



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I719064 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 02 月 21 日

(21)申請案號：105132227

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 10 月 05 日

(51)Int. Cl. : **B29C49/26 (2006.01)**
A61J1/06 (2006.01)
B65D81/22 (2006.01)
B29K77/00 (2006.01)
B29L24/00 (2006.01)

B29D24/00 (2006.01)
A61M5/28 (2006.01)
B29K23/00 (2006.01)
B29L29/00 (2006.01)

(30)優先權：2015/10/09 日本
2016/01/29 日本

2015-200876
2016-015435

(71)申請人：日商三菱瓦斯化學股份有限公司(日本) MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC. (JP)

日本

(72)發明人：荒川翔太 ARAKAWA, SHOTA (JP)；內藤俊也 NAITO, TOSHIYA (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 101331021A

CN 102712182A

審查人員：鄭詠文

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 45 頁

(54)名稱

醫療用多層容器及醫療用多層容器之製造方法

(57)摘要

提供具有作為加熱殺菌處理為必要之醫療用包裝材料所適合之氣體障壁性及透明性的多層容器。一種醫療用多層容器，其係具有以由聚烯烴樹脂中選擇之至少 1 種以上的水蒸氣障壁性聚合物為主成分之層(X)及由聚醯胺樹脂組成物(P)所構成之氣體障壁層(Y)的醫療用多層容器，其中前述聚醯胺樹脂組成物(P)含有：包含含有 70 莫耳%以上的來自二甲苯二胺之構成單位之二胺單位、與含有 70 莫耳%以上的來自碳數 6~18 之直鏈脂肪族二羧酸之構成單位的二羧酸單位之聚醯胺樹脂(A) 10~45 質量%；及聚六亞甲基間苯二甲醯胺/聚六亞甲基對苯二甲醯胺共聚物(B)90~55 質量%。以及醫療用多層容器之製造方法。

I719064

發明摘要

※申請案號：105132227

※申請日：105年10月5日

【發明名稱】(中文/英文)

醫療用多層容器及醫療用多層容器之製造方法

B29C 49/26 (2006.01)

B29D 24/00 (2006.01)

A61J 1/06 (2006.01)

A61M 5/28 (2006.01)

※IPC 分類：B65D 81/22 (2006.01)

B29K 23/00 (2006.01)

B29K 77/00 (2006.01)

B29L 29/00 (2006.01)

B29L 24/00 (2006.01)

【中文】

提供具有作為加熱殺菌處理為必要之醫療用包裝材料所適合之氣體障壁性及透明性的多層容器。一種醫療用多層容器，其係具有以由聚烯烴樹脂中選擇之至少 1 種以上的水蒸氣障壁性聚合物為主成分之層（X）及由聚醯胺樹脂組成物（P）所構成之氣體障壁層（Y）的醫療用多層容器，其中前述聚醯胺樹脂組成物（P）含有：包含含有 70 莫耳%以上的來自二甲苯二胺之構成單位之二胺單位、與含有 70 莫耳%以上的來自碳數 6~18 之直鏈脂肪族二羧酸之構成單位的二羧酸單位之聚醯胺樹脂（A）10~45 質量%；及聚六亞甲基間苯二甲醯胺/聚六亞甲基對苯二甲醯胺共聚物（B）90~55 質量%。以及醫療用多層容器之製造方法。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

醫療用多層容器及醫療用多層容器之製造方法

【技術領域】

[0001] 本發明係關於多層容器，詳而言之係關於醫療包裝用之多層容器（醫療用多層容器）及醫療用多層容器之製造方法。

【先前技術】

[0002] 自以往起，作為用以將藥品於密閉狀態填充並保管的醫療用包裝容器，係使用玻璃製之安瓿、小玻璃瓶、預填充注射器等容器。但是，此等玻璃容器係有於使用時產生稱為片狀體之微細玻璃物質的因落下等之衝擊而容易破裂等的問題。又，玻璃因為比重較大，故亦有容器本身為重的問題。

[0003] 另一方面，塑膠相較於玻璃而言為輕量，依素材不同而耐衝擊性、耐熱性、透明性等優良，因此塑膠容器係被探討作為玻璃容器之代替品。例如專利文獻 1 中，揭示由聚酯樹脂所構成之醫療用容器。又，環烯烴聚合物（以下有略稱為「COP」者），係耐衝擊性、耐熱性、透明性優良，於醫療用容器，一般被使用作為玻璃代替材料。

[0004] 但是，塑膠容器一般而言，相較於玻璃容器而言，氣體障壁性不良，因此要求氣體障壁性的改善。因而，為了提高塑膠容器之氣體障壁性，係探討具有氣體障壁層作為中間層的多層容器。例如，專利文獻 2 中，揭示最內層及最外層係由聚烯烴樹脂所構成，中間層為障壁性優良之樹脂的預填充注射器。

[0005] 氧障壁性優良之熱可塑性樹脂，已知有聚間苯二甲己二醯胺（以下有略稱為「N-MXD6」者）（專利文獻 3~6）。但是，N-MXD6，於聚烯烴樹脂，例如 COP 之熱成形溫度的 250~320℃ 下會非常快速地結晶化，因此使用 N-MXD6 作為氣體障壁層、使用 COP 作為最內層及最外層的多層容器，於成形時，可能有見到 N-MXD6 層之切斷或厚度不均、白化，氣體障壁性、透明性等性能降低、或變形的情況。又，加熱殺菌處理後可能有產生白化，損及透明性的情況。

[0006] 作為抑制 N-MXD6 之白化的手段，已知有添加特定之脂肪酸金屬鹽作為白化防止劑的方法或添加特定之二醯胺化合物或二酯化合物的方法。但是，使用了此等添加劑之白化抑制，已知於如使用直接暴露於水之單層薄膜、或聚對苯二甲酸乙二酯（以下有略稱為「PET」者）的例如由 PET/N-MXD6/PET 之層構成所成的多層延伸瓶般延伸的用途上係有效果。但是，由 COP/N-MXD6/COP 之層構成所成的多層容器中，加熱殺菌處理後之白化抑制效果並非可滿足者。又，亦已知對 N-MXD6 添加結晶化核

劑的方法、或於加熱殺菌處理時將作為結晶化核劑而作用之耐綸 6 等結晶性聚醯胺樹脂與 N-MXD6 進行摻合的方法。但是，即使藉由此等方法，由 COP/N-MXD6/COP 之層構成所成的多層容器中，加熱殺菌處理後之白化抑制效果亦非可滿足者。

〔 先前技術文獻 〕

〔 專利文獻 〕

[0007]

[專利文獻 1]日本特開平 08-127641 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2004-229750 號公報

[專利文獻 3]日本特開 2012-201412 號公報

[專利文獻 4]日本特開 2012-30556 號公報

[專利文獻 5]日本特開 2014-69829 號公報

[專利文獻 6]日本特開 2014-68767 號公報

【發明內容】

〔 發明所欲解決之課題 〕

[0008] 本發明所欲解決之課題，係以解決上述課題為目的者，其係提供具有作為加熱殺菌處理為必要之醫療用包裝材料所適合的氣體障壁性及透明性之醫療用多層容器。

〔 用以解決課題之手段 〕

[0009] 本發明者等人針對兼具加熱殺菌處理後之氣

體障壁性及透明性的醫療用多層容器而重複努力研究的結果，發現藉由使用特定之聚醯胺樹脂組成物於氣體障壁層，即使於加熱殺菌處理後，氣體障壁性及透明性亦優良，而完成本發明。

[0010] 亦即，本發明係關於以下之醫療用多層容器。具體而言，係關於下述<1>、較佳為關於<2>~<12>。

<1> 一種醫療用多層容器，其係具有以聚烯烴樹脂之至少 1 種以上的水蒸氣障壁性聚合物為主成分之層（X）及由聚醯胺樹脂組成物（P）所構成之氣體障壁層（Y）之醫療用多層容器，其中，前述聚醯胺樹脂組成物（P），含有：包含含有 70 莫耳%以上的來自二甲苯二胺之構成單位之二胺單位、與含有 70 莫耳%以上的來自碳數 6~18 之直鏈脂肪族二羧酸之構成單位的二羧酸單位之聚醯胺樹脂（A）10~45 質量%；及聚六亞甲基間苯二甲醯胺/聚六亞甲基對苯二甲醯胺共聚物（B）90~55 質量%。

<2> 如<1>之醫療用多層容器，其中前述聚烯烴樹脂，為選自由環烯烴聚合物、環烯烴共聚物及聚丙烯類所成之群的至少 1 種以上。

<3> 如<1>之醫療用多層容器，其中前述聚烯烴樹脂，為選自由環烯烴聚合物及環烯烴共聚物所成之群的至少 1 種以上。

<4> 如<1>~<3>中任一項之醫療用多層容器，其中前述二甲苯二胺，為間二甲苯二胺、對二甲苯二胺或此等之

混合物，前述直鏈脂肪族二羧酸，為己二酸、癸二酸或此等之混合物。

<5> 如<1>~<4>中任一項之醫療用多層容器，其中前述聚醯胺樹脂（A）之二羧酸單位，係包含來自芳香族二羧酸單位之構成單位，且來自前述直鏈脂肪族二羧酸之構成單位與來自芳香族二羧酸單位之構成單位的莫耳比（直鏈脂肪族二羧酸/芳香族二羧酸）為 80/20~99/1。

<6> 如<5>之醫療用多層容器，其中前述芳香族二羧酸包含間苯二甲酸。

<7> 如<1>~<3>中任一項之醫療用多層容器，其中前述聚醯胺樹脂（A），係包含：含有 90 莫耳%以上之來自間二甲苯二胺之構成單位的二胺單位、與含有 90~100 莫耳%之來自己二酸之構成單位與 10~0 莫耳%之來自間苯二甲酸之構成單位的二羧酸單位。

<8> 如<1>~<7>中任一項之醫療用多層容器，其係具有前述層（X）作為內層及外層、且具有至少一層之前述氣體障壁層（Y）作為中間層。

<9> 如<1>~<8>中任一項之醫療用多層容器，其中相對於多層容器之總厚度而言，前述氣體障壁層（Y）之厚度為 2~40%。

<10> 如<1>~<9>中任一項之醫療用多層容器，其係安瓿、小玻璃瓶、真空採血管或預填充注射器。

<11> 如<1>~<10>中任一項之醫療用多層容器，其係射出吹塑成形品。

<12> 一種醫療用多層容器之製造方法，其係包含藉由射出吹塑成形，使如<1>~<10>中任一項之醫療用多層容器成形。

〔發明之效果〕

[0011] 本發明之醫療用多層容器，具有作為加熱殺菌處理為必要之醫療用包裝材料所適合的氣體障壁性及透明性。因此，可長期保存內容物，而且即使於加熱殺菌處理後亦可視覺辨識內容物，可作為玻璃容器之代替品而實現顧客之便利性提高。

【實施方式】

[0012] 以下詳細說明本發明之內容。再者，本說明書中「~」係以包含其前後所記載之數值作為下限值及上限值的意義使用。

[0013] 本發明之醫療用多層容器（以下亦稱為「本發明之多層容器」），至少包含：以聚烯烴樹脂之至少 1 種以上的水蒸氣障壁性聚合物為主成分之層，較佳為以選自由環烯烴聚合物、環烯烴共聚物（以下有略稱為「COC」者）、及聚丙烯類（以下有略稱為「PP」者）所成之群的至少 1 種以上之水蒸氣障壁性聚合物為主成分之層（以下有略稱為「水蒸氣障壁層」者）（X）；與氣體障壁層（Y）。

[0014] 本發明之多層容器中的層構成，並無特殊限

定，水蒸氣障壁層（X）（以下有僅稱為「層（X）」者）及氣體障壁層（Y）（以下有僅稱為「層（Y）」者）的數目或種類並無特殊限定。

構成本發明之醫療用多層容器的層之數目，較佳為至少由 3 層所成、更佳為 3~10 層、又更佳為 3~5 層。

本發明之醫療用多層容器中，層（X）之數目較佳為 1~5 層、更佳為 2 層~4 層。多層容器中，層（Y）之數目較佳為 1 層~3 層、更佳為 1 層或 2 層。

例如，可為由 1 層之層（X）及 1 層之層（Y）所成之 X/Y 構成或 Y/X 構成；亦可為由 2 層之層（X）及 1 層之層（Y）所成之 X/Y/X 的 3 層構成。進一步地，本發明之多層容器，層（X）及層（Y）可互相鄰接，但亦可依需要含有由接著性熱可塑性樹脂所成之接著層（AD）等之任意之層。本發明之多層容器，較佳為由內層至外層依序具有水蒸氣障壁層（X）/氣體障壁層（Y）/水蒸氣障壁層（X）之 3 層構造；或由內層至外層依序具有水蒸氣障壁層（X）/接著層（AD）/氣體障壁層（Y）/接著層（AD）/水蒸氣障壁層（X）之 5 層構造。不限於此等，可進一步依目的層合各種之熱可塑性樹脂層。

本發明之多層容器，較佳為內層及外層為前述層（X），且中間層之至少 1 層為前述層（Y）（X/Y/X 構成）。

此處之內層，係指構成多層容器之層當中，較 1 個中間層之（Y）層位於更內側之層，外層係指構成多層容器

之層當中，較 1 個中間層之（Y）層位於更外側之層。內層及外層可分別為最內層及最外層，亦可另外具有最內層及最外層。本發明中，最內層較佳至少為層（X）。

[0015]

1.水蒸氣障壁層（X）

構成本發明之多層容器的水蒸氣障壁層（X），為以聚烯烴樹脂之至少 1 種以上的水蒸氣障壁性聚合物為主成分之層，較佳為以選自由 COP、COC、PP 所成之群的至少 1 種以上之水蒸氣障壁性聚合物為主成分之層。

[0016] 此處，「為主成分」，意指層（X）中，使聚烯烴樹脂（水蒸氣障壁性聚合物）於層（X）中含有 70 質量%以上、較佳為 80 質量%以上、更佳為 90~100 質量%、又更佳為 95~100 質量%。層（X）可僅含有 1 種聚烯烴樹脂、亦可含有 2 種以上。含有 2 種以上時，聚烯烴樹脂之合計量係成為上述範圍。

層（X），除了水蒸氣障壁性聚合物以外，亦可依所期望之性能等，於不損及本發明之效果的範圍，含有抗氧化劑或消光劑、耐候安定劑、紫外線吸收劑、結晶化核劑、可塑劑、難燃劑、抗靜電劑等之添加劑。本發明之多層容器，可具有複數個層（X），複數個層（X）之構成可互為相同亦可相異。

[0017] 水蒸氣障壁層（X）之厚度並無特殊限定，由強度及成本之觀點而言較佳為 20~2000 μm 、更佳為 50~1500 μm 。此處所稱之厚度，當層（X）有 2 層以上

時，係算出其合計，作為層（X）之厚度。

[0018] 本發明中，特別地，水蒸氣障壁層（X）當中，位於醫療用多層容器之最內側的層（X）之厚度下限值，較佳為 $50\mu\text{m}$ 以上、更佳為 $80\mu\text{m}$ 以上、又更佳為 $100\mu\text{m}$ 以上、又再更佳為 $150\mu\text{m}$ 以上。上述位於最內側的層（X）之厚度上限，較佳為 $400\mu\text{m}$ 以下、更佳為 $350\mu\text{m}$ 以下、又更佳為 $300\mu\text{m}$ 以下、又再更佳為 $250\mu\text{m}$ 以下。

又，水蒸氣障壁層（X）當中，位於醫療用多層容器之最外側的層（X）之厚度下限值，下限值較佳為 $100\mu\text{m}$ 以上、更佳為 $400\mu\text{m}$ 以上、又更佳為 $500\mu\text{m}$ 以上。上述位於最外側的層（X）之厚度上限，較佳為 $1000\mu\text{m}$ 以下、更佳為 $800\mu\text{m}$ 以下、又更佳為 $700\mu\text{m}$ 以下。

[0019] 位於醫療用多層容器之最內側的層（X）之厚度與位於最外側的層（X）之厚度的比（最內層（X）：最外層（X）），較佳為 $1.0 : 2.0 \sim 1.0 : 4.0$ 、更佳為 $1.0 : 2.5 \sim 1.0 : 3.5$ 。

水蒸氣障壁性聚合物，耐熱性或耐光性等之化學性質或耐藥品性係顯示作為聚烯烴樹脂之特徵，且機械特性、熔融、流動特性、尺寸精度等之物理性質係顯示作為非晶性樹脂之特徵，因此為最適宜的材質。

[0020]

聚烯烴樹脂

本發明所用的聚烯烴樹脂，並無特別規定，可使用公

知之聚烯烴樹脂。具體而言，例示有日本特開 2014-068767 號公報之段落 0101~0103 記載的聚烯烴樹脂，此等內容援用入本說明書。

聚烯烴樹脂較佳為 COP、COC 及聚丙烯類（PP）。COP 及 COC，耐熱性或耐光性等之化學性質或耐藥品性係顯示作為聚烯烴樹脂之特徵，且機械特性、熔融、流動特性、尺寸精度等之物理性質係顯示作為非晶性樹脂之特徵，故較佳。另一方面，由耐油性之觀點而言 PP 較佳。

[0021]

1-1.環烯烴聚合物（COP）

COP，係指例如使降莖烯開環聚合而氫化而得的聚合物。COP 例如記載於日本特開平 5-317411 號公報，作為日本 Zeon（股）製之 ZEONEX（註冊商標）或 ZEONOR（註冊商標）或大協精工（股）製之 Daikyo Resin CZ（註冊商標）而有市售。

[0022]

1-2.環烯烴共聚物（COC）

COC，係指例如以降莖烯與乙烯等之烯烴為原料之共聚物、及以四環十二烯與乙烯等之烯烴為原料之共聚物。COC 例如作為三井化學（股）製、APEL（註冊商標）而有市售。

[0023]

1-3.聚丙烯類

作為 PP，可使用丙烯均聚物、丙烯-乙烯嵌段共聚

物、丙烯-乙烯隨機共聚物等之公知之聚合物。市售品可列舉 BOREALIS 公司製、Bormed RB845MO 等。

[0024]

2. 氣體障壁層 (Y)

構成本發明之多層容器的氣體障壁層 (Y)，具有阻斷由容器外部所進入之氧，防止容器內之內容物的氧化劣化之角色。由良好之氣體障壁性的觀點而言，氣體障壁層 (Y) 之於 23℃、相對濕度 (RH) 60% 環境下的氧透過係數，較佳為 $1.0\text{mL} \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 以下、更佳為 $0.05 \sim 0.8\text{mL} \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 。氧透過係數可根據 ASTM D3985 來測定，例如可使用「OX-TRAN (註冊商標) 2/61」(Mocon 公司製) 來測定。

[0025] 本發明之多層容器，可具有複數個氣體障壁層 (Y)，複數個氣體障壁層 (Y) 之構成可互為相同亦可相異。氣體障壁層 (Y) 之厚度並無特殊限定，由氣體障壁性、透明性及成本之觀點而言，較佳為 $1 \sim 800\mu\text{m}$ 、更佳為 $100 \sim 700\mu\text{m}$ 。此處所稱之厚度，當層 (Y) 有 2 層以上時，係算出其合計，作為層 (Y) 之厚度。

又，本發明之多層容器中的氣體障壁層 (Y) 之厚度，就氣體障壁性、透明性及成本之觀點而言，相對於多層容器之總厚度而言，較佳為 2~40% 之範圍、更佳為 5~38%、又更佳為 10~35%。多層容器中的氣體障壁層 (Y) 之厚度，可藉由切斷容器，並且由水蒸氣障壁層 (X) 剝離來測定。

氣體障壁層（Y）之厚度，與位於本發明之多層容器的最內側之層（X）的厚度之比（層（Y）：最內層（X）），較佳為 0.5：1.5~1.5：0.5、更佳為 0.8：1.2~1.2：0.8。又，與位於本發明之多層容器的最外側之層（X）的厚度之比（層（Y）：最外層（X））較佳為 1.0：2.0~1.0：4.0、更佳為 1.0：2.5~1.0：3.5。

[0026]

3.聚醯胺樹脂組成物（P）

構成本發明之多層容器的氣體障壁層（Y），係由聚醯胺樹脂組成物（P）所構成。聚醯胺樹脂組成物（P），含有：包含含有 70 莫耳%以上的來自二甲苯二胺之構成單位之二胺單位、與含有 70 莫耳%以上的來自碳數 6~18 之直鏈脂肪族二羧酸之構成單位的二羧酸單位之聚醯胺樹脂（A）10~45 質量%；及聚六亞甲基間苯二甲醯胺/聚六亞甲基對苯二甲醯胺共聚物（B）（以下有略稱為「N-6I/6T」者。又，亦稱為聚醯胺樹脂（B））90~55 質量%。

[0027]

3-1.聚醯胺樹脂（A）

聚醯胺樹脂（A），為包含含有 70 莫耳%以上的來自二甲苯二胺之構成單位之二胺單位、與含有 70 莫耳%以上的來自碳數 6~18 之直鏈脂肪族二羧酸之構成單位的二羧酸單位的含有伸二甲苯基之聚醯胺。

[0028]

<二胺單位>

聚醯胺樹脂（A）之二胺單位，含有 70 莫耳%以上的來自二甲苯二胺之構成單位。聚醯胺樹脂（A）之二胺單位中，來自二甲苯二胺之構成單位的含量，較佳為 80~100 莫耳%、更佳為 90~100 莫耳%、又更佳為 95~100 莫耳%。

[0029] 作為二甲苯二胺，較佳為間二甲苯二胺、對二甲苯二胺或此等之混合物；更佳為間二甲苯二胺、或間二甲苯二胺與對二甲苯二胺之混合物。由展現優良氣體障壁性之觀點而言，於聚醯胺樹脂（A）之二胺單位中，較佳為含有 70 莫耳%以上、更佳為含有 80~100 莫耳%、又更佳為含有 90~100 莫耳%、又再更佳為含有 95~100 莫耳%的來自間二甲苯二胺之構成單位。

[0030] 二甲苯二胺以外之可構成二胺單位的二胺化合物，可例示四亞甲二胺、五亞甲二胺、2-甲基戊二胺、六亞甲二胺、七亞甲二胺、八亞甲二胺、九亞甲二胺、十亞甲二胺、十二亞甲二胺、2,2,4-三甲基-六亞甲二胺、2,4,4-三甲基六亞甲二胺等之脂肪族二胺；1,3-雙（胺基甲基）環己烷、1,4-雙（胺基甲基）環己烷、1,3-二胺基環己烷、1,4-二胺基環己烷、雙（4-胺基環己基）甲烷、2,2-雙（4-胺基環己基）丙烷、雙（胺基甲基）十氫萘、雙（胺基甲基）三環癸烷等之脂環族二胺；雙（4-胺基苯基）醚、對苯二胺、雙（胺基甲基）萘等之具有芳香環之二胺類等，但不限定於此等。

[0031]

<二羧酸單位>

聚醯胺樹脂（A）之二羧酸單位，含有 70 莫耳%以上的來自碳數 6~18 之直鏈脂肪族二羧酸之構成單位。聚醯胺樹脂（A）之二羧酸單位中，來自碳數 6~18 之直鏈脂肪族二羧酸之構成單位的含量，較佳為 80 莫耳%~100 莫耳%、更佳為 90 莫耳%~100 莫耳%、又更佳為 90 莫耳%~97 莫耳%。

[0032] 作為碳數 6~18 之直鏈脂肪族二羧酸，較佳為碳數 6~18 之 α, ω -直鏈脂肪族二羧酸，可例示己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、1,10-癸二羧酸、1,11-十一烷二羧酸、1,12-十二烷二羧酸等。此等之中，就展現優良氧障壁性之觀點而言，尤以由己二酸及癸二酸中選出的至少 1 種為佳；更佳為己二酸。此等可單獨或組合 2 種以上使用。

[0033] 碳數 6~18 之直鏈脂肪族二羧酸以外之二羧酸成分，可例示草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸等之脂肪族二羧酸；對苯二甲酸、間苯二甲酸、2,6-萘二羧酸等之芳香族二羧酸等，但不限定於此等。此等可單獨或組合 2 種以上使用。

[0034] 由醫療用多層容器之透明性，特別是加熱殺菌後之透明性的觀點而言，聚醯胺樹脂（A）之二羧酸單位，較佳包含來自碳數 6~18 之直鏈脂肪族二羧酸之構成單位及來自芳香族二羧酸單位之構成單位。作為芳香族二

羧酸，較佳為由間苯二甲酸及 2,6-萘二羧酸中選出之至少 1 種、更佳為間苯二甲酸。

聚醯胺樹脂（A）之二羧酸單位中，來自碳數 6~18 之直鏈脂肪族二羧酸之構成單位與來自芳香族二羧酸之構成單位的莫耳比，當以聚醯胺樹脂（A）之二羧酸單位為 100 莫耳%時，碳數 6~18 之直鏈脂肪族二羧酸與芳香族二羧酸的莫耳比（直鏈脂肪族二羧酸/芳香族二羧酸），較佳為 80/20~99/1、更佳為 85/15~98/2、又更佳為 90/10~97/3。

[0035] 特別地，本發明中之聚醯胺樹脂（A），較佳為包含：含有 90 莫耳%以上之來自間二甲苯二胺之構成單位的二胺單位、及含有 90~100 莫耳%之來自己二酸之構成單位與 10~0 莫耳%之來自間苯二甲酸之構成單位的二羧酸單位；更佳包含：含有 95 莫耳%以上之來自間二甲苯二胺之構成單位的二胺單位、及含有 90~97 莫耳%之來自己二酸之構成單位與 10~3 莫耳%之來自間苯二甲酸之構成單位的二羧酸單位。

[0036] 再者，本發明中所用之聚醯胺樹脂（A），雖由二胺單位及二羧酸單位構成，但可包含二胺單位及二羧酸單位以外之構成單位、或末端基等之其他部位。作為其他構成單位，可例示來自 ϵ -己內醯胺、戊內醯胺、月桂內醯胺、十一內醯胺等之內醯胺；11-胺基十一酸、12-胺基十二酸等之胺基羧酸等的構成單位，但不限定於此等。進一步地，本發明中所用之聚醯胺樹脂（A），可包含使

用於合成之添加劑等之微量成分。本發明中所用之聚醯胺樹脂（A），通常係 95 質量%以上、較佳係 98 質量%以上為二胺單位或二羧酸單位。

[0037]

<聚醯胺樹脂（A）之製造>

聚醯胺樹脂（A）之製造並無特殊限定，可藉由任意之方法、聚合條件來進行。例如，可藉由將由二胺成分與二羧酸成分所構成之鹽，於水的存在下於加壓狀態昇溫，一邊去除所添加之水及縮合水，一邊於熔融狀態使其聚合的方法，來製造聚醯胺樹脂（A）。又，藉由將二胺成分直接添加於熔融狀態之二羧酸成分中，於常壓下聚縮合的方法，亦可製造聚醯胺樹脂（A）。此時，為了將反應系保持為均勻的液體狀態，係將二胺成分連續地添加於二羧酸成分中，其間，一邊將反應系昇溫使反應溫度不低於所生成之寡醯胺及聚醯胺的熔點，一邊進行聚縮合。聚縮合時，亦可添加少量的單胺或單羧酸作為分子量調整劑。

[0038] 聚醯胺樹脂（A），較佳為藉由熔融聚合法而聚縮合後，進一步藉由固相聚合所製造者。作為熔融聚縮合法，可列舉例如將由二胺成分與二羧酸成分所構成之耐綸鹽，於水的存在下，於加壓下昇溫，一邊去除所添加之水及縮合水，一邊於熔融狀態聚合的方法。又，亦可列舉將二胺成分直接添加於熔融狀態之二羧酸成分中，進行聚縮合的方法。此時，為了將反應系保持為均勻的液狀狀態，係將二胺成分連續地添加於二羧酸成分中，其間，一

邊將反應系昇溫使反應溫度不低於所生成之寡醯胺及聚醯胺樹脂的熔點，一邊進行聚縮合。

[0039] 固相聚合較佳為將於熔融聚縮合中得到之聚合物一時取出後進行。固相聚合所用的加熱裝置，相較於連續式之加熱裝置，氣密性優良，且可高度阻絕氧與聚醯胺樹脂之接觸的批次式加熱裝置更佳，特別可適合使用稱為轉籠式乾燥機、錐形乾燥機、旋轉乾燥機等之旋轉滾筒式的加熱裝置及稱為錐形螺旋混合機（nauta mixer）之內部具備旋轉翼的圓錐型加熱裝置，但不限定於此等。

[0040] 聚醯胺樹脂之固相聚合步驟，較佳例如藉由以不使聚醯胺樹脂丸粒彼此熔合、或聚醯胺樹脂丸粒附著於裝置內壁的方式，提高聚醯胺樹脂之結晶化度的第一步驟；提高聚醯胺樹脂之分子量的第二步驟；進行固相聚合至所期望之分子量後，將聚醯胺樹脂冷卻之第三步驟來進行。第一步驟較佳為於聚醯胺樹脂之玻璃轉移溫度以下進行。第二步驟較佳為於減壓下於低於聚醯胺樹脂之熔點的溫度進行，但不限定於此。

[0041]

<聚醯胺樹脂（A）之物性>

聚醯胺樹脂之聚合度的指標，一般使用相對黏度。本發明所用之聚醯胺樹脂（A）的相對黏度，由水蒸氣障壁層（X）之熔融黏度及共射出成形性的觀點而言，較佳為2.2~4.0、更佳為2.3~3.5、又更佳為2.4~3.0。再者，相對黏度之測定方法，係遵照實施例記載之方法。

[0042] 又，聚醯胺樹脂（A）之熔點，由成形加工性之觀點而言，較佳為 200~250℃、更佳為 210~245℃、又更佳為 220~240℃。

[0043]

3-2.聚醯胺樹脂（B）

聚醯胺樹脂（B），為聚六亞甲基間苯二甲醯胺/聚六亞甲基對苯二甲醯胺共聚物，其係使對苯二甲酸、間苯二甲酸、及六亞甲二胺聚縮合而得到之共聚物。聚醯胺樹脂（B）為非晶性聚醯胺樹脂，於聚醯胺樹脂組成物（P）中，係降低聚醯胺樹脂（A）之結晶化速度，提高成形性。N-6I/6T，可為嵌段共聚物亦可為隨機共聚物。N-6I/6T 可使用市售品，例如可使用「Novamid（註冊商標）X21」（DSM Japan Engineering Plastics（股）製）、「Selar（註冊商標）PA 3426」（三井・杜邦 Polychemical（股）製）、「Grivory（註冊商標）G21」（EMS-CHEMIE Japan（股）製）。

N-6I/6T，可於不脫離本發明之趣旨的範圍，含有來自對苯二甲酸、間苯二甲酸、及六亞甲二胺之構成單以外的其他構成單位、或者末端基等之其他部位。其他構成單位可例示來自 ϵ -己內醯胺、戊內醯胺、月桂內醯胺、十一內醯胺等之內醯胺；11-胺基十一酸、12-胺基十二酸等之胺基羧酸等的構成單位，但不限定於此等。進一步地，本發明中所用之 N-6I/6T，可含有使用於合成的添加劑等之微量成分。本發明中所使用之 N-6I/6T，通常係 95 質量

%以上、較佳係 98 質量%以上、更佳係 99 質量%以上為來自對苯二甲酸、間苯二甲酸或六亞甲二胺的構成單位。

[0044] 聚醯胺樹脂組成物 (P) 中之聚醯胺樹脂 (A) 及聚醯胺樹脂 (B) 的含量，係 (A) : (B) 為 10~45 質量% : 90~55 質量%、較佳為 15~40 質量% : 85~60 質量%、更佳為 20~40 質量% : 80~60 質量%、又更佳為 20~35 質量% : 80~65 質量%、又再更佳為 25~35 質量% : 75~65 質量%。聚醯胺樹脂 (B) 的含量未達 55 質量%時，使聚醯胺樹脂 (A) 之結晶化延遲的效果不充分，因此射出吹塑成形時會產生結晶化所致之吹塑不良、白化等之不良。聚醯胺樹脂 (B) 的含量超過 90 質量%時，熱成形性雖為良好，但氣體障壁性降低，故不佳。特別地，由提高氧障壁性之觀點而言，聚醯胺樹脂 (A) 之比例較佳為超過 45 質量%，但本發明中藉由特意地採用上述 (A) 與 (B) 之比率，對於醫療用多層容器，成功地成為綜合地優良性能的構成。

本發明中之聚醯胺樹脂組成物 (P)，聚醯胺樹脂 (A) 及聚醯胺樹脂 (B) 的合計量較佳佔 80 質量%以上、更佳佔 90 質量%以上、又更佳佔 95 質量%以上、又再更佳佔 99 質量%以上。

聚醯胺樹脂 (A) 及聚醯胺樹脂 (B) 分別可僅含有 1 種、亦可含有 2 種以上。含有 2 種以上時，較佳係合計量成為上述範圍。

又，本發明中之聚醯胺樹脂組成物 (P)，亦可含有

聚醯胺樹脂（A）及聚醯胺樹脂（B）以外的聚醯胺樹脂，但較佳為實質上不含聚醯胺樹脂（A）及聚醯胺樹脂（B）以外的聚醯胺樹脂。實質上不含，係指聚醯胺樹脂組成物（P）之3質量%以下、較佳為1質量%以下。

[0045]

3-3. 添加劑

聚醯胺樹脂組成物（P），亦可於不損及本發明之效果的範圍內，含有聚醯胺樹脂以外之熱可塑性樹脂、潤滑劑、消光劑、耐熱安定劑、耐候安定劑、紫外線吸收劑、結晶化核劑、可塑劑、難燃劑、抗靜電劑、著色防止劑、凝膠化防止劑等之任意的添加劑。

[0046]

3-4. 聚醯胺樹脂組成物（P）之製造

聚醯胺樹脂組成物（P），可藉由應用任意之混合方法及/或混練方法，將聚醯胺樹脂（A）與聚醯胺樹脂（B）予以混合及/或混練來配製。作為混合方法，例如可於旋轉中空容器內投入聚醯胺樹脂丸粒進行混合、亦可使用定量進料機於進料斗中投入特定量。混練方法可列舉例如熔融混練。特佳為將特定量之聚醯胺樹脂（A）及聚醯胺樹脂（B）乾式摻合，將混合物一次投入進料斗，配製聚醯胺樹脂組成物（P）。又，於聚醯胺樹脂組成物中摻合添加劑時，可於聚醯胺樹脂（A）及/或聚醯胺樹脂（B）中添加添加劑後將聚醯胺樹脂（A）與聚醯胺樹脂（B）進行混合及/或混練、亦可於將聚醯胺樹脂（A）與

聚醯胺樹脂（B）進行混合及/或混練時同時混合及/或混練添加劑。

[0047]

4.任意之層

本發明之多層容器，於前述層（X）及（Y）以外，亦可依所期望之性能等，含有任意之層。如此之任意之層，例如可列舉接著層等。

[0048]

<接著層（AD）>

本發明之多層容器中，於鄰接之2層之間無法得到實用的層間接著強度時，較佳為於該2層之間設置接著層。接著層較佳含有具有接著性之熱可塑性樹脂。具有接著性之熱可塑性樹脂，可列舉例如將聚乙烯或聚丙烯等之聚烯烴樹脂以丙烯酸、甲基丙烯酸、馬來酸、馬來酸酐、富馬酸、依康酸等之不飽和羧酸改質而得的酸改質聚烯烴樹脂；以聚酯系嵌段共聚物為主成分之聚酯系熱可塑性彈性體。作為接著層，由接著性之觀點而言，較佳為使用將與作為層（X）所使用之水蒸氣障壁性聚合物同種的樹脂改質而得者。接著層之厚度，由一邊發揮實用的接著強度，同時確保成形加工性的觀點而言，較佳為2~100 μm 、更佳為5~90 μm 、又更佳為10~80 μm 。

[0049]

5.醫療用多層容器及其製造方法

本發明之醫療用多層容器，氧障壁性（OTR）較佳為

0.00100mL/ (0.21atm · day · package) 以下、更佳為 0.00090mL/ (0.21atm · day · package) 以下、又更佳為 0.00070mL/ (0.21atm · day · package) 以下。前述氧障壁性之下限值並無特殊規定，例如為 0.00040mL/ (0.21atm · day · package) 以上、進一步為 0.00045mL/ (0.21atm · day · package) 以上、特別是 0.00050mL/ (0.21atm · day · package) 以上，亦為充分實用等級。

本發明之醫療用多層容器，水蒸氣障壁性 (WVTR) 較佳為 0.0010g/ (day · package) 以下、更佳為 0.0008g/ (day · package) 以下、又更佳為 0.0007g/ (day · package) 以下。前述水蒸氣障壁性之下限值並無特殊規定，例如為 0.0005g/ (day · package) 以上、進一步為 0.0006g/ (day · package) 以上，亦為充分實用等級。

[0050] 本發明之醫療用多層容器於 121℃、30 分處理後的霧度，當將容器之厚度換算為 300μm 時，較佳為 10.0%以下、更佳為 7.0%以下、又更佳為 5.0%以下、又再更佳為 4.0%以下。上述霧度之下限值並無特殊規定，係 1.0%以上、進一步為 2.5%以上、特別是 3.0%以上，亦為充分實用等級。

本發明之醫療用多層容器於 121℃、30 分處理後的全光線透過率，當將容器之厚度換算為 300μm 時，較佳為 70%以上、更佳為 80%以上、又更佳為 85%以上。上述霧度之下限值並無特殊規定，係 95%以下、進一步為 93%以下，亦為充分實用等級。

[0051] 上述 OTR 及 WVTR、以及加熱殺菌處理後之霧度及全光線透過率的測定，係遵照後述實施例記載之方法進行。

[0052] 本發明之醫療用多層容器的總厚度，較佳為 100~3000 μm 、更佳為 500~2000 μm 、又更佳為 810~1200 μm 。

[0053] 特別地，本發明中，較佳為於醫療用多層容器之最內層，使用以選自由環烯烴聚合物及環烯烴共聚物所成之群的至少 1 種以上之水蒸氣障壁性聚合物為主成分的層（X）。藉由成為如此之構成，被保存物不易吸附於醫療用多層容器之內側表面，又，內側表面不易溶出，故較佳。特別地，醫療用之容器中，因為被保存物為醫藥品等，故若有效成分附著於醫療用容器之內層、或內層表面溶出時，可能對藥效等造成影響，但本發明中，藉由成為上述構成，可更有效地避免該問題。

[0054] 本發明之醫療用多層容器，較佳為藉由射出（injection）成形或射出吹塑（injection blow）成形而製造，更佳為射出（injection）吹塑成形。藉由進行射出吹塑成形，對於所得之多層容器，即使於高壓蒸氣下滅菌亦可不易變形，有效地抑制白化，進一步地，可維持障壁性為高水準。射出吹塑成形中，首先藉由射出成形使試驗管狀之預成形物（型坯）成形，接著將預成形物保持於加熱為某種程度的狀態，嵌入最終形狀模具（吹塑模具），自口部吹入空氣，使預成形物膨脹，密合於模具，然後冷卻

固化，藉此可成形為瓶狀。

[0055] 預成形物之成形，可應用通常的射出成形法。例如可使用具備 2 台以上之射出機的成形機及射出用模具，將構成水蒸氣障壁層（X）之材料及構成氣體障壁層（Y）之材料，由各自的射出缸，通過模具熱澆道射出於模穴內，來製造對應於射出用模具之形狀的多層預成形物。

[0056] 又，可藉由首先將構成水蒸氣障壁層（X）之材料由射出缸射出，接著將構成氣體障壁層（Y）之材料由別的射出缸與構成水蒸氣障壁層（X）之樹脂同時射出，接著將構成水蒸氣障壁層（X）之樹脂射出必要量來充滿模穴，以製造 3 層構造 X/Y/X 之多層預成形物。或者，可藉由首先將構成水蒸氣障壁層（X）之材料射出，接著將構成氣體障壁層（Y）之材料單獨射出，最後將構成水蒸氣障壁層（X）之材料射出必要量來充滿模具模穴，以製造 5 層構造 X/Y/X/Y/X 之多層預成形物。

[0057] 將上述最終形狀模具加熱為較佳為 120~170℃、更佳為 130~160℃，於吹塑時使成形體之器壁外側接觸於模具內面特定時間。

[0058] 其他之吹塑成形體之製造方法，亦可採用使用一次延伸吹塑模具使前述多層預成形物成為較最終吹塑成形體更大尺寸的一次吹塑成形體，接著使該一次吹塑成形體加熱收縮後，使用二次模具進行延伸吹塑成形，而成為最終吹塑成形體的二段吹塑成形。依照該吹塑成形體之

製造方法，可得到吹塑成形體之底部被充分地延伸薄型化，熱填充、加熱滅菌時的底部之變形、耐衝擊性優良的吹塑成形體。

[0059] 本發明之多層容器上，亦可塗覆無機物或無機氧化物之蒸鍍膜、或非晶形碳膜。無機物或無機氧化物，可列舉鋁或氧化鋁、氧化矽等。無機物或無機氧化物之蒸鍍膜，可由本發明之多層容器，遮蔽乙醛或甲醛等之溶出物。蒸鍍膜之形成方法並無特殊限定，可列舉例如真空蒸鍍法、濺鍍法、離子鍍法等之物理蒸鍍法，或 PECVD (plasma CVD, plasma-enhanced chemical vapor deposition) 等之化學蒸鍍法等。蒸鍍膜之厚度，由氣體障壁性、遮光性及耐彎曲性等之觀點而言，較佳為 5~500nm、更佳為 5~200nm。非晶形碳膜係金剛石狀碳膜，其係亦稱為 i 碳膜或氫化非晶形碳膜的硬質碳膜。膜的形成方法，例示有藉由排氣而使中空成形體之內部成為真空，藉由對其供給碳源氣體，且供給電漿產生用能量，使該碳源氣體電漿化之方法，藉此，可於容器內面形成非晶形碳膜。非晶形碳膜不僅可顯著減少如氧或二氧化碳之低分子無機氣體的透過度，且可抑制具有臭味之各種低分子有機化合物的吸收。非晶形碳膜之厚度，由低分子有機化合物之吸收抑制效果、氣體障壁性之提高效果、與塑膠之密著性、耐久性、及透明性等之觀點而言，較佳為 50~5000nm。

[0060] 本發明之醫療用多層容器，特別適宜作為安

甌、小玻璃瓶、真空採血管或預填充注射器（較佳為預填充注射器用之套筒（外筒））。

安甌、小玻璃瓶、真空採血管及預填充注射器之詳情，可參酌日本特開 2015-048097 號公報之段落 0074~0080 的記載，此等內容援用於本說明書中。

[0061] 本發明之醫療用多層容器的被保存物並無特殊限定，例示有維生素 A、維生素 B2、維生素 B12、維生素 C、維生素 D、維生素 E、維生素 K 等之維生素劑；阿托品等之生物鹼；腎上腺素、胰島素等之荷爾蒙劑；葡萄糖、麥芽糖等之糖類；頭孢曲松、頭孢菌素、環孢靈素等之抗生素；奧沙唑侖（Oxazolam）、氟耐妥眠（flunitrazepam）、氯塞氮平（clotiazepam）、氯巴占（clobazam）等之苯二氮平（benzodiazepine）系藥劑等任意之天然物或化合物。

[0062] 將本發明之醫療用多層容器加熱殺菌處理的方法，可列舉例如水蒸氣式、熱水儲槽式、噴淋式等。又，殺菌處理溫度，較佳為 80℃~140℃ 之範圍，殺菌時間較佳為 10~120 分鐘。

又，本發明之醫療用多層容器，亦可進行紫外線、微波、伽馬射線等之電磁波殺菌；環氧乙烷等之氣體處理；過氧化氫或次氯酸等之藥劑殺菌等。

〔實施例〕

[0063] 以下基於實施例以更詳細說明本發明，但本

發明不限定於此等實施例。再者，本實施例中各種測定係由以下方法進行。

[0064]

(1) 相對黏度

精秤聚醯胺樹脂 0.2g，於 96 質量%之硫酸水溶液 20mL 中，於 20~30℃ 攪拌溶解。將聚醯胺樹脂完全溶解後，迅速取溶液 5mL 於黏度計，於 25℃ 恆溫槽中放置 10 分鐘後，測定落下時間 (t)。又，亦同樣地測定 96 質量%之硫酸水溶液本身的落下時間 (t₀)。以下式由 t 及 t₀ 算出相對黏度。再者，黏度之測定係使用堪農-芬斯基 (Cannon-Fenske) 型黏度計。

$$\text{相對黏度} = t/t_0$$

[0065]

(2) 多層容器之氧障壁性 (OTR)

根據 ASTM D3985，使用氧透過率測定裝置測定 23℃、醫療用多層容器內部之相對濕度 100%時、醫療用多層容器外部之相對濕度 50%時的多層容器之氧透過率 (OTR)。測定值越低，表示氧障壁性越良好。

再者，氧透過率測定裝置，係使用 Mocon 公司製、製品名：「OX-TRAN (註冊商標) 2/61」。

[0066]

(3) 醫療用多層容器之水蒸氣障壁性 (WVTR)

於 40℃、醫療用多層容器之相對濕度 100%的環境下，測定自測定開始第 10 日的水蒸氣透過率

(WVTR) 。測定係使用水蒸氣透過率測定裝置 (MOCON 公司製、製品名：「 PERMATRAN-W (註冊商標) 3/33G 」) 。測定值越低，表示水蒸氣障壁性越良好。

[0067]

(4) 加熱殺菌處理後之多層容器的透明性 (霧度及全光線透過率)

使用熱壓釜將多層容器於 121℃ 進行 30 分鐘加熱殺菌處理 (殺菌釜處理) ，切出前述處理後之醫療用多層容器的側面部，測定霧度及全光線透過率。霧度之測定係根據 JIS K7136 進行。又，全光線透過率之測定係根據 JIS K7375 進行。再者，前述加熱殺菌處理時間中，不包含加熱 (昇溫) 及冷卻時間。測定測定部位的厚度，取換算為厚度 300μm 之值。

熱壓釜係使用 (股) TOMY 精工製、製品名：「 SR-240 」。測定裝置係使用色彩/濁度測定器 (日本電色工業 (股) 製、製品名：「 COH-300A 」) 。

[0068]

(5) 多層容器之耐油性試驗

於多層容器中注入油 (成分為中鏈脂肪酸三甘油酯 100%、碳鏈 8~12 之脂肪酸甘油酯) 10mL，於 40℃ 保存 6 個月。以多層容器之外觀無變化者為○、自多層容器漏出油者為×。油係使用日清 MCT。

[0069]

實施例 1

首先，分別投入特定量之由間二甲苯二胺單位與己二酸單位所構成之 N-MXD6（三菱瓦斯化學（股）製、商品名：「MX 耐綸 S6007」、相對黏度=2.65、聚醯胺樹脂（A1））及 N-6I/6T（DSM Japan Engineering Plastics（股）製、商品名：「Novamid（註冊商標）X21」、聚醯胺樹脂（B1））於單軸擠出機中，予以混練、丸粒化，藉以配製由聚醯胺樹脂（A1）30 質量%與聚醯胺樹脂（B1）70 質量%所構成之聚醯胺樹脂組成物（P1）。

[0070] 接著，藉由下述條件，將構成層（X）之材料由射出缸射出，接著將構成層（Y）之材料由別的射出缸，與構成層（X）之樹脂同時射出，接著將構成層（X）之樹脂射出必要量來充滿模穴，藉以得到（X）/（Y）/（X）之 3 層構成的多層預成形物（21.5g）。再者，構成層（X）之樹脂，係使用環烯烴聚合物（日本 Zeon（股）製、商品名：「ZEONEX（註冊商標）690R」）。構成層（Y）之樹脂，係使用上述聚醯胺樹脂組成物（P1）。將所得之預成形物冷卻至特定溫度後，藉由移行至吹塑模具進行吹塑成形，作為二次加工，以製造多層小玻璃瓶。

[0071]

（多層小玻璃瓶之形狀）

其係為全長 45mm、外徑 24mm ϕ 、厚 1.0mm、外側水蒸氣障壁層（X）厚度 600 μ m、氣體障壁層（Y）厚度 200 μ m、內側水蒸氣障壁層（X）厚度 200 μ m。再者，多

層小玻璃瓶之製造，係使用射出吹塑一體型成形機（日精 ASB 機械公司製、型式：「ASB12N/10T」、取 4 個型）。

（小玻璃瓶之成形條件）

層（X）用之射出缸溫度：300℃

層（Y）用之射出缸溫度：280℃

射出模具內樹脂流路溫度：300℃

吹塑溫度：150℃

吹塑模具冷卻水溫度：40℃

[0072]

實施例 2

於具備攪拌機、分餾器、冷卻器、滴液槽、及氮氣導入管之附護套的 3L 反應罐中秤量並裝入己二酸（AA）4.70mol 與間苯二甲酸（IPA）（A.G. International Chemical（股）製）0.30mol，充分進行氮取代，進一步於少量氮氣流下，一邊於 160℃ 攪拌混合一邊熔融，成為漿料狀。於攪拌下於其中花費 160 分鐘滴下間二甲苯二胺（MXDA）4.97mol。於其間，使內溫連續地上昇至 250℃。於間二甲苯二胺之滴下同時所餾出之水，係通過分餾器及冷卻器去除至系統外。間二甲苯二胺滴下結束後，將內溫昇溫至 260℃，繼續反應 1 小時。將所得之聚合物自反應罐下部之噴嘴作為條狀物取出，水冷之後切斷為丸粒形狀，得到己二酸與間苯二甲酸之莫耳比為 94：6 的聚醯

胺樹脂丸粒。

[0073] 接著，將該丸粒裝入不鏽鋼製之旋轉滾筒式的加熱裝置中，以 5rpm 旋轉。充分進行氮取代，進一步於少量之氮氣流下，將反應系內由室溫昇溫至 140℃。反應系內溫度到達 140℃ 之時間點進行減壓至 1torr 以下，進一步將系內溫度於 130 分鐘昇溫至 190℃。自系內溫度達到 190℃ 之時間點起，於相同溫度繼續固相聚合反應 30 分鐘。反應結束後，結束減壓，於氮氣流下降低系內溫度，於達到 160℃ 之時間點取出丸粒，得到聚醯胺樹脂（A2）。聚醯胺樹脂（A2）之相對黏度為 2.68。

[0074] 除了使用聚醯胺樹脂（A2）以取代聚醯胺樹脂（A1）以外，係與實施例 1 相同地配製聚醯胺樹脂組成物（P2）。除了使用聚醯胺樹脂組成物（P2）以取代聚醯胺樹脂組成物（P1）以外，係與實施例 1 相同地製造多層小玻璃瓶。

[0075]

實施例 3

實施例 2 中，藉由變更聚醯胺樹脂（A2）及聚醯胺樹脂（B1）之摻合比，並進行混練、丸粒化，配製由聚醯胺樹脂（A2）40 質量%與聚醯胺樹脂（B1）60 質量%所構成之聚醯胺樹脂組成物（P3）。除了使用聚醯胺樹脂組成物（P3）以取代聚醯胺樹脂組成物（P1）以外，係與實施例 1 相同地製造多層小玻璃瓶。

[0076]

實施例 4

實施例 2 中，藉由變更聚醯胺樹脂（A2）及聚醯胺樹脂（B1）之摻合比，並進行混練、丸粒化，配製由聚醯胺樹脂（A2）15 質量%與聚醯胺樹脂（B1）85 質量%所構成之聚醯胺樹脂組成物（P4）。除了使用聚醯胺樹脂組成物（P4）以取代聚醯胺樹脂組成物（P1）以外，係與實施例 1 相同地製造多層小玻璃瓶。

[0077]

實施例 5~8

除了作為構成層（X）之樹脂，使用環烯烴共聚物（TOPAS ADVANCED POLYMERS GmbH 公司製、商品名：「TOPAS（註冊商標）6013S-04」）以取代環烯烴聚合物（日本 Zeon（股）製、商品名：「ZEONEX（註冊商標）690R」）以外，係與實施例 1~4 相同地製造多層小玻璃瓶。

[0078]

實施例 9~12

除了作為構成層（X）之樹脂，使用聚丙烯（BOREALIS 公司製、商品名：「Bormed RB845MO」）以取代環烯烴聚合物（日本 Zeon（股）製、商品名：「ZEONEX（註冊商標）690R」）以外，係與實施例 1~4 相同地製造多層小玻璃瓶。

[0079]

比較例 1

除了使用聚醯胺樹脂（B1）以取代聚醯胺樹脂組成物（P1）以外，係與實施例 1 相同地製造多層小玻璃瓶。

[0080]

比較例 2

除了使用聚醯胺樹脂（A1）以取代聚醯胺樹脂組成物（P1）以外，係與實施例 1 相同地製造多層小玻璃瓶。

[0081]

比較例 3

除了使用聚醯胺樹脂（A2）以取代聚醯胺樹脂組成物（P1）以外，係與實施例 1 相同地製造多層小玻璃瓶。

[0082]

比較例 4

實施例 1 中，藉由變更聚醯胺樹脂（A1）及聚醯胺樹脂（B1）之摻合比，並進行混練、丸粒化，配製由聚醯胺樹脂（A1）70 質量%與聚醯胺樹脂（B1）30 質量%所構成之聚醯胺樹脂組成物（P5）。除了使用聚醯胺樹脂組成物（P5）以取代聚醯胺樹脂組成物（P1）以外，係與實施例 1 相同地製造多層小玻璃瓶。

[0083]

比較例 5

實施例 2 中，藉由變更聚醯胺樹脂（A2）及聚醯胺樹脂（B1）之摻合比，並進行混練、丸粒化，配製由聚醯胺樹脂（A2）70 質量%與聚醯胺樹脂（B1）30 質量%所構成之聚醯胺樹脂組成物（P6）。除了使用聚醯胺樹脂組成

物（P6）以取代聚醯胺樹脂組成物（P1）以外，係與實施例 1 相同地製造多層小玻璃瓶。

[0084]

比較例 6

作為聚醯胺樹脂（B2），係使用耐綸 6（宇部興產（股）製、商品名：「UBE 耐綸」、等級名：1015B）以取代聚醯胺樹脂（B1），並藉由將特定量之聚醯胺樹脂（A1）及聚醯胺樹脂（B2）投入單軸擠出機中進行混練、丸粒化，配製由聚醯胺樹脂（A1）90 質量%與聚醯胺樹脂（B2）10 質量%所構成之聚醯胺樹脂組成物（P7）。除了使用聚醯胺樹脂組成物（P7）以取代聚醯胺樹脂組成物（P1）以外，係與實施例 1 相同地製造多層小玻璃瓶。

[0085]

比較例 7

除了作為構成層（X）之樹脂，使用聚碳酸酯（三菱 Engineering Plastics（股）製、商品名「Iupilon（註冊商標）S3000」）以取代環烯烴聚合物（日本 Zeon（股）製、商品名：「ZEONEX（註冊商標）690R」）以外，係與實施例 1 相同地製造多層小玻璃瓶。

[0086] 對於實施例 1~12 及比較例 1~7 中得到之多層小玻璃瓶，藉由上述方法測定氧透過率與水蒸氣透過率。又，將實施例 1~8 及比較例 1~7 中得到之多層小玻璃瓶予以加熱殺菌處理，測定處理後之霧度及全光線透過率。又，將實施例 9~12 中得到之多層容器予以加熱殺菌處

理，測定處理後之全光線透過率。進一步地，使用實施例 9~12 及比較例 1~7 中得到之多層小玻璃瓶，藉由上述方法進行耐油性試驗。結果示於表 1~3。

[0087]

[0089]

【表 2】

實施例								9	10	11	12
內層及外層 (X)								PP	PP	PP	PP
氣體障壁層 (Y)	聚醯胺樹脂 (A)	二胺單位	間二甲苯二胺 (mol%) ※1	100	100	100	100				
		二羧酸單位	己二酸 (mol%) ※2 間苯二甲酸 (mol%) ※2	100 0	94 6	94 6	94 6				
	聚醯胺樹脂 (B)			N-6I/6T	N-6I/6T	N-6I/6T	N-6I/6T				
	摻合量(質量比) 聚醯胺樹脂 (A) : (B)			30:70	30:70	40:60	15:85				
	121°C30 分加熱處理後之全光線透過率(%)			75.3	76.2	75.2	75.3				
OTR(mL/(0.21atm・day・package))								0.00067	0.00065	0.00062	0.00094
WVTR(g/(day・package))								0.0008	0.0008	0.0008	0.0008
耐油性試驗								○	○	○	○

【表 3】

比較例		1	2	3	4	5	6	7
內層及外層 (X)		COP	COP	COP	COP	COP	COP	PC
氣體障壁層 (Y)	聚醯胺樹脂 (A)	-	100	100	100	100	100	100
	二胺單位							
	二羧酸單位	-	100	94	100	94	100	100
	聚醯胺樹脂 (B)							
	聚醯胺樹脂 (B)	N-6I/6T	-	-	N-6I/6T	N-6I/6T	Ny6	N-6I/6T
摻合量(質量比) 聚醯胺樹脂 (A):(B)		0:100	100:0	100:0	70:30	70:30	90:10	30:70
121°C30 分加熱處理後之Haze (%)		5.7	92.1	87.2	76.8	76.8	89.5	6.2
121°C30分加熱處理後之全光線透過率(%)		89.9	56.8	60.2	68.1	68.1	54.3	86.3
OTR(mL/ (0.21atm・day・package))		0.0022	0.00031	0.00032	0.00041	0.00039	0.00033	0.00067
WVTR(g/(day・package))		0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	0.0124
耐油性試驗		X	X	X	X	X	X	X

Ny6: 耐綸6
PC: 聚碳酸酯

[0090] 於不使用含有伸二甲苯基之聚醯胺（聚醯胺樹脂（A））的比較例 1 中，氧透過率高、氣體障壁性不良。又，不使用 N-6I/6T（聚醯胺樹脂（B））的比較例 2 及 3 中，因加熱殺菌處理而使容器白化，透明性不良。此可認為是因為 121℃ 之加熱殺菌處理時，由於 N-MXD6 和緩地結晶化，使 N-MXD6 之球晶大幅成長之故。

[0091] 於摻合結晶性聚醯胺之耐綸 6 以取代 N-6I/6T 的比較例 6 中，亦因加熱殺菌處理而使容器白化，透明性不良。已知結晶性聚醯胺樹脂於加熱殺菌處理時，會作為 N-MXD6 之結晶化核劑而作用，使 N-MXD6 之球晶尺寸微細化，而可抑制加熱殺菌處理時的白化，但可知於本發明之多層容器中，加熱殺菌處理後之白化抑制不充分。

[0092] 進一步地，聚醯胺樹脂（B）之含量未達 55 質量%的比較例 4 及 5 中，使聚醯胺樹脂（A）之結晶化延遲的效果不充分，因結晶化而產生白化，透明性不良。

進一步地，使用 PC 作為層（X）的比較例 7 中，水蒸氣障壁性顯著不良。

[0093] 相對於此等，實施例 1~8 之多層容器，可知即使於加熱殺菌處理後，氣體障壁性及透明性亦優良。特別是使用含有芳香族二羧酸單位者作為聚醯胺樹脂（A）的實施例 2~4 及 6~8 中，可顯著降低加熱殺菌處理後之霧度。

又，實施例 9~12 之多層容器，可知為氣體障壁性及耐油性優良的容器。

〔產業上之可利用性〕

[0094] 本發明之多層容器，具有作為加熱殺菌處理為必要之醫療用包裝材料所適合的氣體障壁性及透明性。因此，可長期保存內容物，而且即使於加熱殺菌處理後亦可視覺辨識內容物，作為玻璃容器之代替品，可實現顧客之便利性提高。

第 105132227 號

民國 109 年 4 月 16 日修正

申請專利範圍

1. 一種醫療用多層容器，其係具有以聚烯烴樹脂之至少 1 種以上的水蒸氣障壁性聚合物為主成分之層（X）及由聚醯胺樹脂組成物（P）所構成之氣體障壁層（Y）之醫療用多層容器，其中

前述層（X）之厚度為 20~2000 μm ，前述層（Y）之厚度為 1~800 μm ，

前述聚醯胺樹脂組成物（P），含有：

包含含有 70 莫耳%以上的來自二甲苯二胺之構成單位之二胺單位、與含有 70 莫耳%以上的來自碳數 6~18 之直鏈脂肪族二羧酸之構成單位的二羧酸單位之聚醯胺樹脂（A）10~45 質量%；及

聚六亞甲基間苯二甲醯胺/聚六亞甲基對苯二甲醯胺共聚物（B）90~55 質量%。

2. 如請求項 1 之醫療用多層容器，其中前述聚烯烴樹脂，為選自由環烯烴聚合物、環烯烴共聚物及聚丙烯類所成之群的至少 1 種以上。

3. 如請求項 1 之醫療用多層容器，其中前述聚烯烴樹脂，為選自由環烯烴聚合物及環烯烴共聚物所成之群的至少 1 種以上。

4. 如請求項 1~3 中任一項之醫療用多層容器，其中前述二甲苯二胺，為間二甲苯二胺、對二甲苯二胺或此等之混合物；前述直鏈脂肪族二羧酸，為己二酸、癸二酸或此等之混合物。

第 105132227 號

民國 109 年 4 月 16 日修正

5. 如請求項 1~3 中任一項之醫療用多層容器，其中前述聚醯胺樹脂（A）之二羧酸單位，係包含來自芳香族二羧酸單位之構成單位，且來自前述直鏈脂肪族二羧酸之構成單位與來自芳香族二羧酸單位之構成單位的莫耳比（直鏈脂肪族二羧酸/芳香族二羧酸）為 80/20~99/1。

6. 如請求項 5 之醫療用多層容器，其中前述芳香族二羧酸包含間苯二甲酸。

7. 如請求項 1~3 中任一項之醫療用多層容器，其中前述聚醯胺樹脂（A），係包含：含有 90 莫耳%以上之來自間二甲苯二胺之構成單位的二胺單位、與含有 90~100 莫耳%之來自己二酸之構成單位與 10~0 莫耳%之來自間苯二甲酸之構成單位的二羧酸單位。

8. 如請求項 1~3 中任一項之醫療用多層容器，其係具有前述層（X）作為內層及外層、且具有至少一層之前述氣體障壁層（Y）作為中間層。

9. 如請求項 1~3 中任一項之醫療用多層容器，其中相對於多層容器之總厚度而言，前述氣體障壁層（Y）之厚度為 2~40%。

10. 如請求項 1~3 中任一項之醫療用多層容器，其係安瓿、小玻璃瓶、真空採血管或預填充注射器。

11. 如請求項 1~3 中任一項之醫療用多層容器，其係射出吹塑成形品。

12. 一種醫療用多層容器之製造方法，其係包含藉由射出吹塑成形，使如請求項 1~10 中任一項之醫療用多層

第 105132227 號

民國 109 年 4 月 **16** 日修正

容 器 成 形 。