

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3748829号  
(P3748829)

(45) 発行日 平成18年2月22日(2006.2.22)

(24) 登録日 平成17年12月9日(2005.12.9)

(51) Int. Cl.		F I	
CO8L 67/02	(2006.01)	CO8L 67/02	ZBP
CO8K 5/103	(2006.01)	CO8K 5/103	
CO8L 101/16	(2006.01)	CO8L 101/16	

請求項の数 5 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2002-74474 (P2002-74474)	(73) 特許権者	390010674 理研ビタミン株式会社 東京都千代田区三崎町2丁目9番18号
(22) 出願日	平成14年3月18日(2002.3.18)	(74) 代理人	100073210 弁理士 坂口 信昭
(65) 公開番号	特開2003-268220 (P2003-268220A)	(72) 発明者	長谷部 忠 大阪府枚方市東香里2-16-17
(43) 公開日	平成15年9月25日(2003.9.25)	(72) 発明者	指田 和幸 京都府八幡市橋本新石16-8
審査請求日	平成16年4月2日(2004.4.2)	審査官	森川 聡

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 芳香族/脂肪族ポリエステル共重合体組成物及び可撓性成形物

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

芳香族/脂肪族ポリエステル共重合体100重量部に対し、ポリグリセリン酢酸エステル5～50重量部を含有する芳香族/脂肪族ポリエステル共重合体組成物。

## 【請求項2】

ポリグリセリン酢酸エステルを構成するポリグリセリンの重合度が2～4である、請求項1に記載の芳香族/脂肪族ポリエステル共重合体組成物。

## 【請求項3】

ポリグリセリン酢酸エステルのアセチル化率が50～100%である、請求項1又は2に記載の芳香族/脂肪族ポリエステル共重合体組成物。

## 【請求項4】

ポリグリセリン酢酸エステルが、ジグリセリンジアセテート、ジグリセリントリアセテート、及びジグリセリントetraアセテートから選ばれた少なくとも1種または2種以上の混合物である請求項1、2又は3に記載の芳香族/脂肪族ポリエステル共重合体組成物。

## 【請求項5】

請求項1～4のいずれかに記載の芳香族/脂肪族ポリエステル共重合体組成物を成形したフィルム、シート及び袋等の可撓性成形物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

10

20

本発明は、生分解性プラスチックに関するものであり、詳しくは、芳香族／脂肪族ポリエステル共重合体に特定構造の可塑剤を配合してなる、生分解性芳香族／脂肪族ポリエステル共重合体組成物及び可撓性成形物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

生分解性プラスチックは資源循環型社会の基盤資材として近年着実に成長しており、市場への展開が精力的に進められている。現在わが国で実用化されている生分解性プラスチックは、便宜上三種類に分類されるが（プラスチックVol.53, No.1 p.137）、中でも化学合成系に属する芳香族／脂肪族ポリエステル共重合体は、将来大きな需要が見込めるであろうと予測されている。

10

しかし、芳香族／脂肪族ポリエステル共重合体は、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）などの芳香族ポリエステルをより容易に加水分解させるために脂肪族ポリエステルを共重合させたもので、芳香族ポリエステルがそうであるように、そのフィルム、繊維または射出成形品は硬く、そのためその利用分野が限定されており、特に食品包装用のラップやコンポストバックなどの柔軟性ないし可撓性が要求される用途には、ほとんど利用されていなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、芳香族／脂肪族ポリエステル共重合体に柔軟性を付与するための可塑剤、及びそれを用いた芳香族／脂肪族ポリエステル共重合体組成物、該組成物を成形したフィルム、シート及び袋等の可撓性成形物を提供するためなされたものである。

20

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、芳香族／脂肪族ポリエステル共重合体に特定の化合物を可塑剤として配合することにより上記課題が達成されることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0005】

即ち、本発明は、次の1～5からなっている。

1．芳香族／脂肪族ポリエステル共重合体100重量部に対し、ポリグリセリン酢酸エステル5～50重量部を含有する芳香族／脂肪族ポリエステル共重合体組成物。

30

【0006】

2．ポリグリセリン酢酸エステルを構成するポリグリセリンの重合度が2～4である、前記1に記載の芳香族／脂肪族ポリエステル共重合体組成物。

【0007】

3．ポリグリセリン酢酸エステルのアセチル化率が50～100％である、前記1又は2に記載の芳香族／脂肪族ポリエステル共重合体組成物。

【0008】

4．ポリグリセリン酢酸エステルが、ジグリセリンジアセテート、ジグリセリントリアセテート、及びジグリセリントetraアセテートから選ばれた少なくとも1種または2種以上の混合物である前記1、2又は3に記載の芳香族／脂肪族ポリエステル共重合体組成物。

40

【0009】

5．前記1～4のいずれかに記載の芳香族／脂肪族ポリエステル共重合体組成物を成形したフィルム、シート及び袋等の可撓性成形物。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明に係る芳香族／脂肪族ポリエステル共重合体組成物は、芳香族／脂肪族ポリエステル共重合体に、可塑剤として前記化合物を添加、混合することにより製造される。

【0011】

本発明に用いる芳香族／脂肪族ポリエステル共重合体は、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）などの芳香族ポリエステルに脂肪族ポ

50

リエステルを共重合させたもので、脂肪族ポリエステルとしては、シュウ酸エステル、マロン酸エステル、コハク酸エステル、グルタル酸エステル、アジピン酸エステル、ピメリン酸エステル、スベリン酸エステル、アゼライン酸エステル、セバシン酸エステル、ノナンジオン酸エステル、グリコール酸エステル、およびそれらの混合物の群から選ばれる脂肪族ポリエステルが挙げられる。共重合体の製造は、適当な単量体のエステル交換反応により、または適当な触媒の存在下での２種の単独重合体間のエステル交換反応により行う。

【 0 0 1 2 】

本発明で用いる可塑剤は、ポリグリセリン酢酸エステルである。ここでポリグリセリンとしては、グリセリンの平均重合度 2 ~ 12 のものが挙げられ、好ましくは 2 ~ 6 であり、更に好ましくは 2 ~ 4 である。具体的にはジグリセリン、トリグリセリン、テトラグリセリン、ペンタグリセリン、ヘキサグリセリン等を例示でき、これらは単独もしくは任意の組み合わせの混合物として使用できる。

10

【 0 0 1 3 】

特に本発明においては、ポリグリセリン酢酸エステルが、ジグリセリンジアセテート、ジグリセリントリアセテート、及びジグリセリントetraアセテートから選ばれた少なくとも 1 種または 2 種以上の混合物であることが、本発明の目的の効果を良好に得るといふ点で好ましい。

【 0 0 1 4 】

ポリグリセリン酢酸エステルの製法は特に限定されないが、例えば無水酢酸を用いる方法、酢酸を用いるエステル化反応等が挙げられる。ポリグリセリンの水酸基に対する酢酸のエステル化の度合い（以下「アセチル化率」と略す。）は 25 % 以上、好ましくは 50 % 以上、更に好ましくは 75 ~ 100 % である。

20

【 0 0 1 5 】

ポリグリセリン酢酸エステルのアセチル化率は次式（ 1 ）により算出される。

【 0 0 1 6 】

【 数 1 】

$$\text{アセチル化率} = \frac{\text{エステル価}}{\text{エステル価} + \text{水酸基価}} \times 100 \quad \text{式 (1)}$$

30

ここで、エステル価 = 鹼化価 - 酸価

【 0 0 1 7 】

これら可塑剤の添加量は、最終製品の結晶化度、柔軟性、耐熱性等に影響を及ぼす。添加量が多過ぎると結晶化度及び耐熱性が低下する。また少なすぎると十分な柔軟性が得られない。このような観点から、可塑剤の添加量は、芳香族 / 脂肪族ポリエステル共重合体 100 重量部に対し、5 ~ 50 重量部である。好ましくは 10 ~ 30 重量部である。

【 0 0 1 8 】

本発明の芳香族 / 脂肪族ポリエステル共重合体組成物には、主成分である芳香族 / 脂肪族ポリエステル共重合体、可塑剤の他に、用途に応じて、本発明の目的を損なわない範囲で、アンチブロッキング剤、滑剤、帯電防止剤、防曇剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、酸化防止剤、着色防止剤、充填剤、顔料、難燃剤等の添加剤を添加してもよい。これらの添加剤としては、公知のものを用いればよい。

40

【 0 0 1 9 】

本発明に係る芳香族 / 脂肪族ポリエステル共重合体組成物は、芳香族 / 脂肪族ポリエステル共重合体と可塑剤、場合によっては他の添加剤を高速または低速の攪拌機等を用いて均一に混合した後、十分な混練能力を有する一軸あるいは多軸の押出機を用いて熔融混練する方法等を採用することができる。本発明に係る共重合体組成物（樹脂組成物）の形状は、ペレット、棒状、粉末等が好ましい。

50

## 【 0 0 2 0 】

以上のようにして得られた樹脂組成物を成形することによって本発明に係るフィルム、シート及び袋等の可撓性成形物が得られる。例えば、Tダイが装着された押出機を用いる溶融押出法によりフィルム状あるいはシート状に成形する。又これとは別に、円形ダイが装着された押出機を用いる溶融押出法、即ち、インフレーション成形法によっても製造することができる。

## 【 0 0 2 1 】

上記方法により得られた延伸フィルムあるいはシートを所定の寸法に切断してカットシートとして用いてもよいし、又延伸フィルムを袋状に形成して用いてもよい。袋を形成する方法としては、ヒートシール法、高周波法等が挙げられる。

10

## 【 0 0 2 2 】

これら延伸フィルムあるいはシートで包装されるものとしては、特に制限はない。通常、食品、医薬品、化粧品、肥料、電化製品、紙製品及びそれらの廃棄物等が挙げられる。好ましくは、野菜類、果実類、魚介類、肉類、穀物類、乾物類、パン類、乳製品類、麺類、菓子類、山菜類、調味料類等の食品類、及びそれらの廃棄物等が挙げられる。

## 【 0 0 2 3 】

袋として用いる場合の具体例としては、食品袋、ショッピングバッグ、ゴミ袋、コンポストバッグ、土嚢用袋等が挙げられる。カットシートとして用いる場合の具体例としては、食品包装用ラップフィルム、化粧品用ラップフィルム、医薬品用ラップフィルム、外科用塗布薬用ラップフィルム、農業用ラップフィルム、電化製品用ラップフィルム等が挙げられる。その他、園芸施設等の農業用フィルム、粘着テープ用基材フィルム、防水シート等として使用することができる。

20

## 【 0 0 2 4 】

## 【実施例】

以下、実施例をもって本発明を具体的に説明する。

## 【 0 0 2 5 】

## 試験試料

[ 試料 1 ] ジグリセリン酢酸エステル (アセチル化率 25%)

[ 試料 2 ] ジグリセリン酢酸エステル (アセチル化率 50%)

[ 試料 3 ] ジグリセリン酢酸エステル (アセチル化率 100%)

30

[ 試料 4 ] トリグリセリン酢酸エステル (アセチル化率 100%)

[ 試料 5 ] テトラグリセリン酢酸エステル (アセチル化率 100%)

[ 試料 6 ] ヘキサグリセリン酢酸エステル (アセチル化率 100%)

[ 試料 7 ] デカグリセリン酢酸エステル (アセチル化率 100%)

[ 試料 8 ] ジ ( 2 - エチルヘキシル ) フタレート [ 市販品 ]

[ 試料 9 ] アセチルクエン酸トリブチル [ 市販品 ]

[ 試料 10 ] グリセリントリアセテート [ 市販品 ]

## 【 0 0 2 6 】

調製例 1 - 1 : ポリ ( ブチレンサクシネート / テレフタレート ) の作製

攪拌機、分溜コンデンサー、温度計、ガス導入管を取り付けた 1 リットル容のセパラブルフラスコに、1.4 ブタンジオール 295 g とコハク酸 354 g を入れ、攪拌しながら窒素ガス気流中 205 ~ 210 で加熱した。反応で生成した水を留出しながら酸価 10 までエステル化させた後、チタントラプトキシド (モノマー) 0.001 g を反応混合物中に添加し、反応容器内を減圧にし過剰に加えた未反応の 1.4 ブタンジオールを留去し、プレポリマーを得た。次に、プレポリマー 172 g に、テレフタル酸ジメチル 194 g、1.4 ブタンジオール 90 g 及びチタントラプトキシド (モノマー) 0.2 g 加え、攪拌しながら窒素ガス気流中 180 まで緩やかに加熱し、エステル交換反応により生成したメタノールを留去した。引き続き攪拌速度を上げ、230 で 3 時間反応させ、更に 0.6 Torr の減圧下で 4 時間反応を行った。得られたポリエステルは計算上 1.4 ブタンジオール 2 モル、コハク酸 1 モル、テレフタル酸 1 モルから成り、GPC 測定による

40

50

数平均分子量は25,000であった。

【0027】

調製例1-2

上記調製例で得られたポリマー100重量部に対して所定量の可塑剤を加え、高速攪拌機を用いて均一に混合した後、2軸の押出機を用いて溶融混練し、ペレットを作製した。

【0028】

試験1：引張試験（JIS K-7113準拠）

調製例1-2で得た各ペレットについて、射出成形機（IS55EPN、東芝機械社製）を用いて1号試験片を作製し、温度23、湿度50%RHの条件下に1日保存したものを試験に供した。試験機器はテンシロン万能試験機（RTC-1310、オリエンテック社製）を使用し、つかみ具間距離120mm、試験速度200mm/分の条件で、試験した。

10

【0029】

試験2：曲げ試験（JIS K-7203準拠）

調製例1-2で得た各ペレットについて、射出成形機（IS55EPN、東芝機械社製）を用いて厚さ6mm、幅10mm、長さ12cmの試験片を作製し、温度23、湿度50%RHの条件下に1日保存したものを試験に供した。試験機器はテンシロン万能試験機（RTC-1310、オリエンテック社製）を使用し、試験速度3mm/分の条件で、試験した。

【0030】

試験例3：ブリード性

調製例1-2で得た各ペレットについて、射出成形機（IS55EPN、東芝機械社製）を用いて厚さ3mm、幅10mm、長さ10mmの試験片を作製し、温度50、湿度50%RHの条件下に1週間保存し、ブリードの程度を観察した。

20

【0031】

以上の結果を表1、表2及び表3に示す。

【0032】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3
可塑剤試料	試料3	試料3	試料3
配合量(重量部)	5	20	50
引張最大点応力(Mpa)	20.5	16.1	8.3
引張弾性率(Mpa)	188.3	178.1	98.4
曲げ最大点応力(Mpa)	19.9	15.2	7.6
曲げ弾性率(Mpa)	180.1	165.3	92.7
ブリード性	なし	なし	なし

30

【0033】

【表2】

40

	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
可塑剤試料	試料4	試料5	試料6	試料7	試料1	試料2
配合量(重量部)	20	20	20	20	20	20
引張最大点応力(Mpa)	17.2	18.3	21.1	23.4	35.3	19.4
引張弾性率(Mpa)	200.1	222.2	270.6	353.8	482.3	224.5
曲げ最大点応力(Mpa)	16.3	17.8	20.9	24.8	40.6	18.9
曲げ弾性率(Mpa)	194.7	224.1	282.9	400.6	555.6	226.5
ブリード性	なし	なし	少し	やや多い	やや多い	なし

10

【 0 0 3 4 】

【 表 3 】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
可塑剤試料	試料8	試料9	試料10	なし
配合量(重量部)	20	20	20	
引張最大点応力(Mpa)	41.2	36.2	44.1	56.5
引張弾性率(Mpa)	843.1	757.1	689.6	1204.6
曲げ最大点応力(Mpa)	38.5	35.4	43.7	49.7
曲げ弾性率(Mpa)	853.2	847.1	740.9	1024.8
ブリード性	多い	多い	多い	なし

20

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2002-060604(JP,A)  
特開2001-106805(JP,A)  
特開平10-237318(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 67/00- 67/02  
C08L 67/04