

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5383040号
(P5383040)

(45) 発行日 平成26年1月8日(2014.1.8)

(24) 登録日 平成25年10月11日(2013.10.11)

(51) Int.Cl.

F I

B 3 2 B 27/36 (2006.01)

B 3 2 B 27/36

B 3 2 B 27/34 (2006.01)

B 3 2 B 27/34

B 3 2 B 7/06 (2006.01)

B 3 2 B 7/06

B 6 5 D 65/40 (2006.01)

B 6 5 D 65/40

B R H D

B 6 5 D 1/00 (2006.01)

B 6 5 D 65/40

B S G D

請求項の数 2 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-524955 (P2007-524955)
 (86) (22) 出願日 平成17年8月3日(2005.8.3)
 (65) 公表番号 特表2008-509021 (P2008-509021A)
 (43) 公表日 平成20年3月27日(2008.3.27)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2005/027613
 (87) 国際公開番号 W02006/017597
 (87) 国際公開日 平成18年2月16日(2006.2.16)
 審査請求日 平成20年8月4日(2008.8.4)
 (31) 優先権主張番号 60/598,711
 (32) 優先日 平成16年8月4日(2004.8.4)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 390023674
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 E. I. DU PONT DE NEMO
 URS AND COMPANY
 アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイلم
 ントン、マーケット・ストリート 100
 7
 (74) 代理人 100082005
 弁理士 熊倉 禎男
 (74) 代理人 100084009
 弁理士 小川 信夫
 (74) 代理人 100084663
 弁理士 箱田 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステル含有多層構造体を組み入れた容器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

外部層に接着された内部コア層を含む、共押出もしくは共射出された複数層を含むまたはそれから製造された3層構造体であって、

前記内部コア層はポリアミドM X D 6であり；

前記外部層はスルホン酸含有ポリエステル又はブレンドであって、

前記スルホン酸含有ポリエステルは、5 - スルホイソフタル酸、前記酸の塩、前記酸のエステル又は前記塩のエステル；テレフタル酸又はテレフタル酸ジエステル；及びエチレングリコールの三元共重合体であり、かつ、

前記ブレンドは、(1) ポリエチレンテレフタレート・5 - スルホイソフタレートナトリウム三元共重合体とポリエーテルエステルエラストマーブロック共重合体とのブレンド、(2) ポリエチレンテレフタレート・5 - スルホイソフタレートナトリウム三元共重合体とポリエチレンテレフタレートとのブレンド、(3) ポリエチレンテレフタレート・5 - スルホイソフタレートナトリウム三元共重合体とエチレン/アクリル酸共重合体とエチレン/アクリル酸メチル共重合体とのブレンド、又は(4) ポリエチレンテレフタレート・5 - スルホイソフタレートナトリウム三元共重合体とエチレン/アクリル酸共重合体とエチレン/アクリル酸n - ブチル共重合体とのブレンドである、
 前記構造体。

【請求項 2】

多層構造体を含むまたはそれから製造された物品であって、該物品が射出成形中空物品

10

20

、ブロー成形ボトル、または両方であり、該構造体が請求項 1 で特徴付けられるようなものであり、そして該物品、該構造体、または両方が任意選択的に少なくとも 1 つの酸素スカベンジャーを含む物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、スルホン酸モノマーを含むポリエステル組成物に、ボトル・プリフォームおよびブロー成形ボトルとして使用される射出成形中空物品、または共押出もしくは共射出された多層構造体のような該組成物を含むまたはそれから製造された物品に、ならびに包装製品に関する。

10

【背景技術】

【0002】

多数の射出成形品の形成での材料としてのポリエチレンテレフタレート (PET) および類似の材料の使用は当該技術でよく知られている。例えば、ボトルおよび容器工業において、射出成形 PET プリフォームのブロー成形は広く受け入れられてきた。PET 材料は一般に高強度、高光沢、良好な透明度、および低いガス透過特性を有し、リサイクルが比較的容易である。

【0003】

幾つかの用途について、PET から製造された容器は、例えば、容器中へのまたは容器からのガスおよび / または水分透過に対して十分なバリアを提供しないかもしれない。他のニーズには、可視および / または紫外光による分解からの内容物の保護が含まれるかもしれない。ミルクおよび他の乳製品を可視および UV 光ならびに酸素から保護することが望ましい。ミルクボトル向けに当該技術で公知の一構造体は、UV および / または可視光からの保護のための白 / 黒 / 白高密度ポリエチレン (HDPE) 多層構造体である。

20

【0004】

ポリエステルの他のポリマーとのブレンドが改善されたバリア性を提供するために使用されてもよいが、それらは通常のポリマーリサイクリング流れに好適ではない。二酸化チタン (TiO₂) のようなフィラーは艶消剤としての機能を果たし、そして PET の「輝き」に悪影響を及ぼし得る。

【0005】

30

あるいはまた、多層構造体が、改善されたバリア材料に対するニーズに対処するために開発されてきた。多層パッケージでの他の望ましい特性には、改善された熱変形性およびシーリング特性ならびに着色パッケージを生み出すときの柔軟性が含まれる。

【0006】

多層構造体はしばしば、互いに非相溶性である異なる組成を有するポリマーで製造される。多層構造体はそれ故、様々な層間に不満足な接着性を示し、不満足なパッケージング材料をもたらす。多層パッケージングで考慮中の多くの組成物は PET のようなポリエステルと非相溶性であるおよび / または十分に異なるので、それらは分離なしに通常のポリマーリサイクリング流れへ導入することができない。

【0007】

40

PET と改善されたバリア性を提供する様々な性能層とを含む多層構造体は公知である。例えば、特公平 04 - 051423 号公報および日本国特許第 2663578 号を参照されたい。PCT 公開国際公開第 99 / 58328 号パンフレットもまた参照されたい。

【0008】

使用後に容易にリサイクルすることができる、使用の間ずっと十分な層間接着性およびバリア性を持った多層構造体に対するニーズがある。リサイクルすることができる、可視および UV 光ならびに酸素からの改善された保護付きの PET を含むミルクおよび他の乳製品用のボトルを提供することもまた望ましい。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

50

【 0 0 0 9 】

接着が使用中に層の層間剥離を防ぐのに十分であることができ、かつ、リサイクリング操作中に層間剥離を可能にするように調節され得る良好な層間接着特性およびバリア特性を提供することができる多層構造体を含む液体用に使用できる容器は、接着強度を成分の相対量の変化によって調節できるポリエステル組成物を含む、またはそれから製造することができる。

【 0 0 1 0 】

約 0 . 0 0 1 ~ 約 1 5 もしくは 7 モル %、または約 0 . 0 0 5 ~ 約 7 モル % のスルホン酸モノマーを含むポリエステル組成物を含む少なくとも 1 つの外部層に接着された少なくとも 1 つの内部コア層を含むまたはそれから製造された共押出または共射出多層構造体であって、スルホン酸モノマーがスルホベンゼンジカルボン酸、該酸の塩、該酸のエステル、該塩のエステル、またはそれらの 2 つ以上の組み合わせを含み、該塩がカルシウム、亜鉛、ナトリウム、またはそれらの 2 つ以上の組み合わせのような金属対イオンであることができる多層構造体。

10

【 0 0 1 1 】

第 1 実施形態では、スルホン酸由来ポリエステル組成物は、バルクポリエステルと、ポリエステルと約 0 . 0 0 1 ~ 約 7 モル %、または約 0 . 0 0 5 ~ 約 7 モル % のスルホン酸モノマーもしくはその塩との共重合体とのブレンドとして製造される。バルクポリマー対スルホン酸由来共重合体のブレンド比は 0 . 1 : 9 9 . 9 ~ 9 9 . 9 : 0 . 1、好ましくは 7 5 : 2 5 ~ 9 9 . 9 : 0 . 1、より好ましくは 8 5 : 1 5 ~ 9 9 : 1 である。

20

【 0 0 1 2 】

好ましくは、スルホン酸モノマーはアルカリ、アルカリ金属または金属対イオンでの塩の形にあり、カルシウム、亜鉛、リチウムまたはナトリウム対イオンが好ましい。好ましくは、スルホン酸モノマーは共重合体の 0 . 0 0 5 ~ 7 モル %、より好ましくは 0 . 0 2 5 ~ 2 . 5 モル %、さらにより好ましくは共重合体の 0 . 0 3 5 ~ 0 . 5 モル % の量で存在する。0 . 0 8 5 モル % (二酸モノマーの総モルを基準にして) の特に好ましいターゲットで、0 . 0 0 5 ~ 0 . 2 5 モル % スルホン酸の最終組成範囲へ共重合体をバルクポリエステルとブレンドすると、本発明の目的に特に好適な新規組成物を生み出す。ブレンドする前に、スルホン酸モノマーまたはその塩を含有する共重合体ポリエステルは、0 . 2 5 モル % より大きい、好ましくは、0 . 2 5 ~ 0 . 4 9 モル % の範囲で 0 . 3 5 モル % より大きいスルホン酸モノマー濃度を有するかもしれない。従って、7 モル % を含有するポリエステルの共重合体から出発し、1 0 0 対 1 または 0 . 2 5 ~ 0 . 4 9 モル % のようなさらにそれ以上の比でバルクポリエステルにブレンドすること。例えば、スルホン酸モノマーは、ブロック共重合体または上に開示されたブレンド中のような最終組成物中に 0 . 0 0 5 ~ 0 . 5 モル %、または 0 . 1 % 未満で存在することができる。同様に例えば、スルホン酸含有コポリエステルは、コポリエステル中に 0 . 5 % より多い 1 5 % 以下のスルホン酸を含むことができる (好ましくは 0 . 5 ~ 7 %、より好ましくは 1 ~ 3 %)。

30

【 0 0 1 3 】

バルクポリマーの例は、約 2 3 0 ~ 2 5 8 の範囲の熔融温度 (T_m) および 0 . 5 8 ~ 1 . 1 の固有粘度 (IV) を有するポリエチレンテレフタレート (PET) である。

40

【 0 0 1 4 】

第 2 実施形態では、スルホン酸由来ポリエステル組成物は 0 . 0 0 5 ~ 7 モル % のスルホン酸モノマーまたはその塩を含むランダムコポリエステルとして製造される。好ましくは、スルホン酸モノマーはアルカリ、アルカリ金属または金属対イオンでの塩の形にあり、カルシウム、亜鉛、リチウムまたはナトリウム対イオンが好ましい。

【 0 0 1 5 】

第 3 実施形態では、スルホン酸由来ポリエステル組成物は 0 . 0 0 5 ~ 7 モル % のスルホン酸モノマーまたはその塩を含むブロックコポリエステルとして製造される。好ましくは、スルホン酸モノマーはアルカリ、アルカリ金属または金属対イオンでの塩の形に

50

あり、カルシウム、亜鉛、リチウムまたはナトリウム対イオンが好ましい。

【0016】

本発明はまた、(a)上に定義されたようなスルホン酸由来ポリエステル組成物を含む少なくとも1つの外部層と、(b)少なくとも1つの内部コア層とを含む射出成形中空物品を提供する。

【0017】

成分(b)の内部コア層での使用に好適な材料の例は、ポリアミド、エチレン/ビニルアルコール共重合体、ポリ塩化ビニリデン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン/(メタ)アクリル酸アルキル共重合体、ポリオレフィンおよびポリオレフィン共重合体、ならびにポリカーボネートよりなる群から選択されたポリマー材料である。

10

【0018】

本発明のこの態様の特定の実施形態は、(a)上に定義されたようなスルホン酸由来ポリエステル組成物を含む少なくとも1つの層と、(b)少なくとも1つのポリアミド層とを含む射出成形中空物品である。

【0019】

射出成形中空物品は、ブロー成形ボトル用のプリフォーム、またはパリソンとして使用することができる。

【0020】

本発明はまた、(a)上に定義されたようなスルホン酸由来ポリエステル組成物を含む少なくとも1つの外部層と、(b)少なくとも1つの内部コア層とを含むブロー成形ボトルを提供する。

20

【0021】

本発明のこの態様の特定の実施形態は、(a)上に定義されたようなスルホン酸由来ポリエステル組成物を含む少なくとも1つの層と、(b)少なくとも1つのポリアミド層とを含むブロー成形ボトルである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

「モノマー」は、通常炭素を含有する、低分子量の、似た分子とまたは他の類似の分子もしくは化合物と組み合わせることによって反応してポリマーを形成することができる比較的簡単な化合物である。「コモノマー」は、その結果が共重合体である共重合反応で少なくとも1種の異なるモノマーと共重合するモノマーである。「ポリマー」は重合反応の生成物であり、ホモポリマー、共重合体、三元共重合体、四元共重合体などを含む。構造体の層は単一ポリマーより本質的になることができる、またはそれと一緒に、すなわちそれとブレンドされて追加のポリマーを有することができる。

30

【0023】

「ホモポリマー」は、単一モノマーの重合から生じるポリマー、すなわち、単一タイプの繰り返し単位より本質的になるポリマーである。「共重合体」は、少なくとも2つの異なるモノマーの重合反応によって形成されたポリマーであり、ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体、またはそれらの2つ以上の組み合わせを含む。

【0024】

本明細書で用いるところでは、「ポリアミド」、「ポリエステル」、「ポリウレタン」などのようなポリマーを特定する用語は、重合して指定タイプのポリマーを形成することが知られるモノマーに由来する繰り返し単位を含むポリマーを含むだけでなく、重合して指定ポリマーを生み出すことが知られるモノマーと共重合することができるコモノマー、誘導体などをもまた含む。例えば、用語「ポリアミド」は、重合してポリアミドを形成するカプロラクタムのようなモノマーに由来する繰り返し単位を含むポリマー、ならびにカプロラクタムと単独で重合したときにポリアミドの形成をもたらさないコモノマーとの共重合に由来する共重合体の両方を包含する。さらに、ポリマーを特定する用語はまた、かかるポリマーの異なるタイプの他のポリマーとのブレンドを含む。

40

【0025】

50

ポリエステルは、結晶化度および光学的透明度を向上させるために核形成されてもよい。核形成剤が耐温度性を高めるためにPET中へ組み入れられてもよい。低いガラス転移温度(T_g)のポリエステルの核形成剤として使用することができる。好適な核形成剤にはまた、ステアリン酸ナトリウムのような、有機酸の塩が含まれる。

【0026】

非ポリエステルポリマーが、延伸時に「パールエッセンス(pearl essence)」を提供するために、多層ボトルを製造するために使用される組成物に含められてもよい。例えば、非ポリエステルポリマーは、エチレンのようなオレフィンとアクリル酸、メタクリル酸、またはマレイン酸のような不飽和カルボン酸と、任意選択的に軟化モノマーとの共重合体であり、共重合体中の酸基のある部分がナトリウムまたは亜鉛のような金属イオンで中和されたアイオノマー樹脂であってもよい。「サーリン(Surllyn)(登録商標)」のようなアイオノマーは、イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー(E. I. du Pont de Nemours and Company)(デュポン(DuPont))によって販売されている。

【0027】

ある実施形態では、約230 ~ 258 の範囲の溶融温度(T_m)および0.58 ~ 1.1の固有粘度(IV)を有するPETホモポリマーまたは共重合体のポリエステルと0.005 ~ 7モル%のスルホン酸コモノマーとの共重合体とのブレンド。このようなPETは時々「ボトル樹脂」または「CPET樹脂」と言われ、ヴォリジアン(Voridian)製の「9921」または約245 ~ 258 の範囲の T_m および0.67 ~ 1.1の固有粘度(IV)のPETホモポリマーもしくは共重合体を含むバルクポリエステルのようなDAKアメリカス(DAK Americas)製の「レーザー(Laser)+」のようなものを含む。約245 ~ 258 の範囲の T_m および0.72 ~ 0.9の固有粘度(IV)のAPETホモポリマーまたは共重合体を使用することができる。

【0028】

本明細書で使用されるポリエステルとスルホン酸コモノマーとの共重合体には、共重合体が少なくとも約50モル%のエチレンテレフタレートを含み、ポリマーの残りがスルホテレフタル酸もしくは5-スルホイソフタル酸、それらの塩および/またはそれらのエステル形成性同等物のような、スルホ(すなわちスルホン酸)部分を含むコモノマーに由来するような量でテレフタル酸またはテレフタル酸ジメチルのようなテレフタル酸ジエステルおよびエチレングリコールを含む(またはそれらから誘導された)任意のポリマー(SPET)が含まれる。スルホン酸含有ポリエステルの例には、ポリエチレンテレフタレート・5-スルホイソフタレートナトリウム三元共重合体、ポリエチレンテレフタレート・5-スルホイソフタレートナトリウム三元共重合体とポリエーテルエステルエラストマーブロック共重合体とのブレンド、ポリエチレンテレフタレート・5-スルホイソフタレートナトリウム三元共重合体とポリエチレンテレフタレートとのブレンド、ポリエチレンテレフタレート・5-スルホイソフタレートナトリウム三元共重合体とエチレン/アクリル酸共重合体とエチレン/アクリル酸メチル共重合体とのブレンド、ポリエチレンテレフタレート・5-スルホイソフタレートナトリウム三元共重合体とエチレン/アクリル酸共重合体とエチレン/アクリル酸n-ブチル共重合体とのブレンドが挙げられる。

【0029】

共重合体は中和形に(すなわちアルカリ、アルカリ金属または金属塩の形に)あることができる。塩形にある場合、これらの共重合体はまたポリエステルアイオノマー、スルホネートポリエステルまたは金属スルホネートポリエステルとしても知られる。用語「スルホン酸含有ポリエステル共重合体」は本明細書では、塩形をはじめとする、かかる共重合体を意味するために用いられる。好適なポリエステルアイオノマーはまた米国特許第6,437,054号明細書に見いだすことができる。好ましいコモノマーは5-スルホイソフタル酸であり、そのエステル形成性同等物は5-スルホ-1,3-ベンゼンジカルボン酸1,3-ジメチルエステルのナトリウム塩(5-スルホジメチルイソフタレートナトリウムとしても知られる)である。5-スルホイソフタル酸(またはエステルおよび/また

は塩をはじめとする同等物)へのエチレングリコールおよびテレフタル酸の共重合から誘導されるポリエステル共重合体が好ましい。

【0030】

ポリエステルとスルホン酸との共重合体には、ランダム共重合体またはブロック共重合体が含まれる。ランダム共重合体は、共重合体のモノマーがすべて一緒に同時に混合され、縮合している共重合体である。これは、共重合体の端から端までスルホン酸部分のランダム分布をもたらす。ブロック共重合体は、テレフタル酸モノマーおよびエチレングリコールモノマーを混合し、スルホン酸モノマーを加える前にそれらを部分縮合させることによって製造される。生じたブロック共重合体は、本質的に均一なポリエチレンテレフタレート「ブロック」または領域とスルホン酸部分がテレフタル酸およびエチレングリコール部分間にランダムに分布している領域とを有する。

10

【0031】

例えば、ランダムまたはブロック共重合体は、組成物を形成するためにバルクポリエステルとブレンドするための約0.005~約7モル%(もしくはそれ以上)のスルホン酸モノマーを含むことができる。ランダムまたはブロック共重合体は、酸素スカベンジャーをさらに含んでもよい。

【0032】

「中間層」、「内部層」および「内層」は、その主面の両方が構造体の別の層に直接接着された多層構造体の任意の層を意味する。「外層」および「外部層」は、その主面の2つ未満が構造体の別の層に直接接着された多層構造体の任意の層を意味する。すべての多層構造体は2つ、たったの2つの外層または外部層を有し、そのそれぞれは主面が多層構造体のたった1つの他の層に接着している。「内側層」は、多層構造体の他の層に比べて流体に最も近い、例えば、流体移動のための多層構造体の外層または外部層を意味する。「内側層」はまた、異形押出ダイを通して同時に共押出された複数の同心円状に配置された層の最内部層を意味する。内側層は、異形材またはチュービングの内側の表面を形成する層に関して用いられる。「外側層」は、多層構造体の他の層に比べて流体から最も遠い、流体移動のための多層構造体の外層を意味する。「外側層」はまた、異形押出ダイを通して同時に共押出された複数の同心円状に配置された層の最外層に関して用いられる。外側層は、異形材またはチュービングの外側の表面を形成する層に関して用いられる。

20

【0033】

層に適用される際、「直接接着された」は、介在するタイ層、接着層、または他の層が存在しない、サブジェクト層のオブジェクト層への接着である。対照的に、本明細書で用いる際、単語「間」は、2つの他の特定層間に存在すると表現される層に適用されるときに、サブジェクト層がその間に存在する2つの他の層のどちらかまたは両方への直接接着の欠如の包含だけでなく、サブジェクト層がその間に存在する2つの他の層間での、2つの他の層へのサブジェクト層の両直接接着を含む、すなわち、1つ以上の追加の層をサブジェクト層とサブジェクト層がその間に存在する1つ以上の層との間に置くことができる。

30

【0034】

用語「コア」および「コア層」は、多層構造体に適用される場所では、2つの層を互いに接着するための接着剤または相溶化剤としての機能を果たす以外の主要機能を有する任意の内部層をそれぞれ意味する。コア層は、多層構造体に所望レベルの強度(すなわち、弾性率)および/または光学、および/または追加される耐乱用性、および/または明確な不透過性を提供することができる。

40

【0035】

「タイ層」または「接着層」は、2つの層を互いに接着するという主要目的を有する任意の内部層を意味する。タイ層は、その上に極性基を有する任意のポリマー、またはさもないければ非接着性のポリマーを含む隣接層への十分な層間接着を提供する任意の他のポリマーを含むことができる。

【0036】

50

タイ層組成物は、上に開示されたそれらのスルホン酸由来ポリエステル組成物を含むことができる。それらはまた、スルホン酸由来共重合体のPET（例えば、高いIVを有するPETおよび/または分岐PETおよび/またはコポリエステル）とのブレンドを含んでもよい。本組成物はまた、上記（例えば、18重量%のENBAGMAおよび/または1000ppmのNa⁺を提供するための有機酸のナトリウム塩の包含）のように強化および/または核形成されてもよい。本組成物は本明細書ではナトリウム対イオンを含有するとして一般に記載されるが、リチウム、カルシウムおよび亜鉛のような他の対イオンが使用されてもよい。低融点SIPA-PET共重合体は、幾つかの多層構造体で特に有用であるかもしれない。

【0037】

10

ポリエステルまたはコポリエステルは、それがスルホン酸に由来する繰り返し単位を含むか含まないかにかかわらず、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、アゼライン酸、セバシン酸、グルタル酸、またはそれらの2つ以上の組み合わせをはじめとする酸に、およびエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、シクロヘキサン-ジメタノール、イソソルビド、ポリエチレングリコール、またはそれらの2つ以上の組み合わせをはじめとするジオールに、ならびに任意選択的にトリメリット酸、ペンタエリスリトール、またはそれらの組み合わせをはじめとする分岐剤に由来する繰り返し単位を含むことができる。

【0038】

「バルク層」は、多層構造体の耐乱用性、靱性、弾性率などを上げるという目的のために存在する構造体の任意の層を意味する。バルク層は、耐乱用性、弾性率などに無関係のある特定の目的を提供する構造体中の他のポリマーと比べて一般に安価であるポリマーを含むことができる。

20

【0039】

「バリア」および「バリア層」は、多層構造体に適用されるところでは、1種以上のガスに対するバリアとしての機能を果たす構造体または層の能力を意味する。パッケージング技術では、酸素（すなわち、ガス状O₂）バリア層は、当業者に公知であるように、加水分解されたまたは鹸化されたエチレン/酢酸ビニル共重合体（「HEVA」、エチレン/ビニルアルコール共重合体（EVOH）とも言われる）、ポリアルコールエーテル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミド、ポリアクリロニトリル、ポリエステル、全芳香族ポリエステル、レゾルシノールジ酢酸ベースのコポリエステル、ポリアルコールアミン、イソフタレート含有ポリエステル、ポリエチレナフタレート（PEN）およびPEN共重合体ならびにそれらの混合物などを含む。これらの材料はニートでまたは、ナノコール（Nanocor）、サザン・クレイ・プロダクツ（Southern Clay Products）、レオックス（Rheox）などから入手可能なもののような、（バリアを改善するための）ナノ粒子の添加でのような、それらの物理的特性を改善するためにさらに改質されて使用されてもよい。

30

【0040】

「スキン層」は、概略描かれた多層構造体の外側層を意味し、このスキン層は乱用にさらされる。

40

【0041】

「流体-または製品-接触層」は、チュービング中に保持されつつあるまたは移されつつある流体製品と直接接触するチュービングのような多層構造体の層を意味する。多層構造体では、製品接触層は常に外層である。製品接触層は、製品と直接接触した、パッケージの内側層（すなわち、最内部層）である。

【0042】

多層構造体は、スルホン酸由来ポリエステル組成物を含む少なくとも1つの外部層と少なくとも1つの内部コア層とを含むことができる。多層構造体は少なくとも3つの層を含むことができる。本発明は、成形されるべき材料および層の数で限定されない。

【0043】

50

多層構造体のある実施形態は、ボトル・プリフォームとして射出成形し、そして次にボトルへブロー成形することができる2材料、3層構造体である。この実施形態では、2つの外部層は上記のようなスルホン酸由来ポリエステル組成物を含み、内部層はバリア材料のような、異なる材料を含む。プリフォームおよびボトルのような物品のために、一外部層は物品の外側面を提供し、他の外部層は物品の内側面を提供する。

【0044】

本発明はまた、例えば、3材料、4または5層構造体でも同様に実に有用である。3材料が4層オブジェクトを形成する本発明のこの実施形態では、典型的な用途は2内部層からなるプラスチック容器向けであろうし、一層は通常ガススカベンジャー性のためのそのガスバリア性について選択されるであろうし、他の内部層は構造層またはリサイクル層のようなある他の特性について選択されるであろう。コア/バリア層に隣接する層は、上記のようなスルホン酸由来ポリエステル組成物を含む。プリフォームおよびボトルのような物品については、一外部層は物品の外側面を提供し、他の外部層は物品の内側面を提供する。

10

【0045】

内部コア層の目的の1つはバリア層としてであり、その場合、水分感受性バリア層が円筒形ボトル、容器などのような成形品内に必要とされるかもしれない。液体内容物から離して、こうしてバリア層の性能を高めることができる、そして内容物に同じバリア効果を提供するためにより少ない容量のバリア材料をさえ必要とし得るより低い相対湿度環境の、容器の外側壁の方へバリア層をシフトさせることが有利であるかもしれない。別の例示は、酸素スカベンジング層の使用についてであり、そのスカベンジング能力はより高い相対湿度にあることおよび/または外側壁に近いことは反対に内容物により近いことによって高められるかもしれない。さらに、より厚い容器外層は、外側からスカベンジング層への酸素移動を減速させるので、外層がより薄い場合より少ない酸素透過を可能にするであろう。内容物により近いスカベンジング層のスカベンジング能力はまた、ポリエステル樹脂中におよび容器の内容物中に残された残留酸素を充填工程中に除去するであろう。

20

【0046】

内部コア層はバリア層であることができ、1つ以上のポリアミド(ナイロン)、エチレン/ビニルアルコール共重合体(EVOH)、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、またはそれらの2つ以上の組み合わせを含むまたはそれらから製造することができ、BP-アモコ(BP-Amoco)「アマソープ(Amasorb)」、およびコバルトのような重金属とMXD6ナイロン(すなわち、ポリメタキシレンアジパミドホモおよび/またはコーポリアミド)またはEVOHとの化合物であって、材料を通る酸素透過を可能にするよりもむしろ、それでの化学スカベンジング反応のように、コバルトがナイロンまたはEVOHを酸素に対して反応性にする化合物のようなスカベンジャー材料を含むことができる。バリア材料とかかるスカベンジャーとの組み合わせは、バリア性およびスカベンジャー性の両方を提供するかもしれない。ポリマー中への金属パワーの組み入れは電磁気エネルギーバリア層を提供することができる。

30

【0047】

「EVOH」は、エチレン/ビニルアルコール共重合体を意味し、鹸化されたまたは加水分解されたエチレン/酢酸ビニル共重合体を含み、約27~44モル%のエチレンを有するビニルアルコール共重合体を意味し、例えば、酢酸ビニル共重合体の加水分解によって製造される。加水分解の程度は好ましくは約50~100モル%、または約85~100モル%である。EVOHは、クラレ(Kuraray)(エバルカ(Evalca))からエバル(Eval)(登録商標)および日本合成(Nippon Goshiei)からノルテックス(Noltex)(登録商標)として入手可能である。

40

【0048】

ポリアミドには、ポリアミド6、ポリアミド9、ポリアミド10、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリアミド6,6、ポリアミド6,10、ポリアミド6,12、ポリアミド6I、ポリアミド6T、ポリアミド6I,6T、ポリアミド6,9、ならびにテレフタ

50

ル酸および/またはイソフタル酸とトリメチルヘキサメチレンジアミンとから、アジピン酸、アゼライン酸、2,2-ビス-(p-アミノシクロヘキシル)プロパンから、テレフタル酸と4,4'-ジアミノシクロヘキシルメタンとから製造されたポリアミド、またはそれらの2つ以上の組み合わせが含まれ得る。

【0049】

ポリアミドは、アミノ基とカルボン酸基との間に少なくとも2個の炭素原子を有するモノアミノモノカルボン酸もしくはそのラクタムの、実質的に等モル割合のアミノ基間に少なくとも2個の炭素原子を含有するジアミンおよびジカルボン酸の、または実質的に等モル部分のジアミンおよびジカルボン酸と一緒に、上に定義されたようなモノアミノカルボン酸もしくはそのラクタムの重合をはじめとする、当業者に公知の任意の方法によって製造されてもよい。このジカルボン酸はその官能性誘導体、例えば、塩、エステルまたは酸塩化物の形で使用されてもよい。例えば、米国特許第4,755,566号明細書、米国特許第4,732,938号明細書、米国特許第4,659,760号明細書、および米国特許第4,315,086号明細書を参照されたい。使用されるポリアミドはまた、1種以上のポリアミドを1種以上のポリマー強化剤または共重合体エラストマー強化剤とブレンドすることによってしばしば製造される「強化ナイロン」と言われるものの1つ以上であってもよい。これらのタイプの材料の例は、例えば、米国特許第4,174,358号明細書、米国特許第4,474,927号明細書、米国特許第4,346,194号明細書、米国特許第4,251,644号明細書、米国特許第3,884,882号明細書、および米国特許第4,147,740号明細書に与えられている。かかる方法はよく知られているので、その説明は簡潔にするために本明細書では省略される。

【0050】

ポリアミドには、ポリアミド6、ポリアミド9、ポリアミド10、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリアミド6,6、ポリアミド6,10、ポリアミド6,12、ポリアミド6I、ポリアミド6T、ポリアミド6I,6T、ポリアミドMXD6(すなわち、ポリメタキシレンアジパミドホモ-および/またはコ-ポリアミド)、ポリアミド6,9、その共重合体、テレフタル酸および/またはイソフタル酸およびトリメチルヘキサメチレンジアミンから、アジピン酸、アゼライン酸、2,2-ビス-(p-アミノシクロヘキシル)プロパンから、アジピン酸およびm-キシレンジアミンから、ならびにテレフタル酸および4,4'-ジアミノシクロヘキシルメタンから製造されたポリアミド、またはハニーウェル(Honeywell)製のアエギス(Aegis)TMもしくは三菱ガス化学株式会社/ナノコール(Mitsubishi Gas Chemicals/Nanocor)製のイムパーム(Imperm)TMのような商業的に入手可能なもののようなポリアミド・ナノ複合材料をはじめとするそれらの2つ以上の組み合わせが含まれる。

【0051】

適切な量の様々な添加剤が組成物、およびタイ層などをはじめとする、その構造層中に存在することができる。添加剤には、酸化防止剤、放射線安定剤、熱安定剤、および紫外(UV)光安定剤、着色剤、顔料または染料、フィラー、TiO₂のような艶消剤、スリップ防止剤、タルクのようなスリップ剤、可塑剤、粘着防止剤、帯電防止剤、他の加工助剤、エラストマー、またはそれらの2つ以上の組み合わせが含まれる。

【0052】

これらの材料はまた、美学または光バリアにおいて追加の機能性を加えるために、乳白剤、着色剤、顔料または染料で彩色するまたは着色することもできる。二酸化チタン(TiO₂)およびカーボンブラックのようなフィラーは好適な乳白剤であり、TiO₂は白色を与えてUVおよび可視光からの保護のための不透明度を提供するので、かつ、それは外部層を黒色にすることに比較してそれを着色することがより容易であるので、TiO₂が好ましい。TiO₂はまた外部層で白色顔料として使用することもできる。同様に、カーボンブラックは、同じ目的で不透明度を提供するための黒色顔料として有用である。液体着色剤は、カラーマトリックス(Color matrix)またはホーランド・カラーズ(Holland Colors)のような供給業者から入手可能である。

【 0 0 5 3 】

多層構造体は、ポリエステルを含む少なくとも1つの外部層と少なくとも1つの不透明内部コア層とを、または少なくとも3つの層を含むことができる。本発明は、成形されるべき材料および層の数で限定されないが、3 - 、5 - および7 - 層対称構造体のような対称構造体である（すなわち、中心コア層の両側について同一である層の並びを有する）。

【 0 0 5 4 】

本発明の多層構造体の実施形態は、ボトル・プリフォームとして射出成形し、そして次にボトルヘブロー成形することができる2材料、3層構造体である。この実施形態では、2つの外部層はスルホン酸由来ポリエステル組成物を含み、内部層は、バリア材料のような異なる材料を含む。プリフォームおよびボトルのような物品については、一外部層は物品の外側面を提供し、他の外部層は物品の内側面を提供する。

10

【 0 0 5 5 】

外部層および非ポリエステルバリア層の両方でポリマー材料としてスルホン酸由来ポリエステル組成物（S P E T）を含む、かかる3層構造体の例には、

S P E T / ポリアミド M X D 6 / S P E T、

S P E T / ポリアミド 6 / S P E T、

S P E T / ポリアミド 6 , 6 / S P E T、

S P E T / 6 と 6 I , 6 T とのポリアミドブレンド / S P E T、

S P E T / ポリアミド 6 I , 6 T / S P E T、

S P E T / ポリアミド 6 / 6 , 6 / S P E T、および

20

S P E T / (E V O H) / S P E T

が挙げられる。

【 0 0 5 6 】

S P E T またはポリアミド層は、必要ならば、任意の系に着色することができる。上記のいかなるものもまた、中心内部層と各外部層との間に異なる組成物の層付きで外部層と同じ組成物の層が中心内部層である、5層対称構造体にあることができる。着色剤、乳白剤、および/またはフィラーのような添加剤は中間層の任意のものまたはすべて中に存在することができる。リサイクリングのためには、色は好ましくは層2および/または4中にならびにポリアミドまたはE V O Hのような材料中に存在する。

【 0 0 5 7 】

30

本発明はまた、ポリエステル組成物の中心内部構造層を取り囲む2つのタイプの内部層を含むプラスチック容器のような3材料、4 - または5 - 層構造体であって、一層がそのガスバリア性またはガススカベンジャー性のために存在することができ、他の内部層がそのUVおよび可視光保護のためにおよび/または構造層もしくはリサイクル層のような幾つかの他の特性のために選択することができる構造体で有用であることができる。外部層はポリエステル組成物を含むことができる。プリフォームおよびボトルのような物品については、一外部層は物品の外側面を提供し、他の外部層は物品の内側面を提供する。別の実施形態では、バリア層はまた、色/光バリア層としての機能を果たすことができる。

【 0 0 5 8 】

5層構造体の例には、

40

S P E T / (ポリアミド 6 I , 6 T とのポリアミド 6 ブレンド) / E V O H / (ポリアミド 6 I , 6 T とのポリアミド 6 ブレンド) / S P E T

が挙げられる。

【 0 0 5 9 】

7層構造体の例には、

P E T / S P E T / ポリアミド / E V O H / ポリアミド / S P E T / P E T

が挙げられる。7層ケースでは、S P E T層が外部層であることは必要とされない。

【 0 0 6 0 】

一内部コア層は、円筒形ボトル、容器などのような成形品内で水分感受性バリア層であることができる。それはバリア層を液体内容物から離して、容器の外側壁の方へシフトさ

50

せるかもしれない、こうしてより低い相対湿度環境でそれはバリア層の性能を高めて内容物に同じバリア効果を提供するためのバリア材料の容量を減らすことができる。別の例示は酸素スカベンジング層の使用についてであり、そのスカベンジング能力は、より高い相対湿度にあることおよび／または外側壁に近いことは対照的に内容物により近いことによって高められるかもしれない。さらに、より厚い容器外層は、外側からスカベンジング層への酸素移行を減速するので、外層がより薄い場合より少ない酸素透過を可能にするかもしれない。内容物により近いスカベンジング層のスカベンジング能力はまた、容器の内容物中に残された残留酸素を充填工程中に除去するであろう。

【 0 0 6 1 】

熱充填ボトルは加熱された液体で充填されるボトルであり、ボトル構造体は、加熱された液体で充填されるときに変形または他の悪影響に抵抗するかもしれない。

10

【 0 0 6 2 】

典型的な熱充填ボトルは、下記から選択された構造を有してもよい。

S P E T / 高温樹脂 / S P E T、および

S P E T / 高温樹脂 / S P E T / 高温樹脂 / S P E T

【 0 0 6 3 】

高温樹脂は P E T の延伸範囲で延伸することができる。分岐 P E T は、延伸温度ウィンドウの上端でボトルをブローするときに壁分配を維持することを有利に助けることができる。

【 0 0 6 4 】

20

耐温度性樹脂（高温樹脂）には、デュポンから入手可能なセラー（S e l a r）（登録商標）P A および非晶質ナイロンのナイロン 6、ナイロン 6, 6、ポリアミド 6 I、ポリアミド 6 I, 6 T、または M X D 6 ナイロンのような他のポリアミドとのブレンドのような、非晶質ナイロンが含まれる。

【 0 0 6 5 】

酸素スカベンジャーを耐温度性層中に含めることができる。

【 0 0 6 6 】

S P E T 容器の製造の代表は、(i) 密閉底中空プリフォームを射出成形または押出成形する工程、(i i) プリフォームを、ブロー成形温度、普通はバルク・プリフォーム材料のガラス転移温度範囲の約 1 0 ~ 4 0 (1 8 ° F ~ 7 2 ° F) 上に再加熱する工程、(i i i) プリフォームを、延伸棒を用いてブロー金型で軸方向に延伸する工程、および(i v) 軸方向延伸と同時に、それが所望の形状をとるようにプリフォームをブロー金型の壁に向かって外向きに二軸拡張させるように圧縮空気をプリフォーム中へ導入する工程を含むことができる。

30

【 0 0 6 7 】

最終所望容器形へのそれに続くブロー成形に合わせられた射出成形プリフォームは、プリフォームが所望の形状へ容易におよび最小限の再加熱でブロー成形されるのを可能にする、かつ、その中で過度の結晶化材料の存在によって引き起こされる完成品／プリフォームでの望ましくない亀裂または曇りの形成を回避する大部分は非晶質の材料を含んでもよい。さらに、物品／プリフォームはアセトアルデヒド（溶融ポリエステルの共通の分解生成物）の許容できるレベルを有し、そして汚染物質または欠陥がないかもしれない。

40

【 0 0 6 8 】

容器形状への後のブロー成形のためのプリフォームの射出成形は、因子のあるランシングを含み得る。例えば、ロサト（R o s a t o）、ロサト著、ブロー成形ハンドブック（B l o w M o l d i n g H a n d b o o k）、ニューヨーク州ニューヨーク、H a n s e r P u b l i s h e r s、1 9 8 8 年を参照されたい。また、米国特許第 5, 9 1 4, 1 3 8 号明細書、米国特許第 6, 5 9 6, 2 1 3 号明細書、米国特許第 5, 9 1 4, 1 3 8 号明細書、および米国特許第 6, 5 9 6, 2 1 3 号明細書も参照されたい。

【 0 0 6 9 】

ボトル・プリフォームの射出成形は、様々な層の溶融材料を金型中へ運び、そして溶融

50

材料を放冷することによって行うことができる。金型は、金型の外面から内端に内向きに伸びる第1空洞、物品形成空洞、および第1空洞を物品形成空洞に連結するゲートを含む。ゲートは、第1空洞の内端で入口オリフィスと、物品形成空洞の方へ通じる出口オリフィスとを画定する。物品形成空洞は典型的には、ゲートの反対側端で軸方向に集中した投影の円筒形であってもよい（しかし他の輪郭が考慮される）。熔融材料はゲートを通して空洞へ流れ込み、空洞を満たす。成形は、中空容量を包含する「開口」端および「閉鎖」端ありの実質的にチューブである物品を提供する。その後のブロー成形後に開口端はボトルのネックを提供してもよく、閉鎖端はボトルのベースを提供してもよい。成形は、開口端での様々なフランジおよび突起部がキャップのための、補強リブおよび/または閉鎖手段、例えば、ねじ山を提供するようなものであるかもしれない。主に非円形容器向けに、肉厚を変えるためのパリソン・プログラミングおよび壁分配を調節するためのダイ成形が、得られるパリソンを改善されたブロー成形性能に向けて修正するために用いられてもよい。

10

【0070】

材料の輸送は、熔融物ソースからゲートの入口オリフィスの近くまで伸び、少なくとも部分的に第1空洞内に存在する細長いブッシングを含む。このブッシングは、排出オリフィスで終わる細長い軸方向の通路をそれによって画定する。「ゲート区域」は、それ故、組み立てられた金型およびブッシングによってブッシングの排出オリフィスとゲートの出口オリフィスとの間に画定される。理想的には、このゲート区域はシステム/装置の部分であり、その部分で「ランナーレス」射出装置で存在する熔融相から完成物品のガラス相への材料の転移は材料の順次「ショット」間の時間中に起こる。

20

【0071】

熔融材料（すなわち、熔融物）の「ショット」の射出中に、熔融物はブッシングの排出オリフィスから流れ出て、ブッシングの排出オリフィスとゲートの入口との間のギャップを通して、ゲートを通して、金型の物品形成空洞に流れ込む。温度はブッシング中でその最高結晶熔融温度より上に維持され、そして金型の温度は材料の最低ガラス転移温度より十分に下に維持されるので、各ショットの大半は金型の物品形成空洞中でそのガラス状態へ急速に冷える。これは、材料温度が任意の相当な長さの時間その特有の結晶化範囲内に留まらないので、低い結晶性レベルを有するプリフォーム（すなわち、実質的に非晶質のPETまたは他の類似の結晶性ポリマーで構成される物品）をもたらす。

30

【0072】

各「ショット」の終わりに射出圧力は一般に、熔融物が金型の物品形成空洞中へ適切に充填されることを確実にするために約1～5秒間熔融物に対して維持される。その後、熔融物への射出圧力は解除され、物品は約10～20秒間金型中で放冷される。その後、金型は開けられ、物品はそれから取り出され、金型は再び閉じられる。後者の工程はおおよそ約10秒を要する。熔融材料の温度は、システム/装置のゲート区域で一連の材料「ショット」間の時間間隔中に、制御されたやり方でその熔融相温度とそのガラス（堅い）相温度との間を移行してもよい。

【0073】

多層プリフォーム成形のために、熔融材料は、それらが同心円層の層流を形成するように環状ダイから金型中へ射出されてもよい。例えば、3層プリフォームでは、内側層および外側層はポリエステル組成物を含み、内部層は、例えば、バリア材料のような異なる材料を含む。熔融材料は、内部層用の材料が入る前に外側層および内側層用の材料が金型空洞に入り、そして空洞の端から端まで層流の先端を形成するように金型中へ導入される。しばらくの間、3層は3層同心円層流で金型空洞に入る。次に、内部層用の材料の流れは停止され、外側および内側層用の材料は層流の後縁を提供する。流れは、全体空洞が満たされるまで続き、後縁はゲート区域でそれ自体シールしてまたは融合してプリフォームの密閉端を形成する。3材料、4層プリフォームのための成形法は、2つの異なる材料が2内部層用に提供されることを除いて同様である。

40

【0074】

50

プリフォームの断面での様々な層の位置決めは、コアの位置の相対的シフティング、ならびにまた成形品での内側および外側層の相対的な厚さを可能にするための内側および外側層の相対体積流量を制御することによって調節することができる（米国特許第6,596,213号明細書を参照されたい）。

【0075】

4層または5層オブジェクトを形成するための3材料の成形は、2内部層（そのガスバリア性またはガススカベンジャー性のために選択された1層、およびそのUV保護のためにまたは構造層もしくはリサイクル層のようなある他の特性のために選択された他の内部層）を含むプラスチック容器を含むことができる。5層オブジェクトでは、追加の内部構造層がこれらの内部層間に存在することができる。ガスバリア性および/またはガススカベンジャー性の先端は、2内部層の1つが成形オブジェクトの外周周りのその浸透の点で一様であることを好む。この一様な浸透は、この第1流動内部層の先端が速度分布のゼロ勾配で始まるように、この1内部層の流れを、第2内部層の流れを開始する前に開始することによって達成することができる。第2内部層の流れのそれに続く開始は、第1内部材料の遅れた流動部分をゼロ勾配からオフセットするが、一様な先端は第1内部層の最初の流れによってゼロ勾配で固定される。3材料、5層オブジェクトは、追加の内部ポリエステル層が2つの上述の内部層間に置かれるであろうことを除いて、同様な配慮をして製造することができる。

【0076】

内部層のそれぞれのかかる相対的な厚さおよび位置は、最終成形オブジェクトの特性を高めるように選ぶことができる。例えば、内部層の1つがガススカベンジャーである場合、ガススカベンジャー層の選ばれる位置は、容器の外層を通過してのガスのスカベンジャーへの透過速度を下げるために、かつ、容器の内容物からのガススカベンジングの速度を上げるために最内内部層であってもよい。かかる位置は、スカベンジャー層の目的が大気外部から容器へ浸透するガスを吸収することである場合、容器内容物の貯蔵寿命を延ばすかもしれない。別の例として、最外内部層の位置は、容器を満たすことになっている飲料の内容物の100%相対湿度から離して容器を取り巻く大気より低い相対湿度により近い壁中の位置までかかるバリア層を移動させることによって、前述のEVOHまたはMXD6ナイロンのような水分感受性ガスバリア層の性能を高めることができる。

【0077】

ボトルは、射出ブロー成形または押出ブロー成形によって製造することができる。本発明のボトルを製造するために、プリフォームを、それが所望の形状を取るように、造形金型中で再加熱し、（上にまとめられたように）同時軸方向延伸およびブローイングによって二軸拡張させることができる。ネック領域はブロー成形操作によって影響を受けないが、プリフォームの底部および特に壁は延伸され、薄くされる。外部層および内部層の生じた厚さは、ボトルに、その中に詰められた製品を含有させ、そして保護させるために十分な強度およびバリア性を提供するかもしれない。

【0078】

ボトルは炭酸飲料、ビール、ジュース、アイソトニック飲料、ミルクおよび他の乳製品などのような液体を詰めるために特に有用であることができる。ミルクは酸素ならびに紫外光および/または可視光からの保護を必要とする。炭酸飲料は二酸化炭素がボトルから抜け出るのを防ぐバリアを必要とする。二酸化炭素がボトルから抜け出るのを防ぐに加えて、ビールボトルはまた酸素および光（特にUV）バリアを必要とする。PETビールボトルのケースでは、ポリマー中の溶解酸素でさえも潜在的な味問題を提示し、それは15%ほどに少ないスルホン酸モノマー含有率での酸素スカベンジャーで軽減することができる。ジュースおよびアイソトニック飲料もまた酸素からの保護を必要とする。本発明のボトルに詰められてもよい他の液体には、食用油、シロップ、ソース、赤ん坊食品のようなピューレ、および医薬品が含まれる。モーター油、ガソリンのような燃料、石鹸、洗剤、農薬製品などもまた詰められてもよい。粉末、顆粒および他の流動性固形分もまた本発明のボトルに詰められてもよい。製品の幾つかは、本発明のボトル中へ入れられるとき

に加熱されてもよい（すなわち、熱充填されてもよい）。

【0079】

容器は本明細書ではボトルとして一般に記載されているが、バイアル、ジャー、ドラムおよび燃料タンクのような他の容器が、本明細書の組成物および物品から本明細書に記載されるように製造されてもよい。おもちゃ、パネル、家具および自動車部品のような他の物品もまた同様に製造されてもよい。

【0080】

次の実施例は単に例示的なものであり、本発明の範囲を限定するものとして解釈されるべきではない。

【0081】

特に明記しない限り、すべての百分率、部などは重量による。

【実施例】

【0082】

スルホン酸モノマーまたはその塩を含むポリエステル組成物は、標準方法に従って製造した。

【0083】

実施例 1

本実施例は、テレフタル酸（またはテレフタル酸ジメチル）、エチレングリコールおよび 5 - スルホイソフタル酸ジメチルナトリウム（酸成分を基準にして 1 . 7 モル%）のコポリエステルであった。該共重合体の IV は 0 . 5 6 であった。

【0084】

使用される他の材料

PET - 1 : バンベルゲル・ポリマーズ (Bamberger Polymers) から商品名コサ (Kosa) TM 1101 で入手可能な、約 252 の熔融温度 (T_m) および 0 . 83 の固有粘度、1 . 39 g / cc の密度および 0 . 83 g / cc の見かけ嵩密度を有する PET 組成物。

PA - 1 : 三菱ガス化学 / ナノコールから商品名 MX 6007 で入手可能な MXD 6 ポリアミド。

EVOH - 1 : クラレ (エバルカ) から商品名エバル TM F 101 で入手可能な約 32 モル% エチレンを含有するエチレン - ビニルアルコール共重合体。

EMAMA - 1 : バイネル (Bynel) (登録商標) 22E810 のようなデュボンから入手可能な、無水マレイン酸変性エチレン / アクリル酸メチルグラフト共重合体。

【0085】

実施例 2 ~ 5

ブレンド組成物は、様々な量の実施例 1 組成物を PET - 1 とドライブレンドすることによって製造した。組成物を表 1 にリストする。

【0086】

表 1

実施例	実施例1濃度(重量%)
2	2.5
3	5
4	1.5
5	10

【0087】

実施例 6 ~ 10

表 1 に報告するブレンド組成物（実施例 2 ~ 5）およびポリアミド組成物を、標準条件を用いて上記のように射出成形して外部バルク層としてブレンド組成物をおよび内部バリア層としてポリアミド組成物を有する 3 層ボトル・プリフォームを製造した。（ ）内の

10

20

30

40

50

数字が重量%を示して、構造体を表2に示す。比較例C1、C2およびC3を同様に製造した。

【0088】

表2

実施例 比較例	外部バルク層組成物	内部バリア層組成物
6	実施例2	PA-1
7	実施例3	PA-1
8	実施例4	PA-1
9	実施例5	PA-1
10	実施例2	PA-1(75)+EMAMA-1(25)
C1	PET-1	PET-1
C2	PET-1	PA-1
C3	PET-1	PA-1(75)+EMAMA-1(25)

10

【0089】

実施例11

表1に報告するブレンド組成物(実施例5)およびEVOH-1組成物を、標準条件を用いて上記のように射出成形して外部バルク層としてブレンド組成物を、および内部バリア層としてEVOH-1組成物を有する3層ボトル・プリフォームを製造した。構造体を表3に示す。比較例C4を同様に製造した。

20

【0090】

表3

実施例 比較例	外部バルク層組成物	内部バリア層組成物
11	実施例5	EVOH-1
C4	PET-1	EVOH-1

30

【0091】

実施例12~20

表2および3にリストするプリフォームを、標準条件を用いて上記のようにブロー成形して3層について5ミル/0.5ミル/5ミルの呼びサイド肉厚を有するブロー成形ボトルを提供した。

【0092】

接着強度：層間接着強度を試験するために、ストリップをブローンボトルの側壁の中央近くからカットした。あるいはまた、同じ構造および厚さを有する多層シートを共押出によって製造して接着試験用のサンプルを提供した。層間接着性を評価するために層を外部層/内部層界面で分離し、引っ張った。

40

【0093】

あるいはまた、多層プリフォームをプリフォームの長さに沿ってカットしておおよそ0.25インチ幅の「u」形断面を生み出した。「u」断面を両端で保持し、撚り力をかける。比較例C2、C3およびC4はこのやり方で容易に層間剥離した。実施例6、7および9は、分離を開始するためにナイフの刃を使用したときでさえ、分離するのが極めて困難であった。実施例8は対照C2より分離するのが困難であったが、実施例6、7または9ほど分離するのが困難ではなかった。

次に、本発明の好ましい態様を示す。

1. 少なくとも1つの外部層に接着された少なくとも1つの内部コア層を含むまたはそれ

50

から製造されかつさらにポリエステルと 0.001 ~ 7 モル%のスルホン酸モノマーに由来する繰り返し単位とを含む共重合体をさらに含むまたはそれから製造された多層構造体であって、該構造体が共押出され、共射出され、またはそれらの組み合わせであり、そして該スルホン酸モノマーがスルホベンゼンジカルボン酸、該酸の塩、該酸のエステル、該塩のエステル、またはそれらの 2 つ以上の組み合わせを含む構造体。

2. 前記外部層が (1) 前記共重合体、(2) バルクポリエステルと前記共重合体とのブレンド、または (1) と (2) との組み合わせを含むまたはそれから製造され、そして前記スルホン酸モノマーが前記酸の金属塩であり、そして該金属塩がカルシウム塩、亜鉛塩、リチウム塩、ナトリウム塩、またはそれらの 2 つ以上の組み合わせを含み、そして該バルクポリエステル対該共重合体の比が好ましくは 0.1 : 99.9 ~ 99.9 : 0.1 または 75 : 25 ~ 99.9 : 0.1 である、上記 1 に記載の構造体。

10

3. 前記バルクポリマーが少なくとも約 65 重量%、もしくは少なくとも約 80 重量%のポリエチレンテレフタレートホモポリマー、ポリエチレンテレフタレート共重合体、またはそれらの組み合わせを含む組成物を含む、上記 2 に記載の構造体。

4. 前記ポリエチレンテレフタレートホモポリマーまたはポリエチレンテレフタレート共重合体が約 230 ~ 約 258 または約 245 ~ 約 258 の範囲の熔融温度、および 0.58 ~ 1.1 または 0.67 ~ 0.9 または 0.67 ~ 1.1 の範囲の固有粘度を有する、上記 2 に記載の構造体。

5. 前記共重合体がランダムコポリエステル、ブロックコポリエステル、またはそれらの組み合わせを含む、上記 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の構造体。

20

6. 前記共重合体を含むまたはそれから製造された少なくとも 1 つの層と、ポリアミド、エチレン/ビニルアルコール共重合体、ポリ塩化ビニリデン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン/(メタ)アクリル酸アルキル共重合体、ポリオレフィンおよびポリオレフィン共重合体、ポリカーボネート、またはそれらの 2 つ以上の組み合わせを含むまたはそれから製造された少なくとも 1 つの層とを含むまたはそれらから製造された、上記 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の構造体。

7. 前記共重合体を含むまたはそれから製造された少なくとも 1 つの層と、ポリアミド、エチレン/ビニルアルコール共重合体、またはそれらの組み合わせを含むまたはそれから製造された少なくとも 1 つの層とを含むまたはそれらから製造された上記 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の構造体であって、該ポリアミドがポリアミド 6、ポリアミド 9、ポリアミド 10、ポリアミド 11、ポリアミド 12、ポリアミド 6, 6、ポリアミド 6, 10、ポリアミド 6, 12、ポリアミド 6/6, 6、ポリアミド 6 I、ポリアミド 6 T、ポリアミド 6 I, 6 T、ポリアミド 6, 9、ポリアミド M X D 6、ポリアミド M X D 6 の共重合体、ポリアミド・ナノ複合材料、またはそれらの 2 つ以上の組み合わせを含む構造体。

30

8. 前記共重合体を含むまたはそれから製造された少なくとも 1 つの層と、ポリアミド 6、ポリアミド 6, 6、ポリアミド 6 I, 6 T、ポリアミド M X D 6、ポリアミド 6/6, 6、およびポリアミド・ナノ複合材料をはじめとするポリアミドを含むまたはそれから製造された少なくとも 1 つの層とを含むまたはそれらから製造された上記 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の構造体であって、該共重合体がポリエチレンテレフタレート・5 - スルホイソフタレートナトリウム三元共重合体、ポリエチレンテレフタレート・5 - スルホイソフタレートナトリウム三元共重合体とポリエーテルエラストマーブロック共重合体とのブレンド、ポリエチレンテレフタレート・5 - スルホイソフタレートナトリウム三元共重合体とポリエチレンテレフタレートとのブレンド、ポリエチレンテレフタレート・5 - スルホイソフタレートナトリウム三元共重合体とエチレン/アクリル酸共重合体とエチレン/アクリル酸メチル共重合体とのブレンド、ポリエチレンテレフタレート・5 - スルホイソフタレートナトリウム三元共重合体とエチレン/アクリル酸共重合体とエチレン/アクリル酸 n - ブチル共重合体とのブレンドを含む構造体。

40

9. 前記共重合体を含むまたはそれから製造された少なくとも 1 つの層と、エチレン/ビニルアルコール共重合体を含むまたはそれから製造された少なくとも 1 つの層とを含むまたはそれらから製造された、上記 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の構造体。

50

10. 多層構造体を含むまたはそれから製造された物品であって、該物品が射出成形中空物品、ブロー成形ボトル、または両方であり、該構造体が上記 1 ~ 9 のいずれか一項で特徴付けられるようなものであり、そして該物品、該構造体、または両方が任意選択的に少なくとも 1 つの酸素スカベンジャーを含む物品。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 6 5 D 1/00 B S F B

(74)代理人 100093300
弁理士 浅井 賢治

(74)代理人 100114007
弁理士 平山 孝二

(72)発明者 ブラウン マイケル ジョセフ
アメリカ合衆国 デラウェア州 1 9 8 0 6 ウィルミントン ノース グラント アベニュー
2 2 0 2

審査官 岸 進

(56)参考文献 特開昭63-044436(JP,A)
特開昭63-000040(JP,A)
特開昭62-292434(JP,A)
特開平05-115776(JP,A)
国際公開第2003/080731(WO,A1)
特開昭62-198434(JP,A)
特開昭63-033242(JP,A)
特開2004-058294(JP,A)
特開平11-348194(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0
B 6 5 D 1 / 0 0 - 1 / 4 8
B 6 5 D 6 5 / 0 0 - 6 5 / 4 6
B 2 9 C 4 5 / 0 0 - 4 5 / 8 4
B 2 9 C 4 7 / 0 0 - 4 7 / 9 6