

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4622397号
(P4622397)

(45) 発行日 平成23年2月2日 (2011.2.2)

(24) 登録日 平成22年11月12日 (2010.11.12)

(51) Int. Cl.

F I

CO8L 67/04 (2006.01)

CO8L 55/02 (2006.01)

CO8K 5/101 (2006.01)

CO8L 67/04

CO8L 55/02

CO8K 5/101

請求項の数 2 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2004-257909 (P2004-257909)	(73) 特許権者	000002141
(22) 出願日	平成16年9月6日 (2004.9.6)		住友ベークライト株式会社
(65) 公開番号	特開2006-70224 (P2006-70224A)		東京都品川区東品川2丁目5番8号
(43) 公開日	平成18年3月16日 (2006.3.16)	(72) 発明者	南里 博良
審査請求日	平成19年6月26日 (2007.6.26)		兵庫県尼崎市東塚口町2-3-47 筒中 プラスチック工業株式会社内
		審査官	岡▲崎▼ 忠

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カレンダー成形用ポリ乳酸系樹脂組成物およびシート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

L - 乳酸と D - 乳酸の含有比率が 92 : 8 ~ 8 : 92 であるポリ乳酸 100 重量部に対し、ABS 系樹脂 35 重量部以上 95 重量部以下と、脂肪酸エステル系のモンタン酸ワックス 0.05 ~ 5 重量部とを配合してなるカレンダー成形用ポリ乳酸系樹脂組成物。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のカレンダー成形用ポリ乳酸系樹脂組成物を用いて作製したシート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、耐熱性、耐衝撃性の改善されたポリ乳酸を含むシートを成形加工するためのカレンダー成形用ポリ乳酸系樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリ乳酸系樹脂組成物は、植物由来のポリ乳酸を主成分として含み、石油による原料依存が少なく燃焼エネルギーも低いため、そのシートは環境保護の観点から、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル樹脂などの石油系のシートに替わる材料として期待されている。

【0003】

ポリ乳酸は L - 乳酸と D - 乳酸の含有比率によって成形後の結晶化のしやすさが異なり

、L - 乳酸またはD - 乳酸の含有比率がおよそ95%以上のポリ乳酸は結晶化しやすく実質上結晶性のポリ乳酸といわれ、それがほぼ単独で配合された樹脂組成物は、押出成形法により熔融状態で押出して、熔融樹脂を急冷して一旦固化させた後、二軸延伸法で延伸する方法によってシート成形されている。

【0004】

しかし、この成形方法は生産性が低く、得られたポリ乳酸系シートはコストが高く、経済性が重要視される上記石油系のシートに替わる材料とはなりにくいといった問題がある。

【0005】

そこで、押出法、二軸延伸法に比べてシート状物を成形するのに生産効率がよく、経済性に優れたカレンダー成形によるポリ乳酸系樹脂組成物からなるシート化の検討がなされている。

10

【0006】

一般的には、上記結晶性のポリ乳酸は、熔融時における温度依存性が大きく、熔融粘度によって成形性が左右されるカレンダー成形法にとってはシート成形が難しいと考えられている。また、熱成形時の粘度が低く、カレンダー機の金属ロールへの粘着度合も強く剥離がしにくいことから、カレンダー成形が難しいと考えられている。

【0007】

このようなカレンダー成形を可能とするポリ乳酸系樹脂組成物としては、例えば、ポリ乳酸にシリコンと他の滑剤が配合されたポリ乳酸系樹脂組成物（特許文献1）や、ポリ乳酸樹脂に脂肪族リン酸エステル化合物など含有するポリ乳酸系樹脂組成物（特許文献2）が公知である。

20

【特許文献1】特開平11-138425

【特許文献2】特開2002-179899

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、このような結晶化しやすい結晶性のポリ乳酸系樹脂組成物を用いてカレンダー成形されたシートは、押出法、二軸延伸法で成形されたような縦横方向に均等に延伸された結晶構造とならず、また結晶が形成されていない脆い非結晶部分が混在するため、耐衝撃性が著しく劣るという問題を抱えている。

30

【0009】

そこで、ポリ乳酸のうちL - 乳酸とD - 乳酸の含有比率を変更して、すなわちL - 乳酸またはD - 乳酸の含有比率がおよそ93%未満になるように調整して、結晶化しにくくしたいわゆる非晶性のポリ乳酸樹脂組成物の使用が考えられるが、そのような樹脂組成物からなるカレンダー成形シートは結晶部分と非晶部分の混在による悪影響はなくなるものの、常温において柔軟で、耐熱性に劣るという問題を抱えている。

【0010】

それに対し、ポリ乳酸の耐熱性、耐衝撃性を改善させる組成物として、ポリ乳酸よりも耐熱温度の高い樹脂であるポリカーボネートをポリ乳酸に配合した技術（特開平11-140292）が開示されている。

40

【0011】

しかし、ポリ乳酸にこのような耐熱性の高いポリカーボネートを所定量配合した組成物は、ポリカーボネートがポリ乳酸の熔融時の実用温度環境にとっては温度依存性が過剰に大きいものであるため、カレンダー成形する際には、成形温度のわずかな変化でも熔融粘度が著しく変動するものとなり、シート成形性が困難なものであるという問題がある。

【0012】

そこで、本発明は、カレンダー成形法によるシート成形が可能で、耐衝撃性、耐熱性の改善されたカレンダー成形用ポリ乳酸系樹脂組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

50

【 0 0 1 3 】

本発明者は鋭意研究をすることによって、ポリ乳酸として L - 乳酸と D - 乳酸の含有比率が 9 2 : 8 ~ 8 : 9 2 の実質上非晶性のポリ乳酸を特定して、それにポリ乳酸の熔融時の実用温度環境にとって温度依存性が緩やかな A B S 系樹脂を特定し所定量配合するとともに、さらに脂肪酸エステルであるモンタン酸ワックスを特定し所定量配合した組成物が、カレンダー成形が可能で、しかも耐衝撃性、耐熱性の改善された組成物となることを見出した。

【 0 0 1 4 】

すなわち、本発明は、L - 乳酸と D - 乳酸の含有比率が 9 2 : 8 ~ 8 : 9 2 であるポリ乳酸 1 0 0 重量部に対し、A B S 系樹脂 3 0 ~ 9 9 重量部と、脂肪酸エステル系のモンタン酸ワックス 0 . 0 5 ~ 5 重量部とを配合してなるカレンダー成形用ポリ乳酸系樹脂組成物を要旨とする。

10

【 発明の効果 】

【 0 0 1 5 】

この発明に係るポリ乳酸系樹脂組成物は、L - 乳酸と D - 乳酸の含有比率を 9 2 : 8 ~ 8 : 9 2 に特定した実質上非晶性のポリ乳酸と、同じく非晶質でポリ乳酸の熔融時の実用温度環境にとって温度依存性が緩やかな A B S 樹脂とから構成されているため、熔融混合時においても非晶性で温度依存性の緩やかな特性を示し、カレンダー成形に適した組成物となる。同時に耐衝撃性、耐熱性の優れた A B S 樹脂が、ポリ乳酸の柔軟性と脆さを改善することとなり、カレンダー成形されたシートにおいては耐熱性と耐衝撃性の改善されたものになるという効果がある。

20

【 0 0 1 6 】

また、この樹脂組成物は、特定量のモンタン酸ワックスが配合されることによって、非晶質のポリ乳酸と A B S 樹脂の両方の樹脂に適度な滑性を付与し得るものとなり、カレンダー機の金属ロールからの剥離性がよく、カレンダー成形が可能であるといった効果がある。

【 0 0 1 7 】

そしてこのポリ乳酸系樹脂組成物によるシートは、カレンダー成形することによって得られるため、経済性に優れたものであり、さらに植物由来の樹脂が主成分であることから燃焼エネルギーが低く、環境保護上からも好適なものであるといった効果がある。

30

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 8 】

本発明におけるポリ乳酸は、L - 乳酸、D - 乳酸、D L - 乳酸、またはこれら混合物を脱水縮合して得られるか、あるいは乳酸のラクチドを開環重合して得られたものが採用されるが、その L - 乳酸と D - 乳酸の含有比率は 9 2 : 8 ~ 8 : 9 2 に特定される。好ましくは 9 1 : 9 ~ 9 : 9 1 に特定されるのが望ましい。このような成分比率に調整されたポリ乳酸は、カレンダー成形の熔融時には結晶化しにくいものとなり、また A B S 樹脂との相溶性もよく熔融時の温度依存性の少ないものとなり、カレンダー成形性の良好なものとなる。反対に上記の範囲を逸脱するポリ乳酸は、熔融時に結晶化しやすく、A B S 樹脂との相溶性が悪く、カレンダー成形時の温度依存性が大きくなり、シート成形性が著しく低下するため好ましくない。

40

【 0 0 1 9 】

本発明における A B S 樹脂は、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体をいい、一般的には、スチレン・アクリロニトリル樹脂と、ゴム成分とを混合したものであり、その選定にはとくに制限はない。ここで、ゴム成分としては、ポリブタジエン、ブタジエン・アクリロニトリルゴム (N B R)、スチレン・ブタジエンゴム (S B R) 等のブタジエン系ゴムの他、アクリルゴム (A R)、エチレン・プロピレンゴム (E P R)、塩素化ポリエチレン (C P E) 等を例示することができ、これらが単独で混合されていても、2 種以上のものが併用されて混合されていても良い。M F R (メルトフローレート) は、A S T M D 1 2 3 8、J I S K 7 2 1 0 に規定された押出型プラストメータとを用い

50

て、一定の温度及び圧力でオリフィスから熱可塑性材料を押し出し、押し出された量を 10 分間当たりのグラム数に換算して表した数値によって特定されるものであるが、220、10kg の条件において、5～40 の範囲であるのが好ましい。

【0020】

本発明に係る ABS 樹脂は、非晶性ポリ乳酸の耐熱性と耐衝撃性とを向上させる作用をするものであるため、その耐熱性と耐衝撃性は考慮されることが好ましい。すなわち、荷重たわみ温度は、ASTM D648 に準拠して、18.5MPa の条件のもとで 70～85 であるものが採用されるのが好ましい。また、アイゾット衝撃強さは、ASTM D256 に準拠して、10～25kgfcm/cm であるものが採用されるのが好ましい。

10

【0021】

本発明に係る ABS 樹脂の添加量は、上記ポリ乳酸 100 重量部に対し、30～99 重量部の範囲である。30 重量部未満では、非晶性ポリ乳酸の耐熱性と耐衝撃性を十分に改善させることができず、すなわち、成形されたシートは、耐熱性、耐衝撃性の改善されない柔軟で脆いものとなり好ましくない。一方 99 重量部を超過する場合は、ポリ乳酸系の含有比率が少なくなりすぎて、混合樹脂の石油による原料依存度を増やし、また燃焼エネルギーも増加させ、環境保護の観点から好ましくない。

【0022】

つぎに、この発明において上記混合樹脂とともに用いられる滑剤には、モンタン酸とアルコールとのエステル化合物である脂肪酸エステル系のモンタン酸ワックスが適用される。この場合のアルコールは、エチレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、グリセロール等である。また、モンタン酸ワックスは、部分鹸化されたものであってもよい。

20

【0023】

このモンタン酸ワックスの配合量については、モンタン酸ワックスを上記ポリ乳酸 100 重量部に対して、0.05～5 重量部とする必要がある。好ましくは 0.05～3 重量部である。モンタン酸ワックスの配合量が 0.05 重量部未満では、カレンダー機の金属ロール表面へのカレンダー成形用樹脂組成物の粘着が激しく、これをシート状にして金属ロールから引き剥がすことができない。一方 5 重量部を超えると、金属ロール表面へのカレンダー成形用樹脂組成物の粘着の度合いは弱まるが、逆に熔融時の粘度が低下して、一旦シート状に金属ロール表面から剥がれるものの、それ自体の自重で過剰に伸びを生じ、結果としてシート状に成形することができない。

30

【0024】

なお、この発明のカレンダー成形用樹脂組成物の成分として、前記必須成分であるポリ乳酸、ABS 樹脂、及びモンタン酸ワックスのほか、カレンダー機の金属ロールに対する剥離助剤として、他の滑剤を添加することも可能であり、例えばパラフィンワックス等の炭化水素系の滑剤、ステアリン酸等の脂肪酸系の滑剤、ステアリルアミド等の脂肪酸アミド系の滑剤、及び脂肪酸エステル系、アルコール系、金属石鹸系等の各滑剤を併用することができる。

【0025】

また、その他の添加剤として、フェノール系、ヒンダードアミン系、リン系等の酸化防止剤、各種加工助剤、各種充填剤、各種顔料等を、この発明の目的を逸脱しない範囲で添加することができる。

40

【0026】

本発明の樹脂組成物は、上記の配合物を各成分が均一になるまで混合して、成形材料を得、そしてその成形材料を用いて、カレンダー成形によりシート状等の成形品を得るものである。さらに本発明においては、そのシートを一次成形品として、真空成形、圧空成形、ブロー成形等の二次成形を行って、最終製品としての二次成形品を得ることも可能である。

【0027】

50

つぎに以下に、本発明に関連した実施例、及びその効果を立証するための比較例について説明する。

【0028】

<実施例1～5>

ポリ乳酸として、L-乳酸とD-乳酸の含有比率が88：12である、実質上非晶性のポリ乳酸（品番：レイシアH-280、三井化学社製）を準備した。

【0029】

またABS樹脂として市販の透明帯電防止グレード品（品番：クララスチックTE-2200、日本エイアンドエル社製）を準備した。

【0030】

モンタン酸ワックスとしては、構成されるモンタン酸とアルコールとのエステル化合物において、アルコールが1,3-ブタンジオールであるものを準備した。

【0031】

上記で用意したポリ乳酸、ABS樹脂、及びモンタン酸ワックスの各成分を、表1に示す割合で実施例別に混合し、まず前処理として2軸の押出機により予め加熱混練したのち、ついでロール径250mmの金属ロール4本からなるL型カレンダー機に移して、ロール温度155～170の条件下で圧延して厚さ0.5mmのシートを成形加工した。

【0032】

上記のカレンダー機によるシートの成形加工において、その成形加工性を評価し、かつ得られたシートについて、耐熱性及び耐衝撃性を評価した結果を、成形加工性においてはシートの成形加工が可能の場合を良好（○で示す）、不可能の場合を不良（×で示す）とし、また耐熱性においてはピカット軟化温度の測定値がISO-306（B法）に準拠して、58を超えるものを良好（○で示す）、58以下のものを不良（×で示す）として表し、耐衝撃性においては引張衝撃強さの測定値がISO-8256（A法 3形）に準拠して、80kJ/m²を超えるものを良好（○で示す）、80kJ/m²以下のものを不良（×で示す）として表し、各実施例について表1に併記した。

【0033】

<比較例1、2>

表2に示したABSとモンタン酸ワックスの重量部数以外は実施例1と同様にして、厚さ0.5mmのシートを成形加工した。また実施例1と同様にして、成形加工性、耐熱性、及び耐衝撃性の評価を行った。その結果を併せて表2に記す。

【0034】

<比較例3>

実質上結晶性のポリ乳酸として、L-乳酸とD-乳酸の含有比率が98：2であるポリ乳酸（品番：レイシアH-400、三井化学社製）を準備した。

【0035】

これをL-乳酸とD-乳酸の含有比率が88：12のポリ乳酸に替えて用いた以外は、実施例1と同様にして厚さ0.5mmのシートの成形加工を行った。また実施例1と同様にして、成形加工性、耐熱性、及び耐衝撃性の評価を行った。その結果を併せて表2に記す。

【0036】

<比較例4、5>

表2に示したABSとモンタン酸ワックスの重量部数以外は実施例1と同様にして、厚さ0.5mmのシートの成形加工を試みた。しかし比較例4においては、押出機によってゲル化され、カレンダー機へ移送された熔融樹脂が、カレンダー機の金属ロールに混合樹脂が強く粘着して剥離することができずシートを得ることができなかった。一方比較例5においては、カレンダー機の金属ロールに混合樹脂が粘着せず、一旦シート状に金属ロール表面から剥がれるものの、それ自体の自重で過剰に伸びを生じシートを圧延することができなかった。

【0037】

【表 1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
ポリ乳酸	L-乳酸:D-乳酸=88:12	100	100	100	100	100
	L-乳酸:D-乳酸=98:2	—	—	—	—	—
ABS		50	95	35	50	50
モンタン酸ワックス		2	2	1	0.1	4.5
成形加工性		○	○	○	○	○
ピカット軟化温度(°C)		60	65	58	60	60
耐熱性		○	○	○	○	○
引張衝撃強さ(kgJ/m ²)		130	170	100	130	130
耐衝撃性		○	○	○	○	○

10

【0038】

【表 2】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
ポリ乳酸	L-乳酸:D-乳酸=88:12	100	100	—	100	100
	L-乳酸:D-乳酸=98:2	—	—	100	—	—
ABS		—	20	50	95	95
モンタン酸ワックス		1	2	2	—	5.5
成形加工性		○	○	○	×	×
ピカット軟化温度(°C)		55	56	61	/	/
耐熱性		×	×	○		
引張衝撃強さ(kgJ/m ²)		50	65	50		
耐衝撃性		×	×	×		

20

【0039】

表 1 から明らかなように、上記実施例 1 ～ 5 によれば、所望の 0.5 mm のシートを難なく得ることができ、いずれもカレンダー機による成形加工性が良好であり、またいずれも耐熱性及び耐衝撃性が良好であった。一方、表 2 に示された比較例 1 ～ 5 における発明の範囲を逸脱するものは、いずれかの評価結果に劣るものであった。

30

フロントページの続き

(56)参考文献 特表平06-504799(JP,A)
特開平09-217014(JP,A)
特開平09-137036(JP,A)
特開平04-025554(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L 67/00 - 67/04
55/00 - 55/04
C08K 5/00 - 5/59