

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5927189号  
(P5927189)

(45) 発行日 平成28年6月1日 (2016.6.1)

(24) 登録日 平成28年4月28日 (2016.4.28)

(51) Int. Cl.	F I
<b>C09C</b> 1/28 (2006.01)	C O 9 C 1/28
<b>C08L</b> 101/00 (2006.01)	C O 8 L 101/00
<b>C08K</b> 9/04 (2006.01)	C O 8 K 9/04
<b>C09C</b> 3/08 (2006.01)	C O 9 C 3/08
<b>C01B</b> 33/44 (2006.01)	C O 1 B 33/44

請求項の数 13 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2013-522247 (P2013-522247)
(86) (22) 出願日	平成23年8月3日 (2011.8.3)
(65) 公表番号	特表2013-535549 (P2013-535549A)
(43) 公表日	平成25年9月12日 (2013.9.12)
(86) 国際出願番号	PCT/EP2011/063406
(87) 国際公開番号	W02012/017026
(87) 国際公開日	平成24年2月9日 (2012.2.9)
審査請求日	平成26年8月4日 (2014.8.4)
(31) 優先権主張番号	10382216.9
(32) 優先日	平成22年8月4日 (2010.8.4)
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者	513026263
	インスティトゥット テクノロヒコ デル エンバラヘ, トランスボルテ イ ロヒ スティカ (イテネ) スペイン国 エー46980 パテルナ, 1, カイエ アルベルト アインスタ イン, パルケ テクノロヒコ デ ヴァ レンシア
(74) 代理人	100109726
	弁理士 園田 吉隆
(74) 代理人	100101199
	弁理士 小林 義教

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 変性フィロケイ酸塩

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フィロケイ酸塩の層間にインターカレートされたヘキサデシルトリメチルアンモニウムイオンの形の変性剤と、アセチルコリン及びコリンからなる群から選択される付加的な変性剤を含み、

アセチルコリン又はコリンが、 $0.20 - 0.75 \text{ meq} / 100 \text{ g}$  フィロケイ酸塩カチオン交換容量値からなる濃度で存在し、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムイオンの量が、 $5.25 - 5.80 \text{ meq} / 100 \text{ g}$  フィロケイ酸塩カチオン交換容量値からなる濃度で存在する変性フィロケイ酸塩組成物。

【請求項 2】

アセチルコリン又はコリンが、 $0.25 - 0.50 \text{ meq} / 100 \text{ g}$  フィロケイ酸塩カチオン交換容量値からなる濃度で存在し、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムイオンの量が、 $5.55 - 5.75 \text{ meq} / 100 \text{ g}$  フィロケイ酸塩カチオン交換容量値からなる濃度で存在する請求項 1 に記載の変性フィロケイ酸塩組成物。

【請求項 3】

請求項 1 から 2 のいずれか一項に記載の変性フィロケイ酸塩を調製する方法であって、(a) 水と  $C_{10} - C_{18}$  アルコールにフィロケイ酸塩を分散させ；(b) 超音波を印加し；(c)  $0.20 - 0.75 \text{ meq} / 100 \text{ g}$  フィロケイ酸塩カチオン交換容量値からなる濃度で、コリン塩又はアセチルコリン塩を用いたカチオン交換を実施し；(d)  $5.25 - 5.80 \text{ meq} / 100 \text{ g}$  フィロケイ酸塩カチオン交換容量値からなる濃度で、ヘキ

10

20

サデシルトリメチルアンモニウム塩を用いたカチオン交換を実施し；(e) 20 - 120 の温度に工程(d)の混合物を維持し；(f) 工程(d)で得られた化合物を単離することを含む、方法。

【請求項4】

フィロケイ酸塩が水とエタノールに分散される請求項3に記載の方法。

【請求項5】

添加されるコリン塩又はアセチルコリン塩がハロゲン化コリン又はハロゲン化アセチルコリンである請求項3又は4に記載の方法。

【請求項6】

添加されるハロゲン化コリン又はハロゲン化アセチルコリンが塩化コリン又は塩化アセチルコリンである請求項5に記載の方法。

10

【請求項7】

添加されるハロゲン化ヘキサデシルトリメチルアンモニウムが臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウムである請求項3から6のいずれか一項に記載の方法。

【請求項8】

工程(d)の混合物が65 - 75 の温度に維持される請求項3から7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項9】

カチオン交換工程が、先ずコリン又はアセチルコリンを用いて実施され、その後、ハロゲン化ヘキサデシルトリメチルアンモニウムを用いて実施される請求項3から8のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項10】

単離工程が、調製された変性フィロケイ酸塩の精製を含む請求項3から9のいずれか一項に記載の方法。

【請求項11】

フィロケイ酸塩が水：エタノールの溶液を用いて精製され、混合物が50 - 90 の温度に攪拌下で維持される請求項10に記載の方法。

【請求項12】

単離工程が、精製後のフィロケイ酸塩の乾燥工程を含み、乾燥工程が70 - 90 の温度で実施される請求項3から11のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項13】

請求項1から12のいずれか一項に記載の変性フィロケイ酸塩を含むポリマーの強化剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、変性剤の混合物を含む変性フィロケイ酸塩組成物、その調製方法、及びその使用に関する。

【背景技術】

【0002】

変性フィロケイ酸塩の調製は当該技術分野でよく知られている。而して、適切な条件下で、カチオンを有する有機化合物は、交換可能なカチオンと陰性層ラティスを含むフィロケイ酸塩を用いてイオン交換することにより反応させることができ、変性フィロケイ酸塩が形成される。

40

【0003】

変性材料は種々の用途、例えば食品包装の作製において、比較的高温で使用される。これらの材料は、高温では不安定になるおそれがある。

【0004】

変性剤の混合物の効果は、変性フィロケイ酸塩の熱安定性に結果を及ぼす。

【0005】

従って、特許出願EP 1 7 8 7 9 1 8には、変性フィロケイ酸塩により強化された生物

50

分解性ポリエステル樹脂が記載されている。フィロケイ酸塩（フィロシリケート）は、アンモニウム、ピリジニウム、イミダゾリウム、又はホスホニウムイオンで置換される。アンモニウムイオンの例には、とりわけ、テトラエチルアンモニウム、オクタデシルトリメチルアンモニウム、及びジメチルジオクタデシルアンモニウム等のイオンが含まれる。この特許出願に記載される変性フィロケイ酸塩は一種の変性剤を提供する。

【0006】

よって、当該技術分野で知られていることから、改善された熱的特性を有する変性剤の混合物を含む変性フィロケイ酸塩の開発には、大きな興味がある。

【発明の概要】

【0007】

本発明者は、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムカチオン及びアセチルコリン又はコリンを含む変性フィロケイ酸塩組成物が、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムカチオンのみを含むフィロケイ酸塩組成物よりも、高温でより安定していることを見出した。

【0008】

よって、フィロケイ酸塩組成物は分解されず、より高い収率であるという利点を有するため、この変性フィロケイ酸塩組成物は高温で得ることができる。

【0009】

よって、本発明の態様は、フィロケイ酸塩の層間にインターカレートされたヘキサデシルトリメチルアンモニウムカチオンである変性剤と、アセチルコリン及びコリンからなる群から選択される付加的な変性剤を含む変性フィロケイ酸塩組成物に関する。

【0010】

本発明で使用されるシリケートは、フィロケイ酸塩ファミリー、好ましくはスメクタイト族に属する。これらの化合物は、膨張性と高カチオン交換能により特徴付けられる。

【0011】

本方法の他の態様は、フィロケイ酸塩の層間にインターカレートされたヘキサデシルトリメチルアンモニウムカチオンである変性剤と、場合によってはアセチルコリン又はコリンである付加的な変性剤を含むフィロケイ酸塩である、上述の変性フィロケイ酸塩を生成する方法であって、(a) 水と  $C_{11}-C_{10}$  アルコールにフィロケイ酸塩を分散させ；(b) 超音波を印加し；(c) 場合によっては、コリン塩又はアセチルコリン塩を添加し；(d) ヘキサデシルトリメチルアンモニウム塩を添加し；(e)  $20 \sim 120$  の温度に工程(d)の混合物を維持し；(f) 工程(d)で得られた化合物を単離する工程を含み、ここで工程(a)、(b)、(c)及び(d)は任意の順序で実施可能である方法に関する。

【0012】

ポリマーに、本発明の変性フィロケイ酸塩組成物をポリマーに導入することで、改善された耐熱性を示す高分子ナノコンポジットが得られる。

【0013】

よって、本発明の他の態様は、ポリマーの強化剤としての、本発明の変性フィロケイ酸塩の使用に関する。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】図1は変性フィロケイ酸塩において700 で実施された熱重量分析を示す。

【図2】図2は種々のサンプルのヤング率 (GPa) (白い棒) 及び破断伸び (mm) (黒い棒) を示す。

【図3】図3は種々のサンプルのヤング率 (GPa) (白い棒) 及び破断伸び (mm) (黒い棒) を示す。

【図4】図4は種々のサンプルの熱流量対温度のプロットを示す。

【発明を実施するための形態】

【0015】

上述したように、本発明の一態様は、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムカチオンとアセチルコリン又はコリンを含む変性フィロケイ酸塩に関する。

## 【0016】

ここで使用される場合、「フィロケイ酸塩」なる用語は、 $\text{SiO}_4$ 四面体が2次元シートにおいて結合し、2:1又は1:1の比率で、 $\text{AlO}_6$ 又は $\text{MgO}$ 八面体の層に縮合した、層状シリケートを意味する。負に帯電した層は正のカチオン（例えば、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ ）を誘引し、共同して層を保持することができる。本発明の範囲で使用可能なフィロケイ酸塩の非限定的例は、ナトリウムモンモリロナイト、マグネシウムモンモリロナイト、カルシウムモンモリロナイトである。好ましい実施態様では、フィロケイ酸塩はナトリウムモンモリロナイトである。

## 【0017】

ここで使用される場合、「変性フィロケイ酸塩」なる用語は、正のカチオン（例えば、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ ）が、変性剤としてアルキルアンモニウムカチオンとイオン交換反応することにより交換されたフィロケイ酸塩を意味する。特に、本発明の変性フィロケイ酸塩は、変性剤として、ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、場合によってはアセチルコリン又はコリンカチオンを含む。

## 【0018】

これらの変性剤は、フィロケイ酸塩のカチオン交換容量（CEC）に対して過剰に添加され、最適には、CECの0.5 - 10倍の値が確立されている。変性剤の混合物を用いた、フィロケイ酸塩の同時に変性により、ヘキサデシルトリメチルアンモニウム対コリン又はアセチルコリンとの好ましい交換が引き起こされる。このため、変性剤の混合物を用いて、これら変性フィロケイ酸塩を調製するために、まず、低濃度（0.1 - 1CEC）のコリン又はアセチルコリンを用いた交換を実施し、その後、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムを用いた交換を実施した（0.4 - 9.9CEC）。よって、変性剤の混合物とナノコンポジットのより好ましい実施態様では、コリン又はアセチルコリンの量は、0.20 - 0.75 meq / 100 g フィロケイ酸塩CEC値であり、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムカチオンの量は5.25 - 5.80 meq / 100 g フィロケイ酸塩CEC値である。よって、変性剤の混合物とナノコンポジットの他の好ましい実施態様では、コリン又はアセチルコリンの量は、0.25 - 0.50 meq / 100 g フィロケイ酸塩CEC値であり、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムカチオンの量は5.55 - 5.75 meq / 100 g フィロケイ酸塩CEC値である。

## 【0019】

上述したように、フィロケイ酸塩の層間にインターカレートされたヘキサデシルトリメチルアンモニウムカチオンである変性剤と、場合によってはアセチルコリン又はコリンである付加的な変性剤を含むフィロケイ酸塩である、本発明の変性フィロケイ酸塩は、(a) 水と $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ アルコールにフィロケイ酸塩を分散させ；(b) 超音波を印加し；(c) 場合によっては、コリン塩又はアセチルコリン塩を添加し；(d) ヘキサデシルトリメチルアンモニウム塩を添加し；(e) 20 ~ 120 の温度に工程(d)の混合物を維持し；(f) 工程(d)で得られた化合物を単離する；工程を含む方法により調製可能で、ここで工程a)、b)、c)及びd)は任意の順序で実施可能である。

## 【0020】

好ましい実施態様では、フィロケイ酸塩は水とエタノールに分散される。

## 【0021】

好ましい実施態様では、添加されるコリン塩はハロゲン化コリンである。より好ましい実施態様では、添加されるコリン塩は塩化コリンである。

## 【0022】

好ましい実施態様では、添加されるアセチルコリン塩はハロゲン化アセチルコリンである。より好ましい実施態様では、添加されるアセチルコリン塩は塩化アセチルコリンである。

## 【0023】

好ましい実施態様では、添加されるヘキサデシルトリメチルアンモニウム塩は、ハロゲン化ヘキサデシルトリメチルアンモニウムである。より好ましい実施態様では、添加され

10

20

30

40

50

るヘキサデシルトリメチルアンモニウム塩は臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウムである。

【 0 0 2 4 】

好ましい実施態様では、任意のコリン塩又はアセチルコリン塩の添加、及びヘキサデシルトリメチルアンモニウム塩の添加は、ゆっくりと実施される。

【 0 0 2 5 】

好ましい実施態様では、工程 ( d ) の混合物は、20 ~ 90 の温度に維持される。他の好ましい実施態様では、工程 ( d ) の混合物は、50 ~ 90 の温度に維持される。さらに好ましい実施態様では、工程 ( d ) の混合物は、65 ~ 75 の温度に維持される。

10

【 0 0 2 6 】

好ましい実施態様では、単離工程 f ) は、調製された変性フィロケイ酸塩の精製を含む。より好ましい実施態様では、フィロケイ酸塩は水：エタノールの溶液を用いて精製され、特に溶液は変性フィロケイ酸塩に添加され、混合物は50 - 90 の温度に攪拌下で維持される。生成物は濾過され、母液の伝導率が測定される。この方法は、母液が5 - 30  $\mu S / cm$  の伝導率を有するまで繰り返される。

【 0 0 2 7 】

より好ましい実施態様では、単離工程は、精製後のフィロケイ酸塩の乾燥工程を含む。乾燥工程は70 - 90 の温度で実施される。それは、一般的なオープンにおいて、凍結乾燥又は噴霧化により実施することができる。一般的に、乾燥プロセスは少なくとも12時間続く。乾燥工程後、フィロケイ酸塩は粉碎され、分級される。一般的に、粒子径が25ミクロン以下に分級される。

20

【 0 0 2 8 】

上述したように、本発明の変性フィロケイ酸塩は、ポリマーの強化に使用することができる。好ましくは、強化されたポリマーは、食品包装に使用される。ポリエチレン ( P E )、ポリプロピレン ( P P )、ポリ ( エチレン-酢酸ビニル ( E V A ) )、ポリスチレン ( P S )、塩化ポリビニル ( P V C )、イオノマー ( I )、ポリエチレンテレフタレート ( P E T )、ポリ酢酸ビニル ( P V A c )、ポリカーボネート ( P C )、ポリアミド ( P A )、ポリビニルアルコール ( P V O H )、塩化ポリビニリデン ( P V D C ) の強化が好ましい。より好ましくは P P、P E、又は P E T である。

30

【 0 0 2 9 】

本発明の変性フィロケイ酸塩を、生物分解性ポリマー、特にポリ乳酸 ( P L A ) に導入することで、改善された機械的特性ばかりでなく、改善されたバリア特性及び耐熱性を示す、高分子ナノコンポジットが得られる。高分子ナノコンポジットが優れたバリア特性を有するという事実は、一方では、ボトルの壁を通して水蒸気の損失が最小化されるため、水性飲料 (例えば水、ジュース、ミルク) の保存に使用するには有利である。他方、食品の保存に使用するにも有利である。食品用容器は、酸素の存在に起因する食品の腐敗を回避するために、容器内への酸素の拡散に対して、良好なバリア特性がなくてはならない。さらに、本発明の高分子ナノコンポジットは、優れた機械的強度を示し、剛性が低く、長時間保存される包装にとっては有利であり、高分子ナノコンポジットの変形及びクラッキングが回避される。

40

【 0 0 3 0 】

よって、フィロケイ酸塩の層間にインターカレートされたヘキサデシルトリメチルアンモニウムカチオンである変性剤と、アセチルコリン及びコリンからなる群から選択される付加的な変性剤を含む変性フィロケイ酸塩組成物とポリ乳酸ポリマーを含む高分子ナノコンポジットも本発明の一部である。

【 0 0 3 1 】

明細書及び請求の範囲において、「含む」なる用語及びその用語の変形語は、他の技術的特徴、添加剤、成分、又は工程を排除することを意図しないものである。本発明のさらなる目的、利点及び特徴は、明細書の精査時に、当業者により明らかになるであろうし、

50

本発明の実施により知得することもできる。以下の実施例及び図は例として提供されるもので、本発明を限定することを意図したものではない。図に関連し、請求の範囲に括弧で付される参照符号は、請求の範囲の理解を増すためのものであり、請求の範囲を限定すると解釈してはならない。さらに、本発明は、ここに記載の特に好ましい実施態様の全ての可能な組合せを包含する。

【実施例】

【0032】

実施例1：ヘキサデシルトリメチルアンモニウムカチオン及びアセチルコリン又はコリンで変性したモンモリロナイトの調製

実施例1a：5.5 CECのHDTAと0.5 CECのACOを有するモンモリロナイト4～9%の水分含有量を有する精製されたナトリウムモンモリロナイト(Closiste(登録商標)Na<sup>+</sup>)を、Southern Clay Productsから購入し、ナトリウムモンモリロナイトのCECは92.6 mequiv/100gであった。

10

【0033】

第4級アンモニウム塩はAcros Organicsから供給された。塩化コリン(CO)、塩化アセチルコリン(ACO)、及び99%の純度を有する臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム(HDTA)、及び臭化トリメチルオクタデシルアンモニウム98%を、Flukaから購入した。

【0034】

アセチルコリン及びヘキサデシルトリメチルアンモニウムカチオンで変性した変性フィロケイ酸塩の生成では、20グラムの精製されたナトリウムモンモリロナイトを、激しい攪拌下、70℃で水に分散させた。その後、200mlのエタノールを添加した。その後、混合物に超音波処理を施した。

20

【0035】

ついで、1.48グラムの塩化アセチルコリンを、250mlのエタノールに、70℃で溶解させた。その後、フィロケイ酸塩懸濁液をゆっくりと添加した。この工程が終了したところで、37.12グラムの変性臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウムを250mlのエタノールに溶解させ、先に調製した溶液を添加した。その後、溶液を連続攪拌下に少なくとも12時間(70℃)保持した。水和カチオン(モンモリロナイト層内部)とアルキルアンモニウムイオンとの間のカチオン交換反応を、この水性-エタノール溶液において実施した。

30

【0036】

次の工程は、調製された変性フィロケイ酸塩を精製することからなる。この目的のため、1リットルの溶液50：50容量の水：エタノールを調製した。混合物を真空下で濾過した後、新鮮な溶液を変性フィロケイ酸塩に添加し、混合物を70℃に少なくとも2時間攪拌しながら維持した。この手順を、濾過した溶液が5 µS/cm以下の伝導率になるまで繰り返した。

【0037】

次の工程は、少なくとも12時間、70℃でフィロケイ酸塩を乾燥させることを含む。最後に、フィロケイ酸塩を粉碎し、25ミクロン以下の粒子径まで分級した。得られた変性フィロケイ酸塩は、5.5 CECのHDTAと0.5 CECのACOを有するクロイサイト(Cloisite)(CLO)である。

40

【0038】

実施例1b：5.75 CECのHDTAと0.25 CECのACOを有するモンモリロナイト

250mlのエタノールに溶解させたハロゲン化ACOを使用した以外は、実施例1bの方法に従い、5.75 CECのHDTAと0.25 CECのACOを有するCLOを得た。ACO量は0.84グラムであり、HDTA量は38.81グラムであった。

【0039】

実施例1c：5.75 CECのHDTAと0.25 CECのCOを有するモンモリロナイ

50

ト

250mlのエタノールに溶解させた0.65グラムのハロゲン化COを使用した以外は、実施例1bの方法に従い、5.75CECのHDTAと0.25CECのCOを有するCLOを得た。

【0040】

実施例2：ヘキサデシルトリメチルアンモニウムカチオンで変性したモンモリロナイトの調製

ヘキサデシルトリメチルアンモニウムカチオンで変性したモンモリロナイトの生産では、500mlのエタノールに溶解した40.50グラムの臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウムから出発した以外は実施例1と同じ方法を実施した。得られた変性フィロケイ酸塩は、6CECのHDTAを有するCLOである。

【0041】

比較例1：トリメチルオクタデシルアンモニウム(ODTA)カチオンで変性したモンモリロナイトの調製

(ODTA)カチオンで変性したモンモリロナイトの生産では、43.62グラムの臭化(ODTA)から出発した以外は、実施例2と同じ方法を実施した。得られた変性フィロケイ酸塩は、6CECのODTAを有するCLOである。

【0042】

比較例2：ACOで変性したモンモリロナイトの調製

(ACO)カチオンで変性したモンモリロナイトの生産では、10.09グラムの塩化(ACO)から出発した以外は、実施例2と同じ方法を実施した。得られた変性フィロケイ酸塩は、3CECのACOを有するCLOである。

【0043】

比較例3：COで変性したモンモリロナイトの調製

(CO)カチオンで変性したモンモリロナイトの生産では、7.76グラムの塩化(CO)から出発した以外は、実施例2と同じ方法を実施した。得られた変性フィロケイ酸塩は、3CECのCOを有するCLOである。

【0044】

実施例3．変性剤の混合物を用いたフィロケイ酸塩の熱的特徴

実施例1a、1b及び2で得られたフィロケイ酸塩中の変性剤の存在を、図1に参照されるTGAによる熱的特徴により確認し、その安定性を比較例1、2及び3で得られたフィロケイ酸塩と比較した。

【0045】

変性剤の混合物を用いて調製フィロケイ酸塩は、双方の変性剤が寄与している種々の重量変化を呈する。比較の目的のために、この図には、1のみの変性剤(ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、アセチルコリン又はコリン)を用いた変性フィロケイ酸塩を含めた。オクタデシルトリメチルアンモニウムを有する変性フィロケイ酸塩、モンモリロナイトは、熱的に安定しておらず、他の変性フィロケイ酸塩と大きな差異があることが観察された。

【0046】

変性剤(ヘキサデシルトリメチルアンモニウムとアセチルコリン)の混合物を有する変性フィロケイ酸塩の内容物のほとんどは臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウムであるので、これらのフィロケイ酸塩は、臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウムと同じ挙動ををすると思われた。しかしながら、予期しない影響が生じ、変性剤の混合物を有する変性フィロケイ酸塩は、285～388の温度範囲でより熱的に安定している結果となった。

【0047】

実施例4．PLA-フィロケイ酸塩ナノコンポジットの調製

実施例4a：PLA4042-フィロケイ酸塩(5.5CECのHDTAと0.5CECのACOを有するモンモリロナイト)

10

20

30

40

50

P L A ナノコンポジットサンプルを、実施例 1 a で調製された変性フィロケイ酸塩及び P L A 4 0 4 2 を用いて得た。

この目的のために、D S M X p l o r e マイクロコンパウンダー ( 1 5 c c ) を使用した。P L A ペレット ( 6 0 で一晚乾燥 ) を、この同軸回転式 2 軸マイクロ押出機において、4 重量 % の変性フィロケイ酸塩と混合した。プロセス温度を 2 0 0 にした。スクリュウの回転速度を 1 0 0 r . p . m に維持し、滞留時間を 1 0 分にセットした。押出後、溶解した物質を予熱されたシリンダー 2 0 0 を介して射出成形機 ( 4 c c ) ( D S M X p l o r e ) に移し、骨様標本サンプルを得た ( I S O 5 2 7 スタンドアード ; プローブタイプ 5 A - B ) 。

【 0 0 4 8 】

10

実施例 4 b : P L A 4 0 4 2 - フィロケイ酸塩 ( 5 . 7 5 C E C の H D T A と 0 . 2 5 C E C の A C O を有するモンモリロナイト )

実施例 1 b で調製された変性フィロケイ酸塩を使用する以外は、実施例 4 a と同じ方法を実施した。

【 0 0 4 9 】

実施例 4 c : P L A 4 0 4 2 - フィロケイ酸塩 ( 5 . 7 5 C E C の H D T A と 0 . 2 5 C E C の C O を有するモンモリロナイト )

実施例 1 c で調製された変性フィロケイ酸塩を使用する以外は、実施例 4 a と同じ方法を実施した。

【 0 0 5 0 】

20

実施例 4 d : P L A 4 0 4 2 - フィロケイ酸塩 ( H D T A を有するモンモリロナイト )

実施例 2 で調製された変性フィロケイ酸塩を使用する以外は、実施例 4 a と同じ方法を実施した。

【 0 0 5 1 】

実施例 4 e : P L A 2 0 0 2 - フィロケイ酸塩 ( 5 . 7 5 C E C の H D T A と 0 . 2 5 C E C の A C O を有するモンモリロナイト )

実施例 1 b で調製された変性フィロケイ酸塩と P L A 2 0 0 2 を使用する以外は、実施例 4 a と同じ方法を実施した。

【 0 0 5 2 】

実施例 4 f : P L A 2 0 0 2 - フィロケイ酸塩 ( H D T A を有するモンモリロナイト )

30

実施例 2 で調製された変性フィロケイ酸塩と P L A 2 0 0 2 を使用する以外は、実施例 4 a と同じ方法を実施した。

【 0 0 5 3 】

比較例 4 : P L A 4 0 4 2 - フィロケイ酸塩の調製 ( O D T A を有するモンモリロナイト )

比較例 1 で調製された変性フィロケイ酸塩を使用する以外は、実施例 4 a と同じ方法を実施した。

【 0 0 5 4 】

比較例 5 : P L A 2 0 0 2 - フィロケイ酸塩の調製 ( O D T A を有するモンモリロナイト )

40

比較例 1 で調製された変性フィロケイ酸と P L A 2 0 0 2 を使用する以外は、実施例 4 a と同じ方法を実施した。

【 0 0 5 5 】

実施例 5 : 実施例 4 の P L A - フィロケイ酸塩ナノコンポジットの特徴付け  
機械的特性

機械的特性を、万能試験機 ( モデル M 3 5 0 - 2 0 C T ) を使用して、I S O - 5 2 7 に従って評価した。

結果を、P L A のヤング率及び破断伸びを示す図 2 に表した ( 実施例 4 a 、 4 b 及び 4 c で得られたナノコンポジット ) 。

【 0 0 5 6 】

50



図2に見られるように、PLAナノコンポジット対PLA純粋体の場合、ヤング率は増加しており、PLA純粋に対して破断伸びの増加も観察された（最良の結果は、実施例4bで調製されたナノコンポジットで得られた）。ヤング率の増加は、破断伸びにおける低減を一般的に意味するため、これは予期しない結果であった。

【0057】

PLA4042をベースにしたナノコンポジットの比較結果を図3に示す。比較例4のナノコンポジットに関して先に起こったように、本発明の変性フィロケイ酸塩の使用により、ヤング率が増加し、破断伸びも増加することが分かる。実施例4f及び4bで調製されたナノコンポジットを使用した場合、破断伸びはより高い値に達する。

【0058】

水蒸気透過率(WVTR)

サンプルを、23、50%のRH（相対湿度）においてASTM規格E96に従い評価した（乾燥法）。

結果を表1に示す。水蒸気透過性の値が小さくなればなるほど、バリア性が優れる。

これらの条件でのWVTRにおける最大の低減は、変性剤がHDTAであるサンプルで得られた。

【0059】

表1 PLA4042をベースにした注入サンプルの水蒸気透過性

サンプル	WVTR (g. mm/m <sup>2</sup> . 日)
PLA4042	5.08
実施例4dで調製されたナノコンポジット	1.33
実施例4bで調製されたナノコンポジット	2.31
比較例4で調製されたナノコンポジット	3.17

【0060】

フィロケイ酸塩が添加されるとき、WVTRが低下したことが観察された。本発明のナノコンポジットは、最も近い従来技術のフィロケイ酸塩より、WVTRの低下度合いが大きいことが示された。最良の結果は、74%の改善性の実施例4dで調製されたナノコンポジットで得られた。

【0061】

同じサンプルをPLA2002グレードで調製した；結果を表2にまとめた。

表2 PLA2002を用いて調製されたコンポジットに対する  
23℃、RH50%でのWVTRの結果

サンプル	WVTR (g. mm/m <sup>2</sup> . 日)
PLA2002	5.56
実施例4fで調製されたナノコンポジット	1.85
実施例4eで調製されたナノコンポジット	3.48
比較例5で調製されたナノコンポジット	5.24

【0062】

本発明のナノコンポジットは、フィロケイ酸塩が添加される場合にWVTRの非常に大きな低下を示している。この低下は、PLA純粋体及び最も近い従来技術のフィロケイ酸塩によって示されたもの（比較例5）よりも大きい。最良の結果は、67%の改善性の実施例4fで調製されたナノコンポジットで達した。

【0063】

PLA熱成形グレード（PLA2002D）を用いて調製されたサンプルでの酸素透過率評価

酸素透過率を、次のASTM規格D3985：「電量センサーを使用するプラスチックフィルム及びシートを通過する酸素ガス透過率の標準的試験法」に従い評価した。実験機器はOX-TRAN2/20SMであった。測定条件は23℃、相対湿度50%とした。試験は酸素(100%)を用いて実施した。

【0064】

結果を表3に示す。

結果は、本発明のナノコンポジットの酸素透過性における低下を示している。最良の改善性は、約15%の酸素透過性の低下度合いの実施例4bで調製されたナノコンポジットで観察される。

【0065】

表3 PLA4042グレードを用いて調製されたサンプルに対する  
23℃、RH50%での酸素透過性の結果

サンプル	透過速度 ml/[m <sup>2</sup> ・日]	透過性 ml*mm/m <sup>2</sup> *日*Mpa	ニートPLA に対する改善%
PLA4042	11.6	176.8	—
実施例4bで調製された ナノコンポジット	9.7	150.4	14.9
実施例4fで調製されたナ ノコンポジット	10.9	167.4	5.3
比較例4で調製されたナ ノコンポジット	11.36	176.9	-0.1

【0066】

熱的特性

ナノコンポジット及びポリマー溶融温度に達したときに、種々のナノコンポジット(実施例4a、4b、4d、及び比較例4)及びPLA4042に何が起こったかを示すために示差走査熱量測定法を使用した。

【0067】

種々のサンプルを制御した速度で加熱し、熱流量対温度のプロットを生成した(図4)。

【0068】

比較目的で、この図にニートのPLA4042を含めた。本発明のナノコンポジットは、PLAよりも高い融点を有することが観察された。本発明のナノコンポジットは、オクタデシルトリメチルアンモニウムを有するナノコンポジットよりも、良好(実施例4a)な又は類似(実施例4d)の熱的特性を提供する。

10

20

30

【図 1】

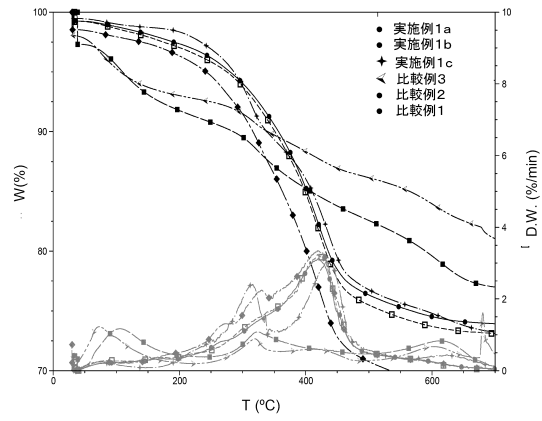


FIG. 1

【図 2】

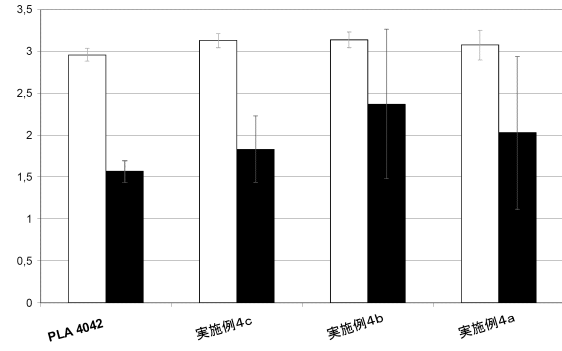


FIG. 2

【図 3】

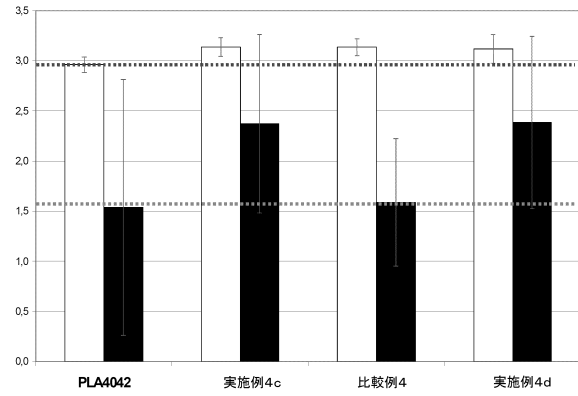


FIG. 3

【図 4】

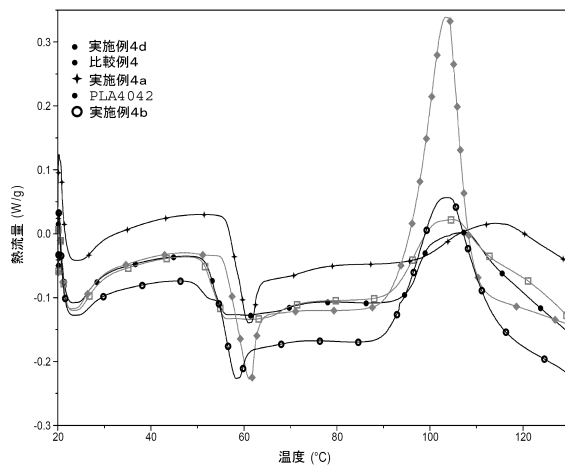


FIG. 4

## フロントページの続き

- (72)発明者 アウセホ ロメロ, スサナ  
スペイン国 エ - 4 6 9 8 0 パテルナ, 1, カイエ アルベルト アインスタイン, パル  
ケ テクノロヒコ, イテネ
- (72)発明者 ジョルダ ベニート, マリア  
スペイン国 エ - 4 6 9 8 0 パテルナ, 1, カイエ アルベルト アインスタイン, パル  
ケ テクノロヒコ, イテネ
- (72)発明者 アロンソ ソリアノ, ホセ マリア  
スペイン国 エ - 4 6 9 8 0 パテルナ, 1, カイエ アルベルト アインスタイン, パル  
ケ テクノロヒコ, イテネ
- (72)発明者 ガジュル ブランカ, ミリアム  
スペイン国 エ - 4 6 9 8 0 パテルナ, 1, カイエ アルベルト アインスタイン, パル  
ケ テクノロヒコ, イテネ
- (72)発明者 ベルムデス サルダニャ, ホセ マリア  
スペイン国 エ - 4 6 9 8 0 パテルナ, 1, カイエ アルベルト アインスタイン, パル  
ケ テクノロヒコ, イテネ
- (72)発明者 オルタル ラモス, メルセデス  
スペイン国 エ - 4 6 9 8 0 パテルナ, 1, カイエ アルベルト アインスタイン, パル  
ケ テクノロヒコ, イテネ

審査官 仁科 努

- (56)参考文献 特開2001-316516(JP, A)  
特開平11-131047(JP, A)  
特開2009-242775(JP, A)  
特開2006-347787(JP, A)  
特開2001-316544(JP, A)  
特開2008-075068(JP, A)  
特開昭63-079773(JP, A)  
特表2000-508021(JP, A)  
米国特許出願公開第2009/0018264(US, A1)  
国際公開第2009/127000(WO, A1)  
特開2008-063405(JP, A)  
特開2002-338796(JP, A)  
特表2009-522390(JP, A)  
特表2000-505490(JP, A)  
米国特許出願公開第2008/0069993(US, A1)  
特表2013-539483(JP, A)  
AUCEJO-ROMERO S. et al, Approved clay-biopolymer nanocomposites for food contact applications, PROCEEDING OF: 16th IAPRI World Conference On Packaging 16th IAPRI World Conference On Packaging, TH, 2008年 6月

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09C 1/28  
C09C 3/08  
C01B 33/44