



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103857430 B

(45)授权公告日 2016.12.07

(21)申请号 201280049312.0

(22)申请日 2012.10.05

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 103857430 A

(43)申请公布日 2014.06.11

(30)优先权数据  
2011-222600 2011.10.07 JP  
2012-005031 2012.01.13 JP  
2012-099155 2012.04.24 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2014.04.04

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2012/075909 2012.10.05

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02013/051686 JA 2013.04.11

(73)专利权人 三菱瓦斯化学株式会社  
地址 日本东京都

(72)发明人 小川俊 广兼岳志 加柴隆史  
荒川翔太 薄田健一郎

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事  
务所(普通合伙) 11277  
代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.  
A61M 5/28(2006.01)  
A61J 1/05(2006.01)  
C08G 63/199(2006.01)

(56)对比文件  
JP 2007302327 A,2007.11.22,权利要求1-6.  
CN 1564848 A,2005.01.12,权利要求1-22.  
CN 1320219 A,2001.10.31,权利要求1-9.  
审查员 韩晓洁

权利要求书2页 说明书29页

(54)发明名称  
医疗用包装容器

(57)摘要  
一种医疗用包装容器以及用于该医疗用包装容器的聚酯的制造方法,所述医疗用包装容器含有聚酯树脂(A1),前述聚酯树脂(A1)中,二醇单元中的1~30摩尔%为选自来源于式(1)、式(2)以及式(3)所示的化合物的、具有桥接脂环骨架的二醇单元中的至少一种,二羧酸单元中的70摩尔%以上为具有萘骨架的二羧酸单元。



CN 103857430 B

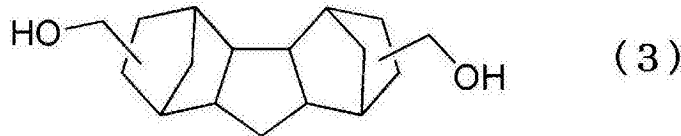
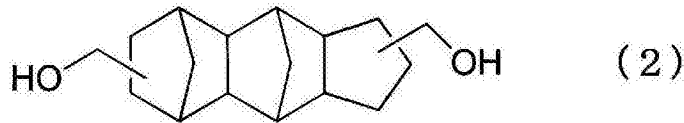
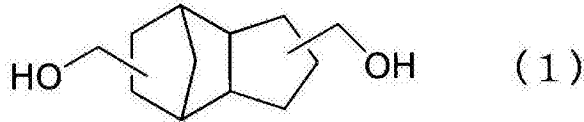
1. 一种医疗用包装容器,其含有聚酯树脂A1,

所述聚酯树脂A1中,

二醇单元中的1~30摩尔%为选自来源于式(1)、式(2)以及式(3)所示的化合物的、具有桥接脂环骨架的二醇单元中的至少一种,

二羧酸单元中的70摩尔%以上为具有萘骨架的二羧酸单元,

所述聚酯树脂A1是锰原子含量为40~200ppm、铈原子含量为50~200ppm、以ppm计铈原子和锰原子的总含量M与磷原子的含量P之比M/P为1.5~4.0的聚酯树脂,



2. 根据权利要求1所述的医疗用包装容器,其中,所述二醇单元中的1~30摩尔%为选自来源于所述式(1)和所述式(2)所示的化合物的、具有桥接脂环骨架的二醇单元中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的医疗用包装容器,其中,所述二醇单元中的1~30摩尔%为来源于所述式(1)所示的化合物的、具有桥接脂环骨架的二醇单元。

4. 根据权利要求1所述的医疗用包装容器,其中,所述具有萘骨架的二羧酸单元来源于选自自由1,3-萘二羧酸、1,4-萘二羧酸、1,5-萘二羧酸、2,6-萘二羧酸、以及2,7-萘二羧酸组成的组中的至少一种二羧酸。

5. 根据权利要求1所述的医疗用包装容器,其中,所述二羧酸单元中的90摩尔%以上为所述具有萘骨架的二羧酸单元。

6. 根据权利要求1所述的医疗用包装容器,其中,所述二醇单元中包含来源于乙二醇的二醇单元。

7. 根据权利要求1所述的医疗用包装容器,其中,所述聚酯树脂A1具有下述(i)~(iii)的全部特性:

(i) 利用差示扫描量热计测定的玻璃化转变温度为110℃以上、

(ii) 透湿系数为 $1\text{g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2/\text{天}$ 以下、

(iii) 透氧系数为 $10\text{cc} \cdot \text{mm}/\text{m}^2/\text{天}/\text{atm}$ 以下。

8. 根据权利要求7所述的医疗用包装容器,其中,所述聚酯树脂A1具有下述(iv)的特性:

(iv) 将厚度 $100\mu\text{m}$ 的薄膜状聚酯树脂浸渍于白蛋白的1wt%水溶液时的氮浓度的增加量为5ppm以下。

9. 根据权利要求1所述的医疗用包装容器,其中,所述聚酯树脂A1具有下述(v)的特性:

(v)基于JIS K7210的熔体流动速率在260℃、2.16kgf的条件下为1~40g/10分钟。

10.根据权利要求1所述的医疗用包装容器,其中,所述聚酯树脂A1是通过包括如下工序的制造方法而得到的:

使含有萘二羧酸二酯的二羧酸二酯成分与含有选自所述式(1)、所述式(2)以及所述式(3)所示的化合物中的至少一种化合物的二醇成分在锰化合物的存在下发生酯交换反应,从而得到低聚物的工序;以及

使所述低聚物在铈化合物的存在下发生缩聚反应的工序,  
该制造方法使用磷化合物作为热稳定剂。

11.根据权利要求10所述的医疗用包装容器,其中,所述二醇成分还含有乙二醇。

12.根据权利要求1所述的医疗用包装容器,其中,所述医疗用包装容器具有由至少3层构成的多层结构,所述多层结构中的最内层和最外层含有所述聚酯树脂A1。

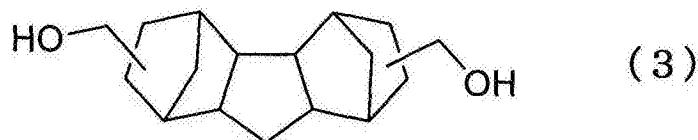
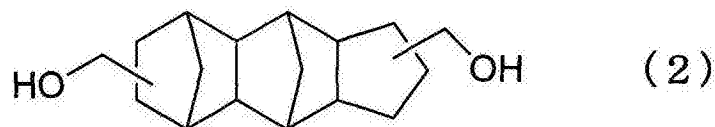
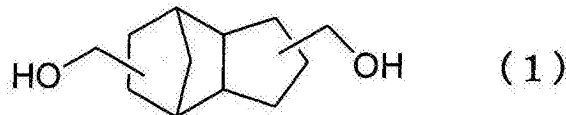
13.根据权利要求12所述的医疗用包装容器,其中,所述多层结构中的中间层的至少一层含有聚烯烃树脂B。

14.一种聚酯树脂的制造方法,其包括如下工序:

使含有萘二羧酸二酯的二羧酸二酯成分与含有二醇成分中的1~30摩尔%的选自式(1)、式(2)以及式(3)所示的化合物中的至少一种化合物、和乙二醇的二醇成分在锰化合物的存在下发生酯交换反应,从而得到低聚物的工序;以及

使所述低聚物在铈化合物的存在下发生缩聚反应的工序,  
该制造方法使用磷化合物作为热稳定剂,

所述聚酯树脂的锰原子含量为40~200ppm、铈原子含量为50~200ppm、以ppm计铈原子和锰原子的总含量M与磷原子的含量P之比M/P为1.5~4.0,



15.根据权利要求14所述的聚酯树脂的制造方法,其中,所述锰原子来源于醋酸锰,所述铈原子来源于三氧化铈,所述磷原子为来源于磷酸的磷原子。

16.根据权利要求14所述的聚酯树脂的制造方法,其中,所述二醇成分中,乙二醇与所述式(1)、所述式(2)以及所述式(3)所示的化合物的总量之比为70~99摩尔%/30~1摩尔%。

17.根据权利要求14所述的聚酯树脂的制造方法,其中,所述萘二羧酸二酯为2,6-萘二羧酸二甲酯。

## 医疗用包装容器

### 技术领域

[0001] 本发明涉及医疗用包装容器。尤其是,本发明涉及用于预先将药液以密封状态进行填充、保存的医疗用包装容器。

[0002] 另外,本发明涉及聚酯树脂的制造方法。

### 背景技术

[0003] 作为用于以密闭状态填充、保存药液的医疗用包装容器,使用安瓿瓶、管形瓶、预充式注射器等。以往,作为它们的原材料而使用了玻璃。然而,玻璃制容器存在掉落时会破损、由于比重大而导致医疗用包装容器变重等缺点。另外,玻璃制容器还存在以下缺点:在填充有药剂等的状态下保存时,会向容器的内容液中溶出碱(Na<sup>+</sup>)或者产生鳞片之类的微细物质,或者在使用着色了的遮光性玻璃制容器时,着色用的金属有可能混入到内容物中等。因此,寻求用塑料制医疗用包装容器来代替玻璃制医疗用包装容器。

[0004] 作为安瓿瓶、管形瓶、预充式注射器等医疗用包装容器所要求的特性,可列举出:透明性、机械强度是必须的,耐受高温灭菌处理的耐高温性、用于耐受高温灭菌处理和/或辐射线灭菌处理的耐灭菌处理性、用于防止水分逸散的水蒸气阻隔性、用于防止以蛋白质为代表的药液的氧化的氧气阻隔性、用于防止以蛋白质为代表的药液的吸附的低药液吸附性、成型性等。

[0005] 例如,对于预充式注射器而言,研究了聚碳酸酯、聚丙烯、环烯烃聚合物等作为代替玻璃的塑料,但现状是其不满足水蒸气阻隔性、氧气阻隔性、药液吸附性的要求,用其来代替玻璃尚未取得进展。具体而言,聚碳酸酯存在由于水蒸气阻隔性不足而导致药液的水分挥发的问题,聚丙烯、环烯烃聚合物的预充式注射器存在以下问题:由于其氧气阻隔性不足而使药液发生氧化,由于药液吸附性低得不充分而使特定的药液成分变得稀薄。另外,同样的问题在安瓿瓶、管形瓶中也有发生。

[0006] 已知聚酯树脂的氧气阻隔性良好,蛋白质吸附性小。聚萘二甲酸乙二醇酯(以下有时称为PEN)还兼具水蒸气阻隔性,但因其结晶性而在煮沸消毒时发生部分晶化,从而产生尺寸变化,作为注射器不能充分起作用。我公司在专利文献1中提出了由将特定二醇共聚而得到的PEN系树脂制成的预充式注射器。

[0007] 专利文献2中公开了使用丁基橡胶制的垫片的预充式注射器,并记载了其外筒使用聚丙烯或环状聚烯烃。

[0008] 专利文献3中公开了由包含三环癸烷二甲醇类的二醇和二羧酸形成的聚酯聚合物,作为其用途记载了注射器等医疗器具材料。

[0009] 专利文献4中公开了聚烯烃系树脂材料制的医疗用容器。

[0010] 专利文献5中公开了聚酯系树脂材料制的医疗用容器。

[0011] 专利文献6中公开了一种预充式注射器,其为注射筒(barrel)的最内层和最外层由聚烯烃树脂制成、中间层由阻隔性优异的树脂制成的多层结构。

[0012] 作为热塑性聚酯树脂之一的聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂(以下有时称为PET)由于

透明性、机械强度、熔融稳定性、耐溶剂性、保香性、再循环性优异,因此广泛利用于薄膜、片、中空容器等。然而,PET的玻璃化转变温度不一定可以说足够高,广泛地进行基于共聚的改性。另外,在获得厚壁成型体时存在因其结晶性而导致透明性受损这样的问题。

[0013] 近年来,在热塑性聚酯之中,PEN由于与PET相比耐热性高、机械特性、氧气等的阻隔性优异而备受注目,逐渐应用于各种用途、尤其是薄膜、容器。然而,在获得PEN的厚壁成型体时也存在因其结晶性而导致透明性受损这样的问题,因此研究了基于共聚的改性。

[0014] 例如,三环癸烷二甲醇(以下有时称为TCDDM)、五环十五烷二甲醇(以下有时称为PCPDM)由于体积大、具有刚直的骨架,因此使它们共聚而成的聚酯树脂的玻璃化转变温度变高,结晶性受到抑制,可期待成型体的透明性提高(参照专利文献7和8)。

[0015] 另外,专利文献9中公开了以提高透明度等为目的而使用钛、锆、铈等缩聚催化剂和钴等调色剂的对苯二甲酸、乙二醇以及1,4-环己烷二甲醇的共聚聚酯的制造方法。

[0016] 现有技术文献

[0017] 专利文献

[0018] 专利文献1:国际公开第2008/75639号

[0019] 专利文献2:日本特开2004-298220号公报

[0020] 专利文献3:日本特开2001-240661号公报

[0021] 专利文献4:日本特开2003-138074号公报

[0022] 专利文献5:日本特开平8-127641号公报

[0023] 专利文献6:日本特开2004-229750号公报

[0024] 专利文献7:日本特开2007-238856号公报

[0025] 专利文献8:日本特开昭58-174419号公报

[0026] 专利文献9:日本特开2000-504770号公报

## 发明内容

[0027] 发明要解决的问题

[0028] 然而,前述专利文献1的树脂尽管在耐煮沸消毒性、水蒸气阻隔性、氧气阻隔性、低蛋白质吸附性方面可观察到改善,但存在进一步改善的必要性,尤其是对于蛋白质的低吸附性,不能说其足够小。

[0029] 专利文献2的预充式注射器不具备充分的耐灭菌处理性、低药液吸附性、水蒸气阻隔性、氧气阻隔性。

[0030] 专利文献3中针对用于以密闭状态填充、保存药液的预充式注射器所需要的水蒸气阻隔性、氧气阻隔性、低蛋白质吸附性并无记载。

[0031] 专利文献4那样的聚烯烃系树脂材料制的容器虽然水蒸气阻隔性优异,但存在由于氧气阻隔性不充分而导致药液氧化、因药液吸附性而导致特定的药液的成分变得稀薄的问题。

[0032] 专利文献5的医疗用容器虽然氧气阻隔性得以改善,但与由聚烯烃系树脂制成的容器相比存在水蒸气阻隔性差、药液的水分挥发的担心。

[0033] 专利文献6的预充式注射器虽然氧气阻隔性得以改善,但药液吸附性的改善尚不充分。

[0034] 另外,共聚聚酯与PET同样通常通过使用锑化合物或钛化合物作为聚合催化剂的聚合来制造,但仅单纯地应用PET的制造条件时,有时聚合活性不足或者聚合物的色调差。

[0035] 例如,作为缩聚催化剂而将锑化合物单独使用或与磷系热稳定剂组合使用时,锑化合物的一部分被还原成锑金属,因此存在所得共聚聚酯的颜色变暗的问题。另一方面,为了抑制锑化合物的还原而减少磷系热稳定剂的用量时,存在所得共聚聚酯的黄色度变强的问题,其结果,存在无法获得透明性高的聚酯这一问题。即,难以抑制共聚聚酯的暗色化和黄色化这两者。

[0036] 另外,已知使用钛化合物作为缩聚催化剂时,可在所得共聚聚酯中明显观察到钛催化剂特有的黄色。前述专利文献9中,为了改善共聚聚酯的中性色特性而添加钴等调色剂,但使共聚聚酯中含有钴等调色剂时,与使用锑催化剂的情况同样地存在所得共聚聚酯的颜色变暗这一问题。

[0037] 进而,使PEN与TCDDM和/或PCPDM共聚而成的共聚聚酯具有透明性、耐热性、内容物的低吸附性这样的优异特征,但如上所述地仅单纯地使用锑催化剂或钛催化剂时,无法获得在色调方面充分满足市场需求的产品。

[0038] 本发明的目的在于,提供机械强度、耐高温性、水蒸气阻隔性、氧气阻隔性优异、药液吸附性低的医疗用包装容器。

[0039] 另外,本发明的目的在于,提供水蒸气阻隔性、氧气阻隔性优异、药液吸附性低的医疗用多层容器。

[0040] 进而,本发明的目的在于,提供色调优异、暗色化和黄色化这两者均得到抑制的共聚聚酯的制造方法。

[0041] 用于解决问题的方案

[0042] 本发明人等进行了深入研究,结果发现:由具有来源于特定二醇的结构单元的聚酯树脂制成的医疗用包装容器会发挥特别优异的性能,从而完成了本发明。

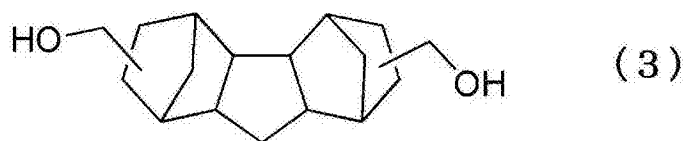
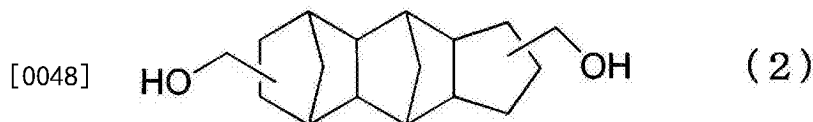
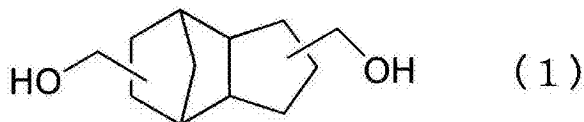
[0043] 即,本发明如下所示。

[0044] 1.一种医疗用包装容器,其含有聚酯树脂(A1),

[0045] 前述聚酯树脂(A1)中,

[0046] 二醇单元中的1~30摩尔%为选自来源于式(1)、式(2)以及式(3)所示的化合物的、具有桥接脂环骨架的二醇单元中的至少一种,

[0047] 二羧酸单元中的70摩尔%以上为具有萘骨架的二羧酸单元。



[0049] 2. 根据前述1.的医疗用包装容器,其中,前述二醇单元中的1~30摩尔%为选自来源于前述式(1)和前述式(2)所示的化合物的、具有桥接脂环骨架的二醇单元中的至少一种。

[0050] 3. 根据前述1.的医疗用包装容器,其中,前述二醇单元中的1~30摩尔%为来源于前述式(1)所示的化合物的、具有桥接脂环骨架的二醇单元。

[0051] 4. 根据前述1.~3.中任一项所述的医疗用包装容器,其中,前述具有萘骨架的二羧酸单元来源于选自由1,3-萘二羧酸、1,4-萘二羧酸、1,5-萘二羧酸、2,6-萘二羧酸、以及2,7-萘二羧酸组成的组中的至少一种二羧酸。

[0052] 5. 根据前述1.~4.中任一项所述的医疗用包装容器,其中,前述二羧酸单元中的90摩尔%以上为前述具有萘骨架的二羧酸单元。

[0053] 6. 根据前述1.~5.中任一项所述的医疗用包装容器,其中,前述二醇单元中包含来源于乙二醇的二醇单元。

[0054] 7. 根据前述1.~6.中任一项所述的医疗用包装容器,其中,前述聚酯树脂(A1)具有下述(i)~(iii)的全部特性:

[0055] (i)利用差示扫描量热计测定的玻璃化转变温度为110°C以上、

[0056] (ii)透湿系数为 $1\text{g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2/\text{天}$ 以下、

[0057] (iii)透氧系数为 $10\text{cc}\cdot\text{mm}/\text{m}^2/\text{天}/\text{atm}$ 以下。

[0058] 8. 根据前述7.所述的医疗用包装容器,其中,前述聚酯树脂(A1)具有下述(iv)的特性:

[0059] (iv)将厚度100 $\mu\text{m}$ 的薄膜状聚酯树脂浸渍于白蛋白的1wt%水溶液时的氮浓度的增加量为5ppm以下。

[0060] 9. 根据前述1.~8.中任一项所述的医疗用包装容器,其中,前述聚酯树脂(A1)具有下述(v)的特性:

[0061] (v)基于JIS K7210的熔体流动速率在260°C、2.16kgf的条件下为1~40g/10分钟。

[0062] 10. 根据前述1.~9.中任一项所述的医疗用包装容器,其中,前述聚酯树脂(A1)是锰原子含量为40~200ppm、锶原子含量为50~200ppm、锶原子和锰原子的总含量(M)(ppm)与磷原子的含量(P)(ppm)之比(M/P)为1.5~4.0的聚酯树脂。

[0063] 11. 根据前述10.所述的医疗用包装容器,其中,前述聚酯树脂(A1)是通过包括如下工序的制造方法而得到的:

[0064] 使含有萘二羧酸二酯的二羧酸二酯成分与含有选自前述式(1)、前述式(2)以及前述式(3)所示的化合物中的至少一种化合物的二醇成分在锰化合物的存在下发生酯交换反应,从而得到低聚物的工序;以及

[0065] 使前述低聚物在锶化合物的存在下发生缩聚反应的工序,

[0066] 该制造方法使用磷化合物作为热稳定剂。

[0067] 12. 根据前述11.所述的医疗用包装容器,其中,前述二醇成分还含有乙二醇。

[0068] 13. 根据前述1.~12.中任一项所述的医疗用包装容器,其中,前述医疗用容器具有由至少3层构成的多层结构,前述多层结构中的最内层和最外层含有前述聚酯树脂(A1)。

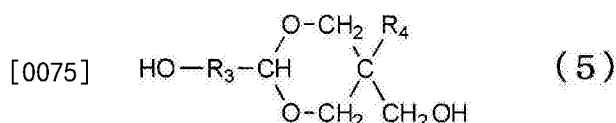
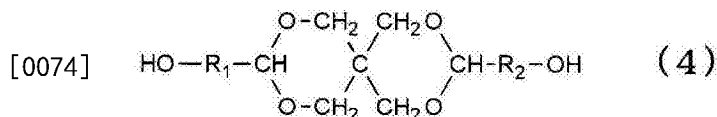
[0069] 14. 根据前述13.所述的医疗用包装容器,其中,前述多层结构中的中间层的至少一层含有聚烯烃树脂(B)。

[0070] 15.一种医疗用包装容器,其中,医疗用容器具有由至少3层构成的多层结构,前述多层结构中的最内层和最外层含有非晶性聚酯树脂(A),前述多层结构中的中间层的至少一层含有聚烯烃树脂(B)。

[0071] 16.根据前述15.所述的医疗用包装容器,其中,前述非晶性聚酯树脂(A)为如下的聚酯树脂(A2):

[0072] 二醇单元中的1~30摩尔%为选自来源于式(4)和式(5)所示的化合物的、具有环状缩醛骨架的二醇单元中的至少一种,

[0073] 二羧酸单元中的70摩尔%以上为具有萘骨架的二羧酸单元。



[0076] (式(4)和(5)中,R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>分别独立地表示选自由碳数为1~10的脂肪族烃基、碳数为3~10的脂环式烃基、以及碳数为6~10的芳香族烃基组成的组中的烃基。)

[0077] 17.根据前述16.所述的医疗用包装容器,其中,前述具有萘骨架的二羧酸单元来源于选自由1,3-萘二羧酸、1,4-萘二羧酸、1,5-萘二羧酸、2,6-萘二羧酸、以及2,7-萘二羧酸组成的组中的至少一种二羧酸。

[0078] 18.根据前述16.或17.所述的医疗用包装容器,其中,前述二羧酸单元中的90摩尔%以上为前述具有萘骨架的二羧酸单元。

[0079] 19.根据前述16.~18.中任一项所述的医疗用包装容器,其中,前述二醇单元中包含来源于乙二醇的二醇单元。

[0080] 20.根据前述14.~19.中任一项所述的医疗用包装容器,其中,前述聚烯烃树脂(B)为选自环烯烃聚合物、环烯烃共聚物以及聚丙烯中的至少一种。

[0081] 21.根据前述1.~20.中任一项所述的医疗用包装容器,其中,前述医疗用容器为安瓿瓶、管形瓶或预充式注射器。

[0082] 另外,本发明人等进行了深入研究,结果发现:通过使用特定量的铈化合物、锰化合物作为催化剂,并使用特定量的磷化合物作为热稳定剂,可以得到色调优异的共聚聚酯,从而完成了本发明。

[0083] 即,本发明如下所示。

[0084] 22.一种聚酯树脂的制造方法,其包括如下工序:

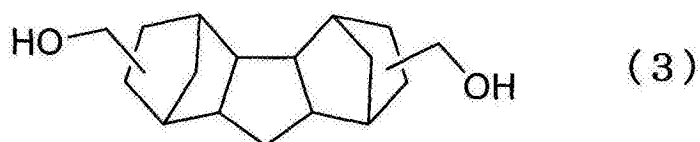
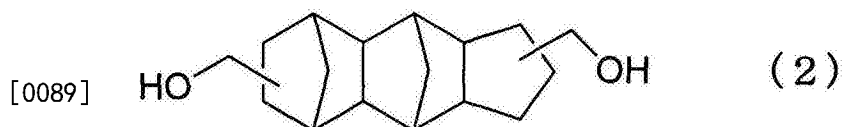
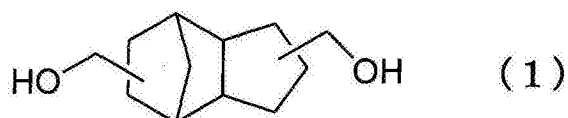
[0085] 使含有萘二羧酸二酯的二羧酸二酯成分与含有选自式(1)、式(2)以及式(3)所示的化合物中的至少一种化合物和乙二醇的二醇成分在锰化合物的存在下发生酯交换反应,从而得到低聚物的工序;以及

[0086] 使前述低聚物在铈化合物的存在下发生缩聚反应的工序,

[0087] 该制造方法使用磷化合物作为热稳定剂,

[0088] 所述聚酯树脂的锰原子含量为40~200ppm、铈原子含量为50~200ppm、铈原子和锰原子的总含量(M)(ppm)与磷原子的含量P(ppm)之比(M/P)为1.5~4.0。





[0090] 23. 根据前述22.所述的聚酯树脂的制造方法,其中,前述锰原子来源于醋酸锰,前述锶原子来源于三氧化锶,前述磷原子为来源于磷酸的磷原子。

[0091] 24. 根据前述22.或23.所述的聚酯树脂的制造方法,其中,前述二醇成分中,乙二醇与前述式(1)、前述式(2)以及前述式(3)所示的化合物的总量之比为70~99摩尔%/30~1摩尔%。

[0092] 25. 根据前述22.~24.中任一项所述的聚酯树脂的制造方法,其中,前述萘二羧酸二酯为2,6-萘二羧酸二甲酯。

[0093] 发明的效果

[0094] 根据本发明,能够提供机械强度、耐高温性、水蒸气阻隔性、氧气阻隔性优异、药液吸附性低的医疗用包装容器。

[0095] 另外,根据本发明,能够提供水蒸气阻隔性、氧气阻隔性优异、药液吸附性低的医疗用多层容器。

[0096] 进而,根据本发明,能够提供色调优异、暗色化和黄色化这两者得到抑制的聚酯树脂的制造方法。

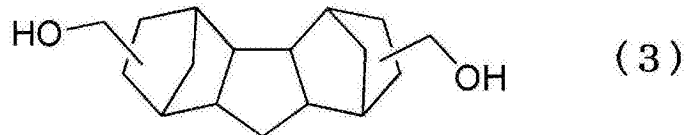
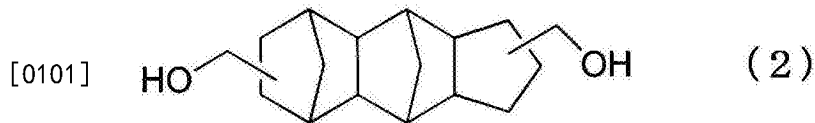
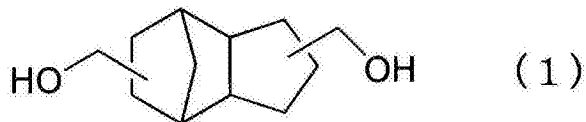
### 具体实施方式

[0097] 以下,针对本发明的实施方式进行说明(以下,称为本实施方式)。需要说明的是,本实施方式是用于说明本发明的例示,本发明并不限定于本实施方式。

[0098] [医疗用包装容器]

[0099] [聚酯树脂(A1)]

[0100] 本实施方式的医疗用包装容器含有聚酯树脂(A1),所述聚酯树脂(A1)中,二醇单元中的1~30摩尔%为选自来源于式(1)、式(2)以及式(3)所示的化合物的、具有桥接脂环骨架的二醇单元中的至少一种,二羧酸单元中的70摩尔%以上为具有萘骨架的二羧酸单元。



[0102] 通过包含1摩尔%以上的、选自来源于前述式(1)、式(2)以及式(3)所示的化合物的、具有桥接脂环骨架的二醇单元中的至少一种,可达成聚酯树脂的玻璃化转变温度的上升,该聚酯树脂的耐高温性提高。并且,结晶性降低,煮沸消毒时的部分晶化、与其相伴的尺寸变化、白化、脆化得到抑制。前述具有桥接脂环骨架的二醇单元的优选比率为3摩尔%以上,更优选为5摩尔%以上。另一方面,通过在构成聚酯树脂的全部二醇单元中、前述具有桥接脂环骨架的二醇单元的比率为30摩尔%以下,聚酯树脂的水蒸气阻隔性、氧气阻隔性提高。因此,从聚酯树脂的耐高温性、水蒸气阻隔性、氧气阻隔性的方面出发,前述具有桥接脂环骨架的二醇单元的比率优选设为1~25摩尔%、更优选设为3~20摩尔%、进一步优选设为5~15摩尔%。

[0103] 作为前述式(1)所示的化合物的具体例子,可列举出三环[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸烷-3,8-二甲醇、三环[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸烷-3,9-二甲醇、三环[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸烷-4,8-二甲醇、三环[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸烷-4,9-二甲醇、三环[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸烷-4,8-二甲醇、三环[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸烷-4,9-二甲醇等。

[0104] 作为前述式(2)所示的化合物的具体例子,可列举出五环[6.5.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>]十五烷-4,10-二甲醇、五环[6.5.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>]十五烷-4,11-二甲醇、五环[6.5.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>]十五烷-4,12-二甲醇、五环[6.5.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>]十五烷-5,10-二甲醇、五环[6.5.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>]十五烷-5,11-二甲醇、五环[6.5.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>]十五烷-5,12-二甲醇等。

[0105] 作为前述式(3)所示的化合物的具体例子,可列举出五环[9.2.1.1<sup>4,7</sup>.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,8</sup>]十五烷-5,12-二甲醇、五环[9.2.1.1<sup>4,7</sup>.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,8</sup>]十五烷-5,13-二甲醇、五环[9.2.1.1<sup>4,7</sup>.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,8</sup>]十五烷-6,12-二甲醇、五环[9.2.1.1<sup>4,7</sup>.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,8</sup>]十五烷-6,13-二甲醇等。

[0106] 它们可以单独使用,也可以同时使用2种以上。

[0107] 从低药液吸附性、耐高温性以及水蒸气阻隔性的观点出发,前述具有桥接脂环骨架的二醇单元优选为选自来源于前述式(1)和前述式(2)所示的化合物的、具有桥接脂环骨架的二醇单元中的至少一种,从经济性和获取性的观点出发,进一步优选为来源于式(1)所示的化合物的、具有桥接脂环骨架的二醇单元。

[0108] 作为在构成聚酯树脂(A1)的二醇单元中、除前述具有桥接脂环骨架的二醇单元以外的二醇单元,没有特别限定,可例示出来源于如下化合物的二醇单元:乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、二乙二醇、丙二醇、新戊二醇等脂肪族二醇类;1,

3-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二甲醇、1,2-十氢萘二甲醇、1,3-十氢萘二甲醇、1,4-十氢萘二甲醇、1,5-十氢萘二甲醇、1,6-十氢萘二甲醇、2,7-十氢萘二甲醇、四氢萘二甲醇等脂环式二醇类；聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇等聚醚化合物类；4,4'-(1-甲基乙叉基)双酚、亚甲基双酚(双酚F)、4,4'-环己叉基双酚(双酚Z)、4,4'-磺酰基双酚(双酚S)等双酚类；前述双酚类的环氧烷加成物；对苯二酚、间苯二酚、4,4'-二羟基联苯、4,4'-二羟基二苯醚、4,4'-二羟基二苯基二苯甲酮等芳香族二羟基化合物；以及前述芳香族二羟基化合物的环氧烷加成物等。考虑到聚酯树脂的机械强度、耐高温性以及二醇的获取容易度,优选为来源于乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,4-环己烷二甲醇等的二醇单元,更优选为来源于乙二醇的二醇单元。除了具有桥接脂环骨架的二醇单元以外的二醇单元可以是选自上述中的单独1种,也可以由2种以上构成。

[0109] 构成本实施方式所使用的聚酯树脂(A1)的全部二羧酸单元中,具有萘骨架的二羧酸单元的比率为70摩尔%以上。通过包含70摩尔%以上的具有萘骨架的二羧酸单元,可同时达成聚酯树脂(A1)的玻璃化转变温度的上升即耐高温性的提高、以及水蒸气阻隔性的提高、氧气阻隔性的提高。从聚酯树脂的耐高温性、水蒸气阻隔性、氧气阻隔性的方面出发,具有萘骨架的二羧酸单元的比率优选设为80摩尔%以上、更优选设为90摩尔%以上、进一步优选设为95摩尔%以上、特别优选设为100摩尔%。

[0110] 关于本实施方式所使用的聚酯树脂(A1)中的具有萘骨架的二羧酸单元,没有特别限定,从缩聚的反应性的观点出发,优选为来源于1,3-萘二羧酸、1,4-萘二羧酸、1,5-萘二羧酸、2,6-萘二羧酸、2,7-萘二羧酸等的单元。具有萘骨架的二羧酸单元可以为单独1种,也可以由2种以上构成。从耐高温性、水蒸气阻隔性、经济性的方面出发,在上述之中,最优选为来源于2,6-萘二羧酸的单元。

[0111] 本实施方式所使用的聚酯树脂(A1)中,还可以含有除了具有萘骨架的二羧酸单元以外的二羧酸单元。作为除了具有萘骨架的二羧酸单元以外的二羧酸单元,没有特别限定,可例示出:来源于琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、癸烷二羧酸、十二烷二羧酸、环己烷二羧酸、十氢萘二羧酸、降冰片烷二羧酸、三环癸烷二羧酸、五环十二烷二羧酸、3,9-双(1,1-二甲基-2-羧基乙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷、5-羧基-5-乙基-2-(1,1-二甲基-2-羧基乙基)-1,3-二噁烷、二聚酸等脂肪族二羧酸的单元;来源于对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、2-甲基对苯二甲酸、联苯二羧酸、四氢萘二羧酸等芳香族二羧酸的单元。考虑到聚酯树脂的机械强度、耐高温性,优选为来源于芳香族二羧酸的单元,考虑到二羧酸的获取容易度,更优选来源于对苯二甲酸或间苯二甲酸的单元。需要说明的是,聚酯树脂的除了具有萘骨架的二羧酸以外的二羧酸单元可以为单独1种,也可以由2种以上构成。

[0112] 本实施方式所使用的聚酯树脂(A1)中,为了调整熔融粘弹性、分子量等,可以在不损害本发明目的的范围内容包含:来源于丁醇、己醇、辛醇等一元醇的单元;来源于三羟甲基丙烷、甘油、1,3,5-戊三醇、季戊四醇等三元以上的多元醇的单元;来源于苯甲酸、丙酸、丁酸等单羧酸的单元;来源于偏苯三酸、均苯四酸等三元以上的多元羧酸的单元;来源于乙醇酸、乳酸、羟基丁酸、2-羟基异丁酸、羟基苯甲酸等羟基酸的单元。

[0113] 关于本实施方式所使用的聚酯树脂(A1),尤其是考虑到耐高温性、水蒸气阻隔性、氧气阻隔性、机械性能等,优选的是,具有桥接脂环骨架的二醇单元为来源于选自由三环

[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸烷-3,8-二甲醇、三环[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸烷-3,9-二甲醇、三环[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸烷-4,8-二甲醇、以及三环[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸烷-4,9-二甲醇组成的组中的至少1种二醇的单元,除了具有桥接脂环骨架的二醇单元以外的二醇单元为来源于乙二醇的单元,二羧酸单元全部为来源于2,6-萘二羧酸的单元。

[0114] 从医疗用包装容器所要求的耐高温灭菌性、水蒸气阻隔性以及氧气阻隔性的观点出发,本实施方式所使用的聚酯树脂(A1)优选具有下述(i)~(iii)的全部特性。

[0115] (i)利用差示扫描量热计测定的玻璃化转变温度为110℃以上、

[0116] (ii)透湿系数为 $1\text{g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2/\text{天}$ 以下、

[0117] (iii)透氧系数为 $10\text{cc}\cdot\text{mm}/\text{m}^2/\text{天}/\text{atm}$ 以下。

[0118] 本实施方式所使用的聚酯树脂(A1)的玻璃化转变温度使用差示扫描量热计(DSC)进行测定。即,将约10mg的聚酯树脂放入铝制非密封容器中,在氮气(30ml/min)气流中以20℃/min的升温速度加热至280℃使其熔融,将已熔融的产物骤冷,作为测定用试样,在相同条件下测定该试样,将仅变化了DSC曲线的转变前后的基线之差的1/2的温度记作玻璃化转变温度。

[0119] 对本实施方式所使用的聚酯树脂(A1)的玻璃化转变温度没有特别限定,利用DSC测定的值优选为110℃以上、更优选为115℃以上、进一步优选为120℃以上。聚酯树脂的玻璃化转变温度在上述范围内时,本实施方式的医疗用包装容器的耐受煮沸消毒的耐高温性进一步提高。需要说明的是,聚酯树脂(A1)的玻璃化转变温度可以通过适当选择前述具有桥接脂环骨架的二醇和具有萘骨架的二羧酸而设为上述范围内的值。对玻璃化转变温度的上限值没有特别限定,考虑到聚酯树脂的结构单元的种类、其组成,优选为160℃以下。

[0120] 本实施方式所使用的聚酯树脂(A1)的水蒸气阻隔性可以用透湿系数来表示。此处,透湿系数如下算出:将利用熔融挤出成型而制造的200μm厚的薄膜作为测定用试样,通过下述式子由在40℃、90%RH的条件下测定得到的透湿度来算出。

[0121] 透湿系数( $\text{g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2/\text{天}$ )=透湿度( $\text{g}/\text{m}^2/\text{天}$ )×厚度(mm)

[0122] 对本实施方式所使用的聚酯树脂(A1)的透湿系数没有特别限定,优选为 $1\text{g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2/\text{天}$ 以下、更优选为 $0.8\text{g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2/\text{天}$ 以下、进一步优选为 $0.6\text{g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2/\text{天}$ 以下。聚酯树脂(A1)的透湿系数在上述范围内时,可以进一步抑制药液中的水分的蒸腾量,医疗用包装容器的药液的长期保存性进一步提高。需要说明的是,聚酯树脂的透湿系数可以通过如前述那样地适当选择具有桥接脂环骨架的二醇和具有萘骨架的二羧酸而设为上述范围内的值。

[0123] 本实施方式所使用的聚酯树脂(A1)的氧气阻隔性可以用透氧系数来表示。此处,透氧系数如下算出:将利用熔融挤出成型而得到的200μm厚的薄膜作为测定用试样,通过下述式子由在23℃、65%RH的条件下测定而得到的透氧度来算出。

[0124] 透氧系数( $\text{cc}\cdot\text{mm}/\text{m}^2/\text{天}/\text{atm}$ )=透氧度( $\text{cc}/\text{m}^2/\text{天}/\text{atm}$ )×厚度(mm)

[0125] 对本实施方式所使用的聚酯树脂(A1)的透氧系数没有特别限定,优选为 $10\text{cc}\cdot\text{mm}/\text{m}^2/\text{天}/\text{atm}$ 以下、更优选为 $5\text{cc}\cdot\text{mm}/\text{m}^2/\text{天}/\text{atm}$ 以下、进一步优选为 $2\text{cc}\cdot\text{mm}/\text{m}^2/\text{天}/\text{atm}$ 以下、特别优选为 $1.5\text{cc}\cdot\text{mm}/\text{m}^2/\text{天}/\text{atm}$ 以下。通过聚酯树脂(A)的透氧系数在上述范围内,能够进一步抑制药液的氧化劣化,所得到的医疗用包装容器的药液的长期保存性进一步提高。聚酯树脂的透氧系数可以通过如前述那样地适当选择具有桥接脂环骨架的二醇和具有萘骨架的二羧酸而设为上述范围内的值。

[0126] 本实施方式所使用的聚酯树脂(A1)从防止药液的浓度变化的观点出发优选进一步具有下述(iv)的特性。

[0127] (iv)将厚度100 $\mu\text{m}$ 的薄膜浸渍于白蛋白的1wt%水溶液时的氮浓度的增加量为5ppm以下

[0128] 前述氮浓度的增加量表示本实施方式所使用的聚酯树脂(A1)的药液(蛋白质)吸附性,所吸附的蛋白质的量利用蛋白质中的氮的量来把握。此处,氮浓度的增加量如下算出:将利用熔融挤出成型而得到的100 $\mu\text{m}$ 厚的薄膜在23 $^{\circ}\text{C}$ 、50%RH下在蛋白质水溶液中浸渍8天,将浸渍后的薄膜用纯水清洗5次后,根据利用氮元素分析而定量的薄膜的氮浓度以及预先测定的填充蛋白质水溶液前的薄膜的氮浓度、通过下述式子来算出。

[0129] 氮浓度的增加量(ppm)=浸渍后的薄膜的氮浓度(ppm)-浸渍前的薄膜的氮浓度(ppm)

[0130] 作为蛋白质水溶液,使用白蛋白的1wt%水溶液。

[0131] 对本实施方式所使用的聚酯树脂(A1)的氮浓度的增加量没有特别限定,为5ppm以下、优选为4ppm以下、进一步优选为3ppm以下。通过使聚酯树脂的氮浓度的增加量在上述范围内,能够进一步防止药液的吸附,所得到的医疗用包装容器的药液的长期保存性进一步提高。聚酯树脂的氮浓度的增加量可以通过如前述那样地适当选择具有桥接脂环骨架的二醇和具有萘骨架的二羧酸而设为上述范围内的值。

[0132] 本实施方式中,聚酯树脂(A1)优选具有下述(v)的特性。

[0133] (v)基于JIS K7210的熔体流动速率在260 $^{\circ}\text{C}$ 、2.16kgf的条件下为1~40g/10分钟

[0134] 此处,熔融粘度用JIS K7210中记载的熔体流动速率(MFR)来表示,在260 $^{\circ}\text{C}$ 、2.16kgf的条件下的测定值优选为1~40g/10分钟的范围、更优选为3~30g/10分钟,进一步优选为5~20g/10分钟。熔融粘度在该范围内时,聚酯树脂(A1)的成型性和机械性能的平衡更优异。

[0135] 关于本实施方式的聚酯树脂(A1),例如通过后述的[聚酯的制造方法]中记载的方法等来制造,优选的是,锰原子含量为40~200ppm,铈原子含量为50~200ppm,铈原子和锰原子的总含量(M)(ppm)与磷原子的含量(P)(ppm)之比(M/P)为1.5~4.0。

[0136] 聚酯树脂(A1)中的锰原子来源于作为酯交换反应的催化剂而添加的锰化合物,从维持充分的催化活性、抑制聚酯树脂(A1)的暗色化和黄色化的观点出发,锰原子的含量优选为40~200ppm、更优选为45~150ppm、进一步优选为50~100ppm。

[0137] 聚酯树脂(A1)中的铈原子来源于作为缩聚催化剂而添加的铈化合物,从维持充分的缩聚催化活性、抑制聚酯树脂(A1)的暗色化和黄色化的观点出发,铈原子的含量优选为50~200ppm、更优选为60~150ppm、进一步优选为70~100ppm。

[0138] 关于本实施方式的聚酯树脂(A1),从色调的观点出发,优选的是,其通过包括如下工序的制造方法而得到:使含有萘二羧酸二酯的二羧酸二酯成分与含有式(1)、式(2)以及式(3)所示的化合物的二醇成分在锰化合物的存在下发生酯交换反应,从而得到低聚物的工序;以及,使前述低聚物在铈化合物的存在下发生缩聚反应的工序,该制造方法使用磷化合物作为热稳定剂。

[0139] 本实施方式所使用的聚酯树脂(A1)中,在不损害本发明目的的范围内,可以添加抗氧化剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、增塑剂、增量剂、消光剂、干燥调节剂、抗静电剂、抗沉

降剂、表面活性剂、流动性改善剂、干燥油、蜡类、填料、着色剂、增强剂、表面平滑剂、流平剂、固化反应促进剂、增稠剂等各种添加剂、成型助剂。

[0140] [包装容器的层结构]

[0141] 对本实施方式的医疗用包装容器的层结构没有特别限定,可以是单层结构,也可以具有由至少3层构成的多层结构、且前述多层结构中的最内层和最外层含有前述聚酯树脂(A1)。在所述多层结构的情况下,由于将前述聚酯树脂(A1)作为最内层和最外层,起到低药液吸附性、高氧气阻隔性这样的效果。

[0142] [多层包装容器]

[0143] 本实施方式的包装容器包括如下的多层结构的包装容器(以下有时称为“本实施方式的多层包装容器”),其具有由至少3层构成的多层结构,前述多层结构中的最内层和最外层含有非晶性聚酯树脂(A),前述多层结构中的中间层的至少一层含有聚烯烃树脂(B)。

[0144] 本实施方式的多层包装容器为如下的多层结构:最内层、最外层由含有非晶性聚酯树脂(A)的层(A层)构成,中间层的至少一层包含含有聚烯烃树脂(B)的层(B层)。

[0145] 通过使最内层、最外层含有非晶性聚酯树脂(A),本实施方式的多层容器具有低药液吸附性、高氧气阻隔性,通过使中间层的至少一层含有聚烯烃树脂(B),从而具有高水蒸气阻隔性。

[0146] 对本实施方式的多层包装容器中的A层和B层的数量、种类没有特别限定。例如,可以由2个A层和1个B层构成的A/B/A的3层结构,也可以是由3个A层和2个B层构成的A/B/A/B/A的5层结构。另外,本实施方式的多层包装容器根据需要可以包含粘接层(AD)等任意的层,例如可以为A/AD/B/AD/A的5层结构。

[0147] [A层]

[0148] 本实施方式的多层包装容器中的A层含有非晶性聚酯树脂(A)。A层中包含的非晶性聚酯树脂(A)可以为1种,也可以为2种以上的组合。

[0149] 构成最内层的A层中含有的非晶性聚酯树脂(A)和构成最外层的A层中含有的非晶性聚酯树脂(A)可以相同也可以不同。

[0150] A层中,在不损害原本的目的的范围内,可以按照要赋予的性能等来添加除了非晶性聚酯树脂(A)以外的树脂。

[0151] 对A层中的非晶性聚酯树脂(A)的含量没有特别限定,A层优选为以非晶性聚酯树脂(A)为主要成分的层。此处,“主要成分”是指,只要能够充分地发挥聚酯树脂(A)的效果就没有特别限定,A层中的聚酯树脂(A)的含量例如为50质量%以上。

[0152] A层中的非晶性聚酯树脂(A)的含量更优选为60质量%,进一步优选超过90质量%。A层中包含的树脂可以仅为非晶性聚酯树脂(A)。

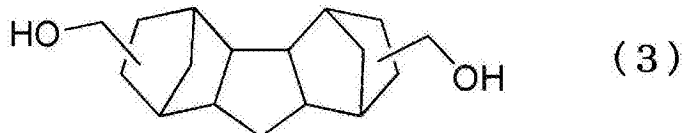
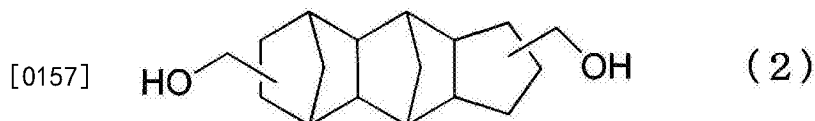
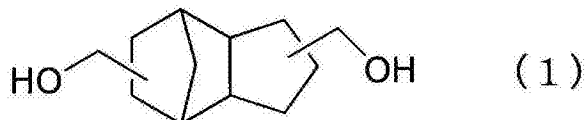
[0153] 从确保医疗用多层容器所要求的各物性这一观点出发,A层的厚度优选为50~10000 $\mu\text{m}$ 、更优选为100~7000 $\mu\text{m}$ 、进一步优选为300~5000 $\mu\text{m}$ 。

[0154] <非晶性聚酯树脂(A)>

[0155] 对本实施方式所使用的非晶性聚酯树脂(A)没有特别限定,可以使用各种非晶性聚酯树脂,但从低药液吸附性和氧气阻隔性的观点出发,尤其优选为包含具有桥接脂环骨架的二醇单元或具有环状缩醛骨架的二醇单元的聚酯树脂。

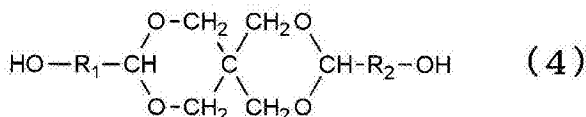
[0156] 具有桥接脂环骨架的二醇单元优选为来源于式(1)~(3)所示的化合物的单元,更

优选为来源于式(1)所示的化合物(三环癸烷二甲醇)的单元。

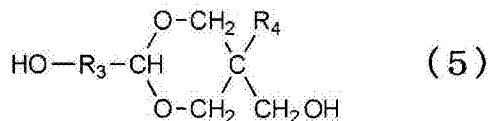


[0158] 式(1)~(3)所示的化合物的具体例子如前述聚酯树脂(A1)的记载所示。它们可以单独使用,也可以同时使用2种以上。

[0159] 具有环状缩醛骨架的二醇单元优选为来源于下述式(4)或(5)所示的化合物的单元。



[0160]



[0161] 前述式(4)和(5)中, R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>分别独立地表示选自碳数为1~10的脂肪族烃基、碳数为3~10的脂环式烃基、以及碳数为6~10的芳香族烃基组成的组中的烃基。作为式(4)和(5)的化合物,特别优选为3,9-双(1,1-二甲基-2-羟乙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷、或者5-羟甲基-5-乙基-2-(1,1-二甲基-2-羟乙基)-1,3-二噁烷。

[0162] 关于本实施方式中的非晶性聚酯树脂(A),如后所述,从高氧气阻隔性、耐高温性的观点出发,构成其的全部二羧酸单元中的具有萘骨架的二羧酸单元的比率为70摩尔%以上。

[0163] 即,作为本实施方式中的非晶性聚酯树脂(A)的优选方式,包括以下的聚酯树脂(A1)和聚酯树脂(A2),所述聚酯树脂(A1)的二醇单元中的1~30摩尔%为选自来源于式(1)、式(2)以及式(3)所示的化合物的、具有桥接脂环骨架的二醇单元中的至少一种,二羧酸单元中的70摩尔%以上为具有萘骨架的二羧酸单元;所述聚酯树脂(A2)的二醇单元中的1~30摩尔%为选自来源于式(4)和式(5)所示的化合物的、具有环状缩醛骨架的二醇单元中的至少一种,二羧酸单元中的70摩尔%以上为具有萘骨架的二羧酸单元。

[0164] 本实施方式中,构成非晶性聚酯树脂(A)的全部二醇单元中,具有桥接脂环骨架或环状缩醛骨架的二醇单元的比率优选为1~30摩尔%。通过包含1摩尔%以上的具有桥接脂环骨架或环状缩醛骨架的二醇单元,从而达成了非晶性聚酯树脂(A)的玻璃化转变温度的上升,该聚酯树脂的耐高温性提高。并且,结晶性降低,可抑制煮沸消毒时的部分晶化、与其相伴的尺寸变化、白化、脆化。具有桥接脂环骨架或环状缩醛骨架的二醇单元的优选比率为3

摩尔%以上,更优选为5摩尔%以上。另一方面,构成聚酯树脂的全部二醇单元中,具有桥接脂环骨架或环状缩醛骨架的二醇单元的比率超过30摩尔%时,有时非晶性聚酯树脂(A)的水蒸气阻隔性、氧气阻隔性会降低,因而不优选。因此,从非晶性聚酯树脂(A)的耐高温性、水蒸气阻隔性、氧气阻隔性的方面出发,具有桥接脂环骨架或环状缩醛骨架的二醇单元的比率优选设为1~25摩尔%、更优选设为3~20摩尔%、进一步优选设为5~15摩尔%。

[0165] 对除了具有桥接脂环骨架或环状缩醛骨架的二醇单元以外的二醇单元没有特别限定,在构成前述聚酯树脂(A1)的二醇单元中,可以使用除了前述具有桥接脂环骨架的二醇单元以外的二醇单元。

[0166] 构成非晶性聚酯树脂(A)的全部二羧酸单元中的具有萘骨架的二羧酸单元的比率为70摩尔%以上。通过包含70摩尔%以上的具有萘骨架的二羧酸单元,可同时达成非晶性聚酯树脂(A)的玻璃化转变温度的上升即耐高温性的提高、以及水蒸气阻隔性的提高、氧气阻隔性的提高。另一方面,在聚酯树脂的全部二羧酸单元中,具有萘骨架的二羧酸单元的比率不足70摩尔%时,非晶性聚酯树脂(A)的水蒸气阻隔性、氧气阻隔性、耐高温性会降低。因此,从非晶性聚酯树脂(A)的耐高温性、水蒸气阻隔性、氧气阻隔性的方面出发,具有萘骨架的二羧酸单元的比率优选设为80摩尔%以上、更优选设为90摩尔%以上、进一步优选设为95摩尔%以上、特别优选设为100摩尔%。

[0167] 对非晶性聚酯树脂(A)中的具有萘骨架的二羧酸单元没有特别限定,可以使用与能够用作前述聚酯树脂(A1)的具有萘骨架的二羧酸单元相同的二羧酸单元。

[0168] 与前述聚酯树脂(A1)同样的,非晶性聚酯树脂(A)中可以包含除了具有萘骨架的二羧酸单元以外的二羧酸单元。对这样的二羧酸单元没有特别限定,可以使用与能够用作前述聚酯树脂(A1)的除了具有萘骨架的二羧酸单元以外的二羧酸单元相同的二羧酸单元。

[0169] 与前述聚酯树脂(A1)同样的,非晶性聚酯树脂(A)也可以包含用于调节熔融粘弹性、分子量等的单元。作为这样的单元,可列举出与聚酯树脂(A1)能够为了调节熔融粘弹性、分子量等而含有的单元相同的单元。

[0170] 关于非晶性聚酯树脂(A),尤其是考虑到耐高温性、水蒸气阻隔性、氧气阻隔性、机械性能等,优选的是,具有桥接脂环骨架或环状缩醛骨架的二醇单元为来源于选自三环[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸烷-3,8-二甲醇、三环[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸烷-3,9-二甲醇、三环[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸烷-4,8-二甲醇、以及三环[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸烷-4,9-二甲醇组成的组中的至少1种二醇的单元,除了具有桥接脂环骨架或环状缩醛骨架的二醇单元以外的二醇单元为来源于乙二醇的单元,二羧酸单元全部为来源于2,6-萘二羧酸的单元。

[0171] 对非晶性聚酯树脂(A)的玻璃化转变温度没有特别限定,根据与前述聚酯树脂(A1)相同的理由,利用DSC测定的值优选为110℃以上、更优选为115℃以上、进一步优选为120℃以上。另外,对玻璃化转变温度的上限值没有特别限定,根据与前述聚酯树脂(A1)相同的理由,优选为160℃以下。

[0172] 非晶性聚酯树脂(A)的水蒸气阻隔性可以用透湿系数来表示,没有特别限定,根据与前述聚酯树脂(A1)相同的理由,水蒸气透过系数优选为1g·mm/m<sup>2</sup>/天以下、更优选为0.8g·mm/m<sup>2</sup>/天以下、进一步优选为0.6g·mm/m<sup>2</sup>/天以下。

[0173] 非晶性聚酯树脂(A)的氧气阻隔性可以用透氧系数来表示,没有特别限定,根据与前述聚酯树脂(A1)相同的理由,透氧系数优选为10cc·mm/m<sup>2</sup>/天/atm以下、更优选为5cc·



mm/m<sup>2</sup>/天/atm以下、进一步优选为2cc·mm/m<sup>2</sup>/天/atm以下、特别优选为1.5cc·mm/m<sup>2</sup>/天/atm以下。

[0174] 非晶性聚酯树脂(A)的熔融粘度可以用JIS K7210中记载的MFR来表示,没有特别限定,根据与前述聚酯树脂(A1)相同的理由,优选为1~40g/10分钟的范围、更优选为3~30g/10分钟、进一步优选为5~20g/10分钟。

[0175] 非晶性聚酯树脂(A)中,与聚酯树脂(A1)同样地在不损害本实施方式的目的的范围内,可以添加抗氧化剂等。

[0176] [中间层]

[0177] 本实施方式中,对构成除了A层以外的层即中间层的树脂没有特别限定,例如有聚烯烃树脂、聚酰胺树脂、除了前述非晶性聚酯树脂(A)以外的聚酯树脂、乙烯-醋酸乙烯酯无规共聚物皂化物。

[0178] 对于中间层,可以在同一层内含有2种以上的树脂,可以为单层,还可以为含有相同或不同的树脂的多个层。

[0179] 对前述中间层的厚度没有特别限定,可以根据用途适当确定,从确保医疗用包装容器所要求的各物性的观点出发,优选为20~7000μm、更优选为50~6000μm、进一步优选为100~5000μm。

[0180] [B层]

[0181] 本实施方式的多层包装容器中,从高水蒸气阻隔性的观点出发,优选的是,前述中间层的至少一层为含有聚烯烃树脂(B)的层(B层)。

[0182] 前述B层优选为以聚烯烃树脂(B)作为主要成分的层。此处,“作为主要成分”是指在B层中含有70质量%以上、优选为80质量%以上、更优选为90~100质量%的聚烯烃树脂(B)。B层中,在聚烯烃树脂(B)的基础上,还可以根据期望的性能等包含添加剂等。

[0183] 本实施方式的医疗用包装容器可以具有多个B层,多个B层的构成可以彼此相同也可以不同。

[0184] 对B层的厚度没有特别限定,可以根据用途适当确定,从确保医疗包装容器所要求的各物性的观点出发,优选为20~7000μm、更优选为50~6000μm、进一步优选为100~5000μm。

[0185] <聚烯烃树脂(B)>

[0186] 对本实施方式的多层包装容器中的聚烯烃树脂(B)没有特别限定,作为具体例子,有聚乙烯(低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、直链状(线性)低密度聚乙烯)、聚丙烯、聚丁烯-1、聚-4-甲基戊烯-1、乙烯与α-烯烃的共聚物、丙烯与α-烯烃的共聚物、乙烯-α,β-不饱和羧酸共聚物、乙烯-α,β-不饱和羧酸酯共聚物等公知的树脂,优选的树脂有降冰片烯或四环十二烯或者它们的衍生物等环烯烃类开环聚合物及其氢化物、通过降冰片烯或四环十二烯或其衍生物等环烯烃与乙烯或丙烯的聚合而在分子链中插入了环戊基残基、取代环戊基残基的共聚物。此处,环烯烃包括单环式和多环式的环烯烃。优选为热塑性降冰片烯系树脂或热塑性四环十二烯系树脂。作为热塑性降冰片烯系树脂,可列举出降冰片烯系单体的开环聚合物、其氢化物、降冰片烯系单体的加成型聚合物、降冰片烯系单体与烯烃的加成型聚合物等。作为热塑性四环十二烯系树脂,可列举出四环十二烯系单体的开环聚合物、其氢化物、四环十二烯系单体的加成型聚合物、四环十二烯系单体与烯烃的加成型聚合

物等。热塑性降冰片烯系树脂例如在日本特开平3-14882号公报、日本特开平3-122137号公报、日本特开平4-63807号公报等中有所记载。

[0187] 特别优选的是,作为以降冰片烯和乙烯等烯烃为原料的共聚物、以及以四环十二烯和乙烯等烯烃为原料的共聚物的环烯烃共聚物(COC),另外,还优选作为将降冰片烯开环聚合并氢化而得到的聚合物的环烯烃聚合物(COP)。这样的COC和COP例如在日本特开平5-300939号公报或日本特开平5-317411号公报中有所记载。

[0188] COC例如以三井化学株式会社制造的“Appel”(注册商标)进行销售,另外,COP例如以ZEON CORPORATION制造的“ZEONEX”(注册商标)或“ZEONOR”(注册商标)、或者大协精工株式会社制造的“Daikyo ResinCZ”(注册商标)进行销售。

[0189] COC和COP由于在耐热性、耐光性等化学性质和耐化学药品性方面呈现出作为聚烯烃树脂的特征,而在机械特性、熔融、流动特性、尺寸精度等物理性质方面呈现出作为非晶性树脂的特征,因此是最优选的材质。

[0190] [任意的层]

[0191] 本实施方式的多层包装容器在前述A层和B层的基础上,还可以根据期望的性能等而包含任意的层。作为这样的任意的层,例如可列举出粘接层等。

[0192] 在本实施方式的多层包装容器中,在相邻的两个层之间得不到实用的层间粘接强度时,优选在该2个层之间设置粘接剂层。

[0193] 粘接层优选包含具有粘接性的热塑性树脂。作为具有粘接性的热塑性树脂,例如可列举出将聚乙烯或聚丙烯等聚烯烃系树脂用丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、马来酸酐、富马酸、衣康酸等不饱和羧酸进行改性而成的酸改性聚烯烃树脂;以聚酯系嵌段共聚物作为主要成分的聚酯系热塑性弹性体。作为粘接层,从粘接性的观点出发,优选使用将与作为A层而使用的非晶性聚酯树脂(A)相同的树脂进行改性而成的粘接层。

[0194] 从发挥出实用的粘接强度且确保成型加工性的观点出发,粘接层的厚度优选为2~100 $\mu\text{m}$ 、更优选为5~90 $\mu\text{m}$ 、进一步优选为10~80 $\mu\text{m}$ 。

[0195] [医疗用包装容器]

[0196] 本实施方式的医疗用包装容器可以通过将聚酯树脂等树脂利用注射成型、挤出成型、压缩成型(片材成型、吹塑成型)等成型手段成型为期望的容器形状而制造。

[0197] 对包装容器的形状没有特别限定,例如可列举出管形瓶、安瓿瓶、预充式注射器。

[0198] [管形瓶]

[0199] 本实施方式的医疗用包装容器中,管形瓶与通常的管形瓶没有任何区别,其由瓶体、胶塞、瓶盖构成,是通过将药液填充至瓶体后,盖上胶塞,进而在其上拧紧瓶盖,从而进行密闭的医疗用包装容器。瓶体部分在本实施方式中优选由如下的多层结构形成,所述多层结构中,本实施方式的最内层、最外层为以聚酯树脂(A1)、非晶性聚酯树脂(A)作为主要成分的A层,中间层的至少一层为以聚烯烃树脂(B)为主要成分的B层。

[0200] 对管形瓶的瓶体部分的成型方法没有特别限定,例如通过注射吹塑成型、挤出吹塑成型进行制造。作为例子,以下示出将通过注射吹塑成型方法来成型多层结构的瓶体部分的方法。

[0201] 例如,使用具备两台以上注射机的成型机以及注射用模具,将构成A层的材料和构成B层的材料从各自的注射机筒经由模具热流道注射至模腔内,从而可以制造与注射用模

具的形状相对应的多层成型体。另外,首先,将构成A层的材料从注射机筒中注射,接着,将构成B层的材料从另一注射机筒与构成A层的树脂同时注射,接着,注射必要量的构成A层的树脂来填满模腔,从而可以制造3层结构A/B/A的成型体。

[0202] 另外,首先,注射构成A层的材料,接着单独注射构成B层的材料,最后注射必要量的构成A层的材料来填满模具模腔,从而可以制造5层结构A/B/A/B/A的多层成型体。

[0203] 进而,首先,从注射机筒注射构成A层的材料,接着将构成B1层的材料从另一注射机筒与构成A层的树脂同时注射,接着将构成B2层的树脂与构成A层、B1层的树脂同时注射,接着注射必要量的构成A层的树脂来填满模腔,从而可以制造5层结构A/B1/B2/B1/A的多层成型体。

[0204] 在注射吹塑成型中,将通过上述方法而得到的多层成型体在保持一定程度的加热的状态下嵌入最终形状模具(吹塑模具),吹入空气而使其膨胀,使其与模具密合并冷却固化,从而可以成型为瓶体状。

[0205] [安瓿瓶]

[0206] 本实施方式中,安瓿瓶与通常的安瓿瓶没有任何区别,为颈部缩窄的小容器,是在其填充有药液后将颈部的前端熔封而进行密闭的医疗用包装容器。对安瓿瓶的成型方法没有特别限定,例如有注射吹塑成型、挤出吹塑成型。

[0207] [预充式注射器]

[0208] 本实施方式中,预充式注射器与通常的预充式注射器没有任何区别,其是由用于填充至少药液的注射筒、在注射筒的一端用于接合注射针的接合部、以及用于在使用时挤出药液的柱塞构成的医疗用容器,在为多层包装容器的情况下,可以将注射筒的最内层、最外层设为含有非晶性聚酯树脂(A)的A层,将中间层的至少一层设为含有聚烯烃树脂(B)的B层。

[0209] 本实施方式的预充式注射器中,为了增加柱塞与注射筒的密合性,可以使用垫片,作为垫片可以使用非晶性聚酯树脂(A),橡胶弹性材料是优选的,可列举出丁基橡胶、异戊二烯橡胶、热塑性弹性体等。通过使用垫片等而使柱塞不接触内容物的情况下,作为能够用于柱塞的树脂,除非晶性聚酯树脂(A)之外还可例示出聚丙烯、聚乙烯、聚碳酸酯、环烯烃聚合物等,在柱塞接触内容物的情况下,柱塞优选使用非晶性聚酯树脂(A)。

[0210] 对本实施方式中的预充式注射器的成型方法没有特别限定,例如,可以利用注射成型法来制造。作为多层成型体的注射筒可以如下制造:首先,向模腔内注射一定量的构成A层的树脂,接着注射一定量的构成B层的树脂,再次注射一定量的构成A层的树脂,从而制造。注射筒与接合部可以作为一体而成型,也可以将分别成型的产物进行接合。接合部的前端需要封口,其方法可以是将接合部前端的树脂加热至熔融状态,用钳子等夹着使其熔接等。

[0211] 容器的厚度因使用目的、大小而异,为0.5~20mm左右即可。另外,厚度可以是均匀的,厚度也可以有变化。另外,出于长期保存稳定的目的,也可以在表面(未处理)形成其它气体阻隔膜、遮光膜。作为所述膜及其形成方法,可以采用日本特开2004-323058号公报中记载的方法等。

[0212] 对本实施方式的医疗用包装容器的填充物没有特别限定,从本发明的效果的观点出发,例如优选为脂溶性的化合物,从该化合物的有用性的方面出发,可优选地列举出萜烯

类、蛋白质等。更具体而言,作为萜烯类,可优选地列举出维生素A、维生素D、维生素E、维生素K等脂溶性维生素;苧烯、薄荷醇、月桂烯、罗勒烯、波斯菊萜(cosmene)等单萜烯;法呢醇、橙花叔醇、 $\beta$ -甜橙醛、丁子香烯等倍半萜烯;二萜烯、二倍半萜烯(sesterterpene)、三萜烯、四萜烯等。作为蛋白质,可列举出卵白蛋白、血清白蛋白、乳白蛋白等白蛋白等。用具有肽键的化合物进行了修饰的萜烯类作为填充物也是优选的,可列举出紫杉醇等。

[0213] 本实施方式的医疗用包装容器在填充有这些化合物的情况下,这些化合物的吸附量变少,另外能够抑制由氧化导致的变质、作为溶剂的水分的蒸腾。

[0214] 另外,在填充这些被保存物的前后,可以以适合于被保存物的形式实施医疗用包装容器、被保存物的杀菌。作为杀菌方法,可列举出100℃以下的水处理、100℃以上的加压热水处理、121℃以上的高温加热处理等的加热杀菌;紫外线、微波、伽马射线等的电磁波杀菌;环氧乙烷等的气体处理;过氧化氢、次氯酸等的药剂杀菌等。

[0215] [聚酯的制造方法]

[0216] 对制造本实施方式的聚酯树脂(A)的方法没有特别限定,可以使用现有公知的任意的聚酯制造方法。例如可列举出酯交换法、直接酯化法等熔融聚合法或溶液聚合法等。在上述的聚酯树脂的制造方法之中,从原料获取的容易度的观点出发,优选为酯交换法。

[0217] 聚酯树脂的制造时所使用的酯交换催化剂、酯化催化剂、缩聚催化剂等各种催化剂、抗醚化剂、热稳定剂、光稳定剂等各种稳定剂、聚合调节剂等均可以使用现有公知的任意材料,它们可以根据反应速度、聚酯树脂的色调、安全性、热稳定性、耐候性、自身的溶出性等来适当选择。例如,作为上述各种催化剂,可列举出锌、铅、铈、镉、锰、钴、锂、钠、钾、钙、镍、镁、钒、铝、钛、锑、锡等金属的化合物(例如脂肪酸盐、碳酸盐、磷酸盐、氢氧化物、氯化物、氧化物、醇盐);金属镁等,它们可以单独使用,也可以将多种组合使用。作为酯交换法中的酯交换催化剂,由于活性高、副反应少,因此在上述之中,优选为锰的化合物,作为缩聚催化剂,在上述之中,优选为锑、钛的化合物。

[0218] 本实施方式的聚酯树脂(A)可以适合地通过包括如下工序的聚酯树脂的制造方法来制造:使含有萘二羧酸二酯的二羧酸二酯成分与含有乙二醇和三环癸烷二甲醇和/或五环十五烷二甲醇(即前述式(1)~(3)所示的化合物中的至少一种)的二醇成分在锰化合物的存在下发生酯交换反应,从而得到低聚物的工序;以及,使前述低聚物在锑化合物的存在下发生缩聚反应的工序,该制造方法使用磷化合物作为热稳定剂,聚酯树脂(A)的锰原子含量为40~200ppm、锑原子含量为50~200ppm、锑原子和锰原子的总含量(M)(ppm)与磷原子的含量P(ppm)之比(M/P)为1.5~4.0。

[0219] 本实施方式的制造方法中,萘二羧酸二酯为萘二羧酸与醇的缩合物。对醇的碳数没有特别限定,优选为1~6、更优选为1~3、进一步优选为1或2、特别优选为1。

[0220] 作为萘二羧酸二酯的具体例子,可例示出1,3-萘二羧酸二甲酯、1,3-萘二羧酸二乙酯、1,4-萘二羧酸二甲酯、1,4-萘二羧酸二乙酯、1,5-萘二羧酸二甲酯、1,5-萘二羧酸二乙酯、2,6-萘二羧酸二甲酯、2,6-萘二羧酸二乙酯、2,7-萘二羧酸二甲酯、2,7-萘二羧酸二乙酯等。具有萘骨架的二羧酸二酯单元可以单独使用或者组合两种以上使用。其中,从耐热性、气体阻隔性、经济性的观点出发,优选为2,6-萘二羧酸二甲酯。

[0221] 本实施方式的制造方法中,优选的是全部二羧酸二酯成分由萘二羧酸二酯成分构成,在不损害本发明的目的即透明性、耐热性、内容物的低吸附性、色调等的范围内,也可以

使用其它二羧酸二酯成分。作为其它二羧酸二酯成分,可列举出对苯二甲酸二甲酯、对苯二甲酸二乙酯、间苯二甲酸二甲酯、间苯二甲酸二乙酯等芳香族二羧酸二酯类;戊二酸二甲酯、戊二酸二乙酯、己二酸二甲酯、己二酸二乙酯、癸二酸二甲酯、癸二酸二乙酯、癸烷二羧酸二甲酯、癸烷二羧酸二乙酯、十二烷二羧酸二甲酯、十二烷二羧酸二乙酯等脂肪族二羧酸二酯类;1,3-环己烷二羧酸二甲酯、1,3-环己烷二羧酸二乙酯、1,4-环己烷二羧酸二甲酯、1,4-环己烷二羧酸二乙酯等脂环族二羧酸二酯类。另外,这些二羧酸二酯成分可以单独使用或者组合两种以上使用。

[0222] 需要说明的是,从分子量调节的观点出发,可以与二羧酸二酯成分一起使用二羧酸单酯成分。

[0223] 本实施方式的制造方法中,作为二醇成分而含有乙二醇、以及TCDDM和/或PCPDM。将乙二醇、TCDDM以及PCPDM的合计记为100摩尔%时,乙二醇与TCDDM和PCPDM的总量之比优选为70~99摩尔%/30~1摩尔%、更优选为80~95摩尔%/20~5摩尔%、更优选为90~95摩尔%/10~5摩尔%。通过将乙二醇与TCDDM和/或PCPDM之比设为前述范围内,所得到的聚酯树脂的耐热性、透明性、内容物的低吸附性进一步提高。

[0224] 从低药液吸附性、耐高温性以及成型性的观点出发,本实施方式的制造方法中使用的TCDDM和/或PCPDM优选从前述式(1)所示的三环癸烷二甲醇、前述式(2)所示的五环十五烷二甲醇、以及前述式(3)所示的五环十五烷二甲醇组成的组中选择。

[0225] 本实施方式的制造方法中,前述式(1)~(3)的具体例子与聚酯树脂(A1)中的相同。

[0226] 本实施方式的制造方法中,优选的是,全部二醇成分由乙二醇、以及TCDDM和/或PCPDM构成,在不损害本发明的目的即透明性、耐热性、内容物的低吸附性、色调等的范围内,也可以使用其它二醇成分。

[0227] 作为其它二醇成分,可例示出来源于脂肪族二醇类、脂环式二醇类、聚醚化合物类、双酚类及其环氧烷加成物、芳香族二羟基化合物及其环氧烷加成物等的单元。

[0228] 作为前述脂肪族二醇类,可列举出1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、二乙二醇、丙二醇、新戊二醇等。

[0229] 作为前述脂环式二醇类,可列举出1,3-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二甲醇、1,2-十氢萘二甲醇、1,3-十氢萘二甲醇、1,4-十氢萘二甲醇、1,5-十氢萘二甲醇、1,6-十氢萘二甲醇、2,7-十氢萘二甲醇、四氢萘二甲醇等。

[0230] 作为前述聚醚化合物类,可列举出聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇等。

[0231] 作为前述双酚类,可列举出4,4'-(1-甲基乙叉基)双酚、亚甲基双酚(双酚F)、4,4'-环己叉基双酚(双酚Z)、4,4'-磺酰基双酚(双酚S)等。

[0232] 作为前述芳香族二羟基化合物,可列举出苯二甲醇、对苯二酚、间苯二酚、4,4'-二羟基联苯、4,4'-二羟基二苯醚、4,4'-二羟基二苯基二苯甲酮等。

[0233] 这些二醇成分可以单独使用或者组合两种以上使用。

[0234] 本实施方式的制造方法包括使前述二羧酸二酯成分与前述二醇成分通过酯交换反应、以及随后的缩聚反应而进行反应的工序。具体而言,首先,使用锰化合物作为酯交换催化剂来进行酯交换反应,得到低聚物,接着,使用锑化合物作为缩聚催化剂来进行缩聚,从而制造聚酯树脂。

[0235] 本实施方式的制造方法中使用锰化合物作为酯交换催化剂。从维持充分的催化活性、且抑制聚酯树脂的暗色化和黄色化的观点出发,以锰原子相对于聚酯树脂为40~200ppm、优选为45~150ppm、更优选为50~100ppm的方式含有锰化合物。通过使聚酯树脂中的锰原子的含量为40ppm以上,可以充分地确保酯交换反应的活性,另一方面,通过使聚酯树脂中的锰原子的含量不足200ppm,可以抑制聚酯树脂的暗色化和黄色化。

[0236] 对锰化合物没有特别限定,例如可列举出醋酸锰、苯甲酸锰等有机盐;氯化锰等氯化物;甲醇锰等醇盐;乙酰丙酮锰等。这些之中,从经济性和获取性的观点出发,优选使用醋酸锰。

[0237] 本实施方式的制造方法中,对酯交换反应的方法没有特别限定,可以是间歇法也可以是连续法,可以应用在通常的聚酯的制造中使用的酯交换条件。例如,优选在反应温度为120~250℃、尤其是140~220℃的范围的条件下进行。另外,酯交换反应后的低聚物的反应率优选为90%以上。

[0238] 使通过酯交换反应得到的低聚物接着进行缩聚反应。

[0239] 本实施方式的制造方法中,使用铈化合物作为缩聚催化剂。从维持充分的缩聚活性、且抑制聚酯树脂的暗色化和黄色化的观点出发,以铈原子相对于聚酯树脂为50~200ppm、优选为60~150ppm、更优选为70~100ppm的方式含有铈化合物。通过为聚酯树脂中的铈原子的含量达到50ppm以上的用量,能够充分地确保缩聚活性。另一方面,由于是聚酯树脂中的铈原子的含量为200ppm以下的用量,能够有效地抑制聚酯树脂的暗色化和黄色化。

[0240] 对铈化合物没有特别限定,例如可列举出三氧化铈、五氧化铈、醋酸铈等。这些之中,从经济性和获取性的观点出发,可优选使用三氧化铈。

[0241] 对缩聚反应的方法没有特别限定,可以是间歇法也可以是连续法,可以直接应用在通常的聚酯的制造中使用的缩聚条件。例如,优选在反应温度为240~285℃、尤其是255~275℃的范围的条件下进行。

[0242] 本实施方式的制造方法中,使用磷化合物作为热稳定剂。

[0243] 对磷化合物的添加时期没有特别限定,优选为酯交换反应结束后且缩聚反应开始前。

[0244] 本实施方式的制造方法中,磷化合物的用量根据聚酯树脂中的铈化合物和锰化合物的总含量来确定。以相对于聚酯树脂的、铈原子和锰原子的总含量M(铈原子含量+锰原子含量)(ppm)与磷原子的含量P(ppm)之比(M/P)为1.5~4.0、优选为2.0~3.5、更优选为2.3~3.0的方式含有磷化合物。通过使前述含量比(M/P)为1.5以上,能够充分地确保缩聚活性,能够有效地抑制聚酯树脂的暗色化。另一方面,通过使前述含量比(M/P)为4.0以下,能够抑制聚酯树脂的黄色度的上升。

[0245] 本实施方式的制造方法中使用的磷化合物没有特别限定,可以使用现有公知的磷化合物。

[0246] 作为磷化合物,可列举出磷酸、亚磷酸、磷酸酯、亚磷酸酯等。作为磷酸酯,可列举出磷酸甲酯、磷酸乙酯、磷酸丁酯、磷酸苯酯、磷酸二甲酯、磷酸二乙酯、磷酸二丁酯、磷酸二苯酯、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯、磷酸三苯酯等。作为亚磷酸酯,可列举出亚磷酸甲酯、亚磷酸乙酯、亚磷酸丁酯、亚磷酸苯酯、亚磷酸二甲酯、亚磷酸二乙酯、亚磷酸二丁

酯、亚磷酸二苯酯、亚磷酸三甲酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三丁酯、亚磷酸三苯酯等。

[0247] 这些之中,从能够使聚酯树脂含有定量的磷原子的观点出发,特别优选为磷酸。它们可以单独使用或者组合两种以上使用。

[0248] 聚酯树脂制造时,可以使用抗醚化剂、热稳定剂、光稳定剂等各种稳定剂、聚合调节剂。

[0249] 另外,聚酯树脂中,在不损害本发明的目的的范围内,可以添加抗氧化剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、增塑剂、增量剂、消光剂、干燥调节剂、抗静电剂、抗沉降剂、表面活性剂、流动性改良剂、干燥油、蜡类、填料、增强剂、表面平滑剂、流平剂、固化反应促进剂、增稠剂等各种添加剂、成型助剂。

[0250] 另外,为了降低黄色度YI,可以向所得到的聚酯树脂中添加着色剂。着色剂可以在聚酯树脂的制造时添加。对着色剂没有特别限定,可以使用现有公知的有机颜料、无机颜料。作为有机颜料,可列举出酞菁、酞菁蓝等。作为无机颜料,可列举出硫化硅酸铝钠络合物(sodium aluminum sulfosilicate complex)、碱式碳酸铜等。这些之中,从安全卫生性的观点出发,特别优选为硫化硅酸铝钠络合物。

[0251] 从所得到的聚酯树脂的黄色度YI降低的观点以及聚酯树脂的黄色度YI与亮度L的平衡的观点出发,着色剂的添加量相对于聚酯树脂优选为1~100ppm、更优选为5~75ppm、进一步优选为10~50ppm。

[0252] 对添加着色剂的时机没有特别限定,在考虑着色剂的分散的情况下,优选为投入原料时或酯交换反应结束后且缩聚开始前。

[0253] 实施例

[0254] 以下,列举实施例来更详细地说明本发明,但本发明的范围不限于这些实施例。需要说明的是,评价方法如下所示。

[0255] <聚酯树脂的评价方法>

[0256] (1)树脂组成

[0257] 聚酯树脂中的二醇单元和二羧酸单元的比率通过<sup>1</sup>H-NMR测定来算出。测定装置使用核磁共振装置(日本电子株式会社制、商品名:JNM-AL400),以400MHz进行测定。溶剂使用氘代三氟醋酸/氘代氯仿(1/9:质量比)。

[0258] (2)色调

[0259] 关于聚酯树脂的色调(亮度L、黄色度YI),以聚酯树脂的粒料作为样品,按照JIS K7103用反射法来测定。测定机器使用测色色差计(日本电色工业株式会社制、商品名:COLOR METER ZE-2000)。

[0260] (3)各原子的浓度

[0261] 聚酯树脂的各原子的浓度使用荧光X射线分析装置(Rigaku Corporation制、商品名:ZSX Primus)进行测定。

[0262] 另外,通过所得到的铈原子、锰原子、磷原子的含量,算出铈原子和锰原子的总含量(M)与磷原子的含量之比(M/P)。

[0263] (4)玻璃化转变温度(Tg)

[0264] 关于聚酯树脂的玻璃化转变温度,使用岛津制作所制造的DSC/TA-60WS,将约10mg的聚酯树脂放入铝制非密封容器中,在氮气(30ml/min)气流中以20°C/min的升温速度加热

至280℃使其熔融,将已熔融的产物骤冷,作为测定用试样。在相同条件下测定该试样,将仅变化了DSC曲线的转变前后的基线之差的1/2的温度记作玻璃化转变温度。

[0265] (5)熔体流动速率(MFR)

[0266] 按照JIS K7210的方法,在260℃、2.16kgf的条件下进行测定。

[0267] (6)水蒸气阻隔性

[0268] 水蒸气阻隔性通过水蒸气透过系数来评价。

[0269] 水蒸气透过系数如下算出:将利用熔融挤出成型而得到的200μm厚的薄膜作为测定用试样,使用LYSSY公司制造的水蒸气透过度计L80-4005L,通过下述式子由在40℃、90%RH的测定条件下测定得到的水蒸气透过率来算出。

[0270] 水蒸气透过系数( $\text{g} \cdot \text{mm}^2/\text{天}$ )=水蒸气透过率( $\text{g}/\text{m}^2/\text{天}$ ) $\times$ 厚度(mm)

[0271] (7)氧气阻隔性

[0272] 氧气阻隔性通过透氧系数来评价。

[0273] 透氧系数如下算出:将利用熔融挤出成型而得到的200μm厚的薄膜作为测定用试样,使用MOCON公司制造的OX-TRAN2/21,通过下述式子由在23℃、65%RH的测定条件下测定得到的聚酯树脂的透氧率来算出。

[0274] 透氧系数( $\text{cc} \cdot \text{mm}/\text{m}^2/\text{天}/\text{atm}$ )=透氧率( $\text{cc}/\text{m}^2/\text{天}/\text{atm}$ ) $\times$ 厚度(mm)

[0275] (8)药液吸附性

[0276] 药液吸附性通过蛋白质吸附试验中的氮浓度的增加量来评价。

[0277] 蛋白质吸附试验中的氮浓度的增加量如下算出:利用熔融挤出成型将聚酯树脂制成100μm厚的薄膜,将在蛋白质水溶液中在23℃、50%RH下浸渍8天后的薄膜用纯水清洗5次后,根据利用氮元素分析而定量的薄膜的氮浓度以及预先测定的浸渍蛋白质水溶液前的薄膜的氮浓度、通过下述式子来算出。

[0278] 氮浓度的增加量(ppm)=浸渍后的薄膜的氮浓度(ppm)-浸渍前的薄膜的氮浓度(ppm)

[0279] 作为蛋白质水溶液,使用Sigma-Aldrich Japan KK制造的白蛋白(牛来源、粉末)的1wt%水溶液。元素分析使用三菱化成株式会社制造的全氮分析计TN-10。

[0280] (9)耐辐射线灭菌性

[0281] 耐辐射线灭菌性通过照射电子束或伽马射线前后的黄色度YI之差 $\Delta$ YI来评价。

[0282] 关于黄色度(YI),将利用注射成型而得到的厚度2mm的板作为测定用试样,使用日本电色工业株式会社制色差测定器COH-300A,测定成型后经过48小时后的板的黄色度(YI)、刚照射50kGy的电子束或50kGy的伽马射线后的板的YI,将其差值作为 $\Delta$ YI。

[0283] <注射器的评价方法>

[0284] (10)机械强度

[0285] 机械强度通过落下试验来评价。

[0286] 使填充有水的预充式注射器从1.5m的高度连续5次自由落下。将10个样品中没有一个是该过程中破裂的情况视为合格。

[0287] (11)耐高温性

[0288] 耐高温性通过煮沸试验来评价。

[0289] 将填充有水的预充式注射器在沸水中煮沸消毒10分钟后,观察自柱塞与注射筒之



间的泄露、白化等外观变化。上述情况均未发现则视为合格。

[0290] <管形瓶的评价方法>

[0291] (12)氧气阻隔性

[0292] 氧气阻隔性通过透氧率来评价。

[0293] 在23℃、成型体外部的相对湿度50%、内部的相对湿度100%的气氛下,按照ASTM D3985测定从测定开始起经过15天后的管形瓶的透氧率。测定使用了透氧率测定装置(MOCON公司制、商品名:OX-TRAN2-21ML)。透氧率越低则表示氧气阻隔性越良好。

[0294] (13)水蒸气阻隔性

[0295] 水蒸气阻隔性通过水蒸气透过率来评价。

[0296] 在23℃、成型体外部的相对湿度10%、内部的相对湿度100%的气氛下,按照ASTM D3985测定从测定开始起经过15天后的管形瓶的水蒸气透过率。测定使用了水蒸气透过率测定装置(MOCON公司制、商品名:PERMATRAN3/33MG)。测定值越低则表示水蒸气阻隔性越良好。

[0297] (14)药液吸附性

[0298] 药液吸附性通过蛋白质残留率来评价。

[0299] 向所得到的管形瓶中填充100cc蛋白质水溶液,在30℃、100%RH下经过30天后,利用氮分析来测定水溶液的氮浓度,通过以下式子算出并测定水溶液中的蛋白质的残留率。

[0300] 水溶液中的蛋白质残留率(%)=经时后的水溶液的氮浓度(ppm)/经时前的水溶液的氮浓度(ppm)×100

[0301] 作为蛋白质水溶液,使用了和光纯药工业株式会社制造的γ-球蛋白(人血清来源、粉末)的300ppm水溶液。元素分析使用了Mitsubishi Chemical Analytech Co.,Ltd.制造的全氮分析计TN-5。

[0302] (15)耐高温性

[0303] 对所得到的管形瓶在121℃下实施20分钟的高温蒸气灭菌处理后,实施以下的评价。

[0304] (15-1)药液吸附性

[0305] 使用高温蒸气灭菌处理后的管形瓶,利用与(14)相同的方法测定水溶液中的蛋白质的残留率。

[0306] (15-2)外观变化

[0307] 观察高温蒸气灭菌处理后的管形瓶的变形、白化等外观变化。未发现外观变化则视为合格。

[0308] (16)耐辐射线灭菌性

[0309] (16-1)药液吸附性

[0310] 在所得到的管形瓶中填充100cc蛋白质水溶液,实施25kGy的γ射线照射处理。其后,在30℃、100%RH下经过30天后,利用氮分析测定水溶液的氮浓度,通过以下式子算出并测定水溶液中的蛋白质的残留率。

[0311] 水溶液中的蛋白质残留率(%)=经时后的水溶液的氮浓度(ppm)/经时前的水溶液的氮浓度(ppm)×100

[0312] 作为蛋白质水溶液,使用了和光纯药工业株式会社制造的γ-球蛋白(人血清来

源、粉末)的300ppm水溶液。元素分析使用了Mitsubishi Chemical Analytech Co.,Ltd.制造的全氮分析计TN-5。

[0313] (16-2)外观变化

[0314] 对所得到的管形瓶实施25kGy的 $\gamma$ 射线照射处理,观察管形瓶的变形、变色等外观变化。将基本未发现变化视为合格。

[0315] (16-3)机械强度

[0316] 向所得到的管形瓶中填充100cc的水,用铝盖封口,实施25kGy的 $\gamma$ 射线照射处理后,使其从3m的高度连续5次自由落下。将10个样品中没有一个是该过程中破裂的情况视为合格。

[0317] (17)成型性

[0318] 通过目视来确认所得到的管形瓶的瓶口(gate)附近有无白化。没有白化则视为合格。

[0319] [实施例1]

[0320] [聚酯树脂的制造、评价]

[0321] 向具备填充塔式精馏塔、分凝器、全凝器、冷阱、搅拌机、加热装置、氮气导入管的150L聚酯制造装置中投入表1所记载的原料单体,在相对于二羧酸二酯成分为0.0255摩尔%的醋酸锰四水合物的存在下,在氮气气氛下升温至215 $^{\circ}$ C,进行酯交换反应。在二羧酸二酯成分的反应转化率为90%以上后,添加相对于二羧酸二酯成分为0.009摩尔%的三氧化铋和0.07摩尔%的磷酸,缓慢进行升温和减压,最终在275 $^{\circ}$ C、0.1kPa以下进行缩聚。在达到适当的熔融粘度的时间点结束反应,得到聚酯树脂。

[0322] [实施例2]

[0323] 除了使相对于二羧酸二酯成分的醋酸锰四水合物为0.03摩尔%以外,与实施例1同样操作,得到聚酯树脂。

[0324] [实施例3]

[0325] 除了使相对于二羧酸二酯成分的磷酸为0.06摩尔%以外,与实施例1同样操作,得到聚酯树脂。

[0326] [实施例4]

[0327] 使相对于二羧酸二酯成分的磷酸添加量为0.06摩尔%,相对于聚酯树脂的理论产量与三氧化铋和磷酸一同添加25ppm的硫化硅酸铝钠络合物,除此以外,与实施例1同样操作,得到聚酯树脂。

[0328] [比较例1]

[0329] 除了使相对于二羧酸二酯成分的三氧化铋为0.025摩尔%、磷酸为0.06摩尔%以外,与实施例1同样操作,得到聚酯树脂。

[0330] [比较例2]

[0331] 除了使相对于二羧酸二酯成分的醋酸锰四水合物为0.05摩尔%、磷酸为0.06摩尔%以外,与实施例1同样操作,得到聚酯树脂。

[0332] 需要说明的是,表中的简称的意义如下所示。

[0333] NDCM:2,6-萘二羧酸二甲酯

[0334] TCDDM:三环癸烷二甲醇(Okusea Japan Co.,Ltd.制)

[0335] EG:乙二醇

[0336] [表1]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	比较例 1	比较例 2
单体投入量 (摩尔)							
二羧酸二酯 成分	NDCM	226.9	226.9	226.9	226.9	226.9	226.9
	二醇成分						
	TCDDM	22.7	22.7	22.7	22.7	22.7	22.7
	EG	385.7	385.7	385.7	385.7	385.7	385.7
催化剂投入量 (摩尔%)							
醋酸锰四水合物		0.0255	0.03	0.0255	0.0255	0.0255	0.05
三氧化铈		0.009	0.009	0.009	0.009	0.025	0.009
热稳定剂投入量 (摩尔%)							
磷酸		0.07	0.07	0.06	0.06	0.06	0.06
原子浓度 (ppm)							
锰		54	63	55	56	55	110
铈		77	75	76	76	221	75
磷		56	55	44	45	45	45
M/P		2.34	2.51	2.98	2.93	6.13	4.11
共聚组成 (摩尔%)	NDCM	100	100	100	100	100	100
	TCDDM	9.5	9.5	9.4	9.4	9.6	9.4
	EG	90.5	90.5	90.6	90.6	90.4	90.6
粒料色调							
亮度 L		56.6	55.0	58.2	55.2	51.5	52.0
黄色度 Y I		-0.3	1.0	0.6	-10.6	9.4	7.9

[0337]

[0338] [实施例5~7和比较例3~6]

[0339] [聚酯树脂的制造、评价]

[0340] 向具备填充塔式精馏塔、分凝器、全凝器、冷阱、搅拌机、加热装置、氮气导入管的50L(实施例5)或150L(实施例6~7、比较例3~6)聚酯制造装置中投入表2所记载的原料单体和作为催化剂的醋酸锰四水合物,在氮气气氛下升温至215℃,进行酯交换反应。在二羧酸成分的反应转化率为90%以上后,添加表2中记载的氧化铈(III)和磷化合物,缓慢进行升温和减压,最终在275~280℃、0.1kPa以下进行缩聚。

[0341] 将所得到的聚酯树脂用具备T模具的25mm单螺杆挤出机以240~260℃进行熔融挤出成型,得到200μm和100μm厚的薄膜。

[0342] 针对所得到的聚酯树脂和薄膜,进行前述评价,将其结果示于表2。

[0343] 另外,表中的简称的意义如下所示。

[0344] NDCM:2,6-萘二羧酸二甲酯

[0345] DMT:对苯二甲酸二甲酯

[0346] EG:乙二醇

[0347] TCDDM:三环癸烷二甲醇

[0348] SPG:螺环二醇(spiroglycol)

[0349] [预充式注射器的制作、评价]

[0350] 将上述那样得到的聚酯树脂利用合模力为100吨的注射成型机以240~260℃的温度条件进行注射成型,制成接合部一体型的注射筒、柱塞。在柱塞前端安装丁基橡胶制的垫片,准备了容量5ml的注射容器。针对所得到的注射容器,进行前述评价,将其结果示于表2。

[0351] [比较例7]

[0352] 除了在实施例5中使用Prime Polymer Co.,Ltd.制造的聚丙烯J-452HP来代替聚酯树脂以外,与实施例5同样地准备注射容器,进行评价。将评价结果示于表3。

[0353] [比较例8]

[0354] 除了在实施例5中使用Ticona GmbH制造的环烯烃共聚物TOPAS6013来代替聚酯树脂以外,与实施例5同样地准备注射容器,进行评价。将评价结果示于表3。

[0355] [表2]

[0356]

		实施例 5	实施例 6	实施例 7	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6
单体投入量 (摩尔)								
二羧酸成分	NDCM	70.41	215.6	233.0	—	218.5	193.6	187.5
	DMT	—	—	—	369.5	—	—	—
二醇成分	TCDDM	7.04	43.1	11.6	—	—	—	93.7
	EG	119.69	344.9	407.7	591.2	393.3	329.0	243.7
	SPG	—	—	—	—	—	19.4	—
催化剂和热稳定剂投入量 [摩尔% (相对于二羧酸)]								
醋酸锰四水合物		0.03	0.0255	0.0255	0.03	0.03	0.03	0.0255
三氧化铋		0.02	0.009	0.009	0.02	0.02	0.02	0.009
磷酸三乙酯		0.06			0.06	0.06	0.06	
磷酸			0.06	0.06				0.06
最终聚合温度 (°C)		280	275	275	280	280	280	275
聚酯树脂的评价结果								
聚合组成 (摩尔%)	NDCM	100	100	100	0	100	100	100
	TCDDM	10	20	5	0	0	0	50
	SPG	0	0	0	0	0	10	0
玻璃化转变温度 (T <sub>g</sub> ) (°C)		124	124	123	84	124	127	128
MFR (g/10分钟)		21	15	13	20	15	20	20
水蒸气透过系数 (g·mm/m <sup>2</sup> /天)		0.50	0.49	0.52	8	0.44	0.72	0.45
透氧系数 (cc·mm/m <sup>2</sup> /天/atm)		1.3	1.7	1.1	4	0.6	1.8	7.5
耐辐射线灭菌性								
ΔYI (50kGy 电子束)		7	6	6	7	8	13	8
ΔYI (50kGy 伽马射线)		12	11	11	7	13	21	12
预充式注射器的评价结果								
氮增量 (ppm)		2.5	2.0	3.5	5.0	5.0	6.0	1.8
落下试验		合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
煮沸试验		合格	合格	合格	白化 变形	白化 泄露	合格	合格

[0357] [表3]

	比较例 7	比较例 8
树脂的评价结果		
玻璃化转变温度 (T <sub>g</sub> ) (°C)	<-20	145
水蒸气透过系数 (g · mm/m <sup>2</sup> /天)	0.28	0.06
[0358] 透氧系数 (cc · mm/m <sup>2</sup> /天/atm)	75	40
预充式注射器的评价结果		
氮增量 (ppm)	31	9
落下试验	合格	合格
煮沸试验	合格	合格

[0359] [制造例1~2]

[0360] [聚酯树脂的制造、评价]

[0361] 向具备填充塔式精馏塔、分凝器、全凝器、冷阱、搅拌机、加热装置、氮气导入管的50L(制造例1)或150L(制造例2)聚酯制造装置中投入表4所记载的原料单体,在相对于二羧酸成分为0.03摩尔%的醋酸锰四水合物的存在下,在氮气气氛下升温至215°C,进行酯交换反应。在二羧酸成分的反应转化率为90%以上后,添加相对于二羧酸成分为0.02摩尔%的氧化铈(III)和0.06摩尔%的磷酸三乙酯,缓慢进行升温和减压,最终在280°C、0.1kPa以下进行缩聚。

[0362] 针对所得到的聚酯树脂,进行前述评价,将其结果示于表4。

[0363] 另外,表中的简称的意义如下所示。

[0364] NDCM:2,6-萘二羧酸二甲酯

[0365] EG:乙二醇

[0366] TCDDM:三环癸烷二甲醇

[0367] SPG:螺环二醇(spiroglycol)

[0368] [表4]

[0369]

		制造例 1	制造例 2
单体投入量 (摩尔)			
二羧酸成分	NDCM	70.41	193.6
二醇成分	TCDDM	7.04	—
	SPG	—	19.4
	EG	119.69	329.0
聚酯树脂的评价结果			
聚合组成 (摩尔%)	NDCM	100	100
	TCDDM	10	0
	SPG	0	10
玻璃化转变温度 (T <sub>g</sub> ) (°C)		124	127
MFR (g/10分钟)		21	20

[0370] [实施例8]

[0371] [管形瓶的制作、评价]

[0372] 通过下述的条件,从注射机筒注射构成A层的材料,接着将构成B层的材料从另一注射机筒与构成A层的树脂同时注射,接着注射必要量的构成A层的树脂来填满注射模具内模腔,从而得到A/B/A的3层结构的注射成型体(20g)后,将注射成型体冷却至规定的温度,转移至吹塑模具后,进行吹塑成型,从而制造管形瓶(瓶体部)。相对于所得到的管形瓶的总质量,A层的质量为30质量%。

[0373] 需要说明的是,作为构成B层的树脂,使用了环烯烃共聚物(Ticona GmbH制、商品名:TOPAS6013)。作为构成A层的树脂,使用了制造例1中制造的聚酯树脂。

[0374] (管形瓶的形状)

[0375] 全长100mm、外径50mm、壁厚2mm。需要说明的是,管形瓶的制造中使用了注射吹塑一体成型机(UNILOY公司制、型号:IBS85、4个模腔)。

[0376] (管形瓶的成型条件)

[0377] A层用的注射机筒温度:300°C

[0378] B层用的注射机筒温度:300°C

[0379] 注射模具内树脂流路温度:300°C

[0380] 吹塑温度:150°C

[0381] 吹塑模具冷却水温度:15°C

[0382] [实施例9]

[0383] 除了将构成A层的树脂变更为制造例2中制造的聚酯树脂以外,与实施例8同样操作,制造了管形瓶。

[0384] [比较例9]

[0385] 构成A层的树脂使用环烯烃共聚物(Ticona GmbH制TOPAS6013),构成B层的树脂使用在制造例1中制造的聚酯树脂,除此之外,与实施例8同样操作,制造了管形瓶。

[0386] [实施例10]

[0387] 使用在制造例1中制造的聚酯树脂,制造了与实施例8为相同形状的单层管形瓶。

[0388] [比较例10]

[0389] 使用Ticona GmbH制造的环烯烃共聚物TOPAS6013,制造了与实施例8为相同形状的单层管形瓶。

[0390] 表5示出各管形瓶的评价结果。

[0391] [表5]

[0392]

	实施例 8	实施例 9	比较例 9	实施例 10	比较例 10	
层结构	3层	3层	3层	单层	单层	
透氧率 ( $\mu\text{l}/\text{vial}/\text{天}/0.21\text{atm}$ )	3.4	3.6	8.4	2.1	87.1	
水蒸气透过率 ( $\text{mg}/\text{vial}/\text{天}$ )	0.43	0.44	0.29	0.91	0.24	
蛋白质残留率 (%)	97	96	87	96	86	
高温灭菌	蛋白质残留率 (%)	96	95	84	96	84
	外观变化	合格	合格	合格	合格	合格
伽马射线灭菌	蛋白质残留率 (%)	97	96	85	97	85
	外观变化	略微黄变 (合格)	略微黄变 (合格)	略微黄变 (合格)	略微黄变 (合格)	略微黄变 (合格)
	落下试验	合格	合格	合格	合格	合格
成型性	合格	合格	合格	合格	合格	

[0393] 需要说明的是,本申请基于2011年10月7日向日本特许厅申请的日本专利申请(日本特愿2011-222600号)、2012年1月13日向日本特许厅申请的日本专利申请(日本特愿2012-5031号)以及2012年4月24日向日本特许厅申请的日本专利申请(日本特愿2012-99155号)要求优先权,将其内容作为参考援引于此。

[0394] 产业上的可利用性

[0395] 本发明的医疗用包装容器由于机械强度、耐高温性、水蒸气阻隔性、氧气阻隔性优异、药液吸附性低,因此作为安瓿瓶、管形瓶、预充式注射器等医疗用包装容器是有用的。

[0396] 另外,通过本发明的制造方法得到的聚酯维持了透明性、耐热性、内容物的低吸附性等,并且能够改善以往的使PEN与TCDDM等共聚而成的聚酯的缺点即暗色化和黄色化。因此,可以作为薄膜、片、容器等的材料而广泛使用。其中,作为薄膜、容器的材料是特别适合的。