

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4191522号
(P4191522)

(45) 発行日 平成20年12月3日 (2008. 12. 3)

(24) 登録日 平成20年9月26日 (2008. 9. 26)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 67/00 (2006. 01)

C O 8 L 67/00 Z B P

C O 8 L 101/16 (2006. 01)

C O 8 L 101/16

請求項の数 8 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2003-94765 (P2003-94765)
 (22) 出願日 平成15年3月31日 (2003. 3. 31)
 (65) 公開番号 特開2004-300284 (P2004-300284A)
 (43) 公開日 平成16年10月28日 (2004. 10. 28)
 審査請求日 平成18年3月16日 (2006. 3. 16)

(73) 特許権者 000004503
 ユニチカ株式会社
 兵庫県尼崎市東本町 1 丁目 5 〇番地
 (72) 発明者 山田 昌文
 京都府宇治市宇治小桜 2 3 ユニチカ株式
 会社中央研究所内
 (72) 発明者 長柄 佳孝
 京都府宇治市宇治樋ノ尻 3 1 - 3 ユニチ
 カ株式会社宇治プラスチック工場内
 審査官 宮本 純

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 生分解性ポリエステル樹脂水性分散体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

共重合ポリエステル樹脂のカルボン酸成分全体に対し、乳酸残基 (A) 成分 5 ~ 9 0 モル %、芳香族カルボン酸残基 (B) 成分 5 ~ 7 0 モル %、乳酸を除く脂肪族カルボン酸残基 (C) 5 ~ 9 0 モル % を含有し、(A) + (B) + (C) = 1 0 0 モル % としたことを特徴とするポリエステル樹脂を含有する生分解性ポリエステル水性分散体。

【請求項 2】

塩基性化合物を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の生分解性ポリエステル樹脂水性分散体。

【請求項 3】

ポリエステル樹脂の数平均分子量が 4 0 0 0 以上であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の生分解性ポリエステル樹脂水性分散体。

【請求項 4】

ポリエステル樹脂のガラス転移温度が 2 5 よりも低いことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の生分解性ポリエステル樹脂水性分散体。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の水性分散体を含有してなるコーティング剤。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の水性分散体を含有してなる接着剤。

【請求項 7】

10

20

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の水性分散体を含むバインダー。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の水性分散体を含むインキ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、各種の生分解性基材に塗布されてコーティング剤や接着剤として好適に用いることのできる、生分解性基材への密着性に優れた生分解性ポリエステル樹脂の水性分散体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来の溶剤型接着剤は、有機溶剤を含んでいるため、引火等の危険性があり、また、環境汚染等の問題があった。近年、揮発性有機化合物（VOC）の規制が特に厳しくなり、接着剤の分野でも、水性接着剤、水性分散体等へとその様態が移行しつつある。中でも、水性分散体あるいは水性エマルジョンは、環境への負荷が小さく、また溶剤型接着剤と同様に液状であることから、現行の塗装ラインをほぼそのまま使用できるという長所を有するため、代替技術のうちで最も有望視されている。

【0003】

また近年、環境問題に対する意識の高まりから、生分解性プラスチック、特に、ポリ乳酸を利用した商品の開発が行われ、これらの製品同士を接着させ、しかも、生分解性の接着剤の開発も盛んに行われている。例えば、特許文献 1 では、ポリ乳酸自体を接着剤として利用する方法が提案されているが、ポリ乳酸が硬くて脆いため、密着性に問題があった。また、特許文献 2 では、ポリ乳酸に可塑剤を添加して接着剤として利用することが提案されているが、ポリ乳酸は生分解性であるが、可塑剤が生分解性でないために、接着剤とポリ乳酸の成形品からなるものは、全体としては生分解性を有していなかった。また、特許文献 3、特許文献 4 では、ポリ乳酸に、他成分をブレンドして生分解性接着剤とすることが開示されているが、ブレンド工程が必要など経済的に不利であった。また、特許文献 5、特許文献 6、特許文献 7 では、ポリ乳酸にポリ乳酸とは別のヒドロキシカルボン酸やポリビニルアルコール、ポリカプロラクトン、ポリブチレンサクシネート、脂肪族ポリエステル等を共重合した樹脂を接着剤として利用する方法が提案されているが、これらの方法では接着剤が脂肪族系のモノマーとポリ乳酸のみで構成されているために、十分な密着性を保持することは困難であった。また、芳香族系モノマーを用いる方法としては、特許文献 8 に、ポリ乳酸にスルホン酸金属塩を導入することが提案されているが、スルホン酸塩として芳香族系モノマーを用いたとしても、請求項に示されている範囲の量では、生分解性プラスチックへの密着性が好ましくなかった。さらに、脂肪族系のポリエステルと芳香族系のポリエステルの共重合体が特許文献 9 で提案されているが、生分解性基材への接着性が悪いものであった。

【0004】

生分解性樹脂を用いた水性分散体については、例えば特許文献 10 にはポリ乳酸等の生分解性ポリエステルに多価カルボン酸などの酸基を導入して自己水分散性粒子となし、これを水性分散体とする方法が提案されているが、得られた水性分散体の接着性についての検討はされていない。本出願人は先に、ポリ乳酸を主体とする生分解性ポリエステルから水性分散体を製造するに際して、少量の塩基性化合物と両親媒性溶剤の存在下に加熱攪拌する方法を提案した（特許文献 11、特許文献 12）。この方法によれば、上記樹脂を一旦有機溶剤に溶解しなくても、均一で安定な水性分散体を得られるものの、接着性の面では満足できるものではなかった。さらに、生分解性樹脂の水性分散体の安定性を向上させるために、例えば特許文献 13 にはアニオン系の界面活性剤を乳化剤として加えたポリ乳酸系生分解性樹脂水性分散体が提案されているが、生分解性基材への接着性についての検討はされていない。

【0005】

【特許文献 1】

特開 2 0 0 0 - 3 8 1 1 8 号公報

【特許文献 2】

特開 2 0 0 0 - 8 6 8 7 7 号公報

【特許文献 3】

特開平 9 - 1 3 1 8 3 5 号公報

【特許文献 4】

特開 2 0 0 2 - 2 5 6 2 5 0 号公報

【特許文献 5】

特開平 5 - 3 3 9 5 5 7 号公報

10

【特許文献 6】

特開 2 0 0 0 - 1 7 3 5 8 9 号公報

【特許文献 7】

特開 2 0 0 2 - 8 8 3 3 4 号公報

【特許文献 8】

特開 2 0 0 1 - 3 2 3 0 5 2 号公報

【特許文献 9】

特表平 1 0 - 5 0 8 6 4 0 号公報

【特許文献 10】

特開 2 0 0 0 - 7 7 8 9 号公報

20

【特許文献 11】

特開 2 0 0 2 - 1 7 3 5 3 5 号

【特許文献 12】

特開 2 0 0 2 - 2 4 1 6 2 9 号

【特許文献 13】

特開平 1 0 - 1 0 1 9 1 1 号公報

【0 0 0 6】

【発明が解決しようとする課題】

このような状況下、本発明の課題は、生分解性を備え、さらに、生分解性基材への密着性に優れる生分解性ポリエステル樹脂の水性分散体を提供することにある。

30

【0 0 0 7】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意研究した結果、共重合ポリエステル樹脂に、芳香族カルボン酸残基を加え、さらにポリ乳酸残基を加えることで、生分解性基材への密着力が格段に向上することを見出し、さらにその樹脂を水性化することで、生分解性、接着性を有する水性分散体を得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0 0 0 8】

すなわち、本発明の要旨は、共重合ポリエステル樹脂のカルボン酸成分全体に対し、乳酸残基（A）成分 5 ～ 90 モル％、芳香族カルボン酸残基（B）成分 5 ～ 70 モル％、乳酸を除く脂肪族カルボン酸残基（C）5 ～ 90 モル％を含有し、（A）＋（B）＋（C）
＝ 100 モル％としたことを特徴とするポリエステル樹脂を含有する生分解性ポリエステル水性分散体である。また、前記水性分散体を含有してなるコーティング剤、接着剤、バインダーまたはインキである。

40

【0 0 0 9】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の水性分散体に用いる生分解性ポリエステル樹脂は、カルボン酸成分とアルコール成分からなり、カルボン酸成分は、乳酸残基（A）と芳香族カルボン酸残基（B）、および乳酸を除く脂肪族カルボン酸残基（C）からなり、（A）＋（B）＋（C）＝ 100 モル％となるように用いる。

50

【0010】

ポリエステル樹脂のカルボン酸成分全体に対する乳酸残基（A）の割合は、5～90モル%の範囲とする必要があり、15～70モル%がより好ましく、30～60モル%がさらに好ましい。（A）のカルボン酸成分全体に占める割合が5モル%未満であると、生分解性が低下し、90モル%を超えると接着性が不十分となる。

【0011】

乳酸残基は、ポリ乳酸を用いて導入することができる。乳酸の構造単位がL-乳酸であるポリ（L-乳酸）、構造単位がD-乳酸であるポリ（D-乳酸）、およびこれらの混合物または共重合体を用いることができる。

【0012】

ポリ乳酸の重合法としては、縮重合法、開環重合法など公知のいずれの方法を採用することができる。例えば、縮重合法ではL-乳酸またはD-乳酸あるいはこれらの混合物を直接脱水縮重合して任意の組成のポリ乳酸を得ることができる。また、開環重合法では乳酸の環状2量体であるラクチドを、オクチル酸錫等の触媒を使用してポリ乳酸を得ることができる。ラクチドにはL-乳酸の2量体であるL-ラクチド、D-乳酸の2量体であるD-ラクチド、さらにL-乳酸とD-乳酸からなるDL-ラクチドがあり、これらを必要に応じて混合して重合することにより任意の特性を有するポリ乳酸を得ることができる。

【0013】

ポリ乳酸の分子量増大を目的として、ジイソシアネート化合物、エポキシ化合物、酸無水物などの鎖延長剤を使用してもよい。

【0014】

ポリ乳酸の重量平均分子量は通常5万～100万の範囲にあることが多く、カーギルダウ、三井化学、島津製作所等から販売されている。

【0015】

なお、乳酸残基は、触媒下減圧にするなど、重合条件によっては、ポリ乳酸がラクチドとして、一部重合系外に放出されることが多いので、重合モノマーを反応釜に投入する際は、目標組成よりも若干多く投入する必要がある。

【0016】

本発明に用いるポリエステル樹脂のカルボン酸成分全体に対する芳香族カルボン酸残基（B）の割合は、5～70モル%の範囲とする必要があり、10～40モル%がより好ましく、15～30モル%がさらに好ましい。（B）のカルボン酸成分全体に占める割合が5モル%未満であると、接着性が弱く、70モル%を超えると、生分解性が低下する。

【0017】

芳香族カルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ピフェニルジカルボン酸、5-スルホイソフタル酸等が例示できる。これらは無水物であってもよい。上記したカルボン酸成分の中でも、汎用性の点からテレフタル酸とイソフタル酸が好ましい。

【0018】

本発明に用いるポリエステル樹脂は、さらに、乳酸を除く脂肪族カルボン酸残基（C）を5～90モル%の範囲で含有している必要があり、15～40モル%がより好ましく、20～35モル%がさらに好ましい。（C）のカルボン酸成分全体に占める割合が90モル%を超えると、接着性が不十分となり、5モル%未満であると生分解性が低下する。

【0019】

（C）成分として用いることのできる脂肪族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、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、アイコサン二酸、水添ダイマー酸等の飽和脂肪族ジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、メサコン酸、シトラコン酸、ダイマー酸等の不飽和脂肪族ジカルボン酸およびこれらの無水物、また、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、2,5-ノルボルネンジカルボン酸、テトラヒドロフタル酸の脂環族ジカルボン酸も含まれる。これらの中で、生分解性の

10

20

30

40

50

面から、アジピン酸、コハク酸、セバシン酸が好ましく、コハク酸とセバシン酸が特に好ましい。

【0020】

本発明に用いるポリエステル樹脂には、さらに、分子量増大等の必要に応じて3官能以上のカルボン酸を共重合してもよい。この場合、ポリエステル樹脂に含まれるカルボン酸成分全体に対し、0.2～5モル%程度が適当である。0.2モル%未満では添加した効果が発現せず、5モル%を超える量を含むせしめた場合には、ゲル化点を越え、ポリエステル樹脂の分子量を実用上十分に上げることができない場合がある。3官能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、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、トリメシン酸等の芳香族カルボン酸、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸等の脂肪族カルボン酸が挙げられ、これらから1種または2種以上用いることができる。

10

【0021】

ポリエステル樹脂を構成するアルコール成分としては、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオール、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-エチル-2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,11-ウンデカンジオール、1,12-ドデカンジオール、1,13-トリデカンジオール、1,14-テトラデカンジオール、1,15-ペンタデカンジオール、1,16-ヘキサデカンジオール、1,17-ヘプタデカンジオール、1,18-オクタデカンジオール、1,19-ノナデカンジオール、1,20-エイコサンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等の脂肪族グリコール、2,2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパンのようなビスフェノール類のエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイド付加体、1,2-シクロヘキサジメタノール、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等の脂環族グリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等が挙げられる。

20

30

【0022】

さらに必要に応じて3官能以上のアルコールを、ポリエステル樹脂に含まれるグリコール成分の5モル%以下で使うことができる。5モル%以上ではゲル化点を越え、共重合ポリエステル樹脂の分子量を実用上十分に上げることができず、好ましくない。3官能以上のアルコールとして、例えば、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、2-メチルグルコース、マニトール、ソルビトールが挙げられる。これらは必ずしも1種類で用いる必要はなく、樹脂に対し付与したい特性に応じて複数種以上混合して用いることが可能である。

40

【0023】

上記のなかで、生分解性を付与するために、脂肪族グリコールを用いることが好ましく、特に、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオールのような脂肪族グリコールを用いることが汎用性の点からさらに好ましい。

【0024】

本発明に用いるポリエステル樹脂には、乳酸以外のヒドロキシカルボン酸成分を共重合することができる。このような成分としては、p-ヒドロキシ安息香酸、オキシラン、ε-プロピオラクトン、γ-ブチロラクトン、δ-ブチロラクトン、ε-バレロラクトン、ε-カプロラクトン、グリコール酸、2-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキシイソ酪酸、2-ヒドロキシ-2-メチル酪酸、2-ヒドロキ

50

シ吉草酸、3-ヒドロキシ吉草酸、4-ヒドロキシ吉草酸、5-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸、10-ヒドロキシステアリン酸等が例示でき、これらは、上記の（Ｂ）成分または（Ｃ）成分として用いることができる。 - カプロラクトンとその開環によって生じる6-ヒドロキシカプロン酸は、（Ｃ）成分として好ましく使用することができる。なお、本発明における組成の計算の際には、乳酸も含めたヒドロキシカルボン酸は、酸成分およびアルコール成分の両方に算入する。

【0025】

また、ポリエステル樹脂には、モノカルボン酸、モノアルコールが共重合されていてもよい。モノカルボン酸としては、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、安息香酸、p-tert-ブチル安息香酸、シクロヘキサン酸、4-ヒドロキシフェニルステアリン酸等、モノアルコールとしては、オクチルアルコール、デシルアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、2-フェノキシエタノール等が挙げられる。

【0026】

本発明で用いるポリエステル樹脂の数平均分子量は4,000以上とすることが好ましく、8,000以上であることがより好ましく、12,000以上であることがさらに好ましく、15,000以上であることが特に好ましい。数平均分子量が4,000未満では、接着強力が不足する傾向にある。なお、ポリエステル樹脂の分子量分布の分散度は、特に限定されないが、8以下が好ましく、5以下がより好ましい。ここで、分子量分布の分散度とは、重量平均分子量を数平均分子量で除した値のことである。

【0027】

また、ポリエステル樹脂のガラス転移温度（以下、 T_g とする）は、特に限定されないが、25よりも低い方が、常温で分解されやすいので好ましい。

【0028】

本発明に用いるポリエステル樹脂を得るための製造方法としては、直接エステル化法、エステル交換法いずれでもよく、エステル反応後、つづいて縮重合反応を行う溶融重合法によって製造することができる。エステル化反応としては、例えば、ポリ乳酸以外のポリエステル樹脂の原料であるアルコール成分とカルボン酸成分および触媒を一括して反応器に仕込み、攪拌しながら2～8時間200～240の条件でエステル反応を行なった後、ポリ乳酸を仕込み、さらに2～8時間エステル化反応を行う方法や、すべてのポリエステル樹脂の原料であるアルコール成分とカルボン酸成分とポリ乳酸及び触媒を一括して反応器に仕込み、攪拌しながら2～8時間200～240でエステル反応を行う方法等が挙げられる。前者の方法は、熱分解しやすいポリ乳酸に与える熱履歴が小さくなるため好ましい。縮重合反応としては、例えば、220～290程度の重合温度まで昇温し、さらに系内を130Pa以下の減圧にし、高真空下で3～10時間縮重合反応を行う方法が挙げられる。

【0029】

ポリエステル樹脂の分子量を制御する方法としては、重合時のポリエステル溶融物を所定の粘度で重合を終了する方法や、いったん分子量の高いポリエステルを製造したのち解重合剤を添加する方法、さらに前記した単官能アルコールや単官能カルボン酸を予め添加する方法などが挙げられる。本発明の共重合ポリエステル樹脂は上記のいかなる方法によって分子量を制御してもよいが、重合時の共重合ポリエステル樹脂溶融物を所定の粘度で制御する方法が好適に用いられる。

【0030】

また、ポリエステル樹脂に所望の酸価や水酸基価を付与する場合には、上記の重縮合反応に引き続き、多塩基酸成分や多価アルコール成分をさらに添加し、不活性雰囲気下、解重合を行う方法等を挙げることができる。

【0031】

本発明に用いるポリエステル樹脂を製造する際に使用することができる触媒として、三酸化アンチモンなどのアンチモン化合物、テトラブチルチタネ-トなどの有機チタン酸化合

10

20

30

40

50

物、酢酸亜鉛、酢酸マグネシウムなどのアルカリ金属、アルカリ土類金属の酢酸塩、ヒドロキシブチルスズオキサイド、オクチル酸スズなどの有機錫化合物を挙げることができる。また触媒使用量は、生成する樹脂質量に対し、0.001～1.0質量%の範囲にあることが好ましい。0.001質量%未満ではポリエステルが所望の分子量に到達しないことがあり、一方1.0質量%を超える場合には樹脂の分子量については実用上問題のない程度まで上昇するが、内容物への溶出が懸念されるため好ましくない。

【0032】

次に、上記のようにして得られたポリエステル樹脂を水性分散体とする方法について説明する。

本発明の水性分散体は、上記の生分解性ポリエステル樹脂が水性媒体に分散もしくは溶解されている。ここで、水性媒体とは、水を主成分とする液体からなる媒体であり、後述する両親媒性有機溶剤を含有していてもよい。また、後述する塩基性化合物を含有していてもよい。

【0033】

本発明の水性分散体における、樹脂含有率は、成膜条件、目的とする樹脂被膜の厚さや性能等により適宜選択でき、特に限定されるものではないが、コーティング組成物の粘性を適度に保ち、かつ良好な被膜形成能を発現させる点で、1～60質量%が好ましく、3～55質量%がより好ましく、5～50質量%がさらに好ましく、10～45質量%が特に好ましい。

【0034】

生分解性ポリエステル樹脂を水性化する方法は特に限定されず、自己乳化法、転相乳化法、強制乳化法などの公知の方法を用いることができる。自己乳化法の例としては、既述のポリエステル樹脂、塩基性化合物、両親媒性有機溶剤、及び水を容器中で攪拌する方法が挙げられる。また、転相乳化法の例としては、ポリエステル樹脂を溶解した後、乳化剤を含む水相と混合する方法、あるいは有機溶媒中にポリエステル樹脂を溶解した後、乳化剤を含む水相と混合する方法、または有機溶媒中にポリエステル樹脂を溶解し、塩基性化合物を添加した後、水を加える方法などが挙げられる。これらの方法で得られた水性分散体は、必要に応じて、系中に含まれる有機溶剤を脱溶剤することができ、有機溶剤を含有する水性分散体、脱溶剤した水性分散体は、いずれも良好な樹脂被膜を形成することができる。さらに、強制乳化法としては、ポリエステル樹脂、乳化剤、水をホモミキサーなどを

用いて乳化する方法が挙げられる。本発明の水性分散体の製造においては、いずれの方法も使用できるが、接着性の観点から、乳化剤を使わない方法が好ましく、自己乳化法や、塩基性化合物を用いる転相乳化法が好ましい。

【0035】

自己乳化法では、容器に水、塩基性化合物及び両親媒性有機溶剤とからなる水性媒体、並びに粒状ないしは粉末状としたポリエステル樹脂を投入し、攪拌混合して粗分散させる。この際に、ポリエステル樹脂の形状が、粗分散が困難なシート状や大きな塊状である場合には、加熱工程に移行すればよい。次いで、槽内の温度をポリエステル樹脂のT_g以上あるいは40℃以上の温度に保ちつつ、好ましくは15～120分間攪拌を続けることにより、ポリエステル樹脂を十分に水性化させ、その後、好ましくは攪拌下で40℃以下に冷却する。上記のようにして、本発明のポリエステル樹脂の水性分散体又は溶液が得られる。

【0036】

自己乳化法に用いる塩基性化合物としては、樹脂被膜形成時に揮散しやすい点から、沸点が250℃以下、好ましくは160℃以下の有機アミン、あるいはアンモニアが好ましい。好ましく用いられる有機アミンの具体例としては、トリエチルアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、アミノエタノールアミン、N-メチル-N,N-ジエタノールアミン、イソプロピルアミン、イミノビスプロピルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、3-エトキシプロピルアミン、3-ジエチルアミノ

プロピルアミン、*sec*-ブチルアミン、プロピルアミン、メチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、3-メトキシプロピルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モルホリン、*N*-メチルモルホリン、*N*-エチルモルホリン等が挙げられ、中でも、アンモニア、トリエチルアミン、*N,N*-ジメチルエタノールアミンを使用することが好ましい。

【0037】

塩基性化合物によって、ポリエステル樹脂のカルボキシル基やスルホネート基が中和され、生成しアニオン間の静電的反発力によって微粒子間の凝集が防がれ、水性分散体に安定性が付与される。

【0038】

本発明において、両親媒性の有機溶剤とは、20 における水に対する溶解度が5 g/L以上である有機溶剤をいう。特に、溶解度が10 g/L以上のものを用いることが好ましい。水に対する溶解度が5 g/L未満のものは、乳化処理の加速効果に乏しい。両親媒性有機溶剤の具体例としては、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、*n*-アミルアルコール、イソアミルアルコール、*sec*-アミルアルコール、*tert*-アミルアルコール、1-エチル-1-プロパノール、2-メチル-1-ブタノール、*n*-ヘキサノール、シクロヘキサノール等のアルコール類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、酢酸エチル、酢酸-*n*-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸-*n*-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸-*sec*-ブチル、酢酸-3-メトキシブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、炭酸ジエチル、炭酸ジメチル等のエステル類、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等のグリコール誘導体、さらには、3-メトキシ-3-メチルブタノール、3-メトキシブタノール、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジアセトンアルコール、アセト酢酸エチル等が挙げられ、これらのうち1種類でも、また2種以上を混合して使用してもよい。

【0039】

また、両親媒性有機溶剤の含有量としては、30質量%以下であることが好ましく、25質量%以下がより好ましく、20質量%以下がさらに好ましい。有機溶剤の含有量を上記の範囲とすることで、水性分散体の粘性及び貯蔵安定性を良好に保つことができる。

【0040】

分散を行う装置としては、液体を投入できる槽を備え、槽内に投入された水性媒体と樹脂粉末ないしは粒状物との混合物を適度に攪拌できる装置があげられる。そのような装置としては、固/液攪拌装置や乳化機として広く当業者に知られている装置を使用することができ、通常は簡易的な蓋部を備え付け、常圧又は微加圧下で使用されるが、必要に応じて、0.1 MPa以上の加圧が可能な装置を使用することもできる。

【0041】

次に、塩基性化合物を用いる転相乳化法について説明する。

塩基性化合物を用いる転相乳化法は、実質的に、溶解工程、分散工程の2工程よりなる。溶解工程は、ポリエステル樹脂を有機溶剤に溶解させる工程であり、分散工程は、有機溶剤に溶解したポリエステル樹脂溶液を塩基性化合物とともに水に分散させる工程である。

【0042】

有機溶剤としては、既述のポリエステル樹脂を溶解することができれば、どのようなもの

10

20

30

40

50

でもよい。使用できる溶剤として、ケトン系有機溶剤、芳香族炭化水素系有機溶剤、脂肪族炭化水素系有機溶剤、エーテル系有機溶剤、含ハロゲン系有機溶剤、アルコール系有機溶剤、エステル系有機溶剤、グリコール系有機溶剤等が挙げることができ、中でも、アセトン、メチルエチルケトン（以下「MEK」と略称する）、メチルイソブチルケトン（以下「MIBK」と略称する）、ジオキサン、テトラヒドロフラン単独や、アセトン／エチレングリコールモノブチルエーテル混合溶液、MEK／エチレングリコールモノブチルエーテル混合溶液、MIBK／エチレングリコールモノブチルエーテル混合溶液、ジオキサン／エチレングリコールモノブチルエーテル混合溶液、テトラヒドロフラン／エチレングリコールモノブチルエーテル混合溶液等が好適に使用できる。混合溶液を用いる場合には、任意の混合比の混合溶液を作成しておき、その混合溶液にポリエステル樹脂を溶解させるか、あるいは、よりポリエステルに対して溶解力がある有機溶剤で、ポリエステलाईあらかじめ溶解しておき、後述する分散工程前に規定量の別の有機溶剤を加えてもよい。

10

【0043】

溶解工程では、ポリエステル樹脂を10～70質量％程度、好ましくは、30～70質量％の濃度となるように有機溶剤に溶解させる。ポリエステル樹脂を溶解させる装置としては、液体を投入できる槽を備え、適度な攪拌ができるものであればよい。また、ポリエステル樹脂が溶解しにくい場合には、加熱したり、加圧してもかまわない。

【0044】

次に、分散工程について説明する。

分散工程では、溶解工程で得られたポリエステル樹脂溶液を水および塩基性化合物と混合して分散を行う。塩基性化合物は、先述の自己乳化法で用いられる塩基性化合物が使用される。塩基性化合物は、ポリエステル樹脂を含有した溶液に加えておき、これに水を徐々に投入して分散を行うことが必要であり、このような方法を用いることで、得られる水性分散体の粒子径が小さくなり貯蔵安定性が良好になる。

20

【0045】

なお、分散工程において乳化しにくい場合や、得られる水性分散体の耐薬品性を高めたりする場合には、水および塩基化合物に、さらに、界面活性剤を用いて分散を行ってもよい。

【0046】

界面活性剤としては、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、非イオン性界面活性剤等、すべての公知の界面活性剤が含まれる。界面活性剤の中では、顔料との混合安定性に優れることや泡が発生しにくいなどの理由から非イオン性界面活性剤を使用することが好ましい。このような非イオン性界面活性剤としてはAldrich社製のIgepalシリーズ、三洋化成株式会社製のサンニックFD-140、サンニックFD-100、サンニックFD-80等、サンニックFDシリーズ、セドランFF-220、セドランFF-210、セドランFF-200、セドランFF-180等、セドランFFシリーズ、セドランSNP-112等、セドランSNPシリーズ等が挙げられる。

30

【0047】

分散工程を行う装置としては、液体を投入できる槽を備え、適度な攪拌ができるものであればよい。そのような装置としては、固／液攪拌装置や乳化機（例えばホモミキサー）として広く当業者に知られている装置があげられる。なお、ホモミキサーなど煎断の大きい乳化機を用いる際には、内温が40℃以下になるように冷却しながら用いることが好ましい。なお、分散工程は常圧、減圧、加圧下いずれの条件で行ってもよい。

40

【0048】

また、本発明の水性分散体における有機溶剤の含有率は、特に限定されないが、好ましくは30質量％以下であり、15質量％以下がより好ましく、5質量％以下がさらに好ましく、1質量％以下が特に好ましく、0.5質量％以下が最も好ましい。有機溶剤の含有率が30質量％を超えると、被コーティング材の種類によっては、水性分散体が含有する有機溶剤によって被コーティング材がダメージを受ける場合があり好ましくない。

50

【0049】

なお、自己乳化法、塩基性化合物を用いる転相乳化法で得られた水性分散体の有機溶剤の含有率を減少させるために、脱溶剤工程を設けて、分散工程により得られた水性分散体に含まれる有機溶剤の一部またはすべてを系外に除去してもよい。脱溶剤は、減圧下または常圧下いずれで脱溶剤をおこなってもかまわない。脱溶剤工程を行う装置としては、液体を投入できる槽を備え、適度な攪拌ができるものであればよい。

【0050】

また、得られた水性分散体の異物等を除去する目的で、工程中に濾過工程を設けてもよい。このような場合には、例えば、300メッシュ程度のステンレス製フィルター（線径0.035mm、平織）を設置し、加圧濾過（空気圧0.2MPa）を行えばよい。

10

【0051】

本発明の水性分散体は、ディップコート法、はけ塗り法、ロールコート法、スプレーコート法、グラビアコート法、カーテンフローコート法、各種印刷法等により、樹脂成形体、不織布、紙、ガラス、金属等の各種基材上に均一に塗装することができ、必要に応じて室温付近でのセッティングや低温での乾燥工程を経た後、高温熱処理を行うことで、均一で光沢度が高く、しかも各種の性能に優れた被膜を得ることができる。高温熱処理は、通常、熱風循環型のオープンや赤外線加熱ヒーター等により、50～250℃で10秒～30分間加熱することで達成される。

【0052】

また、本発明の水性分散体を用いて形成される樹脂被膜の厚さは、その目的や用途によって適宜選択されるものであるが、0.01～100μmが好ましく、0.1～70μmがより好ましく、0.5～50μmが特に好ましい。

20

【0053】

さらに、本発明の水性分散体には、その特性が損なわれない範囲で、硬化剤、顔料、染料、顔料分散剤、可塑剤、湿潤剤、消泡剤、増粘剤、凍結融解安定剤、被膜形成助剤、防腐剤、防カビ剤、防サビ剤、架橋剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、ラジカル補足剤、他のポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、オレフィン樹脂、アクリル樹脂等、アルキド樹脂、セルロース誘導体等を添加することができる。こうした添加剤は、溶液、スラリー、水性分散体等の液状であってもよい。

【0054】

本発明の水性分散体の用途は特に限定されず、バインダー、コーティング剤、接着剤、インキ等として好適に使用することができ、適用可能な基材としては、ポリ乳酸、ポリカプロラクトン、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンアジベート等の生分解性樹脂への密着性が強いことからこれらに適用することが好ましく、とりわけ、ポリ乳酸が好ましい。上記の基材は、生分解性樹脂の混合物や共重合体であってもよい。また、基材の形状は特に限定されないが、フィルム、シート、ボトル、発泡体、繊維、布帛、不織布等に適用できる。

30

【0055】

【実施例】

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。各分析項目は以下の方法に従って行った。

40

(1) 生分解性ポリエステルの構成

^1H -NMR分析（バリアン社製、300MHz）より求めた。また、 ^1H -NMRスペクトル上に帰属・定量可能なピークが認められない構成モノマーを含む樹脂については、封管中230℃で3時間メタノール分解を行った後に、ガスクロマトグラム分析に供し、定量分析を行った。

(2) 生分解性ポリエステルの酸価

ポリエステル樹脂0.5gを50mlのシクロヘキサノンに溶解し、クレゾールレッドを指示薬としてKOHで滴定を行い、中和に消費されたKOHのmg数をポリエステル樹脂1gあたりに換算した値を酸価として求めた。

50

【 0 0 5 6 】

(3) 生分解性ポリエステル樹脂の水酸基価

生分解性ポリエステル樹脂 3 g を精秤し、無水酢酸 0 . 6 m l 及びピリジン 5 0 m l とを加え、室温下で 8 時間攪拌して反応させ、続いて、蒸留水 5 m l を添加して、更に 6 時間、室温下で攪拌を継続することにより、上記反応に使われなかった分の無水酢酸も全て酢酸に変えた。この液にシクロヘキサノン 5 0 m l を加えて、クレゾールレッド・チモールブルーを指示薬として K O H で滴定を行い、中和に消費された K O H の量 (W_1) と、最初に仕込んだ量の無水酢酸がポリエステル樹脂と反応せずに全て酢酸になった場合に中和に必要とされる K O H の量 (計算値 : W_0) とから、その差 ($W_0 - W_1$) を K O H の m g 数で求め、これをポリエステル樹脂の g 数で割った値を水酸基価とした。

10

【 0 0 5 7 】

(4) 生分解性ポリエステル樹脂の数平均分子量

数平均分子量は、G P C 分析 (島津製作所製の送液ユニット L C - 1 0 A D v p 型及び紫外 - 可視分光光度計 S P D - 6 A V 型を使用、検出波長 : 2 5 4 n m 、溶媒 : テトラヒドロフラン、ポリスチレン換算) により求めた。

【 0 0 5 8 】

(5) 生分解性ポリエステル樹脂のガラス転移温度

生分解性ポリエステル樹脂 1 0 m g をサンプルとし、D S C (示差走査熱量測定) 装置 (パーキンエルマー社製 D S C 7) を用いて昇温速度 1 0 / 分の条件で測定を行い、得られた昇温曲線中のガラス転移に由来する 2 つの折曲点温度の中間値を求め、これをガラス転移温度 (T_g) とした。

20

【 0 0 5 9 】

(6) 水性分散体中の有機溶剤の含有率

島津製作所社製、ガスクロマトグラフ G C - 8 A [F I D 検出器使用、キャリアーガス : 窒素、カラム充填物質 (ジーエルサイエンス社製) : P E G - H T (5 %) - U N I P O R T H P (6 0 / 8 0 メッシュ) 、カラムサイズ : 直径 3 m m × 3 m 、試料投入温度 (インジェクション温度) : 1 5 0 、カラム温度 : 6 0 、内部標準物質 : n - ブタノール] を用い、水性分散体を水で希釈したものを直接装置内に投入して、有機溶剤の含有率を求めた。検出限界は 0 . 0 1 質量 % であった。

(7) 水性分散体の固形分濃度

作成された水性分散体を適量秤量し、これを 1 0 0 以上で残存物 (固形分) の質量が恒量に達するまで加熱し、恒量後の質量より固形分濃度を求めた。

30

【 0 0 6 0 】

(8) 樹脂被膜の厚さ

厚み計 (ユニオンツール社製、M I C R O F I N E) を用いて、基材の厚みを予め測定しておき、基材上に樹脂被膜を形成した後、この樹脂被膜を有する基材の厚みを同様の方法で測定し、その差を樹脂被膜の厚さとした。

【 0 0 6 1 】

(9) ポリエステル樹脂の接着力

卓上型コーティング装置 (安田精機製、フィルムアプリーケータ N o . 5 4 2 - A B 型、バーコータ装着) を用いて、ポリ乳酸フィルム (2 5 μ m 、ユニチカ製) に樹脂液をコーティングした後、1 3 0 に設定されたオープン中で 1 分間加熱することで、基材上に厚み約 3 μ m の樹脂被膜を形成させた。続いて、コーティングしたポリ乳酸フィルムを 2 枚用意し、塗布面同士を仮接着後、8 5 に設定したホットプレスで 1 分間圧着し、1 5 m m 幅に切断したサンプルを作成した。その後、インテスコ社製精密万能材料試験機 2 0 2 0 型を用いて温度 2 0 湿度 5 0 % の雰囲気下で、引張速度 5 0 m m / m i n の接着強力を測定した。

40

【 0 0 6 2 】

(1 0) ポリエステル樹脂の生分解性

J I S K 6 9 5 3 の試験手順に従い、コンポスト化 8 週間後の生分解度が 6 0 % を超す

50

ものを生分解性がある()とし、60%を超さないものを生分解性がない(×)と判断した。

【0063】

実施例および比較例で用いた生分解性ポリエステル樹脂は、下記のようにして合成した。

樹脂合成例 A

テレフタル酸 831 g (20.0 モル部)、イソフタル酸 249 g (6.0 モル部)、セバシン酸 1213 g (24.0 モル部)、ブタンジオール 1915 g (85.0 モル部)、ポリ乳酸 1296 g (72.0 モル部) からなる混合物をオートクレーブ中で、240 で4時間加熱してエステル化反応を行った。続いて、触媒としてテトラ-n-ブチルチタネート 3.4 g を添加し、系の温度を 230 に昇温し、系の圧力を徐々に減じて1.5時間後に 13 Pa とした。この条件下でさらに4時間重縮合反応を続け、系を窒素ガスで常圧にし、系の温度を保ちながら、トリメリット酸 105 g (2.0 モル部) を添加し、2時間攪拌し解重合反応を行った。その後、系を窒素ガスで加圧状態にしておいて、シート状に樹脂を払い出し、室温で放冷後、シート状のポリエステル樹脂を得た。

10

【0064】

樹脂合成例 B

テレフタル酸 166 g (4.0 モル部)、イソフタル酸 166 g (4.0 モル部)、コハク酸 797 g (27.0 モル部)、エチレングリコール 1086 g (70.0 モル部) からなる混合物をオートクレーブ中で、240 で2時間加熱してエステル化反応を行った。次いで、系の温度を 220 に降温し、ポリ乳酸 1584 g (88.0 モル部) を投入して、さらに4時間加熱してエステル化反応を続けた。続いて、触媒としてテトラ-n-ブチルチタネート 3.4 g を添加し、系の温度を 230 に昇温し、系の圧力を徐々に減じて1.5時間後に 13 Pa とした。この条件下でさらに4時間重縮合反応を続け、系を窒素ガスで常圧にし、系の温度を保ちながら、トリメリット酸 26 g (0.5 モル部) を添加し、2時間攪拌し解重合反応を行った。その後、系を窒素ガスで加圧状態にしておいて、シート状に樹脂を払い出し、室温で放冷後、シート状のポリエステル樹脂を得た。

20

【0065】

樹脂合成例 C

テレフタル酸 706 g (17.0 モル部)、イソフタル酸 706 g (17.0 モル部)、コハク酸 472 g (16.0 モル部)、ブタンジオール 1915 g (85.0 モル部) からなる混合物をオートクレーブ中で、240 で2時間加熱してエステル化反応を行った。次いで、系の温度を 220 に降温し、ポリ乳酸 1260 g (70.0 モル部) を投入して、さらに4時間加熱してエステル化反応を続けた。続いて、触媒としてテトラ-n-ブチルチタネート 3.4 g を添加し、系の温度を 230 に昇温し、系の圧力を徐々に減じて1.5時間後に 13 Pa とした。この条件下でさらに4時間重縮合反応を続け、系を窒素ガスで常圧にし、系の温度を保ちながら、トリメリット酸 26 g (0.5 モル部) を添加し、2時間攪拌し解重合反応を行った。その後、系を窒素ガスで加圧状態にしておいて、シート状に樹脂を払い出し、室温で放冷後、シート状のポリエステル樹脂を得た。

30

【0066】

樹脂合成例 D

テレフタル酸 249 g (6.0 モル部)、イソフタル酸 291 g (7.0 モル部)、セバシン酸 606 g (12.0 モル部)、ブタンジオール 1352 g (60.0 モル部) からなる混合物をオートクレーブ中で、240 で2時間加熱してエステル化反応を行った。次いで、系の温度を 220 に降温し、ポリ乳酸 1800 g (100.0 モル部) を投入して、さらに4時間加熱してエステル化反応を続けた。続いて、触媒としてテトラ-n-ブチルチタネート 3.4 g を添加し、系の温度を 240 に昇温し、系の圧力を徐々に減じて1.5時間後に 13 Pa とした。この条件下でさらに4時間重縮合反応を続け、系を窒素ガスで常圧にし、系の温度を保ちながら、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸 29 g (0.5 モル部) を添加し、2時間攪拌し解重合反応を行った。その後、系を窒素ガスで加圧状態にしておいて、シート状に樹脂を払い出し、室温で放冷後、シート状のポ

40

50

リエステル樹脂を得た。

【0067】

樹脂合成例 E

テレフタル酸 1163 g (28.0 モル部)、イソフタル酸 1412 g (34.0 モル部)、セバシン酸 1920 g (38.0 モル部)、ブタンジオール 3042 g (135.0 モル部) からなる混合物をオートクレーブ中で、240 で4時間加熱してエステル化反応を行った。続いて、触媒としてテトラ - n - ブチルチタネート 1.7 g を添加し、系の温度を 230 に昇温し、系の圧力を徐々に減じて 1.5 時間後に 13 Pa とした。この条件下でさらに 4 時間重縮合反応を続け、系を窒素ガスで常圧にし、系の温度を保ちながら、トリメリット酸 26 g (0.5 モル部) を添加し、2 時間攪拌し解重合反応を行った。その後、系を窒素ガスで加圧状態にしておいて、シート状に樹脂を払い出し、室温で放冷後、シート状のポリエステル樹脂を得た。

10

【0068】

樹脂合成例 F

セバシン酸 2526 g (50.0 モル部)、ヘキサジオール 2511 g (85.0 モル部) からなる混合物をオートクレーブ中で、240 で2時間加熱してエステル化反応を行った。次いで、系の温度を 220 に降温し、ポリ乳酸 1260 g (70.0 モル部) を投入して、さらに 4 時間加熱してエステル化反応を続けた。続いて、触媒としてテトラ - n - ブチルチタネート 3.4 g を添加し、系の温度を 230 に昇温し、系の圧力を徐々に減じて 1.5 時間後に 13 Pa とした。この条件下でさらに 4 時間重縮合反応を続け、系を窒素ガスで常圧にし、系の温度を保ちながら、トリメリット酸 26 g (0.5 モル部) を添加し、2 時間攪拌し解重合反応を行った。その後、系を窒素ガスで加圧状態にしておいて、シート状に樹脂を払い出し、室温で放冷後、シート状のポリエステル樹脂を得た。

20

【0069】

樹脂合成例 G

テレフタル酸 1038 g (25.0 モル部)、イソフタル酸 1038 g (25.0 モル部)、ブタンジオール 1915 g (85.0 モル部) からなる混合物をオートクレーブ中で、240 で2時間加熱してエステル化反応を行った。次いで、系の温度を 220 に降温し、ポリ乳酸 1260 g (70.0 モル部) を投入して、さらに 4 時間加熱してエステル化反応を続けた。続いて、触媒としてテトラ - n - ブチルチタネート 3.4 g を添加し、系の温度を 230 に昇温し、系の圧力を徐々に減じて 1.5 時間後に 13 Pa とした。この条件下でさらに 4 時間重縮合反応を続け、系を窒素ガスで常圧にし、系の温度を保ちながら、トリメリット酸 26 g (0.5 モル部) を添加し、2 時間攪拌し解重合反応を行った。その後、系を窒素ガスで加圧状態にしておいてストランド状に樹脂を払い出し、水冷後、カッティングしてペレット (直径 約 3 mm、長さ 約 3 mm) のポリエステル樹脂を得た。

30

【0070】

樹脂合成例 A ~ G で得られたポリエステル樹脂の組成およびその特性を表 1 に示す。

【0071】

【表 1】

40

ポリエステル樹脂(呼称)		樹脂A	樹脂B	樹脂C	樹脂D	樹脂E	樹脂F	樹脂G
解重合剤 ^{a)} (モル%)		TMA(2.0)	TMA(0.5)	TMA(0.5)	BTC(0.5)	TMA(0.5)	TMA(0.5)	TMA(0.5)
* 樹脂組成	カルボン酸成分	TPA IPA	4 4	17 17	6 7	28 34		25 25
	脂肪酸残基	SEA SUA	24 27		12 16	38	50	
	アルコール成分	LA	50	50	75		50	50
	酸価 (mgKOH/g) 水酸基価 (mgKOH/g) 数平均分子量 ガラス転移温度 (°C)	EG BD HD	85	35	25	100		
			13 1 8000 -25	4 2 15000 -20	4 2 15000 -30	4 2 15000 -32	4 2 15000 -60	4 2 12000 40

* TPA: テレフタル酸, IPA: イソフタル酸, SEA: セバシン酸, SUA: コハク酸, εCL: ε-カプロラクトン, LA: 乳酸
EG: エチレングリコール, BD: 1,4-ブタンジオール, HD: 1,6-ヘキサジオール, TMA: トリメリット酸, BTC: 1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸

【0072】

実施例 1

[溶解工程] 3 L のポリエチレン製容器に樹脂合成例 A で得られたポリエステル樹脂を 400 g と MEK を 600 g 投入し、約 60 の温水で容器を加熱しながら、攪拌機（東京理化学株式会社製、MAZELA 1000）を用いて攪拌することにより、完全にポリエステル樹脂を MEK に溶解させ、固形分濃度 40 質量% ポリエステル樹脂、60 質量% MEK の溶液を得た。

[分散工程] 次いで、ジャケット付きガラス容器（内容量 2 L）に上記ポリエステル樹脂溶液 500 g を仕込み、ジャケットに冷水を通して系内温度を約 15 に保ち、攪拌機（東京理化学株式会社製、MAZELA 1000）で攪拌した（回転速度 600 rpm）。次いで、攪拌しながら、塩基性化合物としてアンモニア 28% 溶液 3.4 g（ポリエステルの総カルボキシル基量に対して 1.2 倍の当量比）を添加し、続いて 100 g/min の速度で約 15 の蒸留水 496.6 g を添加した。添加終了後の水性分散体の温度は約 15 であり、約 15 を保ちながら 30 分間攪拌して水性分散体を得た。

[脱溶剤工程] 分散工程で得られた水性分散体を 800 g と蒸留水 115.4 g を 2 L フラスコ入れ、常圧で脱溶剤を行った。脱溶剤は留去量が約 300 g になったところで終了し

10

20

30

40

50

、室温まで冷却後、300メッシュのステンレス製フィルターで濾過した。次いで、この水性分散体の固形分濃度を測定した後、固形分濃度が30質量%になるように蒸留水を添加して、水性分散体を得た。水性分散体の有機溶剤含有率は、0.1質量%以下であった。

【0073】

実施例2

ジャケット付きの密閉できる2リットル容ガラス容器を備えた攪拌機（特殊機化工業株式会社製、T.K.ロボミックス）を用いて、300gの樹脂合成例Aの細かく切断したポリエステル樹脂、180gのイソプロピルアルコール、2.6gのトリエチルアミン（ポリエステルの総カルボキシル基量に対して1.2倍の当量比）及び517.5gの蒸留水をガラス容器内に仕込み、攪拌翼（ホモディスパー）の回転速度を7,000rpmとして攪拌し、ジャケットに熱水を通して加熱を開始した。そして系内温度を73~75に保ってさらに30分間攪拌した。その後、ジャケット内に冷水を流し、回転速度を4,000rpmに下げて攪拌しつつ室温（約25）まで冷却して、乳白色の均一な水性分散体を得た。水性分散体のイソプロパノール含有率は、18質量%であった。

【0074】

実施例3

[溶解工程] 3Lのポリエチレン製容器に樹脂合成例Bで得られたポリエステル樹脂を400gとMEKを600g投入し、約60の温水で容器を加熱しながら、攪拌機（東京理化株式会社製、MAZELA1000）を用いて攪拌することにより、完全にポリエステル樹脂をMEKに溶解させ、固形分濃度40質量%ポリエステル樹脂、60質量%MEKの溶液を得た。

[分散工程] 次いで、ジャケット付きガラス容器（内容量2L）に上記ポリエステル樹脂溶液500gを仕込み、ジャケットに冷水を通して系内温度を約15に保ち、攪拌機（東京理化株式会社製、MAZELA1000）で攪拌した（回転速度600rpm）。次いで、攪拌しながら、塩基性化合物としてトリエチルアミン17.3g（ポリエステルの総カルボキシル基量に対して1.2倍の当量比）を添加し、続いて100g/minの速度で約15の蒸留水478.4gを添加した。添加終了後の水性分散体の温度は約15であり、約15を保ちながら30分間攪拌して水性分散体を得た。

[脱溶剤工程] 分散工程で得られた水性分散体を800gと蒸留水115.4gを2Lフラスコ入れ、内温が50以下になるように調整しながら減圧で脱溶剤を行った。脱溶剤は留去量が約300gになったところで終了し、室温まで冷却後、300メッシュのステンレス製フィルターで濾過した。次いで、この水性分散体の固形分濃度を測定した後、固形分濃度が30質量%になるように蒸留水を添加して、水性分散体を得た。水性分散体の有機溶剤含有率は、0.1質量%以下であった。

【0075】

実施例4

[溶解工程] 3Lのポリエチレン製容器に樹脂合成例Cで得られたポリエステル樹脂を400gとMEKを600g投入し、約60の温水で容器を加熱しながら、攪拌機（東京理化株式会社製、MAZELA1000）を用いて攪拌することにより、完全にポリエステル樹脂をMEKに溶解させ、固形分濃度40質量%ポリエステル樹脂、60質量%MEKの溶液を得た。

[分散工程] 次いで、ジャケット付きガラス容器（内容量2L）に上記ポリエステル樹脂溶液500gを仕込み、ジャケットに冷水を通して系内温度を約15に保ち、攪拌機（東京理化株式会社製、MAZELA1000）で攪拌した（回転速度600rpm）。次いで、攪拌しながら、塩基性化合物としてトリエチルアミン17.3g（ポリエステルの総カルボキシル基量に対して1.2倍の当量比）を添加し、続いて100g/minの速度で約15の蒸留水478.4gを添加した。添加終了後の水性分散体の温度は約15であり、約15を保ちながら30分間攪拌して水性分散体を得た。

[脱溶剤工程] 分散工程で得られた水性分散体を800gと蒸留水115.4gを2Lフラスコ入れ、内温が50以下になるように調整しながら減圧で脱溶剤を行った。脱溶剤は留去量が約300gになったところで終了し、室温まで冷却後、300メッシュのステンレス製フィルターで濾過した。次いで、この水性分散体の固形分濃度を測定した後、固形分濃度が30質量%になるように蒸留水を添加して、水性分散体を得た。水性分散体の有機溶剤含有率は、0.1質量%以下であった。

スコ入れ、内温が50以下になるように調整しながら減圧で脱溶剤を行った。脱溶剤は留去量が約300gになったところで終了し、室温まで冷却後、300メッシュのステンレス製フィルターで濾過した。次いで、この水性分散体の固形分濃度を測定した後、固形分濃度が30質量%になるように蒸留水を添加して、水性分散体を得た。水性分散体の有機溶剤含有率は、0.1質量%以下であった。

【0076】

実施例5

[溶解工程] 3Lのポリエチレン製容器に樹脂合成例Dで得られたポリエステル樹脂を400gとMEKを600g投入し、約60の温水で容器を加熱しながら、攪拌機（東京理化学株式会社製、MAZELA1000）を用いて攪拌することにより、完全にポリエステル樹脂をMEKに溶解させ、固形分濃度40質量%ポリエステル樹脂、60質量%MEKの溶液を得た。

[分散工程] 次いで、ジャケット付きガラス容器（内容量2L）に上記ポリエステル樹脂溶液500gを仕込み、ジャケットに冷水を通して系内温度を約15に保ち、攪拌機（東京理化学株式会社製、MAZELA1000）で攪拌した（回転速度600rpm）。次いで、攪拌しながら、塩基性化合物としてトリエチルアミン21.6g（ポリエステルの総カルボキシル基量に対して12倍の当量比）を添加し、続いて100g/minの速度で約15の蒸留水478.4gを添加した。添加終了後の水性分散体の温度は約15であり、約15を保ちながら30分間攪拌して水性分散体を得た。

[脱溶剤工程] 分散工程で得られた水性分散体を800gと蒸留水115.4gを2Lフラスコ入れ、内温が50以下になるように調整しながら減圧で脱溶剤を行った。脱溶剤は留去量が約300gになったところで終了し、室温まで冷却後、300メッシュのステンレス製フィルターで濾過した。次いで、この水性分散体の固形分濃度を測定した後、固形分濃度が30質量%になるように蒸留水を添加して、水性分散体を得た。水性分散体の有機溶剤含有率は、0.1質量%以下であった。

【0077】

比較例1

[溶解工程] 3Lのポリエチレン製容器に樹脂合成例Eで得られたポリエステル樹脂を400gとMEKを600g投入し、約60の温水で容器を加熱しながら、攪拌機（東京理化学株式会社製、MAZELA1000）を用いて攪拌することにより、完全にポリエステル樹脂をMEKに溶解させ、固形分濃度40質量%ポリエステル樹脂、60質量%MEKの溶液を得た。

[分散工程] 次いで、ジャケット付きガラス容器（内容量2L）に上記ポリエステル樹脂溶液500gを仕込み、ジャケットに冷水を通して系内温度を約15に保ち、攪拌機（東京理化学株式会社製、MAZELA1000）で攪拌した（回転速度600rpm）。次いで、攪拌しながら、塩基性化合物としてトリエチルアミン17.3g（ポリエステルの総カルボキシル基量に対して12倍の当量比）を添加し、続いて100g/minの速度で約15の蒸留水478.4gを添加した。添加終了後の水性分散体の温度は約15であり、約15を保ちながら30分間攪拌して水性分散体を得た。

[脱溶剤工程] 分散工程で得られた水性分散体を800gと蒸留水115.4gを2Lフラスコ入れ、内温が50以下になるように調整しながら減圧で脱溶剤を行った。脱溶剤は留去量が約300gになったところで終了し、室温まで冷却後、300メッシュのステンレス製フィルターで濾過した。次いで、この水性分散体の固形分濃度を測定した後、固形分濃度が30質量%になるように蒸留水を添加して、水性分散体を得た。水性分散体の有機溶剤含有率は、0.1質量%以下であった。

【0078】

比較例2

[溶解工程] 3Lのポリエチレン製容器に樹脂合成例Fで得られたポリエステル樹脂を400gとMEKを600g投入し、約60の温水で容器を加熱しながら、攪拌機（東京理化学株式会社製、MAZELA1000）を用いて攪拌することにより、完全にポリエステ

ル樹脂をMEKに溶解させ、固形分濃度40質量%ポリエステル樹脂、60質量%MEKの溶液を得た。

[分散工程]次いで、ジャケット付きガラス容器(内容量2L)に上記ポリエステル樹脂溶液500gを仕込み、ジャケットに冷水を通して系内温度を約15℃に保ち、攪拌機(東京理化学株式会社製、MAZELA1000)で攪拌した(回転速度600rpm)。次いで、攪拌しながら、塩基性化合物としてトリエチルアミン17.3g(ポリエステルの総カルボキシル基量に対して1.2倍の当量比)を添加し、続いて100g/minの速度で約15℃の蒸留水478.4gを添加した。添加終了後の水性分散体の温度は約15℃であり、約15℃を保ちながら30分間攪拌して水性分散体を得た。

[脱溶剤工程]分散工程で得られた水性分散体を800gと蒸留水115.4gを2Lフラスコ入れ、内温が50℃以下になるように調整しながら減圧で脱溶剤を行った。脱溶剤は留去量が約300gになったところで終了し、室温まで冷却後、300メッシュのステンレス製フィルターで濾過した。次いで、この水性分散体の固形分濃度を測定した後、固形分濃度が30質量%になるように蒸留水を添加して、水性分散体を得た。水性分散体の有機溶剤含有率は、0.1質量%以下であった。

【0079】

比較例3

[溶解工程]3Lのポリエチレン製容器に樹脂合成例Gで得られたポリエステル樹脂を400gとMEKを600g投入し、約60℃の温水で容器を加熱しながら、攪拌機(東京理化学株式会社製、MAZELA1000)を用いて攪拌することにより、完全にポリエステル樹脂をMEKに溶解させ、固形分濃度40質量%ポリエステル樹脂、60質量%MEKの溶液を得た。

[分散工程]次いで、ジャケット付きガラス容器(内容量2L)に上記ポリエステル樹脂溶液500gを仕込み、ジャケットに冷水を通して系内温度を約15℃に保ち、攪拌機(東京理化学株式会社製、MAZELA1000)で攪拌した(回転速度600rpm)。次いで、攪拌しながら、塩基性化合物としてトリエチルアミン17.3g(ポリエステルの総カルボキシル基量に対して1.2倍の当量比)を添加し、続いて100g/minの速度で約15℃の蒸留水478.4gを添加した。添加終了後の水性分散体の温度は約15℃であり、約15℃を保ちながら30分間攪拌して水性分散体を得た。

[脱溶剤工程]分散工程で得られた水性分散体を800gと蒸留水115.4gを2Lフラスコ入れ、内温が50℃以下になるように調整しながら減圧で脱溶剤を行った。脱溶剤は留去量が約300gになったところで終了し、室温まで冷却後、300メッシュのステンレス製フィルターで濾過した。次いで、この水性分散体の固形分濃度を測定した後、固形分濃度が30質量%になるように蒸留水を添加して、水性分散体を得た。水性分散体の有機溶剤含有率は、0.1質量%以下であった。

【0080】

実施例1～5および比較例1～3で得られたポリエステル樹脂水性分散体を用いた時の接着強力、および生分解性を評価し、結果を表2に示した。

【0081】

【表2】

	樹脂被膜の厚さ(μm)	接着強力(N)	生分解性
実施例1	3	6	○
実施例2	3	6	○
実施例3	3	5	○
実施例4	3	5	○
実施例5	3	6	○
比較例1	3	2	×
比較例2	3	2	○
比較例3	3	6	×

【0082】

実施例 1 ～ 5 はいずれも生分解性基材への良好な接着性と生分解性を有した水性分散体であった。これに対して、比較例 1 では乳酸残基が含まれていないために生分解性および接着性が劣るものとなった。また、比較例 2 においては、芳香族カルボン酸残基が含まれていないために接着性が劣っており、また、比較例 3 においては、脂肪族カルボン酸残基が含まれていないために生分解性が劣ったものになった。このように、共重合ポリエステル樹脂に含まれるカルボン酸成分として、乳酸残基、芳香族カルボン酸残基、乳酸以外の脂肪族カルボン酸残基のすべてを含有することで、はじめて、強力な接着強度と適切な生分解性が得られることがわかる。

【 0 0 8 3 】

【発明の効果】

本発明の水性分散体に含まれる生分解性ポリエステル樹脂は、生分解性に優れ、しかも、生分解性基材への密着性に優れるので、例えば、生分解性素材どうしの接着剤として用いることができる。しかも、これにより接着された製品は、全体としても生分解性を有するため、環境負荷の低減に寄与することができる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2004-250663(JP,A)
特開平08-100057(JP,A)
特開平08-268847(JP,A)
特開昭58-093767(JP,A)
特開2003-040990(JP,A)
特開2004-300284(JP,A)
特開2004-018674(JP,A)
特開2002-088145(JP,A)
特表平10-508640(JP,A)
特表平11-500157(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 63/00- 63/91

C08L 67/00- 67/08