



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103160085 B

(45) 授权公告日 2015.03.11

(21) 申请号 201210526538.7 CN 101103071 A, 2008.01.09, 说明书第 1-21 页.

(22) 申请日 2012.12.07

审查员 王芳

(30) 优先权数据

2011-271595 2011.12.12 JP

(73) 专利权人 第一工业制药株式会社

地址 日本京都府

(72) 发明人 大西英明 森下健

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

C08L 67/04(2006.01)

C08L 71/02(2006.01)

C08K 5/20(2006.01)

(56) 对比文件

WO 2008/010318 A1, 2008.01.24, 第 4 页第 [0020] 段 - 第 16 页第 [0055] 段.

CN 1942527 A, 2007.04.04, 说明书第 8 页第 5 行 - 第 9 页第 6 行.

权利要求书1页 说明书14页

(54) 发明名称

聚乳酸树脂组合物及其树脂成形体

(57) 摘要

本发明提供一种透明性、耐热性、耐溶出性优异、并且在模具成形时的生产率优异的聚乳酸树脂组合物及其树脂成形体。一种聚乳酸树脂组合物,其含有下述(A)成分、并且含有下述(B)成分和(C)成分:(A)聚乳酸;(B)丙三醇、和以环氧乙烷为主体的环氧烷烃、和碳原子数 12~24 的脂肪酸的反应产物;(C)具有羟基的脂肪酸酰胺。另外,一种树脂成形体,其由上述聚乳酸树脂组合物形成。

1. 一种聚乳酸树脂组合物,其特征在于,含有下述(A)成分、并且含有下述(B)成分和(C)成分,

(A) 聚乳酸;

(B) 丙三醇、和以环氧乙烷为主体的环氧烷烃、和碳原子数 12 ~ 24 的脂肪酸的反应产物,其中,所述反应产物含有 30 ~ 95 重量%的氧亚乙基;

(C) 具有羟基的脂肪酸酰胺。

2. 根据权利要求 1 所述的聚乳酸树脂组合物,其中,作为上述(B)成分的反应产物具有源自环氧烷烃的羟基。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的聚乳酸树脂组合物,其中,作为上述(B)成分的反应产物在分子内具有平均为 0.5 以上且小于 2.5 的酯基。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的聚乳酸树脂组合物,其中,作为上述(C)成分的脂肪酸酰胺是使具有羟基的碳原子数 8 ~ 24 的脂肪酸与具有两个氨基的化合物反应而得到的双酰胺化合物。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的聚乳酸树脂组合物,其中,上述(B)成分的含量相对于上述(A)成分 100 重量份为 2 ~ 10 重量份的范围。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的聚乳酸树脂组合物,其中,上述(C)成分的含量相对于上述(A)成分 100 重量份为 0.1 ~ 0.7 重量份的范围。

7. 一种树脂成形体,其特征在于,由权利要求 1 ~ 6 中任一项所述的聚乳酸树脂组合物形成。

聚乳酸树脂组合物及其树脂成形体

技术领域

[0001] 本发明涉及聚乳酸树脂组合物及其树脂成形体。

背景技术

[0002] 在石油资源枯竭、CO₂ 消减等成为问题时,以使玉米等谷物资源进行发酵而得到的乳酸作为原料的聚乳酸正在得到瞩目。聚乳酸如上所述为源自植物的树脂,且具有刚性高、透明性优异的特性,然而从其耐热性、耐冲击性低而不能在高温条件下使用等理由来看,与通常的树脂相比,聚乳酸的用途受到限制。

[0003] 作为提高聚乳酸的耐热性的方法,例如有通过热处理(退火处理)来提高结晶度的方法,然而存在热处理时间非常长而不实用、且随着结晶化的进展透明性降低等问题。

[0004] 因此近年来,作为解决这些问题的方法,正在研究的是在以聚乳酸作为聚合物的树脂组合物中配混各种增塑剂、结晶成核剂。

[0005] 例如作为其中一个例子提出一种方案:使用由糖醇的脱水缩合物和脂肪酸形成的脂肪酸酯作为上述增塑剂,使用层状硅酸盐作为上述结晶成核剂(专利文献 1)。

[0006] 并且,除此以外,例如还提出一种方案:使用饱和酯作为上述增塑剂,使用脂肪族酯、脂肪酸酰胺作为上述结晶成核剂(专利文献 2)。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献 1 :W02008/010318 公报

[0010] 专利文献 2 :日本特开 2007-130895 号公报

发明内容

[0011] 发明要解决的问题

[0012] 然而,上述专利文献 1 中所公开的树脂组合物为透明性、耐热性低、所能够使用的用途极其有限的物质。并且,上述树脂组合物如果在模具成形时不采用长的成形时间,就容易在进行其成形品脱膜时发生变形,因此也存在模具成形时的生产率差的问题。

[0013] 另一方面,上述专利文献 2 中所公开的树脂组合物虽然在透明性上稍有改善,然而易于在水、醇中溶出,不能得到透明性和耐溶出性优异的成形品。并且,上述树脂组合物在模具成形时的生产率也不充分,因此尚有需要改善的余地。

[0014] 本发明是基于这样的情况而完成的,其目的在于提供一种透明性、耐热性、耐溶出性优异、并且在模具成形时的生产率优异的聚乳酸树脂组合物及其树脂成形体。

[0015] 用于解决问题的方案

[0016] 为了达成上述目的,本发明的第一要旨是一种聚乳酸树脂组合物,其含有下述(A)成分、并且含有下述(B)成分和(C)成分,

[0017] (A) 聚乳酸;

[0018] (B) 丙三醇、和以环氧乙烷为主体的环氧烷烃、和碳原子数 12~24 的脂肪酸的反应

产物；

[0019] (C) 具有羟基的脂肪酸酰胺。

[0020] 另外,本发明的第二要旨是一种由上述第一要旨的聚乳酸树脂组合物形成的树脂成形体。

[0021] 即,本发明人等为了获得透明性、耐热性、耐溶出性优异、并且在模具成形时的生产率优异的聚乳酸树脂组合物,反复进行深入研究。其结果是,本发明人等发现如果在以聚乳酸作为聚合物的树脂组合物中,配混特定的反应产物作为增塑剂、即丙三醇、和以环氧乙烷为主体的环氧烷烃、和碳原子数 12~24 的脂肪酸的反应产物(B 成分),进而,配混具有羟基的脂肪酸酰胺(C 成分)作为结晶成核剂,由此,可以达成所期望的目的,特别是透明性变得非常高。

[0022] 发明的效果

[0023] 如上所述,本发明的聚乳酸树脂组合物含有聚乳酸(A 成分)、并且含有丙三醇、和以环氧乙烷为主体的环氧烷烃、和脂肪酸的反应产物(B 成分)、以及具有羟基的脂肪酸酰胺(C 成分)。因而,能够发挥出透明性、耐热性、耐溶出性优异、并且在模具成形时的生产率优异的效果(脱膜时不发生变形,在短时间内高效地得到树脂成形体)。特别是透明性变得非常高,因此能够在要求高透明性的用途(例如,食品包装容器等)中加以利用,并且,由于耐热性优异,还起到例如在运送时不必采取耐高温的策略这样的效果。

[0024] 特别是如果作为上述 B 成分的反应产物含有特定的范围的氧亚乙基,则本发明的聚乳酸树脂组合物及其树脂成形体的透明性、耐冲击性、在成形时的生产率等变得更优异。

[0025] 另外,如果作为上述 B 成分的反应产物具有源自环氧烷烃的羟基,则本发明的聚乳酸树脂组合物及其树脂成形体的透明性、相容性、分散性变得更优异。

[0026] 进而,如果作为上述 B 成分的反应产物在分子内具有特定量的酯基,则本发明的聚乳酸树脂组合物及其树脂成形体的透明性变得更优异。

[0027] 此外,如果作为上述 C 成分的脂肪酸酰胺是使具有羟基的碳原子数 8~24 的脂肪酸与具有两个氨基的化合物反应而得到的双酰胺化合物,则本发明的聚乳酸树脂组合物及其树脂成形体的透明性、相容性、分散性等变得更优异。

[0028] 另外,如果作为上述 B 成分的反应产物的含量为特定的范围,则本发明的聚乳酸树脂组合物及其树脂成形体的透明性、耐冲击性、在成形时的生产率等变得更优异。

[0029] 另外,如果作为上述 C 成分的脂肪酸酰胺的含量为特定的范围,则本发明的聚乳酸树脂组合物及其树脂成形体的透明性、在成形时的生产率变得更优异。

具体实施方式

[0030] 接着,对用于实施本发明的方式进行具体说明,但本发明并不限于这些实施方式。

[0031] 如前所述,本发明的聚乳酸树脂组合物含有聚乳酸(A 成分)、并且含有特定的反应产物(丙三醇、和以环氧乙烷为主体的环氧烷烃、和碳原子数 12~24 的脂肪酸的反应产物)(B 成分)、以及具有羟基的脂肪酸酰胺(C 成分)。本发明的聚乳酸树脂组合物中,上述(B)成分的反应产物通常具有作为增塑剂的作用,上述(C)成分的脂肪酸酰胺具有作为结晶成核剂的作用。需要说明的是,本发明的聚乳酸树脂组合物除了上述各成分以外,可根据需要含有丙烯酸类树脂等树脂、二氧化硅等无机填充剂、水解抑制剂、耐冲击性提高剂等。

[0032] 下面对它们进行说明。

[0033] (聚乳酸)

[0034] 本发明的聚乳酸树脂组合物中的上述聚乳酸(A成分)表示以下两种:仅使乳酸作为原料单体缩聚而得到的聚乳酸;或者,使乳酸成分与乳酸以外的羟基羧酸成分(以下,也简称为羟基羧酸成分)作为原料单体缩聚而得到的聚乳酸。

[0035] 乳酸中存在L-乳酸(L体)、D-乳酸(D体)的光学异构体。本发明中,作为乳酸成分,可以仅含有任意一种光学异构体、或者含有二者,从聚乳酸树脂组合物的挠性与刚性和耐热性的兼顾、以及在成形时的生产率的观点出发,优选使用以任意一种光学异构体作为主要成分的光学纯度高的乳酸。需要说明的是,本说明书中“主要成分”是指乳酸成分中的含量为80摩尔%以上的成分。

[0036] 从上述观点出发,在仅使乳酸成分缩聚时乳酸成分中的L体或D体的含量、即前述异构体中任意一种量多者的含量,优选为95.0摩尔%以上、进一步优选为98摩尔%以上。

[0037] 从上述观点出发,在使乳酸成分与羟基羧酸成分缩聚时乳酸成分中的L体或D体的含量、即前述异构体中任意一种量多者的含量,优选为95.0摩尔%以上、进一步优选为98摩尔%以上。

[0038] 另外,上述聚乳酸中,除了可使用仅使D体作为乳酸缩聚而成的聚乳酸、仅使L体作为乳酸缩聚而成的聚乳酸、使D体和L体共聚而成的聚乳酸以外,还可使用将主要成分为L体的聚乳酸和主要成分为D体的聚乳酸以任意比例混合而得到的物质。

[0039] 另一方面,作为乳酸以外的羟基羧酸成分,可列举出乙醇酸、羟丁酸、羟基缬草酸、羟基戊酸、羟基己酸、羟基庚酸等羟基羧酸化合物,它们可以单独或者组合两种以上使用。这些羟基羧酸成分中,优选乙醇酸、羟基己酸。

[0040] 另外,本发明中,上述乳酸和羟基羧酸化合物的二聚体也可包含在各自的成分中。作为乳酸的二聚体,可以使用例如乳酸的环状二聚体丙交酯,作为羟基羧酸化合物的二聚体,可以使用例如乙醇酸的环状二聚体乙交酯。需要说明的是,丙交酯有L-乳酸的环状二聚体L-丙交酯、D-乳酸的环状二聚体D-丙交酯、D-乳酸和L-乳酸环状二聚而成的内消旋-丙交酯以及D-丙交酯和L-丙交酯的外消旋混合物DL-丙交酯,本发明中可以使用任意一种丙交酯,然而从聚乳酸树脂组合物的挠性和刚性、以及聚乳酸树脂在成形时的生产率的观点出发,优选D-丙交酯和L-丙交酯。需要说明的是,乳酸的二聚体可以包含在仅使乳酸成分缩聚的情况和使乳酸成分与羟基羧酸成分缩聚的情况中任意一种情况的乳酸成分中。

[0041] 对于仅使乳酸成分进行的缩聚反应和使乳酸成分与羟基羧酸成分进行的缩聚反应没有特别限定,可以使用公知的方法。

[0042] 另外,本发明中的聚乳酸的重均分子量通常为10000~400000的范围,优选为50000~400000的范围,更优选的是重均分子量为100000~300000的范围。即,其原因在于,聚乳酸的重均分子量小于上述范围时,树脂成形体的机械物性低,反之,聚乳酸的重均分子量超过上述范围时,成形时的流动性变差。需要说明的是,聚乳酸的重均分子量是使用凝胶渗透色谱(GPC)、溶剂为氯仿、柱为Tosoh Corporation制造的高温SEC柱(GMHR-H系列)、流量1.0mL/分钟、柱温度40℃、检测器为示差折光率检测器(RI),使用具有已知分子量的苯乙烯作为参考值来换算求出的。

[0043] (增塑剂)

[0044] 本发明的聚乳酸树脂组合物中的增塑剂,可以使用丙三醇、和以环氧乙烷为主体的环氧烷烃、和碳原子数 12~24 的脂肪酸的反应产物(B 成分)。上述“以环氧乙烷为主体的环氧烷烃”是指环氧烷烃的一半以上为环氧乙烷,也包括环氧烷烃的全部为环氧乙烷的物质。需要说明的是,在与环氧乙烷一起并用除环氧乙烷以外的物质作为上述环氧烷烃的情况下,可以并用例如环氧丙烷、环氧丁烷、甲基环氧丙烷等。

[0045] 作为上述反应产物(B 成分)的制造方法,可列举出例如使丙三醇和脂肪酸在加热下反应进行丙三醇的酯化,进而在加热下在高压釜中使环氧乙烷加成反应得到上述反应产物(B 成分)的方法。另外,也可以在丙三醇中加成环氧乙烷,然后使其与脂肪酸进行反应。另外,也可以由脂肪酸和碳原子数少的 1 价的醇(甲醇、乙醇)预先合成脂肪酸酯,然后与丙三醇进行酯交换反应并与上述方法同样地加成环氧乙烷,或者与丙三醇的环氧乙烷加成物进行酯交换反应。除此以外,还有由在油脂(脂肪酸甘油三脂)中加入丙三醇之后导入环氧乙烷来得到上述反应产物(B 成分)的方法等。这样得到的上述反应产物(B 成分)在本发明的聚乳酸树脂组合物中可以单独或者组合两种以上使用。

[0046] 并且,从本发明的聚乳酸树脂组合物的透明性、耐冲击性、在成形时的生产率等优异的观点出发,上述反应产物(B 成分)中的氧亚乙基的含量比例优选为 30~95 重量%,更优选为 40~95 重量%,进一步优选为 50~95 重量%。

[0047] 并且,从本发明的聚乳酸树脂组合物的透明性、相容性、分散性优异的观点出发,优选上述反应产物(B 成分)具有源自环氧烷烃的羟基。此处“具有源自环氧烷烃的羟基”是指环氧烷烃侧的羟基不与脂肪酸进行酯化而是残留一部分的状态。这样的反应产物可通过例如使丙三醇所具有的全部羟基与环氧烷烃进行加成反应,并且在加成反应后的环氧烷烃侧的末端羟基中仅使一部分与脂肪酸进行酯化反应等而得到。

[0048] 另外,从透明性的观点出发,优选上述反应产物(B 成分)在分子内具有平均为 0.5 以上且小于 2.5 的酯基,更优选为具有 0.5 以上且 2.0 以下的酯基。

[0049] 进而,从本发明的聚乳酸树脂组合物的透明性、耐冲击性、在水和醇系溶剂中的耐溶出性优异的观点出发,上述反应产物(B 成分)的合成中使用碳原子数 12~24 的脂肪酸,优选使用碳原子数 14~24 的脂肪酸。即,其原因在于,上述脂肪酸中的碳原子数小于上述范围时,难以得到所期望的耐冲击性,进而在水、醇系溶剂中的溶出量变多。反之,上述脂肪酸中的碳原子数超过上述范围时,与作为聚合物的聚乳酸(A)的相容性差、透明性劣化。需要说明的是,上述脂肪酸可以使用饱和或不饱和的任意一种脂肪酸,并且也可以并用它们。另外,也可以为从油脂类转化而来的脂肪酸的混合物,在该情况下,可以使用平均碳原子数为上述范围的混合物。

[0050] 并且,作为上述反应产物(B 成分),具体而言,可列举出聚氧乙烯丙三醇月桂酸酯、聚氧乙烯丙三醇椰子油酸酯、聚氧乙烯丙三醇肉豆蔻酸酯、聚氧乙烯丙三醇棕榈酸酯、聚氧乙烯丙三醇亚油酸酯、聚氧乙烯丙三醇硬脂酸酯、聚氧乙烯丙三醇异硬脂酸酯、聚氧乙烯丙三醇-12-羟基硬脂酸酯、聚氧乙烯丙三醇油酸酯、聚氧乙烯丙三醇二十烷酸酯、聚氧乙烯丙三醇山萘酸酯、聚氧乙烯丙三醇木蜡酸酯等。它们可以单独或者组合两种以上使用。需要说明的是,上述所列的反应产物一分子中存在单个或多个脂肪酸酯基,因此,例如上述聚氧乙烯丙三醇月桂酸酯也包括“聚氧乙烯丙三醇单月桂酸酯、聚氧乙烯丙三醇倍半月桂酸

酯、聚氧乙烯丙三醇二月桂酸酯等”。

[0051] 从透明性、耐冲击性、在成形时的生产率等变得优异的观点出发,本发明的聚乳酸树脂组合物中的上述反应产物(B成分)的含量相对于聚乳酸(A成分)100重量份优选为2~10重量份,更优选为3~10重量份的范围。

[0052] (结晶成核剂)

[0053] 从聚乳酸树脂成形体的成形性、耐热性、耐冲击性、透明性、相容性、分散性等观点出发,本发明的聚乳酸树脂组合物中的结晶成核剂中使用具有羟基的脂肪酸酰胺(C成分)。

[0054] 并且,从本发明的聚乳酸树脂组合物的透明性等变优异的观点出发,上述脂肪酸酰胺(C成分)优选为使具有羟基的碳原子数8~24的脂肪酸与具有两个氨基的化合物反应而得到的双酰胺化合物。需要说明的是,上述脂肪酸可以使用饱和或不饱和的任意一种脂肪酸,并且也可以并用它们。另外,可以为从油脂类转化而来的脂肪酸的混合物,在该情况下,可以使用平均碳原子数为上述范围的混合物。

[0055] 并且,作为上述脂肪酸酰胺(C成分),具体而言,可列举出N,N'-亚乙基-双-8-羟基癸酸酰胺、N,N'-亚丁基-双-8-羟基癸酸酰胺、N,N'-六亚甲基-双-8-羟基癸酸酰胺、N,N'-间苯二甲基-双-8-羟基癸酸酰胺、N,N'-亚乙基-双-12-羟基月桂酸酰胺、N,N'-亚丁基-双-10-羟基月桂酸酰胺、N,N'-六亚甲基-双-10-羟基月桂酸酰胺、N,N'-间苯二甲基-双-10-羟基月桂酸酰胺、N,N'-亚乙基-双-11-羟基肉豆蔻酸酰胺、N,N'-亚丁基-双-11-羟基肉豆蔻酸酰胺、N,N'-六亚甲基-双-11-羟基肉豆蔻酸酰胺、N,N'-间苯二甲基-双-11-羟基肉豆蔻酸酰胺、N,N'-亚乙基-双-16-羟基棕榈酸酰胺、N,N'-亚丁基-双-16-羟基棕榈酸酰胺、N,N'-六亚甲基-双-16-羟基棕榈酸酰胺、N,N'-间苯二甲基-双-16-羟基棕榈酸酰胺、N,N'-亚乙基-双-12-羟基硬脂酸酰胺、N,N'-亚丁基-双-12-羟基硬脂酸酰胺、N,N'-六亚甲基-双-12-羟基硬脂酸酰胺、N,N'-间苯二甲基-双-12-羟基硬脂酸酰胺、N,N'-亚丁基-双-2-羟基花生酸酰胺、N,N'-六亚甲基-双-2-羟基花生酸酰胺、N,N'-间苯二甲基-双-2-羟基花生酸酰胺、N,N'-亚乙基-双-2-羟基山萘酸酰胺、N,N'-亚丁基-双-2-羟基山萘酸酰胺、N,N'-六亚甲基-双-2-羟基山萘酸酰胺、N,N'-间苯二甲基-双-2-羟基山萘酸酰胺、N,N'-亚乙基-双-2-羟基木蜡酸酰胺、N,N'-亚丁基-双-2-羟基木蜡酸酰胺、N,N'-六亚甲基-双-2-羟基木蜡酸酰胺、N,N'-间苯二甲基-双-2-羟基木蜡酸酰胺、N,N'-亚乙基-双-12-羟基油酸酰胺、N,N'-亚丁基-双-12-羟基油酸酰胺、N,N'-六亚甲基-双-12-羟基油酸酰胺、N,N'-间苯二甲基-双-12-羟基油酸酰胺、N,N'-亚乙基-双-11-羟基亚油酸酰胺、N,N'-亚丁基-双-11-羟基亚油酸酰胺、N,N'-六亚甲基-双-11-羟基亚油酸酰胺、N,N'-间苯二甲基-双-11-羟基亚油酸酰胺、N,N'-亚乙基-双-11-羟基花生四烯酸酰胺、N,N'-亚丁基-双-11-羟基花生四烯酸酰胺、N,N'-六亚甲基-双-11-羟基花生四烯酸酰胺、N,N'-间苯二甲基-双-11-羟基花生四烯酸酰胺等。它们可以单独或者组合两种以上使用。

[0056] 从透明性、在成形时的生产率变得优异的观点出发,优选本发明的聚乳酸树脂组合物中的脂肪酸酰胺(C成分)的含量相对于聚乳酸(A成分)100重量份为0.1~0.7重量份的范围。

[0057] (其它树脂)

[0058] 本发明的聚乳酸树脂组合物中,除了上述(A)~(C)成分以外,在不破坏本发明的效果的范围(小于聚乳酸树脂组合物总体的20重量%。优选为1~15重量%的范围,更优选为1~10重量%的范围)内,可以适当含有其它树脂。作为其它树脂,可列举出例如丙烯酸类树脂、聚丙烯、聚苯乙烯、ABS树脂(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物)、AS树脂(丙烯腈-苯乙烯共聚物)、聚苯硫醚、聚醚醚酮、聚酯、聚缩醛、聚砜、聚苯醚、聚醚酰亚胺等热塑性树脂,酚醛树脂、三聚氰胺树脂、不饱和聚酯树脂、硅酮树脂、环氧树脂等热固性树脂等。它们可以单独或者组合两种以上使用。这些树脂中,从耐冲击性等优异、对透明性影响更小的观点出发,优选丙烯酸类树脂。

[0059] (无机填充剂)

[0060] 此外,本发明的聚乳酸树脂组合物中,可根据需要含有无机填充剂。作为上述无机填充剂,具体而言,可列举出二氧化硅、经硅烷偶联剂表面处理过的二氧化硅、滑石、粘土、云母、沸石、膨润土、蒙脱土、玻璃纤维、碳纤维等。它们可以单独或者组合两种以上使用。这些无机填充剂中,从耐冲击性和弯曲强度变得优异的观点出发,优选二氧化硅(也包括表面处理过的二氧化硅)。

[0061] 并且,从耐冲击性、弯曲强度等变得优异的观点出发,本发明的聚乳酸树脂组合物中的无机填充剂的含量相对于聚乳酸(A成分)100重量份优选为0.01~2重量份的范围,更优选为0.01~1重量份的范围。

[0062] (水解抑制剂)

[0063] 此外,本发明的聚乳酸树脂组合物中,可根据需要含有水解抑制剂。作为上述水解抑制剂,可列举出聚碳二亚胺化合物、单碳二亚胺化合物等碳二亚胺化合物,从聚乳酸树脂成形体的成形性的观点出发,优选聚碳二亚胺化合物,从聚乳酸树脂成形体的耐热性、成形性、流动性、耐冲击性和结晶成核剂的耐起霜性的观点出发,更优选单碳二亚胺化合物。

[0064] 作为聚碳二亚胺化合物,可列举出聚(4,4'-二苯基甲烷碳二亚胺)、聚(4,4'-二环己基甲烷碳二亚胺)、聚(1,3,5-三异丙基苯)聚碳二亚胺、聚(1,3,5-三异丙基苯和1,5-二异丙基苯)聚碳二亚胺等,作为单碳二亚胺化合物,可列举出N,N'-二(2,6-二异丙基苯基)碳二亚胺等。

[0065] 并且,从聚乳酸树脂成形体的成形性的观点出发,本发明的聚乳酸树脂组合物中的水解抑制剂的含量相对于聚乳酸(A成分)100重量份优选为0.05~2重量份的范围,更优选为0.1~1重量份的范围。

[0066] (耐冲击性提高剂)

[0067] 此外,从提高挠性等物性的观点出发,本发明的聚乳酸树脂组合物中可根据需要含有耐冲击性提高剂。作为上述耐冲击性提高剂,可使用(甲基)丙烯酸聚合物、乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物、环氧改性有机硅丙烯酸类橡胶、二烯和乙烯基单体的共聚物及其氢化物、芳香族聚酰胺纤维等有机纤维、二烯橡胶、增容剂等。需要说明的是,(甲基)丙烯酸是指丙烯酸和/或甲基丙烯酸。

[0068] 并且,从树脂组合物的耐冲击性和成形性的观点出发,本发明的聚乳酸树脂组合物中的耐冲击性提高剂的含量相对于聚乳酸(A成分)100重量份优选为1~20重量份的范围,更优选为3~10重量份的范围。

[0069] 本发明的聚乳酸树脂组合物中,在不妨碍达成本发明目的的范围内,作为除上述

以外的其它成分,可以含有阻燃剂、抗氧化剂、润滑剂、抗静电剂、防雾剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、颜料、着色剂、防霉剂、抗菌剂、发泡剂等。

[0070] (聚乳酸树脂组合物及其树脂成形体的制作)

[0071] 本发明的聚乳酸树脂组合物可通过以特定比例将聚乳酸(A成分)、作为增塑剂的特定的反应产物(B成分)、作为结晶成核剂的脂肪酸酰胺(C成分)、根据需要的其它材料进行配混,并在160℃~240℃下熔融混合,从而来制备。需要说明的是,上述熔融混合可以在配混上述各材料后进行,另外,也可以使用挤出机、班伯里密炼机、捏合机、加热辊等首先使聚乳酸(A成分)熔融,然后配混其它材料,制成颗粒状的形状而制备。

[0072] 并且,如上所述,将熔融混合后的树脂组合物作为材料,可通过铸塑成形、注射成型、吹塑成形、挤出成形等而得到树脂成形体。另外,通过进行片加工后的真空成形、压缩空气成形、真空压缩空气成形等成形方法也能够制成各种成形体。

[0073] 在得到上述树脂成形体时,在使用模具成形的情况下,从生产率的观点出发,其成形时的模具温度优选为40℃~140℃,更优选为70℃~120℃的范围。另外,从生产率等观点出发,在真空成形、压缩空气成形、真空压缩空气成形中上述树脂成形体在模具内的保持时间优选为1~15秒,更优选为1~10秒。

[0074] 需要说明的是,以本发明的聚乳酸树脂组合物作为材料的成形体的厚度通常为0.1~0.5mm左右,例如制成厚度为0.4mm的成形体,通过雾度计(商品名:Haze Computer HZ-2、SugaTest Instruments Co.,Ltd.制造)测定其浊度(雾度)时,该值可抑制在小于15%、优选小于10%。这样,由于浊度(雾度)小,因此能够制成透明性高的树脂成形体。另外,本发明的聚乳酸树脂组合物由于经时导致的透明性的劣化也小、耐热性也高,因此例如表现出将上述成形体放置在90℃左右的高温下之后,也几乎看不到透明性劣化这样的特性。

[0075] 另外,针对本发明的聚乳酸树脂成形体,按照美国FDA的食品包装容器相关的FCN制度所规定的溶出试验方法测定溶出量,计算出累积推断一天摄取量(CEDI)。溶出量和CEDI的值越小,表示从成形品中溶出的溶出量越少(耐溶出性优异)。对于本发明的聚乳酸树脂组合物及其成形体而言,可抑制在CEDI小于1.0ppm、优选小于0.5ppm。这样,由于CEDI低,因此树脂组合物和成形体在使用时的溶出量低,可作为食品包装容器安全地使用。另外,由于溶出量少,因此树脂组合物和成形体的物性降低也得以抑制。

[0076] 这样,本发明的聚乳酸树脂组合物及其树脂成形体的透明性、耐热性等优异、并且生物降解性高。因此,本发明的聚乳酸树脂组合物及其树脂成形体适宜在各种一次性容器(食品用容器,如生鲜食品的托盘、方便食品容器、快餐容器、饭盒、饮料用瓶、蛋黄酱等调料容器等,育苗壶等农业/园艺用容器,吸塑包装容器,挤压包装容器等)、CD盒、透明文件夹、信用卡等卡片类、勺、吸管等餐具类、塑料模型、树脂薄片、树脂薄膜、树脂软管等各种树脂制品、衣料用纤维、无纺布等纤维制品等的用途中使用。进而,本发明的聚乳酸树脂组合物与以往的聚乳酸树脂组合物相比,透明性、耐热性等得以改善,因此与以往的聚乳酸树脂组合物相比,适宜更广泛地利用。

[0077] 实施例

[0078] 接着,关于实施例,与比较例一起进行说明。但是,只要不超过本发明的要旨,就不限于这些实施例。

- [0079] 首先,在实施例和比较例之前,准备下述所示的材料。
- [0080] (聚乳酸 A-1)
- [0081] 聚乳酸(商品名 :4032D、Natureworks 公司制造)
- [0082] (增塑剂 B-1)
- [0083] 聚氧乙烯丙三醇单异硬脂酸酯(氧亚乙基含有率 :83 重量 %、商品名 :EMALEX GWIS-140、Nihon-Emulsion Co.,Ltd. 制造)
- [0084] (增塑剂 B-2)
- [0085] 聚氧乙烯丙三醇单月桂酸酯(氧亚乙基含有率 :83 重量 %)
- [0086] (增塑剂 B-3)
- [0087] 聚氧乙烯丙三醇单山萘酸酯(氧亚乙基含有率 :75 重量 %)
- [0088] (增塑剂 B-4)
- [0089] 聚氧乙烯丙三醇二硬脂酸酯(氧亚乙基含有率 :68 重量 %)
- [0090] (增塑剂 B-5)
- [0091] 聚氧乙烯丙三醇二月桂酸酯(氧亚乙基含有率 :74 重量 %)
- [0092] (增塑剂 B-6)
- [0093] 聚氧乙烯丙三醇二山萘酸酯(氧亚乙基含有率 :64 重量 %)
- [0094] (增塑剂 B-7)
- [0095] 聚氧乙烯丙三醇单硬脂酸酯(氧亚乙基含有率 :50 重量 %)
- [0096] (增塑剂 B-8)
- [0097] 聚氧乙烯丙三醇单硬脂酸酯(氧亚乙基含有率 :88 重量 %)
- [0098] (增塑剂 B-9)
- [0099] 聚氧乙烯丙三醇二硬脂酸酯(氧亚乙基含有率 :51 重量 %)
- [0100] (增塑剂 B-10)
- [0101] 聚氧乙烯丙三醇二硬脂酸酯(氧亚乙基含有率 :85 重量 %)
- [0102] (增塑剂 B-11)
- [0103] 聚氧乙烯丙三醇单 -12- 羟基硬脂酸酯(氧亚乙基含有率 :88 重量 %)
- [0104] (增塑剂 B-12)
- [0105] 聚氧乙烯丙三醇倍半硬脂酸酯(氧亚乙基含有率 :88 重量 %)
- [0106] (增塑剂 b-1)
- [0107] 山梨聚糖单硬脂酸酯(氧亚乙基含有率 :0 重量 %、商品名 :Solgen 50V、Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co.,Ltd. 制造)
- [0108] (增塑剂 b-2)
- [0109] 单硬脂酸甘油酯(氧亚乙基含有率 :0 重量 %、商品名 :EXCEL S-95、Kao Corporation. 制造)
- [0110] (增塑剂 b-3)
- [0111] 琥珀酸和三乙二醇单甲醚的二酯(氧亚乙基含有率 :64 重量 %)
- [0112] (增塑剂 b-4)
- [0113] 聚氧乙烯丙三醇单辛酸酯(氧亚乙基含有率 :50 重量 %、Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co.,Ltd. 制造)

- [0114] (增塑剂 b-5)
- [0115] 聚甘油的脂肪酸酯(氧亚乙基含有率 :0 重量 %、商品名 :CHIRABASOL VR-05、Taiyo Kagaku Co.,Ltd. 制造)
- [0116] (结晶成核剂 C-1)
- [0117] N,N'-亚乙基-双-12-羟基硬脂酸酰胺(商品名 :ITOHWAXJ-530、伊藤制油公司制造)
- [0118] (结晶成核剂 C-2)
- [0119] N,N'-六亚甲基-双-12-羟基硬脂酸酰胺(商品名 :ITOHWAXJ-630、伊藤制油公司制造)
- [0120] (结晶成核剂 C-3)
- [0121] N,N'-苯二甲基-双-12-羟基硬脂酸酰胺(商品名 :ITOHWAXJ-700、伊藤制油公司制造)
- [0122] (结晶成核剂 C-4)
- [0123] N,N'-亚乙基-双-8-羟基辛酸酰胺(通过日本特开昭 63-60956 号公报中公开的制造方法得到的结晶成核剂)
- [0124] (结晶成核剂 C-5)
- [0125] N,N'-亚乙基-双-2-羟基山萘酸酰胺(通过日本特开昭 63-60956 号公报中公开的制造方法得到的结晶成核剂)
- [0126] (结晶成核剂 c-1)
- [0127] 滑石(商品名 :MicroAce P-6、Nippon Talc Co.,Ltd. 制造)
- [0128] (结晶成核剂 c-2)
- [0129] 硬脂酸酰胺(东京化成公司制造)
- [0130] (结晶成核剂 c-3)
- [0131] 层间离子被二(十八烷基)二甲基铵离子取代了的蒙脱土(商品名 :Esben W、HOJUN Co.,Ltd. 制造)
- [0132] (丙烯酸类树脂 D-1)
- [0133] 聚甲基丙烯酸甲酯(商品名 :Acrypet HV、Mitsubishi RayonCo.,Ltd. 制造)
- [0134] (二氧化硅 E-1)
- [0135] 用聚 D-乳酸修饰后的二氧化硅(通过下述合成例 1 得到的二氧化硅)
- [0136] [合成例 1] 将四乙氧基硅烷 10.0g 溶解于 D-乳酸(PURAC 公司制造,90 质量 % 水溶液)990g 中,边氮气鼓泡边在 130°C 下进行 4 小时脱水缩合,进而在 170°C、5mmHg 减压下搅拌 12 小时,进行脱水聚合,然后取出通过该反应得到的流动性的聚合物,使其冷却固化,由此得到无色透明的用聚 D-乳酸修饰后的二氧化硅(二氧化硅含量 :0.42%) 约 680g。
- [0137] (二氧化硅 E-2)
- [0138] 干式二氧化硅(商品名 :レオロシール Q S-102、TokuyamaCorporation 制造,二氧化硅含有率 :> 99.9%)
- [0139] (抗氧化剂 F-1)
- [0140] 受阻酚抗氧化剂(商品名 :IRGANOX 1076、BASF 公司制造)
- [0141] (实施例 1~23、比较例 1~11)

[0142] 将上述各材料以后面的表 1~ 表 5 所示的比例进行配混,使用双螺杆挤出机(Technovel Corporation 制造, KZW20-30MG)在其料筒温度 160℃~190℃的条件下将配混物加热混炼,得到树脂组合物的粒料。并且,在减压下、70℃的温度下使上述粒料进行 12 小时干燥。

[0143] 使用这样得到的实施例和比较例的聚乳酸树脂组合物(粒料),按照下述基准对各特性进行测定、评价。将其结果一并表示在后面的表 1~ 表 5 中。

[0144] (模具保持时间)

[0145] 使用 T- 模挤出机(Technovel Corporation 制造)由上述粒料制作厚度 0.4mm 的薄片,然后,用约 300℃的红外线加热器从上下将薄片加热使其软化,接着将上述薄片放入温度调节至 90℃的模具内进行真空/压缩空气成形、脱膜,由此得到树脂成形体。在其脱膜时,测定从上述模具无变形地取出树脂成形体的最短时间(模具保持时间)。需要说明的是,该最短时间越短,表示生产率越高。

[0146] (耐热性)

[0147] 将如上所述模具成形得到的树脂成形体(由聚乳酸树脂组合物形成的成形体)放入 90℃的干燥机中保持 30 分钟。并且,在上述加热后,成形体完全没看到变形的评价为○,成形体变形了的评价为×。

[0148] (初期透明性)

[0149] 通过雾度计量仪(商品名:Haze Computer HZ-2、Suga Test Instruments Co., Ltd. 制造)测定如上所述模具成形得到的树脂成形体(初期)的浊度(雾度)。需要说明的是,该值(%)越小,表示透明性越好。

[0150] (经时透明性)

[0151] 通过雾度计量仪(商品名:Haze Computer HZ-2、Suga Test Instruments Co., Ltd. 制造)测定将上述树脂成形体放入 90℃的干燥机中保持 24 小时的浊度(雾度)。需要说明的是,该值(%)越小,表示透明性越好。

[0152] (CEDI)

[0153] 对于如上所述模具成形得到的树脂成形体(由聚乳酸树脂组合物形成的成形体),按照美国 FDA 的 FCN 制度所规定的溶出试验方法测定溶出量,计算出累积推断一天摄取量(CEDI)。需要说明的是,溶出试验中使用 10% 乙醇作为食品模拟溶剂(food simulant),在 66℃、2 小时的条件下加热。并且,通过气相色谱法定量食品模拟溶剂中所溶出的溶出物,求出溶出量,计算出 CEDI (ppm)。需要说明的是,该值越小,表示耐溶出性越优异。

[0154] 【表 1】

[0155] 《重量份》

[0156]

		实 施 例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
聚乳酸	A-1	100	100	100	100	100	100	100	100	100
增塑剂	B-1	5	—	—	—	—	—	—	—	—
	B-2	—	5	—	—	—	—	—	—	—
	B-3	—	—	5	—	—	—	—	—	—
	B-4	—	—	—	5	—	—	—	—	—
	B-5	—	—	—	—	5	—	—	—	—
	B-6	—	—	—	—	—	5	—	—	—
	B-7	—	—	—	—	—	—	5	—	—
	B-8	—	—	—	—	—	—	—	5	—
	B-9	—	—	—	—	—	—	—	—	5
结晶成核剂	C-1	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	C-2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	C-3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	C-4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	C-5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
丙烯酸类树脂	D-1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
二氧化硅	E-1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	E-2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
抗氧化剂	F-1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
模具保持时间 (秒)		5	5	5	5	5	5	5	5	5
耐热性		○	○	○	○	○	○	○	○	○
初期透明性 (%)		5.5	5.9	6.3	7.5	6.3	7.6	12.0	5.9	11.8
经时透明性 (%)		6.0	6.4	7.0	8.5	6.9	8.5	12.6	6.2	12.1
CEDI (ppm)		0.26	0.29	0.28	0.19	0.20	0.19	0.35	0.26	0.19

[0157] 【表 2】

[0158] 《重量份》

[0159]

		实 施 例								
		1 0	1 1	1 2	1 3	1 4	1 5	1 6	1 7	1 8
聚乳酸	A-1	100	100	100	100	100	100	100	100	100
增塑剂	B-1	—	—	—	5	5	3	10	5	5
	B-10	5	—	—	—	—	—	—	—	—
	B-11	—	5	—	—	—	—	—	—	—
	B-12	—	—	5	—	—	—	—	—	—
结晶成核剂	C-1	0.4	0.4	0.4	0.1	0.7	0.4	0.4	0.4	0.4
	C-2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	C-3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	C-4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	C-5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
丙烯酸类树脂	D-1	—	—	—	—	—	—	—	5	—
二氧化硅	E-1	—	—	—	—	—	—	—	—	10
	E-2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
抗氧化剂	F-1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
模具保持时间 (秒)		5	5	5	5	5	5	5	5	5
耐热性		○	○	○	○	○	○	○	○	○
初期透明性 (%)		5.5	5.9	5.4	7.7	9.3	7.2	8.6	5.6	5.6
经时透明性 (%)		5.8	6.2	5.7	8.1	9.8	7.9	9.5	6.0	6.1
CEDI (ppm)		0.19	0.26	0.22	0.26	0.26	0.17	0.48	0.26	0.26

[0160]

【表 3】

[0161]

《重量份》

[0162]

		实 施 例				
		1 9	2 0	2 1	2 2	2 3
聚乳酸	A-1	100	100	100	100	100
增塑剂	B-1	5	5	5	3	10
结晶成核剂	C-1	0.4	—	—	—	—
	C-2	—	0.4	—	—	—
	C-3	—	—	0.4	—	—
	C-4	—	—	—	0.4	—
	C-5	—	—	—	—	0.4
丙烯酸类树脂	D-1	—	—	—	—	—
二氧化硅	E-1	—	—	—	—	—
	E-2	0.1	—	—	—	—
抗氧化剂	F-1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
模具保持时间 (秒)		5	5	5	5	5
耐热性		○	○	○	○	○
初期透明性 (%)		5.6	6.0	5.9	6.9	7.2
经时透明性 (%)		6.1	6.5	6.4	7.3	7.8
CEDI (ppm)		0.26	0.26	0.26	0.26	0.26

[0163]

【表 4】

[0164] 《重量份》

[0165]

		比较例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
聚乳酸	A-1	100	100	100	100	100	100	100	100
增塑剂	B-1	—	—	—	—	—	—	5	5
	b-1	5	—	—	—	—	—	—	—
	b-2	—	5	—	—	—	—	—	—
	b-3	—	—	5	—	—	—	—	—
	b-4	—	—	—	5	—	—	—	—
	b-5	—	—	—	—	5	—	—	—
结晶成核剂	C-1	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	—	—
	C-2	—	—	—	—	—	—	—	—
	C-3	—	—	—	—	—	—	—	—
	C-4	—	—	—	—	—	—	—	—
	C-5	—	—	—	—	—	—	—	—
	c-1	—	—	—	—	—	—	0.4	—
	c-2	—	—	—	—	—	—	—	0.4
	c-3	—	—	—	—	—	—	—	—
丙烯酸类树脂	D-1	—	—	—	—	—	—	—	—
二氧化硅	E-1	—	—	—	—	—	—	—	—
	E-2	—	—	—	—	—	—	—	—
抗氧化剂	F-1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
模具保持时间 (秒)		25	45	20	20	25	25	45	60
耐热性		×	×	○	○	○	○	○	×
初期透明性 (%)		73	67	15	22	25	26	72	82
经时透明性 (%)		94	93	40	35	47	44	86	92
CED I (ppm)		1.71	3.44	3.24	1.34	0.25	0.01	0.26	0.26

[0166] 【表 5】

[0167] 《重量份》

[0168]

		比较例		
		9	10	11
聚乳酸	A-1	100	100	100
增塑剂	B-1	5	5	—
	b-1	—	—	—
	b-2	—	—	—
	b-3	—	—	—
	b-4	—	—	—
	b-5	—	—	—
结晶成核剂	C-1	—	—	—
	C-2	—	—	—
	C-3	—	—	—
	C-4	—	—	—
	C-5	—	—	—
	c-1	—	—	—
	c-2	—	—	—
	c-3	0.4	—	—
丙烯酸类树脂	D-1	—	—	—
二氧化硅	E-1	—	—	—
	E-2	—	—	—
抗氧化剂	F-1	0.3	0.3	0.3
模具保持时间 (秒)		60	60	600
耐热性		×	×	○
初期透明性 (%)		72	84	91
经时透明性 (%)		84	94	94
CED I (ppm)		0.26	0.26	0.01

[0169] 根据上述表 1~表 5 的结果,与比较例的聚乳酸树脂组合物相比,实施例的聚乳酸树脂组合物均为模具保持时间短,因此生产率高,进而也未确认到加热导致的树脂成形体的变形,耐热性也优异。另外,与比较例的聚乳酸树脂组合物相比,实施例的聚乳酸树脂组合物均为初期和耐热试验后的树脂成形体的浊度(雾度)小、透明性和耐溶出性也优异。

[0170] 产业上的可利用性

[0171] 本发明的聚乳酸树脂组合物及其树脂成形体适宜在各种一次性用容器(食品用容器,如生鲜食品的托盘、方便食品容器、快餐容器、饭盒、饮料用瓶、蛋黄酱等调料容器等,育苗壶等农业/园艺用容器,吸塑包装容器,挤压包装容器等)、CD 盒、透明文件夹、信用卡等卡片类、勺、吸管等餐具类、塑料模型、树脂薄片、树脂薄膜、树脂软管等各种树脂制品、衣料用纤维、无纺布等纤维制品等的用途中使用。进而,本发明的聚乳酸树脂组合物与以往的聚乳酸树脂组合物相比,透明性、耐热性、耐溶出性等得以改善,因此与以往的聚乳酸树脂组合物相比,适宜更广泛地利用。