

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3562723号

(P3562723)

(45) 発行日 平成16年9月8日(2004.9.8)

(24) 登録日 平成16年6月11日(2004.6.11)

(51) Int. Cl.⁷

F I

B 6 5 D 77/30

B 6 5 D 77/30

A

B 2 9 C 49/22

B 2 9 C 49/22

B 3 2 B 27/36

B 3 2 B 27/36

B 6 5 D 1/09

B 6 5 D 1/00

B

// B 2 9 L 22:00

B 2 9 L 22:00

請求項の数 33 (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願平10-514920
 (86) (22) 出願日 平成9年9月22日(1997.9.22)
 (65) 公表番号 特表2001-501559(P2001-501559A)
 (43) 公表日 平成13年2月6日(2001.2.6)
 (86) 国際出願番号 PCT/US1997/016711
 (87) 国際公開番号 W01998/012127
 (87) 国際公開日 平成10年3月26日(1998.3.26)
 審査請求日 平成13年7月4日(2001.7.4)
 (31) 優先権主張番号 08/717,370
 (32) 優先日 平成8年9月23日(1996.9.23)
 (33) 優先権主張国 米国(US)
 (31) 優先権主張番号 60/040,394
 (32) 優先日 平成9年3月11日(1997.3.11)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者
 ビービー・コーポレーション・ノース・ア
 メリカ・インコーポレーテッド
 アメリカ合衆国イリノイ州(60601)
 シカゴ・イーストランドルフドライブ20
 O
 (74) 代理人
 弁理士 社本 一夫
 (74) 代理人
 弁理士 今井 庄亮
 (74) 代理人
 弁理士 増井 忠式
 (74) 代理人
 弁理士 栗田 忠彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ビール及び他の用途のためのゼロ酸素透過性プラスチックボトル

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

0.03～4リットルの範囲の容積と、0.1～2ミリメートルの範囲の全厚の多層化壁とを有する食品を貯蔵するための実質的にゼロ酸素透過の熱可塑性容器であって、少なくとも1つの壁層が、主に重縮合物セグメントと、オリゴマーが1,000～3,000の範囲の分子量を有する酸素掃去量のポリオレフィンオリゴマーセグメントとを含むブロック共重縮合物を含む、該容器。

【請求項2】

前記容器が、4～25℃の温度範囲の周囲貯蔵条件下、30～365日の期間、外部大気由来の酸素が製品内に、製品重量に対して僅かに1ppmしか透過せず、且つ前記期間が前記容器を充填し、シールした時点から測定したものである、請求項1に記載の容器。

【請求項3】

前記期間が60～365日の範囲である、請求項2に記載の容器。

【請求項4】

前記期間が60～180日の範囲である、請求項2に記載の容器。

【請求項5】

前記共重縮合物がコポリエステルである、請求項1に記載の容器。

【請求項6】

前記コポリエステルが、ポリブタジエンオリゴマーセグメント2～12重量%を含む、請求項5に記載の容器。

【請求項 7】

前記容器がさらに、場合により壁より厚く、且つ場合により一体構造であり得るベースを含む、請求項 1 に記載の容器。

【請求項 8】

前記容器がさらに封止手段を取付ける区分を含み、前記容器の区分が場合により壁より厚く、且つ場合により一体構造であり得る、請求項 1 に記載の容器。

【請求項 9】

前記容器がボトルである、請求項 1 に記載の容器。

【請求項 10】

前記多層化ボトル壁が、同様の全壁厚の一体形ポリエステルボトル壁の少なくとも70%の透明度と等しい透明度を有する、請求項 9 に記載のボトル。 10

【請求項 11】

食品の貯蔵キャビティを有するニアゼロ酸素透過の熱可塑性ボトルであって、前記ボトルは、ボトルキャビティの底部を画定するベース及び、ボトルキャビティの壁を形成し且つボトルキャビティに必要な容積を提供するベースから伸長し且つベースに取付けられた、多層の、一般的に筒状の側壁を含み、前記側壁は、ボトルキャップの取付けに好適なボトルキャビティの上部に開口部を画定するために境界をなし、該側壁の内部層は、主にポリエステルセグメントとオリゴマーが分子量1,000~3,000の範囲を有する酸素掃去量のポリオレフィンオリゴマーセグメントとを含むコポリエステル酸素掃去剤配合物から構成され、前記ボトルは、充填及びキャップ後、（a）ボトルキャビティ内の酸素を消滅させ且つ消耗させ、（b）ボトルキャップ開口部を通して入り得る酸素を消滅且つ消耗させ、及び（c）掃去性内部層に達する空気由来の酸素を消滅させるのに十分な酸素掃去能力を有し、（a）、（b）及び（c）による殆ど全ての酸素の消滅が、少なくとも特定の貯蔵条件下で目標のボトル詰め製品の包装寿命に必要な酸素消耗レベルで維持される、該熱可塑性ボトル。 20

【請求項 12】

酸素掃去能力及び包装寿命を、（a）1,000~3,000の範囲内でポリオレフィンオリゴマーセグメントの分子量を変動させる、（b）掃去性コポリエステル中のポリオレフィンオリゴマーセグメントの重量%を変動させる、（c）ボトル壁及び底部内に追加の酸素掃去剤を場合により同時使用する、（d）内部掃去剤層中で掃去性コポリエステルを希釈する、（e）内部掃去層の中心を外して設置する程度を変動させる、（f）ボトル壁内で酸素掃去剤触媒を使用する、（g）酸素掃去能力を有するボトルキャップを場合により同時使用する、（h）複数の酸素掃去性層を使用する、（i）使用する酸素掃去剤の量を変動させる、（j）掃去剤層の厚さを変動させる、及び（k）上記の組み合わせからなる群から選択される方法により、製品の要求条件に合致するように最適且つ原価効率的に調節する、請求項11に記載のボトル。 30

【請求項 13】

前記コポリエステルが、ポリブタジエンオリゴマーセグメント 2~12重量%を含む、請求項11に記載のボトル。

【請求項 14】

前記ポリエステルセグメントが、PET、PETI、PETN、APET、PEN、PETB、これらのコポリマー、これらのブレンド及び上記の混合物からなる群から選択される、請求項13に記載のボトル。 40

【請求項 15】

前記ボトルベースが、側壁の多層化酸素掃去性構造をも含む、請求項11に記載のボトル。

【請求項 16】

前記製品の目標の包装寿命が30~365日の範囲であり、且つ貯蔵条件が4~25℃の範囲の温度を含む、請求項11に記載のボトル。

【請求項 17】

（i）多層化ボトル製造装置を使用して樹脂の第1層を成形し、 50

- (ii) 多層化ボトル製造装置を使用して樹脂の第2層を成形し、
- (iii) 多層化ボトル製造装置を使用して樹脂の第3層を成形し、次いで
- (iv) 多層化ボトル製造装置を使用して、樹脂の第1、第2及び第3層を完成した多層化ボトルに変形させる

段階を含み、前記装置は、(A) 少なくとも2種類の異なった樹脂を別個に加工し、次いで(B) 少なくとも3層を有する層状ボトルを成形するための手段を有し、該ボトルの少なくとも一つの層は、主にポリエステルセグメントと、オリゴマーが1,000~3,000の範囲の分子量を有する酸素掃去量のポリオレフィンオリゴマーセグメントとを含むコポリエステル酸素掃去剤樹脂配合物を含む、多層化酸素掃去性ボトルの製造法。

【請求項18】

10

前記第1、第2及び第3層を同時に成形する、請求項17に記載の方法。

【請求項19】

前記第1、第2及び第3層を逐次的に成形する、請求項17に記載の方法。

【請求項20】

前記コポリエステルが、1000~3000の範囲内の分子量のポリブタジエンオリゴマーセグメント2~12重量%とポリエステルセグメント88~98重量%とを含む、請求項17に記載の方法。

【請求項21】

前記ポリエステルセグメントが、PET、PETI、PETN、APET、PEN、これらのコポリマー、これらのブレンド及び上記の混合物からなる群から選択される、請求項20に記載の方法。

20

【請求項22】

前記ボトルを、最初に多層化ボトルプレフォームとして形成し、続いて最終ボトル容積まで膨張させる、請求項17に記載の方法。

【請求項23】

前記ボトルプレフォームを、得られたボトルの特性を改良するために特別な温度処理にかける、請求項22に記載の方法。

【請求項24】

前記コポリエステルが、1000~3000の範囲内の分子量のポリブタジエンオリゴマーセグメント2~12重量%とポリエステルセグメント88~98重量%とを含む、請求項22に記載の方法。

30

【請求項25】

前記ポリエステルセグメントが、PET、PETI、PETN、APET、PEN、これらのコポリマー、これらのブレンド及び上記の混合物からなる群から選択される、請求項24に記載の方法。

【請求項26】

前記ボトルを、それらの特性を改良するために特別な温度処理にかける、請求項17に記載の方法。

【請求項27】

完成したボトルを、使用するまで、空気の酸素含量と比較して減少酸素環境下で貯蔵する、請求項17に記載の方法。

【請求項28】

40

前記ボトルが層構造A/B/Cの3層ボトルであって、ボトルキャビティを画定する層Cはバージンボトル詰め用ポリエステルから構成され、層Bは請求項17に記載のコポリエステル酸素掃去剤から構成され、及び層Aはバージンポリエステル、リサイクルポリエステル、再生利用ポリエステル及びこれらの混合物からなるポリエステル群から選択されるボトル詰め用ポリエステルから構成される、請求項17に記載の方法。

【請求項29】

層Aが、層Cの1~10倍の範囲の厚さである、請求項28に記載の方法。

【請求項30】

前記ボトルが層構造A/B/C/D/Eの5層ボトルであって、ボトルキャビティを画定する層Eはバージンボトル詰め用ポリエステルから構成され、層B及びDは請求項17に記載のコ

50

リエステル酸素掃去剤から構成され、層Cはボトル詰め用ポリエステルから構成され、及び層Aはボトル詰め用ポリエステルから構成され、層C及びAは独立して、バージンポリエステル、リサイクルポリエステル、再生利用ポリエステル、及びこれらの混合物からなるポリエステル群から選択される、請求項17に記載の方法。

【請求項31】

少なくとも1層が、(a)主にポリエステルセグメントと、オリゴマーが1,000~3,000の範囲の分子量を有する酸素掃去量のポリブタジエンオリゴマーセグメントとを含むコポリエステルと、(b)コバルトが存在する層の重量に対して50~300ppmの範囲のコバルトとを含む組成物を含む多層化熱可塑性容器であって、前記コバルトが脂肪族コバルトカルボキシレートとして供給される、該多層化熱可塑性容器。

10

【請求項32】

前記組成物がさらに、ベンゾフェノンが存在する層の重量に対して50~500ppmの範囲のベンゾフェノンを含む、請求項31に記載の容器。

【請求項33】

容積が0.03~4リットルの範囲であり、且つ全壁厚が0.1~2ミリメートルの範囲である、請求項31に記載の容器。

【発明の詳細な説明】

関連出願のクロスリファレンス

本出願は、出願番号第08/717,370号を有する1996年9月23日出願の同時係属出願の一部継続出願である。本出願は、1997年3月11日に仮出願された米国特許仮出願番号第60/040,397号の特典をも請求する。

20

発明の分野

本発明は、改良された耐酸素透過性を有する多層化プラスチック容器及び多層化プラスチックボトルの製造方法に関する。

発明の背景

技術的に許容可能とするためには、ビール容器（ガラス、金属、又はプラスチック）は、該容器内で、酸素の殆ど存在しない環境（near oxygen free environment）中にビールを保持しなければならない。一般的に受容されている工業基準は、瓶詰めされたビールの計画された包装寿命（shelf life）にわたりボトル内への酸素侵入（oxygen ingress）が最大1ppmであることと考えられている。さらに、瓶詰めされたビールから酸素を排除しなければならないだけでなく、ボトルの壁を通過してビールから出る二酸化炭素の放出をも排除しなければならないか又は少なくとも所定の基準値までに含まれるものとしなければならない。

30

酸素は、少なくとも3種類の別個の源に由来して瓶詰めビール中に存在し得る。（空気由来の）望ましくない酸素は、瓶充填プロセス時にビール瓶の液体の上部空間から完全に除去されない場合もある。この源から発生する酸素は、充填ヘッドスペース酸素（headspace oxygen）として公知である。缶に包装されたビールでさえも、充填ヘッドスペース酸素の存在に感受性である。慣用法でキャップしたガラス製のビール瓶では、クリンプした瓶の王冠にガスケットとして使用する媒体を通る透過によって、酸素が貯蔵時に瓶に入ることがある。瓶詰めビールの第3の酸素源は、プラスチック瓶の使用に特異的である。空気由来の酸素は、多くの慣用のボトル詰め用ポリエステルを透過し、ボトルキャビティ内に至る能力を有する。プラスチックボトルに関しては、酸素は、プラスチック内に溶解又は吸着することがある。プラスチックのボトルの壁内に溶解又は吸着した酸素は、脱着してボトルのキャビティ内に至ることがある。そのような脱着酸素は、消滅又は消耗（枯渇：deplete）されなければならない酸素の連続性のある源として考察されなければならない他は、ボトルのキャビティ内に一度入ったら、充填ヘッドスペース酸素とは区別がつかない。このような目的に関しては、脱着酸素は、充填ヘッドスペース酸素に寄与する因子であると考察される。プラスチックの壁に溶解した酸素は、プラスチックボトルの壁を通過しようとする酸素とは区別がつかない。このような目的に関しては、プラスチックボトルの壁に溶解した酸素は、ボトルの壁を透過しようとする酸素と同一であると考察され

40

50

る。要約すれば、金属缶に包装されたビールは、一般的に、充填ヘッドスペース酸素に由来する危険性しかない。ガラス瓶内のビールは、一般的に、充填ヘッドスペース酸素に由来する危険性があり、瓶閉鎖手段、特にクリンプした王冠ガasketを通った酸素透過由来の危険性もある。プラスチックボトル内のビールは、上記の2つの源に由来する酸素の危険性と、ボトルの壁を通してボトルのキャビティに酸素が透過することに由来する危険性もある。酸素の作用は、製品の酸素感受性にかかなり依存して変動し得るが、これらの考察は、缶及びボトルに包装された他の製品にも当てはまる。

プラスチックボトルにビールを詰めることはまだ始まったばかりではあるが、プラスチックボトルのキャビティ内に存在する望ましくない酸素に関する方法としての上記の詳しい説明は、ビールに関する方法として厳密な酸素要求条件を有するボトル詰め用途だけでなく、ビールのボトル詰めよりもあまり厳密でない用途において、当業界では詳細に記録されている。プラスチックボトルに関するこれらの問題点を克服する試みとしては、しばしば、少なくとも1層が通常ポリエチレンテレフタレート（PET）であるボトル詰め用ポリエステルと比較して酸素透過性に対し優れた消極的抵抗（passive resistance）を有するポリマー（例えば、エチレンビニルアルコールコポリマー、EVOH）を含む、多層化ボトルの使用が挙げられる。これらには、以下の：

- （1）第2及び非相溶性ポリマー（EVOH）が存在するため、ボトルは、他のポリエステル（PET）ボトルと一緒にのリサイクルにもはや適さない、
- （2）接着結束層を使用（追加の費用がかかる）することにより離層を幾らか減少させ得るが、ボトルはPET/EVOH界面で離層する傾向がある、

- （3）融点及びPETとEVOHとの間の物理的特性の違いにより、ボトル成形加工プロセスで多くの問題が発生する、及び

- （4）EVOHなどの消極的酸素バリアーの使用により、酸素を除去する代わりにボトルのキャビティ内にトラップされた充填ヘッドスペース酸素を保持する傾向がある

ことを含むかかる試みに対して不都合な点がある。

本発明は、ゼロ酸素透過のプラスチックボトル及びニアゼロ酸素透過（near zero oxygen permeation）のプラスチックボトルを製造するための従来技術の努力に関連するこれら及び他の問題に注目する。

発明の概要及び従来技術の再検討

従って、広い意味では、本発明は、新規ボトル及び多層化した、実質的にゼロ酸素透過プラスチックボトルの製造プロセスに関する。実質的にゼロ酸素透過（zero oxygen permeation）とは、ボトル詰め製品に入り込む酸素が、透過を測定する装置でかろうじて測定可能な量であることを意味する。特定量の酸素が存在しない場合には、実質的にゼロ酸素透過とは、ボトル詰め製品の目標包装寿命に関して、ボトル詰め製品の重量で、酸素1ppmであると見なされる。本発明の多層化プラスチックボトルは、他のポリエステルボトルと一緒にリサイクルに好適で、優れた剛性を有し、透明性が要求される場合には良好な透明性を有し、離層に耐え、結束層の必要がなく、且つボトルキャビティに（空気由来の）酸素が入らないようにするだけでなく、ボトルキャビティ内の望ましくない酸素の存在を消滅又は消耗させる能力をも有する。本発明の新規ボトルは、活性酸素掃去剤であるコポリエステル酸素掃去性配合物（oxygen scavenging formulation）を含む（多層化プラスチックボトルの）少なくとも1層の配備と組み合わせた最近の多層ボトル製造プロセス及び装置の使用を包含する。活性酸素掃去剤は、所与の環境由来の酸素を消滅（そうでない場合には消耗）させる。同時係属出願において述べたように、ゼロ酸素透過多層ボトルは、ボトルキャビティ内の全ての望ましくない（充填空積）酸素を消滅させるために十分な酸素掃去能力を有し、且つ充填したボトルの必要な包装寿命の間、外部空気から容器の掃去層に達する速度で酸素を消滅させ続ける十分な能力をも有する。

本出願人の酸素掃去剤系は、主に重縮合物セグメントと酸素掃去量のポリオレフィンオリゴマーセグメントとを含むブロック共重縮合物である。「主に」とは、共重縮合物の少なくとも約50重量%が重縮合物セグメントとなり得ることを意味する。特にボトル詰め用途に好ましい重縮合物セグメントは、ポリエステルセグメントである。層の幾つかがPET、

10

20

30

40

50

又例えばPETI、PETN、APET、PETB及び／またはPENなどの変性ポリエステルである多層化ボトルの層に関しては、これらの同一のポリエステル類を含むブロックコポリエステルのセグメントが特に好ましい。主な理由は、コポリエステルの、そのポリエステルセグメントが誘導される該ポリエステルに最も酷似して機能するからである。上記ポリエステル及び21 CFR § 177.1630に列記された食品と一緒に使用するのに安全と見なされている種々の変性ボトル詰め用ポリエステルは、それらの透明性、剛性、並びに食品及び飲料の保存用の使用の長期沿革により、ボトル用に選択されるポリエステル類である。本明細書中で製造されるPETに多する多くの文献は、（他に記載しない限り）PETのみならず、本明細書中、上記且つ続いて詳細に定義した変性ポリエステル類のリストに限定されないが、これらを包含するボトル詰め用に種々に変性された形で一般的に使用されるPETをも包含するものとする。

10

ポリオレフィンオリゴマーセグメントは、該ポリオレフィンオリゴマーセグメントを、重縮合反応に参加し得る末端基で最初に官能基化することにより、共重縮合用に製造する。これは、ポリオレフィンオリゴマーが実際、付加ポリマーであるので、重要な特徴である。ポリオレフィンオリゴマーを末端基で官能基化すると、付加ポリマーセグメントを重縮合物中に包含させる慣用法が提供される。ポリブタジエンは良好な酸素掃去能力を有し、特に、例えば、遷移金属触媒（例えば、コバルト）の存在下、及びベンゾフェノン、又はコバルトとベンゾフェノンの両方の存在下で酸素と迅速に反応するため、好ましいポリオレフィンオリゴマーはポリブタジエン（PBD）である。

本発明の酸素掃去性コポリエステル類の顕著な特徴の一つは、水又は水分の存在下又は非存在下で酸素を掃去する能力である。本発明の開示の議論の多くがゼロ酸素透過のビールボトルに注目しているが、他の多くの材料が本発明により予想され且つ包含されるゼロ及びニアゼロ酸素透過の包装環境でボトル詰め及び／または包装するのに好適である。ビール以外にも、ゼロ酸素透過ボトル、ジャー又は特定の容器が望ましい、腐敗しやすい食品及び飲料の例が公知であり、これらの例としては、ワイン、フルーツジュース、飲料濃縮物、アイソトニック（等張性）飲料、フレーバーティー、トマトベースの製品（例えば、ケチャップ、サルサ、及びバーベキューソース）、ピネガー、マヨネーズ、ベビーフード、ナッツ及び全ての種類の乾燥食料品が挙げられる。ゼロ酸素透過包装が必要とされる非一食品細目としては、酸素感受性の電気部品が挙げられる。

20

本発明のタイミングが非常に好適であることの一つの理由としては、食品及び飲料業界では、製品の鮮度に関する情報を消費者に提供するという近年のトレンドとどうにかやって行かねばならないということがあげられる。法的規定であろうと自発的であろうと、むしろ食品及び飲料業界では、ボトル又は包装上にはっきりと印刷された、非一コード化された、容易に理解し易い「販売期限（sell by）」、「消費期限（use by）」、または「ボトル詰め日」を提供することが標準となってきた。この、製品の鮮度を承知している消費者を満足させることが必要と長期間にわたって感知されてきたことは、近年、ボトル詰めビールに関していわゆる「誕生（born on）」日を特別扱いする、主な合衆国の飲料宣伝キャンペーンによって非常によく例示されている。包装及びボトルの上のこれらの消費者への情報データは、消費者が製品の適合性及び鮮度を決定する際の助けとなる。所定の製品に関して目標の包装寿命を知っていると、最長に計画された包装寿命に関してゼロ（又はニアゼロ）酸素透過性を維持するのに必要な酸素掃去能力を容易に計算することができるので、本発明の用途においてもこれらのデータは貴重である。

30

40

ゼロ酸素透過を確実にするための本発明のボトルの酸素掃去能力の調節は、製品だけでなく所定の製品ライン内にも依存する。Miller Brewing CompanyのDr.Nick J.Huigeによる“Future-Pak 96”会議で示されたREQUIREMENTS FOR PLASTIC BEER PACKAGESなる表題の論文では、合衆国の国内ビールに関しては、75° F（24°C）で貯蔵した際に120日の包装寿命にわたり1000ppb（1ppm）の最大侵入が一般的な工業的標準であると認識されている。小売業者の棚から120日以上経った（即ち、ボトル詰め120日後の）ビールを全て引き出して捨ててしまうことは、一般的に実施されていることである。酸素が存在する可能性だけでなく、一度ビールがボトル詰めされた後に発生する他の変化、特にかび臭かったり、い

50

やな特徴の外観によっても、多くの合衆国のビールについてこれらのことがなされているのである。Huigeは、主な合衆国の醸造所から約95%のビールがボトル詰め後60日以内に消費者に届くとも予想している。しかし、工業的標準を守ろうとする際には、75° F (24℃) で120日間のゼロ酸素透過の計画包装寿命が、主な合衆国の醸造所からのビールをボトル詰めするための現実的な目標である。

合衆国の小さな醸造所及び欧州のビール業者らに関しては、要求条件は全く異なっていることがある。合衆国の小さな醸造所に関しては、製品の95%がボトル詰め後60日以内に消費者に届くということはあるし、そうもない。欧州ビール業者ら（及び、より少量ではあるが、合衆国の小さな醸造所）は、ボトル詰めされたビールが、ボトル内のビールの少なくとも一部の酸化に伴う特徴とされる、ビールの味きき役によって「紙のような／厚紙（paper/cardboard）様」のフレーバーを帯びるのが望ましいと考える。これは、厳密には、より軽さをもった、よりデリケートなバランスをもったアメリカンビールにとっては望ましくない特質である。これらの幾つかを考慮に入れて、ゼロ酸素透過包装寿命の要求条件を含む、許容可能な酸素透過速度を設定することは、常に簡単なことではないことは明らかである。しかし、このことは、殆どの場合で予測且つ計算でき、及び他の場合でも経験的に誘導することができる。一度知ってしまえば、ボトルに必要な酸素掃去能力及び／またはゼロ酸素透過包装寿命を調節する方法は、以下詳細に開示する本発明の方法の一つ又は幾つかを組み合わせてることにより達成することができる。

発行されたPCT出願（1996年6月20日発行のW096/18686号）は、酸素掃去剤として脂肪族ポリケトン材料の使用を開示する。この文献は、成形加工したゼロ酸素透過ボトルの実施例がない。一次脂肪族ポリケトン透過係数以外には該文献中に実験データがなく、これらのデータが樹脂製造業者により供給されたものか実験的なものかも明確でない。この文献に記載された酸素掃去剤性能は、ゼロ酸素透過を保持するためには幾つかのオーダーの大きさの程度まで不十分である、即ち、該掃去能力は、外部PET層を通る透過により掃去層に到達する速度で酸素を消滅させるのには不十分である。

1991年12月6日に公開された日本特許出願第3-275327号は、「メトキシアリーレンジアミン」の「酸素不透過」層を包含する壁を有する茶色のボトルについて記載する。この文献のデータは、PETをボトルの壁のみに使用して、通過した量の28%まで酸素透過を減少させたことを示す。この量は、ゼロ酸素透過である本発明の目標には合致しない。

1990年8月8日に開示された欧州特許出願第EP380,830号には、単層（均一で一体形）の酸素掃去性ボトルの壁が開示されている。この文献は、（示唆によりビールボトルの製造に好適な）OXBARボトルの壁を開示する。OXBARとは、真正PET約96重量%、MXD6約4重量%、及びブレンドの重量に関し約50ppmのコバルトを提供するために分散させた金属としてコバルト約10重量%を有するC₈～C₁₀炭酸コバルトの溶液のブレンドである。MXD6は、等モル量のアジピン酸とメタキシレンジアミンから製造したポリアミドである。該文献によれば、MXD6が存在すると、酸素掃去剤として作用するだけでなく、ボトルの壁を通してボトルのキャビティからCO₂が出現するのを遅らせるPETの能力を増進させる。この文献により製造した全てのボトルは、中でも、

- （1）リサイクルの可能性がないこと、
- （2）ボトル全体が酸素掃去材料からなるので、コストが高いこと、
- （3）均一な壁がボトル詰め製品と接触するので、リサイクルしたPETを使用する機会がないこと、
- （4）ボトル詰め製品にコバルトが過剰に侵出する潜在性があること、
- （5）ボトルの酸素掃去能力を必要な包装寿命に効率的に且つ原価効率的に適合させる手段がないこと、及び

（6）酸素掃去剤部分上で直接空気から酸素が激しく当たるため、（プレフォーム段階でさえも）酸素掃去能力が急激に失われること

を含む幾つかの深刻な欠点を有するだろう。この文献には開示されていないが、本出願人は、PETの外部層、OXBARの中間層及び、PETの内部層を含むボトルの有効性について推測した。コスト（必須酸素掃去能力を供給するのに必要な非常に厚い層のOXBAR）及びリサ

10

20

30

40

50

イクル問題は、かかる態様においても未だに存在するだろう。

多層化ボトルの壁を使用する唯一の顕著な欠点とは、多層を成形するのにより複合的なボトルの成形機が必要となることである。斬新な多層ボトルの壁を使用することによって生じる多くの好都合な点と、均一な単層ボトルの壁に伴うより簡単な加工の唯一の好都合な点とを比較考量する。典型的に、本発明のボトルの壁の態様は、層A-B-Cの三層構造である。層Aは、ボトルの外形を形成する外部層であり、外部空気と接触する。層Bは、酸素掃去剤層である。層Cは内部層であり、ボトルキャビティを画定する。そのような多層化構築物の好都合な点の中でも、

(1) 層AにリサイクルPETを使用する能力があること、

(2) 製品の計画した包装寿命にゼロ酸素透過能力を容易且つ原価効率的に調節するために、リサイクル又はバージンPETで、掃去層、層Bを(極限内で)希釈する能力があること、

(3) 層C(層Cは通常、バージンPETである)を介して酸素掃去層から包装した(ボトル詰めした)製品を隔離すること、

(4) 外部層Aの存在により、空気中の酸素から酸素掃去層を隔離すること、及び

(5) 本発明の本態様の多層ボトルとしてのリサイクル能力の保留性(retention)が、典型的にPET及びPETセグメント99.6%以上であること

がある。型A/B/A'/B/A(但し、AはPETであり、Bは純粋若しくは希釈された、単数又は複数の掃去剤層であり、及びA'もPET、特にリサイクルPETである)の5層のボトルの壁を使用することも想定する。

【図面の簡単な説明】

図1は、好ましいゼロ酸素透過の多層ボトルの壁の構造の横断面図である。

図2は、3種類の異なる構造のボトルに関する理想の酸素透過データのグラフを示す。

図3は、酸素透過速度対ボトルの包装寿命に関連する図2と同様のグラフを示す。

図4は、実施例1~6のボトルに関する酸素透過データのグラフを示す。

図5は、A/B/A又はA/B/Cのボトルの壁の構造中、B層として使用される際でも充填ヘッドスペース酸素を消滅させるコポリエステルの能力を確認するデータのグラフを示す。

図6は、図5と同様のデータのグラフを示し、A/B/A又はA/B/Cのボトルの壁の構造中、B層として使用される際でも充填ヘッドスペース酸素を消耗させる酸素掃去性コポリエステルの能力をさらに示す。

図7は、A/B/A又はA/B/Cのボトルの壁の構造中、B層として希釈剤と混合して使用される際でも酸素掃去性コポリエステルの酸素掃去能力の増加を確認するデータを示すグラフである。

好ましい態様の詳細な説明

本発明の目的に関しては、実質的にゼロ及びニアゼロ酸素透過ボトルを定義するのが有用である。実質的にゼロ酸素透過ボトルとは、特定の貯蔵条件下、ボトル詰めした製品の目標の包装寿命にわたりボトルのキャビティに酸素の信頼性のある測定可能な侵入が不可能なボトルである。本製品により許容され得る特定量の酸素透過がない場合には、実質的にゼロ酸素透過とは、ボトル詰め製品の目標の包装寿命の間、製品への酸素透過が僅かに(ボトル詰め製品の重量に関し)1ppm(以下)であることとして定義される。特定の目標包装寿命がない場合には、本発明の目的に関しては、目標の包装寿命は、典型的に30~365日の範囲の期間、より特異的には60~365日の範囲、及び最も特異的には60~180日間の範囲の時間と定義する。特定の貯蔵条件がない場合には、本発明の目的に関しては、特定の貯蔵条件とは、周囲温度(4℃~25℃)と定義する。ニアゼロ酸素透過ボトルとは、所定の用途及び/または特定の貯蔵条件下で、ボトル詰め製品の目標包装寿命に関し、特定量と等しいか又はそれ未満のレベルで、ボトルキャビティ内に酸素侵入を阻止するボトルである。ニアゼロ酸素透過ボトルに関しては、目標の包装寿命は、約30日~2年の範囲内であり、特定の貯蔵条件は、実質的にゼロ酸素透過ボトルに関して上述したものと同一である。

一般的な意見では、本発明の開示は、上記定義の酸素掃去性及び能力を有するボトルを得

るために、殆どの態様において幾つかの本発明の構成要素の組み合わせを包含する。新規な酸素掃去性組成物は、市販のプロセス装置を使用する、ゼロ及びニアゼロ酸素透過多層ボトル及び容器を成形加工するために直ちに適用し得る。本発明の構成要素のそのような一つとしては、本発明の耐酸素透過性ボトルの製造用プロセスの多層化ボトルの成形加工プロセスで使用する公知の装置、機器及び機械の使用がある。本発明の他の構成要素は、多層ボトルの層（又は少なくとも1層を含む）としての酸素掃去剤コポリエステル組成物の使用に関する。本発明の別の構成要素は、最も原価効率的な方法で計画した用途に製造したボトルの酸素掃去能力を調節するための、単純ではあるが優れた方法を含む。これらの本発明の構成要素の組み合わせにより、本発明の新規なゼロ酸素透過多層プラスチックボトルの種々の態様を定義できる。

10

本発明の実質的にゼロ及びニアゼロ酸素透過ボトルのサイズ（容積）は、0.03リットル〜4リットルの範囲内である。約0.03リットルの容積を有するより小さな容積のボトルは、例えば、航空会社により頻繁に使用されるような個別のカクテルをボトル詰めするために使用する。約4リットルの容積を有するより容積の大きいボトルは、例えば、ダブルマグナムサイズなどのワインをボトル詰めするのに使用する。これらのサイズの間のボトルも、ビール、及び本明細書中、他の場合で列挙したような多く他の酸素感受性の製品に好適である。本発明のボトルは、主に食品の貯蔵を目的としているが、ボトルは周囲温度及び圧力で貯蔵し得る最も酸素感受性の非一腐食性製品にも好適である。極端な場合としては、液体酸素は、有用な貯蔵圧力及び温度範囲外であるだけでなく、どんな短時間であってもボトルの全酸素掃去能力を消滅させてしまうので、例えば、本発明のボトルは液体酸素の貯蔵には好適ではない。経済的に実行可能とするためには、本発明のボトルで使用する材料の量は、慣用のポリエステルボトルで使用する材料の数量のオーダーでなければならない。材料の量は、ボトルの全壁厚に直接関連し、典型的に0.1〜2ミリメートル（4〜80ミル）の範囲内である。かくして、本発明は、0.03〜4リットルの範囲の容積及び0.1〜2ミリメートルの範囲内の全厚の多層化壁を有する食品の貯蔵用の実質的にゼロ酸素透過の熱可塑性容器を開示する。本発明の容器及びボトルは、さらに、場合により一体構造であり得且つ、非一層状（non-layered）ベースに酸素バリアー特性を提供する手段として壁よりも場合により厚くもあるベースを含み得る。本発明の容器及びボトルは、さらに、封止手段、又はボトルキャップを付けるのに好適なセグメントも含む。このセグメントは、場合により一体構造であり得、且つ非一層状セグメントに酸素バリアー特性を提供する手段として壁よりも場合により厚くなり得る。

20

30

別の好ましい態様において、本発明は、食品の貯蔵キャビティを有するニアゼロ酸素透過の熱可塑性ボトルを開示するものであり、前記ボトルは、ボトルキャビティの底部を画定するベース及び、ボトルキャビティの壁を形成し且つボトルキャビティに必要な容積を提供するベースから伸長し且つベースに取付けられた、多層の、一般的に筒状の側壁を含み、前記側壁は、ボトルキャップの取付けに好適なボトルキャビティの上部に開口部を画定するために境界をなし、該側壁の内部層は、主にポリエステルセグメントと酸素掃去量のポリオレフィンオリゴマーセグメントとを含むコポリエステル酸素掃去剤配合物から構成され、前記ボトルは、充填及びキャップ後、（a）ボトルキャビティ内の酸素を消滅させ且つ消耗させ、（b）ボトルキャップ開口部を通して入り得る酸素を消滅且つ消耗させ、及び（c）空気由来の酸素が掃去性内部層に到達する速度と大体同一速度で酸素を消滅させるのに十分な酸素掃去能力を有し、（a）、（b）及び（c）による殆ど全ての酸素の消滅が、特定の貯蔵条件下で目標のボトル詰め製品の包装寿命に必要な少なくとも酸素消耗レベルで維持される、該熱可塑性ボトルを開示する。

40

別の好ましい態様において、本発明は、

- （i）多層化ボトル製造装置を使用して樹脂の第1層を成形し、
- （ii）多層化ボトル製造装置を使用して樹脂の第2層を成形し、
- （iii）多層化ボトル製造装置を使用して樹脂の第3層を成形し、次いで
- （iv）多層化ボトル製造装置を使用して、樹脂の第1、第2及び第3層を完成した多層化ボトルに変形させる

50

段階を含み、前記装置は、（A）少なくとも2種類の異なった樹脂を別個に加工し、次いで（B）少なくとも3層を有する層状ボトルを成形するための手段を有し、ボトルの少なくとも一つの層は、主にポリエステルセグメントと酸素掃去量のポリオレフィンオリゴマーセグメントとを含むコポリエステル酸素掃去剤樹脂配合物を含む、多層化酸素掃去性ボトルの製造法を開示する。

好ましい態様は、包装用物品のみならず、物品の製造方法、物品の製造に使用する組成物、及び物品の酸素掃去能力を原価効率的に調節する方法にも関する。それ故、本明細書の目的に関しては、連続して本発明の構成要素（I）本発明により包含される多層化ボトル製造プロセス、（II）少なくとも1つのボトル層で使用するために包含されるコポリエステル酸素掃去剤組成物、並びに（III）計画した用途に合うボトルの酸素掃去能力を最も 10 経済的に調節するための技術及び種々の態様を開示するのが最も都合がよい。

I. 多層化ボトル製造装置及び方法

全ての場合において、コポリエステル酸素掃去剤組成物を含む層は、ボトルの内部層である。本発明の開示に関しては、内部層とは、ボトル壁の内部層と定義される。内部層は、空気と直接接触する層ではない。また、内部層は、ボトルキャビティを画定する層ではなく、それ故、ボトル内容物と接触する層でもない。本発明の殆どの態様において、3層が好ましい。

共一押出による「多層ブロー成形」なる用語は、2つ以上の押出機を使用し、複数の熱溶融樹脂をダイに誘導し、ダイの中又はダイの外でこれらを合流させることにより、ブロー成形品を製造する方法を指す。最も単純な条件（terms）においては、補助押出機及び多 20 層ダイを慣用のブロー成形機に取付けることが必要なだけである。同一の材料（樹脂）類の共一押出は、例えあるとしても、殆ど問題がない。しかしながら、種々の樹脂を共一押出によってボトル成形する際には、種々の問題がある。これらの幾つかの問題点としては、（1）安定性がやや低い樹脂の熱分解、（2）低い成形適性、（3）層間の不十分な接着強度、（4）溶融樹脂の異なる溶融温度及び異なるレオロジー特徴による、ピンチーオフ区分における低い融解、及び（5）成形後及びボトルの熱充填後の冷却時の層間の異なる収縮力、が挙げられる。これらの中でも、最も重大な問題は、層間の接着が悪いことである。

酸素掃去性多層化ボトルにおける層として使用する典型的な配合物は、96重量%のPETセグメントと4重量%のポリブタジエン（PBD）オリゴマーセグメントとを含むコポリエステルとを含む。この典型的な配合物を、2層のPETの間に典型的にサンドイッチしたボトル壁内の中間層として、場合によりPET希釈剤と一緒に共一押出する。PET樹脂とPET/PBD 30 コポリマーとは、数パーセントのPBDセグメント以外には、事実上は全く同一である。それ故、これらは非常に似た特性をも有するので、異なる樹脂の共一押出に関して上記した多くの問題点は、PET及びPET/PBDコポリマーを多層化ボトルの製造用に共一押出する際には存在しない。従って、以下の態様に於いて記載する幾つか又は多くの特別な特徴を欠くプロセス及び装置は、層の一つが本発明のコポリエステル酸素掃去性配合物を含む場合、多層ボトル製造での使用に好適である。無論、生産の実施に関しては、本発明の多層化ボトルの製造は、PET/コポリエステル掃去剤/PETの層を有するボトル製造プロセスが特にボ 40 トル及びボトルプレフォームの射出成形時に樹脂を別個に温度制御する必要がないという点から、あまり複雑でないボトル製造装置の影響を受けやすくても、既に配置されている、現行の最先端技術を用いた多層化ボトル製造装置で実施することができる。ボトルプレフォームの製造を包含する、いずれの樹脂に関しても大体同一の樹脂温度で操作する、層状ボトル又はボトルプレフォームを製造する2種類の異なる樹脂を別個に射出成形する手段を含むボトル製造装置は、樹脂の一つが本発明のコポリエステル掃去性樹脂配合物である場合には、本発明の一般的な態様を構成する。

態様I-A. ボトルプレフォームを包含する多層化共一押出（同時一射出成形又は連続射出成形した樹脂）ブロー成形ボトル

同時射出成形を示すプロセスが米国特許第4,717,324号（Schadら）に開示されている。Schadらの特許の第一の特徴は、選択した樹脂の加工に最適な温度に独立して保持且つ制御 50

した樹脂源から金型キャビティへ、各樹脂について個々のホットランナー系を提供するということである。別の特徴は、各樹脂について個別のチャンネルに、チャンネルを通して樹脂を前進させるのに最も最適な温度に各チャンネルを保持するための、個別の加熱手段を提供するように構築且つ配置されたノズル構造を提供するということである。各タイプの樹脂を同時に充填して複数の多層化物品を同時に製造する複数の金型キャビティを使用することも開示されている。この方法は、PET層の間に常にサンドイッチされたEVOHの（複数の）内部層を含む3及び5層のボトルプレフォームの製造に特に適している。本発明に関しては、本出願人は、EVOHの代わりに又はEVOHに加えてコポリエステル酸素掃去剤の層を使用する。

多層化ボトルに関する逐次又は同時射出成形プロセスは、米国特許第5,141,695号（Yoshinori Nakamura）に開示されている。Nakamuraの特許は、3つの流路を有する単一ノズルから3種類以下の異なる樹脂を使用して5及び4層に底部成形したプレフォームの製造について記載する。該プレフォームを続いてブロー成形又は延伸成形により中空容器に製造する。Nakamuraは、PETとEVOHとを包含するブロー成形したボトル内に層を成形するのに好適な多くの樹脂を列記している。本発明に関しては、本出願人は、PETと共にEVOHの代わりに又はEVOHに加えて、コポリエステル酸素掃去剤の層を使用する。

多層化ボトルプレフォームの成形用の逐次射出成形プロセスの別の例は、米国特許第4,710,118号（Krishnakumarら）に開示されている。Krishnakumarの特許は、樹脂A-B-C-B-Aを含む層を有する5層ボトルプレフォームの成形を介する5層ボトルの製造を包含する。層A及びCは、同一であり得、通常PETである。幾つかの態様において、層Cはリサイクル及び／または再生利用された（reclaimed）ボトル詰め用ポリエステルであり得る。B層は、通常EVOHであり、通常EVOHの単一層のみを有する構築物中に知見され得るよりもずっと薄い。EVOHの2つの薄い層は、EVOHの単一のより厚い層よりもより良好なバリアー特性を有する。Krishnakumarらの特許は、射出された各層を別個に制御すること及び供給マニホールド温度を別個に制御することをも提供する新規マニホールド及びバルブ系も開示する。本発明に関しては、本出願人は、PETと共にEVOHの代わりに又はEVOHに加えてコポリエステル酸素掃去剤の層を使用する。

酸素掃去性コポリエステル層を含む多層化ボトルに特に好適なプロセスは、掃去性コポリエステル層が2つの等しい厚さのPET層の間のボトル壁の中間に配置されていないものである。これらのボトル及びボトルプレフォームの壁は、樹脂層A1-B-A2を含むものとして設計され得る。層A1はPET又は別のボトル詰め用ポリエステルであり、ボトルの外部皮膚層を成形する層である。層A1ポリエステルは、バージン、リサイクル、再生利用されたものか、又は上記の混合物であり得る。層A2もPET又は他のボトル詰め用ポリエステルであり得、ボトルキャビティを画定する層である。層Bはコポリエステル掃去剤である。一般的にPET層A1の厚さは、PET層A2の厚さの2～10倍の範囲内である。酸素は、酸素が消滅させられる掃去剤層に到達するように非常に薄いPET層A2だけを移動しなければならないので、このタイプの構造によりコポリエステル掃去剤層にボトルキャビティ内の望ましくない酸素を消耗させる良い機会が与えられる。逆に、ボトルの外部空気由来の酸素は、酸素が掃去剤層に到達し、次いで消滅される前により厚いPET層A1を移動しなければならない。それ故、ボトルの外部近くのより厚いPET層は、酸素を掃去剤層へ侵入させないように助け、これにより掃去剤の有効寿命を延ばすことができる。そのようなボトル及びボトルプレフォーム構築物は、米国特許第4,990,301号（Krishnakumarら）に開示されている。Krishnakumarの第'301号特許は、PET層の間に（中心に配置された及び中心から外されて配置された）サンドイッチされたEVOH層の使用を開示している。該第'301号特許では、種々の樹脂をボトルプレフォーム金型内に別個に及び同時に射出成形できるノズル通路に、種々の樹脂を別個に供給するための供給手段及び複数の通路共軸ノズルの使用も開示する。PET外部層及びEVOH内部層の使用が開示されている。本発明に関しては、本出願人は、PETと共にEVOH層の代わりに又はEVOH層と共に掃去性コポリエステルを使用する。

通常の供給材料が各々備えられ、複数の押出機により中間の圧力で種々の樹脂材料が供給された同様の同時一射出成形モジュールを包含する射出成形金型装置が米国特許第5,028,

226号 (De'athら) に開示されている。De'athらの特許では、付随するノズル内に直接インジェクターにより各樹脂を射出し、インジェクターとノズルとの間に全く制御バルブを使用することなく、インジェクター操作だけによって制御している。このプロセスでは、プレフォーム中7層までに適用するが、典型的には5層で2又は3種類の樹脂だけである。本発明に関しては、本出願人は、層構築物A-B-C-B-A (但し,A及びCはPET層であり、B層の少なくとも1層は酸素掃去性コポリエステル組成物から構成される) を使用する。

多層化ボトルプレフォームが製造時に垂直位置に保持される射出成形プロセスは、米国特許第4,957,682号 (Kobayashiら) に開示されている。Kobayashiの特許は、3層の容器及びプレフォーム、即ち層A-B-Aを有するボトル壁の製造を開示する。重要な違いは、射出成形が逐次的であり、樹脂の射出成形の間に遅延時間があるという点である。Kobayashiの特許の典型的なプロセスでは、(1) 外部樹脂層Aを射出成形し、(2) 3秒以下の遅延時間後、中間層Bを射出成形し、次いで(3) さらに1秒以下の遅延時間の後、Aの第2の層を射出成形する。遅延時間のある逐次的射出成形により、B層の均一性が改善した。開示された樹脂は、PET (A層) 及びEVOH (B層) である。本発明に関しては、本出願人は、一般的にA層を構成するPETと共に、EVOH層の代わりに又はEVOH層に加えて層Bとして酸素掃去性コポリエステルの層を使用する。

多層化製品を成形するために複数の異なる樹脂を射出成形するための複数のノズルボディを包含する多層成形ホットランナー金型を提供することにより多層化ボトルプレフォームを製造する方法が、米国特許第5,232,710号 (Miyazawaら) に開示されている。ホットランナー金型は、各々が各樹脂に対応する樹脂ボディ (resin body) に誘導するためのランナーを有する複数のホットランナーブロックを含む。ホットランナーブロックは、積み重なったランナーブロックの間に配置された断熱層と共に他方の上に一方が積み重ねられている。各ホットランナーブロックは、最適処理温度で各樹脂を保持するために別個に温度制御を有する。典型的に3層構造のボトルは、PET-EVOH-PET樹脂層から製造する。本発明に関しては、本出願人は、PET層と共にEVOH層の代わりに又はEVOH層に加えて3層掃去性コポリエステル層を使用する。

態様I-B. 多層化ボトル及びボトルプレフォームの製造のための上敷き/ラミネート方法
国際出願番号第W095/00325号及び1995年1月5日の発行日に発行されたPCT出願は、典型的に、3層PET-EVOH-PETボトル及びボトルプレフォームを開示する。外部PET層はポストコンシューマー (リサイクル) PETから構成される。ボトルキャビティを画定し、ボトル内容物と接触する内部PET層は、バージンPETである。多層化容器に付与すべき酸素バリアー特性の必要がない場合は、EVOHは省略することができる。バージンPET層内の輪状フランジは、ボトルクロージャ装置 (即ち、プレフォームの開口端) を受けるプレフォームの末端に金型により成形される。フランジは、クロージャライナーがバージンPETとのみ接触し、クロージャねじ山がリサイクルPET層から形成されるねじ山と合うように、十分に伸長する。従って、内部バージンPET層は、外部リサイクルPET層の上に成形される。本発明に関しては、本出願人は、PET層と共にEVOH層の代わりに又はEVOH層に加えて酸素掃去性コポリエステルの層を使用する。

1991年12月6日に発行された日本特許文書第JP3,275,327号は、高い熱変形温度を有する耐熱性樹脂及びPETのベースをも特徴とするPETラミネート構築物を含む、ホットドリンク用の圧伸ブロー成形容器 (draw blow molded container) を開示する。圧伸ブロー成形容器は、口、ショルダー、ボディ及び底部から構成される。ボディはPETから製造される。底部は、100°C以上の熱変形温度を有する耐熱性樹脂及びPETのラミネート構造から構成される。ボディ及び底部としては、ラミネート構造中に、EVOHなどの酸素バリアー樹脂層があるのが好ましい。耐熱性樹脂とは、例えば、PENなどの芳香族ポリエステルである。該ドリンク容器は、慣用の多層化ボトルの熱充填時に見られる熱変形が排除されるので、熱充填用途には特に有用である。本発明に関しては、本出願人は、PET及び/またはPEN層と共にEVOH層の代わりに又はEVOH層に加えて酸素掃去性コポリエステルの層を使用する。

樹脂の活性酸素掃去剤 (又はゲッター層: getter layer) を使用する改良されたガスバリ

10

20

30

40

50

ヤー特性を備えた多層化プラスチック容器が、米国特許第4,107,362号 (Emery I.Valyi) に開示されている。層の幾つかは、ボトル又はボトルプレフォーム中に層を成形するために同時―又は逐次―射出成形と対照的にオーバーモールド技術 (overmolding technology) により成形する。その代わり、ブロー成形により容器内に逐次的に膨張する金型内のコアの周りに、プラスチックの2層を配置する。最後に第3層を2つの層のスリーブの周りに加圧成形する。シームレス多層化プラスチック容器が得られる。容器は3層を有し、内部層にゲッターを示す態様並びに中間層にゲッターを示す態様が開示されている。望ましくない透過性ガスと混合し得るゲッター材料は、プラスチックが存在するプラスチック層への添加剤である。本発明に関しては、本出願人は、非―ポリエステルベースの中間ゲッター含有層の代わりに又はこれに加えて、3層の態様において中間層として酸素掃去性コポリエステルの層を使用する。

10

態様 I―C.改良されたボトルプロセス

結晶性の低いボトルベースを備えた結晶性の高いボトル壁を有するボトルを製造する方法は、米国特許第5,520,877号 (Colletteら) に開示されている。該開示によれば、Colletteらのボトルは、高腐食性の洗浄水温度に耐え得、且つフレーバーのキャリーオーバーの少ない再充填可能な容器として特に有用である。該開示によれば、Colletteらのボトルは、熱充填用途にも有用である。該ボトルは、プレフォームの側壁成形部を最初に膨張させ、加熱して接触且つ結晶化させ、次いで再膨張させる、プレフォーム由来のPETから構成される単一層から成形される。プレフォームのベース成形部分を熱処理から遮蔽し、次いで熱加熱段階前又はその後のいずれかで膨張させる。本発明に関しては、熱再充填能力の特徴のみを活用し、PETの単層をPET/掃去剤コポリエステル/PETの3層構築物により置換する。

20

熱充填プラスチックボトルの別の製造方法は、米国特許第5,474,735号 (Krishnakumarら) に開示されている。Krishnakumarらの第'735号特許は、改良された熱安定性に関して強化レベルの結晶化度を有するプラスチック容器を成形するための方法及び装置を開示する。分子配向温度範囲内で実質的にアモルファス且つ透明のプレフォームを、正規の容器寸法までの最終膨張段階前に、中間製品を成形するために1回以上パルスブロープロセス (pulse blow process) により膨張させる。パルスブロー段階を結晶核部位の形成を最大にする比較的速い伸長速度 (strain rate) で実施し、続いてアモルファス配向を緩和させるために収縮させ、次いで最終膨張段階は、アモルファス配向を最小化させるために遅い伸長速度で実施する。得られた容器は、より高い熱変形温度及び低い熱収縮を有し、熱充填飲料容器として使用するのに特に適合している。高低の伸長速度インフレーションを提供するために計量チャンバ及びピストンを含む、ブロー成形及び流体供給装置が提供される。本発明に関しては、本出願人は、単一ポリエステル層ボトル壁の代わりにボトル壁用にPET/掃去剤コポリエステル/PETの3層構築物を使用する。

30

ハンドル付ボトルウェアの製造法が米国特許第5,533,381号 (Colletteら) に開示されている。Colletteらの第'881号特許は、歪―硬化可能な (strain-hardenable) ポリマーからブロー成形容器を製造するためのプロセス及び装置を開示する。該容器は、ハンドルの「成形後 (post-mold)」の取付を確実にするための深い窪みを有する。容器は格納式ブレードを有する変形ブロー金型内で成形される。ブレードは部分的な窪みをブロー成形するために部分的に伸長され、次いで、深いハンドル窪みを機械的に成形するためにさらに伸長される。機械的成形操作により、ブロー成形時のプラスチック材料の歪―硬化により課せられた延伸限界 (stretchlimits) を克服でき、「成形後」にハンドルを取付けると、サイクル時間を短縮でき且つ公知の「金型内 (in-mold)」ハンドル成形と比較して欠点レベルが低くなる。本発明に関しては、本出願人は、単一ポリエステル層ボトル壁の代わりにボトル壁用にPET/コポリエステル掃去剤/PETの3層構築物を使用する。

40

3及び/または5層のボトルプレフォームを成形するプロセスは、米国特許第5,032,341号 (Krishnakumarら) に開示されている。Krishnakumarらの第'341号特許は、プラスチック容器がブロー成形されるプラスチックプレフォームを開示する。該プレフォームは、そのベース成形部分では5層構築物であって、且つ3層プレフォーム構築物のコア層を形成

50

する第2の材料を、3回目に射出する材料により内部中間層と外部中間層とに分配するプレフォームを提供することによって3層プレフォームを置換する。3回目に射出成形した材料は、最初に射出した第1の材料と同一材料であるのが好ましい。これにより、プレフォームコストを軽減することができ、且つ該射出ノズル中に残存していた、同じプレフォーム射出金型キャビティ中の次のプレフォーム分として最初に射出した材料と同一の最後に射出した材料の量も得られる。ボトルプレフォームは、ベースが5層(A-B-C-B-A)となるが、壁は3層(A-B-A)であるように、B層の最後の部分がそれほど高価でないC材料で充填されているA-B-A 3層タイプのプレフォームである。これにより、ボトルベースのB層材料の量を減少させることができ、従って全体の容器コストを減少させることができる。本発明に関しては、AはPETなどのボトル詰め用ポリエステルであり、Bは酸素掃去性コポリエステル樹脂配合物であり、及びCは、例えば、ボトル詰め用ポリエステル又はリサイクル／再生利用ボトル詰め用ポリエステルなど、B層よりもやや安価な物質である。

態様I-D. 離層を最小とする技術

ベント付き多層バリアー容器が、米国特許第4,979,631号(Colletteら)に開示されている。Colletteらの第'631号特許は、容器の少なくともボディ部分が、例えば、炭酸ガス飽和製品の場合にはガスバリアー層である、該バリアー層を包含するラミネート化構築物である、ブロー成形プラスチック容器を開示する。かかるボトルに離層が発生することが知見されたが、これは現在では、容器ボディを通して完全に伸長しないが、ボトルキャビティ内に含まれる炭酸ガス飽和飲料からのCO₂などの透過物(permeant)が蓄積しそうな、離層が発生する領域に微細なベント開口部を容器ボディに選択的に提供することによって解決している。この微細なベントは、突入ピン又はレーザーの使用のいずれかによって容器の外部壁に成形することができる。突入ピンの場合には、ピンは、プレフォームから容器をブロー成形するためのブロー金型に含まれ、一般的にブロー金型の分割ラインに沿って且つ壁の中央部分にも配置される。突入ピンの構造及び操作は、幾つかの形式で提供することができる。2種類の樹脂が同様の特性であるため、典型的なコポリエステル配合物を使用するPET/掃去性コポリエステル/PETを含む3層壁を有するボトルの場合には、離層は問題ではない。しかしながら、ポリオレフィンオリゴマーセグメントを多量(例えば、ポリオレフィンオリゴマーセグメントから誘導したコポリエステル12重量%以上)に充填した酸素掃去剤コポリエステルを使用する場合には、本出願人が本態様で開示されたような微細ベント開口部などの特別の離層最小化技術を使用する実例を表すことになるだろう。

接着剤を使用するなどの離層を最小化させるための他の技術は、当業界で公知である。耐離層多層プレフォームを製造する別の方法としては、コア上においたままでプレフォームを冷却することが挙げられる。この態様において、プレフォームを物理的に顕著に変形させることなく、できるだけ早くコア及びプレフォームを金型キャビティから取り出す。次いでプレフォームを、プレフォーム層の離層を防ぐのに好都合な時間、コア上で冷却させる。複数のコアを使用するための、例えば、回転タレットの手段が利用可能な場合には、金型キャビティの外でプレフォームを冷却すると、サイクル時間がより早くなる。接着剤の使用又はプレフォーム冷却は、製造したボトルがそのような追加の処理から恩恵を得る場合には、本出願人により構想される。

II. 酸素掃去性コポリエステル配合物

既に示したように、酸素掃去剤組成物は、主に重縮合セグメントと酸素掃去量のポリオレフィンオリゴマーとを含有するブロック共重縮合物である。「主に」とは、共重縮合物の少なくとも50重量%が重縮合物セグメントとなり得るものである。特にボトル詰め用途に好ましい重縮合セグメントは、ポリエステルセグメントである。層の幾つかがPET及び／またはPENである多層化ボトルの層に関しては、PET及び／またはPENを含むブロックコポリエステルのセグメントが特に好ましい。その主な理由は、酸素掃去性コポリエステルは、そのポリエステルセグメントが誘導されるポリエステルに最もよく匹敵するからである。PET及びPENは、食品及び飲料の貯蔵用にその透明性、剛性及び長期履歴が慣用されてい

10

20

30

40

50

るため、ボトル用ポリエステルとして選択される。A/B/C（Aは外部層である）の層状ボトル構築物中のA層用にPET及び／またはPEN以外のポリエステルを使用すると、ボトルの層Bのコポリエステル配合物中に、層Aのポリエステルから誘導したポリエステルセグメントが確実に使用できる。ボトルキャビティの内容物から隔離されるため、A層がリサイクルポリエステルである場合以外には、しばしば、A/B/C層状ボトル構築物のA及びC層は、同一である。コポリエステルのポリオレフィンオリゴマーセグメントは、酸素掃去性能力の原因となる部分である。

特に理論的根拠はないが、本出願人は、炭化水素材料（例えば、ポリオレフィンオリゴマー）内の酸素摂取メカニズムは、ヒドロキシ基又はヒドロペルオキシ基のいずれかの形式を介して炭化水素材料上に酸素が固定されることにより発生すると考察している学校に対する同意者である。さらに、これらの基は、中間体ペルオキシ部分を包含するフリーラジカルプロセスを介して形成され则认为られている。炭化水素物質において、たった1個の結合水素（いわゆる第3級水素）を有する炭素原子は、2個の結合水素（いわゆる第2級水素）を有する炭素原子よりもフリーラジカル形成を受けやすく、2個の結合水素を有する炭素原子は、順に3個の結合水素原子を有する炭素原子よりもフリーラジカル形成を受けやすい。本出願人は、さらに、アリル基の水素原子（二重結合に隣接する炭素原子に結合した水素原子）もフリーラジカル形成を受けると考えている。本出願人は、例えば、ポリオレフィン類、特にポリジエン類などの炭化水素は、第2級及び第3級並びにアリル基性活性化炭素原子（allylically activated carbon atoms）の潜在的に良好な源を提供すると認識した。続いて、本出願人は、末端が官能基化されたポリオレフィンオリゴマーを使用するコポリエステルの形成を介してこれらの酸素掃去性炭化水素部分をボトル詰め用ポリエステル内に導入する方法を発明した。コポリエステル酸素掃去剤及び組成物は、1996年9月23日発行の同時係属出願の米国特許出願番号第08/717,370号に十分に開示されている。

（ボトル層に使用される配合物を含むブロックコポリエステル類の）ポリオレフィンオリゴマーセグメントは、最初にポリオレフィンオリゴマーセグメントを、重縮合反応に参加し得る末端基で官能基化することにより、共重縮合用に製造する。ポリオレフィンオリゴマーは、実際、重縮合物内に含有される付加ポリマーセグメントであるため、このことはこれらの配合物の重要且つ新規な特徴である。ポリオレフィンオリゴマーの末端基による官能基化により、共重縮合物内に付加ポリマーセグメントを包含させる慣用法が提供される。重縮合反応に参加し得る多くの末端基があるが、ヒドロキシ及びカルボキシ基を使用すると、ポリエステルセグメントとポリオレフィンオリゴマーセグメントとの間に全てのポリエステル結合を有するコポリエステルとなるため、好ましい末端基は、ヒドロキシ（-OH）及びカルボキシ（-COOH）である。例えば、アミノ（-NH₂）末端基は非常に許容可能であるが、コポリエステルのポリオレフィンオリゴマーセグメント付近に幾つかのポリアミド型結合の形成を誘導する。当業者は、末端基内の幾つか又は全ての水素が他の部分により置換され得ても、尚、同一コポリエステル構造を導くことを認識するだろう。

ポリブタジエン（PBD）は、良好な酸素掃去能力を有し、且つ特に遷移金属触媒（例えば、コバルト）の存在下で酸素と迅速に反応するため、好ましいポリオレフィンオリゴマーである。1000～3000の分子量範囲のジヒドロキシ官能基で末端処理したポリブタジエンオリゴマーは、主にPET、PEN又は他のボトル詰め用ポリエステルセグメントを有するブロック共重縮合物に製造する際に非常に透明性の高いコポリエステを生産するため、及び必要な形態及び純度で市販で入手可能でもあるため、特に好ましい。1000～3000の範囲の分子量のポリオレフィンオリゴマーで製造したコポリマーは、そのポリエステルセグメントが誘導される未変性ポリエステルの透明度の70%以上の透明度を有する。ポリオレフィンオリゴマーセグメントは、コポリエステル掃去剤系の酸素掃去能力の原因であり、所望の酸素掃去能力を供給するのに必要な量だけ存在する。ポリオレフィンオリゴマーセグメントは、通常、共重縮合物の50重量%未満で存在し、好ましいポリオレフィンオリゴマーセグメントの重量%範囲は、共重縮合物の2～12重量%の範囲である。ポリブタジエンセグメント2～12重量%と、重量の残余にPET、PEN、及び／またはPETB、PETG及びAPETを包含

10

20

30

40

50

する他のボトル詰め用ポリエステルセグメントを含むコポリエステル類は、これらのコポリエステル類の高い透明性により、これらが容易に二軸配向可能であり、且つこれらが室温（貯蔵又は周囲温度）より十分上のガラス転移温度を有するため、特に好ましい。PETGとは、約40モル%以下のポリエチレングリコール（モノマーとして）を、シクロヘキサン環上の1,4-又は1,3-位置でヒドロキシメチル基で置換した、等モル%のシクロヘキサンで置換した変性PETである。APETはEastomanより市販のアモルファスPETである。PETBは、約40モル%以下のテレフタル酸が4,4'-ジカルボキシビフェニルで置換された変性PETである。当業者には、追加の酸素掃去剤、触媒（例えば、コバルト）、及び他の添加剤を、酸素掃去性及び／または他の特性を最適化するためにコポリエステル酸素掃去剤と共に使用し得ることを理解するだろう。掃去性コポリエステル類は、所望の量のヒドロキシ末端化ポリオレフィンオリゴマーを包含させ、且つ直接重縮合プロセス由来の等量のジヒドロキシモノマー（例えば、エチレングリコール）を控えることによって直接重縮合プロセスにより製造することができる。出願人は、本発明を実施する好ましいモードとは、出発物質としてボトル詰め用ポリエステル（例えば、PET）、及びジヒドロキシ末端化PBDを使用して、（直接重縮合の代わりに）反応性押出機内のエステル交換によりコポリエステル配合物を製造することであると決定した。ボトル製造プロセスと同時に、又はそうでない場合にはボトル製造プロセスの一部として、掃去性コポリエステルをin situで製造する態様も、本発明の範囲内に含まれる。

以下の表1に列記する態様II-AからII-Jとして参照される掃去性コポリエステル組成物は、全て、本明細書中に記載する方法でパイロットプラントスケールで製造した。ZSK-30押出機は、窒素ブランケット下で減量（loss-in-weight）PETペレットフィーダーを備えていた。ヒドロキシ末端化PBDを粘稠な流体容器中に保持し、そこから押出機ライン上の真空吸引ポートに容量形ポンプを介して別個に輸送する。PET（Shell Clear Tuf:登録商標7207）を、温度を260～270℃の範囲に保持しながら、約4分間の滞留時間を与える1時間当たり約8ポンド（3.6kg）の供給速度で押し出した。ヒドロキシ末端化PBD（Elf Atochem RLM20-mw 1230またはRHT45-mw 2800）を種々の速度で押出機にポンプ注入し、押出機混合ゾーンにヒドロキシ末端化ポリブタジエン2%～12%の範囲の重量%とした。溶融シールドデザインを使用して、ダイを開ける前に混合ゾーンの後の真空ゾーンに割り当てた。押出物は乾燥性且つ非発煙性であり、水浴中での急冷後に容易にペレット化できた。表面膜（炭化水素の油膜）が水浴中に全く知見され得ず、反応性押出時にエステル交換によるコポリマー形成を示していた。水浴中に膜が形成していたら、未反応のポリオレフィンオリゴマーの存在を示していただろう。ヒドロキシ末端化PBDを2重量%で使用するときはCo 50PPMとなるように十分な処理比で、及びヒドロキシ末端化PBDを8重量%で使用するときはCo 200PPMとなるように十分な処理比で、コバルトオクトエート（Hulls Nuodex:登録商標D.M.R.コバルト6%）を使用した。上記方法により製造した全ての掃去性コポリマーは、62.0～72.9℃の範囲の単一のガラス転移温度（Tg）を有していた。上記方法により製造したコポリマーは、溶融加工に好適であり、本発明の好ましい3層ボトル壁態様により多層ボトルのボトル及び／または層への加工が可能であった。より高い極限粘度数（I.V.）のコポリエステルが必要な場合には、分子量増加技術を使用し得る。例えば、（エステル交換の代わりに）直接重縮合によりコポリエステルを製造すると、ずっと高い分子量のコポリエステルができる。あるいは、溶融レオロジー変性剤をエステル交換により製造したコポリエステルに添加して、高分子量のコポリエステルを得ることができる。

以下の表1に列記した態様II-KからII-Nとして参照されるコポリエステル組成物も、ZSK-30二軸押出機で反応押出によって全て製造したものである。最初に、PETペレット（Shell Tray Tuf:登録商標1006）を125℃の乾燥剤（dessicant）オーブンで最低8時間乾燥させた。

表 1

掃去性コポリエステル配合物

態 様	重量%PBD	PBD mw	ポリエステル	コ メ ント
II-A	2	1230	PET	
II-B	4	1230	PET	
II-C	4	2800	PET	
II-D	4	1230	PET	コバルト 150ppm を添加
II-E	4	2800	PET	コバルト 150ppm を添加
II-F	6	1230	PET	
II-G	8	1230	PET	
II-H	8	2800	PET	
II-I	10	1230	PET	
II-J	12	1230	PET	
II-K	4	1230	PET	ピロメリット酸二無水物 (PMDA) 0.2 ~ 0.3 重量%を配合物に添加
II-L	4	1230	PETI	PETI は、テレフタル酸の幾らかをイソフタル酸で置き換えた変性 PET である
II-M	4	1230	PETN	PETN は、テレフタル酸の幾らかをナフタレンジカルボン酸で置き換えた変性 PET である
II-N	4	1230	PEN	

次いでペレットを、窒素ガスで覆った減量ペレットフィーダーを介して押出機の供給区分に誘導した。粘稠な低分子量 (mw約1230) のポリブタジエンジオール (Elf AtochemのR20 LM) を圧力容器に設置し、次いで窒素ガスで加圧した。次いで容量形ポンプを介して押出機上の射出ポートを通してPET溶融物に該液体を別個に輸送した。PET供給速度を約14.4lb/時間 (6.48kg/時間) にセットし、ジオールPBDを約0.6lb/時間 (0.27kg/時間) で輸送した。使用した滞留時間は約4分で、これにより、押出機内で完全に共重合できた。反応の温度プロフィールを250~270℃の範囲内に保持した。反応から生成した揮発成分を真空ポンプを介して押出機の開口部から除去した。コポリエステル押出物を急冷し、次いでペレット化した。できあがったペレットを耐湿性且つ耐ガス性アルミニウムホイルバッグに包装した。製品を酸素汚染から守るために、(貯蔵バッグのフラッシュを含む) 全処理押出ラインを窒素で覆った。

コポリエステルの分子量を上げ、これによりコポリエステルの極限粘度数 (I.V.) を上昇させるのに役立つ連鎖延長剤として、PMDAを態様II-Kで添加した。例えば、PET 4重量%PBD (mw 1230) コポリエステル (態様II-B) のI.V.は0.57で、ボトル製造時に使用するのにも適切であった。0.2重量%PMDAを添加するとI.V.は0.71に上昇し、0.3重量%PMDAを添加するとI.V.は0.74に上昇した。かかる材料は、真正PETの粘度 (例えば、Shell 720 7 PETは、公称0.72のI.V.を有する) と非常に匹敵する。

ビールボトル用には、ボトル壁を通る二酸化炭素 (CO₂) の損失を除去、または少なくとも最小化しなければならない。本出願人による試験では、テレフタル酸モノマーの幾らかがイソフタル酸 (または等価の誘導体) で置換されている及び/またはテレフタル酸の幾

10

20

30

40

50

らかがナフタレンジカルボン酸（又は等価の誘導体）で置換されている変性PETが、優れたCO₂透過バリアー特性を有するボトル詰め用ポリエステルを製造することを示す結果が得られた。表1のPETI及びPETNは、かかる配合物の代表例である。それ故、好適に変性したPETは、通常、ボトルのCO₂バリアー特性を増進させるためにビールボトル用に使用する。特に、PETIとPETNとのブレンド及び／または混合物が好ましい。最大CO₂バリアー効果のため、同様に変性したPETを、酸素掃去性コポリエステルのポリエステルセグメント源として使用し得、ボトルの酸素掃去性層で希釈剤としても使用し得る。

III. ゼロ酸素透過の最適化

この全発明におけるもう一つの発明的構成要素は、用途に応じて実質的にゼロ又はニアゼロ酸素透過レベルを調節するために、開示された種々の手段と共に実施しなければならない。開示された手段は変更することができるだけでなく、非常に容易に得ることができ、時にはボトルの製造まで掃去能力を微細調整し、また別の時にはボトル充填まで微細調整することができる。無論、より多くの酸素掃去剤及び／または掃去剤の厚い層を使用することも可能である。しかしながら、工業的にボトルを製造するために最も原価効率的な方法に必要な酸素掃去能力の必要な程度に達成することが一つの目的である。一度、必要な程度の酸素掃去性を決定したら、ボトルに必要な酸素掃去能力及び／または実質的にゼロ／ニアゼロ酸素透過包装寿命を調節する方法は、以下に開示する態様の一つ又はその組み合わせにより達成することができる。

態様III-A. 掃去性コポリエステル中のPBDセグメントの分子量

酸素掃去性コポリエステルの製造に使用するPBDセグメントの分子量を変動させることは、1996年9月23日出願で出願番号第08/717,370号を有する同時係属特許出願に開示されているように、コポリエステルの酸素掃去能力を調節する一つの技術である。該出願においては、実施例12及び14は、PBDセグメント4重量%及びPETセグメント96重量%を有するコポリエステル配合物であった。実施例12（MW 2800のPBDを有する）は、周囲温度且つコバルト触媒の非存在下で、実施例14（MW 1230のPBDを有する）よりもずっと効率的な酸素掃去剤であった。この技術によって酸素掃去能力又は包装寿命を変動させることは、たぶん、コポリエステル酸素掃去剤系の製造前にその決定をしなければならないという点で、開示されている全ての方法の中でも最も後ろ向きの（retrospective）方法であろう。

態様III-B. 掃去性コポリエステル中のPBDセグメントの重量%

コポリエステル配合物中のPBDセグメントの重量%を変動させることは、1996年9月23日出願され、出願番号第08/717,370号を有する同時係属特許出願にも開示されていたもう一つの技術である。この一連の関連出願は、50重量%がPBDセグメントであり、残余がポリエステルセグメントを含むコポリエステル類を包含し且つ構想する。上記表1は、PBDセグメントを2、4、6、8、10及び12重量%有する掃去性コポリエステル組成物の配合物を開示する。以下の表2には、より高いパーセンテージのPBDセグメントを有する組成物も、より高い酸素掃去能力を有することを確認するデータがある。表2のデータは、同時係属特許出願番号第08/717,370号の実施例12～15の方法により実施した。

表 2

幾つかのコポリエステル配合物の酸素掃去能力

(22℃、150ppm コバルト触媒を使用してデータ採取)

コポリエステル中の PBD セグメント 重量%	0	2	4	6	8	10
70 日後の O ₂ 摂取 (cc/コポリエステル g)	0	5.17	10.35	15.49	19.28	20.13

この技術によって酸素掃去能力又は包装寿命を変動させることは、コポリエステル掃去剤の製造時にその決定をしなければならないという点で、該明細書中で開示されたものの中でも比較的後向き方法でもある。

態様III-C. ボトル壁内におけるコポリエステル掃去剤と一緒に他の酸素掃去剤の同時使用

図1において、層30は、本発明の好ましい多層ボトル壁構築物の中間酸素掃去層を示す。この掃去層は、時には100%近くまで掃去性コポリエステルを含み得るが、本出願人は、希釈したコポリエステルを配備 (deployment) するのが好都合であることを知見した。その一例としては、ボトル壁内にくまなく掃去系をより容易に均一分散させることができることが挙げられる。希釈剤は、通常、図1の外部層26又はボトル壁内部層28のポリエステルである。殆どの場合、層26及び28のポリエステルは、層26のポリエステルが全部又は一部リサイクル材料であるという点を除いて、同一である。層30で使用する任意の希釈剤も、全部又は一部リサイクル材料であり得る。

層30の希釈の別の好都合な点は、この技術が、層30として使用すべき配合物の事前の製造及び、ボトル製造時に層30を含むであろう単一及び／または複数の濃縮物の事前の製造にも十分に役立つということである。層30又はそのための濃縮物を事前に配合することにより、層内に追加の酸素掃去剤を包含させることが容易となり、これにより層30内で酸素掃去性コポリエステルと共同して酸素掃去を実施し得る。かかる目的のために活性化させるために十分なUV光を照射し、これにより酸素摂取速度を増進させるまで、ボトル貯蔵時には酸素摂取に対して不活性なままにしておける光活性材料が好ましい。特に好ましい光活性掃去剤は、ベンゾフェノンである。使用する場合には、ベンゾフェノンは、酸素掃去性コポリマー層の重量に関し50~500ppmの範囲で配備する。一般的に、活性化照射は、二次加工したボトルを出荷又は使用 (充填) 直前に適用する。

態様III-D. 酸素掃去層中のコポリエステルの希釈量

上記III-Cで述べたように、殆どの態様は、多層ボトルの酸素掃去性コポリエステル層に希釈剤を添加することを含む。掃去層中の該コポリエステルの希釈の程度は、ボトルの酸素掃去能力を調節するもう一つの効果的な方法として機能する。典型的に、希釈剤は、掃去層の0~約95重量%を構成する。幾つかの極端な態様においては、99重量%の過剰量の希釈剤を使用する。希釈剤は典型的に、バージン又はリサイクルPETであるが、任意の低コストの相溶性材料であり得る。それ故、所与の用途に対して必要なレベルまで該コポリエステルを希釈することは、実質的にボトルのコストをも軽減することができる。

態様III-E. 酸素掃去剤層の中心を外した配置の程度

掃去性コポリエステル層を含む多層化ボトルとしては、ボトルの掃去剤層が2つの等しい厚さのPET層の間の中心に配置されていない態様が特に好ましい。このことは、図1を参照することによりさらに理解され得るだろう。層26、ボトル外部24を形成するボトルの外部PET層は、実質的に層28、ボトル内部22を形成するボトルの内部層PETよりも実質的に厚い。実際には、外部PET層26の厚さは、通常、内部PET層28の厚さの約10倍の厚さと同じ範囲である。任意の所与の全厚 (即ち、層26と28の合計が一定) の場合には、中心を外す程度が、ボトルの酸素掃去能力及び包装寿命を決定する役割を果たす。PET外部層が厚い場合には、それほど酸素が掃去剤層に侵入しないので、包装寿命は、この源由来の酸素を消滅させる分だけ延びるだろう。PETの内部層が薄い場合には、ボトル内部由来のより多くの酸素 (充填ヘッドスペース酸素又はクロージャ手段を通して侵入するなどの他の源由来の酸素) が薄い内部PET層を通して掃去剤層に浸透し得る。従って、薄い内部PET層は、ボトルキャビティ内に存在する酸素をより速く且つより多く完全に消耗させることができる。典型的な態様においては、もしあれば希釈剤を含む掃去層 (図1の30) は、典型的に、全ボトル重量の約10重量%を構成し、掃去層中のコポリエステル掃去剤は、希釈の程度に依存してボトルの約0.5~約10重量%を構成する。典型的に、コポリエステル掃去剤は、コポリエステル中PBDセグメント約4重量%と共に配備される。それ故、本発明のボトルは、ポリエステル及びポリエステルセグメント99.6~99.98重量%であり、より典型的には、ポリエステル及びポリエステルセグメント約99.92重量%である。

10

20

30

40

50

当業者は、ボトルの酸素掃去能力及び／または包装寿命が、内部PET層（図1の28）のみ又は外部PET層（図1の26）のみの厚さを変動させることによって調節し得ることを理解するだろう。これらの内部及び外部PET層は、個別に且つ独立して変動させることができる。ボトル毎にPETの所与の量を保持すること及び／または中間層の最適な配置を決定することにおける比較の目的以外には、一緒に付与された2つの層の厚さの合計を一定に保持する必要は何にもない。PETの厚い外部層が好ましいと思われるが、経済的に考察すると、一般的に、外部PET層の厚さ、及び同様にボトル内に使用するPET量を制限するのがよいだろう。

態様III—F.酸素掃去剤触媒の使用

同時係属出願番号第08/717,370号の実施例23～26は、はっきりと、コポリエステル類の酸素掃去効率が、コバルトなどの遷移金属触媒の存在により顕著に増進され得ることを示している。従って、触媒の配備（又は配備しない）並びに配備の程度は、本発明のボトルの酸素掃去能力及び包装寿命を制御するためのもう一つの方法又は態様を表す。コバルトの掃去性コポリエステルの効率における効果が最も明らかにされているので、好ましい遷移金属触媒は、コバルトである。コバルトは、典型的に、炭酸コバルトの形態で配備される。低レベルで配備しても効果的であり、好適な溶媒及び純度状態で市販されてもいるので、コバルトオクトエートが好ましい。典型的に、コバルトは、コポリエステルの重量に対して50～300ppmの範囲で配備されるか、または（以下詳細に記載するように）ボトルのコポリエステル掃去層に使用する希釈剤とコポリエステルの混合重量に対して50～300ppmの範囲で配備される。

本発明のボトルは、典型的に3層であり、PETのみ（酸素掃去層ではない）がボトル詰め製品と直接接触する。ガラスボトルを製造するのに使用する殆どのガラスは、ボトル詰めビールにたどり着き得る幾らかのコバルトを含む。コバルトは、PETのコバルト触媒化重合から残存した痕跡量の触媒として、PET中にも知見される。数十年前は、泡の保持（head retention）を改良且つ維持するために、少量のコバルトをビールに添加することが一般的に実施されていた。典型的に、コバルトは、数十年前には大体検出限界であった1.0mg/lの量までボトル詰めビール内に含まれる。泡を保持するためにコバルトが添加されたビールは、コバルト約0.1mg/lを有していた。近年では、1980年代半ばでは、コバルトの存在がかなりの数のビール飲用者に心筋症を誘発し得たことを示す証拠が明らかになってきた。自分たちの職業で大量のコバルトにも暴露されたひどい大酒飲みだけが、健康的危険にさらされるに過ぎなかった。それにも拘わらず、ビールにコバルトを意図的に添加するのは、およそその頃に中断された。

既に議論したPET/MXD6単層ボトルは、ボトル詰めビールを、コバルト50ppmをも含むPET/MXD6ブレンドと直接接触させ、ボトル用材料からビールにコバルト触媒が侵出する可能性を引き起こしている。本発明の多層化ボトルに関しては、ビールは、（PETボトル中の任意の飲料の場合と同様に）PETの内部層だけと直接接触し、コバルト触媒化酸素掃去層とは接触しない。対照試験を実施し、10重量%コポリエステルB層ボトル（B層中、Co 100ppm）で120°F（約50°C）の促進試験温度で28日間の貯蔵後には、ボトル内に詰められたビールは、Co約0.127mg/lを含有することが知見され、これは、コバルト約0.086mg/lを含有すると知見された同様に貯蔵されたガラスボトル由来の対照ビールと非常に匹敵する。B層をPETで希釈する際に必要な掃去及び包装寿命条件と合致させるために効果的なB層酸素掃去用の最適（最小量の）コバルト触媒充填量を決定する試みにおいて、本出願人は、B層中のコポリエステルを希釈すると、実際にユニット重量ベース当たりの酸素掃去性をしての効率が増加したという意外な知見を得た。他に記載しない限り、コバルト触媒の十分且つ一定の重量%の存在下では、掃去性コポリエステル1グラムは、フィルム中4倍希釈で使用したときに30%以上も効率的となり得る。二次加工したボトル組成物中のコポリエステルが4倍に希釈されていると84日間で掃去能力が2倍となり、168日間にわたり50%も改良した。特に理論的根拠はないが、本出願人は、（掃去層中に存在する）コポリエステルがコバルトに対する誘引剤として作用するためと考えている。それ故、（触媒目的に関して）十分なコバルトとは、本発明の使用範囲内において、配備される量に拘わら

ず（コポリエステル中に）必要とされるまでである。本出願人はさらに、この特性は、脂肪族部分の形態でコバルト触媒に配備することにもよると考えている。従って、好ましい触媒は、脂肪族コバルトカルボキシレートである。コバルトオクトエートは、これらの特性を示し、コポリエステルが最適に酸素摂取するようにさせるため、並びに本発明の態様に必要な溶媒、濃度及び純度状態で市販されているため、特に好ましい。希釈したコポリエステルがより高い掃去能力を有するという発見を導いた実験の実施において、本出願人は、この効果の負の側面とは、より長い誘導期間の導入後に該コポリエステルが十分な掃去性ポテンシャルに到達する点であることに気づいた。

態様III—G.酸素掃去性ボトルキャップライナーの同時使用

既に記載したように、ビールボトルに侵入する一つの可能性ある酸素源は、ボトルキャップライナー材料を通るものである。酸素掃去能力を有するボトルキャップライナーを使用すると、この源の酸素汚染に対して優れた防御手段が得られる。また、キャップライナーはボトル内の充填ヘッドスペースと直接接触するので、酸素掃去性ボトルキャップライナーは、充填ヘッドスペース酸素を消滅させるための追加の掃去能力を提供するのに使用し得る。かかるボトルキャップライナーは、乾燥及び湿潤条件のいずれにおいても酸素掃去能力を有する本発明のコポリエステル酸素掃去剤からも構成され得る。しかしながら、キャップライナーの環境によっては、例えば、鉄ベースの酸素掃去剤など、水分の存在下でのみ掃去能力を有する他の掃去剤を使用することができる。鉄ベースの酸素掃去剤を含むボトルキャップライナーは、米国特許第4,840,240号に開示されている。ボトルキャップライナーに酸素掃去剤を場合により使用すると、本発明の多層ボトルの酸素掃去能力及び／または包装寿命を制御する別の態様を表す。本発明の好ましいボトルキャップライナーは、酸素透過性（で且つ鉄ベースの掃去剤に関しては水蒸気も透過性）の内部ライナー（inside liner）とボトルキャップの外部（金属又はプラスチック）ライナーとの間に酸素掃去剤を含有する。透過性内部ライナーにより、ボトル詰め製品から掃去剤を隔離する一方で、充填ヘッドスペース酸素は掃去剤に到達でき、これによって該酸素を消滅できる。外部金属又はプラスチック層、内部酸素透過性ライナー及び／または層、及びその間の酸素掃去剤を含むかかるボトルキャップは、ボトル充填時に直ちに使用できるように前もって二次加工し、（必要により低酸素環境中で）貯蔵することができる。それ故、酸素掃去性ボトルキャップライナーを使用すると、まさしくボトル充填プロセスまで酸素掃去能力及び／または包装寿命を最終的に調節することができる。

態様III—H.複数の酸素掃去層の使用

本発明の殆どの開示は、ボトル型に単一の酸素掃去層のみを有するボトルに向けられてきたが、複数の酸素掃去層の使用も構想されている。例えば、構造A/B1/A'/B2/A（但し、AはPETであり、B1は外部掃去層であり、及びA'はバージン又はリサイクルPETであり、及びB2は内部掃去層である）により、リサイクルPETを使用する好適な機会が提供される。この態様は、層B1はボトルの外部から浸透する酸素を掃去するのに最適化され得、且つ層B2はボトルキャビティ内由来の酸素を掃去するのに最適化され得る構造をも作り出す。

酸素透過速度と包装寿命との関係

特定の貯蔵条件下におけるボトルキャビティ内への酸素の侵入速度とボトル詰め製品の包装寿命との間には、ひとつの関係が存在するのは直感的にも明らかである。本明細書の開示の先のセクションにおいて、ボトル詰め製品に必要な包装寿命を確保にするために必要なレベルに酸素透過速度（oxygen permeation rate）を慣用的且つ原価効率的に調節するための種々の手段を開示した。図2及び図3を参照すると、酸素透過速度と包装寿命との関係をさらに理解し易いだろう。図2は、プラスチックボトルの一つの酸素透過モデルに関して展開できた理想的なデータを示す。図2は、Y軸上に（ボトル壁の単位表面積当たりの容積の任意の慣用の単位における）酸素透過速度を示すグラフである。X軸は時間を表す。全てのデータは、所与の全（全体）壁厚を有するボトルに関するものである。本発明の典型的な実際のボトルに関しては、典型的な全壁厚は、約10～25ミル（0.25～0.625mm）の範囲内であろう。PETは所与のセットの条件下において固定 O_2 透過速度を有するため、PET壁を有するボトルに関する透過速度ラインは、一定である。固定された厚さのボト

10

20

30

40

50

ル壁のEVOH層部分はPETよりも高い受動的 O_2 バリアー (passive O_2 barrier) であるため、PET/EVOH/PET壁を有するボトルの透過速度ラインは、一定ではあるがPETよりも常に低い。PET/掃去剤コポリエステル/PETの壁を有するボトルに関する条件が、先のセクション (III-D) に記載されているような中間コポリエステル掃去剤層に関する幾つかの異なる希釈剤レベルで示されている。該コポリエステルは傑出した O_2 掃去剤であるので、酸素がボトルの外部PET層を通して透過するよりも早く酸素を消滅させ得る。このコポリエステルの特徴は、高度の希釈剤レベルにおいてさえも存在し得る。この議論のみのためには、図2中、完全な酸素消耗は適度よりも高い希釈剤レベルではもはや存在しないことが示されている。同様に、もっと高い希釈剤レベルは O_2 に対しより透過性であることが示され、 O_2 掃去能力 (速度及びボトル包装寿命も) を制御するために希釈剤量を使用するものとして上記III-Dにおける開示と一致する。図2においては、コポリエステルの掃去能力がその十分な O_2 掃去ポテンシャルに到達する前には活性化期間 (遅延時間) があるため、コポリエステルボトルが初期にはPETボトルと大体同じ透過速度を有することが示されている。かかる遅延は、比較的重要ではなく、種々の技術によって容易に克服し得る。遅延を克服する一つの単純な手段は、前もってボトルを二次加工し、充填前に幾日か (活性化期間の間) ボトルを貯蔵することである。コポリエステルの掃去能力が完全に消耗した後は、掃去性コポリエステル曲線は上昇して結局PETレベルまで戻る。

ボトル壁を透過することによってボトルに到達する酸素量は、かかる透過速度の持続時間 (図2中X軸) と透過速度 (図2中のY軸) との積に等しい。従って、ボトル壁を透過することによってボトルに到達する酸素量は、図2の任意の3つの曲線について曲線の下部面積である。任意の所与の用途 (ボトル詰め製品) に関しては、酸素の存在の許容量 (tolerance) は通常、ボトルキャビティへの酸素侵入の最大量として与えられる。酸素に対する製品許容量は、ppmなどの相対ベースで与えられ得るが、かかるデータは、ボトル詰めされた製品の重量又はボトルサイズをベースとした最大酸素量に容易に転用することができる。図3は、図2の曲線と似た曲線の下面積を示す。各曲線の下面積は同じであり、3つの曲線の各々に関する所与の製品の最大酸素許容量と等しい。さらに図3を参照として、かかる図は、一度最大酸素許容量 (各曲線の下面積) を軸上に示したら、如何にしてボトルの各タイプに関して容易に包装寿命を決定し得るかを示す。

実施例

ボトル二次加工

12oz. ボトル (容積433cc, 重量31.1g) を、Nissei 250THシングルステップインジェクション延伸ブロー成形機で二次加工した。デュアルサイド機の方の側のみを使用した。Nissei 250TH機のより完全な記載については、既に引用した米国特許第5,141,695号に知見され得る。ユニットの24mm直径Aサイドスクリュウは、使用した金型ジグに関して16ショットを保持すると予想した。2.4対1の圧縮比のBサイドスクリュウも、A-B-Aボトル構造のB層を全プレフォームの10重量%を目的としたときに、16ショットを保持すると予想した。約96重量%PETと約4重量%PBDを含む掃去性コポリエステルと粘度が同じであるため、試行B層としてShell 5900PETを使用して条件を設定した。コポリエステル (PETと4重量%PBD) 配合物を、掃去性コポリエステルがB層の25~100重量%を構成したように、PETで希釈した。存在する場合には、触媒はB層の全重量に対して (即ち、コポリエステル+希釈剤) コバルト100ppmで使用し、存在する場合には、B層の全重量に対してベンゾフェノン100ppmを使用した。コバルト及びベンゾフェノンを活性層の装填材料と混合した予め製造した濃縮物ペレットとして装置内に供給した。

使用したプロセス条件の特定例を以下に記載する。A層押出機を、Shellグレード7207PETで充填した。B層押出機を使用して以下のペレット:

- a) 掃去剤コポリエステルPET及び4重量%PBD (態様II-B) 97部
- b) PET中オクトエート塩として、コバルト0.5重量%の濃縮物であるブループロモーター 2部
- c) PET中ベンゾフェノン1.0重量%の濃縮物であるホワイトプロモーター 1部

のドライブレンド混合物を溶融した。上記b) 及びc) の濃縮物は、二軸押出機中で各成

10

20

30

40

50

分の好適量を溶融混合し、次いでペレットか製品を収集することにより製造した。フィードスロートからノズルまでのA-サイド（層）押出機のパレル温度は、以下の様に265、265、265、及び265℃にセットした。対応するB-サイド（層）温度は、250、250、270、及び260℃であった。ホットランナーブロックは、全て270℃にセットし、金型温度は～10℃とした。全サイクル時間は、約32秒／部であった。ボトル組成物の顕微鏡写真分析から、B-層の厚さはボトル壁のおおよそ11%（10%が目標）であったことを示した。3層の厚さはボトルに沿って位置によって変動し、ネック付近ではより厚く、閉鎖底部付近ではより薄かった。種々の分布の3層の厚さを得ようとする当業者には、プロセス設定又は配列に対する調節は明らかであろう。

実施例 1～6

約20ミル（0.5mm）の全側壁厚さを有し、各々約31グラムで、飲料約12オンスを含有するのに好適な容積を有し、且つ3層（A/B/C）ボトル壁構造を有する一連のボトル（実施例1～6と表示）を製造した。各実施例のボトルに関して、外部A（PET）層は約15ミル（0.375mm）であり、中間B（掃去層）は約2ミル（0.05mm）であり、及び内部C（PET）層は約3ミル（0.075mm）であった。各実施例1～6に関しては、使用した掃去性コポリエステルは、MW 1230のPBDセグメント約4重量%とポリエステルセグメント約96重量%とを含んでいた。以下の表3は、各実施例の中間（B）掃去層の組成をさらに特徴付ける。実施例1～6に関して取得した酸素透過データを図4にグラフ的に示す。データは、実施例1～6のボトル由来の空気を全て窒素でパージすることにより得た。酸素透過率は、数日の期間にわたって室温（約22℃）で実施するMOCON Oxtran試験ユニットを使用して測定した。結果（図4）は、経時で掃去性コポリエステルボトルの酸素バリアー特性が徐々に改良されたことを示した。約3週間のコポリエステル活性化期間後、十分な酸素掃去能力（即ち、中間B層中少なくとも50重量%以上のコポリエステル）を備え、且つ約100ppmのコバルト量を有するボトルは、完全な酸素バリアー特性、即ち、ゼロ酸素透過を示した。完全な性能は、120日間にわたって保持され、試験を約300日後に終了した際でもゼロ酸素透過からの偏差はなかった。

10

20

表 3
3層掃去剤ボトル
実施例1～6

実施例 No.	B層樹脂組成 (B層はボトルの約10重量%である)	B層中の コバルト (ppm)	B層中のベンゾフェ ノン(ppm)
1	100% PET(対照)	0	0
2	25重量% コポリエステル 75重量% PET 希釈剤	100	100
3	50重量% コポリエステル 50重量% PET 希釈剤	0	0
4	50重量% コポリエステル 50重量% PET 希釈剤	100	0
5	50重量% コポリエステル 50重量% PET 希釈剤	0	100
6	100重量% コポリエステル 0重量% PET 希釈剤	100	100

B中間層により少ないパーセンテージのコポリエステル（例えば、実施例2におけるように25重量%）を有するボトルは、ゼロ酸素透過に到達するには不十分な酸素掃去能力を与えるが、低い（ニアゼロ）の安定した状態の値が得られた。図4のグラフのY軸は、ボトル当たり1日当たりの酸素ccの1000倍（ O_2 cc/日/ボトル×1000）で目盛りしてあり、非常に小さな誤差及び／または読み違いは、過大視された偏差として表れることに注意しなければならない。

実施例7～14

ボトルの別のシリーズである実施例7～14のボトルを、種々の手順にかけた。これらの各ボトルを、充填ヘッドスペース酸素の存在を模擬実験するための方法として2重量%酸素を含有する気体で充填し、次いで隔壁を備えた真鍮プレートがボトルに接着剤で付くことによって密封状態でシールした。これは、充填ボトルの場合の液体の上の小さな空間ではなく、全ボトル含量が2重量%酸素である過酷な充填ヘッドスペース条件として理解すべきである。このシリーズのボトルの酸素重量%を、22℃及び100%相対湿度でMOCON Ox-Tran試験ユニットを使用して数日間の期間にわたってモニターした。実施例7～14のボトルは全て、B層にコバルト100ppm及びベンゾフェノン100ppmを有していた。実施例7～14のボトルについて、表4に特徴付けた。

表 4
3層掃去剤ボトル
実施例7～14

実施例 No.	B層樹脂組成物 (B層はボトルの約10重量%である)	UV適用
7	100% PET	適用した
8	100% PET	適用しない
9	100重量% コポリエステル 0重量% PET希釈剤	適用した
10	100重量% コポリエステル 0重量% PET希釈剤	適用しない
11	50重量% コポリエステル 50重量% PET希釈剤	適用した
12	50重量% コポリエステル 50重量% PET希釈剤	適用しない
13	25重量% コポリエステル 75重量% PET希釈剤	適用した
14	25重量% コポリエステル 75重量% PET希釈剤	適用しない

実施例7～14に関するデータは、図5にグラフ的に示されており、(B層に掃去性コポリエステルを含まない対照例7及び8を除いて)酸素がボトルキャビティ内で消滅したことを示している。図5のデータは、22℃及び100%相対湿度で収集した。実施例7～14に関するデータは、図6にもグラフ的に示されている。図6のデータは、60℃で0%相対湿度で収集した。このデータもやはり、B層内の掃去性コポリエステルによりボトルキャビティ内由来の酸素が消滅したことを示している。

実施例15～18

既に記載したように、PETなどの希釈剤で掃去性コポリエステルを希釈すると、コポリエステルの単位重量ベース当たりで記載した際に、酸素掃去能力が増加したことが知見された。実施例15～18のデータは、この効果を示すのに役立っている。実施例15～18のコポリエステルフィルムは全てPBDセグメント4重量%であり、コポリエステルの残余はポリエステルセグメントを含んでいた。実施例15～18の全てにおいて、ベンゾフェノン100ppm及びコバルト100ppmも使用した。ベンゾフェノン及びコバルトのppmは、フィルムの全重量、即ち、掃去性コポリエステル+希釈剤に対するものである。このフィルムを以下の表5にさらに特徴付ける。

表 5

掃去性コポリエステルフィルム

実施例15～18

実施例 No.	コポリエステル 重量%	希釈剤 重量%	ベンゾフェノン ppm	コバルト ppm
15	100	0	100	100
16	75	25	100	100
17	50	50	100	100
18	25	75	100	100

10

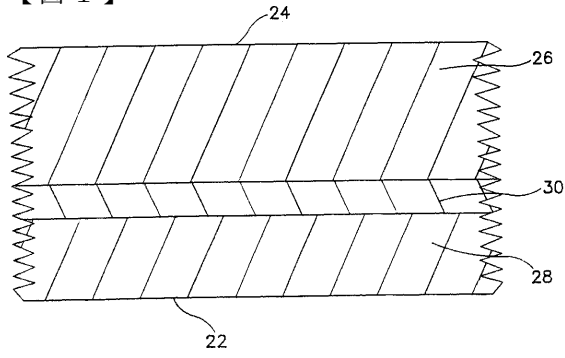
実施例15～18の4回の酸素掃去能力について、1996年9月23日出願の米国特許出願番号第08/717,370号の実施例12～15と同様の方法を使用して測定した。フィルムサンプル5グラムを使用し、0%相対湿度環境を作り且つ保持するために、500ccジャーの各々に、乾燥剤を設置した。結果を図7にグラフ的に示す。図7から明らかなように、掃去性コポリエ

20

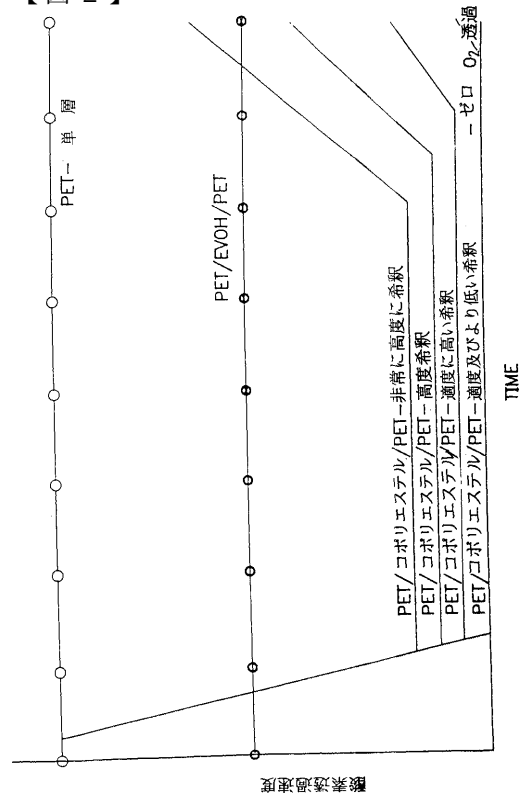
ステルは、A/B/Aボトル壁構造中、B層として希釈剤と一緒に混合して使用すると、(コポリエステルのユニット重量当たり掃去された量に関して)より高い酸素掃去能力を有する。

本発明の明細書及び実施例は、酸素掃去性多層化ボトルの二次加工に関するプロセスに関して広く開示してきた。当業者は、例えば、カップ、ボウル、トレーを含む種々の他の容器も本発明の適用によって利益を得ることができ、且つこれらのものも本発明の範囲内に含まれることを理解すべきであろう。また、0%相対湿度(実施例15～18参照)の掃去性コポリエステルの有効性は、該コポリエステルが乾燥環境中でさえも有効な酸素掃去剤であり、酸素感受性電気素子の包装用などの環境の用途にも適合し得ることを示す。

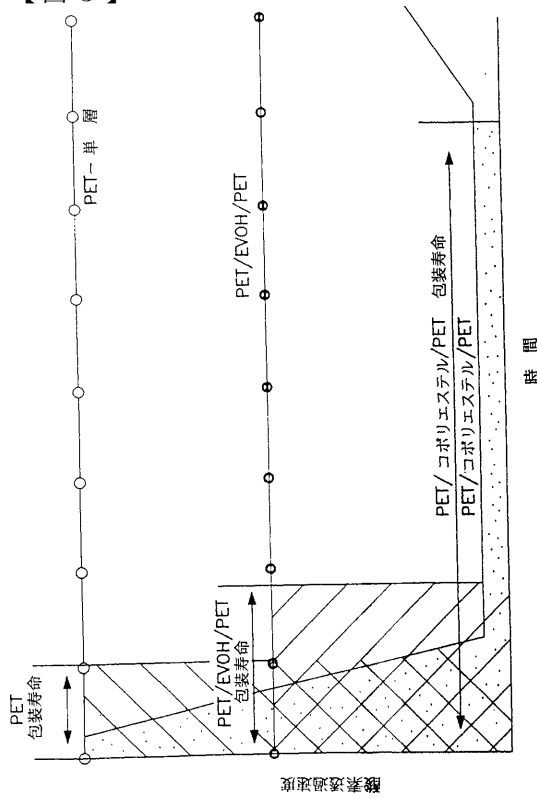
【図 1】



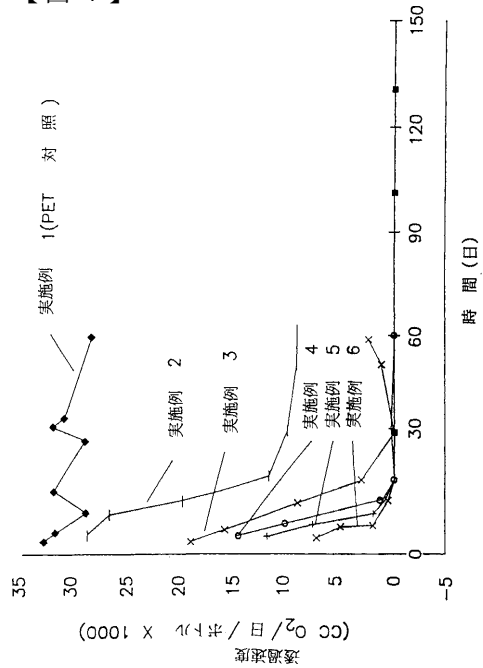
【図 2】



【図 3】

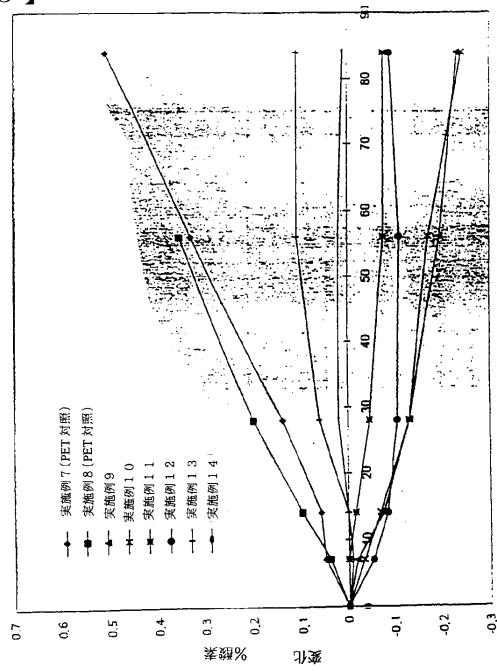


【図 4】

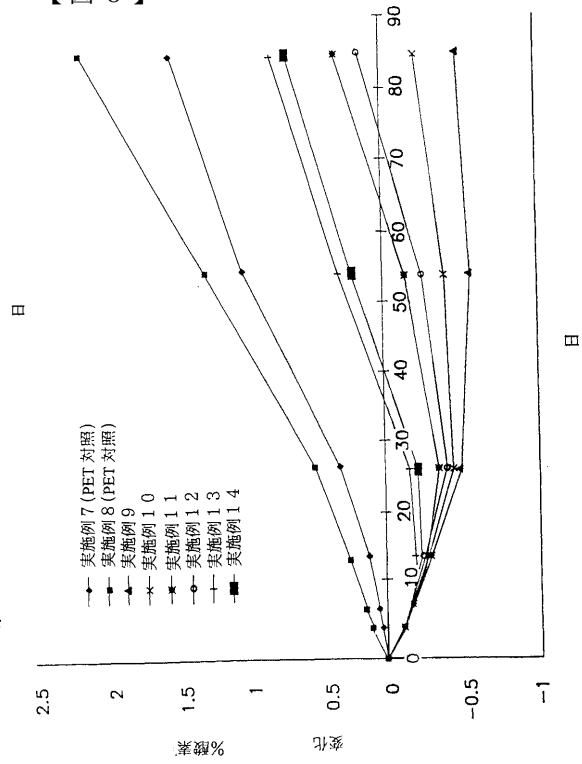


【図 5】
充填空置酸素の消耗におけるコポリエステルレベルの影響

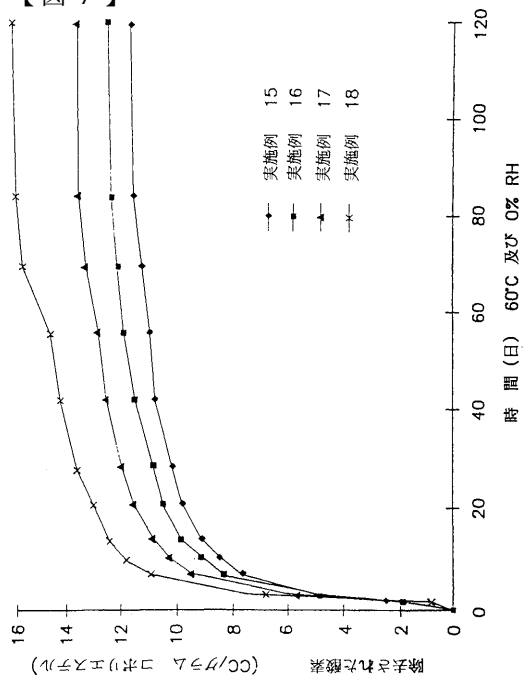
実施例 7~14 (22℃及び 100%相対湿度)



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(74)代理人

弁理士 小林 泰

(74)代理人

弁理士 細川 伸哉

(72)発明者 カーヒル, ポール・ジェームズ

アメリカ合衆国イリノイ州60187, ホイートン, レッド・メイプル・レイン 25ウエスト628

(72)発明者 アカーリー, ドナルド・エフ

アメリカ合衆国イリノイ州60435, ジョーリエット, セシリー・ドライブ 1900

(72)発明者 バースキ, ロマン・エフ, ジュニア

アメリカ合衆国イリノイ州60005-1727, アーリントン・ハイツ, サウス・ウォルナット・アベニュー 209

(72)発明者 チアン, ウェイロン

アメリカ合衆国イリノイ州60540, ネイパービル, ミドルバーグ・ロード 1368

(72)発明者 ジョンソン, デービッド・シー

アメリカ合衆国イリノイ州60565-2704, ネイパービル, ティンバー・トレイル・ドライブ 820

(72)発明者 ニデレック, ウォルター・エム

アメリカ合衆国イリノイ州60477, ティンリー・パーク, サウス・オルコット・アベニュー 16407

(72)発明者 ロッター, ジョージ・エドマンド

アメリカ合衆国イリノイ州60540, ネイパービル, カリーン・アベニュー 1412

(72)発明者 チェン, スティーブン・ワイ

アメリカ合衆国イリノイ州60187, ホイートン, ローズ・コート 1816

審査官 川本 真裕

(56)参考文献 特表平02-500846 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

B65D 77/30

B29C 49/22

B32B 27/36

B65D 1/09