



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103108914 B

(45) 授权公告日 2015. 01. 21

(21) 申请号 201180035393. 4

C08K 5/11 (2006. 01)

(22) 申请日 2011. 08. 18

C08L 101/16 (2006. 01)

(30) 优先权数据

2010-183944 2010. 08. 19 JP

(56) 对比文件

JP 10036651 A, 1998. 02. 10, 参见权利要求
1-12, 说明书第 4, 15-118 段.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 01. 18

审查员 黄姗

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2011/068703 2011. 08. 18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/023589 JA 2012. 02. 23

(73) 专利权人 花王株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 泽田广树 森雅弘

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 龚敏

(51) Int. Cl.

C08L 67/00 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书28页

(54) 发明名称

树脂组合物

(57) 摘要

本发明提供一种树脂组合物,其含有酯化合物和脂肪族聚酯,所述酯化合物包含使用 (1) 具有碳数为 1 ~ 4 的烷基的一元醇、(2) 具有碳数为 2 ~ 4 的亚烷基的二羧酸、以及 (3) 具有碳数为 2 ~ 6 的亚烷基的二元醇得到的羧酸酯,且酸值为 1. 00mgKOH/g 以下、羟基值为 5. 0mgKOH/g 以下、数均分子量为 300 ~ 700。本发明的树脂组合物可以抑制挥发性化合物的产生,因此可以适用于日用杂货品、家电零件、汽车零件等各种工业用途中。

1. 一种树脂组合物,其含有酯化合物和脂肪族聚酯及结晶成核剂,所述结晶成核剂包含选自在分子中具有羟基和酰胺基的羟基脂肪酸单酰胺、在分子中具有羟基和酰胺基的羟基脂肪酸双酰胺及羟基脂肪酸酯中的至少 1 种,所述酯化合物含有使用下述 (1) ~ (3) 得到的羧酸酯,酸值为 1.00mgKOH/g 以下,羟基值为 5.0mgKOH/g 以下,数均分子量为 300 ~ 700,

- (1) 具有碳数为 1 ~ 4 的烷基的一元醇、
- (2) 具有碳数为 2 ~ 4 的亚烷基的二羧酸、
- (3) 具有碳数为 2 ~ 6 的亚烷基的二元醇。

2. 根据权利要求 1 所述的树脂组合物,其中,

酯化合物的酸值为 0.05mgKOH/g 以上、1.00mgKOH/g 以下,羟基值为 0.1mgKOH/g 以上、5.0mgKOH/g 以下。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的树脂组合物,其中,
酯化合物的醚基值为 0 ~ 8mmol/g。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的树脂组合物,其中,
酯化合物的数均分子量为 300 ~ 600。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的树脂组合物,其中,
具有碳数为 1 ~ 4 的烷基的一元醇包含选自甲醇及乙醇中的至少 1 种。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的树脂组合物,其中,
具有碳数为 2 ~ 4 的亚烷基的二羧酸包含选自丁二酸、戊二酸、以及它们的衍生物中的至少 1 种。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的树脂组合物,其中,
具有碳数为 2 ~ 6 的亚烷基的二元醇包含选自二甘醇、三甘醇、1,2- 丙二醇、以及 1,3- 丙二醇中的至少 1 种。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的树脂组合物,其中,
酯化合物的数均分子量为 300 ~ 500。

9. 根据权利要求 1 或 2 所述的树脂组合物,其中,
具有碳数为 1 ~ 4 的烷基的一元醇包含甲醇。

10. 根据权利要求 1 或 2 所述的树脂组合物,其中,
具有碳数为 2 ~ 4 的亚烷基的二羧酸包含选自丁二酸及其衍生物中的至少 1 种。

11. 根据权利要求 1 或 2 所述的树脂组合物,其中,
具有碳数为 2 ~ 6 的亚烷基的二元醇包含选自二甘醇、三甘醇、以及 1,3- 丙二醇中的至少 1 种。

12. 根据权利要求 1 或 2 所述的树脂组合物,其中,
具有碳数为 1 ~ 4 的烷基的一元醇包含甲醇、具有碳数为 2 ~ 4 的亚烷基的二羧酸包含选自丁二酸及其衍生物中的至少 1 种、具有碳数为 2 ~ 6 的亚烷基的二元醇包含选自二甘醇、三甘醇、以及 1,3- 丙二醇中的至少 1 种。

13. 根据权利要求 1 或 2 所述的树脂组合物,其中,
相对于脂肪族聚酯 100 重量份含有 1 ~ 50 重量份的酯化合物。

14. 根据权利要求 1 或 2 所述的树脂组合物,其中,

脂肪族聚酯含有聚乳酸树脂。

15. 根据权利要求 1 或 2 所述的树脂组合物,其中,

相对于脂肪族聚酯 100 重量份还含有 0.05 ~ 5 重量份的结晶成核剂。

16. 根据权利要求 15 所述的树脂组合物,其中,

所述结晶成核剂包含选自在分子中具有羟基和酰胺基的羟基脂肪酸单酰胺、在分子中具有羟基和酰胺基的羟基脂肪酸双酰胺及羟基脂肪酸酯中的至少 1 种与苯基膦酸金属盐。

17. 根据权利要求 15 或 16 所述的树脂组合物,其中,

所述结晶成核剂包含选自在分子中具有羟基和酰胺基的羟基脂肪酸单酰胺和在分子中具有羟基和酰胺基的羟基脂肪酸双酰胺的至少 1 种与苯基膦酸金属盐。

18. 根据权利要求 15 或 16 所述的树脂组合物,其中,

所述在分子中具有羟基和酰胺基的羟基脂肪酸双酰胺包含亚乙基双(12-羟基)硬脂酸酰胺。

19. 根据权利要求 1 所述的树脂组合物,其中,

所述在分子中具有羟基和酰胺基的羟基脂肪酸单酰胺为 12-羟基硬脂酸单乙醇酰胺,

所述在分子中具有羟基和酰胺基的羟基脂肪酸双酰胺选自亚甲基双(12-羟基)硬脂酸酰胺、亚乙基双(12-羟基)硬脂酸酰胺、亚己基双(12-羟基)硬脂酸酰胺。

20. 一种树脂成型体,其是将权利要求 1 ~ 19 中任一项所述的树脂组合物成型而成的成型体。

21. 一种权利要求 1 ~ 19 中任一项所述的树脂组合物的制造方法,其包括以下工序:

工序 1-1:进行权利要求 1 所述的二羧酸与权利要求 1 所述的一元醇的酯化反应而合成二羧酸酯的工序;

工序 1-2:进行工序 1-1 中得到的二羧酸酯与权利要求 1 所述的二元醇的酯交换反应,得到含有羧酸酯、且酸值为 1.00mgKOH/g 以下、羟基值为 5.0mgKOH/g 以下、数均分子量为 300 ~ 700 的酯化合物的工序;

工序 1-3:将工序 1-2 中得到的酯化合物与脂肪族聚酯熔融混炼的工序。

22. 根据权利要求 21 所述的制造方法,其中,

在工序 1-1 中,一元醇与二羧酸的摩尔比即一元醇 / 二羧酸为 2/1 ~ 20/1。

23. 根据权利要求 21 或 22 所述的制造方法,其中,

在工序 1-2 中,二羧酸酯与二元醇的摩尔比即二羧酸酯 / 二元醇为 1.1/1 ~ 15/1。

24. 一种权利要求 1 ~ 19 中任一项所述的树脂组合物的制造方法,其包括以下工序:

工序 2-1:使权利要求 1 所述的一元醇、权利要求 1 所述的二羧酸、以及权利要求 1 所述的二元醇一起进行反应,得到含有羧酸酯、且酸值为 1.00mgKOH/g 以下、羟基值为 5.0mgKOH/g 以下、数均分子量为 300 ~ 700 的酯化合物的工序;

工序 2-2:将工序 2-1 中得到的酯化合物与脂肪族聚酯熔融混炼的工序。

25. 根据权利要求 24 所述的制造方法,其中,

在工序 2-1 中,二羧酸与一元醇、二元醇的摩尔比即二羧酸 / 一元醇 / 二元醇为 1.1/1.1/1 ~ 15/100/1。

26. 权利要求 1 ~ 19 任一项所述的树脂组合物的汽车用途。

27. 权利要求 1 ~ 19 任一项所述的树脂组合物在汽车用成型体中的用途。

树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种树脂组合物。更具体来说,涉及例如适于作为增塑剂使用的含有酯化合物和脂肪族聚酯的树脂组合物、由该组合物构成的成型体、以及该组合物的制造方法。

背景技术

[0002] 生物降解性树脂在被置于土壤、海水中、或者动物的体内等处,会因自然界中生长的微生物所产出的酶的作用,例如在数周间开始分解,在1年到数年之间消灭。所以,近年来,由于环境意识的提高,其利用受到关注。

[0003] 例如在专利文献1中,通过使用具有二元醇的重复单元、并且将末端用一元酸和/或一元醇封端、而且酸值与羟基值的合计为40以下的聚酯系增塑剂,可以获得在维持乳酸系聚合物的透明性的同时、耐水性及柔软性优异的树脂组合物。

[0004] 另外,专利文献2中报告,通过在用螯合剂和/或酸性磷酸酯将聚合催化剂加以失活处理的乳酸系聚酯中熔融混炼增塑剂,可以获得柔软性以及贮存稳定性优异的树脂组合物,通过将该组合物成型而使之结晶化,可以获得耐热性或耐溶剂性优异的成型物。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开平7-118513号公报

[0008] 专利文献2:日本特开平10-36651号公报

发明内容

[0009] 发明所要解决的问题

[0010] 近年来,环境意识提高,期待将生物降解性树脂组合物应用于汽车用途中。但是,由于例如放置于盛夏的烈日下的汽车内部达到60℃以上的高温,因此以往的生物降解性树脂组合物会产生有害的挥发性气体,判明无法适用于汽车用途。

[0011] 本发明的目的在于,提供在维持增塑剂的性能的同时、抑制挥发性有机化合物(VOC)的产生的含有酯化合物和脂肪族聚酯的树脂组合物、由该组合物构成的成型体、以及该组合物的制造方法。

[0012] 用于解决问题的方法

[0013] 本发明涉及:

[0014] (1)一种树脂组合物,其含有酯化合物和脂肪族聚酯,所述酯化合物含有使用下述(1)~(3)得到的羧酸酯,酸值为1.00mgKOH/g以下,羟基值为5.0mgKOH/g以下,数均分子量为300~700;

[0015] (1)具有碳数为1~4的烷基的一元醇

[0016] (2)具有碳数为2~4的亚烷基的二羧酸

[0017] (3)具有碳数为2~6的亚烷基的二元醇

- [0018] (2) 一种树脂成型体,其是将所述(1)记载的树脂组合物成型而成;
- [0019] (3) 一种所述(1)记载的树脂组合物的制造方法,其包括以下的工序:
- [0020] (工序 1-1) 进行所述(1)中记载的二羧酸与所述(1)中记载的一元醇的酯化反应而合成二羧酸酯的工序、
- [0021] (工序 1-2) 进行工序 1-1 中得到的二羧酸酯与所述(1)中记载的二元醇的酯交换反应,得到含有羧酸酯、且酸值为 1.00mgKOH/g 以下、羟基值为 5.0mgKOH/g 以下、数均分子量为 300 ~ 700 的酯化合物的工序、
- [0022] (工序 1-3) 将工序 1-2 中得到的酯化合物与脂肪族聚酯熔融混炼的工序;
- [0023] (4) 一种所述(1)记载的树脂组合物的制造方法,其包括以下的工序:
- [0024] (工序 2-1) 使所述(1)中记载的一元醇、所述(1)中记载的二羧酸、以及所述(1)中记载的二元醇一起进行反应而得到含有羧酸酯、且酸值为 1.00mgKOH/g 以下、羟基值为 5.0mgKOH/g 以下、数均分子量为 300 ~ 700 的酯化合物的工序、
- [0025] (工序 2-2) 将工序 2-1 中得到的酯化合物与脂肪族聚酯熔融混炼的工序。
- [0026] 发明效果
- [0027] 本发明的树脂组合物由于塑性优异,并且即使在高温下也可以抑制挥发性有机化合物(VOC)的产生,因此适用于汽车用途等中。

具体实施方式

- [0028] 本发明的树脂组合物含有酯化合物和脂肪族聚酯,所述酯化合物包含使用下述(1) ~ (3)得到的羧酸酯,且酸值为 1.00mgKOH/g 以下,羟基值为 5.0mgKOH/g 以下,数均分子量为 300 ~ 700。
- [0029] (1) 具有碳数为 1 ~ 4 的烷基的一元醇
- [0030] (2) 具有碳数为 2 ~ 4 的亚烷基的二羧酸
- [0031] (3) 具有碳数为 2 ~ 6 的亚烷基的二元醇
- [0032] (酯化合物)
- [0033] 本发明的酯化合物包含下面的羧酸酯。羧酸酯是使用(1)具有碳数为 1 ~ 4 的烷基的一元醇、(2)具有碳数为 2 ~ 4 的亚烷基的二羧酸、以及(3)具有碳数为 2 ~ 6 的亚烷基的二元醇得到、作为增塑剂发挥作用的物质。
- [0034] 一般来说,聚酯树脂用增塑剂多为酸值或羟基值高的聚合物化合物。如果将该化合物配合到聚酯树脂中,由于聚酯树脂用增塑剂具有酸基(例如羧基)或羟基,因此会与聚酯树脂反应,容易将聚酯树脂分解而产生挥发性有机化合物(VOC)。另外,这些聚合物化合物容易渗出,在树脂表面受到空气氧化,仍然容易产生挥发性有机化合物(VOC)。所以,本发明中,通过使用酸值或羟基值低的化合物,可以抑制由脂肪族聚酯的分解造成的挥发性有机化合物(VOC)的产生,并且提高与脂肪族聚酯的相溶性而提高耐渗出性,减少脂肪族聚酯表面的空气氧化,从而可以抑制挥发性有机化合物(VOC)的产生。基于以上的观点,使用含有使用所述(1) ~ (3)得到的羧酸酯的特定的酯化合物。作为羧酸酯的具体例,可以举出以下述式(I)表示的化合物。这样,本发明的树脂组合物优选含有酯化合物和脂肪族聚酯,所述酯化合物包含使用所述(1) ~ (3)得到的以式(I)表示的羧酸酯,酸值为 1.00mgKOH/g 以下,羟基值为 5.0mgKOH/g 以下,数均分子量为 300 ~ 700。由于以式(I)表示的羧酸酯

和脂肪族聚酯都是链状化合物,因此可以推定,可以获得适度的相互作用,提高与脂肪族聚酯的相溶性而提高塑性。本说明书中,增塑剂的性能可以利用成型体的弯曲弹性模量(G/Pa)、耐热性(热变形温度、℃)、以及耐渗出性来确认。而且,本说明书中,也将式(I)中的 $((OR^3)_mO-CO-R^2-CO-)_nOR^1$ 称作式(I)中的重复单元。

[0035] $R^1O-CO-R^2-CO-((OR^3)_mO-CO-R^2-CO-)_nOR^1$ (I)

[0036] (式中, R^1 是碳数为1~4的烷基, R^2 是碳数为2~4的亚烷基, R^3 是碳数为2~6的亚烷基,m表示1~6的数,n表示1~6的数,其中,所有的 R^2 既可以相同也可以不同,所有的 R^3 既可以相同也可以不同)

[0037] 另外,由于含有以式(I)表示的羧酸酯的酯化合物的酸值或羟基值低,即,酸值为1.00mgKOH/g以下,优选为0.90mgKOH/g以下,羟基值为5.0mgKOH/g以下,优选为4.0mgKOH/g以下,除此以外,以式(I)表示的羧酸酯的化合物的末端被封端(capping),因此与脂肪族聚酯的反应性低,脂肪族聚酯的分解被减少,从而可以推定,挥发性有机化合物的产生得到进一步抑制。本说明书中,酯化合物的酸值以及羟基值可以依照后述的实施例中记载的方法来测定。

[0038] 含有以式(I)表示的羧酸酯的酯化合物的酸值为1.00mgKOH/g以下,优选为0.90mgKOH/g以下,优选为0.05mgKOH/g以上,更优选为0.1mgKOH/g以上。另外,羟基值为5.0mgKOH/g以下,优选为4.0mgKOH/g以下,优选为0.1mgKOH/g以上,更优选为0.2mgKOH/g以上。

[0039] 式(I)中的 R^1 表示碳数为1~4的烷基,在1个分子中存在2个,存在于分子的两个末端。如果 R^1 的碳数为1~4,则既可以是直链也可以是支链。作为烷基的碳数,从提高与脂肪族聚酯的相溶性而体现出塑化效果的观点考虑,优选为1~4,更优选为1~2。具体来说,可以举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基、异丁基,其中,从提高与脂肪族聚酯的相溶性而体现出塑化效果的观点考虑,优选为甲基及乙基,更优选为甲基。

[0040] 式(I)中的 R^2 表示碳数为2~4的亚烷基,作为优选例可以举出直链的亚烷基。具体来说,可以举出亚乙基、1,3-亚丙基、1,4-亚丁基,其中,从提高与脂肪族聚酯的相溶性而体现出塑化效果的观点考虑,优选为亚乙基、1,3-亚丙基,更优选为亚乙基,从体现出塑化效果的观点及经济性的观点考虑,优选为亚乙基、1,4-亚丁基,更优选为亚乙基。其中,所有的 R^2 既可以相同也可以不同。

[0041] 式(I)中的 R^3 表示碳数为2~6的亚烷基,作为氧化烯基,存在于重复单元中。如果 R^3 的碳数为2~6,则既可以是直链也可以是支链。作为亚烷基的碳数,从提高与脂肪族聚酯的相溶性而体现出塑化效果的观点考虑,优选为2~6,更优选为2~3。具体来说,可以举出亚乙基、1,2-亚丙基、1,3-亚丙基、1,2-亚丁基、1,3-亚丁基、1,4-亚丁基、2-甲基-1,3-亚丙基、1,2-亚戊基、1,4-亚戊基、1,5-亚戊基、2,2-二甲基-1,3-亚丙基、1,2-亚己基、1,5-亚己基、1,6-亚己基、2,5-亚己基、3-甲基-1,5-亚戊基,其中,从提高与脂肪族聚酯的相溶性而体现出塑化效果的观点考虑,优选为亚乙基、1,2-亚丙基、1,3-亚丙基。其中,所有的 R^3 既可以相同也可以不同。

[0042] m表示氧化烯基的平均的重复数,是1~6的数。如果m变大,则以式(I)表示的羧酸酯的醚基值升高,容易被氧化,稳定性降低,因此容易产生VOC。从提高与脂肪族聚酯的相溶性的观点以及抑制VOC产生的观点考虑,优选为1~4的数,更优选为1~3的数。

[0043] n 表示重复单元的平均的重复数 (平均聚合度), 是 1 ~ 6 的数。从提高与脂肪族聚酯的相溶性、提高塑化效果及塑化效率的观点考虑, 优选为 1 ~ 4 的数。而且, 本说明书中, 平均聚合度可以依照后述的实施例中记载的方法算出。

[0044] 作为以式 (I) 表示的化合物的具体例, 可以举出 R^1 为甲基、 R^2 为亚乙基、 R^3 为亚乙基、且 m 为 2、 n 为 1.5 的酯; R^1 为乙基、 R^2 为 1,4-亚丁基、 R^3 为 1,3-亚丙基、且 m 为 1、 n 为 2 的酯; R^1 为丁基、 R^2 为 1,3-亚丙基、 R^3 为亚乙基、且 m 为 3、 n 为 1.5 的酯; R^1 为甲基、 R^2 为亚乙基、 R^3 为 1,6-亚己基、且 m 为 1、 n 为 3 的酯等, 它们既可以单独含有 1 种也可以含有 2 种以上。它们当中, 优选 R^1 全都为甲基、 R^2 为亚乙基或 1,4-亚丁基、 R^3 为亚乙基或 1,3-亚丙基、且 m 为 1 ~ 3 的数、 n 为 1 ~ 4 的数的化合物, 更优选 R^1 全都为甲基、 R^2 为亚乙基或 1,4-亚丁基、 R^3 为亚乙基或 1,3-亚丙基、且 m 为 1 ~ 3 的数、 n 为 1 ~ 3 的数的化合物。

[0045] 下面, 对成为所述酯化合物的原料的 (1) ~ (3) 进行说明。

[0046] (1) 具有碳数为 1 ~ 4 的烷基的一元醇

[0047] 作为具有碳数为 1 ~ 4 的烷基的一元醇, 是含有所述 R^1 的醇, 具体来说, 可以举出甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-1-丙醇、1,1-二甲基-1-乙醇。其中, 除了从提高与脂肪族聚酯的相溶性而体现出塑化效果的观点考虑以外, 还从提高酯交换反应的效率的观点考虑, 优选为甲醇、乙醇、1-丙醇、1-丁醇, 更优选为甲醇、乙醇, 进一步优选为甲醇。

[0048] (2) 具有碳数为 2 ~ 4 的亚烷基的二羧酸

[0049] 作为具有碳数为 2 ~ 4 的亚烷基的二羧酸, 是含有所述 R^2 的二羧酸, 具体来说, 可以举出丁二酸、戊二酸、己二酸、以及它们的衍生物 (例如丁二酸酐、戊二酸酐、丁二酸二甲酯、丁二酸二丁酯、戊二酸二甲酯、己二酸二甲酯)。其中, 从提高与脂肪族聚酯的相溶性而体现出塑化效果的观点考虑, 优选为丁二酸、戊二酸、以及它们的衍生物 (例如丁二酸酐、戊二酸酐、丁二酸二甲酯、丁二酸二丁酯、戊二酸二甲酯), 更优选为丁二酸及其衍生物 (例如丁二酸酐、丁二酸二甲酯), 从体现出塑化效果的观点及经济性的观点考虑, 优选为丁二酸、己二酸及它们的衍生物 (例如丁二酸酐、丁二酸二甲酯、丁二酸二丁酯、己二酸二甲酯), 更优选为丁二酸及其衍生物 (例如丁二酸酐、丁二酸二甲酯、丁二酸二丁酯)。

[0050] (3) 具有碳数为 2 ~ 6 的亚烷基的二元醇

[0051] 作为具有碳数为 2 ~ 6 的亚烷基的二元醇, 是含有所述 R^3 的二元醇, 具体来说, 可以举出乙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,2-戊二醇、1,4-戊二醇、1,5-戊二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2,5-己二醇、1,6-己二醇、2,5-己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇。其中, 从提高与脂肪族聚酯的相溶性而体现出塑化效果的观点考虑, 优选为二甘醇、三甘醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、四甘醇、1,4-丁二醇, 更优选为二甘醇、三甘醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇, 进一步优选为二甘醇、三甘醇、1,3-丙二醇。

[0052] 这样, 作为所述 (1) ~ (3),

[0053] 优选 (1) 一元醇为选自甲醇、乙醇、1-丙醇、以及 1-丁醇中的至少 1 种、(2) 二羧酸为选自丁二酸、戊二酸、以及它们的衍生物中的至少 1 种、(3) 二元醇为选自二甘醇、三甘醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、四甘醇、以及 1,4-丁二醇中的至少 1 种,

[0054] 更优选 (1) 一元醇为选自甲醇及乙醇中的至少 1 种、(2) 二羧酸为选自丁二酸、戊二酸、以及它们的衍生物中的至少 1 种、(3) 二元醇为选自二甘醇、三甘醇、1,2- 丙二醇、以及 1,3- 丙二醇中的至少 1 种,

[0055] 进一步优选 (1) 一元醇为甲醇、(2) 二羧酸为选自丁二酸及其衍生物中的至少 1 种、(3) 二元醇为选自二甘醇、三甘醇、以及 1,3- 丙二醇中的至少 1 种。

[0056] 作为使用所述 (1) ~ (3) 得到酯化合物的方法,没有特别限定,然而例如可以举出以下的方式 1 及方式 2 的方法。

[0057] 方式 1 :包括进行 (2) 二羧酸与 (1) 一元醇的酯化反应而合成二羧酸酯的工序 (工序 1)、和使所得的二羧酸酯与 (3) 二元醇进行酯化反应的工序 (工序 2) 的方法

[0058] 方式 2 :包括使 (1) 一元醇、(2) 二羧酸、以及 (3) 二元醇一起进行反应的工序的方法

[0059] 它们当中,从调整平均聚合度的观点考虑,优选难以产生脂肪族聚酯的醇解的方式 1 的方法。

[0060] 对于方式 1 的方法说明如下。

[0061] 方式 1 是使作为二羧酸与一元醇的反应物的二羧酸酯与二元醇进行酯交换反应的方法,本说明书中,也将方式 1 的方法称作酯交换反应。

[0062] 具体来说,首先,在方式 1 的工序 1 中,进行 (2) 二羧酸与 (1) 一元醇的酯化反应而合成二羧酸酯。作为酯化方法,例如可以举出向 (2) 二羧酸与催化剂的混合物中添加 (1) 一元醇而搅拌、将所生成的水或一元醇向体系外除去的脱水酯化方法。具体来说,可以举出:

[0063] 1) 向二羧酸中吹入一元醇的蒸气而进行酯化反应、并且将所生成的水和未反应的一元醇一起除去的方法;

[0064] 2) 使用过量的一元醇进行酯化反应、并且使所生成的水与一元醇共沸而除去的方法;

[0065] 3) 进行酯化反应、并且加入水或与水、一元醇等共沸的溶剂 (例如甲苯) 而将水和醇除去的方法等。

[0066] 作为催化剂,可以举出硫酸、磷酸、甲磺酸、对甲苯磺酸等无机酸、或有机酸,然而其中优选为对甲苯磺酸。催化剂的使用量相对于二羧酸 100 摩尔优选为 0.05 ~ 10 摩尔,更优选为 0.10 ~ 3 摩尔。

[0067] 对于一元醇与二羧酸的摩尔比 (一元醇 / 二羧酸),从反应率的提高和经济性的观点考虑,优选为 2/1 ~ 20/1,更优选为 3/1 ~ 12/1。而且,该情况下所谓“反应率”,是指以二羧酸作为基准、提供给反应的原料发生了反应的比例。

[0068] 反应温度虽然也要依据所用的一元醇的种类而定,然而从提高反应率和抑制副反应的观点考虑,优选为 50 ~ 200℃,更优选为 80 ~ 140℃。反应时间优选为 0.5 ~ 15 小时,更优选为 1.0 ~ 5 小时。而且,反应也可以在减压下进行,可以优选减压到 2.7 ~ 101.3kPa,更优选减压到 6.7 ~ 101.3kPa。

[0069] 所得的二羧酸酯的相对于 2 个分子末端的烷基酯化率优选为 90% 以上,更优选为 95% 以上,进一步优选为 98% 以上。而且,本说明书中,烷基酯化率可以依照后述的实施例中记载的方法算出。

[0070] 将如此得到的二羧酸酯提供给工序 2。而且,本发明中,虽然二羧酸酯也可以使用

如前所述地得到的反应物,然而也可以使用市售品,也可以将市售品提供给工序 2。作为合适的市售品,可以举出丁二酸二甲酯(和光纯药工业公司制)、己二酸二甲酯(和光纯药工业公司制)。

[0071] 方式 1 的工序 2 中,进行二羧酸酯的借助 (3) 二元醇的酯交换反应。

[0072] 具体来说,例如可以举出向二羧酸酯和催化剂的混合物中连续地添加 (3) 二元醇、将所生成的一元醇向体系外除去的酯交换反应;或者向 (3) 二元醇和催化剂的混合物中连续地添加二羧酸酯、将所生成的一元醇向体系外除去的酯交换反应。无论在哪一种中,都可以通过将所生成的一元醇蒸馏除去而使平衡偏离,从而推进反应进行。另外,催化剂也可以阶段性地添加,例如可以向二羧酸酯中投入二元醇,或者在向二元醇中投入二羧酸酯时使之存在,并且在将所生成的一元醇向体系外除去的阶段再进一步添加。而且,酯交换反应中所用的二羧酸酯既可以原样不变地使用前述的酯化反应中得到的反应混合物或市售品,也可以在蒸馏分离后使用。

[0073] 作为催化剂,除了前述的硫酸、磷酸、甲磺酸、对甲苯磺酸等无机酸、或有机酸以外,还可以举出四异丙醇钛、四丁醇钛等有机金属化合物、甲醇钠等碱金属醇盐等。其中,优选为对甲苯磺酸、四异丙醇钛、四丁醇钛、甲醇钠。对于催化剂的使用量,例如就对甲苯磺酸、甲醇钠而言,相对于二羧酸酯 100 摩尔,优选为 0.05 ~ 10 摩尔,更优选为 0.10 ~ 5 摩尔,就四异丙醇钛、四丁醇钛而言,优选为 0.0001 ~ 0.1 摩尔,更优选为 0.0005 ~ 0.05 摩尔。而且,这里所说的催化剂的使用量是指工序 2 中所用的催化剂的总使用量。

[0074] 对于二羧酸酯与二元醇的摩尔比(二羧酸酯/二元醇),从控制本发明的酯化合物的分子量的观点考虑,优选为 1.1/1 ~ 15/1,更优选为 1.5/1 ~ 4/1,进一步优选为 2.0/1 ~ 4/1。

[0075] 对于反应温度,从提高反应率和抑制副反应的观点考虑,优选为 50 ~ 250℃,更优选为 60 ~ 150℃。该情况下,所谓“反应率”,是指以二元醇作为基准、提供给反应的原料发生了反应的比例。反应时间优选为 0.1 ~ 10 小时,更优选为 1 ~ 10 小时。而且,反应也可以在减压下进行,优选减压到 0.7 ~ 101.3kPa,更优选减压到 2.0 ~ 101.3kPa。

[0076] 对于方式 2 的方法说明如下。

[0077] 方式 2 的方法是使 (1) 一元醇、(2) 二羧酸、以及 (3) 二元醇根据需要在催化剂的存在下一起进行反应的方法,本说明书中,也将方式 2 的方法称作一次添加反应。

[0078] 原料可以批量或分割地供给,然而也可以将一元醇分割或连续地导入反应器内。

[0079] 作为催化剂,可以举出硫酸、磷酸、甲磺酸、对甲苯磺酸等无机酸、或有机酸,其中,优选为对甲苯磺酸。催化剂的使用量相对于二羧酸 100 摩尔优选为 0.05 ~ 10 摩尔,更优选为 0.10 ~ 5 摩尔。

[0080] 对于二羧酸与一元醇、二元醇的摩尔比(二羧酸/一元醇/二元醇),从控制本发明的酯化合物的分子量的观点考虑,优选为 1.1/1.1/1 ~ 15/100/1,更优选为 1.5/3/1 ~ 5/30/1,进一步优选为 2.0/5/1 ~ 5/20/1。

[0081] 另外,从控制本发明的酯化合物的分子量的观点考虑,二羧酸与二元醇的摩尔比(二羧酸/二元醇)优选为 1.5/1 ~ 5/1。

[0082] 反应温度虽然也要依据醇的种类而定,然而优选为 50 ~ 200℃,反应时间优选为 0.5 ~ 15 小时。反应也可以在减压下进行,优选 6.7 ~ 101.3kPa 压力下。另外,也可以在

温度 70 ~ 140℃、常压下 (101.3kPa) 反应 3 ~ 5 小时,将所生成的水和一元醇除去后,在温度 70 ~ 120℃、压力 0.7 ~ 26.7kPa 下熟化 0.5 ~ 3 小时。

[0083] 另外,本发明中,作为方式 3,也可以在所述 (2) 二羧酸与 (3) 二元醇的酯化反应 (脱水酯化反应) 而合成二羧酸酯后,再使 (1) 一元醇与所得的二羧酸酯进行酯化反应 (脱水酯化反应)。

[0084] 而且,所得的反应物也可以依照公知的方法将未反应原料或副产物蒸馏除去。

[0085] 像这样,利用所述酯化方法,可以得到含有以式 (I) 表示的羧酸酯的酯化合物。

[0086] 对于本发明的酯化合物的皂化值,从兼顾与树脂的相溶性及抑制从树脂组合物中的 VOC 的产生的观点考虑,优选为 500 ~ 800mgKOH/g,更优选为 600 ~ 750mgKOH/g。而且,本说明书中,酯化合物的皂化值可以依照后述的实施例中记载的方法来测定。

[0087] 对于本发明的酯化合物的数均分子量,从提高耐挥发性和塑化效率的观点考虑,为 300 ~ 700,优选为 300 ~ 600,更优选为 350 ~ 600,进一步优选为 350 ~ 500。因数均分子量为 300 以上,树脂组合物的耐挥发性会变得良好,可以抑制从树脂组合物中的酯化合物的挥发,因此经时的树脂组合物成型体的弯曲弹性模量、耐热性、耐渗出性等物性降低变少。而且,本说明书中,酯化合物的分子量可以依照后述的实施例中记载的方法来算出。

[0088] 本发明的酯化合物从提高与脂肪族聚酯的相溶性而体现出塑化效果的观点以及提高塑化效率的观点考虑,相对于 2 个分子末端的烷基酯化率 (末端烷基酯化率) 优选为 95% 以上,更优选为 98% 以上。

[0089] 对于本发明的酯化合物的醚基值,从兼顾与树脂的相溶性及抑制从树脂组合物中的 VOC 的产生的观点考虑,优选为 0 ~ 8mmol/g,更优选为 0 ~ 6mmol/g,进一步优选为 1 ~ 6mmol/g,更进一步优选为 1 ~ 5mmol/g。而且,本说明书中,酯化合物的醚基值可以依照后述的实施例中记载的方法来算出。

[0090] 这样,作为本发明的酯化合物的一个方式,例如

[0091] 优选包含使用所述 (1) ~ (3) 得到的羧酸酯、且酸值为 1.00mgKOH/g 以下、羟基值为 5.0mgKOH/g 以下、数均分子量为 300 ~ 700、醚基值为 0 ~ 8mmol/g 的酯化合物,

[0092] 更优选包含使用所述 (1) ~ (3) 得到的羧酸酯、且酸值为 0.05mgKOH/g 以上、1.00mgKOH/g 以下、羟基值为 0.1mgKOH/g 以上、5.0mgKOH/g 以下、数均分子量为 300 ~ 600、醚基值为 0 ~ 8mmol/g 的酯化合物。

[0093] 进一步优选包含使用所述 (1) ~ (3) 得到的羧酸酯、且酸值为 0.05mgKOH/g 以上、0.90mgKOH/g 以下、羟基值为 0.1mgKOH/g 以上、4.0mgKOH/g 以下、数均分子量为 300 ~ 600、醚基值为 0 ~ 6mmol/g 的酯化合物,

[0094] 更进一步优选包含使用所述 (1) ~ (3) 得到的羧酸酯、酸值为 0.1mgKOH/g 以上、0.90mgKOH/g 以下、羟基值为 0.2mgKOH/g 以上、4.0mgKOH/g 以下、数均分子量为 350 ~ 500、醚基值为 1 ~ 5mmol/g 的酯化合物。

[0095] 本发明的酯化合物的塑化效果也很优异,同时还可以抑制挥发性有机化合物 (VOC) 的产生,因此可以配合到脂肪族聚酯中而合适地使用。本发明的树脂组合物中的所述酯化合物的含量相对于脂肪族聚酯 100 重量份优选为 1 ~ 50 重量份,更优选为 5 ~ 30 重量份。

[0096] (脂肪族聚酯)

[0097] 作为本发明的脂肪族聚酯,可以举出聚羟基丁酸酯、聚己内酯、聚丁二酸丁二醇酯、聚丁二酸丁二醇酯/聚己二酸丁二醇酯、聚丁二酸乙二醇酯、聚乳酸树脂、聚苹果酸、聚乙醇酸、聚二氧杂环己酮、聚(2-氧杂环丁酮)等,优选具有生物降解性。它们当中,由于加工性、经济性、获取性、以及物性优异,因此优选为聚丁二酸丁二醇酯及聚乳酸树脂,更优选为聚乳酸树脂。而且,本发明中,也优选使用淀粉、纤维素、几丁质、壳聚糖、谷朊、明胶、玉米朊、大豆蛋白、胶原蛋白、角蛋白等天然高分子和所述脂肪族聚酯。

[0098] 作为聚乳酸树脂,优选具有在自然界中微生物参与而分解为低分子化合物的生物降解性,含有作为原料单体仅使乳酸成分缩聚而得的聚乳酸、和/或作为原料单体使用乳酸成分和乳酸以外的羟基羧酸成分(以下也简称为羟基羧酸成分)并将它们缩聚而得的聚乳酸。而且,本说明书中所谓“生物降解性”,是可以在自然界中由微生物分解为低分子化合物的性质,具体来说,是指基于 JIS K6953(ISO14855)“受控需氧堆肥条件的需氧并且最终的生物降解度以及崩解度试验”的生物降解性。

[0099] 在乳酸中,存在有 L-乳酸(L 体)、D-乳酸(D 体)的光学异构体。本发明中,作为乳酸成分,可以仅含有任意一种光学异构体,或者含有双方,然而从提高树脂组合物的成型性的观点考虑,优选使用以任意一种光学异构体作为主成分的光学纯度高的乳酸。而且,本说明书中所谓“主成分”是指乳酸成分中的含量为 50 摩尔%以上的成分。

[0100] 另一方面,作为羟基羧酸成分,可以举出乙醇酸、羟基丁酸、羟基吉草酸、羟基戊酸、羟基己酸等羟基羧酸化合物,可以使用 1 种或组合使用 2 种以上。它们当中,从提高树脂组合物的耐热性以及透明性的观点考虑,优选乙醇酸、羟基己酸。

[0101] 另外,本发明中,也可以在各个成分中含有所述乳酸以及羟基羧酸化合物的二聚物,作为优选例,从提高树脂组合物的耐热性以及透明性的观点考虑,可以举出 D-丙交酯及 L-丙交酯。而且,也可以在仅使乳酸成分缩聚时、以及使乳酸成分和羟基羧酸成分缩聚时的任意一种情况下的乳酸成分中含有乳酸的二聚物。

[0102] 对于乳酸的二聚物的含量,从提高树脂组合物的耐热性的观点考虑,在乳酸成分中,优选为 80~100 摩尔%,更优选为 90~100 摩尔%。

[0103] 对于羟基羧酸化合物的二聚物的含量,从提高树脂组合物的耐热性的观点考虑,在羟基羧酸成分中,优选为 80~100 摩尔%,更优选为 90~100 摩尔%。

[0104] 仅为乳酸成分的缩聚反应、以及乳酸成分与羟基羧酸成分的缩聚反应没有特别限定,可以使用公知的方法进行。

[0105] 像这样,通过选择原料单体,例如可以得到由 L-乳酸或 D-乳酸任意一种成分 85 摩尔%以上且小于 100 摩尔%和羟基羧酸成分超过 0 摩尔%且为 15 摩尔%以下构成的聚乳酸,然而其中优选将作为乳酸的环状二聚物的丙交酯、作为乙醇酸的环状二聚物的乙交酯以及己内酯作为原料单体使用得到的聚乳酸。而且,对于聚乳酸的光学纯度,从提高树脂组合物的耐热性以及透明性的观点考虑,优选为 95%以上,更优选为 98%以上。本说明书中,聚乳酸树脂的光学纯度可以依照“关于聚烯烃等合成树脂制食品容器包装等的自主基准第 3 版修订版 2004 年 6 月追加第 3 部卫生试验法 P12-13”中记载的 D 体含量的测定方法求出。具体来说,利用后述的实施例中记载的方法测定。

[0106] 另外,本发明中,作为聚乳酸,从提高树脂组合物的耐热性以及透明性的观点考虑,也可以使用由使用以不同的异构体作为主成分的乳酸成分得到的 2 种聚乳酸构成的立

构复合聚乳酸。

[0107] 构成立构复合聚乳酸的一方的聚乳酸(以后记作聚乳酸(A))含有L体90~100摩尔%、包括D体的其他成分0~10摩尔%。另一方的聚乳酸(以后记作聚乳酸(B))含有D体90~100摩尔%、包括L体的其他成分0~10摩尔%。而且,作为L体以及D体以外的其他成分,可以举出具有能够形成2个以上的酯键的官能团的二羧酸、多元醇、羟基羧酸、内酯等,另外,也可以是在分子内具有2个以上的未反应的所述官能团的聚酯、聚醚、聚碳酸酯等。

[0108] 对于立构复合聚乳酸中的、聚乳酸(A)与聚乳酸(B)的重量比(聚乳酸(A)/聚乳酸(B)),从提高树脂组合物的耐热性以及透明性的观点考虑,优选为10/90~90/10,更优选为20/80~80/20,进一步优选为40/60~60/40。

[0109] 对于聚乳酸的熔点(Tm)(°C),从提高本发明的酯化合物等的分散性的观点、以及提高树脂组合物的弯曲强度的观点、减少劣化的观点、以及提高生产性的观点考虑,优选为140~250°C,更优选为150~240°C,进一步优选为160~230°C。而且,本说明书中,树脂的熔点利用后述的实施例中记载的方法测定。

[0110] 聚乳酸树脂中的聚乳酸的含量优选为80重量%以上,更优选为90重量%以上,进一步优选实质上为100重量%。

[0111] 另外,聚乳酸树脂的含量没有特别限定,然而在树脂组合物中,优选为50重量%以上,更优选为60重量%以上,进一步优选为70重量%以上。

[0112] 而且,聚乳酸可以利用所述方法来合成,然而作为市售的产品,例如可以举出Lacea H-100、H-280、H-400、H-440等“Lacea系列”(三井化学公司制)、3001D、3051D、4032D、4042D、6201D、6251D、7000D、7032D等“Nature Works”(Nature Works公司制)、Ecoplastic U' zS-09、S-12、S-17等“Ecoplastic U' z系列”(丰田汽车公司制)。它们当中,从提高树脂组合物的耐热性的观点考虑,优选为Lacea H-100、H-280、H-400、H-440(三井化学公司制)、3001D、3051D、4032D、4042D、6201D、6251D、7000D、7032D(Nature Works公司制)、Ecoplastic U' zS-09、S-12、S-17(丰田汽车公司制)。

[0113] 另外,本发明的树脂组合物在所述酯化合物、脂肪族聚酯以外,也可以还含有本发明的酯化合物以外的增塑剂、结晶成核剂、水解抑制剂、填充剂(无机填充剂、有机填充剂)、阻燃剂、脂肪族聚酯树脂以外的树脂、相溶化剂等添加剂。

[0114] (本发明的酯化合物以外的增塑剂)

[0115] 本发明中,从进一步提高树脂组合物的透明性以及成型性的观点考虑,可以与所述酯化合物一起还含有其他的增塑剂。作为其他的增塑剂,没有特别限定,然而优选如下的酯化合物,即,是在分子内具有2个以上的酯基的酯化合物,构成该酯化合物的醇成分的至少1种是每1个羟基平均加成有0.5~5摩尔的碳数2~3的氧化烯的醇,具体来说,可以例示出日本特开2008-174718号公报以及日本特开2008-115372号公报中记载的增塑剂。

[0116] 作为增塑剂的含量,作为其他的增塑剂与所述酯化合物的总含量,从提高由树脂组合物构成的成型体的耐热性、透明性、成型性的观点考虑,相对于脂肪族聚酯100重量份,优选以达到1~50重量份、更优选以达到5~30重量份的方式含有。

[0117] (结晶成核剂)

[0118] 本发明中,从进一步提高本发明的树脂组合物的结晶化速度、由该树脂组合物构

成的成型体的耐热性以及成型性的观点考虑,优选含有结晶成核剂。这样,作为本发明的树脂组合物,优选含有所述酯化合物、脂肪族聚酯、以及结晶成核剂的组合物。

[0119] 作为结晶成核剂,可以举出脂肪酸单酰胺、脂肪酸双酰胺、芳香族羧酸酰胺、松脂酸酰胺等酰胺类;羟基脂肪酸酯类;芳香族磺酸二烷基酯的金属盐、苯基膦酸金属盐、磷酸酯的金属盐、松脂酸类金属盐等金属盐类;碳酰肼类、N-取代尿素类、有机颜料类等,然而从兼顾树脂组合物的强度和挠曲性、提高成型性、耐热性、耐冲击性、提高结晶成核剂的耐起霜性的观点考虑,优选选自在分子中具有羟基和酰胺基的化合物及羟基脂肪酸酯中的至少1种,更优选将它们的至少1种与苯基膦酸金属盐并用,进一步优选将在分子中具有羟基和酰胺基的化合物与苯基膦酸金属盐并用。

[0120] 作为在分子中具有羟基和酰胺基的化合物的具体例,可以举出12-羟基硬脂酸单乙醇酰胺等羟基脂肪酸单酰胺、亚甲基双(12-羟基)硬脂酸酰胺、亚乙基双(12-羟基)硬脂酸酰胺、亚己基双(12-羟基)硬脂酸酰胺等羟基脂肪酸双酰胺等。它们当中,从提高与脂肪族聚酯的相容性、实现树脂组合物的强度与挠曲性的兼顾的观点考虑,优选具有2个以上的羟基、具有2个以上的酰胺基的脂肪酸双酰胺,从提高树脂组合物的成型性、耐热性、耐冲击性、提高结晶成核剂的耐起霜性的观点考虑,更优选亚甲基双(12-羟基)硬脂酸酰胺、亚乙基双(12-羟基)硬脂酸酰胺、亚己基双(12-羟基)硬脂酸酰胺等的烷撑双羟基硬脂酸酰胺,进一步优选亚乙基双(12-羟基)硬脂酸酰胺。

[0121] 对于在分子中具有羟基和酰胺基的化合物的熔点,从提高混炼时的结晶成核剂的分散性、以及提高树脂组合物的结晶化速度的观点考虑,优选为65℃以上,更优选为70~220℃,进一步优选为80~190℃。

[0122] 在将选自在分子中具有羟基和酰胺基的化合物以及羟基脂肪酸酯中的至少1种、与苯基膦酸金属盐并用的情况下,对于它们的比例,从体现出本发明的效果的观点考虑,优选选自在分子中具有羟基和酰胺基的化合物以及羟基脂肪酸酯中的至少1种/苯基膦酸金属盐(重量比)=20/80~80/20,更优选为30/70~70/30,进一步优选为40/60~60/40。

[0123] 对于结晶成核剂的含量,从兼顾树脂组合物的强度和挠曲性、以及获得耐冲击性的观点考虑,相对于脂肪族聚酯100重量份,优选为0.05~5重量份,更优选为0.10~3重量份,进一步优选为0.20~2重量份,更进一步优选为0.20~1重量份。而且,这里所说的结晶成核剂的含量,是指配合在树脂组合物中的所有的结晶成核剂的合计含量。

[0124] (水解抑制剂)

[0125] 从提高耐久性、耐水解性的观点考虑,本发明的树脂组合物可以还含有水解抑制剂。这样,作为本发明的树脂组合物,优选含有所述酯化合物、脂肪族聚酯、以及水解抑制剂的组合物,更优选含有所述酯化合物、脂肪族聚酯、结晶成核剂、以及水解抑制剂的组合物。作为水解抑制剂,可以举出聚碳二亚胺化合物或单碳二亚胺化合物等碳二亚胺化合物,从提高树脂组合物的耐久性、耐冲击性的观点考虑,优选聚碳二亚胺化合物,从提高树脂组合物的耐久性、成型性(流动性)的观点考虑,优选单碳二亚胺化合物。另外,从进一步提高由树脂组合物构成的成型体的耐久性、耐冲击性、成型性的观点考虑,优选将单碳二亚胺和聚碳二亚胺并用。

[0126] 作为聚碳二亚胺化合物,聚(4,4'-二苯基甲烷碳二亚胺)、聚(4,4'-二环己基甲烷碳二亚胺)、聚(1,3,5-三异丙基苯)聚碳二亚胺、聚(1,3,5-三异丙基苯及1,5-二异丙

基苯)聚碳二亚胺等,作为单碳二亚胺化合物,可以举出 N, N' - 二 -2,6- 二异丙基苯基碳二亚胺等。

[0127] 为了满足由树脂组合物构成的成型体的耐久性、耐冲击性以及成型性,所述碳二亚胺化合物可以单独或者组合 2 种以上地使用。另外,聚(4,4'-二异丙基甲烷碳二亚胺)可以买到 CARBODILITE LA-1(日清纺织公司制)而使用,聚(1,3,5-三异丙基苯)聚碳二亚胺以及聚(1,3,5-三异丙基苯及 1,5-二异丙基苯)聚碳二亚胺可以买到 Stabaxol P 以及 Stabaxol P-100(Rhein Chemie 公司制)而使用,N, N' - 二 -2,6- 二异丙基苯基碳二亚胺可以买到 Stabaxol I(Rhein Chemie 公司制)而使用。

[0128] 对于水解抑制剂的含量,从提高由树脂组合物构成的成型体的透明性、成型性的观点考虑,相对于脂肪族聚酯 100 重量份,优选为 0.05 ~ 3 重量份,更优选为 0.10 ~ 2 重量份。

[0129] (无机填充剂)

[0130] 作为无机填充剂,可以使用通常在热塑性树脂的强化中所用的纤维状、板状、粒状、粉末状的材料。具体来说,可以举出玻璃纤维、石棉纤维、碳纤维、石墨纤维、金属纤维、钛酸钾晶须、硼酸铝晶须、镁系晶须、硅系晶须、钙硅石、海泡石、石棉、矿渣纤维、烧蛭石、硅磷灰石、石膏纤维、二氧化硅纤维、二氧化硅·氧化铝纤维、氧化锆纤维、氮化硼纤维、氮化硅纤维以及硼纤维等纤维状无机填充剂、玻璃片、非膨润性云母、膨润性云母、石墨、金属箔、陶瓷珠、滑石、粘土、云母、绢云母、沸石、膨润土、有机改性膨润土、有机改性蒙脱石、白云石、高岭土、微粉硅酸、长石粉、钛酸钾、二氧化硅球(silica ballon)、碳酸钙、碳酸镁、硫酸钡、氧化钙、氧化铝、氧化钛、硅酸铝、氧化硅、石膏、致密石英岩、碳钠铝石以及白土等板状或粒状的无机填充剂。这些无机填充剂当中,优选碳纤维、玻璃纤维、钙硅石、云母、滑石以及高岭土。另外,纤维状填充剂的长宽比优选为 5 以上,更优选为 10 以上,进一步优选为 20 以上。

[0131] 所述无机填充剂也可以用乙烯/乙酸乙烯酯共聚物等热塑性树脂、环氧树脂等热固化性树脂进行被覆或聚集处理,还可以用氨基硅烷或环氧基硅烷等偶联剂等进行处理。

[0132] 对于无机填充剂的含量,相对于脂肪族聚酯 100 重量份,优选为 1 ~ 100 重量份,更优选为 5 ~ 50 重量份。

[0133] (有机填充剂)

[0134] 作为有机填充剂,可以使用通常在热塑性树脂的强化中所用的碎屑状、纤维状、板状、粉末状的材料。作为具体例,可以举出稻谷壳、木材碎屑、豆腐渣、废旧纸粉碎材料、衣料粉碎材料等碎屑状的材料、棉纤维、麻纤维、竹纤维、木材纤维、洋麻纤维、黄麻纤维、香蕉纤维、椰子纤维等植物纤维或者由这些植物纤维加工出的纸浆或纤维素纤维以及丝绸、羊毛、马海毛、开司米羊绒、驼绒等动物纤维等纤维状的材料、木浆粉、纸粉、木粉、竹粉、纤维素粉末、稻谷壳粉末、果壳粉末、几丁质粉末、壳聚糖粉末、蛋白质、淀粉等粉末状的材料,从成型性的观点考虑,优选纸粉、木粉、竹粉、纤维素粉末、洋麻粉末、稻谷壳粉末、果壳粉末、几丁质粉末、壳聚糖粉末、蛋白质粉末、淀粉等的粉末状的材料,更优选纸粉、木粉、竹粉、纤维素粉末、洋麻粉末。另外从提高韧性的观点考虑,优选使用以振动线材轧机、珠磨机等将纤维素加以非晶化了的粉末的有机填充剂。

[0135] 有机填充剂的含量相对于脂肪族聚酯 100 重量份优选为 1 ~ 100 重量份,更优选

为 5 ~ 50 重量份。

[0136] (阻燃剂)

[0137] 作为阻燃剂,可以举出四溴双酚 A- 环氧基低聚物、四溴双酚 A- 碳酸酯低聚物、溴化环氧树脂等含有溴或氯的卤素系化合物、三氧化铋、硼酸锌等无机系阻燃剂、硅酮树脂、硅酮油等硅酮系阻燃剂、氢氧化铝、氢氧化镁等无机水合物(从物性的观点考虑优选硅烷偶联剂,尤其优选以异氰酸酯硅烷进行表面处理)、磷酸三芳基异丙酯化物、缩合磷酸酯、聚磷酸密胺、聚磷酸哌嗪、磷腈化合物等磷化合物、以及密胺氰脲酸酯等含氮化合物等。从安全性的观点考虑,优选无机水合物或磷化合物,从物性的观点考虑,优选将无机水合物和磷化合物并用。阻燃剂的含量相对于脂肪族聚酯 100 重量份优选为 10 ~ 60 重量份,更优选为 15 ~ 50 重量份。

[0138] (其他的树脂及添加剂)

[0139] 从提高强度、耐热性、耐冲击性等物性的观点考虑,本发明的树脂组合物可以含有高强度有机合成纤维。作为高强度有机合成纤维的具体例,可以举出芳纶纤维、聚芳酯纤维、PBO 纤维等,从提高耐热性的观点考虑,优选芳纶纤维。高强度有机合成纤维的含量相对于脂肪族聚酯 100 重量份优选为 3 ~ 20 重量份,更优选为 5 ~ 10 重量份。

[0140] 另外,从提高刚性、柔软性、耐热性、耐久性等物性的观点考虑,本发明的树脂组合物也可以含有其他的树脂。作为其他的树脂的具体例,可以举出聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、ABS 树脂、AS 树脂、丙烯酸树脂、聚酰胺、聚苯硫醚、聚醚醚酮、聚酯、聚缩醛、聚砒、聚苯醚、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺等、或者乙烯 / 甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物、聚酯弹性体、聚酰胺弹性体、乙烯 / 丙烯三聚物、乙烯 / 1- 丁烯共聚物等软质热塑性树脂等热塑性树脂、酚醛树脂、密胺树脂、不饱和聚酯树脂、硅酮树脂、环氧树脂等热固化性树脂等,然而其中从提高与脂肪族聚酯的相容性的观点考虑,具有酰胺键、酯键、碳酸酯键等包含羰基的键的树脂由于在结构上具有与聚乳酸树脂亲和性高的趋势,因此优选。而且,在含有所述树脂的情况下,也可以使用借助脂肪族聚酯树脂与所述树脂的混合得到的聚合物合金。

[0141] 本发明中,在除了脂肪族聚酯树脂以外,还含有所述高强度有机合成纤维或其他的树脂的情况下,为了提高树脂之间的相容性,可以含有以下的相溶化剂。

[0142] 优选选自

[0143] 相溶化剂(1):乙烯 / 乙酸乙烯酯共聚物

[0144] 相溶化剂(2):乙烯 / (甲基)丙烯酸酯共聚物

[0145] 相溶化剂(3):具有选自酸酐基、羧基、氨基、亚氨基、烷氧基甲硅烷基、硅烷醇基、甲硅烷基醚基、羟基、以及环氧基中的至少 1 种官能团(取代基)的聚烯烃系树脂

[0146] 相溶化剂(4):具有选自酸酐基、羧基、氨基、亚氨基、烷氧基甲硅烷基、硅烷醇基、甲硅烷基醚基、羟基、以及环氧基中的至少 1 种官能团(取代基)的丙烯酸系树脂或苯乙烯系树脂

[0147] 相溶化剂(5):聚酯系树脂、以及

[0148] 相溶化剂(6):离聚物树脂中的至少 1 种。具体来说,可以合适地使用住友化学工业公司制“Bondfast7M、7B、2C”(具有环氧基的聚乙烯树脂)、东亚合成公司制“ARUFON”(具有环氧基的丙烯酸系树脂或苯乙烯系树脂)、DIC 公司制“PlamatePD-350”(PLA- 脂肪族聚酯共聚物)等。

[0149] 从提高耐冲击性、韧性等物性的观点考虑,本发明的树脂组合物也可以含有芯壳型橡胶。作为具体例,可以举出(芯:硅酮/丙烯酸聚合物、壳:甲基丙烯酸甲酯聚合物)、(芯:硅酮/丙烯酸聚合物、壳:甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯聚合物)、(芯:丁二烯/苯乙烯聚合物、壳:甲基丙烯酸甲酯聚合物)、(芯:丙烯酸聚合物、壳:甲基丙烯酸甲酯聚合物)等。从提高透明性的观点考虑,作为市售品,优选三菱丽阳公司制;Metablen S-2006、S-2100、S-2200、Rohm&Hass 公司制;ParaloidBPM-500。芯壳型橡胶的含量相对于脂肪族聚酯 100 重量份优选为 2 ~ 30 重量份,更优选为 3 ~ 20 重量份。

[0150] 本发明的树脂组合物在所述以外,可以还含有受阻酚或亚磷酸酯系的抗氧化剂、或脂肪族酰胺类、脂肪酸金属盐、烃系石蜡类或作为阴离子型表面活性剂的润滑剂等。抗氧化剂、润滑剂的各自的含量相对于脂肪族聚酯 100 重量份优选为 0.05 ~ 3 重量份,更优选为 0.10 ~ 2 重量份。

[0151] 另外,本发明中,在所述添加剂以外,也可以在不妨碍本发明的目的的达成的范围中作为组合物原料配合稳定剂(紫外线吸收剂、光稳定剂等)、脱模剂、包括染料及颜料的着色剂、抗静电剂、防雾剂、防霉剂、抗菌剂、发泡剂等添加剂。

[0152] 本发明的树脂组合物只要是含有脂肪族聚酯以及所述酯化合物的组合物,就可以没有特别限定地制备,例如可以将含有脂肪族聚酯及所述酯化合物、以及根据需要使用的各种添加剂(例如结晶成核剂、水解抑制剂、无机填充剂)的原料使用密闭式捏合机、单螺杆或双螺杆的挤出机、开放辊型混炼机等公知的混炼机熔融混炼而制备。而且,原料优选在预先使用亨舍尔搅拌机、超级搅拌机等均匀地混合后用于熔融混炼。

[0153] 对于熔融混炼温度,从提高增塑剂、结晶成核剂等的分散性的观点考虑,为脂肪族聚酯的熔点(T_m)以上,优选为 $T_m \sim T_m+100^\circ\text{C}$ 的范围,更优选为 $T_m \sim T_m+50^\circ\text{C}$ 的范围。例如,优选为 $170 \sim 240^\circ\text{C}$,更优选为 $170 \sim 220^\circ\text{C}$ 。熔融混炼时间因熔融混炼温度、混炼机的种类而无法一概地决定,然而优选为 15 ~ 900 秒。而且,所述酯化合物在所述温度下的熔融混炼中,也可以抑制挥发性有机化合物的产生。

[0154] 对于所得的熔融混炼物,从进一步提高结晶化速度的观点考虑,也可以在熔融混炼后,将熔融混炼物冷却。冷却温度优选为比熔融混炼温度低 60°C 以上、更优选低 70°C 以上的温度,具体来说,优选为 $20 \sim 120^\circ\text{C}$,更优选为 $20 \sim 100^\circ\text{C}$ 。冷却时间优选为 2 ~ 90 秒,更优选为 5 ~ 60 秒。而且,在该冷却时,也可以在将熔融混炼物依照公知的方法成型后进行冷却。

[0155] 另外,在冷却后,也可以优选在 $50 \sim 120^\circ\text{C}$,更优选在 $60 \sim 100^\circ\text{C}$,优选保持 30 ~ 180 秒,更优选保持 30 ~ 120 秒,进一步优选保持 30 ~ 60 秒。而且,保持温度既可以与冷却温度相同,也可以不同。

[0156] 如此得到的本发明的树脂组合物由于加工性良好、并且可以抑制挥发性有机化合物的产生,因此能够在高温条件下使用,可以适用于各种用途,尤其可以适用于汽车用途。所以,本发明还可以提供将本发明的树脂组合物成型而得的树脂成型体。

[0157] 本发明的树脂成型体只要是将本发明的树脂组合物成型而得的成型体,就没有特别限定,作为该成型方法,可以使用公知的方法。例如通过将本发明的树脂组合物使用料筒温度优选设定为 $180 \sim 220^\circ\text{C}$ 、更优选设定为 $180 \sim 210^\circ\text{C}$ 的注射成型机进行注射成型,就可以得到本发明的树脂成型体。

[0158] 本发明还提供本发明的树脂组合物的制造方法。

[0159] 作为制造方法,只要是包含将所述酯化合物和脂肪族聚酯熔融混炼的工序的方法即可,然而根据所述酯化合物的制造方法可以例示出以下的方式。

[0160] 例如,作为包含利用酯交换反应制造酯化合物的工序的方式,可以举出包含以下的工序的制造方法(方式A)。

[0161] (工序1-1)进行(2)二羧酸与(1)一元醇的酯化反应而合成二羧酸酯的工序

[0162] (工序1-2)进行工序1-1中得到的二羧酸酯与(3)二元醇的酯交换反应,得到含有羧酸酯、且酸值为1.00mgKOH/g以下、羟基值为5.0mgKOH/g以下、数均分子量为300~700的酯化合物的工序

[0163] (工序1-3)将工序1-2中得到的酯化合物与脂肪族聚酯熔融混炼的工序

[0164] 另外,作为包含利用一次添加反应制造酯化合物的工序的方式,可以举出包含以下的工序的制造方法(方式B)。

[0165] (工序2-1)使(1)一元醇、(2)二羧酸、以及(3)二元醇一起进行反应,得到含有羧酸酯、且酸值为1.00mgKOH/g以下、羟基值为5.0mgKOH/g以下、数均分子量为300~700的酯化合物的工序

[0166] (工序2-2)将工序2-1中得到的酯化合物与脂肪族聚酯熔融混炼的工序

[0167] 方式A的制造方法中的得到酯化合物的工序,即工序1-1和工序1-2作为制造酯化合物的方法可以参照前述的方式1的方法。更具体来说,方式A的工序1-1可以参照方式1的工序1,方式A的工序1-2可以参照方式1的工序2。

[0168] 例如,工序1-1中可以与方式1的工序1相同地,将(2)二羧酸与(1)一元醇以优选为2/1~20/1、更优选为3/1~12/1的摩尔比(一元醇/二羧酸),并根据需要在催化剂的存在下,在优选为50~200℃、更优选为80~140℃下进行酯化反应,合成二羧酸酯。

[0169] 工序1-2中可以与方式1的工序2相同地,将工序1-2中得到的二羧酸酯和(3)二元醇以优选为1.1/1~15/1、更优选为1.5/1~4/1、进一步优选为2.0/1~4/1的摩尔比(二羧酸酯/二元醇),并根据需要在催化剂的存在下,优选在50~250℃、更优选在60~150℃下进行酯交换反应。

[0170] 方式B的制造方法中的得到酯化合物的工序,即工序2-1作为制造酯化合物的方法可以参照前述的方式2的方法。

[0171] 例如,工序2-1中可以与方式2相同地,将(1)一元醇、(2)二羧酸、以及(3)二元醇根据需要在催化剂的存在下,以使摩尔比(二羧酸/一元醇/二元醇)优选为1.1/1.1/1~15/100/1,更优选为1.5/3/1~5/30/1,进一步优选为2.0/5/1~5/20/1的方式一起进行反应。

[0172] 另外,方式A以及方式B中的熔融混炼没有特别限定,例如,方式A的工序1-3以及方式B的工序2-2可以将除了含有所得的酯化合物以及脂肪族聚酯以外、还根据需要含有各种添加剂的原料使用公知的混炼机,优选在170~240℃、更优选在170~220℃下熔融混炼。

[0173] 从提高所得的树脂组合物的结晶化速度的观点考虑,方式A以及方式B的制造方法也可以还包括将利用熔融混炼工序得到的熔融混炼物加以冷却的工序。

[0174] [实施例]

[0175] 以下,给出实施例及比较例对本发明进行具体的说明,然而本发明并不受下述实施例限制。而且,例子中的份只要没有特别指出,就都是重量份。另外,所谓“常压”表示 101.3kPa,所谓“常温”表示 15 ~ 25℃。

[0176] (聚乳酸树脂的重均分子量 (Mw))

[0177] 重均分子量 (Mw) 是利用 GPC (凝胶渗透色谱) 在下述的测定条件下测定。

[0178] <测定条件>

[0179] 色谱柱:GMHHR-H+GMHHR-H

[0180] 柱温:40℃

[0181] 检测器:RI

[0182] 洗脱液:氯仿

[0183] 流速:1.0mL/min

[0184] 样品浓度:1mg/mL

[0185] 注入量:0.1mL

[0186] 换算标准:聚苯乙烯

[0187] (聚乳酸的光学纯度)

[0188] 光学纯度是依照“关于聚烯烃等合成树脂制食品容器包装等的自主基准第 3 版修订版 2004 年 6 月追加第 3 部卫生试验法 P12-13”中记载的 D 体含量的测定方法,在下述的测定条件下测定。具体来说,向精确称量的聚乳酸中加入氢氧化钠 / 甲醇,安放在设定为 65℃ 的水浴振荡器中,水解到树脂部分成为均匀溶液,再向结束了水解的碱溶液中加入稀盐酸而中和,将该分解溶液用纯水定容后,将一定容量分液到量瓶中后利用高速液相色谱 (HPLC) 移动相溶液加以稀释,将 pH 调整为 3 ~ 7 的范围而在量瓶中定容,利用薄膜过滤器 (0.45 μm) 过滤,通过将该调整溶液用 HPLC 对 D-乳酸、L-乳酸进行定量而求出聚乳酸的光学纯度。

[0189] <HPLC 测定条件>

[0190] 色谱柱:光学分割色谱柱

[0191] SUMICHIRAL OA6100 (46mm φ × 150mm、5 μm)、住化分析中心公司制

[0192] 前柱:光学分割色谱柱

[0193] SUMICHIRAL QA6100 (4mm φ × 10mm、5 μm)、住化分析中心公司制

[0194] 柱温:25℃

[0195] 移动相:含有 2.5% 甲醇的 1.5mM 硫酸铜水溶液

[0196] 移动相流量:1.0mL/分钟

[0197] 检测器:紫外线检测器 (UV254nm)

[0198] 注入量:20 μL

[0199] (聚乳酸树脂的熔点)

[0200] 聚乳酸树脂的熔点可以利用基于 JIS-K7121 的差示扫描量热测定 (DSC、Perkin Elmer 公司制、Diamond DSC) 的升温法的晶体熔化吸热峰温度来求出。熔点的测定是以 10℃ / 分钟的升温速度从 20℃ 升温到 250℃ 而进行。

[0201] (酯化合物、增塑剂的酸值、羟基值、以及皂化值)

[0202] 酸值:除了作为滴定溶剂使用甲苯 / 乙醇 = 2/1 (体积比) 以外,依照 JIS K 0070

的试验法进行分析。

[0203] 羟基值:除了作为乙酰化试剂使用无水乙酸/吡啶=1/4(体积比)、将添加量设为3mL以外,依照JIS K 0070的试验法进行分析。

[0204] 皂化值:除了将水浴的温度设为95℃、将加热温度设为1小时以外,依照JIS K 0070的试验法进行分析。

[0205] (酯化合物、增塑剂的分子量、末端烷基酯化率、以及醚基值)

[0206] 分子量:本说明书中所说的酯化合物、增塑剂的分子量是指数均分子量,根据酸值、羟基值、以及皂化值利用下式算出。

[0207] 平均分子量 $M = (M_1 + M_2 - M_3 \times 2) \times n + M_1 - (M_3 - 17.01) \times 2 + (M_3 - 17.01) \times p + (M_2 - 17.01) \times q + 1.01 \times (2 - p - q)$

[0208] $q = \text{羟基值} \times M \div 56110$

[0209] $2 - p - q = \text{酸值} \times M \div 56110$

[0210] 平均聚合度 $n = \text{皂化值} \times M \div (2 \times 56110) - 1$

[0211] 末端烷基酯化率:分子末端的烷基酯化率(末端烷基酯化率)可以利用以下的式子算出,分子末端的烷基酯化率的数值大则表明游离的羧基或羟基少,分子末端被充分地烷基酯化。

[0212] 末端烷基酯化率(%) = $(p \div 2) \times 100$

[0213] 其中, M_1 :二元酸酯的分子量

[0214] M_2 :二元醇的分子量

[0215] M_3 :一元醇的分子量

[0216] p :一个分子中的末端烷基酯基的数

[0217] q :一个分子中的末端羟基的数

[0218] 醚基值:根据以下的式子,算出作为酯化合物、增塑剂1g中的醚基的毫摩(mmol)数的醚基值。

[0219] 醚基值(mmol/g) = $(m - 1) \times n \times 1000 \div M$

[0220] 其中, m :氧化烯基的平均的重复数($m - 1$ 表示二元醇一个分子中的醚基的数)

[0221] 酯化合物的制造例1

[0222] 向四口烧瓶(带有搅拌机、温度计、滴液漏斗、蒸馏管、氮气吹入管)中加入二甘醇999g(9.41摩尔)以及作为催化剂的含有28重量%甲醇钠的甲醇溶液23.6g(甲醇钠0.122摩尔),在常压(101.3kPa)、120℃下搅拌0.5小时的同时蒸馏除去甲醇。其后,用3小时滴加丁二酸二甲酯(和光纯药工业公司制)4125g(28.2摩尔),在常压、120℃下,将因反应而产生的甲醇蒸馏除去。然后,冷却到75℃,用2小时将压力从常压慢慢地降低到6.7kPa而蒸馏除去甲醇后,恢复到常压,再作为催化剂添加含有28重量%甲醇钠的甲醇溶液4.4g(甲醇钠0.023摩尔),在100℃下,用2小时将压力从常压慢慢地降低到2.9kPa而蒸馏除去甲醇。其后,冷却到80℃而添加KYOWAAD 600S(协和化学工业公司制)41g,在压力4.0kPa、80℃下搅拌1小时后,进行减压过滤。将滤液在压力0.3kPa下用4小时将温度从70℃升高到190℃,蒸馏除去残存丁二酸二甲酯,得到常温黄色的液体(酯化合物A)。而且,催化剂的使用量相对于二羧酸酯100摩尔为0.51摩尔。

[0223] 酯化合物的制造例2

[0224] 向四口烧瓶（带有搅拌机、温度计、滴液漏斗、蒸馏管）中加入丁二酸 334g (2.83 摩尔)、二甘醇 100g (0.94 摩尔)、甲醇 242g (7.55 摩尔)、以及对甲苯磺酸一水合物 6.8g (0.036 摩尔)，用 1 小时从 72℃ 升温到 140℃，除去馏分。将所得的反应物冷却到 60℃ 后添加甲醇 242g (7.55 摩尔)，同样地除去馏分，将该操作反复进行 3 次后，在压力 2.7kPa、103℃ 下除去馏分 7.8g。然后，添加 KYOWAAD 500SH（协和化学工业公司制）16g，在压力 2.5kPa、80℃ 下搅拌 1 小时后，进行减压过滤。将滤液在压力 0.3kPa 下用 0.5 小时将温度从 66℃ 升高到 190℃ 而蒸馏除去残存丁二酸二甲酯，得到常温淡黄色的液体（酯化合物 B）。而且，催化剂的使用量相对于二羧酸 100 摩尔为 1.27 摩尔。

[0225] 酯化合物的制造例 3

[0226] 向四口烧瓶（带有搅拌机、温度计、滴液漏斗、蒸馏管、氮气吹入管）中加入二甘醇 363g (3.42 摩尔) 以及作为催化剂的含有 28 重量% 甲醇钠的甲醇溶液 6.6g (甲醇钠 0.034 摩尔)，在常压、120℃ 下搅拌 0.5 小时的同时蒸馏除去甲醇。其后，用 3 小时滴加丁二酸二甲酯（和光纯药工业公司制）1000g (6.84 摩尔)，在常压、120℃ 下，将因反应而产生的甲醇蒸馏除去。然后，冷却到 75℃，将压力用 1.5 小时从常压慢慢地降低到 6.7kPa 而蒸馏除去甲醇后，恢复到常压，再作为催化剂添加含有 28 重量% 甲醇钠的甲醇溶液 5.8g (甲醇钠 0.030 摩尔)，在 100℃ 下，用 2 小时将压力从常压慢慢地降低到 2.9kPa 而蒸馏除去甲醇。其后，冷却到 80℃ 而添加 KYOWAAD 600S（协和化学工业公司制）18g，在压力 4.0kPa、80℃ 下搅拌 1 小时后，进行减压过滤。将滤液在压力 0.3kPa 下用 1 小时将温度从 70℃ 升高到 190℃ 而蒸馏除去残存丁二酸二甲酯，得到常温黄色的液体（酯化合物 C）。而且，催化剂的使用量相对于二羧酸酯 100 摩尔为 0.94 摩尔。

[0227] 酯化合物的制造例 4

[0228] 向四口烧瓶（带有搅拌机、温度计、滴液漏斗、蒸馏管、氮气吹入管）中加入三甘醇 342g (2.28 摩尔) 以及作为催化剂的含有 28 重量% 甲醇钠的甲醇溶液 4.4g (甲醇钠 0.023 摩尔)，在常压、120℃ 下搅拌 0.5 小时的同时蒸馏除去甲醇。其后，用 3 小时滴加丁二酸二甲酯（和光纯药工业公司制）1000g (6.84 摩尔)，在常压、120℃ 下，将因反应而产生的甲醇蒸馏除去。然后，冷却到 75℃，用 2 小时将压力从常压慢慢地降低到 6.7kPa 而蒸馏除去甲醇后，恢复到常压，再作为催化剂添加含有 28 重量% 甲醇钠的甲醇溶液 3.8g (甲醇钠 0.020 摩尔)，在 100℃ 下，将压力用 3 小时慢慢地从常压降低到 2.9kPa，蒸馏除去甲醇。其后，冷却到 80℃ 而添加 KYOWAAD 600S（协和化学工业公司制）12g，在压力 4.0kPa、80℃ 下搅拌 1 小时后，进行减压过滤。将滤液在压力 0.3kPa 下用 1 小时将温度从 70℃ 升高到 165℃ 而蒸馏除去残存丁二酸二甲酯，得到常温黄色的液体（酯化合物 D）。而且，催化剂的使用量相对于二羧酸酯 100 摩尔为 0.63 摩尔。

[0229] 酯化合物的制造例 5

[0230] 向四口烧瓶（带有搅拌机、温度计、滴液漏斗、蒸馏管、氮气吹入管）中加入 1,3-丙二醇 86.8g (114 摩尔) 以及作为催化剂的含有 28 重量% 甲醇钠的甲醇溶液 2.2g (甲醇钠 0.011 摩尔)，在常压、120℃ 下搅拌 0.5 小时的同时蒸馏除去甲醇。其后，用 2 小时滴加丁二酸二甲酯（和光纯药工业公司制）500g (3.42 摩尔)，在常压、120℃ 下，将因反应而产生的甲醇蒸馏除去。然后，冷却到 75℃，用 2 小时将压力从常压慢慢地降低到 6.7kPa 而蒸馏除去甲醇后，恢复到常压，再添加作为催化剂的含有 28 重量% 甲醇钠的甲醇溶液 2.0g (甲

醇钠 0.010 摩尔), 在 100℃下, 将压力用 3 小时从常压慢慢地降低到 2.9kPa 而蒸馏除去甲醇。其后, 冷却到 80℃而添加 KYOWAAD 600S(协和化学工业公司制)6g, 在压力 4.0kPa、80℃下搅拌 1 小时后, 进行减压过滤。将滤液在压力 4.5kPa 下用 1 小时将温度从 114℃升高到 194℃而蒸馏除去残存丁二酸二甲酯, 得到常温黄色的液体(酯化合物 E)。而且, 催化剂的使用量相对于二羧酸酯 100 摩尔为 0.61 摩尔。

[0231] 酯化合物的制造例 6

[0232] 向四口烧瓶(带有搅拌机、温度计、滴液漏斗、蒸馏管、氮气吹入管)中加入 1, 2-丙二醇 260g(3.42 摩尔)以及作为催化剂的含有 28 重量%甲醇钠的甲醇溶液 4.2g(甲醇钠 0.022 摩尔), 在常压、120℃下搅拌 0.5 小时的同时蒸馏除去甲醇。其后, 用 1 小时滴加丁二酸二甲酯(和光纯药工业公司制)1500g(10.26 摩尔), 在常压、120℃下, 将因反应而产生的甲醇蒸馏除去。然后, 冷却到 75℃, 用 2 小时将压力从常压慢慢地降低到 6.7kPa 而蒸馏除去甲醇后, 恢复到常压, 再添加作为催化剂的含有 28 重量%甲醇钠的甲醇溶液 3.7g(甲醇钠 0.019 摩尔), 在 115℃下, 将压力用 2 小时从常压慢慢地降低到 5.1kPa 而蒸馏除去甲醇。其后, 冷却到 80℃而添加 KYOWAAD 600S(协和化学工业公司制)6g, 在压力 4.0kPa、80℃下搅拌 1 小时后, 进行减压过滤。将滤液在压力 0.8kPa 下用 2 小时将温度从 95℃升高到 133℃, 蒸馏除去残存丁二酸二甲酯, 得到常温黄色的液体(酯化合物 F)。而且, 催化剂的使用量相对于二羧酸酯 100 摩尔为 0.40 摩尔。

[0233] 酯化合物的制造例 7

[0234] 向四口烧瓶(带有搅拌机、温度计、滴液漏斗、蒸馏管、氮气吹入管)中加入二甘醇 203g(1.91 摩尔)以及作为催化剂的含有 28 重量%甲醇钠的甲醇溶液 5.5g(甲醇钠 0.029 摩尔), 在常压、120℃下搅拌 0.5 小时的同时蒸馏除去甲醇。其后, 用 2 小时滴加己二酸二甲酯(和光纯药工业公司制)1000g(5.74 摩尔), 在常压、120℃下, 将因反应而产生的甲醇蒸馏除去。然后, 冷却到 75℃, 用 2 小时将压力从常压慢慢地降低到 6.7kPa 而蒸馏除去甲醇后, 恢复到常压, 再添加作为催化剂的含有 28 重量%甲醇钠的甲醇溶液 3.7g(甲醇钠 0.019 摩尔), 在 100℃下, 用 2 小时将压力从常压慢慢地降低到 2.4kPa 而蒸馏除去甲醇。其后, 冷却到 80℃而添加 KYOWAAD 600S(协和化学工业公司制)14g, 在压力 4.0kPa、80℃下搅拌 1 小时后, 进行减压过滤。将滤液在压力 0.3kPa 下用 1 小时将温度从 70℃升高到 190℃而蒸馏除去残存己二酸二甲酯, 得到常温黄色的液体(酯化合物 G)。而且, 催化剂的使用量相对于二羧酸酯 100 摩尔为 0.84 摩尔。

[0235] 酯化合物的制造例 8

[0236] 向四口烧瓶(带有搅拌机、温度计、滴液漏斗、蒸馏管、氮气吹入管)中加入新戊二醇 263.5g(2.53 摩尔)、己二酸双(2-乙基己酯)1500g(4.05 摩尔)、以及作为催化剂的含有 28 重量%甲醇钠的甲醇溶液 5.6g(甲醇钠 0.029 摩尔), 在压力 3.7kPa、120℃下反应 1.5 小时的同时, 将因反应而产生的 2-乙基己醇蒸馏除去。然后, 冷却到 75℃后, 恢复到常压, 再添加作为催化剂的含有 28 重量%甲醇钠的甲醇溶液 3.0g(甲醇钠 0.016 摩尔), 在压力 0.4kPa 下, 用 1 小时将温度从 92℃升高到 160℃, 蒸馏除去 2-乙基己醇。其后, 冷却到 80℃而添加 KYOWAAD 600S(协和化学工业公司制)19g, 在压力 4.0kPa、80℃下搅拌 1 小时后, 进行减压过滤。将滤液在压力 0.3kPa 下用 2 小时将温度从 166℃升高到 214℃而蒸馏除去残存己二酸双(2-乙基己酯)504g, 得到常温黄色的液体(酯化合物 H)。而且, 催化剂的使用

量相对于二羧酸酯 100 摩尔为 1.11 摩尔。

[0237] 酯化合物的制造例 9

[0238] 向四口烧瓶（带有搅拌机、温度计、Dean-Stark 装置、氮气吹入管）中加入 2-乙基己醇（关东化学公司制）2515g（19.3 摩尔）、丁二酸（和光纯药工业公司制）877g（7.43 摩尔）、以及对甲苯磺酸-水合物（和光纯药工业公司制）14.1g（0.0742 摩尔），从压力 16kPa、80℃的状态到压力 12kPa、90℃的状态，用 7 小时进行反应，蒸馏除去水。其后，添加 KYOWAAD 500SH（协和化学工业公司制）32g，在压力 4.0kPa、80℃下搅拌 1 小时后，进行减压过滤。将滤液加入四口烧瓶（带有搅拌机、温度计、蒸馏管、氮气吹入管）中，从压力 0.7kPa、95℃的状态变为压力 0.5kPa、185℃的状态而蒸馏除去残存 2-乙基己醇后，再添加 16g 的 KYOWAAD500SH，在压力 4.0kPa、80℃下搅拌 1 小时后，进行减压过滤，得到丁二酸双（2-乙基己酯）。然后，向四口烧瓶（带有搅拌机、温度计、滴液漏斗、蒸馏管、氮气吹入管）中，加入该丁二酸双（2-乙基己酯）467g（1.36 摩尔）、二甘醇 250g（2.36 摩尔）、以及作为催化剂的含有 28 重量%甲醇钠的甲醇溶液 2.2g（甲醇钠 0.011 摩尔），在 110℃下，将压力用 45 分钟从 2.7kPa 慢慢地降低到 0.9kPa，将因反应而产生的 2-乙基己醇蒸馏除去。冷却到 80℃后，再添加丁二酸双（2-乙基己酯）1953g（5.70 摩尔）、含有 28 重量%甲醇钠的甲醇溶液 5.0g（甲醇钠 0.026 摩尔），用 5.5 小时从 110℃、0.8kPa 的状态一边升温一边慢慢地降低压力，变为 158℃、0.4kPa 的状态，将因反应而产生的 2-乙基己醇蒸馏除去。其后，冷却到 80℃而添加 KYOWAAD 600S（协和化学工业公司制）10.5g，在压力 4.0kPa、80℃下搅拌 1 小时后，进行减压过滤。将滤液用 4.5 小时从 178℃、0.3kPa 的状态一边升温一边慢慢地降低压力，变为 220℃、0.1kPa 的状态，蒸馏除去残存丁二酸双（2-乙基己酯），得到常温黄色的液体（酯化合物 I）。而且，催化剂的使用量相对于二羧酸酯 100 摩尔为 0.53 摩尔。

[0239] 酯化合物的制造例 10

[0240] 向四口烧瓶（带有搅拌机、温度计、Dean-Stark 装置、氮气吹入管）中加入 1-丁醇（和光纯药工业公司制）1700g（22.9 摩尔）、丁二酸（和光纯药工业公司制）1042g（8.82 摩尔）、以及对甲苯磺酸一水合物（和光纯药工业公司制）16.8g（0.0882 摩尔），在 74℃下，将压力用 6.5 小时从 15.2kPa 慢慢地降低到 6.9kPa 而蒸馏除去水。其后，添加 KYOWAAD500SH（协和化学工业公司制）28g，在压力 4.0kPa、80℃下搅拌 1 小时后，进行减压过滤。将滤液加入四口烧瓶（带有搅拌机、温度计、蒸馏管、氮气吹入管）中，从压力 4.9kPa、75℃的状态到压力 2.7kPa、159℃的状态用 1 小时蒸馏除去残存 1-丁醇后，在压力 2.7kPa 下，从 159℃到 162℃进行蒸馏，得到丁二酸二丁酯。另一方面，向四口烧瓶（带有搅拌机、温度计、蒸馏管、氮气吹入管）中加入二甘醇 461g（4.34 摩尔）以及作为催化剂的含有 28 重量%甲醇钠的甲醇溶液 9.8g（甲醇钠 0.051 摩尔），在压力 3.6kPa、84℃下搅拌 0.5 小时的同时蒸馏除去甲醇。其后，在压力 2.7kPa、90℃下用 3 小时滴加所述丁二酸二丁酯 3000g（13.0 摩尔），将因反应而产生的 1-丁醇蒸馏除去。然后，升温到 130℃，将压力用 1 小时从常压慢慢地降低到 0.4kPa 而蒸馏除去 1-丁醇后，恢复到常压而冷却到 80℃，再添加作为催化剂的含有 28 重量%甲醇钠的甲醇溶液 2.5g（甲醇钠 0.013 摩尔），在 130℃下，将压力用 1 小时从 2.7kPa 慢慢地降低到 0.4kPa 而蒸馏除去 1-丁醇。其后，冷却到 80℃而添加 KYOWAAD 600S（协和化学工业公司制）18g，在压力 4.0kPa、80℃下搅拌 1 小时后，进行减压过滤。将滤液在压力 0.3kPa 下用 2 小时将温度从 112℃升高到 180℃，蒸馏除去残存丁二

酸二丁酯,得到常温黄色的液体(酯化合物 J)。而且,催化剂的使用量相对于二羧酸酯 100 摩尔为 0.49 摩尔。

[0241] 酯化合物的制造例 11

[0242] 向四口烧瓶(带有搅拌机、温度计、蒸馏管、氮气吹入管)中加入二甘醇 369g(3.47 摩尔)以及作为催化剂的含有 28 重量%甲醇钠的甲醇溶液 5.6g(甲醇钠 0.029 摩尔),在压力 3.6kPa、84℃下搅拌 0.5 小时的同时蒸馏除去甲醇。其后,在压力 2.7kPa、79℃下用 2.5 小时滴加与制造例 10 相同地得到的丁二酸二丁酯 1600g(6.95 摩尔),蒸馏除去因反应而产生的 1-丁醇。然后,恢复到常压后,添加含有 28 重量%甲醇钠的甲醇溶液 2.1g(甲醇钠 0.011 摩尔),用 1.5 小时从 85℃、2.1kPa 的状态慢慢地升温、减压,变为 146℃、1.1kPa 的状态,蒸馏除去因反应而产生的 1-丁醇。其后,冷却到 80℃而添加 KYOWAAD 600S(协和化学工业公司制)11g,在压力 4.0kPa、80℃下搅拌 1 小时后,进行减压过滤,得到常温黄色的液体(酯化合物 K)。而且,催化剂的使用量相对于二羧酸酯 100 摩尔为 0.58 摩尔。

[0243] 酯化合物的制造例 12

[0244] 向四口烧瓶(带有搅拌机、温度计、滴液漏斗、蒸馏管、氮气吹入管)中加入四甘醇 665g(3.42 摩尔)、丁二酸二甲酯(和光纯药工业公司制)1000g(6.84 摩尔)以及作为催化剂的含有 28 重量%甲醇钠的甲醇溶液 7.0g(甲醇钠 0.036 摩尔),用 1 小时从常压、29℃的状态减压、升温到 16kPa、94℃的状态,蒸馏除去甲醇。再添加丁二酸二甲酯 500g(3.42 摩尔),在 5kPa、90℃下以 15 分钟蒸馏除去甲醇。其后,加入含有 28 重量%甲醇钠的甲醇溶液 4.0g(甲醇钠 0.021 摩尔),用 2 小时从 10kPa、79℃的状态减压升温到 2kPa、85℃的状态,蒸馏除去甲醇。其后,添加 KYOWAAD 600S(协和化学工业公司制)16g,在压力 4.0kPa、80℃下搅拌 1 小时后,进行减压过滤。将滤液在压力 0.53kPa 下用 2 小时将温度从 85℃升高到 198℃而蒸馏除去残存丁二酸二甲酯,得到常温黄色的液体(酯化合物 L)。而且,催化剂的使用量相对于二羧酸酯 100 摩尔为 0.55 摩尔。

[0245] 酯化合物的制造例 13

[0246] 向四口烧瓶(带有搅拌机、温度计、滴液漏斗、蒸馏管、氮气吹入管)中加入 1,4-丁二醇 308g(3.42 摩尔)、以及作为催化剂的含有 28 重量%甲醇钠的甲醇溶液 7.2g(甲醇钠 0.037 摩尔),在常压(101.3kPa)、120℃下搅拌 0.5 小时的同时蒸馏除去甲醇。其后,用 3 小时滴加丁二酸二甲酯(和光纯药工业公司制)1500g(10.26 摩尔),在常压、120℃下,将因反应而产生的甲醇蒸馏除去。然后,冷却到 75℃,用 2 小时将压力从常压慢慢地降低到 6.7kPa 而蒸馏除去甲醇后,恢复到常压,再添加作为催化剂的含有 28 重量%甲醇钠的甲醇溶液 2.5g(甲醇钠 0.013 摩尔),在 100℃下,用 2 小时将压力从常压慢慢地降低到 2.9kPa 而蒸馏除去甲醇。其后,添加 KYOWAAD 600S(协和化学工业公司制)14g,压力 4.0kPa、90℃下搅拌 1 小时后,进行减压过滤。将滤液在压力 0.53kPa 下用 2 小时将温度从 85℃升高到 180℃而蒸馏除去残存丁二酸二甲酯,得到常温黄白色的固体(酯化合物 M)。而且,催化剂的使用量相对于二羧酸酯 100 摩尔为 0.49 摩尔。

[0247] 酯化合物的制造例 14

[0248] 向四口烧瓶(带有搅拌机、温度计、滴液漏斗、蒸馏管、氮气吹入管)中加入 1,3-丙二醇 521g(6.84 摩尔)以及作为催化剂的含有 28 重量%甲醇钠的甲醇溶液 5.9g(甲醇钠 0.031 摩尔),在常压、120℃下搅拌 0.5 小时的同时蒸馏除去甲醇。其后,用 1 小时滴

加丁二酸二甲酯（和光纯药工业公司制）1500g（10.26 摩尔），在常压、120℃下，将因反应而产生的甲醇蒸馏除去。然后，冷却到 60℃，加入含有 28 重量% 甲醇钠的甲醇溶液 5.6g（甲醇钠 0.029 摩尔），用 2 小时升温到 120℃后，将压力用 1 小时从常压慢慢地降低到 3.7kPa 而蒸馏除去甲醇。其后，冷却到 80℃而添加 KYOWAAD600S（协和化学工业公司制）18g，在压力 4.0kPa、80℃下搅拌 1 小时后，进行减压过滤。将滤液在压力 0.1kPa 下用 2.5 小时将温度从 85℃升高到 194℃而蒸馏除去残存丁二酸二甲酯，得到常温黄色的液体（酯化合物 N）。而且，催化剂的使用量相对于二羧酸酯 100 摩尔为 0.58 摩尔。

[0249] 测定所得的化合物的酸值、羟基值、以及皂化值，基于所述式子算出数均分子量、末端烷基酯化率、平均聚合度（n）、以及醚基值。将结果表示于表 1～2 中。

[0250]

[表1]

	制造法	原料 (摩尔比)	R ¹	R ²	R ³	m	n	酸值 (mgKOH/g)	羟基值 (mgKOH/g)	皂化值 (mgKOH/g)	数均 分子量	末端烷基 酯化率 (%)	羟基值 (nmol/g)
酯化合物 A	方式 1	丁二酸二甲酯/二甘醇 (3.0/1)	甲基	亚乙基	亚乙基	2	1.6	0.48	1.1	650.7	450	99.4	3.6
酯化合物 B	方式 2	丁二酸/甲醇/二甘醇 (3.0/8.0/1)	甲基	亚乙基	亚乙基	2	1.7	0.67	1.7	649.4	460	99.0	3.6
酯化合物 C	方式 1	丁二酸二甲酯/二甘醇 (2.0/1)	甲基	亚乙基	亚乙基	2	2.1	0.37	0.6	643.2	530	99.5	3.9
酯化合物 D	方式 1	丁二酸二甲酯/三甘醇 (3.0/1)	甲基	亚乙基	亚乙基	3	1.5	0.58	0.5	567.2	490	99.5	6.0
酯化合物 E	方式 1	丁二酸二甲酯/1,3-丙二 醇 (3.0/1)	甲基	亚乙基	1,3-亚丙基	1	1.5	1.00	0.5	731.7	380	99.5	0
酯化合物 F	方式 1	丁二酸二甲酯/1,2-丙二 醇 (3.0/1)	甲基	亚乙基	1,2-亚丙基	1	1.6	0.47	4.8	728.1	400	98.1	0
酯化合物 G	方式 1	己二酸二甲酯/二甘醇 (3.0/1)	甲基	1,4-亚丁基	亚乙基	2	1.5	0.87	3.1	562.1	490	98.3	3.0
酯化合物 H	方式 1	己二酸双(2-乙基己 酯)/新戊二醇 (1.6/1)	2-乙基己基	1,4-亚丁基	2,2-二甲基-1,3-亚丙基	1	1.2	0.72	12.8	394.6	610	92.6	0

[0251]

[表2]

	制 造 原料 (摩尔比)	R ¹	R ²	R ³	m	n	酸值 (mgKO H/g)	羟基值 (mgKO H/g)	皂化值 (mgKO H/g)	数均 分子量	末端羟基 酯化率 (%)	末端羟基 酯化率 (mmol/g)
酯化合物 I	丁二酸双 (2-乙基己酯) /二甘醇 (3.0/1)	2-乙基 己基	亚乙基	亚乙基	2	1.4	0.06	0.7	443.9	600	99.6	2.3
酯化合物 J	丁二酸二丁酯/二甘醇 (3.0/1)	丁基	亚乙基	亚乙基	2	1.4	0.20	3.0	544.0	490	98.6	2.9
酯化合物 K	丁二酸二丁酯/二甘醇 (2.0/1)	丁基	亚乙基	亚乙基	2	1.9	0.23	2.4	552.7	590	98.6	3.2
酯化合物 L	丁二酸二甲酯/四甘醇 (3.0/1)	甲基	亚乙基	亚乙基	2	1.5	0.56	1.8	498.7	560	98.8	8.0
酯化合物 M	丁二酸二甲酯/1,4-丁二 醇 (3.0/1)	甲基	亚乙基	1,4-亚丁 基	1	1.4	0.69	1.3	693.9	400	99.3	0
酯化合物 N	丁二酸二甲酯/1,3-丙二醇 (1.5/1)	甲基	亚乙基	1,3-亚丙 基	1	4.4	0.64	1.3	719.5	840	98.5	0

[0252] 实施例 1 ~ 10、13 ~ 16 以及比较例 1 ~ 6 (聚乳酸树脂成型体)

[0253] 作为聚乳酸树脂组合物,将表 3 ~ 5 中所示的组合物原料用双螺杆挤出机 (池贝铁工公司制、PCM-45) 以 100r/min 的转速、190℃的熔融混炼温度熔融混炼,进行切粒 (strand cut),得到聚乳酸树脂组合物的颗粒。将所得的颗粒在 70℃减压下干燥 1 天,使

水分量为 500ppm 以下。将该颗粒用将料筒温度设为 200℃ 的注射成型机（日本制钢所制、J75E-D）以 80℃ 的模具温度、45 秒的冷却时间注射成型，得到成型体（平板状试验片（70mm×40mm×3mm）、方柱状试验片（125mm×12mm×6mm））。

[0254] 实施例 11（聚丁二酸丁二醇酯树脂成型体）

[0255] 除了在实施例 1 中，取代聚乳酸树脂而使用聚丁二酸丁二醇酯以外，与实施例 1 相同地使用表 4 中所示的组合物原料制备树脂组合物的颗粒后，干燥而使水分量为 500ppm 以下。将该颗粒使用将料筒温度设为 200℃ 的注射成型机，以 30℃ 的模具温度、45 秒的冷却时间注射成型，得到成型体（平板状试验片（70mm×40mm×3mm）、方柱状试验片（125mm×12mm×6mm））。

[0256] 实施例 12（聚乳酸-聚丙烯合金树脂成型体）

[0257] 除了将实施例 1 中得到的熔融混炼后的聚乳酸树脂组合物颗粒、和聚丙烯以及相溶化剂以表 4 中所示的组成比，并将双螺杆挤出机的转速从 100r/min 变更为 500r/min 以外，与实施例 1 相同地熔融混炼，制备树脂组合物的颗粒后，干燥而使水分量为 500ppm 以下。将该颗粒使用将料筒温度设为 200℃ 的注射成型机，以 80℃ 的模具温度、45 秒的冷却时间注射成型，得到成型体（平板状试验片（70mm×40mm×3mm）、方柱状试验片（125mm×12mm×6mm））。

[0258] 而且，表 3～5 中的原料如下所示。

[0259] <脂肪族聚酯>

[0260] * 1：聚乳酸树脂、NatureWorks LLC 公司制、聚-L-乳酸、NatureWorks 4032D、光学纯度 98.5%、熔点 160℃、重均分子量 141000、残存单体 1200ppm

[0261] * 8：聚丁二酸丁二醇酯、昭和高分子公司制、Bionolle 1001

[0262] <其他的树脂>

[0263] * 9：聚丙烯、日本 Polypro 公司制、BC03B

[0264] <酯化合物>

[0265] 酯化合物 A～N：表 1～2 中记载的物质

[0266] <增塑剂>

[0267] * 2：甲氧基 PEG-400、聚乙二醇单甲醚、东邦化学公司制、酸值 0.08mgKOH/g、羟基值 142.4mgKOH/g、数均分子量 390、醚基值 20.9mmol/g

[0268] * 3：甲氧基 PEG-1000、聚乙二醇单甲醚、东邦化学公司制、酸值 0.15mgKOH/g、羟基值 56.6mgKOH/g、数均分子量 990、醚基值 22.0mmol/g

[0269] <结晶成核剂>

[0270] * 4：Ecopromote、无取代的苯基膦酸锌盐、日产化学工业公司制

[0271] * 5：SLIPACKS H、乙烯双（12-羟基）硬脂酸酰胺、日本化成公司制

[0272] <水解抑制剂>

[0273] * 6：Stabaxol I-LF、Rhein Chemie 公司制

[0274] <无机填充剂>

[0275] * 7：Micro Ace P-6、日本 Talc 公司制

[0276] <相溶化剂>

[0277] * 10：Bondfast 20C、住友化学公司制

[0278] 对所得的成型体的特性依照下述的试验例 1～4 的方法进行了评价。将结果表示于表 3～5 中。

[0279] 试验例 1(醛类的测定)

[0280] 向 GL Sciences 公司制的 10L 采样袋(清洗完毕的 Tedlar Bag)中放入 3 片树脂组合物的平板状试验片(70mm×40mm×3mm),将袋内的空气用氮气置换 3 次后,使用气量计准确地加入 3L 的氮气后密封,保存在 65℃、2h 恒温槽中。冷却到室温(25℃)后,使用采样泵以 0.5L/min 的速度使内部的气体穿过和光纯药工业公司制的浸渍 2,4-二硝基苯肼(DNPH)的硅胶盒(Presep-C DNPH)。然后,将该包括内部的气体的盒取下,以 1.5mL/min 的速度注入乙腈,使捕集到的内容物在 5mL 量瓶中溶出,加以定容。在以下的条件下对该溶出物进行高速液相色谱分析(HPLC),使用由和光纯药工业公司制的 6 种醛-DNPH 混合标准溶液预先制成的检量线,将甲醛和乙醛定量,算出从试验片中产生的各个醛的量($\mu\text{g}/80\text{cm}^2$ 换算)。数值低的一方的醛产生量少,因而优异。

[0281] <HPLC 测定条件>

[0282] HPLC 色谱柱:Waters 公司制、Symmetry C18、4.6×150mm

[0283] 温度:40℃

[0284] 移动相:梯度分析(A 液)水

[0285] (B 液)乙腈

[0286]

时间 (min)	%B
0	40
8	66
8.5	100
17	100

[0287] 检测器:UV360nm

[0288] 注入量:20 μL

[0289] 试验例 2(弯曲弹性模量)

[0290] 对方柱状试验片(125mm×12mm×6mm),基于 JIS K7203,使用 Tensilon(ORIENTEC 公司制、Tensilon 万能试验机 RTC-1210A),将十字头速度设定为 3mm/min 而进行弯曲试验,求出弯曲弹性模量。弯曲弹性模量低的表明柔软性优异。

[0291] 试验例 3(耐热性)

[0292] 对方柱状试验片(125mm×12mm×6mm),基于 JIS K7191,使用热变形温度测定机(东洋精机制作所制、B-32),在 1.80MPa 载荷下,将弯曲 0.25mm 时的温度作为热变形温度(℃)测定。热变形温度高的表明耐热性优异。

[0293] 试验例 4(耐渗出性)

[0294] 将树脂组合物的平板状试验片(70mm×40mm×3mm)在 25℃、相对湿度 60% 的房间中放置 28 天,利用目视及手触感以下面的 3 个等级评价了渗出性。

[0295] 3:看不到渗出

[0296] 2:看到轻微的渗出

[0297] 1:看到明显的渗出

[0298] [表 3]

[0299]

		实施例							比较例			
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4
脂肪族 聚酯	聚乳酸树脂 NW 4032D ^{※1}	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
增塑剂	酯化合物 A	12.5	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
	酯化合物 B	---	12.5	---	---	---	---	---	---	---	---	---
	酯化合物 C	---	---	12.5	---	---	---	---	---	---	---	---
	酯化合物 D	---	---	---	12.5	---	---	---	---	---	---	---
	酯化合物 E	---	---	---	---	12.5	---	---	---	---	---	---
	酯化合物 F	---	---	---	---	---	12.5	---	---	---	---	---
	酯化合物 G	---	---	---	---	---	---	12.5	---	---	---	---
	酯化合物 H	---	---	---	---	---	---	---	12.5	---	---	---
	甲氧基 PEG-400 ^{※2}	---	---	---	---	---	---	---	---	12.5	---	---
	甲氧基 PEG-1000 ^{※3}	---	---	---	---	---	---	---	---	---	12.5	---
结晶成 核剂	ECOPROMOTE ^{※4}	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	SLIPACKS H ^{※5}	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
水解抑 制剂	Stabaxol I-LF ^{※6}	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
无机填 充剂	Micro Ace P-6 ^{※7}	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
成型体	甲醛 (μg/80cm ²)	0.1	0.1	0.2	0.1	0.0	0.1	0.1	0.1	4.2	6.5	0.1
	乙醛 (μg/80cm ²)	0.8	0.9	2.7	2.2	0.9	1.6	4.7	3.1	14.2	14.3	0.8
	弯曲弹性模量 (G/Pa)	1.4	1.4	2.2	1.8	1.9	1.9	2.6	3.1	1.7	2.1	5.2
	耐热性 (热变形温度、℃)	127	125	123	123	121	120	118	100	110	105	120
	耐渗出性	3	3	3	3	3	3	2	1	3	3	3

[0300] * 原料的使用量以重量份表示。

[0301] [表 4]

		实施例				
		8	9	10	11	12
脂肪族聚酯	聚乳酸树脂 NW 4032D ^{*1}	100	100	100	— — —	100
	聚丁二酸丁二醇酯 Bionolle ^{*8}	— — —	— — —	— — —	100	— — —
其他的树脂	聚丙烯 BC03B ^{*9}	— — —	— — —	— — —	— — —	195.7
相溶剂	Bondfast 20C ^{*10}	— — —	— — —	— — —	— — —	35.6
增塑剂	酯化合物 A	8.0	12.5	12.5	12.5	12.5
结晶成核剂	ECOPROMOTE ^{*4}	0.5	1.0	— — —	0.5	0.5
	SLIPACKS H ^{*5}	0.5	— — —	— — —	0.5	0.5
水解抑制剂	Stabaxol I—LF ^{*6}	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
无机填充剂	Micro Ace P—6 ^{*7}	10	— — —	10	10	10
成型体	甲醛 (μg/80cm ²)	0	0.1	0.1	0.1	0
	乙醛 (μg/80cm ²)	0.5	0.8	0.8	0.8	0.3
	弯曲弹性模量 (G/Pa)	2.0	1.4	1.3	0.6	1.6
	耐热性 (热变形温度、°C)	132	125	122	85	125
	耐渗出性	3	3	3	3	3

[0303] * 原料的使用量以重量份表示。

[0304] [表 5]

[0305]

		实施例				比较例	
		13	14	15	16	5	6
脂肪族聚酯	聚乳酸树脂 NW 4032D ^{*1}	100	100	100	100	100	100
增塑剂	酯化合物 I	— — —	— — —	— — —	— — —	12.5	— — —
	酯化合物 J	12.5	— — —	— — —	— — —	— — —	— — —
	酯化合物 K	— — —	12.5	— — —	— — —	— — —	— — —
	酯化合物 L	— — —	— — —	12.5	— — —	— — —	— — —
	酯化合物 M	— — —	— — —	— — —	12.5	— — —	— — —
	酯化合物 N	— — —	— — —	— — —	— — —	— — —	12.5
结晶成核剂	ECOPROMOTE ^{*4}	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	SLIPACKS H ^{*5}	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
水解抑制剂	Stabaxol I—LF ^{*6}	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
无机填充剂	Micro Ace P—6 ^{*7}	10	10	10	10	10	10
成型体	甲醛 (μg/80cm ²)	0.2	0.2	0.6	0	0	0
	乙醛 (μg/80cm ²)	0.7	1.4	2.3	0.4	0.4	0.7
	弯曲弹性模量 (G/Pa)	2.1	1.8	1.9	2.3	2.4	3.2
	耐热性 (热变形温度、°C)	108	109	108	111	97	113
	耐渗出性	3	3	3	3	1	3

[0306] * 原料的使用量以重量份表示。

[0307] 从表 3 ~ 5 的结果可以清楚地看到, 实施例的成型体与比较例的成型体相比, 在维

持挠曲性的同时,可以抑制甲醛及乙醛的产生,此外,耐热性以及耐渗出性也很优异。由此表明,本发明的聚酯树脂用添加剂的塑化效率优异,并且抑制了挥发性化合物的产生。

[0308] 产业上的可利用性

[0309] 本发明的树脂组合物由于可以抑制挥发性化合物的产生,因此可以适用于日用杂货品、家电零件、汽车零件等各种工业用途中。