

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7568063号
(P7568063)

(45)発行日 令和6年10月16日(2024.10.16)

(24)登録日 令和6年10月7日(2024.10.7)

(51)国際特許分類		F I		
C 0 8 G	63/91 (2006.01)	C 0 8 G	63/91	Z A B
C 0 8 G	63/183 (2006.01)	C 0 8 G	63/183	
C 0 8 G	63/672 (2006.01)	C 0 8 G	63/672	
C 0 8 G	63/85 (2006.01)	C 0 8 G	63/85	
C 0 8 G	63/78 (2006.01)	C 0 8 G	63/78	
請求項の数 18 (全21頁) 最終頁に続く				
(21)出願番号	特願2023-509128(P2023-509128)	(73)特許権者	000006035	
(86)(22)出願日	令和4年3月18日(2022.3.18)		三菱ケミカル株式会社	
(86)国際出願番号	PCT/JP2022/012654		東京都千代田区丸の内一丁目1番1号	
(87)国際公開番号	WO2022/202672	(74)代理人	100165179	
(87)国際公開日	令和4年9月29日(2022.9.29)		弁理士 田▲崎▼ 聡	
審査請求日	令和5年4月21日(2023.4.21)	(74)代理人	100142309	
(31)優先権主張番号	特願2021-47375(P2021-47375)		弁理士 君塚 哲也	
(32)優先日	令和3年3月22日(2021.3.22)	(74)代理人	100140774	
(33)優先権主張国・地域又は機関			弁理士 大浪 一徳	
	日本国(JP)	(72)発明者	田村 陽子	
(31)優先権主張番号	特願2021-154388(P2021-154388)		東京都千代田区丸の内一丁目1番1号	
(32)優先日	令和3年9月22日(2021.9.22)		三菱ケミカル株式会社内	
(33)優先権主張国・地域又は機関		(72)発明者	河合 優香	
	日本国(JP)		東京都千代田区丸の内一丁目1番1号	
			三菱ケミカル株式会社内	
				最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリエステル樹脂とその製造方法及び塗料

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

バイオマス由来の多価アルコール及びバイオマス由来の多価カルボン酸のうちの少なくとも1種に由来する構成単位、及びポリエチレンテレフタレート由来の構成単位を含み、全炭素原子100%に対して前記ポリエチレンテレフタレート由来の炭素原子比率が5〜40%であり、メチルエチルケトン不溶分が5質量%以下であり、熱可塑性である、ポリエステル樹脂。

【請求項2】

前記バイオマス由来の多価アルコールに由来する構成単位が、ヘテロ環を含む多価アルコールに由来する構成単位である、請求項1に記載のポリエステル樹脂。

【請求項3】

前記バイオマス由来の多価アルコールがイソソルバイド及びエリスリタンの少なくとも1種である、請求項1又は2に記載のポリエステル樹脂。

【請求項4】

前記バイオマス由来の多価カルボン酸に由来する構成単位が、ヘテロ環を含む多価カルボン酸に由来する構成単位である、請求項1〜3のいずれか1項に記載のポリエステル樹脂。

【請求項5】

前記バイオマス由来の多価カルボン酸がコハク酸及び2,5-フランジカルボン酸の少なくとも1種である、請求項1〜4のいずれか1項に記載のポリエステル樹脂。

【請求項 6】

前記バイオマス由来の多価アルコール及び前記バイオマス由来の多価カルボン酸由来の炭素原子比率が、前記ポリエステル樹脂に含まれる全炭素原子に対し、1～95%である、請求項1～5のいずれか1項に記載のポリエステル樹脂。

【請求項 7】

前記バイオマス由来の多価アルコール、前記バイオマス由来の多価カルボン酸並びに前記ポリエチレンテレフタレート由来の炭素原子比率が、前記ポリエステル樹脂に含まれる全炭素原子に対し、6～100%である、請求項1～6のいずれか1項に記載のポリエステル樹脂。

【請求項 8】

篩い分けにて粒径1～2mmの前記ポリエステル樹脂を分取し、分光測色計にて測定した場合のL値が40以上であり、a値が2.4以下である、請求項1～7のいずれか1項に記載のポリエステル樹脂。

【請求項 9】

請求項1～8のいずれか1項に記載のポリエステル樹脂、及び溶剤を含む塗料。

【請求項 10】

請求項1～8のいずれか1項に記載のポリエステル樹脂を含むインク。

【請求項 11】

請求項1～8のいずれか1項に記載のポリエステル樹脂を含む粘接着材。

【請求項 12】

請求項1～8のいずれか1項に記載のポリエステル樹脂を含む画像形成材。

【請求項 13】

バイオマス由来の多価アルコール及びバイオマス由来の多価カルボン酸のうちの少なくとも1種、及びポリエチレンテレフタレートを含む原料を、チタン化合物の存在下で反応させるエステル化反応及びエステル交換反応の少なくとも一方である反応工程と、前記反応工程で得られた反応物を重縮合する工程とを含むポリエステル樹脂の製造方法であって、前記ポリエチレンテレフタレートに由来する炭素原子比率が、前記原料の全炭素原子量に対して5～40%であり、前記反応工程の少なくとも一部が、ポリエチレンテレフタレートの融点以上の温度で行われ、
前記ポリエステル樹脂が熱可塑性である、ポリエステル樹脂の製造方法。

【請求項 14】

前記バイオマス由来の多価アルコールが、ヘテロ環を含む多価アルコールである、請求項13に記載の製造方法。

【請求項 15】

前記バイオマス由来の多価アルコールがイソソルバイド及びエリスリタンの少なくとも1種である、請求項14に記載の製造方法。

【請求項 16】

前記バイオマス由来の多価カルボン酸が、ヘテロ環を含む多価カルボン酸である、請求項13に記載の製造方法。

【請求項 17】

前記バイオマス由来の多価カルボン酸がコハク酸及び2,5-フランジカルボン酸の少なくとも1種である、請求項16に記載の製造方法。

【請求項 18】

前記反応工程が3時間以内である、請求項14～17のいずれか1項に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリエステル樹脂とその製造方法及び塗料に関する。

本願は、2021年3月22日に日本に出願された特願2021-047375号及び2021年9月22日に日本に出願された特願2021-154388について優先権を主

10

20

30

40

50

張し、その内容をここに援用する。

【背景技術】

【0002】

ポリエステル樹脂は、その優れた特性により、繊維及びフィルム等の原料として用いられる他、塗料、インキ及びトナー等のバインダー樹脂としても広く用いられている。昨今、CO₂排出量削減等の観点から、バイオマス由来の原料や、リサイクル原料を用いる技術が注目されている。

【0003】

例えば、特許文献1には、バイオマス由来のイソソルバイドを共重合したポリエステル樹脂を用いたトナーが提案されており、環境負荷を低減しつつ、定着性、耐ホットオフセ

10

ット性及び保存安定性の良好なトナーを得られることが示されている。また、特許文献2には、他の原料とともにリサイクルPETを装置に導入し、ポリエステル樹脂を製造する方法が提示されている。

【0004】

一方、ポリエステル樹脂の原料としてイソソルバイドを用いると、ポリエステル樹脂が褐色に着色しやすい及び溶剤溶解性が劣る等の現象が生じる。ポリエステル樹脂の色目に関して、例えば、特許文献3には、触媒の工夫により、イソソルバイド使用ポリエステル樹脂の着色を軽減する試みが開示されている。また、溶剤溶解性が低位になる現象に関して、特許文献4には、イソソルバイドを共重合した溶剤可溶ポリエステルが提案されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開2010-285555号公報

【文献】特開2002-155133号公報

【文献】特表2017-533320号公報

【文献】特開2010-095696号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

イソソルバイド共重合時に樹脂が褐色に着色しやすい点に関しては、特許文献1の技術では、マゼンタでの評価であったため樹脂の褐色味は問題とはなっていなかったが、淡色の用途で利用できるかは不明である。また、特許文献3の技術で用いられる触媒は高価であることが広く知られており、他の技術が期待されている。

30

【0007】

また、溶剤溶解性が低位になる点に関しては、特許文献4の技術においては、メチルエチルケトン（以下、「MEK」とも呼ぶ。）のような汎用の溶剤に溶解させるには、共重合に使用する全酸成分100mol%に対しイソソルバイドの共重合量を30mol%未満に抑える必要がある。さらに触媒として人体や環境への悪影響が懸念される有機スズを使用した例のみが示されており、上記触媒を使用せずに得られた樹脂については開示されていない。

40

【0008】

さらに、PETの活用については、特許文献2の技術では、触媒として人体や環境への悪影響が懸念される有機スズや鉛含有物を使用している。触媒を使用しない場合は、製造時間の長時間化がみられており、また、上記の懸念のない他の触媒を使用したときに、同様に短時間で樹脂が得られるかは定かではない。また、特許文献2の技術では、リサイクルポリエチレンテレフタレート以外の原料については言及されておらず、環境負荷低減の観点で検討の余地がある。

【0009】

本発明は、石油由来原料使用量の低減により環境面及び安全面に配慮をしつつ、淡色の

50

インク及び塗料等にも使用できる、溶剤溶解性良好で、保存性にも優れ、色味の薄いポリエステル樹脂とその製造方法、塗料、インク、粘接着剤及び画像形成材を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、以下の態様を有する。

〔1〕 バイオマス由来の多価アルコール及びバイオマス由来の多価カルボン酸のうちの少なくとも1種に由来する構成単位、及びポリエチレンテレフタレート由来の構成単位を含み、全炭素原子100%に対して前記ポリエチレンテレフタレート由来の炭素原子比率が5～40%であり、メチルエチルケトン不溶分が5質量%以下である、ポリエステル樹脂。

10

〔2〕 前記バイオマス由来の多価アルコールに由来する構成単位が、ヘテロ環を含む多価アルコールに由来する構成単位である、〔1〕に記載のポリエステル樹脂。

〔3〕 前記バイオマス由来の多価アルコールがイソソルバイド及びエリスリタンの少なくとも1種である、〔1〕又は〔2〕に記載のポリエステル樹脂。

〔4〕 前記バイオマス由来の多価カルボン酸に由来する構成単位が、ヘテロ環を含む多価カルボン酸に由来する構成単位である、〔1〕～〔3〕のいずれか1項に記載のポリエステル樹脂。

〔5〕 前記バイオマス由来の多価カルボン酸がコハク酸及び2,5-フランジカルボン酸の少なくとも1種である、〔1〕～〔4〕のいずれか1項に記載のポリエステル樹脂。

20

〔6〕 前記バイオマス由来の多価アルコール及び前記バイオマス由来の多価カルボン酸由来の炭素原子比率が、前記ポリエステル樹脂に含まれる全炭素原子に対し、1～95%である、〔1〕～〔5〕のいずれか1項に記載のポリエステル樹脂。

〔7〕 前記バイオマス由来の多価アルコール、前記バイオマス由来の多価カルボン酸及び前記ポリエチレンテレフタレート由来の炭素原子比率が、前記ポリエステル樹脂に含まれる全炭素原子に対し、6～100%である、〔1〕～〔6〕のいずれか1項に記載のポリエステル樹脂。

〔8〕 篩い分けにて粒径1～2mmの前記ポリエステル樹脂を分取し、分光測色計にて測定した場合のL値が40以上であり、a値が2.4以下である、〔1〕～〔8〕のいずれか1項に記載のポリエステル樹脂。

30

〔9〕 〔1〕～〔8〕のいずれか1項に記載のポリエステル樹脂、及び溶剤を含む塗料。

〔10〕 〔1〕～〔8〕のいずれか1項に記載のポリエステル樹脂を含むインク。

〔11〕 〔1〕～〔8〕のいずれか1項に記載のポリエステル樹脂を含む粘接着材。

〔12〕 〔1〕～〔8〕のいずれか1項に記載のポリエステル樹脂を含む画像形成材。

〔13〕 バイオマス由来の多価アルコール及びバイオマス由来の多価カルボン酸のうちの少なくとも1種、及びポリエチレンテレフタレートを含む原料を、チタン化合物の存在下で反応させるエステル化反応及びエステル交換反応の少なくとも一方である反応工程と、前記反応工程で得られた反応物を重縮合する工程とを含むポリエステル樹脂の製造方法であって、

前記ポリエチレンテレフタレートに由来する炭素原子比率が、前記原料の全炭素原子量に対して5～40%であり、前記反応工程の少なくとも一部が、ポリエチレンテレフタレートの融点以上の温度で行われる、ポリエステル樹脂の製造方法。

40

〔14〕 前記バイオマス由来の多価アルコールが、ヘテロ環を含む多価アルコールである、〔13〕に記載の製造方法。

〔15〕 前記バイオマス由来の多価アルコールがイソソルバイド及びエリスリタンの少なくとも1種である、〔14〕に記載の製造方法。

〔16〕 前記バイオマス由来の多価カルボン酸が、ヘテロ環を含む多価カルボン酸である、〔13〕に記載の製造方法。

〔17〕 前記バイオマス由来の多価カルボン酸がコハク酸及び2,5-フランジカルボン酸の少なくとも1種である、〔16〕に記載の製造方法。

50

〔１８〕 前記反応工程が３時間以内である、〔１４〕～〔１７〕のいずれか１項に記載の製造方法。

〔００１１〕

別の側面として、本発明は、以下の態様を有する。

〔１－１〕 ポリエチレンテレフタレート由来の構成単位、及びイソソルバイドを含む多価アルコール由来の構成単位を含み、前記ポリエチレンテレフタレート由来の炭素原子比率が５～４０％であり、メチルエチルケトン不溶分が５質量％以下であり、Ｌ値が４０以上であり、α値が２．４以下である、ポリエステル樹脂。

〔１－２〕 多価カルボン酸由来の構成単位を含む、〔１－１〕に記載のポリエステル樹脂。

〔１－３〕 前記イソソルバイド由来の炭素原子比率が、前記ポリエステル樹脂に含まれる全炭素原子に対し、１～３０％である、〔１－１〕又は〔１－２〕に記載のポリエステル樹脂。

〔１－４〕 前記ポリエチレンテレフタレート由来の構成単位及び前記イソソルバイドを含む多価アルコール由来の構成単位の少なくとも一方のうちの少なくとも一部がバイオマス由来であり、前記バイオマス由来の炭素原子比率が前記ポリエステル樹脂に含まれる全炭素原子に対し、１～９５％である、〔１－１〕～〔１－３〕のいずれか１つに記載のポリエステル樹脂。

〔１－５〕 前記ポリエチレンテレフタレート由来の構成単位、前記イソソルバイドを含む多価アルコール由来の構成単位及び前記多価カルボン酸由来の構成単位の少なくとも１つのうちの少なくとも一部がバイオマス由来であり、前記バイオマス由来の炭素原子比率が前記ポリエステル樹脂に含まれる全炭素原子に対し、１～９５％である、〔１－２〕又は〔１－３〕に記載のポリエステル樹脂。

〔１－６〕 〔１－１〕～〔１－５〕に記載のポリエステル樹脂、及び溶剤を含む塗料。

〔１－７〕 ポリエチレンテレフタレート、及びイソソルバイドを含む多価アルコールを含む原料を、チタン化合物の存在下で反応させるエステル化工程と、前記エステル化工程で得られた反応物を重縮合する工程とを含むポリエステル樹脂の製造方法であって、前記ポリエチレンテレフタレート由来の炭素原子比率が、前記原料の全炭素原子量に対して５～４０％であり、前記エステル化工程の少なくとも一部が、ポリエチレンテレフタレートの融点以上の温度で行われる、ポリエステル樹脂の製造方法。

〔１－８〕 前記原料は、多価カルボン酸を含む、〔１－７〕に記載の製造方法。

〔１－９〕 前記エステル化工程が３時間以内である、〔１－７〕又は〔１－８〕に記載の製造方法。

〔００１２〕

別の側面として、本発明は、以下の態様を有する。

〔２－１〕 ポリエチレンテレフタレート由来の構成単位と、バイオマス由来モノマー由来の構成単位と、を含むポリエステル樹脂であって、前記バイオマス由来モノマー由来の炭素原子比率が、前記ポリエステル樹脂を構成する全炭素原子に対して３０．０～９０．０％であり、前記バイオマス由来モノマーは少なくともエリスリタンを含む、ポリエステル樹脂。

〔２－２〕 エリスリタン由来の炭素原子比率が、前記ポリエステル樹脂を構成する全炭素原子に対して５．０～３５．０％である、〔２－１〕に記載のポリエステル樹脂。

〔２－３〕 石油由来モノマー由来の炭素原子比率が、前記ポリエステル樹脂を構成する全炭素原子に対して３０．０％以下である、〔２－１〕又は〔２－２〕に記載のポリエステル樹脂。

〔２－４〕 前記ポリエチレンテレフタレート由来の炭素原子比率が、前記ポリエステル樹脂を構成する全炭素原子に対して１０．０～５０．０％である、〔２－１〕～〔２－３〕のいずれかに記載のポリエステル樹脂。

〔２－５〕 ガラス転移温度が３０～８０℃である、〔２－１〕～〔２－４〕のいずれかに記載のポリエステル樹脂。

10

20

30

40

50

〔２－６〕 ポリエチレンテレフタレートと、バイオマス由来モノマーとを含む原料混合物を反応させる工程を含むポリエステル樹脂の製造方法であって、前記バイオマス由来モノマー由来の炭素原子比率が、前記原料混合物の全炭素原子に対して３０．０～９０．０％であり、前記バイオマス由来モノマーは少なくともエリスリタンを含む、ポリエステル樹脂の製造方法。

〔２－７〕 エリスリタン由来の炭素原子比率が、前記原料混合物の全炭素原子に対して５．０～３５．０％である、〔２－６〕に記載のポリエステル樹脂の製造方法。

〔２－８〕 石油由来モノマー由来の炭素原子比率が、前記原料混合物の全炭素原子に対して３０．０％以下である、〔２－６〕又は〔２－７〕に記載のポリエステル樹脂の製造方法。

〔２－９〕 前記ポリエチレンテレフタレート由来の炭素原子比率が、前記原料混合物の全炭素原子に対して１０．０～５０．０％である、〔２－６〕～〔２－８〕のいずれかに記載のポリエステル樹脂の製造方法。

【発明の効果】

〔００１３〕

本発明によれば、淡色のインク及び塗料等にも使用できる、溶剤溶解性良好で、色味の薄いポリエステル樹脂とその製造方法、塗料、インク、粘接着剤及び画像形成材を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

〔００１４〕

〔ポリエステル樹脂〕

本発明の第一の態様のポリエステル樹脂は、バイオマス由来の多価アルコール及びバイオマス由来の多価カルボン酸のうちの少なくとも１種に由来する構成単位、及びポリエチレンテレフタレート（以下、「ＰＥＴ」とも呼ぶ。）由来の構成単位を含み、全炭素原子１００％に対して前記ポリエチレンテレフタレート由来の炭素原子比率が５～４０％であり、メチルエチルケトン不溶分が５質量％以下である。

本発明の一態様のポリエステル樹脂は、ＰＥＴと、バイオマス由来の多価アルコール成分及びバイオマス由来の多価カルボン酸成分のうちの少なくとも１種を含む混合物Ｍを原料とする。別の側面として、混合物Ｍは、ＰＥＴと、バイオマス由来のイソソルバイド及びエリスリタンの少なくとも一種である多価アルコール成分と、バイオマス由来の多価カルボン酸成分とを含んでいてもよい。すなわち、ポリエステル樹脂は、混合物Ｍの反応生成物である。混合物Ｍに含まれるモノマーの少なくとも一部は、バイオマス由来モノマーである。混合物Ｍは、石油由来モノマーを含んでもよい。

「バイオマス由来モノマー」とは、植物を原料として生成されたモノマーのことをいう。バイオマス由来モノマーを構成している炭素原子は、植物に由来するものである。

「石油由来モノマー」とは、ＰＥＴ及びバイオマス由来モノマーを除く、石油を原料として生成されたモノマーのことをいう。石油由来モノマーを構成している炭素原子は、石油に由来するものである。

〔００１５〕

<ポリエチレンテレフタレート>

ＰＥＴとしては、例えばエチレングリコールとテレフタル酸、テレフタル酸ジメチル等とのエステル化若しくはエステル交換、並びに重縮合により、常法に従って製造されたものを用いることができる。

ＰＥＴとしては、未使用のＰＥＴを用いてもよいし、使用済のＰＥＴ又はＰＥＴ製品を再生（つまり、リサイクル）したりサイクルＰＥＴを用いてもよい。また、ＰＥＴとしてバイオマス由来原料を使用したＰＥＴを用いてもよいし、Ａ－ＰＥＴ（非晶性ポリエチレンテレフタレート）、Ｃ－ＰＥＴ（結晶性ポリエチレンテレフタレート）、Ｇ－ＰＥＴ（グリコール変性ポリエチレンテレフタレート）を用いてもよい。

〔００１６〕

リサイクルＰＥＴとしては、使用済みのＰＥＴをペレット状に加工したものを使用して

10

20

30

40

50

もよいし、フィルム及びボトル等の製品あるいは端材を破碎したものを使用してもよい。バイオマス由来原料を使用したPETとしては、エチレングリコール及びテレフタル酸の少なくとも一方がバイオマス由来であるPETが挙げられる。PETがバイオマス由来原料を使用しているか否かについては、例えば、ASTM D6866「放射性炭素(C14)測定法を利用した生物起源炭素濃度を決定する標準規格」により確認することができる。

環境保全の観点から、PETとしては、リサイクルPET又はバイオマス由来原料を使用したPETが好ましい。バイオマス由来原料を使用したPETは、未使用でもよいし、使用済みでもよい。

PETは、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0017】

PET由来の炭素原子の含有量つまりPET由来の炭素原子の炭素原子比率、は、混合物Mにおける全炭素原子に対し、5～40%である。PETは、エチレングリコール由来のエチレン骨格と、テレフタル酸又はその低級アルキルエステル由来のパラ位に官能基を有するベンゼン環とがエステル結合しているものである。よって、一部にPETを用いて、多価カルボン酸成分と、多価アルコール成分とともに重合すれば、エステル交換反応により速やかにランダム重合体が形成する。PET由来の炭素原子比率を混合物Mにおける全炭素原子に対し5%以上とすることで、重合時間の短縮に寄与し、重合時の加熱による樹脂の着色を抑制することができる。またPET由来の炭素原子の含有量を混合物Mにおける全炭素原子に対し40%以下とすることで、得られるポリエステル樹脂の溶剤溶解性が良好となる。PET由来の炭素原子の含有量は、混合物Mにおける全炭素原子に対し30%以下がより好ましく、5～30%がさらに好ましい。

なお、混合物Mにおける全炭素原子に対するPET由来の炭素原子比率は、混合物Mを構成する各成分の炭素数およびモル比率に基づいて算出することができる。後述するイソソルバイド由来の炭素原子比率、エリスリタン由来の炭素原子比率及びバイオマス由来モノマーの炭素原子比率についても、同様に算出することができる。

【0018】

本発明で利用できるPETのIV(Intrinsic Viscosity)値は、得られるポリエステル樹脂の結晶性制御の観点から、0.2～1.2が好ましく、0.3～1.1がより好ましく、0.4～0.8がさらに好ましく、0.4～0.6が最も好ましい。

PETのIV値は、フェノールと1,1,2,2-テトラクロロエタンとを質量比1:1で混合した混合溶媒30mLにPET0.3gを溶解し、得られた溶液について、ウベローデ粘度計を使用して30℃で測定した値である。

【0019】

<バイオマス由来の多価カルボン酸成分>

バイオマス由来の多価カルボン酸としては、2価のカルボン酸及び3価以上のカルボン酸が挙げられる。2価のカルボン酸としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸及びナフタレンジカルボン酸の異性体(具体的には1,4-,1,5-,1,6-,1,7-,2,5-,2,6-,2,7-,2,8-)、及びこれらの低級アルキルエステル若しくは酸無水物等の芳香族ジカルボン酸;コハク酸、イソデシルコハク酸、ドデセニルコハク酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、セバシン酸、2,5-フランジカルボン酸、及びこれらの低級アルキルエステル若しくは酸無水物等の脂肪族ジカルボン酸などが挙げられる。

テレフタル酸及びイソフタル酸の低級アルキルエステルとしては、例えばテレフタル酸ジメチル、イソフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジエチル、イソフタル酸ジエチル、テレフタル酸ジブチル及びイソフタル酸ジブチルなどが挙げられる。

これらの中でも、2価のカルボン酸としては、ヘテロ環を含む多価カルボン酸が好ましい。また、ハンドリング性及びコストに優れる点で、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、2,5-フランジカルボン酸及びコハク酸が好ましく、2,5-フランジカルボ

10

20

30

40

50

ン酸及びコハク酸がより好ましい。

2 価のカルボン酸は、1 種を単独で用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。また、後述の 3 価以上のカルボン酸と併用してもよい。

【0020】

3 価以上のカルボン酸としては、例えばトリメリット酸、ピロメリット酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸、及びこれらの酸無水物や低級アルキルエステルなどが挙げられる。

これらの中でも、3 価以上のカルボン酸としては、ハンドリング性及びコストに優れる点で、トリメリット酸、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸、ピロメリット酸無水物が好ましく、トリメリット酸及びその無水物が特に好ましい。

3 価以上のカルボン酸は、1 種を単独で用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。

【0021】

<バイオマス由来の多価アルコール成分>

バイオマス由来の多価アルコール成分は、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、グリセリン、イソソルバイド、イソマンニド、エリスリタン、ソルビトール、エリスリトール等が挙げられ、ヘテロ環を含む多価アルコール成分であることが好ましい。バイオマス由来の多価アルコール成分は、イソソルバイド及びエリスリタンの少なくとも 1 種であることがより好ましい。

【0022】

イソソルバイドとしては、D-イソソルバイド及びL-イソソルバイドが挙げられる。

ポリエステル樹脂中のイソソルバイド由来の構成単位に含まれる炭素原子の含有量は、ポリエステル樹脂に含まれる全炭素原子に対し 1 ~ 30 % であることが好ましい。イソソルバイド由来の構成単位に含まれる炭素原子を 1 % 以上用いることが環境負荷低減の面で好ましく、またポリエステル樹脂のガラス転移温度 (T_g とともいう) を高める効果がある。また、イソソルバイド由来の構成単位に含まれる炭素原子を 30 % 以下とすることで、ポリエステル樹脂が着色し難くなったり、溶剤溶解性が良好となったりする傾向がある。イソソルバイド由来の構成単位に含まれる炭素原子の含有量は、5 ~ 25 % がより好ましい。

【0023】

エリスリタンとしては、天然の多糖類であるエリスリトールの分子内脱水反応によって合成されるバイオマス由来モノマーであるエリスリタン (1, 4-アンヒドロエリスリトール) であることが好ましい。

【0024】

ポリエステル樹脂中のエリスリタン由来の炭素原子比率は、ポリエステル樹脂を構成する全炭素原子に対して、5 ~ 35 % であることが好ましい。エリスリタン由来の炭素原子比率が 5 % 以上であれば、環境負荷低減の面で好ましく、またポリエステル樹脂のガラス転移温度 (T_g とともいう) を高める効果がある。また、エリスリタン由来の炭素原子比率が 35 % 以下であれば、得られるポリエステル樹脂の溶剤溶解性が良好になる傾向がある。エリスリタン由来の炭素原子比率は、ポリエステル樹脂を構成する全炭素原子に対して、8 ~ 28 % がより好ましい。

【0025】

多価アルコール成分は、イソソルバイド及びエリスリタン以外の 2 価のアルコール (以下、「他の 2 価のアルコール」ともいう。)、3 価以上のアルコール (「他の 3 価のアルコール」ともいう。) を含んでもよい。

他の 2 価のアルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、プロピレングリコール、ヘキサンジオール、ポリエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、イソマンニド、及び 1, 4-ジヒドロキシー

10

20

30

40

50

2-ブテン等の脂肪族アルコール、例えば、ポリオキシプロピレンー(2.0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレンー(2.2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレンー(2.3)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレンー(2.4)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3.3)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレンー(2.0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレンー(2.2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレンー(2.3)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン及びポリオキシプロピレン(2.2)-ポリオキシエチレンー(2.0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等の芳香族アルコール、等が挙げられる。

10

他の2価のアルコールは、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。また、石油由来であってもバイオマス由来であってもよい。

なお、「エチレン」の後のカッコ内の数値は、エチレンオキシドの平均付加モル数であり、「プロピレン」の後のカッコ内の数値は、プロピレンオキシドの平均付加モル数である。

【0026】

3価以上のアルコールとしては、例えば、トリメチロールプロパン、ソルビトール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチル-1, 2, 3-プロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼン及びグリセリンなどが挙げられる。

20

他の3価以上のアルコールは、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。また、石油由来であってもバイオマス由来であってもよい。

【0027】

環境負荷低減の観点から、ポリエステル樹脂中のバイオマス由来モノマー由来の炭素原子比率は、混合物Mに含まれる全炭素原子に対し、1~95%であることが好ましい。バイオマス由来モノマー由来の炭素原子比率が1%以上であれば、石油由来モノマーの使用量の低減効果を高めることができる。またバイオマス由来モノマー由来の炭素原子比率が95%以下であれば、得られるポリエステル樹脂の保存性、溶剤溶解性が良好となる傾向にある。バイオマス由来の炭素原子比率は、前記ポリエステル樹脂に含まれる全炭素原子に対し、1~95%であることが好ましく、2~85%であってもよく、3~70%であってもよい。

30

【0028】

また、環境負荷低減の観点から、バイオマス由来の多価アルコール、前記バイオマス由来の多価カルボン酸及び前記ポリエチレンテレフタレート由来の炭素原子比率が、前記ポリエステル樹脂に含まれる全炭素原子に対し、6~100%であることが好ましく、10~100%であることがより好ましい。

40

【0029】

<他の成分>

混合物Mは、PET、多価カルボン酸成分及び多価アルコール成分以外の成分(以下、他の成分ともいう)を含んでいてもよい。すなわち、ポリエステル樹脂は、他の成分由来の構成単位を含んでいてもよい。

他の成分としては、1価のカルボン酸、1価のアルコール及び一価のカルボン酸と一価のアルコールのモノエステルなどが挙げられる。

1価のカルボン酸としては、例えば安息香酸及びp-メチル安息香酸等の炭素数30以下の芳香族カルボン酸；ステアリン酸及びベヘン酸等の炭素数30以下の脂肪族カルボン酸；桂皮酸、オレイン酸、リノール酸及びリノレン酸等の二重結合を分子内に1つ以上有

50

する不飽和カルボン酸などが挙げられる。

1 価のアルコールとしては、例えばベンジルアルコール等の炭素数 30 以下の芳香族アルコール；オレイルアルコール、ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール及びベヘニルアルコール等の炭素数 30 以下の脂肪族アルコールなどが挙げられる。

一価のアルコールと一価のカルボン酸のモノエステルとしては、カルナバワックス、ライスワックス等の天然エステルワックスなどが挙げられる。

他の成分としては、石油由来であってもバイオマス由来であってもよいが、バイオマス由来であることがより好ましい。

【0030】

＜物性＞

本実施形態のポリエステル樹脂は、MEK不溶分が5質量%以下である。MEK不溶分は、少ない方が好ましく、最も好ましくは0質量%である。

MEK不溶分が5質量%以下であれば、溶剤系のインク、塗料等及び溶剤に溶解して使用する用途への適合性が高まる。また、水系インク及び塗料バインダー等として、ポリエステル樹脂を乳化物に加工して使用する場合は想定しても、転相乳化法等で乳化処理する際には溶剤溶解性が必須であり、5質量%以下とすることで適性が高まる。

【0031】

また、本発明の第一の態様のポリエステル樹脂は、L値が40以上、a値が+2.4以下であることが好ましい。ここで、L値及びa値は篩い分けにて粒径1～2mmのポリエステル樹脂を分取し、分光測色計（例えば、コニカミノルタ社製 CM-5）にて、視野2°で測定した、ハンターLab値である。

L値は、明度を示し、黒（0）～白（100）の範囲である。数値が大きいほど明度が高いことを示す。

a値は、赤色が強いと正の値をとり、緑色が強いと負の値をとる。

本願の第一の態様のポリエステル樹脂は、褐色に着色しやすいイソソルバイドを共重合した場合でも、明度が高く、かつ赤みをおさえられている樹脂である。

【0032】

本発明のポリエステル樹脂は、固形分30質量%としてMEKに溶解した溶液と、固形分40%質量としてMEKに溶解した溶液が、いずれも均一な溶液となることが好ましい。

均一なMEK溶液となれば、溶剤系のインク、塗料等及び溶剤に溶解して使用する用途への適合性が高まる。また、水系インク及び塗料バインダー等として、ポリエステル樹脂を乳化物に加工して使用する場合は想定しても、転相乳化法等で乳化処理する際には溶剤溶解性が必須であり、乳化適性が高まる。

均一な溶液とは、静置した際に液相の分離が見られず、沈殿物がない又はごくわずかに認められる程度であることをいう。

【0033】

ポリエステル樹脂のT_gは、ポリエステル樹脂の保存性の観点から30℃以上が好ましく、40℃以上がより好ましく、50℃以上がさらに好ましい。また溶融しやすさの観点から、ポリエステル樹脂のT_gは、100℃以下が好ましく、80℃以下であってもよい。ポリエステル樹脂のT_gの好ましい範囲の上限値及び下限値は、任意に組み合わせることができる。例えば、ポリエステル樹脂のT_gは、30～100℃が好ましい。

ポリエステル樹脂のガラス転移温度は、以下のようにして求める。すなわち、示差走査熱量計（例えば、株式会社島津製作所製、「DSC60 Plus」）を用い、昇温速度5℃/分で測定したときのチャートの低温側のベースラインと、ガラス転移温度近傍にある吸熱カーブの接線との交点の温度を求め、これをガラス転移温度とする。

【0034】

ポリエステル樹脂の軟化温度（T₄ともいう）は、樹脂の保存性の観点から80℃以上が好ましく、90℃以上がより好ましく、100℃以上がさらに好ましい。また、溶融しやすさの観点から、170℃以下が好ましく、150℃以下がより好ましい。ポリエステ

10

20

30

40

50

ル樹脂のT4の上限値及び下限値は、任意に組み合わせることができる。例えば、ポリエステル樹脂のT4は、90～170℃が好ましく、90～170℃がより好ましく、100～150℃がさらに好ましい。

【0035】

ポリエステル樹脂の軟化温度は、以下のようにして求める。すなわち、フローテスター（例えば、株式会社島津製作所製、「CFT-500D」）を用い、1mmφ×10mmのノズルにより、荷重294N（30Kgf）、昇温速度3℃/分の等速昇温下で測定し、ポリエステル樹脂1.0g中の1/2量が流出したときの温度を測定し、これを軟化温度とする。

【0036】

ポリエステル樹脂の酸価（AVともいう）は、1～40mg KOH/gが好ましく、3～30mg KOH/gがより好ましい。ポリエステル樹脂の酸価が上記下限値以上であれば、ポリエステル樹脂の生産性が向上する。ポリエステル樹脂の酸価が上記上限値以下であれば、ポリエステル樹脂の耐湿性が向上し、使用環境の影響を受けにくくなる。

なお、ポリエステル樹脂の酸価が概ね6～15mg KOH/gの範囲であれば、中和転相乳化が可能となり、乳化物としての活用に適する。

【0037】

ポリエステル樹脂の酸価とは、試料1g当たりのカルボキシル基を中和するのに必要な水酸化カリウムの量をミリグラム数で表したものであり、単位：mg KOH/gで示される。

ポリエステル樹脂の酸価は、ポリエステル樹脂をベンジルアルコールに溶解し、クレゾールレッドを指示薬として、0.02規定のKOH溶液を用いて滴定して求めた値である。

【0038】

ポリエステル樹脂の水酸基価（OHVともいう）は、10～70mg KOH/gが好ましく、10～50mg KOH/gがより好ましい。ポリエステル樹脂の水酸基価が前記下限値以上であれば、ポリエステル樹脂の生産性が向上する。ポリエステル樹脂の水酸基価が前記上限値以下であれば、ポリエステル樹脂の耐湿性が向上し、使用環境の影響を受けにくくなる。

【0039】

ポリエステル樹脂の水酸基価とは、試料1g当たりの水酸基数に相当する水酸化カリウムの量をミリグラム数で表したものであり、単位：mg KOH/gで示される。

ポリエステル樹脂の水酸基価は、ポリエステル樹脂をテトラヒドロフランに溶解し、ジメチルアミノピリジンの存在下で無水酢酸と反応させて水酸基をアセチル化し、過剰の無水酢酸を加水分解して酢酸にした後、フェノールフタレインを指示薬として0.5規定のKOH溶液を用いて滴定し、無水酢酸の消費量から算出した値である。

【0040】

ポリエステル樹脂を乳化物として活用する場合は、転相乳化したときの乳化物の粒径が50～500nmであることが好ましく、60～300nmであることがより好ましい。転相乳化したときの乳化物の粒径が50～500nmであると、乳化物の安定性が良好となる傾向であり、水系のインク及びコーティング等に好適に使用することができる。

【0041】

乳化物の粒径は、以下の転相乳化方法により得られた乳化物を用いて測定する。ガラスビーカーにて、ポリエステル樹脂を、ポリエステル樹脂の3倍量のMEKに溶解し、ポリエステル樹脂のカルボン酸を100%以上中和可能な量の塩基類をビーカー内に添加し十分になじませる。塩基類としては、アンモニア水、ジメチルアミノエタノール、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどを適宜使用できる。次いで、丸底フラスコにポリエステル樹脂の4倍量の純水を投入し、そこへ上記のMEK溶液を投入してホモジナイザーにて8000rpmで10分処理する。

次いで、フラスコカバー、攪拌翼及び冷却管を取り付け、ウォーターバス内にて70℃に加温しながらアスピレーターで減圧してMEKを留去し、水及び樹脂のみからなる乳化

10

20

30

40

50

物を得、乳化物の粒径をレーザ回折／散乱式粒度分布測定装置（堀場製作所社製、LA-960）を用いて測定し、メジアン径（ D_{50} ともいう）を乳化物の粒径とする。

【0042】

＜ポリエステル樹脂の製造方法＞

本発明の第二の態様のポリエステル樹脂の製造方法は、バイオマス由来の多価アルコール及びバイオマス由来の多価カルボン酸のうちの少なくとも1種、及びポリエチレンテレフタレートを含む原料を、チタン化合物の存在下で反応させるエステル化反応及びエステル交換反応の少なくとも一方である反応工程と、前記反応工程で得られた反応物を重縮合する工程とを含むポリエステル樹脂の製造方法であって、前記ポリエチレンテレフタレート由来の炭素原子比率が、前記原料の全炭素原子量に対して5～40%であり、前記反応工程の少なくとも一部が、ポリエチレンテレフタレートの融点以上の温度で行われる。

10

以下、本発明の第二の態様のポリエステル樹脂の製造方法の一例について説明する。本実施形態のポリエステル樹脂の製造方法は、上述したバイオマス由来の多価アルコール及びバイオマス由来の多価カルボン酸のうちの少なくとも1種、及びポリエチレンテレフタレートを含む原料である混合物Mを反応させる工程を含む。混合物M、即ち原料の全炭素原子量に対して、PET由来の炭素原子比率は、5～40%である。

【0043】

混合物M中のバイオマス由来モノマー由来の炭素原子比率は、混合物M由来の全炭素原子に対して、1～95%含むことが好ましく、2～85%がより好ましく、3～70%がさらに好ましい。

20

混合物M中のPET由来の炭素原子比率は、混合物M由来の全炭素原子に対して、5～30%がより好ましい。

原料混合物M中にエリスリタンを含む場合、エリスリタン由来の炭素原子比率は、原料混合物M由来の全炭素原子に対して、5～35%が好ましく、8～28%がより好ましい。

【0044】

原料混合物M中にイソソルバイドを含む場合、イソソルバイド由来の炭素原子比率は、原料混合物M由来の全炭素原子に対して、1～30%が好ましく、5～25%がより好ましい。

【0045】

混合物Mを反応させる工程は、エステル化反応及びエステル交換反応の少なくとも一方を実施後、重縮合反応を行うことが好ましい。具体的には、混合物Mと触媒であるチタン化合物等を反応容器に投入し、加熱昇温して、エステル化反応及びエステル交換反応の少なくとも一方を行い、反応で生じた水又はアルコールを除去する。その後、引き続き重縮合反応を実施するが、このとき反応装置内を徐々に減圧し、150mmHg（つまり、20kPa）以下、好ましくは15mmHg（つまり、2kPa）以下の圧力下で多価アルコール成分を留出除去させながら重縮合を行うことで、ポリエステル樹脂を製造することができる。

30

【0046】

本願の第二の態様のポリエステル樹脂製造方法において、エステル化反応若しくはエステル交換反応、並びに重縮合反応時に用いる触媒としては、安全性の観点からチタン系化合物のみを用いる。チタン系化合物としては、例えばアルコキシ基を有するチタンアルコキシド化合物、カルボン酸チタン、カルボン酸チタニル、カルボン酸チタニル塩及びチタンキレート化合物等が挙げられる。

40

【0047】

アルコキシ基を有するチタンアルコキシド化合物としては、例えばテトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラプロポキシチタン、テトラブトキシチタン、テトラペントキシチタン及びテトラオクトキシチタンなどが挙げられる。

カルボン酸チタン化合物としては、例えば蟻酸チタン、酢酸チタン、プロピオン酸チタン、オクタン酸チタン、シュウ酸チタン、コハク酸チタン、マレイン酸チタン、アジピン酸チタン、セバシン酸チタン、ヘキサントリカルボン酸チタン、イソオクタントリカルボ

50

ン酸チタン、オクタンテトラカルボン酸チタン、デカンテトラカルボン酸チタン、安息香酸チタン、フタル酸チタン、テレフタル酸チタン、イソフタル酸チタン、1,3-ナフタレンジカルボン酸チタン、4,4-ビフェニルジカルボン酸チタン、2,5-トルエンジカルボン酸チタン、アントラセンジカルボン酸チタン、トリメリット酸チタン、2,4,6-ナフタレントリカルボン酸チタン、ピロメリット酸チタン及び2,3,4,6-ナフタレントトラカルボン酸チタンなどが挙げられる。これらの中でも特に、入手しやすさ等からテトラブトキシチタンが好ましい。

上記触媒は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0048】

エステル化反応若しくはエステル交換反応における重合温度は、反応時間短縮化の観点から、PETの融点より高い。PETの融点は255℃前後である。エステル化反応もしくはエステル交換反応における重合温度は、260℃以上が好ましく、より好ましくは265℃以上である。また、エステル化反応もしくはエステル交換反応における重合温度の上限は、290℃以下が好ましく、より好ましくは280℃以下である。重縮合反応時における重合温度は、180～280℃が好ましく、200～270℃がより好ましく、特に好ましくは210℃～255℃である。重縮合反応時の重合温度が上記下限値以上であれば、ポリエステル樹脂の生産性が向上する。重合温度が上記上限値以下であれば、ポリエステル樹脂の分解や、臭気の原因となる揮発分の副生成を抑制でき、TVOC (Total Volatile Organic Compounds) を低減できる。

【0049】

本発明の第二の態様においては、エステル化反応及び／又はエステル交換反応時間が3時間以内であることが好ましい。エステル化反応及び／又はエステル交換反応の際には、反応に伴い反応系から水もしくは低級アルコール等が留出するが、「エステル化反応及び／又はエステル交換反応時間」とは、この留分が出始めた時点から留出終了までの時間をいう。

重合終点は、例えばポリエステル樹脂の軟化温度により決定される。例えば、攪拌翼のトルクが所望の軟化温度を示す値となるまで重縮合反応を行った後、重合を終了させればよい。ここで、「重合を終了させる」とは、反応容器の攪拌を停止し、反応容器の内部に窒素を導入して容器内を常圧とすることをいう。

重縮合反応時間とは、反応系を重縮合反応温度にして減圧し始めた時点から、重合を終了させるまでの時間をいう。

冷却した後に得られたポリエステル樹脂を所望の大きさに粉碎してもよい。

【0050】

<作用効果>

以上説明した本発明の第一の態様のポリエステル樹脂は、石油由来の原料使用量の低減によって環境面及び安全面に配慮をしつつ、溶剤溶解性良好で、色味の薄いポリエステル樹脂である。そのため、淡色のインク及び塗料等の用途にも使用できる。

【0051】

しかも、本発明の第一の態様のポリエステル樹脂は、原料の一部にPETを用いている。PETは、エチレングリコール由来の構成単位を既に含んでいるので、本発明の第一の態様のポリエステル樹脂であれば、原料モノマーとしてのエチレングリコールの使用量を削減できる。エチレングリコールはVOC (Volatile Organic Compounds) であり、ポリエステル樹脂中に未反応のエチレングリコールが残存していると、熱が加わった際にエチレングリコールが揮発し、臭気の原因となる。しかし、本発明の第一の態様のポリエステル樹脂であれば、エチレングリコールの使用量を削減できるので、TVOCを低減でき、臭気を抑制できる。なお、PET中には、モノマーとしてのエチレングリコールは概ね残存していないので、PET由来のVOCは発生しにくい。

【0052】

本発明の第一の態様のポリエステル樹脂は、溶剤系のインク及び塗料、水系のインク及び塗料、粉体塗料、トナー、溶剤系液体現像材、水系現像材、粘接着材及び画像形成材な

どに幅広く使用することができる。

【0053】

本発明の第二の態様のポリエステル樹脂の製造方法によれば、石油由来の原料使用量の低減によって環境面及び安全面に配慮をしつつ、溶剤溶解性良好で、色味の薄いポリエステル樹脂を容易に製造できる。

しかも、ポリエステル樹脂の原料の一部としてPETを用いているので、このPETが起点となり、エステル化反応やエステル交換反応が進行しやすくなるので、反応時間を短縮できる。

【実施例】

【0054】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。ただし、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

【0055】

〔測定・評価方法〕

本実施例で示されるポリエステル樹脂の測定及び評価方法は、以下の通りである。

【0056】

＜ガラス転移温度の測定、保存性の評価＞

ポリエステル樹脂のガラス転移温度は、示差走査熱量計（株式会社島津製作所製、「DSC-60」）を用いて、昇温速度5℃/分におけるチャートのベースラインと吸熱カーブの接線との交点から測定した。測定試料は、10mg±0.5mgをアルミバン内に計量し、100℃で10分融解後、ドライアイスを用いて急冷却処理したサンプルを用いて行った。

さらに、測定結果に基づき、以下の基準で保存性を評価した。

（評価基準）

◎：T_gが50℃以上である。

○：T_gが30℃以上、50℃未満である。

×：T_gが30℃未満である。

【0057】

＜軟化温度の測定＞

ポリエステル樹脂の軟化温度は、フローテスター（株式会社島津製作所製、「CFT-500D」）を用いて、1mmφ×10mmのノズル、荷重294N、昇温速度3℃/分の等速昇温下で、樹脂サンプル1.0g中の1/2量が流出したときの温度を測定し、これを軟化温度とした。

【0058】

＜酸価の測定＞

ポリエステル樹脂の酸価は、以下のようにして測定した。

測定サンプル約0.2gを枝付き三角フラスコ内に精秤し（a（g））、ベンジルアルコール20mLを加え、窒素雰囲気下として230℃のヒーターにて15分加熱し測定サンプルを溶解した。室温まで放冷後、クロロホルム20mL、クレゾールレッド溶液数滴を加え、0.02規定のKOH溶液にて滴定した（滴定量＝b（mL）、KOH溶液の力価＝p）。ブランク測定を同様に行い（滴定量＝c（mL））、以下の式に従って酸価を算出した。

$$\text{酸価 (mg KOH/g)} = \{ (b - c) \times 0.02 \times 56.11 \times p \} / a$$

【0059】

＜水酸基価の測定＞

ポリエステル樹脂の水酸基価は、以下のようして測定した。

測定サンプル約5gを三角フラスコに精秤し（a（g））、テトラヒドロフラン50mLを加えてスターラーで攪拌溶解した。次いで、ジメチルアミノピリジン5.000gをテトラヒドロフランに溶解して500mLに調整した溶液30mLを三角フラスコに加えた。続いて、無水酢酸22mLとテトラヒドロフラン200mLとの混合液を10mL加

10

20

30

40

50

え、15分攪拌してアセチル化した。次いで、蒸留水5mLを加えて15分攪拌し、過剰な無水酢酸を加水分解して酢酸にした。テトラヒドロフラン50mLを加えたのち、フェノールフタレイン数滴を加え、0.5規定のKOH溶液にて滴定した（滴定量＝b（mL）、KOHの力価＝p）。ブランク測定を同様に行い（滴定量＝c（mL））、以下の式に従って水酸基価を算出した。

$$\text{水酸基価 (mg KOH/g)} = \{ (c - b) \times 0.5 \times 56.11 \times p \} / a + \text{酸価} \\ \text{【0060】}$$

<色差の評価>

分光測色計CM-5（コニカミノルタ社製）を用い、以下の条件にてポリエステル樹脂のL値及びa値を求めた。

・使用樹脂：粒径1～2mmを篩い分けにて分取したもの

・測定条件：微小シャーレを使用した測定

測定タイプ：シャーレ測定

測定径：微小シャーレ用Φ3mm

SCI/SCIE：SCIE

・観察条件

表色系：ハンターLab ΔE

視野：2°

主光源：C

第2光源：なし

・測定方法

微小シャーレに樹脂を充填し、シャーレを90°ずつ回転して計4回測定を行った。測定結果を平均してL値及びa値を求めた。

【0061】

<分子量の測定>

ポリエステル樹脂の分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値として以下の条件下で求めた。

装置：東ソー（株）製、HLC8020

カラム：東ソー（株）製、TSKgelGMHXL（カラムサイズ：7.8mm（ID）×30.0cm（L））を3本直列に連結

オーブン温度：40℃

溶離液：テトラヒドロフラン（THF）

試料濃度：20mg/10mL

濾過条件：0.45μmテフロン（登録商標）メンブレンフィルターで試料溶液を濾過
流速：1mL/分

注入量：0.1mL

検出器：RI

検量線作成用標準ポリスチレン試料：東ソー（株）製TSK standard、A-500（分子量 5.0×10^2 ）、A-2500（分子量 2.74×10^3 ）、F-2（分子量 1.96×10^4 ）、F-20（分子量 1.9×10^5 ）、F-40（分子量 3.55×10^5 ）、F-80（分子量 7.06×10^5 ）、F-128（分子量 1.09×10^6 ）、F-288（分子量 2.89×10^6 ）、F-700（分子量 6.77×10^6 ）、F-2000（分子量 2.0×10^7 ）。

【0062】

[実施例1]

<ポリエステル樹脂の製造>

酸成分100モル部に対し、PET-1を34モル部（159.2g）と、テレフタル酸60モル部（242.9g）と、無水トリメリット酸6モル部（28.1g）と、ポリオキシプロピレン-（2.3）-2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン65モル部（570.1g）と、イソソルバイド20モル部（71.2g）と、触媒としてテ

10

20

30

40

50

トラプトキシチタンを酸成分に対して500ppm(0.215g)とを蒸留塔備え付けの反応容器に投入した。

なお、PET-1は、テレフタル酸1モル及びエチレングリコール1モルからなるユニットをPET-1が1モルであるとし、PET-1の1モルにつき、PET由来のテレフタル酸は、酸成分1モルとして、PET由来のエチレングリコールはアルコール成分1モルとして、それぞれカウントした。

イソソルバイドは、バイオマス由来原料のものをを用いた。

【0063】

次いで、反応容器中の攪拌翼の回転数を200rpmに保ち、昇温を開始し、反応系内の温度が265℃になるように加熱し、この温度を保持してエステル化反応を行った。反応系からの水の留出がなくなった時点で、エステル化反応を終了した。反応系から水が出始めた時点からエステル化反応終了時点までの時間を「エステル化反応時間及び／又はエステル交換反応」として表1に示す。

【0064】

次いで、反応系内の温度を下げて235℃に保ち、反応容器内を約20分間かけて減圧し、真空度を133Paとして重縮合反応を行った。反応とともに反応系の粘度が上昇し、粘度上昇とともに真空度を上昇させ、攪拌翼のトルクが所望の軟化温度を示す値となるまで縮合反応を実施した。そして、所定のトルクを示した時点で攪拌を停止し、反応系を常圧に戻し、窒素により加圧して反応物を反応容器から取り出し、ポリエステル樹脂を得た。重縮合反応に要した時間(つまり、重縮合反応時間)を「重縮合反応」として表1に示す。

【0065】

得られたポリエステル樹脂のガラス転移温度、軟化温度、酸価、L値、a値及びMEK不溶分を測定した。これらの結果をそれぞれT_g、T₄、AV、L、a及びMEK不溶分として表1に示す。

なお、実施例1で得られたポリエステル樹脂は、テレフタル酸由来の構成単位、無水トリメリット酸由来の構成単位、ポリオキシプロピレン-(2.3)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン由来の構成単位、イソソルバイド由来の構成単位及びエチレングリコール由来の構成単位を含み、各構成単位の割合は、仕込み組成と概ね一致する。

すなわち、実施例1で得られたポリエステル樹脂は、PET由来の炭素原子を14.1%含み、イソソルバイド由来の炭素原子を5.0%含んでいた。

【0066】

[実施例2～6、比較例1～2]

<ポリエステル樹脂の製造>

表1に示す仕込み組成、エステル化反応時間及び／又はエステル交換反応時間及び重縮合反応時間に変更した以外は、実施例1と同様にしてポリエステル樹脂を製造し、各種測定及び評価を行った。なお、実施例5では、イソソルバイドに加え、バイオマス由来のコハク酸、プロピレングリコール、グリセリンを用いた。これらの結果を表1に示す。実施例6では、PET-1に変えてイソフタル酸由来の構成単位を少量含む使用済みのPETを再生した、IV値0.73のリサイクルポリエチレンテレフタレートであるPET-2を用いた。

【0067】

[実施例7]

<ポリエステル樹脂の製造>

PET-1を20モル部(100.0g)と、イソフタル酸30モル部(129.7g)と、コハク酸50モル部(153.6g)と、プロピレングリコール40モル部(79.2g)と、エリスリタン45モル部(121.9g)と、触媒としてテトラプトキシチタンを酸成分に対して500ppm(0.192g)と、を蒸留塔備え付けの反応容器に投入した。

実施例7で反応容器に投入した原料混合物Mは、酸成分が100モル部、アルコール成

10

20

30

40

50

分が105モル部である。

モノマーのうち、コハク酸、プロピレングリコール、エリスリタンは、バイオマス由来のものを用いた。

【0068】

次いで、反応容器中の攪拌翼の回転数を200rpmに保ち、昇温を開始し、反応系内の温度が265℃になるように加熱し、この温度を保持してエステル化反応を行った。反応系からの水の留出がなくなった時点で、エステル化反応を終了した。

【0069】

次いで、反応系内の温度を下げて235℃に保ち、反応容器内を約20分間かけて減圧し、真空度を133Paとして重縮合反応を行った。反応とともに反応系の粘度が上昇し、粘度上昇とともに真空度を上昇させ、攪拌翼のトルクが所望の軟化温度を示す値となるまで縮合反応を実施した。そして、所定のトルクを示した時点で攪拌を停止し、反応系を常圧に戻し、窒素により加圧して反応物を反応容器から取り出し、ポリエステル樹脂を得た。

【0070】

得られたポリエステル樹脂のガラス転移温度、軟化温度、酸価、L値、a値及びMEK不溶分、水酸基価、重量平均分子量、数平均分子量、重量平均分子量／数平均分子量を測定した。これらの結果をそれぞれTg、T4、AV、L、a、MEK不溶分、OHV、Mw、Mn、Mw／Mnとして表2に示す。

なお、実施例7で得られたポリエステル樹脂は、テレフタル酸由来の構成単位、イソフタル酸由来の構成単位、コハク酸由来の構成単位、プロピレングリコール由来の構成単位、エリスリタン由来の構成単位及びエチレングリコール由来の構成単位を含み、各構成単位の割合は、仕込み組成と概ね一致する。

すなわち、実施例7で得られたポリエステル樹脂は、ポリエステル樹脂を構成する全炭素原子に対して、PET由来の炭素原子を21.3%、エリスリタン由来の炭素原子を19.1%、エリスリタンを含むバイオマス由来モノマー由来の炭素原子を53.2%、石油由来原料由来の炭素原子を25.5%含んでいた。

【0071】

〔実施例8～11、比較例1、2〕

＜ポリエステル樹脂の製造＞

表2に示す仕込み組成、エステル化反応時間及び／又はエステル交換反応時間及び重縮合反応時間に変更した以外は、実施例7と同様にしてポリエステル樹脂を製造し、各種測定及び評価を行った。これらの結果を表2に示す。

【0072】

＜乳化物の製造（転相乳化処理）＞

実施例4、9及び10で得られたポリエステル樹脂について、乳化物の製造を行った。

200mlビーカーにて、ポリエステル樹脂25gをMEK75gに溶解し、ポリエステル樹脂のカルボン酸を120%中和可能な量のジメチルアミノエタノールをビーカー内に添加し十分になじませた。次いで、300ml丸底フラスコに純水100mlを投入し、そこへ上記のMEK溶液を投入してホモジナイザーにて8000rpmで10分処理した。

次いで、フラスコカバー、攪拌翼及び冷却管を取り付け、ウォーターバス内にて70℃に加温しながらアスピレーターで減圧してMEKを留去し、水及び樹脂のみからなる乳化物を得た。得られた乳化物の粒径をレーザ回折／散乱式粒度分布測定装置（堀場製作所社製、LA-960）を用いて測定し、メジアン径を乳化物の粒径とした。実施例4のポリエステル樹脂を用いた乳化物の粒径を表1に、実施例9及び10のポリエステル樹脂を用いた乳化物の粒径を表2示す。

【0073】

10

20

30

40

50

【表 1】

比較例2										
モノマー組成	多価カルボン酸	TPA	mol部	60	60	32	60	94	40	
		IPA	mol部							
		TMA	mol部	6	6	18	6	6	2	
		Bio-ScA	mol部				50			
	ポリエチレンテレフタレート	PET -1	mol部	34	34	50	20		58	
		PET -2	mol部				34			
	多価アルコール	BPP	mol部	65	45	35		45	65	
		Bio-EG	mol部						32	
		Bio-PG	mol部				35			
		Bio-GLY	mol部				5			
PET由来炭素比率		Bio-イソノルバイド	mol部	20	40	60	50	40	20	40
植物由来構成単位由来炭素比率		%	14.1	16.2	19.1	25.2	19.4	16.2	0	50.1
ヘテロ環含有成分由来炭素比率		%	5	11.5	20.2	15.1	57.3	11.5	7.7	20.7
エステル化反応及び/またはエステル交換反応		%	5	11.5	20.2	15.1	26.2	11.5	5	20.7
重縮合反応		時間	140	150	150	120	70	140	220	120
物性		時間	120	120	120	73	94	120	115	120
		Tg	73.9	80.6	93.7	80.2	54	79.7	74	103.8
		T4	128.2	125.6	144.3	135.9	110	124.2	122.5	164.4
		AV	4.9	10.1	11.3	8.6	10	11	7.4	27
色差		L	43.84	47.83	47.60	51.71	47.19	48.33	47.44	32.70
		a	2.23	1.44	1.59	0.03	1.20	1.30	3.85	2.55
MEK不溶分		質量%	0	0	1.2	0.3	0.6	0	0	10.1
乳化粒径		nm				106				
保存性			◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【0074】

10

20

30

40

50

【表 2】

				実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	
モノマー組成	多価カルボン酸	IPA	mol部	30	30	30	20		
		Bio-ScA	mol部	50	50	50	50	30	
		Bio-FDCA	mol部					40	
	ポリエチレンテレフタレート	PET -I	mol部	20	20	20	30	30	
		Bio-PG	mol部	40	60	35	30	67	
		Bio-GLY	mol部		5	5		5	
		Bio-エリスリタン	mol部	45	20	45	45		
	PET由来炭素比率			%	21.3	21.9	21.3	32.2	34.2
	植物由来構成単位由来炭素比率			%	53.2	51.9	53.2	50.5	65.8
	ヘテロ環含有成分由来炭素比率			%	19.1	8.7	19.1	19.3	27.4
エステル化反応及び/またはエステル交換反応		時間	min	60	70	70	70	70	
重縮合反応	時間	min	90	57	70	60	34		
	Tg	°C	41.7	30.3	41.2	35	47.4		
	T4	°C	99.6	96.4	107.2	87.1	118.7		
	AV	mgKOH/g	6.1	8.5	9.5	13.1	19.6		
	OHV	mgKOH/g	20	23.3	31.2	27.4	29.2		
分子量	Mw	GPC法/THF可溶分	16,000	51,000	72,000	7,400	40,000		
	Mn		2,500	2,600	2,300	2,000	2,000		
	Mw/Mn		6.5	19.7	31.5	3.7	3.7		
	L		47.53	52.53	49.89	46.92	47.44		
色差	a		-1.01	-0.76	-0.83	-0.50	-1.11		
	MEK不溶分		質量%	0	0	0	0		
乳化粒径			nm			110	130		
保存性			○	○	○	○	○		

【0075】

表1～2中の略号は、以下の通りである。また、表中のモノマー組成の欄の空欄は、その成分が配合されていないこと（配合量0質量%又は0モル部）を意味する。

- ・T P A：テレフタル酸
- ・I P A：イソフタル酸
- ・T M A：無水トリメリット酸
- ・B i o - S c A：バイオマス由来コハク酸
- ・B i o - F D C A：バイオマス由来2，5－フランジカルボン酸
- ・B P P：ポリオキシプロピレンー（2．3）－2，2－ビス（4－ヒドロキシフェニル

) プロパン

- ・ B i o - E G : バイオマス由来エチレングリコール

- ・ B i o - P G : バイオマス由来プロピレングリコール (1 , 2 - プロパンジオール) : バイオマス由来

- ・ B i o - G L Y : バイオマス由来グリセリン

- ・ B i o - イソソルバイド : バイオマス由来イソソルバイド、ロケット社製 P S A グレード

- ・ B i o - エリスリタン : バイオマス由来エリスリタン

- ・ P E T - 1 : 使用済みの P E T を再生した、I V 値 0 . 5 7 のリサイクルポリエチレンテレフタレート

- ・ P E T - 2 : イソフタル酸由来の構成単位を少量含む使用済みの P E T を再生した、I V 値 0 . 7 3 のリサイクルポリエチレンテレフタレート

なお、P E T の I V 値は、フェノールと 1 , 1 , 2 , 2 - テトラクロルエタンとを質量比 1 : 1 で混合した混合溶媒 3 0 m L に P E T 0 . 3 g を溶解し、得られた溶液について、ウベローデ粘度計を使用して 3 0 ° C で測定した。

【 0 0 7 6 】

表 1 ~ 2 から明らかなように、各実施例で得られたポリエステル樹脂は、石油由来モノマー由来の炭素原子比率の低い環境負荷を低減したポリエステル樹脂であり、溶剤溶解性が良好で、明度が高く赤みが低いポリエステル樹脂であった。

また、転相乳化処理にて乳化物が得られることを確認した。このようなポリエステル樹脂は、水系のインク及びコーティング等での使用にも適している。

【 0 0 7 7 】

一方、P E T を用いていない比較例 1 のポリエステル樹脂は、エステル化反応及び／又はエステル交換反応の時間が長く、赤みの強い樹脂であった。

P E T 使用量の多い比較例 2 のポリエステル樹脂は、溶剤溶解性が悪化していた。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 7 8 】

本発明のポリエステル樹脂は、環境面及び安全面に配慮をしつつ、溶剤溶解性良好で、色味の薄いポリエステル樹脂であり、淡色のインク及び塗料等にも有用である。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類	F I
C 0 9 D 167/02 (2006.01)	C 0 9 D 167/02
C 0 9 J 167/02 (2006.01)	C 0 9 J 167/02
C 0 9 D 11/104(2014.01)	C 0 9 D 11/104

審査官 横山 法緒

(56)参考文献	特表2013-510917 (JP, A)
	国際公開第2019/176613 (WO, A1)
	国際公開第2014/088097 (WO, A1)
	国際公開第2019/244797 (WO, A1)
	特開2010-280995 (JP, A)
	特開2022-014639 (JP, A)
	国際公開第2022/009793 (WO, A1)
(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)	
	C 0 8 G 63/00-63/91
	C 0 9 D 167/02
	C 0 9 J 167/02
	C 0 9 D 11/104