(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4130001号
(P4130001)
(45)発行日　平成20年8月6日(2008.8.6)　(24)登録日　平成20年5月30日(2008.5.30)

(51)Int.Cl.　　F I
B29C 49/06 (2006.01)　B29C 49/06
B29B 11/08 (2006.01)　B29B 11/08
B29K 67/00 (2006.01)　B29K 67:00

請求項の数 1　(全 6 頁)

(21)出願番号　特願平10-14005
(22)出願日　平成10年1月27日(1998.1.27)
(65)公開番号　特開平11-207736
(43)公開日　平成11年8月3日(1999.8.3)
審査請求日　平成16年11月1日(2004.11.1)

(73)特許権者　000003001
帝人株式会社
大阪府大阪市中央区南本町１丁目６番７号
(74)代理人　100099678
弁理士　三原　秀子
(72)発明者　米ノ井　章男
東京都千代田区内幸町２丁目１番１号　帝人株式会社内

審査官　有田　恭子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリエステルの成形方法、該方法により成形される成形品およびボトル

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
主たる繰り返し単位がエチレンテレフタレートである熱可塑性ポリエステルを射出成形してプリフォームを成形する二軸延伸ブローボトル用プリフォームの製造方法において、プリフォームを射出成形する際に、射出成形後のスクリューがもっとも前進した状態の計量開始前も、スクリューがもっとも後退した状態の計量終了後も、ベント口の架空延長線上に存在するスクリューが計量部になるような成形機シリンダー位置に備え付けられた少なくとも1つのベント口を介して排気し、成形機内を減圧状態にして成形することを特徴とする二軸延伸ブローボトル用プリフォームの製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は射出成形時の金型ベント部のつまりが少なく、ブロー成形時の金型汚れが少ないポリエチレンテレフタレート二軸延伸ブローボトル用プリフォームの製造方法ならびに該成形方法により製造される二軸延伸ブローボトル用プリフォームおよび二軸延伸ブローボトルに関する。
【０００２】
【従来の技術】
従来、調味料、油、清涼飲料、ビール、日本酒、化粧品、洗剤等の容器用の素材としてガラスが広く使用されていた。しかし、ガラスは重量が重く物流コストがかさむこと、破損

しやすく危険であることなどの欠点があった。

【０００３】

ガラス容器のこれらの欠点を解消しようとしてガラス容器からプラスチック容器への転換が急速に進んでいる。これらのプラスチック素材のうちでポリエチレンテレフタレートは、機械的強度、耐熱性、透明性、ガスバリア性等に優れており、ガラス容器の代替素材として幅広く使用されるに至っている。

【０００４】

しかしながら、ポリエチレンテレフタレート中には重合時及び成形時に発生するオリゴマー（環状三量体；以下、ＣＹ３と略すことがある）が少量含まれており、このＣＹ３がボトルを成形する際、射出成形の金型ベント口に付着しベント口をつまらせショートショット等の問題を引き起こしたり、ブロー金型にこのＣＹ３が付着し、その転写によりボトルの表面を荒らし透明性を低下させるなど、数々の問題を引き起こしている。これに対しボトル成形メーカーでは定期的にボトルの生産を止め、射出金型やブロー金型を清掃して対応しており、生産性を大きく落としているのが現状である。

【０００５】

従来よりＣＹ３を低減させるため種々の提案がなされている。たとえば特公昭６２－３１７０号公報には、オリゴマーを溶解する溶媒を用いてポリエステルからオリゴマーを抽出する方法が、また、特公平７－１４９９７号公報には、固相重合後のポリエチレンテレフタレートのチップを７０～１１０℃の熱水で処理することにより、成形時に再生するオリゴマーを抑制する方法が提案されている。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながらこれらの方法では抽出処理や熱水処理が必要となるためコストアップになる。特にボトル胴部をヒートセットするいわゆる耐熱ボトル用途には固相重合の時間を長くすることにより原料チップ中のＣＹ３量を０．３ｗｔ％程度まで低減させることが一般的に行われているが、固相重合時の生産能力を落とす必要があり樹脂の製造コストが増加する。

【０００７】

本発明は、抽出処理や熱水処理以外の方法を用い、低コストで、ＣＹ３含有量の少なく、ブロー成形時の金型汚れが少ないポリエステル製二軸延伸ブローボトル用プリフォームを提供することを課題とする。

【０００８】

【課題を解決するための手段】

上述の課題を解決するため本発明者らは鋭意検討したところ、成形機の特定の区間上の位置にベント口を設け、そのベント口を介して成形中に排気して成形機の中を減圧状態にすることにより、ＣＹ３量を比較的多く含有するポリエチレンテレフタレートチップを原料として用いた場合にも、ＣＹ３の含有量が非常に低い二軸延伸ブローボトル用プリフォームを得ることができ、さらに該プリフォームをブロー成形してボトルを成形すると成形時の金型汚れを少すくすることができることを見出し本発明に至った。

【０００９】

すなわち本発明は、主たる繰り返し単位がエチレンテレフタレートである熱可塑性ポリエステルを射出成形してプリフォームを成形する二軸延伸ブローボトル用プリフォームの製造方法において、プリフォームを射出成形する際に、シリンダー内で樹脂が加熱剪断処理を受け実質的に溶融状態になる位置から計量工程において溶融樹脂がシリンダー先端にためられる直前の位置までの区間の成形機シリンダーに備え付けられた少なくとも1つのベント口を介して排気し、成形機内を減圧状態にして成形することを特徴とする二軸延伸ブローボトル用プリフォームの製造方法である。

【００１０】

本発明におけるエチレンテレフタレートを主たる繰り返し単位とする熱可塑性ポリエステルはエチレンテレフタレートのホモポリマーを主たる対象とする。

【００１１】
本発明におけるエチレンテレフタレートを主たる繰り返し単位とする熱可塑性ポリエステルは、テレフタル酸成分をたとえばイソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、テトラヒドロナフタレンジカルボン酸等のごとき他の芳香族ジカルボン酸；ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、デカヒドロナフタレンジカルボン酸等のごとき脂環族ジカルボン酸；アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸等のごとき脂肪族ジカルボン酸；ｐ－β－ヒドロキシエトキシ安息香酸、ε－オキシカプロン酸等のごときオキシ酸等の他の二官能性カルボン酸の1種以上で置換して２０ｍｏｌ％以下の範囲で共重合せしめたコポリマーであってもよい。
【００１２】
本発明におけるエチレンテレフタレートを主たる繰り返し単位とする熱可塑性ポリエステルは、エチレングリコール成分の一部をたとえばトリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、１，１－シクロヘキサンジメタノール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、２，２－ビス（４‘－β－ヒドロキシフェニル）プロパン、ビス（４’－β－ヒドロキシエトキシフェニル）スルホン酸等の他の多官能化合物の１種以上で置換して２０ｍｏｌ％以下の範囲で共重合せしめたコポリマーであってもよい。
【００１３】
本発明におけるエチレンテレフタレートを主たる繰り返し単位とする熱可塑性ポリエステルは、上記の共重合成分でテレフタル酸成分およびエチレングリコール成分の両者を置換してそれぞれ２０ｍｏｌ％以下の範囲で共重合せしめたコポリマーであってもよい。
【００１４】
本発明に用いられる熱可塑性ポリエステルは従来から公知の方法で製造できるが、固相重合により樹脂中のＣＹ３量を０．６ｗｔ％以下好ましくは０．５ｗｔ％以下としたものが好ましい。
【００１５】
本発明は、プリフォームを射出成形する際に、シリンダー内で樹脂が加熱剪断処理を受け実質的に溶融状態になる位置から計量工程において溶融樹脂がシリンダー先端にためられる直前の位置までの区間の成形機シリンダーに備え付けられた少なくとも1つのベント口を介して排気し、成形機内を減圧状態にして成形することを特徴とする。
【００１６】
本発明で用いられる射出成形機は従来から一般的にポリエチレンテレフタレート製のプリフォームを成形するのに用いられるスクリューを内蔵した射出成形機に、排気用のベント口をシリンダーを貫通する形で少なくとも１箇所に設けたものを用いることができるが、可塑化をより促進させるなどの目的によりスクリュー形状を適宜に変更したものであってもよい。
【００１７】
排気して成形機内を減圧状態にするためのベント口の位置は、熱可塑性ポリエステルが実質的に溶融状態になる位置から計量工程において熔融樹脂がシリンダー先端にためられる直前の位置までの区間である必要がある。
【００１８】
排気する位置が実質的に溶融状態になる前の位置であると成形品中のＣＹ３含有量の低減効果が十分でなく、結果得られたプリフォームのブロー成形時に金型汚でが発生し好ましくない。
【００１９】
また、計量工程で樹脂がシリンダー先端にためられる部分以降の位置から排気しようとすると樹脂がベント口を介し流出されてしまい成形が困難となる。このため、排気する位置としては可塑化開始から終了まで常にスクリューの計量部が存在する位置が好ましい。
【００２０】

本発明はスクリューインライン式の射出成形機、プリプラ式の射出成形機のいずれでも実施することができるが、以下スクリューインライン式の成形機で成形する場合について具体的に説明する。

【００２１】

除湿熱風乾燥機を用い１４０℃から１８０℃、好ましくは１５０℃から１７０℃で２時間から８時間、好ましくは３時間から６時間乾燥させたポリエチレンテレフタレートのチップを射出成形機上に設置されたホッパーに仕込む。このホッパーは吸湿を避けるため１００℃から１８０℃に設定しておくことが好ましい。このホッパーより成形機本体にチップを供給しヒーターの熱とスクリューの回転による剪断によりチップを可塑化し、１５℃程度に冷却した金型に射出成形しプリフォームを得る。この際のバレルの設定温度は２７０℃から３０５℃に設定しておくことが好ましい。

【００２２】

スクリューがたとえば供給部、圧縮部、計量部からなるもっとも一般的なタイプのものの場合は、射出成形後のスクリューがもっとも前進した状態の計量開始前も、スクリューがもっとも後退した状態の計量終了後も、ベント口の架空延長線上に存在するスクリューが計量部になるような位置にシリンダーを貫通するベント口を設け、ここから真空ポンプ、アスピレーター、エジェクター等により成形中常に排気し、成形機内を減圧状態とする。

【００２３】

計量部の長さが射出時のスクリューの前進する距離よりも短い場合はスクリューがもっとも前進した状態でベント口の架空延長線上に存在するスクリューが圧縮部あるいは供給部であっても良い。

【００２４】

ＣＹ３はもともと原料チップ中にも含まれるが、可塑化時の熱分解反応で発生するものが多くある。本発明者らの知見によるとＣＹ３は２００℃を超える温度で昇華する傾向があり、上記のような排気、減圧処理を成形時に施すことにより効果的にチップ中に含まれるＣＹ３および成形中に発生するＣＹ３を溶融樹脂中から強制的に追い出すことができる。

【００２５】

ベント口部に圧力計を取り付けることによりその部分の真空度を知ることができるが、より効果的にＣＹ３を低減させるためには少なくとも計量時の真空度を１０ｍｍＨｇ以下、好ましくは５ｍｍＨｇ以下とすることが好ましい。もちろんこのような処理をすることによりその他微量に含まれるモノマー類やアセトアルデヒド等の低沸点化合物をも除去することができる。

【００２６】

このようにして得られたプリフォームは、チップに含まれていたＣＹ３と可塑化時に熱分解で発生するＣＹ３を成形中に強制的に系外に追い出しているため、プリフォーム中に含有されるＣＹ３量を非常に低いレベルに抑えることができる。このためこのプリフォームを続いてブロー成形し二軸延伸ブローボトルとする場合ブロー金型の汚れを低減することができる。

【００２７】

【実施例】

以下、実施例により本発明を詳述する。なお、物性の測定条件は次の通りである。

【００２８】

（１）ＣＹ３量

サンプルをヘキサフルオロイソプロパノール：クロロホルム＝１：１の混合溶媒に室温で１６時間溶解させ、得られた溶液をクロロホルムで希釈した後あらかじめ検量線を作成したＧＰＣで測定、定量した。

【００２９】

（２）ブロー金型汚れ

あらかじめ成形したプリフォームをブロー成形機に連続的に供給、７００ショット後のブロー成形ボトル及びブロー金型を目視で判定した。

【００３０】
［実施例１］
ポリエチレンテレフタレートチップ（ＩＶ（テトラクロロエタン：フェノール＝４：６の混合溶媒を用い測定）＝０．７６、ＣＹ３＝０．４８ｗｔ％）を１６０℃で５時間除湿乾燥機にて乾燥した後、名機社製射出成形機Ｍ１００－ＤＭにシリンダーヘッドから１００ｍｍホッパー側の位置（この位置はシリンダー内で樹脂が加熱剪断処理を受け実質的に溶融状態になる位置から計量工程において溶融樹脂がシリンダー先端にためられる直前の位置までの区間にある）にベント口を設置した成形機にて、シリンダー設定温度Ｃ１＝Ｃ２＝Ｃ３＝ノズル＝２９５℃、成形サイクル３０秒、ベント口より真空ポンプにて５ｍｍＨｇに減圧にし、１０℃の冷却水で冷却した金型内に射出成形し重量５５ｇのプリフォームを得た。本射出成形機に取り付けられたスクリューは計量部９０ｍｍ、圧縮部２６０ｍｍ、供給部４４０ｍｍであり、射出成形後のクッション量は５ｍｍ、計量終了時のスクリューの後退距離は８５ｍｍとした。このプリフォームは円筒状、胴部の外径が２２～２４ｍｍ、肉厚３．５ｍｍ、全長１５０ｍｍの一端が有底化されたものであり、実質的に非晶質の無色透明な成形体であった。このプリフォームのＣＹ３を測定したところ０．３１ｗｔ％であった。得られたプリフォームは金型温度１６０℃にコントロールしたコーポプラスト社製ＬＢ０１Ｅブロー成形機に連続的にフィードし、内容積１．５Ｌ、胴部は６面のパネル部を有する自立型ボトルにブロー成形した。７００ショット後のボトルにはほとんど表面荒れは観察されず、またブロー金型にも付着物はほとんど認められなかった。

【００３１】
［実施例２］
ナフタレンジカルボン酸成分を８ｍｏｌ％含有するポリエチレンテレフタレートの共重合体チップ（ＩＶ（上記と同方法で測定）＝０．８０、ＣＹ３＝０．４２ｗｔ％）を用いた以外は実施例１と同様な方法（この場合も、ベント口の位置はシリンダー内で樹脂が加熱剪断処理を受け実質的に溶融状態になる位置から計量工程において溶融樹脂がシリンダー先端にためられる直前の位置までの区間にある）でプリフォームを得た。プリフォームＣＹ３は０．２９ｗｔ％であり、７００ショット後のボトルに表面荒れは観察されず、またブロー金型にも付着物はほとんど認められなかった。

【００３２】
［比較例１］
ベント口からの排気をしないで成形した以外は実施例１と同様な方法で成形品を得た。得られたプリフォームのＣＹ３は０．５１ｗｔ％であり、７００ショット後のボトルは部分的に表面荒れによる白化が見られた。また、ブロー金型には部分的に付着物が認められた。

【００３３】
［比較例２］
ベント口の位置をシリンダーヘッドからホッパー側に３００ｍｍの位置とした以外は実施例１と同様な方法（この場合は、ベント口の位置はシリンダー内で樹脂が加熱剪断処理を受け実質的に溶融状態になる位置から計量工程において溶融樹脂がシリンダー先端にためられる直前の位置までの区間にない）でプリフォームを得た。プリフォームのＣＹ３は０．４４ｗｔ％であり、７００ショット後のボトルは部分的に表面荒れによる白化が見られた。また、ブロー金型には部分的に付着物が認められた。

【００３４】
【発明の効果】
本発明によれば、ＣＹ３の含有量の非常に低いポリエチレンテレフタレート製プリフォームを得ることができ、該プリフォームを用いて二軸延伸ブローボトルに成形すると、成形時の金型汚れを低減することができる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０７－２７６４５０（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－０９４８２４（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－２９２１０９（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－２１４７１６（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－３３６８３４（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－３１５９５９（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－１４８３４９（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－０６０８０３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
B29B 11/00-11/14
B29C 45/00-45/84
B29C 49/00-49/80