

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-7612

(P2020-7612A)

(43) 公開日 令和2年1月16日(2020.1.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 2 3 C 16/511 (2006.01)	C 2 3 C 16/511	3 E 0 6 2
C 2 3 C 16/26 (2006.01)	C 2 3 C 16/26	4 K 0 3 0
C 2 3 C 16/52 (2006.01)	C 2 3 C 16/52	
B 6 5 D 23/02 (2006.01)	B 6 5 D 23/02	Z

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2018-130063 (P2018-130063)	(71) 出願人	505440295 北海製罐株式会社
(22) 出願日	平成30年7月9日(2018.7.9)	(74) 代理人	110000800 特許業務法人創成国際特許事務所
		(72) 発明者	上野 路男 群馬県邑楽郡千代田町昭和5-1 北海製 罐株式会社プラスチック本部内
		(72) 発明者	山口 晃広 群馬県邑楽郡千代田町昭和5-1 北海製 罐株式会社プラスチック本部内
		(72) 発明者	小松原 洋 群馬県邑楽郡千代田町昭和5-1 北海製 罐株式会社プラスチック本部内

最終頁に続く

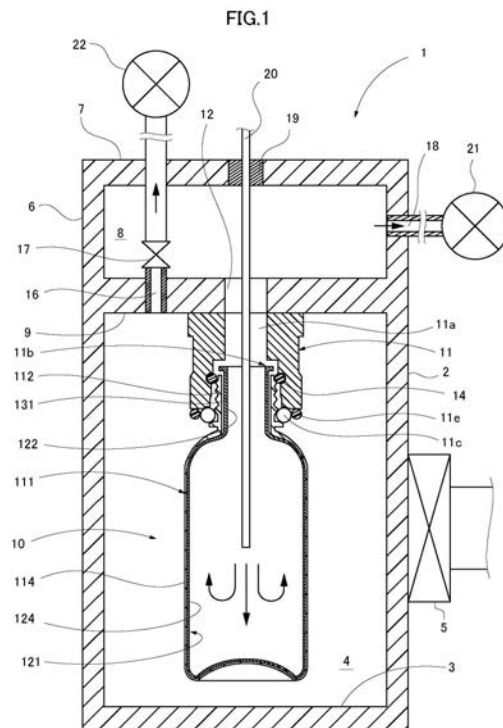
(54) 【発明の名称】 合成樹脂製多重ボトルの被膜形成方法及びその被膜形成装置

(57) 【要約】

【課題】アモルファス炭素含有被膜を適切に形成することができる合成樹脂製多重ボトルの被膜形成方法、及びその被膜形成装置を提供する。

【解決手段】合成樹脂製多重ボトル10を、プラズマCVD装置1の処理室4に收容し、内容容器体121の内側にプラズマを発生させて、内容容器体121の内面にアモルファス炭素含有被膜を形成する合成樹脂製多重ボトルの被膜形成方法であって、外殻ボトル111の外側の第3真空度は、内容容器体121内の第1真空度及び外殻ボトル111と内容容器体121との間の第2真空度に対して外殻ボトル111が潰れない程度の真空度に設定されており、第1真空度及び第2真空度は1Pa~50Paの範囲内の真空度であり、且つ、第1真空度と第2真空度との差は30Pa以下に設定されている。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

円筒状の外口部と、前記外口部に接続する筒状胴部と、を有し、押圧による変形に対して原形復帰可能な外殻ボトルと、

前記外殻ボトルの前記外口部の内側に配置される円筒状の内口部と、前記内口部に接続し、前記外殻ボトルの内面形状に沿う形状で、外殻ボトルの肉厚よりも薄肉で、押圧により変形する内容容器体本体と、を有する内容容器体と、

前記外口部と前記内口部との間に形成されて前記外殻ボトルと前記内容容器体との間に外気を導入する通気路と、

を備える合成樹脂製多重ボトルを、処理室に収容して、

10

前記処理室内を所定の真空度に保持して、前記合成樹脂製多重ボトルの前記内容容器体内に、出発原料を供給し、マイクロ波を照射することにより、前記内容容器体の内側にプラズマを発生させて、前記内容容器体の内面にアモルファス炭素含有被膜を形成する合成樹脂製多重ボトルの被膜形成方法であって、

前記所定の真空度は、前記内容容器体の内部の真空度である第 1 真空度と、前記外殻ボトルと内容容器体との間の空間の真空度である第 2 真空度と、前記外殻ボトルの外側の真空度である第 3 真空度とに設定し、

前記第 3 真空度は、前記内容容器体の内部でプラズマが発生し、前記外殻ボトルの外でのプラズマの発生を抑えることができる範囲の真空度であり、且つ、前記第 1 真空度及び前記第 2 真空度に対して前記外殻ボトルが潰れない程度の真空度に設定されており、

20

前記第 1 真空度及び前記第 2 真空度は $1 \text{ Pa} \sim 50 \text{ Pa}$ の範囲内の真空度であり、且つ、第 1 真空度と第 2 真空度との差は 30 Pa 以下に設定されていることを特徴とする合成樹脂製多重ボトルの被膜形成方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の合成樹脂製多重ボトルの被膜形成方法であって、

前記内容容器体本体が前記外殻ボトルに密着した状態で、内容容器体の内面にアモルファス炭素含有被膜を形成することを特徴とする合成樹脂製多重ボトルの被膜形成方法。

【請求項 3】

請求項 1 又は請求項 2 に記載の合成樹脂製多重ボトルの被膜形成方法であって、

前記内容容器体の中に、ガス状の炭化水素化合物を含む出発原料を、表面積当り $0.1 \text{ sccm} / \text{cm}^2$ の範囲の流量で供給し、合成樹脂製多重ボトルに $150 \sim 600 \text{ W}$ の範囲のエネルギーのマイクロ波を $0.3 \sim 2.0$ 秒の範囲の時間で照射することを特徴とする合成樹脂製多重ボトルの被膜形成方法。

30

【請求項 4】

請求項 1 から請求項 3 の何れか 1 項に記載の合成樹脂製多重ボトルの被膜形成方法であって、

出発原料がアセチレンを主成分とする原料であることを特徴とする合成樹脂製多重ボトルの被膜形成方法。

【請求項 5】

請求項 1 から請求項 4 の何れか 1 項に記載の合成樹脂製多重ボトルの被膜形成方法であって、

40

前記合成樹脂製多重ボトルがポリエステル樹脂製多重ボトルからなることを特徴とする合成樹脂製多重ボトルの被膜形成方法。

【請求項 6】

請求項 1 から請求項 5 の何れか 1 項に記載の合成樹脂製多重ボトルの被膜形成方法であって、

前記第 3 真空度は、 3000 Pa 以上 6000 Pa 以下の真空度に設定されていることを特徴とする合成樹脂製多重ボトルの被膜形成方法。

【請求項 7】

円筒状の外口部と、前記外口部に接続する筒状胴部と、を有し、押圧による変形に対し

50

て原形復帰可能な外殻ボトルと、

前記外殻ボトルの前記外口部の内周側に配置される円筒状の内口部と、前記内口部に接続し、前記外殻ボトルの内面形状に沿う形状で、外殻ボトルの肉厚よりも薄肉で、押圧により変形する内容容器体本体と、を有する内容容器体と、

前記外口部と前記内口部との間に形成されて前記外殻ボトルと前記内容容器体との間に外気を導入する通気路と、

を備える合成樹脂製多重ボトルを、

所定の真空度に保持して、前記合成樹脂製多重ボトルの前記内容容器体内に、前記出発原料供給部から出発原料を供給し、マイクロ波を照射することにより、前記内容容器体の内側にプラズマを発生させて、前記内容容器体の内面にアモルファス炭素含有被膜を形成する合成樹脂製多重ボトルの被膜形成方法であって、

前記所定の真空度は、前記内容容器体の内部の真空度である第1真空度と、前記外殻ボトルと内容容器体との間の空間の真空度である第2真空度とに設定し、

前記第1真空度及び前記第2真空度は1つの真空装置によって1つの排気路から気体が排気されることにより真空度が設定されていることを特徴とする合成樹脂製多重ボトルの被膜形成方法。

【請求項8】

円筒状の外口部と、前記外口部に接続する筒状胴部と、を有し、押圧する変形に対して原形復帰可能な外殻ボトルと、

前記外殻ボトルの前記外口部の内周側に配置される円筒状の内筒部と、前記内口部に接続し前記外殻ボトルの内面形状に沿う形状で、外殻ボトルの肉厚よりも薄肉で、押圧により変形する内容容器体本体と、を有する内容容器体と、

前記外口部と前記内口部との間に形成されて前記外殻ボトルと前記内容容器体との間に外気を導入する通気路と、

を備える合成樹脂製多重ボトルを、

処理室と、前記処理室内にマイクロ波を照射させるマイクロ波発生部と、前記処理室内の合成樹脂製多重ボトルの外殻ボトルの外側、外殻ボトルと内容容器体との間の空間、及び内容容器体の内側の真空度を制御する真空装置と、ガス状の炭化水素化合物を含む出発原料を供給する出発原料供給部と、を備えるプラズマCVD装置の前記処理室に収容し、前記真空装置で前記処理室内の合成樹脂製多重ボトルの外殻ボトルの外側、外殻ボトルと内容容器体との間の空間、及び内容容器体の内側を所定の真空度に保持して、前記合成樹脂製多重ボトルの前記内容容器体内に、前記出発原料供給部から出発原料を供給し、前記マイクロ波発生部から前記処理室内にマイクロ波を照射することにより、前記内容容器体の内側にプラズマを発生させて、前記内容容器体の内面にアモルファス炭素含有被膜を形成する合成樹脂製多重ボトルの被膜形成装置であって、

前記内容容器体の内部の気体を排出する第1排気路と、

前記処理室内であって、前記外殻ボトルの外側に存在する気体を排出する第2排気路と

、

前記通気路を介して前記外殻ボトルと前記内容容器体との間の気体を排出する第3排気路と、

を備えることを特徴とする合成樹脂製多重ボトルの被膜形成装置。

【請求項9】

請求項8に記載の合成樹脂製多重ボトルの被膜形成装置であって、

前記第1排気路は、前記第3排気路としての機能を兼ね備え、前記合成樹脂製多重ボトルの前記通気路とも連通し、前記合成樹脂製多重ボトルの前記通気路を介して前記外殻ボトルと前記内容容器体との間の空間の気体を排出することを特徴とする合成樹脂製多重ボトルの被膜形成装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

20

30

40

50

本発明は、合成樹脂製多重ボトルの被膜形成方法及びその被膜形成装置に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、外圧に対して原形復帰可能な外殻ボトルの内部に、外圧による減容により変形する（以下、「減容変形」ということがある）内容器体を配置し、該外殻ボトルと該内容器体との間に外気が導入されるようにした合成樹脂製多重ボトルが知られている（例えば、特許文献1参照）。

【0003】

合成樹脂製多重ボトルとしては、ポリエチレン樹脂製多重ボトルが実用化されていたが、近年、容器特性の優れたポリエステル樹脂製多重ボトルが実用化されている。ポリエステル樹脂製多重ボトルを例に挙げて説明すると、外殻ボトルの胴部を押圧することにより、内容器体を減容変形させて内容器体に収容されている内容物を注出する一方、押圧が解除されると別途設けられた逆止弁等の作用により外殻ボトルと内容器体との間に外気が導入される。この結果、外気圧により外殻ボトルが原形復帰する一方、内容器体は減容変形された状態が維持される。これにより、内容器体の口部から内容器体内への外気の侵入を防ぐことができるので、内容器体内に収容されている内容物が酸化等により変質することを防止することができる。

10

【0004】

また、内容器体を備えていない1つの容器で構成されるボトル（以下、一重ボトルという）において、酸素透過性を抑えるべくアモルファス炭素含有被膜を内面に形成した合成樹脂製一重ボトルが知られている（例えば、特許文献2、特許文献3参照）。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2017-128383号公報

【特許文献2】特許第3866949号公報

【特許文献3】特許第3864126号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

合成樹脂製多重ボトルにおいても内容器体の内側にアモルファス炭素含有被膜を形成して酸素透過性を抑えることが望まれる。しかしながら、多重ボトルにおいて一重ボトルと同様にして内容器体の内面にアモルファス炭素含有被膜を形成しようとする、アモルファス炭素含有被膜の膜厚が不均一となり易く、内容器体の内面にアモルファス炭素含有被膜を適切に形成できないという問題が発生した。

30

【0007】

本発明は、以上の点に鑑み、合成樹脂製多重ボトル、好適にはポリエステル樹脂製多重ボトルにおいて、アモルファス炭素含有被膜を適切に形成することができる合成樹脂製多重ボトルの被膜形成方法、及びその被膜形成装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

40

【0008】

[1] 上記目的を達成するため、本発明の第1態様は、円筒状の外口部と、前記外口部に接続する筒状胴部と、を有し、押圧による変形に対して原形復帰可能な外殻ボトルと、

前記外殻ボトルの前記外口部の内側に配置される円筒状の内口部と、前記内口部に接続し、前記外殻ボトルの内面形状に沿う形状で、外殻ボトルの肉厚よりも薄肉で、押圧により変形する内容器体本体と、を有する内容器体と、

前記外口部と前記内口部との間に形成されて前記外殻ボトルと前記内容器体との間に外気を導入する通気路と、

を備える合成樹脂製多重ボトルを、処理室に収容して、

50

前記処理室内を所定の真空度に保持して、前記合成樹脂製多重ボトルの前記内容器体内に、出発原料を供給し、マイクロ波を照射することにより、前記内容器体の内側にプラズマを発生させて、前記内容器体の内面にアモルファス炭素含有被膜を形成する合成樹脂製多重ボトルの被膜形成方法であって、

前記所定の真空度は、前記内容器体の内部の真空度である第1真空度と、前記外殻ボトルと内容器体との間の空間の真空度である第2真空度と、前記外殻ボトルの外側の真空度である第3真空度とに設定し、

前記第3真空度は、前記内容器体の内部でプラズマが発生し、前記外殻ボトルの外でのプラズマの発生を抑えることができる範囲の真空度であり、且つ、前記第1真空度及び前記第2真空度に対して前記外殻ボトルが潰れない程度の真空度に設定されており、

前記第1真空度及び前記第2真空度は1 Pa ~ 50 Paの範囲内の真空度であり、且つ、第1真空度と第2真空度との差は30 Pa以下に設定されていることを特徴とする。

【0009】

本発明によれば、内容器体の中の第1真空度と、内容器体と外殻ボトルの間の第2真空度は1 Pa ~ 50 Paの範囲内の真空度であり、両者の差を30 Pa以下に設定することにより、内容器体の内面に、良好な酸素バリア性を備えるアモルファス炭素含有被膜を形成することができる。これは、第2真空度を第1真空度に近く設定することにより、内容器体と外殻ボトルの間に存在する気体によって内容器体が内側に膨らむことを防止して均一なアモルファス炭素含有被膜を形成することができたためと考えられる。

【0010】

また、第1真空度と第2真空度とはいずれも、1 Pa未満では、当該真空度に達するまでの時間が掛かり過ぎ、被膜形成処理に時間が掛かり過ぎて実質的に処理が困難である。また、第1真空度と第2真空度とはいずれも、50 Paを超えると、酸素バリア性の良いアモルファス炭素含有被膜の形成性が悪くなり、内容器体への密着性も低下する。

【0011】

[2]また、本発明においては、前記内容器体本体が前記外殻ボトルに密着した状態で、内容器体の内面にアモルファス炭素含有被膜を形成することが好ましい。

【0012】

内容器体本体が外殻ボトルに密着した状態であれば、内容器体本体と外殻ボトルとの間に存在する気体も少なく、内容器体の表面に凹凸面や皺等の発生が抑えられ、アモルファス炭素含有被膜をより良好に形成し易くなる。

【0013】

[3]また、本発明においては、前記内容器体の中に、ガス状の炭化水素化合物を含む出発原料を、表面積当たり0.8 ~ 0.1 sccm / cm²の範囲の流量で供給し、前記合成樹脂製多重ボトルに150 ~ 600 Wの範囲のエネルギーのマイクロ波を0.3 ~ 2.0秒の範囲の時間で照射することができる。

【0014】

かかる被膜形成方法によれば、内容器体の内面に良好なアモルファス炭素含有被膜を形成することができる。

【0015】

[4]また、本発明においては、出発原料としてアセチレンを主成分とする原料を用いることができる。かかる被膜形成方法によれば、内容器体の内面に良好なアモルファス炭素含有被膜を形成することができる。

【0016】

[5]また、本発明においては、前記合成樹脂製多重ボトルはポリエステル樹脂製多重ボトルを用いることができる。前記ポリエステル樹脂製多重ボトルにおいては、外殻ボトルの筒状胴部の肉厚が0.20 ~ 0.40 mmに、胴部形状に沿う内容器体本体の部分の肉厚が0.04 ~ 0.20 mmに、アモルファス炭素含有被膜の厚さが100 ~ 800 オングストロームに設定されることが適している。かかる被膜形成方法によれば、内容器体の内面に適切な酸素バリア性を備えるアモルファス炭素含有被膜を形成することができる

10

20

30

40

50

。ポリエステル樹脂製多重ボトルにおいては、外殻ボトルの肉厚が0.4 mmを超えると使用者が外殻ボトルを押圧しても変形し難くなり、内容容器体内の内容物を取り出し難くなる。また、外殻ボトルの肉厚が0.20 mm未満であると、使用者が外殻ボトルを押圧した後、押圧を解除しても原形復帰することができず、スクイズ性が得られない。また、内容容器体本体の肉厚が0.20 mmを超えると、内容容器体本体が減容変形し難くなり、逆に、内容容器体本体の肉厚が0.04 mm未満であると、内容容器体本体を成形する際にピンホールが発生し易く、歩留まりが悪くなってしまう。

【0017】

また、上述の範囲内の肉厚の外殻ボトルと内容容器体本体とを用いる場合には、アモルファス炭素含有被膜の厚さが800 Åを超えると、内容容器体本体が減容変形したときに亀裂が生じ外観が損なわれる虞がある。また、アモルファス炭素含有被膜の厚さが100 Å未満であると適切なガスバリア性が得られない。

10

【0018】

[6]また、本発明においては、前記第3真空度は、前記1真空度及び前記第2真空度以上6000 Pa以下、好ましくは1000 Pa以上6000 Pa以下、より好ましくは3000 Pa以上6000 Pa以下の真空度に設定することができる。かかる被膜形成方法によれば、内容容器体の内面に適切な酸素バリア性を備えるアモルファス炭素含有被膜を形成することができる。第3真空度が6000 Paを超える場合（即ち、低真空度の場合）には、外殻ボトルが高真空度の内側に凹んでしまうことにより、内容容器体本体も内側へ凹んでしまう虞があり、アモルファス炭素含有被膜を内容容器体の内面に適切に形成できない。また、第3真空度が第1真空度及び第2真空度に近い数値になると、プラズマが外殻ボトルの外側でも発生してしまい、内容容器体本体の内面におけるアモルファス炭素含有被膜の形成性が低下する傾向があり3000 Pa以上が好ましい。

20

【0019】

[7]また、本発明の第2態様は、

円筒状の外口部と、前記外口部に接続する筒状胴部と、を有し、押圧による変形に対して原形復帰可能な外殻ボトルと、

前記外殻ボトルの前記外口部の内周側に配置される円筒状の内口部と、前記内口部に接続し、前記外殻ボトルの内面形状に沿う形状で、外殻ボトルの肉厚よりも薄肉で、押圧により変形する内容容器体本体と、を有する内容容器体と、

30

前記外口部と前記内口部との間に形成されて前記外殻ボトルと前記内容容器体との間に外気を導入する通気路と、

を備える合成樹脂製多重ボトルを、

所定の真空度に保持して、前記合成樹脂製多重ボトルの前記内容容器体内に、前記出発原料供給部から出発原料を供給し、マイクロ波を照射することにより、前記内容容器体の内面にプラズマを発生させて、前記内容容器体の内面にアモルファス炭素含有被膜を形成する合成樹脂製多重ボトルの被膜形成方法であって、

前記所定の真空度は、前記内容容器体の内部の真空度である第1真空度と、前記外殻ボトルと内容容器体との間の空間の真空度である第2真空度とに設定し、

前記第1真空度及び前記第2真空度は1つの真空装置によって1つの排気路から気体が排気されることにより真空度が設定されていることを特徴とする。

40

【0020】

本第2態様の発明によれば、第1真空度と第2真空度とが1つの排気路を介して1つの真空装置によって排気されることにより、第1真空度と第2真空度との差をなくすことができ、内容容器体の内面に、良好な酸素透過性を備えるアモルファス炭素含有被膜を形成することに成功した。第1真空度と第2真空度の夫々に専用の真空ポンプを別々に設ける場合と比較して、より少ない真空ポンプで第1真空度と第2真空度の圧力の差を小さくすることができる。これにより、内容容器体の内面に均一なアモルファス炭素含有被膜を形成することができる。ここで、真空装置とは、例えば、真空ポンプ、又は真空ポンプを用いて真空度を適切に制御する手段を含む減圧手段を含む装置として定義する。

50

【 0 0 2 1 】

[8] また、本発明の合成樹脂製多重ボトルの被膜形成装置は、
円筒状の外口部と、前記外口部に接続する筒状胴部と、を有し、押圧する変形に対して原形復帰可能な外殻ボトルと、

前記外殻ボトルの前記外口部の内周側に配置される円筒状の内筒部と、前記内口部に接続し前記外殻ボトルの内面形状に沿う形状で、外殻ボトルの肉厚よりも薄肉で、押圧により変形する内容容器体本体と、を有する内容容器体と、

前記外口部と前記内口部との間に形成されて前記外殻ボトルと前記内容容器体との間に外気を導入する通気路と、

を備える合成樹脂製多重ボトルを、

処理室と、前記処理室内にマイクロ波を照射させるマイクロ波発生部と、前記処理室内の合成樹脂製多重ボトルの外殻ボトルの外側、外殻ボトルと内容容器体との間の空間、及び内容容器体の内側の真空度を制御する真空装置と、ガス状の炭化水素化合物を含む出発原料を供給する出発原料供給部と、を備えるプラズマ C V D 装置の前記処理室に収容し、前記真空装置で前記処理室内の前記合成樹脂製多重ボトルの外殻ボトルの外側、外殻ボトルと内容容器体との間の空間、及び内容容器体の内側を所定の真空度に保持して、前記合成樹脂製多重ボトルの前記内容容器体内に、前記出発原料供給部から出発原料を供給し、前記マイクロ波発生部から前記処理室内にマイクロ波を照射することにより、前記内容容器体の内側にプラズマを発生させて、前記内容容器体の内面にアモルファス炭素含有被膜を形成する合成樹脂製多重ボトルの被膜形成装置であって、

前記内容容器体の内部の気体を排出する第 1 排気路と、

前記処理室内であって、前記外殻ボトルの外側に存在する気体を排出する第 2 排気路と

、
前記通気路を介して前記外殻ボトルと前記内容容器体との間の気体を排出する第 3 排気路と、

を備えることを特徴とする。

【 0 0 2 2 】

本発明によれば、第 3 排気路を介して、外殻ボトルと内容容器体との間の気体を排出することができ、内容容器体の内面に良好な酸素バリア性を備えるアモルファス炭素含有被膜を形成することができる。

【 0 0 2 3 】

[9] また、本発明の合成樹脂製多重ボトルの被膜形成装置は、

前記第 1 排気路は、前記第 3 排気路と連通させることにより、前記第 3 排気路としての機能を兼ね備え、前記合成樹脂製多重ボトルの前記通気路を介して前記外殻ボトルと前記内容容器体との間の空間の気体も排出することを特徴とする。

【 0 0 2 4 】

本発明の被膜形成装置によれば、第 1 真空度と第 2 真空度とが 1 つの第 1 排気路を介して 1 つの真空装置により調整されることにより、第 1 真空度と第 2 真空度の夫々に専用の真空装置を別々に設ける場合と比較して、より少ない数の真空装置で第 1 真空度と第 2 真空度の圧力の差を小さくすることができる。これにより、内容容器体の内面に均一なアモルファス炭素含有被膜を形成することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 5 】

【 図 1 】 本発明の合成樹脂製多重ボトルの実施形態としてポリエステル樹脂製多重ボトルの被膜形成装置を示す説明図。

【 図 2 】 本発明の他の実施形態の合成樹脂製多重ボトルの被膜形成装置を示す説明図。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 6 】

図面を参照しながら、本発明の被膜形成装置を用いた合成樹脂製多重ボトルの被膜形成方法の実施形態について詳しく説明する。図 1 は本実施形態の合成樹脂製多重ボトルとし

10

20

30

40

50

てのポリエステル樹脂製多重ボトルの被膜形成装置を示す説明的断面図である。

【0027】

図1に示す被膜形成装置としてのプラズマCVD装置1によって、本実施形態のポリエステル樹脂製多重ボトル10の内面にはアモルファス炭素含有被膜が形成される。

【0028】

ポリエステル樹脂製多重ボトル10は、押圧変形可能な外殻ボトル111と、外殻ボトル111内に配置される内容容器体121とを備えている。

【0029】

外殻ボトル111は、円筒状の外口部112と、外口部112の下端に接続する有底筒状の筒状胴部114とを備える。内容容器体121は、外殻ボトル111の外口部112の内側に配置される円筒状の内口部122と、内口部122の下端に接続し、筒状胴部114の内面形状に沿う形状で、筒状胴部114の肉厚よりも薄肉で、押圧により変形する内容容器本体124とを備える。

【0030】

外口部112と内口部122との間には、筒状胴部114と内容容器体124との間に外気を導入する通気路131が形成されている。

【0031】

プラズマCVD装置1は、パイレックス(登録商標)ガラスで形成された側壁2と、底板3とにより画成された処理室4を備え、側壁2に臨む位置にマイクロ波発生部としてのマイクロ波発生装置5を備える。処理室4の上方には、側壁6と上壁7とにより画成された排気室8が備えられ、処理室4と排気室8との間には隔壁9が設けられている。

【0032】

隔壁9の中央には処理室4と排気室8とを連通させる排気孔12が設けられている。ポリエステル樹脂製多重ボトル10の外口部112には、貫通孔11aを備える口部保持具11が外嵌されている。口部保持具11は、ボール11cと、ボール11cを径方向外側から締め付けて径方向内側へボール11cを押圧する環状弾性部材11eとを備える。ポリエステル樹脂製多重ボトル10は、口部保持具11に外口部112が装着された状態で、貫通孔11aを介して内容容器体121の内部が排気孔12を通過して排気室8と連通するように処理室4に配置される。口部保持具11は、隔壁9に気密に固定されている。排気室8には真空ポンプからなる真空装置21が接続され、真空装置21で排気室8内の気体を排出する。本実施形態においては、貫通孔11a、排気孔12、排気室8の真空装置21までの経路が本発明の第1排気路に該当する。また、真空装置とは、真空ポンプに限らず、例えば、真空ポンプを用いて真空度を適切に制御する手段を含む減圧手段であってもよい。

【0033】

また、口部保持具11と外口部112との間は、内容容器体121の内部と処理室4内とが連通しないようにOリング14で気密にシールされている。また、口部保持具11には、ポリエステル樹脂製多重ボトル10の通気路131と第1排気路としての貫通孔11aとを連通させるように、外口部112及び内口部122に対して気体が通過できる程度の隙間ができるように貫通孔11aの下方部が拡径された拡径部11bが設けられている。この拡径部11bによって、1つの真空装置21で、内容容器体121の中の真空度である第1真空度と、外殻ボトル111と内容容器体121との間の真空度である第2真空度とを同時に且つ同一に調整することができる。

【0034】

なお、本発明の被膜形成装置及びポリエステル樹脂製多重ボトルの被膜形成方法は、1つの真空装置21で、内容容器体121の中の真空度である第1真空度と、外殻ボトル111と内容容器体121との間の真空度である第2真空度とを同時に且つ同一に調整するものに限らない。例えば、図2に示すように、第2真空度を調節するための専用の第3排気路24及び真空ポンプからなる真空装置23を別個に設けて、第1真空度と第2真空度とを個別に調整できるように構成してもよい。この場合、第3排気路24と第1排気路として

10

20

30

40

50

の貫通孔 11a とが連通しないように、リング 14a を拡張部 11b と内口部 122 の上縁との間に配置すればよい。

【0035】

処理室 4 は隔壁 9 に設けられた通気口 16 を介してバルブ 17 に接続されており、バルブ 17 は真空ポンプからなる真空装置 22 に接続されている。この真空装置 22 によって、処理室 4 内の真空度（即ち外殻ボトル 111 の外側の真空度）としての第 3 真空度を調整することができる。本実施形態においては、通気口 16、バルブ 17 を介して真空装置 22 に向かって排気される経路が第 2 排気路に該当する。第 3 真空度は、内容器体 121 の内部でプラズマが発生し、外殻ボトル 111 の外側でのプラズマの発生を抑えることができる又は防止することができる範囲の真空度に設定される。バルブ 17 は所定の真空度に達したときに閉弁されることで、その後真空装置 22 を停止させても第 3 真空度を所定の真空度のままで維持させることができる。

10

【0036】

排気室 8 の側壁 6 には開口 18 が形成されており、この開口 18 を介して排気室 8 と真空装置 21 とが接続されている。排気室 8 の上壁 7 にはシール 19 を介してガス導入管 20 が支持されており、ガス導入管 20 は上壁 7 と口部保持具 11 とを貫通して、ポリエステル樹脂製多重ボトル 10 内に挿入される。本実施形態においては、ガス導入管 20 が出発原料供給部に該当する。

【0037】

図 1 示のプラズマ CVD 装置 1 では、まず、処理室 4 内にポリエステル樹脂製多重ボトル 10 を収納する。次に、真空装置 21 を作動して、排気室 8 内を排気し、これにより排気孔 12 を介して、ポリエステル樹脂製多重ボトル 10 の内部の第 1 真空度及び第 2 真空度を 1 ~ 50 Pa の真空度に減圧する。更にこれと同時に、真空ポンプからなる真空装置 22 を作動して、通気口 16 及びバルブ 17 を介して処理室 4 内を排気し、これにより処理室 4 を 3000 ~ 6000 Pa の所定の真空度（第 3 真空度）に減圧し、バルブ 17 を閉弁して所定の真空度（第 3 真空度）を維持する。

20

【0038】

内容器体 121 内の第 1 真空度と、外殻ボトル 111 と内容器体 121 との間の第 2 真空度とは、1 Pa 未満では、1 Pa 未満にするための時間が掛かり過ぎ、被膜形成処理に時間が掛かり過ぎて好ましくない。また、第 1 真空度と第 2 真空度とは、50 Pa を超えるとアモルファス炭素含有被膜の被膜形成性及び内容器体への密着性が低下する。

30

【0039】

次に、ガス導入管 20 からポリエステル樹脂製多重ボトル 10 内に、ガス状の炭化水素化合物を含む出発原料（以下、原料ガスと略記する）を供給する。プラズマ CVD 装置 1 では、原料ガスを連続的に供給すると共に、真空ポンプからなる真空装置 21 により連続的に排気し、真空度を保持する。また、原料ガスの供給量は、対象となるポリエステル樹脂製多重ボトル 10 の表面積、形成される被膜の厚さに応じて適正な量に設定されるが、内容積 200 ml ~ 2000 ml のサイズのポリエステル樹脂製多重ボトル 10 に、100 ~ 800 オングストロームの厚さの被膜を形成するには、多重ボトル表面積当たり 0.1 ~ 0.8 sccm / cm² の範囲とすることが適している。

40

【0040】

原料ガスとしては、メタン、エタン、プロパン等の脂肪族飽和炭化水素、エチレン、アセチレン等の脂肪族不飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、含酸素炭化水素類、含窒素炭化水素類を用いることができるが、より短時間で本発明の特性を有するアモルファスポリマー性薄膜を形成するためにアセチレンを主体として使用することが好ましい。原料ガスは、単独で用いてもよく、または必要に応じて 2 種以上混合して用いてもよく、被膜改質剤として少量の水素、酸素、有機珪素化合物、その他の被膜形成性有機化合物を併用してもよい。また、原料ガスは、アルゴン、ヘリウム等の希ガスで希釈して用いるようにしてもよい。

【0041】

50

そして、原料ガスが供給されている間、マイクロ波発生装置 5 を作動して、例えば 2 . 4 5 G H z、1 5 0 ~ 6 0 0 W のマイクロ波を、0 . 3 ~ 2 . 0 秒間、好ましくは 0 . 4 ~ 1 . 5 秒間照射することにより、原料ガスを電磁励起してプラズマを発生せしめ、ポリエステル樹脂製多重ボトル 1 0 の内面にアモルファス炭素被膜（図示省略）を形成する。
【 0 0 4 2 】

このとき、原料ガスを連続的に供給すると共に、真空装置 2 1 により連続的に排気し、ポリエステル樹脂製多重ボトル 1 0 の内部の真空度を保持することにより、安定したアモルファス炭素含有被膜を形成することができる。また、マイクロ波の照射時間が 0 . 3 秒未満のときには被膜において所望の膜厚が得られないことがあり、2 . 0 秒を超えると被膜の膜厚が大になり、着色が多くなり外観を損ねることがある。

10

【 0 0 4 3 】

次に、原料ガスの供給が終了したならば、マイクロ波発生装置 5 を停止すると共に、処理室 4 及びポリエステル樹脂製多重ボトル 1 0 内を大気圧に戻し、ポリエステル樹脂製多重ボトル 1 0 を口部保持具 1 1 から外して処理室 4 から取り出すことにより、処理を終了する。マイクロ波発生装置 5 は、原料ガスの供給が終了と同時に停止してもよいが、短時間延長して照射するようにしてもよい。このようにすることにより、容器中に残存している原料ガス成分を完全に被膜化することができる。

【 0 0 4 4 】

ポリエステル樹脂製多重ボトル 1 0 の口部保持具 1 1 への装着、口部保持具 1 1 からの取り外しは、製造工程の利便性を勘案した適宜な方法、装置で行うことができる。

20

【 0 0 4 5 】

本実施形態で得られるポリエステル樹脂製多重ボトル 1 0 は、その内容器体 1 2 1 の内面に形成されたアモルファス炭素含有被膜が、酸素や炭酸ガス等に対するガスバリア性に優れていると共に、ポリエステル樹脂製多重ボトル 1 0 の内面に対する密着性に優れ、ポリエステル樹脂製多重ボトル 1 0 が変形しても亀裂が生じ難いので、炭酸飲料用に適したポリエステル樹脂製多重ボトル 1 0 を得ることができ、また酸素の影響を受け易い内容物の保存性に優れたポリエステル樹脂製多重ボトル 1 0 を得ることができ、酸素の影響を受け易い内容物、食用油、化粧品類等の容器として用いることができる。

【 0 0 4 6 】

また、内容器体 1 2 1 の内面に形成されたアモルファス炭素含有被膜は、酸素、炭酸ガス等のバリア性に優れる他、内容器体 1 2 1 に収容された内容物中の微量成分を吸着、或は吸着し難いという特性も有しているので、かかる特性を生かし、香味や色調が重要な各種内容物の容器として好適に用いることができる。

30

【 0 0 4 7 】

尚、本実施形態では、原料ガスを電磁励起する手段としてマイクロ波発生装置 5 を用いているが、処理室 4 に収容されたポリエステル樹脂製多重ボトル 1 0 の内外面に電極を配置し、当該電極に高周波を印加するようにしてもよい。但し、ポリエステル樹脂製多重ボトル 1 0 に対する密着性、加工性、ガスバリア性に優れた被膜を形成するためには、マイクロ波発生装置 5 を用いるプラズマ C V D 装置 1 が適している。

【 0 0 4 8 】

次に、本実施形態の実施例と比較例とについて説明する。なお、実施例及び比較例の筒状胴部 1 1 4 の肉厚は 0 . 2 0 ~ 0 . 4 0 m m の範囲内で全て同一に設定している。同様にして、実施例及び比較例の内容器体本体 1 2 4 の肉厚は、0 . 0 4 ~ 0 . 2 0 m m の範囲内で全て同一に設定している。

40

【 0 0 4 9 】

筒状胴部 1 1 4 の肉厚が 0 . 4 m m を超えると使用者が筒状胴部 1 1 4 を押圧しても変形し難くなり、内容器体 1 2 1 内の内容物を取り出し難くなる。また、筒状胴部 1 1 4 の肉厚が 0 . 2 0 未満であると、使用者が筒状胴部 1 1 4 を押圧した後、押圧を解除しても原形復帰することができず、スクイズ性が得られない。また、内容器体本体 1 2 4 の肉厚が 0 . 2 0 m m を超えると、内容器体本体 1 2 4 が減容変形し難くなり、逆に、内容器体

50

本体 1 2 4 の肉厚が 0 . 0 4 m m 未満であると、内容器体本体 1 2 4 を成形する際にピンホールが発生し易く、歩留まりが悪くなってしまう。

【実施例 1】

【0050】

本実施例では、まず、内容積 5 0 0 m l のポリエステル樹脂製多重ボトル 1 0 を、図 1 示のプラズマ C V D 装置 1 の処理室 4 内に図示省略した開閉自在な挿入口から収納した。次に、処理室 4 及びポリエステル樹脂製多重ボトル 1 0 の内部を減圧すると共に、ポリエステル樹脂製多重ボトル 1 0 内に原料ガスとして多重ボトル表面積当たり 0 . 4 s c c m / c m ² のアセチレンガスを供給し、第 1 真空度及び第 2 真空度を 1 0 P a の真空度に維持しつつ、第 3 真空度を 5 0 0 0 P a の真空度に維持しつつ、2 . 4 5 G H z 、 3 8 0 W のマイクロ波を、0 . 6 秒間照射することにより、内面にアモルファス炭素被膜が形成されたポリエステル樹脂製多重ボトル 1 0 を製造した。被膜の厚さは 4 5 0 オングストロームであった。

10

【0051】

次に、被膜が形成されたポリエステル樹脂製多重ボトル 1 0 の酸素透過率を測定した。酸素透過率は、M O C O N 社製 O X - T R A N 2 / 2 1 を使用して、2 2 ° C 、湿度 6 0 % R H 、酸素 2 1 % の環境条件下で酸素透過率 (c c / d a y) を測定した。結果を表 1 に示す。実施例 1 のポリエステル樹脂製多重ボトル 1 0 によれば、酸素透過率は 0 . 0 2 4 と良好であり、内容器体 1 2 1 の外観も膨出部分は確認されず、良好であった。

20

【0052】

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
膜厚(Å)	450	450	450	無し	450	形成不良	80 (薄い)	830 (厚い)
第3真空度(Pa)	5000	5000	5000	—	5000	8000	5000	5000
第2真空度(Pa)	10	18	15	—	45	10	10	10
第1真空度(Pa)	10	10	10	—	10	10	10	10
第1-2真空度差(Pa)	0	8	5	—	35	0	0	0
酸素透過率	0.024	0.034	0.045	0.120	0.072	—	不良 0.08	—
内容器体(外観)	良	良	良	良	部分膨出 折り目有	外殻ボトル 変形	良	着色有り 変形亀裂

30

【実施例 2】

【0053】

本実施例では、図 2 に示すように、第 2 真空度専用の第 3 排気路 2 4 と真空ポンプからなる真空装置 2 3 とをプラズマ C V D 装置 1 に設けて、第 3 排気路 2 4 と第 1 排気路としての貫通孔 1 1 a とが連通しないように O リング 1 4 a を拡径部 1 1 b と内口部 1 2 2 の上縁との間に配置して第 2 真空度を 1 8 P a に設定した以外は、実施例 1 と全く同一にして、内面に厚さ 4 5 0 オングストロームのアモルファス炭素被膜を備えるポリエステル樹脂製多重ボトル 1 0 を製造した。

40

【0054】

なお、第 3 排気路 2 4 に開閉自在な開閉弁 (図示省略) を設けて第 3 排気路 2 4 を第 1 排気路に接続し、真空ポンプからなる真空装置 2 1 で第 2 真空度を 1 8 P a に設定した後に第 3 排気路 2 4 の開閉弁 (図示省略) を閉めて第 2 真空度を 1 8 P a に維持させた状態で、第 1 真空度を真空ポンプからなる真空装置 2 1 で 1 0 P a に設定してもよい。

【0055】

また、図 2 と比較して換言すれば、図 1 に示すプラズマ C V D 装置 1 では、貫通孔 1 1

50

a、排気孔12、排気室8の真空装置21までの経路で構成される第1排気路が第3排気路としての機能も兼ね備えているといえることができる。

【0056】

次に、被膜が形成されたポリエステル樹脂製多重ボトル10について、酸素透過率を実施例1と同一に測定すると共に、内容器体121の外観を評価した。結果を表1に示す。

【実施例3】

【0057】

本実施例では、図2に示すように、第2真空度専用の第3排気路24と真空ポンプ23とをプラズマCVD装置1に設けて、第3排気路24と第1排気路としての貫通孔11aとが連通しないようにリング14aを拡径部11bと内口部122の上縁との間に配置して第2真空度を15Paに設定した以外は、実施例1と全く同一にして、内面に厚さ450オングストロームのアモルファス炭素含有被膜を備えるポリエステル樹脂製多重ボトル10を製造した。

10

【0058】

なお、第3排気路24に開閉自在な開閉弁(図示省略)を設けて第3排気路24を第1排気路に接続し、真空装置21で第2真空度を15Paに設定した後に第3排気路24の開閉弁(図示省略)を閉めて第2真空度を15Paに維持させた状態で、第1真空度を真空装置21で10Paに設定してもよい。

【0059】

次に、被膜が形成されたポリエステル樹脂製多重ボトル10について、酸素透過率を実施例1と同一に測定すると共に、内容器体121の外観を評価した。結果を表1に示す。

20

【0060】

[比較例1]

比較例1では、内容器体の内面にアモルファス炭素被膜を形成していないポリエステル樹脂製多重ボトルを製造した。

【0061】

そして、このポリエステル樹脂製多重ボトルについて、実施例1と全く同一にして酸素透過率とを測定すると共に、内容器体の外観を評価した。結果を表1に示す。

【0062】

[比較例2]

比較例2では、図2に示すように、第2真空度専用の第3排気路24と真空ポンプ23とをプラズマCVD装置に設けて、第3排気路24と第1排気路としての貫通孔11aとが連通しないようにリング14aを拡径部11bと内口部122の上縁との間に配置して第2真空度を45Paに設定した以外は、実施例1と全く同一にして、内面に厚さ450オングストロームのアモルファス炭素含有被膜を備えるポリエステル樹脂製多重ボトルを製造した。

30

【0063】

なお、第3排気路24に開閉自在な開閉弁(図示省略)を設けて第3排気路24を第1排気路に接続し、真空装置21で第2真空度を45Paに設定した後に第3排気路24の開閉弁(図示省略)を閉めて第2真空度を45Paに維持させた状態で、第1真空度を真空装置21で10Paに設定してもよい。

40

【0064】

次に、被膜が形成されたポリエステル樹脂製多重ボトルについて、酸素透過率を実施例1と同一に測定すると共に、内容器体の外観を評価した。結果を表1に示す。

【0065】

[比較例3]

比較例3では、真空ポンプ22で第3真空度を8000Paに設定した以外は、実施例1と全く同一にして、内容器体の内面にアモルファス炭素含有被膜を形成しようとした。しかしながら、外殻ボトルが変形し、またプラズマが内容器体内で均一に発生せず、アモルファス炭素含有被膜を適切に形成することができなかった。

50

【0066】

このため、表1に示すように、比較例3の酸素透過率は測定できず、内容器体の外観も評価はしていない。

【0067】

[比較例4]

比較例4では、アモルファス炭素含有被膜の膜厚を80オングストロームになるようにマイクロ波の照射時間を設定した以外は、実施例1と全く同一にして、ポリエステル樹脂製多重ボトルを製造した。

【0068】

次に、被膜が形成されたポリエステル樹脂製多重ボトルについて、酸素透過率を実施例1と同一に測定すると共に、内容器体の外観を評価した。結果を表1に示す。

10

【0069】

[比較例5]

比較例5では、アモルファス炭素含有被膜の膜厚を830オングストロームになるようにマイクロ波の照射時間を設定した以外は、実施例1と全く同一にして、ポリエステル樹脂製多重ボトルを製造した。

【0070】

次に、被膜が形成されたポリエステル樹脂製多重ボトルについて、内容器体本体を減容変形させたところ、アモルファス炭素含有被膜が内容器体から剥離してしまい、内容器体の外観が損なわれていた。この結果を表1に示す。

20

【0071】

表1から、第1真空度と第2真空度との差が0Pa~30Pa(より好ましくは0Pa~20Pa)の範囲となるように真空度を設定することにより、被膜形成時に内容器体121が内側に膨出することなく良好な酸素透過率を備えたアモルファス炭素被膜を内容器体121の内面に適切に形成することができることが明らかである。この結果、実施例1~3のポリエステル樹脂製多重ボトル10は、優れた酸素バリア性を備えていることが明らかである。

【0072】

一方、比較例1のポリエステル樹脂製多重ボトル10は、アモルファス炭素含有被膜を備えていない。従って、酸素透過率が0.120cc/dayと高く、酸素バリア性が低いことが分かる。

30

【0073】

また、比較例2のポリエステル樹脂製多重ボトル10は、第2真空度が45Paであるので、第2真空度と第1真空度との差が35Paとなる。このとき、内容器体が部分的に筒状胴部から剥離して内側に膨出してしまい、内容器体内で折り目が形成されてしまい均一なアモルファス炭素含有被膜を形成することができなかった。また酸素透過性は0.072cc/dayであり、実用レベルとして判断される0.05cc/dayよりも高く不良であった。

【0074】

また、比較例3のポリエステル樹脂製多重ボトル10は、第3真空度を8000Paに設定し、他は実施例1と同一に設定して製造したものであるが、被膜形成時に外殻ボトルが内側に潰れてしまい、アモルファス炭素被膜を適切に形成することができなかった。このことから、第3真空度が8000Pa以上の場合には、外殻ボトル111が相対的に高い真空度の側である内側に凹んでしまうことにより、内容器体本体124も内側へ凹んでしまう虞があり、アモルファス炭素含有被膜を内容器体121の内面に適切に形成できないことがわかる。

40

【0075】

また、比較例4のポリエステル樹脂製多重ボトル10は、2.45GHz、380Wのマイクロ波の照射時間を調整して、80オングストロームの厚さのアモルファス炭素含有被膜を形成した。本比較例では、酸素透過率が0.080cc/dayであり、目標とし

50

ていた0.05cc/day以下には到達できなかった。このことから、上述の肉厚の外殻ボトル111の筒状胴部121と内容器体本体124を用いる場合には、アモルファス炭素含有被膜の厚さが100オングストローム未満であると適切なガスバリア性が得られないことが分かった。

【0076】

また、比較例5のポリエステル樹脂製多重ボトル10は、2.45GHz、380Wのマイクロ波の照射時間を調整して、830オングストロームの厚さのアモルファス炭素含有被膜を形成した。本比較例では、内容器体を減容変形させるとアモルファス炭素含有被膜の着色が著しく、変形で亀裂が生じており、内容器体の外観が損なわれて、商品性が著しく低下してしまった。このことから、上述の肉厚の外殻ボトル111の筒状胴部121と内容器体本体124を用いる場合には、アモルファス炭素含有被膜の厚さが800オングストロームを超えると、外観が損なわれる虞がある。

10

【0077】

以上、ポリエステル樹脂製多重ボトルを例に挙げて、本発明の実施形態について説明したが、本発明の製造方法はポリエステル樹脂製の多重ボトルに限定されず、合成樹脂製の多重ボトルであれば他の樹脂製の多重ボトルであってもよい。

【符号の説明】

【0078】

- | | | |
|-----|----------------|----|
| 1 | プラズマCVD装置 | |
| 2 | 側壁 | 20 |
| 3 | 底板 | |
| 4 | 処理室 | |
| 5 | マイクロ波発生装置 | |
| 6 | 側壁 | |
| 7 | 上壁 | |
| 8 | 排気室 | |
| 9 | 隔壁 | |
| 10 | ポリエステル樹脂製多重ボトル | |
| 11 | 口部保持具 | |
| 11a | 貫通孔 | 30 |
| 11b | 拡径部 | |
| 11c | ボール | |
| 11e | 環状弾性部材 | |
| 12 | 排気孔 | |
| 14 | Oリング | |
| 14a | Oリング | |
| 16 | 通気口 | |
| 17 | バルブ | |
| 18 | 開口 | |
| 19 | シール | 40 |
| 20 | ガス導入管 | |
| 21 | 真空装置 | |
| 22 | 真空装置 | |
| 23 | 真空装置 | |
| 24 | 第3排気路 | |
| 111 | 外殻ボトル | |
| 112 | 外口部 | |
| 114 | 筒状胴部 | |
| 121 | 内容器体 | |
| 122 | 内口部 | 50 |

フロントページの続き

Fターム(参考) 3E062 AA09 AC02 JA01 JA07 JB11 JC02 JD01
4K030 AA09 AA10 AA16 BA27 CA07 CA11 EA06 EA11 FA01 JA01
JA05 JA09 JA11 JA16 JA18 KA30 LA24