

(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2004-189863  
(P2004-189863A)

(43) 公開日 平成16年7月8日(2004.7.8)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>C08J 7/04</b>	C08J 7/04 CFDB	4F006
<b>B32B 27/36</b>	B32B 27/36 ZBP	4F100
<b>C08K 3/34</b>	C08K 3/34	4J002
<b>C08K 5/00</b>	C08K 5/00	4J200
<b>C08L 67/04</b>	C08L 67/04 ZNM	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 18 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2002-358884 (P2002-358884)	(71) 出願人	000006172 三菱樹脂株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(22) 出願日	平成14年12月11日 (2002.12.11)	(74) 代理人	100107939 弁理士 大島 由美子
		(74) 代理人	100100413 弁理士 渡部 温
		(72) 発明者	高木 潤 滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂株式会社長浜工場内
		(72) 発明者	田中 一也 滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂株式会社長浜工場内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 印刷層を有する成形体、および、その製造方法

(57) 【要約】

【課題】耐熱性に優れ、かつ、密着性に優れた印刷層を有する成形体、および、その成形体の製造方法を提供すること。

【解決手段】成形体は、乳酸系樹脂(A)を50~100質量%と、ガラス転移温度T<sub>g</sub>が0以下のポリエステル系樹脂(B)を0~50質量%とを、主成分として含有する樹脂組成物からなる成形体であって、この成形体には表面の少なくとも一部に、溶剤型又は熱硬化反応型のインキ又は塗料を用いて印刷層が形成されており、乳酸系樹脂(A)は、印刷層を形成した後の相対結晶化度が30~100%であり、ポリエステル系樹脂(B)は、脂肪族ポリエステル、および/または、芳香族脂肪族ポリエステルであり、かつ、印刷層は、日本工業規格JIS K-5400に準じた碁盤目テープ法試験によって切り傷の交点に剥がれが生じないような密着性を有する。

【選択図】 なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

乳酸系樹脂 (A) を 50 ~ 100 質量% と、ガラス転移温度  $T_g$  が 0 以下のポリエステル系樹脂 (B) を 0 ~ 50 質量% とを、主成分として含有する樹脂組成物からなる成形体であって、該成形体には表面の少なくとも一部に、溶剤型又は熱硬化反応型のインキ又は塗料を用いて印刷層が形成されており、前記乳酸系樹脂 (A) は、該印刷層を形成した後の相対結晶化度が 30 ~ 100 % であり、前記ポリエステル系樹脂 (B) は、脂肪族ポリエステル、および / または、芳香族脂肪族ポリエステルであり、かつ、前記印刷層は、日本工業規格 JIS K - 5400 に基づく碁盤目テープ法試験によって切り傷の交点に剥がれが生じない密着性を有することを特徴とする成形体。

10

**【請求項 2】**

乳酸系樹脂 50 ~ 100 質量% と、 $T_g$  が 0 以下の脂肪族ポリエステル、および / または、芳香族脂肪族ポリエステルを 0 ~ 50 質量% とを、主成分として含有する樹脂組成物から、相対結晶化度が 29 % 以下の乳酸系樹脂を含む樹脂成形体を形成し、該樹脂成形体の表面の少なくとも一部を、溶剤型あるいは熱硬化反応型のインキ又は塗料を用いて被覆し、その後、後加熱処理を行うことにより形成された成形体であって、該成形体は相対結晶化度が 30 ~ 100 % の乳酸系樹脂を含むことを特徴とする成形体。

**【請求項 3】**

前記樹脂組成物が、さらに加水分解防止剤を 20 質量% 未満含有し、該加水分解防止剤が、疎水性ワックス、疎水性可塑剤、オレフィン系樹脂、および、カルボジイミド化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 つであることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の成形体。

20

**【請求項 4】**

前記乳酸系樹脂 (A) が、実質的にポリ L - 乳酸と、実質的にポリ D - 乳酸との混合体からなり、ステレオコンプレックスを形成していることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか 1 項記載の成形体。

**【請求項 5】**

前記樹脂組成物が、さらに無機充填材を 0 ~ 30 質量% 含有し、該無機充填材が層状珪酸塩であり、成形後にナノコンポジットを形成していることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか 1 項記載の成形体。

30

**【請求項 6】**

乳酸系樹脂 50 ~ 100 質量% と、ガラス転移温度が 0 以下の脂肪族ポリエステル、および / または、芳香族脂肪族ポリエステルを 0 ~ 50 質量% とを、主成分として含有する樹脂組成物から、相対結晶化度が 29 % 以下の乳酸系樹脂を含む樹脂成形体を形成し、該樹脂成形体の表面の少なくとも一部に、溶剤型あるいは熱硬化反応型のインキを印刷するか、又は溶剤型あるいは熱硬化反応型の塗料を用いて塗装し、その後、後加熱処理を行い、相対結晶化度が 30 ~ 100 % の乳酸系樹脂を含む成形体を形成することを特徴とする成形体の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

40

**【発明の属する技術分野】**

本発明は、生分解性の成形体、および、その成形体の製造方法に関するものである。

**【0002】****【従来の技術】**

プラスチック製品等は使用後廃棄等されることが多く、焼却や埋立て等の処分が問題となっている。すなわち通常のプラスチックは、自然環境中で長期にわたって安定であり、しかも嵩比重が小さいため、廃棄物埋め立て処理地の短命化を促進したり、自然の景観や野生動植物の生活環境を損なうという問題点が指摘されていた。

そのため、自然環境下で経時的に分解、消失する材料の研究が行われている。このような材料として今日注目を集めているのは、生分解性プラスチックである。生分解性プラステ

50

ックは土壌中や水中で加水分解や生分解によって徐々に崩壊、分解し、最終的には微生物の作用によって無害な分解物となることが知られている。

実用化され始めている生分解性プラスチックとしては、脂肪族ポリエステル、変性PVA、セルロースエステル化合物、デンブン変性体、及びこれらのブレンド体等がある。これらの生分解性プラスチックは、それぞれ固有の特徴を有し、その特徴を生かした用途展開が考えられる。これらの中でも、脂肪族ポリエステルの一つである乳酸系樹脂は、他の生分解性プラスチックと比較して、透明性、剛性、耐熱性、加工性等に優れていることから、硬質塩化ビニル(PVC)、ポリスチレン(PS)、ポリエチレンテレフタレート(PET)等の代替材料として注目されている。

#### 【0003】

ところで、乳酸系樹脂の射出成形等による成形体は、剛性に優れているが耐熱性に乏しく、例えば、成形体が、真夏に駐車された車中に放置されたり、赤道付近を通過する貨物船のコンテナ中に放置された場合には、成形体に変形が生じた。したがって、乳酸系樹脂の成形体は、自動車部品や家電製品等の筐体として使用できるものではなかった。

特開平8-193165号公報、特開平10-87976号公報等には、乳酸系樹脂の結晶化を促進することによって、成形体の耐熱性を改良することができることが開示されている。

しかしながら、これらの公報においては、結晶化を金型内で行うため成形サイクルが長くなったり、結晶化を別工程で行うため製造コストがかかる、という問題があった。また、これらの公報は、印刷性や塗装性については言及していないが、通常、乳酸系樹脂が結晶化すると、結晶の緻密さゆえ、印刷や塗装が困難になるという大きな問題があった。

#### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

すなわち、本発明の課題は、耐熱性に優れ、かつ、印刷や塗装を容易に行うことができる成形体、および、その成形体の製造方法を提供することにある。

#### 【0005】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、このような現状に鑑み、鋭意検討を重ねた結果、効果の高い本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の成形体は、乳酸系樹脂(A)を50~100質量%と、ガラス転移温度T<sub>g</sub>が0以下のポリエステル系樹脂(B)を0~50質量%とを、主成分として含有する樹脂組成物からなる成形体であって、該成形体には表面の少なくとも一部に、溶剤型又は熱硬化反応型のインキ又は塗料を用いて印刷層が形成されており、前記乳酸系樹脂(A)は、該印刷層を形成した後の相対結晶化度が30~100%であり、前記ポリエステル系樹脂(B)は、脂肪族ポリエステル、および/または、芳香族脂肪族ポリエステルであり、かつ、前記印刷層は、日本工業規格JIS K-5400に基づく碁盤目テープ法試験によって切り傷の交点に剥がれが生じないことを特徴とする。

また、本発明の別の態様の成形体は、乳酸系樹脂50~100質量%と、T<sub>g</sub>が0以下の脂肪族ポリエステル、および/または、芳香族脂肪族ポリエステルを0~50質量%とを、主成分として含有する樹脂組成物から、相対結晶化度が29%以下の乳酸系樹脂を含む樹脂成形体を形成し、該樹脂成形体の表面の少なくとも一部を、溶剤型あるいは熱硬化反応型のインキ又は塗料を用いて被覆し、その後、後加熱処理を行うことにより形成された成形体であって、該成形体は相対結晶化度が30~100%の乳酸系樹脂を含むことを特徴とする。

#### 【0006】

本発明において成形体は、前記樹脂組成物が、さらに加水分解防止剤を20質量%未満含有し、該加水分解防止剤が、疎水性ワックス、疎水性可塑剤、オレフィン系樹脂、および、カルボジイミド化合物からなる群から選ばれる少なくとも一つであることができる。また、乳酸系樹脂(A)が、実質的にポリL-乳酸と、実質的にポリD-乳酸との混合体からなり、ステレオコンプレックスを形成していてもよい。

10

20

30

40

50

また、成形体は、前記樹脂組成物が、さらに無機充填材を0～30質量%含有し、該無機充填材が層状珪酸塩であり、成形後にナノコンポジットを形成していることができる。

【0007】

本発明の成形体の製造方法は、乳酸系樹脂50～100質量%と、ガラス転移温度が0以下の脂肪族ポリエステル、および/または、芳香族脂肪族ポリエステルを0～50質量%とを、主成分として含有する樹脂組成物から、相対結晶化度が29%以下の乳酸系樹脂を含む樹脂成形体を形成し、該樹脂成形体の表面の少なくとも一部に、溶剤型あるいは熱硬化反応型のインキを用いて印刷するか、又は溶剤型あるいは熱硬化反応型の塗料を用いて塗装し、その後、後加熱処理を行い、相対結晶化度が30～100%の乳酸系樹脂を含む成形体を形成することを特徴とする。

10

【0008】以下本発明を詳細に説明する。

本発明の乳酸系樹脂成形体は、乳酸系樹脂(A)50～100質量%と、ポリエステル系樹脂(B)0～50質量%とを主成分として含有する樹脂組成物からなる成形体であって、印刷層が形成されている。ただし、この印刷層は、所定の密着強度を有するものである。また、ポリエステル系樹脂(B)の配合量が50質量%より多くなると、得られる成形体の剛性や耐熱性が低下するので、ポリエステル系樹脂(B)の配合量は50質量%以下であることが必要である。

乳酸系樹脂(A)は、印刷層を形成する前の相対結晶化度が29%以下であり、印刷層を形成した後の相対結晶化度が30～100%である。

【0009】

本発明に用いられる乳酸系樹脂は、構造単位がL-乳酸であるポリ(L-乳酸)、構造単位がD-乳酸であるポリ(D-乳酸)、構造単位がL-乳酸及びD-乳酸である、ポリ(DL-乳酸)や、これらの混合体である。

20

乳酸系樹脂のD乳酸(D体)とL乳酸(L体)との構成比は、L体：D体=100：0～90：10、もしくは、L体：D体=0：100～10：90であることが好ましく、L体：D体=99：1～94：6、もしくは、L体：D体=1：99～6：94であることがより好ましい。D体とL体との構成比がこの範囲外では、シートや成形体の耐熱性が得られにくく、用途が制限されてしまうことがある。

本発明においては、L体とD体との共重合比が異なる乳酸系樹脂をブレンドしてもよい。この場合には、複数の乳酸系樹脂のL体とD体との共重合比の平均値が上記範囲内に入るようにすれば良い。L体とD体のホモポリマーと、共重合体をブレンドすることにより、ブリードのしにくさと耐熱性の発現とのバランスをとることができる。

30

【0010】

乳酸系樹脂の重合法としては、縮合重合法、開環重合法等の公知の方法を採用することができる。例えば、縮合重合法では、L-乳酸またはD-乳酸、あるいはこれらの混合物等を直接脱水縮合重合して任意の組成を有する乳酸系樹脂を得ることができる。

また、開環重合法(ラクチド法)では、乳酸の環状二量体であるラクチドを、必要に応じて重合調節剤等を用いながら、適当な触媒を使用して任意の組成、結晶性を有する乳酸系樹脂を得ることができる。ラクチドには、L-乳酸の二量体であるL-ラクチド、D-乳酸の二量体であるD-ラクチド、さらにL-乳酸とD-乳酸からなるDL-ラクチドがあり、これらを必要に応じて混合して重合することにより、任意の組成、結晶性を有する乳酸系樹脂を得ることができる。

40

【0011】

さらに、耐熱性向上等の必要に応じて、少量の共重合成分を添加することもでき、テレフタル酸等の非脂肪族ジカルボン酸及び/又はビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物等の非脂肪族ジオール等を用いることもできる。

さらにまた、分子量増大を目的として、少量の鎖延長剤、例えば、ジイソシアネート化合物、エポキシ化合物、酸無水物等を使用することもできる。

【0012】

乳酸系樹脂は、さらに、乳酸及び/又は乳酸以外の - ヒドロキシカルボン酸等の他のヒ

50

ドロキシカルボン酸単位との共重合体であっても、脂肪族ジオール及びノ又は脂肪族ジカルボン酸との共重合体であってもよい。

他のヒドロキシ-カルボン酸単位としては、乳酸の光学異性体（L-乳酸に対してはD-乳酸、D-乳酸に対してはL-乳酸）、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキシ-n-酪酸、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-メチル乳酸、2-ヒドロキシカプロン酸等の2官能脂肪族ヒドロキシカルボン酸やカプロラクトン、ブチロラクトン、バレロラクトン等のラクトン類が挙げられる。

乳酸系樹脂に共重合される脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、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。また、脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸およびドデカン二酸等が挙げられる。

10

#### 【0013】

本発明において最も好ましい共重合の形式は、ブロック共重合である。ポリ乳酸セグメントをA、例えばジオールジカルボン酸セグメントをBとすると、典型的にABAブロックコポリマーとすることにより、透明性と耐衝撃性を具備したポリマーとすることができる。この場合、耐衝撃性を発現させるためには、セグメントBは、ガラス転移温度（T<sub>g</sub>）が0以下であることが好ましい。

#### 【0014】

本発明に使用される乳酸系樹脂は、重量平均分子量が5万～40万の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは10万～25万の範囲である。乳酸系樹脂の重量平均分子量が5万より小さいと、機械物性や耐熱性等の実用物性がほとんど発現されず、40万より大きいと熔融粘度が高くなりすぎて成形加工性に劣ることがある。

20

#### 【0015】

本発明に好ましく使用される乳酸系樹脂としては、カーギル・ダウ社製のNature Worksシリーズ、ピュ-ラック社製の「Purasorb PD」等を商業的に入手することができる。

#### 【0016】

本発明においては、より高い耐熱性を有する成形体を得るために、乳酸系樹脂がステレオコンプレックスを形成していてもよい。これは、実質的にポリL-乳酸と、実質的にポリD-乳酸とを混合することによって、達成することができる。ここで、「実質的に」とは、乳酸系樹脂のDL構成が、L体：D体＝100：0～90：10、好ましくは、99：1～94：6、もしくは、L体：D体＝0：100～10：90、好ましくは、L体：D体＝1：99～6：94であることを意味する。通常、乳酸系樹脂の融点は140～170であるが、ステレオコンプレックスとすることによって、乳酸系樹脂の融点を200～230に上昇させることができる。これによって、成形体に、高い耐熱性が付与され易くなる。

30

#### 【0017】

乳酸系樹脂（A）に配合されるポリエステル系樹脂（B）は、ガラス転移温度（T<sub>g</sub>）が0以下であり、より好ましくは-20以下である。乳酸系樹脂（A）にポリエステル系樹脂（B）を配合することによって、成形体に耐衝撃性を付与することができる。ポリエステル系樹脂（B）のガラス転移温度（T<sub>g</sub>）が0を越えると、耐衝撃性の改良効果が乏しくなるので、T<sub>g</sub>は0以下であることが必要である。

40

#### 【0018】

本発明においては、ポリエステル系樹脂（B）として、脂肪族ポリエステル、およびノまたは、芳香族脂肪族ポリエステルが好ましく使用される。脂肪族ポリエステル、およびノまたは、芳香族脂肪族ポリエステルとしては、乳酸系樹脂を除く脂肪族ポリエステル樹脂、例えば、脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸、およびノまたは、芳香族ジカルボン酸を縮合して得られる脂肪族ポリエステル、およびノまたは、脂肪族芳香族ポリエステル、並びに、環状ラクトン類を開環重合して得られる脂肪族ポリエステル、合成系脂肪族ポリ

50

エステル等が挙げられる。

上記脂肪族ポリエステル、および/または、芳香族脂肪族ポリエステル、に用いられる脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-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、脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等が挙げられる。また、芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等が挙げられる。

#### 【0019】

本発明において、ポリエステル系樹脂(B)は、これらの中から、それぞれ1種類以上選んで縮合重合して得られる。また、必要に応じてイソシアネート、エポキシ化合物等でジャンプアップして所望のポリマーを得てもよい。具体的には、昭和高分子(株)製の「ピオノーレ」、イレケミカル社製の「Enpole」、三菱ガス化学(株)製の「ユーベック」、イーストマンケミカル社製の「Easterbio」、BASF社製の「Ecoflex」等が、商業的に入手可能なものとして挙げられる。

10

#### 【0020】

環状ラクトン類を開環重合した脂肪族ポリエステルは、環状モノマーとして、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\epsilon$ -メチル- $\gamma$ -バレロラクトン等の1種類又はそれ以上を重合することによって得られる。

合成系脂肪族ポリエステルとしては、環状酸無水物とオキシラン類、例えば、無水コハク酸とエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等との共重合体が挙げられる。

20

#### 【0021】

本発明においては、乳酸系樹脂(A)50~100質量%とポリエステル系樹脂(B)0~50質量%とを主成分として含有する樹脂組成物に、さらに、無機充填材を0~30質量%、加水分解防止剤を20質量%未満、可塑剤を0~10質量%含有することができる。

#### 【0022】

ここで、無機充填材は、剛性、耐摩擦性、耐熱性(核剤効果もあり)、耐久性等の向上を図ることを目的として、添加される。また、本発明の本旨にかかる印刷インキや塗料の密着性をさらに向上させる効果もある。本発明に用いられる無機充填材としては、具体的には、シリカ、タルク、カオリン、クレー、アルミナ、非膨潤性マイカ、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、炭酸マグネシウム、珪藻土、アスベスト、ガラス繊維、金属粉等が例示される。無機充填材の添加量が30質量%より多いと、衝撃強度、成形加工性、耐加水分解性等が低下する傾向にあるので、無機充填材の添加量は30質量%以下であることが好ましい。

30

#### 【0023】

本発明においては、無機充填材として、層状珪酸塩を活用することもできる。層状珪酸塩は、乳酸系樹脂とナノコンポジットを形成し、成形体の耐熱性や剛性を飛躍的に向上させることができる。また、平板粒子が整列することで、樹脂内部への水の進入を困難にし、耐加水分解性やガスバリア性も向上させることができる。ただし、層状珪酸塩は、樹脂中にナノ分散した場合には、粘度の上昇により熔融成形性を著しく低下させるので、層状珪酸塩の添加量は10質量%以下であることが好ましく、さらに好ましくは5質量%以下である。

40

#### 【0024】

ここで層状珪酸塩とは、アルミニウム、マグネシウム、リチウム等から選ばれる元素を含む8面体シートの上に、珪酸4面体シートが重なって、1枚の板状結晶層を形成している、2:1型の構造を持ち、その板状結晶層の層間に交換性の陽イオンを有しているものである。その1枚の板状結晶層の大きさは、通常、幅0.05~0.5 $\mu$ m、厚さ6~15オングストロームである。また、その交換性陽イオンのカチオン交換容量は0.2~3meq/gのものが挙げられ、好ましくはカチオン交換容量が0.8~1.5meq/gのものである。

50

## 【0025】

本発明に用いられる層状珪酸塩の具体例としては、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト、ソーコナイトなどのスメクタイト系粘土鉱物、パーミキュライト、ハロイサイト、カネマイト、ケニヤイト、燐酸ジルコニウム、燐酸チタニウムなどの各種粘土鉱物、Li型フッ素テニオライト、Na型フッ素テニオライト、Na型四珪素フッ素マイカ、Li型四珪素フッ素マイカ等の膨潤性マイカ等が挙げられる。また、層状珪酸塩は、天然のものであっても合成されたものであっても良い。これらのなかでも、モンモリロナイト、ヘクトライト等のスメクタイト系粘土鉱物やNa型四珪素フッ素マイカ、Li型フッ素テニオライト等の膨潤性合成マイカが好ましく使用される。

10

## 【0026】

本発明に用いられる層状珪酸塩は、板状結晶層の層間に存在する交換性陽イオンが有機オニウムイオンで交換された層状珪酸塩であることが好ましい。交換性陽イオンが未交換の層状珪酸塩では、乳酸系樹脂の加水分解を誘起することがある。有機オニウムイオンとしては、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオン、スルホニウムイオン等が挙げられる。これらのなかでは、アンモニウムイオンとホスホニウムイオンが好ましく、特にアンモニウムイオンが好んで用いられる。アンモニウムイオンとしては、1級アンモニウム、2級アンモニウム、3級アンモニウム、4級アンモニウムのいずれでも使用することができる。

## 【0027】

1級アンモニウムイオンとしては、デシルアンモニウム、ドデシルアンモニウム、オクタデシルアンモニウム、オレイルアンモニウム、ベンジルアンモニウム等が挙げられる。  
2級アンモニウムイオンとしては、メチルドデシルアンモニウム、メチルオクタデシルアンモニウム等が挙げられる。  
3級アンモニウムイオンとしては、ジメチルドデシルアンモニウム、ジメチルオクタデシルアンモニウム等が挙げられる。  
4級アンモニウムイオンとしては、ベンジルトリメチルアンモニウム、ベンジルトリエチルアンモニウム、ベンジルトリブチルアンモニウム、ベンジルジメチルドデシルアンモニウム、ベンジルジメチルオクタデシルアンモニウム等のベンジルトリアルキルアンモニウムイオン、トリオクチルメチルアンモニウム、トリメチルオクチルアンモニウム、トリメチルドデシルアンモニウム、トリメチルオクタデシルアンモニウム等のアルキルトリメチルアンモニウムイオン、ジメチルジオクチルアンモニウム、ジメチルジドデシルアンモニウム、ジメチルジオクタデシルアンモニウム等のジメチルジアルキルアンモニウムイオン等が挙げられる。

20

30

## 【0028】

また、これらの他にも、アニリン、p-フェニレンジアミン、-ナフチルアミン、p-アミノジメチルアニリン、ベンジジン、ピリジン、ピペリジン、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等から誘導されるアンモニウムイオン等が挙げられる。

## 【0029】

これらのアンモニウムイオンの中でも、トリオクチルメチルアンモニウム、トリメチルオクタデシルアンモニウム、ベンジルジメチルドデシルアンモニウム、ベンジルジメチルオクタデシルアンモニウム、オクタデシルアンモニウム、12-アミノドデカン酸から誘導されるアンモニウム等が好んで用いられる。

40

## 【0030】

上述したように、本発明においては、乳酸系樹脂(A)及びポリエステル系樹脂(B)を主成分として含有する樹脂組成物に、さらに加水分解防止剤を20質量%未満含有させることができる。

本発明において、加水分解防止剤は、成形体の耐湿熱性を付与するために添加される。本発明に使用される加水分解防止剤の種類としては、疎水性ワックス、疎水性可塑剤、オレ

50

フィン系樹脂、カルボジイミド化合物等が挙げられる。

【0031】

上記疎水性ワックスとしては、1) 流動パラフィン、天然パラフィン、合成パラフィン、マイクロクリスタリンワックス、ポリエチレンワックス、フルオロカーボンワックス等の炭化水素系ワックス、2) 高級脂肪酸、オキシ脂肪酸等の脂肪酸系ワックス、3) 脂肪族アミド、アルキレンビス脂肪酸アミド等の脂肪族アミド系ワックス、4) 脂肪酸低級アルコールエステル、脂肪酸多価アルコールエステルワックス、脂肪酸ポリグリコールエステル等のエステル系ワックス、5) 脂肪アルコール、多価アルコール、ポリグリセロール等のアルコール系ワックス、6) 金属石鹸、7) および、これらの混合系が挙げられる。

【0032】

これらの中でも、1) 炭化水素系ワックスとしては、流動パラフィン、マイクロクリスタリンワックスが、2) 脂肪酸系ワックスとしては、ステアリン酸、ラウリン酸が、3) 脂肪族アミド系ワックスとしては、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、メチレンビスステアリロアミド、エチレンビスステアリロアミドが、4) エステル系ワックスとしては、ブチルステアレート、硬化ひまし油、エチレングリコールモノステアレートが、5) アルコール系ワックスとしては、セチルアルコール、ステアリルアルコールが、6) 金属石鹸としては、ステアリン酸アルミ、ステアリン酸カルシウムが、効果およびコスト面から好適に用いられる。

【0033】

上記可塑剤としては、相溶性や生分解性の観点から、次に示す化合物の中から少なくとも1種類を選択して混合することが好ましい。

(1)  $H_5C_3(OH)_3 \cdot n(OOCC_3H_7)_n$       ただし、 $0 < n \leq 3$

即ち、グリセリンのモノ-、ジ-、又はトリアセテ-トである。これらは、単独でも混合物でも構わないが、nは3に近い方が好ましい。

(2) グリセリンアルキレート又はジグリセリンポリアルキレート

アルキル基は炭素数2~20であり、水酸基の残基があってもよい。例えば、グリセリントリプロピオネート、グリセリントリブチレート、ジグリセリントトラアセテートが挙げられる。

(3) エチレングリコールアルキレート

アルキル基は炭素数1~20であり、水酸基の残基があってもよい。例えば、エチレングリコールジアセテートが挙げられる。

(4) エチレン繰り返し単位が5以下のポリエチレングリコールアルキレート

アルキル基は炭素数1~20であり、水酸基の残基があってもよい。例えば、ジエチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールジアセテートが挙げられる。

(5) 脂肪族モノカルボン酸アルキルエステル

アルキル基は炭素数1~20である。例えば、ステアリン酸ブチルが挙げられる。

(6) 脂肪族ジカルボン酸アルキルエステル

アルキル基は炭素数1~20であり、カルボキシル基の残基があってもよい。例えば、ジ(2-エチルヘキシル)アジペート、ジ(2-エチルヘキシル)アゼレートが挙げられる。

(7) 芳香族ジカルボン酸アルキルエステル

アルキル基は炭素数1~20であり、カルボキシル基の残基があってもよい。例えば、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレートが挙げられる。

(8) 脂肪族トリカルボン酸アルキルエステル

アルキル基は炭素数1~20であり、カルボキシル基の残基があってもよい。例えば、クエン酸トリメチルエステルが挙げられる。

(9) 重量平均分子量2万以下の低分子量脂肪族ポリエステル

例えば、コハク酸とエチレングリコール/プロピレングリコール縮合体(ex. 商品名: ポリサイザー(大日本インキ株式会社製))が挙げられる。

(10) 天然油脂及びそれらの誘導体

10

20

30

40

50

例えば、大豆油、エポキシ化大豆油、ひまし油、桐油、菜種油が挙げられる。

【0034】

上記オレフィン系樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレンを中心に、それらの誘導体や共重合体を広く用いることができる。使用されるオレフィン系樹脂としては、例えば、LDPE（低密度ポリエチレン）、LLDPE（直鎖状低密度ポリエチレン）、VLDPE（超低密度ポリエチレン）、EVA（エチレン酢酸ビニル共重合体）、EVOH（エチレンビニルアルコール共重合体）、メタロセン系樹脂、PP（ポリプロピレン）、IO（アイオノマー）、EAA（エチレンアクリル酸共重合体）、EMMA（エチレンメチルメタクリレート共重合体）、EMA（エチレンメチルアクリレート共重合体）、EEA（エチレンエチルアクリレート共重合体）、接着性ポリオレフィン樹脂等が挙げられる。乳酸系樹脂との分散性を考慮すると、ホモポリマーよりも、EVAやIO等のように少量の極性官能基を持った樹脂が好ましい。

10

【0035】

上記カルボジイミド化合物としては、分子内に少なくともひとつのカルボジイミド基を有する化合物が挙げられる。これらのカルボジイミド化合物は、脂肪族、脂環族、芳香族のいずれでも使用することができる。

カルボジイミド化合物としては、例えば、ポリ(4,4'-ジフェニルメタンカルボジイミド)、ポリ(p-フェニレンカルボジイミド)、ポリ(m-フェニレンカルボジイミド)、ポリ(トリルカルボジイミド)、ポリ(ジイソプロピルフェニレンカルボジイミド)、ポリ(メチル-ジイソプロピルフェニレンカルボジイミド)、ポリ(トリイソプロピルフェニレンカルボジイミド)等が挙げられる。本発明においては、これらのカルボジイミド化合物を、単独又は2種以上組み合わせる用いることができる。カルボジイミド化合物として、ラインケミー社製の「スタバクゾール」、日清紡(株)製の「カルボジライト」等を、商業的に入手することができる。

20

【0036】

加水分解防止剤の添加量が、上記範囲を上回ると、成形体の加工性や物性が低下する等の不具合が生ずることがある。オレフィン系樹脂の過剰添加は、耐衝撃性の低下や外観不良を惹起し、一方、疎水性ワックス、疎水性可塑剤、カルボジイミド化合物の過剰添加は、粘度の低下に伴う成形加工性の低下、機械強度の低下、成形体表面へのブリード、べたつきを引き起こす。

30

【0037】

樹脂組成物に0~10質量%の範囲で添加される上記可塑剤は、SP値(可塑剤の溶解性パラメータ)が $8.50 \sim 10.00$  ( $\text{cal}/\text{cm}^3$ )<sup>1/2</sup>の範囲にあるものが好ましい。可塑剤のSP値がかかる範囲にあると、成形品の耐熱性を損ないにくく、耐衝撃性が劇的に向上することがある。可塑剤の具体例としては、ジメチルアジペート、ジイソブチルアジペート、ジ-2-エチルヘキシルアジペート、ジイソノニルアジペート、ジイソデシルアジペート等のアジピン酸エステル、ジブチルセバケート、ジ-2-エチルヘキシルセバケート等のセバシン酸エステル、ジ-2-エチルヘキシルアゼレート等のアゼライン酸エステル、ジブチルフタレート、ジイソノニルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、ジヘブチルフタレート、ジイソデシルフタレート等のフタル酸エステル、トリブチルトリメリテート、トリ-2-エチルヘキシルトリメリテート等のトリメリット酸エステル等が挙げられる。可塑剤を添加することにより、本発明の本旨である印刷インキや塗料の密着性が改善されると共に、耐衝撃性、流動性が改良される。しかしながら、可塑剤の添加量が10質量%を上回る場合には、耐熱性などの物性低下や熔融加工性の低下を招くことがある。

40

【0038】

本発明においては、樹脂組成物に帯電防止剤を添加することが望ましい。帯電防止剤としては、熔融成形の際に加水分解することを妨げるという観点から、下記の(1)~(3)の化合物から選ばれることが好ましい。帯電防止剤の添加量は、0.1~10質量%であり、好ましくは、0.3~4.0質量%である。

50

(1) エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエルスリット、ソルビット等の多価アルコールおよび/またはその脂肪酸エステル

(2) ポリエチレングリコールおよび/またはその脂肪酸エステル

(3) 高級アルコール、多価アルコール、アルキルフェノールのポリエチレングリコール付加物、またはポリプロピレングリコール付加物

【0039】

本発明の効果を損なわない範囲で、熱安定剤、抗酸化剤、UV吸収剤、光安定剤、顔料、着色剤、滑剤、核剤等の添加剤を処方することができる。

【0040】

次に、本発明の成形体を成形する方法について説明する。本発明においては、成形法および成形装置は、既知の方法、装置を採用することができるが、目的に応じて、射出成形法、押出成形法、プレス成形法、ブロー成形法、シート熱成形法が好適に採用される。特に、インキや塗料が塗装等されることや、製造工程の構成を考慮すると、射出成形法を用いて樹脂成形体を形成することが望ましい。成形の際の熔融温度は、乳酸系樹脂の融点にも依存するが、通常150~240、好ましくは180~220の範囲で選ばれる。熔融温度が150より低いと、乳酸系樹脂が熔融せず加工不能になり、240より高いと、熱分解が発生する。また、成形機に供する場合には、加水分解を防止するために、熱風乾燥設備等を用いて原料を乾燥させ、水分率を300ppm以下、好ましくは100ppm以下に低減させることが望ましい。

【0041】

射出成形、押出成形、ブロー成形等の熔融成形を行う場合には、樹脂組成物の各成分をドライブレンドして、成形機に直接供してもよいが、2軸押出機等を用いて、樹脂組成物を事前にコンパウンドしてペレット化しておくことが望ましい。事前にコンパウンドを行う方が、各成分の機能を発現し易く、また、トータルの作業性の観点から有利である。

【0042】

次に、射出成形法について説明する。

本発明においては、特に限定されることなく種々の射出成形法を採用することができるが、代表的には、熱可塑性樹脂を成形する場合に一般的に採用される射出成形法、ガスアシスト成形法、及び、射出圧縮成形法等によって樹脂成形体を得ることができる。その他、目的に応じて、インモールド成形法、ガスプレス成形法、2色成形法、サンドイッチ成形法、PUSH-PULL、SCORIM等を採用することもできる。

【0043】

本発明に用いられる射出成形装置は、一般的な射出成形機、ガスアシスト成形機及び射出圧縮成形機等と、これらの成形機に用いられる成形用金型及び付帯機器、金型温度制御装置、原料乾燥装置等を備えている。

【0044】

成形条件は、射出シリンダー内での樹脂の熱分解を避けるために、熔融樹脂温度が170~210の範囲で成形することが好ましい。

【0045】

射出成形体を相対結晶化度が低い状態で得るためには、金型温度は可能な限り低温であることが好ましい。金型温度は、一般的には15~55であることが好ましく、チラーを用いることも望ましい。ただし、後結晶化時の成形体の収縮、反り、変形等を抑制するためには、15~55の範囲内でも高温側に設定することが有利である。

【0046】

また、無機フィラーを添加した成形体では、添加量が多いと成形体の表面にフローマークが発生し易くなるので、射出速度を、無機フィラーを添加しない場合より低速にする事が好ましい。具体例を示すと、例えば、乳酸系樹脂(A)及びポリエステル系樹脂(B)の100質量部に対して、タルクを15質量部添加した樹脂組成物を、肉厚2mmのプレート金型を備えたスクリー径25mmの射出成形機を用いて射出成形する場合には、射出

10

20

30

40

50

速度が30mm/秒以下であればフローマークの発生しない射出成形体を得られる。一方、無機フィラーを添加しない場合には、射出速度が50mm/秒でもフローマークは発生しない。

ヒケが発生しやすい場合には、保持圧力及び保持時間を十分に取ることが好ましい。例えば、保持圧力は30MPa～100MPaの範囲で設定されることが好ましく、保持時間は成形体の形状や肉厚によって1秒～15秒の範囲内で適宜設定されることが好ましい。例えば、上記の肉厚2mmのプレート金型を備えた射出成形機を用いて成形する場合に、保持時間は3秒前後である。

#### 【0047】

本発明の成形体は、その表面の少なくとも一部に、溶剤型あるいは熱硬化反応型の印刷インキまたは塗料を塗装等することによって形成された印刷層を有する。通常、耐熱性を得るために結晶化した乳酸系樹脂成形体では、結晶の緻密さゆえに、インキ等との密着性が得にくい。コロナ処理、プラズマ処理、火炎処理等の表面処理を行うことによって多少は改良されるが、製造コストが余分にかかり、また樹脂成形体の形状によっては表面処理そのものを行えないこともある。したがって、印刷や塗装によって、密着性に優れた印刷層を形成することができる、乳酸系樹脂の成形体は未だ存在していなかった。

10

#### 【0048】

本発明においては、乳酸系樹脂成形体を、まず、乳酸系樹脂の相対結晶化度が0～29%で成形し、次に、インキや塗料等を塗装等した後、後加熱処理を行って印刷層を形成することにより、相対結晶化度を30～100%に上昇させることができる。これにより、印刷層の密着性と、成形体の耐熱性との両方を、工業的に有利に両立させることができる。

20

#### 【0049】

ここで、相対結晶化度とは、JIS-K7121に基づいて5 /分で昇温測定を行い、下記の式により算出される値である。

$$\text{相対結晶化度(質量\%)} = (H_m - H_c) / H_m \times 100$$

式中、 $H_m$ ：乳酸系樹脂成分の融解熱量

$H_c$ ：乳酸系樹脂成分の結晶化熱量

#### 【0050】

具体的手順としては、まず、射出成形、押出成形、プレス成形、ブロー成形、シート熱成形において、賦形直後に急冷することによって、乳酸系樹脂の相対結晶化度が0～29%の成形体を得る。この成形体は、相対結晶化度が低く、分子の構造が緩く粗いため、印刷インキや塗料中の低分子量成分に膨潤しやすい。特に、溶剤型および熱硬化反応型の印刷インキや塗料は、相対結晶化度の低い成形体表面を膨潤させることのできる低分子量成分から構成されるので、印刷層と樹脂成形体との間に良好な密着性が得られる。

30

#### 【0051】

樹脂成形体に、インキを印刷したり、塗料を塗装した後、インキ等を硬化乾燥させて印刷層を形成する。本発明においては、後加熱工程（硬化乾燥工程）で、印刷インキや塗料の硬化乾燥を行うと同時に、乳酸系樹脂の相対結晶化度を30～100%に上げることができる。すなわち、この一連の工程で、印刷層との密着性に優れ、かつ、耐熱性が良好な成形体が、工業的に有利に得られる。

40

#### 【0052】

インキを用いて印刷したり、塗料を塗装する方法としては、溶液型や熱硬化型の印刷インキや塗料を使う限りにおいて、任意の方法を採用することができる。成形体への印刷法としては、シルクスクリーン印刷、グラビア印刷、ドライオフセット印刷、パッド印刷、インクジェット印刷、ホットスタンプ等が挙げられる。

用いられるインキは、主樹脂として、ニトロセルロース、酢酸セルロース、酪酸セルロース、ポリアミド、ポリウレタン、環化ゴム、アクリル、塩酢酸ビニル等が例示され、溶剤として、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソプロピルアルコール、エチルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコー

50

ル、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、ソルベントナフサ、ミネラルスピリット等が例示される。また、ウレタン、エポキシ等の熱硬化型の印刷インキも用いることができる。

#### 【0053】

成形体への塗装方法としては、ガンスプレー、刷毛、ロール等を用いる方法等、任意の方法を採用することができる。代表的な吹き付け塗装法としては、手吹きスプレー塗装、ロボット塗装、静電塗装、シャワー塗装等が好ましく採用される。

塗料としては、ニトロセルロース、酢酸セルロース、酪酸セルロース(CAB)や、PVC等で変性したアクリルラッカー塗料、二液反応硬化型ウレタン塗料、アクリルエポキシ系の二液反応硬化型塗料等が代表的であるが、ポリオレフィン系塗料、低温硬化型ポリエステル-メラミン系塗料、フッ素-ウレタン塗料、アクリル-シリコン塗料、UV硬化型塗料、セラミック系塗料等が例示される。希釈溶剤としては、上記印刷インキとして例示されたものを使用することができる。

10

#### 【0054】

後加熱工程(硬化乾燥工程)の装置としては、バッチ式、連続ベルト式、ロータリー式等任意の装置を用いることができる。加熱方法としては、熱風、赤外線、マイクロウエーブ、超音波、その他エネルギー線を挙げることができる。

加熱条件は、乳酸系樹脂の結晶化促進の観点からは、成形体の温度が、60~130、好ましくは、70~90になるようにする。加熱温度が60より低いと、結晶化が進行するのに長時間を要し、130より高いと、成形体の収縮や反りが大きくなり、好ましくない。加熱時間は、原料組成や加熱温度によって適宜決められるが、例えば、加熱温度70の場合には20秒から5時間の範囲内で設定され、加熱温度が110の場合には、10秒から20分の範囲内で設定される。

20

後加熱工程において、成形体を固定する金型や樹脂型を用いると、成形体に反りや収縮が発生しにくいので、後加熱工程において金型等で固定することが好ましい。また、成形体を製品として梱包した後に、梱包体全体を加熱することも可能である。この方法は、製造コスト的に有利である。

#### 【0055】

いずれにしても、加熱前に0~29%であった乳酸系樹脂成分の相対結晶化度を、加熱後に30~100%にまで高めることが重要である。後加熱処理後の乳酸系樹脂の結晶化度が30%未満では、例えば、成形体が、夏の暑い車中に放置されたり、赤道を通過する暑い船舶コンテナ中に放置された場合には、変形してしまい、実用的な耐熱性が付与されない。

30

本発明において成形体は、日本工業規格JISK-7191に基づく荷重たわみ温度(A法、エッジワイズ方向)が50以上であることが好ましく、55以上であることが更に好ましい。

#### 【0056】

本発明における成形体は、印刷等との密着性に優れ、かつ、耐熱性に優れているので、電卓等の事務用品、家電製品、自動車部品、住宅建材、食品包装資材等として、産業界で広く用いることができる。

40

#### 【0057】

##### 【実施例】

以下に、実施例を示して、本発明を具体的に説明するが、これらにより本発明は何ら制限を受けるものではない。なお、実施例中に示す測定値は次に示すような条件で測定を行い、算出した。

#### 【0058】

##### (1) 相対結晶化度

成形体を5mmの10mg程度の鱗片状に削り出し、パーキンエルマー製DSC-7を用い、JIS-K7121に基づいて昇温測定を行い、下記の式により算出した。

相対結晶化度(質量%) =  $(H_m - H_c) / H_m \times 100$

50

ここで、  $H_m$  : 乳酸系樹脂成分の融解熱量

$H_c$  : 乳酸系樹脂成分の結晶化熱量

【0059】

(2) 耐衝撃性 (Izod 衝撃強度)

JIS K - 7110 に基づいて、1号 A 試験片 (長さ 64 mm × 幅 12.7 mm × 厚さ 4 mm) を作製し、衝撃試験機 (東洋精機製作所製の「JISL - D」) を用いて、23 におけるアイゾット衝撃強度の測定を行った。アイゾット衝撃強度は、 $15 \text{ kJ/m}^2$  を実用基準とした。

【0060】

(3) 耐熱性 (荷重たわみ温度)

JIS K - 7191 に基づいて試験片 (長さ 120 mm × 幅 11 mm × 厚さ 3 mm) を作製し、荷重たわみ温度試験装置 (東洋精機製作所製の「S - 3 M」) を用いて、荷重たわみ温度の測定を行った。ただし、測定は、エッジワイズ方向、試験片に加える曲げ応力は  $1.80 \text{ MPa}$  の条件で行った。荷重たわみ温度は、50 以上を実用基準とした。

10

【0061】

(4) インキ/塗料密着性試験

成形体に印刷または塗装を行い、JIS K - 5400 に従い、基盤目テープ法試験を行った。評価基準は、JIS にある評価点数方式に準じて、以下の基準で評価した。なお、実用基準を満たすのは、のみである。

= 切り傷 1 本ごとが、細くて両側がなめらかで、切り傷の交点と正方形の一目一目にはがれがない。 20

= 切り傷の両側と交点にはがれがあって、欠損部の面積が全正方形面積の 20% 未満

。

x = 切り傷の両側と交点にはがれがあって、欠損部の面積が全正方形面積の 20% 以上

。

【0062】

(5) 乳酸系樹脂の重量平均分子量

東ソー (株) 製のゲルパーミエーションクロマトグラフィー「HLC - 8120 GPC」に、(株) 島津製作所製のクロマトカラム Shim - Pack シリーズの GPC - 800 CP を装着し、溶媒クロロホルム、溶液濃度  $0.2 \text{ wt/vol} \%$ 、溶液注入量  $200 \mu\text{L}$ 、溶媒流速  $1.0 \text{ mL/分}$ 、溶媒温度 40 で測定を行い、ポリスチレン換算で、乳酸系樹脂の重量平均分子量を算出した。ただし、用いた標準ポリスチレンの重量平均分子量は、2000000、670000、110000、35000、10000、4000、600 である。

30

【0063】

(6) 湿熱耐久性 (分子量保持率)

成形体を、85 × 80 RH% に調整した恒温恒湿機 (「LH - 112」、タバイエスペック製) の中に、100 時間静置した。試験前後の乳酸系樹脂の重量平均分子量を測定し、下記式により、分子量保持率 (%) を算出した。

**湿熱試験後の重量平均分子量**

40

$$\text{分子量保持率 (\%)} = \frac{\text{湿熱試験後の重量平均分子量}}{\text{湿熱試験前の重量平均分子量}} \times 100$$

**湿熱試験前の重量平均分子量**

【0064】

(7) 総合評価

= インキ/塗料密着性、および、耐熱性が実用基準を満たし、さらに性能が優れる。

= インキ/塗料密着性、および、耐熱性が実用基準を満たす。

x = インキ/塗料密着性、耐熱性の少なくとも一方が実用基準を満たさない。

【0065】

50

## (実施例 1)

乳酸系樹脂としてカーギル・ダウ社製の「Nature Works 4031D」(L-乳酸/D-乳酸=99/1、重量平均分子量20万)と、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が45である脂肪族ポリエステル系樹脂としてポリブチレンサクシネートアジペート(昭和高分子(株)製の「ビオノーレ3003」とを用いた。「Nature Works 4031D」と「ビオノーレ3003」とを、80質量%:20質量%の割合でドライブレンドした後、三菱重工(株)製の40mm小型同方向二軸押出機を用いて200でコンパウンドし、ペレット形状にした。得られたペレットを東芝機械(株)製の射出成形機「IS50E」(スクリー径25mm)を用い、L100mm×W100mm×t3mm、またはt=4mmの、厚さが異なる2種類の板材(以下、それぞれ「3mm板」10、「4mm板」と称す)を射出成形した。主な成形条件は以下の通りである。

- 1) 温度条件: シリンダー温度(195)、金型温度(20)
- 2) 射出条件: 射出圧力(115MPa)、保持圧力(55MPa)
- 3) 計量条件: スクリー回転数(65rpm)、背圧(15MPa)
- 4) 型温度 : 45

次に、スプレーガン、空気圧縮機、空気タンク、エアトランスホーム、及び、塗料タンクを備えたアネスト岩田(株)製の手吹き塗装機(型式:W-100)を用意し、武蔵塗料(株)製のテレビ用塗料(商品名:プラエースA-716メタリックシルバー)を充填した。ただし、テレビ用塗料の組成は以下の通りであった。

- 1) 主樹脂 : アクリル系 20
- 2) 主樹脂を主成分とする固形分/溶剤=20/80(質量%)
- 3) 溶剤組成 : トルエン/酢酸エチル/ブタノール=40/30/30

用意した手吹き塗装機を用い、射出成形して得られた板材に、テレビ用塗料のスプレー塗装を、塗坪90g/m<sup>2</sup>で行った。その後、塗装された板材を、ベーキング試験装置((株)大栄科学精器製作所製、「DKS-5S」)内に静置し、80で20分間、後加熱処理(乾燥硬化)を行った。4mm板を用いてアイゾット衝撃強度、3mm板を用いて荷重たわみ温度と塗料密着性の評価を行った。結果を表1に示す。

## 【0066】

## (比較例 1)

実施例1と同様の方法で射出成形して、3mm板及び4mm板の2種類の板材を得た。塗装する前の板材を、ベーキング試験装置((株)大栄科学精器製作所製、「DKS-5S」)内に静置し、80で20分間、熱処理を行った。30

しかる後に、実施例1と同様の方法で、板材に塗料「プラエースA-716」を塗装した後、硬化乾燥のために、再度80で20分間、加熱処理を行った。得られた塗装後の板材について、実施例1と同様の評価を行った。その結果を表1に示す。

## 【0067】

## (実施例 2)

乳酸系樹脂のみを使用して原料ペレットを作製した。すなわち、乳酸系樹脂としてカーギル・ダウ社製の「Nature Works 4031D」(L-乳酸/D-乳酸=99/1、重量平均分子量20万)を、三菱重工(株)製の40mm小型同方向二軸押出機を用いて200でコンパウンドし、ペレット形状にした。得られたペレットを用いて、実施例1と同様にして射出成形を行い、2種類の板材を得た。射出成形して得られた板材に、実施例1と同様の方法で、塗料「プラエースA-716」を塗装した後、硬化乾燥のために、100で20分間、後加熱処理を行った。得られた塗装後の板材について、実施例1と同様の評価と、湿熱耐久性試験を行った。その結果を表1に示す。40

## 【0068】

## (比較例 2)

実施例2において、塗料「プラエースA-716」を塗装した後、後加熱処理を行わずに、2時間自然乾燥した以外は実施例2と同様にして、塗装された板材を作製した。得られた塗装後の板材について、実施例2と同様の評価を行った。その結果を表1に示す。50

## 【0069】

## (実施例3)

乳酸系樹脂としてカーギル・ダウ社製の「Nature Works 4031D」(L-乳酸/D-乳酸=99/1、重量平均分子量20万)100質量部と、加水分解防止剤としてカルボジイミド化合物(「スタバクゾールP」、ラインケミー社製)1.5質量部とをドライブレンドした。これを、三菱重工(株)製の40mm小型同方向二軸押出機を用いて200でコンパウンドし、ペレット形状にした。得られたペレットを用いて、実施例1と同様にして射出成形を行い、2種類の板材を得た。射出成形して得られた板材に、実施例1と同様の方法で、塗料「プラエースA-716」を塗装した後、硬化乾燥のために、100で60分間、後加熱処理を行った。得られた塗装後の板材について、実施例1と同様の評価と、湿熱耐久性試験を行った。その結果を表1に示す。 10

## 【0070】

## (実施例4)

乳酸系樹脂として、カーギル・ダウ社製の「Nature Works 4031D」(L-乳酸/D-乳酸=99/1、重量平均分子量20万)70質量部と、芳香族脂肪族ポリエステルとして、Tgが-30であるBASF社製の「Ecoflex」(テレフタル酸24モル%、アジピン酸26モル%、1,4-ブタンジオール50モル%)15質量%と、無機フィラーとして、日本タルク(株)製のタルク「ミクロエースL1」15質量%とをドライブレンドした。これを、三菱重工(株)製の40mm小型同方向二軸押出機を用いて200でコンパウンドし、ペレット形状にした。得られたペレットを用いて、実施例1と同様にして射出成形を行い、2種類の板材を得た。 20

射出成形して得られた板材に、実施例1と同様の方法で、塗料として、熱硬化型2液反応性ウレタン塗料(「ハイウレックスP79メタリックシルバー」、武蔵塗料製)を用い、射出成形して得られた板材に、実施例1と同様の方法で、「ハイウレックスP79メタリックシルバー」を塗装した後、硬化乾燥のために、70で120分間、後加熱処理を行った。得られた塗装後の板材について、実施例1と同様の評価を行った。その結果を表1に示す。

## 【0071】

## (比較例3)

実施例4と同様の方法で、射出成形体(2種類の板材)を作製した。射出成形して得られた塗装する前の板材を、ベーキング試験装置((株)大栄科学精器製作所製、「DKS-5S」)内に静置し、70で120分間、熱処理を行った。 30

しかる後に、実施例4と同様の方法で、板材に塗料「ハイウレックスP79メタリックシルバー」を塗装した後、硬化乾燥のために、再度70で120分間、加熱処理を行った。得られた塗装後の板材について、実施例1と同様の評価を行った。その結果を表1に示す。

## 【0072】

## (実施例5)

実施例4において、乳酸系樹脂の半分を、ポリD乳酸(「ピュラソープポリマーPD」、ピューラック社製)に変更する以外は実施例4と同様の方法で、射出成形して板材を作製し、次に、塗料を塗装した板材を作製した。DSC測定の結果、融点が210のステレオコンプレックスが形成されていることが判明した。得られた塗料を塗装した板材について、実施例1と同様の評価を行った。その結果を表1に示す。 40

## 【0073】

## (実施例6)

実施例4において、無機フィラーの3分の1をSouthern Clay Products社製のナノコンポジット用モンモリロナイト(「Cloisite A10」、ベンジルステアリルジメチルアンモニウムで有機化処理)に変更する以外は、実施例4と同様の方法、射出成形して板材を作製し、次に、塗料を塗装した板材を作製した。SEM観察の結果、モンモリロナイトが乳酸系樹脂中に劈開分散し、ナノコンポジットが形成され 50

ていることが判明した。得られた塗料を塗装した板材について、実施例 1 と同様の評価を行った。その結果を表 1 に示す。

【表 1】

		実施例 1	比較例 1	実施例 2	比較例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 3	実施例 5	実施例 6
配合組成	Nature Works 4031D	80	80	100	100	100	70	70	35	70
	Purasorbe PD								35	
	Ecoflex						15	15	15	15
	ビオール 3003	20	20							
	マイクロエース I						15	15	15	10
	Cloisite A10									5
	スタバクゾール P					1.5				
インキ/塗料の種類		溶剤型	溶剤型	溶剤型	溶剤型	溶剤型	熱硬化反応型	熱硬化反応型	熱硬化反応型	熱硬化反応型
加熱工程	印刷/塗装の順番	塗装後加熱	塗装前加熱	塗装後加熱	加熱なし	塗装後加熱	塗装後加熱	塗装前加熱	塗装後加熱	塗装後加熱
	温度(°C)	80	80	100	—	100	70	70	70	70
	時間(分)	20	20	20	—	60	120	120	120	120
相対結晶化度(%)	印刷塗装前	5	95	0	0	0	10	99	8	21
	最終	98	98	78	0	95	99	99	96	99
インキ/塗料密着性		○	×	○	△	○	○	×	○	○
荷重たわみ温度(°C)		51	52	59	47	65	57	57	88	67
Izod 衝撃強度(KJ/m <sup>2</sup> )		12	12	5	3	7	25	25	28	32
分子量保持率(%)		—	—	32	24	98	—	—	—	—
総合評価		◎	×	○	×	◎	◎	×	◎	◎

## 【0074】

表 1 から明らかなように、実施例 1 から 5 の成形体は、インキや塗料との密着性に優れており、かつ、荷重たわみ温度が 50 以上であり、耐熱性にも優れていることが分かった。また、実施例 2 及び 3 については、分子量保持率の評価も行ったところ、良好な結果が得られた。

10

20

30

40

50

一方、比較例 1 から 3 は、インキや塗料との密着性の評価、及び、耐熱性の評価の少なくとも一方において、問題のある結果となった。

【 0 0 7 5 】

【 発 明 の 効 果 】

以上、詳しく説明したように、本発明によれば、耐熱性に優れ、かつ、密着性に優れた印刷層を有する成形体、および、その成形体の製造方法を得ることができる。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード(参考)
// C O 8 L 101/16	C O 8 L 101/16	
( C O 8 L 67/04	C O 8 L 67/04	
C O 8 L 67:02 )	C O 8 L 67:02	

(72)発明者 加藤 幸男

神奈川県平塚市西真土二丁目1番35号

三菱樹脂株式会社平塚工場内

Fターム(参考) 4F006 AA35 AB03 AB20 AB24 AB37 AB38 BA15 CA04 CA08  
 4F100 AA03A AA03H AH02A AH02H AH03A AH03H AJ11A AJ11H AK03A AK03H  
 AK25 AK41A AK42 AL05A BA02 CA04A CA23A CA30A CC01B CC03B  
 EH462 HB31B JA05A JA11A JB06A JB06H JJ03 JK06 YY00A  
 4J002 CF032 CF052 CF181 CF192 DE238 DG058 DJ008 DJ018 DJ048 DL008  
 EC066 EF056 EG016 EG036 EG046 EH037 EH046 EH047 EH137 EH157  
 ER006 FA038 FD018 FD027 FD036  
 4J200 AA04 AA06 BA14 DA28 EA05 EA21