

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 67/04

C08J 5/00 C08L 59/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02819653.8

[43] 公开日 2005年1月12日

[11] 公开号 CN 1564848A

[22] 申请日 2002.8.1 [21] 申请号 02819653.8

[30] 优先权

[32] 2001.8.3 [33] JP [31] 236082/2001

[32] 2001.11.6 [33] JP [31] 340948/2001

[32] 2002.1.24 [33] JP [31] 14948/2002

[32] 2002.1.24 [33] JP [31] 14949/2002

[32] 2002.2.7 [33] JP [31] 30474/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2002/007838 2002.8.1

[87] 国际公布 WO2003/014224 日 2003.2.20

[85] 进入国家阶段日期 2004.4.5

[71] 申请人 东丽株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 大日裕干 熊泽贞纪 熊木治郎

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

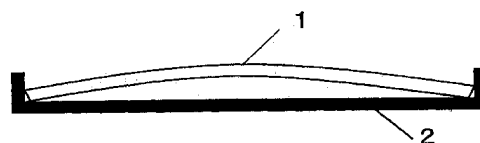
代理人 钟守期 庞立志

权利要求书2页 说明书84页 附图2页

[54] 发明名称 树脂组合物和由该树脂组合物制成的成型制品、薄膜和纤维

[57] 摘要

本发明涉及树脂组合物，其是配合聚乳酸树脂和聚缩醛树脂构成的树脂组合物，而且还是聚乳酸树脂和聚缩醛树脂相容的树脂组合物，该树脂组合物可加工成具有优良的成型性、加工性、机械特性、耐热性、透明性等的成型制品、薄膜和纤维进行使用。



ISSN 1008-4274

1. 树脂组合物，其是聚乳酸树脂和聚缩醛树脂的合计量作为 100 重量份时，配合聚乳酸树脂等于或小于 99 重量份且大于 60 重量份以及聚缩醛树脂等于或大于 1 重量份且小于 40 重量份而成的。
- 5 2. 树脂组合物，其是聚乳酸树脂和聚缩醛树脂的合计量作为 100 重量份时，配合聚乳酸树脂 60~40 重量份以及聚缩醛树脂 40~60 重量份而成，并且树脂组合物中的甲醛含量相对于聚缩醛树脂而言小于 500ppm。
3. 树脂组合物，其是聚乳酸树脂和聚缩醛树脂的合计量作为 100 重量份时，配合聚乳酸树脂小于 40 重量份且等于或大于 1 重量份以及聚缩醛树脂大于 60 重量份且等于或小于 99 重量份而成的。
- 10 4. 树脂组合物，其是配合聚乳酸树脂、聚缩醛树脂和结晶促进剂而成的。
5. 树脂组合物，其是配合聚乳酸树脂、聚缩醛树脂和其他热塑性树脂而成的。
- 15 6. 按照权利要求 5 中所述的树脂组合物，所述的其他热塑性树脂是抗冲击改性剂。
7. 按照权利要求 5~6 中的任一项所述的树脂组合物，所述的其他热塑性树脂是选自丙烯酸类树脂、聚乳酸以外的聚酯树脂、聚酰胺树脂中的至少一种。
- 20 8. 树脂组合物，其是配合聚乳酸、聚缩醛树脂和补强材料而成的。
9. 树脂组合物，其是对于聚乳酸树脂、聚缩醛树脂，还配合选自稳定剂、脱模剂中的至少一种而成的。
10. 树脂组合物，其是将聚乳酸树脂、聚缩醛树脂和羧基反应性封端剂进行熔融混炼而成的。
- 25 11. 按照权利要求 1~10 中任一项所述的树脂组合物，在树脂组合物中聚乳酸树脂和聚缩醛树脂相容。
12. 按照权利要求 1~11 中任一项所述的树脂组合物，该树脂组合物的玻璃化转变温度是比所用的聚乳酸树脂单独的玻璃化转变温度更低的温度。
- 30 13. 按照权利要求 1~12 中任一项所述的树脂组合物，其中来自树脂组合物的聚缩醛树脂的降温时的结晶温度，是比所用的聚缩醛树

脂单独的降温时的结晶温度更低的温度。

14. 按照权利要求 1、3~13 中任一项所述的树脂组合物，该树脂组合物中的甲醛含量相对于聚缩醛树脂而言小于 500ppm。

5 15. 按照权利要求 1~14 中任一项所述的树脂组合物，其中在聚乳酸树脂的总乳酸成分内，含等于或大于 95%的 L 体或含等于或大于 95%的 D 体。

16. 按照权利要求 1~15 中任一项所述的树脂组合物，其中聚缩醛树脂是聚缩醛共聚物。

10 17. 按照权利要求 1~16 中任一项所述的树脂组合物，该树脂组合物能形成膜厚 100 μ m 的、实质上透明的膜。

18. 按照权利要求 1~17 中任一项所述的树脂组合物，该树脂组合物能形成膜厚 100 μ m 的、具有等于或大于 90%的透光率且等于或小于 50%的雾度值的膜。

15 19. 按照权利要求 1~17 中任一项所述的树脂组合物，该树脂组合物能形成膜厚 100 μ m 的、具有等于或大于 95%的透光率且等于或小于 10%的雾度值的膜。

20. 成型制品，该成型制品由权利要求 1~19 中任一项所述的树脂组合物制成。

21. 膜，该膜由权利要求 1~19 中任一项所述的树脂组合物制成。

20 22. 纤维，该纤维由权利要求 1~19 中任一项所述的树脂组合物制成。

树脂组合物和由该树脂组合物制成的成型制品、薄膜和纤维

技术领域

- 5 本发明涉及树脂组合物，其是配合有聚乳酸和聚缩醛而成的，且具有优异的成型性、加工性、机械特性、耐热性、透明性等。

背景技术

- 10 人们期待聚乳酸成为具有高熔点的、且可熔融成型和实用上优异的生物分解性聚合物。然而，聚乳酸结晶速度慢，所以在通过使其结晶化作成成型制品使用时受到了限制。例如，进行注射成型时，不仅需要长的成型循环时间和成型后的热处理，而且成型时和热处理时的变形也大，因此在实用上存在的问题大。

- 15 聚缩醛树脂是在机械特性和成型性等平衡方面优异的树脂，作为注射成型制品广为应用，但由于结晶速度快，难以加工成薄膜或纤维，其利用受到了限制。

- 20 将两种或两种以上的聚合物进行混合时，作成聚合物共混物或聚合物合金是众所周知的，由此可改善各种聚合物的缺点以便达到广泛使用的目的。然而，在混合两种聚合物时，多数情况下各聚合物发生相分离，因此往往呈现不良的特性。

另一方面，很少地具有两种聚合物形成均匀的非晶相的场合。这种场合，一般地作为相溶性或混合性记载着，并且期待显示优异的特性，但这种例子很少。

- 25 作为与聚乳酸具有相溶性（相互进行混溶）的聚合物，已知的只有聚乙二醇（例如，「聚合物（Polymer）」37（26），5849-5857（1996））和聚甲基丙烯酸甲酯（例如，「聚合物（Polymer）」39（26），6891-6897（1998））等几例。另外，作为与聚缩醛具有相溶性的聚合物，已知的只有聚乙烯基苯酚（例如，「聚合物（Polymer）」33（4），760-766（1992））等几例。

- 30 在特开平5-43772号公报中，公开了一种以赋予聚缩醛生物分解性为目的树脂组合物，其含有脂肪族聚酯和微量的甲醛，作为其中的脂肪族聚酯的一例，公开了聚乳酸的使用例，但是关于聚乳酸与聚缩

醛的相溶并没有公开。另外，同一公报中记载的发明，特别是由于以赋予含有较多聚缩醛树脂的组合物中的聚缩醛树脂的生物分解性作为主要目的，所以要获得产生通常用途的聚缩醛树脂的特性的组合物时，则缺乏耐久性，所以在实用中是不优选的。

- 5 本发明的目的在于提供一种具有优良的成型性、加工性、机械特性、耐热性、透明性的树脂组合物。

发明内容

10 本发明人等发现，聚乳酸树脂和聚缩醛树脂是相溶的，并且将两者混合的树脂组合物具有优良的特性。

即，本发明是，

以聚乳酸树脂和聚缩醛树脂的合计量作为 100 重量份时，配合聚乳酸树脂等于或小于 99 重量份且大于 60 重量份和聚缩醛树脂等于或大于 1 重量份且小于 40 重量份而形成的树脂组合物；

15 以聚乳酸树脂和聚缩醛树脂的合计量作为 100 重量份时，配合聚乳酸树脂 60~40 重量份和聚缩醛树脂 40~60 重量份而形成的、且树脂组合物中的甲醛含量相对于聚缩醛树脂而言小于 500ppm 的树脂组合物；

20 以聚乳酸树脂和聚缩醛树脂的合计量作为 100 重量份时，配合聚乳酸树脂小于 40 重量份等于或大于 1 重量份和聚缩醛树脂大于 60 重量份等于或小于 99 重量份而形成的树脂组合物；

配合聚乳酸树脂、聚缩醛树脂和结晶促进剂而形成的树脂组合物；

配合聚乳酸树脂、聚缩醛树脂和其他热塑性树脂而形成的树脂组合物；

25 配合聚乳酸树脂、聚缩醛树脂和补强材料而形成的树脂组合物；

相对于聚乳酸树脂、聚缩醛树脂，还配合选自稳定剂、脱模剂中的至少一种而形成的树脂组合物；

将聚乳酸树脂、聚缩醛树脂和羧基反应性封端剂熔融混炼而形成的树脂组合物；

30 另外，还是由上述任一记载的树脂组合物而形成的成型制品、薄膜、纤维。

附图的简单说明

图 1 是用实施例 1 制作的各种薄膜的照片的复印件。

图 2 是在例 12 中将裂缝产生时间评价用试验片安装在夹具上的示意图。

5 图中的符号如下。

1: 试验片、2: 夹具

实施发明的最佳方案

下面, 详细地说明本发明。

10 对于本发明中所用的聚乳酸树脂, 是以 L-乳酸和/或 D-乳酸作为主要的构成成分的聚合物, 而且也可以含有乳酸以外的其他共聚成分。作为其他单体单元, 可以举出, 乙二醇、丙二醇、丁二醇、庚二
醇、己二醇、辛二醇、壬二醇、癸二醇、1, 4-环己二甲醇、新戊二醇、
15 丙三醇、季戊四醇、双酚 A、聚乙二醇、聚丙二醇和聚四亚甲基二醇等
二醇化合物, 草酸、己二酸、癸二酸、壬二酸、十二烷二酸、丙二酸、
戊二酸、环己烷二羧酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、萘
二羧酸、双(p-羧基苯基)甲烷、蒽二羧酸、4, 4'-二苯基醚二羧酸、
5-钠磺基间苯二甲酸、5-四丁基磷间苯二甲酸等二羧酸, 乙醇酸、羟
20 基丙酸、羟基丁酸、羟基戊酸、羟基己酸、羟基安息香酸等羟基羧酸,
己内酯、戊内酯、丙内酯、十一内酯、1, 5-环氧己烷-2-酮(1, 5-
オキセパン-2-オン)等内酯类。

在本发明中, 特别是为要得到耐热性和相溶性优良的树脂组合物,
作为聚乳酸树脂优选使用乳酸成分的光学纯度高的。聚乳酸树脂的总
乳酸成分内, 优选含 L 体等于或大于 80% 或者含 D 体等于或大于 80%,
25 更优选含 L 体等于或大于 90% 或者含 D 体等于或大于 90%, 特别优选含
L 体等于或大于 95% 或者含 D 体等于或大于 95%, 更特别优选含 L 体等
于或大于 98% 或者含 D 体等于或大于 98%。另外, L 体或 D 体的含量的
上限通常是等于或小于 100%。

另外, 当使用含有以 L-乳酸单元作为主要成分的聚 L 乳酸树脂和
30 以 D-乳酸单元作为主要成分的聚 D 乳酸树脂两者的聚乳酸树脂时, 可
以得到耐热性、成型性特别优良的组合物。这种场合, 以 L-乳酸单元
作为主成分的聚乳酸树脂, 或者以 D-乳酸单元作为主成分的聚乳酸树

脂的光学纯度优选上述的范围。

作为聚乳酸的制造方法，可以使用已知的聚合方法，并且可以举出源自乳酸的直接聚合法，通过交酯的开环聚合法等。

5 聚乳酸树脂的分子量和分子量分布，只要实质上可以成型加工即可，没有特别的限制，但是作为重均分子量，通常是等于或大于1万，优选等于或大于4万，更优选等于或大于8万。这里所说的重均分子量，指的是采用凝胶渗透色谱法测定的聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）换算的分子量。

10 聚乳酸树脂的熔点，没有特别的限制，但优选等于或大于120℃，更优选等于或大于150℃。

本发明中使用的聚缩醛树脂，是以氧亚甲基单元作为主要重复单元的聚合物，并且是以甲醛或三噁烷作为主原料通过聚合反应得到的、所谓的聚缩醛均聚物，也可以是主要由氧亚甲基单元构成的、含主链中具有2~8个相邻碳原子的氧亚烷基单元为等于或小于15重量%的所谓的聚缩醛共聚物的任何一种，另外，还可以是含有其他结构单元的共聚物，即，嵌段共聚物、三元共聚物、交联共聚物中的任何一种，而且可以使用这些中的1种或2种或2种以上。

其中，优选聚缩醛共聚物，更优选含有主链上具有2个相邻碳原子的氧亚烷基单元为等于或小于2重量%的聚缩醛共聚物，或含有主链上具有4个相邻碳原子的氧亚烷基单元为等于或小于5重量%的聚缩醛共聚物，特别是，优选含有主链上具有2个相邻碳原子的氧亚烷基单元为0.2~1.4重量%的聚缩醛共聚物，或优选含有主链上具有4个相邻碳原子的氧亚烷基单元为0.5~3重量%的聚缩醛共聚物。

25 本发明中的聚缩醛树脂的制造方法没有特别的限制，可以采用已知的制造方法。作为聚缩醛均聚物的代表性制造方法的实例，可以举出，将高纯度的甲醛导入含有有机胺、有机或无机锡化合物、金属氢氧化物之类的碱性聚合催化剂的有机溶剂中进行聚合，过滤出聚合物之后，在乙酸钠存在下，于乙酸酐中加热使聚合物末端乙酰基化而进行制造的方法等。

30 另外，作为聚缩醛共聚物的代表性制造方法的实例，可以举出，将高纯度的三噁烷和环氧乙烷或1,3-二氧杂戊环等共聚成分导入环己烷之类有机溶剂中，采用三氟化硼二乙基醚配位化合物之类的路易斯

酸催化剂进行阳离子聚合之后，通过进行催化剂失活和末端基稳定化的制造方法，或者完全不采用溶剂，向自清洗型搅拌机中导入三噁烷、共聚成分和催化剂进行本体聚合之后，进一步分解除去不稳定末端而进行制造的方法等。

- 5 这些聚合物的粘度，达到可作为成型材料使用的程度即可没有特别的限制，但是，优选的是可以采用ASTMD1238法测定熔体流动速率(MFR)且MFR是1.0~50g/10分钟的范围，特别优选的是1.5~35g/10分钟。

10 本发明的聚缩醛树脂中优选含有，2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔-丁基苯酚)、蓖麻醇酸钙、氰基胍吡嗪、六亚甲基双(3,5-叔-丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)、蜜胺-甲醛树脂、尼龙6/66、尼龙66/610/6、尼龙612/6、四[亚甲基(3,5-二-叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)]甲烷、1,6-己二醇双[3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、三乙二醇[3-(3,5-二-叔丁基-5-15-甲基-4-羟基苯基)丙酸酯]中的至少1种。

本发明的树脂组合物特征在于，如下面所述，由于聚乳酸树脂与聚缩醛树脂是相容的，因此，可以得到通常没有相容性的组合物场合看不到的独特的特性，并且可以得到成型性、加工性、机械特性、耐热性、透明性等优异的组合物，而且，特别是由于聚乳酸树脂和聚缩醛树脂的配合组成的不同而发挥不同特性的效果。当聚乳酸树脂和聚缩醛树脂的合计量是100重量份时，配合聚乳酸树脂等于或小于99重量份且大于60重量份和聚缩醛树脂等于或大于1重量份且小于40重量份而形成的树脂组合物，特别是，对于配合聚乳酸树脂65重量份~99重量份和聚缩醛树脂1重量份~35重量份而形成的树脂组合物而言，20 在改良聚乳酸树脂的特性方面是有用的，并且本发明的组合物特别是在成型性和耐热性的改良方面是特别有效的。另外，在该组成中，有效利用聚乳酸具有的特性，还可以伴有生物分解性。

对于以聚乳酸树脂和聚缩醛树脂的合计量作为100重量份时，配合聚乳酸树脂60~40重量份和聚缩醛树脂40~60重量份而形成的树脂组合物而言，可以得到兼有使聚乳酸树脂和聚缩醛树脂的特性平衡性好的树脂组合物。30

对于以聚乳酸树脂和聚缩醛树脂的合计量作为100重量份时，配

合聚乳酸树脂小于 40 重量份且等于或大于 1 重量份和聚缩醛树脂大于 60 重量份且等于或小于 99 重量份而形成的树脂组合物而言,可以改良聚缩醛树脂的特性,特别是对于加工性和机械特性的改良有效。

而且,使用聚缩醛树脂时,特别是使用等于或大于 40 重量份时,由于促进聚缩醛的分解而损害组合物的耐久性等,故优选不配合给予组合物本身特性强烈影响可能性高的甲醛。考虑到聚缩醛树脂自身中含有的甲醛时,优选树脂组合物中的甲醛相对于聚缩醛树脂至多也只能是低于 500ppm,更优选低于 250ppm,特别优选低于 100ppm。为要达到这样的甲醛含量时,优选使用,通过在如上所述的聚缩醛均聚物的聚合后使聚合物末端乙酰基化,或在聚缩醛共聚物的聚合后分解除去不稳定末端等的方法进行了稳定化处理的聚缩醛树脂。上述树脂组合物中的甲醛含量,可以通过将树脂组合物粉碎,将得到的粉体在水中 50℃下搅拌 6 小时,抽出甲醛,采用乙酰丙酮法进行定量测定。另外,也可以通过 MBTH (3-甲基-2-苯并噻唑啉酮腓)法进行定量测定。

本发明的树脂组合物的特征在于,聚乳酸树脂和聚缩醛树脂是相溶的。这里所说的「相溶」,是为了说明以分子水平在非晶相内形成均一相的聚合物的混合物而使用的。配合物的一方或两方在形成结晶相或非结晶相的两方时,所说的相溶,指的是非晶相进行分子水平混合的情况。

组合物中的相溶的判断,可以采用多种方法进行。

关于进行相溶判断的最一般的方法,是采用玻璃化转变温度进行判断的方法。相溶了的组合物中,玻璃化转变温度变得与各自单独的都不相同,且多数情况下显示单一的玻璃化转变温度。即使是聚乳酸树脂和聚缩醛树脂的配合物,也可以采用该方法,并且在使用本发明的树脂组合物时,树脂组合物显示出比聚乳酸树脂单独的玻璃化转变温度更低的温度。作为玻璃化转变温度的测定方法,可以使用差示扫描量热计(DSC)进行测定的方法、通过动态粘弹性试验进行测定的方法中的任何方法。

然而,由于聚缩醛树脂是高结晶性的,所以聚缩醛树脂的含量多时,存在的问题是玻璃化转变温度变得不明确了。该场合,作为相溶的判断,可以采用聚缩醛树脂的结晶温度。在聚缩醛树脂与比其自身

结晶速度慢的树脂形成相溶性配合物时，聚缩醛树脂的结晶速度比单一物质时的还要低。该结晶速度的下降，可以通过用 D S C 测定的降温时的结晶温度进行判断。

例如，在「聚合物 (Polymer)」38 (25)，6135 - 6143 (1997) 5 中报导了作为脂肪族聚酯的聚(3-羟基丁酸酯)和聚氧化亚甲基(聚缩醛)的共混物是非相溶性的情况，但此种情况，用 DSC 测定的组合物中的聚缩醛的降温时的结晶温度，显示与聚缩醛单一物质的结晶温度几乎没有变化。另一方面，在「聚合物 (Polymer)」33 (4)，760 - 766 (1992) 中报导了聚缩醛和聚乙烯基苯酚相溶的情况，但此种情况，10 组合物中的聚缩醛降温时的结晶温度与聚缩醛单一物质的结晶温度相比，显示出降低的情况。

对于本发明的树脂组合物而言，树脂组合物中的聚缩醛树脂的降温时的结晶温度，与聚缩醛树脂单一物质的结晶温度相比，显示出更低的温度。优选的结晶温度的下降是根据组成而异。而且，该结晶温度，15 在采用的聚乳酸树脂的光学纯度变高时，下降的程度变大。

以聚乳酸树脂和聚缩醛树脂的合计量作为 100 重量份时，配合聚乳酸树脂等于或小于 99 重量份且超过 60 重量份和聚缩醛树脂等于或大于 1 重量份且小于 40 重量份时，通过 D S C 以 20℃ / 分的降温速度测定的结晶温度的下降优选的是等于或大于 5℃，更优选的是等于或大于 7℃。当聚乳酸树脂和聚缩醛树脂的合计量是 100 重量份时，配合聚乳酸树脂 60 ~ 40 重量份和聚缩醛树脂 40 ~ 60 重量份时，结晶温度的下降优选的是等于或大于 2℃，更优选的是等于或大于 4℃。当聚乳酸树脂和聚缩醛树脂的合计量是 100 重量份时，配合聚乳酸树脂小于 40 重量份且等于或大于 1 重量份和聚缩醛树脂超过 60 重量份且等于或小于 25 于 99 重量份时，结晶温度的下降优选的是等于或大于 0.2℃，更优选的是等于或大于 0.5℃。

另外，由相溶了的组合物制作薄膜时，是光学上透明的膜，与此相反，由非相溶的组合物制作的薄膜，一般是不透明的。该方法也可以用作相溶的判断。然而，像聚乳酸树脂和聚缩醛树脂的配合物那样，30 两者是结晶性树脂的场合，无论哪一方都有因结晶而成为不透明的情况，因为薄膜不透明，所以并不表示非相溶的问题，而在本发明中，聚乳酸的含量比较多时，作为相溶的判断是有效的。

例如,在本发明的树脂组合物中,聚乳酸含量多的区域特别是超过60重量份的场合,通过从熔融状态骤冷到0℃时,可以以膜厚100μm形成正反两面都清晰可见的、实质上透明的薄膜,而且,可以形成膜厚是100μm且具有95%~100%的透光率、0%~10%的雾度值的薄膜。另外,聚乳酸的含量少的区域,特别是等于或小于60%重量份时,可以形成膜厚是100μm且具有90%~100%的透光率、0%~50%的雾度值的薄膜,而且通过骤冷到低温下,即使是聚乳酸的含量少的区域,也可以得到实质上透明的薄膜。

另外,如此操作得到的实质上透明的薄膜的特征在于,由于相溶的聚合物的量多,所以韧性优异,延伸等后加工性优良。另外,同样的情况是,也适于纤维等其他的成型制品。

在本发明中,进一步优选配合结晶促进剂。在配合聚乳酸树脂、聚缩醛树脂、结晶促进剂时,可以得到成型性和耐热性优异的树脂组合物和成型制品,特别是,即使在通常的注射成型中,聚乳酸树脂也可以进行充分地结晶,并可以得到耐热性优良的成型制品。另外,即使用于使用增塑剂作为结晶促进剂时的成为问题的渗出而言,仍可得到具有优良耐渗出性的树脂组合物和成型制品。

本发明中采用的结晶促进剂,可选自多种化合物,但可优选使用促进聚合物结晶核的形成的结晶成核剂,或容易起软化聚合物作用并促进结晶成长的增塑剂。

本发明中采用的结晶促进剂的配合量,在聚乳酸树脂和聚缩醛树脂的合计量是100重量份时,优选0.01重量份~30重量份,更优选0.05重量份~20重量份。

作为用作本发明中的结晶促进剂的结晶成核剂,一般用作聚合物的结晶成核剂的物质都可以使用没有特别的限制,且可以使用无机系结晶成核剂和有机系结晶成核剂中的任一种。作为无机系结晶成核剂的具体例,可以举出,滑石、纯高岭土、蒙脱土、合成云母、粘土、沸石、二氧化硅、石墨、碳黑、氧化锌、氧化镁、氧化钛、硫酸钙、氮化硼、碳酸钙、硫酸钡、氧化铝、氧化钨和磷酸苯基酯的金属盐等。这些无机系结晶成核剂,为了提高组合物中的分散性,优选使用用有机物修饰的。

另外,作为有机系结晶成核剂的具体例,可以举出,安息香酸钠、

安息香酸钾、安息香酸锂、安息香酸钙、安息香酸镁、安息香酸钡、对苯二甲酸锂、对苯二甲酸钠、对苯二甲酸钾、草酸钙、月桂酸钠、月桂酸钾、肉豆蔻酸钠、肉豆蔻酸钾、肉豆蔻酸钙、二十八烷酸钠、二十八烷酸钙、硬脂酸钠、硬脂酸钾、硬脂酸锂、硬脂酸钙、硬脂酸镁、硬脂酸钡、褐煤酸钠、褐煤酸钙、苯乙酸钠、水杨酸钠、水杨酸钾、水杨酸锌、二苯甲酸铝、二苯甲酸钾、二苯甲酸锂、 β -萘酸钠、环己烷羧酸钠等有机羧酸金属盐，*p*-甲苯磺酸钠、间苯二甲酸磺酸钠等有机磺酸盐，硬脂酸酰胺、亚乙基双月桂酸酰胺、棕榈酸酰胺、羟基硬脂酸酰胺、芥酸酰胺、均苯三酸三(叔-丁基酰胺)等羧酸酰胺，低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、聚丙烯、聚异丙烯、聚丁烯、聚-4-甲基戊烯、聚-3-甲基丁烯-1、聚乙烯基环烷烃、聚乙烯基三烷基硅烷、高熔点聚乳酸等聚合物、乙烯-丙烯酸或甲基丙酸共聚物的钠盐、苯乙烯-马来酸酐共聚物的钠盐等具有羧基的聚合物的钠盐或甲盐(所说的离子聚合物)，亚苄基山梨糖醇和其衍生物、钠-2,2'-亚甲基双(4,6-二-叔-丁基苯基)磷酸酯等磷化合物金属盐和2,2-甲基双(4,6-二-叔-丁基苯基)钠等。

作为本发明中使用的结晶成核剂，在上面例示的当中，特别优选的是选自滑石和有机羧酸金属盐中的至少1种。本发明中使用的结晶成核剂，即可以只使用1种也可以进行2种或2种以上的并用。

另外，结晶成核剂的配合量，相对于聚乳酸树脂和聚缩醛树脂的合计量100重量份，优选0.01~30重量份的范围，较优选0.05~10重量份的范围，更优选0.1~5重量份的范围。

作为本发明中使用的增塑剂，可以使用通常众所周知的那一些，可以举出，例如聚酯系增塑剂、丙三醇系增塑剂、多元羧酸酯系增塑剂、磷酸酯系增塑剂、聚亚烷基二醇系增塑剂、和环氧系增塑剂等。

作为聚酯系增塑剂的具体例，可以举出，由己二酸、癸二酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、萘二羧酸、联苯二羧酸等酸成分和丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、乙二醇、二乙二醇等二醇成分构成的聚酯，或由聚己内酯等羟基羧酸等构成的聚酯等。这些聚酯也可以用单官能羧酸或单官能醇进行封端，还可以用环氧化合物等进行封端。

作为丙三醇系增塑剂的具体例，可以举出，丙三醇单乙酰单月桂酸

酯、丙三醇二乙酰单月桂酸酯、丙三醇单乙酰单硬脂酸酯、丙三醇二乙酰单油酸酯和丙三醇单乙酰单褐煤酸酯等。

作为多元羧酸酯类增塑剂的具体例，可以举出，邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二庚酯、邻苯二甲酸二苈酯、邻苯二甲酸丁基苈基酯等邻苯二甲酸酯，偏苯三酸三丁酯、偏苯三酸三辛酯、偏苯三酸三己酯等偏苯三酸酯，己二酸二异癸酯、己二酸正辛基正癸基己二酸酯等的己二酸酯，乙酰基柠檬酸三乙酯、乙酰基柠檬酸三丁酯等柠檬酸酯，壬二酸-二-2-乙基己酯等的壬二酸酯，癸二酸二丁酯、和癸二酸二-2-乙基己酯等的癸二酸酯等。

作为磷酸酯系增塑剂的具体例，可以举出，磷酸三丁酯、磷酸三-2-乙基己酯、磷酸三辛酯、磷酸三苯酯、磷酸二苯基-2-乙基己基酯和磷酸三甲苯酯等。

作为聚亚烷基二醇系增塑剂的具体例，可以举出，聚乙二醇、聚丙二醇聚（环氧乙烷·环氧丙烷）嵌段和/或无规共聚物、聚四亚甲基二醇、双酚类的环氧乙烷加成聚合物、双酚类的环氧丙烷加成聚合物、双酚类四氢呋喃加成聚合物等聚亚烷基二醇或其末端环氧改性化合物、末端酯改性化合物、和末端醚改性化合物等的末端封链化合物等。

所说的环氧系增塑剂，一般指的是环氧硬脂酸烷基酯和大豆油构成的环氧甘油三酸酯等，但是也有其他的，如也可以使用主要以双酚A和环氧氯丙烷作为原料的、所谓的环氧树脂。

作为其他的增塑剂的具体例，可以举出，新戊二醇二苯甲酸酯、二乙二醇二苯甲酸酯、三乙二醇二-2-乙基丁酸酯等脂肪族多醇的安息香酸酯，硬脂酸酰胺等脂肪酸酰胺等，油酸丁酯等脂肪族羧酸酯，乙酰蓖麻醇酸甲酯、乙酰蓖麻醇酸丁酯等羟基酸酯，季戊四醇、各种山梨糖醇，聚丙烯酸酯，硅油，链烷烃类等。

作为本发明中使用的增塑剂，在上面示例的物质中，特别优选的是选自聚酯系增塑剂和聚亚烷基二醇系增塑剂中的至少1种。本发明中使用的增塑剂，可以只使用1种也可以进行2种或2种以上的并用。

另外，增塑剂的配合量，相对于聚乳酸树脂和聚缩醛树脂的合计量100重量份，优选0.01~30重量份的范围，较优选0.1~20重量份的范围，更优选0.5~10重量份的范围。

在本发明中，结晶成核剂和增塑剂可以各个单独使用，优选将两者并用。

在本发明中，还优选配合抗冲击性改良剂。在配合聚乳酸树脂、聚缩醛树脂、抗冲击性改良剂时，可以得到冲击强度、成型性、机械特性和耐热性均优异的树脂组合物和成型制品。

对于本发明中使用的抗冲击性改良剂，没有特别的限制，凡是用于改善热塑性树脂的抗冲击性的均可以使用。例如可以使用选自下述各种抗冲击性改良剂等中的至少1种。

即，作为抗冲击性改良剂的具体例，可以举出，聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丙烯-非共轭二烯共聚物、乙烯-丁烯-1共聚物、各种丙烯酸橡胶、乙烯-丙烯酸共聚物和其碱金属盐（所谓离子聚合物）、乙烯-（甲基）丙烯酸缩水甘油酯共聚物、乙烯-丙烯酸烷基酯共聚物（例如，乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-丙烯酸丁酯共聚物）、酸改性乙烯-丙烯共聚物、二烯橡胶（例如，聚丁二烯、聚异戊二烯、聚氯丁烯）、二烯与乙烯基单体共聚物（例如苯乙烯-丁二烯无规共聚物、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-异戊二烯无规共聚物、苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物、将苯乙烯接枝共聚到聚丁二烯上的产物、丁二烯-丙烯腈共聚物）、聚异丁烯、异丁烯和丁二烯或异戊二烯的共聚物、天然橡胶、聚硫醇橡胶、多硫橡胶、聚氨酯橡胶、聚醚橡胶、环氧氯丙烷橡胶等。

而且，也可以使用具有各种交联度的物质，具有各种微观结构，例如顺式结构、反式结构等的物质，具有乙烯基等的物质，和由芯层和将其包覆的1层或1层以上的壳层构成的、且相邻结合的层由不同的聚合物构成的叫做所谓的芯壳型的多层结构聚合物等。

另外，上述具体例中列举的各种（共）聚合物，可以是无规共聚物、嵌段共聚物和接枝共聚物中的任何一种，且都可以用作本发明的抗冲击性改良剂。

而且，在制作这些（共）聚合物时，也可以使其他烯烃类、二烯类、芳香族乙烯基化合物、丙烯酸、丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯等单体进行共聚。

这些抗冲击性改良剂中，优选含丙烯酸单元的聚合物，或含具有酸

酞基和 / 或缩水甘油基的单元的聚合物。作为这里所说的丙烯酸单元的优选例，可以举出，甲基丙烯酸甲酯单元、丙烯酸甲酯单元、丙烯酸乙酯单元和丙烯酸丁酯单元，作为具有酸酞基或缩水甘油基的单元的优选例，可以举出，马来酸酞单元和甲基丙烯酸缩水甘油酯单元。

- 5 另外，抗冲击性改良剂，由芯层和将其包覆的 1 层或 1 层以上的壳层构成的、且相邻结合的层由不同的聚合物构成的、叫做所谓的芯壳型的多层结构聚合物是优选的，在壳层中含有甲基丙烯酸甲酯单元或丙烯酸甲酯单元的多层结构聚合物是更优选的。作为这样的多层结构聚合物，含丙烯酸单元的，或含具有酸酞基和 / 或缩水甘油基的单元的是优选的，作为丙烯酸单元的优选例，可以举出，甲基丙烯酸甲酯单元、丙烯酸甲酯单元、丙烯酸乙酯单元、和丙烯酸丁酯单元，作为具有酸酞基或缩水甘油基的单元的优选例，可以举出，马来酸酞单元或甲基丙烯酸缩水甘油酯单元。特别优选使用，在壳层含有选自甲基丙烯酸甲酯单元、丙烯酸甲酯单元、马来酸酞单元或甲基丙烯酸缩水甘油酯单元中的至少 1 种，而在芯层含有选自丙烯酸丁酯单元、丙烯酸乙基己酯单元、苯乙烯单元和丁二烯单元中的至少 1 种的多层结构体。

另外，上述抗冲击性改良剂，从聚缩醛树脂稳定性方面考虑，优选实质上检测不出阴离子者。

- 20 而且，上述抗冲击性改良剂的玻璃化转变温度，优选等于或低于 -20°C ，更优选等于或低于 -30°C 。

抗冲击性改良剂的配合量，在聚乳酸树脂和聚缩醛树脂的合计量是 100 重量份时，优选 0.5 重量份 ~ 120 重量份，更优选 1 重量份 ~ 60 重量份。

- 25 本发明中，还优选配合选自丙烯酸树脂、聚乳酸以外的聚酯树脂、聚酰胺树脂中的至少 1 种。在配合这些树脂时，可以得到具有优异特性的成型制品。

- 30 作为本发明中使用的丙烯酸树脂，通常可以举出，以具有碳原子数 1 ~ 4 的烷基的（甲基）丙烯酸烷基酯单元作为主成分的丙烯酸酯是优选的。另外，也可以使具有碳原子数 1 ~ 4 的烷基的其他的丙烯酸烷基酯或苯乙烯等芳香族乙烯基化合物，对具有碳原子数 1 ~ 4 的烷基的（甲基）丙烯酸烷基酯进行共聚合。而且，在上述丙烯酸树脂中，所说的

主成分，意味着，相对于全部单元具有超过50摩尔%者。

作为具有上述的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯的例子，可以举出，丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸环己酯和甲基丙烯酸环己酯等。

5 作为本发明中使用的丙烯酸树脂，优选的玻璃化转变温度等于或大于0℃，更优选等于或大于20℃。

作为本发明中使用的丙烯酸树脂，特别优选由甲基丙烯酸甲酯构成的聚甲基丙烯酸甲酯。

10 关于本发明的树脂组合物中的丙烯酸树脂的配合量没有特别的限制，但是为了相溶和特性的提高，在聚乳酸树脂、聚缩醛树脂和丙烯酸树脂的合计量是100重量份时，优选丙烯酸树脂0.5-49重量份，更优选0.5-40重量份的范围。

在本发明中，配合丙烯酸树脂时，可以得到成型性、加工性、机械特性和耐热性均优异的树脂组合物和成型制品。

15 本发明中使用的聚酯树脂是使选自(a)二羧酸或其成酯性衍生物与二醇或其成酯性衍生物、(b)羟基羧酸或其成酯性衍生物、(c)内酯中的1种或1种以上进行缩合而作成的聚合物或共聚物，是聚乳酸以外的热塑性聚酯树脂。

20 作为上述二羧酸或其成酯性衍生物，可以举出，对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、2,6-萘二羧酸、1,5-萘二羧酸、双(对-羧基苯基)甲烷、蒽二羧酸、4,4'-二苯基醚二羧酸、5-四丁基磷间苯二甲酸、5-钠磺基间苯二甲酸等芳香族二羧酸，草酸、丁二酸、己二酸、癸二酸、壬二酸、十二双酸(ドテカンジオン酸)、丙二酸、戊二酸、二聚物酸等脂肪族二羧酸，1,3环己烷二羧酸、1,4环己烷二羧酸等脂环式二羧酸单元和它们的成酯性衍生物等。

25 作为上述二醇或其成酯性衍生物，可以举出，碳原子数2-20的脂肪族二醇，即，乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、十亚甲基二醇、环己烷二甲醇、环己烷二聚物二醇等，或分子量200-100000的长链二醇，即，聚乙二醇、聚1,3-丙二醇、聚四亚甲基二醇等，芳香族二羟基化合物，即，4,4'-二羟基联苯、氢醌、叔-丁基氢醌、双酚A、双酚S、双酚F，和它们的成酯性衍生物等。

另外,作为上述的羧基羧酸,可以举出,乙醇酸、羧基丙酸、羧基丁酸、羧基戊酸、羧基己酸、羧基安息香酸、对-羧基安息香酸、6-羧基-2-萘甲酸和它们的成酯性衍生物等。作为上述内酯可以举出,己内酯、戊内酯、丙内酯、十一内酯、1,5-环氧己烷-2-酮等。

- 5 作为这些聚合物乃至共聚物的具体例,可以举出,聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚亚丁基(对苯二甲酸酯/间苯二甲酸酯)、聚对苯二甲酸丙二醇酯、聚亚丙基(对苯二甲酸酯/间苯二甲酸酯)、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚亚乙基(对苯二甲酸酯/间苯二甲酸酯)、双酚A(对苯二甲酸酯/间苯二甲酸酯)、聚萘二甲酸丁二醇酯、聚亚丁基(对苯二甲酸酯/萘二甲酸酯)、聚萘二甲酸丙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸环己烷二甲醇酯、聚环己烷二亚甲基(对苯二甲酸酯/间苯二甲酸酯)、聚对苯二甲酸(环己烷二亚甲基/亚乙基)酯、聚(环己烷二亚甲基/亚乙基)(对苯二甲酸酯/间苯二甲酸酯)、聚亚丁基(对苯二甲酸酯/间苯二甲酸酯)/双酚A、聚亚乙基(对苯二甲酸酯/间苯二甲酸酯)/双酚A等芳香族聚酯,和聚亚丁基(对苯二甲酸酯/丁二酸酯)、聚亚乙基(对苯二甲酸酯/丁二酸酯)、聚亚丁基(对苯二甲酸酯/己二酸酯)、聚亚乙基(对苯二甲酸酯/己二酸酯)、聚亚乙基(对苯二甲酸酯/磺基间苯二甲酸酯/己二酸酯)、聚亚丁基(对苯二甲酸酯/癸二酸酯)、聚亚乙基(对苯二甲酸酯/癸二酸酯)、聚对苯二甲酸丁二醇酯·聚乙二醇的聚醚酯共聚物、聚对苯二甲酸乙二醇酯·聚乙二醇的聚醚酯共聚物、聚对苯二甲酸丁二醇酯·聚(四氢呋喃)二醇嵌段共聚物、聚亚丁基对苯二甲酸酯/间苯二甲酸酯·聚(四氢呋喃)二醇嵌段共聚物、聚对苯二甲酸丁二醇酯·聚(环氧丙烷/环氧乙烷)二醇嵌段共聚物、聚亚丁基对苯二甲酸酯/间苯二甲酸酯·聚(环氧丙烷/环氧乙烷)二醇嵌段共聚物、聚对苯二甲酸丁二醇酯·聚己二酸丁二醇酯嵌段共聚物、聚对苯二甲酸丁二醇酯·聚-ε-己内酯共聚物等聚醚或脂肪族聚酯与芳香族聚酯共聚合的共聚物,和聚乙二酸乙二醇酯、聚乙二酸丁二醇酯、聚乙二酸新戊二醇酯、聚丁二酸乙二醇酯、聚丁二酸丁二醇酯、聚己二酸丁二醇酯、聚己二酸乙二醇酯、聚亚丁基(丁二酸酯/己二酸酯)、聚亚乙基(丁二酸酯/己二酸酯)、聚羧基丁酸以及β-羧基丁酸与β-羧基戊酸的共聚物等的聚羧基烷酸酯、聚己内酯等的脂肪族聚
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30

酯、聚丁二酸丁二醇酯·碳酸酯等脂肪族聚酯碳酸酯、对-羟基安息香酸/聚对苯二甲酸乙二醇酯、对-羟基安息香酸/6-羟基-2-萘甲酸等的共聚物聚酯等的液晶性聚酯。

5 这些当中,优选以芳香族二羧酸或其成酯性衍生物与脂肪族二醇或其成酯性衍生物作为主要成分进行缩聚作成的聚合物,具体地,可以举出,聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚(环己烷二亚甲基/亚乙基)对苯二甲酸酯、聚萘二甲酸丁二醇酯、聚亚丁基对苯二甲酸酯/间苯二甲酸酯、聚亚乙基对苯二甲酸酯/间苯二甲酸酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯·聚乙二醇的聚醚酯共聚物、聚对苯二甲酸乙二醇酯·聚乙二醇的聚醚酯共聚物、聚对苯二甲酸丁二醇酯·聚(四氢呋喃)二醇的聚醚酯共聚物、聚对苯二甲酸乙二醇酯·聚(四氢呋喃)二醇的聚醚酯共聚物、聚亚丁基对苯二甲酸酯/间苯二甲酸酯·聚(四氢呋喃)二醇的聚醚酯共聚物、聚亚丁基(对苯二甲酸酯/己二酸酯)、聚亚乙基(对苯二甲酸酯/己二酸酯)是优选的。芳香族二羧酸或其成酯性衍生物的比例,相对于以上述的芳香族二羧酸或其成酯性衍生物与脂肪族二醇或其成酯性衍生物作为主要成分进行缩聚作成的聚合物中的全部二羧酸,优选等于或大于50摩尔%,更优选等于或大于60摩尔%。

10

15

另外,这些当中,以对苯二甲酸或其成酯性衍生物与丁二醇或其成酯性衍生物作为主要成分进行缩聚而形的聚合物是更优选的,具体地,可以举出,聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚亚丁基对苯二甲酸酯/间苯二甲酸酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯·聚乙二醇的聚醚酯共聚物、聚对苯二甲酸丁二醇酯·聚(四氢呋喃)二醇的聚醚酯共聚物、聚亚丁基对苯二甲酸酯/间苯二甲酸酯·聚(四氢呋喃)二醇的聚醚酯共聚物、聚亚丁基(对苯二甲酸酯/己二酸酯)是优选的。对苯二甲酸或其成酯性衍生物的比例,相对于以上述的对苯二甲酸或其成酯性衍生物与丁二醇或其成酯性衍生物作为主要成分进行缩聚作成的聚合物中的全部二羧酸,优选等于或大于50摩尔%,更优选等于或大于60摩尔%。

20

25

30 另外,作为本发明中使用的热塑性聚酯树脂的优选例,可以举出,聚酯碳酸酯和聚羟基烷酸酯,具体地,可以举出,聚丁二酸丁二醇酯·碳酸酯、聚羟基丁酸以及 β -羟基丁酸和 β -羟基戊酸的共聚物是优选

的。这些可以单独使用也可以两种或以上混合使用。

热塑性聚酯树脂的配合量,在聚乳酸树脂和聚缩醛树脂的合计量是100重量份时,优选1~100重量份,更优选3~70重量份,特别优选5~50重量份。

- 5 本发明中,配合热塑性聚酯时,可以得到成型性、机械特性、耐热性和耐药品性均优异的树脂组合物和成型制品。

所说的本发明中使用的聚酰胺树脂,是氨基酸、内酰胺或二胺与二羧酸作为起始原料的具有酰胺键的热塑性聚合物。

- 10 作为氨基酸,可以举出,6-氨基己酸、11-氨基十一烷酸、12-氨基十二烷酸、对氨基甲基安息香酸等,作为内酰胺,可以举出 ϵ -己内酰胺、 ω -十二内酰胺等。

- 15 作为二胺,可以举出,四亚甲基二胺、六亚甲基二胺、十一亚甲基二胺、十二亚甲基二胺、2,2,4-三甲基六亚甲基二胺、2,4,4-三甲基六亚甲基二胺、5-甲基九亚甲基二胺、2,4-二甲基八亚甲基二胺、间苯二甲基二胺、对苯二甲基二胺、1,3-双(氨基甲基)环己烷、1-氨基-3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己烷、3,8-双(氨基甲基)三环癸烷、双(4-氨基环己基)甲烷、双(3-甲基-4-氨基环己基)甲烷、2,2-双(4-氨基环己基)丙烷、双(氨基丙基)哌嗪、氨基乙基哌嗪等,

- 20 作为二羧酸,可以举出,己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二碳二酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、萘二羧酸、2-氯对苯二甲酸、2-甲基对苯二甲酸、5-甲基间苯二甲酸、5-钠磺基间苯二甲酸、六氯化对苯二甲酸、六氯化间苯二甲酸、二甘醇酸等。

- 25 作为本发明中使用的聚酰胺的优选例,是聚己内酰胺(尼龙6)、聚己二酰丁二胺(尼龙46)、聚己二酰己二胺(尼龙66)、聚癸二酰己二胺(尼龙610)、聚月桂二酰己二胺(尼龙612)、聚己二酰十一烷二胺(尼龙116)、聚 ω -氨基十一酰胺(尼龙11)、聚十二内酰胺(尼龙12)、聚三甲基六亚甲基对苯二甲酰胺、聚间苯二甲酰己二胺(尼龙6I)、聚对苯二甲酰己二胺/聚间苯二甲酰己二胺(尼龙6T/6I)、聚月桂二酰双(4-氨基环己基)甲烷(尼龙PACM12)、聚月桂二酰双(3-甲基-4-氨基环己基)甲烷(尼龙二甲基PACM12)、聚己二酰间苯二甲基二胺(尼龙MXD6)、聚对苯二甲酰十
- 30

一烷二胺(尼龙11T)、聚六氢化对苯二甲酰十一烷二胺(尼龙11T(H))、以及它们的共聚聚酰胺、混合聚酰胺等。这些当中,优选尼龙6、尼龙66、尼龙11、尼龙12、尼龙610、尼龙12、尼龙116、和它们的共聚聚酰胺、混合聚酰胺,特别优选尼龙6、尼龙11、尼龙12。

另外,从聚乳酸树脂和聚缩醛树脂的热稳定性的问题考虑,使用的聚酰胺树脂的熔点优选 $90^{\circ}\text{C}\sim 240^{\circ}\text{C}$,更优选 $100^{\circ}\text{C}\sim 230^{\circ}\text{C}$ 。

聚酰胺树脂的配合量,在聚乳酸树脂和聚缩醛树脂的合计量是100重量份时,优选1~100重量份,更优选3~70重量份,特别优选5~50重量份。

本发明中,配合聚酰胺树脂时,可以得到成型性、机械特性、耐热性、韧性和抗摩擦特性均优异的树脂组合物和成型制品。

本发明中,还优选配合补强材料。配合补强材料时,可以得到机械特性、耐热性非常优异的成型制品。

作为本发明中使用的补强材料,可以使用通常热塑性树脂的补强中使用的纤维状、片状、粒状、粉末状的材料。具体地,可以举出,玻璃纤维、石棉纤维、碳纤维、石墨纤维、金属纤维、钛酸钾晶须、硼酸铝晶须、镁系晶须、硅系晶须、硅灰石、海泡石、石棉、矿渣纤维、硬硅钙石、硅磷灰石、石膏纤维、二氧化硅纤维、二氧化硅·氧化铝纤维、氧化锆纤维、氮化硼纤维、氮化硅纤维、和硼纤维等无机纤维状补强材料,聚酯纤维、尼龙纤维、丙烯酸纤维、再生纤维素纤维、乙酸酯纤维、孟买麻、苧麻、木棉、黄麻、麻、琼麻、亚麻、亚麻布、绢、马尼拉麻、甘蔗、木材纸浆、纸屑和羊毛等有机纤维状补强材料,玻璃片、非膨润性云母、石墨、金属箔、陶瓷珠、滑石、粘土、云母、绢云母、沸石、膨润土、白云石、高岭土、微粉硅酸、长石粉、钛酸钾、硅橡胶发泡体、碳酸钙、碳酸镁、硫酸钡、氧化钙、氧化铝、氧化钛、硅酸铝、氧化硅、石膏、均密石英岩、碳钠铝石、和白土等等片状或粒状补强材料。在这些补强材料中,优选无机纤维状补强材料,特别优选玻璃纤维、硅灰石、硼酸铝晶须和钛酸钾晶须。另外,也优选使用有机纤维状补强材料,但从聚乳酸树脂发挥生物分解性之类的观点考虑,更优选天然纤维和再生纤维。另外纤维状补强材料的长径比优选等于或大于5,较优选等于或大于10,更优选等于或大于20。

上述的补强材料，也可以用乙烯/乙酸乙烯酯共聚物等热塑性树脂，或环氧树脂等热固性树脂包覆或集束处理，也可以用氨基硅烷或环氧硅烷等偶联剂等进行处理。

补强材料的配合量，相对于聚乳酸树脂和聚缩醛树脂的合计量是
5 100重量份而言，优选0.1~200重量份，更优选0.5~100重量份。

在本发明中还优选配合存在于层间的交换性阳离子用有机镧离子交换了的层状硅酸盐。所说的本发明中的存在于层间的交换性阳离子用有机镧离子交换了的层状硅酸盐，是将层间具有交换性的阳离子的层状硅酸盐的交换性阳离子用有机镧离子置换了的包合化合物。

10 在层间具有交换性的阳离子的层状硅酸盐，具有宽0.05~0.5 μm ，厚度6~15 \AA 的片状物叠层的结构，且在该片状物的层间具有交换性的阳离子。其阳离子的交换容量可以举出的是0.2~3meq/g，优选的阳离子的交换容量是0.8~1.5meq/g。

作为层状硅酸盐的具体例，可以举出，蒙脱石、贝得石、绿脱石、
15 皂石、锂蒙脱石、铈蒙脱石等蒙脱石类粘土矿物质，蛭石、埃洛石、水硅钠石、肯尼亚岩。磷酸锆、磷酸钛等各种粘土矿物，Li型氟带云母、Na型氟带云母、Na型四硅氟云母、Li型四硅氟云母等膨润性云母等，它们可以是天然的也可以是合成的。优选这些当中的蒙脱石、锂蒙脱石等蒙脱石类粘土矿物质，或Na型四硅氟云母、Li型氟带云母等膨润性合成云母。
20

作为有机镧离子可以举出铵离子、镧离子、铈离子等。优选使用这些当中的铵离子和镧离子，特别优选使用铵离子。作为铵离子，可以使用伯铵、仲铵、叔铵、季铵中的任何一种。

25 作为伯铵离子可以举出，癸基铵、月桂基铵、十八烷基铵、油基铵、苜铵等。

作为仲铵离子可以举出甲基月桂基铵、甲基十八烷基铵等。

作为叔铵离子可以举出二甲基月桂基铵、二甲基十八烷基铵等。

30 作为季铵离子可以举出苜基三甲基铵、苜基三乙基铵、苜基三丁基铵、苜基二甲基月桂基铵、苜基二甲基十八烷基铵、苜基三乙基铵（ベンザルコニウム）等苜基三烷基铵离子，三甲基辛基铵、三甲基月桂基铵、三甲基十八烷基铵等烷基三甲基铵离子，二甲基二辛基铵、二甲基二月桂基铵、二甲基双十八烷基铵等二甲基二烷基铵离子，三辛基

甲基铵、三月桂基甲基铵等三烷基甲基铵离子，具有 2 个苯环的苄乙氧铵离子等。

另外，除这些以外，还可以举出由苯胺、对-苯二胺、 α -萘胺、对-氨基二甲基苯胺、联苯胺、吡啶、哌啶、6-氨基己酸、11-氨基十一酸、12-氨基十二酸、由末端有氨基的聚亚烷基二醇等衍生的铵离子等。

这些铵离子中，作为优选的化合物，可以举出，三辛基甲基铵、苄基二甲基月桂基铵、苄基二甲基十八烷基铵、苯甲烷铵等。这些铵离子，一般是作为混合物获得的，上述的化合物名称是包含少量的同系物的代表性化合物的名称。这些，可以使用 1 种，也可以 2 种或以上混合使用。

另外，优选具有反应性官能基的化合物或亲和性高的化合物，也优选从 12-氨基十二酸、末端有氨基的聚亚烷基二醇等衍生的铵离子等。

15 本发明使用的层间存在的交换性阳离子用有机镧离子交换了的层状硅酸盐，可以通过将层间具有交换性阳离子的层状硅酸盐和有机镧离子用已知的方法进行反应来制造。具体地，可以举出，通过在水、甲醇、乙醇等极性溶剂中进行离子交换反应的方法，或通过使液态的或熔融了的铵盐直接与层状硅酸盐进行反应的方法等。

20 在本发明中，有机镧离子对层状硅酸盐的量，从层状硅酸盐的分散性、熔融时的热稳定性、成型时的气体和抑制臭味发生等的观点考虑，相对于层状硅酸盐的阳离子交换能量而言，通常是 0.4~2.0 当量的范围，优选的是 0.8~1.2 当量。

25 另外，这些层状硅酸盐加入到上述的有机镧盐离子中并用具有反应性官能基的偶联剂预处理后使用时，在为获得更优异的机械强度方面是优选的。作为具有该反应性官能基的偶联剂，可以举出，异氰酸酯系化合物、有机硅烷系化合物、有机钛酸酯系化合物、有机硼烷系化合物、环氧化合物等。

30 在本发明中，层间存在的交换性阳离子用有机镧离子交换了的层状硅酸盐的量，相对于聚乳酸树脂和聚缩醛树脂的合计量 100 重量份而言，是 0.1~40 重量份，优选 0.5~30 重量份，更优选 1~10 重量份。

在本发明中，还优选配合选自稳定剂、脱模剂的至少1种。配合这些时，可以得到优异特性的成型制品。

作为本发明中使用的稳定剂，可以使用通常热塑性树脂的稳定剂中可使用的那一些，具体地，可以举出，抗氧化剂、光稳定剂、甲醛补足剂、甲酸补足剂等，但是可以优选使用抗氧化剂和光稳定剂。

作为本发明中使用的抗氧化剂，可以举出位阻酚系化合物、亚磷酸酯化合物、硫醚化合物等。

作为位阻酚系化合物的例子，可以举出，正十八烷基-3-(3', 5'-二-叔-丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯、正十八烷基-3-(3'-甲基-5'-叔-丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯、正十四烷基-3-(3', 5'-二-叔-丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯、1,6-己二醇-双-[3-(3,5-二-叔-丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、1,4-丁二醇-双-[3-(3,5-二-叔-丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、2,2'-亚甲基双-(4-甲基-叔-丁基酚)、三乙二醇-双-[3-(3-叔-丁基-5-甲基-4-羟基苯基)-丙酸酯]、四[亚甲基-3-(3', 5'-二-叔-丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯]甲烷、3,9-双[2-{3-(3-叔-丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基}-1,1-甲基乙基]2,4,8,10-四氧杂螺(5,5)十一烷、N,N'-双-3-(3', 5'-二-叔-丁基-4'-羟基苯基)丙酰基六亚甲基二胺、N,N'-四亚甲基-双-3-(3'-甲基-5'-叔-丁基-4'-羟基苯基)丙酰基二胺、N,N'-双-[3-(3,5-二-叔-丁基-4-羟基苯基)丙酰基]胍、N-水杨酰-N'-水杨叉胍、3-(N-水杨酰)氨基-1,2,4-三唑、N,N'-双[2-{3-(3,5-二-叔-丁基-4-羟基苯基)丙酰氧基}乙基]羟基酰胺等。优选的是，三乙二醇-双-[3-(3-叔-丁基-5-甲基-4-羟基苯基)-丙酸酯]和四[亚甲基-3-(3', 5'-二-叔-丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯]甲烷。

作为亚磷酸酯系化合物，优选的是至少1个P-O键结合到芳香族基上的化合物，作为具体例，可以举出，三(2,4-二-叔-丁基苯基)亚磷酸酯、四(2,4-二-叔-丁基苯基)4,4'-亚联苯基亚膦酸酯、双(2,4-二-叔-丁基苯基)季戊四醇-双-亚磷酸酯、双(2,6-二-叔-丁基-4-甲基苯基)季戊四醇-双-亚磷酸酯、2,2-亚

甲基双(4,6-二-叔-丁基苯基)辛基亚磷酸酯、4,4'-亚丁基-
 双(3-甲基-6-叔-丁基苯基-二-十三烷基)亚磷酸酯、1,1,3-
 三(2-甲基-4-双十三烷基亚磷酸酯-5-叔-丁基-苯基)丁
 烷、三(混合单和二-壬基苯基)亚磷酸酯、三(壬基苯基)亚磷酸
 5 酯、4,4'-亚异基双(苯基-二烷基亚磷酸酯)等,而可以优选使用的
 则是三(2,4-二-叔-丁基苯基)亚磷酸酯、2,2-亚甲基双(4,
 6-二-叔-丁基苯基)辛基亚磷酸酯、双(2,6-二-叔-丁基-4
 -甲基苯基)季戊四醇-双-亚磷酸酯、四(2,4-二-叔-丁基苯基)
 4,4'-亚联苯基亚磷酸酯等。

10 作为硫醚系化合物的具体例,可以举出,二月桂基硫代二丙酸酯、
 二-十三烷基硫代二丙酸酯、二肉豆蔻基硫代二丙酸酯、双十八烷基硫
 代二丙酸酯、季戊四醇-四(3-月桂基硫代丙酸酯)、季戊四醇-四(3-
 十二烷基硫代丙酸酯)、季戊四醇-四(3-十八烷基硫代丙酸酯)、季
 戊四醇-四(3-肉豆蔻基硫代丙酸酯)、季戊四醇-四(3-硬脂酰硫
 15 代丙酸酯)等

作为本发明中使用的光稳定剂,可以举出,二苯甲酮系化合物、苯
 并三唑系化合物、芳香族苯甲酸酯系化合物、草酸苯胺系化合物、氟
 基丙烯酸酯系化合物和位阻胺系化合物等。

作为二苯甲酮系化合物的具体例,可以举出,二苯甲酮、2,4-
 20 二氢化二苯甲酮、2,2',4,4'-四氢化二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基
 二苯甲酮、2,2'-二羟基-4,4'-二甲氧基二苯甲酮、2,2'-二羟基
 二苯甲酮、2-羟基-4-辛氧基二苯甲酮、2-羟基-4-十二烷氧基二
 苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基-5-磺基二苯甲酮、5-氯-2-羟基二
 苯甲酮、2,2'-二羟基-4,4'-二甲氧基-5-磺基二苯甲酮、2-羟
 25 基-4-甲氧基-2'-羧基二苯甲酮、2-羟基-4-(2-羟基-3-甲
 基-丙烯酰氧基异丙氧基二苯甲酮等。

作为苯并三唑系化合物的具体例,可以举出,2-(2'-羟基-5'
 -甲基-苯基)-苯并三唑、2-(2-羟基-3,5-二-叔-戊基苯
 基)-2H-苯并三唑、2-(2'-羟基-3',5'-二-叔-丁基-苯
 30 基)苯并三唑、2-(2'-羟基-3',5'-二-叔-丁基-5'-甲基-
 苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-3',5'-二-叔-丁基-苯基)-
 5-氯-苯并三唑、2-(2'-羟基-3',5'-二-叔-异戊基-苯基)

苯并三唑、(2-羟基-5-叔-丁基苯基)苯并三唑、2-[2'-羟基-3',5'-双(α , α -二甲基苄基)苯基]苯并三唑、2-[2'-羟基-3',5'-双(α , α -二甲基苄基)苯基]-2H-苯并三唑、2-(2'-羟基-4'-辛氧基苯基)苯并三唑等。

- 5 作为芳香族苯甲酸酯系化合物的具体例,可以举出,对-叔-丁基苯基水杨酸酯、对-辛基苯基水杨酸酯等烷基苯基水杨酸酯类

作为草酸苯胺类化合物的具体例,可以举出,2-乙氧基-2'-乙基草酸双苯胺、2-乙氧基-5-叔-丁基-2'-乙基草酸双苯胺、2-乙氧基-3'-十二烷基草酸双苯胺等。

- 10 作为氰基丙烯酸酯系化合物的具体例,可以举出,乙基-2-氰基-3,3'-二苯基-丙烯酸酯、2-乙基己基-2-氰基-3,3'-二苯基-丙烯酸酯等。

- 作为位阻胺系化合物的具体例,可以举出,4-乙酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-硬脂酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-丙烯酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(苯基乙酰氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-苯甲酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-甲氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-硬脂酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-苄氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-苯氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(乙基氨基甲酰氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(环己基氨基甲酰氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(苯基氨基甲酰氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-碳酸酯、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-草酸酯、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-丙二酸酯、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-癸二酸酯、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-己二酸酯、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基氧)-乙烷、 α , α' -双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基氧)-对-二甲苯、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基甲代苯撑)-2,4-二氨基甲酸酯、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-六亚甲基-1,6-二氨基甲酸酯、三(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-苯-1,3,5-三羧酸酯、三(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-苯-1,3,4-三羧酸酯、1-[2-{3-(3,5-二叔-丁基-4-羟基苯基)丙酰氧基}-丁基]-4-[3-(3,5-二叔-丁基-4-羟基苯基)
- 15
- 20
- 25
- 30

丙酰氧基} 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶、1, 2, 3, 4-丁烷四羧酸和 1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶醇和 $\beta, \beta, \beta', \beta'$ -四甲基-3, 9-[2, 4, 8, 10-四氧杂螺(5, 5)十一烷]二乙醇的缩合物等。

作为本发明中使用的甲醛补足剂, 可以举出含有甲醛反应性氮的聚合物或化合物、含具有氨基取代基的甲醛反应性氮原子的化合物等。

作为含有甲醛反应性氮的聚合物或化合物的具体例, 可以举出, 尼龙 46、尼龙 6、尼龙 66、尼龙 610、尼龙 612、尼龙 12 等聚酰胺树脂、和它们的聚合物, 例如, 尼龙 6/6-6/6-10、尼龙 6/6-12 等。另外, 作为丙烯酰胺及其衍生物、丙烯酰胺及其衍生物与其他乙烯基单体的共聚物, 可以举出, 在金属醇盐存在下使丙烯酰胺及其衍生物与其他乙烯基单体进行聚合得到的聚- β -丙氨酸共聚物。

作为含具有氨基取代基的甲醛反应性氮原子的化合物的具体例, 可以举出, 2, 4-二氨基-均(sym)-三嗪、2, 4, 6-三氨基-均-三嗪、N-丁基三聚氰胺、N-苯基三聚氰胺、N, N-二苯基三聚氰胺、N, N-二烯丙基三聚氰胺、N, N', N', -三苯基三聚氰胺、蜜胺、蜜弄、蜜白胺、苯并胍胺(2, 4-二氨基-6-苯基-均-三嗪)、乙酰胍胺(2, 4-二氨基-6-甲基-均-三嗪)、2, 4-二氨基-6-丁基-均-三嗪、2, 4-二氨基-6-苄氧基-均-三嗪、2, 4-二氨基-6-丁氧基-均-三嗪、2, 4-二氨基-6-环己基-均-三嗪、2, 4-二氨基-6-氯-均-三嗪、2, 4-二氨基-6-巯基-均-三嗪、2, 4-二羟基-6-氨基-均-三嗪、2-羟基-4, 6-二氨基-均-三嗪、N, N, N', N', -四氰基乙基苯并胍胺、琥珀胍胺、蜜胺、亚乙基二蜜胺、三胍胺、蜜胺氰尿酸酯、亚乙基二蜜胺氰尿酸酯、三胍胺氰尿酸酯、三聚氰胺二酰胺、乙酰胍胺、苯并胍胺等。

作为本发明中使用的甲酸补足剂, 可以举出上述的氨基取代三嗪或氨基取代三嗪与甲醛的缩聚物, 例如蜜胺-甲醛缩合物等。另外, 还可以举出碱金属或碱土类金属的氢氧化物、无机酸盐、羧酸盐或醇盐等, 例如, 钠、钾、镁、钙或钡等的氢氧化物, 上述金属的碳酸盐、磷酸盐、硅酸盐、硼酸盐、羧酸盐。作为羧酸, 优选具有 10~36 个碳原子的饱和或不饱和脂肪族羧酸, 这些羧酸也可以用羟基取代。作为脂肪族羧酸可以举出, 癸烷酸、十一烷酸、十二烷酸、十三烷酸、十四烷酸、十五烷酸、十六烷酸、十七烷酸、十八烷酸、十九烷酸、二十烷酸、二十二烷酸、二十四烷酸、二十六烷酸、二十七烷酸、二十八烷

酸、三十烷酸、三十二烷酸、十一碳烯酸、油酸、反油酸、鲸蜡烯酸、芥酸、巴西烯酸、山梨酸、亚油酸、亚麻酸、花生四烯酸、丙炔酸、硬脂炔酸、12-羟基十二烷酸、3-羟基癸酸、16-羟基十六烷酸、10-羟基十六烷酸、12-羟基十八烷酸、10-羟基-8-十八烷酸、d1-赤合-9·10-二羟基十八烷酸等。其中，优选由碳原子数12~22的脂肪酸形成的二脂肪酸钙，作为具体例可以举出，二肉豆蔻酸钙、二棕榈酸钙、双十七烷酸钙、二硬脂酸钙、(肉豆蔻酸-棕榈酸)钙、(肉豆蔻酸-硬脂酸)钙、(棕榈酸-硬脂酸)钙等。

在本发明中上述稳定剂，可以使用1种，也可以将2种或以上组合使用。

另外，稳定剂的配合量，相对于聚乳酸树脂和聚缩醛树脂的合计量100重量份而言，优选0.01~3重量份，更优选0.03~2重量份。

在本发明中，当含有聚乳酸树脂、聚缩醛树脂、稳定剂时，比在各单独树脂中添加稳定剂时，更能得到成型性、机械特性和耐热性、耐候性优良的树脂组合物和成型制品。

作为本发明中使用的脱模剂，凡是用于通常热塑性树脂的脱模剂都可以使用。具体地，可以举出，脂肪酸、脂肪酸金属盐、羟基脂肪酸、脂肪酸酯、脂肪族部分皂化酯、链烷烃、低分子量聚烯烃、脂肪酸酰胺、亚烷基双脂肪酸酰胺、脂肪族酮、脂肪酸低级醇酯、脂肪酸多元醇酯、脂肪酸聚二元醇酯、改性聚硅氧烷等。

作为脂肪酸，优选碳原子6~40的，具体地可以举出，油酸、月桂酸、硬脂酸、羟基硬脂酸、二十二烷酸、花生四烯酸、亚油酸、亚麻酸、蓖麻醇酸、棕榈酸、硬脂酸、褐煤酸、和它们的混合物等。作为脂肪酸金属盐，优选碳原子6~40的脂肪酸的碱金属盐或碱土类金属盐，具体地可以举出，硬脂酸钙、褐煤酸钠、褐煤酸钙等。作为羟基脂肪酸，可以举出，1,2-羟基脂肪酸等。作为脂肪酸酯，可以举出，硬脂酸酯、油酸酯、亚油酸酯、亚麻酸酯、己二酸酯、二十二烷酸酯、花生四烯酸酯、褐煤酸酯、异硬脂酸酯、聚合酸的酯，作为脂肪族部分皂化酯，可以举出，褐煤酸部分皂化酯等，作为链烷烃，优选碳原子等于或大于18的，可以举出，液体石蜡、天然石蜡、微晶蜡、矿脂等，作为低分子量聚烯烃，优选分子量等于或小于5000的，具体地可以举出，聚乙烯蜡、马来酸改性聚乙烯蜡、氧化型聚乙烯蜡、氯化型

聚乙烯蜡、聚丙烯蜡等，作为脂肪酸酰胺，优选碳原子等于或大于 6 的，具体地可以举出，油酸酰胺、芥酸酰胺、二十二烷酸酰胺等，作为亚烷基双脂肪酸酰胺，优选碳原子等于或大于 6 的，具体地可以举出，亚甲基双硬脂酰胺、亚乙基双硬脂酰胺、N, N-双(2-羟乙基)硬脂酰胺等，作为脂肪族酮，可以举出高级脂肪族酮等，作为脂肪酸低级醇酯，优选碳原子大于或等于 6 的，具体地可以举出，硬脂酸乙酯、硬脂酸丁酯、二十二烷酸乙酯、米蜡等，作为脂肪酸多元醇酯，可以举出，甘油单硬脂酸酯、季戊四醇单硬脂酸酯、季戊四醇四硬脂酸酯、季戊四醇己二酸硬脂酸酯、二季戊四醇己二酸硬脂酸酯、脱水山梨糖醇单二十二烷酸酯等，作为脂肪酸聚二元醇酯，可以举出，聚乙二醇脂肪酸酯或聚丙二醇脂肪酸酯，作为改性聚硅氧烷，可以举出，チルスチリル改性聚硅氧烷、聚醚改性聚硅氧烷、高级脂肪酸烷氧基改性聚硅氧烷、含高级脂肪酸的聚硅氧烷、高级脂肪酸酯改性聚硅氧烷、甲基丙烯酸改性聚硅氧烷、氟改性聚硅氧烷等。

15 上述的当中，可以优选使用脂肪酸、脂肪酸金属盐、羟基脂肪酸、脂肪酸酯、脂肪酸部分皂化酯、链烷烃、低分子量聚烯烃、脂肪族酰胺、亚烷基双脂肪酸酰胺。

其中，更优选褐煤酸酯、褐煤酸部分皂化酯、聚乙烯蜡、氧化聚乙烯蜡、山梨糖醇酐脂肪酸酯、芥酸酰胺、亚乙基双硬脂酰胺，特别优
20 选褐煤酸酯、褐煤酸部分皂化酯、聚乙烯蜡、芥酸酰胺、亚乙基双硬脂酰胺。

在本发明中上述脱模剂，即可以使用 1 种，也可以组合 2 种或以上使用。

另外，脱模剂的配合量，相对于聚乳酸树脂和聚缩醛树脂的合计量
25 100 重量份而言，优选 0.01~3 重量份，更优选 0.03~2 重量份。

在本发明中，含有聚乳酸树脂、聚缩醛树脂、脱模剂时，与各单独树脂中添加脱模剂的情况相比，能够得到成型性、机械特性、耐热性和表面特性更优良的树脂组合物和成型制品。

在本发明中，还优选对羧基反应性封端剂进行熔融混炼，由此，可
30 以获得优良特性的成型制品。

作为本发明中使用的羧基反应性封端剂，凡是可封锁聚合物末端羧基的化合物即可，没有特别的限制，可以使用用作聚合物的末端羧基封

锁剂的物质。作为本发明中涉及的羧基反应性封端剂，不仅封锁聚乳酸树脂的末端，而且也可以封锁因聚乳酸树脂或聚缩醛树脂的热分解或水解等生成的乳酸或甲酸等酸性低分子化合物的羧基。另外，上述封端剂更优选的是，也可以封锁由于热分解而生成酸性低分子化合物的羟基末端的化合物。

作为这样的羧基反应性封端剂，优选使用选自环氧化合物、咪唑啉化合物、噁嗪化合物、碳化二亚胺化合物中的至少1种化合物。

在本发明中作为可用作羧基反应性封端剂的环氧化合物，可优选使用缩水甘油基醚化合物、缩水甘油基酯化合物、缩水甘油基胺化合物、缩水甘油基酰亚胺化合物、脂环式环氧化合物。

作为缩水甘油基醚化合物的例子，可以举出丁基缩水甘油基醚、十八烷基缩水甘油基醚、烯丙基缩水甘油基醚、苯基缩水甘油基醚、邻-苯基苯基缩水甘油基醚、环氧乙烷月桂基醇缩水甘油基醚、环氧乙烷酚缩水甘油基醚、乙二醇二缩水甘油基醚、聚乙二醇二缩水甘油基醚、丙二醇二缩水甘油基醚、聚丙二醇二缩水甘油基醚、新戊二醇二缩水甘油基醚、聚四亚甲基二醇二缩水甘油基醚、环己烷二甲醇二缩水甘油基醚、甘油三缩水甘油基醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油基醚、季戊四醇多缩水甘油基醚、由2,2-双-(4-羟基苯基)丙烷、2,2-双-(4-羟基苯基)甲烷、双-(4-羟基苯基)砜等双酚类与表氯醇的缩合反应得到的双酚A二缩水甘油基醚型环氧树脂、双酚F二缩水甘油基醚型环氧树脂、双酚S二缩水甘油基醚型环氧树脂等。其中，特别优选双酚A二缩水甘油基醚型环氧树脂。

作为缩水甘油基酯化合物的例子，可以举出安息香酸缩水甘油酯、对-甲苯甲酸缩水甘油酯、环己烷羧酸缩水甘油酯、硬脂酸缩水甘油酯、月桂酸缩水甘油酯、棕榈酸缩水甘油酯、有支链烷烃羧酸(パラサテイツク酸)缩水甘油酯、油酸缩水甘油酯、亚油酸缩水甘油酯、亚麻酸缩水甘油酯、对苯二甲酸二缩水甘油酯、间苯二甲酸二缩水甘油酯、邻苯二甲酸二缩水甘油酯、萘二羧酸二缩水甘油酯、双安息香酸二缩水甘油酯、甲基对苯二甲酸二缩水甘油酯、六氢化邻苯二甲酸二缩水甘油酯、四氢化邻苯二甲酸二缩水甘油酯、环己烷二羧酸二缩水甘油酯、己二酸二缩水甘油酯、琥珀酸二缩水甘油酯、癸二酸二缩水甘油酯、十二烷二酮酸二缩水甘油酯、十八碳烷二羧酸二缩水甘油酯。

酯、偏苯三酸三缩水甘油酯、均苯四酸四缩水甘油酯等。其中，特别优选安息香酸缩水甘油酯和有支链烷烃羧酸缩水甘油酯。

作为缩水甘油基胺化合物的例子，可以举出四缩水甘油基氨基二苯基甲烷、三缩水甘油基-对氨基苯酚、三缩水甘油基-间氨基苯酚、二
5 缩水甘油基苯胺、二缩水甘油基甲苯胺、四缩水甘油基间二甲苯二胺、二缩水甘油基三溴苯胺、四缩水甘油基二氨基甲基环己烷、三缩水甘油基氰尿酸酯、三缩水甘油基异氰尿酸酯等。

作为缩水甘油基酰亚胺化合物的例子，可以举出 N-缩水甘油基邻苯二甲酰亚胺、N-缩水甘油基-4-甲基邻苯二甲酰亚胺、N-缩水甘油基
10 -4, 5-二甲基邻苯二甲酰亚胺、N-缩水甘油基-3-甲基邻苯二甲酰亚胺、N-缩水甘油基-3, 6-二甲基邻苯二甲酰亚胺、N-缩水甘油基-4-乙氧基邻苯二甲酰亚胺、N-缩水甘油基-4-氯代邻苯二甲酰亚胺、N-缩水甘油基-4, 5-二氯代邻苯二甲酰亚胺、N-缩水甘油基-3, 4, 5, 6-四溴邻苯二甲酰亚胺、N-缩水甘油基-4-正丁基-5-溴邻苯二甲酰亚
15 胺、N-缩水甘油基琥珀酰亚胺、N-缩水甘油基六氢化邻苯二甲酰亚胺、N-缩水甘油基-1, 2, 3, 6-四氢化邻苯二甲酰亚胺、N-缩水甘油基马来酰亚胺、N-缩水甘油基- α , β -二甲基琥珀酰亚胺、N-缩水甘油基- α -乙基琥珀酰亚胺、N-缩水甘油基- α -丙基琥珀酰亚胺、N-缩水甘油基苯甲酰胺、N-缩水甘油基-p-甲基苯甲酰胺、N-缩水甘油基萘酰胺、
20 N-缩水甘油基硬脂酰胺等。其中，特别优选 N-缩水甘油基邻苯二甲酰亚胺。

作为脂环式环氧化化合物的例子，可以举出 3, 4-环氧环己基甲基-
3, 4-环氧环己基羧酸酯、双(3, 4-环氧环己基甲基)己二酸酯、乙
25 烯基环己烯二环氧化物、N-甲基-4, 5-环氧环己烷-1, 2-二羧酸酰亚胺、N-乙基-4, 5-环氧环己烷-1, 2-二羧酸酰亚胺、N-苯基-4, 5-环氧环己烷-1, 2-二羧酸酰亚胺、N-萘基-4, 5-环氧环己烷-1, 2-二羧酸酰亚胺、N-甲苯基-3-甲基-4, 5-环氧环己烷-1, 2-二羧酸酰亚胺等。

另外，作为其他环氧化合物，可以使用环氧化大豆油、环氧化亚麻籽油、环氧化鲸油等环氧改性脂肪酸甘油酯、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂等。
30

可以用作本发明中使用的羧基反应性封端剂的噁唑啉化合物的例子，可以举出，2-甲氧基-2-噁唑啉、2-乙氧基-2-噁唑啉、2-丙氧基

-2-噁唑啉、2-丁氧基-2-噁唑啉、2-戊氧基-2-噁唑啉、2-己氧基-2-噁唑啉、2-庚氧基-2-噁唑啉、2-辛氧基-2-噁唑啉、2-壬氧基-2-噁唑啉、2-癸氧基-2-噁唑啉、2-环戊氧基-2-噁唑啉、2-环己氧基-2-噁唑啉、2-烯丙氧基-2-噁唑啉、2-甲基烯丙氧基-2-噁唑啉、2-丁烯氧基-2-噁唑啉、2-酚氧基-2-噁唑啉、2-甲酚氧基-2-噁唑啉、2-o-乙基酚氧基-2-噁唑啉、2-o-丙基酚氧基-2-噁唑啉、2-o-苯基酚氧基-2-噁唑啉、2-m-乙基酚氧基-2-噁唑啉、2-m-丙基酚氧基-2-噁唑啉、2-p-苯基酚氧基-2-噁唑啉、2-甲基-2-噁唑啉、2-乙基-2-噁唑啉、2-丙基-2-噁唑啉、2-丁基-2-噁唑啉、2-戊基-2-噁唑啉、2-己基-2-噁唑啉、2-庚基-2-噁唑啉、2-辛基-2-噁唑啉、2-壬基-2-噁唑啉、2-癸基-2-噁唑啉、2-环戊基-2-噁唑啉、2-环己基-2-噁唑啉、2-烯丙基-2-噁唑啉、2-甲基烯丙基-2-噁唑啉、2-丁烯基-2-噁唑啉、2-苯基-2-噁唑啉、2-o-乙基苯基-2-噁唑啉、2-o-丙基苯基-2-噁唑啉、2-o-苯基苯基-2-噁唑啉、2-m-乙基苯基-2-噁唑啉、2-m-丙基苯基-2-噁唑啉、2-p-苯基苯基-2-噁唑啉、2, 2'-双(2-噁唑啉)、2, 2'-双(4-甲基-2-噁唑啉)、2, 2'-双(4, 4'-二甲基-2-噁唑啉)、2, 2'-双(4-乙基-2-噁唑啉)、2, 2'-双(4, 4'-二乙基-2-噁唑啉)、2, 2'-双(4-丙基-2-噁唑啉)、2, 2'-双(4-丁基-2-噁唑啉)、2, 2'-双(4-己基-2-噁唑啉)、2, 2'-双(4-苯基-2-噁唑啉)、2, 2'-双(4-环己基-2-噁唑啉)、2, 2'-双(4-苄基-2-噁唑啉)、2, 2'-p-亚苯基双(2-噁唑啉)、2, 2'-m-亚苯基双(2-噁唑啉)、2, 2'-o-亚苯基双(2-噁唑啉)、2, 2'-p-亚苯基双(4-甲基-2-噁唑啉)、2, 2'-p-亚苯基双(4, 4'-二甲基-2-噁唑啉)、2, 2'-m-亚苯基双(4-甲基-2-噁唑啉)、2, 2'-m-亚苯基双(4, 4'-二甲基-2-噁唑啉)、2, 2'-亚乙基双(2-噁唑啉)、2, 2'-四亚甲基双(2-噁唑啉)、2, 2'-六亚甲基双(2-噁唑啉)、2, 2'-八亚甲基双(2-噁唑啉)、2, 2'-十亚甲基双(2-噁唑啉)、2, 2'-亚乙基双(4-甲基-2-噁唑啉)、2, 2'-四亚甲基双(4, 4'-二甲基-2-噁唑啉)、2, 2', 9, 9'-二酚氧基乙烷双(2-噁唑啉)、2, 2'-环亚己基双(2-噁唑啉)、2, 2'-二亚苯基双(2-噁唑啉)等。而且还可以举出含有以上述的化合物作为单体单元的聚噁唑啉化合物等。

作为可以在本发明中使用的羧基反应性封端剂的噁唑啉化合物的例

子, 可以举出, 2-甲氧基-5, 6-二氢-4H-1, 3-咪嗪、2-乙氧基-5, 6-二氢-4H-1, 3-咪嗪、2-丙氧基-5, 6-二氢-4H-1, 3-咪嗪、2-丁氧基-5, 6-二氢-4H-1, 3-咪嗪、2-戊氧基-5, 6-二氢-4H-1, 3-咪嗪、2-己氧基-5, 6-二氢-4H-1, 3-咪嗪、2-庚氧基-5, 6-二氢-4H-1, 3-咪嗪、2-辛氧基-5, 6-二氢-4H-1, 3-咪嗪、2-壬氧基-5, 6-二氢-4H-1, 3-咪嗪、2-癸氧基-5, 6-二氢-4H-1, 3-咪嗪、2-环戊氧基-5, 6-二氢-4H-1, 3-咪嗪、2-环己氧基-5, 6-二氢-4H-1, 3-咪嗪、2-烯丙氧基-5, 6-二氢-4H-1, 3-咪嗪、2-甲基烯丙氧基-5, 6-二氢-4H-1, 3-咪嗪、2-丁烯氧基-5, 6-二氢-4H-1, 3-咪嗪等, 另外, 还可以举出, 2, 2'-双(5, 6-二氢-4H-1, 3-咪嗪)、2, 2'-亚甲基双(5, 6-二氢-4H-1, 3-咪嗪)、2, 2'-亚乙基双(5, 6-二氢-4H-1, 3-咪嗪)、2, 2'-亚丙基双(5, 6-二氢-4H-1, 3-咪嗪)、2, 2'-亚丁基双(5, 6-二氢-4H-1, 3-咪嗪)、2, 2'-六亚甲基双(5, 6-二氢-4H-1, 3-咪嗪)、2, 2'-p-亚苯基双(5, 6-二氢-4H-1, 3-咪嗪)、2, 2'-m-亚苯基双(5, 6-二氢-4H-1, 3-咪嗪)、2, 2'-p, p'-二亚苯基双(5, 6-二氢-4H-1, 3-咪嗪)等。进一步可以举出, 含有以上述的化合物作为单体单元的聚咪嗪化合物等。

在上述咪唑啉化合物或咪嗪化合物中, 优选 2, 2'-m-亚苯基双(2-咪唑啉)、2, 2'-p-亚苯基双(2-咪唑啉)。

在本发明中所说的可作为羧基反应性封端剂使用的碳化二亚胺化合物, 是分子内至少有 1 个用 (-N=C=N-) 表示的碳化二亚胺基的化合物, 例如可以通过在适当的催化剂存在下, 加热有机异氰酸酯, 并进行脱碳酸反应而制造。

作为碳化二亚胺化合物的例子, 可以举出, 二苯基碳化二亚胺、二-环己基碳化二亚胺、二-2, 6-二甲基苯基碳化二亚胺、二异丙基碳化二亚胺、二辛基癸基碳化二亚胺、二-o-甲苯酰基碳化二亚胺、二-p-甲苯酰基碳化二亚胺、二-p-硝基苯基碳化二亚胺、二-p-氨基苯基碳化二亚胺、二-p-羟基苯基碳化二亚胺、二-p-氯苯基碳化二亚胺、二-o-氯苯基碳化二亚胺、二-3, 4-二氯苯基碳化二亚胺、二-2, 5-二氯苯基碳化二亚胺、p-亚苯基-双-o-甲苯酰基碳化二亚胺、p-亚苯基-双-二环己基碳化二亚胺、p-亚苯基-双-二-p-氯苯基碳化二亚胺、2, 6, 2', 6'-四异丙基二苯基碳化二亚胺、六亚甲基-双-环己基碳化二

亚胺、亚乙基-双-二苯基碳化二亚胺、亚乙基-双-二-环己基碳化二亚胺、N, N'-二-o-甲苯酰基碳化二亚胺、N, N'-二苯基碳化二亚胺、N, N'-二辛基癸基碳化二亚胺、N, N'-二-2, 6-二甲基苯基碳化二亚胺、N-甲苯酰基-N'-环己基碳化二亚胺、N, N'-二-2, 6-二异丙基苯基碳化二亚胺、N, N'-二-2, 6-二叔-丁基苯基碳化二亚胺、N-甲苯酰基-N'-苯基碳化二亚胺、N, N'-二-p-硝基苯基碳化二亚胺、N, N'-二-p-氨基苯基碳化二亚胺、N, N'-二-p-羟基苯基碳化二亚胺、N, N'-二-环己基碳化二亚胺、N, N'-二-p-甲苯酰基碳化二亚胺、N, N'-苄基碳化二亚胺、N-辛基癸基-N'-苯基碳化二亚胺、N-苄基-N'-苯基碳化二亚胺、N-辛基癸基-N'-甲苯酰基碳化二亚胺、N-环己基-N'-甲苯酰基碳化二亚胺、N-苯基-N'-甲苯酰基碳化二亚胺、N-苄基-N'-甲苯酰基碳化二亚胺、N, N'-二-o-乙基苯基碳化二亚胺、N, N'-二-p-乙基苯基碳化二亚胺、N, N'-二-o-异丙基苯基碳化二亚胺、N, N'-二-p-异丙基苯基碳化二亚胺、N, N'-二-p-异丁基苯基碳化二亚胺、N, N'-二-2, 6-二乙基苯基碳化二亚胺、N, N'-二-2-乙基-6-异丙基苯基碳化二亚胺、N, N'-二-2-异丙基-6-异丙基苯基碳化二亚胺、N, N'-二-2, 4, 6-三甲基苯基碳化二亚胺、N, N'-二-2, 4, 6-三异丙基苯基碳化二亚胺、N, N'-二-2, 4, 6-三异丁基苯基碳化二亚胺等单或二碳化二亚胺化合物, 聚(1, 6-六亚甲基碳化二亚胺)、聚(4, 4'-亚甲基双环己基碳化二亚胺)、聚(1, 3-亚环己基碳化二亚胺)、聚(1, 4-亚环己基碳化二亚胺)、聚(4, 4'-二苯甲烷碳化二亚胺)、聚(3, 3'-二甲基-4, 4'-二苯甲烷碳化二亚胺)、聚(亚萘基碳化二亚胺)、聚(p-亚苯基碳化二亚胺)、聚(m-亚苯基碳化二亚胺)、聚(甲苯基碳化二亚胺)、聚(二异丙基碳化二亚胺)、聚(甲基-二异丙基亚苯基碳化二亚胺)、聚(三乙基亚苯基碳化二亚胺)、聚(三异丙基亚苯基碳化二亚胺)等聚碳化二亚胺等。其中特别优选 N, N'-二-2, 6-二异丙基苯基碳化二亚胺、2, 6, 2', 6'-四异丙基二苯基碳化二亚胺。

上述羧基反应性封端剂可以任意地选择使用1种或2种或2种以上的化合物。

对于本发明的树脂组合物, 可以根据作为成型制品使用的用途适度地进行羧基末端或酸性低分子化合物的封端, 但是作为具体的羧基末

端或酸性低分子化合物的封端程度，从耐水解性的观点考虑，优选组合物中的酸浓度是等于或小于10当量/10⁶kg，更优选的是等于或小于5当量/10⁶g，特别优选的是等于或小于1当量/10⁶g。聚合物组合物中的酸浓度，可以通过将聚合物组合物溶解在适当的溶剂中之后，用已知浓度的氢氧化钠等碱化合物溶液进行滴定而测定，或者也可以通过NMR进行测定。

羧基反应性封端剂的量，当使聚乳酸树脂和聚缩醛树脂的合计量为100重量份时，优选的是0.01~10重量份，更优选的是0.05~5重量份。

10 在本发明中，还优选添加羧基反应性封端剂的反应催化剂。这里所说的反应催化剂，是具有促进羧基反应性封端剂与聚合物末端或酸性低分子化合物的羧基反应的效果的化合物，优选只加少量就具有促进反应效果的化合物。作为这类化合物的例子，可以举出，碱金属化合物、碱土金属化合物、叔胺化合物、咪唑化合物、季铵盐、膦化合物、
15 磷鎓盐、磷酸酯、有机酸、路易斯酸，作为其具体例可以举出，氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氢氧化铯、碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸钠、碳酸钾、碳酸锂、乙酸钠、乙酸钾、乙酸锂、硬脂酸钠、硬脂酸钾、硬脂酸锂、硼氢化钠、硼氢化锂、苯基硼化钠、安息酸钠、安息酸钾、安息酸锂、磷酸氢二钠、磷酸氢二钾、磷酸氢二锂、双酚A的二钠盐、
20 双酚A的二钾盐、双酚A的二锂盐、酚的钠盐、酚的钾盐、酚的锂盐、酚的铯盐等碱金属化合物，氢氧化钙、氢氧化钡、氢氧化镁、氢氧化锶、碳酸氢钙、碳酸钡、碳酸镁、碳酸锶、乙酸钙、乙酸钡、乙酸镁、乙酸锶、硬脂酸钙、硬脂酸镁、硬脂酸锶等碱土金属化合物，三乙基胺、三丁基胺、三己基胺、三戊基胺、三乙醇胺、二甲基氨基乙醇、
25 三亚乙基二胺、二甲基苄基胺、二甲基苄基胺、2-(二甲基氨基甲基)苯酚、二甲基苄胺、吡啶、皮考啉、1,8-二氮杂双环(5,4,0)十一碳烯-7等叔胺，2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-异丙基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、4-苄基-2-甲基咪唑等咪唑化合物，四甲基氯化铵、四乙基氯化铵、四丁基溴化铵、三甲基苄基氯化铵、三乙基苄基氯化铵、三丙基苄基氯化铵、N-甲基吡啶鎓氯化物等季铵盐，三甲基膦、三乙基膦、三丁基膦、三辛基膦等膦化合物，四甲基溴化磷、四丁基溴化磷、四苄基溴化磷、乙基三苄基溴化磷、三苄基苄基溴化磷等磷鎓

盐, 磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯、磷酸三辛酯、磷酸三丁氧基乙基酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酚酯、磷酸三(二甲基苯基)酯、甲苯酚基二苯基磷酸酯、辛基二苯基磷酸酯、三(p-羟基)苯基磷酸酯、三(p-甲氧基)苯基磷酸酯等磷酸酯, 草酸、p-甲苯磺酸、二壬基萘二磺酸、十二烷基苯磺酸等有机酸, 三氟化硼、四氯化铝、四氯化钛、四氯化锡等路易斯酸等, 可以使用这些中的1种或2种或2种以上。其中, 优选使用碱金属化合物、碱土金属化合物、磷酸酯, 可以特别优选使用碱金属或碱土金属的有机盐。特别优选的化合物是硬脂酸钠、硬脂酸钾、硬脂酸钙、硬脂酸镁、安息香酸钠、乙酸钠、乙酸钾、乙酸钙、乙酸镁。还优选碱金属或碱土金属的碳原子数等于或大于6的有机盐, 优选使用硬脂酸钠、硬脂酸钾、硬脂酸钙、硬脂酸镁、安息香酸钠中任何至少一种。

反应催化剂的添加量没有特别的限制, 但以聚乳酸树脂和聚缩醛树脂的合计量为100重量份时, 优选的是0.001~1重量份, 更优选的是0.01~0.1重量份, 最优选的是0.02~0.1重量份。

在本发明中, 也可以含有聚乙烯树脂、聚丙烯树脂等聚烯烃树脂, 聚苯乙烯树脂、聚氨酯树脂、氯化聚乙烯树脂、氯化聚丙烯树脂、芳香族或脂肪族聚酮树脂、氟树脂、聚亚苯基硫醚树脂、聚醚醚酮树脂、聚酰亚胺树脂、热塑性淀粉树脂、AS树脂、ABS树脂、AES树脂、ACS树脂、聚氯乙烯系树脂、聚偏二氯乙烯树脂、乙烯基酯系树脂、聚氨酯树脂、MS树脂、聚碳酸酯树脂、多芳基化树脂、聚砜树脂、聚醚砜树脂、苯氧树脂、聚亚苯基氧化物树脂、聚-4-甲基戊烯-1、聚醚酰亚胺树脂、醋酸纤维素树脂、聚乙烯醇树脂等热塑性树脂, 其含量, 以聚乳酸树脂和聚缩醛树脂的合计量为100重量份时, 优选的是1~100重量份, 更优选的是3~70重量份, 特别优选的是5~50重量份。

另外, 也可以含有酚醛树脂、蜜胺树脂、聚酯树脂、聚硅氧烷树脂、环氧树脂等热固性树脂。

在不影响本发明目的范围内, 可以对本发明添加润滑剂、阻燃剂(溴系阻燃剂、磷系阻燃剂、锑化合物等)、包括染料和颜料的着色剂等。

本发明的组合物的制造方法, 可以优选使用的方法有, 例如, 预先将聚乳酸树脂、聚缩醛树脂和根据需要的其他添加剂混合后, 在熔点

或以上温度，使用 1 轴或 2 轴挤出机，进行均匀地熔融混炼的方法，或在溶液中混合后除去溶剂的方法等。

实施例

- 5 下面，通过实施例更详细地说明本发明，但是这些并不是对本发明的限定。

例 1 (实施例、比较实施例)

10 将 D 体含量是 1.2%、PMMA 换算的重均分子量是 16 万的聚 L 乳酸树脂和 190℃ 下测定的熔体流动指数值是 27g/10 分钟、熔点是 170℃ 的聚缩醛共聚物 (东レ株式会社制アミラス S731) 按表 1 所示比例进行配合，用 40mm 直径单螺杆挤出机，温度 210℃、转数 50rpm 的条件下进行熔融混炼，得到树脂组合物。

15 使用差示扫描量热计 (DSC: パーキンエルマ-社制)，以 20℃/分的升降温速度，测定所得树脂组合物的玻璃化转变温度 (T_g) 和聚缩醛树脂的降温时的结晶温度 (T_c)。结果示于表 1。T_g 伴随聚缩醛树脂的含量增加而降低。另外，T_c 则伴随聚乳酸树脂的含量增加而降低。

20 另外，将得到的组合物在 200℃ 下加热 2 分钟后，进行加压，然后通过在水中进行冷却而得到厚度是 100μm 的膜，通过目视判断膜的透明性。结果示于表 1。而且，实验 No. 1-1、1-7 是比较数据。另外，在实验 No. 1-1、1-2、1-4、1-5、1-7 中得到的膜的照相示于图 1 中。图中，左上是聚乳酸/聚缩醛的组成比为 90/10 的膜 (实验 No. 1-2)，左中是组成比 70/30 的膜 (实验 No. 1-4)，左下是组成比 50/50 的膜 (实验 No. 1-5)。另外，右上是聚乳酸单独的膜 (实验 No. 1-1)，右下是聚缩醛单独的膜 (实验 No. 1-7)。组成比 90/10 的膜、组成 70/30 的膜、和聚乳酸单独的膜都能清楚地看到衬底，即透明性高，而其余的膜则是不透明的、看不到衬底。在该方法中，聚缩醛的含量直到 30% 都可得到透明的膜。

30 另外，根据 JIS-K6714，采用积分球式 H.T.R 测定仪，测定所得膜的透光率和雾度值。结果示于表 2 中。组成比 90/10 的膜、80/20 的膜、70/30 的膜、和聚乳酸单独的膜，透光率是 95% 或以上，雾度值是 10% 或以下。另外，即使组成比 50/50 的膜、30/70 的膜，透光率也是 90% 或以上，雾度值也是 50% 或以下，与此相反，聚缩醛单独的膜透

光率则是 90%或以下且雾度值也是 85%。

另外，将得到的树脂组合物在机筒温度 210℃、模具温度 40℃下进行注射成型，得到拉伸试验片，根据 ASTM 法 D638，进行拉伸试验。另外，通过目视观察 140℃下将拉伸试验片加热 1 小时的试验片的变形情况。结果示于表 3 中。本发明的树脂组合物，与各单独的聚合物相比，具有优良的机械特性和耐热性。

表1

	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7
聚乳酸 重量份	100	90	80	70	50	30	0
聚缩醛 重量份	0	10	20	30	50	70	100
Tg °C	67	58	48	不清楚	不清楚	不清楚	不清楚
Tc °C	-	119	124	130	134	138	140
膜透明性	透明	透明	透明	透明	不透明	不透明	不透明

表2

	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7
聚乳酸 重量份	100	90	80	70	50	30	0
聚缩醛 重量份	0	10	20	30	50	70	100
膜透明性							
透光率 %	96	96	96	96	92	91	88
雾度 %	5	6	6	8	24	45	82

表 3

	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7
聚乳酸	100	90	80	70	50	30	0
聚缩醛	0	10	20	30	50	70	100
强度	66	65	64	65	56	56	50
弹性模数	2.4	2.5	2.6	2.6	2.5	2.4	2.3
断裂伸长	3	3	3	3	14	23	50
加热后的变形	变形大*	不变形	不变形	不变形	不变形	不变形	不变形

*宽度方向翘曲大

例 2 (实施例、比较实施例)

除了将 D 体含量是 1.2%、PMMA 换算的重均分子量是 28 万的聚 L 乳酸树脂和 190℃ 下测定的熔体流动指数值是 9g/10 分钟、熔点是 170℃ 的聚缩醛共聚物 (东レ株式会社制アミラス S761) 按表 4 所示比例进行配合以外, 与实施例 1 同样地得到树脂组合物。与实施例 1 同样地测定所得树脂组合物的 Tg 和组合物的聚缩醛树脂的 Tc。结果示于表 4 中。而且, 实验 No. 2-1 和 2-5 是比较数据。与实施例 1 同样地可以看到 Tg 的下降和 Tc 的下降。

另外, 对得到的树脂组合物, 在纺丝温度 210℃、纺丝速度 1000m/分下进行熔融纺丝时, 除了聚缩醛树脂单独 (2-5) 以外, 纺丝性良好, 而聚缩醛树脂单独时, 断丝频繁发生。

表 4

		2-1	2-2	2-3	2-4	2-5
聚乳酸	重量份	100	80	50	20	0
聚缩醛	重量份	0	20	50	80	100
Tg	°C	68	50	不清楚	不清楚	不清楚
Tc	°C	-	127	135	138	139

例 3 (实施例、比较实施例)

除了将 D 体含量是 8%、PMMA 换算的重均分子量是 18 万的聚 L 乳酸树脂和 190℃ 下测定的熔体流动指数值是 27g/10 分钟、熔点是 170℃ 的聚缩醛共聚物 (东レ株式会社制アミラス S731) 按表 5 所示比例进行配合以外, 与实施例 1 同样地得到树脂组合物。与实施例 1 同样地测定所得树脂组合物的 Tg 和组合物中的聚缩醛树脂的 Tc。结果示于表 5 中。而且, 实验 No. 3-1 和 3-5 是比较数据。与实施例 1 同样地可以看到 Tg 的下降和 Tc 的下降, 但是下降的程度小。

表 5

		3-1	3-2	3-3	3-4	3-5
聚乳酸	重量份	100	80	50	20	0
聚缩醛	重量份	0	20	50	80	100
Tg	°C	62	50	不清楚	不清楚	不清楚
Tc	°C	-	130	139	139	140

例 4 (比较实施例)

将 D 体含量是 1.2%、PMMA 换算的重均分子量是 16 万的聚 L 乳酸树脂 80 重量份和尼龙 6 (东レアミラン CM1010) 20 重量份, 使用 40mm 直径的单螺杆挤出机、在温度 240℃、转数 50rpm 的条件下, 进行熔融混炼, 得到树脂组合物。

- 5 得到的树脂组合物的聚 L 乳酸树脂的 T_g 是 66℃。因此, 认为聚 L 乳酸树脂和尼龙 6 是非相溶性的。另外, 将得到的组合物在 230℃ 下加热 2 分钟后, 进行加压, 然后通过在水中进行冷却而得到厚度是 100 μ m 的膜。膜是不透明的, 膜的透光率是 69%, 雾度值是 92%。

10 例 5 (比较实施例)

- 将 190℃ 下测定的熔体流动指数值是 27g/10 分钟、熔点是 170℃ 的聚缩醛共聚物 (东レ株式会社制アミラス S731) 和 230℃ 下测定的熔体流动指数值是 35g/10 分钟的聚甲基丙烯酸甲酯树脂 (住友化学株式会社制スミペックス LG35) 20 重量份采用 40mm 直径的单螺杆挤出机、在温度 200℃、转数 50rpm 的条件下, 进行熔融混炼, 得到树脂组合物。

- 20 得到的树脂组合物中的聚缩醛树脂的 T_c 是 140℃。因此, 认为聚缩醛树脂和聚甲基丙烯酸甲酯树脂是非相溶性的。另外, 将得到的组合物在 200℃ 下加热 2 分钟后, 进行加压, 然后通过在水中进行冷却而得到厚度是 100 μ m 的膜。膜是不透明的, 膜的透光率是 59%, 雾度值是 90%。

例 6 (实施例)

- 25 将例 1-3 中得到的配合聚乳酸树脂和聚缩醛树脂而形成的树脂组合物加以粉碎得到的粉体 1g, 在 100ml 水中, 50℃ 下搅拌 6 小时, 抽出甲醛。采用乙酰丙酮法对其进行定量的结果示于表 6 中。任一组合物中的甲醛含量相对于聚缩醛树脂都不到 250ppm。

表6

	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	2-2	2-3	2-4	3-2	3-3	3-4
聚乳酸	90	80	70	50	30	80	50	20	80	50	20
聚缩醛	10	20	30	50	70	20	50	80	20	50	80
甲醛量	70	50	90	50	30	30	40	40	90	70	80

例 7 (比较例)

将 D 体含量是 1.2%、PMMA 换算的重均分子量是 16 万的聚 L 乳酸树脂 50 重量份和 190℃ 下测定的熔体流动指数值是 9g/10 分钟、熔点是 170℃ 的聚缩醛共聚物(在主链中含有具有 2 个相邻碳原子的氧化烯单元为 1.5 重量%) 50 重量份, 并配合 30 重量%的甲醛水溶液 0.001 重量份, 使用 40mm 直径的单螺杆挤出机、在温度 200℃、转数 50rpm 的条件下, 进行熔融混炼时, 虽然有气泡发生, 但得到了与例 6 同样测定的甲醛量是 500ppm 的树脂组合物。然而, 在加工时发生伴有强烈臭味的气泡, 无法作成膜和成型制品, 也不能进行对特性的评价。

10

例 8 (比较例)

除了使用 D 体含量是 8%、PMMA 换算的重均分子量是 16 万的聚 L 乳酸树脂以外, 与例 7 同样地得到甲醛量是 500ppm 的树脂组合物。然而, 在加工时也发生伴有强烈臭味的气泡, 无法作成膜和成型制品, 也不能进行对特性的评价。

15

例 9 (实施例、比较实施例)

将 D 体含量是 2%、PMMA 换算的重均分子量是 17 万的聚 L 乳酸树脂、190℃ 下测定的熔体流动指数值是 27g/10 分钟、熔点是 170℃ 的聚缩醛共聚物(东レ株式会社制アミラス S731)、表 7 中所示的各种结晶促进剂, 分别按表 7 所示比例进行混合, 用 40mm 直径单螺杆挤出机, 温度 210℃、转数 50rpm 的条件下进行熔融混炼, 由此得到树脂组合物。

20

此处使用的结晶促进剂的内容如下。

25

A-1: 聚乙二醇(片山化学社制, 分子量 2000)

A-2: 聚己二酸丁二醇酯(三洋化成社制, 分子量 1000)

A-3: 新戊二醇二苯甲酸酯(三洋化成社制)

B-1: 滑石(富士滑石社制, LMS300)

B-2: 合成云母(コ-プケミカル社制, ME-100)

30

B-3: 硬脂酸钡(片山化学社制)

对于得到的树脂组合物, 使用 DSC(精工电子社制), 以 20℃/分的升降温速度, 测定玻璃化转变温度(Tg)和聚缩醛树脂的降温时的结

晶温度 (T_c)。结果一并示于表 7。另外，聚缩醛树脂单独的降温时的结晶温度是 140°C 。

另外，将得到的配合聚乳酸树脂和聚缩醛树脂而形成的树脂组合物加以粉碎得到的粉体 1g，在规定量的水中， 50°C 下搅拌 6 小时，抽出 5 甲醛。采用以 3-甲基-2-苯并噻唑啉酮脞盐酸盐为试剂的 MBTH 比色法对其进行定量的结果一并示于表 7 中。

另外，将得到的树脂组合物，在机筒温度 210°C 、模具温度 90°C 的条件下进行注射成型，得到试验片。对于得到的试验片，分别地，根据 ASTM 法 D638，进行测定拉伸强度，根据 ASTM 法 D648，进行测定 10 热变形温度（荷重 0.45MPa ）。另外， 140°C 下将试验片热处理 10 小时后，测定试验片的拉伸强度，并通过目视观察试验片表面的渗出情况。结果一并示于表 7 中。

表7

	实施例								
	9-1	9-2	9-3	9-4	9-5	9-6	9-7		
聚乳酸 重量份	80	80	80	80	80	80	80		
聚缩醛 重量份	20	20	20	20	20	20	20		
增塑剂 种类 重量份	A-1	-	-	A-1	A-2	A-3	A-1		
	3	-	-	3	3	3	3		
结晶成核剂 种类 重量份	-	B-1	B-2	B-1	B-1	B-1	B-3		
	-	1	1	1	1	1	1		
玻璃化转变温度 °C	38	39	39	38	39	39	38		
降温结晶温度 °C	124	125	125	124	125	125	124		
甲橙量 ppm	40	100	100	150	200	150	100		
拉伸强度 MPa	53	59	61	53	55	55	54		
热变形温度 °C	66	73	75	135	85	82	101		
渗出(热处理后) 目视	无	无	无	无	无	无	无		
拉伸强度(热处理后) MPa	48	53	53	48	48	47	50		

A-1: 聚乙二醇(片山化学社制, 分子量2000)
A-2: 聚乙二醇二苯酯(三洋化成社制, 分子量1000)
A-3: 新戊二醇二苯甲酸酯(三洋化成社制)
B-1: 消石(富士滑石社制, LMS300)
B-2: 合成云母(コブタケミカル社制, ME-100)
B-3: 硬脂酸钡(片山化学社制)

对比实施例									
9-1	9-2	9-3	9-4	9-5	9-6	9-7			
100	100	100	100	100	100	100			
-	-	-	-	-	-	-			
-	A-1	-	A-1	A-2	A-3	A-1			
-	3	-	3	3	3	3			
-	-	B-1	B-1	B-1	B-1	B-3			
-	-	1	1	1	1	1			
62	59	62	59	61	60	59			
-	-	-	-	-	-	-			
-	-	-	-	-	-	-			
65*	54*	65	55	54	55	56			
55*	53*	57	64	59	59	61			
无	有	无	有	有	有	有			
64*	处理时破坏	61	处理时破坏	32	29	处理时破坏			处理时破坏

* 在模具温度90℃下试片的变形大，所以在模具温度60℃下成形

如表 7 的结果表明的那样, 具有聚乳酸树脂、聚缩醛树脂、结晶促进剂的树脂组合物和成型制品, 具有优良的成型性、抗渗出性和耐热性。

5 例 10 (实施例、比较实施例)

将 D 体含量是 1.2%、PMMA 换算的重均分子量是 16 万的聚 L 乳酸树脂 (C-1) 或 D 体含量是 1%、PMMA 换算的重均分子量是 20 万的聚 L 乳酸树脂 (C-2)、190℃ 下测定的熔体流动指数值是 27g/10 分钟、熔点是 170℃ 的聚缩醛共聚物 (东レ株式会社制アミラス S731) (D-1) 10 或 190℃ 下测定的熔体流动指数值是 9g/10 分钟、熔点是 170℃ 的聚缩醛共聚物 (东レ株式会社制アミラス S761) (D-2)、以及下面所示的各种抗冲击改性剂, 分别按表 8 所示比例进行混合, 用 30mm 直径的双螺杆挤出机, 机筒温度 210℃、转数 150rpm 的条件下进行熔融混炼, 由此得到树脂组合物。

15 而且, 表 8 中的抗冲击改性剂的符号是下面所示的内容。

E-1: 乙烯/甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物 (住友化学社制, ボンドファースト E)

E-2: 乙烯/丙烯酸乙酯共聚物 (三井杜邦化学社制, エバフレックス A709)

20 E-3: 芯壳型弹性体 (钟渊化学社制カネエース M511)

E-4: 芯壳型弹性体 (三菱レヨン社制メタブレン KS0205)

对于得到的树脂组合物, 使用 DSC (精工电子社制), 以 20℃/分的升降温速度, 测定玻璃化转变温度 (T_g) 和聚缩醛树脂的降温时的结晶温度 (T_c)。结果一并示于表 8 中。另外, 与例 9 同样地操作, 测定含聚乳酸树脂和聚缩醛树脂的组合物中的甲醛量, 结果一并示于表 8 25 中。另外, 对于得到的树脂组合物, 在机筒温度 210℃、模具温度 40℃ 的条件下进行注射成型。此时, 通过目视观察成型时的试验片的变形。另外, 使用得到的试验片, 根据 ASTM 法 D638 进行拉伸试验, 根据 ASTM 法 D256 进行埃佐氏冲击试验。进而, 通过目视观察在 80℃ 下 30 将试验片热处理 1 小时时的变形。这些结果一并示于表 8 中。

表8

		实施例						
		10-1	10-2	10-3	10-4	10-5	10-6	10-7
聚乳酸	种类	C-1	C-1	C-1	C-1	C-2	C-2	C-2
	重量份	80	80	80	80	50	31	31
聚缩醛	种类	D-1	D-1	D-1	D-1	D-2	D-2	D-2
	重量份	20	20	20	20	50	69	69
冲击改性剂	种类	E-1	E-2	E-3	E-4	E-3	E-3	E-4
	重量份	25	25	25	25	25	25	25
玻璃化转变	°C	39	39	41	41	—	—	62
降温结晶温度	°C	125	125	130	125	133	135	135
甲醛量	ppm	150	200	100	150	50	100	100
成形时的变形	MPa	若干变形	若干变形	若干变形	若干变形	不变形	不变形	不变形
拉伸强度	MPa	45	39	39	41	36	33	32
冲击强度(切口)	J/m	78	88	420	730	350	168	195
热处理时的变形	目视	不变形	不变形	不变形	不变形	不变形	不变形	不变形

E-1: 乙烯/丙烯酸缩水甘油酯共聚物(住友化学社制, ボンドフアーストE)

E-2: 乙烯/丙烯酸乙酯共聚物(三井社邦化学社制, エバフレックスA709)

E-3: 芯壳型弹性体(钟渊化学社制カネエースM511)

E-4: 芯壳型弹性体(三菱レーヨン社制メタブレンKS0205)

比较实施例						
10-1	10-2	10-3	10-4	10-5	10-6	
C-1 100	C-1 100	C-1 100	—	—	—	—
—	—	—	D-1 100	D-2 100	D-2 100	—
—	E-1 25	E-2 25	—	—	E-3 25	—
39	62	62	—	—	—	—
—	—	—	140	138	138	—
不变形	变形大*	变形大*	不变形	不变形	不变形	不变形
65	47	41	62	60	30	—
28	54	60	70	74	120	—
变形大	变形大	变形大	不变形	不变形	不变形	不变形

*厚度方向翘曲大

- 如由表 8 的结果所表明的那样，含有聚乳酸树脂、聚缩醛树脂、冲击改性剂的树脂组合物，与比较例所示的组合物相比，显示出更高的冲击强度，且成型时或热处理时的变形也少，具有优良的冲击强度、成型性、机械特性和耐热性。

例 11 (实施例、比较实施例)

将 D 体含量是 1.2%、PMMA 换算的重均分子量是 16 万的聚 L 乳酸树脂、190℃ 下测定的熔体流动指数值是 27g/10 分钟、熔点是 170℃ 的聚缩醛共聚物 (东レ株式会社制アミラス S731)，和 230℃ 下测定的熔体流动指数值是 35g/10 分钟的聚甲基丙烯酸甲酯树脂 (住友化学株式会社制スミベックス LG35) 按表 9 所示比例进行混合，用 40mm 直径的单螺杆挤出机，温度 210℃、转数 50rpm 的条件下进行熔融混炼，由此得到树脂组合物。

使用 DSC 以 20℃/分的升降温速度,测定所得树脂组合物的玻璃化转变温度 (T_g) 和聚缩醛树脂的降温时的结晶温度 (T_c)。这些结果示于表 9 中。另外,与例 9 同样地操作,测定含聚乳酸树脂和聚缩醛树脂的树脂组合物中的甲醛量,结果一并示于表 9 中。

- 5 另外,将得到的组合物在 200℃下加热 2 分钟后,进行加压,然后通过冰水中进行冷却而得到厚度是 100μm 的膜,通过目视判断膜的透明性。结果一并示于表 9 中。

- 10 另一方面,对于得到的各树脂组合物,在机筒温度 210℃、模具温度 40℃的条件下进行注射成型,由此得到拉伸试验片,根据 ASTM 法 D638 进行拉伸试验。另外,通过目视观察在 140℃下将拉伸试验片加热 1 小时时的试验片的变形情况。这些结果示于表 9 中。

表9

	实施例					比较实施例				
	11-1	11-2	11-3	11-4	11-5	11-1	11-2	11-3	11-4	11-5
聚乳酸 重量份	80	70	60	40	15	100	0	0	80	11-4
聚缩醛 重量份	10	10	20	30	70	0	100	0	0	11-3
聚甲基丙烯酸甲酯 重量份	10	20	20	30	15	0	0	100	0	11-2
玻璃化转变 °C	62	65	不明确	不明确	不明确	65	不明确	105	68	11-1
降温时的结晶温度 °C	122	110	115	140	140	-	140	-	-	11-5
膜透明性 目视	透明	透明	透明	不透明	不透明	透明	不透明	透明	透明	11-4
甲醛量 ppm	100	100	100	50	50	-	-	-	-	11-3
强度 MPa	69	73	72	64	62	66	60	65	65	11-2
弹性模数 GPa	2.5	2.6	2.7	2.5	2.4	2.4	2	2.4	2.4	11-1
断裂伸长度 %	4	4	4	4	10	3	30	3	3	11-5
加热后的变形 目视	不变形	不变形	不变形	不变形	不变形	变形大*	不变形	变形大*	有变形	11-4

*宽度方向翘曲大。

如由表 9 的结果所表明的那样,含有聚乳酸树脂、聚缩醛树脂、丙烯酸树脂的树脂组合物,与各单独或 2 种组合的组合物相比,具有优良的成型性、加工性、机械特性和耐热性。

5 例 12 (实施例、比较实施例)

将 D 体含量是 1.2%、通过以六氟异丙醇为溶剂的凝胶渗透色谱法测定的 PMMA 换算的重均分子量是 16 万的聚 L 乳酸树脂、按照 ASTM 法 D1238 在 190℃ 下测定的熔体流动指数值是 27g/10 分钟、熔点是 170℃ 的聚缩醛共聚物 (东レ株式会社制アミラス S731),和下面示出的各种热塑性聚酯树脂,分别按表 10 所示比例进行混合,采用 30mm 直径的双螺杆挤出机,机筒温度 210℃ (但是,作为热塑性聚酯使用聚对苯二甲酸丁二醇酯时是 230℃)、转数 200rpm 的条件下进行熔融混炼,由此得到树脂组合物。

而且,表 10 中的热塑性聚酯树脂的符号是示于下面的内容。

- 15 F-1: 聚对苯二甲酸丁二醇酯 (东レ社制“トレコン”1401×31)
F-2: 聚对苯二甲酸丁二醇酯·聚(四氢呋喃) (东レデュポン社制“ハイトレル”4047)
F-3: 聚亚丁基 (对苯二甲酸酯/己二酸酯) (BASF 社制“エコフレックス”)
20 F-4: 聚亚丁基琥珀酸酯·聚碳酸酯 (三菱ガス化学社制“ユーベック”)
F-5: 聚羟基丁酸 (三菱ガス化学社制“バイオグリーン”)。

使用 DSC (精工电子社制),以 20℃/分的升降温速度,测定得到的树脂组合物的玻璃化转变温度 (T_g) 和聚缩醛树脂的降温时的结晶温度 (T_c)。这些结果示于表 10 中。另外,与例 9 同样地操作,测定含聚乳酸树脂和聚缩醛树脂的树脂组合物中的甲醛量。另外,对于得到的树脂组合物,在机筒温度 220℃、模具温度 60℃ 的条件下进行注射成型。此时,通过目视观察成型时的试验片的变形。另外,使用得到的试验片,根据 ASTM 法 D638 进行拉伸试验,测定拉伸强度和拉伸弹性模数。进而,将得到的试验片在丙酮中浸渍 7 天后,测定拉伸强度并求出拉伸强度保持率。另外,通过目视观察在 140℃ 下将试验片于热风炉中处理 1 小时后的试验片的变形。这些结果示于表 10 中。

表10

	实施例							
	12-1	12-2	12-3	12-4	12-5	12-6	12-7	12-8
聚乳酸树脂	重量份 80	80	80	80	80	80	80	80
聚缩醛树脂	重量份 20	20	20	20	20	20	20	20
聚酯树脂	种类 F-1	F-2	F-3	F-4	F-5	F-1	F-1	—
	重量份 20	20	20	20	20	60	3	—
玻璃化转变温度	°C 40	41	39	39	38	40	39	39
降温结晶温度	°C 128	127	127	125	128	129	125	125
甲醚量	ppm 200	100	100	100	200	200	200	50
成形时的变形	不変形	不変形	不変形	不変形	不変形	不変形	有変形	有変形
拉伸强度	MPa 62	51	45	48	59	53	62	64
拉伸弹性模数	MPa 2680	2220	2150	2220	2700	2540	2570	2550
热处理后的变形	不変形	不変形	不変形	不変形	不変形	不変形	不変形	不変形
拉伸强度保持率	% 80	69	70	62	60	82	45	41

F-1: 聚对苯二甲酸丁二醇酯 (东レ社制"トレコン"1401×31)

F-2: 聚对苯二甲酸丁二醇酯・聚(四氢呋喃) (东レデュボン社制"ハイトレル"4047)

F-3: 聚亚丁基 (对苯二甲酸酯/己二酸酯) (BASF社制"エコフレックス")

F-4: 聚亚丁基琥珀酸酯・聚碳酸酯 (三菱ガス化学社制"ユーベック")

比较实施例						
12-1	12-2	12-3	12-4	12-5	12-6	
100	100	100	100	100	100	100
—	—	—	—	—	—	—
—	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5	
—	20	20	20	20	20	20
62	60	62	61	61	61	61
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
变形大*	有变形	变形大*	变形大*	有变形	有变形	有变形
65	62	51	45	49	59	59
2400	2450	2020	1930	2020	2510	2510
变形大**	有变形	有变形	有变形	有变形	有变形	有变形
25	35	25	33	25	28	28

厚度方向翘曲大
**宽度方向翘曲大

如由表 10 的结果所表明的那样, 含有聚乳酸树脂、聚缩醛树脂、热塑性聚酯树脂的三者的本发明的树脂组合物, 比比较实施例中示出的组合物, 显示出更高的耐药品性, 成型时或热处理时的变形也少, 弹性模数也高, 具有优良的成型性、机械特性、耐热性、耐药品性。

5 例 13 (实施例、比较实施例)

将 D 体含量是 1.2%、通过以六氟异丙醇为溶剂的凝胶渗透色谱法测定的 PMMA 换算的重均分子量是 16 万的聚 L 乳酸树脂、按照 ASTM 法 D1238 在 190℃ 下测定的熔体流动指数值是 9g/10 分钟、熔点是 170℃ 的聚缩醛共聚物 (东レ株式会社制アミラス S761), 和下面示出的各种热塑性聚酯树脂, 分别按表 11 所示比例进行混合, 采用 30mm 直径的双螺杆挤出机, 机筒温度 220℃ (但是, 作为热塑性聚酯使用 A-1 时是 230℃)、转数 150rpm 的条件下进行熔融混炼, 由此得到树脂组合物。

而且, 表 11 中的热塑性聚酯树脂的符号是示于下面的内容。

- 15 F-1: 聚对苯二甲酸丁二醇酯 (东レ社制“トレコン” 1401×31)
F-2: 聚对苯二甲酸丁二醇酯·聚(四氢呋喃) (东レデュボン社制“ハイトレル” 4047)

使用 DSC, 以 20℃/分的升降温速度, 对于得到的树脂组合物, 测定聚缩醛树脂的降温时的结晶温度 (Tc)。结果一并示于表 11 中。另外, 与例 9 同样地操作, 测定含聚乳酸树脂和聚缩醛树脂的树脂组合物中的甲醛量。

20 另外, 对于得到的树脂组合物, 在机筒温度 220℃、模具温度 40℃ 的条件下进行注射成型。此时, 通过目视观察成型时的试验片的变形。另外, 使用得到的试验片, 根据 ASTM 法 D638 进行拉伸试验。另外, 将得到的全长 21cm 的拉伸试验片如图 2 所示那样弯曲着安装在 20cm 的夹具上并将其浸渍在 20% 的盐酸水溶液中, 测定发生裂纹的时间。图 2 是将试验片装置在夹具上的示意图, 试验片 1 在夹具 2 上弯曲地装置着。

30 另外, 通过目视观察在 140℃ 下将试验片于热风炉中处理 1 小时后的试验片的变形。这些结果一并示于表 11 中。

表11

	实施例					比较实施例					
	13-8	13-9	13-10	13-11	13-8	13-9	13-10	13-11	13-8	13-9	13-10
聚乳酸树脂	重量份 20	20	20	20	—	—	—	—	—	—	—
聚酯树脂	重量份 80	80	80	80	100	100	100	100	100	100	100
种类	F-1	F-2	F-1	F-1	—	—	—	—	—	F-1	F-2
重量份	25	25	60	3	—	—	—	—	—	25	25
降温结晶温度	°C 138	138	139	138	140	140	140	140	140	140	140
甲醛量	ppm 150	100	200	150	—	—	—	—	—	—	—
成形时的变形	不变形	不变形	不变形	不变形	不变形	不变形	不变形	不变形	不变形	不变形	不变形
拉伸强度	MPa 55	45	46	59	62	62	62	62	62	45	35
拉伸弹性模数	MPa 2200	1570	2120	2150	1920	1920	1920	1920	1920	2050	1350
裂纹产生时间	分 90	140	100	70	60	60	60	60	60	30	50
热处理后的变形	不变形	不变形	不变形	不变形	不变形	不变形	不变形	不变形	不变形	不变形	不变形

F-1: 聚对苯二甲酸丁二醇酯(东レ社制"トレコン"1401×31)

F-2: 聚对苯二甲酸丁二醇酯·聚(四氢呋喃)乙二醇(东レデュポソン社制"ハイトレル"4047)

如由表 11 的结果所表明的那样, 含有聚乳酸树脂、聚缩醛树脂、热塑性聚酯树脂的三者的本发明的树脂组合物, 比比较实施例中示出的组合物, 显示出更高的耐药品性、机械特性。

5 例 14 (实施例、比较实施例)

将 D 体含量是 1.8%、通过作为溶剂使用六氟异丙醇的凝胶渗透色谱法测定的 PMMA 换算的重均分子量是 18 万的聚 L 乳酸树脂、按照 ASTM D1238 法在 190℃ 下测定的熔体流动指数值是 27g/10 分钟、熔点是 170℃ 的聚缩醛共聚物 (东レ株式会社制 アミラス S731)、下面示出的各种聚酰胺树脂、层状硅酸盐、抗冲击改性剂, 分别按表 12 所示比例进行混合, 采用 30mm 直径的双螺杆挤出机, 机筒温度 220℃ (只有对于使用尼龙 6 时是 230℃)、转数 150rpm 的条件下进行熔融混炼, 由此得到树脂组合物。

而且, 表 12 中的聚酰胺树脂 (G-1~3)、层状硅酸盐 (H-1~2) 和抗冲击改性剂 (E-1) 的符号是示于下面的内容。

G-1: 尼龙 6 (东レ社制 “アミラン” CM1001)

G-2: 尼龙 11 (东レ社制 “リルサン” BMN)

G-3: 尼龙 12 (东レ社制 “リルサン” AMN)

H-1: 用 12-氨基十二烷酸盐交换了的蒙脱石

20 H-2: 膨润性合成云母 (コ-プケミカル社制 ME-100)

E-1: 乙烯/甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物 (住友化学社制 “ボン
ドファースト” E)

而且, 用 H-1 的 12-氨基十二烷酸盐交换了的蒙脱石, 是将 Na 型蒙脱石 (クニミネ工业社制 クニピア F, 阳离子交换容量 120m 当量/100g) 100g 在 10 升温水中搅拌分散, 添加其中溶解了 12-氨基十二烷酸盐 30.2g (与阳离子交换容量等量) 的温水 2L 搅拌 1 小时, 过滤生成的沉淀, 进行 3 次温水洗涤, 并将得到的固体在 80℃ 下真空干燥而得到的。

使用 DSC (精工电子社制), 以 20℃/分的升降温速度, 测定得到的树脂组合物的玻璃化转变温度 (T_g) 和聚缩醛树脂的降温时的结晶温度 (T_c)。得到的来自聚乳酸的玻璃化转变温度、来自聚缩醛树脂的玻璃化转变温度一并示于表 12 中。另外, 与例 9 同样地操作, 测定

含有聚乳酸树脂和聚缩醛树脂的树脂组合物中的甲醛量。

另外，对于得到的树脂组合物，在机筒温度 220℃、模具温度 60℃的条件下进行注射成型。此时，通过目视观察成型时的试验片的变形。使用得到的试验片，根据 ASTM 法 D790 进行弯曲试验，根据 ASTM 5 法 D256 进行埃佐氏冲击试验（无切口（アンノッチ）），另外，在 140℃下将得到的试验片于热风炉中进行热处理 1 小时，通过目视观察试验片的变形。这些结果一并示于表 12 中。

表12

	实施例							
	14-1	14-2	14-3	14-4	14-5	14-6	14-7	14-8
聚乳酸树脂	80	80	80	80	80	80	80	80
聚缩醛树脂	20	20	20	20	20	20	20	20
聚酰胺树脂	G-1	G-2	G-3	G-3	G-3	G-1	G-1	G-1
重量份	25	25	25	60	3	25	25	25
种类	—	—	—	—	—	H-1	H-2	H-1
重量份	—	—	—	—	—	3	3	3
种类	—	—	—	—	—	—	—	E-1
重量份	—	—	—	—	—	—	—	14
玻璃化转变温度	39	38	40	40	39	39	38	39
降温结晶温度	128	127	127	127	125	130	130	131
甲醛量	100	50	50	50	100	200	200	200
成形时的变形	不变形	不变形	不变形	不变形	有变形*	不变形	不变形	不变形
弯曲弹性模数	3810	3520	3530	3200	3900	4470	4350	3450
冲击强度	28	38	45	31	17	25	23	45
热处理后的变形	不变形	不变形	不变形	不变形	不变形	不变形	不变形	不变形

G-1: 尼龙6 (东レ社制"アミラン"CM1001)

G-2: 尼龙11 (东レ社制"リルサン"BMN)

G-3: 尼龙12 (东レ社制"リルサン"AMN)

H-1: 用12-氨基十二烷酸盐交换了的蒙脱石

H-2: 膨润性合成云母 (コ-ブケケカル社制ME-100)

E-1: 乙烯/甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物 (住友化学社制"ボンドフア-スト"E)

比较实施例									
14-1	14-2	14-3	14-4	14-5	14-6	14-7	14-8	14-9	14-10
100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	G-1	G-2	G-3	—	—	—	—	—	—
—	25	25	25	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	H-1	H-2	—	—	—	—
—	—	—	—	3	3	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	E-1	—	—	—
—	—	—	—	—	—	10	—	—	—
62	60	61	61	62	62	62	62	62	62
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
变形大*	有变形*	变形大*	变形大*	变形大*	变形大*	变形大*	变形大*	变形大*	变形大*
3800	3540	3240	3250	3950	3930	2970	3930	3930	2970
15	18	22	24	12	11	45	11	11	45
变形大**	不变形	有变形**	有变形**	有变形**	有变形**	有变形**	有变形**	有变形**	有变形**

*与试验片的厚度方向翘曲

**与试验片的宽度方向翘曲

如由表 12 的结果所表明的那样，含有聚乳酸树脂、聚缩醛树脂、聚酰胺树脂的三者的本发明的树脂组合物，比比较实施例中示出的组合物，显示出更高的韧性，成型时或热处理时的变形也少，具有优良的成型性、机械特性、耐热性、韧性。另外，在使用层状硅酸盐时，机械强度进一步提高，使用抗冲击性改性剂时，显示具有高的机械特性和韧性。

例 15 (实施例、比较实施例)

将 D 体含量是 1.8%、通过作为溶剂使用六氟异丙醇的凝胶渗透色谱法测定的 PMMA 换算的重均分子量是 18 万的聚 L 乳酸树脂、按照 ASTM D1238 法在 190℃ 下测定的熔体流动指数值是 9g/10 分钟、熔点是 170℃ 的聚缩醛共聚物 (东レ株式会社制 アミラス S761)、滑石 (富士滑石社制, LMS100)、下面示出的各种聚酰胺树脂, 分别按表 13 所示比例进行混合, 采用 30mm 直径的双螺杆挤出机, 机筒温度 210℃ (使用尼龙 6 时是 230℃)、转数 150rpm 的条件下进行熔融混炼, 由此得到树脂组合物。

而且, 表 13 中的聚酰胺树脂的符号是示于下面的内容。

G-1: 尼龙 6 (东レ社制 “アミラン” CM1001)

G-3: 尼龙 12 (东レ社制 “リルサン” AMN)

另外, 对于得到的树脂组合物, 在机筒温度 220℃、模具温度 60℃ 的条件下进行注射成型。此时, 通过目视观察成型时的试验片的变形。然后, 根据 ASTM 法 D790 进行弯曲试验, 根据 JIS 法 K7218 测定平均摩擦系数, 另外, 在 140℃ 下将得到的试验片于热风炉中进行热处理 1 小时, 通过目视观察试验片的变形。这些结果一并示于表 13 中。

25

表13

	实施例					比较实施例					
	15-9	15-10	15-11	15-12	15-9	15-10	15-11	15-12	15-9	15-10	15-11
聚乳酸树脂	重量份	10	10	10	10	—	—	—	—	—	—
聚缩醛树脂	重量份	90	90	90	90	100	100	100	100	100	100
聚酰胺树脂	种类	G-1	G-3	G-3	G-3	—	—	—	—	G-1	G-3
	重量份	10	10	60	3	—	—	—	—	10	10
滑石	重量份	27	27	40	26	25	27	27	25	27	27
成形时的变形		不变形	不变形	不变形	不变形	不变形	不变形	不变形	不变形	不变形	不变形
弯曲弹性模数	MPa	5120	5050	4350	4310	4550	4330	4680	4550	4830	4680
摩擦系数		0.38	0.36	0.43	0.55	0.58	0.48	0.47	0.58	0.48	0.47
热处理后的变形		不变形	不变形	不变形	不变形	不变形	不变形	不变形	不变形	不变形	不变形

G-1: 尼龙6 (东レ社制"アミラン"CM1001)

G-3: 尼龙12 (东レ社制"リルサン"AMN)

如由表 13 的结果所表明的那样，含有聚乳酸树脂、聚缩醛树脂、聚酰胺树脂的三者的本发明的树脂组合物，比较实施例中示出的组合物，具有更高的刚性，还显示优良的摩擦系数。

5 例 16 (实施例、比较实施例)

将 D 体含量是 2%、PMMA 换算的重均分子量是 17 万的聚 L 乳酸树脂、190℃下测定的熔体流动指数值是 27g/10 分钟、熔点是 170℃的聚缩醛共聚物(东レ株式会社制アミラス S731)，和表 14 所示的各种补强材料，按表 14 所示比例进行混合，用 30mm 直径的双螺杆挤出机，
10 温度 210℃、转数 150rpm 的条件下进行熔融混炼，由此得到树脂组合物。

而且，表 14 中的补强材料的符号，是示于下面的内容。

1-1: 玻璃纤维(日东纺绩社制 3J948) 硅灰石

1-2: 硅灰石(Partek 社制ウイックロール)

15 1-3: 硼酸铝晶须(四国化成社制アルボレックス)

1-4: 钛酸钾晶须(大塚化学社制テイスモ)

1-5: 云母(山口云母工业所社制, 21PU)

使用 DSC(精工电子社制)，以 20℃/分的升降温速度，对于得到的树脂组合物，测定玻璃化转变温度(Tg)和聚缩醛树脂的降温时的
20 结晶温度(Tc)。结果一并示于表 14 中。另外，与例 9 同样地操作，测定含聚乳酸树脂和聚缩醛树脂的树脂组合物中的甲醛量。

另外，对于得到的树脂组合物，在机筒温度 210℃、模具温度 90℃(一部分 40℃)的条件下进行注射成型，由此得到拉伸试验片。通过目视观察该成型时的拉伸试验片的变形。

25 另外，使用上面得到的拉伸试验片，根据 ASTM 法 D638 进行拉伸试验，根据 ASTM 法 D256 进行埃佐氏冲击试验，根据 ASTM 法 D648 进行热变形温度(荷重 1.82Mpa)的测定。另外，通过目视观测在 140℃下将上述拉伸试验片热处理 1 小时的情况下，试验片是否还进行变形。这些结果一并示于表 14 中。

30

表14

	实施例							
	16-1	16-2	16-3	16-4	16-5	16-6	16-7	16-8
聚乳酸	重量份	80	80	80	80	80	80	80
聚缩醛	重量份	20	20	20	20	25	50	25
补强材料	种类	I-1	I-1	I-2	I-3	I-4	I-5	I-1
	重量份	17.6	17.6	17.6	17.6	17.6	25	17.6
玻璃化转变温度	°C	39	39	39	39	34	-	-
降温结晶温度	°C	125	125	125	125	127	133	138
甲醛量	ppm	150	200	200	200	200	50	100
模具温度	°C	90	40	90	90	90	40	40
成形时的变形	目视	不变形	不变形	不变形	不变形	不变形	不变形	不变形
拉伸强度	MPa	93	95	56	68	65	92	90
冲击强度(缺口)	J/m	67	68	25	32	31	65	65
热变形温度	°C	156	63	83	86	70	159	160
热处理时的变形	目视	不变形	不变形	不变形	不变形	不变形	不变形	不变形

1-1: 玻璃纤维(日东纺绩社制3I948) 硅灰石

1-2: 硅灰石(Partek社制ウィックロール)

1-3: 硼酸铝晶须(四国化成社制アルボレックス)

1-4: 钛酸钾晶须(大塚化学社制テイスモ)

1-5: 云母(山口云母工业所社制, 21PU)

比较实施例									
16-1	16-2	16-3	16-4	16-5	16-6	16-7	16-8	16-9	
100	100	100	100	100	100	100	100	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	100	100
—	—	I-1	I-1	I-2	I-3	I-4	I-5	I-1	I-1
—	—	17.6	17.6	17.6	17.6	17.6	25	17.6	17.6
62	62	62	62	62	62	62	62	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	140
—	—	—	—	—	—	—	—	—	140
90	40	90	40	90	90	90	90	40	40
大弯曲	不变形	推出销部的变形	不变形	推出销部的变形	推出销部的变形	推出销部的变形	推出销部的变形	不变形	不变形
—*	65	90	88	55	67	64	64	75	75
—*	30	65	60	27	33	30	30	45	45
—*	54	73	56	65	65	64	56	155	155
—	弯曲	有翘曲变形	翘曲变形大	有翘曲变形	有翘曲变形	有翘曲变形	有翘曲变形	不变形	不变形

*由于试验片的变形大未能测定

如由表 14 的结果所表明的那样，含有聚乳酸树脂、聚缩醛树脂和补强材料的树脂组合物，显示优良的耐热性、机械特性。

例 17 (实施例、比较实施例)

5 将 D 体含量是 2%、PMMA 换算的重均分子量是 17 万的聚 L 乳酸树脂、190℃下测定的熔体流动指数值是 27g/10 分钟、熔点是 170℃的聚缩醛共聚物(东レ株式会社制アミラス S731)，和表 15 所示的各种稳定剂，按表 15 所示比例进行混合，用 30mm 直径的双螺杆挤出机，
10 温度 210℃、转数 150rpm 的条件下进行熔融混炼，由此得到树脂组合物。

而且，表 15 中的稳定剂的符号，是示于下面的内容。

J-1: 三甘醇-双[3-(3-叔-丁基-5-甲基-4-羟苯基)丙酸酯](チバガイギ社制イルガノックス 245)

15 J-2: 四(2, 4-二-叔-丁苯基)4, 4'-联苯撑亚膦酸酯(サンド社制サンドスタブ P-EPQ)

J-3: 季戊四醇-四(3-月桂基硫代丙酸酯)(旭电化社制 A0-412S)

J-4: 蜜胺(东京化成工业社制)

J-5: 苯并胍胺(东京化成工业社制)

20 使用 DSC (精工电子社制)，以 20℃/分的升降温速度，对于得到的树脂组合物，测定其玻璃化转变温度(T_g)和组合物中的聚缩醛树脂的降温时的结晶温度(T_c)。而且，所用的聚缩醛单独的降温时的结晶温度是 140℃。另外，与例 9 同样地操作，测定含聚乳酸树脂和聚缩醛树脂的树脂组合物中的甲醛量。

25 另外，对于得到的树脂组合物，在机筒温度 210℃、模具温度 60℃的条件下进行注射成型，由此得到拉伸试验片。通过目视观察该成型时的拉伸试验片的变形。

进而，使用上面得到的拉伸试验片，根据 ASTM 法 D638 进行拉伸试验。另外，在 120℃的热风炉中将上述拉伸试验片热处理 200 小时后的试验片进行拉伸试验，求出强度保持率。这些结果一并示于表 15 中。

30

表15

	实施例					比较实施例				
	17-1	17-2	17-3	17-4	17-5	17-1	17-2	17-3	17-4	17-4
聚乳酸	80	80	80	80	80	100	100	100	100	100
聚缩醛	20	20	20	20	20	—	—	—	—	—
稳定剂1	J-1	J-2	J-3	J-1	J-2	—	J-1	J-2	J-3	J-3
重量份	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	—	0.3	0.3	0.3	0.3
种类	—	—	—	J-4	J-5	—	—	—	—	—
重量份	—	—	—	0.1	0.1	—	—	—	—	—
玻璃化转变温度	39	39	39	39	39	62	62	62	62	62
降温结晶温度	125	125	125	125	125	—	—	—	—	—
甲醛量	50	50	50	10	20	—	—	—	—	—
试验片的变形	不变形	不变形	不变形	不变形	不变形	变形大*	变形大*	变形大*	变形大*	变形大*
拉伸强度	64	63	65	63	62	68	65	64	65	65
拉伸弹性模数	2610	2620	2590	2580	2650	2380	2450	2430	2430	2430
拉伸强度保持率	51	48	35	60	55	10	23	19	16	16

*厚度方向翘曲大

J-1: 三甘醇-双[3-(3-叔-丁基-5-甲基-4-羟苯基)丙酸酯]

J-2: 四(2, 4-二-叔-丁苯基)4, 4'-联苯撑亚磷酸酯

J-3: 季戊四醇-四(3-月桂基硫代丙酸酯)

J-4: 蜜胺

J-5: 苯并胍胺

由表 15 的结果可见，含有聚乳酸树脂、聚缩醛树脂和稳定剂的树脂组合物，与单独的聚乳酸树脂、聚乳酸中只添加稳定剂的组合物相比，显示优良的长期耐热性，另外，还显示出优良的成型性、机械特性。

5

例 18 (实施例、比较实施例)

将 D 体含量是 2%、PMMA 换算的重均分子量是 17 万的聚 L 乳酸树脂、190℃下测定的熔体流动指数值是 9g/10 分钟、熔点是 170℃的聚缩醛共聚物(东レ株式会社制アミラス S761)，和表 16 所示的各种稳定剂，按表 16 所示比例进行混合，用 30mm 直径的双螺杆挤出机，温
10 度 200℃、转数 150rpm 的条件下进行熔融混炼，由此得到树脂组合物。

而且，表 16 中的稳定剂的符号，是示于下面的内容。

J-6: 2-(2'-羟基-3', 5'-二-叔-丁苯基)苯并三唑(チバガイ
ギ社制チヌピン 320)

15 J-7: 双(2, 2, 6, 6-四甲基-4-吡啶基)-癸二酸酯(チバガイ
ギ社制チヌピン 770)

使用 DSC (精工电子社制)，以 20℃/分的升降温速度，对于得到的树脂组合物的组合物中的聚缩醛树脂的降温时的结晶温度(Tc)。而且，所用的聚缩醛单独的降温时的结晶温度是 139℃。另外，与例 9
20 同样地操作，测定含聚乳酸树脂和聚缩醛树脂的树脂组合物中的甲醛量。

另外，对于得到的树脂组合物，在机筒温度 200℃、模具温度 80℃的条件下进行注射成型。由此得到拉伸试验片。进而，使用上面得到的拉伸试验片，根据 ASTM 法 D638 进行拉伸试验。另外，将上述拉
25 伸试验片用氙灯耐候试验机、83℃的耐晒条件下施以 1000 小时耐候性试验。测定其后的试验片的拉伸伸度，求出伸度保持率。另外使用光学显微镜观察并分 3 个阶段评价试验片的表面状态(有无裂纹或色调变化)(数字越大表面性质越好，3: 几乎没有裂纹，色调变化也少，
2: 可见到裂纹，变黄，1: 有许多裂纹，变黄显著)。这些结果一并
30 示于表 16 中。

表16

	实施例			比较实施例		
	18-6	18-7	18-8	18-6	18-7	18-8
聚乳酸	重量份 20	20	-	-	-	-
聚缩醛	重量份 80	80	100	100	100	100
稳定剂	种类 重量份 J-6 0.3 137	J-7 0.3 137	- - 139	- - 139	J-6 0.3 137	J-7 0.3 137
降温结晶温度	°C	137	137	139	137	137
甲醛量	ppm	100	100	-	-	-
试验片的变形		无变形	无变形	无变形	无变形	无变形
拉伸强度	MPa	60	59	62	62	62
拉伸弹性模数	MPa	2250	2210	1920	1990	1980
拉伸伸长	MPa	45	38	49	45	42
拉伸强度保持率	%	70	65	10	47	45
表面状态		3	3	1	2	2

J-6: 2-(2'-羟基-3', 5'-二叔丁基-5'-甲基-苯基)-苯并三唑

J-7: 双(2, 6, 6-四甲基-4-吡啶基)-癸二酸酯

由表 16 的结果可知，本发明的树脂组合物，与以往的聚缩醛相比具有优良的耐候性和优良的机械特性。

例 19（实施例、比较实施例）

5 将 D 体含量是 2%、通过作为溶剂使用六氟异丙醇的凝胶渗透色谱法测定的 PMMA 换算的重均分子量是 17 万的聚 L 乳酸树脂、按照 ASTM D1238 法在 190℃ 下测定的熔体流动指数值是 27g/10 分钟、熔点是 170℃ 的聚缩醛共聚物（东レ株式会社制 アミラス S731）和表 17 中所示的各种脱模剂，按表 17 所示比例进行混合，采用 30mm 直径的双
10 螺杆挤出机，机筒温度 210℃、转数 150rpm 的条件下进行熔融混炼，由此得到树脂组合物。

而且，表 17 中的脱模剂的符号，是示于下面的内容。

K-1: 褐煤酸酯（クラリアント社制“リコワックス”E）

K-2: 褐煤酸部分皂化酯（クラリアント社制“リコワックス”OP）

15 K-3: 氧化型聚乙烯蜡（三井化学制“ハイワックス”320P）

K-4: 芥酸酰胺（日本油脂社制“アルフロ-”P10）

K-5: 亚乙基双硬脂酰胺（日本油脂社制“アルフロ-”H-50T）

使用 DSC（精工电子社制），以 20℃/分的升降温速度，测定得到的树脂组合物的玻璃化转变温度（T_g）和组合物中的聚缩醛树脂的降
20 温时的结晶温度（T_c）。而且，所用的聚缩醛单独的降温时的结晶温度是 140℃。另外，与例 9 同样地操作，测定含聚乳酸树脂和聚缩醛树脂的树脂组合物中的甲醛量。

另外，对于得到的树脂组合物，在机筒温度 210℃、模具温度 60℃的条件下进行注射成型，由此得到 ASTM1 号的拉伸试验片。此时，
25 求出是否成型品或熔渣不残留在模具上地可连续成型几次，并评价成型性。

进而，使用上面得到的拉伸试验片，根据 ASTM 法 D638 进行拉伸试验。另外，使用上面得到的拉伸试验片，根据 JIS K5401 测定铅笔硬度。通过目视观察在 140℃ 的热风炉中将上述拉伸试验片热处理 1
30 小时后的试验片的变形。这些结果一并示于表 17 中。

表17

	实施例							
	19-1	19-2	19-3	19-4	19-5	19-6	19-7	19-8
聚乳酸	重量份 80	80	80	80	80	80	80	55
聚缩醛	重量份 20	20	20	20	20	20	20	45
脱模剂	种类 K-1	K-2	K-3	K-4	K-5	K-2	K-2	K-2
	重量份 0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.02	2	0.2
玻璃化转变温度	°C 39	39	39	39	39	39	38	不清楚
降温结晶温度	°C 125	125	125	125	125	125	127	133
甲醛量	ppm 50	50	100	50	50	50	150	50
连续成形次数	>100	>100	88	70	>100	45	70	85
拉伸弹性模数	MPa 2610	2620	2630	2620	2650	2580	2480	2450
表面硬度	H	H	H	H	H	B	H	H
热处理后的变形	不变形	不变形	不变形	不变形	不变形	不变形	不变形	不变形

- K-1: 褐煤酸酯(クラリアント社制"リコワツクス"E)
 K-2: 褐煤酸部分皂化酯(クラリアント社制"リコワツクス"OP)
 K-3: 氧化型聚乙烯蜡(三井化学制"ハイワックス"320P)
 K-4: 芥酸酰胺(日本油脂社制"アルフロ-"PI0)
 K-5: 亚甲基双硬脂酰胺(日本油脂社制"アルフロ-"H-50T)

比较实施例					
19-1	19-2	19-3	19-4	19-5	19-6
100	100	100	100	100	100
—	—	—	—	—	—
—	K-1	K-2	K-3	K-4	K-5
—	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
62	62	62	62	62	62
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
1	4	4	3	3	3
2380	2410	2400	2430	2400	2410
2B	2B	2B	2B	2B	2B
变形大*	变形大*	变形大*	变形大*	变形大*	变形大*

*在试验片的宽度方向翘曲

由表 17 的结果可见，含有聚乳酸树脂、聚缩醛树脂和脱模剂的树脂组合物，与单独的聚乳酸树脂、聚乳酸树脂中只添加脱模剂的组合物相比，显示优良的成型性，另外，还显示出优良的硬度、机械特性、耐热性。

5

例 20 (实施例、比较实施例)

将 D 体含量是 1.2%、通过作为溶剂使用六氟异丙醇的凝胶渗透色谱法测定的 PMMA 换算的重均分子量是 16 万的聚 L 乳酸树脂、按照 ASTM D1238 法在 190℃ 下测定的熔体流动指数值是 27g/10 分钟、熔点是 170℃ 的聚缩醛共聚物 (东レ株式会社制 アミラス S731) 和表 18 中所示的各种羧基反应性封端剂、反应催化剂，分别按表 18 所示比例进行混合，采用 30mm 直径的双螺杆挤出机，机筒温度 210℃、转数 150rpm 的条件下进行熔融混炼，由此得到树脂组合物。

而且，表 18 中的羧基反应性封端剂的符号，是示于下面的内容。

15 L-1: 缩水甘油基醚化合物 (ジャパンエポキシレジン社制 エピコート 819)

L-2: 支链烷烃酸缩水甘油酯 (ジャパンエポキシレジン社制 カジユラ E)

20 L-3: 双 (2, 6-二异丙苯基) 碳化二亚胺 (ラシッヒ社制 スタビライザ-7000)

L-4: 2, 2'-m-苯撑双 (2-噁唑啉) (武田药品社制)

M-1: 硬脂酸钠 (片山化学社制)

M-2: 三苯基磷 (片山化学社制)

25 使用 DSC (精工电子社制)，以 20℃/分的升降温速度，对于得到的树脂组合物，测定玻璃化转变温度 (T_g) 和组合物中的聚缩醛树脂的降温时的结晶温度 (T_c)。结果一并示于表 18 中。另外，使用的聚缩醛树脂单独的 (T_c) 是 140℃。

30 另外，对于得到的树脂组合物，在机筒温度 210℃、模具温度 60℃ 的条件下进行注射成型，此时，通过目视观察成型时的试验片的变形。另外，使用得到的试验片，根据 ASTM 法 D638 进行拉伸试验，测定拉伸强度。进一步，将试验片在温度 60℃，湿度 95% 的条件下进行 200 小时的湿热处理后，通过目视观察试验片的变形，同时测定拉伸强度，导出拉伸强度保持率。这些结果一并示于表 18 中。

表18

	实施例						
	20-1	20-2	20-3	20-4	20-5	20-6	20-7
聚乳酸	重量份 80	80	80	80	80	80	20
聚缩醛	重量份 20	20	20	20	20	20	80
封端剂	种类 重量份 L-1 0.8	L-2 0.5	L-3 0.5	L-4 0.5	L-1 0.8	L-1 0.8	L-2 0.5
反应催化剂	种类 重量份 — —	— —	— —	— —	B-1 0.05	B-2 0.05	— —
玻璃化转变温度	°C 39	39	39	39	39	39	—
降温结晶温度	°C 125	125	125	125	125	125	139
成形时的变形	不变形	不变形	不变形	不变形	不变形	不变形	不变形
拉伸弹性模数	MPa 2670	2650	2630	2650	2690	2630	2270
湿热处理后的变形	不变形	不变形	不变形	不变形	不变形	不变形	不变形
拉伸强度保持率	% 55	62	60	58	64	61	89

L-1: 缩水甘油基醚化合物 (ジヤパンエポキシレジン社制エピコート 819)

L-2: 支链烷烃酸缩水甘油酯 (ジヤパンエポキシレジン社制カジュラ E)

L-3: 双 (2, 6-二异丙苯基) 碳化二亚胺 (ラシツヒ社制スタビライザ-7000)

L-4: 2, 2'-m-苯撑双 (2-噁唑啉) (武田药品社制)

M-1: 硬脂酸钠 (片山化学社制)

M-2: 三苯基膦 (片山化学社制)

比较实施例						
20-1	20-2	20-3	20-4	20-5	20-6	
100	100	100	100	100	—	—
—	—	—	—	—	100	100
—	L-1	L-2	L-3	L-4	—	—
—	0.8	0.5	0.5	0.5	—	—
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
62	62	62	62	62	—	—
—	—	—	—	—	—	—
变形大*	变形大*	变形大*	变形大*	变形大*	140	不变形
2400	2370	2380	2380	2360	1950	1950
有变形**	有变形**	有变形**	有变形**	有变形**	有变形**	不变形
15	35	41	41	36	91	91

*: 试验片厚度方向翘曲大
 **: 试验片的宽度方向翘曲

如由表 18 的结果表明的那样, 本发明的将聚乳酸树脂、聚缩醛树脂、和羧基反应性封端剂熔融混炼而成的树脂组合物, 与比较例所示的、只在聚乳酸树脂中熔融混炼羧基反应性封端剂的组合物或只熔融混炼聚乳酸树脂和聚缩醛树脂的组合物相比, 显示出高的水解特性, 5 另外, 成型时或湿热处理时的变形也少, 具有优良的成型性、机械特性、耐热性、耐水解性。

例 21 (实施例、比较实施例)

将 D 体含量是 2%、通过作为溶剂使用六氟异丙醇的凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定的 PMMA 换算的重均分子量是表 19 所示值的聚 L 乳酸树脂、L 体的含量是 1.5%、PMMA 换算的重均分子量是表 19 所示值的聚 D 10 乳酸树脂、按照 ASTM D1238 法在 190℃ 下测定的熔体流动指数值是 27g/10 分钟、熔点是 170℃ 的聚缩醛共聚物 (东レ株式会社制アミラス S731)、作为结晶成核剂的滑石 (富士滑石社制 LMS300) 按表 19 所示比例进行混合, 采用 20mm 直径的单螺杆挤出机, 温度 220℃、转 15 数 50rpm 的条件下进行熔融混炼, 由此得到树脂组合物。

使用 DSC (パ-キンエルマ-社制), 以 20℃/分的升降温速度, 测定得到的树脂组合物的玻璃化转变温度、熔融温度、降温时的聚缩醛树脂的结晶温度、降温时的结晶开始温度。另外, 使用的聚缩醛树脂单独的降温时的结晶温度 (Tc) 是 140℃。在本实施例中, 玻璃化转变 20 温度和降温时的聚缩醛树脂的结晶温度的下降意味进行着相溶, 而降温时的结晶开始温度的上升意味着结晶速度的提高。

另外, 将得到的树脂组合物, 在温度 230℃ 下进行加压, 由此制成厚度 2mm 的片材。从得到的片材上切取宽 1cm, 长度 10cm 的长方形片, 将该片于 160℃ 的热风炉中热处理 30 分钟, 通过目视观测片的变 25 形的状态。这些结果一并示于表 19 中。

表19

	实施例					比较实施例				
	21-1	21-2	21-3	21-4	21-5	21-6	21-1	21-2	21-3	21-4
聚L-乳酸	20万	13万	5万	20万	20万	20万	13万	13万	13万	21-4
分子量	40	40	40	39	60	15	100	50	98	
重量份	5万	13万	20万	5万	5万	5万	—	13万	—	
聚D-乳酸	40	40	40	39	20	15	—	50	—	
分子量	20	20	20	20	20	70	—	—	—	
重量份	—	—	—	2	—	—	—	—	—	100
聚缩醛	45	46	45	48	45	不清楚	62	62	2	
结晶成核剂	161, 234	162, 225	162, 233	164, 231	162, 220*	169, 225	171	168, 225*	63	不清楚
玻璃化转变	162	155	164	170	155	154	检测不出	检测不出	171	
熔融温度	127	125	127	133	125	139	检测不出	检测不出	110	170
降温结晶开始温度	不变形	不变形	不变形	不变形	不变形	不变形	变形大	变形大	95	145
降温结晶温度	不变形	不变形	不变形	不变形	不变形	不变形	变形大	变形大	变形大	140
热处理后的变形										有变形

*: 作为熔融峰是小的

使用实施例中记载的本发明的组合物,玻璃化转变温度的下降和聚缩醛的降温结晶温度的下降,表明聚乳酸树脂与聚缩醛树脂是相溶性的。另外,与比较例相比结晶开始温度变高了,这表明结晶特性优良。另外,热处理时不变形,这表明耐热性优良。

5 还有,在表19中,使用聚L乳酸树脂和聚D乳酸树脂两者,并形成立体络合物时,熔融温度变高所以显示出等于或大于220℃的熔融温度。熔融温度在两个记载的当中,实施例21-1~21-4、21-6低温侧示出聚缩醛树脂的熔融温度,高温侧示出聚乳酸的熔融温度,可以认为由于聚乳酸形成了立体络合物,且含有聚缩醛树脂,所以大大地改善了结晶速度和耐热性。另外,对于实施例21-5,高的一方的熔点是聚
10 乳酸树脂的熔融温度虽然熔融峰小立体络合物的形成量少,但是由于含有聚缩醛树脂,所以仍然显示优良的特性。

从这些结果可知,本发明的树脂组合物,具有优良的结晶特性和耐热性。

15

例22(实施例、比较实施例)

将D体含量是1.2%、通过作为溶剂使用六氟异丙醇的凝胶渗透色谱法测定的PMMA换算的重均分子量是16万的聚L乳酸树脂、按照ASTM法D1238在190℃下测定的熔体流动指数值是27g/10分钟、熔点是170
20 ℃的聚缩醛共聚物(东レ株式会社制アミラスS731)和下面所示的各种结晶性热塑性树脂,分别按表20所示比例进行混合,采用30mm直径的双螺杆挤出机,机筒温度220℃、转数150rpm的条件下进行熔融混炼,由此得到树脂组合物。

而且,表20中的热塑性树脂的符号,是下面所示的内容。

25 A-1: 聚丙烯(住友化学制“ノーブレン”Y101)

A-2: 高密度聚乙烯(三井化学制“ハイゼックス”2200J)

A-3: 脂肪族聚酮(シエル社制“カリロン”P1000)。

对于得到的树脂组合物,使用差示扫描量热计(DSC:精工电子社制),以20℃/分的升降温速度,测定来自聚乳酸树脂的玻璃化转变温度(Tg)和来自聚缩醛树脂的降温时的结晶温度(Tc)。结果一并示于表20中。
30

另外,对于得到的树脂组合物,在机筒温度210℃、模具温度60

℃的条件下进行注射成型，此时，通过目视观察成型时的试验片的变形及表面外观。另外，使用得到的试验片，根据 ASTM 法 D790 进行弯曲试验。进一步，通过目视观察将得到的试验片在 140℃的热风炉中处理 1 小时后的变形。这些结果一并示于表 20 中。而且，试验片的变形按 4 个阶段进行评价（不变形的定为○，有若干变形但通过目视几乎看不见的定为○，通过目视可见的定为△，变形大形变化的定为×），表面外观按如下的 3 个阶段进行评价。

- ：无透明感，有光泽，质感优良。
- ：没有透明感，但有珍珠光泽。
- 10 △：在试验片的表面上有少许透明感。
- ×：试验片透明或有透明感，质感差。

表20

	实施例					比较实施例					
	22-1	22-2	22-3	22-4	22-5	22-1	22-2	22-3	22-4	22-5	22-6
聚乳酸树脂	80	80	80	80	20	100	100	100	100	—	—
聚缩醛树脂	20	20	20	20	80	—	—	—	—	100	100
热塑性树脂	A-1	A-2	A-3	A-1	A-1	—	A-1	A-2	A-3	—	A-1
重量份	10	10	10	60	10	—	10	10	10	—	10
重量份	39	39	41	41	—	62	62	62	63	—	—
玻璃化转变温度	127	127	127	129	137	—	—	—	—	140	140
降结晶温度	③	③	③	○	③	x	x	x	x	⊙	○
成形时的变形	③	③	③	○	③	x	x	△	x	○	○
表面外观	3850	3780	3800	2970	3250	3750	3560	3400	3550	2480	2390
弯曲弹性模数	③	③	③	○	③	x	x	x	x	⊙	○
热处理后的变形											

A-1: 聚丙烯(住友化学制“ノーブレン”Y101)

A-2: 高密度聚乙烯(三井化学制“ハイゼックス”2200J)

A-3: 脂肪族聚酯(シエル社制“カリロン”P1000)

如由表 20 表明的那样，含有聚乳酸树脂、聚缩醛树脂、其他的热塑性树脂三者的本发明的树脂组合物，显示优良的成型性、机械特性、耐热性、表面外观。

5 例 23 (实施例、比较实施例)

将 D 体含量是 1.2%、通过作为溶剂使用六氟异丙醇的凝胶渗透色谱法测定的 PMMA 换算的重均分子量是 16 万的聚 L 乳酸树脂、按照 ASTM 法 D1238 在 190℃ 下测定的熔体流动指数值是 9g/10 分钟、熔点是 170℃ 的聚缩醛共聚物 (东レ株式会社制アミラス S761)、玻璃纤维 (日东纺制 3J948)、和下面所示的各种热塑性树脂，分别按表 21 所示比例进行混合，采用 30mm 直径的双螺杆挤出机，机筒温度 220℃、转数 100rpm 的条件下进行熔融混炼，由此得到树脂组合物。

而且，表 21 中的热塑性树脂的符号，是下面所示的内容。

A-4: 聚苯乙烯树脂 (旭化成制“スタイロン” 679)

15 A-5: AS 树脂 (旭化成制“スタイラック” 769)

A-6: 聚碳酸酯树脂 (三菱エンジニアリングプラスチック制“エ-ピロン” H4000)

对于得到的树脂组合物，使用差示扫描量热计 (DSC: 精工电子社制)，以 20℃/分的升降温速度，测定来自聚乳酸树脂的玻璃化转变温度 (T_g) 和来自聚缩醛树脂的降温时的结晶温度 (T_c)。结果一并示于表 21 中。而且，有来自其他热塑性树脂的玻璃化转变温度的场合，也记载该玻璃化转变温度。

另外，对于得到的树脂组合物，在机筒温度 210℃、模具温度 40℃ 的条件下进行注射成型得到试验片。此时，通过目视观察试验片的变形及表面外观。另外，使用得到的试验片，根据 ASTM 法 D790 进行弯曲试验。进一步，观察将试验片在 70℃ 下进行 12 小时结晶化处理后的变形。而且，试验片的变形按 4 个阶段进行评价 (不变形的定为 ○，有若干变形但通过目视几乎看不见的定为 ◯，通过目视变形可确认的定为 Δ，变形大形状变化的定为 ×)，表面外观按如下的 4 个阶段进行评价。

30 4: 无透明感，表面粗糙少。

3: 没有透明感，但表面粗糙多。

2: 表面粗糙少，但有透明感。

1: 有透明感，表面粗糙多。

表21

	实施例				
	23-1	23-2	23-3	23-4	23-5
聚乳酸树脂	重量份 80	80	80	80	20
聚缩醛树脂	重量份 20	20	20	20	80
热塑性树脂	种类 A-4	A-5	A-6	A-4	A-6
玻璃纤维	重量份 21	21	21	28	40
玻璃化转变温度	°C 39,100*	41,108*	42,142*	39,100*	142*
降温结晶温度	°C 124	125	124	125	138
成形时的变形	◎	◎	◎	○	◎
表面外观	4	4	4	3	4
弯曲弹性模数	MPa 7080	7100	7030	7020	7030
结晶化处理后的变形	◎	◎	◎	○	◎

A-4: 聚苯乙烯树脂 (旭化成制 “スタイロン” 679)

A-5: AS 树脂 (旭化成制 “スタイラック” 769)

A-6: 聚碳酸酯树脂 (三菱エンジニアリングプラスチック制 “ユーピロン” H4000)

*来源于热塑性树脂的Tg

比较实施例						
23-1	23-2	23-3	23-4	23-5	23-6	
100	100	100	100	—	—	—
—	—	—	—	100	100	—
—	A-4	A-5	A-6	—	A-6	A-6
—	20	20	20	—	—	20
18	21	21	21	32	40	40
62	61, 101*	62, 110*	62, 143*	—	143*	—
—	—	—	—	140	—	—
X	X	Δ	Δ	⊙	○	○
2	1	1	1	3	3	3
6950	6910	6900	6870	7600	7520	7520
X	X	X	X	Δ	Δ	Δ

如由表 21 表明的那样, 含有聚乳酸树脂、聚缩醛树脂、其他的热塑性树脂三者的本发明的树脂组合物, 显示优良的成型性、机械特性、耐热性、表面外观、尺寸稳定性。

5 工业实用性

本发明的树脂组合物, 是具有独特的特性的相容性的组合物, 采用注射成型、挤出成型等方法, 可以加工成各种成型制品进行利用。作为成型制品, 可作成注射成型制品、挤出成型制品、吹塑成型制品、薄膜、纤维、片材等进行利用, 作为薄膜和片材, 可作成未拉伸、单向拉伸、双向拉伸等各种薄膜和片材, 作为纤维, 可作成未牵伸丝、牵伸丝、超牵伸丝等各种纤维, 也可以作成织物、编织物、非织造织物(纺粘型非织造织物、熔粘吹络布、短纤维成网布)、绳索、网进行利用。作为进行注射成型时的模具温度, 从结晶化的观点考虑, 优选等于或大于 30℃, 更优选等于或大于 60℃, 更进一步优选等于或大于 80℃, 从试验片变形的观点考虑, 优选等于和低于 140℃, 较优选等于和低于 120℃, 更优选等于和低于 110℃。另外, 这些制品可以用作电气·电子部件、建筑材料、汽车部件、机械部件、日用品等。

具体地, 可以举出, 以继电器盒、线圈绕线管、光传感器底盘、发动机箱、笔记本电脑壳和内部部件、CRT 显示器壳和内部部件、打印机壳和内部部件、手提电话、モバイル个人计算机、手动传输型(ハンドヘルド)モバイル等携带终端壳和内部部件、记录介质(CD、DVD、PD、FDD 等)驱动器壳和内部部件、复印机的壳和内部部件、传真机的壳和内部部件、抛物面天线等为代表的电气·电子部件。另外, 还可以举出, 以 VTR 部件、电视部件、熨斗、头发干燥机、炊具、高频电子食品加热器部件、音响部件、录像机、音频激光唱盘(注册商标)·小型激光唱盘等音响机器部件、照明部件、冰箱部件、空调机部件、打字机部件、文字(信息)处理机部件等为代表的家激·事务电气制品部件。另外作为电子乐器、家庭游戏机、携带型游戏机等壳和内部部件、各种齿轮、各种容器、传感器、LEP 灯、插接件、插座、电阻器、继电器箱、开关、线圈绕线管、电容器、可变电容器、光传感器、振荡器、各种端子板、变量器、塞子、挠性布线板、调频器、扬声器、麦克风、耳机、小型马达、磁头衬底、功率组件、半导体、液晶、FDD

客车（キヤリッジ）、FDD 机架（キヤ-シ）、电动机打火管座、变压器部件、线圈支架等的电气·电子部件、框架滑轮、遮阳伞部件、配管接头、幕衬、百叶窗部件、大气测量计部件、自来水表部件、热水锅炉部件、屋顶板、隔热壁、调节器、プラ束、天棚吊具、阶梯、门、

5 地板等建筑材料、钓鱼线、鱼网、海藻养殖网、钩饵袋等水产相关的部件、植被网、植被草席、防草袋、防草网、保养板、法面保护片、飞灰压板、卸料板、保水片、污泥·水脱水袋、混凝土型框等土木工程相关材料、通风机、空气泵、恒温器罩、发动机支架、点火装置筒管、点火装置壳、离合器筒管、传感器壳、停机速度调节伐、真空开关伐门、ECU 壳、真空泵罩、制动器开关、旋转传感器、加速度传感器、

10 分电器盖、线圈底座、ABC 用传动装置壳、散热器箱的顶盖和底板、冷却风扇、风扇罩、发动机罩、汽缸头罩、油箱盖、油箱底座、滤油器、燃料箱盖、燃料粗滤器、配电器盖、烟雾滤毒罐壳、空气滤清器壳、同步皮带罩、制动助力器部件、各种容器、各种管道、各种桶、各种

15 软管、各种接线柱、各种伐门、各种管等汽车用下挡泥板部件、扭矩控制杆、安全带部件、电阻器叶片托板、洗衣机杠杆、汽车窗玻璃调节器手柄、汽车窗玻璃调节器手柄旋钮、辅助照明拉杆、遮光板托架、各种马达罩等汽车用内装饰部件、车顶横栏、缓冲器、装饰物、缓冲垫、门反光镜锁紧片、阻流板、机壳百叶窗、车轮罩、车轮盖、格栅

20 拖板箱框架、灯光反射器、灯聚光器、门把手等汽车用外装饰部件、金属丝电线束接线柱、SMJ 接线柱、PCB 接线柱、门索环接线柱等各种汽车用车接器、齿轮、螺栓、弹簧、轴承、控制杆、钥匙杆、凸轮、爪轮、导辊、给水部件、玩具部件、风扇、碎毛屑、管子、洗涤用夹具、马达部件、显微镜、双眼镜、照相机、钟表等机器部件、多层复

25 合膜、风道用膜、防鸟板、植被保护用非纺织布、育苗槽、植被固砂钩、种纽带、发芽板、室内张贴片、农艺系紧用具、缓释性肥料、防根片、园艺用网、防虫网、幼苗木网、印刷层压板、肥料袋、度料袋、土壤、兽害防止网、感应纽、防风网等农业器材、纸尿布、生理用品包装材料、棉棒、手巾把、坐便反窝边等卫生用品、医疗用非织造布

30 （缝合部补强材料、防伤口粘连膜、人造器官修补材料）创伤包扎材料、伤口包扎带、膏药底布、手术用缝合线、骨折补强材料、医疗用膜等医疗用品、研光机、文具衣料、食品等包装用膜、托架、天线罩、

- 刀子、叉子、调羹、管道、塑料罐、小袋、厨柜、桶、筐等容器·歇食器具类、热填料容器类、高频电子食品加热器、化妆品容器、面膜、泡沫缓冲剂、纸层压板（纸ラミ）、香波瓶、馱料用瓶、杯子、糖酒包装、预缩折边、盖材料、有孔封筒、果品筐、隔绝带、筒装啤酒包装、蛋包装袋、HDD用包装、混合肥料袋、记录介质包装、购物袋、电气·电子部件等的包封膜等容器·包装、天然纤维复合物、马球衬衫、T恤衫、内衣、制服、运动衫、鞋、领带等各种衣料、屏障、粘贴衬底、地毯、台布、褥垫、壁纸、包袱皮等室内装饰用品、载带、印刷电路板（プリントラミ）、热敏孔板印刷用膜、脱模膜、多孔膜、集装袋、
- 5 信用卡、现金卡、ID卡、IC卡、纸、皮革、非织造布等热熔粘合剂、磁性体、硫化锌、电极材料等的粉体粘合剂、光学元件、导电性压花带、IC支架、高尔夫球座、垃圾袋、钱包、各种网、牙刷、书房用具、
- 10 隔水网、浴巾、毛巾、茶叶筒、排水沟过滤器、透明文件夹、涂覆剂、粘接剂、公文包、椅子、桌子、冷却器箱、耙子、锄头、播种机、水
- 15 龙头喷嘴、餐桌、桌子的表面、家具面板、厨房厨柜、笔帽、煤气引燃器等是有用的。

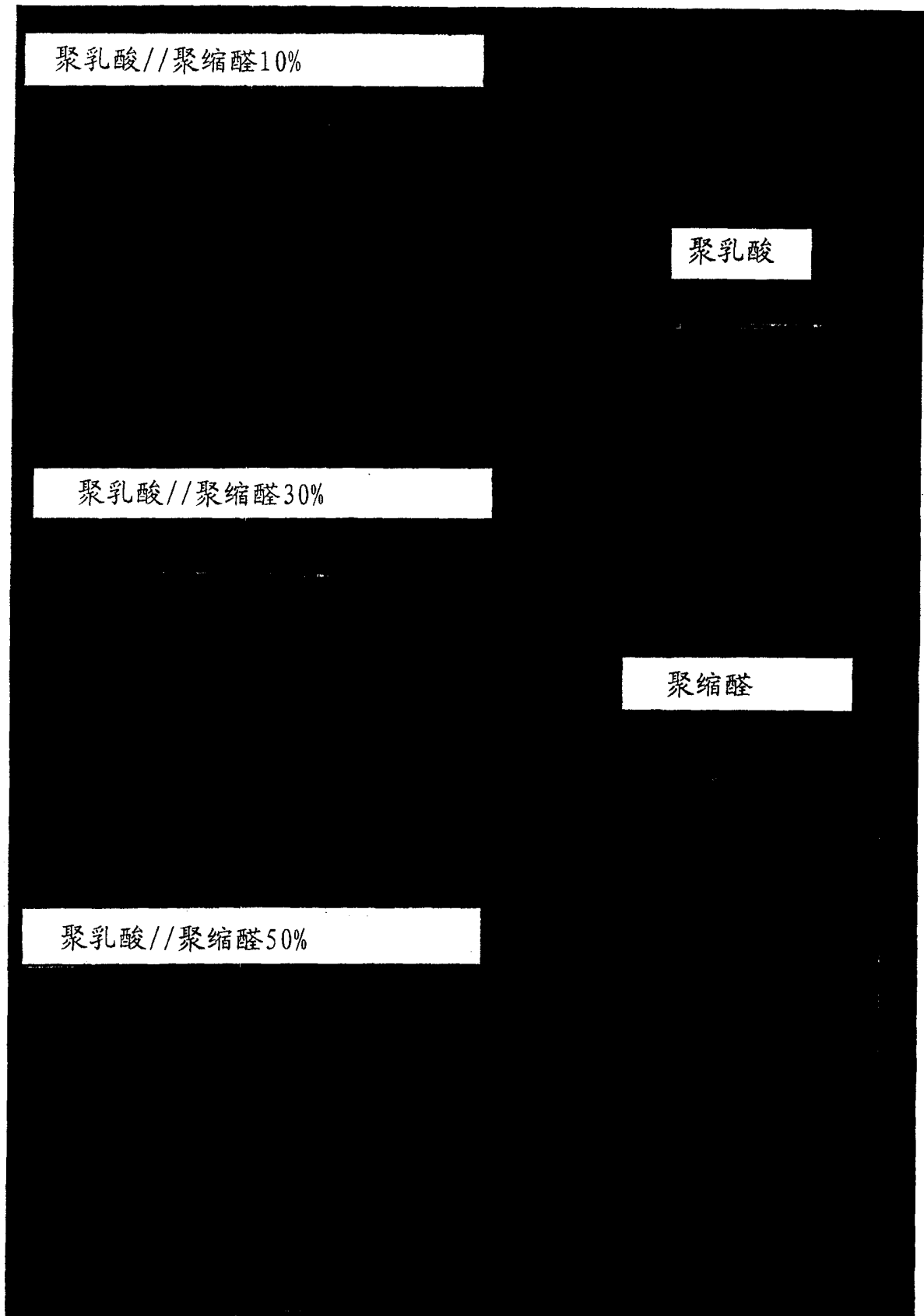


图 1

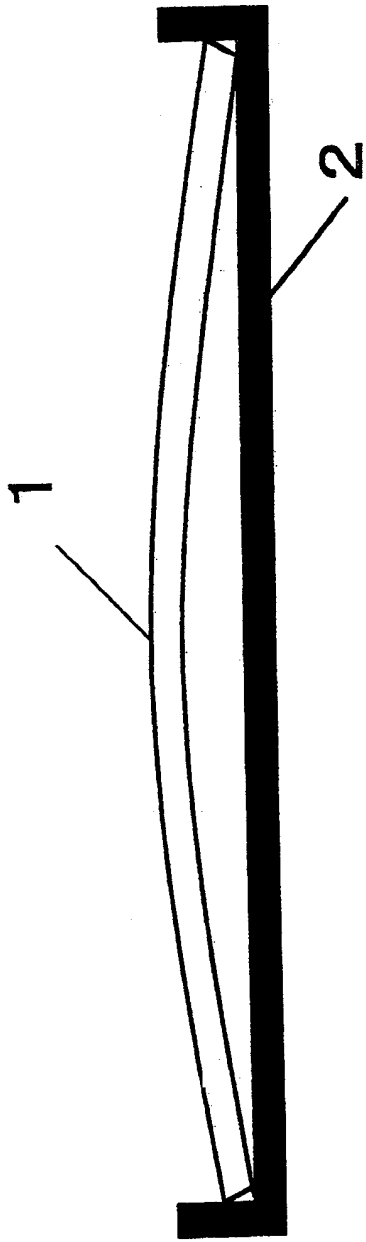


图 2