

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008年10月16日 (16.10.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/123401 A1

- (51) 国際特許分類:
B29C 49/22 (2006.01) *B65D 1/02* (2006.01)
B29C 49/08 (2006.01) *B65D 65/40* (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01) *B29K 67/00* (2006.01)
B65D 1/00 (2006.01) *B29L 22/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/056025
- (22) 国際出願日: 2008年3月28日 (28.03.2008)
- (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2007-085501 2007年3月28日 (28.03.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋製罐株式会社 (TOYO SEIKAN KAISHA, LTD.) [JP/JP]; 〒1008522 東京都千代田区内幸町1丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山田 俊樹 (YAMADA, Toshiki) [JP/JP]; 〒2400062 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 Kanagawa (JP). 川真田 大輔 (KAWAMATA, Daisuke) [JP/JP]; 〒2400062 神奈川県横浜市保土ヶ谷
- (74) 代理人: 小野 尚純, 外 (ONO, Hisazumi et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋1丁目1番21号 日本酒造会館 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
 — 国際調査報告書

(54) Title: BIAXIALLY STRETCHED BLOW-MOLDED CONTAINER AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 二軸延伸ブロー成形容器及びその製造方法

(57) Abstract: A biaxially stretched blow-molded container having a layer made of a trimethylene-naphthalate-based polyester resin, wherein at least a container barrel part of the trimethylene-naphthalate-based polyester resin layer satisfies either or both of the following: (i) in DSC, the layer has a calorific value, T_{c1} , of 10 J/g or lower; and (ii) in dynamic viscoelasticity analysis, the layer has a $\tan \delta$ maximum temperature of 90°C or higher and a $\tan \delta$ maximum of 0.4 or less. The biaxially stretched blow-molded container can effectively have the excellent gas-barrier properties inherent in the trimethylene-naphthalate-based polyester resin.

(57) 要約: 本発明は、トリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂から成る層を有する二軸延伸ブロー成形容器において、前記トリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂層の少なくとも容器胴部が、(i) DSC測定における T_{c1} 発熱量が 10 J/g 以下であること、(ii) 動的粘弾性測定値において、 $\tan \delta$ 極大温度 $\geq 90^\circ\text{C}$ 且つ $\tan \delta$ 極大値 ≤ 0.4 、のいずれか一方或いは両方を満足することにより、トリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂が有する優れたガスバリア性を効果的に発現可能な二軸延伸ブロー成形容器を提供することである。

WO 2008/123401 A1

明 細 書

二軸延伸ブロー成形容器及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、トリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂からなる層を有する二軸延伸ブロー成形容器及びその製造方法に関するものであり、より詳細には、ガスバリア性及びリサイクル性に優れた二軸延伸ブロー成形容器及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来より二軸延伸ブロー成形容器にガスバリア性等の機能を付加するために、機能性樹脂を用いることが行われている。例えば、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂から成る内外層に、エチレンビニルアルコール共重合体等のガスバリア性樹脂やポリアミド樹脂に酸化性有機成分及び遷移金属触媒から成る樹脂組成物から成る中間層を組み合わせて成る多層容器等が多数提案されている。

[0003] 一方、ポリエステル樹脂から成る容器においては、近年容器のリサイクルが進んでおり、かかる観点からは、容器全体がポリエステル樹脂から成り、ポリエステル樹脂以外の樹脂或いは樹脂組成物を用いないことが望ましいことから、このような多層容器においても、中間層となる機能性樹脂或いは樹脂組成物がポリエステル樹脂であることが望まれている。

[0004] 耐熱性、ガスバリア性、特に炭酸ガスバリア性に優れた機能性ポリエステル樹脂として、ポリトリメチレンナフタレートも知られており、ポリエチレンテレフタレート樹脂層と、ポリトリメチレンナフタレート樹脂層を有するポリエステル多層シートや(下記特許文献1, 2等)、エチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂、ポリブチレンナフタレート及びポリトリメチレンナフタレートから成るブレンド物から成る単層ボトルが提案されている(特許文献3)。

すなわち、ポリトリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂は、ポリエチレンテレフタレートと近似した熱特性を有するポリエステル樹脂であると共に、優れたガスバリア性を有しているため、従来ポリエチレンテレフタレートと積層して用いられていた他種のガスバリア性樹脂等を用いる場合に比して、熱成形性に優れ、しかもポリエチレンテ

レフタレートと同じポリエステル樹脂であるため、ポリエチレンテレフタレートとの多層容器は優れたリサイクル適性を有している。

[0005] 特許文献1:特開2000-296593号公報

特許文献2:特開2001-038866号公報

特許文献3:欧州特許出願公開第1650260号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、ポリトリメチレンナフタレートから成る層を有する容器においては、その成形方法によって、ポリトリメチレンナフタレートが有する優れたガスバリア性を発現できない場合があることがわかった。

また、リサイクル樹脂に要求される材料評価基準としては、(i)構成材料が衛生安全上問題あるものでないこと(衛生性)、(ii)アルカリ洗浄で変色、変質、劣化などが発生しないこと(再生処理適性)、及び(iii)再利用適性評価基準を満足することが必要であり、ポリトリメチレンナフタレート及びポリエチレンテレフタレートからなる多層容器においては、上記(i)及び(ii)を満足するものであるが上記(iii)の点で未だ十分満足するものではなかった。すなわち、ポリトリメチレンナフタレート及びポリエチレンテレフタレートは非相溶の関係にあるため、単にこれらを粉砕し溶融して再生処理を行っても、ブレンド物は白濁し、透明な再製品化物を得ることができない。

このような問題を解決するために、ポリトリメチレンナフタレート及びポリエチレンテレフタレートのエステル交換反応を進行させるためにブレンド物の再生処理時の熱負荷を高めることが行われるが、分子量の低下や色調の悪化を生じる。また新たにエステル交換反応触媒を添加することも考えられるが、材料コストの点で好ましくない。

[0007] 従って本発明の目的は、トリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂を用いて成る二軸延伸ブロー成形容器において、トリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂が有する優れたガスバリア性が効果的に発現される二軸延伸ブロー成形容器及びその製造方法を提供することである。

本発明の他の目的は、かかるトリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂から成る層及びエチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂を有する多層容器から、透明性に

優れたリサイクルポリエステル樹脂の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明によれば、トリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂から成る層を有する二軸延伸ブロー成形容器であつて、前記トリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂層の少なくとも容器胴部が、(i) DSC測定におけるTc1発熱量が10J/g以下であること、(ii) 動的粘弾性測定値において、

$$\tan \delta \text{ 極大温度} \geq 90^{\circ}\text{C} \quad \text{且つ} \quad \tan \delta \text{ 極大値} \leq 0.4$$

の関係を満足すること、のいずれか一方或いは両方を満足することを特徴とする二軸延伸ブロー成形容器が提供される。

尚、DSCによるTc1発熱量とは、示差走査熱量計(DSC)で測定した結晶化に伴う発熱ピークにおける熱量を意味する。

[0009] 本発明の二軸延伸ブロー成形容器においては、

1. トリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂が、ホモポリトリメチレンナフタレートであること、
2. トリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂層を中間層とし、内外層がエチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂(以下、「PET」ということがある)から成る多層構造を有すること、
3. 多層構造における、エチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂が、該エチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂層を熱処理することによる固有粘度の差が0.25dL/g以上であること、
4. 多層構造における、トリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂層の、容器胴部における全層厚みに対する厚み比率が0.1~15%であること、
5. 底部の形状が、耐圧形状であること、
が好適である。

[0010] 本発明によれば更に、トリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂から成る層を有するプリフォームを、(i) 110乃至130°Cの延伸温度での二軸延伸ブロー成形、(ii) 90乃至150°Cの金型で二軸延伸ブロー成形すると共にヒートセット、(iii) 110乃至130°Cの延伸温度、90乃至150°Cの金型で二軸延伸ブロー成形すると共にヒートセット

、の何れかを行うことを特徴とする二軸延伸ブロー成形容器の製造方法が提供される。

本発明の二軸延伸ブロー成形容器の製造方法においては、プリフォームが、トリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂から成る層を中間層とし、内外層としてエチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂からなる内外層を有するものであること、が好適である。

[0011] 本発明によれば更にまた、上記多層の二軸延伸ブロー成形容器を粉碎したフレークを溶融押出することにより、3mm厚みの射出成形板のHazeが5%以下となるように再生するリサイクルポリエステル樹脂の製造方法が提供される。

発明の効果

[0012] 本発明のトリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂から成る層を有する二軸延伸ブロー成形容器においては、トリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂が本来有する優れたガスバリア性が有効に発現されるため、トリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂から成る層を薄層にしても効率よくガスバリア性を発現することが可能となる。

またトリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂は特に、炭酸ガスバリア性に優れていることから、底部形状を所謂ペタロイド形状に代表されるような耐圧形状にすることによって、特に優れた耐圧性容器とすることができる。

本発明の二軸延伸ブロー成形容器においては、動的粘弾性(DMA)測定における $\tan \delta$ の極大値及び $\tan \delta$ の極大温度、或いは示差走査熱量計(DSC)による発熱量により、本発明の二軸延伸ブロー成形容器が有すべき優れたガスバリア性が2つのパラメータにより定量的に規定されているため、均一なサンプル採取が難しい場合にも容易にガスバリア性の評価を行うことが可能となる。

[0013] また本発明のトリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂及びエチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂から成る層を有する多層容器においては、層間接着性に優れると共に、リサイクル適性をも有している。

また本発明の二軸延伸ブロー成形容器の製造方法によれば、上述した特徴を有する二軸延伸ブロー成形容器を製造することが可能となる。

更に本発明のリサイクルポリエステル樹脂の製造方法によれば、エチレンテレフタレ

ート系ポリエステル樹脂中の失活していない触媒を有効に利用することにより、エチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂及びトリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂のエステル交換反応を促進することが可能となって、透明性に優れたリサイクルポリエステル樹脂を製造することが可能となる。

本発明の再生方法によるリサイクル樹脂は、300°Cの温度で射出成形することにより成形された3mm厚みの射出成形板におけるHazeが5%以下と、優れた透明性を有していると共に、トリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂を含有するものであるため、ガスバリア性にも優れているという利点もある。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]実施例で作成した二軸延伸ブロー成形容器の側面図である。

[図2]本発明の二軸延伸ブロー成形容器の多層構造の一例を示す断面図である。

[図3]本発明の二軸延伸ブロー成形容器の多層構造の一例を示す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

[0015] 本発明のトリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂から成る層を有する二軸延伸ブロー成形容器は、前記トリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂層の少なくとも容器胴部のDSC測定におけるTc1発熱量が10J/g以下であること、及び／又はトリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂層の少なくとも容器胴部の動的粘弾性測定値において、 $\tan \delta$ 極大温度が90°C以上であり且つ $\tan \delta$ 極大値が0.4以下であること、を満足することが重要な特徴である。

[0016] 本発明者等は、トリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂から成る層を有する容器のガスバリア性は成形された容器におけるトリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂の結晶化度に依存し、DSC測定におけるTc1発熱量及び動的粘弾性測定値における $\tan \delta$ の値がそれぞれ、トリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂のガスバリア性との間に相関関係を有することを見出した。

すなわち、DSC測定におけるTc1発熱量及び動的粘弾性測定値における $\tan \delta$ の値はそれぞれ測定法は異なるが、何れも樹脂の結晶化度の情報を含んだパラメータであり、本発明においては、かかるDSC測定におけるTC1発熱量が10J/g以下であること、或いは容器胴部の動的粘弾性測定値において、 $\tan \delta$ 極大温度が90°C

以上であり且つ $\tan \delta$ 極大値が0.4以下であること、の一方或いは両方を満足するトリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂から成る層を有する容器が、優れたガスバリア性を発現することが可能になるという知見に基づくものである。

[0017] また少なくとも容器胴部についてDSC測定及び動的粘弾性測定を行うのは、胴部は容器の部位の中でも最も延伸されているため、延伸による影響を端的に測定することが可能だからである。

尚、動的粘弾性(DMA)測定における $\tan \delta$ の値は、損失弾性率 E'' を貯蔵弾性率 E' で除した値、すなわち、その値は損失成分に寄与する非晶部分と、貯蔵成分に寄与する結晶部の比であることから、その絶対値が小さいということは結晶化度が高く、また $\tan \delta$ 極大温度が高いということは非晶部における緊張拘束の割合が多い状態になっていること、すなわち結晶化により誘起された非晶部のポリマー鎖の緊張、拘束が多く、見かけのガラス転移温度の上昇やガスの透過経路となる所謂フリーボリュームの減少を生じ、これにより本発明の二軸延伸ブロー成形容器は優れたガスバリア性を発現することが可能となる。

[0018] 本発明のトリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂から成る層を有する二軸延伸ブロー成形容器は、トリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂から成る層を有するプリフォームを、(i) 110乃至130°Cの延伸温度での二軸延伸ブロー成形、(ii) 90乃至150°Cの金型で二軸延伸ブロー成形すると共にヒートセット、(iii) 110乃至130°Cの延伸温度、90乃至150°Cの金型で二軸延伸ブロー成形すると共にヒートセット、の何れかを行うことを特徴とする製造方法により製造することができる。

本発明者等はトリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂は延伸可能温度範囲内において発現するガスバリア性が大きく変化し、低温延伸されたトリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂の延伸成形物はガスバリア性に劣ることを見出した。すなわち、トリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂から成る層を有する二軸延伸ブロー成形容器を成形する場合、ポリエチレンテレフタレートのような通常のポリエステル樹脂から成る二軸延伸ブロー成形容器を成形する延伸条件及び熱固定条件で成形した場合には、DSC測定における T_{c1} 発熱量及び動的粘弾性測定値における $\tan \delta$ の値が上記範囲内に入らず、結果としてトリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂

が有する優れたガスバリア性が十分に発現されない容器しか得られない。

[0019] このことは、後述する実施例の結果からも明らかである。延伸温度が上記範囲にある場合(実施例1)、上記温度範囲の金型で二軸延伸ブロー成形すると共にヒートセットした場合(実施例4)、延伸温度が上記範囲にあり且つ上記温度範囲の金型で二軸延伸ブロー成形すると共にヒートセットした場合(実施例2～3及び5～6)では、何れもDSC測定におけるTc1発熱量及び／又は動的粘弾性測定値における $\tan \delta$ の値が本願発明の範囲にあり、優れた炭酸ガスバリア性、酸素バリア性を有しているのに対して、延伸温度が上記範囲になく且つ上記温度範囲を外れる温度で二軸延伸ブロー成形すると共にヒートセットした場合には(比較例1及び3)、DSC測定におけるTc1発熱量及び動的粘弾性測定値における $\tan \delta$ の値の両方が本願発明の範囲になく、トリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂が本来有する優れたガスバリア性が十分に発現されていないことがわかる。

[0020] また本発明においては、トリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂から成る層を中間層とし、内外層がエチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂から成る多層の二軸延伸ブロー成形容器において、該エチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂が熱処理することによる固有粘度の差が0.25dL/g以上である場合には、かかる二軸延伸ブロー成形容器を粉砕したフレークを溶融押出することにより、3mm厚みの射出成形板のHazeが5%以下となるように再生することが可能となる。

前述したとおり、トリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂とエチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂は一般に相溶性がないため、トリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂から成る層及びエチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂から成る層を有する多層容器においては、単にこれを粉砕して溶融しても、混合物は相分離し白濁してしまう。

本発明のリサイクルポリエステル樹脂の製造方法においては、トリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂から成る層及びエチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂から成る層を有する多層容器において、用いるエチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂として熱処理前後の固有粘度の差が0.25dL/g以上のものを使用することが重要な特徴であり、これにより上述したような問題を生じることのないリサイクルポリエ

ステル樹脂を製造することが可能となる。

[0021] すなわち、エチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂が熱処理されることにより、0.25dL/g以上の固有粘度の差を生じるということは、エチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂中の重縮合触媒が未だ失活していないことを意味しており、その結果このようなエチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂においては、エチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂中の重縮合触媒が再生処理におけるトリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂とエチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂の相溶化のためのエステル交換反応触媒として作用するため、トリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂とエチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂のブレンド物は相分離せず、透明化することが可能となるのである。

尚、固有粘度差を測定するための熱処理条件は、真空150°Cの条件で4時間熱処理後、引き続いて真空210°Cで5時間熱処理し、この熱処理前後のエチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂の固有粘度の差を測定したものである。

[0022] 本発明のリサイクルポリエステル樹脂の製造方法のこのような作用効果は後述する実施例の結果から明らかである。

すなわち、エチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂として、熱処理前後の固有粘度の差が0.25dL/g以上のものを使用して作成された本発明の多層二軸延伸ブロー成形容器を用いてリサイクルポリエステル樹脂の製造を行った場合には、リサイクルポリエステル樹脂のヘイズは5%以下であり、透明性に優れているのに対して(実施例7~8)、熱処理前後の固有粘度差が0.25dL/g未満のものを使用して作成された本発明の多層二軸延伸ブロー成形容器を用いてリサイクルポリエステル樹脂の製造を行った場合には、リサイクルポリエステル樹脂のヘイズは5%を超えており、透明性の点で、再利用適性評価基準を満足していない。

[0023] (トリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂)

本発明で用いるトリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂は、ジカルボン酸成分として2,6-ナフタレンジカルボン酸を50モル%以上、特に80モル%以上の量で含有し、ジオール成分として1,3-プロパンジオールを50モル%以上、特に80モル%以上の量で含有するものであることが望ましく、特にホモポリトリメチレンナフタレート

であることが、ガスバリア性の点から特に好ましい。

また、2, 6-ナフタレンジカルボン酸以外のジカルボン酸としては、2, 7-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, 4-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸等を挙げることができる。

1, 3-プロパンジオール以外のジオール成分としては、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、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、オクタメチレングリコール、1, 6-ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、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、グリセロール、トリメチロールプロパン等を挙げることができる。

また、本発明で用いるトリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂は従来公知の重合方法によって製造されたものを用いることができる。

[0024] またトリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂は、50重量%以下の割合で、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート等の他のポリエステル樹脂をブレンドしてもよい。

トリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂は、重量比1:1のフェノール/テトラクロロエタン混合溶媒を用い、30°Cにて測定した固有粘度が、0.3乃至1.0dL/gの範囲にあることが好ましい。

[0025] (エチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂)

本発明の多層容器において内外層に用いるエチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂としては、ジカルボン酸成分の80モル%以上、特に95モル%以上がテレフタル酸から成り、及びジオール成分の80%以上、特に95モル%以上がエチレングリコールから成るものを使用することができ、特にホモポリエチレンテレフタレートであることが、機械的性質や熱的性質から好ましい。

テレフタル酸以外のカルボン酸成分としては、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、p-β-オキシエトキシ安息香酸、ビフェニル-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタン-4, 4'-ジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテ

レフタル酸、アジピン酸、セバシン酸等を挙げることができる。

エチレングリコール以外のジオール成分としては、1, 4-ブタンジオール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、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、グリセロール、トリメチロールプロパン等を挙げることができる。

[0026] また上記ジカルボン酸成分及びジオール成分には、三官能以上の多塩基酸及び多価アルコールを含んでいてもよく、例えば、トリメリット酸、ピロメリット酸、ヘミメリット酸、1, 1, 2, 2-エタンテトラカルボン酸、1, 1, 2-エタントリカルボン酸、1, 3, 5-ペンタントリカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸、ビフェニルー3, 4, 3', 4'-テトラカルボン酸等の多塩基酸や、ペンタエリスリトール、グリセロール、トリメチロールプロパン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、ソルビトール、1, 1, 4, 4-テトラキス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン等の多価アルコールが挙げられる。

本発明の多層容器に用いるポリエステル樹脂は、重量比1:1のフェノール/テトラクロロエタン混合溶媒を用い、30°Cにて測定した固有粘度が、0.4乃至1.5dL/gの範囲にあることが好ましい。

また本発明の多層容器に用いるエチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂においては、前述したように、真空150°Cで4時間及び210°Cで5時間での条件で熱処理を行った前後における固有粘度の差が0.25dL/g以上、特に0.25乃至0.5dL/gの範囲にあることが特に好適である。このような触媒失活していないエチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂としては、一般に耐熱グレードのものは触媒失活されているので、耐熱グレード以外のもの、例えば耐圧グレードのものを使用することが好適である。

本発明の内外層に用いるポリエステル樹脂には、それ自体公知の樹脂用配合剤、例えば着色剤、抗酸化剤、安定剤、各種帯電防止剤、離型剤、滑剤、核剤等を最終成形品の品質を損なわない範囲で公知の処方に従って配合することができる。

[0027] (二軸延伸ブロー成形容器)

本発明の二軸延伸ブロー成形容器は、トリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂から成る層を有する限り、トリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂の単層容器でも

、或いはトリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂から成る層の他、他の樹脂層、好適にはエチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂から成る層を有する多層容器であつてもよい。

多層容器は、エチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂から成る内外層、トリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂から成る中間層を少なくとも1層有する限り種々の層構成を採用することができ、図2に示すように、エチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂から成る内層1及び外層2の間にトリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂から成る中間層3を有する層構成のものでもよいし、図3に示すように、エチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂から成る内層1及び外層2に、エチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂からなる内層1とエチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂から成る中間層4の間及びエチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂から成る外層2及びエチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂から成る中間層4の間に、トリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂から成る中間層3a, 3bが2つ形成された層構成等であつてもよい。

[0028] トリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂から成る層を有する本発明の容器は、ガスバリア性、特に炭酸ガスバリア性に優れていることから、炭酸飲料等の用途に使用される耐圧性容器に好適に使用することができる。そのため、本発明の二軸延伸ブロー成形容器、特にボトルにおいては、底部が図1に示すような所謂ペタロイド形状や、中心部に凹部が形成されたシャンパン型等の従来公知の耐圧形状の底部を有していることが望ましい。

また前述したように、耐圧性容器に使用されるエチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂は耐熱性容器に使用されるエチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂と異なり、エチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂中の重縮合触媒が失活されていないため、熱処理前後での固有粘度差が上記範囲にあり、本発明の耐圧性多層容器は本発明のリサイクルポリエステル樹脂の製造に適したものである。

[0029] 本発明の二軸延伸ブロー成形容器において、トリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂の単層容器の場合には、胴部の厚みは、容器の容積(目付)や容器の用途によつても相違するが、50乃至5000 μ mの範囲にあることが好ましい。

また多層容器の場合には、トリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂層の厚みは、容器胴部において全厚みの0.1乃至15%の範囲にあることが好ましい。上記範囲よりもトリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂層が薄い場合には十分なガスバリア性を得ることができず、一方上記範囲よりもトリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂層が厚いと経済性に劣ると共にリサイクル性の点で望ましくない。

[0030] 多層容器の製造に当たって、一般には不要であるが、各樹脂層間に接着剤樹脂を介在させることもできる。このような接着剤樹脂としては、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(—CO—)基を主鎖又は側鎖に、1乃至700ミリイクイバレント(meq)/100g樹脂、特に10乃至500meq/100g樹脂の濃度で含有する熱可塑性樹脂が挙げられる。接着剤樹脂の適当な例は、エチレン—アクリル酸共重合体、イオン架橋オレフィン共重合体、無水マレイン酸グラフトポリエチレン、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等である。

[0031] (二軸延伸ブロー成形容器の製造方法)

本発明の二軸延伸ブロー成形容器は、トリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂から成る単層プリフォーム、或いは上述した多層プリフォームを用いて、従来公知の二軸延伸ブロー成形方法により成形されるが、この二軸延伸ブロー成形に際して、
(i) 110乃至130°C、特に110乃至120°Cの延伸温度での二軸延伸ブロー成形、
(ii) 90乃至150°C、特に90乃至120°Cの温度の金型で二軸延伸ブロー成形すると共にヒートセット、
(iii) 110乃至130°C、特に110乃至120°Cの延伸温度、90乃至150°C、特に90乃至120°Cの金型で二軸延伸ブロー成形すると共にヒートセット、
の何れかを採用することが重要な特徴である。ここで、プリフォームの加熱温度、即ち延伸温度は、延伸ブロー成形される直前のプリフォームの外表面温度であり、放射温度計、熱画像測定器等によって測定することができる。

[0032] 多層プリフォームの製造は、それ自体公知の成形法で行うことができ、例えばトリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂とエチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂と

を共押出する共押出成形法:トリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂とエチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂とを金型内に同時に射出する同時射出成形法:エチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂、トリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂、エチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂を金型内に逐次射出する逐次射出法:トリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂とエチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂との共押出物をコア型とキャビティ型とで圧縮成形する圧縮成形法で製造することができる。

これら何れの方式による場合にも、形成されるプリフォームは過冷却状態、即ち非晶質状態にあるべきであり、またトリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂から成る中間層は、エチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂から成る内外層中に内封されていることが好ましい。

多層プリフォームの成形とその延伸ブロー成形とは、上記の通りコールドパリソン方式で実施することが好ましいが、形成される多層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。

[0033] 延伸ブロー成形に先立って、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温度まで予備加熱するが、本発明においては、上述したように、110乃至130°C、特に110乃至120°Cと、通常のエチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂の延伸ブロー成形よりも高温に加熱して延伸ブローすることが重要である。

すなわち上記温度よりもプリフォームの温度が低い場合には、プリフォームの肉厚方向に低温部分が存在し、全層にわたってトリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂が本来有するガスバリア性を十分に発現することができない。一方上記範囲よりも大きい場合には、プリフォームが軟化して延伸ブロー成形時に芯ズレを生じて成形性が悪化して、得られる多層容器の肉厚分布が不均一になったり、プリフォームが延伸ブロー成形前に結晶化してしまい、成形が不可能となる。

本発明においては、プリフォームを上記延伸温度に加熱するためのプリフォームの予備加熱に際して、プリフォーム内部に高温に加熱された加熱体を挿入しプリフォームを内部から加熱することも有効である。内部加熱に用いる加熱体の温度は、200乃至600°Cの範囲にあることが好ましく、一般にプリフォームの予備加熱の際に1乃至1

20秒間加熱される。

[0034] この加熱されたプリフォームを、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に延伸するが、本発明においては、金型温度が90乃至150°C、特に90乃至120°Cの範囲にあり、この金型表面に接触してヒートセットされることが重要である。すなわち上記温度よりも金型温度が低い場合には、ブロー温度雰囲気低温化し、プリフォームの外表面近傍に低温部分が出現し、トリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂が本来有するガスバリア性を十分に発現することができない。一方上記範囲よりも大きい場合には、プリフォームが延伸ブロー成形前に結晶化してしまい、成形が不可能となる。ヒートセット(熱固定)の時間としては、0.5乃至5秒の範囲にあることが好ましい。

またブロー温度雰囲気の低温化を防止するために、ブローエアとして90乃至200°Cのホットエアを用いることが好ましい。

[0035] 最終製品である二軸延伸ブロー成形容器における延伸倍率は、面積倍率で1.5乃至25倍、軸方向延伸倍率で1.2乃至6倍、周方向延伸倍率で1.2乃至4.5倍の範囲にあることが好ましい。

本発明の二軸延伸ブロー成形容器の製造方法においては、上記(i)又は(ii)の何れか一方、或いは(i)及び(ii)の両方である(iii)を、二軸延伸ブロー成形方法に採用することにより、上述した特性を有する二軸延伸ブロー成形容器を製造することができる。

[0036] (リサイクルポリエステル樹脂の製造方法)

本発明のリサイクルポリエステル樹脂の製造方法は、前述した通り、トリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂から成る層及び熱処理前後の固有粘度の差が0.25dL/g以上のエチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂から成る層を有する本発明の多層の二軸延伸ブロー成形容器を用いる以外は、従来公知の方法により行うことができる。

すなわち、洗浄後の上記多層容器を、最大径が5乃至20mm程度のフレーク状に粉砕し、これをエチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂の融点(T_m)を基準として

$T_m + 20$ 乃至 $T_m + 50^\circ\text{C}$ の範囲で、押出機中での滞留時間が0.5乃至10分の範囲となる条件で熔融混練し、この熔融樹脂を押出して、ペレット状、繊維状、シート、フィルム等所望の形状に成形することが可能となる。

[0037] 本発明の再生方法においては、用いるエチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂が未だ失活されていない重縮合触媒を含有しており、これがトリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂とエチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂のエステル交換反応を促進するため、特に触媒を添加する必要はないが、勿論より効率的に再生を行う目的でエステル交換反応触媒を少量使用することは差し支えない。

また熔融混練時に必要により前述した樹脂用配合剤を従来公知の処方で配合することもできる。

実施例

[0038] [測定]

1. T_c1 発熱量の測定

ボトル胴部より、ポリトリメチレンナフタレート樹脂層を切り出し、示差走査熱量計(EXSTAR6000 DSC:セイコーインスツルメンツ(株))を用いて、 20°C より $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で 290°C まで昇温したときに、 100°C 近辺において観測される結晶化ピーク(T_c1)の発熱量を測定した。

[0039] 2. 動的粘弾性測定における $\tan \delta$

ボトル胴部より、ポリトリメチレンナフタレート樹脂層を切り出し、巾 10mm ×長さ 30mm 大の試験片を長さ方向がボトル高さ方向となるように切り出し、粘弾性スペクトロメータ(EXSTAR6000 DMS:セイコーインスツルメンツ(株))を用いて以下の条件で測定を行った。サンプルの大きさ、厚みに応じて、最小張力及び標点間距離は適宜調整を行った。得られた $\tan \delta$ 曲線から、 $\tan \delta$ 極大値及び $\tan \delta$ 極大温度を導出した。

測定モード : 引っ張り正弦波モード

試験片標点間距離: $5\sim 20\text{mm}$

周波数: 1Hz

最小張力: $50\sim 100\text{mN}$

昇温プロファイル: 25°Cから210°Cまで2°C/分にて昇温

[0040] 3. 炭酸ガスバリア性の測定

ボトル内に初期内圧が0.4MPaとなるように、必要量のドライアイスを入れ、セプタム付きアルミキャップにて密栓した。25°C50%R.H.条件にて保管して、2週間おき12週間区まで、各経時区においてボトルの内圧測定を行った。2週間区~12週間区間における、経時区に対する内圧のプロットから最小二乗法で求めた圧力降下直線の傾きを求め、炭酸ガスバリア性指標とした。

[0041] 4. 熱処理前後のエチレンテレフタレート系樹脂の固有粘度測定

・ 熱処理前サンプルの作成

ボトル口部よりポリエチレンテレフタレート樹脂を切り出し固有粘度測定に供した。

・ 熱処理後サンプルの作成

ボトル口部よりポリエチレンテレフタレート樹脂を切り出し、凍結粉碎機(日本分析工業(株)製:JFC-300)により粉末化した。その後、粗大粒をメッシュ(目開き710 μ m)にて除去し、アルミホイルシャーレ内に薄く敷きつめた。これを、プログラム真空オーブン(東京理化工機(株)製:VOS-450VD)内に入れ、真空下(1Toll以下)で150°C4時間後、引き続き真空210°C5時間の熱処理を行った。

・ 固有粘度測定

ウベローデ毛細管粘度計を用い熱処理前後サンプルの固有粘度測定を行った。測定条件は以下の通りである。

溶媒組成:フェノール:1,1,2,2-テトラクロロエタン=1:1(重量比)

測定温度:30°C

ハギンス定数: 0.33

[0042] 5. Haze(ヘイズ)

成形されたボトルをプラスチック粉碎机[(株)ホーライ]で粉碎してフレーク化した。メッシュサイズは8mm径のものを用いた。このフレークを真空ベント式二軸押出機[TEM35B:東芝機械(株)]により、ストランド形状に熔融押出(設定温度290°C)して、冷却水槽、冷却コンベア、カッターからなる造粒設備を用い、非晶状態のリサイクルポリエステル樹脂ペレットを得た。次に、このペレットを攪拌式真空乾燥機[45MV型

加熱式:ダルトン(株)]にて150°C真空下で4時間加熱乾燥後、引き続き真空210°Cで5時間結晶化処理を行い、シート金型を装備した射出成形機(NN75JS:(株)新潟鐵工所)のホッパーに供給し、設定温度300°C、サイクルタイム45秒の条件で3mm厚みのシートの成形を行った。射出成形の際は、滞留時間が定常化するまで十分な数の成形を行った後にサンプルを採取し、Haze測定を行った。3mm厚みの射出成形板のHazeは、カラーコンピュータ[SM-4:スガ試験器(株)]を用いて測定した。測定値は3点の平均値をとった。

[0043] [単層ボトルの成形、測定]

(実施例1)

乾燥処理済みのホモポリトリメチレンナフタレート樹脂(固有粘度:0.72dL/g)を射出成形機(NN75JS:(株)新潟鐵工所)のホッパーへ供給し、バレル設定温度を280°C、サイクルタイム30秒にて射出成形して、重量32g、口径28mmのボトル用単層プリフォームを成形した。

次いで、前記プリフォームを外側より赤外線ヒーター、内部から加熱鉄芯によって延伸温度118°Cに加熱し、胴部のおおよその延伸倍率が縦3倍、横3倍、面積9倍の条件で二軸延伸ブロー成形を行い、ブロー金型の温度及びブローエアー温度をいずれも室温(25°C)とし、離型前のブローエアー排気時に容器内に室温(25°C)のクーリングエアーを導入し、肉厚が胴部中央付近で0.35~0.4mm、満注内容量522mlの図1に示す形状の単層延伸ブローボトルを成形した。

このボトルについて、胴部のTc1、動的粘弾性測定及びボトルの炭酸ガスバリア性の測定を行った。

[0044] (実施例2)

金型温度を90°Cに設定して約2.5秒間のヒートセットを行った以外は実施例1と同様に延伸ブローボトルを成形し、測定を行った。

[0045] (実施例3)

金型温度を120°Cに設定して約2.5秒間のヒートセットを行った以外は実施例1と同様に延伸ブローボトルを成形し、測定を行った。

[0046] (比較例1)

プリフォームの延伸温度を100°Cに設定した以外は実施例1と同様の延伸ブローボトルを成形し、測定を行った。

[0047] (比較例2)

ポリエチレンテレフタレート樹脂(固有粘度:0.83dL/g)(BK6180B:日本ユニペット(株))からなる単層プリフォームを成形し、次いで、延伸ブロー成形時のプリフォームの延伸温度を100°Cに設定した以外は実施例1と同様の延伸ブローボトルを成形し、測定を行った。

[0048] [多層ボトルの成形、測定]

(実施例4)

共射出成形機において、乾燥処理済みのポリエチレンテレフタレート樹脂(固有粘度:0.83dl/g)(BK6180B:日本ユニペット(株))を内外層用射出機[A]及び中間層用射出機[B]のホッパーへ供給した。一方、乾燥処理済みのホモポリトリメチレンナフタレート樹脂(固有粘度:0.72dL/g)をバリア層用射出機[C]のホッパーへ供給した。これらの射出機のパレル設定温度を280°C、ホットランナー設定温度を290°C、サイクルタイム30秒として、射出金型内に射出機[A]→[C]→[B]の順に逐次射出して、内層、中間層、外層がポリエチレンテレフタレート樹脂層、内層と中間層、中間層と外層の間にそれぞれポリトリメチレンナフタレート樹脂層を設けた2種5層のボトル用多層プリフォームを成形した。

次いで、前記プリフォームを外側より赤外線ヒーター、内部から加熱鉄芯によって延伸温度104°Cに加熱し、胴部のおおよその延伸倍率が縦3倍、横3倍、面積9倍の条件で二軸延伸ブロー成形を行い、ブロー金型の温度を150°C、ブローエアー温度を室温(25°C)として約2.5秒間のヒートセットを行い、全肉厚が胴部中央付近で0.35~0.4mm、前記ホモポリトリメチレンナフタレート樹脂層(全層)を胴部全層厚みの5%の厚み比率で設けた満注内容量522mlの図1に示す形状の多層延伸ブローボトルを成形した。

このボトルについて、胴部のTc1、動的粘弾性測定及びボトルの炭酸ガスバリア性の測定を行った。

[0049] (実施例5)

プリフォームの延伸温度を120°Cに設定した以外は実施例4と同様に延伸ブローボトルを成形し、測定を行った。

[0050] (実施例6)

金型温度を120°Cに、ブローエアー温度を110~130°Cに設定した以外、実施例4と同様に延伸ブローボトルを成形し、測定を行った。

[0051] (比較例3)

プリフォームの延伸温度を104°C、ブロー金型の温度を室温(25°C)に設定した以外は実施例4と同様の延伸ブローボトルを成形し、測定を行った。

前述した実施例、比較例の測定結果を表1に示す。

[0052] [表1]

	ボトル層構成	延伸温度 (°C)	金型ヒート セット温度 (°C)	ブローエア 温度(°C)	胴部Tc1発熱 量(J/g)	胴部動的粘弾性		炭酸ガスバリア性	
						tan δ 極大温 度(°C)	tan δ 極大値	バリア性指標	上昇度(※1)
実施例1	PTN単層	118	25	25	6.0	92.0	0.3666	-0.002133	2.68
実施例2		118	90	25	6.4	94.8	0.3404	-0.001982	2.89
実施例3		118	120	25	2.0	103.3	0.2790	-0.001983	2.88
比較例1		100	25	25	16.8	79.4	0.4579	-0.004044	1.41
実施例4	2種5層(PTN 5wt%)	104	150	25	0	112.7	0.2345	-0.004399	1.30
実施例5		120	150	25	0	114.7	0.1906	-0.004226	1.35
実施例6		120	120	110~130	0	116.0	0.1810	-0.004430	1.29
比較例3		104	25	25	12.1	100.7	0.4133	-0.004764	1.20
比較例2	PET単層	100	25	25				-0.005719	1.00

※1 PET単層ボトル(比較例2)を基準とした上昇度

[0053] [多層ボトルの成形とこれを原料とするリサイクルポリエステル樹脂の作成、測定]
(実施例7)

共射出成形機において、乾燥処理済みのポリエチレンテレフタレート樹脂(固有粘度:0.83dL/g)(5015W:新光合繊)とし、延伸温度を118°Cと設定した以外は実施例4と同様の多層延伸ブローボトルを成形した。

このボトルの口部からポリエチレンテレフタレート樹脂を切り出し、前述した熱処理前後のエチレンテレフタレート系樹脂の固有粘度測定を行った。

さらに、この多層ボトルを原料として、前述したリサイクルポリエステル樹脂ペレットの作成及び3mm厚みの射出成形板の成形を行った。射出成形の際は、滞留時間が定常化するまで十分な数の成形を行った後にサンプル採取し、Haze測定を行った。

[0054] (実施例8)

内層、中間層、外層のポリエチレンテレフタレート樹脂をポリエチレンテレフタレート樹脂(固有粘度:0.83dL/g)(BK6180B:日本ユニペット(株))とすること以外は実施例7と同様に多層延伸ブローボトルを成形し、測定を行った。

[0055] (比較例4)

内層、中間層、外層のポリエチレンテレフタレート樹脂をポリエチレンテレフタレート樹脂(固有粘度:0.75dL/g)(TR8550F:帝人化成(株))とすること以外は実施例7と同様に多層延伸ブローボトルを成形し、測定を行った。

[0056] (比較例5)

内層、中間層、外層のポリエチレンテレフタレート樹脂をポリエチレンテレフタレート樹脂(固有粘度:0.75dL/g)(RT543CTHP:日本ユニペット(株))とすること以外は実施例7と同様に多層延伸ブローボトルを成形し、測定を行った。

前述した実施例、比較例における固有粘度測定及びHaze測定の結果を表2に示す。

[0057] [表2]

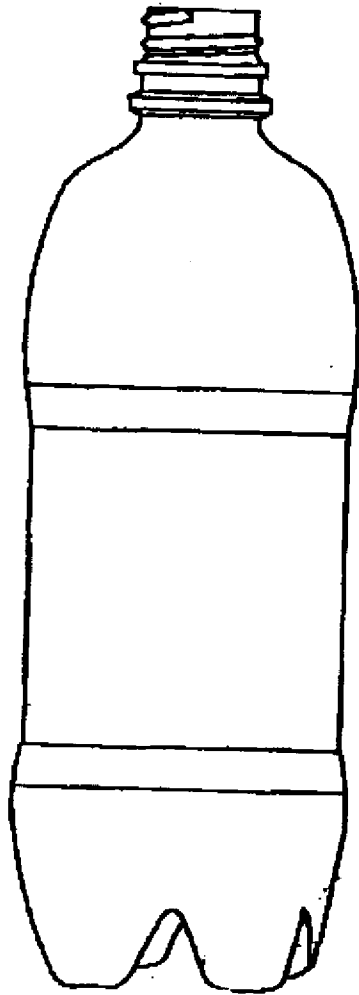
	固有粘度(dL/g)			3mm射出成形板 のHaze(%)
	熱処理前	熱処理後	熱処理前後の差	
実施例7	0.718	1.032	0.314	3.7
実施例8	0.732	0.987	0.255	4.8
比較例4	0.683	0.912	0.229	78.3
比較例5	0.645	0.832	0.187	92.3

請求の範囲

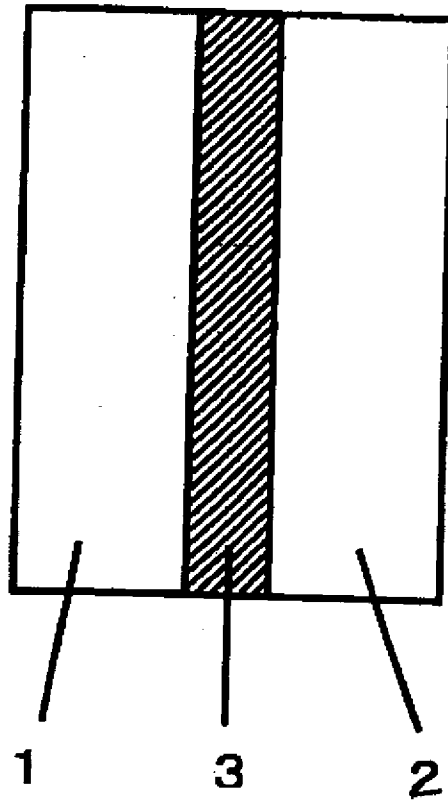
- [1] トリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂から成る層を有する二軸延伸ブロー成形容器であつて、前記トリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂層の少なくとも容器胴部が、
- (i) DSC測定におけるTc1発熱量が10J/g以下であること、
- (ii) 動的粘弾性測定値において、
- $\tan \delta$ 極大温度 $\geq 90^{\circ}\text{C}$ 且つ $\tan \delta$ 極大値 ≤ 0.4
- の関係を満足すること、
- のいずれか一方或いは両方を満足することを特徴とする二軸延伸ブロー成形容器。
- [2] 前記トリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂が、ホモポリトリメチレンナフタレートである請求項1記載の二軸延伸ブロー成形容器。
- [3] 前記トリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂層を中間層とし、内外層がエチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂から成る多層構造を有する請求項1記載の二軸延伸ブロー成形容器。
- [4] 前記エチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂が、該エチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂層を熱処理することによる固有粘度の差が0.25dL/g以上のものである請求項3記載の二軸延伸ブロー成形容器。
- [5] 前記トリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂層の、容器胴部における全層厚みに対する厚み比率が0.1~15%である請求項3記載の二軸延伸ブロー成形容器。
- [6] 底部の形状が、耐圧形状である請求項1記載の二軸延伸ブロー成形容器。
- [7] トリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂から成る層を有するプリフォームを、(i) 110乃至130°Cの延伸温度での二軸延伸ブロー成形、(ii) 90乃至150°Cの金型で二軸延伸ブロー成形すると共にヒートセット、(iii) 110乃至130°Cの延伸温度、90乃至150°Cの金型で二軸延伸ブロー成形すると共にヒートセット、の何れかを行うことを特徴とする二軸延伸ブロー成形容器の製造方法。
- [8] 前記プリフォームが、トリメチレンナフタレート系ポリエステル樹脂から成る層を中間層とし、内外層としてエチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂からなる内外層を有するものである請求項7記載の二軸延伸ブロー成形容器の製造方法。

- [9] 請求項4記載の多層の二軸延伸ブロー成形容器を粉砕したフレークを溶融押出することにより、3mm厚みの射出成形板のHazeが5%以下となるように再生するリサイクルポリエステル樹脂の製造方法。

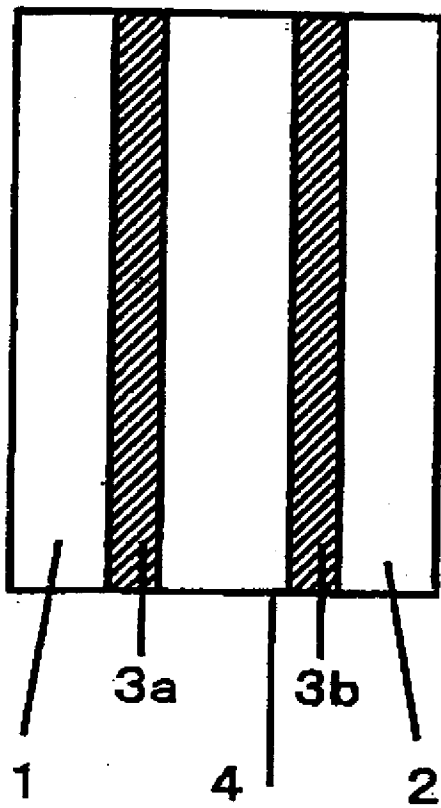
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/056025

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B29C49/22(2006.01)i, B29C49/08(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i, B65D1/00(2006.01)i, B65D1/02(2006.01)i, B65D65/40(2006.01)i, B29K67/00(2006.01)n, B29L22/00(2006.01)n
 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)
B29C49/00-49/80, B32B27/00-27/42, B65D1/00-1/48, B65D65/00-65/46

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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.
A	JP 10-101051 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 21 April, 1998 (21.04.98), Claims; Par. Nos. [0014] to [0016], [0028] to [0032]; Fig. 1 (Family: none)	1-9
A	JP 2002-249651 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 06 September, 2002 (06.09.02), Claims; Par. Nos. [0012] to [0014], [0035] to [0038], [0047]; Fig. 1 (Family: none)	1-9
A	JP 2000-296593 A (Kanebo, Ltd.), 24 October, 2000 (24.10.00), Claims; Par. No. [0018] (Family: none)	1-9

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 16 June, 2008 (16.06.08)	Date of mailing of the international search report 01 July, 2008 (01.07.08)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/056025

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-038866 A (Teijin Ltd.), 13 February, 2001 (13.02.01), Claims; Par. Nos. [0052] to [0054] (Family: none)	1-9

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. B29C49/22(2006.01)i, B29C49/08(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i, B65D1/00(2006.01)i, B65D1/02(2006.01)i, B65D65/40(2006.01)i, B29K67/00(2006.01)n, B29L22/00(2006.01)n</p>															
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. B29C49/00 - 49/80 B32B27/00 - 27/42 B65D 1/00 - 1/48, B65D 65/00 - 65/46</p>															
<p>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</p> <table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:30%;">日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2008年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2008年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2008年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2008年	日本国実用新案登録公報	1996-2008年	日本国登録実用新案公報	1994-2008年				
日本国実用新案公報	1922-1996年														
日本国公開実用新案公報	1971-2008年														
日本国実用新案登録公報	1996-2008年														
日本国登録実用新案公報	1994-2008年														
<p>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)</p>															
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">引用文献の カテゴリー*</th> <th style="width:70%;">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</th> <th style="width:20%;">関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align:center;">A</td> <td>JP 10-101051 A (三井化学株式会社) 1998.04.21, 特許請求の範囲, 段落【0014】-【0016】, 【0028】-【0032】, 図1 (ファミリーなし)</td> <td style="text-align:center;">1-9</td> </tr> <tr> <td style="text-align:center;">A</td> <td>JP 2002-249651 A (三井化学株式会社) 2002.09.06, 特許請求の範囲, 段落【0012】-【0014】, 【0035】-【0038】, 【0047】, 図1 (ファミリーなし)</td> <td style="text-align:center;">1-9</td> </tr> </tbody> </table>				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 請求の範囲の番号	A	JP 10-101051 A (三井化学株式会社) 1998.04.21, 特許請求の範囲, 段落【0014】-【0016】, 【0028】-【0032】, 図1 (ファミリーなし)	1-9	A	JP 2002-249651 A (三井化学株式会社) 2002.09.06, 特許請求の範囲, 段落【0012】-【0014】, 【0035】-【0038】, 【0047】, 図1 (ファミリーなし)	1-9			
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 請求の範囲の番号													
A	JP 10-101051 A (三井化学株式会社) 1998.04.21, 特許請求の範囲, 段落【0014】-【0016】, 【0028】-【0032】, 図1 (ファミリーなし)	1-9													
A	JP 2002-249651 A (三井化学株式会社) 2002.09.06, 特許請求の範囲, 段落【0012】-【0014】, 【0035】-【0038】, 【0047】, 図1 (ファミリーなし)	1-9													
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。													
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>		<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」同一パテントファミリー文献</p>													
<p>国際調査を完了した日</p> <p style="text-align:center;">16.06.2008</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p style="text-align:center;">01.07.2008</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p style="text-align:center;">日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td colspan="2">特許庁審査官 (権限のある職員)</td> <td style="width:10%; text-align:center;">4F</td> <td style="width:10%; text-align:center;">3852</td> </tr> <tr> <td colspan="2" style="text-align:center;">山本 晋也</td> <td colspan="2"></td> </tr> <tr> <td colspan="2">電話番号 03-3581-1101</td> <td colspan="2">内線 3430</td> </tr> </table>		特許庁審査官 (権限のある職員)		4F	3852	山本 晋也				電話番号 03-3581-1101		内線 3430	
特許庁審査官 (権限のある職員)		4F	3852												
山本 晋也															
電話番号 03-3581-1101		内線 3430													

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 請求の範囲の番号
A	JP 2000-296593 A (鐘紡株式会社) 2000. 10. 24, 特許請求の範囲, 段落【0018】 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2001-038866 A (帝人株式会社) 2001. 02. 13, 特許請求の範囲, 段落【0052】 - 【0054】 (ファミリーなし)	1-9