

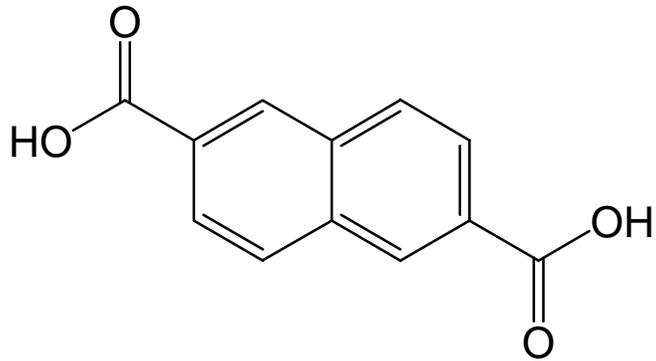
合成樹脂の一般的な知見(製造法、添加剤) について

ーポリエチレンナフタレートに関わるものー

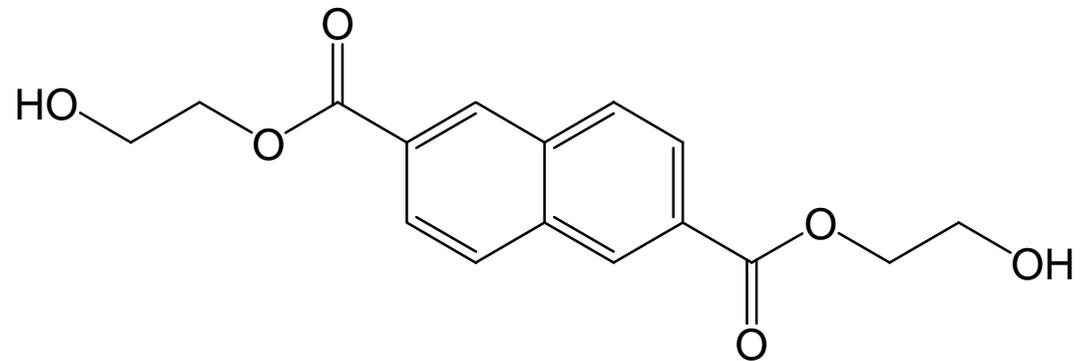
(独)産業技術総合研究所
環境化学技術研究部門
循環型高分子グループ グループ長
国岡 正雄

食品安全委員会 第21回器具・容器包装専門調査会 平成25年1月24日

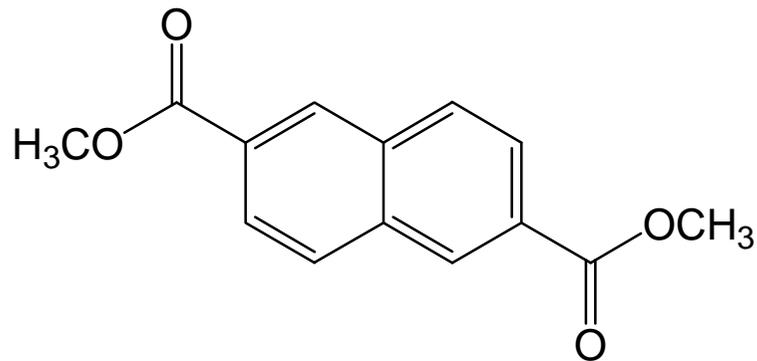
ポリエチレンナフタレート(PEN)関連化合物



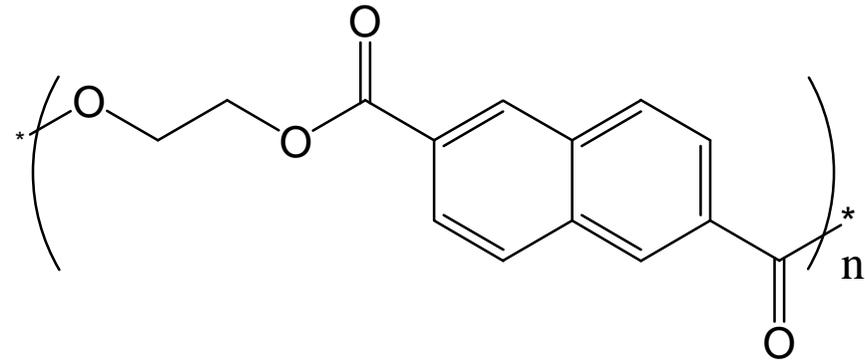
2,6-ナフタレンジカルボン酸(NDC)



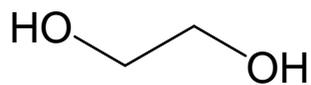
ビスヒドロキシエチレンナフタレート(BHEN)



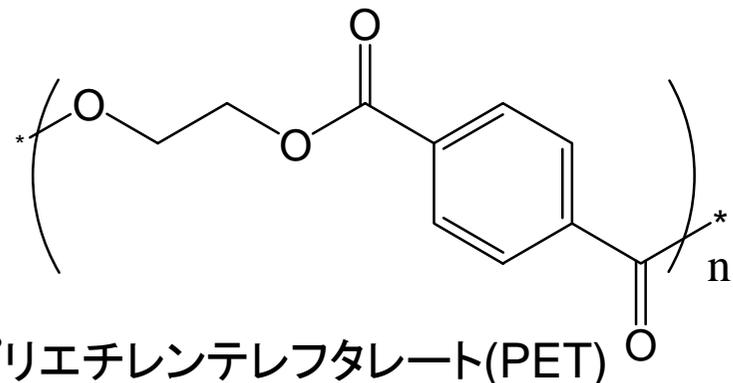
2,6-ジメチルナフタレート(DMNDC)



ポリエチレンナフタレート(PEN)

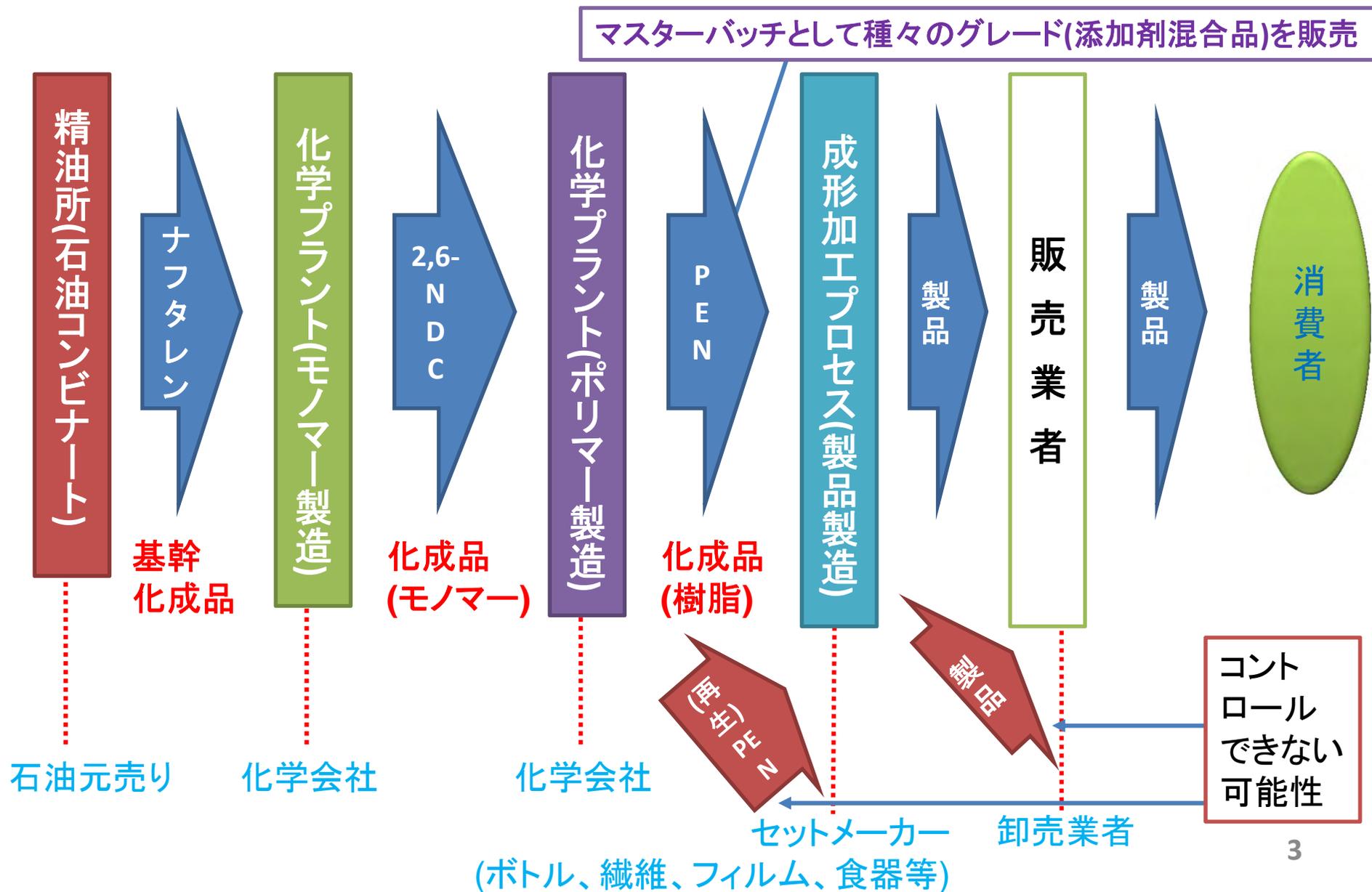


エチレングリコール(EG)

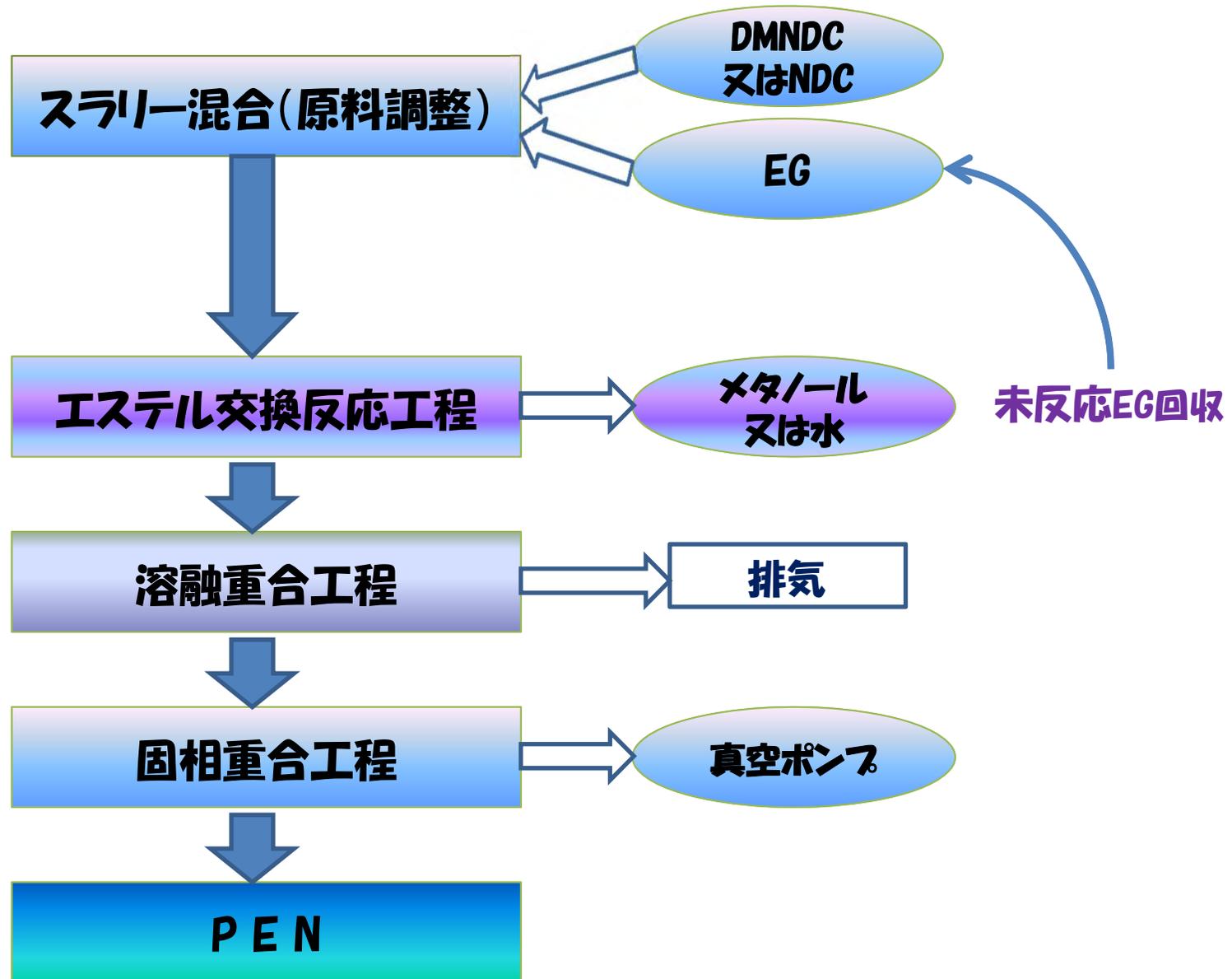


ポリエチレンテレフタレート(PET)

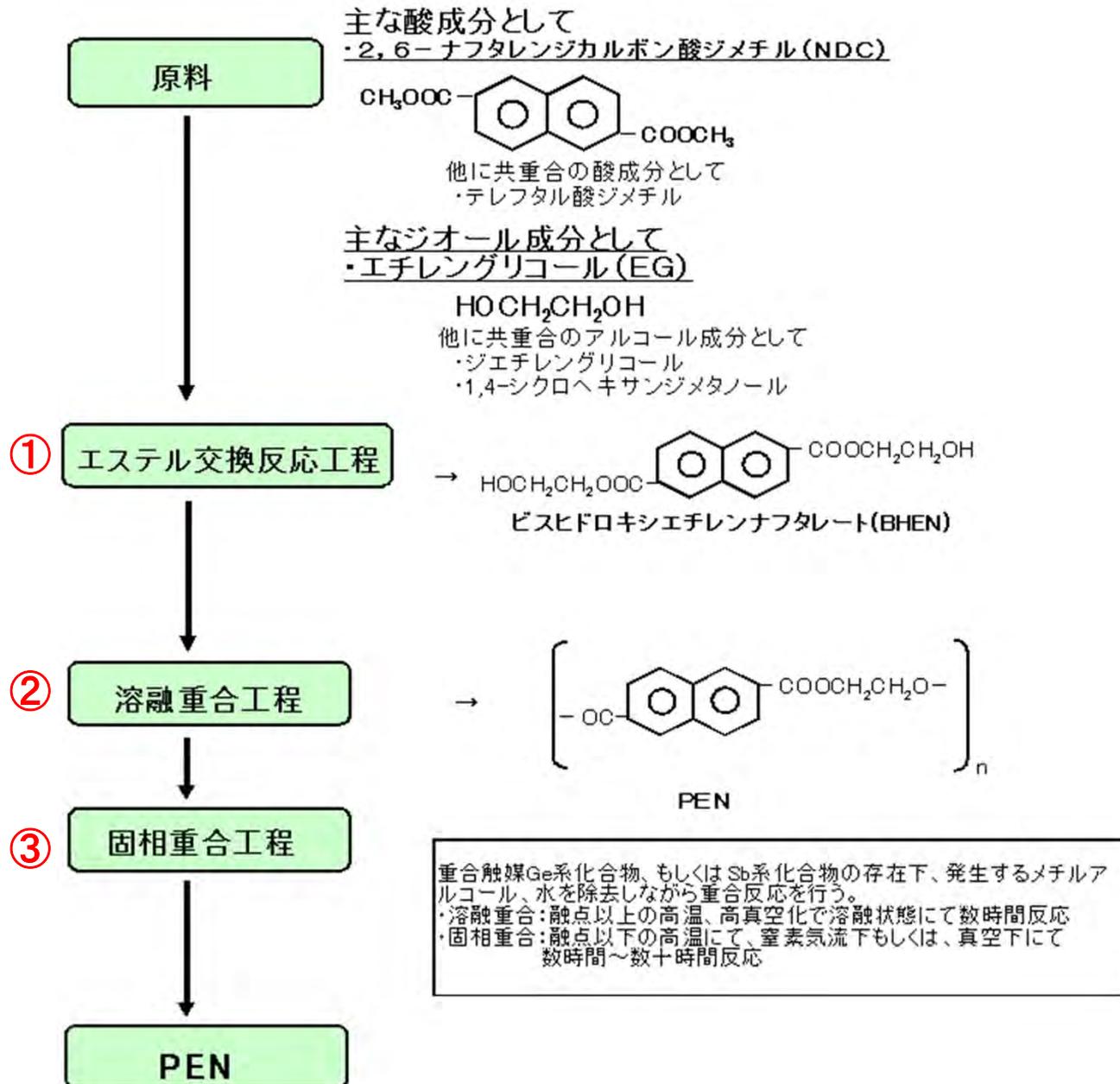
樹脂における原料から、マスターバッチ、製品までの流れ



PENの製造工程



PENの製造工程



PETの製造プラント



PENの製造方法

エステル交換法

ジメチルナフタレート(例えば2, 6-ジメチルナフタレート)とエチレングリコールを原料とする。PENフィルムは、従来は、こちらの方法が優勢。こちらの方法の方が、下法に比べ金属触媒を多めに使用。



直接重合法

ナフタレンジカルボン酸(例えば2, 6-ナフタレンジカルボン酸)とエチレングリコールを原料とする。



それぞれについて回分式製造法と連続式製造法とがある。

最近、2, 6-ナフタレンジカルボン酸の純度アップに伴い製造コストの安い直接重合法の検討が活発になってきた。

重合触媒について

PETの重合触媒には、アンチモン系(主に国外)、ゲルマニウム系(主に国内)の触媒がもちいられているがアンチモン系は、今後の環境対応性が課題となっており、ゲルマニウム系は価格面で問題となっていた。

上記の解決を目指して、チタン系の開発が進められている。チタン系は、活性が高すぎるために、黄色に変化することがあったが、活性を調整し、リン化合物を添加することにより、最適な触媒が開発されている。チタン系触媒をもちいたPETは上市されている。PENについては、未確認。

一般的に、触媒の量は、100ppmオーダー。つまり、1トンの樹脂あたり、100g。樹脂から、触媒を除くプロセス(脱灰)は、ポリエステルでは行わない。また、この量が全量、樹脂に接する溶液中に溶出するわけでも無い。

PET触媒残留評価(全量中、溶出試験)

Table 5 Content of Sb and Ge in bottles made of PET (n=5)

Bottles for imported mineral water	Sb ($\mu\text{g/g}$)	Ge ($\mu\text{g/g}$)	Cd ($\mu\text{g/g}$)	Pb ($\mu\text{g/g}$)
	Mean \pm SD	Mean \pm SD	Mean \pm SD	Mean \pm SD
A	138 \pm 6.2	<1	<1	<3
B	132 \pm 3.1	<1	<1	<3
C	142 \pm 4.6	<1	<1	<3
D	198 \pm 7.5	<1	<1	<3
E	194 \pm 3.9	<1	<1	<3
Bottles for domestic soft drink				
F	<2	33 \pm 1.8	<1	<3
G	<2	44 \pm 2.6	<1	<3
I	<2	46 \pm 1.7	<1	<3
J	<2	41 \pm 2.5	<1	<3
K	<2	29 \pm 1.0	<1	<3
L	<2	50 \pm 2.6	<1	<3
M	153 \pm 4.4	<1	<1	<3
O	144 \pm 4.3	<1	<1	<3
P	165 \pm 3.9	<1	<1	<3
Q	<2	28 \pm 0.3	<1	<3
R	130 \pm 3.0	<1	<1	<3
Bottles for soysource,cooking-sake and shochu				
S	<2	42 \pm 0.7	<1	<3
T	<2	36 \pm 1.0	<1	<3
U	140 \pm 2.0	<1	<1	<3
V	128 \pm 2.7	<1	<1	<3
W	<2	28 \pm 0.1	<1	<3

マイクロウェーブ酸分解法により前処理し、ICP-AES法により測定

坂本、金子、PETボトルとそのリサイクル製品に含まれるSbおよびGeの定量、
環境化学、17(1), 1-6(2007)

PETボトル、10試料の溶出試験(4%酢酸、60°C、30分)では、
Sb; < 0.2 ng/mL、Ge; < 0.4 ng/mL (池辺ら、大阪府立公衛研所報、42, 25-29(2004))

PETボトル中の水 Sb; 112 – 375 ng/L

(W. Shotyk et al., J. Environ. Monit., 8, 288-292(2006))

WHOの飲料水のガイドライン20 $\mu\text{g/L}$ を下回る

特許中に記載のあるPEN重合の触媒

特許番号	発明の名称	触媒、他(特徴的な物質)
特開2010-100776	ポリエステル組成物及びボトル	トリメリット酸チタン、二酸化ゲルマニウム球状シリカ
特開2009-150017	製糸性向上ポリエステル繊維	トリメリット酸チタン
特開2009-108280	2,6-ポリエチレンナフタレート樹脂組成物の製造方法	複雑なリン化合物、硫酸マグネシウム、多価カルボン酸および／またはヒドロキシカルボン酸および／または含窒素カルボン酸がキレート剤とするチタン錯体
特開2006-176917	ポリエステルモノフィラメント	複雑なテトラアルコキサイドチタンおよび／またはテトラフェノキサイドチタン
特開平9-188751	ポリエチレンナフタレートの製造方法	酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム(エステル交換触媒) トリメチルフォスフェート、三酸化アンチモン(重縮合触媒)
特開平6-41281	ポリエチレンナフタレートの製造方法	二酸化ゲルマニウム

「ポリエチレンナフタレート」、「触媒」での検索結果(186件中の一部、ランダム抜き取り)
これらの技術が、特許成立、実用化、重要技術化していることを示しているわけではない。
現状との技術との比較(優劣)を示すものでもない。単なる特許記載(一部)の例示である。

用途が異なれば添加剤の添加状況が異なる

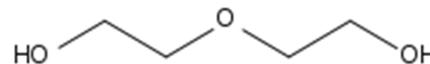
製膜速度を速めフィルムの生産性を上げようとする、未固化シートへの電荷析出量が少なくなり、ひいては冷却ドラムとの密着が悪化し表面に畳目状や、ピンホール状の凹凸が出来てしまう。このようなシートを延伸処理して得られるフィルムは表面の平坦性が悪く、特に写真用としては使用に耐えない。

この現象は、エステル交換反応の触媒として金属化合物を多量に使用するエステル交換法のPENに比べ、エステル化反応に金属触媒を使用しない直接重合法に顕著に現れる。PENの製造工程にアルカリ金属化合物やアルカリ土類化合物を添加し、電荷析出量を増し静電密着性を改善しようとする試みもなされている。

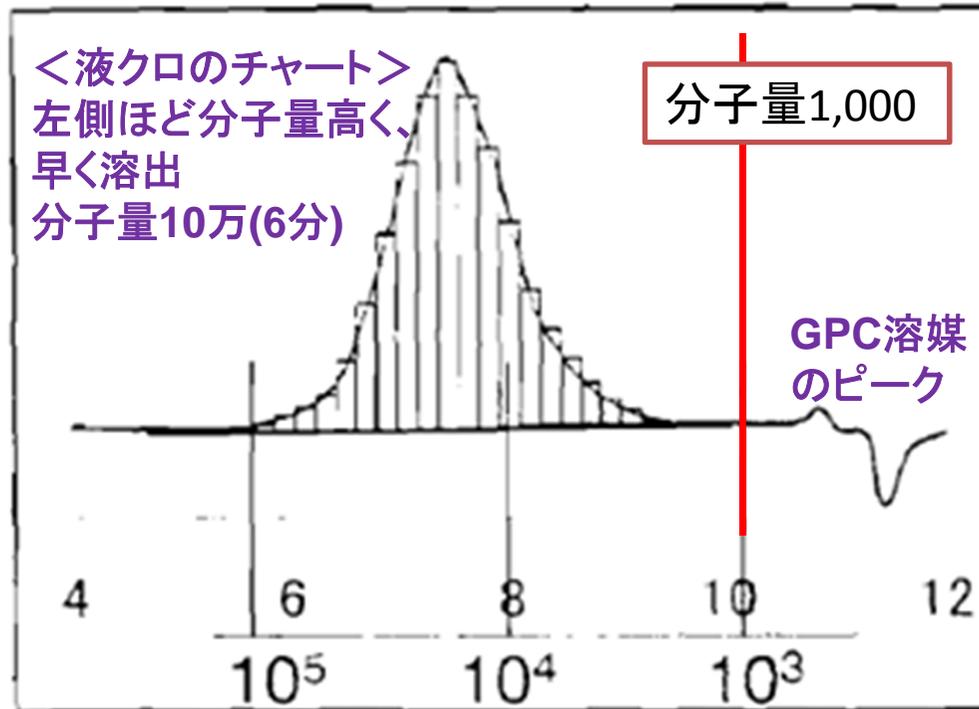
フィルム用途の配合例(この配合比に限定されない。数種類の実施例記載有り)

- ・酢酸マグネシウム(エチレングリコールに対して、0.009質量%)
- ・リン酸(エチレングリコールに対して、0.016質量%)
- ・1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン(エチレングリコールに対して、0.028質量%)
- ・二酸化ゲルマニウム(ポリマー1トンあたり、0.86g)

本特許では、生成PEN中のジエチレングリコールユニットを測定 EGユニットに対して1.1モル%



分子量について(オリゴマー、モノマーの残留)



本GPCチャートはPENサンプルではない。一般的な高分子。

EGの分子量 62
(ポリマー中のユニット60)

NDCの分子量 210
(ポリマー中のユニット176)

EG-NDC; 254
大体、4ユニットで分子量1,000

分(液クロでの溶出時間)
分子量(標準物質から決定)

ゲル浸透クロマトグラフ(GPC) 測定の場合、測定溶媒にサンプルが溶解しなければ測定(検知)することが出来ない。低分子量のモノマーオリゴマーは水溶性の場合があるが、GPC溶媒(有機溶媒、例えばテトラヒドロフラン等)に溶解せず、測定できない場合がある。

化審法では、分子量1000未満成分が1%未満であり、種々条件で安定性が担保されれば、分解性や蓄積性、スクリーニング毒性等の評価が免除。

樹脂の添加剤について

高分子材料を製品として実際に使用する場合、ポリマーのみを成形加工して材料とすることはほぼ出来ない。実際のプラスチック製品には多くの添加剤が混じっており、時にその量は、50%を超える場合もある。

添加剤を多用する理由としては

- ①ポリマーそのものの性質だけでは、使用環境条件に耐えない場合が多い。
- ②ポリマーの性質により、多様化したニーズに対応するためには、多くの品種(グレード)が必要となり、むしろ加える添加剤を変えることにより、その性質をコントロールすることにより、多様性に対応している。
- ③プラスチック製品の美しさとして、感触、色感などが重要なファクターになっている。

プラスチック配合剤の種類と役割

・滑剤

熱可塑性樹脂を加熱成形加工するとき、金型の金属面との粘着防止、材料同士の粘着防止、熔融材料の流動性の改良、金属面との摩擦熱の減少のために添加する添加剤。

・橋かけ剤

ポリマーの分子同士を短い分子で橋かけ反応をする添加剤で、強度があがり、流動性が低下。

・酸化防止剤

製造工程中、使用中に酸化劣化を防ぐために加える添加剤。ポリマー材料中には、熱や光によって一部分が分解して、活性の強い遊離基が発生する。この遊離基は酸素と結合し、過酸化物を経て、ヒドロパーオキサイドになる。これがポリマーの劣化を進行させる。遊離基に水素を与えて、安定化させる物質を酸化防止剤として添加する。これらの物質の例としては、フェノール、ヒドロキノン誘導体、アミン類などがある。複数種類添加することもある。

・紫外線吸収剤

紫外線によって、ポリマーは劣化する。これを防ぐために紫外線を吸収する物質を混合する。分子吸光係数が大きく、吸収波長領域が300 – 400 nmであり、光や熱に安定で、相溶性が良好な物質が使われる。例としては、サリチル酸誘導体、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系などの化合物が用いられる。

・充填剤

増量や増容して製品のコストを低下させたり、発熱量を低下させたりする目的で添加する化合物。

・強化剤、補強剤

プラスチックの機械的性質(硬さ、伸び、寸法安定性、耐摩耗性)、電氣的性質(導電性、電気絶縁性)、熱伝導性、耐熱性、耐薬品性などの改良や向上を目的として添加する物質。

・可塑剤

熱可塑性合成樹脂に加えて柔軟性や対候性改良する添加薬品類。添加物を加えることでアモルファス状態の温度帯を広げ低温でも脆弱性が現れないようにしたり、柔軟性を増大させ、希望の温度特性・物理特性を持った樹脂に調合する。フタル酸エステル、アジピン酸エステル、リン酸エステル等がある。

・帯電防止剤

静電気の発生、蓄積を防止する目的で加える主に界面活性剤。

・難燃剤、耐炎剤

プラスチックは、石油と成分がほとんど同じで燃えやすいものが多く、燃えては困るような製品には、難燃、耐炎加工することが義務づけられています。ハロゲン化リン酸エステルなどが用いられる。

・発泡剤

発泡ポリスチレンや発泡ポリエチレンなどの断熱材、クッション材、パッキン材、包装材、などに広く利用される。生成方法としては、①重縮合時に発生するガスを利用する化学反応法、②炭酸ガスや窒素ガスを機械的に圧入する気体圧入法、③液化ガスあるいは低沸点溶剤を混入させて溶剤を気化させる溶剤揮散法、④発泡性の薬剤を添加して化学的に分解させる発泡剤分解法がある。④の場合に炭酸水素ナトリウム(重曹)などの発泡剤を添加する。

・防かび剤

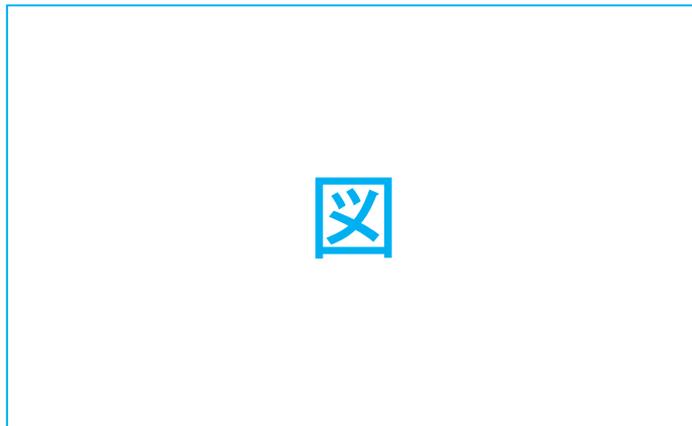
プラスチックには、カビが発生する。プリント基板やスライドのホルダーなどカビが生えては困る用途に使うプラスチックには防かび剤(有機水銀化合物、有機硫黄化合物、フェノール系化合物)が用いられる。

・顔料

プラスチック類の多くは無色透明かあるいは乳白色なので、自由に着色することが出来る。これらの着色には、多くの種類の無機顔料や有機顔料が使われる。

以上のように、プラスチック製品には、多くの添加剤が使用される。その中には、有毒なものや、自然界で分解されないものも多くある。

食器の特許(内子、外子 他)



多層食器

特開2001-354221(B社、C社)

【課題】

食品色素等に対する耐着色性に優れると共に、耐沸騰水および耐アルカリ水煮沸性に優れた食器を提供する。

【解決手段】

内側部材(1)の主たる成分がポリエチレンナフタレート、外側部材(2)がポリエチレンナフタレートと芳香族ポリスルホン系樹脂の樹脂組成物からなる多層食器。

回収PENによる成形品 特開2010-13489 (C社出願)

【解決手段】回収ポリエチレンナフタレート100重量部に対し、ポリカーボネート系樹脂、ポリブチレンテレフタレート、ポリエステル系改質剤から選ばれた樹脂成分5～30重量部を混合した組成物からなる樹脂製成形品。回収ポリエチレンナフタレートには、50重量%未満の他の樹脂が含有されていてもよい。

一般の化学物質(低分子量)と 合成樹脂(高分子量)の異なる点

低分子量化成品

- ・そのものの安全性(環境中での変化物も含む)を評価すればいい。

高分子量樹脂

- ・一部の高分子、水溶性の高分子で、カチオン性基(-NH₃⁺等)があるもの等が毒性をもつ。
- ・分子量1,000以上(800以上では、人体への蓄積性、毒性の報告は無い)の水溶性でないポリマーは、一般的に無害(生体への影響が無い)
- ・モノマーに毒性のあるもの、高分子鎖から徐々に分解され、放出されて毒性、蓄積性を示すものがある。
- ・残留モノマー、オリゴマー、添加剤、触媒が問題となり、その組み合わせは、製品用途によって、無限の組み合わせがある。
- ・異種ポリマーを改質のために、ブレンドして用いる場合がある。

ポリ乳酸(2005年食品健康影響評価) について

- ポリ乳酸はシンプル
 - 1, 2社しか作っていない
 - 触媒が一種類(オクチル酸スズ)
 - モノマー(乳酸、ラクチド)の安全性が確認済み
 - 生分解等、環境低負荷(安全サイド)の用途開発が中心。容器・包装材料用途中心。(一部、耐久性材料に)。機能性工業材料の用途が無かったので、特殊配合グレードが無い。
 - 基本的に添加剤が明確(環境低負荷を主張するために明示されている場合が多い)
 - 安定剤を混合しない(生分解を視野に入れているので)場合が多い。