

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】平成18年7月27日(2006.7.27)

【公開番号】特開2005-2174(P2005-2174A)
 【公開日】平成17年1月6日(2005.1.6)
 【年通号数】公開・登録公報2005-001
 【出願番号】特願2003-165575(P2003-165575)
 【国際特許分類】

C 0 8 L 67/04 (2006.01)
C 0 8 K 5/00 (2006.01)
C 0 8 L 59/00 (2006.01)
C 0 8 L 67/00 (2006.01)
C 0 8 L 77/00 (2006.01)
C 0 8 L 101/00 (2006.01)

【F I】

C 0 8 L 67/04
 C 0 8 K 5/00
 C 0 8 L 59/00
 C 0 8 L 67/00
 C 0 8 L 77/00
 C 0 8 L 101/00

【手続補正書】

【提出日】平成18年6月8日(2006.6.8)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】樹脂組成物およびそれからなる成形品

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリ乳酸樹脂、天然由来の粉末状有機充填剤および結晶化促進剤を配合してなる樹脂組成物。

【請求項2】 前記結晶化促進剤が、結晶核剤または可塑剤である請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項3】 前記可塑剤がポリアルキレングリコール系可塑剤である請求項2記載の樹脂組成物。

【請求項4】 前記天然由来の粉末状有機充填剤が、紙粉および/または木粉であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

【請求項5】 前記天然由来の粉末状有機充填剤の配合量が、前記ポリ乳酸樹脂100重量部に対して、1～350重量部である請求項1～4のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

【請求項6】 前記結晶化促進剤の配合量が、前記ポリ乳酸樹脂と前記天然由来の粉末状有機充填剤の合計100重量部に対して、0.01～30重量部である請求項1～5のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

【請求項7】 相対結晶化度が93%以上である請求項1～6のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

【請求項8】 請求項1～7のいずれか1項に記載の樹脂組成物からなる成形品。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、ポリ乳酸樹脂および天然由来の有機充填剤を配合してなり、成形性、機械特性、耐熱性、耐久性などに優れた樹脂組成物およびそれからなる成形品に関するものである。

【0002】**【従来技術】**

ポリ乳酸樹脂は、高い融点を持ち、また溶融成形可能であることから、実用上優れた生分解性ポリマーとして期待されている。しかしながら、ポリ乳酸樹脂は、結晶化速度が遅いため、結晶化させて成形品として用いるには限界があった。例えば、ポリ乳酸樹脂を射出成形する場合には、長い成形サイクル時間や成形後の熱処理を必要とするだけでなく、成形時や熱処理時の変形が大きいなど、実用的には大きな問題があった。

【0003】

この問題を改良するための方法の一つとして、結晶核剤などの結晶化促進剤を添加する方法が従来から検討されているが、それによる改良効果はいまだに十分ではないという問題があった。また、ガラス繊維などの無機フィラーを使用する方法も検討されているが、大量に加える必要があるため、成形品の比重が増大したり、焼却もしくは廃棄したときに残留物が増加するなどの問題もあった。

【0004】

一方、地球環境保護の観点から、木粉、紙粉、竹粉、ケナフなどの天然由来の有機材料を樹脂の充填剤として使用する試みが数多くなされており、生分解性ポリマーであるポリ乳酸樹脂においても、特許文献1などに開示されているように、天然由来の有機充填剤として紙粉を配合する提案がなされている。

【0005】

しかしながら、特許文献1記載の発明は、紙粉を主体とした生分解性樹脂組成物から形成される成形材料についてのものであり、同文献には紙粉配合によりポリ乳酸樹脂の結晶化特性がどのように影響されるかについては一切言及されていない。さらに、本発明者らの検討によれば、同文献において具体的に示されたように単にポリ乳酸樹脂にバージンパルプを配合するのみでは、ポリ乳酸樹脂由来の降温時の結晶化温度は観察されず、結晶化速度が向上しないことが判明した。

【0006】

また、天然由来の有機充填剤を配合することにより、強度はある程度向上するものの、まだ実用的には不十分であり、さらに、耐衝撃性、耐久性、成形性についてもまだ不十分である。

【0007】**【特許文献1】**

特開平10-323810号公報(第2-4頁)

【0008】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、上述した従来技術における問題点の解決を課題として検討した結果達成されたものである。

【0009】

したがって、本発明は、優れた結晶化特性による成形性、機械特性、耐熱性、耐久性などに優れた樹脂組成物およびそれからなる成形品を提供することにある。

【0010】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、ポリ乳酸樹脂および天然由来の有機充填剤を配合してなる樹脂組成物が、上記の目的に合致した優れた特性を発揮することを見い出し、本発明に到達した。

【0011】

すなわち、本発明は、

(1) ポリ乳酸樹脂、天然由来の粉末状有機充填剤および結晶化促進剤を配合してなる樹脂組成物。

(2) 前記結晶化促進剤が、結晶核剤または可塑剤である上記(1)に記載の樹脂組成物。

(3) 前記可塑剤がポリアルキレングリコール系可塑剤である請求項2記載の樹脂組成物。

(4) 前記天然由来の粉末状有機充填剤が、紙粉および/または木粉であることを特徴とする上記(1)~(3)のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

(5) 前記天然由来の粉末状有機充填剤の配合量が、前記ポリ乳酸樹脂100重量部に対して、1~350重量部である上記1~(4)のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

(6) 前記結晶化促進剤の配合量が、前記ポリ乳酸樹脂と前記天然由来の粉末状有機充填剤の合計100重量部に対して、0.01~30重量部である上記(1)~(5)のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

(7) 相対結晶化度が93%以上である上記(1)~(6)のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

(8) 上記(1)~(7)のいずれか1項に記載の樹脂組成物からなる成形品である。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0013】

本発明に用いられるポリ乳酸樹脂とは、L-乳酸及び/またはD-乳酸を主たる構成成分とするポリマーであるが、乳酸以外の他の共重合成分を含んでもよい。他のモノマー単位としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘプタンジオール、ヘキサジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、ビスフェノールA、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールおよびポリテトラメチレングリコールなどのグリコール化合物、シュウ酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジオン酸、マロン酸、グルタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビス(p-カルボキシフェニル)メタン、アントラセンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-テトラブチルホスホニウムイソフタル酸などのジカルボン酸、グリコール酸、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシ吉草酸、ヒドロキシカプロン酸、ヒドロキシ安息香酸などのヒドロキシカルボン酸、およびカプロラクトン、バレロラクトン、プロピオラクトン、ウンデカラクトン、1,5-オキセパン-2-オンなどのラクトン類を挙げることができる。このような共重合成分は、全単量体成分中、通常0~30モル%の含有量とするのが好ましく、0~10モル%であることが好ましい。

【0014】

本発明においては、耐熱性の観点から、乳酸成分の光学純度が高いポリ乳酸樹脂を用いることが好ましい。すなわち、ポリ乳酸樹脂の総乳酸成分の内、L体が80%以上含まれるかあるいはD体が80%以上含まれることが好ましく、L体が90%以上含まれるかあるいはD体が90%以上含まれることが特に好ましく、L体が95%以上含まれるかあるいはD体が95%以上含まれることが更に好ましく、L体が98%以上含まれるかあるいはD体が98%以上含まれることがさらに好ましい。また、L体またはD体の含有量の上限は通常100%以下である。

【0015】

また、L-乳酸単位を主成分とするポリL乳酸樹脂及びD-乳酸単位を主成分とするポリD乳酸樹脂の両方を含有するポリ乳酸樹脂を用いた場合には、特に耐熱性、成形性に優

れた組成物を得ることができる。この場合、L-乳酸単位を主成分とするポリL乳酸樹脂あるいは、D-乳酸単位を主成分とするポリD乳酸樹脂の光学純度は、前記した範囲のものが好ましい。

【0016】

ポリ乳酸樹脂の融点は、特に制限されるものではないが、120以上であることが好ましく、さらに150以上であることが好ましく、特に160以上であることが好ましい。ポリ乳酸樹脂の融点は、通常乳酸成分の光学純度を高くすることにより高くなり、融点が120以上のポリ乳酸樹脂は、L体が90%以上含まれるかあるいはD体が90%以上含まれることにより、また融点が150以上のポリ乳酸樹脂は、L体が95%以上含まれるかあるいはD体が95%以上含まれることにより、得ることができる。

【0017】

ポリ乳酸樹脂の分子量や分子量分布は、実質的に成形加工が可能であれば、特に制限されるものではないが、重量平均分子量としては、通常1万以上、好ましくは4万以上、さらに8万以上であることが望ましい。ここでいう重量平均分子量とは、ゲルパーミテーションクロマトグラフィーで測定したポリメチルメタクリレート(PMMA)換算の分子量をいう。

【0018】

ポリ乳酸樹脂の製造方法としては、公知の重合方法を用いることができ、乳酸からの直接重合法およびラクチドを介する開環重合法などを挙げることができる。

【0019】

本発明の天然由来の粉末状有機充填剤としては、天然物に由来するものであり、好ましくはセルロースを含むものであって、本発明に規定する要件を満たす限り、どんなものでも用いることができる。

【0020】

具体例としては、成形性の観点から、紙粉、木粉、竹粉、セルロース粉末、ケナフ粉末、 粉殻粉末、果実殻粉末、キチン粉末、キトサン粉末、タンパク質粉末、澱粉などの粉末状のものが好ましく、紙粉、木粉、竹粉、セルロース粉末、ケナフ粉末がより好ましく、さらに紙粉、木粉が好ましく、特に紙粉が好ましい。さらに本発明では、粉殻、木材チップ、おから、古紙粉碎材、衣料粉碎材などのチップ状のもの、綿繊維、麻繊維、竹繊維、木材繊維、ケナフ繊維、ジュート繊維、バナナ繊維、ココナッツ繊維などの植物繊維もしくはこれらの植物繊維から加工されたパルプやセルロース繊維および絹、羊毛、アンゴラ、カシミア、ラクダなどの動物繊維などの繊維状の天然由来の有機充填材を併用することができる。また、これらの天然由来の粉末状有機充填剤は、天然物から直接採取したものをを用いてもよいが、地球環境の保護や資源保全の観点から、古紙、廃木材および古衣などの廃材をリサイクルして用いてもよい。古紙とは、新聞紙、雑誌、その他の再生パルプ、もしくは、段ボール、ボール紙、紙管などの板紙であり、植物繊維を原料として加工されたものであれば、いずれを用いてもよいが、成形性の観点から新聞紙および段ボール、ボール紙、紙管などの板紙の粉碎品が好ましい。また、木材の具体例としては、松、杉、檜、もみ等の針葉樹材、ブナ、シイ、ユーカリなどの広葉樹材などがあり、その種類は問わない。

【0021】

紙粉としては、本発明で規定する要件を満たす限り、特に限定されるものではないが、成形性の観点から、接着剤を含むことが好ましい。接着剤としては、紙を加工する際に通常使用されるものであれば特に限定されるものではなく、酢酸ビニル樹脂系エマルジョンやアクリル樹脂系エマルジョンなどのエマルジョン系接着剤、ポリビニルアルコール系接着剤、セルロース系接着剤、天然ゴム系接着剤、澱粉糊およびエチレン酢酸ビニル共重合樹脂系接着剤やポリアミド系接着剤などのホットメルト接着剤などを挙げることができ、エマルジョン系接着剤、ポリビニルアルコール系接着剤およびホットメルト接着剤が好ましく、エマルジョン系接着剤およびポリビニルアルコール系接着剤がより好ましい。なお、これらの接着剤は、紙加工剤用のバインダーなどとしても使用されるものである。また

、接着剤には、クレイ、タルク、カオリン、モンモリロナイト、マイカ、合成マイカ、ゼオライト、シリカ、グラファイト、カーボンブラック、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化チタン、硫化カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、硫酸バリウム、酸化アルミニウムおよび酸化ネオジウムなどの無機充填剤が含まれていることが好ましく、クレイ、タルク、カオリン、モンモリロナイト、合成マイカおよびシリカがより好ましい。

【0022】

また、紙粉としては、成形性の観点から、製紙用原料として一般的に使用される薬品、例えば、ロジン系、アルキルケテンダイマー系、アルケニル無水コハク酸系などのサイズ剤、ポリアクリルアミド系などの紙力増強剤、ポリエチレンイミンなどの歩留まり向上剤、高分子凝集剤、濾水性向上剤、非イオン性界面活性剤などの脱墨剤、有機ハロゲン系などのスライムコントロール剤、有機系もしくは酵素系などのピッチコントロール剤、過酸化水素などの洗浄剤、消泡剤、顔料分散剤および潤滑剤などの有機物、サイズ剤の定着剤として使用される硫酸アルミニウム、それ以外にも製紙用原料として使用される水酸化ナトリウム、水酸化マグネシウム、硫酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、塩化アルミニウム、塩素酸ソーダなどの無機物を含むことが好ましい。

【0023】

本発明において、天然由来の粉末状有機充填剤の配合量は、特に限定されるものではないが、成形性および耐熱性の観点から、ポリ乳酸樹脂を100重量部としたときに、1～350重量部であることが好ましく、5～200重量部がより好ましく、10～150重量部がさらに好ましく、15～100重量部が特に好ましい。天然由来の粉末状有機充填剤の配合量が、1重量部未満では、ポリ乳酸樹脂の成形性向上効果が小さく、300重量部を越える場合には、天然由来の有機充填剤をポリ乳酸樹脂中に均一に分散させることが困難になり、成形性や耐熱性以外にも、材料としての強度や外観が低下する可能性があるため、好ましくない。

【0024】

本発明においては、成形品中のポリ乳酸樹脂由来の昇温時の結晶化温度(T_{cc})が観察されないことが好ましい。 T_{cc} が観察される場合には、その結晶化エンタルピー(H_{cc})が10 J/g以下であることが好ましく、5 J/g以下であることがより好ましく、1 J/g以下であることがさらに好ましい。ここで、 T_{cc} および H_{cc} とは、成形品を示差走査熱量計(DSC)により昇温速度20 /分で測定したポリ乳酸樹脂由来の結晶化温度および結晶化エンタルピーである。

【0025】

本発明においては、結晶融解エンタルピー(H_m)と H_{cc} から求められる相対結晶化度 $[\{ (H_m - H_{cc}) / H_m \} \times 100]$ が、70%以上であることが好ましく、90%以上であることがより好ましく、93%以上であることが好ましく、96%以上であることがさらに好ましく、100%であることが最も好ましい。なお、成形品の H_m とは、DSCにより昇温速度20 /分で測定したポリ乳酸樹脂由来の結晶融解エンタルピーであるが、1回目の測定(1st RUN)で昇温速度20 /分で30 から200 まで昇温した後、降温速度20 /分で30 まで冷却し、さらに2回目の測定(2nd RUN)で昇温速度20 /分で30 から200 まで昇温した場合に、2nd RUNにおいて測定される結晶融解エンタルピーであることが好ましい。

【0026】

本発明においては、さらに結晶化促進剤を配合することを特徴とする。さらに、ポリ乳酸樹脂以外の熱可塑性樹脂、天然由来の有機充填剤以外の充填剤、安定剤、離型剤、カルボキシル基反応性末端封鎖剤から選ばれる少なくとも1種を配合することもできる。これらをポリ乳酸樹脂および天然由来の粉末状有機充填剤を配合した樹脂組成物に配合することにより、成形性、機械特性、耐熱性および耐久性などに優れた樹脂組成物およびそれからなる成形品を得ることができる。

【0027】

本発明においては、さらに結晶化促進剤を配合する。ポリ乳酸樹脂、天然由来の粉末状有機充填剤および結晶化促進剤を配合することで、成形性および耐熱性に優れた樹脂組成物及び成形品が得られ、特に、通常の射出成形においてもポリ乳酸樹脂が十分に結晶化し、耐熱性に優れた成形品を得ることができる。また、結晶化促進剤として可塑剤を用いた場合に問題になるブリードアウトに対しても、優れた耐ブリードアウト性を有する樹脂組成物及び成形品が得られる。

【0028】

本発明で使用する結晶化促進剤は、多種類の化合物から選択することができるが、ポリマーの結晶核の形成を促進する結晶核剤や、ポリマーを柔軟化して動きやすく結晶の成長を促進する可塑剤が好ましく使用することができる。

【0029】

本発明で使用する結晶化促進剤の配合量は、ポリ乳酸樹脂と天然由来の粉末状有機充填剤の合計を100重量部としたときに、30～0.01重量部であることが好ましく、20～0.05重量部であることがさらに好ましい。

【0030】

本発明で結晶化促進剤として使用する結晶核剤としては、一般にポリマーの結晶核剤として用いられるものを特に制限なく用いることができ、無機系結晶核剤および有機系結晶核剤のいずれをも使用することができる。無機系結晶核剤の具体例としては、タルク、カオリン、モンモリロナイト、合成マイカ、クレー、ゼオライト、シリカ、グラファイト、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化チタン、硫化カルシウム、窒化ホウ素、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化アルミニウム、酸化ネオジウムおよびフェニルホスホネートの金属塩などを挙げることができる。これらの無機系結晶核剤は、組成物中での分散性を高めるために、有機物で修飾されていることが好ましい。

【0031】

また、有機系結晶核剤の具体例としては、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸リチウム、安息香酸カルシウム、安息香酸マグネシウム、安息香酸バリウム、テレフタル酸リチウム、テレフタル酸ナトリウム、テレフタル酸カリウム、シュウ酸カルシウム、ラウリン酸ナトリウム、ラウリン酸カリウム、ミリスチン酸ナトリウム、ミリスチン酸カリウム、ミリスチン酸カルシウム、オクタコサン酸ナトリウム、オクタコサン酸カルシウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸バリウム、モンタン酸ナトリウム、モンタン酸カルシウム、トルイル酸ナトリウム、サリチル酸ナトリウム、サリチル酸カリウム、サリチル酸亜鉛、アルミニウムジベンゾエート、カリウムジベンゾエート、リチウムジベンゾエート、ナトリウム - ナフタレート、ナトリウムシクロヘキサンカルボキシレートなどの有機カルボン酸金属塩、p - トルエンスルホン酸ナトリウム、スルホイソフタル酸ナトリウムなどの有機スルホン酸塩、ステアリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、パルチミン酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、トリメシン酸トリス(t - ブチルアミド)などのカルボン酸アミド、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソプロピレン、ポリブテン、ポリ - 4 - メチルペンテン、ポリ - 3 - メチルブテン - 1、ポリビニルシクロアルカン、ポリビニルトリアルキシルシラン、高融点ポリ乳酸などのポリマー、エチレン - アクリル酸またはメタクリル酸コポリマーのナトリウム塩、スチレン - 無水マレイン酸コポリマーのナトリウム塩などのカルボキシル基を有する重合体のナトリウム塩またはカリウム塩(いわゆるアイオノマー)、ベンジリデンソルビトールおよびその誘導体、ナトリウム - 2, 2' - メチレンビス(4, 6 - ジ - t - ブチルフェニル)フォスフェートなどのリン化合物金属塩、および2, 2 - メチルビス(4, 6 - ジ - t - ブチルフェニル)ナトリウムなどを挙げることができる。

【0032】

本発明で使用する結晶核剤としては、上記に例示したもののなかでも、特にタルクおよび有機カルボン酸金属塩から選択された少なくとも1種が好ましい。本発明で使用する結

晶核剤は、1種のみでもよくまた2種以上の併用を行ってもよい。

【0033】

また、結晶核剤の配合量は、ポリ乳酸樹脂と天然由来の有機充填剤の合計100重量部に対して、0.01～30重量部の範囲が好ましく、0.05～10重量部の範囲がより好ましく、0.1～5重量部の範囲がさらに好ましい。

【0034】

本発明で使用する可塑剤としては、一般によく知られているものを使用することができ、例えばポリエステル系可塑剤、グリセリン系可塑剤、多価カルボン酸エステル系可塑剤、リン酸エステル系可塑剤、ポリアルキレングリコール系可塑剤およびエポキシ系可塑剤などをあげることができる。

【0035】

ポリエステル系可塑剤の具体例としては、アジピン酸、セバチン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸などの酸成分と、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコールなどのジオール成分からなるポリエステルや、ポリカプロラクトンなどのヒドロキシカルボン酸からなるポリエステルなどを挙げることができる。これらのポリエステルは単官能カルボン酸もしくは単官能アルコールで末端封鎖されていてもよく、またエポキシ化合物などで末端封鎖されていてもよい。

【0036】

グリセリン系可塑剤の具体例としては、グリセリンモノアセトモノラウレート、グリセリンジアセトモノラウレート、グリセリンモノアセトモノステアレート、グリセリンジアセトモノオレートおよびグリセリンモノアセトモノモンタネートなどを挙げることができる。

【0037】

多価カルボン酸系可塑剤の具体例としては、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジベンジル、フタル酸ブチルベンジルなどのフタル酸エステル、トリメリット酸トリブチル、トリメリット酸トリオクチル、トリメリット酸トリヘキシルなどのトリメリット酸エステル、アジピン酸ジイソデシル、アジピン酸n-オクチル-n-デシルアジピン酸エステルなどのアジピン酸エステル、アセチルクエン酸トリエチル、アセチルクエン酸トリブチルなどのクエン酸エステル、アゼライン酸ジ-2-エチルヘキシルなどのアゼライン酸エステル、セバシン酸ジブチル、およびセバシン酸ジ-2-エチルヘキシルなどのセバシン酸エステルなどを挙げることができる。

【0038】

リン酸エステル系可塑剤の具体例としては、リン酸トリブチル、リン酸トリ-2-エチルヘキシル、リン酸トリオクチル、リン酸トリフェニル、リン酸ジフェニル-2-エチルヘキシルおよびリン酸トリクレシルなどを挙げることができる。

【0039】

ポリアルキレングリコール系可塑剤の具体例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリ(エチレンオキシド・プロピレンオキシド)ブロックおよび/又はランダム共重合体、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノール類のエチレンオキシド付加重合体、ビスフェノール類のプロピレンオキシド付加重合体、ビスフェノール類のテトラヒドロフラン付加重合体などのポリアルキレングリコールあるいはその末端エポキシ変性化合物、末端エステル変性化合物、および末端エーテル変性化合物などの末端封鎖化合物などを挙げることができる。

【0040】

エポキシ系可塑剤とは、一般にはエポキシステアリン酸アルキルと大豆油とからなるエポキシトリグリセリドなどを指すが、その他にも、主にビスフェノールAとエピクロロヒドリンを原料とするような、いわゆるエポキシ樹脂も使用することができる。

【0041】

その他の可塑剤の具体例としては、ネオペンチルグリコールジベンゾエート、ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジ-2-エチルブチレートなどの脂肪族ポリオールの安息香酸エステル、ステアリン酸アミドなどの脂肪酸アミド、オレイン酸ブチルなどの脂肪族カルボン酸エステル、アセチルリシノール酸メチル、アセチルリシノール酸ブチルなどのオキシ酸エステル、ペンタエリスリトール、各種ソルビトール、ポリアクリル酸エステル、シリコンオイル、およびパラフィン類などを挙げることができる。

【0042】

本発明で使用する可塑剤としては、上記に例示したもののなかでも、特にポリエステル系可塑剤およびポリアルキレングリコール系可塑剤から選択した少なくとも1種が好ましい。本発明に使用する可塑剤は、1種のみでもよくまた2種以上の併用を行ってもよい。

【0043】

また、可塑剤の配合量は、ポリ乳酸樹脂と天然由来の粉末状有機充填剤の合計100重量部に対して、0.01~30重量部の範囲が好ましく、0.1~20重量部の範囲がより好ましく、0.5~10重量部の範囲がさらに好ましい。

【0044】

本発明においては、結晶核剤と可塑剤を各々単独で用いてもよいが、両者を併用して用いることが好ましい。

【0045】

本発明においては、ポリ乳酸樹脂以外の熱可塑性樹脂を配合することが好ましい。ポリ乳酸樹脂、天然由来の粉末状有機充填剤およびポリ乳酸樹脂以外の熱可塑性樹脂を配合することにより、表面外観性、成形性、機械特性、耐熱性および靱性などに優れた樹脂組成物およびそれからなる成形品を得ることができる。

【0046】

本発明において、熱可塑性樹脂とは、特に限定されるものではなく、ポリアセタール樹脂、ポリ乳酸以外のポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエチレン樹脂およびポリプロピレン樹脂等のポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、塩素化ポリエチレン樹脂、塩素化ポリプロピレン樹脂、芳香族および脂肪族ポリケトン樹脂、フッ素樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリアミド樹脂、熱可塑性澱粉樹脂、AS樹脂、ABS樹脂、AES樹脂、ACS樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ビニルエステル系樹脂、ポリウレタン樹脂、MS樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリ-4-メチルペンテン-1、ポリエーテルイミド樹脂、酢酸セルロース樹脂、ポリビニルアルコール樹脂などの熱可塑性樹脂を挙げることができ、中でもポリアセタール樹脂、ポリ乳酸以外のポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂から選ばれる少なくとも1種を配合することが好ましい。これらの樹脂を配合することで、優れた特性を有する成形品を得ることができる。

【0047】

本発明において、ポリアセタール樹脂とは、オキシメチレン単位を主たる繰り返し単位とするポリマーであり、ホルムアルデヒドもしくはトリオキサンを主原料として、重合反応によって得られる、いわゆるポリアセタールホモポリマーであっても、主としてオキシメチレン単位からなり、主鎖中に2~8個の隣接する炭素原子を有するオキシアルキレン単位を15重量%以下含有するいわゆるポリアセタールコポリマーのいずれであってもよく、また他の構成単位を含有するコポリマー、即ち、ブロックコポリマー、ターポリマー、架橋ポリマーの何れであっても良く、これらは1種または2種以上で用いることができる。

【0048】

なかでも、ポリアセタールコポリマーが好ましく、主鎖中に2個の隣接する炭素原子を

有するオキシアルキレン単位を2重量%以下含有するポリアセタールコポリマーまたは主鎖中に4個の隣接する炭素原子を有するオキシアルキレン単位を5重量%以下含有するポリアセタールコポリマーがさらに好ましく、主鎖中に2個の隣接する炭素原子を有するオキシアルキレン単位を1.4~0.2重量%含有するポリアセタールコポリマーまたは主鎖中に4個の隣接する炭素原子を有するオキシアルキレン単位を3~0.5重量%含有するポリアセタールコポリマーが特に好ましい。

【0049】

本発明のポリアセタール樹脂の粘度は、成形材料として使用できる程度のものであれば特に制限はないが、ASTMD1238法によるメルトフローレート(MFR)が測定可能であり、MFRが1.0~50g/10分の範囲のものが好ましく、1.5~35g/10分のものが特に好ましい。

【0050】

本発明におけるポリアセタール樹脂には、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、カルシウムリシノレート、シアノグアナジン、ヘキサメチレンビス(3,5-t-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシアンアメート)、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、ナイロン6/66、ナイロン66/610/6、ナイロン612/6、テトラキス[メチレン(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシアンアメート)]メタン、1,6-ヘキサンジオールビス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリエチレングリコール[3-(3,5-ジ-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]の少なくとも1種が含有されていることが好ましい。

【0051】

本発明において、ポリアセタール樹脂を配合することで、表面外観性、成形性、機械特性、耐熱性、韌性に優れた樹脂組成物ならびに成形品を得ることができる。

【0052】

本発明において、ポリエステル樹脂とは、(イ)ジカルボン酸あるいはそのエステル形成性誘導体とジオールあるいはそのエステル形成性誘導体、(ロ)ヒドロキシカルボン酸あるいはそのエステル形成性誘導体、(ハ)ラクトンから選択された一種以上を重縮合してなる重合体または共重合体であり、ポリ乳酸樹脂以外の熱可塑性ポリエステル樹脂である。

【0053】

上記ジカルボン酸あるいはそのエステル形成性誘導体としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、ビス(p-カルボキシフェニル)メタン、アントラセンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、5-テトラブチルホスホニウムイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジオン酸、マロン酸、グルタル酸、ダイマー酸などの脂肪族ジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸単位およびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

【0054】

また、上記ジオールあるいはそのエステル形成性誘導体としては、炭素数2~20の脂肪族グリコールすなわち、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、デカメチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、シクロヘキサンジオール、ダイマージオールなど、あるいは分子量200~100000の長鎖グリコール、すなわちポリエチレングリコール、ポリ-1,3-プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなど、芳香族ジオキシ化合物すなわち、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ヒドロキノン、t-ブチルヒドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールFなど、及びこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

【0055】

また、上記ヒドロキシカルボン酸としては、グリコール酸、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシ吉草酸、ヒドロキシカプロン酸、ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸およびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。上記ラクトンとしてはカプロラクトン、バレロラクトン、プロピオラクトン、ウンデカラクトン、1,5-オキセパン-2-オンなどを挙げる事ができる。

【0056】

これらの重合体ないしは共重合体の具体例としては、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレン(テレフタレート/イソフタレート)、ポリプロピレンテレフタレート、ポリプロピレン(テレフタレート/イソフタレート)、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン(テレフタレート/イソフタレート)、ビスフェノールA(テレフタレート/イソフタレート)、ポリブチレンナフタレート、ポリブチレン(テレフタレート/ナフタレート)、ポリプロピレンナフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサジメチレン(テレフタレート/イソフタレート)、ポリ(シクロヘキサジメチレン/エチレン)テレフタレート、ポリ(シクロヘキサジメチレン/エチレン)(テレフタレート/イソフタレート)、ポリブチレン(テレフタレート/イソフタレート)/ビスフェノールA、ポリエチレン(テレフタレート/イソフタレート)/ビスフェノールAなどの芳香族ポリエステルや、ポリブチレン(テレフタレート/サクシネート)、ポリエチレン(テレフタレート/サクシネート)、ポリブチレン(テレフタレート/アジペート)、ポリエチレン(テレフタレート/アジペート)、ポリエチレン(テレフタレート/スルホイソフタレート/アジペート)、ポリブチレン(テレフタレート/セバテート)、ポリエチレン(テレフタレート/セバテート)、ポリブチレンテレフタレート・ポリエチレングリコールのポリエーテルエステル共重合体、ポリエチレンテレフタレート・ポリエチレングリコールのポリエーテルエステル共重合体、ポリブチレンテレフタレート・ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールブロック共重合体、ポリブチレンテレフタレート/イソフタレート・ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールブロック共重合体、ポリブチレンテレフタレート・ポリ(プロピレンオキシド/エチレンオキシド)グリコールブロック共重合体、ポリブチレンテレフタレート/イソフタレート・ポリ(プロピレンオキシド/エチレンオキシド)グリコールブロック共重合体、ポリブチレンテレフタレート・ポリブチレンアジペートブロック共重合体、ポリブチレンテレフタレート・ポリ- -カプロラクトン共重合体などポリエーテルあるいは脂肪族ポリエステルを芳香族ポリエステルに共重合した共重合体や、ポリエチレンオキサレート、ポリブチレンオキサレート、ポリネオペンチルグリコールオキサレート、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンアジペート、ポリエチレンアジペート、ポリブチレン(サクシネート/アジペート)、ポリエチレン(サクシネート/アジペート)、ポリヒドロキシ酪酸及び -ヒドロキシ酪酸と -ヒドロキシ吉草酸とのコポリマーなどのポリヒドロキシアルカノエート、ポリカプロラクトンなどの脂肪族ポリエステル、ポリブチレンサクシネート・カーボネートなどの脂肪族ポリエステルカーボネート、p-オキシ安息香酸/ポリエチレンテレフタレート、p-オキシ安息香酸/6-オキシ-2-ナフトエ酸などの共重合ポリエステルなどの液晶性ポリエステルが挙げられる。

【0057】

これらの中で、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と脂肪族ジオールまたはそのエステル形成性誘導体を主成分として重縮合してなる重合体が好ましく、具体的には、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリ(シクロヘキサジメチレン/エチレン)テレフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート/イソフタレート、ポリエチレンテレフタレート/イソフタレート、ポリブチレンテレフタレート・ポリエチレングリコールのポリエーテルエステル共重合体、ポリエチレンテレフタレート・ポリエチレングリコールの

ポリエーテルエステル共重合体、ポリブチレンテレフタレート・ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールのポリエーテルエステル共重合体、ポリエチレンテレフタレート・ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールのポリエーテルエステル共重合体、ポリブチレンテレフタレート/イソフタレート・ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールのポリエーテルエステル共重合体、ポリブチレン(テレフタレート/アジペート)、ポリエチレン(テレフタレート/アジペート)を好ましく挙げるができる。上記芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と脂肪族ジオールまたはそのエステル形成性誘導体を主成分として重縮合してなる重合体中の全ジカルボン酸に対する芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体の割合が50モル%以上であることがさらに好ましく、60モル%以上であることがさらに好ましい。

【0058】

また、これらの中では、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体とブタンジオールまたはそのエステル形成性誘導体を主成分として重縮合してなる重合体がさらに好ましく、具体的には、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート/イソフタレート、ポリブチレンテレフタレート・ポリエチレングリコールのポリエーテルエステル共重合体、ポリブチレンテレフタレート・ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールのポリエーテルエステル共重合体、ポリブチレンテレフタレート/イソフタレート・ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールのポリエーテルエステル共重合体、ポリブチレン(テレフタレート/アジペート)を好ましく挙げるができる。上記テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体とブタンジオールまたはそのエステル形成性誘導体を主成分として重縮合してなる重合体中の全ジカルボン酸に対するテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体の割合が50モル%以上であることがさらに好ましく、60モル%以上であることがさらに好ましい。

【0059】

また、本発明で用いる熱可塑性ポリエステル樹脂の好ましい例としては、ポリエステルカーボネートやポリヒドロキシアルカノエートをあげることができ、具体的にはポリブチレンサクシネート・カーボネート、ポリヒドロキシ酪酸及び - ヒドロキシ酪酸と - ヒドロキシ吉草酸とのコポリマーを好ましく挙げるができる。これらは、単独で用いても2種以上混合して用いても良い。

【0060】

本発明において、熱可塑性ポリエステルを配合することで、表面外観性、成形性、機械特性、耐熱性、靱性に優れた樹脂組成物ならびに成形品を得ることができる。

【0061】

本発明において、ポリアミド樹脂とは、アミノ酸、ラクタムあるいはジアミンとジカルボン酸を出発原料としたアミド結合を有する熱可塑性重合体である。

【0062】

アミノ酸としては、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、パラアミノメチル安息香酸などが挙げられ、ラクタムとしては - カプロラクタム、 - ラウロラクタムなどが挙げられる。

【0063】

ジアミンとしては、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、2,4-ジメチルオクタメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1-アミノ-3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、3,8-ビス(アミノメチル)トリシクロデカン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、2,2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(アミノプロピル)ピペラジン、アミノエチルピペラジンなどが挙げられる。

【0064】

ジカルボン酸としてはアジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、2-クロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、5-メチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ジグリコール酸などが挙げられる。

【0065】

本発明で用いられるポリアミドの好ましいものとしては、ポリカプロアミド(ナイロン6)、ポリテトラメチレンアジパミド(ナイロン46)、ポリヘキサメチレンアジパミド(ナイロン66)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン610)、ポリヘキサメチレンドデカミド(ナイロン612)、ポリウンデカメチレンアジパミド(ナイロン116)、ポリウンデカンアミド(ナイロン11)、ポリドデカンアミド(ナイロン12)、ポリトリメチルヘキサメチレンテレフタルアミド、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド(ナイロン6I)、ポリヘキサメチレンテレフタル/イソフタルアミド(ナイロン6T/6I)、ポリビス(4-アミノシクロヘキシル)メタンドデカミド(ナイロンPACM12)、ポリビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタンドデカミド(ナイロンジメチルPACM12)、ポリメタキシリレンアジパミド(ナイロンMXD6)、ポリウンデカメチレンテレフタルアミド(ナイロン11T)、ポリウンデカメチレンヘキサヒドロテレフタルアミド(ナイロン11T(H))及びこれらの共重合ポリアミド、混合ポリアミドなどである。これらの中で、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン116及びこれらの共重合ポリアミド、混合ポリアミドが好ましく、ナイロン6、ナイロン11、ナイロン12が特に好ましい。

【0066】

また、ポリ乳酸樹脂と天然由来の粉末状有機充填剤の熱安定性の問題から、使用するポリアミド樹脂の融点は90~240であることが好ましく、100~230であることが好ましい。

【0067】

本発明において、ポリアミド樹脂を配合することで、表面外観性、成形性、機械特性、耐熱性および韌性に優れた樹脂組成物ならびに成形品を得ることができる。

【0068】

また、本発明においては、ポリ乳酸以外の熱可塑性樹脂として、耐衝撃改良剤を配合することが特に好ましい。ポリ乳酸樹脂、天然由来の粉末状有機充填剤、耐衝撃改良剤を配合することで、耐衝撃性、韌性、成形性および耐熱性に優れた樹脂組成物ならびに成形品を得ることができる。

【0069】

本発明で使用する耐衝撃改良剤とは、熱可塑性樹脂の耐衝撃性改良に用いることのできるものであれば特に制限されない。例えば下記の各種耐衝撃改良剤などから選ばれる少なくとも1種のものを用いることができる。

【0070】

すなわち、耐衝撃改良剤の具体例としては、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体、エチレン-ブテン-1共重合体、各種アクリルゴム、エチレン-アクリル酸共重合体およびそのアルカリ金属塩(いわゆるアイオノマー)、エチレン-グリシジル(メタ)アクリレート共重合体、エチレン-アクリル酸アルキルエステル共重合体(たとえば、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸ブチル共重合体)、酸変性エチレン-プロピレン共重合体、ジエンゴム(たとえばポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリクロロブレン)、ジエンとビニル単量体との共重合体(たとえばスチレン-ブタジエンランダム共重合体、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソブレンランダム共重合体、スチレン-イソブレンブロック共重合体、スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体、ポリブタジエンにスチレンをグラフト共重合せしめたもの、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体)、ポリイソブチレン、イソブチレンとブタジエンまた

はイソプレンとの共重合体、天然ゴム、チオコールゴム、多硫化ゴム、ポリウレタンゴム、ポリエーテルゴム、エピクロロヒドリンゴムなどが挙げられる。

【0071】

更に、各種の架橋度を有するものや、各種のミクロ構造、例えばシス構造、トランス構造等を有するもの、ビニル基などを有するものや、コア層とそれを覆う1以上のシェル層から構成され、また隣接し合った層が異種の重合体から構成されるいわゆるコアシェル型と呼ばれる多層構造重合体なども使用することができる。

【0072】

また、上記具体例に挙げた各種の(共)重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体およびグラフト共重合体などのいづれであっても、本発明の耐衝撃改良剤として用いることができる。

【0073】

更には、これらの(共)重合体を作るに際し、他のオレフィン類、ジエン類、芳香族ビニル化合物、アクリル酸、アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルなどの単量体を共重合することも可能である。

【0074】

これらの耐衝撃改良剤の中でも、アクリル単位を含む重合体や、酸無水物基および/またはグリシジル基を持つ単位を含む重合体が好ましい。ここでいうアクリル単位の好適例としては、メタクリル酸メチル単位、アクリル酸メチル単位、アクリル酸エチル単位およびアクリル酸ブチル単位を挙げることができ、酸無水物基やグリシジル基を持つ単位の好適例としては、無水マレイン酸単位およびメタクリル酸グリシジル単位を挙げることができる。

【0075】

また、耐衝撃改良剤は、コア層とそれを覆う1以上のシェル層から構成され、また隣接し合った層が異種の重合体から構成される、いわゆるコアシェル型と呼ばれる多層構造重合体であることが好ましく、メタクリル酸メチル単位またはアクリル酸メチル単位をシェル層に含む多層構造重合体であることがさらに好ましい。このような多層構造重合体としては、アクリル単位を含むことや、酸無水物基および/またはグリシジル基を持つ単位を含むことが好ましく、アクリル単位の好適例としては、メタクリル酸メチル単位、アクリル酸メチル単位、アクリル酸エチル単位およびアクリル酸ブチル単位を挙げることができ、酸無水物基やグリシジル基を持つ単位の好適例としては、無水マレイン酸単位やメタクリル酸グリシジル単位を挙げることができる。特に、メタクリル酸メチル単位、アクリル酸メチル単位、無水物マレイン酸単位およびメタクリル酸グリシジル単位から選ばれた少なくとも一つをシェル層に含み、アクリル酸ブチル単位、アクリル酸エチルヘキシル単位、スチレン単位およびブタジエン単位から選ばれた少なくとも一つをコア層に含む多層構造体が好ましく使用される。

【0076】

そして、上記耐衝撃改良剤のガラス転移温度は、-20以下であることが好ましく、-30以下であることがさらに好ましい。

【0077】

本発明におけるポリ乳酸以外の熱可塑性樹脂の配合量は、ポリ乳酸樹脂と天然由来の粉末状有機充填剤の合計を100重量部としたときに、0.5~120重量部の範囲であることが好ましく、1~100重量部の範囲であることがより好ましく、3~70重量部の範囲であることがさらに好ましく、5~50重量部の範囲であることが特に好ましい。

【0078】

本発明においては、天然由来の粉末状有機充填剤以外の充填剤を配合することが好ましい。天然由来の粉末状有機充填剤以外の充填剤を配合することで、機械特性、耐熱性および低温金型成形性に非常に優れた成形品を得ることができる。

【0079】

本発明で使用する天然由来の粉末状有機充填剤以外の充填剤としては、通常熱可塑性樹

脂の強化に用いられる繊維状、板状、粒状、粉末状のものを用いることができる。具体的には、ガラス繊維、アスベスト繊維、炭素繊維、グラファイト繊維、金属繊維、チタン酸カリウムウイスキー、ホウ酸アルミニウムウイスキー、マグネシウム系ウイスキー、珪素系ウイスキー、ワラストナイト、セピオライト、アスベスト、スラグ繊維、ゾノライト、エस्ताダイト、石膏繊維、シリカ繊維、シリカ・アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化硼素繊維、窒化珪素繊維および硼素繊維などの繊維状無機充填剤、ポリエステル繊維、ナイロン繊維、アクリル繊維などの繊維状有機充填剤、ガラスフレーク、非膨潤性雲母、グラファイト、金属箔、セラミックビーズ、タルク、クレー、マイカ、セリサイト、ゼオライト、ベントナイト、ドロマイト、カオリン、微粉ケイ酸、長石粉、チタン酸カリウム、シラスバルーン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、酸化カルシウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、ケイ酸アルミニウム、酸化ケイ素、石膏、ノバキュライト、ドーソナイトおよび白土などの板状や粒状の無機充填剤が挙げられる。これらの充填剤の中では、繊維状無機充填剤、もしくは板状無機充填剤が好ましく、特にガラス繊維、ワラストナイト、ホウ酸アルミニウムウイスキー、チタン酸カリウムウイスキー、マイカおよびカオリンが好ましい。また、繊維状充填剤のアスペクト比は5以上であることが好ましく、10以上であることがさらに好ましく、20以上であることがさらに好ましい。

【0080】

上記の天然由来の粉末状有機充填剤以外の充填剤は、エチレン/酢酸ビニル共重合体などの熱可塑性樹脂や、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂で被覆または集束処理されていてもよく、アミノシランやエポキシシランなどのカップリング剤などで処理されていても良い。

【0081】

また、本発明においては、天然由来の粉末状有機充填剤以外の充填剤として、層間に存在する交換性陽イオンが有機オニウムイオンで交換された層状珪酸塩を配合することが好ましい。本発明における層間に存在する交換性陽イオンが有機オニウムイオンで交換された層状珪酸塩とは、交換性の陽イオンを層間に有する層状珪酸塩の交換性の陽イオンを、有機オニウムイオンで置き換えた包接化合物である。

【0082】

交換性の陽イオンを層間に有する層状珪酸塩は、幅0.05~0.5 μm 、厚さ6~15オングストロームの板状物が積層した構造を持ち、その板状物の層間に交換性の陽イオンを有している。そのカチオン交換容量は0.2~3 meq/gのものが挙げられ、好ましくはカチオン交換容量が0.8~1.5 meq/gのものである。

【0083】

層状珪酸塩の具体例としてはモンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト、ソーコナイトなどのスメクタイト系粘土鉱物、パーミキュライト、ハロイサイト、カネマイト、ケニヤイト、磷酸ジルコニウム、磷酸チタニウムなどの各種粘土鉱物、Li型フッ素テニオライト、Na型フッ素テニオライト、Na型四珪素フッ素雲母、Li型四珪素フッ素雲母等の膨潤性雲母等が挙げられ、天然のものであっても合成されたものであっても良い。これらのなかでもモンモリロナイト、ヘクトライトなどのスメクタイト系粘土鉱物やNa型四珪素フッ素雲母、Li型フッ素テニオライトなどの膨潤性合成雲母が好ましい。

【0084】

有機オニウムイオンとしてはアンモニウムイオンやホスホニウムイオン、スルホニウムイオンなどが挙げられる。これらのなかではアンモニウムイオンとホスホニウムイオンが好ましく、特にアンモニウムイオンが好んで用いられる。アンモニウムイオンとしては、1級アンモニウム、2級アンモニウム、3級アンモニウム、4級アンモニウムのいずれでも良い。

【0085】

1級アンモニウムイオンとしてはデシルアンモニウム、ドデシルアンモニウム、オクタデシルアンモニウム、オレイルアンモニウム、ベンジルアンモニウムなどが挙げられる。

【 0 0 8 6 】

2級アンモニウムイオンとしてはメチルドデシルアンモニウム、メチルオクタデシルアンモニウムなどが挙げられる。

【 0 0 8 7 】

3級アンモニウムイオンとしてはジメチルドデシルアンモニウム、ジメチルオクタデシルアンモニウムなどが挙げられる。

【 0 0 8 8 】

4級アンモニウムイオンとしてはベンジルトリメチルアンモニウム、ベンジルトリエチルアンモニウム、ベンジルトリブチルアンモニウム、ベンジルジメチルドデシルアンモニウム、ベンジルジメチルオクタデシルアンモニウム、ベンザルコニウムなどのベンジルトリアルキルアンモニウムイオン、トリメチルオクチルアンモニウム、トリメチルドデシルアンモニウム、トリメチルオクタデシルアンモニウムなどのアルキルトリメチルアンモニウムイオン、ジメチルジオクチルアンモニウム、ジメチルジドデシルアンモニウム、ジメチルジオクタデシルアンモニウムなどのジメチルジアルキルアンモニウムイオン、トリオクチルメチルアンモニウム、トリドデシルメチルアンモニウムなどのトリアルキルメチルアンモニウムイオン、ベンゼン環を2個有するベンゼトニウムイオンなどが挙げられる。

【 0 0 8 9 】

また、これらの他にもアニリン、p-フェニレンジアミン、m-ナフチルアミン、p-アミノジメチルアニリン、ベンジジン、ピリジン、ピペリジン、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、末端にアミノ基を有するポリアルキレングリコールなどから誘導されるアンモニウムイオンなども挙げられる。

【 0 0 9 0 】

これらのアンモニウムイオンの中でも、好ましい化合物としては、トリオクチルメチルアンモニウム、ベンジルジメチルドデシルアンモニウム、ベンジルジメチルオクタデシルアンモニウム、ベンザルコニウムなどが挙げられる。これらのアンモニウムイオンは、一般的には、混合物として入手可能であり、前記の化合物名称は少量の類縁体を含む代表化合物の名称である。これらは、1種類で使用しても良いし、2種類以上を混合して使用しても良い。

【 0 0 9 1 】

また、反応性の官能基を持つものや親和性の高いものが好ましく、12-アミノドデカン酸、末端にアミノ基を有するポリアルキレングリコールなどから誘導されるアンモニウムイオンなども好ましい。

【 0 0 9 2 】

本発明で用いられる層間に存在する交換性陽イオンが有機オニウムイオンで交換された層状珪酸塩は交換性の陽イオンを層間に有する層状珪酸塩と有機オニウムイオンを公知の方法で反応させることにより製造することができる。具体的には、水、メタノール、エタノールなどの極性溶媒中でのイオン交換反応による方法か、層状珪酸塩に液状あるいは溶融させたアンモニウム塩を直接反応させることによる方法などが挙げられる。

【 0 0 9 3 】

本発明において、層状珪酸塩に対する有機オニウムイオンの量は、層状珪酸塩の分散性、溶融時の熱安定性、成形時のガス、臭気の発生抑制などの点から、層状珪酸塩の陽イオン交換容量に対し通常、0.4~2.0当量の範囲であるが、0.8~1.2当量であることが好ましい。

【 0 0 9 4 】

また、これら層状珪酸塩は上記の有機オニウム塩に加え、反応性官能基を有するカップリング剤で予備処理して使用することは、より優れた機械的強度を得るために好ましい。かかる反応性官能基を有するカップリング剤としては、イソシアネート系化合物、有機シラン系化合物、有機チタネート系化合物、有機ボラン系化合物、エポキシ化合物などが挙げられる。

【 0 0 9 5 】

また、天然由来の粉末状有機充填剤以外の充填剤の配合量は、ポリ乳酸樹脂と天然由来の粉末状有機充填剤の合計100重量部に対して、0.1～200重量部が好ましく、0.5～100重量部がより好ましく、1～50重量部がさらに好ましく、1～30重量部が特に好ましく、1～20重量部が最も好ましい。

【0096】

本発明においては、安定剤を配合することが好ましい。本発明で使用する安定剤としては、通常熱可塑性樹脂の安定剤に用いられるものを用いることができる。具体的には、酸化防止剤、光安定剤などを挙げることができる。これらを配合することで、機械特性、成形性、耐熱性および耐久性に優れた成形品を得ることができる。

【0097】

本発明で使用する酸化防止剤としてはヒンダードフェノール系化合物、ホスファイト系化合物、チオエーテル系化合物などをあげることができる。

【0098】

ヒンダードフェノール系化合物の例としては、n-オクタデシル-3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、n-オクタデシル-3-(3'-メチル-5'-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、n-テトラデシル-3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、1,6-ヘキサンジオール-ビス-[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]、1,4-ブタンジオール-ビス-[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2,2'-メチレンビス-(4-メチル-t-ブチルフェノール)、トリエチレングリコール-ビス-[3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、テトラキス[メチレン-3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、3,9-ビス[2-{3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}-1,1-ジメチルエチル]2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカン、N,N'-ビス-3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオニルヘキサメチレンジアミン、N,N'-テトラメチレン-ビス-3-(3'-メチル-5'-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェノール)プロピオニルジアミン、N,N'-ビス-[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオニル]ヒドラジン、N-サリチロイル-N'-サリチリデンヒドラジン、3-(N-サリチロイル)アミノ-1,2,4-トリアゾール、N,N'-ビス[2-{3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ}エチル]オキシアミド等をあげることができる。好ましくは、トリエチレングリコール-ビス-[3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]及びテトラキス[メチレン-3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンである。

【0099】

ホスファイト系化合物としては、少なくとも1つのP-O結合が芳香族基に結合しているものが好ましく、具体例としては、トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト、テトラキス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)4,4'-ピフェニレンホスファイト、ビス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、ビス(2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、2,2-メチレンビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、4,4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-t-ブチルフェニル-ジ-トリデシル)ホスファイト、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ジトリデシルホスファイト-5-t-ブチル-フェニル)ブタン、トリス(ミックストモノおよびジ-ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、4,4'-イソプロピリデンビス(フェニル-ジアルキルホスファイト)などが挙げられ、トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト、2,2-メチレンビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、ビス(2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェ

ニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、テトラキス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンホスホナイトなどが好ましく使用できる。

【0100】

チオエーテル系化合物の具体的な例としては、ジラウリルチオジプロピオネート、ジトリデシルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ペンタエリスリトール-テトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)、ペンタエリスリトール-テトラキス(3-ドデシルチオプロピオネート)、ペンタエリスリトール-テトラキス(3-オクタデシルチオプロピオネート)、ペンタエリスリトール-テトラキス(3-ミリスチルチオプロピオネート)、ペンタエリスリトール-テトラキス(3-ステアリルチオプロピオネート)などが挙げられる。

【0101】

本発明で使用する光安定剤としては、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、芳香族ベンゾエート系化合物、蔞酸アニリド系化合物、シアノアクリレート系化合物及びヒンダードアミン系化合物などを挙げる事ができる。

【0102】

ベンゾフェノン系化合物の具体的な例としてはベンゾフェノン、2,4-ジヒドロベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデシロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン、5-クロロ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシ-5-スルホベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-メチル-アクリロキシイソプロポキシベンゾフェノン)などが挙げられる。

【0103】

ベンゾトリアゾール系化合物の具体的な例としては、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-tert-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチル-5'-メチル-フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-tert-イソアミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、(2-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3',5'-ビス(, -ジメチルベンジル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3',5'-ビス-(, -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾールなどが挙げられる。

【0104】

芳香族ベンゾエート系化合物の具体的な例としては、p-t-ブチルフェニルサリシレート、p-オクチルフェニルサリシレートなどのアルキルフェニルサリシレート類が挙げられる。

【0105】

蔞酸アニリド系化合物の具体的な例としては、2-エトキシ-2'-エチルオキザリックアシッドビスアニリド、2-エトキシ-5-t-ブチル-2'-エチルオキザリックアシッドビスアニリド、2-エトキシ-3'-ドデシルオキザリックアシッドビスアニリドなどが挙げられる。

【0106】

シアノアクリレート系化合物の具体的な例としては、エチル-2-シアノ-3,3'-ジフェニル-アクリレート、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3,3'-ジフェニル-アクリレートなどが挙げられる。

【0107】

ヒンダードアミン系化合物の具体的な例としては、4 - アセトキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - ステアロイルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - アクリロイルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - (フェニルアセトキシ) - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - ベンゾイルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - メトキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - ステアリルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - シクロヘキシルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - ベンジルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - フェノキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - (エチルカルバモイルオキシ) - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - (シクロヘキシルカルバモイルオキシ) - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - (フェニルカルバモイルオキシ) - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - カーボネイト、ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - オキサレート、ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - マロネート、ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - セバケート、ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - アジペート、ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - テレフタレート、1, 2 - ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジルオキシ) - エタン、
、
' - ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジルオキシ) - p - キシレン、ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジルトリレン - 2, 4 - ジカルバメート、ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - ヘキサメチレン - 1, 6 - ジカルバメート、トリス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - ベンゼン - 1, 3, 5 - トリカルボキシレート、トリス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - ベンゼン - 1, 3, 4 - トリカルボキシレート、1 - [2 - {3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ}ブチル] - 4 - [3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ] 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジノールと
、
、
'
, - テトラメチル - 3, 9 - [2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン]ジエタノールとの縮合物などがあげられる。

【0108】

本発明において上記安定剤は、1種類で用いても良いし、2種類以上を組み合わせ用いても良い。また、安定剤としてはヒンダードフェノール系化合物および/またはベンゾトリアゾール系化合物を用いることが好ましい。

また、安定剤の配合量は、ポリ乳酸樹脂および天然由来の粉末状有機充填剤の合計100重量部に対して、0.01~3重量部が好ましく、0.03~2重量部がさらに好ましい。

【0109】

本発明においては、離型剤を配合することが好ましい。本発明で使用する離型剤としては、通常熱可塑性樹脂の離型剤に用いられるものを用いることができる。具体的には、脂肪酸、脂肪酸金属塩、オキシ脂肪酸、脂肪酸エステル、脂肪族部分鹼化エステル、パラフィン、低分子量ポリオレフィン、脂肪酸アミド、アルキレンビス脂肪酸アミド、脂肪族ケトン、脂肪酸低級アルコールエステル、脂肪酸多価アルコールエステル、脂肪酸ポリグリコールエステル、変成シリコーンなどを挙げることができる。これらを配合することで、機械特性、成形性、耐熱性および耐久性に優れた成形品を得ることができる。

【0110】

脂肪酸としては、炭素数6~40のものが好ましく、具体的には、オレイン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、ヒドロキシステアリン酸、ベヘン酸、アラキドン酸、リノール酸、リノレン酸、リシノール酸、パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸およびこれらの混合物などが挙げられる。脂肪酸金属塩としては、炭素数6~40の脂肪酸のアルカリ金属

塩もしくはアルカリ土類金属塩が好ましく、具体的にはステアリン酸カルシウム、モンタン酸ナトリウム、モンタン酸カルシウムなどが挙げられる。オキシ脂肪酸としては、1, 2-オキシステアリン酸などが挙げられ、脂肪酸エステルとしては、ステアリン酸エステル、オレイン酸エステル、リノール酸エステル、リノレン酸エステル、アジピン酸エステル、ベヘン酸エステル、アラキジン酸エステル、モンタン酸エステル、イソステアリン酸エステル、重合酸のエステル、脂肪族部分鹼化エステルとしてはモンタン酸部分鹼化エステルなどが挙げられる。パラフィンとしては、炭素数18以上のものが好ましく、流動パラフィン、天然パラフィン、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタムなどが挙げられ、低分子量ポリオレフィンとしては例えば分子量5000以下のものが好ましく、具体的にはポリエチレンワックス、マレイン酸変性ポリエチレンワックス、酸化タイプポリエチレンワックス、塩素化ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなどが挙げられ、脂肪酸アミドとしては、炭素数6以上のものが好ましく、具体的にはオレイン酸アミド、エルカ酸アミド、ベヘン酸アミドなどが挙げられ、アルキレンビス脂肪酸アミドとしては、炭素数6以上のものが好ましく、具体的にはメチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)ステアリン酸アミドなどが挙げられ、脂肪族ケトンとしては、高級脂肪族ケトンなどが挙げられ、脂肪酸低級アルコールエステルとしては、炭素数6以上のものが好ましく、エチルステアレートブチルステアレート、エチルベヘネート、ライスワックスなどが挙げられ、脂肪酸多価アルコールエステルとしては、グリセリンモノステアレート、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールテトラステアレート、ペンタエリスリトールアジピン酸ステアレート、ジペンタエリスリトールアジピン酸ステアリン酸、ソルビタンモノベヘネートなどが挙げられ、脂肪酸ポリグリコールエステルとしては、ポリエチレングリコール脂肪酸エステルやポリプロピレングリコール脂肪酸エステルが挙げられ、変成シリコーンとしては、チルスチリル変性シリコーン、ポリエーテル変性シリコーン、高級脂肪酸アルコキシ変性シリコーン、高級脂肪酸含有シリコーン、高級脂肪酸エステル変性シリコーン、メタクリル変性シリコーン、フッ素変性シリコーンなどを挙げる事ができる。

【0111】

上記のうち、脂肪酸、脂肪酸金属塩、オキシ脂肪酸、脂肪酸エステル、脂肪酸部分鹼化エステル、パラフィン、低分子量ポリオレフィン、脂肪族アミド、アルキレンビス脂肪酸アミドが好ましく、脂肪酸部分鹼化エステルおよび/またはアルキレンビス脂肪酸アミドがより好ましい。

【0112】

なかでも、モンタン酸エステル、モンタン酸部分鹼化エステル、ポリエチレンワックス、酸化ポリエチレンワックス、ソルビタン脂肪酸エステル、エルカ酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミドが好ましく、特にモンタン酸部分鹼化エステル、エチレンビスステアリン酸アミドが好ましい。

【0113】

本発明において上記離型剤は、1種類で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0114】

また、離型剤の配合量は、ポリ乳酸樹脂と天然由来の粉末状有機充填剤の合計100重量部に対して、0.01~3重量部が好ましく、0.03~2重量部がさらに好ましい。

【0115】

本発明においては、カルボキシル基反応性末端封鎖剤を配合することが好ましい。本発明で使用するカルボキシル基反応性末端封鎖剤としては、ポリマーのカルボキシル末端基を封鎖することのできる化合物であれば特に制限はなく、ポリマーのカルボキシル末端の封鎖剤として用いられているものを用いることができる。本発明においてかかるカルボキシル基反応性末端封鎖剤は、ポリ乳酸樹脂の末端を封鎖するのみではなく、ポリ乳酸樹脂や天然由来の粉末状有機充填剤の熱分解や加水分解などで生成する乳酸やギ酸などの酸性低分子化合物のカルボキシル基も封鎖することができる。また、上記末端封鎖剤は、熱分

解により酸性低分子化合物が生成する水酸基末端も封鎖できる化合物であることがさらに好ましい。

【0116】

このようなカルボキシル基反応性末端封鎖剤としては、エポキシ化合物、オキサゾリン化合物、オキサジン化合物、カルボジイミド化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物を使用することが好ましく、なかでもエポキシ化合物および/またはカルボジイミド化合物が好ましい。

【0117】

本発明にカルボキシル基反応性末端封鎖剤として用いることのできるエポキシ化合物としては、グリシジルエーテル化合物、グリシジルエステル化合物、グリシジルアミン化合物、グリシジリミド化合物、脂環式エポキシ化合物を好ましく使用することができる。これらを配合することで、機械特性、成形性、耐熱性および耐久性に優れた成形品を得ることができる。

【0118】

グリシジルエーテル化合物の例としては、ブチルグリシジルエーテル、ステアリルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、*o*-フェニルフェニルグリシジルエーテル、エチレンオキシドラウリルアルコールグリシジルエーテル、エチレンオキシドフェノールグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、シクロヘキサジメタノールジグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホンなどのビスフェノール類とエピクロルヒドリンとの縮合反応から得られるビスフェノールAジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ビスフェノールFジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ビスフェノールSジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂などを挙げることができる。なかでも、ビスフェノールAジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂が好ましい。

【0119】

グリシジルエステル化合物の例としては、安息香酸グリシジルエステル、*p*-トルイル酸グリシジルエステル、シクロヘキサカルボン酸グリシジルエステル、ステアリン酸グリシジルエステル、ラウリン酸グリシジルエステル、パルミチン酸グリシジルエステル、パーサティック酸グリシジルエステル、オレイン酸グリシジルエステル、リノール酸グリシジルエステル、リノレン酸グリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル、フタル酸ジグリシジルエステル、ナフタレンジカルボン酸ジグリシジルエステル、ピ安息香酸ジグリシジルエステル、メチルテレフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、シクロヘキサジカルボン酸ジグリシジルエステル、アジピン酸ジグリシジルエステル、コハク酸ジグリシジルエステル、セバシン酸ジグリシジルエステル、ドデカンジオン酸ジグリシジルエステル、オクタデカンジカルボン酸ジグリシジルエステル、トリメリット酸トリグリシジルエステル、ピロメリット酸テトラグリシジルエステルなどを挙げることができる。なかでも、安息香酸グリシジルエステルやパーサティック酸グリシジルエステルが好ましい。

【0120】

グリシジルアミン化合物の例としては、テトラグリシジルアミノジフェニルメタン、トリグリシジル-パラアミノフェノール、トリグリシジル-メタアミノフェノール、ジグリシジルアニリン、ジグリシジルトルイジン、テトラグリシジルメタキシレンジアミン、ジグリシジルトリプロモアニリン、テトラグリシジルビスアミノメチルシクロヘキサン、トリグリシジルシアヌレート、トリグリシジルイソシアヌレートなどを挙げることができる。

【0121】

グリシジルイミド化合物の例としては、N-グリシジルフタルイミド、N-グリシジル-4-メチルフタルイミド、N-グリシジル-4,5-ジメチルフタルイミド、N-グリシジル-3-メチルフタルイミド、N-グリシジル-3,6-ジメチルフタルイミド、N-グリシジル-4-エトキシフタルイミド、N-グリシジル-4-クロルフタルイミド、N-グリシジル-4,5-ジクロルフタルイミド、N-グリシジル-3,4,5,6-テトラプロムフタルイミド、N-グリシジル-4-n-ブチル-5-プロムフタルイミド、N-グリシジルスクシンイミド、N-グリシジルヘキサヒドロフタルイミド、N-グリシジル-1,2,3,6-テトラヒドロフタルイミド、N-グリシジルのマレインイミド、N-グリシジルのジメチルスクシンイミド、N-グリシジルのエチルスクシンイミド、N-グリシジルのプロピルスクシンイミド、N-グリシジルのベンズアミド、N-グリシジルのp-メチルベンズアミド、N-グリシジルのナフトアミド、N-グリシジルのステラミドなどを挙げることができる。なかでも、N-グリシジルフタルイミドが好ましい。

【0122】

脂環式エポキシ化合物の例としては、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビニルシクロヘキセンジエポキシド、N-メチル-4,5-エポキシシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸イミド、N-エチル-4,5-エポキシシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸イミド、N-フェニル-4,5-エポキシシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸イミド、N-ナフチル-4,5-エポキシシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸イミド、N-トリル-3-メチル-4,5-エポキシシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸イミドなどを挙げることができる。

【0123】

また、その他のエポキシ化合物として、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシ化鯨油などのエポキシ変性脂肪酸グリセリド、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂などを用いることができる。

【0124】

本発明で用いるカルボキシル基反応性末端封鎖剤として用いることのできるオキサゾリン化合物の例としては、2-メトキシ-2-オキサゾリン、2-エトキシ-2-オキサゾリン、2-プロポキシ-2-オキサゾリン、2-ブトキシ-2-オキサゾリン、2-ペンチルオキシ-2-オキサゾリン、2-ヘキシルオキシ-2-オキサゾリン、2-ヘプチルオキシ-2-オキサゾリン、2-オクチルオキシ-2-オキサゾリン、2-ノニルオキシ-2-オキサゾリン、2-デシルオキシ-2-オキサゾリン、2-シクロペンチルオキシ-2-オキサゾリン、2-シクロヘキシルオキシ-2-オキサゾリン、2-アリルオキシ-2-オキサゾリン、2-メタアリルオキシ-2-オキサゾリン、2-クロチルオキシ-2-オキサゾリン、2-フェノキシ-2-オキサゾリン、2-クレジル-2-オキサゾリン、2-o-エチルフェノキシ-2-オキサゾリン、2-o-プロピルフェノキシ-2-オキサゾリン、2-o-フェニルフェノキシ-2-オキサゾリン、2-m-エチルフェノキシ-2-オキサゾリン、2-m-プロピルフェノキシ-2-オキサゾリン、2-p-フェニルフェノキシ-2-オキサゾリン、2-メチル-2-オキサゾリン、2-エチル-2-オキサゾリン、2-プロピル-2-オキサゾリン、2-ブチル-2-オキサゾリン、2-ペンチル-2-オキサゾリン、2-ヘキシル-2-オキサゾリン、2-ヘプチル-2-オキサゾリン、2-オクチル-2-オキサゾリン、2-ノニル-2-オキサゾリン、2-デシル-2-オキサゾリン、2-シクロペンチル-2-オキサゾリン、2-シクロヘキシル-2-オキサゾリン、2-アリル-2-オキサゾリン、2-メタアリル-2-オキサゾリン、2-クロチル-2-オキサゾリン、2-フェニル-2-オキサゾリン、2-o-エチルフェニル-2-オキサゾリン、2-o-プロピルフェニル-2-オキサゾリン、2-o-フェニルフェニル-2-オキサゾリン、2-m-エチルフェニル-2-オキサゾリン

、2 - m - プロピルフェニル - 2 - オキサゾリン、2 - p - フェニルフェニル - 2 - オキサゾリン、2, 2 - ビス(2 - オキサゾリン)、2, 2 - ビス(4 - メチル - 2 - オキサゾリン)、2, 2 - ビス(4, 4 - ジメチル - 2 - オキサゾリン)、2, 2 - ビス(4 - エチル - 2 - オキサゾリン)、2, 2 - ビス(4, 4 - ジエチル - 2 - オキサゾリン)、2, 2 - ビス(4 - プロピル - 2 - オキサゾリン)、2, 2 - ビス(4 - ブチル - 2 - オキサゾリン)、2, 2 - ビス(4 - ヘキシル - 2 - オキサゾリン)、2, 2 - ビス(4 - フェニル - 2 - オキサゾリン)、2, 2 - ビス(4 - シクロヘキシル - 2 - オキサゾリン)、2, 2 - ビス(4 - ベンジル - 2 - オキサゾリン)、2, 2 - p - フェニレンビス(2 - オキサゾリン)、2, 2 - m - フェニレンビス(2 - オキサゾリン)、2, 2 - o - フェニレンビス(2 - オキサゾリン)、2, 2 - p - フェニレンビス(4 - メチル - 2 - オキサゾリン)、2, 2 - p - フェニレンビス(4, 4 - ジメチル - 2 - オキサゾリン)、2, 2 - m - フェニレンビス(4 - メチル - 2 - オキサゾリン)、2, 2 - m - フェニレンビス(4, 4 - ジメチル - 2 - オキサゾリン)、2, 2 - エチレンビス(2 - オキサゾリン)、2, 2 - テトラメチレンビス(2 - オキサゾリン)、2, 2 - ヘキサメチレンビス(2 - オキサゾリン)、2, 2 - オクタメチレンビス(2 - オキサゾリン)、2, 2 - デカメチレンビス(2 - オキサゾリン)、2, 2 - エチレンビス(4 - メチル - 2 - オキサゾリン)、2, 2 - テトラメチレンビス(4, 4 - ジメチル - 2 - オキサゾリン)、2, 2 - 9, 9 - ジフェノキシエタンビス(2 - オキサゾリン)、2, 2 - シクロヘキシレンビス(2 - オキサゾリン)、2, 2 - ジフェニレンビス(2 - オキサゾリン)などが挙げられる。さらには、上記した化合物をモノマー単位として含むポリオキサゾリン化合物なども挙げることができる。

【0125】

本発明で用いることのできるカルボキシル基反応性末端封鎖剤としてのオキサジン化合物の例としては、2 - メトキシ - 5, 6 - ジヒドロ - 4 H - 1, 3 - オキサジン、2 - エトキシ - 5, 6 - ジヒドロ - 4 H - 1, 3 - オキサジン、2 - プロポキシ - 5, 6 - ジヒドロ - 4 H - 1, 3 - オキサジン、2 - ブトキシ - 5, 6 - ジヒドロ - 4 H - 1, 3 - オキサジン、2 - ペンチルオキシ - 5, 6 - ジヒドロ - 4 H - 1, 3 - オキサジン、2 - ヘキシルオキシ - 5, 6 - ジヒドロ - 4 H - 1, 3 - オキサジン、2 - ヘプチルオキシ - 5, 6 - ジヒドロ - 4 H - 1, 3 - オキサジン、2 - オクチルオキシ - 5, 6 - ジヒドロ - 4 H - 1, 3 - オキサジン、2 - ノニルオキシ - 5, 6 - ジヒドロ - 4 H - 1, 3 - オキサジン、2 - デシルオキシ - 5, 6 - ジヒドロ - 4 H - 1, 3 - オキサジン、2 - シクロペンチルオキシ - 5, 6 - ジヒドロ - 4 H - 1, 3 - オキサジン、2 - シクロヘキシルオキシ - 5, 6 - ジヒドロ - 4 H - 1, 3 - オキサジン、2 - アリルオキシ - 5, 6 - ジヒドロ - 4 H - 1, 3 - オキサジン、2 - メタアリルオキシ - 5, 6 - ジヒドロ - 4 H - 1, 3 - オキサジン、2 - クロチルオキシ - 5, 6 - ジヒドロ - 4 H - 1, 3 - オキサジンなどが挙げられ、さらには、2, 2 - ビス(5, 6 - ジヒドロ - 4 H - 1, 3 - オキサジン)、2, 2 - メチレンビス(5, 6 - ジヒドロ - 4 H - 1, 3 - オキサジン)、2, 2 - エチレンビス(5, 6 - ジヒドロ - 4 H - 1, 3 - オキサジン)、2, 2 - プロピレンビス(5, 6 - ジヒドロ - 4 H - 1, 3 - オキサジン)、2, 2 - ブチレンビス(5, 6 - ジヒドロ - 4 H - 1, 3 - オキサジン)、2, 2 - ヘキサメチレンビス(5, 6 - ジヒドロ - 4 H - 1, 3 - オキサジン)、2, 2 - p - フェニレンビス(5, 6 - ジヒドロ - 4 H - 1, 3 - オキサジン)、2, 2 - m - フェニレンビス(5, 6 - ジヒドロ - 4 H - 1, 3 - オキサジン)、2, 2 - ナフチレンビス(5, 6 - ジヒドロ - 4 H - 1, 3 - オキサジン)、2, 2 - P, P - ジフェニレンビス(5, 6 - ジヒドロ - 4 H - 1, 3 - オキサジン)などが挙げられる。さらには、上記した化合物をモノマー単位として含むポリオキサジン化合物などが挙げられる。

【0126】

上記オキサゾリン化合物やオキサジン化合物の中では、2, 2 - m - フェニレンビス(2 - オキサゾリン)、2, 2 - p - フェニレンビス(2 - オキサゾリン)が好ましい。

【 0 1 2 7 】

本発明でカルボキシル基反応性末端封鎖剤として使用することのできるカルボジイミド化合物とは、分子内に少なくともひとつの (- N = C = N -) で表されるカルボジイミド基を有する化合物であり、例えば適当な触媒の存在下に、有機イソシアネートを加熱し、脱炭酸反応で製造できる。

【 0 1 2 8 】

カルボジイミド化合物の例としては、ジフェニルカルボジイミド、ジ - シクロヘキシルカルボジイミド、ジ - 2 , 6 - ジメチルフェニルカルボジイミド、ジイソプロピルカルボジイミド、ジオクチルデシルカルボジイミド、ジ - o - トルイルカルボジイミド、ジ - p - トルイルカルボジイミド、ジ - p - ニトロフェニルカルボジイミド、ジ - p - アミノフェニルカルボジイミド、ジ - p - ヒドロキシフェニルカルボジイミド、ジ - p - クロルフェニルカルボジイミド、ジ - o - クロルフェニルカルボジイミド、ジ - 3 , 4 - ジクロルフェニルカルボジイミド、ジ - 2 , 5 - ジクロルフェニルカルボジイミド、p - フェニレン - ビス - o - トルイルカルボジイミド、p - フェニレン - ビス - ジシクロヘキシルカルボジイミド、p - フェニレン - ビス - ジ - p - クロルフェニルカルボジイミド、2 , 6 , 2 , 6 - テトライソプロピルジフェニルカルボジイミド、ヘキサメチレン - ビス - シクロヘキシルカルボジイミド、エチレン - ビス - ジフェニルカルボジイミド、エチレン - ビス - ジ - シクロヘキシルカルボジイミド、N , N ' - ジ - o - トリイルカルボジイミド、N , N ' - ジフェニルカルボジイミド、N , N ' - ジオクチルデシルカルボジイミド、N , N ' - ジ - 2 , 6 - ジメチルフェニルカルボジイミド、N - トリイル - N ' - シクロヘキシルカルボジイミド、N , N ' - ジ - 2 , 6 - ジイソプロピルフェニルカルボジイミド、N , N ' - ジ - 2 , 6 - ジ - tert - ブチルフェニルカルボジイミド、N - トルイル - N ' - フェニルカルボジイミド、N , N ' - ジ - p - ニトロフェニルカルボジイミド、N , N ' - ジ - p - アミノフェニルカルボジイミド、N , N ' - ジ - p - ヒドロキシフェニルカルボジイミド、N , N ' - ジ - シクロヘキシルカルボジイミド、N , N ' - ジ - p - トルイルカルボジイミド、N , N - ベンジルカルボジイミド、N - オクタデシル - N - フェニルカルボジイミド、N - ベンジル - N - フェニルカルボジイミド、N - オクタデシル - N - トリルカルボジイミド、N - シクロヘキシル - N - トリルカルボジイミド、N - フェニル - N - トリルカルボジイミド、N - ベンジル - N - トリルカルボジイミド、N , N - ジ - o - エチルフェニルカルボジイミド、N , N - ジ - p - エチルフェニルカルボジイミド、N , N - ジ - o - イソプロピルフェニルカルボジイミド、N , N - ジ - p - イソプロピルフェニルカルボジイミド、N , N - ジ - o - イソブチルフェニルカルボジイミド、N , N - ジ - p - イソブチルフェニルカルボジイミド、N , N - ジ - 2 , 6 - ジエチルフェニルカルボジイミド、N , N - ジ - 2 - エチル - 6 - イソプロピルフェニルカルボジイミド、N , N - ジ - 2 - イソブチル - 6 - イソプロピルフェニルカルボジイミド、N , N - ジ - 2 , 4 , 6 - トリメチルフェニルカルボジイミド、N , N - ジ - 2 , 4 , 6 - トリイソプロピルフェニルカルボジイミド、N , N - ジ - 2 , 4 , 6 - トリイソブチルフェニルカルボジイミドなどのモノ又はジカルボジイミド化合物、ポリ (1 , 6 - ヘキサメチレンカルボジイミド)、ポリ (4 , 4 - メチレンビスシクロヘキシルカルボジイミド)、ポリ (1 , 3 - シクロヘキシレンカルボジイミド)、ポリ (1 , 4 - シクロヘキシレンカルボジイミド)、ポリ (4 , 4 - ジフェニルメタンカルボジイミド)、ポリ (3 , 3 - ジメチル - 4 , 4 - ジフェニルメタンカルボジイミド)、ポリ (ナフチレンカルボジイミド)、ポリ (p - フェニレンカルボジイミド)、ポリ (m - フェニレンカルボジイミド)、ポリ (トリルカルボジイミド)、ポリ (ジイソプロピルカルボジイミド)、ポリ (メチル - ジイソプロピルフェニレンカルボジイミド)、ポリ (トリエチルフェニレンカルボジイミド)、ポリ (トリイソプロピルフェニレンカルボジイミド) などのポリカルボジイミドなどが挙げられる。なかでも N , N ' - ジ - 2 , 6 - ジイソプロピルフェニルカルボジイミド、2 , 6 , 2 , 6 - テトライソプロピルジフェニルカルボジイミドが好ましい。

【 0 1 2 9 】

上記カルボキシル基反応性末端封鎖剤は1種または2種以上の化合物を任意に選択して使用することができる。

【0130】

本発明の樹脂組成物では、成形品にして使用する用途に応じて適度にカルボキシル末端や酸性低分子化合物の封鎖を行えばよいが、具体的なカルボキシル末端や酸性低分子化合物の封鎖の程度としては組成物中の酸濃度が10当量/10⁶g以下であることが耐加水分解性の点から好ましく、5当量/10⁶g以下であることがさらに好ましく、1当量/10⁶g以下であることが特に好ましい。ポリマー組成物中の酸濃度は、ポリマー組成物を適当な溶媒に溶解させた後、濃度既知の水酸化ナトリウムなどのアルカリ化合物溶液で滴定することにより測定したり、NMRにより測定することができる。

【0131】

カルボキシル基反応性末端封鎖剤の量は、ポリ乳酸樹脂と天然由来の粉末状有機充填剤の合計を100重量部としたときに、0.01~10重量部が好ましく、0.05~5重量部がさらに好ましい。

【0132】

本発明においては、さらにカルボキシル基反応性末端封鎖剤の反応触媒を添加することが好ましい。ここで言う反応触媒とは、カルボキシル基反応性末端封鎖剤と、ポリマー末端や酸性低分子化合物のカルボキシル基との反応を促進する効果のある化合物であり、少量の添加で反応を促進する効果のある化合物が好ましい。このような化合物の例としてはアルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、3級アミン化合物、イミダゾール化合物、第4級アンモニウム塩、ホスフィン化合物、ホスホニウム塩、リン酸エステル、有機酸、ルイス酸が挙げられ、その具体例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化セシウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸リチウム、水素化ほう素ナトリウム、水素化ほう素リチウム、フェニル化ほう素ナトリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸リチウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸水素二リチウム、ビスフェノールAの二ナトリウム塩、同二カリウム塩、同二リチウム塩、フェノールのナトリウム塩、同カリウム塩、同リチウム塩、同セシウム塩などのアルカリ金属化合物、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウム、水酸化ストロンチウム、炭酸水素カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸ストロンチウム、酢酸カルシウム、酢酸バリウム、酢酸マグネシウム、酢酸ストロンチウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸ストロンチウムなどのアルカリ土類金属化合物、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリヘキシルアミン、トリアミルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリエチレンジアミン、ジメチルフェニルアミン、ジメチルベンジルアミン、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、ジメチルアニリン、ピリジン、ピコリン、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7などの3級アミン、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、4-フェニル-2-メチルイミダゾールなどのイミダゾール化合物、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムブロマイド、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド、トリプロピルベンジルアンモニウムクロライド、N-メチルピリジニウムクロライドなどの第4級アンモニウム塩、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリオクチルホスフィンなどのホスフィン化合物、テトラメチルホスホニウムブロマイド、テトラブチルホスホニウムブロマイド、テトラフェニルホスホニウムブロマイド、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド、トリフェニルベンジルホスホニウムブロマイドなどのホスホニウム塩、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフ

エート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、トリ(p-ヒドロキシ)フェニルホスフェート、トリ(p-メトキシ)フェニルホスフェートなどのリン酸エステル、シュウ酸、p-トルエンスルホン酸、ジニルナフタレンジスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸などの有機酸、三フッ化ホウ素、四塩化アルミニウム、四塩化チタン、四塩化スズなどのルイス酸などが挙げられ、これらは1種または2種以上使用することができる。なかでも、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、リン酸エステルを使用するのが好ましく、特にアルカリ金属、またはアルカリ土類金属の有機塩を好ましく使用することができる。特に好ましい化合物は、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、安息香酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウムである。さらにアルカリ金属またはアルカリ土類金属の炭素数6以上の有機塩が好ましく、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、安息香酸ナトリウムをいずれか一種以上用いることが好ましい。

【0133】

反応触媒の添加量は、特に限定されるものではないが、ポリ乳酸樹脂と天然由来の粉末状有機充填剤の合計を100重量部としたときに、0.001~1重量部が好ましく、また0.01~0.1重量部がより好ましく、さらには0.02~0.1重量部が最も好ましい。

【0134】

また、本発明においては、本発明の目的を損なわない範囲で、フェノール樹脂、メラミン樹脂、熱硬化性ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂など熱硬化性樹脂を含有することもできる。

【0135】

本発明においては、本発明の目的を損なわない範囲で、難燃剤(臭素系難燃剤、燐系難燃剤、アンチモン化合物など)、染料および顔料を含む着色剤、摺動性改良剤(グラファイト、フッ素樹脂など)および帯電防止剤などの添加剤を含有させてもよい。これらの添加剤は単独ないし2種以上を併用して用いることができる。

【0136】

本発明の樹脂組成物の製造方法は、本発明で規定する要件を満たす限り特に限定されるものではないが、例えば、ポリ乳酸樹脂、天然由来の粉末状有機充填剤および結晶化促進剤、さらに必要に応じてその他の添加剤を予めブレンドした後、融点以上において、1軸または2軸押出機で、均一に溶融混練する方法や、溶液中で混合した後に溶媒を除く方法などが好ましく用いられる。

【0137】

本発明の樹脂組成物は、独特の特性を持つ組成物であり、射出成形や押出成形などの方法によって、各種成形品に加工し利用することができる。射出成形する場合の金型温度としては、結晶化の観点から、30以上が好ましく、60以上がさらに好ましく、70以上がさらに好ましく、試験片の変形の観点から、140以下が好ましく、120以下がさらに好ましく、110以下がさらに好ましい。

【0138】

また、本発明の樹脂組成物からなる成形品としては、射出成形品、押出成形品、およびブロー成形品などが挙げられ、シート、フィルム、繊維などとしても利用することができる。また、これらの成形品は、電気・電子部品(各種ハウジング、歯車、ギアなど)、建築部材、土木部材、農業資材、自動車部品(内装・外装部品など)および日用品など各種用途に利用することができる。

【0139】

具体的には、ノートパソコンハウジングおよび内部部品、CRTディスプレイハウジングおよび内部部品、プリンターハウジングおよび内部部品、携帯電話、モバイルパソコン、ハンドヘルド型モバイルなどの携帯端末ハウジングおよび内部部品、記録媒体(CD、DVD、PD、FDDなど)ドライブのハウジングおよび内部部品、コピー機のハウジン

グおよび内部部品、ファクシミリのハウジングおよび内部部品、パラボリアンテナなどに代表される電気・電子部品を挙げることができる。更に、VTR部品、テレビ部品、アイロン、ヘアードライヤー、炊飯器部品、電子レンジ部品、音響部品、ビデオカメラ、オーディオ・レーザーディスク（登録商標）・コンパクトディスクなどの音声機器部品、照明部品、冷蔵庫部品、エアコン部品、タイプライター部品、ワードプロセッサ部品、などに代表される家庭・事務電気製品部品を挙げることができる。また電子楽器、家庭用ゲーム機、携帯型ゲーム機などのハウジングや内部部品、各種ギヤー、各種ケース、センサー、LEPランプ、コネクタ、ソケット、抵抗器、リレーケース、モーターケース、スイッチ、コンデンサー、バリコンケース、光ピックアップ、発振子、各種端子板、変成器、プラグ、プリント配線板、チューナー、スピーカー、マイクロフォン、ヘッドホン、小型モーター、磁気ヘッドベース、パワーモジュール、半導体、液晶、FDDキャリッジ、FDDシャーシ、モーターブラッシュホルダー、トランス部材、コイルボビンなどの電気・電子部品、サッシ戸車、ブラインドカーテンパーツ、配管ジョイント、カーテンライナー、ブラインド部品、ガスメーター部品、水道メーター部品、湯沸かし器部品、ルーフパネル、断熱壁、アジャスター、プラ束、天井釣り具、階段、ドア、床などの建築部材、釣り糸、漁網、海藻養殖網、釣り餌袋などの水産関連部材、植生ネット、植生マット、防草袋、防草ネット、養生シート、法面保護シート、飛灰押さえシート、ドレーンシート、保水シート、汚泥・ヘドロ脱水袋、コンクリート型枠などの土木関連部材、エアフロメーター、エアポンプ、サーモスタットハウジング、エンジンマウント、イグニッションホビン、イグニッションケース、クラッチボビン、センサーハウジング、アイドルスピードコントロールバルブ、バキュームスイッチングバルブ、ECUハウジング、バキュームポンプケース、インヒビタースイッチ、回転センサー、加速度センサー、ディストリビューターキャップ、コイルベース、ABS用アクチュエーターケース、ラジエータタンクのトップ及びボトム、クーリングファン、ファンシュラウド、エンジンカバー、シリンダーヘッドカバー、オイルキャップ、オイルパン、オイルフィルター、フューエルキャップ、フューエルストレーナー、ディストリビューターキャップ、ベーパーキャニスターハウジング、エアクリナーハウジング、タイミングベルトカバー、ブレーキブースター部品、各種ケース、各種チューブ、各種タンク、各種ホース、各種クリップ、各種バルブ、各種パイプなどの自動車用アンダーフード部品、トルクコントロールレバー、安全ベルト部品、レジスターブレード、ウオッシャーレバー、ウインドレギュレーターハンドル、ウインドレギュレーターハンドルのノブ、パッシングライトレバー、サンバイザーブラケット、各種モーターハウジングなどの自動車用内装部品、ルーフレール、フェンダー、ガーニッシュ、バンパー、ドアミラーステー、スポイラー、フードルーバー、ホイールカバー、ホイールキャップ、グリルエプロンカバーフレーム、ランプリフレクター、ランプベゼル、ドアハンドルなどの自動車用外装部品、ワイヤーハーネスコネクタ、SMJコネクタ、PCBコネクタ、ドアグロメットコネクタなど各種自動車用コネクタ、歯車、ねじ、バネ、軸受、レバー、キーステム、カム、ラチェット、ローラー、給水部品、玩具部品、ファン、テグス、パイプ、洗浄用治具、モーター部品、顕微鏡、双眼鏡、カメラ、時計などの機械部品、マルチフィルム、トンネル用フィルム、防鳥シート、植生保護用不織布、育苗用ポット、植生杭、種紐テープ、発芽シート、ハウス内張シート、農ビの止め具、緩効性肥料、防根シート、園芸ネット、防虫ネット、幼齢木ネット、プリントラミネート、肥料袋、試料袋、土嚢、獣害防止ネット、誘因紐、防風網などの農業部材、紙おむつ、生理用品包材、綿棒、おしぼり、便座ふきなどの衛生用品、医療用不織布（縫合部補強材、癒着防止膜、人工器官補修材）、創傷被服材、キズテープ包帯、貼符材基布、手術用縫合糸、骨折補強材、医療用フィルムなどの医療用品、カレンダー、文具、衣料、食品等の包装用フィルム、トレイ、プリスター、ナイフ、フォーク、スプーン、チューブ、プラスチック缶、パウチ、コンテナ、タンク、カゴなどの容器・食器類、ホットフィル容器類、電子レンジ調理用容器類化粧品容器、ラップ、発泡緩衝剤、紙ラミ、シャンプーボトル、飲料用ボトル、カップ、キャンディ包装、シュリンクラベル、蓋材料、窓付き封筒、果物かご、手切れテープ、イージーピール包装、卵パック、HDD用包装、コンポスト袋、記

録メディア包装、ショッピングバック、電気・電子部品等のラッピングフィルムなどの容器・包装、天然繊維複合、ポロシャツ、Tシャツ、インナー、ユニホーム、セーター、靴下、ネクタイなどの各種衣料、カーテン、イス貼り地、カーペット、テーブルクロス、布団地、壁紙、ふるしきなどのインテリア用品、キャリアテープ、プリントラミ、感熱孔版印刷用フィルム、離型フィルム、多孔性フィルム、コンテナバッグ、クレジットカード、キャッシュカード、IDカード、ICカード、紙、皮革、不織布等のホットメルトバインダー、磁性体、硫化亜鉛、電極材料等粉体のバインダー、光学素子、導電性エンボステープ、ICトレイ、ゴルフティー、ゴミ袋、レジ袋、各種ネット、歯ブラシ、文房具、水切りネット、ボディタオル、ハンドタオル、お茶パック、排水溝フィルター、クリアファイル、コート剤、接着剤、カバン、イス、テーブル、クーラーボックス、クマデ、ホースリール、プリンター、ホースノズル、食卓、机の表面、家具パネル、台所キャビネット、ペンキャップ、ガスライターなどとして有用である。

【0140】

【実施例】

次に、実施例によって本発明を更に詳細に説明するが、これらは本発明を限定するものではない。

【0141】

[実施例1～6、比較例1～3]

D体の含有量が2%であり、PMMMA換算の重量平均分子量が17万であるポリL乳酸樹脂、新聞紙を粉碎した古紙粉末、粒度200メッシュ以下の木粉(アメリカンウッドファイバー製14010)、繊維長1～10mmのケナフ繊維、表1に示した各種結晶化促進剤を、それぞれ表1に示した割合で混合し、30mm径の2軸押出機で、温度190、回転数100rpmの条件で熔融混練を行い、樹脂組成物を得た。

【0142】

得られた樹脂組成物をシリンダー温度190、金型温度90で射出成形を行うことにより厚み3mmのASTM試験片を得た。なお、金型から試験片を取り出す際に、変形のない固化した成形品が得られる最短の時間を成形サイクル時間として、射出成形を行った。

【0143】

上記で得られた試験片を用い、ASTM法D638に準じて引張試験を、ASTM法D648に準じて荷重たわみ温度(荷重0.45MPa)の測定を行った。また、試験片を140で1時間熱処理し、試験片表面のブリードアウトの有無を目視で観察した。

【0144】

また、得られた成形品のポリ乳酸樹脂由来の昇温時の結晶化温度(T_{cc})、結晶化エンタルピー(H_{cc})、結晶融解エンタルピー(H_m)を測定した。測定方法は、パーキンエルマー製DSC7を用いて、試料10mg、窒素雰囲気下中、1stRUNとして、昇温速度20/分で30から200まで昇温し、200で5分間保持した後、降温速度20/分で200から30まで降温し、30で1分間保持した後、さらに2ndRUNとして、昇温速度20/分で30から200まで昇温し、1stRUNの昇温時に観察されるポリ乳酸樹脂の T_{cc} および H_{cc} 、2ndRUNの昇温時に観察されるポリ乳酸樹脂の H_m を求め、得られた値から相対結晶化度 $[\{ (H_m - H_{cc}) / H_m \} \times 100]$ を求めた。

【0145】

これらの結果を表1に示す。

【0146】

【表1】

表1

	実施例										比較例			
	1	2	3	4	5	6	1※1	2	3					
ポリ乳酸	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	100	100	100	70
有機充填剤1	古紙粉末	古紙粉末	古紙粉末	古紙粉末	古紙粉末	古紙粉末	古紙粉末	古紙粉末	古紙粉末	古紙粉末	木粉	—	—	古紙粉末
重量部	30	30	30	30	20	30	20	30	20	30	—	—	—	30
種類	—	—	—	—	ケナフ繊維	—	—	—	—	—	—	—	—	—
有機充填剤2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
重量部	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—
種類	A-1	A-1	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-1	A-2	—
可塑剤	5	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	5	3	—
種類	—	—	—	B-1	—	B-1	—	—	—	B-1	—	—	B-1	—
重量部	—	—	—	1	—	1	—	—	—	1	—	—	1	—
成形サイクル時間	55	65	60	50	70	70	70	50	70	70	70	成形不可	110	90
引張強度	58	63	63	65	53	49	53	65	53	49	49	—	59	70
荷重たわみ温度	156	150	152	155	152	150	152	155	152	150	150	—	70	113
ブリードアウト	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	—	あり	なし
T _{cc}	—	94	92	—	93	86	93	—	93	86	86	—	85	110
ΔH _{cc}	—	2	1	—	3	3	3	—	3	3	3	—	11	17
ΔH _m	47	41	42	45	40	41	40	45	40	41	41	—	35	37
相対結晶化度	100	95	98	100	93	93	93	100	93	93	93	—	31	46

A-1 ポリエチレングリコール(旭電化製PEG6000)

A-2 ポリオキシエチレンポリオキソプロピレングリコール(旭電化製ブルロニックF68)

B-1 タルク(富士タルク工業製LMS300)

※1:試験片の変形(厚み方向のそり)が激しいため、成形できなかった。

【0147】

表1の結果から、本発明の樹脂組成物は、成形性、機械特性、耐熱性および耐ブリードアウト性に優れることがわかる。

【0184】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の樹脂組成物は、成形性、機械特性および耐熱性に優れており、この樹脂組成物から得られる成形品は、上記の特性を生かして、電気・電子部品、建築部材、土木部材、農業資材、自動車部品および日用品など各種用途に利用することができる。