

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5060739号
(P5060739)

(45) 発行日 平成24年10月31日(2012.10.31)

(24) 登録日 平成24年8月10日(2012.8.10)

(51) Int.Cl.		F I	
CO8L 101/00	(2006.01)	CO8L 101/00	Z B P
CO8L 67/00	(2006.01)	CO8L 67/00	
CO8K 5/00	(2006.01)	CO8K 5/00	
CO8K 5/29	(2006.01)	CO8K 5/29	
CO8K 5/134	(2006.01)	CO8K 5/134	

請求項の数 13 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2006-131031 (P2006-131031)
 (22) 出願日 平成18年5月10日 (2006.5.10)
 (65) 公開番号 特開2007-302758 (P2007-302758A)
 (43) 公開日 平成19年11月22日 (2007.11.22)
 審査請求日 平成21年3月17日 (2009.3.17)

(73) 特許権者 000004374
 日清紡ホールディングス株式会社
 東京都中央区日本橋人形町二丁目3番1
 1号
 (74) 代理人 100078732
 弁理士 大谷 保
 (72) 発明者 高橋 郁夫
 千葉県千葉市緑区大野台1-2-3 日清
 紡績株式会社研究開発センター内
 (72) 発明者 飯田 浩貴
 千葉県千葉市緑区大野台1-2-3 日清
 紡績株式会社研究開発センター内

審査官 内田 靖恵

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 生分解性プラスチック組成物、成形品及び生分解速度制御方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

生分解性プラスチック 100質量部 にカルボジイミド化合物 0.01~10質量部、紫外線吸収剤 0.01~5質量部、及び酸化防止剤 0.01~3質量部 を必須成分として配合してなる生分解性プラスチック組成物。

【請求項2】

生分解性プラスチックが天然物に由来するものまたは微生物産生である請求項1記載の生分解性プラスチック組成物。

【請求項3】

生分解性プラスチックが脂肪族系ポリエステルである請求項1又は2に記載の生分解性プラスチック組成物。

【請求項4】

脂肪族系ポリエステルが脂肪族ヒドロキシカルボン酸系ポリエステルである請求項3に記載の生分解性プラスチック組成物。

【請求項5】

カルボジイミド化合物が、脂肪族系ポリカルボジイミド化合物である請求項1~4のいずれか記載の生分解性プラスチック組成物。

【請求項6】

カルボジイミド化合物が4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート及びテトラメチルキシリレンジイソシアネートから選ばれる少なくとも

10

20

も一種の有機ジイソシアネートに由来するものを主成分とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の生分解性プラスチック組成物。

【請求項 7】

紫外線吸収剤がベンゾトリアゾール系化合物、トリアジン系化合物及びヒドロキシルアミン系化合物から選ばれる少なくとも一種の紫外線吸収剤である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の生分解性プラスチック組成物。

【請求項 8】

紫外線吸収剤が分子量 400 以上のものである請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の生分解性プラスチック組成物。

【請求項 9】

酸化防止剤がヒンダードフェノール系酸化防止剤及び/又はフォスファイト系酸化防止剤である請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の生分解性プラスチック組成物。

【請求項 10】

酸化防止剤が分子量 400 以上のものである請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の生分解性プラスチック組成物。

【請求項 11】

カルボジイミド化合物を紫外線吸収剤及び/又は酸化防止剤と反応させた後に配合する請求項 8 又は 10 記載の生分解性プラスチック組成物。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の生分解性プラスチック組成物を成形してなる成形品

【請求項 13】

生分解性プラスチック 100 質量部 にカルボジイミド化合物 0.01 ~ 10 質量部、紫外線吸収剤 0.01 ~ 5 質量部、及び酸化防止剤 0.01 ~ 3 質量部 を必須成分として配合することを特徴とする生分解性プラスチックの生分解速度制御方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、生分解性プラスチック組成物、その成形品及び分解速度制御方法に関する。さらに詳しくは、生分解性プラスチックに特定の 3 種類の添加物を配合し、それら相乗効果により生分解速度を制御するとともに、加水分解速度を遅延させ、かつ耐候性が著しく向上した生分解性プラスチック組成物、その成形品及び生分解性プラスチックの分解速度制御方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、プラスチック廃棄物による環境汚染等の問題がクローズアップされる中、環境保全に対する必要性和意義の高まりから、生分解性プラスチックの使用が増大しつつあり、かつ、その改質が進められている。

【0003】

生分解性プラスチックは分子骨格にエステル結合を有する脂肪族系ポリエステル（微生物産生も含む）、セルロースなどの天然高分子系のもの、微生物産生多糖類、ポリビニルアルコール（PVA）や、ポリエチレングリコール（PEG）などのポリエーテル等に大別することができる。

これらの内、脂肪族系ポリエステルは、一般に融点が低く、製造時の熱安定性も不良であり、さらには実用的な成形品に適した物性を示すための十分な分子量が得られないため、生分解性プラスチックとして利用することができなかつた。これを克服するための技術開発に伴い、高分子量の脂肪族系ポリエステルが登場し、農林水産業用資材（農業用マルチフィルム、植栽ポット、釣糸、魚網等）および土木工用資材（保水シート、植物ネット、土嚢等）として、さらに、包装・容器分野（土、食品等が付着してリサイクルが難しいもの）等で利用され始めている。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 4 】

上記高分子量脂肪族系ポリエステルを始めとする生分解性プラスチックは、廃棄後、自然界に広く存在する微生物により速やかに分解されることが好ましい。しかしながら、生分解性プラスチックを普及させ、それを従来のプラスチックの代替品として利用する際、特に耐久消費財への利用に際しては、長期の使用期間中、従来のプラスチックと同レベルの耐候性、耐水性、耐熱性および機械的特性などの機能を保持させることが不可欠である。従来の耐久消費材に使用されていた生分解性プラスチックでは機能が5年程度保持されればよいとされていたが、近年では、10年程度またはそれ以上機能が保持されることが求められるようになってきた。

【 0 0 0 5 】

長期に亘る使用期間中、生分解性プラスチックの機能を従来のプラスチックのそれと同レベルに保持させる方法のひとつとして、生分解速度を調節することにより、耐加水分解性を向上させる方法が挙げられる。その一例として、生分解性プラスチックにカルボジイミド化合物を配合することにより、生分解速度を制御した生分解性プラスチック組成物が提案されている（例えば、特許文献1）。しかしながら、この組成物では、加水分解速度や生分解速度の調節機能は付与されるものの、まだ十分ではない場合があった。

【 0 0 0 6 】

また、生分解性プラスチックに、加水分解安定剤として芳香族カルボジイミドを添加して、分解を遅延させたものも提案されている（例えば、特許文献2）が、添加量の多少にかかわらず製品が透明性を失うという問題があった。

【 0 0 0 7 】

さらに、生分解性プラスチックである乳酸系ポリマーに対し、紫外線吸収剤及び光安定剤から選ばれた少なくとも一種の添加剤を配合した乳酸系ポリマー組成物などが提案されている（例えば、特許文献3）が、これは太陽光等による分解を抑制することが目的であり、生分解性を抑制させることを目的とするものではない。

【 0 0 0 8 】

一方、生分解性ではないが、比較的耐熱性の高い熱可塑性ポリエステル樹脂の耐候性、耐アルカリ性、耐加水分解性を高めるために、熱可塑性ポリエステル樹脂中に、樹脂型紫外線吸収剤及び脂肪族系ポリカルボジイミド化合物を配合した熱可塑性ポリエステル樹脂組成物が提案されている（例えば、特許文献4）が、同特許文献に記載されている樹脂型紫外線吸収剤は熱可塑性ポリエステル樹脂との相溶性が悪いという問題がある。

【 0 0 0 9 】

上記の問題を解決するために、生分解性プラスチックに、カルボジイミド化合物、及びヒンダードフェノール系酸化防止剤を配合した生分解性プラスチック組成物が提案されている（例えば、特許文献5）。

また、生分解性プラスチックに、カルボジイミド化合物、及びベンゾトリアゾール系化合物、トリアジン系化合物又はヒドロキシルアミン系化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物を配合した生分解性プラスチック組成物が提案されている（例えば、特許文献6）。

さらに、脂肪族系カルボジイミド化合物にリン系酸化防止剤を配合したカルボジイミド組成物からなる耐加水分解安定剤を用いた生分解性プラスチック組成物が提案されている（例えば、特許文献7）。

【 0 0 1 0 】

しかしながら、上記各組成物でも耐加水分解性が不十分となる場合があった。

そして、上記各特許文献には、紫外線吸収剤と酸化防止剤の両方をカルボジイミド化合物と積極的に併用して用いること、及び併用することによる効果については何も記載されていない。

また、生分解性プラスチックの中でも、特に、天然物由来の生分解性プラスチックは、再生可能な有機性資源から製造されており、近年、地球温暖化の防止や循環型社会の形成という観点からも注目を集めている。しかしながら、これら天然物由来の生分解性プラスチック

10

20

30

40

50

チックへ紫外線吸収剤と酸化防止剤の両方をカルボジイミド化合物と積極的に併用して配合すること、及び併用して配合することにより得られる効果については何も記載されていない。

【0011】

【特許文献1】特開平11-80522号公報

【特許文献2】特表2001-525473号公報

【特許文献3】特開平6-184417号公報

【特許文献4】特開2002-114893号公報

【特許文献5】特開2003-313436号公報

【特許文献6】特開2004-155993号公報

【特許文献7】特開2005-82642号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明の課題は、従来技術の問題点を解消して、生分解性を調節するとともに、耐加水分解性や耐候性が著しく向上した生分解性プラスチック組成物、その成形品及び生分解性プラスチックの生分解速度制御方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者らは、前記課題を達成するために鋭意研究を重ねた結果、生分解性プラスチックに、カルボジイミド化合物、紫外線吸収剤、及び酸化防止剤の3種類の成分を必須成分として配合して生分解速度を調節するとともに、耐加水分解性や耐候性が著しく向上した耐生分解性プラスチック組成物を得られることを見出し、本発明を完成させた。

【0014】

すなわち本発明は、下記(1)～(13)

(1) 生分解性プラスチック 100質量部にカルボジイミド化合物 0.01～10質量部、紫外線吸収剤 0.01～5質量部、及び酸化防止剤 0.01～3質量部を必須成分として配合してなる生分解性プラスチック組成物、

(2) 生分解性プラスチックが天然物に由来するものまたは微生物産生である上記(1)記載の生分解性プラスチック組成物、

(3) 生分解性プラスチックが脂肪族系ポリエステルである上記(1)又は(2)に記載の生分解性プラスチック組成物、

(4) 脂肪族系ポリエステルが脂肪族ヒドロキシカルボン酸系ポリエステルである上記(3)に記載の生分解性プラスチック組成物、

(5) カルボジイミド化合物が、脂肪族系ポリカルボジイミド化合物である上記(1)～(4)のいずれか記載の生分解性プラスチック組成物、

(6) カルボジイミド化合物が4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート及びテトラメチルキシリレンジイソシアネートから選ばれる少なくとも一種の有機ジイソシアネートに由来するものを主成分とする上記(1)～(5)のいずれかに記載の生分解性プラスチック組成物、

(7) 紫外線吸収剤がベンゾトリアゾール系化合物、トリアジン系化合物及びヒドロキシルアミン系化合物から選ばれる少なくとも一種の紫外線吸収剤である上記(1)～(6)のいずれかに記載の生分解性プラスチック組成物、

(8) 紫外線吸収剤が分子量400以上のものである上記(1)～(7)のいずれかに記載の生分解性プラスチック組成物、

(9) 酸化防止剤がヒンダードフェノール系酸化防止剤及び/又はフォスファイト系酸化防止剤である上記(1)～(8)のいずれかに記載の生分解性プラスチック組成物、

(10) 酸化防止剤が分子量400以上のものである上記(1)～(9)のいずれかに記載の生分解性プラスチック組成物、

(11) カルボジイミド化合物を紫外線吸収剤及び/又は酸化防止剤と反応させた後に配

10

20

30

40

50

合する上記(9)又は(10)記載の生分解性プラスチック組成物、(12)上記(1)～(11)のいずれかに記載の生分解性プラスチック組成物を成形してなる成形品、および

(13)生分解性プラスチック100質量部にカルボジイミド化合物0.01～10質量部、紫外線吸収剤0.01～5質量部、及び酸化防止剤0.01～3質量部を必須成分として配合することを特徴とする生分解性プラスチックの生分解速度制御方法を提供するものである。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、生分解性プラスチックの生分解速度を制御するとともに、耐加水分解性や耐候性が著しく向上した生分解性プラスチック組成物およびその成形品が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明の生分解性プラスチック組成物は、生分解性プラスチックにカルボジイミド化合物、紫外線吸収剤、および酸化防止剤の3成分が必須成分として配合されている。以下本発明の生分解性プラスチック組成物の詳細を説明する。

【0017】

1. 生分解性プラスチック

本発明の生分解性プラスチック組成物に用いられる主成分の生分解性プラスチックとしては、例えば微生物によって分解されるポリエステル系の生分解性プラスチックや天然由来の原料を使用して得られた生分解性プラスチックを挙げることができ、中でも廃棄後に微生物によって分解され易い脂肪族系ポリエステルが好ましい。

【0018】

一般に、生分解性プラスチックにおいては、下記(a)～(d)の順序で生分解が進行するといわれている。すなわち、環境中に放出された高分子材料(生分解性プラスチック)において、

- (a) 先ず、高分子分解酵素がその高分子材料の表面に吸着される。この酵素は、ある種の微生物が菌体外に分泌したものである。
- (b) 次に、この酵素が高分子鎖のエステル結合やグリコシド結合、ペプチド結合などの化学結合を加水分解反応によって切断する。
- (c) その結果、高分子材料は、低分子量化され、分解酵素により低分子量化合物単位まで分解される。
- (d) そして、分解生成物は、さまざまな微生物により、代謝・資化され、二酸化炭素、水、菌体成分などに変換されていくというものである。

但し、ポリ乳酸に代表されるポリ(α-オキシ酸)については、次の2段階の過程で生分解が進行するといわれている。

すなわち、高分子量のポリ乳酸は、微生物により分解されにくく、1次分解では微生物の関与しない単純な加水分解が主体となる。そして、数平均分子量(Mn)が10,000～20,000程度まで分解されると、単純な加水分解の他、微生物によって作られた高分子分解酵素による2次分解が進行し、低分子量化合物単位にまで分解される。そして、分解生成物は、さまざまな微生物により、代謝・資化され、二酸化炭素、水、菌体成分などに変換されていくというものである。

【0019】

加水分解反応が起き、微生物によって分解され易い生分解性プラスチックとしては、

- (1) 脂肪族ヒドロキシカルボン酸系ポリエステル、
 - (2) 多価アルコール類と多塩基酸類との縮合反応物である脂肪族ポリエステル、
 - (3) ポリヒドロキシブチレート(PHB)等の微生物産生脂肪族ポリエステル、
 - (4) ポリカプロラクトン(PCL)系脂肪族ポリエステル、
- 等が挙げられ、本発明においては、生分解性プラスチックとして、上記のいずれをも、好

10

20

30

40

50

ましく用いることができる。

また、本発明においては、生分解性プラスチックとして、上記の脂肪族ポリエステルに限定されずに、生分解性プラスチック中の高分子鎖が加水分解反応によって切断するエステル結合やグリコシド結合、ペプチド結合などの化学結合を有するものであれば用いることができる。そのようなものとして、例えば、脂肪族ポリエステルの分子鎖骨格にカーボネート構造をランダムに導入した脂肪族ポリエステルのカーボネート共重合体や、脂肪族ポリエステルの分子鎖骨格に脂肪族ポリアミド単位を導入し、アミド結合を有する脂肪族ポリエステルとポリアミドの共重合体などが挙げられる。

【0020】

次に、生分解性プラスチックについて、さらに詳細に説明する。

10

(1) 脂肪族ヒドロキシカルボン酸系ポリエステル

脂肪族ヒドロキシカルボン酸系ポリエステルについては特に制限はない。好適な具体例としては、乳酸、グリコール酸、2-ヒドロキシイソ酪酸、3-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシプロピオン酸、3-ヒドロキシカルボン酸、4-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ吉草酸、5-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸等の重合体又はこれらの共重合体が挙げられる。また、これらの脂肪族ヒドロキシカルボン酸と、芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸、脂肪族ジオール、脂環族ジオール、芳香族ジオール等からなる共重合ポリエステル樹脂であってもよい。

これらの中で、ポリ乳酸、ポリカルボン酸等が好ましく、特にポリ乳酸に代表されるポリ乳酸(ポリラクチド)系脂肪族ポリエステルが好ましい。

20

【0021】

上記ポリ乳酸系脂肪族系ポリエステルは、通常、環状ジエステルであるラクチド及び対応するラクトン類の開環重合による方法、いわゆるラクチド法により、また、ラクチド法以外では、乳酸の通接脱水縮合法やホルマリンと炭酸ガスとの重縮合法により得ることができるものである。

【0022】

また、上記ポリ乳酸系脂肪族系ポリエステルを製造するための触媒としては、錫、アンチモン、亜鉛、チタン、鉄、アルミニウム化合物を例示することができ、中でも錫系触媒、アルミニウム系触媒が好ましく、オクチル酸錫、アルミニウムアセチルアセトナートが特に好適である。

30

【0023】

上記ポリ乳酸系脂肪族系ポリエステルの中でも、ポリL-乳酸が、加水分解されてL-乳酸になると共にその安全性も確認されているために好ましいが、本発明で使用するポリ乳酸系脂肪族系ポリエステルは、これに限定されることはない。

【0024】

(2) 多価アルコール類と多塩基酸類との縮合反応物である脂肪族ポリエステル

多価アルコール類と多塩基酸類との縮合反応物である脂肪族ポリエステルとしては、脂肪族系グリコール類と脂肪族多塩基酸(又はその無水物)とを、触媒の存在下に反応させることにより得られる脂肪族系グリコール/多塩基酸ポリエステル、あるいは、必要に応じ少量のカップリング剤を使用して反応させることにより得られる、高分子量の脂肪族系グリコール/多塩基酸ポリエステルの例示することができる。

40

【0025】

本発明で使用される脂肪族系グリコール/多塩基酸ポリエステルの製造するための脂肪族系グリコール類としては、例えばエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、デカメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール等を挙げることができ、エチレンオキsidを使用することもできる。なお、これらのグリコール類は、その2種以上を併用してもよい。

【0026】

上記脂肪族系グリコール類と反応して脂肪族系グリコール/多塩基酸ポリエステルの形成する脂肪族多塩基酸及びその酸無水物としては、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、

50

セバシン酸、ドデカン酸、無水コハク酸や無水アジピン酸等、一般的に市販されているものを使用することができる。なお、これら多塩基酸やその酸無水物は、その2種以上を併用してもよい。

【0027】

上記グリコール類及び多塩基酸は、脂肪族系のものであるが、少量の他成分、例えば芳香族系グリコール類及びテレフタル酸、無水トリメリット酸や無水ピロメリット酸等の芳香族系多塩基酸を併用することもできる。

【0028】

また、上記脂肪族系グリコール/多塩基酸ポリエステルを製造するための触媒としては、チタン、スズ、アンチモン、セリウム、亜鉛、コバルト、鉄、鉛、マンガン、アルミニウム、マグネシウム、ゲルマニウム等の金属の有機酸塩、アルコキサイドや酸化物を例示することができ、これらのうち、スズ系又はアルミニウム系の化合物が好適である。

10

【0029】

上記脂肪族系グリコール/多塩基酸ポリエステルを製造するには、当量の脂肪族系グリコール類及び脂肪族多塩基酸と触媒とを、必要であれば原料化合物に応じて適宜に選択した溶媒を使用し、加熱して反応させればよく、反応の進行程度を抑制することにより、重合度の低いプレポリマーを製造することができる。

【0030】

上記のような脂肪族系グリコール/多塩基酸ポリエステルの製造においては、さらに数平均分子量を高めるために、特に重合度の低いプレポリマーに対し、カップリング剤を使用することもでき、このカップリング剤としては、例えばジイソシアネート、オキサゾリン、ジエポキシ化合物、酸無水物等を挙げることができるが、特にジイソシアネートの使用が好適である。

20

【0031】

上記カップリング剤としてのジイソシアネートは、その種類に特に制限はないが、例えば、2,4-トリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネートと2,6-トリレンジイソシアネートの混合物、ジフェニルメタンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等を挙げることができ、特にヘキサメチレンジイソシアネートが、得られる脂肪族系グリコール/多塩基酸ポリエステルの色相や、前記プレポリマーへの配合時の反応性等の点から好ましい。

30

【0032】

上記カップリング剤の配合量は、例えば前記プレポリマー100質量部に対して0.1~5質量部程度、好ましくは0.5~3質量部であり、0.1質量部以上でカップリング反応が十分に進行し、5質量部以下であればゲル化を抑制することができる。

【0033】

また、上記脂肪族系グリコール/多塩基酸ポリエステルは、二重結合やウレタン結合、尿素結合等を介して、他の化合物により末端のヒドロキシル基を封止したものや、変性された脂肪族系グリコール/多塩基酸ポリエステルであってもよい。

40

【0034】

多価アルコール類と多塩基酸類との縮合反応物である脂肪族ポリエステルについて、具体的に市販されているものとしては、例えば、ポリブチレンサクシネート(PBS)やポリエチレンサクシネート(PES)等が挙げられる。

そのポリブチレンサクシネート(PBS)系脂肪族ポリエステルとしては、例えばブタンジオールとコハク酸からなるポリブチレンサクシネート(PBS)、又は分解性を加速させるためにアジピン酸を共重合させたアジペート共重合体(PBSA)、さらにテレフタル酸を共重合させたアジペート/テレフタレート共重合体が挙げられ、市販品としては、例えば、昭和高分子株式会社販売の「ピオノーレ」(商品名)、イーレ・ケミカル製の「エンポール」(商品名)、BASF製の「エコフレックス」(商品名)、デュポン社

50

製の「バイオマックス」(商品名)等がある。

また、ポリエチレンサクシネート(PES)も市販され、市販品としては、例えば、日本触媒株式会社販売の「ルナーレSE」(商品名)がある。

【0035】

(3) 微生物産生脂肪族系ポリエステル

ある種の微生物は、ポリエステルを菌体内に蓄積する。微生物産生ポリエステルは、生体由来の融点をもつ熱可塑性ポリマーである。また、このようなポリエステルは、自然界で微生物が菌体外に分泌する酵素により分解され、分解生成物が微生物によって資化されるため完全に消滅する。

このような微生物産生(脂肪族系)ポリエステルとしては、ポリヒドロキシブチレート(PHB)、ポリ(ヒドロキシ酪酸-ヒドロキシプロピオン酸)共重合体、ポリ(ヒドロキシ酪酸-ヒドロキシ吉草酸)共重合体などが挙げられる。

【0036】

(4) ポリカプロラクトン系脂肪族ポリエステル

脂肪族ポリエステル的一种であるポリカプロラクトンは、 ϵ -カプロラクトンの開環重合により得ることができ、水不溶性高分子でありながら、多くの微生物により分解される。

ポリカプロラクトンは、一般式 $H-[O(CH_2)_5CO]_n-H$ で表される脂肪族ポリエステルであり、このようなポリカプロラクトン系脂肪族ポリエステルの市販品としては、例えば、日本ユニカー株式会社販売の「トーン(商品名)」シリーズやダイセル化学工業(株)製の「プラクセル(商品名)」シリーズが挙げられる。

上記の各種生分解性プラスチックの中で、特に、天然物由来のプラスチックは、再生可能な有機性資源から製造されており、近年、地球温暖化の防止や循環型社会の形成、あるいは、カーボンニュートラルという観点からも、本発明における生分解性プラスチックとして好ましく用いられる。また、天然物由来の原料(脂肪族系グリコール/多塩基酸ポリエステルにおける多塩基酸など)を用いたものも同じ理由から本発明における生分解性プラスチックとして好ましい。

【0037】

2. カルボジイミド化合物

本発明において用いられる、カルボジイミド化合物[ポリカルボジイミド化合物を含む]としては、分子中に1個以上のカルボジイミド基を有するもので、一般的に良く知られた方法、例えば、触媒として有機リン系化合物又は有機金属化合物を用い、各種ポリイソシアネートを約70℃以上の温度で、無溶媒又は不活性溶媒中で、脱炭酸縮合反応に付することにより合成することができる。

【0038】

上記カルボジイミド化合物の中でモノカルボジイミド化合物としては、ジシクロヘキシルカルボジイミド、ジイソプロピルカルボジイミド、ジメチルカルボジイミド、ジイソブチルカルボジイミド、ジオクチルカルボジイミド、*t*-ブチルイソプロピルカルボジイミド、ジフェニルカルボジイミド、ジ-*t*-ブチルカルボジイミド、ジ-*n*-ナフチルカルボジイミド等を例示することができ、これらの中では、特に工業的に入手が容易であるという面から、ジシクロヘキシルカルボジイミド、あるいはジイソプロピルカルボジイミドが好適である。

【0039】

また、上記カルボジイミド化合物に含まれるポリカルボジイミド化合物としては、種々の方法で製造したものを使用することができるが、基本的には、従来のポリカルボジイミドの製造方法[例えば、米国特許第2941956号明細書、特公昭47-33279号公報、J. Org. Chem. 28, 2069-2075(1963)、Chemical Review 1981, Vol. 81 No. 4, p 619-621]により、製造されたものを用いることができる。

【0040】

10

20

30

40

50

ポリカルボジイミド化合物の製造における合成原料である有機ジイソシアネートとしては、例えば芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネートやこれらの混合物を挙げることができ、具体的には、1, 5 - ナフタレンジイソシアネート、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4' - ジフェニルジメチルメタンジイソシアネート、1, 3 - フェニレンジイソシアネート、1, 4 - フェニレンジイソシアネート、2, 4 - トリレンジイソシアネート、2, 6 - トリレンジイソシアネート、2, 4 - トリレンジイソシアネートと2, 6 - トリレンジイソシアネートの混合物、ヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン - 1, 4 - ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン - 4, 4' - ジイソシアネート、メチルシクロヘキサジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、2, 6 - ジイソプロピルフェニルイソシアネート、1, 3, 5 - トリイソプロピルベンゼン - 2, 4 - ジイソシアネート等を例示することができる。

10

中でも、ポリカルボジイミド化合物の重合度を制御し易く、カルボジイミド化合物、紫外線吸収剤、及び酸化防止剤の3種類を併用することによる生分解性プラスチックの分解速度制御の相乗効果を発揮し易いという観点から、脂肪族系（脂環族を含む）有機ジイソシアネートが好ましく、特にイソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン - 4, 4' - ジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネートまたはそれらの中の2種類の混合物がより好ましく用いられる。

【0041】

また、上記ポリカルボジイミド化合物の場合は、重合反応を冷却等により、途中で停止させ適切な重合度に制御することができる。この場合、末端はイソシアネート基となる。さらに、適切な重合度に制御するには、モノイソシアネート化合物等の、ポリカルボジイミド化合物の末端イソシアネート基と反応する化合物を用いて、残存する末端イソシアネート基の全て、または、一部を封止する方法もある。重合度を制御することにより、生分解性プラスチックとの相溶性向上や保存安定性を高めたりすることなどができ、品質向上の点で好ましい。

20

【0042】

このようなポリカルボジイミド化合物の末端を封止してその重合度を制御するためのモノイソシアネート化合物としては、例えば、フェニルイソシアネート、トリルイソシアネート、ジメチルフェニルイソシアネート、シクロヘキシルイソシアネート、ブチルイソシアネート、ナフチルイソシアネート等を例示することができる。

30

【0043】

また、ポリカルボジイミド化合物の末端を封止してその重合度を制御する末端封止剤としては、上記モノイソシアネート化合物に限定されることはなく、イソシアネート基と反応し得る活性水素化合物、例えば、(i)脂肪族、芳香族又は脂環族化合物であって - OH基を有する、メタノール、エタノール、フェノール、シクロヘキサノール、N - メチルエタノールアミン、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリプロピレングリコールモノメチルエーテル；(ii) = NH基を有するジエチルアミン、ジシクロヘキシルアミン；(iii) - NH₂基を有するブチルアミン、シクロヘキシルアミン；(iv) - COOH基を有するコハク酸、安息香酸、シクロヘキサン酸；(v) - SH基を持つエチルメルカプタン、アリルメルカプタン、チオフェノール；(vi)エポキシ基を有する化合物；(vii)無水酢酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸のような酸無水物等を例示することができる。

40

【0044】

上記有機ジイソシアネートの脱炭酸縮合反応は、適当なカルボジイミド化触媒の存在下で行うものであり、使用し得るカルボジイミド化触媒としては、有機リン系化合物、有機金属化合物〔一般式M - (OR)_n〔Mは、チタン(Ti)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、バナジウム(V)、タングステン(W)、ハフニウム(Hf)、ジルコニウム(Zr)、鉛(Pb)、マンガン(Mn)、ニッケル(Ni)、カルシウム(Ca)やバリウム(Ba)等を、Rは、炭素数1~20までのアルキル基又はアリアル基を、nは

50

Mの価数を示す]で表されるもの]が好適であり、特に活性の面から、有機リン系化合物ではフォスフォレンオキシド類が、また、有機金属化合物ではチタン、ハフニウム、ジルコニウムのアルコキシド類が好ましい。

【0045】

上記フォスフォレンオキシド類としては、具体的には、3-メチル-1-フェニル-2-フォスフォレン-1-オキシド、3-メチル-1-エチル-2-フォスフォレン-1-オキシド、1,3-ジメチル-2-フォスフォレン-1-オキシド、1-フェニル-2-フォスフォレン-1-オキシド、1-エチル-2-フォスフォレン-1-オキシド、1-メチル-2-フォスフォレン-1-オキシド又はこれらの二重結合異性体を例示することができ、中でも工業的に入手の容易な3-メチル-1-フェニル-2-フォスフォレン-1-オキシドが特に好ましい。

10

【0046】

本発明の生分解性プラスチック組成物において、カルボジイミド化合物の機能は、添加後初期の段階では、加水分解を促進させると考えられる生分解性プラスチック内に残存する水酸基やカルボキシル基と反応して加水分解を抑制し、その後は、加水分解反応によって切断された生分解性プラスチックの結合に付加して、再結合させるものとして働くものである。

そのための、カルボジイミド化合物としては、上記のような機能を有する分子中に1個以上のカルボジイミド基を有するカルボジイミド化合物であれば、特に限定されないが、耐候性、色相、安全性・安定性、相溶性の点から4,4'-ジシクロヘキシルメタンカルボジイミド等の、分子中に2個以上のカルボジイミド基を有する脂肪族系(脂環族を含む)ポリカルボジイミド化合物が好ましい。また、重合度は2~20が好ましく、5~20がより好ましい。重合度が2以上であると耐熱性の点で好ましく、重合度が20以下であると相溶性の点で好ましい。

20

【0047】

カルボジイミド化合物の配合量は、生分解性プラスチックの100質量部に対して、0.1~10質量部が好ましく、0.1~7質量部がさらに好ましい。配合量を0.1質量部以上とすることにより、生分解性プラスチックの分解速度制御または制御効果を維持することができ、10質量部以下とすることにより、コストが増大するのを防止しうるとともに、透明性を必要とする用途では、透明性が悪化するのを防止することができる。

30

【0048】

3. 紫外線吸収剤

本発明の生分解性プラスチック組成物においては、カルボジイミド化合物および後記する酸化防止剤とともに紫外線吸収剤が必須成分として配合される。紫外線吸収剤は、好ましくはベンゾトリアゾール系化合物、トリアジン系化合物又はヒドロキシルアミン系化合物から選ばれる少なくとも一種の紫外線吸収剤である。

この紫外線吸収剤は、生分解性プラスチック組成物においてカルボジイミド化合物、および酸化防止剤と併用することにより、生分解性プラスチックの加水分解を防止し、加水分解速度の遅延に顕著な効果を発揮させる。

【0049】

(1) ベンゾトリアゾール系化合物

本発明の生分解性プラスチック組成物において、紫外線吸収剤の一つとして好ましく用いられるベンゾトリアゾール系化合物としては、通常、有機系紫外線吸収剤として用いられているものや、ペプチド縮合反応の際に用いられるものなどが挙げられ、単にベンゾトリアゾールやその誘導体であってもよい。

【0050】

紫外線吸収剤として用いられているベンゾトリアゾール系化合物としては、通常、紫外線吸収剤として用いられているものならば特に制限なく、例えば、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5

40

50

’ - メチルフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 2 - ヒドロキシフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - [2’ - ヒドロキシ - 3’, 5’ - ビス(, - ジメチルベンジル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2 - (2’ - ヒドロキシ - 3’, 5’ - ジ - t - ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - 2’ - メチレンビス[4 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル) - 6 - [(2H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル)フェノール]]等を挙げることができる。

具体的には、例えば、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製の「チヌビン(T I N U V I N) 234」、「チヌビン320」、「チヌビン326」、「チヌビン327」、「チヌビン328」、「チヌビンP」や、住友化学株式会社製の「Sumisorb340」、旭電化工業株式会社製の「アデカスタブLA-31」などが挙げられる。これらの中
10

【0051】

また、ペプチド縮合反応の際に用いられるベンゾトリアゾール系化合物としては、N - ヒドロキシベンゾトリアゾール(又は1 - ヒドロキシベンゾトリアゾール)や、その誘導体などが挙げられる。

【0052】

(2) トリアジン系化合物

本発明において、紫外線吸収剤の一つとして用いられるトリアジン系化合物としては、通常、有機系紫外線吸収剤として用いられているものや、分子中に少なくとも一つのアミノ基を有するトリアジン誘導体などが挙げられる。
20

【0053】

紫外線吸収剤として用いられているトリアジン系化合物としては、通常紫外線吸収剤として用いられているものならば特に制限なく、例えば、2 - (4, 6 - ジフェニル - 1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イル) - 5 - [(ヘキシル)オキシ]フェノール、2 - [4, 6 - ビス(2, 4 - ジメチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イル] - 5 - [(オクチル)オキシ]フェノールなどを挙げることができ、具体的には、例えば、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製の「チヌビン(T I N U V I N) 1577」や、サイテック・インダストリー社製の「Cyasorb(サイアソープ) UV - 1164」などが挙げられる。
30

【0054】

また、分子中に少なくとも一つのアミノ基を有するトリアジン誘導体としては、例えば、2, 4, 6 - トリアミノ - 1, 3, 5 - トリアジン(又はメラミン)、2, 4 - ジアミノ - 6 - フェニル - 1, 3, 5 - トリアジン(又はベンゾグアナミン)、2, 4 - ジアミノ - 6 - メチル - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - (2 - (ドデカシルアミノ)エチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - (o - メトキシフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、4, 6 - ジアミノ - 1, 2 - ジヒドロ - 2, 2 - ジメチル - 1 - (2, 6 - キシリル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - (2 - メトキシエチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - アミノ - 4 - エチル - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - アミノ - 4 - フェニル - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - アミノ - 4 - エチル - 6 - メチル - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - アミノ - 4 - エチル - 6 - フェニル - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - アミノ - 4 - メチル - 6 - フェニル - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ビス - (n - オクチルチオ) - 6 - (4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - t - ブチルアニリノ) - 1, 3, 5 - トリアジンなどが例示される。具体的には、例えば、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製の「IRGANOX565」、「CHIMASSORB119FL」などが挙げられる。本発明で使用するトリアジン誘導体は、これらに限定されるものではなく、分子中に少なくとも一つのアミノ基を有するトリアジン誘導体であれば、いずれも使用することができる。
40

【0055】

(3) ヒドロキシルアミン系化合物

10

20

30

40

50

本発明において、紫外線吸収剤の一つとして用いられるヒドロキシルアミン系化合物としては、ペプチド縮合反応の際に用いられるものなどが挙げられ、例えば、N-ヒドロキシベンゾトリアゾール(1-ヒドロキシベンゾトリアゾール)、N-ヒドロキシスクシンイミド、それらの誘導体などが挙げられる。尚、N-ヒドロキシベンゾトリアゾールは、前記のベンゾトリアゾール系化合物にも例示しているものである。

【0056】

本発明の生分解性プラスチック組成物において、紫外線吸収剤は、カルボジイミド化合物、及び酸化防止剤と併用して、耐加水分解性と耐候性への改善効果、特に、耐加水分解性に対して相乗効果を得ることができる量で使用される。

そのため紫外線吸収剤の配合量は、生分解性プラスチック100質量部に対して、0.01~5質量部が好ましく、0.05~3質量部がさらに好ましく、0.1~1質量部が特に好ましい。配合量を0.01質量部以上とすることにより、生分解性プラスチック組成物の分解速度調節や制御可能の効果が発揮され、また、カルボジイミド化合物との相乗効果が得られる。

一方、10質量部以下とすることにより、生分解性プラスチックの分解性を損なうのを防止するとともに、コストアップするのを防ぐ。

紫外線吸収剤は、分子量が400以上のものが好ましい。紫外線吸収剤の分子量を400以上とすることにより、それらが成形時に飛散や揮散したり、成形品の使用時にブリードするのを防止することができる。紫外線吸収剤の分子量は、さらに好ましくは、500以上である。

紫外線吸収剤の飛散や揮散の防止、ブリードを抑制する方法としては、例えば、カルボジイミド化合物を紫外線吸収剤と反応させ同紫外線吸収剤を高分子量化する方法を好ましく採用することができる。この方法によると耐光性や耐候性に優れる生分解性プラスチック組成物及びその成形品を得ることができる。

【0057】

4. 酸化防止剤

本発明の生分解性プラスチック組成物においては、酸化防止剤もカルボジイミド化合物や紫外線吸収剤とともに必須成分として用いられる。酸化防止剤は、好ましくはヒンダードフェノール系酸化防止剤、フォスファイト系酸化防止剤から選ばれる少なくとも一種の酸化防止剤である。

この酸化防止剤は、生分解性プラスチックに、カルボジイミド化合物や紫外線吸収剤とともに添加することにより、組成物または成形物の耐加水分解性が向上し、透明性が保持されるという顕著な効果を発揮するものである。

【0058】

(1) ヒンダードフェノール系酸化防止剤

ヒンダードフェノール系酸化防止剤は、高分子量のものが、飛散や揮散したり、接触する物質に抽出されたりする現象を防ぐことができるので好ましい。特に、食品などと接触するプラスチックからの酸化防止剤の食品中への移行を防ぐことができる。本発明においては、分子量が400以上のものが好ましく用いられ、さらに好ましくは、分子量が500以上のものである。また、高分子量のものを選択することにより、長期間にわたって生分解性プラスチックの生分解性を制御することができる。

【0059】

このような分子量が400以上のヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、例えば、4,4'-メチレン-ビス-(2,6-ジ-t-ブチルフェノール)(MW=420)や、オクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート(MW=531)(チバススペシャルティケミカル社販売の商品名イルガノックス1076)、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート](MW=1178)(チバススペシャルティケミカル社販売の商品名イルガノックス1010)、3,9-ビス[2-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]-1,1-ジメチル

10

20

30

40

50

エチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン(MW=741)(住友化学社販売の商品名スミライザーGA-80)などが挙げられる。

酸化防止剤、特にヒンダードフェノール系酸化防止剤の飛散や揮散の防止、ブリードを抑制する方法としては、例えば、カルボジイミド化合物をヒンダードフェノール系酸化防止剤と反応させ同ヒンダードフェノール系酸化防止剤を高分子量化する方法を好ましく採用することができる。この方法によると耐光性や耐候性に優れた生分解性プラスチック組成物及びその成形品を得ることができる。

【0060】

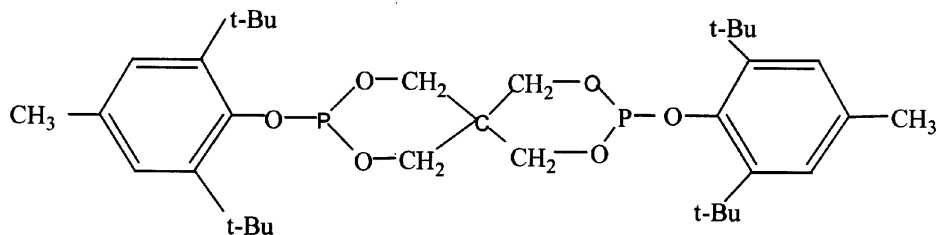
(2) フォスファイト系(リン系)酸化防止剤

フォスファイト系酸化防止剤は、例えば、トリス-(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスファイト(チバスペシャルティケミカル社販売の商品名イルガフォス168、旭電化工業社販売の商品名アデカスタブ2112等)やビス-(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジフォスファイト(チバスペシャルティケミカル社販売の商品名イルガフォス126、旭電化工業社販売の商品名アデカスタブPEP-24G等)、ビス-(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジフォスファイト(旭電化工業社販売の商品名アデカスタブPEP-36)、ジステアリル-ペンタエリスリトール-ジフォスファイト(旭電化工業社販売の商品名アデカスタブPEP-8、城北化学社販売の商品名JPP-2000等)、[ビス(2,4-ジ-*t*-ブチル-5-メチルフェノキシ)ホスフィノ]ピフェニル(大崎工業株式会社販売のGSY-P101)、N,N-bis[2-[[2,4,8,10-テトラキス(1,1ジメチルエチル)ジベンゾ[d,f][1,3,2]ジオキサフォスフェピン-6-yl]oxy]-エチル]エタンアミン(チバスペシャルティケミカル社販売の商品名イルガフォス12)などが挙げられるが、耐加水分解性向上の点でペンタエリスリトール構造を有するものが好ましく、ペンタエリスリトール構造に加えて、さらに*t*-ブチル基を有する芳香族炭化水素基を有するものが特に好ましい。

フォスファイト系酸化防止剤の特に好ましいものの例として、ビス-(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジフォスファイト(旭電化工業社販売の商品名アデカスタブPEP-36)の化学構造式を次に示す。

【0061】

【化1】



【0062】

本発明の生分解性プラスチック組成物において、酸化防止剤は、カルボジイミド化合物及び紫外線吸収剤と併用することにより、耐加水分解性の向上がみられる量で使用され、さらに、透明性を保持することができる量で使用されることが好ましい。そのため、酸化防止剤の総配合量は、生分解性プラスチック100質量部に対して、0.01~3質量部が好ましく、0.1~2質量部が特に好ましい。配合量を0.01質量部以上とすることにより、生分解性プラスチック組成物や成形品の透明性が保持され、一方、3質量部以下とすることにより、食品などと接触するプラスチックから酸化防止剤が食品中への移行するのを防止し、さらに透明性が悪化するのを防止することができる。また、酸化防止剤として、ヒンダードフェノール系とフォスファイト系との混合系を使用する場合は、フェノール：フォスファイトの質量比は、5：1~1：5の範囲とすることが好ましい。

【0063】

なお、酸化防止剤としては、上記ヒンダードフェノール系やフォスファイト系以外の酸

化防止剤、例えば、ジフェニルアミンやフェニル ナフチルアミンなどの芳香族アミン系や、硫黄系の酸化防止剤なども挙げることができる。さらに、本発明の効果を損なわない範囲で、例えば、上記ヒンダードフェノール系やフォスファイト系酸化防止剤に加えて、少量の芳香族アミン系酸化防止剤などを併用することもできる。但し、これら芳香族アミン系酸化防止剤などを配合すると、特に透明性が悪くなるため、注意を要する。

【0064】

本発明において、上記カルボジイミド化合物、紫外線吸収剤、及び酸化防止剤の生分解性プラスチックへの配合は、例えば、カルボジイミド化合物、紫外線吸収剤、及び酸化防止剤を有機溶剤に溶解した後に当該有機溶剤を留去することにより行うことができ、この場合の有機溶剤としては、生分解性プラスチックを溶解し、さらには、非重合性で活性水素を持たない有機溶剤を使用することが望ましく、具体的にはクロロホルムやテトラヒドロフラン（THF）を例示することができる。

10

【0065】

また、上記カルボジイミド化合物、紫外線吸収剤、及び酸化防止剤の生分解性プラスチックへの配合方法は、押出機による熔融混練りによる方法や、生分解性プラスチックの合成終了後にカルボジイミド化合物、紫外線吸収剤、及び酸化防止剤を配合する方法を使用することもできる。

押出機による熔融混練り法の場合、混合の方法は適宜決めればよく、例えば次の混合方法を例示することができる。

(イ) 生分解性プラスチックにカルボジイミド化合物、紫外線吸収剤、及び酸化防止剤を混合する。

20

(ロ) カルボジイミド化合物、紫外線吸収剤、及び酸化防止剤を混ぜ合わせた後、生分解性プラスチックに混合する。

(ハ) カルボジイミド化合物の合成時に、酸化防止剤を混合してカルボジイミド組成物を作成し、該カルボジイミド組成物と紫外線吸収剤、及び生分解性プラスチックを混合する。

(ニ) カルボジイミド化合物の合成時に、紫外線吸収剤及び酸化防止剤を混合してカルボジイミド組成物を作製し、該カルボジイミド組成物と生分解性プラスチックを混合する。

【0066】

特に(ハ)又は(ニ)の方法を用いると、カルボジイミド化合物の合成時の着色を抑え、また、エステル基を有する樹脂または分解プラスチックに添加する時のカルボジイミド化合物の着色を抑えることができる。

30

そのため、酸化防止剤の総配合量は、カルボジイミド化合物100質量部に対して、0.01~20質量部が好ましく、0.1~10質量部が特に好ましい。

酸化防止剤の配合量が0.01質量部以上であると、カルボジイミド化合物合成時の着色防止、及びエステル基を有する樹脂または生分解性プラスチックへの添加時の着色防止効果が発揮される。一方、20質量部以下であれば、カルボジイミド化合物合成時の反応速度を低下させたり、カルボジイミド化合物に相溶し難くなる問題を回避することができる。

【0067】

40

なお、本発明の生分解性プラスチック組成物または成形品においては、配合するカルボジイミド化合物、紫外線吸収剤、及び酸化防止剤の種類及び配合量により、分解速度を任意に制御させることができるので、目的とする製品に応じ、配合するカルボジイミド化合物の種類及び配合量を決定すればよい。

【0068】

5. その他の添加剤等

本発明の生分解性プラスチック組成物には、前記成分、カルボジイミド化合物、紫外線吸収剤、及び酸化防止剤に加えて、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて、補強材を併用することができる。補強材の例としては、クレイ、層状ケイ酸塩、タルク、マイカ、無機や有機フィラー、ケナフ、パルプ等を挙げることができる。

50

また、その他に熱安定剤、難燃剤、滑剤、ワックス類、顔料、染料、着色剤、結晶化促進剤、酸化チタン、デンプンのような分解性を有する有機物等も、同様に併用することができる。

【実施例】

【0069】

以下、本発明を実施例および比較例によりさらに詳細に説明する。なお、実施例中の物性は、次の方法で測定したものである。

【0070】

[耐加水分解性]

供試試料の試験片について、80、95%の恒温恒湿機中に、一定時間(200時間)放置した後の引張り強度を、放置前の引張り強度に対する割合(%)として算出した。耐加水分解性は、引張り強度の割合(%)が高い方が耐加水分解性に優れている。

【0071】

[黄色度]

各実施例および各比較例で作製された試験片について、JIS K7105の反射法に準じて黄色度YIを求めた。

測色色差計として、日本電色工業(株)製のNF333を用いた。

【0072】

実施例、比較例の前に、先ず、カルボジイミド化合物又はカルボジイミド組成物を合成した。

【0073】

<合成例1>

攪拌モーター、窒素ガスバブリング管および冷却管を付けたフラスコに4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート576.4gとシクロヘキシルイソシアネート50gを加え、100で1時間攪拌し、その後カルボジイミド化触媒(3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド)2.9gを加え、窒素ガスバブリングを行ないながら、185で30時間反応させ、4,4'-ジシクロヘキシルメタンカルボジイミドの末端にウレア結合を有するカルボジイミド(重合度=10)を得た。

【0074】

<合成例2>

攪拌モーター、窒素ガスバブリング管および冷却管を付けたフラスコに4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート576.4gと3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド2.9gを加え、窒素ガスバブリングを行ないながら、185で24時間カルボジイミド化反応を行なった。得られたカルボジイミドのNCO基含有量は、2.4質量%であった。

【0075】

<合成例3>

攪拌モーター、窒素ガスバブリング管および冷却管を付けたフラスコに4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート576.4gとシクロヘキシルアミン39.6gを加え、100で1時間攪拌し、その後カルボジイミド化触媒(3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド)2.9gと2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4,6-ビス(1-メチル-1-フェニルエチル)フェノール60gとビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-フォスファイト30gを加え、窒素ガスバブリングを行ないながら、185で30時間反応させ、4,4'-ジシクロヘキシルメタンカルボジイミドの末端にウレア結合を有するカルボジイミド(重合度=10)を得た。

【0076】

<合成例4>

攪拌モーター、窒素ガスバブリング管および冷却管を付けたフラスコに4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート576.4gとシクロヘキシルアミン39.6gを

10

20

30

40

50

加え、100 で1時間攪拌し、その後カルボジイミド化触媒(3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド)2.9gと2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4,6-ビス(1-メチル-1-フェニルエチル)フェノール100gとペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]50gを加え、窒素ガスバブリングを行ないながら、185 で30時間反応させ、4,4'-ジシクロヘキシルメタンカルボジイミドの末端にウレア結合を有するカルボジイミド(重合度=10)を得た。

【0077】

<合成例5>

攪拌モーター、窒素ガスバブリング管および冷却管を付けたフラスコに4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート576.4gとシクロヘキシルアミン39.6gを加え、100 で1時間攪拌し、その後カルボジイミド化触媒(3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド)2.9gと2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4,6-ビス(1-メチル-1-フェニルエチル)フェノール80gとペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]30gとビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-フォスファイト30gを加え、窒素ガスバブリングを行ないながら、185 で30時間反応させ、4,4'-ジシクロヘキシルメタンカルボジイミドの末端にウレア結合を有するカルボジイミド(重合度=10)を得た。

【0078】

[実施例1~7]

実施例1~7は、生分解性プラスチックとして、ポリ乳酸[三井化学株式会社製"レイシアH-400"]を用い、表1の配合比率となるように各合成例で得られたカルボジイミド化合物(実施例1~5)および芳香族カルボジイミド化合物(実施例6)、紫外線吸収剤、及び酸化防止剤をドライブレンドした後、二軸押出機(東洋精機社製、ラボプラストミル「2D25S」)により200 で混練し、Tダイを用いて厚さ200μmのフィルムを作製した。これらのフィルムよりJIS4号ダンベル型試験片を打抜き、物性を測定した。配合組成と測定結果を表1に示す。なお、スタバクゾールPは住友バイエルウレタン社製の芳香族カルボジイミド化合物である。

【0079】

[比較例1]

紫外線吸収剤及び酸化防止剤を配合しない以外は、実施例1と同じ操作を行い、フィルムおよび試験片を作製し、物性を測定した。配合組成と測定結果を表1に示す。

【0080】

[比較例2]

紫外線吸収剤を配合しない以外は、実施例1と同じ操作を行い、フィルムおよび試験片を作製し、物性を測定した。配合組成と測定結果を表1に示す。

【0081】

[比較例3]

酸化防止剤を配合せず、紫外線吸収剤の配合量を0.5質量部から0.3質量部に変更した以外は、実施例1と同じ操作を行い、フィルムおよび試験片を作製し、物性を測定した。配合組成と測定結果を表1に示す。

【0082】

[比較例4]

紫外線吸収剤を配合せず、リン系酸化防止剤0.1質量部の代わりにフェノール系酸化防止剤を0.05質量部配合した以外は、実施例1と同じ操作を行い、フィルムおよび試験片を作製し、物性を測定した。配合組成と測定結果を表1に示す。

【0083】

[比較例5]

紫外線吸収剤を使用せず、酸化防止剤としてリン系酸化防止剤0.05質量部とフェノ

10

20

30

40

50

ール系酸化防止剤を0.05質量部配合した以外は実施例1と同じ操作を行い、フィルムおよび試験片を作製し、物性を測定した。配合組成と測定結果を表1に示す。

表1における各成分の配合量はいずれも質量部である。

【0084】

[比較例6]

カルボジイミド化合物の配合量を5質量部から10質量部に変更した以外は比較例1と同じ操作を行い、フィルムおよび試験片を作製し、物性を測定した。配合組成と測定結果を表1に示す。

【0085】

[比較例7]

カルボジイミド化合物の配合量を5質量部から10質量部に変更し、リン系酸化防止剤をフェノール系酸化防止剤に変更した以外は比較例2と同じ操作を行い、フィルムおよび試験片を作製し、物性を測定した。配合組成と測定結果を表1に示す。

【0086】

[比較例8]

カルボジイミド化合物の配合量を5質量部から10質量部に変更し、リン系酸化防止剤の配合量を0.3質量部に変更した以外は比較例2と同じ操作を行い、フィルムおよび試験片を作製し、物性を測定した。配合組成と測定結果を表1に示す。

【0087】

[実施例8]

生分解性プラスチックとして、ポリ(ブチレンアジペート-テレフタレート)[BASFジャパン株式会社製"エコフレックス"]を用い、表2の配合比率となるようにカルボジイミド化合物、紫外線吸収剤、及び酸化防止剤をドライブレンドした後、二軸押し出し機により混練し、Tダイにより厚さ200 μ mのフィルムを作製した。これらのフィルムよりJIS4号ダンベル型試験片を打抜き、物性を測定した。配合組成と測定結果を表2に示す。

【0088】

[実施例9]

生分解性プラスチックとして、ポリ(ブチレンアジペート-テレフタレート)[BASFジャパン株式会社製"エコフレックス"]及びポリ乳酸[三井化学株式会社製"レイシアH-400"]をそれぞれ50質量部用い、表2の配合比率となるようにカルボジイミド化合物、紫外線吸収剤、及び酸化防止剤をドライブレンドした後、二軸押し出し機により混練し、Tダイにより厚さ200 μ mのフィルムを作製した。これらのフィルムよりJIS4号ダンベル試験片を打抜き、物性を測定した。配合組成と測定結果を表2に示す。

【0089】

[比較例9]

紫外線吸収剤及び酸化防止剤を配合しない以外は、実施例8と同じ操作を行い、フィルムおよび試験片を作製し、物性を測定した。配合組成と測定結果を表2に示す。

【0090】

[比較例10]

酸化防止剤を配合しない以外は、実施例8と同じ操作を行い、フィルムおよび試験片を作製し、物性を測定した。配合組成と測定結果を表2に示す。

【0091】

[比較例11]

酸化防止剤を配合しない以外は、実施例9と同じ操作を行い、フィルムおよび試験片を作製し、物性を測定した。配合組成と測定結果を表2に示す。

【0092】

10

20

30

40

【表 1】

表1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
生分解性プラスチック (ポリ乳酸-ε-カプロラクチン)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
合成例 1 のカポジイミド化合物	5	—	—	—	—	—	—	5	5	5	5	5	10	10	10
合成例 2 のカポジイミド化合物	—	5	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
合成例 3 のカポジイミド組成物	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
合成例 4 のカポジイミド組成物	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
合成例 5 のカポジイミド組成物	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
芳香族カルボジイミド (「スタバグザ-PP」)	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—
2-[2'-ヒドロキシ-3', 5'-ビス (α, α-ジメチルベンジル)フェニル]ベン ジリアゾール (紫外線吸収剤—ベンゾトリアゾール 系)	0.5	0.5	0.5	—	—	—	0.5	—	—	0.3	—	—	—	—	—
ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェ ニル)ペンタエリスリトールジホスファイト (酸化防止剤—リン系)	0.1	—	0.1	—	—	—	0.1	—	0.1	—	—	0.05	—	—	0.3
ペンタエリスリトールトリアキス[3-(3,5-ジ-tert- ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート] (酸化防止剤—ヒンダードフェノール系)	—	0.2	0.1	—	—	—	0.1	—	—	—	0.05	0.05	—	0.1	—
耐加水分解性[強度割合 (%)]	93.4	90.7	91.7	94	91.5	90.9	85.2	56	71	73	72	71	59.7	74.2	75.2
黄色度 (YI)	17.5	18.3	17.2	14.5	15.5	14.3	21.5	—	—	—	—	—	—	—	—

【 0 0 9 3 】

10

20

30

40

【表 2】

表2

	実施例8	実施例9	比較例9	比較例10	比較例11
生分解性プラスチック ("エコフレックス")	100	50	100	100	50
生分解性プラスチック (ポリ乳酸-"レイシア")	—	50	—	—	50
合成例1のカルボジイミド	3	3	3	3	3
2,2'-メチレンビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルフェニル)-6-[(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェニル]] (紫外線吸収剤-ベンゾトリアゾール系)	0.3	0.3	—	0.3	0.3
トリス-(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスファイト (酸化防止剤-リン系)	—	0.1	—	—	—
3,9-ビス[2-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5・5]ウンデカン (酸化防止剤-ヒンダードフェニル系)	0.1	—	—	—	—
耐加水分解性 [引っ張り強度の割合 (%)]	89.5	88.2	65	74.0	70.0

10

20

【産業上の利用可能性】

【0094】

本発明によれば、10年程度またはそれ以上機能が保持される生分解性プラスチック組成物およびそれから成形された成形品が提供され、それを耐久消費材に利用することができる。

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 8 K 5/524 (2006.01)		C 0 8 K 5/524
C 0 8 K 5/3467 (2006.01)		C 0 8 K 5/3467
C 0 8 K 5/17 (2006.01)		C 0 8 K 5/17
C 0 8 L 101/16 (2006.01)		C 0 8 L 101/16

(56)参考文献 特開2004 - 155993 (JP, A)
 特開2005 - 053870 (JP, A)
 特開2003 - 313436 (JP, A)
 特開2005 - 082642 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 L 1 0 1 / 0 0	-	1 0 1 / 1 6
C 0 8 L 6 7 / 0 0	-	6 7 / 0 4
C 0 8 K 5 / 1 3 4		
C 0 8 K 5 / 1 7	-	5 / 1 9
C 0 8 K 5 / 2 9		
C 0 8 K 5 / 3 4 6 7	-	5 / 3 4 9 2
C 0 8 K 5 / 5 2 4		