

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3629062号
(P3629062)

(45) 発行日 平成17年3月16日(2005.3.16)

(24) 登録日 平成16年12月17日(2004.12.17)

(51) Int.Cl.⁷

F I

C O 8 L 77/12

C O 8 L 77/12

Z B P

C O 8 J 5/18

C O 8 J 5/18

C F G

C O 8 K 3/24

C O 8 K 3/24

C O 8 L 101/16

C O 8 L 101/16

請求項の数 4 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平7-120283
(22) 出願日 平成7年5月18日(1995.5.18)
(65) 公開番号 特開平8-311335
(43) 公開日 平成8年11月26日(1996.11.26)
審査請求日 平成14年2月19日(2002.2.19)

(73) 特許権者 000002440
積水化成成品工業株式会社
大阪市北区西天満二丁目4番4号
(74) 代理人 100091096
弁理士 平木 祐輔
(74) 代理人 100096183
弁理士 石井 貞次
(72) 発明者 東 孝
奈良県桜井市大字桜井585番地ローレル
コート桜井南 70
6号

審査官 加賀 直人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 脂肪族エステルアミド共重合樹脂混合物、その成形方法及び製膜方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

脂肪族エステルアミド共重合樹脂と金属塩とを含み、脂肪族エステルアミド共重合樹脂主鎖中のアミド単位の割合が10～60モル%である樹脂混合物を、水分を含有する又は含有しない、メタノール、エタノール及びそれらの混合物から選択される有機溶剤に溶解又は分散させた後、前記有機溶剤を除去することを特徴とする生分解性脂肪族エステルアミド共重合樹脂混合物の成形方法。

【請求項2】

脂肪族エステルアミド共重合樹脂と金属塩とを含み、脂肪族エステルアミド共重合樹脂主鎖中のアミド単位の割合が10～60モル%である樹脂混合物を、水分を含有する又は含有しない、メタノール、エタノール及びそれらの混合物から選択される有機溶剤に溶解又は分散させた後、前記有機溶剤を除去してフィルム化することを特徴とする生分解性脂肪族エステルアミド共重合樹脂混合物の製膜方法。

【請求項3】

前記脂肪族エステルアミド共重合樹脂と金属塩とを含む樹脂混合物が、脂肪族エステルアミド共重合樹脂1重量部に対して金属塩0.2～5.0重量部の混合比で含むものである請求項1記載の成形方法。

【請求項4】

前記脂肪族エステルアミド共重合樹脂と金属塩とを含む樹脂混合物が、脂肪族エステルアミド共重合樹脂1重量部に対して金属塩0.2～5.0重量部の混合比で含むものである請

10

20

求項2記載の製膜方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、有機溶剤に容易に溶解又は分散させることのできるエステルアミド共重合樹脂混合物、その成形方法及び製膜方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

脂肪族エステルアミド共重合樹脂は、脂肪族アミド樹脂の有する強靱さと、脂肪族エステルの有する良好な加工性とを合わせ持ち、さらには脂肪族エステルの有する生分解性をも持ちうる優れた樹脂である（特公昭56-38115号公報、特公昭57-26688号公報、特開平6-200016号公報、特開平6-192417号公報等参照）。

10

【0003】

しかしながら、脂肪族エステルアミド樹脂を溶液状態とするには、ギ酸、ヘキサフルオロ-2-プロパノール、m-クレゾール等の、人体に対して非常に有害であったり、オゾン層破壊等の環境破壊性の高い溶剤を用いなければならず、そのため取扱いが非常に困難で、高額な設備を備えなければ使用できなかった。

このように、脂肪族エステルアミド樹脂には取扱いの容易な良溶剤が存在しなかったため、成形する上でも汎用樹脂で一般的に行われる方法、例えば樹脂を溶液状態にしたソルベントキャスト法等が著しく困難であり、種々の方法で加熱溶融して成形加工することが一般的に行われていた。しかし、樹脂は高温、高剪断によって劣化するため、繰り返し使用するには制限を受けざるを得なかった。

20

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、毒性や環境汚染性の比較的小さな有機溶剤に溶解又は分散し、成形及び製膜の容易な脂肪族エステルアミド共重合樹脂（混合物）を提供すること、ならびにその脂肪族エステルアミド共重合樹脂（混合物）の成形方法及び製膜方法を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

30

上記課題に鑑み鋭意研究の結果、本発明者等は、脂肪族エステルアミド共重合樹脂と金属塩とを混合した脂肪族エステルアミド共重合樹脂混合物は、人体や環境に比較的危害の少ない有機溶剤に溶解又は分散するとともに、それによって成形も製膜も容易に行うことができることを見出し、本発明を完成した。

【0006】

即ち、本発明は、脂肪族エステルアミド共重合樹脂と金属塩とを含むことを特徴とする脂肪族エステルアミド共重合樹脂混合物である。

また、本発明は、脂肪族エステルアミド共重合樹脂と金属塩とを含む樹脂混合物を、水分を含有する又は含有しない有機溶剤に溶解又は分散させた後、前記有機溶剤を除去することを特徴とする脂肪族エステルアミド共重合樹脂混合物の成形方法である。

40

【0007】

さらに、本発明は、脂肪族エステルアミド共重合樹脂と金属塩とを含む樹脂混合物を、水分を含有する又は含有しない有機溶剤に溶解又は分散させた後、前記有機溶剤を除去してフィルム化することを特徴とする脂肪族エステルアミド共重合樹脂混合物の製膜方法である。

なお、本発明における溶解とは、常温又は有機溶剤の沸点を超えない範囲での加温下において、樹脂混合物が実質的に均一な溶液となることをいい、分散とは、常温又は有機溶剤の沸点を超えない範囲での加温下において、有機溶剤の分離や、金属塩及び共重合樹脂の析出が実質的に生じることなく、樹脂混合物と有機溶剤とが実質的に均一な状態になることをいい、溶解、分散とも一部の樹脂混合物のゲル化、あるいは有機溶剤の多少の分離が

50

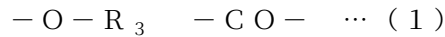
起こる場合（特に常温下）も含むものとする。

【0008】

以下、本発明を詳細に説明する。

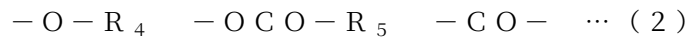
本発明の脂肪族エステルアミド共重合樹脂混合物は、脂肪族エステルアミド共重合樹脂と金属塩とを含む樹脂混合物である。

本発明における脂肪族エステルアミド共重合樹脂は、脂肪族エステルと脂肪族アミドとが共重合したものであればいかなるものであってもよいが、重合性、原料の単価等を考慮すると、脂肪族エステル単位が、下記の化学式（1）



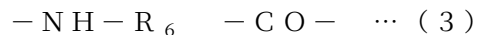
（式中、 R_3 は炭素数1～6の直鎖状メチレン基又は該直鎖状メチレンに炭素数1～3のアルキル基が結合した基を表す。） 10

で示される構造及び／又は下記の化学式（2）



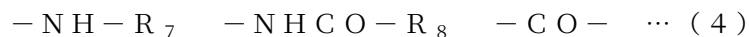
（式中、 R_4 は炭素数2～6の、 R_5 は炭素数2～10の、それぞれ直鎖状メチレン基又はそれら直鎖状メチレンに炭素数1～3のアルキル基が結合した基を表す。）

で示される構造からなり、脂肪族アミド単位が、下記の化学式（3）



（式中、 R_6 は炭素数2～12の直鎖状メチレン基又は該直鎖状メチレンに炭素数1～3のアルキル基が結合した基を表す。）

で示される構造及び／又は下記の化学式（4） 20



（式中、 R_7 は炭素数2～6の、 R_8 は炭素数2～10の、それぞれ直鎖状メチレン基又はそれら直鎖状メチレンに炭素数1～3のアルキル基が結合した基を表す。）

で示される構造からなり、それらが共重合したものが好ましい。共重合の形態としては、通常の共重合であってもよいし、ブロック共重合、グラフト共重合あるいは交互共重合であってもよい。さらに、本発明における脂肪族エステルアミド共重合樹脂には、高分子同士を結合し、更に高分子化する目的で添加される少量の分子延長剤、具体的にはジイソシアネート、多塩基酸等に由来する構造を含ませることができる。

【0009】

脂肪族エステルアミド共重合樹脂主鎖中のアミド単位の割合は、樹脂混合物の加工性を良好にするためには10～80モル%であるのが好ましく、さらに生分解性を付与するためには10～60モル%であるのが好ましい。 30

脂肪族エステルアミド共重合樹脂の重量平均分子量は、5,000～500,000であるのが好ましい。5,000以上であれば、樹脂混合物の成形品やフィルムの物性が良好で実用範囲が広く、500,000以下であれば、合成時間を短縮でき、また真空度などの反応条件も緩和できる。

【0010】

一方、本発明で使用する金属塩としては、原子番号38以下の周期表Ia、IIa、Ib及びIIb族から選ばれる金属の、ハロゲン化物、ニトロ化物及びチオシアネート化物が好ましく、それらを単独で又は適宜組み合わせて用いることができる。 40

具体的には、塩化リチウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、臭化リチウム、臭化カルシウム、臭化マグネシウム、臭化亜鉛、硝酸カルシウム、硝酸マグネシウム、硝酸亜鉛等が挙げられる。特に、潮解性を有する金属塩、例えば塩化カルシウムを使用する場合には、得られる脂肪族エステルアミド共重合樹脂混合物の成形物及びフィルムは、優れた吸湿性を有するものとなる。

【0011】

本発明の樹脂混合物における脂肪族エステルアミド共重合樹脂及び金属塩の混合比としては、脂肪族エステルアミド共重合樹脂1重量部に対して金属塩が0.2～5.0重量部、特に0.5～2.0重量部であるのが好ましい。金属塩の混合比が上記範囲より小さい場合には、樹脂混合物の有機溶剤への溶解性又は分散性が著しく低下し、上記 50

範囲より大きい場合には、樹脂塊としての形状の保持が困難であり、また有機溶剤に混合した際にも金属塩の含量の非常に多い混合液となり、応用上にも問題がある。

【0012】

本発明の脂肪族エステルアミド共重合樹脂混合物は、脂肪族エステルアミド共重合樹脂及び金属塩以外にも、樹脂混合物の安定性を増すため、あるいは樹脂混合物の成形品やフィルムの改善のために、通常使用される界面活性剤、酸化防止剤、可塑剤等を含有してもよく、再析出樹脂を着色するための染料、顔料等を含有してもよい。金属塩に結晶水として含まれていた水分は混合物中に残存していてもよいが、その含水量は、溶液化する際に樹脂の析出が起こらない範囲で、樹脂混合物の使用形態に応じて制御すればよい。

【0013】

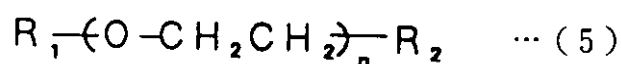
本発明の脂肪族エステルアミド共重合樹脂混合物の製造は、脂肪族エステルアミド共重合樹脂及び金属塩を混合することができればいかなる方法によって行ってもよいが、例えば、▲1▼脂肪族エステルアミド共重合樹脂を、金属塩とともに水分を含有する又は含有しない有機溶剤に溶解又は分散させ、その後該有機溶剤を除去する方法や、▲2▼脂肪族エステルアミド共重合樹脂に金属塩を加え、押出機等によりそれを加熱し、熔融混練する方法等によって行うことができる。但し、樹脂は高温、高剪断によって劣化するおそれがあるため、▲1▼の方法が好ましい。

【0014】

▲1▼の方法で使用するのことができる有機溶剤としては、連続する炭素鎖中の全炭素数が6以下のアルコール、下記の化学式(5)

【0015】

【化1】



【0016】

(式中、 R_1 は炭素数1～4のアルキル基、 R_2 は水酸基、炭素数1～4のアルコキシ基、アミノ基又は酢酸基を表し、 n は1～3の整数を表す。)

で示されるグリコールエーテル類、炭素数5以下の有機酸、アルキルスルホキシド及び脂肪族アミドから選ばれる少なくとも1種の化合物を含むものが好ましい。

【0017】

上記アルコールとしては、メタノール、エタノール、エチレングリコール等が挙げられ、グリコールエーテル類としては、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール等が挙げられ、有機酸としては酢酸等が挙げられ、アルキルスルホキシドとしては、ジメチルスルホキシド等が挙げられ、脂肪族アミドとしては、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン等が挙げられ、それらを単独で又は適宜混合して用いることができる。

【0018】

有機溶剤の沸点は、常温での取扱性や、樹脂混合物から溶剤を除去乾燥する容易性を考慮して、30～250℃の範囲にあるのが好ましい。特に好ましい有機溶剤は、メタノール、エタノール及びそれらの混合物である。

本発明の脂肪族エステルアミド共重合樹脂混合物は、人体や環境に比較的危害の少ない有機溶剤に容易に溶解又は分散するため、その成形及び製膜が容易で、任意の形状に安価で加工することができる。

【0019】

本発明において脂肪族エステルアミド共重合樹脂混合物を成形するには、脂肪族エステルアミド共重合樹脂混合物を、水分を含有する又は含有しない有機溶剤に溶解又は分散させた後、所望の形状となるように型等に注入し、該有機溶剤を除去すればよい。また、

10

20

30

40

50

脂肪族エステルアミド共重合樹脂混合物を製膜するには、脂肪族エステルアミド共重合樹脂混合物を、水分を含有する又は含有しない有機溶剤に溶解又は分散させた後、該有機溶剤を除去して常法によりフィルム化すればよい。フィルム化する方法としては、例えば、溶解液を平板に塗布する方法、ソルベントキャスト法等が挙げられる。なお、有機溶剤の除去は常法によればよく、有機溶剤を揮発させたり、加熱蒸発させたりする方法等によって行うことができる。

【0020】

成形又は製膜における有機溶剤としては、前述した有機溶剤と同様のものを使用することができる。有機溶剤と脂肪族エステルアミド共重合樹脂混合物との混合比としては、脂肪族エステルアミド共重合樹脂混合物1重量部に対して有機溶剤1～20重量部が好ましく、特に1.5～10重量部が好ましい。有機溶剤の使用量が上記範囲よりも小さい場合には、金属塩及び／又は樹脂の析出が起こりやすく、均一な混合物となりにくく、上記範囲よりも大きい場合には、溶剤の除去や回収に多大な時間や手間を要し、実用的ではない。

10

【0021】

以上説明した有機溶剤は水分を含有していてもよいし、含有していなくてもよい。水分を含有させるか否か又はその含有量は、樹脂混合物の使用形態や塗布厚等によって適宜選択すればよい。但し、樹脂の含有量の多い混合物を得るには、水分含有量は少ないほうが好ましい。

脂肪族エステルアミド共重合樹脂混合物を有機溶剤に溶解又は分散させる際には、加温するのが好ましい。このように加温することにより、短時間で脂肪族エステルアミド共重合樹脂を溶解又は分散させることができる。また、加温の温度範囲については、有機溶剤の沸点を超えない範囲が特に好ましい。これは、加温時に加圧容器等を用いることなく加温できるからである。具体的には、例えば有機溶剤にメタノールを用いる場合、30～60℃程度に加温するのが望ましい。

20

【0022】

本発明の成形方法及び製膜方法によれば、過度の熱や剪断を加えることなく脂肪族エステルアミド共重合樹脂混合物を加工することができるため、該樹脂混合物を劣化させることがほとんどなく、繰り返し使用することができる。

【0023】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、これらの実施例は本発明の範囲を何等限定するものではない。

30

（実施例1）

ε-カプロラクトン（ダイセル化学社製：商標名「プラクセルM」）とε-カプロラクタム（三菱化学社製）とを金属ナトリウムを開始剤として開環重合させ、アミド成分の比率25%、重量平均分子量8,300の脂肪族エステルアミド共重合樹脂を得た。

【0024】

得られた樹脂25重量部と塩化カルシウム25重量部とをメタノール100重量部に加え、約60℃に加熱しながら攪拌して溶解させて、混合溶液を得た。この混合溶液を室温で乾燥させてメタノールを揮発させ、脂肪族エステルアミド共重合樹脂混合物を得た。

40

（実施例2）

ε-カプロラクトン（ダイセル化学社製：商標名「プラクセルM」）とε-カプロラクタム（三菱化学社製）とを金属ナトリウムを開始剤として開環重合させ、アミド成分の比率25%、重量平均分子量8,300の脂肪族エステルアミド共重合樹脂を得た。

【0025】

得られた樹脂50重量部と塩化カルシウム50重量部とを加熱混練装置（ラボプラストミル）を使用して、約100℃で混練して脂肪族エステルアミド共重合樹脂混合物を得た。

（実施例3）

50

実施例 1 で得られた脂肪族エステルアミド共重合樹脂混合物 1 g を、メタノールとエタノールとを重量比 50 : 50 で混合した有機溶剤 10 g に加え、攪拌して溶解させて、混合溶液を得た。

【0026】

得られた混合溶液を平滑なガラス板に塗布して、低湿度下（相対湿度約 30 %）で上記有機溶剤を揮発させて、厚み 0.21 mm の脂肪族エステルアミド共重合樹脂混合物からなるフィルムを得た。得られたフィルムを 4 × 5 cm に切り出し、重量を測定したところ、458 mg であった。この試料を実験室内（温度約 23 °C、湿度 60 ~ 80 %）に 1 週間放置した結果、重量は 688 mg に増加し、フィルムは優れた吸湿性を示した。

【0027】

また、奈良県天理市の工場敷地内より採取し、1.7 mm のふるいに掛けた土壌を満たした容器に、得られたフィルムを土壌表面から 10 mm の深さで埋設し、土壌の含水量を 50 % に維持しながら 30 °C のインキュベーター中に放置した。すると、1 カ月後には樹脂表面に黒色の糸状菌類の付着が見られ、フィルムの一部は消失していた。また、表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、糸状菌類の菌糸の周囲の樹脂が消失しているのが認められた。

（実施例 4）

実施例 2 で得られた脂肪族エステルアミド共重合樹脂混合物 10 g を有機溶剤（メタノール）100 g に加え、攪拌して溶解させて、混合溶液を得た。

【0028】

得られた混合溶液を、底面に十字形の凸部を有する開口した円形容器に注入した。上記有機溶剤を揮発させて、厚み 3.1 mm の脂肪族エステルアミド共重合樹脂混合物からなるコースターを成形した。

実施例 3 と同様に、上記コースターを土壌表面から 10 mm の深さで埋設し、土壌の含水量を 50 % に維持しながら 30 °C のインキュベーター中に放置した。すると、1 カ月後には樹脂表面に黒色の糸状菌類の付着が見られ、樹脂の一部は消失していた。また、表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、糸状菌類の菌糸の周囲の樹脂が消失しているのが認められた。

【0029】

【発明の効果】

本発明によれば、毒性や環境汚染性の比較的少ない有機溶剤に溶解又は分散し、成形及び製膜の容易な脂肪族エステルアミド共重合樹脂混合物が得られる。また、本発明の方法によれば、脂肪族エステルアミド共重合樹脂混合物を劣化させることなく、容易に成形及び製膜することができる。

10

20

30

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭61-255930 (JP, A)
特開昭60-065028 (JP, A)
特許第3386279 (JP, B2)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C08G69/00-69/50

C08L77/00-77/12

C08K3/00-13/08

C08G63/00-64/42

C08J5/18