

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3729565号
(P3729565)

(45) 発行日 平成17年12月21日(2005.12.21)

(24) 登録日 平成17年10月14日(2005.10.14)

(51) Int.Cl.⁷

F I

C08J 3/20
C08K 5/09
C08L 67/04
// C08L 101/16
(C08L 67/04C08J 3/20 C F D Z
C08K 5/09
C08L 67/04 Z B P
C08L 101/16
C08L 67/04

請求項の数 3 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-189594
(22) 出願日 平成8年7月18日(1996.7.18)
(65) 公開番号 特開平10-36652
(43) 公開日 平成10年2月10日(1998.2.10)
審査請求日 平成15年3月18日(2003.3.18)(73) 特許権者 000003207
トヨタ自動車株式会社
愛知県豊田市トヨタ町1番地
(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
(74) 代理人 100091096
弁理士 平木 祐輔
(74) 代理人 100118773
弁理士 藤田 節
(72) 発明者 松井 雅男
京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会
社 島津製作所 三条工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ乳酸組成物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

乳酸を主成分とする脂肪族ポリエステル(A)に、「炭素数2～4のアルキレン基を有するポリエーテル、および該ポリエーテルのセグメントと炭素数6以上のアルキル基を持つ界面活性剤」の群より選ばれた少なくとも1種のポリエーテル化合物(B)、及び「飽和脂肪酸、ヒドロキシカルボン酸、不飽和脂肪酸、脂肪族多価カルボン酸、および不飽和化合物に不飽和脂肪酸を反応させて得られる脂肪酸」の群より選ばれた少なくとも1種の脂肪酸の金属塩(C)の混合物を加えて組成物を調製する工程を含む、ポリ乳酸組成物の製造方法。

【請求項2】

上記組成物を調製する工程では、全重量に対する上記ポリエステル(A)の比率を99～60%、同じく上記ポリエーテル化合物(B)の比率を0.5～35%、同じく上記脂肪酸金属塩(C)の比率を0.5～25%とすることを特徴とする請求項1記載のポリ乳酸組成物の製造方法。

【請求項3】

上記組成物を調製する工程では、全重量に対するポリエーテル化合物(B)の重量比率が2～20%であり、且つ脂肪酸金属塩(C)の重量比率が2～20%である請求項1記載のポリ乳酸組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

20

【発明の属する技術分野】

本発明は、種々の分解速度を有する改善されたポリ乳酸系の新規組成物に関する。

【0002】**【従来の技術】**

現在、繊維、フィルム及び各種成型品として多量に消費されている合成樹脂は、自然環境下では分解速度が極めて遅く、焼却時は発熱量が大きく炉を痛め且つ大気中の炭酸ガスを増加させるなどの問題があり、自然環境保護の見地からその見直しが必要である。脂肪族ポリエステルは、一般に自然分解性であるが、融点150以下の低融点脂肪族ポリエステルは耐熱性の点で実用性に問題がある。一方、融点150以上の高融点脂肪族ポリエステルは、ポリグリコール酸（融点約230）、ポリ乳酸（融点約175）、ポリヒドロキシブチレート（融点約180）及びそれらを主成分とする共重合体などが知られているが、その中でもポリ乳酸は農産物を原料とするため環境への悪影響が少なく、また物性的にも優れた点が多く、最も期待されている。しかしポリ乳酸特にホモポリマーは、結晶性およびガラス転移点が高く、また酵素による分解性が低いことから、自然環境中の分解速度が低いという問題がある。分解速度が低いことは、長寿命を必要とする用途には好適であるが、用途によっては早く分解することが必要である。すなわち用途に応じ、各種の分解速度を持たせられるポリマーが望まれる。しかし、ポリ乳酸の分解速度を制御する技術は、ほとんど開発されていないのが現状である。

10

【0003】**【発明が解決しようとする課題】**

20

本発明の目的は、自然環境下での分解速度を広く変化させることが出来る、改良された新規ポリ乳酸系組成物を提供することにある。

【0004】**【課題を解決するための手段】**

上記本発明の目的は、乳酸を主成分とする脂肪族ポリエステル（A）に、「炭素数2～4のアルキレン基を有するポリエーテル、および該ポリエーテルのセグメントと炭素数6以上のアルキル基を持つ界面活性剤」の群より選ばれた少なくとも1種のポリエーテル化合物（B）、及び「飽和脂肪酸、ヒドロキシカルボン酸、不飽和脂肪酸、脂肪族多価カルボン酸、および不飽和化合物に不飽和脂肪酸を反応させて得られる脂肪酸」の群より選ばれた少なくとも1種の脂肪酸の金属塩（C）の混合物を加えて組成物を調製する工程を含む、ポリ乳酸組成物の製造方法によって達成される。

30

【0005】

ここで、乳酸を主成分とする脂肪族ポリエステル（A）とは、ポリマー中に占める乳酸由来の成分が50重量%以上のもので、例えば、（1）ポリ乳酸ホモポリマー、（2）ポリ乳酸に他のポリエステル形成性原料を少量（50%以下）共重合（ブロックまたはランダム共重合）したもの、（3）それらに少量（50%以下）の他成分を混合したものを包含する。

【0006】

ポリ乳酸に共重合可能な脂肪族のポリエステル形成性原料としては、（a）グリコール酸、ヒドロキシブチルカルボン酸などのような脂肪族ヒドロキシカルボン酸、（b）グリコリド、ブチロラクトン、カプロラクトンなどの脂肪族ラクトン、（c）エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオールなどのような脂肪族ジオール、（d）ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、エチルプロピルエーテルグリコール、ビスヒドロキシエチルプロパン、ビスヒドロキシプロピルブタン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレンエーテルなどのような脂肪族ポリエーテルグリコール、それらの共重合体およびそれらのオリゴマー、（e）ジヒドロキシブチルカーボネート、ジヒドロキシヘキシルカーボネート、ポリブチレンカーボネート（グリコール）、ポリヘキサニルカーボネート（同）、ポリオクタンカーボネート（同）などの脂肪族ポリカーボネートグリコール、それらの共重合体およびオリゴマー、（f）コハク酸、アジピン酸、セバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸などが挙げられる。

40

50

【 0 0 0 7 】

上記ポリエステル原料から得られるポリマー、例えばポリカプロラクトン、ポリグルコール酸、ポリエチレンアジペート、ポリエチレンセバケート、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンアジペート、ポリブチレンセバケート、ポリヘキササンアジペート、ポリヘキサセバケートなどをポリ乳酸とブロック共重合することは容易である。また脂肪族の原料以外の、例えばフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸その他の芳香族ポリエステル原料も、少量（例えば20%以下）共重合することも出来る。同様に、上記原料から得られる脂肪族ポリエステルをポリ乳酸に少量（50%以下）混合することが出来る。

【 0 0 0 8 】

ポリ乳酸を共重合や混合によって変性する目的は、結晶性の低下、融点の低下（重合温度、成型温度、加工温度の低下）、熔融流動性、強靱性、柔軟性や弾性回復性の改良、摩擦係数、表面粗さ、接着性、混合性、耐熱性やガラス転移温度の低下または上昇、ガスバリア性、透湿性、親水性や撥水性の改良、染色性の改良、分解性の向上または抑制などが挙げられ、目的に応じて変性ポリ乳酸を本発明に応用することが出来る。例えば、ポリ乳酸に少量（1～10%程度）のポリエーテルをブロック共重合したものは、ポリエーテルとの混合性（混和性）に優れ、本発明の目的に特に好適である。

【 0 0 0 9 】

本発明のポリエーテル化合物（B）に用いる炭素数2～4のアルキレン基を持つポリエーテルは、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレンエーテル、それらの共重合物、それらの分子末端に脂肪族成分などを結合・封鎖した誘導体などを包含する。またポリエーテルセグメントと炭素数6以上のアルキル基をもつ界面活性剤は、例えば飽和または不飽和の脂肪族アルコール、脂肪族カルボン酸、脂肪族アミンなどに、エチレンオキシド又はノ及びプロピレンオキシドなどを付加重合して得ることが出来る。なおセグメントは、ポリマー分子鎖の一部を意味し、ブロックとも言う。

【 0 0 1 0 】

本発明に用いる脂肪酸の金属塩（C）における脂肪酸の例としては、（a）酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、乳酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸などの飽和脂肪酸およびヒドロキシカルボン酸、（b）ウンデシレン酸、オレイン酸、セトレイン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸などの不飽和脂肪酸、（c）アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンシカルボン酸などの脂肪族多価カルボン酸、（d）不飽和アルコールや不飽和脂肪酸などの不飽和化合物にアクリル酸、クロトン酸、オレイン酸などの不飽和脂肪酸を反応させて得られるものなどが挙げられる。これらの脂肪酸の金属塩は、ポリエーテルとの混合性があるが、中でも炭素数2～50程度、特に炭素数4～30程度のアルキル基をもつものは、ポリエーテルとの混和性に優れ好ましく、炭素数6～20のアルキル基を持つものが最も混和性や安定性に優れ好ましい。

【 0 0 1 1 】

本発明において、上記脂肪酸はNa、K、Li、Mg、Ca、Baなどのアルカリ金属の塩が好ましく用いられるが、ポリ乳酸の分解促進には、特にNa、K、Liなどの塩が親水性が高く好ましい。また銀、銅、亜鉛などの塩も利用可能である。本発明の目的には、生分解性の高いアルキル基をもつ脂肪酸、例えば天然の脂肪酸や油脂類に含まれるアルキル基をもつものが、特に好ましい。

【 0 0 1 2 】

本発明において、ポリエーテル化合物（B）および脂肪酸金属塩（C）は、ポリ乳酸の分解促進剤として作用する。その作用機構は必ずしも明らかではないが、その親水成分や極性基によってポリ乳酸の表面や内部に水が吸着または吸収され、加水分解が促進されると推測される。またこれら成分の混合によってポリ乳酸の結晶性が低下することも、分解性を早める理由の一つであろう。なお一般に、ポリ乳酸の自然環境下での分解は、先ず化学的な加水分解により分子量の低下やモノマーが生じ、続いてモノマーや生物による分解過

10

20

30

40

50

程が起きると推測されるが、本発明組成物は、初期の加水分解およびその後の生分解の両方の速度が促進されていることが多いようである。

【0013】

本発明において、ポリエーテルと脂肪酸金属塩は共存すると分解促進効果が顕著である。一般に、脂肪酸金属塩は、吸水率が高くまた溶融流動性が低いために、ポリ乳酸に直接溶融混合することはかなり困難である。しかし、脂肪酸金属塩をポリエーテルやポリエーテルセグメントを持つ界面活性剤と溶融混合することは、比較的容易であり、その溶融混合物を例えば減圧して脱水することも容易で、溶融脱水したポリエーテル/脂肪酸金属塩混合物を、溶融したポリ乳酸系ポリマーと混合することは容易である。すなわちポリエーテルおよびポリエーテル系界面活性剤は、分解促進剤として作用するだけでなく、脂肪酸金属塩をポリ乳酸に混合する混和剤として重要な働きを持っている。両者の混在により、ポリマー中のそれらの混合安定性が増大し、その吸水性とポリ乳酸の分解作用が一層強められると推測される。

10

【0014】

ポリエーテル化合物(B)及び脂肪酸金属塩(C)の混合率が大きいほど、得られる組成物の分解速度が早くなる。すなわち、目的・用途に応じて混合率を調整し、広範な分解速度の組成物を得ることが出来る。しかしあまり混合率が大きいと、組成物の物性が大幅に劣化するので、ポリエーテル化合物の混合率は0.5~35%の範囲の必要があり、2~20%が好ましく、3~15%の範囲が最も広く用いられる。同様に、脂肪酸金属塩の混合率は、0.5~25%の範囲の必要があり、2~20%が好ましく、3~15%の範囲が最も広く用いられる。ポリエーテルの分解促進効果は、ポリエチレングリコールが最も強く、ポリプロピレングリコールがそれに続き、ポリブチレンエーテルが最も低い。しかし混和剤としてはいずれも有効である。一方、脂肪酸金属塩の効果は、アルカリ金属塩によるから、組成物全体の中のアルカリ金属、特にNa、K、Liなどの重量比率が重要であり、組成物のそれら金属の含有率は0.01%以上、特に0.05~5%の範囲が好ましく、0.1~5%の範囲が最も広く用いられる。

20

【0015】

乳酸を主成分とする脂肪族ポリエステル(A)の分子量は、特に限定されないが、成型品の強度などから、5万以上が好ましく、7~30万が特に好ましく、8~20万の範囲が最も広く用いられる。同様に、ポリエーテルの分子量も特に限定されないが、3000以上が好ましく、5000~50万程度が特に好ましく、6000~30万が最も好ましく、7000~20万の範囲が最も広く用いられる。ポリエーテルセグメントを持つ界面活性剤の分子量も、特に限定されないが、多くの場合、200~3000程度の範囲、特に300~2000の範囲が広く用いられる。

30

【0016】

成分(A)、(B)及び(C)の混合方法は、特に限定されないが、前記のように先ずポリエーテル化合物(B)と脂肪酸金属塩(C)とを溶融混合し、その混合物とポリエステル(A)とを、例えばスクリュウ押出機、2軸混練押出機、ニーダー、ギアポンプ、混練ロール、攪拌機を持つタンクなどの機械的攪拌により混合してもよく、流れの案内装置により分流と合流を繰り返す静止混合器を応用してもよく、それらを併用してもよい。混合は、バッチ法でもよく、連続式でもよいが、勿論連続式、例えばスクリュウ押出機、2軸混練押出機、静止混合器などが、高能率で好ましい。さらに、混合は(相互反応性が無視出来る場合は)例えば重合工程前の原料中や、重合工程の中(特に後半など)で行ってもよい。勿論、重合工程の後で、成型工程の前または成型工程中で混合してもよい。

40

【0017】

本発明の組成物には、必要に応じて、顔料、染料などの着色剤、無機系または有機系粒子、ガラス繊維、ウイスキー、雲母などの充填剤、結晶核剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤などの安定剤、滑剤、離型剤、撥水剤、可塑剤、抗菌剤その他の副次的添加剤を配合することが出来る。特にポリエーテルは、安定性が劣るので、ヒンダートフェノール、ヒンダートアミンその他の酸化防止剤を、例えば

50

0.01%以上、特に0.05～5%程度混合することが望ましい。

【0018】

本発明組成物は、各種の繊維、糸、ロープ、編物、織物、不織布、紙、フィルム、シート、チューブ、板、棒、容器、袋、部品その他の成型品として、農業、漁業、林業、園芸、医学、衛生品、衣料、非衣料、包装、その他の分野に好適に用いることが出来る。

【0019】

【実施例】

以下の実施例において、%、部は特に断らない限り重量比である。脂肪族ポリエステル分子量は、試料の0.1%クロロホルム溶液のGPC分析において、分子量500以下の成分をのぞく高分子成分の分散の重量平均値である。土壌中の分解試験は、試料繊維を普通の畑土の中に深さ10cmに埋没し1年間は1ヶ月ごとに、1年以後は3ヶ月毎に取り出して強度を測定し、強度が初期値の1/50になる時間を内挿法または外挿法で推定し、それを(実用)寿命とした。

10

【0020】

実施例1

光学純度99.5%以上のL-ラクチド100部、重合触媒オクチル酸錫100ppmを2軸混練押出機に連続的に供給し、188℃で平均8分間反応させた後口金より押出し、水中で冷却した後、切断乾燥してチップC1を得た。さらにチップC1を140℃の窒素気流中で4時間加熱(固相重合)してポリマーP1を得た。ポリマーP1は、分子量19.3万のポリL-乳酸で、融点176℃、残存モノマー量0.1%であった。

20

【0021】

ポリマーP1とほぼ同様にして、ただしL-ラクチドに対し分子量12000、両末端が水酸基のポリエチレングリコール(以下PEGと記す)3%、チバガイギー社の酸化防止剤イルガノックス1010を0.1%混合し、以下同様に反応して、ポリマーP2を得た。ポリマーP2は、ポリL-乳酸に約3%のポリエチレングリコールがブロック共重合したもので、分子量17.8万、融点175℃、残存モノマー量0.1%であった。

【0022】

分子量2万のPEG100部、高純度ステアリン酸ナトリウム(以下STA-Naと記す)粉末30部、上記イルガノックス0.5部を攪拌機付きタンクを用い200℃で熔融混合し、30分間で徐々に減圧し1Torrに30分間保ち脱水した。上記ポリマーP1をスクリー押出機で220℃で熔融しつつ、脱水したPEG/STA-Na混合物を7%連続的に混合し、素子30個を有するケニックス型静止混合器を通した後、直径0.2mm、226℃のオリフィスより紡出し空気中で冷却、オイリングしつつ1500m/minの速度で巻取り、さらに80℃で4.5倍に延伸して75デニール/24フィラメントの糸F1を得た。糸F1の強度は4.7g/d(グラム/デニール)、伸度28%であった。

30

【0023】

糸F1と同様にして、ただしポリマーP1の代わりにポリマーP2を用い、以下同様にして得た糸をF2とする。糸F2の強度は4.5g/d、伸度は28%であった。

【0024】

比較のため、ポリマーP2のみを用い(PEGなどを混合しないで)、以下糸F1と同様にして得た強度4.8g/d、伸度29%の糸をF3とする。同じく比較のため、ポリマーP1にPEGのみを5.4%混合して、以下糸F1と同様にして得た強度4.5g/d、伸度28%の糸をF4とする。なお、ポリマーP1のみを用いると、延伸工程で糸が切断し易いので試料を採取しなかった。

40

【0025】

各糸を土壌中に埋設して分解試験を行い、寿命を求めた結果を表1に示す。なお表のPEG混合率は、混合されたPEGを示し、共重合されたPEGは含まない。表1に見るように、本発明組成物を用いた糸F1、F2は比較例の糸F3及びF4に比べてかなり寿命が短かく、脂肪酸金属塩併用の効果が明らかである。

50

表1

試料	PEG混合率	Na含有率	寿命	備考
F 1	5. 4%	0. 1%	1 0. 2月	本発明
F 2	5. 4	0. 1	8. 8	本発明
F 3	0	0	2 7	比較例
F 4	5. 4	0	2 0	比較例

なお、本実施例では表面積の大きい繊維の例を示したが、フィルム、シート、ボトルなどの分厚い成型品は、一般にこの例よりも遥かに長い寿命を示す。しかし、それらの成型品でも本発明の分解促進効果は、本実施例とほぼ同様である。

10

実施例 2

実施例 1 のポリマー P 2 と同様にして、ただし P E G の代わりに分子量 1 2 . 5 万、末端に水酸基を持つポリブチレンサクシネートを用いて、ブロック共重合体 P 5 を得た。P 5 は分子量 1 4 . 9 万、融点 1 7 4 であつた。ポリマー P 5 に対し、ステアリルアルコールにエチレンオキシドを 3 0 モル付加重合したノニオン界面活性剤とステアリン酸ナトリウムの 3 / 1 の混合物を 7 % 混合し、以下実施例 1 の系 F 1 と同様にして、系 F 5 を得た。系 F 5 の強度は 4 . 5 g / d、伸度は 2 7 % であつた。系 F 5 の土壌中の寿命は、6 . 6 月であつた。

20

【 0 0 2 6 】

【発明の効果】

本発明により、自然環境下での分解速度の遅いポリ乳酸の問題点が改善され、使用目的に応じて各種の分解速度のものが得られる。有効成分であるポリエーテルと脂肪酸金属塩の混合率を変えることにより、広範囲かつ自由に分解速度を変えることが出来、ポリ乳酸の用途が拡大し自然環境保護に貢献することが期待される。本発明は、比較的低いコストで容易に実施可能という特長を有し、さらに有効成分の混合率が例えば 3 % 以上、特に 5 % 以上では、得られる製品の柔軟性や帯電防止性が改良されるという副次的効果も認められる。本発明組成物は、繊維、フィルム、シート、容器、食器、ボトル、包装材料、その他各種の汎用成型品として、農業、林業、園芸、土木、工業、包装、家庭用品などの分野で実用性が高く、また、医学用、衛生用品など特殊分野にも有用性が高い。

30

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	F I
C 0 8 L 71:02)	C 0 8 L 71:02
C 0 8 L 67:04	C 0 8 L 67:04

(72)発明者 小関 英一
京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社 島津製作所 三条工場内

審査官 森川 聡

(56)参考文献 特開平08-120165(JP,A)
特開平06-184358(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C08J 3/20- 3/215
C08L 67/04