

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：93102501

※ 申請日期：93.2.4

※IPC 分類：

C08L 67/00
C08K 5/00

一、發明名稱：(中文/日文)

樹脂組合物及樹脂成形體之製造方法

樹脂組成物及び樹脂成型体の製造方法

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日商新力股份有限公司

SONY CORPORATION

代表人：(中文/英文)

安藤 國威

ANDO, KUNITAKE

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本東京都品川區北品川六丁目七番35號

7-35, KITASHINAGAWA 6-CHOME, SHINAGAWA-KU, TOKYO,
JAPAN

國 籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1.佐藤 則孝

SATO, NORITAKA

2.野口 勉

NOGUCHI, TSUTOMU

3.森 浩之

MORI, HIROYUKI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

1.2.3.均日本東京都品川區北品川六丁目七番35號

7-35, KITASHINAGAWA 6-CHOME, SHINAGAWA-KU, TOKYO,
JAPAN

國 籍：(中文/英文)

1.2.3.均日本 JAPAN

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2003年02月04日；特願2003-027590
2. 日本；2003年03月25日；特願2003-083807
3. 日本；2003年09月01日；特願2003-308385

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

- 1.
- 2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種至少含有可採結晶構造之聚酯的樹脂組合物及使用此樹脂組合物之精製物的製造方法。

本申請案係以在日本國2003年2月4日所申請之日本特許申請案2003-27590、2003年3月25日所申請之日本特許申請案2003-83807、2003年9月1日所申請之日本特許申請案2003-308385為基礎而主張優先權者，此申請案係參照，被本申請案援用。

【先前技術】

以往，在自然環境中進行分解之生物分解性樹脂及使用其樹脂之成形品乃備受注目。

生物分解性樹脂係可從玉米等之天然資源來製造，故相對於以石油或煤等之石化燃料作為材料的合成樹脂，無須擔心資源枯竭，進一步因會被自然界分解，可解決廢棄物處理場不足的問題。尤其，生物分解性樹脂係以天然資源作為材料，具有所謂被自然界分解之性質，故可抑制成為地球溫暖化原因之CO₂氣體的產生量等優點。

在生物分解性樹脂之中，脂肪族聚酯尤其聚乳酸係一般熔點高達170~180℃，以聚乳酸所製作之成形品係通常具有所謂透明性之性質，依用途而始被實用化。此生物分解性樹脂係附著於土壤被覆用之薄膜、植栽盆、釣魚線、魚網等之農林水產用資料、保水片、植物網等之土木工程資材、包製容器領域、尤其土、食品等而被用於很難回收之包

製、容器、日用雜貨品、衛生用品、遊戲用品等之用後即棄製品的領域，但就環境保護觀點，研究進一步用途之擴大。例如，被研究適用於電視影像機或音響裝置、進而個人電腦等之電子機器的框體或外框等之構造物等。

又，電子機器之框體或構造物係考慮驅動時之發熱，而要求至約80℃左右的耐熱性。

一般以聚乳酸所製作之成形品，因缺乏耐熱性、玻璃轉移溫度(Tg)為60℃前後，例如如圖1所示般，若超過玻璃轉移溫度，成形品之粘彈性率會降低，完全變形等之問題點仍存在。因此，為使用必須有耐熱性之用途，遂進行各種研究。又，此處所謂耐熱性係意指80℃左右之粘彈性率高達200 MPa左右。

為提高含聚乳酸之生物分解性聚酯之耐熱性，例如研究無機填充劑之添加。無機填充劑係研究具有耐熱性之滑石或雲母等。此係謂如在混凝土中置入鋼筋者，故於樹脂中添加具有耐熱性之硬無機填充劑，可改善機械特性且變硬作為目的。但僅添加無機填充劑係不充分。

生物分解性樹脂之代表例所舉出的聚乳酸係可採結晶構造之高分子。一般，聚乳酸以超過其聚乳酸之熔點的溫度進行加熱熔融，充填於其玻璃轉移溫度(Tg)以下之溫度的模具而硬化，俾得到所希望形狀之成形品。如此所得到之成形品係大部的聚乳酸為非晶質狀態，易變形，因此，成形後以超過Tg之溫度熱處理生物分解性樹脂，以使聚乳酸結晶化，改善成形品之耐熱性已被研究。藉如此之熱處理

而聚乳酸之成形品的機械特性係不實施圖1中A所示之熱處理，比較成形品，如圖1中B所示般被改善，但於熱處理需要數小時左右的長時間，無法進行效率佳之成形。又，藉由提高熱處理溫度，可以短時間使聚乳酸之結晶化飽和終了，但於熱處理時有成形體會變形等之問題。因此，為防止如此之成形體變形，以略超出聚乳酸之 T_g 的溫度，例如 $T_g+10^{\circ}\text{C}$ 左右的溫度進行熱處理，於結晶化之熱處理很耗時間。因此，要求一種在工業生產過程中可迅速且大量地製造耐熱性優之生物分解性樹脂的成形品。

若以一般之方法使聚乳酸結晶化，結晶大小從微米至次微米級左右，聚乳酸之結晶本身成為光散射之原因而白濁，失去透明性。為解決此等之課題，亦即為促進結晶化，研究所謂核劑之添加。

為促進如此之生物分解性聚酯的結晶化，本發明人等研究一種獲得以聚乳酸為代表之結晶構造的聚酯之結晶化被促進之樹脂組合物。此種樹脂組合物，本發明人等提出如記載於特願2002-038549、特願2002-134253、特願2002-263279、特願2002-263283、特願2003-027590之各說明書中。

此處，所謂用以促進生物分解性聚酯之結晶化所使用的核劑，係成為結晶性高分子之一次結晶核，促進結晶性高分子之結晶成長者。廣義地有時變形成促進結晶性高分子之結晶化者。亦即，加速高分子之結晶化速度本身者有時亦稱為核劑。若如前者之核劑添加於樹脂中，高分子之結

晶變微細，可改善其樹脂之剛性，或改善透明性。亦或，於成形中使之結晶化時，因加速結晶化之全體速度(時間)，故具有可縮短成形循環之優點。

如上述之效果係可於其他之結晶性樹脂看到實例。例如，聚丙烯(以下亦稱PP)係藉添加核劑，改善剛性或透明性，被物性改善之PP在目前已被實用化成許多的成形品。其核劑係例如有山梨糖醇系物質，作用機制係未完全被瞭解，但認為係此物質製作之三次元性網絡有效地作用。又，金屬鹽型之核劑亦已被實用化於PP用。如此之核劑可舉例如羥基-二(第三丁基安息香酸)鋁、磷酸雙(4-第三丁基苯)鈉、亞甲基雙(2,4-二第三丁基苯基)膦酸鈉鹽等。

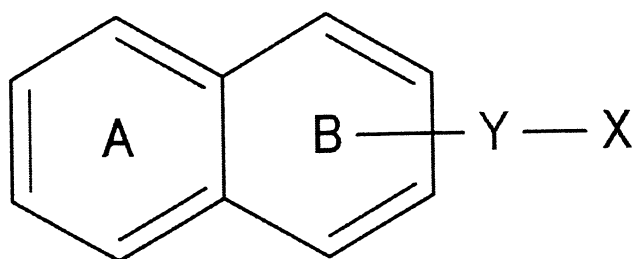
脂肪族聚酯之核劑例如如記載於特開平10-158369號公報之山梨糖醇系物質已被研究。此物質係在PP之結晶化核劑有實績，對於聚乳酸之添加亦有效地作用之記載曾存在。其他，於聚酯添加核劑而促進結晶化之方法，曾被研究過各種方法。提出例如，如記載於特開平9-278991號公報，於脂肪族聚酯中添加至少一種選自由脂肪族羧酸醯胺、脂肪族羧酸、脂肪族醇及脂肪族羧酸酯所構成且具有40~300℃熔點之化合物的群中作為透明核劑的技術；或，如記載於特開平11-5849號公報，於脂肪族聚酯中添加至少一種選自由具有80~300℃熔點或軟化點且10~100 cal/K/mol的熔融熵之有機化合物所構成之群中的有機化合物作為透明核劑之技術；進而，於如特開平11-116783號公報之聚乳酸系樹脂中添加特定構造之脂肪酸酯類作為透明

化劑之技術。

【發明內容】

本發明之目的在於提供一種可解決如上述之習知技術具有的問題點之樹脂組合物及使用其樹脂組合物的樹脂成形體之製造方法。

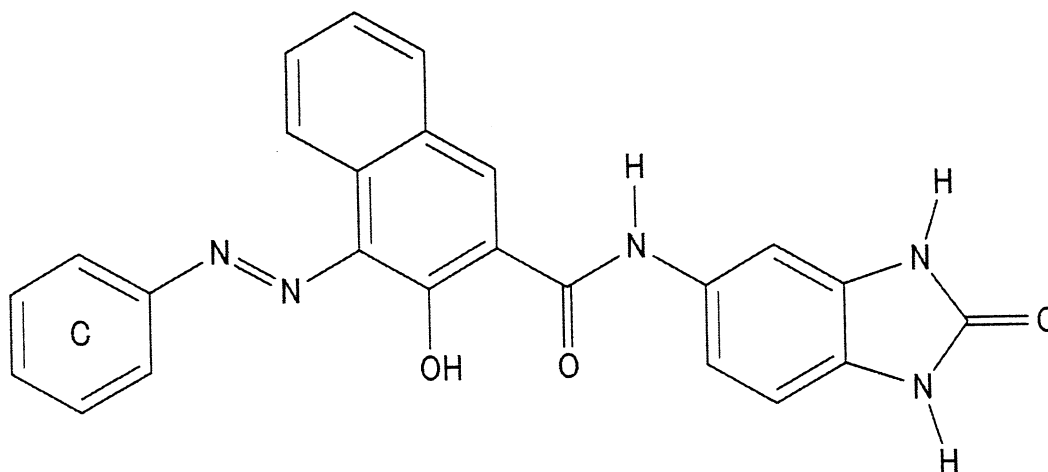
本發明人等為達成上述目的，結專心研究之結果，於可採結晶構造之聚酯中添加以下述式所示的環狀化合物。



(式中，A環及B環係表示亦可分別被取代之苯環，Y係表示-CONH-或-NHCO-，X表示分別含有NH及CO一個以上之雜環基或縮合雜環基。)

添加此環狀化合物發現可改善聚酯之結晶化。

本發明人等發現以下述式所示之環狀化合物作為環狀化合物尤佳。



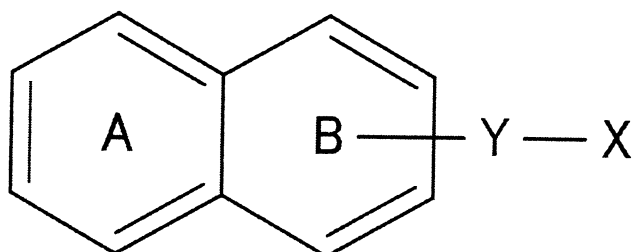
(式中，C環表示亦可被取代之苯環)

發現混合此環狀化合物與可採結晶構造之聚酯，然後，加熱混練，於工業上利於製造樹脂組合物。

進一步，本案發明人發現若使用含環狀化合物之核劑，可促進可採結晶構造之聚酯的結晶化。

本發明人等得到此種見識後，進一步持續研究，終完成本發明。

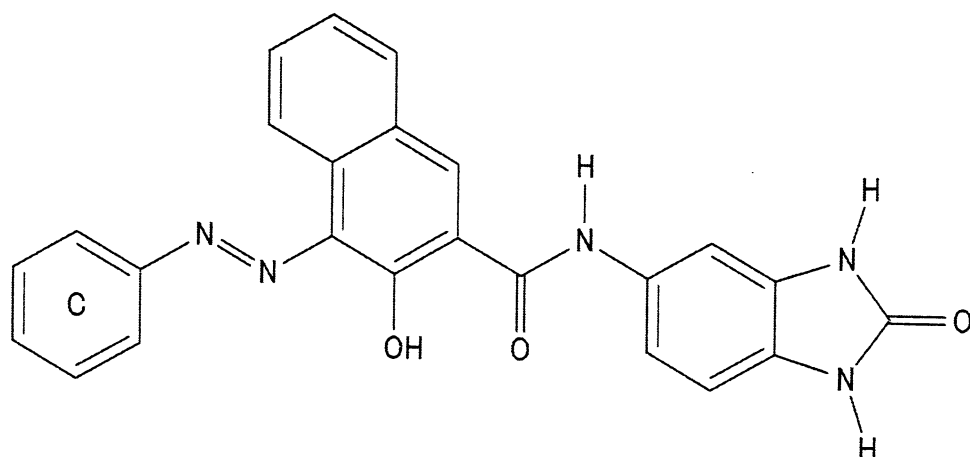
亦即，本發明之樹脂組合物，其係含有如下述式所示之環狀化合物與可採結晶構造之聚酯。



(式中，A環及B環係表示亦可分別被取代之苯環，Y係表示-CONH-或-NHCO-，X表示分別含有NH及CO一個以上之雜環基或縮合雜環基。)

又，本發明之樹脂組合物係含有苯並咪唑酮構造作為環狀化合物。

本發明之樹脂組合物係含有以下述之式所示的環狀化合物。



(式中，C環表示亦可被取代之苯環)

本發明之樹脂組合物係使用 C. I. Pigment Violet 32、C. I. Pigment Red 185 或 C. I. Pigment Red 208 作為環狀化合物。

本發明之樹脂組合物係使用生物分解性聚酯，尤其聚乳酸作為可採結晶構造之聚酯。

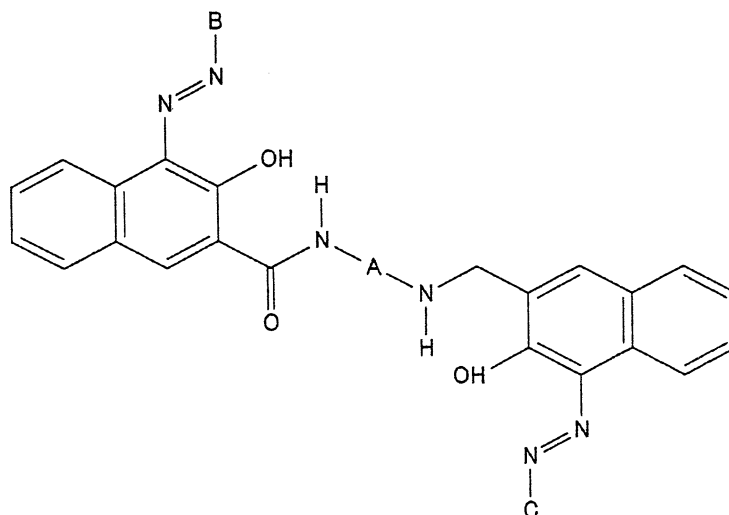
本發明之樹脂組合物係環狀化合物之調配比例相對於可採結晶構造之聚酯 100 質量份，為 0.001~10 質量份的範圍內。

本發明之樹脂組合物係進一步添加無機填充劑。無機填充劑可使用滑石。

無機填充劑係相對於樹脂組合物 100 質量份，宜以 1~50 質量份之範圍內混合。

又，本發明之樹脂組合物係含有一具有縮合偶氮構造之環狀化合物、與可採結晶構造之聚酯。

具有縮合偶氮構造之環狀化合物具體上係例如以下述式所示之縮合偶氮化合物(其中，式中，A為2價之連結鏈，B及C分別為具有芳香族環之1價取代基。取代基B、C可為同一之取代基，亦可為相異之取代基)。



具有縮合偶氮構造之環狀化合物係被添加於聚酯中作為核劑。縮合偶氮化合物係藉由對可採結晶構造之聚酯有效地作用成為核劑，並於生物分解性聚酯等之聚酯添加此縮合偶氮化合物，而可大幅促進聚酯之結晶化。因此，在本發明之樹脂組合物中，成形時或成形後聚酯會高度結晶化。形成此樹脂組合物之成形體因聚酯之結晶化度變高，故可改善剛性、成形性、及耐熱性。

本發明之樹脂組合物係混合一具有縮合偶氮構造之環狀化合物、與可採結晶構造之聚酯，其後，加熱混練；樹脂成形體之製造方法係含有縮合偶氮構造之環狀化合物、與可採結晶構造之聚酯的樹脂組合物，以該樹脂組合物之熔點的 $+10\sim+50^{\circ}\text{C}$ 的溫度範圍內之溫度進行加熱熔融，然後以在該樹脂組合物之結晶化溫度 $-50\sim+30^{\circ}\text{C}$ 的溫度範圍內之溫度保溫之模具內充填保持上述樹脂組合物的熔融物，而使該樹脂組合物結晶化來獲得。

藉由組合具有縮合偶氮構造之環狀化合物與可採結晶構造之聚酯而混合，俾成形時或成形後聚酯會高度地結晶化。例如，當製造樹脂成形體時，若含有具有縮合偶氮構造之環狀化合物與可採結晶構造之聚酯之樹脂組合物經由設定於特定溫度之加熱熔融步驟及充填保持步驟而成形，聚酯在模具內會迅速地結晶化，形成剛性或耐熱性優之樹脂成形體。

又，本發明係使用上述樹脂組合物而製造成形體之方法。

本發明之成形體之製造方法係至少含有可採結晶構造之聚酯的樹脂組合物，以該樹脂組合物之熔點的 $+10\sim+50^{\circ}\text{C}$ 的

用以實施發明之最佳形態

以下，具體地說明本發明之樹脂組合物及使用此樹脂組合物的成形體。

本發明係添加一種適於促進可採結晶構造之聚酯尤其具有生物分解性之聚酯的結晶化之核劑的樹脂組合物，進一步，使用可改善結晶化之樹脂組合物的成形體之製造方法。此成形體之製造方法係至少含有可採結晶構造之聚酯的樹脂組合物，以該樹脂組合物之熔點的 $+10\sim+50^{\circ}\text{C}$ 的溫度範圍內之溫度進行加熱熔融，然後以在樹脂組合物之結晶化溫度 $-50\sim+30^{\circ}\text{C}$ 的溫度範圍內之溫度保溫之模具內充填保持樹脂組合物的熔融物，而使該樹脂組合物結晶化者。。

首先，說明用以製造本發明之樹脂組合物的成形體所使用的樹脂組合物。

本發明之製造方法所使用的樹脂組合物係只要為至少含有可採結晶構造之聚酯之樹脂，亦可為任一者。

可採結晶構造之聚酯係至少具有一個酯鍵的高分子化合物，只要為可採結晶構造，亦可為任一者，亦可為公知者。此處，可採結晶構造者係只要為一部分可採結晶構造者即可，並無特別限定，而亦可不為全部之分子鏈規則地排列者。即使全部之分子鏈無規則性，只要一部分之分子鏈段為可配向，任一者均可。因此，可採結晶構造之聚酯宜為直鏈狀，但亦可為分枝狀。在本發明中，可採結晶構造之聚酯宜為生物分解性聚酯。如此之生物分解性聚酯係可舉例被微生物所代謝之聚酯系的樹脂等，其中，宜使用具有

成形性、耐熱性、耐衝擊性充分均衡之脂肪族系聚酯。

脂肪族系聚酯係可舉例如：聚草酸、聚琥珀酸、聚羧酸、聚二乙二酸、聚己內酯、聚二噁烷酮或聚乳酸系脂肪族系聚酯等，但，脂肪族系聚酯宜為聚乳酸系脂肪族系聚酯。聚乳酸系脂肪族系聚酯係可舉例如乳酸、蘋果酸、乙二酸等之氧酸的聚合物或此等之共聚合物等，其中，聚乳酸系脂肪族系聚酯宜為羧基羧酸系脂肪族系聚酯。在本發明中，如此之羧基羧酸系脂肪族系聚酯宜為聚乳酸。

在本發明中，可依公知之方法而製造生物分解性聚酯。如此之製造方法係若可製造生物分解性聚酯，亦可為任一者的方法。可舉出：丙交酯法，多價醇與多鹽基酸之聚縮合、或於分子內具有羧基與羧基之羧基羧酸的分子間聚縮合等的方法等。尤其，聚乳酸系脂肪族系聚酯一般係藉由環狀二酯即丙交酯及對應之內酯類的開環聚合的方法、所謂丙交酯法，又，在丙交酯法以外，係可以乳酸之直接脫水縮合法來製造。又，用以製造聚乳酸系脂肪族系聚酯之觸媒係可例示錫、銻、鋅、鈦、鐵或鋁化合物等，其中，宜使用錫系觸媒、鋁系觸媒，尤宜使用辛基酸錫、乙醯基丙酮鋁。

聚乳酸系脂肪族系聚酯之中宜以丙交酯開環聚合所得到之聚L-乳酸。如此之聚L-乳酸係被加水分解，成為L-乳酸，且其安全性亦被確認。本發明所使用之聚乳酸系脂肪族系聚酯並無特別限定，有關使用於其製造之丙交酯亦不限定於L體。又，在本發明中，生物分解性聚酯亦可使用例如製品名H100J(三井化學株式會社製)等的市售品。

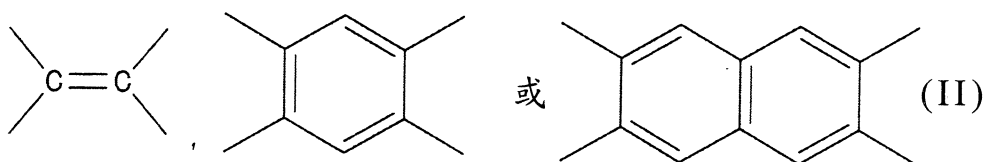
於本發明製法所使用之樹脂組合物中，進一步亦可含有未必可採結晶構造作為樹脂組成分之聚酯或其他之生物分解性樹脂等。如此之生物分解性樹脂係可舉例如：纖維素、澱粉、糊精或甲殼質等之多糖衍生物；例如膠原、酪蛋白、血纖維蛋白、或明膠等之肽等；例如聚胺基酸、例如聚乙烯醇、例如耐隆4或耐隆2/耐隆6共聚合物等之聚醯胺、例如已知未必可採結晶構造的聚乙二酸、聚乳酸、聚琥珀酸酯、聚草酸酯、聚羥酪酸酯、聚二乙二酸丁二酯、聚己內酯或聚二噁烷酮等之聚酯等，有許多種類，在本發明中亦可使用。亦即，生物分解性聚合物係在自然界或生物體的作用會分解，且被同化之有機材料，為適合環境之理想材料，若不損及本發明之目的，亦可使用任一種材料。

在本發明中，可依公知之方法而製造生物分解性樹脂。又亦可使用市售品作為生物分解性樹脂。如此之市售品可舉例：可從豐田汽車股份公司獲得之商品名Lacty、從三井化學股份公司獲得之商品名Lacea、或從Cargill Dow Rolymer LLC股份公司獲得之商品名Nature Works等。

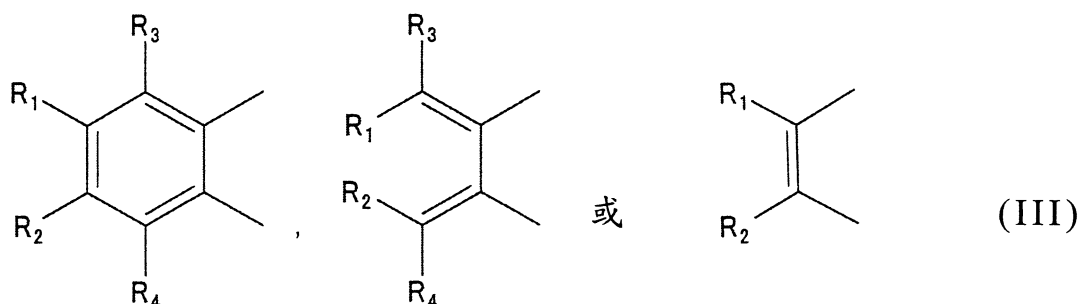
在樹脂組合物中亦可只含有如上述之生物分解性樹脂之中1種類，亦可含有2種類以上之生物分解性樹脂。含有2種類以上之生物分解性樹脂時，其等之樹脂亦可形成共聚合物，亦可獲得混合狀態。

又，在樹脂組合物中，亦可含有如上述之生物分解性樹脂以外的樹脂。例如於本發明之樹脂組合物中亦可含有不具有生物分解性之合成樹脂等。合成樹脂可舉例如緩和分

[式中，A1~A6係以下所示之X、Y、及W的任一者，1分子中至少含有X、Y、及W的一個，X表示-CO-，Y表示-NH-、-S-或-O-，Z係表示下述之式

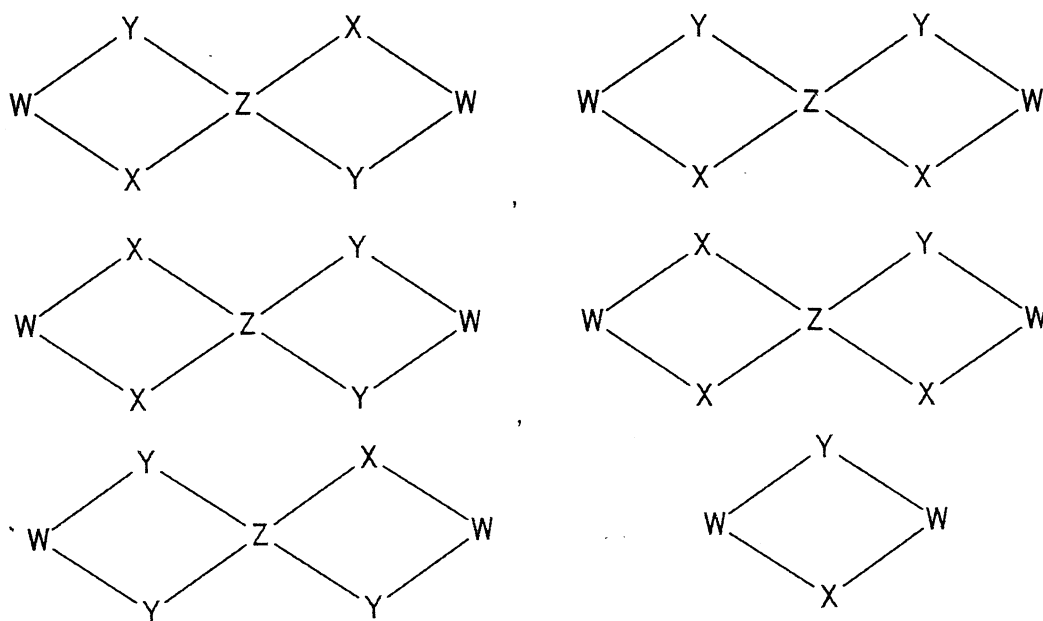


(式中，無鍵結之碳原子係只要化學上所容許，亦可被取代)，W係以式



(式中，R₁、R₂、R₃或R₄意指氫原子或化學上所容許之取代基，或R₁及R₂乃成為一起而亦可形成環)]所示之化合物等。

更具體地可舉例下述之式所示之化合物等。



(上述式中，X、Y、Z及W係與上述同意義)

在上述之化合物中，取代基只要為其本身公知之取代基即可，例如烷基、烷氧基、鹵素、胺基、羧基或磺基等。進一步，此等之取代基只要為化學上所容許，亦可被取代。

烷基係可舉例：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、異戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基或十五烷基等。

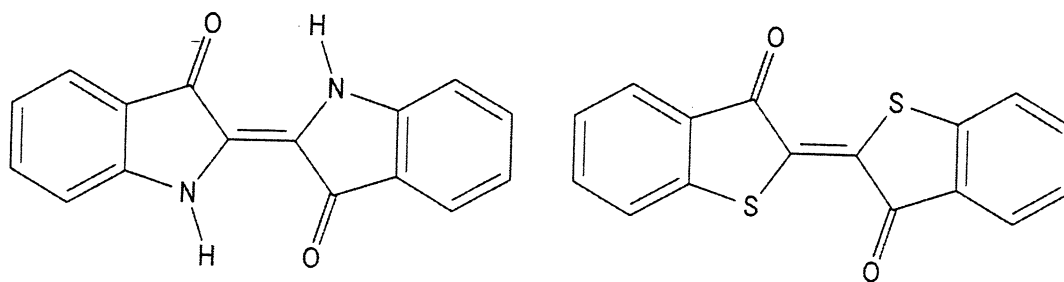
烷氧基可舉例如：甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、戊氧基、異戊氧基、己氧基等。

鹵素可舉例如氟、氯、溴或碘等。

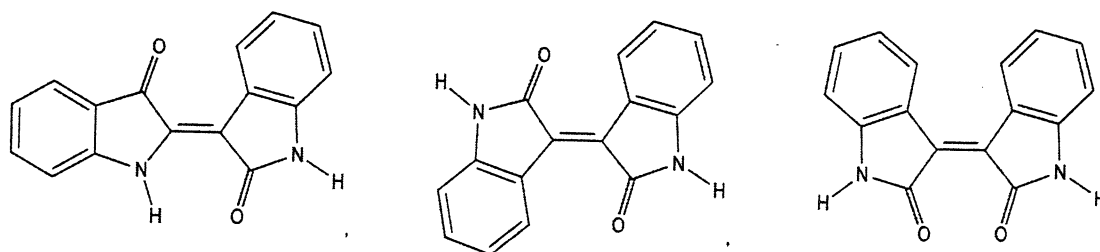
在上述化合物中，成為一起而亦可形成環之 R_1 及 R_2 可舉例如：環丙基、環丁基、環戊基、環己基等之環烷基、例如環丙烯基、1-環戊烯基、2-環戊烯基、3-環戊烯基、1-環己烯基、2-環己烯基、3-環己烯基、3-環庚烯基等之環烯烴基等。

於分子內具有 $C=O$ 與選自 NH 、 S 及 O 之官能基的環狀化合物係可舉例靛藍、喹吖酮、吡啶酮或其等之衍生物。此等之物質一般係數微米至數10微米微結晶之粉體。儘可能的話，宜為微米程度以下之微結晶。以下分別說明之。

靛藍衍生物係只要為本身公知之衍生物即可，亦可含有異性體等。例如在靛藍骨格中導入烷基、烷氧基等者，導入氯等之鹵素者，於靛藍骨架中導入硫之硫靛藍及其衍生物等。靛藍及硫靛藍之構造式表示於下。



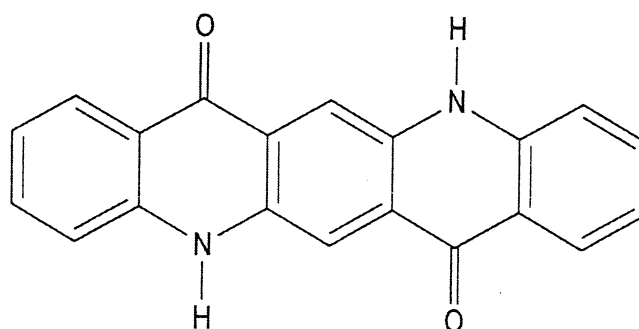
具體上所謂衍生物係可舉例：位於分子兩端之苯環可被化學上容許之取代基例如上述之烷基、烷氧基、鹵素、胺基、羧基等所取代者。又，異性體可舉例如下述之靛玉紅等之結構異性體等。



靛藍衍生物之中，即使導入鹵素，亦可使用，但近年在樹脂中無鹵素持續進展，從此點，導入鹵素之靛藍衍生物係不宜使用。

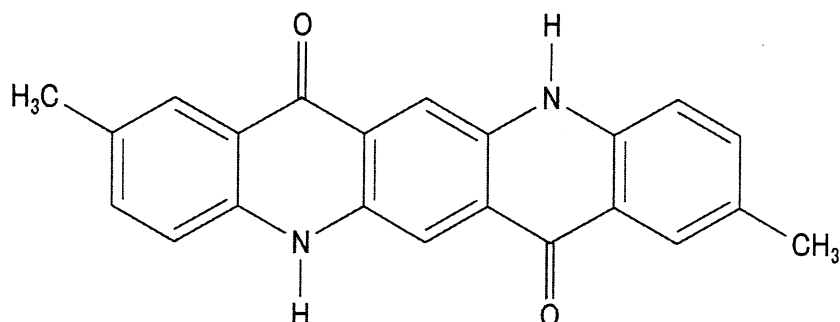
喹吖酮係合成物，其合成方法已知有10種以上，在本發明中，以任一合成方法所製造者均可使用。

喹吖酮之構造式表示於以下。

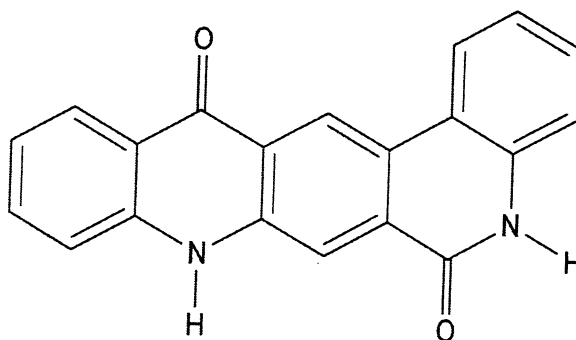


喹吖酮之衍生物係可舉例：位於上述通式中之兩端之苯環可被例如上述之烷基、烷氧基、鹵素、胺基、羧基等所

取代之衍生物等。具體之例可舉例表示於以下之喹吡酮洋紅等。



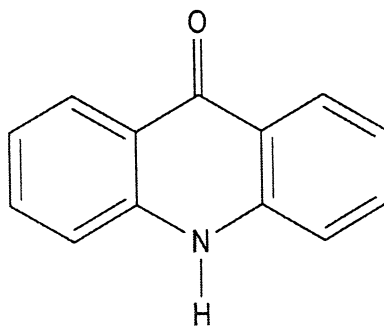
進一步，位於中央之苯環亦可以化學上所容許之取代基取代。進一步，如以下所示之結構異性體亦包含於衍生物中。



喹吡酮之衍生物已知約有150種以上，任一者均可使用於本發明中。因此，如前述般，若形成含有鹵素者，希望避免。

喹吡酮係已知有與喹吡酮醌製作混晶，亦可使用如此之混晶。

吡啶酮之構造式表示於下。

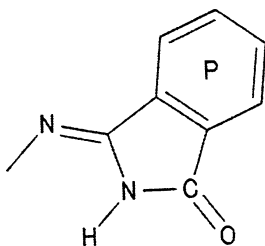


有關吡啶酮之衍生物，亦與前述2種相同，可舉例如位於

兩端之苯環可被化學上所容許之本身公知之取代基例如以烷基、烷氧基、鹵素、胺基或羧基等所取代之衍生物，亦可為結構異性體。

又本發明中於分子內具有較佳之上述C=O與選自NH、S及O之官能基的環狀化合物係例如以下述之式所示。

可舉例以 A1-B-A2



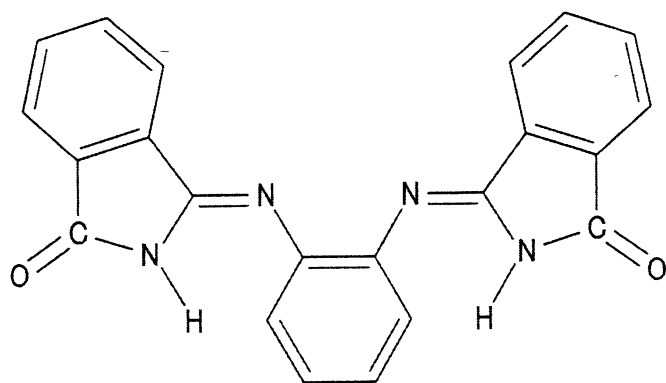
(式中，A1及A2係表示同一或相異而以下述之式所示的基，P表示亦可被取代之苯環，B表示亦可被取代之二價烴基)所示之環狀化合物等。

此處，所謂亦可被取代之苯環可舉例以苯環為同一或相異之1~4個取代基所取代者或未被取代之苯環等。此處，取代基係表示與上述者相同意義。

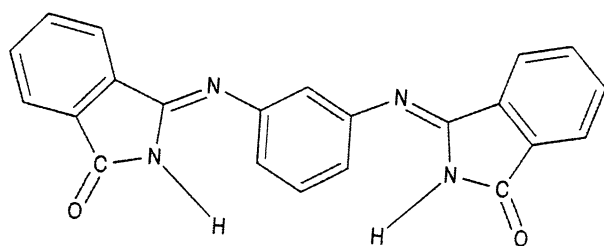
亦可被取代之二價烴基可舉例以同一或相異之1以上之取代基所取代的二價烴基或未被取代之二價烴基等。前述取代基係表示與上述相同意義。上述二價的烴基係可舉例如：烷烴撐基(例如亞甲基、甲基亞甲基、二甲基亞甲基、乙撐基、丙撐基、三亞甲基、四亞甲基、五亞甲基、六亞甲基、七亞甲基、八亞甲基、丁撐基、2-甲基丙撐基、五亞甲基、庚撐基、2-甲基四亞甲基、2,2-二甲基三亞甲基、2-乙基三亞甲基、六亞甲基、己撐基、2-甲基五亞甲基、3-

甲基五亞甲基、七亞甲基、庚撐基、八亞甲基、辛撐基、
 2-乙基己撐基、九亞甲基、壬撐基、十亞甲基、癸撐基、
 環丙撐基、1,2-環丁撐基、1,3-環丁撐基、環戊撐基、1,3-
 環戊撐基、環己撐基、1,3-環己撐基、或1,4-環己撐基等)、
 烯烴撐基(例如乙烯撐基、丙烯撐基、1-丙烯-1,2-撐基、2-
 丙烯-1,2-撐基、丁烯撐基(例如1-丁烯-1,4-撐基或2-丁烯-
 1,4-撐基等)、戊烯撐基(例如1-戊烯-1,5-撐基或2-戊烯-1,5-
 撐基等)、己烯撐基(例如1-己烯-1,6-撐基、2-己烯-1,6-撐基
 或3-己烯-1,4-撐基等)、環丙烯撐基(例如1-環丙烯-1,2-撐基
 或2-環丙烯-1,2-撐基等)、環丁烯撐基(例如1-環丁烯-1,2-
 撐基、1-環丁烯-1,3-撐基、2-環丁烯-1,2-撐基或3-環丁烯-
 1,2-撐基等)、環戊烯撐基(例如1-環戊烯-1,2-撐基、1-環戊
 烯-1,3-撐基、2-環戊烯-1,2-撐基、3-環戊烯-1,2-撐基、3-
 環戊烯-1,3-撐基或4-環戊烯-1,3-撐基等)、或環己烯撐基(例
 如1-環己烯-1,2-撐基、1-環己烯-1,3-撐基、1-環己烯-1,4-
 撐基、2-環己烯-1,2-撐基、2-環己烯-1,4-撐基、3-環己烯-1,2-
 撐基、3-環己烯-1,3-撐基、4-環己烯-1,2-撐基或4-環己烯-
 1,3-撐基等)等)、炔烴撐基(例如乙炔撐基、丙炔撐基、1-
 丁炔撐基、2-丁炔撐基、1-戊炔撐基、2-戊炔撐基或2-戊炔
 撐基等)、環烯烴基(例如1,4-環己撐基等)、苯撐基(例如鄰-
 苯撐基、間-苯撐基或對-苯撐基)、萘撐基或只要化學上所
 容許地取代此等烴基之二價的烴基等。

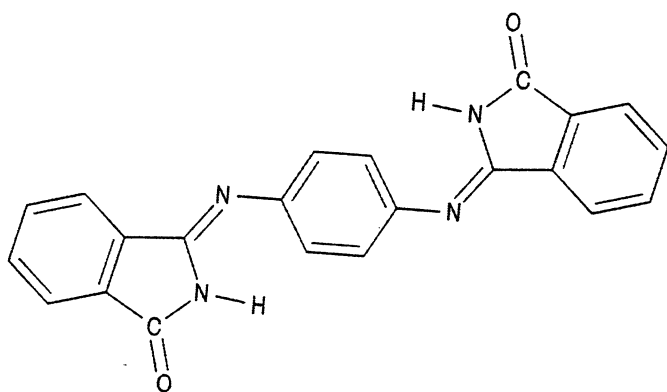
以上述之式A1-B-A2所示之環狀化合物係可舉例如以下
 之式所示的化合物、



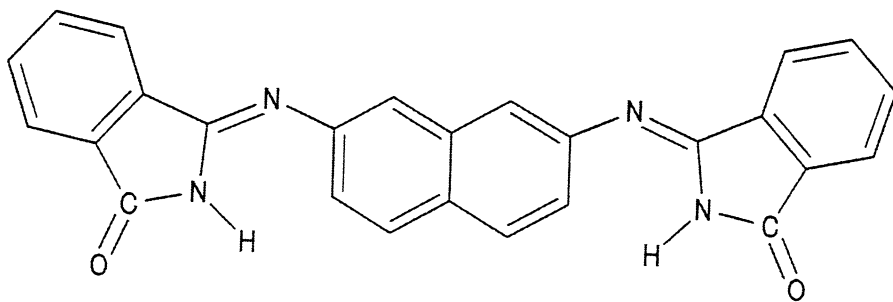
以下之式所示的化合物、



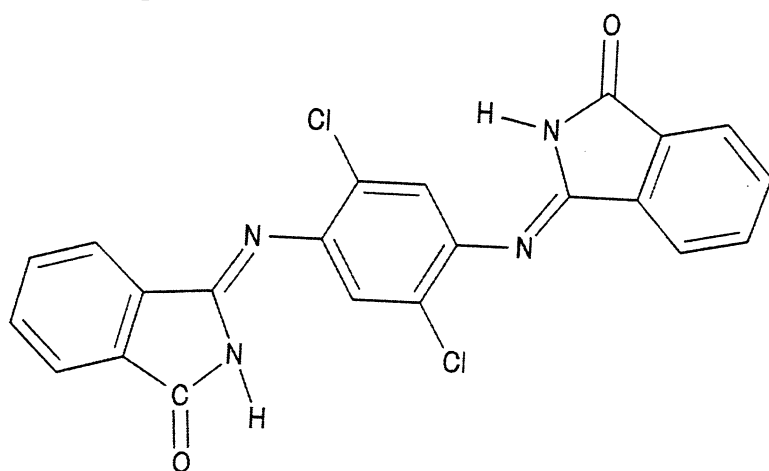
以下之式所示的化合物、



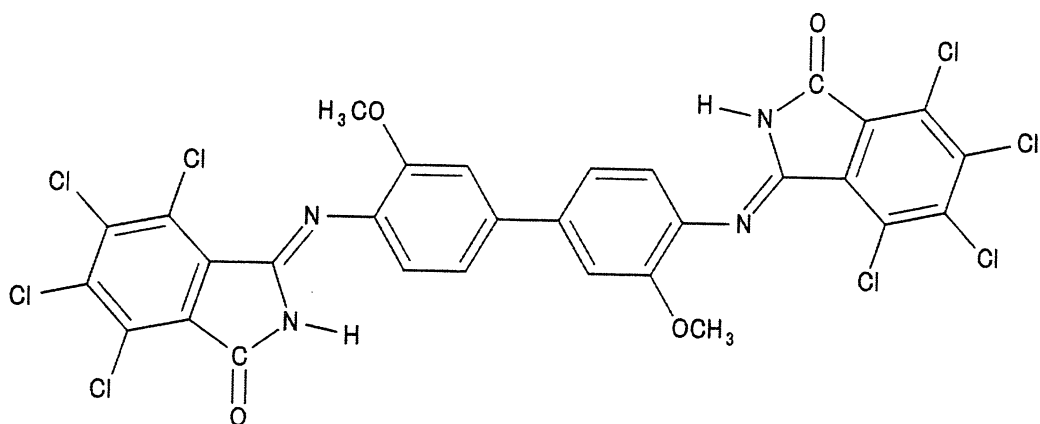
以下之式所示的化合物、



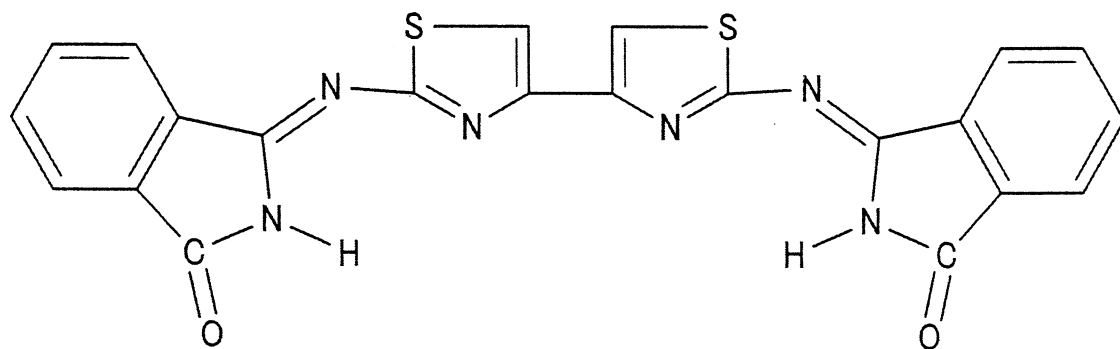
以下之式所示的化合物、



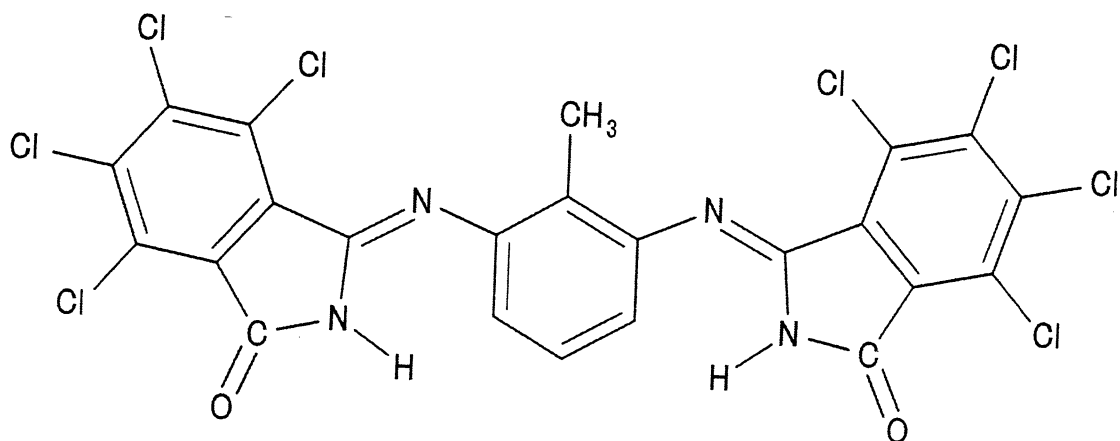
以下之式所示的化合物、



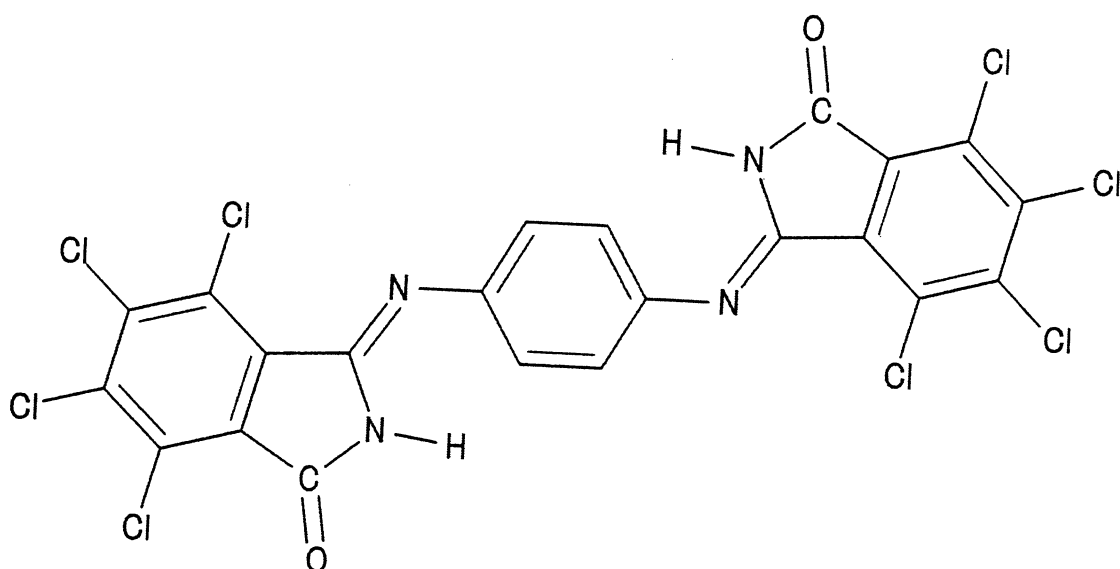
以下之式所示的化合物、



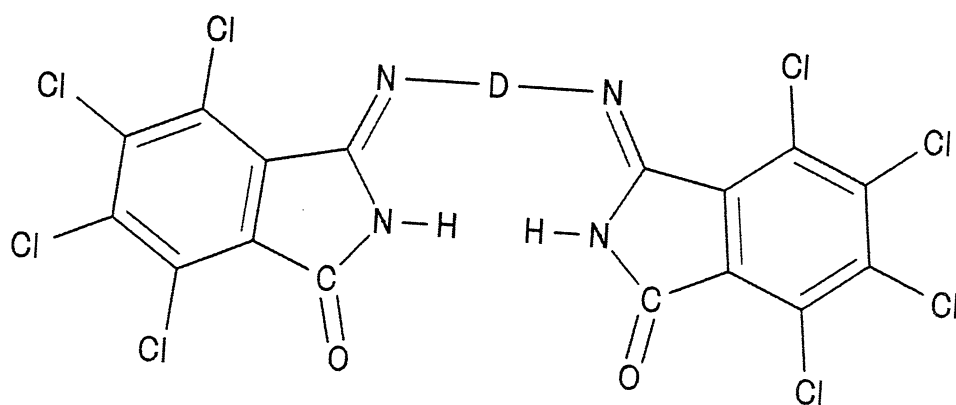
以下之式所示的化合物、



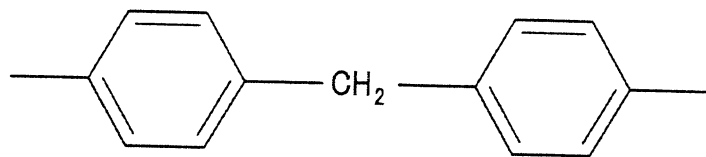
以下之式所示的化合物、



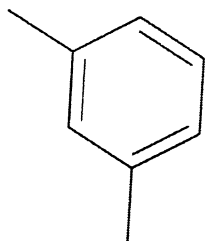
以下之式所示的化合物、



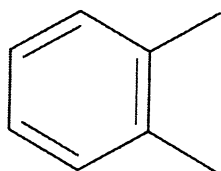
(式中，D係表示下述之式



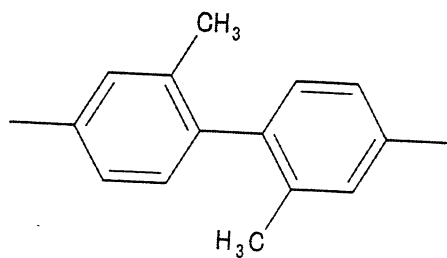
下述之式



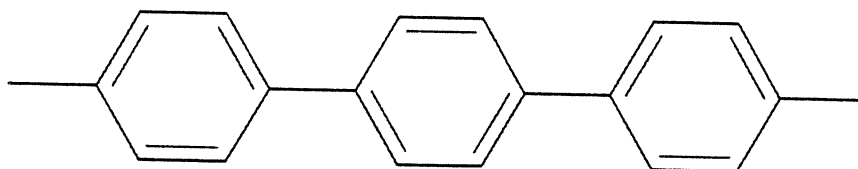
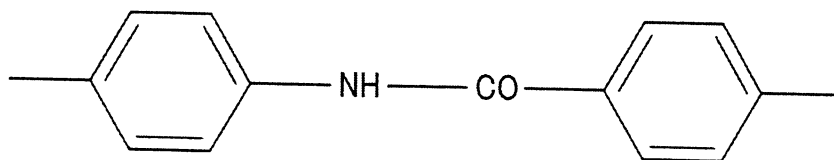
下述之式



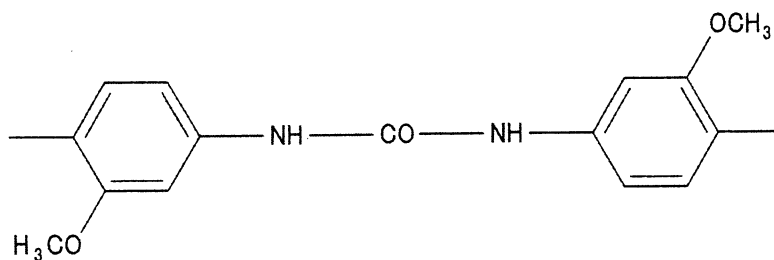
下述之式



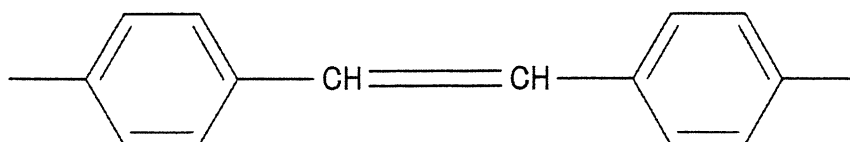
下述之式



下述之式

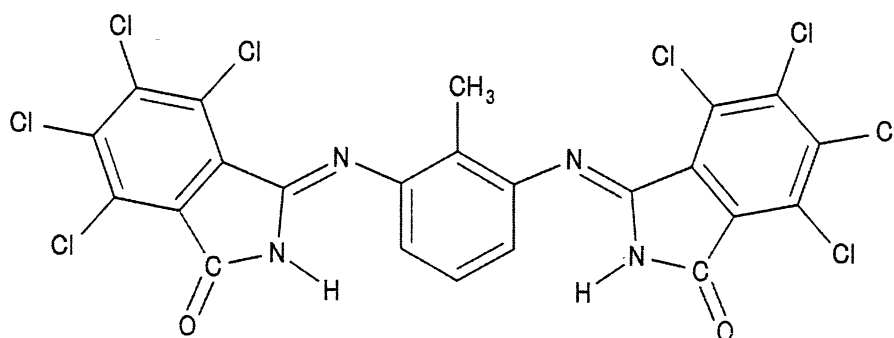


下述之式

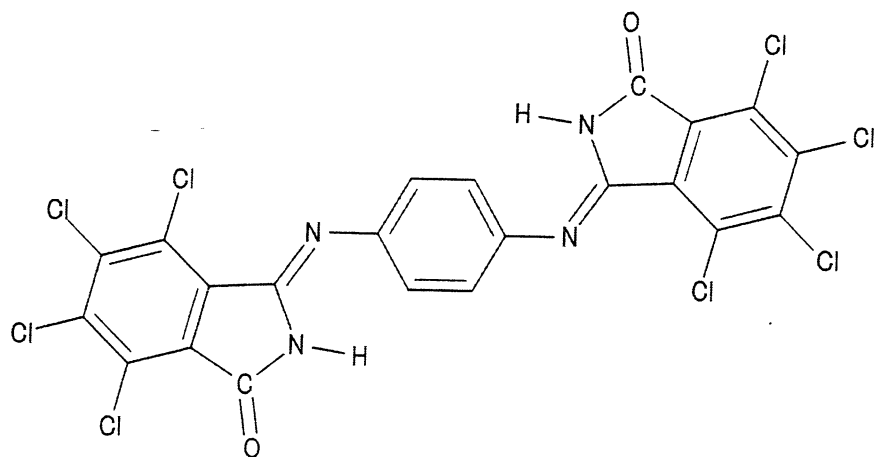


)所示之化合物、或、只要化學上所容許地取代此等化合物之化合物等。又，以上述D所示之二價烴基係亦可有上述B所示之二價烴基的例示。

在本發明中，以上述之式A1-B-A2所示之環狀化合物係宜以下述之式



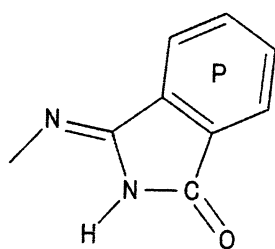
表示的3,3'-(2-甲基-1,3-苯撐基)二亞胺基-雙-4,5,6,7-四氯-1H-異吡啶-1-酮、或宜以下述之式



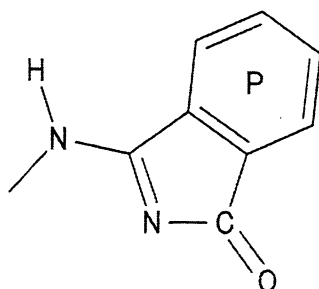
所示之 3,3'-(1,4-苯二亞胺基)雙-4,5,6,7-四氯-1H-異吲哚-1-酮。

又，若依本發明，上述環狀化合物係可使用上述環狀化合物的異構物例如上述環狀化合物之互變異構物等。

因此，以下述之式

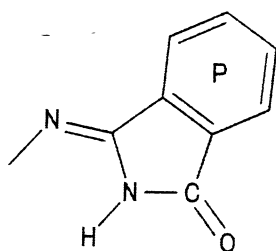


(式中，P係與前述同意義)所示之基係包括以其互變異構物之下述式

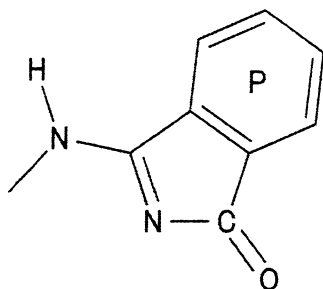


(式中，P係與前述同意義)所示之基的情形。

又，上述之式 A1-B-A2 所表示之化合物係 A1 與 A2 之中一者表示下述之式

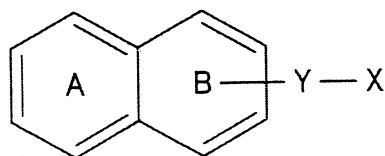


(式中，P係與前述同意義)所示之基，另一者，包括下述之式



(式中，P係與前述同意義)的情形。

又本發明中於分子內具有較佳之上述C=O與選自NH、S及O之官能基的環狀化合物係可舉例如以下述之式所示的環狀化合物。



(式中，A環及B環表示亦可分別被取代之苯環，Y表示-CONH-或-NHCO-，X表示含有NH及CO分別一個以上之雜環基或縮合雜環基)

上述A環、B環及下述所示之C環係亦可為無取代之苯環，亦可為具有取代基之苯環。

此處，具體上取代基係可舉例：鹵原子(例如氟、氯、溴、或碘等)、硝基、氰基、羥基、硫醇基、磺基、亞磺基、巯

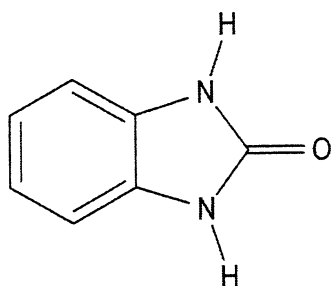
基、磷酸基、例如直鏈狀或分枝狀之烷基(例如甲基、乙基、異丙基、正丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基或二十烷基等)、羥烷基(例如羥甲基、羥乙基、1-羥異丙基、1-羥-正丙基、2-羥-正丁基或1-羥-異丁基等)、鹵烷基(例如氯甲基、二氯甲基、三氯甲基、氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、2-溴乙基、2,2,2-三氟乙基、五氟乙基、3,3,3-三氟丙基、4,4,4-三氟丁基、5,5,5-三氟戊基或6,6,6-三氟己基等)、環烷基(例如環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基等)、烯烴基(例如乙烯基、丁烯基、2-戊烯基或3-己烯基等)、環烯烴基(例如2-環戊烯基、2-環己烯基、2-環戊烯基甲基或2-環己烯基甲基等)、炔烴基(例如乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基、1-丁炔基、2-戊炔基或3-己炔基等)、氧基、硫代基、脒基、亞氨基、烷撐基二氧基(例如甲二氧基、或乙二氧基等)、例如苯基、聯苯基等之芳香族單環式或芳香族縮合環式烴基、例如1-金鋼烷基、2-降莢烷基等之交聯環式烴基等之芳香族烴基、烷氧基(例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、戊氧基、新戊氧基或己氧基等)、烷硫基(例如甲硫基、乙硫基、丙硫基、異丙硫基、丁硫基、異丁硫基、戊硫基或己硫基等)、羧基、烷醯基(例如甲醯基、乙醯基、丙醯基、丁醯基或異丁醯基等)、烷醯氧基(例如甲醯氧基、乙醯氧基、丙醯氧基、丁醯氧基

或異丁醯氧基等之烷基-羧氧基等)、烷氧羰基(例如甲氧羰基、乙氧羰基、丙氧羰基或丁氧羰基等)、芳烷基氧羰基(例如苯甲基氧羰基等)、硫氨基甲醯基、烷基亞磺醯基(例如甲基亞磺醯基或乙基亞磺醯基等)、烷基磺醯基(例如甲基磺醯基、乙基磺醯基或丁基磺醯基等)、氮磺醯基、單-烷基氮磺醯基(例如甲基氮磺醯基、乙基氮磺醯基等)、芳基(例如苯基或萘基等)、二-烷基氮磺醯基(例如二甲基氮磺醯基、二乙基氮磺醯基等)、芳基氮磺醯基(例如苯基氮磺醯基或萘基氮磺醯基等)、芳基(例如苯基或萘基等)、芳氧基(例如苯氧基或萘氧基等)、芳硫基(例如苯硫基或萘硫基等)、芳亞磺醯基(例如苯亞磺醯基或萘亞磺醯基等)、芳基磺醯基(例如苯基磺醯基、萘基磺醯基等)、芳羰基(例如苯甲醯基或萘甲醯基等)、芳羧氧基(例如苯甲醯氧基或萘甲醯氧基等)、亦可被鹵化之烷基羧基胺基(例如乙醯胺基或三氟乙醯胺基等)、亦可具有取代基之氮基甲醯基(例如式-CONR₃N₄)式中、R₃及R₄係分別表示氫原子、亦可具有取代基之烴基或亦可具有取代基之雜環基，或，R₃與R₄亦可均與相鄰之氮原子一起形成環)所示之基)、亦可具有取代基之胺基(例如胺基、烷胺基、四氫吡咯、哌嗪、哌啶、嗎啉、硫代嗎啉、吡咯或咪唑等)、亦可具有取代基之脲基(例如式-NHCONR₃R₄(式中，R₃及R₄係表示與前述同意義)所表示之基等)、亦可具有取代基之羧醯胺基(例如式-NR₃COR₄(式中，R₃及R₄係表示與前述同意義)所表示之基等)、亦可具有取代基之磺醯胺基(例如式-NR₃SO₂R₄(式中，R₃及R₄係

表示與前述同意義)所表示之基等)、亦可具有取代基之羥基或硫醇基、亦可具有取代基之雜環基(例如構成環系之原子(環原子)乃碳原子以外,至少含有一個選自氧原子、硫原子及氮原子等的雜原子1~3種之芳香族雜環基(例如吡啶基、呋喃基、噻唑基等)、亦或飽和或不飽和之脂肪族雜環基等)、或只要化學上容許地置換此等取代基之取代基等。

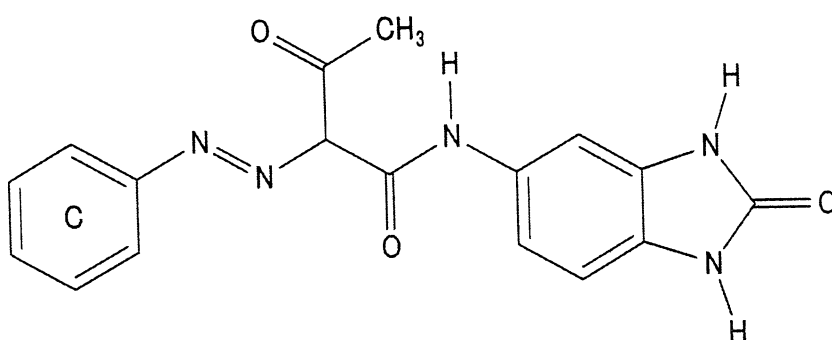
又,此處所使用之取代基係與前述者相同意義,但,取代基之數目係在A環、B環及C環之各別中從1~5適當地選擇。

分別含有NH與CO一個以上之雜環基係宜為5至6員雜環基,具體地,可舉例咪唑酮環基,縮合雜環基可舉例如除去以下述之式



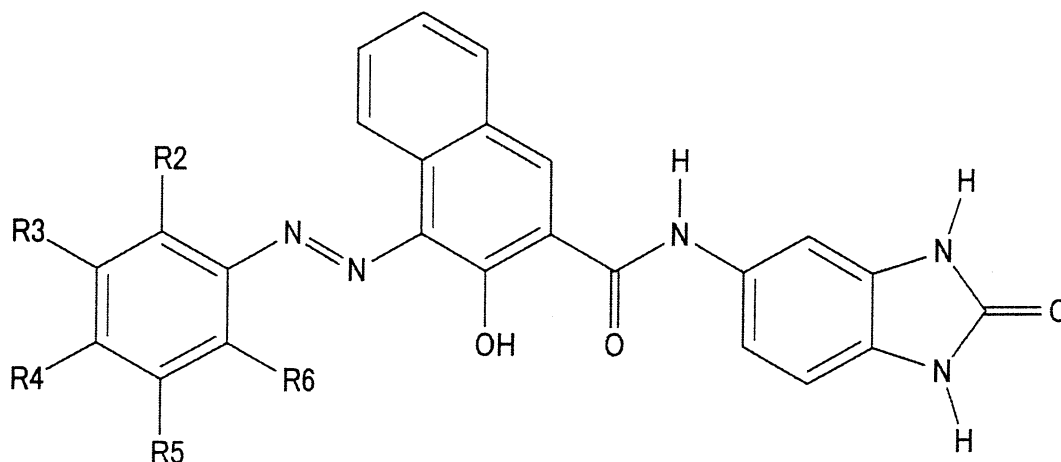
所示的苯並咪唑酮之苯環的氫原子所形成之基等。此苯環係亦可被上述苯環之取代基所取代。

上述環狀化合物可舉例如以下述之式所示的化合物等。



(式中，C環表示亦可被取代之苯環)

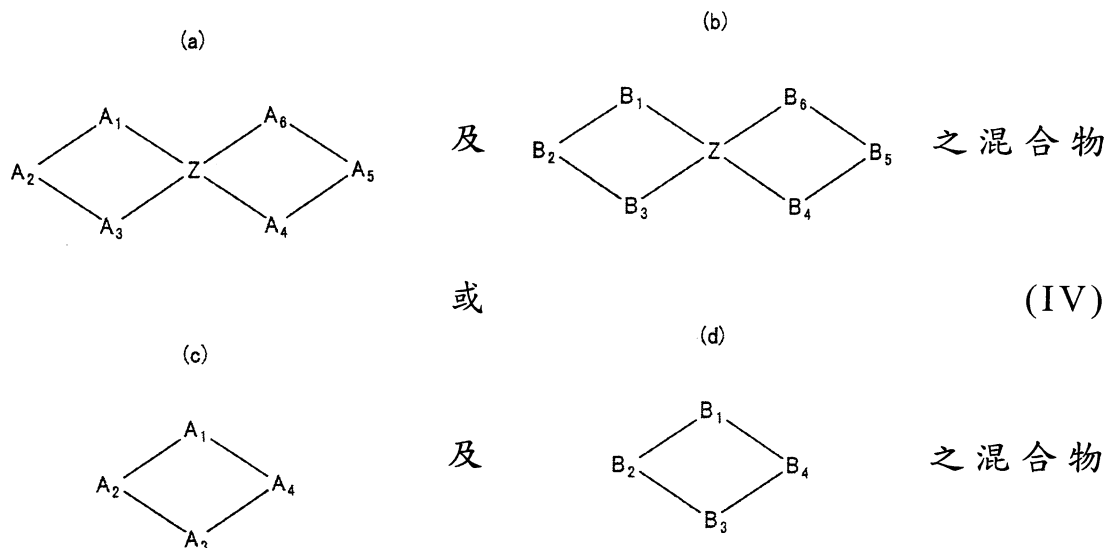
更具體地，可舉例以下述之式所示的化合物。



(式中，R2、R3、R4、R5、及R6係分別相同或相異而表示氫原子或例如上述之1價的取代基)

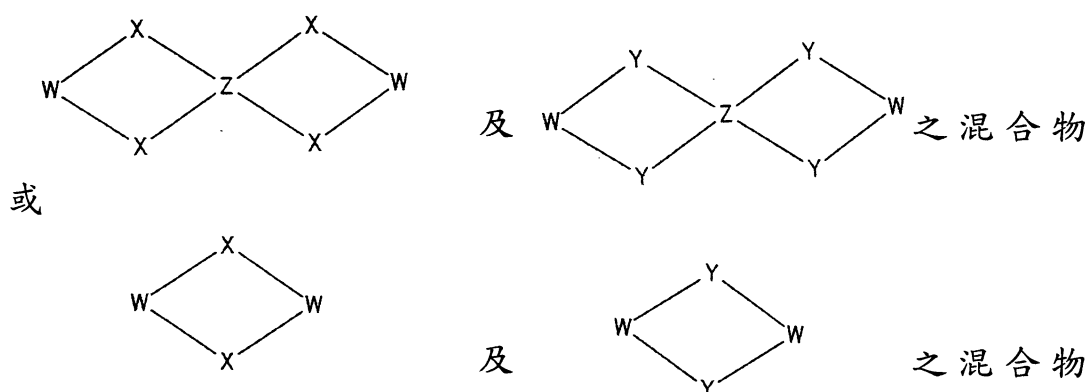
在以上述式所示之環狀化合物中，可舉例：R2為OCH₃基、R3、R5及R6為H基、及R4為NO₂基之C. I. Pigment Red 171、R2為COOCH₃基、及R3、R4、R5及R6為H基之C. I. Pigment Red 175、R2為OCH₃基、R3、R5及R6為H基、及R4為CONHC₆H₅基之C. I. Pigment Red 176、R2為OCH₃基、R3及R6為H基、R4為SO₂NHCH₃基、及R5為CH₃基之C. I. Pigment Red 185、R2為COOC₄H₉基(但，C₄H₉基為直鏈)、及R3、R4、R5及R6為H基之C. I. Pigment Red 208、R2為OCH₃基、R3及R6為H基、R4為SO₂NHCH₃基、及R5為OCH₃基之C. I. Pigment Violet 32、R2及R5為Cl基、及R3、R4及R6為H基之C. I. Pigment Brown 25等。本發明中，C. I. 意指The Society of Dyers and Colourists 公司發行的顏色指數。

在本發明中於分子內具有較佳之C=O的環狀化合物與分子內具有選自NH、S及O之官能基的環狀化合物之混合物可舉例如以式所示之混合物等。



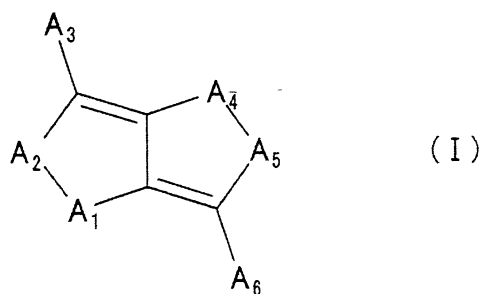
(式中，A1~A6係X、W之任一者，一分子中，A1~A6之至少一個為X，B1~B6係Y、W之任一者，一分子中，B1~B6之至少一個為Y。又，X、Y、Z及W係與上述同意義。)

更具體地可舉例如以下所示之混合物等。



(式中，X、Y、Z及W係與上述同意義。)

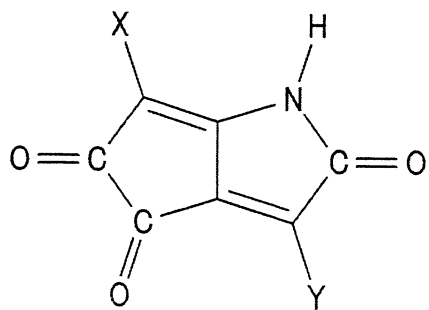
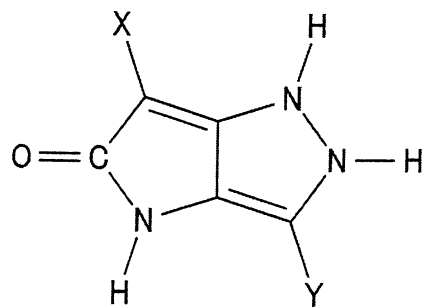
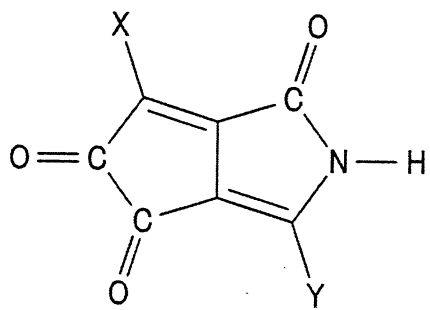
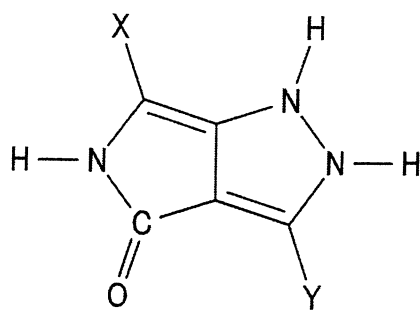
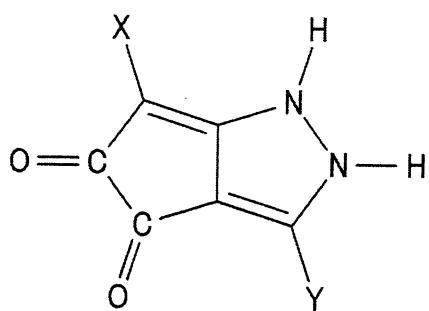
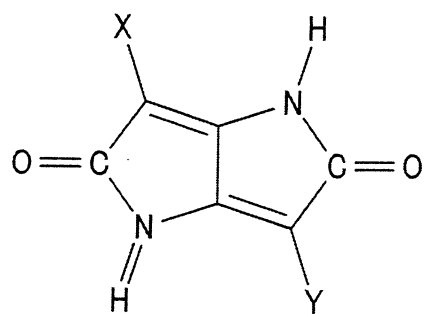
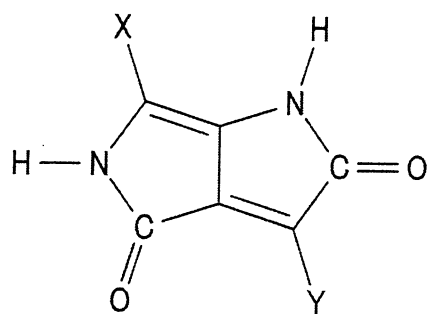
在本發明中於分子內具有較佳之C=O與選自NH、S及O之官能基的環狀化合物、或於分子內具有C=O之環狀化合物與於分子內選自NH、S及O之官能基的環狀化合物之混合物係可舉例如以通式(I)



[式中， A_1 、 A_2 、 A_4 及 A_5 係相同或相異，而表示 $-\text{CO}-$ 或 $-\text{NH}-$ ， A_3 及 A_6 係相同或相異，而表示氫原子，鹵素、亦可被取代之脂肪族基或亦可被取代之芳香族基]所示之環狀化合物，而於分子內具有 $-\text{CO}-$ 與 $-\text{NH}-$ 之環狀化合物或(a)於分子內具有 $-\text{CO}-$ 、於分子內不具有 $-\text{NH}-$ 之環狀化合物與(b)於分子內不具有 $-\text{CO}-$ 、於分子內具有 $-\text{NH}-$ 之環狀化合物的混合物等。

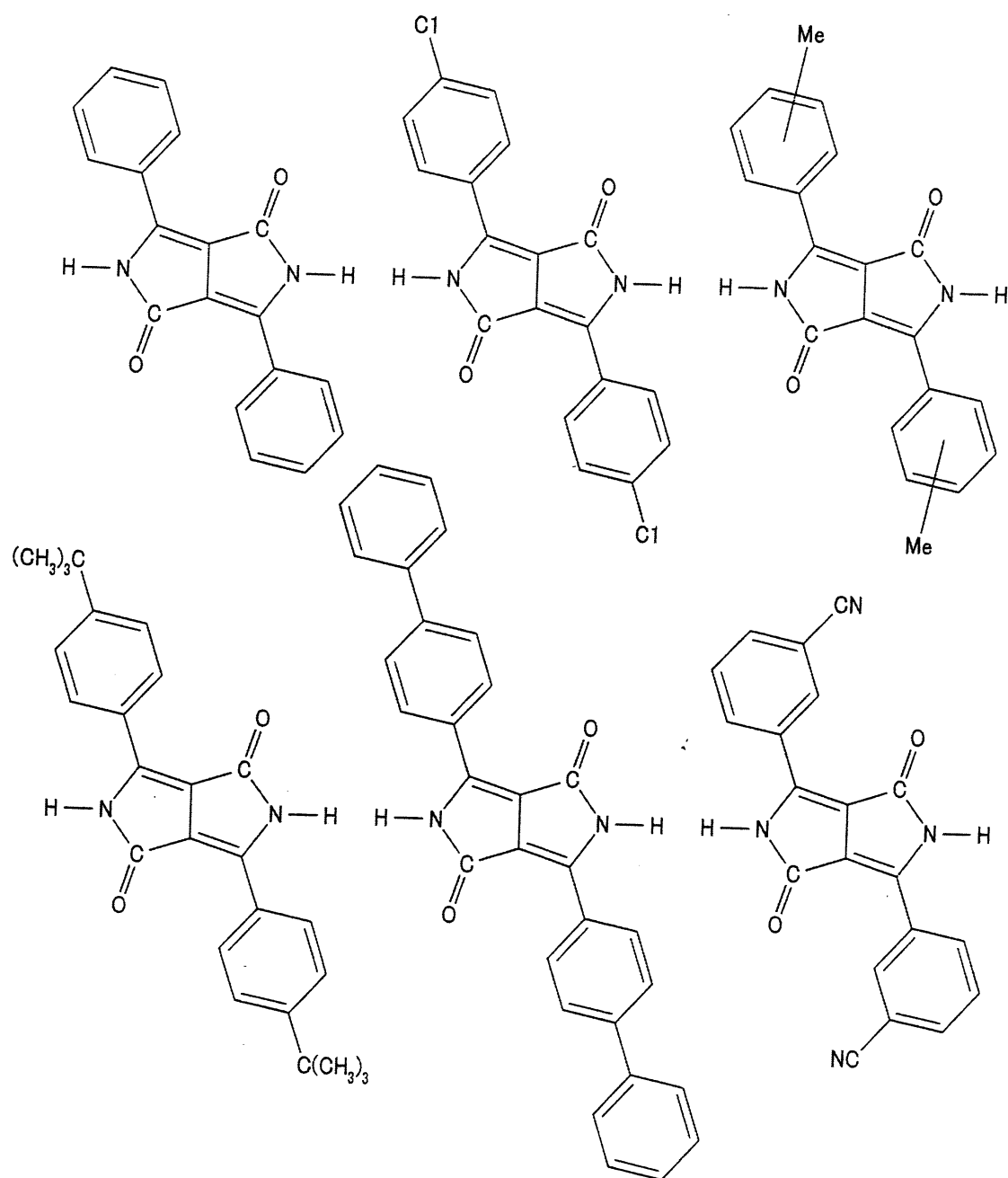
在通式(I)中之 A_3 及 A_6 所表示的鹵素係可舉出：氟、氯、溴、或碘。脂肪族基係可舉例：甲基、乙基、丙基、丁基、己基、辛基或癸基等之直鏈或分枝狀的碳數1至12的烷基、或例如環丙基、環丁基、環戊基或環己基等之碳數3至8的環狀烷基等。芳香族基可舉例如苯基、萘基等之碳數6至12的同元素芳香族基、或例如呋喃基、噻吩基、吡啶基、噻唑基等之含有1至3個N、S、O之5至6員之雜環基等。此等脂肪族基及芳香族基亦可被取代。此取代基係與上述同意義。

在上述通式(I)所示之分子中合併具有 $-\text{CO}-$ 與 $-\text{NH}-$ 之環狀化合物可舉例如以下述之式所示的化合物。

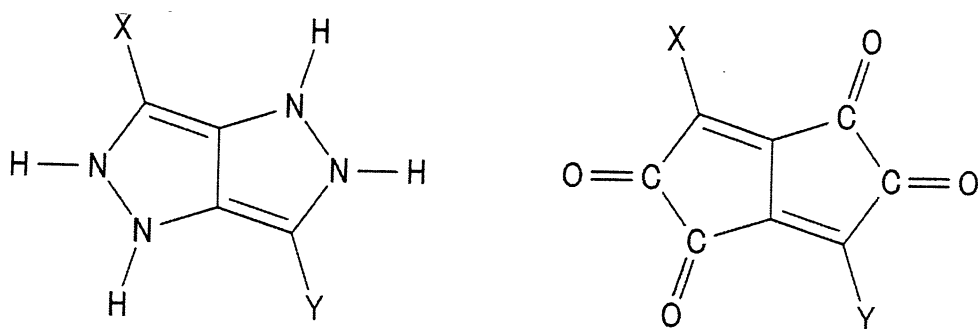


(式中，X為與上述通式(I)中的A₃相同意義，Y為與上述通式(I)中的A₆相同意義)

更具體地，可舉例如以下述之式所示的化合物。

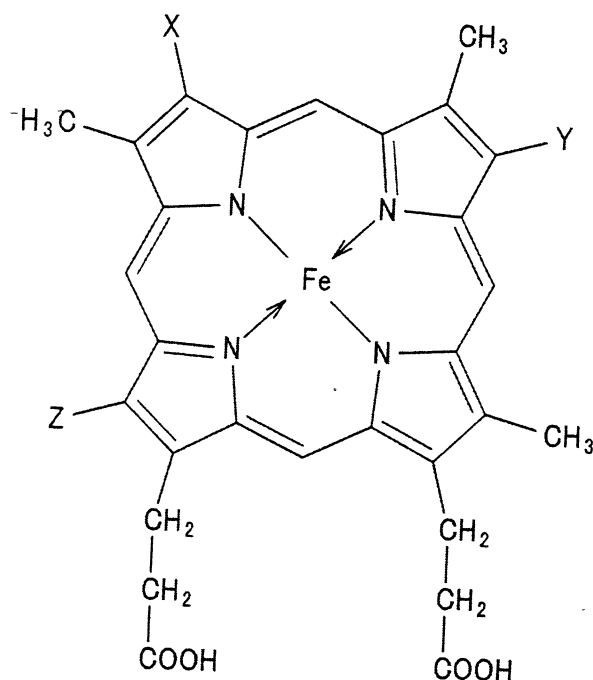


(a)於分子內具有-CO-、於分子內不具有-NH-之環狀化合物、與(b)於分子內不具有-CO-、於分子內具有-NH-之環狀化合物的混合物等，係可舉例如以2個之式



(式中，X為與上述通式(I)中的A₃相同意義，Y為與上述通式(I)中的A₆相同意義)所示的2化合物的混合物等。更具體地，可舉例如：1,4-二酮-2,5-二氫-3,6-二苯基-吡咯並[3,4-c]吡咯(C. I. Pigment Red 255)、1,4-二酮-2,5-二氫-3,6-二-(對-氯苯基)吡咯並[3,4-c]吡咯(C. I. Pigment Red 254)、1,4-二酮-2,5-二氫-3,6-二-(對-甲基苯基)吡咯並[3,4-c]吡咯、1,4-二酮-2,5-二氫-3,6-二-(間-甲基苯基)吡咯並[3,4-c]吡咯、1,4-二酮-2,5-二氫-3-(對-甲基苯基)-6-(間-甲基苯基)吡咯並[3,4-c]吡咯(C. I. Pigment Red 272)、1,4-二酮-2,5-二氫-3,6-二-(對-第三丁基苯基)吡咯並[3,4-c]吡咯(C. I. Pigment Red 73)、1,4-二酮-2,5-二氫-3,6-二-(對-聯苯基)吡咯並[3,4-c]吡咯(C. I. Pigment Red 264)、1,4-二酮-2,5-二氫-3,6-二-(間-氯苯基)吡咯並[3,4-c]吡咯(C. I. Pigment Orange 71)、1,4-二酮-2,5-二氫-3,6-二-(間-氯苯基)吡咯並[3,4-c]吡咯等。

上述環狀化合物係廣泛流通於市場，在本發明中，可使用此等市售品作為上述環狀化合物。此市售品係可從Clariant Japan股份公司獲得之製品名Graphitol Bordeaux HF3R或Graphitol Carmine HF4C等。



(式中，X，Y及Z係表示相同或相異，而亦可被取代之烴基或鹵素等)

亦可被取代之烴基係只要為被上述1以上之取代基所取代的烴基或亦可被取代之烴基即可，並無特別限定。「烴基」可舉例如：烷基、烯烴基、炔烴基、環芳烴基、芳基或交聯環式烴基等。「烷基」可舉例如直鏈或分枝狀之烷基(例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、異戊基、第三戊基、正己基、異己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十五烷基、正十六烷基、正十七烷基、正十八烷基、正十九烷基、正二十烷基或正二十四烷基等。「烯烴基」可舉例如乙烯基、丙烯基(1-、2-)、丁烯基(1-、2-、3-)、戊烯基、辛烯基或丁二烯基(1,3-)等之直鏈或分枝狀的烯烴基等。「炔烴基」可舉例如乙炔基、丙炔基(1-、2-)、丁炔基(1-、2-、3-)、戊炔基、辛炔基或丁炔基等之直鏈或分枝狀的炔烴基等。「環

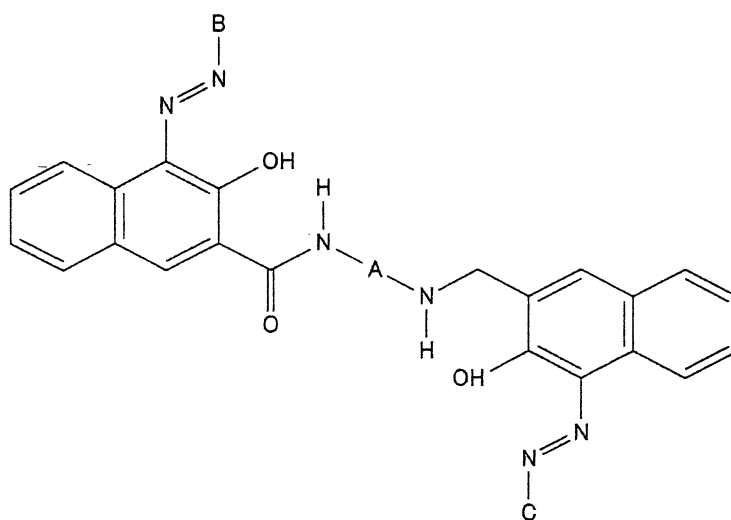
烷基」可舉例如環丙基、環丁基、環戊基、環庚基或環辛基等。「芳基」係可舉例如：苯基、聯苯基、萘基、蒽基、菲基、或卞烯基等之單環式或縮合多環式基等。「交聯環式烴基」可舉例如1-金剛烷基、2-金剛烷基、2-降莢烷基或2-降莢烷-2-基等。此等環狀化合物係在化學上所容許的範圍亦可導入取代基，例如亦可為鹵化物或磺化物等。

繼而，在本發明之樹脂組合物中，上述環狀化合物宜為粒徑約100 μm 以下，更宜為粒徑約10 μm 以下粒子。在本發明中，可使用環狀化合物作為聚酯用核劑。使用環狀化合物作為核劑時，亦可以適當的溶劑等之稀釋劑稀釋上述環狀化合物。在本發明中，上述環狀化合物宜使於苯酚AS導入苯並咪唑酮環者作為偶合成分(稱為苯酚酮)而反應得到之環狀化合物。

進一步，構成依本發明之製造方法所製造的成形體之樹脂組合物，可使用如下敘述般之樹脂組合物。

此樹脂組合物係於可採結晶構造之聚酯的生物分解性聚酯中，添加具有縮合偶氮構造之環狀化合物作為核劑，以促進結晶代者。具有縮合偶氮構造之環狀化合物係具有縮合偶氮化合物所得到之2以上偶氮基的化合物，如此的環狀化合物可有效地作用成為促進聚酯的結晶化之核劑。

具有縮合偶氮構造之環狀化合物係舉例以下述之式所示的縮合偶氮化合物，促進聚酯的結晶化之核劑的效果高。



以下，若說明有關以上述式所示的縮合偶氮化合物，首先，上述式中之A為2價的連結鏈，例如芳香族環、脂肪族環、具有5員環等之2價環狀烴基、或直鏈狀之2價烴基、亦或2價之雜環基等。具體地係例如烷烴撐基(例如亞甲基、甲基亞甲基、二甲基亞甲基、乙撐基、丙撐基、三亞甲基、四亞甲基、五亞甲基、六亞甲基、七亞甲基、八亞甲基、丁撐基、2-甲基丙撐基、五亞甲基、庚撐基、2-甲基四亞甲基、2,2-二甲基三亞甲基、2-乙基三亞甲基、六亞甲基、己撐基、2-甲基五亞甲基、3-甲基五亞甲基、七亞甲基、庚撐基、八亞甲基、辛撐基、2-乙基己撐基、九亞甲基、壬撐基、十亞甲基、癸撐基、環丙撐基、1,2-環丁撐基、1,3-環丁撐基、環戊撐基、1,3-環戊撐基、環己撐基、1,3-環己撐基或1,4-環己撐基等)、烯烴撐基(例如乙烯撐基、丙烯撐基、1-丙烯-1,2-撐基、2-丙烯-1,2-撐基、丁烯撐基(例如1-丁烯-1,4-撐基或2-丁烯-1,4-撐基等)、戊烯撐基(例如1-戊烯-1,5-撐基或2-戊烯-1,5-撐基等)、己烯撐基(例如1-己烯-1,6-撐基、2-己烯-1,6-撐基或3-己烯-1,4-撐基等)、環丙烯撐基(例如1-環丙烯-1,2-撐基或2-環丙烯-1,2-撐基等)、環丁烯撐基(例如1-環丁烯-1,2-撐基、1-環丁烯-1,3-撐基、2-環丁烯

-1,2-撐基或3-環丁烯-1,2-撐基等)、環戊烯撐基(例如1-環戊烯-1,2-撐基、1-環戊烯-1,3-撐基、2-環戊烯-1,2-撐基、3-環戊烯-1,2-撐基、3-環戊烯-1,3-撐基或4-環戊烯-1,3-撐基等)、或環己烯撐基(例如1-環己烯-1,2-撐基、1-環己烯-1,3-撐基、1-環己烯-1,4-撐基、2-環己烯-1,2-撐基、2-環己烯-1,4-撐基、3-環己烯-1,2-撐基、3-環己烯-1,3-撐基、4-環己烯-1,2-撐基或4-環己烯-1,3-撐基等)等)、炔烴撐基(例如乙炔撐基、丙炔撐基、1-丁炔撐基、2-丁炔撐基、1-戊炔撐基、2-戊炔撐基或2-戊炔撐基等)、環烯烴基(例如1,4-環己撐基等)、苯撐基(例如鄰-苯撐基、間-苯撐基或對-苯撐基)、萘撐基等。進一步,係可舉例:從呋喃、吡咯、吡啶、嘧啶、噻吩、吡咯烷、哌嗪、吡嗪、喹啉、異喹啉等之環除去氮原子所形成之2價單環式或多環式的雜環基等。亦或,無連結鏈、亦可氮原子間直接結合。

又,上述2價之連結鏈A亦可具有取代基,其時,取代基係可舉例如鹵原子(例如氟、氯、溴、或碘等)、硝基、氰基、羥基、硫醇基、磺基、亞磺基、巰基、膦酸基、例如直鏈狀或分枝狀之烷基(例如甲基、乙基、異丙基、正丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基或二十烷基等)、羥烷基(例如羥甲基、羥乙基、1-羥異丙基、1-羥-正丙基、2-羥-正丁基或1-羥-異丁基等)、鹵烷基(例如氯甲基、二氯甲基、三氯甲基、氟甲基、二氟

甲基、三氟甲基、2-溴乙基、2,2,2-三氟乙基、五氟乙基、
 3,3,3-三氟丙基、4,4,4-三氟丁基、5,5,5-三氟戊基或6,6,6-
 三氟己基等)、環烷基(例如環丙基、環丁基、環戊基、環己
 基、環庚基等)、烯烴基(例如乙烯基、丁烯基、2-戊烯基或
 3-己烯基等)、環烯烴基(例如2-環戊烯基、2-環己烯基、2-
 環戊烯基甲基或2-環己烯基甲基等)、炔烴基(例如乙炔基、
 1-丙炔基、2-丙炔基、1-丁炔基、2-戊炔基或3-己炔基等)、
 氧基、硫代基、脒基、亞氨基、烷撐基二氧基(例如甲二氧
 基、或乙二氧基等)、例如苯基、聯苯基等之芳香族單環式
 或芳香族縮合環式烴基、例如1-金剛烷基、2-降莢烷基等之
 交聯環式烴基等之芳香族烴基、烷氧基(例如甲氧基、乙氧
 基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、
 第三丁氧基、戊氧基、新戊氧基或己氧基等)、烷硫基(例如
 甲硫基、乙硫基、丙硫基、異丙硫基、丁硫基、異丁硫基、
 戊硫基或己硫基等)、羧基、烷醯基(例如甲醯基、乙醯基、
 丙醯基、丁醯基或異丁醯基等)、烷醯氧基(例如甲醯氧基、
 乙醯氧基、丙醯氧基、丁醯氧基或異丁醯氧基等之烷基-羧
 氧基等)、烷氧羰基(例如甲氧羰基、乙氧羰基、丙氧羰基或
 丁氧羰基等)、芳烷基氧羰基(例如苯甲基氧羰基等)、硫氮
 基甲醯基、烷基亞磺醯基(例如甲基亞磺醯基或乙基亞磺醯
 基等)、烷基磺醯基(例如甲基磺醯基、乙基磺醯基或丁基磺
 醯基等)、氮磺醯基、單-烷基氮磺醯基(例如甲基氮磺醯基、
 乙基氮磺醯基等)、芳基(例如苯基或萘基等)、二-烷基氮磺
 醯基(例如二甲基氮磺醯基、二乙基氮磺醯基等)、芳基氮磺

醯基(例如苯基氨磺醯基或萘基氨磺醯基等)、芳基(例如苯基或萘基等)、芳氧基(例如苯氧基或萘氧基等)、芳硫基(例如苯硫基或萘硫基等)、芳亞磺醯基(例如苯亞磺醯基或萘亞磺醯基等)、芳基磺醯基(例如苯基磺醯基、萘基磺醯基等)、芳羧基(例如苯甲醯基或萘甲醯基等)、芳羧氧基(例如苯甲醯氧基或萘甲醯氧基等)、亦可被鹵化之烷基羧基胺基(例如乙醯胺基或三氟乙醯胺基等)、亦可具有取代基之氨基甲醯基(例如式-CONR₁R₂)式中、R₁及R₂係分別表示氫原子、亦可具有取代基之烴基或亦可具有取代基之雜環基，或，R₁與R₂亦可均與相鄰之氮原子一起形成環)所示之基)、亦可具有取代基之胺基(例如胺基、烷胺基、四氫吡咯、哌嗪、哌啶、嗎啉、硫代嗎啉、吡咯或咪唑等)、亦可具有取代基之脲基(例如式-NHCONR₁R₂(式中，R₁及R₂係表示與前述同意義)所表示之基等)、亦可具有取代基之羧醯胺基(例如式-NR₁COR₂(式中，R₁及R₂係表示與前述同意義)所表示之基等)、亦可具有取代基之磺醯胺基(例如式-NR₁SO₂R₂(式中，R₁及R₂係表示與前述同意義)所表示之基等)、亦可具有取代基之烴基或巯基、亦可具有取代基之雜環基(例如構成環系之原子(環原子)乃碳原子以外，至少含有一個選自氧原子、硫原子及氮原子等的雜原子1~3種之芳香族雜環基(例如吡啶基、呋喃基、噻唑基等)、亦或飽和或不飽和之脂肪族雜環基等)、或只要化學上容許地置換此等取代基之取代基等。

另外，上述式中，可與偶氮基結合之取代基B、C係例如

取代或非取代之1價芳香族基。此時，取代基B與取代基C係亦可為相同之取代基，亦可為相異之取代基。取代基B、C係要擁有平面構造乃很重要，例如，含有苯基、萘基、蔥基、茛基、茈基、菲基等之單環式或多環式的芳香族烴基、或、除碳原子以外含有至少一個選自氧原子、硫原子及氮原子等的雜原子1~3種之芳香族雜環基吡啶基、吡咯基、咪唑基、噻吩基、呋喃基等之單環式或多環式的雜芳香族環基等，當然不限於此等。

上述取代基B、C為取代的芳香族基時，上述式中之取代基B、C具有的取代基、係在上述連結鏈A具有取代基時，可選擇自與有關取代基之說明中所列舉者相同，故此處，其說明省略。

在以上述式所示之縮合偶氮化合物中，2價之連結鏈A宜為2價之芳香族烴基、尤宜為取代或非取代之苯撐基，取代基B、C宜為取代或非取代之苯基。

如此之縮合偶氮化合物已知可作為顏料，例如黃色系、橙色系、紅色系、棕色系等之縮合偶氮系顏料為代表例。更具體地可舉例C. I. Pigment Orange 31、C. I. Pigment Red 144、C. I. Pigment Red 166、C. I. Pigment Red 214、C. I. Pigment Red 220、C. I. Pigment Red 221、C. I. Pigment Red 242、C. I. Pigment Brown 23。此處，C. I. 乃意指The Society of Dyners and Colourists公司發行的顏色指數。

在此等縮合偶氮系顏料中之連結鏈A、及取代基B、C表示於表1中。

表 1

A	B, C	C.I. 名稱
		P.O.31
		P.R.144
		P.R.166
		P.R.214
		P.R.220
		P.R.221
		P.R.242
		P.Br.23

所例舉之縮合偶氮系顏料已廣泛流通於市場，例如 C. I. Pigment Red 144 係可得自 Clariant Japan 公司製的商品名 PV Fast Red 3B、Ciba Specity Chemical 公司製之商品名 Cromophtal Red BT 等；C. I. Pigment Red 214 係可得自 Ciba Specity Chemical 公司製之商品名 Cromophtal Red BN 等；C. I. Pigment Red 242 係可得自 Clariant Japan 公司製的商品名 PV Fast Scarlet 4RF 等、C. I. Pigment Brown 23 係可得自 Ciba Specity Chemical 公司製之商品名 Cromophtal Brown 5R 等。

其他，有關 C. I. Pigment Red 262 亦可確認出作為核劑之效果。此 C. I. Pigment Red 262 其構造之詳細內容不清楚，但，與以上述之式所示的縮合偶氮化合物同樣地，為具有縮合偶氮構造之環狀化合物，可作用成為促進聚酯之結晶化的核劑。C. I. Pigment Red 262 亦可使用市售品，例如可得自 Clariant Japan 公司製的商品名 Cromophtal Brown 2BN 等。

使用具有上述縮合偶氮構造之環狀化合物作為核劑時，亦可直接混合於聚酯中，亦可以適當的溶劑等之稀釋劑來稀釋。

在本發明中成為結晶化對象之聚酯係至少具有一個酯鍵的高分子化合物，只要為可採結晶構造者，亦可為任一者，亦可適用於公知之任一者。所謂「可採結晶構造」係只要為一部分可採結晶構造者即可，並無特別限定，而亦可不為全部之分子鏈規則地排列者。即使全部之分子鏈無規則

性，只要一部分之分子鏈段為可配向，任一者均可。因此，可採上述結晶構造之聚酯宜為直鏈狀，但亦可為分枝狀。在本發明中，可採結晶構造之聚酯宜為生物分解性聚酯。如此之生物分解性聚酯係可舉例被微生物所代謝之聚酯系的樹脂等，其中，宜使用具有成形性、耐熱性、耐衝擊性充分均衡之脂肪族系聚酯。

脂肪族系聚酯係可舉例如：聚草酸、聚琥珀酸、聚羥酪酸、聚二乙二酸、聚己內酯、聚二噁烷酮或聚乳酸系脂肪族系聚酯等，其中，脂肪族系聚酯宜為聚乳酸系脂肪族系聚酯。聚乳酸系脂肪族系聚酯係具體上可舉例如乳酸、蘋果酸、乙二酸等之氧酸的聚合物或此等之共聚合物等，其中，宜使用羥基羧酸系脂肪族系聚酯。進一步，羥基羧酸系脂肪族系聚酯之中，最宜為聚乳酸。

可依公知之方法而製造上述生物分解性聚酯。如此之製造方法係只要為可製造上述生物分解性聚酯，亦可為任一者的方法。可舉出：丙交酯法，多價醇與多鹽基酸之聚縮合、或於分子內具有羥基與羧基之羥基羧酸的分子間聚縮合等的方法等。

尤其，聚乳酸系脂肪族系聚酯一般係藉由環狀二酯之丙交酯及對應之內酯類的開環聚合的方法、所謂丙交酯法，又，在丙交酯法以外，係可以乳酸之直接脫水縮合法來製造。又，用以製造上述聚乳酸系脂肪族系聚酯之觸媒係可例示錫、銻、鋅、鈦、鐵或鋁化合物等，其中，尤宜使用錫系觸媒、鋁系觸媒，尤宜使用辛基酸錫、乙醯基丙酮鋁。

上述聚乳酸系脂肪族系聚酯之中宜以丙交酯開環聚合所得到之聚L-乳酸。如此之聚L-乳酸係被加水分解而成為L-乳酸，且其安全性亦被確認。但，本發明所使用之聚乳酸系脂肪族系聚酯並無特別限定，因此，有關使用於其製造之丙交酯亦不限定於L體。又，在本發明中，生物分解性聚酯亦可使用例如製品名H100J(三井化學株式會社製)等的市售品。

於本發明之樹脂組合物中，進一步亦可含有未必可採結晶構造作為樹脂組成分之聚酯或其他之生物分解性樹脂等。如此之生物分解性樹脂係可舉例如：纖維素、澱粉、糊精或甲殼質等之多糖衍生物；例如膠原、酪蛋白、血纖維蛋白、或明膠等之肽等；例如聚胺基酸、例如聚乙烯醇、例如耐隆4或耐隆2/耐隆6共聚物等之聚醯胺、例如已知未必可採結晶構造的聚乙二酸、聚乳酸、聚琥珀酸酯、聚草酸酯、聚羥酪酸酯、聚二乙二酸丁二酯、聚己內酯或聚二噁烷酮等之聚酯等，有許多種類，在本發明中亦可使用。亦即，生物分解性聚合物係在自然界或生物體的作用會分解而被同化之有機材料，為適合於環境之理想材料，若不損及本發明之目的，亦可使用任一種材料。

亦可依公知之方法而製造上述生物分解性樹脂。又亦可使用市售品作為生物分解性樹脂。如此之市售品可舉例：可從豐田汽車股份公司獲得之商品名Lacty、從三井化學股份公司獲得之商品名Recea、或從Cargill Dow Polymers LLC股份公司獲得之商品名Nature Works等。

在本發明之樹脂組合物中係亦可只含有如上述之生物分解性樹脂之中1種類，亦可含有2種類以上之生物分解性樹脂。含有2種類以上之生物分解性樹脂時，其等之樹脂亦可形成共聚合物，亦可獲得混合狀態。又，在樹脂組合物中，亦可含有如上述之生物分解性樹脂以外的樹脂。例如於本發明之樹脂組合物中亦可含有不具有生物分解性之合成樹脂等。上述合成樹脂可舉例如緩和分解速度之聚乳酸或聚琥珀酸丁二酯等。

本發明之樹脂組合物中的結晶化溫度係較一般之聚酯的結晶化溫度還上昇，接近熔點。亦即，很少過度冷卻。因此，本發明之樹脂組合物係顯示易結晶化之性質。具體上，在本發明之樹脂組合物中，可使結晶化溫度在熔點之 -55°C 以內。

在本發明之樹脂組合物中，具有可使用來作為核劑之縮合偶氮構造的環狀化合物係宜粒徑超過0為 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下之粒子狀，更宜為粒徑約 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下之粒子狀。在本發明中，樹脂組合物中，具有縮合偶氮構造之環狀化合物的調配比率，相對於可採結晶構造之聚酯100重量份，宜為約0.001重量份~10重量份的範圍內，更宜為約0.01重量份~1重量份的範圍內。

以下，說明有關具有縮合偶氮構造之環狀化合物的添加量及粒徑之最適宜範圍的內容。

核劑之添加量為相同時，核劑之粒徑宜儘可能地小。何故呢？因核劑之粒徑愈小，樹脂組合物中之核劑的粒子數

會增加。例如，核劑之添加量為相同時，若核劑之粒徑為1/2，一個粒子的體積成為1/8，故粒子數成為8倍。亦即，若使粒徑為1/2，即使添加量為1/8，亦可期待同程度之效果。同一粒徑時，添加量多者，就作為核劑之效果佳係很明確。

根據如此之前提，說明有關核劑之粒徑或添加量之最適範圍。又，此處，想出簡單之模型，假設如下。

(1)為計算之簡略化，可採結晶構造之聚酯系樹脂與核劑之密度係形成相同。

(2)核劑之粒子係完全未凝集，且完全均一地分散於樹脂中(呈立方格子狀存在)。

(3)可採結晶構造之聚酯系樹脂之結晶為立方體。

(4)同樣地亦使核劑之粒子為立方體。

(5)從一個核劑產生1個樹脂結晶。

如此一來，從核劑之添加量(%)與核劑之粒徑，依體積計算，而如下述之表2所示般可求得樹脂之結晶大小。例如，使核劑大小(一邊之長度)為0.05 μm ，核劑之添加量為0.5%，聚乳酸(PLLA)結晶之大小為X μm 時，從 $X^3 \times 0.005 = 0.053$ ，聚乳酸結晶之大小X係計算出為0.29 μm 。

表2

PLLA之結晶大小(μm)

	核劑之粒子 粒徑(μm)						
	0.01	0.05	0.1	0.5	1	5	10
0.001%	0.46	2.3	4.6	23	46	232	464
0.01%	0.22	1.1	1.3	6	13	108	215

核劑之	0.10%	0.1	0.5	1	5	10	50	100
添加量	1.00%	0.05	0.2	0.5	2	5	23	46
	10%	0.02	0.1	0.2	1	2	11	22

實際上，為依照目的而成為必需的結晶大小，只要選擇核劑之粒徑或添加量即可，例如，可採結晶構造之聚酯系樹脂為聚乳酸時，考慮有關欲使之結晶化之溫度為120℃，結晶化之時間欲為1分鐘左右以內時。若依文獻或發明人等之實驗，在此溫度之聚乳酸的球晶之半徑(r)的成長速度(dr/dt)約為2 μm/分。此處，進一步假設，使此球晶之半徑的成長速度與上述假設之立方體形狀的結晶之成長速度相同。若此一來，如表3所示般，可計算結晶化所需之時間。例如，核劑之粒徑為1 μm，添加量為1%時，結晶化時間係計算出為70秒。

表3

在120℃下之結晶化時間(秒)

		核劑之粒子 粒徑(μm)						
		0.01	0.05	0.1	0.5	1	5	10
核劑之 添加量	0.001%	7	35	70	348	696	3481	6962
	0.01%	3.2	16	19	94	189	1616	3232
	0.10%	1.5	8	15	75	150	750	1500
	1.00%	0.7	3	7	35	70	348	696
	10%	0.3	2	3	16	32	162	323

核劑之添加量係頂多宜至10%左右。若超出此範圍，常導致樹脂之機械特性的劣化。此時，若核劑之粒徑為10 μm，，以先前之計算例，結晶化時間計算出約5分鐘。例如，以射出成形機模具溫度設定於120℃左右的模具內使此樹脂結晶化時結晶化所需之時間估計為5分鐘。另外，樹脂

係在成型機之料筒內以高溫之熔融狀態滯留，但就熱分解之點而言，一般此樹脂係使滯留時間為5分鐘以內。因而，先前例示之核劑的粒徑 $10\text{ }\mu\text{m}$ ，添加量10%係滿足此條件之幾乎邊界的條件。

通常，若核劑之粒徑很小，會產生凝集，分散於樹脂會變差，在樹脂中偏差分布而實質上的粒徑反而變大。雖視核劑之種類而定，但粒徑若成為至 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 左右，凝集會變少，比較容易分散於樹脂中。此時，依先前之計算例，為使結晶化時間縮短至約5分鐘左右，添加量之下限計算出為0.001%左右。當然，依核劑之種類而即使粒徑小於 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ ，有時凝集會很少，此時，進一步添加量亦變少，亦或使用更小大小的核劑時，使用任何的凝集抑制劑，均可改善核劑分散於樹脂中，亦可減少添加量。

以上，係以一些的假設作為前提的計算估計，實際上係有核劑之凝集，或完全不均一地分散。實際之核劑效果認為係較先前的計算還更小。因此，設想必須多於計算值之添加量，但，核劑之添加量宜頂多為1%左右。因此，核劑之添加量宜0.01%至1%。亦即，相對於樹脂100重量份，核劑宜為0.01重量份~1重量份。

在上述之樹脂組合物中，進一步亦可添加無機填充劑作為核劑。

此處，所使用之無機填充劑係可為公知者，可舉例如滑石、氧化鋁、氧化矽、氧化鎂、雲母或高嶺土等。其中滑石藉由與本發明所使用之環狀化合物併用，不會互相抵消

其效果，可有效促進結晶化之效果，更宜使用。

又，無機填充劑相對於可採結晶構造之聚酯100質量份，宜添加約1~50質量份。若為上述範圍，可避免所得到之樹脂組合物的脆弱化。

聚酯之加水分解的抑制就在成形品的使用中之長期依賴性而言乃很重要。因此，本發明之樹脂組合物宜進一步添加水解抑制劑。如此之水解抑制劑只要可抑制生物分解性樹脂的加水分解即可，並無特別限定，但可舉例如與生物分解性樹脂中之活性氫具有反應性的化合物。藉添加前述化合物，可降低生物分解性樹脂中之活性氫量，並可防止加水分解活性氫觸媒性構成生物分解性樹脂之高分子鏈。此處，所謂活性氫係氧、氮等與氫之結合(N-H鍵或O-H鍵)中之氫，如此之氫係較碳與氫之結合(C-H鍵)的氫還高。更具體地，可舉例如生物分解性樹脂中之羧基： $-\text{COOH}$ 、羥基： $-\text{OH}$ 、胺基： $-\text{NH}_2$ 、或醯胺基鍵： $-\text{NHCO}-$ 等之氫。

水解抑制劑係可適用如：羧二醯亞胺化合物、異氰酸酯化合物、噁唑啉系化合物等。尤其，羧二醯亞胺化合物乃可與生物分解性高分子化合物熔融混練，以少量之添加更可抑制生物分解性樹脂之加水分解，故佳。

羧二醯亞胺化合物係於分子中具有一個以上之羧二醯亞胺基的化合物，亦包含聚羧二醯亞胺化合物。此羧二醯亞胺所含有的單羧二醯亞胺化合物可例如：二環己基羧二醯亞胺、二異丙基羧二醯亞胺、二甲基羧二醯亞胺、二異丁基羧二醯亞胺、二異丁基羧二醯亞胺、二辛基羧二醯亞胺、

二苯基羰二醯亞胺或萘基羰二醯亞胺等，此等之中，宜為工業上很容易得到之二環己基羰二醯亞胺或二異丙基羰二醯亞胺。

異氰酸酯化合物可舉例如：2,4-甲苯二異氰酸酯、2,6-甲苯二異氰酸酯、間-苯二異氰酸酯、鄰-苯二異氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、2,2'-二苯基甲烷二異氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-聯苯基二異氰酸酯、3,3'-二甲氧基-4,4'-聯苯基二異氰酸酯、3,3'-二氯-4,4'-聯苯基二異氰酸酯、1,5-萘基二異氰酸酯、1,5-四氫萘基二異氰酸酯、四亞甲基二異氰酸酯、1,6-六亞甲基二異氰酸酯、二十亞甲基二異氰酸酯、三甲基六亞甲基二異氰酸酯、1,3-環己烷二異氰酸酯、1,4-環己烷二異氰酸酯、苯二甲基二異氰酸酯、四甲基苯二甲基二異氰酸酯、添加氫之苯二甲基二異氰酸酯、離氨酸二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯、或3,3'-二甲基-4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯等。

噁唑啉系化合物可舉例如：2,2'-鄰-苯二(2-噁唑啉)、2,2'-間-苯雙(2-噁唑啉)、2,2'-對-苯雙(2-噁唑啉)、2,2'-對-苯雙(4-甲基-2-噁唑啉)、2,2'-間-苯雙(4-甲基-2-噁唑啉)、2,2'-對-苯雙(4,4'-二甲基-2-噁唑啉)、2,2'-間-苯雙(4,4'-二甲基-2-噁唑啉)、2,2'-乙烯基雙(2-噁唑啉)、2,2'-四亞甲基雙(2-噁唑啉)、2,2'-六亞甲基雙(2-噁唑啉)、2,2'-八亞甲基雙(2-噁唑啉)、2,2'-乙烯基雙(4-甲基-2-噁唑啉)或2,2'-二苯基雙(2-噁唑啉)等。

如上述之水解抑制劑可依公知之方法而很容易地製造，可適當使用市售品。

依本發明所使用之水解抑制劑的種類或添加量，可調製樹脂組合物之生物分解速度，故依目的之製品，只要決定所調配之水解抑制劑的種類及調配量即可，具體上，水解抑制劑之添加量相對於樹脂組合物的全部質量，一般約為5質量%以下，更宜為超過0、約1質量%。又，水解抑制劑係亦可單獨使用上述化合物，亦可併用二種以上。

本發明之樹脂組合物係只要在不明顯防礙結晶化及結晶性，依所希望，亦可調配如抗氧化劑，光安定劑、紫外線吸收劑、顏料、著色劑、帶電抑制劑、離型劑、香料、滑劑、耐燃劑、充填劑或抗菌防霉劑等以往公知之各種添水解抑制劑。

本發明之樹脂組合物含有可採結晶構造之聚酯以外之上述結晶化核劑、無機填充劑、水解抑制劑或各種添水解抑制劑等之其地成分時，樹脂組合物可藉混合可採結晶構造之聚酯與上述之其他成分來製造。較佳之製造方法可舉例如：混合原料即生物分解性樹脂、依需要之無機填充劑或水解抑制劑等，使用押出機而熔融混練之方法等。其他，本發明之樹脂組合物的製造方法係可使用所謂溶液法。此處所謂溶液法係使用可分散溶解之各成分的任意之溶劑，充分攪拌成為原料之各成分及溶劑，製作漿液，乾燥溶劑等之公知方法，以此方法而除去之方法。

本發明之樹脂組合物的製造方法係不限於此等，可使用

此等以外之以往所知的方法。

本發明之樹脂組合物係在生物分解性聚酯中，上述之環狀化合物均一分散乃很重要。為了均一分散，係只要使用習知公知之方法即可，例如，可採用使顏料分散於樹脂、進行著色的方法。又，例如可舉出使用3根輥。亦或亦可舉例反覆單純的加熱混練複數次。

本發明之樹脂組合物中，上述環狀化合物的調配比例相對於可採結晶構造之聚酯100質量份，宜為約0.001~10質量份的範圍內，更宜為約0.01~1質量份的範圍內。又，在本發明之樹脂組合物係宜結晶化率為約40~100%的範圍內，宜結晶化時間約為0~200秒的範圍內，宜在80℃中之粘彈性率為約50~5000 MPa的範圍內，此處，結晶化率及結晶化時間係分別參照下述之例而求得。粘彈性率係依加入以下之抗拉彈性測定與彎曲彈性測定之測定方法而求得。

試驗片：長度50 mm×幅寬7 mm×厚1 mm

測定裝置：粘彈性分析器RSA-II (Rheometric Scientific FE、股份公司製)

測定幾何學：Dual Cantilever Bending

頻率：6.28 (rad/s)

測定開始溫度：0 (℃)

測定最後溫度：160 (℃)

昇溫速度：5 (℃/min)

歪斜：0.05(%)

【實施方式】

本發明之樹脂組合物的具體例表示於以下。

(實施例1)

本發明之樹脂組合物的實施例1係使用聚乳酸即H100J(三井化學股份公司製)作為可採結晶構造之聚酯。此聚乳酸為分子量20萬。

作用成為核劑之環狀化合物係使用C. I. Pigment Violet 32(Clariant Japan股份公司製、Graphtol Bordeaux HF3R)。比表面積為56m²/g、平均粒徑為0.12 μm。相對於聚乳酸100質量份，此核劑以成為0.5質量份的方式混合，加熱混練(加熱溫度為160~180℃)後，顆粒化，得到實施例1之成形用樹脂組合物。

所得到之成形用樹脂組合物的結晶性依記載於特開平10-158369號公報之方法，藉差分掃描熱量(DSC)測定而評估。從顆粒切取3~4 mg，置入於鋁盤中。暫加熱試料至200℃，以50℃/分冷卻至0℃後以20℃/分一面昇溫一面進行本測定。從100℃附近之結晶化所產生的發熱量與160℃附近之融解所產生的吸熱量，求出以下式定義之結晶化率。

$$\text{結晶化率(\%)} = (1 - \text{結晶化之發熱量} / \text{融解之吸熱量}) \times 100$$

又，依偏光顯微鏡之攝影，而計測全體之結晶化速度(結晶化時間)。在薄的玻璃(0.1 mm左右)上搭載少量樹脂組合物，在熱階段加熱至200℃，進一步，以薄的玻璃押住而覆蓋，觀察試料。被加熱至200℃之試料以90℃/分降溫，而保持於120℃，結晶化。以直交偏光下觀察其樣子，聚乳酸之結晶具有複折射，因以直交偏光下觀察結晶成長。隨著

結晶成長，觀察視野全體逐漸明朗，在某一定之程度觀察視野的亮度會飽和。

以10倍之對物透鏡與黑白1/3英吋之CCD攝影機攝影觀察區域，大概攝影 $600 \times 450 \mu\text{m}$ 之範圍(大概以 640×480 像素之10位元形狀測定)，於個人電腦之畫像攝入板攝入，求出視野中央之大概 $378 \times 283 \mu\text{m}$ 之區域的亮度之平均(以下僅稱亮度)、此對時間作圖。成為 120°C 之時間為零，作為基準。為利用結晶之複折射，作為觀察條件，在觀察視野內全部確認出多數之球晶乃很重要。若在觀察視野內球晶數目很少，(高倍率、或、平均亮度算出之設定區域很小)，恐亮度之變化對時間變成不均一。

結晶化時間係如以下般求出。亦即，如圖2所示般，當每一飽和之1/2的亮度之上昇以直線y表示，又，以飽和程度為直線，以水平的直線X表示，藉由讀取此等交點之時間c，求出結晶化時間T。

藉由實施例1所得到之樹脂組合物的上述方法所求出之結晶化率及結晶化時間表示於表4中。

(實施例2)

使用C. I. Pigment Red 185(Clariant Japan股份公司製、Graphtol Red HF4C)作為環狀化合物。比表面積為 $45\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒徑為 $0.18 \mu\text{m}$ 。

與實施例1同樣，相對於聚乳酸100質量份，此核劑以成為0.5質量份的方式混合，加熱混練(加熱溫度為 $160\sim 180^\circ\text{C}$)後，顆粒化，得到實施例2之成形用樹脂組合物。

與實施例1同樣地評估，其結果一起表示於表4中。

(實施例3)

使用 C. I. Pigment Red 208 (Clariant Japan 股份公司製、Graphitol Red HF2B) 作為環狀化合物。比表面積為 $65\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒徑為 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 。

與實施例1同樣，相對於聚乳酸100質量份，此核劑以成為0.5質量份的方式混合，加熱混練(加熱溫度為 $160\sim 180^\circ\text{C}$)後，顆粒化，得到實施例3之成形用樹脂組合物。

與實施例1同樣地評估，其結果一起表示於表4中。

(比較例1)

使用前述之H100J作為聚乳酸，經過與先前之實施例相同條件的製造步驟，亦即，加熱混練，進行顆粒化，得到只有聚乳酸之樹脂組合物。與上述同樣地評估此，其結果表示於表4中。

(比較例2)

同樣地，製作聚乳酸100質量份與硬脂酸鈣(關東化學製)0.5質量份的樹脂組合物。同樣做法而評估此樹脂組合物。結果表示於表4中。

如表4所示般，長鏈羧酸之鹽據說相對於聚乳酸具有核劑之效果，確實可改善少許結晶化率。

(比較例3)

同樣地，製作聚乳酸100質量份與雙(對-甲基苯甲撐基)山梨糖醇(新日本理化製 Gel Ole MD)0.5質量份的樹脂組合物。同樣做法而評估此樹脂組合物。結果表示於表4中。

上述雙(對-甲基苯甲撐基)山梨糖醇係依習知技術被提出作為核劑。但，在此次之一連串評估係其效果非常小。

又，即使添加量為2質量份，亦看不出顯著之效果。

(比較例4)

同樣地，將聚乳酸100重量份與滑石(富士Talc滑石製LMS-200)20重量份的成形用樹脂組合物加熱混練後，顆粒化，得到成形用樹脂組合物。同樣做法而評估此樹脂組合物。結果表示於表4中。

表 4

		生物分解性 樹脂(質量份)	添加量(質量份)	結晶化 率(%)	結晶化 時間 (秒)
實施例	1	聚乳酸H100J 100	Graptol Bordeaux HF3R (PV32) 0.5	100	37
	2	聚乳酸H100J 100	Graptol Carmaine HF4C (PR185) 0.5	79	54
	3	聚乳酸H100J 100	Graptol Red HF2B (PR208) 0.5	49	57
比較例	1	聚乳酸H100J 100	無	7	237
	2	聚乳酸H100J 100	硬脂酸鈣 0.5	12	207
	3	聚乳酸H100J 100	雙(對-甲基苯甲撐基)山 梨糖醇 0.5	7	212
	4	聚乳酸H100J 100	滑石 20	84	52

其次，說明含有具縮合偶氮構造之環狀化合物與可採結晶構造之聚酯作為核劑之樹脂組合物的具體實施例。

(實施例4)

在本實施例4中，構成成形體之材料，係使用聚乳酸即

H100J(三井化學股份有限公司製)作為可採結晶構造之聚酯。此聚乳酸為分子量20萬。作用成為核劑之環狀化合物係使用C. I. Pigment Red 144(Clariant Japan 股份有限公司製、Cromophtal Red BT)。

首先，使聚乳酸顆粒在溫度80℃下溫風乾燥12小時。其次，相對於聚乳酸100重量份，以此核劑成為0.5重量份的方式秤量聚乳酸顆粒及縮合偶氮化合物，以混合機混合。進一步，使用二軸混練機(貝魯斯托洛夫公司製、ZE-40A)而進行二軸混練。從投入口投入混合材料，混練後從排氣口真空脫氣。混練時之條件表於以下。

螺桿徑：40 mm

L/D：35.5

全長：1340 mm

線股冷卻：水冷

溫度：涵蓋全長、一概設於180℃，計測值為178℃~185℃

螺桿旋轉數：150 rpm

主供給量：15或25 kg/h

其次，切斷加熱混練後之樹脂組合物而顆粒化，藉由溫風乾燥，得到實施例4之成形用樹脂組合物。

以如下之二種方法評估所得到之成形用樹脂組合物的結晶性，依記載於特開平10-158369號公報之方法，藉差分掃描熱量(DSC)測定而評估。從顆粒切取3~4 mg，置入於鋁盤中。暫加熱試料至200℃，以100℃/分冷卻至0℃後以20℃/分一面昇溫一面進行本測定。從100℃附近之結晶化所產生

的發熱量與160℃附近之融解所產生的吸熱量，求出以下式定義之結晶化率。

$$\text{結晶化率}(\%) = (1 - \text{結晶化之發熱量} / \text{融解之吸熱量}) \times 100$$

再一者係測定20℃/分降溫時之結晶化溫度。亦即，試料暫加熱至200℃，以20℃/分冷卻至0℃，求出其120℃附近之結晶化所產生的發熱譜峰溫度。結果表示於表4中。

(實施例5)

除使用C. I. Pigment Red 166(Ciba Specialty公司製、Cromophtal Scarlet RT)作為縮合偶氮化合物以外，與實施例4同樣做法，相對於聚乳酸100質量份，此核劑以成為0.5質量份的方式混合，加熱混練後，顆粒化，得到實施例5之成形用樹脂組合物。有關成形用樹脂組合物與實施例4同樣地評估，其結果表示於表5中。

(實施例6)

除使用C. I. Pigment Red 214(Ciba Specialty公司製、Cromophtal Red BN)作為縮合偶氮化合物以外，與實施例4同樣做法，製作樹脂組合物，進行評估。其結果表示於表5中。

(實施例7)

除使用C. I. Pigment Red 242(Clariant Japan公司製、PV Fast Scarlet 4FR)作為縮合偶氮化合物以外，與實施例4同樣做法，製作樹脂組合物，進行評估。其結果表示於表5中。

(實施例8)

除使用 C. I. Pigment Brown 23(Ciba Specialty 公司製、Cromophtal Brown 5R)作為縮合偶氮化合物以外，與實施例 4 同樣做法，製作樹脂組合物，進行評估。其結果表示於表 5 中。

(實施例 9)

除使用 C. I. Pigment Red 262(Clariant Japan 公司製、Graphol Red 2BN)作為縮合偶氮化合物以外，與實施例 4 同樣做法，製作樹脂組合物，進行評估。其結果表示於表 5 中。

(比較例 5)

使用上述 H100J 作為聚乳酸，經過與先前之實施例相同條件的製造步驟，亦即，加熱混練，進行顆粒化，得到只有聚乳酸之樹脂組合物。與上述同樣地評估此，其結果表示於表 5 中。

(比較例 6)

使用硬脂酸鈣(關東化學製)25 重量份取代縮合偶氮化合物以外，與實施例 4 同樣做法，製作樹脂組合物，此樹脂組合物與上述實施例同樣地進行評估。其結果一起表示於表 5 中。

(比較例 7)

使用滑石(富士 Talc 滑石製 LMS/200)25 重量份取代縮合偶氮化合物以外，與實施例 4 同樣做法，製作樹脂組合物，此樹脂組合物與上述實施例同樣地進行評估。其結果一起表示於表 5 中。

表 5

		聚酯 (質量份)	添加量(質量份)	結晶 化率 (%)	結晶化 溫度 (°C)
實 施 例	4	聚乳酸H100J 100	Cromophtal Red BT (P.R.144) 0.5	91	131.7
	5	聚乳酸H100J 100	Cromophtal Scarlet RT (P.R.166) 0.5	84	127.0
	6	聚乳酸H100J 100	Cromophtal Red BN (P.R.214) 0.5	86	131.0
	7	聚乳酸H100J 100	PV Fast Scarlet 4RF (P.R.242) 0.5	84	133.7
	8	聚乳酸H100J 100	Graphtol Brown 5R (P.B.23) 0.5	20	121.7
	9	聚乳酸H100J 100	Graphtol Red 2BN (P.R.262) 0.5	87	129.7
比 較 例	5	聚乳酸H100J 100	無 -	0	未觀察
	6	聚乳酸H100J 100	硬脂酸鈣 0.5	2	93.6
	7	聚乳酸H100J 100	滑石 25	49	109.6

從表5明顯可知，在樹脂組合物中含有前述之縮合偶氮化合物或C. I. Pigment Red 262之實施例4~實施例9中，任一者均可改善結晶化率，又，結晶化溫度亦極高。

然而，不含顯示核劑作用之化合物的比較例5中，本DSC測定條件亦即從熔融狀態之200°C以20°C/分的降溫中，看不出發熱譜峰，而聚乳酸不結晶化而直接非晶質硬化。正確係設想僅少許進行結晶化，但在本測定中係檢測不出來。又。長鏈羧酸之鹽據說相對於聚乳酸具有核劑的效果，確實在比較例6中僅少許結晶化率被改善，但結晶化率僅2%，結晶化溫度亦低者。進一步，在含有滑石的比較例7中，結晶化率略被改善，結晶化溫度亦較比較例5或比較例6更上昇，但未達先前之實施例程度。

其次，說明本發明之成形體的製造方法。

本發明之成形體的成形方法係使用上述本發明之樹脂組合物而成形者。

亦即，本發明之成形體係加熱處理上述之任一者的樹脂組合物，藉由充填於成型用之模具裝置而成型。

在本發明之成形體的製造方法中，加熱步驟係只要可加熱熔融上述之樹脂組合物，採用任一方法均可。此加熱步驟所使用之加熱手段係可使用例如加熱器等。在加熱步驟中之加熱溫度一般為樹脂組合物的熔點約 $+10\sim+50^{\circ}\text{C}$ 的溫度，較佳係較樹脂組合物的熔點高約 $+15\sim+30^{\circ}\text{C}$ 的溫度。熔點係以差分掃描熱量計(DSC)所測定的值，例如切取樹脂組合物 $3\sim 4\text{mg}$ 置入於鋁盤上，以此作為試料，其試料暫加熱至 200°C ，以 $50^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 冷卻至 0°C 後，以 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 昇溫同時並進行DSC測定，求出作為例如 160°C 附近之吸熱譜峰的溫度。

樹脂組合物之充填保持步驟係只要使經過加熱步驟所熔融之樹脂組合物充填保持於模具內之方法亦可為任一者之方法。樹脂組合物成形所使用之模具係只要為可保溫於樹脂組合物之結晶化溫度之約 $-50\sim+30^{\circ}\text{C}$ 的溫度範圍內之溫度，亦可為任一模具，模具之種類等並無特別限定。模具之保溫手段亦可為公知的手段，如此之保溫手段可舉例如使用加熱器或自動調溫器之手段等等。在本發明中，模具之保溫溫度就樹脂組合物之結晶化及成形體之熱變形抑制的觀點，一般為樹脂組合物之結晶化溫度之約 $-50\sim+30^{\circ}\text{C}$ 的溫度範圍內之溫度，但宜為約 $90\sim 140^{\circ}\text{C}$ 。結晶化溫度為以DSC測定所測定之值。例如切取樹脂組合物 $3\sim 4\text{mg}$ ，置入鋁盤，以此作為試料，其試料暫加熱至 200°C ，以 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 冷卻至 0°C 同時並進行DSC測定，求出作為例如 120°C 附近之發熱譜峰的溫度。

若從複數種之聚酯構成樹脂組合物，在上述DSC測定

中，有時測定來自此等之複數吸熱譜峰及複數之發熱譜峰。此時，作為此樹脂組合物之熔點係此等聚酯之中來自主要者的含有率最高之聚酯的吸熱譜峰溫度，同樣地，結晶化溫度係來自主要的聚酯之發熱譜峰溫度。

充填於模具內熔融之樹脂組合物係在充填於模具內之初期狀態中，高於模具之保溫溫度，但，隨時間之經過而接近保溫溫度。充填手段係只要可充填熔融於模具之樹脂組合物，亦可為任一手段，亦可為公知之手段。例如，可舉例藉壓力將所熔融之樹脂組合物射出於模具內之手段等。冷卻手段係只要可冷卻所熔融之樹脂組合物，可為公知之手段，亦可為任一之手段，冷卻時間並無特別限定。可為急速冷卻，亦可為徐緩冷卻。冷卻手段為公知之手段，如此之冷卻手段可舉例如使用放置冷卻手段或水、冰、冰水、乾冰或液氮等之手段等。在本發明中，就樹脂組合物之結晶化及生產素之觀點，充填保持時間更宜為約10秒~4分，最宜為約20秒~1分。在本發明中，樹脂組合物之結晶化逐漸飽和，從模具取出成形體。

若依本發明，所熔融之樹脂組合物於模具內充填保持後，宜從模具取出成形體時之成形體的溫度低。降低成形體之溫度的手段係可舉例如：打開模具時，對成形體吹冷氣之手段等。如此，降低成形體之溫度，可改善成形體之變形風險。

又，本發明之成形體的製造方法係可適用於如：鑄型法，壓縮法、遞模塑法、射出法、押出法、吹塑法、吹入法、

真空法、積層法、噴塗法、發泡法、複模頭法或SMC法等公知的成形法。在本發明中，於如此之成形法適用本發明之製造方法時，宜使用射出成形機等之公知的成形機而製造聚酯系樹脂組合物之成形體。本發明之製造方法宜使用射出成形法。

以下，更具體地說明本發明之較佳的製造方法。

使用公知之射出成形機，使上述本發明之樹脂組合物以高於此樹脂組合物之熔點約 $+15\sim 30^{\circ}\text{C}$ 之溫度加熱熔融。將此熔融之樹脂組合物射出於以此樹脂組合物之結晶化溫度之 $-50\sim +30^{\circ}\text{C}$ 的溫度範圍之溫度保溫的模具。此射出後，對模具內之熔融物依所希望而繼續施加壓力，彌補所謂「凹痕」。其後，解除壓力，放置。此放置之時間稱為冷卻時間。當然，於保持時間中亦從樹脂朝模具逐漸奪去熱，模具中之樹脂溫度逐漸降低。因而，實質上，有時說為保持時間亦包含於冷卻時間。此處，如一般所稱，稱解除保持壓力後之放置時間為冷卻。射出壓速度、射出壓力、射出時間、保持壓力或保持時間等可依所使用之樹脂組合物的種類及模具的形狀等而適當地設定。冷卻時間一般約為1分以下，宜為約20秒~1分。只要成形為模具形狀之樹脂結晶化約達完成飽和之冷卻時間即可。

又，本發明之製造方法係成型時使樹脂結晶化者，但不限於此例。

此處，在本發明之製造方法說明之前，說明習知技術之問題點。在習知技術中係使模具之保溫溫度為樹脂的 T_g 以

下之溫度。若於模具內射出樹脂，所射出之樹脂的熱會急速被模具奪走，樹脂很難在模具中流動。因此，以複雜之模具進行成形時，會增加許多澆口，必須確實地使樹脂充填於模具內。如此一來，正因澆口數，產生繞道，樹脂會在其部分造成浪費。

另外，在本發明之方法中的模具溫度係高於習知技術之模具溫度。因而於模具內所射出之樹脂的熱被奪走者乃小於上述習知技術，在模具中樹脂的流動性小於上述習知技術。因此，流痕或熔合之問題難發生。又，可使澆口數少於習知技術，且減少在澆道造成樹脂浪費。

使用本發明之製造方法所製造的聚酯系樹脂組合物的成形體係可使用於各種用途。此成形體之用途係可舉例如；發電機、電動機、變壓器、變流器、電壓調整器、整流器、反向器、繼電器、電力用接點、開關器、機遮斷機、刀開關、他極桿、電機零件箱、光插座、各種端子板、插頭或電力模組等之電氣機器零件、感測器、LED燈、連接器、電阻器、中繼盒、小型開關、線圈球銷、電容器、變容器、光拾取器、振盪子、轉換器、印刷基板、調諧器、揚聲器、麥克風、耳機、軟碟(註冊商標)或MO碟等之記憶裝置、小型馬達、磁頭座、半導體、液晶、FDD卡匣、FDD外框、噴墨印表機或熱轉印印表機等之印表機、馬達刷架、拋物面天線或電腦相關零件等為代表之電子零件、VTR零件、電視零件、CD放影機、攜帶型音樂複製機、收音機、電視或個人電腦等之電氣或電子機器的框架或構造材、電熨

斗、吹風機、電鍋零件、微波爐零件、音響製品或聲響雷射盤(註冊商標)、小型等之音響機器零件、照明零件、冷凍庫零件、冷氣機零件、打字機零件、或文書處理機零件等為代表之家庭、辦公事務機製品零件、影印機相關零件、洗淨用治具、馬達零件、打字機等為代表之機械相關零件、顯微鏡、雙眼鏡、照相機或時鐘等為代表之光學機器、精密機械相關零件、同步發電機終端、同步發電機連接器、IC調節器、光調器用電勢計座或排氣閥等之各種閥門、燃料關係/排氣系/吸氣系各種管、空氣吸入噴嘴氣管、可變吸氣閥、燃料泵、引擎冷卻水連結頭、汽化器主體、汽化器間隙子、排氣感測器、冷卻水感測器、油溫感測器、煞車熱磨損感測器、節流閥定位感測器、曲柄銷定位感測器、氣流計、煞車墊磨耗感測器、冷氣用恆溫調節座、暖房用風流控制閥、散熱器馬達用刷架、水泵用葉輪、渦輪座、雨刷馬達相關零件、分配器、起使開關、起始繼電器、輸電線、洗窗噴嘴、冷氣機面板開關基盤、燃料相關電氣閥用線圈、保險絲用連接器、喇叭終端機、電裝零件絕緣板、步進馬達旋轉子、燈插座、燈反射器、燈外殼、煞車唧筒、螺線管繞線筒、引擎機油過濾器或點火裝置殼等之汽車/車輛相關零件、或包裝材料等。

在此等成形品之中，亦宜使用來作為大量排出之電視或個人電腦等的電氣或電子機器的框體，在使用後係只要附帶生物分解處理而廢棄即可，在廢棄不須浪費多餘的能源，有此等之優點存在。

其次，說明一使用本發明上述樹脂組合物的成形體之製造方法之具體實施例。

(實施例10)

<樹脂組合物>

首先，若說明此處所使用之樹脂組合物，可採結晶構造之聚酯係可使用粉碎聚乳酸之H100J(三井化學股份公司製)，通過32篩目的篩者。

使用C. I. Pigment Yellow 110(Ciba Fine Chemical股份公司製、Cromophtal Yellow 2RLP)作為結晶化核劑。此比表面積為49 m²/g。

相對於合計聚乳酸之質量與結晶化核劑之質量的質量，混合聚乳酸99.5質量%及結晶化劑0.5質量%，使用全12kg的混合物，此以雙軸混練機，以在溫度180℃下進行熱混練可得到顆粒。

此樹脂組合物之熔點為166℃、結晶化溫度為136℃。

<成形>

其次，使用射出成型裝置(Klockner公司製、F40)，使樹脂組合物以下述之條件成形。料筒溫度使噴嘴、前部、中央部、及後部均設定於200℃。模具係使用50×80×1.2mm之平板用者，為使模具溫度之表面以接觸溫度計的實測成為100~103℃，調節其加熱器功率。螺桿旋轉數設定為70rpm，及背壓設定為0.5 MPa，計量為4~5秒。相對於此裝置之射出度的最大設定值之200%，射出速度設定為40%，射出壓力設定為45.2MPa(相對於此裝置之最大壓力100%，設定為

16%)，設出時間設定為3秒。保持壓力設定為35 MPa(相對於此裝置之最大壓力100%，設定為13%)、保持時間設定為2秒。保壓後之冷卻(放置時間)為60秒。循環時間為71秒。

以如此之條件，成形樹脂後，可得到目視良好的平板。

<測定>

從此板的中央以機械加工切出粘彈性用之試片。測定粘彈性率，研究機械強度。

測定方法係如下。

試驗片：長度50 mm×幅寬7 mm×厚1.2 mm

測定裝置：粘彈性分析器RSA-II(Rheometric股份公司製)

測定幾何學：Dual Cantilever Bending

頻率：6.28 (rad/s)

測定開始溫度：30 (°C)

測定最後溫度：150 (°C)

昇溫速度：5 (°C/min)

歪斜：0.05 (%)

此測定方法係加入抗拉彈性測定與彎曲彈性測定者。看到80°C附近之粘彈性，可知是否促進結晶化。

若依此測定結果，如圖3中a所示般，超過60°C，粘彈性率平緩地降低，無掉落。亦即，可確認出成形體之聚乳酸的結晶化飽和終了。

(實施例11)

其次，說明本發明之成形體的製造方法之實施例11。

實施例11係除使模具溫度為90°C以外，其餘與上述實施

例10同樣地成形。成形後，以目視觀察所得到之成形體後，為變形很少的平板。此平板的粘彈性如圖3中b所示般，若超過60℃，可判斷出只有少許掉落，幾乎樹脂組合物之結晶化飽和終了。

(實施例12)

其次，說明本發明之成形體的製造方法之實施例12。

實施例12係除使保持時間為5分鐘以外，其餘與上述實施例11同樣地成形。所得到之成形體的粘彈性如圖3中c所示般，可判斷出無超過60℃之掉落，結晶化充分飽和終了。

(比較例8)

其次說明比較例8。比較例8係除使模具溫度為80℃以外，其與實施例10同樣地進行成形。對成形後之所得到的成形體之板以目視觀察數毫米的翹曲。

產業上之利用可能性

如上述般，本發明之樹脂組合物因結晶化度高，在剛性優、成形性亦優。進一步，透明性亦優，故可適用於廣範圍。進一步又，廢棄後可在自然環境中分解，故為地球環境保護上較佳的發明。

又，在本發明之成形體的製造方法中，以至少含有可採結晶構造之聚酯之樹脂組合物進行成形時，為使樹脂組合物在模具內結晶化，相較於以往之後熱處理，可提高所得到之成形體的生產性，並得到幾乎無變形歪曲之高品質的成形體。

【圖式簡單說明】

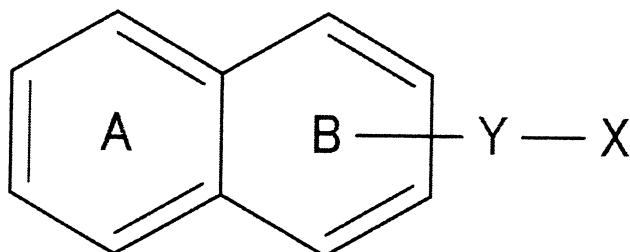
圖1係表示未進行習知熱處理之聚乳酸樹脂(聚乳酸99.5質量%+C. I. Pigment Red 254 0.5質量%)之成形體及以習知之結晶化作為目的之熱處理之聚乳酸樹脂成形體的粘彈性率與溫度之關係圖。

圖2係表示亮度與結晶化之時間的關係圖。

圖3係表示本發明之製造方法所得到之成形體的粘彈性率與溫度之關係圖。

五、中文發明摘要：

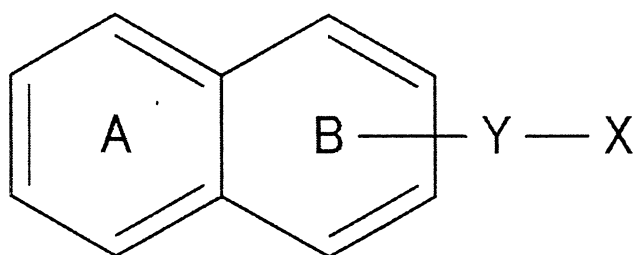
本發明係可改善結晶化之聚酯的樹脂組合物，並含有以下述之式所示之環狀化合物、與可採結晶構造之聚酯。



(式中，A環及B環係表示可分別被取代之苯環，Y係表示-CONH-或-NHCO-，X表示分別含有NH及CO一個以上之雜環基或縮合雜環基)

六、日文發明摘要：

本發明は、結晶化が改善されたポリエステル樹脂組成物であり、下記の式で示される環状化合物と結晶構造を取り得るポリエステルとを含有する。



(式中、A環及びB環はそれぞれ置換されていてもよいベンゼン環を、Yは-C O N H-又は-N H C O-を、XはNH及びC Oをそれぞれ一個以上含有する複素環基又は縮合複素環基を表す。)

十一、圖式：

粘彈性率(Pa)

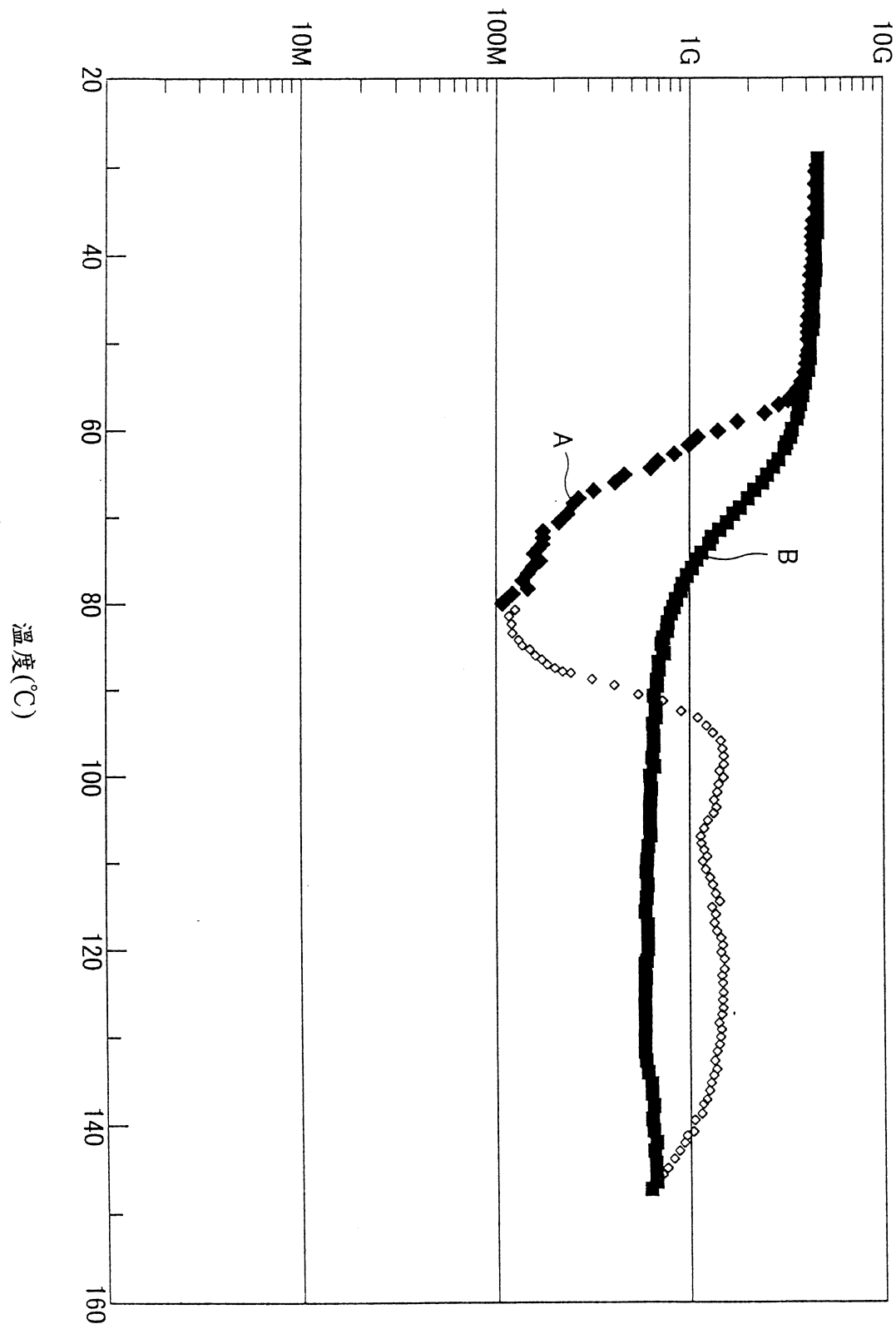


圖 1

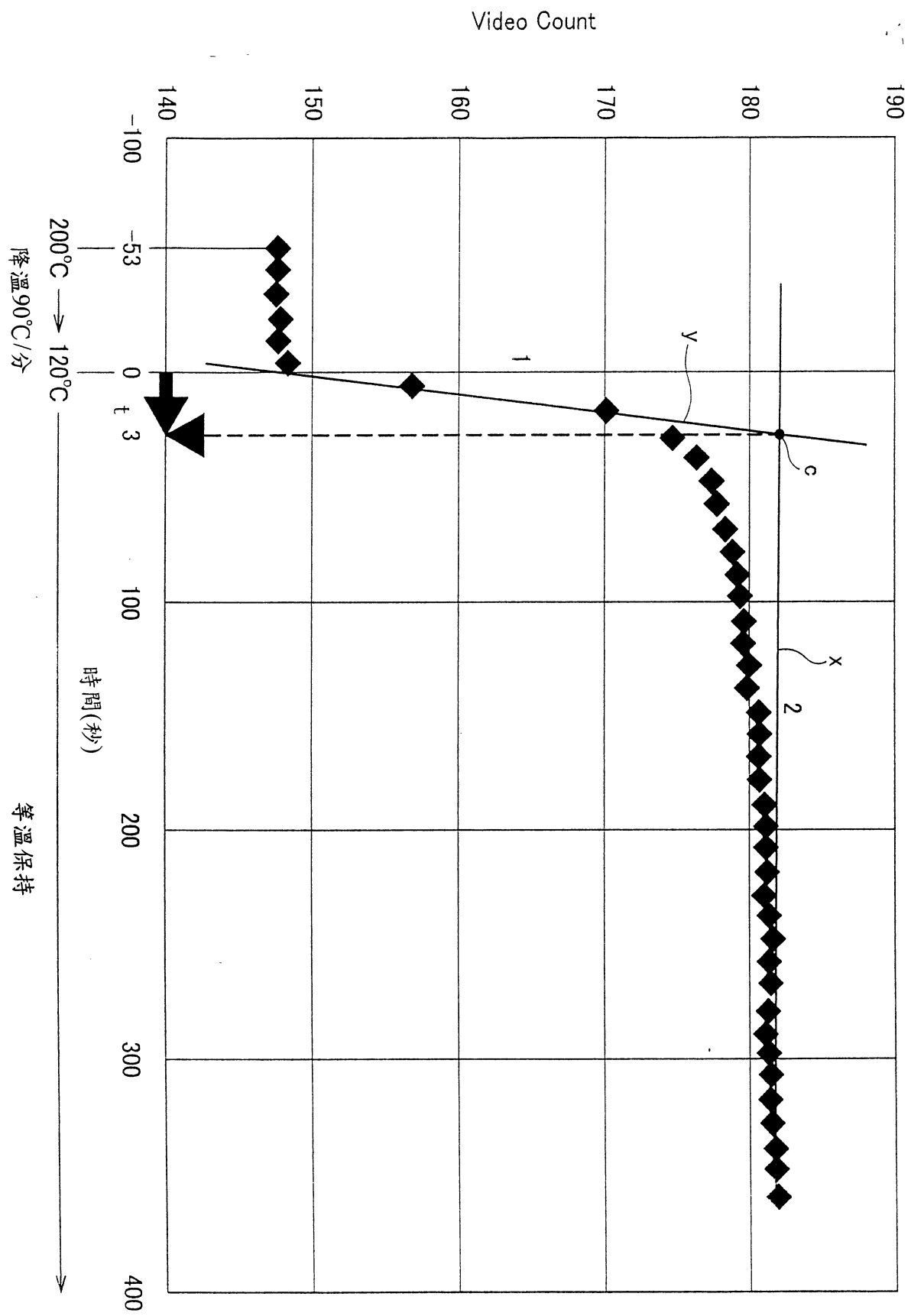


圖 2

粘彈性率(Pa)

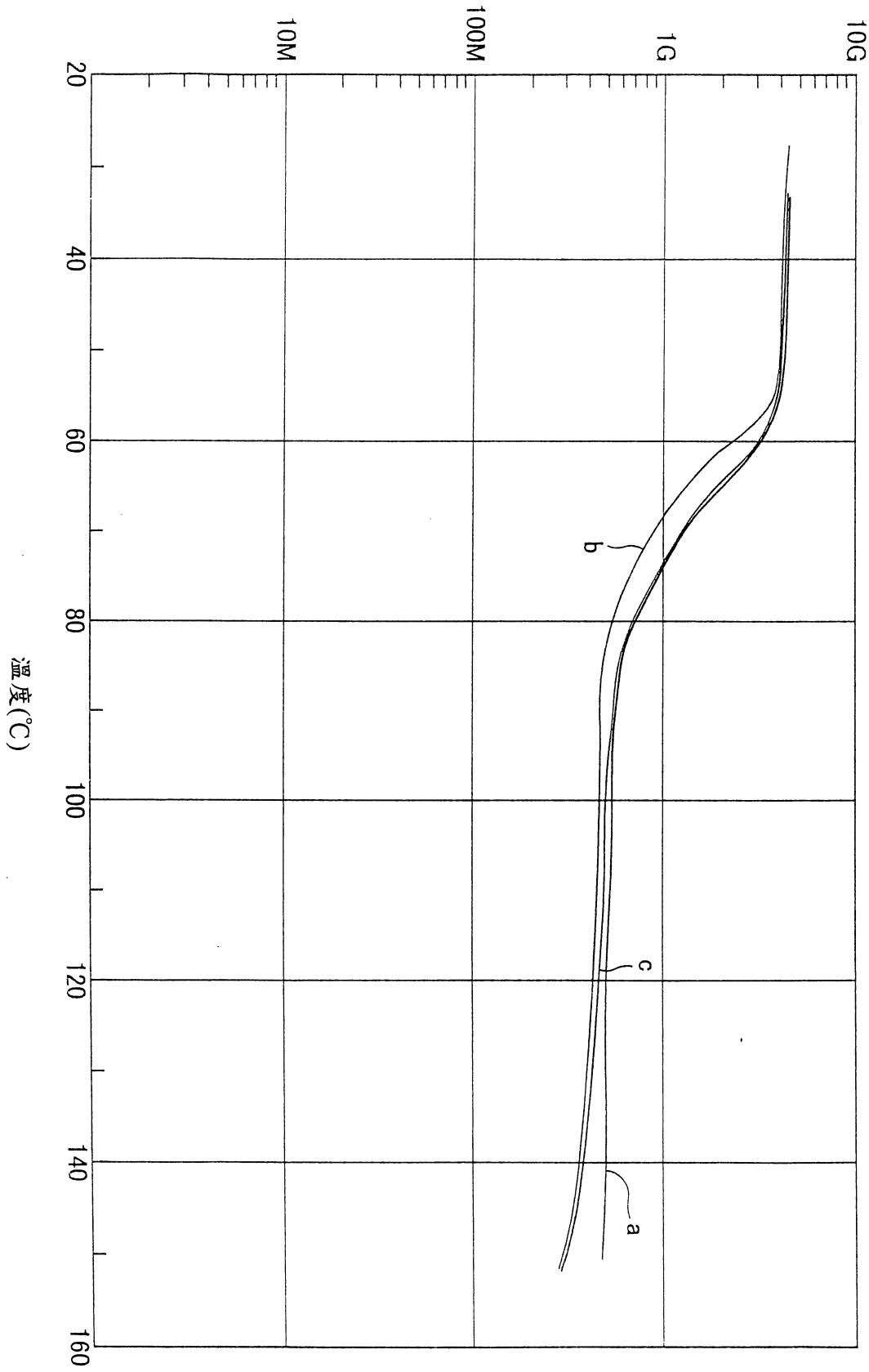


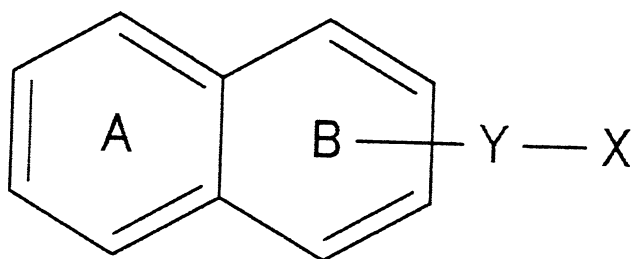
圖 3

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (3) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(式中，A環及B環係表示可分別被取代之苯環，Y係表示-CONH-或-NHCO-，X表示分別含有NH及CO一個以上之雜環基或縮合雜環基)所示之環狀化合物與可採結晶構造之聚酯。

溫度範圍內之溫度進行加熱熔融，然後以在該樹脂組合物之結晶化溫度 $-50\sim+30^{\circ}\text{C}$ 的溫度範圍內之溫度保溫之模具內充填保持樹脂組合物的熔融物，而使該樹脂組合物結晶化。

此處，模具之保溫溫度宜為 $90\sim140^{\circ}\text{C}$ 。

又，本發明之製造方法係在結晶化核劑之共存下加熱熔融樹脂組合物。

此處所使用之結晶化核劑係可使用：(a)於分子內具有 $\text{C}=\text{O}$ 與選自 NH 、 S 及 O 之官能基的環狀化合物、(b)於分子內具有 $\text{C}=\text{O}$ 之環狀化合物與於分子內具有選自 NH 、 S 及 O 之官能基的環狀化合物的混合物、(c)亦可被取代、亦可含有金屬之酞菁化合物或(d)亦可被取代之卟啉(Porphyrin)化合物。

進而，於結晶化核劑中係可使用選自C. I. Vat Blue 1 (Indigo)、C. I. Pigment Red 254、C. I. Pigment Red 272、C. I. Pigment Orange 73、C. I. Pigment Yellow 110、C. I. Pigment Yellow 109、C. I. Pigment Yellow 173、C. I. Pigment Violet 32、C. I. Pigment Red 185、及C. I. Pigment Red 205之一種以上。

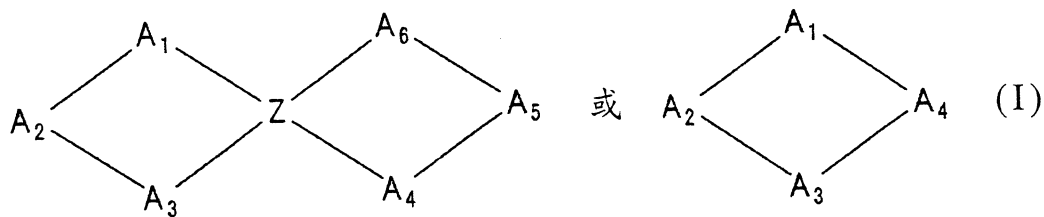
又，於結晶化核劑中係可使用選自C. I. Pigment Blue 15、C. I. Pigment Blue 15:1、C. I. Pigment Blue 15:2、C. I. Pigment Blue 15:3、C. I. Pigment Blue 15:4、C. I. Pigment Blue 15:6之一種以上。

本發明之另一目的，依本發明所得到之具體優點係於以下參照圖面從所說明之實施形態說明可更明白。

解速度之聚乳酸或聚琥珀酸丁二酯等。

使用於本發明之製造方法的樹脂組合物係宜除了上述之樹脂外，尚可進一步含有結晶化核劑。結晶化核劑係只要為可促進樹脂組合物的結晶化者，任一者均可。例如：(a) 於分子內具有 C=O 與選自 NH、S 及 O 之官能基的環狀化合物、(b) 於分子內具有 C=O 之環狀化合物與於分子內具有選自 NH、S 及 O 之官能基的環狀化合物的混合物、(c) 亦可被取代、亦可含有金屬之酞菁化合物或 (d) 亦可被取代之卟啉 (Porphyrin) 化合物等，更具體地，係可舉例選自 C. I. Vat Blue 1 (Indigo)、C. I. Pigment Red 254、C. I. Pigment Red 272、C. I. Pigment Orange 73、C. I. Pigment Yellow 110、C. I. Pigment Yellow、C. I. Pigment Yellow 173、C. I. Pigment Violet 32、C. I. Pigment Red 185、及 C. I. Pigment Red 205、C. I. Pigment Blue 15、C. I. Pigment Blue 15:1、C. I. Pigment Blue 15:2、C. I. Pigment Blue 15:3、C. I. Pigment Blue 15:4、C. I. Pigment Blue 15:6 之一種以上。本發明中，C. I. 意指 The Society of Dyers and Colourists 公司發行的顏色指數。

在本發明中於分子內具有較佳之 C=O 與選自 NH、S 及 O 之官能基的環狀化合物可舉例如下述式所示者。

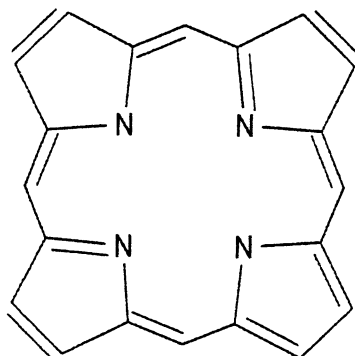


氣鋁酞菁、氣銦酞菁、氣鎳酞菁、鎂酞菁、二烷基酞菁、四甲基酞菁或四苯基酞菁等。在本發明中，酞菁化合物係可使用例如製品名無金屬酞菁、鋁酞菁、鈦酞菁、鐵酞菁、鋁酞菁、或錫酞菁(山陽色素股份公司製)等之市售品。又，在本發明中，由擁有5個異吡啶環之鈷錯合物(超酞菁)或3個異吡啶環所構成之鎳錯合物亦可使用來作為上述酞菁化合物。只要化學上所容許地取代上述酞菁化合物之酞菁取代體亦可適宜地使用來作為酞菁。例如鹵化酞菁等係常使用來作為綠色之顏料，可使用市售品。例如鹵素亦可為氯、溴、氟或碘等。鹵素以外之取代基可舉例如甲基、乙基或丙基等之烷基、例如甲氧基或乙氧基等之烷氧基、羥基、或胺基等。

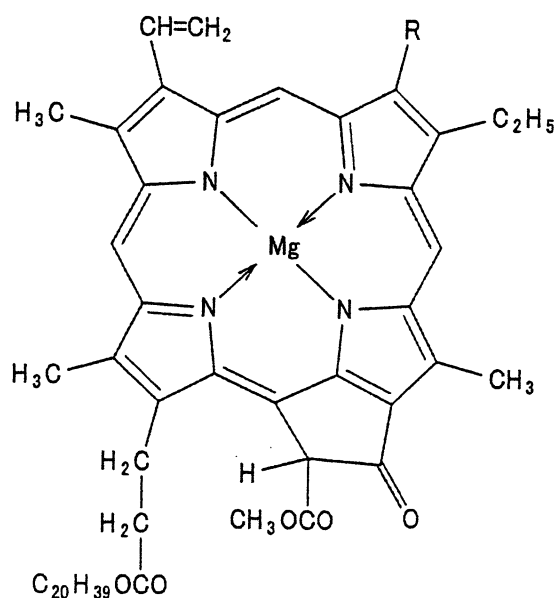
銅酞菁及酞菁化合物之大部分係可以規則性的分子排列形成結晶。獲得依生成條件產生的許多結晶形。例如銅酞菁係以重疊卡片之方式朝1方向排列，此列成為束狀而可製作結晶。此重疊方式亦即相對於軸之分子平面的傾斜角及分子間距離、與列的排列方式乃相異，而獲得多種之結晶型。在銅酞菁結晶中，得到例如 α 型、 β 型、 γ 型、 δ 型、 ϵ 型、 π 型、 σ 型、 τ 型、 χ 型、或R型等型之結晶型。在本發明中，銅酞菁結晶乃稱為 β 型或 ϵ 型之結晶，就結晶性聚酯之核劑能力高而言，佳。上述銅酞菁結晶常使用來作為藍色的顏料，可從市售品獲得各種的結晶型者。

又，亦可被取代之卟啉化合物係只要為含有卟啉基之化合物，亦可為任一者，在本發明中，並無特別限定。亦可

為稱為卟啉化合物之化合物，例如可使用以下述之式所示的化合物。



又，可載用以下述之式所示的葉綠酸化合物。

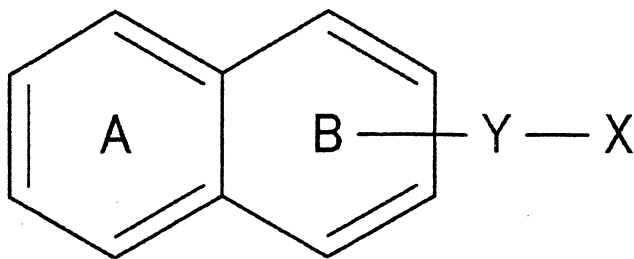


(式中，R表示亦可被取代之烴基或鹵素等。)

進一步，可使用以下述式所示的氯化血紅素化合物或其羧基中之酯等。

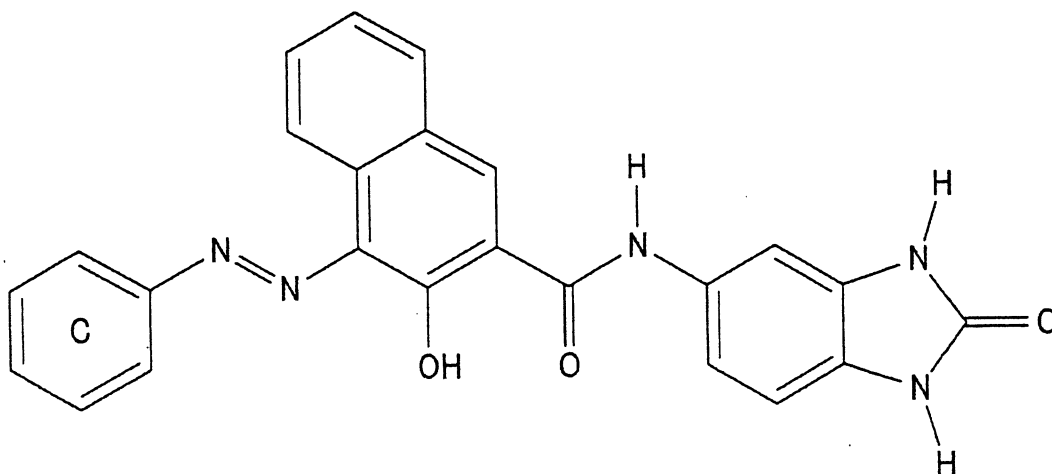
十、申請專利範圍：

1. 一種樹脂組合物，其係含有以式



(式中，A環及B環係分別表示可被取代之苯環，Y係表示-CONH-或-NHCO-，X表示分別含有NH及CO一個以上之雜環基或縮合雜環基)所示之環狀化合物與可採結晶構造之聚酯，其中上述環狀化合物係含有苯並咪唑酮構造。

2. 根據申請專利範圍第1項之樹脂組合物，其中上述環狀化合物係以式

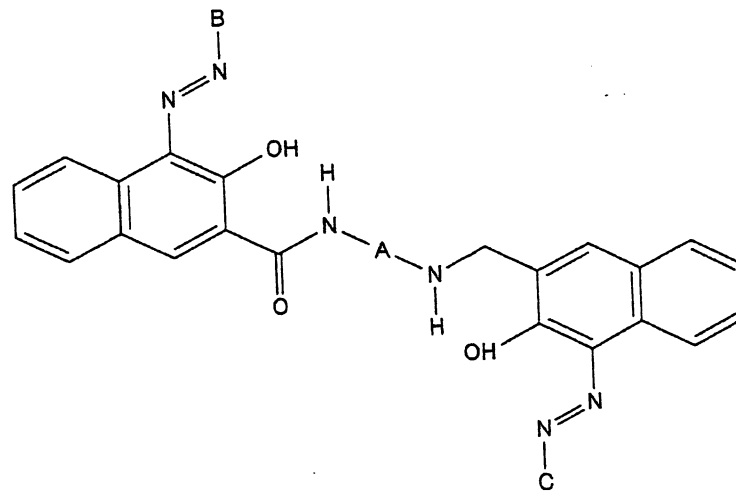


(式中，C環表示可被取代之苯環)所示者。

3. 根據申請專利範圍第1項之樹脂組合物，其中上述環狀化合物為C. I. Pigment Violet 32、C. I. Pigment Red 185、或C. I. Pigment Red 208。
4. 根據申請專利範圍第1項之樹脂組合物，其中上述環狀化合物為超過粒徑0而至10 μm 範圍內之粒子。

5. 根據申請專利範圍第1項之樹脂組合物，其中上述可採結晶構造之聚酯為生物分解性聚酯。
6. 根據申請專利範圍第5項之樹脂組合物，其中上述生物分解性聚酯為聚乳酸。
7. 根據申請專利範圍第1項之樹脂組合物，其中該樹脂組合物為構成成形體。
8. 根據申請專利範圍第1項之樹脂組合物，其中上述環狀化合物之調配比例相對於可採結晶構造之聚酯100質量份，為0.001~10質量份的範圍內。
9. 根據申請專利範圍第1項之樹脂組合物，其中進一步添加有無機填充劑。
10. 根據申請專利範圍第9項之樹脂組合物，其中上述無機填充劑為滑石。
11. 根據申請專利範圍第9項之樹脂組合物，其中上述無機填充劑之調配比例相對於樹脂組合物100質量份，為1~50質量份之範圍內。
12. 根據申請專利範圍第1項之樹脂組合物，其中進一步含有水解抑制劑。
13. 根據申請專利範圍第12項之樹脂組合物，其中上述水解抑制劑為含有具碳化二亞胺基之化合物的水解抑制劑。
14. 根據申請專利範圍第1項之樹脂組合物，其中結晶化率為40~100%的範圍內。
15. 根據申請專利範圍第1項之樹脂組合物，其中結晶化時間為超過0而至200秒之範圍內。

16. 一種樹脂組合物，其係包含具有縮合偶氮構造之環狀化合物、與可採結晶構造之聚酯，其中具有上述縮合偶氮構造之環狀化合物係以下述式所示之縮合偶氮化合物(其中，式中，A為2價之連結鏈，B及C分別為具有芳香族環之1價取代基，取代基B、C可為同一之取代基，亦可為相異之取代基)。



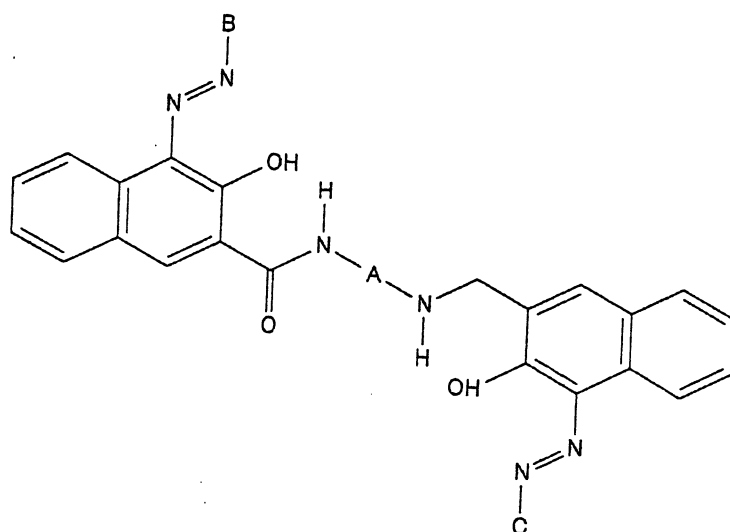
17. 根據申請專利範圍第16項之樹脂組合物，其中上述2價之連結鏈A為具有芳香環之2價的烴基。
18. 根據申請專利範圍第17項之樹脂組合物，其中上述2價之連結鏈A為取代或非取代之苯撐基。
19. 根據申請專利範圍第16項之樹脂組合物，其中上述1價之取代基B、C為取代或非取代之苯基。
20. 根據申請專利範圍第16項之樹脂組合物，其中上述以上述式所示之縮合偶氮化合物係選自C. I. Pigment Red 144、C. I. Pigment Red 166、C. I. Pigment Red 214、C. I. Pigment Red 242、C. I. Pigment Brown 23之至少一種。
21. 根據申請專利範圍第16項之樹脂組合物，其中具有上述

縮合偶氮構造之環狀化合物係C. I. Pigment Red 262。

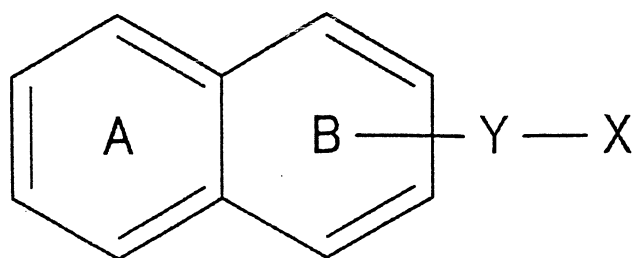
22. 根據申請專利範圍第16項之樹脂組合物，其中具有上述縮合偶氮構造之環狀化合物為粒子狀，其粒徑超過0而為10 μm 以下。
23. 根據申請專利範圍第16項之樹脂組合物，其中上述可採結晶構造之聚酯係生物分解性聚酯。
24. 根據申請專利範圍第23項之樹脂組合物，其中上述生物分解性聚酯係聚乳酸。
25. 根據申請專利範圍第16項之樹脂組合物，其中具有上述縮合偶氮構造之環狀化合物之調配比例相對於可採上述結晶構造之聚酯100質量份，為0.001~10質量份。
26. 根據申請專利範圍第25項之樹脂組合物，其中具有上述縮合偶氮構造之環狀化合物之調配比例相對於可採上述結晶構造之聚酯100重量份，為0.01~1重量份。
27. 根據申請專利範圍第16項之樹脂組合物，其中進一步含有無機填充劑。
28. 根據申請專利範圍第27項之樹脂組合物，其中上述無機填充劑為滑石。
29. 根據申請專利範圍第28項之樹脂組合物，其中上述無機填充劑之調配比例相對於可採上述結晶構造之聚酯100重量份，為1~50重量份。
30. 根據申請專利範圍第16項之樹脂組合物，其中進一步含有水解抑制劑。
31. 根據申請專利範圍第30項之樹脂組合物，其中上述水解

抑制劑為含有具碳化二亞胺基之化合物。

32. 根據申請專利範圍第16項之樹脂組合物，其中結晶化溫度係從該樹脂組合物之熔點 -55°C 至該樹脂組合物之熔點的範圍內。
33. 一種樹脂成形體，其係使包含具有縮合偶氮構造之環狀化合物、與可採結晶構造之聚酯的樹脂組合物成形而構成者，其中具有上述縮合偶氮構造之環狀化合物係以下述式所示之縮合偶氮化合物(其中，式中，A為2價之連結鏈，B及C分別為具有芳香族環之1價取代基，取代基B、C可為同一之取代基，亦可為相異之取代基)。

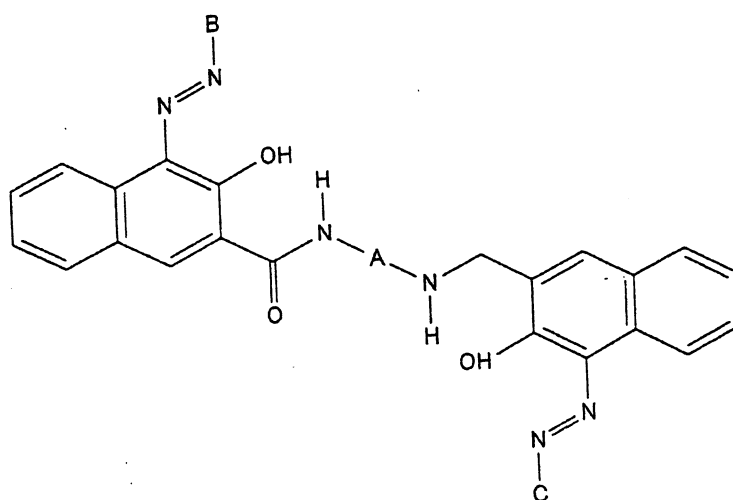


34. 一種可採結晶構造之聚酯用核劑，其係含有以式

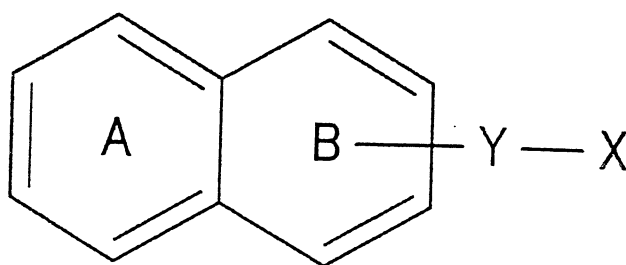


(式中，A環及B環係分別表示可被取代之苯環，Y係表示-CONH-或-NHCO-，X表示分別含有NH及CO一個以上之雜環基或縮合雜環基)所示之環狀化合物，其中上述環狀化合物係含有苯並咪唑酮構造。

35. 一種聚酯用核劑，其係包含具有縮合偶氮構造之環狀化合物，可使可採結晶構造之聚酯結晶化，其中具有上述縮合偶氮構造之環狀化合物係以下述式所示之縮合偶氮化合物(其中，式中，A為2價之連結鏈，B及C分別為具有芳香族環之1價取代基，取代基B、C可為同一之取代基，亦可為相異之取代基)。



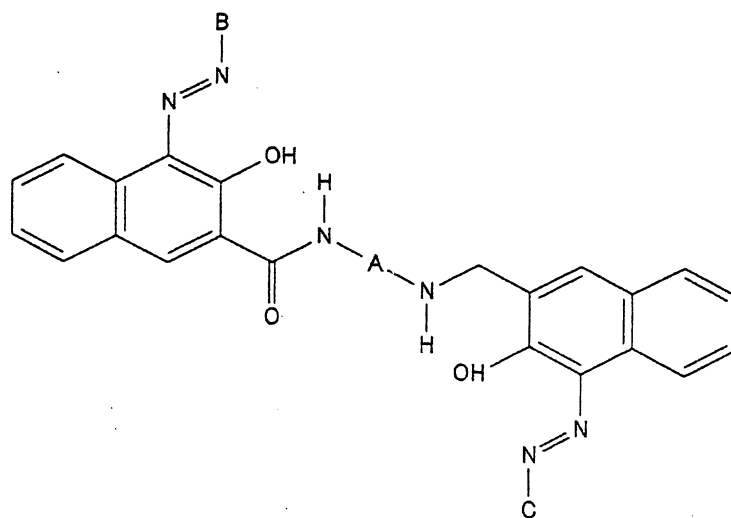
36. 一種結晶化改善之樹脂組合物的製造方法，其係混合以式



(式中，A環及B環係分別表示可被取代之苯環，Y係表示

-CONH-或-NHCO-，X表示分別含有NH及CO一個以上之雜環基或縮合雜環基)所示之環狀化合物、與可採結晶構造之聚酯，然後，進行加熱混練，其中上述環狀化合物係含有苯並咪唑酮構造。

37. 一種樹脂組合物的製造方法，其係混合具有縮合偶氮構造之環狀化合物、與可採結晶構造之聚酯，然後，進行加熱混練，其中具有上述縮合偶氮構造之環狀化合物係以下述式所示之縮合偶氮化合物(其中，式中，A為2價之連結鏈，B及C分別為具有芳香族環之1價取代基，取代基B、C可為同一之取代基，亦可為相異之取代基)。



38. 一種聚酯系樹脂組合物的成形體之製造方法，其係將至少含有可採結晶構造之聚酯的樹脂組合物，以該樹脂組合物之熔點的 $+10 \sim +50^{\circ}\text{C}$ 的溫度範圍內之溫度進行加熱熔融，然後，以在該樹脂組合物之結晶化溫度 $-50 \sim +30^{\circ}\text{C}$ 的溫度範圍內之溫度保溫之模具內充填保持上述樹脂組合物的熔融物，而使上述樹脂組合物結晶化。

39. 根據申請專利範圍第38項之製造方法，其中模具之保溫溫度為90~140℃。
40. 根據申請專利範圍第38項之製造方法，其中上述樹脂組合物係在結晶化核劑之共存下加熱熔融。
41. 根據申請專利範圍第40項之製造方法，其中上述結晶化核劑係(a)於分子內具有C=O與選自NH、S及O之官能基的環狀化合物、(b)於分子內具有C=O之環狀化合物與於分子內具有選自NH、S及O之官能基的環狀化合物的混合物、(c)亦可被取代、亦可含有金屬之酞菁化合物或(d)亦可被取代之卟啉(Porphyrin)化合物。
42. 根據申請專利範圍第40項之製造方法，其中上述結晶化核劑為選自C. I. Vat Blue 1(靛藍Indigo)、C. I. Pigment Red 254、C. I. Pigment Red 272、C. I. Pigment Orange 73、C. I. Pigment Yellow 110、C. I. Pigment Yellow 109、C. I. Pigment Yellow 173、C. I. Pigment Violet 32、C. I. Pigment Red 185、及C. I. Pigment Red 205中之一種以上。
43. 根據申請專利範圍第40項之製造方法，其中上述結晶化核劑為選自C. I. Pigment Blue 15、C. I. Pigment Blue 15:1、C. I. Pigment Blue 15:2、C. I. Pigment Blue 15:3、C. I. Pigment Blue 15:4、及C. I. Pigment Blue 15:6中之一種以上。
44. 根據申請專利範圍第38項之製造方法，其中可採上述結晶構造之聚酯為聚乳酸。
45. 一種樹脂成形體之製造方法，其係將包含具有縮合偶氮構

造之環狀化合物與可採結晶構造之聚酯的樹脂組合物，以該樹脂組合物之熔點的 $+10\sim+50^{\circ}\text{C}$ 的溫度範圍內之溫度進行加熱熔融，然後，以在該樹脂組合物之結晶化溫度 $-50\sim+30^{\circ}\text{C}$ 的溫度範圍內之溫度被保溫之模具內充填保持上述樹脂組合物的熔融物，而使該樹脂組合物結晶化。

46. 根據申請專利範圍第45項之樹脂成形體之製造方法，其中具有上述縮合偶氮構造之環狀化合物係以下述式所示之縮合偶氮化合物(其中，式中，A為2價之連結鏈，B及C分別為具有芳香族環之1價取代基，取代基B、C可為同一之取代基，亦可為相異之取代基)。

