

(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2004-35694

(P2004-35694A)

(43) 公開日 平成16年2月5日(2004.2.5)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>C08J 9/12</b>	C08J 9/12 CFD	4F074
<b>C08G 63/16</b>	C08G 63/16	4J002
<b>C08K 3/00</b>	C08K 3/00	4J029
<b>C08K 5/00</b>	C08K 5/00	
<b>C08L 67/02</b>	C08L 67/02	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2002-193788 (P2002-193788)	(71) 出願人	000000952 カネボウ株式会社 東京都墨田区墨田五丁目17番4号
(22) 出願日	平成14年7月2日(2002.7.2)	(71) 出願人	596154239 カネボウ合繊株式会社 大阪府大阪市北区梅田一丁目2番2号
		(71) 出願人	000004466 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
		(72) 発明者	川辺 雅之 山口県防府市鐘紡町4番1号カネボウ合繊株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発泡ポリエステルシート

## (57) 【要約】

【課題】 P S 発泡体と同等の耐熱性、軽量性、成形加工性に優れた発泡ポリエステルシートを提供する。

【解決手段】 ( a ) テレフタル酸を主たる酸成分とし、スピログリコールおよびエチレングリコールをグリコール成分とするポリエステル樹脂であって、ガラス転移温度が 9 0 以上のポリエステル樹脂 1 0 0 重量部、( b ) ガラス、鉱物質材料、有機酸、有機酸の C a 塩、Z n 塩、M g 塩、B a 塩、A l 塩、P b 塩および M n 塩並びに有機酸のエステルよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物 0 . 0 1 ~ 5 重量部とを含有する樹脂組成物からなり、密度が 0 . 0 1 ~ 1 . 2 0 g / c m <sup>3</sup> である発泡ポリエステルシート。

【選択図】 なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

(a) テレフタル酸を主たる酸成分とし、スピログリコールおよびエチレングリコールをグリコール成分とするポリエステル樹脂であって、ガラス転移温度が90以上のポリエステル樹脂100重量部と、(b) ガラス、鉱物質材料、有機酸、有機酸のCa塩、Zn塩、Mg塩、Ba塩、Al塩、Pb塩およびMn塩並びに有機酸のエステルよりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物0.01~5重量部とを含有する樹脂組成物からなり、密度が0.01~1.20g/cm<sup>3</sup>である発泡ポリエステルシート。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

10

**【発明の属する技術分野】**

本発明は、発泡ポリエステルシートに関し、更に詳しくは耐熱性、軽量性、成形加工性に優れた発泡ポリエステルシートに関するものである。

**【0002】****【従来技術】**

プラスチック製発泡体は軽量性、緩衝性、成形加工性に優れており、包装材および梱包材として多量に使用されている。その中でも耐熱性が必要とされる食品包装容器には、ポリスチレン(以下PSと記す)発泡成形体が主に使用されてきた。

**【0003】**

近年、PS発泡成形体からは安全衛生性に問題があるスチレンモノマーおよびスチレンジイマーが内容物に溶出することが確認され、代替素材としてポリオレフィン樹脂発泡体や紙容器が検討されている。しかしながら、ポリオレフィン樹脂発泡体は耐油性が悪く、またポリオレフィン樹脂特有の臭気内容物につく問題があり、紙容器は断熱性および強度の点でプラスチック製発泡体には劣っている。

20

**【0004】**

一方、ポリエチレンテレフタレート(以下PETと記す)に代表されるポリエステルは、優れた機械的特性、耐熱性、耐薬品性を有するためにボトル、フィルム、シート、繊維として広く使用されている。また、特開平2-265725号公報、特開平3-200843号公報にはポリエステル樹脂組成物からなる発泡シートが提案されている。しかしながら、これらのPETを主体とするポリエステル発泡体の耐熱性は前記PS発泡体よりも低く、耐熱性を必要とされる用途には使用されていないのが現状である。

30

**【0005】**

このような問題点を解決する方法として、特開平3-239527号公報には、PETを主体とする発泡ポリエステルシートを結晶化させることにより耐熱温度を高める方法が提案されているが、この方法によると特別なポリエステル発泡体の結晶化装置が必要であり実用的ではない。

**【0006】**

本発明者らは、テレフタル酸を主たる酸成分とし、スピログリコールおよびエチレングリコールをグリコール成分とするポリエステル樹脂であって、ガラス転移温度が90以上のポリエステル樹脂を使用することによりPS発泡体と同等の耐熱性、軽量性、成形加工性に優れた発泡ポリエステルシートが得られることを見出し本発明に到達した。

40

**【0007】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明の目的は、上記の従来技術の問題点を解消し、PS発泡体と同等の耐熱性、軽量性、成形加工性に優れた発泡ポリエステルシートを提供することにある。

**【0008】****【課題を解決するための手段】**

上記目的は、(a) テレフタル酸を主たる酸成分とし、スピログリコールおよびエチレングリコールをグリコール成分とするポリエステル樹脂であって、ガラス転移温度が90以上のポリエステル樹脂100重量部と、(b) ガラス、鉱物質材料、有機酸、有機酸の

50

Ca 塩、Zn 塩、Mg 塩、Ba 塩、Al 塩、Pb 塩およびMn 塩並びに有機酸のエステルよりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物0.01~5重量部とを含有する樹脂組成物からなり、密度が0.01~1.20 g/cm<sup>3</sup>である発泡ポリエステルシートによって達成される。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明のポリエステル樹脂は、DSC(示差走査熱量計)を用いて昇温速度10 /分にて測定したガラス転移温度が90 以上のものである。好ましくは100 以上、より好ましくは110 以上のものである。ガラス転移温度が90 より低い場合は、得られる発泡ポリエステルシートおよびそれからなる成形品の耐熱性が不十分である。

10

【0010】

本発明で用いられるガラス転移温度が90 以上のポリエステル樹脂は、ジカルボン酸成分とグリコール成分とを公知の方法によって重縮合せしめて得られるものであり、テレフタル酸とスピログリコールおよびエチレングリコールからなる共重合ポリエステルである。ガラス転移温度が90 以上となるためには、スピログリコールの含有量はグリコール成分全体の20モル%以上であることが必要となる。また、実質的に非晶質のポリエステルであることが高い発泡倍率を有する発泡ポリエステルシートが得られることから好ましい。

【0011】

本発明で用いられるガラス転移温度が90 以上のポリエステル樹脂は、極限粘度が0.6~1.0 dl/gの範囲にあることが好ましい。極限粘度を0.6 dl/g以上にすることで均一且つ微細な発泡セルが形成するので好ましい。また、極限粘度1.0 dl/gを超えるポリエステル樹脂の製造は困難であり、これ以下に抑えることが好ましい。

20

【0012】

本発明の発泡ポリエステルシートには、均一で微細な発泡セルを形成せしめるために発泡核剤を少量配合する。発泡核剤とは固体状の粒子状物であり、ガラス繊維などのガラス類、タルク、シリカ、カオリン、ゼオライト、マイカ、アルミナなどの鉱物質材料、有機酸、有機酸のCa 塩、Zn 塩、Mg 塩、Ba 塩、Al 塩、Pb 塩およびMn 塩並びに有機酸のエステルなどが好適に用いられる。これらの中でもタルクは安価でポリエステル樹脂の物性低下も少ない事から特に好ましい。

30

【0013】

発泡核剤の添加量はポリエステル樹脂100重量部に対して0.01~5重量部の範囲である。添加量を0.01重量部以上にすることで均一且つ微細な発泡セルが形成するので好ましい。又、添加効果は5重量部程度で飽和するのでこれ以下に抑える事が好ましい。発泡核剤は、通常粒子径が0.5~30 μm程度のものが樹脂に対する分散性が良く、安定した気泡が得られるので好ましい。

【0014】

更に本発明の発泡ポリエステルシートには、発泡性向上のために、その製造工程でエステル結合形成性官能基を1分子中に3個又は4個有する多官能性化合物(以下単に多官能性化合物と記す)を配合しても良い。多官能性化合物とは、ポリエステル分子鎖中のカルボキシル基又は水酸基と反応してエステル結合を形成する化合物であり、具体的にはカルボキシル基、水酸基、或いはメチルエステル基、エチルエステル基等のアルキルエステル基を有する化合物である。このような多官能性化合物を含有させることによりポリエステル分子鎖中に架橋構造が形成され、熔融特性が改善され、発泡性が向上する。

40

【0015】

多官能性化合物として具体的には、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、トリメリット酸及びそれらの酸無水物、ピロメリット酸及びそれらの酸無水物、トリメシン酸等の多官能性のアルコール及び酸等を挙げることができる。

【0016】

本発明の発泡ポリエステルの密度は、0.01~1.20 g/cm<sup>3</sup>の範囲にある

50

。密度が  $0.01 \text{ g/cm}^3$  に満たない場合は、得られる発泡ポリエステルシートの強度低下が著しく、密度が  $1.20 \text{ g/cm}^3$  を超える場合は、発泡倍率が低く軽量化を目的のひとつとする発泡シートとしては不十分である。

**【0017】**

本発明の発泡ポリエステルシートは、通常公知の方法により製造される。例えば、押出ダイを有する押出機にポリエステル樹脂100重量部と、発泡核剤0.05～5重量部を供給して熔融混合し、生成する熔融状態の混合物が押出機中にある間に混入し、押出ダイから押出して冷却することにより発泡ポリエステルシートを製造する。押出ダイとしては、シート成形Tダイあるいは円形ダイなどがあげられる。得られる発泡ポリエステルシートは非晶性であり、その厚みは通常0.1～10mm程度である。

10

**【0018】**

ここで用いる不活性ガスとは、ポリエステル樹脂組成物と反応せず、かつ混合の際にガス状または液状を呈しているものが用いられる。このような不活性ガスの例としては、フロンガス、窒素、二酸化炭素、ヘリウム、ネオン、アルゴン、およびプロパン、n-ブタン、イソブタン、n-ペンタン、イソペンタン、ネオペンタン、シクロペンタン、ヘキサンなどの炭化水素類、塩化メチル、塩化メチレン、ジクロロジフルオロメタンなどのハロゲン化炭化水素類、ジメチルエーテルなどのエーテル類があげられる。これらの中でも窒素は安価でポリエステル樹脂の物性低下も少ない事から特に好ましい。

**【0019】**

不活性ガスの添加量は、目的とする発泡ポリエステルシートの発泡倍率および保存期間により異なるが、ポリエステル樹脂に対して5～15重量%の範囲にあることが好ましい。一般的に、低発泡倍率品は添加量を少なくし、高発泡倍率品は添加量を多くする。

20

**【0020】**

本発明の発泡ポリエステルシートは、常用の熱成形機を用いて容器等に熱成形することができる。例えば、発泡シートをそれが軟化するまで予熱した後、所定の金型に押し当て、金型と発泡シートの空隙を排除しながら大気圧により成形する真空成形方法、あるいは大気圧以上の圧縮空気により発泡シートを金型に密着させて成形する圧空成形方法、および真空と圧空を併用する成形方法などがあげられる。使用する金型は、成型品の外観および厚みむらを良くするためにはおす型とめす型の両方を有する勘合金型が好適に用いられる。

30

**【0021】****【発明の効果】**

本発明の発泡ポリエステルシートは、PS発泡体と同等の耐熱性、軽量性、成形加工性に優れ、食品包装用の発泡容器などとして好適に使用することができる。

**【0022】****【実施例】**

以下、実施例によって本発明を詳細に説明する。各物性の測定および評価は下記の方法に従った。

**【0023】****(1) 極限粘度 (IV)**

ポリエステル樹脂をフェノール/テトラクロロエタン = 60/40 (重量比) の混合液に溶かし、自動粘度測定装置 (柴山科学製 SS-270LC) を用いて20℃にて測定した。

40

**【0024】****(2) 熱分析 (DSC)**

ポリエステル樹脂を、示差走査熱量計 (パーキンエルマー社製 DSC-7型) を用いて試料約10mg、昇温速度10℃/分にてガラス転移温度 (Tg) および融点 (Tm) を測定した。

**【0025】****(3) ポリエステル樹脂の組成比**

50

ポリエステル樹脂をトリフルオロ酢酸 - d と重クロロホルムの 1 : 1 (重量比) 混合溶液に溶解し、テトラメチルシランを標品として混合して、FT-NMR (バリアン社製 300MG 型) を用いて測定した。

## 【0026】

(4) 密度、発泡倍率 (倍)

同重量の発泡前のポリエステル樹脂と発泡後のポリエステルシートの体積をメスシリンダーにて測定し、下記式により密度と発泡倍率 (倍) を算出した。

密度 (g / cm<sup>3</sup>) = 発泡シート (樹脂) の重量 / 発泡シート (樹脂) の体積

発泡倍率 (倍) = 発泡シートの体積 / 発泡前の樹脂体積

## 【0027】

(5) 耐熱性

発泡ポリエステルシートから真空成形機を用いて、縦 120 mm × 横 160 mm × 高さ 40 mm × 厚み 5 mm の容器を成形し、所定温度 (80、90、100) のオープン中に 2 時間放置した後の容器の寸法変化により評価した。

: 変化なし

: 5% 以下の変化

: 5% を超えて 10% 以下の変化

x: 10% を超える変化

## 【0028】

(6) 外観

得られた発泡容器の外観を判断した。

: 均一微細な気泡を有する。

x: 気泡径が不均一であり、表面に穴あきなどが見られる。

## 【0029】

実施例 1 ~ 9、比較例 1 ~ 6

(ポリエステル樹脂の製造)

ステンレス製オートクレーブに所定量のジカルボン酸のエステル成分と、グリコール成分をグリコール成分が酸成分に対してモル比 1 . 8 となるように仕込み、エステル交換反応触媒の存在下、250、常圧にてエステル交換反応を行った。エステル交換反応終了後、所定量の重縮合用触媒 (二酸化ゲルマニウム) および熱安定剤 (トリメチルリン酸) を加え、285、133 Pa の減圧下で重縮合反応を行なった。得られたポリエステル樹脂の物性を表 1 に示す。

## 【0030】

(発泡ポリエステルシートの製造)

得られたポリエステル樹脂と所定量の発泡核剤 (富士タルク工業製タルク「LMP100」またはステアリン酸亜鉛) を、押出しダイを有する押出し機に供給し、シリンダー温度 250 (P-5 については 280) にて熔融混合した。熔融混合されたポリエステル樹脂組成物に窒素ガスを 8 MPa の圧力で注入して分散させた後、円形ダイより押出した。押出された樹脂混合物は、大気圧に解放されることで気泡を形成し、空冷により冷却固化した円筒形状発泡体の一部を切断してシート形状で巻き取った。得られた発泡ポリエステルシートの密度と発泡倍率を表 2 に示す。

## 【0031】

(発泡容器の成形)

発泡ポリエステルシートを 1 日熟成後、真空成形機にて加熱温度 150、加熱時間 30 秒の条件にて、縦 120 mm × 横 160 mm × 高さ 40 mm × 厚み 5 mm の発泡容器を成形した。この発泡容器の耐熱性、外観などを評価した結果を表 3 に示す。

## 【0032】

比較例 7

実施例 1 のポリエステル樹脂 (P-1) を使用して、密度が 0 . 005 g / cm<sup>3</sup> の発泡ポリエステルシートを製造する以外は、実施例 1 と同様の試験を行った。得られた発泡シ

10

20

30

40

50

ートおよびそれからなる発泡容器は強度が低く、耐熱性試験には使用できなかった。

【 0 0 3 3 】

【表 1】

(ポリエステル樹脂)

	組成 (モル%)		粘度 (dl/g)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	Tg (°C)	Tm (°C)
	上段:酸成分	下段:グリコール成分				
P-1	TPA 100		0.70	1.28	92	-
	EG	80				
	SPG	20				
P-2	TPA 100		0.72	1.26	100	-
	EG	70				
	SPG	30				
P-3	TPA 100		0.65	1.23	108	-
	EG	55				
	SPG	45				
P-4	TPA	70	0.75	1.33	72	-
	IPA	30				
	EG	100				
P-5	TPA 100		0.85	1.33	75	245
	EG	100				
P-6	TPA 100		0.81	1.28	80	-
	1,4-CHDM30					
	EG	70				
P-7	TPA 100		0.72	1.30	80	-
	EG	90				
	SPG	10				
P-8	TPA	99	0.65	1.26	100	-
	TMA	1				
	EG	70				
	SPG	30				

TPA:テレフタル酸、EG :エチレングリコール

SPG:スピログリコール

1,4-CHDM;1,4-シクロヘキサンジメタノール

IPA:イソフタル酸

10

20

30

【 0 0 3 4 】

【表 2】

	ポリエステル樹脂	発泡核剤 (重量部)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	発泡倍率 (倍)
実施例1	P-1	A1.0	0.18	7
実施例2	P-2	A1.0	0.21	6
実施例3	P-3	A1.0	0.15	8
実施例4	P-2	A0.6 B0.4	0.08	15
実施例5	P-2	A5.0	0.25	5
実施例6	P-3	A0.6 B0.4	0.09	14
実施例7	P-3	A5.0	0.25	5
実施例8	P-9	A1.0	0.11	12
実施例9	P-9	A0.6 B0.4	0.06	20
比較例1	P-4	A1.0	1.00	1.3
比較例2	P-5	A1.0	1.33	1
比較例3	P-6	A1.0	0.16	8
比較例4	P-7	A1.0	1.30	1
比較例5	P-2	A0.005	0.42	3
比較例6	P-2	A8.0	0.06	20

10

A:タルク、B:ステアリン酸亜鉛

20

【0035】

【表3】

	耐熱性			外観
	80℃	90℃	100℃	
実施例1	○	△	×	○
実施例2	◎	○	×	○
実施例3	◎	◎	○	○
実施例4	◎	○	×	○
実施例5	◎	○	×	○
実施例6	◎	○	△	○
実施例7	◎	◎	○	○
実施例8	◎	○	×	○
実施例9	◎	○	×	○
比較例1	△	×	×	×
比較例2	△	×	×	×
比較例3	×	×	×	○
比較例4	△	×	×	×
比較例5	◎	○	×	×
比較例6	◎	○	×	×

30

40

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F074 AA66 AB00 AC32 AC34 AD10 AD11 AE06 AG20 BA32 BA33  
BA35 BA36 BA37 BA38 BA39 BA44 BA45 BA53 BA75 CA22  
DA02  
4J002 CF061 DE017 DE146 DF007 DJ006 DJ016 DJ036 DJ046 DJ056 DL006  
EA017 EA027 EB027 EB067 ED027 EG036 EG046 EH036 FD206 FD327  
GG00  
4J029 AA03 AB07 AC02 AD07 AE03 AE18 BA03 BF30 CB06A