

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B1)

(11)特許番号
特許第7650552号
(P7650552)

(45)発行日 令和7年3月25日(2025.3.25)

(24)登録日 令和7年3月14日(2025.3.14)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 J 3/18 (2006.01)

C 0 8 J 3/18

C F D

C 0 8 L 67/00 (2006.01)

C 0 8 J 3/18

C E P

C 0 8 L 3/04 (2006.01)

C 0 8 L 67/00

C 0 8 K 5/10 (2006.01)

C 0 8 L 3/04

B 2 9 B 7/48 (2006.01)

C 0 8 K 5/10

請求項の数 1 (全7頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2024-121822(P2024-121822)

(22)出願日 令和6年7月29日(2024.7.29)

審査請求日 令和6年7月29日(2024.7.29)

早期審査対象出願

(73)特許権者 519075030

株式会社グランツ

愛知県稲沢市石橋2丁目277番地

(74)代理人 110000800

デロイトトーマツ弁理士法人

(72)発明者 堀木 昇

愛知県稲沢市石橋2丁目277番地 株

式会社グランツ内

審査官 須藤 英輝

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 生分解性樹脂組成物の成形方法、及び生分解性樹脂成形体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

生分解性樹脂組成物の成形方法であって、

熱可塑化澱粉を含む当該生分解性樹脂組成物が粉砕される粉砕プロセス、及び、

当該粉砕プロセスを経て得られる粉砕物とエステル系可塑剤が混練され、次いで成形される成形プロセスを含み、

当該生分解性樹脂組成物に含まれる生分解性樹脂がポリブチルアジペートテレフタレートであり、

当該ポリブチルアジペートテレフタレートの質量及び当該熱可塑化澱粉の質量の合計100質量部に対する当該エステル系可塑剤の含有量が21質量部以上である、生分解性樹脂組成物の成形方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、生分解性樹脂組成物の成形方法、及び生分解性樹脂成形体に関する。

【背景技術】

【0002】

生分解性樹脂は、環境負荷低減の観点から石油由来プラスチックの代替材料として長年注目を集めている。特に生分解性ポリエステルは生産量の多い生分解性樹脂であり、様々な用途への普及が検討されている。

【0003】

特許文献1は、ラクチド及びカプロラクトンのランダム共重合体セグメントと、ラクチドの単独重合体セグメントとを含むブロック構造を備え、当該ブロック構造の末端に3価以上の多価アルコールが結合してなる、分岐型生分解性ポリエステルを含む樹脂組成物の成形体を開示している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開2023-058335号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

近年、柔軟性が大きい生分解性樹脂成形体が希求されていた。本発明が解決しようとする課題は、柔軟性が大きい生分解性樹脂成形体を与える生分解性樹脂組成物の成形方法、及び当該生分解性樹脂成形体を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは前記課題に鑑み検討を重ね、生分解性樹脂組成物が粉砕される粉砕プロセス、及び、当該粉砕プロセスを経て得られる粉砕物と可塑剤が混練され、次いで成形される成形プロセスを含む、生分解性樹脂組成物の成形方法は、柔軟性が大きい生分解性樹脂成形体を与えることを見出した。本発明はこれらの知見に基づき完成されるに至ったものである。

【0007】

本発明は、生分解性樹脂組成物の成形方法であって、熱可塑化澱粉を含む当該生分解性樹脂組成物が粉砕される粉砕プロセス、及び、当該粉砕プロセスを経て得られる粉砕物とエステル系可塑剤が混練され、次いで成形される成形プロセスを含む、当該生分解性樹脂組成物に含まれる生分解性樹脂がポリブチルアジペートテレフタレートであり、当該ポリブチルアジペートテレフタレートの質量及び当該熱可塑化澱粉の質量の合計100質量部に対する当該エステル系可塑剤の含有量が21質量部以上である、生分解性樹脂組成物の成形方法に関する。

【発明の効果】

【0010】

本発明の生分解性樹脂組成物の成形方法は、柔軟性が大きい生分解性樹脂成形体を与える。本発明の生分解性樹脂成形体は柔軟性が大きい生分解性樹脂成形体である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明について更に詳細に説明する。

なお、数値範囲の「X～Y」は、断りがなければ、X以上からY以下を表し、両端の数値をいずれも含む。また、数値範囲を示したときは、上限値および下限値を適宜組み合わせることができ、それにより得られた数値範囲も開示したものとする。

【0012】

本発明の生分解性樹脂組成物の成形方法は、当該生分解性樹脂組成物が粉砕される粉砕プロセス、及び、当該粉砕プロセスを経て得られる粉砕物と可塑剤が混練され、次いで成形される成形プロセスを含む。

【0013】

<生分解性樹脂>

前記生分解性樹脂組成物は、生分解性樹脂を含む。前記生分解性樹脂は、好ましくは生分解性ポリエステルを含む。前記生分解性ポリエステルは、特定の生分解性ポリエステルに限定されない。前記生分解性ポリエステルは、好ましくは、ポリ乳酸、ポリヒドロキシアルカノエート、ポリブチレンサクシネート、セルロースアセテート、ポリビニルアルコ

10

20

30

40

50

ール、ポリグリコール酸、ポリブチレンサクシネート - c o - アジペート、ポリブチレンアジペートテレフタレート、及びポリエチレンテレフタレートサクシネートからなる群から選択される少なくとも1つを含み、より好ましくは、ポリブチルアジペートテレフタレート、ポリ乳酸、及びポリカプロラクトンからなる群から選択される少なくとも1つを含み、更に好ましくは、ポリブチルアジペートテレフタレート、ポリ乳酸、及びポリカプロラクトンからなる群から選択される少なくとも1つである。

【0014】

<可塑剤>

前記生分解性樹脂組成物は、可塑剤を含む。前記可塑剤は、特定の可塑剤に限定されない。前記可塑剤は、好ましくはフタル酸エステル、アジピン酸エステル、トリメリット酸エステル、ポリエステル、セバシン酸エステル、アゼライン酸エステル、マレイン酸エステル、安息香酸エステル、リン酸エステル等のエステル系可塑剤、及びエポキシ化植物油をからなる群から選択される少なくとも1つを含み、より好ましくはエステル系可塑剤である。前記エステル系可塑剤は市販されている。前記エステル系可塑剤の市販品として、大八化学工業株式会社製DAIFATTY-101（登録商標）、D I C株式会社製モノサイザーPB-3A、D I C株式会社製モノサイザーPB-10、D I C株式会社製モノサイザーW-83、理研ビタミン株式会社製バイオサイザー、竹本油脂株式会社エレカット等が挙げられる。

10

【0015】

前記生分解性樹脂組成物は、熱可塑化澱粉を含んでいてよい。前記熱可塑化澱粉の原料となる澱粉は特定の澱粉に限定されない。前記澱粉として、例えばコーンスターチ、ワキシコーンスターチ、タピオカ澱粉、米澱粉、小麦澱粉、馬鈴薯澱粉、甘藷澱粉、緑豆澱粉、片栗澱粉、葛澱粉、蕨澱粉、サゴ澱粉等が挙げられる。また、前記澱粉のウルチ種、ワキシ種、ハイアミロース種のような、育種学的又は遺伝子工学的的手法で改良された澱粉の少なくとも1種であってよい。

20

本発明で使用される澱粉は、澱粉粒子形状が保たれる範囲であれば、加工澱粉であってよい。

前記加工澱粉としては、未加工の生澱粉に酸化処理、エステル化処理、エーテル化処理、架橋処理、酸処理、アルカリ処理等の化学処理を施した変性澱粉と、造粒処理、湿熱処理、温水処理、漂白処理、殺菌処理、油脂加工処理、加熱処理、加圧処理、減圧処理、ミリング処理、粉体衝突処理、摩擦処理、粉碎処理、押出処理等の物理処理を施した変性澱粉を使用できる。あるいはそれらの2種以上の処理を併用して施した変性澱粉も使用される。前記化学処理及び物理処理のそれぞれは、物理加工処理及び酵素処理の少なくとも1つの処理を受けた澱粉に施されてもよい。また前記化学処理及び物理処理のそれぞれは、物理加工処理及び酵素処理の少なくとも1つの処理する前の澱粉に対して施されてもよい。このような加工澱粉としては、例えば酸化コーンスターチが挙げられる。

30

本発明において、前記される澱粉の少なくとも1種が使用されてよい。

【0016】

前記生分解性樹脂組成物は、樹脂組成物に添加される一般的な添加剤を含んでいてよい。前記添加剤として、例えば相溶化剤、核剤、紫外線吸収剤、耐候剤、熱安定剤、光安定剤、結合剤、アンチブロッキング剤、滑剤、中和剤、結晶化促進剤、着色剤、発泡剤、防水剤、撥水剤、抗菌剤、防曇剤、耐衝撃性強化剤等が挙げられる。前記添加剤は、前記添加剤の少なくとも1種を含有し、好ましくは前記添加剤の少なくとも1種である。

40

【0017】

前記粉碎プロセスで粉碎される前記生分解性樹脂組成物は、原料樹脂、前記可塑剤、及び必要に応じて添加される前記可塑剤以外の添加剤を含む。前記生分解性樹脂組成物はドライブレンドであってよく、ペレットであってよい。前記原料樹脂は市販されている。前記原料樹脂の市販品として、Novamont社製Mater-bi、Novamont社製Origo-Bi（登録商標）ES01G、株式会社カネカ製カネカ生分解性ポリマーPHBH、三菱ケミカル株式会社製BioPBS、B A S F社製Ecoflex、B A S F社製EcoBio等が挙げられる。

【0018】

50

前記粉砕プロセスを経て得られる粉砕物の粒径は、好ましくは1000 μm以下、より好ましくは500 μm以下である。前記粉砕物が、目の粗さが所定の篩にかけられて、前記粒径が所定の範囲の前記粉砕物が得られる。

【0019】

前記ペレットの粉砕物と前記可塑剤が混練されて得られる生分解性樹脂組成物は、前記ペレットと前記可塑剤が混練されて得られる生分解性樹脂組成物より多量の前記可塑剤を含有し得る。例えば、前記成形プロセスを経て得られる生分解性樹脂成形体中の前記可塑剤の含有量が21 phr以上、好ましくは25 phr以上、より好ましくは30 phr以上である。

【0020】

したがって、本発明の生分解性樹脂成形体の柔軟性は大きく、例えば疑似餌、釣り具、及び漁具からなる群から選択される少なくとも1つの部品として好適に使用される。

【0021】

前記成形プロセスにおける成形方法は、特定の成形方法に限定されない。前記成形方法として、射出成形、押出成形、真空成形、ブロー成形、ビーズ発泡成形等が挙げられる。

【実施例】

【0022】

以下、本発明を実施例に基づき更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0023】

実施例及び比較例において使用された原料樹脂及び可塑剤は、以下の通りである。

<原料樹脂>

熱可塑化澱粉を含有するポリブチルアジペートテレフタレート (Novamont社製Mate-Bi EF04P) : 澱粉含有PBAT

ポリブチルアジペートテレフタレート (Novamont社製Oligo BIES010) : PBAT

<可塑剤>

大八化学工業株式会社製DAIFATTY-101 (登録商標) : DAIFATTY

DIC株式会社製モノサイザーPB-3A : PB-3A

【0024】

[比較例1]

50質量部の澱粉含有PBAT、50質量部のPBAT、及び10質量部のDAIFATTYを2軸押出機 (株式会社日本製鋼所製TEX34 III) で混練した後、得られた混練物に10質量部のDAIFATTYを添加して前記2軸押出機で混練してペレットを製造した。前記ペレットを射出成形した。

【0025】

[比較例2]

50質量部の澱粉含有PBAT、50質量部のPBAT、及び10質量部のPB-3Aを前記2軸押出機で混練した後、得られた混練物に10質量部のPB-3Aを添加して前記2軸押出機で混練してペレットを製造した。前記ペレットを射出成形した。

【0026】

[実施例1及び2]

50質量部の澱粉含有PBAT、及び50質量部のPBATをドライブブレンドして得られたブレンドを粉砕し、得られた粉体を、目の粗さが500 μm × 500 μmの篩にかけて、粒径500 μm以下の粉砕物を得た。100質量部の前記粉砕物と33.3質量部のDAIFATTY又はPB-3Aを前記2軸押出機で混練してペレットを製造した。前記ペレットを射出成形した。

【0027】

[実施例3及び4]

50質量部の澱粉含有PBAT、及び50質量部のPBATをドライブブレンドして得られたブレンドを粉砕し、得られた粉体を、目の粗さが1000 μm × 1000 μmの篩

10

20

30

40

50

にかけて、粒径1000 μ m以下の粉碎物を得た。100質量部の前記粉碎物と33.3質量部のDAIFATTY又はPB-3Aを前記2軸押出機で混練してペレットを製造した。前記ペレットを射出成形した。

【0028】

【表1】

Table 1

	比較例1	比較例2	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
澱粉含有PBAT	50	50	50	50	50	50
PBAT	50	50	50	50	50	50
DAIFATTY	10 \times 2	-	33.3	-	33.3	-
PB-3A	-	10 \times 2	-	33.3	-	33.3

10

【0029】

澱粉含有PBAT及びPBATを含むペレット及び可塑剤を混練する際、20phrを超える当該可塑剤を混練できなかった。いっぽう、澱粉含有PBAT及びPBATを含むペレットの粉碎物及び可塑剤を混練する際、21phr以上の当該可塑剤を混練でき、柔軟性が大きい成形体を成形できた。

20

30

40

50

【要約】

【課題】柔軟性が大きい生分解性樹脂成形体を与える生分解性樹脂組成物の成形方法、及びこの生分解性樹脂成形体を提供する。

【解決手段】生分解性樹脂組成物の成形方法が、この生分解性樹脂組成物が粉碎される粉碎プロセス、及び、この粉碎プロセスを経て得られる粉碎物と可塑剤が混練され、次いで成形される成形プロセスを含む。生分解性樹脂成形体が、生分解性樹脂及び可塑剤を含み、この生分解性樹脂成形体中のこの可塑剤の含有量が21phr以上である。

【選択図】なし

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

	F I	
B 2 9 B 9/06 (2006.01)	B 2 9 B	7/48
B 2 9 B 13/10 (2006.01)	B 2 9 B	9/06
B 2 9 C 45/00 (2006.01)	B 2 9 B	13/10
C 0 8 L 101/16 (2006.01)	B 2 9 C	45/00
B 2 9 K 67/00 (2006.01)	C 0 8 L	101/16
	B 2 9 K	67:00

Z B P

(56)参考文献

特開 2 0 1 4 - 0 0 5 4 3 5 (J P , A)
 特開 2 0 2 3 - 1 1 2 6 5 3 (J P , A)
 韓国登録特許第 1 0 - 2 6 7 3 3 5 6 (K R , B 1)
 国際公開第 2 0 1 3 / 0 3 1 7 5 5 (W O , A 1)
 特開 2 0 0 8 - 0 6 9 3 4 2 (J P , A)
 特開 2 0 0 0 - 2 1 9 7 7 4 (J P , A)
 特表 2 0 2 2 - 5 2 4 1 5 0 (J P , A)
 中国特許出願公開第 1 1 8 3 0 5 9 2 2 (C N , A)
 WANG Muxi et al. , Preparation and properties of poly[(butylene adipate)-co-terephthalate]
 /thermoplastic hydroxypropyl starch films , Polymer International , 英国 , 2024年05月08
 日 , Vol.73 No.9 , p.761-769

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 J 3 / 0 0 - 3 / 2 8
 C 0 8 J 9 9 / 0 0
 C 0 8 J 5 / 0 0 - 5 / 2 4
 C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
 C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 6
 C 0 8 B 3 0 / 0 0 - 3 0 / 2 0
 B 2 9 B 7 / 4 8
 B 2 9 B 9 / 0 6
 B 2 9 B 1 3 / 1 0
 B 2 9 C 4 5 / 0 0 - 4 5 / 8 4
 J S T P l u s (J D r e a m I I I)
 J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)
 J S T C h i n a (J D r e a m I I I)