

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4265122号
(P4265122)

(45) 発行日 平成21年5月20日 (2009.5.20)

(24) 登録日 平成21年2月27日 (2009.2.27)

(51) Int.Cl.		F 1	
B 2 9 C	49/02	(2006.01)	B 2 9 C 49/02
B 2 9 C	49/22	(2006.01)	B 2 9 C 49/22
B 6 5 D	1/02	(2006.01)	B 6 5 D 1/02 Z
B 6 5 D	1/00	(2006.01)	B 6 5 D 1/00 B

請求項の数 4 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2001-225716 (P2001-225716)	(73) 特許権者	000003768 東洋製罐株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目3番1号
(22) 出願日	平成13年7月26日 (2001.7.26)	(74) 代理人	100075177 弁理士 小野 尚純
(65) 公開番号	特開2003-33964 (P2003-33964A)	(74) 代理人	100113217 弁理士 奥貫 佐知子
(43) 公開日	平成15年2月4日 (2003.2.4)	(72) 発明者	渡辺 和伸 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町2番地 4 東洋製罐グループ総合研究所内
審査請求日	平成18年7月4日 (2006.7.4)	(72) 発明者	今谷 恒夫 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町2番地 4 東洋製罐グループ総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層ボトル

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

圧縮成形により得られた試験管形状の多層プリフォームを二軸延伸ブロー成形することにより形成される多層ボトルであって、内外層樹脂中に全体当たり1乃至15重量%のガスバリアー性樹脂が中間層として内封されており、底部において該ガスバリアー性樹脂の中間層は連続しているが、口部には該中間層は存在しておらず、且つ該中間層は器壁の厚み方向中心よりも径内方向に偏って存在していると共に、前記内層樹脂は少なくとも25 μmの厚みを有していることを特徴とする多層ボトル。

【請求項2】

内外層樹脂がポリエステル樹脂またはオレフィン系樹脂であり、且つガスバリアー性樹脂がエチレンビニルアルコール共重合体、ポリアミド樹脂及び環状オレフィン系共重合体からなる群より選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項1に記載の多層ボトル。

【請求項3】

内外層とガスバリアー性樹脂中間層との間に全体当たり1乃至15重量%の接着剤樹脂層が設けられており、底部において接着剤樹脂層が連続していることを特徴とする請求項1または2に記載の多層ボトル。

【請求項4】

ガスバリアー性樹脂が内外層樹脂中に下向きに偏心した状態で内封された熔融樹脂塊をキャビティ型に供給し、コア型で圧縮することにより試験管形状の多層プリフォームを形

成し、この多層プリフォームを二軸延伸ブロー成形することを特徴とする請求項1に記載の多層ボトルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、多層ボトルに関するもので、より詳細には底部の多層構造の整合性に優れ、その結果ガスバリアー性、耐圧強度、耐衝撃性、耐熱性にも優れている多層ボトルに関する。

【0002】

【従来の技術】

延伸ブロー成形プラスチックボトル、特にポリエステルボトルは今日では一般化しており、その優れた透明性と適度なガスバリアー性により、液体洗剤、シャンプー、化粧品、醤油、ソース等の液体商品の外に、ビール、コーラ、サイダー等の炭酸飲料や、果汁、ミネラルウォーター等の他の飲料容器に広く使用されている。

【0003】

延伸ブローボトルの製造法には、大別して、ホットパリソン法と、コールドパリソン法が知られている。前者のホットパリソン法では、ポリエステルの射出成形により形成されたプリフォームを完全に冷却することなく、ホットな状態で延伸ブロー成形する。一方、後者のコールドパリソン法では、ポリエステルの射出成形により、最終容器より寸法のかなり小さい且つポリエステルが非晶質である過冷却有底プリフォームを予め形成し、このプリフォームをその延伸温度に予備加熱し、ブロー金型中で軸方向に引張延伸すると共に、周方向にブロー延伸する方法が採用されている。

【0004】

多層のガスバリアー性延伸ポリエステルボトルも古くから知られており、例えば特公平3-69783号公報には、ポリエステル樹脂から成る内層及び外層と、エチレンビニルアルコール共重合体から成る中間層と、上記層間のナイロン6/ナイロン6,6共重合体接着層とを備えた多層ガスバリアー性延伸ポリエステルボトルが記載されている。

【0005】

延伸多層ボトルを製造するためには、先ず多層構造のプリフォームを製造する必要があり、この多層プリフォームを製造するには、共押出成形法、多段射出成形法、共射出成形法などの種々の手法が用いられている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これらの何れの手法を用いる場合にも、多層プリフォームの底部において各樹脂層を連続させ、特にガスバリアー性樹脂中間層を内外層間に完全に内封させることは不可能に近い。

例えば、共押出法では多層のパイプ状成形体の端部を融着により閉塞して底部を形成する必要があり、この閉塞に際して層の乱れを発生する。また、射出成形法の場合、底部中心のゲート部からの樹脂の流入により、やはり各樹脂層の乱れを発生する。

【0007】

特にプリフォームの底部中心において、ガスバリアー性樹脂層が外面或いは内面に露出するのが問題であり、このようなガスバリアー性樹脂の露出部分が存在すると、ガスバリアー性樹脂の吸湿乃至吸水により、ガスバリアー性樹脂の性能が大きく低下する。また、外層樹脂部或いは内層樹脂部にガスバリアー性樹脂が混在するとこの部分の延伸配向が困難となるため、底部の耐圧強度を高めることも困難であり、更に落下等の衝撃により、底部に割れが発生するようになる。更に、熱固定により十分な配向結晶化を行うこともできないため、耐熱性も低下するようになる。

【0008】

従って、本発明の目的は、底部における多層構造の整合性に優れ、その結果ガスバリアー性、耐圧強度、耐衝撃性、耐熱性等に優れている多層ボトル及びその製造方法を提供す

10

20

30

40

50

るにある。

本明細書において、底部における多層構造の整合性とは、底部において多数の層が実質上平行に連続して積層されている状態をいう。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、圧縮成形により得られた試験管形状の多層プリフォームを二軸延伸ブロー成形することにより形成される多層ボトルであって、内外層樹脂中に全体当たり1乃至15重量%のガスバリアー性樹脂が中間層として内封されており、底部において該ガスバリアー性樹脂の中間層は連続しているが、口部には該中間層は存在しておらず、且つ該中間層は器壁の厚み方向中心よりも径内方向に偏って存在していると共に、前記内層樹脂は少なくとも25 μ mの厚みを有していることを特徴とする多層ボトルが提供される。

10

本発明の多層ボトルにおいては、

1. 内外層樹脂がポリエステル樹脂またはオレフィン系樹脂であり且つガスバリアー性樹脂がエチレンビニルアルコール共重合体、ポリアミド樹脂及び環状オレフィン系共重合体からなる群より選ばれた少なくとも1種であること、

2. 内外層とガスバリアー性樹脂中間層との間に全体当たり1乃至15重量%の接着剤樹脂層が設けられていること、

が好ましい。

また、上記の多層ボトルは、ガスバリアー性樹脂が内外層樹脂中に下向きに偏心した状態で内封された熔融樹脂塊をキャビティ型に供給し、コア型で圧縮することにより試験管形状の多層プリフォームを形成し、この多層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される。

20

【0010】

【発明の実施形態】

[作用]

本発明の多層ボトルは、内層、外層及びガスバリアー性樹脂中間層から成るが、

(1) 内外層樹脂中に全体当たり1乃至15重量%のガスバリアー性樹脂を中間層として内封したこと、

(2) 底部においてガスバリアー性樹脂を連続させたこと、

(3) ガスバリアー性樹脂中間層を器壁の厚み方向中心よりも径内方向に偏って存在させたこと、

30

(4) 内層樹脂に少なくとも25 μ mの厚みをもたしたこと、

(5) 底部にゲート部を有しないこと、

が特徴である。

【0011】

内外層樹脂中にガスバリアー性樹脂が中間層として内封されているとは、ボトルの内外表面には、ガスバリアー性樹脂が一切存在せず、内外層樹脂のみが存在することを意味する。中間層のガスバリアー性樹脂が内封状態のボトルは、中間層のガスバリアー性樹脂が内封状態のプリフォームを用いることにより製造可能となるが、それについては後で詳しく説明する。

40

【0012】

本発明では、ガスバリアー性樹脂を全体当たり1乃至15重量%の量で含有させる。ボトル器壁を通してのガスの透過はガスバリアー性樹脂の厚さに反比例する。ガスバリアー性樹脂の量が1重量%未満では、ボトル器壁の厚みを厚くしなければならず、容器重量が増大するので好ましくない。一方、ガスバリアー性樹脂の量が上記範囲を超えると、プリフォームからボトルへの成形性の低下や経済性の面で好ましくない。

【0013】

本発明のボトルでは、底部においてガスバリアー性樹脂を連続させたことも重要な特徴である。連続とは段差や中断がなく、中間層のガスバリアー性樹脂が完全に連続していることを意味する。ボトルや、ボトルを形成させるためのプリフォームでは、口部や胴部の径

50

方向の寸法は近似的にほぼ一定であると考えてもよいのに対して、底部の径方向寸法は大きくしかも急激に変化するので、中間層を連続させることは不可能に近いが本発明によれば、後述する成形法を用いることにより、底部における中間層の連続化が可能となる。

【0014】

本発明においては、ガスバリアー性樹脂中間層を器壁の厚み方向中心よりも径内方向に偏って存在させる。これにより、香気成分の吸着による風味低下を防止することができる。一般に、樹脂成分によるガスの吸着は、結晶部分では殆どゼロであるのに対して、非晶質部分ではかなりの割合で生じると考えられる。

本発明では、ガスバリアー性樹脂中間層を径内方向側に偏らせて設けることにより、内層樹脂による香気成分等の吸着を少ないレベルに抑制し、内容物に対する香味保持性を向上させることができる。また、内層樹脂中の溶存酸素の内容物への移行を抑制することにより、内容物の酸化劣化を低減できる。

10

【0015】

本発明では上述したとおり、ガスバリアー性樹脂中間層を器壁の厚み方向中心よりも径内方向に偏って存在させるが、それでも尚、内層樹脂に少なくとも25 μmの厚みをもたしたことが特徴である。

ガスバリアー性樹脂のガスバリアー性は、この樹脂における水素結合の強さに起因するものである。一方、この水素結合は水分が共存することにより弱められるものであり、従って、ガスバリアー性樹脂は、内容物が含有する水分の影響を受けやすく、これによりガスバリアー性が低下しやすい。

20

本発明では、内層樹脂に上記厚さを確保したことにより、ガスバリアー性樹脂に対する水分の影響を回避することができる。

【0016】

本発明のボトルは、圧縮成形により得られた試験管形状の多層プリフォームを用いての二軸延伸ブロー成形によって形成されるものであることから、底部にゲート部を有しないことが、顕著な特徴である。本明細書において、ゲート部とは射出成形に伴って必然的に発生する樹脂の入り口である部分及びその残部を意味する。本発明においては、圧縮成形により形成されたプリフォームを用いることにより、中間層、内外層及び接着層の樹脂流の乱れの原因となるゲート部が形成されるのを回避した。これにより、底部における多層構造の整合性に優れ、その結果ガスバリアー性、耐圧強度、耐衝撃性、耐熱性等に優れている多層ボトルを製造することができる。

30

【0017】

本発明の多層ボトルにおいては、内外層樹脂がポリエステル樹脂またはオレフィン系樹脂であり、且つガスバリアー性樹脂がエチレンビニルアルコール共重合体、ポリアミド樹脂及び環状オレフィン系共重合体からなる群より選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。

内外層樹脂として上記のものを用いることにより、二軸延伸による分子配向を付与でき、これにより耐圧強度、耐衝撃性、耐熱性、透明性等を向上させることができるので、本発明の目的に好都合である。

一方、エチレン-ビニルアルコール共重合体や、ポリアミド樹脂は酸素に対するガスバリアー性に優れており、一方環状オレフィン系共重合体は水蒸気に対するガスバリアー性に優れているので、これらを中間層に用いることにより、ボトルの内容物の保存性を向上させることができる。

40

【0018】

本発明のボトルでは、口部が内外層樹脂のみで形成されているため、密封性や、衛生的特性に優れている。また、口部を内外層樹脂のみで形成することにより、中間層樹脂の内封状態を完全なものとし、吸湿によるガスバリアー性の低下を防止することができる。

【0019】

本発明のボトルは、ガスバリアー性樹脂が内外層樹脂中に下向きに偏心した状態で内封された溶融樹脂塊をキャピティ型に供給し、コア型で圧縮することにより多層プリフォー

50

ムを形成し、この多層プリフォームを二軸延伸ブロー成形することにより形成される。この熔融樹脂塊をコア型で圧縮すると、熔融樹脂塊中にガスバリアー性樹脂が下向きに偏心した状態で含まれているため、コア型が最初に係合する熔融樹脂塊の上部には内外層樹脂のみが存在し、コア型による押圧により、内外層樹脂がキャビティ型に沿って上方及び下方に流動する。最後にガスバリアー性樹脂を含む部分がコア型で押圧され、前述した要件(1)乃至(5)を満足するボトルを形成可能なプリフォームが得られることになる。上記圧縮成形法で形成されたプリフォームには、中間層及び内外層の樹脂流の乱れの原因となるゲート部が存在しないことの利点が強調されなければならない。

【0020】

本発明において、内外層とガスバリアー性樹脂中間層との間には、接着剤樹脂層を設けることができる。接着剤樹脂層を設けることにより、内外層と中間層との層間接着性を向上させ、落下衝撃等による層間剥離を防止できる。

そして、内外層とガスバリアー性樹脂中間層との間に接着剤樹脂層を設ける場合は、全体当たり1乃至15重量%の接着剤樹脂層を設けるのが好ましく、この接着剤樹脂の量が1%未満では内外層とガスバリアー性樹脂中間層との間の接着強度が不足し、一方、接着剤樹脂の量が上記範囲を超えると、プリフォームからボトルへの成形性の低下や経済性の面で好ましくない。

また、この接着剤樹脂層を設けた場合に、底部において前記接着剤樹脂層を連続させることが重要であり、これにより、底部の機械的強度が上がり落下時のデラミや破損を防止することが可能となる。

【0021】

上記多層プリフォームをそれ自体公知の手段で二軸延伸ブロー成形することにより、二軸延伸ブロー成形多層ボトルが得られる。このボトルの口部及び首部は、プリフォームのそれと同じであって、内外層樹脂のみから形成されていて、密封性能に優れていると共に、衛生的特性にも優れている。

また、ボトルの胴部及び底部においては、ガスバリアー性樹脂中間層或いはガスバリアー性樹脂中間層および接着剤樹脂層が内外層樹脂中に完全に内封されており、ボトルの耐圧強度、耐衝撃性、耐熱性も中間層樹脂を含まないものに比して同様のレベルに保持されている。更に、この多層ボトルは、顔料未配合の状態において、底部に白化がなく透明であるという特徴をも有している。

【0022】

[樹脂]

(1) 内外層樹脂：

本発明において、成形用樹脂としては、延伸ブロー成形及び熱結晶化可能なプラスチック材料であれば、任意のものを使用し得るが、ポリエステル樹脂や、延伸配向可能なオレフィン樹脂が挙げられる。

これらの樹脂の内でもポリエステル樹脂、特にエチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂が有利に使用されるが、勿論、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどの他のポリエステル、或いはポリカーボネートやアリレート樹脂等とのブレンド物を用いることもできる。

【0023】

本発明に用いるエチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂は、エステル反復単位の大部分、(一般に70モル%以上、特に80モル%以上)をエチレンテレフタレート単位が占めるものであり、ガラス転移点(T_g)が50乃至90、特に55乃至80で、融点(T_m)が200乃至275、特に220乃至270にあるポリエステル樹脂が好適である。

【0024】

ホモポリエチレンテレフタレートが耐熱圧性の点で好適であるが、エチレンテレフタレート単位以外のエステル単位の少量を含む共重合ポリエステルも使用し得る。

テレフタル酸以外の二塩基酸としては、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン

10

20

30

40

50

酸等の芳香族ジカルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸；コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、ドデカンジオン酸等の脂肪族ジカルボン酸；の1種又は2種以上の組合せが挙げられ、エチレングリコール以外のジオール成分としては、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、1,6-ヘキシレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物等の1種又は2種以上が挙げられる。

【0025】

また、エチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂にガラス転移点の比較的高い例えばポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート或いはポリアリレート等を5%～25%程度ブレンドした複合材を用いることができ、それにより比較的高温時の材料強度を高めること

10

さらには、ポリエチレンテレフタレートと上記のガラス転移点の比較的高い材料とを積層化して用いることもできる。

【0026】

用いるエチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂は、少なくともフィルムを形成するに足る分子量を有するべきであり、用途に応じて、射出グレード或いは押出グレードのものが使用される。その固有粘度(I.V.)は一般的に0.6乃至1.4dL/g、特に0.63乃至1.3dL/gの範囲にあるものが望ましい。

【0027】

一方、オレフィン系樹脂としては、この種の二軸延伸ブロー成形ボトルの製造に用いられているオレフィン系樹脂は全て使用可能であるが、プロピレン系重合体が特に好ましい。プロピレン系重合体としては、プロピレンを主体とし且つ結晶性のものである限り、プロピレンの単独重合体でも共重合体でも使用することができ、これらは、アイソタクティック構造のものでも、シンジオタクティック構造のものでもよい。

20

【0028】

プロピレン共重合体としては、プロピレンを主体とし、且つ他のオレフィン類、例えばエチレンや、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、3-メチル1-ペンテン、1-デセン等の炭素数4乃至20のオレフィンを含む共重合体を使用される。共重合体中のプロピレン単位の含有量は、50乃至100重量%、特に70乃至90重量%が適当である。これらのプロピレン共重合体は、ランダム共重合体でも、ブロック共

30

【0029】

本発明に用いる結晶性プロピレン系重合体は、一般に100乃至180の融点(示差熱分析によるピーク融点)を有するのが耐熱性や機械的性質更には加工性の点でよく、一方成形性や機械的性質の点では、メルト・フロー・レート(JIS K6758)は、0.8乃至12g/10minの範囲にあるのがよい。

【0030】

用いるプロピレン系重合体の具体的な種類は、要求される特性によって、種々選択し或いは更に組み合わせることができる。例えば、高度の機械的特性や耐熱性が要求される場合には、ホモポリプロピレンが使用され、また、高度の透明性が要求される場合には、ラン

40

ダムのプロピレン共重合体を使用するのがよく、一方成形性が要求される場合には、ブロックのプロピレン共重合体を使用するのが推奨される。勿論、これらのプロピレン系重合体は、単独で使用する場合に限定されず、2種以上のプロピレン系重合体をブレンド物の形で使用したり、或いは積層体の形で使用することも了解されるべきである。

【0031】

本発明に用いる内外層樹脂には、それ自体公知のプラスチック用配合剤、例えば酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、充填剤、着色剤等を配合することができる。成形容器を不透明化する目的には、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、アルミナ、シリカ、各種クレイ、焼せっこう、タルク、マグネシヤ等の充填剤やチタン白、黄色酸化鉄、ベンガラ、群青、酸化クロム等の無機顔料や有機顔料を配合することができる。

50

【 0 0 3 2 】

(2) ガスバリアー性樹脂 :

ガスバリアー性樹脂としては、公知の任意のもの、例えばエチレン - ビニルアルコール共重合体 (E V O H)、ナイロン樹脂 (N y)、ガスバリアー性ポリエステル樹脂 (B P R)、環状オレフィン系共重合体 (C O C) などを用いることができる。

【 0 0 3 3 】

ガスバリアー性樹脂層としては、ビニルアルコール含有量が 4 0 乃至 8 5 モル %、特に 5 0 乃至 8 0 モル % のエチレン - ビニルアルコール共重合体が適している。

エチレン - ビニルアルコール共重合体の分子量は、フィルムを形成し得るに足る分子量であれば特に制限はないが、一般には、フェノール 8 5 重量 % と水 1 5 重量 % との混合溶媒中、3 0 の温度で測定して、固有粘度が 0 . 0 1 乃至 0 . 0 5 d L / g の範囲にあるのがよい。

10

【 0 0 3 4 】

ガスバリアー性樹脂の他の例として、ナイロン樹脂、例えばナイロン 6、ナイロン 6 , 6、ナイロン 6 / ナイロン 6 , 6 共重合体、キシリレン基含有ポリアミドを挙げることができる。

ナイロン樹脂を構成する - アミノカルボン酸成分としては、 - カプロラクタム、アミノヘプタン酸、アミノオクタン酸等が挙げられ、ジアミン成分としては、ヘキサメチレンジアミンのような脂肪族ジアミン、ピペラジンのような脂環族ジアミン、m - キシリレンジアミン及び / 又は p - キシリレンジアミンなどが挙げられ、二塩基酸成分としては、脂肪族ジカルボン酸、例えばアジピン酸、セバシン酸、スベリン酸等、芳香族ジカルボン酸、例えばテレフタル酸、イソフタル酸等が挙げられる。

20

特にバリアー性に優れたものとして、ジアミン成分の 3 5 モル % 以上、特に 5 0 モル % 以上が m - キシリレン及び / 又は p - キシリレンジアミンであり、二塩基酸成分が脂肪族ジカルボン酸及び / 又は芳香族ジカルボン酸であり、所望により全アミド反復単位当たり 2 5 モル % 以下、特に 2 0 モル % 以下の - アミノカルボン酸単位を含むポリアミドが挙げられる。

用いるポリアミドは、9 6 重量 % 硫酸を使用し、1 g / 1 0 0 ml の濃度及び 2 5 の温度で測定して 0 . 4 乃至 4 . 5 の相対粘度 (rel) を有することが望ましい。

【 0 0 3 5 】

30

ガスバリアー性樹脂として、ガスバリアー性ポリエステルを用いることもできる。このガスバリアー性ポリエステルの 1 種 (以下、B P R と記すこともある。) は、重合体鎖中に、テレフタル酸成分 (T) とイソフタル酸成分 (I) とを、

T : I = 9 5 : 5 乃至 5 : 9 5

特に 7 5 : 2 5 乃至 2 5 : 7 5

のモル比で含有し且つエチレングリコール成分 (E) とビス (2 - ヒドロキシエトキシ) ベンゼン成分 (B H E B) とを、

E : B H E B = 99.999 : 0.001 乃至 2.0 : 98.0

特に 99.95 : 0.05 乃至 40 : 60

のモル比で含有する。B H E B としては、1 , 3 - ビス (2 - ヒドロキシエトキシ) ベンゼンが好ましい。

40

このポリエステル (B P R) は、少なくともフィルムを形成し得るに足る分子量を有するべきであり、一般にフェノールとテトラクロロエタンとの 6 0 : 4 0 の重量比の混合溶媒中、3 0 の温度で測定して、0 . 3 乃至 2 . 8 d L / g、特に 0 . 4 乃至 1 . 8 d L / g の固有粘度を有することが望ましい。

【 0 0 3 6 】

本発明において、耐水蒸気透過性に優れた樹脂として、環状オレフィン系共重合体を用いることができる。環状オレフィン系共重合体としては、オレフィンと環状オレフィンとの非晶質乃至低結晶性共重合体 (C O C) が使用される。

共重合体を構成するオレフィンとしては、エチレンが好適であるが、他にプロピレン、1

50

- ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、1 - オクテン、3 - メチル 1 - ペンテン、1 - デセン等の炭素数 3 乃至 20 の α -オレフィンが、単独或いはエチレンとの組み合わせで使用される。

環状オレフィンとしては、基本的には、エチレン系不飽和結合とビシクロ環とを有する脂環族炭化水素化合物、特にビシクロ[2、2、1]ヘプト-2-エン骨格を有する炭化水素化合物等が使用される。

【0037】

この共重合体(COC)は、22乃至50モル%、特に22乃至40モル%の環状オレフィンと残余のエチレンとから誘導されているのが好ましい。ガラス転移点(Tg)は、60乃至150の範囲にあるのが一層好適である。

この共重合体の分子量は、特に制限はないが、デカリン中135で測定して0.1乃至2.0dL/gの固有粘度を有するのがよく、また、その結晶化度は、X線回折法で測定して、一般に10%以下、特に5%以下である。

上記共重合体(COC)は、オレフィンと環状オレフィンとを、それ自体公知のパナジウム系触媒或いはメタロセン系触媒の存在下にランダム重合させることにより得られる。好適な共重合体(COC)は、三井石油化学株式会社から、APELの商品名で入手する。

【0038】

(3) 接着剤樹脂：

内外層樹脂とガスバリアー性樹脂層との間に熱接着性がない場合には、両樹脂層間に接着剤樹脂層を介在させることができる。

接着剤樹脂としては、特に限定されないが、カルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸塩、カルボン酸アミド、カルボン酸エステル等に基づくカルボニル基を主鎖または側鎖に1乃至700meq/100g樹脂、特に10乃至500meq/100g樹脂の濃度で含有する重合体が挙げられる。接着剤樹脂の具体的な例として、エチレン-アクリル酸重合体、イオン架橋オレフィン重合体、無水マレイン酸グラフトポリプロピレン、アクリル酸グラフトポリオレフィン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、共重合ポリエステル、共重合ポリアミド等の1種または2種以上の組合せ等が挙げられる。

【0039】

[多層プリフォーム及びその製造]

本発明では、ガスバリアー性樹脂が内外層樹脂中に下向きに偏心した状態で内封された溶融樹脂塊を製造し、この溶融樹脂塊をキャピティ型に供給し、コア型で圧縮することにより、多層プリフォームを製造する。

【0040】

上記溶融樹脂塊は、内外層樹脂押出機、ガスバリアー性中間層樹脂押出機、中間層切断用樹脂押出機および三層三重ダイトを使用し、内外層樹脂をダイ内に連続的に押し出す一方で、中間層樹脂を内外層樹脂中に間欠的に押し出し、さらにタイミングを計って中間層切断樹脂を間欠的に押し出すことにより、中間層樹脂がドロップ状に内外層樹脂中に内封された押出物を形成し、この押出物を中間層樹脂の下端に近い部分でダイリップ近傍のカッターで切断することにより得られる。

内外層樹脂およびガスバリアー性中間層樹脂の使用割合は、前述した範囲にあるのがよい。

また、内外層とガスバリアー性樹脂中間層との間に接着剤樹脂層を設ける場合は、内外層樹脂押出機、ガスバリアー性中間層樹脂押出機、中間層および接着剤樹脂層切断用樹脂押出機に加えて接着剤樹脂押出機と四層四重ダイトを使用し、内外層樹脂をダイ内に連続的に押し出す一方で、中間層樹脂と接着剤樹脂をそれぞれ同期させながら間欠的に押し出し、さらにタイミングを計って中間層切断樹脂を間欠的に押し出すことにより、中間層樹脂が接着剤樹脂層に覆われ、かつドロップ状に内外層樹脂中に内封された押出物を形成し、この押出物を中間層樹脂の下端に近い部分でダイリップ近傍のカッターで切断することにより得られる。

10

20

30

40

50

このとき、ガスバリアー性中間層樹脂は溶融樹脂塊中に下向きに編心させることが重要である。ガスバリアー性中間層樹脂が上向きに編心した溶融樹脂塊を圧縮成形場合、内層樹脂の膜厚が極端に薄くなり、ガスバリアー性の面で好ましくない。

内外層樹脂、ガスバリアー性中間層樹脂および接着剤樹脂の使用割合は、前述した範囲にあるのがよい。

【0041】

本発明では、上述した溶融樹脂塊を使用し、この溶融樹脂塊の圧縮成形、特に一段圧縮成形で多層プリフォームを製造するのが好ましい。

すなわち、圧縮成形法で製造される多層プリフォームの底部には、白化等がなく、また流動配向歪みが実質上なく、優れた特性を有するポリエステルボトルが得られる。更に、これに加えて以下に述べるような多くの利点も得られる。

10

【0042】

圧縮成形では、射出成形と異なり、比較的低い温度での加工が可能となり、特に1回の加熱溶融と圧縮成形により、ブロー成形用プリフォームが得られるので、樹脂の熱劣化の程度が少なく、物性に優れたブローボトルを製造することができる。

【0043】

すなわち、同一物性（強度・耐衝撃性）のブロー成形品を製造するためにより安価な樹脂を使用でき、同一原料樹脂を使用する場合にはより物性に優れたブローボトルを製造する事が出来る。また樹脂粘度が高く、射出成形には不適当な樹脂原料でも容易にプリフォームを経てボトルに成形することが可能であり、特に高い耐衝撃性が必要な大型ブローボトルを得ることも可能である。

20

【0044】

また、一段圧縮成形法では、樹脂の溶融押出時に樹脂の溶融樹脂塊が有する熱量を有効に利用すると共に、この塊の局所的な冷却を可及的に阻止すること、特に溶融樹脂塊のプリフォーム底部を形成する部分を冷却しないこと及び圧縮成形時に樹脂の型表面における動きが制約されないようにすることが、内部組織が均質で、延伸ブロー成形性に優れたプリフォームを製造するために好ましい。

【0045】

この目的のために、押し出し物を切断することにより形成されたほぼ定量の溶融樹脂塊を実質上の温度低下なしに雌型（キャピティ型）内に供給すると共に、供給された溶融樹脂塊を直ちに雄型（コア型）で圧縮成形するようにする。

30

また、圧縮成形に際しても、型内の残留空気をすみやかに排出しながら、有底胴部と口部とを備えたプリフォームに圧縮成形する。

【0046】

一段圧縮成形法では、溶融樹脂塊に切断した後、型に投入するまでの間における樹脂の温度低下が、プリフォームの延伸ブロー成形されるべき有底胴部の組織の均一さ及び延伸配向性、更には最終ブロー成形品の物性、特に耐衝撃性に重大な影響をもたらす。この温度低下の影響は、プリフォームの底部（最終ブロー成形品の底部）を形成する溶融樹脂塊の下部において特に顕著に表れる。

即ち、この溶融樹脂塊の下部が局所的に冷却された場合にはプリフォーム底部の歪みの程度が大きくなり、最終ブロー成形品としたときの外観不良や耐衝撃性低下の原因となる。

40

一段圧縮成形法では、溶融樹脂塊に切断した後、型に投入するまでの間における溶融樹脂塊の実質的な温度低下を抑制すること、特に溶融樹脂塊の下部の上記時間内での温度低下を抑制することにより、上記のトラブルを有効に解消することができる。

【0047】

上記のように、溶融樹脂塊の温度低下を抑制するためには、溶融樹脂塊に切断した後、型に投入するまでの間、例えば把持部を除いて、溶融樹脂塊と他の部材との接触をさけるべきであり、特に溶融樹脂塊の下部と他の部材との接触は極力さけるべきである。

【0048】

好適な製造法では、この目的のために、多層の溶融樹脂物を、雄型（コア型）及び雌型（

50

キャビティ型)の軸方向と平行に押し出し、切断された熔融樹脂塊をその平行な状態を実質上維持したまま型内に供給する。

【0049】

また、熔融樹脂塊をほぼ定量な状態で供給可能にすると共に、下部の冷却を可及的に避けるために、樹脂の熔融樹脂塊を円柱乃至円柱に近い形状で供給することが好ましい。

更に、熔融樹脂塊の下部における温度低下を可及的に避ける目的と、熔融樹脂塊の供給を安定に行う、つまり熔融樹脂塊の倒れなどを防止する目的で、熔融樹脂塊をその重心よりも上の部位で把持して、切断位置から型位置まで移動し、型内に供給することが好ましい。

【0050】

熔融樹脂塊の冷却を避けるためには、切断から型への投入及び型へ投入されてからの成形開始も可及的に短時間で行うのがよく、一般に切断から型への投入は1秒以内、型へ投入されてから成形開始までは0.5秒以内で行うことが推奨される。

【0051】

一段圧縮成形法では、型の底部乃至その近傍の残留空気を排除しながら、圧縮成形を行うことも至って重要である。即ち、型内部に空気が残留する条件では、型にくっついた部分乃至その近傍にしわが発生する傾向がある。これに対して、成形を始めたなら速やかに空気を排除するようにすると、しわの発生が有効に防止することができる。しわの発生は、型表面への密着部分と非密着部分とが微細な間隔で生じるのがその原因と考えられ、これは圧縮成形に特有の現象であると信じられるが、空気を排除する条件では、金型表面と樹脂とが再密着し、しわのない器壁が形成されると思われる。

【0052】

雌型表面の残留空気を排除するには、残留空気に対する成形部位から外部への逃げ道を形成させればよく、その手段は特に限定されないが、例えば、雌型を、底部乃至その近傍に微細な隙間乃至多孔質部を備えた金型とするのがよい。また成形開始と共に強制的に外部真空ポンプ等により残留空気を排除することは特に有効である。

【0053】

一段圧縮成形法では、雌型及び雄型の形状及び構造は、有底の胴部と口部との成形を行えるものであればよく、特に制限を受けないが、一般には、雄型として、コア金型と、コア金型の周囲に、これと同軸に且つ開閉可能に設けられた従動金型とからなるものを使用し、コア金型と雌型(キャビティ型)とで有底テーパ部の成形を行い、コア金型と従動金型とで口部の成形を行うことが望ましい。

この場合、従動金型はコア金型と共に往復駆動されるが、従動金型はスプリングのような賦勢手段により、雌型の方へ常に賦勢されているが、コア金型の下死点においては、コア金型と従動金型とは、常に一定の当接状態に保たれるようになっている。

このため、熔融樹脂塊に量の変動が若干ある場合にも、常に一定高さ(底部内面から口部頂面までの高さ)で、しかも密封上重要な口部形状が常に一定なプリフォームが形成されることになる。また、熔融樹脂塊の量の変動は、例えば特開平10-337769に示されるようにサポートリング下面に環状溝を設けることにより、吸収できるようになっている。

【0054】

一段圧縮成形法は、成形時のひけ防止にある程度の圧力が必要であるとしても、成形力そのものは一般にかなり少なくてもよいという利点を有する。このため、射出成形装置に比して、装置自体をかなり小型化し、装置コストを低減できるという利点がある。

【0055】

本発明によるブロー成形用プリフォームは、熔融樹脂物の圧縮成形で形成され、最終成形体の口部に対応する形状及び寸法の口部と、ブロー成形されるべき有底胴部とを備えているが、閉塞底部には流動配向の歪みが実質的になくしかもゲート部がないという特徴を備えている。

【0056】

10

20

30

40

50

射出成形の有底プリフォームに存在するゲート部が、生産性や製造コスト、最終的なブロー成形物の特性の点で、多くの問題となっているが、本発明のプリフォームでは、このゲート部が一切存在しないため、その切断工程が不要であり、またスクラップ樹脂の発生もなく、更に底中心部も滑らかで均質であり、過度な結晶化による白化の原因となるものが一切ないという利点がある。

また、既に指摘したとおり、本発明の多層構造のプリフォームでは、内外層、ガスバリアー性樹脂中間層或いは接着剤樹脂層が底部中心部においても連続しており、各層に乱れの発生が無いという利点がある。

【 0 0 5 7 】

上記のブロー成形用プリフォームを用いると、底部に流動配向歪みやゲートがなくしかもしわの発生もなく、平滑性や組織の均一性に際だって優れているため、これを延伸ブロー成形してなるブロー成形物は、底部の外観特性や耐衝撃性に著しく優れているという利点がある。

【 0 0 5 8 】

また、このプリフォームでは、樹脂の熱劣化の程度が前述したように少なく、引張強度、耐圧強度、耐衝撃性、耐熱性等の諸物性に優れたブロー成形物を製造できるという利点を有している。

【 0 0 5 9 】

[圧縮成形装置]

一段圧縮成形法に用いる装置全体の配置の一例を示す図 1 (側面図)において、この装置は、大まかにいって、溶融樹脂塊の押出供給装置 10、圧縮成形用のキャピティ型 20 及び圧縮成形用のコア型 30 からなっている。

【 0 0 6 0 】

溶融樹脂塊の押出供給装置 10 は、図 2 に示すとおり、内外層樹脂を溶融混練するための押出機本体 11 a とガスバリアー性中間層樹脂を溶融混練するための押出機本体 11 b および中間層樹脂切断用樹脂を溶融混練するための押出機本体 11 c と備えており、この本体の入口側には、成形すべき樹脂の粉末乃至ペレットを乾燥状態に保持して押出機本体に供給するための真空ホッパー 12 a、12 b、12 c がそれぞれ設けられている。

これらの押出機が接続されるダイ 13 には内外層樹脂通路 14 a、中間層樹脂通路 14 b、および中間層樹脂切断用樹脂通路 14 c が設けられており、これらの各樹脂通路 14 a、14 b、14 c は押出通路 15 で合流するようになっている。

中間層樹脂押出機 11 b と中間層樹脂通路 14 b の間、および中間層樹脂切断用樹脂押出機 11 c 中間層樹脂切断用樹脂通路 14 c の間にはそれぞれ間欠加圧機構 16 b、16 c が設けられており、ガスバリアー性中間層樹脂を間欠的に押し出し、さらにタイミングを計って中間層切断樹脂を間欠的に押し出すことにより、中間層樹脂が内外樹脂層に覆われ、かつ内外層樹脂中にドロップ状に内封された押出物を形成する。

ここで、接着剤樹脂を必要とする場合は図 3 に示すように、接着剤樹脂を溶融混練するための押出機本体 11 d、上記押出機本体 11 d に接着樹脂を供給する真空ホッパー 12 d、ダイ 13 に押出通路 15 で合流する接着剤樹脂通路 14 d を設ける。

また、接着剤樹脂押出機 11 d と接着剤樹脂通路 14 d の間には間欠加圧機構 16 d を設け、ガスバリアー性中間層樹脂および接着剤樹脂をほぼ同時に間欠的に押し出し、さらにタイミングを計って中間層切断樹脂を間欠的に押し出すことにより、中間層樹脂が接着剤樹脂層に覆われ、かつ内外層樹脂中にドロップ状に内封された押出物を形成する。

尚、中間層樹脂切断用樹脂は内外層樹脂と同一の樹脂を使用した場合は、内外層樹脂押出機 11 a、真空ホッパー 12 a、および内外層樹脂通路 14 a は省略しても良い。

【 0 0 6 1 】

この状態で、図 1 に示すように溶融樹脂塊 17 はダイリップ 18 から外部に押し出されるが、ダイリップ近傍には、一對のカッター 19 が設けられていて、溶融樹脂塊 17 をドロップ状の中間樹脂の下端に近接した位置で切断する。

キャピティ型 20 はプリフォームの胴部及び閉塞底部を形成するためのキャピティ 21 を

10

20

30

40

50

備えている。

コア型 30 は、前記キャビティ 21 に挿入されるコア部 31 とコア部 31 の上部且つ周囲に配置された口部及び首部成形のための首部成形型 32 とを備えており、上下に昇降動可能となっている。また、この首部成形型 32 は水平方向に開閉可能となっている。

【 0 0 6 2 】

図 1 には、熔融樹脂塊押出工程 (A)、熔融樹脂塊切断供給工程 (B)、多層プリフォーム成形のための圧縮成形工程 (C) 及び多層プリフォーム冷却工程 (D) が各装置の配置と共に示されている。

【 0 0 6 3 】

先ず、熔融樹脂塊押出工程 (A) においては、図 2 において説明したとおり、ダイリップ 18 から熔融樹脂塊 17 が押し出される。

【 0 0 6 4 】

熔融樹脂塊切断供給工程 (B) において、熔融樹脂塊の押出供給装置 10 とキャビティ型 20 とは同軸上に位置しており、この位置においてカッター 19 が作動して熔融樹脂塊 17 が切り離され、キャビティ型 20 のキャビティ 21 内に投入される。

【 0 0 6 5 】

多層プリフォーム成形のための圧縮成形工程 (C) においては、コア型 30 とキャビティ型 20 とは同軸上に位置しており、コア型 30 が下降して、キャビティ内の熔融樹脂塊 17 を多層プリフォームに圧縮成形する。

【 0 0 6 6 】

多層プリフォーム冷却工程 (D) において、キャビティ型 20 及びコア型 30 は内部から強制冷却されており、成形された多層プリフォームを非晶質状態に過冷却する。冷却が完了した後、コア型 30 が上昇して、プリフォームはキャビティ型 20 から抜き取られ、更に首部成形型 32 が開いて、コア型 30 から取り外される。

【 0 0 6 7 】

図 1 に示した具体例では、熔融樹脂塊切断供給工程 (B) において、熔融樹脂塊の押出供給装置 10 とキャビティ型 20 とは同軸上に位置しており、この位置においてカッター 19 が作動して熔融樹脂塊 17 が切り離され、直接キャビティ型 20 のキャビティ 21 内に投入されるが、切り離した熔融樹脂塊を保持部材で保持して、キャビティ型 20 に投入することもできる。

【 0 0 6 8 】

一段圧縮成形法に用いる装置全体配置の他の例を示す図 4 (側面図) において、この装置は、大まかにいって、熔融樹脂塊の押出供給装置 10、圧縮成形用のキャビティ型 20、圧縮成形用のコア型 30 及び熔融樹脂塊の保持搬送装置 40 からなっている。

図 4 には、熔融樹脂塊押出工程 (A 1)、熔融樹脂塊搬送工程 (A 2)、熔融樹脂塊供給工程 (B ')、多層プリフォーム成形のための圧縮成形工程 (C) 及び多層プリフォーム冷却工程 (D) が各装置の配置と共に示されている。

図 3 における多層プリフォーム成形のための圧縮成形工程 (C) 及び多層プリフォーム冷却工程 (D) は、基本的に図 1 に関して説明したものと同様である。

【 0 0 6 9 】

熔融樹脂塊押出工程 (A 1) において、保持搬送装置 40 がカッター 19 の下側に位置している状態で、熔融樹脂塊 17 のカッター 19 による切り離しが行われ、熔融樹脂塊 17 は直ちに保持搬送装置 40 により保持され、熔融樹脂塊搬送工程 (A 2) に入る。熔融樹脂塊供給工程 (B ') においては、熔融樹脂塊 17 は保持搬送装置 40 によりキャビティ型 20 と同軸上に位置するように搬送され、この位置において保持搬送装置 40 が開くことにより、熔融樹脂塊 17 が開放され、自由落下によりキャビティ型 20 のキャビティ 21 内に投入される。

【 0 0 7 0 】

かくして形成されたプリフォームの断面構造を示す図 5 において、この多層プリフォーム 3 は、口部及び首部 4 と胴部 5 と閉塞底部 6 とからなっている。閉塞底部 6 は滑らかであ

10

20

30

40

50

り、ゲート部を有していない。胴部 5 及び底部 6 は内層 1 a、外層 1 b とこれらの間に内封されたガスバリアー性樹脂中間層 2 とからなる一方で、口部 4 は内外層樹脂 1 のみで形成されている。

また、内外層とガスバリアー性樹脂中間層との間に接着剤樹脂層を設ける場合を図 7 に示す。この多層プリフォーム 3' は、口部 4' と胴部 5' と閉塞底部 6' とからなっている。閉塞底部 6' は滑らかであり、ゲート部を有していない。胴部 5' 及び底部 6' は内層 1 a'、外層 1 b' とこれらの間に内封されたガスバリアー性樹脂中間層 2' および接着剤樹脂層 7' とからなる一方で、口部 4' は内外層樹脂 1' のみで形成されている。

【 0 0 7 1 】

[成形条件]

樹脂の溶融押出温度（ダイヘッドの温度）は、樹脂の種類によっても相違するが、例えば、ポリエステル樹脂の場合、樹脂の融点（ T_m ）を基準として、 $T_m + 10$ 乃至 $T_m + 100$ 、特に $T_m + 20$ 乃至 $T_m + 40$ の範囲にあるのが好ましい。

上記範囲よりも低い温度では、剪断速度が大きくなりすぎて一様な溶融押出物を形成することが困難となる場合があり、一方上記範囲よりも高温では、樹脂の熱劣化の程度が大きくなったり、或いはドロダウンが大きくなりすぎる傾向がある。

【 0 0 7 2 】

切断する溶融樹脂塊の重量、即ち目付は、当然最終ブローボトル形状によって決定されるが、一般的に 2 乃至 100 g、特に 10 乃至 65 g の範囲から、要求される強度等によって適当な値を選定するのがよい。

【 0 0 7 3 】

また、溶融樹脂塊が円柱状乃至それに近い形状であることが取り扱いの点で有利であるが、溶融樹脂塊の径（ D ）と高さ（ H ）の比（ H/D ）は、一般に 0.8 乃至 4 の範囲にあるのが、溶融樹脂塊の温度低下を可及的に防止し且つ雌型への溶融樹脂塊の投入を容易に行う点で有利である。

即ち、 H/D が上記範囲外では溶融樹脂塊の表面積が大きくなって、温度低下が生じやすくなる傾向がある。

【 0 0 7 4 】

溶融樹脂塊の切断には、任意のカッターが使用されるが、樹脂の粘着を防止できるようなものが好適である。例えば、工具表面のショットブラスト等の表面処理は特に有効である。

【 0 0 7 5 】

溶融樹脂塊を移動させるための把持部材は、溶融樹脂塊との接触面の過度な冷却を防止し、かつ金型への投入をスムーズための離型性が求められる。例えば、把持部材表面のショットブラスト等の表面処理や、樹脂との接触面積を極力少なくした把持部材表面形状が重要である。

溶融樹脂塊の切断から金型への投入まではすみやかに、しかもすでに指摘した時間内で行うのがよい。

【 0 0 7 6 】

圧縮成形金型としては、底部乃至その近傍に微細な間隙或いは多孔質部を形成したものが使用され、微細間隙は、雌型の底部乃至その近傍をいくつかのピースに分割し、これらのピース間に空気を排除するための微細な隙間を形成させるか、或いは金型に空気を排除するための孔を形成させることにより、形成させることができる。また、多孔質部は、例えば焼結金属等を部品加工することによって使用できる。

【 0 0 7 7 】

圧縮成形型の表面温度は、溶融樹脂の固化が生じる温度であればよく、例えばポリエステルの場合、10 乃至 65 の温度範囲が適当である。金型の表面温度を上記範囲内に維持するために、金型内に冷却水や、調温された水等の媒体を通すのがよい。

【 0 0 7 8 】

圧縮成形に必要な成形力はかなり小さくてよいのが特徴の一つである。具体的な成形力は

10

20

30

40

50

、樹脂の種類やブロー成形用プリフォームの大きさによってもかなり相違するが、一般的にあって、5乃至80MPa、特に8乃至20MPaの成形力が適当である。

【0079】

上に説明した一段の圧縮成形により、底部に流動配向歪みがなく、ゲート部やその他トリミング操作の一切必要のないブロー成形用多層プリフォームが得られるので、この多層プリフォームは、そのまま延伸ブロー成形工程に用いることができ、工程の簡略化及び生産性の点でも多くの利点を有する。

【0080】

上記プリフォームは、そのまま延伸ブロー成形に用いることもできるし、またプリフォームの口部に耐熱性、剛性を与えるため、プリフォームの段階で口部を熱処理により結晶化させ、白化させてもよく、また後述の二軸延伸ブロー成形によりプリフォームをボトルに成形後、得られたプラスチックボトルの口部を結晶化させ、白化させてもよい。

10

【0081】

[延伸ブロー成形]

上記多層プリフォームを延伸温度に加熱し、このプリフォームを軸方向に引っ張り延伸すると共に周方向にブロー延伸し、多層ボトルを製造する。

尚、多層プリフォームの成形とその延伸ブロー成形とは、コールドパリソン方式で実施することができるほか、圧縮成形によるプリフォームを完全に冷却しないで延伸ブロー成形を行うホットパリソン方式にも適用できる。

【0082】

延伸ブロー成形に先だって、必要により、プリフォームを熱風、赤外線ヒーター、高周波誘導加熱等の手段で延伸適性温度まで予備加熱する。その温度範囲は、ポリエステルの場合、85乃至120、特に95乃至110の範囲にあるのがよい。

20

【0083】

この多層プリフォームを、それ自体公知の延伸ブロー成形機中に供給し、金型内にセットして、延伸棒の押し込みにより軸方向に引張延伸すると共に、流体の吹き込みにより周方向へブロー延伸成する。

【0084】

最終ボトルにおける延伸倍率は、面積倍率で1.5乃至2.5倍が適当であり、この内でも、軸方向延伸倍率を1.2乃至6倍とし、周方向延伸倍率を1.2乃至4.5倍とするのがよい。

30

【0085】

延伸ブロー成形されたボトルは、それ自体公知の手段で熱固定することもできる。熱固定は、ワンモールド法で、ブロー成形金型中で行うこともできるし、また、ツーモールド法で、ブロー成形金型とは別個の熱固定用の金型中で行うこともできる。熱固定の温度は120乃至180の範囲が適当である。

【0086】

本発明による二軸延伸ブロー成形多層ボトルを示す図6において、このボトル50は、口部51、胴部52及び底部53からなっており、胴部52及び底部53は内層1a、外層1b及びこれらに内封されたガスバリアー性樹脂中間層2からなっている。口部51は多層プリフォームと同様に内外層樹脂のみで形成されている。このボトルでは、圧縮成形で形成され、ゲート部の全くない多層プリフォームから形成されているため、底部中心においても、内層1a、外層1b及びガスバリアー性樹脂中間層2に全く乱れを生じていないことが注目されるべきである。

40

【0087】

本発明による二軸延伸ブロー成形多層ボトルを示す図8において、このボトル50'は、口部51'、胴部52'及び底部53'からなっており、胴部52'及び底部53'は内層1a'、外層1b'、これらに内封されたガスバリアー性樹脂中間層2'及び内外層とガスバリアー性樹脂中間層2'との間の接着剤樹脂層7からなっている。口部51'は多層プリフォームと同様に内外層樹脂のみで形成されている。このボトルでは、圧縮成

50

形で形成され、ゲート部の全くない多層プリフォームから形成されているため、底部中心においても、内層1 a'、外層1 b'、ガスバリアー性樹脂中間層2'及び接着剤樹脂層に全く乱れを生じていないことが注目されるべきである。

【0088】

【実施例】

本発明を次の例により、更に説明する。

(実施例1)

内外層樹脂としては固有粘度0.74 dL/gのポリエステル樹脂、ガスバリアー性樹脂としてはMXナイロン樹脂(三菱ガス化学(株)製MX6007)を用い、さらにガスバリアー性樹脂中間層切断樹脂として上記ポリエステル樹脂と同様のポリエステル樹脂を用いた。

10

そして、図2に示した押出供給装置により熔融樹脂塊を押し出し、上記ガスバリアー性樹脂の割合を全重量当たり5%、ガスバリアー性樹脂中間層切断樹脂であるポリエステル樹脂の割合を全重量当たり10%となるように押出機の押出量をそれぞれ調整し、上記ガスバリアー性樹脂を内外層樹脂中にその中心位置が円柱状の熔融樹脂塊の長さ方向に上から3/4となるように調整して封入した長さ約72mm、口径約22mmの円柱状の熔融樹脂塊を得た。

この円柱状の熔融樹脂塊を図4に示した圧縮成形プロセスに供給して圧縮成形し、ポリエステル樹脂を内外層、MXナイロン樹脂を中間層とする目付量32.0gの二種三層プリフォームを得た。

20

次いで、このプリフォームを赤外線ヒータにより110℃に加熱し、60℃に加熱されたブロー成形金型内で延伸倍率が縦2.3×横2.6の条件で二軸延伸ブロー成形を行い、内層樹脂の厚み75µm、高さ200mm、最大胴径60mm、内容量500mlの多層ボトルとした。

この時、ガスバリアー性樹脂層は器壁の厚み方向中心よりも径内方向に偏って存在していた。

【0089】

(実施例2)

実施例1において、ガスバリアー性樹脂のMXナイロン樹脂の供給量を全重量当たり1%とし、内層樹脂の厚みを83µmとした以外は、同様の多層ボトルを得た。

30

【0090】

(実施例3)

実施例1において、ガスバリアー性樹脂を全重量当たり15%のEVAL((株)クラレ製EP-F101)とし、新たに接着剤樹脂としてモデック(三菱ガス化学(株)製)を全重量当たりの5%供給し、図3に示した押出供給装置により上記ガスバリアー性樹脂の外周をモデックで内包し、かつポリエステル樹脂中に内封させた円柱状の熔融樹脂塊を得た。

この熔融樹脂塊を同様の圧縮成形プロセスにより圧縮成形を行って三種五層プリフォームとし、次いで二軸延伸ブロー成形を行い三種五層のボトルとし、内層樹脂の厚みを45µmとした以外は、実施例1と同様の多層ボトルとした。

40

【0091】

(比較例1)

実施例1において、MXナイロン樹脂の供給量を全重量当たり0.5%とした以外は、実施例1と同様の手順により二種三層プリフォームとし、二軸延伸ブロー成形を行って多層ボトルとした。

【0092】

(比較例2)

実施例1において、MXナイロン樹脂の供給量を全重量当たり18%とした以外は、実施例1と同様の手順により二種三層プリフォームとし、二軸延伸ブロー成形を行って多層ボトルとした。

50

【0093】

(比較例3)

実施例1において、MXナイロン樹脂の中心位置が円柱状の熔融樹脂塊の長さ方向に上から1/4となるように調整した以外は、実施例1と同様の手順により二種三層プリフォームとし、二軸延伸ブロー成形を行って多層ボトルとした。

【0094】

(比較例4)

実施例1において、MXナイロン樹脂の中心位置が円柱状の熔融樹脂塊の長さ方向に上から2/4となるように調整した以外は、実施例1と同様の手順により二種三層プリフォームとし、二軸延伸ブロー成形を行って多層ボトルとした。

10

【0095】

(比較例5)

射出成形機を用いて共射出し、実施例1と同様のポリエステル樹脂を内外層、MXナイロン樹脂を中間層とする目付量32.0gの二種三層プリフォームを得た。

このプリフォームのゲート部を1mm以内で切断し、実施例1と同様の二軸延伸ブロー成形を行い、500mlの多層ボトルとした。

【0096】

[評価・試験]

1. 成形性

前記各実施例及び比較例におけるプリフォームを用いて二軸延伸ブロー成形時の延伸ブロー成形性、破洞状態等を評価した。

20

その結果、比較例1はバリアー性樹脂層が一部破れ、デラミし、比較例2はガスバリアー性樹脂層が加工に追従せず破洞し、比較例3は内層が一部破れ、内層とバリアー性樹脂層の間でデラミした。

これらの結果を表1に示す。

【0097】

【表1】

	ガスバリアー性樹脂 ／全重量(重量%)	溶融樹脂塊中のガスバリアー性樹脂の中心位置 (長手方向上部より)	プリフォーム の成形方法	成形性
実施例1	5	3/4	圧縮成形	良好
実施例2	1	3/4	圧縮成形	良好
実施例3	15	3/4	圧縮成形	良好
比較例1	0.5	3/4	圧縮成形	ガスバリアー性樹脂層一部デラミ
比較例2	18	3/4	圧縮成形	破洞
比較例3	5	1/4	圧縮成形	内層一部デラミ
比較例4	5	2/4	圧縮成形	良好
比較例5	5	-	射出成形	良好

10

20

【0098】

次いで、前記実施例及び比較例で得られた多層ボトルを高さ方向に切断し、顕微鏡によりボトル底部からサポートリング下部まで各層の膜厚を測定した。

また、前記成形性の評価で問題がなかった実施例1乃至3及び比較例4、5のボトルについて、耐香気性、ガスバリアー性及び耐衝撃性に関する評価を行った。

30

【0099】

2. 耐香気性

内層樹脂層の膜厚が異なる、前記実施例1および比較例5により得られた各多層ボトルについて、日本茶を500cc充填、ヘッドスペースを窒素置換した後、温度50、相対湿度80%の環境化で1ヶ月保存し、味、色、臭いなどについて内容物の変化を調べた。その結果、比較例5は、臭い、味とも変化し、若干褐変していた。

【0100】

3. ガスバリアー性

全重量当たりガスバリアー性樹脂の割合が5%である前記実施例1および比較例4、5により得られた各多層ボトルについて、温度30、相対湿度80%の環境化における酸素透過量(1気圧における単位面積(1m²)当たりの1日の透過酸素量cc)を測定した。その結果比較例4は内層樹脂層の膜厚が薄いため、実施例1と比べ約50%程度性能が低下した。また、比較例5はゲート部近傍のガスバリアー性樹脂層の乱れに起因して、実施例1に比べ若干の性能低下が確認された。

40

【0101】

4. 耐衝撃性試験

500ccの水を入れて密封した多層二軸延伸ボトルを、高さ120cmからコンクリート床上に各10本づつ垂直落下させて、破損したボトル本数を調べた。

その結果、比較例5は底部ゲート付近で一部デラミした。

以上、香気性、ガスバリアー性及び耐衝撃性の評価結果を表2に示す。

50

【 0 1 0 2 】

【表 2】

	内層平均膜厚 (μm)	内層最小膜厚 (μm)	ガスバリアー層 平均膜厚(μm)	接着剤層平均 膜厚(μm)	外層平均膜厚 (μm)	耐香気性	ガスバリアー 性 ($\text{cc}/$ $\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$)	耐衝撃性
実施例1	75	71	20	—	205	変化無	3.3	0/10
実施例2	83	78	4	—	213	変化無	16.5	0/10
実施例3	45	42	60	20	175	変化無	1.1	0/10
比較例1	84	79	2(一部欠落)	—	214	—	—	—
比較例2	49	46	72	—	179	—	—	—
比較例3	5	3(一部デラミ)	20	—	275	—	—	—
比較例4	15	13	20	—	265	—	4.8	0/10
比較例5	140	133	20	—	140	変化 若干褐変	3.3	1/10 (底部デラミ)

10

20

30

40

【 0 1 0 3 】

【発明の効果】

本発明によれば、内外層樹脂中に全体当たり1乃至15重量%のガスバリアー性樹脂を中間層として内封させ、しかも底部においてガスバリアー性樹脂を連続させ、ガスバリアー性樹脂中間層を器壁の厚み方向中心よりも径内方向に偏って存在させ、また内層樹脂を少なくとも $25\mu\text{m}$ の厚みに保持させ、更に底部にゲート部を有しないようにすることによ

50

り、底部における多層構造の整合性に優れ、その結果ガスバリアー性、耐圧強度、耐衝撃性、耐熱性等に優れている多層ボトルを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明多層ボトルの製造に用いる圧縮成形装置全体の配置の一例を示す側面図である。

【図2】バリアー性樹脂を内封した熔融樹脂塊の押出装置の詳細を示す断面図である。

【図3】接着剤樹脂およびバリアー性樹脂を内封した熔融樹脂塊の押出装置の詳細を示す断面図である。

【図4】一段圧縮成形法に用いる装置の全体配置の他の例を示す側面図である。

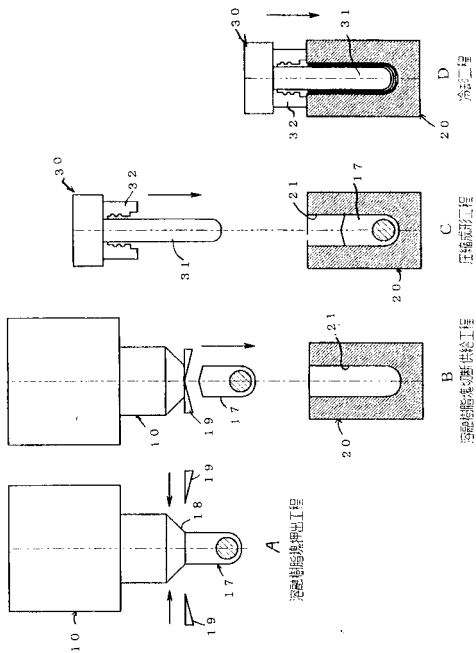
【図5】本発明のボトルの製造に用いる多層プリフォームの参考断面図である。

【図6】本発明による多層二軸延伸ブロー成形ボトルの参考断面図である。

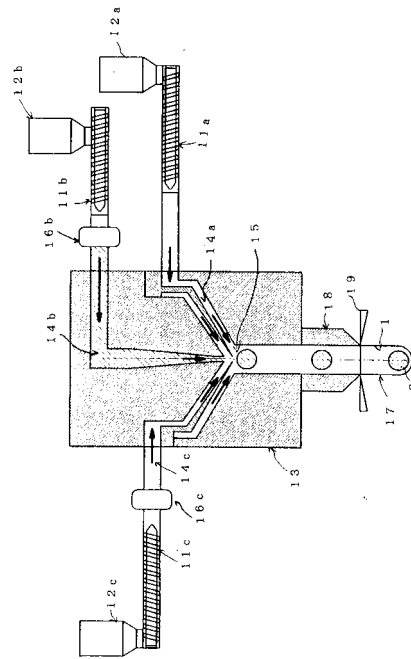
【図7】本発明のボトルの製造に用いる他の多層プリフォームの参考断面図である。

【図8】本発明による他の多層二軸延伸ブロー成形ボトルの参考断面図である。

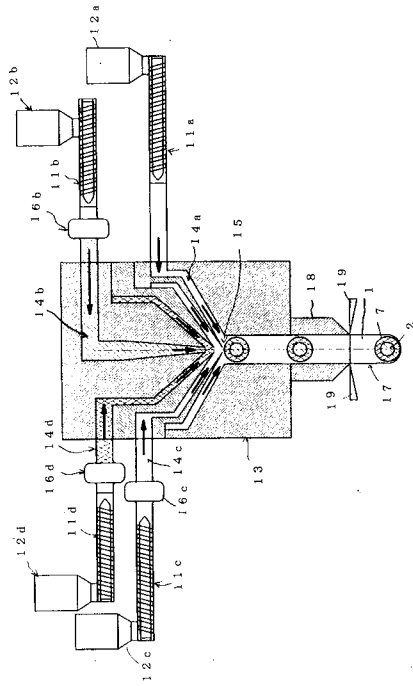
【図1】



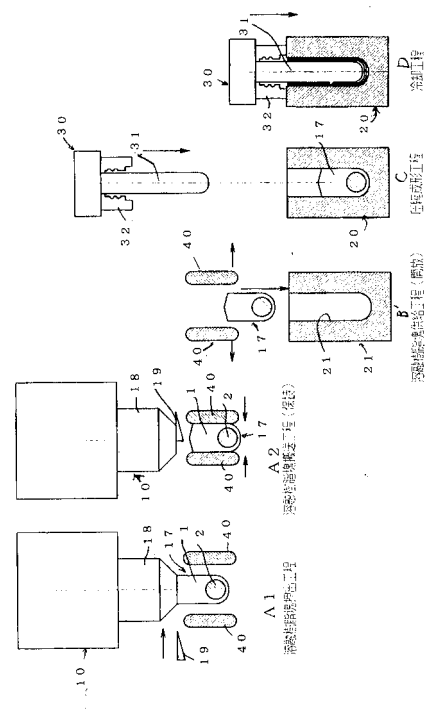
【図2】



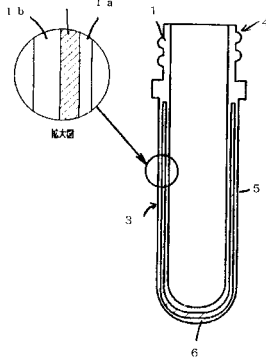
【図3】



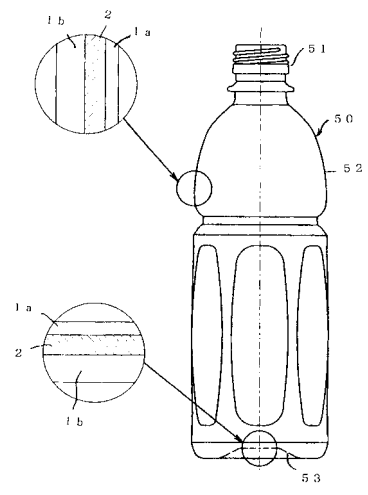
【図4】



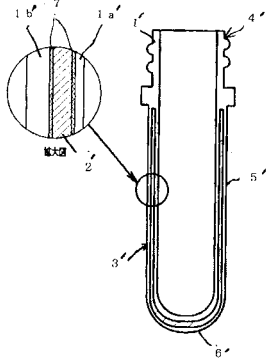
【図5】



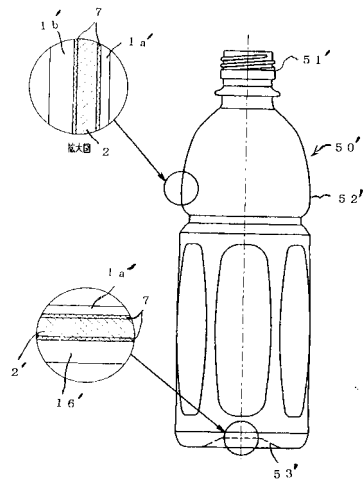
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 江藤 誠

神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町 2 2 番地 4 東洋製罐グループ総合研究所内

審査官 富永 久子

(56)参考文献 特開平 0 3 - 2 3 4 6 0 4 (J P , A)
特開昭 6 1 - 2 5 9 9 4 4 (J P , A)
特開平 0 9 - 2 1 6 3 1 5 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 2 2 9 6 1 6 (J P , A)
特開昭 6 2 - 2 7 0 3 1 5 (J P , A)
特開平 0 2 - 2 2 9 0 2 3 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 2 4 8 6 7 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B29C49/00-49/46;49/58-49/68;49/72-49/80

B29B11/00-11/14

B29C43/00-43/34;43/44-43/48;43/52-43/58