

多層PETボトルの成形プロセスと 酸素吸収材料

菊地 淳*

はじめに

今から30年前ほど前に、DuPont社で二軸延伸PET（ポリエチレンテレフタレート）ボトルの成形技術が開発され、PepsiCola社によりPET容器が炭酸飲料容器に採用されて以来、ハイバリアー化は、耐熱化²⁾とともにPETボトル事業^{3), 4)}の中心課題であり続けている。PETの優れた衛生性、透明性は、事業発展の大きな要因ではあったが、そのガス透過性は延伸による配向結晶化、熱固定による結晶化度の上昇を経てもなおミドルバリアーの領域にある。一方で、各種ガスバリアー性の改良による内容品の劣化抑制、賞味期限延長などの市場的要求は時代とともに高まってきており、近年では、欧米でのビール容器のPET化、急成長した日本でのホットウォーマー市場など、ハイバリアーPETボトルの市場自体も大きく広がりがつつある。

このような状況の中、技術的側面では、ハイバリアー性樹脂のPETへのブレンド、あるいはその多層化によるパッシブなハイバリアー化はもとより、樹脂コーティング、プラズマコーティング、更にはアクティブに酸素を吸収する材料を用いて容器外部からの酸素

の侵入を実質ゼロに抑制する多層PETボトルが市場化されている^{5), 6)}。

ここでは、PETボトルにバリアー性を付与するための成形技術として近年世界中に広まりつつある共射出成形法によるPET容器の多層化について概観した後、代表的バリアー発現手段である酸素吸収性に着目して材料の選択、種類と特性について考察・紹介を行い、今後の展開としてハイバリアー化と耐熱化との併用について述べることにする。

1. 多層PETボトルの成形法⁹⁾

容器における多層構造の構築法には押出ブロー成形法と射出ブロー成形法がある。前者では加熱溶融したポリソンを押出ダイから連続的に押し出し、密閉金型内で圧縮ガスによりブローするものである。この方法では、ポリソンの押出時にドロウダウンの抑制が必要とされるため、溶融粘度の高いポリオレフィンの多層容器成形法として用いられているのが大半であり、PETには適していない。射出ブロー成形法は、射出成形したプリフォームを二軸延伸ブローしてPETボトルを生産する技術であるが、単層PETボトルと同様に、多層PET容器においてもこの方法が用いられる。多層構造は、共射出工程におけるプリフォーム成形時に形成される。この共射出法は逐次射出成形法と同時射出成形法に分けることができる。

1.1 逐次射出成形法

PETとハイバリアー性樹脂の2種の材料を用い、5層の多層構造を持つプリフォームを成形する場合を例にとる。射出ユニットは、PET用に2台（A, B）、パッシブなあるいはアクティブなハイバリアー性樹脂用に1台（C）の、計3ユニットである。各射出工程を図1に示した。まず、射出ユニットAより所定量のPETを射出する。次いでCより少量のハイバリアー性樹脂を射出した後、BよりPETをほぼ満注になるまで射出して、内層からPET/ハイバリアー性樹脂/PET/ハイバリアー性樹脂/PETの2種5層の多層構造が形成されていく。最後にノズルクリーニングのため再度PETを少量射出して、保圧、冷却工程を経て多層プリフォーム成形が完了する。射出樹脂はシューティングボットにより計量されるため、射出量のコントロールの精度が高く、樹脂組成の金型間のバラツキを低く抑えることができる。

この応用として、BよりPET以外の樹脂、例えばPCR（Post Consumer Resin）を射出すれば、PET/ハイバリアー性樹脂/PCR/ハイバリアー性樹脂/PETの3種5層の多層構造プリフォームを成形することができる。また、射出量や射出タイミングの操作により、2種3層プリフォームの成形も可能である。

この手法はCPT（Continental PET

* Atsushi Kikuchi
東洋製罐グループ総合研究所
Tel. 045-331-5161
Fax. 045-331-5165

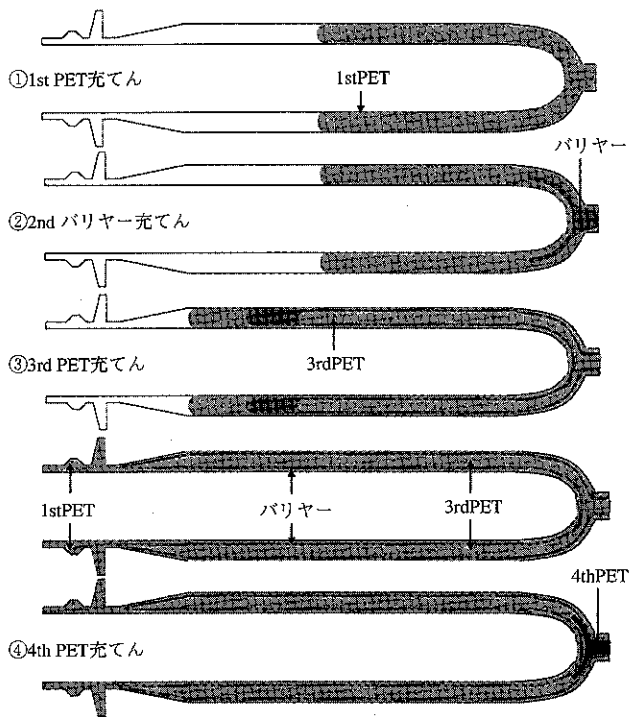


図1 逐次射出による2種5層構造の形成過程

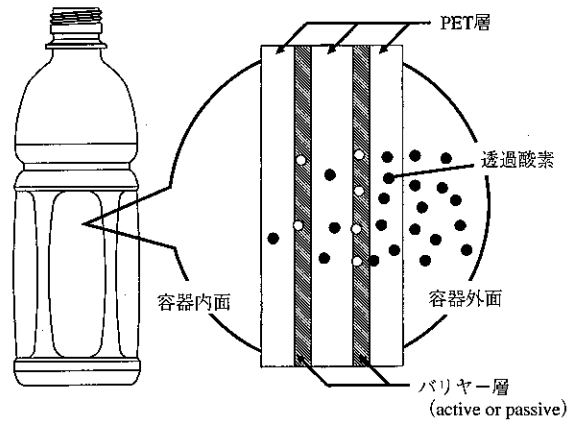


図2 容器外部からの酸素透過とその遮断効果

Technology) 社, 東洋製罐が用いている。

1.2 同時射出成形法

上記逐次射出法に対して, 同時射出法ではPETとハイバリアー性樹脂が同時に射出される時間が存在する。2種3層プリフォーム成形を例にとると, まず内外層を構成することになるPETのみを射出し, 途中からこのPETと同時に連続的にハイバリアー性樹脂を射出し続け, そしてプリフォーム成形終了直前にバリアー性樹脂のみ射出を停止する。射出ユニットは2台の場合も3台の場合もあり, 層構成も2種3層, 3種3層などが可能である。また, この手法での樹脂の定量は射出タイミングのみで制御する。採用しているのはKortec社, 日精ASBなどである。

1.3 口部結晶化とブロー成形

成形した多層プリフォームは, 基本的に単層PETプリフォームと同等の条件で二軸延伸ブロー成形される。また, その用途に応じて口部結晶化や延伸時

のヒートセットが施される。ただし, 後述するようにバリアー材はPETとは異種の高分子, すなわち異なる物性を持っているので, プリフォームにおけるバリアー層分布の制御, 生産時のバリアー層分布の個体差を削減することは非常に重要である。

2. 酸素吸収材料

近年の酸素吸収性多層PETボトルにおける酸素吸収材の開発競争は非常に激しく, ホットな話題として多くの機会に取り上げられている⁷⁾。いずれも, 外気からPET外層を透過してきた酸素を酸素吸収層における酸化反応により捕獲するものであり, ボトル内への酸素侵入を極端に小さくするか, あるいは実質ゼロにすることができるとある(図2)。酸素吸収材料の開発においては, 酸素吸収能力をどのように発現させるかということのみが重要なポイントではない。すなわち, 酸素吸収能力とともに, 成形性やボトル外観,

そして用途によってはリサイクル性をバランス良く満足させるということが必須である。ここでは成形性, 透明性, リサイクル性に関する材料開発の指針について考察した後, 現存の酸素吸収性多層PETボトルに使用される酸素吸収材料について, 例を挙げながらその特性を述べる。

2.1 樹脂の選択

(1) 成形性

多層PETボトル成形では, 射出成形工程においてもブロー成形工程においてもPETとそれとは異なる化学種のハイバリアー性樹脂, あるいはブレンド樹脂が同一成形条件下において成形されることになる。従って, 射出成形では熔融特性が, ブロー成形ではガラス転移点や結晶化温度などの熱物性, そして延伸特性がPETと近いことが望ましい。すなわち, 射出成形温度における熔融粘度が大きく異なれば層の分布が乱れてしまい, 例えば図3に示すように, 熔融粘度の差が大きくなるほど, 口部近傍におけるプリフォーム高さ方向でのバリアー層先端位置の高低差が大きくなる。また, ハイバリアー性樹脂の結晶化温度がプリフォーム加熱温度の近辺であれば白化が起ってしまう, ガラス転移点や延伸特性に大きな差があればブロー成形における良好な賦形が達成できないことになる。



大 ← η/η_{PET} → 1

バリアー材とPETとの熔融粘度の比率 η/η_{PET} が大きいほどバリアー層の先端部位置のハズレが大きいの

図3 熔融粘度とバリアー層先端位置の高低差(上下の線間距離)との関係

(2) 透明性

酸素吸収材料として2種以上の高分子のブレンド材を使用する場合の大きな問題点の一つが、PETボトルのセールスポイントである透明性である。一般に2種の高分子を混合した場合、その高い分子量のために非相溶であることがほとんどであり、透明性が低下する。後述するブレンド系酸素吸収材料では、その組成は大半を占める基材と少量の添加成分であるから、その層構造は典型的な海鳥構造となり、ドメインの大きさと、ドメインとマトリックスの屈折率の差によって材料自体の透明性が変化する。

最も簡単な解決法は、酸素吸収層自体を薄くしてしまうことであるが、これだけでは不十分なことが多い。また、酸素吸収層を薄くすればそれだけボトルとしての酸素吸収能力が低下するため、自ずと限界がある。材料的には低分子量の添加成分を低組成で用いることが簡便法であろう。次いで共重合成分などの導入による相溶性の向上が挙げられる。また、基材樹脂との反応性の高い官能基を添加成分に導入して共重合成分を生成させる手法は、共重合成分が相溶化剤の役目を担う、あるいは

異種の分子鎖が共有結合で連結されるために同種の分子鎖同士が凝集しにくくなるため、ドメイン径の増大が抑制され、透明性における効果が非常に高いはずである。

(3) リサイクル性⁹⁾

ここ数年の間に、環境問題への関心が非常に高まるとともに、容器包装リサイクル法の実施を含め、リサイクル業界の整備が進められてきた。PET容器に関しては、飲料、酒類、醤油に適用されているPETボトルのリサイクル適性に関して定めた、「PETボトルの自主設計ガイドライン」の材料評価試験をパスする必要がある。材料評価試験には衛生性ととも、再利用適性評価が定められており、この適性評価は、基礎物性試験と、繊維用途、ボトル用途、シート用途からなる用途別評価から構成されている。いずれも単層PETボトルの評価試験結果を基準として、物性や成形性がある範囲内に収まるよう定められている。多層PETボトルでは、PETとは異なる化学種の樹脂が含まれるので、当然ながらそのリサイクル品はPET単体とは異なる物性を示すこととなる。従って、用いるハイバリアー性樹脂の種類によっては、その使用量が大きく制限される場合がある。

パッシブバリアーであってもアクティブバリアーであっても、高いガス遮断性が求められるのは当然として、バリアー材の選択には上述した成形性、透明性ととも、用途によってリサイクル性とのバランスが重要である。この点についてエチレン-ビニルアルコール共重合体(EVOH)と、ポリメタキシリレンアジパミド(MXD6ナイロン)を例にとりて考えてみる。いずれの樹脂もハイバリアー性樹脂の範疇に入るものであるが、バリアー性に関してはEVOHのほうが高い。一方で、MXD6ナイロンはガラス転移点、結晶化温度、融点などの熱特性がPETの近傍にあり、従って延伸特性や熔融特性がPETと似ているため、成形性やリサイクル性に

おいては優れている。従ってバリアー優先なら前者が、リサイクルが強く望まれるなら後者が有利になることになる。飲料用途においては、MXD6ナイロンあるいはMXD6ナイロンベースの酸素吸収性樹脂を用いている例が多いようである。

2.2 酸素吸収性材料の種類と特性^{7), 9), 10)}

代表的なものの一つに、MXD6ナイロンと微量の遷移金属触媒とのブレンド物を挙げることができる。これは触媒の酸化反応促進効果によって、MXD6ナイロンの分子鎖骨格自体が分解していく性質を利用したものであり、MXD6ナイロンはパッシブなバリアー材であるとともにアクティブな酸素吸収材の役目を果たす。CMB社の<OXBAR>やCPT社の<X-312>がこの範疇に入る。前者は、Anheuser-Busch社のBudweiser用の2種5層多層PETボトルの酸素吸収層として、後者はHeineken社の33 ExportやMiller社のMiller Lite用の2種5層多層PETボトルの酸素吸収層として用いられている。

樹脂的な対比をすれば、EVOHを基材としたDarex Container Productsの<DarEval>を挙げることができるであろう。これは、エチレン系不飽和結合を持つポリマーと触媒を基材であるEVOHに組合せたものであり、アクティブな酸素吸収とパッシブな酸素バリアーが別個に機能するものである。

更に、別の基材を用いたものとして、Amoco Chemical社の<Amosorb 3000>、<Amosorb DFC>がある。これは同じく不飽和二重結合成分と触媒をポリエステルと組合せた材料である。これも不飽和二重結合成分と触媒のみが酸素吸収を受け持つことになる。本報はじめに述べたとおり、ポリエステルはミドルバリアー材であるから物理的な基材バリアー性は高くはないが、この酸素吸収材料の注目すべき特性は、基材がポリエステルであるた

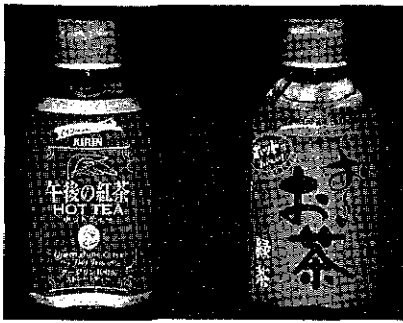


図4 ホットウォーター用途で市場化されたくオキシブロック

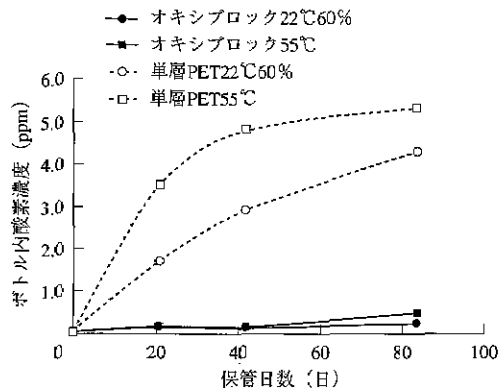


図5 無酸素水充てん後の容器内酸素濃度の経時変化における単層PETボトルとオキシブロックとの比較

め、多層PETボトルに成形した時に各層が接着樹脂を用いなくとも層間剥離しにくいことである。また、不飽和二重結合成分とポリエステル間での共重合反応を利用しているため、ヘイズの上昇は抑制されている。

日本では、東洋製罐により、独自の酸素吸収材料を用いた酸素吸収性多層PETボトル、〈オキシブロック〉^{5), 11) ~13)}が開発され、ホットウォーター市場にて用いられている(図4)。用いている酸素吸収性樹脂はMXD6ナイロンと少量の酸化性有機成分、触媒を組合せたものである。基材はMXD6ナイロンであるが、酸化反応に関しては上述した〈OXBAR〉や〈X-312〉とは全く異なる挙動を示すものであり、酸化反応には関与せず、あくまでもパッシブなバリアー性能を発現する。これは、MXD6ナイロンの酸化反応性が分子鎖末端のアミノ基濃度に強く依存するという性質を利用したものである。酸素は酸化性有機成分が触媒の促進を受けて除去する。この酸素吸収材料は、高い酸素吸収能力と、成形性、透明性、リサイクル性をバランス良く達成する樹脂である。図5にくオキシブロック〉に無酸素水を充てんし、22°C、55°Cで保管した時の容器内酸素濃度の経時変化を、単層PETボトルのそれとともに示した。

最近では無機系の粒子を配合した材料を用いた多層PET容器がM & G社にて開発されている。



図6 ジャータイプの単層PET容器

3. 酸素吸収性の付与と耐熱化

欧米では、スーパーなどの食品販売店の陳列棚を覗くと、果汁飲料やケチャップ、トマトソース、アップルソースが充てんされたジャータイプのガラス容器とともに、PET容器(図6¹⁴⁾)が一面に並んでいるのを見かける。ここ数年の間にこの分野でのガラスからPETへの変換が目立っているが、市場の大きさと、大容量ゆえの重さがその駆動力になっているはずである。内容品にも依存するが、高い耐熱性が要求される分野ほど、内容品中のビタミンの劣化や色目の変化が大きいと、酸素のバリアー性が要求される。最近では、酸素吸収性多層PET容器がビール

用途だけではなく、上述した果汁飲料やケチャップなどの食品耐熱用途にも用いられるようになってきた。また、日本においても急成長中のホットウォーター市場(特にお茶)で、酸素吸収性多層PETボトルが用いられている。耐熱PET容器において、残される領域はボイル、レトルトなどの食品用途、あるいはホットベンダーといった長期にわたり高温にさらされる用途であろう。ここまで克服できれば、あらゆる内容品がほぼ充てん可能であり、また、あらゆる販売形態に対応可能となる。

従って一段ブロー成形とヒートセットの併用による耐熱化に加えて、二段ブローによる高耐熱化^{15) ~19)}と多層ハイバリアー化の組合せは今後期待される技術であろう。

参 考 文 献

- 1) DuPont, 特公昭49-3073.
- 2) 菊地淳, “耐熱PETボトル,” 塑性と加工 (日本塑性加工学会誌), 43, [503], 1131 (2002).
- 3) 丸橋吉次, “PETボトル,” 缶詰時報, 74, [12], 10 (1995).
- 4) 湯木和男編, 飽和ポリエステル樹脂ハンドブック, p.581 (日刊工業新聞社, 1989).
- 5) 甲斐正次郎, 諸藤明彦, 吉川雅之, 大槻智香, “ハイバリアーPETボトルとオキシブロック,” ソフトドリンク技術資料, 3, 413 (2002).
- 6) Packaging Strategies, Beer in PET Part II, p.4 (PACKAGING STRATEGIES PUBLICATIONS, 2000).
- 7) Packaging Strategies, Beer in PET, p.14 (PACKAGING STRATEGIES PUBLICATIONS, 2000).
- 8) PETボトルリサイクル推進協議会, PETボトルリサイクル年次報告書2002年度版.
- 9) 山下祐二, 機能性・環境対応型包装材料の新技術, p.247 (シーエムシー出版, 2003).
- 10) 葛良忠彦, 機能性・環境対応型包装材料の新技術, p.275 (シーエムシー出版, 2003).
- 11) 菊地 淳, “オキシブロック,” 成形加工, 14, [12], 806 (2002)
- 12) 菊地 淳, 成形加工学会年次大会予稿集, p219 (2003).
- 13) T.Yamada and A.Kikuchi, Abstracts of The Asian Technology Conference, p.81 (2003).
- 14) B.Tekkanat, Proceedings of Nova-Pack Americas 2000.
- 15) 加藤信行, 浜田和久, 竹内公生, 深堀穂高, 松野建治, “ワンピース耐熱圧PETボトルの2段ブロー成形技術,” 成形加工, 12, 8, 489 (2000).
- 16) K.Takeuchi, Proceedings of PET Strategies 98.
- 17) K.Hamada, Proceedings of Nova-Pack Americas1998.
- 18) A.Kikuchi, Proceedings of Nova-Pack Americas1998.
- 19) N.Hirota, T.Yamada and S.Shibata, Abstract of PPS-18, p.171 (2002).