(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4186431号
(P4186431)

(45)発行日　平成20年11月26日(2008.11.26)　(24)登録日　平成20年9月19日(2008.9.19)

(51)Int.Cl.		F I		
B29C 49/08	(2006.01)	B29C	49/08	
B29C 49/18	(2006.01)	B29C	49/18	
B29C 49/64	(2006.01)	B29C	49/64	
B65D 1/02	(2006.01)	B65D	1/02	C
B29K 67/00	(2006.01)	B29K	67:00	

請求項の数 6　(全 15 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2001-132912(P2001-132912)
(22)出願日　平成13年4月27日(2001.4.27)
(65)公開番号　特開2002-18935(P2002-18935A)
(43)公開日　平成14年1月22日(2002.1.22)
審査請求日　平成18年4月14日(2006.4.14)
(31)優先権主張番号　特願2000-133651(P2000-133651)
(32)優先日　平成12年5月2日(2000.5.2)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000003768
東洋製罐株式会社
東京都千代田区内幸町１丁目３番１号
(74)代理人　100075177
弁理士　小野　尚純
(74)代理人　100113217
弁理士　奥貫　佐知子
(72)発明者　菊地　淳
神奈川県川崎市中原区市ノ坪２２８
(72)発明者　廣田　宗久
神奈川県横浜市西区西戸部町２－２０６

審査官　有田　恭子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】延伸ブロー成形容器

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

熱可塑性ポリエステルを主たる成分とするプリフォームの延伸ブロー成形で形成された容器において、胴部、底部及び肩部が延伸配向されていると共に、少なくとも前記底部中心部が、示差走査熱量計（ＤＳＣ）測定において、前記ポリエステルのガラス転移点よりも高く且つ前記ポリエステルの結晶融解開始温度よりも低い温度領域に疑似結晶の消失に伴う吸熱ピーク（Ｂ）を有すると共に、前記肩部も示差走査熱量計（ＤＳＣ）測定において、前記ポリエステルのガラス転移点よりも高く且つ前記ポリエステルの結晶融解開始温度よりも低い温度領域に疑似結晶の消失に伴う吸熱ピーク（Ｓ）を有することを特徴とする延伸ブロー成形容器。

【請求項２】

疑似結晶の消失に伴う吸熱ピーク（Ｂ）の吸熱量が結晶の融解吸熱量の８％以上の熱量を有することを特徴とする請求項１に記載の延伸ブロー成形容器。

【請求項３】

疑似結晶の消失に伴う吸熱ピーク（Ｓ）の吸熱量が結晶の融解吸熱量の５％以上の熱量を有することを特徴とする請求項１又は２に記載の延伸ブロー成形容器。

【請求項４】

前記ポリエステルのガラス転移点よりも高く且つ前記ポリエステルの結晶融解開始温度よりも低い温度領域に疑似結晶の消失に伴う吸熱ピーク（Ｂ）の吸熱量が、底部中心部で最も大きく、肩部で次ぎに大きく、且つ胴部で最も小さいことを特徴とする請求項１乃至

３の何れかに記載の延伸ブロー成形容器。
【請求項５】
前記容器がプリフォームの一次ブロー成形と、一次ブロー成形品の底部、胴部及び肩部を含めた熱処理と、熱処理品の二次ブロー成形とにより形成されていることを特徴とする請求項１乃至４の何れかに記載の延伸ブロー成形容器。
【請求項６】
前記底部が周方向に交互に配置された足部と谷部とからなり且つ谷部が容器軸方向下方に凸の仮想曲面上に位置する自立構造を有することを特徴とする請求項１乃至５の何れかに記載の延伸ブロー成形容器。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、熱可塑性ポリエステルの二軸延伸ブロー成形により形成されていて、熱間充填などの加熱殺菌に耐える耐熱乃至耐熱圧性に優れた延伸ブロー成形容器に関する。
【０００２】
【従来の技術】
ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）の如き熱可塑性ポリエステルの二軸延伸ブロー成形容器は、優れた透明性や表面光沢を有すると共に、瓶に必要な耐衝撃性、剛性、ガスバリヤー性をも有しており、各種液体の瓶詰容器、即ちボトルとして利用されている。
【０００３】
一般に、瓶詰製品の製造に際しては、内容物の保存性を高めるために、果汁、茶類等の内容物を熱間充填し或いは果汁入り炭酸飲料等の内容物を充填した後、加熱殺菌乃至滅菌することが必要である。しかしながら、ポリエステル製ボトルは耐熱性に劣るという欠点があり、内容物の熱間充填或いは加熱殺菌乃至滅菌の際の熱変形や容積の収縮変形を生じるため、二軸延伸ブロー容器を成形後に熱固定（ヒート・セット）する操作が行われている。
【０００４】
特公平６－２２８６２号公報には、半球状の底部を有する耐熱耐圧容器であって、ベースカップを付けて自立性を得ることが記載されている。この容器の製造方法では、底部および口頸部を加熱により球晶化させたプリフォームを使用し、このプリフォームを二軸延伸ブロー成形することにより、球晶化部を除き、容器全体を高延伸倍率にて延伸加工することができる。特にプリフォーム底部の球晶部を延伸棒にて拘束しながら延伸ブロー成形を行うことにより、底中央球晶部の周縁まで十分に高延伸状態にて薄肉化できる。高延伸状態にて薄肉化された半球状底部を有する容器は、耐熱圧性に優れており、果汁入り炭酸飲料等の殺菌が必要で内圧が加わる内容物を充填し、充填品に上部より熱湯を流す加熱殺菌処理（法制上６５℃で１０分以上）に十分耐えることができる。
【０００５】
また、特開平５－４２５８６号公報には、一次及び二次の２軸延伸ブロー成形から成る２段ブロー成形法により、自立性底部を有する合成樹脂製瓶体を製造する方法が記載されており、その実施例では、底部の厚みを底中心部では１．６㎜に、また底中心部から胴部にかけて１．１６～０．３６㎜にできることが記載されている。
【０００６】
本出願人の提案にかかる特許第２９１７８５１号公報には、延伸温度に加熱されたプリフォーム成形体をブロー成形して、底部が複数の足部及び谷部から成り且つ谷部実質上半球面の一部を形成している耐熱圧性自立プラスチック容器を製造する方法において、プリフォーム成形体を二軸延伸ブロー成形して、最終容器の底部となるべき部分が前記半球状面の表面積よりも大きな表面積を有し且つ底中心部を除いて比較的高延伸に１ｍｍ以下の肉厚に薄肉化された概ねドーム状底部を有する２次成形体とする工程、該２次成形体の底部及び底部に連なる胴部の一部を赤外線放射体に対向させて、その対向する部位を加熱収縮させ、最終容器の底部となるべき部分が前記半球面内に収まる大きさであって、且つ

その半球状面に比較的近接している３次成形体とする工程、加熱状態にある該３次成形体を金型内で２次ブロー成形して最終製品とする工程を含んで成ることを特徴とする耐熱圧性に優れた二軸延伸プラスチックボトルの製造方法が記載されている。

【０００７】

【発明が解決しようとする課題】

延伸加工により薄肉化された半球状底部を有する、特に底部中心が結晶化されている容器は耐熱圧性に優れており、果汁入り炭酸飲料等の内圧が加わる内容物を充填し、充填品に上部より熱湯を流す加熱殺菌処理（法上６５℃で１０分以上）に十分耐えうるが、容器とは別体としてベースカップを製造し、これを容器に接着等により固定しなければならないという煩わしさがある。また、底部中心が結晶化されている容器では、美観的に劣ると共に、内容物の沈澱が生じているという誤解を消費者に与えかねないという問題点もある。

【０００８】

交互に配置された複数の足部と谷部とを備えしかも底中心部を除いて高度に延伸薄肉化されたプラスチックボトルは、耐熱圧性にも優れており、加熱殺菌後の自立性にも優れているという利点を有しているが、問題は未だ底中心部の延伸の程度が十分でなかったり、結晶化の程度も十分でなかったりして、その耐熱性や、耐熱圧性については限度があり、その改善が重要な課題として取り残されている。

【０００９】

本発明者らは、ポリエステルからの延伸ブロー成形容器において、少なくとも底部中心部にポリエステルの本来の結晶とは独立の疑似結晶構造を導入可能であること、及びこの疑似結晶構造の導入により疑似結晶の融解温度以下の温度での耐熱性を向上させ、これにより耐熱性乃至耐熱圧性或いは特に底部が複数の足部及び谷部から成る容器の場合には殺菌後における容器の自立性を顕著に向上させうることを見出した。

【００１０】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、熱可塑性ポリエステルを主たる成分とするプリフォームの延伸ブロー成形で形成された容器において、胴部、底部及び肩部が延伸配向されていると共に、少なくとも前記底部中心部が、示差走査熱量計（ＤＳＣ）測定において、前記ポリエステルのガラス転移点よりも高く且つ前記ポリエステルの結晶融解開始温度よりも低い温度領域に疑似結晶の消失に伴う吸熱ピーク（Ｂ）を有すると共に、前記肩部も示差走査熱量計（ＤＳＣ）測定において、前記ポリエステルのガラス転移点よりも高く且つ前記ポリエステルの結晶融解開始温度よりも低い温度領域に疑似結晶の消失に伴う吸熱ピーク（Ｓ）を有することを特徴とする延伸ブロー成形容器が提供される。

本発明の延伸ブロー成形容器においては、

１．疑似結晶の消失に伴う吸熱ピーク（Ｂ）の吸熱量が結晶の融解吸熱量の８％以上、特に１０乃至２０％の熱量を有すること、

２．疑似結晶の消失に伴う吸熱ピーク（Ｓ）の吸熱量が結晶の融解吸熱量の５％以上、特に７乃至１５％の熱量を有すること、

３．前記ポリエステルのガラス転移点よりも高く且つ前記ポリエステルの結晶融解開始温度よりも低い温度領域に疑似結晶の消失に伴う吸熱ピーク（Ｂ）の吸熱量が、底部中心部で最も大きく、肩部で次ぎに大きく、且つ胴部で最も小さいこと、

４．前記容器がプリフォームの一次ブロー成形と、一次ブロー成形品の底部、胴部及び肩部を含めた熱処理と、熱処理品の二次ブロー成形とにより形成されていること、

５．前記底部が周方向に交互に配置された足部と谷部とからなり且つ前記谷部が容器軸方向下方に凸の仮想曲面上に位置する自立構造を有すること、

が好ましい。

【００１１】

【発明の実施の形態】

本発明による延伸ブロー成形容器の一列を説明するための図１において、この容器は、樹脂の二軸延伸ブロー成形によって形成された口頸部１、肩部２、胴部３及び底部４を備え

ており、底部４はその中心に底中心部５を有し且つ周辺に複数の谷部６と複数の足部７とを交互に有している。谷部６は底方向に凸の仮想曲面上に位置しており、一方谷部間に位置する足部７は、谷部６よりも底方向に突出して設けられている。足部７は中央の付け根から径外方向及び軸外方向にのびている先端部８が接地部となっている。
この容器の肩部２、胴部３及び底部４は延伸配向されている。

【００１２】

これらの肩部２、胴部３及び底部４は、容器の製造に用いたポリエステルの結晶構造を有するが、少なくとも底部中心部５は上記の結晶に加えて疑似結晶をも有している。
このポリエステルの結晶の存在は、示差走査熱量計（ＤＳＣ）測定において結晶の融解に伴う吸熱ピーク（Ａ）として観測されるが、上記の疑似結晶の存在も同じ示差走査熱量計測定において、疑似結晶の消失に伴う吸熱ピーク（Ｂ）として観測される。
示差走査熱量計における測定は、試料を２０℃から１０℃／ｍｉｎの速度で昇温させて行った。
本発明の延伸ブロー成形容器の少なくとも底部中心部５では、前記ポリエステルのガラス転移点（Ｔｇ）よりも高く且つ前記ポリエステルの結晶融解開始温度（Ｔｍ’）よりも低い温度領域にこの吸熱ピーク（Ｂ）を有している。

【００１３】

添付図面の図２は、本発明の容器の底部中心部（ゲート残部）のポリエステルの示差走査熱量計の測定曲線であり、結晶の融解に伴う吸熱ピーク（Ａ）の他に、それより低温側に疑似結晶の融解に伴う吸熱ピーク（Ｂ）を有している。
一方、図５は、通常の二軸延伸ブロー成形容器の底部中心部（ゲート残部）のポリエステルの示差走査熱量計の測定曲線であり、結晶の融解に伴う吸熱ピーク（Ａ）は認められるが、疑似結晶の融解に伴う吸熱ピーク（Ｂ）は認められない。

【００１４】

一般に、ポリエステルの結晶には配向結晶と熱結晶とがあるが、これらの結晶では、普通の結晶と同様に分子の状態が低いエネルギー状態となっており、この状態で安定した構造をとっている。
ところで、ラメラ結晶以外のポリエステルの配向結晶では、後に述べるとおり、結晶化度は高々４０％程度のものであり、残りのポリエステルは非晶質状態で存在しており、これが耐熱性の阻害原因となっている。

【００１５】

本発明では、先に述べたとおり、少なくとも底部中心部にポリエステルの本来の結晶とは独立の疑似結晶構造を導入可能であること、及びこの疑似結晶構造の導入により疑似結晶の融解温度以下の温度での耐熱性を向上させ、これにより耐熱性乃至耐熱圧性或いは特に底部が複数の足部及び谷部から成る容器の場合には殺菌後における容器の自立性を顕著に向上させうることを見出したものである。即ち、本発明の容器では、少なくとも底部中心部における非晶質ポリエステルが疑似結晶構造を形成することにより、単なる非晶質ポリエステルに比してエネルギーの低い状態となって安定化し、疑似結晶が消失する温度よりも低い温度での耐熱性が向上するものである。

【００１６】

本発明の容器では、底部中心部のポリエステルが疑似結晶を形成していることの利点が強調されなければならない。特に、足部と谷部とが交互に配置された自立型構造の容器では、下方に突出した足部を除くと、底部中心部が最も低い位置となっており、この底部中心部がクリープで下方に突出変形すると、容器の自立安定性が損なわれることになるのであるが、本発明の容器では、前述した疑似結晶の生成により、このクリープ変形が防止され、耐熱性、耐熱圧性及び自立安定性が向上するものである。

【００１７】

本発明の容器における少なくとも底部中心部における吸熱ピーク（Ｂ）の吸熱量は、結晶の融解吸熱ピーク（Ａ）の吸熱量の８％以上、特に１０乃至２０％の範囲にあることが本発明の目的から好ましい。

底部中心部における吸熱ピーク（Ｂ）の吸熱量が上記範囲を下回ると、上記範囲内にある場合に比して、耐熱性、耐熱圧性及び自立安定性が低下する傾向がある。
一方、疑似結晶の生成には限度があり、吸熱ピーク（Ｂ）の吸熱量があまりにも大きいと、結晶化度が相対的に低下するので、容器強度の点でも耐熱性の点でも好ましくないので、上記範囲にあるのが好ましい。

【００１８】

本発明の容器を構成するポリエステルの結晶の融解吸熱ピーク（Ａ）のピーク温度として求められる融点（Ｔｍ）は、ポリエステルの種類や延伸の程度によっても相違するが、一般に２００乃至２８０℃、特に２２０乃至２７０℃の範囲にある。
一方、疑似結晶の消失に伴う吸熱ピーク（Ｂ）のピーク温度は既に指摘した範囲にあるが、その好適な範囲は容器の加熱殺菌の温度との兼ね合いで、加熱殺菌に際して疑似結晶の消失が生じないように決定されるべきであり、一般に採用される熱間充填や、湯殺菌の場合には、９０乃至１８０℃の範囲にあることが好ましい。

【００１９】

本発明の二軸延伸ブロー成形容器は、通常の一段の二軸延伸ブロー成形で形成しても良いが、好ましくはプリフォームの一次ブロー成形と、一次ブロー成形品の底部、胴部及び肩部を含めた熱処理と、熱処理品の二次ブロー成形とにより形成される。
この製造工程において、一次ブロー成形と二次ブロー成形との中間で行う熱処理が疑似結晶の生成、つまり吸熱ピーク（Ｂ）に影響をもたらし、また二次ブロー成形における歪み量も吸熱ピーク（Ｂ）の大きさに影響をもたらす。

【００２０】

本発明の容器では、上記製造操作に関連して、容器の肩部も示差走査熱量計（ＤＳＣ）測定において、前記ポリエステルのガラス転移点よりも高く且つ前記ポリエステルの結晶融解開始温度よりも低い温度領域に疑似結晶の消失に伴う吸熱ピーク（Ｓ）を有している。

【００２１】

図３は、本発明の容器の肩部のポリエステルの示差走査熱量計の測定曲線であり、結晶の融解に伴う吸熱ピーク（Ａ）の他に、それより低温側に疑似結晶の融解に伴う吸熱ピーク（Ｓ）を有している。
この肩部に疑似結晶が生成していることは、やはり容器肩部での耐熱性や耐熱圧性の向上、例えば熱間充填や湯殺菌工程或いはその冷却過程での肩部の変形を防止して、瓶詰め製品の外観特性を向上させるのに役立つ。

【００２２】

上記の見地から、容器肩部のポリエステルの疑似結晶の消失に伴う吸熱ピーク（Ｓ）の吸熱量が結晶の融解吸熱量の５％以上、特に７乃至１５％の熱量を有することが好ましい。

【００２３】

本発明の延伸ブロー成形容器では、容器胴部のポリエステルは疑似結晶の消失に伴う吸熱ピーク（Ｄ）を有しないか、有するとしてもその吸熱ピーク（Ｄ）はかなり小さい。
その理由としては、胴部においては、二次ブロー成形の延伸により、熱処理の過程で生成した疑似結晶が壊れたためと思われる。

【００２４】

図４は、本発明の容器の胴部のポリエステルの示差走査熱量計の測定曲線であり、結晶の融解に伴う吸熱ピーク（Ａ）の他に、それより低温側に疑似結晶の融解に伴う吸熱ピーク（Ｄ）を有しているが、そのピーク面積（吸熱量）はかなり小さいものである。

【００２５】

本発明の容器においては、ポリエステルのガラス転移点よりも高く且つ前記ポリエステルの結晶融解開始温度よりも低い温度領域に疑似結晶の消失に伴う吸熱ピークの吸熱量が、底部中心部で最も大きく、肩部で次ぎに大きく、且つ胴部で最も小さいという特徴を有している。
即ち、底部中心部の上記吸熱ピークの吸熱量をH_B、肩部の上記吸熱ピークの吸熱量をH_S及び胴部の上記吸熱ピークの吸熱量をH_Dとすると、これらの関係は、一般に下

記式（１）
$H_B > H_S > H_D$ （１）
で表される関係にある。
【００２６】
上記のポリエステルの疑似結晶の分布を有する容器は、容器全体としてみた耐熱性や耐熱圧性のバランスに特に優れているという利点を有している。分子配向の程度が最も小さくしかも自立安定性の点で最も重要な底部中心部では疑似結晶化の程度が大きく、分子配向の程度が最も大きい胴部では疑似結晶化の程度が小さく、分子配向の程度が両者の中間にある肩部では疑似結晶化の程度も両者の中間となっている。
【００２７】
本発明は、底部に周方向に交互に配置された足部と谷部とを有し、谷部が容器軸方向下方に凸の仮想曲面上に位置するワンピース型の自立性容器である場合に特に優れた効果がある。
このタイプの容器では、底部中心部が前記仮想曲面上の最も下方に位置することになるが、本発明によれば加熱殺菌時の底部中心部のクリープなどによる変形を抑えることにより、容器の自立性乃至その安定性が損なわれるのを防止することができる。
【００２８】
［器壁構成］
本発明において、容器の構成材料としては、延伸ブロー成形及び熱結晶化可能な熱可塑性ポリエステル、特にエチレンテレフタレート系熱可塑性ポリエステルが有利に使用されるが、勿論、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどの他のポリエステル、或いはポリカーボネートやアリレート樹脂等とのブレンド物を用いることもできる。
また、容器の構成材料は、主たる材料がポリエステルである範囲内で単層でもよく、２層以上の多層構成であってもよい。
【００２９】
本発明に用いるエチレンテレフタレート系熱可塑性ポリエステルは、エステル反復単位の大部分、一般に７０モル％以上、特に８０モル％以上をエチレンテレフタレート単位を占めるものであり、ガラス転移点（Ｔｇ）が５０乃至９０℃、特に５５乃至８０℃で、融点（Ｔｍ）が２００乃至２７５℃、特に２２０乃至２７０℃にある熱可塑性ポリエステルが好適である。
【００３０】
ホモポリエチレンテレフタレートが耐熱性や耐熱圧性の点で好適であるが、エチレンテレフタレート単位以外のエステル単位の少量を含む共重合ポリエステルも使用し得る。
【００３１】
テレフタル酸以外の二塩基酸としては、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸；コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、ドデカンジオン酸等の脂肪族ジカルボン酸；の１種又は２種以上の組合せが挙げられ、エチレングリコール以外のジオール成分としては、プロピレングリコール、１，４－ブタンジオール、ジエチレングリコール、１，６－ヘキシレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールＡのエチレンオキサイド付加物等の１種又は２種以上が挙げられる。
【００３２】
また、エチレンテレフタレート系熱可塑性ポリエステルにガラス転移点の比較的高い例えばポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート或いはポリアリレート等を５％～２５％程度をブレンドした複合材を用いることができ、それにより比較的高温時の材料強度を高めることができる。
さらに、ポリエチレンテレフタレートと上記のガラス転移点の比較的高い材料とを積層化して用いることもできる。
【００３３】

用いるエチレンテレフタレート系熱可塑性ポリエステルは、少なくともフィルムを形成するに足る分子量を有するべきであり、用途に応じて、射出グレード或いは押出グレードのものが使用される。その固有粘度（Ｉ．Ｖ．）は一般的に０．６乃至１．４ｄＬ／ｇ、特に０．６３乃至１．３ｄＬ／ｇの範囲にあるものが望ましい。

【００３４】

また、本発明の容器では、上述したエチレンテレフタレート系ポリエステルを内外層とし、これに中間層として、リサイクルポリエステル層や、ガスバリアー性樹脂層、酸素吸収性樹脂層などを介在させることができる。

リサイクルポリエステル層としては、使用済みＰＥＴボトルとして回収されるポリエステル破砕品を必要により洗浄し再生したものなどが使用される。

ガスバリアー性樹脂としては、エチレンビニルアルコール共重合体、特にエチレン含有量が２０乃至６０モル％のエチレンビニルアルコール共重合体や、ポリアミド樹脂、特にナイロン６、ナイロン６，６、ポリキシリレンアジパミド（ＭＸＤ６）などが使用される。

酸素吸収剤層としては、公知の酸素吸収性樹脂組成物は何れも使用されるが、代表的なものとして、ポリアミド樹脂、特にＭＸＤ６に遷移金属触媒、特にコバルトのカルボン酸塩を配合したものなどが使用される。

【００３５】

［容器及びその製造］

本発明の延伸ブロー成形容器は、好ましくはプリフォームの一次ブロー成形と、一次ブロー成形品の底部、胴部及び肩部を含めた熱処理と、熱処理品の二次ブロー成形とにより形成される。

【００３６】

この製造工程を説明するための図６において、先ず予備加熱工程において、前述したポリエステルなどから形成されたプリフォーム１０をマンドレル１１で支持し、赤外線加熱装置のような加熱装置１２を用いて、延伸温度に加熱する。

次いで、一次ブロー成形工程において、加熱されたプリフォーム１０を開閉可能なブロー金型１３に入れ、延伸棒１４によりプリフォームを軸方向に引っ張り延伸すると共に、マンドレル１１に保持された口頸部を通して気体を吹き込むことによりプリフォームを周方向にブロー延伸する。この一次ブロー成形において、一次ブロー成形物１５の底形状を所定の形状にするために底金型１６やプレス棒１７を用いることができる。

【００３７】

次いで、一次ブロー成形物１５の底部、胴部及び肩部を含めた熱処理を行う。即ち、この熱処理用の赤外線加熱装置は、底部加熱用の赤外線加熱部１８ａ、胴部加熱用の赤外線加熱部１８ｂ及び肩部加熱用の赤外線加熱部１８ｃを有しており、この加熱により一次ブロー成形物の底部、胴部及び肩部が収縮し、熱固定された熱処理品１９となる。

最後に、二次ブロー成形工程において、熱処理品１９を、底型２０を備え且つ開閉可能な二次ブロー金型２１に入れ、マンドレル１１により保持された熱処理品１９の口頸部より加圧気体を吹き込むことにより、熱処理品をブロー延伸し、最終容器９に成形する。

尚、上記製造工程において、熱処理用の赤外線加熱装置は図７に示すように底部加熱用の赤外線加熱部１８ａとその近傍の赤外線加熱部１８ｄから構成しても良い。

【００３８】

本発明の延伸ブロー成形容器においては、既に指摘したとおり、少なくとも底部中心部が示差走査熱量計分析で吸熱ピークとして現れる疑似結晶を有することが特徴であり、この底部の疑似結晶は前述した熱処理により生成するが、二次ブロー成形によって消失乃至破壊される傾向がある。

従って、底部中心部では、熱処理時に有効に疑似結晶が生成するようにすると共に、二次ブロー成形では底部中心部のブロー延伸の程度を低く押さえることが重要となってくる。

【００３９】

（１）プリフォーム：

本発明の容器の成形には、有底筒状のプリフォームを用いる。本発明に用いるプリフォー

ムは、口頸部、筒状胴部及び閉塞底部から成っており、口頸部にはネジ等の蓋締結機構及び容器保持のためのサポートリング等が設けられており、このプリフォームの口頸部は最終容器の口頸部となるものである。この口頸部は、耐熱性を向上させ且つその密封精度を高めるために、熱結晶化させることができる。

【００４０】

ポリエステルのプリフォームへの成形には、射出成形を用いることができる。即ち、ポリエステルを冷却された射出型中に溶融射出して、過冷却された非晶質のポリエステルプリフォームに成形する。

多層プリフォームの射出成形には、樹脂層の種類に応じた数のスクリュー或いはプランジャーを使用し、多層多重のノズルを通して、共射出成形或いは逐次射出成形を行えばよい。

【００４１】

射出機としては、射出プランジャーまたはスクリューを備えたそれ自体公知のものが使用され、ノズル、スプルー、ゲートを通して前記ポリエステルを射出型中に射出する。これにより、ポリエステル等は射出型キャビティ内に流入し、固化されて延伸ブロー成形用のプリフォームとなる。

【００４２】

射出型としては、容器形状に対応するキャビティを有するものが使用されるが、ワンゲート型或いはマルチゲート型の射出型を用いるのがよい。

射出温度は２７０乃至３１０℃、圧力は２８乃至１１０ｋｇ／ｃｍ^2　程度が好ましい。

【００４３】

必要に応じて行うプリフォームの口頸部の熱結晶化は、これらの部分をそれ自体公知の手段で選択的に加熱することにより行うことができる。ポリエステル等の熱結晶化は、固有の結晶化温度で顕著に生じるので、一般にプリフォームの対応する部分を、結晶化温度に加熱すればよい。加熱は、赤外線加熱或いは誘電加熱等により行うことができ、一般に延伸すべき胴部を熱源から断熱材により遮断して、選択的加熱を行うのがよい。

【００４４】

上記の熱結晶化は、プリフォームの延伸温度への予備加熱と同時に行っても或いは別個に行ってもよい。口部熱結晶化は、プリフォーム底部及び口部を、他の部分と熱的に絶縁した状態で、一般に１４０乃至２２０℃、特に１６０乃至２１０℃の温度に加熱することにより行うことができる。プリフォーム口部の結晶化度は２５％以上であるのがよい。

【００４５】

プリフォームの成形は、圧縮成形によっても行うことができる。

この場合、ポリエステル等の押し出し物を切断することにより形成されたほぼ定量の溶融塊を実質上の温度低下なしに雌型（キャビティ型）内に供給すると共に、供給された溶融塊を直ちに型（コア型）で圧縮成形する。圧縮成形に際しては、型内の残留空気をすみやかに排出しながら、有底胴部と口部とを備えたプリフォームに圧縮成形するのがよい。

圧縮成型によるプリフォームの製造では、底部にゲート残留部のないプリフォームが製造でき、しかも比較的低い圧力でプリフォームの成形ができると共に、プリフォーム成形型中での型の占有時間が短いという利点がある。

【００４６】

プリフォームの延伸温度は、一般に８５乃至１３５℃、特に９０乃至１３０℃の温度が適当であり、その際、プリフォームの底部と胴部の加熱温度差を１０℃以内とすることが好ましい。

尚、プリフォームからの延伸ブロー成形には、成形されるプリフォーム成形品に与えられた熱、即ち余熱を利用して、プリフォーム成形に続いて延伸ブロー成形を行う方法も使用できるが、一般には、一旦過冷却状態のプリフォーム成形品を製造し、このプリフォームを前述した延伸温度に加熱して延伸ブロー成形を行う方法（コールドパリソン法）が好ましい。

その加熱は、赤外線加熱、熱風加熱炉、誘電加熱等のそれ自体公知の手段により行うこと

ができる。一般に、プリフォームの口頸部をコア金型で支持し、赤外線源を備えた加熱装置（加熱炉）内に回転下に保持し、胴部及び底部を均一に延伸温度に加熱するのが望ましい。

【００４７】

延伸倍率は、軸方向延伸倍率を２乃至５倍、特に２．２乃至４倍、周方向延伸倍率を２．５乃至６．６倍、特に３乃至６倍とするのがよい。軸方向延伸倍率は、プリフォーム成形品の軸方向の長さと延伸棒のストローク長とによって決定されるが、周方向の延伸倍率は、プリフォームの径と金型キャビティの径とにより決定される。圧力流体としては、室温或いは加熱された空気や、その他のガス、例えば窒素、炭酸ガス或いは水蒸気等を使用することができ、その圧力は、通常１０乃至４０ｋｇ／ｃｍ^2 ゲージ、特に１５乃至３０ｋｇ／ｃｍ^2 ゲージの範囲にあるのがよい。

また、一次ブロー金型の温度は、一般に１５℃乃至１００℃の範囲にあるのが好ましい。

【００４８】

一次ブロー成形工程において、プリフォームを、コア金型によりその口頸部を支持した状態で、一対の割金型で形成されるキャビティ内に保持する。マンドレルの反対側には、一次ブロー成形品の底形状を規定する底金型も配置する。

プリフォーム内に延伸棒を挿入し、その先端をプリフォーム底部の中心部に押し当てて、プリフォームを軸方向に引っ張り延伸すると共に、プリフォーム内に流体を吹き込んで、プリフォームを周方向に膨張延伸させる。

【００４９】

延伸倍率は、軸方向延伸倍率を２乃至５倍、特に２．２乃至４倍、周方向延伸倍率を２．５乃至６．６倍、特に３乃至６倍とするのがよい。軸方向延伸倍率は、プリフォーム成形品の軸方向の長さと延伸棒のストローク長とによって決定されるが、周方向の延伸倍率は、プリフォームの径と金型キャビティの径とにより決定される。

圧力流体としては、室温或いは加熱された空気や、その他のガス、例えば窒素、炭酸ガス或いは水蒸気等を使用することができ、その圧力は、通常１０乃至４０ｋｇ／ｃｍ^2 ゲージ、特に１５乃至３０ｋｇ／ｃｍ^2 ゲージの範囲にあるのがよい。

【００５０】

一次ブロー成形に際し、延伸棒と同軸に、底金型の側にプレス棒を配置して、引っ張り延伸に際して、プリフォームの底部中心部が延伸棒とプレス棒とにより狭持され、プリフォームの底部の中心部が形成される一次ブロー成形品の中心に正確に位置するように位置規制するのが好ましい。

また、底金型は、２次成形品の底部の高延伸化を促進するために、曲率半径の大きな概ねドーム状の形状をしていることが好ましく、特に底中心部に平坦状部を設けることも有効である。

【００５１】

一次ブロー成形に際して、延伸加工が終了する直前までの間にて、プリフォーム底部の挟み込み部の温度低下を４０℃以内、より好ましくは３０℃以内に維持することが好ましく、これにより、２次成形品の底部をその挟み込み部である底中心部を除き比較的高延伸状態にて薄肉化することができる。

プリフォーム底部の挟み込み部の温度低下を防止するための手段は特に限定されないが、例えば、延伸棒の先端に断熱部材、例えばポリテトラフルオロエチレン製の把持部を装着して、熱伝導による底部中心部の温度低下が可及的に少なくなるようにすることができる。同様の目的で、プレス棒の先端にも、断熱部材、例えばポリテトラフルオロエチレン製の把持部を装着することができる。

【００５２】

得られた一次ブロー成形品の底部は底中心部を除き、配向結晶化度が２０％以上、より好ましくは２５％以上となるように比較的高延伸状態にて配向結晶化させるのが望ましく、１㎜以下、より好ましくは０．８㎜以下の厚みに薄肉化するのが好ましい。

【００５３】

一次ブロー成形品の熱処理工程において、一次ブロー成形品をマンドレルにより支持し、自転させながら、この一次ブロー成形品の底部、胴部及び肩部を赤外線加熱体に対面させる。これにより、一次ブロー成形品は、その底部、胴部及び肩部が赤外線加熱体の赤外線で加熱され、高さ方向及び径方向に収縮し、最終容器形状に対応する二次ブロー金型に収まる形状となる。

【００５４】

本発明によれば、この熱処理により、分子配向された器壁のポリエステルの結晶化と一次ブロー成形による延伸ひずみの緩和と同時に疑似結晶の生成も行われる。疑似結晶の生成は、既に述べたとおり、示差走査熱量計（ＤＳＣ）測定により確認される。

この疑似結晶の消失に伴う吸熱ピーク温度（Ｔｐ）は、熱処理時の温度と密接な関係があり、一般に熱処理温度乃至その近傍にピークが現れる傾向がある。熱処理温度をＴｔとすると、吸熱ピーク温度（Ｔｐ）は一般に、Ｔｔ－１００℃からＴｔ＋４０℃の範囲にある。

【００５５】

熱処理条件は、ポリエステルの種類や一次ブロー成形の条件によっても相違するが、一般的にいって、１５０乃至２２０℃、特に１６０乃至２００℃の温度及び５乃至１５秒間、特に７乃至１０秒間の処理時間の中から、最終容器の疑似結晶の生成の程度が前述した範囲となるように定める。

この熱処理による底部中心部の収縮の程度は胴部や肩部に比して可及的に小さく抑えるのが有利である。この収縮の程度が大きいと、続いて行う二次ブロー成形で延伸ブローの程度が大きくなる傾向があり、疑似結晶の消失の度合いが大きくなるからである。

【００５６】

赤外線放射体からの加熱は、非接触式加熱であるので、底部、胴部及び肩部の収縮が拘束なしに行われ、また、一次ブロー成形品の表面に照射された赤外線は、その一部が器壁に吸収され、残りの一部が器壁を通過し、照射部位に対向する反対側の内面側に至って吸収され、内外面からの赤外線による加熱が極めて効率良く短時間内に均一に行われるという利点がある。

【００５７】

二次ブロー成形工程においては、熱処理された成形品を、コア金型によりその首部を支持した状態で、二次ブロー金型に挿入する。コア金型の反対側には、最終容器の底形状を規定する底金型も挿入する。割型を閉じ、熱処理品内に流体を吹き込んで、熱処理品を二次ブロー成形し、所定の形状の最終容器に形成する。

【００５８】

この二次ブロー成形では、ブローすべき熱処理品は、熱処理による結晶化で弾性率が増加しているので、高い流体圧を用いてブロー成形を行うのがよく、一般に１５乃至４５ｋｇ／ｃｍ^{2}の圧力を用いるのが好ましい。

二次ブロー成形に際して、金型の温度は、５乃至１３５℃の温度に維持して、成形後直ちに冷却が行われるようにしてもよいし、或いは、最終成形品中に冷風等を流して冷却が行われるようにしてもよい。

【００５９】

二次ブロー成形に際して、延伸ブローの程度の大きい部分では、熱処理で生成した疑似結晶が破壊乃至消失する傾向がある。

本発明の容器では、二次ブロー成形に際して、底部中心部の延伸ブローの程度を最も小さくしているので、疑似結晶の残留の程度が最も大きく、胴部では延伸ブローの程度が最も大きいので、疑似結晶の残留の程度が最も小さく、肩部の疑似結晶の残留の程度は底部中心部と胴部との中間の大きさとなる。

【００６０】

二次ブロー成形に際して、熱処理品の底部中心部状は二次ブロー金型の底中心部にできるだけ接近させることが好ましく、これにより疑似結晶の残留の程度を大きくするとともに、延伸ひずみを小さくすることができる。また、最終製品の足部の成形を容易にすること

ができる。
【００６１】
本発明の容器において、密度法により求めた結晶化度は、底部中心部において４０乃至５０％、胴部において３５乃至４５％、及び肩部において３０乃至４０％の範囲にあることが耐熱性や耐圧性の点で望ましい。
密度法による結晶化度（Ｘｃ）は、試料密度（ρ）と非晶密度（ρａｍ、１．３３５ｇ／ｃｍ^3）と結晶密度（ρｃ、１．４５５ｇ／ｃｍ^3）とから、下記式で算出される。
Ｘｃ＝（ρｃ／ρ）×［（ρ－ρａｍ）／（ρｃ－ρａｍ）］
【００６２】
本発明の容器の底部は、周方向に交互に配置された足部と谷部とを有するのが好ましいが、足部の本数を６乃至４本、特に好ましくは６本乃至５本とすることが自立安定性の点で好ましい。
また、谷部は底中心部も含めて、下向きに凸の仮想曲面、例えば概略球面或いは回転楕円面に位置しているが、この曲面の曲率半径は胴部半径の０．９乃至１．２倍の範囲にあることが望ましい。
【００６３】
【実施例】
本発明を次の実施例により更に説明するが、本発明は次の例に限定されるものでは決してない。
【００６４】
実施例１
はじめに、ポリエチレンテレフタレート樹脂からなるプリフォームの口部を適宜手段により結晶化させた後、プリフォームをガラス転移点以上の１１０℃に加熱し、金型温度が６０℃の一次金型によって、延伸倍率が縦３．０倍、横３．０倍、面積９倍の二軸延伸ブロー成形を行い、最終成形品のポリエステルボトルよりも大きい胴径６４．３ｍｍ、高さ２５３．６ｍｍの一次成形品とした。
次に、得られた一次成形品の底部、胴部及び肩部を、８００℃の加熱オーブンで５秒間加熱することによりその表面温度が平均１５０℃となるように加熱して熱収縮させて２次成形品とした。次いで、熱収縮させた２次成形品を金型温度が６０℃の２次金型で二軸延伸ブロー成形を行い、胴径６４．３ｍｍ、高さ２０７．２ｍｍ、内容積５００ｍｌの横断面形状が円形のポリエステルボトルとした。この容器の底部中心部（ゲート残部）の示差走査熱量計の測定曲線を図２に、肩部の示差走査熱量計の測定曲線を図３に、胴部の示差走査熱量計の測定曲線を図４にそれぞれ示す。
このポリエステルボトルに、８５℃の温水を高温充填し、ポリプロピレンから成るプラスチックキャップで密封した。次いで１０分静置後、室温まで冷却した。このときの体積収縮率は、１．８３％であり、耐熱ボトル用途としての許容範囲内であった。
また、５℃、２．６ＧＶの炭酸水を充填後、７０℃の温浴に３２分間浸漬し、室温まで冷却したところ、自立性を保持していた。
したがって、本実施例１のボトルは、耐熱および耐熱圧用途に適用可能である。
【００６５】
比較例１
実施例１において、金型温度を１５０℃とした１次金型のみによる二軸延伸ブロー成形を行って、延伸倍率が縦３倍、横３倍、面積９倍の胴径６９．２ｍｍ、高さ２０９．４ｍｍの横断面が円形のポリエステルボトルを得た。
こうして得られたポリエステルボトルに、８５℃の温水を高温充填し、ポリプロピレンから成るプラスチックキャップで密封した。次いで、１０分静置後、室温まで冷却した。このときの体積収縮率は、０．０２３％であった。
しかしながら、５℃、２．６ＧＶの炭酸水を充填後、７０℃の温浴に３２分間浸漬し、室温まで冷却したところ、底部の突出変形により自立性を失った。
したがって、本比較例１のボトルは、耐熱用途には適用できるが、耐熱圧用途には適用不

可である。

【００６６】

【発明の効果】

本発明によれば、ポリエステルからの延伸ブロー成形容器において、少なくとも底部中心部にポリエステルの本来の結晶とは独立の疑似結晶構造を導入可能であることがわかり、この疑似結晶構造の導入により疑似結晶の融解温度以下の温度での耐熱性を向上させ、これにより耐熱性乃至耐熱圧性或いは特に底部が複数の足部及び谷部から成る容器の場合には殺菌後における容器の自立性をも顕著に向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明による延伸ブロー成形容器を説明するための側面図である。

【図２】本発明の容器の底部中心部（ゲート残部）のポリエステルの示差走査熱量計の測定曲線である。

【図３】本発明の容器の肩部のポリエステルの示差走査熱量計の測定曲線である。

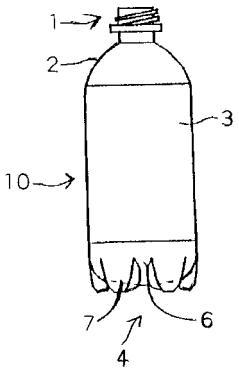
【図４】本発明の容器の胴部のポリエステルの示差走査熱量計の測定曲線である。

【図５】通常の二軸延伸ブロー成形容器の底部中心部（ゲート残部）のポリエステルの示差走査熱量計の測定曲線である。

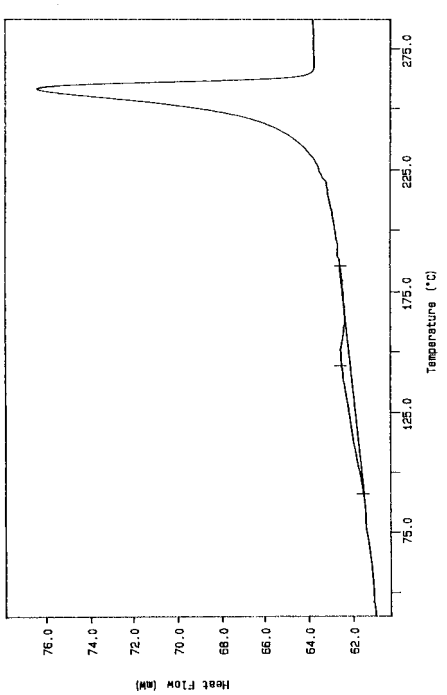
【図６】本発明の二軸延伸ブロー成形容器の製造工程を示す説明図である。

【図７】本発明の二軸延伸ブロー成形容器の製造工程における赤外線加熱装置の他の例を示す図である。

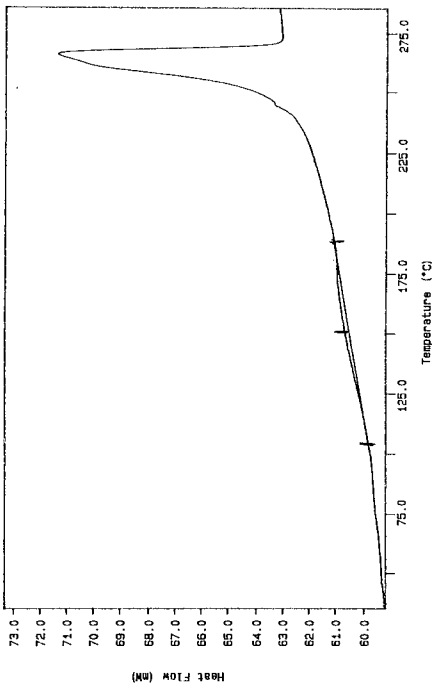
【図１】



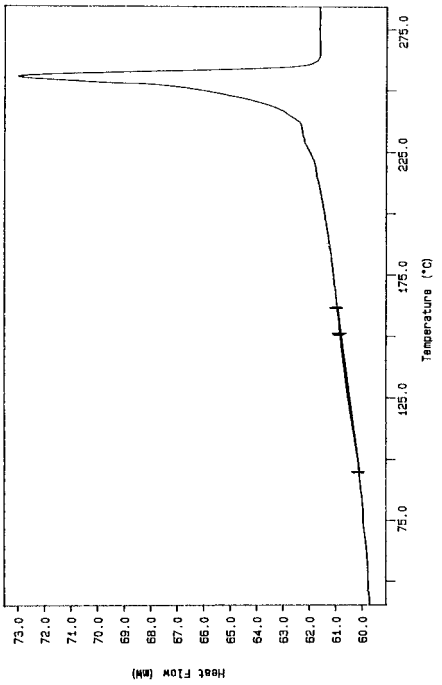
【図２】



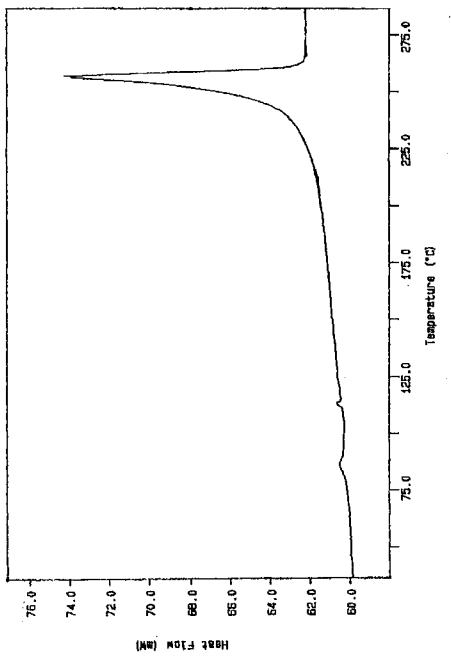
【図３】


Heat Flow (mW)
Temperature (°C)
73.0
72.0
71.0
70.0
69.0
68.0
67.0
66.0
65.0
64.0
63.0
62.0
61.0
60.0
275.0
225.0
175.0
125.0
75.0

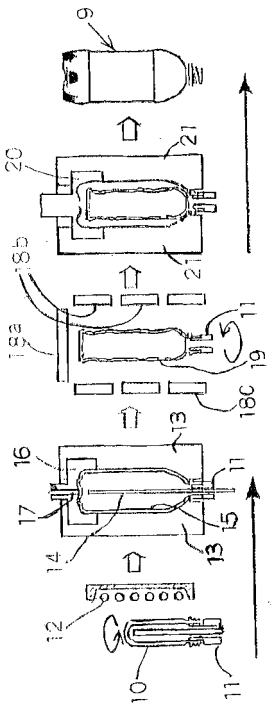
【図４】


Heat Flow (mW)
Temperature (°C)
73.0
72.0
71.0
70.0
69.0
68.0
67.0
66.0
65.0
64.0
63.0
62.0
61.0
60.0
275.0
225.0
175.0
125.0
75.0

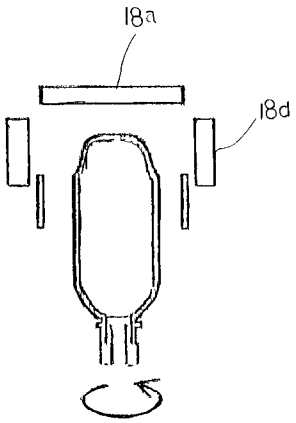
【図５】


Heat Flow (mW)
Temperature (°C)
76.0
74.0
72.0
70.0
68.0
66.0
64.0
62.0
60.0
275.0
225.0
175.0
125.0
75.0

【図６】


9
21
20
18b
18a
11
19
18c
13
16
17
15
14
12
10

【図７】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
Ｂ２９Ｌ 22/00 (2006.01) Ｂ２９Ｌ 22:00

(56)参考文献 特開平１０－０３５６３８（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－２６７５４９（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－２８６８７４（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－０００８７６（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－１８７７６８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
B29C 49/00 - 49/80
B65D 1/00 - 1/48