

(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2006-298949
(P2006-298949A)

(43) 公開日 平成18年11月2日(2006.11.2)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 67/04 (2006.01)	CO8L 67/04 ZBP	4J002
CO8K 5/09 (2006.01)	CO8K 5/09	4J200
CO8K 5/42 (2006.01)	CO8K 5/42	
CO8K 5/435 (2006.01)	CO8K 5/435	
CO8L 3/00 (2006.01)	CO8L 3/00	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2005-117791 (P2005-117791)	(71) 出願人	000222118 東洋インキ製造株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番13号
(22) 出願日	平成17年4月15日 (2005.4.15)	(72) 発明者	内田 信幸 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋 インキ製造株式会社内
		(72) 発明者	吉岡 淳一 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋 インキ製造株式会社内
		Fターム(参考)	4J002 AB042 CF002 CF181 EF096 EV236 EV346 FD090 FD206 GG01 GK00 GM00 GN00 GQ00 4J200 AA04 AA06 AA27 BA03 BA05 BA07 BA14 BA37 CA01 CA02 DA00 DA24 DA28 EA10 EA20 EA22

(54) 【発明の名称】 乳酸系樹脂用樹脂組成物及びその利用

(57) 【要約】

【課題】 成形性、耐熱性、生産性が良好な乳酸系樹脂成形品を提供すること。

【解決手段】 乳酸系樹脂(A)と、一般式(1)で示される化合物とを含む乳酸系樹脂用樹脂組成物。

一般式(1)

【化5】



(式中、Qは置換基を有していてもよい複素環、または置換基を有していてもよい芳香族多環、または置換基を有していてもよいアントラキノンを表し、Aは直接結合、または-O-、-SO₂-、-CO-、-S-、-CONH-、-SO₂NH-で置換されてもよい炭素数1~20で構成された、アルキレン基、アルケニレン基、あるいはアリーレン基を表し、Zは-SO₃M、-COOMを表し、Mは1~3価のカチオンの一当量を表し、nは1~4の整数を表す。)

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

乳酸系樹脂 (A) と、一般式 (1) で示される化合物とを含む乳酸系樹脂用樹脂組成物。
一般式 (1)

【化 1】



10

(式中、Qは置換基を有していてもよい複素環、または置換基を有していてもよい芳香族多環、または置換基を有していてもよいアントラキノンを表し、Aは直接結合、または -O-、-SO₂-、-CO-、-S-、-CONH-、-SO₂NH- で置換されてもよい炭素数 1 ~ 20 で構成された、アルキレン基、アルケニレン基、あるいはアリーレン基を表し、Zは -SO₃M、-COOM を表し、Mは 1 ~ 3 価のカチオンの一当量を表し、nは 1 ~ 4 の整数を表す。)

【請求項 2】

熱可塑性ポリエステル樹脂、澱粉、変性澱粉からなる群から 1 種以上選択される樹脂 (B) と、一般式 (1) で示される化合物とを含む乳酸系樹脂用樹脂組成物。

20

【請求項 3】

乳酸系樹脂 (A) と、熱可塑性ポリエステル樹脂、澱粉、変性澱粉からなる群から 1 種以上選択される樹脂 (B) と、一般式 (1) で示される化合物とを含む乳酸系樹脂用樹脂組成物。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 いずれか記載の乳酸系樹脂組成物を用いて得られる成形品であって、一般式 (1) で示される化合物が 0.01 ~ 50 重量% である乳酸系樹脂成形品。

【請求項 5】

一般式 (1) で示される化合物を用いる乳酸系樹脂の結晶化促進方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、乳酸系樹脂用樹脂組成物及び前記樹脂組成物を用いて得られる乳酸系樹脂成形品に関する。また、本発明は、乳酸系樹脂の結晶化を促進させる方法に関する。

【背景技術】

【0002】

熱可塑性樹脂は比較的安価で軽量、耐蝕性や加工性に優れていることから、今日では機械部品、精密部品、電気・電子機器部品、日用雑貨類、工業部品、繊維などその用途展開は多岐にわたっている。

40

近年、従来 of 熱可塑性樹脂の特徴に加え、微生物によって最終的に水と二酸化炭素に分解される微生物崩壊性の樹脂が広く市場に展開されてきている。微生物崩壊性樹脂は自然界に廃棄前は耐蝕性を有するが、廃棄後は自然界の微生物により最終的に水と二酸化炭素にまで分解される。よって微生物崩壊性樹脂は、従来 of 難分解性の高分子樹脂と比較して自然循環型の素材であり、環境負荷軽減の観点から今後益々の需要増加が見込まれている。

【0003】

非石化資源を原料とした代表的な微生物崩壊性樹脂であるポリ乳酸は、優れた透明性や加工性でフィルムや繊維等でその用途を拡大している。また、ポリ乳酸は結晶性樹脂なの

50

で、結晶化度を上げることで耐熱性の向上を図ることができるが、結晶化速度が遅いため、例えば射出成形において成形金型を結晶化可能な温度に設定し、一定時間アニーリングすることによって結晶化させているが、このアニーリング時間が長いという問題があった。このためひとつの成形品において結晶化状態がばらついたり、結晶化可能な温度でアニーリングしても成形品が変形しやすかったり、生産コストの上昇等、乳酸系樹脂の普及を妨げる大きな要因となっている。

【0004】

特許文献1では結晶化剤として乳酸カルシウム等の乳酸塩や安息香酸塩が開示されているが、それだけでは結晶化が不十分のため、更にアニーリング工程が必要であった。

【0005】

特許文献2では、結晶化剤としてタルク、シリカ、乳酸カルシウム等を使用して射出成形を試みたが、結晶化速度が遅い上、成形品が脆いため、耐熱性や耐衝撃性が低かった。

特許文献3で結晶化剤としてポリグリコール酸及びその誘導体を使用しているが、特許文献2の記載と矛盾があり技術的内容を正確に判断できない。

【0006】

特許文献4には、植物系ワックスを混合溶解し、結晶化させながら成形する技術が開示されているが、結晶化しても成形品の脱型が容易ではなく生産効率が悪い上、成形品の剛性が低かった。

【0007】

【特許文献1】特表平6-504799号公報

【特許文献2】特開平8-193165号公報

【特許文献3】特開平4-220456号公報

【特許文献4】特開平11-106628号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、優れた成形性及び耐熱性を有する乳酸系樹脂成形品を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは前記した課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明に到ったものである。

即ち、(1)乳酸系樹脂(A)と、一般式(1)で示される化合物とを含む乳酸系樹脂用樹脂組成物である。

一般式(1)

【化2】



(式中、Qは置換基を有していてもよい複素環、または置換基を有していてもよい芳香族多環、または置換基を有していてもよいアントラキノンを表し、Aは直接結合、または-O-、-SO₂-、-CO-、-S-、-CONH-、-SO₂NH-で置換されてもよい炭素数1~20で構成された、アルキレン基、アルケニレン基、あるいはアリーレン基を表し、Zは-SO₃M、-COOMを表し、Mは1~3価のカチオンの一当量を表し、nは1~4の整数を表す。)

【0010】

(2)熱可塑性ポリエステル樹脂、澱粉、変性澱粉からなる群から1種以上選択される

10

20

30

40

50

樹脂 (B) と、一般式 (1) で示される化合物とを含む乳酸系樹脂用樹脂組成物である。

【0011】

(3) 乳酸系樹脂 (A) と、熱可塑性ポリエステル樹脂、澱粉、変性澱粉からなる群から1種以上選択される樹脂 (B) と、一般式 (1) で示される化合物とを含む乳酸系樹脂用樹脂組成物である。

【0012】

(4) 請求項1~3いずれか記載の乳酸系樹脂組成物を用いて得られる成形品であって、一般式 (1) で示される化合物が0.01~50重量%である乳酸系樹脂成形品である。

【0013】

(5) 一般式 (1) で示される化合物を用いる乳酸系樹脂の結晶化促進方法である。

【発明の効果】

【0014】

本発明の乳酸系樹脂用樹脂組成物は、乳酸系樹脂 (A) と、一般式 (1) で示される化合物とを含むので、成形品製造の際に乳酸系樹脂の結晶化が促進できる。

【0015】

本発明の乳酸系樹脂用樹脂組成物は、熱可塑性ポリエステル樹脂、澱粉、変性澱粉からなる群から1種以上選択される樹脂 (B) と、一般式 (1) で示される化合物とを含むので、成形品製造の際に乳酸系樹脂の結晶化が促進できる。

【0016】

本発明の乳酸系樹脂用樹脂組成物は、乳酸系樹脂 (A) と、熱可塑性ポリエステル樹脂、澱粉、変性澱粉からなる群から1種以上選択される樹脂 (B) と、一般式 (1) で示される化合物とを含むので、成形品製造の際に乳酸系樹脂の結晶化が促進できる。

【0017】

上記乳酸系樹脂用樹脂組成物を用いて得られる本発明の成形品は、一般式 (1) で示される化合物が0.01~50重量%なので、成形性及び耐熱性が良好である。

【0018】

本発明の乳酸系樹脂の結晶化促進方法は、一般式 (1) で示される化合物を用いるので、乳酸系樹脂の成形加工工程が短縮でき生産性が優れると共に成形品の成形性及び耐熱性が良好である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

< 乳酸系樹脂 (A) >

本発明で用いられる乳酸系樹脂 (A) は、ポリ乳酸ホモポリマーの他、ポリ乳酸コポリマーを含む。また、ポリ乳酸ホモポリマー及び/又はポリ乳酸コポリマーを主体とするブレンドポリマーであっても良い。

【0020】

乳酸系樹脂 (A) の重量平均分子量 (Mw) は、GPC分析によるポリスチレン換算で5万~50万が好ましく、10万~25万が更に好ましい。重量平均分子量が5万未満では実用上必要な物性が得られない場合があり、一方、重量平均分子量が50万を超えると、成形性不良になり易い場合がある。

【0021】

また、乳酸系樹脂 (A) におけるL-乳酸単位及びD-乳酸単位の構成モル比L/Dは、100/0~0/100のいずれであっても良いが、高い融点を得るにはL-乳酸またはD-乳酸のいずれかの単位を75モル%以上、更に高い融点を得るにはL-乳酸またはD-乳酸のいずれかの単位を90モル%以上含むことが好ましい。

【0022】

ポリ乳酸コポリマーは、乳酸モノマー又はラクチドと共重合可能な他の成分とが共重合されたものである。他の成分としては、2個以上のエステル結合形成性の官能基を持つジカルボン酸、多価アルコール、ヒドロキシカルボン酸、ラクトン等及びこれらの構成成分

10

20

30

40

50

より成る各種ポリエステル、各種ポリエーテル、各種ポリカーボネート等が挙げられる。

【0023】

ジカルボン酸の例としてコハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸等が挙げられる。

【0024】

多価アルコールの例としてビスフェノールにエチレンオキサイドを付加反応させたものなどの芳香族多価アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、オクタジオール、グリセリン、ソルビタン、リメチロールプロパン、ネオペンチルグリコール等の脂肪族多価アルコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のエーテルグリコール等が挙げられる。

10

【0025】

ヒドロキシカルボン酸の例としてグリコール酸、ヒドロキシブチルカルボン酸、その他特開平6-184417号公報に記載されているもの等が挙げられる。

【0026】

ラクトンとしてグリコリド、 ϵ -カプロラクトングリコリド、 ϵ -カプロラクトン、 γ -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -又は ϵ -ブチロラクトン、ピバロラクトン、 γ -バレロラクトン等が挙げられる。

【0027】

本発明で用いられる乳酸系樹脂(A)は、従来公知の方法で合成されるものである。すなわち特開平7-33861号公報、特開昭59-96123号公報、高分子討論会予稿集第44巻、3198-3199頁に記載のような乳酸モノマーからの直接脱水縮合、又は乳酸環状二量体ラクチドの開環重合によって合成することができる。

20

【0028】

直接脱水縮合を行う場合、L-乳酸、D-乳酸、DL-乳酸、又はこれらの混合物のいずれの乳酸を用いても良い。また、開環重合を行う場合においてもL-ラクチド、D-ラクチド、DL-ラクチド、meso-ラクチド、又はこれらの混合物いずれのラクチドを用いても良い。

【0029】

ラクチドの合成、精製及び重合操作は、例えば米国特許4057537号明細書、公開欧州特許出願第261572号明細書、Polymer Bulletin, 14, 491-495 (1985)及びMakromol Chem, 187, 1611-1628 (1986)等の文献に様々に記載されている。

30

【0030】

この重合反応に用いる触媒は特に限定されるものではなく、公知の乳酸重合用触媒を用いることができる。例えば乳酸スズ、酒石酸スズ、ジカプリル酸スズ、ジラウリル酸スズ、ジパルミチン酸スズ、ジステアリン酸スズ、ジオレイン酸スズ、 α -ナフトエ酸スズ、 β -ナフトエ酸スズ、オクチル酸スズ等のスズ系化合物、粉末スズ、酸化スズ； 亜鉛末、ハロゲン化亜鉛、酸化亜鉛、有機亜鉛系化合物； テトラプロピルチタネート等のチタン系化合物； ジルコニウムイソプロポキシド等のジルコニウム系化合物； 三酸化アンチモン等のアンチモン系化合物； 酸化ビスマス(III)等のビスマス系化合物； 酸化アルミニウム、アルミニウムイソプロポキシド等のアルミニウム系化合物等を挙げることができる。

40

【0031】

これらの中でも、スズ又はスズ化合物からなる触媒が活性の点から特に好ましい。これらの触媒の使用量は、例えば開環重合を行う場合、ラクチドに対して0.001~5重量%程度が好ましい。

【0032】

重合反応は上記触媒の存在下、触媒種によって異なるが、通常100~220の温度で行うことができる。また、特開平7-247345号公報に記載のような2段階重合を

50

行うことも好ましい。

【0033】

本発明において、乳酸系樹脂(A)は、乳酸系樹脂用樹脂組成物においては基材樹脂として、乳酸系樹脂成形品においては希釈樹脂として用いられる。

【0034】

<樹脂(B)>

本発明における樹脂(B)は、熱可塑性ポリエステル樹脂、澱粉、変性澱粉からなる群から1種以上選択されたものである。

熱可塑性ポリエステル樹脂としては、脂肪族ポリエステル系樹脂の他、芳香族ポリエステル、微生物または植物より合成されたポリエステル樹脂等が挙げられる。

10

【0035】

澱粉または変性澱粉としては、とうもろこし、米、芋、馬鈴薯、麦等から得られる澱粉、またはその澱粉に天然油脂等を共重合させたもの、あるいは澱粉を主成分としてラクトース、グルコース等の糖類、糖蜜、カゼイン等の微生物の摂取し好適な有機物質で修飾されたものが挙げられる。

【0036】

樹脂(B)の例として、具体的には市販された微生物崩壊性樹脂等が挙げられる。例えば昭和高分子社製のポリブチレンサクシネート、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネートアジベート、ダイセル化学社製のポリカプロラクトン、モンサント社製のポリ(3-ヒドロキシ酪酸-CO-3-ヒドロキシ吉草酸)(P(3HB-3HV))やポリ(3-ヒドロキシ酪酸-CO-4-ヒドロキシ酪酸)(P(3HB-4HB))やポリ(3-ヒドロキシ酪酸-CO-3-ヒドロキシプロピオネート)(P(3HB-3HP))、三菱ガス化学社製のユーベック(ポリエステルポリカーボネート)、日本コーンボール社製変性澱粉樹脂等が挙げられる。

20

【0037】

<一般式(1)で示される化合物>

本発明においては、一般式(1)で示される化合物を乳酸系樹脂の結晶化剤として用いる。

一般式(1)

【化3】

30



(式中、Qは置換基を有していてもよい複素環、または置換基を有していてもよい芳香族多環、または置換基を有していてもよいアントラキノンを表し、Aは直接結合、または-O-、-SO₂-、-CO-、-S-、-CONH-、-SO₂NH-で置換されても良い炭素数1~20で構成された、アルキレン基、アルケニレン基、あるいはアリーレン基を表し、Zは-SO₃M、-COOMを表し、Mは1~3価のカチオンの一当量を表し、nは1~4の整数を表す。)

40

【0038】

Qとして表される化合物としては置換基を有していてもよい複素環、または置換基を有していてもよい芳香族多環、または置換基を有していてもよいアントラキノンを表す。

例えばナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、ピレン、クリセン、インドール、チアゾール、ベンズイミダゾール、キノリン、アクリドン、アントラキノン、フェノチアジン、キナゾリン、カルバゾール、ベンザンスロン、ペリレン等が挙げられる。

【0039】

Aは直接結合、または-O-、-SO₂-、-CO-、-S-、-CONH-、-SO

50

2 NH - で置換されても良い炭素数 1 ~ 20 で構成された、アルキレン基、アルケニレン基、あるいはアリーレン基を表す。

【0040】

Z は -SO₃M、-COOM を表し、M は 1 ~ 3 価のカチオンの一当量を表し、例えば水素原子、ナトリウム、カリウム、カルシウム、バリウム、マンガン、ニッケル、ストロンチウム等の金属あるいはジメチルアンモニウム、トリメチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、ヒドロキシエチルアンモニウム、ジヒドロキシエチルアンモニウム、2-エチルヘキシルアンモニウム、ピリジニウムピペリジニウム、ジメチルアミノプロピルアンモニウム、モルフォリニウム、ラウリルアンモニウム、ステアリルアンモニウム、オレイルアンモニウム、ヘキシルアンモニウム、1,2-ジメチルプロピルアンモニウム、ブチルアンモニウム、イソブチルアンモニウム、ブトキシプロピルアンモニウム、デシロキシプロピルアンモニウム等が挙げられる。

10

【0041】

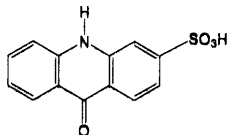
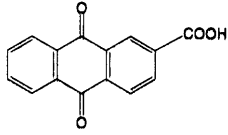
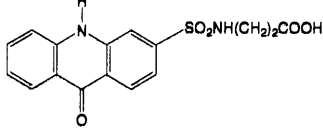
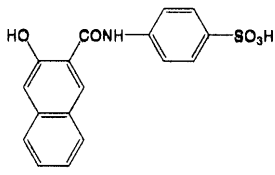
一般式(1)の具体的な化合物を表1に挙げた。これらの造塩物も用いることができる。結晶化促進剤は成形品における着色の自由が広がるので、無色または着色程度が低い方がより好ましい。例えば、表1に記載の化合物記号(a)のアルミニウム塩は薄いレモン色であり好ましく用いられる。

【0042】

【表1】

表1 化合物例

20

化合物記号	化合物構造	造塩物
(a)		アルミニウム
(b)		なし
(c)		カリウム
(d)		ラウリルアンモニウム

30

40

【0043】

< その他の成分 >

本発明の乳酸系樹脂用樹脂組成物または乳酸系樹脂成形品には、必要に応じて着色剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、熱安定剤、難燃剤、架橋剤等の通常プラスチック加工の際に常用されている添加剤を加える事が出来る。また、使用し得る着色剤に特に制限はなく、例えばカーボンブラックアゾ、ジスアゾ、キナクリドン、アントラキノン、フラバントロン、ペリレン、ジオキサジン、縮合アゾ、アゾメチン、又はメチン系等の各種有機顔料等が挙げられる。

【0044】

50

さらに本発明における乳酸系樹脂組成物には、必要に応じて、従来公知の可塑剤、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、顔料、着色剤、各種フィラー、帯電防止剤、離型剤、香料、滑剤、難燃剤、発泡剤、充填剤、抗菌・抗カビ剤、他の核形成剤等の各種添加剤が配合されていても良い。

【0045】

< 乳酸系樹脂用樹脂組成物 >

本発明の乳酸系樹脂用樹脂組成物における基材樹脂としては、前記した乳酸系樹脂(A)、樹脂(B)、または乳酸系樹脂(A)と樹脂(B)の組み合わせの3種類がある。更にこれらの樹脂以外の樹脂も必要に応じて添加することができる。

本発明の乳酸系樹脂用樹脂組成物は、上記の基材樹脂と、一般式(1)で示される化合物とを配合し、エクストルーダー、ニーダー、ロールミル、パンバリミキサー等の混練機を用いて得られる。

本発明の乳酸系樹脂用樹脂組成物は、成形品製造の際に希釈樹脂(乳酸系樹脂(A))と混合して成形されるいわゆるマスターバッチであってもよいし、また、そのままの組成で成形されるコンパウンドであってもよい。

乳酸系樹脂用樹脂組成物の形状は特に規定しないが、マスターバッチとして使用される場合は共に混合される希釈樹脂の形状と同一であれば加工時の分離発生防止などの点から好ましい。

【0046】

本発明の乳酸系樹脂用樹脂組成物における一般式(1)で示される化合物の含有量は、樹脂組成物や成形品の製造が容易である観点から50重量%以下が好ましい。より好ましくは30重量%以下であり、0.01~10重量%の範囲が特に好ましい。

【0047】

< 乳酸系樹脂成形品 >

本発明の乳酸系樹脂成形品は、乳酸系樹脂用樹脂組成物がマスターバッチの場合は、成形品製造の際に希釈樹脂として乳酸系樹脂(A)と混合して成形される。また、コンパウンドの場合はそのままの組成で成形される。

【0048】

本発明の乳酸系樹脂成形品における一般式(1)で示される化合物の含有量は0.01~50重量%である。この範囲であれば、乳酸系樹脂の結晶化を促進させることができる。0.01重量%未満では、結晶化ピーク温度や結晶化熱量は確認できるものの再現性があまりない上冷却時間も長くなり成形性が良好でない。より好ましくは0.01~30重量%であり、0.01~10重量%の範囲が特に好ましい。

【0049】

一般に射出成形による乳酸系樹脂成形品は、成形品を成形するときに成形金型を結晶化可能な温度に設定し、一定時間アニーリングすることによって結晶化させている。樹脂が結晶化したか否かは、走査型示差熱量計(DSC)における発熱ピーク(結晶化ピーク)の有無により分かる。結晶化ピークや結晶化熱量が認められない場合は、結晶化が起きていないと考えられる。

本発明においては、成形品の組成におけるDSCの結晶化ピーク温度が90~130、更に100~115が好ましい。

【0050】

本発明における結晶化ピーク温度及び結晶化熱量は、走査型示差熱量計(Seiko Instruments Inc社製、DSC-6200)で測定した値である。更に詳しくは、3mgのペレットサンプルを30/分で20~220まで昇温し、さらに1分間保持してサンプルを均質化した後、10/分の速度で50まで降温させ、その過程において結晶化ピーク温度及び結晶化熱量を測定した値である。

【0051】

成形品の成形方法は、一般のプラスチックと同様の射出成形、押し出し成形、中空成形、回転成形、粉末成形、真空成形、圧縮成形等、公知の方法が挙げられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 2 】

成形品の具体例としては機械部品、精密部品、電気・電子機器部品、日用雑貨類、工業部品、繊維、容器、キャップ、フィルム、テープ等が挙げられる。これらは積層構造を有していても良い。更に詳しくは自動車のダッシュボード、コンソール、ドア内張り、ピラー、開閉ハンドルノブ、フロアカーペット、シートカバー等の内装材、バンパー、ドア開閉ハンドルノブ、給油口フタ、フェンダー、ドアミラー、マッドガード等の外装品、弁当箱等が挙げられる。

【 実施例 1 】

【 0 0 5 3 】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する一般式(2)で示される化合物が、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例中「部」は「重量部」、「%」は「重量%」をいう。 10

実施例及び比較例における成形品の組成とDSCの値は表2及び表3、成形品の評価結果は表4に示した。

【 0 0 5 4 】

[実施例 1]

(乳酸系樹脂用樹脂組成物の製造)

乳酸系樹脂(三井化学社製 レイシアH-100)99%と、表1に記載の化合物記号(a)のアルミニウム塩1%を予めブレンドした後、押出機にて混練造粒し、ペレット状の乳酸系樹脂組成物を得た。 20

【 化 4 】



【 0 0 5 5 】

(成形品の製造)

上記樹脂組成物を60の熱風乾燥機で12時間乾燥し、射出成形機(東芝機械社製 IS75E 成形温度=200、金型設定温度105、射出一次設定圧力=60%、冷却固化時間1分間)を用いて成形板(2×3mm角、厚さ2mm)を成形した。 30

【 0 0 5 6 】

(評価)

(1) 成形品製造前の樹脂組成物(成形品と同じ組成のもの)における結晶化ピーク温度及び結晶化熱量の測定

成形品製造前の、60の熱風乾燥機で12時間乾燥した後の樹脂組成物について、結晶化ピーク温度及び結晶化熱量を、走査型示差熱量計(Seiko Instruments Inc社製、DSC-6200)で測定した。樹脂組成物3mgのサンプルを30/分で20~220まで昇温し、さらに1分間保持してサンプルを均質化した後、10/分の速度で50まで降温させ、その過程において結晶化ピーク温度、結晶化熱量を測定した。 40

【 0 0 5 7 】

(2) 成形品における成形性

射出成形用金型からの成形品の脱型状態を目視評価した。

良好：脱型が容易。

不良：脱型しない、または脱型するが成形不良。

【 0 0 5 8 】

(3) 成形品の耐熱性

簡易的に以下の方法で行った。槽内温度85の熱風オープン中に、2枚の成形板の2 50

× 3 mm 角の平滑面同士を重ねて 1 時間静置した後、2 枚の成形板の接触面の付着状態を観察し評価した。

良好：2 枚の成形板は付着していない（成形の際に充分結晶化された成形板は耐熱性が向上しているため接触面の溶着が少ない。）。

不良：2 枚の成形板は付着している（成形の際に結晶化されていない、または充分でなかった成形板は耐熱性が向上せず接触面の溶着が著しい。）。

【0059】

[実施例 2]

乳酸系樹脂（三井化学社製 レイシア H - 100）90%と、表 1 に記載の化合物記号（a）のアルミニウム塩 10%を予めブレンドした後、押出機にて混練造粒し、ペレット状の樹脂組成物を得た。その後は実施例 1 と同様に行い成形品を得、評価を行った。

10

【0060】

[実施例 3]

乳酸系樹脂（三井化学社製 レイシア H - 100）99.99%と、表 1 に記載の化合物記号（a）のアルミニウム塩 0.01%を予めブレンドした後、押出機にて混練造粒し、ペレット状の樹脂組成物を得た。その後は実施例 1 と同様に行い成形品を得、評価を行った。

【0061】

[実施例 4]

乳酸系樹脂（三井化学社製 レイシア H - 100）50%と、表 1 に記載の化合物記号（a）のアルミニウム塩 50%を予めブレンドした後、押出機にて混練造粒し、ペレット状の樹脂組成物を得た。その後は実施例 1 と同様に行い成形品を得、評価を行った。

20

【0062】

[実施例 5]

乳酸系樹脂（三井化学社製 レイシア H - 100）99%と、実施例 4 の樹脂組成物（マスターバッチとして用いた。）1%を予めブレンドした後、押出機にて混練造粒し、ペレット状の樹脂組成物を得た。その後は実施例 1 と同様に行い成形品を得、評価を行った。

【0063】

[実施例 6]

熱可塑性ポリエステル樹脂（昭和高分子社製 ビオノーレ 3001）50%と、表 1 に記載の化合物記号（a）のアルミニウム塩 50%を予めブレンドした後、押出機にて混練造粒し、ペレット状の樹脂組成物（マスターバッチ）を得た。

30

その後、このマスターバッチ 1%と、乳酸系樹脂（三井化学社製 レイシア H - 100）99%を予めブレンドした後、押出機にて混練造粒し、ペレット状の樹脂組成物を得た。その後は実施例 1 と同様に行い成形品を得、評価を行った。

【0064】

[比較例 1]

乳酸系樹脂（三井化学社製 レイシア H - 100）を 60 の熱風乾燥機で 12 時間乾燥した後、実施例 1 と同様に行い成形品を得、評価を行った。

40

【0065】

[比較例 2]

乳酸系樹脂（三井化学社製 レイシア H - 100）99%と、脂肪酸金属塩系造核材（シェルジャパン社製 AL - PTBBA）1%を予めブレンドした後、押出機にて混練造粒し、ペレット状の樹脂組成物を得た。その後は実施例 1 と同様に行い成形品を得、評価を行った。

【0066】

[比較例 3]

乳酸系樹脂（三井化学社製 レイシア H - 100）99%と、モンタン酸ナトリウム塩造核材（クラリアントジャパン社製 Licomont NaV 101）1%を予めブレ

50

ンドした後、押出機にて混練造粒し、ペレット状の樹脂組成物を得た。その後は実施例 1 と同様に行い成形品を得、評価を行った。

【0067】

[比較例 4]

乳酸系樹脂（三井化学社製 レイシア H - 100）99%と、モンタン酸カルシウム塩造核材（クラリアントジャパン社製 Licomon CaV 102）1%を予めブレンドした後、押出機にて混練造粒し、ペレット状の樹脂組成物を得た。その後は実施例 1 と同様に行い成形品を得、評価を行った。

【0068】

[比較例 5]

乳酸系樹脂（三井化学社製 レイシア H - 100）99%と、リン酸エステル金属塩系造核材（旭電化工業社製 アデカスタブ NA 11）1%を予めブレンドした後、押出機にて混練造粒し、ペレット状の樹脂組成物を得た。その後は実施例 1 と同様に行い成形品を得、評価を行った。

【0069】

[比較例 6]

乳酸系樹脂（三井化学社製 レイシア H - 100）99%と、ソルビトール系造核材（新日本理化社製 ゲルオール MD）1%を予めブレンドした後、押出機にて混練造粒し、ペレット状の樹脂組成物を得た。その後は実施例 1 と同様に行い成形品を得、評価を行った。

【0070】

[比較例 7]

乳酸系樹脂（三井化学社製 レイシア H - 100）を 60 の熱風乾燥機で 12 時間乾燥した後、金型設定温度を 105 から 30 に変更した以外は実施例 1 と同様に行い成形品を得、評価を行った。

【0071】

[比較例 8]

乳酸系樹脂（三井化学社製 レイシア H - 100）を 60 の熱風乾燥機で 12 時間乾燥した後、射出成形の際の冷却固化時間を 5 分間、10 分間、30 分間に変更した以外は実施例 1 と同様に行った。しかし、射出成形機シリンダ中に滞留している溶融樹脂が熱劣化していずれも成形できなくなった為、試験を中止した。特に冷却固化時間が長時間のものほど熱劣化度が激しかった。

【0072】

10

20

30

【表 2】

表 2 成形品の組成とDSCの値（実施例）

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
配 合 成 分	レイシア H-100	99	90	99.99	50	99.5	99
	ヒ ⁺ オノ ⁻ レ 3001	—	—	—	—	—	0.5
	化合物(A) アルミニウム塩	1	10	0.01	50	0.5	0.5
結晶化ピーク 温度(°C)		113	117	106	115	113	118
結晶化熱量 (J/g)		36	36	24	37	34	37

10

【0073】

【表 3】

表 3 成形品の組成とDSCの値（比較例）

		比 較 例 1	比 施 例 2	比 施 例 3	比 施 例 4	比 施 例 5	比 施 例 6	比 施 例 7	比 施 例 8
配 合 成 分	レイシア H-100	100	99	99	99	99	99	100	100
	AL-PTBBA	—	1	—	—	—	—	—	—
	Licomont NaV 101	—	—	1	—	—	—	—	—
	Licomont CaV 102	—	—	—	1	—	—	—	—
	アテ ⁺ カスタブ ⁺ NA11	—	—	—	—	1	—	—	—
	ケ ⁺ ルオール MD	—	—	—	—	—	1	—	—
結晶化ピーク 温度(°C)		N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
結晶化熱量 (J/g)		N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.

30

40

【0074】

【表 4】

表 4 成形品の評価結果

		成形性	耐熱性
実 施 例	1	良好	良好
	2	良好	良好
	3	良好	良好
	4	良好	良好
	5	良好	良好
	6	良好	良好
	7	良好	良好
	8	良好	良好
	9	良好	良好
	10	良好	良好
	11	良好	良好
	12	良好	良好
	13	良好	良好

		成形性	耐熱性
比 較 例	1	不良	不良
	2	不良	不良
	3	不良	不良
	4	不良	不良
	5	不良	不良
	6	不良	不良
	7	不良(成形不良)	不良
	8	実験中止	実験中止

10

【産業上の利用可能性】

【0075】

20

本発明の乳酸系樹脂成形品は透明性、加工性、微生物崩壊性の他、耐熱性が必要とされる用途にも展開できる。

また、本発明の乳酸系樹脂の結晶化促進方法により、乳酸系樹脂成形品の生産工程が短縮できると共に良好な成形品が得られる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.

C 0 8 L 101/16 (2006.01)

F I

C 0 8 L 101/16

テーマコード(参考)