(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3610288号
(P3610288)
(45)発行日　平成17年1月12日(2005.1.12)　(24)登録日　平成16年10月22日(2004.10.22)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
C08J 5/18	C08J	5/18	CFD
B65D 1/09	C08J	5/00	
C08J 5/00	C08L	67/02	
C08L 67/02	B65D	1/00	A
// C08G 63/183	C08G	63/183	

請求項の数 4　(全 13 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2000-235608(P2000-235608)
(22)出願日　平成12年8月3日(2000.8.3)
(65)公開番号　特開2002-47361(P2002-47361A)
(43)公開日　平成14年2月12日(2002.2.12)
審査請求日　平成14年10月17日(2002.10.17)

(73)特許権者　000006035
三菱レイヨン株式会社
東京都港区港南一丁目６番４１号
(74)代理人　100059959
弁理士　中村　稔
(74)代理人　100067013
弁理士　大塚　文昭
(74)代理人　100082005
弁理士　熊倉　禎男
(74)代理人　100065189
弁理士　宍戸　嘉一
(74)代理人　100096194
弁理士　竹内　英人
(74)代理人　100074228
弁理士　今城　俊夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリエステル樹脂組成物、ポリエステルシート及びその成形品

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

テレフタル酸単位を主成分とするジカルボン酸成分と、テトラメチレングリコール単位を主成分とするグリコール成分とからなり、前記ジカルボン酸成分に対する前記テレフタル酸単位以外のジカルボン酸成分の含有量と、前記グリコール成分に対する前記テトラメチレングリコール単位以外のグリコール成分の含有量との合計が３～２０モル％であり、前記グリコール成分に対する単位モノマー中の炭素数が２以上のポリエーテルグリコール成分の含有量が０．５～６モル％であり、フェノール／1,1,2,2-テトラクロルエタン等量混合溶媒中での２５℃における固有粘度が０．５５～１．４０ｄｌ／ｇであるポリエステル樹脂(Ａ)４０～９９．９質量％と、

テレフタル酸単位を主成分とするジカルボン酸成分と、エチレングリコール単位を主成分とするグリコール成分とからなり、前記ジカルボン酸成分に対する前記テレフタル酸単位以外のジカルボン酸成分の含有量と、前記グリコール成分に対する前記エチレングリコール単位以外のグリコール成分の含有量との合計が５～２５モル％であり、フェノール／1,1,2,2-テトラクロルエタン等量混合溶媒中での２５℃における固有粘度が０．５５～１．４０ｄｌ／ｇであるポリエステル樹脂(Ｂ)０．１～６０質量％

とを含有するポリエステル樹脂組成物。

【請求項２】

請求項１記載のポリエステル樹脂組成物からなるポリエステル樹脂層を有し、厚さ２００μｍでの初期ヘーズ値が１０％以下であり、８０℃で３０分熱処理した後のヘーズ値に対

する１４０℃で３０分熱処理した後のヘーズ値の変化が２０％以下であり、かつ引張弾性率が７００ＭＰａ以上であることを特徴とする、ポリエステルシート。
【請求項３】
請求項２に記載のポリエステルシートを成形してなるポリエステル成形品。
【請求項４】
１４０℃以下で使用可能な食品用容器である、請求項３に記載のポリエステル成形品。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明はポリエステル樹脂組成物、ポリエステルシート又は成形品に関する。より詳しくは、良好な透明性、成形性、耐熱性、強度を有するポリエステル樹脂組成物、ポリエステルシート又は成形品に関する。
【０００２】
【従来の技術】
ポリエチレンテレフタレートに代表されるポリエステル樹脂は、機械特性、耐薬品性等、優れた物性を有するため、繊維、包装用フィルム、食品用ボトル、医療用容器等、幅広く使用されている。中でも食品容器の分野においては、小型飲料用ボトル、ブリスターパック等の真空成形品、及びカップ形状の射出成形品等、その用途は著しい拡大傾向にある。これら食品容器の用途として使用される樹脂は、衛生性を担保するため、８０℃以上で高温殺菌したり高温充填できることが要求される。また、電子レンジに使用する場合は、１４０℃の高耐熱性が要求される。さらに、容器を積み重ねた場合の荷重に耐え得る高い強度が要求される。
しかし、ポリエチレンテレフタレートのガラス転移点が６７～８１℃であるため、ポリエチレンテレフタレートよりなる容器を高温殺菌したり高温充填することはできず、また電子レンジ用の容器にも使用できなかった。これに対し、特開昭５９－５０１９号公報に開示されるように、高温の金型内で成形し、成形した形状を維持したまま更に高温で結晶化させて高耐熱性を実現したいわゆるＣ－ＰＥＴが提案されている。しかし、該Ｃ－ＰＥＴは、金型内で結晶化させるため成形サイクルが長く、結晶化による白化が著しく、さらに成形条件によって著しく耐熱性が変化する等の問題点があった。
一方、食品容器に使用されるその他の樹脂としては、ポリスチレン、ポリプロピレン等が挙げられる。しかし、ポリスチレンは、耐熱性が不十分であり、強度も低いばかりでなく、モノマーやダイマー等低分子量物が与える環境及び人体への影響が懸念される。また、ポリプロピレンは、耐熱性が不十分であり、またガスバリヤー性が不十分であるため、食品の長期保存用には不向きである。
【０００３】
【発明が解決しようとする課題】
従って、本発明は、良好な透明性、成形性、高温での殺菌、内容物の高温充填並びに電子レンジ調理を可能とする耐熱性、及び商品陳列時の積み重ねにも耐え得る強度を有するポリエステルシート又は成形品を提供することを目的とする。
【０００４】
【課題を解決するための手段】
本発明者らは、上述の問題点を解決すべく鋭意検討した結果、特定の組成を満たすポリエステル樹脂組成物、特定の組成及び物性を満たすポリエステルシート、及びこれを成形してなるポリエステル成形品が、上記の課題を解決することを見出し、本発明に到達した。
すなわち、本発明は、テレフタル酸単位を主成分とするジカルボン酸成分と、テトラメチレングリコール単位を主成分とするグリコール成分とからなり、前記ジカルボン酸成分に対する前記テレフタル酸単位以外のジカルボン酸成分の含有量と、前記グリコール成分に対する前記テトラメチレングリコール単位以外のグリコール成分の含有量との合計が３～２０モル％であり、前記グリコール成分に対する単位モノマー中の炭素数が２以上のポリエーテルグリコール成分の含有量が０．５～６モル％であり、フェノール／１，１，２，

２－テトラクロルエタン等量混合溶媒中での２５℃における固有粘度が０．５５～１．４０ｄｌ／ｇであるポリエステル樹脂（Ａ）４０～９９．９質量％と、テレフタル酸単位を主成分とするジカルボン酸成分と、エチレングリコール単位を主成分とするグリコール成分とからなり、フェノール／１，１，２，２－テトラクロルエタン等量混合溶媒中での２５℃における固有粘度が０．５５～１．４０ｄｌ／ｇであるポリエステル樹脂（Ｂ）０．１～６０質量％とを含有するポリエステル樹脂組成物を提供する。
また、本発明は上記ポリエステル樹脂組成物からなるポリエステル樹脂層を有し、厚さ２００μｍでの初期ヘーズ値が１０％以下であり、８０℃で３０分熱処理した後のヘーズ値に対する１４０℃で３０分熱処理した後のヘーズ値の変化が２０％以下であり、かつ引張弾性率が７００ＭＰａ以上であることを特徴とする、ポリエステルシートを提供する。

【０００５】
また、本発明は、前記ポリエステルシートを成形してなるポリエステル成形品であって、８０℃で３０分熱処理した後の収縮が２％以下であり、かつ１４０℃で３０分熱処理した後の収縮が５％以下であるポリエステル成形品を提供する。さらに、本発明は、１４０℃以下で使用可能な食品用容器である、前記ポリエステル成形品を提供する。

【０００６】
【発明の実施の形態】
本発明におけるポリエステル樹脂（Ａ）は、ジカルボン酸成分とグリコール成分とからなる。
該ジカルボン酸成分は、テレフタル酸単位を主成分とする。「主成分とする」とは、例えば、テレフタル酸単位が、前記ジカルボン酸成分中に５０モル％以上、好ましくは、６０モル％以上、より好ましくは、７０～１００モル％含有することをいう。テレフタル酸が５０モル％以上であれば、機械的強度や、熱的特性の面から好ましい。
本発明におけるポリエステル樹脂（Ａ）のグリコール成分は、テトラメチレングリコール単位を主成分とする。「主成分とする」とは、例えば、テトラメチレングリコールが、グリコール成分中に５０モル％以上、好ましくは、６０モル％以上、より好ましくは、７０～９９．５モル％含有することをいう。テトラメチレングリコールが５０モル％以上であれば、熱的特性を保持することができる。

【０００７】
前記テレフタル酸単位以外のジカルボン酸成分としては、例えば、アジピン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸、イソフタル酸、５－アルキルイソフタル酸、５－ナトリウムスルホイソフタル酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸等のベンゼン環若しくはナフタレン環に直接カルボシキル基を２つ有している芳香族ジカルボン酸、その他ｐ－（β－オキシエトキシ）安息香酸、４，４’－ジカルボキシフェニール、４，４’－ジカルボキシベンゾフェノン、ビス（４－カルボキシフェニール）エタン、及びこれらの混合物が挙げられる。
前記テトラメチレングリコール単位以外のグリコール成分としては、エチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール等の炭素数２～６のアルキレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールＡエチレンオキサイド付加物等、又はこれらの混合物が挙げられる。

【０００８】
本発明におけるポリエステル樹脂（Ａ）において、前記ジカルボン酸成分に対する前記テレフタル酸単位以外のジカルボン酸成分の含有量と、前記グリコール成分に対する前記テトラメチレングリコール単位以外のグリコール成分の含有量との合計量（以下、ポリエステル樹脂（Ａ）の「総変性量」とする。）は、３～２０モル％、好ましくは、４～１５モル％、より好ましくは、４～１２モル％であることが好適である。３モル％以上であれば良好な加工性を示し、２０モル％以下であれば良好な結晶性、熱的特性、及び重合後のチップ取り出しの容易性の面から好ましい。

【０００９】

前記テトラメチレングリコール以外のグリコール成分には、単位モノマー中の炭素数が２以上のポリエーテルグリコールが含まれる。該ポリエーテルグリコールには、例えば、ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、又はこれらの共重合体等が挙げられ、好ましくは、ポリテトラメチレングリコールである。前記ポリエーテルグリコールの質量平均分子量は、例えば、４５０～２０００、好ましくは５００～１５００である。該質量平均分子量が４５０以上であれば、ポリエステル樹脂の結晶性が高くなり過ぎることもなく、２０００以下であれば、ポリエーテルグリコール自体の結晶性が高くなって透明性が損なわれることもないので好適である。前記ポリエーテルグリコールの含有量は、前記グリコール成分に対して０．５～６モル％、好ましくは１～４モル％、より好ましくは１～３モル％である。０．５～６モル％であると良好な成形性、及び良好な成形時耐熱性を示す。

【００１０】

本発明におけるポリエステル樹脂（Ａ）の固有粘度は、０．５５～１．４０ｄｌ／ｇ、好ましくは、０．７～１．２ｄｌ／ｇ、より好ましくは、０．８～１．２ｄｌ／ｇの範囲が好適である。該固有粘度は、本発明におけるポリエステル樹脂（Ａ）を、フェノールと１，１，２，２－テトラクロルエタンとを質量比１：１で混合して得た溶媒に溶解し、得られた溶液を、ウベローデ粘度計を使用して、２５℃で測定した値である。該固有粘度は、０．５５ｄｌ／ｇ以上であれば、ポリエステル樹脂（Ａ）を重合した後のチップの取り出しが容易であり、良好な耐衝撃性を示すので好ましく、また１．４０ｄｌ／ｇ以下であれば、良好な重合性を示すので好ましい。

【００１１】

本発明におけるポリエステル樹脂（Ｂ）は、ジカルボン酸成分とグリコール成分とからなる。

該ジカルボン酸成分は、テレフタル酸単位を主成分とする。「主成分とする」とは、例えば、テレフタル酸が、前記ジカルボン酸成分中に５０モル％以上、好ましくは、７０モル％以上、より好ましくは、８０モル％以上含有することをいう。テレフタル酸が５０モル％以上であれば、機械的強度や、熱的特性の面から好ましい。

本発明におけるポリエステル樹脂（Ｂ）のグリコール成分は、エチレングリコール単位を主成分とする。「主成分とする」とは、例えば、エチレングリコールが、グリコール成分中に５０モル％以上、好ましくは、７０モル％以上、より好ましくは、８０モル％以上含有することをいう。エチレングリコールが５０モル％以上であれば、熱的特性を保持することができる。

【００１２】

前記テレフタル酸単位以外のジカルボン酸成分としては、例えば、アジピン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸、イソフタル酸、５－アルキルイソフタル酸、５－ナトリウムスルホイソフタル酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸等のベンゼン環若しくはナフタレン環に直接カルボシキル基を２つ有している芳香族ジカルボン酸、その他ｐ－（β－オキシエトキシ）安息香酸、４，４’－ジカルボキシフェニール、４，４’－ジカルボキシベンゾフェノン、ビス（４－カルボキシフェニール）エタン、及びこれらの混合物が挙げられる。

前記エチレングリコール単位以外のグリコール成分としては、例えば、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール等の炭素数２～６のアルキレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、１、４－シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールＡエチレンオキサイド付加物等、又はこれらの混合物が挙げられる。

【００１３】

前記テレフタル酸単位以外のジカルボン酸成分及び前記エチレングリコール単位以外のグリコール成分は、イソフタル酸、ジエチレングリコール、1,4－シクロヘキサンジメタノール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールＡエチレンオキサイド２付加物、及びこれらの混合物から選択される成分であることが好ましい。

また、本発明におけるポリエステル樹脂(Ｂ)において、前記ジカルボン酸成分に対する前記テレフタル酸単位以外のジカルボン酸成分の含有量と、前記グリコール成分に対する前記エチレングリコール単位以外のグリコール成分の含有量との合計量は、５～５０モル％、好ましくは、１０～２５モル％であることが好適である。

【００１４】

本発明におけるポリエステル樹脂（Ｂ）の固有粘度は、０．５５～１．４０ｄｌ／ｇ、好ましくは、０．６～１．３ｄｌ／ｇ、より好ましくは、０．７～１．３ｄｌ／ｇの範囲が好適である。該固有粘度は、上記ポリエステル樹脂（Ａ）と同様の方法で測定された値である。該固有粘度は、０．５５ｄｌ／ｇ以上であれば、ポリエステル樹脂（Ｂ）を重合した後のチップの取り出しが容易であり、良好な耐衝撃性を示すので好ましく、また１．４０ｄｌ／ｇ以下であれば、良好な重合性を示すので好ましい。

【００１５】

本発明におけるポリエステル樹脂組成物は、前記ポリエステル樹脂(Ａ)と前記ポリエステル樹脂(Ｂ)とを混合してなる樹脂組成物である。前記ポリエステル(Ａ)の含有量は、本発明におけるポリエステル樹脂組成物に対して、４０～９９．９質量％、好ましくは、５０～９５質量％、より好ましくは、６０～９５質量％である。一方、前記ポリエステル樹脂(Ｂ)の含有量は、本発明におけるポリエステル樹脂組成物に対して、０．１～６０質量％、好ましくは、５～５０質量％、より好ましくは、５～４０質量％である。ポリエステル樹脂(Ａ)が４０質量％以上であり、かつポリエステル樹脂(Ｂ)が６０質量％以下であれば、本発明におけるポリエステル樹脂組成物は、良好な耐熱性を示すので好適である。また、ポリエステル樹脂(Ａ)が９９．９質量％以下であり、かつポリエステル樹脂(Ｂ)が０．１質量％以上であれば、良好なシート製膜性が得られるので好適である。

【００１６】

さらに、本発明におけるポリエステル樹脂組成物は、必要に応じて酸化安定剤、紫外線吸収剤、光安定剤、帯電防止剤、滑剤、繊維状及び板状無機強化剤等の添加剤、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリオレフィン樹脂等、他の配合物を含有し得る。

【００１７】

本発明におけるポリエステルシートは、後述する公知の方法により本発明におけるポリエステル樹脂組成物を製膜したポリエステル樹脂層を含有する。更に、本発明におけるポリエステルシートは、任意に他の組成物からなる１以上の層を含む。ここで、他の組成物としては、例えば、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリオレフィン、本発明で用いるポリエステル樹脂以外のポリエステル樹脂、及びこれらの混合物が挙げられる。本発明におけるポリエステルシートは、単層あるいは多層でもよく、シール性、耐衝撃性等を改良した樹脂を表層に使用することもできる。本発明におけるポリエステルシートの膜厚は、特に限られるものではないが、２０μｍ～１ｍｍ、好ましくは、１００～８００μｍの範囲である。

【００１８】

このようにして得られた本発明におけるポリエステルシートのヘーズは、厚さ２００μｍのポリエステルシートを使用し、ＪＩＳ　Ｋ７１０５に準拠して測定した場合、初期ヘーズ値が１０％以下、好ましくは５％以下、より好ましくは３％以下であることが好適である。また、８０℃で３０分熱処理した後のヘーズ値に対する１４０℃で３０分熱処理した後のヘーズ値の変化は、２０％以下、好ましくは１５％以下、より好ましくは１０％以下であることが好適である。初期値のヘーズ値が１０％以下であれば良好な透明性を示し、また、該ヘーズ変化が２０％以下であれば、視覚的にヘーズ変化が小さく、かつ良好な透明性を示すので好適である。

【００１９】

本発明におけるポリエステルシートの引張弾性率は、厚さ２００μｍ、幅１０ｍｍのポリエステルシートを使用し、ＪＩＳ　Ｋ７１２７に準拠して測定した場合、７００ＭＰａ以上、好ましくは９００ＭＰａ以上、より好ましくは１０００ＭＰａ以上である。７００ＭＰａ以上であれば、例えば容器としての使用する場合、使用に耐え得る十分な強度とコシ

を有し、商品移送、店頭陳列時の積み重ねにより変形することもないので好適である。
また、本発明におけるポリエステルシートを成形してなる本発明におけるポリエステル成形品は、８０℃で３０分熱処理した後の熱収縮率が２％以下、好ましくは、１％以下であり、かつ１４０℃で３０分熱処理した後の熱収縮率が５％以下、好ましくは、２％以下であることが好適である。ここで、熱収縮率は、例えば、容器形状の成形品の熱収縮前後の寸法変化又は体積変化によって測定される。このような熱収縮率を有することにより、高温殺菌や高温充填を行うことができるようになり、また、電子レンジ調理に用いる容器としても十分使用可能となる。

【００２０】

（ポリエステル樹脂の製造方法）

本発明で使用されるポリエステル樹脂（Ａ）及び（Ｂ）は、公知のエステル交換法やエステル化法等の重合方法によって製造される。例えば、ポリエステル樹脂（Ａ）をエステル交換法で重合する場合、まず、テレフタル酸のエステル形成性誘導体等のジカルボン酸成分とテトラメチレングリコール等のグリコール成分とを、モル比で１：２．１～１：２．７、好ましくは、１：２．２～１：２．５となるように反応容器内に仕込む。さらに、他のグリコール成分として単位モノマー中の炭素数が２以上のポリエーテルグリコールを加え、テトラキス［メチレン（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシハイドロシンナメート）］メタン等の酸化安定剤を加える。これを、テトラブトキシチタン等の触媒の存在下で１５０～２２０℃まで２～５時間かけて徐々に加熱して十分にエステル交換反応を行う。その後、－９０ｋＰａ以下、好ましくは－９８～－１００ｋＰａの減圧下で２３０～２６０℃に加熱し、２～５時間縮合重合することによって、本発明におけるポリエステル樹脂が得られる。なお、本発明で使用するＰａの単位は、引張弾性率の値を除き、大気圧の状態を０Ｐａとした大気圧基準とする。

【００２１】

また、エステル化法による場合、テレフタル酸等のジカルボン酸成分とテトラメチレングリコール等のグリコール成分とをモル比で１：１．２～１：２．２、好ましくは、１：１．２～１：１．６となるように反応容器内に仕込む。さらに、炭素数２以上のポリエーテル、及びテトラキス［メチレン（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシハイドロシンナメート）］メタン等の酸化安定剤を加え、０～４００ｋＰａの窒素雰囲気下で１５０～２２０℃まで２～５時間かけて徐々に加熱して十分にエステル化反応を行う。その後、－９０ｋＰａ以下、好ましくは－９８～－１００ｋＰａの減圧下で２３０～２６０℃に加熱し、２～５時間縮合重合することによって、本発明におけるポリエステル樹脂が得られる。

【００２２】

上記方法等により得られたポリエステル樹脂は、ストランド状で水槽中に吐出し、ストランドカッター等でチップ状に切断し、乾燥してチップに付着した水分を取り除くことによって、チップ状のポリエステル樹脂とし、本発明におけるポリエステルシートやポリエステル成形品の材料として利用される。
本発明におけるポリエステル樹脂の製造に使用される触媒には、エステル交換触媒としては酢酸亜鉛、酢酸マンガン、酢酸マグネシウム等が挙げられ、重合触媒としては三酸化アンチモン、二酸化ゲルマニウム、四塩化ゲルマニウム、ジブチルスズオキシド等が挙げられる。該触媒は、その種類にもよるが、一般的にジカルボン酸成分に対して２０～１０００ｐｐｍの範囲で添加される。

【００２３】

本発明におけるポリエステルシートは、押出法やカレンダー法等、あらゆる公知の方法により製造される。例えば、押出法では、ポリエステル樹脂（Ａ）とポリエステル樹脂（Ｂ）のドライブレンド物、又はこれらを押出機により溶融混練した後チップ化した樹脂組成物を、ギヤポンプ、Ｔダイ、チルロール、巻き取り装置を備えた押出機に投入し、一般的な条件で製膜することで得られる。また、本発明における成形品は、ポリエステルシートを真空成形、圧空成形等の公知の方法で成形することによって得られる。

【００２４】
【実施例】
以下、実施例に基づいて本発明を詳細に説明する。
（ポリエステル樹脂（Ａ）－１の製造）
ジメチルテレフタレート９５モル部、ジメチルイソフタレート５モル部、テトラメチレングリコール１３７．６モル部及びポリテトラメチレングリコール（Ｍｗ＝１０００）２．４モル部を、精留塔及び攪拌装置を備えた反応容器に入れた。さらに、酸化安定剤として、テトラキス［メチレン（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシハイドロシンナメート）］メタンを０．１モル部添加した。反応容器を１４０℃まで加熱した後、テトラブトキシチタンを酸成分（ジメチルテレフタレートとジメチルイソフタレートの合計）に対して６００ｐｐｍ（１．５質量％テトラメチレングリコール溶液として）入れた。これを、攪拌しながら２２０℃まで３時間かけて徐々に昇温し、生成するメタノールを留去しながらエステル交換反応を行った。その後、生成物を重縮合用反応容器に移し、約－９９ｋＰａ、２４５℃で３時間縮合重合を行い、所定の攪拌トルクに至ったところで攪拌をやめ、ポリエステル樹脂（Ａ）－１を得た。得られたポリエステル樹脂は、ストランド状で水槽中に吐出し、ストランドカッターでチップ状に切断し、１２０℃で６時間真空乾燥してチップ状とした。
【００２５】
（ポリエステル樹脂（Ａ）－２の製造）
ジメチルテレフタレートを９０モル部、ジメチルイソフタレートを１０モル部、テトラメチレングリコールを１３８．８モル部、ポリテトラメチレングリコールを１．２モル部及びテトラキス［メチレン（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシハイドロシンナメート）］メタンを０．０５モル部加えた以外は、ポリエステル樹脂（Ａ）－１と同様にしてポリエステル樹脂を得た。
（ポリエステル樹脂（Ａ）－３の製造）
ジメチルテレフタレートを７０モル部、ジメチルイソフタレートを３０モル部及びテトラメチレングリコールを１３８．８モル部加えた以外は、ポリエステル樹脂（Ａ）－２と同様にしてポリエステル樹脂を得た。
（ポリエステル樹脂（Ａ）－４の製造）
ジメチルテレフタレートを８７モル部、ジメチルイソフタレートを１３モル部、テトラメチレングリコールを１３１．９モル部、ポリテトラメチレングリコールを９．１モル部及びテトラキス［メチレン（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシハイドロシンナメート）］メタンを０．３モル部加えた以外は、ポリエステル樹脂（Ａ）－１と同様にしてポリエステル樹脂を得た。
【００２６】
（ポリエステル樹脂（Ｂ）－１の製造）
テレフタル酸８４モル部、イソフタル酸１６モル部及びエチレングリコール１５０モル部を、精留塔及び攪拌装置を備えた反応容器に入れた。これを、３００ｋＰａの窒素雰囲気下で攪拌しながら２６０℃まで３時間かけて徐々に昇温し、生成する水を留去しながらエステル化を行った。その後、生成物を重縮合用反応容器に移し、正リン酸を酸成分（テレフタル酸とイソフタル酸の合計）に対して３０ｐｐｍ（１０質量％エチレングリコール溶液として）添加した。５分後、重合触媒として三酸化アンチモンを酸成分に対して３５０ｐｐｍ（１．５質量％エチレングリコール溶液として）添加した。その後、重縮合反応容器に移し、約－９９ｋＰａ、２８５℃で３時間縮合重合を行い、所定の攪拌トルクに至ったところで、ポリエステル樹脂（Ｂ）－１を得た。得られたポリエステル樹脂は、ストランド状で水槽中に吐出し、ストランドカッターでチップ状に切断し、１５０℃で６時間真空乾燥してチップ状とした。
【００２７】
（ポリエステル樹脂（Ｂ）－２の製造）
イソフタル酸を加えず、テレフタル酸を１００モル部、エチレングリコール１３０をモル

部及び１，４－シクロヘキサンジメタノールを２０モル部加えた以外はポリエステル樹脂（Ｂ）－１と同様にして行った。
（ポリエステル樹脂（Ｂ）－３の製造）
イソフタル酸を加えず、テレフタル酸を１００モル部、エチレングリコールを１３５モル部及びネオペンチルグリコール１５モル部を加えた以外はポリエステル樹脂（Ｂ）－１と同様にして行った。
（ポリエステル樹脂（Ｂ）－４の製造）
イソフタル酸を加えず、テレフタル酸を１００モル部、エチレングリコールを１３８モル部及びビスフェノールＡエチレンオキサイド２付加物を１２モル部、重合触媒として２酸化ゲルマニウムを酸成分（テレフタル酸）に対して２５０ｐｐｍ（０．４５質量％エチレングリコール溶液として）加えた以外はポリエステル樹脂（Ｂ）－１と同様にして行った。

【００２８】
上記ポリエステル樹脂(Ａ)及び(Ｂ)の組成等につき、以下の表１にまとめる。表中、ポリエステル樹脂(Ａ)－３は、総変性量が３～２０モル％の範囲外であるので参考例である。ポリエステル樹脂(Ａ)－４は、単位モノマー中の炭素数が２以上のポリエーテルグリコール成分(ポリテトラメチレングリコール)が０．５～６モル％の範囲外であるので参考例である。なお、表中の各成分の含有量は、得られた各樹脂を熱分解ガスクロマトグラフィー及び高速液体クロマトグラフィーにより分析して得られた値である。
【表１】

表1　ポリエステル樹脂(A)及びポリエステル樹脂(B)の組成等

			ポリエステル樹脂(A)				ポリエステル樹脂(B)			
			A−1	A−2	A−3	A−4	B−1	B−2	B−3	B−4
ジカルボン酸成分	TPA成分	[モル%]	95	90	70	87	84	100	100	100
	IPA成分		5	10	30	13	16	—	—	—
グリコール成分	BDO成分	[モル%]	97.6	98.8	98.8	90.9	—	—	—	—
	EG成分		—	—	—	—	98	78	83	86
	DEG成分		—	—	—	—	2	2	2	2
	CHDM成分		—	—	—	—	—	20	—	—
	NPG成分		—	—	—	—	—	—	15	—
	BPE成分		—	—	—	—	—	—	—	12
	PTMG		2.4	1.2	1.2	9.1	—	—	—	—
	S−1	[質量%]	0.5	0.25	0.25	1.5	—	—	—	—
総変性量		[モル%]	7.4	11.2	31.2	22.1	18	22	17	14
固有粘度		[dl/g]	0.94	0.87	0.84	1.05	0.72	0.71	0.68	0.70

TPA, IPA:ジカルボン酸成分に対するモル%　　S−1:ポリエステル樹脂(A)に対する質量%

BDO, EG, DEG, CHDM, NPG, BPE, PTMG:グリコール成分に対するモル%

ポリエステル樹脂(A)の総変性量(モル%)＝(TPA成分以外のジカルボン酸成分のモル%)＋(BDO成分以外のグリコール成分のモル%)

ポリエステル樹脂(B)の総変性量(モル%)＝(TPA成分以外のジカルボン酸成分のモル%)＋(EG成分以外のグリコール成分のモル%)

TPA:テレフタル酸,　　IPA:イソフタル酸,

BDO:テトラメチレングリコール,　　EG:エチレングリコール,

DEG:ジエチレングリコール,　　NPG:ネオペンチルグリコール

CHDM:1, 4−シクロヘキサンジメタノール,　　BPE:ビスフェノールAエチレンオキサイド2付加物

PTMG:ポリテトラメチレングリコール

S−1:テトラキス[メチレン(3, 5−ジ−t−ブチル−4−ヒドロキシハイドロシンナメート)]メタン

【００２９】

（ポリエステルシートの製造）

（実施例１）

ポリエステル樹脂（Ａ）－１を６０質量％と、ポリエステル樹脂（Ｂ）－１を４０質量％

とをドライブレンドした後、押出製膜機（サーモプラスチック工業（株）、４０ｍｍ単軸押出機）で、樹脂温度が２５０℃、チルロール温度が５℃となるように製膜し、厚さ２００μｍのポリエステルシートを得た。

（実施例２）

ポリエステル樹脂（Ａ）－１を８０質量％と、ポリエステル樹脂（Ｂ）－１を２０質量％とを、二軸押出機（池貝（株）、ＰＣＭ３０）により２５０℃で溶融混練し、その後ペレット化した。該ペレットを前記押出製膜機で、樹脂温度が２５０℃、チルロール温度が５℃となるように製膜し、厚さ２００μｍのポリエステルシートを得た。

（実施例３）

ポリエステル樹脂（Ａ）－１を７０質量％と、ポリエステル樹脂（Ｂ）－２を３０質量％とをドライブレンドした後、前記押出製膜機で樹脂温度が２５０℃、チルロール温度が５℃となるように製膜し、厚さ２００μｍのポリエステルシートを得た。

【００３０】

（実施例４）

ポリエステル樹脂（Ａ）－２を７０質量％と、ポリエステル樹脂（Ｂ）－１を３０質量％とをドライブレンドした後、前記押出製膜機で、樹脂温度が２５０℃、チルロール温度が５℃となるように製膜し、厚さ２００μｍのポリエステルシートを得た。

（実施例５）

ポリエステル樹脂（Ａ）－２を７０質量％と、ポリエステル樹脂（Ｂ）－３を３０質量％とをドライブレンドした後、前記押出製膜機で、樹脂温度が２５０℃、チルロール温度が５℃となるように製膜し、厚さ２００μｍのポリエステルシートを得た。

（実施例６）

ポリエステル樹脂（Ａ）－２を７０質量％と、ポリエステル樹脂（Ｂ）－４を３０質量％とをドライブレンドした後、前記押出製膜機で、樹脂温度が２５０℃、チルロール温度が５℃となるように製膜し、厚さ２００μｍのポリエステルシートを得た。

（実施例７）

イーストマンケミカル社製のＰＥＴＧ＃６７６３層と実施例１で得たポリエステル層とを、膜厚比で４：１となるように積層したポリエステルシートを、前記押出製膜機で、樹脂温度が２５０℃、チルロール温度が５℃となるように製膜し、厚さ２００μｍのポリエステルシートを得た。

【００３１】

（比較例１）

ポリエステル樹脂（Ａ）－１を２０質量％と、ポリエステル樹脂（Ｂ）－１を８０質量％とをドライブレンドした後、前記押出製膜機で、樹脂温度が２５０℃、チルロール温度が５℃となるように製膜し、厚さ２００μｍのポリエステルシートを得た。

（比較例２）

ポリエステル樹脂（Ａ）－３を６０質量％と、ポリエステル樹脂（Ｂ）－１を４０質量％とをドライブレンドした後、前記押出製膜機で、樹脂温度が２５０℃、チルロール温度が５℃となるように製膜し、厚さ２００μｍのポリエステルシートを得た。

（比較例３）

ポリエステル樹脂（Ａ）－４を７０質量％と、ポリエステル樹脂（Ｂ）－１を３０質量％とをドライブレンドした後、前記押出製膜機で、樹脂温度が２５０℃、チルロール温度が５℃となるように製膜し、厚さ２００μｍのポリエステルシートを得た。

【００３２】

（成形品の製造）

上記全実施例のポリエステルシートについては、さらに、真空成形機により、シート加熱温度７５℃、金型温度１４０℃で成形し、上部径７５ｍｍ、底部径６３ｍｍ、高さ４０ｍｍのカップ形状の成形品を得た。更に、比較例１～３においても同様に成形したが、比較例２～３については、金型離型せず、良好な成形品を得ることができなかった。

【００３３】

上記実施例及び比較例で得られたポリエステルシート及びその成形品の物性を、以下のようにして測定した。

・固有粘度

固有粘度は、前記ポリエステル樹脂の粉砕物を、フェノールと１，１，２，２－テトラクロルエタンとを質量比１：１で混合して得た溶媒に溶解し、得られた溶液をウベローデ粘度計を使用して、２５℃で測定した。

・ヘーズ

フィルムの透明性を測定するため、前記膜厚２００μｍのポリエステルシートのヘーズを、ＪＩＳ　Ｋ７１０５に準拠して測定した。２３℃、相対湿度５０％Ｒｈに調温、調湿後、ヘーズの初期値を測定した。その後、８０℃で３０分熱処理した後のヘーズ値と、１４０℃で３０分熱処理した後のヘーズ値を測定し、ヘーズ変化を以下のようにして求めた。

（ヘーズ変化（％））＝（８０℃で３０分熱処理後のヘーズ値）／（１４０℃で３０分熱処理後のヘーズ値）×１００

また、求めたヘーズ変化は、以下の基準に従って評価した。

○：ヘーズ変化が２０％以下

×：ヘーズ変化が２０％を超える

・引張弾性率

本発明におけるポリエステルシートの引張弾性率を、ＪＩＳ　Ｋ７１２７に準拠して測定した。具体的には、２３℃、相対湿度５０％Ｒｈに調温、調湿後、膜厚２００μｍ、幅１０ｍｍのポリエステルシート製１号形試験片を、２３℃、毎分１０ｍｍの試験速度で引張弾性率の測定を行った。

・熱収縮率

本発明におけるポリエステル成形品の熱収縮率を、熱処理前後のポリエステル成形品の容積を測定することにより求めた。具体的には、熱処理前、８０℃で３０分熱処理した後、１４０℃で３０分熱処理した後の３種類のカップ状ポリエステル成形品に、２３℃の水を完全に充填し、その容量を測定した。求めた値から、熱処理前のポリエステル成形品に対する８０℃及び１４０℃熱処理後のポリエステル成形品の熱収縮率を、以下の式に従って求めた。

（熱収縮率（％））＝（（熱処理前の容量）－（熱処理後の容量））／（熱処理前の容量）×１００

【００３４】

上記実施例及び比較例で得られたポリエステルシート等に対して上記測定方法で測定した物性値を、以下の表２にまとめる。なお、比較例１は、ポリエステル樹脂Ａ及びＢの質量比が、４０：６０未満であるので比較例であり、比較例２は、ヘーズ変化が大きいことから比較例であり、比較例３は、引張弾性率が低いことから比較例である。

【表２】

表２　耐熱性ポリエステルシート及びその成形品の物性

実施例	樹脂組成			ヘーズ(%)		引張弾性率(MPa)	熱収縮率(%)	
	樹脂A	樹脂B	質量比A/B	初期値	ヘーズ変化		80℃	140℃
1	A-1	B-1	60/40	2.3	○	1350	0.5	1.5
2	A-1	B-1	80/20	1.8	○	1110	0.5	1.0
3	A-1	B-2	70/30	1.9	○	1210	0.5	1.5
4	A-2	B-1	70/30	1.7	○	1250	0.3	1.0
5	A-2	B-3	70/30	1.7	○	1210	0.3	1.0
6	A-2	B-4	70/30	1.8	○	1200	0.3	1.0
7	A-1	B-1	60/40*1	2.1	○	1420	0.5	1.8
1*	A-1	B-1	20/80	2.2	×	1620	25	65
2*	A-3	B-1	60/40	2.5	×	1430	－	－
3*	A-4	B-1	70/30	5.6	○	670	－	－

１＊～３＊は、比較例。
熱収縮率中、「－」は、成形不能
＊１　実施例７は、ＰＥＴＧ＃６７６３層との２層を構成する。
【００３５】
表１から理解されるように、各実施例の初期ヘーズは、良好な値を示す。従って、本発明におけるポリエステルシートは、熱処理前から良好な透明性を有することがわかる。また、各実施例のヘーズ変化も、低く抑えられている。従って、本発明におけるポリエステルシートは、熱処理後においても良好な透明性を維持でき、耐熱性に優れていることがわかる。
各実施例の引張弾性率が、いずれも７００ＭＰａ以上であることから、本発明におけるポリエステルシートは、良好な引張強度を有することがわかる。さらに、各実施例に示す熱収縮率は、比較例１よりも極めて小さく、本発明におけるポリエステル成形品が良好な耐熱収縮性を有することがわかる。
【００３６】
【発明の効果】
以上のように、本発明における耐熱性ポリエステルシート及びその成形品は、良好な透明性、耐熱性及び強度を有する。従って、食品容器等の分野において、高温殺菌や内容物の高温充填が可能となり、さらに、電子レンジ調理用容器にも十分使用可能である等、高い耐熱性を有するシート及び容器を提供するものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]　　ＦＩ
　ＣＯ８Ｌ　67:02　　ＣＯ８Ｌ　67:02

(74)代理人　100084009
　　弁理士　小川　信夫
(74)代理人　100082821
　　弁理士　村社　厚夫
(74)代理人　100086771
　　弁理士　西島　孝喜
(74)代理人　100084663
　　弁理士　箱田　篤
(72)発明者　石渡　修二
　　愛知県豊橋市牛川通４丁目１番地の２　三菱レイヨン株式会社　豊橋事業所内
(72)発明者　吉田　純
　　愛知県豊橋市牛川通４丁目１番地の２　三菱レイヨン株式会社　豊橋事業所内
(72)発明者　徳水　眞
　　愛知県豊橋市牛川通４丁目１番地の２　三菱レイヨン株式会社　豊橋事業所内

審査官　天野　宏樹

(56)参考文献　特開昭５６－０２２３４６（ＪＰ，Ａ）
　　特開昭５６－０３８２５７（ＪＰ，Ａ）
　　特開昭６０－０３５０５０（ＪＰ，Ａ）
　　特開昭５９－００５０１９（ＪＰ，Ａ）
　　特開平０６－１０７８１７（ＪＰ，Ａ）
　　特開昭５０－１６０３６５（ＪＰ，Ａ）
　　特開平０９－１２４９０９（ＪＰ，Ａ）
　　特開２００１－０１１２１３（ＪＰ，Ａ）
　　特開２００１－３０１０９１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
　　C08J　5/00,5/18
　　C08L