

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013年8月22日(22.08.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/122245 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 63/66 (2006.01) *C09D 11/00* (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01) *C09D 167/04* (2006.01)
B65D 65/40 (2006.01) *C09J 167/04* (2006.01)
B65D 65/46 (2006.01) *C08L 101/16* (2006.01)
C08L 67/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/053819
- (22) 国際出願日: 2013年2月18日(18.02.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-032449 2012年2月17日(17.02.2012) JP
特願 2012-176994 2012年8月9日(09.08.2012) JP
- (71) 出願人: 東洋紡株式会社 (TOYOBO CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 田中 秀樹 (TANAKA, Hideki); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP). 小田 奈穂子 (ODA, Naoko); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: POLYLACTIC POLYESTER RESIN, AQUEOUS POLYLACTIC POLYESTER RESIN DISPERSION, AND PRODUCTION METHOD FOR AQUEOUS POLYLACTIC POLYESTER RESIN DISPERSION

(54) 発明の名称: ポリ乳酸系ポリエステル樹脂、ポリ乳酸系ポリエステル樹脂水分散体、及びポリ乳酸系ポリエステル樹脂水分散体の製造方法

(57) Abstract: A polylactic polyester resin comprising a chemical structure indicated by general formula (1), having an acid value of 300-2,500 eq/10⁶g, having a number-average molecular weight of 2,000-50,000, and having a lactic acid content of at least 40 wt%. $Z-(O-(CH_2CH_2O)_p-(CO-Y-O)_q-X)_r \dots$ (1). Z is an r-valent organic group; Y is $-CH(CH_3)-$ or a mixture of $-CH(CH_3)-$ and a C2-10 linear or branched alkylene group; X is a residue of a polybasic acid having at least two carboxyl groups, or hydrogen; and X, Y, and Z can be either a single type or a mixture of a plurality of types. p, q, and r are 0 or a positive integer; the average value of p is at least 0.5, the average value of q is at least 5, and the average value of r is 3-15.

(57) 要約: 下記一般式(1)で示される化学構造からなり、酸価が300~2,500 eq/10⁶g、数平均分子量が2,000~50,000、乳酸含有率が40重量%以上であるポリ乳酸系ポリエステル樹脂。 $Z-(O-(CH_2CH_2O)_p-(CO-Y-O)_q-X)_r \dots$ (1) 但し、Zはr価の有機基、Yは $-CH(CH_3)-$ 、または $-CH(CH_3)-$ と炭素数2~10の直鎖または分岐アルキレン基との混合物、Xはカルボキシル基を2個以上有する多塩基酸の残基または水素であり、X、Y、Zは単一種からなるものでも複数種の混合物であってもよい。p、q、rは0または正の整数であり、pの平均値は0.5以上、qの平均値は5以上、rの平均値は3以上15以下である。

WO 2013/122245 A1

明 細 書

発明の名称：

ポリ乳酸系ポリエステル樹脂、ポリ乳酸系ポリエステル樹脂水分散体、及びポリ乳酸系ポリエステル樹脂水分散体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は乳化剤、有機溶剤を使用することなく安定な水系エマルジョンを形成することのできる自己乳化機能を有し、なおかつ植物原料由来の樹脂骨格を有するポリ乳酸系ポリエステル樹脂、これを含有するポリエステル樹脂水分散体、及び水分散体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年揮発性有機溶剤の排出抑制の観点から塗料、インキ、コーティング剤、接着剤、粘着剤、シール剤、プライマー及び繊維製品や紙製品の各種処理剤が従来の有機溶剤系から水系化、ハイソリッド化、粉体化の方向に進みつつある。とりわけ水分散体による水系化は作業性の良さと作業環境改善の面から最も汎用的で有望視されている。加えて水分散体を形成するバインダー成分が生分解性樹脂を主体として構成されていれば、廃棄後の環境汚染防止の面から、より好ましい。また、水分散体を形成するバインダー成分が動植物等のバイオマス由来成分を原料として製造されるものであれば、化石燃料を原料とするものと比べて、二酸化炭素排出削減の点でより好ましい。

[0003] ポリ乳酸系樹脂は、トウモロコシやイモなどの植物を原料として製造することができる乳酸および／またはラクチドを原料として製造することができる植物由来成分を主体として構成されている樹脂である。ポリ乳酸系樹脂は土壌や海水中では数年内に水と二酸化炭素に分解される生分解性を持ち、環境中に放出された際に、環境に対する負荷が比較的低い。したがって、ポリ乳酸系樹脂を水分散体とすることができれば、生分解性を有し、なおかつバイオマス由来成分を原料とするバインダー成分として有用であり、塗料、インキ、コーティング剤、接着剤、粘着剤、シール剤、プライマー及び繊維製

品や紙製品の各種処理剤等に用いることができることが期待できる。

[0004] ポリ乳酸セグメントを含む樹脂を水分散化してバインダー成分として用いた例としては、特許文献1～5を挙げることができる。特許文献1、2では乳化剤により強制乳化されたポリ乳酸水分散体が用いられている。特許文献3に示される水系ポリ乳酸は、同じく乳化剤を用いて強制乳化させているが、親水性基を樹脂中に導入しても良いと示されており、中でも乳化性良好である点から、5-スルホイソフタル酸のナトリウム塩、または5-スルホイソフタル酸ジメチルのナトリウム塩が好ましいとされている。特許文献4ではポリ乳酸セグメントとスルホン酸金属塩基含有セグメントを分子中に有する共重合ポリウレタンが示されており、乳化剤を添加しなくても安定な水系エマルジョンを形成することのできる自己乳化機能を有することが示されている。また特許文献5では、水酸基を有する乳酸系ポリマーを多価カルボン酸もしくはその酸無水物と反応させ乳酸系ポリマーを有機溶媒に溶解し、塩基、水を添加し転相乳化させて自己水分散性粒子を製造する製法が示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2008-013657号公報
特許文献2：特開2008-013658号公報
特許文献3：特開2003-277595号公報
特許文献4：特開2010-174170号公報
特許文献5：特開2000-007789号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0006] 前記背景技術について、本発明者らが検討したところ、以下のような課題があることが判明した。すなわち、特許文献1、2、3に開示されている発明においては、ポリ乳酸樹脂水分散体を作製する際に乳化剤を使用している

ので、バインダー成分として使用する場合、乳化剤が樹脂と被着体の界面に残存し接着性を低減するといった課題がある。また特許文献4に開示されている発明においては、乳化剤を使用することなく安定した水分散が得られており、バインダー成分として使用した場合、高い接着性を示すものの、水分散体の製造工程で脱溶剤操作を行っており、揮発性有機溶剤排出抑制の観点では改善の余地がある。また特許文献5に開示されている発明においても、水分散体の製造工程で脱溶剤操作を行っており、揮発性有機溶剤排出抑制の観点では改善の余地がある。

[0007] 本発明は、かかる従来技術の課題を背景になされたものである。すなわち、本発明が解決しようとする課題は、乳化剤、有機溶剤を使用することなく水系エマルジョンを形成することのできる自己乳化機能を有し、なおかつバイオマス度が高いポリ乳酸系ポリエステル樹脂、これを含有する水分散体樹脂組成物、水性接着剤組成物、水性インキ、水性接着剤／水性インキによって形成される積層体、包装材料、及び水分散体の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは鋭意検討した結果、以下に示す手段により、上記課題を解決できることを見出し、本発明に到達した。すなわち、本発明は、以下の構成からなる。

<1> 下記一般式(1)で示される化学構造からなり、酸価が300～2,500eq/10⁶g、数平均分子量が2,000～50,000、乳酸含有率が40重量%以上であるポリ乳酸系ポリエステル樹脂。



但し、Zはr価の有機基、Yは $-CH(CH_3)-$ 、または $-CH(CH_3)-$ と炭素数2～10の直鎖または分岐アルキレン基との混合物、Xはカルボキシル基を2個以上有する多塩基酸の残基または水素であり、X、Y、Zは単一種からなるものでも複数種の混合物であってもよい。p、q、rは0または正の整数であり、pの平均値は0.5以上、qの平均値は5以上、rの

平均値は3以上15以下である。

<2> 前記一般式(1)における $-(CO-Y-O)_q-$ が、D-乳酸残基と6-ヒドロキシカプロン酸残基のいずれか一方または双方とL-乳酸残基とから主としてなるランダム共重合体であり、 $-(CO-Y-O)_q-$ に占めるL-乳酸残基の含有率が90重量%以下であることを特徴とする<1>に記載のポリ乳酸系ポリエステル樹脂。

<3> 前記一般式(1)におけるZが、r個以上の水酸基を有する多価アルコールの残基であることを特徴とする、<1>または<2>に記載のポリ乳酸系ポリエステル樹脂。

<4> 前記一般式(1)におけるZが、ポリグリセリンの残基及び／またはソルビトールの残基であることを特徴とする<1>～<3>いずれかに記載のポリ乳酸系ポリエステル樹脂。

<5> 前記一般式(1)におけるXが、無水トリメリット酸、無水コハク酸、および無水マレイン酸から選ばれるいずれか1種または2種以上の残基であることを特徴とする<1>～<4>いずれかに記載のポリ乳酸系ポリエステル樹脂。

<6> <1>～<5>いずれかに記載のポリ乳酸系ポリエステル樹脂と塩基性化合物と水とを含有するポリ乳酸系ポリエステル樹脂水分散体。

<7> 界面活性剤を含有しないことを特徴とする<6>に記載のポリ乳酸系ポリエステル樹脂水分散体。

<8> 有機溶剤を含有しないことを特徴とする<6>または<7>に記載のポリ乳酸系ポリエステル樹脂水分散体。

<9> <1>～<5>いずれかに記載のポリ乳酸系ポリエステル樹脂と塩基性化合物と水とを、界面活性剤および有機溶剤を加えることなく混合することによってポリ乳酸系ポリエステル樹脂水分散体を得る工程を有する、ポリ乳酸系ポリエステル樹脂水分散体の製造方法。

<10> <1>～<5>いずれかに記載のポリ乳酸系ポリエステル樹脂とカルボキシル基に対して反応性を有する硬化剤とを含有する水性樹脂組

成物。

< 1 1 > 前記硬化剤が多価エポキシ化合物、オキサゾリン樹脂、カルボジイミド樹脂および多価金属塩からなる群から選ばれる 1 種または 2 種以上であることを特徴とする< 1 0 >記載の水性樹脂組成物。

< 1 2 > < 1 0 >または< 1 1 >の水性樹脂組成物からなる水性接着剤。

< 1 3 > < 1 0 >または< 1 1 >の水性樹脂組成物からなる水性塗料。

< 1 4 > < 1 0 >または< 1 1 >の水性樹脂組成物と色材とからなる水性インキ。

< 1 5 > < 1 >～< 5 >いずれかに記載のポリ乳酸系ポリエステル樹脂からなる層（A 層）とフィルム、シート、織布、不織布および紙からなる群から選ばれる層（B 層）とからなる積層体。

< 1 6 > 前記 B 層がバイオマス由来物質及び／またはバイオマス由来物質の化学改質物質から主としてなるものであることを特徴とする< 1 5 >に記載の積層体。

< 1 7 > < 1 5 >または< 1 6 >に記載の積層体を構成要素として有する包装材料。

< 1 8 > < 1 0 >または< 1 1 >の水性樹脂組成物からなる徐放性生分解性被覆剤。

< 1 9 > < 1 8 >に記載の生分解性被覆剤によって、被被覆成分を被覆した徐放性生分解性被覆体。

< 2 0 > 前記被被覆成分が、殺虫、除草、除菌、防黴、生物誘引および生物忌避のいずれか 1 種以上の機能を有するものである< 1 9 >に記載の徐放性生分解性被覆体。

< 2 1 > 前記被被覆成分が、生物に対する生理活性、生長促進および栄養補給のいずれか 1 種以上の機能を有するものである< 1 9 >に記載の徐放性生分解性被覆体。

発明の効果

[0009] 本発明のポリ乳酸系ポリエステル樹脂はポリ乳酸セグメントを高濃度で含むので、バイオマス度が高く、なおかつ生分解性に優れる。また、本発明のポリ乳酸系ポリエステル樹脂は、分子鎖中に高濃度のカルボキシル基を有するので、乳化剤および有機溶剤を使用することなしに塩基性化合物の水溶液と攪拌するだけで容易に水分散体を形成させることができる優れた水分散性を発揮する。また、本発明のポリ乳酸系ポリエステル樹脂水分散体は、乳化剤を使用することなく調製できるので、接着性に優れる。さらに、本発明のポリ乳酸系ポリエステル樹脂水分散体にカルボキシル基に対して反応性を有する硬化剤を配合することにより、接着性および耐水性に優れる接着層やインキを容易に得ることができる。また各種バイオマス素材と本発明の接着剤および／またはインキを組み合わせることにより、バイオマス度の高い積層体を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明のポリ乳酸系ポリエステル樹脂は、下記一般式（１）で示される化学構造からなり、酸価が $300 \sim 2,500 \text{ eq/10}^6 \text{ g}$ 、数平均分子量が $2,000 \sim 50,000$ 、乳酸含有率が40重量%以上であるポリ乳酸系ポリエステル樹脂である。



但し、Zはr価の有機基、Yは $-CH(CH_3)-$ 、または $-CH(CH_3)-$ と炭素数2～10の直鎖または分岐アルキレン基との混合物、Xはカルボキシル基を2個以上有する多塩基酸の残基または水素であり、X、Y、Zは単一種からなるものでも複数種の混合物であってもよい。p、q、rは0または正の整数であり、pの平均値は0.5以上、qの平均値は5以上、rの平均値は3以上15以下である。

[0011] 本発明のポリ乳酸系ポリエステル樹脂の酸価は、 300 eq/ton 以上 2500 eq/ton 以下であり、好ましくは 400 eq/ton 以上 2300 eq/ton 以下、より好ましくは 500 eq/ton 以上 2100 eq/ton 以下である。本発明のポリ乳酸系ポリエステル樹脂の酸価は、主に分

子鎖末端に含まれる多数のカルボキシル基に由来するものであり、別途有機溶剤および乳化剤を添加しなくても水分散体を形成することができるとの性質（以下、自己乳化性と称することがある）を発現し、また、粒子系の小さなエマルジョン粒子を形成することができるとの効果を発揮する。樹脂酸価が低すぎると樹脂に自己乳化性を発揮させることができず、また、この樹脂を用いた硬化塗膜の硬化性が低くなる傾向にある。一方、樹脂酸価を高くすることにより水分散性が高くなる傾向にあるが、酸価が $2500 \text{ eq} / \text{ton}$ よりも大きくなると、樹脂の吸水性が高くなり固形樹脂の状態でも加水分解を受けやすく保存安定性が悪くなる傾向にある。またこの樹脂を用いた硬化塗膜の耐水性も悪くなる傾向にある。

[0012] 本発明のポリ乳酸系ポリエステル樹脂の数平均分子量は、2,000以上50,000以下であることが好ましく、より好ましくは3,000以上45,000以下、更に好ましくは4,000以上40,000以下である。数平均分子量が低すぎると、樹脂の凝集力が小さくなり接着性が不良になる傾向にある。一方、数平均分子量が高すぎると、逆に樹脂の凝集力が大きくなり、水分散性が不良になる傾向にある。このため、一旦溶剤に溶解し水系に相転移させる方法では高濃度の水分散体の調製が可能であっても、塩基化合物および水のみとの混合で水分散体を調製する場合にはごく低濃度の水分散体しか得ることができないことが多い。また、塩基化合物および水のみとの混合で水分散体を調整すると、粒子径が粗大となる傾向にあり、製造後直ちに沈殿してしまう傾向にある。

[0013] 本発明のポリ乳酸系ポリエステル樹脂の乳酸含量は40重量%以上であることが好ましく、より好ましくは50重量%以上、更に好ましくは60重量%以上である。40重量%未満では、バイオマス度が低く、二酸化炭素排出削減効果の大きな環境に対する負荷の低い材料とは言い難い。

[0014] 本発明のポリ乳酸系ポリエステル樹脂は、例えば、水酸基を3個以上有する多価アルコールにエチレンオキサイドを付加させた構造を有する化合物を開始剤として、ラクチド等の乳酸を構成成分として有する環状化合物を開環

付加重合させ、次いで末端水酸基に多塩基酸を反応させて分子末端に酸価を導入することにより、製造することができる。また、本発明のポリ乳酸系ポリエステル樹脂は、グリコール酸等の乳酸以外のヒドロキシカルボン酸を構成成分とする環状化合物および ϵ -カプロラクトン等のラクトン類から選ばれる1種または2種以上の混合物とラクチド等の乳酸を構成成分として有する環状化合物とを、水酸基を3個以上有する多価アルコールにエチレンオキサイドを付加させた構造を有する化合物を開始剤として開環付加重合させ、次いで末端水酸基に多塩基酸を反応させて分子末端に酸価を導入することによっても、製造することができる。

[0015] 前記開始剤として用いる水酸基を3個以上有する多価アルコールにエチレンオキサイドを付加させた構造を有する化合物は、水酸基を3個以上有する多価アルコールの水酸基の少なくとも一部がエチレンオキサイド付加された化学構造を有する化合物であり、さらに好ましくは水酸基を4個以上有する多価アルコールの水酸基の半数以上がエチレンオキサイド付加された化学構造を有する化合物である。開始剤中に含まれる水酸基が多くなると、多分岐骨格を形成しやすくなるため少量の開始剤で分子量を上げることができ、また酸付加により多量の酸価を導入することができるので、樹脂強度と水分散性を兼備することが容易となり好ましい。ここで、エチレンオキサイドを付加される、水酸基を3個有する多価アルコールの例としては、トリメチロールプロパン、グリセリン等を挙げることができる。また、エチレンオキサイドを付加される、水酸基を4個以上有する多価アルコールの例としては、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ポリグリセリン、キシリトール、ソルビトール、グルコース、フルクトース、マンノース等を挙げることができる。これらのうち、ポリグリセリン、キシリトール、ソルビトールは多数の水酸基を持つため、好ましい。

[0016] 1級水酸基と2級水酸基を有する多価アルコールを開始剤としてヒドロキシ酸からなる環状化合物の開環付加重合反応を行うと、2級水酸基の反応性は1級水酸基に比べてかなり低いため、1級水酸基への付加反応が主として

起こり、2級水酸基への付加反応はあまり起こらない傾向にある。このため、2級水酸基を開始点とする分岐構造は生じにくく、分子量を上げる効果並びに酸価を導入する効果はあまり高くない。一方、1級水酸基と2級水酸基を有する多価アルコールにあらかじめエチレンオキサイド付加を行ない、これを開始剤として用いると、分岐骨格が生じやすく、分子量を上げる効果並びに酸価を導入する効果が高くなる、との効果を発揮する。エチレンオキサイド付加反応においては1級水酸基と2級水酸基の選択性は比較的低いので1級水酸基のみならず2級水酸基の一部または全部にエチレンオキサイド付加が起こり、その結果として2級水酸基の一部または全部が $-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p-\text{H}$ に置換され末端水酸基が1級水酸基になるからである。2級水酸基のすべてにエチレンオキサイド付加した開始剤を使用すると、より分岐骨格を導入しやすく、また分子量を上げる効果並びに酸価を導入する効果が高く、好ましい。

[0017] 本発明のポリ乳酸系ポリエステル樹脂において、前記 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p-$ における p は0または正の整数であり、 p の平均値は0.5以上である。 p の平均値が0.5を下回ると、 p が0であるセグメント、すなわちエチレンオキサイドが付加されていないセグメントが増えるため、開始剤中の2級水酸基の比率が高くなる場合があり、その場合、分岐構造が生じにくくなる。そのため、樹脂中の末端基濃度が低くなり、水分散性が不良となる傾向にある。また、硬化剤を配合して使用する場合には樹脂中の末端基濃度が低くなるため硬化剤との反応性が低下し十分な三次元架橋構造を得ることができず接着性が不良となる傾向にある。一方、 p の平均値は10以下であることが好ましい。 p の平均値が高すぎると、相対的に樹脂中の乳酸含有量が減じるためバイオマス度が下る傾向にある。

[0018] 本発明のポリ乳酸系ポリエステル樹脂において、前記 Y は $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、または $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ と炭素数2～10の直鎖または分岐アルキレン基との混合物である。前記 $-(\text{CO}-Y-\text{O})_q-$ は、ラクチド類またはラクチド類とラクトン類の混合物を、ポリオールを開始剤として開環付加重合す

ることによって、容易に得ることができる。ラクチド類としては、例えば、ラクチド（乳酸の環状二量体）、グリコリド（グリコール酸の環状二量体）等を用いることができる。また、ラクトン類としては、例えば、 β -プロピオンラクトン、 β -ブチロラクトン、ピバロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等を用いることができる。またこれらの化合物は、必ずしも単独で用いる必要はなく、複数種類を共重合することができる。なかでも、生分解性に優れ、かつ重合が容易な ϵ -カプロラクトンおよびラクチドの使用が好ましい。

[0019] 本発明のポリ乳酸系ポリエステル樹脂において、前記 $-(CO-Y-O)_q-$ における q は0または正の整数であり、 q の平均値は5以上、より好ましくは7以上、更に好ましくは10以上である。 q の平均値が低すぎると、必然的に得られるポリ乳酸系ポリエステル樹脂の分子量が低いものとなり、樹脂の凝集力が小さくなり接着性が不良になる傾向にある。一方、 q の平均値は50以下であることが好ましい。 q の平均値が高すぎると、樹脂の数平均分子量が大きくなり、樹脂の凝集力が大きくなるとともに、相対的に樹脂中に含まれる X の濃度が小さくなるため樹脂酸価が小さくなり、水分散性が不良になる可能性がある。

[0020] 本発明のポリ乳酸系ポリエステル樹脂において、前記 $-(O-(CH_2CH_2O)_p-(CO-Y-O)_q-X)_r-$ における r は0または正の整数であり、 r の平均値は3以上15以下、より好ましくは3.5以上14以下、更に好ましくは4以上13以下である。 r の平均値が低すぎると、ポリマーの末端基の数が少なく酸付加で導入できる酸価が小さいため、樹脂の分子量が高い場合には水分散性が劣り、水分散性が確保できる程度に樹脂の分子量を下げると樹脂の強度が実用に耐えなくなる。また r の平均値が15以上であると、末端酸付加の際に架橋反応が起こりゲル化を起こす可能性がある。

[0021] 本発明のポリ乳酸系ポリエステル樹脂において、前記 $-(CO-Y-O)_q-$ はD-乳酸残基と6-ヒドロキシカプロン酸残基のいずれか一方または双方とL-乳酸残基とから主としてなるランダム共重合体であることが好まし

い。また、 $-(CO-Y-O)_q-$ に占めるL-乳酸残基の含有率は90重量%以下であることが好ましく、より好ましくは85重量%以下、更に好ましくは80重量%以下である。L-乳酸含有率が高すぎると、結晶性が顕著に現われるため、水分散性が不良になる傾向にある。またL-乳酸含量が90重量%を超えると、接着剤として使用する場合、時間経過とともに結晶化が進み接着強度の著しい低下が見られる場合がある。

[0022] 本発明のポリ乳酸系ポリエステル樹脂において、前記 $-(CO-Y-O)_q-$ は、典型的には、D-ラクチドと ϵ -カプロラク톤のいずれか一方または双方とL-ラクチドの開環付加重合によって得られるランダム共重合体から主としてなり、さらに他の成分が共重合されていても良い。D-ラクチドと ϵ -カプロラク톤のいずれか一方または双方とL-ラクチドとから主としてなるランダム共重合体は、たとえば、従来公知の開環重合触媒の存在下あるいは不存在下に、ポリオールを開始剤として、D-ラクチドと ϵ -カプロラク톤のいずれか一方または双方とL-ラクチドを加熱攪拌することにより、得ることができる。

[0023] 本発明のポリ乳酸系ポリエステル樹脂において、前記Xはカルボキシル基を2個以上含む多塩基酸の残基または水素である。前記多塩基酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸およびその酸無水物、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸およびその酸無水物、マレイン酸、フマル酸、テルペンマレイン酸付加体等の不飽和ジカルボン酸およびその酸無水物、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、1,2-シクロヘキセンジカルボン酸、などの脂環族ジカルボン酸およびその酸無水物、トリメリット酸、メチルシクロヘキセントリカルボン酸、などの3価以上のカルボン酸およびその酸無水物を挙げることができる。これらのうち、無水トリメリット酸は付加反応で容易に反応させることができ、かつ1分子あたりカルボキシル基を2個導入できるので、多量の酸価の導

入が可能であり、水分散化に有利であるので好ましい。またバイオマス原料である無水コハク酸も、反応が容易であり、高いバイオマス度を維持できることから好ましい。

[0024] また、前記多塩基酸として、無水ピロメリット酸（PMDA）、オキシジフタル酸二無水物（ODPA）、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（BTDA）、3, 3', 4, 4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物（BPDA）、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート（TMEG）、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物（DSDA）、4, 4'-(ヘキサフロロイソプロピリデン)ジフタル酸二無水物（6FDA）、2, 2'-ビス[(ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物（BSAA）、グリセリントリスアンヒドロトリ

メリテート等の酸二無水物も使用することができる。これらの化合物を用いると鎖延長効果により、分子量を上げることが可能であり、樹脂強度向上の観点から好ましい。特に、比較的低温で付加反応が可能で、凝集力が少なく水分散性の良好な、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート（TMEG）の使用が特に好ましい。

[0025] 本発明のポリ乳酸系ポリエステル樹脂は、例えば、水酸基を3個以上含むポリオールを開始剤として、ラクチド、ε-カプロンラク톤を開環付加重合させた後に、末端水酸基に多塩基酸無水物を付加反応させ、製造することができる。より具体的には、水酸基を3個以上含むポリオール、ラクチド、ε-カプロンラク톤、触媒を一括して仕込み、150℃以上に昇温させ1時間～3時間重合させ、さらに多塩基酸無水物を加えて1時間～2時間反応させることにより、本発明のポリ乳酸系ポリエステル樹脂を得ることができる。多塩基酸無水物が重合系中に含まれる水との反応によって開環しないように、各原料はあらかじめ真空乾燥等を行なって含水率を下げてから使用することが好ましい。また重合中の水分の影響を避けるため、真空中、または不活性ガス雰囲気下で重合を行うことが好ましい。重合温度はポリ乳酸の熱

安定性を勘案すると180℃以下で行うのが好ましい。また、従来公知の酸付加触媒を使用することにより、重合速度を上げることができる。例えば、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン等のアミン類；テトラメチルアンモニウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド等の四級アンモニウム塩；2-エチル-4-イミダゾール等のイミダゾール類；4-ジメチルアミノピリジン等のピリジン類；トリフェニルホスフィン等のホスフィン類；テトラフェニルホスホニウムブロマイド等のホスホニウム塩；p-トルエンスルホン酸ナトリウム等のスルホニウム塩；p-トルエンスルホン酸等のスルホン酸類；オクチル酸亜鉛等の有機金属塩等が挙げられるが、より好ましくは、アミン類、ピリジン類、ホスフィン類であり、特に4-ジメチルアミノピリジンを用いると重合速度を高くすることができる。

[0026] 本発明のポリ乳酸系ポリエステル樹脂を重合する際には、各種の酸化防止剤を添加することが有効である。重合温度が高い場合や重合時間が長い場合には、ポリ乳酸セグメントは耐熱性が低いため酸化劣化を受け、着色することがある。また、ポリエーテル等耐熱性の低いセグメントが共重合されるとさらに酸化劣化を受けやすくなる場合があり、このような場合、酸化防止剤の添加が特に有効である。酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、ニトロ化合物系酸化防止剤、無機化合物系酸化防止剤など公知のものが例示できる。比較的耐熱性の高いフェノール系酸化防止剤が好ましく、樹脂に対して0.05重量%以上0.5重量%以下の添加が好ましい。

[0027] 本発明のポリ乳酸系ポリエステル樹脂は水分散性が良好なため、塩基性化合物の存在下、温水中で容易に水分散することができる。水分散体製造時の液温は30℃以上85℃以下が好ましく、より好ましくは40℃以上80℃以下であり、さらに好ましくは45℃以上75℃以下である。水温が低くても分散は進行するが、時間が掛かってしまう。水温の高い方が分散は早くなるが、水温が高すぎると、ポリ乳酸セグメントの加水分解速度が高くなる傾向にあり、本発明のポリ乳酸系ポリエステル樹脂の分子量が低下する傾向に

ある。

[0028] 本発明のポリ乳酸系ポリエステル樹脂水分散体の製造方法において使用される塩基性化合物としては、アンモニア、有機アミン化合物、無機塩基性化合物等が上げられる。

[0029] 前記有機アミン化合物の具体例を挙げると、トリエチルアミン、イソプロピルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、*sec*-ブチルアミン等のアルキルアミン類、3-エトキシプロピルアミン、プロピルアミン、3-メトキシプロピルアミン等のアルコキシアミン類、N, N-ジエチルエタノールアミン、N, N-ジメチルエタノールアミン、アミノエタノールアミン、N-メチル-N, N-ジエタノールアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類、モルホリン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン等のモルホリン類である。これらの有機アミン化合物のうち、親水性の高いアルカノールアミン類、特にトリエタノールアミンを使用すると水分散性を向上させることができる。

[0030] 前記無機塩基性化合物の具体例を挙げると、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリ金属の炭酸塩、炭酸水素塩、及び炭酸アンモニウム等を使用することができる。多価金属の塩基性化合物は、本発明のポリ乳酸系ポリエステル樹脂中に含まれる複数のカルボキシル基と水に難溶性の塩を生成し、分散性を悪化させる可能性があるので、使用する場合は少量に限定することが好ましい。

[0031] 前記塩基性化合物は、本発明のポリ乳酸系ポリエステル樹脂が有するカルボキシル基の少なくとも一部を中和し得る量を必要とし、具体的には本発明のポリ乳酸系ポリエステル樹脂の酸価に対して0.5当量～1.0当量を添加することが望ましい。また、本発明のポリ乳酸系ポリエステル樹脂の酸価に対して1.0当量未満の塩基性化合物を用いて水分散体を形成した後、前記塩基性化合物を追加添加して、最終的な塩基性化合物の添加量を酸価に対して0.5当量～1.0当量としても良い。このとき、水分散体のpHは6

、5～7.0に調整することが、ポリ乳酸セグメントの加水分解を抑制する観点で、好ましい。塩基性化合物の添加比率が低すぎると水分散性が低くなる傾向にあり、高すぎると水分散体のpHが高くなりポリ乳酸系ポリエステル樹脂が加水分解を起こす可能性がある。

[0032] 本発明のポリ乳酸系ポリエステル樹脂の水分散体を製造するためには、乳化剤や有機溶剤を使用する必要はないが、必ずしも使用を排除するものでもない。各種ノニオン性乳化剤やアニオン性乳化剤の使用により、水分散体のさらなる安定化を図ることが可能となる場合がある。また、あらかじめ本発明のポリ乳酸系ポリエステル樹脂を適当な有機溶剤に溶解したのち相転移させることにより、より安定な水分散体を得ることができる場合がある。

[0033] 本発明のポリ乳酸系ポリエステル樹脂水分散体を接着剤として使用することができる。この際、カルボキシル基と反応する硬化剤を加えると、より接着力の高い接着剤を得ることができる。前記硬化剤としては、メラミン系、ベンゾグアナミン系等のアミノ樹脂、多価イソシアネート化合物、多価オキサゾリン化合物、多価エポキシ化合物、フェノール樹脂などの各種の硬化剤を使用することができる。特に、多価エポキシ化合物、多価オキサゾリン化合物はカルボキシル基との反応性が高く、低温での硬化が可能となり、また高い接着力を得ることができ、好ましい。また多価金属塩も硬化剤として使用することができる。

[0034] これらの硬化剤を使用する場合、その含有量は本発明のポリ乳酸系ポリエステル樹脂100質量部に対し、5～50質量部であることが好ましい。硬化剤の配合量が5質量部を下回ると硬化性が不足する傾向にあり、50質量部を超えると塗膜が硬くなりすぎる傾向にある。

[0035] 本発明の水性接着剤の硬化剤として適切なエポキシ化合物としては、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂、アミノ基含有エポキシ樹脂、共重合型エポキシ樹脂等を挙げることができる。ノボラック型エポキシ樹脂の例としては、フェノール、クレゾール、アルキルフェノールなどのフェノール類とホルムアルデ

ヒドとを酸性触媒下で反応させて得られるノボラック類に、エピクロルヒドリン及び／又はメチルエピクロルヒドリンを反応させて得られるものを挙げることができる。ビスフェノール型エポキシ樹脂の例としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなどのビスフェノール類にエピクロルヒドリン及び／又はメチルエピクロルヒドリンを反応させて得られるものや、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルと前記ビスフェノール類の縮合物にエピクロルヒドリン及び／又はメチルエピクロルヒドリンを反応させて得られるものを挙げることができる。トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂の例としては、トリスフェノールメタン、トリスクレゾールメタン等とエピクロルヒドリン及び／又はメチルエピクロルヒドリンとを反応させて得られるものを挙げることができる。アミノ基含有エポキシ樹脂の例としては、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルパラアミノフェノール、テトラグリシジルビスアミノメチルシクロヘキサノン、N, N, N', N' -テトラグリシジルーm-キシレンジアミン等のグリシジルアミン系を挙げることができる。共重合型エポキシ樹脂の例としては、グリシジルメタクリレートとスチレンの共重合体、グリシジルメタクリレートとスチレンとメチルメタクリレートの共重合体、あるいは、グリシジルメタクリレートとシクロヘキシルマレイミドなどとの共重合体等を挙げることができる。

[0036] 本発明のポリ乳酸系ポリエステル樹脂水分散体は乳化効果を持つため、水に溶けないエポキシ化合物も硬化剤として使用することができるが、水溶性エポキシ樹脂の方が使用しやすく好ましい。水溶性エポキシ樹脂の例としては、ポリエチレングリコール、グリセリン及びその誘導体、ソルビトール等の水溶性化合物の水酸基の一部をグリシジル基にしたものを挙げることができる。市販の水溶性エポキシ樹脂としては、阪本薬品工業（株）製のSR-EGM、SR-8EG、SR-GLG、SR-SEP、ナガセケミテックス（株）製のデナコールEX-614、EX-512、EX-412等を挙げることができる。

。

[0037] 本発明の水性接着剤の硬化剤として適切なオキサゾリン化合物としては、市販のオキサゾリン化合物を使用することができ、日本触媒製エポクロスWS-500、WS-700、エポクロスK-2010E、エポクロスK-2020E等を使用することができる。

[0038] 本発明の水性接着剤の硬化剤として適切なカルボジイミド化合物としては、市販のカルボジイミド化合物を使用することができ、日清紡製カルボジライトV-02、V-04等を使用することができる。

[0039] 本発明の水性接着剤の硬化剤として適切な多価金属塩としては、カルシウム塩、亜鉛塩、アルミニウム塩等を使用することができるが、特に塩化カルシウム、炭酸亜鉛アンモニウムが好ましい。

[0040] 本発明の水性接着剤の硬化剤として適切なフェノール樹脂としては、たとえばアルキル化フェノール類および／またはクレゾール類とホルムアルデヒドとの縮合物を挙げることができる。具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等のアルキル基でアルキル化されたアルキル化フェノール、p-tert-アミルフェノール、4,4'-sec-ブチリデンフェノール、p-tert-ブチルフェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、p-シクロヘキシルフェノール、4,4'-イソプロピリデンフェノール、p-ノニルフェノール、p-オクチルフェノール、3-ペンタデシルフェノール、フェノール、フェニルo-クレゾール、p-フェニルフェノール、キシレノールなどとホルムアルデヒドとの縮合物を挙げることができる。

[0041] 本発明の水性接着剤の硬化剤として適切なアミノ樹脂としては、例えば尿素、メラミン、ベンゾグアナミンなどのホルムアルデヒド付加物、さらにこれらの化合物を炭素原子数が1～6のアルコールによりアルコキシ化したアルキルエーテル化合物を挙げることができる。具体的にはメトキシ化メチロール尿素、メトキシ化メチロール-N,N-エチレン尿素、メトキシ化メチロールジシアンジアミド、メトキシ化メチロールメラミン、メトキシ化メチロールベンゾグアナミン、ブトキシ化メチロールメラミン、ブトキシ化メチロ

ールベンゾグアナミンなどが挙げられるが、好ましくはメトキシ化メチロールメラミン、ブトキシ化メチロールメラミンおよびメチロール化ベンゾグアナミンであり、それぞれ単独または併用して使用することができる。

[0042] 本発明の水性接着剤の硬化剤として適切なイソシアネート化合物としては、低分子化合物、高分子化合物のいずれでもよい。低分子化合物としては、たとえば、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の脂肪族イソシアネート化合物、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族イソシアネート化合物、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の脂環族イソシアネートを挙げることができる。また、これらのイソシアネート化合物の3量体等を挙げることができる。また高分子化合物としては、複数の活性水素を有する化合物と前記低分子ポリイソシアネート化合物の過剰量とを反応させて得られる末端イソシアネート基含有化合物を挙げることができる。複数の活性水素を有する化合物としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ソルビトール等の多価アルコール類、エチレンジアミン等の多価アミン類、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の水酸基とアミノ基を有する化合物、ポリエステルポリオール類、ポリエーテルポリオール類、ポリアミド類等の活性水素含有ポリマーを挙げることができる。

[0043] 前記イソシアネート化合物はブロック化イソシアネートであってもよい。イソシアネートブロック化剤としては、例えばフェノール、チオフェノール、メチルチオフェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシノール、ニトロフェノール、クロロフェノール等のフェノール類、アセトキシム、メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシムなどのオキシム類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類、エチレングリコールヒドリン、1,3-ジクロロ-2-プロパノールなどのハロゲン置換アルコール類、*t*-ブタノール、*t*-ペンタノールなどの第3級アルコール類、 ε -

カプロラクタム、 δ -バレロラクタム、 γ -ブチロラクタム、 β -プロピルラクタムなどのラクタム類が挙げられ、その他にも芳香族アミン類、イミド類、アセチルアセトン、アセト酢酸エステル、マロン酸エチルエステルなどの活性メチレン化合物、メルカプタン類、イミン類、尿素類、ジアリール化合物類重亜硫酸ソーダなども挙げられる。ブロック化イソシアネートは上記イソシアネート化合物とイソシアネート化合物とイソシアネートブロック化剤とを従来公知の適宜の方法より付加反応させて得られる。

[0044] 本発明のポリ乳酸系ポリエステル樹脂水分散体に、色材を配合することにより水性インキを得ることができ、さらにカルボキシル基に対して反応性を有する硬化剤を配合することによりインキの耐水性を向上させることができる。色材としては、公知の顔料、染料を配合することができる。本発明のポリ乳酸系ポリエステル樹脂は、ポリエステル樹脂の酸価が大きいので各種顔料の分散性が大きく、高濃度の水性インキの作製が可能である。硬化剤としては、接着剤用途で例示したしたものを使用することができる。

[0045] 本発明のポリ乳酸系ポリエステル樹脂水分散体に、各種顔料、塗料に一般的に使用される添加剤を配合することにより水性塗料を得ることができ、さらにカルボキシル基に対して反応性を有する硬化剤を配合することにより塗装膜の耐水性を向上させることができる。顔料としては、公知の有機／無機の着色顔料、炭酸カルシウム、タルク等の体質顔料、鉛丹、亜酸化鉛等の防錆顔料、アルミニウム粉、硫化亜鉛（蛍光顔料）等の各種機能性顔料を配合することができる。また、添加剤としては、可塑剤、分散剤、沈降防止剤、乳化剤、増粘剤、消泡剤、防カビ剤、防腐剤、皮張り防止剤、たれ防止剤、つや消し剤、帯電防止剤、導電剤、難燃剤等を配合することができる。本発明のポリ乳酸系ポリエステル樹脂は、ポリエステル樹脂の酸価が大きいので各種顔料の分散性が大きく、高濃度の水性塗料の作製が可能である。硬化剤としては、接着剤用途で例示したしたものを使用することができる。

[0046] 本発明の水分散体、接着剤、インキ、及び塗料は、各種増粘剤を配合することにより、作業性に適した粘性、粘度に調整することができる。増粘剤添

加による系の安定性から、メチルセルロース、ポリアルキレングリコール誘導体などのノニオン性のもの、ポリアクリル酸塩、アルギン酸塩などのアニオン性のものが好ましい。

[0047] 本発明の水分散体、接着剤、インキ、及び塗料は、各種表面張力調整剤を使用することにより、塗布性をさらに向上することができる。表面張力調整剤としては、たとえば、アクリル系、ビニル系、シリコーン系、フッ素系の表面張力調整剤などが例示され、特に制限されるものではないが、接着性を損ないにくいことから、上記中でもアクリル系、ビニル系の表面張力調整剤が好ましい。表面張力調整剤の添加量が過剰であると接着強度を損なう傾向にあるので、樹脂に対して、好ましくは1重量%以下、より好ましくは0.5重量%以下に添加量を制限すべきである。

[0048] 本発明により得られる水分散体は、水分散体の製造の際に、あるいは製造された水分散体に対して、表面平滑剤、消泡剤、酸化防止剤、分散剤、潤滑剤等の公知の添加剤を配合しても良い。

[0049] 本発明の水分散体、接着剤、インキ、及び塗料は、各種紫外線吸収剤、酸化防止剤、光安定剤を添加することにより、さらに耐光性、耐酸化性を向上させることができる。紫外線吸収効果、光安定効果をもつ化合物をポリエステル骨格に導入することで、耐光性は大幅に向上するが、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光安定剤のエマルジョン、及び水溶液を、ポリエステル樹脂水分散体に添加することによっても耐候性は向上する。紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、トリアジン系等各種有機系のもの、酸化亜鉛等無機系のもののいずれも使用可能である。また、酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール、フェノチアジン、ニッケル化合物等一般的にポリマー用のもの各種が使用可能である。光安定剤もポリマー用のもの各種が使用可能であるが、ヒンダードアミン系のものが有効である。

[0050] 本発明のポリ乳酸系ポリエステル樹脂からなる層（A層）とフィルム、シート、織布、不織布および紙からなる群から選ばれる層（B層）とを積層し、積層体とすることができる。前記積層体は、例えば、フィルム、シート、

織布、不織布および紙からなる群から選ばれる層（B層）に、本発明の水溶性接着剤および／または水性インキを塗布し乾燥させることにより容易に得ることができる。本発明の水溶性接着剤および水性インキは、各種原料からなるフィルム、シート、織布、不織布および紙と強い接着性を示すが、ポリ乳酸、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、セルロース、デンプン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩素化ポリオレフィン及びこれらの化学改質物質から作製されるフィルム、シートに対して特に高い接着力を示す。これらのうち、ポリ乳酸、セルロース、デンプン等のバイオマス原料からなるフィルム、シート及び紙と組み合わせれば、積層体全体のバイオマス度を極めて高くすることができる。また、本発明のポリ乳酸系ポリエステル樹脂水性接着剤および水性インキは、各種金属蒸着フィルムにも高い接着力を示すので、前記A層／金属蒸着層／B層の3層構造の積層体として用いることも有用である。金属蒸着層に使用する金属およびB層は特に限定されないが、特にアルミ蒸着フィルムと本発明のポリ乳酸系ポリエステル樹脂水性接着剤および水性インキとの接着力が大きい。本発明のポリ乳酸系ポリエステル樹脂水性接着剤および水性インキが、各種金属蒸着フィルムに対して高い接着力を示すのは、本発明のポリエステル樹脂の酸価が高いことの効果であると思われる。これらの積層体は、バイオマス度が高いので比較的短期間で使い捨てにされる材料、例えば包装材料としての使用に好適であり、特に食品包装材料として最適である。

[0051] 本発明のポリ乳酸系ポリエステル樹脂及びその水分散体を徐放性生分解性被覆剤として使用することができる。本発明のポリ乳酸樹脂は、適度な生分解速度を有するので、自然環境中に放置されると長期間にわたって徐々に生分解され、それに伴って被被覆成分を環境中に徐々に放出することができる。そのため、肥料、農薬、防衛剤、殺菌剤、生物忌避剤等の被被覆剤を本発明の生分解性被覆剤で被覆して形成した被覆体は、被被覆剤の持続放出性に優れる。また、本発明の生分解性被覆剤は、その好ましい実施態様において造膜性に優れる水分散体を形成することができ、塗膜の形態で用いることが

できる。

[0052] ＜徐放性生分解性被覆体＞

本発明における徐放性生分解性被覆体は、被被覆成分を本発明における徐放性生分解

性被覆剤によって被覆したものである。本発明の徐放性生分解性被覆体には、被被覆成分および本発明の徐放性生分解性被覆剤以外の成分が配合されていても良く、例えば、他の生分解性樹脂、非生分解性樹脂、加水分解促進剤、加水分解抑制剤、等が配合されていてもよい。また、徐放性生分解性被覆体とは、被被覆成分が徐放性生分解性被覆剤で被覆されているものを指すが、被被覆成分と同じ成分が被覆体の内部に存在するのみならず外表面にも付着しているものをも含む。

[0053] 本発明における徐放性生分解性被覆体は、土壌、河川湖沼および海洋等の表面及び内部等の自然環境中において、微生物等の生物により徐々に分解され、その過程で被被覆成分を長期間にわたって持続的に放出し続ける作用を示す。このため、適切な被被覆成分を選択することによって、徐放性農薬、緩効性肥料、持続性防汚塗料等として用いることができる。

[0054] ＜被被覆成分＞

本発明における被被覆成分は、自然環境中で徐放させることが望まれる成分であれば、とくに限定されない。本発明における被被覆成分の具体例としては、殺虫、除草、除菌、防黴、生物誘引および生物忌避等の生物の駆除作用が期待できる成分、生理活性物質や肥料等の生物に対する生長促進作用および／または栄養補給作用が期待できる成分等を挙げることができる。また、被被覆成分は、単一成分に限定されず複数成分からなるものであっても良い。

[0055] ＜徐放性生分解性被覆体の製造方法＞

本発明の徐放性生分解性被覆体の製造方法は特に限定されないが、本発明のポリ乳酸系ポリエステル樹脂の水分散体を経由して製造されることが好ましい。被被覆成分を水分散体に溶解または分散させ、ついで水分散体自体を

噴霧し水分を蒸散させて粒子状としたり、何らかの担体の共存下に噴霧し担体表面および／または担体内部に付着させたり、何らかの被着体に塗布し塗膜を形成させたりすることによって、容易に生分解性被覆体を得ることができ、好都合だからである。しかも、ポリ乳酸系生分解性樹脂が界面活性剤の添加なしに水分散体を形成することができる自己乳化性のものであると、生分解の過程で界面活性剤を環境中に放出することがなく、より環境負荷が少なくなり、より好ましい。また、有機溶剤を含有しないまたは有機溶剤の使用量が少ない水分散体であれば、被覆体の製造工程および被覆体の使用の両方の場面において、有機溶剤を環境中に放出することがないまたは少なく、より環境負荷が少なくなり、より好ましい。

実施例

[0056] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は、もとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、本発明の趣旨に適合し得る範囲で適宜変更を加えて実施することも可能であり、それらは、いずれも本発明の技術的範囲に含まれる。

[0057] なお、以下、特記のない場合、部は重量部を表す。また、本明細書中で採用した測定、評価方法は次の通りである。

[0058] <樹脂組成>

樹脂試料を、重クロロホルムまたは重ジメチルスルホキシドに溶解し、VARIAN社製 NMR 装置 400-MR を用いて、 ^1H -NMR 分析および ^{13}C -NMR 分析を行ってその積分比より、樹脂組成を求め、重量％で表示した。また、左記樹脂組成を元に、乳酸含有率（重量％）、 p 、 q 、 r を算出した。

[0059] <L-乳酸含有率>

樹脂試料の 5 g / 100 mL クロロホルム溶液を調製し、測定温度 25℃、測定光源波長 589 nm において比旋光度を測定し、 $[\alpha]_{\text{obs}}$ とした。また、上述の方法で求めた試料組成において、乳酸成分をすべて L-乳酸成分に置換した組成の樹脂を重合し、 $[\alpha]_{\text{obs}}$ と同様の方法により比旋

光度を測定し、 $[\alpha]_{100}$ とした。

$$OP [\%] = ABS ([\alpha]_{obs} / [\alpha]_{100}) * 100$$

OP = 100%の時、試料に含まれる乳酸はすべてL体であり、OP = 0%の時は、L体とD体の含有率は等しく各々50%であり、 $L\text{-乳酸} / (L\text{-乳酸} + D\text{-乳酸}) = 50 + [OP] / 2$ 、との関係が成立する。左記により、L-乳酸とD-乳酸の比率を算出し、別途上述の方法で求めた乳酸含有率を考慮して、L-乳酸含有率を算出した。

[0060] <数平均分子量>

樹脂試料を、樹脂濃度が0.5重量%程度となるようにテトラヒドロフランに溶解し、孔径0.5 μm のポリ四フッ化エチレン製メンブレンフィルターで濾過したものを測定用試料として、テトラヒドロフランを移動相とし、示差屈折計を検出器とするゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) により分子量を測定した。流速は1 mL/分、カラム温度は30℃とした。カラムには昭和電工製KF-802、804 L、806 Lを用いた。分子量標準には単分散ポリスチレンを使用した。

[0061] <酸価>

樹脂試料0.8 gを20 mLのN,N-ジメチルホルミアミドに溶解し、フェノールフタレインを指示薬存在下、0.1 Nのナトリウムメトキシドのメタノール溶液で滴定し、溶液が赤色に着色した点を中和点とし、樹脂10⁶ gあたりの当量 (当量/10⁶ g) に換算して表示した。

[0062] <保存安定性>

樹脂試料を50℃で10日間保存した後、数平均分子量を測定し、分子量変化を評価した。

(判定) ○ : 数平均分子量の変化が5%未満

△ : 数平均分子量の変化が5%以上10%未満

× : 数平均分子量の変化が10%以上

[0063] <水分散性の評価>

樹脂、塩基性化合物、水を所定量添加した後、温度を60℃に保ち、40

0 rpmで系を攪拌し、目視で水分散性を判定した。

(判定) ○：未分散物が全くなく樹脂が完全に分散する。

△：未分散物が存在する。

×：樹脂が全く分散しない。

[0064] <水分散体の平均粒子径>

水分散体試料の体積粒子径基準の算術平均径を、H O R I B A L B - 5 0 0を用いて測定し、水分散体の平均粒子径として採用した。但し、水分散性が△または×のものについては、平均粒子径の測定を行わず、「－」と表示した。

[0065] <水性接着剤の調製>

水分散体に対して、硬化剤として水溶性エポキシ樹脂S R - S E P（阪本薬品工業（株）製）を表3に記載の比率で配合し、水性接着剤を調整した。

[0066] <接着性評価用サンプルの調製>

厚さ25 μ mのP E Tフィルム（東洋紡績（株）製）のコロナ処理面に、乾燥後の厚みが5 μ mとなるように水性接着剤を塗布し、80℃×5分間乾燥した。その接着面に、別の厚さ25 μ mのP E Tフィルムのコロナ処理面を貼り合わせ、80℃で3 k g f / c m²の加圧下に30秒間プレスし、40℃で8時間熱処理して硬化させて、剥離強度評価用サンプルを得た（初期評価用）。

[0067] <接着性の評価>

剥離強度を測定し、接着性の評価とした。25℃において、引張速度300 mm / m i nで180°剥離試験を行ない、剥離強度を測定した。実用的性能から考慮すると2 N / c m以上が良好である。但し、水分散性が△または×のものについて、上澄み液部分を用いて水性接着剤を作製し、接着性評価用サンプル作製を試みたが、有効成分が少ないため、乾燥後厚みが5 μ となるように塗布が不可能であった。塗布可能量のみでサンプルを調整し剥離強度測定を行った所、剥離強度は0.1 / c m以下であり、正確な測定ができないと判断し、「－」と表示した。

[0068] <耐水性の評価>

前記接着性評価用サンプルを25℃の水中に5時間浸漬後、表面の水を十分に拭き取り、25℃において、引張速度300mm/minで180°剥離試験を行ない剥離強度を測定した。但し、水分散性が△または×のものについては、ほとんど接着性を示さなかったため、耐水性の測定を行わず、「ー」と表示した。

[0069] 以下、実施例中の本文及び表に示した化合物の略号はそれぞれ以下の化合物を示す。

P-GLY: ポリグリセリン#750 (数平均分子量750)

P-GLY-EO450: ポリグリセリンエチレンオキサイド付加物 (数平均分子量450)

P-GLY-EO750: ポリグリセリンエチレンオキサイド付加物 (数平均分子量750)

P-GLY-EO1000: ポリグリセリンエチレンオキサイド付加物 (数平均分子量1000)

SOR-EO270: ソルビトールエチレンオキサイド付加物 (数平均分子量270)

SOR-EO530: ソルビトールエチレンオキサイド付加物 (数平均分子量530)

SOR-EO710: ソルビトールエチレンオキサイド付加物 (数平均分子量710)

BPA-EO: ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物 (数平均分子量400)

L-LD: L-ラクチド

D-LD: D-ラクチド

CL: ε-カプロラクトン

TMA: 無水トリメリット酸

SC: 無水コハク酸

MA：無水マレイン酸

TEA：トリエチルアミン

TETA：トリエタノールアミン

AN：アンモニア水（28%）

NaHCO₃：炭酸水素ナトリウム

[0070] 実施例A-1

ポリ乳酸系ポリエステル樹脂No. 1の製造

温度計、攪拌機、リービッヒ冷却管を具備した500mlガラスフラスコにポリグリセリンエチレンオキサイド付加物（数平均分子量1000）8.7部、L-ラクチド74.4部、ε-カプロラクトン15.2部及び触媒としてオクチル酸錫0.028部を仕込み、60℃で30分窒素ガスを流通した。次いで60℃下に30分間減圧し、内容物を更に乾燥させた。再び窒素ガスを流通しつつ重合系を180℃に昇温し、180℃到達後3時間攪拌した。次いでリン酸0.018部を添加し、20分攪拌後、系を減圧し、未反応のラクチドおよびカプロラクトンを留去した。約20分後、未反応物の留出が収まった後、無水コハク酸5.5部を仕込み、180℃で2時間攪拌した後、内容物を取り出し冷却した。得られたポリ乳酸系ポリオールAの組成、数平均分子量、乳酸含有率等を表1に示した。

[0071] 実施例A-1～A-7、比較例A-8～A-15

ポリ乳酸系ポリエステル樹脂No. 2～15の製造

ポリ乳酸系ポリエステル樹脂No. 1と同様にして、但し、仕込み原料およびその比率を変更してポリ乳酸系ポリエステル樹脂No. 2～15を合成し、ポリ乳酸系ポリエステル樹脂No. 1と同様の評価を行った。評価結果を表1～表2に示した。

[0072]

[表1]

実施例		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7
樹脂No.		1	2	3	4	5	6	7
樹脂組成	P-GLY	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	P-GLY-EO450	0.0	0.0	13.7	0.0	0.0	0.0	0.0
	P-GLY-EO750	0.0	0.0	0.0	0.0	7.9	0.0	7.9
	P-GLY-EO1000	8.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	SOR-EO270	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	SOR-EO530	0.0	8.1	0.0	0.0	0.0	5.6	0.0
	SOR-EO710	0.0	0.0	0.0	1.8	0.0	0.0	0.0
	BPA-EO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	L-LD	73.0	52.2	43.2	57.8	70.2	72.0	67.3
	D-LD	0.0	0.0	0.0	7.2	0.0	0.0	16.8
	CL	14.4	17.4	36.0	28.9	13.9	14.2	0.0
	TMA	0.0	22.3	0.0	4.3	8.0	8.2	8.0
	SC	3.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	MA	0.0	0.0	10.0	0.0	0.0	0.0	0.0
樹脂物性	乳酸含有率(重量%)	73.0	75.0	43.2	65.0	70.2	72.0	84.1
	酸価(eq/ton)	389	2325	734	451	837	857	837
	数平均分子量	11,445	6,530	3,292	41,334	9,537	9,463	9,537
	pの平均値	5.0	1.3	1.5	2.0	3.3	2.0	3.3
	qの平均値	18.1	5.6	5.1	46.2	14.5	9.8	13.9
	rの平均値	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0
	$-(CO-Y-O)_q$ -に占める L-乳酸残基の含有率(重量%)	83.5	75.0	54.5	61.5	83.5	83.5	80.0
	保存安定性	○	○	○	○	○	○	○

[0073]

[表2]

比較例 樹脂No.	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12	A-13	A-14	A-15
	8	9	10	11	12	13	14	15
樹脂組成	P-GLY	0.0	0.0	0.0	6.4	0.0	0.0	0.0
	P-GLY-EO450	0.0	0.0	24.4	0.0	0.0	0.0	0.0
	P-GLY-EO750	6.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	7.6
	P-GLY-EO1000	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	SOR-EO270	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.7	0.0
	SOR-EO530	0.0	14.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	SOR-EO710	0.0	0.0	0.0	1.3	0.0	0.0	0.0
	BPA-EO	0.0	0.0	0.0	0.0	4.9	0.0	0.0
	L-LD	75.6	47.7	39.1	58.1	84.8	74.2	16.9
	D-LD	0.0	0.0	9.8	7.3	0.0	0.0	0.0
-X	CL	14.9	9.4	9.7	29.0	14.1	14.7	67.8
	TMA	0.0	28.6	0.0	4.4	8.2	5.8	7.6
	SC	2.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	MA	0.0	0.0	17.1	0.0	0.0	0.0	0.0
	乳酸含有率(重量%)	75.6	47.7	48.8	65.3	71.3	84.8	16.9
樹脂物性	酸価(eq/ton)	279	2979	1744	454	850	605	794
	数平均分子量	11,042	3,706	1,843	54,354	11,705	10,130	9,833
	pの平均値	3.3	1.3	1.5	2.0	0.0	0.3	3.3
	qの平均値	18.1	2.6	2.0	64.2	6.0	10.9	17.5
	rの平均値	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0
	$-(CO-Y-O)_{r-1}$ に占める L-乳酸残基の含有率(重量%)	83.5	83.5	66.8	61.5	83.5	83.5	20.0
保存安定性		○	×	○	○	○	○	○

[0074] ポリ乳酸系ポリエステル樹脂No. 8は、樹脂酸価が低く、本発明の範囲外である。また、ポリ乳酸系ポリエステル樹脂No. 9は、樹脂酸価が高く、またq値が小さく、本発明の範囲外である。樹脂No. 9は保存安定性が劣るが、酸価が高く吸水性が高いためと推測される。ポリ乳酸系ポリエステル樹脂No. 10は、数平均分子量が小さく、またq値が小さく、本発明の

範囲外である。ポリ乳酸系ポリエステル樹脂 No. 11 は、数平均分子量が大きく、本発明の範囲外である。ポリ乳酸系ポリエステル樹脂 No. 12 は、 p の平均値が 0 であり、本発明の範囲外である。ポリ乳酸系ポリエステル樹脂 No. 13 は、本発明におけるポリ乳酸系ポリエステルの Z にあたる部位が 2 価の有機基であり、本発明の範囲外である。ポリ乳酸系ポリエステル樹脂 No. 14 は p の平均値が小さく、本発明の範囲外である。樹脂 No. 15 は乳酸含有率が小さく、環境に対する負荷が低い材料と称するに値しないものになっている。

[0075] 実施例 C-1

ポリ乳酸系ポリエステル樹脂水分散体、水性接着剤の製造および評価

温度計、攪拌機、リービッヒ冷却管を具備した 500 ml ガラスフラスコにポリ乳酸系ポリエステル樹脂 No. 1 を 25 部、TEA 1.0 部、水 75 部を仕込み、70℃に昇温し 1 時間攪拌した後、内容物を取り出し冷却し、ポリ乳酸系ポリエステル樹脂水分散体 1 を製造した。得られた水分散体の粒子径を測定した。さらに、上述の方法で硬化剤を配合し、得られた塗膜の接着性と耐水性を評価した。結果を表 3 に示した。

[0076] 実施例 C-2～C-7

実施例 1 と同様にして、但し、仕込み原料およびその比率を変更してポリ乳酸系ポリエステル樹脂水分散体の製造を行ない、ポリ乳酸系ポリエステル樹脂水分散体 2～7 を製造した。さらに、実施例 1 と同様に、ポリ乳酸系ポリエステル樹脂水分散体 2～7 に硬化剤を配合し、得られた塗膜の接着性と耐水性を評価した。結果を表 3 に示した。いずれも高い水分散性を示し、また硬化塗膜は高い接着性及び耐水性を示した。

[0077] 比較例 C-8～C-15

実施例 1 と同様にして、但し、仕込み原料およびその比率を変更してポリ乳酸系ポリエステル樹脂水分散体の製造を試み、水分散体が得られたものについてはさらに、実施例 1 と同様に硬化剤を配合し、得られた塗膜の接着性と耐水性を評価した。結果を表 4 に示した。

[0078] [表3]

実 施 例		C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7
組 成	樹 脂	種 類	1	2	3	4	5	6
		重 量 部	25	35	30	20	30	25
	水分散体	種 類	TEA	TETA	AN	TEA	TEA	NaHCO3
		重 量 部	1.0	12.1	1.3	0.9	2.5	1.8
	接 着 剤	重 量 部	75	65	70	80	70	75
		重 量 部	1.7	13.8	3.7	1.5	4.3	3.6
	水分散体物性	水分散性	○	○	○	○	○	○
		粒子径(nm)	75	<40	<40	60	<40	<40
	接 着 剤 特 性	接着性(N/cm)	5.8	4.3	2.7	7.8	9.8	8.7
		耐水性(N/cm)	5.4	3.3	2.1	7.9	9.7	8.2

[0079]

[表4]

比較例		C-8	C-9	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14	C-15	
		種類	8	9	10	11	12	13	14	15
組成	樹脂	重量部	25	35	30	20	40	25	25	35
		種類	TEA	TETA	AN	TEA	TETA	NaHCO3	TEA	TETA
	水分散体	塩基性化合物	0.7	15.5	3.2	0.9	5.1	1.3	2.2	4.1
	水分散体	水	75	65	70	80	60	75	75	65
水分散体物性	接着剤	硬化剤	1.2	17.7	8.9	1.5	5.8	2.6	3.8	4.7
	水分散性	△	○	○	×	○	△	○	○	○
接着剤特性	粒子径(nm)	—	<40	110	—	145	—	120	<40	
	接着性(N/cm)	—	1.8	0.3	—	1.7	—	1.9	7.2	
	耐水性(N/cm)	—	0.4	0.5	—	1.8	—	1.8	6.7	

[0080] 比較例C-8は1時間攪拌後も未分散物が大量に存在し、さらに1時間攪拌を続けたが分散ができなかった。比較例C-8に使用したポリ乳酸系ポリエステル樹脂No. 8は、樹脂の酸価が小さく、本発明の範囲外である。樹脂の酸価が小さいことから水分散性が低かったと推定される。

[0081] 比較例C-9は耐水性が不良、比較例C-10は接着性が不良であった。

比較例C-9に使用した樹脂No. 9は、樹脂の酸価が大きく、本発明の範囲外である。酸価に対して当量の硬化剤を配合しているが、すべてのカルボキシル基が反応しているとはいいがたく、未反応のカルボキシル基が多数残存しているために、耐水性が不良になったと推定される。比較例C-10に使用した樹脂No. 10は、樹脂の分子量が小さく、本発明の範囲外である。分子量が小さいために凝集力が小さく接着性が不良であったものと推定される。

[0082] 比較例C-11に使用したポリ乳酸系ポリエステル樹脂No. 11は、1時間攪拌後にはほとんど樹脂の分散が進んでおらず、さらに1時間攪拌を続けたがほとんど分散ができなかった。樹脂No. 11は、樹脂の分子量が大きく、本発明の範囲外である。樹脂の分子量が大きいため樹脂の凝集性が大きくなり、分散が殆どできなかったものと推定される。

[0083] 比較例C-12に使用した樹脂No. 12はpの平均値が0であり、本発明の範囲外である。硬化剤との反応で十分な三次元架橋構造が得ることができず接着性が不良であったと推定される。

[0084] 比較例C-13は1時間攪拌後分散したが、比較的粒子径が粗く、12時間経過後凝集沈降物が発生してしまった。比較例C-13に使用したポリ乳酸系ポリエステル樹脂No. 13は、開始剤に分岐がなく樹脂の末端部分のみ親水性基がないため水分散性が低かったと推定される。また式(1)におけるL-乳酸含有量が90%以上あるため、樹脂の結晶化が起こり、水分散性が低くなったものと推定される。

[0085] 比較例C-14に使用した樹脂No. 14はpの平均値が小さく、本発明の範囲外である。硬化剤との反応で十分な三次元架橋構造が得ることができず接着性が不良であったと推定される。

[0086] 比較例C-15は性能的には問題ないが、乳酸含量が低く、環境に対する負荷が低い材料と称するに値しないものになっている。

[0087] <塗料>

水性塗料（d-1）の製造例

温度計、攪拌機、リービッヒ冷却管を具備した500mlガラスフラスコにポリ乳酸系ポリエステル樹脂No. 1を100部、TEA 4.0部、水233部を仕込み、70℃に昇温し1時間攪拌した後、内容物を取り出し冷却し、100メッシュの濾布で濾過した濾液に、硬化剤（住友化学（株）製M-40W）を20部、イオン交換水150部、酸化チタン（石原産業（株）製CR-93）50部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの10%ベンジルアルコール2.5部を添加し、ガラスビーズ型高速振とう機を用いて3時間振とうすることにより均一に分散し水性塗料（d-1）を得た。

[0088] 水性塗料（d-2）の製造例

水性塗料においてポリ乳酸系ポリエステル樹脂No. 1に替えてポリ乳酸系ポリエステル樹脂No. 5、TEA量を8.3部とした以外は水性塗料（d-1）と同様の配合、製造にて水性塗料（d-2）を得た。

上記水性塗料（d-1）、（d-2）を用いて塗膜性能試験を行った。なお塗板の作製、評価は以下の方法に従った。この結果を表5に示す。

[0089] 塗板の作製

溶融亜鉛メッキ鋼板に前記水性塗料（d-1）、（d-2）を塗装後、80℃、10分乾燥後、次いで140℃で30分間焼き付けを行った。膜厚は5μmとした。

[0090] 評価方法

1. 光沢

GLOSS METER（東京電飾社製）を用いて、60度での反射を測定した。

◎：90以上 ○：80～90 △：50～80 ×：50以下

[0091] 2. 沸水試験

塗装鋼板を沸水中に2時間浸漬したあとの塗膜外観（ブリストア発生状況）を評価した。◎：ブリストアなし

○：ブリストア発生面積10%以内

△：ブリストー発生面積 10～50%

×：ブリストー発生面積 50%以上

[0092] 3. 耐溶剤性

20℃の室内において、メチルエチルケトンをしみ込ませたガーゼにて塗面に 1 kg/cm²の荷重をかけ、5 cmの長さの間を往復させた。下地が見えるまでの往復回数を記録した。50回の往復で下地が見えないものは>50と表示した。回数の大きいほど塗膜の硬化性が良好である。

[0093] 4. 密着性

JISK-5400碁盤目テープ法に準じて、試験板の塗膜表面にカッターナイフで素地に達するように、直行する縦横 11本ずつの平行な直線を 1 mm間隔で引いて、1 mm×1 mmのマスを 100個作成した。その表面にセロハン粘着テープを密着させ、テープを急激に剥離した際のマスの剥がれ程度を観察し下記基準で評価した。

◎：塗膜剥離が全く見られない。

○：塗膜がわずかに剥離したが、マス目は 90個以上残存。

△：塗膜が剥離し、マス目の残存数は 50個以上で 90個未満。

×：塗膜が剥離し、マス目の残存数は 50個未満。

[0094] <インキ>

水性インキ (e-1) の製造例

温度計、攪拌機、リービッヒ冷却管を具備した 2,000 ml ガラスフラスコにポリ乳酸系ポリエステル樹脂 No. 1 を 100部、TEA 4.0部、水 233部を仕込み、70℃に昇温し 1時間攪拌した後、30℃まで冷却した後、酸化鉄イエロー水分散体 (大日精化工業 (株) 製 MF-5050 Yellow) 19.6部、水 690.2部、2-プロパノール 55部を加え、さらに 1時間攪拌した後、内容物を取り出し、100メッシュの濾布で濾過して水性インキ (e-1) を得た。

[0095] 水性インキ (e-2) の製造例

水性塗料においてポリ乳酸系ポリエステル樹脂 No. 1 に替えてポリ乳酸系

ポリエステル樹脂 No. 5、TEA 量を 8.3 部とした以外は水性インキ（e-1）と同様の配合、製造にて順次水性インキを得た。

上記水性インキ（e-1）、（e-2）を用いてインキ塗膜性能試験を行った。なお評価サンプルの作製、評価は以下の方法に従った。この結果を表 6 に示す。

[0096] <水性インキの分散安定性評価>

上記水性インキ（e-1）、（e-2）を、20℃、-5℃で2週間保存し、インキの外観変化を評価した。

◎：外観変化全くなし

○：外観変化殆どなし（攪拌で再分散できる沈降物が発生）

△：わずかに沈降物が発生（攪拌で再分散できないもの若干残る）

×：沈降物発生

[0097] <耐水性評価用サンプルの調製>

厚さ 25 μm の PET フィルム（東洋紡績（株）製）のコロナ処理面に、水性インキ（e-1）、（e-2）を各々乾燥後の厚みが 2 μm となるように塗布し、80℃×30 分間乾燥し、耐水性評価用サンプルとした。

[0098] <耐水性の評価>

前記耐水性評価用サンプルを 25℃の水中に5時間浸漬後、表面の水を十分に拭き取り、外観変化を確認した。

◎：外観変化全くなし

○：外観変化殆どなし（塗膜と基材の界面のごく一部に水の浸入の形跡がみられる）

△：塗膜の一部に水による膨潤がみられる。

×：全面剥離／溶解が起こった。

[0099] <積層体>

積層体（f-1）の製造例

温度計、攪拌機、リービッヒ冷却管を具備した 500 ml ガラスフラスコにポリ乳酸系ポリエステル樹脂 No. 1 を 100 部、TEA 4.0 部、水 23

3部を仕込み、70℃に昇温し1時間攪拌した後、30℃以下に冷却し、コロイダルシリカ（日産化学（株）製スノーテックC）を100部加え、さらに1時間攪拌した後、100メッシュの濾布で濾過した濾液を、厚さ25μmのPLAフィルム（Innovia Films社製）のコロナ処理面に、乾燥後の厚みが5μmとなるように塗布し、80℃×30分間乾燥し、積層体（f-1）を得た。

[0100] 積層体（f-2）の製造例

積層体においてポリ乳酸系ポリエステル樹脂No. 1に替えてポリ乳酸系ポリエステル樹脂No. 5、TEA量を8.3部とした以外は積層体（f-1）と同様の配合、製造にて積層体（f-2）を得た。

上記積層体（f-1）、（f-2）を用いて性能試験を行った。評価は以下の方法に従った。この結果を表7に示す。

[0101] <バイオマス度>

積層体全重量に含まれる、バイオマス由来成分の重量%を算出した。

[0102] <生分解性試験>

積層体10cm×10cmをコンポスター（生ゴミ処理機、三井ホーム社製（MAM））の中に入れ、7日後にサンプル形態を目視にて観察し、生分解性の程度を下記の基準に従って4段階で評価した。

◎：サンプルの形態が完全になし

○：サンプルの形態がほとんどなし

△：サンプルの断片あり

×：サンプルの形態がほとんど残っている

[0103] <徐放性生分解性被覆剤>

温度計、攪拌機、リービッヒ冷却管を具備した500mlガラスフラスコにポリ乳酸系ポリエステル樹脂No. 5を100部、TEA8.3部、水233部を仕込み、70℃に昇温し1時間攪拌した後、30℃以下に冷却し、コロイダルシリカ（日産化学（株）製スノーテックC）を100部加え、さ

らに1時間攪拌した後、100メッシュの濾布で濾過した。その濾液を、平均粒径4mmの窒素系粒状肥料成分に、噴流被覆装置を用いて噴霧被覆し、高温の熱風により水分を蒸発乾燥して被覆粒状の徐放性生分解性被覆体G1を得た。

また濾液をポリプロピレンフィルムに塗工し60℃の熱風乾燥機中で乾燥し、ついでポリプロピレンシートから剥離させ、乾燥厚み約20μmのポリ乳酸系ポリエステル樹脂H1からなるシートを作成した。このシートを用いて、好気性暗所下での生分解性を評価した。具体的な評価方法はASTM-D5338に準拠した。評価結果を表8に示した。このシートの分解速度は、後述するポリ乳酸系ポリエステル樹脂H2からなるシートと比較すれば速いものの、セルロースよりは遅いことが判明した。ポリ乳酸系ポリエステル樹脂H1は、徐放性を示し、かつ、比較的短期間で被覆成分の放出を終了させたい場合の被覆剤および被覆体に適する

[0104] <徐放性生分解性被覆剤>

温度計、攪拌機、リービッヒ冷却管を具備した500mlガラスフラスコにポリ乳酸系ポリエステル樹脂No. 7を100部、TEA8.6部、水233部を仕込み、70℃に昇温し1時間攪拌した後、30℃以下に冷却し、コロイダルシリカ（日産化学（株）製スノーテックC）を100部加え、さらに1時間攪拌した後、100メッシュの濾布で濾過した。その濾液を、平均粒径4mmの窒素系粒状肥料成分に、噴流被覆装置を用いて噴霧被覆し、高温の熱風により水分を蒸発乾燥して被覆粒状の徐放性生分解性被覆体G2を得た。

また濾液をポリプロピレンフィルムに塗工し60℃の熱風乾燥機中で乾燥し、ついでポリプロピレンシートから剥離させ、乾燥厚み約20μmのポリ乳酸系ポリエステル樹脂H2からなるシートを作成した。このシートを用いて、好気性暗所下での生分解性を評価した。具体的な評価方法はASTM-D5338に準拠した。評価結果を表8に示した。このシートの分解速度は比較的遅く、比較的長期間にわたる被覆成分の放出が必要な場合の被覆剤

および被覆体に適する。

[0105] [表5]

			D-1	D-2
水分散体	樹脂	種類	1	5
		重量部	100	100
	塩基性化合物	種類	TEA	TEA
		重量部	4.0	8.3
	水	重量部	233	233
硬化剤	M-40W	重量部	20	20
無機顔料	酸化チタン(CR-93)	重量部	50	50
触媒	10%ドデシルベンゼン スルホン酸ナトリウム溶	重量部	2.5	2.5
水		重量部	150	150
塗料固形分		重量%	30	30
評価項目	光沢		○	◎
	耐沸水性		○	◎
	耐溶剤性		>50	>50
	密着性		○	◎

[0106] [表6]

			E-1	E-2
水分散体	樹脂	種類	1	5
		重量部	100	100
	塩基性化合物	種類	TEA	TEA
		重量部	4.0	8.3
	水	重量部	233	233
顔料水分散体	MF-5050Yellow	重量部	19.6	19.6
表面張力調整材	2-プロパノール	重量部	55	55
水		重量部	690.2	690.2
インキ固形分		重量%	10	10
評価項目	分散安定性		○	◎
	耐水性		○	◎

[0107]

[表7]

			F-1	F-2
水分散体	樹脂	種類	1	5
		重量部	100	100
	塩基性化合物	種類	TEA	TEA
		重量部	4.0	8.3
	水	重量部	233	233
フィラー	スノーテックC	重量部	100	100
固形分		重量%	28	28
評価項目	バイオマス度(%)		94	93
	生分解性		◎	◎

[0108] [表8]

	生分解率(%)			
	10日後	20日後	30日後	45日後
ポリ乳酸系ポリエステル樹脂H1	33	67	84	94
ポリ乳酸系ポリエステル樹脂H2	7	17	26	33
セルロース	80	90	97	100

産業上の利用可能性

[0109] 本発明のポリ乳酸系ポリエステル樹脂は、塩基性化合物と水のみにて容易に水分散が可能であり、環境にやさしい樹脂、水分散体を提供することができる。また硬化剤を配合することにより、耐水性の高い塗膜を提供することができる。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で示される化学構造からなり、酸価が300～2,500eq/10⁶g、数平均分子量が2,000～50,000、乳酸含有率が40重量%以上であるポリ乳酸系ポリエステル樹脂。

$$Z - (O - (CH_2CH_2O)_p - (CO - Y - O)_q - X)_r \cdots (1)$$

但し、Zはr価の有機基、Yは $-CH(CH_3)-$ 、または $-CH(CH_3)-$ と炭素数2～10の直鎖または分岐アルキレン基との混合物、Xはカルボキシル基を2個以上有する多塩基酸の残基または水素であり、X、Y、Zは単一種からなるものでも複数種の混合物であってもよい。p、q、rは0または正の整数であり、pの平均値は0.5以上、qの平均値は5以上、rの平均値は3以上15以下である。

[請求項2] 前記一般式（１）における $-(CO - Y - O)_q-$ が、D-乳酸残基と6-ヒドロキシカプロン酸残基のいずれか一方または双方とL-乳酸残基とから主としてなるランダム共重合体であり、 $-(CO - Y - O)_q-$ に占めるL-乳酸残基の含有率が90重量%以下であることを特徴とする請求項1に記載のポリ乳酸系ポリエステル樹脂。

[請求項3] 前記一般式（１）におけるZが、r個以上の水酸基を有する多価アルコールの残基であることを特徴とする、請求項1または2に記載のポリ乳酸系ポリエステル樹脂。

[請求項4] 前記一般式（１）におけるZが、ポリグリセリンの残基及び／またはソルビトールの残基であることを特徴とする請求項1～3いずれかに記載のポリ乳酸系ポリエステル樹脂。

[請求項5] 前記一般式（１）におけるXが、無水トリメリット酸、無水コハク酸、および無水マレイン酸から選ばれるいずれか1種または2種以上の残基であることを特徴とする請求項1～4いずれかに記載のポリ乳酸系ポリエステル樹脂。

[請求項6] 請求項1～5いずれかに記載のポリ乳酸系ポリエステル樹脂と塩基

性化合物と水とを含有するポリ乳酸系ポリエステル樹脂水分散体。

[請求項7] 界面活性剤を含有しないことを特徴とする請求項6に記載のポリ乳酸系ポリエステル樹脂水分散体。

[請求項8] 有機溶剤を含有しないことを特徴とする請求項6または7に記載のポリ乳酸系ポリエステル樹脂水分散体。

[請求項9] 請求項1～5いずれかに記載のポリ乳酸系ポリエステル樹脂と塩基性化合物と水とを、
界面活性剤および有機溶剤を加えることなく混合することによってポリ乳酸系ポリエステル樹脂水分散体を得る工程を有する、ポリ乳酸系ポリエステル樹脂水分散体の製造方法。

[請求項10] 請求項1～5いずれかに記載のポリ乳酸系ポリエステル樹脂とカルボキシ基に対して反応性を有する硬化剤とを含有する水性樹脂組成物。

[請求項11] 前記硬化剤が多価エポキシ化合物、オキサゾリン樹脂、カルボジイミド樹脂および多価金属塩からなる群から選ばれる1種または2種以上であることを特徴とする請求項10記載の水性樹脂組成物。

[請求項12] 請求項10または11の水性樹脂組成物からなる水性接着剤。

[請求項13] 請求項10または11の水性樹脂組成物からなる水性塗料。

[請求項14] 請求項10または11の水性樹脂組成物と色材とからなる水性インキ。

[請求項15] 請求項1～5いずれかに記載のポリ乳酸系ポリエステル樹脂からなる層（A層）とフィルム、シート、織布、不織布および紙からなる群から選ばれる層（B層）とからなる積層体。

[請求項16] 前記B層がバイオマス由来物質及び／またはバイオマス由来物質の化学改質物質から主としてなるものであることを特徴とする請求項15に記載の積層体。

[請求項17] 請求項15または請求項16に記載の積層体を構成要素として有する包装材料。

- [請求項18] 請求項10または11の水性樹脂組成物からなる徐放性生分解性被覆剤。
- [請求項19] 請求項18に記載の生分解性被覆剤によって、被被覆成分を被覆した徐放性生分解性被覆体。
- [請求項20] 前記被被覆成分が、殺虫、除草、除菌、防黴、生物誘引および生物忌避のいずれか1種以上の機能を有するものである請求項19に記載の徐放性生分解性被覆体。
- [請求項21] 前記被被覆成分が、生物に対する生理活性、生長促進および栄養補給のいずれか1種以上の機能を有するものである請求項19に記載の徐放性生分解性被覆体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/053819

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G63/66(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i, B65D65/40(2006.01)i, B65D65/46(2006.01)i, C08L67/00(2006.01)i, C09D11/00(2006.01)i, C09D167/04(2006.01)i, C09J167/04(2006.01)i, C08L101/16(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G63/00-64/42, B32B27/36, B65D65/40, B65D65/46, C08L67/00, C09D11/00, C09D167/04, C09J167/04, C08L101/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-043538 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 16 February 1999 (16.02.1999), claims; paragraphs [0008] to [0011], [0026], [0028] (Family: none)	1-21
A	WO 2008/120722 A1 (Toray Industries, Inc.), 09 October 2008 (09.10.2008), claims; paragraphs [0014], [0015], [0023]; comparative examples 1, 3 & US 2010/0137526 A1 & EP 2133382 A1	1-21
A	JP 08-506848 A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 23 July 1996 (23.07.1996), claims; page 5, line 28 to page 6, line 18 & US 5225521 A & EP 684962 A	1-21

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 May, 2013 (10.05.13)

Date of mailing of the international search report
21 May, 2013 (21.05.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/053819

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-222768 A (Kansai University, Terumo Corp.), 25 September 2008 (25.09.2008), claims (Family: none)	1-21
A	JP 2008-156665 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 10 July 2008 (10.07.2008), claims; paragraphs [0050] to [0072] & US 6140458 A & EP 953589 A2	1-21

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G63/66(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i, B65D65/40(2006.01)i, B65D65/46(2006.01)i, C08L67/00(2006.01)i, C09D11/00(2006.01)i, C09D167/04(2006.01)i, C09J167/04(2006.01)i, C08L101/16(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G63/00-64/42, B32B27/36, B65D65/40, B65D65/46, C08L67/00, C09D11/00, C09D167/04, C09J167/04, C08L101/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 11-043538 A (三洋化成工業株式会社) 1999.02.16, 特許請求の範囲, 【0008】 - 【0011】, 【0026】, 【0028】 (ファミリーなし)	1-21
A	WO 2008/120722 A1 (東レ株式会社) 2008.10.09, 請求の範囲, [0014], [0015], [0023], 比較例 1, 3 & US 2010/0137526 A1 & EP 2133382 A1	1-21
A	JP 08-506848 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・	1-21

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 0 . 0 5 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 5 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大木 みのり

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

4 8 7 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	カンパニー) 1996. 07. 23, 特許請求の範囲, 第 5 頁第 2 8 行—第 6 頁第 1 8 行 & US 5225521 A & EP 684962 A	
A	JP 2008-222768 A (学校法人 関西大学, テルモ株式会社) 2008. 09. 25, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-21
A	JP 2008-156665 A (三井化学株式会社) 2008. 07. 10, 特許請求の範囲, 【0050】—【0072】 & US 6140458 A & EP 953589 A2	1-21