(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年2月27日(27.02.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/039967 A1

(51) 国際特許分類:
B65D 1/00 (2006.01)　*B32B 27/36* (2006.01)
B32B 1/02 (2006.01)　*B65B 55/08* (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01)　*B65D 1/02* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2019/031409

(22) 国際出願日：　2019年8月8日(08.08.2019)

(25) 国際出願の言語：　日本語

(26) 国際公開の言語：　日本語

(30) 優先権データ：
特願 2018-157226　2018年8月24日(24.08.2018)　JP

(71) 出願人：三菱瓦斯化学株式会社(**MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.**) [JP/JP]；〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目５番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者：中村 仁(**NAKAMURA, Jin**)；〒2540016 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 Kanagawa (JP).

宮部 高徳(**MIYABE, Takanori**)；〒2540016 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 Kanagawa (JP).

小田 尚史(**ODA, Takafumi**)；〒2540016 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 Kanagawa (JP).

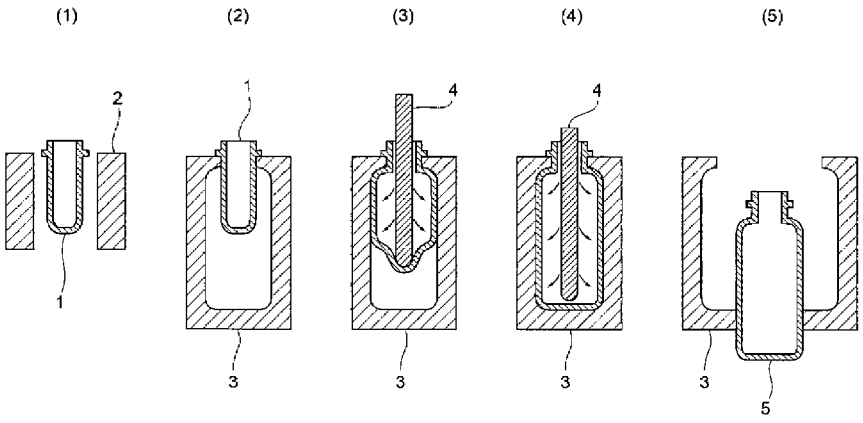
(74) 代理人：平澤 賢一(**HIRASAWA, Kenichi**)；〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目２５番２号 虎ノ門ＥＳビル７階 特許業務法人大谷特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能)：AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,

(54) **Title:** MULTILAYERED CONTAINER AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称： 多層容器及びその製造方法

[図1]



(57) **Abstract:** A multilayered container comprises a polyester layer that contains a thermoplastic polyester resin (X) and a polyamide layer that contains a polyamide resin (Y), wherein the polyester layer is an innermost layer and the polyamide layer is an intermediate layer. The polyamide resin (Y) has a diamine-derived constituent unit and a dicarboxylic acid-derived constituent unit, and at least 70 mol% of the diamine-derived constituent unit is a constituent unit derived from xylylenediamine and at least 70 mol% of the dicarboxylic acid-derived constituent unit is a constituent unit derived from α,ω-straight-chain aliphatic dicarboxylic acid having 4 to 20 carbons. Using 100% for an overall thickness, the polyamide layer is present from a position that is 5% to 35% from the inner surface, and the polyamide layer thickness is 1 to 15%.

WO 2020/039967 A1

［続葉有］

QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約:熱可塑性ポリエステル樹脂(X)を含有するポリエステル層と、ポリアミド樹脂(Y)を含有するポリアミド層と、を有し、最内層がポリエステル層であり、かつ、中間層としてポリアミド層を有し、前記ポリアミド樹脂(Y)は、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とを有し、該ジアミンに由来する構成単位の７０モル%以上がキシリレンジアミンに由来する構成単位であり、該ジカルボン酸に由来する構成単位の７０モル%以上が炭素数４～２０のα,ω－直鎖脂肪族ジカルボン酸に由来する構成単位であり、全体厚みを１００%としたとき、ポリアミド層が内表面より５～３５%の位置から存在し、かつ、ポリアミド層の厚みが１～１５%である、多層容器。

明　細　書

発明の名称 ： 多層容器及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、多層容器及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）に代表されるポリエステル樹脂は、透明性、機械的特性、溶融安定性、リサイクル性等に優れるという特徴を有することから、現在、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。一方、ボトル用途では、ポリエステル樹脂のみからなる中空容器では、炭酸ガス、酸素等に対するガスバリア性が必ずしも十分ではない。

そこで、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、中間層として、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１～３）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２０１６－１６９０２７号公報

特許文献2：特開昭６０－２３２９５２号公報

特許文献3：特開２００６－１１１７１８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 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を用いた場合、酸素バリア性に優れた多層容器が得られるが、ポリエステル樹脂から形成される内層や外層と、バリア層（中間層）が、外部からの衝撃等により、層間剥離してしまう場合があることが分かった。

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、酸素バリア性を向上させつつ、耐層間剥離性に優れた多層容器及びその製造方法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] 本発明者等は、上記課題に鑑みて鋭意検討した結果、特定のポリアミド樹脂を含むポリアミド層と、ポリエステル層とを有する多層容器において、ポリアミド層の存在位置、及びポリアミド層の厚みを特定の範囲とすることにより上記の課題が解決されることを見出し、本発明を完成させるに至った。本発明は、以下の〔１〕～〔１１〕を提供する。

[0006] 〔１〕 熱可塑性ポリエステル樹脂（Ｘ）を含有するポリエステル層と、ポリアミド樹脂（Ｙ）を含有するポリアミド層と、を有し、最内層がポリエステル層であり、かつ、中間層としてポリアミド層を有し、前記ポリアミド樹脂（Ｙ）が、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とを有し、該ジアミンに由来する構成単位の７０モル％以上がキシリレンジアミンに由来する構成単位であり、該ジカルボン酸に由来する構成単位の７０モル％以上が炭素数４～２０のα，ω－直鎖脂肪族ジカルボン酸に由来する構成単位であるポリアミド樹脂（Ｙ－１）を含み、全体厚みを１００％としたとき、ポリアミド層が内表面より５～３５％の位置から存在し、かつ、ポリアミド層の厚みが１～１５％である、多層容器。

〔２〕 多層容器の全体の厚みが５０～５００μｍである、〔１〕に記載の多層容器。

〔３〕 多層容器が、ポリアミド層の内側及び外側に少なくとも１層ずつのポリエステル層を有する、〔１〕又は〔２〕に記載の多層容器。

〔４〕 多層容器が、最内層及び最外層としてポリエステル層を有し、中間層としてポリアミド層を有する３層構造である、〔１〕又は〔２〕に記載の多層容器。

〔５〕 熱可塑性ポリエステル樹脂（Ｘ）が、ジカルボン酸に由来する構成単位と、ジオールに由来する構成単位とを有し、該ジカルボン酸に由来す

る構成単位の５０モル％以上がテレフタル酸に由来する構成単位であり、かつ、該ジオールに由来する構成単位の５０モル％以上がエチレングリコールに由来する構成単位である熱可塑性ポリエステル樹脂（Ｘ－１）を含有する、〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の多層容器。

〔６〕　熱可塑性ポリエステル樹脂（Ｘ－１）が、ジカルボン酸に由来する構成単位と、ジオールに由来する構成単位とを有し、該ジカルボン酸に由来する構成単位の９０モル％以上がテレフタル酸に由来する構成単位であり、かつ、該ジオールに由来する構成単位の９０モル％以上がエチレングリコールに由来する構成単位である、〔５〕に記載の多層容器。

〔７〕　ポリアミド樹脂（Ｙ－１）が、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とを有し、該ジアミンに由来する構成単位の８０モル％以上がキシリレンジアミンに由来する構成単位であり、かつ、該ジカルボン酸に由来する構成単位の８０モル％以上がアジピン酸に由来する構成単位である、〔１〕～〔６〕のいずれか１つに記載の多層容器。

〔８〕　ポリアミド層が、実質的に遷移金属を含有しない、〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の多層容器。

〔９〕　容器内部から電子線照射された、〔１〕～〔８〕のいずれかに記載の多層容器。

〔１０〕　ポリアミド層のラジカル濃度が１．０×１０$^{-7}$ｍｏｌ／ｇ以上である、〔１〕～〔９〕のいずれかに記載の多層容器。

〔１１〕　下記工程１及び工程２をこの順で含む、〔１〕～〔１０〕のいずれかに記載の多層容器の製造方法。

工程１：最内層がポリエステル層であり、かつ、中間層としてポリアミド層を有する多層容器成形体を得る工程

工程２：前記多層容器成形体の内部から電子線を照射する工程

発明の効果

[0007]　本発明によれば、酸素バリア性を向上させつつ、耐層間剥離性に優れた多層容器及びその製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]図１は、コールドパリソン成形の各工程を示す概念模式図である。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明を実施形態を用いて説明する。なお、以下の説明において、数値範囲を示す「Ａ～Ｂ」の記載は、「Ａ以上Ｂ以下」（Ａ＜Ｂの場合）、又は、「Ａ以下Ｂ以上」（Ａ＞Ｂの場合）を表す。すなわち、端点であるＡ及びＢを含む数値範囲を表す。

また、質量部及び質量％は、それぞれ、重量部及び重量％と同義である。

[0010] ［多層容器］

本発明の多層容器は、熱可塑性ポリエステル樹脂（Ｘ）を含有するポリエステル層と、ポリアミド樹脂（Ｙ）を含有するポリアミド層と、を有し、最内層がポリエステル層であり、かつ、中間層としてポリアミド層を有し、前記ポリアミド樹脂（Ｙ）が、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とを有し、該ジアミンに由来する構成単位の７０モル％以上がキシリレンジアミンに由来する構成単位であり、該ジカルボン酸に由来する構成単位の７０モル％以上が炭素数４～２０のα，ω－直鎖脂肪族ジカルボン酸に由来する構成単位であるポリアミド樹脂（Ｙ－１）を含み、全体厚みを１００％としたとき、ポリアミド層が内表面より５～３５％の位置から存在し、かつ、ポリアミド層の厚みが１～１５％であることを特徴とする。

[0011] 本発明者らは、熱可塑性ポリエステル樹脂（Ｘ）を含有するポリエステル層と、ポリアミド樹脂（Ｙ）として、特定のポリアミド樹脂（Ｙ－１）を含有するポリアミド層とを有し、最内層がポリエステル層であり、かつ、中間層としてポリアミド層を有する多層容器において、全体厚みを１００％としたとき、ポリアミド層が内表面より５～３５％の位置から存在し、かつ、ポリアミド層の厚みが全体厚みの１～１５％であるようにポリアミド層を配置することにより、優れた酸素バリア性及び耐層間剥離性に優れた多層容器が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。上記の効果が得られる

機構として、以下のように推定される。

従来は、全体厚みの中央部付近に、ガスバリア性を有する特定のポリアミド樹脂（Ｙ－１）を含有するポリアミド層を配置することが行われてきた。しかし、本発明のように、ポリアミド層を多層容器の内表面から近い位置に配置することにより、内容物に近い位置にバリア層が存在することになり、その理由は明らかではないが、驚くべきことに、より酸素バリア性が向上したものと考えられる。なお、バリア層を内側に寄せることにより、バリア層が外側に位置する場合に比べて、ブロー成形時に厚み方向に延伸距離が長くなるため、バリア層の延伸倍率が高くなり、より分子が配向されて分子間の空隙が埋められることにより、より高い酸素バリア性が得られたとも考えられる。また、層間剥離は、外部からの物理的な衝撃により惹起されるが、ポリアミド層から外表面までの距離が長くなることの影響は、予想を超えるものであり、ポリエステル層とポリアミド層との界面が、内表面に近い位置に存在するため、外部からの衝撃が吸収されて、界面に衝撃が伝わりにくくなり、結果として耐層間剥離性が向上したものと推定される。

なお、上記の酸素バリア性及び耐層間剥離性は、多層容器の内部から電子線照射することによって、より向上することも明らかとなった。また、特定のラジカル濃度を有する多層容器が、酸素バリア性及び耐層間剥離性に優れることも明らかとなった。

以下、本発明について詳細に説明する。

[0012] ＜ポリエステル層＞

本発明の多層容器は、熱可塑性ポリエステル樹脂（Ｘ）を含有するポリエステル層を有する。ポリエステル層は、少なくとも多層容器の最内層であり、最内層のポリエステル層は、ポリアミド層と直接的に接するように配置されることが好ましい。

[0013] （熱可塑性ポリエステル樹脂（Ｘ））

ポリエステル層が含有する熱可塑性ポリエステル樹脂（Ｘ）（以下、単に「ポリエステル樹脂（Ｘ）」ともいう。）について以下に説明する。本発明

において、ポリエステル樹脂（Ｘ）として、ポリエステル樹脂の中でも、熱可塑性を示すポリエステル樹脂を使用する。なお、不飽和ポリエステルの中には、熱硬化性を示すポリエステル樹脂も存在する。

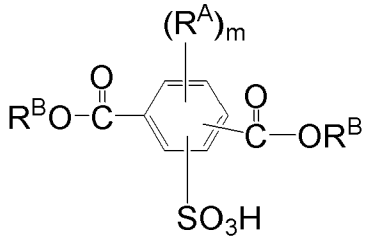
熱可塑性ポリエステル樹脂（Ｘ）としては、ジカルボン酸とジオールとの重縮合ポリマーであることが好ましく、ジカルボン酸に由来する構成単位（以下、「ジカルボン酸単位」ともいう。）としては、芳香族ジカルボン酸に由来する構成単位が好ましく例示され、かつ、ジオールに由来する構成単位（以下、「ジオール単位」ともいう。）としては、脂肪族ジオールに由来する構成単位が好ましく例示される。なお、ジカルボン酸として、ジカルボン酸に加えて、ジカルボン酸のエステルを使用してもよく、具体的には、ジカルボン酸の炭素数１～４のアルキルエステルが好ましく例示される。

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などが挙げられ、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、イソフタル酸、テレフタル酸がより好ましく、テレフタル酸が更に好ましい。なお、上述したように、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。

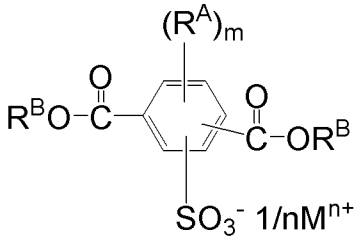
[0014] 芳香族ジカルボン酸として、スルホフタル酸、スルホフタル酸金属塩も挙げられる。スルホフタル酸又はスルホフタル酸金属塩は、それぞれ、下記式（Ｉ）又は（Ｉ’）で表される。

[0015]

[化1]



(I)



(I')

[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、異なっていてもよい。

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

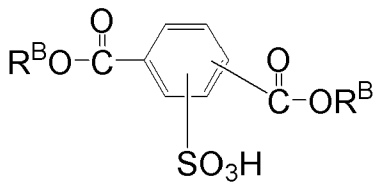
チオ基等が挙げられる。これらの基の中で水素原子を有するものは、更に上述の置換基により置換されていてもよい。

[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、ビフェニル基、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。

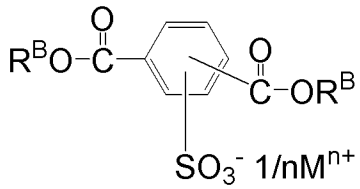
[0019] 上記式（Ｉ）及び（Ｉ’）中、R^Bは、水素原子、又は炭素数１～４のアルキル基を示す。

[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] [化2]



(Ia)



(I'a)

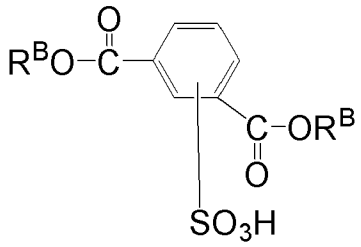
[0022] 上記式（Ｉａ）中、R^Bは、前記式（Ｉ）におけるR^Bと同じである。

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。

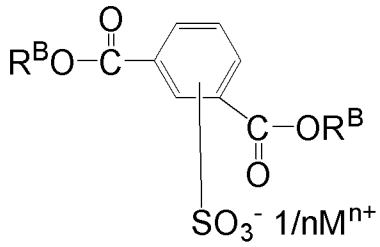
[0023] 更に、前記式（Ｉａ）で表されるスルホフタル酸、又は前記式（Ｉ’ａ）で表されるスルホフタル酸金属塩としては、２つの－ＣＯ－がオルト位に結合したフタル酸構造、メタ位に結合したイソフタル酸構造及びパラ位に結合したテレフタル酸構造が挙げられ、中でもイソフタル酸構造が好ましい。すなわち、下記式（Ｉｂ）で表されるスルホイソフタル酸、及び下記式（Ｉ’

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] [化3]



(Ib)



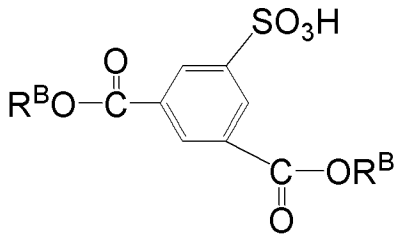
(I'b)

[0025] 上記式（Ｉｂ）中、R^Bは、前記式（Ｉ）におけるR^Bと同じである。

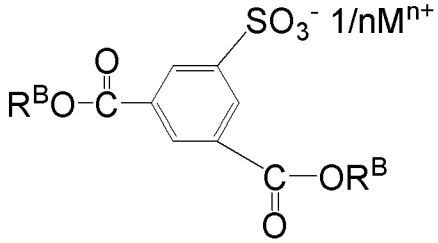
上記式（Ｉ’ｂ）中、R^B、Ｍ、及びｎは、前記式（Ｉ’）におけるR^B、Ｍ、及びｎと同じである。

[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（Ｉｃ）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]



(Ic)



(I'c)

[0028] 上記式（Ｉｃ）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^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。

[0029] ポリエステル樹脂（Ｘ）中、前記式（Ｉｃ）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。

[0030] 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。

[0031] また、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などの直鎖又は分岐構造を有する脂肪族ジオール；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などの脂環式ジオールが挙げられる。これらの中では、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノールが好ましく、エチレングリコールがより好ましい。

また、ポリエステル樹脂が、ジオールに由来する構成単位として、脂環式ジオールに由来する構成単位を含有することも好ましく、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、及び２，２，４，４－テトラメチル－１，３－シクロブタンジオールよりなる群から選択される少なくとも１つの脂環式ジオールが好ましい。前記脂環式ジオールに由来する構成単位を含有する場合、その含有量は、ジオールに由来する構成単位全体に対して、好ましくは１～５０モル％であり、より好ましくは２～４０モル％であり、更に好ましくは３～３０モル％であり、よ

り更に好ましくは５～２５モル％である。

[0032] 本発明において使用される熱可塑性ポリエステル樹脂（Ｘ）としては、ジカルボン酸に由来する構成単位（ジカルボン酸単位）の５０モル％以上が芳香族ジカルボン酸に由来する構成単位であり、かつ、ジオールに由来する構成単位（ジオール単位）の５０％以上が脂肪族ジオールに由来する熱可塑性ポリエステル樹脂を含有することが好ましく、ジカルボン酸単位の５０モル％以上がテレフタル酸に由来する構成単位であり、かつ、ジオール単位の５０モル％以上がエチレングリコールに由来する構成単位である熱可塑性ポリエステル樹脂（Ｘ－１）を含有することがより好ましい。

熱可塑性ポリエステル樹脂（Ｘ－１）は、ジカルボン酸単位の８０モル％以上がテレフタル酸に由来する構成単位であり、かつ、ジオール単位の８０モル％以上がエチレングリコールに由来する構成単位であることがより好ましく、ジカルボン酸単位の９０モル％以上がテレフタル酸に由来する構成単位であり、かつ、ジオール単位の９０モル％以上がエチレングリコールに由来する構成単位であることが更に好ましい。

なお、以下の説明において、ジカルボン酸単位の５０モル％以上がテレフタル酸に由来する構成単位であり、かつ、ジオール単位の５０モル％以上がエチレングリコールに由来する構成単位である熱可塑性ポリエステル樹脂（Ｘ－１）を、ポリエチレンテレフタレートともいう。

上記したようにジカルボン酸単位中に占めるテレフタル酸に由来する構成単位の割合を５０モル％以上とすることで、ポリエステル樹脂が非晶質となりにくく、そのため、多層容器は、その内部に高温のものを充填する時等に熱収縮しにくくなり、耐熱性が良好となる。

熱可塑性ポリエステル樹脂（Ｘ）が、ポリエチレンテレフタレート（熱可塑性ポリエステル樹脂（Ｘ－１））を使用する場合、熱可塑性ポリエステル樹脂（Ｘ）は、ポリエチレンテレフタレート単体で構成されてもよいが、ポリエチレンテレフタレートに加えて、ポリエチレンテレフタレート以外のポリエステル樹脂を含んでいてもよい。ポリエチレンテレフタレートは、好ま

しくは熱可塑性ポリエステル樹脂（Ｘ）全量に対して８０～１００質量％、より好ましくは９０～１００質量％含有される。

ポリエチレンテレフタレート（ポリエステル樹脂（Ｘ－１））の好ましい態様について、以下に説明する。

[0033] ポリエチレンテレフタレートは、テレフタル酸、エチレングリコール以外の二官能性化合物由来の構成単位を含むものであってもよいが、その二官能性化合物としては、テレフタル酸及びエチレングリコール以外の上記した芳香族ジカルボン酸及び脂肪族ジオール、並びに芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジオール以外の二官能性化合物が挙げられる。この際、テレフタル酸、エチレングリコール以外の二官能性化合物由来の構成単位は、ポリエステル樹脂を構成する全構成単位の総モルに対して、２０モル％以下が好ましく、より好ましくは１０モル％以下である。

なお、ポリエステル樹脂が、ポリエチレンテレフタレート以外の場合であっても、脂肪族ジオール、芳香族ジカルボン酸、以外の二官能性化合物由来の構成単位を含むものであってもよい。

[0034] 脂肪族ジオール、芳香族ジカルボン酸以外の二官能性化合物としては、脂肪族ジオール以外の脂肪族二官能性化合物、芳香族ジカルボン酸以外の芳香族二官能性化合物等が挙げられる。

脂肪族ジオール以外の脂肪族二官能性化合物としては、直鎖又は分岐の脂肪族二官能性化合物が挙げられ、具体的には、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などの脂肪族ジカルボン酸；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などの脂肪族ヒドロキシカルボン酸等が挙げられる。

また、上記の脂肪族二官能性化合物は、脂環式二官能性化合物であってもよく、例えば、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などの脂環式ジカルボン酸；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などの脂環式ヒドロキシカルボン酸などが挙げられる。

これらのうち、好ましい脂環式二官能性化合物としては、１，２－シクロヘキサンジカルボン酸、１，３－シクロヘキサンジカルボン酸、及び１，４－シクロヘキサンジカルボン酸等が挙げられる。これら脂環式二官能性化合物由来の構成単位を含む共重合ポリエステル樹脂は製造が容易であり、また、多層容器の落下衝撃強度や透明性を改善させることが可能になる。上述したもののうち、更に好ましいものとしては、容易に入手可能であり高い落下衝撃強度が得られることから、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸が挙げられる。

芳香族ジカルボン酸以外の芳香族二官能性化合物は、特に限定されることはないが、具体例としては、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などの芳香族ヒドロキシカルボン酸；並びにビスフェノール化合物及びヒドロキノン化合物などの芳香族ジオールが挙げられる。

[0035] また、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む場合、その芳香族ジカルボン酸は、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’－ビフェニルジカルボン酸よりなる群から選択されることが好ましい。これらはコストが低く、また、これらのうち１種を含む共重合ポリエステル樹脂は、製造が容易である。ポリエチレンテレフタレートがこれら芳香族ジカルボン酸由来の構成単位を含む場合、そ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、より好ましくは１～１０モル％である。

これらの中で特に好ましい芳香族ジカルボン酸としては、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸が挙げられ、イソフタル酸が最も好ましい。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。

[0036] ポリエチレンテレフタレートは、エチレングリコール成分の二量体であり、ポリエチレンフタレートの製造工程において少量形成される少量のジエチレングリコール副生成物単位を含むことがある。多層容器が良好な物性を保つためには、ポリエステル樹脂中のジエチレングリコール単位の割合は、極力低いことが好ましい。ジエチレングリコール由来の構成単位の割合は、ポリエステル樹脂の全構成単位に対して、好ましくは３モル％以下、より好ましくは２モル％以下であり、更に好ましくは１モル％以下である。

[0037] 熱可塑性ポリエステル樹脂（Ｘ）は、上述したポリエステル樹脂（Ｘ－１）に加えて、他の熱可塑性ポリエステル樹脂を含有してもよく、他の熱可塑性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、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、更に好ましくは９５モル％以上）がテレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸及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（Ｘ－２）が挙げられる。

ポリエステル樹脂（Ｘ－２）は、好ましくは非結晶性ポリエステル樹脂である。

また、他の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、更に好ましくは９５モル％以上）がテレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸及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－シクロヘキサン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（Ｘ－３）が挙げられる。

熱可塑性ポリエステル樹脂（Ｘ）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。

[0038] 熱可塑性ポリエステル樹脂（Ｘ）は、モノカルボン酸、モノアルコール等の単官能性化合物由来の構成単位を含んでもよい。これら化合物の具体例としては、安息香酸、ｏ－メトキシ安息香酸、ｍ－メトキシ安息香酸、ｐ－メトキシ安息香酸、ｏ－メチル安息香酸、ｍ－メチル安息香酸、ｐ－メチル安息香酸、２，３－ジメチル安息香酸、２，４－ジメチル安息香酸、２，５－ジメチル安息香酸、２，６－ジメチル安息香酸、３，４－ジメチル安息香酸、３，５－ジメチル安息香酸、２，４，６－トリメチル安息香酸、２，４，６－トリメトキシ安息香酸、３，４，５－トリメトキシ安息香酸、１－ナフトエ酸、２－ナフトエ酸、２－ビフェニルカルボン酸、１－ナフタレン酢酸及び２－ナフタレン酢酸等の芳香族単官能性カルボン酸；プロピオン酸、酪酸、ｎ－オクタン酸、ｎ－ノナン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸及びリノレン酸等の脂肪族モノカルボン酸；ベンジルアルコール、２，５－ジメチルベンジルアルコール、２－フェネチルアルコール、フェノール、１－ナフトール及び２－ナフトール等の芳香族モノアルコール；ブチルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコール、ペンタデシルアルコール、ステアリルアルコール、ポリエチレン

グリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリテトラメチレングリコールモノアルキルエーテル、オレイルアルコール及びシクロドデカノール等の脂肪族又は脂環式モノアルコール等が挙げられる。

これらの中では、ポリエステル製造の容易性及びそれらの製造コストの観点から、安息香酸、２，４，６－トリメトキシ安息香酸、２－ナフトエ酸、ステアリン酸及びステアリルアルコールが好ましい。単官能性化合物由来の構成単位の割合は、ポリエステル樹脂の全構成単位の総モルに対して好ましくは５モル％以下、より好ましくは３％以下、更に好ましくは１％以下である。単官能性化合物は、ポリエステル樹脂分子鎖の末端基又は分岐鎖の末端基封止として機能し、それによりポリエステル樹脂の過度の高分子量化を抑制し、ゲル化を防止する。

[0039] 更に、熱可塑性ポリエステル樹脂（Ｘ）は、必要な物性を得るために、カルボキシ基、ヒドロキシ基及びそれらのエステル形成基から選択される少なくとも３つの基を有する多官能性化合物を共重合成分としてもよい。多官能性化合物としては、例えば、トリメシン酸、トリメリット酸、１，２，３－ベンゼントリカルボン酸、ピロメリット酸及び１，４，５，８－ナフタレンテトラカルボン酸などの芳香族ポリカルボン酸；１，３，５－シクロヘキサントリカルボン酸などの脂環式ポリカルボン酸；１，３，５－トリヒドロキシベンゼンなどの芳香族多価アルコール；トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセリン及び１，３，５－シクロヘキサントリオールなどの脂肪族又は脂環式多価アルコール；４－ヒドロキシイソフタル酸、３－ヒドロキシイソフタル酸、２，３－ジヒドロキシ安息香酸、２，４－ジヒドロキシ安息香酸、２，５－ジヒドロキシ安息香酸、２，６－ジヒドロキシ安息香酸、プロトカテク酸、ガリック酸及び２，４－ジヒドロキシフェニル酢酸などの芳香族ヒドロキシカルボン酸；酒石酸及びリンゴ酸などの脂肪族ヒドロキシカルボン酸；及びそれらのエステル体が挙げられる。

ポリエステル樹脂中における多官能性化合物由来の構成単位の割合は、ポ

リエステルの全構成単位の総モル数に対して、０．５モル％未満であることが好ましい。

上述のもののうち、好ましい多官能性化合物としては、反応性と製造コストの観点から、トリメリット酸、ピロメリット酸、トリメシン酸、トリメチロールプロパン及びペンタエリスリトールが挙げられる。

[0040] 熱可塑性ポリエステル樹脂（Ｘ）の製造には、公知の方法である直接エステル化法やエステル交換法を適用することができる。ポリエステル樹脂の製造時に使用する重縮合触媒としては、公知の三酸化アンチモン、五酸化アンチモン等のアンチモン化合物、酸化ゲルマニウム等のゲルマニウム化合物、塩化アルミニウム等のアルミニウム化合物等が例示できるが、これらに限定されない。また、他の製造方法として、長い滞留時間及び／又は高温押出のような方法で、異なる種のポリエステル樹脂をエステル交換する方法が挙げられる。

[0041] また、熱可塑性ポリエステル樹脂（Ｘ）は、再生ポリエステル樹脂、あるいは使用済みポリエステル又は工業リサイクル済みポリエステルに由来する材料（例えばポリエステルモノマー、触媒及びオリゴマー）を含んでもよい。

なお、ポリエステル樹脂は、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。

[0042] 熱可塑性ポリエステル樹脂（Ｘ）の固有粘度は、特に制限はないが、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以上であるとポリエステル樹脂の分子量が充分に高いために、多層容器は構造物として必要な機械的性質を発現することができる。

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、測定対象のポリエステル樹脂を溶解して０．２、０．４及び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）により固有粘度を測定したものである

。

[0043] ＜ポリアミド層＞

本発明の多層容器は、ポリアミド樹脂（Ｙ）として、特定のポリアミド樹脂（Ｙ－１）を含有するポリアミド層を有する。該ポリアミド層は、中間層である。また、全体厚みを１００％としたとき、ポリアミド層が内表面より５～３５％の位置から存在し、かつ、ポリアミド層の厚みが１～１５％である。

本発明では、多層容器が上記の特定のポリアミド樹脂（Ｙ－１）を含有するポリアミド樹脂層を有することで、多層容器に高いガスバリア性を持たせることができる。そのため、外部から容器壁を通って酸素が侵入することを防止することができる。更に、後述するように、驚くべきことに、特定の位置に、特定の厚みのポリアミド層を配置することにより、より高い酸素バリア性を発揮すると共に、ポリエステル層との層間剥離が抑制される。

ポリアミド層が含有するポリアミド樹脂（Ｙ）について詳述する。

[0044] （ポリアミド樹脂（Ｙ））

ポリアミド樹脂（Ｙ）は、ジアミンに由来する構成単位（以下、「ジアミン単位」ともいう。）と、ジカルボン酸に由来する構成単位（以下、「ジカルボン酸単位」ともいう。）とを有し、該ジアミンに由来する構成単位（ジアミン単位）の７０モル％以上がキシリレンジアミンに由来する構成単位であり、該ジカルボン酸に由来する構成単位（ジカルボン酸単位）の７０モル％以上が炭素数４～２０のα，ω－直鎖脂肪族ジカルボン酸に由来する構成単位であるポリアミド樹脂（Ｙ－１）を含む。

[0045] 本発明において、ポリアミド樹脂（Ｙ－１）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７０モル％以上含有し、８０～１００モル％含有することが好ましく、９０～１００モル％含有することがより好ましい。

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であることがより

好ましい。そして、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。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（Ｙ－１）はガスバリア性がより良好になる。

[0046] ポリアミド樹脂（Ｙ－１）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てもよいが、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てもよい。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例示できるが、これらに限定されるものではない。

[0047] ポリアミド樹脂（Ｙ－１）において、ジカルボン酸に由来する構成単位の７０モル％以上が炭素数４～２０のα，ω－直鎖脂肪族ジカルボン酸に由来する構成単位である。炭素数４～２０のα，ω－直鎖状脂肪族ジカルボン酸としては、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、ドデカン二酸等が例示され、

これらの中でも、アジピン酸、セバシン酸が好ましい。

ポリアミド樹脂（Ｙ－１）は、ジカルボン酸に由来する構成単位のうち、炭素数４～２０のα，ω－直鎖脂肪族ジカルボン酸に由来する構成単位を７０モル％以上含有し、８０～１００モル％含有することが好ましく、９０～１００モル％含有することがより好ましい。

[0048] ポリアミド樹脂（Ｙ－１）におけるジカルボン酸単位は、炭素数４～２０のα，ω－直鎖脂肪族ジカルボン酸に由来する構成単位のみからなっていてもよいが、炭素数４～２０のα，ω－直鎖脂肪族ジカルボン酸に由来する構成単位以外の構成単位を含有していてもよい。

ここで、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、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例示できるが、これらに限定されるものではない。

[0049] また、ポリアミド樹脂（Ｙ－１）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、かつ、ジカルボン酸単位の７０モル％以上がアジピン酸に由来する構成単位であることが特に好ましく、ジアミン単位の８０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、かつ、ジカルボン酸単位の８０モル％以上がアジピン酸に由来する構成単位であることが最も好ましい。このような構成単位を有するポリアミド樹脂（Ｙ－１）は、ガスバリア性が良好であるうえに、ポリエチレンテレフタレート等の熱可塑性ポリエステル樹脂（Ｘ）と成形加工性が近似するため、多層容器の加工性が良好である。このポリアミド樹脂（Ｙ－１）においては、アジピン酸以外のジカルボン酸単位を構成する化合物としては、炭素数４～２０のα，ω－直鎖状脂肪族ジカルボン酸（但し、アジピン酸は除く）のうち１種以上が好ましく使用される。

[0050] また、好ましいポリアミド樹脂（Ｙ－１）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より好ましい。

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ことができ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。

[0051] ポリアミド樹脂（Ｙ－１）の数平均分子量は、成形性及び酸素バリア性の観点から、好ましくは１０，０００以上、より好ましくは１５，０００以上であり、そして、好ましくは１００，０００以下、より好ましくは５０，０００以下、更に好ましくは４０，０００以下である。数平均分子量は、国際公開第２０１７／０９０５５６号の段落００１６に記載の方法に従って測定される。

ポリアミド樹脂（Ｙ－１）は、結晶性樹脂であることが好ましく、その融点は、成形容易性の観点から、好ましくは１９０℃以上３００℃以下、より好ましくは２００℃以上２７０℃以下、更に好ましくは２１０℃以上２５０℃以下である。

ポリアミド樹脂（Ｙ－１）のガラス転移温度は、成形容易性の観点から、好ましくは７５～９５℃である。

[0052] 本発明において、ポリアミド樹脂（Ｙ）中のポリアミド樹脂（Ｙ－１）の含有量は、酸素バリア性の観点から、好ましくは２０質量％以上、より好ましくは３０質量％以上、更に好ましくは５０質量％以上、より更に好ましく

は６０質量％以上、より更に好ましくは７０質量％以上であり、１００質量％であってもよい。

[0053] 本発明において、ポリアミド樹脂（Ｙ）は、ポリアミド樹脂（Ｙ－１）に加えて、他のポリアミド樹脂を含有していてもよい。他のポリアミド樹脂としては、ジアミン由来の構成単位と、ジカルボン酸単位の構成単位とを含み、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ポリアミド樹脂（Ｙ－２）が例示される（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（Ｙ－２）を配合することにより、透明性及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（Ｙ－２）は、通常、非晶性樹脂である。非晶性樹脂を用いることにより、多層容器の透明性をより向上させることができる。

[0054] ポリアミド樹脂（Ｙ－２）は、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、更に好ましくは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及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（Ｙ－２）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。

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％以下であり、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。

[0055] 本発明では、上述の通り、ポリアミド樹脂（Ｙ－２）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（Ｙ－２）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％以下が更に好ましく、６０モル％以下がより更に好ましく、５８モル％以下がより更に好ましい。

このような範囲とすることにより、本発明の多層容器の酸素バリア性がより向上する傾向にある。

[0056] ポリアミド樹脂（Ｙ－２）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％以上が更に好ましく、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、本発明の多層容器の酸素バリア性がより向上する傾向にある。

炭素数４～２０のα，ω－直鎖脂肪族ジカルボン酸は、上述の通り、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（Ｙ－２）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種又は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。

[0057] ポリアミド樹脂（Ｙ－２）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％以上であることが更に好ましく、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、本発明の多層容器の透明性がより向上する傾向にある。

[0058] 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種又は２種以上を混合して使用できる。

ポリアミド樹脂（Ｙ－２）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（Ｙ－２）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％以下が更に好ましい。このような構成とすることにより、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。

[0059] なお、ポリアミド樹脂（Ｙ－２）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及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。更に、ポリアミド樹脂（Ｙ－２）は、合成に用いた添加剤等の微量成分が含まれる。ポリアミド樹脂（Ｙ－２）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又はジアミン由来の構成単位である。

[0060] ポリアミド樹脂（Ｙ－２）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（Ｙ－２）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、更には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（Ｙ－２）のＭｎがポリアミド樹脂（Ｙ－１）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（Ｙ－２）のＭｎがポリアミド樹脂（Ｙ－１）のＭｎよりも、５，０００以上小さいことであり、更に好ましくは、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。前記ポリアミド樹脂（Ｙ－２）のＭｎとポリアミド樹脂（Ｙ－１）のＭｎの差の上限は、２５，０００以下であることが例示される。このような構成とすることにより、ポリアミド樹脂（Ｙ－１）とポリアミド樹脂（Ｙ－２）の分散性、相溶性が良好となり、透明性とガスバリア性がより優れる傾向にある。

[0061] ポリアミド樹脂（Ｙ－２）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、１０

１～１４０℃であることが更に好ましく、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。

[0062] 本発明において、ポリアミド樹脂（Ｙ）中のポリアミド樹脂（Ｙ－２）の含有量は、耐層間剥離性、透明性及びバリア性の観点から、好ましくは１０質量％以上、より好ましくは２０質量％以上、より更に好ましくは３０質量％以上であり、そして、好ましくは８０質量％以下、より好ましくは７０質量％以下、更に好ましくは５０質量％以下である。

本発明において、ポリアミド樹脂（Ｙ）中のポリアミド樹脂（Ｙ－１）とポリアミド樹脂（Ｙ－２）の合計含有量は、好ましくは５０質量％以上、より好ましくは７０質量％以上、更に好ましくは９０質量％以上であり、１００質量％であってもよい。

また、ポリアミド樹脂（Ｙ－１）及びポリアミド樹脂（Ｙ－２）は、それぞれ１種単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。

[0063] 前記のジアミン及びジカルボン酸以外にも、ポリアミド樹脂（Ｙ）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使用できる。

[0064] 本発明においてポリアミド樹脂は、溶融状態での重縮合反応（以下、「溶融重縮合」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、加えた水及び縮合水を除きながら溶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、ジアミンを溶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、反応系を均一な液状状態で保つために、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、ポリアミド樹脂は、必要に応じて溶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。

[0065] 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してもよい。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、溶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。

リン原子含有化合物の好ましい具体例としては、次亜リン酸化合物（ホスフィン酸化合物又は亜ホスホン酸化合物ともいう）や亜リン酸化合物（ホスホン酸化合物ともいう）等が挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。リン原子含有化合物は有機金属塩であってもよいが、中でもアルカリ金属塩が好ましい。

次亜リン酸化合物の具体例としては、次亜リン酸；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等の次亜リン酸金属塩；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の次亜リン酸化合物；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等のフェニル亜ホスホン酸金属塩等が挙げられる。

亜リン酸化合物の具体例としては、亜リン酸、ピロ亜リン酸；亜リン酸水素二ナトリウム、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の亜リン酸金属塩；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の亜リン酸化合物；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のフェニルホスホン酸金属塩等が挙げられる。

リン原子含有化合物は、上記のうち１種類でもよいし、２種以上を併用してもよい。上記の中でも、ポリアミド樹脂の重合反応を促進する効果の観点及び着色防止効果の観点から、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等の次亜リン酸金属塩が好ま

しく、次亜リン酸ナトリウムがより好ましい。

[0066] また、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われることが好ましい。重縮合中のポリアミド樹脂の着色を防止するためにはリン原子含有化合物を十分な量存在させる必要があるが、リン原子含有化合物の使用量が多すぎるとアミド化反応速度が促進されすぎてポリアミド樹脂のゲル化を招くおそれがある。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特に限定されないが、好ましい具体例としてアルカリ金属水酸化物やアルカリ金属酢酸塩を挙げることができる。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、水酸化セシウムを挙げることができ、アルカリ金属酢酸塩としては、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸ルビジウム、酢酸セシウムを挙げることができる。

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が、好ましくは０．５～１、より好ましくは０．５５～０．９５、更に好ましくは０．６～０．９となる範囲が好ましい。

[0067] 本発明において、ポリアミド樹脂（Ｙ）のアミノ基濃度は、ポリエステル樹脂のリサイクル性を向上させる観点、すなわち、再生ポリエステル樹脂の黄変を抑制する観点から、５０μｍｏｌ／ｇ以下であることが好ましく、４５μｍｏｌ／ｇ以下であることがより好ましく、４０μｍｏｌ／ｇ以下であることが更に好ましく、３０μｍｏｌ／ｇ以下であることがより更に好ましく、２０μｍｏｌ／ｇ以下であることが特に好ましい。

ポリアミド樹脂のアミノ基濃度は、ポリアミド樹脂を精秤し、フェノール／エタノール＝４／１容量溶液に２０～３０℃で撹拌溶解させ、完全に溶解した後、撹拌しつつ、メタノール５ｍＬで容器内壁を洗い流し、０．０１ｍ

ｏｌ／Ｌ塩酸水溶液で中和滴定することで求められる。

ポリアミド樹脂のアミノ基濃度の調整方法は特に限定されないが、ジアミンとジカルボン酸の仕込み比（モル比）を調整して重縮合反応を行う方法、アミノ基をキャップするモノカルボン酸類をジアミンとジカルボン酸と共に仕込んで重縮合反応を行う方法、重縮合反応を行った後、アミノ基をキャップするカルボン酸と反応させる方法等により、アミノ基濃度を低く抑えることができる。

[0068]（遷移金属）

本発明において、ポリアミド層は、ポリアミド樹脂（Ｙ）の酸化反応を誘起させて酸素吸収能を高め、ガスバリア性を更に高める目的で、遷移金属を含んでもよい。

遷移金属としては、元素周期律表の第VIII族の遷移金属、マンガン、銅、及び亜鉛よりなる群から選択される少なくとも１種が好ましく、酸素吸収能を発現させる観点から、コバルト、鉄、マンガン、及びニッケルよりなる群から選択される少なくとも１種がより好ましく、コバルトが更に好ましい。

遷移金属は、単体のほか、上記の金属を含む低価数の酸化物、無機酸塩、有機酸塩、又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－ジケトン又は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。

酸素吸収能が良好に発現する観点から、遷移金属を含むカルボン酸塩、炭酸塩、アセチルアセトナート錯体、酸化物及びハロゲン化物よりなる群から選択される少なくとも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、及びアセチルアセトナート錯体よりなる群から選択される少なくとも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

が更に好ましい。

[0069] 上記遷移金属は、１種を単独で使用してもよく、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

本発明者らは、遷移金属は、酸素吸収能を高める一方で、酸素吸収後にポリアミド樹脂（Ｙ）の分子量が低下する傾向にあることを見出した。分子量の低下により、機械的強度が例えば、引っ張り弾性率の低下が生じると考えられる。従って、機械的強度を維持する観点からは、本発明の多層容器は、遷移金属を実質的に含有しないことが好ましい。

ポリアミド層中の遷移金属の含有量は、ポリアミド樹脂（Ｙ）１００質量部に対して、好ましくは０．０１質量部以下、より好ましくは０．００５質量部以下、更に好ましくはポリアミド層が、実質的に遷移金属を含有しないことである。ここで、ポリアミド層が実質的に遷移金属を含有しないとは、ポリアミド樹脂（Ｙ）１００質量部に対して、遷移金属の含有量が０．００１質量部以下であることを意味し、０．０００１質量部以下であることが好ましい。

なお、遷移金属を含むカルボン酸塩等を使用する場合に、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。

[0070] （その他の成分）

ポリエステル層及びポリアミド層は、各種の添加剤成分を含有してもよい。添加剤成分としては、例えば、着色剤、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。

また、ポリエステル層及びポリアミド層それぞれは、本発明の目的を逸脱しない範囲内において、ポリエステル樹脂及びポリアミド樹脂以外の樹脂成分を含有していてもよい。ポリエステル層において、ポリエステル樹脂（Ｘ）は、主成分となるものであり、具体的には、ポリエステル樹脂（Ｘ）の含有量は、層全体の樹脂量に対して、好ましくは８０～１００質量％、より好ましくは９０～１００質量％である。

ポリアミド層中のポリアミド樹脂（Ｙ）の含有量は、層全体の樹脂量に対

して、好ましくは５０～１００質量％、より好ましくは７０～１００質量％、更に好ましくは８０～１００質量％、より更に好ましくは９０～１００質量％である。

また、ポリエステル樹脂層が、着色剤を含有することが好ましく、黄変に対して補色として機能する点から、青色又は紫色着色剤を含有することが好ましい。ポリエステル層における青色又は紫色着色剤の含有量は、ポリエステル樹脂に対して、好ましくは０．１～１００ｐｐｍであり、より好ましくは０．５～５０ｐｐｍであり、更に好ましくは１～３０ｐｐｍである。

[0071] ＜多層容器＞

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、少なくとも多層積層構造を有する。

本発明の多層容器は、ポリエステル層及びポリアミド層を有し、最内層がポリエステル層であり、かつ、中間層としてポリアミド層を有する。本発明の多層容器は、少なくとも最内層のポリエステル層と、該ポリエステル層に直接的に接するように設けられたポリアミド層を有することが好ましい。

本発明の多層容器は、最内層に加えて、ポリアミド層の外側にも、ポリエステル層を有することが好ましい。すなわち、ポリアミド層の内側及び外側に少なくとも１層ずつのポリエステル層を有することが好ましい。ポリアミド層に直接的に接するようにポリアミド層の外側にポリエステル層を有することがより好ましい。なお、ポリアミド層の外側のポリエステル層は、最外層である場合に限定されるものではなく、前記ポリエステル層の外側に、更に複数の層が設けられていてもよい。

これらの中でも、本発明の多層容器は、最内層及び最外層としてポリエステル層を有し、中間層としてポリアミド層を有する３層構造であることが特に好ましい。すなわち、最内層から最外層に、ポリエステル層／ポリアミド層／ポリエステル層の順に構成される３層構造であることが特に好ましい。３層構造であると、ポリアミド層から外表面までの距離が長くなり、外部からの衝撃が吸収されて、ポリエステル層とポリアミド層との界面に衝撃が伝

わりにくくなり、耐層間剥離性が向上するため、好ましい。

[0072] 本発明の多層容器は、ポリエステル層と、ポリアミド層以外の、その他の層を有していてもよい。その他の層としては、具体的には、ポリエステル層とポリアミド層の間に介在され、これらの層を接着させるための樹脂層や接着剤層が挙げられる。ただし、成形加工性、及びリサイクル時の分別性を向上させる観点から、ポリエステル層とポリアミド層との間には、樹脂層や接着剤層を介在させないことが好ましい。

[0073] 本発明の多層容器の全体厚みを１００％としたとき、ポリアミド層が内表面より５～３５％の位置から存在する。なお、少なくとも、多層容器の胴部のいずれかの位置において、上記の要件を満たしていればよいが、胴部の中央部（多層容器の高さ方向の中央部）において、上記の要件を満たすことが好ましい。

なお、多層容器が複数のポリアミド層を有する場合、少なくとも１層のポリアミド層が、上記の要件を満たしていればよいが、最も内側に存在するポリアミド層が上記の要件を満たすことがより好ましく、多層容器がポリアミド層を１層のみ有し、かつ、該ポリアミド層が上記の要件を満たすことが更に好ましい。

[0074] 多層容器の全体厚みを１００％としたとき、ポリアミド層は、内表面から５～３５％の位置から存在する。ポリアミド層の位置を上記範囲内とすることにより、耐層間剥離性に優れ、更に、酸素バリア性にも優れる多層容器が得られる。また、上記範囲内に存在することによって、後述するように多層容器内部から電子線照射を行った場合であっても、ポリアミド層に電子線が到達し、到達した電子線がラジカルを発生させることによって、より酸素バリア性が向上する。更に、電子線により、ポリエステル層とポリアミド層との界面の接着性が向上し、耐剥離性（耐層間剥離性）がより向上する。

ポリアミド層は、上述した観点から、多層容器の全体厚みを１００％としたとき、内表面から、好ましくは５．５％以上、より好ましくは６％以上、更に好ましくは６．５％以上の位置から存在する。また、好ましくは３０％

以下、より好ましくは２５％以下、更に好ましくは２０％以下、より更に好ましくは１５％以下、より更に好ましくは１３．５％以下、より更に好ましくは１０％以下の位置から存在する。

[0075] 最内層及び最外層としてポリエステル層を有し、中間層としてポリアミド層を有する３層構造である場合、耐層間剥離性の観点から、多層容器の全体厚みを１００％としたとき、ポリアミド層は、外表面から５０％以上の位置から存在することが好ましく、より好ましくは６５％以上、更に好ましくは７０％以上、より更に好ましくは８０％以上の位置から存在する。また、好ましくは９４％以下、より好ましくは９２％以下、更に好ましくは９０％以下、より更に好ましくは８７％以下の位置から存在する。

最内層及び最外層としてポリエステル層を有し、中間層としてポリアミド層を有する３層構造である場合、耐層間剥離性の観点から、最内層のポリエステル層と最外層のポリエステル層の厚みの比（最内層／最外層）は、好ましくは２／９８～４１／５９、より好ましくは３／９７～３８／６２、更に好ましくは４／９６～２８／７２、より更に好ましくは５／９５～２０／８０である。

[0076] また、本発明の多層容器は、全体厚みを１００％としとき、ポリアミド層の厚みが１～１５％である。ポリアミド層の厚みが上記範囲内であると、十分な酸素バリア性が得られると共に、経済的である。また、多層容器内部から電子線照射を行った場合であっても、ポリアミド層に電子線が到達し、ポリアミド層の内側界面のみならず、外側界面に対しても耐剥離性向上効果が期待できる。

ポリアミド層の厚みは、上記の観点から、多層容器の全体厚みを１００％としたとき、好ましくは１．５％以上、より好ましくは２％以上であり、そして、好ましくは１２．５％以下、より好ましくは１０％以下である。

ここで、上述したポリアミド層の位置及び厚み、並びにポリエステル層の厚みは、実施例に記載の方法により測定される。

[0077] なお、ポリアミド層は、多層容器の底部や首部には積層されていなくても

よく、少なくとも胴部の一部、好ましくは胴部の中央部、より好ましくは胴部の長さの５０％以上において、ポリアミド層が上記の厚み及び位置に存在することが好ましい。

[0078] ポリエステル層及びポリアミド層の合計に対するポリアミド樹脂の含有量は、好ましくは０．５～１２質量％であり、より好ましくは１～１０質量％であり、更に好ましくは１．５～８質量％、より更に好ましくは２～７質量％である。

[0079] 多層容器が中空容器である場合、多層容器の全体の厚み（中空容器の胴部における総厚み（すなわち、胴部の全層の合計厚み））は、好ましくは５０～５００μｍ、より好ましくは１００～４５０μｍ、更に好ましくは２００～４００μｍの範囲内である。

また、多層容器が中空容器である場合、容器内側表面からのポリアミド層の位置（最内層のポリエステル層とポリアミド層の界面の位置）は、好ましくは５～３００μｍ、より好ましくは１０～１５０μｍ、更に好ましくは１５～１００μｍ、より更に好ましくは１５～５０μｍ、より更に好ましくは２０～３０μｍである。ポリアミド層の位置を上記範囲内とすることにより、特に多層容器内部から電子線照射を行った場合に、ポリアミド層に電子線が到達し、到達した電子線がラジカルを発生させることによって、ポリアミド層のラジカル濃度が上昇し、より酸素バリア性が向上する。更に、電子線により、ポリエステル層とポリアミド層との界面の接着性が向上し、耐層間剥離性がより向上する。

多層容器の容量は特に限定されないが、酸素バリア性及び耐層間剥離性、並びに、製造上の観点から、好ましくは３０ｍＬ以上３，０００ｍＬ以下、より好ましくは５０ｍＬ以上２，０００ｍＬ以下、更に好ましくは１００ｍＬ以上１，５００ｍＬ以下、より更に好ましくは２００ｍＬ以上１，０００ｍＬ以下、より更に好ましくは２５０ｍＬ以上６００ｍＬ以下である。

[0080] ポリエステル層とポリアミド層とを有する多層容器の酸素吸収性能を発現するまでの誘導期間や、酸素吸収の発現期間は、ポリアミド層の位置や多層

容器の容量によっても異なる。通常、耐層間剥離性と酸素吸収性能をバランスさせる観点からは、ポリアミド層の位置は、後述するプリフォームのサポートリングの下部から、プリフォームの射出ゲート中心から２０～４０ｍｍ程度の位置までが好ましい。一方で、酸素吸収性能を重視する場合は、ポリアミド層の位置は、サポートリングの上部から射出ゲート付近まであることが好ましく、また、ポリアミド層の厚みを厚くすることも好ましい。

また、酸素吸収性能は多層容器の容量によっても異なる。多層容器の質量が同じであれば、５００ｍＬ容量の多層容器よりも、２８０～３５０ｍＬ容量の多層容器の方が、酸素吸収性能の観点からは好ましい。

[0081]（電子線照射及びラジカル濃度）

本発明の多層容器は、容器内部から電子線照射されたものであることが好ましく、ポリアミド層のラジカル濃度が、１．０×１０$^{-7}$ｍｏｌ／ｇ以上であることが好ましい。なお、本発明の多層容器は、後述するプリフォームの内部から電子線照射し、その後、ブロー成形したものであってもよく、また、ブロー成形後の多層容器成形体の内部から電子線照射したものであってもよい。これらの中でも、ブロー成形後の多層容器成形体の内部から電子線照射したものであることが好ましい。

従来から、容器の滅菌を目的として、電子線照射が行われている。電子線滅菌は、γ線やＸ線による滅菌とは異なり、処理時間が短いという利点を有する。容器では、容器内部のみを滅菌すればよいことから、近年、容器内表面のみに電子線を照射して、容器内部を滅菌処理することが行われている。容器内部から電子線を照射する場合には、容器外部から電子線照射をする場合に比べて、低い加速電圧で滅菌処理することが可能であり、省エネルギーの観点でも利点を有する。

本発明の多層容器は、内表面の近傍にポリアミド層が設けられているため、容器内部から電子線照射した場合であっても、ポリアミド層まで電子線が到達可能である。

本発明者らは、本発明の多層容器が容器内部から電子線照射された場合に

は、多層容器の酸素バリア性能がより向上することを見出した。その詳細な理由は不明ではあるが、本発明の多層容器では、ポリアミド層が内表面近傍に設けられているため、ポリアミド層が電子線照射され、ポリアミド層中にラジカルが発生し、該ラジカルが酸素吸収能を有するために、ポリアミド層がより高い酸素バリア性を有することとなったと推定される。

また、本発明の多層容器が容器内部から電子線照射された場合には、耐剥離性（耐層間剥離性）がより向上することを見出した。その詳細な理由は不明ではあるが、上述したように、本発明の多層容器では、ポリアミド層とポリエステル層との界面に電子線が到達可能であり、電子線の照射により、ポリエステル層及びポリアミド層にラジカルが発生し、これにより、ポリエステル層とポリアミド層との界面に、酸素原子、窒素原子、又は水酸基を介して、結合が形成され、その結果、ポリアミド層とポリエステル層との接着性が向上し、耐剥離性（耐層間剥離性）に優れる多層容器が得られたものと推定される。

電子線の照射条件については後述する。

[0082] 酸素バリア性と耐層間剥離性を向上させる観点から、ポリアミド層のラジカル濃度は、１．０×１０$^{-7}$ｍｏｌ／ｇ以上が好ましく、３．０×１０$^{-7}$ｍｏｌ／ｇ以上がより好ましく、７．０×１０$^{-7}$ｍｏｌ／ｇ以上が更に好ましく、１０×１０$^{-7}$ｍｏｌ／ｇ以上がより更に好ましく、５０×１０$^{-7}$ｍｏｌ／ｇ以上がより更に好ましい。また、上限値には特に制限はないが、電子線照射にかかるエネルギーを節約する点から、２００×１０$^{-7}$ｍｏｌ／ｇ以下が好ましく、１００×１０$^{-7}$ｍｏｌ／ｇ以下がより好ましい。ラジカル濃度は、実施例に記載の方法によって測定することができる。

[0083] 本発明の多層容器は、中空容器であることが好ましく、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。内部に充填される液体としては、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、アルコール飲料等の飲料；ソース、醤

油、シロップ、みりん類、ドレッシング等の液体調味料；農薬、殺虫剤等の化学品；医薬品；洗剤等、種々の物品を挙げることができる。特に、酸素存在下で劣化を起こしやすい飲料や炭酸飲料、例えば、ビール、ワイン、コーヒー、コーヒー飲料、フルーツジュース、炭酸ソフトドリンク、炭酸水、茶類が好ましく挙げられる。

[0084] また、本発明の多層容器は、酸素バリア性に優れ、容器の酸素バリア性（ｍＬ／ｂｏｔｔｌｅ・ｄａｙ・０．２１ａｔｍ）が、好ましくは０．０４０以下であり、より好ましくは０．０３５以下であり、更に好ましくは０．０３０以下である。なお、前記の酸素バリア性は、後述する実施例で作製した容器を基準としている。

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。測定にはＭＯＣＯＮ社製ＯＸ－ＴＲＡＮ２／６１を使用し、得られた５００ｍＬのボトルに１００ｍＬの水を充填し、酸素分圧０．２１ａｔｍ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する。

[0085] ［多層容器の製造方法］

本発明の多層容器の製造方法は、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。具体的には、射出成形機から金型中に溶融した樹脂又は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、押出成形機から金型中に溶融した樹脂又は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）。

本発明の多層容器はインジェクションブロー成形で作製することが好ましい。

[0086] 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。

本発明の多層容器は、コールドパリソン成形してもよく、ホットパリソン成形してもよい。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、保管されたのちに、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。一方、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、温調ゾーン及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。

[0087] 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。図１は、コールドパリソン成形の各工程を示す概念模式図である。しかし、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いうまでもない。

図１では、まず、プリフォーム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。

次いで、加熱されたプリフォーム１に、二軸延伸ブロー成形を行う。すなわち、金型３に設置され（図１の（２））、延伸ロッド４によって延伸しながら、ブロー成形する（図１の（３）及び（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。

更に、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））。

[0088] コールドパリソン成形において、ブロー成形前のパリソン温度は、ポリエステル層を構成する熱可塑性ポリエステル樹脂（Ｘ）及びポリアミド層を構成するポリアミド樹脂（Ｙ）のガラス転移温度（Ｔｇ）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、本発明の多層容器を構成する熱可塑性ポリエステル樹脂（Ｘ）及びポリアミド樹脂（Ｙ）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（Tg_{max}）を超える温度が好ましく、（Tg_{max}＋０．１）℃～（Tg_{max}＋５０）℃の温度範囲がより好ましい。

また、上記熱可塑性ポリエステル樹脂（Ｘ）及び上記ポリアミド樹脂（Ｙ）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（Tg_{min}）と前記Tg_{max}の差は、４０℃以下であることが好ましく、３０℃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、ブロー成形性がより向上する傾向にある。

更に、上記熱可塑性ポリエステル樹脂（Ｘ）と上記ポリアミド樹脂（Ｙ）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（Ｔｃ）の内、最も低い温度（Tc_{min}）と、熱可塑性ポリエステル樹脂（Ｘ）及びポリアミド樹脂（Ｙ）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（Tg_{max}）との差が大きい方が好ましい。

具体的には、$Tc_{min}-Tg_{max}$は、５℃以上であることが好ましく、１０℃以上であることがより好ましい。

$Tc_{min}-Tg_{max}$の上限値としては、１００℃以下が実際的である。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。

[0089] なお、プリフォームの成形に先立ち、ポリエステル層が熱可塑性ポリエステル樹脂（Ｘ）以外の、その他の成分を含む場合には、予め熱可塑性ポリエステル樹脂（Ｘ）と、その他の成分とを混合して、ポリエステル樹脂混合物又はポリエステル樹脂組成物を調製することが好ましい。なお、前記混合は、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。すなわち、熱可塑性ポリエステル樹脂（Ｘ）と、その他の成分とをドライブレンドして、ポリエステル樹脂混合物を調製してもよく、また、熱可塑性ポリエステル樹脂（Ｘ）と、その他の成分とをメルトブレンドして、ポリエステル樹脂組成物を調製してもよい。これらの中でも、熱履歴を少なくする観点から、ドライブレンドであることが好ましい。ここで、ドライブレンドとは、粉粒状又はペレット状の形態で機械的に混合することを意味する。混合には、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、バンバリーミキサー等の混合装置を使用してもよい。あるいは、成形加工に供する際に、熱可塑性ポリエステル樹脂（Ｘ）の供給フィーダーとは別のフィーダー（あるいは液添装置）にてその他の成分を所定量供給することで、パリソンを成形直前にポリエステル樹脂混合物としてもよい。

また、熱可塑性ポリエステル樹脂（Ｘ）と、その他の成分とを溶融混練する場合には、溶融混練における温度は特に限定されないが、熱可塑性ポリエステル樹脂（Ｘ）が十分に溶融し、その他の成分と十分に混練されるという観点から、好ましくは３００～２５５℃であり、より好ましくは２９０～２６０℃であり、更に好ましくは２８５～２６５℃である。また、溶融混練する時間は特に限定されないが、熱可塑性ポリエステル樹脂（Ｘ）と、その他の成分とが均一に混合するという観点から、好ましくは１０～６００秒であり、より好ましくは２０～４００秒であり、更に好ましくは３０～３００秒である。溶融混練に使用される装置は特に限定されないが、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）などが挙げられる。

[0090] また、プリフォームの成形に先立ち、ポリアミド層が、ポリアミド樹脂（Ｙ）以外の、その他の成分を含む場合には、予めポリアミド樹脂（Ｙ）と、その他の成分とを混合して、ポリアミド樹脂混合物又はポリアミド樹脂組成物を調製することが好ましい。混合は、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。すなわち、ポリアミド樹脂（Ｙ）と、その他の成分とをドライブレンドして、ポリアミド樹脂混合物を調製してもよく、また、ポリアミド樹脂（Ｙ）と、その他の成分とをメルトブレンドして、ポリアミド樹脂組成物を調製してもよい。これらの中でも、熱履歴を少なくする観点から、ドライブレンドであることが好ましい。混合には、上述したポリエステル樹脂混合物と同様の混合装置が使用される。あるいは、成形加工に供する際に、ポリアミド樹脂（Ｙ）の供給フィーダーとは別のフィーダー（あるいは液添装置）にてその他の成分を所定量供給することで、パリソンを成形直前にポリアミド樹脂混合物としてもよい。

また、ポリアミド樹脂（Ｙ）と、その他の成分とを溶融混練する場合には、溶融混練における温度は特に限定されないが、ポリアミド樹脂（Ｙ）が十分に溶融し、その他の成分と十分に混練されるという観点から、好ましくは３００～２４５℃であり、より好ましくは２９０～２５０℃であり、更に好ましくは２８０～２５５℃である。また、溶融混練する時間は特に限定されないが、ポリアミド樹脂（Ｙ）とその他の成分が均一に混合するという観点から、好ましくは１０～６００秒であり、より好ましくは２０～４００秒であり、更に好ましくは３０～３００秒である。溶融混練に使用される装置は特に限定されないが、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）などが挙げられる。

[0091] 次に、ポリエステル樹脂（Ｘ）又はポリエステル樹脂組成物を第一の押出機から押し出し、ポリアミド樹脂（Ｙ）又はポリアミド樹脂組成物を第二の押出機から押し出し、パリソン（多層プリフォーム）を成形する。より具体

的には、押出成形法、共射出成形法、又は、圧縮成形法等により、多層プリフォームを成形する工程であることが好ましい。

押出成形では、ポリエステル樹脂又はポリエステル樹脂組成物、及びポリアミド樹脂又はポリアミド樹脂組成物を、共押出成形して、多層プリフォームを成形する。

また、共射出成形では、ポリエステル樹脂又はポリエステル樹脂組成物、及びポリアミド樹脂又はポリアミド樹脂組成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。

圧縮成形では、加熱溶融状態のポリエステル樹脂又はポリエステル樹脂組成物が流動する押出流路内に、加熱溶融状態のポリアミド樹脂又はポリアミド樹脂組成物を間歇的に押し出して、押し出されたポリアミド樹脂又はポリアミド樹脂組成物の実質上全体を囲む、ポリエステル樹脂又はポリエステル樹脂組成物を押出流路の押出口から押し出して、溶融樹脂成形材料として適宜成形金型に供給して、次いで圧縮成形して多層プリフォームを成形する方法が例示される。

これらの中でも、生産性の観点から、共射出成形であることが好ましい。

このようにして得られる多層プリフォームは、最内層及び最外層としてポリエステル層を有し、中間層としてポリアミド層を有する３層構造とすることが好ましく、最内層から最外層に、ポリエステル層／ポリアミド層／ポリエステル層の順に構成される３層構造であることがより好ましい。

[0092] 本発明において、全体厚みを１００％としたとき、ポリアミド層が内表面より５～３５％の位置から存在し、また、ポリアミド層の厚みが全体厚みの１～１５％となるように、多層プリフォームを製造することが好ましい。具体的には、上述した射出シリンダーユニットからの射出量を調整することで、所望の位置に所望の厚みでポリアミド層を有する多層容器が得られる。

バリア層の位置を厚み方向に変更したボトルの作製は、ポリエステル内層、ポリアミド層、ポリエステル外層等の各層に対応する各溶融樹脂の金型内への射出量の調整が可能なバルブステム機構を有することで得ることができ

る。この他、ポリエステル層とポリアミド層の合流部における各層の流路の進入角度を調整することでも、ポリアミド層の厚み方向における位置を任意に調整することができる。なお、ポリアミド層の厚み方向の位置を調整する方法は、上記の方法に限定されるものではない。

[0093] 共射出成形によって、最内層及び最外層としてポリエステル層を有し、中間層としてポリアミド層を有する３層構造の多層容器を得る場合において、ポリアミド層を構成するポリアミド樹脂の射出量は、全体の樹脂の射出量に対して、好ましくは１．５％以上、より好ましくは２％以上であり、そして、好ましくは１２．５％以下、より好ましくは１０％以下である。

共射出成形によって、最内層及び最外層としてポリエステル層を有し、中間層としてポリアミド層を有する３層構造の多層容器を得る場合において、最内層のポリエステル層を構成するポリエステル樹脂の射出量は、全体の樹脂の射出量に対して、好ましくは５．５％以上、より好ましくは６％以上、更に好ましくは６．５％以上である。また、好ましくは３０％以下、より好ましくは２５％以下、更に好ましくは２０％以下、より更に好ましくは１５％以下、より更に好ましくは１３．５％以下、より更に好ましくは１０％以下である。

共射出成形によって、最内層及び最外層としてポリエステル層を有し、中間層としてポリアミド層を有する３層構造の多層容器を得る場合において、最内層のポリエステル層を構成するポリエステル樹脂の射出量と最外層のポリエステル層を構成するポリエステル樹脂の射出量の質量比（最内層用樹脂／最外層用樹脂）は、好ましくは２／９８～４１／５９、より好ましくは３／９７～３８／６２、更に好ましくは４／９６～２８／７２、より更に好ましくは５／９５～２０／８０である。

[0094] 本発明の多層容器の製造方法は、以下の工程１及び工程２をこの順で含む製造方法であることが好ましい。

工程１：最内層がポリエステル層であり、かつ、中間層としてポリアミド層を有する多層容器成形体を得る工程

工程２：前記多層容器成形体の内部から電子線を照射する工程

すなわち、本発明の多層容器は、上述のようにして成形することで得られた多層容器成形体に、更に電子線を照射した多層容器であることが好ましい。また、電子線を照射することによって、ポリアミド層のラジカル濃度が１．０×１０$^{-7}$ｍｏｌ／ｇ以上である多層容器とすることが好ましい。

[0095] 多層容器成形体の内部から電子線を照射することにより、より低い加速電圧で滅菌処理することが可能であり、省エネルギーの観点でも利点を有する。

工程２において照射する電子線の加速電圧は、多層容器の内表面を滅菌し、また、ポリアミド層に電子線を到達させて、酸素吸収性能及び耐剥離性（耐層間剥離性）を向上させる観点から、好ましくは１ｋｅＶ以上、より好ましくは５ｋｅＶ以上、更に好ましくは１０ｋｅＶ以上である。また、省エネルギー性の観点から、好ましくは２００ｋｅＶ以下、より好ましくは１５０ｋｅＶ以下、更に好ましくは１３０ｋｅＶ以下である。

また、工程２において照射する電子線の照射強度（吸収線量）は、多層容器の内表面を滅菌し、また、ポリアミド層に電子線を到達させて、酸素吸収性能及び耐剥離性（耐層間剥離性）を向上させる観点から、好ましくは１ｋＧｙ以上、より好ましくは５ｋＧｙ以上、更に好ましくは１０ｋＧｙ以上であり、より更に好ましくは２０ｋＧｙ以上であり、より更に好ましくは４０ｋＧｙ以上であり、そして、省エネルギー性の観点から、好ましくは１００ｋＧｙ以下、より好ましくは７５ｋＧｙ以下、更に好ましくは６０ｋＧｙ以下、より更に好ましくは５０ｋＧｙ以下である。

多層容器の内部から電子線を照射する方法及び装置としては特に限定されず、例えば、特開２０１８－０７２０７６号公報、特開２０１３－１２９４５３号公報等が参照される。

実施例

[0096] 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。

[0097] 実施例、比較例で使用した熱可塑性ポリエステル樹脂（Ｘ）及びポリアミド樹脂（Ｙ－１）は以下の通りである。

＜熱可塑性ポリエステル樹脂（Ｘ）＞

・ＰＥＴ（ポリエステル樹脂）：ポリエチレンテレフタレート（固有粘度：０．８３ｄＬ／ｇ）、商品名：ＢＫ２１８０、三菱ケミカル株式会社製（融点２４８℃）

＜ポリアミド樹脂（Ｙ－１）＞

・ＭＸＤ６（ポリアミド樹脂）：ポリ（メタキシリレンアジパミド）（相対粘度：２．７、融点＝２４０±５℃）、商品名：ＭＸナイロン　Ｓ６００７、三菱ガス化学株式会社製

[0098] [測定・評価方法]

＜ポリアミド層の位置及び厚み＞

実施例及び比較例で作製したボトルにおけるポリアミド層の位置及び厚みは、次のようにして測定した。

ボトル底部から７０ｍｍの位置において、ボトルの水平方向の４方向（０°、９０°、１８０°、２７０°）で、１．５ｃｍ×１．５ｃｍのサンプルをカッターで切り出し、株式会社ミツトヨ製クイックマイクロＭＤＱを用いて全体の厚み（総厚み）を測定し、光の干渉を利用した膜厚計（ＤＣ－８２００、グンゼ株式会社製）を用いて、各層厚みの比率を測定して、得られた全体の厚み（総厚み）と各層厚みの比率からポリアミド層の位置及び、厚みを算出した。なお、ポリエステル層の厚みも、全体の厚み（総厚み）と各層厚みの比率から算出することができる。

[0099] ＜各層の同定方法＞

各層の同定は、下記のＩＲ測定、及び^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定により可能である。

（ＩＲ測定）

各層のサンプルを２ｃｍ×２ｃｍ角に切り出し、以下の装置を用いてＩＲ測定を実施する。

装置：Ｓｐｅｃｔｒｕｍ１００、パーキンエルマージャパン社製

（^{1}Ｈ－ＮＭＲ）

各層のサンプルを取り出し、重トリフルオロ酢酸溶媒に、１ｍｇ／ｍＬの濃度になるように溶解させて、^{1}Ｈ－ＮＭＲを実施する。

装置：ＡＶＡＮＣＥ　III－５００、Ａｓｃｅｎｄ™５００、ＢＲＵＫＥＲ社製

[0100] ＜ポリアミド層のラジカル濃度＞

ポリアミド層のラジカル濃度は、次のようにして求めた。

実施例及び比較例で作製したボトルからポリアミド層のみを取り出し、試料質量が１５ｍｇとなるよう切り出し、測定用の試料とした。標準物質(４－ヒドロキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン１－オキシル　フリーラジカル)をベンゼンに溶解して、１．０×１０$^{-5}$ｍｏｌ／Ｌと１．０×１０$^{-6}$ｍｏｌ/Ｌの２種類の標準試料を作製し、測定用試料と標準試料の電子スピン共鳴（ＥＳＲ）を測定した（使用機器：ＪＥＳ－ＦＲ３０　フリーラジカルモニター、日本電子株式会社製）。ポリアミド層のラジカル濃度は、標準物質のラジカルピークと試料のラジカルピークの強度比から算出した。測定下限値は１．０×１０$^{-11}$ｍｏｌ／ｇとした。

[0101] ＜容器の酸素バリア性＞

容器の酸素バリア性は、以下の方法により評価した。

ＡＳＴＭ　Ｄ３９８５に準じて、ＭＯＣＯＮ法による酸素透過度試験を行った。測定にはＭＯＣＯＮ社製ＯＸ－ＴＲＡＮ２／６１を使用した。各実施例及び比較例で得られた５００ｍＬのボトルに１００ｍＬの水を充填し、酸素分圧０．２１ａｔｍ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。

測定開始から３日経過後の酸素透過量値により判断した。

評価基準は、以下の通りである。

Ｓ：０．００８ｍＬ／（ｂｏｔｔｌｅ・ｄａｙ・０．２１ａｔｍ）以下

Ａ：０．００８ｍＬ／（ｂｏｔｔｌｅ・ｄａｙ・０．２１ａｔｍ）を超え、０．０１５ｍＬ／（ｂｏｔｔｌｅ・ｄａｙ・０．２１ａｔｍ）以下

Ｂ：０．０１５ｍＬ／（ｂｏｔｔｌｅ・ｄａｙ・０．２１ａｔｍ）を超え、０．０２０ｍＬ／（ｂｏｔｔｌｅ・ｄａｙ・０．２１ａｔｍ）以下

Ｃ：０．０２０ｍＬ／（ｂｏｔｔｌｅ・ｄａｙ・０．２１ａｔｍ）を超え、０．０４０ｍＬ／（ｂｏｔｔｌｅ・ｄａｙ・０．２１ａｔｍ）以下

Ｄ：０．０４０ｍＬ／（ｂｏｔｔｌｅ・ｄａｙ・０．２１ａｔｍ）を超える

[0102] ＜酸素吸収量試験＞

多層ボトルの胴部を切り出し、ポリアミド層を剥離し、アルミ袋内にポリアミド層を１ｇ入れ、水を２０ｍＬ染み込ませた綿、２００ｍＬの空気を入れて、外部から空気が入ってこないように封をした。２３℃にて保管し、２ヶ月経過後、アルミ袋内の空気を注射機で抜出し、酸素濃度を測定した。

なお、本試験は、実施例５～８、及び比較例４～７において行い、各多層ボトルの酸素吸収量を評価した。

[0103] ＜サイドインパクト試験＞

得られた多層ボトルに炭酸水５００ｍＬを入れ、２３℃、５０％ＲＨの環境で１週間保管したボトルに、サイドインパクト試験機（振り子の先に３ｋｇの錘が付いており、ボトルに対して９０°の位置から振り子を下ろし、ボトルの胴部に衝撃性を与える装置）を用いて、１週間保管後の炭酸水が入ったボトル胴部に繰り返し衝撃を与える試験を行った。試験後にポリエステル層とポリアミド層が剥離していないボトルを合格とした。ポリエステル層とポリアミド層が剥離して不合格となるまでの試験回数が３０回未満のものをＣ、３０回以上３５回未満のものをＢ２、３５回以上４０回未満のものをＢ１、４０回以上のものをＡとした。

ポリエステル層とポリアミド層が剥離するまでの試験回数が多いものほど、耐層間剥離性に優れる。

[0104] 実施例１～８、及び比較例１～７

＜プリフォームの製造＞

各溶融樹脂の金型への射出量の調整が可能なバルブシステム機構を有する射出成形機、及び多層ホットランナー金型を使用して、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層構造を有するプリフォームを製造した。

具体的には、実施例１では、ポリアミド層（バリア層）の開始位置が、全体厚み（総厚み）を１００％としたときに、内表面（内側）から７％となるように、内層のポリエステル層となるポリエステル樹脂の射出量を全体の７％とし、バリア層（中間層）となるポリアミド樹脂の射出量を全体の１０％、外層のポリエステル層となるポリエステル樹脂の射出量を全体の８３％となるように調整して射出して、キャビティーを満たすことにより、ポリエステル層／ポリアミド層／ポリエステル層の３層構造を有するプリフォーム（２５ｇ）を得た。プリフォームの形状は、全長９２ｍｍ、外形２２ｍｍ、肉厚３．９ｍｍであった。

また、実施例２～４、比較例１、２及び３についても、それぞれポリアミド層の内層からの開始位置と、ポリアミド層の厚さが所望の値となるように、ポリエステル樹脂及びポリアミド樹脂の射出量を調整して、射出成形を行った。

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：２６５℃

金型内樹脂流路温度：２９０℃

金型冷却水温度：１５℃

サイクルタイム：３３秒

プリフォーム中の中間層を構成するポリアミド樹脂の割合：５質量％

[0105] ＜多層ボトルの製造＞

上記の製造方法にて作製したプリフォームを用いて、ボトルを成形した。

具体的には、得られたプリフォームを、二軸延伸ブロー成形装置（株式会社フロンティア製、型式ＥＦＢ１０００ＥＴ）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２２３ｍｍ、外径は６５ｍｍ、内容積は５００ｍＬ（表面積：０．０４ｍ^2、胴部平均厚み：０．３５ｍｍ）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通りである。得られたボトルの総質量に対するポリアミド層の割合は５質量％であった。なお、得られた多層ボトルの首部付近、及び底部は、ポリエステル層のみから形成されていた。

プリフォーム加熱温度：１１０℃

一次ブロー圧力：０．９ＭＰａ

二次ブロー圧力：２．５ＭＰａ

一次ブロー遅延時間：０．３０ｓｅｃ

一次ブロー時間：０．３０ｓｅｃ

二次ブロー時間：２．０ｓｅｃ

ブロー排気時間：０．６ｓｅｃ

金型温度：３０℃

[0106] ＜電子線の照射＞

実施例５～８、及び比較例４～７では、上述のようにして、多層ボトルを製造し、得られた多層ボトルの内側から、電子線の照射を行った。

照射した電子線の加速電圧は１００ｋｅＶであり、表２に示す吸収線量となるように照射を行った。

得られた多層ボトルに対して、上述の測定及び評価を行った。

[0107] [表1]

表1

	実施例				比較例		
	1	2	3	4	1	2	3
内外層	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET
中間層	MXD6	MXD6	MXD6	MXD6	MXD6	MXD6	MXD6
ポリアミド層の開始位置（内表面からの厚み、%）	7	13	23	34	43	52	3
電子線照射の有無	無	無	無	無	無	無	無
酸素バリア性試験（mL/bottle・day・0.21atm）	A	A	A	A	B	B	*1
サイドインパクト試験	A	B1	B1	B2	C	C	

*1：中間層が内層表面に露出している箇所があり、成形不良のため、その後の評価を行わなかった。

[0108] [表2]

表2

	実施例				比較例			
	5	6	7	8	4	5	6	7
内外層	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET
中間層	MXD6	MXD6	MXD6	MXD6	MXD6	MXD6	MXD6	MXD6
ポリアミド層の開始位置（内表面からの厚み、%）	13	13	13	24	43	43	52	52
電子線照射の有無	有	有	有	有	有	有	有	有
電子線照射強度（吸収線量:kGy）	10	30	50	30	10	30	10	30
ポリアミド層のラジカル濃度（$\times 10^{-7}$mol/g）*1	3.3	8.3	72	-	測定下限値以下	測定下限値以下	-	-
酸素バリア性試験（mL/bottle・day・0.21atm）	S	S	S	A	B	B	B	B
酸素吸収量試験（mL/cm^3）	5.6	7.3	9.9	4.6	0	0.3	0	0
サイドインパクト試験	A	A	A	A	C	C	C	C

[0109] 表１及び表２に示す多層容器において、胴部中央のポリアミド層の厚みは、全サンプルについて、全体厚みの１０％であった。

表１及び表２の結果から、本発明の要件を満たす実施例１～８では、いずれも高い酸素バリア性及び耐剥離性（耐層間剥離性）を有する多層容器が得られた。また、電子線を照射した実施例５～８では、特に優れた酸素バリア性及び耐剥離性（耐層間剥離性）を有する多層容器が得られた。

なお、電子線の照射により、ポリアミド層が酸素吸収性能を有することが具体的に示され、実施例５～８では、電子線の照射により酸素吸収性能が付与され、これにより、酸素バリア性が向上したものと考えられる。

なお、実施例５、６及び７について、前記のようにポリアミド層のみを切り出し、１５ｍｇの試料サンプルを得て、得られた試料サンプルを用いてＥＳＲ（電子スピン共鳴）測定を行った結果、実施例５、６及び７のポリアミド層のラジカル濃度はそれぞれ３．３×１０$^{-7}$ｍｏｌ／ｇ、８．３×１０$^{-7}$ｍｏｌ／ｇ、７．２×１０$^{-6}$ｍｏｌ／ｇであり、電子線の照射により、ポリアミド層にラジカルが発生していることが示された。

一方、ポリアミド層が内表面より５％未満の位置である、３％の位置から

存在する比較例３では、中間層であるポリアミド層が内表面に露出している箇所があり、成形が不良となった。また、ポリアミド層が内表面より３５％を超える位置から存在している比較例１、２、４～７では、いずれも酸素バリア性能が不十分であり、また、電子線照射による酸素バリア性及び耐剥離性（耐層間剥離性）の向上効果は認められなかった。これは、ポリアミド層が内表面から物理的に遠い位置に存在するため、電子線が十分に届かなかったためと考えられる。また、比較例４及び５において、実施例５、６及び７と同様に、ＥＳＲ測定を行った結果、ラジカルは検出されなかった。これらの結果は表２に示す。

なお、今回の電子線照射条件では、ボトルの内表面から、約１００μｍの深さまで、電子線が到達していると考えられる。従って、実施例５～７では、ポリアミド層の内側及び外側のポリエステル層との界面のいずれの界面にも電子線が到達したと考えられる。

産業上の利用可能性

[0110] 本発明によれば、酸素バリア性を向上させつつ、耐層間剥離性に優れた多層容器が得られる。

本発明の多層容器は、特に、酸素存在下で劣化を起こしやすい飲料や炭酸飲料、例えば、ビール、ワイン、コーヒー、コーヒー飲料、フルーツジュース、炭酸ソフトドリンク、炭酸水、茶類等を収容する容器として好適に使用できる。

符号の説明

[0111] １　プリフォーム

２　赤外線ヒータ

３　金型

４　延伸ロッド

５　多層容器

請求の範囲

[請求項1] 熱可塑性ポリエステル樹脂（Ｘ）を含有するポリエステル層と、

ポリアミド樹脂（Ｙ）を含有するポリアミド層と、を有し、

最内層がポリエステル層であり、かつ、中間層としてポリアミド層を有し、

前記ポリアミド樹脂（Ｙ）が、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とを有し、該ジアミンに由来する構成単位の７０モル％以上がキシリレンジアミンに由来する構成単位であり、該ジカルボン酸に由来する構成単位の７０モル％以上が炭素数４～２０のα，ω－直鎖脂肪族ジカルボン酸に由来する構成単位であるポリアミド樹脂（Ｙ－１）を含み、

全体厚みを１００％としたとき、ポリアミド層が内表面より５～３５％の位置から存在し、かつ、ポリアミド層の厚みが１～１５％である、

多層容器。

[請求項2] 多層容器の全体の厚みが５０～５００μｍである、請求項１に記載の多層容器。

[請求項3] 多層容器が、ポリアミド層の内側及び外側に少なくとも１層ずつのポリエステル層を有する、請求項１又は２に記載の多層容器。

[請求項4] 多層容器が、最内層及び最外層としてポリエステル層を有し、中間層としてポリアミド層を有する３層構造である、請求項１又は２に記載の多層容器。

[請求項5] 熱可塑性ポリエステル樹脂（Ｘ）が、ジカルボン酸に由来する構成単位と、ジオールに由来する構成単位とを有し、該ジカルボン酸に由来する構成単位の５０モル％以上がテレフタル酸に由来する構成単位であり、かつ、該ジオールに由来する構成単位の５０モル％以上がエチレングリコールに由来する構成単位である熱可塑性ポリエステル樹脂（Ｘ－１）を含有する、請求項１～４のいずれかに記載の多層容器

。

[請求項6] 熱可塑性ポリエステル樹脂（Ｘ－１）が、ジカルボン酸に由来する構成単位と、ジオールに由来する構成単位とを有し、該ジカルボン酸に由来する構成単位の９０モル％以上がテレフタル酸に由来する構成単位であり、かつ、該ジオールに由来する構成単位の９０モル％以上がエチレングリコールに由来する構成単位である、請求項５に記載の多層容器。

[請求項7] ポリアミド樹脂（Ｙ－１）が、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とを有し、該ジアミンに由来する構成単位の８０モル％以上がキシリレンジアミンに由来する構成単位であり、かつ、該ジカルボン酸に由来する構成単位の８０モル％以上がアジピン酸に由来する構成単位である、請求項１～６のいずれか１つに記載の多層容器。

[請求項8] ポリアミド層が、実質的に遷移金属を含有しない、請求項１～７のいずれかに記載の多層容器。

[請求項9] 容器内部から電子線照射された、請求項１～８のいずれかに記載の多層容器。

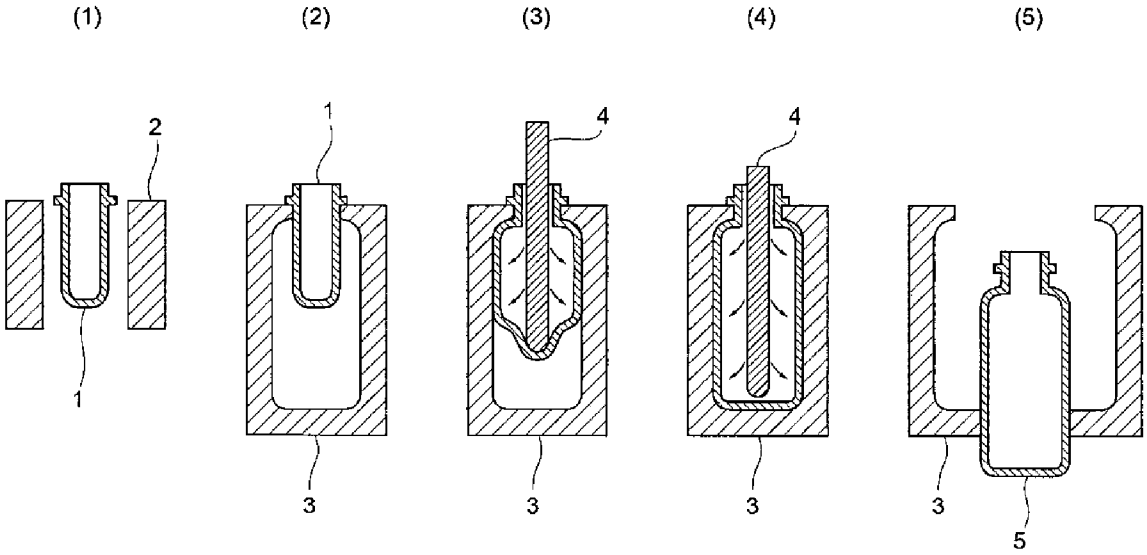
[請求項10] ポリアミド層のラジカル濃度が１．０×１０$^{-7}$ｍｏｌ／ｇ以上である、請求項１～９のいずれかに記載の多層容器。

[請求項11] 下記工程１及び工程２をこの順で含む、請求項１～１０のいずれかに記載の多層容器の製造方法。

工程１：最内層がポリエステル層であり、かつ、中間層としてポリアミド層を有する多層容器成形体を得る工程

工程２：前記多層容器成形体の内部から電子線を照射する工程

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/031409

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. B65D1/00(2006.01)i, B32B1/02(2006.01)i, B32B27/34(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i, B65B55/08(2006.01)i, B65D1/02(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int. Cl. B65D1/00-1/02, B32B1/02, B32B27/34-27/36, B65B55/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2003-33964 A (TOYO SEIKAN CO., LTD.) 04 February 2003, paragraphs [0022], [0023], [0088], [0102], fig. 5 (Family: none)	1-8 9-11
Y A	JP 2005-88901 A (KURARAY CO., LTD.) 07 April 2005, paragraph [0005] (Family: none)	9-11 1-8
Y A	JP 2017-122723 A (HAMAMATSU PHOTONICS K.K.) 13 July 2017, paragraph [0005], fig. 2 (Family: none)	11 1-10
Y A	JP 2015-101403 A (HITACHI ZOSEN CORPORATION) 04 June 2015, claim 1, fig. 1 & WO 2015/079750 A1	11 1-10
A	JP 61-259944 A (TOYO SEIKAN CO., LTD.) 18 November 1986 (Family: none)	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 26.08.2019	Date of mailing of the international search report 10.09.2019
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/031409

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2008/126745 A1 (TOYO SEIKAN CO., LTD.) 23 October 2008, & US 2010/0206762 A1 & EP 2130783 A1 & KR 10-2009-0125273 A & CN 101678935 A	1-11
A	WO 2011/132622 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 27 October 2011, & US 2013/0095265 A1 & EP 2561970 A1 & CN 102869489 A & KR 10-2013-0077817 A	1-11
A	JP 2016-198912 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 01 December 2016 (Family: none)	1-11
A	JP 2011-20373 A (ISHIZUKA GLASS CO., LTD.) 03 February 2011 (Family: none)	1-11

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１９／０３１４０９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B65D1/00(2006.01)i, B32B1/02(2006.01)i, B32B27/34(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i, B65B55/08(2006.01)i, B65D1/02(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B65D1/00-1/02, B32B1/02, B32B27/34-27/36, B65B55/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報　１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報　１９７１－２０１９年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０１９年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０１９年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	JP 2003-33964 A（東洋製罐株式会社）2003.02.04, 段落［００２２］－［００２３］，段落［００８８］， 段落［０１０２］，第５図 （ファミリーなし）	1-8 9-11
Y A	JP 2005-88901 A（株式会社クラレ）2005.04.07, 段落［０００５］ （ファミリーなし）	9-11 1-8

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２６．０８．２０１９	１０．０９．２０１９

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	３Ｎ	３７５１
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	米村　耕一 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３３６１		

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y A	JP 2017-122723 A（浜松ホトニクス株式会社）2017.07.13, 段落［０００５］，第２図 （ファミリーなし）	11 1-10
Y A	JP 2015-101403 A（日立造船株式会社）2015.06.04, 請求項１，第１図 & WO 2015/079750 A1	11 1-10
A	JP 61-259944 A（東洋製罐株式会社）1986.11.18, （ファミリーなし）	1-11
A	WO 2008/126745 A1（東洋製罐株式会社）2008.10.23, & US 2010/0206762 A1 & EP 2130783 A1 & KR 10-2009-0125273 A & CN 101678935 A	1-11
A	WO 2011/132622 A1（三菱瓦斯化学株式会社）2011.10.27, & US 2013/0095265 A1 & EP 2561970 A1 & CN 102869489 A & KR 10-2013-0077817 A	1-11
A	JP 2016-198912 A（三菱瓦斯化学株式会社）2016.12.01, （ファミリーなし）	1-11
A	JP 2011-20373 A（石塚硝子株式会社）2011.02.03, （ファミリーなし）	1-11