# プラスチック・ブロー成形 容器の変遷

#### 1. ブロー成形の始まり

プロー成形(Blow molding)、すなわち中空成形は、古くからガラスびんの成形に使用されてきた成形法である。ガラスびんの手吹き法の技術は、B.C.300 年頃に発達した。初めは、型を全く使わない宙吹き法が主流であったが、時代が下り、型を用いる方が精度の高い製品が得られるので型が用いられるようになった。1882 年、米国で製びん機が発明され、以後ガラスびんが広く使用されるようになった。機械による製びん方法は、まずゴブと呼ばれる溶融ガラスの塊を粗型に入れてブロー法あるいはプレス法によりパリソン(parison)が成形される。次に、このパリソンを本型に移動させ、びんの形状にブロー成形される。

高分子樹脂材料のブロー成形は、ガラスびんの成形と原理的には全く同じである。高分子樹脂材料のブロー成形が文献で確認されるのは、天然高分子材料であるグッタペルカの成形に関する1851年の米国特許(USP8180,S. A. Armstrong)が最初である。これはグッタペルカをチューブ状に押出して、金型内で水圧により成形する方法である。次に、セルロイドに関するブロー成形の特許(USP237168,W. B. Carpenter, 1880)が見られる。これは予備

成形したセルロイドパイプを金型内で加熱軟化させ、空気圧でブロー成形するものである。 この方法でセルロイドの人形などの玩具の製造が行われた。

合成プラスチック樹脂を材料とした近代的なプロー成形が確立されたのは、1930年代で、ポリエチレン(PE)の生産開始と共にプロー成形法が発達した。

表1に、ブロー成形技術とブロー成形容器 の進展の年表を示す<sup>1)</sup>

表1 ブロー成形技術とブロー成形容器の歴史

1851年	グッタペルカ(天然樹脂)の成形特許
1880年	セルロイドのブロー成形特許
1935年	プラスチックブロー成形機の特許(USP 2003707)
	プラスチックブローボトル出現(アメリカ)
	<u>射出ブロー成形特許 (USP 2331702)</u>
	ポリエチレン(PE)のブロー成形開始(日本)
<u> 1950年</u>	
1954年	プラスチックブローボトル出現(日本)
<u> 1961年</u>	プラスチックブローボトル量産化
	PEブローボトル入り食用油市販(日清製油)
1965年	食用油にPVCボトル採用
	醤油に塩ビ(PVC)ボトル採用(キッコーマン)
1966年	ポリ塩化ビニリデン(PVDC)ブローボトル実用化 清酒用PVCボトル登場
1967年	清四用PVU小トル豆場
	ケチャップにPVDC(サラン)ボトル採用
1969年	ポリアクリロニトリル(PAN)の延伸ブローボトル
4070Æ	ポリプロピレン(PP)の延伸ブローボトル 多層ブロー容器(ラミコン)の開発(東洋製罐)
	DuPont社、コーラ用PETボトル発表 PETボトル入り醤油発売
19/9#	<u>PETボトル入りソース発売</u> PETボトル入り食用油発売
	PETボトル入り長円価光光 PETボトル入り台所洗剤発売
1080年	PETボトル入り清酒とみりん発売
1300-	ラミコンチューブ登場
1981年	PFTの楢形ビール(2リットル) 発売
1982年	PETの樽形ビール(2リットル)発売 食品衛生法の改正(清涼飲料水に対しPETボトル認可)
	耐熱PETボトル入りジュース発売
	耐圧PETボトル入り炭酸飲料発売
1083年	果汁入り炭酸飲料発売(耐熱圧PETボトル)
1000-	輸液用PPボトル登場
4007/ <del>-</del>	
	アセプティックPETボトル入りコーヒー発売
	インモールドラベルボトルの実用化(東洋製罐)
1996年	<u>飲料用小型PETボトル(500ml)発売</u>

#### 2. 日本におけるブローボトル成形の始まり

日本においては、1952(昭和 27)年頃に PE のブロー成形容器の本格的な商業生産が 始まった。最初のうちは、駄菓子屋で売られ ている子供向けの飲料容器や菓子類の容器としての需要が多かった。これらの容器の容量は 20cc から 30cc 程度であったが、その後次 第に大型の容器が生産されるようになり、食用油などの容器としての使用が始まった。ブロー成形材料としては、PE の次にポリプロピレン(PP)が使用されるようになった。

1963(昭和38)年頃に、透明牲、ガスバリア性に優れた塩化ビニル樹脂(PVC)のブロー容器が開発され、1965(昭和40)年に、食用油やしょう油のプラスチック容器として本格的に用いられるようになった。この頃、ブロー成形機としては、量産性が求められるようになり、ロータリ式の量産用ブロー成形機が使用されるようになった。

このように日本におけるブロー成形は、PE、PP、PVCの押出ブロー成形から始まった。その後、1966年にガスバリア性の良好なポリ塩化ビニリデン(PVDC)の延伸ブロー成形技術が開発され、1968年にケチャップボトルに採用された。しかし、PVDCのブロー成形は成形条件に難しい点もあり、ガスバリアボトルは、1972(昭和47)年にエチレンビニルアルコール共重合対(EVOH)樹脂を用いたポリオレフィンとの多層ボトルである「ラミコ

ン」ボトルがが開発されたため、EVOH 多層 ボトルに移行した。

ブロー成形法には、押出ブロー成形法と射出ブロー成形法とがある。上述の PE、PP、PVC、PVDC のボトルや「ラミコン」ボトルの成形には、押出ブロー成形が適用さている。射出ブロー成形によるボトルの成形は、ポリスチレン(PS)の容器が最初に実用化され、乳酸飲料の容器として使用されるようになった。その後、射出延伸ブロー成形技術が確立され、現在多用されているポリエチレンテレフタレート(PET)ボトルが製造されるようになった。

表2に、ブローボトルの用途と使用樹脂材料を示す。

#### 3. 押出ブロー成形技術の進展

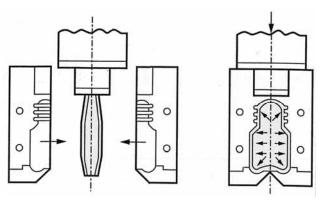
歴史的に古く、現在でも広く用いられている方法である。押出ブロー成形の基本は、図1に示すように、押出機で加熱溶融された樹脂をダイヘッドからチューブ形状(パリソン)に押出し、溶融状態のパリソンを金型で挟んでパリソンの下部をピンチオフするとともに融着させ、内部に空気を吹き込んで冷却後、金型を開いて成形品を取り出す方法である。したがって、PEやPPなどの結晶性プラスチックでは融点以上、PVCなどの非晶性プラスチックではガラス転移点以上の温度のパリソンがブローされる。

# 包装アーカイプス

表 2	ブロー成形突突の田途	要求特性および材料構成
<b>₹₹</b> 4	ノロールが合命の用述、	

	用途	要求特性	材料
	炭酸飲料	耐圧、CO2/パリヤー性、透明性	PET
	果汁飲料	耐熱、O2/\゚リヤー性、透明性	PET
飲料	コーヒー・茶飲料	02バリヤー性、透明性	PET
	ミネラルウォーター	透明性	PET
	ビール	耐圧、CO2、O2、アルコールバ・リヤー性	PET、PET/MXD6/PET、PET/EVOH/PET
	日本酒	耐熱、透明性、02、アルコールバリヤー性	PET
	ワイン	02、アルコールバリヤー性、透明性	PET/MXD6/PET
	しょう油	02バリヤー性、ルーバー保持、透明性	PET
	ソース	O2バリヤー性、ルーバー保持	PET、PE/EVOH/PE
	味醂	02、 <b>アルコールバリヤー</b> 性、透明性	PET
食品	マヨネーズ	02バリヤー性、スクイーズ性	PE/EVOH/PE
	ケチャップ	O2バリヤー性、スクイーズ性	PE/EVOH/PE 、PET/EVOH/PET
	ドレッシング	02バリヤー性、透明性	PET
	食用油	02バリヤー性、透明性、強度	PE/EVOH/PE
	ヨーク゛ルト・ヤクルト	<u>広口、小型、安価</u>	PS
	化粧品	美観、透明性	PET、PE、PS
非食品	香粧品	耐化学薬品性	PE、PP、PET
	シャンプ゜ー・リンス	耐化学薬品性、表面光沢、透明性	PE、PP、PET
	液体洗剤	耐化学薬品性、透明性	PE、PP、PET
	医薬品・輸液	耐化学薬品性、透明性、安全性	PP、PE、PET
	農薬	耐化学薬品性、有機溶剤バリヤー性	PE、PE/EVOH
	工業用	耐化学薬品性	PE

- 注1) MXD6:メタキシリレンアジパミド、EVOH:エチレンピニルアルコール共重合体
- 注2) PET/MXD6, PET/EVOH系多層ボトルとして、PET/MXD6/PET/MXD6/ PETやPET/EVOH/PET/EVOH/PET 構成の2種5層ボトルも使用されている。
- 注3) ハイガスバリヤーPETボトルとして、PET/酸素吸収剤/PET系多層ボトル、シリカコ-PPETボトル、アモルファスカーボンコートPETボトルが ビールや茶飲料用のボトルとして使用されている。



チューブ状に樹脂を押出す 金型を閉じて空気を吹き込む 図1 押出ブロー成形法(ダイレクトブロー法)

押出ブロー成形は、溶融押出したパリソンを冷却しないうちに直接ブロー成形するため、ホットパリソン式であり、ダレクトブロー成形とも呼ばれている。

押出ブロー成形では、押出機から連続的に パリソンが押し出される。一方、図1に示し たように、金型内でブローする工程は間欠的 である。この2つの工程をスムーズに結びつ けるために種々の方法が考え出された。初め に実用化されたのは、図2に示すツインヘッ ド式交互吹き込み式ブロー成形機である。

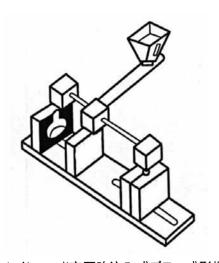


図2 ツインヘッド交互吹込み式ブロー成形機

この方式では、溶融樹脂はバルブによって 左右交互に切り替えられ、左右の金型で交互 にブローされる。この方式の欠点は、溶融樹 脂の流れが不規則であり、バルブに焦げた樹 脂が溜まる場合があることである。次に開発 されたのは、図3に示すような左右2組の金 型が交互にパリソンの押出ダイの位置に移動し、パリソンをカットオフして元の位置に戻り、ブローする方式である。図3の成形機はツインヘッドタイプであるが、シングルヘッド型もある。この金型スライド式はシャトルタイプとも呼ばれており、現在でもこの方式の成形機は使用されている。

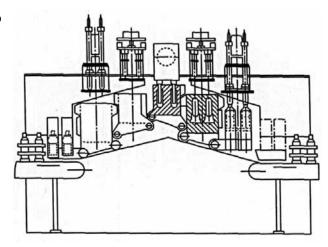


図3 ツインヘッド型金型挟取り式(スライド式, シャトル式)プロー成形機

その次に開発されたタイプはロータリー方式である。最初の成形機は金型が水平に回転する円盤に取り付けられたものであったが、その後、図4に示すような垂直回転式が開発され、現在では、このシングルヘッド型垂直回転式のロータリータイプが一般的に使用されている。

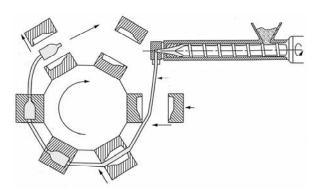


図4 垂直回転式シングルヘッドブロー成形機

#### 4. 押出ブローボトルの変遷

#### 4.1 ガスバリア多層ブローボトル

食品包装・容器の要求特性としてガスバリア性は非常に重要である。酸素の影響を受けやすい食用油、しょう油、ソースなどの食品用ボトルとしては、初め PVC ボトルが主要な座を占めてきた。しかし、ガスバリア性が不十分であった。そこで、EVOH 樹脂を用いたポリオレフィンとの多層ボトルの研究が行われ、1972(昭和 47)年に「ラミコン」ボトル(東洋製罐)が開発された。最初に実用化された「ラミコン」ボトルは、LDPE / EVOH系の柔軟なスクイズボトルで、マヨネーズ容器として採用された。

多層ブロー成形の大きな技術的課題は、各層間の接着であった。PE や PP などのポリオレフィンと EVOH は層間融着性がない。したがって、両層の間に接着剤層を介在させる必要があるが、当時良好な接着樹脂が開発されていなかった。そこで、LDPE と EVOH のブレンドを用いる多層押出ブロー成形が検討さ

れた。このブレンド系では、樹脂の溶融流動特性から押出されたものは層状構造となる。また、成形品の厚さ方向では中央部にEVOHが多く存在する構造となる。このような現象を利用して、LDPE/EVOH・LDPE ブレンド/LDPE の系では、接着剤を介在させずに層間の融着が可能となった。また、EVOH は中央部に層状で存在するため、ガスバリア性の確保も十分である。この仕様は現在もマヨネーズボトルに使用されている。

その後、ポリオレフィンと EVOH の両者に 良好な融着性を示す無水マレイン酸変性ポリ オレフィンが開発され、接着樹脂として使用 されるようになった。図5に、「ラミコン」ボ トルの基本的な構造を示す。

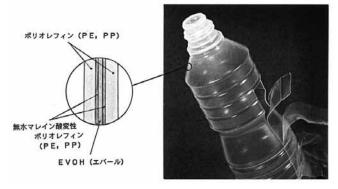


図5 ポリオレフィン EVOH 系多層ボトルの基本 材料構成

現在、LDPE / 無水マレイン酸変性 PE / EVOH / 無水マレイン酸変性 PE / LDPE 構成の「ラミコン」ボトルがケッチャプに、同様

の構成の HDPE 系のボトルが食用油に、また PP 系のボトルがサラダドレッシングに使用 されている。写真1に、各種の「ラミコン」 ボトルの製品を示す。この技術は、チューブ の成形にも適用されている。写真2に「ラミコン」チューブの製品を示す。



写真1 各種「ラミコンボトル」(東洋製罐)の製品



写真2 「ラミコンチューブ」(東洋製罐)の製品

「ラミコン」ボトルの進化したボトルに、「マルチブロック」(東洋製罐)がある。酸素ガスバリア材として、EVOHと PE/PS/触媒系のアクティブバリア材が適用されている。図6に、層構成を、写真3に、適用されている製品を示す。

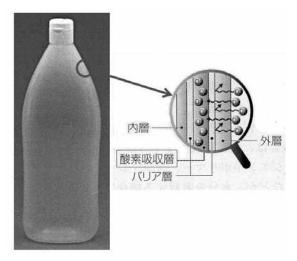


図6 「マルチブロック」(東洋製罐)の層構成



写真3 「マルチブロック」ボトルを採用したキューピーの低カロリーマヨネーズ

#### 4.2 押出延伸ブローボトル

プラスチック材料を延伸すると、高分子鎖が配向して、一般に透明性、強度、剛性、ガスバリア性などの向上効果が期待できるので、ブロー成形においても延伸工程を組み合わせた成形が行われている。押出延伸ブロー成形には、同時2軸延伸ブロー成形法と逐次2軸延伸ブロー成形法がある。同時2軸延伸ブロ

ー成形法は、縦延伸を行いながら同時にブローする方法で、逐次2軸延伸ブロー成形法は、パリソンを縦に1軸延伸した後にブローする方法である。

同時2軸延伸ブロー成形は、PVCの成形に適用されていた。PVC延伸ボトルの成形は、まず、ダイから押し出したパリソンをダレクトブローしてプリフォームを成形し、次に、このプリフォームを延伸温度に調温し、縦延伸すると同時にブローを行う方式である。図2に示したツインヘッド式シャトル式ブロー成形機は、PVCボトルの成形に使用されていたものである。

逐次2軸延伸ブロー成形は、PPの延伸ボトルの成形に適用されている。この方法は、まず PPのパイプを押出成形して冷却後、カッターで所定の長さに切断する。次に、パリソンの上端と下端を把持して1軸に延伸し、ブロー金型に移動させてブロー成形するものである。この方式は、最初 PP/EVOH 系の多層バリアボトルに適用されたが、その後 PP単層のボトルに適用され、現在 PP 単層の延

伸ボトルは輸液のボトルとして使用されている。

#### 4.3 非食品用ブローボトル

非食品用プラスチックボトルの用途としては、図2に示したように、化粧品、香粧品、シャンプー・リンスを中心としたトイレタリー分野、液体洗剤、柔軟仕上剤、漂白剤などの日用品の分野、輸液ボトルなどの医薬品分野、農薬、工業用など、種々のものがある。使用されるボトルの樹脂材料は、LDPE, HDPE, PVC, PET などで、目的に応じて選択されている。透明性が要求される用途には、以前はPVCが使用されていたが、現在はPETに代替している。

トイレタリー分野での着色ボトル、高光沢ボトル、フロストボトルには、多層押出ブロー技術が適用されている。また、プラスチックラベルをブロー金型に予め挿入しておき、ブロー成形時にラベルを貼り付けるインモールドラベル技術が1989年頃に開発され、シャンプー・リンスのボトルを中心に使用されて

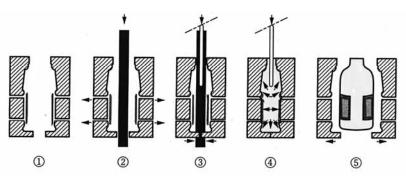


図7 押出ブロー成形のインモールドラベルシステムの概念図

いる。押出ブロー成形におけるインモールド ラベルのブロー成形工程を図7に示す。

#### 5. 射出ブロー成形技術の進展

射出(インジェクション)ブロー成形法は、 射出成形によって試験管状の有底パリソン (プリフォーム)を成形し、このパリソンを 成形樹脂のガラス転移点(Tg)以上の温度で ブロー成形する成形法である。パリソンの縦 延伸を行わない射出ブロー成形の工程を図8 に示す。実際の成形機には、図9に示すよう な多数個取りの金型が使用されている。この 方式は乳酸飲料の「ヤクルト」の容器に使用され始め、現在でも使用されている。使用樹脂材料はポリスチレン(PS)である。この容器の口部にはネジが無く、口部の密封はアルミ箔系のフィルムのヒートシールによって行われている。口部にネジ部のある容器の成形では、割型タイプの口部金型が適用されている。

PET ボトルの成形には、射出延伸ブロー成形が適用されている。射出延伸ブロー成形法は、射出成形されたパリソンの熱履歴の違いにより、ホットパリソン法とコールドパリソン法とがある。

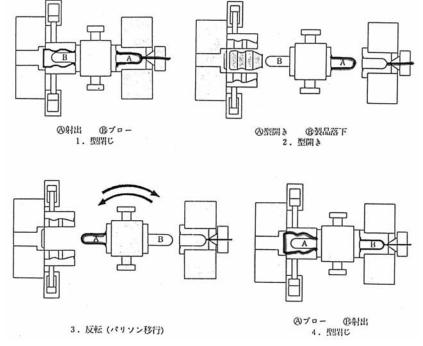
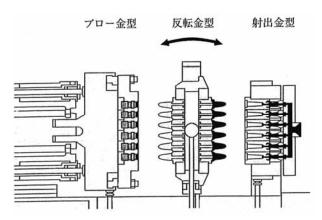


図8 射出ブロー成形のネジなし金型による成形工程



一方、コールドパリソン法ではパリソンを一度室温まで冷却し、ブロー成形機で再加熱して調温し、ブロー成形される。コールドパリソン法は、パリソン成形とブロー成形が別の成形機で行われる2工程の方式でられるため、2ステージ式と呼ばれる。2ステージ式は大量生産向きのシステムで、多くのPETボトル製造メーカーで採用されている。

#### 図9 多数個取り一体式ネジなし金型の構造

ホットパリソン法は、パリソンが完全に冷却しない状態で調温工程に移し、その後にプロー成形する方法である。ホットパリソン法は図10に示すように、パリソン成形とブロー成形が連続的に同じ成形機で行われるので、1ステージ式とも呼ばれる。

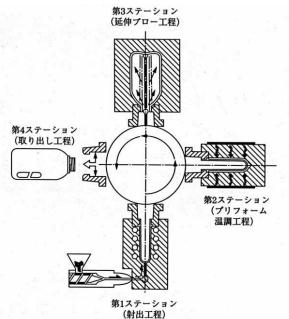


図 10 ホットパリソン式(1ステージ式)の射出 延伸プロー成形機の工程

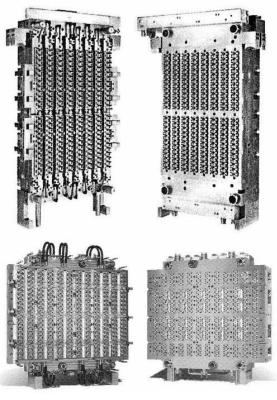


図 11 PET プリフォーム金型

- 上: Mold & Hotrunner Technology 社製192個取り金型
- 下: Husky Injection Molding Systems 社製 216 個取り金型

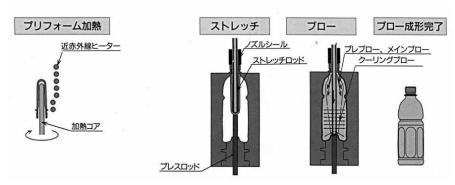


図 12 コールドパリソン法の延伸ブロー成形工程

プリフォームの射出成形は、冷却に時間がかかるので、生産効率を高めるために多数個取りの金型が使用されるようになってきた。取り数は8-16-32-64-96と多くなり、現在では144個取りも一般に使用されている。図11に、192個取りと216個取りのプリフォーム成形金型を示す。プリフォームの延伸プローは、図12に示すような工程で行われる。延伸プロー成形機のタイプには、種々の形式があるが、ロータリー状にブロー金型が配置されたタイプが一般的である。

#### 6. 射出延伸ブローボトルの進展

#### 6.1 PET ボトルの変遷

現在 PET ボトルは、飲料容器として主要なものとなっている。PET は包装材料としては、まずフィルムの形態での使用が始まった。ボトル材料としては、1974 年デュポン社により初めて応用され、ペプシコーラ用ボトルとして採用された。日本においては、当初食品衛生法に PET の記載がなかったため、清涼飲料

用に使用できず、1977(昭和 52)年にしょう 油用ボトルとしての使用が始まった。その後、 ソース、台所用液体洗剤へと用途が拡大した。 1980(昭和 55)年には、PET ボトル入り清酒 とみりんが発売された。また、1981(昭和 56) 年に、写真4に示すような樽形の生ビールが 発売され、ブームとなった。容器の中は PET ボトル、上部と底部はポリオレフィンの射出 成形品で、胴部にはアルミ箔系のラベルが巻 かれている。1.5 から 3 リットルの大型のもの である。



写真4 樽型 PET 容器の生ビール製品 (1981 年頃)

写真5に示す PET の 1.8 リットルのビールボトルは球形である。球形は、内容量に対するボトルの表面積が一番少なくなるので、ボトルのガスバリア性を向上させるための設計である。しかし、300ml などの小容量のボトルでは、大型ボトルにくらべて内容量に対する表面積の比率が非常に大きくなり、ボトル材料にガスバリヤ性が要求される。このため、PVDC のバリアコーティングの技術が開発された。写真6に、PVDC コーティング PET ボトルの製品を示す。



写真5 球形 PET ボトルのビール製品



写真6 PVDC コーティング PET ボトルの製品

現在では、バリアコーティングの技術は後述するように、種々のタイプのものが開発され、実用されている。

1982(昭和 57)年に食品衛生法が改正され、厚生省告示 20 号によって PET の清涼飲料へ使用が許可され、PET ボトル飲料への展開が開始された。現在では、清涼飲料を初め、緑茶やウーロン茶などの茶類、ミネラルウォーターへの需要が拡大している。

PET ボトル製造における技術的革新としては、熱間充填(ホットフィル)に対応できる耐熱 PET ボトルの開発が挙げられる。果汁飲料などホットフィルなどによる低温殺菌(pasteurization)される飲料の用途には、熱収縮や変形が生じないようにする必要があり、ヒートセットを基本技術とする耐熱 PET ボトルが 1982 (昭和 57)年に開発されている。この場合、生産速度が問題となるが、PET 樹脂の特性の解析を十分行い、高速ブロー成形技術が確立されている。また、炭酸ガス入り果汁飲料用の耐熱圧 PET ボトルや多層ハイガスバリア PET ボトルの技術も確立された。

1996(平成8)年から、飲料用の500ml小型PETボトルが発売されるようになり、現在、PETボトルは金属缶に代わり、飲料容器として最も多く使用されるようになった。

6.2 ガスバリアコーティング PET ボトル PET ボトルのハイガスバリア化の方法の一 つとして、単層 PET ボトルにガスバリアコー

ティングを施す方法がある。

コーティングの種類には、有機系と無機系 のものがある。有機系コーティングとしては、 1980 年代に適用された PVDC コーティング PET ボトルがあった。その後、エポキ系樹脂 コーティングが開発された。現在では PVDC コーティング PET ボトルは使用されていな い。無機系コーティングとしては、最初、ア メリカで物理蒸着(PVD)法によるシリカコ ーティング PET ボトルが開発された。しかし、 PVD 法によるコーティングボトルは普及し なかった。その後、化学蒸着(CVD)法によ るシリカ(SiOx)プラズマ・コーティングボ トルが開発され、現在に至っている。図 13 に、シリカ(SiOx)プラズマ・コーティング の装置概略を示す2)。また、図14に、シリカ (SiOx)プラズマ・コーティング PET ボトル の構成と製品を示す。無機系コーティングに は、その他にカーボンコーティングがある。 カーボンコーティングボトルは、フランスの Sidel 社によって最初に開発された。このボト ルは ACTIS ボトルと呼ばれている。その後、 日本では DLC コーティングボトルが開発さ れた。

シリカ(SiOx)プラズマ・コーティングボトルとカーボンプラズマ・コーティングは、海外ではビールボトルに、国内ではホット販売用飲料ボトルに採用されている。表3に、各種ガスバリアコーティング PET ボトルの開発状況と実用化の状況を示す。

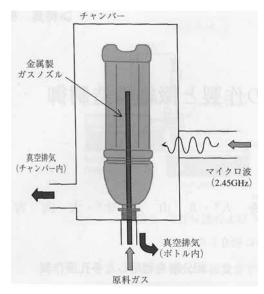


図 13 PET ボトルへの薄膜形式<sup>2)</sup> (マイクロ波シリカ・プラズマ CVD 法)



図 14 シリカコーティング PET ボトル「SiBARD」 (東洋製罐)を適用した食用油の製品とボト ルの構成

#### 6.3 ガスバリア多層 PET ボトル

ガスバリア PET ボトルとしては、ガスバリア樹脂 (パッシブバリア材)や酸素吸収性樹脂 (アクティブバリア材)を用いた多層ボト

表3 各種ガスバリヤーコーティング PET ボトル

開発メーカー	構成	アクティブバリア材の組成	実用化状況
Conster, Kortec	PET/Oxber/PET	MXD6 + コバルト塩	Anheuser-Busch
	(2種3層)		(Nbudweiser, Bud Light)
Continenntal PET	PET/X312/PET	MXD6 + コバルト塩	Miller, Heineken
Technologies	/X312/PET		Coors
	(2種5層)		Anheuser-Busch
BP Amoco	PET/Amosorb3000	ポリエステルとポリ	Anheuser-Busch(テストセール)
Twinpak	/PET	- ブタジエンのコポリマー	(Budweiser, Bud Light)
Schumalbach	PET/Bind-OX/PET	MXD6+酸素吸収剤	Stella Artois, Carlsberg, 他
-Lubeca	(2種3層)		
東洋製罐	PET/オキシプロック/PET	MXD6+ポリエン	国内ホット販売飲料
	/オキシブロック/PET	+ コバルト塩	(緑茶、紅茶、など)

ルがある。射出ブローによる多層ボトルの成 形は、共射出(コインジェクション)法によ 後工程のブロー成形は単層の場合と同じ2軸

延伸ブロー成形法で行われる。共射出成形に よる多層プリフォーム成形は、プリフォーム って、まず多層プリフォームが成形される。 金型に PET 樹脂とバリア樹脂を順次注入す ることにより行われる。

表4 パッシブバリア材多層 PET ボトル

年度	ビールメーカー	製品	材料構成	ボトル開発メーカー
1980年代	(株)サントリー(日本)*	純生	PET/MXD6/PET/MXD6/PET	日精エーエスビー機械
1997年	Bass (イギリス)	Carling, Hooch, Grolsch	PET/EVOH/PET	American National can
1998年	Karlsberg(フランス)	Karlsbrau	PET/MXD6/PET	Schmalbach · Lubeca
1999年	Carlsberg(イギリス)	Carlsberg Lager	PET/MXD6/PET	Schmalbach · Lubeca
2000年	Interbrew(ベルギー)	Strlla Artois	PET/MXD6/PET	Schmalbach · Lubeca

\* サントリーは、1980年代に、PET/MXD6/PET/MXD6/PET構成の1.5 ボトル入りワイン「葡萄の詩」も上市

表5 アクティブバリア PET ボトルの種類と実用化状況

開発メーカー	構成	アクティブバリア材の組成	実用化状況
Conster, Kortec	PET/Oxber/PET	MXD6 + コバルト塩	Anheuser-Busch
	(2種3層)		(Nbudweiser, Bud Light)
Continenntal PET PET/X312/PET MXD6+コバルト塩		MXD6 + コバルト塩	Miller, Heineken
Technologies	/X312/PET		Coors
	(2種5層)		Anheuser-Busch
BP Amoco	PET/Amosorb3000	ポリエステルとポリ	Anheuser-Busch(テストセール)
Twinpak	/PET	- ブタジエンのコポリマー	(Budweiser, Bud Light)
Schumalbach	PET/Bind-OX/PET	MXD6+酸素吸収剤	Stella Artois, Carlsberg, 他
-Lubeca	(2種3層)		
東洋製罐	PET/オキシブロック/PET	MXD6 + ポリエン	国内ホット販売飲料
	/オキシブロック/PET	+ コバルト塩	(緑茶、紅茶、など)







写真7 PET 系アクティブバリアボトルを用いた製品例

上段 : 「BIND-OX」 (Schmalbach-Lubeca) ボトルを用いた各種ビール製品

中段左: 「X-312」(CPT) ボトルを用いた Miller ビール中段中: 「X-312」(CPT) ボトルを用いた Hineken ビール

中段左:「Oxber」(Kortec/Constar)ボトルを用いた Budweiser ビール 下段左:「オキシブロック」(東洋製罐)ボトルを用いたホット販売飲料 下段右:「オキシブロック」(東洋製罐)ボトルを用いたサプリメント

「アミノバリュー」(大塚製薬)

PETのパッシブバリアPET多層ボトルとしては、PET / MXD6 ナイロン系のボトルが最初に実用化された。その後、PET / EVOH 系

ボトルが実用化された。表4に示すように、 パッシブバリア PET 多層ボトルは、1980(昭和 56)年頃から用いられるようになった。製

品は、酸素の影響を受けやすいビールやワイ 参考文献 ンである。

現在では、パッシブバリア PET 多層ボトル に代わり、表5と写真7に示すようなアクティ ブバリア PET ボトルが用いられるようにな っている。海外ではビールボトルに、国内で はホット販売用の飲料ボトルやアミノ酸系サ プリメント・ドリンク用ボトルに採用されて いる。

- 1)沖慶雄、「包装科学概論」、日本包装学会 (2003)の年表を参考に編集
- 2) 山田幸司、成形加工, 21(5), 254 (2009)

包装科学研究所 葛良 忠彦