

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7006738号
(P7006738)

(45)発行日 令和4年1月24日(2022.1.24)

(24)登録日 令和4年1月11日(2022.1.11)

(51)国際特許分類

F I

B 3 2 B	27/34	(2006.01)	B 3 2 B	27/34	
B 3 2 B	27/00	(2006.01)	B 3 2 B	27/00	H
B 3 2 B	27/36	(2006.01)	B 3 2 B	27/36	
B 3 2 B	27/18	(2006.01)	B 3 2 B	27/18	Z
B 6 5 D	1/00	(2006.01)	B 6 5 D	1/00	1 1 1

請求項の数 23 (全36頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2020-139561(P2020-139561)

(22)出願日 令和2年8月20日(2020.8.20)

(65)公開番号 特開2021-138126(P2021-138126
A)

(43)公開日 令和3年9月16日(2021.9.16)

審査請求日 令和3年5月21日(2021.5.21)

(31)優先権主張番号 特願2020-38962(P2020-38962)

(32)優先日 令和2年3月6日(2020.3.6)

(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

早期審査対象出願

(73)特許権者 000004466

三菱瓦斯化学株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(74)代理人 110002620

特許業務法人大谷特許事務所

(72)発明者 大塚 浩介

神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号
三菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

(72)発明者 大東 雅幸

神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号
三菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

(72)発明者 山田 拓海

神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号
三菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

審査官 赤澤 高之

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 多層容器、その製造方法、及び再生ポリエステル製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリエステル樹脂(X)を含むポリエステル層と、
ポリアミド樹脂(Y)、黄変抑制剤(A)及び酸化促進剤(B)を含むポリアミド層とを
有し、
ポリアミド樹脂(Y)の含有量が、全ポリアミド層及び全ポリエステル層の合計量に対し
て、0.05~7.0質量%であり、
黄変抑制剤(A)がアントラキノン系染料であり、
黄変抑制剤(A)の含有量が、全ポリアミド層及び全ポリエステル層の合計量に対し
て、1~30ppmである、多層容器。

【請求項2】

ポリエステル樹脂(X)が、テレフタル酸に由来する構成単位を80モル%以上含有する
ジカルボン酸に由来する構成単位と、エチレングリコールに由来する構成単位を80モル
%以上含有するジオールに由来する構成単位とを有する、請求項1に記載の多層容器。

【請求項3】

ポリアミド樹脂(Y)が、キシリレンジアミンに由来する構成単位を80モル%以上含有
するジアミンに由来する構成単位と、アジピン酸に由来する構成単位を80モル%以上含
有するジカルボン酸に由来する構成単位とを有する、請求項1又は2に記載の多層容器。

【請求項4】

酸化促進剤(B)が、遷移金属を含む化合物である、請求項1~3のいずれか1つに記載

の多層容器。

【請求項 5】

前記遷移金属が、コバルト、鉄、マンガン、及びニッケルからなる群より選ばれる少なくとも 1 つである、請求項 4 に記載の多層容器。

【請求項 6】

前記ポリアミド層が、緑変抑制剤 (C) を更に含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載の多層容器。

【請求項 7】

緑変抑制剤 (C) が、アントラキノン系染料及びアゾ系染料からなる群より選ばれる少なくとも 1 つである、請求項 6 に記載の多層容器。

10

【請求項 8】

前記ポリアミド層が、ポリエステル樹脂 (Z) を更に含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 つに記載の多層容器。

【請求項 9】

ポリアミド層中のポリエステル樹脂 (Z) の含有量が、5 ~ 70 質量%である、請求項 8 に記載の多層容器。

【請求項 10】

多層容器が多層中空容器である、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 つに記載の多層容器。

【請求項 11】

多層容器が 2 ~ 5 層構造を有し、最外層がポリエステル層である、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 つに記載の多層容器。

20

【請求項 12】

多層容器が 3 ~ 5 層構造を有し、最外層と最内層がポリエステル層である、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 つに記載の多層容器。

【請求項 13】

ポリエステル樹脂 (X) を含むポリエステル層と、
ポリアミド樹脂 (Y)、黄変抑制剤 (A) 及び酸化促進剤 (B) を含むポリアミド層とを有し、
ポリアミド樹脂 (Y) の含有量が、全ポリアミド層及び全ポリエステル層の合計量に対して、0.05 ~ 7.0 質量%であり、
黄変抑制剤 (A) がアントラキノン系染料であり、
黄変抑制剤 (A) の含有量が、全ポリアミド層及び全ポリエステル層の合計量に対して、1 ~ 30 ppm である多層容器の製造方法であって、
ポリアミド樹脂 (Y)、黄変抑制剤 (A) 及び酸化促進剤 (B) を混合して、ポリアミド樹脂混合物を調製する工程 1、
前記ポリアミド樹脂混合物と、ポリエステル樹脂 (X) を含むポリエステル樹脂組成物を共射出成形して、多層プリフォームを得る工程 2、及び
前記多層プリフォームをブロー成形する工程 3 を含む、多層容器の製造方法。

30

【請求項 14】

工程 1 において、緑変抑制剤 (C) を更に混合する、請求項 13 に記載の多層容器の製造方法。

40

【請求項 15】

工程 1 において、ポリエステル樹脂 (Z) を更に混合する、請求項 13 又は 14 に記載の多層容器の製造方法。

【請求項 16】

工程 1 において、ポリアミド樹脂又はポリエステル樹脂、黄変抑制剤 (A) 及び酸化促進剤 (B) を混練した後、ポリアミド樹脂 (Y) と混合する、請求項 13 ~ 15 のいずれか 1 つに記載の多層容器の製造方法。

【請求項 17】

酸化促進剤 (B) が、遷移金属を含む化合物である、請求項 13 ~ 16 のいずれか 1 つに

50

記載の多層容器の製造方法。

【請求項 18】

前記遷移金属が、コバルト、鉄、マンガン、及びニッケルからなる群より選ばれる少なくとも1つである、請求項17に記載の多層容器の製造方法。

【請求項 19】

緑変抑制剤(C)が、アントラキノン系染料及びアゾ系染料からなる群より選ばれる少なくとも1つである、請求項14～18のいずれか1つに記載の多層容器の製造方法。

【請求項 20】

請求項1～12のいずれか1つに記載の多層容器からポリエステルを回収する工程を有する、再生ポリエステルの製造方法。

10

【請求項 21】

多層容器から前記ポリアミド層の全部又は一部を除去して、前記ポリエステルを回収する工程を有する、請求項20に記載の再生ポリエステルの製造方法。

【請求項 22】

前記ポリアミド層の除去を、前記多層容器を粉碎した後、風選分離にて行う、請求項20又は21に記載の再生ポリエステルの製造方法。

【請求項 23】

ポリエステルを回収する工程の後に、結晶化工程及び固相重合工程から選ばれる1つ以上の工程を行う、請求項20～22のいずれか1つに記載の再生ポリエステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、多層容器、その製造方法、及び再生ポリエステルの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

芳香族ジカルボン酸化合物と脂肪族ジオール化合物とをモノマーとして使用して得られる芳香族ポリエステル樹脂は、透明性、機械的性能、熔融安定性、耐溶剤性、保香性、ガスバリア性、リサイクル性等に優れるという特長を有している。そのため、ポリエチレンテレフタレート(PET)等の芳香族ポリエステル樹脂は、フィルム、シート、中空容器等の各種包装材料に広く利用されている。ポリエステル樹脂は高いガスバリア性を有するが、更なる酸素、炭酸ガス等に対するガスバリア性が求められる用途にとっては必ずしも十分ではない。そのため、ポリエステル樹脂のガスバリア性を改善する手段として、酸化アルミニウムや酸化珪素をポリエステル樹脂からなる成形体や包装容器に蒸着することや、高いガスバリア性能を有する樹脂をポリエステル樹脂からなる成形体や包装容器に塗布、積層、あるいは熔融混合することが行われている。

30

【0003】

ガスバリア性樹脂としては、ナイロン6, ナイロン66等のポリアミド樹脂やエチレン-ビニルアルコール共重合体が挙げられる。ポリアミド樹脂のなかでも、とりわけキシリレンジアミンを主成分とするジアミン成分とアジピン酸を主成分とするジカルボン酸成分とを重合して得られるポリキシリレンアジパミドはガスバリア性に優れる。ポリキシリレンアジパミドは、高いガスバリア性を有する上に、広く利用されているポリエステル樹脂であるポリエチレンテレフタレートと、ガラス転移温度、融点、結晶性が近似していることから、ポリエステル樹脂に積層、熔融混合しやすい。このことから、ポリエステル樹脂のガスバリア性を改善するための材料として、ポリキシリレンアジパミドは非常に適している。

40

【0004】

しかしながら、ポリアミドを含有するポリエステル樹脂組成物は、熱履歴による黄変がポリエステル単体と比較して進行しやすい。そのため、特に容器を回収して樹脂を再利用するリサイクル工程で黄色化が生じる。これは包装容器の商品価値を低下させる要因となるため、黄変を抑制する検討が行われている。たとえば、特許文献1には、ポリエステル樹

50

脂及び黄変抑制能を有するアミノ基含有化合物を含むポリエステル樹脂組成物層と、ポリアミド樹脂を含むポリアミド樹脂層とを有する多層容器と、再生ポリエステルの製造方法が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】国際公開第2017/057463号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

再生ポリエステルの黄変は、酸化による影響が大きく、容器に酸素を吸収する素材を使用すると黄変が悪化するため、容器の酸素バリア性を向上させることは難しく、黄変の抑制と高い酸素バリア性を両立できる容器が求められていた。

そこで、本発明は、酸素バリア性に優れた多層容器であって、リサイクル時の再生ポリエステルの黄変を抑制することができることができる多層容器、及び黄変が抑制された再生ポリエステルの製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記課題に鑑みて鋭意検討した結果、ポリエステル層と、ポリアミド樹脂、特定の黄変抑制剤、及び酸化促進剤を含有するポリアミド層を有する多層容器が、前記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

本発明は、以下の〔1〕～〔25〕を提供する。

【0008】

〔1〕 ポリエステル樹脂(X)を含むポリエステル層と、ポリアミド樹脂(Y)、黄変抑制剤(A)及び酸化促進剤(B)を含むポリアミド層とを有し、ポリアミド樹脂(Y)の含有量が、全ポリアミド層及び全ポリエステル層の合計量に対して、0.05～7.0質量%であり、黄変抑制剤(A)が染料であり、黄変抑制剤(A)の含有量が、全ポリアミド層及び全ポリエステル層の合計量に対して、1～30ppmである、多層容器。

〔2〕 ポリエステル樹脂(X)が、テレフタル酸に由来する構成単位を80モル%以上含有するジカルボン酸に由来する構成単位と、エチレングリコールに由来する構成単位を80モル%以上含有するジオールに由来する構成単位とを有する、前記〔1〕に記載の多層容器。

〔3〕 ポリアミド樹脂(Y)が、キシリレンジアミンに由来する構成単位を80モル%以上含有するジアミンに由来する構成単位と、アジピン酸に由来する構成単位を80モル%以上含有するジカルボン酸に由来する構成単位とを有する、前記〔1〕又は〔2〕に記載の多層容器。

〔4〕 酸化促進剤(B)が、遷移金属を含む化合物である、前記〔1〕～〔3〕のいずれか1つに記載の多層容器。

〔5〕 前記遷移金属が、コバルト、鉄、マンガン、及びニッケルからなる群より選ばれる少なくとも1つである、前記〔4〕に記載の多層容器。

〔6〕 黄変抑制剤(A)が、アントラキノン系染料である、前記〔1〕～〔5〕のいずれか1つに記載の多層容器。

〔7〕 前記ポリアミド層が、緑変抑制剤(C)を更に含む、前記〔1〕～〔6〕のいずれか1つに記載の多層容器。

〔8〕 緑変抑制剤(C)が、アントラキノン系染料及びアゾ系染料からなる群より選ばれる少なくとも1つである、前記〔7〕に記載の多層容器。

〔9〕 前記ポリアミド層が、ポリエステル樹脂(Z)を更に含む、前記〔1〕～〔8〕のいずれか1つに記載の多層容器。

〔10〕 ポリアミド層中のポリエステル樹脂(Z)の含有量が、5～70質量%である、前記〔9〕に記載の多層容器。

10

20

30

40

50

〔 1 1 〕 多層容器が多層中空容器である、前記〔 1 〕～〔 1 0 〕のいずれか 1 つに記載の多層容器。

〔 1 2 〕 多層容器が 2 ～ 5 層構造を有し、最外層がポリエステル層である、前記〔 1 〕～〔 1 1 〕のいずれか 1 つに記載の多層容器。

〔 1 3 〕 多層容器が 3 ～ 5 層構造を有し、最外層と最内層がポリエステル層である、前記〔 1 〕～〔 1 2 〕のいずれか 1 つに記載の多層容器。

〔 1 4 〕 ポリエステル樹脂（ X ）を含むポリエステル層と、ポリアミド樹脂（ Y ）、黄変抑制剤（ A ）及び酸化促進剤（ B ）を含むポリアミド層とを有し、ポリアミド樹脂（ Y ）の含有量が、全ポリアミド層及び全ポリエステル層の合計量に対して、 0 . 0 5 ～ 7 . 0 質量％であり、黄変抑制剤（ A ）が染料であり、黄変抑制剤（ A ）の含有量が、全ポリアミド層及び全ポリエステル層の合計量に対して、 1 ～ 3 0 p p m である多層容器の製造方法であって、ポリアミド樹脂（ Y ）、黄変抑制剤（ A ）及び酸化促進剤（ B ）を混合して、ポリアミド樹脂混合物を調製する工程 1、前記ポリアミド樹脂混合物と、ポリエステル樹脂（ X ）を含むポリエステル樹脂組成物を共射出成形して、多層プリフォームを得る工程 2、及び前記多層プリフォームをブロー成形する工程 3 を含む、多層容器の製造方法。
〔 1 5 〕 工程 1 において、緑変抑制剤（ C ）を更に混合する、前記〔 1 4 〕に記載の多層容器の製造方法。

10

〔 1 6 〕 工程 1 において、ポリエステル樹脂（ Z ）を更に混合する、前記〔 1 4 〕又は〔 1 5 〕に記載の多層容器の製造方法。

〔 1 7 〕 工程 1 において、ポリアミド樹脂又はポリエステル樹脂、黄変抑制剤（ A ）及び酸化促進剤（ B ）を混練した後、ポリアミド樹脂（ Y ）と混合する、前記〔 1 4 〕～〔 1 6 〕のいずれか 1 つに記載の多層容器の製造方法。

20

〔 1 8 〕 酸化促進剤（ B ）が、遷移金属を含む化合物である、前記〔 1 4 〕～〔 1 7 〕のいずれか 1 つに記載の多層容器の製造方法。

〔 1 9 〕 前記遷移金属が、コバルト、鉄、マンガン、及びニッケルからなる群より選ばれる少なくとも 1 つである、前記〔 1 8 〕に記載の多層容器の製造方法。

〔 2 0 〕 黄変抑制剤（ A ）が、アントラキノン系染料である、前記〔 1 4 〕～〔 1 9 〕のいずれか 1 つに記載の多層容器の製造方法。

〔 2 1 〕 緑変抑制剤（ C ）が、アントラキノン系染料及びアゾ系染料からなる群より選ばれる少なくとも 1 つである、前記〔 1 5 〕～〔 2 0 〕のいずれか 1 つに記載の多層容器の製造方法。

30

〔 2 2 〕 前記〔 1 〕～〔 1 3 〕のいずれか 1 つに記載の多層容器からポリエステルを回収する工程を有する、再生ポリエステルの製造方法。

〔 2 3 〕 多層容器から前記ポリアミド層の全部又は一部を除去して、前記ポリエステルの回収する工程を有する、前記〔 2 2 〕に記載の再生ポリエステルの製造方法。

〔 2 4 〕 前記ポリアミド層の除去を、前記多層容器を粉碎した後、風選分離にて行う、前記〔 2 2 〕又は〔 2 3 〕に記載の再生ポリエステルの製造方法。

〔 2 5 〕 ポリエステルを回収する工程の後に、結晶化工程及び固相重合工程から選ばれる 1 つ以上の工程を行う、前記〔 2 2 〕～〔 2 4 〕のいずれか 1 つに記載の再生ポリエステルの製造方法。

40

【発明の効果】

【 0 0 0 9 】

本発明によれば、酸素バリア性に優れる多層容器であって、リサイクル時の再生ポリエステルの黄変を抑制することができることができる多層容器、及び黄変が抑制された再生ポリエステルの製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 0 】

[多層容器]

本発明の多層容器は、ポリエステル樹脂（ X ）を含むポリエステル層と、ポリアミド樹脂（ Y ）、黄変抑制剤（ A ）及び酸化促進剤（ B ）を含むポリアミド層とを有し、ポリアミ

50

ド樹脂（Ｙ）の含有量が、全ポリアミド層及び全ポリエステル層の合計量に対して、0.05～7.0質量％であり、黄変抑制剤（Ａ）が染料であり、黄変抑制剤（Ａ）の含有量が、全ポリアミド層及び全ポリエステル層の合計量に対して、1～30ppmである。本発明の多層容器が、酸素バリア性と再生ポリエステルの黄変抑制を両立できる理由は定かではないが、次のように考えられる。

ポリアミド樹脂によって酸素バリア層が形成され、更に酸化促進剤が酸素吸収に寄与するため、酸素バリア性を高めることができ、安定な構造を有する染料であり、かつ少量の黄変抑制剤は、その酸化促進作用を阻害せず、効率的に再生ポリエステルの黄変を抑制するため、これらを両立することができるものと考えられる。

「全ポリアミド層及び全ポリエステル層の合計量」とは、多層容器を構成する全てのポリアミド層と全てのポリエステル層の質量の合計量であり、それぞれ複数の層が存在する場合には、それら全ての合計量である。

【0011】

<ポリエステル層>

ポリエステル層は、ポリエステル樹脂（Ｘ）を含む。

【0012】

（ポリエステル樹脂（Ｘ））

ポリエステル層が含有するポリエステル樹脂（Ｘ）は、ジカルボン酸とジオールとの重縮合ポリマーが好ましく、ジカルボン酸に由来する構成単位（ジカルボン酸単位）とジオールに由来する構成単位（ジオール単位）とを有することが好ましい。

【0013】

ジカルボン酸単位としては、芳香族ジカルボン酸に由来する構成単位、脂環式ジカルボン酸に由来する構成単位、脂肪族ジカルボン酸に由来する構成単位が挙げられ、芳香族ジカルボン酸に由来する構成単位が好ましい。

芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、ビフェニルジカルボン酸、ジフェニルエーテル-ジカルボン酸、ジフェニルスルホン-ジカルボン酸、ジフェニルケトン-ジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸及び2,7-ナフタレンジカルボン酸等が挙げられ、コストと製造の容易性の観点から、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、及び4,4'-ビフェニルジカルボン酸が好ましく、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸がより好ましく、成形性の観点から、テレフタル酸及びイソフタル酸が更に好ましく、テレフタル酸がより更に好ましい。

なお、芳香族ジカルボン酸として、芳香族ジカルボン酸の炭素数1～4のアルキルエステルを使用してもよい。

本発明の多層容器をリサイクルする際には、従来のポリエステル樹脂からなる単層容器と熔融混練されることがある。ジカルボン酸単位として、テレフタル酸由来の単位を有することで、本発明の多層容器と従来の単層容器の相溶性が良好となり、良好なりサイクル性が得られる。

【0014】

芳香族ジカルボン酸として、スルホフタル酸、スルホフタル酸金属塩を用いてもよい。スルホフタル酸金属塩は、スルホフタル酸の金属塩であり、該金属原子としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属が挙げられる。

具体的には、スルホフタル酸又はスルホフタル酸金属塩は、それぞれ、下記式（Ⅰ）又は（Ⅰ'）で表される。

【0015】

10

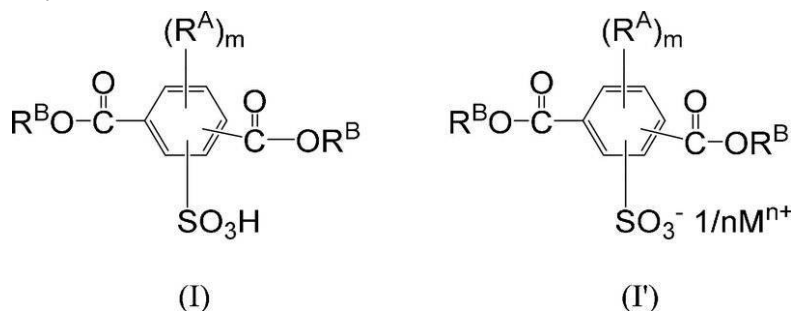
20

30

40

50

【化1】



【0016】

上記式 (I') 中、Mは、金属原子である。nはMの原子価を示す。Mの金属原子としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム等のアルカリ土類金属が挙げられる。中でも、アルカリ金属が好ましく、ナトリウム又はリチウムが好ましく、ナトリウムがより好ましい。なお、nが2以上の場合は、Mを介して他の単位（例えば他のスルホフタル酸単位又はスルホフタル酸金属塩単位におけるスルホ基）と架橋されうる。

【0017】

上記式 (I) 及び (I') 中、 R^A は、置換もしくは無置換のアルキル基、又は置換もしくは無置換のアリール基である。mは0～3の整数を示す。なお、mが2又は3のとき、それぞれの R^A は、同じであっても、異なってもよい。

上記アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基等が挙げられる。これらの中でも、炭素数1～6のアルキル基が好ましく、炭素数1～4のアルキル基がより好ましい。

上記アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。これらの中でも、炭素数6～12のアリール基が好ましく、フェニル基がより好ましい。

上記アルキル基及びアリール基が有してもよい置換基としては、例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基等が挙げられる。これらの基の中で水素原子を有するものは、更に上述の置換基により置換されていてもよい。

【0018】

R^A の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、1-メチルプロピル基、2-メチルプロピル基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、メルカプトメチル基、メチルチオエチル基、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、ベンジル基、4-ヒドロキシベンジル基が挙げられ、中でもメチル基、エチル基、ベンジル基が好ましい。

【0019】

上記式 (I) 及び (I') 中、 R^B は、水素原子、又は炭素数1～4のアルキル基を示す。

【0020】

好ましい R^A については、上記の通りであるが、ポリエステル樹脂 (X) に使用されるスルホフタル酸又はスルホフタル酸金属塩としては、m=0、すなわちベンゼン環が R^A により置換されていない、それぞれ下記式 (Ia) 又は (I'a) で表される単位が好ましい。

【0021】

10

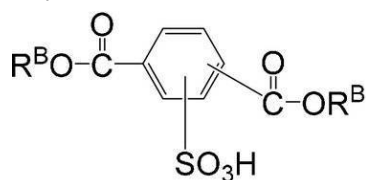
20

30

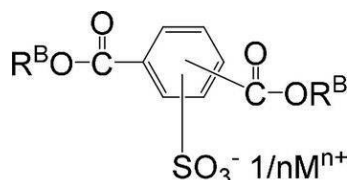
40

50

【化2】



(Ia)



(I'a)

【0022】

上記式 (I a) 中、 R^B は、前記式 (I) における R^B と同じである。

10

また、上記式 (I' a) 中、 R^B 、 M 、及び n は、前記式 (I') における R^B 、 M 、及び n と同じである。

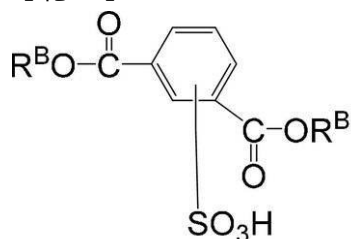
【0023】

更に、前記式 (I a) で表されるスルホフタル酸、又は前記式 (I' a) で表されるスルホフタル酸金属塩としては、2つの $-CO-$ がオルト位に結合したフタル酸構造、メタ位に結合したイソフタル酸構造及びパラ位に結合したテレフタル酸構造が挙げられ、中でもイソフタル酸構造が好ましい。すなわち、下記式 (I b) で表されるスルホイソフタル酸、及び下記式 (I' b) で表されるスルホイソフタル酸金属塩の少なくとも一方であることが好ましい。

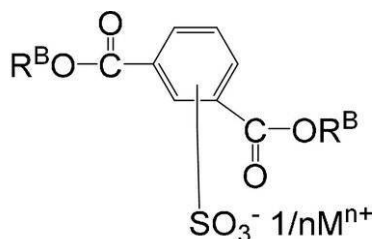
【0024】

20

【化3】



(Ib)



(I'b)

30

【0025】

上記式 (I b) 中、 R^B は、前記式 (I) における R^B と同じである。

上記式 (I' b) 中、 R^B 、 M 、及び n は、前記式 (I') における R^B 、 M 、及び n と同じである。

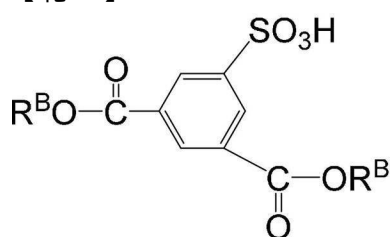
【0026】

スルホイソフタル酸又はスルホイソフタル酸金属塩中のスルホ基の位置としては、2, 4, 5, 6位を取りうるが、下記式 (I c) 又は (I' c) で表される5位に置換されているものが好ましい。

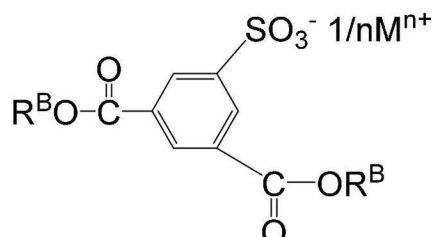
【0027】

【化4】

40



(Ic)



(I'c)

【0028】

50

上記式 (I c) 中、R^Bは、前記式 (I) における R^Bと同じである。

上記式 (I ' c) 中、R、M及びnは、前記式 (I ') における R、M及びnと同じである。

【 0 0 2 9 】

ポリエステル樹脂 (X) 中、前記式 (I c) 又は式 (I ' c) で表されるスルホイソフタル酸又はスルホイソフタル酸金属塩としては、例えば、5 - スルホイソフタル酸、5 - スルホイソフタル酸ナトリウム、5 - スルホイソフタル酸リチウム、5 - スルホイソフタル酸カリウム、ビス (5 - スルホイソフタル酸) カルシウム、5 - スルホイソフタル酸ジメチルナトリウム、5 - スルホイソフタル酸ジエチルナトリウム等が挙げられる。

【 0 0 3 0 】

ポリエステル樹脂 (X) がスルホフタル酸及びスルホフタル酸金属塩よりなる群から選択される少なくとも1つに由来する構成単位を含有する場合、少なくともスルホフタル酸金属塩に由来する構成単位を含有することが好ましい。ポリエステル樹脂中のスルホフタル酸及びスルホフタル酸金属塩に由来する構成単位の含有量は、ジカルボン酸に由来する構成単位全体の好ましくは0.01~15モル%であり、より好ましくは0.03~10.0モル%であり、更に好ましくは0.06~5.0モル%であり、より更に好ましくは0.08~2.0モル%である。

【 0 0 3 1 】

脂環式ジカルボン酸としては、シクロヘキサンジカルボン酸、ノルボルネンジカルボン酸及びトリシクロデカンジカルボン酸等が挙げられる。

脂肪族ジカルボン酸としては、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸及びセバシン酸等が挙げられる。

【 0 0 3 2 】

ジオール単位としては、脂肪族ジオールに由来する構成単位、脂環式ジオールに由来する構成単位、芳香族ジオールに由来する構成単位が挙げられ、脂肪族ジオールに由来する構成単位が好ましい。

脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、2 - ブテン - 1, 4 - ジオール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、メチルペンタンジオール及びジエチレングリコールが挙げられる。これらの中では、エチレングリコールが好ましい。

脂環式ジオールとしては、シクロヘキサンジメタノール、イソソルビド、スピログリコール、2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール、ノルボルネンジメタノール及びトリシクロデカンジメタノールが挙げられる。

芳香族ジオールとしては、ビスフェノール化合物及びヒドロキノン化合物が挙げられる。

【 0 0 3 3 】

ポリエステル樹脂 (X) は、ヒドロキシカルボン酸に由来する構成単位を有していてもよい。

ヒドロキシカルボン酸としては、脂肪族ヒドロキシカルボン酸、脂環式ヒドロキシカルボン酸、芳香族ヒドロキシカルボン酸が挙げられる。

脂肪族ヒドロキシカルボン酸としては、10 - ヒドロキシオクタデカノイル酸、乳酸、ヒドロキシアクリル酸、2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオン酸及びヒドロキシブチル酸等が挙げられる。

脂環式ヒドロキシカルボン酸としては、ヒドロキシメチルシクロヘキサンカルボン酸、ヒドロキシメチルノルボルネンカルボン酸及びヒドロキシメチルトリシクロデカンカルボン酸等が挙げられる。

芳香族ヒドロキシカルボン酸としては、ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシトルイル酸、ヒドロキシナフト酸、3 - (ヒドロキシフェニル) プロピオン酸、ヒドロキシフェニル酢酸及び3 - ヒドロキシ - 3 - フェニルプロピオン酸等が挙げられる。

【 0 0 3 4 】

ポリエステル樹脂 (X) は、単官能性化合物由来の構成単位及び多官能性化合物由来の構

10

20

30

40

50

成単位を有していてもよい。

単官能性化合物としては、モノカルボン酸、モノアルコールが挙げられ、具体的には、芳香族モノカルボン酸、脂肪族モノカルボン酸、芳香族モノアルコール、脂肪族モノアルコール、脂環式モノアルコール等が挙げられる。

多官能性化合物としては、芳香族ポリカルボン酸、脂環式ポリカルボン酸、脂肪族多価アルコール、脂環式多価アルコール及びそれらのエステル体が挙げられる。

【0035】

ポリエステル樹脂(X)は、テレフタル酸に由来する構成単位を含有するジカルボン酸に由来する構成単位と、エチレングリコールに由来する構成単位を含有するジオールに由来する構成単位とを有することが好ましく、テレフタル酸に由来する構成単位を80モル%以上含有するジカルボン酸に由来する構成単位と、エチレングリコールに由来する構成単位を80モル%以上含有するジオールに由来する構成単位とを有することがより好ましく、テレフタル酸に由来する構成単位を90モル%以上含有するジカルボン酸に由来する構成単位と、エチレングリコールに由来する構成単位を90モル%以上含有するジオールに由来する構成単位とを有することが更に好ましく、テレフタル酸に由来する構成単位を98モル%以上含有するジカルボン酸に由来する構成単位と、エチレングリコールに由来する構成単位を実質的に100モル%含有するジオールに由来する構成単位とを有することがより更に好ましい。

10

ポリエステル樹脂(X)の具体例としては、ポリエチレンテレフタレート(PET)が挙げられる。

20

【0036】

ポリエチレンテレフタレート(PET)は、テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸由来の構成単位を含んでもよい。テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸としては、イソフタル酸、オルトフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、及び4,4'-ピフェニルジカルボン酸から選ばれる1種以上であることが好ましい。これらはコストが低く、また、これらを含む共重合ポリエステル樹脂は、製造が容易である。

なかでも、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸が好ましく、イソフタル酸がより好ましい。イソフタル酸由来の構成単位を含むポリエチレンテレフタレートは、成形性に優れ、また、結晶化速度が遅くなることによって、成形品の白化を防ぐという点で優れている。また、ナフタレンジカルボン酸由来の構成単位を含むポリエチレンテレフタレートは、樹脂のガラス転移点を上昇させ、耐熱性が向上するうえ、紫外線を吸収するため、紫外線に対して耐性が求められる多層容器の製造に好適に使用される。なお、ナフタレンジカルボン酸としては、2,6-ナフタレンジカルボン酸成分が、製造が容易であり経済性が高いことから好ましい。

30

ポリエチレンテレフタレートがテレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸由来の構成単位を含む場合、テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸由来の構成の割合は、ジカルボン酸単位の1~20モル%であることが好ましく、1~10モル%であることがより好ましく、1~5モル%であることが更に好ましい。

【0037】

なお、ポリエステル樹脂(X)は、1種単独で使用してもよいし、2種以上の樹脂を併用してもよい。

40

ポリエステル樹脂(X)は、公知の方法である直接エステル化法やエステル交換法で製造することができる。

【0038】

ポリエステル樹脂(X)の固有粘度は、好ましくは0.5~2.0dL/g、より好ましくは0.6~1.5dL/gである。固有粘度が0.5dL/g以上であると容器の機械的性質が優れる。

なお、固有粘度は、フェノール/1,1,2,2-テトラクロロエタン(=6/4質量比)混合溶媒に、ポリエステル樹脂を溶解して0.2、0.4、0.6g/dL溶液を調製し、25にて自動粘度測定装置(マルバーン製、Viscotek)により測定する。

50

【 0 0 3 9 】

(その他の成分)

ポリエステル層には、その他の成分を含有してもよい。その他の成分としては、熱安定剤、光安定剤、防湿剤、防水剤、滑剤、展着剤などが挙げられる。

ポリエステル層には、本発明の効果を損なわない範囲で、主成分であるポリエステル樹脂 (X) 以外の樹脂を含有してもよい。ポリエステル樹脂 (X) の含有量は、ポリエステル層全体の樹脂量に対して、好ましくは 8 0 ~ 1 0 0 質量%、より好ましくは 9 0 ~ 1 0 0 質量%である。

【 0 0 4 0 】

< ポリアミド層 >

ポリアミド層は、ポリアミド樹脂 (Y)、黄変抑制剤 (A) 及び酸化促進剤 (B) を含む。また、ポリアミド層に含まれるポリアミド樹脂 (Y) の含有量が、全ポリアミド層及び全ポリエステル層の合計量に対して、0 . 0 5 ~ 7 . 0 質量%であり、黄変抑制剤 (A) が染料であり、黄変抑制剤 (A) の含有量が、全ポリアミド層及び全ポリエステル層の合計量に対して、1 ~ 3 0 p p m である。

ポリアミド層を設けることで、多層容器は高い酸素バリア性を有する。本発明においては、更にポリアミド層に酸化促進剤 (B) と染料である黄変抑制剤 (A) を含むことによって、極めて高い酸素バリア性と、多層容器から製造される再生ポリエステルの黄変抑制を両立することができる。

このような優れた効果を発揮する理由は定かではないが、次のように考えられる。

本発明において、リサイクル樹脂の黄変の原因となりやすい、窒素を含有するポリアミド層に黄変抑制剤 (A) を含むことにより、効果的に黄変を抑制することができる。しかし、これら黄変抑制剤を酸化促進剤と共存させると、酸化促進剤による酸素吸収を阻害する。本発明においては、黄変抑制剤として酸化反応を阻害しにくい染料を特定量用い、酸化促進剤とともにポリアミド層に含ませることによって、効果的な黄変抑制性能を発揮しつつ、酸素吸収能も高めることができるものと考えられる。

【 0 0 4 1 】

(ポリアミド樹脂 (Y))

ポリアミド樹脂 (Y) としては、キシリレン基含有ポリアミド樹脂、ナイロン 6、ナイロン 6 6、ナイロン 6 6 6、ナイロン 6 1 0、ナイロン 1 1、ナイロン 1 2、及びこれらの混合物等が挙げられる。これらのなかでも、ガスバリア性能を向上させることができ、リサイクルの際にポリエステル層と分離しやすいことから、キシリレン基含有ポリアミド樹脂が好ましい。キシリレン基含有ポリアミド樹脂は、キシリレンジアミン由来の構成単位を含むポリアミド樹脂であることが好ましい。

【 0 0 4 2 】

キシリレン基含有ポリアミド樹脂は、キシリレンジアミンを含むジアミンと、ジカルボン酸とを重縮合したものであり、キシリレンジアミンに由来する構成単位と、ジカルボン酸に由来する構成単位を有する。キシリレン基含有ポリアミド樹脂は、ジアミンに由来する構成単位 (ジアミン単位) のうち、キシリレンジアミンに由来する構成単位を 5 0 モル%以上有することが好ましく、7 0 モル%以上含有することがより好ましく、8 0 ~ 1 0 0 モル%含有することが更に好ましく、9 0 ~ 1 0 0 モル%含有することがより更に好ましい。

キシリレンジアミンは、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、又はその両方が好ましいが、メタキシリレンジアミンがより好ましい。そして、キシリレン基含有ポリアミド樹脂を構成するジアミン単位は、メタキシリレンジアミン由来の構成単位を 5 0 モル%以上含有することが好ましく、7 0 モル%以上含有することがより好ましく、8 0 ~ 1 0 0 モル%含有することが更に好ましく、9 0 ~ 1 0 0 モル%含有することがより更に好ましい。ジアミン単位中のメタキシリレンジアミン由来の構成単位が上記範囲内であることで、ポリアミド樹脂はガスバリア性がより良好になる。

【 0 0 4 3 】

10

20

30

40

50

キシリレン基含有ポリアミド樹脂におけるジアミン単位は、キシリレンジアミン由来の構成単位のみからなっているもよいが、キシリレンジアミン以外のジアミン由来の構成単位を含有しているもよい。ここで、キシリレンジアミン以外のジアミンとしては、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、2 - メチルペンタンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2, 2, 4 - トリメチル - ヘキサメチレンジアミン、2, 4, 4 - トリメチル - ヘキサメチレンジアミン等の直鎖又は分岐構造を有する脂肪族ジアミン；1, 3 - ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 4 - ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 3 - ジアミノシクロヘキサン、1, 4 - ジアミノシクロヘキサン、ビス(4 - アミノシクロヘキシル)メタン、2, 2 - ビス(4 - アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(アミノメチル)デカリン、ビス(アミノメチル)トリシクロデカン等の脂環式ジアミン；ビス(4 - アミノフェニル)エーテル、パラフェニレンジアミン、ビス(アミノメチル)ナフタレン等の芳香環を有するジアミン類等が挙げられる。

10

【0044】

キシリレン基含有ポリアミド樹脂において、ジカルボン酸単位を構成しうる化合物としては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸等の炭素数4 ~ 20の、 - 直鎖状脂肪族ジカルボン酸；1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸；ダイマー酸等のその他の脂肪族ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、キシリレンジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸等が挙げられ、炭素数4 ~ 20の、 - 直鎖状脂肪族ジカルボン酸が好ましく、アジピン酸、セバシン酸がより好ましく、バリア性能を良好にする観点からアジピン酸が更に好ましい。

20

キシリレン基含有ポリアミド樹脂は、ジカルボン酸に由来する構成単位(ジカルボン酸単位)のうち、アジピン酸由来の構成単位を50モル%以上含有することが好ましく、70モル%以上含有することがより好ましく、80 ~ 100モル%含有することが更に好ましく、90 ~ 100モル%含有することがより更に好ましい。

【0045】

すなわち、ポリアミド樹脂(Y)は、キシリレンジアミンに由来する構成単位を50モル%以上含有するジアミンに由来する構成単位と、アジピン酸に由来する構成単位を50モル%以上含有するジカルボン酸に由来する構成単位とを有することが好ましく、キシリレンジアミンに由来する構成単位を80モル%以上含有するジアミンに由来する構成単位と、アジピン酸に由来する構成単位を80モル%以上含有するジカルボン酸に由来する構成単位とを有することがより好ましい。

30

キシリレンジアミンとしては、メタキシリレンジアミンが好ましい。

また、アジピン酸を除く残部のジカルボン酸単位としては、炭素数4 ~ 20の、 - 直鎖状脂肪族ジカルボン酸に由来する構成単位が好ましい。

【0046】

また、好ましいキシリレン基含有ポリアミド樹脂としては、ジアミン単位の70モル%以上がキシリレンジアミン(好ましくはメタキシリレンジアミン)に由来する構成単位であり、ジカルボン酸単位の70 ~ 99モル%がアジピン酸に由来する構成単位であり、かつ、1 ~ 30モル%がイソフタル酸に由来する構成単位であるポリアミド樹脂を例示することもできる。前記ポリアミド樹脂は、ジアミン単位の80モル%以上がメタキシリレンジアミン(好ましくはメタキシリレンジアミン)に由来する構成単位であり、ジカルボン酸単位の80 ~ 99モル%がアジピン酸に由来する構成単位であり、かつ、1 ~ 20モル%がイソフタル酸に由来する構成単位であるポリアミド樹脂であることが好ましい。

40

ジカルボン酸単位としてイソフタル酸単位を加えることで融点が低下し、成形加工温度を下げるため成形中の熱劣化を抑制することができ、また、結晶時間を遅延することより延伸成形性が向上する。

【0047】

50

前記のジアミン及びジカルボン酸以外にも、キシリレン基含有ポリアミド樹脂を構成する成分として、本発明の効果を損なわない範囲で、 ϵ -カプロラクタムやラウロラクタム等のラクタム類、アミノカプロン酸、アミノウンデカン酸等の脂肪族アミノカルボン酸類；*p*-アミノメチル安息香酸のような芳香族アミノカルボン酸も共重合成分として用いることができる。

【0048】

キシリレン基含有ポリアミド樹脂は、熔融状態での重縮合反応（以下、「熔融重縮合」と記載することがある。）により製造することが好ましい。例えば、ジアミンとジカルボン酸とからなるナイロン塩を水の存在下に、加圧法で昇温し、水を除きながら熔融状態で重合させる方法により製造することが好ましい。また、ジアミンを熔融状態のジカルボン酸に直接加えて、常圧下で重縮合する方法によって製造してもよい。この場合、反応系を均一な液体状態で保つために、ジアミンをジカルボン酸に連続的に加え、その間、反応温度が、生成するオリゴアミド及びポリアミドの融点よりも下回らないように反応系を昇温しつつ、重縮合を進行させることが好ましい。また、キシリレン基含有ポリアミドは、必要に応じて熔融重縮合により得られたものを更に固相重合することにより分子量を高めることもできる。

10

【0049】

キシリレン基含有ポリアミド樹脂は、リン原子含有化合物の存在下で重縮合することが好ましい。キシリレン基含有ポリアミド樹脂は、リン原子含有化合物の存在下で重縮合すると、熔融成形時の加工安定性が高められ、着色が抑制されやすくなる。

20

リン原子含有化合物としては、次亜リン酸化合物、亜リン酸化合物が好ましく、次亜リン酸化合物がより好ましい。

リン原子含有化合物は有機金属塩が好ましく、中でもアルカリ金属塩がより好ましい。

【0050】

次亜リン酸化合物としては、重合反応を促進する観点及び着色防止の観点から、次亜リン酸、次亜リン酸金属塩、フェニル亜ホスホン酸金属塩、次亜リン酸エチル、ジメチルホスフィン酸、フェニルメチルホスフィン酸、フェニル亜ホスホン酸、フェニル亜ホスホン酸エチル等が挙げられ、次亜リン酸金属塩が好ましい。

次亜リン酸金属塩としては、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム、次亜リン酸リチウム、次亜リン酸カルシウムが挙げられ、次亜リン酸ナトリウムがより好ましい。

30

フェニル亜ホスホン酸金属塩としては、フェニル亜ホスホン酸ナトリウム、フェニル亜ホスホン酸カリウム、フェニル亜ホスホン酸リチウムが挙げられる。

【0051】

亜リン酸化合物としては、亜リン酸、ピロ亜リン酸、亜リン酸金属塩、フェニルホスホン酸金属塩、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニル、エチルホスホン酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスホン酸ジエチル等が挙げられる。

亜リン酸金属塩としては、亜リン酸水素ナトリウム、亜リン酸ナトリウム、亜リン酸カリウム、亜リン酸カルシウム等が挙げられる。

フェニルホスホン酸金属塩としては、エチルホスホン酸ナトリウム、エチルホスホン酸カリウム、フェニルホスホン酸ナトリウム、フェニルホスホン酸カリウム、フェニルホスホン酸リチウム等が挙げられる。

40

リン原子含有化合物は、1種類でもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0052】

また、キシリレン基含有ポリアミド樹脂の重縮合は、リン原子含有化合物及びアルカリ金属化合物の存在下で行うことが好ましい。リン原子含有化合物の使用量が多いとポリアミド樹脂がゲル化するおそれがある。そのため、アミド化反応速度を調整する観点から、アルカリ金属化合物を共存させることが好ましい。

アルカリ金属化合物としては、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属酢酸塩が挙げられる。アルカリ金属水酸化物としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウムが挙げられ、アルカリ金属酢酸塩としては、酢酸リ

50

チウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸ルビジウム、酢酸セシウムが挙げられる。ポリアミド樹脂を重縮合する際にアルカリ金属化合物を使用する場合、アルカリ金属化合物の使用量は、ゲルの生成を抑制する観点から、アルカリ金属化合物のモル数をリン原子含有化合物のモル数で除した値は、0.5～1が好ましく、0.55～0.95がより好ましく、0.6～0.9が更に好ましい。

【0053】

ポリアミド樹脂の数平均分子量は、多層容器の用途や成形方法により適宜選択されるが、多層容器の成形性や強度の観点から、10,000～60,000が好ましく、11,000～50,000がより好ましい。

なお、ポリアミド樹脂の数平均分子量については、下式(X)から算出される。

数平均分子量 = $2 \times 1,000,000 / ([COOH] + [NH_2]) \cdots (X)$
(式中、[COOH]はポリアミド樹脂中の末端カルボキシル基濃度(μmol/g)を表し、[NH₂]はポリアミド樹脂中の末端アミノ基濃度(μmol/g)を表す。)

ここで、末端アミノ基濃度は、ポリアミド樹脂をフェノール/エタノール混合溶液に溶解したものを希塩酸水溶液で中和滴定して算出した値を用い、末端カルボキシル基濃度は、ポリアミドをベンジルアルコールに溶解したものを水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定して算出した値を用いる。

【0054】

ポリアミド層に含まれるポリアミド樹脂(Y)の含有量は、全ポリアミド層及び全ポリエステル層の合計量に対して、0.05～7.0質量%であり、ガスバリア性と再生ポリエステルの黄変抑制の観点から、0.5～6.0質量%が好ましく、1.0～5.0質量%がより好ましく、1.5～4.5質量%が更に好ましい。

【0055】

(黄変抑制剤(A))

多層容器のポリアミド層には黄変抑制剤(A)を含み、当該黄変抑制剤(A)は染料であり、その含有量は、全ポリアミド層及び全ポリエステル層の合計量に対して、1～30ppmである。

黄変抑制剤(A)の含有量は、全ポリアミド層及び全ポリエステル層の合計量に対して、1～30ppmであり、効果的に再生ポリエステルの黄変を抑制する観点から、1.5～25ppmが好ましく、製造時の混合性と成形性の観点から、2～22ppmがより好ましく、3～20ppmが更に好ましく、8～20ppmがより更に好ましい。

なお、本発明において「ppm」とは、質量百万分率である。

黄変抑制剤(A)の含有量は、効果的に再生ポリエステルの黄変を抑制する観点から、ポリアミド層中、0.001～1.0質量%が好ましく、0.005～0.5質量%がより好ましく、0.008～0.1質量%が更に好ましく、0.01～0.08質量%がより更に好ましく、0.03～0.08質量%がより更に好ましい。

【0056】

黄変抑制剤(A)は、透明性の観点から、染料であり、なかでも青色染料が好ましい。

染料を用いることで、極めて微量で本発明の多層容器から得られる再生ポリエステルの黄変を抑制することができる。また、透明性に優れる再生ポリエステルを得ることができる。

【0057】

染料としては、アントラキノン系染料、ピラゾロン系染料、クマリン系染料、ペリノン系染料、メチン系染料、キノフタロン系染料が挙げられ、アントラキノン系染料が好ましい。アントラキノン系染料としては、芳香環の水素原子が、芳香族アミン、脂肪族アミン及びハロゲンで置換されたアントラキノン系染料が挙げられ、芳香環の水素原子が芳香族アミンで置換されたアントラキノン系染料が好ましい。このようなアントラキノン系染料を用いることで、再生ポリエステルの黄変を抑制することができる。アントラキノン系染料としては、芳香環の水素原子が、水酸基で置換されていないアントラキノン系染料が好ましい。このようなアントラキノン系染料を用いることで、本発明の多層容器で高い酸素バリア性が得られる。

10

20

30

40

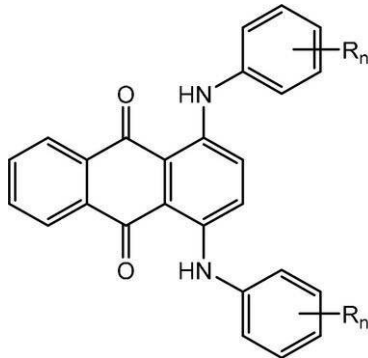
50

アントラキノン系染料を用いることで、極めて微量で本発明の多層容器から得られる再生ポリエステルの黄変を抑制することができる。

アントラキノン系染料としては、アントラキノン系青色染料であることがより好ましい。アントラキノン系染料としては、下記式(1)で表される化合物が好ましい。

【0058】

【化5】



(1)

(式中、nはRの数を表し、2つのnはそれぞれ独立して1～5である。2n個のRはそれぞれ独立して炭素数1～4のアルキル基を示す。)

【0059】

式(1)において、nは1～5であり、2～5が好ましく、2～3がより好ましい。nを前記範囲とすることで、再生ポリエステルの黄変(b*値)を抑制できる。Rはそれぞれ独立して炭素数1～4のアルキル基を示し、メチル基及びエチル基からなる群より選ばれる少なくとも1つであることが好ましい。Rが、アミノ基に対して少なくともオルト位又はパラ位を置換していることが好ましく、少なくともパラ位を置換していることが好ましく、少なくともオルト位を置換していることがより好ましく、オルト位及びパラ位を置換していることがさらに好ましい。

式(1)で示される具体的な化合物としては、1,4-bis[(2-ethyl-6-methylphenyl)amino]anthraquinone、Solvent Blue 97、Solvent Blue 104、Solvent Green 3が挙げられ、1,4-bis[(2-ethyl-6-methylphenyl)amino]anthraquinone、Solvent Blue 97、Solvent Blue 104が好ましい。

【0060】

黄変抑制剤(A)の市販品としては、MACROLEX Blue 3R(1,4-bis[(2-ethyl-6-methylphenyl)amino]anthraquinone、アントラキノン系染料、LANXESS社製)、MACROLEX Blue RR Gran(アントラキノン系染料、LANXESS社製)、Oracet Blue 690(アントラキノン系染料、BASF社製)、Quinizarin Green S(アントラキノン系染料、東京化成工業社製)等が挙げられる。

【0061】

(酸化促進剤(B))

本発明の多層容器において、ポリアミド樹脂(Y)の酸化反応を誘起させて酸素吸収機能を高め、ガスバリア性を更に高める目的で、ポリアミド層は酸化促進剤(B)を含む。

酸化促進剤(B)は、遷移金属を含む化合物であることが好ましく、遷移金属単体、酸化物、無機酸塩、有機酸塩、及び錯体からなる群より選ばれる少なくとも1つであることがより好ましい。

無機酸塩としては、塩化物や臭化物等のハロゲン化物、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩等が挙げられる。

有機酸塩としては、カルボン酸塩、スルホン酸塩、ホスホン酸塩等が挙げられる。

錯体としては、 β -ジケトン又は β -ケト酸エステル等との錯体が挙げられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 2 】

前記遷移金属としては、元素周期律表の第ⅤⅠⅠⅠ族の遷移金属が好ましく、酸素吸収能を発現させる観点から、コバルト、鉄、マンガン、及びニッケルからなる群より選ばれる少なくとも1つがより好ましく、コバルトが更に好ましい。

【 0 0 6 3 】

酸素吸収能を良好に発現させる観点から、遷移金属を含む化合物のなかでも、具体的には、遷移金属を含むカルボン酸塩、炭酸塩、アセチルアセトネート錯体、酸化物及びハロゲン化物よりなる群から選ばれる少なくとも1つが好ましく、オクタン酸塩、ネオデカン酸塩、ナフテン酸塩、ステアリン酸塩、酢酸塩、炭酸塩及びアセチルアセトネート錯体から選ばれる少なくとも1つがより好ましく、オクタン酸コバルト、ナフテン酸コバルト、酢酸コバルト、ネオデカン酸コバルト、ステアリン酸コバルト等のコバルトカルボキシレート類が更に好ましい。

10

【 0 0 6 4 】

酸化促進剤 (B) は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

酸化促進剤 (B) の含有量は、ガスバリア性を高め、また、再生ポリエステル樹脂の黄変を抑制する観点から、ポリアミド層に対して、好ましくは0.0001~1.0質量%であり、より好ましくは0.01~0.8質量%であり、更に好ましくは0.05~0.6質量%である。

また、酸化促進剤 (B) の含有量は、ガスバリア性を高め、また、再生ポリエステル樹脂の黄変を抑制する観点から、ポリアミド樹脂 (Y) 100質量部に対して、好ましくは0.0001~1.0質量部であり、より好ましくは0.01~0.8質量部であり、更に好ましくは0.05~0.6質量部である。

20

更に、酸化促進剤 (B) の遷移金属の含有量は、ガスバリア性を高め、また、再生ポリエステル樹脂の黄変を抑制する観点から、ポリアミド層に対して、好ましくは0.00001~0.1質量%であり、より好ましくは0.0001~0.08質量%であり、更に好ましくは0.0003~0.06質量%である。

また、酸化促進剤 (B) の遷移金属の含有量は、ガスバリア性を高め、また、再生ポリエステル樹脂の黄変を抑制する観点から、ポリアミド樹脂 (Y) 100質量部に対して、好ましくは0.00001~0.1質量部であり、より好ましくは0.0001~0.08質量部であり、更に好ましくは0.0003~0.06質量部である。なお、酸化促進剤 (B) として、遷移金属を含むカルボン酸塩等を使用する場合には、遷移金属の含有量とは、当該遷移金属を含む化合物中の遷移金属自体の含有量を意味する。

30

【 0 0 6 5 】

(緑変抑制剤 (C))

多層容器のポリアミド層は、緑変抑制剤 (C) を含むことが好ましい。

緑変抑制剤 (C) は、本発明の多層容器をリサイクルして再生ポリエステルとしたときに色差計で測定した際の - a* 方向の緑色を抑制する。

緑変抑制剤 (C) の含有量は、全ポリアミド層及び全ポリエステル層の合計量に対して、1~30ppmであり、効果的に再生ポリエステルの緑変を抑制する観点から、1.5~25ppmが好ましく、製造時の混合性と成形性の観点から、2~22ppmがより好ましく、3~20ppmが更に好ましい。

40

なお、本発明において「ppm」とは、質量百万分率である。

緑変抑制剤 (C) の含有量は、効果的に再生ポリエステルの緑変を抑制する観点から、ポリアミド層中、0.001~1.0質量%が好ましく、0.005~0.5質量%がより好ましく、0.008~0.1質量%が更に好ましく、0.01~0.08質量%がより更に好ましい。

【 0 0 6 6 】

本発明の多層容器のポリアミド層における、黄変抑制剤 (A) と緑変抑制剤 (C) の質量比 [(A) / (C)] は、好ましくは20/80~80/20であり、より好ましくは3

50

0 / 70 ~ 70 / 30 であり、更に好ましくは 40 / 60 ~ 60 / 40 である。
前記質量比がこの範囲であると、リサイクル後に得られる再生ポリエステルの色相変化が小さくなり、特に無色性に優れるポリエステルが得られる。

【0067】

緑変抑制剤 (C) は、透明性の観点から、染料であることが好ましい。

染料のなかでも、アントラキノン系染料及びアゾ系染料からなる群より選ばれる少なくとも1つであることが好ましく、耐熱性の観点から、アントラキノン系染料がより好ましい。アントラキノン系染料としては、芳香環の水素原子が、水酸基で置換されていないアントラキノン系染料が好ましい。このようなアントラキノン系染料を用いることで、本発明の多層容器で高い酸素ガスバリア性が得られる。

10

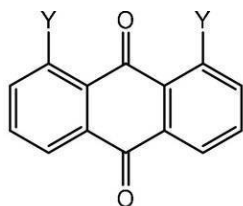
また、緑変抑制剤 (C) は、赤色染料であることが好ましく、アントラキノン系赤色染料及びアゾ系赤色染料からなる群より選ばれる少なくとも1つであることがより好ましく、耐熱性の観点から、アントラキノン系赤色染料が更により好ましい。

アントラキノン系赤色染料及びアゾ系赤色染料を用いることで、極めて微量で本発明の多層容器から得られる再生ポリエステルの緑変を抑制することができる。

アントラキノン系染料としては、下記式 (2) で表される化合物が好ましい。

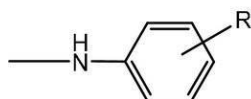
【0068】

【化6】



(2)

20



(2a)

(式 (2) 中、2つの Y はそれぞれ独立して水素原子又は式 (2a) で示される基を表す。ただし、少なくとも1つの Y は式 (2a) で示される基である。

30

式 (2a) 中、R は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示す。)

【0069】

式 (2) において、2つの Y はそれぞれ独立して水素原子又は式 (2a) で示される基を表すが、少なくとも1つの Y は式 (2a) で示される基であり、1つの Y が式 (2a) で示される基であって、残りの Y が水素原子であることが好ましい。

式 (2a) において、R は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示し、メチル基及びエチル基からなる群より選ばれる少なくとも1つであることが好ましい。なお、2つの Y が式 (2a) で示される基である場合、2つの式 (2a) で示される基における R は同一でも異なってもよい。R は、アミノ基に対してパラ位を置換していることが好ましい。

式 (2) で示される具体的な化合物としては、Solvent Violet 36 等が挙げられる。

40

緑変抑制剤 (B) は1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0070】

緑変抑制剤 (B) の市販品としては、MACROLEX Violet 3R Gran (アントラキノン系染料、LANXESS社製)、MACROLEX Red Violet R Gran (Disperse Violet 31、Disperse Violet 26、Solvent Violet 59、アントラキノン系染料、LANXESS社製)、MACROLEX Red 5B Gran (Disperse Violet 31、Disperse Violet 26、Solvent Violet 59、アントラキノン系染料、LANXESS社製)、MACROLEX Red B (Solvent

50

Red 195、アゾ系染料、LANXESS社製)が挙げられる。

【0071】

(ポリエステル樹脂(Z))

多層容器のポリアミド層は、再生ポリエステルの黄変を抑制するとともに耐衝撃性を向上させる観点から、ポリエステル樹脂(Z)を含むことが好ましい。

ポリアミド層に用いられるポリエステル樹脂(Z)は、前記ポリエステル層に含まれる(ポリエステル樹脂(X))の項で説明したポリエステル樹脂が好ましく、好適なポリエステル樹脂も同様である。

具体的には、ポリエステル樹脂(Z)は、ポリエチレンテレフタレート(PET)が好ましい。当該ポリエチレンテレフタレートは、テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸由来の構成単位を含んでもよく、テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸由来の構成単位としては、スルホフタル酸又はスルホフタル酸金属塩由来の構成単位が好ましい。スルホフタル酸金属塩は、スルホフタル酸の金属塩であり、該金属原子としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属が挙げられる。

10

ポリアミド層にポリエステル樹脂(Z)を含むことで、リサイクルによって得られる再生ポリエステルの黄変を抑制するとともに、ポリアミド層とポリエステル層の接着性が向上するためか、多層容器の耐衝撃性が良好となる。

【0072】

(その他の成分)

ポリアミド層には、その他の成分を含有してもよい。その他の成分としては、熱安定剤、光安定剤、防湿剤、防水剤、滑剤、展着剤などが挙げられる。

20

ポリアミド層には、本発明の効果を損なわない範囲で、主成分であるポリアミド樹脂(Y)以外の樹脂を含有してもよい。

特に、後述のマスターバッチ法を用いて黄変抑制剤(A)を混合する場合には、マスターバッチに用いられるポリアミド樹脂又はポリエステル樹脂を含有することが好ましい。その場合、マスターバッチに用いられるポリアミド樹脂又はポリエステル樹脂は、ポリアミド層全体の樹脂量に対して、1~20質量%が好ましく、3~15質量%がより好ましい。

【0073】

(ポリアミド層中の樹脂組成)

ポリアミド層中のポリアミド樹脂(Y)の含有量は、ガスバリア性の観点からは、ポリアミド層全体の樹脂量に対して、80~100質量%が好ましく、90~100質量%がより好ましい。

30

また、ポリアミド層中にポリエステル樹脂(Z)を含む場合、ポリアミド層中のポリエステル樹脂(Z)の含有量は、耐衝撃性とガスバリア性の観点から、5~70質量%が好ましく、10~65質量%がより好ましく、20~65質量%が更に好ましく、40~65質量%がより更に好ましい。ポリエステル樹脂(Z)の含有量が前記の範囲であれば、本発明の多層容器は、リサイクルによって得られる再生ポリエステルの黄変を抑制するとともに、ポリアミド層とポリエステル層の接着性が向上し、耐衝撃性が良好となる。

【0074】

<多層容器の構造・特性>

40

本発明の多層容器は、ポリエステル樹脂(X)を含むポリエステル層と、ポリアミド樹脂(Y)、黄変抑制剤(A)及び酸化促進剤(B)を含むポリアミド層とを有する多層構造を有している。

本発明の多層容器には、前記ポリエステル層と前記ポリアミド層以外の樹脂層を含んでもよいが、リサイクル時の分別を容易にする観点及び黄変抑制効果を向上させる観点から、前記ポリエステル層と前記ポリアミド層以外の樹脂層の含有量は少ないことが好ましく、前記ポリエステル層と前記ポリアミド層以外の樹脂層は実質的に含まないことが好ましい。また、接着剤からなる接着層や無機物からなる無機層を設けてもよいが、これらについてもリサイクル時の分別を容易にする観点及び黄変抑制効果を向上させる観点から、接着層や無機層の含有量は少ないことが好ましく、接着層や無機層は実質的に含まないことが

50

好ましい。

【0075】

本発明の多層容器は、2層以上の多層構造を有し、2～5層構造を有することが好ましく、3～5層構造を有することがより好ましく、3層構造又は5層構造を有することが更に好ましく、3層構造を有することがより更に好ましい。

本発明の多層容器の最外層はポリエステル層であることが好ましい。また、最内層もポリエステル層であることが好ましく、最外層と最内層がポリエステル層であることがより好ましい。

最外層がポリエステル層であると、多層容器は、耐衝撃性や外観、意匠性に優れるものとなる。

したがって、多層容器の構造としては、多層容器が2～5層構造を有し、最外層がポリエステル層であることが好ましく、多層容器が3～5層構造を有し、最外層と最内層がポリエステル層であることがより好ましい。

【0076】

2層構造の場合、最内層から、ポリアミド層/ポリエステル層であることが好ましく、3層構造の場合、最内層から、ポリエステル層/ポリアミド層/ポリエステル層であることが好ましく、5層構造の場合、最内層から、ポリエステル層/ポリアミド層/ポリエステル層/ポリアミド層/ポリエステル層であることが好ましい。

【0077】

本発明の多層容器は、中空容器であることが好ましく、該多層容器が中空容器である場合、胴部が、少なくとも多層構造を有する。そして、胴部におけるポリエステル層の厚さ(W)のポリアミド層の厚さ(S)に対する比(厚さ比W/S)は、2.5以上200以下が好ましい。なお、ポリエステル層の厚さとは、平均厚さを意味し、胴部においてポリエステル層が複数層ある場合には、その複数層の厚さを平均して1層あたりの平均厚さを求めたものである。ポリアミド層の厚さも同様である。

厚さ比W/Sが2.5以上であると、再生ポリエステルの製造方法における分別工程、特に風選分離や比重分離において、ポリアミド樹脂を、ポリエステル樹脂から分別し易いので好ましい。また、厚さ比W/Sが200以下であると、中空容器のガスバリア性に優れ、内容物を長期保存することができる。

分別工程における分別性を高めつつ、中空容器のガスバリア性を良好にする観点から、上記厚さ比(W/S)は、3～50がより好ましく、4～15が更に好ましい。

【0078】

また、多層容器が中空容器である場合、中空容器の胴部における総厚さ(すなわち、胴部の全層の合計厚さ)は、100 μ m～5mmが好ましく、150 μ m～3mmがより好ましく、200 μ m～2mmが更に好ましい。また、各ポリエステル層の厚さ(W)は、30 μ m～2mmが好ましく、40 μ m～1mmがより好ましく、50 μ m～500 μ mが更に好ましい。各ポリアミド層の厚さ(S)は、1～200 μ mが好ましく、3～100 μ mがより好ましく、8～50 μ mが更に好ましい。本発明では、ポリアミド層の厚さをこの範囲とすることで、ガスバリア性を確保しつつ、分別工程において、ポリアミド層がポリエステルから分別しやすくなる。

【0079】

多層容器が中空容器である場合のポリアミド層は、ガスバリア性を良好にする観点から、容器の外側の表面積の50%以上に存在することが好ましく、容器の外側の表面積の70%以上に存在することがより好ましく、容器の外側の表面積の90%以上に存在することが更に好ましく、容器の外側の表面積の99%以上に存在することがより更に好ましく、実質的に容器の外側の表面積の100%に存在することがより更に好ましく、容器の外側の表面積の100%に存在することがより更に好ましい。

【0080】

本発明の多層容器が中空容器である場合、中空容器の内部に液体を充填して使用される液体用包装容器であることがより好ましく、飲料用包装容器であることが更に好ましい。内

10

20

30

40

50

部に充填される液体としては、飲料、液体調味料、化学品、医薬品、洗剤等が挙げられ、本発明の多層容器によって酸素による劣化を有効に防止できる飲料が好ましい。

飲料としては、水、炭酸水、酸素水、水素水、牛乳、乳製品、ジュース、コーヒー、コーヒー飲料、炭酸ソフトドリンク類、茶類、アルコール飲料等が挙げられる。

液体調味料としては、ソース、醤油、シロップ、みりん類、ドレッシング等が挙げられる。

化学品としては、農薬、殺虫剤等が挙げられる。

【0081】

本発明の多層容器の容器の酸素バリア性は、ASTM D3985に準じて、MOCON法による酸素透過度試験により評価することができる。本発明の多層容器の容器の酸素透過度 ($cc / (bottle \cdot 0.21 atm \cdot day)$) は、ポリエステル層とポリアミド層の質量割合が97:3となる全量25gの樹脂を内容積500mLの3層中空容器としたときに、0.020以下が好ましく、0.010以下がより好ましく、0.005以下が更に好ましい。なお、3層中空容器の製造は実施例の方法によることができる。

測定にはMOCON社製OX-TRAN2/61を使用し、前記500mLの容器に100mLの水を充填し、酸素分圧0.21atmの条件下で温度23、容器内部湿度100%RH、外部湿度50%RHにて、容器内部に1atmの窒素を20mL/minで流通し、クーロメトリックセンサーにて容器内部を流通後の窒素中に含まれる酸素を検出することで測定する。

【0082】

[多層容器の製造方法]

本発明の多層容器を製造する方法には制限はないが、以下の方法によって製造することが好ましい。

本発明の多層容器の製造方法は、ポリエステル樹脂(X)を含むポリエステル層と、ポリアミド樹脂(Y)、黄変抑制剤(A)及び酸化促進剤(B)を含むポリアミド層とを有し、ポリアミド樹脂(Y)の含有量が、全ポリアミド層及び全ポリエステル層の合計量に対して、0.05~7.0質量%であり、黄変抑制剤(A)が染料であり、黄変抑制剤(A)の含有量が、全ポリアミド層及び全ポリエステル層の合計量に対して、1~30ppmである多層容器の製造方法であって、ポリアミド樹脂(Y)、黄変抑制剤(A)及び酸化促進剤(B)を混合して、ポリアミド樹脂混合物を調製する工程1、前記ポリアミド樹脂混合物と、ポリエステル樹脂(X)を含むポリエステル樹脂組成物を共射出成形して、多層プリフォームを得る工程2、及び前記多層プリフォームをブロー成形する工程3を含むことが好ましい。

【0083】

<工程1(ポリアミド樹脂混合物を調製する工程)>

工程1では、ポリアミド樹脂(Y)、黄変抑制剤(A)及び酸化促進剤(B)を混合して、ポリアミド樹脂混合物を調製する。

通常、黄変抑制剤を容器全体に行きわたらせるためには、黄変抑制剤と全ての樹脂を攪拌混合あるいは混練する設備が必要となるが、本発明の多層容器の製造方法においては、少量のポリアミド樹脂(Y)に、黄変抑制剤(A)及び酸化促進剤(B)を混合することによって、小スケールかつ短時間の混合で効率的に容器全体に黄変抑制剤を行きわたらせることができ、生産性に優れる。

混合する方法は、ドライブレンドでもよく、メルトブレンド(溶融混練)でもよいが、熱履歴を少なくし、樹脂や黄変抑制剤の劣化を防ぐ観点から、ドライブレンドやマスターバッチ法のメルトブレンドが好ましい。また、工程2で黄変抑制剤が成形機や成形機周辺に付着して残留することを防ぐ観点からは、メルトブレンドが好ましく、なかでも熱履歴を少なくし、樹脂や黄変抑制剤の劣化を防ぐ観点から、マスターバッチ法が好ましい。

【0084】

工程1においては、ペレット状のポリアミド樹脂(Y)、黄変抑制剤(A)及び酸化促進剤(B)を230以下で混合することが好ましく、150以下で混合することがより好ましく、100以下で混合することが更に好ましい。230以下で混合することで

、熱履歴を少なくし、樹脂や黄変抑制剤の劣化を防ぐことができる。これは、ポリアミド樹脂がペレット状の形態を維持することができるため、熱劣化が少ないものと考えられる。230 以下で混合する際には、ドライブレンドを行うことが好ましい。

工程1で好適に用いられる黄変抑制剤(A)は、前記(黄変抑制剤(A))の項に記載したものと同様であり、染料であり、アントラキノン系染料であることがより好ましい。

また、黄変抑制剤(A)は、粉末状、分散液又は溶液であることが好ましく、粉末状であることがより好ましい。黄変抑制剤(A)が、これらの形態であることで、より容易かつ均一にポリアミド樹脂(Y)と混合することができる。

工程1で好適に用いられる酸化促進剤(B)は、前記(酸化促進剤(B))の項に記載したものと同様である。具体的には、遷移金属を含む化合物であることが好ましく、遷移金属を含むカルボン酸塩、炭酸塩、アセチルアセトネート錯体、酸化物及びハロゲン化物よりなる群から選ばれる少なくとも1つが好ましく、オクタン酸塩、ネオデカン酸塩、ナフテン酸塩、ステアリン酸塩、酢酸塩、炭酸塩及びアセチルアセトネート錯体から選ばれる少なくとも1つがより好ましく、オクタン酸コバルト、ナフテン酸コバルト、酢酸コバルト、ネオデカン酸コバルト、ステアリン酸コバルト等のコバルトカルボキシレート類が更に好ましい。

【0085】

また、工程1において、緑変抑制剤(C)を更に混合することが好ましい。

工程1で好適に用いられる緑変抑制剤(C)は、前記(緑変抑制剤(C))の項に記載したものと同様であり、染料及び顔料からなる群より選ばれる少なくとも1つであることが好ましく、アントラキノン系染料及びアゾ系染料からなる群より選ばれる少なくとも1つであることがより好ましく、アントラキノン系赤色染料及びアゾ系赤色染料からなる群より選ばれる少なくとも1つであることが更に好ましく、耐熱性の観点から、アントラキノン系赤色染料であることがより更に好ましい。

また、緑変抑制剤(C)は、粉末状、分散液又は溶液であることが好ましく、粉末状であることがより好ましい。緑変抑制剤(C)が、これらの形態であることで、より容易かつ均一にポリアミド樹脂(Y)と混合することができる。

【0086】

更に、工程1において、ポリエステル樹脂(Z)を混合することが好ましい。

工程1で好適に用いられるポリエステル樹脂(Z)は、前記(ポリエステル樹脂(Z))の項に記載したものと同様である。ドライブレンドによって混合する場合、ポリエステル樹脂(Z)はペレット状で混合することが好ましい。

【0087】

ドライブレンドに用いられる混合装置としては、タンブラーミキサー、リボンミキサー、ヘンシェルミキサー、パンバリーミキサー等が挙げられる。

【0088】

工程1において、ポリアミド樹脂(Y)、黄変抑制剤(A)及び酸化促進剤(B)をメルトブレンドで混合する方法としては、マスターバッチ法、フルコンパウンド法が挙げられ、マスターバッチ法が好ましい。

マスターバッチ法は、工程1において、ポリアミド樹脂又はポリエステル樹脂と、黄変抑制剤(A)及び酸化促進剤(B)を混練した後、ポリアミド樹脂(Y)と混合する方法である。

マスターバッチ法は、工程1において、少量のポリアミド樹脂又はポリエステル樹脂と黄変抑制剤(A)及び酸化促進剤(B)を混練してマスターバッチとした後、残部のポリアミド樹脂(Y)と混合する方法である。また、マスターバッチを得る際には緑変抑制剤(C)も同時に混練することができる。すなわち、工程1において、ポリアミド樹脂又はポリエステル樹脂と黄変抑制剤(A)及び酸化促進剤(B)を混練した後、ポリアミド樹脂(Y)と混合することが好ましく、工程1において、ポリアミド樹脂又はポリエステル樹脂、黄変抑制剤(A)、酸化促進剤(B)及び緑変抑制剤(C)を混練した後、ポリアミド樹脂(Y)と混合することがより好ましい。

10

20

30

40

50

マスターバッチには、ポリアミド樹脂又はポリエステル樹脂を用いることが好ましく、ポリアミド樹脂（Ｙ）との混和性の点からはポリアミド樹脂を用いることが好ましく、熱履歴による黄変を抑える点からはポリエステル樹脂を用いることが好ましい。なお、これらを混合して用いてもよい。

特に、黄変抑制剤（Ａ）は、ポリアミド樹脂と混練したマスターバッチ（ポリアミド樹脂と黄変抑制剤（Ａ）を含有するマスターバッチ、ポリアミド樹脂組成物）とすることがより好ましく、酸化促進剤（Ｂ）は、ポリエステル樹脂と混練したマスターバッチ（ポリエステル樹脂と酸化促進剤（Ｂ）を含有するマスターバッチ、ポリエステル樹脂組成物）とすることがより好ましい。また、緑変抑制剤（Ｃ）は、ポリアミド樹脂と混練したマスターバッチ（ポリアミド樹脂、黄変抑制剤（Ａ）及び緑変抑制剤（Ｃ）を含有するマスターバッチ、ポリアミド樹脂組成物）とすることが好ましい。

10

マスターバッチに用いるポリアミド樹脂は、ポリアミド樹脂（Ｙ）が好ましく、残部のポリアミド樹脂（Ｙ）と同じものがより好ましい。

マスターバッチに用いるポリエステル樹脂は、ポリエステル樹脂（Ｚ）が好ましい。また、ポリエステル樹脂（Ｘ）と同様のものを用いてもよく、ポリエステル層のポリエステル樹脂（Ｘ）と同じものを用いてもよい。

マスターバッチに用いるポリアミド樹脂又はポリエステル樹脂の量は、ポリアミド層全体の樹脂量に対して、１～２０質量％を用いることが好ましく、３～１５質量％を用いることがより好ましい。

【００８９】

20

マスターバッチを得る方法として、ポリアミド樹脂又はポリエステル樹脂と、黄変抑制剤（Ａ）及び酸化促進剤（Ｂ）を混練する場合、マスターバッチに用いる樹脂の融点を T_m とすると、混練温度（ ）は、混合を十分行う観点から、 $T_m + 5 \sim T_m + 60$ が好ましく、 $T_m + 10 \sim T_m + 50$ がより好ましく、 $T_m + 15 \sim T_m + 40$ が更に好ましい。具体的には、 $245 \sim 300$ がより更に好ましく、 $250 \sim 290$ がより更に好ましく、 $255 \sim 280$ がより更に好ましい。また、混練時間は、混合を十分行う観点から、 $10 \sim 600$ 秒が好ましく、 $20 \sim 400$ 秒がより好ましく、 $30 \sim 300$ 秒が更に好ましい。混練に使用される装置としては、開放型のミキシングロール、非開放型のバンパリーミキサー、ニーダー、連続混練機（単軸混練機、二軸混練機、多軸混練機等）等が挙げられる。

30

【００９０】

また、マスターバッチと、残部のポリアミド樹脂（Ｙ）と混合する方法としては、ドライブレンド、更に混練する方法が挙げられるが、熱履歴を少なくする観点から、ドライブレンドが好ましい。ドライブレンドは、マスターバッチのペレットと残部のポリアミド樹脂（Ｙ）のペレットをタンブラーミキサー等の混合装置で混合することが好ましい。

得られる多層容器のポリアミド層にポリエステル樹脂（Ｚ）を含む場合、マスターバッチと、残部のポリアミド樹脂（Ｙ）及び残部のポリエステル樹脂（Ｚ）と混合する方法としては、ドライブレンド、更に混練する方法が挙げられ、ドライブレンドが好ましい。ドライブレンドは、マスターバッチのペレットと、残部のポリアミド樹脂（Ｙ）のペレット及び残部のポリエステル樹脂（Ｚ）のペレットをタンブラーミキサー等の混合装置で混合することが好ましい。

40

【００９１】

フルコンパウンド法は、ポリアミド層に用いられる全量のポリアミド樹脂（Ｙ）と、黄変抑制剤（Ａ）及び酸化促進剤（Ｂ）を混練して混合する方法である。

なお、得られる多層容器のポリアミド層にポリエステル樹脂（Ｚ）を含む場合、ポリアミド層に用いられる全量のポリアミド樹脂（Ｙ）、全量のポリエステル樹脂（Ｚ）、黄変抑制剤（Ａ）及び酸化促進剤（Ｂ）を混練して混合する。

混練温度は、混合を十分行う観点から、 $245 \sim 300$ が好ましく、 $250 \sim 290$ がより好ましく、 $255 \sim 280$ が更に好ましい。また、混練時間は、混合を十分行う観点から、 $10 \sim 600$ 秒が好ましく、 $20 \sim 400$ 秒がより好ましく、 $30 \sim 300$ 秒

50

が更に好ましい。混練に使用される装置としては、開放型のミキシングロール、非開放型のバンバリーミキサー、ニーダー、連続混練機（単軸混練機、二軸混練機、多軸混練機等）等が挙げられる。

本工程で得られるポリアミド樹脂混合物の組成は、前記＜ポリアミド層＞と同様の組成であることが好ましい。

【0092】

＜工程2（多層プリフォームを得る工程）＞

工程2では、前記ポリアミド樹脂混合物と、ポリエステル樹脂（X）を含むポリエステル樹脂組成物を共射出成形して、多層プリフォームを得る。

前記ポリエステル樹脂組成物は、前記＜ポリエステル層＞と同様の組成であることが好ましい。

共射出成形では、ポリエステル樹脂及びポリアミド樹脂混合物を金型にそれぞれ押し出し、共射出成形して、多層プリフォームを成形する。

【0093】

＜工程3（ブロー成形する工程）＞

工程3では、前記多層プリフォームをブロー成形する。

本発明の多層容器の製造方法においては、工程2により得られた多層プリフォーム（多層パリソン）を延伸ブローにより成形することが好ましい。

これらの中でも、工程2において、共射出成形にて得られた多層プリフォームを延伸ブロー成形することが好ましく、共射出成形により得られた多層プリフォームを二軸延伸ブロー成形することがより好ましい。なお、二軸延伸ブロー成形の条件としては、プリフォーム加熱温度を95～110、一次ブロー圧力を0.5～1.2MPa、二次ブロー圧力を2.0～2.6MPaとすることが好ましく、これにより、厚さムラや延伸ムラの発生が抑制され、優れた強度の多層容器を得ることができる。

【0094】

[再生ポリエステルの製造方法]

本発明の多層容器は、前記のようにリサイクルに適したものであり、本発明の多層容器を原料として、再生ポリエステルを製造することができる。

本発明の再生ポリエステルの製造方法は、前記多層容器からポリエステルの回収する工程を有することが好ましい。

すなわち、ポリエステル樹脂（X）を含むポリエステル層と、ポリアミド樹脂（Y）、黄変抑制剤（A）及び酸化促進剤（B）を含むポリアミド層とを有し、ポリアミド樹脂（Y）の含有量が、全ポリアミド層及び全ポリエステル層の合計量に対して、0.05～7.0質量％であり、黄変抑制剤（A）が染料であり、黄変抑制剤（A）の含有量が、全ポリアミド層及び全ポリエステル層の合計量に対して、1～30ppmである、多層容器からポリエステルの回収する工程を有することが好ましい。

多層容器からの再生ポリエステルの製造方法は、前記多層容器から、ポリアミド層の全部又は一部を除去して、ポリエステル層を構成するポリエステルの回収して、そのポリエステルの再生ポリエステルとするものであることが好ましい。なお、多層容器からの再生ポリエステルの製造方法は、上記の方法に限定されるものではなく、ポリアミド樹脂を除去する工程を経ずに、再生ポリエステルの製造する方法であってもよい。

本製造方法で得られた再生ポリエステルは、樹脂成形体、繊維等様々な用途に用いることができる。

以下、本発明の再生ポリエステルの製造方法を詳述する。

【0095】

本製造方法において、多層容器は、使用済みのものが通常使用されるが、未使用品のものであってもよい。使用済みの多層容器としては、市場に一旦流通したものを回収したものが挙げられる。

本製造方法では、まず、多層容器に蓋が取り付けられている場合には、蓋を多層容器から取り外すことが好ましい。

10

20

30

40

50

次に容器を粉砕し、必要に応じて洗浄し、必要に応じてポリエステルを選択的に取り出す分離を行い、再生ポリエステルとして回収する（回収工程）。

次に、必要に応じて、造粒化を行い、ペレットとする（造粒工程）。

更に、必要に応じて、結晶化工程及び固相重合工程を行う（結晶化／固相重合工程）。

以下に各工程について説明する。

【0096】

<回収工程>

回収工程は、多層容器を粉砕して、再生ポリエステルを回収する工程である。

なかでも、多層容器を粉砕した後、ポリアミド層の全部又は一部を除去して、ポリエステルを選択的に取り出すことが好ましく、ポリエステルとポリアミド層を構成するポリアミド樹脂とを分別することがより好ましい。

10

多層容器の粉砕は、単軸粉砕機、二軸粉砕機、三軸粉砕機、カッターミル等の粉砕機を用いて行うことができる。粉砕して得られた粉砕物は、例えば、フレーク状、粉末状、塊状のものとなる。ただし、多層容器は、胴部等、厚さが数mm以下の薄厚状の多層積層構造となる部分が大部分であるため、通常、粉砕物の大部分がフレーク状のものとなる。なお、フレーク状である粉砕物とは、厚さが2mm以下程度の薄片状ないし扁平状であるものをいう。

【0097】

また、多層容器において、ポリエステル層とポリアミド層とは構造上一体となっているが、通常、これらは互いに接着しているものではなく、粉砕工程において、ポリエステルとポリアミド樹脂は別体の粉砕物として分離されやすい。また、フレーク状とすることで、後述する風選分離の気流により巻き上げて分離しやすくなる。

20

ただし、ポリエステルと、ポリアミド樹脂は、粉砕工程において必ずしも完全に分離できるものではなく、粉砕物には、ポリエステルの含有率が相対的に高いものと、ポリエステルの含有率が相対的に低くて、ポリアミド樹脂の含有率が比較的高いものに分離される。なお、以下では、説明の便宜上、ポリエステルの含有率が相対的に高いものを単にポリエステル、ポリアミド樹脂の含有率が比較的高いものを単にポリアミド樹脂という。

【0098】

前記のように、粉砕した粉砕物は、ポリエステルとポリアミド樹脂に分別する（分別工程）。

30

その分別方法としては、ポリエステルとポリアミド樹脂の比重の違いを利用した比重選別を使用することが好ましい。

すなわち、ポリアミド層の除去を、前記多層容器を粉砕した後、風選分離にて行うことが好ましい。

比重選別としては、具体的には、風力による粉砕物の選別を行う風選分離が挙げられる。風選分離は、例えば、内部に回転気流を発生させることが可能な分離装置内で、該分離装置によって生じた気流に当てられた粉砕物のうち、比重が大きいあるいは比表面積が小さく自重によって自然落下するものと、比重が小さいあるいは比表面積が大きく、気流によって巻き上げられるものとに分別回収する方法が挙げられる。

この方法では、ポリエステルの粉砕物が自重によって自然落下する一方、ポリアミド樹脂の粉砕物が巻き上げられることになるので、それにより、ポリエステルとポリアミド樹脂とを分別して回収することが可能になる。

40

このような風選分離においては、同じ粉砕物に対して、同様の操作を繰り返し行ってもよい。例えば、自然落下したものを更に風選分離して、再生ポリエステル中におけるポリエステルの含有率を高めてもよい。

なお、分別方法は、風選分離に限定されず、粉砕物を水等の液体に浸し、液体に対する粉砕物の比重差によって分別する方法、粉砕物に一定の振動を与えて比重の異なる粉砕物を分離し分別する方法等が挙げられる。

【0099】

<造粒工程>

50

回収された再生ポリエステルは、成形加工時等における取扱いを容易にするため、造粒化を行い、ペレットとすることが好ましい。

造粒化は、後述する結晶化／固相重合工程の前でも後でもよいが、結晶化／固相重合工程の前に行ったほうがよい。結晶化／固相重合工程の前に行うことで、結晶化／固相重合工程における取り扱い性も良好となる。

造粒工程では、粉碎物をメルトブレンドによって可塑化して造粒化することが好ましい。可塑化及び造粒化するための造粒装置としては、単軸押出機、二軸押出機、多軸押出機等が挙げられるが、公知のものであればいずれのものも使用することができる。ペレットの形状としては、円柱状、球状、楕円球状であることが好ましい。

造粒化は、例えば、可塑化した再生ポリエステルのストランド状に押し出し、水槽にて冷却しつつペレタイザーにてカットしてペレット化することが好ましい。水槽より取り出したペレットは、通常、表面に付着した水分を取り除くために乾燥される。

10

【0100】

<結晶化／固相重合工程>

前記のポリエステルの回収する工程の後に、結晶化工程及び固相重合工程から選ばれる1つ以上の工程を行うことが好ましく、結晶化工程及び固相重合工程の両方を行うことがより好ましい。結晶化／固相重合工程は、上記したペレット化したポリエステルに対して行うことが好ましいが、ペレット化されていないもの（例えば、粉碎物）に対して行ってもよい。

なお、結晶化と固相重合の両方を行う場合、ポリエステルの結晶化した後に、固相重合することが好ましい。

20

ポリエステルの結晶化は、ポリエステルの一定の加熱下に保持することを行う。結晶化は、ポリエステルの例えば100～230にて加熱して行うことが好ましい。ポリエステルは、結晶化することで、固相重合時や成形加工時に、ポリエステル同士が融着したり、ポリエステルが装置内面へ付着したりすることが防止される。

【0101】

固相重合は、（ポリエステルの融点 - 80）以上、ポリエステルの融点未満の温度で一定時間保つことで行われることが好ましい。融点未満とすることでポリエステルが溶融することを防止し、例えば、ポリエステルが装置表面に付着して作業効率が低下することを防止する。また、（融点 - 80）以上とすることで、十分な重合速度で重合が進行して

30

【0102】

固相重合は、真空下で実施してもよく、窒素やアルゴンなどの不活性ガス気流下で実施してもよい。真空下で実施する場合は、1.0 torr以下が好ましく、0.5 torr以下がより好ましく、0.1 torr以下が更に好ましい。また、真空下あるいは窒素やアルゴンなどの不活性ガス気流下いずれにおいても、極力系中に残存する酸素濃度を低くすることが好ましく、酸素濃度は好ましくは300 ppm以下、より好ましくは30 ppm以下である。酸素濃度が30 ppm以下とすることで、黄色化などの外観不良を起しにくくなる。

固相重合を真空下で実施する場合は、ポリエステルの攪拌又は混合を常に繰り返しながら伝熱を均一に保つことが好ましい。不活性ガス存在下で実施する場合は、乾燥したガス気流下で常にポリエステルの表面が乾燥した気体に接した状態を保つことが好ましい。

40

【0103】

結晶化／固相重合工程を行うための固相重合装置は、加温ジャケットを装着したタンブラー型のバッチ式装置や、不活性ガス気流設備を備えた乾燥サイロ型、内部に攪拌翼及び排出スクリーンを備えた結晶化装置及びリアクター等が挙げられる。なお、結晶化及び固相重合は、同じ装置で連続的に又は同時に行われることが好ましい。

固相重合の加熱時間は、装置、他条件を踏まえて適時決定するが、ポリエステルが十分な物性を得る時間であればよい。

固相重合は、高温下でポリエステルの長時間保持するため、ポリエステル中に不純物が存

50

在すると色調等の品質を悪化させることがある。上記した除去工程において大部分のポリアミド樹脂が除去されていることが好ましく、この場合、固相重合時に生じるおそれがある品質の悪化が最小限に抑えられる。

【0104】

本発明の再生ポリエステル製造方法においては、前記で説明した工程以外の工程を実施してもよく、多層容器内部に付着した内容物を除去するために、洗浄工程を行ってもよい。洗浄は、液体によってリンスすることが好ましく、水による洗浄、アルカリ性水溶液による洗浄、あるいはその両方を行ってもよい。

また、洗浄は、多層容器が粉碎物に粉碎される前に行ってもよいし、粉碎後に行ってもよいが、造粒、結晶化、固相重合のいずれかが行われる前に行う方が好ましい。更に、洗浄工程は、湿式粉碎機と呼ばれる洗浄と粉碎を同時に行う粉碎機で粉碎工程と同時に行ってもよい。

10

また、洗浄工程が行われる場合、洗浄工程の後に、乾燥工程が行われてもよい。乾燥工程を行うことで、本方法で得られる再生ポリエステルの水分量を少なくすることができるため、熱安定性等が高く、高品質の再生ポリエステルを提供することが可能になる。乾燥工程は、例えば、ドライヤーによる送風又は熱風等を用いて行うことができる。

【0105】

再生ポリエステルの製造方法が、ポリアミド樹脂の除去工程を有する場合には、得られた再生ポリエステルにおいて、ポリアミド樹脂の含有量は、好ましくは1質量%未満であり、より好ましくは0.8質量%未満、更に好ましくは0.6質量%未満である。このように、ポリアミド樹脂の含有量を少なくすることで、再生ポリエステルの品質が良好となる。

20

【実施例】

【0106】

以下、実施例及び比較例を用いて本発明をより具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に制限されるものではない。

【0107】

[原料]

実施例及び比較例で使用したポリエステル樹脂、黄変抑制剤、酸化促進剤及び緑変抑制剤は以下のとおりである。また、ポリアミド樹脂は以下の製造例1で製造したものをを用いた。

<ポリエステル樹脂(X1)>

30

イソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレート(固有粘度:0.83dL/g、融点:248)、商品名:BK2180、三菱ケミカル株式会社製

<黄変抑制剤>

Blue RR: Solvent Blue 97(アントラキノン系染料)、商品名:MACROLEX Blue RR Gran、LANXESS社製

K6907: Pigment Blue 15:1(型銅フタロシアニン顔料)、商品名:HELIOGEN BLUE K6907、BASF社製、形態:粉末状

<酸化促進剤>

ステアリン酸コバルト(II):東京化成工業社製

ネオデカン酸コバルト(II):日本化学産業社製

40

<緑変抑制剤>

Violet 3R: Solvent Violet 36(アントラキノン系染料)、商品名:MACROLEX Violet 3R Gran、LANXESS社製

K4535: Pigment Red 202(キナクリドン系顔料)、商品名:Cinquasia Magenta K4535、BASF社製

<ポリエステル樹脂(Z1)>

イソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレート(固有粘度:0.83dL/g、融点:248)、商品名:BK2180、三菱ケミカル株式会社製

【0108】

<ポリアミド樹脂(Y1)>

50

製造例 1 (ポリアミド樹脂 (Y1) の製造)

攪拌機、分縮器、全縮器、温度計、滴下ロート、窒素導入管、及びストランドダイを備えた内容積 50 リットルの反応容器に、精秤したアジピン酸 15,000 g (102.6 mol)、次亜リン酸ナトリウム一水和物 ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 13.06 g (123.3 mmol)、ポリアミド中のリン原子濃度として 151 ppm)、酢酸ナトリウム 6.849 g (83.49 mmol、次亜リン酸ナトリウム一水和物に対するモル数比として 0.68) を入れ、十分に窒素置換した後、更に少量の窒素気流下で系内を攪拌しながら 170 まで加熱した。これにメタキシリレンジアミン 13,896 g (102.0 mol、仕込みモル比として 0.994) を攪拌下に滴下し、生成する縮合水を系外へ除きながら系内を連続的に昇温した。メタキシリレンジアミンの滴下終了後、内温を 260 10
として 40 分反応を継続した。その後、系内を窒素で加圧し、ストランドダイからポリマーを取り出してこれをペレット化し、約 24 kg のポリアミドを得た。

次いで、窒素ガス導入管、真空ライン、真空ポンプ、内温測定用の熱電対を設けたジャケット付きのタンブルドライヤーに前記ポリアミドを仕込み、一定速度で回転させつつ、タンブルドライヤー内部を純度が 99 容量% 以上の窒素ガスで十分に置換した後、同窒素ガス気流下でタンブルドライヤーを加熱し、約 150 分かけてペレット温度を 150 に昇温した。ペレット温度が 150 に達した時点で系内の圧力を 1 torr 以下に減圧した。更に昇温を続け、約 70 分かけてペレット温度を 200 まで昇温した後、200 で 30 ~ 45 分保持した。次いで、系内に純度が 99 容量% 以上の窒素ガスを導入して、タンブルドライヤーを回転させたまま冷却してポリアミド樹脂 (Y1) を得た。 20

【0109】

[評価]

以下の方法で、本発明の多層容器を評価した。

<酸素透過率 (酸素バリア性の評価)>

酸素透過率を、以下の方法により評価した。

A S T M D 3 9 8 5 に準じて、M O C O N 法による酸素透過度試験を行った。測定には M O C O N 社製 O X - T R A N 2 / 6 1 を使用した。各実施例及び比較例で得られた 500 mL のボトルに 100 mL の水を充填し、酸素分圧 0.21 atm の条件下で温度 23、ボトル内部湿度 100% RH、外部湿度 50% RH にて、ボトル内部に 1 atm の窒素を 20 mL / min で流通し、クーロメトリックセンサーにてボトル内部を流通後の窒素中に含まれる酸素を検出することで測定した。測定下限を 0.001 cc / (b o t t l e · d a y · 0.21 atm) とした。 30

測定開始から 7 日経過後の酸素透過量値により判断した。酸素透過量値の小さいものほど、酸素バリア性に優れる。

【0110】

<黄色度 b^* (黄変抑制能の評価)>

後述の [再生ポリエステルの製造] で得られた再生ポリエステルペレットの黄色度 b^* は、以下の方法により測定し、下記基準で評価した。

ペレットの色調は J I S Z 8 7 2 2 に基づき、色差計 Z E - 2 0 0 0 (日本電色工業製、12 V 20 W のハロゲンランプ光源) を用い、30 mm のセル容器にペレットを満注し、反射法にて 4 回測定した平均値として測定した。 40

なお、 b^* 値は色度を表す。 $+b^*$ は黄方向、 $-b^*$ は青方向を表す。また、 b^* 値の絶対値が小さいほど、黄変が抑制されていることを意味する。また、無色度が高いことを意味する。 b^* 値は、以下の実施例及び比較例の試料の b^* 値と、実施例及び比較例と同じ処理を行ったポリエステル樹脂単体の b^* 値との差を示す。

【0111】

<緑色度 a^* >

後述の [再生ポリエステルの製造] で得られた再生ポリエステルペレットの緑色度 a^* は、以下の方法により測定し、下記基準で評価した。

ペレットの色調は J I S Z 8 7 2 2 に基づき、色差計 Z E - 2 0 0 0 (日本電色工業製 50

、12V 20Wのハロゲンランプ光源)を用い、30mmのセル容器にペレットを満注し、反射法にて4回測定した平均値として測定した。

なお、 a^* 値は色度を表す。 $+a^*$ は赤方向、 $-a^*$ は緑方向を表す。また、 a^* 値の絶対値が小さいほど、緑変が抑制されていることを意味する。また、無色度が高いことを意味する。 a^* 値は、以下の実施例及び比較例の試料の a^* 値と、実施例及び比較例と同じ処理を行ったポリエステル樹脂単体の a^* 値との差を示す。

【0112】

[マスターバッチ法によるポリアミド樹脂混合物の製造]

製造例2

ポリアミド樹脂(Y1)95.35質量%、黄変抑制剤としてBlueRR 0.20質量%、酸化促進剤としてステアリン酸コバルト(II)4.25質量%、及び緑変抑制剤としてViolet3R 0.20質量%をあらかじめドライブレンドした。次にこのドライブレンド混合物を、二軸押出機(東芝機械社製、TEM26SX)を用いて、260で熔融混練してマスターバッチペレットを得た。その後、ペレットを真空乾燥機にて、150で5時間乾燥してマスターバッチAを得た。

次に、得られたマスターバッチAと残部のポリアミド樹脂(Y1)を、表1の質量比率(マスターバッチA/残部のポリアミド樹脂=10/90)で混合して、ポリアミド樹脂混合物を調製した。

【0113】

製造例3

ポリアミド樹脂(Y1)94.95質量%、黄変抑制剤としてBlueRR 0.40質量%、酸化促進剤としてステアリン酸コバルト(II)4.25質量%、及び緑変抑制剤としてViolet3R 0.40質量%をあらかじめドライブレンドした。次にこのドライブレンド混合物を、二軸押出機(東芝機械社製、TEM26SX)を用いて、260で熔融混練してマスターバッチペレットを得た。その後、ペレットを真空乾燥機にて、150で5時間乾燥してマスターバッチBを得た。

次に、得られたマスターバッチBと残部のポリアミド樹脂(Y1)を、表1の質量比率(マスターバッチB/残部のポリアミド樹脂=10/90)で混合して、ポリアミド樹脂混合物を調製した。

【0114】

製造例4

ポリアミド樹脂(Y1)96.48質量%、黄変抑制剤としてBlueRR 0.40質量%、酸化促進剤としてネオデカン酸コバルト(II)2.72質量%、及び緑変抑制剤としてViolet3R 0.40質量%をあらかじめドライブレンドした。次にこのドライブレンド混合物を、二軸押出機(東芝機械社製、TEM26SX)を用いて、260で熔融混練してマスターバッチペレットを得た。その後、ペレットを真空乾燥機にて、150で5時間乾燥してマスターバッチCを得た。

次に、得られたマスターバッチCと残部のポリアミド樹脂(Y1)を、表1の質量比率(マスターバッチC/残部のポリアミド樹脂=10/90)で混合して、ポリアミド樹脂混合物を調製した。

【0115】

製造例5

ポリアミド樹脂(Y1)97.08質量%、黄変抑制剤としてBlueRR 0.40質量%、酸化促進剤としてステアリン酸コバルト(II)2.12質量%、及び緑変抑制剤としてViolet3R 0.40質量%をあらかじめドライブレンドした。次にこのドライブレンド混合物を、二軸押出機(東芝機械社製、TEM26SX)を用いて、260で熔融混練してマスターバッチペレットを得た。その後、ペレットを真空乾燥機にて、150で5時間乾燥してマスターバッチDを得た。

次に、得られたマスターバッチDと残部のポリアミド樹脂(Y1)を、表1の質量比率(マスターバッチD/残部のポリアミド樹脂=10/90)で混合して、ポリアミド樹脂混

10

20

30

40

50

合物を調製した。

【0116】

製造例6

ポリアミド樹脂(Y1)95.35質量%、黄変抑制剤としてBlueRR 0.40質量%、及び酸化促進剤としてステアリン酸コバルト(II)4.25質量%をあらかじめドライブレンドした。このドライブレンドにおいて、緑変抑制剤は加えなかった。次にこのドライブレンド混合物を、二軸押出機(東芝機械社製、TEM26SX)を用いて、260で溶融混練してマスターバッチペレットを得た。その後、ペレットを真空乾燥機にて、150で5時間乾燥してマスターバッチEを得た。

次に、得られたマスターバッチEと残部のポリアミド樹脂(Y1)を、表1の質量比率(マスターバッチE/残部のポリアミド樹脂=10/90)で混合して、ポリアミド樹脂混合物を調製した。

10

【0117】

製造例7

ポリエステル樹脂(X1)94.95質量%、黄変抑制剤としてBlueRR 0.40質量%、酸化促進剤としてステアリン酸コバルト(II)4.25質量%、及び緑変抑制剤としてViolet3R 0.40質量%をあらかじめドライブレンドした。次にこのドライブレンド混合物を、二軸押出機(東芝機械社製、TEM26SX)を用いて、260で溶融混練してマスターバッチペレットを得た。その後、ペレットを真空乾燥機にて、150で5時間乾燥してマスターバッチFを得た。

次に、得られたマスターバッチFと残部のポリアミド樹脂(Y1)を、表1の質量比率(マスターバッチF/残部のポリアミド樹脂=10/90)で混合して、ポリアミド樹脂混合物を調製した。

20

【0118】

製造例8

ポリアミド樹脂(Y1)93.75質量%、黄変抑制剤として顔料であるK6907 0.40質量%、酸化促進剤としてステアリン酸コバルト(II)4.25質量%、及び緑変抑制剤として顔料であるK4535 1.60質量%をあらかじめドライブレンドした。次にこのドライブレンド混合物を、二軸押出機(東芝機械社製、TEM26SX)を用いて、260で溶融混練してマスターバッチペレットを得た。その後、ペレットを真空乾燥機にて、150で5時間乾燥してマスターバッチGを得た。

次に、得られたマスターバッチGと残部のポリアミド樹脂(Y1)を、表1の質量比率(マスターバッチG/残部のポリアミド樹脂=10/90)で混合して、ポリアミド樹脂混合物を調製した。

30

【0119】

製造例9

ポリアミド樹脂(Y1)95.75質量%、及び酸化促進剤としてステアリン酸コバルト(II)4.25質量%をあらかじめドライブレンドした。次にこのドライブレンド混合物を、二軸押出機(東芝機械社製、TEM26SX)を用いて、260で溶融混練してマスターバッチペレットを得た。その後、ペレットを真空乾燥機にて、150で5時間乾燥してマスターバッチHを得た。

次に、得られたマスターバッチHと残部のポリアミド樹脂(Y1)を、表1の質量比率(マスターバッチH/残部のポリアミド樹脂=10/90)で混合して、ポリアミド樹脂混合物を調製した。

40

【0120】

[ポリエステル樹脂を含むポリアミド樹脂混合物の製造]

製造例10(ポリアミド樹脂組成物(Y2))

ポリアミド樹脂(Y1)99.2質量%、黄変抑制剤としてBlueRR 0.4質量%、及び緑変抑制剤としてViolet3R 0.4質量%をあらかじめドライブレンドした。次にこのドライブレンド混合物を、二軸押出機(東芝機械社製、TEM26SX)を

50

用いて、260 で溶融混練してマスターバッチペレットを得た。その後、ペレットを真空乾燥機にて、150 で5時間乾燥してポリアミド樹脂組成物(Y2)を得た。

【0121】

製造例11(ポリエステル樹脂組成物(Z2))

ポリエステル樹脂(Z1)95.75質量%、酸化促進剤としてステアリン酸コバルト(II)4.25質量%をあらかじめドライブレンドした。次にこのドライブレンド混合物を、二軸押出機(東芝機械社製、TEM26SX)を用いて、280 で溶融混練してマスターバッチペレットを得た。その後、ペレットを真空乾燥機にて、150 で5時間乾燥してポリエステル樹脂組成物(Z2)を得た。

【0122】

製造例12~18(ポリエステル樹脂を含むポリアミド樹脂混合物)

ポリアミド樹脂(Y1)、ポリアミド樹脂組成物(Y2)、ポリエステル樹脂(Z1)及びポリエステル樹脂組成物(Z2)を、表2の質量比率で混合して、ポリアミド樹脂混合物を調製した。表2において、各ポリアミド樹脂混合物は製造例番号で示す。

【0123】

[多層容器の製造]

実施例1~13及び比較例1~4

<プリフォーム成形>

2本の射出シリンダーを有する射出成形機(住友重機械工業株式会社製、型式DU130CI)、及び、2個取りの金型(Kortec製)を使用して、一方の射出シリンダーからポリエステル樹脂(X1)を、他方の射出シリンダーから、製造例2~18で得られたポリアミド樹脂混合物を射出して、以下に示した条件で、ポリエステル層/ポリアミド層/ポリエステル層からなる3層プリフォーム(プリフォーム1つ当たり、25g相当の設定)を、プリフォーム全体に対するポリアミド層の質量が表1及び表2に記載の量となるように、射出成形して製造した。プリフォームの形状は、全長95mm、外径22mm、肉厚4.0mmであった。3層プリフォーム成形条件は、以下に示したとおりである。

スキン側射出シリンダー温度 : 285

コア側射出シリンダー温度(3層のみ) : 265

金型内樹脂流路温度 : 285

金型冷却水温度 : 15

サイクルタイム : 40秒

【0124】

<ボトル成形>

前記で得られたプリフォームをブロー成形装置(EFB1000ET、フロンティア製)により二軸延伸ブロー成形しボトル(中空多層容器)を得た。ボトルの全長は223mm、外径は65mm、内容積は500mLであり、底部はペタロイド形状である。胴部にディンプルは設けなかった。2軸延伸ブロー成形条件は以下に示したとおりである。

実施例1~7及び比較例1~2で得られたボトルを用いて、酸素透過率の評価を行った。結果を表1に示す。

プリフォーム加熱温度 : 103

延伸ロッド用圧力 : 0.7MPa

一次ブロー圧力 : 1.1MPa

二次ブロー圧力 : 2.5MPa

一次ブロー遅延時間 : 0.30秒

一次ブロー時間 : 0.30秒

二次ブロー時間 : 2.0秒

ブロー排気時間 : 0.6秒

金型温度 : 30

【0125】

[再生ポリエステルの製造]

< 回収・造粒工程 >

前記実施例 1 ~ 13 及び比較例 1 ~ 4 で得られた中空多層容器 10 kg をメッシュ径 8 mm の粉碎機で粉碎し、得られたフレーク状の粉碎物を再生ポリエステルとして回収した。回収した再生ポリエステルを二軸押出機（東芝機械社製、TEM26SX）で、ヒーター温度 270、吐出速度 20 kg / 時間にて押し出し、ストランド状とし、水槽内にて冷却しつつペレタイザーにてカットを行ってペレット化した。なお、実施例 1 ~ 13 及び比較例 1 ~ 4 では、ポリアミド層の風選分離は行わなかった。

【 0 1 2 6 】

< 結晶化 / 固相重合工程 >

前記造粒工程で得られたペレットを 200 にて 7 時間、1 torr 以下に減圧した真空下にて加熱した。加熱処理後のペレットを取り出し、黄色度 b^* 及び緑色度 a^* を評価した。結果を表 1 及び表 2 に示す。

【 0 1 2 7 】

【 表 1 】

表1

			実施例							比較例		
			1	2	3	4	5	6	7	1	2	
ポリ アミド 樹脂 混合物	製造例番号		2	3	3	4	5	6	7	8	9	
	マスター バッチ	ポリアミド樹脂 (質量%)	ポリアミド 樹脂(Y1)	9.535	9.495	9.495	9.648	9.708	9.535	-	9.375	9.575
		ポリエステル樹脂 (質量%)	ポリエステル 樹脂(X1)	-	-	-	-	-	-	9.495	-	-
		黄変抑制剤 (質量%)	Blue RR	0.02	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	-	-
			K6907	-	-	-	-	-	-	-	0.04	-
		酸化促進剤 (質量%)	ステアリン酸 コバルト(II)	0.425	0.425	0.425	-	0.212	0.425	0.425	0.425	0.425
			ネオデカン酸 コバルト(II)	-	-	-	0.272	-	-	-	-	-
	緑変抑制剤 (質量%)	Violet 3R	0.02	0.04	0.04	0.04	0.04	-	0.04	-	-	
		K4535	-	-	-	-	-	-	-	0.16	-	
	ポリアミド樹脂(Y1) (質量%)		90	90	90	90	90	90	90	90	90	
合計(質量%)		100	100	100	100	100	100	100	100	100		
多層 容器	ポリアミド層(質量%)	ポリアミド 樹脂混合物	3	3	5	5	5	5	5	5	5	
	ポリエステル層(質量%)	ポリエステル 樹脂(X1)	97	97	95	95	95	95	95	95	95	
	合計(質量%)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	黄変抑制剤量	(ppm)	6	12	20	20	20	20	20	20	0	
評価	酸素透過率(cc/(bottle・day・0.21atm))		< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	0.002	< 0.001	
	黄色度 Δb^*		7.1	0.5	0.9	0.8	0.6	1.2	1.1	1.7	23.3	
	緑色度 Δa^*		1.2	0.8	1.2	1.3	1.0	15.4	1.3	1.4	1.9	

【 0 1 2 8 】

表 1 に示す通り、実施例の多層容器は、酸素バリア性に優れ、少量の黄変抑制剤の使用によってリサイクル時の再生ポリエステルの黄変を抑制することができる。

【 0 1 2 9 】

10

20

30

40

50

【表 2】

表2

		実施例						比較例		
		8	9	10	11	12	13	3	4	
ポリ アミ ド 樹 脂 混 合 物	製造例番号	12	13	14	15	12	16	17	18	
	ポリアミド樹脂 (Y1) (質量%)	80	73	23	84	80	30	90	40	
	ポリアミド樹脂組成物 (Y2) (質量%)	10	17	17	6	10	10	-	-	
	ポリエステル樹脂 (X1) (質量%)	-	-	50	-	-	50	-	50	
	ポリエステル樹脂組成物 (Z2) (質量%)	10	10	10	10	10	10	10	10	
	合計(質量%)	100	100	100	100	100	100	100	100	
多層 容 器	ポリアミド層 (質量%)	3	3	3	5	5	5	5	5	
	(樹脂混合物中) 酸化促進剤量 (質量%)	0.425	0.425	0.425	0.425	0.425	0.425	0.425	0.425	
	ポリエステル層 (質量%)	97	97	97	95	95	95	95	95	
	合計 (質量%)	100	100	100	100	100	100	100	100	
	黄変抑制剤量	(ppm)	12	20	20	12	20	20	0	0
	緑変抑制剤量	(ppm)	12	20	20	12	20	20	0	0
評価	黄色度 Δb*	0.4	0.5	0.2	1.5	0.8	1.2	20.0	9.4	
	緑色度 Δa*	0.4	0.6	0.4	0.8	0.9	0.5	1.2	0.5	

【0130】

表2に示す通り、実施例の多層容器は、ポリアミド層がポリエステル樹脂を含む場合でも、少量の黄変抑制剤の使用によってもリサイクル時の再生ポリエステルの黄変を抑制することができる。

【0131】

[ポリアミド樹脂混合物又はポリエステル樹脂混合物の製造]

製造例19(ポリアミド樹脂混合物の製造)

ポリアミド樹脂(Y1)94.95質量%、黄変抑制剤としてBlue RR 0.40質量%、酸化促進剤としてステアリン酸コバルト(II)4.25質量%、及び緑変抑制剤としてViolet 3R 0.40質量%をあらかじめドライブレンドした。次にこのドライブレンド混合物を、二軸押出機(東芝機械社製、TEM26SX)を用いて、260で熔融混練してマスターバッチペレットを得た。その後、ペレットを真空乾燥機にて、150で5時間乾燥してマスターバッチIを得た。

次に、得られたマスターバッチIと残部のポリアミド樹脂(Y1)を、表3の質量比率(マスターバッチI/残部のポリアミド樹脂=10/90)で混合して、ポリアミド樹脂混合物を調製した。

【0132】

製造例20(ポリアミド樹脂混合物の製造)

ポリアミド樹脂(Y1)95.75質量%、及び酸化促進剤としてステアリン酸コバルト(II)4.25質量%をあらかじめドライブレンドした。次にこのドライブレンド混合物を、二軸押出機(東芝機械社製、TEM26SX)を用いて、260で熔融混練してマスターバッチペレットを得た。その後、ペレットを真空乾燥機にて、150で5時間

乾燥してマスターバッチ J を得た。

次に、得られたマスターバッチ J と残部のポリアミド樹脂 (Y 1) を、表 3 の質量比率 (マスターバッチ J / 残部のポリアミド樹脂 = 1 0 / 9 0) で混合して、ポリアミド樹脂混合物を調製した。

【 0 1 3 3 】

製造例 2 1 (ポリエステル樹脂混合物の製造)

ポリエステル樹脂 (X 1) 9 7 . 6 0 質量 %、黄変抑制剤として B l u e R R 1 . 2 0 質量 %、及び緑変抑制剤として V i o l e t 3 R 1 . 2 0 質量 % をあらかじめドライブレンドした。次にこのドライブレンド混合物を、二軸押出機 (東芝機械社製、T E M 2 6 S X) を用いて、2 6 0 で溶融混練してマスターバッチペレットを得た。その後、ペレットを真空乾燥機にて、1 5 0 で 5 時間乾燥してマスターバッチ K を得た。

10

次に、得られたマスターバッチ K と残部のポリエステル樹脂 (X 1) を、表 3 の質量比率 (マスターバッチ K / 残部のポリエステル樹脂 = 5 / 9 5) で混合して、ポリエステル樹脂混合物を調製した。

【 0 1 3 4 】

[多層容器の製造]

実施例 1 4 及び比較例 5

< プリフォーム成形 >

2 本の射出シリンダーを有する射出成形機 (住友重機械工業株式会社製、型式 D U 1 3 0 C I)、及び、2 個取りの金型 (K o r t e c 製) を使用して、一方の射出シリンダーからポリエステル樹脂 (X 1) (実施例 1 4) 又は製造例 2 1 で得られたポリエステル樹脂混合物 (比較例 5) を、他方の射出シリンダーから、製造例 1 9 で得られたポリアミド樹脂混合物 (実施例 1 4) 又は製造例 2 0 で得られたポリアミド樹脂混合物 (比較例 5) を射出して、以下に示した条件で、ポリエステル層 / ポリアミド層 / ポリエステル層からなる 3 層プリフォーム (プリフォーム 1 つ当たり、2 5 g 相当の設定) を、プリフォーム全体に対するポリアミド層の質量が表 3 に記載の量となるように、射出成形して製造した。プリフォームの形状は、全長 9 5 m m、外径 2 2 m m、肉厚 4 . 0 m m であった。3 層プリフォーム成形条件は、以下に示したとおりである。

20

スキン側射出シリンダー温度 : 2 8 5

コア側射出シリンダー温度 (3 層のみ) : 2 6 5

30

金型内樹脂流路温度 : 2 8 5

金型冷却水温度 : 1 5

サイクルタイム : 4 0 秒

【 0 1 3 5 】

< ボトル成形 >

前記で得られたプリフォームをブロー成形装置 (E F B 1 0 0 0 E T、フロンティア製) により二軸延伸ブロー成形しボトル (中空多層容器) を得た。ボトルの全長は 2 2 3 m m、外径は 6 5 m m、内容積は 5 0 0 m L であり、底部はペタロイド形状である。胴部にディンプルは設けなかった。2 軸延伸ブロー成形条件は以下に示したとおりである。

プリフォーム加熱温度 : 1 0 3

40

延伸ロッド用圧力 : 0 . 7 M P a

一次ブロー圧力 : 1 . 1 M P a

二次ブロー圧力 : 2 . 5 M P a

一次ブロー遅延時間 : 0 . 3 0 秒

一次ブロー時間 : 0 . 3 0 秒

二次ブロー時間 : 2 . 0 秒

ブロー排気時間 : 0 . 6 秒

金型温度 : 3 0

【 0 1 3 6 】

[風選分別工程を含む再生ポリエステルの製造]

50

< 回収・風選分別・造粒工程 >

前記実施例 14 及び比較例 5 で得られた中空多層容器 10 kg をメッシュ径 8 mm の粉碎機で粉碎しフレークとした後、フレークを水にて洗浄した。その後、フロセパレーター CFS-150 (株式会社アコー製) を用いて供給速度 10 kg/hr、吸引プロアー 35 Hz、二次プロアー 30 Hz にて、比重が重く、下受けに落ちた材料を回収した。最終的に下受けに落ちたフレーク状の粉碎物を再生ポリエステルとして回収した。

回収した再生ポリエステルを二軸押出機 (東芝機械社製、TEM26SX) で、ヒーター温度 270、吐出速度 20 kg/時間にて押し出し、ストランド状とし、水槽内にて冷却しつつペレタイザーにてカットを行ってペレット化した。

【0137】

< 結晶化 / 固相重合工程 >

前記造粒工程で得られたペレットを 200 にて 7 時間、1 torr 以下に減圧した真空下にて加熱した。加熱処理後のペレットを取り出し、黄色度 b^* 、緑色度 a^* を評価した。結果を表 3 に示す。

【0138】

【表 3】

表 3

			実施例 14	比較例 5	
ポリ アミ ド 樹 脂 混 合 物	製造例番号		19	20	
	マスター バッチ	ポリアミド樹脂 (質量%)	ポリアミド樹脂(Y1)	9.495	9.575
		黄変抑制剤 (質量%)	Blue RR	0.04	-
		酸化促進剤(質量%)	ステアリン酸コバルト(Ⅱ)	0.425	0.425
		緑変抑制剤 (質量%)	Violet 3R	0.04	-
	ポリアミド樹脂(Y1) (質量%)		90	90	
	合計(質量%)		100	100	
ポリ エ ス テ ル 樹 脂 混 合 物	製造例番号		-	21	
	マスター バッチ	ポリエステル樹脂 (質量%)	ポリエステル樹脂(X1)	-	4.88
		黄変抑制剤 (質量%)	Blue RR	-	0.060
		緑変抑制剤 (質量%)	Violet 3R	-	0.060
	ポリエステル樹脂(X1) (質量%)		100	95	
合計(質量%)		100	100		
多 層 容 器	ポリアミド層 (質量%)	ポリアミド樹脂混合物又は ポリアミド樹脂(Y1)	7	7	
	ポリエステル層 (質量%)	ポリエステル樹脂(X1)又は ポリエステル樹脂混合物	93	93	
	合計(質量%)		100	100	
	黄変抑制剤量		(ppm)	28	28
評 価	黄色度 Δb^*		0.4	20.9	
	緑色度 Δa^*		0.7	1.8	

【0139】

表 3 に示す通り、実施例 14 の多層容器は、少量の黄変抑制剤をポリアミド層に添加することによって、リサイクル時にポリアミド層が除去された場合も再生ポリエステルの黄変を抑制することができた。比較例 5 の多層容器は、黄変抑制剤をポリエステル層に添加することによって、リサイクル時にポリアミド層が除去された場合に、再生ポリエステルの

含まれるポリアミド樹脂と黄変抑制剤の量的なバランスが崩れ、 b^* 値が大きくなってしまった。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

B 6 5 D 65/40 (2006.01)
C 0 8 J 3/20 (2006.01)

F I

B 6 5 D 65/40
 C 0 8 J 3/20

D
 C C F G

(56)参考文献

特開 2 0 1 6 - 1 9 8 9 1 2 (J P , A)
 特開 2 0 1 8 - 0 4 3 7 7 3 (J P , A)
 特開 2 0 1 4 - 1 1 4 0 6 0 (J P , A)
 国際公開第 2 0 1 6 / 0 2 7 5 7 7 (W O , A 1)
 国際公開第 2 0 1 9 / 2 0 8 5 0 2 (W O , A 1)
 特開昭 5 7 - 1 2 3 0 5 1 (J P , A)
 特開 2 0 1 4 - 0 6 9 8 2 9 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B名)

B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0
 B 6 5 D 6 5 / 0 0 - 6 5 / 4 6
 B 6 5 D 1 / 0 0 - 1 / 4 8
 C 0 8 J 3 / 0 0 - 3 / 2 8