

(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2004-10843

(P2004-10843A)

(43) 公開日 平成16年1月15日(2004.1.15)

(51) Int.Cl.⁷

C08L 67/04

C08L 31/04

// C08L 101/16

F I

C08L 67/04

Z B P

C08L 31/04

D

C08L 101/16

テーマコード (参考)

4 J O O 2

4 J 2 O O

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2002-169430 (P2002-169430)

(22) 出願日 平成14年6月11日 (2002.6.11)

(71) 出願人 000183657

出光石油化学株式会社

東京都墨田区横綱一丁目6番1号

(74) 代理人 100078732

弁理士 大谷 保

(72) 発明者 松尾 茂

山口県徳山市新宮町1番1号

Fターム(参考) 4J002 BF02X CF19W GA00 GC00 GG02

4J200 AA04 BA14 BA26 CA01 DA02

DA03 DA17 DA18 DA21 DA27

EA09 EA10 EA21

(54) 【発明の名称】 ポリ乳酸樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 ポリ乳酸が本来有する透明性及び生分解性を損なうことなく、柔軟性が付与され、良好な成形性を有し、フィルム、シート、構造体などの成形材料として有用な生分解性を有するポリ乳酸樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) ポリ乳酸と、(B) ビニルアセテートオリゴマーを含むポリ乳酸樹脂組成物、好ましくは(A)成分100重量部当たり、(B)成分10～120重量部を含むポリ乳酸樹脂組成物である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) ポリ乳酸と、(B) ビニルアセテートオリゴマーを含むことを特徴とするポリ乳酸樹脂組成物。

【請求項 2】

(A) 成分 100 重量部当たり、(B) 成分 10～120 重量部を含む請求項 1 記載のポリ乳酸樹脂組成物。

【請求項 3】

(B) 成分のビニルアセテートオリゴマーが、数平均分子量 200～20,000 のものである請求項 1 又は 2 記載のポリ乳酸樹脂組成物。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリ乳酸樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、本発明は、ポリ乳酸が本来有する透明性及び生分解性を損なうことなく、柔軟性が付与され、良好な成形性を有し、各種用途に用いられるフィルム、シート、構造体などの成形材料として有用な生分解性を有するポリ乳酸樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、地球環境問題への関心が高まるに伴い、環境適応型プラスチックとして、使用後は生ごみなどと一緒に堆肥などにして利用でき、処理がしやすい素材である生分解性樹脂が注目され、一部がすでに実用化されている。この生分解性樹脂は、使用時には、通常のプラスチックと同様の機能を発揮するが、使用後は自然界に存在する微生物や分解酵素によって分解され、最終的に水と二酸化炭素になる性質を有している。また、焼却しても発生熱量が低いので焼却炉を傷付けず、ダイオキシンなどの有害物質の排出がない上、堆肥を作るコンポスト化装置の中では、分解がさらに速くなるなどの特性も有している。

20

【0003】

該生分解性樹脂には、大きく分けて化学合成系、微生物系、天然物利用系の三種があり、化学合成系としては、例えばポリカプロラクトン系、ポリ乳酸系、ポリブチレンサクシネート系、ポリグリコール酸系、ポリビニルアルコール系などがある。一方、微生物系としては、例えばポリ 3-ヒドロキシブチレート、3-ヒドロキシブチレートと 3-ヒドロキシバリレートの共重合ポリエステル、ポリアミノ酸などがあり、天然物利用系としては、例えば修飾澱粉、酢酸セルロース、キトサン、アルギン酸などの利用が挙げられる。これらの生分解性樹脂の中で、大量生産が可能で、コスト的に有利なことから、現在、化学合成系の脂肪族ポリエステル系生分解性樹脂であるポリカプロラクトン系、ポリ乳酸系、ポリブチレンサクシネート系などを中心に市場開拓が進められている。

30

【0004】

前記化学合成系の中で、特にポリ乳酸は、トウモロコシなどの植物を発酵して得られる乳酸を原料として製造され、そして微生物によって水と二酸化炭素に分解され、再び植物の育成を助けるという連鎖性を有することから、バイオリサイクル型として有力視されている。

40

ところで、このポリ乳酸は、透明性に優れているものの、結晶性樹脂であって、硬くて脆く、成形しにくいなどの欠点を有している。したがって、このような欠点をなくすために、共重合したり、あるいは可塑剤を添加する方法などが試みられている。しかしながら、共重合する方法においては、得られる乳酸共重合体は、結晶性が失われ耐熱性が著しく損なわれたり、引張り強度や弾性率が低下したりするなどの問題がある。また、可塑剤を添加する方法においても、ポリ乳酸の特徴である透明性が損なわれたり、あるいは可塑剤がブリードアウトしたり、ブレンド時に発煙が生じたり、可塑化効果が不十分であるなどの問題を有している。

【0005】

50

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような状況下で、ポリ乳酸が本来有する透明性及び生分解性を損なうことなく、柔軟性が付与され、良好な成形性を有し、フィルム、シート、構造体などの成形材料として有用な生分解性を有するポリ乳酸樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

【0006】**【課題を解決するための手段】**

本発明者は、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、ビニルアセテートオリゴマーは、ポリ乳酸との相溶性が良好であって、ポリ乳酸にブレンドすることで、優れた可塑化効果を発揮すると共に、ブリードアウトすることがなく、ポリ乳酸の透明性及び生分解性を損なわずに、柔軟性が付与され、良好な成形性を有するポリ乳酸樹脂組成物が得られることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

10

すなわち、本発明は、

(1) (A) ポリ乳酸と、(B) ビニルアセテートオリゴマーを含むことを特徴とするポリ乳酸樹脂組成物、

【0007】

(2) (A) 成分100重量部当たり、(B) 成分10～120重量部を含む上記(1)のポリ乳酸樹脂組成物、及び

(3) (B) 成分のビニルアセテートオリゴマーが、数平均分子量200～20,000のものである上記(1)、(2)のポリ乳酸樹脂組成物、

20

を提供するものである。

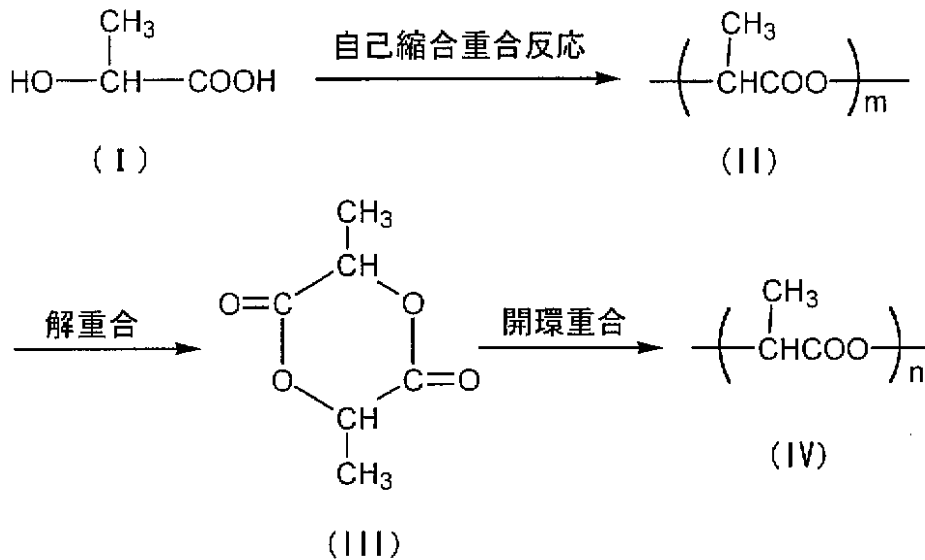
【0008】**【発明の実施の形態】**

本発明のポリ乳酸樹脂組成物においては、(A) 成分としてポリ乳酸が用いられる。このポリ乳酸の原料である乳酸としては、L形、D形、ラセミ形のいずれを用いてもよく、また、化学合成法及び発酵法のいずれの方法で得られたものも用いることができるが、バイオリサイクルの観点から、トウモロコシなどの澱粉を乳酸発酵させて得られたものが好ましい。

本発明で用いるポリ乳酸は、前記乳酸を原料とし、(1) 環化反応によって得られたラクチドを開環重合させてポリマーを得る二段階プロセス、及び(2) 乳酸を直接重合させてポリマーを得る一段階プロセス、のいずれの方法によって得られたものであってもよい。前記(1)の二段階プロセスは、以下に示す反応式に従って、高分子量のポリ乳酸が得られる。

30

【0009】**【化1】**



10

【0010】

(m及びnは重合度である。)

まず、乳酸(I)を自己縮合重合反応させて、低分子量ポリ乳酸(II)を得たのち、この低分子量ポリ乳酸(II)を解重合して、環状ジエステルであるラクチド(III)を得る。次いでこのラクチド(III)を開環重合させることにより、高分子量ポリ乳酸(IV)が得られる。

20

本発明で用いるポリ乳酸の重量平均分子量は、通常10万～25万、好ましくは13万～20万の範囲である。また、融点は、通常130～160℃程度であり、ガラス転移温度は、通常50～60℃程度である。

【0011】

本発明のポリ乳酸樹脂組成物においては、(B)成分としてビニルアセテートオリゴマーが用いられる。このビニルアセテートオリゴマーは、原料単量体のビニルアセテートを公知の方法、例えば適当な有機溶剤中において、有機過酸化物やアゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ系化合物などのラジカル重合開始剤及び2-メルカプトエタノールなどの連鎖移動剤の存在下に、40～90℃程度の温度で重合させることにより、得ることができる。

30

【0012】

本発明においては、該(B)成分のビニルアセテートオリゴマーの数平均分子量は200～20,000の範囲が好ましい。この数平均分子量が上記範囲を逸脱するものでは、本発明の目的が十分に達せられない。より好ましい数平均分子量は、300～10,000の範囲である。なお、上記数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により測定したポリスチレン換算の値である。

このようなビニルアセテート系オリゴマーは生分解性に優れ、かつ無害であることが知られており、またポリ乳酸との相溶性を有していることから、ポリ乳酸に対する柔軟性付与剤として、優れた素材となる。

40

【0013】

当該ビニルアセテートオリゴマーは、本発明の目的が損なわれない範囲で、ビニルアセテートと、それと共重合可能な単量体、例えばスチレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルなどとの共重合体であってもよい。

本発明においては、(B)成分として、前記ビニルアセテートオリゴマーを一種単独で用いてもよく、二種以上組み合わせて用いてもよい。また、その配合量は、前記(A)成分のポリ乳酸100重量部に対し、10～120重量部の範囲であることが好ましい。この配合量が10重量部未満では柔軟性付与効果が十分に発揮されないおそれがあり、一方120重量部を超えると得られる樹脂組成物の機械的物性が著しく低下する原因となる。こ

50

の（Ｂ）成分のより好ましい配合量は、１０～８０重量部の範囲である。

【００１４】

本発明のポリ乳酸樹脂組成物においては、本発明の目的が損なわれない範囲で、所望により、各種添加剤、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、光安定剤、着色剤、発泡剤、帯電防止剤、フィラーなどを適宜配合することができる。

本発明のポリ乳酸樹脂組成物の調製方法としては特に制限はなく、従来公知の方法を用いることができる。例えば溶融混練法や溶剤に溶解して混合する方法などにより、ポリ乳酸樹脂組成物を調製することができるが、これらの方法の中で、溶融混練法が好ましい。この溶融混練法を適用する場合には、前記の（Ａ）成分、（Ｂ）成分及び所望により用いられる各種添加剤を配合し、単軸押出機や多軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサーなどを用い、１８０℃以上の温度で溶融混練することが好ましい。 10

【００１５】

このようにして得られたポリ乳酸樹脂組成物は、ポリ乳酸が本来有する透明性及び生分解性が損なわれずに、柔軟性が付与され、良好な成形性を有し、従来公知の各種成形方法、例えば射出成形、押出成形、プレス成形などにより、フィルム、シート、構造体などを容易に作製することができる。

本発明のポリ乳酸樹脂組成物は生分解性素材として、ごみ袋や紙おむつなどの生活、衛生資材分野、農業用マルチフィルム、育苗ポットなどの農業資材分野、食品トレイや食品用包装材などの食品資材分野、その他一般包装、ブリスター包装、シュリンクフィルム、磁気カード、サニタリー用品などに用いることができる。 20

【００１６】

【実施例】

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、各例における諸特性は、以下に示す要領に従って測定した。

【００１７】

（１）相溶性

樹脂組成物を目視観察し、ポリ乳酸とビニルアセテートオリゴマーとの相溶性を、下記の判定基準に従って評価した。

- A：２週間後でも白化が見られない。 30
- B：２週間後に若干の白化が見られる。
- C：１日後に若干の白化が見られる。
- D：１日後に明らかに白化が見られる。
- E：３時間後に明らかに白化が見られる。
- F：放冷後３０分以内に明らかに白化が見られる。

（２）ガラス転移温度（ T_g ）

ガラス転移温度測定

装置：セイコー電子工業（株）製 DSC 220C 型

測定雰囲気：窒素（流量 100 ml/min）

室温から 10℃/分の速度で 200℃まで上げ、この温度で 10 分ホールドする。次に 200℃から 30℃/分の条件で -100℃まで降温し、10 分ホールドする。次に -100℃から 200℃まで 30℃/分で温度を上昇させ、この際にガラス転移温度を測定した。 40

（３）破断点応力、破断伸び

得られたシートについて、JIS K 7113 に準拠し、破断点応力及び破断伸びを測定した。

（４）ヘイズ値

得られたシートについて、JIS K 7105 に準拠し、ヘイズ値を測定した。

【００１８】

製造例 1 ビニルアセテートオリゴマー（１）の製造 50

500ミリリットルセパラブルフラスコに、ビニルアセテート138g、エタノール240ミリリットル、アゾビスイソブチロニトリル480mg及び2-メルカプトエタノール18.4gを入れ、65℃で6時間加熱撹拌した。反応終了後、反応混合物をヘキサン1.5リットルに投入し、生成したオリゴマーを分離した。このオリゴマーを水洗後、乾燥することにより、106gの液体を得た。このオリゴマー(1)の数平均分子量は、GPC法により測定したポリスチレン換算で5050であった。

【0019】

製造例2 ビニルアセテートオリゴマー(2)の製造

製造例1において、2-メルカプトエタノールの量を15.0gに変更した以外は、製造例1と同様にしてオリゴマー(2)を製造した。このオリゴマー(2)の数平均分子量は、GPC法により測定したポリスチレン換算で8600であった。

【0020】

実施例1

ポリ乳酸〔重量平均分子量(Mw):17.3万、数平均分子量(Mn):7.5万、ガラス転移温度(Tg):60℃〕100重量部に、製造例1で得られたビニルアセテートオリゴマー(1)20重量部を配合し、200℃で熔融混練することにより、樹脂組成物を調製した。次にこの樹脂組成物を熱プレスして、厚さ1.0mmの物性測定用シートを作製した。

諸特性を第1表に示す。

【0021】

実施例2、3

実施例1において、ビニルアセテートオリゴマー(1)の配合量を第1表に示すように変えた以外は、実施例1と同様に実施した。諸特性を第1表に示す。

【0022】

比較例1

ポリ乳酸〔Mw:17.3万、Mn:7.5万、ガラス転移温度(Tg):60℃〕単独について、諸特性を求め、その結果を第1表に示した。

【0023】

【表1】

第1表

		比較例1	実施例1	実施例2	実施例3
配合割合 (重量部)	ポリ乳酸	100	100	100	100
	ビニルアセテート オリゴマー(1)	—	20	50	100
特 性	相 溶 性	—	A	A	C
	Tg (°C)	60	36	21	7
	破断点応力 (MPa)	63	28.8	25.4	19.4
	破断伸び (%)	2	210	285	300
	ヘイズ値 (%)	6	7	7	9

【0024】

実施例4

ポリ乳酸〔Mw:17.3万、Mn:7.5万、ガラス転移温度(Tg):60℃〕100重量部に、製造例2で得られたビニルアセテートオリゴマー(2)20重量部を配合し、200℃で熔融混練することにより、樹脂組成物を調製した。次に、この樹脂組成物を熱プレスして、厚さ1.0mmの物性測定用シートを作製した。

諸特性を第2表に示す。

【0025】

実施例5、6

実施例4において、ビニルアセテートオリゴマー(2)の配合量を第2表に示すように変えた以外は、実施例4と同様に実施した。諸特性を第2表に示すと共に、比較例1のポリ乳酸単独の場合の諸特性を併記した。

【0026】

【表2】

第2表

		比較例1	実施例4	実施例5	実施例6
配合割合 (重量部)	ポリ乳酸	100	100	100	100
	ビニルアセテート オリゴマー(2)	—	20	50	100
特 性	相 溶 性	—	A	A	B
	T _g (°C)	60	43	24	7
	破断点応力 (MPa)	63	29.0	27.0	21.1
	破断伸び (%)	2	185	260	290
	ヘイズ値 (%)	6	7	7	9

10

20

【0027】

【発明の効果】

本発明によれば、ポリ乳酸が本来有する透明性及び生分解性を損なうことなく、柔軟性が付与され、良好な成形性を有し、各種用途に用いられるフィルム、シート、構造体などの成形材料として有用な生分解性を有するポリ乳酸樹脂組成物を提供することができる。