



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 13 074 T2** 2004.08.26

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 990 678 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 13 074.3**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 118 551.3**

(96) Europäischer Anmeldetag: **20.09.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **05.04.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **26.11.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **26.08.2004**

(51) Int Cl.7: **C08L 67/04**

C08L 69/00, A42B 3/04

(30) Unionspriorität:

27948198 01.10.1998 JP

27948298 01.10.1998 JP

(73) Patentinhaber:

Toyota Jidosha Kabushiki Kaisha, Toyota, Aichi, JP; Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc., Tokio/Tokyo, JP; Starlite Co., Ltd., Osaka, JP

(74) Vertreter:

Wilhelms, Kilian & Partner, 81541 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT

(72) Erfinder:

Kanamori, Takeshi, Nanagyo-ku, Kyoto 604-8511, JP; Urayama, Hiroshi, Nanagyo-ku, Kyoto 604-8511, JP; Takakuwa, Kyohei, Tsukuba-shi, Ibaraki 300-4247, JP; Nakamura, Makoto, Tsukuba-shi, Ibaraki 300-4247, JP; Teraya, Yasuo, Osaka-shi, JP; Shimotsuma, Sakae, Kurita-gun, Shiga 520-3004, JP

(54) Bezeichnung: **Biodegradierbare Polyester/Polyestercarbonat-Mischung**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Bereich der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Harzzusammensetzung, welche hauptsächlich Polymilchsäure und aliphatisches Polyestercarbonat enthält, sowie daraus geformte Gegenstände.

[0002] Die erfindungsgemäße Harzzusammensetzung, welche hauptsächlich Polymilchsäure und aliphatisches Polyestercarbonat enthält, besitzt verbesserte Fließfähigkeit und Formbarkeit und ist geeignet zur Herstellung von spritzgegossenen Gegenständen, extrusionsgeformten Gegenständen, vakuumgeformten Gegenständen, geblasenen Gegenständen, Fasern, Multifilamenten, Monofilamenten, Seilen, Netzen, Webstoffen, Strickwaren, Vliesstoffen, Filmen, Blättern, Laminaten, Gefäßen, Schäumen, verschiedenen Teilen und anderen geformten Gegenständen. Die entstehenden geformten Gegenstände besitzen ausreichende mechanische Festigkeit und Thermostabilität und können gleichzeitig leicht im Boden, Klärschlamm und Kompost mikrobiell abgebaut werden.

[0003] Dementsprechend kann die vorliegende Erfindung in vielen Bereichen angewendet werden, in denen ein Recycling schwierig ist, wie bei Verpackungsmaterialien, in der Landwirtschaft, Fischerei, bei Nahrungsmitteln usw..

[0004] Beispielsweise kann auf dem Gebiet der Verpackungsmaterialien der erfindungsgemäße geformte Gegenstand als Film zur Verpackung genutzt und ebenso heißgesiegelt werden. Außerdem kann er als Multifilm zum Abdecken der Bodenoberfläche zum Erhalt der Bodentemperatur, als Topf oder Seil für Gartenpflanzen oder als Beschichtungsmaterial für Düngemittel im Bereich der Landwirtschaft oder als Angelschnur, Wurfnetz im Bereich der Fischerei oder als sanitäres Material, wie medizinische Materialien und sanitäre Gegenstände, im medizinischen Bereich verwendet werden.

[0005] Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung biologisch abbaubare spritzgegossene Gegenstände mit verbesserten mechanischen Eigenschaften und verbesserter Schlagbiegefestigkeit sowie verbesserten Entsorgungseigenschaften.

Beschreibung des Standes der Technik

[0006] Zur Lösung von Umweltproblemen im globalen Maßstab entstand in den vergangenen Jahren ein Bedarf an der Entwicklung hochmolekularer Materialien, die in der natürlichen Umgebung abbaubar sind; insbesondere sind durch Mikroorganismen abbaubare Kunststoffe zur Verwendung als umweltverträgliche Materialien oder als neuer Typ funktioneller Materialien gefragt. Somit besteht in Hinblick auf den Umweltschutz ein Bedarf an geformten Gegenständen, welche aus biologisch abbaubaren Harzen bestehen, die unter den natürlichen Umweltbedingungen abgebaut werden können, und die Erforschung natürlich abbaubarer Harze, wie aliphatischer Polyester, wird intensiv verfolgt.

[0007] Es ist bereits bekannt, dass aliphatische Polyester biologisch abbaubar sind; zu typischen Beispielen für Polymere, die von aliphatischen Hydroxycarbonsäuren erhalten werden, zählen Poly-3-hydroxybutyrat (PHB), welches von Mikroorganismen hergestellt wird, Polycaprolacton (PCL) als synthetisches Polymer und Polymilchsäure (PLLA), welche durch Fermentation von L-Milchsäure als Ausgangsmaterial hergestellt wird.

[0008] Biopolyester auf PHB-Basis besitzen ausgezeichnete Umweltverträglichkeit, jedoch geringe Produktivität, und aufgrund der hohen Kosten ist ihre Verwendung als Ersatz für allgemein verwendete Kunststoffe begrenzt. PLC wird mit hohen Polymerisationsgraden erhalten, wodurch die Bildung eines Films möglich ist, besitzt jedoch geringe Thermostabilität mit einem Schmelzpunkt von 65°C oder weniger, so dass sein Anwendungsbereich begrenzt ist.

[0009] Insbesondere wird Polymilchsäure als vielversprechend hinsichtlich der Kosten und physikalischen Eigenschaften betrachtet; es handelt sich um ein thermoplastisches Harz, welches Transparenz aufweist, dessen physikalische Eigenschaften, wie geringe Dehnung und Flexibilität sowie eine niedrige Erweichungstemperatur, jedoch problematisch sind. Zudem sind aufgrund ihrer langsamen biologischen Abbaugeschwindigkeit in der Umwelt und aufgrund ihrer Instabilität gegen Hydrolyse Verbesserungen erforderlich. Polymilchsäure besitzt einen relativ hohen Schmelzpunkt von 150 bis 180°C und eine hervorragende Transparenz und wird somit als geeignet zur Verwendung als Formstoff angesehen. Jedoch sind bei Polymilchsäure trotz der hohen Festigkeit aufgrund ihrer starren Molekularstruktur geringe Schlagbiegefestigkeit und Sprödigkeit problematisch.

[0010] Andere aliphatische Polyester besitzen im allgemeinen eine bessere Flexibilität und Schlagbiegefestigkeit, jedoch liegt ihr Schmelzpunkt bei 60 bis 110°C, und somit unter dem von Polymilchsäure; ihre Glasübergangstemperatur liegt bei Raumtemperatur oder darunter, und ihre Kristallinität ist hoch, so dass sie trübe sind und geringe Festigkeit besitzen.

[0011] Andererseits sind aliphatische Polyestercarbonate, die aus aliphatischen zweiwertigen Säuren, aliphatischen Dihydroxyverbindungen und Carbonatverbindungen erhalten werden, Polymere mit ausgezeichneter Formbarkeit und biologischer Abbaubarkeit, die physikalische Eigenschaften ähnlich denen von Polyethylen

aufweisen. Jedoch ist in Bereichen, in denen relativ hohe Steifheit und Zugfestigkeit erforderlich sind, ihre Festigkeit nicht ausreichend. Ihre Steifheit kann durch Verwendung von Füllstoffen, wie Talk zur Verbesserung der Steifheit, verbessert werden, es bestehen jedoch die Probleme der Herabsetzung der Fließfähigkeit usw., so dass eine Verbesserung der Steifheit ohne Herabsetzen der Fließfähigkeit wünschenswert ist.

[0012] Joziassa et al. (Supertough Poly(lactide)s, Polymer Bulletin 33 (1994) Nr. 5, Seiten 599–605) offenbart Copolymere von Milchsäure und Glycolid, welche mit abbaubaren Gummis auf der Basis von ϵ -Caprolacton, d. h. Poly(trimethylencarbonat-co- ϵ -caprolacton), gummimodifiziert sind. Trimethylencarbonat und ϵ -Caprolacton werden in einem molaren Verhältnis von 50 : 50 copolymerisiert und das entstandene Gummi mit einem Anteil bis zu 30 Gew.-% verwendet.

[0013] WO 9411441 offenbart eine gummimodifizierte Zusammensetzung, enthaltend eine Matrix auf der Basis von Lactid und wenigstens 5 Gew.-% einer abbaubaren Gummiphase. Bevorzugte Gummis sind Caprolacton oder Trimethylencarbonatpolymere. Monomere, die zur Herstellung der Gummiphase verwendet werden, werden aus zyklischen Estern und zyklischen Carbonaten, wie ϵ -Caprolacton und Trimethylencarbonat, sowie δ -Valerolacton und anderen zyklischen Lactonen ausgewählt.

[0014] Während, wie oben beschrieben, die existierenden biologisch abbaubaren Kunststoffe ihre jeweiligen Eigenschaften aufweisen, bestehen eine Anzahl unbefriedigende Aspekte; deshalb ist die Entwicklung von Kunststoffen mit Festigkeit, Thermostabilität, Formbarkeit und biologischer Abbaubarkeit, die zueinander ausgewogen sind, erforderlich.

Zusammenfassung der Erfindung

[0015] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, eine Harzzusammensetzung, welche Polymilchsäure und aliphatisches Polyestercarbonat enthält und praktisch angemessene Wärmebeständigkeit, Formbarkeit, Thermostabilität, Lösungsmittelbeständigkeit und hohe mechanische Festigkeit besitzt, sowie einen daraus geformten Gegenstand zur Verfügung zu stellen.

[0016] Als Ergebnis umfassender Studien zur Lösung des oben beschriebenen Problems stellte sich heraus, dass eine Harzzusammensetzung mit zufriedenstellender Erweichungstemperatur für die praktische Anwendung, welche Formbarkeit, Thermostabilität, Lösungsmittelbeständigkeit und mechanische Festigkeit aufweist, durch Mischen von Polymilchsäure, welche ausgezeichnete Steifheit und Zugfestigkeit aufweist, mit aliphatischem Polyestercarbonat, welches ausgezeichnete Flexibilität, Wasserbeständigkeit und biologische Abbaubarkeit aufweist, erhalten werden kann, und dass diese Harzzusammensetzung zufriedenstellende biologische Abbaubarkeit aufweist.

[0017] Die vorliegende Erfindung betrifft somit eine Zusammensetzung, welche hauptsächlich Polymilchsäure, PLA (A), und aliphatisches Polyestercarbonat, PEC (B), enthält, wobei der Vicat-Erweichungspunkt 60°C oder mehr, der Zugelastizitätsmodul 0,9 GPa oder mehr und der Biegemodul 0,6 GPa oder mehr betragen, und daraus geformte Gegenstände.

[0018] Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung eine Harzzusammensetzung, in der das Mischungsverhältnis von Polymilchsäure (A) und aliphatischem Polyestercarbonat (B), ausgedrückt als Gewichtsverhältnis von (A)/(B), 95/5 bis 5/95 beträgt, sowie daraus geformte Gegenstände.

[0019] Die erfindungsgemäße Harzzusammensetzung, welche hauptsächlich Polymilchsäure und aliphatisches Polyestercarbonat enthält, besitzt verbesserte Fließfähigkeit und Formbarkeit und ist geeignet zur Herstellung spritzgegossener Gegenstände, extrusionsgeformter Gegenstände, vakuumgeformter Gegenstände, geblasener Gegenstände, von Fasern, Multifilamenten, Monofilamenten, Seilen, Netzen, Webstoffen, Strickwaren, Vliesstoffen, Filmen, Blättern, Laminaten, Gefäßen, Schäumen, verschiedenen Teilen und anderen geformten Gegenständen. Die entstehenden geformten Gegenstände besitzen angemessene mechanische Festigkeit und Thermostabilität und werden im Boden, Klärschlamm und Kompost leicht mikrobiell abgebaut.

[0020] Demgemäß kann die vorliegende Erfindung in vielen Bereichen, in denen ein Recycling schwierig ist, wie bei Verpackungsmaterialien, in der Landwirtschaft, Fischerei, bei Nahrungsmitteln usw., angewendet werden.

[0021] Beispielsweise kann auf dem Gebiet der Verpackungsmaterialien der erfindungsgemäße geformte Gegenstand als Film zur Verpackung verwendet und ebenso heißgesiegelt werden. Zudem kann er als Multifilm zum Abdecken der Erdoberfläche zum Erhalt der Bodentemperatur, als Topf und Seil für Gartenpflanzen oder als Beschichtungsmaterial für Düngemittel auf dem Gebiet der Landwirtschaft oder als Angelschnur, Wurfnetz in dem Bereich der Fischerei oder als sanitäres Material, wie medizinische Materialien und sanitäre Gegenstände, im medizinischen Bereich verwendet werden.

[0022] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, einen biologisch abbaubaren spritzgegossenen Gegenstand mit verbesserten mechanischen Eigenschaften und verbesserter Schlagbiegefestigkeit und besseren Entsorgungseigenschaften zur Verfügung zu stellen, welcher insbesondere genügend Festigkeit aufweist, um als Kopfbedeckungsmaterial in Helmen Verwendung zu finden.

[0023] Als Ergebnis intensiver Studien stellte sich heraus, dass Polymilchsäure und aliphatisches Polyester

und/oder aliphatisches Polyestercarbonat verwendet werden können, um einen biologisch abbaubaren spritzgegossenen Gegenstand zu erhalten, welcher unter Aufrechterhaltung der biologischen Abbaubarkeit Festigkeit und Schlagbiegefestigkeit aufweist, insbesondere stabil genug ist, um seine Verwendung als Kopfbedeckung in Helmen zu ermöglichen.

[0024] Die vorliegende Erfindung betrifft somit einen biologisch abbaubaren Gegenstand mit ausgezeichneter Schlagbiegefestigkeit, welcher erhalten wird durch Spritzgießen einer Harzzusammensetzung, welche hauptsächlich Polymilchsäure (A) und aliphatisches Polyestercarbonat (B) enthält, wobei der Vicat-Erweichungspunkt 60°C oder mehr, der Zugelastizitätsmodul 0,9 GPa oder mehr und der Biegemodul 0,6 GPa oder mehr betragen. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung einen spritzgegossenen Gegenstand, in dem die Biegefestigkeit 30 MPA oder mehr beträgt. Weiter betrifft die vorliegende Erfindung einen spritzgegossenen Gegenstand, in dem die Izod-Schlagbeständigkeit 3 kJ/m² oder mehr beträgt, und einen spritzgegossenen Gegenstand zur Verwendung als Helm-Kopfbedeckung.

[0025] Erfindungsgemäß können die Polymilchsäure und das aliphatische Polyestercarbonat wie oben beschrieben verwendet werden, um einen biologisch abbaubaren spritzgegossenen Gegenstand zu liefern, welcher unter Aufrechterhaltung der biologischen Abbaubarkeit Festigkeit und Schlagbeständigkeit aufweist, insbesondere stabil genug ist, um als Kopfbedeckungsmaterial in Helmen Verwendung zu finden.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0026] In der vorliegenden Erfindung ist Polymilchsäure (A) ein Polymer, welches hauptsächlich aus Monomereinheiten von L-Milchsäure und/oder D-Milchsäure besteht. Die Ausdrucksweise "im Wesentlichen" bedeutet, dass andere Monomere, die nicht von L- oder D-Milchsäure stammen, in dem Polymer mit einem Anteil enthalten sind, bei dem die Wirkungen der vorliegenden Erfindung nicht beeinträchtigt werden.

[0027] Das Verfahren zur Herstellung der Polymilchsäure (A) kann jedes bekannte gewöhnliche Polymerisationsverfahren sein. Typischerweise handelt es sich dabei um ein Verfahren (Lactidverfahren) der Ringöffnungspolymerisation von Lactid, d. h. einem wasserfreien zyklischen Milchsäuredimer; die Milchsäure kann jedoch auch direkt polykondensiert werden. Das Molekulargewicht liegt bevorzugt im Bereich von 50.000 bis 1.000.000, ausgedrückt als mittleres Molekulargewicht (Gewichtsmittel). Wenn das Molekulargewicht unterhalb dieses Bereichs liegt, können die mechanischen physikalischen Eigenschaften nicht ausreichend zum Tragen kommen, während bei einem Molekulargewicht über diesem Bereich eine verschlechterte Verarbeitbarkeit auftritt.

[0028] Wenn die Polymilchsäure (A) ausschließlich aus Monomereinheiten von L- und/oder D-Milchsäure besteht, ist das entstehende Polymer kristallin mit einem hohen Schmelzpunkt. Außerdem können durch Variieren des Verhältnisses der Monomereinheiten von L- und D-Milchsäure (im Folgenden als L/D-Verhältnis bezeichnet) die Kristallinität und der Schmelzpunkt des entstehenden Polymeren willkürlich reguliert werden, wodurch eine Regulierung der praktischen Eigenschaften in Abhängigkeit der gewünschten Verwendung ermöglicht wird.

[0029] In der vorliegenden Erfindung beträgt unter Berücksichtigung des Gleichgewichts zwischen hoher Thermostabilität und Formeigenschaften das L/D-Verhältnis bevorzugt 90/10 bis 99/1.

[0030] Das aliphatische Polyestercarbonat (B) in der vorliegenden Erfindung ist gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer Carbonateinheit von wenigstens 5 Mol% oder mehr, ein mittleres Molekulargewicht (Gewichtsmittel) von wenigstens 100.000, eine Schmelzviskosität von 2.000 bis 50.000 Poise bei einer Temperatur von 190°C unter einer Belastung von 60 kg und einen Schmelzpunkt von 70 bis 180°C, wobei das aliphatische Polyestercarbonat (B) dadurch erhalten wird, dass ein aliphatisches Polyesteroligomer mit einem mittleren Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 10.000 oder weniger, welches durch Umsetzen einer aliphatischen zweiwertigen Säure und/oder deren Derivat mit einer aliphatischen Dihydroxyverbindung und/oder einer Hydroxycarbonsäureverbindung erhalten wurde, mit einer Carbonatverbindung umgesetzt wird.

[0031] Das Verfahren zur Herstellung eines aliphatischen Polyestercarbonats gemäß der vorliegenden Erfindung besteht aus einer ersten Stufe, bei der ein aliphatisches Polyesteroligomer aus einer aliphatischen zweiwertigen Säure und/oder deren Derivat und einer aliphatischen Dihydroxyverbindung und/oder einer Hydroxycarbonsäureverbindung erhalten wird, und einer zweiten Stufe, bei der ein aliphatisches Polyestercarbonat durch Umsetzen des aliphatischen Polyesteroligomeren mit einer Carbonatverbindung erhalten wird.

[0032] In der ersten Stufe wird ein Polyesteroligomer mit einem mittleren Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 10.000 oder weniger in Gegenwart eines Katalysators bei einer Temperatur von 100 bis 250°C hergestellt, während als Überschuss die Dihydroxyverbindung und Wasser, welches als Nebenprodukt während der Reaktion gebildet wird, entfernt werden. Zur Beschleunigung der Reaktion ist ein reduzierter Druck von 300 mmHg oder weniger bevorzugt.

[0033] In der zweiten Stufe wird ein Polymer durch Umsetzen des in der ersten Stufe erhaltenen Polyesteroligomeren mit einer Carbonatverbindung hergestellt, wobei die Reaktion üblicherweise bei 150 bis 250°C, bevorzugt bei 200 bis 220°C, in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt wird, und die als Nebenprodukt wäh-

rend der Reaktion hergestellte Hydroxylverbindung entfernt wird. Bei einer Reaktionstemperatur von 150°C oder weniger kann keine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit erreicht werden, während bei einer Temperatur von 250°C oder mehr die Polymerisationsreaktion schnell verlaufen kann, das entstehende Polymer jedoch gefärbt sein kann, was zu unerwünschten Ergebnissen führt. In Abhängigkeit der Siedetemperatur der in der Reaktion verwendeten aliphatischen Carbonatverbindung entsteht die Notwendigkeit zur Durchführung der Reaktion unter Druck im Anfangsstadium der Reaktion. Im späteren Stadium der Reaktion wird der Grad des reduzierten Drucks bevorzugt allmählich bis zu einem reduzierten Druck von schließlich 3 mmHg oder weniger reguliert.

[0034] Der Gehalt an Carbonateinheit in dem aliphatischen Polyestercarbonat kann, wenn gewünscht, durch Regulieren der Menge an terminalen Hydroxylgruppen des aliphatischen Polyesteroligomeren reguliert werden. Wenn der Gehalt an Carbonateinheit zu hoch ist, ist der Schmelzpunkt des entstehenden aliphatischen Polyestercarbonats niedrig, und das Polymer mit praktischer Thermostabilität kann nicht erhalten werden. Wenn andererseits der Gehalt an Carbonateinheit erhöht ist, wird die Abbaubarkeit durch Mikroorganismen hoch. Demgemäß ist der Gehalt an Carbonateinheit bevorzugt eine Menge, mit der eine geeignete biologische Abbaubarkeit und praktische Thermostabilität erreicht werden können; in der vorliegenden Erfindung beträgt der Gehalt an Carbonateinheit in dem aliphatischen Polyestercarbonat wenigstens 5 Mol% oder mehr, gewöhnlich bevorzugt 5 bis 30 Mol%, besonders bevorzugt 7 bis 25 Mol%.

[0035] Die aliphatische zweiwertige Säure, die bei der Herstellung des aliphatischen Polyestercarbonats der vorliegenden Erfindung verwendet wird, beinhaltet Bernsteinsäure als wesentliche Komponente; daneben können ggf. beispielsweise Oxalsäure, Malonsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Suberinsäure, Sebacinsäure, Dodecansäure und Azelainsäure usw. in Kombination verwendet werden. Bei den oben beschriebenen aliphatischen zweiwertigen Säuren kann es sich auch um deren Ester oder Säureanhydride handeln.

[0036] Die aliphatische Dihydroxyverbindung, die bei der Herstellung des aliphatischen Polyestercarbonats der vorliegenden Erfindung verwendet wird, beinhaltet 1,4-Butandiol als wesentliche Komponente; daneben können ggf. beispielsweise Ethylenglykol, Trimethylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Outandiol, Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol usw. in Kombination verwendet werden.

[0037] Die in der vorliegenden Erfindung verwendete Hydroxycarbonsäureverbindung beinhaltet Milchsäure, Glykolsäure, β -Hydroxybuttersäure, Hydroxypivalensäure, Hydroxyvalerinsäure usw.; diese können ebenso in Form von Derivaten, wie Estern und zyklischen Estern, verwendet werden.

[0038] Diese aliphatischen zweiwertigen Säuren, aliphatischen Dihydroxyverbindungen und Hydroxycarbonsäureverbindungen können allein oder als Mischungen verwendet und eine gewünschte Kombination davon verwendet werden. In der vorliegenden Erfindung sind solche Verbindungen bevorzugt, die eine geeignete biologische Abbaubarkeit und einen hohen Schmelzpunkt aufweisen und eine praktische Thermostabilität liefern können.

[0039] Demgemäß sollten in der vorliegenden Erfindung 1,4-Butandiol als aliphatische Dihydroxyverbindung und Bernsteinsäure als aliphatische zweiwertige Säure jeweils in einer Menge von 50 Mol% oder mehr enthalten sein.

[0040] Zu spezifischen Beispielen für die Carbonatverbindungen, die bei der Herstellung des aliphatischen Polyestercarbonats der vorliegenden Erfindung verwendet werden, zählen Diarylcarbonate, wie Diphenylcarbonat, Ditolylcarbonat, Bis(chlorophenyl)carbonat und m-Cresylcarbonat, und aliphatische Carbonate, wie Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Diisopropylcarbonat, Dibutylcarbonat, Diamylcarbonat und Dioctylcarbonat, sie sind jedoch nicht darauf beschränkt. Zusätzlich zu den Carbonatverbindungen, die aus der gleichen Art von Hydroxylverbindungen als Ausgangsmaterial, wie oben beschrieben, hergestellt wurden, ist es ebenso möglich, unsymmetrische Carbonatverbindungen, die aus verschiedenen Arten von Hydroxylverbindungen als Ausgangsmaterial hergestellt wurden, oder zyklische Carbonatverbindungen zu verwenden.

[0041] Die erfindungsgemäße Harzzusammensetzung enthält hauptsächlich die Polymilchsäure und aliphatisches Polyestercarbonatharz, wie oben beschrieben, und kann durch Zugabe eines Ester-Austausch-Katalysators, verschiedener Monomere, Kupplungsmittel, Endbehandlungsmittel, anderer Harze, Holzpulver, Stärke usw. zusätzlich zu verschiedenen Zusatzstoffen, wie Modifizierer, Quellmittel, Schmiermittel, UV-Absorptionsmittel, Antioxidationsmittel, Stabilisatoren, Pigmente, Farbmittel, verschiedene Füllstoffe, antistatische Mittel, Trennmittel, Weichmacher, Duftstoffe, Antipilzmittel usw., modifiziert werden.

[0042] Die Harzzusammensetzung kann durch mechanisches Mischen beider Harze oberhalb der Temperatur, bei der wenigstens eines der Harze schmilzt, erhalten werden. Alternativ kann die Harzzusammensetzung durch mechanisches Mahlen beider Harze und anschließendes Mischen und Zusammendrücken oder durch Lösen beider Harze in Lösungsmittel und anschließendes Mischen der Lösung mit wenig Lösungsmittel zu deren Ausfällung oder durch Lösen beider Harze in Lösungsmittel und anschließendes Gießen der Lösung zur Entfernung des Lösungsmittels hergestellt werden; das Herstellungsverfahren ist jedoch nicht auf die eben beschriebenen beschränkt. Die Mischvorrichtung ist ebenso nicht besonders eingeschränkt, jedoch ist ein Mischverfahren, bei dem ein Extruder verwendet wird, industriell empfehlenswert, da die Harze in kurzer Zeit gemischt und kontinuierlich behandelt werden können.

- [0043] Die spezifische Mischtemperatur liegt bevorzugt im Bereich von 100 bis 300°C, da bei 100°C oder weniger die Harze eine hohe Schmelzviskosität aufweisen oder nicht geschmolzen werden. Eine Temperatur von 300°C oder mehr ist nicht bevorzugt, da eine thermische Zersetzung der Harze auftritt. Bevorzugt werden die Harze in kurzer Zeit in einer Stickstoffatmosphäre bei 300°C oder weniger gemischt, um die Verfärbung, Zerstörung und thermische Zersetzung bei hohen Temperaturen zu verhindern. Insbesondere wird eine Mischungsdauer bis zu 20 Minuten empfohlen.
- [0044] Zudem kann eine Entlüftungsöffnung zum Mischen unter reduziertem Druck ausgebildet sein, um Oligomere und im Harz verbleibende Monomere, erzeugtes Gas usw. zu entfernen.
- [0045] Die erfindungsgemäße Harzzusammensetzung ist nicht auf eine einfache Mischung aus Polymilchsäure und aliphatischem Polyestercarbonat beschränkt, sondern beinhaltet Copolymere, die durch die Ester-austauschreaktion in geschmolzenem Zustand in Gegenwart eines Katalysators gebildet werden.
- [0046] Das Mischungsverhältnis von Polymilchsäure (A) und aliphatischem Polyestercarbonat (B), ausgedrückt als Gewichtsverhältnis von (A)/(B), liegt bevorzugt im Bereich von 95/5 bis 5/95. Wenn die Menge an zugegebener Milchsäure 5% oder weniger beträgt, können ein Zugelastizitätsmodul von 0,9 GPa oder mehr und ein Biegemodul von 0,6 GPa oder mehr nicht erreicht werden. Wenn 5% oder weniger aliphatisches Polyestercarbonat vorliegen, kann eine Vicat-Erweichungstemperatur von 60°C oder mehr nicht erreicht werden.
- [0047] Die Molekulargewichte der verwendeten Harze betragen bevorzugt 100.000 oder mehr, ausgedrückt als mittleres Molekulargewicht (Gewichtsmittel), bestimmt durch GPC unter Verwendung von Polystyrol-Standards. Ein Molekulargewicht von 100.000 oder weniger führt nicht zu der gewünschten Festigkeit.
- [0048] Wenn der Anteil an aliphatischem Polyestercarbonat hoch ist, werden die biologische Abbaubarkeit, die Beständigkeit gegen Hydrolyse und die Erweichungstemperatur angehoben, während, wenn der Anteil an Polymilchsäure hoch ist, die Zugfestigkeit und Biegefestigkeit erhöht werden, so dass es möglich ist, ein Harz in Abhängigkeit der gewünschten Verwendung und Aufgabe zu gestalten.
- [0049] Wenn jedoch eine hohe Transparenz notwendig ist und bestimmte Grade der biologischen Abbaubarkeit, Wasserbeständigkeit usw. gewünscht sind, können ebenso 5% oder weniger aliphatisches Polyestercarbonat verwendet werden; wenn außerdem bestimmte Werte der Biegefestigkeit und Zugfestigkeit unter Aufrechterhaltung hoher Flexibilität notwendig sind, können ebenso 5% oder weniger Polymilchsäure verwendet werden.
- [0050] Der geformte Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein geformter Gegenstand, der die erfindungsgemäße Harzzusammensetzung verwendet; zu spezifischen in Form hergestellten Formen und Formverfahren zählen beispielsweise spritzgegossene Gegenstände, extrusionsgeformte Gegenstände, vakuumgeformte Gegenstände, geblasene Gegenstände, Fasern, Multifilamente, Monofilamente, Seile, Webstoffe, Netze, Strickwaren, Vliesstoffe, Filme, Blätter, Lamine, Gefäße, Schäume, verschiedene Teile und andere geformte Gegenstände.
- [0051] Aufgrund der Gleichmäßigkeit, Festigkeit, des Aussehens usw. des Harzes werden Polymilchsäure und aliphatisches Polyestercarbonat bevorzugt vor dem Formen gemischt, um Pellets zu bilden. Alternativ können Polymilchsäure und aliphatisches Polyestercarbonat, beide in Form von Pellets, und, in einigen Fällen, verschiedene Zusatzstoffe gleichzeitig gemischt und direkt in eine Formeinheit gegeben werden, um einen geformten Gegenstand herzustellen.
- [0052] Alternativ können beide Harze in Lösungsmittel gelöst, dann die entstandene Lösung gegossen oder aufgetragen und das Lösungsmittel entfernt werden, wodurch ein geformter Gegenstand, wie ein Film, Blatt usw. erhalten werden kann.
- [0053] Die entstehenden geformten Gegenstände besitzen hohe mechanische Festigkeit und praktisch angemessene Erweichungstemperatur und können im Boden, Klärschlamm und Kompost leicht mikrobiell abgebaut werden.
- [0054] Die biologische Abbaubarkeit der Harzzusammensetzung und der geformten Gegenstände gemäß der vorliegenden Erfindung kann durch das Molekulargewicht, das D/L-Verhältnis der Polymilchsäure, den Gehalt an Carbonateinheit in dem aliphatischen Polyestercarbonat, das Mischungsverhältnis von Polymilchsäure und aliphatischem Polyestercarbonat und die Dicke der geformten Gegenstände reguliert werden, wobei ein Komposttest anhand ihres Pulvers 90% oder mehr Abbaubarkeit anzeigt.
- [0055] Wie oben beschrieben, können erfindungsgemäß eine Harzzusammensetzung und ein geformter Gegenstand mit praktisch angemessener Thermostabilität und Festigkeit erhalten werden.
- [0056] Im Folgenden wird das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen spritzgegossenen Gegenstände beschrieben. Das Mischungsverfahren und die Mischungsvorrichtung für Polymilchsäure (A) und aliphatisches Polyestercarbonat (B) sind nicht besonders beschränkt; industriell vorteilhaft und somit bevorzugt sind jedoch solche, die eine kontinuierliche Behandlung ermöglichen. Beispielsweise können zwei oder mehrere Arten von Pellets mit einem vorbestimmten Verhältnis gemischt und als solche in den Trichter einer Spritzgussvorrichtung eingeführt, geschmolzen und unmittelbar geformt werden. Alternativ können, nachdem beide Komponenten geschmolzen und gemischt wurden, die Mischung erst einmal in Pellets geformt und danach die

Pellets geschmolzen und entsprechend geformt werden. Alternativ können die jeweiligen Polymeren separat in einem Extruder usw. geschmolzen, anschließend durch einen stationären Mischer und/oder mechanischen Rührer gemischt und unmittelbar geschmolzen oder erst einmal zu Pellets geformt werden. Ein stationärer Mischer kann zusammen mit einem mechanischen Rührer in einem Extruder usw. verwendet werden. Für gleichmäßiges Mischen ist das Verfahren bevorzugt, bei dem erst einmal Pellets geformt werden, während es im Fall des Schmelz- und Mischverfahrens notwendig ist, Polymerzerstörung, Modifikation und Copolymerisationsreaktion aufgrund der Esteraustauschreaktion zu verhindern, so dass bevorzugt die Harze in kurzer Zeit bei so geringer Temperatur wie möglich gemischt werden. Die Temperatur bei der Schmelzextrusion wird unter Berücksichtigung des Schmelzpunkts und des Mischungsverhältnisses der verwendeten biologisch abbaubaren Harze ausgewählt; die Temperatur liegt gewöhnlich im Bereich von 100 bis 250°C.

[0057] Die durch die oben beschriebenen Verfahren gemischten Polymere werden in den Trichter einer konventionellen Spritzgussmaschine eingeführt, anschließend geschmolzen und spritzgegossen, wodurch der spritzgegossene Gegenstand der vorliegenden Erfindung leicht erhalten werden kann.

[0058] Der erfindungsgemäße spritzgegossene Gegenstand bezieht sich auf jegliche geformte Gegenstände, wie Gefäße und Schreibmaterialien, welche in einer konventionellen Spritzgussmaschine geformt werden können. Im Hinblick auf die industrielle Verwendung ist der erfindungsgemäße spritzgegossene Gegenstand beispielsweise geeignet als Beförderungs- oder Lagerungsablage zur Herstellung von Halbleitern oder Flüssigkristallen, wobei die geringe Elektrizierungseigenschaft der erfindungsgemäßen Harzzusammensetzung ausgenutzt wird, als industrielle Einwegvorrichtung oder Teile davon (beispielsweise eine Austauschereinheit oder Teile davon), oder als geformter Gegenstand zum Schutz aller Sorten von Teilen zum Zeitpunkt des Transports oder der Lagerung. Zudem ist der erfindungsgemäße spritzgegossene Gegenstand besonders geeignet als geformter Gegenstand zur Verwendung als Helmkopfbedeckung, bei der Festigkeit erforderlich ist. Für diese Verwendungen besitzt der spritzgegossene Gegenstand der vorliegenden Erfindung bevorzugt eine Biegefestigkeit von 30 MPa oder mehr und/oder eine Izod-Schlagfestigkeit von 3 kJ/m².

[0059] Der biologisch abbaubare spritzgegossene Gegenstand der vorliegenden Erfindung enthält Polymilchsäure (A) und aliphatisches Polyestercarbonat (B) und wird in der natürlichen Umwelt abgebaut. Im Allgemeinen ist die Abbaugeschwindigkeit von aliphatischem Polyestercarbonat höher als die von Polymilchsäure; somit kann die Abbaugeschwindigkeit des spritzgegossenen Gegenstands gegebenenfalls durch Auswahl des Mischungsverhältnisses der Harze reguliert werden.

[0060] Außerdem können, wenn die Harze schmelzgemischt oder spritzgegossen werden, sekundäre Zusatzstoffe zugegeben werden, um verschiedene Modifikationen zu erreichen. Zu Beispielen für solche sekundären Zusatzstoffe zählen Stabilisatoren, Antioxidationsmittel, UV-Absorptionsmittel, Pigmente, Farbstoffe, verschiedene Füllstoffe, antistatische Mittel, Trennmittel, Weichmacher, Duftstoffe, Antipilzmittel, Nukleierungsmittel oder andere ähnliche Materialien.

Beispiele

[0061] Im Folgenden wird die vorliegende Erfindung detaillierter mit Bezug auf die Beispiele und Vergleichsbeispiele beschrieben.

[0062] In den Beispielen wurde der Schmelzpunkt unter Verwendung von DSC (SSC 5000, Seiko Denshi Co., Ltd.) bestimmt. Die Molekulargewichte (M_w und M_n) der Polymeren wurden in Chloroform als Lösungsmittel durch GPC (GPC System-11, Showa Denko, K. K.) unter Verwendung von Polystyrol-Standards bestimmt. Der Gehalt an Carbonateinheit wurde ausgedrückt als Verhältnis (Mol%) der Carbonateinheit zu der Gesamtmenge an Dicarboxylateinheit und Carbonateinheit durch ¹³C-NMR unter Verwendung von NMR (NMR EX-270, JEOL Ltd.) bestimmt.

[0063] Die Schmelzviskosität des aliphatischen Polyestercarbonats wurde bei einer Temperatur von 190°C unter einer Belastung von 60 kg in einem Fließtestgerät (CFT-500C, Shimadzu Corporation) bestimmt.

[0064] Die Hydroxylzahl und der Säuregrad des Oligomeren des aliphatischen Polyestercarbonats wurden gemäß JIS K-1557 bestimmt.

Beispiel 1

Herstellung von Polymilchsäure

[0065] Ein Reaktor wurde mit L-Lactid (Shimadzu Corporation) beladen, ein Ringöffnungspolymerisations-Katalysator, Zinnoctylat, in einer Menge von 0,001 Gew.-%, bezogen auf das L-Lactid, dazugegeben und das L-Lactid einer kontinuierlichen Polymerisationsreaktion bei einer Reaktionstemperatur von 180°C für eine durchschnittliche Stehzeit von 18 Stunden in dem Reaktor unterzogen. Das entstandene Polymere wurde über den Auslass des Reaktors in einen Doppelschneckenextruder eingeführt und bei einer Temperatur von 180°C und einem Druck von 5 mmHg für eine mittlere Stehzeit von 10 Minuten geknetet, während nicht umgesetztes

Lactid entfernt und Polymilchsäurepolymer (A-1) mit einem mittleren Molekulargewicht (Gewichtsmittel) von 200.000 aus dem Auslass des Extruders erhalten wurde.

Beispiel 2

[0066] Ein 50-l-Reaktionsgefäß, ausgestattet mit einem Rührer, einem Kondensator für fraktionierte Destillation, einem Thermometer und einem Gaseinlass, wurde mit 18.740 g (158,7 Mol) Bernsteinsäure, 21.430 g (237,8 Mol) 1,4-Butandiol, 745 mg Zirkoniumacetylaceton und 1,40 g Zinkacetat beladen und die Mischung bei einer Temperatur von 150 bis 220°C für 2 Stunden in einer Stickstoffatmosphäre umgesetzt, wobei das Wasser abdestilliert wurde. Danach wurde die Reaktionslösung 3 Stunden unter einem reduzierten Druck von 150 bis 80 mmHg gealtert, um das Fortschreiten der Dehydrierungsreaktion zu ermöglichen, wobei der reduzierte Druck allmählich bis zu einem reduzierten Druck von 2 mmHg oder weniger angehoben und Wasser und 1,4-Butandiol weiter abdestilliert wurden; als die abdestillierten Stoffe eine Menge von 10.460 g erreichten, wurde die Reaktion beendet. Das entstandene Oligomer (B-1) besaß ein mittleres Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 1.780, eine terminale Hydroxylgruppenzahl von 102 KOH mg/g und einen Säuregrad von 0,51 KOH mg/g.)

[0067] Danach wurde das entstandene Oligomer (B-1), 24.000 g, in ein 50-l-Reaktionsgefäß, ausgestattet mit einem Rührer, einem Kondensator für fraktionierte Destillation, einem Thermometer und einem Gaseinlass, eingeführt und 4.680 g Diphenylcarbonat dazugegeben. Die Mischung wurde 5 Stunden bei einer Temperatur von 210 bis 220°C bei einem reduzierten Druck von schließlich 1 mmHg umgesetzt. Der Schmelzpunkt des entstandenen Polymeren (B-2) betrug 104°C, und sein mittleres Molekulargewicht (Gewichtsmittel, Mw) wurde durch GPC mit 188.000 bestimmt; eine ¹³C-NMR-Messung ergab eine Carbonateinheit von 14,3% als Polycarbonatkomponente. Die Schmelzviskosität betrug 10.000 Poise, und es löste sich vollständig ohne Bildung eines Gels in Chloroform auf.

Beispiel 3

[0068] Die in Beispiel 1 erhaltene Polymilchsäure (A-1) und das in Beispiel 2 erhaltene aliphatische Polyester-carbonat (B-2) wurden, jeweils in Form von Pellets, getrennt bei einer Temperatur von 90°C für 10 Stunden in einem Vakuumtrockner getrocknet und in einem v-förmigen Mischer gemischt, wobei das Mischverhältnis von A-1/B-2 10/90 Gew.-% betrug; die Mischung wurde in einen Doppelschneckenextruder (Schraubendurchmesser von 25 mm, L/D = 30) gegeben, wo sie kontinuierlich in Stränge und anschließend in Pellets überführt wurde und die Harzmischung (C-1) ergab.

[0069] Die C-1-Pellets wurden bei einer Temperatur von 90°C für 5 Stunden oder länger getrocknet, anschließend in eine Spritzgussmaschine (Schließdruck: 100 Tonnen) eingeführt und in Probestücke geformt, die hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften untersucht wurden. Die Bewertungsergebnisse der entstandenen Probestücke ergaben einen Vicat-Erweichungspunkt von 83°C, einen Zugelastizitätsmodul von 1 GPa und einen Biegezugmodul von 0,8 GPa. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Beispiele 4 bis 7

[0070] Es wurde die gleiche Operation wie in Beispiel 3 durchgeführt, mit dem Unterschied, dass das Mischungsverhältnis von Polymilchsäure (A-1) und aliphatischem Polyester-carbonat (B-2) in Gewichtsverhältnissen in den Beispielen 4 bis 7 30/70, 50/50, 70/30 bzw. 90/10 betrug. Die Ergebnisse der bewerteten physikalischen Eigenschaften der entstandenen Probestücke sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Vergleichsbeispiele 1 und 2

[0071] Es wurde die gleiche Operation wie in Beispiel 3 durchgeführt, mit dem Unterschied, dass 100% aliphatisches Polyester-carbonat (B-2) in Vergleichsbeispiel 1 und 100% Polymilchsäure (A-1) in Vergleichsbeispiel 2 verwendet wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

[0072] Die Probestücke aus den Harzmischungen, dem aliphatischen Polyester-carbonat und der Polymilchsäure, die in den jeweiligen Beispielen 3 bis 7 und Vergleichsbeispielen 1 und 2 hergestellt worden waren, wurden verwendet, um Blätter von 150 µm Dicke herzustellen; diese Probestücke wurden in einem Erdboden-Liegetest bei Bedingungen von 25°C und 60% RH untersucht. Jede Probe wurde in 20 × 90 mm große Stücke geschnitten und in 5 cm Tiefe von der Oberfläche in den Erdboden gelegt. Es wurden die Veränderungen, wie das Verschwinden dieser Harzproben durch Zersetzung oder Bildung von Löchern durch Zersetzung, 18 Wochen lang beobachtet. Die Gewichtsänderungen der Proben sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1

	PLA/PEC (Gewichts- verhältnis)	Zugfestig- keit (GPa)	Biegefe- stigkeit (GPa)	Vicat- Erwei- chungs- punkt (°C)	Grad des biologi- schen Ab- baus (Ge- wichtsre- duktion (%))
Beispiel 3	10/90	1,0	0,8	85	100
Beispiel 4	30/70	1,6	1,4	80	90
Beispiel 5	50/50	2,3	1,8	68	74
Beispiel 6	70/30	2,8	2,5	65	56
Beispiel 7	90/10	3,4	3,0	63	35
Vergl.- Beispiel 1	0/100	0,6	0,5	88	100
Vergl.- Beispiel 2	100/0	3,8	3,4	58	2

[0073] (Der Grad des biologischen Abbaus zeigt den Grad der Gewichtsreduktion einer 150 µm dicken Filmprobe nach 18 Wochen an.)

[0074] Aus diesen Ergebnissen wird deutlich, dass, wenn der Gehalt an aliphatischem Polyestercarbonat erhöht ist, die biologische Abbaubarkeit der entstehenden Zusammensetzung verbessert und die Geschwindigkeit des biologischen Abbaus leicht reguliert werden kann.

[0075] In den folgenden Beispielen wurde das mittlere Molekulargewicht (Gewichtsmittel, Mw) des Polymeren durch GPC-Analyse unter Verwendung von Polystyrol-Standards bestimmt. Der Biegetest und der Zugtest wurden gemäß JIS-K7203 und JIS-K7113 durchgeführt; die Izod-Schlagbiegefestigkeit wurde gemäß JIS-K7110 untersucht.

[0076] In den Beispielen wurden die folgenden 3 Arten biologisch abbaubarer Harze in dem Experiment verwendet.

<Polymilchsäure (A)>

Lacty # 5000, hergestellt von Shimadzu Corporation
Mittleres Molekulargewicht (Gewichtsmittel): 200.000.

<Aliphatisches Polyester (E)>

Bionole # 3010, hergestellt von Showa High Polymer Co., Ltd.
Mittleres Molekulargewicht (Gewichtsmittel): 140.000.

<Aliphatisches Polyestercarbonat (B)>

Polyestercarbonat (PEC), hergestellt von Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.
Mittleres Molekulargewicht (Gewichtsmittel): 136.000.

Beispiel 8

[0077] Polymilchsäure (A) und aliphatisches Polyestercarbonat (B), beide in Form von Pellets, die zuvor vollständig durch Vortrocknen getrocknet worden waren, wurden in einem Verhältnis von 40 : 60 Gew.-% gemischt und in eine Spritzgussmaschine eingeführt, um eine Biegeprobe, eine Zugprobe (Probe Nr. JIS-2), eine Izod-Schlagprobe und eine flache Platte (150 mm × 50 mm × 3 mm Dicke) herzustellen, und ihre physikalischen Eigenschaften untersucht. Die so erhaltene flache Platte wurde in einem 9,1-Anti-Eindringungsversuch

(9.1.2-Anti-Eindringungsversuchsverfahren II) gemäß JIS-T8131 (Sicherheitshelm für die Industrie) untersucht.

Beispiel 9

[0078] Polymilchsäure (A) und aliphatisches Polyestercarbonat (B), beide in Form von Pellets, die zuvor vollständig durch Vortrocknen getrocknet worden waren, wurden mit einem Gewichtsverhältnis von 45 : 55 gemischt, anschließend geschmolzen und dann in einer Doppelschnecke bei 220°C für durchschnittlich 4 Minuten gemischt, durch eine Düse von 2 mm Durchmesser extrudiert, mit Wasser gekühlt und in Pellets (P1) geschnitten. Die Pellets (P1) wurden vollständig bei 85°C im Vakuum getrocknet und in eine Spritzgussmaschine eingeführt, um eine Biegeprobe, eine Zugprobe (Probe Nr. JIS-2), eine Izod-Schlagprobe und eine flache Platte (150 mm × 50 mm × 3 mm Dicke) herzustellen, und ihre physikalischen Eigenschaften untersucht. Die so erhaltene flache Platte wurde in einem 9.1-Anti-Eindringungsversuch (9.1.2-Anti-Eindringungsversuchsverfahren II) gemäß JIS-T8131 (Sicherheitshelm für die Industrie) untersucht.

Vergleichsbeispiel 3

[0079] Polymilchsäure (A), die zuvor vollständig durch Vortrocknen getrocknet worden war, wurde in eine Spritzgussmaschine eingeführt, um eine Biegeprobe, eine Zugprobe (Probe Nr. JIS-2), eine Izod-Schlagprobe und eine flache Platte (150 mm × 50 mm × 3 mm Dicke) herzustellen, und ihre physikalischen Eigenschaften untersucht. Die so erhaltene flache Platte wurde in einem 9.1-Anti-Eindringungsversuch (9.1.2-Anti-Eindringungsversuchsverfahren II) gemäß JIS-T8131 (Sicherheitshelm für die Industrie) untersucht.

Vergleichsbeispiel 4

[0080] Aliphatisches Polyester (E), das zuvor vollständig durch Vortrocknen getrocknet worden war, wurde in eine Spritzgussmaschine eingeführt, um eine Biegeprobe, eine Zugprobe (Probe Nr. JIS-2) eine Izod-Schlagprobe und eine flache Platte (150 mm × 50 mm × 3 mm Dicke) herzustellen, und ihre physikalischen Eigenschaften untersucht. Die so erhaltene flache Platte wurde in einem 9.1-Anti-Eindringungsversuch (9.1.2-Anti-Eindringungsversuchsverfahren II) gemäß JIS-T8131 (Sicherheitshelm für die Industrie) untersucht.

[0081] Die Ergebnisse der Beispiele 8 und 9 und Vergleichsbeispiele 3 und 4 sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

[0082] Das Polymer in Vergleichsbeispiel 3 besaß eine hohe Festigkeit, jedoch eine geringe Schlagbeständigkeit, und die entsprechende Probe wurde in dem Anti-Eindringungsversuch zerbrochen.

[0083] Das Polymer in Vergleichsbeispiel 4 besaß eine hohe Schlagbeständigkeit, jedoch eine geringe Festigkeit, und wurde in dem Anti-Eindringungsversuch von der Schlagfeder durchstoßen.

[0084] Alle Polymerzusammensetzungen der Beispiele 8 und 9 besaßen eine bessere Ausgewogenheit der mechanischen Eigenschaften, und weder der unterste Punkt des Rietstabs noch die Stahlschlagfeder wurden in den Anti-Eindringungsversuch in Kontakt mit der Bohle gebracht, so dass diese Polymerzusammensetzungen die physikalischen Eigenschaften für Helm-JIS-Standards erfüllen.

Tabelle 2

	Einheit	Beispiel 8	Beispiel 9	Vergl. - Beispiel 3	Vergl. - Beispiel 4
(A)	Gewichts- teile	40	45	100	—
(E)	Gewichts- teile	—	—	—	—
(B)	Gewichts- teile	60	55	—	100
Biegefe- stigkeit	MPa	61,0	66,0	80,0	22,0
Biegungs- modul	GPa	1,61	1,79	3,47	0,60
Zugfestig- keit	MPa	34,8	37,8	69,4	46,0
Zugelesti- zitäts- modul	GPa	1,94	2,13	4,08	0,60
Izod- Schlagbie- gefestig- keit	KJ/m ²	7,4	7,0	2,7	9,6
Anti- Eindrin- gungsver- such	—	Akzeptabel	Akzeptabel	Inakzeptabel (zerbrochen)	Inakzeptabel (durchbohrt)

Patentansprüche

1. Harzzusammensetzung, welche hauptsächlich Polymilchsäure (A) und aliphatisches Polyestercarbonat (B) enthält, wobei der Vicat-Erweichungspunkt 60°C oder mehr, der Zugelastizitätsmodul 0,9 GPa oder mehr und der Biegemodul 0,6 GPa oder mehr betragen.

2. Harzzusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei das Mischungsverhältnis von Polymilchsäure (A) und aliphatischem Polyestercarbonat (B), ausgedrückt als Gewichtsverhältnis von (A)/(B), 95/5 bis 5/95 beträgt.

3. Harzzusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei das mittlere Molekulargewicht (Gewichtsmittel) der Polymilchsäure (A) wenigstens 100.000 oder mehr beträgt.

4. Harzzusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei das aliphatische Polyestercarbonat (B) einen Carbonateinheitsgehalt von wenigstens 5 Mol% oder mehr, ein mittleres Molekulargewicht (Gewichtsmittel) von wenigstens 100.000, eine Schmelzviskosität von 2.000 bis 50.000 Poise bei einer Temperatur von 190°C unter

einer Belastung von 60 kg und einen Schmelzpunkt von 70 bis 180°C aufweist, wobei das aliphatische Polyestercarbonat (B) erhalten wird, indem ein aliphatisches Polyesteroligomer mit einem mittleren Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 10.000 oder weniger, welches durch Reaktion einer aliphatischen zweiwertigen Säure und/oder eines ihrer Derivate mit einer aliphatischen zweiwertigen Verbindung und/oder einer Hydroxycarbonsäureverbindung erhalten wurde, mit einer Carbonatverbindung umgesetzt wird.

5. Harzzusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei der Carbonateinheitsgehalt in dem aliphatischen Polyestercarbonat (B) wenigstens 5 Mol% oder mehr beträgt.

6. Harzzusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei der Carbonateinheitsgehalt in dem aliphatischen Polyestercarbonat (B) 5 bis 30 Mol% beträgt.

7. Harzzusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei die aliphatische zweiwertige Säure, welche zur Herstellung des aliphatischen Polyestercarbonats (B) verwendet wird, Bernsteinsäure und/oder ein Derivat davon als wesentliche Komponente ist, und, wenn notwendig, eine der aliphatischen zweiwertigen Säuren Oxalsäure, Malonsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Suberinsäure, Sebacinsäure, Dodecansäure und/oder Azelainsäure und/oder Derivate davon als zusätzliche Komponenten verwendet werden.

8. Harzzusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei die aliphatische zweiwertige Verbindung, welche zur Herstellung des aliphatischen Polyestercarbonats (B) verwendet wird, 1,4-Butandiol als wesentliche Komponente ist, und, wenn notwendig, Ethylenglykol, Trimethylglykol, Propylenglykol, 1,3-Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Octandiol, Neopentylglykol, Cyclohexandiol und Cyclohexandimethanol als zusätzliche Komponenten verwendet werden.

9. Harzzusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei die Hydroxycarbonsäureverbindung, welche bei der Herstellung des aliphatischen Polyestercarbonats (B) verwendet wird, eine der Hydroxycarbonsäuren Milchsäure, Glykolsäure, β -Hydroxybuttersäure, Hydroxypivalensäure und/oder Hydroxyvalerinsäure und/oder ein Derivat davon ist.

10. Harzzusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei das aliphatische Polyestercarbonat (B) wenigstens 50 Mol% 1,4-Butandioleinheit in der aliphatischen Dihydroxyverbindungseinheit und wenigstens 50 Mol% Bernsteinsäure in der aliphatischen zweiwertigen Säureeinheit enthält.

11. Harzzusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei die Carbonatverbindung, welche bei der Herstellung des aliphatischen Polyestercarbonats (B) verwendet wird, eine der Diarylcarbonatverbindungen Diphenylcarbonat, Ditolylcarbonat, Bis(chlorophenyl)carbonat und/oder m-Cresylcarbonat und/oder eine der aliphatischen Carbonatverbindungen Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Diisopropylcarbonat, Dibutylcarbonat, Diamylcarbonat und/oder Dioctylcarbonat ist.

12. Geformter Gegenstand, welcher durch Formen der in Anspruch 1 beschriebenen Zusammensetzung erhalten wurde.

13. Biologisch abbaubarer Gegenstand mit ausgezeichneter Schlagbiegefestigkeit, welcher durch Spritzgießen der Harzzusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche erhalten wurde.

14. Biologisch abbaubarer Gegenstand gemäß Anspruch 13, wobei die Biegefestigkeit 30 MPa oder mehr beträgt.

15. Biologisch abbaubarer Gegenstand gemäß Anspruch 13, wobei die Izod-Schlagbiegefestigkeit 3 kJ/m² oder mehr beträgt.

16. Biologisch abbaubarer Gegenstand gemäß Anspruch 13, wobei der spritzgegossene Gegenstand ein Helm ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen