

(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2006-45487

(P2006-45487A)

(43) 公開日 平成18年2月16日(2006.2.16)

(51) Int.CI.	F 1	テーマコード (参考)
CO8L 101/00 (2006.01)	CO8L 101/00	Z B P 4 J 002
CO8L 33/12 (2006.01)	CO8L 33/12	
CO8L 101/16 (2006.01)	CO8L 101/16	4 J 200

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2004-343122 (P2004-343122)	(71) 出願人	000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都港区港南一丁目6番41号
(22) 出願日	平成16年11月26日 (2004.11.26)	(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武
(31) 優先権主張番号	特願2004-4294 (P2004-4294)	(74) 代理人	100108578 弁理士 高橋 詔男
(32) 優先日	平成16年1月9日 (2004.1.9)	(74) 代理人	100089037 弁理士 渡邊 隆
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100101465 弁理士 青山 正和
(31) 優先権主張番号	特願2004-191276 (P2004-191276)	(74) 代理人	100094400 弁理士 鈴木 三義
(32) 優先日	平成16年6月29日 (2004.6.29)	(74) 代理人	100107836 弁理士 西 和哉
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 成形性、特に溶融張力が向上され、種々の成形方法を適用可能な生分解性の熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 本発明の熱可塑性樹脂組成物は、生分解性を有する熱可塑性樹脂(A) 0.1 ~ 99.9質量%と、25℃での還元粘度(η_{sp}/C)が2以上であるアクリル系高分子重合体(B) 99.9 ~ 0.1質量%とを含有する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

生分解性を有する熱可塑性樹脂(A) 0 . 1 ~ 9 9 . 9 質量 % と、 2 5 での還元粘度 (η_{sp}/C) が 2 以上であるアクリル系高分子重合体(B) 9 9 . 9 ~ 0 . 1 質量 % を含有することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 2】

メタクリル酸メチル成分を 5 0 質量 % 以上含む、 2 5 での還元粘度 (η_{sp}/C) が 2 未満のアクリル系高分子重合体(C) をさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 3】

有機系重合体と、粒子径 1 0 μm 以下のポリテトラフルオロエチレン粒子とを含むポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体(D) を、ポリテトラフルオロエチレン粒子が 0 . 1 ~ 8 0 質量 % となるようにさらに含むことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0 0 0 1】**

本発明は、生分解性樹脂を用いた熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

【背景技術】**【0 0 0 2】**

近年、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、塩化ビニル等の膨大な量のプラスチック製品が使用されており、これらの廃棄物処理が環境問題の一つとしてクローズアップされてきている。すなわち、現状の廃棄物処理は焼却処分や埋設処理であるが、例えばポリエチレン等を焼却処分すると、その燃焼カロリーが高いため、焼却炉を傷め寿命を縮める原因となる。また、ポリ塩化ビニル等も焼却処分に適していない。

一方、プラスチック製品を埋設処理するには土地も限られている。また自然環境中に廃棄された場合、上記の樹脂は化学的安定性が極めて高く、微生物などによる分解がほとんど起こらず、半永久的に残存することになる。そのため、景観を損なう原因となったり、海洋生物の生活環境を汚染するなどの問題を引き起こしていた。

【0 0 0 3】

この様な状況もあり、最近では生分解性または自然環境下で分解するポリマー（生分解性プラスチック）が注目されてきている。生分解性プラスチックは、土壤中や水中で、加水分解や生分解により、徐々に樹脂の崩壊・分解が進行し、最終的に微生物の作用により無害な分解物となることが知られている。

現在、実用化が検討されている生分解性プラスチックは、天然素材系のバイオセルロースや澱粉主体のプラスチック、脂肪族ポリエステル、変性 P V A (ポリビニルアルコール) 、セルロースエステル化合物、デンプン変性体、およびこれらのブレンド体に大別される。

【0 0 0 4】

しかし、脂肪族ポリエステル樹脂等の生分解性プラスチックは、成形性が不十分であったり、適用可能な成形方法が限られたりする問題があった。例えば、脂肪族ポリエステルであるポリ乳酸は、フィルムやシート用途に使用されているが、ポリ乳酸単体では溶融張力が低いことから、溶融時の張力が必要とされる成形方法、たとえば、発泡成形、プロー成形等は成形加工が困難であるのが現状であった。また、フィルムやシート状に成形した後、真空成形等の 2 次加工を行う場合、偏肉が起り均一な成形品が出来ない等の問題が発生していた。

そこで、ポリ乳酸にアクリル系樹脂を添加する検討がなされている（例えば、特許文献 1 参照。）。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献1に記載の、ポリ乳酸にアクリル系樹脂を添加する方法では、射出成形における成形性は改善されているものの、特に発泡成形、ブロー成形等の1次成形方法や、真空成形等2次加工に関しては、充分な成形性の改良は未だなされていなかった。

【0006】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、成形性、特に溶融張力が向上され、種々の成形方法を適用可能な生分解性の熱可塑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】

【0007】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、生分解性を有する熱可塑性樹脂(A)0.1~99.9質量%と、25での還元粘度(η_{sp}/C)が2以上であるアクリル系高分子重合体(B)99.9~0.1質量%とを含有することを特徴とする。

前記熱可塑性樹脂(A)は、脂肪族ポリエステル系樹脂からなることが好ましい。

前記脂肪族ポリエステル系樹脂は、ポリ乳酸系重合体および/またはコハク酸系重合体を含むことが好ましい。

また、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、メタクリル酸メチル成分を50質量%以上含む、25での還元粘度(η_{sp}/C)が2未満のアクリル系高分子重合体(C)をさらに含むことが好ましい。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、有機系重合体と、粒子径10μm以下のポリテトラフルオロエチレン粒子とを含むポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体(D)を、ポリテトラフルオロエチレン粒子が0.1~80質量%となるようにさらに含むことが好ましい。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、成形性、特に溶融張力が向上され、種々の成形方法を適用可能な生分解性の熱可塑性樹脂組成物を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、生分解性を有する熱可塑性樹脂(A)を含有する。

前記熱可塑性樹脂(A)は、土壤中や水中、コンポスト装置中等で、加水分解や生分解により分解され、最終的に微生物の作用により無害な分解物となるものであればよい。前記熱可塑性樹脂(A)としては、脂肪族ポリエステル系、ポリエーテル(多糖類系)、ポリアミド系、ポリカーボネート等の各種樹脂が挙げられる。例えば、天然素材系のバイオセルロースや澱粉主体のプラスチック、変性PVA(ポリビニルアルコール)、セルロースエステル化合物、デンプン変性体、これらのブレンド体等が挙げられる。セルロースエステル化合物としては、例えば酢酸セルロースが例示される。

これらのうち、加工性、コスト、機械特性、耐水性等の点で比較的バランスがとれていって、様々な用途に使いやすいうことから、脂肪族ポリエステル系樹脂が好ましく用いられる。

【0010】

脂肪族ポリエステル系樹脂として、例えばヒドロキシカルボン酸の重合体(ヒドロキシカルボン酸重合体)を用いることができる。ここで、ヒドロキシカルボン酸としては、乳酸、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ吉草酸、4-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸等が挙げられる。

また、脂肪族ポリエステル系樹脂としては、脂肪族ジオール/脂肪族カルボン酸の重合体を用いることができる。

10

20

30

40

50

なお、上記のような脂肪族ポリエステル系樹脂は、微生物産出系重合体、合成系重合体、半合成系重合体に大別され、例えば、微生物産出系重合体としてポリ(ヒドロキシ酪酸/吉草酸)が、合成系重合体としてポリカプロラクトンや脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとの縮合体が、そして、半合成系重合体としてポリ乳酸系重合体がそれぞれ挙げられる。

【0011】

脂肪族ポリエステル系樹脂において、ポリ乳酸系重合体を用いると、熱可塑性樹脂組成物が透明性に優れ、優れた生分解性を有するものとなるため好ましい。

また、脂肪族ポリエステル系樹脂において、コハク酸系重合体、特にポリブチレンサクシネート系重合体を用いると、熱可塑性樹脂の分解がポリ乳酸系樹脂と比較してさらに早くなる。10

さらに、ポリ乳酸系重合体およびコハク酸系重合体の原料になるコハク酸は、非石油系原料、特にさつまいもやトウモロコシなどの原料を使用して合成されていることから、石油資源を使用しない植物系由来の樹脂として、今まで石油系プラスチックを使用していた用途で、素材を非石油系材料へ置き換えていく動きに対応することができる。

【0012】

以下、好ましい脂肪族ポリエステル系樹脂であるポリ乳酸系重合体およびコハク酸系重合体について説明する。

(ポリ乳酸系重合体)

ポリ乳酸系重合体には、ポリ乳酸、もしくは乳酸と他の化合物とが共重合したコポリマー(乳酸コポリマー)、またはこれらの混合物を用いることができる。20

ポリ乳酸は、公知の方法で合成することができる。すなわち、特開平7-33861号公報；特開昭59-96123号公報；「高分子討論会予稿集」，44巻，3198-3199頁に記載のような乳酸の直接脱水縮合、または乳酸環状二量体(ラクチド)の開環重合によって合成することができる。

直接脱水縮合を行なう場合、乳酸としては、L-乳酸、D-乳酸、DL-乳酸、またはこれらの2種以上の混合物のいずれを用いても良い。また、開環重合を行なう場合においても、ラクチドとして、L-ラクチド、D-ラクチド、DL-ラクチド、メソ-ラクチドまたはこれらの2種以上の混合物の、いずれのラクチドを用いても良い。

ラクチドの合成、精製および重合操作は、例えば米国特許第4057537号明細書、30
欧州特許出願公開第261572号明細書、Polymer Bulletin, 14, 491-495(1985年)、およびMakromol Chem., 187, 1611-1628(1986年)等の文献に様々に記載されている。

ポリ乳酸におけるL乳酸単位、D乳酸単位の構成モル比(L/D)は、100/0~0/100のいずれであっても良いが、L/Dが100/0~60/40であることが好ましい。より好ましいL/Dは100/0~80/20である。

【0013】

乳酸コポリマーは、乳酸またはラクチドと、これらと共に重合可能な他の成分とを共重合させて得ることができる。共重合可能な他の成分としては、2個以上のエステル結合形成性の官能基を持つ化合物であればよく、例えば、ジカルボン酸、多価アルコール、ヒドロキシカルボン酸、ラクトン等が挙げられる。40

ジカルボン酸としては、コハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸等が挙げられる。

多価アルコールとしては、ビスフェノールにエチレンオキシドを付加反応させたものなどの芳香族多価アルコール、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、ヘキサンジオール、オクタンジオール、グリセリン、ソルビタン、トリメチロールブロパン、ネオペンチルグリコールなどの脂肪族多価アルコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのエーテルグリコール等が挙げられる。

ヒドロキシカルボン酸としては、グリコール酸、ヒドロキシブチルカルボン酸、その他50

特開平6-184417号公報に記載されているもの等が挙げられる。

ラクトンとしては、グリコリド、 α -カブロラクトングリコリド、 β -カブロラクトン、 α -プロピオラクトン、 β -ブチロラクトン、 γ -または δ -ブチロラクトン、ピバロラクトン、 γ -バレロラクトン等が挙げられる。

【0014】

乳酸コポリマーの加水分解性は、乳酸コポリマーにおける乳酸単位の含量により影響される。このため、乳酸コポリマー中の乳酸単位の含量は、用いる共重合成分にもよるが一般に50モル%以上であり、好ましくは70モル%以上である。乳酸単位の含量や共重合成分によって、得られる製品の機械特性や生分解性を調節することが可能である。

これらポリ乳酸系重合体は、特に限定されないが一般に、結晶性の場合は融点60~200℃、質量平均分子量5万~50万、好ましくは10万~30万程度のものである。

【0015】

また、共重合と同じ効果を得る目的で、ポリ乳酸と他の脂肪族ポリエステル系樹脂とを単にブレンドして熱可塑性樹脂(A)として用いても良い。この場合において、他の脂肪族ポリエステル系樹脂を構成するモノマーの種類や乳酸成分の含量等は、乳酸コポリマーを得る共重合の場合と同様のものが例示される。例えば、熱可塑性樹脂(A)100質量%中に50質量%以上のポリ乳酸を含むことが好ましい。

【0016】

(コハク酸系重合体)

コハク酸系重合体としては、ポリブチレンサクシネートが挙げられる。

ポリブチレンサクシネートは、公知の方法で合成することができる。すなわち、コハク酸($\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$)とブタンジオール($\text{HO}-(\text{CH}_2)_4-\text{OH}$)を原料として脱水重縮合により合成することができる。また、物性を向上させるための分子量の増大を目的として、ジイソシアナート等を添加すること、また生分解性を向上させるためエチレングリコール、アジピン酸等を共重合することができる。

【0017】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、アクリル系高分子重合体(B)を含有する。

本発明に使用するアクリル系高分子重合体(B)は、少なくともアクリル系单量体を主成分とし、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、すなわちメタクリル酸アルキルおよび/またはアクリル酸アルキルを構成単位として含む重合体である。

アクリル系高分子重合体(B)は、メタクリル酸アルキルおよび/またはアクリル酸アルキルと、これらと共に重合可能な他のビニル系单量体とからなることが、熱分解性の観点から好ましい。

【0018】

本発明で還元粘度(η_{sp}/C)とは、100mlのクロロホルム中に0.1gの重合体を溶解した溶液について、25℃で測定した還元粘度を意味する。ここで、Cは重合体溶液の濃度(単位:g/dl)を意味する。

本発明におけるアクリル系高分子重合体(B)は、その還元粘度(η_{sp}/C)が2以上となるものであり、より好ましくは3以上となるものである。

還元粘度(η_{sp}/C)が2以上のアクリル系高分子重合体(B)を用いることで、これを用いた熱可塑性樹脂組成物の粘弹性、ダイスウェル、発泡性等が向上し、成形時のドローダウン等を防止して良好に成形を行うことができる。この還元粘度(η_{sp}/C)が2よりも小さいと、粘弹性付与効果が失われるので好ましくない。

【0019】

アクリル系高分子重合体(B)は、例えば、以下の方法で得ることができる。

重合方法は乳化重合法が最適で、1段または多段で重合することができる。滑性および分散性を両立させるためには、2段または3段での重合が好ましい。この重合の際、例えば、連鎖移動剤の添加量を少なくすることでアクリル系高分子重合体(B)の還元粘度を高くすることができ、連鎖移動剤の添加量を多くすることで還元粘度を低くすることができる。したがって、連鎖移動剤添加量を適宜調整することによって、25℃での還元粘度

10

20

30

40

50

(s_p/C) が 2 以上であるアクリル系高分子重合体 (B) を得ることができる。

乳化重合法で製造される場合、ラテックスの状態で得られる。その為、固体にする為に、種々の手段が用いられる。一般的には、酸または塩を用いた急速凝固法により粉体として得ることができる。

この粉体の状態でも十分効果を発揮するものであるが、マトリクス樹脂である熱可塑性樹脂 (A) は、通常、ビーズ状粒子、もしくはペレット状の場合が多く、粉体をそのまま使用すると、分級する可能性があるので、アクリル系高分子重合体 (B) を顆粒状粉体としておくことが好ましい。

10
顆粒状粉体にする手段としては、酸もしくは塩による凝固中に溶剤を添加し、酸析して顆粒状にする溶剤法による手段、酸または塩を用いて緩速条件で凝固させて酸析して顆粒状にする緩速凝固法による手段、高温の気流中に、ラテックスを噴霧し、乾燥させて顆粒状粉体とするスプレードライ法による手段等を用いることができる。

【0020】

(メタ)アクリル酸アルキルエステルのアルキル基の炭素数は 1 ~ 18 であることが好ましい。アルキル基の炭素数が 19 以上あると、共重合反応し難くなるために、(s_p/C) が 2 以上であるアクリル系高分子重合体 (B) を得ることが困難となる。

このような (メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸 - 2 - エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸 - 2 - エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル等が挙げられる。

また、これらと共に重合可能な他のビニル系单量体としては、例えば、ステレン、 - メチルステレン、アクリロニトリル、酢酸ビニル等が挙げられ、これらは単独でまたは 2 種以上で使用できる。

メタクリル酸アルキルまたはアクリル酸アルキルと、それと共に重合可能な他のビニル系单量体との割合は、アクリル系高分子重合体 (B) を 100 質量 % として、メタクリル酸アルキルを 40 ~ 95 質量 % とアクリル酸アルキル 5 ~ 60 質量 % および共重合可能な他のビニル系单量体 0 ~ 30 質量 % である。

【0021】

本発明の熱可塑性樹脂組成物において、前記熱可塑性樹脂 (A) と、前記アクリル系高分子重合体 (B) との含有比率は、前記熱可塑性樹脂 (A) 0.1 ~ 99.9 質量 %、前記アクリル系高分子重合体 (B) 99.9 ~ 0.1 質量 % である。熱可塑性樹脂 (A) の含有比率は、好ましくは 1 ~ 90 質量 % であり、さらに好ましくは 10 ~ 80 質量 % である。

【0022】

前記熱可塑性樹脂 (A) 0.1 ~ 99.9 質量 % と、前記アクリル系高分子重合体 (B) 99.9 ~ 0.1 質量 % を含有する熱可塑性樹脂組成物は、成形性、とくに溶融張力の向上したものとなり、特に発泡成形、ブロー成形等の成形方法、真空成形等の 2 次加工方法を適用されても、良好な成形品を可能ならしめるものである。

ここで、前記熱可塑性樹脂 (A) がポリ乳酸系重合体であれば、従来のポリ乳酸系重合体に対して顕著に成形性の向上した熱可塑性樹脂組成物が得られる。

【0023】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、メタクリル酸メチル成分を 50 質量 % 以上含む、25
での還元粘度 (s_p/C) が 2 未満のアクリル系高分子重合体 (C) をさらに含むことが好ましい。

このようなアクリル系高分子重合体 (C) をさらに含むことで、本発明の熱可塑性樹脂組成物を用いた成形品の機械強度、耐熱性が向上する。

熱可塑性樹脂組成物が前記アクリル系高分子重合体 (C) を含む場合、その含有量は、熱可塑性樹脂組成物 100 質量 % に対して 0.1 ~ 99.9 質量 % が好ましい。さらに好ましくは 10 ~ 90 質量 % である。

10

20

30

40

50

前記アクリル系高分子重合体(C)は、メタクリル酸メチルの単独重合体であってもよく、50質量%未満の範囲でメタクリル酸メチル成分以外の共重合成分を含む共重合体であってもよい。

【0024】

アクリル系高分子重合体(C)としては、市販品として、三菱レイヨン社製「アクリペット(登録商標) V H」等が挙げられる。また、このようなアクリル系高分子重合体(C)を得るためにには、前記アクリル系高分子重合体(B)と同様の重合方法を用いることができる。このとき、連鎖移動剤を多くすることで還元粘度を低下させて、25での還元粘度(S_P/C)が2未満のアクリル系高分子重合体(C)を得ることができる。

また、メタクリル酸メチル成分以外の共重合成分としては、メタクリル酸メチル以外の(メタ)アクリル酸アルキルエステルや、上述のアクリル系高分子重合体(B)において例示した、共重合可能な他のビニル系单量体を用いることができる。

【0025】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、有機系重合体と、粒子径10μm以下のポリテトラフルオロエチレン粒子とを含むポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体(D)(以下、「PTE含有混合粉体(D)」という場合がある。)をさらに含むことが好ましい。

このようなPTE含有混合粉体(D)をさらに含むことで、熱可塑性樹脂組成物の溶融張力等がさらに向上し、加工がさらに容易となる。また、熱可塑性樹脂を成形して得た成形品が、良好な摺動性、難燃性、発泡性を発現するものとなる。

【0026】

PTE含有混合粉体(D)に含まれる有機系重合体は、有機系の单量体を重合した重合体であれば特に制限されないが、熱可塑性樹脂(A)に配合する際の分散性の観点から、熱可塑性樹脂(A)に対して親和性が高いものであることが好ましい。

有機系重合体を構成する单量体の具体例としては、スチレン、-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o-メチルスチレン、t-ブチルスチレン、o-エチルスチレン、p-クロロスチレン、o-クロロスチレン、2,4-ジクロロスチレン、p-メトキシスチレン、o-メトキシスチレン、2,4-ジメチルスチレン等の芳香族ビニル系单量体；アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、メタクリル酸ドデシル、アクリル酸トリデシル、メタクリル酸トリデシル、アクリル酸オクタデシル、メタクリル酸オクタデシル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル等の(メタ)アクリル酸エステル系单量体；アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等のシアン化ビニル系单量体；無水マレイン酸等の,-不飽和カルボン酸；N-フェニルマレイミド、N-メチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系单量体；グリシジルメタクリレート等のグリシジル基含有单量体；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル系单量体；酢酸ビニル、酪酸ビニル等のカルボン酸ビニル系单量体；エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン系单量体；ブタジエン、イソブレン、ジメチルブタジエン等のジエン系单量体等を挙げることができる。これらのビニル系单量体は、単独あるいは2種以上混合して用いることができる。

これらのビニル系单量体の中では、熱可塑性樹脂(A)との親和性の観点から、(メタ)アクリル酸エステル系单量体が好ましい。

【0027】

ポリテトラフルオロエチレン粒子は粒子径が10μm以下である。ポリテトラフルオロエチレン粒子が10μm以上に凝集していないことにより、PTE含有混合粉体(D)を熱可塑性樹脂(A)に均一に分散できる。なお、ここでいう粒子径とは、質量平均粒子径のことである。

【0028】

熱可塑性樹脂組成物がPTE含有混合粉体(D)をさらに含む場合、ポリテトラフルオロエチレン粒子の含量は、熱可塑性樹脂組成物100質量%に対して0.1~80質量

10

20

30

40

50

%である。ポリテトラフルオロエチレン粒子の含量が0.1~80質量%であることで、熱可塑性樹脂(A)において成形性や分散性を良好に保持させることができる。

なお、ポリテトラフルオロエチレン粒子量が0.1質量%未満では、溶融張力を向上させる効果が乏しく、ポリテトラフルオロエチレン粒子量が80質量%を超えると、樹脂への分散性が悪化する場合がある。

また、PTE含有混合粉体(D)の粉体中では、ポリテトラフルオロエチレン粒子が単体で10μm以上の凝集体を形成していないことが好ましい。ポリテトラフルオロエチレン粒子が10μm以上の凝集体を形成していなければ、PTE含有混合粉体(D)を含有する熱可塑性樹脂組成物を成形した場合に成形品の外観が極めて優れる。

【0029】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、必要に応じて、本発明の効果を阻害しない範囲内で他の高分子材料を含有していてもよい。また、成形加工性、製品物性を調整する目的で、アンチブロッキング剤、可塑剤(フタル酸エステル等)、着色剤(赤口、黄鉛、酸化チタン等)、充填剤(炭酸カルシウム、クレー、タルク等)、酸化防止剤(アルキルフェノール、有機亜リン酸エステル等)、紫外線吸収剤(サリチル酸エステル、ベンゾトリアゾール等)、難燃剤(リン酸エステル、酸化アンチモン等)、帯電防止剤、滑剤、発泡剤、抗菌・抗カビ剤等の公知の各種添加剤を配合することができる。これらの配合量は、使用目的に応じて適宜定めることができる。

【0030】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、例えば、熱可塑性樹脂(A)、顆粒状粉体としたアクリル系高分子重合体(B)、アクリル系高分子重合体(C)、PTE含有混合粉体(D)、上記の添加剤を、ミルロール、バンバリー・ミキサー、スーパー・ミキサー、単軸あるいは二軸押出機等を用いて混合混練することによって得ることができる。

このようにして得られた熱可塑性樹脂組成物は、生分解性を有し、かつ成形性、特に溶融張力の向上したものとなり、特に発泡成形、ブロー成形等の成形方法、真空成形等の2次加工方法を適用されても、良好な成形品を与えることができる。

上記のようにして混練された熱可塑性樹脂組成物を、インジェクション法、溶融押出し法、カレンダー法、ブロー成形法等の成形方法により賦型することができ、このような成形方法によって、射出成形品、シート、フィルム、ボトル等を得ることができる。

【実施例】

【0031】

以下、本発明を実施例、および比較例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例の記載中、「部」および「%」は質量で示した。

各種評価、成形は以下の方法で行った。

(1) 押出機

内径30mm(30mm)、L(シリンドラ有効長さ)/D(口径)=20の二軸押し出し機を用い、アクリル系高分子重合体と熱可塑性樹脂(A)を溶融混練し、熱可塑性樹脂組成物ペレットを得た。

(2) 射出成形機

上記熱可塑性樹脂組成物ペレットを、射出成形機を用いて成形し、10cm角の板とした。

(3) 溶融張力(メルトテンション)

熱可塑性樹脂組成物のペレットを、降下式フローテスター(ロザンド社製フローマスター)を用い、一定押出量(せん断速度3.35/秒)で押し出し、ストランドを一定速度(16m/分)で引き取り、溶融張力を測定した。ダイスのL/Dは16mm/1mmとした。

(4) 溶融粘度

熱可塑性樹脂組成物のペレットについて、降下式フローテスター(ロザンド社製フローマスター)を用い溶融粘度を測定した。ダイスのL/Dは16mm/1mmとした。シェ

10

20

30

40

50

アレート 600/S の値を示した。

(5) ヒートディストーション (HDT)

熱可塑性樹脂組成物のペレットを射出成形した板から 4 × 10 × 120 mm のサンプルを切り出し、東洋精機製 HDT 自動測定器を用いて測定した。

【0032】

[参考例 1 : アクリル系高分子重合体 (B-1) の製造]

攪拌機および還流冷却器付き反応器に、イオン交換水を 280 質量部、アルケニルコハク酸カリウムを 1.5 質量部、過硫酸アンモニウムを 2 質量部、メタクリル酸メチルを 85 質量部、アクリル酸ブチル (n-ブチルアクリレート) を 15 質量部仕込み、該反応器内を窒素で置換した後、攪拌下、65 に昇温、4 時間加熱攪拌し、重合を終了し、ラテックス状のアクリル系高分子重合体 (LB-1) を得た。

このアクリル系高分子重合体の還元粘度 (η_{sp}/C) は 8.1 であった。

攪拌機の付いた反応器に、イオン交換水を 600 質量部、硫酸を 3 質量部仕込み、50 に加温し、攪拌しながら 5 分かけて上記調製した LB-1 を投入し、投入後、95 に昇温、5 分間保持した後、濾過、洗浄、乾燥し、アクリル系高分子重合体 (B-1) を得た。

なお、還元粘度 (η_{sp}/C) は試料 0.03 g を 30 ml のクロロホルムに溶かし、オストワルト型粘度計を用いて、25 において測定した。

【0033】

[参考例 2 : アクリル系高分子重合体 (B-2) の製造]

攪拌機および還流冷却器付き反応器に、イオン交換水を 280 質量部、アルケニルコハク酸カリウムを 1.5 質量部、過硫酸アンモニウムを 2 質量部、メタクリル酸メチルを 40 質量部、n-オクチルメルカプタン 0.006 質量部を仕込み、該反応器内を窒素で置換した後、攪拌下、65 に昇温、4 時間加熱攪拌し、重合を終了し、その後メタクリル酸メチル 50 質量部、アクリル酸ブチル 10 質量部よりなるモノマー混合物を 1 時間かけて加えた後、そのまま 65 に 2 時間保った後ラテックス状のアクリル系高分子重合体 (LB-2) を得た。

このアクリル系高分子重合体の還元粘度 (η_{sp}/C) は 4.0 であった。

攪拌機の付いた反応器に、イオン交換水を 600 質量部、硫酸を 3 質量部仕込み、50 に加温し、攪拌しながら 5 分かけて上記調製した LB-2 を投入し、投入後、95 に昇温、5 分間保持した後、濾過、洗浄、乾燥し、アクリル系高分子重合体 (B-2) を得た。

【0034】

[参考例 3 : アクリル系高分子重合体 (B-3) の製造]

攪拌機および還流冷却器付き反応器に、イオン交換水を 280 質量部、アルケニルコハク酸カリウムを 1.5 質量部、過硫酸アンモニウムを 2 質量部、メタクリル酸メチルを 30 質量部、メタクリル酸ブチル 50 質量部、n-オクチルメルカプタン 0.09 質量部を仕込み、該反応器内を窒素で置換した後、攪拌下、65 に昇温、4 時間加熱攪拌して重合を終了し、その後メタクリル酸メチル 20 質量部を 1 時間かけて加えた後、そのまま 65 に保った後ラテックス状のアクリル系高分子重合体 (LB-3) を得た。

このアクリル系高分子重合体の還元粘度 (η_{sp}/C) は 3.0 であった。

攪拌機の付いた反応器に、イオン交換水を 600 質量部、硫酸を 3 質量部仕込み、50 に加温し、攪拌しながら 5 分かけて上記調製した LB-3 を投入し、投入後、95 に昇温、5 分間保持した後、濾過、洗浄、乾燥し、アクリル系高分子重合体 (B-3) を得た。

【0035】

[参考例 4 : ポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体 (D) の製造]

1) ポリメタクリル酸ドデシル / メタクリル酸メチル共重合体粒子分散液の調製
メタクリル酸ドデシル 75 部とメタクリル酸メチル 25 部の混合液にアゾビスジメチルバレニトリル 0.1 部を溶解させた。これにドシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 2.

10

20

30

40

50

0部と蒸留水300部の混合液を添加し、ホモミキサーにて10000 rpmで4分間攪拌した後、ホモジナイザーに300kg/cm²の圧力で2回通し、安定なメタクリル酸ドデシル/メタクリル酸メチル予備分散液を得た。これを攪拌機、コンデンサー、熱電対、窒素導入口を備えたセパラブルフラスコに仕込み、窒素気流下で内温を80にて3時間攪拌してラジカル重合させ、メタクリル酸ドデシル/メタクリル酸メチル共重合体粒子分散液を得た。この固形分濃度は25.1%で、粒子径分布は単一のピークを示し、質量平均粒子径は198nmであった。

【0036】

2) ポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体(D)の調製

ポリテトラフルオロエチレン粒子分散液として旭フロロポリマー社製フルオン(登録商標)AD936を用いた。AD936の固形分濃度は63.0%であり、ポリテトラフルオロエチレン100部に対して5部のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルを含むものである。AD936の粒子径分布は単一のピークを示し、質量平均粒子径は290nmであった。

833部のAD936に蒸留水1167部を添加し、固形分濃度26.2%のポリテトラフルオロエチレン粒子分散液を得た。これは25%のポリテトラフルオロエチレン粒子と1.2%のポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルを含むものである。

このポリテトラフルオロエチレン粒子分散液(ポリテトラフルオロエチレン40部)を160部と、上記調製したメタクリル酸ドデシル/メタクリル酸メチル共重合体粒子分散液(メタクリル酸ドデシル/メタクリル酸メチル共重合体40部)159.4部とを攪拌機、コンデンサー、熱電対、窒素導入口、滴下ロートを備えたセパラブルフラスコに仕込み、窒素気流下に室温で1時間攪拌した。

その後、系内を80に昇温し、硫酸鉄0.001部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム0.003部、ロンガリット塩0.24部、蒸留水10部の混合液を加えた後、メタクリル酸メチル20部とターシャリーブチルパーオキシド0.1部の混合液を30分かけて滴下し、滴下終了後、内温を80で1時間保持してラジカル重合を完了させた。一連の操作を通じて固形分の分離は見られず、均一な粒子分散液を得た。粒子分散液の固形分濃度は28.5%で、粒子径分布は比較的ブロードで質量平均粒子径は248nmであった。

この粒子分散液349.7部を塩化カルシウム5部を含む75の熱水600部に投入し、固形分を分離させ、濾過、乾燥してポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体(D)97部を得た。乾燥したポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体(D)を200でプレス成形機により短冊状に賦形した後、ミクロトームで超薄切片としたものを無染色のまま透過型電子顕微鏡で観察した。ポリテトラフルオロエチレンは暗部として観測されたが、10μmを越える凝集体は観察されなかった。

【0037】

実施例1~40、比較例1~6

生分解性を有する熱可塑性樹脂(A)として、ポリ乳酸系重合体である「LACEA H100」[三井化学社製、MFR=9g/10分(190)]、「LACEA H400」[三井化学社製、MFR=2g/10分(190)]、ポリブチレンサクシネート重合体である「GSP1a」[三菱化学社製]、「ビオノーレPBS #1001」[昭和高分子社製]、を用い、これとアクリル系高分子重合体(B-1)~(B-3)、アクリル系高分子重合体(C)[三菱レイヨン社製「アクリペット」(登録商標)VH]、ポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体(D)を表1~5に示す割合でハンドブレンドした後、二軸押出機(池貝社製PCM-28.5)を用いて、バレル温度200、スクリュー回転数150rpmにて溶融混練し、ペレット状に賦型して熱可塑性樹脂組成物のペレットを得た。これを用いてメルトテンション、溶融粘度、HDTの測定を行った。結果を表1~5に示す。

【0038】

【表1】

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
LACEA H100	99	97	95	90	99	97	99	97	45	96
GS Pla										
ビオノーレ PBS#1001										
アクリル系共重合体 B-2	1	3	5	10					10	3
アクリル系共重合体 B-3					1	3				
アクリル系共重合体 B-1							1	3		
アクリル系共重合体 C									45	
ホリデラフルオロエチレン含有混合粉体 D										1
マルトデシジョン[10 ³ N]	4	7	9	12	3	6	4	9	50	10
溶融粘度(600/S) [Pa·s]	250	310	320	330	260	280	260	290	620	320
HDT(低荷重) [°C]	55	55	56	57	55	56	55	56	65	57

【0039】

10

20

30

40

【表2】

実施例	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
LACEA H100	94	92	45	5	5	94	5	89	80	50
GS Pla	5	5	5	94	92					
ビオノーレ PBS#1001						5	94			
アクリル系共重合体 B-2	1	3	3	1	3	1	1			
アクリル系共重合体 B-3										
アクリル系共重合体 B-1										
アクリル系共重合体 C		47						10	10	10
ポリトラフルオロエチレン含有混合粉体 D								1	10	40
マルテンジョン[10 ³ N]	6	8	48	2	3	6	2	24	131	494
溶融粘度(600/S) [Pa·s]	240	305	600	200	200	245	200	390	535	870
HDT(低荷重)[°C]	54	53	64	49	49	53	48	58	56	51

【0040】

10

20

30

40

【表3】

実施例	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
LACEA H400	45	40	25	99	97	95	90	99	97	99
GS Pia	44	40	25							
ビオノーレ PBS#1001										
アクリル系共重合体 B-2				1	3	5	10			
アクリル系共重合体 B-3										
アクリル系共重合体 B-1										
アクリル系共重合体 C	10	10	10					1	3	1
ポリテラフルオロエチレン含有混合粉体 D	1	10	40							
マルテンツォン [$10^3 N$]	21	118	400	10	14	17	29	8	9	10
溶融粘度(600/S) [Pa·s]	310	455	860	430	430	480	550	430	430	430
HDT(低荷重) [°C]	53	50	48	57	57	58	58	57	57	57

【0041】

【表4】

実施例	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
LACEA H400	97	45	96	94	92	45	5	5	94	5
GS Pia			5	5	5	94	92			
ビオノーレ PBS#1001									5	94
アクリル系共重合体 B-2	10	3	1	3	3	1	3	1	1	1
アクリル系共重合体 B-3										
アクリル系共重合体 B-1	3									
アクリル系共重合体 C	45		1			47				
ポリトリフルオロエチレン含有混合粉体 D										
マルテンジション [$10^3 N$]	12	55	15	25	30	70	28	36	15	32
溶融粘度(600/S) [Pa·s]	430	700	440	410	420	700	365	400	270	355
HDT(低荷重) [°C]	57	67	59	52	52	63	41	43	53	41

【0042】

【表5】

比較例	1	2	3	4	5	6
LACEA H100	100	95	95			
LACEA H400				100	95	95
GS Pla		5			5	
ビオノーレ PBS#1001			5			5
メルトテンション [10^{-3} N]	2	4	4	7	10	9
溶融粘度(600/S) [Pa·s]	250	255	255	430	440	445
HDT(低荷重) [°C]	55	49	49	56	52	52

10

20

30

40

【0043】

ポリ乳酸系重合体とアクリル系重合体とを含む実施例1～10, 18～20は、アクリル系高分子重合体(B-1)～(B-3), ポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体(D)を含まない比較例1に比べて、メルトテンションが良好であった。さらに、アクリル系高分子重合体(B-1)～(B-3)の含有率が高いほど、熱可塑性樹脂組成物の溶融粘度が顕著に増加した。また、ポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体(D)の含有量が多いほど、メルトテンションおよび溶融粘度が高くなかった。

また、ポリ乳酸系重合体とポリブチレンサクシネート系重合体とアクリル系重合体とを含む実施例11～17, 21～23は、アクリル系高分子重合体(B-1)～(B-3), アクリル系高分子重合体(C), ポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体(D)を含まない比較例2～3に比べて、メルトテンションが良好であった。また、ポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体(D)の含有量が多いほど、メルトテンションおよび溶融粘度が高くなかった。

ポリ乳酸系重合体とアクリル系重合体とを含む実施例24～33は、アクリル系高分子

50

重合体(B - 1) ~ (B - 3) , ポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体(D)を含まない比較例4に比べて、メルトテンションが良好であった。さらに、アクリル系高分子重合体(B - 1) ~ (B - 3)の含有率が高いほど、熱可塑性樹脂組成物の溶融粘度が顕著に増加した。

また、ポリ乳酸系重合体とポリブチレンサクシネート系重合体とアクリル系重合体とを含む実施例34~40は、アクリル系高分子重合体(B - 1) ~ (B - 3) , アクリル系高分子重合体(C) , ポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体(D)を含まない比較例5~6に比べて、メルトテンションが良好であった。

また、実施例はいずれもメルトテンションとHDTが良好であるため、真空成形等の2次加工に好適であることが明らかとなった。

フロントページの続き

(74)代理人 100108453

弁理士 村山 靖彦

(72)発明者 青木 秀夫

神奈川県川崎市多摩区登戸3816番地 三菱レイヨン株式会社東京技術・情報センター内

(72)発明者 大須賀 正宏

神奈川県川崎市多摩区登戸3816番地 三菱レイヨン株式会社東京技術・情報センター内

(72)発明者 伊藤 公一

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内

(72)発明者 關田 真理

神奈川県川崎市多摩区登戸3816番地 三菱レイヨン株式会社東京技術・情報センター内

F ターム(参考) 4J002 AB01W AB02W AB04W BC034 BC044 BC084 BC094 BD154 BE02W BE044

BF014 BF024 BG04X BG044 BG05X BG054 BG063 BG064 BG104 BH024

BL014 BL024 CF03W CF18W CF19W CG00W CH00W CL00W FD010 FD050

FD070 FD130 GA01 GC00 GG01

4J200 AA04 BA12 BA14 BA21 BA25 BA26 BA29 BA36 BA37 BA38

DA02 DA14 DA25 EA04 EA10