

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7363774号
(P7363774)

(45)発行日 令和5年10月18日(2023.10.18)

(24)登録日 令和5年10月10日(2023.10.10)

(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	27/36 (2006.01)	B 3 2 B	27/36
B 3 2 B	27/00 (2006.01)	B 3 2 B	27/00 H
B 6 5 D	1/00 (2006.01)	B 6 5 D	1/00 1 1 1
B 6 5 D	1/02 (2006.01)	B 6 5 D	1/02 1 1 1
請求項の数 11 (全24頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2020-516344(P2020-516344)	(73)特許権者	000004466
(86)(22)出願日	平成31年4月22日(2019.4.22)		三菱瓦斯化学株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2019/017036		東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(87)国際公開番号	WO2019/208501	(74)代理人	110000109
(87)国際公開日	令和1年10月31日(2019.10.31)		弁理士法人特許事務所サイクス
審査請求日	令和4年3月1日(2022.3.1)	(72)発明者	宮部 高德
(31)優先権主張番号	特願2018-82857(P2018-82857)		神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号
(32)優先日	平成30年4月24日(2018.4.24)		三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	審査官	福井 弘子
最終頁に続く			

(54)【発明の名称】 多層体および多層容器

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリエステル樹脂を主成分として含む層と、ポリアミド樹脂を主成分として含む層を有し、前記ポリアミド樹脂を主成分とする層に含まれるポリアミド樹脂は、

(A) ジアミン由来の構成単位と、ジカルボン酸由来の構成単位から構成され、前記ジアミン由来の構成単位の70モル%以上がキシリレンジアミンに由来し、前記ジカルボン酸由来の構成単位の90モル%超がアジピン酸に由来するポリアミド樹脂を含み、

(B) ジアミン由来の構成単位と、ジカルボン酸由来の構成単位から構成され、前記ジアミン由来の構成単位の70モル%以上がキシリレンジアミンに由来し、前記ジカルボン酸由来の構成単位の、30～65モル%が炭素数4～20の α ， ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸に由来し、70～35モル%がイソフタル酸に由来する（但し、合計が100モル%を超えることはない）ポリアミド樹脂を含み、

(C) ジアミン由来の構成単位と、ジカルボン酸由来の構成単位から構成され、前記ジアミン由来の構成単位の70モル%以上がヘキサメチレンジアミンに由来し、前記ジカルボン酸由来の構成単位の55モル%以上がイソフタル酸に由来し、前記ジカルボン酸由来の構成単位の15モル%以上がテレフタル酸に由来するポリアミド樹脂を含まないか、または、含み、

(D) 脂肪族ポリアミド樹脂を含み、

前記ポリアミド樹脂を主成分として含む層は、前記ポリアミド樹脂(A)の質量と、前記ポリアミド樹脂(B)と前記ポリアミド樹脂(C)の合計質量の比率が、98：2～15

： 85 であり、

前記ポリアミド樹脂（A）と前記ポリアミド樹脂（B）の合計含有量がポリアミド樹脂を主成分として含む層の60質量%以上であり、前記ポリアミド樹脂（B）の含有量が前記ポリアミド樹脂を主成分として含む層の1～65質量%であり、前記脂肪族ポリアミド樹脂（D）の含有量が前記ポリアミド樹脂を主成分として含む層の3～40質量%である、多層体。

【請求項2】

前記脂肪族ポリアミド樹脂（D）が、ポリアミド6を含む、請求項1に記載の多層体。

【請求項3】

前記ポリアミド樹脂（A）におけるジアミン由来の構成単位の70モル%以上がメタキシリレンジアミンに由来する、請求項1または2に記載の多層体。

10

【請求項4】

前記ポリアミド樹脂（B）におけるジカルボン酸由来の構成単位の、30～65モル%がアジピン酸に由来し、70～35モル%がイソフタル酸に由来する、請求項1～3のいずれか1項に記載の多層体。

【請求項5】

前記ポリアミド樹脂（B）におけるジカルボン酸由来の構成単位の、30～59モル%がアジピン酸に由来し、70～41モル%がイソフタル酸に由来する、請求項1～3のいずれか1項に記載の多層体。

【請求項6】

前記ポリアミド樹脂（B）が非晶性ポリアミド樹脂である、請求項1～5のいずれか1項に記載の多層体。

20

【請求項7】

前記ポリアミド樹脂（A）におけるジアミン由来の構成単位の90モル%以上がメタキシリレンジアミンに由来し、

前記ポリアミド樹脂（B）におけるジカルボン酸由来の構成単位の、30～65モル%がアジピン酸に由来し、70～35モル%がイソフタル酸に由来し、

前記脂肪族ポリアミド樹脂（D）の80質量%以上がポリアミド6である、請求項1に記載の多層体。

【請求項8】

さらに、第2のポリエステル樹脂を主成分として含む層を含み、かつ、

前記多層体は、前記ポリエステル樹脂を主成分として含む層、前記ポリアミド樹脂を主成分として含む層、及び前記第2のポリエステル樹脂を主成分として含む層をこの順で有する、請求項1～7のいずれか1項に記載の多層体。

30

【請求項9】

延伸されている、請求項1～8のいずれか1項に記載の多層体。

【請求項10】

請求項1～9のいずれか1項に記載の多層体を含む多層容器。

【請求項11】

前記容器がボトルである、請求項10に記載の多層容器。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多層体および多層容器に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、外層と内層を構成する樹脂として、ポリエステル樹脂を用い、前記外層と内層の間に、ポリアミド樹脂から形成されるバリア層を有する多層体や多層容器が検討されている（特許文献1、特許文献2）。

【先行技術文献】

50

【特許文献】

【0003】

【文献】特開2016-169027号公報

特開昭60-232952号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、本発明者が検討したところ、ポリエステル樹脂から形成される外層および内層と、ポリアミド樹脂から形成されるバリア層（中間層）を有する多層体や多層容器では、ポリアミド樹脂の種類によっては、酸素バリア性が劣ってしまうことが分かった。

10

一方、ポリアミド樹脂として、メタキシリレンジアミンとアジピン酸から構成されるポリアミド樹脂（MXD6）を用いた場合、酸素バリア性に優れた多層体や多層容器が得られる。しかしながら、耐層間剥離性を向上させるために、脂肪族ポリアミド樹脂を配合すると、酸素バリア性や透明性が劣ってしまう場合がある。

本発明は、かかる課題を解決することを目的とするものであって、酸素バリア性、耐層間剥離性および透明性にバランスよく優れた多層体および多層容器を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

上記課題のもと、本発明者が検討を行った結果、バリア層に、所定の3種以上のポリアミド樹脂をバランスよくブレンドすることにより、上記課題を解決しうることを見出した。具体的には、下記手段<1>により、好ましくは<2>～<11>により、上記課題は解決された。

20

<1>ポリエステル樹脂を主成分として含む層と、ポリアミド樹脂を主成分として含む層を有し、前記ポリアミド樹脂を主成分とする層に含まれるポリアミド樹脂は、（A）ジアミン由来の構成単位と、ジカルボン酸由来の構成単位から構成され、前記ジアミン由来の構成単位の70モル%以上がキシリレンジアミンに由来し、前記ジカルボン酸由来の構成単位の90モル%超がアジピン酸に由来するポリアミド樹脂を含み、（B）ジアミン由来の構成単位と、ジカルボン酸由来の構成単位から構成され、前記ジアミン由来の構成単位の70モル%以上がキシリレンジアミンに由来し、前記ジカルボン酸由来の構成単位の、30～65モル%が炭素数4～20の α ， ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸に由来し、70～35モル%がイソフタル酸に由来する（但し、合計が100モル%を超えることはない）ポリアミド樹脂を含み、（C）ジアミン由来の構成単位と、ジカルボン酸由来の構成単位から構成され、前記ジアミン由来の構成単位の70モル%以上がヘキサメチレンジアミンに由来し、前記ジカルボン酸由来の構成単位の55モル%以上がイソフタル酸に由来し、前記ジカルボン酸由来の構成単位の15モル%以上がテレフタル酸に由来するポリアミド樹脂を含まないか、または、含み、（D）脂肪族ポリアミド樹脂を含み、前記ポリアミド樹脂を主成分として含む層は、前記ポリアミド樹脂（A）の質量と、前記ポリアミド樹脂（B）と前記ポリアミド樹脂（C）の合計質量の比率が、98：2～15：85であり、前記ポリアミド樹脂（A）と前記ポリアミド樹脂（B）の合計含有量がポリアミド樹脂を主成分として含む層の60質量%以上であり、前記ポリアミド樹脂（B）の含有量が前記ポリアミド樹脂を主成分として含む層の1～65質量%であり、前記脂肪族ポリアミド樹脂（D）の含有量が前記ポリアミド樹脂を主成分として含む層の3～40質量%である、多層体。

30

40

<2>前記脂肪族ポリアミド樹脂（D）が、ポリアミド6を含む、<1>に記載の多層体。

<3>前記ポリアミド樹脂（A）におけるジアミン由来の構成単位の70モル%以上がメタキシリレンジアミンに由来する、<1>または<2>に記載の多層体。

<4>前記ポリアミド樹脂（B）におけるジカルボン酸由来の構成単位の、30～65モル%がアジピン酸に由来し、70～35モル%がイソフタル酸に由来する、<1>～<3>のいずれか1つに記載の多層体。

50

<5>前記ポリアミド樹脂(B)におけるジカルボン酸由来の構成単位の、30~59モル%がアジピン酸に由来し、70~41モル%がイソフタル酸に由来する、<1>~<3>のいずれか1つに記載の多層体。

<6>前記ポリアミド樹脂(B)が非晶性ポリアミド樹脂である、<1>~<5>のいずれか1つに記載の多層体。

<7>前記ポリアミド樹脂(A)におけるジアミン由来の構成単位の90モル%以上がメタキシリレンジアミンに由来し、前記ポリアミド樹脂(B)におけるジカルボン酸由来の構成単位の、30~65モル%がアジピン酸に由来し、70~35モル%がイソフタル酸に由来し、前記脂肪族ポリアミド樹脂(D)の80質量%以上がポリアミド6である、<1>に記載の多層体。

<8>さらに、第2のポリエステル樹脂を主成分として含む層を含み、かつ、前記多層体は、前記ポリエステル樹脂を主成分として含む層、前記ポリアミド樹脂を主成分として含む層、前記第2のポリエステル樹脂を主成分として含む層の順に位置する、<1>~<7>のいずれか1つに記載の多層体。

<9>延伸されている、<1>~<8>のいずれか1つに記載の多層体。

<10><1>~<9>のいずれか1つに記載の多層体を含む多層容器。

<11>前記容器がボトルである、<10>に記載の多層容器。

【発明の効果】

【0006】

本発明により、酸素バリア性、耐層間剥離性および透明性にバランスよく優れた多層体および多層容器を提供可能になった。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】コールドパリソン成形で多層容器を製造する方法を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0008】

以下において、本発明の内容について詳細に説明する。なお、本明細書において「~」とはその前後に記載される数値を下限値および上限値として含む意味で使用される。

本発明における、非晶性樹脂とは、明確な融点を持たない樹脂を意味し、具体的には、樹脂の結晶融解エンタルピー ΔH_m が5 J/g未満であることをいい、3 J/g以下が好ましく、1 J/g以下がより好ましい。結晶融解エンタルピーは後述する実施例に記載の方法に従って測定される。

【0009】

本発明の多層体は、ポリエステル樹脂を主成分として含む層(以下、「ポリエステル樹脂層」ということがある)と、ポリアミド樹脂を主成分として含む層(以下、「バリア層」ということがある)を有し、ポリアミド樹脂を主成分とする層に含まれるポリアミド樹脂は、(A)ジアミン由来の構成単位と、ジカルボン酸由来の構成単位から構成され、前記ジアミン由来の構成単位の70モル%以上がキシリレンジアミンに由来し、前記ジカルボン酸由来の構成単位の90モル%超がアジピン酸に由来するポリアミド樹脂を含み、(B)ジアミン由来の構成単位と、ジカルボン酸由来の構成単位から構成され、前記ジアミン由来の構成単位の70モル%以上がキシリレンジアミンに由来し、前記ジカルボン酸由来の構成単位の、30~65モル%が炭素数4~20の α , ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸に由来し、70~35モル%がイソフタル酸に由来する(但し、合計が100モル%を超えることはない)ポリアミド樹脂を含み、(C)ジアミン由来の構成単位と、ジカルボン酸由来の構成単位から構成され、前記ジアミン由来の構成単位の70モル%以上がヘキサメチレンジアミンに由来し、前記ジカルボン酸由来の構成単位の55モル%以上がイソフタル酸に由来し、前記ジカルボン酸由来の構成単位の15モル%以上がテレフタル酸に由来するポリアミド樹脂を含まないか、または、含み、(D)脂肪族ポリアミド樹脂を含み、前記ポリアミド樹脂を主成分として含む層は、ポリアミド樹脂(A)の質量と、ポリアミド樹脂(B)とポリアミド樹脂(C)の合計質量の比率が、98:2~15:85であ

10

20

30

40

50

り、ポリアミド樹脂（Ａ）とポリアミド樹脂（Ｂ）の合計含有量がポリアミド樹脂を主成分として含む層の６０質量％以上であり、ポリアミド樹脂（Ｂ）の含有量が前記ポリアミド樹脂を主成分として含む層の１～６５質量％であり、脂肪族ポリアミド樹脂（Ｄ）の含有量がポリアミド樹脂を主成分として含む層の３～４０質量％であることを特徴とする。このような構成とすることにより、酸素バリア性、透明性および耐層間剥離性に優れた多層体および多層容器を提供可能になる。

具体的には、酸素バリア性の高いポリアミド樹脂である、ポリアミド樹脂（Ａ）とポリアミド樹脂（Ｂ）の合計含有量をバリア層の６０質量％以上とすることにより、酸素バリア性を向上させることができる。また、ポリアミド樹脂（Ａ）に対し、耐層間剥離性に優れたポリアミド樹脂である、ポリアミド樹脂（Ｂ）とポリアミド樹脂（Ｃ）の合計の質量比率を一定割合以上とし、さらに、脂肪族ポリアミド樹脂（Ｄ）の含有量がバリア層の３～４０質量％となるように調整することにより、耐層間剥離性を向上させることができる。また、透明性に優れたポリアミド樹脂である、ポリアミド樹脂（Ｂ）の含有量をバリア層の１～６５質量％とすることによって、透明性を向上させることができる。

以下、本発明について、詳細に説明する。

【００１０】

＜ポリエステル樹脂を主成分として含む層（ポリエステル樹脂層）＞

ポリエステル樹脂層は、ポリエステル樹脂を主成分として含む層である。ここで主成分とは、ポリエステル樹脂がポリエステル樹脂層に含まれる成分の内、含有量が最も多い成分であることをいい、８０質量％以上がポリエステル樹脂であることが好ましく、９０質量％以上がポリエステル樹脂であることがより好ましく、９５質量％以上がポリエステル樹脂であることがさらに好ましく、９８質量％以上がポリエステル樹脂であることが一層好ましい。

ポリエステル樹脂の固有粘度は、０．５０～０．９０ｄＬ／ｇであることが好ましい。

ポリエステル樹脂は、１種のみ含まれていてもよいし、２種以上含まれていてもよい。２種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

例えば、後述する第一の実施形態および第二の実施形態の両方を含むポリエステル樹脂なども本発明の実施形態の一例として挙げられる。

【００１１】

ポリエステル樹脂層に含まれるポリエステル樹脂の第一の実施形態は、融点を有するポリエステル樹脂である。

第一の実施形態におけるポリエステル樹脂の融点は、１００～３００℃であることが好ましく、２００～３００℃であることがより好ましく、２２０～２９５℃であることがさらに好ましい。融点は後述する実施例に記載の方法に従って測定される。以下、他の構成成分の融点についても、同様である。

第一の実施形態のポリエステル樹脂のガラス転移温度は、９０℃未満であることが好ましく、８５℃以下であることがより好ましく、８０℃以下であることがさらに好ましい。また、前記ガラス転移温度の下限値は６０℃以上であることが好ましく、６５℃以上であることがより好ましく、７０℃以上であることがさらに好ましい。このようなポリエステル樹脂を用いることにより、多層体は成形加工性により優れる傾向にある。ガラス転移温度は後述する実施例に記載の方法に従って測定される。以下で説明するその他の成分のガラス転移温度についても同様である。

このようなポリエステル樹脂としては、ジカルボン酸由来の構成単位と、ジオール由来の構成単位とから構成され、ジカルボン酸由来の構成単位の８０モル％以上（好ましくは８５モル％以上、より好ましくは９０モル％以上、さらに好ましくは９５モル％以上）がテレフタル酸およびそのエステルから選択される少なくとも１種に由来し、ジオール由来の構成単位の８０モル％以上（好ましくは８５モル％以上、より好ましくは９０モル％以上、さらに好ましくは９５モル％以上）がエチレングリコールに由来するポリエステル樹脂である。ここで、第一の実施形態におけるポリエステル樹脂は、ジカルボン酸由来の構成単位とジオール由来の構成単位とから構成されるが、ジカルボン酸由来の構成単位とジ

10

20

30

40

50

オール由来の構成単位以外の構成単位や末端基等の他の部位を含みうる。本発明で用いるポリエステル樹脂は、通常、95質量%以上、好ましくは98質量%以上が、ジカルボン酸由来の構成単位とジオール由来の構成単位で構成される。以下、他のポリエステル樹脂についても同様である。

第一の実施形態で用いるポリエステル樹脂としては、特開2016-169027号公報の段落0064～0080の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

【0012】

ポリエステル樹脂層に含まれるポリエステル樹脂の第二の実施形態は、非晶性ポリエステル樹脂である。非晶性樹脂を用いることにより、透明性により優れた多層体が得られる。

非晶性ポリエステル樹脂のガラス転移温度は、90℃以上であることが好ましく、100℃以上であることがより好ましい。前記ガラス転移温度の上限値は155℃以下であることが好ましく、150℃以下であることがより好ましい。このようなポリエステル樹脂を用いることにより、より耐熱性に優れた多層体が得られる。

非晶性ポリエステル樹脂の一例としては、ジカルボン酸由来の構成単位と、ジオール由来の構成単位とから構成され、前記ジカルボン酸由来の構成単位の80モル%以上（好ましくは85モル%以上、より好ましくは90モル%以上、さらに好ましくは95モル%以上）がテレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸およびそれらのエステルから選択される少なくとも1種に由来し、前記ジオール由来の構成単位の5～60モル%（好ましくは15～60モル%）がスピログリコールに由来し、95～40モル%（好ましくは85～40モル%）がエチレングリコールに由来するポリエステル樹脂が挙げられる。

非晶性ポリエステル樹脂の他の一例としては、ジカルボン酸由来の構成単位と、ジオール由来の構成単位とから構成され、前記ジカルボン酸由来の構成単位の80モル%以上（好ましくは85モル%以上、より好ましくは90モル%以上、さらに好ましくは95モル%以上）がテレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸およびそのエステルから選択される少なくとも1種に由来し、前記ジオール由来の構成単位の90～10モル%（好ましくは85～40モル%）が1,4-シクロヘキサジメタノールに由来し、10～90モル%（好ましくは15～60モル%）がエチレングリコールに由来するポリエステル樹脂が挙げられる。

第二の実施形態で用いるポリエステル樹脂としては、特開2006-111718号公報の段落0010～0021に記載のポリエステル樹脂、特開2017-105873号公報に記載のポリエステル樹脂、WO2013/168804号パンフレットに記載のポリエステル樹脂を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

【0013】

本発明のポリエステル樹脂層には、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、他の成分を含んでもよい。具体的には、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、可塑剤、増量剤、艶消し剤、乾燥調節剤、帯電防止剤、沈降防止剤、界面活性剤、流れ改良剤、乾燥油、ワックス類、着色剤、補強剤、表面平滑剤、レベリング剤、硬化反応促進剤、増粘剤などの各種添加剤を添加することもできる。その他の成分としては、特開2006-111718号公報の段落0026の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

【0014】

<ポリアミド樹脂を主成分として含む層（バリア層）>

ポリアミド樹脂を主成分とする層に含まれるポリアミド樹脂は、下記ポリアミド樹脂（A）、（B）および（D）を含み、さらに、ポリアミド樹脂（C）を含んでもよい。

（A）ジアミン由来の構成単位と、ジカルボン酸由来の構成単位から構成され、前記ジアミン由来の構成単位の70モル%以上がキシリレンジアミンに由来し、前記ジカルボン酸由来の構成単位の90モル%超がアジピン酸に由来するポリアミド樹脂；

（B）ジアミン由来の構成単位と、ジカルボン酸由来の構成単位から構成され、前記ジアミン由来の構成単位の70モル%以上がキシリレンジアミンに由来し、前記ジカルボン酸由来の構成単位の、30～65モル%が炭素数4～20の α , ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸に由来し、70～35モル%がイソフタル酸に由来する（但し、合計が100モル%を

超えることはない) ポリアミド樹脂;

(C) ジアミン由来の構成単位と、ジカルボン酸由来の構成単位から構成され、前記ジアミン由来の構成単位の70モル%以上がヘキサメチレンジアミンに由来し、前記ジカルボン酸由来の構成単位の55モル%以上がイソフタル酸に由来し、前記ジカルボン酸由来の構成単位の15モル%以上がテレフタル酸に由来するポリアミド樹脂;

(D) 脂肪族ポリアミド樹脂。

ここで主成分とは、ポリアミド樹脂がバリア層に含まれる成分の内、含有量が最も多い成分であることをいい、80質量%以上がポリアミド樹脂であることが好ましく、90質量%以上がポリアミド樹脂であることがより好ましく、95質量%以上がポリアミド樹脂であることがさらに好ましく、98質量%以上がポリアミド樹脂であることが一層好ましい。

【0015】

<<ポリアミド樹脂(A)>>

ポリアミド樹脂(A)は、ジアミン由来の構成単位と、ジカルボン酸由来の構成単位から構成され、前記ジアミン由来の構成単位の70モル%以上がキシリレンジアミンに由来し、前記ジカルボン酸由来の構成単位の90モル%超がアジピン酸に由来する。

【0016】

ポリアミド樹脂(A)において、ジアミン由来の構成単位の好ましくは80モル%以上、より好ましくは90モル%以上、さらに好ましくは95モル%以上が、一層好ましくは99モル%以上がキシリレンジアミンに由来する。キシリレンジアミンは、メタキシリレンジアミンおよびパラキシリレンジアミンが好ましく、メタキシリレンジアミンがより好ましい。本発明におけるポリアミド樹脂(A)の好ましい実施形態の一例は、ジアミン由来の構成単位の70モル%以上がメタキシリレンジアミンに由来するポリアミド樹脂である。

【0017】

ポリアミド樹脂(A)の原料ジアミン成分として用いることができるキシリレンジアミン以外のジアミンとしては、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等を例示することができ、1種または2種以上を混合して使用できる。

ジアミン成分として、キシリレンジアミン以外のジアミンを用いる場合は、ジアミン由来の構成単位の30モル%以下の割合で用い、より好ましくは1~25モル%、特に好ましくは5~20モル%の割合で用いる。

【0018】

ポリアミド樹脂(A)において、ジカルボン酸由来の構成単位の好ましくは95モル%以上、より好ましくは99モル%以上がアジピン酸に由来する。

ポリアミド樹脂(A)の原料ジカルボン酸成分として用いるのに好ましいアジピン酸以外のジカルボン酸としては、コハク酸、グルタル酸、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、ドデカン二酸等の脂肪族ジカルボン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、オルソフタル酸等のフタル酸化合物、1,2-ナフタレンジカルボン酸、1,3-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、1,6-ナフタレンジカルボン酸、1,7-ナフタレンジカルボン酸、1,8-ナフタレンジカルボン酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフ

10

20

30

40

50

タレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸といった異性体等のナフタレンジカルボン酸等を例示することができ、1種または2種以上を混合して使用できる。

ジカルボン酸成分として、アジピン酸以外のジカルボン酸を用いる場合は、ジカルボン酸由来の構成単位の10モル%未満の割合で用い、より好ましくは1～8モル%、特に好ましくは1～5モル%の割合で用いる。

【0019】

なお、ポリアミド樹脂(A)は、ジアミン由来の構成単位とジカルボン酸由来の構成単位を主成分として構成されるが、これら以外の構成単位を完全に排除するものではなく、 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由来の構成単位を含んでいてもよいことは言うまでもない。ここで主成分とは、ポリアミド樹脂(A)を構成する構成単位のうち、ジアミン由来の構成単位とジカルボン酸由来の構成単位の合計が全構成単位のうち最も多いことをいう。本発明では、ポリアミド樹脂(A)における、ジアミン由来の構成単位とジカルボン酸由来の構成単位の合計は、全構成単位の90モル%以上を占めることが好ましく、95モル%以上を占めることがより好ましく、98モル%以上を占めることがさらに好ましい。

【0020】

ポリアミド樹脂(A)の数平均分子量(Mn)は、10,000以上であることが好ましく、15,000以上であることがより好ましい。上記ポリアミド樹脂(A)の数平均分子量の上限値は特に定めるものではないが、例えば、100,000以下であり、さらには50,000以下、40,000以下であってもよい。本発明における数平均分子量は、WO2017/090556号公報の段落0016に記載の方法に従って測定され、この内容は本明細書に組み込まれる。

ポリアミド樹脂(A)は、通常、結晶性樹脂であり、その融点は、190～300℃であることが好ましく、200～270℃であることがより好ましく、210～250℃であることがさらに好ましい。

ポリアミド樹脂(A)のガラス転移温度は、75℃～95℃であることが好ましい。

本発明で用いるポリアミド樹脂(A)は、リン原子を3～300質量ppmの割合で含むことが好ましく、4～250質量ppmの割合で含むことがより好ましく、5～200質量ppmの割合で含むことがさらに好ましい。このような構成とすることにより、多層体はより成形加工性に優れる傾向にある。

【0021】

<<ポリアミド樹脂(B)>>

ポリアミド樹脂(B)は、ジアミン由来の構成単位と、ジカルボン酸由来の構成単位から構成され、ジアミン由来の構成単位の70モル%以上がキシリレンジアミンに由来し、ジカルボン酸由来の構成単位の、30～65モル%が炭素数4～20の α , ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸に由来し、70～35モル%がイソフタル酸に由来する(但し、合計が100モル%を超えることはない)。このようなポリアミド樹脂を配合することにより、多層体の透明性および酸素バリア性をより向上させることができる。本発明で用いるポリアミド樹脂(B)は、通常、非晶性ポリアミド樹脂である。非晶性ポリアミド樹脂を用いることにより、多層体の透明性をより向上させることができる。

【0022】

ポリアミド樹脂(B)において、ジアミン由来の構成単位の70モル%以上が、好ましくは80モル%以上が、より好ましくは90モル%以上が、さらに好ましくは95モル%以上が、一層好ましくは99モル%以上がキシリレンジアミンに由来する。キシリレンジアミンは、メタキシリレンジアミンおよびパラキシリレンジアミンが好ましく、メタキシリレンジアミンがより好ましい。

本発明におけるポリアミド樹脂(B)の好ましい実施形態の一例は、ジアミン由来の構成単位の70モル%以上がメタキシリレンジアミンに由来するポリアミド樹脂である。

【0023】

キシリレンジアミン以外のジアミンとしては、パラフェニレンジアミン等の芳香族ジアミン、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、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン等の脂肪族ジアミンが例示される。これらの他のジアミンは、1種のみでも2種以上であってもよい。

ジアミン成分として、キシリレンジアミン以外のジアミンを用いる場合は、ジアミン由来の構成単位の30モル%以下の割合で用い、より好ましくは1~25モル%、特に好ましくは5~20モル%の割合で用いる。

【0024】

本発明では、上述の通り、ポリアミド樹脂(B)におけるジカルボン酸由来の構成単位の、30~65モル%が炭素数4~20の α , ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸(好ましくは炭素数4~8の α , ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸、より好ましくはアジピン酸)に由来し、70~35モル%がイソフタル酸に由来する。

ポリアミド樹脂(B)におけるジカルボン酸由来の構成単位を構成する全ジカルボン酸のうち、イソフタル酸の割合の下限値は、35モル%以上であり、40モル%以上が好ましく、41モル%以上がより好ましい。前記イソフタル酸の割合の上限値は、70モル%以下であり、67モル%以下が好ましく、65モル%以下がより好ましく、62モル%以下がさらに好ましく、60モル%以下が一層好ましく、58モル%以下であってもよい。このような範囲とすることにより、本発明の多層体の酸素バリア性がより向上する傾向にある。

【0025】

ポリアミド樹脂(B)におけるジカルボン酸由来の構成単位を構成する全ジカルボン酸のうち、炭素数4~20の α , ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸(好ましくは炭素数4~8の α , ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸、より好ましくはアジピン酸)の割合の下限値は、30モル%以上であり、33モル%以上が好ましく、35モル%以上がより好ましく、38モル%以上がさらに好ましく、40モル%以上が一層好ましく、42モル%以上であってもよい。前記炭素数4~20の α , ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸の割合の上限値は、65モル%以下であり、60モル%以下が好ましく、59モル%以下であることがより好ましい。このような範囲とすることにより、本発明の多層体の酸素バリア性がより向上する傾向にある。

【0026】

炭素数4~20の α , ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸は、上述のとおり、炭素数4~8の α , ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸であることが好ましい。

ポリアミド樹脂の原料ジカルボン酸成分として用いるのに好ましい炭素数4~20の α , ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸としては、例えばコハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、アジピン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸等の脂肪族ジカルボン酸が例示でき、1種または2種以上を混合して使用できるが、これらの中でもポリアミド樹脂の融点が多層体を成形加工するのに適切な範囲となることから、アジピン酸が好ましい。

【0027】

ポリアミド樹脂(B)における、ジカルボン酸由来の構成単位を構成する全ジカルボン酸のうち、イソフタル酸と炭素数4~20の α , ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸の合計の割合は、90モル%以上であることが好ましく、95モル%以上であることがより好ましく、98モル%以上であることがさらに好ましく、100モル%であってもよい。このような割合とすることにより、本発明の多層体の透明性がより向上する傾向にある。

【0028】

イソフタル酸と炭素数4~20の α , ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸以外のジカルボン酸としては、テレフタル酸、オルソフタル酸等のフタル酸化合物、1,2-ナフタレンジカルボン酸、1,3-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、1,6-ナフタレンジカルボン酸、1,7-ナフタレンジカ

10

20

30

40

50

ルボン酸、1，8－ナフタレンジカルボン酸、2，3－ナフタレンジカルボン酸、2，6－ナフタレンジカルボン酸、2，7－ナフタレンジカルボン酸等のナフタレンジカルボン酸等を例示することができ、1種または2種以上を混合して使用できる。

ポリアミド樹脂（B）はテレフタル酸由来の構成単位を実質的に含まないことが好ましい。実質的に含まないとは、ポリアミド樹脂（B）に含まれるイソフタル酸のモル量の5モル%以下であり、3モル%以下が好ましく、1モル%以下がさらに好ましい。このような構成とすることにより、多層体の適度な成形加工性が維持され、ガスバリア性が湿度によってより変化しにくくなる。

【0029】

なお、本発明で用いるポリアミド樹脂（B）は、ジカルボン酸由来の構成単位とジアミン由来の構成単位から構成されるが、ジカルボン酸由来の構成単位およびジアミン由来の構成単位以外の構成単位や、末端基等の他の部位を含みうる。他の構成単位としては、ε－カプロラクタム、バレロラクタム、ラウロラクタム、ウンデカラクタム等のラクタム、11－アミノウンデカン酸、12－アミノドデカン酸等のアミノカルボン酸等由来の構成単位が例示できるが、これらに限定されるものではない。さらに、本発明で用いるポリアミド樹脂（B）には、合成に用いた添加剤等の微量成分が含まれる。本発明で用いるポリアミド樹脂（B）においては、通常、95質量%以上、好ましくは98質量%以上が、ジカルボン酸由来の構成単位またはジアミン由来の構成単位である。

【0030】

ポリアミド樹脂（B）の数平均分子量（Mn）は、8，000以上であることが好ましく、10，000以上であることがより好ましい。上記ポリアミド樹脂（B）の数平均分子量の上限値は特に定めるものではないが、例えば、50，000以下であり、さらには30，000以下、20，000以下であってもよい。本発明の実施形態の一例として、ポリアミド樹脂（B）のMnがポリアミド樹脂（A）のMnよりも小さい形態が挙げられる。より好ましくは、ポリアミド樹脂（B）のMnがポリアミド樹脂（A）のMnよりも、5，000以上小さいことであり、さらに好ましくは、8，000以上小さいことであり、一層好ましくは、10，000以上小さいことである。

【0031】

ポリアミド樹脂（B）のガラス転移温度は、90℃を超え150℃以下であることが好ましく、95～145℃であることがより好ましく、101～140℃であることがさらに好ましく、120～135℃であることが一層好ましい。このような構成とすることにより、多層容器の耐層間剥離性がより向上する傾向にある。

【0032】

本発明で用いるポリアミド樹脂（B）は、リン原子を3～300質量ppmの割合で含むことが好ましく、4～250質量ppmの割合で含むことがより好ましく、5～200質量ppmの割合で含むことがさらに好ましく、20～100質量ppmの割合で含むことが一層好ましく、20～50質量ppmの割合で含むことがより一層好ましい。

【0033】

<<ポリアミド樹脂（C）>>

本発明で用いるポリアミド樹脂（C）は、ジアミン由来の構成単位と、ジカルボン酸由来の構成単位から構成され、前記ジアミン由来の構成単位の70モル%以上がヘキサメチレンジアミンに由来し、前記ジカルボン酸由来の構成単位の55モル%以上がイソフタル酸に由来し、前記ジカルボン酸由来の構成単位の15モル%以上がテレフタル酸に由来するポリアミド樹脂である。ポリアミド樹脂（C）を配合することにより、多層体の耐層間剥離性を向上させることができる。

【0034】

ポリアミド樹脂（C）においては、ジアミン由来の構成単位の好ましくは80モル%以上、より好ましくは90モル%以上、さらに好ましくは95モル%以上が、一層好ましくは99モル%以上がヘキサメチレンジアミンに由来する。ポリアミド樹脂（C）の原料ジアミン成分として用いることができるヘキサメチレンジアミン以外のジアミンとしては、

10

20

30

40

50

ポリアミド樹脂（Ａ）の所で述べたキシリレンジアミンおよびキシリレンジアミン以外のジアミンが例示される。

ポリアミド樹脂（Ｃ）においては、ジカルボン酸由来の構成単位の５５モル％以上がイソフタル酸に由来し、その割合は６０モル％以上であることが好ましい。イソフタル酸由来の構成単位は、また、８５モル％以下であることが好ましく、８０モル％以下であることがより好ましく、７５モル％以下であることがさらに好ましい。

また、ポリアミド樹脂（Ｃ）においては、ジカルボン酸由来の構成単位の１５モル％以上がテレフタル酸に由来し、その割合は２０モル％以上であることが好ましく、２５モル％以上であることがさらに好ましい。テレフタル酸由来の構成単位は、また、より好ましくは４５モル％以下、さらに好ましくは４０モル％以下である。ポリアミド樹脂（Ｃ）において、ジカルボン酸由来の構成単位の好ましくは８０モル％以上、より好ましくは９０モル％以上、さらに好ましくは９５モル％以上が、一層好ましくは９９モル％以上がイソフタル酸とテレフタル酸で構成されていることが好ましい。ポリアミド樹脂（Ｃ）の原料ジカルボン酸成分として用いるのに好ましいイソフタル酸およびテレフタル酸以外のジカルボン酸としては、ポリアミド樹脂（Ａ）の所で述べたアジピン酸およびアジピン酸以外のジカルボン酸が例示される。

なお、ポリアミド樹脂（Ｃ）は、ジアミン由来の構成単位とジカルボン酸由来の構成単位を主成分として構成されるが、これら以外の構成単位を完全に排除するものではなく、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由来の構成単位を含んでいてもよいことは言うまでもない。ここで主成分とは、ポリアミド樹脂（Ｃ）を構成する構成単位のうち、ジアミン由来の構成単位とジカルボン酸由来の構成単位の合計が全構成単位のうち最も多いことをいう。本発明では、ポリアミド樹脂（Ｃ）における、ジアミン由来の構成単位とジカルボン酸由来の構成単位の合計は、全構成単位の９０モル％以上を占めることが好ましく、９５モル％以上を占めることがより好ましく、９８モル％以上を占めることがさらに好ましい。

【００３５】

<<脂肪族ポリアミド樹脂（Ｄ）>>

本発明で用いるポリアミド樹脂（Ｄ）は、脂肪族ポリアミド樹脂である。脂肪族ポリアミド樹脂としては、例えば、ポリアミド６、ポリアミド６６、ポリアミド１０、ポリアミド１１、ポリアミド１２、ポリアミド４６、ポリアミド６１０、ポリアミド６１２、ポリアミド６６６等を挙げられ、ポリアミド６、ポリアミド６６、ポリアミド６６６が好ましく、さらにポリアミド６が好ましい。

ここでいうポリアミド６とは、カプロラクタム由来の構成単位を主成分とするポリアミド樹脂であるが、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、他の構成単位を含んでいてもよい。具体的には、上述のポリアミド樹脂（Ｂ）で述べるキシリレンジアミン、および、キシリレンジアミン以外のジアミン、イソフタル酸、炭素数４～２０のα, ω-直鎖脂肪族ジカルボン酸、あるいは、これら以外のジカルボン酸に由来する構成単位が例示される。これらの他の構成単位は、カプロラクタム由来の構成単位の１０質量％以下、さらには５質量％以下であることが好ましい。他の脂肪族ポリアミド樹脂についても同様である。

【００３６】

<<ポリアミド樹脂（Ａ）～（Ｄ）のブレンド比>>

前記バリア層では、ポリアミド樹脂（Ａ）の質量と、ポリアミド樹脂（Ｂ）とポリアミド樹脂（Ｃ）の合計質量の比率が、９８：２～１５：８５であり、９０：１０～１５：８５であることが好ましく、８５：１５～１５：８５であることがより好ましく、８０：２０～２０：８０であることがさらに好ましい。このような範囲とすることにより、多層体の耐層間剥離性をより向上させることができる。このようなブレンド比とすることによって、バリア層の結晶性と柔軟性を制御し、得られるボトルに適切な残留応力と耐衝撃性を与え、ボトルの良好な耐層間剥離性が達成される。

前記バリア層では、また、ポリアミド樹脂（Ａ）とポリアミド樹脂（Ｂ）の合計含有量

が60質量%以上であり、65質量%以上であることがより好ましい。前記ポリアミド樹脂(A)とポリアミド樹脂(B)の合計含有量の上限は、98質量%以下であることが好ましく、90質量%以下であることがより好ましく、80質量%以下であることがさらに好ましく、75質量%以下であることが一層好ましい。このような範囲とすることにより、多層体の酸素バリア性をより向上させることができる。

本発明におけるバリア層は、ポリアミド樹脂(A)を15～90質量%の範囲で含むことが好ましい。

本発明におけるバリア層は、ポリアミド樹脂(B)を1～65質量%の範囲で含む。前記ポリアミド樹脂(B)の含有量の下限値は、5質量%以上であってもよく、12質量%以上であってもよい。また、前記ポリアミド樹脂の含有量の上限値は、60質量%以下であることが好ましい。

10

前記バリア層におけるポリアミド樹脂(C)の含有量は、0～5質量%であることが好ましい。

【0037】

本発明におけるバリア層は、脂肪族ポリアミド樹脂(D)を3～40質量%の範囲で含む。前記脂肪族ポリアミド樹脂(D)の含有量の下限値は、5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましく、15質量%以上であることがさらに好ましく、20質量%以上であることが一層好ましく、25質量%以上であることがより一層好ましい。前記脂肪族ポリアミド樹脂(D)の含有量の上限値は、35質量%以下であることが好ましい。

20

前記バリア層は、ポリアミド樹脂(A)～ポリアミド樹脂(D)を、それぞれ、1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

また、前記バリア層がポリアミド樹脂(A)として、2種以上のポリアミド樹脂を含む場合、上述したガラス転移温度等の特性については、最も含有量が多いポリアミド樹脂(A)が少なくとも前記特性を満たしていればよく、90質量%以上のポリアミド樹脂(A)が前記特性を満たしていることが好ましい。ポリアミド樹脂(B)～(D)についても同様である。

尚、バリア層に含まれるポリアミド樹脂は、上記ポリアミド樹脂(A)～(D)以外のポリアミド樹脂を、ポリアミド樹脂(A)～(D)の合計の5質量%以下の割合で含んでいてもよいが、0～3質量%であることが好ましく、0～1質量%であることがさらに好ましい。

30

また、ポリアミド樹脂(A)～(D)の合計量が100質量%を超えないことは言うまでもない。

【0038】

本発明では、また、バリア層に含まれるポリアミド樹脂を構成する原料モノマーのうち、芳香環を含む原料モノマー(例えば、キシリレンジアミン、イソフタル酸、テレフタル酸)が、全原料モノマーの30～60モル%であることが好ましく、35～55モル%であることがより好ましい。また、バリア層に含まれるポリアミド樹脂を構成する原料モノマーのうち、 $-(CH_2)_4-$ 構造を含む原料モノマー(例えば、アジピン酸、ヘキサメチレンジアミン)が、全原料モノマーの70～40モル%であることが好ましく、65～45モル%であることがより好ましい。このような構成とすることにより、多層体の酸素バリア性と耐層間剥離性をより効果的に向上させることができる。

40

さらに、本発明におけるバリア層に含まれるポリアミド樹脂を構成する原料モノマーのうち、イソフタル酸の割合が、全原料モノマーの1～40モル%であることが好ましく、1.5～30モル%であることがより好ましい。このような構成とすることにより、多層体の透明性がより向上する傾向にある。

【0039】

<<他の成分>>

本発明におけるバリア層は、本発明の目的を損なわない範囲で、ガラス繊維、炭素繊維

50

などの無機充填剤；ガラスフレーク、タルク、カオリン、マイカ、モンモリロナイト、有機化クレイなどの板状無機充填剤；各種エラストマー類などの耐衝撃性改質材；結晶核剤；脂肪酸アミド系、脂肪酸アミド系化合物等の滑剤；銅化合物、有機もしくは無機ハロゲン系化合物、ヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系、ヒドラジン系、硫黄系化合物、リン系化合物等の酸化防止剤；着色防止剤；ベンゾトリアゾール系等の紫外線吸収剤；離型剤、可塑剤、着色剤、難燃剤等の添加剤；酸化反応促進剤、ベンゾキノン類、アントラキノン類、ナフトキノン類を含む化合物等の添加剤を含んでもよい。

【0040】

<<<酸化反応促進剤>>>

本発明におけるバリア層（バリア性樹脂組成物）は酸化反応促進剤を含んでもよい。酸化反応促進剤を含むことで、多層体のガスバリア性をさらに高めることができる。

酸化反応促進剤は、酸化反応促進効果を奏する任意の物質でよいが、ポリアミド樹脂の酸化反応を促進する観点から、遷移金属元素を含む化合物が好ましい。遷移金属元素としては、元素周期律表の第ⅤⅠⅠⅠ族の遷移金属、マンガン、銅および亜鉛から選ばれる少なくとも1種が好ましく、酸素吸収能を効果的に発現させる観点から、コバルト、鉄、マンガン、およびニッケルから選ばれる少なくとも1種がより好ましく、コバルトがさらに好ましい。

このような酸化反応促進剤としては、上記金属単体の他、上述の金属を含む低価数の酸化物、無機酸塩、有機酸塩または錯塩の形で使用される。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。一方、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。また、β-ジケトンまたはβ-ケト酸エステル等との遷移金属錯体も利用することができる。

特に本発明では酸素吸収能が良好に発現することから、上記金属原子を含むカルボン酸塩、炭酸塩、アセチルアセトネート錯体、酸化物およびハロゲン化物から選ばれる少なくとも1種を使用することが好ましく、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、炭酸塩およ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種を使用することがより好ましく、オクタン酸コバルト、ナフテン酸コバルト、酢酸コバルト、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を使用することがさらに好ましい。

【0041】

上述した酸化反応促進剤は、ポリアミド樹脂の酸化反応促進だけではなく、不飽和炭素結合を有する有機化合物や、分子内に2級もしくは3級水素を有する化合物の酸化反応の触媒としても機能する。そのため、本発明におけるバリア層には、酸素吸収能をより高めるために、上述した酸化反応促進剤に加えて、ポリブタジエンやポリイソプレン等の不飽和炭化水素類の重合物ないしそれらのオリゴマー、キシリレンジアミンを骨格として有する化合物、あるいは前記化合物とポリエステルとの相溶性を高めるための官能基を付加した化合物等に例示される、各種化合物を配合することもできる。

酸化反応促進剤の例としては、WO2012/090797号公報の段落0063～0066に記載の遷移金属化合物、段落0067～0072に記載の酸化性有機化合物を挙げることができ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

【0042】

酸化反応促進剤が遷移金属元素を含むものである場合、その含有量は、ポリアミド樹脂の酸化反応を促進して成形品の酸素吸収能を高める観点から、バリア層中の遷移金属濃度として、好ましくは10～1,000質量ppm、より好ましくは20～500質量ppm、さらに好ましくは40～300質量ppmである。

多層体中の遷移金属濃度は、公知の方法、例えばICP発光分光分析、ICP質量分析、蛍光X線分析等を用いて測定することができる。

上記酸化反応促進剤は、1種を単独で、および2種以上を組み合わせ用いてもよい。2種以上併用する場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

【0043】

＜多層体の実施形態＞

本発明の多層体の好ましい実施形態は、バリア層のポリアミド樹脂（A）におけるジアミン由来の構成単位の90モル%以上がメタキシリレンジアミンに由来し、ポリアミド樹脂（B）におけるジカルボン酸由来の構成単位の、30～65モル%（好ましくは30～59モル%、より好ましくは40～59モル%）がアジピン酸に由来し、70～35モル%（好ましくは70～41モル%、より好ましくは60～41モル%）がイソフタル酸に由来し、脂肪族ポリアミド樹脂（D）の80質量%以上（好ましくは90質量%以上）がポリアミド6である多層体である。

このような構成とすることにより、本発明の効果がより効果的に発揮される傾向にある。

10

【0044】

＜層構成＞

本発明の多層体は、ポリエステル樹脂を主成分として含む層（ポリエステル樹脂層）とポリアミド樹脂を主成分として含む層（バリア層）をそれぞれ、少なくとも、1層ずつ有する多層体である。ポリエステル樹脂層とバリア層は、通常、接している。

多層体を構成する層の数は、少なくとも3層からなることが好ましい。本発明では、少なくとも2層のポリエステル樹脂層と、少なくとも、1層のバリア層を含む形態が例示される。本発明の多層体の好ましい実施形態として、多層体が、さらに、第2のポリエステル樹脂を主成分として含む層を含み、かつ、ポリエステル樹脂を主成分として含む層、ポリアミド樹脂を主成分として含む層、第2のポリエステル樹脂を主成分として含む層の順に位置する多層体が挙げられる。

20

多層体を構成する層の数は、より具体的には、3～10層がより好ましく、3～5層がさらに好ましい。

多層容器における、ポリエステル樹脂層の数は、1～5層が好ましく、2層～4層がより好ましい。多層容器における、バリア層の数は、1層～3層が好ましく、1層または2層がより好ましい。

例えば、多層容器が、1層のポリエステル樹脂層および1層のバリア層からなるポリエステル樹脂層／バリア層構成（ポリエステル樹脂層が内層である）またはバリア層／ポリエステル樹脂層構成（バリア層が内層である）であってもよく、2層のポリエステル樹脂層および1層のバリア層からなるポリエステル樹脂層／バリア層／ポリエステル樹脂層の3層構成であってもよく、ポリエステル樹脂層／バリア層／ポリエステル樹脂層／バリア層／ポリエステル樹脂層の5層構成であってもよい。

30

【0045】

より優れた耐層間剥離性の観点から、バリア層は中心配置もしくは内側配置が好ましく、内側配置がより好ましい。「バリア層が中心配置である」とは、多層体の厚さ方向の断面において、バリア層が厚さ方向の中央付近に存在することをいう。「バリア層が内側配置である」とは、多層体の厚さ方向の断面において、バリア層が厚さ方向の内表面側に近い位置に存在することをいう。本発明のバリア層の位置として、例えば、特開平02-229023号公報における中間層がバリア層である態様が例示され、同公報の内容は本明細書に組み込まれる。

40

【0046】

本発明の多層容器は、前記ポリエステル樹脂層およびバリア層に加えて、所望する性能等に応じて任意の層を含んでもよい。

【0047】

＜延伸＞

本発明の多層体は、延伸されていることが好ましい。延伸としては、ボトルなどの容器を成形する際に行う二軸延伸ブロー成形が挙げられる。

本発明の延伸の好ましい実施形態として、本発明の多層体を含むプリフォーム（パリソンと呼ばれることもある）を、二軸延伸ブロー成形することが好ましい。特に、ストレッチロッドと高圧エアーによる延伸工程を有することが好ましい。二軸延伸ブロー成形の詳細

50

細は後述する。

【0048】

<多層容器>

本発明では、本発明の多層体を含む多層容器が例示される。多層容器の形状は特に限定されず、例えば、ボトル、カップ、チューブ、トレイ、タッパウェア等の成形容器であってもよく、また、パウチ、スタンディングパウチ、ジッパー式保存袋等の袋状容器であってもよい。本発明では、ボトルが特に好ましい。

また、ボトルの全ての部分に本発明の多層体、特に、バリア層が含まれている必要はない。例えば、ボトルの胴部にバリア層が含まれており、開口部（口栓部）付近にはバリア層が含まれていない態様などが例示される。但し、バリア層がボトルの開口部付近まで存在している方がバリア性能はさらに高くなるため好ましい。

【0049】

本発明の多層容器の容量は、内容物の保存性から0.1～2.0Lであることが好ましく、0.2～1.5Lであることがより好ましく、0.3～1.0Lであることがさらに好ましい。本発明の多層容器においては、内層（ポリエステル樹脂層）の厚みが、好ましくは0.01mm以上、より好ましくは0.03mm以上、さらに好ましくは0.05mm以上であり、また、好ましくは2.0mm以下、より好ましくは1.5mm以下、さらに好ましくは1.0mm以下である。

また、外層（ポリエステル樹脂層）の厚みは、好ましくは0.01mm以上、より好ましくは0.03mm以上、さらに好ましくは0.05mm以上であり、また、好ましくは2.0mm以下、より好ましくは1.5mm以下、さらに好ましくは1.0mm以下である。

また、バリア層の厚みは、好ましくは0.005mm以上、より好ましくは0.01mm以上、さらに好ましくは0.02mm以上であり、また、好ましくは0.2mm以下、より好ましくは0.15mm以下、さらに好ましくは0.1mm以下である。バリア層を二層以上有している場合、各バリア層の厚みの合計が上記の厚みを有していることが好ましい。

また、バリア層を二層以上有しており、バリア層とバリア層の間に中間層を有している場合、前記中間層の厚みは、好ましくは0.01mm以上、より好ましくは0.03mm以上、さらに好ましくは0.05mm以上であり、また、好ましくは2.0mm以下、より好ましくは1.5mm以下、さらに好ましくは1.0mm以下である。

【0050】

本発明の多層容器（特に、ボトル）においてバリア層の質量は、多層容器の総質量に対して1～20質量%とすることが好ましく、より好ましくは2～15質量%、特に好ましくは3～10質量%である。バリア層の質量を上記範囲とすることにより、ガスバリア性が良好な多層容器が得られるとともに、多層容器の前駆体であるパリソンから多層容器への成形も容易となる。

【0051】

本発明の多層容器に保存される対象は、特に制限されるものではなく、食品、化粧品、医薬品、トイレタリー、機械・電気・電子部品、オイル、樹脂類などが挙げられるが、特に食品を保存するための容器として好適に使用できる。

例えば、水産加工品、畜産加工品、飯類、液体食品が挙げられる。特に、酸素の影響を受けやすい食品の保存に適している。これらの詳細は、特開2011-37199号公報の段落0032～0035の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

充填される食品は、特に制限されるものではないが、具体例を示すならば、例えば、野菜汁、果汁、お茶類、コーヒー・コーヒー飲料類、乳・乳飲料類、ミネラルウォーター、イオン性飲料、酒類、乳酸菌飲料、豆乳等の飲料；豆腐類、卵豆腐類、ゼリー類、プリン、水羊羹、ムース、ヨーグルト類、杏仁豆腐などのゲル状食品；ソース、醤油、ケチャップ、麺つゆ、たれ、食酢、味醂、ドレッシング、ジャム、マヨネーズ、味噌、漬物の素、すり下ろし香辛料等の調味料；サラミ、ハム、ソーセージ、焼鳥、ミートボール、ハンバ

10

20

30

40

50

ーグ、焼豚、ビーフジャーキー等の食肉加工品；蒲鉾、貝水煮、煮魚、竹輪等の水産加工品；粥、炊飯米、五目飯、赤飯等の米加工品；ミートソース、マーボーソース、パスタソース、カレー、シチュー、ハヤシソース等のソース類；チーズ、バター、クリーム、コンデンスミルク等の乳加工品；ゆで卵、温泉卵等の卵加工品；煮野菜・煮豆；揚げ物、蒸し物、炒め物、煮物、焼き物等の惣菜類；漬物；うどん、そば、スパゲッティ等の麺類・パスタ類；果物シラップ漬け等が挙げられる。

保存対象によっては、多層容器を、紫外線や電子線、 γ 線、X線等を用いて殺菌あるいは滅菌したりしてもよい。

【0052】

＜多層体の製造方法＞

本発明の多層体の製造方法は特に定めるものではなく、公知の多層体の製造方法を採用できる。

多層体の製造に際し、ポリエステル樹脂層を構成するポリエステル樹脂組成物およびバリア層を構成するバリア性樹脂組成物（以下、これらをまとめて「樹脂組成物」という）を準備することが好ましい。バリア性樹脂組成物は、少なくとも、ポリアミド樹脂（A）、（B）および（D）の3種のポリアミド樹脂を用いるが、これらのポリアミド樹脂のブレンド方法に特に制限は無く、ボトルのプリフォーム作製時にドライブレンドして供給してもよく、プリフォーム作製に先立ち単軸押出機や、二軸押出機などによってメルトブレンドしてもよく、一部の樹脂をメルトブレンドすることによってマスターバッチを作製して使用してもよい。ポリエステル樹脂組成物が2種以上の樹脂を含む場合も同様である。

また、バリア層に、酸化反応促進剤を配合する場合、ポリアミド樹脂と共にドライブレンドしてもよいし、ポリアミド樹脂の一部でマスターバッチ化してから、配合してもよいし、メルトブレンドしてもよい。

【0053】

多層体の製造方法は、多層体を含む成形品の構造等を考慮して適切な製造方法が選択される。

例えば、フィルムやシートの成形については、Tダイ、サーキュラーダイ等を通して熔融させた樹脂組成物を押出機から押し出して製造することができる。得られたフィルムを延伸することにより延伸フィルムに加工することもできる。

また、ボトル形状の包装容器については、射出成形機から金型中に熔融した樹脂組成物を射出してプリフォームを製造後、ブロー延伸することにより得ることができる（インジェクションブロー成形、インジェクションストレッチブロー成形）。または、押出成形機から金型中に熔融した樹脂組成物を押し出すことで得られるパリソンを金型内でブローすることにより得ることができる（ダイレクトブロー成形）。

トレイやカップ等の容器は射出成形機から金型中に熔融した樹脂組成物を射出して製造する方法や、シートを真空成形や圧空成形等の成形法によって成形して得ることができる。

【0054】

本発明の多層容器は、プリフォームを二軸延伸ブロー成形することによって製造することが好ましい。ブロー成形は、コールドパリソン成形であっても、ホットパリソン成形であってもよい。

コールドパリソン（2ステージ成形）成形は、射出成形後のプリフォームを室温まで冷やして、保管したのちに、別の装置で再加熱し、ブロー成形に供給される成形方法である。ホットパリソン成形（1ステージ成形）は、パリソンを室温まで完全に冷却することなく、射出成形時の予熱とブロー前の温調をすることで、ブロー成形する方法である。ホットパリソン成形では、多くの場合は、同一成形機ユニット内に、射出成形機、温調ゾーンおよびブロー成形機を備え、プリフォーム射出成形とブロー成形が行われる。

【0055】

本発明の多層容器の製造方法の第一の実施形態は、コールドパリソン成形によって成形する形態である。以下、図1に従って説明する。しかしながら、第一の実施形態が図1に記載の構成に限定されるものではないことは言うまでもない。図1では、まず、プリフォ

10

20

30

40

50

ーム1が加熱される(図1(1))。加熱は、赤外線ヒータ2等で行われる。

【0056】

次いで、加熱されたプリフォームは、二軸延伸ブロー成形がなされる。すなわち、プリフォームは金型3に設置され(図1の(2))、延伸ロッド4によって延伸されながら、ブロー成形される(図1の(3)および(4))。延伸は、例えば、プリフォームの表面を加熱した後にコアロッドインサートで押すといった機械的手段により軸方向に延伸し、次いで、通常2~4MPaの高圧空気をブローして横方向に延伸させブロー成形する方法がある。また、容器の耐熱性を向上させるために、結晶化度を高めたり、残留歪みを軽減するブロー成形方法を組み合わせてもよい。例えば、多層プリフォームの表面を加熱した後にガラス転移点以上の温度の金型内でブロー成形する方法(シングルブロー成形)がある。さらに、プリフォームを最終形状より大きく二軸延伸ブロー成形する一次ブロー成形工程と、この一次ブロー成形品を加熱して熱収縮させて二次中間成形品に成形する工程と、最後にこの二次中間成形品を最終容器形状にブロー成形する二次ブロー成形工程とからなる所謂ダブルブロー成形であってもよい。

ブロー成形された後、金型3が外され、多層容器5が得られる(図1の(5))。

【0057】

本発明の多層容器の製造方法の第二の実施形態は、ホットパリソン成形によって成形する形態である。ホットパリソン成形では、パリソンを室温まで完全に冷却することなく、1ステージで、射出成形時の予熱とブロー前の温調をすることで、ブロー成形する方法であり、上記図1(1)の工程を経ずに成形される。

【0058】

コールドパリソン成形およびホットパリソン成形において、ブロー成形前のパリソン温度は、ポリエステル樹脂層を構成するポリエステル樹脂およびバリア層を構成するポリアミド樹脂のガラス転移温度(T_g)を考慮して決定される。ブロー成形前とは、例えば、予熱ゾーンを通過した後、ブローされる直前のことをいう。パリソン温度は、本発明の多層体を構成するポリエステル樹脂およびポリアミド樹脂の中で最もガラス転移温度が高い樹脂のガラス転移温度(T_{gmax})を超える温度が好ましく、 $T_{gmax} + 0.1^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ の温度範囲がより好ましい。また、上記ポリエステル樹脂および上記ポリアミド樹脂の中で最もガラス転移温度が低い樹脂のガラス転移温度(T_{gmin})と前記 T_{gmax} の差は、 40°C 以下であることが好ましく、 30°C 以下であることがさらに好ましい。このような範囲とすることにより、ブロー成形性がより向上する傾向にある。

さらに、上記ポリエステル樹脂と上記ポリアミド樹脂の少なくとも1種が結晶性樹脂の場合、前記結晶性樹脂の結晶化温度(T_c)の内、最も低い温度(T_{cmin})と最も高い温度(T_{gmax})の差が大きい方が好ましい。具体的には、 $T_{cmin} - T_{gmax}$ は、 5°C 以上であることが好ましく、 10°C 以上であることがより好ましい。 $T_{cmin} - T_{gmax}$ の上限値としては、 100°C 以下が实际的である。このような範囲とすることにより、ブロー成形性がより向上する傾向にある。

【0059】

その他、本発明の多層容器の製造方法は、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、特開2016-198912号公報の段落0070~0074、特開2016-169027号公報の段落0085~0119および特開昭60-232952号公報の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

【実施例】

【0060】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。

【0061】

原材料

<ポリアミド樹脂(A):MXD6の合成>

攪拌機、分縮器、冷却器、温度計、滴下槽および窒素ガス導入管を備えたジャケット付きの50 L反応缶に、アジピン酸15 kg、次亜リン酸ナトリウム水和物13.1 gおよび酢酸ナトリウム6.9 gを仕込み、十分窒素置換し、さらに少量の窒素気流下にて180℃に昇温し、アジピン酸を均一に熔融させた後、系内を攪拌しつつ、これにメタキシリレンジアミン13.9 kgを、170分を要して滴下した。この間、内温は連続的に245℃まで上昇させた。なお重縮合により生成する水は、分縮器および冷却器を通して系外に除いた。メタキシリレンジアミンの滴下終了後、内温をさらに260℃まで昇温し、1時間反応を継続した後、ポリマーを反応缶下部のノズルからストランドとして取り出し、水冷後ペレット化してポリマーを得た。

次に、上記の操作にて得たポリマーを加熱ジャケット、窒素ガス導入管、真空ラインを備えた50 L回転式タンブラーに入れ、回転させつつ系内を減圧にした後、純度99容量%以上の窒素で常圧にする操作を3回行った。その後、窒素流通下にて系内を140℃まで昇温させた。次に系内を減圧にし、さらに190℃まで連続的に昇温し、190℃で30分保持した後、窒素を導入して系内を常圧に戻した後、冷却してポリアミド樹脂(MXD6)を得た。

得られたポリアミド樹脂の融点は、237℃、数平均分子量は26,000、ガラス転移温度は85℃であった。

【0062】

<ポリアミド樹脂(B):MXD6I(IPA50モル%)の合成>

攪拌機、分縮器、全縮器、温度計、滴下口および窒素導入管、ストランドダイを備えた反応容器に、精秤したアジピン酸6,001 g(41.06 mol)、イソフタル酸6,821 g(41.06 mol)、次亜リン酸カルシウム($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$)1.73 g(ポリアミド樹脂中のリン原子濃度として30質量ppm)、酢酸ナトリウム1.11 gを入れ、十分に窒素置換した後、窒素を内圧0.4 MPaまで充填し、さらに少量の窒素気流下で系内を攪拌しながら190℃まで加熱した。酢酸ナトリウム/次亜リン酸カルシウムのモル比は1.33とした。

これにメタキシリレンジアミン11,185 g(82.12 mol)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、内温を上昇させ、265℃に達した時点で反応容器内を減圧にし、さらに内温を上昇させて270℃で10分間、熔融重縮合反応を継続した。その後、系内を窒素で加圧し、得られた重合物をストランドダイから取り出して、これをペレット化し、約21 kgのポリアミド樹脂ペレット(MXD6I(IPA50モル%))を得た。得られたポリアミド樹脂(MXD6I(IPA50モル%))は、115℃、24時間の条件で真空乾燥した。

ポリアミド樹脂(MXD6I)は、昇温過程における結晶融解エンタルピー ΔH_m がほぼ0 J/gであり、非晶性であることが分かった。数平均分子量は13,500であった。T_gは、127℃であった。

【0063】

ポリアミド樹脂(C):PA6I/6T:EMS-CHEMIE社製、Grivory G21、イソフタル酸とテレフタル酸のモル比率は2:1である。非晶性、ガラス転移温度:125℃

ポリアミド樹脂(D):PA6、宇部興産社製、UBEナイロン1022B、ポリエステル樹脂:三菱ケミカル社製、ユニベットBK2180、融点248℃、ガラス転移温度75℃、固有粘度=0.83 dL/g。使用に際しては、除湿乾燥機にて、150℃、8時間乾燥したものをを用いた。固有粘度は、ポリエステル樹脂を、フェノール/1,1,2,2-テトラクロロエタン=6/4(質量比)の混合溶媒に溶解し、25℃に保持して、ウベローデ型粘度計を使用して測定した。

酸化反応促進剤:ステアリン酸コバルト(II)、関東化学社製

【0064】

<ガラス転移温度、融点の測定および結晶融解エンタルピー>

10

20

30

40

50

示差走査熱量の測定は J I S K 7 1 2 1 および K 7 1 2 2 に準じて行った。示差走査熱量計を用い、樹脂ペレットを砕いて示差走査熱量計の測定パンに仕込み、窒素雰囲気下にて昇温速度 1 0 °C / 分で 3 0 0 °C まで昇温し、急冷する前処理を行った後に測定を行った。測定条件は、昇温速度 1 0 °C / 分で、3 0 0 °C で 5 分保持した後、降温速度 - 5 °C / 分で 1 0 0 °C まで測定を行い、ガラス転移温度 (T g)、融点 (T m) および結晶融解エンタルピー (Δ H m) を求めた。

示差走査熱量計としては、島津製作所社 (S H I M A D Z U C O R P O R A T I O N) 製「 D S C - 6 0 」を用いた。

【 0 0 6 5 】

実施例 1 ~ 8、比較例 1 ~ 3 多層ボトルの製造

< プリフォームの製造 >

2 本の射出シリンダーを有する射出成形機 (住友重機械工業製、型式 S E - 1 3 0 D U - C I) および 2 個取りの多層ホットランナー金型 (K o r t e c 社製) を使用して、以下に示した条件で (Y) / (X) / (Y) からなる 3 層構造を一部に有するプリフォームを製造した。

具体的には、まず、層 (Y) を構成する材料として、ポリエステル樹脂を射出シリンダーから射出し、層 (Y) の射出状態を維持しながら、バリア層となる層 (X) を構成する材料として、表に示す各ポリアミド樹脂、ならびに、実施例 2 については、さらに、酸化反応促進剤として、ステアリン酸コバルト (I I) (関東化学社製) をドライブレンドした樹脂混合物を、別の射出シリンダーから、層 (Y) を構成するポリエステル樹脂と共に射出し、最後に層 (Y) を構成するポリエステル樹脂を必要量射出してキャビティーを満たすことにより、(Y) / (X) / (Y) の 3 層構造を一部に有するプリフォーム (2 5 g) を得た (図 1 において符号 1 で示す形状のプリフォーム)。プリフォームの大きさは、全長 9 2 mm、外径 2 2 mm、肉厚 3 . 9 mm であった。

スキン側射出シリンダー温度 : 2 8 5 °C

コア側射出シリンダー温度 : 2 6 5 °C

金型内樹脂流路温度 : 2 9 0 °C

金型冷却水温度 : 1 5 °C

サイクルタイム : 3 3 s

プリフォーム中のバリア層を構成する樹脂混合物の割合 : 5 質量%

【 0 0 6 6 】

< 多層ボトルの製造 >

得られたプリフォームを二軸延伸ブロー成形装置 (フロンティア製、型式 E F B 1 0 0 0 E T) により二軸延伸ブロー成形してペタロイド型ボトルを得た。ボトルの全長は 2 2 3 mm、外径は 6 5 mm、内容積は 5 0 0 m L (表面積 : 0 . 0 4 m²、胴部平均厚み : 0 . 3 3 mm) 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。二軸延伸ブロー成形条件は以下に示したとおりである。得られたボトルの総質量に対する層 (X) の割合は 5 質量% であった。

プリフォーム加熱温度 : 1 1 0 °C

一次ブロー圧力 : 0 . 9 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 s e c

一次ブロー時間 : 0 . 3 0 s e c

二次ブロー時間 : 2 . 0 s e c

ブロー排気時間 : 0 . 6 s e c

金型温度 : 3 0 °C

【 0 0 6 7 】

< ボトルのブロー成形性 >

得られたボトルのブロー成形性について、目視により以下の通り評価した。

A : ボトルの全体に白濁が全く観察されず、優れた透明性・透過性を有していた。

- B：ボトルの一部にわずかな白濁が観察されるが、加熱温度の変更で良品となった。
 C：ボトルの全体にわずかな白濁が観察され、加熱温度の変更でも良品とならなかった。
 D：ボトルの一部に顕著な白濁と、その他の部分全体にわずかな白濁が観察された。
 E：ボトルの全体に顕著な白濁が観察される、バーストが観察された。

【0068】

<ボトルの酸素バリア性>

酸素透過率測定装置（MOC CON社製、商品名「OX-TRAN 2/61」）を使用した。

実施例および比較例で作製したボトルに、水を100mL充填し、酸素分圧0.21atmの条件下で、ボトル内部湿度100%RH（相対湿度）、外湿度50%RH、温度23℃の条件にて、ボトル内部に1atmの窒素を20mL/分で流通させ、200時間後にクロー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量を検出することで、酸素透過率を測定した。

S：0.008cc/(bottle・day・0.21atm)以下

A：0.008cc/(bottle・day・0.21atm)超え0.015cc/(bottle・day・0.21atm)以下

B：0.015cc/(bottle・day・0.21atm)超え0.020cc/(bottle・day・0.21atm)以下

C：0.020cc/(bottle・day・0.21atm)超え0.040cc/(bottle・day・0.21atm)以下

D：0.040cc/(bottle・day・0.21atm)超え

【0069】

<ボトルの耐層間剥離性>

得られた多層ボトルについて、以下のとおり、耐層間剥離性を評価した。

まず、各実施例および比較例で得られたボトルを500mLの着色炭酸水（4.2ガスボリュウム）で満たし、キャップをした後、23℃で48時間静置した。その後、ボトルを胴部が床に接触するように高さ1mから水平落下させた。層間剥離した箇所は白濁様になり目視で区別することができるため、ボトルの層間剥離の有無を目視で判定した。なお、一部でも層間剥離したボトルは層間剥離が起こったものとした。テストボトル数は5本とし、層間剥離が起きた回数を平均した値を採用した。

A：落下回数100回以上であった。

B：落下回数50回以上99回以下であった。

C：落下回数20回以上49回以下であった。

D：落下回数19回以下であった。

【0070】

<ボトル外観（透明性）>

得られた3層ボトルについて、目視で観察し、以下の通り外観を評価した。

A：ボトルの全体に白濁が全く観察されず、優れた透明性・透過性を有していた。

B：ボトルの全体にわずかな白濁が観察された。

C：ボトルの全体に顕著な白濁が観察された。

【0071】

結果を下記表1に示す。

10

20

30

40

50

【表 1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2	比較例3
		95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95
バリア層の組成	PET層比率	質量%										
	バリア層比率	質量%										
	ポリアミド樹脂(A) MXD6; 結晶性PA	90	70	55	45	30	15	55	45	100	70	55
	ポリアミド樹脂(B) MXD6; 非晶PA	3	10	15	25	40	55	15	20	0	0	0
	ポリアミド樹脂(C) PA6I/6T	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	15
ボトルの成形性	ポリアミド樹脂(D) PA6; 脂肪族PA	7	20	30	30	30	30	30	30	0	30	30
	酸化反応促進剤	0	0	0	0	0	0	200	0	0	0	0
ボトルの物性	ブロー成形性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A
	酸素バリア性 OTR	A	B	B	B	B	B	A	B	A	C	C
	耐層間剥離性	B	A	A	A	A	A	A	A	C	B	A
	ボトル外観	B	B	A	A	A	A	A	A	A	C	C

【0072】

上記結果から明らかなとおり、本発明のボトルは、酸素バリア性、透明性および耐層間剥離性に優れていた（実施例 1～8）。さらに、ブロー成形性にも優れていた。

これに対し、バリア層に用いるポリアミド樹脂として、MXD6のみを用いた場合（比較例 1）、バリア性や透明性、および、ブロー成形性は優れているが、耐層間剥離性が劣ってしまった。

また、MXD6に脂肪族ポリアミド樹脂を配合した場合（比較例 2）、酸素バリア性および透明性が劣ってしまった。

一方、MXD6Iの代わりに、PA6I／6Tを用いた場合（比較例 3）、耐層間剥離

性は優れていたが、酸素バリア性や透明性が劣ってしまった。

【符号の説明】

【 0 0 7 3 】

- 1 プリフォーム
- 2 ヒータ
- 3 金型
- 4 延伸ロッド
- 5 多層容器

10

20

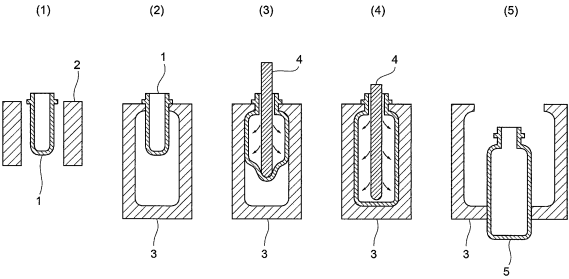
30

40

50

【図面】

【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 L 77/00 (2006.01)**C 0 8 L 77/00****B 2 9 C 49/22 (2006.01)****B 2 9 C 49/22**

(56)参考文献

特表 2 0 0 7 - 5 2 8 9 1 1 (J P, A)

特開昭 6 0 - 2 3 2 9 5 2 (J P, A)

米国特許出願公開第 2 0 0 7 / 0 1 5 4 6 6 8 (U S, A 1)

特開平 0 7 - 2 2 3 3 0 5 (J P, A)

特表 2 0 0 8 - 5 3 1 8 2 7 (J P, A)

国際公開第 2 0 1 8 / 1 8 0 4 0 1 (W O, A 1)

特開 2 0 0 9 - 0 3 5 2 8 6 (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 1 / 0 0****B 6 5 D 1 / 0 2****C 0 8 L 7 7 / 0 0****B 2 9 C 4 9 / 2 2****B 2 9 C 4 9 / 0 6**