



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 120303341 A

(43) 申请公布日 2025. 07. 11

(21) 申请号 202380086119.2

(22) 申请日 2023.12.13

(30) 优先权数据

2022-207295 2022.12.23 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.06.13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/044643 2023.12.13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/135495 JA 2024.06.27

(71) 申请人 株式会社可乐丽

地址 日本

(72) 发明人 高井顺矢 今松将也 小西启之

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

专利代理师 张毅群

(51) Int.Cl.

C08L 67/00 (2006.01)

C08G 63/60 (2006.01)

C08L 101/16 (2006.01)

权利要求书2页 说明书21页

(54) 发明名称

树脂组合物及树脂改性剂

(57) 摘要

本发明提供一种树脂组合物,其含有嵌段共聚物(I)和脂肪族聚酯系树脂(II),所述嵌段共聚物(I)包含以聚乳酸单元(a)作为主成分的嵌段结构单元(A)和以聚酯单元(b)作为主成分的嵌段结构单元(B),所述聚酯单元(b)含有来自于脂肪族二醇(b1)及脂肪族二元羧酸(b2)的单元,所述脂肪族二醇(b1)具有烷基作为支链,并且不具有季碳,所述脂肪族二醇(b1)所具有的2个羟基为伯羟基,所述嵌段共聚物(I)的熔点低于180℃。

1. 一种树脂组合物,其含有嵌段共聚物I和脂肪族聚酯系树脂II,
所述嵌段共聚物I包含以聚乳酸单元a作为主成分的嵌段结构单元A和以聚酯单元b作为主成分的嵌段结构单元B,
所述聚酯单元b含有来自于脂肪族二醇b1及脂肪族二元羧酸b2的单元,
所述脂肪族二醇b1具有烷基作为支链,并且不具有季碳,
所述脂肪族二醇b1所具有的2个羟基为伯羟基,
所述嵌段共聚物I的熔点低于180℃。
2. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,
所述脂肪族聚酯系树脂II为选自生物质树脂及生物降解性树脂中的至少1种。
3. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,
所述脂肪族聚酯系树脂II为聚乳酸系树脂。
4. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,
所述脂肪族二醇b1的碳数为4以上。
5. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,
所述脂肪族二醇b1的碳数为6以上。
6. 根据权利要求1、4以及5中任一项所述的树脂组合物,其中,
所述脂肪族二醇b1的碳数为30以下。
7. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,
所述支链为甲基。
8. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,
所述脂肪族二醇b1为3-甲基-1,5-戊二醇。
9. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,
所述脂肪族二元羧酸b2的碳数为4以上且12以下。
10. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,
所述脂肪族二元羧酸b2为非环状脂肪族二元羧酸。
11. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,
所述嵌段共聚物I的玻璃化转变温度为-80℃以上且-15℃以下。
12. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,
所述嵌段共聚物I的玻璃化转变温度为-80℃以上且-45℃以下。
13. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,
所述嵌段共聚物I的熔点为110℃以上。
14. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,
所述嵌段共聚物I的数均分子量为20000~400000。
15. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,
所述嵌段结构单元B的数均分子量为10000~300000。
16. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,
所述嵌段结构单元A含有来自于聚L-乳酸的结构单元或来自于聚D-乳酸的结构单元。
17. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,
相对于所述嵌段结构单元A与所述嵌段结构单元B的合计100质量%,所述嵌段结构单

元A为5质量%以上且95质量%以下。

18.一种树脂改性剂,其包含嵌段共聚物I,所述嵌段共聚物I包含以聚乳酸单元a作为主成分的嵌段结构单元A和以聚酯单元b作为主成分的嵌段结构单元B,

所述聚酯单元b含有来自于脂肪族二醇b1及脂肪族二元羧酸b2的单元,

所述脂肪族二醇b1具有烷基作为支链,并且不具有季碳,

所述脂肪族二醇b1所具有的2个羟基为伯羟基。

树脂组合物及树脂改性剂

技术领域

[0001] 本发明涉及生物降解性、耐水解性、耐热性及抗冲击性优异的树脂组合物及树脂改性剂。

背景技术

[0002] 从环境保护的观点出发,与生物塑料相关的开发正在积极地进行。作为生物塑料的聚乳酸以通过光合生成生产的来自玉米等植物的可再生资源为原料,有望在广泛的领域中得到利用。

[0003] 但是,已知聚乳酸与石油系塑料相比较脆,抗冲击性及耐热性等差,而且易于发生水解。因此,存在聚乳酸作为树脂材料的使用受到限制的情况。作为改良聚乳酸的缺点的尝试,例如研究过利用聚乳酸的立体络合的技术(例如参照专利文献1)。另外,研究过利用具有乳酸单元的氨基甲酸酯聚合物的技术(例如参照专利文献2)、利用将特定的聚酯与聚乳酸共聚而得的嵌段共聚物和聚乳酸的组合物的技术(例如参照专利文献3及4)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2011-153275号公报

[0007] 专利文献2:国际公开第2021/210608号

[0008] 专利文献3:日本特开2014-1261号公报

[0009] 专利文献4:日本特开2001-335623号公报

发明内容

[0010] 发明所要解决的课题

[0011] 对于由树脂材料制成的最终产品,为了抑制经年劣化的推进,要求具有耐水解性。因此,生物塑料需要根据用途兼具生物降解性和耐水解性两者。

[0012] 另外,对于由树脂材料制成的最终产品,从通用性的观点出发,期望抗冲击性及耐热性优异。

[0013] 因而,本发明提供生物降解性、耐水解性、耐热性及抗冲击性优异的树脂组合物、以及能够提高生物降解性、耐水解性、耐热性及抗冲击性的树脂改性剂。

[0014] 用于解决课题的手段

[0015] 为了解决上述课题进行了深入研究,其结果是,本发明人等想到下述本发明,发现能够解决该课题。

[0016] 即,本发明如下所示。

[0017] [1]一种树脂组合物,其含有嵌段共聚物(I)和脂肪族聚酯系树脂(II),

[0018] 上述嵌段共聚物(I)包含以聚乳酸单元(a)作为主成分的嵌段结构单元(A)和以聚酯单元(b)作为主成分的嵌段结构单元(B),

[0019] 上述聚酯单元(b)含有来自于脂肪族二醇(b1)及脂肪族二元羧酸(b2)的单元,

- [0020] 上述脂肪族二醇(b1)具有烷基作为支链,并且不具有季碳,
- [0021] 上述脂肪族二醇(b1)所具有的2个羟基为伯羟基,
- [0022] 上述嵌段共聚物(I)的熔点低于180℃。
- [0023] [2]根据技术方案1中记载的树脂组合物,其中,上述脂肪族聚酯系树脂(II)为选自生物质树脂及生物降解性树脂中的至少1种。
- [0024] [3]根据上述[1]或[2]中记载的树脂组合物,其中,上述脂肪族聚酯系树脂(II)为聚乳酸系树脂。
- [0025] [4]根据上述[1]~[3]中任一项记载的树脂组合物,其中,上述脂肪族二醇(b1)的碳数为4以上。
- [0026] [5]根据上述[1]~[4]中任一项记载的树脂组合物,其中,上述脂肪族二醇(b1)的碳数为6以上。
- [0027] [6]根据上述[1]~[5]中任一项记载的树脂组合物,其中,上述脂肪族二醇(b1)的碳数为30以下。
- [0028] [7]根据上述[1]~[6]中任一项记载的树脂组合物,其中,上述支链为甲基。
- [0029] [8]根据上述[1]~[7]中任一项记载的树脂组合物,其中,上述脂肪族二醇(b1)为3-甲基-1,5-戊二醇。
- [0030] [9]根据上述[1]~[8]中任一项记载的树脂组合物,其中,上述脂肪族二元羧酸(b2)的碳数为4以上且12以下。
- [0031] [10]根据上述[1]~[9]中任一项记载的树脂组合物,其中,上述脂肪族二元羧酸(b2)为非环状脂肪族二元羧酸。
- [0032] [11]根据上述[1]~[10]中任一项记载的树脂组合物,其中,上述嵌段共聚物(I)的玻璃化转变温度为-80℃以上且-15℃以下。
- [0033] [12]根据上述[1]~[11]中任一项记载的树脂组合物,其中,上述嵌段共聚物(I)的玻璃化转变温度为-80℃以上且-45℃以下。
- [0034] [13]根据上述[1]~[12]中任一项记载的树脂组合物,其中,上述嵌段共聚物(I)的熔点为110℃以上。
- [0035] [14]根据上述[1]~[13]中任一项记载的树脂组合物,其中,上述嵌段共聚物(I)的数均分子量为20000~400000。
- [0036] [15]根据上述[1]~[14]中任一项记载的树脂组合物,其中,上述嵌段结构单元(B)的数均分子量为10000~300000。
- [0037] [16]根据上述[1]~[15]中任一项记载的树脂组合物,其中,上述嵌段结构单元(A)含有来自于聚L-乳酸的结构单元或来自于聚D-乳酸的结构单元。
- [0038] [17]根据上述[1]~[16]中任一项记载的树脂组合物,其中,相对于上述嵌段结构单元(A)与上述嵌段结构单元(B)的合计100质量%,上述嵌段结构单元(A)为5质量%以上且95质量%以下。
- [0039] [18]一种树脂改性剂,其包含嵌段共聚物(I),上述嵌段共聚物(I)包含以聚乳酸单元(a)作为主成分的嵌段结构单元(A)和以聚酯单元(b)作为主成分的嵌段结构单元(B),
- [0040] 上述聚酯单元(b)含有来自于脂肪族二醇(b1)及脂肪族二元羧酸(b2)的单元,
- [0041] 上述脂肪族二醇(b1)具有烷基作为支链,并且不具有季碳,

[0042] 上述脂肪族二醇(b1)所具有的2个羟基为伯羟基。

[0043] 发明效果

[0044] 根据本发明,能够提供生物降解性、耐水解性、耐热性及抗冲击性优异的树脂组合物、以及能够提高生物降解性、耐水解性、耐热性及抗冲击性的树脂改性剂。

具体实施方式

[0045] 以下,基于本发明的实施方式的一例进行说明。但是,以下所示的实施方式是用于将本发明的技术思想具体化的例示,本发明并不限于以下的记载。

[0046] 在本说明书中,虽然给出实施方式的优选方式,但将各个优选方式组合2个以上而得的方式也为优选方式。关于以数值范围表示的事项,在存在多个数值范围的情况下,可以选择性地组合它们下限值和上限值而作为优选方式。另外,在存在“XX~YY”这样的数值范围的记载的情况下,表示“XX以上且YY以下”。

[0047] 在本说明书中,“~单元”(此处“~”表示聚合物)表示“来自于~的结构单元”。例如“聚乳酸单元”表示“来自于聚乳酸的结构单元”,“聚酯单元”表示“来自于聚酯的结构单元”。

[0048] 另外,在本说明书中,聚合物的“主链”只要没有特别指出就表示聚合物分子中最长的分子链。

[0049] [树脂组合物]

[0050] 本实施方式的树脂组合物含有嵌段共聚物(I)和脂肪族聚酯系树脂(II)。而且,上述嵌段共聚物(I)包含以聚乳酸单元(a)作为主成分的嵌段结构单元(A)和以聚酯单元(b)作为主成分的嵌段结构单元(B),上述聚酯单元(b)含有来自于脂肪族二醇(b1)及脂肪族二元羧酸(b2)的单元,上述脂肪族二醇(b1)具有烷基作为支链,并且不具有季碳,上述脂肪族二醇(b1)所具有的2个羟基为伯羟基,上述嵌段共聚物(I)的熔点低于180℃。

[0051] 通过使树脂组合物含有具有规定的构成的嵌段共聚物(I),树脂组合物成为生物降解性、耐水解性、耐热性及抗冲击性优异的组合物。

[0052] <嵌段共聚物(I)>

[0053] 嵌段共聚物(I)包含以聚乳酸单元(a)作为主成分的嵌段结构单元(A)和以聚酯单元(b)作为主成分的嵌段结构单元(B)。而且,上述聚酯单元(b)含有来自于脂肪族二醇(b1)及脂肪族二元羧酸(b2)的单元,上述脂肪族二醇(b1)具有烷基作为支链,并且不具有季碳,上述脂肪族二醇(b1)所具有的2个羟基为伯羟基。

[0054] 通过使脂肪族二醇(b1)具有上述构成,树脂组合物成为兼具优异的耐水解性、耐热性及抗冲击性的组合物。

[0055] 另外,通过使用满足上述要件的嵌段共聚物(I),树脂组合物体现出良好的生物降解性。虽然其理由并不确定,然而推测是因为,由于上述嵌段结构单元(B)易于形成非晶性结构,因此在上述嵌段共聚物(I)发生生物降解时,微生物易于进入聚合物结构,实现良好的生物降解性,由此使树脂组合物也体现出良好的生物降解性。另外可以认为,通过使脂肪族二醇(b1)具有烷基作为支链,生物降解性进一步提高。另一方面可以认为,在嵌段结构单元(B)不形成非晶性结构的情况下,在上述嵌段共聚物(I)发生生物降解时微生物难以进入聚合物结构,认为难以获得本发明的效果。然而,聚合物具有非晶性结构只是影响生物降解

性的一个因素。这是因为可以认为,微生物是否将非晶性结构认作食物;酶、微生物是否容易接近;主链的空间位阻、熔点、结晶化度等各种因素复合地影响生物降解性。因此,并非只要聚合物具有非晶性结构就能够获得良好的生物降解性。

[0056] 《嵌段结构单元(A)》

[0057] 〈聚乳酸单元(a)〉

[0058] 嵌段结构单元(A)以聚乳酸单元(a)作为主成分。

[0059] 上述“主成分”意指构成嵌段结构单元(A)的单元当中含有比例最高的单元。

[0060] 嵌段结构单元(A)中的聚乳酸单元(a)的含有比例优选为70质量%以上,更优选为80质量%以上,进一步优选为85质量%以上,更进一步优选为90质量%以上,也可以包含100质量%。另外,嵌段结构单元(A)中含有的聚乳酸单元(a)的上限没有限制,例如为100质量%以下。

[0061] 构成聚乳酸单元(a)的聚乳酸可以利用乳酸的直接缩合法来制备,也可以利用丙交酯的开环聚合法来制备。例如可以使用选自L-乳酸、D-乳酸以及DL-乳酸中的至少1种作为上述乳酸。例如可以使用选自L-丙交酯、D-丙交酯、DL-丙交酯以及meso-丙交酯中的至少1种作为上述丙交酯。

[0062] 另外,聚乳酸可以使用聚L-乳酸、聚D-乳酸、聚DL-乳酸、通过将聚L-乳酸与聚D-乳酸混合而得的立体络合聚乳酸。

[0063] 另一方面,从合成的成本、复杂性以及嵌段共聚物(I)的加工性的观点出发,优选聚乳酸不是立体络合聚乳酸。

[0064] 从成本以及原料的获取性的观点出发,聚乳酸优选为选自聚L-乳酸、聚D-乳酸以及聚DL-乳酸中的至少1种,更优选为选自聚L-乳酸及聚D-乳酸中的至少1种。

[0065] 从更加优异的生物降解性及耐水解性的观点出发,嵌段结构单元(A)优选包含70质量%以上、更优选包含80质量%以上、进一步优选包含90质量%以上的来自于聚L-乳酸的结构单元或来自于聚D-乳酸的结构单元。例如,嵌段结构单元(A)由来自于聚L-乳酸的结构单元或来自于聚D-乳酸的结构单元构成、即来自于聚L-乳酸的结构单元或来自于聚D-乳酸的结构单元为100质量%是优选的实施方式的一例。

[0066] 〈聚乳酸单元(a)以外的单元(a')〉

[0067] 嵌段结构单元(A)可以包含聚乳酸单元(a)以外的单元(a'),也可以不包含。

[0068] 作为构成单元(a')的单体,在不损害本发明的效果的范围中没有特别限定。

[0069] 嵌段结构单元(A)中的单元(a')的含有比例优选为30质量%以下,更优选为20质量%以下,进一步优选为15质量%以下,更进一步优选为10质量%以下。

[0070] 〈嵌段结构单元(A)的数均分子量〉

[0071] 嵌段结构单元(A)的数均分子量优选为1000~200000,更优选为2000~100000,进一步优选为3000~50000。若为上述数值范围内,则有生产率优异的趋势。另外,从耐热性及抗冲击性的观点出发,嵌段结构单元(A)的数均分子量优选为5000以上,更优选为7500以上,进一步优选为10000以上。

[0072] 需要说明的是,在嵌段共聚物(I)具有多个嵌段结构单元(A)的情况下,嵌段结构单元(A)的数均分子量意指所有嵌段的合计。

[0073] 嵌段结构单元(A)的数均分子量可以根据后述的嵌段共聚物(I)的数均分子量和

嵌段结构单元(A)的质量含有率求出。

[0074] 《嵌段结构单元(B)》

[0075] 嵌段结构单元(B)以聚酯单元(b)作为主成分。

[0076] 上述“主成分”意指构成嵌段结构单元(B)的单元当中含有比例最高的单元。

[0077] 嵌段结构单元(B)中的聚酯单元(b)的含有比例优选为50质量%以上,更优选为70质量%以上,进一步优选为80质量%以上,更进一步优选为85质量%以上,特别优选为90质量%以上,也可以包含100质量%。另外,嵌段结构单元(B)中含有的聚酯单元(b)的上限没有限制,例如为100质量%以下。

[0078] 聚酯单元(b)含有来自于脂肪族二醇(b1)及脂肪族二元羧酸(b2)的单元。具体而言,聚酯单元(b)含有来自于使脂肪族二醇(b1)与脂肪族二元羧酸(b2)反应而得的聚酯的单元。聚酯单元(b)可以包含来自于脂肪族二醇(b1)及脂肪族二元羧酸(b2)以外的单体的单元,也可以不包含。

[0079] 作为脂肪族二醇(b1)及脂肪族二元羧酸(b2)以外的单体,在不损害本发明的效果的范围中没有特别限定。

[0080] 聚酯单元(b)中的脂肪族二醇(b1)及脂肪族二元羧酸(b2)的总量优选为90质量%以上,更优选为95质量%以上,进一步优选为99质量%以上,也可以为100质量%。另外,聚酯单元(b)中的脂肪族二醇(b1)及脂肪族二元羧酸(b2)的总量的上限没有限制,例如为100质量%以下。

[0081] 〈脂肪族二醇(b1)〉

[0082] 脂肪族二醇(b1)具有烷基作为支链,并且不具有季碳。而且,上述脂肪族二醇(b1)所具有的2个羟基为伯羟基。

[0083] 此处,脂肪族二醇(b1)中的“支链”是指脂肪族二醇(b1)中的从“主链”分支的部分结构,在其末端没有键合羟基。

[0084] 而且,上述脂肪族二醇(b1)中的“主链”是指作为以分子中的2个伯羟基为两末端、由连接上述2个伯羟基间的多个原子、优选碳原子形成的分子链的部分结构。因而,上述脂肪族二醇(b1)中的2个伯羟基位于上述脂肪族二醇(b1)中的“主链”的两末端。

[0085] 因脂肪族二醇(b1)具有作为烷基的支链,而使嵌段结构单元(B)不易发生结晶化,另外,耐水解性变得良好,因此包含嵌段结构单元(B)的嵌段共聚物(I)的生物降解性变得良好,另外,耐水解性也变得良好。由此,包含嵌段共聚物(I)的树脂组合物的生物降解性也变得良好,另外,耐水解性也变得良好。此外,因嵌段结构单元(B)不易发生结晶化,而使嵌段结构单元(B)包含富于柔软性的非晶性结构,其结果是,树脂组合物的抗冲击性变得良好。

[0086] 另外,在脂肪族二醇(b1)中,支链的个数优选为1个或2个,更优选为1个。另外,支链优选为甲基、乙基以及丙基,更优选为甲基及乙基,进一步优选为甲基。另外,在脂肪族二醇(b1)具有多个支链的情况下,各个支链可以相同,也可以不同。

[0087] 因脂肪族二醇(b1)不具有季碳,而使嵌段共聚物(I)的生物降解性变得良好,包含嵌段共聚物(I)的树脂组合物的生物降解性也变得良好。另外,易于与脂肪族二元羧酸(b2)发生反应,能够容易地制造嵌段共聚物(I)。

[0088] 因脂肪族二醇(b1)所具有的2个羟基为伯羟基,而使嵌段共聚物(I)的玻璃化转变

温度有降低的趋势,树脂组合物的抗冲击性(特别是-40℃~10℃左右的低温下的抗冲击性)提高。另外,易于与脂肪族二元羧酸(b2)发生反应,能够容易地制造嵌段共聚物(I)。

[0089] 因脂肪族二醇(b1)具有烷基作为支链,并且不具有季碳,上述脂肪族二醇(b1)所具有的2个羟基为伯羟基,而使嵌段共聚物(I)及包含嵌段共聚物(I)的树脂组合物兼具优异的生物降解性、耐水解性及抗冲击性。

[0090] 关于脂肪族二醇(b1)的碳数,从发挥优异的耐水解性及抗冲击性(特别是低温下的抗冲击性)的观点出发,优选为4以上,更优选为5以上,进一步优选为6以上,从发挥更加优异的生物降解性的观点出发,优选为30以下,更优选为18以下,进一步优选为9以下。即,脂肪族二醇(b1)的碳数优选为4~30,更优选为5~18,进一步优选为6~9。

[0091] 脂肪族二醇(b1)例如可以举出2-甲基-1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2-乙基-1,3-丙二醇、2-乙基-2-甲基-1,3-丙二醇、2-甲基-1,4-丁二醇、1,2-戊二醇、1,3-戊二醇、2,3-戊二醇、2,4-戊二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、1,4-戊二醇、2-甲基-1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、2-乙基-1,5-戊二醇、2,4-二甲基-1,5-戊二醇、2,4-二乙基-1,5-戊二醇、1,2-己二醇、1,3-己二醇、1,4-己二醇、1,5-己二醇、2-乙基-1,6-己二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、2,7-二甲基-1,8-辛二醇、2-甲基-1,9-壬二醇等。

[0092] 脂肪族二醇(b1)优选为选自2-甲基-1,3-丙二醇、3-甲基-1,5-戊二醇及2,4-二乙基-1,5-戊二醇中的至少1种,更优选为3-甲基-1,5-戊二醇。

[0093] 脂肪族二醇(b1)可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0094] 〈脂肪族二元羧酸(b2)〉

[0095] 关于脂肪族二元羧酸(b2)的碳数,只要不损害本发明的效果就没有限制,然而从发挥优异的耐水解性及抗冲击性(特别是低温下的抗冲击性)的观点出发,优选为4以上,更优选为5以上,进一步优选为6以上,从发挥更加优异的生物降解性的观点出发,优选为12以下,更优选为10以下,进一步优选为8以下。即,脂肪族二元羧酸(b2)的碳数优选为4~12,更优选为5~10,进一步优选为6~8。

[0096] 关于脂肪族二元羧酸(b2),从发挥优异的耐水解性及抗冲击性的观点出发,优选为非环状脂肪族二元羧酸。

[0097] 脂肪族二元羧酸(b2)例如可以举出丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸。优选为选自丁二酸、己二酸以及癸二酸中的至少1种,更优选为选自丁二酸及己二酸中的至少1种,进一步优选为己二酸。

[0098] 脂肪族二元羧酸(b2)可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0099] 〈脂肪族二醇(b1)与脂肪族二元羧酸(b2)的优选的组合〉

[0100] 从发挥更加优异的生物降解性、耐水解性及抗冲击性的观点出发,3-甲基-1,5-戊二醇与己二酸的组合、3-甲基-1,5-戊二醇与丁二酸的组合、2-甲基-1,3-丙二醇与己二酸的组合、2-甲基-1,3-丙二醇与丁二酸的组合及2,4-二乙基-1,5-戊二醇与己二酸的组合是优选的实施方式的一例,3-甲基-1,5-戊二醇与己二酸的组合是更优选的实施方式的一例。

[0101] 〈脂肪族二醇(b1)与脂肪族二元羧酸(b2)的比例〉

[0102] 使脂肪族二醇(b1)与脂肪族二元羧酸(b2)反应时的投料摩尔比[脂肪族二醇(b1)/脂肪族二元羧酸(b2)]优选为1.4/1~1/1.4,更优选为1.2/1~1/1.2。

[0103] 〈聚酯单元(b)以外的单元(b')〉

- [0104] 嵌段结构单元(B)可以包含聚酯单元(b)以外的单元(b')。
- [0105] 作为构成单元(b')的单体,在不损害本发明的效果的范围中没有特别限定。
- [0106] 嵌段结构单元(B)中的单元(b')的含有比例优选为50质量%以下,更优选为30质量%以下,进一步优选为20质量%以下,更进一步优选为15质量%以下,特别优选为10质量%以下。
- [0107] 〈嵌段结构单元(B)的数均分子量〉
- [0108] 嵌段结构单元(B)的数均分子量优选为1000~300000,更优选为5000~200000,进一步优选为7000~150000,可以更进一步优选为9000~100000。若为上述数值范围内,则易于制造嵌段共聚物(I)的趋势。
- [0109] 另外,从耐热性及抗冲击性的观点出发,嵌段结构单元(B)的数均分子量优选为10000以上,更优选为15000以上,进一步优选为20000以上,更进一步优选为25000以上。即,从耐热性及抗冲击性的观点出发,嵌段结构单元(B)的数均分子量优选为10000~300000,更优选为15000~200000,进一步优选为20000~150000,更进一步优选为25000~100000。
- [0110] 嵌段结构单元(B)的数均分子量可以根据后述的嵌段共聚物(I)的数均分子量和嵌段结构单元(B)的质量含有率求出,具体而言可以利用实施例记载的方法来测定。
- [0111] 〈嵌段共聚物(I)的结构单元比例〉
- [0112] 相对于嵌段结构单元(A)与嵌段结构单元(B)的合计100质量%,嵌段结构单元(A)优选为5质量%以上且95质量%以下。
- [0113] 若上述嵌段结构单元(A)的比例为5质量%以上,则有树脂组合物的耐热性更加优异的趋势。另外,若上述嵌段结构单元(A)的比例为95质量%以下,则有树脂组合物的耐水解性、抗冲击性以及生物降解性更加优异的趋势。
- [0114] 从耐热性的观点出发,上述嵌段结构单元(A)的比例更优选为10质量%以上,进一步优选为15质量%以上。另外,从耐水解性、抗冲击性以及生物降解性等观点出发,上述嵌段结构单元(A)的比例更优选为80质量%以下,进一步优选为75质量%以下,更进一步优选为70质量%以下,特别优选为60质量%以下,极优选为50质量%以下,最优选为45质量%以下。
- [0115] 嵌段结构单元(A)的比例可以利用¹H-NMR求出,具体而言可以利用实施例记载的方法来测定。
- [0116] 另外,嵌段共聚物(I)中的嵌段结构单元(A)与嵌段结构单元(B)的含有比例的合计优选为90质量%以上,更优选为95质量%以上,也可以为100质量%。另外,嵌段共聚物(I)中的嵌段结构单元(A)与嵌段结构单元(B)的含有比例的合计的上限没有限制,例如为100质量%以下。
- [0117] 嵌段共聚物(I)可以包含嵌段结构单元(A)及嵌段结构单元(B)以外的单元,也可以不包含。
- [0118] 作为嵌段结构单元(A)及嵌段结构单元(B)以外的单元,在不损害本发明的效果的范围中没有特别限定。
- [0119] 嵌段共聚物(I)中的嵌段结构单元(A)及嵌段结构单元(B)以外的单元的含有比例优选为10质量%以下,更优选为5质量%以下。
- [0120] 〈嵌段共聚物(I)的键合形式〉

[0121] 嵌段共聚物(I)的键合形式优选三嵌段型及二嵌段型,更优选三嵌段型。嵌段共聚物(I)可以为三嵌段型与二嵌段型的混合物。具体而言,键合形式优选为[嵌段结构单元(A)]-[嵌段结构单元(B)]-[嵌段结构单元(A)]。

[0122] 《嵌段共聚物(I)的数均分子量》

[0123] 关于嵌段共聚物(I)的数均分子量,从耐水解性、抗冲击性及耐热性的观点出发,优选为5000以上,更优选为10000以上,进一步优选为15000以上,从易制造性以及加工性的观点出发,嵌段共聚物(I)的数均分子量优选为400000以下,更优选为200000以下,进一步优选为100000以下。即,嵌段共聚物(I)的数均分子量优选为5000~400000,更优选为10000~200000,进一步优选为15000~100000。

[0124] 另外,从耐热性、抗冲击性的观点出发,嵌段共聚物(I)的数均分子量优选为20000以上,更优选为25000以上,进一步优选为30000以上,更进一步优选为35000以上。从耐热性、抗冲击性、易制造性以及加工性的观点出发,嵌段共聚物(I)的数均分子量优选为20000~400000,更优选为25000~200000,进一步优选为30000~100000。

[0125] 嵌段共聚物(I)的数均分子量可以利用凝胶渗透色谱(GPC)求出,具体而言可以利用实施例中记载的方法来测定。

[0126] 《嵌段共聚物(I)的熔点》

[0127] 从易于进行熔融加工等加工性的观点出发,嵌段共聚物(I)的熔点低于180℃,优选为175℃以下,进一步优选为170℃以下,更进一步优选为160℃以下。

[0128] 从实用的耐热性的观点出发,嵌段共聚物(I)的熔点优选为110℃以上,更优选为120℃以上,进一步优选为125℃以上。

[0129] 从良好的加工性及耐热性的观点出发,嵌段共聚物(I)的熔点优选为110℃以上且低于180℃,更优选为120℃以上且175℃以下,进一步优选为120℃以上且170℃以下,更进一步优选为125℃以上且160℃以下。

[0130] 嵌段共聚物(I)的熔点可以利用差示扫描量热计求出,具体而言可以利用实施例中记载的方法来测定。

[0131] 《嵌段共聚物(I)的玻璃化转变温度》

[0132] 嵌段共聚物(I)的玻璃化转变温度优选为-80℃以上且-15℃以下。若为上述数值范围内,则有树脂组合物的柔软性、抗冲击性优异的趋势。

[0133] 从低温下的抗冲击性等低温特性的观点出发,嵌段共聚物(I)的玻璃化转变温度更优选为-20℃以下,进一步优选为-25℃以下,在本发明的一个方式中,也可以为-30℃以下,也可以为-35℃以下。另外,在本发明的其他方式中,嵌段共聚物(I)的玻璃化转变温度也可以为-45℃以下。

[0134] 嵌段共聚物(I)的玻璃化转变温度的下限值优选低,然而在本发明的一个方式中,例如可以为-70℃以上,也可以为-60℃以上,也可以为-50℃以上,也可以为-40℃以上。另外,在本发明的其他方式中,嵌段共聚物(I)的玻璃化转变温度可以为-70℃以上,也可以为-60℃以上,也可以为-50℃以上。

[0135] 嵌段共聚物(I)的玻璃化转变温度可以通过差示扫描量热测定来求出。

[0136] <嵌段共聚物(I)的制造方法>

[0137] 嵌段共聚物(I)的制造方法可以采用公知的制造方法。

[0138] 嵌段共聚物(I)的公知的制造方法例如可以为合成构成聚酯单元(b)的聚酯、并使该聚酯与丙交酯发生聚合反应的方法。

[0139] 上述聚酯可以利用公知的方法合成。例如,可以使用酯化催化剂(例如辛酸锡、氯化锡、氧化锡)使脂肪族二醇(b1)与脂肪族二元羧酸(b2)反应而合成聚酯。

[0140] 在使聚酯与丙交酯聚合反应时,优选使用开环聚合催化剂(例如辛酸锡、氯化锡、氧化锡)。聚合反应可以举出溶液聚合、熔融聚合、界面缩聚等,均可以设定公知的聚合反应条件。

[0141] 另外,作为嵌段共聚物(I)的另外的公知的制造方法,例如也可以为分别合成构成聚乳酸单元(a)的聚乳酸和构成聚酯单元(b)的聚酯、并使该聚乳酸与该聚酯反应的方法。

[0142] 聚乳酸可以利用公知的方法合成。例如,可以利用直接缩合法使乳酸反应而合成聚乳酸,也可以利用开环聚合法使丙交酯反应而合成聚乳酸。

[0143] 在使聚乳酸与聚酯发生聚合反应时,优选使用酯化催化剂(例如辛酸锡、氯化锡、氧化锡)。聚合反应可以举出溶液聚合、熔融聚合、界面缩聚等,均可以设定公知的聚合反应条件。

[0144] <脂肪族聚酯系树脂(II)>

[0145] 本实施方式中,关于脂肪族聚酯系树脂(II),从生物降解性的观点出发,优选为选自生物质树脂及生物降解性树脂中的至少1种。

[0146] 作为脂肪族聚酯系树脂(II),例如可以举出聚乳酸(PLA)、聚己内酯(PCL)、聚(己内酯/丁二酸丁二醇酯)(PCLBS)、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)、聚(丁二酸/己二酸丁二醇酯)(PBSA)、聚(丁二酸/碳酸丁二醇酯)(PEC)、聚(对苯二甲酸/丁二酸乙二醇酯)(PETS)、聚(己二酸/对苯二甲酸丁二醇酯)(PBAT)、聚(己二酸/对苯二甲酸四亚甲基乙二醇酯)(PTMT)、聚丁二酸乙二醇酯(PES)、聚乙醇酸(PGA)、聚呋喃二甲酸乙二醇酯(PEF)、聚羟基脂肪酸酯(PHA)(例如聚羟基丁酸酯(PHB)、聚羟基丁酸戊酸共聚酯(PHBV)等)以包含它们的共聚物。

[0147] 脂肪族聚酯系树脂(II)可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0148] 关于脂肪族聚酯系树脂(II),从发挥更加优异的耐水解性、耐热性、抗冲击性以及生物降解性的观点出发,优选PLA、PBS、PBSA以及PBAT,更优选PLA及其共聚物、即聚乳酸系树脂。

[0149] 在使用聚乳酸系树脂作为脂肪族聚酯系树脂(II)的情况下,作为聚乳酸系树脂,例如可以举出选自L-乳酸的均聚物、D-乳酸的均聚物、L-乳酸与D-乳酸的共聚物、DL-乳酸的均聚物、DL-乳酸与L-乳酸的共聚物、DL-乳酸与D-乳酸的共聚物以及作为乳酸的环状二聚物的丙交酯的聚合物中的至少1种。

[0150] 另外,聚乳酸系树脂也可以为乳酸与乳酸以外的其他脂肪族羟基羧酸、脂肪族二元羧酸、脂肪族二醇以及芳香族二元羧酸等的共聚物。上述共聚物优选含有70摩尔%以上的来自于乳酸的结构单元,更优选为80摩尔%以上,进一步优选为90摩尔%以上。

[0151] 其中,作为聚乳酸系树脂,优选L-乳酸的均聚物、D-乳酸的均聚物、或L-乳酸与D-乳酸的共聚物,更优选L-乳酸的均聚物。

[0152] 聚乳酸系树脂可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0153] 聚乳酸系树脂也可以使用市售品。作为市售品,例如可以举出NatureWorks公司制“商品名INGEO系列”、TOTAL CORBION公司制“商品名Luminy系列”、Zhejiang Hisun

Biomaterials Co.,Ltd制“Revode”系列、SUPLA Material Technology Co.,Ltd制“商品名SUPLA”。

[0154] 关于聚乳酸系树脂的重均分子量,从抗冲击性及耐热性的观点出发,优选为50000以上,更优选为100000以上,进一步优选为150000以上,从成形加工性及与嵌段共聚物(I)的相容性的观点出发,优选为600000以下,更优选为550000以下,进一步优选为500000以下。即,聚乳酸系树脂的重均分子量优选为50000~600000,更优选为100000~550000,进一步优选为150000~500000。

[0155] 聚乳酸系树脂的重均分子量可以利用凝胶渗透色谱(GPC)测定以标准聚苯乙烯换算求出。另外,在使用市售品的情况下,可以采用产品目录值。

[0156] <含有比例>

[0157] 本实施方式的树脂组合物中,相对于嵌段共聚物(I)与脂肪族聚酯系树脂(II)的合计100质量%,优选含有0.5~50质量%、更优选含有1~40质量%、进一步优选含有1.5~30质量%、更进一步优选含有2~20质量%的嵌段共聚物(I)。若为上述含有比例,则能够制成耐水解性、耐热性及抗冲击性更加优异的树脂组合物。

[0158] 本实施方式的树脂组合物中,相对于嵌段共聚物(I)与脂肪族聚酯系树脂(II)的合计100质量%,优选含有50~99.5质量%、更优选含有60~99质量%、进一步优选含有70~98.5质量%、更进一步优选含有80~98质量%的脂肪族聚酯系树脂(II)。若为上述含有比例,则能够制成耐水解性、耐热性及抗冲击性更加优异的树脂组合物。

[0159] 本实施方式的树脂组合物中,相对于嵌段共聚物(I)与脂肪族聚酯系树脂(II)的合计100质量%,优选含有0.1~40质量%、更优选含有0.3~30质量%、进一步优选含有0.5~25质量%、更进一步优选含有1~15质量%的嵌段结构单元(A)。若为上述含有比例,则能够制成耐水解性、耐热性及抗冲击性更加优异的树脂组合物。

[0160] 本实施方式的树脂组合物中,相对于嵌段共聚物(I)与脂肪族聚酯系树脂(II)的合计100质量%,优选含有0.2~40质量%、更优选含有0.5~30质量%、进一步优选含有1~20质量%、更进一步优选含有1.5~15质量%的嵌段结构单元(B)。若为上述含有比例,则能够制成耐水解性、耐热性及抗冲击性更加优异的树脂组合物。

[0161] 本实施方式的树脂组合物中的嵌段共聚物(I)与脂肪族聚酯系树脂(II)的合计含有比例优选为80质量%以上,更优选为85质量%以上,进一步优选为90质量%以上,更进一步优选为95质量%以上,更进一步优选为98质量%以上。本实施方式的树脂组合物中的嵌段共聚物(I)与脂肪族聚酯系树脂(II)的合计含有比例也可以为100质量%以下。若为上述含有比例,则能够更加显著地发挥本发明的效果。

[0162] <其他成分>

[0163] 在本实施方式的树脂组合物中,在嵌段共聚物(I)及脂肪族聚酯系树脂(II)以外,可以还含有增塑剂、上述脂肪族聚酯系树脂(II)以外的树脂以及其他的添加剂。

[0164] <增塑剂>

[0165] 出于将树脂组合物调整为适于成形的粘度的目的、得到具有所期望的硬度的成形品等目的,可以含有增塑剂。作为增塑剂没有特别限制,然而优选在工业堆肥、家用堆肥、土壤及海洋中的任一环境下具有生物降解性的增塑剂。例如作为合适例可以举出菜籽油、蓖麻子油等植物酯、三乙酸甘油酯、邻苯二甲酸二乙酯、柠檬酸三乙酯等合成酯、乙二醇、三羟

甲基丙烷等多元醇及其衍生物、山梨醇等糖类等。它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0166] <脂肪族聚酯系树脂(II)以外的树脂>

[0167] 作为脂肪族聚酯系树脂(II)以外的树脂没有特别限制,然而优选在工业堆肥、家用堆肥、土壤及海洋中的任一环境下具有生物降解性的树脂。例如作为合适例可以举出聚乙烯醇、乙酸纤维素等纤维素树脂、淀粉及其酯化物、4-尼龙等。它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0168] <添加剂>

[0169] 在本实施方式的树脂组合物中,可以在嵌段共聚物(I)及脂肪族聚酯系树脂(II)以外还含有添加剂。

[0170] 作为添加剂,可以举出无机填充材料、软化剂、抗热老化剂、抗氧化剂、水解抑制剂、光稳定剂、防静电剂、脱模剂、阻燃剂、发泡剂、颜料、染料、增白剂、紫外线吸收剂、润滑剂等。它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0171] 在使用上述添加剂的情况下,树脂组合物中的添加剂的含量只要根据树脂组合物的所期望的物性恰当地确定即可。

[0172] [树脂组合物的制造方法]

[0173] 本实施方式的树脂组合物的制造方法没有特别限制,只要将嵌段共聚物(I)、脂肪族聚酯系树脂(II)以及根据需要使用的添加剂均匀地混合即可。

[0174] 作为混合方法,可以举出使用单螺杆挤出机、多螺杆挤出机、班伯里搅拌机、加热辊、布拉本德塑性仪、各种捏合机等进行熔融混炼的方法、或者将各成分从不同的投料口供给而进行熔融混炼的方法等。

[0175] 另外,也可以在熔融混炼前进行预混合。作为预混合的方法,可以举出使用亨舍尔混合机、高速混合机、V型混合机、螺条式混合机、滚筒混合机、锥型混合机等混合机的方法。关于熔融混炼时的温度,考虑到嵌段共聚物(I)及脂肪族聚酯系树脂(II)的熔点和分解温度,可以优选在140~220℃的范围中任意地选择。

[0176] [树脂改性剂]

[0177] 通过设为将嵌段共聚物(I)与脂肪族聚酯系树脂(II)一起混合而得的树脂组合物,能够提高耐水解性、耐热性及抗冲击性。

[0178] 由此,本发明提供包含嵌段共聚物(I)的树脂改性剂。

[0179] 另外,可以作为合适的实施方式举出嵌段共聚物(I)的作为脂肪族聚酯系树脂(II)用的树脂改性剂的使用。

[0180] 实施例

[0181] 以下,利用实施例及比较例对本发明进行具体的说明,然而本发明并不限定于它们。

[0182] 实施例及比较例中使用的化合物如下所示。

[0183] 3-甲基-1,5-戊二醇(株式会社Kuraray制)

[0184] 己二酸(东京化成工业株式会社制)

[0185] 辛酸锡(东京化成工业株式会社制)

[0186] 甲苯(Kishida化学株式会社制)

[0187] L-丙交酯(东京化成工业株式会社制)

[0188] D-丙交酯(东京化成工业株式会社制)

- [0189] 甲醇(富士胶片和光纯药株式会社制)
- [0190] 丁二酸(东京化成工业株式会社制)
- [0191] 2-甲基-1,3-丙二醇(东京化成工业株式会社制)
- [0192] 2,4-二乙基-1,5-戊二醇(东京化成工业株式会社制)
- [0193] 丙二醇(富士胶片和光纯药株式会社制)
- [0194] 对于实施例及比较例中的树脂组合物中的嵌段共聚物、聚合物及树脂组合物的物性利用下面的方法进行测定或评价。
- [0195] (1) 数均分子量(Mn)
- [0196] 利用凝胶渗透色谱(GPC),以标准聚苯乙烯换算求出嵌段共聚物及聚合物的数均分子量(Mn)。另外,嵌段结构单元(B)的Mn根据嵌段共聚物的Mn和嵌段结构单元(B)的质量含有率求出,嵌段结构单元(B')的Mn根据嵌段共聚物的Mn和嵌段结构单元(B')的质量含有率求出。
- [0197] 〈GPC的测定条件〉
- [0198] 装置:Tosoh株式会社制 GPC装置“HLC-8220”
- [0199] 分离柱:Tosoh株式会社制“TSKgel SuperMultiporeHZ-M(柱直径=4.6mm、柱长度=15cm)”(串联使用2根)
- [0200] 洗脱液:四氢呋喃(THF)
- [0201] 洗脱液流量:0.35mL/分钟
- [0202] 柱温:40℃
- [0203] 检测方法:差示折射率(RI)
- [0204] 注入量:10μL
- [0205] 浓度:1mg/1mL(嵌段共聚物/THF)
- [0206] (2) 硬比率(质量%) (以聚乳酸单元(a)为主成分的嵌段结构单元(A)的质量含有率)
- [0207] 利用¹H-NMR算出嵌段共聚物及聚合物的硬比率。根据所得的光谱的来自于聚乳酸单元的5.2ppm附近的信号与来自于以聚酯单元(b)为主成分的结构单元(B)的0.9ppm附近的信号的面积比,算出嵌段结构单元(A)与嵌段结构单元(B)的摩尔比,或者根据所得的光谱的来自于聚乳酸单元的5.2ppm附近的信号与来自于以聚酯单元(b')为主成分的结构单元(B')的0.9ppm附近的信号的面积比,算出嵌段结构单元(A)与嵌段结构单元(B')的摩尔比。通过在该摩尔比乘以嵌段结构单元的分子量而设为质量比,将以该质量比的合计为100的方式进行调整时的嵌段结构单元(A)的质量比设为硬比率。
- [0208] 〈¹H-NMR的测定条件〉
- [0209] 装置:日本电子株式会社制 核磁共振装置“JNM-ECX400”
- [0210] 溶剂:氘代氯仿
- [0211] 测定温度:50℃
- [0212] 累积次数:1024次
- [0213] 升温速度:10℃/min
- [0214] (3) 熔点(℃)
- [0215] 以JIS K7121:2012中记载的方法利用差示扫描量热计测定出嵌段共聚物及聚合物的熔点。在观测到多个峰的情况下,将来自于最高温侧的峰的一方的熔点设为嵌段共聚物的熔点。

[0216] 装置:Mettler Toledo株式会社制差示扫描量热分析装置“DSC822”

[0217] 测定条件:升温速度10℃/min

[0218] (4)玻璃化转变温度(℃)

[0219] 以JIS K7121:2012中记载的方法利用差示扫描量热计测定出嵌段共聚物以及树脂组合物的玻璃化转变温度。

[0220] 装置:Mettler Toledo株式会社制差示扫描量热分析装置“DSC822”

[0221] 测定条件:升温速度10℃/min

[0222] (5)树脂组合物的生物降解性(堆肥)

[0223] 依照以ISO 14855-2:2018为基准的方法,测定出堆肥中的树脂组合物的生物降解性。若经过15天时的分解率为10质量%以上则评价为A,若小于10质量%则评价为B。

[0224] (6)冲击强度(kJ/m²)

[0225] <冲击强度测定用试验片制作>

[0226] 对于树脂组合物,使用减压热压装置(株式会社井元制作所制“IMC-183B”)用油旋转泵减压到-0.1MPaG,在200℃预热5分钟后,以50kN压制3分钟。其后,利用具备水流冷却的冷却压制装置以70kgf/cm²压制3分钟,制作出厚度为3.0mm的压制板。从所得的压制板中切出80×10mm的条状片,在110℃恒温槽中进行3小时结晶化处理。对长边中央部进行V形缺口加工(残留宽度8mm、前端半径0.25mm),制作出带有缺口的条状试验片。

[0227] <冲击强度测定>

[0228] 将使用树脂组合物制作的上述带有缺口的条状试验片在23℃、湿度49%的条件下保管24小时以上,使用沙尔皮抗冲击试验机(株式会社东洋精机制作所制“DG-CB”),测定出在23℃、湿度49%的条件下以摆锤负荷2J进行测定时的冲击强度。测定值采用5次的平均值。

[0229] (7)浊度(%)

[0230] 对于树脂组合物,使用减压热压装置(株式会社井元制作所制“IMC-183B”)用油旋转泵减压至-0.1MPaG,在200℃预热5分钟后,以40kN压制1分钟。其后利用具备水流冷却的冷却压制装置以20kgf/cm²压制1分钟,制作出厚度为0.125mm的压制板。从所得的压制板中切出50×50mm的正方形片。使用日本电色工业株式会社制“Spectral Haze Meter SH7000”、光源D65),依照以JIS-K7136为基准的方法测定出上述试验片的浊度。

[0231] (8)载荷挠曲温度(℃)

[0232] <载荷挠曲温度用试验片制作>

[0233] 对于树脂组合物,使用减压热压装置(株式会社井元制作所制“IMC-183B”)用油旋转泵减压至-0.1MPaG,在200℃预热5分钟后,以50kN压制3分钟。其后利用具备水流冷却的冷却压制装置以70kgf/cm²压制3分钟,制作出厚度为3.0mm的压制板。从所得的压制板中切出80×10mm的条状片,在110℃恒温槽中进行3小时结晶化处理而制作出条状试验片。

[0234] <载荷挠曲温度测定>

[0235] 将使用树脂组合物制作的上述条状试验片在23℃、湿度49%的条件下保管24小时以上,使用载荷挠曲温度试验机(株式会社东洋精机制作所制“S-3M”),测定出以平放方式、载荷0.45MPa进行测定时的载荷挠曲温度。测定值采用3次的平均值。

[0236] (9)耐水解性

[0237] <耐水解性用试验片制作>

[0238] 利用与上述<载荷挠曲温度用试验片制作>中记载的方法同样的方法制作出耐水解性用试验片(条状试验片)。

[0239] <耐水解性试验>

[0240] 使用用树脂组合物制作的上述条状试验片,利用与上述<载荷挠曲温度测定>中记载的方法同样的方法测定出载荷挠曲温度(1)。

[0241] 然后,将利用与测定载荷挠曲温度(1)的条状试验片同样的方法制作的试验片浸渍在pH7的100mL的离子交换水中,在50℃下放置1周后取出,在23℃、湿度49%的条件下保管24小时以上后,使用该条状试验片,利用与上述<载荷挠曲温度测定>同样的方法测定出载荷挠曲温度(2)。

[0242] 将载荷挠曲温度(1)与载荷挠曲温度(2)的差小于5℃的情况评价为A,将5℃以上的情况评价为B。

[0243] [制造例1]

[0244] 在具备能够蒸馏除去所产生的液体的器具及真空泵的烧瓶中,加入3-甲基-1,5-戊二醇和己二酸,以摩尔比计使得3-甲基-1,5-戊二醇/己二酸=1.1/1,进一步加入辛酸锡,使之相对于3-甲基-1,5-戊二醇与己二酸的合计重量为0.1质量%,在氮气气氛下,在常压下,在160℃加热3h,在220℃加热3h,一边蒸馏除去水一边进行反应。然后减压为2000Pa并反应3h后,减压到80Pa,一边恰当地确认一边使之反应,直至数均分子量为9500为止,由此合成出包含以聚酯单元为主成分的结构单元(B')的聚合物。反应结束后恢复到常压,将温度冷却到80℃后,加入甲苯而将固体成分浓度稀释为40质量%,然后向溶液总量的2倍量的甲醇中投入上述的甲苯溶液。舍弃上清液,再次加入与所投入的甲苯溶液的量相同量的甲醇并进行清洗。舍弃上清液,将所回收的不溶成分在真空干燥机中在40℃下进行干燥,由此除去有机挥发成分,得到包含以聚酯单元为主成分的结构单元(B')的聚合物。

[0245] 向纯化了的包含结构单元(B')的聚合物中再次加入甲苯,稀释为固体成分浓度为33质量%后将温度升高到140℃,由此蒸馏除去所加入的甲苯的重量的10质量%而进行体系内的脱水。

[0246] 其后冷却为80℃,加入包含结构单元(B')的聚合物和L-丙交酯,以质量比计使得包含结构单元(B')的聚合物/L-丙交酯=50/50,进一步加入上述的蒸馏除去的重量部分的甲苯而调整为固体成分浓度50质量%。其后,在升温为100℃的时候加入辛酸锡,使之相对于包含结构单元(B')的聚合物为0.1质量%,使之反应4h,由此得到包含以聚乳酸单元(a)为主成分的嵌段结构单元(A)和以聚酯单元(b)为主成分的嵌段结构单元(B)的嵌段共聚物的甲苯溶液。

[0247] 向该溶液中加入甲苯,将固体成分浓度稀释为40质量%后向溶液总量的2倍量的甲醇中投入上述的甲苯溶液,使固体析出。舍弃上清液的甲醇,再次加入与所投入的甲苯溶液的量相同量的甲醇并进行清洗。舍弃甲醇,将所回收的固体在真空干燥机中在40℃下进行干燥,由此除去有机挥发成分,得到包含以聚乳酸单元(a)为主成分的嵌段结构单元(A)和以聚酯单元(b)为主成分的嵌段结构单元(B)的嵌段共聚物(I-1)。

[0248] 对所得的嵌段共聚物(I-1)进行上述测定。将结果表示于表1-1中。

[0249] [制造例2]

[0250] 通过调整包含以聚酯单元(b)为主单元的结构单元(B')的聚合物的合成时的反应

时间而调整数均分子量,变更所使用的L-丙交酯的质量比,并且将合成时的稀释浓度恰当地变更为易于操作的浓度,除此以外,与制造例1同样地合成出包含以聚乳酸单元(a)为主单元的嵌段结构单元(A)和以聚酯单元(b)为主单元的嵌段结构单元(B)的嵌段共聚物(I-2)。

[0251] 对所得的嵌段共聚物(I-2)进行上述测定。将结果表示于表1-1中。

[0252] [制造例3]

[0253] 取代己二酸而使用丁二酸,通过调整包含以聚酯单元为主单元的结构单元(B')的聚合物的合成时的反应时间而调整数均分子量,变更所使用的L-丙交酯的质量比,并且将合成时的稀释浓度恰当地变更为易于操作的浓度,除此以外,与制造例1同样地合成出包含以聚乳酸单元(a)为主单元的嵌段结构单元(A)和以聚酯单元(b)为主单元的嵌段结构单元(B)的嵌段共聚物(I-3)。

[0254] 对所得的嵌段共聚物(I-3)进行上述测定。将结果表示于表1-1中。

[0255] [制造例4]

[0256] 取代3-甲基-1,5-戊二醇而使用2-甲基-1,3-丙二醇,通过调整包含以聚酯单元为主单元的结构单元(B')的聚合物的合成时的反应时间而调整数均分子量,变更所使用的L-丙交酯的质量比,并且将合成时的稀释浓度恰当地变更为易于操作的浓度,除此以外,与制造例1同样地合成出包含以聚乳酸单元(a)为主单元的嵌段结构单元(A)和以聚酯单元(b)为主单元的嵌段结构单元(B)的嵌段共聚物(I-4)。

[0257] 对所得的嵌段共聚物(I-4)进行上述测定。将结果表示于表1-1中。

[0258] [制造例5]

[0259] 取代3-甲基-1,5-戊二醇而使用2-甲基-1,3-丙二醇,取代己二酸而使用丁二酸,通过调整包含以聚酯单元为主单元的结构单元(B')的聚合物的合成时的反应时间而调整数均分子量,变更所使用的L-丙交酯的质量比,并且将合成时的稀释浓度恰当地变更为易于操作的浓度,除此以外,与制造例1同样地合成出包含以聚乳酸单元(a)为主单元的嵌段结构单元(A)和以聚酯单元(b)为主单元的嵌段结构单元(B)的嵌段共聚物(I-5)。

[0260] 对所得的嵌段共聚物(I-5)进行上述测定。将结果表示于表1-1中。

[0261] [制造例6]

[0262] 取代3-甲基-1,5-戊二醇而使用2,4-二乙基-1,5-戊二醇,通过调整包含以聚酯单元为主单元的结构单元(B')的聚合物的合成时的反应时间而调整数均分子量,变更所使用的L-丙交酯的质量比,并且将合成时的稀释浓度恰当地变更为易于操作的浓度,除此以外,与制造例1同样地合成出包含以聚乳酸单元(a)为主单元的嵌段结构单元(A)和以聚酯单元(b)为主单元的嵌段结构单元(B)的嵌段共聚物(I-6)。

[0263] 对所得的嵌段共聚物(I-6)进行上述测定。将结果表示于表1-1中。

[0264] [制造例7~14]

[0265] 通过调整包含以聚酯单元(b)为主单元的结构单元(B')的聚合物的合成时的反应时间而调整数均分子量,变更所使用的L-丙交酯的质量比,并且将合成时的稀释浓度恰当地变更为易于操作的浓度,除此以外,与制造例1同样地合成出包含以聚乳酸单元(a)为主单元的嵌段结构单元(A)和以聚酯单元(b)为主单元的嵌段结构单元(B)的嵌段共聚物(I-7)~(I-14)。

[0266] 对所得的嵌段共聚物(I-7)~(I-14)进行上述测定。将结果表示于表1-2~1-4中。

[0267] [制造例15]

[0268] 通过调整包含以聚酯单元(b)为主单元的结构单元(B')的聚合物的合成时的反应时间而调整数均分子量,取代L-丙交酯而使用L-丙交酯与D-丙交酯的混合物(L-丙交酯:D-丙交酯=95:5(质量比)),并且将合成时的稀释浓度恰当地变更为易于操作的浓度,除此以外,与制造例1同样地合成出包含以聚乳酸单元(a)为主单元的嵌段结构单元(A)和以聚酯单元(b)为主单元的嵌段结构单元(B)的嵌段共聚物(I-15)。

[0269] 对所得的嵌段共聚物(I-15)进行上述测定。将结果表示于表1-4中。

[0270] [制造例16]

[0271] 通过调整包含以聚酯单元(b)为主单元的结构单元(B')的聚合物的合成时的反应时间而调整数均分子量,将所使用的L-丙交酯与D-丙交酯的质量比设为80:20,并且将合成时的稀释浓度恰当地变更为易于操作的浓度,除此以外,与制造例15同样地合成出包含以聚乳酸单元(a)为主单元的嵌段结构单元(A)和以聚酯单元(b)为主单元的嵌段结构单元(B)的嵌段共聚物(I-16)。

[0272] 对所得的嵌段共聚物(I-16)进行上述测定。将结果表示于表1-4中。

[0273] [比较制造例1]

[0274] 在具备能够蒸馏除去所产生的液体的器具及真空泵的烧瓶中,加入丙二醇和丁二酸,以摩尔比计使得丙二醇/丁二酸=1.1/1,进一步加入辛酸锡,使之相对于丙二醇与丁二酸的合计重量为0.1质量%,在氮气气氛下,在常压下在160℃加热3h,在220℃加热3h,一边蒸馏除去水一边进行反应。然后减压为2000Pa并反应3h后,减压到80Pa,一边恰当地确认一边使之反应,直至数均分子量达到26600为止,由此合成出包含以聚酯单元为主成分的结构单元(C)的聚合物。反应结束后恢复为常压,将温度冷却到80℃后,加入甲苯并将固体成分浓度稀释为40质量%,然后向溶液总量的2倍量的甲醇中投入上述的甲苯溶液。舍弃上清液,再次加入与所投入的甲苯溶液的量相同量的甲醇并进行清洗。舍弃上清液,将所回收的不溶成分在真空干燥机中在40℃下进行干燥,由此除去有机挥发成分,得到包含以聚酯单元为主成分的结构单元(C)的聚酯系聚合物(C-1)。

[0275] [比较制造例2]

[0276] 取代3-甲基-1,5-戊二醇而使用丙二醇,取代己二酸而使用丁二酸,通过调整包含以聚酯单元为主单元的结构单元(C')的聚合物的合成时的反应时间而调整数均分子量,变更所使用的L-丙交酯的质量比,并且将合成时的稀释浓度恰当地变更为易于操作的浓度,除此以外,与制造例1同样地合成出嵌段共聚物(I'-1)。

[0277] 对所得的嵌段共聚物(I'-1)进行上述测定。将结果表示于表2中。

[0278] [实施例1~21以及比较例2及3]

[0279] 将制造例中得到的嵌段共聚物及聚合物以及作为脂肪族聚酯系树脂(II)的聚乳酸系聚合物“INGEO 2500HP”(NatureWorks公司制)以表1及2所示的配合投入混炼机Laboplastmill(株式会社东洋精机制作所制、产品名“3S150”、辊式混合机型号“R60”),以料筒温度210℃、螺杆转速50rpm进行5分钟熔融混炼而得到树脂组合物。对所得的树脂组合物进行上述测定及评价。将结果表示于表1-1~1-4及2中。

[0280] [比较例1]

[0281] 除了不使用嵌段共聚物(I)、并将脂肪族聚酯系树脂(II)变更为表2所示的配合以

外,与实施例1同样地得到树脂组合物。
[0282] 对所得的树脂组合物进行上述测定及评价。将结果表示于表2中。

[表1-1]

[0283]

种类		实施例1		实施例2		实施例3		实施例4		实施例5		实施例6		
		嵌段共聚物(I-1)		嵌段共聚物(I-2)		嵌段共聚物(I-3)		嵌段共聚物(I-4)		嵌段共聚物(I-5)		嵌段共聚物(I-6)		
嵌段共聚物(I)	结构单元 A-B-A		PLLA-MPD/AA-PLLA		PLLA-MPD/AA-PLLA		PLLA-MPD/SA-PLLA		PLLA-MPDiol/AA-PLLA		PLLA-MPDiol/SA-PLLA		PLLA-DEPD/AA-PLLA	
	嵌段结构单元(B)的Mn		9,500		26,600		26,600		26,600		26,600		26,600	
	嵌段共聚物的Mn		19,000		38,000		38,000		38,000		38,000		38,000	
	硬比率[质量%]		50		30		30		30		30		30	
	D体比率*[质量%]		0		0		0		0		0		0	
	熔点[℃]		141		157		158		158		158		158	
	玻璃化转变温度[℃]		-60		-60		-40		-45		-30		-55	
脂肪族聚酯系树脂(II)	配合量[质量份]		10		7		7		7		7		7	
	配合量[质量份]		90		93		93		93		93		93	
树脂组合物	嵌段结构单元(B)的含量[质量%]		5		5		5		5		5		5	
	生物降解性(堆肥)		A		A		A		A		A		A	
测定及评价	冲击强度[kJ/m ²]		28		25		23		24		21		25	
	浊度[%]		10		11		12		11		13		15	
	玻璃化转变温度[℃]		58		60		60		59		60		59	
	载荷挠曲温度[℃]		63		68		68		68		68		67	
	耐水解性		A		A		A		A		A		A	

*1:来自于结构单元(A)中的D-乳酸的结构单元(D体)的比率

[表1-2]

[0284]

表1-2		种类	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12
嵌段共聚物(I)	结构单元 A-B-A		嵌段共聚物(I-7)	嵌段共聚物(I-8)	嵌段共聚物(I-2)	嵌段共聚物(I-2)	嵌段共聚物(I-7)	嵌段共聚物(I-8)
	嵌段结构单元(B)的Mn		PLLA-MPD/AA-PLLA	PLLA-MPD/AA-PLLA	PLLA-MPD/AA-PLLA	PLLA-MPD/AA-PLLA	PLLA-MPD/AA-PLLA	PLLA-MPD/AA-PLLA
	嵌段共聚物的Mn		32,500	27,300	26,600	26,600	32,500	27,300
	嵌段共聚物的Mn		46,400	42,000	38,000	38,000	46,400	42,000
	硬比率[质量%]		30	35	30	30	30	35
	D体比率*[质量%]		0	0	0	0	0	0
	熔点[°C]		154	152	157	157	154	152
	玻璃化转变温度[°C]		-61	-59	-60	-60	-61	-59
脂肪族聚酯系树脂(II)	配合量[质量份]		3	5	10	15	28	45
	配合量[质量份]		97	95	90	85	72	55
树脂组合物	嵌段结构单元(B)的含量[质量%]		2	3	7	10	19	29
	生物降解性(堆肥)		A	A	A	A	A	A
测定及评价	冲击强度[kJ/m ²]		13	16	26	28	24	13
	油度[%]		3	5	15	32	62	68
	玻璃化转变温度[°C]		60	60	60	59	59	59
	载荷挠曲温度[°C]		69	69	67	66	63	58
	耐水解性		A	A	A	A	A	A

*1:来自于结构单元(A)中的D-乳酸的结构单元(D体)的比率

[表1-3]

[0285]

表1-3			实施例13	实施例14	实施例15	实施例16	实施例17	实施例18
嵌段共聚物 (I)	种类	嵌段共聚物(I-9)	嵌段共聚物(I-10)	嵌段共聚物(I-11)	嵌段共聚物(I-12)	嵌段共聚物(I-8)	嵌段共聚物(I-13)	
	结构单元 A-B-A	PLLA-MPD/AA-PLLA	PLLA-MPD/AA-PLLA	PLLA-MPD/AA-PLLA	PLLA-MPD/AA-PLLA	PLLA-MPD/AA-PLLA	PLLA-MPD/AA-PLLA	
	嵌段结构单元(B)的Mn	53,800	37,100	44,500	34,400	27,300	37,100	
	嵌段共聚物的Mn	55,500	39,900	49,400	42,000	42,000	64,000	
	硬比率[质量%]	3	7	10	18	35	42	
	D体比率"[质量%]	0	0	0	0	0	0	
	熔点[℃]	-	-	145	147	152	165	
	玻璃化转变温度[℃]	-60	-59	-59	-59	-59	-61	
	配合量[质量份]	5	5	6	6	8	9	
	配合量[质量份]	95	95	94	94	92	91	
脂肪族聚酯系树脂(II)								
树脂组合物	嵌段结构单元(B)的含量[质量%]	5	5	5	5	5	5	
	生物降解性(堆肥)	A	A	A	A	A	A	
	冲击强度[kJ/m ²]	29	32	27	25	27	17	
测定及评价	油度[%]	21	23	17	25	9	4	
	玻璃化转变温度[℃]	60	60	60	61	60	59	
	载荷挠曲温度[℃]	69	69	69	67	67	69	
	耐水解性	A	A	A	A	A	A	

*1: 来自于结构单元(A)中的D-乳酸的结构单元(D体)的比率

[表1-4]

表1-4

		实施例19	实施例20	实施例21
嵌段共聚物(I)	种类	嵌段共聚物(I-14)	嵌段共聚物(I-15)	嵌段共聚物(I-16)
	结构单元 A-B-A	PLLA-MPD/AA-PLLA	PDLLA-MPD/AA-PDLLA	PDLLA-MPD/AA-PDLLA
	嵌段结构单元(B)的Mn	21,500	34,800	34,100
	嵌段共聚物的Mn	43,000	59,000	40,100
	硬比率[质量%]	50	41	15
	D体比率 ^{*1} [质量%]	0	5	20
	熔点[°C]	163	147	—
	玻璃化转变温度[°C]	-60	-59	-57
	配合量[质量份]	10	9	6
脂肪族聚酯系树脂(II)	配合量[质量份]	90	91	94
树脂组合物	嵌段结构单元(B)的含量[质量%]	5	5	5
测定及评价	生物降解性(堆肥)	A	A	A
	冲击强度[kJ/m ²]	11	18	28
	浊度[%]	6	4	16
	玻璃化转变温度[°C]	60	60	59
	载荷挠曲温度[°C]	67	67	69
	耐水解性	A	A	A

*1: 来自于结构单元(A)中的D-乳酸的结构单元(D体)的比率

[表2]

表2

		比较例1	比较例2	比较例3	
嵌段共聚物	种类	—	—	嵌段共聚物(I'-1)	
	结构单元 A-C-A	—	—	PLLA-PG/SA-PLLA	
	嵌段结构单元(C)的Mn	—	—	26,600	
	嵌段共聚物的Mn	—	—	38,000	
	硬比率[质量%]	—	—	30	
	熔点[°C]	—	—	158	
	玻璃化转变温度[°C]	—	—	-5	
	配合量[质量份]	—	—	7	
聚酯系聚合物	种类	—	聚酯系聚合物 (C-1)	—	
	结构单元C	—	PG/SA	—	
	聚合物的Mn	—	26,600	—	
	配合量[质量份]	—	5	—	
脂肪族聚酯系树脂(II)		配合量[质量份]	100	95	93
树脂组合物		嵌段结构单元(C)的 含量[质量%]	0	5	5
测定及评价	生物降解性(堆肥)	A	A	A	
	冲击强度[kJ/m ²]	11	17	18	
	浊度[%]	1	32	13	
	玻璃化转变温度[°C]	61	59	60	
	载荷挠曲温度[°C]	69	66	67	
	耐水解性	A	B	B	

[0288] 表1及2中的简写符号所表示的化合物如下所示。

[0289] PLLA: 聚L-乳酸

[0290] PDLLA: 聚DL-乳酸

[0291] MPD: 3-甲基-1,5-戊二醇

[0292] DEPD: 2,4-二乙基-1,5-戊二醇

[0293] MPDiol: 2-甲基-1,3-丙二醇

[0294] AA: 己二酸

[0295] SA:丁二酸

[0296] PG:丙二醇

[0297] 如表1的实施例中所示,关于含有嵌段共聚物(I)和脂肪族聚酯系树脂(II)、且上述嵌段共聚物(I)包含以聚乳酸单元(a)为主成分的嵌段结构单元(A)和以具有特定的结构的聚酯单元(b)为主成分的嵌段结构单元(B)的本实施方式的树脂组合物,可以根据耐水解性评价确认耐水解性优异。另外,关于本实施方式的树脂组合物,还可以根据冲击强度测定确认抗冲击性优异,根据载荷挠曲温度测定确认耐热性优异。此外,确认本实施方式的树脂组合物的生物降解性也优异、透明性也优异。另外,根据上述结果可以说,包含以聚乳酸单元(a)为主成分的嵌段结构单元(A)和以具有特定的结构的聚酯单元(b)为主成分的嵌段结构单元(B)的嵌段共聚物(I)适于作为树脂改性剂使用。

[0298] 另一方面,比较例1中得到的树脂组合物由于不含有嵌段共聚物(I),因此是抗冲击性差的树脂组合物。

[0299] 另外,比较例2中得到的树脂组合物是耐水解性及抗冲击性、透明性差的树脂组合物。可以认为该结果的主要原因是因为,没有使用嵌段共聚物,而是使用使丙二醇与丁二酸反应而得的聚酯系聚合物。

[0300] 另外,比较例3中得到的树脂组合物与比较例2同样是耐水解性及抗冲击性差的树脂组合物。可以认为该结果的主要原因是因为,嵌段共聚物包含二醇所具有的2个羟基并非伯羟基的丙二醇作为结构单元。

[0301] 如上述实施例的结果所示,本实施方式的树脂组合物的生物降解性、耐水解性、抗冲击性以及耐热性优异。另外,嵌段共聚物(I)适于作为树脂改性剂使用。因而,本实施方式的树脂组合物及树脂改性剂的工业上的有用性极高。