

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5449652号
(P5449652)

(45) 発行日 平成26年3月19日 (2014. 3. 19)

(24) 登録日 平成26年1月10日 (2014. 1. 10)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 67/02 (2006. 01)

C O 8 L 67/02

C O 8 L 67/04 (2006. 01)

C O 8 L 67/04

C O 8 J 5/00 (2006. 01)

C O 8 J 5/00 C F D

B 3 2 B 27/36 (2006. 01)

B 3 2 B 27/36

B 2 9 C 55/02 (2006. 01)

B 2 9 C 55/02

請求項の数 6 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-75126 (P2007-75126)
 (22) 出願日 平成19年3月22日 (2007. 3. 22)
 (65) 公開番号 特開2008-231316 (P2008-231316A)
 (43) 公開日 平成20年10月2日 (2008. 10. 2)
 審査請求日 平成22年1月22日 (2010. 1. 22)

(73) 特許権者 000001100
 株式会社クレハ
 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号
 (74) 代理人 110001380
 特許業務法人東京国際特許事務所
 (74) 代理人 100077757
 弁理士 猿渡 章雄
 (74) 代理人 100078765
 弁理士 波多野 久
 (74) 代理人 100078802
 弁理士 関口 俊三
 (74) 代理人 100130731
 弁理士 河村 修
 (74) 代理人 100143041
 弁理士 小宮 憲

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 芳香族ポリエステル系樹脂多層延伸成形体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

グリコール酸単独重合体の含有量が1～9重量%であるグリコール酸単独重合体と芳香族ポリエステル樹脂との混合物からなり延伸されている芳香族ポリエステル系樹脂延伸成形体の少なくとも一面に共延伸された芳香族ポリエステル樹脂層が積層されている芳香族ポリエステル樹脂系多層延伸成形体。

【請求項 2】

芳香族ポリエステル系樹脂延伸成形体中のグリコール酸単独重合体の含有量が1%以上5重量%未満である請求項1に記載の多層延伸成形体。

【請求項 3】

芳香族ポリエステル系樹脂延伸成形体中のグリコール酸単独重合体の含有量が5～9重量%である請求項1に記載の多層延伸成形体。

【請求項 4】

芳香族ポリエステル樹脂系延伸成形体の両面に延伸された芳香族ポリエステル樹脂層が積層されている請求項1～3のいずれかに記載の多層延伸成形体。

【請求項 5】

ヘイズが20%以下である請求項1～4のいずれかに記載の多層延伸成形体。

【請求項 6】

ヘイズが10%以下である請求項1～4のいずれかに記載の多層延伸成形体。

【発明の詳細な説明】

10

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリグリコール酸樹脂の配合によりガスバリア性を改良した芳香族ポリエステル系樹脂成形体の改良に関し、より詳しくはガスバリア性と透明性が調和された芳香族ポリエステル樹脂系多層延伸成形体に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリエチレンテレフタレートをはじめとする芳香族ポリエステル樹脂は、成形性、機械的特性、透明性等に優れ、各種食品、飲料用容器などの包装材料として広く使用されている。しかしながら、特に長期保存が予定される食品の包装材料としては、芳香族ポリエステル樹脂のガスバリア性は充分ではなく、長期保存においては酸素透過による内容物の劣化が避け難かった。

10

【0003】

他方、ポリグリコール酸樹脂は、耐熱性、機械的強度に加え、特に優れたガスバリア性を有することが知られ（例えば特許文献1）、その比較的少量（5～50重量%あるいは1～30重量%）を芳香族ポリエステル樹脂に配合することにより、後者のガスバリア性を改善した芳香族ポリエステル系樹脂組成物の提案もなされている（特許文献2および3）。しかしながら、芳香族ポリエステル樹脂とポリグリコール酸樹脂とは本来非相溶性であり、これらの熔融混練により得られる樹脂組成物は透明性が損われる。これらのブレンド組成物による透明性の低下は本質的には不可避とも解され、特許文献2では全く議論もなされていない。これに対し、特許文献3では、芳香族ポリエステル樹脂と比較的少量のポリグリコール酸樹脂の熔融混練に際し、無水ピロメリット酸等のカップリング剤を添加することにより、あるいはポリグリコール酸の代りにポリグリコール酸とイソフタル酸等との共重合体、あるいはオキシカルボン酸単位の他に芳香族ジカルボン酸単位、ジオール単位を有するオキシカルボン酸共重合ポリエステルを用いることにより、透明性の低下を抑制することを図っている。しかしながら、この場合には、透明性の低下は抑制できるとしても、少量のポリグリコール酸樹脂を配合して得られるガスバリア性の向上効果は乏しくなっている。

20

【特許文献1】特開平10-60136号公報

【特許文献2】米国特許第4565851号明細書

30

【特許文献3】特開2005-200516号公報

【特許文献4】WO2005/032800A1公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

従って、本発明の主要な目的は、芳香族ポリエステル樹脂に少量のポリグリコール酸樹脂を配合して得られる混合物からなり、ガスバリア性と透明性を程よく調和させた芳香族ポリエステル系樹脂延伸成形体を含む芳香族ポリエステル樹脂系多層延伸成形体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

40

【0005】

本発明者らは、上述の目的で研究した結果、上記特許文献2および3において範囲としては重複するが実施例等において具体化されていない、ポリグリコール酸樹脂含量が1～9重量%と極めて少ない芳香族ポリエステル系樹脂の成形体は、それでも有意なガスバリア性の向上を示すとともに、未延伸時には著しいヘイズ値の上昇（透明性の低下）を起すが、これを延伸するとポリグリコール酸樹脂含量が10重量%以上である芳香族ポリエステル系樹脂の成形体（例えば特許文献3の比較例2）に比べて顕著なヘイズ値の低下が得られ、ガスバリア性と透明性の調和が得られることが見出された。

【0006】

【0007】

50

本発明は、このような知見に基づくものであり、より詳しくは1～9重量%のポリグリコール酸樹脂を含むポリグリコール酸樹脂と芳香族ポリエステル樹脂との混合物からなり延伸されている芳香族ポリエステル系樹脂延伸成形体の少なくとも一面に共延伸された芳香族ポリエステル樹脂層が積層されている芳香族ポリエステル樹脂系多層延伸成形体を提供するものである。このような多層延伸成形体構造は、上述した1～9重量%と極めて低いポリグリコール酸樹脂含量の芳香族ポリエステル系樹脂成形体の持つ有意なガスバリア性向上効果と共延伸によるヘイズ向上効果を最大限に利用可能とするものであり、これにより次のような効果が得られる。(イ) ポリグリコール酸樹脂は優れたガスバリア性を示すものであるが、加水分解し易い。しかし、このポリグリコール酸樹脂の加水分解性は大量の芳香族ポリエステル樹脂との混合により著しく緩和される。(ロ) 第2の、また最大の利点は、比較的少量のポリグリコール酸樹脂の使用で最大のガスバリア性向上効果が、製造プロセス上の問題点を解消しつつ達成されることである。すなわち、ポリグリコール酸樹脂は優れた特性を有する機能性樹脂であるが、その加水分解性あるいはモノマー(グリコリド)の特殊性等によりその製造コストは、汎用樹脂である芳香族ポリエステル樹脂等に比べて高価とならざるを得ない。従って可及的に少量でガスバリア性の改善効果が得られることが望ましい。従来は、比較的薄いポリグリコール酸樹脂層と、比較的厚い芳香族ポリエステル樹脂層の積層体が用いられてきた(例えば特許文献4)のであるが、ポリグリコール酸樹脂使用量のより低減を図るべく、ポリグリコール酸樹脂層の厚さの低減を図ることは、例えば最も一般的な積層法である共射出法あるいは共押出法を採用する場合、ポリグリコール酸樹脂と芳香族ポリエステル樹脂の熔融加工特性が顕著に異なることに起因して、ポリグリコール酸樹脂層の偏肉により製品積層体中での厚み分布が不均一となり易い。これに対し、本発明に従い、ポリグリコール酸樹脂含量を1～9重量%と低減した芳香族ポリエステル系樹脂を用いれば、積層すべき芳香族ポリエステル樹脂との熔融加工特性の差が著しく緩和されるのみでなく、単位ポリグリコール酸樹脂量当りの芳香族ポリエステル系樹脂層厚さを顕著に増大すること(例えばポリグリコール酸樹脂量が5重量%のときは、100%ポリグリコール酸樹脂層の約20倍の厚さとすること)が可能になる。従って、ポリグリコール酸樹脂量の低減に伴う偏肉によるガスバリア性向上効果の低減はほとんどなくなる。他方、厚さ増大に伴うヘイズ増大の弊害は、1～9重量%という少ないポリグリコール酸樹脂の配合であれば、厚さ増大に伴うポリグリコール酸樹脂量の増大程には起らないので、同じポリグリコール酸樹脂の配合量で見ればむしろ改善される。またポリグリコール酸樹脂の配合によるガスバリア性の向上効果は、ポリグリコール酸樹脂の配合量が10重量%未満のとき(後記表1における比較例1→比較例5および比較例8→比較例9)のほうが、10～20重量%までの配合量のとき(比較例5→比較例6および比較例9→比較例10)よりも著しいことが判った。従って、積層体全体として比較的少量のポリグリコール酸樹脂の使用で最大のガスバリア性向上効果がポリグリコール酸樹脂と芳香族ポリエステル樹脂の熔融加工特性の差異に伴う積層体製造プロセス上の問題を解消しつつ達成されるのである。(ハ) また芳香族ポリエステル系樹脂延伸成形体の内容物と接する表面を含む少なくとも一面を共延伸された芳香族ポリエステル樹脂層で被覆した多層延伸成形体構造とすれば、光沢、透明性が向上する。さらに本発明のような多層延伸成形体構造によれば、全体としてのポリグリコール酸樹脂配合量が一定であっても、ガスバリア性の良好な高いポリグリコール酸樹脂含量の芳香族ポリエステル系樹脂成形体層を利用可能となり、多層延伸成形体の全体としてのガスバリア性は向上させることも可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

(芳香族ポリエステル樹脂)

本発明の延伸成形体を構成する芳香族ポリエステル系樹脂は、主たる樹脂成分として、芳香族ポリエステル樹脂を含む、その具体例としては、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリ1,4シクロヘキサジメタノールを共重合成分とするポリエチレンテレフタレー

10

20

30

40

50

ト (PETG)、ポリ1,4シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート・イソフタレート共重合体(PC1A)等の芳香族ポリエステルが挙げられ、なかでもポリエチレンテレフタレートが好ましく用いられる。ここでポリエチレンテレフタレートとは、テレフタル酸またはそのエステル誘導体から導かれるテレフタル酸単位と、エチレングリコールまたはそのエステル誘導体から導かれるエチレングリコール単位とから主としてなり、それぞれの単位の10モル%以下を、フタル酸、イソフタル酸、ナフタレン2,6-ジカルボン酸などの他のジカルボン酸もしくはジエチレングリコールなどのジオール、あるいはヒドロキシカルボン酸で置換したものを包含する意味である。また、必要に応じて、これらの2種以上の混合物であっても良い。

【0009】

芳香族ポリエステル樹脂としては、分子量相当尺度としての固有粘度が、0.6~2.0dl/g、特に0.7~1.5dl/gの範囲のものをを用いることが好ましい。固有粘度が低すぎると成形が困難であり、高すぎると剪断発熱が大きくなる。

【0010】

芳香族ポリエステル樹脂は、一般にアンチモン(Sb)、ゲルマニウム(Ge)、スズ(Sn)、亜鉛(Zn)、アルミニウム(Al)、チタン(Ti)などの金属を含む化合物を触媒として、重縮合により得られ、触媒種によって、生成物の物性も若干異なり得るが、本発明においては、上述したような芳香族ポリエステル樹脂であれば、市販品を含めて、いかなる金属化合物(触媒)により得られたものをを用いることもできる。金属化合物(触媒)としては、金属の有機錯体あるいは酸化物が好ましく、特に酸化物が好ましい。芳香族ポリエステル樹脂中の含有量としては、通常1ppm以上、1000ppm未満であり、より多量の使用は、生成芳香族ポリエステル樹脂の着色および製造コスト増大を招く。

【0011】

本発明で用いる芳香族ポリエステル系樹脂は、上述した芳香族ポリエステル樹脂を主成分として、99~91重量%、好ましくは99~93重量%、更に好ましくは99重量%~95重量%超過の割合で含む。99重量%を超えて使用すると、対応するポリグリコール酸樹脂量の減少に伴い、目的とするガスバリア性の向上効果が得難くなる。他方、91重量%未満として、対応するポリグリコール酸樹脂量を増大すると、得られる延伸成形体の透明性の低下が問題となる。

【0012】

(ポリグリコール酸樹脂)

本発明では、ポリグリコール酸樹脂(以下、しばしば「PGA樹脂」という)としては、 $-(O \cdot CH_2 \cdot CO)-$ で表されるグリコール酸繰返し単位のみからなるグリコール酸の単独重合体(PGA、グリコール酸の2分子間環状エステルであるグリコリド(GL)の開環重合物を含む)を用いる。

【0013】

芳香族ポリエステル樹脂に対するガスバリア性向上効果を高く維持するために、PGA単独重合体が用いられ、これにより、ガスバリア性と透明性をバランスよく達成することが可能になる。

【0014】

PGA樹脂としては、多様な分子量範囲のものが用いられ、オリゴマーであってもよい。すなわちPGA樹脂としては、ヘキサフルオロプロパノール溶媒を用いるGPC測定における分子量(ポリメチルメタクリレート換算のMw(重量平均分子量))が、通常1万~50万の範囲のものが用いられる。特に芳香族ポリエステル樹脂との熔融混練中におけるエステル交換による透明性の向上を期待する場合には重量平均分子量が2万以下のPGA樹脂を用いることが好ましい。しかし、この場合にも重量平均分子量が過度に小さいと、得られる組成物の強度が低下しやすいので好ましくない。

【0015】

より高強度の芳香族ポリエステル系樹脂組成物を得るためには、重量平均分子量が3万

10

20

30

40

50

以上、特に5万以上のPGA樹脂を用いることが好ましい。但し、この場合でも分子量が過大であると、芳香族ポリエステル樹脂との溶融混練が困難となり、却って得られる成形体の強度が低下するおそれがある。特に15万～30万の範囲のMwを有するものが好ましい。他方、溶融粘度特性としては、270℃、せん断速度 122 s e c^{-1} で測定した溶融粘度が200～800Pa・sの範囲が好ましく、特に300～700Pa・sの範囲のものが好ましい。

【0016】

このような高分子量のPGA樹脂としては、グリコリドを加熱して開環重合させる方法により得たPGA樹脂を用いることが好ましい。この開環重合は、実質的に塊状重合による開環重合法である。開環重合は、触媒の存在下に、通常100℃以上の温度で行われる。本発明に従い、溶融混練中のPGA樹脂の分子量の低下を抑制するために、使用するPGA樹脂中の残留グリコリド量は、0.5重量%未満に抑制することが好ましく、特に0.2重量%未満とすることが好ましい。開環重合触媒としては、スズ、チタン、アルミニウム、アンチモン、ジルコニウム、亜鉛、ゲルマニウム等の、酸化物、ハロゲン化物、カルボン酸塩、アルコキシドなどが用いられる。なかでも、重合活性および無色である点で、スズ化合物、特に塩化スズ、が好ましく用いられるが、生成するPGA樹脂中の残留スズ（金属分）含有量が、増大すると、芳香族ポリエステル樹脂との溶融加工あるいは加工中の熱安定性が低下する傾向が認められており、残留スズ（金属分）含有量は、70ppm以下（塩化スズとして約100ppm以下）であることが好ましい。

【0017】

本発明で用いる芳香族ポリエステル系樹脂は、上述したポリグリコール酸樹脂を、1～9重量%、好ましくは1～7重量%、さらに好ましくは1重量%以上5重量%未満、の割合で含む。1重量%未満では、目的とするガスバリア性の向上効果が得難くなる。他方、9重量%を超えると、得られる延伸成形体の透明性の低下が問題となる。

【0018】

（溶融混練・ペレット化）

本発明の延伸成形体の原料としての芳香族ポリエステル系樹脂組成物を得るには、上記した割合の芳香族ポリエステル樹脂とグリコール酸単独重合体とを溶融混練して、ペレット化しておくことが好ましい。

【0019】

溶融混練のためには、プラストミル、ニーダーなども使用可能であるが、更にペレット化を行うために、一軸押出機あるいは二軸押出機が工業的にはより好ましく用いられる。溶融混練温度は、混練される二成分、すなわち芳香族ポリエステル樹脂とグリコール酸単独重合体の高い方の融点以上の温度が一般に採用され、芳香族ポリエステル樹脂、特にポリエチレンテレフタレート（PET）の融点が通常約260℃、PGA（すなわちグリコール酸単独重合体）の融点が約220℃であることから、一般には約260℃以上の温度が採用されるが、実際に使用される芳香族ポリエステル樹脂の融点によって最適な温度が設定されることが好ましい。また、溶融混練に際し、ある程度の発熱が起り得るので、それに応じて、溶融混練装置の温度設定は、芳香族ポリエステル樹脂の融点以下とすることもできる。溶融混練、好ましくは押出機、の設定温度は、一般に220～350℃、より好ましくは240～330℃、更に好ましくは260～300℃、の範囲内とする。220℃未満では溶融状態形成に不充分あるいは長時間を要する。また、得られる組成物のバリア性発現が不充分になりがちである。他方350℃を超える溶融混練温度では、分解反応や副反応の発生により着色あるいはバリア性低下のおそれがある。

【0020】

溶融混練時間は、一般に30秒～60分、より好ましくは、1分～15分の範囲から選択される。

【0021】

（予備成形・延伸）

上記のようにして得られた芳香族ポリエステル系樹脂組成物（ペレット）を予備成形し

、延伸して本発明の延伸成形体を得る。予備成形体は、平面状のシートあるいはカップ、ボトル等の容器の前駆体形状を有し、成形体はフィルムあるいはカップ、ボトル等の製品形状を有する。ここでシートおよびフィルムの語は、延伸前後の平面形状成形体を指し、厚さは相対的なものであって、しばしば慣用されるような約250 μ mを境界とする厚み規定を意図するものではない。

【0022】

予備成形のためには、シートあるいはパリソン等の任意の形状への、好ましくは押出機や射出成形機を用いる溶融樹脂成形法が用いられる。得られた予備成形体を一軸または二軸の延伸に付すことにより、本発明の延伸成形体を得られる、二軸延伸がより好ましい。二軸延伸は、テンター法、インフレーション法、ブロー成形法等により行われる。例えば10
ボトルの成形のためにはブロー成形法が好ましく、これには射出成形により形成されたプリフォーム（パリソン）を完全冷却することなくホットな状態で延伸するホットパリソン法と一旦冷却後、延伸温度まで再加熱して延伸ブロー成形するコールドパリソン法があり、コールドパリソン法が好ましい。延伸温度に達したプリフォームは、延伸ブロー成形機を用いて延伸ブロー成形を行う。プリフォームを延伸ブロー成形機のブロー金型内に導入し、該ブロー金型内で延伸ロッドにより縦方向（軸方向）に延伸し、高圧エアーを吹き込んで横方向（円周方向）に延伸する。一般に、延伸ロッドを入れて縦方向の延伸を開始し、適当な時期に高圧エアーを吹き込むことによってボトルを作成する。

【0023】

本発明で用いる芳香族ポリエステル系樹脂はグリコール酸単独重合体含量が1～9重量%と少ないため、予備成形および延伸の条件としては芳香族ポリエステル樹脂の成形とほぼ同等な条件が用いられる。例えば延伸温度としては80～130℃、より好ましくは90～110℃の条件が採用される。延伸倍率は、面積倍率として、4～16倍、特に9～12倍程度が適当である。20

【0024】

（多層延伸成形体の製造）

本発明においては、上記のようにして形成される延伸成形体の少なくとも一面に、好ましくは両面に芳香族ポリエステル樹脂層が積層された多層延伸成形体が形成される。

【0025】

多層延伸成形体は、上記のようにして形成された延伸成形体の少なくとも一面に延伸された芳香族ポリエステル樹脂層を積層することによっても形成され得るが、芳香族ポリエステル系樹脂層と芳香族ポリエステル樹脂層の積層した予備成形体を形成し、これを共延伸する方がより好ましい。30

【0026】

そのためには、上述した芳香族ポリエステル系樹脂層と芳香族ポリエステル樹脂層を共溶融押出あるいは押出ラミネート、プレス成形等により、予備成形体を形成した後、これを共延伸する。

【0027】

また溶融押出特性に加えて、芳香族ポリエステル系樹脂と芳香族ポリエステル樹脂の延伸特性も近似するため、芳香族ポリエステル樹脂／芳香族ポリエステル系樹脂あるいは芳香族ポリエステル樹脂／芳香族ポリエステル系樹脂／芳香族ポリエステル樹脂の構成からなる積層体の形成ならびに延伸条件についても、上記した芳香族ポリエステル系樹脂単層の予備成形体の形成および延伸法と同様なものが用いられ、これは、従来周知の芳香族ポリエステル樹脂単層延伸成形体の形成のための条件とも共通する。多層延伸成形体の芳香族ポリエステル系樹脂層中のポリグリコール酸樹脂の割合を5～9重量%としても良い。これは、芳香族ポリエステル樹脂が表面層に配置されることで、その光沢により、芳香族ポリエステル系樹脂層による透明性の低下が緩和されるからである。40

【0028】

かくして形成される本発明の多層延伸成形体中の芳香族ポリエステル系樹脂層の厚さ割合は、使用する芳香族ポリエステル系樹脂中のポリグリコール酸樹脂含量および目的とす50

るガスバリア性レベルによっても異なるが、少ないポリグリコール酸樹脂使用量によるガスバリア性の向上を主として意図する本発明においては、芳香族ポリエステル系樹脂層厚さ（A）と、芳香族ポリエステル樹脂層（合計）厚さ（B）の比が、 $(B)/(A) = 0.05 \sim 30$ 、特に $0.1 \sim 20$ となるように設定することが好ましい。

【0029】

上述のようにして得られた本発明の多層延伸成形体は、例えば、従来PETを代表とする芳香族ポリエステル樹脂により形成されていたボトル、カップなどの容器あるいは包装フィルム用途に用いられる。

【実施例】

【0030】

10

以下、実施例および比較例により、本発明を更に具体的に説明する。以下の例を含めて、本明細書に記載の特性値の測定、あるいは評価は、下記の方法によったものである。

【0031】

[固有粘度]

非晶状態のPETサンプルをフェノール/1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンに溶解し、ウベローデ粘度計No. 1（粘度計定数0.1173）を使用して、JIS K 7390に準拠した固有粘度（IV、単位： dl/g ）を求めた。

【0032】

[分子量測定]

PGAサンプルについて、その約10mgを特級ジメチルスルホキシド0.5mlに150℃のオイルバス中で完全に溶解させる。その溶液を冷水で冷却し、そこに5mMのトリフルオロ酢酸ナトリウムを溶解させたヘキサフルオロイソプロパノール（HFIP）で10mlにメスアップした。その溶液をPTFE製0.1μmメンブランフィルターでろ過後、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）装置に注入し、重量平均分子量（Mw）を測定した。なお、サンプルは溶解後30分以内にGPC装置に注入した。

20

【0033】

<GPC測定条件>

装置：昭和電工株式会社製「Shodex-104」

カラム：HFIP-606Mを2本、プレカラムとしてHFIP-Gを1本（直列接続）

カラム温度：40℃

30

溶離液：5mMのトリフルオロ酢酸ナトリウムを溶解させたHFIP溶液

流速：0.6ml/分

検出器：RI（示差屈折率検出器）

分子量校正：分子量の異なる標準ポリメタクリル酸メチル7種を用いた。

【0034】

[熔融粘度]

PGAサンプルについて、（株）東洋精機製作所製「キャピログラフ」で、直径1mm、長さ10mmのキャピラリーを用いて、温度270℃、剪断速度 122 s^{-1} の条件で測定した。

【0035】

40

[ヘイズ]

フィルムないしシート状のサンプルについて、日本電色工業社製ヘイズメータ「NDH 2000」を用いて、JIS K 7361-1に準拠した測定で求めた。

【0036】

[酸素透過度]

フィルムないしシート状のサンプルについて、Modern Control社製酸素透過度測定装置「OX-TRAN 2/20」を用いて、23℃相対湿度80%の条件で測定し、酸素ガス透過係数（ PO_2 ；単位： $\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ ）を求めた。

【0037】

50

[単層未延伸シートの作成]

(比較例 1～7)

芳香族ポリエステル樹脂として共重合ポリエステル（K o s a 社製「1101」；固有粘度：0.83dl/g、以下「PET」という。）を、またポリグリコール酸樹脂として270℃、せん断速度122sec⁻¹における溶融粘度が354Pa・sのポリグリコール酸ホモポリマー（「PGA」）を用いた。これらをそれぞれ、後記表1に示す割合で配合し、二軸押出機（東洋精機製作所製「2D30W2」）を用いて、280℃で溶融混練し、押出してペレット化した。このペレットを290℃、圧力10MPa、1分の条件でプレスして厚さ100μmのプレスシート7種を得た。

【0038】

[単層延伸フィルムの作成]

(比較例 8、参考例 1～3 および比較例 9～11)

上記比較例 1～7 と同様にして得られた厚さ100μmのプレスシートについて、二軸延伸機（東洋精機社製「xGH-S」）を用いて100℃で3×3倍に延伸して、厚さ約11μmの延伸フィルムを得た。

【0039】

上記比較例および参考例で得られた未延伸シートおよび延伸フィルムについて、上述の方法によって、酸素透過度（PO₂）およびヘイズを測定した。結果を組成とともに、まとめて、以下の表1に示す。

【表1】

	PET (重量%)	PGA (重量%)	延伸倍率	PO ₂ *	ヘイズ(%)
比較例1	100	0	—	49.0	3
比較例2	99	1	—	46.0	48
比較例3	95	5	—	37.0	86
比較例4	91	9	—	32.0	94
比較例5	90	10	—	29.0	94
比較例6	80	20	—	25.0	94
比較例7	60	40	—	7.2	94
比較例8	100	0	3×3	33.1	3
参考例1	99	1	3×3	26.0	3
参考例2	95	5	3×3	18.8	6
参考例3	91	9	3×3	12.7	15
比較例9	90	10	3×3	11.0	29
比較例10	80	20	3×3	4.9	72
比較例11	60	40	3×3	2.2	58

* PO₂単位: $\times 10^{-13} \text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$

【0040】

上記表1を見ると明らかな通り、PGA 1～9重量%を配合したPET/PGA組成物（芳香族ポリエステル系樹脂）は、延伸前は、48～94%と高いヘイズ値を示す（比較例2～4）が、延伸により3～15%と顕著に低いヘイズ値を示し、透明性が改善されるとともにPO₂が約1/2に低下する（参考例1～3）。これに対し、PGA配合量が10重量%以上の場合、延伸によりPO₂の低下は同様に認められるが、ヘイズの低下は未だ充分とは言い難い。

【0041】

[多層未延伸シート]

(比較例12)

上記比較例3と同様にPETとPGAを95重量%と5重量%の割合で混合し、比較例3と同様に二軸押出機により280℃の熔融混練および押出しによりペレット化し、290℃、圧力10MPa、1分の条件でプレスして、厚さ約200μmのPET-PGAブレンドプレスシートを得た。

【0042】

別途PET単独を単軸押出機((株)プラ技研製「PEX型押出機」)により押出し、厚さ約200μmのPETプレスシートを得た。

10

【0043】

上記、二種のプレスシートをPET/PET-PGAブレンド/PETの順で3層に重ね合わせ、多層未延伸シートを作成した。

【0044】

この多層未延伸シートは、 $PO_2 : 3.7 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 、ヘイズ：93%を示した。

【0045】

[多層延伸フィルム]

(実施例4)

上記比較例12で得られた未延伸多層シートについて、参考例1～3と同様に温度100℃で3×3倍の二軸延伸を行い合計厚さ約60μmの多層延伸フィルムを得た。

20

【0046】

この多層延伸フィルムは、 $PO_2 : 1.8 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 、ヘイズ：12%を示した。

【産業上の利用可能性】

【0047】

上述したように、本発明によれば、芳香族ポリエステル樹脂に少量のポリグリコール酸樹脂を配して得られる混合物からなり、安定なガスバリア性と良好な透明性を程良く調和させた芳香族ポリエステル系樹脂延伸成形体を含む芳香族ポリエステル樹脂系多層延伸成形体が与えられる。

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 2 9 K 67/00 (2006.01) B 2 9 K 67:00
B 2 9 L 9/00 (2006.01) B 2 9 L 9:00

(72)発明者 佐藤 卓
茨城県小美玉市上玉里 1 8 - 1 3 株式会社クレハ 加工商品研究所内
(72)発明者 上田 直毅
茨城県小美玉市上玉里 1 8 - 1 3 株式会社クレハ 加工商品研究所内
(72)発明者 尾澤 紀生
茨城県小美玉市上玉里 1 8 - 1 3 株式会社クレハ 加工商品研究所内

審査官 渡辺 陽子

(56)参考文献 米国特許第 0 4 5 6 5 8 5 1 (U S, A)
特開 2 0 0 4 - 1 6 2 0 4 6 (J P, A)
特表 2 0 0 2 - 5 1 8 2 1 8 (J P, A)
特開平 0 4 - 2 7 9 3 3 7 (J P, A)
特開 2 0 0 7 - 2 1 1 1 5 9 (J P, A)
特開 2 0 0 5 - 2 0 0 5 1 6 (J P, A)
特開 2 0 0 8 - 1 7 4 6 9 2 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)
C 0 8 L、C 0 8 J、C 0 8 F 6 - 2 4 6
B 2 9 C 5 5、6 1