

(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2017-170902

(P2017-170902A)

(43) 公開日 平成29年9月28日(2017.9.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 3 2 B 27/36 (2006.01)	B 3 2 B 27/36	3 E 0 3 3
C 0 8 G 63/199 (2006.01)	C 0 8 G 63/199	4 F 1 0 0
B 6 5 D 1/00 (2006.01)	B 6 5 D 1/00 1 1 1	4 J 0 2 9
G 0 9 F 5/00 (2006.01)	G 0 9 F 5/00 G	
G 0 9 F 7/00 (2006.01)	G 0 9 F 7/00 D	

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2017-74184 (P2017-74184)	(71) 出願人	000006035 三菱ケミカル株式会社
(22) 出願日	平成29年4月4日 (2017.4.4)		東京都千代田区丸の内1-1-1
(62) 分割の表示	特願2016-48390 (P2016-48390) の分割	(74) 代理人	100086911 弁理士 重野 剛
原出願日	平成24年3月28日 (2012.3.28)	(74) 代理人	100144967 弁理士 重野 隆之
		(72) 発明者	三桝 義和 滋賀県米原市井之口347 三菱樹脂株式 会社内
		(72) 発明者	植田 昌美 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株 式会社内
		Fターム(参考)	3E033 AA08 BA17 BB08 CA07 CA20 FA04

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層ポリエステルシート及びその成形品

(57) 【要約】

【課題】耐熱性、印刷性、成形性などの2次加工性に優れ、特に、自動販売機内のバックライト付き広告表示用プレートや、タバコなどのディスプレイケース、飲料缶などのディスプレイ缶などのディスプレイ用品、或いは、化粧品や食品などの包装用シートとして好適に使用される多層ポリエステルシートを提供する。

【解決手段】ポリエステル樹脂を含む基体層と、該基体層の少なくとも一方の面に設けられたポリエステル樹脂を含む被覆層とを有する多層ポリエステルシート。被覆層のポリエステル樹脂は、1,4-シクロヘキサジメタノールとイソソルバイドを含有し、イソソルバイドの含有割合が全ジオール成分に対して10~50モル%であるジオール成分とジカルボン酸成分とを反応させて得られるポリエステル樹脂である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ポリエステル樹脂を含む基体層と、該基体層の少なくとも一方の面に設けられたポリエステル樹脂を含む被覆層とを有する多層ポリエステルシートにおいて、

前記被覆層のポリエステル樹脂が、1,4-シクロヘキサジメタノールとイソソルバイドを含有し、

イソソルバイドの含有割合が全ジオール成分に対して10モル%以上50モル%以下であり、

1,4-シクロヘキサジメタノールをイソソルバイドに対して1~5モル倍含有するジオール成分とジカルボン酸成分とを反応させて得られるポリエステル樹脂であることを特徴とする多層ポリエステルシート。

10

【請求項 2】

請求項 1 に記載の多層ポリエステルシートを成形してなる成形品。

【請求項 3】

請求項 2 において、広告表示用プレート、ディスプレイ用品、包装用折り曲げケース又は包装用成形品であることを特徴とする成形品。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、耐熱性が高く、印刷性や成形性などの2次加工性に優れた多層ポリエステルシートと、この多層ポリエステルシートを成形してなる成形品に関する。

20

本発明の多層ポリエステルシートは、特に、自動販売機周辺の広告表示用プレートやディスプレイケース、ディスプレイ缶などのディスプレイ用品、化粧品や食品などの包装用の折り曲げ加工を行った透明ケースや熱成形加工品などに好適に使用される。

【背景技術】**【0002】**

一般に、自動販売機周辺の広告表示用プレートやディスプレイ成形品には、太陽光や、バックライト、或いは飲料等の商品の加熱のためのヒーターなどの熱源に耐え得る耐熱性が要求されており、従来は耐熱性の要求特性を満たすものとして、ポリカーボネートシートが多く使用されてきた。しかしながら、ポリカーボネートシートでは、熱変形温度が高いため、成形温度域が高くなり、成形が容易ではなく、熱成形に要する時間、成形サイクルが長くなる；滑りが悪く、傷も付着しやすいため、滑り性や耐傷付き性を改善するために、マスキングフィルムを貼着して用いるのが一般的であるが（特許文献1）、このようなものでは印刷等を行う際、作業効率が著しく悪い；といった欠点がある。

30

その他に、2軸延伸ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（特許文献2）や無延伸PETシートなども一部採用されているが、前者は、成形性が悪く、後者は、耐熱性が不十分であるなどの問題点があった。

【0003】

さらに、自動販売機は、全国各地に設置されており、広告表示用シートやディスプレイ用品は、販売促進や、季節の変わり目の商品入れ替えなど、頻繁に変更や交換が行われ、変更や交換時に大量の廃棄物が発生するという環境面での問題もあり、特にポリカーボネートシートにおいては、環境ホルモン等の問題も抱えている。

40

【0004】

そのため、自動販売機内の熱に耐え得る耐熱性と印刷性や成形性などの2次加工性及び作業性、さらには、植物由来樹脂の利用、リサイクル、焼却処分などの廃棄物処理が容易なシートが要望されている。

【0005】

一方、化粧品や食品などの包装用シートにおいても、内容物の充填や輸送中などに、耐熱性が要求される場合もあり、同様に耐熱性、印刷性、成形性に優れたシートが要望されている。

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2004-345344号公報

【特許文献2】特開2004-75713号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、耐熱性、印刷性、成形性などの2次加工性に優れ、特に、自動販売機内のバックライト付き広告表示用プレートや、タバコなどのディスプレイケース、飲料缶などのディスプレイ缶などのディスプレイ用品、或いは、化粧品や食品などの包装用シートとして好適に使用される多層ポリエステルシートと、この多層ポリエステルシートを成形してなる成形品を提供することを課題とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、被覆層と基体層とを有する多層ポリエステルシートにおいて、被覆層のポリエステル樹脂として、1,4-シクロヘキサジメタノールと所定割合のイソソルバイドを含むジオール成分を用いて得られたポリエステル樹脂を用いることにより、上記課題を解決することができることを見出した。

【0009】

20

本発明はこのような知見に基いて達成されたものであり、以下を要旨とする。

【0010】

[1] ポリエステル樹脂を含む基体層と、該基体層の少なくとも一方の面に設けられたポリエステル樹脂を含む被覆層とを有する多層ポリエステルシートにおいて、前記被覆層のポリエステル樹脂が、1,4-シクロヘキサジメタノールとイソソルバイドを含有し、イソソルバイドの含有割合が全ジオール成分に対して10モル%以上50モル%以下であるジオール成分とジカルボン酸成分とを反応させて得られるポリエステル樹脂であることを特徴とする多層ポリエステルシート。

【0011】

[2] [1]に記載の多層ポリエステルシートにおいて、前記基体層のポリエステル樹脂が、1,4-シクロヘキサジメタノールとイソソルバイドを含有し、イソソルバイドの含有割合が全ジオール成分に対して1モル%以上、且つ、前記被覆層のポリエステル樹脂のジオール成分中のイソソルバイドの含有割合未満であるジオール成分とジカルボン酸成分とを反応させて得られるポリエステル樹脂であることを特徴とする多層ポリエステルシート。

30

【0012】

[3] [1]又は[2]に記載の多層ポリエステルシートにおいて、少なくとも一方のシート面に、最大突起高さ(Rmax)が0.5~5µmの表面凹凸が付与されていることを特徴とする多層ポリエステルシート。

【0013】

40

[4] [3]に記載の多層ポリエステルシートにおいて、前記表面凹凸は、エンボス加工により付与されていることを特徴とする多層ポリエステルシート。

【0014】

[5] [3]に記載の多層ポリエステルシートにおいて、前記表面凹凸は、該表面凹凸が付与されたシート面の被覆層に含まれる粒子により付与されており、該粒子の平均粒径が2~15µmで、該被覆層中の該粒子の含有量が0.01~5重量%であることを特徴とする多層ポリエステルシート。

【0015】

[6] [1]ないし[5]のいずれかに記載の多層ポリエステルシートにおいて、少なくとも一方の被覆層に、帯電防止剤及び/又は滑剤を含有するか、或いは少なくとも一方

50

のシート面に帯電防止剤及び／又は滑剤が塗布されていることを特徴とする多層ポリエステルシート。

【0016】

[7] [1]ないし[6]のいずれかに記載の多層ポリエステルシートにおいて、前記被覆層の厚さの割合がシート全体の厚さの1～50%の範囲であることを特徴とする多層ポリエステルシート。

【0017】

[8] [1]ないし[7]のいずれかに記載の多層ポリエステルシートを成形してなる成形品。

【0018】

[9] [8]において、広告表示用プレート、ディスプレイ用品、包装用折り曲げケース又は包装用成形品であることを特徴とする成形品。

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、耐熱性、印刷性、成形性などの2次加工性などに優れ、特に、自動販売機内のバックライト付き広告表示用プレートや、タバコなどのディスプレイケース、飲料缶などのディスプレイ缶などのディスプレイ用品、或いは、化粧品や食品などの包装用シートとして好適に使用される多層ポリエステルシートが提供される。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0021】

本発明の多層ポリエステルシートは、ポリエステル樹脂を含む基体層と、該基体層の少なくとも一方の面に設けられたポリエステル樹脂を含む被覆層とを有する多層ポリエステルシートにおいて、前記被覆層のポリエステル樹脂が、1,4-シクロヘキサジメタノールとイソソルバイドを含有し、イソソルバイドの含有割合が全ジオール成分に対して10モル%以上50モル%以下であるジオール成分とジカルボン酸成分とを反応させて得られるポリエステル樹脂であることを特徴とする。

【0022】

[被覆層を構成するポリエステル樹脂]

本発明の多層ポリエステルシートの被覆層を構成するポリエステル樹脂は、1,4-シクロヘキサジメタノールとイソソルバイド(以下、「ISB」と記す場合がある。)とを含有し、ISBの含有割合が10モル%以上50モル%以下であるジオール成分とジカルボン酸成分とを反応させてなるポリエステル樹脂である。即ち、ポリエステル樹脂は、ジカルボン酸成分とジオール成分とを縮重合させることにより得られるものであるが、本発明に係る被覆層には、ジオール成分として、上記のように、少なくとも1,4-シクロヘキサジメタノールとイソソルバイドとを含むジオール成分を用いて得られるISB共重合ポリエステル樹脂を使用する。

【0023】

ISB共重合ポリエステル樹脂のジカルボン酸成分としては、テレフタル酸が挙げられるが、テレフタル酸の一部を他のジカルボン酸で置換して用いても良い。他のジカルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ネオペンチル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、p-オキシ安息香酸などが挙げられる。なお、用いられる他のジカルボン酸は、1種でも2種類以上の混合物であってもよく、また、置換させる他のジカルボン酸の量も適宜選択することができる。

【0024】

一方、ジオール成分は、1,4-シクロヘキサジメタノールとイソソルバイドとを必須成分とするものであり、このジオール成分はその他のジオールを含有していてもよい。その他のジオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレン

10

20

30

40

50

グリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ジメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ポリアルキレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、メトキシポリアルキレングリコールなどが挙げられる。これらのその他のジオールは、1種でも2種類以上の混合物であっても良く、また、その他のジオールの量も適宜選択することができるが、本発明においては、ジオール成分中にイソソルバイドを所定の割合で含むことを必須とする。

【0025】

被覆層を構成するポリエステル樹脂は、耐熱性を高める目的で、ジオール成分としてイソソルバイドを含有させるが、耐熱性の観点から、ポリエステル樹脂の製造に用いる全ジオール成分中のイソソルバイドの含有割合は10モル%以上であり、好ましくは15モル%以上である。また、ジオール成分中にイソソルバイドが50モル%より多く含まれていても、耐熱性の向上効果は少ないばかりか、これよりも多く含有させると物性が低下してくるため、ポリエステル樹脂の製造に用いる全ジオール成分中のイソソルバイドの含有割合は50モル%以下であり、好ましくは40モル%以下である。

10

【0026】

また、1,4-シクロヘキサジメタノールは、耐衝撃性等の物性や他のポリエステル樹脂との相溶性を高める目的でジオール成分中に含有される。その含有量には特に制限はないが、ポリエステル樹脂の製造に用いる全ジオール成分中のイソソルバイドと同モル%以上含まれることが好ましく、ポリエステル樹脂の製造に用いる全ジオール成分中のイソソルバイドに対して1~5モル倍、特に1~2モル倍含有されていることが好ましい。

20

【0027】

本発明に係る被覆層に使用されるポリエステル樹脂の固有粘度は、0.4 dL/g以上、特に0.5 dL/g以上であることが好ましい。固有粘度がこの下限未満であると、得られる多層ポリエステルシートの機械的強度が不十分となり、特に低温状態での衝撃強度が低くなり、実用上使用できなくなる恐れがある。ポリエステル樹脂の固有粘度の上限は通常1.2 dL/gである。

【0028】

被覆層に用いるポリエステル樹脂は、上記のISB共重合ポリエステル樹脂の1種のみであってもよく、ジカルボン酸成分やジオール成分の1,4-シクロヘキサジメタノール及びISBの含有割合、固有粘度などの異なるISB共重合ポリエステル樹脂の2種以上の混合物であってもよい。また、被覆層のポリエステル樹脂は上記のISB共重合ポリエステル樹脂と、ISB共重合ポリエステル樹脂以外のポリエステル樹脂との混合ポリエステル樹脂であってもよい。

30

ただし、2種以上のポリエステル樹脂を用いる場合であっても、混合ポリエステル樹脂を構成する全ジオール成分中のイソソルバイドの含有割合が上記範囲となり、また、好ましくは1,4-シクロヘキサジメタノールの含有割合や混合ポリエステル樹脂の固有粘度も上記範囲となるようにする。

【0029】

なお、被覆層を構成するポリエステル樹脂の製造方法には特に制限はなく、常法に従って製造することができる。

40

【0030】

[基体層を構成するポリエステル樹脂]

本発明の多層ポリエステルシートの基体層を構成するポリエステル樹脂には特に制限はなく、具体的には、テレフタル酸とエチレングリコールとを縮重合させたポリエチレンテレフタレート(PET)や、テレフタル酸の一部を他のジカルボン酸に、又は、エチレングリコールの一部を他のジオールに、変更したPET系共重合ポリエステル樹脂などが使用できる。PET系共重合ポリエステル樹脂としては、全ジカルボン酸成分の60%以上がテレフタル酸であり、残部が他のジカルボン酸で置換されたジカルボン酸成分と、全ジオール成分の60モル%以上がエチレングリコールで、残部が他のジオールで置換されたジオール成分とを重縮合させたポリエステル樹脂などが挙げられる。

50

【0031】

ここで、他のジカルボン酸としては、被覆層を構成するポリエステル樹脂のジカルボン酸として例示したものが挙げられ、1種であってもよく、2種以上の混合物であってもよく、また、置換させる他のジカルボン酸の量も適宜選択することができる。

【0032】

また、他のジオールとしては、イソソルバイド、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、ヘキサメチレングリコール、ジメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ポリアルキレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、メトキシポリアルキレングリコールなどが挙げられ、他のジオールは、1種でも2種類以上の混合物であっても良く、また、置換される他のジオールの量も適宜選択することができるが、イソソルバイドについては、被覆層を構成するポリエステル樹脂の全ジオール成分中のイソソルバイドの含有割合未満とすることが、多層ポリエステルシートの耐衝撃性等の物性や成形性等の確保の上で好ましく、特に基体層を構成するポリエステル樹脂のジオール成分は、被覆層を構成するポリエステル樹脂のジオール成分のイソソルバイドの含有割合の2/3以下、とりわけ1/2以下であることが好ましい。

10

【0033】

本発明に係る基体層に使用されるポリエステル樹脂の固有粘度は、0.4 dL/g以上、特に0.5 dL/g以上であることが好ましい。固有粘度がこの下限未満であると、得られる多層ポリエステルシートの機械的強度が不十分となり、特に低温状態での衝撃強度が低くなり、実用上使用できなくなる恐れがある。ポリエステル樹脂の固有粘度の上限は通常1.2 dL/gである。

20

【0034】

基体層に用いるポリエステル樹脂は、上記のPET又はPET系共重合ポリエステル樹脂の1種のみであってもよく、ジカルボン酸成分や、ジオール成分の種類や含有量、固有粘度などの異なる2種以上のポリエステル樹脂の混合ポリエステル樹脂であってもよい。

ただし、2種以上のポリエステル樹脂を用いる場合であっても、混合ポリエステル樹脂を構成する全ジオール成分中の含有割合が、上記の通り、被覆層のポリエステル樹脂を構成する全ジオール成分中のイソソルバイドの含有割合より少ないことが好ましく、混合ポリエステル樹脂の固有粘度も上記範囲となるようにすることが好ましい。

30

【0035】

基体層を構成するポリエステル樹脂の製造方法についても特に制限はなく、常法に従って製造することができる。

【0036】

[その他の成分]

被覆層及び基体層を構成するポリエステル樹脂には、酸化防止剤、安定剤、滑剤、ワックス、帯電防止剤、紫外線吸収剤、衝撃改良剤などの各種の添加剤を配合することができる。特に、シート表面に後述の表面凹凸を付与する場合において、被覆層のポリエステル樹脂に脂肪酸エステル、脂肪酸アミド等の有機系の滑剤やカチオン系、アニオン系、ノニオン系界面活性剤等の帯電防止剤を添加することにより、シートの滑り性や帯電防止性を高め、加工性や取り扱いを更に向上させることができる。この場合、滑剤、帯電防止剤の添加量としては、被覆層中の含有量として0.01~2重量%程度とすることが好ましい。

40

【0037】

ポリエステル樹脂にこれらの添加剤を配合する方法としては種々の方法が挙げられ、特に限定されるものではない。本発明においては、例えば、重合時に添加したり、重合後の樹脂にブレンダーを使用して混合したり、添加剤の高濃度のマスターバッチを予め作成し、これを更にポリエステル樹脂で希釈して混合したりするなど、各種の方法を採用することができる。

【0038】

50

また、被覆層のポリエステル樹脂には、後述の如く、本発明の多層ポリエステルシートに表面凹凸を付与するために粒子を配合することができる。

この粒子については後述する。

【0039】

更に、被覆層及び基体層を構成するポリエステル樹脂には、本発明の目的を損なわない範囲において、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリオレフィン樹脂等のポリエステル樹脂以外の他の樹脂の1種又は2種以上を混合して用いてもよい。これらの他の樹脂を用いる場合、ポリエステル樹脂を用いることによる本発明の効果を有効に得るために、その使用量は、ポリエステル樹脂と他の樹脂との合計に対して30重量%以下とすることが好ましい。

10

【0040】

[製造方法]

本発明の多層ポリエステルシートは、実質的に結晶化していない状態の無延伸シートであり、例えば、押出成形で、押出機に供給してTダイより押し出し、キャストロールで急冷固化することにより得られる。ここで無延伸シートとは、シートの強度を高める目的で積極的に延伸しないシートを意味し、例えば、押出成形の際に延伸ロールによって2倍未満に延伸されたものは、無延伸シートに含まれる。

【0041】

本発明の多層ポリエステルシートの製造方法としては特に制限はないが、例えば、以下の(1)~(4)のいずれかの方法によるのが好ましい。

20

(1) 予め被覆層及び基体層の各層をシート成形した後、熱又は接着剤により貼り合わせる方法

(2) 予めシート成形した被覆層を、基体層シートを押出機のTダイから押し出した直後に熱接着する方法

(3) 被覆層及び基体層の各層をそれぞれ別の押出機で熔融押し出し、ニップロールで熔融接着する方法

(4) 被覆層及び基体層の各層をそれぞれ別の押出機で熔融し、多層ダイを用いて、熔融積層し積層シートとして押し出す方法

【0042】

また、シートのトリミング耳や製造上発生したスクラップシートを繰り返ししてもよい。この場合、基体層、被覆層、いずれの層へ繰り返ししても構わないが、被覆層へ繰り返す場合は、被覆層を構成するポリエステル樹脂中のジオール成分のイソソルバイドの含有割合が10~50モル%を外れないように配合量を調整する。繰り返しは、好ましくは基体層に対して行われ、その繰り返し量は特に規定されないが、基体層を構成する樹脂全体の60重量%以下、特に40重量%以下とするのがよい。また、この場合においても、基体層のポリエステル樹脂への配合で、基体層を構成するポリエステル樹脂の全ジオール成分中のイソソルバイドの含有割合が、被覆層を構成するポリエステル樹脂の全ジオール成分中のイソソルバイドの含有割合を超えないように繰り返し量を調整することが好ましい。

30

【0043】

[表面凹凸]

本発明の多層ポリエステルシートには、滑り性を高める目的で、シートの表面の少なくとも片面に表面凹凸を付与することができる。

40

【0044】

表面凹凸は、エンボス加工のほか、表層を構成する被覆層のポリエステル樹脂に粒子などを添加して凹凸を付与することもできる。

【0045】

その表面凹凸の程度は、滑り性と外観を両立するために、最大突起高さ(Rmax)で0.5~5 μ mであることが好ましい。最大突起高さ(Rmax)が0.5 μ m未満であると、シートの滑り性が低下し、加工性が悪くなり好ましくなく、5 μ mを超えると透明性など外観が悪くなる傾向となる。

50

【0046】

エンボス加工により表面凹凸を付与する方法としては、シート製膜時にエンボスロール上にキャストして付与する方法や、予め採取したシートをアウトラインで加熱してエンボスロールで付与する方法など、周知の方法が挙げられる。

【0047】

一方、被覆層を構成するポリエステル樹脂に粒子を添加して表面凹凸を付与する場合、ポリエステル樹脂に配合する粒子としては、例えば、シリカ、アルミナ、アルミノシリケート、タルクなどの無機系粒子やスチレン系樹脂の架橋粒子などの有機系粒子を用いることができる。

【0048】

用いる粒子の平均粒径としては、 $2 \sim 15 \mu\text{m}$ が好ましい。上記下限未満の平均径の粒子では、シートにしたとき表面凹凸による滑り性の改良効果が小さく、印刷などの2次加工時の給紙性が不十分であり、逆に上記上限を超える平均粒径の粒子では、シートにしたとき凹凸の最大突起高さ (R_{max}) が $5 \mu\text{m}$ よりも大きくなり、シートの外観や透明性が劣る傾向となる。なお、ここで粒子の平均粒径とは、コールターカウンター（日本化学機械社製）を使用して計測し、累積重量分率が50%なる時の平均粒径を意味する。

【0049】

また、用いる粒子の屈折率は、特に規定しないが、透明性を維持する観点から、これを配合するポリエステル樹脂の屈折率に近いことが好ましく、好ましくは $1.4 \sim 1.7$ 程度、より好ましくは $1.45 \sim 1.65$ であるものを選択使用する。ポリエステル樹脂との屈折率差が大きな粒子を使用すると、得られるシートの外観や透明性が劣る傾向となる。

【0050】

また、粒子の添加量は、被覆層中の含有量として、 $0.01 \sim 5$ 重量%が好ましい。粒子の配合量が上記下限未満では、滑り性の改良効果が少なく、上記上限を超えると、シートの外観や透明性が劣る傾向となる。

【0051】

なお、粒子は1種のみを用いてもよく、材質や屈折率、平均粒径の異なる複数の粒子を組み合わせ使用しても差し支えない。

【0052】

ポリエステル樹脂に粒子を配合する方法としては種々の方法が挙げられ、特に限定されるものではない。本発明においては、例えば、重合時に添加したり、重合後の樹脂にプレンドーを使用して混合したり、粒子の高濃度のマスターバッチを予め作成し、これを更にポリエステル樹脂で希釈して混合したりするなど、各種の方法を採用することができる。

【0053】

[厚さ]

本発明のシートの厚さは、特に規定はしないが、例えば $50 \sim 2000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $150 \sim 1000 \mu\text{m}$ の範囲で用途に応じて設定することができる。

また、基体層及び被覆層の厚さについても特に制限はないが、被覆層の厚さの割合がシート全体の厚さの $1 \sim 50\%$ 、特に $3 \sim 50\%$ の範囲にあることが、好ましい。

ここで、被覆層の厚さの割合とは、基体層の両面に被覆層が設けられている場合には、これらの被覆層の合計の厚さの割合をさす。

なお、基体層の両面に被覆層を設けた場合、各被覆層の厚さは同一であっても異なるものであってもよいが、本発明において、耐熱性に優れた被覆層の効果を十分に得るために、1層当たりの被覆層の厚さは $3 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

【0054】

[コート剤]

前述の方法で製造された本発明の多層ポリエステルシートには、一方又は双方の表面に帯電防止剤や、シリコン、ワックス等の滑剤などのコート剤を塗布しても差し支えなく、これらのコート剤を塗布することにより、帯電防止性や滑り性をより一層改善すること

10

20

30

40

50

ができる。特に、ワックスや、シリコンなどを塗布した場合には、シートの滑り性をさらに高めることができ、加工性や取り扱いだけでなく、成形品などを積み重ねた際のスタッキング性などの改善効果を得ることもできる。

【0055】

[用途]

本発明の多層ポリエステルシートは、耐熱性、印刷性、成形性、加工性等に優れることから、特に自動販売機周辺の広告表示プレートやディスプレイケース、ディスプレイ缶などのディスプレイ用品、及び、化粧品や食品などの包装用の折り曲げ加工を行った透明ケース、その他、熱成型容器等に有用である。

なお、本発明の多層ポリエステルシートは、長尺シートをロール状に巻回したものであってもよく、シート化した後カット装置を通して枚葉状にカットしてもよい。

10

【実施例】

【0056】

以下に、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0057】

[使用原材料]

以下の実施例及び比較例で用いた樹脂、粒子等の使用原材料は以下の通りである。

【0058】

<ポリエステル樹脂>

20

a：テレフタル酸と、ジオール成分として、1,4-シクロヘキサジメタノール45モル%、イソソルバイド30モル%、及びエチレングリコール25モル%の混合物とを縮重合させて得られた共重合ポリエステル樹脂（固有粘度：0.6 dL/g）

b：テレフタル酸と、ジオール成分として、1,4-シクロヘキサジメタノール45モル%、イソソルバイド25モル%、及びエチレングリコール30モル%の混合物とを縮重合させて得られた共重合ポリエステル樹脂（固有粘度：0.65 dL/g）

c：テレフタル酸と、ジオール成分として、1,4-シクロヘキサジメタノール50モル%、イソソルバイド12モル%、及びエチレングリコール38モル%の混合物とを縮重合させて得られた共重合ポリエステル樹脂（固有粘度：0.7 dL/g）

d：テレフタル酸とエチレングリコールとを縮重合させて得られたポリエチレンテレフタレート（固有粘度0.8 dL/g）

30

e：テレフタル酸と、ジオール成分として、エチレングリコール70モル%、及び1,4-シクロヘキサジメタノール30モル%の混合物とを縮重合させて得られた共重合ポリエステル樹脂（固有粘度0.8 dL/g）

【0059】

<粒子>

ア：シリカ（屈折率1.46、平均粒径8 μm）

イ：シリカ（屈折率1.46、平均粒径1.5 μm）

ウ：シリカ（屈折率1.46、平均粒径18 μm）

エ：アルミノシリケート（屈折率1.50、平均粒径8 μm）

40

オ：スチレン架橋粒子（屈折率1.58、平均粒径8 μm）

【0060】

<添加剤>

滑剤：グリセリンモノベヘネート

帯電防止剤：ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

【0061】

<コート剤>

滑剤：信越化学工業社製 シリコン離型剤「KM-9737」

帯電防止剤：アルキルトリメチルアンモニウム塩

【0062】

50

[評価方法]

各実施例及び比較例におけるシートの評価方法は以下の通りである。

【 0 0 6 3 】

< 印刷適性 >

ロール又は、平版印刷機にシートをセットし、紫外線硬化型インキを使用して印刷を行った。

なお、印刷は、カットしていない長尺状のシートの場合はロールを用い、カット板状のシートの場合は平版印刷機を用いて行った。

【 0 0 6 4 】

(インキ密着性)

印刷直後に、テープ剥離試験を行い、剥離テスト面積に対するインキの剥離面積の割合を調べ、以下の基準で評価した。「」「」は、実用可能レベルである。

「」... 剥離テスト面積に対する、インキの剥離面積が 3 割未満。

「」... 剥離テスト面積に対する、インキの剥離面積が、3 割以上、7 割未満。

「」... 剥離テスト面積に対する、インキの剥離面積が、7 割以上。

(滑り性 (給紙性))

平版印刷機での印刷に当たり、滑り性を以下の基準で評価した。「」「」「」は、実用可能レベルである。

「」... 滑り性が非常によく、給紙がスムーズであった。

「」... 滑り性が良く、給紙がスムーズであった。

「」... 滑り性はやや悪いが、給紙は可能である。

「」... 滑り性が悪く、スムーズな給紙ができなかった。

【 0 0 6 5 】

(透明性 (印刷柄の透明感))

印刷を行ったシートを非印刷面側から目視観察し、印刷柄の透明感を以下の基準で評価した。「」「」は、実用可能レベルである。

「」... 印刷柄の透明感が良好である。

「」... 印刷柄の透明感がやや悪いが、実用可能レベルである。

「」... 印刷柄の透明感が不十分である。

【 0 0 6 6 】

< 熱成形性 >

真空成形機を用いてシート表面を加熱して熱成形を行い、成形性と型離れ性を以下の基準で評価した。「」「」は、実用可能レベルである。

成形型には、直径 100 mm × 深さ 30 mm の円形のカップ状の型を用い、成形温度は、成形直前のシートの表面温度を確認することにより行った。

(成形性)

「」... シート加熱温度 130℃ 以下で成形可能。

「」... 成形不可能か、シート加熱温度 130℃ を超えないと成形できない。

(型離れ性)

「」... 成形型との型離れが良好。

「」... 成形型との型離れはやや悪いが、実用可能レベルである。

「」... 成形型との型離れが悪く、冷却時間が長くなる。

【 0 0 6 7 】

< 耐熱性 >

上記の熱成形性の評価でカップ状に成形した熱成形品を、90℃ に保持したオーブン中に 6 時間放置した時の変形の有無を目視により観察し、以下の基準で評価した。「」「」は、実用可能レベルである。

「」... 変形無し。

「」... 軽微な変形は有るが、形状は保持している。

「」... 大きな変形が見られる。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 8 】

< 表面凹凸 >

エンボス加工又は粒子添加による凹凸付与面の最大突起高さ (R m a x) を測定した。

測定方法は、直接位相検出干渉法、いわゆる 2 光束干渉法を用いた非接触式 3 次元粗さ計 (マイクロマップ社製 5 1 2) で、 $428\ \mu\text{m} \times 320\ \mu\text{m}$ の測定領域におけるシート表面の P - V 値を 10 点にわたり測定し、10 点の P - V 値を平均して、フィルムの最大突起高さ (R m a x) とした。

【 0 0 6 9 】

< 帯電防止性 >

J I S K - 6 9 1 1 に準拠して、シートの表面固有抵抗率を測定し、その値を以下の基準で評価した。なお、表面凹凸を付与したシートでは表面凹凸付与面側を測定した。 10

「 」 ... 表面固有抵抗率 1×10^{13} 未満

「 」 ... 表面固有抵抗率 1×10^{13} 以上

【 0 0 7 0 】

[実施例 1 ~ 9、比較例 1 ~ 3]

表 1 に示す基体層および被覆層の樹脂を原料として、押出温度 270 に設定した 2 台の 2 軸ベント式押出機にて、それぞれの原料を溶融混合して、2 種 2 層又は 2 種 3 層の T ダイを用いて押出後、40 に設定した鏡面仕上げの 2 本のキャストロールで挟み込んで急冷し、シート状に成形し、表 1 に示す基体層及び被覆層厚さの非結晶性の多層ポリエステルシートを得た。各層の厚さは、樹脂押出量によって調整し、シート断面を観察して各層の厚さを確認した。 20

なお、表 1 中、2 種 3 層のシートの被覆層厚さは、基体層の両方の面に設けられた被覆層の合計の厚さであり、各被覆層の厚さは同一とした。

得られたシートの印刷適性、熱成形性、耐熱性を評価し、結果を表 1 に示した。

【 0 0 7 1 】

[実施例 10 ~ 24]

実施例 1 において、鏡面仕上げの 2 本のキャストロールの内、1 本を凹凸のあるエンボスロールに変更する以外は同様にして、被覆層にエンボス加工された非結晶性の多層ポリエステルシートを得た。さらに、カット装置へ供給し、カット板状の多層ポリエステルシートを得た。 30

得られたシートの表面凹凸、印刷適性、帯電防止性を評価し、結果を表 2 に示した。

【 0 0 7 2 】

[実施例 15 ~ 24]

実施例 1 において、両側の被覆層のポリエステル樹脂に、表 2 に示す粒子を被覆層中の含有割合が表 2 に示す割合となるように添加した以外は、実施例 1 と同様にして (ただし、実施例 20 では、基体層の厚さを $160\ \mu\text{m}$ 、被覆層の厚さを各々 $20\ \mu\text{m}$ とし、シートの厚さを $200\ \mu\text{m}$ とした。) 非結晶性の多層ポリエステルシートを得た。さらに、カット装置へ供給し、カット板状の多層ポリエステルシートを得た。なお、粒子は、被覆層に使用するポリエステル樹脂との高濃度マスターバッチを予め作成し、このマスターバッチをポリエステル樹脂で希釈して所定の添加量とした。 40

得られたシートの表面凹凸、印刷適性、帯電防止性を評価し、結果を表 2 に示した。

【 0 0 7 3 】

[実施例 25]

被覆層のポリエステル樹脂に滑剤と、帯電防止剤を各々 0 . 3 重量 % 添加した以外は、実施例 17 と同様にして非結晶性の多層ポリエステルシートを得た。なお、添加剤は、被覆層に使用するポリエステル樹脂との高濃度マスターバッチを予め作成し、このマスターバッチをポリエステル樹脂で希釈して所定の添加量とした。

得られたシートの表面凹凸、印刷適性、帯電防止性を評価し、結果を表 2 に示した。

表 2 に示す通り、この実施例 25 では、実施例 17 に比べ、帯電防止性及び滑り性 (給紙性) が向上した。

【 0 0 7 4 】

[実施例 2 6 , 2 7]

実施例 1 7 と同様にして得た非結晶性ポリエステルシートの片面に、各々表 2 に示すコート剤を塗布した。

得られたシートの表面凹凸、印刷適性、帯電防止性を評価し、結果を表 2 に示した。

表 2 に示す通り、実施例 2 6 は、実施例 1 7 に比べて帯電防止性が向上し、実施例 2 7 は、実施例 1 7 に比べて、滑り性（給紙性）が向上した。

【 0 0 7 5 】

[比較例 4 , 5]

以下の市販品について、各々評価を行い、結果を表 1 , 2 に示した。

比較例 4 : ポリカーボネートシート（厚さ 4 0 0 μm ）

比較例 5 : 2 軸延伸ポリエチレンテレフタレートシート（厚さ 1 8 8 μm ）

【 0 0 7 6 】

なお、表 1 , 2 中、「I S B 割合」は、各層のポリエステル樹脂の全ジオール成分中のイソソルバイドの含有割合であり、「 $d / b = 8 0 / 2 0$ 」などの記載は、 d と b を 8 0 : 2 0（重量比）の割合で混合して用いたことを示す。

【 0 0 7 7 】

【表 1】

	シート仕様										評価結果			
	層構成	シート 厚さ μm	基体層			被覆層			印刷適性		熱成形性		耐熱性	
			厚さ μm	樹脂 種類	ISB割合 モル%	厚さ μm	樹脂 種類	ISB割合 モル%	インキ 密着性	印刷柄の 透明感	成形性	型離れ性		
														厚さ μm
実施例1	2種3層	400	320	d	0	80	a	30	○	○	○	○		
実施例2	2種3層	400	320	d	0	80	b	25	○	○	○	○		
実施例3	2種3層	400	320	d	0	80	c	12	○	○	○	△		
実施例4	2種3層	400	320	d	0	80	a/d =50/50	15	○	○	○	△		
実施例5	2種2層	400	320	d	0	80	a	30	○	○	○	○		
実施例6	2種3層	200	160	d	0	40	a	30	○	○	○	○		
実施例7	2種3層	400	320	b	20	80	a	30	○	○	○	○		
実施例8	2種3層	400	320	d/b =80/20	6	80	a	30	○	○	○	○		
実施例9	2種3層	400	320	a	30	80	b	20	○	○	△	○		
比較例1	2種3層	400	320	d	0	80	a/d =25/75	7.5	○	○	○	x		
比較例2	2種3層	400	320	a	30	80	d	0	△	○	△	x		
比較例3	2種3層	400	320	a	0	80	e	0	△	○	○	x		
比較例4		400	ポリカーボネートシート(市販品)											
比較例5		188	2軸延伸ポリエチレンテレフタレートシート(市販品)											

【表 2】

シート仕様										評価結果		
層構成	シート厚さ μm	厚さ比		被覆層		表面凹凸				印刷適性		
		基体層/被覆層	樹脂	樹脂	添加剤	付与方法	粒子種類	添加量重量%	Rmax μm	コート剤	滑り性(給紙性)	印刷柄の透明感
実施例10	2種3層	400	320/80	d	a	エンボス	ア	0.3	0.3	△	○	△
実施例11	2種3層	400	320/80	d	a	エンボス	ア	0.5	0.5	○	○	△
実施例12	2種3層	400	320/80	d	a	エンボス	ア	2.5	2.5	○	○	△
実施例13	2種3層	400	320/80	d	a	エンボス	ア	5	5	○	○	△
実施例14	2種3層	400	320/80	d	a	エンボス	ア	7	7	◎	△	△
実施例15	2種3層	400	320/80	d	a	粒子添加	ア	0.005	2.5	△	○	△
実施例16	2種3層	400	320/80	d	a	粒子添加	ア	0.01	2.2	○	○	△
実施例17	2種3層	400	320/80	d	a	粒子添加	ア	0.5	2.5	○	○	△
実施例18	2種3層	400	320/80	d	a	粒子添加	ア	5	2.5	○	○	△
実施例19	2種3層	400	320/80	d	a	粒子添加	ア	7	2.7	◎	△	△
実施例20	2種3層	200	160/40	d	a	粒子添加	ア	0.5	2.5	○	○	△
実施例21	2種3層	400	320/80	d	a	粒子添加	工	0.5	2.4	○	○	△
実施例22	2種3層	400	320/80	d	a	粒子添加	才	0.5	2.4	○	○	△
実施例23	2種3層	400	320/80	d	a	粒子添加	イ	0.5	0.4	△	○	△
実施例24	2種3層	400	320/80	d	a	粒子添加	ウ	0.5	5.9	◎	△	△
実施例25	2種3層	400	320/80	d	a	滑剤 帯電防止剤	ア	0.5	2.5	◎	○	○
実施例26	2種3層	400	320/80	d	a	粒子添加	ア	0.5	2.5	帯電防止剤	○	○
実施例27	2種3層	400	320/80	d	a	粒子添加	ア	0.5	2.5	滑剤	◎	△
比較例4		400				ポリカーボネートシート(市販品)				x	○	△

表 1, 2 より、本発明の多層ポリエステルシートは、印刷適性、熱成形性、耐熱性に優れ、また、表面凹凸の付与、或いは滑剤や帯電防止剤の使用で更なる特性の向上を図ることができることが分かる。

【0080】

これに対して、市販のポリカーボネートシート（比較例 4）では、印刷適性のうち、滑り性が悪く、また熱成形性にも劣り、2 軸延伸ポリエチレンテレフタレートシート（比較例 5）は、熱成形が不可能である。

また、被覆層のポリエステル樹脂のイソソルバイド含有割合が低い比較例 1 や被覆層のポリエステル樹脂がイソソルバイドを含まない比較例 3 では、耐熱性が悪く、被覆層がポリエチレンテレフタレートからなる比較例 2 では熱成形時の型離れ性が悪い。

【手続補正書】

【提出日】平成 29 年 4 月 25 日 (2017.4.25)

【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】

1, 4 - シクロヘキサジメタノールとイソソルバイドを含有し、イソソルバイドの含有割合が全ジオール成分に対して 10 モル%以上 50 モル%以下であるジオール成分とジカルボン酸成分とを反応させて得られるポリエステル樹脂を含み、表面の最大突起高さ (Rmax) が 0.5 ~ 5 μm であるポリエステルシート。

【請求項 2】

粒子が含有される請求項 1 に記載のポリエステルシート。

【請求項 3】

前記 1, 4 - シクロヘキサジメタノールとイソソルバイドを含有し、イソソルバイドの含有割合が全ジオール成分に対して 10 モル%以上 50 モル%以下であるジオール成分とジカルボン酸成分とを反応させて得られるポリエステル樹脂を含む層 (A) と、他のポリエステル樹脂を含む層 (B) とを有する請求項 1 または 2 に記載のポリエステルシート。

【請求項 4】

他のポリエステル樹脂を含む層 (B) を構成するポリエステル樹脂が、ジオール成分としてイソソルバイドを含有する請求項 3 に記載のポリエステルシート。

【請求項 5】

前記層 (A) を被覆層、前記層 (B) を基体層とし、前記層 (A) の厚さの割合がシートの全体の厚さの 1 ~ 50 % である請求項 3 または 4 に記載のポリエステルシート。

【請求項 6】

シートの厚さが 50 ~ 2000 μm である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のポリエステルシート。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のポリエステルシートを成形してなる成形品。

【請求項 8】

請求項 7 において、広告表示用プレート、ディスプレイ用品、包装用折り曲げケース又は包装用成形品であることを特徴とする成形品。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F100 AK41 AK41A AK41B AK42 BA02 BA07 BA10B EH17 GB15 GB41
GB90 JA12 JJ03 JL01 JL11
4J029 AA03 AB07 AC02 AD01 AE01 AE03 BA03 BD07 BF30 CB06
HA01 HB01