

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4463634号
(P4463634)

(45) 発行日 平成22年5月19日 (2010.5.19)

(24) 登録日 平成22年2月26日 (2010.2.26)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 101/00 (2006.01)

C O 8 L 101/00 Z B P

C O 8 K 5/103 (2006.01)

C O 8 K 5/103

C O 8 L 67/04 (2006.01)

C O 8 L 67/04

C O 8 L 101/16 (2006.01)

C O 8 L 101/16

請求項の数 3 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2004-203448 (P2004-203448)
 (22) 出願日 平成16年7月9日 (2004.7.9)
 (65) 公開番号 特開2006-22268 (P2006-22268A)
 (43) 公開日 平成18年1月26日 (2006.1.26)
 審査請求日 平成18年12月15日 (2006.12.15)

(73) 特許権者 000000918
 花王株式会社
 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1
 〇号
 (74) 代理人 100087642
 弁理士 古谷 聡
 (74) 代理人 100076680
 弁理士 溝部 孝彦
 (74) 代理人 100091845
 弁理士 持田 信二
 (74) 代理人 100098408
 弁理士 義経 和昌
 (72) 発明者 沢田 広樹
 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会
 社研究所内

最終頁に続く

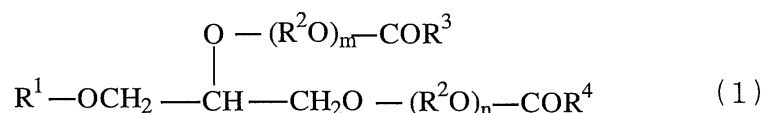
(54) 【発明の名称】 生分解性樹脂用可塑剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式(1)で表される化合物を含有する生分解性樹脂用可塑剤。

【化 1】



(式中、 R^1 は炭素数1～8の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を示し、 COR^3 及び COR^4 はそれぞれ独立に、炭素数2のアシル基を示し、 R^2 は炭素数2～3のアルキレン基を示し、 $m+n$ 個の R^2 は同一でも異なっていても良い。 m 及び n はそれぞれオキシアルキレン基の平均付加モル数を示す数で、0 $m+n$ 3を満たす数である。)

【請求項 2】

生分解性樹脂と、請求項1記載の可塑剤(生分解性樹脂100重量部に対し1～50重量部)を含有する生分解性樹脂組成物。

【請求項 3】

生分解性樹脂がポリ乳酸である請求項2記載の生分解性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1 】

本発明は、生分解性樹脂用可塑剤、並びに柔軟性、透明性及び耐ブリード性に優れた生分解性樹脂組成物に関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

自然環境下で微生物により分解される生分解性樹脂が、近年、注目され、ポリ乳酸、脂肪族多価アルコールと脂肪族カルボン酸から誘導されるポリエステル等の研究が盛んに行われている。特にポリ乳酸は、とうもろこしやサツマイモなどの再生可能な植物を原料として製造できる点で望ましく、物性的にもガラス転移点が60、融点が170～180

と熱安定性が高く、しかも透明性に優れるという特徴を有している。しかしながら、ポリ乳酸は、分子構造が剛直であるため柔軟性に乏しいという欠点を有している。このため、柔軟性を付与する方法として、樹脂に可塑剤を添加する方法が種々提案されてきた。例えば、特許文献1には、可塑剤としてクエン酸アセチルトリ-n-ブチルあるいはクエン酸アセチルトリエチルなどのアセチル化クエン酸エステルを用いる方法が開示されている。また、特許文献2には可塑剤としてアセチル化モノグリセリドを用いる方法が開示されている。しかしながら、樹脂物性に要求される柔軟性、透明性、耐ブリード性について満足すべき可塑剤が、殆どないのが現状である。

【特許文献1】特表平9-501456号公報

【特許文献2】特開2000-302956号公報

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 3 】

本発明は、ポリ乳酸に代表される生分解性樹脂に適合した可塑剤、及び柔軟性、透明性、耐ブリード性に優れた生分解性樹脂組成物を提供することにある。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 4 】

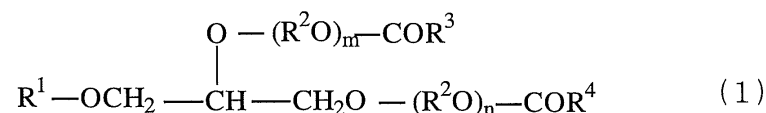
本発明者等は可塑剤として特定のアルキルグリセリルエーテルのエステル又はアルキルグリセリルエーテルのアルキレンオキシド付加物のエステルを用いることにより上記の課題が解決できることを見出した。

【 0 0 0 5 】

即ち、本発明は、式(1)で表される化合物(以下化合物(1)という)を含有する生分解性樹脂用可塑剤、及び生分解性樹脂と、この可塑剤を含有する生分解性樹脂組成物を提供する。

【 0 0 0 6 】

【 化 2 】



【 0 0 0 7 】

(式中、R¹は炭素数1～18の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を示し、COR³及びCOR⁴はそれぞれ独立に、炭素数2～18の直鎖又は分岐鎖のアシル基を示し、R²は炭素数2～3のアルキレン基を示し、m+n個のR²は同一でも異なっても良い。m及びnはそれぞれオキシアルキレン基の平均付加モル数を示す数で、0 ≤ m ≤ 50、0 ≤ n ≤ 50、かつ0 ≤ m+n ≤ 50を満たす数である。)

【 発明の効果 】

【 0 0 0 8 】

本発明の可塑剤は、生分解性樹脂への適合性が良好で、本可塑剤を含む生分解性樹脂組成物は柔軟性、透明性に優れ、かつ高温で保存した時も可塑剤のブリードがなく耐ブリー

10

20

30

40

50

ド性が良好である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

〔可塑剤〕

本発明の可塑剤は、化合物(1)を含有する。化合物(1)において、 R^1 は、柔軟性、透明性及び耐ブリード性に優れる観点から、炭素数1～18の直鎖又は分岐鎖のアルキル基であり、炭素数1～14の直鎖又は分岐鎖のアルキル基が好ましい。好ましい R^1 としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-アミル基、*i*-アミル基、*n*-ヘキシル基、*i*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*i*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*i*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*i*-ノニル基、*n*-デシル基、*i*-デシル基、*n*-ウンデシル基、*i*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基、*i*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、*i*-トリデシル基、*n*-テトラデシル基、*i*-テトラデシル基を例示することができる。

10

【0010】

化合物(1)において、 $CO R^3$ 及び $CO R^4$ は、柔軟性、透明性及び耐ブリード性に優れる観点から、それぞれ独立に炭素数2～18の直鎖又は分岐鎖のアシル基であり、炭素数2～14の直鎖又は分岐鎖のアシル基が好ましい。好ましい炭素数2～14のアシル基としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、カプロン酸、ヘプタン酸、カプリル酸、2-エチルヘキサン酸、ノナン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸から誘導されるアシル基を例示することができる。さらに化合物(1)中の R^1 、 R^3 及び R^4 の炭素数の合計は、3～22が好ましく、3～14がより好ましい。

20

【0011】

また、化合物(1)において R^2 は炭素数2～3のアルキレン基であり、エチレン基又はプロピレン基が好ましい。 m 及び n は、それぞれオキシアルキレン基の平均付加モル数を示す数で、 $0 \leq m \leq 50$ 、 $0 \leq n \leq 50$ 、かつ $0 \leq m+n \leq 50$ を満たす数であり、 $m+n$ 個の R^2 は同一であっても異なっても良い。異なる場合、各 R^2O の結合はランダムでもブロックでもよい。柔軟性、相溶性、耐ブリード性の観点から、 R^2 はエチレン基が好ましい。 m 及び n は、柔軟性、相溶性、耐ブリード性の観点から、 $1 \leq m+n \leq 50$ が好ましく、 $1 \leq m+n \leq 20$ がより好ましく、 $3 \leq m+n \leq 20$ が特に好ましい。また、樹脂成形加工時の耐熱揮発性の観点からは $1 \leq m+n$ が好ましく、 $3 \leq m+n$ がより好ましい。また、本発明の可塑剤は生分解性が比較的良好であるが、生分解性の観点からは、 R^2 はエチレン基が好ましく、 m 及び n は、 $m+n \leq 50$ が好ましく、 $m+n \leq 20$ がさらに好ましい。これらの観点から、 m 及び n は、 $0 \leq m \leq 20$ 、 $0 \leq n \leq 20$ 、かつ $1 \leq m+n \leq 20$ 、特に $3 \leq m+n \leq 20$ が好ましい。

30

【0012】

本発明で用いられる可塑剤は、公知の方法で製造することができる。

例えば、まず、特開2000-344701号公報に開示されている方法に従い、式(2)

40

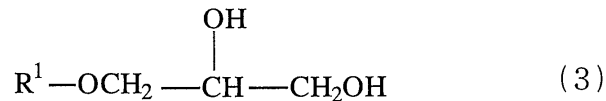


(式中、 R^1 は前記の意味を示す。)

で表されるアルコールと γ -ハロヒドリンとを反応させて得られるグリシジルエーテルを加水分解することにより、式(3)で表されるアルキルグリセリルエーテル(3-アルコキシ-1,2-プロパンジオール)を得る。

【0013】

【化 3】



【0014】

(式中、 R^1 は前記の意味を示す。)

次に、式(3)で表されるアルキルグリセリルエーテルに、 NaOH 、 KOH 、 Na_2OCO_3 などのアルカリ金属化合物を触媒として、エチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシドを加圧下、100～180 で付加させ、生じたアルキレンオキシド付加体を無触媒下、又は触媒存在下に無水酢酸、無水酪酸などの酸無水物と反応させるか、炭素数2～18のカルボン酸と脱水縮合させることによって、化合物(1)を得ることができる。

10

【0015】

本発明の可塑剤は、化合物(1)以外に、化合物(1)の製造における未反応分や、化合物(1)以外の可塑剤等を含有することができる。

【0016】

化合物(1)以外の可塑剤としては、アセチル化ラウリン酸モノグリセリド、クエン酸アセチルトリ-*n*-ブチル等が挙げられる。

20

【0017】

本発明の可塑剤中の、化合物(1)の含有量は、本発明の目的を達成する観点から、好ましくは50重量%以上であり、より好ましくは70重量%以上であり、さらに好ましくは90重量%以上である。

【0018】

〔生分解性樹脂〕

本発明で使用される生分解性樹脂としては、JIS K6953(ISO14855)「制御された好氣的コンポスト条件の好氣的かつ究極的な生分解度及び崩壊度試験」に基づいた生分解性を有するポリエステル樹脂が好ましい。

【0019】

本発明で使用される生分解性樹脂は、自然界において微生物が関与して低分子化合物に分解される生分解性を有していればよく、特に限定されるものではない。例えば、ポリヒドロキシブチレート、ポリカプロラクトン、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート/アジペート、ポリエチレンサクシネート、ポリ乳酸樹脂、ポリリンゴ酸、ポリグリコール酸、ポリジオキサノン、ポリ(2-オキサノン)等の脂肪族ポリエステル；ポリブチレンサクシネート/テレフタレート、ポリブチレンアジペート/テレフタレート、ポリテトラメチレンアジペート/テレフタレート等の脂肪族芳香族コポリエステル；デンプン、セルロース、キチン、キトサン、グルテン、ゼラチン、カゼイン、大豆タンパク、コラーゲン、ケラチン等の天然高分子と上記の脂肪族ポリエステルあるいは脂肪族芳香族コポリエステルとの混合物等が挙げられる。

30

40

【0020】

これらのなかで加工性、経済性、大量に入手できることなどから、脂肪族ポリエステルが好ましく、物性の点からポリ乳酸樹脂がさらに好ましい。ここで、ポリ乳酸樹脂とは、ポリ乳酸、又は乳酸とヒドロキシカルボン酸とのコポリマーである。ヒドロキシカルボン酸として、グリコール酸、ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシ吉草酸、ヒドロキシペンタン酸、ヒドロシカブロン酸、ヒドロキシヘプタン酸等が挙げられ、グリコール酸、ヒドロシカブロン酸が好ましい。好ましいポリ乳酸の分子構造は、L-乳酸又はD-乳酸いずれかの単位80～100モル%とそれぞれの対掌体の乳酸単位0～20モル%からなるものである。また、乳酸とヒドロキシカルボン酸とのコポリマーは、L-乳酸又はD-乳酸いずれかの単位85～100モル%とヒドロキシカルボン酸単位0～15モル%からなるもの

50

である。これらのポリ乳酸樹脂は、L - 乳酸、D - 乳酸及びヒドロキシカルボン酸の中から必要とする構造のものを選んで原料とし、脱水重縮合することにより得ることができる。好ましくは、乳酸の環状二量体であるラクチド、グリコール酸の環状二量体であるグリコリド及びカプロラクトン等から必要とする構造のものを選んで開環重合することにより得ることができる。ラクチドにはL - 乳酸の環状二量体であるL - ラクチド、D - 乳酸の環状二量体であるD - ラクチド、D - 乳酸とL - 乳酸とが環状二量化したメソ - ラクチド及びD - ラクチドとL - ラクチドとのラセミ混合物であるDL - ラクチドがある。本発明ではいずれのラクチドも用いることができる。但し、主原料は、D - ラクチド又はL - ラクチドが好ましい。

【0021】

10

市販されている生分解性樹脂としては、例えば、デュポン社製、商品名バイオマックス；BASF社製、商品名Ecoflex；Eastman Chemicals社製、商品名Easter Bio；昭和高分子（株）製、商品名ビオノーレ；日本合成化学工業（株）製、商品名マタービー；三井化学（株）製、商品名レイシア；日本触媒（株）製、商品名ルナーレ；チッソ（株）製、商品名ノボン；カーギル・ダウ・ポリマーズ社製、商品名Nature Works等が挙げられる。

【0022】

これらの中では、好ましくはポリ乳酸樹脂（例えば三井化学（株）製、商品名レイシアH - 100、H - 280、H - 400、H - 440；カーギル・ダウ・ポリマーズ社製、商品名Nature Works）、ポリブチレンサクシネート等の脂肪族ポリエステル（例えば昭和

20

高分子（株）製、商品名ビオノーレ）、ポリ（ブチレンサクシネート/テレフタレート）等の脂肪族芳香族コポリエステル（デュポン社製、商品名バイオマックス）が挙げられる。

【0023】

耐熱性の観点では、L - 乳酸純度が高い結晶性生分解性樹脂が好ましく、延伸により配

向結晶化させることが好ましい。結晶性生分解性樹脂としては、三井化学（株）製、レイシアH - 100、H - 400、H - 440等が挙げられる。

【0024】

[生分解性樹脂組成物]

本発明の生分解性樹脂組成物は、本発明の可塑剤と生分解性樹脂とを含有する。本発明

30

【0025】

の可塑剤の含有量は、生分解性樹脂100重量部に対し、柔軟性、透明性、耐ブリード性及び経済性の観点から、好ましくは1～70重量部、更に好ましくは3～50重量部、特に好ましくは5～30重量部である。

本発明の生分解性樹脂組成物中の、生分解性樹脂の含有量は、本発明の目的を達成する観点から、好ましくは50重量%以上であり、より好ましくは70重量%以上である。

【0026】

本発明の組成物は、上記可塑剤以外に、滑剤等の他の成分を含有することができる。滑剤としては、例えば、ポリエチレンワックス等の炭化水素系ワックス類、ステアリン酸等の脂肪酸類、グリセロールエステル等の脂肪酸エステル類、ステアリン酸カルシウム等の

40

【0027】

金属石鹸類、モンタン酸ワックス等のエステルワックス類、アルキルベンゼンスルホン酸塩等の芳香環を有するアニオン型界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩等のアルキレンオキシド付加部分を有するアニオン型界面活性剤等が挙げられる。これら滑剤の含有量は、生分解性樹脂100重量部に対し、0.05～3重量部が好ましく、0.1～2重量部が更に好ましい。

【0028】

本発明の組成物は、上記以外の他の成分として、帯電防止剤、防曇剤、光安定剤、紫外線吸収剤、顔料、無機充填剤、防カビ剤、抗菌剤、発泡剤、難燃剤、上記本発明の可塑剤以外の可塑剤等を、本発明の目的達成を妨げない範囲で含有することができる。

50

本発明の組成物は、加工性が良好で、例えば160～190等の低温で加工することができるため、カレンダー加工も可能であり、また可塑剤の分解も起こりにくい。本発明の組成物は、フィルムやシートに成形して、各種用途に用いることができる。

【実施例】

【0029】

合成例1：POE(3)ペンチルグリセリルエーテルジアセテートの合成

10Lオートクレーブにペンチルグリセリルエーテル(3-ペンチルオキシ-1,2プロパンジオール)(ペンチル基は直鎖と分岐鎖の混合)3kg(18.5モル)、KOH10.4g(0.185モル)を仕込み、窒素置換を行い、110に昇温し、5.3kPaで1時間脱水を行った後、150、0.3MPaでエチレンオキシド2444g(55.5モル)を付加した。熟成を0.5時間行った後、反応混合物をフラスコに移し、吸着剤キョーワード600S(協和化学工業(株)製)83gを添加して80、1時間攪拌し、減圧濾過を行い、POE(3)ペンチルグリセリルエーテルを得た。このもの200g(0.635モル)を1L四つ口フラスコに仕込み、110～120で無水酢酸195g(1.91モル)を1時間かけて滴下した。120で2時間加熱した後、減圧蒸留により酢酸及び無水酢酸を除去し、さらに減圧スチーミングを行い、目的とするアセテート(以下可塑剤1という)を得た。この可塑剤1の酸価は0.4(KOHmg/g)、水酸基価は1(KOHmg/g)以下であった。

10

【0030】

合成例2：POE(6)2-エチルヘキシルグリセリルエーテルジアセテートの合成

ペンチルグリセリルエーテルを2-エチルヘキシルグリセリルエーテルに、エチレンオキシドの付加モル数を3モルから6モルに変える以外は合成例1と同様にして目的とするアセテート(以下可塑剤2という)を得た。可塑剤2の酸価は0.3(KOHmg/g)、水酸基価は1(KOHmg/g)以下であった。

20

【0031】

合成例3：2-エチルヘキシルグリセリルエーテルジアセテートの合成

ペンチルグリセリルエーテルのエチレンオキシド付加物200gを2-エチルヘキシルグリセリルエーテル150g(0.734モル)、無水酢酸195gを225g(2.2モル)に変える以外は合成例1と同様にして目的とするアセテート(以下可塑剤3という)を得た。可塑剤3の酸価は0.6(KOHmg/g)、水酸基価は1(KOHmg/g)以下であった。

30

【0032】

実施例1～3及び比較例1～2

生分解性樹脂として、50で24時間真空乾燥したポリ乳酸樹脂(三井化学(株)製レイシア(LACEA)H-280)100重量部、表1に示す可塑剤20重量部からなる組成物を、130の4インチロールにて15分間混練し、160のプレス成形機にて厚さ0.5mmのテストピースを作成した。

【0033】

得られたテストピースについて下記の方法で柔軟性、透明性及び耐ブリード性を評価した。これらの結果を表1に示す。

40

【0034】

<柔軟性の評価法>

テストピースを3号ダンベルで打ち抜き、温度23、湿度50%RHの恒温室に24時間放置し、引張速度200mm/minで引張試験を行い、100%モジュラスで示した。

【0035】

<透明性の評価法>

JIS-K7105規定の積分球式光線透過率測定装置(ヘイズメーター)を用い、テストピースのヘイズ値を測定した。数字の小さい方が透明性良好であることを示す。

【0036】

50

< 耐ブリード性（ブリードの有無） >

テストピース（縦 100 mm × 横 100 mm × 厚さ 0.5 mm）を 60 の恒温槽に 60 時間保存し、その表面における可塑剤のブリードの有無を肉眼で観察した。

【 0 0 3 7 】

【表 1】

		可 塑 剤	柔軟性 100%モジュラス (MPa)	透明性 ヘイズ値 (%)	耐ブリード性 (ブリードの有無)
実 施 例	1	可塑剤1	2.3	5.2	無し
	2	可塑剤2	6.7	4.8	無し
	3	可塑剤3	9.3	5.1	無し
比 較 例	1	比較可塑剤1 ^{*1}	10.8	5.5	無し
	2	比較可塑剤2 ^{*2}	11.9	6.4	無し

10

20

【 0 0 3 8 】

*1: クエン酸アセチルトリ - n - ブチル

*2: アセチル化ラウリン酸モノグリセリド

フロントページの続き

(72)発明者 森 厚人

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

審査官 藤本 保

(56)参考文献 特開2005-232403(JP,A)

特開2005-112933(JP,A)

特開2004-099864(JP,A)

特開2003-268214(JP,A)

特開2004-083631(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08K5/103

C08L1/00-101/16