

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4635292号
(P4635292)

(45) 発行日 平成23年2月23日(2011.2.23)

(24) 登録日 平成22年12月3日(2010.12.3)

(51) Int. Cl.	F I
C08J 3/12 (2006.01)	C08J 3/12 CFDA
C08G 63/06 (2006.01)	C08G 63/06 ZAB
C09J 167/04 (2006.01)	C09J 167/04
C08L 67/04 (2006.01)	C08L 67/04

請求項の数 4 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2000-102653 (P2000-102653)	(73) 特許権者	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(22) 出願日	平成12年4月4日(2000.4.4)	(72) 発明者	谷山 陽一 大阪府大阪市北区梅田一丁目2番2号 カ ネボウ台織株式会社内
(65) 公開番号	特開2001-288273 (P2001-288273A)	(72) 発明者	吉田 広治 大阪府大阪市北区梅田一丁目2番2号 カ ネボウ台織株式会社内
(43) 公開日	平成13年10月16日(2001.10.16)	審査官	米村 耕一
審査請求日	平成18年8月23日(2006.8.23)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ乳酸系樹脂粉末およびその製法、並びにそれによって得られる接着剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

D体の配合比率が5～20モル%、モノマー含有量が0.5質量%以下かつ相対粘度(rel) 2.7～3.9であるポリ乳酸を80質量%超配合してなり、ガラス転移温度50以上である樹脂からなり、50～300メッシュパスの大きさに設定されていることを特徴とするポリ乳酸系樹脂粉末。

【請求項2】

請求項1に記載されたポリ乳酸系樹脂粉末の製法であって、ポリ乳酸系樹脂からなるチップもしくは塊状物を、-50～-180の低温に冷却し、その状態で粉碎し分級するようにしたことを特徴とするポリ乳酸系樹脂粉末の製法。

【請求項3】

請求項1に記載されたポリ乳酸系樹脂粉末を、水性媒体中に分散液全体に対し1～30質量%分散させてなることを特徴とするポリ乳酸系接着剤。

【請求項4】

分散液全体に対し、10質量%以下の界面活性剤および10質量%以下の増粘剤を配合してなる請求項3記載のポリ乳酸系接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、生分解性に優れたポリ乳酸系樹脂粉末とその製法、並びにそれによって得られ

る接着剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

合成繊維製品や合成樹脂製品は、優れた品質のものを安く大量生産できることから、多種多様な用途に汎用され、大量消費されているが、最近、これら合成製品の廃棄物処理が大きな問題となっている。すなわち、合成製品の多くは、燃焼熱が高く、また焼却処分によって有毒ガスが発生したり焼却灰に有害物質が残留しやすいことから、焼却処分が制限されており、主として埋め立て処分されているが、これらは、自然環境下では殆ど分解せず、嵩張るため、埋め立て用地確保が困難となってきている昨今、その処分が重大な問題となっているのである。

10

【0003】

そこで、合成製品のリサイクル率を高めることが提唱されているとともに、従来の合成製品とは異なる、生分解性合成樹脂の開発が進められている。上記「生分解性合成樹脂」とは、土壤中の微生物等によって経時的に分解消滅することを特徴とするもので、ポリ乳酸、ポリプロラクトン、ポリブチレンサクシネート(PBS)、ポリブチレンサクシネートアジピン酸(PBSA)等があげられる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

これらの生分解性合成樹脂を用いて様々な成形品や繊維品を製造することが試みられ一部実用化されているが、例えば、上記生分解性合成樹脂から得られた不織布同士を接合するための接着剤として、従来のアクリル系接着剤等を用いると、せっかく繊維部分が生分解性であっても、接着剤が非生分解性であるため、全体としての生分解性能が低下し、生分解性樹脂の利点を活かすきれないという問題がある。

20

【0005】

そこで、生分解性合成樹脂を用いて接着剤を調製することが検討されているが、生分解性合成樹脂を有機溶剤に、その溶解度の限界まで溶解させても、十分な接着力を発現させるまでにいたらず、実用的な接着剤は得られてないのが実情である。また、ガラス転移温度が低い生分解性合成樹脂の場合、常温で軟化するため、現実には使用が難しいという問題もある。

【0006】

本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、分散系の接着剤等の原料として用いるのに好適な、ポリ乳酸を主成分とする粉末とその製法、並びに上記粉末を用いた接着剤の提供をその目的とする。

30

【0007】

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成するため、本発明は、D体の配合比率が5~20モル%、モノマー含有量が0.5質量%以下かつ相対粘度(η_{rel}) 2.7~3.9であるポリ乳酸を80質量%超配合してなり、ガラス転移温度50以上である樹脂からなり、50~300メッシュパスの大きさに設定されていることを特徴とするポリ乳酸系樹脂粉末を第1の要旨とする。

40

【0008】

また、本発明は、上記第1の要旨であるポリ乳酸系樹脂粉末の製法であって、ポリ乳酸系樹脂からなるチップもしくは塊状物を、-50~-180の低温に冷却し、その状態で粉碎し分級するようにした製法を第2の要旨とする。

【0009】

さらに、上記第1の要旨であるポリ乳酸系樹脂粉末を、水性媒体中に分散液全体に対し1~30質量%分散させてなることを特徴とするポリ乳酸系接着剤を第3の要旨とし、そのなかでも、特に、分散液全体に対し、10質量%以下の界面活性剤および10質量%以下の増粘剤を配合してなるポリ乳酸系接着剤を第4の要旨とする。

【0010】

50

なお、本発明において、「ポリ乳酸を80質量%超配合してなる樹脂」とは、樹脂成分がポリ乳酸のみからなるポリ乳酸樹脂と、ポリ乳酸と他のポリマー成分とを、共重合もしくはブレンドという形態で含有するポリ乳酸系樹脂の両方を含む趣旨である。

【0011】

【発明の実施の形態】

つぎに、本発明の実施の形態について説明する。

【0012】

まず、本発明のポリ乳酸系樹脂粉末は、ポリ乳酸を80質量%超配合してなる樹脂からなる粉末であり、その粉末の大きさは、50～300メッシュパス（目開き0.08～0.51mmパス）の範囲内に設定されている。すなわち、上記の範囲内で、互いの親和力によって凝集することなく、しかも水等の媒体に分散させて分散液として使用する場合に、優れた分散安定性を示すからである。なお、上記範囲のなかでも、70～250メッシュパス、特に120～170メッシュパスのものが上記の特性に優れており、好適である。

10

【0013】

また、上記ポリ乳酸は、天然に存在するL-乳酸、その光学異性体であるD-乳酸、これらの2量体であるLL-ラクチド、DD-ラクチド、LD-ラクチド等のうち1種または2種以上を重合して得られるものである。

【0014】

そして、本発明に用いるポリ乳酸系樹脂は、ガラス転移温度(Tg)が50以上であることが、後述する接着剤等の用途に用いやすく好適である。ただし、上記ガラス転移温度は、下記の方法で測定されるものである。

20

【0015】

〔ガラス転移温度〕

リガク社製TAS200により、昇温速度10 /分でDSC測定する。

【0016】

なお、ポリ乳酸は、もともとガラス転移温度が50以上で室温(15～30)より高いため、使用に問題はないが、他の成分と混合した場合においても、樹脂全体として、ガラス転移温度が50以上であることが好ましい。そして、上記接着剤等の用途に用いる場合、熱ロールの温度をあまり高温にしなくても接着可能となるような物性のものが好ましく、そのようなポリ乳酸としては、D体の配合比率が5～20モル%、特に10～15モル%のものが好適である。

30

【0017】

また、同様の理由から、相対粘度(rel)2.7～3.9のポリ乳酸を用いることが好適である。上記粘度特性を有するポリ乳酸としては、質量平均分子量が12万～22万程度のものが該当する。ただし、上記相対粘度は、下記の方法で測定されるものである。

【0018】

〔相対粘度〕

フェノール/テトラクロロエタン=60/40(質量比)の混合溶媒に試料を1g/dlの濃度になるよう溶解し、20 でウベローデ粘度管を用いて相対粘度を測定する。

40

【0019】

さらに、ポリ乳酸中のモノマー含有量によって、ポリ乳酸の生分解性を調整することができるが、モノマー含有量が多いと生分解が始まりやすい反面、ポリ乳酸が被接着物から早く剥離してしまうため接着強度保持性能が低下する。したがって、モノマー含有量は、0.5%以下にすることが好ましい。

【0020】

ただし、上記モノマーとは、分子量1000以下の成分をいい、その含有量は、下記の方法によって算出されるものである。そして、上記のように、モノマーの含有量を0.5%以下にするには、ポリ乳酸を得るための重合反応の際、重合チップを適当な液体で洗浄する、固相重合を行う等の一般的な手法を用いることができる。

50

【 0 0 2 1 】

〔モノマー含有量の算出方法〕

試料を 1 0 m g / m l の濃度になるようクロロホルムに溶解し、標準物質としてポリスチレンを用いて、GPC分析法（ゲル浸透クロマトグラフィ法）により各成分の重量平均分子量（質量平均分子量）を測定する。そして、分子量 1 0 0 0 以下の成分の割合から、ポリマー中のモノマー含有量を算出する。

【 0 0 2 2 】

なお、本発明のポリ乳酸系樹脂には、上記ポリ乳酸以外の他のポリマー成分を、ポリ乳酸の共重合成分として含有させたり、あるいはポリ乳酸にブレンドする成分として含有させることができる。このような他のポリマー成分としては、特に限定されるものではないが、なかでも、同様の生分解性を有する脂肪族ポリエステル（例えば P B S、P B S A）等を用いると、全体としての生分解性が維持され、好適である。ただし、上記 P B S、P B S A 等は、ガラス転移温度が - 1 0 前後で、室温よりも低いいため、前述のように、樹脂全体としての軟化点（ガラス転移温度）が常温以上、好ましくは 5 0 以上になるよう調整することが好ましい。したがって、ポリ乳酸以外の他のポリマー成分を含有させる場合は、他のポリマー成分の配合割合がポリマー成分全体の 2 0 % 以下となるようにすることが好ましい。

10

【 0 0 2 3 】

本発明において、上記ポリ乳酸系樹脂を、5 0 ~ 3 0 0 ムッシュパス（目開き 0 . 0 8 ~ 0 . 5 1 m m パス）の範囲内の大きさの粉末にするには、通常の粉碎手段を用いた場合、剪断によって樹脂が熔融軟化するため、低温粉碎装置を用い、チップもしくは塊状のポリ乳酸系樹脂を - 5 0 ~ - 1 8 0 、なかでも - 1 0 0 ~ - 1 5 0 の低温に冷却した状態で粉碎したのち、所定範囲の大きさのものに分級することが好適である。上記温度域での粉碎によれば、ポリ乳酸系樹脂が低温脆化した状態で粉碎されるため、粉碎時の発熱が抑制され、熱的変性を生じることなく微細に粉碎することができる。なお、上記低温粉碎装置としては、液体窒素等の超低温冷媒による冷却部と粉碎部と粒度調整部とを兼ね備えた装置、例えば大阪瓦斯社とホソカワミクロン社の共同開発によるリンレックスミル（商品名）等があげられる。

20

【 0 0 2 4 】

このようにして得られる本発明のポリ乳酸系樹脂粉末は、生分解性を備えている。また、その大きさが所定の範囲内に限定されたものは、粉末同士が凝集することがなく取扱いやすい。また、この粉末を水性媒体に分散させて分散液として使用する場合、優れた分散安定性を示すため、分散液として用いる用途に有用である。

30

【 0 0 2 5 】

そして、本発明のポリ乳酸系樹脂粉末において、ガラス転移温度が 5 0 以上で室温より高いものは、常態では粉末を保ち、ホットメルト接着剤に準じた使用によって、簡単に溶解し、優れた接着力を発揮することができる。

【 0 0 2 6 】

上記ポリ乳酸系樹脂粉末は、上記の特性を備えているため、これを、水等の水性媒体中に分散させて、分散液タイプの接着剤として用いることが好適である。その場合、水性媒体としては、通常、水が用いられるが、場合によっては、水に、メタノール、エタノール等の水溶性溶剤を少量配合したものをを用いることができる。また、ポリ乳酸系樹脂粉末は、分散液全体に対し 1 ~ 3 0 %、なかでも 5 ~ 2 0 % 含有させることが好適である。すなわち、ポリ乳酸系樹脂粉末が 1 % 以上において優れた接着強度を発現し、また、3 0 % 以下において優れた分散安定性を示すからである。もちろん、分散安定性の向上を目的として、各種界面活性剤や増粘剤を配合することができる。

40

【 0 0 2 7 】

上記界面活性剤としては、ノニオン系界面活性剤やカチオン系界面活性剤等があげられ、その配合割合は 1 0 % 以下が好適であり、特に 5 % 以下、さらには 1 ~ 3 % に設定することが好適である。また、上記増粘剤の配合割合は、1 0 % 以下が好適であり、特に 5 % 以

50

下、さらには0.5～3%に設定することが好適である。

【0028】

このようにして得られるポリ乳酸系接着剤は、生分解性を備えているため、生分解性繊維からなる不織布、織生地、編生地等の繊維製品や、生分解性樹脂からなるパッケージ、フィルム、シート等の成形製品の接合に最適である。接合形態としては、生分解性素材同士を接合したり、上記素材を紙材等の他の素材と接合したりする際の接着剤として用いるケースがあげられる。このように、ポリ乳酸系接着剤を用いると、接合部分も生分解性を有するため、全体が生分解性を備えることとなり、好適である。

【0029】

ただし、上記ポリ乳酸系接着剤は、必ずしも生分解性素材の接着に限定して用いる必要はなく、通常の素材に対して用いても差し支えない。なお、ここでいう生分解性素材とは、生分解性を有していない成分が、素材全体に対し5%以下のものをいう。

【0030】

例えば、上記ポリ乳酸系接着剤を用いて、生分解性繊維からなる不織布同士を接着固定する場合を説明する。この場合、まず、上記ポリ乳酸系接着剤を、従来から溶剤系接着剤や水分散系接着剤の供給に用いられてきた接着剤吹き付けノズルによって、不織布の接合しようとする部分に吹き付ける。これにより、分散液中のポリ乳酸系樹脂粉末が、不織布表面に拡散して付着する。つぎに、この部分に、接合しようとする別の不織布を重ね合わせ、重なり部を熱ロール等で圧接しながら加熱する。これにより、上記重なり部のポリ乳酸系樹脂粉末が溶融し、重なった2枚の不織布の繊維同士を接着して固化するため、不織布同士が接合される。また、媒体である水等は、熱ロール等である程度蒸発するが、別途の乾燥によっても容易に除去することができる。

【0031】

なお、上記のようにポリ乳酸系接着剤を吹き付けて不織布を接合する場合、例えば吹き付け量を900g/分とし、不織布のラインスピードを15～30m/分に設定することが好適である。

【0032】

つぎに、本発明の実施例について説明する。

【0033】

【実施例1】

まず、L-ラクチド、D-ラクチドを原料とし、オクチル酸スズを重合触媒として、下記の条件を満たすポリ乳酸を重合して水中の押し出し、カットすることにより、0.02～0.025g/個、平均粒径4mmの略球状の樹脂チップを得た。そして、前述のリンレックスミルにかけ、120メッシュパス(目開き0.21mmパス)のポリ乳酸系樹脂粉末を得た。

【0034】

〔ポリ乳酸の条件〕

- ・D-ラクチドのラクチド全体に対する比率：10.5モル%
- ・相対粘度 η_{sp}/c ：3.40
- ・重量平均分子量：19.7万
- ・モノマー含有量：0.27%
- ・ガラス転移温度：58

【0035】

上記ポリ乳酸系樹脂粉末は、互いに凝集することなくさらさらしていた。また、下記の組成の接着剤(分散液)とした場合にも、ポリ乳酸系樹脂粉末が沈降することなく、安定な分散液となった。

【0036】

10

20

30

40

〔接着剤組成〕

ポリ乳酸系樹脂粉末	20質量部
アルコール系ノニオン界面活性剤	3質量部
増粘剤	1質量部
水	76質量部

計100質量部

10

【0037】

目付30g/m²の不織布をラインスピード15m/分で流し、上方に設けた吹き付けノズルから上記接着剤を吐出量900g/分で吹き出して不織布面に付着させた。そして、その接着剤付着部位に、同日付の別の不織布を積層したのち、145の熱ロールで加熱し、付着した接着剤中のポリ乳酸系樹脂粉末を溶融し、重なり部の繊維同士の接着固定を行うことにより、2枚の不織布を接合した。2枚の不織布の接合部は、幅方向、長手方向とも、繊維が高強度に接着固定されており、引っ張り強度が高いものであった。また、接着強度保持性能も優れていた。

【0038】

20

【実施例2～4、比較例1,2】

ポリ乳酸系樹脂粉末の大きさを、下記の表1に示すとおり変えた。それ以外は、上記実施例1と同様にして、目的とする接着剤を得た。そして、上記ポリ乳酸系樹脂粉末の取扱い性と、接着剤(分散液)とした場合の分散安定性と、不織布同士の接着強度と、接着強度保持特性を、上記実施例1の場合を、全てとし、それに対する相対評価として、△、○、×の四段階で評価し、それらの結果を下記の表1に併せて示した。

【0039】

【表1】

30

		実 施 例				比較例 2
		比較例 1	2	3	4	
粉末の大きさ (メッシュパス) (目開き mmパス)		350 0.07	250 0.10	170 0.15	70 0.36	30 0.85
評 価	粉末取扱い性	△	○	○	○	△
	接着剤の分散安定性	△	○	○	○	△
	接着強度	△	○	○	○	△
	接着強度保持特性	△	○	○	○	△

40

【0040】

【比較例3、実施例5～7】

ポリ乳酸として、D-ラクチドの配合比率と相対粘度が下記の表2に示すものを用いた。これらのガラス転移温度と融点の温度は表2の通りである。それ以外は、上記実施例1

50

と同様にして、目的とする接着剤を得た。そして、上記と同様にして評価し、それらの結果を下記の表 2 に併せて示した。

【 0 0 4 1 】

【表 2】

		比較例	実 施 例		
		3	5	6	7
D体の配合比率 (モル%)		4.0	6.0	15.0	20.0
相対粘度 (η_{rel})		3.2	2.7	3.4	3.6
ガラス転移温度 (°C)		60	60	60	60
融点 (°C)		156	143	—*	—*
評 価	粉末取扱い性	△	○	○	○
	接着剤の分散安定性	△	○	○	○
	接着強度	△	○	○	○
	接着強度保持特性	△	○	○	○

* : 非晶質であり、融点なし (以下の表においても同じ)。

【 0 0 4 2 】

【実施例 8 , 比較例 4】

ポリ乳酸として、モノマー含有量とD体の配合比率と相対粘度が下記の表 3 に示すものを用いた。これらのガラス転移温度と融点の温度は表 3 の通りである。それ以外は、上記実施例 1 と同様にして、目的とする接着剤を得た。そして、上記と同様にして評価し、それらの結果を下記の表 3 に併せて示した。

【 0 0 4 3 】

【表 3】

10

20

30

		実施例	比較例
		8	4
モノマー含有量 (%)		0.5	0.7
D体の配合比率 (モル%)		13.0	13.0
相対粘度 (η_{rel})		3.2	3.2
ガラス転移温度 (°C)		60	60
融点 (°C)		— *	— *
評価	粉末取扱い性	○	○
	接着剤の分散安定性	○	○
	接着強度	○	○
	接着強度保持特性	○	△

10

20

【0044】

【実施例9～12】

接着剤の組成において、ポリ乳酸系樹脂粉末の配合割合を、下記の表4に示すように変えた。それ以外は、上記実施例1と同様にして、目的とする接着剤を得た。そして、上記と同様にして、接着剤の分散安定性と接着強度と接着強度保持特性を評価し、それらの結果を下記の表4に併せて示した。

30

【0045】

【表4】

		実施例			
		9	10	11	12
ポリ乳酸系樹脂粉末の配合割合 (%)		0.5	1	30	40
評価	接着剤の分散安定性	◎	◎	◎	○
	接着強度	○	◎	◎	◎
	接着強度保持特性	○	◎	◎	◎

40

【0046】

【発明の効果】

50

以上のように、本発明のポリ乳酸系樹脂粉末は、生分解性を備えているため、粉末でかつ生分解性が要求されるような各種の用途に用いることができる。特に、その大きさを所定の範囲内に限定したものは、粉末同士が凝集することがなく、優れた取扱い性を示す。また、この粉末を水性媒体に分散させて分散液として使用する場合、優れた分散安定性を示すため、分散液として用いる用途に有用である。また、本発明の製法によれば、上記ポリ乳酸系樹脂粉末を、簡単かつ高精度で得ることができる。さらに、本発明のポリ乳酸系接着剤は、上記ポリ乳酸系樹脂粉末を水性媒体に分散させてなるものであるため、ポリ乳酸系樹脂粉末の分散量を多くすることにより接着性能を高めることができ、目的に応じて、優れた接着性能を発現させることができる。特に、接着剤自体が生分解性を備えているため、生分解性素材の接着に用いた場合、生分解性素材の生分解性を損なうことなく接着することができるという利点を有する。また、上記接着剤は、粉末が水性媒体に溶解せず分散しているため、被接着物を全面接着でなく、部分的に接着（点接着）することができる。したがって、不織布等の素材の風合いを剛くするおそれがなく、2枚の不織布を重ねた接合部位と1枚だけの非接合部位との風合いに殆ど差異が生じないという利点を有する。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平08-092359(JP,A)
特開平09-077910(JP,A)
特開平06-340745(JP,A)
特開2000-017038(JP,A)
特開2000-026589(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 3/00-3/28
C08G 63/00-63/91
C08L 67/00-67/08