

(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2019-77823

(P2019-77823A)

(43) 公開日 令和1年5月23日(2019.5.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 67/02 (2006.01)	CO8L 67/02 ZBP	4J002
CO8L 71/02 (2006.01)	CO8L 71/02	4J200
CO8L 101/16 (2006.01)	CO8L 101/16	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2017-207300 (P2017-207300)	(71) 出願人	000006035 三菱ケミカル株式会社 東京都千代田区丸の内1-1-1
(22) 出願日	平成29年10月26日(2017.10.26)	(74) 代理人	100086911 弁理士 重野 剛
		(74) 代理人	100144967 弁理士 重野 隆之
		(72) 発明者	稲垣 舞 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
		(72) 発明者	村井 祐太 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】 ポリエステル系樹脂組成物およびその成形体

(57) 【要約】

【課題】 バイオマス度の高い樹脂組成物であって、耐衝撃性、引裂強度や引張破断伸びなどの機械特性に優れたポリエステル系樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 脂肪族ジオールに由来する繰返し単位と脂肪族ジカルボン酸に由来する繰返し単位とを主構成単位として含む脂肪族ポリエステル系樹脂(A)、及び/又は、脂肪族ジオールに由来する繰返し単位と脂肪族ジカルボン酸に由来する繰返し単位と芳香族ジカルボン酸に由来する繰返し単位とを主構成単位として含む脂肪族芳香族ポリエステル系樹脂(C)と、ポリロタキサン(B)とを含有するポリエステル系樹脂組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

脂肪族ジオールに由来する繰返し単位と脂肪族ジカルボン酸に由来する繰返し単位とを主構成単位として含む脂肪族ポリエステル系樹脂（A）、及び/又は、脂肪族ジオールに由来する繰返し単位と脂肪族ジカルボン酸に由来する繰返し単位と芳香族ジカルボン酸に由来する繰返し単位とを主構成単位として含む脂肪族芳香族ポリエステル系樹脂（C）と、ポリロタキサン（B）とを含有するポリエステル系樹脂組成物。

【請求項 2】

前記脂肪族ポリエステル系樹脂（A）に含まれる全ジカルボン酸に由来する繰返し単位中のコハク酸に由来する繰返し単位の割合が5モル%以上100モル%以下である、請求項1に記載のポリエステル系樹脂組成物。

10

【請求項 3】

前記脂肪族芳香族ポリエステル系樹脂（C）に含まれる全ジカルボン酸に由来する繰返し単位中のテレフタル酸に由来する繰返し単位の割合が40モル%以上60モル%以下である、請求項1又は2に記載のポリエステル系樹脂組成物。

【請求項 4】

前記脂肪族ポリエステル系樹脂（A）及び/又は脂肪族芳香族ポリエステル系樹脂（C）100質量部に対して、前記ポリロタキサン（B）を0.1質量部以上30質量部以下含有する、請求項1乃至3のいずれか1項に記載のポリエステル系樹脂組成物。

【請求項 5】

前記ポリロタキサン（B）が、ポリエチレングリコールおよびシクロデキストリン分子を含んでなる、請求項1乃至4のいずれか1項に記載のポリエステル系樹脂組成物。

20

【請求項 6】

前記ポリロタキサン（B）が、ポリカプロラクトンで変性された変性ポリロタキサンである、請求項1乃至5のいずれか1項に記載のポリエステル系樹脂組成物。

【請求項 7】

請求項1乃至6のいずれか1項に記載のポリエステル系樹脂組成物を成形してなる成形体。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】**

30

【0001】

本発明は、耐衝撃性、引裂強度や引張破断伸びなどの機械特性が改良された、バイオマス度の高いポリエステル系樹脂組成物、及び該樹脂組成物を成形してなる成形体に関する。

【背景技術】**【0002】**

近年、欧州では、環境汚染防止の観点より、小売業における使い捨てプラスチック製レジ袋や使い捨てプラスチック容器のカップや皿の使用を禁じる法律が制定されつつある。この法律の使用禁止措置の対象外とするためには、ここで定められたバイオマス必要最低含有量以上のバイオマスを原料とし、かつ一般家庭でも堆肥にすることが可能な製品であることが必要となるが、バイオマス必要最低含有量は、2025年までに段階的にバイオマス度（樹脂成分中のバイオマス由来の樹脂の割合＝生物起源物資含有率）60%まで引き上げられることが決定されている。

40

【0003】

従来、レジ袋やコンポスト袋には、生分解性を有する柔軟な樹脂として、例えばポリブチレンテレフタレート/アジペート（以下、PBATと略する）を主原料に、澱粉等の有機フィラーを配合した樹脂組成物が用いられてきた。しかし、従来一般的な市販のPBATは、石油由来原料を利用しているため、澱粉等の有機フィラーを配合するだけでは、バイオマス度60%以上を達成することが困難である。

【0004】

50

バイオマス度を上げるために、バイオマス度の高いポリ乳酸（以下、PLAと略記する）やポリヒドロキシアルカノール（以下、PHAと略記する）、一部バイオマス原料を使用したポリブチレンサクシネート（以下、PBSと略記する）やポリブチレンサクシネート/アジペート（以下、PBSAと略記する）等の脂肪族ポリエステルを配合することが試みられているが、これらの樹脂は、比較的耐衝撃性が乏しく、引張破断伸びなどの機械的特性も劣るため、これらの樹脂を主原料とした樹脂組成物を用いた製品では、要求性能を達成し得なかった。

【0005】

例えば、特許文献1には、ガラス転移温度が10より高い硬質の合成生分解性ポリマーとガラス転移温度が0より低い脂肪族-芳香族コポリエステル等の軟質の生分解性ポリマーを含む生分解性ポリマーブレンドが開示されているが、本発明者らの検討によれば、この生分解性ポリマーブレンドは、機械的強度、耐衝撃強度や引張伸度が実用上十分なものではなかった。

10

【0006】

一方、近年、耐衝撃強度等の機械特性を改善する材料の一つとしてポリロタキサンが注目されており、例えば、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリロタキサンおよび着色剤を含有する自動車部材向けの着色プラスチックが開発されている（例えば、特許文献2参照）。

【0007】

また、ポリロタキサンが、第1のグラフト鎖及び第2のグラフト鎖をこの順に有するグラフト鎖を備え、且つ該第1のグラフト鎖が柔軟性高分子であり、第2のグラフト鎖がポリ乳酸であるポリ乳酸含有ブロック共重合体グラフトポリロタキサンを配合することで耐衝撃性を改良したポリ乳酸系樹脂組成物が提案されている（例えば、特許文献3参照）。

20

【0008】

しかしながら、従来、脂肪族ポリエステル系樹脂や脂肪族芳香族ポリエステル系樹脂にポリロタキサンを配合することで機械特性を改良した提案はなされていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

30

【特許文献1】特表2004-506792号公報

【特許文献2】特開2007-106860号公報

【特許文献3】特開2014-084414号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

上記の通り、現状、バイオマス度の高い樹脂組成物であって、実用上十分な耐衝撃性、引裂強度や引張破断伸びなどの機械特性を有するものは提供されていない。このため、耐衝撃性、引裂強度や引張破断伸びなどの機械特性に優れたバイオマス度の高い樹脂組成物が求められている。

40

【0011】

本発明は、かかる背景に鑑みてなされたものであり、脂肪族ポリエステル系樹脂又は脂肪族芳香族ポリエステル系樹脂の欠点を補い、引張破断伸び、引裂強度、耐衝撃性等の機械特性を向上させた脂肪族ポリエステル系又は脂肪族芳香族ポリエステル系樹脂組成物及びその成形体を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、脂肪族ポリエステル系樹脂（A）及び/又は脂肪族芳香族ポリエステル系樹脂（C）とポリロタキサン（B）とを含むポリエステル系樹脂組成物が、バイオマス度を高くした上で、引張破断伸びや引裂強

50

度、耐衝撃性等の機械特性をバランスよく改善できることを見出し、本発明に至った。

即ち、本発明の要旨は、下記の〔１〕～〔７〕に存する。

【００１３】

〔１〕 脂肪族ジオールに由来する繰返し単位と脂肪族ジカルボン酸に由来する繰返し単位とを主構成単位として含む脂肪族ポリエステル系樹脂（Ａ）、及び／又は、脂肪族ジオールに由来する繰返し単位と脂肪族ジカルボン酸に由来する繰返し単位と芳香族ジカルボン酸に由来する繰返し単位とを主構成単位として含む脂肪族芳香族ポリエステル系樹脂（Ｃ）と、ポリロタキサン（Ｂ）とを含有するポリエステル系樹脂組成物。

【００１４】

〔２〕 前記脂肪族ポリエステル系樹脂（Ａ）に含まれる全ジカルボン酸に由来する繰返し単位中のコハク酸に由来する繰返し単位の割合が５モル％以上１００モル％以下である、〔１〕に記載のポリエステル系樹脂組成物。

10

【００１５】

〔３〕 前記脂肪族芳香族ポリエステル系樹脂（Ｃ）に含まれる全ジカルボン酸に由来する繰返し単位中のテレフタル酸に由来する繰返し単位の割合が４０モル％以上６０モル％以下である、〔１〕又は〔２〕に記載のポリエステル系樹脂組成物。

【００１６】

〔４〕 前記脂肪族ポリエステル系樹脂（Ａ）及び／又は脂肪族芳香族ポリエステル系樹脂（Ｃ）１００質量部に対して、前記ポリロタキサン（Ｂ）を０．１質量部以上３０質量部以下含有する、〔１〕乃至〔３〕のいずれかに記載のポリエステル系樹脂組成物。

20

【００１７】

〔５〕 前記ポリロタキサン（Ｂ）が、ポリエチレングリコールおよびシクロデキストリン分子を含んでなる、〔１〕乃至〔４〕のいずれかに記載のポリエステル系樹脂組成物。

【００１８】

〔６〕 前記ポリロタキサン（Ｂ）が、ポリカプロラクトンで変性された変性ポリロタキサンである、〔１〕乃至〔５〕のいずれかに記載のポリエステル系樹脂組成物。

【００１９】

〔７〕 〔１〕乃至〔６〕のいずれかに記載のポリエステル系樹脂組成物を成形してなる成形体。

【発明の効果】

30

【００２０】

本発明のポリエステル系樹脂組成物及びその成形体は、高いバイオマス度でありながら、優れた耐衝撃性、引裂強度や引張破断伸びなどの機械特性を兼ね備える。

このため、本発明のポリエステル系樹脂組成物及び成形体、特にフィルムは、各種食品、薬品、雑貨用等の液状物、粉粒物若しくは固形物を包装するための包装用資材、農業用資材、建築資材等に広く利用することができる。

【発明を実施するための形態】

【００２１】

以下に本発明の実施の形態を詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施態様の一例（代表例）であり、本発明はその要旨を超えない限り、以下の内容に限定されない。

40

【００２２】

なお、本明細書において、“質量％”、及び“質量部”と、“重量％”及び“重量部”とは、それぞれ同義である。

【００２３】

〔ポリエステル系樹脂組成物〕

本発明のポリエステル系樹脂組成物は、後述する脂肪族ポリエステル系樹脂（Ａ）及び／又は脂肪族芳香族ポリエステル系樹脂（Ｃ）と、ポリロタキサン（Ｂ）とを含むことを特徴とする。

【００２４】

50

本発明において、脂肪族ジオールとは脂肪族炭化水素基に水酸基が2つ結合したものをいい、該脂肪族炭化水素基としては、通常直鎖脂肪族炭化水素基が用いられるが、分岐構造を有していても構わないし、環状構造を有していても構わず、それらを複数有していても構わない。また、脂肪族ジカルボン酸とは、脂肪族炭化水素基にカルボキシル基が2つ結合したものをいい、該脂肪族炭化水素基としては、通常直鎖脂肪族炭化水素基が用いられるが、分岐構造を有していても構わないし、環状構造を有していても構わず、それらを複数有していても構わない。

また、芳香族ジカルボン酸とは、芳香族炭化水素基にカルボキシル基が2つ結合したものをいい、芳香族炭化水素基としては、通常、ベンゼン環骨格を有する炭化水素基であり、分岐構造を有していても構わないし、それらを複数有していても構わない。

10

【0025】

また、本発明のポリエステル系樹脂組成物に含まれるポリエステル系樹脂は、繰返し単位を有する重合体であるが、それぞれの繰返し単位は、それぞれの繰返し単位の由来となる化合物に対する化合物単位とも呼ぶ。例えば、脂肪族ジオールに由来する繰返し単位を「脂肪族ジオール単位」、脂肪族ジカルボン酸に由来する繰返し単位を「脂肪族ジカルボン酸単位」、芳香族ジカルボン酸に由来する繰返し単位を「芳香族ジカルボン酸単位」とも呼ぶ。

なお、ポリエステル系樹脂中の「主構成単位」とは、通常、その構成単位がポリエステル系樹脂中に80質量%以上含まれる構成単位のことであり、主構成単位以外の構成単位が全く含まれない場合もある。

20

【0026】

<メカニズム>

本発明のポリエステル系樹脂組成物が、バイオマス度を高くしても引張破断伸び、引裂強度、耐衝撃性等の機械特性に優れたものとなるメカニズムについては、以下の通り考えられる。

即ち、ポリロタキサン(B)は、後述の通り、直鎖状分子上を環状分子が摺動しないしは移動するスライドリング機構によりエネルギーを吸収することができる機能性高分子であるが、このようなポリロタキサン(B)と脂肪族ポリエステル系樹脂(A)及び/又は脂肪族芳香族ポリエステル系樹脂(C)とを溶融混練することにより、ポリエステル系樹脂(A)及び/又は脂肪族芳香族ポリエステル系樹脂(C)とポリロタキサン(B)とが反応することで、脂肪族ポリエステル系樹脂(A)及び/又は脂肪族芳香族ポリエステル系樹脂(C)とポリロタキサン(B)の環状分子が結合し、脂肪族ポリエステル系樹脂(A)及び/又は脂肪族芳香族ポリエステル系樹脂(C)と結合した環状分子が直鎖状分子上をスライドすることによるエネルギー吸収作用で、引張破断伸び、引裂強度、耐衝撃性等の機械特性が高められると考えられる。

30

この観点から、ポリロタキサン(B)の環状分子は、脂肪族ポリエステル系樹脂(A)及び/又は脂肪族芳香族ポリエステル系樹脂(C)との反応点となる官能基を有することが好ましく、特にポリプロラクトンにより変性されることで、末端水酸基を有することが好ましい。

【0027】

<脂肪族ポリエステル系樹脂(A)>

本発明で用いる脂肪族ポリエステル系樹脂(A)(以下「ポリエステル系樹脂(A)」と称す場合がある。)は、脂肪族ジオール単位及び脂肪族ジカルボン酸単位を主構成単位として含む脂肪族ポリエステル系樹脂である。なお、脂肪族ポリエステル系樹脂(A)は、芳香族ジカルボン酸単位を含まないことで、後述の芳香族脂肪族ポリエステル系樹脂(C)とは区別される。

40

【0028】

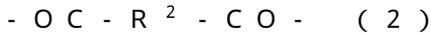
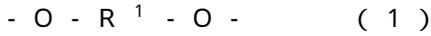
本発明で用いるポリエステル系樹脂(A)は、全ジカルボン酸単位中のコハク酸単位の割合が5モル%以上100モル%以下であることが好ましい。ポリエステル系樹脂(A)は、コハク酸単位の量が異なる脂肪族ポリエステル系樹脂の混合物であってもよく、例え

50

ば、コハク酸以外の脂肪族ジカルボン酸単位を含まない（脂肪族ジカルボン酸単位としてコハク酸単位のみを含む）脂肪族ポリエステル系樹脂と、コハク酸以外の脂肪族ジカルボン酸単位を含む脂肪族ポリエステル系樹脂とをブレンドして、ポリエステル系樹脂（A）におけるコハク酸単位量を上記好適範囲内に調整して使用することも可能である。

【0029】

より具体的には、ポリエステル系樹脂（A）は、下記式（1）で表される脂肪族ジオール単位、および下記式（2）で表される脂肪族ジカルボン酸単位を含むポリエステル系樹脂である。



10

【0030】

式（1）中、 R^1 は、2価の脂肪族炭化水素基を表す。また、上記式（2）中、 R^2 は、2価の脂肪族炭化水素基を表す。上記式（1）、（2）で表される脂肪族ジオール単位、脂肪族ジカルボン酸単位は、石油から誘導された化合物由来であっても、植物原料から誘導された化合物由来であってもかまわないが、植物原料から誘導された化合物由来であることが望ましい。

【0031】

ポリエステル系樹脂（A）が共重合体である場合には、ポリエステル系樹脂（A）中に2種以上の式（1）で表される脂肪族ジオール単位が含まれていてもよく、ポリエステル系樹脂（A）中に2種以上の式（2）で表される脂肪族ジカルボン酸単位が含まれていてもよい。

20

【0032】

前述の通り、式（2）で表される脂肪族ジカルボン酸単位には、コハク酸単位が、全ジカルボン酸単位に対して5モル%以上100モル%以下含まれることが好ましい。ポリエステル系樹脂（A）におけるコハク酸構成単位量を上記所定範囲内とすることで、引裂強度が向上するとともに耐衝撃強度にも優れたフィルムを得ることが可能となる。同様の理由から、ポリエステル系樹脂（A）中のコハク酸単位量は、全ジカルボン酸単位に対して好ましくは10モル%以上、より好ましくは50モル%以上、更に好ましくは64モル%以上、特に好ましくは68モル%以上である。

以下、ポリエステル系樹脂（A）中の全ジカルボン酸単位に対するコハク酸単位の割合を「コハク酸単位量」と称す場合がある。

30

【0033】

式（1）で表されるジオール単位を与える脂肪族ジオールとしては、特に限定されないが、成形性や機械強度の観点から、炭素数が2以上10以下の脂肪族ジオールが好ましく、炭素数4以上6以下の脂肪族ジオールが特に好ましい。例えば、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、1,4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられ、中でも1,4-ブタンジオールが特に好ましい。尚、上記脂肪族ジオールは、2種類以上を用いることもできる。

【0034】

式（2）で表される脂肪族ジカルボン酸単位を与える脂肪族ジカルボン酸成分としては、特に限定されないが、炭素数が2以上40以下の脂肪族ジカルボン酸やそのアルキルエステル等の誘導体が好ましく、炭素数が4以上10以下の脂肪族ジカルボン酸やそのアルキルエステル等の誘導体が特に好ましい。コハク酸以外の炭素数が4以上10以下の脂肪族ジカルボン酸やそのアルキルエステル等の誘導体としては、例えば、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、ダイマー酸等やそのアルキルエステル等の誘導体が挙げられ、中でもアジピン酸、セバシン酸が好ましく、アジピン酸が特に好ましい。尚、上記脂肪族ジカルボン酸成分は、2種類以上を用いることもでき、この場合、コハク酸とアジピン酸との組み合わせが好ましい。

40

【0035】

ポリエステル系樹脂（A）は、脂肪族オキシカルボン酸に由来する繰返し単位（脂肪族

50

ジカルボン酸単位を形成するジカルボン酸成分とを反応させる場合には、製造される脂肪族ポリエステル系樹脂が目的とする組成を有するようにジオール成分およびジカルボン酸成分の使用量を設定する。通常、ジオール成分とジカルボン酸成分とは実質的に等モル量で反応するが、ジオール成分は、エステル化反応中に留出することから、通常はジカルボン酸成分よりも1~20モル%過剰に用いられる。

【0043】

脂肪族ポリエステル系樹脂(A)に脂肪族オキシカルボン酸単位や多官能成分単位等の必須成分以外の成分(任意成分)を含有させる場合、その脂肪族オキシカルボン酸単位や多官能成分単位もそれぞれ目的とする組成となるように、それぞれに対応する化合物(モノマーやオリゴマー)を反応に供するようにする。このとき、上記の任意成分を反応系に導入する時期および方法に制限はなく、本発明に好適な脂肪族ポリエステル系樹脂(A)を製造できる限り任意である。

10

【0044】

例えば脂肪族オキシカルボン酸を反応系に導入する時期および方法は、ジオール成分とジカルボン酸成分との重縮合反応以前であれば特に限定されず、(1)予め触媒を脂肪族オキシカルボン酸溶液に溶解させた状態で混合する方法、(2)原料仕込み時に触媒を反応系に導入すると同時に混合する方法、などが挙げられる。

【0045】

多官能成分単位を形成する化合物の導入時期は、重合初期の他のモノマーやオリゴマーと同時に仕込むようにしてもよく、或いは、エステル交換反応後、減圧を開始する前に仕込むようにしてもよいが、他のモノマーやオリゴマーと同時に仕込む方が工程の簡略化の点で好ましい。

20

【0046】

脂肪族ポリエステル系樹脂(A)は、通常、触媒の存在下で製造される。触媒としては、公知のポリエステル系樹脂の製造に用いることのできる触媒を、本発明の効果を著しく損なわない限り任意に選択することができる。その例を挙げると、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、亜鉛等の金属化合物が好適である。中でもゲルマニウム化合物、チタン化合物が好適である。

【0047】

触媒として使用できるゲルマニウム化合物としては、例えば、テトラアルコキシゲルマニウム等の有機ゲルマニウム化合物、酸化ゲルマニウム、塩化ゲルマニウム等の無機ゲルマニウム化合物などが挙げられる。中でも、価格や入手の容易さなどから、酸化ゲルマニウム、テトラエトキシゲルマニウムおよびテトラブトキシゲルマニウムなどが好ましく、特には、酸化ゲルマニウムが好適である。

30

【0048】

触媒として使用できるチタン化合物としては、例えば、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。中でも、価格や入手の容易さなどから、テトラプロピルチタネート、テトラブチルチタネートなどが好ましい。

【0049】

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。なお、触媒は1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせおよび比率で併用してもよい。

40

【0050】

触媒の使用量は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、使用するモノマー量に対して、通常0.0005質量%以上、より好ましくは0.001質量%以上、また、通常3質量%以下、好ましくは1.5質量%以下である。この範囲の下限を下回ると触媒の効果が現れないおそれがあり、上限を上回ると製造費が高くなったり得られるポリマーに著しい着色を生じたり、耐加水分解性が低下したりするおそれがある。

【0051】

触媒の導入時期は、重縮合反応以前であれば特に限定されず、原料仕込み時に導入して

50

おいてもよく、減圧開始時に導入してもよい。脂肪族オキシカルボン酸単位を導入する場合は、原料仕込み時に乳酸やグリコール酸等の脂肪族オキシカルボン酸単位を形成するモノマーやオリゴマーと同時に導入するか、又は脂肪族オキシカルボン酸水溶液に触媒を溶解して導入する方法が好ましく、特に、重合速度が大きくなるという点で脂肪族オキシカルボン酸水溶液に触媒を溶解して導入する方法が好ましい。

【0052】

脂肪族ポリエステル系樹脂(A)を製造する際の温度、重合時間、圧力などの反応条件は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、ジカルボン酸成分とジオール成分とのエステル化反応および/又はエステル交換反応の反応温度は、下限が通常150以上、好ましくは180以上、上限が通常260以下、好ましくは250以下である。また、反応雰囲気は、通常、窒素、アルゴン等の不活性雰囲気下である。更に、反応圧力は、通常、常圧~10kPaであるが、中でも常圧が好ましい。また、反応時間は、下限が通常1時間以上であり、上限が通常10時間以下、好ましくは6時間以下、より好ましくは4時間以下である。反応温度が高すぎると、不飽和結合の過剰生成が起こり、不飽和結合が要因となるゲル化が起こり、重合の制御が困難になることがある。

10

【0053】

また、ジカルボン酸成分とジオール成分とのエステル反応および/又はエステル交換反応後の重縮合反応は、圧力が、下限が通常 0.01×10^3 Pa以上、好ましくは 0.03×10^3 Pa以上、上限が通常 1.4×10^3 Pa以下、好ましくは 0.4×10^3 Pa以下の真空度下で行うことが望ましい。また、この時の反応温度は、下限が通常150以上、好ましくは180以上、上限が通常260以下、好ましくは250以下である。更に、反応時間は、下限が通常2時間以上であり、上限が通常15時間以下、好ましくは10時間以下である。反応温度が高すぎると、不飽和結合の過剰生成で不飽和結合が要因となるゲル化が起こり、重合の制御が困難になることがある。

20

【0054】

脂肪族ポリエステル系樹脂(A)の製造時には、カーボネート化合物やジイソシアネート化合物等の鎖延長剤を使用することもできる。この場合、鎖延長剤の量は、脂肪族ポリエステル系樹脂を構成する全構成単位を100モル%とした場合のポリエステル系樹脂(A)中のカーボネート結合やウレタン結合の割合として、通常10モル%以下、好ましくは5モル%以下、より好ましくは3モル%以下である。しかしながら、脂肪族ポリエステル系樹脂(A)中にウレタン結合やカーボネート結合が存在すると、生分解性を阻害する可能性があるため、本発明では、脂肪族ポリエステル系樹脂(A)を構成する全構成単位に対し、カーボネート結合は1モル%未満、好ましくは0.5モル%以下、より好ましくは0.1モル%以下であり、ウレタン結合は0.55モル%以下、好ましくは0.3モル%以下、より好ましくは0.12モル%以下、更に好ましくは0.05モル%以下とするのがよい。この量は、脂肪族ポリエステル系樹脂(A)100質量部あたりに換算すると、0.9質量部以下、好ましくは0.5質量部以下、より好ましくは0.2質量部以下、さらに好ましくは0.1質量部以下である。特に、ウレタン結合量が上記上限値を上回ると、成膜工程等において、ウレタン結合の分解のため、ダイス出口からの溶融膜からの発煙や臭気が問題となる場合があり、また、溶融膜中に発泡による膜切れが起こって安定的に成形できないことがある。

30

40

なお、脂肪族ポリエステル系樹脂(A)中のカーボネート結合量やウレタン結合量は、 $^1\text{H-NMR}$ や $^{13}\text{C-NMR}$ 等のNMR測定結果から算出して求めることができる。

【0055】

上記鎖延長剤としての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

50

合物も使用可能である。

【0056】

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、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、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、2,4,6-トリイソプロピルフェニルジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリジ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。

10

【0057】

また、その他の鎖延長剤として、ジオキサゾリン、珪酸エステルなどを使用してもよい。

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等が例示される。

【0058】

これらの鎖延長剤（カップリング剤）を用いた高分子量ポリエステル系樹脂についても従来の技術を用いて製造することが可能である。鎖延長剤は、重縮合終了後、均一な溶融状態で無溶媒にて反応系に添加し、重縮合により得られたポリエステルと反応させる。

20

【0059】

より具体的には、ジオール成分とジカルボン酸成分とを触媒反応させて得られる、末端基が実質的にヒドロキシル基を有し、重量平均分子量（Mw）が20,000以上、好ましくは40,000以上のポリエステルに上記鎖延長剤を反応させることにより、より高分子量化したポリエステル系樹脂を得ることができる。重量平均分子量が20,000以上のプレポリマーは、少量の鎖延長剤の使用で、溶融状態といった苛酷な条件下でも、残存する触媒の影響を受けないので反応中にゲルを生ずることなく、高分子量のポリエステル系樹脂を製造することができる。ここで、ポリエステル系樹脂の重量平均分子量（Mw）は、溶媒をクロロホルムとし、測定温度40℃でゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）による測定値から単分散ポリスチレンによる換算値として求められる。

30

【0060】

したがって、例えば鎖延長剤として上記のジイソシアネート化合物を用いて、ポリエステル系樹脂を更に高分子量化する場合には、重量平均分子量が20,000以上、好ましくは40,000以上のプレポリマーを用いることが好ましい。重量平均分子量が20,000未満であると、高分子量化するためのジイソシアネート化合物の使用量が多くなり耐熱性が低下する場合がある。このようなプレポリマーを用いてジイソシアネート化合物に由来するウレタン結合を介して連鎖した線状構造を有するウレタン結合を有するポリエステル系樹脂が製造される。

【0061】

鎖延長時の圧力は、通常0.01MPa以上1MPa以下、好ましくは0.05MPa以上0.5MPa以下、より好ましくは0.07MPa以上0.3MPa以下であるが、常圧が最も好ましい。

40

【0062】

鎖延長時の反応温度は、下限が通常100℃以上、好ましくは150℃以上、より好ましくは190℃以上、最も好ましくは200℃以上であり、上限が通常250℃以下、好ましくは240℃以下、より好ましくは230℃以下である。反応温度が低すぎると粘度が高く均一な反応が難しく、高い攪拌動力も要する傾向があり、また高すぎると、ポリエステル系樹脂のゲル化や分解が併発する傾向がある。

【0063】

鎖延長を行う時間は、下限が通常0.1分以上、好ましくは1分以上、より好ましくは5分以上であり、上限が通常5時間以下、好ましくは1時間以下、より好ましくは30分

50

以下、最も好ましくは15分以下である。鎖延長を行う時間が短すぎる場合には、鎖延長剤の添加効果が発現しない傾向があり、また、長すぎる場合には、ポリエステル系樹脂のゲル化や分解が併発する傾向がある。

【0064】

本発明で用いる脂肪族ポリエステル系樹脂(A)の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定することが可能であって、単分散ポリスチレンを標準物質とした重量平均分子量(Mw)が、通常10,000以上1,000,000以下であるが、成形性と機械強度の点において有利なため、好ましくは20,000以上500,000以下、より好ましくは50,000以上400,000以下である。

【0065】

脂肪族ポリエステル系樹脂(A)のメルトフローレート(MFR)は、190、2.16kgで測定した場合、通常0.1g/10分以上100g/10分以下であるが、成形性と機械強度の観点から、好ましくは50g/10分以下、特に好ましくは30g/10分以下である。ポリエステル系樹脂(A)のMFRは、分子量により調節することが可能である。

【0066】

脂肪族ポリエステル系樹脂(A)の融点は70以上が好ましく、より好ましくは75以上であり、170以下であることが好ましく、より好ましくは150以下、特に好ましくは130未満である。融点が複数存在する場合には、少なくとも1つの融点が上記範囲内にあることが好ましい。

また、脂肪族ポリエステル系樹脂(A)の弾性率は180~500MPaであることが好ましい。

融点が上記範囲外では成形性に劣り、弾性率が180MPa未満では成形性や製袋性に問題が起こり易く、一方、弾性率が500MPaを超えると引裂強度や耐衝撃強度の改良効果が得られにくい。

【0067】

脂肪族ポリエステル系樹脂(A)の融点や弾性率の調整法は特に限定されないが、例えば、コハク酸以外の脂肪族ジカルボン酸成分の共重合成分の種類を選択したり、それぞれの共重合比率を調節したり、それらを組み合わせたりすることにより調節することが可能である。

【0068】

本発明では、脂肪族ポリエステル樹脂(A)は1種に限らず、構成単位の種類や構成単位比、製造方法、物性等の異なる2種以上の脂肪族ポリエステル樹脂(A)をブレンドして用いることができる。

【0069】

[脂肪族芳香族ポリエステル系樹脂(C)]

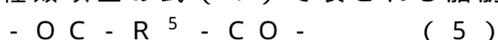
本発明で用いる脂肪族芳香族ポリエステル系樹脂(C)(以下「ポリエステル系樹脂(C)」と称す場合がある。)は、脂肪族ジオール単位、脂肪族ジカルボン酸単位、および芳香族ジカルボン酸単位を主構成単位として含む芳香族脂肪族共重合ポリエステル系樹脂である。具体的には、例えば、下記式(3)で表される脂肪族ジオール単位、下記式(4)で表される脂肪族ジカルボン酸単位、および下記式(5)で表される芳香族ジカルボン酸単位を主構成単位とし、また、生分解性を有するものが好ましい。



式(3)中、 R^3 は2価の脂肪族炭化水素基を表す。ポリエステル系樹脂(C)には、ポリエステル系樹脂(C)中に2種類以上の式(3)で表される脂肪族ジオール単位が含まれていてもよい。



式(4)中、 R^4 は2価の脂肪族炭化水素基を表す。ポリエステル系樹脂(C)には、2種類以上の式(4)で表される脂肪族ジカルボン酸単位が含まれていてもよい。



10

20

30

40

50

式(5)中、 R^5 は2価の芳香族炭化水素基を示す。ポリエステル系樹脂(C)には、2種類以上の式(5)で表されるジカルボン酸単位が含まれていてもよい。

【0070】

式(3)の脂肪族ジオール単位を与える脂肪族ジオールは、特に限定はされないが、コストと機械強度のバランスから炭素数が2以上10以下のものが好ましい。例えば、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、1,4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。中でも、炭素数2以上4以下の脂肪族ジオールが好ましく、エチレングリコール、1,4-ブタンジオールがより好ましく、1,4-ブタンジオールが特に好ましい。尚、上記脂肪族ジオールは、2種類以上を用いることもできる。

10

【0071】

式(4)の脂肪族ジカルボン酸単位を与える脂肪族ジカルボン酸成分は、特に限定はされないが、コストと生分解性のバランスから炭素数2以上12以下のものが好ましい。例えば、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカン二酸等やそのアルキルエステル等の誘導体が挙げられる。中でも、セバシン酸又はアジピン酸、アゼライン酸やそのアルキルエステル等の誘導体が好ましい。尚、上記脂肪族ジカルボン酸成分は、2種類以上を用いることもできる。

【0072】

式(5)の芳香族ジカルボン酸単位を与える芳香族ジカルボン酸成分としては、 R^5 の環構造が2以下であることが好ましく、より具体的には、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等やそのアルキルエステル等の誘導体が挙げられる。中でも、生分解性の観点から R^5 はフェニレン基であることが好ましく、式(5)の芳香族ジカルボン酸単位を与える芳香族ジカルボン酸成分としては、具体的には、テレフタル酸、イソフタル酸やそのアルキルエステル等の誘導体が好ましく、テレフタル酸やそのアルキルエステル等の誘導体が特に好ましい。また、芳香環の一部がスルホン酸塩で置換されている芳香族ジカルボン酸であってもよい。尚、上記芳香族ジカルボン酸成分は2種類以上を用いることもできる。

20

【0073】

ポリエステル系樹脂(C)における芳香族ジカルボン酸単位の含有量は、全ジカルボン酸単位であ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合計100モル%に対して、融点と生分解性の観点から、好ましくは5モル%以上、より好ましくは35モル%以上、特に好ましくは40モル%以上であり、好ましくは95モル%以下、より好ましくは65モル%以下、特に好ましくは60モル%以下である。

30

【0074】

また、ポリエステル系樹脂(C)は、全ジカルボン酸単位中のテレフタル酸単位の割合が40モル%以上60モル%以下であることが好ましい。この割合が40モル%未満では耐熱性が足りず、60モル%を超えると生分解性が悪くなる傾向がある。この観点から、脂肪族芳香族ポリエステル系樹脂(C)における全ジカルボン酸単位中のテレフタル酸単位の割合は42モル%以上58モル%以下がより好ましく、45モル%以上55モル%以下であることが更に好ましい。

40

なお、テレフタル酸単位以外の芳香族ジカルボン酸単位はポリエステル系樹脂(C)の結晶性を落とさない限り、全ジカルボン酸単位中10モル%まで含んでいてもよい。

【0075】

ポリエステル系樹脂(C)は、脂肪族オキシカルボン酸単位を有していてもよい。脂肪族オキシカルボン酸単位を与える脂肪族オキシカルボン酸成分の具体例としては、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、2-ヒドロキシイソカプロン酸、又はこれらの混合物等が挙げられる。さらに、これらの低級アルキルエステル又は分子内エステル等の誘導体であってもよい。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よく、形態としては固体

50

、液体又は水溶液のいずれであってもよい。これらの中で好ましいものは、乳酸又はグリコール酸或いはその誘導体である。これら脂肪族オキシカルボン酸成分は単独でも、2種類以上の混合物としても使用することもできる。

【0076】

脂肪族芳香族ポリエステル系樹脂(C)がこれらの脂肪族オキシカルボン酸単位を含む場合、その含有量は、ポリエステル系樹脂(C)を構成する全構成単位を100モル%として好ましくは20モル%以下、より好ましくは10モル%以下である。

【0077】

また、ポリエステル系樹脂(C)は、ポリエステル系樹脂(A)と同様に、3官能以上の脂肪族多価アルコール、3官能以上の脂肪族多価カルボン酸又はその酸無水物、或いは3官能以上の脂肪族多価オキシカルボン酸成分を共重合することによって、溶融粘度が高められたものであってもよく、ジイソシアネート化合物やカーボネート化合物等の鎖延長剤により鎖延長されたものであってもよい。

ポリエステル系樹脂(C)は、上記ポリエステル系樹脂(A)と同様、公知の製法により製造することができる。

【0078】

脂肪族芳香族ポリエステル系樹脂(C)の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)により測定することが可能であって、単分散ポリスチレンを標準物質とした重量平均分子量(Mw)が、通常5,000以上1,000,000以下であるが、成形性と機械強度の点において有利なため、好ましくは10,000以上500,000以下である。

【0079】

脂肪族芳香族ポリエステル系樹脂(C)のメルトフローレート(MFR)は、190、2.16kgで測定した場合、下限が通常0.1g/10分以上であり、上限が通常100g/10分以下であることが好ましく、より好ましくは50g/10分以下、特に好ましくは30g/10分以下である。ポリエステル系樹脂(C)のMFRは、分子量により調節することが可能である。

【0080】

脂肪族芳香族ポリエステル系樹脂(C)の融点は70以上が好ましく、より好ましくは75以上であり、205以下であることが好ましく、より好ましくは180以下、特に好ましくは140以下である。融点が70未満では成形性や耐熱性が劣り、205を超えると他成分との融点差が大きくなり成形性に劣ることになる。ポリエステル系樹脂(C)の融点は、芳香族ジカルボン酸単位量や脂肪族オキシカルボン酸単位量により調節することが可能である。

【0081】

本発明では、脂肪族芳香族ポリエステル系樹脂(C)は1種に限らず、構成単位の種類や構成単位比、製造方法、物性等の異なる2種以上の脂肪族芳香族ポリエステル系樹脂(C)をブレンドして用いることができる。

【0082】

<ポリロタキサン(B)>

本発明におけるポリロタキサン(B)とは、環状分子の開口部が直鎖状分子によって串刺し状に貫かれ、環状分子が直鎖状分子を包接してなる擬ポリロタキサンの両末端(直鎖状分子の両末端)に、環状分子が直鎖状分子から遊離しないようにブロック基を配置した分子をいう。

【0083】

直鎖状分子は、環状分子に包接され、非共有結合的に環状分子と一体化することができる、後述の分子量である高分子であればよい。

【0084】

ここで、「直鎖状分子」の「直鎖」は、実質的に「直鎖」であることを意味する。即ち、回転子である環状分子が回転可能、あるいは直鎖状分子上で環状分子が摺動又は移動可

10

20

30

40

50

能であれば、直鎖状分子は分岐鎖を有していてもよい。また、「直鎖」の長さは、直鎖状分子上で環状分子が摺動又は移動可能であれば、その長さに特に制限はない。

【0085】

また、「直鎖状分子」の「直鎖」は、ポリロタキサン材料との関係で、相対的に決まる。即ち、架橋構造を一部に有する材料の場合、直鎖状分子は、材料中においてごく一部である場合もあり得る。ごく一部であっても、上記のように、直鎖状分子上で環状分子が摺動又は移動可能であれば、その長さに特に制限はない。

【0086】

直鎖状分子としては、親水性ポリマー及び疎水性ポリマーのいずれも使用することができる。親水性ポリマーとしては、例えばポリビニルアルコールやポリビニルピロリドン、ポリ(メタ)アクリル酸、セルロース系樹脂(カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等)、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキシド、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリビニルメチルエーテル、ポリアミン、ポリエチレンイミン、カゼイン、ゼラチン、でんぷん等及び/又はこれらの共重合体等が挙げることができる。疎水性ポリマーとしては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、及びその他オレフィン系単量体との共重合樹脂等のポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリスチレンやアクリロニトリル-スチレン共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリメチルメタクリレートや(メタ)アクリル酸エステル共重合体、アクリロニトリル-メチルアクリレート共重合樹脂等のアクリル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、ポリビニルブチラール樹脂等;並びにこれらの誘導体又は変性体を挙げることができる。この他に、ポリイソブチレン、ポリテトラヒドロフラン、ポリアニリン、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(ABS樹脂)、ナイロンなどのポリアミド類、ポリイミド類、ポリイソブレン、ポリブタジエンなどのポリジエン類、ポリジメチルシロキサンなどのポリシロキサン類、ポリスルホン類、ポリイミン類、ポリ無水酢酸類、ポリ尿素類、ポリスルフィド類、ポリフォスファゼン類、ポリケトン類、ポリフェニレン類、ポリハロオレフィン類、並びにこれらの誘導体なども使用することができる。

【0087】

直鎖状分子としては、これらのうち、ポリエチレングリコール、ポリイソブレン、ポリイソブチレン、ポリブタジエン、ポリプロピレングリコール、ポリテトラヒドロフラン、ポリジメチルシロキサン、ポリエチレン、及びポリプロピレンが好ましく、特にポリエチレングリコールが好ましい。

【0088】

直鎖状分子の好ましい分子量は、GPC法で測定したポリエチレンオキサイド換算により求められた重量平均分子量で3000以上30万以下、好ましくは5000以上10万以下、より好ましくは1万以上5万以下である。

【0089】

直鎖状分子は、その両末端に反応基を有するのが好ましい。反応基を有することにより、ブロック基と容易に反応することができる。反応基は、用いるブロック基に依存するが、例えば水酸基、アミノ基、カルボキシル基、チオール基等を挙げることができる。

【0090】

ブロック基は、環状分子が直鎖状分子により串刺し状になった形態を保持する基であれば、特に限定されず、いかなる基を用いてもよい。このような基として、例えば「嵩高さ」を有する基及び/又は「イオン性」を有する基等を挙げることができる。ここで、「基」というのは、分子基及び高分子基を含めた種々の基を意味する。即ち、「嵩高さ」を有する基として、模式的に、球形で表される基であっても、側壁のように表される固体支持体であってもよい。また、「イオン性」を有する基の「イオン性」と、環状分子の有する「イオン性」とが影響しあうことにより、例えば反発しあうことにより、環状分子が直鎖状分子により串刺し状になった形態を保持することができる。

10

20

30

40

50

【0091】

ブロック基としては、2, 4 - ジニトロフェニル基、3, 5 - ジニトロフェニル基等のジニトロフェニル基類、シクロデキストリン類、アダマンタン基類、トリチル基類、フルオレセイン類及びピレン類、並びにこれらの誘導体又は変性体を挙げることができる。より具体的には、環状分子として - シクロデキストリン、及び直鎖状分子としてポリエチレングリコールを用いる場合にあっては、ブロック基としてシクロデキストリン類、2, 4 - ジニトロフェニル基、3, 5 - ジニトロフェニル基等のジニトロフェニル基類、アダマンタン基類、トリチル基類、フルオレセイン類及びピレン類、並びにこれらの誘導体又は変性体を挙げることができる。

【0092】

環状分子は直鎖状分子に包接されて滑車効果を奏するものである限り、特に限定されるものではなく、種々の環状物質を挙げることができる。また、環状分子は実質的に環状であれば十分であって、「C」字状のように、必ずしも完全な閉環である必要はない。

なお、環状分子は、本発明の効果を損なわない範囲で、該分子の少なくとも1か所以上の外周部位が置換されることにより、環状分子に側鎖が導入されているものであってもよい。具体的な環状分子としては、側鎖に官能基を有していてもよいシクロデキストリン分子が導入されたものがよく、該シクロデキストリン分子が - シクロデキストリン、 - シクロデキストリン及び - シクロデキストリン、並びにその誘導体からなる群から選ばれるものであってもよい。また、該側鎖の末端の官能基としては、例えば水酸基、アミノ基、カルボキシル基、チオール基等を挙げることができる。

【0093】

擬ポリロタキサンの調製の際、直鎖状分子で串刺し状に貫かれる環状分子の量を制御するのが好ましい。少なくとも2個の環状分子を直鎖状分子で串刺し状に貫き、少なくとも2個の環状分子が直鎖状分子を包接してなるのが好ましい。また、環状分子が直鎖状分子上に最大限に存在することができる量、即ち最大包接量を1とした場合、環状分子は、最大包接量の0.001~0.6、好ましくは0.01~0.5、より好ましくは0.05~0.4の値となる量で存在するのが好ましい。

【0094】

ポリロタキサンは、好ましくは、直鎖状分子としてポリエチレングリコールを、環状分子としてシクロデキストリン分子を含んでなり、具体的に、側鎖に官能基を有していてもよいシクロデキストリン分子、特に - シクロデキストリンが、ポリエチレングリコールを包接する擬ポリロタキサンにブロック基（アダマンタン基、ジニトロフェニル基等）を配置したポリロタキサンであることが好ましい。

【0095】

ポリロタキサンの全体の分子量は、特に制限はないが、GPC法で測定したポリスチレン換算の重量平均分子量で、下限として10万以上、好ましくは20万以上、より好ましくは30万以上である。一方、上限として100万以下、好ましくは80万以下、より好ましくは70万以下である。

【0096】

本発明で用いるポリロタキサン(B)は、ポリカプロラクトンで変性された変性ポリロタキサンであることが、ポリカプロラクトン変性によって末端水酸基が導入されることで、ポリエステル系樹脂(A)及び/又はポリエステル系樹脂(C)に有効に作用することになることから好ましい。この変性ポリロタキサンとしては、具体的には、環状分子であるシクロデキストリンの水酸基の一部がポリカプロラクトン鎖で変性されたものが挙げられる。

【0097】

前記変性としては、例えば、シクロデキストリンの水酸基をプロピレンオキシドで処理して、ヒドロキシプルキル化し、続いて、 - カプロラクトンを加えて開環重合を行う方法が挙げられる。この変性により、シクロデキストリンの環状構造の外側に、ポリカプロラクトン鎖 - (CO(CH₂)₅O)_nHが、 - O - C₃H₆ - O - 基を介して結合する

10

20

30

40

50

。ここで、 n は重合度を表し、 $1 \sim 100$ の自然数であることが好ましく、 $2 \sim 70$ の自然数であることがより好ましく、 $3 \sim 40$ の自然数であることがさらに好ましい。ポリカプロラクトン鎖の他方の末端には、開環重合により水酸基が形成される。ポリカプロラクトン鎖の末端水酸基は、前述の通り、ポリエステル系樹脂(A)及び/又はポリエステル系樹脂(C)と反応してポリロタキサン(B)とポリエステル系樹脂(A)及び/又はポリエステル系樹脂(C)との結合性が高められ、ポリロタキサン(B)を配合することによるポリエステル系樹脂(A)及び/又はポリエステル系樹脂(C)の耐衝撃性、引裂強度や引張破断伸びなどの機械特性の改良効果がより有効に発揮されると考えられる。

【0098】

変性前のシクロデキストリンが有する全水酸基(100モル%)に対して、ポリカプロラクトン鎖で変性される水酸基の割合は、2モル%以上が好ましく、5モル%以上がより好ましく、10モル%以上がさらに好ましい。ポリカプロラクトン鎖で変性される水酸基の割合が、上記下限以上であれば、ポリロタキサン(B)とポリエステル系樹脂(A)及び/又はポリエステル系樹脂(C)との反応性がより高められる。

10

【0099】

なお、ポリロタキサン(B)の水酸基価は、 10 mg KOH/g 以上が好ましく、より好ましくは 15 mg KOH/g 以上、さらに好ましくは 20 mg KOH/g 以上であり、 400 mg KOH/g 以下が好ましく、より好ましくは 300 mg KOH/g 以下、さらに好ましくは 220 mg KOH/g 以下、特に好ましくは 180 mg KOH/g 以下である。ポリロタキサン(B)の水酸基価が上記範囲内であれば、ポリエステル系樹脂(A)及び/又はポリエステル系樹脂(C)との反応性が高くなり、耐衝撃性、引裂強度や引張破断伸びなどの機械特性の改良効果がより有効に発揮される。ここで、水酸基価は、JIS K 1557-1に準じて、例えば、アセチル化法によって測定することができる。

20

【0100】

ポリカプロラクトンで変性されたポリロタキサンの市販品としては、アドバンスト・ソフトマテリアルズ社製のセルムスーパーポリマーSH3400P、SH2400P、SH1310Pなどを挙げることができる。

【0101】

本発明では、ポリロタキサン(B)は1種に限らず、直鎖状分子や環状分子の種類や分子量、変性の有無等の異なる2種以上のポリロタキサン(B)を用いることができる。

30

【0102】

<ポリロタキサン(B)の含有量>

本発明のポリエステル系樹脂組成物は、ポリロタキサン(B)をポリエステル系樹脂(A)及び/又はポリエステル系樹脂(C)100質量部に対して0.1質量部以上30質量部以下含有することが好ましい。ポリロタキサン(B)の含有量が上記下限より少ないと、ポリロタキサン(B)を配合することによる耐衝撃性、引裂強度や引張破断伸びなどの機械特性の向上効果を十分に得ることができず、上記上限よりも多いと、相対的に脂肪族ポリエステル系樹脂(A)及び/又は脂肪族芳香族ポリエステル系樹脂(C)量が低減することでバイオマス度が下がり、また結晶化時間が長くなるため成形性が悪くなる傾向がある。この観点から、本発明の脂肪族ポリエステル系樹脂(A)のポリロタキサン(B)の含有量は、ポリエステル系樹脂(A)及び/又はポリエステル系樹脂(C)100質量部に対して1質量部以上30質量部以下であることがより好ましく、3質量部以上20質量部以下であることがさらに好ましく、5質量部以上10質量部以下であることが特に好ましい。

40

【0103】

<その他の樹脂>

本発明のポリエステル系樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、ポリエステル系樹脂(A)及び/又はポリエステル系樹脂(C)やポリロタキサン(B)以外の樹脂、例えば芳香族ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリスチレン、ポリオレフィン、アクリル樹脂、アモルファスポリオレフィン、ABS、AS(アクリロニ

50

トリルスチレン)、ポリカプロラクトン、ポリアミド、ポリビニルアルコール、セルロースエステルなどの合成樹脂、ポリ乳酸、ポリヒドロキシアルカネートなどの生分解性樹脂などの1種又は2種以上を含有していてもよい。

【0104】

本発明のポリエステル系樹脂組成物が、これらのその他の樹脂を含有する場合、ポリエステル系樹脂(A)及び/又はポリエステル系樹脂(C)とポリロタキサン(B)とを含むことによる本発明の効果を有効に得るために、その他の樹脂の含有量は、ポリエステル系樹脂(A)及び/又はポリエステル系樹脂(C)とその他の樹脂との合計100質量部中に100質量部以下、特に50質量部以下であることが好ましい。

【0105】

<カルボジイミド化合物>

本発明のポリエステル系樹脂組成物は、主に大気中の水分等による加水分解を抑制する目的で、カルボジイミド化合物を含有してもよい。用いられるカルボジイミド化合物は、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)であり、このようなカルボジイミド化合物は、例えば触媒として有機リン系化合物又は有機金属化合物を用いて、イソシアネート化合物を70以上の温度で、無溶媒又は不活性溶媒中で脱炭酸縮合反応させることにより合成することができる。

【0106】

上記のカルボジイミド化合物の内、モノカルボジイミド化合物としては、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-nナフチルカルボジイミド等を例示することができる。これらの中では、工業的に入手が容易であるので、ジシクロヘキシルカルボジイミドやジイソプロピルカルボジイミドが好ましい。

またポリカルボジイミド化合物としては、例えば米国特許第2941956号明細書、特公昭47-33279号公報、J. Org. Chem. 28巻、p2069-2075(1963)、及びChemical Review 1981、81巻、第4号、p. 619~p. 621等に記載された方法により製造したものを用いることができる。

【0107】

本発明においては、ポリカルボジイミド化合物を用いてもよい。その重合度は、下限が2以上、好ましくは4以上であり、上限が通常40以下、好ましくは20以下である。この重合度が大きすぎると、組成物中における分散性が不十分となり、例えばインフレーションフィルムにおいて外観不良の原因になる場合がある。

【0108】

カルボジイミド化合物は、本発明のポリエステル系樹脂組成物の調製時に添加してもよいし、ポリエステル系樹脂(A)及び/又はポリエステル系樹脂(C)に練り込み、成形時に他の成分とドライブレンドすることによって樹脂組成物の全成分と混合して成形してもよい。あるいは、ポリエステル系樹脂(A)及び/又はポリエステル系樹脂(C)で高濃度のカルボジイミド化合物のマスターバッチを調製し、成形時にカルボジイミド化合物が所定濃度となるように、ポリエステル系樹脂(A)及び/又はポリエステル系樹脂(C)及びポリロタキサン(B)をドライブレンドして希釈してもよい。

【0109】

<その他の成分>

本発明のポリエステル系樹脂組成物には、滑剤、フィラー(充填剤)、可塑剤、帯電防止剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、染料、顔料、加水分解防止剤、結晶核剤、アンチブロッキング剤、耐光剤、可塑剤、熱安定剤、難燃剤、離型剤、防曇剤、表面ぬれ改善剤、焼却補助剤、滑剤、分散助剤、各種界面活性剤、スリッパ剤等の各種添加剤や、澱粉、セルロース、紙、木粉、キチン・キトサン質、椰子殻粉末、クルミ殻粉末等の動物/植物物質微粉末、或いはこれらの混合物が「その他の成分」として含まれていてもよい。また、本発明のポリエステル系樹脂組成物には、機能性添加剤として、鮮度保持剤、抗

10

20

30

40

50

菌剤等を配合することもできる。これらは、本発明の効果を損なわない範囲で任意に配合することができ、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して使用してもよい。

【0110】

これらのその他の成分の含有量は、通常、本発明のポリエステル系樹脂組成物の物性を損なわないために、混合する成分の総量が、本発明のポリエステル系樹脂組成物の総量に対して0.01質量%以上40質量%以下であることが好ましい。

【0111】

防曇剤はあらかじめポリエステル系樹脂組成物に練り込んでもよいし、成形後、成形品表面に塗布してもよい。使用する防曇剤は具体的には、炭素数4以上20以下の飽和又は不飽和脂肪族カルボン酸と多価アルコールのエステル系界面活性剤が好ましく用いられる。

スリップ剤としては、炭素数6~30の不飽和脂肪酸からなる不飽和脂肪酸アמיד、不飽和脂肪酸ビスアמידが挙げられるが、最も好ましくはエルカ酸アמידが挙げられる。

【0112】

アンチブロッキング剤としては、炭素数6~30の飽和脂肪酸アמיד、飽和脂肪酸ビスアמיד、メチロールアמיד、エタノールアמיד、天然シリカ、合成シリカ、合成ゼライト、タルク等が挙げられる。

【0113】

耐光剤としては具体的には、例えば、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1-オクチルオキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、2-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-n-ブチル-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)マロネート、2-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-n-ブチル-ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)マロネート、2-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチル-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)マロネート、2-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチル-ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)マロネート、テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、ミックسد(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル/トリデシル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、ミックسد(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル/トリデシル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、ミックسد{2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル/ , , ' , ' -テトラメチル-3,9-[2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン]ジエチル}-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、ミックسد{1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル/ , , ' , ' -テトラメチル-3,9-[2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン]ジエチル}-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、1,2-ビス(3-オキソ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)エタン、1-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-1,1-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジロキシカルボニル)ペンタン、ポリ[1-オキシエチレン(2,2,6,6-テトラメチル-1,4-ピペリジル)オキシスクシニル]、ポリ[2-(1,1,4-トリメチルブチルイミノ)-4,6-トリアジンジイル-(2,2,6,6-テトラ及び-4-ピペリジル)イミノヘキサメチレン-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]、N,N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン-2,4-ビス[N-ブチル-N-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)アミノ]-6-クロロ-1,3,5-トリアジン縮合物及びそのN-メチル化合物、コハク酸と1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキ

10

20

30

40

50

シ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジンとの重縮合物等が挙げられる。

【 0 1 1 4 】

これらの中で、ビス (1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) セバケート、2 - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - 2 - n - ブチル - ビス (1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) マロネートが特に好ましい。

【 0 1 1 5 】

紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サリチル酸系、シアノアクリレート系等の紫外線吸収剤の中で、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤が好ましく、具体的には、2 - [2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ビス (, - ジメチルベンジル) フェニル] - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - (4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 - イル) - 5 - ヘキシルオキシ - フェノールが挙げられる。

10

【 0 1 1 6 】

酸化防止剤としては、BHT (ジブチルヒドロキソトルエン)、2 , 2 ' - メチレンビス (4 - メチル - 6 - tert - ブチルフェノール)、ペンタエリスリトールテトラキス [3 - (3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、3 , 3 ' , 3 " , 5 , 5 ' , 5 " - ヘキサ - tert - ブチル - , ' , " - (メシチレン - 2 , 4 , 6 - トリイル) トリ - p - クレゾール、オクタデシル - 3 - (3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート、1 , 3 , 5 - トリス [(4 - tert - ブチル - 3 - ヒドロキシ - 2 , 6 - キシリル) メチル] - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 , 4 , 6 (1 H , 3 H , 5 H) - トリオン、1 , 3 , 5 - トリス (3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 , 4 , 6 (1 H , 3 H , 5 H) - トリオン、カルシウムジエチルビス [{ 3 , 5 - ビス (1 , 1 - ジメチルエチル) - 4 - ヒドロキシフェニル } メチル] ホスホネート、ビス (2 , 2 ' - ジヒドロキシ - 3 , 3 ' - ジ - tert - ブチル - 5 , 5 ' - ジメチルフェニル) エタン、N , N ' - ヘキサン - 1 , 6 - ジイルビス [3 - (3 , 5 - ジ - tert - ブチル) - 4 - ヒドロキシフェニル] プロピオンアミド等のヒンダードフェノール系酸化防止剤、トリデシルホスファイト、ジフェニルデシルホスファイト、テトラキス (2 , 4 - ジ - tert - ブチルフェニル) [1 , 1 - ビフェニル] - 4 , 4 ' ジイルビスホスフォナイト、ビス [2 , 4 - ビス (1 , 1 - ジメチルエチル) - 6 - メチルフェニル] エチルエステル亜リン酸、ビス (2 , 4 - ジ - tert - ブチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト等のリン系酸化防止剤、3 - ヒドロキシ - 5 , 7 - ジ - tert - ブチル - フラン - 2 - オンとキシレンの反応性生物等のラクトン系酸化防止剤、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート等の硫黄系酸化防止剤及びこれらの2種以上の混合物等が例示できる。この中でもヒンダードフェノール系酸化防止剤が好適に用いられる。

20

30

【 0 1 1 7 】

好ましいヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、イルガノックス 3 7 9 0、イルガノックス 1 3 3 0、イルガノックス 1 0 1 0、イルガノックス 1 0 7 6、イルガノックス 3 1 1 4、イルガノックス 1 4 2 5 W L、イルガノックス 1 0 9 8、イルガノックス H P 2 2 2 5 F L、イルガノックス H P 2 3 4 1、イルガフォス X P - 3 0 (以上、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)、スミライザー B B M - S (住友化学社製) が用いられる。最も好ましい酸化防止剤はイルガノックス 3 7 9 0 (1 , 3 , 5 - トリス [(4 - tert - ブチル - 3 - ヒドロキシ - 2 , 6 - キシリル) メチル] - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 , 4 , 6 (1 H , 3 H , 5 H) - トリオン)、イルガノックス 1 3 3 0 (3 , 3 ' , 3 " , 5 , 5 ' , 5 " - ヘキサ - tert - ブチル - , ' , " - (メシチレン - 2 , 4 , 6 - トリイル) トリ - p - クレゾール) が用いられる。

40

【 0 1 1 8 】

< ポリエステル系樹脂組成物の製造方法 >

本発明のポリエステル系樹脂組成物は、ポリエステル系樹脂 (A) 及び / 又はポリエステル系樹脂 (C) とポリロタキサン (B)、必要に応じて用いられるその他の樹脂やその

50

他の成分を混合することにより製造される。本発明のポリエステル系樹脂組成物は、ポリエステル系樹脂（A）及び／又はポリエステル系樹脂（C）とポリロタキサン（B）とが互いに混ざり合った状態であれば、本発明の効果を十分奏するが、ポリロタキサン（B）の特性を最大限に利用するため、あるいは樹脂同士の相溶性を高めるために、好ましくはポリエステル系樹脂（A）及び／又はポリエステル系樹脂（C）がポリロタキサン（C）の環状分子の官能基と反応し、ポリエステル系樹脂（A）及び／又はポリエステル系樹脂（C）とポリロタキサン（B）とが結合された状態となっていることが好ましい。

【0119】

このように、ポリエステル系樹脂（A）及び／又はポリエステル系樹脂（C）とポリロタキサン（B）とが結合された状態の本発明のポリエステル系樹脂組成物は、ポリエステル系樹脂（A）及び／又はポリエステル系樹脂（C）とポリロタキサン（B）とを熔融反応させる反応工程を行うことにより製造できる。

10

【0120】

この熔融反応工程は、ポリエステル系樹脂（A）及び／又はポリエステル系樹脂（C）及びポリロタキサン（B）と、必要に応じて用いられるその他の樹脂やその他の成分を、所定の割合で同時に、又は任意の順序で、タンブラー、V型ブレンダー、ナウターミキサー、パンバリーミキサー、混練ロール、押出機等の混合機により混合して好ましくは減圧状態で熔融混合することにより行われる。

【0121】

熔融反応工程で用いる熔融混練機については、減圧状態での混合を達成できる構成であれば二軸押出機もしくは単軸押出機の種別の如何を限定するものではないが、用いるポリエステル系樹脂（A）及び／又はポリエステル系樹脂（C）及びポリロタキサン（B）の特性に応じて熔融混練を達成する目的の下では二軸押出機がより好ましい。

20

【0122】

熔融混練時の温度は160～220 が好ましい。この温度範囲であれば、熔融反応に要する時間の短縮が可能になり、反応に必要なポリロタキサン（B）の量を抑制すると共に、樹脂の劣化に伴う色調の悪化等を防止することができ、また、耐衝撃性や耐湿熱性などの実用面での物理特性をより向上させることができる。同様の観点から、熔融混練温度は180～210 であることがより好ましい。

また熔融混練時間については、前記同様の樹脂劣化をより確実に回避するという観点から無用な長大化は回避されるべきであり、20秒以上20分以下が好ましく、より好ましくは30秒以上15分以下であり、これを満たすような熔融混練温度や時間の条件設定を行うことが好ましい。

30

【0123】

特に制限はないが、熔融反応工程における熔融反応を真空度30kPa以下という条件で行うことが好ましい。より好ましい真空度は25kPa以下、さらに好ましくは15kPa以下である。ここでいう真空度とは絶対圧力を表し、真空圧力計を読み取り、換算式（101kPa - （真空圧力計数値））により算出したものである。

【0124】

熔融反応工程を減圧下にて行い、その減圧条件を前記特定の範囲に制御することにより、熔融反応工程において、ポリエステル系樹脂（A）及び／又はポリエステル系樹脂（C）とポリロタキサン（B）との反応時に生じうる副生成物が取り除かれ易くなる。その結果、エステル交換反応が進行し易くなり、ポリエステル系樹脂（A）及び／又はポリエステル系樹脂（C）とポリロタキサン（B）との相溶性、結合性がより高いポリエステル系樹脂組成物を製造することが可能になる。

40

【0125】**[成形体]**

本発明のポリエステル系樹脂組成物は、汎用プラスチックに適用される各種成形法により成形することができる。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）、射出成形、押出成形や共押出成形（インフレ法やTダイ法によるフ

50

ィルム成形、ラミネート成形、パイプ成形、電線ノケーブル成形、異形材の成形)、熱プレス成形、中空成形(各種ブロー成形)、カレンダー成形、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。中でも、射出成形、押出成形、圧縮成形、又は熱プレス成形が好適に適用される。具体的な形状としては、フィルム、容器又は繊維への適用が好ましい。

【0126】

また、本発明のポリエステル系樹脂組成物を成形してなる本発明の成形体には、化学的機能、電気的機能、磁気的機能、力学的機能、摩擦ノ磨耗ノ潤滑機能、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、各種の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、フォトリソ処理、物理蒸着、化学蒸着、コーティング等)等が挙げられる。

10

【0127】

[用途]

本発明のポリエステル系樹脂組成物からなる本発明の成形体は、各種食品、薬品、雑貨等の液状物や粉粒物、固形物を包装するための包装用資材、農業用資材、建築資材等幅広い用途において好適に用いられる。その具体的な用途としては、射出成形品(例えば、生鮮食品のトレイ、ファーストフードの容器、野外レジャー製品等)、押出成形品(フィルム、例えば、釣り糸、漁網、植生ネット、保水シート等)、中空成形品(ボトル等)等が挙げられる。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、ステープル、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、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、医療用として手術系、縫合系、人工骨、人工皮膚、マイクロカプセル等のDDS、創傷被覆材等が挙げられる。

20

【0128】

更に、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等の自動車部品等に使用できる。中でも、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、育苗床、植木鉢等が挙げられる。本発明の成形体は、耐衝撃性、引裂強度や引張破断伸びなどの機械特性、生分解性等に優れたものであり、このうちフィルムの用途に用いられることが特に好ましい。

30

【実施例】

【0129】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例により限定されるものではない。

40

【0130】

[評価方法]

以下の実施例及び比較例における物性ないし特性の評価は次の方法により行った。

【0131】

<MFRの測定方法>

メルトフローレート(MFR)は、190、2.16Kg荷重で測定した。

【0132】

<実施例1~3及び比較例1における引張強さ、引張破断伸びの測定方法>

機械特性試験用ISO試験片について、ISO527-2(1993年)に準拠して試

50

験を実施した。

【0133】

<実施例1～3及び比較例1におけるノッチ付シャルピー衝撃強度の測定方法>

機械特性試験用ISO試験片についてISO179(2000年)に準拠してノッチ付シャルピー衝撃試験を実施し、ノッチ付シャルピー衝撃強度を得た。本試験では、ノッチ先端半径が0.25Rの試験片を用いて測定した。

【0134】

<実施例4,5及び比較例2における引裂強度の測定方法>

ISO6383-2(1983年)に準拠してエレメンルフ引裂強度を測定した。本発明における「引裂強度」とは「MD」(成形時樹脂の流れに平行な方向)及び「TD」(成形時樹脂の流れに垂直方向)のエレメンルフ引裂強度を示す。

10

【0135】

<実施例4,5及び比較例2における引張強さ、引張破断伸びの測定方法>

ISO527-3(1993年)に準拠した引張試験により、「MD」及び「TD」でそれぞれ測定した。

【0136】

<実施例4,5及び比較例2におけるパンクチャー衝撃強度の測定方法>

東洋精機社製打ち抜き衝撃試験機を用いて、幅110mm長さ1300mmのフィルムをサンプルとし、先端が直径25mmの半球状の形状をしたアームで直径50mmの穴を12点打ち抜き、パンクチャー衝撃強度を測定した。

20

【0137】

<実施例4,5及び比較例2における生分解性の試験方法>

インフレ成形した厚さ30 μ mのフィルムを、ISO527-3に準拠したダンベル形状に切り抜き、水分量20%RHの土を入れたポリエチレン製タッパー容器の土中に埋設し、ふたを閉めて40のイナートオープン中に2週間静置した。静置前後の重量変化を測定し、変化率を算出した。

【0138】

[使用原料]

以下の実施例及び比較例で用いた化合物の仕様は次の通りである。

【0139】

<脂肪族ポリエステル系樹脂(A-1)>

ポリブチレンサクシネート:PTTMCCBiochem社製、商品名:BioPBSTM FZ91PB、MFR:5g/10分、融点:114、弾性率:700MPa

30

【0140】

<脂肪族ポリエステル系樹脂(A-2)>

ポリブチレンサクシネートアジペート:PTTMCCBiochem社製、商品名BioPBSTM FD92PB、全ジカルボン酸に由来する繰返し単位中のコハク酸単位量:26モル%、MFR:5g/10分、融点:89、弾性率:300MPa

【0141】

<ポリロタキサン(B)>

変性ポリロタキサン:アドバンスト・ソフトマテリアルズ(株)製、商品名セルムスーパーポリマーSH3400P、環状分子:水酸基末端(ポリカプロラクトン変性)を有するシクロデキストリン、直鎖状分子:ポリエチレングリコール、全体の重量平均分子量:70万、直鎖状分子の重量平均分子量:3.5万

40

【0142】

<酸化防止剤>

フェノール系酸化防止剤:イルガノックス1010(BASF社製)

【0143】

[実施例1～3]

脂肪族ポリエステル系樹脂(A-1)および変性ポリロタキサン(セルムスーパーポリ

50

マーSH3400P)を表1に示す割合でブレンドし、レオ・ラボ(株)製 Micro 15ccTwinScrewCompounderを使用して、窒素雰囲気下、180にて15分間(900秒)混練を行った。

得られた混練樹脂のMFRを測定した。

また、得られた混練樹脂を金型温度40、シリンダー温度180にて射出成形し、機械特性試験用ISO試験片を得た。

得られた試験片について引張試験、ノッチ付シャルピー衝撃試験を実施した。

結果を表1に示す。

【0144】

[比較例1]

変性ポリロタキサンを添加しない以外は実施例1と同様にして試験片の作製および評価を行い、結果を表1に示した。

【0145】

【表1】

		単位	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
配合割合	脂肪族ポリエステル系樹脂(A-1)	質量部	100	100	100	100
	変性ポリロタキサン	質量部	1	5	10	—
混練条件	混練温度	°C	180	180	180	180
	混練時間	sec	900	900	900	900
評価結果	MFR	g/10min	5	6	6	5
	引張強さ	MPa	41.9	42.4	40.7	41.7
	引張破断伸び	%	250	270	280	240
	ノッチ付シャルピー衝撃強度	kJ/m ²	8.3	11.1	12.8	8.1

【0146】

[実施例4~5]

脂肪族ポリエステル系樹脂(A-2)および変性ポリロタキサン(セルムスーパーポリマーSH3400P)を表2に示す割合で用い、これらの合計100質量部に対して酸化防止剤0.02質量部をブレンドした後、真空ベントを設けた30mm二軸押出機((株)日本製鋼所製TEX-30 L/D=59.5)を使用して200にて熔融押出を行い、脂肪族ポリエステル系樹脂/ポリロタキサン複合ペレットを得た。なお、この時の押出機出口からのペレットの吐出速度は20kg/hであった。

得られた複合ペレットのMFRを測定した。

次いで、得られたペレットを温度60の熱風乾燥機で5時間乾燥した後、30mmインフレーション成形機((有)エンプラ産業製エンプラ-30)にてフィルムを成形した。成形条件は、樹脂温度150、ブロー比:2.5とした。得られたフィルムを各試験片サイズに打ち抜き、引裂試験、引張試験、パンクチャー衝撃試験、生分解性試験を実施し、結果を表2に示した。

【0147】

[比較例2]

変性ポリロタキサンを添加しない以外は実施例4と同様にして試験片の作製および評価を行い、結果を表2に示した。

【0148】

10

20

30

40

【表 2】

		単位	実施例4	実施例5	比較例2	
配合割合	脂肪族ポリエステル系樹脂(A-2)	質量部	95	90	100	
	変性ポリロタキサン	質量部	5	10	—	
混練条件	混練温度	°C	200	200	200	
	吐出速度	Kg/h	20	20	20	
評価結果	MFR	g/10min	6	6	5	
	引裂強度	MD	N/mm	3	3.4	2.4
		TD		7.1	7.4	4.7
	引張強さ	MD	MPa	34	34	41
		TD		39	32	39
	引張破断伸び	MD	%	560	600	700
		TD		860	760	810
	パンクチャー衝撃強度		J	4.7×10^3	5.6×10^3	1.7×10^3
生分解率		%	97	92	98	

10

20

【0149】

表1, 2より、本発明のポリエステル系樹脂組成物によれば、生分解性を損なうことなく、引張破断伸び、引裂強度、耐衝撃性等の機械特性を改善することができることが分かる。

フロントページの続き

(72)発明者 田中 智彦

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

Fターム(参考) 4J002 CF031 CF041 CF042 CF051 CF052 CF081 CF082 CH022 CH023 CH052
CH053 GA01 GG02 GL00
4J200 AA04 AA06 BA19 BA20 BA21 CA01 DA01 DA16 DA17 EA04
EA07 EA08 EA21