

(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2012-61693

(P2012-61693A)

(43) 公開日 平成24年3月29日(2012.3.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B29C 55/00 (2006.01)	B29C 55/00	4F071
B29C 49/42 (2006.01)	B29C 49/42	4F208
B29C 49/08 (2006.01)	B29C 49/08	4F210
C08J 5/18 (2006.01)	C08J 5/18 C F D	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2010-207170 (P2010-207170)
 (22) 出願日 平成22年9月15日 (2010.9.15)

(71) 出願人
 (71) 出願人 592032636
 学校法人トヨタ学園
 愛知県名古屋市天白区久方2丁目12番地
 1
 (74) 代理人 100101362
 弁理士 後藤 幸久
 (72) 発明者
 (72) 発明者 田代 孝二
 愛知県名古屋市天白区久方2丁目12番地
 1 学校法人トヨタ学園豊田工業大学内
 最終頁に続く

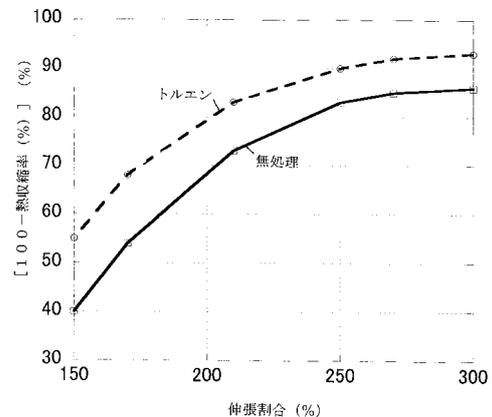
(54) 【発明の名称】 芳香族ポリエステル樹脂成形体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 耐熱収縮性に優れた芳香族ポリエステル樹脂成形体を、複雑な装置や煩雑な操作を必要とせず、簡易に且つ安価に製造できる方法を提供する。

【解決手段】 本発明の芳香族ポリエステル樹脂成形体の製造方法は、ポリエチレンテレフタレート樹脂等の芳香族ポリエステル樹脂からなるフィルム又はプリフォームに、トルエン等の炭化水素化合物を含浸させた後、(前記芳香族ポリエステル樹脂のガラス転移温度+15℃)以下の温度で延伸処理を施すことを特徴とする。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】

芳香族ポリエステル樹脂からなるフィルム又はプリフォームに、炭化水素化合物を含浸させた後、(前記芳香族ポリエステル樹脂のガラス転移温度+15℃)以下の温度で延伸処理を施すことを特徴とする芳香族ポリエステル樹脂成形体の製造方法。

【請求項2】

前記芳香族ポリエステル樹脂がポリエチレンテレフタレート樹脂である請求項1記載の芳香族ポリエステル樹脂成形体の製造方法。

【請求項3】

前記炭化水素化合物が、炭素数6~15の芳香族炭化水素、炭素数5~15の脂環式炭化水素、及び炭素数4~16の脂肪族炭化水素から選択された少なくとも1種の炭化水素である請求項1又は2記載の芳香族ポリエステル樹脂成形体の製造方法。

10

【請求項4】

前記炭化水素化合物が、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、クメン、シメン、プソイドクメン、デュレン、シクロペンタン、シクロヘキサン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン及びオクタンからなる群より選択された少なくとも1種の化合物である請求項1~3の何れかの項に記載の芳香族ポリエステル樹脂成形体の製造方法。

【請求項5】

芳香族ポリエステル樹脂からなるプリフォームに炭化水素化合物を含浸させた後、ブロー成形により延伸処理を施してブロー成形品を製造する請求項1~4の何れかの項に記載の芳香族ポリエステル樹脂成形体の製造方法。

20

【請求項6】

請求項1~5の何れかの項に記載の芳香族ポリエステル樹脂成形体の製造方法により得られる芳香族ポリエステル樹脂成形体。

【請求項7】

ブロー成形品である請求項6記載の芳香族ポリエステル樹脂成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は耐熱収縮性に優れたポリエステル樹脂成形体等の芳香族ポリエステル樹脂成形体の製造方法及び該方法により得られる芳香族ポリエステル樹脂成形体に関する。

30

【背景技術】

【0002】

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樹脂は、機械的特性、耐熱性、耐薬品性、耐ガスバリア性等に優れることから、繊維、フィルム等として用いられている。また、芳香族ポリエステル樹脂をブロー成形した容器(ブローボトル)、特にいわゆるPETボトル(ポリエチレンテレフタレート樹脂製の容器)は、炭酸飲料、お茶、コーヒー等の飲料用、食品用、化粧品用等の容器として広く使用されている。

【0003】

しかし、このようなポリエステル製容器に内容物を高温充填する場合や高温殺菌する場合には、容器本体、特に容器の底部が熱収縮、熱変形を起しやすという問題がある。このような高温充填時等の熱収縮、熱変形を抑える方法として、予め射出成形、圧縮成形等により作製した試験管状のプリフォーム(有底円筒状パリソン)内へ加熱圧力流体を送入して容器を作製する際、ガラス転移点温度よりも20℃以上高い温度で成形し、膨張と収縮を何度も繰り返す多段ブロー成形法が採用されている。また、ブロー成形後に比較的高温で熱固定(ヒートセット)することにより熱収縮を抑える方法も行われている。このようにして耐熱性を付与されたPETボトルは耐熱PETボトルと称される。しかし、上記の方法では、操作が煩雑である。また、容器底部の熱収縮の抑制効果は必ずしも十分とは言えない。非特許文献1には、ポリエチレンテレフタレートのシートを100℃以上の高温下、高速で2倍以上に延伸すると、熱収縮がおきにくい結晶化が起こるとの報告がな

40

50

されている。しかし、この方法では大規模な設備が必要であり、小ロット生産には向いていない。

【0004】

ポリエステル製容器の耐熱性を向上させる別の方法として、耐熱性樹脂を共押出成形、多段射出成形等によりポリエステル樹脂と多層化してブロー成形することにより耐熱容器を得る方法がある。しかし、この方法では積層工程が煩雑で製造装置が高価になるという難点がある。さらに、ポリエステル樹脂成形体の熱収縮や熱変形を低減する方法として、ポリエチレンテレフタレートに、ポリブチレンテレフタレートやポリアリレート等をブレンドする方法が提案されている（特許文献1～3）。しかし、これらの方法では、複数種のポリマーを製造する必要があり、工程数が増加するとともにコストが高くなるという欠点がある。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開平5-178338号公報

【特許文献2】特開平8-3430号公報

【特許文献3】特開平10-176102号公報

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】Polymer Engineering and Science, February 1996, Vol. 36, No. 4

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

したがって、本発明の目的は、耐熱収縮性に優れたポリエチレンテレフタレート樹脂成形体等の芳香族ポリエステル樹脂成形体を、複雑な装置や煩雑な操作を必要とせず、簡易に且つ安価に製造できる方法、及び耐熱収縮性に優れた芳香族ポリエステル樹脂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】

【0008】

ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂は、ガラス転移点温度付近の延伸処理により剛性が著しく高くなるが、延伸により結晶化した部分を除いたアモルファス状態部分の影響で、例えば容器の場合、内容物充填温度において、熱収縮が生じる。そのため、延伸処理後の熱固定処理により、耐熱収縮性が付与されている。さらに、これらの特性は、一般に、ポリエステル樹脂（例えば、ポリエチレンテレフタレート）の結晶化度の大きさに議論される。発明者等は、ポリエステル樹脂の機械特性がポリエステル分子同士の結合特性とも関連するとの考えから、熱処理による結晶化と延伸処理による結晶化の、それぞれの結合形式等の違いに関する研究を進めている。

30

【0009】

本発明者等は、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、芳香族ポリエステル樹脂からなるフィルム又はプリフォームに、特定の化合物を含浸させた後、特定の範囲の温度で延伸処理を施すと、熱による収縮や変形を効果的に抑制でき、例えば、高温充填しても底部の収縮が極めて小さいブローボトル等の成形体を簡易に製造できることを見だし、本発明を完成した。

40

【0010】

すなわち、本発明は、芳香族ポリエステル樹脂からなるフィルム又はプリフォームに、炭化水素化合物を含浸させた後、（前記芳香族ポリエステル樹脂のガラス転移温度+15℃）以下の温度で延伸処理を施すことを特徴とする芳香族ポリエステル樹脂成形体の製造方法を提供する。

【0011】

前記芳香族ポリエステル樹脂はポリエチレンテレフタレート樹脂であってもよい。

50

【0012】

前記炭化水素化合物は、炭素数6～15の芳香族炭化水素、炭素数5～15の脂環式炭化水素、及び炭素数4～16の脂肪族炭化水素から選択された少なくとも1種の炭化水素であってもよい。また、前記炭化水素化合物は、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシレン、エチルベンゼン、クメン、シメン、プソイドクメン、デュレン、シクロペンタン、シクロヘキサン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン及びオクタンからなる群より選択された少なくとも1種の化合物であってもよい。

【0013】

さらに、前記製造方法において、芳香族ポリエステル樹脂からなるプリフォームに炭化水素化合物を含浸させた後、ブロー成形により延伸処理を施してブロー成形品を製造してもよい。

10

【0014】

本発明は、また、前記の芳香族ポリエステル樹脂成形体の製造方法により得られる芳香族ポリエステル樹脂成形体を提供する。

【0015】

前記芳香族ポリエステル樹脂成形体はブロー成形品であってもよい。

【0016】

なお、本明細書において、「フィルム」は「シート」をも含む広い意味に用いる。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、耐熱収縮性に優れるポリエチレンテレフタレート樹脂成形体等の芳香族ポリエステル樹脂成形体を、複雑な装置や煩雑な操作を必要とせず、簡易に且つ安価に製造することができる。このような芳香族ポリエステル樹脂成形体は、例えば、高温充填可能な、お茶、コーヒー飲料用の容器（特に、耐熱PETボトル）等として有用である。

20

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】実施例1及び比較例1の結果を示すグラフである。

【図2】実施例2及び実施例5の結果を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0019】

本発明の重要な特徴は、芳香族ポリエステル樹脂からなるフィルム又はプリフォームに、炭化水素化合物を含浸させた後、（前記芳香族ポリエステル樹脂のガラス転移温度+15℃）以下の温度で延伸処理（伸張処理）を施すことにある。本発明における「延伸処理」には、プリフォームの延伸を伴うブロー成形、未延伸フィルムの延伸処理などが含まれる。

30

【0020】

本発明において、炭化水素化合物を含浸させる対象物（被処理物）は、芳香族ポリエステル樹脂からなるフィルム又はプリフォーム（パリソン）である。該フィルムやプリフォームは、ポリマーを、例えば、押出成形、射出成形、圧縮成形等の慣用の成形法に付すことにより得ることができる。被処理物としては、フィルム状若しくはシート状又はチューブ状（試験管状、有底円筒状）に成形された延伸処理前の成形品であるのが好ましい。

40

【0021】

芳香族ポリエステル樹脂としては、主鎖に芳香環を含み、且つエステル結合を含む熱可塑性のポリエステル樹脂であれば特に限定されない。芳香族ポリエステル樹脂は、多価カルボン酸と多価アルコールとの重縮合、ラク톤の開環重合、ヒドロキシカルボン酸の重縮合等により製造できる。

【0022】

代表的な芳香族ポリエステル樹脂として、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンナフタレート等が挙げられる。これらのなかでも、特にポリエチレンテレフタレートが好ましい。芳香族ポリエステル

50

樹脂からなる被処理物（フィルム又はプリフォーム）には、芳香族ポリエステル樹脂以外の熱可塑性樹脂が含まれていてもよい。その場合、被処理物中の全熱可塑性樹脂に占める芳香族ポリエステル樹脂の割合は、50重量%以上が好ましく、特に80重量%以上（とりわけ、95重量%以上）であるのが好ましい。

【0023】

なお、本発明では、ポリエチレンテレフタレートとは、エチレンテレフタレート単位を主たる繰り返し単位とするポリエステルを意味する。「主たる」とは、全繰り返し単位の85重量%以上を占めることを意味する。ポリエチレンナフタレート等についても同様である。

【0024】

ポリエチレンテレフタレートを構成するテレフタル酸以外の多価カルボン酸としては、例えば、イソフタル酸、2-クロロテレフタル酸、2,5-ジクロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、4,4-スチルベンジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、4,4-ビフェニルジカルボン酸、オルトフタル酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、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等の芳香族ジカルボン酸；1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸；アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカン二酸等の脂肪族ジカルボン酸などが挙げられる。

【0025】

ポリエチレンテレフタレートを構成するエチレングリコール以外の多価アルコールとしては、例えば、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、デカメチレングリコール、ジエチレングリコール等の脂肪族ジオール；1,3-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、水添ビスフェノールA等の脂環式ジオールなどが挙げられる。

【0026】

ポリエチレンテレフタレートには、 p - β -ヒドロキシエトキシ安息香酸、 p -オキシ安息香酸、オキシカプロン酸等のオキシ酸の単位が含まれていてもよい。オキシ酸の単位の含有量は、ポリマーを構成する全繰り返し単位の30重量%以下が好ましく、10重量%以下が特に好ましい。

【0027】

芳香族ポリエステル樹脂としてポリエチレンテレフタレートをを用いる場合、ポリエチレンテレフタレート以外の芳香族ポリエステル樹脂を併用してもよい。その場合、ポリエチレンテレフタレートの全芳香族ポリエステル樹脂に占める割合は、50重量%以上が好ましく、特に80重量%以上（とりわけ、95重量%以上）であるのが好ましい。

【0028】

芳香族ポリエステル樹脂からなる被処理物中には、充填材、滑剤、着色剤、光安定剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、蛍光増白剤、その他の添加剤が添加されていてもよい。

【0029】

本発明において、炭化水素化合物としては、炭素原子と水素原子のみからなる化合物であればよく、芳香族炭化水素、脂環式炭化水素、脂肪族炭化水素のいずれであってもよい。芳香族炭化水素としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン（ o -キシレン、 m -キシレン、 p -キシレン）、メシチレン、エチルベンゼン、クメン、シメン、プソイドクメン、デュレン、スチレンなどの単環の芳香族炭化水素；インダン、テトラリン、フルオレンなどの多環の芳香族炭化水素（複数の環のうち少なくとも1つの環が芳香族炭素環である炭化水素化合物）；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、トリメチルシクロヘキサン、シクロオクタン、シクロデカン、シクロドデカンなどの単環の脂環式炭化水素；デカリン、ボルナン、ノルボルナンなどの多環の脂環式炭化水素；ブタン、ペンタン、イソペンタン、ヘキサン、イソヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ドデカン、テトラデカン、ヘキサデカンなどの脂肪族

10

20

30

40

50

炭化水素が挙げられる。

【0030】

炭化水素化合物としては、炭素数6～15（特に、炭素数6～12）の芳香族炭化水素、炭素数5～15（特に、炭素数5～12）の脂環式炭化水素、及び炭素数4～16（特に、炭素数4～12）の脂肪族炭化水素から選択された少なくとも1種の炭化水素が好ましく、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、クメン、シメン、プソイドクメン、デュレン、シクロペンタン、シクロヘキサン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン及びオクタンからなる群より選択された少なくとも1種の化合物が好ましい。また、炭化水素化合物としては、芳香族炭化水素及び／又は脂環式炭化水素が好ましく、特に、芳香族炭化水素が好ましい。炭化水素化合物は1種単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。

10

【0031】

芳香族ポリエステル樹脂からなる被処理物に炭化水素化合物を含浸させる方法としては、特に限定されず、被処理物の形状、大きさ等に応じて適宜選択できる。炭化水素化合物の含浸法としては、例えば、前記被処理物を液状の炭化水素化合物又は炭化水素化合物を含む溶液中に浸漬する方法、前記被処理物を液状の炭化水素化合物又は炭化水素化合物を含む溶液と混合する方法、前記被処理物に液状の炭化水素化合物又は炭化水素化合物を含む溶液を噴霧する方法などが挙げられる。

【0032】

炭化水素化合物を含む溶液を用いる場合、その溶媒としては、被処理物の物性を損なわず、且つ炭化水素化合物を溶解する溶媒であれば特に制限はない。炭化水素化合物を含む溶液を用いる場合、溶液中の炭化水素化合物の濃度は、例えば、5重量%以上、好ましくは10重量%以上、さらに好ましくは50重量%以上である。炭化水素化合物の濃度を調整することにより、炭化水素化合物の被処理物への浸透速度、浸透の程度をコントロールすることができる。

20

【0033】

芳香族ポリエステル樹脂からなる被処理物に炭化水素化合物を含浸させる際の温度は、被処理物の種類や大きさ、炭化水素化合物の種類等によっても異なるが、例えば、 -10°C ～ 120°C 、好ましくは -10°C ～ 100°C 、さらに好ましくは 0°C ～ 50°C 、特に好ましくは $10\sim 40^{\circ}\text{C}$ 程度である。また、含浸時間についても、被処理物の種類や大きさ、炭化水素化合物の種類等により異なり、被処理物への炭化水素化合物の浸透速度や製造効率等を考慮して適宜選択できる。含浸時間は、例えば0.1秒以上（好ましくは1秒以上）である。含浸時間の上限については特に制限はないが、生産性等の観点から1時間以内であるのが好ましく、5分以内（又は、1分以内）であってもよい。芳香族ポリエステル樹脂からなる被処理物の炭化水素化合物の含浸量は、被処理物の種類によって異なるが、例えば、炭化水素化合物含浸後の被処理物の0.01重量%以上、好ましくは0.05重量%以上、より好ましくは0.1重量%以上である。該炭化水素化合物の含浸量の上限については特に制限はないが、例えば、5重量%以内（又は、3重量%以内）である。

30

【0034】

芳香族ポリエステル樹脂からなる被処理物に炭化水素化合物を含浸させた後、被処理物の形状、形態に応じて、適宜、乾燥、拭き取り等により、被処理物に付着している余分の炭化水素化合物を取り除いてもよい。

40

【0035】

本発明では、被処理物に炭化水素化合物を含浸させた後、これを延伸処理（伸張処理）に付す。この延伸処理を、（芳香族ポリエステル樹脂のガラス転移温度（ T_g ）+ 15°C ）以下の温度で行うことが重要である。延伸処理の際の温度が（芳香族ポリエステル樹脂の $T_g+15^{\circ}\text{C}$ ）より高い場合には、耐熱収縮性に優れた芳香族ポリエステル樹脂成形体を得ることができない。延伸処理の際の温度としては、特に、芳香族ポリエステル樹脂の T_g 以上且つ（芳香族ポリエステル樹脂の $T_g+15^{\circ}\text{C}$ ）以下、とりわけ（芳香族ポリエステル樹脂の $T_g+3^{\circ}\text{C}$ ）以上且つ（芳香族ポリエステル樹脂の $T_g+14^{\circ}\text{C}$ ）以下が好

50

ましい。延伸処理の際の温度の上限は、例えば、95℃、好ましくは90℃であるが、芳香族ポリエステル樹脂によってはさらに高い温度となる場合がある。なお、芳香族ポリエステル樹脂のT_gは、熱分析装置（TMA）、示差走査熱量測定装置（DSC）等により測定できる。

【0036】

延伸処理は周知乃至慣用の方法により行われる。例えば、プリフォーム（パリゾン）に炭化水素化合物を含浸させた場合には、ブロー成形（好ましくは、二軸延伸ブロー成形）することにより延伸処理を施しつつブロー成形品（容器等）を得ることができる。この場合、ブロー成形の際の温度を、（芳香族ポリエステル樹脂のT_g+15℃）以下の温度〔好ましくは、芳香族ポリエステル樹脂のT_g以上且つ（芳香族ポリエステル樹脂のT_g+15℃）以下の温度〕に設定する。より具体的には、芳香族ポリエステル樹脂のT_gが75℃の時は、ブロー成形時の温度を90℃以下（例えば、75℃～90℃の範囲）に設定する。ブロー成形品（ブローボトル）の延伸倍率としては、例えば、胴部の軸方向の延伸倍率は1.5倍以上（特に、2倍以上）であるのが好ましく、周方向の延伸倍率は2倍以上（特に、2.5倍以上）であるのが好ましい。

10

【0037】

また、フィルム又はシート状に成形された成形品に炭化水素化合物を含浸させた場合には、（芳香族ポリエステル樹脂のT_g+15℃）以下の温度〔好ましくは、芳香族ポリエステル樹脂のT_g以上且つ（芳香族ポリエステル樹脂のT_g+15℃）以下の温度〕で延伸処理することにより、フィルム（シート）状の熱可塑性樹脂成形体を得ることができる。より具体的には、芳香族ポリエステル樹脂のT_gが75℃の時は、延伸処理温度を90℃以下（例えば、75℃～90℃の範囲）に設定する。延伸処理は、一軸延伸、二軸延伸のいずれであってもよい。二軸延伸の場合、縦方向の延伸倍率は2.5～4.0倍程度、横方向の延伸倍率は3～4.5倍程度である。二軸延伸の場合、少なくとも一方（特に、最初に行う方向）の延伸処理時の温度が、（芳香族ポリエステル樹脂のT_g+15℃）以下の温度〔例えば、芳香族ポリエステル樹脂のT_g以上且つ（芳香族ポリエステル樹脂のT_g+15℃）以下の温度〕であればよい。

20

【0038】

本発明によれば、芳香族ポリエステル樹脂という特定の熱可塑性樹脂からなるフィルム又はプリフォームに炭化水素化合物が含浸した状態（浸透した状態）で、しかも（芳香族ポリエステル樹脂のT_g+15℃）以下の温度で延伸処理を施すため、耐熱収縮性が大幅に向上する。したがって、延伸処理後の熱固定（ヒートセット）は必ずしも必要ないが、耐熱収縮性をより向上させるために、熱固定を行ってもよい。熱固定は、熱可塑性樹脂の種類によっても異なるが、例えば85～235℃、好ましくは90～160℃程度の温度で加熱することにより行うことができる。なお、本発明によれば、熱固定を行う場合であっても、従来と比較して、熱固定の工程を簡略化（短時間化、低温化など）することができる。例えば、本発明の方法で延伸処理して得られた成形体（フィルム又はシート状成形物、ブローボトル等）に対し約95℃で熱固定を行う場合、無処理（炭化水素化合物による含浸処理なし）の場合と比較して、収縮変形をほぼ確実に抑制するのに必要な熱固定処理時間を60%以上短縮することが可能である。したがって、大規模な設備を要することなく、従来の成形機をそのまま利用することができるだけでなく、消費エネルギーを大幅に削減できる。

30

40

【0039】

こうして得られる芳香族ポリエステル樹脂成形体（フィルム又はシート状成形物、ブロー成形品等）は、高い剛性を有するとともに、耐熱収縮性、耐熱変形性にすぐれており、お茶等の高温充填時、高温殺菌時にも、容器（特に、容器底部）の熱収縮、熱変形が生じにくい。

【0040】

本発明の方法により高い耐熱収縮効果が得られる理由は必ずしも明らかではないが、以下のように推測される。ポリエチレンテレフタレート樹脂等の芳香族ポリエステル樹脂に

50

延伸処理を施す場合、ガラス転移温度より十分に高い温度領域では、緩和や緩和後の微結晶化が進むが、ガラス転移温度より僅かに高い温度領域では、分子緩和が遅く、メソフェーズ（中間相）の準安定状態が保持され、より配向された固相形態への展開が促進されることが知られている（例えば、Macromolecules 2006, 39, 2909-2920等）。本発明の方法では、この準安定状態において、樹脂中にトルエン等の炭化水素化合物が浸透しているので、延伸処理を施すと塑性変形がスムーズに進み、伸張がある程度進むと（例えば150%以上になると）、樹脂の芳香環及び／又はカルボニル基と炭化水素化合物の炭化水素基（特に、脂環又は芳香族炭素環、とりわけ芳香族炭素環）との相互作用が働き、この相互作用のもとで伸張時の結晶化（熱収縮抑制に対して有効な結晶化）が進むため、熱収縮が大幅に抑制されるものと推測される。特に、トルエンやベンゼン等の芳香族炭化水素を用いた場合には、伸張時にベンゼン環の面が揃う、結晶化に対しての整列効果のためか、熱収縮抑制効果が極めて高い。一方、延伸（伸張）の際の温度が、（樹脂のT_g+15℃）を超えると、伸張時に樹脂の緩和が進むため、樹脂中に浸透した炭化水素化合物による作用が働かず、耐熱収縮効果が得られなくなるもの考えられる。

10

【実施例】

【0041】

以下、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

なお、熱収縮率（%）は下記式により求めた。下記式におけるフィルムの長さはチャック間距離をいう。

20

$$\text{熱収縮率 (\%)} = \{1 - (\text{温水浸漬後のフィルムの長さ} - \text{最初のフィルムの長さ}) / (\text{伸張直後のフィルムの長さ} - \text{最初のフィルムの長さ})\} \times 100$$

【0042】

実施例1（トルエン）

ポリエチレンテレフタレートフィルム（帝人化成株式会社製の耐熱用ポリエチレンテレフタレートフィルム；T_g75℃）から試験片（ダンベル片；JIS K6251-3参照）（断面の厚み0.5mm、幅5.0mm）を作製した。この試験片を、室温（26℃）で、トルエン中に5分間浸漬した後、該試験片を取り出し、引張り試験機を用いて、80℃のオイルバス中で、長さ方向に150%伸張させた（延伸倍率1.5倍；引張り速度30mm/分）。試験片を室温まで冷却した後、85℃の温水に10分間浸漬し、取り出した。熱収縮率を求めたところ、45%であった。

30

伸張割合を、170%、190%、210%、250%、260%、270%、300%とした以外は上記と同様の操作を行った結果、熱収縮率は、それぞれ、32%、22%、17%、8%、9%、7%、7%であった。何れの場合も、試験後のフィルムは無色透明で、クラックの発生はなかった。

これらの結果を表1に示す。なお、表1は、伸張割合（歪み）（%）と[100-熱収縮率（%）]との関係を示している。表中のカラム内の数値（伸張割合の欄を除く）は[100-熱収縮率（%）]の値（%）である。

【0043】

実施例2（トルエン）

ポリエチレンテレフタレートフィルム（帝人化成株式会社製の耐熱用ポリエチレンテレフタレートフィルム；T_g75℃）から試験片（ダンベル片；JIS K6251-3参照）（断面の厚み0.5mm、幅5.0mm）を作製した。この試験片を、室温（26℃）で、トルエン中に5分間浸漬した後、該試験片を取り出し、引張り試験機を用いて、78℃のオイルバス中で、長さ方向に210%伸張させた（延伸倍率2.1倍；引張り速度30mm/分）。試験片を室温まで冷却した後、85℃の温水に10分間浸漬し、取り出した。熱収縮率を求めたところ、30%であった。

40

伸張する際の温度（オイルバスの温度）を、79℃、80℃、82℃、84℃、86℃、88℃、90℃とした以外は上記と同様の操作を行った結果、熱収縮率は、それぞれ、20%、14%、14%、17%、25%、40%、70%であった。何れの場合も、試

50

験後のフィルムは無色透明で、クラックの発生はなかった。

これらの結果を表2に示す。なお、表2は、伸張時の温度(°C)と[100-熱収縮率(%)]との関係を示している。表中のカラム内の数値(温度の欄を除く)は[100-熱収縮率(%)]の値(%)である。

【0044】

実施例3(メシチレン)

ポリエチレンテレフタレートフィルム(帝人化成株式会社製の耐熱用ポリエチレンテレフタレートフィルム; Tg 75°C)から試験片(ダンベル片; JIS K6251-3参照)(断面の厚み0.5mm、幅5.0mm)を作製した。この試験片を、室温(26°C)で、メシチレン中に5分間浸漬した後、該試験片を取り出し、引張り試験機を用いて、80°Cのオイルバス中で、長さ方向に160%伸張させた(延伸倍率1.6倍; 引張り速度30mm/分)。試験片を室温まで冷却した後、85°Cの温水に10分間浸漬し、取り出した。熱収縮率を求めたところ、34%であった。

伸張割合を、210%、270%とした以外は上記と同様の操作を行った結果、熱収縮率は、それぞれ、19%、11%であった。何れの場合も、試験後のフィルムは無色透明で、クラックの発生はなかった。これらの結果を表1に示す。

【0045】

実施例4(ベンゼン)

ポリエチレンテレフタレートフィルム(帝人化成株式会社製の耐熱用ポリエチレンテレフタレートフィルム; Tg 75°C)から試験片(ダンベル片; JIS K6251-3参照)(断面の厚み0.5mm、幅5.0mm)を作製した。この試験片を、室温(26°C)で、ベンゼン中に5分間浸漬した後、該試験片を取り出し、引張り試験機を用いて、80°Cのオイルバス中で、長さ方向に210%伸張させた(延伸倍率2.1倍; 引張り速度30mm/分)。試験片を室温まで冷却した後、85°Cの温水に10分間浸漬し、取り出した。熱収縮率を求めたところ、23%であった。試験後のフィルムは無色透明で、クラックの発生はなかった。この結果を表1に示す。

【0046】

実施例5(ベンゼン)

ポリエチレンテレフタレートフィルム(帝人化成株式会社製の耐熱用ポリエチレンテレフタレートフィルム; Tg 75°C)から試験片(ダンベル片; JIS K6251-3参照)(断面の厚み0.5mm、幅5.0mm)を作製した。この試験片を、室温(26°C)で、ベンゼン中に5分間浸漬した後、該試験片を取り出し、引張り試験機を用いて、78°Cのオイルバス中で、長さ方向に210%伸張させた(延伸倍率2.1倍; 引張り速度30mm/分)。試験片を室温まで冷却した後、85°Cの温水に10分間浸漬し、取り出した。熱収縮率を求めたところ、25%であった。

伸張する際の温度(オイルバスの温度)を、79°C、80°C、82°C、84°C、86°C、88°C、90°Cとした以外は上記と同様の操作を行った結果、熱収縮率は、それぞれ、23.5%、22%、19%、17%、17%、18%、32%であった。何れの場合も、試験後のフィルムは無色透明で、クラックの発生はなかった。これらの結果を表2に示す。

【0047】

実施例6(シクロヘキサン)

ポリエチレンテレフタレートフィルム(帝人化成株式会社製の耐熱用ポリエチレンテレフタレートフィルム; Tg 75°C)から試験片(ダンベル片; JIS K6251-3参照)(断面の厚み0.5mm、幅5.0mm)を作製した。この試験片を、室温(26°C)で、シクロヘキサン中に5分間浸漬した後、該試験片を取り出し、引張り試験機を用いて、80°Cのオイルバス中で、長さ方向に245%伸張させた(延伸倍率2.45倍; 引張り速度30mm/分)。試験片を室温まで冷却した後、85°Cの温水に10分間浸漬し、取り出した。熱収縮率を求めたところ、12.5%であった。試験後のフィルムは無色透明で、クラックの発生はなかった。この結果を表1に示す。

10

20

30

40

50

【0048】

実施例7（ヘキサン）

ポリエチレンテレフタレートフィルム（帝人化成株式会社製の耐熱用ポリエチレンテレフタレートフィルム；Tg 75℃）から試験片（ダンベル片；JIS K6251-3参照）（断面の厚み0.5mm、幅5.0mm）を作製した。この試験片を、室温（26℃）で、ヘキサン中に5分間浸漬した後、該試験片を取り出し、引張り試験機を用いて、80℃のオイルバス中で、長さ方向に220%伸張させた（延伸倍率2.2倍；引張り速度30mm/分）。試験片を室温まで冷却した後、85℃の温水に10分間浸漬し、取り出した。熱収縮率を求めたところ、19%であった。試験後のフィルムは無色透明で、クラックの発生はなかった。この結果を表1に示す。

10

【0049】

比較例1（無処理）

ポリエチレンテレフタレートフィルム（帝人化成株式会社製の耐熱用ポリエチレンテレフタレートフィルム；Tg 75℃）から試験片（ダンベル片；JIS K6251-3参照）（断面の厚み0.5mm、幅5.0mm）を作製した。この試験片を、引張り試験機を用いて、80℃のオイルバス中で、長さ方向に150%伸張させた（延伸倍率1.5倍；引張り速度30mm/分）。試験片を室温まで冷却した後、85℃の温水に10分間浸漬し、取り出した。熱収縮率を求めたところ、60%であった。

伸張割合を、160%、170%、190%、210%、250%、260%、270%、300%とした以外は上記と同様の操作を行った結果、熱収縮率は、それぞれ、50%、46%、35%、27%、17%、16%、15%、14%であった。何れの場合も、試験後のフィルムは無色透明で、クラックの発生はなかった。これらの結果を表1に示す。

20

【0050】

【表1】

表1 (伸張時の温度 : 80°C)

	伸張割合 (%)											
	150	160	170	190	210	220	245	250	260	270	300	
トルエン	55	-	68	78	83	-	-	92	91	93	93	
メシチレン	-	66	-	-	81	-	-	-	-	89	-	
ベンゼン	-	-	-	-	77	-	-	-	-	-	-	
シクロヘキサン	-	-	-	-	-	-	87.5	-	-	-	-	
ヘキサン	-	-	-	-	-	81	-	-	-	-	-	
無処理	40	50	54	65	73	-	-	83	84	85	86	

表中の数値 (伸張割合の欄を除く) は、[100-熱収縮率 (%)] の値 (%) を示す。

【0051】

【表2】

表2 (伸張割合 : 210%)

	伸張時の温度 (°C)							
	78	79	80	82	84	86	88	90
トルエン	70	80	86	86	83	75	60	30
ベンゼン	75	76.5	78	81	83	83	82	68

表中の数値 (温度の欄を除く) は、[100-熱収縮率 (%)] の値 (%) を示す。

10

20

30

40

50

【0052】

また、実施例1及び比較例1の結果を図1に示す。すなわち、図1は、PETフィルム(Tg75℃)にトルエンを含浸させた場合と無処理の場合において、80℃で伸張させた際の伸張割合と[100-熱収縮率(%)]の値との関係を示すグラフである。図1における縦軸は[100-熱収縮率(%)]の値(%)、横軸は伸張割合(歪み)(%)である。

【0053】

表1及び図1から、炭化水素化合物による含浸処理を施したフィルムと無処理のフィルムとを同一の伸張割合で比較した場合、前者のフィルムでは熱収縮が顕著に抑制されることが分かる。特に、トルエン、ベンゼン等の芳香族炭化水素を含浸させた場合には、伸張割合の広い範囲において、高い熱収縮抑制効果が見られた。

10

【0054】

また、実施例2及び実施例5の結果を図2に示す。すなわち、図2は、PETフィルム(Tg75℃)にトルエン又はベンゼンを含浸させた場合における伸張時の温度(℃)と[100-熱収縮率(%)]の値との関係を示すグラフである。図2における縦軸は[100-熱収縮率(%)]の値(%)、横軸は伸張時の温度(℃)である。

【0055】

表2及び図2から、(樹脂のTg+15℃)以下の温度(この例の場合は、90℃以下)において、高い耐熱収縮効果が得られることが分かる。伸張時の温度が(Tg+15℃)より高くなると、熱収縮抑制効果は急激に低下する。

20

【0056】

実施例8

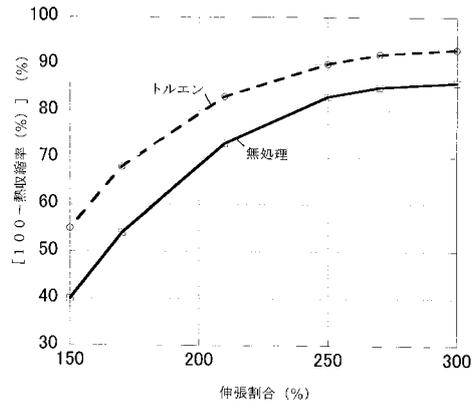
ポリエチレンテレフタレート製プリフォーム(小型PETボトル用プリフォーム;全長73mm、口部を除く長さ57mm、内径(直径)13mm;ヨーキ産業株式会社製;Tg75℃)を、室温(26℃)で、トルエン中に5分間浸漬した後、80℃でブロー成形してブローボトル(ボトル胴部の長さ85mm、胴部直径50mm)を作製した。このブローボトルを金型に入れ、10気圧、95℃で所定時間保持して熱固定処理を行い、胴部収縮変形の大さを測定した。熱固定処理時間を、0秒、10秒、20秒、30秒、40秒、50秒とした時のブローボトルの胴部直径最小値(mm)は、それぞれ、38mm、45mm、49.2mm、49.2mm、49.2mm、49.2mmであった。

30

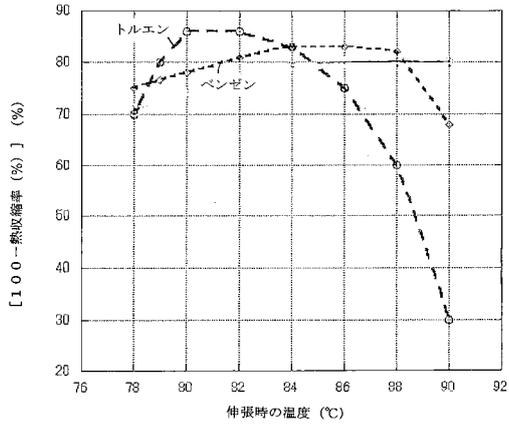
一方、トルエンに浸漬する操作を行わなかったこと以外は上記と同様にしてブローボトルを作製し、上記と同様にして熱固定処理を行った。熱固定処理時間を、0秒、10秒、20秒、30秒、40秒、50秒とした時のブローボトルの胴部直径最小値(mm)は、それぞれ、35mm、43mm、48mm、48.3mm、48.7mm、49.2mmであった。

胴部収縮がほとんど見られなくなる(胴部直径最小値が49.2mmとなる)のに必要な熱固定処理時間は、トルエンを含浸させた場合は20秒、無処理の場合は50秒であった。すなわち、トルエン含浸処理を行うことにより、熱固定処理時間を2/5に短縮できることが分かった。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者

F ターム(参考) 4F071 AA46 AA86 AF54 AF61 AG12 AH05 BB07 BC01 BC17
4F208 AG07 AH55 LA02 LA04 LA08 LG03 LG28 LH21 LH23 LN21
4F210 AA24 AG01 AR06 QA08 QC02 QD01 QD13 QG01 QG17 QS04