

(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2010-18729

(P2010-18729A)

(43) 公開日 平成22年1月28日(2010.1.28)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C O 8 L 67/02 (2006.01)		C O 8 L 67/02	4 J O O 2
C O 8 K 5/10 (2006.01)		C O 8 K 5/10	4 J O 2 9
C O 8 G 63/58 (2006.01)		C O 8 G 63/58	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2008-181327 (P2008-181327)	(71) 出願人	000004466
(22) 出願日	平成20年7月11日 (2008.7.11)		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
		(74) 代理人	100117891
			弁理士 永井 隆
		(72) 発明者	川畑 正
			神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三
			菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内
		Fターム(参考)	4J002 CF091 EH056 EH126 FD026
			4J029 AA03 AB07 AC02 AD01 AD07
			AE03 BA02 BA03 BA04 BA05
			BD04A BF30 CB05A CB06A CC05A
			CC06A HA01 HB01 JB171 JB181
			JF041 JF321 KB02 KE03 KE13

(54) 【発明の名称】 ポリエステル樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 環状アセタール骨格を有するジオール単位を含むポリエステル樹脂に特定の可塑剤を配合することで、透明性を維持したまま軟質化を図ることが可能なポリエステル樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 ジカルボン酸単位とジオール単位とを含みジオール単位中環状アセタール骨格を有するジオール単位が1～60モル%であるジオールを含むポリエステル樹脂に、可塑剤としてp-ヒドロキシ安息香酸と炭素数1～22の脂肪族アルコールから成るエステル、及び/又はアセチル化モノグリセライドを配合することで、樹脂の白化、可塑剤のブリードアウト等の問題がなく、透明なまま柔軟性があるポリエステル樹脂組成物となり、塩化ビニル系樹脂と同等にフィルム、シート、射出成形体等広範囲分野で用いることが可能となる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ジカルボン酸単位とジオール単位とを含みジオール単位中 1 ~ 60 モル%が環状アセタール骨格を有するジオール単位であるポリエステル樹脂 100 重量部に対して、p - ヒドロキシ安息香酸と炭素数 1 ~ 22 の脂肪族アルコールから成るエステル、及び / 又はアセチル化モノグリセライドを 5 ~ 70 重量部含有することを特徴とするポリエステル樹脂組成物。

【請求項 2】

エステルが 2 - ヘキシル - 1 - デシル - p - ヒドロキシベンゾエートである請求項 1 に記載のポリエステル樹脂組成物。

10

【請求項 3】

アセチル化モノグリセライドがグリセリンジアセトモノラウレート、及び / 又はグリセリンジアセトモノ (C₈, C₁₀) エステルである請求項 1 に記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項 4】

ポリエステル樹脂が、測定温度 240、剪断速度 100 s⁻¹で測定した際の溶融粘度が 100 ~ 5000 Pa・s であり、ガラス転移温度が 85 ~ 120 であるポリエステル樹脂である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項 5】

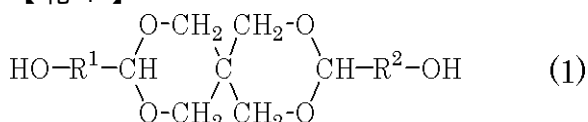
該ポリエステル樹脂組成物からなる厚さ 100 μm のフィルムにおいて、全光線透過率が 80 % 以上、曇価 15 % 以下、引っ張り試験における弾性率が 1.5 GPa 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。

20

【請求項 6】

該環状アセタール骨格を有するジオール単位が一般式 (1) または一般式 (2) で表されるジオールに由来するジオール単位である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。

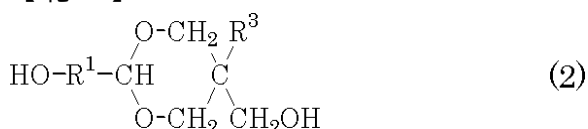
【化 1】



30

(式中、R¹ および R² はそれぞれ独立して、炭素数が 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基、炭素数が 3 ~ 10 の脂環式炭化水素基、及び炭素数が 6 ~ 10 の芳香族炭化水素基からなる群から選ばれる炭化水素基を表す。)

【化 2】



(式中、R¹ は前記と同様であり、R³ は炭素数が 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基、炭素数が 3 ~ 10 の脂環式炭化水素基、及び炭素数が 6 ~ 10 の芳香族炭化水素基からなる群から選ばれる炭化水素基を表す。)

40

【請求項 7】

該環状アセタール骨格を有するジオール単位が 3, 9 - ビス (1, 1 - ジメチル - 2 - ヒドロキシエチル) - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ [5.5] ウンデカンに由来するジオール単位、または 5 - メチロール - 5 - エチル - 2 - (1, 1 - ジメチル - 2 - ヒドロキシエチル) - 1, 3 - ジオキサンに由来するジオール単位である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項 8】

環状アセタール骨格を有するジオール単位以外のジオール単位がエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、1, 4 - ブタンジオールおよび 1, 4 -

50

シクロヘキサンジメタノールから選ばれる１種以上のジオールに由来するジオール単位である請求項１～７のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項９】

該ジカルボン酸単位がテレフタル酸、イソフタル酸、１，４－ナフタレンジカルボン酸、１，５－ナフタレンジカルボン酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸および２，７－ナフタレンジカルボン酸から選ばれる１種以上のジカルボン酸に由来するジカルボン酸単位である請求項１～８のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項１０】

請求項１～９に記載のポリエステル樹脂組成物から得られるフィルム。

【請求項１１】

請求項１～９に記載のポリエステル樹脂組成物から得られるシート。

【請求項１２】

請求項１～９に記載のポリエステル樹脂組成物から得られる射出成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、環状アセタール骨格を有するジオール単位を含むポリエステル樹脂組成物に関し、詳しくは、ハロゲン系ビニル樹脂代替として、柔軟性、相溶性、成形加工性に優れるポリエステル樹脂組成物に関する。更に詳しくは該ポリエステル樹脂に特定のエステル系可塑剤を配合してなり、透明なままフィルム、シート、射出成形体の軟質化を図ることができるポリエステル樹脂組成物に関するものである。

【背景技術】

【０００２】

ポリエステル、特にポリエチレンテレフタレート（以下「PET」と言うことがある）は機械的性能、耐溶剤性、保香性、リサイクル性等にバランスのとれた樹脂であり、ボトル、シート、フィルムなどの用途を中心に大量に用いられている。しかしながら、PETは結晶性が高いため、厚みのある成形体やシートを製造しようとする、結晶化により白化し、透明性が損なわれてしまう。また、PETのガラス転移温度は８０程度であるため、自動車内で使用する製品、輸出入用の包装材、レトルト処理や電子レンジ加熱を行う包装材等高い耐熱性、透明性が要求される用途には利用できなかった。

【０００３】

一方、PETと化学構造のよく類似した透明ポリエステル樹脂であるポリエチレンナフタレート（以下「PEN」と言うことがある）は、PETのジカルボン酸単位がナフタレンジカルボン酸単位であるポリエステルであり、PETとほぼ同じ成型物（ボトル等）の加工が可能であり、そのリサイクル使用の可能性も有している。PENは剛直な分子構造を有するために、耐熱性（ガラス転移温度１１０程度）、ガスバリアー性等の面でPETよりも優れる特長を有しているが、非常に高価であり、更にPETと同様に結晶性が高いため、厚みのある成形体やシートを製造しようとする、結晶化により白化し、透明性が損なわれてしまう欠点がある。

【０００４】

そこで、透明性を必要とする用途には１，４－シクロヘキサンジメタノールで一部共重合された変性PETやイソフタル酸で一部変性された変性PETといった低結晶性ポリエステル樹脂が用いられている。しかし、これらの樹脂のガラス転移温度は８０前後であり、PETに比較して依然として耐熱性の改善はなされていないのが現状である。

【０００５】

環状アセタール骨格を有するジオールを含むポリエステル樹脂（例えば特許文献１、特許文献２）は、高い透明性を持ちながらPETや変性PETの耐熱性を改善したポリエステル樹脂であり、透明性と耐熱性が要求される用途での利用が可能である。

【０００６】

一方、塩化ビニル樹脂に代表されるハロゲン系ビニル樹脂またはその共重合体は、その

10

20

30

40

50

ままでは硬く脆いものであるが、これに適当な可塑剤及びその他添加剤を適量添加することにより軟質ハロゲン化ビニル樹脂組成物として、各種成形用途に使用されている。

【0007】

特に軟質塩化ビニル樹脂系組成物は、可塑剤の添加量を変化させることで、要求される硬さ柔らかさを自由にコントロールできるためシートや床材、玩具、自動車内装等の成形材料、また玄関などの建築材料、冷蔵庫などの家電製品等に幅広く使用されてきた。

【0008】

ところが、こういった塩化ビニル樹脂は燃焼処分を行う際に、塩素系ガスを発生させるため、近年環境保全の面から非ハロゲン系樹脂への転換が求められている。

【0009】

ポリエステル樹脂もハロゲン化ビニル樹脂代替候補の一つであり、特にPETに代表されるポリエステル樹脂は、硬度が高く、成形性、加工性、コーティング適性等にすぐれるものの、塩化ビニル樹脂系と比較して可塑剤に対する相溶性が低く、樹脂の濁り（白化）や可塑剤のブリードアウト等の問題で、塩化ビニル系樹脂のように幅広く使用することができなかった。

【0010】

これらの諸問題を解決する目的でいくつかの可塑剤が提案、開示されているが、未だ満足のいくものは得られていない。

【0011】

たとえば、非晶性ポリエステルを軟質化する方法として、脂肪族ジカルボン酸アルキルエーテルエステルやポリエチレングリコール脂肪酸エステル等の可塑剤が開示されているが（特許文献3）、透明性が十分でなく、表面に可塑剤がブリードアウトする等の問題がある。

【0012】

ポリエステル樹脂用エステル系可塑剤としては酸価と水酸基価と揮発減量を規定したもの（特許文献4）が開示されているが、これらを用いてもポリエステル樹脂に対する相溶性が悪く、樹脂の白化、可塑剤のブリードアウト等の問題がある。

【0013】

フタル酸エステル系の可塑剤の中でもジブチルフタレート、エチルフタルエチルグリコレートなどは芳香族カルボン酸を含むポリエステル樹脂との相溶性も比較的良好だが、沸点が低いため揮発しやすく、樹脂中への残存コントロールや柔軟性、加工性等の経時変化の問題が常につきまとうため使用することが難しい。

【0014】

【特許文献1】特開2003-182014号公報

【特許文献2】特開2002-69165号公報

【特許文献3】特開2000-290415号公報

【特許文献4】特開平7-292223号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

本発明の目的は、前記の如き状況に鑑み、環状アセタール骨格を有するジオール単位を含むポリエステル樹脂に特定の可塑剤を配合することにより、樹脂の白化等の問題がなく、透明なまま柔軟性があり、塩化ビニル系樹脂と同様にフィルム、シート、射出成形体等広範囲分野で用いることが可能なポリエステル樹脂組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明者らは鋭意検討の結果、環状アセタール骨格を有するジオール単位を含むポリエステル樹脂に対して、特定の可塑剤を添加することで、相溶性が良く透明で柔軟性に優れることを見だし本発明に到達した。

【0017】

10

20

30

40

50

すなわち、本発明はジカルボン酸単位とジオール単位とを含みジオール単位中環状アセタール骨格を有するジオール単位が 1 ~ 60 モル % であるジオールを含むポリエステル樹脂 100 重量部に p - ヒドロキシ安息香酸と炭素数 1 ~ 22 の脂肪族アルコールから成るエステル、及び / 又はアセチル化モノグリセライドを 5 ~ 70 重量部添加することで得られる、樹脂と可塑剤との相溶性が良いことから透明性を維持したまま柔軟性に優れるポリエステル樹脂組成物である。

【発明の効果】

【0018】

本発明のポリエステル樹脂組成物は、ポリエステル樹脂と可塑剤との相溶性に優れているため、透明性を維持したまま柔軟性に優れているため、例えばフィルム、シート、射出成形体、床材、玩具、自動車内装材、建築材料、コーティング剤、塗料用途といった従来の軟質塩化ビニル樹脂系組成物の代替が可能となる。

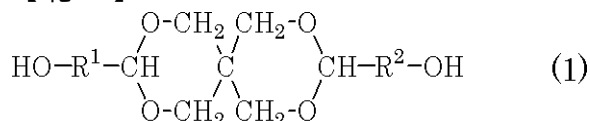
10

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

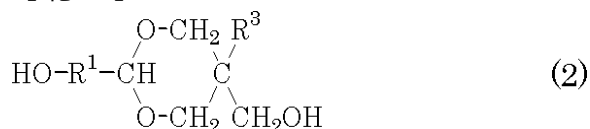
以下に本発明について詳細に説明する。本発明のポリエステル樹脂組成物に用いられるポリエステル樹脂は、ジオール単位中に環状アセタール骨格を有するジオール単位を 1 ~ 60 モル % 含む。環状アセタール骨格を有するジオール単位は下記の一般式 (1) または (2) で表される化合物に由来する単位が好ましい。

【化 1】



20

【化 2】



R¹、R²、及び R³ はそれぞれ独立して、炭素数が 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基、炭素数が 3 ~ 10 の脂環式炭化水素基、及び炭素数が 6 ~ 10 の芳香族炭化水素基からなる群から選ばれる炭化水素基を表す。一般式 (1) 及び (2) の化合物としては 3, 9 - ビス (1, 1 - ジメチル - 2 - ヒドロキシエチル) - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ [5.5] ウンデカン、または 5 - メチロール - 5 - エチル - 2 - (1, 1 - ジメチル - 2 - ヒドロキシエチル) - 1, 3 - ジオキサランが特に好ましい。

30

【0020】

また、環状アセタール骨格を有するジオール単位以外のジオール単位としては特に制限はされないが、エチレングリコール、トリメチレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族ジオール類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール等のポリエーテルジオール類；1, 3 - シクロヘキサジメタノール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール、1, 2 - デカヒドロナフタレンジメタノール、1, 3 - デカヒドロナフタレンジメタノール、1, 4 - デカヒドロナフタレンジメタノール、1, 5 - デカヒドロナフタレンジメタノール、1, 6 - デカヒドロナフタレンジメタノール、2, 7 - デカヒドロナフタレンジメタノール、テトラリンジメタノール、ノルボルナンジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、ペンタシクロデカンジメタノール等の脂環式ジオール類；4, 4' - (1 - メチルエチリデン) ビスフェノール、メチレンビスフェノール (ビスフェノール F)、4, 4' - シクロヘキシリデンビスフェノール (ビスフェノール Z)、4, 4' - スルホニルビスフェノール (ビスフェノール S) 等のビスフェノール類；上記ビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物；ヒドロキノン、レゾルシン、4, 4' - ジヒドロキシビフェニル、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルベン

40

50

ゾフェノン等の芳香族ジヒドロキシ化合物；及び上記芳香族ジヒドロキシ化合物のアルキレンオキシド付加物等が例示できる。本発明のポリエステル樹脂の機械的性能、経済性等の面からエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、1,4-ブタンジオールおよび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。例示したジオール単位は単独で使用する事もできるし、複数を併用する事もできる。

【0021】

また、本発明のポリエステル樹脂組成物に用いられるポリエステル樹脂のジカルボン酸単位としては、特に制限はされないが、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、シクロヘキサジカルボン酸、デカンジカルボン酸、ノルボルナジカルボン酸、トリシクロデカンジカルボン酸、ペンタシクロデカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2-メチルテレフタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、ピフェニルジカルボン酸、テトラリンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸が例示できる。本発明のポリエステル樹脂の機械的性能、及び耐熱性の面からテレフタル酸、イソフタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸および2,7-ナフタレンジカルボン酸といった芳香族ジカルボン酸が好ましく、特にテレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、およびイソフタル酸が好ましい。中でも、経済性の面からテレフタル酸がもっとも好ましい。例示したジカルボン酸は単独で使用する事もできるし、複数を併用することもできる。

10

20

【0022】

本発明のポリエステル樹脂組成物には、p-ヒドロキシ安息香酸と炭素数1~22の脂肪族アルコールから成るエステル、及び/又はアセチル化モノグリセライドが含まれる。ポリエステル樹脂との相溶性の観点から、脂肪族アルコールとしては、炭素数1~22が使用でき、炭素数1~20が更に好ましく、炭素数1~18が最も好ましい。具体的には、2-ヘキシル-1-デカノールや2-エチルヘキサノール等である。これらから得られる2-ヘキシル-1-デシル-p-ヒドロキシベンゾエート等のエステルや2-エチルヘキシル-p-ヒドロキシベンゾエート、及び/又はアセチル化モノグリセライドとしてグリセリンジアセトモノラウレート、グリセリンジアセトモノ(C₈, C₁₀)エステルが好適に使用できる。可塑剤は上記したものに限らず、花王(株)「花王のエステル製品」カタログに記載のエキセパールシリーズ、ビニサイザーシリーズ、トリメックスシリーズ、レオドールシリーズ、エマゾールシリーズ、エマノーンシリーズ、エキセルシリーズ、ホモテックスシリーズ、ココナードシリーズや、理研ビタミン(株)社製リケマールシリーズ、ポエムシリーズ、アクターシリーズを使用することができ、ポリエステル樹脂と相溶性に優れ軟質化を図れるものであればこれらに限られるものではなく、またこれらを単独で使用する事もでき、また複数を併用することもできる。

30

【0023】

可塑剤の添加量は、ポリエステル樹脂100重量部に対して5~70重量部、好ましくは6~60重量部、更に好ましくは10~50重量部である。可塑剤の添加量が70重量部を超えると、硬度が著しく低下したり、可塑剤のブリードアウトが激しくなったり、ブロッキングの問題が発生したり、可塑剤の析出による透明性の低下を引き起こすことがある。また、添加量が5重量部未満では、ポリエステル樹脂の柔軟性が不足してしまう。

40

【0024】

本発明に用いる可塑剤の添加方法としては、特に限定されないが、ポリエステル樹脂の重合工程において重合釜から抜き出しを行う前の溶融状態のポリエステル樹脂に可塑剤を添加する方法、ポリエステル樹脂をペレット化した後に可塑剤をブレンドする方法、ポリエステル樹脂を細かく粉碎したものに可塑剤を含浸させブレンドする方法、更にそのブレンドしたものを押出機等で溶融混練する方法、押出機等を用いて溶融したポリエステル樹脂に可塑剤を添加する方法(サイドフィード法)が採用される。

50

【 0 0 2 5 】

ポリエステル樹脂と可塑剤との混合や混練には公知の装置を用いることができ、例えばタンブラー、高速ミキサー、ナウターミキサー、リボン型ブレンダー、ミキシングロール、ニーダー、インテンシブミキサー、単軸押出機、二軸押出機などの混合、混練装置を挙げることができる。また、ゲートミキサー、バタフライミキサー、万能ミキサー、ディゾルバー、スタティックミキサーなどの液体混合装置を用いることもできる。また、高濃度の可塑剤を含む樹脂とポリエステル樹脂とを上記の方法、装置にて混合することもできる。

【 0 0 2 6 】

本発明のポリエステル樹脂の溶融粘度は測定温度 2 4 0 、剪断速度 1 0 0 s⁻¹で測定した際に 1 0 0 ~ 5 0 0 0 P a · s の範囲である。溶融粘度が上記範囲にあると目的に応じて可塑剤により所望の粘度となるように容易に調整を行うことができ、成形性に優れるポリエステル樹脂とすることができる。例えば可塑剤の種類、組み合わせ、添加量等を適宜選択することで透明性を維持したまま任意の柔軟性を付与することが可能となる。

10

【 0 0 2 7 】

本発明のポリエステル樹脂のガラス転移温度は 8 5 ~ 1 2 0 が好ましく、9 0 ~ 1 2 0 が更に好ましく、9 5 ~ 1 2 0 が最も好ましい。ガラス転移温度が上記範囲とすることで耐熱性に優れた成形体を得ることが可能である。

【 0 0 2 8 】

本発明のポリエステル樹脂組成物から得られるフィルムは、例えば、厚さ 1 0 0 μ m のフィルムでは、全光線透過率が 8 0 % 以上、曇価 1 5 % 以下、引っ張り試験における弾性率が 1 . 5 G P a 以下である。全光線透過率が 8 0 % より小さいと透明性に劣り、曇価が 1 5 % より大きいと濁りが激しくなりやはり透明性に劣ることになる。引っ張り試験における弾性率が 1 . 5 G P a より大きいと十分な柔軟性が得られない。

20

【 0 0 2 9 】

本発明に用いるポリエステル樹脂組成物には、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、増量剤、難燃剤、顔料、発泡剤、防曇剤、防カビ剤、抗菌剤、艶消し剤、乾燥調節剤、帯電防止剤、沈降防止剤、界面活性剤、流れ改良剤、乾燥油、ワックス類、フィラー、着色剤、補強剤、表面平滑剤、レベリング剤、硬化反応促進剤などの各種添加剤、成形助剤を添加することができる。また、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、アクリロニトリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリスチレン、ABS樹脂、ポリイミド、AS樹脂等の樹脂、オリゴマーを添加することもできる。

30

【 0 0 3 0 】

本発明のポリエステル樹脂組成物はこれらに限定されるものではないが、射出成形、押出成形、中空成形、圧縮成形、粉末成形、カレンダー成形、熱成形等種々の方法によって成形され、射出成形体、押し出し成形体、シート成形品、未延伸フィルム、延伸フィルム、インジェクションブローボトル、ダイレクトブローボトル、発泡体など種々の用途に用いることができる。特に、本発明の組成物は加工性が良好であるため、例えば 1 5 0 ~ 2 0 0 等の比較的低温で加工可能である。このためカレンダー成形も行うことができ、低温であるため樹脂や可塑剤の分解も起こりにくい。本発明の組成物はフィルムやシートに成形して各種用途に用いることができる。

40

【 0 0 3 1 】

本発明のシートの厚みは、用途、層を形成する樹脂の種類、層の数等に応じて決められるが、通常は 1 0 μ m ~ 1 0 m m である。また、厚みは用途により異なり、例えば、食品向けシートでは 0 . 1 ~ 1 m m 、建材、商品ディスプレイ用等の厚物シートでは 1 ~ 4 0 m m の厚みで使用される。

【 実施例 】

【 0 0 3 2 】

以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例によ

50

りその範囲を限定されるものではない。

【0033】

本実施例及び比較例で使用した原料を以下に示す。

- ・ 2 - ヘキシル - 1 - デシル - p - ヒドロキシベンゾエート：花王（株）製、商品名：エキセパールHD - PB
- ・ グリセリンジアセトモノラウレート：理研ビタミン（株）製、商品名：リケマールPL - 012
- ・ グリセリンジアセトモノ（C₈，C₁₀）エステル：理研ビタミン（株）製、商品名：リケマールPL - 019

【0034】

10

〔評価方法〕

次に本実施例及び比較例中のフィルムの評価方法は以下の通りである。

（１）弾性率

弾性率は、100 μmのフィルムを23℃、相対湿度50%の雰囲気下で48時間調湿後、東洋精機製引っ張り試験機（型式V1 - C）を用いて試験片10mm幅、速度50mm/minの速度で測定した。

（２）全光線透過率及び曇価

全光線透過率及び曇価は、JIS - K - 7105、ASTM D1003に準じて0.8mm厚の多層シートを48時間調湿後、23℃、相対湿度50%の雰囲気下で測定した。使用した測定装置は、日本電色工業社製の曇価測定装置（型式：COH - 300A）である。

20

【0035】

〔ポリエステル樹脂（A - 1）、（A - 2）の製造〕

充填塔式精留塔、分縮器、全縮器、コールドトラップ、攪拌機、過熱装置、窒素導入管を備えた150リットルのポリエステル樹脂製造装置に表1に記載量のテレフタル酸とエチレングリコールを仕込み、常法にてエステル化反応を行った。得られたエステルに表1に記載量の解重合用エチレングリコールと、二酸化ゲルマニウムを加え、225℃、窒素気流下で解重合を行なった。生成する水を留去しつつ3時間反応を行った後、215℃、13.3kPaでエチレングリコールを留去した。得られたエステルに表1に記載量のテトラ - n - ブチルチタネート、酢酸カリウム、リン酸トリエチル、SPGを添加し、225℃、13.3kPaで3時間反応を行った。得られたエステルを昇温、減圧し、最終的に270℃、高真空化（300Pa以下）で重縮合反応を行い、所定の熔融粘度となったところで反応を終了しポリエステル樹脂（A - 1）、（A - 2）を得た。

30

尚、表中の略記の意味は下記の通りである。

- ・ PTA：テレフタル酸
- ・ SPG：3，9 - ビス（1，1 - ジメチル - 2 - ヒドロキシエチル） - 2，4，8，10 - テトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカン
- ・ EG：エチレングリコール
- ・ GeO₂：二酸化ゲルマニウム
- ・ TBT：テトラ - n - ブチルチタネート
- ・ AcOK：酢酸カリウム
- ・ TEPE：リン酸トリエチル

40

【0036】

ポリエステル樹脂（A - 1）、（A - 2）の評価方法は以下の通りである。

（１）環状アセタール骨格を有するジオール単位の割合

ポリエステル樹脂中の環状アセタール骨格を有するジオール単位の割合は、ポリエステル樹脂20mgを1gの重クロロホルムに溶解し、¹H - NMR測定、ピーク面積比から算出した。測定装置は日本電子（株）製JNM - AL400を用い、400MHzで測定した。

（２）ガラス転移温度

50

ポリエステル樹脂のガラス転移温度は島津製作所製 D S C / T A - 5 0 W S を使用し、試料約 1 0 m g をアルミニウム製非密封容器に入れ、窒素ガス (3 0 m l / m i n) 気流中昇温速度 2 0 / m i n で測定し、D S C 曲線の転移前後における基線の差の 1 / 2 だけ変化した温度をガラス転移温度とした。

(3) 分子量 (数平均分子量 M n 、重量平均分子量 M w 、分子量分布 M w / M n)

ポリエステル樹脂 2 m g を 2 0 g のクロロホルムに溶解し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) で測定し、標準ポリスチレンで検量したものを M n 、M w / M n とした。G P C は東ソー株式会社製 T O S O H 8 0 2 0 に東ソー株式会社製カラム G M H H R - L を 2 本、T S K G 5 0 0 0 H R を 1 本接続し、カラム温度 4 0 で測定した。溶離液はクロロホルムを 1 . 0 m l / m i n の流速で流し、U V 検出器で測定した。

10

(4) 溶融粘度

測定装置は東洋精機製 C a p i r o g r a p h 1 C (キャピログラフ) を用い、温度 : 2 4 0 、予熱時間 : 1 m i n 、ノズル径 : 1 m m 、ノズル長 : 1 0 m m 、剪断速度 : 1 0 0 (1 / s e c) で測定を行った。

【 0 0 3 7 】

〔ポリエステル樹脂組成物の製造〕

ポリエステル樹脂 (A - 1) 又は (A - 2) を粉碎した後、各種可塑剤をブレンドしたのち押出機で溶融混練して表 2 、 3 に記載のポリエステル樹脂組成物を製造した。

【 0 0 3 8 】

〔フィルムの製造方法〕

20

T ダイを装着したノンベント式 6 5 m m の二軸押出機を用いて押出温度 1 8 0 、吐出速度 6 0 k g / h にて押出し、1 0 0 μ m の単層フィルムを製造した。

【 0 0 3 9 】

【表 1】

	ポリエステル樹脂 (A - 1)	ポリエステル樹脂 (A - 2)
重合時配合成分		
ジカルボン酸成分 (g)		
P T A	3 7 6 3 4	3 3 0 9 3
ジオール成分 (g)		
S P G	2 1 3 7 5	2 7 8 9 1
E G	1 5 8 8 8	1 3 9 7 1
解重合用 E G	1 5 0 4 5	1 3 2 2 9
ゲルマニウム化合物 (g)		
G e O ₂	5 . 9	5 . 2
チタン化合物 (g)		
T B T	3 . 9	3 . 4
塩基性化合物 (g)		
A c O K	4 . 4	3 . 9
リン化合物 (g)		
T E P	2 0 . 6	1 8 . 1
ポリエステル樹脂の評価結果		
環状アセタール骨格を有 するジオール単位の割合 (モル%)	3 0	4 5
ガラス転移点 (°C)	1 0 1	1 1 0
数平均分子量 M n (万)	1 . 6 6	1 . 7 1
分子量分布 M w / M n	3 . 9	3 . 6
溶融粘度 (P a ・ s)	1 6 0 0	2 1 0 0

30

40

【 0 0 4 0 】

50

〔実施例 1 ～ 4 , 比較例 1 ～ 4 〕

フィルムの評価結果を表 2、3 に示す。

【 0 0 4 1 】

【表 2】

実施例番号	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
ポリエステル				
樹脂組成物				
ポリエステル樹脂	(A-2)	(A-1)	(A-2)	(A-2)
配合量 (重量部)	100	100	100	100
可塑剤				
配合量 (重量部)				
エキセパール				
HD-PB	30	20	—	—
リケマール				
PL-012	—	—	10	—
リケマール				
PL-019	—	—	—	15
評価結果				
全光線透過率 (%)	91.9	91.9	90.5	89.7
曇価 (%)	1.8	1.5	3.5	3.9
引っ張り弾性率 (GPa)	0.3	0.6	1.2	1.0

10

20

【 0 0 4 2 】

【表 3】

実施例番号	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
ポリエステル				
樹脂組成物				
ポリエステル樹脂	(A-2)	(A-1)	(A-1)	(A-1)
配合量 (重量部)	100	100	100	100
可塑剤				
配合量 (重量部)				
エキセパール				
HD-PB	—	—	3	—
リケマール				
PL-012	—	—	—	3
評価結果				
全光線透過率 (%)	92.2	92.1	90.2	88.5
曇価 (%)	0.4	0.4	5.4	16.4
引っ張り弾性率 (GPa)	2.0	1.9	1.8	2.0

30

40

【産業上の利用可能性】

【 0 0 4 3 】

本発明のポリエステル樹脂組成物は、ポリエステル樹脂と可塑剤との相溶性に優れていることから、透明性を維持したまま柔軟性が得られることから、塩化ビニル系樹脂組成物の代替が可能であり、本発明の工業的意義は大きい。