

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP2007/071704

International filing date: 08 November 2007 (08.11.2007)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2006-303684  
Filing date: 09 November 2006 (09.11.2006)

Date of receipt at the International Bureau: 13 December 2007 (13.12.2007)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2006年11月 9日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2006-303684

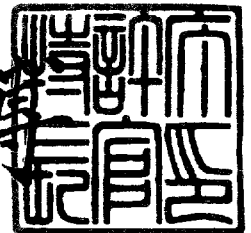
パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号  
JP2006-303684  
The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

出 願 人  
Applicant(s): 大日精化工業株式会社

2007年11月28日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

肥塚 雅博



【書類名】 特許願  
【整理番号】 DN061108  
【提出日】 平成18年11月 9日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C08G 63/00  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号 大日精化工業株式会社  
社内  
【氏名】 芝田 正之  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号 大日精化工業株式会社  
社内  
【氏名】 伊藤 淳一  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号 大日精化工業株式会社  
社内  
【氏名】 矢内 佑一  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号 大日精化工業株式会社  
社内  
【氏名】 長内 隆明  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号 大日精化工業株式会社  
社内  
【氏名】 中村 道衛  
【特許出願人】  
【識別番号】 000002820  
【氏名又は名称】 大日精化工業株式会社  
【代理人】  
【識別番号】 100098707  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 近藤 利英子  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100077698  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 吉田 勝広  
【電話番号】 03-3863-2071  
【連絡先】 担当  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100146042  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 梶原 克哲  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 052917  
【納付金額】 16,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0607679

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項1】

ポリエステル樹脂にラジカル発生剤を混合し、混練しながらラジカル発生剤の分解温度以上に加熱し、ポリエステル樹脂を架橋させ、冷却、結晶化させ、生成させた架橋ポリエステル樹脂(A)を非架橋ポリエステル樹脂(B)と混合し、加熱、混練し、冷却、結晶化させたことを特徴とする結晶化ポリエステル樹脂。

【請求項2】

請求項1においてポリエステル樹脂が、植物由来のヒドロキシカルボン酸、ラクトン、ジないしポリカルボン酸、ジないしポリアルコールからなる群から選ばれた原材料を主成分として縮合反応して得られたポリエステル樹脂である請求項1に記載の結晶化ポリエステル樹脂。

【請求項3】

請求項1において、ポリエステル樹脂が、ヒドロキシ(C<sub>1</sub>~C<sub>18</sub>)脂肪族カルボン酸、(C<sub>3</sub>~C<sub>6</sub>)脂肪族ラクトン、(C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>)脂肪族ポリオール、(C<sub>6</sub>~C<sub>12</sub>)芳香族ジカルボン酸、(C<sub>4</sub>~C<sub>10</sub>)脂環式ポリオールからなる群から選ばれた原材料を主成分として縮合反応して得られた請求項1に記載の結晶化ポリエステル樹脂。

【請求項4】

請求項1においてポリエステル樹脂がポリ乳酸系樹脂および/またはポリコハク酸エステル系樹脂である請求項1に記載の結晶化ポリエステル樹脂。

【請求項5】

請求項1において、ラジカル発生剤が過酸化物である請求項1に記載の結晶化ポリエステル樹脂。

【請求項6】

請求項1において、ラジカル発生剤がパーオキシカーボネート系、パーオキシエステル系、ジアシルパーオキサイド系、ジアルキルパーオキサイド系、パーオキシケタール系過酸化物およびヒドロパーオキサイド系過酸化物からなる群から選ばれた1種または2種以上の過酸化物である請求項1に記載の結晶化ポリエステル樹脂。

【請求項7】

請求項1において、架橋ポリエステル樹脂(A)1~1000質量部を非架橋ポリエステル樹脂(B)100質量部と混合し、混練して得られる請求項1に記載の結晶化ポリエステル樹脂。

【請求項8】

ポリエステル樹脂にラジカル発生剤を混合、混練しながらラジカル発生剤の分解温度以上に加熱し、ポリエステル樹脂を架橋させ、冷却、結晶化させ、生成させた架橋ポリエステル樹脂(A)を非架橋ポリエステル樹脂(B)と混合し、加熱、混練、冷却、結晶化させることを特徴とする結晶化ポリエステル樹脂の製造方法。

【請求項9】

請求項8に記載の結晶化ポリエステル樹脂の製造方法が、ポリエステル樹脂にラジカル発生剤を混練する前に着色剤、分散剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、難燃剤、帯電防止剤、充填剤からなる群から選ばれた添加剤を予め混合、混練しておき、次いでラジカル発生剤を添加し(a)、あるいは上記添加剤をラジカル発生剤と共に配合し(b)、混合、混練しながらラジカル発生剤の分解温度以上に加熱し、添加剤の共存下でポリエステル樹脂を架橋させ、冷却、結晶化させ、生成させた架橋ポリエステル樹脂(A)を非架橋ポリエステル樹脂(B)と混合し、加熱、混練、冷却、結晶化させることを特徴とする結晶化ポリエステル樹脂の製造方法。

【請求項10】

請求項8に記載の結晶化ポリエステル樹脂の製造方法に使用される、ポリエステル樹脂をラジカル発生剤により架橋させ、冷却、結晶化させた架橋ポリエステル樹脂(A)からなる架橋ポリエステル樹脂。

【請求項11】

請求項9に記載の結晶化ポリエステル樹脂の製造方法に使用される、ポリエステル樹脂に着色剤、分散剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、難燃剤、帯電防止剤、充填剤からなる群から選ばれた添加剤を含有させ、ラジカル発生剤によりポリエステル樹脂を架橋させ、冷却、結晶化させた、添加剤を含有する架橋ポリエステル樹脂（A）からなる架橋ポリエステル樹脂組成物。

**【請求項12】**

請求項1～7で得られた結晶化ポリエステル樹脂あるいは請求項8あるいは9の製造方法によって得られた結晶化ポリエステル樹脂を物品に加工したことを特徴とするポリエステル樹脂成型加工物品。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 架橋ポリエステル樹脂、結晶化ポリエステル樹脂、その製造方法、および成型加工物品

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリエステル樹脂、特に植物由来の原料を主成分とするポリエステル樹脂に有機ラジカル発生剤で架橋した結晶ポリエステル樹脂を混合、混練することによって物性の改良された結晶化ポリエステル樹脂、その製造方法およびそれを用いた成型加工物品、およびそれに使用される架橋ポリエステル樹脂に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、化石資源の枯渇問題や環境への影響から石油由来の高分子材料に代わって再生可能な高分子材料として植物由来の原料を使用した高分子材料、いわゆるバイオマスプラスチックが環境負荷低減可能な材料として注目されてきている。その代表的なものはポリ乳酸であるが、自身結晶性高分子であるにもかかわらず成型物品の耐熱性が50℃～55℃と低く、それを越えると変形してしまう欠陥を有していた。これはポリ乳酸の結晶化速度が極めて遅いためであり、成型機中で溶融された樹脂が成型されて取り出された状態では結晶化がほとんど進行していないためであった。その改良方法としてタルクなどの無機物質微粉を結晶核剤として添加し、樹脂の結晶化を促進させる方法が行われている。しかしながら、これらの結晶核剤は無機物質であるため樹脂の透明性を低下させるなどの欠陥を有していた。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明の目的は、結晶性の遅いポリエステル樹脂に相溶性に優れ、透明性を損なわずに結晶化速度を促進させることのできる材料をマスターバッチとして提供することであり、該マスターバッチをポリエステル樹脂に添加、混練し、成型加工することにより耐熱性などの物性が向上し、樹脂物性面において優れた成型加工物品を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明者らは、上記本発明の目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、架橋した結晶ポリエステル樹脂をマスターバッチとして非架橋ポリエステル樹脂と混練することで非架橋ポリエステル樹脂を含めた樹脂全体の結晶化が促進されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】

すなわち、本発明の構成は以下の通りである。

1. ポリエステル樹脂にラジカル発生剤を混合し、混練しながらラジカル発生剤の分解温度以上に加熱し、ポリエステル樹脂を架橋させ、冷却、結晶化させ、生成させた架橋ポリエステル樹脂(A)を非架橋ポリエステル樹脂(B)と混合し、加熱、混練し、冷却、結晶化させることを特徴とする結晶化ポリエステル樹脂。
2. 前記1においてポリエステル樹脂が、植物由来のヒドロキシカルボン酸、ラクトン、ジないしポリカルボン酸、ジないしポリアルコールからなる群から選ばれた原材料を主成分として縮合反応して得られたポリエステル樹脂である前記1に記載の結晶化ポリエステル樹脂。

【0006】

3. 前記1において、ポリエステル樹脂が、ヒドロキシ(C<sub>1</sub>~C<sub>18</sub>)脂肪族カルボン酸、(C<sub>3</sub>~C<sub>6</sub>)脂肪族ラクトン、(C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>)脂肪族ポリオール、(C<sub>6</sub>~C<sub>12</sub>)芳香族ジカルボン酸、(C<sub>4</sub>~C<sub>10</sub>)脂環式ポリオールからなる群から選ばれた原材料を主成分として縮合反応して得られた前記1に記載の結晶化ポリエステル樹脂。
4. 前記1においてポリエステル樹脂がポリ乳酸系樹脂および/またはポリコハク酸エス

テル系樹脂である前記1に記載の結晶化ポリエステル樹脂。

【0007】

5. 前記1において、ラジカル発生剤が過酸化物である前記1に記載の結晶化ポリエステル樹脂。

6. 前記1において、ラジカル発生剤がパーオキシカーボネート系、パーオキシエステル系、ジアシルパーオキサイド系、ジアルキルパーオキサイド系、パーオキシケタール系過酸化物およびヒドロパーオキサイド系過酸化物からなる群から選ばれた1種または2種以上の過酸化物である前記1に記載の結晶化ポリエステル樹脂。

【0008】

7. 前記1において、架橋ポリエステル樹脂(A) 1~1000質量部を非架橋ポリエステル樹脂(B) 100質量部と混合し、混練して得られる前記1に記載の結晶化ポリエステル樹脂。

8. ポリエステル樹脂にラジカル発生剤を混合、混練しながらラジカル発生剤の分解温度以上に加熱し、ポリエステル樹脂を架橋させ、冷却、結晶化させ、生成させた架橋ポリエステル樹脂(A)を非架橋ポリエステル樹脂(B)と混合し、加熱、混練、冷却、結晶化させることを特徴とする結晶化ポリエステル樹脂の製造方法。

【0009】

9. 前記8に記載の結晶化ポリエステル樹脂の製造方法が、ポリエステル樹脂にラジカル発生剤を混練する前に着色剤、分散剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、難燃剤、帯電防止剤、充填剤からなる群から選ばれた添加剤を予め混合、混練しておき、次いでラジカル発生剤を添加し(a)、あるいは上記添加剤をラジカル発生剤と共に配合し(b)、混合、混練しながらラジカル発生剤の分解温度以上に加熱し、添加剤の共存下でポリエステル樹脂を架橋させ、冷却、結晶化させ、生成させた架橋ポリエステル樹脂(A)を非架橋ポリエステル樹脂(B)と混合し、加熱、混練、冷却、結晶化させることを特徴とする結晶化ポリエステル樹脂の製造方法。

10. 前記8に記載の結晶化ポリエステル樹脂の製造方法に使用される、ポリエステル樹脂をラジカル発生剤により架橋させ、冷却、結晶化させた架橋ポリエステル樹脂(A)からなる架橋ポリエステル樹脂。

【0010】

11. 前記9に記載の結晶化ポリエステル樹脂の製造方法に使用される、ポリエステル樹脂に着色剤、分散剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、難燃剤、帯電防止剤、充填剤からなる群から選ばれた添加剤を含有させ、ラジカル発生剤によりポリエステル樹脂を架橋させ、冷却、結晶化させた、添加剤を含有する架橋ポリエステル樹脂(A)からなる架橋ポリエステル樹脂組成物。

12. 前記1~7で得られた結晶化ポリエステル樹脂あるいは前記8あるいは9の製造方法によって得られた結晶化ポリエステル樹脂を物品に加工したことを特徴とするポリエステル樹脂成型加工物品。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、ポリエステル樹脂、特に植物由来のバイオマスプラスチックのポリ乳酸などの結晶化の遅いポリエステル樹脂に相溶性に優れ、透明性を損なわずに結晶化速度を促進させることのできる材料をマスターバッチとして、非架橋ポリエステル樹脂に添加、混練し、成型加工することにより耐熱性などの物性が向上し、樹脂物性面において優れた成型加工物品を提供することができる。

【0012】

本発明の架橋した結晶ポリエステル樹脂を非架橋ポリエステル樹脂と混練することで樹脂全体の結晶化を促進する機構は、熱分析の結果などから以下のように想定される。

まず、押出成型機中において熔融され、混練されながら架橋されたポリエステル樹脂においては、ポリマーの分子配列は架橋構造が形成されていることによって熔融樹脂全体としては流動性を有しているにもかかわらず架橋ポリマー分子は動きの自由度が拘束される



ため、例えばポリL-乳酸の場合は冷時のポリマー分子の立体配列が比較的そのまま維持されるものと考えられる。これが押出成型機中で非架橋ポリエステル樹脂分子と熔融混練されることによって均一に拡散され、成型され、押出成型機から吐出され、空冷なり水冷なりの冷却がなされる。この際に架橋されたポリエステル分子が結晶化し、そのポリマー配列が混合されている非架橋のポリエステルの分子の鋳型（テンプレート）となって非架橋のポリエステルの分子の結晶化が瞬時に進行するものと考えられる。

この想定された結晶化のメカニズムは、従来の結晶核剤の作用である熔融した樹脂が冷却されて結晶化に対して準安定の状態になり、存在させた固体状の微粉などが種（たね）となって結晶を形成させるというものとは全く異なる結晶化の機構であると考えられる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

次に好ましい実施の形態を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。

本発明に使用されるポリエステル樹脂としては、その構造中にエステル基を有し、さらに熱可塑性を有する従来公知のポリエステル樹脂が使用される。好ましくは、植物由来のヒドロキシカルボン酸、ラクトン、ジないしポリカルボン酸、ジないしポリアルコールなどの原材料を主成分として縮合反応して得られたポリエステル樹脂である。

【0014】

例えば、ポリヒドロキシカルボン酸類、ポリラクトン類、アルキレングリコールと脂肪族ジカルボン酸のポリエステル類、アルキレングリコールと脂肪族ジカルボン酸と芳香族ジカルボン酸のポリエステル類、アルキレングリコールと脂肪族ジカルボン酸ポリエステルカーボネート類などである。具体的には、ポリヒドロキシ（ $C_1 \sim C_{18}$ ）脂肪族カルボン酸として、例えばポリ乳酸、ポリヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ酪酸と3-ヒドロキシ吉草酸の共重合体など；ポリ（ $C_3 \sim C_6$ ）脂肪族ラクトンとして、例えばポリブチロラクトン、ポリカプロラクトンなど；脂肪族ポリエステル類として（ $C_2 \sim C_6$ ）脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸（ $C_2 \sim C_9$ ）のポリエステルなどであり、例えばポリブチレンサクシネート、ポリ（ブチレンサクシネート-アジペート）などである。

【0015】

脂肪族環あるいは芳香族環を含有するポリエステル類として、上記のポリエステルにカルボン酸類として（ $C_4 \sim C_{10}$ ）脂環式ジカルボン酸と（ $C_6 \sim C_{12}$ ）芳香族ジカルボン酸を加えて共重合したポリエステルやポリオール類として（ $C_4 \sim C_{10}$ ）脂環式ジオールや（ $C_6 \sim C_{12}$ ）芳香族ジオールを加えて共重合したポリエステルなどであり、例えばポリ（ブチレンサクシネート-テレフタレート）、ポリ（ブチレンアジペート-テレフタレート）、ポリ（テトラメチレンアジペート-テレフタレート）、ポリ（ブチレン-1,4-シクロヘキシレンジメチルアジペート）など；アルキレングリコール（ $C_2 \sim C_4$ ）と脂肪族ジカルボン酸（ $C_2 \sim C_9$ ）ポリエステルカーボネートなどであり、例えばポリブチレンサクシネートカーボネートなどから一種あるいは二種類以上を配合して用いることが好ましい。

【0016】

上記のポリエステル樹脂で、特に好ましくは乳酸、乳酸オリゴマー、ラクチドを主成分として重合したポリ乳酸や乳酸共重合体などのポリ乳酸系樹脂、あるいはポリコハク酸エステル系樹脂などが使用される。

【0017】

また、本発明においてポリエステル樹脂の架橋構造を形成させるために使用されるラジカル発生剤としては、熱分解してフリーラジカルを形成させ、ポリエステル樹脂をラジカル架橋させる公知のラジカル発生剤が使用される。架橋構造の形成は樹脂の溶液あるいは樹脂分散液の状態でもなされるが、最も好ましい方法は熔融状態で架橋を形成させる方法である。ポリエステル樹脂を押出し機で混練し、架橋させる場合には、混練温度において分解するラジカル発生剤が好ましい。ラジカル発生剤の選定は押出し機でのポリエステル樹脂の混練温度の設定にもより一概に規定はできないが、例えば混練温度がほぼ $190^\circ\text{C}$ ないし $210^\circ\text{C}$ である場合には、目安として1分の半減期を得る分解温度が $130^\circ\text{C} \sim 2$

10℃位にあるラジカル発生剤が好ましい。

#### 【0018】

使用するラジカル発生剤としてはポリマーから水素引抜反応を起こし易い有機過酸化物系のラジカル発生剤が好ましい。具体的には、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートなどのパーオキシカーボネート系、*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシラウレート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、などのパーオキシエステル系、ベンゾイルパーオキサイドなどのジアシルパーオキサイド系、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ジ-クミルパーオキサイドなどのジアルキルパーオキサイド系、2,2-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ブタンなどのパーオキシケタール系、ジ-イソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイドなどのハイドロパーオキサイド系の過酸化物などから選ばれた1種または2種以上の有機過酸化物が使用される。

#### 【0019】

ポリエステル樹脂に対する有機過酸化物の使用量は、マスターバッチとして使用されるポリエステル樹脂のポリマー分子の配列を拘束し、維持させるに足る架橋点を形成し、かつ溶融して非架橋ポリエステル樹脂中に混練され、均一に拡散されることが必要である。マスターバッチとして使用するポリエステル樹脂にはポリマーの分子量分布があるので分子量によって溶融し出す温度がわずかに異なるはずであり、また、流動性を保つためには架橋したポリマーと未架橋のポリマーが共存して溶融している状態が望ましい。従って有機過酸化物の添加量は使用されるポリエステル樹脂の分子量や分子量分布によっても変わり一概に決められるものではないが、樹脂100gあたり凡そ0.0005モル以上、好ましくは凡そ0.001モル以上の添加が必要である。添加量の上限は過剰の架橋形成による樹脂の拡散を阻害しない範囲であり、樹脂100gあたり凡そ0.01モル以下が好ましい。

#### 【0020】

この場合、過酸化物の分解によるフリーラジカルによる架橋を効果的に行なうために従来公知のラジカル付加重合性の単量体やオリゴマーを添加しても良い。例えばポリアルキレン(C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>)グリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリルトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートなどの多官能性単量体やジアルキル(C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>)イタコネートなどの単官能性単量体などである。

#### 【0021】

本発明は、上記した架橋させた結晶形成ポリエステル樹脂(A)をマスターバッチとして非架橋ポリエステル樹脂(B)と混合し、加熱、混練、冷却、結晶化させる製造方法ことによって結晶化ポリエステル樹脂が形成される。架橋させた結晶形成ポリエステル樹脂(A)の非架橋ポリエステル樹脂(B)の結晶形成に対する効果は前記したように高分子の鋳型による配列と想定されるが、非常に優れており、配合比率としては、架橋ポリエステル樹脂(A)1部に対して非架橋ポリエステル樹脂(B)は0.1部~100部であり、好ましくは10部~50部である。

#### 【0022】

実施例1で述べる架橋樹脂マスターバッチでは過酸化物の使用量は100gあたり0.0022モルであり、実施例2の架橋していないナチュラル樹脂との配合が11:100でおおよそ10倍希釈であることから過酸化物の相当する使用量は100gあたり凡そ0.0002モルとなる。また、実施例3では3:100で凡そ34倍希釈であることから、過酸化物の相当する使用量としては100gあたり凡そ0.00006モルとなる。両実施例において架橋樹脂マスターバッチを使用せずに樹脂全体に有機酸化物の相当する量を作作用させても、結晶構造の形成を促進させるための過酸化物使用量の下限を大きく下回ってしまい、樹脂の結晶構造の形成を促進させる効果を示さない。従って、上記したような過酸化物の使用量で樹脂全体に対して結晶構造の形成速度が著しく改善されることは驚くべきことであり、本発明の架橋樹脂をマスターバッチ的に使用することの優れた効果である。さらに、架橋樹脂マスターバッチが実際に実施例1では約10%、実施例3では約3

%しか占めていないため樹脂の流動特性はナチュラル樹脂と大きく変わらず成型加工、更に回収樹脂の再使用のための再生加工などの2次的加工が容易にできるという優れた特長を有する。

#### 【0023】

また、ポリエステル樹脂成型物品にはその目的に応じて添加剤の一種あるいは二種以上を配合することも好ましい。例えば着色剤、分散剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、難燃剤、帯電防止剤、充填剤などである。ポリエステル樹脂マスターバッチにこれらの添加剤を添加する方法と直接混合する方法がある。ポリエステル樹脂マスターバッチに添加する方法としては、(a)ポリエステル樹脂にラジカル発生剤を混練する前に上記添加剤などを予め混合、混練しておき、次いでラジカル発生剤を添加し、混練する方法、あるいは(b)上記添加剤などをラジカル発生剤と共に配合し、混合、混練する方法がある。この添加剤を含有する架橋ポリエステル樹脂(A)を非架橋ポリエステル樹脂(B)と混合し、加熱、混練、冷却、結晶化させる。また、後者は、架橋ポリエステル樹脂(A)を非架橋ポリエステル樹脂(B)と上記添加剤などを混合し、成型機で混練、加工し、添加剤を含有する成型部品をうることができる。

#### 【0024】

使用される着色剤としては、染料、有機顔料、カーボンブラック顔料、無機顔料、白色の有機顔料および無機顔料から選ばれた色素である。顔料としては、従来公知の有彩色、黒色または白色の顔料が使用され、アゾ系、ポリ縮合アゾ系、アゾメチン基を含むアゾ系、アゾメチン系、アンスラキノン系、フタロシアニン系、ペリノン・ペリレン系、インジゴ・チオインジゴ系、ジオキサジン系、キナクリドン系、イソインドリノン系などの顔料および酸化鉄系顔料、カーボンブラック系顔料、酸化チタン系顔料などである。

#### 【0025】

本発明のポリエステル樹脂と有機過酸化物などのラジカル発生剤、添加剤などは配合し混練機により溶解、混練し、ポリエステル樹脂中に均一に分散される。本発明において使用される混練機は三本ロール、二本ロール、加圧ニーダー、パンバリーミキサー、オープン型二軸連続混練機、或いはスクリー式の単軸押出成型機、同方向或いは異方向回転二軸押出成型機、多軸押出成型機、射出成型機或いはローター式の練機、或いは単軸、多軸の連続式混練機、或いはこれらの混練機の組み合わせが用いられる。これらの混練機は混練の目的、材料の種類、配合に応じてスクリー、ニーディングディスク、ローターなどの各種セグメントを自由に組み替えることができる。また、シリンダーの長さや形状を自由に組み替えてもよい。これらの混練機は、材料の供給量、スクリー或いはローターの回転数、混練機械の温度によりポリエステル樹脂と過酸化物或いは更に添加剤との混練、およびポリエステル樹脂中への過酸化物、或いは添加剤の分散を制御することができる。

#### 【0026】

本発明の結晶化ポリエステル樹脂成型加工物品の好ましい用途としては、従来の樹脂成型物品の使用されていた用途と同様に使用することができる。例えばシート、フィルム類、ネット類；容器、トレイ類；発泡材料類；食品包装容器類；水産物・農産物用箱、包装用箱、輸送用箱類；電気製品・精密機器などの緩衝材；建築用・道路用の防音・断熱材など広範な用途で使用される。

#### 【実施例】

#### 【0027】

次に具体的な実施例を挙げて本発明を詳細に説明する。なお、文中、「部」および「%」とあるのは特に断らない限り質量基準である。

実施例1(架橋樹脂マスターバッチの調製)

ポリL-乳酸の樹脂粉100gにラジカル架橋形成剤として、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート(純度95%)0.4g(0.0022モル)を添加し、十分に混合した後、二軸押し出し機(混練温度200℃)にて混練し、水中に吐出、冷却し、ペレタイザーでカッティングして架橋樹脂ペレットを調製した。調製したペレットの熱分析を行なった。図1に示差走査熱量測定チャートを示した。昇温時に樹脂の融解を示す169

・ 2℃にピークのあるシャープな吸熱を示し、降温時に樹脂の結晶化を示すピークが124.7℃のシャープな発熱を示した。引続いて再度昇降温を行なったが、昇温時には同様に168.1℃に樹脂の熔融を示すシャープな吸熱を示し、降温時には同様に123.8℃がピークの樹脂の結晶化を示す発熱を示した。

【0028】

実施例2（架橋樹脂による11：100希釈と成型加工）

ポリL-乳酸の樹脂ペレット100部に実施例1で得られた架橋ポリL-乳酸樹脂ペレット11.1部を混合し、射出成型機にて成型し、ポリL-乳酸の樹脂成型プレートを得た。同様に生成した成型プレートの熱分析を行なった。図2に示差走査熱量測定チャートを示した。昇温時に樹脂の融解を示す170.3℃がピークのシャープな吸熱を示し、降温時に樹脂の結晶化を示すピークが117.6℃のシャープな発熱を示した。引続いて再度昇降温を行なったが、昇温時には同様に樹脂の熔融を示す166.9℃がピークのシャープな吸熱を示し、降温時に同様に樹脂の結晶化を示す116.8℃がピークのシャープな発熱を示した。

【0029】

実施例3（架橋樹脂による3：100希釈と成型加工）

ポリL-乳酸の樹脂ペレット100部に実施例1で得られた架橋ポリL-乳酸樹脂ペレット3部を混合し、射出成型機にて成型し、ポリL-乳酸の樹脂成型プレートを得た。同様に生成した成型プレートの熱分析を行なった。図3に示差走査熱量測定チャートを示した。昇温時に樹脂の融解を示す172.0℃がピークのシャープな吸熱を示し、降温時に樹脂の結晶化を示すピークが118.1℃のシャープな発熱を示した。引続いて再度昇降温を行なったが、昇温時には同様に樹脂の熔融を示す168.1℃がピークのシャープな吸熱を示し、降温時に同様に樹脂の結晶化を示す117.2℃がピークのシャープな発熱を示した。

【0030】

比較例1（ナチュラル樹脂のみの成型物）

ポリL-乳酸の樹脂粉（ナチュラル樹脂）のみを二軸押し機（混練温度200℃）にて混練し、樹脂ペレットを形成させ、ペレットの熱分析を行なった。図4に示差走査熱量測定チャートを示した。昇温時に樹脂の融解を示す172.1℃がピークのシャープな吸熱を示した。引続いて再度昇降温を行なったが、昇温時には同様に108.9℃がピークの樹脂の結晶化を示すシャープな吸熱を示したが、直ぐ引続いて樹脂の融解を示す170.1℃がピークのシャープな吸熱を示すのみで、実施例1、2、3で示した降温時の結晶化に起因する発熱現象を示さずに冷却された。

【0031】

上記実施例の結晶化に由来する発熱温度を整理して表1に示す。熱分析の1回目と2回目の温度差は1℃以内で非常に良い再現性を示した。これはポリL-乳酸樹脂の結晶を生成させる要因が安定していることを示している。

【0032】

表1

実施例 比較例	試料樹脂の内容	降温時のピーク発熱温度(℃)		1回目と2回目 の温度差(℃)
		第1回目測定	第2回目測定	
実施例1	架橋樹脂	124.7	123.8	0.9
実施例2	希釈樹脂(11:100)	117.6	116.8	0.8
実施例3	希釈樹脂(3:100)	118.1	117.2	0.9
比較例1	ナチュラル樹脂	なし	なし	—

## 【産業上の利用可能性】

### 【0033】

近年、バイオマスプラスチックのポリ乳酸など成型物品の耐熱性が低い欠点を有していたが、これら結晶性の遅いポリエステル樹脂に相溶性に優れ、透明性を損なわずに結晶化速度を促進させることのできる材料をマスターバッチとして非架橋（ナチュラル）ポリエステル樹脂に添加、混練し、成型加工することにより耐熱性などの物性が向上し、樹脂物性面においても優れた成型加工物品を提供できる。その結果、従来耐熱性が低いことから使用できなかった用途を含め、例えばシート、フィルム類、ネット類；容器、トレイ類；発泡材料類；食品包装容器類；水産物・農産物用箱、包装用箱、輸送用箱類；電気製品・精密機器などの緩衝材；建築用・道路用の防音・断熱材など広範な用途で使用される。

### 【図面の簡単な説明】

#### 【0034】

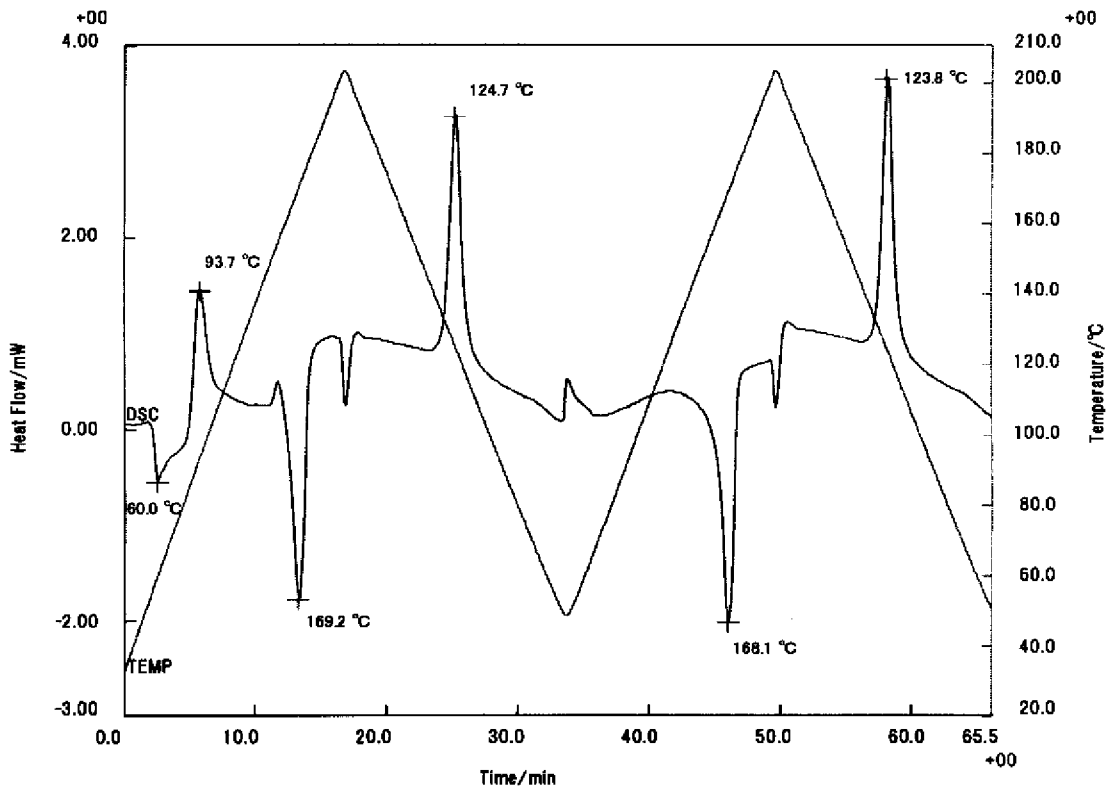
【図1】 実施例1で得られた架橋樹脂の示差走査熱量測定チャート

【図2】 実施例2で得られた、架橋樹脂マスターバッチを非架橋樹脂と11：100で配合混練した成型樹脂の示差走査熱量測定チャート

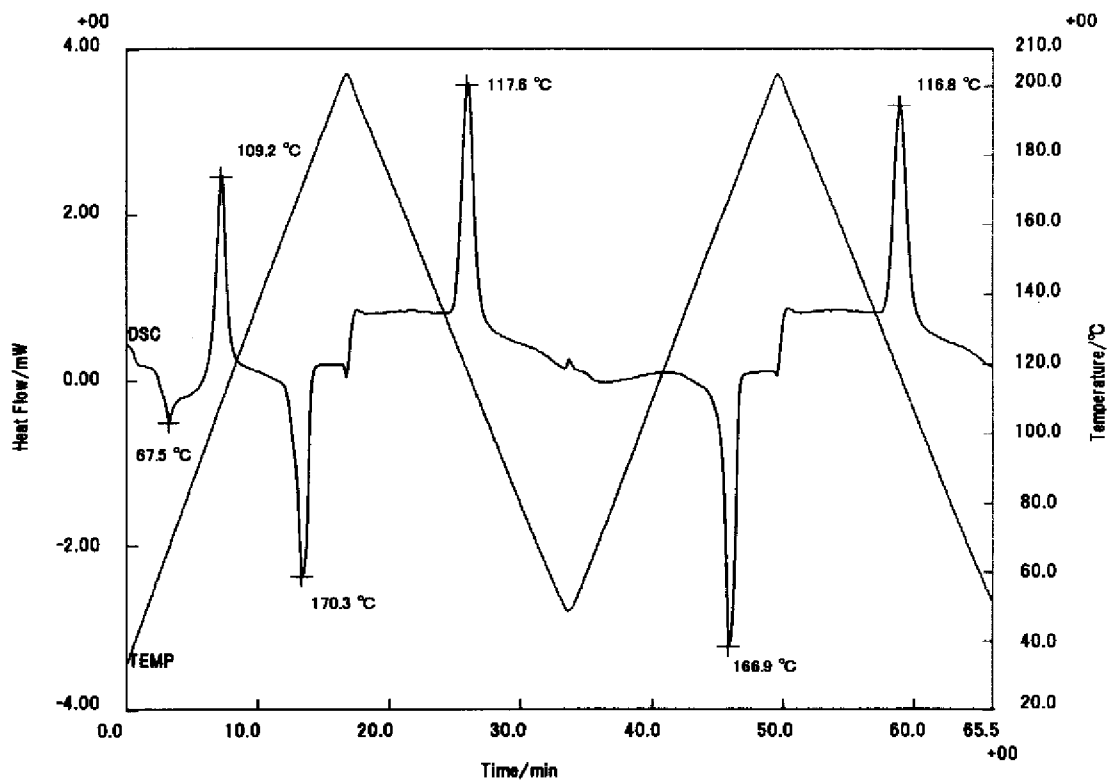
【図3】 実施例3で得られた、架橋樹脂マスターバッチを非架橋樹脂と3：100で配合混練した成型樹脂の示差走査熱量測定チャート

【図4】 比較例1で得られたナチュラル樹脂成型樹脂の示差走査熱量測定チャート

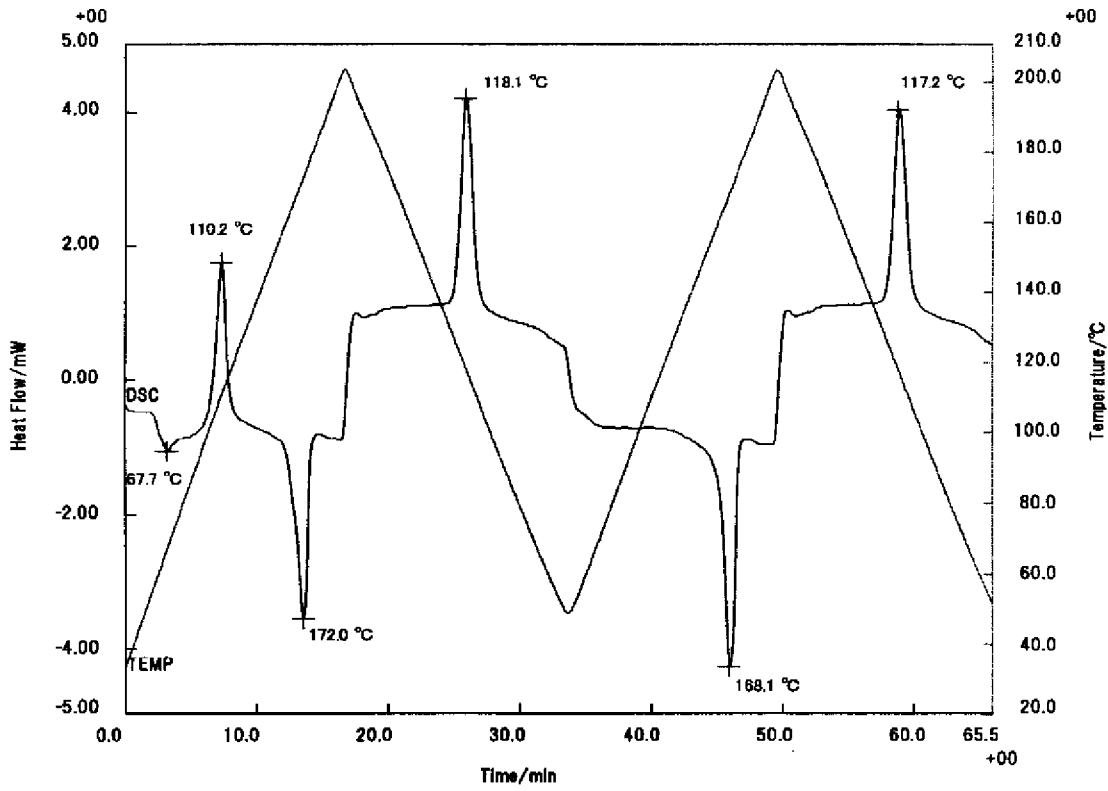
【図 1】



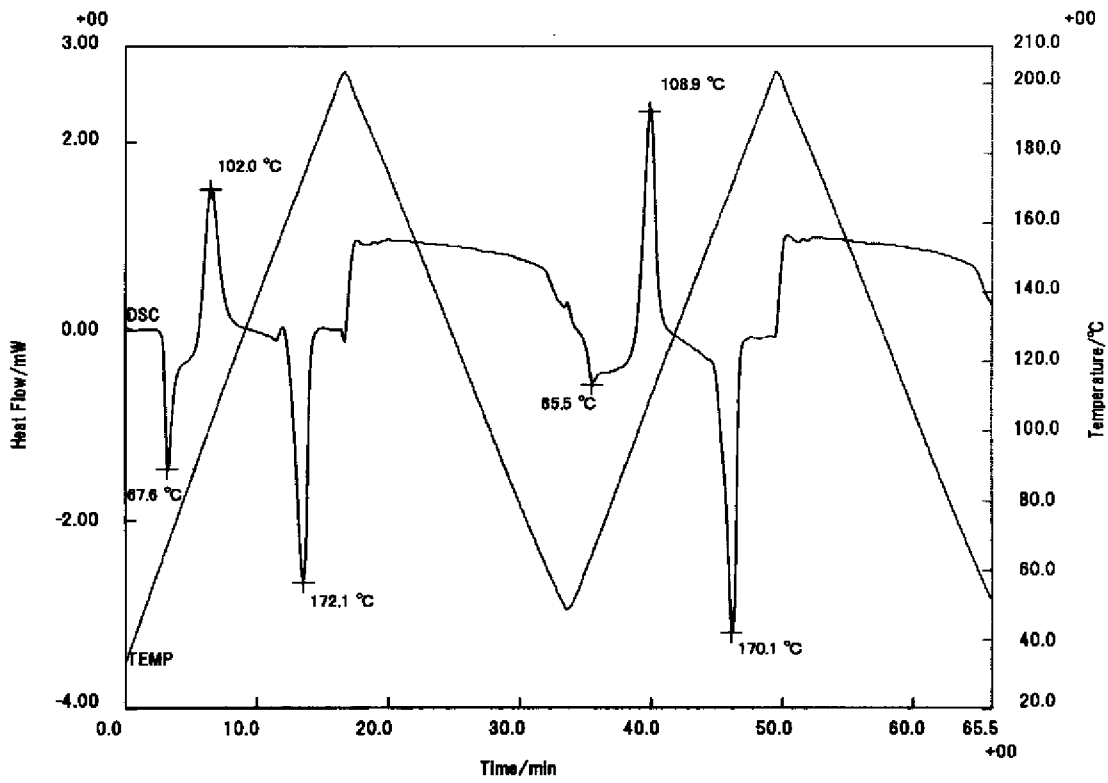
【図 2】



【 3 】



【 4 】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ポリ乳酸などのバイオマス由来のポリエステル樹脂の成型物品の耐熱性を向上させ、広範な用途で使用されるように樹脂の結晶化を促進させる方法の提供。

【解決手段】 ポリエステル樹脂にラジカル発生剤を混合、混練しながらラジカル発生剤の分解温度以上に加熱し、ポリエステル樹脂を架橋させ、冷却、結晶化させ、生成させた架橋ポリエステル樹脂（A）を非架橋ポリエステル樹脂（B）と混合し、加熱、混練し、冷却、結晶化させることを特徴とする結晶化ポリエステル樹脂、その製造方法および成型加工物品、およびそれに使用される架橋ポリエステル樹脂。

【選択図】 なし



出願人履歴

0 0 0 0 0 2 8 2 0

19900822

新規登録

5 9 4 1 8 3 6 1 3

東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号  
大日精化工業株式会社