

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5565469号
(P5565469)

(45) 発行日 平成26年8月6日(2014.8.6)

(24) 登録日 平成26年6月27日(2014.6.27)

(51) Int.Cl.		F I	
CO8L 67/04	(2006.01)	CO8L 67/04	
CO8J 3/20	(2006.01)	CO8J 3/20	CFDZ
CO8K 5/521	(2006.01)	CO8K 5/521	
CO8L 101/16	(2006.01)	CO8L 101/16	ZBP

請求項の数 13 (全 40 頁)

(21) 出願番号	特願2012-541269 (P2012-541269)	(73) 特許権者	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(86) (22) 出願日	平成24年8月24日(2012.8.24)	(74) 代理人	110000028 特許業務法人明成国際特許事務所
(86) 国際出願番号	PCT/JP2012/005317	(72) 発明者	須藤 健 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内
(87) 国際公開番号	W02013/031159	(72) 発明者	高橋 佳丈 愛知県東海市新宝町31番地 東レ株式会社東海工場内
(87) 国際公開日	平成25年3月7日(2013.3.7)	(72) 発明者	熊澤 貞紀 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内
審査請求日	平成25年5月20日(2013.5.20)		
(31) 優先権主張番号	特願2011-185690 (P2011-185690)		
(32) 優先日	平成23年8月29日(2011.8.29)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2012-40955 (P2012-40955)		
(32) 優先日	平成24年2月28日(2012.2.28)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
早期審査対象出願			
前置審査			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ乳酸樹脂組成物、その製造方法およびそれからなる成形品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) ポリ-L-乳酸成分とポリ-D-乳酸成分からなるポリ乳酸樹脂100重量部に対し、(B) リン酸エステル金属塩である有機核剤 0.15~0.90重量部を溶融混練する第1の工程と、

前記第1の工程で得られる混合物を、真空下または窒素フロー下にて70~90 で結晶化させる第2の工程と、

前記第2の工程の後に、前記混合物を、真空下または窒素フロー下にて130~150 で脱揮する第3の工程と、

を含むポリ乳酸樹脂組成物の製造方法であって、得られるポリ乳酸樹脂組成物が以下の (i)~(v) を満足するポリ乳酸樹脂組成物である製造方法。

(i) 前記ポリ乳酸樹脂組成物100重量部に含まれる、L-乳酸および/またはD-乳酸からなる直鎖状オリゴマーの量が、0.3重量部以下

(ii) 前記ポリ乳酸樹脂組成物を、密閉状態にて220 で30分間滞留させた後の重量平均分子量保持率が、70%以上

(iii) 前記ポリ乳酸樹脂組成物のステレオコンプレックス形成率(Sc)が下記式(1)を満たす

$$Sc = Hmsc / (Hmh + Hmsc) \times 100 > 80 \quad (1)$$

(ここで、Hmsc:ステレオコンプレックス結晶融解熱量(J/g)、Hmh:ポリ-L-乳酸単独結晶の結晶融解熱量(J/g)およびポリ-D-乳酸単独結晶の結晶融

解熱量 (J / g) の合計)

(i v) 前記ステレオコンプレックス結晶融解熱量 H_{msc} が 30 J / g 以上
 (v) D S C 測定において、前記ポリ乳酸樹脂組成物を 240 まで昇温して 3 分間恒温状態にした後、冷却速度 20 / 分で降温した際の降温結晶化熱量 (H_c) が 20 J / g 以上。

【請求項 2】

ポリ - L - 乳酸成分とポリ - D - 乳酸成分と (B) リン酸エステル金属塩である有機核剤とを熔融混練する工程であって、前記ポリ - L - 乳酸成分と前記ポリ - D - 乳酸成分から得られる (A) ポリ乳酸樹脂 100 重量部に対する前記 (B) 有機核剤の混合割合が $0.15 \sim 0.90$ 重量部となるように熔融混練する第 1 の工程と、

前記第 1 の工程で得られる混合物を、真空下または窒素フロー下にて $70 \sim 90$ で結晶化させる第 2 の工程と、

前記第 2 の工程の後に、前記混合物を、真空下または窒素フロー下にて $130 \sim 150$ で脱揮する第 3 の工程と、

を含むポリ乳酸樹脂組成物の製造方法であって、得られるポリ乳酸樹脂組成物が以下の (i) ~ (v) を満足するポリ乳酸樹脂組成物である製造方法。

(i) 前記ポリ乳酸樹脂組成物 100 重量部に含まれる、L - 乳酸および / または D - 乳酸からなる直鎖状オリゴマーの量が、 0.3 重量部以下

(i i) 前記ポリ乳酸樹脂組成物を、密閉状態にて 220 で 30 分間滞留させた後の重量平均分子量保持率が、 70% 以上

(i i i) 前記ポリ乳酸樹脂組成物のステレオコンプレックス形成率 (S_c) が下記式 (1) を満たす

$$S_c = H_{msc} / (H_{mh} + H_{msc}) \times 100 > 80 \quad (1)$$

(ここで、 H_{msc} : ステレオコンプレックス結晶融解熱量 (J / g)、 H_{mh} : ポリ - L - 乳酸単独結晶の結晶融解熱量 (J / g) およびポリ - D - 乳酸単独結晶の結晶融解熱量 (J / g) の合計)

(i v) 前記ステレオコンプレックス結晶融解熱量 H_{msc} が 30 J / g 以上

(v) D S C 測定において、前記ポリ乳酸樹脂組成物を 240 まで昇温して 3 分間恒温状態にした後、冷却速度 20 / 分で降温した際の降温結晶化熱量 (H_c) が 20 J / g 以上。

【請求項 3】

前記ポリ乳酸樹脂組成物 100 重量部に含まれる、前記 L - 乳酸および / または前記 D - 乳酸からなる前記直鎖状オリゴマーの量が、 0.2 重量部以下である請求項 1 または 2 に記載のポリ乳酸樹脂組成物の製造方法。

【請求項 4】

前記ポリ乳酸樹脂組成物を、密閉状態にて 220 で 30 分間滞留させた後の重量平均分子量保持率が、 80% 以上である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のポリ乳酸樹脂組成物の製造方法。

【請求項 5】

前記 (A) ポリ乳酸樹脂において、前記ポリ - L - 乳酸成分と前記ポリ - D - 乳酸成分の合計重量に対する前記ポリ - L - 乳酸成分の重量の比が、 $60 \sim 80$ 重量% または $20 \sim 40$ 重量% の範囲である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のポリ乳酸樹脂組成物の製造方法。

【請求項 6】

前記 (A) ポリ乳酸樹脂が、ポリ乳酸ブロック共重合体である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のポリ乳酸樹脂組成物の製造方法。

【請求項 7】

前記ポリ - L - 乳酸成分または前記ポリ - D - 乳酸成分のいずれか一方の重量平均分子量が 6 万 ~ 30 万であり、他方の重量平均分子量が 1 万 ~ 5 万である請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のポリ乳酸樹脂組成物の製造方法。

10

20

30

40

50

【請求項 8】

前記(A)ポリ乳酸樹脂100重量部に対して、前記(B)有機核剤が0.20~0.45重量部配合されている請求項1~7のいずれか1項に記載のポリ乳酸樹脂組成物の製造方法。

【請求項 9】

前記ポリ乳酸樹脂組成物は、(C)鎖連結剤をさらに含み、前記(A)ポリ乳酸樹脂100重量部に対して、前記(C)鎖連結剤が0.01~10重量部配合されている請求項1~8のいずれか1項に記載のポリ乳酸樹脂組成物の製造方法。

【請求項 10】

前記ポリ乳酸樹脂組成物は、(D)無機核剤をさらに含み、前記(A)ポリ乳酸樹脂100重量部に対して、前記(D)無機核剤が0.01~20重量部配合されている請求項1~9のいずれか1項に記載のポリ乳酸樹脂組成物の製造方法。

【請求項 11】

前記ポリ乳酸樹脂組成物のステレオコンプレックス結晶融点(Tm)が205~215である請求項1~10のいずれか1項に記載のポリ乳酸樹脂組成物の製造方法。

【請求項 12】

前記ポリ乳酸樹脂組成物の重量平均分子量が10万~30万である請求項1~11のいずれか1項に記載のポリ乳酸樹脂組成物の製造方法。

【請求項 13】

溶融温度が220であり、せん断速度が243 sec^{-1} である条件における溶融粘度が、1000 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下である請求項1~12のいずれか1項に記載のポリ乳酸樹脂組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリ乳酸樹脂組成物、その製造方法、およびポリ乳酸樹脂組成物からなる成形品に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリ乳酸は実用上溶融成形可能な高分子であり、生分解性の特徴を有することから、使用した後は自然環境中で分解して炭酸ガスや水として放出される生分解性高分子としての開発が進められてきた。一方、近年では、ポリ乳酸自身が二酸化炭素や水を起源とする再生可能資源(バイオマス)を原料としているため、使用後に二酸化炭素が放出されたとしても地球環境中における二酸化炭素は増減しないというカーボンニュートラルの性質が注目され、環境低負荷材料としての利用が期待されている。さらに、ポリ乳酸のモノマーである乳酸が、微生物を利用した発酵法により安価に製造されつつあるため、ポリ乳酸は、石油系プラスチック製の汎用ポリマーの代替素材としても検討されるようになってきた。

【0003】

このような性質から、ポリ乳酸は溶融成形体として幅広い実用化が試みられているものの、石油系プラスチックと比較すると耐熱性や耐久性が低く、結晶化速度が小さいため生産性にも劣っており、実用化の範囲は大幅に限定されているのが現状である。また、ポリ乳酸成形体に対して、耐熱性向上のために熱処理等の結晶化処理を行うと、白濁化して透明性が低下する問題があることから、耐熱性に優れるポリ乳酸成形体が望まれている。

【0004】

このような問題点を解決する手段の一つとして、ポリ乳酸ステレオコンプレックスの利用が注目されている。ポリ乳酸ステレオコンプレックスは、光学活性なポリ-L-乳酸(以下、PLLAと称する)とポリ-D-乳酸(以下、PDLAと称する)を混合することにより形成される。このようなポリ乳酸ステレオコンプレックスの融点は、ポリ乳酸ホモ

10

20

30

40

50

ポリマーの融点170 に比較して40~50 高い210~220 に達する。そこで、この性質を利用して、高融点かつ高結晶性の繊維、樹脂成型品、および透明性を有するフィルム等への、ポリ乳酸ステレオコンプレックスの適用が試みられている。

【0005】

従来、ポリ乳酸ステレオコンプレックスは、PLLAとPDLAを溶液状態で混合（以下、溶液混合ともいう）するか、PLLAとPDLAを加熱溶融状態で混合（以下、加熱溶融混合ともいう）させることで形成される。

【0006】

しかしながら、PLLAとPDLAの溶液混合については、混合後に溶剤を揮発させる必要があることから製造工程が煩雑になり、結果としてポリ乳酸ステレオコンプレックスが高コストになる問題がある。また、PLLAとPDLAの加熱溶融混合の場合には、ポリ乳酸ステレオコンプレックスが十分溶融する温度で混合する必要があり、このような温度ではポリ乳酸の熱分解反応を併発して、直鎖状低分子量体（以下、直鎖状オリゴマーと称する）が副生成物として発生する。そのため、副生成物により、溶融滞留時の分子量が低下するという課題があった。また、この副生成物の存在によって押出成形加工時の熱分解反応が促進されるため、成形品の熱安定性および機械特性の大幅な低下が生じる欠点があった。

【0007】

また、単純な溶液混合および加熱溶融混合だけでは、再溶融後のステレオコンプレックス結晶の結晶化速度は遅く、生産性に劣るという欠点があった。すなわち、耐熱性を発現するためには成形加工時に長時間の金型冷却が必要となり、また、成形後に成形品をアニール処理して結晶化を促進させる必要があった。また、ステレオコンプレックス結晶と同時に、PLLAあるいはPDLA由来の融点の低いホモ結晶（単独結晶）も併発するため、白濁化して透明性が低下するという課題があった。

【0008】

これらのことから、熱安定性および成形品の外観に影響を及ぼす直鎖状オリゴマー含有量が少なく、成形加工性と、成形品の機械特性に影響を及ぼす結晶化速度とをバランス良く両立したポリ乳酸ステレオコンプレックスが求められていた。

【0009】

特許文献1には、PLLAおよびPDLAの混合物からなるシートを成形して得られる成形体中の乳酸オリゴマー量に関する記載があるが、実施例ではラクチド（環状二量体）の記載だけであり、直鎖状オリゴマーに関する記載はない。

【0010】

結晶化速度の向上およびホモ結晶の発生を抑制するため、ステレオコンプレックスを選択的に結晶化する有機核剤を添加する方法が従来から検討されている。例えば、有機核剤としてリン酸エステル金属塩を、重量平均分子量18万のPLLAおよび重量平均分子量18万のPDLAからなるポリ乳酸樹脂100重量部に対し0.5重量部添加し、溶融混練した後、120 で乾燥することで、結晶化速度の向上および再溶融後のホモ結晶の発生抑制に効果があることが示されている（特許文献2、実施例）。しかし、リン酸エステル金属塩は有機核剤として作用すると同時に熱分解触媒として作用するため、溶融混練時に熱分解反応が進行し、溶融混練時の分子量低下が生じかつ副生成物である直鎖状オリゴマーが発生するため、熱安定性に劣り成形品外観が悪化するという欠点がある。

【0011】

また、リン酸エステル金属塩を、重量平均分子量12万のPLLAおよび重量平均分子量12万のPDLAからなるポリ乳酸樹脂100重量部に対し0.05~0.1重量部添加し、溶融混練後、延伸シート化することで高いステレオコンプレックス結晶比率と透明性を発現することが示されている（特許文献3、実施例）。しかし、当該添加量では降温時の結晶化速度は不十分であり、かつ再溶融後の結晶化によりホモ結晶が多量に発生するため、未延伸成形品および高い結晶化速度が求められる射出成形用途などへは展開できないという欠点がある。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 2 】

さらに、重量平均分子量 15.6 ~ 18 万の PLLA および重量平均分子量 15.6 万の PDLA からなるポリ乳酸樹脂 100 重量部に対し、リン酸エステル金属塩 0.5 ~ 1.0 重量部およびポリカルボジイミド化合物 0.5 ~ 3.0 重量部を添加し、熔融混練した後 110 で乾燥する構成が開示されている。このような構成とすることで、リン酸エステル金属塩の熱分解触媒作用による分子量低下をポリカルボジイミド化合物で抑え、その結果、結晶化速度の向上および熱安定性の向上に効果があることを示している（特許文献 4、実施例）。しかし、重量平均分子量が 15 万以上の高分子量の PLLA と PDLA に加え、分子量増大効果を有するポリカルボジイミドを同時に熔融混練するため、混練時の熔融粘度は高くなり、せん断発熱により熱分解反応が進行し、副生成物である直鎖状オリゴマーの発生を伴う。そのため、得られるポリ乳酸ステレオコンプレックスの熱安定性は、ポリカルボジイミド化合物未添加よりは向上するものの、十分ではない。また熔融混練温度を上げることで熔融粘度を低下させることは可能であるが、温度を上げることによって熱分解が促進されることにより副生成物である直鎖状オリゴマーが発生するため、熱安定性の向上には限界があった。

10

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 3 】

【 特許文献 1 】 特開 2009 - 179773 号公報

【 特許文献 2 】 特開 2003 - 192884 号公報

【 特許文献 3 】 特開 2008 - 248162 号公報

【 特許文献 4 】 再公表 2008 - 102919 号公報

20

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 4 】

そこで本発明の目的は、特定の有機核剤を特定量添加することで、ポリ乳酸樹脂組成物中の直鎖状オリゴマー量を 0.3 重量% 以下となるよう制御することにより、優れた熱安定性、成形加工性、耐熱性、耐衝撃性、ならびに成形品外観が得られるポリ乳酸樹脂組成物を提供することにある。また、本発明は、成形加工性、耐熱性、耐衝撃性、成形品外観に優れ、とりわけ優れた熱安定性を有する成形品を提供できるポリ乳酸樹脂組成物を製造する方法を提供することにある。

30

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 5 】

本発明は、上述の課題の少なくとも一部を解決するためになされたものであり、以下の形態として実現することが可能である。

【 0 0 1 6 】

〔 1 〕 ポリ - L - 乳酸成分とポリ - D - 乳酸成分からなる (A) ポリ乳酸樹脂に対し、(B) 有機核剤を配合してなるポリ乳酸樹脂組成物であって、前記 (A) ポリ乳酸樹脂 100 重量部に対して、前記 (B) 有機核剤が 0.15 ~ 0.90 重量部配合されており、以下の (i) ~ (v) を満足するポリ乳酸樹脂組成物。

40

(i) 前記ポリ乳酸樹脂組成物 100 重量部に含まれる、L - 乳酸および / または D - 乳酸からなる直鎖状オリゴマーの量が、0.3 重量部以下

(i i) 前記ポリ乳酸樹脂組成物を、密閉状態にて 220 で 30 分間滞留させた後の重量平均分子量保持率が、70% 以上

(i i i) 前記ポリ乳酸樹脂組成物のステレオコンプレックス形成率 (S c) が下記式 (1) を満たす

$$S c = H m s c / (H m h + H m s c) \times 100 > 80 \quad (1)$$

(ここで、 H m s c : ステレオコンプレックス結晶融解熱量 (J / g)、 H m h : ポリ - L - 乳酸単独結晶の結晶融解熱量 (J / g) およびポリ - D - 乳酸単独結晶の結晶融解熱量 (J / g) の合計)

50

(i v) 前記ステレオコンプレックス結晶融解熱量 $H_{m s c}$ が 30 J/g 以上
 (v) D S C 測定において、前記ポリ乳酸樹脂組成物を 240 まで昇温して3分間恒温状態にした後、冷却速度 20 /分で降温した際の降温結晶化熱量 (H_c) が 20 J/g 以上。

【 0 0 1 7 】

〔 2 〕 前記ポリ乳酸樹脂組成物 100 重量部に含まれる、前記 L - 乳酸および / または前記 D - 乳酸からなる前記直鎖状オリゴマーの量が、 0.2 重量部以下である前記〔 1 〕に記載のポリ乳酸樹脂組成物。

【 0 0 1 8 】

〔 3 〕 前記ポリ乳酸樹脂組成物を、密閉状態にて 220 で 30 分間滞留させた後の重量平均分子量保持率が、 80% 以上である前記〔 1 〕または〔 2 〕に記載のポリ乳酸樹脂組成物。

10

【 0 0 1 9 】

〔 4 〕 前記 (A) ポリ乳酸樹脂において、前記ポリ - L - 乳酸成分と前記ポリ - D - 乳酸成分の合計重量に対する前記ポリ - L - 乳酸成分の重量の比が、 $60 \sim 80$ 重量%または $20 \sim 40$ 重量%の範囲である前記〔 1 〕 ~ 〔 3 〕のいずれか 1 項に記載のポリ乳酸樹脂組成物。

【 0 0 2 0 】

〔 5 〕 前記 (A) ポリ乳酸樹脂が、ポリ乳酸ブロック共重合体である前記〔 1 〕 ~ 〔 4 〕のいずれか 1 項に記載のポリ乳酸樹脂組成物。

20

【 0 0 2 1 】

〔 6 〕 前記ポリ - L - 乳酸成分または前記ポリ - D - 乳酸成分のいずれか一方の重量平均分子量が 6 万 ~ 30 万であり、他方の重量平均分子量が 1 万 ~ 5 万である前記〔 1 〕 ~ 〔 5 〕のいずれか 1 項に記載のポリ乳酸樹脂組成物。

【 0 0 2 2 】

〔 7 〕 前記 (B) 有機核剤がリン酸エステル金属塩である前記〔 1 〕 ~ 〔 6 〕のいずれか 1 項に記載のポリ乳酸樹脂組成物。

【 0 0 2 3 】

〔 8 〕 前記 (A) ポリ乳酸樹脂 100 重量部に対して、前記 (B) 有機核剤が $0.2 \sim 0.45$ 重量部配合されている前記〔 1 〕 ~ 〔 7 〕のいずれか 1 項に記載のポリ乳酸樹脂組成物。

30

【 0 0 2 4 】

〔 9 〕 前記ポリ乳酸樹脂組成物は、(C) 鎖連結剤をさらに含み、前記 (A) ポリ乳酸樹脂 100 重量部に対して、前記 (C) 鎖連結剤が $0.01 \sim 10$ 重量部配合されている前記〔 1 〕 ~ 〔 8 〕のいずれか 1 項に記載のポリ乳酸樹脂組成物。

【 0 0 2 5 】

〔 10 〕 前記ポリ乳酸樹脂組成物は、(D) 無機核剤をさらに含み、前記 (A) ポリ乳酸樹脂 100 重量部に対して、前記 (D) 無機核剤が $0.01 \sim 20$ 重量部配合されている前記〔 1 〕 ~ 〔 9 〕のいずれか 1 項に記載のポリ乳酸樹脂組成物。

【 0 0 2 6 】

〔 11 〕 前記ポリ乳酸樹脂組成物のステレオコンプレックス結晶融点 ($T_{m s c}$) が $205 \sim 215$ である前記〔 1 〕 ~ 〔 10 〕のいずれか 1 項に記載のポリ乳酸樹脂組成物。

40

【 0 0 2 7 】

〔 12 〕 前記ポリ乳酸樹脂の重量平均分子量が 10 万 ~ 30 万である前記〔 1 〕 ~ 〔 11 〕のいずれか 1 項に記載のポリ乳酸樹脂組成物。

【 0 0 2 8 】

〔 13 〕 熔融温度が 220 であり、せん断速度が 243 s e c^{-1} である条件における熔融粘度が、 $1000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下である前記〔 1 〕 ~ 〔 12 〕のいずれか 1 項に記載のポリ乳酸樹脂組成物。

【 0 0 2 9 】

50

〔14〕(A)ポリ-L-乳酸成分とポリ-D-乳酸成分からなるポリ乳酸樹脂100重量部に対し、(B)有機核剤0.15~0.90重量部を熔融混練する第1の工程と、前記第1の工程で得られる混合物を、真空下または窒素フロー下にて70~90℃で結晶化させる第2の工程と、前記第2の工程の後に、前記混合物を、真空下または窒素フロー下にて130~150℃で脱揮する第3の工程と、を含む前記〔1〕~〔13〕のいずれか1項に記載のポリ乳酸樹脂組成物の製造方法。

【0030】

〔15〕ポリ-L-乳酸成分とポリ-D-乳酸成分と(B)有機核剤とを熔融混練する工程であって、前記ポリ-L-乳酸成分と前記ポリ-D-乳酸成分から得られる(A)ポリ乳酸樹脂100重量部に対する前記(B)有機核剤の混合割合が0.15~0.90重量部となるように熔融混練する第1の工程と、前記第1の工程で得られる混合物を、真空下または窒素フロー下にて70~90℃で結晶化させる第2の工程と、前記第2の工程の後に、前記混合物を、真空下または窒素フロー下にて130~150℃で脱揮する第3の工程と、を含む〔1〕~〔13〕のいずれか1項に記載のポリ乳酸樹脂組成物の製造方法。

10

【0031】

〔16〕前記〔1〕~〔13〕のいずれか1項に記載のポリ乳酸樹脂組成物からなる成形品。

【発明の効果】

【0032】

本発明によれば、熱安定性、耐熱性、機械特性、ならびに成形品外観に優れた、ポリ乳酸樹脂組成物を得ることができる。

20

【発明を実施するための形態】

【0033】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明の実施の形態は、ポリ乳酸樹脂組成物、その製造方法、およびポリ乳酸樹脂組成物からなる成形体に係るものである。

【0034】

<ポリ-L-乳酸成分とポリ-D-乳酸成分>

本発明の実施の形態において、ポリ乳酸樹脂とは、ポリ-L-乳酸成分とポリ-D-乳酸成分により構成されるポリ乳酸樹脂である。

30

【0035】

ここで、ポリ-L-乳酸成分とは、L-乳酸を主成分とする重合体であり、L-乳酸単位を70モル%以上含有していることが好ましく、90モル%以上含有していることがより好ましく、95モル%以上含有していることがさらに好ましく、98モル%以上含有していることが特に好ましい。

【0036】

また、ポリ-D-乳酸成分とは、D-乳酸を主成分とする重合体であり、D-乳酸単位を70モル%以上含有していることが好ましく、90モル%以上含有していることがより好ましく、95モル%以上含有していることがさらに好ましく、98モル%以上含有していることが特に好ましい。

40

【0037】

本発明の実施の形態において、L-乳酸単位を含有するポリ-L-乳酸成分またはD-乳酸単位を含有するポリ-D-乳酸成分は、得られるポリ乳酸樹脂組成物の性能を損なわない範囲で、他の成分単位を含んでいてもよい。L-乳酸単位またはD-乳酸単位以外の他の成分単位としては、多価カルボン酸、多価アルコール、ヒドロキシカルボン酸、およびラクトンなどが挙げられる。具体的には、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、フマル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、および5-テトラブチルホスホニウムスルホイソフタル酸などの多価カルボン酸類またはそれらの誘導体と、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、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、オクタンジオール、ネオペンチル

50

グリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパンまたはペンタエリスリトールにエチレンオキシドまたはプロピレンオキシドを付加した多価アルコール、ビスフェノールにエチレンオキシドを付加反応させた芳香族多価アルコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、およびポリプロピレングリコールなどの多価アルコール類またはそれらの誘導体と、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ吉草酸、および6-ヒドロキシカプロン酸などのヒドロキシカルボン酸類と、グリコリド、 ϵ -カプロラクトングリコリド、 ϵ -カプロラクトン、 ϵ -プロピオラクトン、 ϵ -ブチロラクトン、 δ -または γ -ブチロラクトン、ピバロラクトン、および γ -バレロラクトンなどのラクトン類などが挙げられる。

10

【0038】

本発明の実施の形態で用いるポリ-L-乳酸成分とポリ-D-乳酸成分の分子量は、特に限定されるものではないが、ポリ-L-乳酸またはポリ-D-乳酸のうちいずれか一方の重量平均分子量が6万~30万以下であり、他方の重量平均分子量が1万~5万以下であることが好ましい。さらに好ましくは、一方の重量平均分子量が10万~27万、他方の重量平均分子量が2万~4.5万である。特に好ましくは、一方の重量平均分子量が15万~24万、他方の重量平均分子量が3万~4.5万である。ただし、ポリ-L-乳酸またはポリ-D-乳酸のうちいずれか一方の重量平均分子量が6万未満または30万を超えており、他方の重量平均分子量が1万未満または5万を超えていてもよい。

【0039】

ここで、重量平均分子量とは、溶媒としてヘキサフルオロイソプロパノールを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定によって得られる、標準ポリメチルメタクリレート換算値である。

20

【0040】

本発明の実施の形態で用いるポリ-L-乳酸成分とポリ-D-乳酸成分の製造方法については、開環重合法および直接重合法のいずれの方法も用いることができる。ただし、製造プロセスの簡易性、および原料コストの点で、直接重合法で製造することが好ましい。ポリ-L-乳酸成分とポリ-D-乳酸成分を同じ製造法で製造してもよく、一方を直接重合法により製造して他方を開環重合法により製造してもよい。

【0041】

開環重合法または直接重合法にてポリ-L-乳酸成分およびポリ-D-乳酸成分を得る方法としては、例えば、L-乳酸とD-乳酸のいずれか一方を触媒存在下で開環重合または直接重合を行う方法を挙げることができる。

30

【0042】

開環重合法または直接重合法にてポリ-L-乳酸成分およびポリ-D-乳酸成分を得る場合、得られるポリ乳酸樹脂組成物の結晶性および融点を向上できる観点から、用いられるL-乳酸およびD-乳酸の光学純度は、90% ee以上であることが好ましい。さらに好ましくは95% ee以上であり、98% ee以上であることが特に好ましい。

【0043】

また、直接重合法にてポリ-L-乳酸成分およびポリ-D-乳酸成分を得る場合、高分子量体を得るという観点から、反応系内の水分量は、反応系内のL-乳酸量またはD-乳酸量に対して4mol%以下であることが好ましい。さらに好ましくは2mol%以下であり、0.5mol%以下が特に好ましい。なお、水分量とはカールフィッシャー法を用いて電量滴定法により測定した値である。

40

【0044】

直接重合法によりポリ-L-乳酸成分およびポリ-D-乳酸成分を製造する際の重合触媒としては、金属触媒と酸触媒が挙げられる。金属触媒としては、錫化合物、チタン化合物、鉛化合物、亜鉛化合物、コバルト化合物、鉄化合物、リチウム化合物、および希土類化合物などが挙げられる。上記各化合物としては、金属アルコキシド、金属ハロゲン化合物、有機カルボン酸塩、炭酸塩、硫酸塩、酸化物などが好ましい。

50

【0045】

本発明の実施の形態において、直接重合法にてポリ-L-乳酸成分やポリ-D-乳酸成分を製造する場合には、生成されるポリ乳酸樹脂の分子量を考慮すると、用いる重合触媒としては、錫化合物、チタン化合物、アンチモン化合物、希土類化合物、および酸触媒が好ましい。また、生成されるポリ乳酸樹脂組成物の融点を考慮すると、用いる重合触媒としては、錫化合物、チタン化合物、およびスルホン酸化合物が好ましい。さらに、生成されるポリ乳酸樹脂組成物の熱安定性を考慮すると、重合触媒として金属触媒を用いる場合には、錫系の有機カルボン酸塩あるいは錫系のハロゲン化合物が好ましく、特に酢酸錫(II)、オクチル酸錫(II)、および塩化錫(II)がより好ましい。重合触媒として酸触媒を用いる場合には、モノおよびジスルホン酸化合物が好ましく、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、プロパンジスルホン酸、ナフタレンジスルホン酸、および2-アミノエタンスルホン酸がより好ましい。また、重合触媒は1種類でもよく、2種類以上併用してもよいが、重合活性を高める点から考えて、2種類以上を併用することが好ましい。着色を抑制することが可能となるという点で、錫化合物から選択される1種類以上と、スルホン酸化合物から選択される1種類以上とを併用することが好ましい。さらに生産性に優れるという点で、酢酸錫(II)および/またはオクチル酸錫(II)と、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンジスルホン酸、ナフタレンジスルホン酸、および2-アミノエタンスルホン酸のいずれか1種類以上との併用がより好ましく、酢酸錫(II)および/またはオクチル酸錫(II)と、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンジスルホン酸、2-アミノエタンスルホン酸のいずれか1種類との併用がさらに好ましい。

10

20

【0046】

直接重合法を採用する場合の重合触媒の添加量については特に限定されるものではなく、使用する原料(L-乳酸、D-乳酸など)100重量部に対して0.001重量部以上であることが好ましい。また、使用する原料(L-乳酸、D-乳酸など)100重量部に対して2重量部以下であることが好ましく、1重量部以下がより好ましい。触媒量を0.001重量部以上とすることで、重合時間の短縮効果を高めることができる。また、触媒量を2重量部以下にすることで、得られるポリ-L-乳酸成分またはポリ-D-乳酸成分の分子量を十分に大きくすることが容易になる。また、触媒を2種類以上併用する場合は、合計添加量が上記の範囲内であることが好ましい。特に、錫化合物から選択される1種類以上と、スルホン酸化合物から選択される1種類以上とを併用する場合は、高い重合活性を維持し、かつ着色を抑制することが可能であるという点で、錫化合物とスルホン酸化合物の重量比が1:1~1:30であることが好ましく、生産性に優れるという点で、1:2~1:15であることがより好ましい。

30

【0047】

直接重合法を採用する場合の重合触媒の添加時期については特に限定されるものではない。ただし、重合触媒として酸触媒を用いる場合には、原料を脱水する前に重合触媒を添加することが、生産性に優れるという点で好ましい。また、重合触媒として金属触媒を用いる場合には、原料を脱水した後に重合触媒を添加することが、重合活性を高める点から考えて好ましい。

40

【0048】

分子量増大を目的として、直接重合後にさらに固相重合を行なってもよい。固相重合を行う場合には、固相重合に供するポリ-L-乳酸およびポリ-D-乳酸の形状は、特に限定されるものではなく、塊状、フィルム、ペレットおよび粉末などいずれでもよい。ただし、固相重合を効率的に進めるという観点から、ペレットまたは粉末を用いることが好ましい。ペレットにする方法としては、直接重合後のポリ-L-乳酸またはポリ-D-乳酸をストランド状に押し出し、ペレタイズする方法、あるいは直接重合後のポリ-L-乳酸またはポリ-D-乳酸を水中に押し出し、アンダーウォーターカッターを用いてペレット化する方法が挙げられる。また、粉末にする方法としては、ミキサー、ブレンダー、ボールミルおよびハンマーミルなどの粉砕機を用いて粉砕する方法が挙げられる。この固相重合工

50

程を実施する方法については特に限定されるものではなく、回分法でも連続法でもよく、また、反応容器は、攪拌槽型反応器、ミキサー型反応器および塔型反応器などを用いることができ、これらの反応器は2種以上組み合わせて使用することができる。

【0049】

この固相重合工程を実施する際には、直接重合後のポリ-L-乳酸またはポリ-D-乳酸が結晶化していることが好ましい。本発明の実施の形態において、直接重合後のポリ-L-乳酸またはポリ-D-乳酸が結晶化状態である場合は、固相重合工程を実施する際にポリ-L-乳酸またはポリ-D-乳酸の結晶化は必ずしも必要ない。ただし、固相重合工程に先立ってポリ-L-乳酸またはポリ-D-乳酸の結晶化を行うことで、固相重合の効率をさらに高めることもできる。

10

【0050】

結晶化させる方法については特に限定されるものではなく、公知の方法を利用することができる。例えば、ポリ-L-乳酸またはポリ-D-乳酸を気相中または液相中において結晶化温度で保持する方法、ポリ-L-乳酸またはポリ-D-乳酸の熔融物を延伸または剪断の操作を行いながら冷却固化させる方法などが挙げられる。操作が簡便であるという観点から、気相中または液相中において結晶化温度で保持する方法が好ましい。

【0051】

ここでいう結晶化温度とは、ポリ-L-乳酸またはポリ-D-乳酸の、ガラス転移温度より高く融点よりも低い温度範囲であれば特に限定されるものではない。ただし、上記結晶化温度は、70～90の範囲内であることがより好ましい。

20

【0052】

ポリ-L-乳酸またはポリ-D-乳酸の結晶化は、真空下または乾燥窒素などの不活性気体気流下にて行うことが好ましい。

【0053】

ポリ-L-乳酸またはポリ-D-乳酸を結晶化させる際の時間については、特に限定されるものではない。ただし、十分に結晶化させるためには3時間以上であることが好ましく、5時間以上であることがさらに好ましい。

【0054】

直接重合後に固相重合工程を実施する際の温度条件は、ポリ-L-乳酸あるいはポリ-D-乳酸の融点以下の温度とすればよい。具体的には、100以上が好ましく、固相重合を効率的に進めるという観点から110以上であることがより好ましく、120以上であることが最も好ましい。また、170以下が好ましく、固相重合を効率的に進めるという観点から165以下であることがより好ましく、160以下であることが最も好ましい。

30

【0055】

また、固相重合の反応時間を短縮するために、反応の進行とともに温度を段階的に上げるかあるいは連続的に上げることが好ましい。固相重合時に段階的に昇温するときの温度条件としては、第一段階として120～130で1～15時間、第二段階として135～145で1～15時間、第三段階として150～170で10～30時間と昇温するのが好ましく、さらには第一段階として120～130で2～12時間、第二段階として135～145で2～12時間、第三段階として150～170で10～25時間と昇温するのがより好ましい。固相重合時に連続的に昇温するときの温度条件としては、130～150の初期温度より1～5/分の速度で150～170まで連続的に昇温するのが好ましい。また、段階的な昇温と連続的な昇温を組み合わせることも固相重合を効率的に進行する観点から好ましい。

40

【0056】

また、この固相重合工程を実施する際には、真空下または乾燥窒素などの不活性気体気流下で行うことが好ましい。真空下で固相重合を行う際の真空度は、150Pa以下であることが好ましく、75Pa以下であることがさらに好ましく、20Pa以下であることが特に好ましい。不活性気体気流下で固相重合を行う際の流量は、混合物1gに対して、

50

0.1 ml / 分以上とすることが好ましく、0.5 ml / 分以上とすることがさらに好ましく、1.0 ml / 分以上とすることが特に好ましい。また、2000 ml / 分以下とすることが好ましく、1000 ml / 分以下とすることがさらに好ましく、500 ml / 分以下とすることが特に好ましい。

【0057】

また、開環重合法を利用してポリ-L-乳酸成分またはポリ-D-乳酸成分を製造する際の重合触媒としては、直接重合法と同様の金属触媒と酸触媒が挙げられる。

【0058】

本発明の実施の形態において、開環重合法にてポリ-L-乳酸成分やポリ-D-乳酸成分を製造する場合には、生成されるポリ乳酸樹脂の分子量を考慮すると、重合触媒としては金属触媒が好ましく、中でも錫化合物、チタン化合物、アンチモン化合物、および希土類化合物がより好ましい。生成されるポリ乳酸樹脂組成物の融点を考慮すると、錫化合物およびチタン化合物がより好ましい。生成されるポリ乳酸樹脂組成物の熱安定性を考慮すると、重合触媒としては錫系の有機カルボン酸塩あるいは錫系のハロゲン化合物が好ましく、特に酢酸錫(II)、オクチル酸錫(II)、および塩化錫(II)がより好ましい。

10

【0059】

開環重合法を採用する場合の重合触媒の添加量については特に限定されるものではなく、使用する原料(L-ラクチド、D-ラクチドなど)100重量部に対して0.001重量部以上が好ましく、0.001重量部以上がより好ましい。また、使用する原料(L-ラクチド、D-ラクチドなど)100重量部に対して2重量部以下が好ましく、1重量部以下がより好ましい。触媒量を0.001重量部以上とすることで、重合時間の短縮効果を高めることができる。また、触媒量を2重量部以下とすることで、得られるポリ-L-乳酸成分またはポリ-D-乳酸成分の分子量を十分に大きくすることが容易になる。また、触媒を2種類以上併用する場合は、合計添加量が上記の範囲内であることが好ましい。

20

【0060】

開環重合法を採用する場合の重合触媒の添加時期については特に限定されるものではないが、ラクチドを加熱溶解後に触媒を添加することが、触媒を系内に均一分散させて、重合活性を高める点で好ましい。

【0061】

<(A)ポリ乳酸樹脂>

本発明の実施の形態のポリ乳酸樹脂は、ポリ-L-乳酸成分とポリ-D-乳酸成分からなる。ポリ乳酸樹脂は、ポリ乳酸樹脂組成物製造時にポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸を溶融混練することにより製造してもよく、もしくはポリ乳酸樹脂組成物製造前にあらかじめ製造しておいてもよい。

30

【0062】

本発明の実施の形態のポリ乳酸樹脂の重量平均分子量(Mw)は、特に限定されるものではないが、10万以上であることが機械特性の点で好ましく、12万以上であることがさらに好ましく、14万以上であることが成形加工性および機械特性の点で特に好ましい。また、上記重量平均分子量(Mw)は、30万以下であることが機械特性の点で好ましく、28万以下であることがさらに好ましく、25万以下であることが成形加工性および機械特性の点で特に好ましい。また、ポリ乳酸樹脂の重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比である分散度は、1.5以上であることが機械特性の点で好ましく、1.8以上であることがさらに好ましく、2.0以上であることが成形加工性および機械特性の点で特に好ましい。また、上記分散度は、3.0以下であることが機械特性の点で好ましく、2.7以下であることがさらに好ましく、2.4以下であることが成形加工性および機械特性の点で特に好ましい。なお、重量平均分子量および分散度とは、溶媒としてヘキサフルオロイソプロパノールを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定によって得られる、標準ポリメチルメタクリレート換算値である。

40

【0063】

50

本発明の実施の形態において、ポリ乳酸樹脂を構成するポリ-L-乳酸成分とポリ-D-乳酸成分の合計重量に対するポリ-L-乳酸成分の重量の比は、20～80重量%であることが好ましい。特に、ステレオコンプレックスの形成のし易さという観点から、上記合計重量に対するポリ-L-乳酸成分の重量の比が偏っていることが望ましい。具体的には、ポリ-L-乳酸成分の重量とポリ-D-乳酸成分の重量とが異なり、両者の差がより大きいことが望ましい。そのため、上記合計重量に対するポリ-L-乳酸成分の重量の比は、60～80重量%または20～40重量%であることがさらに好ましく、65～75重量%または25～35重量%であることが最も好ましい。ポリ乳酸樹脂を構成するポリ-L-乳酸成分とポリ-D-乳酸成分の合計重量に対するポリ-L-乳酸成分の重量の比が50重量%以外の場合は、重量平均分子量の大きい方のポリ-L-乳酸成分またはポリ-D-乳酸成分を多く配合することが好ましい。

10

【0064】

本発明の実施の形態のポリ乳酸樹脂は、ステレオコンプレックス形成率が高く、耐熱性および衝撃強度に優れる点で、ポリ-L-乳酸成分からなるセグメントとポリ-D-乳酸成分からなるセグメントから構成されるポリ乳酸ブロック共重合体であることが好ましい。ただし、本発明の実施の形態のポリ乳酸樹脂は、ブロック共重合体を形成させるための特別な重合工程を行うことなく、ポリ-L-乳酸成分とポリ-D-乳酸成分とを加熱溶融混合して製造してもよい。

【0065】

<(A)ポリ乳酸樹脂の製造方法>

本発明の実施の形態のポリ乳酸樹脂をあらかじめ製造しておく場合には、ポリ-L-乳酸成分とポリ-D-乳酸成分を溶融混練する工程の後、真空下または窒素フロー下にて70～90で結晶化する工程を行い、次いで真空下または窒素フロー下にて130～150で脱揮する工程を行うことが好ましい。また、ポリ乳酸樹脂がポリ-L-乳酸成分からなるセグメントとポリ-D-乳酸成分からなるセグメントから構成されるポリ乳酸ブロック共重合体である場合には、上記溶融混練する工程の後、真空下または窒素フロー下にて70～90で結晶化する工程を行い、次いで真空下または窒素フロー下にて130～150で脱揮する工程を行い、次いで150を超え175以下で固相重合する工程を行えばよい。

20

【0066】

ポリ-L-乳酸成分とポリ-D-乳酸成分を溶融混練する方法としては特に限定されるものではない。例えば、ポリ-L-乳酸成分とポリ-D-乳酸成分のうち、融点の高い方の成分の融解終了温度以上で溶融混練する方法、溶媒中で混合した後に溶媒を除く方法、あるいは溶融状態のポリ-L-乳酸成分とポリ-D-乳酸成分の少なくとも一方を、あらかじめ融点-50～融点+20の温度範囲内で溶融機内にてせん断を付与しながら滞留させた後、ポリ-L-乳酸成分とポリ-D-乳酸成分からなる混合物の結晶が残存するように混合する方法などが挙げられる。

30

【0067】

ここで、ポリ-L-乳酸成分あるいはポリ-D-乳酸成分の融点とは、示差走査型熱量計(DSC)により測定したポリ-L-乳酸成分あるいはポリ-D-乳酸成分の単独結晶融解ピークにおけるピークトップの温度のことを指す。また、ポリ-L-乳酸成分あるいはポリ-D-乳酸成分の融解終了温度とは、示差走査型熱量計(DSC)により測定したポリ-L-乳酸成分あるいはポリ-D-乳酸成分の単独結晶融解ピークにおけるピーク終了温度のことを指す。

40

【0068】

融解終了温度以上で溶融混練する方法としては、ポリ-L-乳酸成分とポリ-D-乳酸成分を回分法もしくは連続法で混合する方法が挙げられ、いずれの方法で混合してもよい。混練装置としては、例えば、一軸押出機、二軸押出機、プラストミル、ニーダー、および減圧装置付き攪拌槽型反応機が挙げられ、均一かつ十分に混練できるという観点から、一軸押出機あるいは二軸押出機を用いることが好ましい。

50

【 0 0 6 9 】

融解終了温度以上で溶融混練する際の温度条件については、ポリ - L - 乳酸成分とポリ - D - 乳酸成分のうち、融点の高い方の成分の融解終了温度以上で行うことが好ましい。好ましくは 140 以上であり、さらに好ましくは 160 以上であり、特に好ましくは 180 以上である。また、好ましくは 250 以下であり、さらに好ましくは 230 以下であり、特に好ましくは 220 以下である。溶融混練時の温度を 250 以下にすることで、混合物の分子量低下を抑制することができ、140 以上にすることで、混合物の流動性の低下を抑制することができる。

【 0 0 7 0 】

また、溶融混練する時間条件については、0.1 分以上が好ましく、0.3 分以上がより好ましく、0.5 分以上が特に好ましい。また、上記時間条件は、10 分以下が好ましく、5 分以下がより好ましく、3 分以下が特に好ましい。溶融混練する時間を 0.1 分以上とすることで、ポリ - L - 乳酸とポリ - D - 乳酸の混合の均一性を高めることができる。また、溶融混練する時間を 10 分以下とすることで、混合による熱分解を抑制することができる。

10

【 0 0 7 1 】

溶融混練の際の圧力条件については特に限定されるものではなく、大気雰囲気下または窒素などの不活性気体雰囲気下のいずれの条件でもよい。

【 0 0 7 2 】

押出機を用いた混練において、ポリ - L - 乳酸成分とポリ - D - 乳酸成分の供給方法は特に限定されず、樹脂供給口からポリ - L - 乳酸成分とポリ - D - 乳酸成分を一括して供給する方法や、必要に応じてサイド供給口を利用し、ポリ - L - 乳酸成分とポリ - D - 乳酸成分を樹脂供給口とサイド供給口にそれぞれ分けて供給する方法が可能である。また、混練機へのポリ - L - 乳酸成分とポリ - D - 乳酸成分の供給は、ポリ - L - 乳酸成分とポリ - D - 乳酸成分の製造工程から直接溶融状態で行うことも可能である。

20

【 0 0 7 3 】

押出機におけるスクリュウエレメントは、ポリ - L - 乳酸成分とポリ - D - 乳酸成分とを均一に混合してステレオコンプレックス形成できるように、混合部にニーディングエレメントを備えるのが好ましい。

【 0 0 7 4 】

ポリ - L - 乳酸成分とポリ - D - 乳酸成分の溶融混練後の形状は、特に限定されるものではなく、塊状、フィルム、ペレットおよび粉末などいずれでもよい。ただし、各工程を効率的に進めるという観点から、ペレットまたは粉末にすることが好ましい。ペレットにする方法としては、ポリ - L - 乳酸成分とポリ - D - 乳酸成分の混合物をストランド状に押し出し、ペレタイズする方法や、上記混合物を水中に押し出し、アンダーウォーターカッターを用いてペレット化する方法が挙げられる。また、粉末にする方法としては、ミキサー、ブレンダー、ボールミルおよびハンマーミルなどの粉砕機を用いて粉砕する方法が挙げられる。

30

【 0 0 7 5 】

ポリ - L - 乳酸成分とポリ - D - 乳酸成分を溶融混練した後の結晶化工程の温度は、70 ~ 90 とすることが好ましい。結晶化温度を 70 以上とすることで、結晶化を十分に進行させ、後の脱揮工程にてペレットまたは粉末同士が融着することを抑制できる。また、結晶化温度を 90 以下とすることで、ペレットまたは粉末同士の融着を抑制し、熱分解による分子量の低下および副生成物の生成を抑えることができる。

40

【 0 0 7 6 】

結晶化工程の時間については 3 時間以上であることが好ましく、後の脱揮工程にてペレットまたは粉末同士の融着抑制の点から 5 時間以上がより好ましい。結晶化させる時間を 3 時間以上とすることで、結晶化を十分に進行させて、後の脱揮工程にてペレットまたは粉末同士の融着を抑制することができる。

【 0 0 7 7 】

50

この結晶化工程を実施する際には、真空下または乾燥窒素などの不活性気体気流下で行うことが好ましい。真空下で結晶化を行う際の真空度は、150 Pa以下であることが好ましく、75 Pa以下であることがさらに好ましく、20 Pa以下であることが特に好ましい。不活性気体気流下で結晶化を行う際の流量は、混合物1 gに対して0.1 ml/分以上が好ましく、0.5 ml/分以上がさらに好ましく、1.0 ml/分以上が特に好ましい。また、上記流量は、混合物1 gに対して2000 ml/分以下が好ましく、1000 ml/分以下がさらに好ましく、500 ml/分以下が特に好ましい。

【0078】

また、結晶化工程後の脱揮工程の温度は130 以上が好ましく、副生成物の除去による酸価低減の点から、135 以上であることがより好ましく、140 以上であることがさらに好ましい。また、上記脱揮工程の温度は、副生成物の除去による酸価低減の点から、150 以下であることが好ましい。

10

【0079】

脱揮工程の時間については3時間以上が好ましく、副生成物の除去による酸価低減の点から、4時間以上であることがより好ましく、5時間以上であることがさらに好ましい。

【0080】

この脱揮工程は、真空下または乾燥窒素などの不活性気体気流下で行うことが好ましい。真空下で脱揮を行う際の真空度は、150 Pa以下であることが好ましく、75 Pa以下であることがさらに好ましく、20 Pa以下であることが特に好ましい。不活性気体気流下で脱揮を行う際の流量は、混合物1 gに対して0.1 ml/分以上が好ましく、0.5 ml/分以上がさらに好ましく、1.0 ml/分以上が特に好ましい。また、上記流量は、混合物1 gに対して2000 ml/分以下が好ましく、1000 ml/分以下がさらに好ましく、500 ml/分以下が特に好ましい。

20

【0081】

本発明の実施の形態のポリ乳酸樹脂の製造方法では、脱揮工程の後、さらに固相重合工程を実施することで、ポリ-L-乳酸成分からなるセグメントとポリ-D-乳酸成分からなるセグメントから構成されるポリ乳酸ブロック共重合体の製造を行ってもよい。固相重合工程を実施する際の温度条件としては、150 を超え175 以下であることが好ましい。さらに固相重合を効率的に進めるという観点から、150 を超え170 以下であることがより好ましく、さらには150 を超え165 以下であることが最も好ましい。

30

【0082】

固相重合工程では、固相重合の反応時間を短縮するために、反応の進行とともに温度を段階的に上げるかあるいは連続的に上げることが好ましい。固相重合時に段階的に昇温するときの温度条件としては、第一段階として150 を超え155 以下で1~15時間、第二段階として160~175 で1~15時間と昇温するのが好ましく、さらには第一段階として150 を超え155 以下で2~12時間、第二段階として160~175 で2~12時間と昇温するのがより好ましい。固相重合時に連続的に昇温するときの温度条件としては、150 を超え155 以下の初期温度より1~5 /分の速度で160~175 まで連続的に昇温するのが好ましい。また、段階的な昇温と連続的な昇温を組み合わせることも固相重合を効率的に進行する観点から好ましい。

40

【0083】

この固相重合工程を実施する際には、真空下または乾燥窒素などの不活性気体気流下で行うことが好ましい。真空下で固相重合を行う際の真空度は、150 Pa以下であることが好ましく、75 Pa以下であることがさらに好ましく、20 Pa以下であることが特に好ましい。不活性気体気流下で固相重合を行う際の流量は、混合物1 gに対して0.1 ml/分以上が好ましく、0.5 ml/分以上がさらに好ましく、1.0 ml/分以上が特に好ましい。また、上記流量は、混合物1 gに対して2000 ml/分以下が好ましく、1000 ml/分以下がさらに好ましく、500 ml/分以下が特に好ましい。

【0084】

50

< ポリ乳酸樹脂組成物 >

本発明の実施の形態のポリ乳酸樹脂組成物は、ポリ - L - 乳酸成分とポリ - D - 乳酸成分からなるポリ乳酸樹脂 100 重量部に対し、(B) 有機核剤 0.15 ~ 0.9 重量部を配合してなるものである。

【0085】

本発明の実施の形態のポリ乳酸樹脂組成物は、このように (B) 有機核剤を特定量配合することで、ポリ乳酸樹脂組成物 100 重量部に含まれる、L - 乳酸および / または D - 乳酸からなる直鎖状オリゴマー量を 0.3 重量部以下にすることができる。直鎖状オリゴマー量を 0.3 重量部以下にすることで、熔融滞留時の分子量低下をおさえることができ、熱安定性にすぐれ、成形品としたときの成形品外観にすぐれるポリ乳酸樹脂組成物を得ることができる。成形品外観の観点から直鎖状オリゴマー量は 0.25 重量部以下であることがより好ましく、熔融滞留時の熱安定性および成形品の機械特性の観点から 0.2 重量部以下であることがさらに好ましい。なお、本発明の実施の形態のポリ乳酸樹脂組成物は、通常は、ポリ乳酸樹脂組成物 100 重量部中に、0.01 重量部以上の直鎖状オリゴマーを含有する。

10

【0086】

ここで、直鎖状オリゴマーとは、ポリ乳酸樹脂組成物をクロロホルム / o - クレゾール = 1 / 2 重量比の混合溶液に溶解し、得られたポリマー溶液をメタノールにて再沈殿処理後、孔径 1 ミクロンのメンブレンフィルター濾過によりポリマーを除去した溶液に溶解する、二量体以上の直鎖状低分子量体を示す。本発明の実施の形態における二量体以上の直鎖状低分子量体 (直鎖状オリゴマー) の含有量は、Macromolecules, Vol. 29, No. 10, 1996 に記載の方法で測定した値である。具体的には、直鎖状オリゴマーは重クロロホルム溶液中、15 にて測定した $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおいて、化学シフト 1.26 ~ 1.55 ppm の範囲に観測されるピークの積分値より定量することができる。

20

【0087】

ここで、ポリ乳酸樹脂組成物に含まれる直鎖オリゴマー量は、前記 (A) ポリ乳酸樹脂に、(B) 有機核剤および必要な添加剤を配合し熔融混練して得られたポリ乳酸樹脂組成物に含まれる直鎖オリゴマー量を測定した値である。

【0088】

本発明の実施の形態で用いるポリ乳酸樹脂組成物は、熱安定性の指標となる重量平均分子量保持率、すなわち、密閉状態にて 220 で 30 分間滞留させた後の重量平均分子量保持率が、70% 以上であることが好ましい。上記重量平均分子量保持率は、成形品外観の観点から 75% 以上であることがより好ましく、成形品の機械特性の観点から 80% 以上であることがさらに好ましい。また、上記重量平均分子量保持率の上限は 100% である。

30

【0089】

本発明の実施の形態で用いるポリ乳酸樹脂組成物は、下記式 (1) から計算されるステレオコンプレックス形成率 (Sc) が 80% 以上であることが好ましい。上記ステレオコンプレックス形成率 (Sc) は、成形加工性の観点から 90% 以上であることがさらに好ましく、成形品の耐熱性の観点から 95% 以上であることがさらに好ましい。また、上記ステレオコンプレックス形成率 (Sc) の上限は 100% である。

40

【0090】

$$Sc = Hmsc / (Hmh + Hmsc) \times 100 \quad (1)$$
ここで、Hmh は、150 以上 190 未満に現れるポリ - L - 乳酸単独結晶の結晶融解熱量およびポリ - D - 乳酸単独結晶の結晶融解熱量の合計を示す。また、Hmsc は、190 以上 240 未満に現れるステレオコンプレックス結晶の結晶融解熱量を示す。Hmsc および Hmh は、DSC 測定においてポリ乳酸樹脂組成物を 240 まで昇温し、3 分間恒温状態にして熔融状態とした後、冷却速度 20 / 分で 30 まで降温し、さらに昇温速度 20 / 分で 240 まで昇温した際の値を示す。

50

【0091】

本発明の実施の形態で用いるポリ乳酸樹脂組成物は、ステレオコンプレックス結晶融解熱量 H_{msc} が 30 J/g 以上であることが好ましく、成型加工性の観点から 35 J/g 以上であることが好ましく、成形品の耐熱性の観点から 40 J/g 以上であることがさらに好ましい。また、上記 H_{msc} の上限は理論的には 142 J/g であるが、現実的には 100 J/g である。

【0092】

また、本発明の実施の形態で用いるポリ乳酸樹脂組成物は、ステレオコンプレックス結晶融点 T_{msc} が $200 \sim 225$ であることが好ましい。 T_{msc} を 200 以上とすることで、ポリ乳酸樹脂組成物からなる成形品の耐熱性を高めることができる。また、 T_{msc} を 225 以下とすることで、成形加工温度をより低く設定することができるため、熱分解に起因する成形品の外観の悪化を抑えることができる。 T_{msc} は、成形品の耐熱性の観点から、より好ましくは $205 \sim 220$ であり、成型加工性の観点から、さらに好ましくは $205 \sim 215$ である。ここで、 T_{msc} は、上記 H_{msc} ピークにおけるピークトップの温度のことを指す。

【0093】

本発明の実施の形態で用いるポリ乳酸樹脂組成物は、DSC測定において、ポリ乳酸樹脂組成物を 240 まで昇温して3分間恒温状態にして熔融状態とした後、冷却速度 20 /分で降温した際の降温結晶化熱量 (H_c) が、 20 J/g 以上であることが好ましい。上記 H_c は、ポリ乳酸樹脂組成物からなる成形品の耐熱性の観点から 25 J/g 以上であることが好ましく、成型加工性の観点から 30 J/g 以上であることがさらに好ましい。 H_c を 20 J/g 以上とすることで、結晶化速度を速めて成形時間を短縮し、成形加工性を向上させることができる。また、上記 H_c の上限は理論的には 142 J/g であるが、現実的には 100 J/g である。

【0094】

本発明の実施の形態で用いるポリ乳酸樹脂組成物の重量平均分子量 (M_w) は、 10 万以上であることが好ましく、成形品の機械特性、成形加工性および成形品外観の観点から 12 万以上であることがより好ましい。また、ポリ乳酸樹脂組成物の重量平均分子量 (M_w) は、 30 万以下であることが好ましく、成形品の機械特性の観点から 25 万以下であることがより好ましく、成形加工性および成形品外観の観点から 20 万以下であることがさらに好ましい。ただし、ポリ乳酸樹脂組成物の重量平均分子量 (M_w) は、 10 万未満であってもよく、 30 万を超えていてもよい。

【0095】

また、ポリ乳酸樹脂組成物の重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比である分散度は、 1.5 以上であることが機械特性の点で好ましく、 1.8 以上であることがさらに好ましく、 2.0 以上であることが成形加工性および機械特性の点で特に好ましい。また、上記分散度は、 3.0 以下であることが機械特性の点で好ましく、 2.7 以下であることがさらに好ましく、 2.4 以下であることが成形加工性および機械特性の点で特に好ましい。なお、重量平均分子量および分散度とは、溶媒としてヘキサフルオロイソプロパノールを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 測定によって得られる、標準ポリメチルメタクリレート換算値である。

【0096】

ここで、ポリ乳酸樹脂組成物の重量平均分子量および数平均分子量とは、前記 (A) ポリ乳酸樹脂に、(B) 有機核剤および必要な添加剤を配合し熔融混練して得られたポリ乳酸樹脂組成物について測定した重量平均分子量および数平均分子量である。

【0097】

本発明の実施の形態で用いるポリ乳酸樹脂組成物は、熔融温度が 220 であり、せん断速度が 243 s^{-1} である条件における熔融粘度が、 $1000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であることが好ましい。上記熔融粘度は、熱安定性の観点から $800 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であることがより好ましく、成形品外観の観点から $600 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であることがさらに好ましい。ま

10

20

30

40

50

た、上記溶融粘度は、 $10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上であることが好ましく、成形加工性の観点から $50 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上であることがより好ましく、成形品外観の観点から $100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上であることがさらに好ましい。ただし、上記溶融粘度は、 $1000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ を超えていてもよく、 $10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 未満でもよい。

【0098】

<(B)有機核剤>

本発明の実施の形態のポリ乳酸樹脂組成物は、有機核剤を1種または2種以上を配合することを特徴とする。有機核剤の種類としては、熱可塑性樹脂に対して公知のものを使用することができる。具体的には、安息香酸ナトリウム、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、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、および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と、p-トルエンスルホン酸ナトリウムおよび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と、ソルビトール系化合物、フェニルホスホネートの金属塩、ナトリウム - 2, 2' - メチレンビス(4, 6 - ジ - t - プチルフェニル)ホスフェート(例えばADEKA(株)製、商品名: アデカスタブNA - 11)、およびアルミニウムビス(2, 2' - メチレンビス - 4, 6 - ジ - t - プチルフェニルホスフェート)・ハイドロキサイド(例えばADEKA(株)製、商品名: アデカスタブNA - 21、NA - 71(複合物))などのリン酸エステル金属塩と、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビス - 12 - ジヒドロキシステアリン酸アミドおよびトリメシン酸トリシクロヘキシルアミドなどの有機アミド系化合物等を挙げるができる。この中でも、リン酸エステル金属塩が好ましく、ナトリウム - 2, 2' - メチレンビス(4, 6 - ジ - t - プチルフェニル)ホスフェートおよびアルミニウムビス(2, 2' - メチレンビス - 4, 6 - ジ - t - プチルフェニルホスフェート)・ハイドロキサイドがより好ましい。これらの有機核剤を配合することで、機械特性、成形加工性に優れたポリ乳酸樹脂組成物および成形品を得ることができる。

【0099】

本発明の実施形態では、有機核剤の添加量は、ポリ乳酸樹脂組成物の耐熱性を向上させる観点から、ポリ乳酸樹脂100重量部に対して、 $0.15 \sim 0.90$ 重量部としている。有機核剤の添加量は、熱安定性、成形品の外観および機械特性の観点から、 0.20 重量部以上とすることが好ましい。また、有機核剤の添加量は、熱安定性の観点から 0.70 重量部以下であることがより好ましく、成形品の外観および機械特性の観点から 0.50 重量部以下であることがさらに好ましく、 0.45 重量部以下であることが特に好ましい。

【0100】

<(C)鎖連結剤>

本発明の実施の形態のポリ乳酸樹脂組成物は、鎖連結剤を1種または2種以上を配合してもよい。

【0101】

本発明の実施の形態で使用される鎖連結剤としては、ポリ乳酸樹脂のカルボキシル末端基と反応することのできる化合物であれば特に制限はなく、このような化合物の1種または2種以上を任意に選択して使用することができる。

【0102】

本発明の実施の形態においてかかるカルボキシル基反応性鎖連結剤は、ポリ乳酸樹脂と反応するのみではなく、熱分解や加水分解などで生成するオリゴマーのカルボキシル基とも反応することができる。このような鎖連結剤としては、エポキシ化合物、オキサゾリン化合物、オキサジン化合物、および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い。

【0103】

本発明の実施の形態において鎖連結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または脂環式エポキシ化合物を挙げることができる。機械特性、成形性、耐熱性、耐加水分解性または耐乾熱性などの長期耐久性に優れるという点で、グリシジルエーテル化合物およびグリシジルエステル化合物から選択される2種以上であることが好ましく、グリシジルエーテル化合物から選択される少なくとも1種以上の化合物、および/またはグリシジルエステル化合物から選択される少なくとも1種以上の化合物であることがより好ましい。

【0104】

本発明の実施の形態において、グリシジルエーテル化合物とは、エーテル化されたグリシジル基を有する化合物のことである。具体的には、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、およびペンタエリスリトールポリグリシジルエーテルなどを挙げることができる。

10

【0105】

本発明の実施の形態において、グリシジルエステル化合物とは、エステル化されたグリシジル基を有する化合物のことである。具体的には、トリメシン酸トリ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、および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。

【0106】

本発明の実施の形態において、グリシジルアミン化合物の具体例としては、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、テトラグリシジルメタキシレンジアミン、テトラグリシジ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またはトリグリシジリソシアヌレートなどを挙げることができる。

20

【0107】

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、およびエポキシ化鯨油などのエポキシ変性脂肪酸グリセリドと、フェノールノボラック型エポキシ樹脂と、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂と、グリシジル基含有ビニル系単位を含む重合体なども挙げることができ、成形加工性、熔融粘度安定性、耐衝撃性または表面硬度に優れるという点で、グリシジル基含有ビニル系単位を含む重合体が好ましい。

【0108】

本発明の実施の形態において、グリシジル基含有ビニル系単位を形成する原料モノマーの具体例としては、(メタ)アクリル酸グリシジルおよびp-スチリルカルボン酸グリシジルなどの不飽和モノカルボン酸のグリシジルエステル、マレイン酸およびイタコン酸などの不飽和ポリカルボン酸のモノグリシジルエステルあるいはポリグリシジルエステル、アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、およびスチレン-4-グリシジルエーテルなどの不飽和グリシジルエーテルなどが挙げられる。これらの中では、ラジカル重合性の点でアクリル酸グリシジルまたはメタアクリル酸グリシジルが好ましく用いられる。これらは、単独ないし2種以上を用いることができる。

30

【0109】

本発明の実施の形態において、グリシジル基含有ビニル系単位を含む重合体には、グリシジル基含有ビニル系単位以外のビニル系単位を共重合成分として含むことが好ましい。グリシジル基含有ビニル系単位以外のビニル系単位の選択により、グリシジル基含有ビニル系単位を含む重合体の融点、ガラス転移温度などの特性を調節することができる。グリシジル基含有ビニル系単位以外のビニル系単位としては、アクリル系ビニル単位、カルボン酸ビニルエステル単位、芳香族系ビニル単位、不飽和ジカルボン酸無水物系単位、不飽和ジカルボン酸系単位、脂肪族系ビニル単位、マレイミド系単位またはその他のビニル系単位などが挙げられる。

40

【0110】

アクリル系ビニル単位を形成する原料モノマーの具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル

50

、アクリル酸プロピル、メタクリル酸プロピル、アクリル酸 n - ブチル、メタクリル酸 n - ブチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸イソブチル、アクリル酸 t - ブチル、メタクリル酸 t - ブチル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル、メタクリル酸 2 - エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸イソボルニル、メタクリル酸イソボルニル、アクリル酸ラウリル、メタクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、メタクリル酸ステアリル、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、ポリエチレングリコールやポリプロピレングリコールのアクリル酸エステルあるいはメタクリル酸エステル、アクリル酸トリメトキシシリルプロピル、メタクリル酸トリメトキシシリルプロピル、アクリル酸メチルジメトキシシリルプロピル、メタクリル酸メチルジメトキシシリルプロピル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、N , N - ジアルキルアクリルアミド、N , N - ジアルキルメタクリルアミド、 - ヒドロキシメチルアクリル酸エステル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、およびメタクリル酸ジメチルアミノエチルなどのアミノ基を有するアクリル系ビニル単位を形成する原料モノマーなどが挙げられる。中でも、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、メタクリル酸プロピル、アクリル酸 n - ブチル、メタクリル酸 n - ブチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸イソブチル、アクリル酸 t - ブチル、メタクリル酸 t - ブチル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル、メタクリル酸 2 - エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸イソボルニル、メタクリル酸イソボルニル、アクリロニトリル、およびメタクリロニトリルが好ましい。さらに好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸 n - ブチル、メタクリル酸 n - ブチル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル、メタクリル酸 2 - エチルヘキシル、アクリロニトリル、およびメタクリロニトリルが使用される。これらは単独ないし 2 種以上を用いることができる。

【 0 1 1 1 】

カルボン酸ビニルエステル系単位を形成する原料モノマーの具体例としては、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ミリスチン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、酢酸イソプロペニル、酢酸 1 - ブテニル、ピバル酸ビニル、2 - エチルヘキサン酸ビニルおよびシクロヘキサンカルボン酸ビニルなどの単官能脂肪族カルボン酸ビニル、安息香酸ビニルおよび桂皮酸ビニルなどの芳香族カルボン酸ビニル、モノクロル酢酸ビニル、アジピン酸ジビニル、メタクリル酸ビニル、クロトン酸ビニルおよびソルビン酸ビニルなどの多官能カルボン酸ビニルなどが挙げられる。中でも、酢酸ビニルが好ましく使用される。これらは単独ないし 2 種以上を用いることができる。

【 0 1 1 2 】

芳香族系ビニル単位を形成する原料モノマーの具体例としては、スチレン、 - メチルスチレン、p - メチルスチレン、 - メチル - p - メチルスチレン、p - メトキシスチレン、o - メトキシスチレン、2 , 4 - ジメチルスチレン、1 - ビニルナフタレン、クロロスチレン、プロモスチレン、ジビニルベンゼン、およびビニルトルエンなどが挙げられる。中でも、スチレンおよび - メチルスチレンが好ましく使用される。これらは単独ないし 2 種以上を用いることができる。

【 0 1 1 3 】

不飽和ジカルボン酸無水物系単位を形成する原料モノマーとしては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水グルタコン酸、無水シトラコン酸および無水アコニット酸などが挙げられる。中でも、無水マレイン酸が好ましく使用される。これらは単独ないし 2 種以上を用いることができる。

【 0 1 1 4 】

不飽和ジカルボン酸系単位を形成する原料モノマーとして、マレイン酸、マレイン酸モノエチルエステル、イタコン酸、およびフタル酸などが挙げられる。中でも、マレイン酸お

10

20

30

40

50

よびイタコン酸が好ましく使用される。これらは単独ないし2種以上を用いることができる。

【0115】

脂肪族ビニル系単位を形成する原料モノマーとしては、エチレン、プロピレンおよびブタジエンなどが挙げられる。マレイミド系単位を形成する原料モノマーとしては、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-イソプロピルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-(p-プロモフェニル)マレイミド、およびN-(クロロフェニル)マレイミドなどが挙げられる。その他のビニル系単位を形成する原料モノマーとしては、N-ビニルジエチルアミン、N-アセチルビニルアミン、アリルアミン、メタアリルアミン、N-メチルアリルアミン、およびp-アミノスチレンなどが挙げられる。これらは単独ないし2種以上を用いることができる。

10

【0116】

本発明の実施の形態において、グリシジル基含有ビニル系単位を含む重合体のガラス転移温度は、特に限定されるものではないが、配合時の作業性や成形加工性に優れるという点で、30~100の範囲であることが好ましく、40~70の範囲であることがより好ましく、50~65の範囲であることが最も好ましい。ここでいうガラス転移温度とはJIS K 7121の方法により、20/分の昇温温度でDSCで測定した中間点ガラス転移温度である。なお、グリシジル基含有ビニル系単位を含む重合体のガラス転移温度は、共重合成分の組成を調節することにより制御することができる。ガラス転移温度は通常、スチレンなどの芳香族系ビニル単位を共重合することにより高くすることができ、アクリル酸ブチルなどのアクリル酸エステル単位を共重合することにより低くすることができる。

20

【0117】

本発明の実施形態において、グリシジル基含有ビニル系単位を含む重合体は、未反応の原料モノマーや溶媒などが残存するために通常、揮発成分を含む。その残部となる不揮発成分量は、特に限定されるものではないが、ガスの発生を抑制するという観点で、不揮発成分が多い方が好ましい。具体的には、95重量%以上であることが好ましく、中でも97重量%以上であることが好ましく、さらに98重量%以上であることがより好ましく、特に98.5重量%以上であることが最も好ましい。なお、ここでいう不揮発成分とは、試料10gを窒素雰囲気下、110で1時間加熱した場合の残量割合を表す。

30

【0118】

本発明の実施形態において、グリシジル基含有ビニル系単位を含む重合体を製造する際には、低分子量体を得るために連鎖移動剤(分子量調整剤)として硫黄化合物を使用することがある。その場合には、グリシジル基含有ビニル系単位を含む重合体は、通常硫黄を含む。ここで、グリシジル基含有ビニル系単位を含む重合体における硫黄含有量は、特に限定されるものではないが、不快な臭いを抑制するという観点で、硫黄含有量が少ない方が好ましい。具体的には、硫黄原子として1000ppm以下が好ましく、中でも100ppm以下が好ましく、さらに10ppm以下が好ましく、特に1ppm以下であることが最も好ましい。

40

【0119】

本発明の実施形態において、グリシジル基含有ビニル系単位を含む重合体の製造方法としては、本発明で規定する条件を満たす限り特に限定されるものではなく、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合などの公知の重合方法を用いることができる。これらの方法を用いる場合には、重合開始剤、連鎖移動剤および溶媒などを使用することがあるが、これらは最終的に得られるグリシジル基含有ビニル系単位を含む重合体の中に不純物として残存することがある。これら不純物量は特に限定されるものではないが、耐熱性や耐候性などの低下を抑制するという観点で、不純物量は少ない方が好ましい。具体的には、不純物量が最終的に得られる重合体に対して10重量%以下が好ましく、中でも5重量%以下が好ましく、さらに3重量%以下が好ましく、特に1重量%以下であることが最も好ましい

50

。

【0120】

以上のような、分子量、ガラス転移温度、不揮発分量、硫黄含有量、および不純物量などを満足させるグリシジル基含有ビニル系単位を含む重合体の製造方法としては、150

以上の高温で、かつ加圧条件（好ましくは1MPa以上）で、短時間（好ましくは5分～30分）で連続塊状重合する方法が、重合率が高い点、不純物や硫黄含有の原因となる重合開始剤や連鎖移動剤および溶媒を使用しない点でより好ましい。

【0121】

本発明の実施の形態において、グリシジル基含有ビニル系単位を含む重合体の市販品としては、日本油脂製“マーブルーフ”、BASF製“Joncryl”または東亜合成製“ARUFON”などを挙げる事ができる。

10

【0122】

本発明の実施の形態で用いる鎖連結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-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

20

30

40

50

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)、および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。

【0123】

本発明の実施の形態で用いることのできる鎖連結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 - 4H - 1,3 - オキサジン、2 - エトキシ - 5,6 - ジヒドロ - 4H - 1,3 - オキサジン、2 - プロポキシ - 5,6 - ジヒドロ - 4H - 1,3 - オキサジン、2 - ブトキシ - 5,6 - ジヒドロ - 4H - 1,3 - オキサジン、2 - ペンチルオキシ - 5,6 - ジヒドロ - 4H - 1,3 - オキサジン、2 - ヘキシルオキシ - 5,6 - ジヒドロ - 4H - 1,3 - オキサジン、2 - ヘプチルオキシ - 5,6 - ジヒドロ - 4H - 1,3 - オキサジン、2 - オクチルオキシ - 5,6 - ジヒドロ - 4H - 1,3 - オキサジン、2 - ノニルオキシ - 5,6 - ジヒドロ - 4H - 1,3 - オキサジン、2 - デシルオキシ - 5,6 - ジヒドロ - 4H - 1,3 - オキサジン、2 - シクロペンチルオキシ - 5,6 - ジヒドロ - 4H - 1,3 - オキサジン、2 - シクロヘキシルオキシ - 5,6 - ジヒドロ - 4H - 1,3 - オキサジン、2 - アリルオキシ - 5,6 - ジヒドロ - 4H - 1,3 - オキサジン、2 - メタアリルオキシ - 5,6 - ジヒドロ - 4H - 1,3 - オキサジン、および2 - クロチルオキシ - 5,6 - ジヒドロ - 4H - 1,3 - オキサジンなどが挙げられる。さらには、2,2 - ビス(5,6 - ジヒドロ - 4H - 1,3 - オキサジン)、2,2 - メチレンビス(5,6 - ジヒドロ - 4H - 1,3 - オキサジン)、2,2 - エチレンビス(5,6 - ジヒドロ - 4H - 1,3 - オキサジン)、2,2 - プロピレンビス(5,6 - ジヒドロ - 4H - 1,3 - オキサジン)、2,2 - ブチレンビス(5,6 - ジヒドロ - 4H - 1,3 - オキサジン)、2,2 - ヘキサメチレンビス(5,6 - ジヒドロ - 4H - 1,3 - オキサジン)、2,2 - p - フェニレンビス(5,6 - ジヒドロ - 4H - 1,3 - オキサジン)、2,2 - m - フェニレンビス(5,6 - ジヒドロ - 4H - 1,3 - オキサジン)、2,2 - ナフチレンビス(5,6 - ジヒドロ - 4H - 1,3 - オキサジン)、および2,2 - P,P - ジフェニレンビス(5,6 - ジヒドロ - 4H - 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。

【0124】

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)および2,2 - p - フェニレンビス(2 - オキサゾリン)が好ましい。

【0125】

本発明の実施の形態で鎖連結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る。このようなカルボジイミド化合物は、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、脱炭酸反応を進行させることにより製造できる。

【0126】

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 - t - ブチルフェニルカルボジイミド、N - トリイル - 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 - トリ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、および 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と、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)、およびポリ(トリエチル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および 2, 6, 2, 6 - テト라이ソプロピルジフェニルカルボジイミドが好ましく、また、ポリカルボジイミドが好ましい。

【0127】

鎖連結剤の配合量は、特に限定されないが、ポリ乳酸樹脂 100 重量部に対して、0.01 重量部以上であることが好ましく、熱安定性および成形品の耐熱性の観点から 0.2 重量部以上であることがより好ましく、成形品の外観および機械特性の観点から 0.3 重量部以上であることがさらに好ましい。また、鎖連結剤の配合量は、ポリ乳酸樹脂 100 重量部に対して 10 重量部以下であることが好ましく、熱安定性の観点から 2.0 重量部以下であることがより好ましく、成形品の耐熱性の観点から 1 重量部以下であることがさらに好ましく、成形品の外観および機械特性の観点から 0.8 重量部以下であることが最も好ましい。ただし、鎖連結剤の配合量は、ポリ乳酸樹脂 100 重量部に対して、0.01 重量部未満としてもよく、10 重量部を超えることとしてもよい。

【0128】

<(D) 無機核剤>

また、本発明の実施の形態で用いるポリ乳酸樹脂組成物は、必要に応じて本発明の目的を損なわない範囲で無機核剤を 1 種または 2 種以上を添加することができる。無機核剤の種類としては、熱可塑性樹脂に対して公知のものを使用することができる。具体的には、合成マイカ、クレー、タルク、ゼオライト、酸化マグネシウム、硫化カルシウム、窒化ホ

ウ素、酸化ネオジウム、および三斜晶系無機核剤などを挙げることができる。無機核剤は、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。

【0129】

無機核剤の配合量は、特に限定されないが、ポリ乳酸樹脂100重量部に対して、0.01重量部以上であることが好ましく、成形品の耐熱性の観点から1重量部以上であることがより好ましく、成形品外観および成形加工性の観点から2重量部以上であることがさらに好ましい。また、無機核剤の配合量は、ポリ乳酸樹脂100重量部に対して20重量部以下であることが好ましく、成形品の耐熱性の観点から10重量部以下であることがより好ましく、成形品外観および成形加工性の観点から5重量部以下であることがさらに好ましい。ただし、無機核剤の配合量は、ポリ乳酸樹脂100重量部に対して、0.01重量部未満としてもよく、20重量部を超えることとしてもよい。

10

【0130】

<その他添加剤>

本発明の実施の形態のポリ乳酸樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、通常の添加剤を添加することができる。添加剤としては、例えば、触媒失活剤、可塑剤、耐衝撃性改良材、充填剤、難燃剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、滑剤、離形剤、染料（ニグロシンなど）および顔料（硫化カドミウム、フタロシアニンなど）を含む着色剤、着色防止剤（亜リン酸塩、次亜リン酸塩など）、導電剤あるいは着色剤（カーボンブラックなど）、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が挙げられる。これらの添加剤の1種または2種以上を、ポリ乳酸樹脂組成物に添加することができる。

20

【0131】

触媒失活剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系化合物、チオエーテル系化合物、ビタミン系化合物、トリアゾール系化合物、多価アミン系化合物、ヒドラジン誘導体系化合物、およびリン系化合物などが挙げられ、これらを併用して用いてもよい。中でもリン系化合物を少なくとも1種含むことが好ましく、ホスフェート系化合物あるいはホスファイト系化合物であることがさらに好ましい。具体例のさらなる好ましい例としては、ADEKA製“アデカスタブ”AX-71（ジオクタデシルホスフェート）、PEP-8（ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト）、PEP-36（サイクリックネオペンタテトライルビス（2,6-t-ブチル-4-メチルフェニル）ホスファイト）を挙げることができる。

30

【0132】

可塑剤としては、例えば、ポリアルキレングリコール系可塑剤、ポリエステル系可塑剤、多価カルボン酸エステル系可塑剤、グリセリン系可塑剤、リン酸エステル系可塑剤、エポキシ系可塑剤、ステアリン酸アミド、およびエチレンビスステアリン酸アミドなどの脂肪酸アミドと、ペンタエリスリトールと、各種ソルビトールと、ポリアクリル酸エステルと、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。耐ブリードアウト性の観点から、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（エチレンオキサイド・プロピレンオキサイド）ブロックおよび/また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のポリアルキレングリコール系可塑剤と、ビス（ブチルジグリコール）アジペート、メチルジグリコールブチルジグリコールアジペート、ベンジルメチルジグリコールアジペート、アセチルトリブチルサイトレート、メトキシカルボニルメチルジブチルサイトレート、およびエトキシカルボニルメチルジブチルサイトレートなどの多価カルボン酸エステル系可塑剤と、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タネートなどのグリセリン系可塑剤などを挙げることができる。

40

50

【0133】

耐衝撃性改良材としては、天然ゴム、低密度ポリエチレンや高密度ポリエチレンなどのポリエチレン、ポリプロピレン、耐衝撃改質ポリスチレン、ポリブタジエン、スチレン/ブタジエン共重合体、エチレン/プロピレン共重合体、エチレン/メチルアクリレート共重合体、エチレン/エチルアクリレート共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体、エチレン/グリシジルメタクリレート共重合体、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)グリコールブロック共重合体、ポリエ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などのポリエステルエラストマー、MBSなどのブタジエン系コアシェルエラストマーまたはアクリル系のコアシェルエラストマーが挙げられ、これらは1種または2種以上使用することができる。

ブタジエン系またはアクリル系のコアシェルエラストマーとしては、具体的には、三菱レイヨン製“メタブレン”、カネカ製“カネエース”、ローム&ハース製“パラロイド”などが挙げられる。

10

【0134】

充填剤としては、繊維状、板状、粉末状、粒状などのいずれの充填剤も使用することができる。具体的には、ガラス繊維、PAN系やピッチ系の炭素繊維、ステンレス繊維、アルミニウム繊維、および黄銅繊維などの金属繊維が挙げられる。また、芳香族ポリアミド繊維などの有機繊維、石膏繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、ジルコニア繊維、アルミナ繊維、シリカ繊維、酸化チタン繊維、炭化ケイ素繊維、ロックウール、チタン酸カリウムウイスキー、チタン酸バリウムウイスキー、ホウ酸アルミニウムウイスキー、窒化ケイ素ウイスキーなどの繊維状やウイスキー状の充填剤、カオリン、シリカ、炭酸カルシウム、ガラスビーズ、ガラスフレーク、ガラスマイクロバルーン、二硫化モリブデン、ワラストナイト、モンモリロナイト、酸化チタン、酸化亜鉛、ポリリン酸カルシウム、グラファイト、および硫酸バリウムなどが挙げられる。

20

【0135】

難燃剤としては、赤リン、ブロム化ポリスチレン、臭素化ポリフェニレンエーテル、臭素化ポリカーボネート、水酸化マグネシウム、メラミンおよびシアヌール酸またはその塩、並びにシリコン化合物などが挙げられる。紫外線吸収剤としては、レゾルシノール、サリシレート、ベンゾトリアゾール、およびベンゾフェノンなどが挙げられる。熱安定剤としては、ヒンダードフェノール、ヒドロキノン、並びに、ホスファイト類およびこれらの置換体などが挙げられる。離形剤としては、モンタン酸およびその塩、そのエステル、そのハーフエステル、ステアリルアルコール、ステアラミド、並びにポリエチレンワックスなどが挙げられる。

30

【0136】

本発明の実施の形態のポリ乳酸樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、他の熱可塑性樹脂(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、アクリルニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体、ポリアミド、ポリカーボネート、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、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリアセタール、ポリイミド、ポリエーテルイミド、およびセルロースエステルなど)または熱硬化性樹脂(例えば、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリエステル樹脂、シリコン樹脂、およびエポキシ樹脂など)または軟質熱可塑性樹脂(例えば、エチレン/グリシジルメタクリレート共重合体、ポリエステルエラストマー、ポリアミドエラストマー、エチレン/プロピレンターポリマー、およびエチレン/ブテン-1共重合体など)などの少なくとも1種以上をさらに含有することができる。

40

【0137】

<ポリ乳酸樹脂組成物の製造方法>

各種添加剤の配合方法は特に限定されるものではなく、公知の方法を利用することができる。ただし、操作の簡便性および添加剤の均一分散性の観点から、熔融混練で配合する方法が好ましい。

【0138】

50

有機核剤や各種添加剤を熔融混練にて配合する方法としては特に限定されるものではなく、熔融混練する方法としては、公知の方法を利用することができる。混練装置としては、例えば、一軸押出機、二軸押出機、プラストミル、ニーダー、および減圧装置付き攪拌槽型反応機が挙げられる。均一かつ十分に混練できる観点から、一軸押出機あるいは二軸押出機を用いることが好ましい。

【0139】

各種添加剤を配合する時期は特に限定されるものではない。例えば、原料のポリ-L-乳酸およびポリ-D-乳酸に各種添加剤をあらかじめ配合しておいても良いし、ポリ-L-乳酸およびポリ-D-乳酸を混合するときに各種添加剤を同時に配合しても良いし、あらかじめ作製したポリ乳酸樹脂に各種添加剤を配合しても良い。ポリ乳酸樹脂を製造する際に固相重合を実施する場合には、重合触媒が活性状態であることが好ましいため、触媒失活剤は固相重合後に添加することが好ましい。また、ポリ乳酸樹脂を製造する際に固相重合を実施する場合には、重合途中のポリ乳酸樹脂の結晶性が高すぎると固相重合性が低下するため、(B)有機核剤および(D)無機核剤は固相重合後に添加することが好ましい。

10

【0140】

熔融混練する際の温度条件は、好ましくは140 以上であり、さらに好ましくは160 以上であり、特に好ましくは180 以上である。また、熔融混練する際の温度条件は、好ましくは250 以下であり、さらに好ましくは230 以下であり、特に好ましくは220 以下である。混合温度を250 以下にすることで、混合物の分子量低下を抑制することができる。また、混合温度を140 以上にすることで、混合物の流動性の低下を抑制することができる。

20

【0141】

また、熔融混練する際の時間条件は、0.1分以上が好ましく、0.3分以上がより好ましく、0.5分以上が特に好ましい。また、熔融混練する際の時間条件は、10分以下が好ましく、5分以下がより好ましく、3分以下が特に好ましい。熔融混練の時間を0.1分以上とすることで、各種添加剤を容易に均一に混合することができる。また、熔融混練の時間を10分以下とすることで、混合により生じる熱分解を容易に抑制することができる。

【0142】

混合する圧力条件については特に限定されるものではなく、大気雰囲気下または窒素などの不活性気体雰囲気下のいずれの条件でもよい。

30

【0143】

押出機を用いた熔融混練において、押出機への各種添加剤の供給方法は特に限定されない。例えば、樹脂供給口からポリ乳酸樹脂と各種添加剤を一括して供給する方法や、必要に応じてサイド供給口を利用し、ポリ乳酸樹脂と各種添加剤を樹脂供給口とサイド供給口にそれぞれ分けて供給する方法が可能である。

【0144】

押出機におけるスクリュウエレメントは、ポリ乳酸樹脂と各種添加剤が均一に混合できるように、混合部にニーディングエレメントを備えるのが好ましい。

40

【0145】

ポリ乳酸樹脂と各種添加剤の熔融混練後の形状は、特に限定されるものではなく、塊状、フィルム、ペレットおよび粉末などいずれでもよい。ただし、各工程を効率的に進めるという観点から、ペレットまたは粉末にすることが好ましい。ペレットにする方法としては、熔融混練後の混合物をストランド状に押出してペレタイズする方法、および、熔融混練後の混合物を水中に押し出し、アンダーウォーターカッターを用いてペレット化する方法が挙げられる。また、粉末にする方法としては、ミキサー、ブレンダー、ボールミルおよびハンマーミルなどの粉砕機を用いて粉砕する方法が挙げられる。

【0146】

上記のように、本発明の実施の形態のポリ乳酸樹脂組成物は、ポリ-L-乳酸成分およ

50

びポリ-D-乳酸成分、あるいは、ポリ-L-乳酸成分とポリ-D-乳酸成分とからなるポリ乳酸樹脂に対して、各種添加剤を加えて、溶融混練することにより製造できる。ただし、溶融混練によって本発明の実施の形態のポリ乳酸樹脂組成物を製造した後に、このポリ乳酸樹脂組成物に対してさらに、70～90にて結晶化する工程、および130～150にて脱揮する工程を実施して、本発明の実施の形態のポリ乳酸樹脂組成物の性能(物性)を向上させることが好ましい。あるいは、有機核剤を含む各種添加剤を加えて溶融混練して混合物を得る第1の工程と、得られた混合物を70～90にて結晶化する第2の工程と、130～150にて上記混合物を脱揮する第3の工程とを実施することにより、本発明の実施の形態のポリ乳酸樹脂組成物を製造してもよい。この場合には、第1の工程で得られる上記混合物や、第2の工程で得られる上記混合物は、必ずしも、本発明の実施の形態のポリ乳酸樹脂組成物に該当しなくてもよい。

10

【0147】

結晶化工程の時間は、3時間以上であることが好ましく、後の脱揮工程にてペレットまたは粉末同士が融着することを抑制する観点から、5時間以上がより好ましい。結晶化させる時間を3時間以上にすることで、結晶化を十分に行わせ、後の脱揮工程にてペレットまたは粉末同士の融着を容易に抑制可能となる。

【0148】

脱揮工程の時間は、3時間以上が好ましく、副生成物の除去による酸価低減の観点から、4時間以上であることがより好ましく、5時間以上であることがさらに好ましい。

【0149】

上記結晶化工程、および脱揮工程を実施する際には、真空下または乾燥窒素などの不活性気体気流下で行うことが好ましい。真空下で脱揮を行う際の真空度は、150Pa以下であることが好ましく、75Pa以下であることがさらに好ましく、20Pa以下であることが特に好ましい。不活性気体気流下で脱揮を行う際の流量は、混合物1gに対して0.1ml/分以上が好ましく、0.5ml/分以上がさらに好ましく、1.0ml/分以上が特に好ましい。また、上記流量は、混合物1gに対して2000ml/分以下が好ましく、1000ml/分以下がさらに好ましく、500ml/分以下が特に好ましい。

20

<成形品>

【0150】

本発明のポリ乳酸樹脂組成物は、例えば、フィルム、シート、繊維・布、不織布、射出成形品、押出成形品、真空圧空成形品、ブロー成形品、および他の材料との複合体などとして用いることができる。

30

<成形品の用途>

【0151】

本発明のポリ乳酸樹脂組成物およびポリ乳酸ブロック共重合体を含む成形品は、農業用資材、園芸用資材、漁業用資材、土木・建築用資材、文具、医療用品、自動車用部品、電気・電子部品、光学フィルムまたはその他の用途として有用である。

【0152】

具体的には、リレーケース、コイルボビン、光ピックアップシャーシ、モーターケース、ノートパソコンハウジングまたは内部部品、CRTディスプレイハウジングまたは内部部品、プリンターハウジングまたは内部部品、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または内部部品、記録媒体(CD、DVD、PD、FDDなど)ドライブのハウジングまたは内部部品、コピー機のハウジングまたは内部部品、ファクシミリのハウジングまたは内部部品、およびパラポラ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、プロジェクターなどの映像機器部品、レーザーディスク(登録商標)、コンパクトディスク(CD)、CD-ROM、CD-R、CD-RW、DVD-ROM、DVD-R、DVD-RW、DVD-RAM、ブルーレイディスクなどの光記録媒体の基板、照明部品、冷蔵庫部品、エアコン部品、タイプライター部品、およびワードプロセッサ部品などに代表される家庭

40

50

・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、コネクター、ソケット、抵抗器、リレーケース、スイッチ、コイルボビン、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、ブラ束、天井釣り具、階段、ドア、床などの建築部材、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 (Electric Control Unit) 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、エアクリーナーハウジング、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ー、SMJコネクター(中継接続用コネクター)、PCBコネクター(ボードコネクター)、ドアグロメットコネクターなど各種自動車用コネクター、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、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、幼齡木ネット、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、衛生用品、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、各種衣料、インテリア用品、キャリアーテープ、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、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、クリアファイル、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、プランター、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、およびガスライターなど

10

20

30

40

50

として有用である。

【実施例】

【0153】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。ここで、実施例中の部数は、重量部を示す。物性等の測定方法は以下のとおりである。

【0154】

(1) 直鎖状オリゴマー量

50 ml のスクリー管瓶に、ポリ乳酸樹脂組成物 0.2 g と、重量比 1/2 のクロロホルム/ο-クレゾール混合溶媒 3.0 g とを仕込みポリマー溶液を作製した。マグネチックスターラーにて前記ポリマー溶液を攪拌しながらメタノール 30 ml を添加し、再沈殿処理を行った。その後、孔径 1 ミクロンメンブレンフィルターにて白色沈降したポリマーおよび添加剤を除去し、クロロホルム/ο-クレゾール/メタノール/直鎖状オリゴマーからなる溶液を得た(溶液 1)。次いで、エバポレーターにてクロロホルム/メタノールのみを除去し、ο-クレゾールおよび直鎖状オリゴマーからなる溶液を得た(溶液 2)。得られた溶液 2 を重クロロホルム溶液中、Varian 社製、UNITY INOVA 500 型 NMR 測定機を用いて、測定核 1H、基準として TMS を用い、観測周波数 125.7 MHz、積算回数 16 回として、温度 15℃にて測定を行った。1H-NMR において、化学シフト 1.26 ~ 1.55 ppm の範囲に観測される直鎖状オリゴマー由来のメチル基ピークの積分値と、6.8 ~ 7.2 ppm の範囲に観測される ο-クレゾール由来の 4 つのメチン基ピークの積分値の比から、ο-クレゾール中の直鎖状オリゴマー濃度を算出し、仕込んだ ο-クレゾール中のポリ乳酸樹脂組成物濃度との比より、直鎖状オリゴマー量を算出した。

【0155】

(2) 分子量および分散度

重量平均分子量および分散度は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により、標準ポリメチルメタクリレート換算値として測定した。GPC の測定は、検出器に WATERS 社示差屈折計 WATERS 410 を用い、ポンプに MODEL 510 高速液体クロマトグラフィーを用い、カラムに Shodex GPC HFIP-806M と Shodex GPC HFIP-LG を直列に接続したものをを用いて行った。測定条件は、流速 1.0 mL/分とし、溶媒にヘキサフルオロイソプロパノールを用い、試料濃度 1 mg/mL の溶液を 0.1 mL 注入した。

【0156】

(3) 密閉状態における滞留後の重量平均分子量保持率

220 設定のメルトインデクサー(東洋精機社製、Type C-5059D2-1、オリフィス直径 0.0825 インチ、長さ 0.315 インチ)にポリ乳酸樹脂組成物 5 g を仕込み、吐出口を塞いだ後、荷重 250 g にて 30 分間密閉状態にて滞留させた後の重量平均分子量(Mw2)を測定し、溶融滞留前の重量平均分子量(Mw1)からの変化率(Mw)を、下記式(1)から算出した。

$$Mw = (Mw1 - Mw2) / Mw1 < 20\% \quad (1)$$

【0157】

(4) ステレオコンプレックス融点(Tmsc)および融解熱量(Hmsc)

得られたポリ乳酸樹脂組成物の融点および融解熱量は、パーキンエルマー社示差走査型熱量計(DSC-7型)により測定した。測定条件は、試料 5 mg、窒素雰囲気下、昇温速度が 20℃/分である。

【0158】

ここで、融点とは、結晶融解ピークにおけるピークトップの温度のことを指す。また、融解終了温度とは、結晶融解ピークにおけるピーク終了温度のことを指す。得られた結果において、ポリ乳酸のホモ結晶(ポリ-L-乳酸の単独結晶またはポリ-D-乳酸の単独結晶)と比べて融点の上昇(高融点化)が見られたものは、ポリ乳酸ステレオコンプレックスが形成されたものと判断し、ポリ乳酸のホモ結晶と比べて融点が変わらないものにつ

10

20

30

40

50

いては、ポリ乳酸ステレオコンプレックスが形成されなかったものと判断した。実施例において、ポリ-L-乳酸あるいはポリ-D-乳酸の融点は、第1昇温時に昇温速度20/分で30 から240 まで昇温したときに測定される値とした。これに対し、ポリ乳酸樹脂組成物の融点は、第1昇温時に昇温速度20 /分で30 から240 まで昇温した後、降温速度20 /分で30 まで冷却し、さらに第2昇温時に昇温速度20 /分で30 から240 まで昇温したときに測定される値とした。

【0159】

(5)ステレオコンプレックス形成率(Sc)

得られたポリ乳酸樹脂組成物のステレオコンプレックス形成率(Sc)は、下記式(2)から算出した。

【0160】

$$S c = H m s c / (H m h + H m s c) \times 1 0 0 \quad (2)$$

ここで、Hmhは、150 以上190 未満に現れるポリ-L-乳酸単独結晶の結晶融解熱量およびポリ-D-乳酸単独結晶の結晶融解熱量の合計を示す。また、Hmscは、190 以上240 未満に現れるステレオコンプレックス結晶の結晶融解熱量を示す。ポリ乳酸樹脂組成物のステレオコンプレックス形成率は、第1昇温時に昇温速度20 /分で30 から240 まで昇温した後、降温速度20 /分で30 まで冷却し、さらに第2昇温時に昇温速度20 /分で30 から240 まで昇温したときに測定される結晶融解ピークから算出したものである。

【0161】

(6)降温結晶化熱量(Hc)

得られたポリ乳酸樹脂組成物の降温結晶化熱量(Hc)は、パーキンエルマー社示差走査型熱量計(DSC-7型)により測定した。具体的には、上記降温結晶化熱量(Hc)とは、試料5mgを示差走査熱量計(DSC)により窒素雰囲気下で昇温速度20 /分で30 から240 まで昇温した後、240 で3分間恒温状態に維持し、冷却速度20 /分で降温した際に測定される結晶化熱量である。

【0162】

(7)溶融粘度

得られたポリ乳酸樹脂組成物を、東洋精機社製「キャピログラフ1C」に供し、長さ：10mm、径：1mmのキャピラリーを用い、設定温度220 で5分間滞留させた後に、せん断速度243sec⁻¹にて溶融粘度を測定した。

【0163】

(8)成形加工性(成形サイクル時間)

射出成形機(住友重機械工業製SG75H-MIV)を用い、シリンダー温度220、金型温度130 で射出成形を行い、引張試験に供することができる引張試験片を作製した。変形のない固化した成形品(引張試験片)が得られる最短の成形時間を、成形サイクル時間として計測した。成形サイクル時間が短いほど成形加工性に優れているといえる。

【0164】

(9)耐熱性評価(低荷重：0.45MPaにおける荷重たわみ温度)

得られたポリ乳酸樹脂組成物を、小松社製射出成形機「FKS80」に供し、設定温度：220、金型温度：130 にて、射出成形を実施し、ISO75に準拠した成形品を成形し、ISO75に準拠し、低荷重の荷重たわみ温度(DTUL)を測定した。

【0165】

(10)耐衝撃性評価(Izod衝撃強度)

得られたペレットを、小松社製射出成形機「FKS80」に供し、設定温度：220、金型温度：130 にて、射出成形を実施し、Izod衝撃強度(ノッチ付き)をASTM D256に準拠して測定した。

【0166】

(11)成形品外観の評価

得られたペレットを、日本製鋼所社製大型電動射出成形機「J850ELIII」に供し、設定温度：220、金型温度：130にて、射出成形を実施し、成形品として、四隅に4点ピンポイントゲートのある300mm×400mm×100mm深さ（厚み10mm）の箱形容器を得て、成形品中央部付近に生じる気泡および表面荒れの外観評価を目視にて行った。目視による評価は、5点満点の点数（最高点：5点、最低点：1点）による下記評価およびそれらのトータル点数で行った。

気泡：点数が高いほど気泡は確認されず、点数が低いほど気泡が確認された。

表面荒れ：点数が高いほど表面荒れは確認されず、点数が低いほど表面荒れが確認された。

【0167】

実施例で使用した原料は以下の通りである。

(a) ポリ-L-乳酸およびポリ-D-乳酸：

a-1：製造例1で得られたポリ-L-乳酸（Mw20万、分散度1.8）

a-2：製造例2で得られたポリ-L-乳酸（Mw16万、分散度1.7）

a-3：製造例3で得られたポリ-D-乳酸（Mw16万、分散度1.7）

a-4：製造例4で得られたポリ-D-乳酸（Mw3.5万、分散度1.6）。

【0168】

[製造例1] ポリ-L-乳酸（a-1）の製造

攪拌装置と還流装置を備えた反応容器中に、90%L-乳酸水溶液を50部入れ、温度を150にした後、徐々に減圧して水を留去しながら3.5時間反応した。その後、窒素雰囲気下で常圧にし、酢酸スズ（II）0.02部を添加した後、170にて13Paになるまで徐々に減圧しながら7時間重合反応を行った。その後、窒素雰囲気下80で5時間結晶化処理を行い、60Paの圧力下、140で6時間、150で6時間脱揮を行った後、160で18時間固相重合を行い、ポリ-L-乳酸（a-1）を得た。a-1の重量平均分子量は20万、分散度は1.8、融点は175であった。

【0169】

[製造例2] ポリ-L-乳酸（a-2）の製造

攪拌装置と還流装置を備えた反応容器中に、90%D-乳酸水溶液を50部入れ、温度を150にした後、徐々に減圧して水を留去しながら3.5時間反応した。その後、窒素雰囲気下で常圧にし、酢酸スズ（II）0.02部を添加した後、170にて13Paになるまで徐々に減圧しながら7時間重合反応を行った。その後、窒素雰囲気下80で5時間結晶化処理を行い、60Paの圧力下、140で6時間、150で6時間脱揮を行った後、160で15時間固相重合を行い、ポリ-L-乳酸（a-2）を得た。a-2の重量平均分子量は16万、分散度は1.7、融点は171であった。

【0170】

[製造例3] ポリ-D-乳酸（a-3）の製造

攪拌装置と還流装置を備えた反応容器中に、90%D-乳酸水溶液を50部入れ、温度を150にした後、徐々に減圧して水を留去しながら3.5時間反応した。その後、窒素雰囲気下で常圧にし、酢酸スズ（II）0.02部を添加した後、170にて13Paになるまで徐々に減圧しながら7時間重合反応を行った。その後、窒素雰囲気下80で5時間結晶化処理を行い、60Paの圧力下、140で6時間、150で6時間脱揮を行った後、160で15時間固相重合を行い、ポリ-D-乳酸（a-3）を得た。a-3の重量平均分子量は16万、分散度は1.7、融点は170であった。

【0171】

[製造例4] ポリ-D-乳酸（a-4）の製造

攪拌装置と還流装置を備えた反応容器中に、90%D-乳酸水溶液を50部入れ、温度を150にした後、徐々に減圧して水を留去しながら3.5時間反応した。その後、窒素雰囲気下で常圧にし、酢酸スズ（II）0.02部を添加した後、170にて13Paになるまで徐々に減圧しながら7時間重合反応を行った。その後、窒素雰囲気下80で5時間結晶化処理を行い、60Paの圧力下、140で6時間、150で6時間脱

10

20

30

40

50

揮を行った後、160 で10時間固相重合を行い、ポリ-D-乳酸(a-4)を得た。
a-4の重量平均分子量は3.5万、分散度は1.6、融点は163であった。

【0172】

(A)ポリ乳酸樹脂:

A-1:製造例5で得られたポリ乳酸樹脂(Mw14万、分散度2.2)

A-2:製造例6で得られたポリ乳酸樹脂(ブロック共重合体、Mw15万、分散度2.0)

A-3:製造例7で得られたポリ乳酸樹脂(Mw15万、分散度1.8)。

【0173】

[製造例5]ポリ乳酸樹脂A-1の製造

窒素雰囲気下、温度80、5時間の条件下で予め結晶化処理を行ったポリ-L-乳酸(a-1)70重量部およびポリ-D-乳酸(a-4)30重量部と、触媒失活剤としての「アデカスタブ」AX-71(ADEKA製、ジオクタデシルホスフェート)とを、ドライブレンドした。触媒失活剤の混合量は、ポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸の合計100重量部に対し0.2重量部とした。ドライブレンドの後、ベントを有する二軸押出機にて熔融混練を行った。二軸押出機は、樹脂供給口よりL/D=10の部分に温度210に設定した可塑化部分を備え、L/D=30の部分にニーディングディスクを備えるスクリューによって、せん断付与下で混合できる構造をしている。ポリ-L-乳酸、ポリ-D-乳酸、および触媒失活剤の熔融混練は、減圧下、混練温度210で行った。熔融混練で得られた混合物は、ペレット化した。

【0174】

得られた混合物のペレット1gに対して、窒素流量20ml/分の窒素気流下において、80で9時間結晶化を行った。その後、さらに混合物のペレット1gに対して、窒素流量20ml/分の窒素気流下において、140で5時間脱揮を行うことにより、ポリ乳酸樹脂(A-1)を得た。

【0175】

[製造例6]ポリ乳酸樹脂A-2(ブロック共重合体)の製造

窒素雰囲気下、温度80、5時間の条件下で予め結晶化処理を行ったポリ-L-乳酸(a-1)70重量部およびポリ-D-乳酸(a-4)30重量部を用い、二軸押出機によって熔融混練を行った。ポリ-L-乳酸(a-1)を樹脂供給口より添加し、ポリ-D-乳酸(a-4)をL/D=30の部分に設けたサイド供給口より添加した。熔融混練で得られた混合物は、ペレット化した。なお、ポリ-D-乳酸の添加場所変更以外は、製造例5と同じ条件にて熔融混練を行った。

【0176】

得られた混合物のペレット1gに対して、窒素流量20ml/分の窒素気流下において、80で9時間結晶化を行った。次いで、混合物のペレット1gに対して、窒素流量20ml/分の窒素気流下において、140で5時間脱揮を行った。さらに、混合物のペレット1gに対して、窒素流量20ml/分の窒素気流下において、150から30分にて160まで昇温し、引き続き160で12時間固相重合を行うことにより、ブロック共重合体構造を有するポリ乳酸樹脂(A-2)を得た。

【0177】

[製造例7]ポリ乳酸樹脂A-3の製造

窒素雰囲気下、温度80、5時間の条件下で予め結晶化処理を行ったポリ-L-乳酸(a-2)50重量部およびポリ-D-乳酸(a-3)50重量部と、触媒失活剤とをドライブレンドした。触媒失活剤としては、「アデカスタブ」AX-71(ADEKA製、ジオクタデシルホスフェート)を用いた。触媒失活剤の混合量は、ポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸の合計100重量部に対し、0.3重量部とした。ドライブレンドした後、ベントを有する二軸押出機にて熔融混練を行った。二軸押出機は、樹脂供給口よりL/D=10の部分に温度220に設定した可塑化部分を備え、L/D=30の部分にニーディングディスクを備えるスクリューによって、せん断付与下で混合できる構造をしている。ポ

10

20

30

40

50

リ - L - 乳酸、ポリ - D - 乳酸、および触媒失活剤の熔融混練は、減圧下、混練温度 220 で行った。熔融混練で得られた混合物は、ペレット化した。

【0178】

得られた混合物のペレット 1 g に対して、窒素流量 20 ml / 分の窒素気流下において、80 で9時間結晶化を行った。その後、さらに混合物のペレット 1 g に対して、窒素流量 20 ml / 分の窒素気流下において、140 で5時間脱揮を行うことにより、ポリ乳酸樹脂 (A - 3) を得た。

【0179】

(B) 有機核剤：

B - 1：リン酸エステルアルミニウム塩 (ADEKA 社製「アデカスタブ」NA - 21)

10

【0180】

(C) 鎖連結剤：

C - 1：ポリカルボジイミド (日清紡社製「カルボジライト LA - 1」、カルボジイミド当量 247 g / mol)

C - 2：エポキシ基含有スチレン / アクリル酸エステル共重合体 (BASF 社製「JONCRYL ADR - 4368」、Mw (PMMA 換算) 8,000、エポキシ当量 285 g / mol)。

【0181】

(D) 無機核剤：

D - 1：タルク (日本タルク社製「マイクロエース」P - 6)。

20

【0182】

(実施例 1)

製造例 5 で得られたポリ乳酸樹脂 (A - 1) 100 重量部と有機核剤 (B - 1) 0.2 重量部とをドライブレンドした後、ベントを有する二軸押出機にて熔融混練を行った。二軸押出機は、樹脂供給口より L / D = 10 の部分に温度 220 に設定した可塑化部分を備え、L / D = 30 の部分にニーディングディスクを備えるスクリューによって、せん断付与下で混合できる構造をしている。ポリ乳酸樹脂 (A - 1) および有機核剤 (B - 1) の熔融混練は、減圧下、混練温度 220 で行った。熔融混練で得られた混合物は、ペレット化した。

30

【0183】

得られた混合物のペレット 1 g に対して、窒素流量 20 ml / 分の窒素気流下において、80 で9時間結晶化を行った。その後、さらに混合物のペレット 1 g に対して、窒素流量 20 ml / 分の窒素気流下において、140 で5時間脱揮を行い、ポリ乳酸樹脂組成物を得た。得られたポリ乳酸樹脂組成物の直鎖状オリゴマー量、分子量および分散度、密閉状態における滞留後の重量平均分子量保持率、融点および融解熱量、ステレオコンプレックス形成率 (Sc)、降温結晶化熱量 (Hc)、成形サイクル時間、耐熱性、耐衝撃性、および成形品外観を表 1 に示す。

【0184】

(実施例 2)

脱揮温度を 110 に変更する以外は、実施例 1 と同様の条件によりポリ乳酸樹脂組成物を製造し、同様の測定および評価を行った。結果を表 1 に示す。

40

【0185】

(実施例 3、比較例 1)

各種添加剤の種類および添加量を表 1、表 2 に示すように変更する以外は、実施例 1 と同様の条件によりポリ乳酸樹脂組成物を製造し、同様の測定および評価を行った。結果を表 1、表 3 に示す。

【0186】

(実施例 4)

製造例 6 で得られたポリ乳酸樹脂 (A - 2) 100 重量部、有機核剤 (B - 1) 0.2

50

重量部、および触媒失活剤として「アデカスタブ」AX-71（ADEKA製、ジオフタデミルホスフェート）0.2重量部をドライブレンドした。その後、ベントを有する二軸押出機にて熔融混練を行った。二軸押出機は、樹脂供給口よりL/D=10の部分に温度220に設定した可塑化部分を備え、L/D=30の部分にニーディングディスクを備えるスクリーによって、せん断付与下で混合できる構造をしている。ポリ乳酸樹脂（A-2）、有機核剤（B-1）、および触媒失活剤の熔融混練は、減圧下、混練温度220で行った。熔融混練で得られた混合物は、ペレット化した。

【0187】

得られた混合物のペレット1gに対して、窒素流量20ml/分の窒素気流下において、80で9時間結晶化を行った。その後、さらに混合物のペレット1gに対して、窒素流量20ml/分の窒素気流下において、140で5時間脱揮を行い、ポリ乳酸樹脂組成物を得た。測定および評価の結果を表1に示す。

10

【0188】

（実施例5～6、8～10、比較例2、4、6）

各種添加剤の種類および添加量を表1、表2に示すように変更する以外は、実施例4と同様の条件によりポリ乳酸樹脂組成物を製造し、同様の測定および評価を行った。結果を表1～表4に示す。

【0189】

（実施例7）

脱揮温度を110に変更する以外は、実施例3と同様の条件によりポリ乳酸樹脂組成物を製造し、同様の測定および評価を行った。結果を表2に示す。

20

【0190】

（実施例11）

製造例7で得られたポリ乳酸樹脂（A-3）100重量部、有機核剤（B-1）0.3重量部、および鎖連結剤（C-1）0.5重量部をドライブレンドした後、ベントを有する二軸押出機にて熔融混練を行った。二軸押出機は、樹脂供給口よりL/D=10の部分に温度220に設定した可塑化部分を備え、L/D=30の部分にニーディングディスクを備えるスクリーによって、せん断付与下で混合できる構造をしている。ポリ乳酸樹脂（A-3）、有機核剤（B-1）、および鎖連結剤（C-1）の熔融混練は、減圧下、混練温度220で行った。熔融混練で得られた混合物は、ペレット化した。

30

【0191】

得られた混合物のペレット1gに対して、窒素流量20ml/分の窒素気流下において、80で9時間結晶化を行った。その後、さらに混合物のペレット1gに対して、窒素流量20ml/分の窒素気流下において、140で5時間脱揮を行い、ポリ乳酸樹脂組成物を得た。測定および評価の結果を表3に示す。

【0192】

（実施例12、比較例3、5）

各種添加剤の種類および添加量を表2に示すように変更する以外は、実施例4と同様の条件によりポリ乳酸樹脂組成物を製造し、同様の測定および評価を行った。結果を表3、表4に示す。

40

【表 1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
ポリ乳酸樹脂 (A)	種類	A-1	A-1	A-1	A-2	A-2
	添加量 (重量部)	100	100	100	100	100
有機核剤 (B)	種類	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
	添加量 (重量部)	0.2	0.2	0.4	0.2	0.3
鎖連結剤 (C)	種類	-	-	C-1	-	C-1
	添加量 (重量部)	-	-	0.5	-	0.25
無機核剤 (D)	種類	-	-	-	-	-
	添加量 (重量部)	-	-	-	-	-
脱揮条件		140°C × 5hr	110°C × 5hr	140°C × 5hr	140°C × 5hr	140°C × 5hr
直鎖状 オリゴマー量	重量%	0.19	0.29	0.12	0.19	0.17
重量平均 分子量	万	11	11	15	12	13
分散度	-	2.2	2.2	2.2	2.1	2.1
分子量保持率	%	75	70	84	76	81
Sc	%	92	94	100	95	98
T _m sc	°C	211	211	209	209	210
ΔH _m sc	J/g	49	49	47	51	48
ΔH _c	J/g	29	34	41	31	35
熔融粘度	Pa·s	120	90	130	110	120
成形サイクル	秒	50	50	40	50	40
荷重たわみ 温度	°C	110	110	130	120	130
成形品外観	5段階 評価	4	3	5	4	5
Izod衝撃強度	KJ/m ²	29	22	41	31	36

10

20

30

【表 2】

		実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
ポリ乳酸樹脂 (A)	種類	A-2	A-2	A-2	A-2
	添加量 (重量部)	100	100	100	100
有機核剤 (B)	種類	B-1	B-1	B-1	B-1
	添加量 (重量部)	0.4	0.4	0.3	0.4
鎖連結剤 (C)	種類	C-1	C-1	C-1	C-2
	添加量 (重量部)	0.5	0.5	0.8	0.5
無機核剤 (D)	種類	-	-	-	-
	添加量 (重量部)	-	-	-	-
脱揮条件		140°C × 5hr	110°C × 5hr	140°C × 5hr	140°C × 5hr
直鎖状 オリゴマー量	重量%	0.12	0.30	0.08	0.06
重量平均 分子量	万	15	13	16	16
分散度	-	2.1	2.2	2.3	2.3
分子量保持率	%	83	75	85	88
Sc	%	100	100	100	100
Tm _{sc}	°C	209	207	206	209
ΔH _{m_{sc}}	J/g	47	45	45	50
ΔH _c	J/g	41	39	30	45
熔融粘度	Pa·s	130	110	160	210
成形サイクル	秒	40	40	40	40
荷重たわみ 温度	°C	130	130	130	130
成形品外観	5段階 評価	5	4	5	5
Izod衝撃強度	KJ/m ²	43	37	51	52

10

20

30

【表 3】

		実施例10	実施例11	実施例12	比較例1	比較例2
ポリ乳酸樹脂 (A)	種類	A-2	A-3	A-3	A-1	A-2
	添加量 (重量部)	100	100	100	100	100
有機核剤 (B)	種類	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
	添加量 (重量部)	0.4	0.3	0.4	0.1	0.1
鎖連結剤 (C)	種類	C-1	C-1	C-1	-	-
	添加量 (重量部)	0.5	0.5	0.5	-	-
無機核剤 (D)	種類	D-1	-	-	-	-
	添加量 (重量部)	2	-	-	-	-
脱揮条件		140°C × 5hr	140°C × 5hr	140°C × 5hr	140°C × 5hr	140°C × 5hr
直鎖状 オリゴマー量	重量%	0.13	0.24	0.29	0.18	0.16
重量平均 分子量	万	15	17	16	13	14
分散度	-	2.1	1.8	1.8	2.2	2.1
分子量保持率	%	82	72	70	81	83
Sc	%	100	100	100	90	92
Tm _{sc}	°C	209	203	200	212	209
ΔH _{m_{sc}}	J/g	52	38	45	48	50
ΔH _c	J/g	52	34	41	12	15
熔融粘度	Pa·s	130	330	290	90	110
成形サイクル	秒	30	40	40	90	80
荷重たわみ 温度	°C	150	110	120	90	100
成形品外観	5段階 評価	5	3	3	5	5
Izod衝撃強度	KJ/m ²	41	54	49	34	36

10

20

30

【表4】

		比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
ポリ乳酸樹脂 (A)	種類	A-3	A-2	A-3	A-2
	添加量 (重量部)	100	100	100	100
有機核剤 (B)	種類	B-1	B-1	B-1	B-1
	添加量 (重量部)	0.1	1	1	-
鎖連結剤 (C)	種類	-	-	-	-
	添加量 (重量部)	-	-	-	-
無機核剤 (D)	種類	-	-	-	D-1
	添加量 (重量部)	-	-	-	2
脱揮条件		140°C × 5hr	140°C × 5hr	140°C × 5hr	140°C × 5hr
直鎖状 オリゴマー量	重量%	0.27	0.71	0.93	0.17
重量平均 分子量	万	14	10	9	13
分散度	-	1.8	1.7	1.6	2.2
分子量保持率	%	80	53	42	82
Sc	%	42	100	100	78
Tm _{sc}	°C	217	205	207	210
ΔH _{m_{sc}}	J/g	21	58	52	44
ΔH _c	J/g	6	57	52	54
熔融粘度	Pa·s	1200	120	120	120
成形サイクル	秒	180	30	30	70
荷重たわみ 温度	°C	60	130	130	90
成形品外観	5段階 評価	5	1	1	5
Izod衝撃強度	KJ/m ²	37	13	11	27

【0193】

表1～表3の結果より、ポリ乳酸樹脂(A-1)または(A-2)に、有機核剤または有機核剤と鎖連結剤を併用し、かつ140にて脱揮処理を行った実施例1、3～6、8～10のポリ乳酸樹脂組成物において、直鎖状オリゴマー量は0.2重量%以下となり、優れた熱安定性を発現することがわかる。また、上記ポリ乳酸樹脂組成物を用いた成形評価においても、成形加工性、耐熱性、機械特性、および成形品外観に優れることがわかる。

【0194】

脱揮温度が低い実施例2および7においては、直鎖状オリゴマー量は0.2重量%より大きい、成形品の成形加工性、耐熱性、機械特性は良好であることがわかる。

【0195】

また、重量平均分子量16万同士のポリ-L-乳酸ポリとポリ-D-乳酸からなるポリ乳酸樹脂(A-3)に有機核剤または有機核剤と鎖連結剤を併用し、かつ140にて脱揮処理を行った実施例11および12のポリ乳酸樹脂組成物においても、直鎖状オリゴマー量は0.2重量%より大きい、成形品の成形加工性、耐熱性、機械特性は良好であることがわかる。

【0196】

有機核剤の添加量が、ポリ乳酸樹脂100重量部に対して0.1重量部である比較例1~2においては、降温結晶化熱量Hcが20J/g未満となり、成型加工性、耐熱性が大きく低下するため、成形品に適した性能を有していないことがわかる。

【0197】

また、重量平均分子量16万同士のポリ-L-乳酸ポリとポリ-D-乳酸からなるポリ乳酸樹脂(A-3)100重量部に対して、0.1重量部の有機核剤を添加した比較例3においては、ステレオコンプレックス形成率(Sc)、ステレオコンプレックス融解熱量(Hmsc)、およびHcが小さいため、成型加工性、耐熱性が大きく低下する結果となった。また、ステレオコンプレックス融点(Tmsc)が高いために、熔融粘度が非常に高く、熔融混練時のせん断発熱により直鎖状オリゴマー量が増大するため、ポリ乳酸樹脂組成物の熱安定性の低下および成形品の外観が悪化することがわかる。

【0198】

一方、有機核剤の添加量が、ポリ乳酸樹脂100重量部に対して1重量部である比較例4~5においては、ポリ乳酸樹脂組成物のSc、Hmsc、Hcは優れるものの、直鎖状オリゴマー量が大幅に増大し、ポリ乳酸樹脂組成物の熱安定性、およびそれからなる成形品の外観、耐衝撃性が大幅に低下することがわかる。

【0199】

有機核剤を添加せず、無機核剤(タルク)のみを添加した比較例6においては、Scは80%未満となり、成形品の成形加工性および耐熱性が低下することがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0200】

本発明により得られるポリ乳酸樹脂組成物は、熱安定性、成形加工性、耐熱性、機械特性、および成形品の外観に優れることから、繊維、フィルム、樹脂成形体などの成形品の原料として好適である。

10

20

30

フロントページの続き

審査官 鈴木 亨

(56)参考文献 特開2009-249518(JP,A)

特開2010-202848(JP,A)

特開2008-248162(JP,A)

特開平09-012688(JP,A)

特開2004-332166(JP,A)

特開2008-120873(JP,A)

特開平03-014829(JP,A)

由井伸彦, 分子間相互作用を制御したポリ乳酸ステレオブロック共重合体の新規生分解性薬物担体に関する研究, 薬学研究奨励財団助成 研究成果報告集9 薬学研究の進歩, 1993年 3月 25日, 第171頁-第179頁

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08K 3/00 - 13/08

C08L 1/00 - 101/14