

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-63502
(P2008-63502A)

(43) 公開日 平成20年3月21日(2008.3.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8J 5/00 (2006.01)	CO8J 5/00 CFD	4F071
CO8J 5/18 (2006.01)	CO8J 5/18 ZBP	4F208
B29C 51/00 (2006.01)	B29C 51/00	4J200
CO8L 101/16 (2006.01)	CO8L 101/16	
B29K 67/00 (2006.01)	B29K 67:00	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2006-244895 (P2006-244895)
(22) 出願日 平成18年9月9日(2006.9.9)

(71) 出願人 000220099
東セロ株式会社
東京都中央区京橋一丁目3番3号
(72) 発明者 成田 淳一
茨城県古河市北利根9番地 東セロ株式会
社内
Fターム(参考) 4F071 AA43 AA89 BA01 BB04 BB06
BC01 BC07
4F208 AA24A AA24C AA24K AR06 AR11
MA01 MB01 MG12 MG21 MG22
MG23 MH06 MK06 MW01
4J200 AA06 BA14 EA05

(54) 【発明の名称】 ポリ乳酸系熱成形体

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 生分解性、透明性を有し、且つ耐熱性に優れるポリ乳酸組成物からなるポリ乳酸系熱成形体を提供する。

【解決手段】 ポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸を含むポリ乳酸組成物からなるシートを熱成形してなる成形体であって、当該成形体が、DSC測定における150~200の範囲にある吸熱ピークの最大吸熱ピークのピーク高さ(ピーク1)と205~240の範囲にある吸熱ピークの最大吸熱ピークのピーク高さ(ピーク2)とのピーク比(ピーク1/ピーク2)が0.2以下であることを特徴とするポリ乳酸系熱成形体に関する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸を含むポリ乳酸組成物からなるシートを熱成形してなる成形体であって、当該成形体が、DSC測定における150～200の範囲にある吸熱ピークの最大吸熱ピークのピーク高さ(ピーク1)と205～240の範囲にある吸熱ピークの最大吸熱ピークのピーク高さ(ピーク2)とのピーク比(ピーク1/ピーク2)が0.2以下であることを特徴とするポリ乳酸系熱成形体。

【請求項 2】

ポリ乳酸系熱成形体が、205～240の範囲にある吸熱ピークの吸熱量が40J/g以上である請求項1に記載のポリ乳酸系熱成形体。

10

【請求項 3】

ポリ乳酸系熱成形体が、DSC測定における吸熱ピーク測定後に、降温した際の発熱量が40J/g以上である請求項1に記載のポリ乳酸系熱成形体。

【請求項 4】

ポリ乳酸系熱成形体が、広角X線測定における2θが12度、21度および24度近辺のピーク面積の総和(S_{SC})が全体の面積に対して15%以上であり、かつ2θが17度および19度近辺のピーク面積の総和(S_{PL})が全体の面積に対して5%以下である請求項1～3のいずれかに記載のポリ乳酸系熱成形体。

【請求項 5】

DSC測定において、250で10分間経過後に降温した際の発熱量が20J/g以上のポリ乳酸系組成物からなるシートから熱成形してなる請求項1～4のいずれかに記載のポリ乳酸系熱成形体。

20

【請求項 6】

DSC測定において、第2回昇温時における150～200の範囲にある吸熱ピークの最大吸熱ピークの高さ(ピーク10)と205～240の範囲にある吸熱ピークの最大吸熱ピークの高さ(ピーク20)とのピーク比(ピーク10/ピーク20)が0.5以下のポリ乳酸系組成物からなるシートを熱成形してなる請求項1～4のいずれかに記載のポリ乳酸系熱成形体。

【請求項 7】

DSC測定において、第2回昇温時における205～240の範囲にある吸熱ピークの吸熱量が35J/g以上のポリ乳酸系組成物からなるシートを熱成形してなる請求項1～4のいずれかに記載のポリ乳酸系熱成形体。

30

【請求項 8】

ポリ乳酸組成物が、ポリ-L-乳酸75～25重量部及びポリ-D-乳酸25～75重量部(ポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸の合計で100重量部)から調製されてなる請求項1～7のいずれかに記載のポリ乳酸系熱成形体。

【請求項 9】

ポリ乳酸組成物からなるシートが、未延伸シートである請求項1に記載のポリ乳酸系熱成形体。

【請求項 10】

縦方向に2倍以上及び横方向に2倍以上延伸されてなる延伸シートを熱成形してなる請求項1に記載のポリ乳酸系熱成形体。

40

【請求項 11】

少なくとも一方向に2倍以上延伸したポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸を含むポリ乳酸組成物シートを熱成形した後、当該シートを140～220で1秒以上熱処理してなる請求項1～3の何れかに記載のポリ乳酸系熱成形体。

【請求項 12】

ポリ乳酸組成物からなるシートが、射出成形、中空成形もしくは押出成形により得られたシートである請求項1に記載のポリ乳酸系熱成形体。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、生分解性、透明性を有し、且つ耐熱性に優れるポリ乳酸組成物からなるポリ乳酸系熱成形体に関する。

【背景技術】

【0002】

プラスチックフィルムの廃棄処理を容易にする目的で生分解性のあるフィルムが注目され、種々のフィルムが開発されている。その生分解性フィルムは、土壌中や水中で加水分解や生分解を受け、徐々にフィルムの崩壊や分解が進み、最後には微生物の作用で無害な分解物へと変化するものである。そのようなフィルムとして、芳香族系ポリエステル樹脂やポリ乳酸、ポリブチレンサクシネート等の脂肪族系ポリエステル樹脂、ポリビニルアルコール、酢酸セルロース、デンプン等から成形したフィルムが知られている。

10

【0003】

かかる生分解性樹脂の一つであるポリ乳酸は得られるフィルムの透明性が優れ、他の生分解性樹脂に比較すれば耐熱性もあるので、包装材料として使用され始めている。包装材料の一つとして、ポリ乳酸系重合体を熱成形体に加工する方法が種々提案されている（例えば、特許文献1；特開平7-308961号公報、特許文献2；特開平9-12748号公報）。

【0004】

しかしながら、ポリ乳酸から得られる熱成形体は、ポリエチレンテレフタレートから得られる熱成形体に比べ、耐熱性に劣ることから、用途が制限されている。

20

【特許文献1】特開平7-308961号公報

【特許文献2】特開平9-12748号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、生分解性、透明性を有し、且つ耐熱性に優れるポリ乳酸組成物からなるポリ乳酸系熱成形体を開発することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、ポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸を含むポリ乳酸組成物からなるシートを熱成形してなる成形体であって、当該成形体が、DSC測定における150～200の範囲にある吸熱ピークの最大吸熱ピークのピーク高さ（ピーク1）と205～240の範囲にある吸熱ピークの最大吸熱ピークのピーク高さ（ピーク2）とのピーク比（ピーク1/ピーク2）が0.2以下であることを特徴とするポリ乳酸系熱成形体を提供するものである。

30

【発明の効果】

【0007】

本発明のポリ乳酸系熱成形体は、耐熱性に優れ、生分解性及び透明性を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

40

【0008】

<ポリ-L-乳酸>

本発明に係わるポリ乳酸系組成物の1成分であるポリ-L-乳酸（PLLA）は、L-乳酸を主たる構成成分、好ましくは95モル%以上を含む重合体である。L-乳酸の含有量が95モル%未満の重合体は、後述のポリ-D-乳酸（PDLA）と熔融混練してなるポリ乳酸系組成物からなるシートから得られるポリ乳酸系熱成形体の耐熱性が劣る虞がある。

【0009】

PLLAの分子量は後述のポリ-D-乳酸と混合したポリ乳酸系組成物がシートとして形成性を有する限り、特に限定はされないが、通常、重量平均分子量（Mw）は6千～3

50

00万、好ましくは6千~200万の範囲にあるポリ-L乳酸が好適である。重量平均分子量が6千未満のものは得られるシートの強度が劣る虞がある。一方、300万を越えるものは熔融粘度が大きくシート加工性が劣る虞がある。

<ポリ-D-乳酸>

本発明に係わるポリ乳酸系組成物の1成分であるポリ-D-乳酸(PDLA)は、D-乳酸を主たる構成成分、好ましくは95モル%以上を含む重合体である。D-乳酸の含有量が95モル%未満の重合体は、前述のポリ-L-乳酸と熔融混練してなるポリ乳酸系組成物からなるシートから得られるポリ乳酸系熱成形体の耐熱性が劣る虞がある。

【0010】

PDLAの分子量は前述のPLLAと混合したポリ乳酸系組成物がシートとして形成性を有する限り、特に限定はされないが、通常、重量平均分子量(Mw)は6千~300万、好ましくは6千~200万の範囲にあるポリ-D乳酸が好適である。重量平均分子量が6千未満のものは得られるシートの強度が劣る虞がある。一方、300万を越えるものは熔融粘度が大きくシート加工性が劣る虞がある。

10

【0011】

本発明においてPLLA及びPDLAには、本発明の目的を損なわない範囲で、少量の他の共重合成分、例えば、多価カルボン酸若しくはそのエステル、多価アルコール、ヒドロキシカルボン酸、ラクトン類等を共重合させておいてもよい。

【0012】

多価カルボン酸としては、具体的には、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、スベリン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、セバシン酸、ジグリコール酸、ケトピメリン酸、マロン酸及びメチルマロン酸等の脂肪族ジカルボン酸並びにテレフタル酸、イソフタル酸及び2,6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸等が挙げられる。

20

【0013】

多価カルボン酸エステルとしては、具体的には、例えば、コハク酸ジメチル、コハク酸ジエチル、グルタル酸ジメチル、グルタル酸ジエチル、アジピン酸ジメチル、アジピン酸ジエチル、ピメリン酸ジメチル、アゼライン酸ジメチル、スベリン酸ジメチル、スベリン酸ジエチル、セバシン酸ジメチル、セバシン酸ジエチル、デカンジカルボン酸ジメチル、ドデカンジカルボン酸ジメチル、ジグリコール酸ジメチル、ケトピメリン酸ジメチル、マロン酸ジメチル及びメチルマロン酸ジメチル等の脂肪族ジカルボン酸ジエステル並びにテレフタル酸ジメチル及びイソフタル酸ジメチル等の芳香族ジカルボン酸ジエステルが挙げられる。

30

【0014】

多価アルコールとしては、具体的には、例えば、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,2-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、2-メチル-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、オクタメチレングリコール、デカメチレングリコール、ドデカメチレングリコール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール及び分子量1000以下のポリエチレングリコール等が挙げられる。

40

【0015】

ヒドロキシカルボン酸としては、具体的には、例えば、グリコール酸、2-メチル乳酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキシ-n-酪酸、2-ヒドロキシ-3,3-ジメチル酪酸、2-ヒドロキシ-2-メチル酪酸、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸、ヒドロキシピバリン酸、ヒドロキシイソカプロン酸及びヒドロキシカプロン酸等が挙げられる。

【0016】

ラクトン類としては、具体的には、例えば、 ϵ -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクト

50

ン、 ϵ -ブチロラクトン、又は ϵ -バレロラクトン、 ϵ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、4-メチルカプロラクトン、3,5,5-トリメチルカプロラクトン、3,3,5-トリメチルカプロラクトン等の各種メチル化カプロラクトン； ϵ -メチル- ϵ -バレロラクトン、エナントラクトン、ラウロラクトン等のヒドロキシカルボン酸の環状1量体エステル；グリコリド、L-ラクチド、D-ラクチド等の上記ヒドロキシカルボン酸の環状2量体エステル等が挙げられる。

また、本発明に係わるPLL A及びPDL Aには、それぞれD-乳酸若しくはL-乳酸を前記範囲以下であれば少量含まれていてもよい。

【0017】

本発明に係わるポリ乳酸系組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、通常用いられる酸化防止剤、耐候安定剤、帯電防止剤、防曇剤、粘着付与剤、アンチブロッキング剤、スリッパ剤、耐光安定剤、紫外線吸収剤、蛍光増白剤、抗菌剤、核剤、無機あるいは有機化合物充填材等の添加剤を必要に応じて配合しておいてもよい。

<ポリ乳酸系熱成形体>

本発明のポリ乳酸系熱成形体は、前記ポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸を含むポリ乳酸組成物からなるシートを熱成形してなる成形体であって、当該成形体が、DSC測定における150~200の範囲にある吸熱ピークの最大吸熱ピークの高さ(ピーク1)と205~240の範囲にある吸熱ピークの最大吸熱ピークの高さ(ピーク2)とのピーク比(ピーク1/ピーク2)が0.2以下、好ましくは0.1以下であることを特徴とする。

【0018】

本発明のポリ乳酸系熱成形体は、前記特性に加え、205~240の範囲にある吸熱ピークの吸熱量(Hm)が40J/g以上、より好ましくは50J/g以上であり、DSC測定における吸熱ピーク測定後に、降温した際の発熱量(Hc)が40J/g以上、より好ましくは50J/g以上の特性を有する。

【0019】

本発明のポリ乳酸系熱成形体は、前記特性に加え、広角X線測定における2 θ が12度、21度および24度近辺のピーク面積の総和(S_{SC})が全体の面積に対して20%以上、好ましくは25%以上であり、かつ2 θ が17度および19度近辺のピーク面積の総和(S_{PL})が全体の面積に対して5%以下、好ましくは3%以下の特性を有する。

【0020】

かかる広角X線測定における2 θ が17度および19度近辺のピークはPLL A及びPDL Aの結晶に基づくピーク(P_{PL})であり、12度、21度および24度近辺のピークはPLL AとPDL Aとが共結晶した所謂ステレオコンプレックスの結晶に基づくピーク(P_{SC})である。

【0021】

本発明における広角X線による回折ピーク(2 θ)はX線回折装置(株式会社リガク製自動X線回折装置RINT-2200またはRINT-2500)を用いて測定して検出される回折ピークの角度(度)である。記録紙の基線(強度; cps)とX線回折強度曲線で囲まれた回折角(2 θ)が10~30度の総面積(全体の面積)を100%とし、結晶に基づく各々の回折ピーク面積は、(S_{PL})については17度および19度近辺の回折ピーク(2 θ)、(S_{SC})については12度、21度および24度近辺の回折ピーク(2 θ)各々の面積を記録紙から切り出し、その重量を測定することにより算出した。また非結晶部分に起因するブロードな部分は(非晶部分)とした。尚、(S_{PL})、(S_{SC})を測定する際には非晶部分に伴う回折曲線をベースラインとしてその上の部分を測定した。

【0022】

本発明におけるポリ乳酸系熱成形体の熱融解特性は、DSC(示差走査熱量計)として、ティー・エイ・インスツルメント社製Q100を用い、試料約5mgを精秤し、JISK 7121及びJISK 7122に準拠し、窒素ガス流入量:50ml/分の

条件下で、0 から加熱速度：10 /分で250 まで昇温して昇温時のDSC曲線を得、得られたDSC曲線から、ポリ乳酸系熱成形体の融点(T_m)、205~240 の範囲にある吸熱ピークの吸熱量(H_m)、150~200 の範囲にある吸熱ピークの最大吸熱ピーク高さ(ピーク1)と205~240 の範囲にある吸熱ピークの最大吸熱ピーク高さ(ピーク2)とのピーク比(ピーク1/ピーク2)を求めるとともに、250 に10分間維持した後、冷却速度：10 /分で0 まで降温して結晶化させて、降温時のDSC曲線を得、得られたDSC曲線から、ポリ乳酸系熱成形体の結晶化の際の発熱量(H_c)を求めた。

【0023】

なお、ピーク高さは、65 ~75 付近のベースラインと240 ~250 付近のベースラインを結ぶことにより得られるベースラインからの高さで求めた。

本発明のポリ乳酸系熱成形体の厚さは、用途に応じて、適宜決め得るが、通常、0.005~1mm、好ましくは0.01~0.5mmの範囲にある。

<ポリ乳酸系組成物シート>

本発明のポリ乳酸系熱成形体の原反となるポリ乳酸系組成物シートを得るには、ポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸を含むポリ乳酸系組成物として、以下の熱融解特性を有するポリ乳酸系組成物を用意して、キャスト成形または延伸フィルム成形することが好ましい。

【0024】

本発明に係わるポリ乳酸系組成物は、DSC測定において、ポリ乳酸系組成物を250 で10分融解させた後に降温した際(第1回降温時)の発熱量(H_c)が好ましくは20J/g以上である熱特性を有することが望ましい。

【0025】

さらに、本発明に係わるポリ乳酸系組成物は、そのDSCの第2回昇温時の測定(250 で10分経た後に10 /分で降温を行い、0 から再度10 /分で昇温)において得られたDSC曲線の150~200 の範囲にある吸熱ピークの最大吸熱ピークのピーク高さ(ピーク10)と205~240 の範囲にある吸熱ピークの最大吸熱ピークのピーク高さ(ピーク20)のピーク比(ピーク10/ピーク20)が好ましくは0.5以下、より好ましくは0.3以下、特に好ましくは0.2以下であるという熱特性を有することが望ましい。これは、この組成物がステレオコンプレックス晶を選択的に形成しているためと考えられる。

【0026】

ピーク比(ピーク10/ピーク20)が0.5より大きいと、結晶化後にPLLA、PDLA単体結晶の形成量が大きく、ポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸とが十分に混練されていない虞がある。

【0027】

ピーク比(ピーク10/ピーク20)が0.5より大きい組成物は結晶化後の晶(PLLAあるいはPDLAの単独結晶)の形成量が大きいため、延伸しても耐熱性に劣る虞がある。

【0028】

また、本発明に係わるポリ乳酸系組成物は、DSCの第2回昇温時における205~240 の吸熱ピークの吸熱量(H_m)が35J/g以上であることが好ましい。

【0029】

本発明に係わるポリ乳酸系組成物の熱融解特性は、前記ポリ乳酸系熱成形体の熱融解特性を求めた方法と同様な方法で、DSC(示差走査熱量計)として、ティー・エイ・インスツルメント社製 Q100を用い、試料約5mgを精秤し、JIS K 7121及びJIS K 7122に準拠して求めた。なお、ポリ乳酸系組成物の熱融解特性は、降温時と第2回昇温時における特性を求めた。

【0030】

本発明に係わるポリ乳酸系組成物は、好ましくは前記PLLAを25~75重量部、より好ましくは35~65重量部、特に好ましくは45~55重量部、その中でも好ましく

10

20

30

40

50

は47～53重量部及びPDLAを好ましくは75～25重量部、より好ましくは65～35重量部、特に好ましくは55～45重量部、その中でも好ましくは53～47重量部（PLLA+PDLA=100重量部）から構成されている、即ち調製されている。

【0031】

本発明に係わるポリ乳酸系組成物は、ポリ-L-乳酸及びポリ-D-乳酸の重量平均分子量が、いずれも6千～300万の範囲内であり、かつ、ポリ-L-乳酸またはポリ-D-乳酸のいずれか一方の重量平均分子量が3万～200万であるポリ-L-乳酸及びポリ-D-乳酸から混練により調製することが望ましい。

【0032】

また、本発明に係わるポリ乳酸系組成物は、例えば、これらPLLAとPDLAを、230～260 で二軸押出機、二軸混練機、パンパーミキサー、プラストミルなどで溶融混練することにより得ることができる。

10

【0033】

PLLAの量が上記範囲外の組成物は上述の方法で混練しても、得られる組成物を延伸してなるシートは晶の結晶体を含み、耐熱性が不十分となる虞がある。

本発明に係わるポリ乳酸系組成物が耐熱性に優れるのは、当該組成物がステレオコンプレックス構造を形成しており、ステレオコンプレックス構造はPLLAとPDLAの等量から構成されるためであると考えられる。

【0034】

本発明に係わるポリ乳酸系組成物を得るために、PLLAとPDLAを溶融混練するときの温度は、好ましくは230～260 であり、より好ましくは235～255 である。溶融混練する温度が230 より低いとステレオコンプレックス構造物が未溶融で存在する虞があり、260 より高いとポリ乳酸が分解する虞がある。

20

【0035】

また、本発明に係わるポリ乳酸系組成物を調製する際に、PLLAとPDLAを十分に溶融混練することが望ましい。溶融混練時間は、用いる溶融混練機にもよるが、通常、5分間以上であればよい。PLLAとPDLAの溶融混練時間をより長くすればするほど、例えば、20分間以上、あるいは30分間以上とすることにより、得られるポリ乳酸系組成物は、DSCの第2回昇温時における205～240 の吸熱ピークの吸熱量（Hm）が45 J/g以上、あるいは50 J/g以上となり、150～200 の範囲にある吸熱ピークの吸熱量は3.5 J/g以下、あるいは0 J/gとなり、よりステレオコンプレックスの結晶化が早く、PLLAあるいはPDLAの単独結晶（晶）が生成し難いポリ乳酸系組成物とすることができる。

30

【0036】

本発明に係るポリ乳酸系組成物は、ステレオコンプレックスの結晶化が早く、かつステレオコンプレックス結晶化可能領域も大きいので、PLLAあるいはPDLAの単独結晶（晶）が生成し難いと考えられる。

【0037】

前述のように、本発明に係わるポリ乳酸系組成物は、DSCによる250 で10分経過後の降温時（第1回降温時）での測定（10 /分）において結晶化によるピーク（発熱量 Hc）が、20 J/g以上であり、ポリ乳酸系組成物の結晶化が速やかに起こる。

40

【0038】

また結晶化による発熱量が20 J/gより小さいと結晶化速度が小さく、上記混練が十分でない虞がある。

【0039】

本発明に係わるポリ乳酸系組成物の重量平均分子量は特に限定されるものではない。しかしながら、本発明に係わるポリ乳酸系組成物は、重量平均分子量が1万～150万の範囲にあることが好ましく、さらには重量平均分子量が5万～50万の範囲にあることが望ましい。重量平均分子量が、上記範囲を高分子側に外れるとステレオコンプレックス化が十分でなく耐熱性が得られない虞があり、また低分子側に外れると得られるポリ乳酸系組

50

成物層の強度が十分でない虞がある。

【0040】

<ポリ乳酸系組成物シートの製造方法>

本発明に係わるポリ乳酸系組成物シートは、前記ポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸を含むポリ乳酸系組成物を用いて、押出成形して得られるシートをそのまま用いてもよく、また延伸してもよい。延伸する場合は、好ましくは一方向に2倍以上、より好ましくは2~12倍、さらに好ましくは3~6倍延伸することにより、耐熱性、透明性に優れた延伸されたシートが得られる。延伸倍率の上限は延伸し得る限り、とくに限定はされないが、通常、12倍を超えるとシートが破断したりして、安定して延伸できない虞がある。

【0041】

本発明に係わるポリ乳酸系組成物シートはそのまま用いてもよく、ヒートセットしてもよい。ヒートセットする場合は好ましくは140~220、より好ましくは150~200で、好ましくは1秒以上、より好ましくは3~60秒熱処理しておくこと、更に耐熱性が改良される。

【0042】

<ポリ乳酸系熱成形体の製造方法>

本発明のポリ乳酸系熱成形体は、前記記載の方法で得られるポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸を含むポリ乳酸組成物をからなる未延伸シートを熱成形することにより得られる。

【0043】

ポリ乳酸組成物をからなる未延伸シートを熱成形する方法としては、種々公知の方法、具体的には真空成形、圧空成形、真空圧空成形、プラグアシスト成形、雌雄型成形等を採用し得る。

【0044】

真空成形においては、プラスチック成形用の汎用成形機が使用可能であり、熱板または熱風を用いて未延伸シートの表面温度を110~150に予熱して、キャビティ温度100~150でキャビティに密着させることが好ましい。キャビティには、多数の細孔を設けてキャビティ内を減圧することで成形を行い、型の再現性の良好な容器を得ることができる。また、真空成形法において、プラグと称する押し込み装置を備えて用いることにより、シートの局所的な引き延ばしによる薄肉化を防止することができる。

【0045】

圧空成形においても、プラスチック成形用の汎用成形機が使用可能であり、熱板によるシートの可塑化後、熱板全体に設けられた多数の細孔からシート表面に空気圧を作用することで、シートの押し込み成形を行い、型の再現性の良好な成形品を得ることができる。

【実施例】

【0046】

次に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限りこれらの実施例に制約されるものではない。

【0047】

実施例及び比較例等で使用したポリ乳酸は次の通りである。

(1) ポリ乳酸

(イ) ポリ-L-乳酸 (PLLA 1) :

D体量 : 1.9% Mw : 22.2万 (g/モル)、Tm : 163。

(ロ) ポリ-D-乳酸 (PURAC社製 : PDLA 1) :

D体量 : 100.0% Mw : 135万 (g/モル)、Tm : 180

Inherent粘度 (溶媒 ; クロロホルム、測定温度 ; 25、濃度 ; 0.1 g/dl) : 7.04 dl/g。

【0048】

本発明における測定方法は以下のとおりである。

(1) 重量平均分子量 (Mw)

試料20mgに、GPC溶離液10mlを加え、一晚静置後、手で緩やかに攪拌した。

10

20

30

40

50

この溶液を、両親媒性 $0.45 \mu\text{m}$ PTFE フィルター (ADVANTEC DISMIC 25HP045AN) でろ過し、GPC 試料溶液とした。

測定装置; Shodex GPC SYSTEM - 21

解析装置; データ解析プログラム: SIC480 データステーション II

検出器; 示差屈折検出器 (RI)

カラム; Shodex GPC K-G + K-806L + K-806L

カラム温度; 40

溶離液; クロロホルム

流速; $1.0 \text{ mL} / \text{分}$

注入量; $200 \mu\text{L}$

分子量校正; 単分散ポリスチレン

【0049】

(2) DSC 測定

示差走査熱量計 (DSC) を用い、前記記載の方法で測定した。

(3) 広角 X 線測定

測定装置: X 線回折装置 (株式会社リガク製 自動 X 線回折装置 RINT-2200)

反射法

X 線ターゲット: Cu K

出力: $1 / 40 \text{ kV} \times 40 \text{ mA}$

回転角: $4.0^\circ / \text{分}$

ステップ: 0.02°

走査範囲: $10 \sim 30^\circ$

(4) 透明性

日本電色工業社製 ヘイズメーター 300A を用いてシート及び成形品のヘイズ (HZ) 及び平行光線透過率 (PT) を測定した。

(5) 表面粗さ

株式会社小坂研究所製三次元表面粗さ測定器 SE-30K を用いてポリ乳酸系延伸シート表面の中心面平均粗さ (Sra) を測定した。

(6) 引張り試験

ポリ乳酸系延伸シートから MD 方向及び TD 方向に、夫々短冊状の試験片 (長さ: 150 mm 、幅: 15 mm) を採取して、引張り試験機 (オリエンテック社製テンシロン万能試験機 RTC-1225) を使用し、チャック間距離: 100 mm 、クロスヘッドスピード: $300 \text{ mm} / \text{分}$ (但し、ヤング率の測定は $5 \text{ mm} / \text{分}$ で測定) で、引張り試験を行い、引張強さ (MPa)、伸び (%) 及びヤング率 (MPa) を求めた。

(7) 透湿度 (水蒸気透過度)

JIS Z0208 に準拠して求めた。ポリ乳酸系延伸シートを採取して、表面積が約 100 cm^2 の袋を作り、塩化カルシウムを適量入れた後、密封した。これを 40 、 $90\% \text{ RH}$ (相対湿度) の雰囲気中に 3 日間放置し、重量増加から透湿度 (水蒸気透過度) を求めた。

(8) 酸素透過度

JIS K7126 に基づいて 20 湿度 $0\% \text{ RH}$ (相対湿度) の条件で、酸素透過測定器 (MOCON 社製、OXTRAN 2/21 ML) を使用して測定した。

(9) 耐熱性 (延伸シート)

熱分析装置 (セイコーインスツルメンツ株式会社製 熱・応用・歪測定装置 TMA/SS120) を用いてシートから幅 4 mm の試験片を切り出し、チャック間 5 mm で試験片に荷重 0.25 MPa を掛け、 100 (開始温度) から 5 / 分で昇温し、各温度における試験片の変形 (伸びまたは収縮) を測定した。

(10) 耐熱性 (容器)

真空成形品 (容器) の耐熱性を 98 の熱湯を容器の底から 6 cm まで入れて容器の変形を目視で以下に分類した。

10

20

30

40

50

- ：変形なし。
- ：軽微な変形あり（主に底部の変形）
- ×：変形が大きい（容器が傾き、熱湯がこぼれる状態）

参考例 1

PLLA 1 : PDLA 1 を 50 : 50（重量部）の比で計量し、二軸混練押出機を用い、溶融温度；250、混練時間；6分で、溶融混練してポリ乳酸系組成物を得た後、T-ダイシート成形機で、厚さ約300 μmのポリ乳酸系組成物からなるシートを得た。かかるポリ乳酸系組成物の熱融解特性を前記記載の方法で測定した。

【0050】

次に、当該シートをブルックナー社製二軸延伸機で、縦方向に延伸温度；65で3倍に、横方向に延伸温度；70で3倍に延伸し、テンター内で180で約40秒間のヒートセットを行い、ポリ乳酸系延伸シートを得た。得られたポリ乳酸系延伸シートの物性を前記記載の方法で測定した。測定結果を表1に、熱融解特性を図1及び図2に示す。

参考例 2

参考例1で用いたPLLA 1及びPDLA 1に代えて、PLLA 1を単独で用い、二軸延伸フィルムのヒートセットを150で約40秒間行う以外は参考例1と同様に行い、PLLA 1の未延伸シート及び二軸延伸シートを得た。測定結果を表1に、熱融解特性を図3及び図4に示す。

【0051】

10

20

【表 1】

表1-1

項 目	単 位	参考例1	参考例2
原料			
PLLA-1	(%)	50	100
PDLA-2	(%)	50	
1. 組成物の評価			
1st cooling		図-7	図-9
ΔH_c	(J/g)	20.3	0
2nd heating		図-8	図-10
ΔH_m 150~200°C	(J/g)	0.0	32.1
ΔH_m 205~240°C	(J/g)	51.0	0.0
2nd heatingのピーク高さ			
$T_m=150\sim 180^\circ\text{C}$	(W/g)	0.00	0.55
$T_m=200\sim 250^\circ\text{C}$	(W/g)	0.72	0
ピーク比	(-)	0.00	計算不可
2. 延伸シートの評価			
1st heating		図-1	図-4
ΔH_m 150~200°C	(J/g)	0.0	36.2
ΔH_m 205~240°C	(J/g)	66.1	0.0
2nd heatingのピーク高さ			
$T_m=150\sim 180^\circ\text{C}$	(W/g)	0.00	0.94
$T_m=200\sim 250^\circ\text{C}$	(W/g)	0.55	0.00
ピーク比	(-)	0.00	計算不可
1st cooling		図-2	図-5
ΔH_c	(J/g)	49.7	0.4
2nd heating		図-3	図-6
ΔH_m 150~200°C	(J/g)	0.0	23.3
ΔH_m 205~240°C	(J/g)	51.9	0.0
2nd heatingのピーク高さ			
$T_m=150\sim 180^\circ\text{C}$	(W/g)	0.00	0.54
$T_m=200\sim 250^\circ\text{C}$	(W/g)	0.52	0.00
ピーク比	(-)	0.00	計算不可

10

20

30

表1-2

項目	単位	参考例1	参考例2
2. シート物性			
透明性			
HZ	(%)	0.4	1.0
PT	(%)	92.7	90.1
表面粗さ(SRa)	(μ)	0.03	0.04
引張り試験			
MD方向			
破断強度	(MPa)	150	100
破断伸度	(%)	120	110
ヤング率	(MPa)	2800	2800
TD方向			
破断強度	(MPa)	170	120
破断伸度	(%)	80	90
ヤング率	(MPa)	2800	2800
耐熱性			
MD方向			
	100°C	-0.7	-0.4
	120°C	-0.8	-3.1
	140°C	-1.2	-7.0
	160°C	-2.6	-11.6
	180°C	-5.9	融解
	200°C	-8.7	
	220°C	融解	
TD方向			
	100°C	0.3	0.8
	120°C	0.1	0.6
	140°C	-0.5	-1.3
	160°C	-2.8	-4.5
	180°C	-7.3	融解
	200°C	-12.0	
	220°C	融解	
広角X線回折			
(1)測定結果			
Ssc	(mg)	88	0
PPL	(mg)	0	59
非晶部分	(mg)	85	44
(2)比率			
Ssc	(%)	50.9	0.0
PPL	(%)	0.0	57.3
非晶部分	(%)	49.1	42.7
バリア性能			
透湿度(30 μ)	(g/m ² ·d)	123	301
酸素透過度(30 μ)	(cc/m ² ·d·atm)	55	742

10

20

30

40

表1から明らかなように、参考例1で得られたポリ乳酸系組成物からなる二軸延伸シートは、熱融解特性において、150~200の範囲の吸熱ピーク(吸熱量)は僅かで、205~240の範囲の吸熱ピークは大きく、吸熱量(Hm)も66.1J/gと多く、降温した際の発熱量(Hc)も49.7J/gある。また、二軸延伸シートの素材となるポリ乳酸系組成物(未延伸シート)の熱融解特性は、第1回降温時の発熱量(Hc)が20.3J/gと20J/g以上であり、第2回昇温時には、150~200の

50

範囲には吸熱ピークはみられず、205～240 の範囲の吸熱ピークの吸熱量（ H_m ）は51.0 J/gと35 J/gである。さらに、実施例1で得られたポリ乳酸系組成物からなる二軸延伸シートは、透明性、耐熱性に優れ、透湿度及び酸素透過度も低く、バリア性能を有し、広角X線測定における回折ピークは2θが12度近辺にのみ有し、2θが17度近辺には回折ピークは現れなかった。

【0052】

それに対し、参考例2で得られたPLLA 1からなる二軸延伸シートは、150～200 の範囲の吸熱ピークのみで、205～240 の範囲の吸熱ピークはなく、降温した際の発熱量（ H_c ）は0.4 J/gと実施例1で得られたポリ乳酸系組成物からなる二軸延伸シートに比べ少ない。また、二軸延伸シートの素材となるPLLA 1（未延伸シート）の熱融解特性は、第1回降温時の発熱量（ H_c ）は0であり、第2回昇温時には、205～240 の範囲には吸熱ピークはみられず、150～200 の範囲のピークのみであり、その吸熱量（ H_m ）は32.1 J/gである。さらに、比較例1で得られたPLLA 1からなる二軸延伸シートは、透明性は優れるものの、耐熱性、バリア性能に劣るとともに、広角X線測定における回折ピークは2θが17度近辺にのみ有し、2θが12度近辺には回折ピークは現れなかった。

10

実施例1

参考例1で得られた延伸シートから半径90 mmの円形を切り出し、プレス成形装置を用いて、底径36 mm、波の幅約5 mmでカップ形に熱成型を行った。プレス温度は約90℃、プレス時間は7秒で行った。

20

【0053】

得られた熱成型品に惣菜を入れ、電子レンジにて10秒間加熱を行ったところ、容器の変形はなく、美麗であった。

実施例2

実施例1で用いた延伸シートに代えて、印刷を施した参考例1の延伸シートをイソシアネート系接着剤で2枚（印刷面を内面として）貼り合わせて用いた以外は実施例1と同様に行った。実施例1と同じく、得られた熱成型品に惣菜を入れ、電子レンジにて10秒間加熱を行ったところ、容器の変形はなく、美麗であった。

比較例1

実施例1で用いた延伸シートに代えて、参考例2の延伸シートを用いた以外は実施例1と同様に行ったところ、プレスによる温度での軟化が実施例1、2に比べて大きかった。また実施例1と同じく、得られた熱成型品に惣菜を入れ、電子レンジにて10秒間加熱を行ったところ、容器の変形を生じた。

30

実施例3

<真空成形>

参考例1で得た厚さ約300 μmのポリ乳酸系組成物からなる未延伸シートを用いて株式会社浅野研究所製カットシートテスト成形機FKS-0631-20により成形した。金型は上面径82 mm、下面径55 mm、絞り深さ60 mmのプリン型を用いた。

本装置は(1)予熱部、(2)成形部と分かれているバッチ式である。まず(1)予熱部で遠赤外ヒーターによりシートが加熱させ放射温度計によりシート表面の温度が設定値に予熱されると、(2)成形部に移動しキャビティ/プラグ間で成形される。

40

予熱ヒーター温度を300℃にし、シート表面温度が140℃に上昇したところで成形を行った。予熱時間は21秒であった。またキャビティの設定温度は100℃、プラグの設定温度は100℃、成形時間（型内保持時間）は60秒とした。

比較例2

参考例1のPLLA 1：PDLA 2を50：50（重量%）からなる厚さ約300 μmのシートを用いる代わりに参考例2のPLLA 1単体からなるシートを用いた以外は実施例3と同様に行った。

【0054】

50

【表 2】

表2

項 目	単位	実施例3	比較例2
原料			
PLLA-1	(%)	50	100
PDLA-2	(%)	50	
1. 組成物の評価			
1st cooling		図-7と同じ	図-9と同じ
ΔHc	(J/g)	20.3	0
2nd heating		図-8と同じ	図-10と同じ
ΔHm 150~200℃	(J/g)	0.0	32.1
ΔHm 205~240℃	(J/g)	51.0	0.0
2nd heatingのピーク高さ			
Tm=150~180℃	(W/g)	0.00	0.55
Tm=200~250℃	(W/g)	0.72	0
ピーク比	(-)	0.00	計算不可
2. 真空成形品の評価			
1st heating		図-13	図-14
ΔHm 150~200℃	(J/g)	0.0	30.8
ΔHm 205~240℃	(J/g)	49.5	0.0
1st heatingのピーク高さ			
Tm=150~180℃	(W/g)	0.00	0.49
Tm=200~250℃	(W/g)	0.70	0.00
ピーク比	(-)	0.00	計算不可
広角X線回折		図-15	図-16
(1)測定結果			
Ssc	(mg)	48	0
PPL	(mg)	0	0
非晶部分	(mg)	198	240
(2)比率			
Ssc	(%)	20	0
PPL	(%)	0	0
非晶部分	(%)	80	100
3. 成形品物性			
(1)成形性		○	○
(2)耐熱性		○	×
(3)ヘイズ	(%)	23	11

10

20

30

40

50

表 2 から明らかなように、PLLA-1 と PDLA-1 を 50 : 50 (重量%) で予め十分混練した未延伸シートを原料として用い、且つ予熱に時間をかけてシートで一部結晶させた実施例 3 はヘイズはやや上がるものの成形性、耐熱性ともに優れていた。一方 PLLA-1 単体では同一条件ではキャビティ内で成形品が軟化して貼りついてしまい成形できず、成形するためにキャビティ、プラグ温度を常温まで下げた比較例 2 では耐熱性が得られなかった。

【0055】

また実施例 3 で得られたポリ乳酸系組成物からなる真空成形体は、熱融解特性において、150~200 の範囲の吸熱ピーク(吸熱量)はなく、205~240 の範囲の吸熱ピークは大きく、吸熱量(ΔHm)が 49.5 J/g と大きい。さらに広角 X 線測定に

おける回折ピークは 2 が 12 度近辺にのみ有し、2 が 17 度近辺には回折ピークは現れなかった。

【0056】

それに対し、比較例 2 で得られた PLLA 1 からなる真空成形体は、150 ~ 200 の範囲の吸熱ピークのみで、205 ~ 240 の範囲の吸熱ピークはなかった。さらに、広角 X 線測定における回折ピークは 2 が 17 度近辺にのみ有し、2 が 12 度近辺には回折ピークは現れなかった。

【産業上の利用可能性】

【0057】

本発明のポリ乳酸熱成形品は、例えば延伸フィルムであれば TMA 測定による 0.25 MPa 荷重での 5% 収縮温度が 170 と、従来のポリ乳酸の溶融温度を越えて熱変形が小さく、成形・加工性、製品の耐熱性に優れ、しかも生分解性を有しているため、かかる特性を利用して、袋、箱、トレー、コップ、蓋材などの包装資材分野に好適に用いることができる。さらには、カレンダー、ポスタ、本の表紙などの美しい外観を必要とする用途；ラベル、ステッカなどの表示材料；梱包・包装用テープ；各種製品の製造に使用される工程紙などにも好適である。

【図面の簡単な説明】

【0058】

【図 1】図 1 は、参考例 1 の延伸シートの第 1 回昇温の DSC 測定のチャートを示す図である。

【図 2】図 2 は、参考例 1 の延伸シートの第 1 回降温の DSC 測定のチャートを示す図である。

【図 3】図 3 は、参考例 1 の延伸シートの第 2 回昇温の DSC 測定のチャートを示す図である。

【図 4】図 4 は、参考例 2 の延伸シートの第 1 回昇温の DSC 測定のチャートを示す図である。

【図 5】図 5 は、参考例 2 の延伸シートの第 1 回降温の DSC 測定のチャートを示す図である。

【図 6】図 6 は、参考例 2 の延伸シートの第 2 回昇温の DSC 測定のチャートを示す図である。

【図 7】図 7 は、参考例 1 のポリ乳酸系組成物からなるシート（未延伸）の第 1 回降温の DSC 測定のチャートを示す図である。

【図 8】図 8 は、参考例 1 のポリ乳酸系組成物からなるシート（未延伸）の第 2 回昇温の DSC 測定のチャートを示す図である。

【図 9】図 9 は、参考例 2 のポリ乳酸系組成物からなるシート（未延伸）の第 1 回降温の DSC 測定のチャートを示す図である。

【図 10】図 10 は、参考例 2 のポリ乳酸系組成物からなるシート（未延伸）の第 2 回昇温の DSC 測定のチャートを示す図である。

【図 11】図 11 は、参考例 1 の延伸シートの広角 X 線回折測定結果を示す図である。

【図 12】図 12 は、参考例 2 の延伸シートの広角 X 線回折測定結果を示す図である。

【図 13】図 13 は、実施例 3 の延伸シートの第 1 回昇温の DSC 測定のチャートを示す図である。

【図 14】図 14 は、実施例 3 の延伸シートの第 1 回降温の DSC 測定のチャートを示す図である。

【図 15】図 15 は、実施例 3 の延伸シートの第 2 回昇温の DSC 測定のチャートを示す図である。

【図 16】図 16 は、実施例 3 のポリ乳酸系組成物からなるシート（未延伸）の第 1 回降温の DSC 測定のチャートを示す図である。

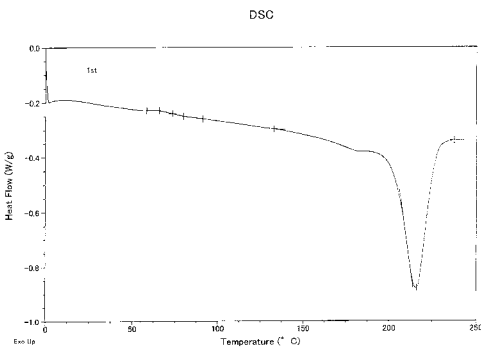
10

20

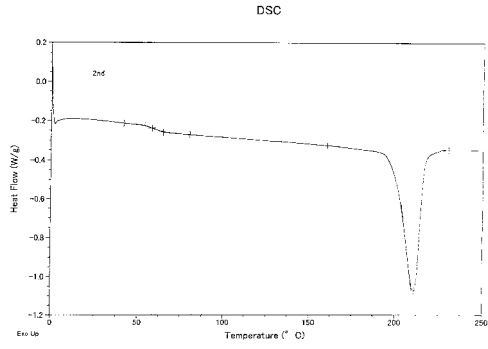
30

40

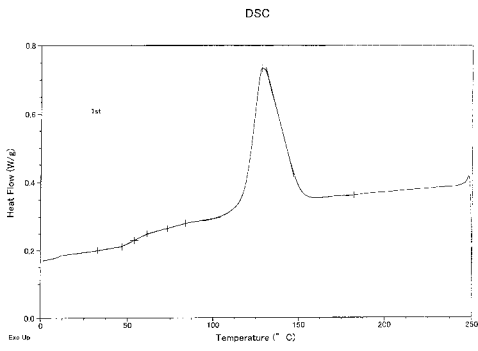
【 図 1 】



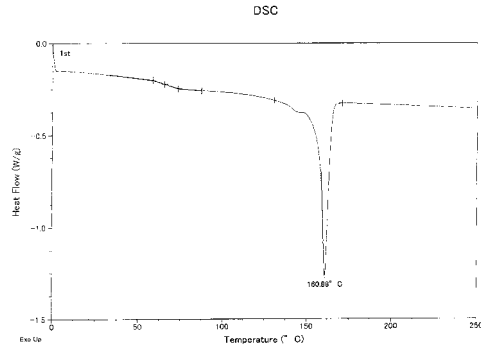
【 図 3 】



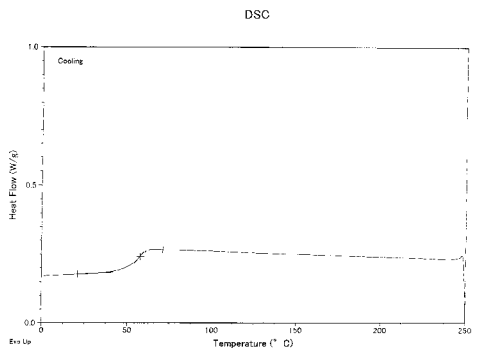
【 図 2 】



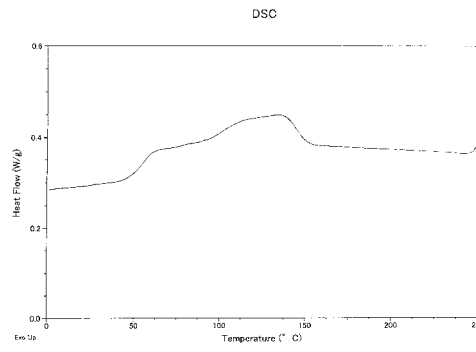
【 図 4 】



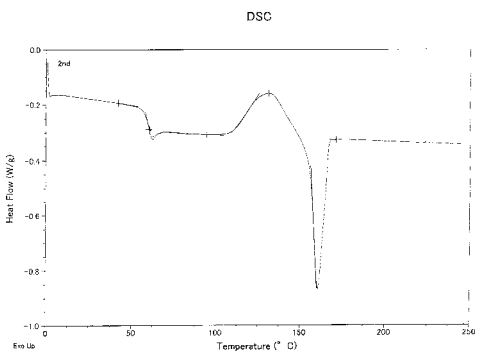
【 図 5 】



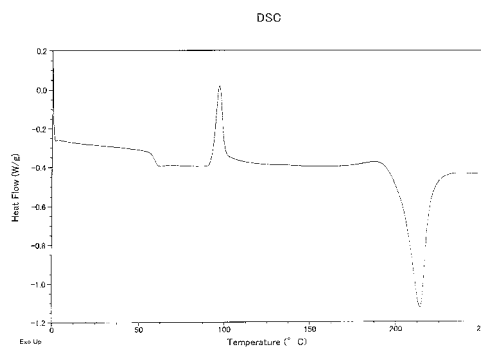
【 図 7 】



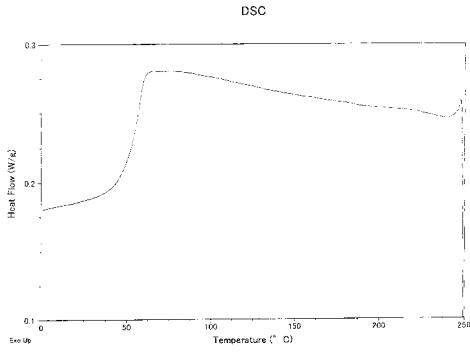
【 図 6 】



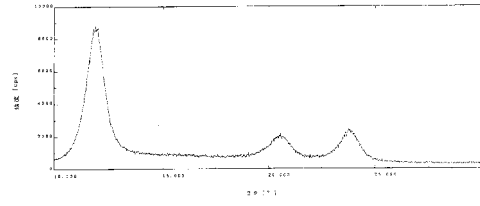
【 図 8 】



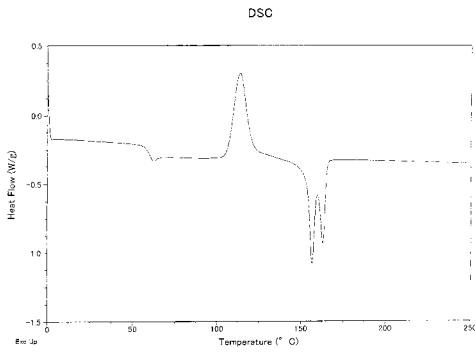
【 9 】



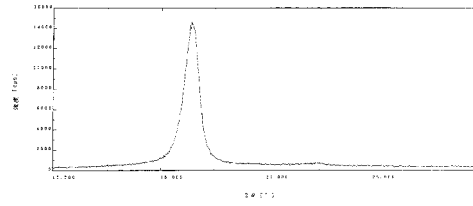
【 1 1 】



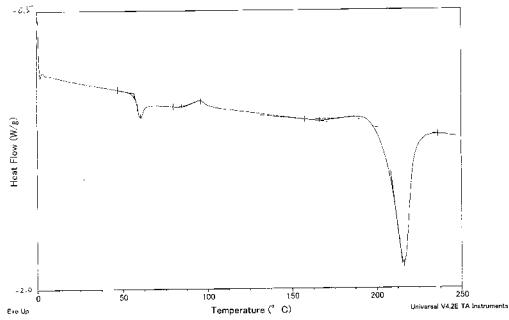
【 1 0 】



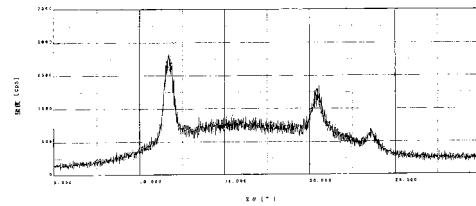
【 1 2 】



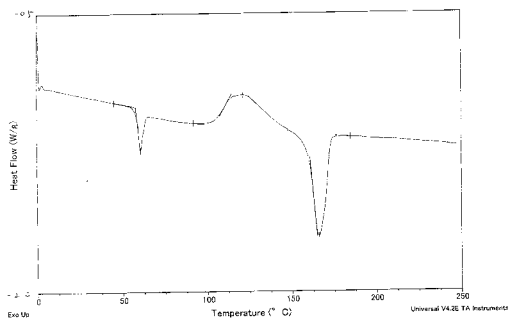
【 1 3 】



【 1 5 】



【 1 4 】



【 1 6 】

