

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5167502号  
(P5167502)

(45) 発行日 平成25年3月21日(2013.3.21)

(24) 登録日 平成25年1月11日(2013.1.11)

(51) Int. Cl. F I  
**CO8G 63/02 (2006.01)** CO8G 63/02 ZBP  
**CO8L 67/00 (2006.01)** CO8L 67/00  
**CO8J 5/18 (2006.01)** CO8J 5/18  
**CO8L 101/16 (2006.01)** CO8L 101/16

請求項の数 7 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2007-170660 (P2007-170660)  
 (22) 出願日 平成19年6月28日(2007.6.28)  
 (65) 公開番号 特開2008-31456 (P2008-31456A)  
 (43) 公開日 平成20年2月14日(2008.2.14)  
 審査請求日 平成22年6月15日(2010.6.15)  
 (31) 優先権主張番号 特願2006-181055 (P2006-181055)  
 (32) 優先日 平成18年6月30日(2006.6.30)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000005968  
 三菱化学株式会社  
 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号  
 (73) 特許権者 591288355  
 公益財団法人国際環境技術移転センター  
 三重県四日市市桜町3684-11  
 (74) 代理人 100086911  
 弁理士 重野 剛  
 (72) 発明者 今井 かをり  
 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番  
 地 株式会社三菱化学科学技術研究センター  
 一内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 脂肪族芳香族ポリエステル及びその樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも脂肪族ジカルボン酸単位と、芳香族ジカルボン酸単位と、脂肪族及び/又は脂環式ジオール単位と、ヒドロキシカルボン酸単位とを含む脂肪族芳香族ポリエステルであって、

脂肪族ジカルボン酸単位と芳香族ジカルボン酸単位のモル比が、脂肪族ジカルボン酸単位/芳香族ジカルボン酸単位 = 10/90 ~ 90/10であり、

脂肪族芳香族ポリエステル中のヒドロキシカルボン酸単位の含有割合が、脂肪族芳香族ポリエステル全構成単位の合計に対して0.01 ~ 50モル%であり、

脂肪族ジカルボン酸単位として少なくともコハク酸単位を含有し、芳香族ジカルボン酸単位としてテレフタル酸及び/又はイソフタル酸単位を含有し、

更に3官能以上のエステル形成性基を有する構成単位を含み、脂肪族芳香族ポリエステル中の3官能以上のエステル形成性基を有する構成単位の含有割合が、脂肪族芳香族ポリエステル全構成単位の合計に対して0.0001 ~ 4モル%であることを特徴とする脂肪族芳香族ポリエステル。

【請求項2】

引張弾性率が300MPa以下である請求項1に記載の脂肪族芳香族ポリエステル。

【請求項3】

脂肪族及び/又は脂環式ジオール単位と、脂肪族及び/又は脂環式ジカルボン酸単位とを構成単位として含む(ただし、芳香族ジカルボン酸単位を除く)ポリエステルと、請求

10

20

項 1 又は 2 に記載の脂肪族芳香族ポリエステルとを含有することを特徴とする樹脂組成物。

【請求項 4】

ポリ乳酸系脂肪族ポリエステルと、請求項 1 又は 2 に記載の脂肪族芳香族ポリエステルとを含有する樹脂組成物。

【請求項 5】

請求項 1 又は 2 に記載の脂肪族芳香族ポリエステルを少なくとも含有する樹脂組成物を成形してなるフィルム。

【請求項 6】

請求項 1 又は 2 に記載の脂肪族芳香族ポリエステルを少なくとも含有する樹脂組成物を成形してなるシート。

10

【請求項 7】

請求項 1 又は 2 に記載の脂肪族芳香族ポリエステルを少なくとも含有する樹脂組成物を成形してなる防草シート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、脂肪族芳香族ポリエステル及びこの脂肪族芳香族ポリエステルを含む樹脂組成物及びその樹脂組成物に関する。詳しくは、耐衝撃性、柔軟性、耐熱分解性、生産性、生分解性が改良された脂肪族芳香族ポリエステルと、この脂肪族芳香族ポリエステルを含む樹脂組成物に関する。

20

【背景技術】

【0002】

現代社会において、各種食品、薬品、雑貨用等の液状物や粉粒物、固形物の包装用資材、農業用資材、建築資材など幅広い用途で、紙、プラスチック、アルミ箔等が用いられている。特に、プラスチックは強度、耐水性、成形性、透明性、コスト等において優れており、袋や容器として、多くの用途で使用されている。現在、これらの用途で使用されているプラスチックとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート等がある。しかしながら、上記プラスチックからなる成形品は、自然環境下においては生分解又は加水分解しないか、又は分解速度が極めて遅いため、使用後埋設処理された場合は土中に残存したり、投棄された場合は景観を損ねたりすることがある。また、焼却処理された場合でも、有害なガスを発生したり、焼却炉を傷めたりするなどの問題がある。

30

【0003】

そこで、上述の問題を解決する手段として、生分解性を有する材料についての研究が多くなされてきた。生分解性材料の代表例としては、ポリ乳酸、ポリブチレンスクシネート、ポリブチレンスクシネートアジペートといった脂肪族ポリエステル樹脂やポリブチレンアジペートテレフタレートといった芳香族 - 脂肪族共重合ポリエステル系樹脂が挙げられる。一方、生分解性を有する脂肪族芳香族ポリエステルとしては、特許文献 1 と特許文献 2 が提案されている。

40

【特許文献 1】特開 2005 - 525448 公報

【特許文献 2】特許 3411289 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

特許文献 1 に開示される脂肪族芳香族ポリエステルは、生分解速度が遅いためジカルボン酸成分中スルホン酸塩基を含有することが必須となっており、コスト面、製造面ともに不利であるなどの問題点があった。また、特許文献 2 に開示される脂肪族芳香族ポリエステルは、ジカルボン酸としてアジピン酸もしくはその誘導体を必須成分として用いているため、重合時の熱安定性の悪化、ポリマーの熱分解温度の低下といった問題点があった。

50

また、十分な分子量が得られにくいため、一度比較的低分子量のポリエステルを重合した後、2段目の反応により高分子量化反応を別途行う必要があった。

【0005】

本発明は、上記従来技術の問題点を解決し、耐衝撃性、柔軟性、耐熱分解性、生産性、生分解性、耐引裂き性が改良された脂肪族芳香族ポリエステルと、この脂肪族芳香族ポリエステルを含む樹脂組成物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】

【0006】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を行った結果、脂肪族芳香族ポリエステルに、ヒドロキシカルボン酸単位を所定の割合で含有させることによって、生分解性の特性を維持しつつ、耐衝撃性や柔軟性、耐熱分解性、生産性、耐引裂き性の改善を図ることができること、また、ヒドロキシカルボン酸単位の含有量を変化させることにより、脂肪族芳香族ポリエステルの生分解速度を制御することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

即ち、本発明の第1の要旨は、少なくとも脂肪族ジカルボン酸単位と、芳香族ジカルボン酸単位と、脂肪族及び/又は脂環式ジオール単位と、ヒドロキシカルボン酸単位とを含む脂肪族芳香族ポリエステルであって、脂肪族ジカルボン酸単位と芳香族ジカルボン酸単位のモル比が、脂肪族ジカルボン酸単位/芳香族ジカルボン酸単位 = 10/90 ~ 90/10であり、脂肪族芳香族ポリエステル中のヒドロキシカルボン酸単位の含有割合が、脂肪族芳香族ポリエステル全構成単位の合計に対して0.01 ~ 50モル%であり、脂肪族ジカルボン酸単位として少なくともコハク酸単位を含有し、芳香族ジカルボン酸単位としてテレフタル酸及び/又はイソフタル酸単位を含有し、更に3官能以上のエステル形成性基を有する構成単位を含み、脂肪族芳香族ポリエステル中の3官能以上のエステル形成性基を有する構成単位の含有割合が、脂肪族芳香族ポリエステル全構成単位の合計に対して0.0001 ~ 4モル%であることを特徴とする脂肪族芳香族ポリエステル、に存する。

【0011】

本発明の第2の要旨は、引張弾性率が300MPa以下である請求項1に記載の脂肪族芳香族ポリエステル、に存する。

【0012】

本発明の第3の要旨は、脂肪族及び/又は脂環式ジオール単位と、脂肪族及び/又は脂環式ジカルボン酸単位とを構成単位として含む(ただし、芳香族ジカルボン酸単位を除く)ポリエステルと、請求項1又は2に記載の脂肪族芳香族ポリエステルとを含有することを特徴とする樹脂組成物、に存する。

【0013】

本発明の第4の要旨は、ポリ乳酸系脂肪族ポリエステルと、請求項1又は2に記載の脂肪族芳香族ポリエステルとを含有する樹脂組成物、に存する。

【0014】

本発明の第5の要旨は、請求項1又は2に記載の脂肪族芳香族ポリエステルの少なくとも含有する樹脂組成物を成形してなるフィルム、に存する。

【0015】

本発明の第6の要旨は、請求項1又は2に記載の脂肪族芳香族ポリエステルの少なくとも含有する樹脂組成物を成形してなるシート、に存する。

【0016】

本発明の第7の要旨は、請求項1又は2に記載の脂肪族芳香族ポリエステルの少なくとも含有する樹脂組成物を成形してなる防草シート、に存する。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、耐衝撃性、柔軟性、耐熱分解性、生産性、生分解性、耐引裂き性が改

10

20

30

40

50

良された脂肪族芳香族ポリエステルと、この脂肪族芳香族ポリエステルを含む樹脂組成物が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下、本発明の脂肪族芳香族ポリエステル及びこれを含む樹脂組成物の実施の形態につき詳細に説明する。

【0019】

<脂肪族芳香族ポリエステル>

本発明のポリエステルは、脂肪族ジカルボン酸単位と、芳香族ジカルボン酸単位と、脂肪族及び/又は脂環式ジオール単位と、ヒドロキシカルボン酸単位を含み、脂肪族芳香族ポリエステル中のヒドロキシカルボン酸単位の含有割合が0.01~50モル%であることを特徴とするものである。

【0020】

ジカルボン酸単位を構成するためのジカルボン酸成分としては、脂肪族ジカルボン酸又はその誘導体(以下「脂肪族ジカルボン酸成分」と称す場合がある。)と芳香族ジカルボン酸又はその誘導体(以下「芳香族ジカルボン酸成分」と称す場合がある。)とを使用することができる。また、ジオール単位を構成するためのジオール成分としては、脂肪族及び/又は脂環式ジオール成分を使用し、更にヒドロキシカルボン酸成分を含む。

本発明でいう、成分とは共重合体に含有される単位となる原料のことをいう。

【0021】

また、これらの脂肪族芳香族ポリエステルを構成する単量体は、バイオマス資源由来の成分であっても良い。

【0022】

本発明のポリエステルのジカルボン酸単位を構成する、脂肪族ジカルボン酸単位と芳香族ジカルボン酸単位との割合は、これらの合計に対する脂肪族ジカルボン酸単位の割合として、下限が10モル%であることが好ましく、さらに好ましくは30モル%である。また好ましい上限値は90モル%、さらに好ましくは80モル%である。即ち、脂肪族芳香族ポリエステル中の脂肪族ジカルボン酸単位と芳香族ジカルボン酸単位のモル比が、好ましくは脂肪族ジカルボン酸単位/芳香族ジカルボン酸単位=10/90~90/10、より好ましくは30/70~80/20となる量である。

なお、脂肪族ジカルボン酸単位と芳香族ジカルボン酸単位の割合はそれぞれ、脂肪族ジカルボン酸成分と芳香族ジカルボン酸成分の割合とほぼ等しくなる。

【0023】

脂肪族ジカルボン酸単位の割合が上記下限より少なく、芳香族ジカルボン酸単位が多いと、脂肪族芳香族ポリエステルの生分解性が損なわれ、また柔軟性も不足する。また、脂肪族ジカルボン酸単位の割合が上記上限よりも多く、芳香族ジカルボン酸単位が少ないと、生分解速度が速すぎ、熱分解温度が低下して好ましくなく、また、柔軟性も不足する。即ち、脂肪族芳香族ポリエステルは、脂肪族ジカルボン酸単位の割合と芳香族ジカルボン酸単位の割合が上記特定の割合である場合に優れた柔軟性を示す。さらに、ヒドロキシカルボン酸単位の含有割合を多くするほど、生分解速度が速くなるという特性を示す。

【0024】

(1)脂肪族ジカルボン酸単位

脂肪族芳香族ポリエステルの脂肪族ジカルボン酸単位を構成する脂肪族ジカルボン酸成分の具体例としては、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸及びドデカン二酸、1,6-シクロヘキサンジカルボン酸等が挙げられる。これらは酸無水物であっても良い。また、脂肪族ジカルボン酸の誘導体としては、これらの脂肪族ジカルボン酸の低級アルキルエステル等が挙げられる。これらの中で、コハク酸、グルタル酸、セバシン酸、ダイマー酸及びドデカン二酸、またそれらの低級アルキル(例えば炭素数1~4のアルキル)エステル誘導体が好ましく、特にコハク酸、コハク酸の低級アルキルエステル誘導体、又はその混合物が好ましい。これらは1種を単独で用いても良く、2種以上を

10

20

30

40

50

混合して使用しても良い。

【 0 0 2 5 】

( 2 ) 芳香族ジカルボン酸単位

芳香族ジカルボン酸単位を構成する芳香族ジカルボン酸成分の具体例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸及びジフェニルジカルボン酸等が挙げられる。これらは酸無水物であっても良い。また、芳香族ジカルボン酸の誘導体としては、これらの芳香族ジカルボン酸の低級アルキルエステル等が挙げられる。これらの中で、テレフタル酸、イソフタル酸、又はそれらの低級アルキル（例えば炭素数 1 ~ 4 のアルキル）エステル誘導体が好ましく、特にテレフタル酸及び / 又はテレフタル酸のメチルエステルか、テレフタル酸及び / 又はテレフタル酸のメチルエステルとイソフタル酸及び / 又はイソフタル酸のメチルエステルとを含有する混合物が好ましい。これらは 1 種を単独で用いても良く、2 種以上を混合して使用しても良い。

10

また、芳香族ジカルボン酸成分を、テレフタル酸及び / 又はテレフタル酸のメチルエステルとイソフタル酸及び / 又はイソフタル酸のメチルエステルを含有する混合物とする場合、イソフタル酸単位は芳香族ジカルボン酸単位の合計に対して下限が 5 モル %、上限が 25 モル % であることが好ましい。イソフタル酸単位が、この下限より少ないと十分に柔軟な樹脂を得ることができず、上限より多いと樹脂の価格が高くなり好ましくない。

【 0 0 2 6 】

( 3 ) 脂肪族及び / 又は脂環式ジオール単位

脂肪族及び / 又は脂環式ジオール単位を構成する脂肪族及び / 又は脂環式ジオール成分としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、1, 2 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペタンジオール、1, 6 - ヘキサンジオール、1, 4 - シクロヘキサンジオール及び 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール等が挙げられる。これらの中で、得られる脂肪族芳香族ポリエステル物の物性の面から、1, 4 - ブタンジオール、エチレングリコール及び 1, 3 - プロパンジオールが好ましく、特に 1, 4 - ブタンジオール及び / 又はエチレングリコールが好ましい。これらは 1 種を単独で用いても良く、2 種以上を混合して使用しても良い。

20

【 0 0 2 7 】

脂肪族芳香族ポリエステル中の脂肪族及び / 又は脂環式ジオール単位の含有割合は、通常脂肪族ジカルボン酸単位と芳香族ジカルボン酸単位の合計と実質的に等モルである。

30

【 0 0 2 8 】

( 4 ) ヒドロキシカルボン酸単位

ヒドロキシカルボン酸単位を構成するヒドロキシカルボン酸及びヒドロキシカルボン酸誘導体（以下「ヒドロキシカルボン酸成分」と称す場合がある。）としては、分子中に 1 個の水酸基とカルボキシル基を有する化合物又はその誘導体であれば特に限定されるものではない。ヒドロキシカルボン酸及びその誘導体の具体例としては、乳酸、グリコール酸、2 - ヒドロキシ - n - 酪酸、2 - ヒドロキシカプロン酸、6 - ヒドロキシカプロン酸、2 - ヒドロキシ 3, 3 - ジメチル酪酸、2 - ヒドロキシ - 3 - メチル酪酸及び 2 - ヒドロキシイソカプロン酸、マンデル酸、サリチル酸、及びこれらのエステル、酸塩化物、酸無水物等が挙げられる。これらは 1 種を単独で用いても良く、2 種以上を混合して使用しても良い。

40

【 0 0 2 9 】

また、これらに光学異性体が存在する場合には、D 体、L 体、又はラセミ体のいずれでも良く、形態としては固体、液体、又は水溶液であっても良い。

【 0 0 3 0 】

これらの中で、特に好ましいのは、使用時の重合速度の増大が顕著で、かつ入手の容易な乳酸及び / 又はグリコール酸及びカプロラクトンであり、最も好ましくは乳酸である。これらの形態としては、30 ~ 95 重量 % の水溶液が、容易に入手することができるため好ましい。

50

## 【 0 0 3 1 】

ヒドロキシカルボン酸単位の含有割合は、本発明の脂肪族芳香族ポリエステルを構成する全構成単位の合計に対して下限が 0 . 0 1 モル%であることが好ましく、さらに好ましくは 0 . 0 5 モル%である。また、上限は 5 0 モル%であり、好ましくは 3 0 モル%、最も好ましくは 2 0 モル%である。脂肪族芳香族ポリエステル中のヒドロキシカルボン酸単位の含有割合が上記上限よりも多いと機械物性が低下し、製造上も揮発分が多くなり問題が生じ、上記下限よりも少ないと引張伸び率が低下する傾向がある。

## 【 0 0 3 2 】

本発明の脂肪族芳香族ポリエステルにおいて、ヒドロキシカルボン酸単位の含有割合は、本発明の脂肪族芳香族ポリエステルを構成する全構成単位の合計に対して上記上限 ( 5 0 モル% ) と下限 ( 0 . 0 1 % ) の範囲内で、ヒドロキシカルボン酸単位の含有割合が多くなるほど、生分解速度が速くなる。つまり、本発明の脂肪族芳香族ポリエステルは、上記上限 ( 5 0 モル% ) と下限 ( 0 . 0 1 % ) の範囲内でヒドロキシカルボン酸単位の含有割合を変えることにより、本発明の脂肪族芳香族ポリエステルの生分解速度をコントロールすることができるという特性を持つ。

10

## 【 0 0 3 3 】

( 5 ) 3 官能以上のエステル形成性基を有する構成単位

本発明の脂肪族芳香族ポリエステルには、3 官能以上のエステル形成性基を含有する単位を導入しても良い。3 官能以上のエステル形成性基を有する構成単位を構成する化合物としては、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又はその無水物、酸塩化物、エステル；及び 3 官能以上のヒドロキシカルボン酸又はその無水物、酸塩化物、エステル；からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の 3 官能以上の多官能化合物が挙げられる。

20

## 【 0 0 3 4 】

3 官能以上の多価アルコールとしては、具体的には、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。これらは 1 種を単独で用いても良く、2 種以上を混合して使用しても良い。

## 【 0 0 3 5 】

3 官能以上の多価カルボン酸又はその無水物としては、具体的には、トリメシン酸、プロパントリカルボン酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、シクロペンタテトラカルボン酸無水物等が挙げられる。これらは 1 種を単独で用いても良く、2 種以上を混合して使用しても良い。

30

## 【 0 0 3 6 】

3 官能以上のヒドロキシカルボン酸としては、具体的には、リンゴ酸、ヒドロキシグルタル酸、ヒドロキシメチルグルタル酸、酒石酸、クエン酸、ヒドロキシイソフタル酸、ヒドロキシテレフタル酸等が挙げられる。これらは 1 種を単独で用いても良く、2 種以上を混合して使用しても良い。

## 【 0 0 3 7 】

これらのうち、特に、入手のし易さから、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸が好ましい。

## 【 0 0 3 8 】

3 官能以上のエステル形成性基を有する構成単位の含有割合は、本発明の脂肪族芳香族ポリエステルを構成する全構成単位の合計に対して、合計で下限が 0 . 0 0 0 1 モル%、好ましくは 0 . 0 0 1 モル%、更に好ましくは 0 . 0 0 5 モル%、最も好ましくは 0 . 0 1 モル%である。また、上限は 4 モル%であり、好ましくは 3 モル%、最も好ましくは 1 モル%である。脂肪族芳香族ポリエステル中の 3 官能以上のエステル形成性基を有する構成単位の含有割合が上記上限よりも多いと、ポリマーの架橋が過度に進行し、安定にストランドを拔出せなくなる、成型性が悪化する、各種物性を損なう等の問題が生じ、好ましくない。

40

## 【 0 0 3 9 】

( 6 ) その他の構成単位

50

本発明においては、脂肪族芳香族ポリエステル親水性を高めるために、製造時にスルホン基、リン酸基、アミノ基、硝酸基などの親水性基を有する化合物を用い、これらの親水性基を導入しても良い。そのための化合物として、4 - スルホン化 - 2, 6 - イソフタル酸等を挙げることが出来る。また、ジイソシアネート、ジフェニルカーボネート、ジオキサゾリン、珪酸エステルなどの鎖延長剤を使用しても良く、特に、ジフェニルカーボネート等のカーボネート化合物を使用する場合は、ジフェニルカーボネートを脂肪族芳香族ポリエステル全構成成分に対して20モル%以下好ましくは10モル%以下添加して、ポリエステルカーボネートを得ることも好ましい。

【0040】

この場合、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も使用可能である。

10

【0041】

また、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例示される。

20

【0042】

珪酸エステルとしては、具体的には、テトラメトキシシラン、ジメトキシジフェニルシラン、ジメトキシジメチルシラン、ジフェニルジヒドロキシシランなどが例示される。

【0043】

また、溶融テンションを高めるために、少量のパーオキサイドを添加しても良い。

【0044】

これらはいずれも1種を単独で用いても良く、2種以上を混合して使用しても良い。

【0045】

また、本発明においては、脂肪族芳香族ポリエステルのポリエステル末端基をカルボジイミド、エポキシ化合物、単官能性のアルコール又はカルボン酸で封止しても良く、ポリエステル末端基の封止により脂肪族芳香族ポリエステルの耐加水分解性の向上が期待できる。

30

【0046】

この場合、カルボジイミド化合物としては、分子中に1個以上のカルボジイミド基を有する化合物(ポリカルボジイミド化合物を含む)が挙げられ、具体的には、モノカルボジイミド化合物として、ジシクロヘキシルカルボジイミド、ジイソプロピルカルボジイミド、ジメチルカルボジイミド、ジイソブチルカルボジイミド、ジオクチルカルボジイミド、t - ブチルイソプロピルカルボジイミド、ジフェニルカルボジイミド、ジ - t - ブチルカルボジイミド、ジ - ナフチルカルボジイミド、N, N' - ジ - 2, 6 - ジイソプロピルフェニルカルボジイミドなどが例示される。これらは1種を単独で用いても良く、2種以上を混合して使用しても良い。

40

【0047】

(7) その他の成分

本発明の脂肪族芳香族ポリエステルには、その特性が損なわれない範囲において、各種の添加剤、例えば熱安定剤、酸化防止剤、加水分解防止剤、結晶核剤、難燃剤、帯電防止剤、離型剤、紫外線吸収剤等を添加しても良い。

【0048】

これらの添加剤は、重合反応前に反応装置に添加しても良いし、重合反応開始から重合

50

反応終了の前に搬送装置に添加しても良いし、重合反応終了後生成物の抜出前に添加しても良い。また、抜出後のポリエステルに添加しても良い。

【0049】

また、本発明の脂肪族芳香族ポリエステルの成形時には、上に示した各種の添加剤の他に、ガラス繊維、炭素繊維、チタンウイスキー、マイカ、タルク、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、シリカ等の強化剤、増量剤等を添加して成形しても良い。

【0050】

<脂肪族芳香族ポリエステルの製造方法>

本発明の脂肪族芳香族ポリエステルの製造方法は、ポリエステルの製造に関する公知の方法が採用できる。また、この際の重縮合反応は、従来から採用されている適切な条件を設定することができ、特に制限されない。エステル化反応を進行させた後、減圧操作を行うことによってさらに重合度を高めることができる。

【0051】

脂肪族及び/又は脂環式ジオールの使用量は、脂肪族ジカルボン酸成分と芳香族ジカルボン酸の成分合計モル数に対し、実質的に等モルであるが、一般には、エステル化反応中の留出があることから、1~100モル%、好ましくは5~80モル%、更に好ましくは10~60モル%過剰に用いられる。

【0052】

ヒドロキシカルボン酸成分を添加する場合は、重縮合時には、目的のヒドロキシカルボン酸導入量の1~5モル倍を添加することが好ましい。即ち、副反応、昇華などにより、ポリエステルに導入されないヒドロキシカルボン酸もあるため、ポリエステルの構成する全単量体を合計したモル数を100モル%とした場合、これに対し0.01~300モル%の割合で添加して重縮合反応を行うことが好ましい。この添加割合が0.01モル%未満であると添加効果が現れず、また、多すぎると耐熱性、機械的特性などが不十分である。より好ましい添加割合の下限は、0.01モル%、より好ましい下限は0.05モル%、また、好ましい上限値は、150モル%、より好ましくは100モル%、最も好ましくは60モル%である。

【0053】

ヒドロキシカルボン酸成分を用いる場合、ヒドロキシカルボン酸成分の添加時期及び方法は、重縮合反応終了以前であれば特に限定されず、例えば、

- (1) 予め触媒をヒドロキシカルボン酸溶液に溶解させた状態で添加する方法、
  - (2) 原料仕込み時、触媒を添加すると同時に添加する方法、
- などが挙げられる。

【0054】

また、3官能以上の多官能化合物を用いる場合、その添加時期は他の原料の仕込み前、仕込み時、仕込み後、重合反応前、重合反応開始後から反応終了までの間の何れでも良いが、他の単量体と同時に仕込むことが工程の簡略化の点で好ましい。

【0055】

本発明の脂肪族芳香族ポリエステルは、触媒の存在下で製造される。触媒としては、ポリエステルの製造に用いることのできる任意の触媒を選択することができるが、ゲルマニウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、アンチモン、スズ、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、アルミニウム、コバルト、鉛、セシウム、マンガン、リチウム、カリウム、ナトリウム、銅、バリウム、カドミウムなどの金属化合物が好適である。中でもゲルマニウム化合物、チタン化合物、マグネシウム化合物、亜鉛化合物、鉛化合物が好適であり、特に好適にはチタン化合物、マグネシウム化合物が挙げられる。

【0056】

チタン化合物としては、特に制限されるものではなく、好ましい例としてテトラプロピルチタネート、テトラブチルチタネート、テトラエチルチタネート、テトラヒドロキシエチルチタネート、テトラフェニルチタネート等のテトラアルコキシチタンなどの有機チタン化合物が挙げられる。これらの中では価格や入手の容易さなどからテトラプロピルチタ

10

20

30

40

50



ネート、テトラブチルチタネートなどが好ましく、最も好ましい触媒はテトラブチルチタネートである。

【0057】

マグネシウム化合物としてギ酸マグネシウム、酢酸マグネシウム、プロピオン酸マグネシウム、*n*-酪酸マグネシウム、*n*-吉草酸マグネシウム、*n*-カブロン酸マグネシウム、*n*-カプリン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウム、酸化マグネシウムなどが好適であるが、より好適にはギ酸マグネシウム、酢酸マグネシウム、プロピオン酸マグネシウム、更に好適には酢酸マグネシウムが用いられる。

【0058】

これらの触媒は1種を単独で用いても良く、2種以上を混合して使用しても良い。また、本発明の目的を損なわない限り、他の触媒の併用を妨げない。

10

【0059】

触媒として、テトラアルコシキチタンとマグネシウム化合物の組み合わせは、高活性のため特に好ましく、テトラブチルチタネートと酢酸マグネシウムの組み合わせが最も好ましい。

【0060】

触媒の使用量は、反応に供する単量体量に対する触媒中の金属換算量で下限値は好ましくは0.0001重量%、より好ましくは0.001重量%、更に好ましくは0.003重量%である。また、上限値は好ましくは3重量%、より好ましくは1重量%、更に好ましくは0.1重量%、最も好ましくは0.05重量%である。触媒の使用量が上記下限値より少ないと重合反応の反応速度が遅すぎて製造上好ましくなく、また上記上限値より多いと製造コストが高くなりすぎ、また触媒残渣が得られるポリエステル安定性に悪影響を及ぼし、好ましくない。

20

【0061】

触媒の添加時期は、減圧反応開始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良く、減圧開始時に添加しても良い。

【0062】

本発明の脂肪族芳香族ポリエステルを製造する際の反応温度、重合時間及び圧力などの条件については、温度が150~260、好ましくは180~250の範囲で選ぶのが良く、重合時間は1時間以上、好ましくは4~15時間の範囲で選ぶのが良い。また、圧力としては、最終的な減圧度が $1.33 \times 10^3$  Pa以下、より好ましくは $0.27 \times 10^3$  Pa以下の条件で選ぶのが良い。

30

【0063】

<脂肪族芳香族ポリエステルの物性>

本発明の脂肪族芳香族ポリエステルは、以下のような特徴を持つ。

【0064】

本発明の脂肪族芳香族ポリエステルの好ましい還元粘度 (sp/c) は1.2以上であるが、さらに好ましくは1.4以上、最も好ましくは1.6以上である。脂肪族芳香族ポリエステルの還元粘度 (sp/c) の上限は通常4.0であるが、好ましくは3.0、さらに好ましくは2.5である。還元粘度が1.2未満であると機械物性が低下して好ましくなく、4.0を超えると成形が困難になる。

40

【0065】

なお、脂肪族芳香族ポリエステルの還元粘度 (sp/c) は、フェノール/テトラクロロエタン (1:1重量比) 中、脂肪族芳香族ポリエステル濃度0.5 dl/gで、30にて測定した溶液粘度から求めたものである。

【0066】

また、本発明の脂肪族芳香族ポリエステルの引張弾性率は300 MPa以下が好ましく、より好ましくは200 MPa以下である。引張弾性率が300 MPaより大きいと十分な耐衝撃性、柔軟性を得ることができず、好ましくない。

【0067】

50

なお、脂肪族芳香族ポリエステルは、脂肪族芳香族ポリエステルを成形して得られたサンプルフィルムの引張試験における初期弾性率であり、詳しくは、後述の実施例の項に記載される方法で測定される。

【0068】

<樹脂組成物>

(1) 脂肪族ポリエステルとの樹脂組成物

本発明の脂肪族芳香族ポリエステルは、脂肪族及び/又は脂環式ジオール単位と脂肪族及び/又は脂環式ジカルボン酸単位を構成単位(ただし、芳香族ジカルボン酸単位を除く)として含む脂肪族ポリエステル、乳酸単位を構成単位として含むポリ乳酸系脂肪族ポリエステルとの樹脂組成物として用いることができる。

10

【0069】

以下に、本発明の脂肪族芳香族ポリエステルと好適に混合使用される脂肪族ポリエステルについて説明する。

【0070】

(i) ジオール・ジカルボン酸からなる脂肪族ポリエステル

本発明の脂肪族芳香族ポリエステルと混合して用いることができる脂肪族ポリエステルとしては、脂肪族及び/又は脂環式ジオール単位並びに脂肪族及び/又は脂環式ジカルボン酸単位を必須成分とする脂肪族ポリエステル系樹脂が挙げられる。

【0071】

上記脂肪族ポリエステル系樹脂を構成する脂肪族及び/又は脂環式ジオール単位の実例としては、例えば、エチレングリコール単位、ジエチレングリコール単位、トリエチレングリコール単位、ポリエチレングリコール単位、プロピレングリコール単位、ジプロピレングリコール単位、1,3-ブタンジオール単位、1,4-ブタンジオール単位、3-メチル-1,5-ペンタンジオール単位、1,6-ヘキサジオール単位、1,9-ノナンジオール単位、ネオペンチルグリコール単位、ポリテトラメチレングリコール単位、1,4-シクロヘキサジメタノール単位等が挙げられる。これらは1種を単独で用いても良く、2種以上を混合して使用しても良い。

20

【0072】

上記脂肪族及び/又は脂環式ポリエステル系樹脂を構成する脂肪族及び/又は脂環式ジカルボン酸単位の実例としては、例えば、コハク酸単位、シュウ酸単位、マロン酸単位、グルタル酸単位、アジピン酸単位、ピメリン酸単位、スベリン酸単位、アゼライン酸単位、セバシン酸単位、ウンデカン二酸単位、ドデカン二酸単位、1,4-シクロヘキサジカルボン酸単位等が挙げられる。これらは1種を単独で用いても良く、2種以上を混合して使用しても良い。

30

【0073】

上記脂肪族ポリエステル系樹脂には、乳酸単位、6-ヒドロキシカプロン酸単位等のヒドロキシカルボン酸単位、トリメチロールプロパン単位、グリセリン単位、ペンタエリスリトール単位、プロパントリカルボン酸単位、リンゴ酸単位、クエン酸単位、酒石酸単位等の3官能以上の脂肪族多価アルコール単位、脂肪族多価カルボン酸単位、脂肪族多価オキシカルボン酸単位が共重合されていても良い。

40

【0074】

上記脂肪族ポリエステル系樹脂を構成するジオール(多価アルコール)単位、ジカルボン酸(多価カルボン酸)単位、及びヒドロキシカルボン酸単位は、脂肪族系が主成分であるが、生分解性を損なわない範囲で、少量の他の単位、例えば、芳香族ジオール(多価アルコール)単位、芳香族ヒドロキシカルボン酸単位等の芳香族系化合物単位を含有しても良い。芳香族ジオール(多価アルコール)単位の実例としては、ビスフェノールA単位、1,4-ベンゼンジメタノール単位等が挙げられる。芳香族ヒドロキシカルボン酸単位の実例としては、ヒドロキシ安息香酸単位が挙げられる。

【0075】

また、生分解性に影響を与えない範囲で、脂肪族ポリエステル系樹脂には、ウレタン結

50

合、アミド結合、カーボネート結合、エーテル結合、ケトン結合等が導入されていても良い。

【0076】

また、脂肪族ポリエステル系樹脂としては、例えばイソシアネート化合物、エポキシ化合物、オキサゾリン化合物、酸無水物、過酸化物等を用いて分子量を高めたり、架橋させたものを用いても良い。さらに末端基をカルボジイミド、エポキシ化合物、単官能性のアルコール又はカルボン酸で封止したものであっても良い。

【0077】

(ii) 乳酸単位を含むポリ乳酸系脂肪族ポリエステル

本発明の脂肪族芳香族ポリエステルと混合して用いることができる脂肪族ポリエステルの例として、ポリ乳酸系ポリエステルが挙げられる。このポリ乳酸系脂肪族ポリエステルの構成する単位的具体例としては、乳酸単位の他に、例えば、グリコール酸単位、3-ヒドロキシ酪酸単位、4-ヒドロキシ酪酸単位、4-ヒドロキシ吉草酸単位、5-ヒドロキシ吉草酸単位、6-ヒドロキシカプロン酸単位を挙げることができる。また、乳酸単位としてはL-乳酸が入手しやすさ及び物性の点で好ましい。ポリ乳酸系脂肪族ポリエステルは乳酸単位単独で構成されていても良く、乳酸単位以外の単位を含んで構成されていてもよい。また、通常、ポリ乳酸系脂肪族ポリエステルには構成単位中、乳酸単位が50モル%以上含有される。

【0078】

ポリ乳酸系脂肪族ポリエステルには、1,4-ブタンジオール単位、コハク酸単位、アジピン酸単位等の脂肪族及び/又は脂環式ジオール単位並びに脂肪族及び/又は脂環式ジカルボン酸単位、トリメチロールプロパン単位、グリセリン単位、ペンタエリスリトール単位、プロパントリカルボン酸単位、リンゴ酸単位、クエン酸単位、酒石酸単位等の3官能以上の脂肪族多価アルコール単位、脂肪族多価カルボン酸単位、脂肪族多価ヒドロキシカルボン酸単位が共重合されていても良い。

【0079】

(2) 混合割合

前述のようなジオール・ジカルボン酸からなる脂肪族ポリエステルやポリ乳酸系脂肪族ポリエステルの本発明の脂肪族芳香族ポリエステルと混合して樹脂組成物として用いる場合、本発明の脂肪族芳香族ポリエステルとこれらの他のポリエステルとの使用割合には特に制限はないが、例えば本発明の脂肪族芳香族ポリエステル：他のポリエステル = 1 : 99 ~ 99 : 1 (重量比) の範囲で用いることができる。好ましくは、5 : 95 ~ 5 : 95、より好ましくは10 : 90 ~ 90 : 10の混合割合である。樹脂組成物中の脂肪族芳香族ポリエステルの混合割合が多すぎると、成形時の結晶化速度が遅くなり、生産性が損なわれる傾向があり、また少なすぎると、耐熱分解性、耐衝撃性、柔軟性が損なわれる傾向がある。

【0080】

(3) 他の成分

本発明の樹脂組成物には、従来公知の各種添加剤を配合することができる。

【0081】

添加剤としては、例えば、結晶核剤、酸化防止剤、アンチブロッキング剤、紫外線吸収剤、耐光剤、可塑剤、熱安定剤、着色剤、難燃剤、離型剤、帯電防止剤、防曇剤、表面ぬれ改善剤、焼却補助剤、顔料、滑剤、分散助剤や各種界面活性剤などの樹脂用添加剤が挙げられる。これらは1種を単独で用いても良く、2種以上を混合して使用しても良い。

特に、この中でも防草シートや農業用フィルム等に用いる場合は、滑剤、離型剤、結晶核剤、酸化防止剤、アンチブロッキング剤、紫外線吸収剤、耐光剤、着色剤などの添加物を配合するとよい。

【0082】

また、本発明の樹脂組成物には、従来公知の各種フィラーや、機能性添加剤として、化成肥料、土壌改良剤、植物活性剤などを配合することもできる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 8 3 】

そのフィラーは、無機系フィラーと有機系フィラーとに大別される。

## 【 0 0 8 4 】

無機系フィラーとしては、無水シリカ、雲母、タルク、酸化チタン、炭酸カルシウム、ケイ藻土、アロフェン、ベントナイト、チタン酸カリウム、ゼオライト、セピオライト、スメクタイト、カオリン、カオリナイト、ガラス、石灰石、カーボン、ワラストナイト、焼成パーライト、珪酸カルシウム、珪酸ナトリウム等の珪酸塩、酸化アルミニウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム等の水酸化物、炭酸第二鉄、酸化亜鉛、酸化鉄、リン酸アルミニウム、硫酸バリウム等の塩類等が挙げられる。これらは1種を単独で用いても良く、2種以上を混合して使用しても良い。

10

## 【 0 0 8 5 】

樹脂組成物中の無機系フィラーの含有量は、通常1～80重量%であり、好ましくは3～70重量%、より好ましくは5～60重量%である。

## 【 0 0 8 6 】

無機系フィラーの中には、炭酸カルシウム、石灰石のように、土壌改良剤の性質を持つものもあり、これらの無機系フィラーを特に多量に含む樹脂組成物を土壌に投棄すれば、樹脂組成物の生分解後の無機系フィラーは残存して、土壌改良剤としても機能する。農業資材、土木資材のように、土壌中に投棄するような用途の場合には、化成肥料、土壌改良剤、植物活性剤のようなものを添加したポリエステルを成形品とすることは、本発明のポリエステルの有用性を高めることになる。

20

## 【 0 0 8 7 】

有機系フィラーとしては、生澱粉、加工澱粉、キチン・キトサン質粉末、木粉（パルプ、椰子殻粉末、竹粉末、樹皮粉末、ケナフ及び藁等を含む）などが挙げられる。これらは1種を単独で用いても良く、2種以上を混合して使用しても良い。

## 【 0 0 8 8 】

樹脂組成物中の有機系フィラーの含有量は、通常1～50重量%が望ましく、20～40重量%が特に望ましい。これらの有機系フィラーを含む樹脂組成物を土壌に投棄した場合、樹脂の生分解後に、有機系フィラーの種類によっては、該有機系フィラーが土壌に残存して、土壌改良剤、堆肥として機能するようになる。

## 【 0 0 8 9 】

## ( 4 ) 混練方法

本発明の樹脂組成物の調製において、従来公知の混合/混練技術は全て適用できる。

30

## 【 0 0 9 0 】

混合機としては、水平円筒型、V字型、二重円錐型混合機やリボンブレンダー、スーパーミキサーのようなブレンダー、また各種連続式混合機等を使用できる。また、混練機としては、ロールやインターナルミキサーのようなバッチ式混練機、一段型、二段型連続式混練機、二軸スクリュウ押し出し機、単軸スクリュウ押し出し機等を使用できる。

## 【 0 0 9 1 】

混練の方法としては、本発明の脂肪族芳香族ポリエステル及び/又は他のポリエステルの加熱溶解させたところに各種添加剤、フィラー、他のポリエステル等を添加して配合する方法などが挙げられる。

40

## 【 0 0 9 2 】

また、この際、前記の各種添加剤を均一に分散させる目的で、ブレンド用オイル等を使用することも出来る。

## 【 0 0 9 3 】

## ( 5 ) 成形方法

本発明の脂肪族芳香族ポリエステル及び樹脂組成物は、汎用プラスチックに適用される各種成形法により成形に供することが出来る。

## 【 0 0 9 4 】

その成形法としては例えば、圧縮成形（圧縮成形、積層成形、スタンパブル成形）、射

50

出成形、押し出し成形や共押し出し成形（インフレ法やTダイ法によるフィルム成形、ラミネート成形、パイプ成形、電線/ケーブル成形、異形材の成形）、中空成形（各種ブロー成形）、カレンダー成形、発泡成形（溶融発泡成形、固相発泡成形）、固体成形（一軸延伸成形、二軸延伸成形、ロール圧延成形、延伸配向不織布成形、熱成形（真空成形、圧空成形）、塑性加工）、粉末成形（回転成形）、各種不織布成形（乾式法、接着法、絡合法、スパンボンド法等）等が挙げられる。

【0095】

本発明の脂肪族芳香族ポリエステル及び樹脂組成物は、特に射出成形体、発泡成形体、中空成形体、具体的な形状としては、フィルム、容器及び繊維への適用が好ましい。

【0096】

また、これらの成形品には、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、各種合目的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。

【0097】

<用途>

本発明の脂肪族芳香族ポリエステル及び樹脂組成物は、各種のフィルム用途や射出成形品の用途に使用するのに適している。

【0098】

その用途としては、射出成形品（例えば、生鮮食品のトレーやファーストフードの容器、野外レジャー製品など）、押出成形品（フィルム、例えば釣り糸、漁網、植生ネット、保水シートなど）、中空成形品（ボトル等）等が挙げられ、更にその他農業用のフィルム、コーティング資材、肥料用コーティング材、ラミネートフィルム、板、延伸シート、モノフィラメント、不織布、フラットヤーン、ステーブル、捲縮繊維、筋付きテープ、スプリットヤーン、複合繊維、ブローボトル、発泡体、ショッピングバッグ、ゴミ袋、コンポスト袋、化粧品容器、洗剤容器、漂白剤容器、ロープ、結束材、衛生用カバーストック材、保冷箱、クッション材フィルム、マルチフィラメント、合成紙、医療用として手術糸、縫合糸、人工骨、人工皮膚、マイクロカプセルなどのDDS、創傷被覆材などが挙げられる。さらに、トナーバインダー、熱転写用インキバインダー等の情報電子材料、電気製品筐体、インパネ、シート、ピラー等の自動車内装部品、バンパー、フロントグリル、ホイールカバー等の自動車外装構造材料などの自動車部品等に使用できる。より好ましくは包装用資材、例えば、包装用フィルム、袋、トレイ、ボトル、緩衝用発泡体、魚箱等、及び、農業用資材、例えば、マルチングフィルム、トンネルフィルム、ハウスフィルム、日覆い、防草シート（畦シート、発芽シート、植生マット等を含む）、育苗床、植木鉢等が挙げられる。

【0099】

<フィルム、シート>

本発明の脂肪族芳香族ポリエステル又は樹脂組成物をフィルムやシートとする場合、その製造方法としては、熱可塑性樹脂の通常の溶融成形法、例えば、インフレーション成型、押出成形、圧縮成形、真空成型、射出成形、中空成形、回転成形等、並びに、更にそれらに熱成形、延伸成形、発泡成形等の二次成形法を適用する方法を適用することができ、特にフィルム成形においては特にインフレーション成型、射出成形が好ましく、シート成形にはカレンダー成形、Tダイ押出成形が好ましい。

なお、本発明においては、厚みが200µm未満のものをフィルム、200µm以上のものをシートと定義する。

【0100】

本発明の脂肪族芳香族ポリエステルをフィルムやシートとする場合、本発明の脂肪族芳香族ポリエステルは、前述の脂肪族或いは脂環式ジオールと脂肪族或いは脂環式ジカルボ

10

20

30

40

50

ン酸との重縮合体及び共重縮合体、ヒドロキシカルボン酸の重縮合体及び共重縮合体、ラク톤の重縮合体及び共重縮合体、並びに、これらのジオールとジカルボン酸、及びラクトン、ヒドロキシカルボン酸等の共重縮合体等、好ましくはポリブチレンサクシネートやポリ乳酸と混練した樹脂組成物として成形することが好ましく、これにより、フィルムやシートにおいてはその破断強度、破断伸び、引き裂き強度等の性能を向上させることができる。

【0101】

この場合、本発明の脂肪族芳香族ポリエステルとポリブチレンサクシネートやポリ乳酸等の他のポリエステルとの混合割合は、他のポリエステルが少な過ぎるとこれを配合することによる上記性能の向上効果を十分に得ることができず、逆に多過ぎると本発明の脂肪族芳香族ポリエステルの割合が少ないために、本発明の脂肪族芳香族ポリエステルを用いることによる耐衝撃性や引き裂き強度、柔軟性の向上といった効果が損なわれる。

10

【0102】

従って、他のポリエステルは、組成物中の含有割合の下限が5重量%、上限が90重量%、好ましくは下限が10重量%、上限が80重量%、さらに好ましくは下限が20重量%、上限が60重量%、最も好ましくは下限が30重量%、上限が50重量%となるように用いることが好ましい。

【0103】

なお、本発明の脂肪族芳香族ポリエステルの、有機系フィラーである木粉をブレンドして成形したシートは、引張弾性率が低く、凸凹のある地面を被覆する防草シートに適している。

20

【実施例】

【0104】

以下に、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、これらの実施例によって限定されるものではない。

【0105】

なお、以下における各種物性等の測定方法や成形方法は次の通りである。

【0106】

還元粘度 ( sp / c ) : 実施例及び比較例で得られた共重合体を、フェノール / 1 , 1 , 2 , 2 - テトラクロロエタン ( 1 : 1 重量比 ) 中、濃度 0 . 5 g / d l とした溶液について 30 で測定した溶液粘度から求めた。

30

【0107】

熱プレス : 38 トンプレス ( ラム径 150 mm 、 250 mm 角、上島製試験用プレス機 ) を用い、150 ~ 230 で熱プレスを行い、厚み 150 ~ 250 μ m のプレスフィルムを作成した。

【0108】

引張試験 : 上記熱プレスで得られたプレスフィルムからサンプルをダンベル形状に打ち抜き、JIS K 7127 に従って引張試験を行い、引張弾性率を測定した。

【0109】

<sup>1</sup>H - NMR 測定 : 得られた共重合体の各成分のモル分率は、ブルカー製「AV400」を用い、<sup>1</sup>H - NMR によって測定した。

40

【0110】

射出成形 : 樹脂組成物のペレットを、東芝機械製 IS55EPN 成形機を用いて、成形温度 190 、金型温度 40 、スクリュウ回転数 80 rpm、背圧 10 kg / cm<sup>2</sup> の条件で射出成形した。

【0111】

アイゾット衝撃試験 ( ノッチ付 ) : JIS K 7110 に準拠 ( 23 )

【0112】

インフレーション成形 : ブレンドしたペレットを、押し出し機サイズ 30 のインフレ成形機に投入し、押し出し機及びダイスの温度設定は 160 、ブロー比は 2 . 5 とし、

50

フィルム厚みは20  $\mu\text{m}$ としてフィルム成形した。得られたフィルムの物性はJIS Z 1702に準拠して測定した。

【0113】

カレンダー成形：樹脂組成物を、パーカーコーポレーション製PL2000プラスチック混練試験機に投入し、ケース温度165 で5分間溶融混練した後、南千住製作所製10インチ×25インチ×4本ロールのカレンダーによりロール温度145 で圧延成形して、シートを成形した

【0114】

引裂試験：JIS K7128（エレメンドルフ引裂強度）に準拠

【0115】

生分解性試験：上記熱プレスで得られたプレスフィルムから生分解試験用サンプル（2.0 cm×2.5 cm、厚み150～250  $\mu\text{m}$ ）を作製し、黒ぼく土（土壌含水率：42%）の入った試験用パットの中に生分解試験用サンプルを埋設し、温度30・湿度50%に調整した恒温恒湿器の中に入れて、試験を開始し、経時での生分解試験用サンプルの重量減少率（%）を測定した。

【0116】

実施例1

攪拌装置、窒素導入口、加熱装置、温度計及び減圧口を備えた反応容器に、原料としてコハク酸51 g、1,4-ブタンジオール98 g、テレフタル酸ジメチル56 g、リンゴ酸0.4 g、乳酸90重量%水溶液17 g、及びチタンテトラブチレートを予め5重量%溶解させた1,4-ブタンジオール溶液2 g、酢酸マグネシウム4水和物を予め2重量%溶解させた1,4-ブタンジオール溶液3.3 gを仕込んだ。

【0117】

容器内容物を攪拌下、容器内に窒素ガスを導入し、減圧置換によって系内を窒素雰囲気下にした。次に、系内を攪拌しながら185 に昇温し、この温度で45分～1時間反応させた。次に、1時間30分かけて220 まで昇温した。その後、1時間かけて230 まで昇温すると同時に、1時間30分かけて0.07  $\times 10^3$  Pa以下になるように減圧し、加熱減圧状態を保持したまま重合を継続し、所定の粘度になったところで重合を終了し、淡黄色の共重合体を得た。得られた共重合体の還元粘度（sp/c）は1.9であった。

【0118】

実施例2

原料としてコハク酸42 g、1,4-ブタンジオール81 g、テレフタル酸ジメチル46 g、リンゴ酸0.1 g、乳酸90重量%水溶液52 g、及びチタンテトラブチレートを予め5重量%溶解させた1,4-ブタンジオール溶液2 g、酢酸マグネシウム4水和物を予め2重量%溶解させた1,4-ブタンジオール溶液3.4 gを仕込んだ以外は実施例1と同様にして、共重合体を得た。

【0119】

比較例1

原料としてコハク酸56 g、1,4-ブタンジオール107 g、テレフタル酸ジメチル60 g、リンゴ酸0.1 g、及びチタンテトラブチレートを予め5重量%溶解させた1,4-ブタンジオール溶液2.1 g、酢酸マグネシウム4水和物を予め2重量%溶解させた1,4-ブタンジオール溶液3.5 gを仕込んだ以外は実施例1と同様にして、共重合体を得た。

【0120】

実施例3

反応容器に、原料としてコハク酸57 g、1,4-ブタンジオール110 g、テレフタル酸ジメチル56 g、イソフタル酸ジメチル8 g、リンゴ酸0.3 g、90重量%乳酸水溶液1.8 g、及びチタンテトラブチレートを予め4重量%溶解させた1,4-ブタンジオール溶液2.9 g、酢酸マグネシウム4水和物を予め2重量%溶解させた1,4-ブタ

10

20

30

40

50

ンジオール溶液 3.5 g を仕込んだこと以外は、実施例 1 と同様に反応を行って、淡黄色の共重合体を得た。

【0121】

実施例 4

原料のうち、テレフタル酸ジメチルを 51 g とし、イソフタル酸ジメチルを 16 g としたこと以外は実施例 3 と同様に、淡黄色の共重合体を得た。

【0122】

比較例 2、3

原料から 90 重量% 乳酸水溶液を除いた以外は実施例 3 (比較例 2)、もしくは実施例 4 (比較例 3) と同様に、淡黄色の共重合体を得た。

【0123】

実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 3 で得られた共重合体の引張弾性率の測定結果を、重合に要した時間と共に、表 1 にまとめた。

なお、表 1 において、「ヒドロキシカルボン酸含有量 (モル%)」とは、「脂肪族芳香族ポリエステル全構成単位の合計に対するヒドロキシカルボン酸単位の含有割合 (モル%)」を意味する。表 2 以降においても同様である。

【0124】

【表 1】

	脂肪族ジカルボン酸単位/ 芳香族ジカルボン酸単位 (モル比)	ヒドロキシカルボン酸 含有量 (モル%)	重合時間 (Hr)	引張弾性率 (MPa)
実施例 1	0.6/0.4	3	6	25
実施例 2	0.6/0.4	10	7	20
実施例 3	0.6/0.4	0.3	6	30
実施例 4	0.6/0.4	0.3	9	20
比較例 1	0.6/0.4	0	9	45
比較例 2	0.6/0.4	0	7.5	45
比較例 3	0.6/0.4	0	10	20

【0125】

表 1 より、同じジカルボン酸組成で比べると、ヒドロキシカルボン酸である乳酸を添加することで、重合を加速させることができ、生産性が上がることがわかる。また、ヒドロキシカルボン酸を添加することでより柔軟な樹脂を得ることができることがわかる。

【0126】

実施例 5

反応容器に、原料としてコハク酸 33 g、1,4-ブタンジオール 95 g、テレフタル酸ジメチル 80 g、90 重量% 乳酸水溶液 16 g、リンゴ酸 0.3 g 及びチタンテトラブチレートを予め 4 重量% 溶解させた 1,4-ブタンジオール溶液 2.5 g、酢酸マグネシウム 4 水和物を予め 2 重量% 溶解させた 1,4-ブタンジオール溶液 3.5 g を仕込んだこと以外は実施例 1 と同様に反応を行って、淡黄色の共重合体を得た。

【0127】

実施例 6 ~ 8

コハク酸とテレフタル酸ジメチルの合計モル数は実施例 5 と同じとして、表 2 に記載の脂肪族ジカルボン酸 (コハク酸) 単位 / 芳香族ジカルボン酸 (テレフタル酸) 単位モル比となるように、コハク酸、テレフタル酸ジメチルの仕込み比を変更したこと以外は実施例 5 と同様に共重合体を得た。

【0128】

10

20

30

40

50



## 実施例 9

原料にリンゴ酸を加えないこと以外は実施例 7 と同様にして淡黄色の共重合体を得た。

【 0 1 2 9 】

## 実施例 10 ~ 12

リンゴ酸を 1.0 g (実施例 10)、又は 2.1 g (実施例 11)、又は 1.1 g (実施例 12) としたこと以外は実施例 7 と同様にして淡黄色の共重合体を得た。

【 0 1 3 0 】

## 実施例 13

反応容器に、原料としてコハク酸 5.6 g、1,4-ブタンジオール 10.7 g、テレフタル酸ジメチル 5.3 g、イソフタル酸ジメチル 8 g、リンゴ酸 2.0 g 及びチタンテトラブチレートを予め 4 重量% 溶解させた 1,4-ブタンジオール溶液 2.7 g、酢酸マグネシウム 4 水和物を予め 2 重量% 溶解させた 1,4-ブタンジオール溶液 3.5 g、乳酸 90 重量% 水溶液 2 g を仕込んだこと以外は、実施例 1 と同様に反応を行って、淡黄色の共重合体を得た。

10

【 0 1 3 1 】

## 実施例 14

実施例 13 の原料からリンゴ酸を抜いたこと以外は、実施例 13 と同様に反応を行って、淡黄色の共重合体を得た。

【 0 1 3 2 】

実施例 5 ~ 14 及び比較例 4, 5 の共重合体の引張弾性率の測定結果を表 2 にまとめた。

20

なお、以下において、「架橋成分含有量 (モル%)」は「脂肪族芳香族ポリエステル中の 3 官能以上のエステル形成性基を有する構成単位 (本実施例ではリンゴ酸単位) の含有割合 (モル%)」を意味する。

【 0 1 3 3 】

【表 2】

	ジカルボン酸成分の構成比			ヒドロキシカルボン酸 含有量 (モル%)	架橋成分 含有量 (モル%)	引張弾性率 (MPa)
	コハク酸	テレフタル酸	イソフタル酸			
実施例 5	0.4	0.6	0	3	0.1	80
実施例 6	0.5	0.5	0	3	0.2	50
実施例 7	0.6	0.4	0	4	0.2	25
実施例 8	0.7	0.3	0	4	0.2	40
実施例 9	0.6	0.4	0	4	0	30
実施例 10	0.6	0.4	0	3	0.5	35
実施例 11	0.6	0.4	0	3	1	30
実施例 12	0.6	0.4	0	3	5	15
実施例 13	0.6	0.35	0.05	0.3	1	30
実施例 14	0.6	0.35	0.05	0.3	0	30
比較例 4	0	1	0	-	-	2400
比較例 5	1	0	0	-	-	700

## 【0134】

表 2 より、脂肪族ジカルボン酸単位 / 芳香族ジカルボン酸単位 (モル比) に好適範囲が存在することが分かる。またその際、多種のジカルボン酸を共重合してもよい結果が得られることが分かる。更に、架橋成分を添加しても、良好な結果が得られることが分かる。

## 【0135】

実施例 15、16

実施例 1 で得られた共重合体 (実施例 15) と実施例 2 で得られた共重合体 (実施例 16) の熱プレスフィルムを作成し、上記の生分解性試験方法に従い、土壌での生分解性を評価した。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 3 6 】

## 比較例 6

原料から 90 重量% 乳酸水溶液を除いたこと以外は実施例 1 と同様に重合し、淡黄色の共重合体を得た。その共重合体の熱プレスフィルムを作成し、実施例 1 5 と同様に生分解性を評価した。

## 【 0 1 3 7 】

## 比較例 7

ポリ乳酸の熱プレスフィルムを作成し、実施例 1 5 と同様に生分解性を評価した。

## 【 0 1 3 8 】

実施例 1 5 , 1 6 及び比較例 6、7 の結果をまとめて表 3 に示した。

## 【 0 1 3 9 】

## 【表 3】

	ヒドロキシカルボン酸 含有量 (モル%)	重量減少率 (%)		
		1 ヶ月後	3 ヶ月後	6 ヶ月後
実施例 1 5	3	1.7	10.1	21.1
実施例 1 6	10	8.3	16.4	41.4
比較例 6	0	1.4	1.7	3.3
比較例 7	100	0	0.2	0.2

## 【 0 1 4 0 】

表 3 より、本発明の脂肪族芳香族ポリエステルを構成する全構成単位の合計に対して、ヒドロキシカルボン酸単位の含有割合が上限 ( 5 0 モル% ) と下限 ( 0 . 0 1 % ) の範囲内で、ヒドロキシカルボン酸単位の含有割合を多くすると、生分解速度が速くなり、逆に含有割合を少なくすると、生分解速度が遅くなることが分かる。

## 【 0 1 4 1 】

即ち、本発明の脂肪族芳香族ポリエステルは、脂肪族芳香族ポリエステルを構成する全構成単位の合計に対して、ヒドロキシカルボン酸単位の含有割合が上限 ( 5 0 モル% ) と下限 ( 0 . 0 1 % ) の範囲内で、ヒドロキシカルボン酸単位の含有割合を変えることにより、生分解性速度をコントロールすることができる、という特性を持つ。

## 【 0 1 4 2 】

## 実施例 1 7

実施例 6 で得られた脂肪族芳香族ポリエステルと、ポリ乳酸 ( 三井化学 ( 株 ) 製「レイシア ( 登録商標 ) H - 4 0 0」MFR = 3 g / 1 0 m i n、融点 : 1 6 6 ) のペレットを、表 4 の配合で、日本製鋼所製 3 0 m m 小型同方向回転二軸押出機を用いて 1 9 0 でコンパウンドし、得られたペレットを射出成形し、試験片を作成した。次に、この試験片を熱風乾燥機 ( T A B A I 製、L C - 1 1 2 ) 内に静置して、7 0 で 4 時間熱処理を行い、結晶化を促進させた。熱処理前後の試験片について、アイゾット衝撃強度試験を実施し、結果を表 4 に示した。

## 【 0 1 4 3 】

## 実施例 1 8

脂肪族芳香族ポリエステルとして実施例 1 で得られた共重合体を表 4 に示す割合で用いたこと以外は、実施例 1 7 と同様にして得られた熱処理前後の試験片について、アイゾット衝撃試験を行い、結果を表 4 に示した。

## 【 0 1 4 4 】

## 比較例 8

ポリ乳酸（三井化学（株）製「レイシア（登録商標）H-400」）を用いて、実施例 17と同様にして得られた熱処理前後の試験片について、アイゾット衝撃試験を行い、結果を表 4 に示した。

【0145】

【表 4】

		実施例 17	実施例 18	比較例 8	
樹脂 組成物 配合 (重量%)	ポリ乳酸(レイシア H-400)	80	80	100	
	実施例 6 のポリエステル	20			
	実施例 1 のポリエステル		20		
アイゾット衝撃強度 (KJ/m <sup>2</sup> )		熱処理前	3.8	3.8	2.5
		熱処理後	6.7	4.4	2.5

10

20

【0146】

表 4 より、本発明の脂肪族芳香族ポリエステルを用いた射出成形品はアイゾット衝撃強度が高いことが分かる。

【0147】

## 実施例 19

実施例 6 で得られた脂肪族芳香族ポリエステル 30 重量%と、脂肪族ポリエステルであるポリブチレンサクシネート（三菱化学（株）製「GS Pla（登録商標）AZ91T」）70 重量%のペレット同士をブレンドし、押出機サイズ 30 のインフレーション成形機に投入してフィルム成形を実施した。その際の押出機及びダイスの温度設定は 160 、プロ-比は 2.5 とし、フィルム厚みは 20 μm とした。得られたインフレーション成形フィルムについて、引張強伸度及びエレメンルフ引裂強度等の評価を行い、結果を表 5 に示した。なお、表 5 において、MD は樹脂の流れ方向、TD はそれに直角の方向を指す。また、MD 方向のエレメンルフ引裂強度を測定する際はフィルムの 8 枚重ねで評価した。

30

【0148】

## 実施例 20

脂肪族芳香族ポリエステルとして実施例 1 で得られた共重合体を用いたこと以外は、実施例 19 と同様にして得られた樹脂組成物のインフレーション成形フィルムについて、同様に各種評価を行い、結果を表 5 に示した。

【0149】

## 比較例 9

ポリブチレンサクシネート（三菱化学（株）製「GS Pla（登録商標）AZ91T」）を実施例 19 と同様にしてインフレーション成形して得られたフィルムについて、実施例 19 と同様に各種評価を行い、結果を表 5 に示した。

40

【0150】

【表 5】

		実施例 19	実施例 20	比較例 9
樹脂 組成物 配合 (重量%)	ポリブチレンサクシネート (GSPLa AZ91TN)	70	70	100
	実施例 6 のポリエステル	30		
	実施例 1 のポリエステル		30	
引張降伏強度 (MPa)	MD	24	24	36
	TD	23	22	35
引張破断強度 (MPa)	MD	42	61	53
	TD	62	58	26
引張破断伸び (%)	MD	350	600	340
	TD	670	680	60
エントールの引裂強度 (N/mm)	MD(8枚)	3	3	2
	TD(1枚)	9	7	5

10

20

## 【0151】

表 5 より、本発明の脂肪族芳香族ポリエステルを用いたインフレーション成形フィルムは引裂強度等の機械的強度が高いことが分かる。

## 【0152】

## 実施例 2 1

実施例 3 で合成した脂肪族芳香族ポリエステルにカルボジイミド化合物（日清紡（株）製、製品名：カルボジライト LA - 1（カルボジイミド当量 247）を 1 重量% 配合し、東洋精機製ラボプラストミル 10C100 を用いて混練して、ポリエステルのカルボン酸末端を封止した樹脂組成物を得た。混練条件は 190、100rpm、5 分とした。

30

この樹脂組成物を、50、90%RH の条件下に 8 週間保持し、この保持前後の還元粘度を測定し、保持前の還元粘度に対する保持後の還元粘度の割合（%）を算出して粘度保持率を求めた。

## 【0153】

## 実施例 2 2

カルボジイミド化合物を脂肪族芳香族ポリエステルに対して 3 重量% 配合する以外は、実施例 2 1 と同様に樹脂組成物を得、同様に、50、90%RH 条件下で 8 週間保持したときの粘度保持率を求めた。

## 【0154】

## 参考例 1

実施例 3 の脂肪族芳香族ポリエステルを、カルボジイミド化合物を配合せず 50、90%RH 条件下で 8 週間保持したときの粘度保持率を求めた。

実施例 2 1、2 2 及び参考例 1 の結果を表 6 にまとめて示す。

40

## 【0155】

【表 6】

	粘度保持率 (%)
実施例 2 1	100
実施例 2 2	60
参考例 1	25

【 0 1 5 6 】

10

表 6 より、カルボジイミド化合物で末端封止をすることにより、耐加水分解性が向上することが分かる。

【 0 1 5 7 】

実施例 2 3

実施例 3 で得られた共重合体に、滑剤の亜鉛ステアレート 1 重量%と離型剤のステアリン酸 3 重量%と平均粒子径が約 0.3 mm の木粉 3 5 重量%をブレンドし、得られた組成物を用いてカレンダー成形により厚み 1 mm × 幅 3 0 0 mm × 長さ 1 0 0 0 mm の防草シートを成形し、このシートの引張弾性率を評価した。

【 0 1 5 8 】

比較例 1 0

20

実施例 3 で得られた共重合体に代えて市販の脂肪族芳香族ポリエステル ( B A S F 製「エコフレックス」) を用いた以外は実施例 2 3 と同様にしてカレンダー成形して得られたシートについて、実施例 2 3 と同様に評価を行った。

【 0 1 5 9 】

実施例 2 3 及び比較例 1 0 の結果を表 7 に示した。

【 0 1 6 0 】

【表 7】

	引張弾性率 (MP a)
実施例 2 3	4 3 0
比較例 1 0	6 5 0

30

【 0 1 6 1 】

表 7 より、本発明の脂肪族芳香族ポリエステルを用いたカレンダー成形シートは引張弾性率が低く、凸凹のある地面を被覆する防草シートに適していることが分かる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 加藤 聡

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内

審査官 米村 耕一

(56)参考文献 特開2005-298547(JP,A)

特開2005-281677(JP,A)

特許第3411289(JP,B2)

特開平07-173266(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 63/00 - 63/91

C08K 3/00 - 13/08

C08L 1/00 - 101/16

C08J 5/00 - 5/24