点や調整時に発生するスクラップを粉碎したもの、いわゆるリプロを中間層樹脂全体の最大60%までの重量比にブレンドして用いることができ、この場合ブロー容器全体に占めるエチレン系重合

50

体組成物の割合を60%未満とするのが成形性確保の点から望ましい。

#### 【0051】

本発明のブロー成形容器において、器壁の全体としての厚みは、用途や容器の大きさ等によっても相違するが、一般的にいて全体としての厚みが200乃至1000 $\mu\text{m}$ 、特に300乃至800 $\mu\text{m}$ の範囲にあるのがよい。一方2層容器の場合、内層と外層との厚さの比は、一般に95：5乃至5：95、特に10：90乃至90：10の範囲にあるのがよく、3層容器の場合、中間層と内外層の合計厚さとの比は、一般に95：5乃至5：95、特に10：90乃至90：10の範囲にあるのがよい。尚、3層容器の場合、内外層を構成する樹脂は、同一のものであるのが一般的であるが、内層と外層とは異なった樹脂で構成されていてもよいことが理解されるべきである。

10

本発明のブロー成形容器においては、内容物の保存性を高めるために酸素バリアー性樹脂を設けることができ、酸素バリアー性樹脂の適当な例として、エチレン-ビニルアルコール共重合体を挙げることができ、例えば、エチレン含有量が20乃至60モル%、特に25乃至50モル%であるエチレン-酢酸ビニル共重合体を、ケン化度が96モル%以上、特に99モル%以上となるようにケン化して得られる共重合体ケン化物が使用される。このエチレンビニルアルコール共重合体ケン化物は、フィルムを形成し得るに足る分子量を有するべきであり、一般に、フェノール：水の重量比で85：15の混合溶媒中30で測定して0.01dL/g以上、特に0.05dL/g以上の粘度を有することが望ましい。

#### 【0052】

全体としての厚みが上記範囲よりも小さいと保形性や強度が不十分となり、一方上記範囲よりも大きいと柔軟性が失われて排液性が低下するようになる。また、多層容器の場合、内層或いは内外層を構成するエチレン系重合体組成物層の厚み比が上記範囲よりも小さくなると、透明性が低下する傾向がある。

20

#### 【0053】

本発明のブロー容器は、エチレン系重合体組成物層を備えていることが必須不可欠であるが、決して3層以内の構成のものに限定されず、4層、5層、或いはそれ以上の多層構成のものであってもよい。本発明のブロー成形容器においては、内容物の保存性を高めるために酸素バリアー性樹脂を設けることができ、酸素バリアー性樹脂の適当な例として、エチレン-ビニルアルコール共重合体を挙げることができ、例えば、エチレン含有量が20乃至60モル%、特に25乃至50モル%であるエチレン-酢酸ビニル共重合体を、ケン化度が96モル%以上、特に99モル%以上となるようにケン化して得られる共重合体ケン化物が使用される。このエチレンビニルアルコール共重合体ケン化物は、フィルムを形成し得るに足る分子量を有するべきであり、一般に、フェノール：水の重量比で85：15の混合溶媒中30で測定して0.01dL/g以上、特に0.05dL/g以上の粘度を有することが望ましい。

30

#### 【0054】

また、水分バリアー性樹脂として、環状オレフィン系共重合体を使用することができ、このものは、オレフィンと環状オレフィンとの非晶質乃至低結晶性共重合体(COC)から成る。

40

共重合体を構成するオレフィンとしては、エチレンが好適であるが、他にプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、3-メチル1-ペンテン、1-デセン等の炭素数3乃至20の $\alpha$ -オレフィンが、単独或いはエチレンとの組み合わせで使用される。

環状オレフィンとしては、基本的には、エチレン系不飽和結合とビシクロ環とを有する脂環族炭化水素化合物、特にビシクロ[2、2、1]ヘプト-2-エン骨格を有する炭化水素化合物である。

この共重合体(COC)は、50乃至22モル%、特に40乃至22モル%の環状オレフィンと残余のエチレンとから誘導され且つ200以下、特に150乃至60のガラス転移点(Tg)を有するのがよい。

50

この共重合体の分子量は、特に制限はないが、デカリン中135で測定して、0.1乃至20 dL/gの極限粘度[ ]を有するのがよく、また、その結晶化度は、X線回折法で測定して、一般に10%以下、特に5%以下である。

【0055】

例えば、中間層と外層との間に、ブロー成形の際に生じるスクラップ樹脂層を介在させることができる。また、中間層と内外層との間に接着性が得られない場合には、これら両層の間に接着剤層を介在させることができる。

【0056】

このブロー成形容器に用いる樹脂としては理想的には無添加である事が望ましいが、成形性、熱安定性、紫外線殺菌等による変色防止、容器ハンドリング性を考慮して、それ自体公知の添加剤：ステアリン酸カルシウムなどの成形助剤、塩酸吸収剤、フェノール系乃至リン系などの酸化防止剤、アミン系などの帯電防止剤、アミド系などの滑剤、紫外線吸収剤などが用いられる。内容品と接するエチレン系重合体組成物層を実質的に無添加にすることが、内容品への添加剤の溶出、移行を防止する点から好ましく、この層に高密度ポリエチレンを含有させる事により、より一層溶出性を抑制することが可能となる。

10

【0057】

[ブロー容器の成形]

本発明のブロー容器は、メタロセン系触媒を用いて得られた密度が0.925乃至0.942 g/cm<sup>3</sup>でメルトフローレートが1.0乃至15 g/10minの範囲にあるポリエチレン或いはエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体と、高密度ポリエチレンとを、95：5乃至60：40の重量比で含む組成物を、必要により他のオレフィン系樹脂と共にパリソンの形に溶融押し、割型内でブロー成形することにより得られる。

20

【0058】

積層パリソンを形成するに際しては、樹脂の種類に対応する数の押出機を使用し、ダイ通路内で溶融樹脂を積層体の順序となるように合流させる。内外層が同種の樹脂から成る場合には、分岐チャンネルを経て他のオレフィン系樹脂が中間層に対して内外層となるように分岐させ、ダイ内で合流させる。

【0059】

パリソンの溶融押しに際して、ダイヘッドの温度は160乃至230の温度が適当であり、ダイオリフィスとしては、円形或いは偏平形状のものが使用可能である。

30

【0060】

割金型としては、鏡面仕上げのものでも、サンドブラスト加工したものでも使用でき、割金型の表面温度は一般に10乃至50の範囲にあることが好ましい。また、ブロー成形用の流体としては、滅菌処理した空気を用いることが好ましく、その圧力は1.0乃至15 kg/cm<sup>2</sup>の範囲にあるのが適当である。

【0061】

【実施例】

本発明を次の例により更に説明する。

【0062】

実施例1

40

他の樹脂系との比較(単層)

本発明1では、ブロー成形用樹脂として、(A)メタロセン系シングルサイト触媒を用いて重合されたエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体mPE-1(MFR3.5g/10min、密度0.927g/cm<sup>3</sup>、分子量分布Mw/Mn2.7)、(B)高密度ポリエチレンHD-1(MFR4.0g/10min、密度0.952g/cm<sup>3</sup>)及び(C)高圧法低密度ポリエチレンLD-1(MFR2.0g/10min、密度0.952g/cm<sup>3</sup>)の65:25:10のブレンド:MPE-1を用いた。比較のため、線状ポリエチレンLL-1(MFR2.4g/10min、密度0.918g/cm<sup>3</sup>)(比較例1)、比較的密度の高い高圧法低密度ポリエチレンHLD-1(MFR2.2g/10min、密度0.929g/cm<sup>3</sup>)(比較例2)、更に、本発明1と同じメタロセン系シング

50

ルサイト触媒を用いて重合されたエチレン・ - オレフィン共重合体 m P E - 1 の単独組成（比較例 3）をそれぞれ用いた。

これらの樹脂を使用し、樹脂温度およそ 192、総吐出量 22 kg / hr にて、図 1 に示す目付け量 18 g、容量 300 cc の偏平ブローバッグを毎分 10 本の速度にて成形した。

【 0 0 6 3 】

表 1 に結果をまとめて示す。これによると、線状ポリエチレン LL - 1 では、押出し機の負荷が大きく、樹脂圧力が異常に上昇し、パリソンにもシャークスキンの発生、ドロダウ  
ンが著しく、容器外観も表面がさめ肌になり、透明性も劣っていた。また、比較的密度  
の高い高圧法低密度ポリエチレン HLD - 1 では、成形性は良かったものの、外部ヘイズ  
が高くなり透明性に劣った。また、加熱殺菌時にブロッキングが著しく、せいぜい 105

の殺菌温度が限界であった。また、メタロセン系シングルサイト触媒を用いて重合され  
たエチレン・ - オレフィン共重合体 m P E - 1 を単独で用いた場合には、比較例 1 と類  
似の成形性で、特にドロダウンが激しく評価し得る形状の容器を得るのが困難であつた  
。

【 0 0 6 4 】

これに対し、本発明 1 のように、流動性に優れた比較的分子量分布の広い高密度ポリエチ  
レン及び高圧法低密度ポリエチレンを、ベースのメタロセン系シングルサイト触媒を用い  
て重合されたエチレン・ - オレフィン共重合体 m P E - 1 にブレンドすることにより、  
ドロダウンが防止され、パリソンの安定性が増すことにより成形性が飛躍的に向上し、  
透明性、表面の光沢などの外観も良くなった。更に、耐熱性も、m P E - 1 を単独で用い  
た場合に比して上昇した。本発明の組成では、D S C 測定によると、単独組成に比べ  
て、融点が 3 程度、僅かであるが高温側にシフトするのが観測され、これが耐熱性の向  
上に寄与したと思われる。

【 0 0 6 5 】

【表 1】

	樹脂系	成形性	容器外観		耐熱性*	
			表面 (光沢)	ヘイズ (%)	変形	ブロッキング
本発明 1	M P E - 1	ほぼ良好	良好(72)	55	良好(127)	良好(120)
比較例 1	L L - 1	シャークスキン	さめ肌(40)	75	良好(124)	ほぼ良好(117)
比較例 2	H L D - 1	良好	良好(88)	70	トレイ跡(114)	劣る(105)
比較例 3	m P E - 1	ドロダウ 激しい	—	—	良好(122)	ほぼ良好(116)

\*レトルト殺菌条件：115℃、30分、( ) 内の数値は別に種々の温度にて  
確認した耐熱限界温度(℃)を示す。(以下同じ)

【 0 0 6 6 】

実施例 2

密度変更(2種3層内外層)

中間層に、比較的密度の高い高圧法低密度ポリエチレンHLD-1 (MFR 2.2 g / 10 min、密度 0.929 g / cm<sup>3</sup>) を使用し、内外層に、本発明1と類似組成の、(A)メタロセン系シングルサイト触媒を用いて重合されたエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体:mPE、(B)高密度ポリエチレンHD-1 (MFR 4.0 g / 10 min、密度 0.952 g / cm<sup>3</sup>) 及び(C)高圧法低密度ポリエチレンHLD-1 (MFR 2.0 g / 10 min、密度 0.928 g / cm<sup>3</sup>) のA:B:C = 65:25:10のブレンド組成物を用いた。(A)成分、即ち、mPEとしては、MFR、分子量分布はそれぞれ 3.5 g / 10 min、Mw / Mn 2.7の近傍で一定とし、密度のみを、0.945 g / cm<sup>3</sup> ~ 0.922 g / cm<sup>3</sup> の範囲で変更したものを、層比 30:40:30にて実施例1と同じ形状の偏平ブローバックを同一成形条件にて成形した。

10

## 【0067】

表2に結果を示す。中間層に成形性に優れた高圧法低密度ポリエチレンを配合することで、いずれの場合も成形性は良好であった。密度の高いmPEを用いた場合、耐熱性は向上する半面、容器表面が肌荒れしてくる傾向にあり、表面光沢度(60°グロス)が低下し、透明性も損なわれる(比較例4)。一方、密度の低いmPEを用いた場合、透明性は著しく向上する半面、耐熱性が劣ってきて、加熱殺菌時にトレイ跡が顕著になり、ブロッキングも発生するようになる(比較例5)。メタロセン系シングルサイト触媒を用いて重合されたエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の特徴として、 $\alpha$ -オレフィンモノマーが殆ど均一に共重合される結果、比較的密度の低い領域では耐熱性が实用範囲からはずれ、劣ってくる。透明性、耐熱性の両方の特性から、好適なmPEの密度として、0.942 g / cm<sup>3</sup> ~ 0.925 g / cm<sup>3</sup>、更に好適には0.938 g / cm<sup>3</sup> ~ 0.925 g / cm<sup>3</sup> の範囲にあることがこの実施例より分かる。

20

## 【0068】

## 【表2】

	mPE密度	成形性	容器外観		耐熱性*	
			表面 (光沢)	歪み (%)	変形	ブロッキング
比較例4	0.945	良好	少し荒れ(40)	75	良好(127)	良好(131)
本発明2	0.942	良好	ほぼ良好(63)	65	良好(125)	良好(128)
本発明3	0.938	良好	良好(72)	61	良好(125)	良好(126)
本発明4	0.930	良好	良好(76)	58	良好(124)	良好(123)
本発明5	0.927	良好	良好(82)	55	良好(123)	良好(122)
本発明6	0.925	良好	良好(93)	52	トレイ跡僅か(118)	ほぼ良好(116)
比較例5	0.922	良好	良好(100)	48	トレイ跡(114)	劣る(110)

30

40

## 【0069】

実施例3

樹脂組成(単層)

50

メタロセン系シングルサイト触媒を用いて重合されたエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体を主たる成分とし、これに配合する高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高圧法低密度ポリエチレンのブレンドの量を変化させた組成物の検討を行った。

すなわち、メタロセン系シングルサイト触媒を用いて重合されたエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 mPE - 2 (MFR 3.3 g / 10 min、密度 0.926 g / cm<sup>3</sup>、分子量分布 Mw / Mn 3.2) をベース樹脂とし、これに比較的分子量分布が広い高密度ポリエチレン HD - 2 (MFR 5.0 g / 10 min、密度 0.951 g / cm<sup>3</sup>、分子量分布 Mw / Mn 5.4) の添加量を変化させ、更に、中密度ポリエチレン MD - 1 (MFR 8.0 g / 10 min、密度 0.941 g / cm<sup>3</sup>)、比較的密度の高い高圧法低密度ポリエチレン LD - 2 (MFR 3.0 g / 10 min、密度 0.928 g / cm<sup>3</sup>) などを添加した表 3 に示す組成について、先の実施例 1 と同じ単層ブローバッグを成形し、成形性、透明性、耐熱性を評価した。表中の樹脂組成の項の ( ) 内の数値は各ブレンドの配合割合 (wt %) を示す。

10

【0070】

得られた結果を表 3 に示す。表 3 の結果より、比較的分子量分布が広い高密度ポリエチレン HD - 2 を 5 % 程度添加することにより、成形性が著しく改善されること (本発明 7)、透明性の点でこの樹脂の添加量が 50 % 未満である必要のある (比較例 6) ことが分かる。また、高密度ポリエチレン HD - 2 の一部を流動性良好な中密度ポリエチレン MD - 1、あるいは比較的密度の高い高圧法低密度ポリエチレン LD - 2 により置き換えることにより、耐熱性をそれ程損なわずに成形性をより安定化し、透明性を向上させることができる (本発明 9, 10, 11)。特に、高い流動性の樹脂を添加することによりバッグ表面の光沢、外部ヘイズが改善される (本発明 9, 11)。元々メタロセン系シングルサイト触媒によるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体はその狭い分子量分布により、ダイスより押出される際に生じる表面歪みが比較的速く緩和し易い性質を有しているが、ハイフロー樹脂の添加によりさらにその傾向が強調されたものと思われる。また、成形性の溶融張力の高い高圧法低密度ポリエチレンをわずかに添加することにより、より安定性が増した (本発明 10, 11)。

20

【0071】

【表 3】

	樹脂系	成形性	容器外観		耐熱性*
			表面 (光沢)	歪み (%)	
本発明7	mPE-2(95)HD-2(5)	ドロダケ少し、 ほぼ良好	良好(84)	62	良好(125)
本発明8	mPE-2(90)HD-2(10)	ほぼ良好	良好(77)	58	良好(127)
本発明9	mPE-2(60)HD-2(20)MD-1(20)	ほぼ良好	良好(81)	53	良好(128)
本発明10	mPE-2(60)HD-2(20)LD-2(20)	良好	良好(83)	51	良好(122)
本発明11	mPE-2(60)HD-2(20)MD-1(10)LD-2(10)	良好	良好(92)	51	良好(122)
本発明12	mPE-2(60)HD-2(40)	ほぼ良好	良好(70)	65	良好(131)
比較例6	mPE-2(50)HD-2(50)	良好	ほぼ良好(58)	76	良好(133)

10

20

## 【0072】

## 実施例4

## 層構成

ここでは、メタロセン系シングルサイト触媒を用いて重合されたエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体を主たる成分として、これ以外に高密度ポリエチレンなどの樹脂をブレンドした組成物を層構成に用いた、各種の構成のブローバッグを先の実施例と同様に成形した。本発明13では、内外層に先の本発明11と同一の樹脂組成物MPE-2、中間層にメタロセン系シングルサイト触媒を用いて重合されたエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体mPE-3(MFR3.3g/10min、密度0.926g/cm<sup>3</sup>、分子量分布Mw/Mn3.2)をベース樹脂とし、これに比較的分子量分布が広い高密度ポリエチレンHD-2(MFR5.0g/10min、密度0.951g/cm<sup>3</sup>、分子量分布Mw/Mn5.4)、比較的密度の高い高圧法低密度ポリエチレンLD-2(MFR3.0g/10min、密度0.928g/cm<sup>3</sup>)をこの順に70:15:15の割合でブレンドしたもののMPE-3を用い、層比20:60:20にて先の例と同じブローバッグを作成した。

30

## 【0073】

更に、この内外層に対して、中間層樹脂を曲げ弾性率がおよそ6000kg/cm<sup>2</sup>以下の各種柔軟ポリプロピレン系樹脂、すなわち、本発明14では、2段階の重合プロセスにて重合されたエチレン含量6.1%のエチレン・プロピレンランダム/プロピレンブロック共重合体：f-PP(DSC融点139、MI1.3g/10min、密度0.900g/cm<sup>3</sup>、曲げ弾性率5000kg/cm<sup>2</sup>)、本発明15では、リアクターメイドTPOと称されるエチレン含有量7.1%のポリプロピレン系樹脂：r-PP(DSC融点160、MI2.3g/10min、密度0.900g/cm<sup>3</sup>、曲げ弾性率1600kg/cm<sup>2</sup>)、本発明16では、エチレン含有量2%のアタクチックポリプロピレン：a-PP(DSC融点141、MI2.3g/10min、密度0.900g/cm<sup>3</sup>、曲げ弾性率1200kg/cm<sup>2</sup>)のそれぞれを同じ層比にて用いてブローバッグを作成した。また、本発明17では、内層に先の本発明11と同一のmPE系樹脂組成物MPE-3、外層に密度が低く透明性に優れた高密度ポリエチレンHD-3(MFR5.0g/10min、密度0.951g/cm<sup>3</sup>、分子量分布Mw/Mn5.4)層比 外層

40

50

：内層 = 20 : 80 にてブローバッグを作成した。

その結果、全ての層にメタロセン系シングルサイト触媒を用いて重合されたエチレン・  
- オレフィン共重合体を主たる成分とする樹脂を用いた場合に、軽度のシャークスキンの  
発生に伴う若干のバッグ表面の肌荒れ（本発明13）、外層に高密度ポリエチレンを用い  
た場合に表面の凹凸に伴う若干の光沢度の低下が認められた（本発明17）以外は、いず  
れも成形性が安定しており、バッグの耐熱性も十分であった。

【0074】

実施例5

EVOH層構成

内外層にメタロセン系シングルサイト触媒を用いて重合されたエチレン・ - オレフィン 10  
共重合体mPE-4（MFR3.1g/10min、密度0.929g/cm<sup>3</sup>、分子量  
分布Mw/Mn4.3）に高密度ポリエチレンHD-3（MFR8.1g/10min、  
密度0.946g/cm<sup>3</sup>、分子量分布Mw/Mn5.5）、高圧法低密度ポリエチレン  
LD-3（MFR1.6g/10min、密度0.926g/cm<sup>3</sup>）をこの順に65：  
20：15の割合でブレンドしたものをMPE-4を用い、その双方内側にMPE-4およ  
びバリなどのリサイクル樹脂の50：50の樹脂層を、さらにその内側に無水マレイン酸  
変性の高圧法ポリエチレン（MFR2.5g/10min、密度0.925g/cm<sup>3</sup>）  
を介して、エチレン含量32mol%のエチレン・酢酸ビニル共重合体ケン化物をそれぞ  
れ層比10：33：3：5：3：36：10にて4種7層の構成にて刃付け重量約30g 20  
、内容量約800mlのスクイズ性と自立性の兼ね備えた柔軟ブローボトルを約70本/  
分の速度にて成形した。

このボトルは、約85 のホット充填にも耐える耐熱性を持ち、そして透明性に優れると  
同時に、底シール強度、破裂強度に優れ、バリアー性とあわせ内容品の保存性も良好であ  
った。

【0075】

【表4】

	構 成	成形性	容 器 外 観		耐熱性*
			表 面 (光沢)	歪み (%)	
本発明13	MPE-2/MPE-3/MPE-2	ほぼ良好	少し荒れ(66)	61	良好(126)
本発明14	MPE-2/f-PP/MPE-2	良好	良好(84)	42	良好(131)
本発明15	MPE-2/r-PP/MPE-2	良好	良好(86)	37	良好(129)
本発明16	MPE-2/a-PP/MPE-2	良好	良好(85)	37	良好(129)
本発明17	HD-3/MPE-2	良好	ほぼ良好(72)	68	良好(127)

【0076】

【発明の効果】

本発明によれば、メタロセン系触媒を用いて得られた特定の密度及びメルトフローレートの  
ポリエチレン或いはエチレン・ - オレフィン共重合体と高密度ポリエチレンとを含有 50

する組成物をブロー成形することにより、成形性、柔軟性（排液性）、表面の平滑性、透明性に優れ、しかも加熱殺菌が可能であるブロー成形容器が得られた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のブローバッグの一例を示す正面図である。

【図2】本発明のブローバッグの器壁の断面構造の一例を示す拡大断面図である。

【図3】本発明のブローバッグの器壁の断面構造の他の例を示す拡大断面図である。

【図4】本発明のブローバッグの器壁の断面構造の他の例を示す拡大断面図である。

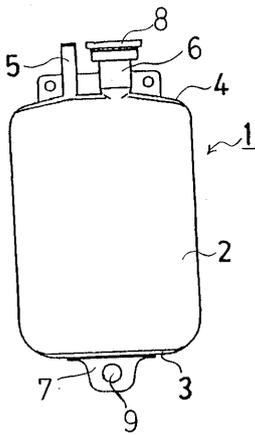
【符号の説明】

- 1 ブローバッグ
- 2 胴部
- 3 閉塞底部
- 4 肩部
- 5 内容物充填口
- 6 内容物取り出し部
- 7 支持部
- 8 内容物取り出し用栓体
- 9 貫通孔
- 10 器壁
- 11 単層
- 12 外層
- 13 内層
- 14 外層
- 15 内層
- 16 中間層

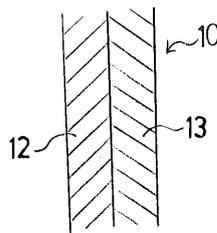
10

20

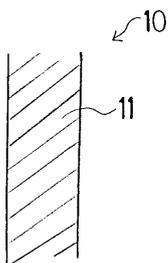
【図1】



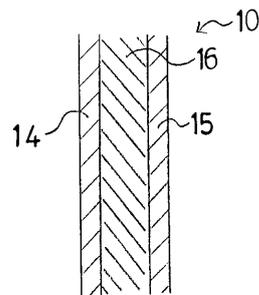
【図3】



【図2】



【図4】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平03 - 115341 (JP, A)  
特開平05 - 310241 (JP, A)  
特開平04 - 266759 (JP, A)  
特開平01 - 156061 (JP, A)  
特開平08 - 325419 (JP, A)  
特開平04 - 270654 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B65D 1/00-1/48