

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6557676号
(P6557676)

(45) 発行日 令和1年8月7日(2019.8.7)

(24) 登録日 令和1年7月19日(2019.7.19)

(51) Int.Cl.

B32B 27/36 (2006.01)

F 1

B 32 B 27/36

請求項の数 13 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2016-556896 (P2016-556896)
 (86) (22) 出願日 平成27年2月11日 (2015.2.11)
 (65) 公表番号 特表2017-512678 (P2017-512678A)
 (43) 公表日 平成29年5月25日 (2017.5.25)
 (86) 國際出願番号 PCT/KR2015/001385
 (87) 國際公開番号 WO2015/156489
 (87) 國際公開日 平成27年10月15日 (2015.10.15)
 審査請求日 平成29年12月25日 (2017.12.25)
 (31) 優先権主張番号 10-2014-0043788
 (32) 優先日 平成26年4月11日 (2014.4.11)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
韓国(KR)

(73) 特許権者 513193923
エスケー ケミカルズ カンパニー リミテッド
大韓民国, 13494, キョンギード, ソンナムーシ, ブンダンング, パンギヨーロ
310
(74) 代理人 110002527
特許業務法人北斗特許事務所
(74) 代理人 100087767
弁理士 西川 恵清
(74) 代理人 100155745
弁理士 水尻 勝久
(74) 代理人 100143465
弁理士 竹尾 由重

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】多層ポリエステルシートおよびその成形品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

熱可塑性樹脂を含む基材層と、
前記基材層の少なくとも一面に形成され、51モル%～85モル%のイソソルビドを含むジオール成分の残基およびジカルボン酸成分の残基を含むポリエステル樹脂を含有した被覆層とを含み、

前記被覆層に含有されたポリエステル樹脂の固有粘度は、0.40d1/g～0.60d1/gである、多層ポリエステルシート。

【請求項2】

前記基材層に含まれている熱可塑性樹脂は、ポリエステル樹脂を含む、請求項1に記載の多層ポリエステルシート。

【請求項3】

前記基材層は、リサイクル樹脂をさらに含む、請求項2に記載の多層ポリエステルシート。

【請求項4】

前記基材層は、1重量%～70重量%のリサイクル樹脂を含む、請求項3に記載の多層ポリエステルシート。

【請求項5】

前記被覆層に含有されたポリエステル樹脂に含まれるジオール成分は、イソソルビド51モル%～85モル%；および残量の脂肪族ジオール成分；を含む、請求項1に記載の多

10

20

層ポリエステルシート。

【請求項 6】

前記被覆層に含有されたポリエステル樹脂に含まれるジカルボン酸成分は、芳香族ジカルボン酸成分を含む、請求項 1 に記載の多層ポリエステルシート。

【請求項 7】

前記被覆層に含有されたポリエステル樹脂は、120 ~ 165 のガラス転移温度を有する、請求項 1 に記載の多層ポリエステルシート。

【請求項 8】

Oven test B type による変形温度が 90 以上である、請求項 1 に記載の多層ポリエステルシート。 10

【請求項 9】

前記基材層および被覆層をそれぞれ 1 以上含む、請求項 1 に記載の多層ポリエステルシート。

【請求項 10】

前記基材層の厚さ対比の前記被覆層の厚さの比率が 5 % ~ 75 % である、請求項 1 に記載の多層ポリエステルシート。

【請求項 11】

前記被覆層に含有されたポリエステル樹脂中、中心金属原子を基準として 1 ppm ~ 3 00 ppm の重縮合触媒、10 ppm ~ 300 ppm のリン系安定剤、または 1 ppm ~ 100 ppm のコバルト系呈色剤を含有するポリエステル樹脂を含む、請求項 1 に記載の多層ポリエステルシート。 20

【請求項 12】

前記被覆層または基材層は、紫外線遮断剤、酸化防止剤、潤滑剤、帯電防止剤、衝撃補強剤、有機化合物呈色剤、微細粒子からなる群より選択された 1 種以上の添加剤をさらに含む、請求項 1 に記載の多層ポリエステルシート。

【請求項 13】

請求項 1 に記載の多層ポリエステルシートを含む、成形品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多層ポリエステルシートおよびその成形品に関する。より詳細には、本発明は、高い耐熱性、耐薬品性および耐衝撃性などの物性を示し、優れた外観特性を有する多層ポリエステルシートおよびその成形品に関し、前記多層ポリエステルシートおよびその成形品は、食品をはじめとする多様な製品の包装用ケースや熱成形加工品などに使用できる。

【背景技術】

【0002】

一般に、化粧品や食品包装などの包装用シートにおいて、内容物を充填したり輸送する過程で発生する熱に耐えられる耐熱性、印刷インクや接着剤、洗剤、または内容物自体が付着してもクラックが発生したり変形しない耐薬品性、外部衝撃に対してシートの外観を維持する耐衝撃性、印刷性や成形性のような 2 次加工性などの多様な特性が要求される。 40

【0003】

このような包装用シートには、2 以上の高分子樹脂シートを含む多層シートが使用されており、特に、製造費用が安価で包装用シートに適した物性を有するポリエステル樹脂シートを含む多層シートが幅広く使用されている。

【0004】

しかし、前に知られたポリエステル樹脂を含む多層ポリエステルシートは、耐熱性、耐薬品性および耐衝撃性を適正水準以上に十分に確保できず、熱源または化学物質によって変形したり、外部衝撃や圧力によって形態や構造が変形する限界があった。

【0005】

10

20

30

40

50

これにより、包装用材料として十分な耐熱性、耐薬品性および耐衝撃性の特性を確保できる多層ポリエステルシートの開発が必要である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、高い耐熱性、耐薬品性および耐衝撃性などの物性を示し、優れた外観特性を有する多層ポリエステルシートを提供する。

【0007】

また、本発明は、前記多層ポリエステルシートを含む成形品を提供する。

【課題を解決するための手段】

10

【0008】

本明細書では、熱可塑性樹脂を含む基材層と、前記基材層の少なくとも一面に形成され、51モル%～85モル%のイソソルビドを含むジオール成分の残基およびジカルボン酸成分の残基を含むポリエステル樹脂を含有した被覆層とを含む多層ポリエステルシートが提供される。

【0009】

本明細書ではまた、前記多層ポリエステルシートを用いて製造された成形品が提供される。

【0010】

以下、発明の具体的な実施形態に係る多層ポリエステルシートおよびその成形品についてより詳細に説明する。

20

【0011】

本明細書において、「残基」は、特定の化合物が化学反応に参加した時、その化学反応の結果物に含まれ、前記特定の化合物に由来する一定部分または単位を意味する。例えば、前記ジカルボン酸成分の「残基」またはジオール成分の「残基」それぞれは、エステル化反応または重縮合反応で形成されるポリエステルにおいてジカルボン酸成分由来の部分またはジオール成分由来の部分を意味する。

【0012】

発明の一実施形態によれば、熱可塑性樹脂を含む基材層と、前記基材層の少なくとも一面に形成され、51モル%～85モル%のイソソルビドを含むジオール成分の残基およびジカルボン酸成分の残基を含むポリエステル樹脂を含有した被覆層とを含む多層ポリエステルシートを提供できる。

30

【0013】

本発明者らは、より向上した物性を有する多層ポリエステルシートの合成に関する研究を進めて、1,4-シクロヘキサンジメタノールと、51モル%～85モル%、好ましくは52モル%～70モル%のイソソルビドを含むジオール成分を用いて製造したポリエステル樹脂を被覆層に適用すると、高い耐熱性、耐薬品性および耐衝撃性などの物性を示し、優れた外観特性を有する多層ポリエステルシートを提供できるという点を実験を通して確認し、発明を完成した。

【0014】

40

前記被覆層は、前記51モル%～85モル%のイソソルビドを含むジオール成分の残基およびジカルボン酸成分の残基を含むポリエステル樹脂を含有することで、高い耐熱性および耐薬品性などを有することができ、前記ポリエステル樹脂の組成を上述した範囲内で調節したり、前記被覆層および/または前記実施形態の多層ポリエステルシートの厚さを調節することで、用途に応じて要求される物性をより容易に実現することができる。

【0015】

前記被覆層に含有されるポリエステル樹脂のジオール成分中、イソソルビドの含有量が51モル%未満であれば、前記被覆層に含有されるポリエステル樹脂のガラス転移温度が低くなったり、前記多層ポリエステルシートのOven test B typeで変形温度が80℃以下と低くなるなど、前記多層ポリエステルシートの耐熱性が十分に確保で

50

きないことがある。また、前記被覆層に含有されるポリエステル樹脂のジオール成分中、イソソルビドの含有量が51モル%未満であれば、前記実施形態の多層ポリエステルシートが有機溶媒や有機化合物によってより容易に変形したり変性するなど十分な耐薬品性を確保できないことがあり、前記被覆層および前記被覆層に含有されるポリエステル樹脂が低い温度で加えられる衝撃に対して十分な耐性や耐久性を有することができず、前記実施形態の多層ポリエステルシートが耐衝撃性や低温耐衝撃性を十分に確保できないことがある。

【0016】

一方、前記被覆層に含有されるポリエステル樹脂のジオール成分中、イソソルビドの含有量が85モル%超過であれば、前記被覆層に含有されるポリエステル樹脂の分子的構造が密に形成されなくなって、前記被覆層に含有されるポリエステル樹脂、被覆層、または前記実施形態の多層ポリエステルシートの機械的物性、例えば、耐衝撃性、耐摩耗性などが低下することがある。10

【0017】

一方、前記基材層に含まれている熱可塑性樹脂は、ポリエステル樹脂を含むことができる。前記ポリエステル樹脂の例が大きく限定されるものではないが、例えば、テレフタル酸とエチレングリコールとを重縮合させたポリエチレンテレフタレートや、テレフタル酸の一部を他のジカルボン酸にまたはエチレングリコールの一部を他のその他ジオールに変更したり追加したP E T系共重合ポリエステル樹脂などを使用することができる。前記基材層の熱可塑性樹脂の合成に使用されるその他ジオールは、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコールなどを含むことができる。20

【0018】

一方、前記基材層は、前記熱可塑性樹脂と共に、リサイクル樹脂をさらに含むことができる。前記リサイクル樹脂は、前記多層ポリエステルシートまたは前記多層ポリエステルシートを用いて製造される成形品をリサイクルして得ることができる。前記リサイクル樹脂を製造する方法は、例えば、前記多層ポリエステルシートまたは前記多層ポリエステルシートを用いて製造される成形品を破碎または粉碎し、乾燥させる方法を使用することができる。より具体的な一例を挙げると、前記多層ポリエステルシートまたは前記多層ポリエステルシートを用いて製造される成形品を破碎または粉碎し、60～100で熱風乾燥または除湿乾燥させながら不純物を除去した後、前記粉碎物を他の樹脂と混合して溶融押出および共重合させる方法などを使用することができる。前記その他の樹脂の種類およびリサイクルの有無には特別な制限がなく、一般に使用される熱可塑性樹脂などの高分子樹脂であればいずれも可能である。30

【0019】

具体的には、前記基材層は、前記基材層に含まれている全体ポリエステル樹脂中、1重量%～70重量%、または10重量%～60重量%、または30重量%～50重量%の含有量でリサイクル樹脂を含むことができる。前記基材層が前記リサイクル樹脂を1重量%～70重量%含むことによって、前記Oven test B typeによる変形温度が最小1以上増加するなど、前記多層ポリエステルシートの耐熱性を向上させることができる。40

【0020】

前記基材層に含まれているリサイクル樹脂の含有量が1重量%未満であれば、上述した耐熱性の向上程度がそれほど高くないことがある。また、前記基材層に含まれているリサイクル樹脂の含有量が70重量%超過であれば、前記リサイクル樹脂に含まれるその他の成分や不純物などの含有量が高くなることによって、前記基材層の透明度または色などの外観特性が低下することがあり、これにより、前記多層ポリエステルシートの物性や外観特性も低下することがある。

【0021】

前記基材層に含まれる熱可塑性樹脂の固有粘度は大きく限定されるものではないが、050

. 40 d1 / g ~ 1.20 d1 / g の範囲が好ましい。前記基材層に含まれる熱可塑性樹脂の固有粘度が 0.40 d1 / g 未満であれば、押出時の流れに対して外観不良が発生することがある。反面、前記基材層に含まれる熱可塑性樹脂の固有粘度が 1.20 d1 / g 超過であれば、多層ポリエステルシートの製造時、溶融物の粘度増加によって押出機の圧力が上昇して製膜工程が円滑でないことがあり、圧力上昇を解消するために押出機の温度を上昇させる場合、熱による変形によって物性が低下することがある。

【0022】

また、前記基材層に含まれる熱可塑性樹脂は、5,000 ~ 500,000 の重量平均分子量、好ましくは 10,000 ~ 350,000 の重量平均分子量を有するとよい。前記基材層に含まれる熱可塑性樹脂の重量平均分子量が 5,000 未満であれば、前記熱可塑性樹脂の機械的物性、例えば、耐衝撃性、耐摩耗性などが低下することがある。反面、前記基材層に含まれる熱可塑性樹脂の重量平均分子量が 500,000 超過であれば、前記熱可塑性樹脂の溶融点が高くなることによって加工性が低下するだけでなく、粘度が高くなつて、多層ポリエステルシートの製造時、押出機の圧力が上昇して製膜工程が円滑でないことがある。

【0023】

前記基材層に含まれる熱可塑性樹脂の製造方法については特別な制限がない。

【0024】

一方、前記被覆層に含有されたポリエステル樹脂の合成に使用されるジカルボン酸成分は、芳香族ジカルボン酸成分、好ましくはテレフタル酸を含むことができる。前記ジカルボン酸成分は、テレフタル酸などのジカルボン酸、そのアルキルエステル（モノメチル、モノエチル、ジメチル、ジエチル、またはジブチルエステルなどの炭素数 1 ~ 4 の低級アルキルエステル）および／またはこれらの酸無水物（acid anhydride）を含む意味で使用され、ジオール成分と反応して、テレフタロイル部分（terephthaloyl moiety）などのジカルボン酸部分（dicarboxylic acid moiety）を形成することができる。

【0025】

前記被覆層に含有されたポリエステル樹脂の合成に使用されるジカルボン酸成分がテレフタル酸を含むことによって、前記被覆層に含有されたポリエステル樹脂の耐熱性、耐薬品性または耐候性（例えば、UV による分子量減少現象または黄変化現象の防止）などの物性を向上できる。

【0026】

また、前記被覆層に含有されたポリエステル樹脂の合成に使用されるジオール成分は、イソソルビド 51 モル % ~ 85 モル %、および残量の脂肪族ジオール成分を含むことができる。前記イソソルビドの含有量に合わせて被覆層に含有されたポリエステル樹脂を合成する製造方法が大きく限定されるものではないが、例えば、前記含有量を満足するようにイソソルビドを含むポリエステル樹脂を製造したり、多様な含有量でイソソルビドが含まれている多様なポリエステル樹脂間の混合により製造することができる。

【0027】

さらに、前記被覆層に含有されたポリエステル樹脂の合成に使用されるジオール成分は、前記イソソルビドのほか、残量の脂肪族ジオール成分をさらに含むことができる。前記「脂肪族ジオール成分」は、前記イソソルビドを除いたジオール成分を意味し、炭素数 2 ~ 20、好ましくは炭素数 2 ~ 12 の脂肪族ジオール化合物を含むことができる。このような脂肪族ジオール化合物の例としては、4-(ヒドロキシメチル)シクロヘキサンカルボン酸、4,4-(オキシビス(メチレン)ビス)シクロヘキサンメタノール、ジエチレングリコール、エチレングリコール、プロパンジオール(1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオールなど)、1,4-ブタンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサンジメタノール、1,3-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などの線状、枝状または環状脂肪族ジオール成分が挙げられるが

10

20

30

40

50

、脂肪族ジオール化合物の具体例がこれに限定されるものではない。

【0028】

一方、前記被覆層に含有されたポリエステル樹脂は、120～165のガラス転移温度を有するとよい。前記被覆層に含有されたポリエステル樹脂のガラス転移温度は、DSC測定データなどを通して確認することができ、例えば、前記被覆層に含有されたポリエステル樹脂を300で5分間維持させ、徐々に常温に冷却させた後、昇温速度10/minで再スキャンして測定する方法などを使用することができる。前記被覆層に含有されたポリエステル樹脂のガラス転移温度が120未満であれば、内容物を充填したり輸送する過程で発生する外部熱源によって前記多層ポリエステルシートが変形することがある。反面、前記被覆層に含有されたガラス転移温度が165超過であれば、前記多層ポリエステルシートの成形のための加工時に多くの熱エネルギーが必要になり得る。
10

【0029】

一方、前記多層ポリエステルシートは、Oven test B typeによる変形温度が90以上であるとよい。前記Oven test B typeは、前記多層ポリエステルシートを用いて製造した一定規格のサンプルをオープンに入れて、温度を徐々に上昇させて、外観上変形が始まる変形温度を測定する方法である。前記Oven test B typeによる変形温度が90未満であれば、内容物を充填したり輸送する過程で発生する熱によって前記多層ポリエステルシートが変形することがある。

【0030】

一方、前記多層ポリエステルシートは、前記基材層および被覆層をそれぞれ1以上含むことができる。上述のように、前記基材層の少なくとも一面には前記被覆層が形成され、前記多層ポリエステルシートは、前記基材層を1以上含むことができる。例えば、前記多層ポリエステルシートは、1つの基材層と、前記基材層の一面または両面に形成された被覆層とを含むことができ、また、2つ以上の基材層と、前記基材層の隣り合う基材層の間に位置する前記被覆層とを含むことができる。
20

【0031】

一方、前記多層ポリエステルシートは、前記基材層の厚さ対比の前記被覆層の厚さ比率が5%～75%、または10%～50%、または20%～30%であるとよい。前記多層ポリエステルシート全体の厚さは、30μm～5500μmであり、前記多層ポリエステルシートの厚さ対比、1%～50%の比率で被覆層の厚さを変更することができる。
30

【0032】

前記被覆層の厚さ比率は、基材層の両面に被覆層がある場合、これらの両面の被覆層の合計を厚さの比率で計算することができる。また、2つ以上の基材層と、前記基材層の隣り合う基材層の間に被覆層とがある場合、全ての基材層の厚さの合計と全ての被覆層の厚さの合計により前記基材層の厚さ対比の前記被覆層の厚さ比率を計算することができる。

【0033】

前記基材層および被覆層の厚さは、前記多層ポリエステルシートの物性や用途に応じて決定され、例えば、前記基材層は20μm～3000μmの厚さ、前記被覆層は10μm～2500μmの厚さを有するとよい。前記基材層の両面に被覆層を設けた場合、各被覆層の厚さは同一または異なっていてもよいし、1層あたりの被覆層の厚さは、10μm～500μmであることが好ましい。
40

【0034】

一方、前記被覆層に含有されたポリエステル樹脂の固有粘度は、0.40d1/g～0.60d1/gであるとよい。前記被覆層に含有されたポリエステル樹脂の固有粘度が0.40d1/g未満であれば、押出時の流れに対して外観不良が発生することがある。反面、前記被覆層に含有されたポリエステル樹脂の固有粘度が0.60d1/g超過であれば、前記多層ポリエステルシートの製造時、溶融物の粘度増加によって押出機の圧力が上昇して製膜工程が円滑でないことがあり、圧力上昇を解消するために押出機の温度を上昇させる場合、熱による変形によって物性が低下することがある。

【0035】

一方、前記多層ポリエステルシートは、前記被覆層に含有されたポリエステル樹脂中、中心金属原子を基準として 1 ppm ~ 300 ppm、好ましくは 2 ~ 250 ppm の含有量の重縮合触媒、10 ppm ~ 300 ppm、好ましくは 20 ppm ~ 200 ppm の含有量のリン系安定剤、または 1 ppm ~ 100 ppm のコバルト系呈色剤を含有するポリエステル樹脂を含むことができる。

【0036】

前記重縮合触媒は、前記被覆層に含有されたポリエステル樹脂の合成過程で使用することができ、前記重縮合触媒の例が大きく限定されるものではないが、例えば、チタン系化合物、スズ系化合物、ゲルマニウム系化合物、アンチモン系化合物、またはこれらの混合物などを使用することができる。前記中心金属元素量が 1 ppm 未満であれば、所望の重合度に到達できず、300 ppm を超えると、最終重合体の色が変わったり、副反応を促進させることがある。10

【0037】

前記チタン系化合物の例としては、テトラエチルチタネート、アセチルトリプロピルチタネート、テトラプロピルチタネート、テトラブチルチタネート、ポリブチルチタネート、2 - エチルヘキシルチタネート、オクチレングリコールチタネート、ラクテートチタネート、トリエタノールアミンチタネート、アセチルアセトネートチタネート、エチルアセトアセチックエステルチタネート、イソステアリルチタネート、チタニウムジオキシド、チタニウムジオキシド / シリコンジオキシド共重合体、チタニウムジオキシド / ジルコニウムジオキシド共重合体などを例示することができる。20

【0038】

前記スズ系化合物の例としては、ジアリールスズジハライド、ジアルキルスズジハライド、ジアリールスズオキシド、テトラアリールスズ化合物、スズアルコキシド、アルキルスズ塩、アルキルスズ化合物、混合されたアルキルアリールスズなどを例示することができる。

【0039】

前記ゲルマニウム系化合物の例としては、ゲルマニウムジオキシド (*germanium dioxide*、 GeO_2)、ゲルマニウムテトラクロライド (*germanium tetrachloride*、 GeCl_4)、ゲルマニウムエチレングリコキシド (*germanium ethylene glycoxide*)、ゲルマニウムアセテート (*germanium acetate*)、これらを用いた共重合体、これらの混合物などが挙げられる。好ましくは、ゲルマニウムジオキシドを使用することができ、このようなゲルマニウムジオキシドとしては、結晶性または非結晶性の両方を使用することができ、グリコール可溶性も使用することができる。30

【0040】

前記アンチモン系化合物の例としては、アンチモニーオキシド (*antimony oxide*)、アンチモニートリアセテート (*antimony triacetate*)、これらを用いた共重合体、これらの混合物などを例示することができる。

【0041】

また、前記リン系安定剤は、前記被覆層に含有されたポリエステル樹脂の合成過程で使用することができ、前記リン系安定剤の例が大きく限定されるものではないが、具体例としては、亜リン酸、リン酸、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリエチルホスホノアセテートなどを使用することができる。前記リン系安定剤の添加量が 1 ppm 未満であれば、所望の明るい色を得にくく、前記リン系安定剤の添加量が 100 ppm を超えると、所望の高重合度に到達できないことがある。40

【0042】

また、前記コバルト系呈色剤は、前記被覆層に含有されたポリエステル樹脂の合成過程で使用することができ、前記コバルト系呈色剤の例が大きく限定されるものではないが、具体例としては、コバルトアセテートおよびコバルトプロピオネートなどを使用することができる。前記呈色剤以外にも、既に公知の有機化合物を呈色剤として用いることができる50

る。

【0043】

一方、前記被覆層または基材層は、紫外線遮断剤、酸化防止剤、潤滑剤、帯電防止剤、衝撃補強剤、有機化合物呈色剤、微細粒子、またはこれらの2種以上の混合物を含む添加剤をさらに含むことができる。前記添加剤を添加する方法の例が大きく限定されるものではないが、例えば、重合反応時に添加したり、添加剤の高濃度のマスター・バッチを作製してこれを希釈して混合するなどの方法を用いることができる。_____

【0044】

一方、前記多層ポリエステルシートの製造に使用できる方法や装置が大きく限定されるものではないが、例えば、前記基材層および前記被覆層を形成し、それぞれを積層または結合する方法などにより製造したり、前記基材層および前記被覆層を形成すると同時に積層して製造される。より具体的には、被覆層および基材層それぞれの層を他の押出機で溶融し、多層ダイを用いて溶融積層して多層シートを作る方法、それぞれの層を他の押出機で溶融押出してロールで溶融接着する方法、予めシート成形した被覆層を基材層シート押出機のTダイで押出した直後、熱接着する方法などにより製造することができる。

10

【0045】

一方、発明の他の実施形態によれば、上述した多層ポリエステルシートを含む成形品を提供できる。

【0046】

上述のように、前記一実施形態の多層ポリエステルシートは、高い耐熱性、耐薬品性および耐衝撃性などの物性を示し、優れた外観特性を有することができ、また、用途に応じて要求される物性をより容易に調節することができる。これにより、前記多層ポリエステルシートは、食品をはじめとする多様な製品の包装用ケースや熱成形加工品などの分野に多様に適用可能である。

20

【0047】

前記成形品は、その適用用途に応じて前記多層ポリエステルシートを多様な成形方法、例えば、射出、押出、押出ブロー、射出ブローおよびプロファイル押出などの成形工程およびこれを用いた熱成形工程のような後加工などの方法により成形することによって得ることができる。

【0048】

30

前記成形品の具体的な形状や大きさは、その適用用途に応じて決定され、例えば、シートまたは容器などの形状であるとよく、シートの場合、 $10 \sim 1000 \text{ cm}^2$ の面積、容器の場合、 $100 \sim 5000 \text{ cm}^3$ の容積を有するとよく、シートおよび容器とも $0.01 \sim 0.4 \text{ mm}$ の厚さを有するとよい。

【0049】

前記多層ポリエステルシートを用いて製造された成形品に関する内容は、前記一実施形態に関して上述した内容を含む。

【発明の効果】

【0050】

本発明によれば、高い耐熱性、耐薬品性および耐衝撃性などの物性を示し、優れた外観特性を有し、用途に応じて要求される物性をより容易に調節できる多層ポリエステルシートおよび前記多層ポリエステルシートから得られた成形品を提供できる。

40

【発明を実施するための形態】

【0051】

発明を下記の実施例により詳細に説明する。ただし、下記の実施例は本発明を例示するものに過ぎず、本発明の内容が下記の実施例によって限定されるものではない。

【0052】

<実施例1～5：多層ポリエステルシートの製造>

(1) 被覆層に含有されるポリエステル樹脂の合成

7 L容積の反応器に、テレフタル酸、1,4-シクロヘキサンジメタノール、エチレン

50

グリコールを 1 : 0 . 3 : 0 . 3 のモル数の比で入れて、全体ジオールに対して、下記の表 1 の含有量を満足するようにイソソルビドを添加、混合して、0 . 5 k g / c m² の圧力および 270 °C の条件でエステル化反応させた。

【0053】

前記エステル化反応が 60 % 以上進行する時点からトリエチルホスフェート安定剤 150 p p m (中心元素基準) を投入し、前記エステル化反応が完了した後、副産物の水が系外に約 80 % 程度流出した時、全体反応物の重量に対してスズ触媒 30 p p m (中心元素基準) を投入し、0 . 5 m m H g の真空および 275 °C の条件で反応を進行させた (重縮合反応)。

【0054】

そして、目標の固有粘度 (I V) に到達した時、反応を終了してポリエステル樹脂を得た。

【0055】

(2) 多層ポリエステルシートの製造

前記エステル化反応および重縮合反応によって得られたポリエステル樹脂から構成された被覆層と、その他の多様なポリエステル樹脂から構成された基材層とを、多層押出機を用いてそれぞれの溶融温度に調節して溶融させ、多層ダイを用いて積層させる方法で多層ポリエステルシートを製造した。

【0056】

< 実施例 6 : 多層ポリエステルシートの製造 >

前記多層ポリエステルシートまたは前記多層ポリエステルシートを用いて製造される成形品を粉碎し、約 80 °C 前後で除湿乾燥させながら不純物を除去した後、前記粉碎物をポリエステル樹脂と混合して溶融押出および共重合させる方法でリサイクルされたポリエステル樹脂を、下記の表 1 に示された含有量だけ前記基材層に含有させた点を除いて、実施例 4 と同様の方法で多層ポリエステルシートを製造した。

【0057】

< 比較例 1 ~ 2 : 多層ポリエステルシートの製造 >

(1) 被覆層に含有されるポリエステル樹脂の合成

下記の表 2 に示されているように、反応に使用するイソソルビドの含有量を異ならせた点を除いて、実施例 1 ~ 5 と同様の方法でポリエステル樹脂を得た。

【0058】

(2) 多層ポリエステル樹脂シートの製造

前記実施例 1 ~ 5 のポリエステル樹脂の代わりに、前記比較例 1 ~ 2 で得られたポリエステル樹脂を用いた点を除いて、実施例 1 ~ 5 と同様の方法で多層ポリエステルシートを製造した。

【0059】

< 実験例 : 実施例および比較例で得られたポリエステル樹脂および多層ポリエステルシートの物性の測定 >

前記実施例および比較例で得られた被覆層に含有されるポリエステル樹脂および多層ポリエステルシートの物性を下記の方法で測定し、その結果を下記の表 1 および表 2 にそれぞれ示した。

【0060】

1 . 固有粘度 (I V)

150 °C のオルトクロロフェノール (O C P) に、0 . 12 % の濃度に前記被覆層に含有されるポリエステル樹脂を溶解した後、35 °C の恒温槽でウベローデ型粘度計を用いて測定した。

【0061】

2 . 耐熱性 (T g)

前記被覆層に含有されるポリエステル樹脂を 300 °C で 5 分間アニーリング (Annealing) し、常温に冷却させた後、昇温速度 10 °C / min で再スキャン (2nd

10

20

30

40

50

Scan) 時のガラス転移温度 (Glass - rubber transition temperature : T_g) を測定した。

【0062】

3. Oven Test

3-1. A type : 前記多層ポリエステルシートを用いて (25 cm) × (15 cm) × (5 cm) 規格の熱成形品を製造し、Jeiotech社のConvection ovenに入れて、90 の温度で 60 分間、外観上変形の有無を確認した。前記外観上変形の有無は、肉眼で ovenに入れる前のサンプルと ovenに入れた後のサンプルの形態上の相違点を観察して判断した。

3-1. B type : 前記多層ポリエステルシートを用いて (25 cm) × (15 cm) × (5 cm) 規格の熱成形品を製造し、Jeiotech社のConvection ovenに入れて、温度を 40 から徐々に上昇させながら、外観上変形が発生し始める「変形温度」を測定した。前記外観上変形の有無は、肉眼で ovenに入れる前のサンプルと ovenに入れた後のサンプルの形態上の相違点を観察して判断した。 10

【0063】

4. 耐寒衝撃強度

前記多層ポリエステルシートを零下 20 で 60 分間保管した後、1 m の高さから落下して割れるか否かを確認した。

【0064】

5. 耐薬品性

20

5-1. エタノール 100% 溶液

エタノール溶液に、前記多層ポリエステルシートを 60 で 30 時間浸漬させた後、外観確認して変形の有無を確認した。

5-2. サンクリーム : エチルヘキシリメトキシンナメート (Ethylhexyl Methoxycinnamate)

サンクリームを前記多層ポリエステルシートに塗布し、熱風オーブン 80 で 8 時間保管した後、外観確認して変形の有無を確認した。

【0065】

前記実施例および比較例の被覆層および基材層の組成と実験例の結果を、下記の表 1 および 2 に記載した。

30

【0066】

【表1】

実施例の被覆層および基材層の組成および実験例の結果

区分	単位	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
イソソルビド(ISB) の含有量	mol%	52	52	52	60	65	60
全体シートの厚さ	mm			0.4			
被覆層の厚さ				0.08			
基材層の厚さ				0.32			
基材層に含まれたリサイ クル樹脂の含有量	重量%	0	0	0	0	0	40
被覆層に含有されるポリ エステル樹脂の IV	dL/g	0.45	0.55	0.6	0.6	0.5	0.6
被覆層に含有されるポリ エステル樹脂の Tg	°C	129	133	137	150	150	153
Oven test- A type	変形有無			変形無し			
Oven test- B type	変形温度 (°C)	95	100	105	120～125		127
耐寒衝撃強度(零下 20 度、1 時間)	(変形した 製品/10 個)	4	2	0	0	3	3
耐薬品性(エタノール 100 %)	変形有無	微細 Haze		変形無し			
耐薬品性(サンクリーム)	変形有無	微細 Haze		変形無し			

【0067】

前記表1に示されているように、前記実施例で得られた被覆層に含まれるポリエステル樹脂は、同一のイソソルビドの含有量であっても、固有粘度が大きくなるに伴ってガラス転移温度が高くなる特徴を示した。逆に、同一の固有粘度であっても、イソソルビドの含有量が大きくなるに伴ってガラス転移温度が高くなる特徴を示した。また、実施例で得られた多層ポリエステルシートは、Oven test A typeで変形が全くなく、Oven test B typeで変形温度が90以上と高く、耐熱食品および包装容器の素材として優れた耐熱性を実現できることが明らかになった。

【0068】

また、実施例で得られた多層ポリエステルシートは、イソソルビドの含有量と固有粘度が増加するほど耐寒衝撃強度に優れており、エタノールやサンクリームに対する変形がほとんどなく、耐薬品性が良好である特徴が現れた。

【0069】

一方、実施例6は、基材層がリサイクル樹脂を40重量%含有することによって、前記リサイクル樹脂を含まない実施例4に比べて、Oven test B typeで変形温度が最小1以上上昇して、多層ポリエステルシートの耐熱性を向上させる効果があることが明らかになった。

【0070】

10

20

30

40

【表2】

比較例の被覆層および基材層の組成および実験例の結果

区分	単位	比較例1	比較例2
イソソルビド(ISB) の含有量	mol%	12	30
全体シートの厚さ	mm	0.4	
被覆層の厚さ		0.08	
基材層の厚さ		0.32	
基材層に含まれたリサイクル樹脂の含有量	重量%	0	0
被覆層に含有されるポリエステル樹脂のIV	dL/g	0.7	0.6
被覆層に含有されるポリエステル樹脂のTg	°C	94	118
Oven test- A type	変形有無	変形	変形
Oven test- B type	変形温度(°C)	60	75~80
耐寒衝撃強度(零下20度、1時間)	(変形した製品/10個)	9	5
耐薬品性(エタノール100%)	変形有無	Crack	Haze
耐薬品性(サンクリーム)	変形有無	Haze	Haze

【0071】

前記表2に示されているように、前記比較例で得られた被覆層に含有されるポリエステル樹脂の固有粘度は高く測定されたが、ガラス転移温度が120以下と低くなる特徴を示した。また、前記比較例で得られた多層ポリエステルシートは、Oven test A typeで変形し、Oven test B typeで変形温度が80以下と低くなることから、耐熱食品および包装容器の素材として使用するのに耐熱性が十分でないという点が確認された。

【0072】

また、零下20で5個以上の製品が変形し、エタノールやサンクリームによってcrack、hazeが発生することから、耐寒衝撃強度および耐薬品性も十分でないという点が確認された。

10

20

30

フロントページの続き

(74)代理人 100155756
弁理士 坂口 武
(74)代理人 100161883
弁理士 北出 英敏
(74)代理人 100167830
弁理士 仲石 晴樹
(74)代理人 100162248
弁理士 木村 豊
(72)発明者 リム ソルフィ
大韓民国 ソウル 137-771 ソチョグ ヒヨレオングロ 391 2-1008
(72)発明者 キム スンギ
大韓民国 キョンギド 448-514 ヨンインシ スジグ ソンゴクロ 54 203-50
1

審査官 斎藤 克也

(56)参考文献 特表2013-506883 (JP, A)
特表2013-515634 (JP, A)
特開2013-072082 (JP, A)
特表2013-504650 (JP, A)
特表2014-509676 (JP, A)
米国特許出願公開第2003/0204029 (US, A1)
特開2013-202940 (JP, A)
特開2013-202939 (JP, A)
特表2014-515053 (JP, A)
国際公開第01/040079 (WO, A1)
特表2015-518915 (JP, A)
特表2015-505751 (JP, A)
国際公開第2014/100260 (WO, A2)
国際公開第99/27026 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 32 B	1 / 0 0	-	4 3 / 0 0
C 08 G	6 3 / 0 0	-	6 4 / 4 2
C 08 J	7 / 0 4	-	7 / 0 6
C 08 K	3 / 0 0	-	1 3 / 0 8
C 08 L	1 / 0 0	-	1 0 1 / 1 4