

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成18年11月16日(2006.11.16)

【公開番号】特開2005-239818(P2005-239818A)

【公開日】平成17年9月8日(2005.9.8)

【年通号数】公開・登録公報2005-035

【出願番号】特願2004-49612(P2004-49612)

【国際特許分類】

C 0 8 L 67/02 (2006.01)

C 0 8 K 5/29 (2006.01)

B 6 5 D 1/00 (2006.01)

C 0 8 L 23/06 (2006.01)

【F I】

C 0 8 L 67/02

C 0 8 K 5/29

B 6 5 D 1/00 A

C 0 8 L 67/02

C 0 8 L 23:06

【手続補正書】

【提出日】平成18年10月2日(2006.10.2)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリエチレンテレフタレート樹脂9.3～9.7.9重量部と、ポリエチレン樹脂2～7重量部と、カルボジイミド化合物0.1～0.7重量部とからなる耐熱性ポリエステル系シート。

【請求項2】

固有粘度が0.70～0.90d1/gである請求項1に記載の耐熱性ポリエステル系シート。

【請求項3】

ポリエチレンテレフタレート樹脂9.3～9.7.9重量部と、ポリエチレン樹脂2～7重量部と、カルボジイミド化合物0.1～0.7重量部とからなる耐熱性ポリエステル系シートを用いて形成される成形品であって、

前記耐熱性ポリエステル系シートの固有粘度が0.70～0.90d1/gである耐衝撃性を有するポリエステル系成形品。

【請求項4】

熱成形によって結晶化度が20～40%であることを特徴とする請求項3に記載の耐衝撃性を有するポリエステル系成形品。

【請求項5】

ヒートセットされて落錘衝撃試験JIS-K7211での50%破壊エネルギーが0.5J以上であることを特徴とする請求項3または請求項4に記載の耐衝撃性を有するポリエステル系成形品。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の詳細な説明】

【発明の名称】耐熱性ポリエスチル系シート、及びこれを使用した耐衝撃性を有する成形品

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐熱性ポリエスチル系シート、及び当該シートにて熱成形され、ヒートセットされた耐衝撃性の改善された成形品、特に、容器成形品に関する。

【背景技術】

【0002】

合成樹脂によって成形された容器成形品としては、例えば、冷凍済み食品を収納して、運搬や陳列、あるいは冷凍庫等での保管を行うために使用する「食品用トレー」がある。このような食品用トレーは、家庭用の電子レンジやオーブンを使用して、食品を入れたままの状態で加熱されることもあるものである。

【0003】

そこで、このような容器成形品、特に、冷凍済み食品用のトレーについては、電子レンジやオーブンによる加熱時の高温での使用に耐えうるという必要があるのみならず、家庭で使用するものであるという実用的な面では衝撃強度が必要である。

【0004】

また、この種の食品用トレーを代表とする容器成形品は、工業的にはシート成形品を熱成形、ヒートセットして製造されるものであるが、このような製造を行う際には、予熱時のシートの垂れ下がり、金型からの離型困難性や成形サイクルの延長化といった問題を解決していくかなければならない。現在、耐熱性食品用トレーとしては、ポリプロピレン樹脂（以下PPと記す）にフィラーを混合したフィラーアドドリップ（以下PPFと記す）と結晶化ポリエチレンテレフタレート（以下C-PETと記す）が実用化されている。

【0005】

しかしながら、かかるPPFにおいても耐熱性が充分でなく140℃以上で使用された場合に容器が変形したり、その原材料組成から高温使用時に不快な臭いが発生する場合がある。更に、C-PETにおいては、基本的に原料が単純なポリエチレンテレフタレート樹脂（以下PETと記す）と結晶核剤との混合であるため、固有粘度（以下IVと記す）が少なくとも0.90以上のPETを使用しなければ耐衝撃性や熱成形性に支障をきたす。このようなIVが少なくとも0.90以上のPETは、入手困難なだけでなく高価なものであるため、容器成形品のコストを上げているものである。

【0006】

また、近年、種々な材料のリサイクルが強力に押し進められているが、所謂「ペット（PET）ボトル」においても例外ではない。ところが、このペットボトルを原料としようとすると、ボトルを構成していたPETは低粘度（IV値は約0.7）であるため、これを原料として種々な製品を製造した場合、耐熱性・耐衝撃性に劣るものしか製造できないという実状がある。

【0007】

つまり、近年においては、このようなPETリサイクルができるだけ行えるようにするとともに、リサイクル原料を使用したものであっても、耐熱性・耐衝撃性に優れて不快な臭いのない容器成形品が切望されている現状にあるのである。

【0008】

かかる欠点を改良するための方法として、PPFではPPフィルムを表面ラミしたPPFがあげられる。また、改良されたC-PETとしては、PETとポリエチレンアイオノマーとからなるPET（特許文献1）と、変性ポリオレフィン樹脂とからなるもの（特許文献2）等があげられる。

【特許文献1】特開平4-345656号公報

【特許文献2】特開平1-272659号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかし、以上の文献に記載された材料や物品において、耐熱性が低下したり、実用上の耐衝撃性が得られているとは言えず、特に、PETボトルリサイクルレベルの低粘度PET原料の使用は実用には至っていない。

【0010】

本発明の目的は、低粘度PET原料を使用することのできる耐熱性ポリエステ系シート、及び当該シートにて熱成形されヒートセットされた耐衝撃性を有する成形品、特に、容器成形品を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

以上の課題を解決するために、まず、請求項1に係る発明の採った手段は、

「ポリエチレンテレフタレート樹脂93～97.9重量部と、ポリエチレン樹脂2～7重量部と、カルボジイミド化合物0.1～0.7重量部とからなる耐熱性ポリエステル系シート」

である。

【0012】

すなわち、この請求項1に係る耐熱性ポリエステル系シートは、請求項3または請求項4に係る耐衝撃性を有した容器成形品を製造するための材料となるものであり、この耐衝撃性を有した容器成形品を確実に製造することのできるシート材料となるものである。

【0013】

ここで、ポリエチレンテレフタレート樹脂は基礎材となるもので、93～97.9重量部である必要があるが、その理由は、以下に述べるポリエチレン樹脂を結晶化剤として添加しなければならないからである。

【0014】

このポリエチレンテレフタレート樹脂が93重量部以上であることが必要な理由は、これ以下であると、ポリエチレン樹脂の十分量添加が行えなくなるからであり、このポリエチレンテレフタレート樹脂が97.9重量部以下であることが必要な理由は、これ以上であると、後述のポリエチレン樹脂の添加量が少なくなつて結晶化剤としての役目を果たさなくなるからである。中でも、このポリエチレンテレフタレート樹脂の量としては、95～97重量部であることが最も好ましいのである。

【0015】

ポリエチレン樹脂は、上述した通りポリエチレンテレフタレート樹脂の結晶化剤となるもので、その添加量は2～7重量部であることが必要である。

【0016】

ポリエチレン樹脂の添加量が2～7重量部である必要がある理由は、2重量部以下であると本来の役目である結晶化剤としての機能を発揮しなくなるからであり、7重量部以上であると、容器成形品とした場合であつて電子レンジ等で加熱したとき異臭を発生するからである。中でも、このポリエチレン樹脂の添加量は3～5重量部であることが好ましい。

【0017】

一方、カルボジイミド化合物は、ポリエチレンテレフタレート樹脂の溶融時における粘度を増加させるもの、つまり増粘性を高めるためのものであり、ポリエチレンテレフタレート樹脂をゲル化させないようにするものである。このカルボジイミド化合物の存在によって、IV値(固有粘度)が0.90d1/g以上のPETでなくとも、つまり例えばペットボトルを再生した再生PET(IV値が0.70d1/g程度)を原料とする場合であつても、十分な耐熱性を有するポリエステル系シートとすることができるのである。

**【 0 0 1 8 】**

このカルボジイミド化合物は0.1～0.7重量部である必要があるが、その理由は、0.1重量部以下であると、完成された耐熱性ポリエステル系シートの厚みに「むら」ができてしまうからであり、0.7重量部以上であると、耐熱性ポリエステル系シートを変色させてしまうからである。中でも、このカルボジイミド化合物は0.3～0.7重量部であることが好ましい。

**【 0 0 1 9 】**

従って、この請求項1の耐熱性ポリエステル系シートは、低粘度のP E Tを基礎材とすることがでて、例えばP E Tボトルをリサイクルした材料を使用することができ、しかも、これを材料とする成形時における成形性を向上させるのである。

**【 0 0 2 0 】**

上記課題を解決するために、請求項2に係る発明の採った手段は、上記請求項1に記載の耐熱性ポリエステル系シートについて、

「固有粘度が0.70～0.90d1/gである」  
ものとしたことである。

**【 0 0 2 1 】**

すなわち、この請求項2に係る耐熱性ポリエステル系シートは、その固有粘度が0.70以上であることが必要である。その理由は、この耐熱性ポリエステル系シートの固有粘度が0.70以下であると、予熱時に軟化し過ぎて「垂れ下がり」を生ずるだけでなく、成形後の「離型性」が非常に悪くなるからである。

**【 0 0 2 2 】**

また、この請求項2に係る耐熱性ポリエステル系シートは、その固有粘度が0.90以下であることが必要である。その理由は、この耐熱性ポリエステル系シートの固有粘度が0.90以上であると、ポリエチレンテレフタレート樹脂に対する高価な結晶核剤が必要になって生産が困難となるだけでなく、仮に大量の結晶核剤を入れたとしても、目的としている耐熱性ポリエステル系シートについて十分な耐熱性と良好な熱成形性が得られないからである。

**【 0 0 2 3 】**

以上の結果、この請求項2に係る耐熱性ポリエステル系シートは、その固有粘度が0.85～0.9d1/gであることがより好ましい。

**【 0 0 2 4 】**

従って、この請求項2の耐熱性ポリエステル系シートは、上記請求項1のそれと同様な機能を有する他、より一層の耐熱性と良好な熱成形性を有しているのである。

**【 0 0 2 5 】**

上記課題を解決するために、請求項3に係る発明の採った手段は、

「ポリエチレンテレフタレート樹脂93～97.9重量部と、ポリエチレン樹脂2～7重量部と、カルボジイミド化合物0.1～0.7重量部とからなる耐熱性ポリエステル系シートを用いて形成される成形品であって、

前記耐熱性ポリエステル系シートの固有粘度が0.70～0.90d1/gである耐衝撃性を有するポリエステル系成形品」

である。

**【 0 0 2 6 】**

すなわち、この請求項3に係る成形品は、請求項1または請求項2のシートを使用して成形したものであり、特に、前記耐熱性ポリエステル系シートの固有粘度が0.70～0.90d1/gであるものとしたものである。

**【 0 0 2 7 】**

すなわち、この請求項3に係る成形品では、耐熱性ポリエステル系シートを材料としたものであり、このシートの各材料の構成及び機能については、上記請求項1及び請求項2の説明で詳述したので省略する。

**【 0 0 2 8 】**

この成形品では、その材料である耐熱性ポリエスチル系シートの固有粘度が0.70以上であることが必要である。その理由は、この耐熱性ポリエスチル系シートの固有粘度が0.70以下であると、予熱時に軟化し過ぎて「垂れ下がり」を生ずるだけでなく、成形後の「離型性」が非常に悪くなつて、変形のない成形品を得ることが困難になるからである。

#### 【0029】

また、この請求項3に係る成形品では、その材料である耐熱性ポリエスチル系シートの固有粘度が0.90以下であることが必要である。その理由は、この耐熱性ポリエスチル系シートの固有粘度が0.90以上であると、ポリエチレンテレフタレート樹脂に対する結晶核剤が必要になつて、十分な耐熱性と良好な熱成形性が得られなくなり、成形品のコストを上げてしまうからである。以上の結果、この耐熱性ポリエスチル系シートは、その固有粘度が0.85～0.9dl/gであることがより好ましい。

#### 【0030】

従つて、この請求項3の成形品は、電子レンジで加熱しても変形しない十分な耐熱性と、使用中に落としたりぶつけたりしても破損しない耐衝撃性を有しているだけでなく、コストの安いものとなつてゐるのである。

上記請求項3のそれと同様な機能を有する他、より一層の耐熱性と耐衝撃性を有しているのである。

#### 【0031】

上記課題を解決するために、請求項4に係る発明の採った手段は、上記請求項3のポリエスチル系成形品について、

「熱成形によって結晶化度が20～40%であること」としたものである。

#### 【0032】

すなわち、この請求項4に係る成形品は、請求項1または請求項2のシートを使用して成形したものであることは上記請求項3のそれと同様であるが、特に、熱成形によって結晶化度が20～40%としたものである。

#### 【0033】

この成形品は、その結晶化度が20～40%である必要があるが、この結晶化度は熱成形によって達成される。この成形品の結晶化度を20～40%とするには、例えば厚さ0.4mm～0.6mmのシート材料については、160°～180°の温度で5秒前後の時間、熱成形を行えばよい。

#### 【0034】

また、この成形品の結晶化度が20～40%の範囲である必要があるが、その理由は、結晶化度が20%より低いと成形品の耐熱性が十分でなくなるからであり、逆に、結晶化度が40%より高いと、耐衝撃性強度が低くなつてしまふからであり、中でも、この結晶化度は、25～35%の範囲であることが好ましい。

#### 【0035】

上記課題を解決するために、請求項5に係る発明の採った手段は、上記請求項3または請求項4のポリエスチル系成形品について、

「ヒートセットされて落錐衝撃試験JIS-K7211での50%破壊エネルギーが0.5J以上であること」としたものである。

#### 【0036】

この請求項5に係る成形容器は、落錐衝撃試験JIS-K7211での50%破壊エネルギーが0.5J以上である必要があるが、その理由は、成形された成形品の耐衝撃性を十分なものにするためである。

#### 【0037】

この成形品について、その50%破壊エネルギーを0.5J以上とするのは、ヒートセットによりなされる。この成形品の50%破壊エネルギーを0.5J以上とするには、例

えば厚さ0.4mm～0.6mmのシート材料については、160°～180°の温度で5秒前後の時間、ヒートセットを行えばよい。

#### 【発明の効果】

#### 【0038】

以上、詳述した通り、本発明においては、主として、

「ポリエチレンテレフタレート樹脂93～97.9重量部と、ポリエチレン樹脂2～7重量部と、カルボジイミド化合物0.1～0.7重量部とからなる耐熱性ポリエステル系シート」

にその構成上の特徴があり、これにより、この耐熱性ポリエステル系シートは、低粘度のPETを基礎材とすることができる、例えばPETボトルをリサイクルした材料を使用することができてリサイクルをより盛んにすることができる、しかも、これを材料とする成形時における成形性を向上させて、コスト低減を図った成形品を得ることができる。

#### 【0039】

また、本発明によるポリエステル系成形品は、耐熱性及び低温耐衝撃性に極めて優れ、PETボトルリサイクルレベルの低粘度品を原料とし、新規な耐衝撃性を有する耐熱性ポリエステル系成形品である。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0040】

本発明におけるPETに関して、PETのカルボキシル末端基と化学的に反応するカルボジイミド化合物との反応性と得られるシート及び熱成形され、ヒートセットされた成形品の機械的強度と溶融押し出し及び容器成形時の予熱をなしうる点から、そのIVが0.70dl/g以上、好ましくは0.75dl/g以上であり、IVの上限は通常0.90dl/g以下、好ましくは0.85dl/g以下である。

#### 【0041】

PETに関して、ホモPETはもと論のことテレフタル酸の一部を少量の2.6-ナフタレンジカルボン酸、イソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ヒドロキシ安息香酸、ジフェニルジカルボン酸、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、ジフェノキシエタンジカルボン酸、3.5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、セバシン酸等及びそれらのエステル形成誘導体の一種または二種以上と置き換えてよい。

#### 【0042】

また、エチレングリコールの一部を少量のシクロヘキサンジメタノール、1.2-プロピレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチレングリコール、1.4-ビスヒドロキシベンゼンやポリアルキレングリコール例えばポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリプロピレングリコール等の一種または二種以上と置き換えてよい。また、三官能以上の化合物、例えばグリセリン、ペンタエリスリトール、トリメリット酸、5-ヒドロキシイソフタル酸をポリマーが実質的に線状である程度に使用してもよく、また単官能化合物、例えばP-フェニルフェノール、ベンジルオキシ安息香酸、ナフタレンモノカルボン酸、ポリエチレングリコールモノメチレンエーテル等と置き換えてよい。

#### 【0043】

本発明におけるPEに関して、熱成形時の結晶化核剤としての作用の点から、その混合割合は、2～7重量部、好ましくは、3～5重量部であり、7重量部より多いとPEの特有の異臭が発生し、特に、食品用途に供しえなくなり、2重量%より少ないとPEによる結晶化核剤としての作用が生かされない。

#### 【0044】

PEに関して、結晶核剤となりうる低密度PE、高密度PE、超高密度PEがあげられるが、PETへの分散性及びシート成形時の冷却ロールの汚れを考慮すると低密度PEが好ましい。

## 【0045】

本発明におけるカルボジイミド化合物は、その分子構造から低粘度P E Tのカルボキシル末端への反応による増粘作用に優れ、一般的な添加剤の欠点である架橋によるゲル化がなく、また、食品用途を考慮した場合の衛生性にも問題がない。また、シート成形時の溶融状態から冷却ロールでの固化の過程での均一性及びシート成形品を熱成形、ヒートセットする際の予熱時のシートの垂れ下がり、金型からの離型性の点から、その使用割合は、0.1～0.7重量部、好ましくは、0.2～0.5重量部であり、0.7重量部より多いと成形品が著しく変色し実用に供し得なくなり、0.1重量部より少ないとシートの厚みムラ及びシートの垂れ下がりの問題から実用に供し得なくなる。

## 【0046】

本ポリエステル系シートには、必要により少量の他の重合体あるいは添加剤を混合することもできるが、この場合は、前記ポリエステル系シートの性質を本質的に変化させない範囲でおこなうことが好ましい。これらの重合体あるいは添加剤としては例えば、P E以外のポリオレフィン、その他ポリテステル等、カーボンブラック、二酸化チタン等の顔料、リン酸、亜リン酸及びそれらのエステル等の安定剤等があげられる。

## 【0047】

熱成形されヒートセットされた本ポリエステル系成形品の結晶化度は、結晶化後の耐熱性と衝撃強度から20～40%、好ましくは25～35%であり、20%より低いとP E Tの結晶化による耐熱性への効果が得られず、40%より高いとP E Tの結晶化が進み過ぎて衝撃強度が低い脆い成形品となってしまう。

## 【0048】

本発明のポリエステル系シートは自体既知の手段にて製造することができる。例えば、押し出し機とダイを備えた一般的なシート成形機を用いて製造することができる。また、溶融混合を行うため樹脂の乾燥設備をもち押出機自体は二軸押出機の使用が好ましい。

## 【0049】

更に、本発明の容器成形品も自体既知の手段にて製造することができる。例えば、一般的に行われている真空成形法、プラグアシスト成形法等を採用して製造することができる。

## 【実施例】

## 【0050】

以下、実施例及び比較例によって本発明を更に詳述するが、本発明はこれに限定されるものではない。

## 【0051】

本発明における、主な物性値の測定法は次の通りである。

1 ; I V ( d l / g )

フェノール：テトラクロロエタン = 3 : 1 重量比を溶媒として温度30°Cにて測定した。

2 ; 結晶化度(%)

密度勾配管法で密度を測定し、下記の式1を用いて結晶化度を算出した。

## 【0052】

## 【数1】

$$\frac{1}{d} = \frac{x}{dc} + \frac{1-x}{da}$$

ここでは、

X = 結晶化度

d = 試料密度

d c = 結晶化密度

d a = 非晶密度

である。

### 3 ; 衝撃強度

成形品を所定条件で熱処理した容器成形品の底面切り出し片を、23の環境下で24時間以上放置し、落錘衝撃試験（JIS-K7211）で測定した。

#### 【0053】

また使用したPET樹脂、PE樹脂、カルボジイミド化合物は次の通りである。

##### 1 ; PET

三菱化学（株）製製IV = 0.80 g / dLのPET樹脂

IV = 0.67 g / dLのPETボトル粉碎品

##### 2 ; PE

三菱化学（株）製メルトフロー（MFR）= 0.9 g / 10分のPE樹脂

##### 3 ; カルボジイミド化合物

日清紡（株）製カルボジライト

（実施例1，2及び比較例1，2）

上記の各樹脂を用いて実施例1，2及び比較例1は、自家製シーティング機にて0.5mm厚みのシート成形品を得えた。このシート成形品のIVの測定結果を”表1”に示す。

#### 【0054】

”表1”に示す用により、PETとPEとの混合のポリエステル系シートにおいて、カルボジイミド化合物は増粘効果があり、また、シート成形時においてゲル化によるシート成形不良も発生しなかった。

#### 【0055】

##### 【表1】

	樹脂組成 (重量部)	IV(固有粘度) (dL/g)
実施例 1	PET/PE/カルボジイミド化合物 = 96.5/3.5/0.3	0.82
実施例 2	PETボトル粉碎品 + PET/PE/カルボジイミド化合物 = 50 + 46.5/3.5/0.4	0.76
比較例 1	PETボトル粉碎品 + PET/PE = 50 + 46.5/3.5	0.62

次にこのシートを用いて、神代鉄工所（株）製真空成形機にて満注容量320cc

の容器成形品を得た。尚、シート成形時のシリンダ温度条件は290℃設定、容器成形時の金型温度は160℃設定で行った。この容器成形品の低部切り出し片の結晶化度と50%破壊エネルギー（衝撃強度）の測定結果を“表2”に示す。尚、比較例2は市販リスパック（株）製のPPF容器成形品を用いた。

【0056】

【表2】

	樹脂組成 (重量部)	結晶化度	50%破壊エネ ルギー(J)
実施例 1	PET/PE/カルボジイミド化合物 =96.5/3.5/0.3	28	1.5
実施例 2	PETボトル粉碎品 + PET/PE/カルボジイミド化合物 =50+46.5/3.5/0.4	29	1.2
比較例 1	PETボトル粉碎品+PET/PE =50+46.5/3.5	32	0.4
比較例 2	市販リスパック(株)製PPF容器	—	0.5

“表2”に示すように、本ポリエステル系容器成形品は、130℃程度の耐熱容器として実用化されているPPF容器より高い50%破壊エネルギーを示し、優れた耐衝撃性を有する。

【0057】

更に、この容器成形品を所定温度設定のギヤーオーブン内に7分間放置後の変形の外観観察による耐熱性の評価結果を“表1”に示す。尚、比較例2はリスパック（株）製のPPF容器成形品を用いた。

【0058】

【表3】

	樹脂組成 (重量部)	ギヤーオーブン熱処理 温度(°C)	容器耐熱性 (外観観察)
実施例 1	PET/PE/カルボジイミド化合物 = 96.5/3.5/0.3	220	変形なし
実施例 2	PETボトル粉碎品 + PET/PE/カルボジイミド化合物 = 96.5/3.5/0.4	220	変形なし
比較例 1	PETボトル粉碎品 + PET/PE = 96.5/3.5	220	変形なし
比較例 2	PPF容器	160	著しく変形
		130	変形なし

"表3"に示すように、本ポリエスチル系容器成形品は、優れた耐熱性を有する。