

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5155570号
(P5155570)

(45) 発行日 平成25年3月6日(2013.3.6)

(24) 登録日 平成24年12月14日(2012.12.14)

(51) Int. Cl.	F 1		
B 6 5 D 1/00 (2006.01)	B 6 5 D	1/00	BRHA
B 6 5 D 1/02 (2006.01)	B 6 5 D	1/00	BSQ
B 6 5 D 65/02 (2006.01)	B 6 5 D	1/02	BSFB
B 2 9 C 49/08 (2006.01)	B 6 5 D	65/02	BSME
B 2 9 K 67/00 (2006.01)	B 2 9 C	49/08	

請求項の数 5 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-19795 (P2007-19795)	(73) 特許権者	000005887 三井化学株式会社 東京都港区東新橋一丁目5番2号
(22) 出願日	平成19年1月30日(2007.1.30)	(74) 代理人	110001070 特許業務法人SSINPAT
(65) 公開番号	特開2007-230652 (P2007-230652A)	(74) 代理人	100103218 弁理士 牧村 浩次
(43) 公開日	平成19年9月13日(2007.9.13)	(72) 発明者	佐々木 豊明 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
審査請求日	平成22年1月6日(2010.1.6)	(72) 発明者	富田 久仁男 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2006-22658 (P2006-22658)	審査官	会田 博行
(32) 優先日	平成18年1月31日(2006.1.31)		最終頁に続く
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

(54) 【発明の名称】 ポリエチレンテレフタレート製中空容器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリエチレンテレフタレートからなり、
容器胴部の平均密度が 1392 kg/m^3 以上 1410 kg/m^3 以下であり、
前記容器胴部の(100)面の平均面配向度が 0.85 以上であり、かつ、
前記容器胴部の 87 における平均貯蔵弾性率が 2.7 GPa 以上 4.2 GPa 以下であることを特徴とするポリエチレンテレフタレート製中空容器。

【請求項2】

容器胴部のヘイズが 5% 以下であることを特徴とする請求項1に記載の中空容器。

【請求項3】

容器胴部の 87 における平均貯蔵弾性率が 3.2 GPa 以上 4.2 GPa 以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の中空容器。

【請求項4】

中空容器に 87 の熱水を充填したときの容量変化率が 2% 以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の中空容器。

【請求項5】

中空容器が、ポリエチレンテレフタレートからなるプリフォームを二軸延伸ブロー成形して一次中間容器とし、一次中間容器を熱収縮させて二次中間容器とし、二次中間容器を二軸延伸ブロー成形して三次中間容器とし、三次中間容器を熱収縮させて四次中間容器とし、四次中間容器を二軸延伸ブロー成形する工程を含む製造方法により得たものであるこ

とを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の中空容器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリエチレンテレフタレート製中空容器に関する。詳しくは、本発明は、容器胴部の面配向度が高く、剛性および耐熱性に優れたポリエチレンテレフタレート製中空容器に関する。剛性が高いと、ポリエチレンテレフタレート製中空容器の軽量化が可能である。

【背景技術】

【0002】

ポリエチレンテレフタレート製の中空容器は、透明性、表面光沢、耐衝撃性、ガスバリア製などに優れるため、各種の飲料、食品、液体洗剤、化粧品などの、主に液体を充填する容器として広く使用されている。このようなポリエチレンテレフタレート製の中空容器を製造する方法としては、ポリエチレンテレフタレートを用いて有底のプリフォームを射出成形し、得られたプリフォームを延伸可能温度まで加熱後、二軸延伸ブロー成形を行う方法が主に採用されている。

【0003】

ところで、飲料を容器に充填する際には、飲料の保存性を向上させるために、85 ~ 90 の飲料を熱間充填し、容器内部を加熱殺菌するのが望ましい。しかしながら、ポリエチレンテレフタレートのガラス転移温度は75 付近であるので、ポリエチレンテレフタレート製中空容器は70 以上の高温にさらされると熱変形を生じやすいという問題がある。飲料などの液体を熱間充填する場合、熱変形を生じて容器の容量変化率が大きくなると、充填量の制御が困難となるため、飲料などの液体を、実用上問題なく熱間充填できる容器としては、87 の熱水充填前後の容量変化率が2%以下であるものが望まれる。

【0004】

ポリエチレンテレフタレート製中空容器の耐熱性を向上させる方法としては、二軸延伸ブロー成形時のブロー金型温度を高温度にして容器延伸部を熱固定（ヒートセット）する方法や、中間成形品を成形し、これを再加熱して再度ブロー成形することにより延伸歪を除去し、かつ延伸部の密度を向上する方法が通常採用されているが、液体を熱間充填するには耐熱性が不十分である場合もあり、さらに耐熱性に優れた中空容器の出現が望まれている。また、剛性に優れ、軽量化された容器の出現も望まれている。

【0005】

特許文献1には、ワンモールド法で金型温度を高温度に維持してブロー成形することにより、高度の結晶配向性を有し耐熱性を有した成形容器を得る方法が記載されている。しかしながら、ワンモールド法では生産性を確保できる金型温度に限界があり、容器胴部の密度も1380 kg/m³までが上限である。従って、容器の弾性率も低く、容器の軽量化には限度がある。

【0006】

特許文献2、3には、プリフォームを一次中間成形品に2軸延伸ブローする一次ブロー成形工程と、この一次中間成形品を加熱して熱収縮させて、再度ブロー成形し最終成形品を得るダブルブロー成形技術が記載されている。この方法では、一次中間成形品を加熱して熱収縮させることにより、一次中間成形品内に生じていた残留歪を大幅に低減させ、結晶化を促進させた耐熱性の高い中空容器を得ることができる。この技術を用いれば容器胴部の密度は1390 kg/m³にまで達するが、結晶の面配向度はワンモールド法に比べて低下する。これは、一次成形品の熱収縮、再ブローの過程において結晶構造に乱れが生じたものと推定される。このような特許文献2、3の技術で得た中空容器は、密度は向上するものの、面配向度が低下するため弾性率は向上しないという問題があり、容器の軽量化には限度がある。

【0007】

また、特許文献4には、熱可塑性樹脂の有底バリソンを、結晶化温度以上熔融温度以下

10

20

30

40

50

に加熱した一次金型でブロー延伸成形し、熱処理（ヒートセット）して一次中間ボトルを製造し、次いで得られた一次中間ボトルを最終ボトル形状の二次金型で成形し、熱処理して二次中間ボトルを製造し、その後、得られた二次中間ボトルを最終ボトル形状の三次金型で成形し、熱処理するという三段階以上のブロー延伸成形により、製品である最終ボトルを製造するプラスチックボトルの成形方法が記載されている。そしてこの方法では、一段階のブロー延伸と加熱で成形する従来のボトルを成形用金型から取り出した際に生じる自然収縮の問題や、耐熱性に劣るといった問題を解決したことが記載されている。

【0008】

特許文献4には、金型の壁面温度が230以上であるとボトル表面に肌荒れが生じて白化することが記載されているが、実際には金型温度を高温にすると熱固定時にボトル表面が金型表面に貼りつき離型困難になる、ボトル内部に球晶が生成し透明性が低下するといった問題が発生する。そのため市場で受け入れられる透明性を確保するためには金型温度は200が限度であり、従って熱固定による結晶化の程度は限られており、ボトルの密度の向上にも限界がある。そのため、この成形方法による容器の弾性率は向上せず、軽量化にも限度がある。

10

【0009】

容器の軽量化をはかるためには、容器の剛性が重要となる。本発明者らは、剛性は容器の弾性率、厚さ、断面形状により決定されることに着目した。ここで、容器胴部の肉厚を大きくすれば剛性は増大するが、使用される樹脂量が多くなるためコスト、リサイクルの面から好ましくない。また断面形状の変更は容器全体のデザインに関わり、容器のハンドリング性や外観など複数の項目に影響するため、容易に実施できないという問題がある。

20

【0010】

一方、容器胴部の弾性率を高くすることができれば、容器の剛性が大きくなり、変形しにくい容器を得ることができる。本発明者らは、鋭意研究の結果、延伸された容器胴部の弾性率を高くするためには、密度および(100)面の面配向度を大きくすればよいことを見出した。そして、容器の剛性が高くなれば、容器の軽量化が図れ、使用樹脂量の削減によるコストダウンや環境負荷低減といった大きな効果が期待できる。

【特許文献1】特開平6-143397号公報

【特許文献2】特開2003-211527号公報

【特許文献3】特開平9-314650号公報

【特許文献4】特開昭59-2820号公報

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、液体の熱間充填を好適に行うことができる、優れた耐熱性、剛性を有するポリエチレンテレフタレート製中空容器を提供することを課題としている。すなわち本発明は、容器胴部の密度が高く、しかも弾性率にも優れ、液体の熱間充填にも十分な耐熱性、剛性を有するポリエチレンテレフタレート製中空容器を提供することを課題としている。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者らは、中空容器の胴部の密度と(100)面の面配向度の高いポリエチレンテレフタレート製中空容器が、貯蔵弾性率が高く、剛性、耐熱性が高く、液体の熱間充填が可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

40

【0013】

本発明のポリエチレンテレフタレート製中空容器は、ポリエチレンテレフタレートからなり、容器胴部の平均密度が 1392 kg/m^3 以上 1410 kg/m^3 以下であり、前記容器胴部の(100)面の平均面配向度が0.85以上であり、かつ、前記容器胴部の87における平均貯蔵弾性率が 2.7 GPa 以上 4.2 GPa 以下であることを特徴としている。

【0014】

50

このような本発明のポリエチレンテレフタレート製中空容器は、容器胴部のヘイズが5%以下であることが好ましい。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、容器胴部の密度が高く、しかも(100)面の面配向度が高く、高温時にも高度な貯蔵弾性率を有し、液体の熱間充填にも充分な耐熱性、剛性を有するとともに、充分な透明性を有するポリエチレンテレフタレート製中空容器を提供することができる。本発明のポリエチレンテレフタレート製中空容器は、容器を薄肉化した場合にも剛性が高く、従来の中空容器よりも軽量化することができ、使用樹脂量を削減することができコストダウンが可能である上、環境負荷を低減することができる。さらに、本発明のポリエチレンテレフタレート製中空容器は、積層などによる異素材の組み合わせや、複合素材の使用を行わずに高度な耐熱性と剛性を達成するものであるため、リサイクルが容易である。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、本発明について具体的に説明する。

ポリエチレンテレフタレート製中空容器

本発明のポリエチレンテレフタレート製中空容器は、胴部および底部を有する形状であれば特に限定されるものではないが、たとえば図1および図2に例示するような、実質的に筒状の胴部13と、胴部13の上端に延在する肩部12と、肩部12の上端に設けられた開口端部11と、胴部13の下端を塞ぐように設けられた底部14とを有する形状であるのが好ましい。本発明のポリエチレンテレフタレート製中空容器が、ポリエチレンテレフタレートからなるプリフォームを二軸延伸ブロー成形してなる容器の場合、胴部13、肩部12及び底部14は延伸部であり、開口端部11は非延伸部である。

20

【0017】

胴部13は実質的に筒状であれば良く、凹みやくびれを有していても良い。図2に示すように、胴部13は六角形に近い形状(概略六角形)の断面を有しているが、胴部13の断面の形状はこれに限定されない。例えば、胴部13の断面は八角形に近い形状(概略八角形)であっても良い。

【0018】

本発明のポリエチレンテレフタレート製中空容器は、貯蔵弾性率に優れ、特に熱間充填時などの高温時における貯蔵弾性率に優れる。発明のポリエチレンテレフタレート製中空容器の容器胴部13の87における平均貯蔵弾性率は、2.7GPa以上4.2GPa以下であり、好ましくは3.0GPa以上4.0GPa以下、より好ましくは3.2GPa以上4.0GPa以下である。本明細書中において、平均貯蔵弾性率とは、容器胴部の各延伸方向(各軸の方向)の貯蔵弾性率を平均した値を示す。一般的な二軸延伸ブロー成形では、容器を長手方向および円周方向に延伸を行うので、平均貯蔵弾性率は容器胴部の垂直方向と円周方向の貯蔵弾性率を平均した値とする。長手方向及び円周方向の各貯蔵弾性率は、それぞれ3箇所以上測定し、平均値を採用するのが好ましい。なお貯蔵弾性率は一般的な動的引張粘弾性測定方法により測定できる。

30

40

【0019】

容器胴部の87における平均貯蔵弾性率が、2.7GPa未満である場合には、容器を軽量化し、容器胴部の平均肉厚を小さくした場合、飲料等を熱間充填する際に不具合が生じる。具体的には、熱間充填温度での容器の剛性が不足するために飲料充填圧力と熱変形により容器が膨張し、充填量のコントロールがし難くなる。また、充填直後のキャッピングや容器搬送において容器にある程度の応力がかかるが、容器を軽量化すると剛性が低下するため容器が変形しやすくなる。

【0020】

本発明の中空容器では、容器胴部13の平均貯蔵弾性率が高く、高温時の剛性に優れることにより、容器を軽量化し、容器胴部の平均肉厚を小さくしても、熱間充填の際に生じ

50

る変形を抑制可能な容器を得ることができる。

【0021】

本発明のポリエチレンテレフタレート製中空容器は、耐熱性に優れ、容器に87の熱水を充填したときの容量変化率が通常2%以下であり、このため熱間充填に使用可能である。容量変化率は小さいほど好ましいが、2%以下であれば充分使用可能である。この容量変化率は、87の熱水を充填したときの、充填前後の容器の容量により求めることができる。また、87の熱水を充填したときの、充填前後において、外観を目視で観察した場合に、歪みなどの有意な変形が見受けられないことが望ましい。

【0022】

本発明のポリエチレンテレフタレート製中空容器は、着色されたものであってもよく、色調を特に限定するものではないが、透明容器として用いる中空容器では、容器胴部のヘイズが5%以下、好ましくは3%以下であるのが望ましい。一般的に容器胴部のヘイズが5%以下であれば、透明性のある容器として好適に使用することができる。

【0023】

本発明のポリエチレンテレフタレート製中空容器は、容器胴部の平均密度が、1392 kg/m³以上1410 kg/m³以下であり、好ましくは1394 kg/m³以上1405 kg/m³以下である。容器胴部の密度が高いことは、結晶化度が高いことを示し、従って容器が高度な剛性を有する。本発明において、容器胴部の平均密度は、容器胴部の任意の3点について測定し、測定値の平均により求めることができる。密度は、粘度勾配管法により測定できる。

【0024】

また本発明の中空容器は、(100)面の面配向度が高く、容器胴部の(100)面の平均面配向度が0.85以上であり、好ましくは0.87以上である。本発明において、平均面配向度は、容器胴部の任意の3点の面配向度を測定し、測定値の平均により求めることができる。面配向度が高いことは配向結晶の乱れが小さい状態であることを示す。面配向度は貯蔵弾性率と相関があり、面配向度が高くなると貯蔵弾性率が高くなる。面配向度はX線回折により測定できる。面配向度は、反射法で角度を20~90°までスキャンさせた時の(100)面のX線回折プロファイルを測定し、ピーク図形の半価幅から求めた。

【0025】

本発明のポリエチレンテレフタレート製中空容器は、ポリエチレンテレフタレートを主とする樹脂からなる。本発明の中空容器を構成する樹脂は、テレフタル酸とエチレングリコールのモノマー単位の合計が100モル%である、純ポリエチレンテレフタレートであるのが好ましいが、主成分であるテレフタル酸とエチレングリコールのモノマー単位の合計を100モル%とするとき、それ以外のモノマーを20モル%以下の範囲で含有しても構わない。

【0026】

含有してもよいモノマーとしては、フタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-スルホンビス安息香酸、4,4'-ピフェニルジカルボン酸、4,4'-スルフィドビス安息香酸、4,4'-オキシビス安息香酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、フマル酸、マレイン酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸等のジカルボン酸、ジエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ドデカメチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコールなどの脂肪族ジオール、シクロヘキサンジメタノールなどの脂環族ジオール、1,3-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,2-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]スルホン、2,2

10

20

30

40

50

-ビス(4- -ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、ビスフェノール類、ハイドロキノン、レゾルシンなどの芳香族基を含むジオール、グルコール酸、ジグルコール酸、乳酸、3-ヒドロキシブチル酸、p-ヒドロキシ安息香酸、m-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシメチル安息香酸、m-ヒドロキシメチル安息香酸、p-(2-ヒドロキシエチル)安息香酸、m-(2-ヒドロキシエチル)安息香酸等のヒドロキシカルボン酸単位が挙げられる。

【0027】

樹脂合成に用いる重合触媒としては、ナトリウムなどのアルカリ金属、マグネシウムなどのアルカリ土類金属や、アルミニウム、亜鉛、スズ、チタン、銅、ニッケル、コバルト、ジルコニウム、ゲルマニウム、鉄、アンチモン、バナジウム、などの金属の有機錯体、酸化物、単体を用いることができるが、特に、亜鉛、スズ、チタン、コバルト、ゲルマニウム、アンチモンなどの遷移金属の有機錯体あるいは、酸化物が好ましく、二酸化ゲルマニウムが特に好ましい。

10

【0028】

樹脂合成は、各種安定剤や着色防止剤の存在下で行っても構わない。安定剤や着色防止剤としては、リン化合物や、ヒンダードフェノール化合物などが例示される。これらの中では、特にリン化合物を含有するのが好ましい。リン化合物としては、リン酸、亜リン酸、ポリリン酸などの無機リン化合物、トリメチルリン酸やジフェニルリン酸などのリン酸エステル化合物、トリフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイトなどの亜リン酸エステル化合物などがあげられる。また本発明の中空容器を構成する樹脂は、合成された後に必要に応じて各種添加剤を添加したものであってもよい。

20

【0029】

本発明の中空容器を構成するポリエチレンテレフタレート固有粘度(IV)は、一般に0.60~1.40dl/gが好ましく、0.65~0.90dl/gの範囲にあるのが特に好ましい。

ポリエチレンテレフタレート製中空容器の製造方法

上述した本発明のポリエチレンテレフタレート製中空容器は、特に限定されるものではないが、例えば、上述した本発明の中空容器を構成するのに好ましいポリエチレンテレフタレート樹脂を原料として用いて、以下に示す方法で好適に製造することができる。

30

【0030】

本発明の中空容器は、ポリエチレンテレフタレートからなるプリフォームを成形し、プリフォームを二軸延伸ブロー成形して製造することができる。

・プリフォームの成形

本発明の中空容器の原料であるポリエチレンテレフタレートは、熔融状態で水が存在すると加水分解反応が速やかに進行し劣化する。これを防止するため、あらかじめ原料のポリエチレンテレフタレート樹脂を乾燥しておくことが重要である。乾燥方法は特に限定されるものではないが、除湿エア気流下で150~160℃、4時間程度乾燥することが好ましい。乾燥後の樹脂中の水分量は100ppm以下であることが好ましく、特に50ppm以下であることが好ましい。

40

【0031】

プリフォームは、通常射出成形により製造する。プリフォームの射出成形は一般的な射出成形機を使用し実施する。射出シリンダー温度は270~300℃に設定することが好ましい。また、金型温度は透明性の良いプリフォームを得るために、5~15℃に設定することが好ましい。成形条件は使用する射出成形機やプリフォーム形状などに応じて適宜設定することができる。

【0032】

本発明の中空容器を製造する中間成形体として好適に用いることのできるプリフォームの形状の一例を図3に示す。このプリフォームは、開口端部11と円筒状の胴部15および中空な半円球の底部16から構成され、開口端部11の外面には、ネジ部が形成されて

50

おり、ネジ部にキャップが吻合するようになっている。

【0033】

得られたプリフォームは、開口端部に耐熱性を付与するため、開口端部を結晶化することが好ましい。結晶化の方法は特に限定されないが、開口端部を赤外線ヒーターで180まで加熱し、所定の時間その状態を保持し結晶化させた後、開口端部の寸法調整する方法を好適に採用することができる。

・中空容器の成形

次いで、二軸延伸ブロー成形機を使用し、上記で得た開口端部を結晶化したポリエチレンテレフタレート製のプリフォームから、中空容器の成形を行う。ブロー成形についても従来から使用されているブロー成形機を使用し実施することができる。

10

【0034】

本発明のポリエチレンテレフタレート製中空容器は、二軸延伸ブロー成形と熱収縮を繰り返して行うことにより、好適に製造することができる。具体的には、たとえば、プリフォームを二軸延伸ブロー成形して一次中間容器とし、これを熱収縮させて二次中間容器とし、これを二軸延伸ブロー成形して三次中間容器とし、これを熱収縮させて四次中間容器とし、さらにこれを二軸延伸ブロー成形して製品である中空容器を製造することができる。

【0035】

二軸延伸ブロー成形と熱収縮の回数は限定されるものではないが、好ましくは二軸延伸ブロー成形を3～5回、より好ましくは上記のように3回行う方法を採用するのが望ましい。

20

【0036】

熱収縮させる工程は、赤外線ヒーターなどを用いて行うことが好ましい。このような加熱方法では、中間容器の胴部をより均一に加熱することができる。熱収縮した中間容器は、冷却することなくそのまま次工程のブロー成形に供することが好ましい。

【0037】

以下、二軸延伸ブロー成形を3回行う場合についてさらに詳細に説明する。

第一に、開口端部を結晶化したプリフォームの胴部を赤外線ヒーターにより90～140まで加熱し、金型温度を20～180、好ましくは30～160に設定したブロー金型内に入れ、開口端部から縦方向延伸のための延伸ロッドを挿入し、それと同時にもしくは逐次に圧縮空気を吹き込み一次中間容器とする。面積延伸倍率(=プリフォーム延伸部の表面積と一次中間容器延伸部の表面積の比)は10～15倍が好ましい。また、面配向度を低下させないためには、後述する一次中間容器の熱収縮および三次中間容器の熱収縮の収縮量が小さいほうが好ましい。収縮量は容器の残留応力と加熱温度により決定され、残留応力が大きいほど、加熱温度が高いほど収縮量は大きくなる。一方、密度は加熱温度が高いほど上昇する。従って、一次中間容器のブロー成形であらかじめ配向結晶化を促進し残留応力を低減した容器を使用すれば、加熱温度を高くすることが可能となり、高密度化が達成できる。一次中間容器のブロー金型温度を高温に設定すると容器胴部と金型表面が接触した際、容器胴部が熱固定され、配向結晶化が促進すると同時に延伸で生じた残留応力が低減でき、本発明に好適な一次中間容器となる。

30

40

【0038】

一次中間容器の胴部を、赤外線ヒーターにより170～250、好ましくは180～230まで加熱し、熱収縮した一次中間容器を二次中間容器とする。面配向度を低下させないためには、収縮量が小さいほうが好ましい。具体的には、次工程でブロー成形する三次中間容器のブロー金型に挿入できる寸法に収縮させることが好ましく、収縮させずぎると面配向度は低下する。収縮量は加熱温度、一次中間容器の延伸倍率、残留応力によって制御可能である。

【0039】

加熱された二次中間容器を、金型温度を20～180、好ましくは30～180に設定したブロー金型内に入れ、開口端部から縦方向延伸のための延伸ロッドを挿入し、そ

50

れと同時にしくは逐次に圧縮空気を吹き込み三次中間容器とする。三次中間容器の寸法は一次中間容器と最終容器のほぼ中間が好ましい。そうすることにより熱収縮の収縮量を小さくし、かつ段階的に密度を向上することが可能となる。

【0040】

さらに三次中間容器の胴部を赤外線ヒーターにより170～250℃、好ましくは180～230℃まで加熱し、熱収縮した三次中間容器を四次中間容器とする。二次中間容器同様、最終容器のブロー金型に挿入できる寸法に収縮させることが好ましく、収縮させすぎると面配向度は低下する。

【0041】

加熱された四次中間容器を、金型温度を20～180℃、好ましくは30～160℃に設定したブロー金型内に入れ、開口端部から縦方向延伸のための延伸ロッドを挿入し、それと同時にしくは逐次に圧縮空気を吹き込み最終容器とする。金型温度を高温に設定することにより延伸で生じる残留応力を低減し、熱水充填で容量変化の小さい容器を得ることが出来る。またプリフォームと最終容器の面積延伸倍率は7～13倍が好ましい。

【0042】

このようにして得られたポリエチレンテレフタレート製中空容器は、容器胴部の平均密度が1392kg/m³以上1410kg/m³以下、前記容器胴部の(100)面の平均面配向度が0.85以上であり、かつ、容器胴部の87°における平均貯蔵弾性率が2.7GPa以上4.2GPa以下の条件を満たし、耐熱性に優れ、液体の熱間充填などの高温下においても剛性に優れたものとする事ができる。

【0043】

実施例

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0044】

本発明において、各種物性および特性の、測定法ならびに評価法は以下のとおりである。

(ジエチレングリコールの定量)

ポリエチレンテレフタレートを1g秤量し、モノエタノールアミン3ml中にて280℃で加熱し加水分解した。放冷後、高純度テレフタル酸で中和し、溶液をNo.5C濾紙にてろ過した。得られたろ液1μlをガスクロマトグラフに注入してジエチレングリコール含量を定量した。

(容器胴部の平均貯蔵弾性率)

容器胴部の十分に延伸された任意の箇所から20mm×2mmの切片を切り出し、レオメトリック社製RSAIIを使用して、引張モードでの87°における貯蔵弾性率を測定した。周波数は1Hzとした。前記の貯蔵弾性率測定を容器の縦方向、円周方向それぞれ各三点実施し、測定値を平均した数値を本発明における平均貯蔵弾性率とした。

(容器の耐熱性：容量変化率評価)

成形後の容器に水を満たし重量を測定し、水の密度から容器容量を測定した。次いで、その容器に87°の熱水を充填し冷却した後の容器容量を同様に測定する。熱水充填前後の容器容量より容量変化率を算出する。前記容量変化率が2%以下の容器を耐熱性良好と判断した。

(容器の耐熱性：熱変形評価)

得られた容器に87°の熱水を充填し、熱変形の評価を行った。外観を目視観察し、歪みなどの有意な熱変形の有無を評価した。

(容器の透明性)

容器胴部の十分に延伸された任意の箇所から30mm×30mmの切片を切り出し、ヘイズメーターにてヘイズを測定した。

(容器胴部の密度)

容器胴部の十分に延伸された任意の3点の箇所から20mm×20mmの切片を切り出

10

20

30

40

50

し、それぞれについて粘度勾配管法により密度を測定し、平均値を求めた。

(容器胴部の面配向度)

容器胴部の十分に延伸された任意の3点の箇所から30mm×30mmの切片を切り出し、X線により面配向度を測定した。容器内面、外面について軸方向、円周方向の面配向度を測定し平均値を用いた。面配向度は、反射法で角度を20～90°までスキャンさせた時の(100)面のX線回折プロファイルを測定し、ピーク図形の半価幅から求めた。

[実施例1]

(プリフォーム成形)

ポリエチレンテレフタレート(三井化学製:J125、IV=0.77dl/g、ジエチレングリコール共重合量1.3重量%)を除湿エア乾燥機により160、4時間乾燥した。乾燥したペレットを射出成形機(名機製作所製:M-70B、スクリュウ径:32mm)のホッパーに投入した。ホッパー内も樹脂の吸湿を防止するため除湿エアを流通した。成形温度はノズルを300、シリンダーを285に設定した。スクリュウ回転数150rpmで樹脂の計量を行い、その後、金型に溶融した樹脂を射出した。金型には冷却用配管を設け、10の冷却水を流通させた。溶融した樹脂を金型内で15秒間冷却し、樹脂が固化したら金型から取り出した。このときの成形サイクルは30秒であった。また得られたプリフォームは図1に示すように、開口端部に蓋を閉めるためのネジ部と容器保護のためのサポートリングを有する有底のプリフォームである。プリフォームの寸法は胴部中央外径25.0mm、中央内径17.5mm、全長92.0mm、開口端部からサ

10

20

【0045】

上記の射出成形で得られたプリフォームの開口端部を赤外線ヒーターで加熱し結晶化した。

(容器成形)

開口端部を結晶化したプリフォームを、二軸延伸ブロー成形機(Sidel製:SB0-LAB)により一次中間容器に成形した。この二軸延伸ブロー成形機ではプリフォームを赤外線ヒーターゾーン内に送り込み、プリフォームを回転しながら赤外線を照射することによりプリフォーム胴部を均一に加熱する。その後プリフォームは赤外線ヒーターゾーンからブロー金型内に移送され、開口端部より延伸ロッドが挿入され縦方向に延伸された後、圧縮空気が吹き込まれ一次中間容器の形状にブロー成形される。延伸直前のプリフォーム胴部の温度は110であった。ブロー金型温度は30とした。得られた一次中間容器は全高275mm、胴部中央外径77mmであった。

30

【0046】

一次中間容器を二軸延伸ブロー成形機(Sidel製:SRCF-LAB)により三次中間容器に成形した。この二軸延伸ブロー成形機では一次中間容器が回転しながら赤外線ヒーターゾーン内を通過することにより、一次中間容器胴部を均一に加熱する。加熱された一次中間容器の胴部は延伸応力のため収縮し二次中間容器となる。赤外線ヒーターゾーン出口で放射温度計により測定した二次中間容器胴部の温度は200であった。その後二次中間容器は赤外線ヒーターゾーンからブロー金型に移送され、開口端部より延伸ロッドが挿入され縦方向に延伸された後、圧縮空気が吹き込まれ三次中間容器の形状にブロー成形される。ブロー金型温度は30とした。一次中間容器は全高238mm、胴部中央外径70mmであった。

40

【0047】

次に、得られた三次中間容器を二軸延伸ブロー成形機(Sidel製:SRCF-LAB)により最終容器に成形した。この二軸延伸ブロー成形機では三次中間容器が回転しながら赤外線ヒーターゾーン内を通過することにより、三次中間容器胴部を均一に加熱する。加熱された三次中間容器の胴部は延伸応力のため収縮し四次中間容器となる。赤外線ヒーターゾーン出口で放射温度計により測定した四次中間容器胴部の温度は200であっ

50

た。その後四次中間容器は赤外線ヒーターゾーンからブロー金型に移送され、開口端部より延伸ロッドが挿入され縦方向に延伸された後、圧縮空気が吹き込まれ最終容器の形状にブロー成形される。ブロー金型温度は30とした。最終容器は全高208mm、胴部中央外径68mmであった。

【0048】

得られた最終容器であるポリエチレンテレフタレート製中空容器について、上述の方法により各種特性を測定あるいは評価した。結果を表1に示す。

[実施例2]

実施例1と同様の方法で、一次中間容器および三次中間容器の加熱条件を変更し最終容器を成形した。赤外線ヒーターゾーン出口で放射温度計により測定した二次中間容器胴部の温度は215であった。赤外線ヒーターゾーン出口で放射温度計により測定した四次中間容器胴部の温度は230であった。

【0049】

得られた最終容器について、実施例1と同様に各種特性を測定あるいは評価した。結果を表1に示す。

[実施例3]

実施例1と同様の方法で、一次中間容器のブロー金型温度、一次中間容器および三次中間容器の加熱条件を変更し最終容器を成形した。一次中間容器のブロー金型温度を130とした。また、赤外線ヒーターゾーン出口で放射温度計により測定した二次中間容器胴部の温度は215であった。赤外線ヒーターゾーン出口で放射温度計により測定した四次中間容器胴部の温度は230であった。

【0050】

得られた最終容器について、実施例1と同様に各種特性を測定あるいは評価した。結果を表1に示す。

[実施例4]

実施例1と同様の方法で、プリフォームの重量、一次中間容器および三次中間容器の加熱条件、最終容器ブロー金型温度を変更し最終容器を成形した。プリフォームの重量を26.0gであった。赤外線ヒーターゾーン出口で放射温度計により測定した二次中間容器胴部の温度は200であった。赤外線ヒーターゾーン出口で放射温度計により測定した四次中間容器胴部の温度は220であった。最終容器ブロー金型温度は150であった。

【0051】

得られた最終容器について、実施例1と同様に各種特性を測定あるいは評価した。結果を表1に示す。

[実施例5]

重合触媒に二酸化ゲルマニウムを用い、テレフタル酸とエチレングリコールから合成したポリエチレンテレフタレート(IV=0.78dl/g、ジエチレングリコール共重合量1.0重量%)を使用し、実施例1と同様の方法で、プリフォーム成形、容器成形を行い最終容器を得た。

【0052】

得られた最終容器について、実施例1と同様に各種特性を測定あるいは評価した。結果を表1に示す。

[実施例6]

(ポリエチレンテレフタレートの製造)

高純度テレフタル酸13kg、エチレングリコール5.83kg、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド20%水溶液6.88gをオートクレーブに仕込み、圧力1.7kg/cm²、260の窒素雰囲気下にて6時間、攪拌しながら反応させた。この反応により生成した水は常時系外に留去した。

【0053】

次に、酢酸アンチモンを190に加熱して溶解させたエチレングリコール溶液を反応

10

20

30

40

50

系に加え、20分間攪拌した後、酢酸コバルト、85%リン酸を加えた。1時間かけて285まで昇温し、系内を2torrまで減圧し、さらに50分反応させ、エチレングリコールを系外に留去した。反応終了後、反応物を反応器外にストランド状に抜き出し、水中に浸漬、冷却した後、ストランドカッターによりチップ状に裁断した。

【0054】

以上の液相重縮合によって得られたポリエチレンテレフタレートのテトラクロロエタン/フェノール混合溶媒(重量比1/1)中、25で測定した固有粘度は0.54dl/gであった。

【0055】

このように液相重縮合して得られたポリエチレンテレフタレートはさらに、窒素雰囲気下170、2時間で乾燥するとともに結晶化を行った後、バッチ式固相重合装置で、窒素流量をポリエチレンテレフタレート1kgに対して、22Nm³/時間とし、窒素雰囲気下215で13.0時間固相重縮合を行った。このようにして得られたポリエチレンテレフタレートの固有粘度は0.79dl/gであり、ジエチレングリコール共重合量1.0重量%であり、原子吸光分析法で測定したアンチモン元素含有量は231ppm、リン元素の含有量は15ppm、コバルト元素の含有量は8ppmであった。

【0056】

前記のポリエチレンテレフタレートを使用し、実施例1と同様の方法で、実施例1と同様の方法で、プリフォーム成形、容器成形を行い最終容器を得た。

得られた最終容器について、実施例1と同様に各種特性を測定あるいは評価した。結果を表1に示す。

[実施例7]

(チタン触媒の製造)

1000mlガラス製ビーカーに脱イオン水500mlを秤取し、氷浴にて冷却した後攪拌しながら四塩化チタン5gを滴下した。塩化水素の発生が止まったら氷浴より取り出し、室温下で攪拌しながら25%アンモニア水を滴下し、液のpHを9にした。これに、室温下で攪拌しながら15%酢酸水溶液を滴下し、液のpHを5にした。生成した沈殿物を濾過により分離した。この沈殿物を脱イオン水で5回洗浄した。洗浄後の沈殿物を、20重量%エチレングリコール含有水に30分間浸した後、固液分離は洗浄時同様に濾過により行った。洗浄後のチタン化合物を40、1.3kPa(10Torr)、20時間の減圧乾燥で水分を除去し、固体状チタン化合物を得た。得られた固体状チタン化合物はエチレングリコールに溶解する前に10~20μm程度の粒子に粉碎した。

【0057】

ICP分析法により測定した固体状チタン化合物中のチタンの含有量は、35.4重量%であった。

次に、200mlガラス製フラスコにエチレングリコール100gを秤取し、これに上記固体状チタン化合物を0.34g添加し、150で1時間加熱して溶解させた。ICP分析法により測定した溶液中のチタンの含有量は、0.12重量%であった。また、ヘイズメーター(日本電色工業(株)製、ND-1001DP)を用いて測定したこの溶液のヘイズ値は1.5%であった。

【0058】

このようにして製造したチタン化合物触媒溶液を重縮合触媒として、以下のポリエステル製造に用いた。

(ポリエステルの製造)

高純度テレフタル酸13kg、エチレングリコール4.93kg、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド20%水溶液6.88gをオートクレーブに仕込み、圧力1.7kg/cm²、260の窒素雰囲気下にて6時間、攪拌しながら反応させた。この反応により生成した水は常時系外に留去した。

【0059】

次に前記のチタン化合物溶液触媒201gを反応系に加え、20分間攪拌した後、85

10

20

30

40

50

%リン酸 1.26 g を加えた。

1時間かけて280 まで昇温し、系内を2 torrまで減圧し、さらに50分反応させ、エチレングリコールを系外に留去した。

【0060】

反応終了後、反応物を反応器外にストランド状に抜き出し、水中に浸漬、冷却した後、ストランドカッターによりチップ状に裁断した。

以上の液相重縮合によって得られたポリエチレンテレフタレートの特ラククロエタン/フェノール混合溶媒(重量比1/1)中、25 で測定した固有粘度は0.54 dl/gであり、COOH基濃度は25当量/トンであった。

【0061】

このように液相重縮合して得られたポリエチレンテレフタレートはさらに、窒素雰囲気下170、2時間で乾燥するとともに結晶化を行った後、バッチ式固相重合装置で、窒素流量をポリエチレンテレフタレート1 kgに対して、22 Nm³/hrとし、窒素雰囲気下225 で9時間固相重縮合を行った。このようにして得られたポリエチレンテレフタレートの固有粘度は0.78 dl/gであり、ジエチレングリコール共重合量は1.0 wt%、原子吸光分析により測定したチタンの含有量は16 ppmであった。

【0062】

前記のポリエチレンテレフタレートを使用し、実施例1と同様の方法で、実施例1と同様の方法で、プリフォーム成形、容器成形を行い最終容器を得た。

得られた最終容器について、実施例1と同様に各種特性を測定あるいは評価した。結果を表1に示す。

[比較例1]

実施例1と同様の方法で、プリフォームの成形および一次中間容器の成形を行った。次いで、得られた一次中間容器を、二軸延伸ブロー成形機(Sidel製:SRCF-LAB)により最終容器に成形した。最終容器の成形において、赤外線ヒーターゾーン出口で放射温度計により測定した一次中間容器胴部の温度は200 であり、ブロー金型温度は150 であった。最終容器は全高208 mm、胴部中央外径68 mmであった。

【0063】

得られた最終容器について、実施例1と同様に各種特性を測定あるいは評価した。結果を表1に示す。

[比較例2]

実施例1と同様の方法で、プリフォームの成形および一次中間容器の成形を行った。次いで、得られた一次中間容器を、二軸延伸ブロー成形機(Sidel製:SRCF-LAB)により最終容器に成形した。最終容器の成形において、赤外線ヒーターゾーン出口で放射温度計により測定した一次中間容器胴部の温度は230 であり、ブロー金型温度は30 であった。最終容器は全高208 mm、胴部中央外径68 mmであった。

【0064】

得られた最終容器について、実施例1と同様に各種特性を測定あるいは評価した。結果を表1に示す。

[比較例3]

実施例4と同様の方法で、開口端部を結晶化したプリフォームを得た。次いで、得られたプリフォームを、二軸延伸ブロー成形機(Sidel製:SBO-LAB)により最終容器に成形した。最終容器の成形において、延伸直前のプリフォーム胴部の温度は110 であった。ブロー金型温度は150 とした。最終は全高208 mm、胴部中央外径68 mmであった。

【0065】

得られた最終容器について、実施例1と同様に各種特性を測定あるいは評価した。結果を表1に示す。

【0066】

10

20

30

40

【表 1】

	平均貯蔵 弾性率 (GPa)	容量変化 率 (%)	熱変形	ヘイズ (%)	平均密度 (kg/ m ³)	平均面配 向度
実施例 1	3.3	1.8	無	2.2	1392	0.87
実施例 2	3.2	1.1	無	2.5	1398	0.85
実施例 3	3.5	1.3	無	1.8	1396	0.88
実施例 4	3.3	1.6	無	1.9	1395	0.87
実施例 5	3.3	1.6	無	2.6	1392	0.87
実施例 6	3.3	1.6	無	3.4	1392	0.87
実施例 7	3.3	1.6	無	2.2	1392	0.87
比較例 1	2.6	1.5	無	2.0	1390	0.84
比較例 2	2.3	1.7	無	3.3	1396	0.82
比較例 3	2.1	2.3	有	1.2	1380	0.88

【産業上の利用可能性】

【0067】

本発明のポリエチレンテレフタレート製中空容器は、各種用途の容器として広く用いることができ、特に、飲料、化粧品、食品、液体洗剤、薬品などの液状物を熱間充填する容器として好適に利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0068】

【図 1】図 1 は、PET 容器の形状の一例である。

【図 2】図 2 は、図 1 に示した容器の胴部断面図である。

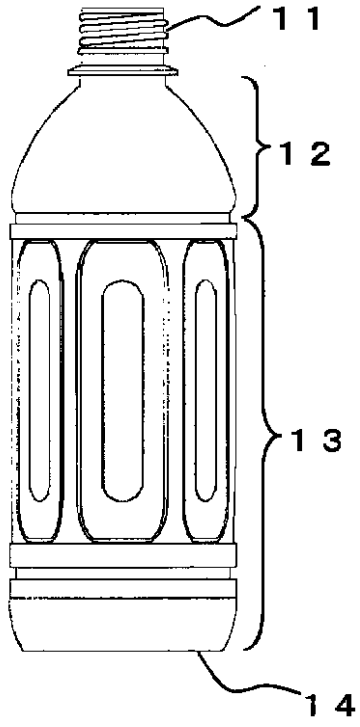
【図 3】図 3 は、PET 容器のプリフォーム形状の一例である。

【符号の説明】

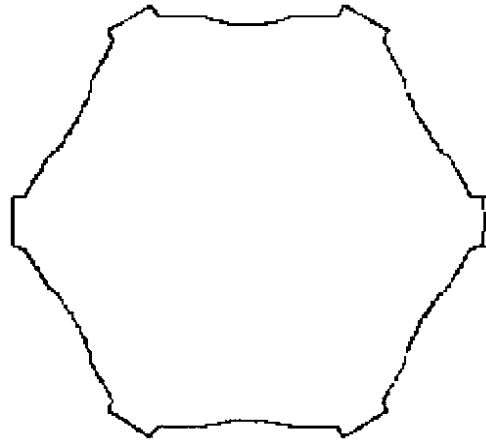
【0069】

- 11：開口端部
- 12：容器の肩部
- 13：容器の胴部
- 14：容器の底部
- 15：プリフォームの胴部
- 16：プリフォームの底部

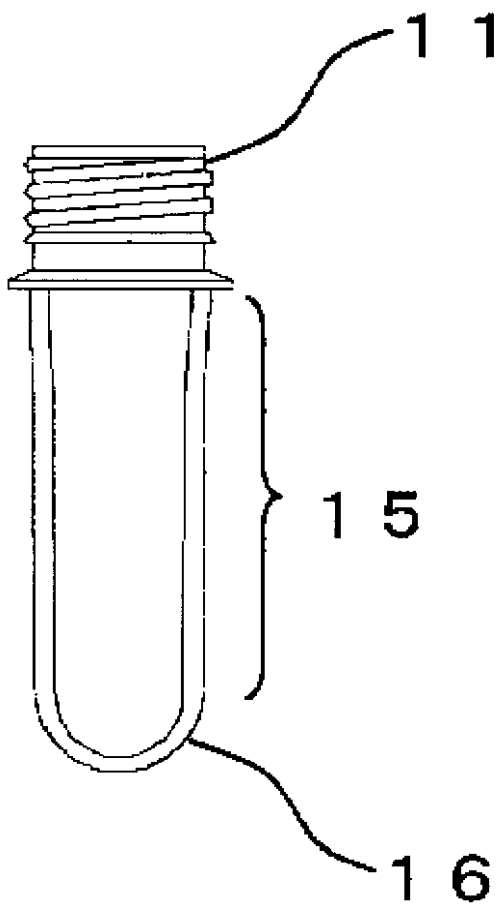
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 2 9 L 22/00 (2006.01) B 2 9 K 67:00
B 2 9 L 22:00

(56)参考文献 特開2005-162305(JP,A)
特開昭59-103832(JP,A)
特開平05-200839(JP,A)
特開2000-079929(JP,A)
特開平11-106616(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B 6 5 D 1 / 0 0
B 6 5 D 6 5 / 0 0
B 2 9 C 4 9 / 0 0