

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7276552号
(P7276552)

(45)発行日 令和5年5月18日(2023.5.18)

(24)登録日 令和5年5月10日(2023.5.10)

(51)国際特許分類	F I		
C 0 8 J 5/18 (2006.01)	C 0 8 J	5/18	C F D
C 0 8 L 67/02 (2006.01)	C 0 8 L	67/02	
C 0 8 G 63/183 (2006.01)	C 0 8 G	63/183	
B 2 9 C 55/12 (2006.01)	B 2 9 C	55/12	

請求項の数 9 (全14頁)

(21)出願番号	特願2022-69019(P2022-69019)	(73)特許権者	000002897
(22)出願日	令和4年4月19日(2022.4.19)		大日本印刷株式会社
(62)分割の表示	特願2020-160017(P2020-160017))の分割		東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
原出願日	平成22年10月29日(2010.10.29)	(74)代理人	100091487
(65)公開番号	特開2022-97531(P2022-97531A)		弁理士 中村 行孝
(43)公開日	令和4年6月30日(2022.6.30)	(74)代理人	100120031
審査請求日	令和4年4月19日(2022.4.19)		弁理士 宮嶋 学
		(74)代理人	100120617
			弁理士 浅野 真理
		(72)発明者	高橋 拓
			東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
			大日本印刷株式会社内
		(72)発明者	戸田 清志
			東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
			大日本印刷株式会社内

最終頁に続く

(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】

ジオール単位とジカルボン酸単位とからなるポリエステルを主成分として含んでなる樹脂組成物からなる2軸延伸樹脂フィルムの製造方法であって、

前記樹脂組成物が、

ジオール単位がバイオマス由来のエチレングリコールであり、ジカルボン酸単位が化石燃料由来のテレフタル酸である、バイオマス由来のポリエステルと、

ジオール単位としてジオール単位が化石燃料由来のジオールまたはバイオマス由来のエチレングリコールを用い、ジカルボン酸単位として化石燃料由来のテレフタル酸を用いて重縮合反応により得られたポリエステル樹脂からなる製品をリサイクルして得られる、リサイクルポリエステルと、を含み、

前記製造方法が、

前記バイオマス由来のエチレングリコールと、前記化石燃料由来のテレフタル酸とを重合して得られたポリマーを固相重合して、0.5 dl/g ~ 0.8 dl/gの固有粘度を有する前記バイオマス由来のポリエステルが準備される工程と、

前記バイオマス由来のポリエステルと、前記リサイクルポリエステルとを含む前記樹脂組成物が2軸延伸される工程と、を含み、

前記2軸延伸される工程が、縦方向に延伸した後、横方向に延伸する工程である、2軸延伸樹脂フィルムの製造方法。

【請求項2】

前記樹脂組成物が、前記バイオマス由来のポリエステルを前記樹脂組成物全体に対して50質量%以上含んでなる、請求項1に記載の2軸延伸樹脂フィルムの製造方法。

【請求項3】

前記樹脂組成物が、前記バイオマス由来のポリエステルを前記樹脂組成物全体に対して50～90質量%含んでなる、請求項1または2に記載の2軸延伸樹脂フィルムの製造方法。

【請求項4】

前記樹脂組成物が、前記リサイクルポリエステルを前記樹脂組成物全体に対して5～45質量%含んでなる、請求項1～3のいずれか一項に記載の2軸延伸樹脂フィルムの製造方法。

【請求項5】

前記2軸延伸樹脂フィルムの破断強度が、MD方向で5～40kgf/mm²、TD方向で5～35kgf/mm²である、請求項1～4のいずれか一項に記載の2軸延伸樹脂フィルムの製造方法。

【請求項6】

前記2軸延伸樹脂フィルムの破断伸度が、MD方向で50～350%、TD方向で50～300%である、請求項1～5のいずれか一項に記載の2軸延伸樹脂フィルムの製造方法。

【請求項7】

前記2軸延伸樹脂フィルムの縦延伸の倍率が2.5倍以上4.2倍以下であり、横延伸の倍率が2.5倍以上5.0倍以下である、請求項1～6のいずれか一項に記載の2軸延伸樹脂フィルムの製造方法。

【請求項8】

前記樹脂組成物中の全炭素に対して、前記樹脂組成物中の放射性炭素(C14)測定によるバイオマス由来の炭素の含有量が、10～19%である、請求項1～7のいずれか一項に記載の2軸延伸樹脂フィルムの製造方法。

【請求項9】

前記2軸延伸樹脂フィルムが、5～12.13μmの厚さを有する、請求項1～8のいずれか一項に記載の2軸延伸樹脂フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、植物由来の原料から得られたバイオマスポリエステル樹脂組成物に関し、より詳細には、バイオマス由来のエチレングリコールをジオール成分として用いたポリエステルを含む樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリエステルは、その機械的特性、化学的安定性、耐熱性、透明性などに優れ、かつ安価であることから、各種産業用途に広く使用されている。ポリエステルは、ジオール単位とジカルボン酸単位とを重縮合して得られ、例えば、ポリエチレンテレフタレート(以下、PETと略す場合がある)は、エチレングリコールとテレフタル酸とを原料として、これらをエステル化反応させた後に重縮合反応させて製造されている。これらの原料は化石資源である石油から生産され、例えば、エチレングリコールはエチレンから、テレフタル酸はキシレンから工業的に生産されている。

【0003】

近年、循環型社会の構築を求める声の高まりとともに、材料分野においてもエネルギーと同様に化石燃料からの脱却が望まれており、バイオマスの利用が注目されている。バイオマスは、二酸化炭素と水から光合成された有機化合物であり、それを利用することにより、再度二酸化炭素と水になる、いわゆるカーボンニュートラルな再生可能エネルギーである。昨今、これらバイオマスを原料としたバイオマスプラスチックの実用化が急速に進

10

20

30

40

50

んでおり、汎用高分子材料であるポリエステルをこれらバイオマス原料から製造する試みも行われている。

【0004】

例えば、バイオマス原料を用いたポリエステルとして、バイオマス原料のひとつであるイソソルビドとテレフタル酸およびエチレングリコールからなるポリエステルが提案されている（特許文献1）。

【0005】

また、トウモロコシやサトウキビ等の植物から得られるデンプンや糖類を微生物で発酵させて得られたバイオマスエタノールが実用化されており、このバイオマスエタノールからエチレンを経由して工業的にエチレングリコールを製造することにも成功している。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】特表2002-512304号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明者らは、ポリエステルの原料であるエチレングリコールに着目し、従来の化石燃料から得られるエチレングリコールに代えて、植物由来のエチレングリコールをその原料としたポリエステルは、従来の化石燃料から得られるエチレングリコールを用いて製造されたポリエステルと、機械的特性等の物性面で遜色ないものが得られるとの知見を得た。本発明はかかる知見によるものである。

20

【0008】

したがって、本発明の目的は、バイオマスエチレングリコールを用いたカーボンニュートラルなポリエステルを含む樹脂組成物からなるフィルムの製造方法を提供することであって、従来の化石燃料から得られる原料から製造されたフィルムと機械的特性等の物性面で遜色ないフィルムが得られる2軸延伸樹脂フィルムの製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明による2軸延伸フィルムの製造方法は、ジオール単位とジカルボン酸単位とからなるポリエステルの主成分として含んでなる樹脂組成物からなる2軸延伸樹脂フィルムの製造方法であって、

30

前記樹脂組成物が、

ジオール単位がバイオマス由来のエチレングリコールであり、ジカルボン酸単位が化石燃料由来のテレフタル酸である、バイオマス由来のポリエステルと、

ジオール単位としてジオール単位が化石燃料由来のジオールまたはバイオマス由来のエチレングリコールを用い、ジカルボン酸単位として化石燃料由来のテレフタル酸を用いて重縮合反応により得られたポリエステル樹脂からなる製品をリサイクルして得られる、リサイクルポリエステルと、を含み、

前記製造方法が、

40

前記バイオマス由来のエチレングリコールと、前記化石燃料由来のテレフタル酸とを重合して得られたポリマーを固相重合して、 $0.5 \text{ dl/g} \sim 0.8 \text{ dl/g}$ の固有粘度を有する前記バイオマス由来のポリエステルが準備される工程と、

前記バイオマス由来のポリエステルと、前記リサイクルポリエステルとを含む前記樹脂組成物が2軸延伸される工程と、を含み、

前記2軸延伸される工程が、縦方向に延伸した後、横方向に延伸する工程である、2軸延伸樹脂フィルムの製造方法である。

本発明の態様においては、前記樹脂組成物が、前記バイオマス由来のポリエステルの前記樹脂組成物全体に対して50質量%以上含んでなることが好ましい。

本発明の態様においては、前記樹脂組成物が、前記バイオマス由来のポリエステルの前

50

記樹脂組成物全体に対して50～90質量%含んでなることが好ましい。

本発明の態様においては、前記樹脂組成物が、前記リサイクルポリエステルを前記樹脂組成物全体に対して5～45質量%含んでなることが好ましい。

本発明の態様においては、前記2軸延伸樹脂フィルムの破断強度が、MD方向で5～40kgf/mm²、TD方向で5～35kgf/mm²であることが好ましい。

本発明の態様においては、前記2軸延伸樹脂フィルムの破断伸度が、MD方向で50～350%、TD方向で50～300%であることが好ましい。

本発明の態様においては、前記2軸延伸樹脂フィルムの縦延伸の倍率が2.5倍以上4.2倍以下であり、横延伸の倍率が2.5倍以上5.0倍以下であることが好ましい。

本発明の態様においては、前記樹脂組成物中の全炭素に対して、前記樹脂組成物中の放射性炭素(C14)測定によるバイオマス由来の炭素の含有量が、10～19%であることが好ましい。

本発明の態様においては、前記2軸延伸樹脂フィルムが、5～12.13μmの厚さを有することが好ましい。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、樹脂組成物中に、ジオール成分単位がバイオマス由来のエチレングリコールであり、ジカルボン酸成分単位が石油由来のジカルボン酸であるポリエステルが含まれており、カーボンニュートラルなフィルムを製造できる。また、本発明で製造できるフィルムは、従来の化石燃料から得られる原料から製造されたポリエステルフィルムと機械的特性等の物性面で遜色がなく、従来のポリエステルフィルムを代替することができる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明による樹脂組成物は、主成分として、バイオマス由来のエチレングリコールをジオール単位とするバイオマスポリエステルを50～90質量部と、いわゆるリサイクルされたポリエステルを5～45質量%含むものである。このようなバイオマス由来のジオール単位を含むポリエステルを50～90質量%含む樹脂組成物とすることにより、カーボンニュートラルなポリエステル樹脂を実現できる。また、バイオマス由来のポリエステル以外の成分として、リサイクルされたポリエステルを5～45質量%含むため、フィルム成形する際の製膜安定性が向上するとともに、環境負荷の少ない樹脂組成物を実現することができる。また、バイオマス由来のエチレングリコールは、従来の化石燃料由来のエチレングリコールと化学構造が同じであるため、バイオマス由来のエチレングリコールを用いたポリエステルは、従来の化石燃料由来の原料から重合したポリエステルとなんら変わらず、従って、本発明の樹脂組成物からなるフィルムは、従来のポリエステルフィルムと機械的特性等の物性面で遜色がない。以下、樹脂組成物に含まれるポリエステルについて説明する。

【0012】

<ポリエステル>

本発明による樹脂組成物中に50～90質量%の割合で含まれるポリエステル(以下、バイオマス由来のポリエステルともいう)は、ジオール単位とジカルボン酸単位とからなり、ジオール単位としてバイオマス由来のエチレングリコールを用い、ジカルボン酸単位として化石燃料由来のジカルボン酸を用いて重縮合反応により得られるものである。

【0013】

バイオマス由来のポリエステルに使用されるバイオマス由来のエチレングリコールは、バイオマスを原料として製造されたエタノール(バイオマスエタノール)を原料としたものである。例えば、バイオマスエタノールを、従来公知の方法により、エチレンオキシドを経由してエチレングリコールを生成する方法等により、バイオマス由来のエチレングリコールを得ることができる。また、市販のバイオマスエチレングリコールを使用してもよく、例えば、インディアグライコール社から市販されているバイオマスエチレングリコールを好適に使用することができる。

10

20

30

40

50

【0014】

バイオマスポリエステルに用いられるジカルボン酸として、化石燃料由来のジカルボン酸を使用する。ジカルボン酸としては、芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、およびそれらの誘導体を制限なく使用することができる。芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸及びイソフタル酸等が挙げられ、芳香族ジカルボン酸の誘導体としては、芳香族ジカルボン酸の低級アルキルエステル、具体的には、メチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル及びブチルエステル等が挙げられる。これらの中でも、テレフタル酸が好ましく、芳香族ジカルボン酸の誘導体としては、ジメチルテレフタレートが好ましい。

【0015】

また、脂肪族ジカルボン酸としては、具体的には、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、ダイマー酸ならびにシクロヘキサジカルボン酸等の、通常炭素数が2以上40以下の鎖状或いは脂環式ジカルボン酸が挙げられる。また、脂肪族ジカルボン酸の誘導体として、上記脂肪族ジカルボン酸のメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル及びブチルエステル等の低級アルキルエステルや例えば無水コハク酸等の上記脂肪族ジカルボン酸の環状酸無水物が挙げられる。これらのなかでも、アジピン酸、コハク酸、ダイマー酸又はこれらの混合物が好ましく、コハク酸を主成分とするものが特に好ましい。脂肪族ジカルボン酸の誘導体としては、アジピン酸及びコハク酸のメチルエステル、又はこれらの混合物がより好ましい。

10

【0016】

これらのジカルボン酸は単独でも2種以上混合して使用することもできる。

20

【0017】

本発明による樹脂組成物中に含まれるポリエステルは、上記のジオール成分とジカルボン酸成分に加えて、第3成分として共重合成分を加えた共重合ポリエステルであっても良い。共重合成分の具体的な例としては、2官能のオキシカルボン酸や、架橋構造を形成するために3官能以上の多価アルコール、3官能以上の多価カルボン酸及び/又はその無水物並びに3官能以上のオキシカルボン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種の多官能化合物が挙げられる。これらの共重合成分の中では、高重合度の共重合ポリエステルが容易に製造できる傾向があるため、特に2官能及び/又は3官能以上のオキシカルボン酸が好適に使用される。その中でも、3官能以上のオキシカルボン酸の使用は、後述する鎖延長剤を使用することなく、極少量で容易に高重合度のポリエステルを製造できるので最も好ましい。

30

【0018】

また、上記ポリエステルは、これらの共重合ポリエステルを鎖延長(カップリング)した高分子量のポリエステルであってもよい。鎖延長剤としては、カーボネート化合物やジイソシアネート化合物等の鎖延長剤を使用することもできるが、その量は、通常ポリエステルの構成する全単量体単位100モル%に対し、カーボネート結合ならびにウレタン結合が通常10モル%以下、好ましくは5モル%以下、より好ましくは3モル%以下である。

【0019】

カーボネート化合物としては、具体的には、ジフェニルカーボネート、ジトリールカーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネート、m-クレジルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、エチレンカーボネート、ジアミルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネートなどが例示される。その他、フェノール類、アルコール類のようなヒドロキシ化合物から誘導される、同種、又は異種のヒドロキシ化合物からなるカーボネート化合物が使用可能である。

40

【0020】

ジイソシアネート化合物としては、具体的には、2,4-トリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネートと2,6-トリレンジイソシアネートとの混合体、ジフェニルメタンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の公知のジイソシアネートなどが挙げられる。

50

【 0 0 2 1 】

本発明において使用するポリエステルは、上記したジオール単位とジカルボン酸単位とを重縮合させる従来公知の方法により得ることができる。具体的には、上記のジカルボン酸成分とジオール成分とのエステル化反応及び/又はエステル交換反応を行った後、減圧下での重縮合反応を行うといった溶融重合の一般的な方法や、有機溶媒を用いた公知の溶液加熱脱水縮合方法によって製造することができる。

【 0 0 2 2 】

ポリエステルを製造する際に用いるジオールの使用量は、ジカルボン酸又はその誘導体 100 モルに対し、実質的に等モルであるが、一般には、エステル化及び/又はエステル交換反応及び/又は縮重合反応中の留出があることから、0.1 ~ 20 モル% 過剰に用いられる。

10

【 0 0 2 3 】

また、重縮合反応は、重合触媒の存在下に行うのが好ましい。重合触媒の添加時期は、重縮合反応以前であれば特に限定されず、原料仕込み時に添加しておいてもよく、減圧開始時に添加してもよい。

【 0 0 2 4 】

重合触媒としては、一般には、周期表で、水素、炭素を除く第1族 ~ 第14族金属元素を含む化合物が挙げられる。具体的には、チタン、ジルコニウム、錫、アンチモン、セリウム、ゲルマニウム、亜鉛、コバルト、マンガン、鉄、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、ナトリウム及びカリウムからなる群から選ばれた、少なくとも1種以上の金属を含むカルボン酸塩、アルコキシ塩、有機スルホン酸塩又は - ジケトナート塩等の有機基を含む化合物、更には前記した金属の酸化物、ハロゲン化物等の無機化合物及びそれらの混合物が挙げられる。これらの中でも、チタン、ジルコニウム、ゲルマニウム、亜鉛、アルミニウム、マグネシウム及びカルシウムを含む金属化合物、並びにそれらの混合物が好ましく、特に、チタン化合物、ジルコニウム化合物及びゲルマニウム化合物が好ましい。また、触媒は、重合時に溶融或いは溶解した状態であると重合速度が高くなる理由から、重合時に液状であるか、エステル低重合体やポリエステルに溶解する化合物が好ましい。

20

【 0 0 2 5 】

チタン化合物としては、テトラアルキルチタネートが好ましく、具体的には、テトラ - n - プロピルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ - n - ブチルチタネート、テトラ - t - ブチルチタネート、テトラフェニルチタネート、テトラシクロヘキシルチタネート、テトラベンジルチタネート及びこれらの混合チタネートが挙げられる。また、チタン(オキシ)アセチルアセトネート、チタンテトラアセチルアセトネート、チタン(ジイソプロキシド)アセチルアセトネート、チタンビス(アンモニウムラクテイト)ジヒドロキシド、チタンビス(エチルアセトアセテート)ジイソプロポキシド、チタン(トリエタノールアミネート)イソプロポキシド、ポリヒドロキシチタンステアレート、チタンラクテート、チタントリエタノールアミネート、ブチルチタネートダイマー等も好適に用いられる。更には、酸化チタンや、チタンと珪素を含む複合酸化物も好適に用いられる。これらの中でも、テトラ - n - プロピルチタネート、テトライソプロピルチタネート及びテトラ - n - ブチルチタネート、チタン(オキシ)アセチルアセトネート、チタンテトラアセチルアセトネート、チタンビス(アンモニウムラクテイト)ジヒドロキシド、ポリヒドロキシチタンステアレート、チタンラクテート、ブチルチタネートダイマー、酸化チタン、チタニア/シリカ複合酸化物(例えば、A c o r d i s I n d u s t r i a l F i b e r s 社製の製品名: C - 9 4)が好ましく、特に、テトラ - n - ブチルチタネート、ポリヒドロキシチタンステアレート、チタン(オキシ)アセチルアセトネート、チタンテトラアセチルアセトネート、チタニア/シリカ複合酸化物(例えば、A c o r d i s I n d u s t r i a l F i b e r s 社製の製品名: C - 9 4)が好ましい。

30

40

【 0 0 2 6 】

ジルコニウム化合物としては、具体的には、ジルコニウムテトラアセテイト、ジルコニ

50

ウムアセテイトヒドロキシド、ジルコニウムトリス（ブトキシ）ステアレート、ジルコニルジアセテイト、シュウ酸ジルコニウム、シュウ酸ジルコニル、シュウ酸ジルコニウムカリウム、ポリヒドロキシジルコニウムステアレート、ジルコニウムエトキシド、ジルコニウムテトラ - n - プロポキシド、ジルコニウムテトライソプロポキシド、ジルコニウムテトラ - n - ブトキシド、ジルコニウムテトラ - t - ブトキシド、ジルコニウムトリブトキシアセチルアセトネートならびにそれらの混合物が挙げられる。また、酸化ジルコニウムや、例えばジルコニウムと珪素を含む複合酸化物を使用してもよい。これらの中でも、ジルコニルジアセテイト、ジルコニウムトリス（ブトキシ）ステアレート、ジルコニウムテトラアセテイト、ジルコニウムアセテイトヒドロキシド、シュウ酸ジルコニウムアンモニウム、シュウ酸ジルコニウムカリウム、ポリヒドロキシジルコニウムステアレート、ジルコニウムテトラ - n - プロポキシド、ジルコニウムテトライソプロポキシド、ジルコニウムテトラ - n - ブトキシド、ジルコニウムテトラ - t - ブトキシドが好ましい。

10

【 0 0 2 7 】

ゲルマニウム化合物としては、具体的には、酸化ゲルマニウムや塩化ゲルマニウム等の無機ゲルマニウム化合物、テトラアルコキシゲルマニウムなどの有機ゲルマニウム化合物が挙げられる。価格や入手の容易さなどから、酸化ゲルマニウム、テトラエトキシゲルマニウム及びテトラブトキシゲルマニウムなどが好ましく、特に、酸化ゲルマニウムが好ましい。

【 0 0 2 8 】

これらの重合触媒として金属化合物を用いる場合の触媒使用量は、生成するポリエステルに対する金属量として、下限値が通常 5 p p m 以上、好ましくは 1 0 p p m 以上であり、上限値が通常 3 0 0 0 0 p p m 以下、好ましくは 1 0 0 0 p p m 以下、より好ましくは 2 5 0 p p m 以下、特に好ましくは 1 3 0 p p m 以下である。使用する触媒量が多すぎると、経済的に不利であるばかりでなくポリマーの熱安定性が低くなるのに対し、逆に少なすぎると重合活性が低くなり、それに伴いポリマー製造中にポリマーの分解が誘発されやすくなる。ここで使用する触媒量としては、その使用量を低減させる程生成するポリエステルの末端カルボキシル基量が低減されるので使用触媒量を低減させる方法は好ましい態様である。

20

【 0 0 2 9 】

ジカルボン酸成分とジオール成分とのエステル化反応及び / 又はエステル交換反応の反応温度は、通常、1 5 0 ~ 2 6 0 の範囲であり、反応雰囲気は、通常窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下である。また、反応圧力は、通常、常圧 ~ 1 0 k P a である。また、反応時間は、通常、1 時間 ~ 1 0 時間程度である。

30

【 0 0 3 0 】

上記した製造工程において、鎖延長剤（カップリング剤）を反応系に添加してもよい。鎖延長剤は、重縮合終了後、均一な溶融状態で、無溶媒で反応系に添加し、重縮合により得られたポリエステルと反応させる。

【 0 0 3 1 】

これらの鎖延長剤（カップリング剤）を用いた高分子量ポリエステルは、公知の技術を用いて製造することが可能である。鎖延長剤は、重縮合終了後、均一な溶融状態で無溶媒で反応系に添加し、重縮合により得られたポリエステルと反応させる。具体的には、ジオールとジカルボン酸とを触媒反応させて得られる、末端基が実質的にヒドロキシル基を有し、質量平均分子量（Mw）が 2 0 , 0 0 0 以上、好ましくは 4 0 , 0 0 0 以上のポリエステルプレポリマーに上記鎖延長剤を反応させることにより、より高分子量化したポリエステル系樹脂を得ることができる。質量平均分子量が 2 0 , 0 0 0 以上のプレポリマーであれば、少量のカップリング剤の使用で、溶融状態といった苛酷な条件下でも、残存する触媒の影響を受けないので反応中にゲルを生ずることなく、高分子量のポリエステルの製造することができる。

40

【 0 0 3 2 】

得られたポリエステルは、固化させた後、さらに重合度を高めたり、環状三量体などの

50

オリゴマーを除去するために、必要に応じて固相重合を行ってもよい。具体的には、ポリエステルをチップ化して乾燥させた後、100～180の温度で1～8時間程度加熱してポリエステルを予備結晶化させ、続いて、190～230の温度で、不活性ガス流通下または減圧下で1～数十時間加熱することにより行われる。

【0033】

上記のようにして得られるポリエステルの固有粘度（オルトクロロフェノール溶液で、35にて測定）は、0.5dl/g～1.5dl/gであることが好ましく、より好ましくは0.6dl/g～1.2dl/gである。固有粘度が0.5dl/g未満の場合は引裂き強度をはじめ、半透過反射フィルム基材としてポリエステルフィルムに要求される機械特性が不足することがある。他方、固有粘度が1.5dl/gを越えると、原料製造工程およびフィルム製膜工程における生産性が損なわれる。

10

【0034】

ポリエステルの製造工程において、または製造されたポリエステルには、その特性が損なわれない範囲において各種の添加剤を添加してもよく、例えば、可塑剤、紫外線安定化剤、着色防止剤、艶消し剤、消臭剤、難燃剤、耐候剤、帯電防止剤、糸摩擦低減剤、離型剤、抗酸化剤、イオン交換剤、着色顔料等を添加することができる。これら添加剤は、ポリエステル樹脂組成物全体に対して、5～20質量%の範囲で添加される。

【0035】

本発明による樹脂組成物中に5～45質量%の割合で含まれるポリエステル（以下、リサイクルポリエステルともいう）は、ジオール単位とジカルボン酸単位とからなり、ジオール単位としてジオール単位が化石燃料由来のジオールまたはバイオマス由来のエチレングリコールを用い、ジカルボン酸単位として化石燃料由来のジカルボン酸を用いて重縮合反応により得られたポリエステル樹脂からなる製品をリサイクルして得られるポリエステルである。

20

【0036】

リサイクルポリエステルのもとになる樹脂（すなわち、リサイクル前のポリエステル樹脂）としては、ジオール単位およびジカルボン酸単位がともに化石燃料由来の原料からなるものであっても、上記したようなバイオマスポリエステルであってもよい。

【0037】

リサイクルポリエステルのもとになる樹脂に使用される化石燃料由来のジオールとしては、脂肪族ジオール、芳香族ジオール、およびその誘導体が挙げられ、従来のポリエステルのジオール単位として用いられるものを好適に使用することができる。脂肪族ジオールとは、2個のOH基を有する脂肪族及び脂環式化合物であれば特に制限はされないが、炭素数の下限値が2以上であり、上限値が通常10以下、好ましくは6以下の脂肪族ジオールが挙げられる。具体的には、エチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール、1,4-ブタンジオール及び1,4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。これらは、単独でも2種以上の混合物として使用してもよい。これらの中でも、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-プロピレングリコール及び1,4-シクロヘキサジメタノールが好ましく、特にエチレングリコールが好ましい。

30

40

【0038】

上記のようにして得られるポリエステルを含む樹脂組成物は、放射性炭素（C14）測定によるバイオマス由来の炭素の含有量が、ポリエステル中の全炭素に対して10～18%含まれることが好ましい。大気中の二酸化炭素には、C14が一定割合（105.5pMC）で含まれているため、大気中の二酸化炭素を取り入れて成長する植物、例えばトウモロコシ中のC14含有量も105.5pMC程度であることが知られている。また、化石燃料中にはC14が殆ど含まれていないことも知られている。したがって、ポリエステル中の全炭素原子中に含まれるC14の割合を測定することにより、バイオマス由来の炭素の割合を算出することができる。本発明においては、ポリエステル中のC14の含有量を P_{C14} とした場合の、バイオマス由来の炭素の含有量 P_{bio} を、以下のように定義す

50

る。

$$P_{bio}(\%) = P_{C14} / 105.5 \times 100$$

【0039】

ポリエチレンテレフタレート为例にとると、ポリエチレンテレフタレートは、2炭素原子を含むエチレングリコールと8炭素原子を含むテレフタル酸とがモル比1：1で重合したものであるため、エチレングリコールとしてバイオマス由来のもののみを使用した場合、ポリエステル中のバイオマス由来の炭素の含有量 P_{bio} は20%となる。本発明においては、樹脂組成物中の全炭素に対して、放射性炭素(C14)測定によるバイオマス由来の炭素の含有量が、10～19%であることが好ましい。樹脂組成物中のバイオマス由来の炭素含有量が10%未満であると、カーボンオフセット材料としての効果が乏しくなる。一方、上記したように、樹脂組成物中のバイオマス由来の炭素含有量は20%に近いほど好ましいが、フィルムの製造工程上の問題や物性面から、樹脂中には上記したようなりサイクルポリエステルや添加剤を含む方が好ましいため、実際の上限は18%となる。

10

【0040】

<樹脂フィルム>

本発明による樹脂フィルムは、上記した樹脂組成物からなるものである。樹脂組成物をフィルムに加工するには、従来のポリエステル樹脂からフィルムを成形する方法を採用することができる。具体的には、上記した樹脂組成物を乾燥させた後、ポリエステルの融点以上の温度(T_m)～ $T_m + 70$ の温度に加熱された溶融押出機に供給して、樹脂組成物を溶融し、例えばTダイなどのダイよりシート状に押し出し、押し出されたシート状物を回転している冷却ドラムなどで急冷固化することによりフィルムを成形することができる。溶融押出機としては、一軸押出機、二軸押出機、ベント押出機、タンデム押出機等を目的に応じて使用することができる。

20

【0041】

本発明による樹脂フィルムは2軸延伸されていることが好ましい。2軸延伸は従来公知の方法で行うことができる。例えば、上記のようにして冷却ドラム上に押し出されたフィルムを、続いて、ロール加熱、赤外線加熱などで加熱し、縦方向に延伸して縦延伸フィルムとする。この延伸は2個以上のロールの周速差を利用して行うのが好ましい。縦延伸は、通常、50～100の温度範囲で行われる。また、縦延伸の倍率は、フィルム用途の要求特性にもよるが、2.5倍以上4.2倍以下とするのが好ましい。延伸倍率が2.5倍未満の場合は、ポリエステルフィルムの厚み斑が大きくなり良好なフィルムを得ることが難しい。

30

【0042】

縦延伸されたフィルムは、続いて横延伸、熱固定、熱弛緩の各処理工程を順次施して二軸延伸フィルムとなる。横延伸は、通常、50～100の温度範囲で行われる。横延伸の倍率は、この用途の要求特性にもよるが、2.5倍以上5.0倍以下が好ましい。2.5倍未満の場合はフィルムの厚み斑が大きくなり良好なフィルムが得られにくく、5.0倍を超える場合は製膜中に破断が発生しやすくなる。

【0043】

横延伸のあと、続いて熱固定処理を行うが、好ましい熱固定の温度範囲は、ポリエステルの $T_g + 70 \sim T_m - 10$ である。また、熱固定時間は1～60秒が好ましい。さらに熱収縮率の低減が必要な用途については、必要に応じて熱弛緩処理を行ってもよい。

40

【0044】

上記のようにして得られる樹脂フィルムは、延伸フィルムの厚さは、その用途に応じて任意であるが、通常、5～500 μm 程度である。このような樹脂フィルムの破断強度は、MD方向で5～40 kgf/mm^2 、TD方向で5～35 kgf/mm^2 であり、また、破断伸度は、MD方向で50～350%、TD方向で50～300%である。また、150の温度環境下に30分放置した時の収縮率は、0.1～5%である。このように、本発明による樹脂組成物からなるフィルムは、従来の化石燃料由来の材料のみから製造されるポリエステルフィルムの物性と同等である。

50

【 0 0 4 5 】

成形された 2 軸延伸フィルムには、化学的機能、電気的機能、磁氣的機能、力学的機能、摩擦 / 磨耗 / 潤滑機能、光学的機能、熱的機能、生体適合性等の表面機能等の付与を目的として、二次加工を施すことも可能である。二次加工の例としては、エンボス加工、塗装、接着、印刷、メタライジング（めっき等）、機械加工、表面処理（帯電防止処理、コロナ放電処理、プラズマ処理、フォトリソグラフィ処理、物理蒸着、化学蒸着、コーティング、等）等が挙げられる。

【 0 0 4 6 】

本発明による樹脂フィルムは、包装製品、各種ラベル材料、蓋材、シート成型品、ラミネートチューブ等の用途に好適に使用することができる。

10

【 0 0 4 7 】

他の態様

本発明は、バイオマスエチレングリコールを用いたカーボンニュートラルなポリエステルを含む樹脂組成物を提供することであって、従来の化石燃料から得られる原料から製造されたポリエステルと機械的特性等の物性面で遜色ないポリエステルが得られるバイオマス由来の樹脂組成物を提供することも目的とする。

本発明の更なる他の態様による樹脂組成物は、ジオール単位とジカルボン酸単位とからなるポリエステルを含んでなる樹脂組成物であって、

ジオール単位がバイオマス由来のエチレングリコールであり、ジカルボン酸単位が化石燃料由来のジカルボン酸であるポリエステルを、樹脂組成物全体に対して 5 0 ~ 9 0 質量 %、および

20

ジオール単位が化石燃料由来のジオールまたはバイオマス由来のエチレングリコールであり、ジカルボン酸単位が化石燃料由来のジカルボン酸であるポリエステルからなる樹脂製品をリサイクルして得られるポリエステルを、樹脂組成物全体に対して 5 ~ 4 5 質量 %、含んでなることを特徴とするものである。

本発明の更なる他の態様においては、前記化石燃料由来のジカルボン酸がテレフタル酸であることが好ましい。

本発明の更なる他の態様においては、前記化石燃料由来のジオールがエチレングリコールであることが好ましい。

本発明の更なる他の態様においては、添加剤をさらに含んでなることが好ましい。

30

本発明の更なる他の態様においては、前記添加剤を、樹脂組成物全体に対して 5 ~ 2 0 質量 % 含んでなることが好ましい。

本発明の更なる他の態様においては、前記添加剤が、可塑剤、紫外線安定化剤、着色防止剤、艶消し剤、消臭剤、難燃剤、耐候剤、帯電防止剤、糸摩擦低減剤、離型剤、抗酸化剤、イオン交換剤、および着色顔料からなる群から選択される 1 種または 2 以上であることが好ましい。

本発明の更なる他の態様においては、前記ポリエステル中の全炭素に対して、放射性炭素（C 1 4）測定によるバイオマス由来の炭素の含有量が、1 0 ~ 1 8 % であることが好ましい。

本発明の更なる他の態様によれば、上記樹脂組成物からなる樹脂フィルムも提供される。

40

本発明の更なる他の態様によれば、樹脂組成物中に、ジオール成分単位がバイオマス由来のエチレングリコールであり、ジカルボン酸成分単位が石油由来のジカルボン酸であるポリエステルが、樹脂組成物全体に対して 5 0 ~ 9 0 質量 % 含まれており、カーボンニュートラルなポリエステル樹脂を実現できる。また、本発明の樹脂組成物からなるフィルムは、従来の化石燃料から得られる原料から製造されたポリエステルフィルムと機械的特性等の物性面で遜色がなく、従来のポリエステルフィルムを代替することができる。

【 0 0 4 8 】

本発明の他の態様による 2 軸延伸樹脂フィルムの製造方法は、ジオール単位とジカルボン酸単位とからなるポリエステルを主成分として含んでなる樹脂組成物からなる 2 軸延伸樹脂フィルムの製造方法であって、

50

前記樹脂組成物が、

ジオール単位がバイオマス由来のエチレングリコールであり、ジカルボン酸単位が化石燃料由来のテレフタル酸である、バイオマス由来のポリエステルと、

ジオール単位としてジオール単位が化石燃料由来のジオールまたはバイオマス由来のエチレングリコールを用い、ジカルボン酸単位として化石燃料由来のテレフタル酸を用いて重縮合反応により得られたポリエステル樹脂からなる製品をリサイクルして得られる、リサイクルポリエステル、を含み、

前記製造方法が、

前記バイオマス由来のエチレングリコールと、前記化石燃料由来のテレフタル酸とを重合して得られたポリマーを固相重合して、 $0.5 \text{ dl/g} \sim 0.8 \text{ dl/g}$ の固有粘度を有する前記バイオマス由来のポリエステルが準備される工程と、

前記バイオマス由来のポリエステルと、前記リサイクルポリエステルを含む前記樹脂組成物が2軸延伸される工程と、を含むことを特徴とするものである。

本発明の他の態様においては、前記樹脂組成物が、前記バイオマス由来のポリエステルを前記樹脂組成物全体に対して50質量%以上含んでなることが好ましい。

本発明の他の態様においては、前記樹脂組成物が、前記バイオマス由来のポリエステルを前記樹脂組成物全体に対して50～90質量%含んでなることが好ましい。

本発明の他の態様においては、前記樹脂組成物が、前記リサイクルポリエステルを前記樹脂組成物全体に対して5～45質量%含んでなることが好ましい。

本発明の他の態様においては、前記2軸延伸樹脂フィルムの破断強度が、MD方向で $5 \sim 40 \text{ kgf/mm}^2$ 、TD方向で $5 \sim 35 \text{ kgf/mm}^2$ であることが好ましい。

本発明の他の態様においては、前記2軸延伸樹脂フィルムの破断伸度が、MD方向で50～350%、TD方向で50～300%であることが好ましい。

本発明の他の態様においては、前記2軸延伸樹脂フィルムの縦延伸の倍率が2.5倍以上4.2倍以下であり、横延伸の倍率が2.5倍以上5.0倍以下であることが好ましい。

本発明の他の態様においては、前記樹脂組成物中の全炭素に対して、前記樹脂組成物中の放射性炭素(C14)測定によるバイオマス由来の炭素の含有量が、10～19%であることが好ましい。

本発明の他の態様においては、前記2軸延伸樹脂フィルムが、 $5 \sim 12.13 \mu\text{m}$ の厚さを有することが好ましい。

【実施例】

【0049】

以下、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0050】

実施例1

<バイオマス由来のポリエステルの合成>

テレフタル酸83質量部とバイオマスエチレングリコール(インディアグリコール社製)62質量部とをスラリーとして反応槽に供給し、常法の直重方法で、エステル化反応を240で5時間行った。その後、トリメチルフォスフェート(アルドリッチ社製)を0.013質量部添加(酸成分に対して15mmol%)してから高温真空条件下の重合反応に移行させた。まず、40分間で、真空度を4000Pa、重合温度280にまで昇温し、ついでその重合温度280のまま、真空度を200Paまで下げて熔融重合反応を行った。反応時間は3時間であった。合成したポリマーは、ストランドの形で流水中に吐出し、ペレタイザによってペレット化した。そのペレットを160において5時間乾燥後、窒素雰囲気下50Paの真空下205で固相重合して固有粘度 0.8 dl/g のポリマーを得た。なお、固有粘度はフェノール/テトラクロロエタン(成分比:3/2)溶媒を用い、35で測定した熔融粘度から算出した。得られたポリマーの示差熱分析(装置:島津製作所DSC-60、測定条件:ヘリウムガス中、6/分で昇温)を行ったところ、ガラス転移温度は69を示し、化石燃料由来の原料から得られる既知のポリ

エチレンテレフタレートと同等であった。また、得られたバイオマス由来のポリエチレンテレフタレートの放射製炭素測定を行ったところ、放射性炭素（ $C14$ ）測定によるバイオマス由来の炭素の含有量は16%であった。

【0051】

<フィルムの作製>

上記のようにして得られたポリエチレンテレフタレートペレット90質量部と、滑剤として平均粒子径 $0.9\mu\text{m}$ の多孔性シリカを200ppm含む化石燃料由来のポリエチレンテレフタレートマスターバッチ10質量部とを乾燥した後押出機に供給し、285で溶融し、Tダイよりシート状に押し出し、冷却ロールにて冷却固化させて未延伸シートを得た。次いでこの未延伸シートを、低速側駆動ロールの速度を $6.5\text{m}/\text{min}$ 、高速側

10

【0052】

実施例2

実施例1で得られたポリエチレンテレフタレートを60質量部と、リサイクルPET（フィルム製膜時の耳ロス等の製造工程内ロス部分をリペレットしたもの）30質量部と、上記で使用したポリエチレンテレフタレートマスターバッチ10質量部とを乾燥した後押出機に供給し、285で溶融し、Tダイよりシート状に押し出し、冷却ロールにて冷却固化させて未延伸シートを得た。次いでこの未延伸シートを、低速側駆動ロールの速度を

20

【0053】

比較例1

従来の化石燃料由来の原料から製造されているポリエチレンテレフタレート（固有粘度 $0.83\text{dl}/\text{g}$ ）60質量部と、リサイクルPET（フィルム製膜時の耳ロス等の製造工程内ロス部分をリペレットしたもの）30質量部と、上記で使用したポリエチレンテレフタレートマスターバッチ10質量部とを乾燥した後押出機に供給し、285で溶融し、Tダイよりシート状に押し出し、冷却ロールにて冷却固化させて未延伸シートを得た。

30

【0054】

<放射製炭素測定>

得られたフィルム1の放射製炭素測定を行ったところ、放射性炭素（ $C14$ ）測定によるバイオマス由来の炭素の含有量は14%であった。また、フィルム2および3についても同様に放射製炭素測定を行ったところ、バイオマス由来の炭素の含有量はそれぞれ、10%および0%であった。

40

【0055】

<フィルムの評価>

得られた各フィルムのMD方向（巻き取り方向）とTD方向（MD方向と90度の角度のなす方向）のそれぞれから、幅15mm、長さ200mmに切り出して試験片とし、引張試験機（テンシロンRTC-125A、オリエンテック社製）を用いて、温度23、湿度50RH%の環境下において、試験片の強伸度測定を行った。また、MD方向およびTD方向のF5値（フィルムが5%伸張したときの引張強度）を測定した。MD方向およびTD方向それぞれの引張強度（ kgf/mm^2 ）および破断伸度（%）、ならびにF5値（ kgf/mm^2 ）は、表1に示される通りであった。

【0056】

50

また、MD方向とTD方向のそれぞれから切り出した試験片を150℃の加熱オーブンに入れ、JIS/C-2318に準拠した150℃で30分熱処理したときの熱収縮率を測定した。結果は、表1に示される通りであった。

【0057】

また、上記で得られた各フィルムを、幅50mm、長さ50mmに切り出して試験片とし、この試験片を用いてヘイズメーター（NDH4000、日本電色工業社製）により、23℃、湿度50RH%の環境下でのフィルムのヘイズ測定を行った。測定は、JISK7136:2000に準拠して行った。測定結果は、下記の表1に示される通りであった。

【0058】

また、各フィルムの表面にコロナ処理を行ったものと、行わないもののそれぞれについて、幅50mm、長さ50mmに切り出した試験片に、ぬれ張力試験用混合液（和光純薬工業社製）を使用し、23℃、湿度50RH%の環境下での、ぬれ張力を測定した。測定はJISK6768:1999に準拠して行った。測定結果は、下記の表1に示される通りであった。

【0059】

また、上記で得られた表面にコロナ処理を施した試験片どうしの摩擦係数、およびコロナ処理を行わなかった試験片どうしの摩擦係数を、摩擦係数測定器（AFT-200、大栄科学精器製作所製）を用いて、23℃、湿度50RH%の環境下で測定した。測定はJISK7125:1999に準拠して行った。測定結果は、下記の表1に示される通りであった。

【0060】

【表1】

		実施例1 (フィルム1)	実施例2 (フィルム2)	比較例1 (フィルム3)
バイオマス由来の 炭素の含有量(%)	理論値	18	12	0
	実測値	14	10	0
引張強度	MD方向	24.3	23.3	23.3
	TD方向	26.6	27.1	28.0
破断伸度	MD方向	141.6	136.8	135.9
	TD方向	118.0	112.7	109.3
F5値	MD方向	10.3	10.3	10.1
	TD方向	9.3	9.4	9.6
熱収縮率	MD方向	2.23	2.16	2.31
	TD方向	0.51	0.29	0.59
ヘイズ(%)		2.35	2.87	2.74
処理度	処理面	57	57	57
	未処理面	46	46	46
摩擦係数	処理/処理	0.48	0.53	0.52
	未処理/未処理	0.44	0.49	0.46

【0061】

表1からも明らかなように、バイオマス由来のエチレングリコールを用いて合成されたポリエチレンテレフタレートフィルム（実施例1及び2）は、既存のポリエステルフィルム（比較例1）と比較しても遜色ない物性を有することがわかる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(72)発明者 平井 裕一

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

審査官 大村 博一

(56)参考文献 特開2009-091694(JP,A)

特開2004-156041(JP,A)

特開2006-016617(JP,A)

特開平11-227139(JP,A)

特開2009-215350(JP,A)

特開平11-199687(JP,A)

国際公開第2009/072462(WO,A1)

特開2008-013742(JP,A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C08J 5/00 - 5/02 ; 5/12 - 5/22

C08K 3/00 - 13/08

C08L 1/00 - 101/14

C08G 63/00 - 64/42

B29C 55/00 - 55/30