

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B1)

(11) 特許番号

特許第6712040号  
(P6712040)

(45) 発行日 令和2年6月17日(2020.6.17)

(24) 登録日 令和2年6月2日(2020.6.2)

(51) Int. Cl. F I  
**CO8L 67/02 (2006.01)** CO8L 67/02  
**CO8K 5/103 (2006.01)** CO8K 5/103

請求項の数 6 (全 25 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2019-150036 (P2019-150036)</p> <p>(22) 出願日 令和1年8月19日 (2019.8.19)</p> <p>審査請求日 令和1年8月19日 (2019.8.19)</p> <p>早期審査対象出願</p>	<p>(73) 特許権者 598007322 東英通商株式会社 大阪府大阪市北区天神橋3-2-10</p> <p>(74) 代理人 100182084 弁理士 中道 佳博</p> <p>(74) 代理人 100207136 弁理士 藤原 有希</p> <p>(72) 発明者 小納 雅幸 大阪府豊中市長興寺南2丁目7-39-304</p> <p>(72) 発明者 巽 重夫 兵庫県川辺郡猪名川町若葉2丁目15-10</p> <p>(72) 発明者 田所 卓三 大阪府泉南市北野1丁目6-34</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
--	--

(54) 【発明の名称】 ポリエステル樹脂組成物

(57) 【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(A)およびたわみ温度調整剤(B)を含むポリエステル樹脂組成物であって、

該ポリエチレンテレフタレート樹脂(A)が結晶化可能であり、かつ該ポリエチレンテレフタレート樹脂が結晶化した際、該ポリエステル樹脂組成物の150 ~ 220 の温度領域での引張強度の最低値が5MPa以下であり、かつ該温度領域での引張伸度が50%以上であり、

該たわみ温度調整剤(B)が、150 ~ 220 の温度領域内に融点を有する結晶性ポリエステル樹脂であり、

該結晶性ポリエステル樹脂が、エチレングリコールおよび該エチレングリコール以外のジオール類に由来するジオール成分を含む、ポリエステル樹脂組成物。

【請求項2】

前記ポリエチレンテレフタレート樹脂(A)が結晶化した際、前記ポリエステル樹脂組成物に含まれる前記ポリエチレンテレフタレート樹脂(A)の示差走査熱量計で測定した結晶化度が10%以上である、請求項1に記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項3】

前記ポリエチレンテレフタレート樹脂(A)が、90モル%~99モル%のテレフタル酸構成単位および1モル%~10モル%のイソフタル酸構成単位とエチレングリコール構成単位とを含む共重合ポリエステル樹脂である、請求項1または2に記載のポリエステル

樹脂組成物。

【請求項 4】

前記たわみ温度調整剤 ( B ) の含有量が、前記ポリエチレンテレフタレート樹脂 ( A ) 100重量部に対して5重量部～30重量部である、請求項1から3のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項 5】

アセチル化モノグリセリド、プロピレングリコール脂肪酸エステル、脂肪酸トリグリセリド、およびソルビタン脂肪酸エステルからなる群から選択される少なくとも1種の可塑剤をさらに含む、請求項1から4のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項 6】

ポリエステル樹脂成形体を製造するための方法であって、

( 1 ) 請求項1から5のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物の熔融物をダイから押し出しかつ該ポリエステル樹脂組成物の降温ガラス転移温度 ( T g ) 未満の温度に冷却して過冷却シートを得る工程、

( 2 ) 該過冷却シートを、該ポリエステル樹脂組成物の補外ガラス転移開始温度以上、補外ガラス転移終了温度以下の温度に加熱して、固相結晶化シートを得る工程、

( 3 ) 該固相結晶化シートを150 ～ 220 の温度に加熱した後、該ポリエステル樹脂組成物の該降温ガラス転移温度 ( T g ) 未満の温度に設定された金型内で賦形かつ冷却する工程、

を包含する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリエステル樹脂組成物に関し、より詳細には、高温での使用が可能な樹脂熱成形品を提供することができるポリエステル樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、コンビニエンスストアなどで販売されている弁当や惣菜の容器は、ポリエチレンテレフタレート ( P E T ) やポリプロピレン ( P P ) 等の熱可塑性樹脂シートを真空成形機などでトレイやカップの形状に加熱成形して製造されている。

【0003】

当該容器の製造において、P E T は非晶状態で使用されるため、A - P E T ( アモルファス P E T ) とも呼ばれている。A - P E T はほぼ結晶化していないために、耐熱性は非晶部分がガラス転移を示す温度までしか得られない。A - P E T では、ガラス転移温度が70 程度と低いため、一般には耐熱性に劣り、現状、例えば電子レンジで使用するような耐熱容器の分野では実用上の使用範囲は大幅に限定されている。

【0004】

これに対し、P E T を結晶化させたものはC - P E T と呼ばれる。C - P E T は、一般にP E T を加熱成形する際の結晶化を通じて製造可能であり、これにより結晶化前のものと比較して耐熱性を向上させることができる。このような観点から、成形性の向上を含めた様々な検討が進められてきた ( 例えば特許文献1および2参照 ) 。

【0005】

しかし、当該技術では加熱成形工程で生成かつ成長した球晶によって成形品の透明性が損なわれるとともに、金型を150 ～ 170 程度に加熱して結晶化させる必要があった。このため、金型高温加熱およびその後の冷却の設備が必要となり、シートと金型との接触が固体同士の接触となるために加熱ムラが発生し、シートの結晶化状態にバラツキを生じ、結果として耐熱性も安定しないという点が指摘されている。

【0006】

また特許文献3にはポリエステルシートを縦方向、横方向へ加熱延伸処理することで分子鎖の配向結晶化を促進させ、透明性と耐熱性とを両立するシートが開示されている。し

10

20

30

40

50

かし、このようなシートでは、延伸により生じた残留ひずみによって、加熱成形加工時に熱収縮が発生し、成形性が著しく悪化することが懸念されている。また従来の結晶化したシートは、耐熱性を高めることができる反面、融点以上に加熱しなければ熱成形することができず、結局結晶化度が低下して、成形品に満足すべき耐熱性を付与することができないものであった。

【0007】

さらに特許文献4にはポリエチレンテレフタレート(熱可塑性樹脂A)からなる層と、ポリブチレンテレフタレート(熱可塑性樹脂B)とを用いてなる層とからなり、平均層厚みが12nm以下で総積層数が1001以上である積層2軸配向ポリエステルフィルムが開示されている。このフィルムは剛性および寸法安定性を有し、真空成形、真空圧空成形、プラグアシスト真空圧空成形、プレス成形、インモールド成形など種々の方法で成形可能であるが、トレイやカップのような形状への加熱成型には適しているとは言い難い。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2005-194331号公報

【特許文献2】特許第4614044号公報

【特許文献3】特開2012-245700号公報

【特許文献4】特許第5105459号公報

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、上記問題の解決を課題とするものであり、その目的とするところは、設備などの増設の負荷が無く、成形性かつ耐熱性に優れた熱成形品を得ることができるポリエステル樹脂組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、ポリエチレンテレフタレート樹脂(A)およびたわみ温度調整剤(B)を含むポリエステル樹脂組成物であって、

該ポリエチレンテレフタレート樹脂(A)が結晶化可能であり、かつ該ポリエチレンテレフタレート樹脂が結晶化した際、該ポリエステル樹脂組成物の150~220の温度領域での引張強度の最低値が5MPa以下であり、かつ該温度領域での引張伸度が50%以上である、ポリエステル樹脂組成物である。

30

【0011】

1つの実施形態では、上記ポリエチレンテレフタレート樹脂(A)が結晶化した際、上記ポリエステル樹脂組成物に含まれる上記ポリエチレンテレフタレート樹脂(A)の示差走査熱量計で測定した結晶化度は10%以上である。

【0012】

1つの実施形態では、上記たわみ温度調整剤(B)は、80モル%~99モル%のテレフタル酸構成単位および1モル%~20モル%のイソフタル酸構成単位とエチレングリコール構成単位とを含む共重合ポリエステル樹脂である。

40

【0013】

1つの実施形態では、上記たわみ温度調整剤(B)は非晶性ポリエステル樹脂である。

【0014】

1つの実施形態では、上記たわみ温度調整剤(B)は、150~220の温度領域内に融点を有する結晶性ポリエステル樹脂である。

【0015】

1つの実施形態では、上記ポリエチレンテレフタレート樹脂(A)は、90モル%~99モル%のテレフタル酸構成単位および1モル%~10モル%のイソフタル酸構成単位とエチレングリコール構成単位とを含む共重合ポリエステル樹脂である。

50

## 【0016】

1つの実施形態では、上記たわみ温度調整剤(B)の含有量は、上記ポリエチレンテレフタレート樹脂(A)100重量部に対して5重量部～30重量部である。

## 【0017】

アセチル化モノグリセリド、プロピレングリコール脂肪酸エステル、脂肪酸トリグリセリド、およびソルビタン脂肪酸エステルからなる群から選択される少なくとも1種の可塑剤をさらに含む。

## 【0018】

本発明は、ポリエステル樹脂成形体を製造するための方法であって、

(1)請求項1から8のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物の溶融物をダイから押出しかつ該ポリエステル樹脂組成物の降温ガラス転移温度(Tg)未満の温度に冷却して過冷却シートを得る工程、

(2)該過冷却シートを、該ポリエステル樹脂組成物の補外ガラス転移開始温度以上、補外ガラス転移終了温度以下の温度に加熱して、固相結晶化シートを得る工程、

(3)該固相結晶化シートを150～220の温度に加熱した後、該ポリエステル樹脂組成物の該降温ガラス転移温度(Tg)未満の温度に設定された金型内で賦形かつ冷却する工程、

を包含する方法である。

## 【発明の効果】

## 【0019】

本発明によれば、成形性および耐熱性に優れる成形体を提供することができる。本発明のポリエステル樹脂組成物はまた、高い結晶化度、すなわち耐熱性を維持しながら、適切な温度域で軟化して成形加工することができる。本発明において、こうした成形体の製造には、本発明では特別な設備を必要とすることなく、従来の樹脂成形分野において使用される設備をそのまま利用することができる。

## 【発明を実施するための形態】

## 【発明の具体的説明】

## 【0020】

以下、本発明について詳述する。

## 【0021】

(ポリエステル樹脂組成物)

本発明のポリエステル樹脂組成物は、ポリエチレンテレフタレート樹脂(A)およびたわみ温度調整剤(B)を含有する。

## 【0022】

(ポリエチレンテレフタレート樹脂(A))

ポリエチレンテレフタレート樹脂(A)は、テレフタル酸成分単位を含むジカルボン酸構成単位とエチレングリコール成分単位を含むジヒドロキシ構成単位とから構成されている。

## 【0023】

このようなポリエチレンテレフタレート樹脂(A)は、例えばテレフタル酸とエチレングリコールとを主原料として製造される。一方で、ポリエチレンテレフタレート樹脂(A)には1モル%以下のテレフタル酸以外の他のジカルボン酸(a1)および/またはエチレングリコール以外の他のジヒドロキシ化合物(b1)が共重合されていてもよい。

## 【0024】

テレフタル酸以外の他のジカルボン酸(a1)としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸；アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸、シクロプロパンジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸等の脂環族ジカルボン酸；などが挙げられる。

## 【0025】

エチレングリコール以外の他のジヒドロキシ化合物 (b1) 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、ドデカメチレングリコール等の脂肪族グリコール；シクロヘキサジメタノール等の脂環族グリコール；ビスフェノール類；ハイドロキノン、2,2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン等の芳香族ジオール類などが挙げられる。

【0026】

ポリエチレンテレフタレート樹脂 (A) は、トリメシン酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールメタン、ペンタエリスリトールなどの多官能化合物から導かれる構成単位を含有していてもよい。ポリエチレンテレフタレート樹脂 (A) における多官能化合物の含有量は、必ずしも限定されないが、例えば1モル%以下である。

10

【0027】

さらに、ポリエチレンテレフタレート樹脂 (A) は、ベンゾイル安息香酸、ジフェニルスルホンモノカルボン酸、ステアリン酸、メトキシポリエチレングリコールなどの単官能化合物から導かれる構成単位を含有していてもよい。ポリエチレンテレフタレート樹脂 (A) における単官能化合物の含有量は、必ずしも限定されないが、例えば1モル%以下である。

【0028】

このようなポリエチレンテレフタレート樹脂 (A) は結晶化可能であり、エチレンテレフタレート成分単位単独で、あるいは該エチレンテレフタレート成分単位およびジオキシエチレンテレフタレート成分単位がランダムに配列してエステル結合を形成することにより線状のポリエステルを形成する。

20

【0029】

ポリエチレンテレフタレート樹脂 (A) はまた、示差走査熱量計 (DSC) で測定した結晶化度が好ましくは10%以上、より好ましくは20%以上であることが好ましい。DSCによる結晶化度が10%を下回ると、ポリエチレンテレフタレート樹脂 (A) がガラス転移温度を越える温度に晒された際、非晶部分のゴム状態化による軟化が、結晶部分の保持力より勝り、熱変形する、すなわち耐熱性が低く、ガラス転移温度程度の耐熱性となることがある。

30

【0030】

ポリエチレンテレフタレート樹脂 (A) はまた、 $\eta_{inh}$  - クロロフェノール中25℃で測定した極限粘度 [ ] および/または融点が各々所定の範囲を満たすものを用いることが好ましい。本発明におけるポリエチレンテレフタレート樹脂 (A) の極限粘度 [ ] は、好ましくは0.5 dl/g ~ 1.5 dl/g であり、より好ましくは0.6 dl/g ~ 1.2 dl/g である。ポリエチレンテレフタレート樹脂 (A) の極限粘度 [ ] がこのような範囲内にあることにより、十分な可塑性を有しながら、十分な強度などを発現することができる。本発明におけるポリエチレンテレフタレート樹脂 (A) の融点は、好ましくは230 ~ 265℃ であり、より好ましくは230 ~ 260℃ である。ポリエチレンテレフタレート樹脂 (A) の融点がこのような範囲内にあることにより、十分な可塑性を有しながら、十分な強度などを発現する分子量を保持することができる。

40

【0031】

さらに、本発明において、ポリエチレンテレフタレート樹脂 (A) は、テレフタル酸構成単位およびイソフタル酸構成単位を含み、かつエチレングリコール構成単位を含むことが好ましい。さらに、当該ポリエチレンテレフタレート樹脂 (A) におけるジカルボン酸成分100モル%のうちテレフタル酸構成単位は、好ましくは90モル% ~ 99モル%、より好ましくは95モル% ~ 99モル% であり、かつイソフタル酸構成単位は、好ましくは1モル% ~ 10モル%、より好ましくは1モル% ~ 5モル% である。テレフタル酸構成単位およびイソフタル酸構成単位がそれぞれこのような割合で含まれていることにより、ポリエチレンテレフタレート樹脂 (A) は結晶性を発現することができる。

50

## 【 0 0 3 2 】

(たわみ温度調整剤 ( B ) )

本発明のポリエステル樹脂組成物において、たわみ温度調整剤 ( B ) は、上記ポリエチレンテレフタレート樹脂 ( A ) に対して、上記ポリエチレンテレフタレート樹脂 ( A ) が結晶化状態であったとしても、所定の温度領域で軟化することによりポリエステル樹脂組成物全体を軟化させてたわみをもたらす、成形加工性を付与するための助剤として機能し得る。

## 【 0 0 3 3 】

たわみ温度調整剤 ( B ) の例としては、( 1 ) 8 0 モル % ~ 9 9 モル % のテレフタル酸構成単位および 1 モル % ~ 2 0 モル % のイソフタル酸構成単位とエチレングリコール構成単位を含む共重合ポリエステル樹脂 ; ( 2 ) 非晶性ポリエステル樹脂 ; ( 3 ) 1 5 0 ~ 2 2 0 の温度領域内に融点を有する結晶性ポリエステル樹脂 ; ( 4 ) これら ( 1 ) ~ ( 3 ) の任意の組み合わせ ; が挙げられる。

10

## 【 0 0 3 4 】

( 共重合ポリエステル樹脂 ( 1 ) )

たわみ温度調整剤 ( B ) として機能し得る ( 1 ) 8 0 モル % ~ 9 9 モル % のテレフタル酸構成単位および 1 モル % ~ 2 0 モル % のイソフタル酸構成単位とエチレングリコール構成単位を含む共重合ポリエステル樹脂 ( 本明細書において、共重合ポリエステル樹脂 ( 1 ) ということがある ) は、テレフタル酸およびイソフタル酸を含むジカルボン酸と、エチレングリコールを含むジヒドロキシ化合物との共縮合反応によって得られる共重合体である。

20

## 【 0 0 3 5 】

この共重合体を構成するジカルボン酸成分 1 0 0 モル % のうち、テレフタル酸成分の量は好ましくは 8 0 モル % ~ 9 9 モル % 、より好ましくは 8 0 モル % ~ 9 0 モル % であり、イソフタル酸成分の量は好ましくは 1 モル % ~ 2 0 モル % 、より好ましくは 1 0 モル % ~ 2 0 モル % である。

## 【 0 0 3 6 】

共重合ポリエステル樹脂 ( 1 ) は、ジカルボン酸として上記のようなテレフタル酸およびイソフタル酸以外に、得られる共重合ポリエステル樹脂 ( 1 ) の特性を損なわない範囲で他のジカルボン酸 ( a 2 ) をその構成単位として含んでいてもよい。共重合ポリエステル樹脂 ( 1 ) における当該他のジカルボン酸 ( a 2 ) の構成単位としての含有量は必ずしも限定されないが、例えば 1 モル % 以下である。他のジカルボン酸 ( a 2 ) としては、例えばフタル酸、2 - メチルテレフタル酸、2 , 6 - ナフタレンジカルボン酸などが挙げられる。

30

## 【 0 0 3 7 】

共重合ポリエステル樹脂 ( 1 ) は、エチレングリコール以外に、得られる共重合ポリエステル樹脂 ( 1 ) の特性を損なわない範囲で他のジヒドロキシ化合物 ( b 2 ) をその構成単位として含んでいてもよい。共重合ポリエステル樹脂 ( 1 ) における当該他のジヒドロキシ化合物 ( b 2 ) の構成単位としての含有量は必ずしも限定されないが、例えば 1 モル % 以下である。他のジヒドロキシ化合物 ( b 2 ) としては、例えば、炭素原子数 3 ~ 1 5 を有するジヒドロキシ化合物が挙げられる。また、炭素原子数 3 ~ 1 5 を有するジヒドロキシ化合物の具体的な例としては、1 , 3 - プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、1 , 3 - ビス ( 2 - ヒドロキシエトキシ ) ベンゼン、1 , 4 - ビス ( 2 - ヒドロキシエトキシ ) ベンゼン、2 , 2 - ビス ( 4 - - ヒドロキシエトキシフェニル ) プロパン、ビス ( 4 - - ヒドロキシエトキシフェニル ) スルホンなどが挙げられる。

40

## 【 0 0 3 8 】

共重合ポリエステル樹脂 ( 1 ) は、o - クロロフェノール中 2 5 で測定したその極限粘度 [ ] が好ましくは 0 . 5 d l / g ~ 1 . 5 d l / g 、より好ましくは 0 . 6 ~ 1 . 2 d l / g の範囲内にあるものである。このような範囲内の極限粘度 [ ] を有する共重

50

合ポリエステル樹脂(1)を上記たわみ温度調整剤(B)として用いることにより、得られるポリエステル樹脂組成物は、優れた機械的強度および成形性を有し、良好な成形品を提供することができる。

【0039】

共重合ポリエステル樹脂(1)は、上記ポリエチレンテレフタレート樹脂(A)の製造に採用されるような公知の重縮合方法に準じて製造することができる。共重合ポリエステル樹脂(1)の製造に際して、ジカルボン酸は、ジカルボン酸として反応系に供給してもよく、あるいはジカルボン酸のジオールエステルとして供給してもよい。一方、ジヒドロキシ化合物としてのエチレングリコールは、エチレングリコールとして供給してもよく、あるいはジカルボン酸のジヒドロキシエステルの形態で反応系に供給してもよい。

10

【0040】

共重合ポリエステル樹脂(1)の製造のために採用される触媒には、ポリエチレンテレフタレート樹脂の製造に使用されている公知の共縮合用触媒が用いられ得る。これらの触媒の例としては、アンチモン、ゲルマニウム、チタンなどの金属、およびその金属化合物が挙げられる。金属化合物としては、例えば酸化物、水酸化物、ハロゲン化物、無機酸塩、有機酸塩、錯塩、複塩、アルコール、フェノールなどが挙げられる。

共重合ポリエステル樹脂(1)の製造において、共縮合用触媒は、単独で、または複数を組み合わせて用いてもよい。共縮合用触媒は、エステル化反応、またはエステル交換反応の初期の段階から反応系に供給してもよく、あるいは重縮合反応段階に移行する前に反応系に供給してもよい。

20

【0041】

共重合ポリエステル樹脂(1)の製造においては、上記の共縮合の際にポリエチレンテレフタレート樹脂の製造時に使用されるエステル交換反応用の触媒、ジエチレングリコールの生成抑制剤、熱安定剤、光安定剤、滑剤、顔料、染料などの各種添加剤を添加してもよい。

【0042】

エステル交換反応用の触媒としては、例えばカルシウム、マグネシウム、リチウム、亜鉛、コバルト、マンガンなどの金属化合物が挙げられる。これらの金属化合物の形態としては、例えば、酸化物、水酸化物、ハロゲン化物、無機酸塩、有機酸塩などが挙げられる。ジエチレングリコールの生成抑制剤としては、例えばトリエチルアミン、トリn-ブチルアミン等のアミン類、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム化合物などが挙げられる。熱安定剤としては、例えばリン酸、亜リン酸、次亜リン酸、またはこれらのエステル等のリン酸化合物などが挙げられる。

30

【0043】

共重合ポリエステル樹脂(1)は、公知の熔融重縮合法により、あるいは公知の熔融重縮合法と固相重縮合法と順次採用することによって製造され得る。

【0044】

融重縮合法としては、直接重縮合法またはエステル交換重縮合法のいずれも採用することができる。熔融重縮合法としては、例えば上記ジカルボン酸またはその誘導体と、グリコールまたはその誘導体とを、同時にあるいは逐次的に、好ましくは100 ~ 280の温度でエステル化またはエステル交換反応することによりこれらの初期重縮合体を形成し、次いでこれをその融点以下の温度、好ましくは200 ~ 300の温度下で、たとえば真空下または不活性ガス気流下で攪拌して重縮合する方法が挙げられる。

40

【0045】

あるいは、共重合ポリエステル樹脂(1)は、上記熔融重縮合法によって得られる共重合ポリエステルを、さらに固相重縮合法を通じて分子量を増大させることによって製造することができる。このような固相重縮合法としては、例えば熔融重縮合法で得られた共重合ポリエステルの細粒化し、それを融点以下の温度、好ましくは180 ~ 240の温度下で、例えば真空下または不活性ガス気流下にて保持する方法が挙げられる。

50

## 【0046】

(非晶性ポリエステル樹脂(2))

たわみ温度調整剤(B)として機能し得る非晶性ポリエステル樹脂(本明細書において、非晶性ポリエステル樹脂(2)ということがある)は、ジカルボン酸およびジオールから構成される非晶性のポリエステルである。

## 【0047】

一般にポリエチレンテレフタレート樹脂のようにテレフタル酸およびエチレングリコールのみからなるポリエステルでは、結晶性を発現する。そのため、テレフタル酸以外の他のジカルボン酸(a3)を構成単位として含むことによって結晶性を抑制し、非晶性とすることができる。非晶性ポリエステル樹脂(2)は、例えばこのようなポリエステルで構成されている。非晶性ポリエステル樹脂(2)は、その構造内にテレフタル酸成分を含んでいてもよく、含んでいなくてもよい。

10

## 【0048】

非晶性ポリエステル樹脂(2)を構成し得る他のジカルボン酸(a3)としては、例えば、オルトフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、アジピン酸、コハク酸、セバシン酸、アゼライン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、シクロプロパンジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸などの脂環族ジカルボン酸が挙げられる。他のカルボン酸(a3)を、非晶性ポリエステル樹脂(2)の全ジカルボン酸成分100モル%に対して、好ましくは10モル%以上、より好ましくは20モル%以上の割合で含有することにより、得られるポリエステルは結晶を生成できず、非晶性とすることができる。

20

## 【0049】

非晶性ポリエステル樹脂(2)は、その構造内にエチレングリコール成分を含んでいてもよく、含んでいなくてもよい。非晶性ポリエステル樹脂(2)はまた、ジオール成分として、エチレングリコール以外に、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、ドデカメチレングリコール、シクロヘキサジメタノール、ハイドロキノン、2,2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン等の他のジオール類(b3)を含有していてもよい。他のジオール類(b3)を用いて共重合させることによりポリエステルの結晶性を抑制し、得られるポリエステルに非晶性を付与することができる。他のジオール類(b3)を、非晶性ポリエステル樹脂(2)の全ジオール類成分100モル%に対して、好ましくは10モル%以上、より好ましくは20モル%以上の割合で含有することにより、得られるポリエステル結晶を生成できず、非晶性とすることができる。

30

## 【0050】

非晶性ポリエステル樹脂(2)は、150 未満の温度領域にてガラス転移によるゴム状態となる。このため、上記ポリエチレンテレフタレート樹脂(A)が230°以上の融点を有しかつ結晶状態であったとしても、たわみ温度調整剤(B)として結晶性ポリエステル樹脂(3)を併用することにより、150 以上220 以下の温度領域にて非晶性ポリエステル樹脂(2)が軟化状態となる。これによりポリエチレンテレフタレート樹脂(A)とたわみ温度調整剤(B)(非晶性ポリエステル樹脂(2))とを含有するポリエステル樹脂組成物は軟化可能となる。すなわち、上記ポリエチレンテレフタレート樹脂(A)の融点以下の温度域で、結晶を融解させることなく、成形加工可能な軟化状態にすることができる。

40

## 【0051】

(結晶性ポリエステル樹脂(3))

たわみ温度調整剤(B)として機能し得る(3)150 ~ 220 の温度領域内に融点を有する結晶性ポリエステル樹脂(本明細書において、結晶性ポリエステル樹脂(3)ということがある)はジカルボン酸とジオールからなる結晶性のポリエステルである。

## 【0052】

一般に、ポリエチレンテレフタレート樹脂のようにテレフタル酸とエチレングリコール

50

のみからなるポリエステルは結晶性を発現するが、その融点は230以上の高温域である。そのため、結晶性ポリエステル樹脂(3)では、テレフタル酸以外に他のジカルボン酸(a4)を構成成分として含有することにより結晶性を変化させ、融点を変えることができる。結晶性ポリエステル樹脂(3)は、その構造内にテレフタル酸単位を含んでいてもよく、含んでいなくてもよい。

【0053】

結晶性ポリエステル樹脂(3)を構成し得る他のジカルボン酸(a4)としては、例えば、オルトフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、アジピン酸、コハク酸、セバシン酸、アゼライン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、シクロプロパンジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸等の脂環族ジカルボン酸が挙げられる。他のジカルボン酸(a4)は、結晶性ポリエステル樹脂(3)において、当該結晶性ポリエステル樹脂(3)の全ジカルボン酸成分100モル%に対して、好ましくは10モル%以下、より好ましくは5モル%以下、さらに好ましくは2モル%以下の割合で含有されている。

10

【0054】

結晶性ポリエステル樹脂(3)はまた、ジオール成分(b4)として、エチレングリコール以外に、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、1,4-ブタンジオール、3-アルコキシ-1,2-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール、ドデカメチレングリコール、シクロヘキサジメタノール、ヒドロキノン、2,2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン等の他のジオール類(b4)を含有していてもよい。他のジオール類(b4)を用いて共重合させることによりポリエステルの結晶性を抑制して、結晶の割合、すなわち結晶化度を下げることができる。他のジオール類(b4)は、結晶性ポリエステル樹脂(3)の全ジオール類成分100モル%に対して、好ましくは10モル%以下、より好ましくは5モル%以下、さらに好ましくは2モル%以下の割合で含有されている。

20

【0055】

結晶性ポリエステル樹脂(3)では、好ましくは分子量が制御されており、それにより融点を低下させる。このような観点から、結晶性ポリエステル樹脂(3)の数平均分子量は、好ましくは5,000~50,000である。

【0056】

結晶性ポリエステル樹脂(3)の融点は、好ましくは150~220、より好ましくは170~220である。このような融点を有することにより、仮に上記ポリエチレンテレフタレート樹脂(A)が230以上の融点を有する結晶状態にあったとしても、たわみ温度調整剤(B)として結晶性ポリエステル樹脂(3)を併用することにより、150以上220以下の温度領域にて結晶性ポリエステル樹脂(3)が熔融状態となる。これによりポリエチレンテレフタレート樹脂(A)とたわみ温度調整剤(B)(結晶性ポリエステル樹脂(3))とを含有するポリエステル樹脂組成物は軟化可能となる。すなわち、上記ポリエチレンテレフタレート樹脂(A)の融点以下の温度域で、結晶を融解させることなく、成形加工可能な軟化状態にすることができる。

30

【0057】

本発明のポリエステル樹脂組成物において、上記たわみ温度調整剤(B)としては、同種の分子構成であり相溶性が高く、異なる軟化温度を与えるとの理由から、共重合ポリエステル樹脂(1)(すなわち、80モル%~99モル%のテレフタル酸構成単位および1モル%~20モル%のイソフタル酸構成単位とエチレングリコール構成単位を含む共重合ポリエステル樹脂)であることが好ましい。

40

【0058】

本発明のポリエステル樹脂組成物において、上記たわみ温度調整剤(B)の含有量は、ポリエチレンテレフタレート樹脂(A)100重量部に対して、好ましくは5重量部~30重量部、より好ましくは10重量部~20重量部である。ポリエチレンテレフタレート樹脂(A)に対して、たわみ温度調整剤(B)がこのような範囲内の割合で含有されてい

50

ることにより、得られるポリエステル樹脂組成物は、より優れた透明性および耐熱性を有し、かつ成形性が一層良好となる。

【0059】

(可塑剤)

本発明のポリエステル樹脂組成物はまた、可塑剤を含有していてもよい。可塑剤の例としては、アセチル化モノグリセリド、プロピレングリコール脂肪酸エステル、脂肪酸トリグリセリド、およびソルビタン脂肪酸エステル、ならびにそれらの組み合わせが挙げられる。当該可塑剤は、安全性が高く、ポリエチレンテレフタレート樹脂(A)と混合することにより特に低温での分子運動性を高め、過冷却すなわち固相状態の結晶化を促進することができる。そのため、より低温での結晶化が可能となり、得られる樹脂組成物について

10

【0060】

可塑剤の含有量は、ポリエステル樹脂組成物から得られる成形体の耐熱性、透明性、および成形性を向上させる観点から、ポリエチレンテレフタレート樹脂(A)およびたわみ温度調整剤(B)の合計重量100重量部に対して、好ましくは1重量部~5重量部、より好ましくは3重量部~5重量部である。

【0061】

(結晶核剤)

本発明のポリエステル樹脂組成物はまた、結晶核剤を含有していてもよい。結晶核剤としては、例えば無機系結晶核剤、および有機系結晶核剤、ならびにそれらの組み合わせが

20

【0062】

無機系結晶核剤としては、例えば天然または合成珪酸塩化合物、酸化チタン、硫酸バリウム、リン酸三カルシウム、炭酸カルシウム、リン酸ソーダなどの金属塩やカオリナイト、ハロイサイト、タルク、スメクタイト、パーミキュライト、マイカ、シリカ、炭酸カリウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、硫酸マグネシウムなどが挙げられる。有機系結晶核剤としては、例えばカルボン酸アミド、フェニルホスホン酸、安息香酸カルシウム、シュウ酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、サリチル酸亜鉛の金属塩などが挙げられる。得られるポリエステル樹脂組成物の透明性を向上させる観点から、結晶核剤としてカルボン酸アミドを含有させることが好ましい。このようなカルボン酸アミドとし

30

【0063】

結晶核剤の含有量は、ポリエステル樹脂組成物から得られる成形体の透明性を向上させる観点から、ポリエチレンテレフタレート樹脂(A)およびたわみ温度調整剤(B)の合計重量100重量部に対して、好ましくは0.1重量部~1.0重量部、より好ましくは

40

【0064】

(加水分解抑制剤)

本発明のポリエステル樹脂組成物はまた、加水分解抑制剤を含有していてもよい。加水分解抑制剤としては、例えば、ポリカルボジイミド化合物、モノカルボジイミド化合物などのカルボジイミド化合物が挙げられる。得られるポリエステル樹脂組成物の耐久性、耐衝撃性を向上させる観点から、ポリカルボジイミド化合物が好ましく、ポリエステル樹脂組成物の耐久性および成形性(流動性)を向上させる観点から、モノカルボジイミド化合物が好ましい。また、ポリエステル樹脂組成物から得られる成形体の耐久性、耐衝撃性、および成形性をより向上させる観点から、モノカルボジイミドとポリカルボジイミドとを

50

併用することが好ましい。

【0065】

ポリカルボジイミド化合物としては、例えば、ポリ(4,4'-ジフェニルメタンカルボジイミド)、ポリ(4,4'-ジシクロヘキシルメタンカルボジイミド)、ポリ(1,3,5-トリイソプロピルベンゼン)ポリカルボジイミド、ポリ(1,3,5-トリイソプロピルベンゼンおよび1,3-ジイソプロピルベンゼン)ポリカルボジイミドなどが挙げられる。モノカルボジイミド化合物としては、例えばN,N'-ジ-2,6-ジイソプロピルフェニルカルボジイミドなどが挙げられる。上記加水分解抑制剤のうち、ポリ(4,4'-ジシクロヘキシルメタンカルボジイミド)は、例えばカルボジライトLA-1の商品名で日清紡ケミカル株式会社より市販されている。ポリ(1,3,5-トリイソプロピルベンゼン)ポリカルボジイミドならびにポリ(1,3,5-トリイソプロピルベンゼンおよび1,3-ジイソプロピルベンゼン)ポリカルボジイミドは、例えばスタバクゾールPおよびスタバクゾールP-100の商品名でそれぞれRhein Chemie社より市販されている。N,N'-ジ-2,6-ジイソプロピルフェニルカルボジイミドは、例えばスタバクゾールIの商品名でRhein Chemie社より市販されている。

10

【0066】

加水分解抑制剤の含有量は、ポリエステル樹脂組成物から得られる成形体の透明性および成形性を向上させる観点から、ポリエチレンテレフタレート樹脂(A)およびたわみ温度調整剤(B)の合計重量100重量部に対して、好ましくは0.05重量部~3重量部、より好ましくは0.10重量部~2重量部である。

20

【0067】

(その他の添加剤)

さらに、本発明のポリエステル樹脂組成物は樹脂成形一般に使用されるその他の添加剤を含有していてもよい。その他の添加剤の例としては、充填剤(例えば無機充填剤および有機充填剤)、難燃剤、酸化防止剤、炭化水素系ワックス類またはアニオン型界面活性剤などの滑剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、防曇剤、光安定剤、顔料、防カビ剤、抗菌剤、発泡剤、着色剤、消泡剤などが挙げられる。その他の添加剤の含有量は、本発明の効果を損なわない範囲において当業者によって適切な量が選択され得る。

【0068】

(その他の樹脂)

さらに、本発明のポリエステル樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲において他の樹脂を含有していてもよい。その他の樹脂の例としては、必ずしも限定されないが、例えば、ポリアミド(PA)、ポリフェニレンサルファイド(PPS)、液晶ポリマー(LCP)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、フッ素樹脂、アラミド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリエーテルケトン(PEK)、ポリエーテルイミド(PEI)、熱可塑性ポリイミド、ポリアミドイミド(PAI)、ポリエーテルケトンケトン(PEKK)、ポリフェニレンエーテル(PPE)、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリサルホン(PSU)、ポリアリレート(PAR)、ポリカーボネート(PC)、ポリオキシメチレン(POM)、ポリプロピレン(PP)、ポリエチレン(PE)、ポリメチルペンテン(TPX)、ポリスチレン(PS)、ポリメタクリル酸メチル、アクリロニトリル-スチレン共重合体(AS)、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(ABS)が挙げられる。これら熱可塑性樹脂は、熔融混練により、熔融状態でブレンドすることも可能であるが、熱可塑性樹脂を繊維状、粒子状にし、本発明のポリエステル樹脂組成物に分散しても良い。また、不飽和ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、ユリア樹脂、メラニン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂が挙げられる。その他の樹脂の含有量は、本発明の効果を損なわない範囲において当業者によって適切な量が選択され得る。

30

40

【0069】

本発明のポリエステル樹脂組成物は、結晶化した状態において、150~220の温度領域での引張強度の最低値が5MPa以下、好ましくは0.8MPa以上3MPa以

50

下である。当該温度領域での引張強度の最低値が5MPaを上回ると、得られるポリエステル樹脂組成物は、圧縮空気による圧力によっても変形せず、容易に成形することができない。また、最低値が0.8MPa程度以上であれば、大気圧によっても変形させることができ、真空成形などに供試することができる。

**【0070】**

本発明のポリエステル樹脂組成物はまた、結晶化した状態において、150 ~ 220の温度領域での引張伸度が50%以上、好ましくは100%以上300%以下である。当該温度領域での引張伸度が50%を下回ると、得られるポリエステル樹脂組成物は、軟化したとしても十分に延伸することができず、成形品の深さなどが限定されるために、成形加工に適さない。

10

**【0071】**

従来、ポリエチレンテレフタレート樹脂は結晶性の樹脂である。このような結晶性の樹脂は、例えば230以上の結晶の融解が開始する温度でなければ成形可能なレベルにまで熱変形することが困難であった。

**【0072】**

これに対し、本発明に係るポリエステル樹脂組成物は、上記ポリエチレンテレフタレート樹脂(A)およびたわみ温度調整剤(B)を含むことにより、ポリエチレンテレフタレート樹脂(A)が結晶化している状態にあっても、ポリエステル樹脂組成物全体としての150以上220以下の温度領域における引張強度および引張伸度のそれぞれが上記のような範囲を満足し、結果としてポリエチレンテレフタレート樹脂(A)の融点以下の温度で加熱したとしても容易に熱成形することができる。

20

**【0073】**

(ポリエステル樹脂成形体の製造方法)

本発明の製造方法においては、まず第1の工程として、上記ポリエステル樹脂製形態の溶融物をダイから押し出しかつ該ポリエステル樹脂組成物の降温ガラス転移温度(Tg)未満の温度に冷却固化して過冷却シートが作製される。

**【0074】**

上記第1の工程をより具体的に説明すると、例えば本発明のポリエステル樹脂組成物のチップを十分に乾燥させた後、押出機にてポリマーの融点より例えば10 ~ 80高い温度でダイより溶融押し出し、好ましくはフラット金型を用いて、シート状にダイより吐出させ、冷却ロールまたは水等の冷媒中に導いて冷却固化させることによって過冷却シートが作製される。

30

**【0075】**

ダイとしては、ストレートマニホールド、フィッシュテール、コートハンガー等のいずれを用いてもよい。

**【0076】**

ダイからの押し出しの際に使用する押出機は、特に限定されないが、例えば単軸スクリュウ、同方向または異方向の二軸スクリュウ式のもの挙げられる。スクリュウの形状や寸法等は当業者によって適宜選択され得る。また、使用する押出機の回転数および吐出量は、押出機の容量等に応じて当業者によって適宜調節され得る。

40

**【0077】**

押出温度は、好ましくは260 ~ 300、より好ましくは270 ~ 290である。押出温度が260未満であると、ポリエステル樹脂組成物のチップが十分に溶融しないため均一なシートが得られないことがある。押出温度が300を超えると、ポリエステルの熱分解等により、DEIやエチレンテレフタレートの環状三量体等のオリゴマーが発生して、シートを汚染することがある。

**【0078】**

押出機中での滞留時間は、好ましくは3分間 ~ 20分間、より好ましくは5分間 ~ 15分間である。滞留時間が3分間未満であると、ポリエチレンテレフタレート樹脂(A)と、たわみ温度調整剤(B)との分配混合が不十分となり、シートの特性が低下することが

50

ある。また、溶融滞留時間が20分間を超えると、ポリエチレンテレフタレート樹脂(A)と、たわみ温度調整剤(B)との間でエステル交換反応が起る可能性があり、シートの耐衝撃性や耐熱性が低下することがある。

【0079】

冷却ロールは、好ましくは3本以上のロールが使用される。このようなロールの直径は好ましくは300mm~600mmである。

【0080】

得られる過冷却シートは、本発明の目的を損なわない程度で、熱処理や乾燥、表面処理等を施してもよい。また、この過冷却シートは必要に応じて当業者に公知の手段を用いて多層化されてもよい。このようにして得られる過冷却シートは、好ましくは0.15mm~2.5mmの厚みを有する。

10

【0081】

次いで、第2の工程として、上記過冷却シートが、ポリエステル樹脂組成物の補外ガラス転移開始温度以上、補外ガラス転移終了温度以下の温度に加熱することにより固相結晶化シートが作製される。

【0082】

ポリエステル樹脂組成物の補外ガラス転移開始温度はおよそ70~80であり、上記第2の工程における加熱は、例えば80に制御された恒温槽を用いて好ましくは5分間~10分間かけて行われる。

【0083】

このような加熱を通じて、第1の工程で得られた過冷却シートは、固体のまま非晶状態の分子が結晶成長し、固相結晶化シートに変化する。

20

【0084】

その後、第3の工程として、この固相結晶化シートは150以上220以下、より好ましくは170以上220以下の温度に加熱され、ポリエステル樹脂組成物の降温ガラス転移温度(Tg)未満の温度に設定された金型内で賦形かつ冷却される。

【0085】

上記第3の工程における加熱は、例えば400に制御されかつ上下に配置されたた熱ヒータ間で実施され好ましくは10秒間~20秒間かけて行われる。この加熱の後直ちに固相結晶化シートは、ポリエステル樹脂組成物の降温ガラス転移温度(Tg)未満の温度に設定された所定の金型内に入れられ、賦形かつ冷却が行われる。

30

【0086】

例えば、本発明のポリエステル樹脂組成物を用いて所定の形状を有する容器を作製する場合、上記金型内で賦形には、真空成形、圧空成形、スナップバック成形、レバーストローク成形、エアスリップ成形、プラグアシスト成形、熱盤成形またはこれらを組み合わせによる方法が用いられる。なお、成形品の絞り比(間口に対する深さ)は0.1~1.5であることが好ましい。これにより得られる容器について良好な容積および成形性が確保される。

【0087】

例えば、本発明のポリエステル樹脂組成物を用いて所定のシートまたはフィルムを一次加工品として作製してもよい。ここで、本明細書に用いる用語「シート」とは厚さが0.1mm以上の平板状のものを指していい、「フィルム」とは厚み0.1mm未満の平板状のものを指していい。このようなシートまたはフィルム状の一次加工品は、ポリエステル樹脂組成物を押出成形やプレス成形することによって調製することができる。

40

【実施例】

【0088】

以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。

【0089】

各実施例および比較例において採用した試験方法は以下の通りであった。

50

(結晶性の評価)

得られたシートについて7.5mg精秤し、アルミパンに封入後、DSC装置(パーキンエルマー社製ダイヤモンドDSC)を用い、1stRUNとして、昇温速度20/分で20から280まで昇温し、280で5分間保持した後、降温速度-20/分で280から20まで降温し、20で1分間保持した後、さらに2ndRUNとして、昇温速度20/分で20から280まで昇温した。1stRUNに観測されるポリ乳酸樹脂の冷結晶化エンタルピーの絶対値Hcc、2ndRUNに観測される結晶融解エンタルピーHmを求め、得られた値から、下記式により相対結晶化度(%)を求めた。

$$\text{相対結晶化度}(\%) = \{ (Hm - Hcc) / Hm \} \times 100$$

10

【0090】

(実施例1:樹脂組成物の調製およびシートの作製)

攪拌翼、窒素導入口、および減圧口を備えた反応装置に、テレフタル酸ジメチル90モル(17.48kg)、イソフタル酸ジメチル10モル(1.94kg)、エチレングリコール200モル(12.41kg)、ならびに触媒として酢酸亜鉛および二酸化ゲルマニウムを各々10gずつ仕込んだ。窒素気流下で180に加熱してエステル交換反応を行い、メタノールを留去した。4時間後にほぼ理論量のメタノールが留去されるのでその後270にまで昇温し、徐々に減圧して、0.1Torr~0.3Torrで5時間重合し、ポリマーを得た。

【0091】

20

得られたポリマーを<sup>1</sup>H-NMRにより分析した結果、ジカルボン酸残基の90モル%がテレフタル酸単位であり、10モル%がイソフタル酸単位であり、ジオール単位の100モル%がエチレングリコール単位であるポリエチレンテレフタレート(EA1)であったことを確認した。

【0092】

次いで、このポリエチレンテレフタレート(EA1)(たわみ温度調節剤(B)に相当)10重量部、およびポリエチレンテレフタレート(遠東新世紀株式会社製、テレフタル酸単位=100モル%;ポリエチレンテレフタレート樹脂(A)に相当)100重量部を2軸押し混練機に仕込み、シリンダー温度240~280の条件にて混練してポリエステル樹脂組成物となるペレットを得た。その後、このペレットをシリンダー温度280に設定した押し機にフィードして溶融軟化させた後、T-ダイより吐出させ、60に設定されたロールにより冷却して、厚さ0.3mmのシート(ES1)を得た。

30

【0093】

さらに、シート(ES1)を、90の恒温槽で1昼夜放置して、シート(ES1)中の(A)成分を結晶化させた状態にした。シートを構成するポリエステル樹脂組成物は、表面の浸出などは観察されず、良好な外観を示していた。また、シート(ES1)を構成するポリエステル樹脂組成物について、DSCによる相対結晶化度を測定した。得られた相対結晶化度は25%であった。

【0094】

シート(ES1)を、恒温油浴に浸漬して、温度による変化を観測したところ、100に加熱しても変形など認められなかった。さらに、シート(ES1)を、結晶化した状態において加熱したところ、205において5MPaに設定された圧縮空気の存在下でも変形可能であったことを確認した。また、その際の引張伸度は80%であった。得られた結果を表1に示す。

40

【0095】

(実施例2:樹脂組成物の調製およびシートの作製)

実施例1と同様にして作製したポリエチレンテレフタレート(EA1)(たわみ温度調節剤(B)に相当)10重量部、ポリエチレンテレフタレート(遠東新世紀株式会社製、テレフタル酸単位=100モル%;ポリエチレンテレフタレート樹脂(A)に相当)100重量部、炭酸カルシウム(結晶核剤)0.1重量部を2軸押し混練機に仕込んだこと

50

以外は、実施例 1 と同様にして厚さ 0.3 mm のシート ( E S 2 ) を作製した。

【 0 0 9 6 】

さらに、シート ( E S 2 ) を、75 の恒温槽で 1 昼夜放置して結晶化した状態にした。その後、シート ( E S 2 ) を構成するポリエステル樹脂組成物について、D S C による相対結晶化度を測定した。得られた相対結晶化度は 25 % であった。

【 0 0 9 7 】

シート ( E S 2 ) を、恒温油浴に浸漬して、温度による変化を観測したところ、100 に加熱しても変形など認められなかった。さらに、シート ( E S 2 ) を、結晶化した状態において加熱したところ、205 において 5 M P a に設定された圧縮空気の存在下でも変形可能であり、その際の引張伸度は 80 % であったことを確認した。このことから、このシート ( E S 2 ) は、205 における引張強度の最低値が 5 M P a 以下であり、かつこの引張強度が 5 M P a 以下を満たす温度での引張伸度が 50 % 以上であったことがわかる。得られた結果を表 1 に示す。

10

【 0 0 9 8 】

( 実施例 3 : 樹脂組成物の調製およびシートの作製 )

実施例 1 と同様にして作製したポリエチレンテレフタレート ( E A 1 ) ( たわみ温度調節剤 ( B ) に相当 ) 5 重量部、およびポリエチレンテレフタレート ( 遠東新世紀株式会社製、テレフタル酸単位 = 100 モル % ; ポリエチレンテレフタレート樹脂 ( A ) に相当 ) 100 重量部を 2 軸押出し混練機に仕込んだこと以外は、実施例 1 と同様にして厚さ 0.3 mm のシート ( E S 3 ) を作製した。

20

【 0 0 9 9 】

さらに、シート ( E S 3 ) を、100 の恒温槽で 1 昼夜放置して結晶化した状態にした。その後、シート ( E S 3 ) を構成するポリエステル樹脂組成物について、D S C による相対結晶化度を測定した。得られた相対結晶化度は 30 % であった。

【 0 1 0 0 】

シート ( E S 3 ) を、恒温油浴に浸漬して、温度による変化を観測したところ、100 に加熱しても変形など認められなかった。さらに、シート ( E S 3 ) を、結晶化した状態において加熱したところ、215 において 5 M P a に設定された圧縮空気の存在下でも変形可能であり、その際の引張伸度は 55 % であったことを確認した。このことから、このシート ( E S 3 ) は、205 における引張強度の最低値が 5 M P a 以下であり、かつこの引張強度が 5 M P a 以下を満たす温度での引張伸度が 50 % 以上であったことがわかる。得られた結果を表 1 に示す。

30

【 0 1 0 1 】

( 実施例 4 : 樹脂組成物の調製およびシートの作製 )

実施例 1 と同様にして作製したポリエチレンテレフタレート ( E A 1 ) ( たわみ温度調節剤 ( B ) に相当 ) 20 重量部、およびポリエチレンテレフタレート ( 遠東新世紀株式会社製、テレフタル酸単位 = 100 モル % ; ポリエチレンテレフタレート樹脂 ( A ) に相当 ) 100 重量部を 2 軸押出し混練機に仕込んだこと以外は、実施例 1 と同様にして厚さ 0.3 mm のシート ( E S 4 ) を作製した。

【 0 1 0 2 】

さらに、シート ( E S 4 ) を、80 の恒温槽で 1 昼夜放置して結晶化した状態にした。その後、シート ( E S 4 ) を構成するポリエステル樹脂組成物について、D S C による相対結晶化度を測定した。得られた相対結晶化度は 14 % であった。

40

【 0 1 0 3 】

シート ( E S 4 ) を、恒温油浴に浸漬して、温度による変化を観測したところ、100 に加熱しても変形など認められなかった。さらに、シート ( E S 4 ) を、結晶化した状態において加熱したところ、165 において 5 M P a に設定された圧縮空気の存在下でも変形可能であり、その際の引張伸度は 200 % であったことを確認した。このことから、このシート ( E S 4 ) は、205 における引張強度の最低値が 5 M P a 以下であり、かつこの引張強度が 5 M P a 以下を満たす温度での引張伸度が 50 % 以上であったことが

50

わかる。得られた結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 4 】

(実施例 5 : 樹脂組成物の調製およびシートの作製)

攪拌翼、窒素導入口、および減圧口を備えた反応装置に、テレフタル酸ジメチル 80 モル ( 1 5 . 5 4 k g )、イソフタル酸ジメチル 20 モル ( 3 . 8 8 k g )、エチレングリコール 200 モル ( 1 2 . 4 1 k g )、ならびに触媒として酢酸亜鉛および二酸化ゲルマニウムを各々 10 g ずつ仕込んだこと以外は実施例 1 と同様にして、ポリマーを得た。

【 0 1 0 5 】

得られたポリマーを  $^1\text{H-NMR}$  により分析した結果、ジカルボン酸残基の 80 モル % がテレフタル酸単位であり、20 モル % がイソフタル酸単位であり、ジオール単位の 100 モル % がエチレングリコール単位であるポリエステル ( ポリエチレンテレフタレート ( E A 5 ) という ) であったことを確認した。

10

【 0 1 0 6 】

次いで、このポリエチレンテレフタレート ( E A 5 ) ( たわみ温度調節剤 ( B ) に相当 ) 20 重量部、およびポリエチレンテレフタレート ( 遠東新世紀株式会社製、テレフタル酸単位 = 100 モル % ; ポリエチレンテレフタレート樹脂 ( A ) に相当 ) 100 重量部を 2 軸押出し混練機に仕込んだこと以外は、実施例 1 と同様にして厚さ 0 . 3 mm のシート ( E S 5 ) を作製した。

【 0 1 0 7 】

さらに、シート ( E S 5 ) を、85 の恒温槽で 1 昼夜放置して結晶化した状態にした。その後、シート ( E S 5 ) を構成するポリエステル樹脂組成物について、DSC による相対結晶化度を測定した。得られた相対結晶化度は 22 % であった。

20

【 0 1 0 8 】

シート ( E S 5 ) を、恒温油浴に浸漬して、温度による変化を観測したところ、100 に加熱しても変形など認められなかった。さらに、シート ( E S 5 ) を、結晶化した状態において加熱したところ、190 において 5 MPa に設定された圧縮空気の存在下でも変形可能であり、その際の引張伸度は 100 % であったことを確認した。このことから、このシート ( E S 5 ) は、205 における引張強度の最低値が 5 MPa 以下であり、かつこの引張強度が 5 MPa 以下を満たす温度での引張伸度が 50 % 以上であったことがわかる。得られた結果を表 1 に示す。

30

【 0 1 0 9 】

(実施例 6 : 樹脂組成物の調製およびシートの作製)

実施例 1 で作製したポリエチレンテレフタレート ( E A 1 ) の代わりに、非晶性ポリエステル樹脂 ( 東洋紡株式会社製、バイロン 270 ) ( たわみ温度調整剤 ( B ) に相当 ) 10 重量部を用い、これをポリエチレンテレフタレート ( 遠東新世紀株式会社製、テレフタル酸単位 = 100 モル % ; ポリエチレンテレフタレート樹脂 ( A ) に相当 ) 100 重量部を 2 軸押出し混練機に仕込んだこと以外は、実施例 1 と同様にして厚さ 0 . 3 mm のシート ( E S 6 ) を作製した。

【 0 1 1 0 】

さらに、シート ( E S 6 ) を、85 の恒温槽で 1 昼夜放置して結晶化した状態にした。その後、シート ( E S 6 ) を構成するポリエステル樹脂組成物について、DSC による相対結晶化度を測定した。得られた相対結晶化度は 21 % であった。

40

【 0 1 1 1 】

シート ( E S 6 ) を、恒温油浴に浸漬して、温度による変化を観測したところ、100 に加熱しても変形など認められなかった。さらに、シート ( E S 6 ) を、結晶化した状態において加熱したところ、160 において 5 MPa に設定された圧縮空気の存在下でも変形可能であり、その際の引張伸度は 200 % であったことを確認した。このことから、このシート ( E S 6 ) は、205 における引張強度の最低値が 5 MPa 以下であり、かつこの引張強度が 5 MPa 以下を満たす温度での引張伸度が 50 % 以上であったことがわかる。得られた結果を表 1 に示す。

50

## 【0112】

(実施例7：樹脂組成物の調製およびシートの作製)

実施例1で作製したポリエチレンテレフタレート(EA1)の代わりに、非晶性ポリエステル樹脂(東洋紡株式会社製、バイロン270；ガラス転移温度67) (たわみ温度調整剤(B)に相当)20重量部を用い、これをポリエチレンテレフタレート(遠東新世紀株式会社製、テレフタル酸単位=100モル%；ポリエチレンテレフタレート樹脂(A)に相当)100重量部を2軸押し混練機に仕込んだこと以外は、実施例1と同様にして厚さ0.3mmのシート(ES7)を作製した。

## 【0113】

さらに、シート(ES7)を、85の恒温槽で1昼夜放置して結晶化した状態にした。その後、シート(ES7)を構成するポリエステル樹脂組成物について、DSCによる相対結晶化度を測定した。得られた相対結晶化度は20%であった。

10

## 【0114】

シート(ES7)を、恒温油浴に浸漬して、温度による変化を観測したところ、100に加熱しても変形など認められなかった。さらに、シート(ES7)を、結晶化した状態において加熱したところ、170において5MPaに設定された圧縮空気の存在下でも変形可能であり、その際の引張伸度は80%であったことを確認した。このことから、このシート(ES7)は、205における引張強度の最低値が5MPa以下であり、かつこの引張強度が5MPa以下を満たす温度での引張伸度が50%以上であったことがわかる。得られた結果を表1に示す。

20

## 【0115】

(実施例8：樹脂組成物の調製およびシートの作製)

実施例1で作製したポリエチレンテレフタレート(EA1)の代わりに、結晶性ポリエステル樹脂(東洋紡株式会社製、バイロンGM-925；融点：166) (たわみ温度調整剤(B)に相当)10重量部を用い、これをポリエチレンテレフタレート(遠東新世紀株式会社製、テレフタル酸単位=100モル%；ポリエチレンテレフタレート樹脂(A)に相当)100重量部を2軸押し混練機に仕込んだこと以外は、実施例1と同様にして厚さ0.3mmのシート(ES8)を作製した。

## 【0116】

さらに、シート(ES8)を、75の恒温槽で1昼夜放置して結晶化した状態にした。その後、シート(ES8)を構成するポリエステル樹脂組成物について、DSCによる相対結晶化度を測定した。得られた相対結晶化度は27%であった。

30

## 【0117】

シート(ES8)を、恒温油浴に浸漬して、温度による変化を観測したところ、100に加熱しても変形など認められなかった。さらに、シート(ES8)を、結晶化した状態において加熱したところ、190において5MPaに設定された圧縮空気の存在下でも変形可能であり、その際の引張伸度は110%であったことを確認した。このことから、このシート(ES8)は、205における引張強度の最低値が5MPa以下であり、かつこの引張強度が5MPa以下を満たす温度での引張伸度が50%以上であったことがわかる。得られた結果を表1に示す。

40

## 【0118】

(実施例9：樹脂組成物の調製およびシートの作製)

実施例1で作製したポリエチレンテレフタレート(EA1)の代わりに、結晶性ポリエステル樹脂(東洋紡株式会社製、バイロンSI-173) (たわみ温度調整剤(B)に相当)10重量部を用い、これをポリエチレンテレフタレート(遠東新世紀株式会社製、テレフタル酸単位=100モル%；ポリエチレンテレフタレート樹脂(A)に相当)100重量部を2軸押し混練機に仕込んだこと以外は、実施例1と同様にして厚さ0.3mmのシート(ES9)を作製した。

## 【0119】

さらに、シート(ES9)を、75の恒温槽で1昼夜放置して結晶化した状態にした

50

。その後、シート（E S 9）を構成するポリエステル樹脂組成物について、D S Cによる相対結晶化度を測定した。得られた相対結晶化度は29%であった。

【0120】

シート（E S 9）を、恒温油浴に浸漬して、温度による変化を観測したところ、100に加熱しても変形など認められなかった。さらに、シート（E S 9）を、結晶化した状態において加熱したところ、200において5MPaに設定された圧縮空気の存在下でも変形可能であり、その際の引張伸度は110%であったことを確認した。このことから、このシート（E S 9）は、205における引張強度の最低値が5MPa以下であり、かつこの引張強度が5MPa以下を満たす温度での引張伸度が50%以上であったことがわかる。得られた結果を表1に示す。

10

【0121】

（実施例10：樹脂組成物の調製およびシートの作製）

実施例1で作製したポリエチレンテレフタレート（E A 1）の代わりに、結晶性ポリエステル樹脂（D I C株式会社製、ポリサイザーA55）（たわみ温度調整剤（B）に相当）15重量部を用い、これをポリエチレンテレフタレート（遠東新世紀株式会社製、テレフタル酸単位=100モル%；ポリエチレンテレフタレート樹脂（A）に相当）100重量部を2軸押し混練機に仕込んだこと以外は、実施例1と同様にして厚さ0.3mmのシート（E S 10）を作製した。

【0122】

さらに、シート（E S 10）を、70の恒温槽で1昼夜放置して結晶化した状態にした。その後、シート（E S 10）を構成するポリエステル樹脂組成物について、D S Cによる相対結晶化度を測定した。得られた相対結晶化度は30%であった。

20

【0123】

シート（E S 10）を、恒温油浴に浸漬して、温度による変化を観測したところ、100に加熱しても変形など認められなかった。さらに、シート（E S 10）を、結晶化した状態において加熱したところ、210において5MPaに設定された圧縮空気の存在下でも変形可能であり、その際の引張伸度は100%であったことを確認した。このことから、このシート（E S 10）は、205における引張強度の最低値が5MPa以下であり、かつこの引張強度が5MPa以下を満たす温度での引張伸度が50%以上であったことがわかる。得られた結果を表1に示す。

30

【0124】

（実施例11：樹脂組成物の調製およびシートの作製）

実施例1と同様にしてポリエチレンテレフタレート（E A 1）を作製した。

【0125】

一方、攪拌翼、窒素導入口、および減圧口を備えた反応装置に、テレフタル酸ジメチル95モル（18.45kg）、イソフタル酸ジメチル5モル（0.97kg）、エチレングリコール200モル（12.41kg）、ならびに触媒として酢酸亜鉛および二酸化ゲルマニウムを各々10gずつ仕込んだ。窒素気流下で180に加熱してエステル交換反応を行い、メタノールを留去した。4時間後にほぼ理論量のメタノールが留去されるのでその後270にまで昇温し、徐々に減圧して、0.1Torr~0.3Torrで5時間重合しポリマーを得た。得られたポリマーを<sup>1</sup>H-NMRにより分析した結果、ジカルボン酸残基の95モル%がテレフタル酸単位であり、5モル%がイソフタル酸単位であり、ジオール単位の100モル%がエチレングリコール単位であるポリエステル（ポリエチレンテレフタレート（E A 11）という）であったことを確認した。

40

【0126】

このようにして得られたポリエチレンテレフタレート（E A 1）（たわみ温度調整剤（B）に相当）10重量部、およびポリエチレンテレフタレート（E A 11）（ポリエステルテレフタレート（A）に相当）を2軸押し混練機に仕込んだこと以外は、実施例1と同様にして厚さ0.3mmのシート（E S 11）を作製した。

【0127】

50

さらに、シート（E S 1 1）を、85 の恒温槽で1昼夜放置して結晶化した状態にした。その後、シート（E S 1 1）を構成するポリエステル樹脂組成物について、D S Cによる相対結晶化度を測定した。得られた相対結晶化度は23%であった。

【0128】

シート（E S 1 1）を、恒温油浴に浸漬して、温度による変化を観測したところ、100 に加熱しても変形など認められなかった。さらに、シート（E S 1 1）を、結晶化した状態において加熱したところ、190 において5 M P aに設定された圧縮空気の存在下でも変形可能であり、その際の引張伸度は100%であったことを確認した。このことから、このシート（E S 1 1）は、205 における引張強度の最低値が5 M P a以下であり、かつこの引張強度が5 M P a以下を満たす温度での引張伸度が50%以上であったことがわかる。得られた結果を表1に示す。

10

【0129】

（実施例12：樹脂組成物の調製およびシートの作製）

実施例1と同様にして作製したポリエチレンテレフタレート（E A 1）（たわみ温度調節剤（B）に相当）10重量部、ポリエチレンテレフタレート（遠東新世紀株式会社製、テレフタル酸単位 = 100モル%；ポリエチレンテレフタレート樹脂（A）に相当）100重量部、アセチル化ノグリセリド（可塑剤）（理研ビタミン株式会社製リケマールP L - 004）2重量部を2軸押出し混練機に仕込んだこと以外は、実施例1と同様にして厚さ0.3mmのシート（E S 1 2）を作製した。

【0130】

20

さらに、シート（E S 1 2）を、85 の恒温槽で1昼夜放置して結晶化した状態にした。シート（E S 1 2）の表面には浸出などなく、良好な外観を示しており、ヘイズ値は3.5%であった。なお、ヘイズ値は、J I S K 7136「プラスチック - 透明材料のヘイズの求め方」に準拠して、ヘイズメーターにより測定された。その後、シート（E S 1 2）を構成するポリエステル樹脂組成物について、D S Cによる相対結晶化度を測定した。得られた相対結晶化度は22%であった。

【0131】

シート（E S 1 2）を、恒温油浴に浸漬して、温度による変化を観測したところ、100 に加熱しても変形など認められなかった。さらに、シート（E S 1 2）を、結晶化した状態において加熱したところ、190 において5 M P aに設定された圧縮空気の存在下でも変形可能であり、その際の引張伸度は120%であったことを確認した。このことから、このシート（E S 1 2）は、205 における引張強度の最低値が5 M P a以下であり、かつこの引張強度が5 M P a以下を満たす温度での引張伸度が50%以上であったことがわかる。得られた結果を表1に示す。

30

【0132】

（実施例13：樹脂組成物の調製およびシートの作製）

実施例1と同様にして作製したポリエチレンテレフタレート（E A 1）（たわみ温度調節剤（B）に相当）10重量部、ポリエチレンテレフタレート（遠東新世紀株式会社製、テレフタル酸単位 = 100モル%；ポリエチレンテレフタレート樹脂（A）に相当）100重量部、プロピレングリコール脂肪酸エステル（可塑剤）（理研ビタミン株式会社製リケマールP L - 100）2重量部を2軸押出し混練機に仕込んだこと以外は、実施例1と同様にして厚さ0.3mmのシート（E S 1 3）を作製した。

40

【0133】

さらに、シート（E S 1 3）を、75 の恒温槽で1昼夜放置して結晶化した状態にした。シート（E S 1 2）の表面には浸出などなく、良好な外観を示しており、ヘイズ値は3.5%であった。その後、シート（E S 1 3）を構成するポリエステル樹脂組成物について、D S Cによる相対結晶化度を測定した。得られた相対結晶化度は23%であった。

【0134】

シート（E S 1 3）を、恒温油浴に浸漬して、温度による変化を観測したところ、100 に加熱しても変形など認められなかった。さらに、シート（E S 1 3）を、結晶化し

50

た状態において加熱したところ、190 において5 MP aに設定された圧縮空気の存在下でも変形可能であり、その際の引張伸度は130%であったことを確認した。このことから、このシート(ES13)は、205 における引張強度の最低値が5 MP a以下であり、かつこの引張強度が5 MP a以下を満たす温度での引張伸度が50%以上であったことがわかる。得られた結果を表1に示す。

#### 【0135】

(実施例14：樹脂組成物の調製およびシートの作製)

実施例1と同様にして作製したポリエチレンテレフタレート(EA1)(たわみ温度調節剤(B)に相当)10重量部、ポリエチレンテレフタレート(遠東新世紀株式会社製、テレフタル酸単位=100モル%;ポリエチレンテレフタレート樹脂(A)に相当)100重量部、脂肪酸トリグリセリド(可塑剤)(理研ビタミン株式会社製アクターM1)2重量部を2軸押し混練機に仕込んだこと以外は、実施例1と同様にして厚さ0.3mmのシート(ES14)を作製した。

#### 【0136】

さらに、シート(ES14)を、75 の恒温槽で1昼夜放置して結晶化した状態にした。シート(ES14)の表面には浸出などなく、良好な外観を示しており、ヘイズ値は3.5%であった。その後、シート(ES14)を構成するポリエステル樹脂組成物について、DSCによる相対結晶化度を測定した。得られた相対結晶化度は21%であった。

#### 【0137】

シート(ES14)を、恒温油浴に浸漬して、温度による変化を観測したところ、100 に加熱しても変形など認められなかった。さらに、シート(ES13)を、結晶化した状態において加熱したところ、190 において5 MP aに設定された圧縮空気の存在下でも変形可能であり、その際の引張伸度は125%であったことを確認した。このことから、このシート(ES13)は、205 における引張強度の最低値が5 MP a以下であり、かつこの引張強度が5 MP a以下を満たす温度での引張伸度が50%以上であったことがわかる。得られた結果を表1に示す。

#### 【0138】

(比較例1：樹脂組成物の調製およびシートの作製)

ポリエチレンテレフタレート(遠東新世紀株式会社製、テレフタル酸単位=100モル%)を2軸押し混練機に仕込み、シリンダー温度240 ~ 280 の条件にて混練して、ポリエチレンテレフタレート樹脂(A)のみからなるポリエステル樹脂組成物のペレットを得た。

#### 【0139】

次いで、このペレットをシリンダー温度280 に設定した押し機にフィードして溶融軟化させた後、T-ダイより吐出させ、60 に設定されたロールにより冷却して、厚さ0.3mmのシート(CS1)を得た。

#### 【0140】

さらに、シート(CS1)を、135 の恒温槽で1昼夜放置して結晶化した状態にした。その後、シート(CS1)を構成するポリエステル樹脂組成物について、DSCによる相対結晶化度を測定した。得られた相対結晶化度は35%であった。

#### 【0141】

シート(CS1)を、恒温油浴に浸漬して、温度による変化を観測したところ、100 に加熱しても変形など認められなかった。さらに、シート(CS1)を、結晶化した状態において加熱したところ、230 において5 MP aに設定された圧縮空気の存在下でも変形することができなかった。また、250 を超えてポリエチレンテレフタレートの融解が始まってからは引張強度が急激に低下したが、溶融によるドロウダウンのため自重で変形し、引張伸度は計測不能であった。すなわち、このシート(CS1)を構成するポリエステル樹脂組成物は、結晶化状態で引張強度の最低値が5 MP a以下であり、かつこの引張強度が5 MP a以下を満たす温度での引張伸度が50%以上であるものではなかった。得られた結果を表1に示す。

## 【0142】

(比較例2：樹脂組成物の調製およびシートの作製)

実施例1と同様にして作製したポリエチレンテレフタレート(EA1)3重量部、およびポリエチレンテレフタレート(遠東新世紀株式会社製、テレフタル酸単位=100モル%)100重量部、を2軸押し混練機に仕込んだこと以外は、実施例1と同様にして厚さ0.3mmのシート(CS2)を作製した。

## 【0143】

さらに、シート(CS2)を、90の恒温槽で1昼夜放置して結晶化した状態にした。シート(CS2)の表面には浸出などなく、良好な外観を示していた。その後、シート(CS2)を構成するポリエステル樹脂組成物について、DSCによる相対結晶化度を測定した。得られた相対結晶化度は29%であった。

10

## 【0144】

シート(CS2)を、恒温油浴に浸漬して、温度による変化を観測したところ、100に加熱しても変形など認められなかった。さらに、シート(CS2)を、結晶化した状態において加熱したところ、230において5MPaに設定された圧縮空気の存在下でも変形することができなかった。また、250を超えてポリエチレンテレフタレートの融解が始まってからは引張強度が急激に低下したが、溶融によるドロウダウンのため自重で変形し、引張伸度は計測不能であった。すなわち、このシート(CS2)を構成するポリエステル樹脂組成物は、結晶化状態で引張強度の最低値が5MPa以下であり、かつこの引張強度が5MPa以下を満たす温度での引張伸度が50%以上であるものではなかった。得られた結果を表1に示す。

20

## 【0145】

(比較例3：樹脂組成物の調製およびシートの作製)

実施例1と同様にして作製したポリエチレンテレフタレート(EA1)35重量部、およびポリエチレンテレフタレート(遠東新世紀株式会社製、テレフタル酸単位=100モル%)100重量部、を2軸押し混練機に仕込んだこと以外は、実施例1と同様にして厚さ0.3mmのシート(CS3)を作製した。

## 【0146】

さらに、シート(CS3)を、80の恒温槽で1昼夜放置して結晶化した状態にした。シート(CS3)の表面には浸出などなく、良好な外観を示していた。その後、シート(CS3)を構成するポリエステル樹脂組成物について、DSCによる相対結晶化度を測定した。得られた相対結晶化度は8%であった。

30

## 【0147】

シート(CS3)を、恒温油浴に浸漬して、温度による変化を観測したところ、100に加熱すると幾分変形が認められた。この結晶化した状態におけるシート(CS3)を加熱したところ、5MPaに設定された圧縮空気でも変形可能な温度は125であった。得られた結果を表1に示す。

## 【0148】

(比較例4：樹脂組成物の調製およびシートの作製)

攪拌翼、窒素導入口、および減圧口を備えた反応装置に、テレフタル酸ジメチル70モル(13.60kg)、イソフタル酸ジメチル30モル(5.82kg)、エチレングリコール200モル(12.41kg)、ならびに触媒として酢酸亜鉛および二酸化ゲルマニウムを各々10gずつ仕込んだ。窒素気流下で180に加熱してエステル交換反応を行い、メタノールを留去した。4時間後にほぼ理論量のメタノールが留去されるのでその後270まで昇温し、徐々に減圧し、0.1Torr~0.3Torrで5時間重合し、ポリマーを得た。

40

## 【0149】

得られたポリマーを<sup>1</sup>H-NMRにより分析した結果、ジカルボン酸残基の70モル%がテレフタル酸単位であり、30モル%がイソフタル酸単位であり、ジオール単位の100モル%がエチレングリコール単位であるポリエステル(ポリエチレンテレフタレート(

50

CA4)という)であったことを確認した。

【0150】

次いで、このポリエチレンテレフタレート(CA4)20重量部、およびポリエチレンテレフタレート(遠東新世紀株式会社製、テレフタル酸単位=100モル%)100重量部、を2軸押し混練機に仕込んだこと以外は、実施例1と同様にして厚さ0.3mmのシート(CS4)を作製した。

【0151】

さらに、シート(CS4)を、90の恒温槽で1昼夜放置して結晶化した状態にした。シート(CS4)の表面には浸出などなく、良好な外観を示していた。その後、シート(CS4)を構成するポリエステル樹脂組成物について、DSCによる相対結晶化度を測定した。得られた相対結晶化度は8%であった。

10

【0152】

シート(CS4)を、恒温油浴に浸漬して、温度による変化を観測したところ、100に加熱すると幾分変形が認められた。この結晶化した状態におけるシート(CS4)を加熱したところ、5MPaに設定された圧縮空気でも変形可能な温度は135であった。得られた結果を表1に示す。

【0153】

【 表 1 】

	ポリエチレンテレフタレート樹脂(A)				ポリエチレンテレフタレート樹脂組成物				ポリエステル成形体			
	ポリエチレンテレフタレート樹脂(A)		たわみ温度調整剤(B)		結晶核剤		可塑剤		100℃下での変形	相対結晶化度(%)	引張強度の最低値と引張伸度との条件	
	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部				
実施例1	市販PET	100	PET(EA1)	10					25	なし	満たす	
実施例2	市販PET	100	PET(EA1)	10	炭酸Ca	0.1			25	なし	満たす	
実施例3	市販PET	100	PET(EA1)	5					30	なし	満たす	
実施例4	市販PET	100	PET(EA1)	20					14	なし	満たす	
実施例5	市販PET	100	PET(EA5)	20					22	なし	満たす	
実施例6	市販PET	100	非晶性(バイロン270)	10					21	なし	満たす	
実施例7	市販PET	100	非晶性(バイロン270)	20					20	なし	満たす	
実施例8	市販PET	100	結晶性(バイロンGM-925)	10					27	なし	満たす	
実施例9	市販PET	100	結晶性(バイロンSI-173)	10					29	なし	満たす	
実施例10	市販PET	100	結晶性(ポリサイザーA55)	15					30	なし	満たす	
実施例11	PET(EA11)	100	PET(EA1)	10					23	なし	満たす	
実施例12	市販PET	100	PET(EA1)	10			AM	2	22	なし	満たす	
実施例13	市販PET	100	PET(EA1)	10			PGE	2	23	なし	満たす	
実施例14	市販PET	100	PET(EA1)	10			TR	2	21	なし	満たす	
比較例1	市販PET	100							35	なし	満たさない	
比較例2	市販PET	100	PET(EA1)	3					29	なし	満たさない	
比較例3	市販PET	100	PET(EA1)	35					8	あり	満たさない	
比較例4	市販PET	100	PET(CA4)	20					8	あり	満たさない	

市販PET: 遠東紡社製、テレフタル酸単位=100モル%  
 PET(EA1): ジカルボン酸残基の90モル%がテレフタル酸単位であり、10モル%がイソフタル酸単位であり、ジオール単位の100モル%がエチレングリコール単位であるPET  
 PET(EA5): ジカルボン酸残基の95モル%がテレフタル酸単位であり、5モル%がイソフタル酸単位であり、ジオール単位の100モル%がエチレングリコール単位であるPET  
 PET(EA11): ジカルボン酸残基の95モル%がテレフタル酸単位であり、5モル%がイソフタル酸単位であり、ジオール単位の100モル%がエチレングリコール単位であるPET  
 PET(CA4): ジカルボン酸残基の70モル%がテレフタル酸単位であり、30モル%がイソフタル酸単位であり、ジオール単位の100モル%がエチレングリコール単位であるPET  
 引張強度の最低値と引張伸度との条件: 205℃における引張強度の最低値が5MPa以下であり、かつこの引張強度が5MPa以下の引張伸度が50%以上であること  
 AM: アセチル化モノグリセリド  
 PGE: プロピレングリコール脂肪酸エステル  
 TR: 脂肪酸トリグリセリド

【 0 1 5 4 】

10

20

30

40

50

表 1 に示すように、実施例 1 ~ 14 で得られたポリエステル樹脂組成物は、比較例 1 ~ 4 のものと比較して、成形性および耐熱性に優れるものであったことがわかる。

【0155】

(実施例 15 : 容器の作製)

実施例 2 で得られた結晶化状態にしたシート状のポリエステル樹脂組成物を用いて、真空圧空成形により、容器 (幅 150 mm、奥行き 100 mm、深さ 40 mm、容積約 600 ml) を作製した。なお、真空圧空成形条件は、結晶化したポリエステル樹脂組成物の温度が 205 になるように加熱して軟化させた後、室温で放置された金型で成型して、容器状のポリエステル樹脂成形体を得た。このポリエステル樹脂成形体は、表面の浸出などなく、良好な外観、良好な成形性を示しており、透明性は高く、ヘイズ値は 4.3% であった。また、DSC より測定された結晶化度は 35.6% であった。この容器状のポリエステル樹脂成形体に水を入れ、1500 W 設定の電子レンジで 2 分間加熱したところ、加熱による容器の形状変化は観察されなかった。

10

【0156】

(実施例 16 : 容器の作製)

実施例 12 で得られたシート状のポリエステル樹脂組成物を用いて、真空圧空成形により容器 (幅 150 mm、奥行き 100 mm、深さ 40 mm、容積約 600 ml) を作製した。なお、真空圧空成形条件は、ポリエステル樹脂組成物の温度が 190 になるように加熱して軟化させた後、60 に加熱した金型で成型して、容器状のポリエステル樹脂成形体を得た。このポリエステル樹脂成形体は、表面の浸出などなく、良好な外観、良好な成形性を示しており、非常に透明性は高く、ヘイズ値は 4.5% であった。また、DSC より測定された結晶化度は 34.9% であった。この容器状のポリ乳酸樹脂成形品に水を入れ、1500 W 設定の電子レンジで 2 分間加熱したところ、加熱による容器の形状変化も変形もいずれも観察されなかった。

20

【産業上の利用可能性】

【0157】

本発明は、耐熱性が所望される種々の用途、例えば、電子レンジでの加熱が可能な食品容器の構成材料として用いられる。これにより、樹脂成形分野、食品分野等において有用である。

【要約】

30

【課題】 設備などの増設の負荷が無く、成形性かつ耐熱性に優れる熱成形品を得ることができるポリエステル樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 本発明のポリエステル樹脂組成物は、ポリエチレンテレフタレート樹脂 (A) およびたわみ温度調整剤 (B) を含む。ここで、ポリエチレンテレフタレート樹脂 (A) が結晶化可能であり、かつポリエチレンテレフタレート樹脂が結晶化した際、ポリエステル樹脂組成物の 150 ~ 220 の温度領域での引張強度の最低値が 5 MPa 以下であり、かつ該温度領域での引張伸度が 50% 以上である。

【選択図】 なし

フロントページの続き

審査官 小森 勇

(56)参考文献 特開平5 - 163372 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 67/02

C08K 5/103