

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4665540号
(P4665540)

(45) 発行日 平成23年4月6日(2011.4.6)

(24) 登録日 平成23年1月21日(2011.1.21)

(51) Int.Cl. F I
CO8G 63/02 (2006.01) CO8G 63/02
CO8G 63/78 (2006.01) CO8G 63/78
CO8J 5/18 (2006.01) CO8J 5/18 C F D

請求項の数 10 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2005-28420 (P2005-28420)
 (22) 出願日 平成17年2月4日(2005.2.4)
 (65) 公開番号 特開2006-213828 (P2006-213828A)
 (43) 公開日 平成18年8月17日(2006.8.17)
 審査請求日 平成19年12月11日(2007.12.11)

(73) 特許権者 000003159
 東レ株式会社
 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
 (72) 発明者 坂本 純
 静岡県三島市4845番地 東レ株式会社
 三島工場内
 (72) 発明者 松本 太成
 滋賀県大津市園山一丁目1番1号 東レ株
 式会社滋賀事業場内
 (72) 発明者 木村 将弘
 滋賀県大津市園山一丁目1番1号 東レ株
 式会社滋賀事業場内
 審査官 米村 耕一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ乳酸成分セグメント含有ポリエステルおよびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

結晶性を有するポリ乳酸成分からなるセグメント(I)と芳香族ポリエステル成分からなるセグメント(II)とを含み、

セグメント(I)と(II)の重量比(I)/(II)が、5/95~70/30であり、

数平均分子量が28,000以下であり、

前記セグメント(I)をA成分、前記セグメント(II)をB成分とした際に、ABA型またはAB型のブロック共重合体である、ポリ乳酸成分セグメント含有ポリエステル。

【請求項2】

芳香族ポリエステル成分からなるセグメント(II)が、2価のナフタレン残基、フェニレン残基、2価のシクロヘキサン残基、スピログリコール残基、フルオレン残基、イソソルベート残基、フェニルインダン残基、ジフェニルスルホン残基、ビフェニル残基およびイミド残基からなる群から選ばれる少なくとも1種の成分を含んでいる、請求項1記載のポリ乳酸成分セグメント含有ポリエステル。

【請求項3】

カルボキシル基末端含有量が50(当量/t)以下である、請求項1または2に記載のポリ乳酸成分セグメント含有ポリエステル。

【請求項4】

ポリ乳酸用改質剤として用いられる、請求項1~3のいずれかに記載のポリ乳酸成分セ

グメント含有ポリエステル。

【請求項 5】

ジカルボン酸および/またはそのエステル形成性誘導体とジオールおよび/またはそのエステル形成性誘導体からエステル化またはエステル交換反応によって芳香族ポリエステルを得る工程 A と、得られた芳香族ポリエステルから遊離のジオール成分を除去する工程 B と、遊離のジオール成分が除去された芳香族ポリエステルとラクチドをそれぞれ溶解したのち開環重合する工程 C とを含む、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のポリ乳酸成分セグメント含有ポリエステルの製造方法。

【請求項 6】

芳香族ポリエステルをジオールによって解重合して低分子量化する工程 D と、得られた芳香族ポリエステルから遊離のジオール成分を除去する工程 B と、遊離のジオール成分が除去された芳香族ポリエステルとラクチドをそれぞれ溶解したのち開環重合する工程 C とを含む、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のポリ乳酸成分セグメント含有ポリエステルの製造方法。

10

【請求項 7】

芳香族ポリエステルとして、成形された成形品を用いる、請求項 6 に記載のポリ乳酸成分セグメント含有ポリエステルの製造方法。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のポリ乳酸成分セグメント含有ポリエステルを含む結晶性ポリ乳酸樹脂組成物。

20

【請求項 9】

請求項 8 記載の結晶性ポリ乳酸樹脂組成物を含むフィルム。

【請求項 10】

面配向係数 f_n が 3×10^{-3} 以上である、請求項 9 記載のフィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はポリ乳酸成分セグメント含有ポリエステルおよびその製造方法に関し、詳しくは、これらポリエステルを含み、耐熱性が高く、機械特性にも優れた結晶性ポリ乳酸樹脂組成物、フィルムに関する。

30

【背景技術】

【0002】

ポリ乳酸は高い融点を持ち、また熔融成形が可能で実用上優れた生分解性ポリマーとして期待されている。例えば、ポリ乳酸フィルムは各種生分解性フィルムの中でも最も引っ張り強度や弾性率が高く、光沢、透明性にも優れているとされているが、樹脂のガラス転移温度が比較的低いため、この温度以上での熱変形や剛性低下が大きく、汎用ポリマーに比べ耐熱性が劣るという問題点があった。(例えば、非特許文献 1 参照)。

【0003】

この問題点を解決する方法としては、ポリ乳酸よりもガラス転移温度が高い樹脂を配合することが行われているが、通常は両者が非相溶であるため、その効果は十分ではなく、また透明なフィルムが得られないという問題点があった。一方、ポリ乳酸と相溶性を有する樹脂を混合する方法としては、非特許文献 2、3 などに、ガラス転移温度が約 100 であるポリメチルメタクリレートと混合することで、その樹脂組成物のガラス転移温度が向上することが記載され、また特許文献 1 には、芳香族ポリエステルとポリ乳酸とを混合、相溶状態とした後、固化粉碎し固相重合してブロック共重合体を得ることが記載されており、特許文献 2 にはテレフタル酸エステルとポリ乳酸からなるブロックポリマーが記載されている。しかしながら、特許文献 1 や特許文献 2 の方法は、全く新規なポリマーを求められる特性に応じて作り分けることが必要であり、コスト的に不利である。

40

【非特許文献 1】望月政嗣他, 「生分解性ケミカルスとプラスチック」, 株式会社シーエムシー, 2000年, p147

50

【非特許文献2】ポリマー (Polymer) 39巻(26) , p6891 (1998)

【非特許文献3】マクロモレキュール・ケミカル・フィジックス (Macromol.Chem.Phys.) 201巻 , p.1295(2000)

【特許文献1】特開2002-338673号公報

【特許文献2】特開2004-285151号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、耐熱性や機械特性、耐加水分解特性に優れたポリ乳酸成分セグメント含有ポリエステルを含む結晶性ポリ乳酸樹脂組成物、これを含むフィルムを低コストで提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0005】

前記した本発明の目的は、結晶性を有するポリ乳酸成分からなるセグメント(I)と芳香族ポリエステル成分からなるセグメント(II)とを含み、セグメント(I)と(II)の重量比(I)/(II)が、 $5/95 \sim 70/30$ であり、数平均分子量が28,000以下であり、前記セグメント(I)をA成分、前記セグメント(II)をB成分とした際に、ABA型またはAB型のブロック共重合体である、ポリ乳酸成分セグメント含有ポリエステルにより達成される。

20

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、耐熱性や機械特性、耐加水分解特性に優れた結晶性ポリ乳酸樹脂組成物やフィルムを低コストで得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明の結晶性ポリ乳酸樹脂組成物は、ポリ乳酸成分セグメント含有ポリエステル(以下、「ポリ乳酸用改質剤」または単に「改質剤」ということがある)を種々のポリ乳酸樹脂に添加することで得ることができ、ポリ乳酸用改質剤の種類や添加量を変えることで様々な特性を有した結晶性ポリ乳酸樹脂組成物を得ることができる。あらかじめ特定の組成のポリ乳酸樹脂を個別に重合する必要がなく、様々な特性を有した結晶性ポリ乳酸樹脂組成物を低コストで製造することができる。

30

【0008】

本発明におけるポリ乳酸用改質剤は、少なくとも結晶性を有するポリ乳酸成分からなるセグメント(I)と芳香族ポリエステル成分からなるセグメント(II)から構成されることが重要である。本発明のポリ乳酸用改質剤は、結晶性ポリ乳酸に添加されるとマトリックス樹脂である結晶性ポリ乳酸からなる結晶にセグメント(I)が取り込まれることで(以下、「共結晶化」と記載する)、結晶性ポリ乳酸樹脂組成物の特性を向上させる。そのためセグメント(I)は少なくとも結晶性を有するポリ乳酸成分から構成されることが重要である。セグメント(I)はL体、D体またはこれらの混合体でもかまわないが、主にL体から構成されることが好ましい。

40

結晶性ポリ乳酸樹脂組成物に耐熱性を付与するには、芳香族ポリエステル成分からなるセグメント(II)を組み合わせることが重要である。これは、結晶性ポリ乳酸部分セグメント(I)部分がポリ乳酸樹脂と共結晶化構造を形成し、その間を芳香族ポリエステル成分が連結するため耐熱性が向上するものと推定される。

【0009】

ポリ乳酸樹脂の耐熱性や機械特性を向上させるにはセグメント(I)と(II)の重量比率(I)/(II)が $5/95 \sim 70/30$ であることが重要である。該重量比率が $5/95$ 未満である場合、セグメント(I)成分が少ないためにポリ乳酸樹脂と共結晶化構造を作ることが困難になり、特性向上効果が小さくなる。また該重量比率が $70/30$ を超える場合、芳香族ポリエステルセグメント(II)成分が少なくなるために特性向上効

50

果が小さくなる。より好ましい重量比率は10/90~60/40である。

【0010】

本発明のポリ乳酸用改質剤は、その数平均分子量が28,000以下であることがポリ乳酸樹脂との相溶性の観点、結晶性の観点から好ましい。数平均分子量が28,000を超える場合、ポリ乳酸樹脂との相溶性に劣る場合がある。より好ましくは1,000~25,000の範囲である。このような範囲の数平均分子量を有するポリ乳酸用改質剤であれば、結晶性ポリ乳酸樹脂組成物の特性が良好となる。

【0011】

本発明のポリ乳酸用改質剤において、芳香族ポリエステルセグメント(II)は高いガラス転移点温度Tgおよび/または融点Tmを有する成分が好ましい。このような成分として、2価のナフタレン残基、フェニレン残基、2価のシクロヘキサン残基、スピログリコール残基、フルオレン残基、イソソルベート残基、フェニルインダン残基、ジフェニルスルホン残基、ビフェニル残基、イミド残基等を挙げることができ、芳香族ポリエステルセグメント(II)はこれらから選ばれた少なくとも一種の成分を含有していることが好ましい。なお、前記の成分には芳香族でないものも含まれているが、その場合には他の芳香族系構造を少なくとも一種含有すればよい。

10

【0012】

本発明のポリ乳酸用改質剤は、セグメント(I)の成分をA、セグメント(II)の成分をBとした場合、ABA型またはAB型のブロック共重合体であることが好ましい。ABのランダム体でもポリ乳酸樹脂の特性向上に寄与するものの、ポリ乳酸樹脂との間に共結晶化構造を作りにくいいため、ブロック型が好ましい。

20

【0013】

また、本発明のポリ乳酸用改質剤は、そのカルボキシル基末端が50当量/t以下であることが好ましい。該値が50当量/tを超える場合、これを含有させたポリ乳酸樹脂組成物の耐熱性や耐加水分解特性が低下しやすくなる。

【0014】

本発明のポリ乳酸用改質剤の製造方法に特に限定はないが、ジカルボン酸および/またはそのエステル形成性誘導体とジオールおよび/またはそのエステル形成性誘導体からエステル化またはエステル交換反応によって芳香族ポリエステルを得る工程A、芳香族ポリエステルから遊離のジオール成分を除去する工程B、遊離のジオール成分が除去された芳香族ポリエステルとラクチドをそれぞれ溶解したのち開環重合する工程Cを少なくとも含んだ工程によって製造することが好ましい。このような製造方法によって製造されたポリ乳酸用改質剤は、ABA型またはAB型ブロックポリマーが製造しやすく、未反応のセグメント(I)やセグメント(II)成分が少なく、ポリ乳酸樹脂の特性向上に好ましい改質剤となる。

30

【0015】

具体例として、原料をナフタレンジカルボン酸ジメチル、エチレングリコールとした場合を次に説明する。

工程Aでは、ナフタレンジカルボン酸ジメチルおよびこの2倍モル量のエチレングリコールを反応容器に仕込み、ナフタレンジカルボン酸ジメチルに対して0.05重量%程度の酢酸マグネシウムを加え、180で溶解する。溶解が完了すれば反応容器内を攪拌しながら235までメタノールを留出させながら昇温する。メタノール留出が完了すれば、反応物を取り出して冷却固化して粉碎する。工程Bでは、上記反応物をヘキサフルオロイソプロパノールに溶解し、該溶液を大量の水中に滴下していく。水中でポリエチレンナフタレート低重合体は析出するが、該低重合体に溶解していた遊離のエチレングリコールは水中に溶解する。水中で析出したポリエチレンナフタレート低重合体を濾過や遠心分離によって回収し、水で洗浄する。これを数回繰り返すことで遊離のエチレングリコールを含有しないポリエチレンナフタレート低重合体を得ることができる。次いで、ポリエチレンナフタレート低重合体を減圧乾燥によって水分を除去し、乾燥状態とする。工程Cでは、L-ラクチドおよび工程Bを経たポリエチレンナフタレート低重合体を所定量反応容器に

40

50

仕込み、約140 で溶融・溶解させる。均一な溶融物となったら2エチルヘキサン酸スズをL-ラクチドに対して0.1重量%程度添加する。2エチルヘキサン酸スズを添加して1時間反応させたのちクロロホルムを添加して反応物を溶解する。塩酸を含有したメタノールをクロロホルムの10倍量準備し、このメタノール中にクロロホルム溶液をゆっくり添加して反応物を析出させる。析出物を濾過で分離したのち再度クロロホルムに溶解し、メタノールに添加することで再度析出させる。このようにして結晶性ポリ乳酸セグメント(I)と芳香族ポリエステルセグメント(II)からなるABA型ブロックポリマー(ポリ乳酸改質剤)を得ることができる。

また、すでに高分子量化された芳香族ポリエステルをジオールで解重合することによって低分子量化する工程Dを前記工程Aに代えて製造してもよく、このとき芳香族ポリエステルとして、成形された成形品を用いることもできる。特にボトル、繊維、フィルム等の回収物を用いることが芳香族ポリエステルの品位も高くて好ましい。

【0016】

得られたポリ乳酸用改質剤は、結晶性ポリ乳酸樹脂に添加して使用する。結晶性ポリ乳酸樹脂はDSC測定によって融解ピークを示すものであればよいが、乳酸成分として、L体が80モル%以上含まれるかあるいはD体が80モル%以上含まれることが好ましく、L体が90モル%以上含まれるかあるいはD体が90モル%以上含まれることが特に好ましく、L体が95モル%以上含まれるかあるいはD体が95モル%以上含まれることが更に好ましい。

【0017】

結晶性ポリ乳酸樹脂の融点は、特に制限されるものではないが、120 以上であることが好ましく、さらに150 以上であることが好ましい。結晶性ポリ乳酸系樹脂の融点は通常、乳酸成分の光学純度を高くすることにより高くなり、融点120 以上の結晶性ポリ乳酸系樹脂は、L体が90モル%以上含まれるかあるいはD体が90モル%以上含まれることにより、また融点150 以上の結晶性ポリ乳酸系樹脂は、L体が95モル%以上含まれるかあるいはD体が95モル%以上含まれることにより得ることができる。

また、ポリ乳酸の融点は、L体が99モル%以上またはD体が99モル%以上、すなわち光学純度が98%以上のものでも約170 付近であるが、光学異性体どうしのポリ乳酸分子(例えばポリL-乳酸とポリD-乳酸)が対をなして結晶を形成する所謂ステレオコンプレックス結晶では、220~230 付近の融点を示す。そのため、170 より高い融点を付与したい場合には、例えば、結晶性ポリ乳酸樹脂としてそれぞれ光学純度が95%以上のポリL-乳酸とポリD-乳酸を併用すると良い。さらには、結晶性ポリ乳酸樹脂として、少なくとも光学純度が95%以上のポリL-乳酸を使用し、ポリ乳酸用改質剤のセグメント(I)は、D-乳酸由来の成分がその98重量%以上とするなどの構成を取ることができる。

【0018】

結晶性ポリ乳酸系樹脂の製造方法としては、種々の重合方法を用いることができ、乳酸からの直接重合法、ラクチドを介する開環重合法などを採用することができる。

【0019】

本発明において、ポリ乳酸用改質剤の添加量は、結晶性ポリ乳酸樹脂組成物(改質剤+ポリ乳酸樹脂)に対して1~50重量%の範囲が好ましく、さらには5~30重量%が好ましい。ポリ乳酸用改質剤の添加量が1重量%未満の場合、耐熱性向上効果などが不十分になりやすく、50重量%を超える場合にはコスト的な優位性が小さくなりやすい。

【0020】

ポリ乳酸用改質剤の添加方法に特に限定はないが、例えば該改質剤と結晶性ポリ乳酸樹脂を所定量ブレンドして押出機に供給し、成形品を溶融押出する方法や改質剤と結晶性ポリ乳酸樹脂を溶融混練してあらかじめチップ化し、これを用いて溶融成形する方法でもかまわない。押出機としては2軸押出機が混練効果も高く好ましいが、単軸押出機を用いてももちろんかまわない。

【0021】

本発明の結晶性ポリ乳酸樹脂組成物は繊維、フィルム、射出成形品等に使用することができるが、特に耐熱性の高いポリ乳酸樹脂フィルムとして好ましく使用することができる。

【0022】

本発明の結晶性ポリ乳酸樹脂組成物を含むフィルム中には、目的や用途に応じて各種の粒子を添加することができる。添加する粒子は、本発明の効果を損なわなければ特に限定されないが、無機粒子、有機粒子、架橋高分子粒子、重合系内で生成させる内部粒子などを挙げることができる。これらの粒子を2種以上添加しても構わない。ポリ乳酸フィルムの機械的特性の観点から、かかる粒子の添加量は、0.01～10重量%が好ましく、さらに好ましくは0.02～1重量%である。

10

【0023】

また、添加する粒子の平均粒子径は、好ましくは0.001～10 μ mであり、さらに好ましくは0.01～2 μ mである。平均粒子径がかかる好ましい範囲であると、フィルムの欠陥が生じにくくなり、透明性の悪化、成形性の悪化などを引き起こすことはない。さらに本発明の結晶性ポリ乳酸樹脂組成物を含むフィルムには、本発明の目的・効果を損なわない範囲で必要に応じて添加剤、例えば、難燃剤、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、可塑剤、粘着性付与剤、脂肪酸エステル、ワックス等の有機滑剤またはポリシロキサン等の消泡剤、顔料または染料等の着色剤を適量配合することができる。

【0024】

本発明の結晶性ポリ乳酸樹脂組成物を含むフィルムは、少なくとも一軸方向に延伸したフィルムであることが好ましい。延伸方向は、フィルムの長手方向、幅方向のどちらでも構わない。好ましくは、フィルムの長手方向、幅方向の両方向に延伸した二軸延伸フィルムである。延伸を施していないフィルムをポリ乳酸のガラス転移温度以上で用いた場合、熱変形や熱結晶化が起こり、品質安定性の面から好ましくないためである。

20

【0025】

上記のごとく延伸したフィルムの面配向係数 f_n は 3×10^{-3} 以上であることが機械特性や耐熱性の面で好ましい。

【0026】

ここで面配向係数 f_n とは、アッペ屈折率計等で測定されるフィルムの屈折率により定義される数値であり、フィルムの長手方向の屈折率を n_{MD} 、幅方向の屈折率を n_{TD} 、厚み方向の屈折率を n_{ZD} とすると、 $f_n = (n_{MD} + n_{TD}) / 2 - n_{ZD}$ の関係式で表される。フィルムが不透明であるなどの理由で屈折率の測定が困難な場合は、他の手法により求めることが可能であり、たとえばX線、赤外分光、ラマン分光等の手法が挙げられる。特に赤外分光法のATR法では、容易にフィルム表面の配向の状態を測定可能であるので好ましく使用することができる。これらの場合、あらかじめ屈折率の測定可能なフィルムを用いて面配向度と、その他の手法による配向度との相関関係を求めておき、目的のフィルムの面配向度へ換算することにより求めることができる。

30

【0027】

次に二軸延伸フィルムを製造する場合を例にとって具体的に説明する。

【0028】

ポリ乳酸用改質剤と結晶性ポリ乳酸樹脂を所定量ブレンドした原料またはポリ乳酸用改質剤をすでに熔融混練した結晶性ポリ乳酸樹脂組成物を原料として押出機に供給し、190～220で熔融押出する。熔融樹脂は金属不織布フィルターや金属パウダー焼結フィルターによって異物を除去し、スリット口金に導いてキャストイングドラム上にシート状に押し出す。熔融シートは静電印加法、エアナイフ法、タッチロール等によってキャストイングドラムに密着させ、急冷固化する。このようにして未延伸シートを得る。

40

【0029】

次いで未延伸シートを延伸装置に送り、同時または逐次二軸延伸などの方法で延伸する。逐次二軸延伸の場合、その延伸順序は、フィルムの長手方向および幅方向の順、またはこの逆の順としてもよい。さらに、逐次二軸延伸においては、長手方向または幅方向の延

50

伸を2回以上行うことも可能である。なお、二軸延伸フィルムを得るその他の方法として、リング状口金からポリマーを押し出し、空気を吹き込むことで延伸するインフレーション法を採用してももちろんかまわない。

【0030】

延伸方法については特に制限はなく、ロール延伸、テンター延伸等の方法を採用することができる。また延伸時のフィルム形状は、フラット状、チューブ状等、どのようなものであってもよい。フィルムの長手方向および幅方向の延伸倍率は、目的とする耐熱性、機械特性などに応じて任意に設定することができるが、厚み斑を良好とする上でそれぞれの方向に好ましくは1.5～6.0倍、さらに好ましくは1.5～4.5倍である。長手方向、幅方向の延伸倍率はどちらを大きくしてもよく、同一としてもよい。また、延伸速度は1,000%/分～1,000,000%/分であることが望ましく、特に延伸速度を300,000%/分以下で製膜することが好ましい。延伸温度は、結晶性ポリ乳酸樹脂組成物のガラス転移温度以上、融点以下の範囲であれば任意の温度とすることができるが、好ましくは60～150である。

10

【0031】

さらに、この後に必要に応じてフィルムの熱処理を行うことができるが、この熱処理はオーブン中、加熱されたロール上等、従来から知られている任意の方法で行うことができる。熱処理温度は結晶性ポリ乳酸樹脂組成物の融点以下の任意の温度とすることができるが、好ましくは80～150、さらに好ましくは100～150である。また熱処理時間は任意とすることができるが、0.1～60秒間が好ましく、さらに好ましくは1～20秒間である。かかる熱処理は、フィルムを長手方向および/または幅方向に弛緩させつつ行ってもよい。さらに、再延伸を各方向に対して1回以上行ってもよく、その後熱処理を行ってもよい。

20

【0032】

本発明の延伸フィルムの厚みは使用する用途に応じて自由にとることができる。厚みは通常0.5～500 μm の範囲であり、製膜安定性の面から好ましくは1～250 μm 、さらに好ましくは5～180 μm である。

【0033】

本発明の結晶性ポリ乳酸樹脂フィルムは、コロナ放電処理、プラズマ処理、フレイム処理などの表面処理を施すことにより、必要に応じて接着性や印刷性を向上させることが可能である。また、各種コーティングを施してもよく、これは製膜工程中でおこなってもよいし、延伸の終了したフィルムにおこなっても良い。コーティング塗布化合物の種類、塗布方法や厚みは、本発明の効果を損なわない範囲であれば、特に限定されない。必要に応じてエンボス加工などの成形加工、印刷などを施して使用することができる。

30

【0034】

上記のようにして得られた本発明の結晶性ポリ乳酸樹脂組成物を含むフィルムは、単一フィルムあるいは複合フィルムにより透明性、耐熱性、機械特性を必要とする各種工業材料、包装材料として用いることが可能である。具体的には、食品を始め、衛生、生活雑貨、農業ならびに園芸分野等の様々な容器・包装資材として用いることができる。

40

【実施例】

【0035】

以下本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

【0036】

(1) 改質剤中のポリ乳酸セグメント、芳香族セグメントの比率

改質剤を重クロロホルムに溶解し、日本電子(株)社製H-NMR(GSX-400型)を用いて測定する。ポリ乳酸部位に起因するピーク、芳香環に起因するピークを測定し、ピーク面積によって決定した。

【0037】

(2) ポリ乳酸用改質剤の数平均分子量

日本Warters(株)製、Warters 2690を用い、ポリスチレンを標準と

50

し、カラム温度 40、クロロホルム溶媒を用いて測定した。

【0038】

(3) 改質剤のカルボキシル末端基量の測定

改質剤をオルトクレゾール/クロロホルム(重量比7/3)に90~100で溶解し、アルカリで電位差測定して求めた。

【0039】

(4) 面配向度 n の測定

ナトリウムD線(波長589nm)を光源として、アッペ屈折計を用いて、フィルムの長手方向の屈折率(n_{MD})、幅方向の屈折率(n_{TD})、厚み方向の屈折率(n_{ZD})を測定し、下記式から面配向係数(f_n)を算出した。なお、測定値は小数点4桁目を四捨五入した。

$$f_n = (n_{MD} + n_{TD}) / 2 - n_{ZD}$$

(5) 弾性率、破断応力

幅10mm、長さ150mmにフィルム試料を切り出し、この試料をJIS Z 1702に準じて、オリエンテック(株)社製引張試験機を用い初期長50mm、引張速度300mm/分、加熱オープン中80の条件で引張試験を行い、弾性率(MPa)、破断点応力(MPa)を測定した。

【0040】

(実施例1) ポリ乳酸/エチレンナフタレート改質剤の製造

2,6-ジメチルナフタレートを100重量部、エチレングリコールを51重量部、酢酸マグネシウム4水塩を0.06重量部それぞれ反応装置に仕込み、180で溶解してメタノールを留出させながらエステル交換反応をおこなった。反応装置内の温度を最終的に235とし、エステル交換反応が終了した時点で反応装置から反応物を吐出した。反応物を冷却したのち粉碎し、反応物の10重量部に対して100重量部のヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)に溶解した。溶液は1,000重量部の水中にゆっくり滴下し、沈殿物を遠心分離で回収した。回収した沈殿物を再度HFIPに溶解し、再度水中に滴下して精製を繰り返した。得られた沈殿物は常温で減圧乾燥し、乾燥状態とした。

【0041】

ついで乾燥状態の上記反応物50重量部と同じく乾燥状態のLラクチド50重量部を反応装置に仕込み、140で溶解した。溶解した混合物に0.1重量部の2エチルヘキサン酸スズを添加し、重合をおこなった。

【0042】

約1時間重合した後、500重量部のクロロホルムを添加して反応物を溶解し、溶液を取り出した。溶液100重量部に対して1,000重量部のメタノールを準備し、メタノール中にクロロホルム溶液を滴下してポリ乳酸/エチレンナフタレート改質剤を析出させた。析出物を再度クロロホルムに溶解したのちメタノール中で再度析出させ、精製を繰り返した。

【0043】

このようにしてポリ乳酸/エチレンナフタレート改質剤を得た。特性を表1に示す。

【0044】

(実施例2) ポリ乳酸/シクロヘキサジメチレンテレフタレート改質剤の製造

ジメチルテレフタレートを71重量部、1,4シクロヘキサジメタノールを105重量部、テトラブチルチタネートを0.04重量部それぞれ反応装置に仕込み、140で溶解してメタノールを留出させながらエステル交換反応をおこなった。反応装置内の温度を最終的に235とし、エステル交換反応が終了した時点で反応装置から反応物を吐出した。反応物を冷却したのち粉碎し、反応物の10重量部に対して100重量部のヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)に溶解した。溶液は1,000重量部の水中にゆっくり滴下し、沈殿物を遠心分離で回収した。回収した沈殿物を再度HFIPに溶解し、再度水中に滴下して精製を繰り返した。得られた沈殿物は常温で減圧乾燥し、乾燥状態とした。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 5 】

乾燥状態の上記反応物を用い、実施例 1 と同様にしてポリ乳酸 / シクロヘキサジメチレンテレフタレート改質剤を得た。特性を表 1 に示す。

【 0 0 4 6 】

(実施例 3) ポリ乳酸 / スピログリコールテレフタレート改質剤の製造

ジメチルテレフタレート を 4 5 重量部、スピログリコール を 1 4 0 重量部、テトラブチルチタネートを 0 . 0 4 重量部それぞれ反応装置に仕込み、1 4 0 で溶解してメタノールを留出させながらエステル交換反応をおこなった。反応装置内の温度を最終的に 2 3 5 とし、エステル交換反応が終了した時点で反応装置から反応物を吐出した。反応物を冷却したのち粉碎し、反応物の 1 0 重量部に対して 1 0 0 重量部のヘキサフルオロイソプロパノール (H F I P) に溶解した。溶液は 1 , 0 0 0 重量部のメタノールにゆっくり滴下し、沈殿物を遠心分離で回収した。回収した沈殿物を再度 H F I P に溶解し、再度メタノール中に滴下して精製を繰り返した。得られた沈殿物は常温で減圧乾燥し、乾燥状態とした。

10

【 0 0 4 7 】

乾燥状態の上記反応物を用い、実施例 1 と同様にしてポリ乳酸 / スピログリコールテレフタレート改質剤を得た。特性を表 1 に示す。

【 0 0 4 8 】

(実施例 4) ポリ乳酸 / ビスフェノキシエタノールフルオレンテレフタレート改質剤の製造

ジメチルテレフタレート を 3 4 重量部、ビスフェノキシエタノールフルオレンを 1 5 4 重量部、テトラブチルチタネートを 0 . 0 4 重量部それぞれ反応装置に仕込み、1 4 0 で溶解してメタノールを留出させながらエステル交換反応をおこなった。反応装置内の温度を最終的に 2 3 5 とし、エステル交換反応が終了した時点で反応装置から反応物を吐出した。反応物を冷却したのち粉碎し、反応物の 1 0 重量部に対して 1 0 0 重量部のヘキサフルオロイソプロパノール (H F I P) に溶解した。溶液は 1 , 0 0 0 重量部の水中にゆっくり滴下し、沈殿物を遠心分離で回収した。回収した沈殿物を再度 H F I P に溶解し、再度水中に滴下して精製を繰り返した。得られた沈殿物は常温で減圧乾燥し、乾燥状態とした。

20

【 0 0 4 9 】

乾燥状態の上記反応物を用い、実施例 1 と同様にしてポリ乳酸 / ビスフェノキシエタノールフルオレンテレフタレート改質剤を得た。特性を表 1 に示す。

30

【 0 0 5 0 】

(実施例 5) ポリ乳酸 / イソソルベートテレフタレート改質剤の製造

ジメチルテレフタレート を 7 0 重量部、イソソルベートを 1 0 5 重量部、テトラブチルチタネートを 0 . 0 4 重量部それぞれ反応装置に仕込み、1 4 0 で溶解してメタノールを留出させながらエステル交換反応をおこなった。反応装置内の温度を最終的に 2 3 5 とし、エステル交換反応が終了した時点で反応装置から反応物を吐出した。反応物を冷却したのち粉碎し、反応物の 1 0 重量部に対して 1 0 0 重量部のヘキサフルオロイソプロパノール (H F I P) に溶解した。溶液は 1 , 0 0 0 重量部の水中にゆっくり滴下し、沈殿物を遠心分離で回収した。回収した沈殿物を再度 H F I P に溶解し、再度水中に滴下して精製を繰り返した。得られた沈殿物は常温で減圧乾燥し、乾燥状態とした。

40

【 0 0 5 1 】

乾燥状態の上記反応物を用い、実施例 1 と同様にしてポリ乳酸 / イソソルベートテレフタレート改質剤を得た。特性を表 1 に示す。

【 0 0 5 2 】

(実施例 6) ポリ乳酸 / エチレンフェニルインダンジカルボキシレート改質剤の製造

1 , 1 , 3 - トリメチル - 3 - フェニルインダン - 4 ' , 5 - ジカルボン酸を 9 3 重量部、エチレングリコールを 3 5 重量部、テトラブチルチタネートを 0 . 0 4 重量部それぞれ反応装置に仕込み、水を留出させながらエステル化をおこなった。反応装置内の温度を

50

最終的に 235 とし、エステル化が終了した時点で反応装置から反応物を吐出した。反応物を冷却したのち粉碎し、反応物の 10 重量部に対して 100 重量部のヘキサフルオロイソプロパノール (HFIP) に溶解した。溶液は 1,000 重量部の水中にゆっくり滴下し、沈殿物を遠心分離で回収した。回収した沈殿物を再度 HFIP に溶解し、再度水中に滴下して精製を繰り返した。得られた沈殿物は常温で減圧乾燥し、乾燥状態とした。

【0053】

乾燥状態の上記反応物を用い、実施例 1 と同様にしてポリ乳酸 / エチレンフェニリンダンジカルボキシレート改質剤を得た。特性を表 1 に示す。

【0054】

(実施例 7) ポリ乳酸 / エチレンジフェニルスルホンジカルボキシレート改質剤の製造
4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸を 92 重量部、エチレングリコールを 37 重量部、テトラブチルチタネートを 0.04 重量部それぞれ反応装置に仕込み、水を留出させながらエステル化をおこなった。反応装置内の温度を最終的に 235 とし、エステル化が終了した時点で反応装置から反応物を吐出した。反応物を冷却したのち粉碎し、反応物の 10 重量部に対して 100 重量部のヘキサフルオロイソプロパノール (HFIP) に溶解した。溶液は 1,000 重量部の水中にゆっくり滴下し、沈殿物を遠心分離で回収した。回収した沈殿物を再度 HFIP に溶解し、再度水中に滴下して精製を繰り返した。得られた沈殿物は常温で減圧乾燥し、乾燥状態とした。

10

【0055】

乾燥状態の上記反応物を用い、実施例 1 と同様にしてポリ乳酸 / エチレンジフェニルスルホンジカルボキシレート改質剤を得た。特性を表 1 に示す。

20

【0056】

(実施例 8) ポリ乳酸 / エチレンビフェニルジカルボキシレート改質剤の製造
4,4'-ジフェニルジカルボン酸を 90 重量部、エチレングリコールを 46 重量部、テトラブチルチタネートを 0.04 重量部それぞれ反応装置に仕込み、水を留出させながらエステル化をおこなった。反応装置内の温度を最終的に 235 とし、エステル化が終了した時点で反応装置から反応物を吐出した。反応物を冷却したのち粉碎し、反応物の 10 重量部に対して 100 重量部のヘキサフルオロイソプロパノール (HFIP) に溶解した。溶液は 1000 重量部に水中にゆっくり滴下し、沈殿物を遠心分離で回収した。回収した沈殿物を再度 HFIP に溶解し、再度水中に滴下して精製を繰り返した。得られた沈

30

【0057】

乾燥状態の上記反応物を用い、実施例 1 と同様にしてポリ乳酸 / エチレンビフェニルジカルボキシレート改質剤を得た。特性を表 1 に示す。

【0058】

(実施例 9) ポリ乳酸 / エチレンナフタレート改質剤の製造

数平均分子量が 18,000 であるポリエチレンナフタレートチップを 290 で溶融し、これにエチレングリコールを添加して解重合し、数平均分子量を 1,200 とした。

【0059】

上記反応物を冷却したのち粉碎し、反応物の 10 重量部に対して 100 重量部のヘキサフルオロイソプロパノール (HFIP) に溶解した。溶液は 1000 重量部に水中にゆっくり滴下し、沈殿物を遠心分離で回収した。回収した沈殿物を再度 HFIP に溶解し、再度水中に滴下して精製を繰り返した。得られた沈殿物は常温で減圧乾燥し、乾燥状態とした。

40

【0060】

乾燥状態の上記反応物を用い、実施例 1 と同様にしてポリ乳酸 / エチレンナフタレート改質剤を得た。特性を表 1 に示す。

【0061】

(実施例 10 ~ 12、比較例 1、2)

実施例 1 で得たエチレンナフタレートを用い、Lラクチドとのブレンド比率や反応時間

50

を変更して各種ポリ乳酸／エチレンナフタレート改質剤を得た。特性を表 1 に示す。

【 0 0 6 2 】

(実施例 1 3 ~ 2 4)

D 体の含有量が 1 . 2 % である L ポリ乳酸樹脂を減圧、1 2 0 の条件下で 5 時間、各種ポリ乳酸用改質剤は 6 0 で 5 時間減圧乾燥し、ポリ乳酸樹脂を 8 5 重量部、改質剤を 1 5 重量部の割合でブレンドし、押出機に供給した。供給された原料は 2 1 0 で溶融して金属不織布フィルターで濾過し、スリット状の口金からシート状に押出した。

溶融シートは 2 5 に冷却したドラム上で静電印加キャストして急冷固化し、未延伸フィルムを作製した。連続して 7 8 の加熱ロールと 2 5 の冷却ロールの間で長手方向に 1 5 , 0 0 0 % / 分の速度で 3 倍延伸した後、一軸延伸フィルムをクリップで把持してテンター内に導き、8 0 の温度で加熱しつつ横方向に 2 0 , 0 0 0 % / 分の速度で 3 . 5 倍延伸し、幅方向に固定した状態で 1 4 0 、1 0 秒間の熱処理を行い、厚さ 5 0 μ m のポリ乳酸二軸延伸フィルムを作製した。得られたフィルムの特性値を表 2 に示す。

10

【 0 0 6 3 】

(実施例 2 5)

ポリ乳酸樹脂を 9 9 重量部、実施例 1 のポリ乳酸用改質剤を 1 重量部ブレンドする以外は実施例 1 3 と同様にしてフィルムを得た。結果を表 2 に示す。

【 0 0 6 4 】

(比較例 3)

ポリ乳酸用改質剤を添加しない以外は実施例 1 3 と同様にしてフィルムを得た。結果を表 2 に示す。

20

【 0 0 6 5 】

(比較例 4 、 5)

比較例 1 、 2 で得たポリ乳酸用改質剤を用い、実施例 1 3 と同様にしてフィルムを得た。結果を表 2 に示す。

【 0 0 6 6 】

【表1】

表1

	ポリ乳酸セグメント	芳香族ポリエステルセグメント		改質剤成分比(wt%)		改質剤	
		ジカルボン酸成分	グリコール成分	ポリ乳酸セグメント	芳香族ポリエステル	数平均分子量	COOH末端基 (当量/t)
実施例1	L-乳酸	2,6-ナフタレン ジカルボン酸	エチレングリコール	50	50	20,000	10
実施例2	L-乳酸	テレフタル酸	シクロヘキサジメタノール	50	50	18,000	12
実施例3	L-乳酸	テレフタル酸	スピログリコール	50	50	21,000	10
実施例4	L-乳酸	テレフタル酸	ビスフェノキシエタノール フオレン	50	50	15,000	8
実施例5	L-乳酸	テレフタル酸	インソルベート	50	50	16,000	20
実施例6	L-乳酸	1,1,3-トリメチル-3- フェニルインダン-4,5- ジカルボン酸	エチレングリコール	50	50	19,000	15
実施例7	L-乳酸	4,4'-ジフェニルスルホン ジカルボン酸	エチレングリコール	50	50	20,000	25
実施例8	L-乳酸	4,4'-ジフェニル ジカルボン酸	エチレングリコール	50	50	16,000	18
実施例9	L-乳酸	2,6-ナフタレン ジカルボン酸	エチレングリコール	5	95	18,000	30
実施例10	L-乳酸	2,6-ナフタレン ジカルボン酸	エチレングリコール	70	30	20,000	8
実施例11	L-乳酸	2,6-ナフタレン ジカルボン酸	エチレングリコール	50	50	25,000	15
実施例12	L-乳酸	2,6-ナフタレン ジカルボン酸	エチレングリコール	50	50	11,000	10
比較例1	L-乳酸	2,6-ナフタレン ジカルボン酸	エチレングリコール	3	97	14,000	32
比較例2	L-乳酸	2,6-ナフタレン ジカルボン酸	エチレングリコール	75	25	18,000	8

【表 2】

表2

	フィルム原料		フィルム特性		
	改質剤の種類	改質剤添加量 (wt%)	面配向係数 ($f_n \times 10^3$)	弾性率 (MPa)	破断応力 (MPa)
実施例13	実施例1	15	14	500	45
実施例14	実施例2	15	9	350	43
実施例15	実施例3	15	10	380	45
実施例16	実施例4	15	9	460	40
実施例17	実施例5	15	10	450	39
実施例18	実施例6	15	10	430	44
実施例19	実施例7	15	14	440	42
実施例20	実施例8	15	14	440	38
実施例21	実施例9	15	12	350	40
実施例22	実施例10	15	13	430	45
実施例23	実施例11	15	12	450	37
実施例24	実施例12	15	14	420	36
実施例25	実施例1	1	14	300	37
比較例3	—	0	12	270	36
比較例4	比較例1	15	14	280	32
比較例5	比較例2	15	14	290	35

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平10-036651(JP,A)
特開2002-326662(JP,A)
特開2005-008712(JP,A)
特開2004-332166(JP,A)
特開2004-231773(JP,A)
特開2004-035676(JP,A)
特開平07-173266(JP,A)
特開2001-335623(JP,A)
特開2004-122669(JP,A)
特開2000-256582(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 63/00 - 63/91