

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-239818

(P2005-239818A)

(43) 公開日 平成17年9月8日(2005.9.8)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08L 67/02	C08L 67/02	3E033
B65D 1/09	C08K 5/29	4J002
C08K 5/29	B65D 1/00	A
//(C08L 67/02	C08L 67/02	
C08L 23:06)	C08L 23:06	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁)		

(21) 出願番号 特願2004-49612 (P2004-49612)
 (22) 出願日 平成16年2月25日 (2004.2.25)

(71) 出願人 396000422
 リスパック株式会社
 愛知県犬山市大字羽黒字宮浦 1 番地
 (74) 代理人 100083932
 弁理士 廣江 武典
 (74) 代理人 100121429
 弁理士 宇野 健一
 (72) 発明者 北川 広信
 愛知県犬山市大字羽黒字宮浦 1 番地 リス
 パック株式会社内
 Fターム(参考) 3E033 AA10 BA15 BA18 BA30 BB01
 CA07 FA04
 4J002 BB032 CF051 CG01 ER006

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

(57) 【要約】

【課題】 実用的な耐衝撃性を有する耐熱性シート、その成形品、特に、容器成形品を提供する。

【解決手段】 ポリエチレンテレフタレート樹脂 93～98重量部及び、ポリエチレン樹脂 2～7重量部及びカルボジイミド化合物 0.1～0.7重量部から成る固有粘度が 0.70以上のポリエステル系シート成形品を用いた結晶化度が 20～40%である熱成形され、ヒートセットされた落錘衝撃試験 J I S - K 7 2 1 1 での 50%破壊エネルギーが 0.5 J 以上のポリエステル系成形品。

【選択図】 なし

【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 93～98 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 0.70～0.90 dl/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 93～98 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 0.70～0.90 dl/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 0.5 J 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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐熱性ポリエステル系シート、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「食品用トレイ」がある。このような食品用トレイは、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イについては、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イ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かなければならない。現在、耐熱性食品用トレイとしては、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入り PP（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てしたり、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リサイクルを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ルシート、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93～98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、93～98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98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ると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。

10

20

30

40

50

【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っ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0.90dl/g以上のPETでなくても、つまり例えばペットボトルを再生した再生PET（IV値が0.70dl/g程度）を原料とする場合であっても、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。

【0018】

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。

【0019】

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PETを基礎材とすることができて、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、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。

【0020】

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0.70～0.90dl/gである」
ものとしたことである。

【0021】

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。

【0022】

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。

【0023】

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0.85～0.9dl/gであることがより好ましい。

【0024】

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。

【0025】

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 93～98 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 0.70～0.90 dl/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。

【0026】

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 0.70～0.90 dl/g であるものとしたものである。 10

【0027】

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。

【0028】

この成形品では、その材料である耐熱性ポリエステ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」が非常に悪くなって、変形のない成形品を得ることが困難になるからである。 20

【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テ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結晶核剤が必要になって、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テル系シートは、その固有粘度が 0.85～0.9 dl/g であることがより好ましい。

【0030】

従って、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い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っているのである。 30
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 のポリエステ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。 40

【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 0.4 mm～0.6 mm 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、 50

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ってしまうからであり、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のポリエステル系成形品について、

「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」としたものである。

【0036】

この請求項5に係る成形容器は、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93～98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、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、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のである。

【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うる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はもち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もよい。

【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

10

20

30

40

50

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もよい。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もよい。

【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PET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。 10

【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PET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、シート成形時の熔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。 20

【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、PE以外のポリオレフィン、その他ポリテスエル等、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。 30

【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PET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PET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、熔融混合を行うため樹脂の乾燥設備をもち押し出し機自体は二軸押し出し機の使用が好ましい。 40

【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℃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】

$$\frac{1}{d} = \frac{X}{d_c} + \frac{1-X}{d_a}$$

10

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

20

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=0.80g/dlのPET樹脂

IV=0.67g/dlのPETボトル粉砕品

2 ; PE

三菱化学(株)製メルトフロー(MFR)=0.9g/10分のPE樹脂

3 ; カルボジイミド化合物

30

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"に示す用のように、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】

40

【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】

10

20

【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 P P F 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ャーオープン内に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 P P F 容器成形品を用いた。

【0058】

10

20

30

【表 3】

	樹脂組成 (重量部)	ギヤーオー ブン熱処理 温度(℃)	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、本ポリエステル系容器成形品は、優れた耐熱性を有する。