

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4788145号
(P4788145)

(45) 発行日 平成23年10月5日(2011.10.5)

(24) 登録日 平成23年7月29日(2011.7.29)

(51) Int.Cl. F I
CO8L 67/04 (2006.01) CO8L 67/04
CO8L 23/08 (2006.01) CO8L 23/08
CO8L 101/16 (2006.01) CO8L 101/16

請求項の数 2 (全 12 頁)

| | | | |
|-----------|-------------------------------|-----------|--------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2005-15176 (P2005-15176) | (73) 特許権者 | 000004341 |
| (22) 出願日 | 平成17年1月24日(2005.1.24) | | 日油株式会社 |
| (65) 公開番号 | 特開2006-199883 (P2006-199883A) | | 東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号 |
| (43) 公開日 | 平成18年8月3日(2006.8.3) | (74) 代理人 | 100082669 |
| 審査請求日 | 平成20年1月21日(2008.1.21) | | 弁理士 福田 賢三 |
| | | (74) 代理人 | 100095337 |
| | | | 弁理士 福田 伸一 |
| | | (74) 代理人 | 100061642 |
| | | | 弁理士 福田 武通 |
| | | (72) 発明者 | 福島 典幸 |
| | | | 愛知県知多郡武豊町字西門82番地 日本 油脂株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 杉浦 基之 |
| | | | 愛知県知多郡武豊町字西門82番地 日本 油脂株式会社内 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ乳酸樹脂組成物及びそれを成形して得られる成形体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

50～99.9質量%のポリ乳酸樹脂(A)と0.1～50質量%の以下の(B)成分のみから構成されることを特徴とするポリ乳酸樹脂組成物。

(B) エチレン・ -オレフィン共重合体ゴム、エチレン・ -オレフィン・非共役ポリエチレン共重合体ゴム、エチレン・(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、もしくは酸変性オレフィン系ゴムの中から選ばれる熱可塑性樹脂セグメント(a)を幹成分とし、少なくとも1種のビニル系単量体から形成されるビニル系重合体セグメント(b)を枝成分とし、一方のセグメントが他方のセグメント中に粒子径0.001～10μmの微細な粒子として分散相を形成している多相構造型のグラフト共重合体

【請求項2】

請求項1に記載のポリ乳酸樹脂組成物を成形して得られることを特徴とする成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、良好な外観を維持しつつ、耐衝撃性に優れたポリ乳酸樹脂組成物及びそれを成形して得られる成形体に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリ塩化ビニル等のプラスチック製品の消費量は年々増大している。それに伴い、これらの廃棄物処理が環境問題の一つとして注目を集めている。

現在の廃棄物処理の方法としては、焼却、或いは土中埋設が主であるが、例えば焼却の場合、ポリ塩化ビニルは有毒ガスが発生するといった問題がある。またポリエチレンは燃焼カロリーが高く、焼却炉を傷めるスピードが速いため、焼却炉の寿命を縮めてしまうといった問題がある。一方、土中埋設の場合、埋設する土地も限られる。また、自然環境中に廃棄された場合、これらの樹脂は化学的安定性が極めて高く、微生物によって分解されることがほとんどないため、半永久的に残存してしまい、環境汚染等の問題を引き起こしている。

10

このような状況下において、ペットボトルに代表される樹脂のリサイクル化が推進されているが、現実にはまだまだその回収率は低く、且つ樹脂を分離するには高度な技術と高価な設備を必要とする。また、これらのリサイクルした樹脂を再利用するにも、用途が限定されてしまうという欠点がある。

【0003】

そこで最近では、生分解性又は自然環境下で分解する生分解性ポリマーの開発が盛んに行われている。これら生分解性ポリマーの中で、汎用性が見込まれる溶融成形が可能な生分解性ポリマーとして、例えばポリヒドロキシブチレートやポリカプロラクトン、コハク酸やアジピン酸などの脂肪族ジカルボン酸成分とエチレングリコールやブタンジオールなどのグリコール成分とからなる脂肪族ポリエステル、ポリ乳酸等が知られている。その中

20

でもポリ乳酸樹脂は、射出、繊維化、発泡などの様々な成形加工が可能であるため、医療用材料や汎用樹脂の代替物として注目されている。

しかし、このポリ乳酸樹脂は、結晶性が高いために、硬く脆いといった欠点を有している。そのため、ポリ乳酸樹脂を用いた樹脂成形体は、耐衝撃性が低く、破損しやすいといった問題があるため、様々な検討がなされている。

例えば特許文献1などには、ポリ乳酸系重合体とアクリル系重合体とからなる熱可塑性樹脂組成物が挙げられ、ポリ乳酸樹脂の透明性を生かしつつ、耐熱性を向上しようとする試みがなされている。

【特許文献1】特開2004-269720公報

【発明の開示】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、前記特許文献1などに記載された方法では、十分な効果が得られず、更なる改良が望まれていた。

そこで、本発明は、前記ポリ乳酸樹脂に関する問題点を解消し、良好な外観を維持しつつ、耐衝撃性に優れたポリ乳酸樹脂組成物及び成形体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

前記の課題を達成するために、本発明の第1の発明のポリ乳酸樹脂組成物は、50～99.9質量%のポリ乳酸樹脂(A)と0.1～50質量%の以下の(B)成分のみから構成されることを特徴とするものである。

40

(B) エチレン・ -オレフィン共重合体ゴム、エチレン・ -オレフィン・非共役ポリエチレン共重合体ゴム、エチレン・(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、もしくは酸変性オレフィン系ゴムの中から選ばれる熱可塑性樹脂セグメント(a)を幹成分とし、少なくとも1種のビニル系単量体から形成されるビニル系重合体セグメント(b)を枝成分とし、一方のセグメントが他方のセグメント中に粒子径0.001～10μmの微細な粒子として分散相を形成している多相構造型のグラフト共重合体

【0006】

本発明の第2の発明の成形体は、前記第1の発明のポリ乳酸樹脂組成物を成形して得ら

50

れるものである。

【発明の効果】

【0007】

本発明の第1の発明のポリ乳酸樹脂組成物は、ポリ乳酸樹脂(A)と、熱可塑性樹脂セグメント(a)を幹成分とし、ビニル系重合体セグメント(b)を枝成分とする特定の多相構造型のグラフト共重合体(B)から構成されるものであって、界面剥離等が生じない良好な外観を持たせることができ、耐衝撃性に優れたものとしてすることができる。

即ち、熱可塑性樹脂セグメント(a)は弾性回復性に優れるため高い耐衝撃性効果を持たせることができるが、単体では通常ポリ乳酸樹脂とは相溶しないため、導入することができない。また、ビニル系重合体セグメント(b)はポリ乳酸樹脂との相溶性には優れるが、通常単体で添加しても、耐衝撃性を改良する効果が得られない。しかし本発明では、この二つのセグメント(a)、(b)から構成されるグラフト共重合体(B)を用いるため、ポリ乳酸樹脂(A)と良好に相溶し、界面剥離等が生じない良好な外観を持たせることができる。しかも、ポリ乳酸樹脂(A)に対してグラフト共重合体(B)が微分散することによって耐衝撃性を改良する効果が得られる。

10

【0008】

本発明の第2の発明の成形体は、前記第1の発明のポリ乳酸樹脂組成物を成形することによって得られるものであり、良好な外観を維持しつつ、高い耐衝撃性を持つ成形体となる。

そして、本発明の成形体は、生分解性又は自然環境下で分解する生分解性ポリマーとして、具体的には各種の医療用材料や汎用樹脂の代替物としての利用が見込まれるものである。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下に、この発明の実施形態について詳細に説明する。

【0010】

まず、本発明に用いるポリ乳酸樹脂(A)について説明する。

ポリ乳酸にはL体、D体、DL(ラセミ)体の3種の光学異性体が存在するが、これらのいずれでも良く、また、これらの光学異性体の共重合体も用いられる。

また、乳酸以外の他の共重合成分を含んでもよい。他の共重合成分としては、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及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、シクロヘキサンジカルボン酸、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、及びカプロラクトン、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。

30

40

このような共重合成分としては、全単量体成分中通常30モル%以下の含有量とするのが好ましく、10モル%以下であることが好ましい。

【0011】

本発明においては、相溶性の点から、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。即ち、ポリ乳酸樹脂の総乳酸成分の内、L体が80%以上含まれるか或いはD体が80%以上含まれることが好ましく、L体が90%以上含まれるか或いはD体が90%以上含まれることが特に好ましく、L体が95%以上含まれるか或いはD体が9

50

5%以上含まれることが更に好ましい。

【0012】

ポリ乳酸樹脂の分子量や分子量分布については、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1万～100万、好ましくは4万～60万、さらに好ましくは8万～40万であることが望ましい。ポリ乳酸樹脂の重量平均分子量が前記下限値未満であると、強度、弾性率等の機械物性が不十分となる傾向にある。また、前記上限を超えると、成形加工性が不十分となる傾向にある。

【0013】

ポリ乳酸樹脂の融点については、特に限定するものではないが、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い。

10

【0014】

このような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、及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。

【0015】

次に、本発明に用いるグラフト共重合体(B)について説明する。

グラフト共重合体(B)は、熱可塑性樹脂セグメント(a)を幹成分とし、ビニル系重合体セグメント(b)を枝成分とし、一方のセグメントが他方のセグメント中に粒子径0.001～10μmの微細な粒子として分散相を形成している特定の多相構造型のグラフト共重合体である。

【0016】

20

グラフト共重合体(B)の幹成分となる熱可塑性樹脂セグメント(a)に使用する熱可塑性樹脂としては、エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴム、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム、エチレン・(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、酸変性オレフィン系ゴムが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、また2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0017】

エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴム、及びエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムのエチレン以外の α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、2-メチル-1-プロペン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、5-メチル-1-ヘキセンなどが挙げられる。これらの α -オレフィンは単独もしくは2種以上混合して用いられる。また非共役ポリエンとしてはジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、シクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネンなどが挙げられる。

30

【0018】

エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴムの具体例としては、エチレン・プロピレン共重合体ゴム、エチレン・ブテン共重合体ゴム、エチレン・ヘキセン共重合体ゴム、エチレン・オクテン共重合体ゴム等が挙げられる。

【0019】

また、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムの具体例としては、エチレン・ブテン・非共役ポリエン共重合体ゴム、エチレン・プロピレン・非共役ポリエン共重合体ゴムが挙げられる。更に詳しくはエチレン・プロピレン・エチリデンノルボルネン共重合体ゴム、エチレン・プロピレン・ジシクロペンタジエン共重合体ゴムが挙げられる。

40

【0020】

エチレン・(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体の具体例としては、エチレン・アクリル酸メチル共重合体、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n-ブチル共重合体、エチレン・アクリル酸イソブチル共重合体、エチレン・アクリル酸2-エチルヘキシル共重合体、エチレン・メタクリル酸メチル共重合体等が挙げられる。尚、本明細書ではアクリルとメタクリルを(メタ)アクリルと総称する。

50

【 0 0 2 1 】

酸変性オレフィン系ゴムの具体例としては、エチレン・ブテン共重合体ゴムの酸変性物、エチレン・プロピレン共重合体ゴムの酸変性物、エチレン・ヘキセン共重合体ゴムの酸変性物、エチレン・オクテン共重合体ゴムの酸変性物、エチレン・ブテン・非共役ポリエン共重合体ゴムの酸変性物、エチレン・プロピレン・非共役ポリエン共重合体ゴムの酸変性物、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・アクリル酸エチル・無水マレイン酸共重合体、エチレン・アクリル酸エチル・アクリル酸共重合等が挙げられる。

【 0 0 2 4 】

これらの熱可塑性樹脂の中で、エチレン・プロピレン共重合体ゴム又はその酸変性物、エチレン・オクテン共重合体ゴム又はその酸変性物、エチレン・アクリル酸メチル共重合体、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 n - ブチル共重合体、エチレン・メタクリル酸メチル共重合体、エチレン・プロピレン・非共役ポリエン共重合体ゴム又はその酸変性物、エチレン・アクリル酸エチル・無水マレイン酸共重合体^が、その高い弾性回復性を持つことから、結果として耐衝撃性改良効果に優れるため好ましい。

【 0 0 2 5 】

グラフト共重合体 (B) の枝成分となるビニル系重合体セグメント (b) を形成するビニル単量体としては、アルキル鎖長の炭素数が 1 ~ 2 0 の (メタ) アクリル酸アルキルエステル、酸基を有するビニル単量体、ヒドロキシル基を有するビニル単量体、エポキシ基を有するビニル単量体、シアノ基を有するビニル単量体、スチレンより選択される少なくとも 1 種の単量体である。尚、本明細書ではアクリルとメタクリルを (メタ) アクリルと

【 0 0 2 6 】

さらに具体的にこのビニル単量体としては、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸ヘキシル、(メタ) アクリル酸 2 - エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸ラウリル、(メタ) アクリル酸ステアリル、(メタ) アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、(メタ) アクリル酸 2 - ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸 2 - ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸グリシジル、(メタ) アクリロニトリル、スチレン等が挙げられる。これらの中でも、ポリ乳酸樹脂 (A) との高い親和性から、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸 2 - ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸 2 - ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸グリシジル、アクリロニトリル、スチレンが好ましい。

【 0 0 2 7 】

ビニル系重合体セグメント (b) を形成するビニル系重合体の質量平均分子量〔テトラヒドロフラン (T H F) 中、スチレン換算によるゲルパ - ミエ - ションクロマトグラフ (G P C) による測定値〕は、通常 1 , 0 0 0 ~ 2 , 0 0 0 , 0 0 0、好ましくは 5 , 0 0 0 ~ 1 , 2 0 0 , 0 0 0 の範囲である。この質量平均分子量が 1 , 0 0 0 未満であると、グラフト共重合体 (B) の耐熱性が低下する傾向があり、質量平均分子量が 2 , 0 0 0 , 0 0 0 を超えると、グラフト共重合体 (B) の溶融粘度が高くなり、成形性が低下する傾向にある。

【 0 0 2 8 】

また、グラフト共重合体 (B) のメルトフローレート (M F R) 又はメルトインデックス (M I) は、好ましくは 0 . 0 1 ~ 5 0 0 g / 1 0 分、さらに好ましくは 0 . 1 ~ 3 0 0 g / 1 0 分、最も好ましくは 1 ~ 2 0 0 g / 1 0 分である。この M F R は J I S 7 2 1 0 に規定された方法に準拠して、樹脂温度 2 3 0 、測定荷重 2 1 N (2 . 1 6 k g ・ f) の条件で測定したものである。M F R が 0 . 0 1 g / 1 0 分未満又は 5 0 0 g / 1 0 分を超えると、グラフト共重合体 (B) とポリ乳酸樹脂 (A) との親和性が低下したり、得られる成形体の外観が悪化する傾向にあるので好ましくない。

【 0 0 2 9 】

前述のように、グラフト共重合体 (B) は多相構造型のもので、熱可塑性樹脂セグメン

ト(a)とビニル系重合体セグメント(b)の一方のセグメントが他方のセグメント中に粒子径0.001~10μmの微細な粒子として分散相を形成しているものである。熱可塑性樹脂セグメント(a)又はビニル系重合体セグメント(b)の粒子径が0.001μm未満の場合及び10μmを超える場合のいずれも、グラフト共重合体(B)をポリ乳酸樹脂(A)に混合したときの分散性が悪く、得られる成形体の外観が悪化したり、機械的物性が悪くなる傾向にある。

【0030】

グラフト共重合体(B)は、熱可塑性樹脂セグメント(a)が通常5~99質量%、好ましくは20~95質量%からなり、ビニル系重合体セグメント(b)は通常1~95質量%、好ましくは5~80質量%である。熱可塑性樹脂セグメント(a)が5質量%未満又はビニル系重合体セグメント(b)が95質量%を超える場合、ポリ乳酸樹脂(A)へのグラフト共重合体(B)の分散性が低下し、得られる成形体の外観が低下する傾向にある。逆に、熱可塑性樹脂セグメント(a)が99質量%を超える場合又はビニル系重合体セグメント(b)が1質量%未満の場合、ポリ乳酸樹脂(A)に対する改良効果が不十分となる傾向にある。このような傾向などに基づいて、熱可塑性樹脂セグメント(a)とビニル系重合体セグメント(b)の割合を調整して、グラフト共重合体(B)の極性を変更することにより、ポリ乳酸樹脂(A)とグラフト共重合体(B)との相互作用を調整することができる。

【0031】

グラフト共重合体(B)を製造する際のグラフト化法は、一般に知られている連鎖移動法、電離性放射線照射法等いずれの方法でも良いが、下記に示す方法が最も好ましい。なぜならば、製造方法が簡便で、グラフト効率が高く、熱によるビニル系重合体セグメント(b)の二次的凝集が起こらず、グラフト共重合体(B)をポリ乳酸樹脂(A)と混合しやすくなり、両者の相互作用に優れているためである。

【0032】

例えばビニル系重合体セグメント(b)が熱可塑性樹脂セグメント(a)に微細粒子として分散相を形成している態様のグラフト共重合体(A)を製造する具体的な一例を以下に示す。

まず、熱可塑性樹脂のペレット100質量部を水中に懸濁させる。そこへビニル系単量体1~400質量部、ラジカル重合性有機過酸化物をビニル系単量体100質量部に対し0.01~20質量部、及び10時間半減期を得るための分解温度40~90のラジカル重合開始剤をビニル系単量体とラジカル重合性有機過酸化物との合計100質量部に対し0.01~8質量部からなる混合溶液を加える。ここで、ラジカル重合性有機過酸化物とは、過酸化物結合とラジカル重合性の官能基を一分子中に有する化合物をいう。このラジカル重合性有機過酸化物として、例えば後述する一般式(1)又は一般式(2)で表される化合物の1種又は2種以上の混合物が使用される。ラジカル重合性有機過酸化物の使用量は、ビニル系単量体100質量部に対して0.01~15質量部であることが好ましい。

【0033】

次に、ラジカル重合開始剤の分解が実質的に起こらない条件で加熱し、前述の配合組成のビニル系単量体、ラジカル重合性有機過酸化物及びラジカル重合開始剤からなる混合溶液を、水中に懸濁した前記熱可塑性樹脂のペレット中に含浸させる。その含浸率が添加量の20質量%以上、好ましくは30質量%以上に達した時点で、この水性懸濁液の温度を上昇させ、ビニル系単量体とラジカル重合性有機過酸化物とを前記熱可塑性樹脂ペレット中で共重合させることによりグラフト化前駆体を得る。このグラフト化前駆体を100~300で溶融、混合することにより、熱可塑性樹脂セグメント(a)とビニル系重合体セグメント(b)とからなるグラフト共重合体(B)が得られる。

【0034】

前記一般式(1)又は一般式(2)で表されるラジカル重合性有機過酸化物とは、次の化合物である。

10

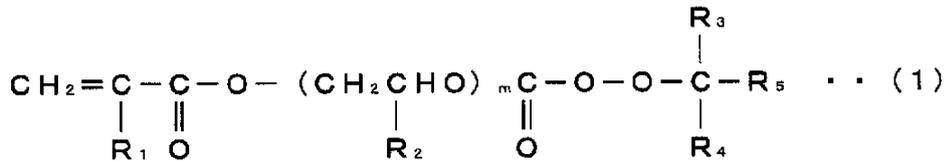
20

30

40

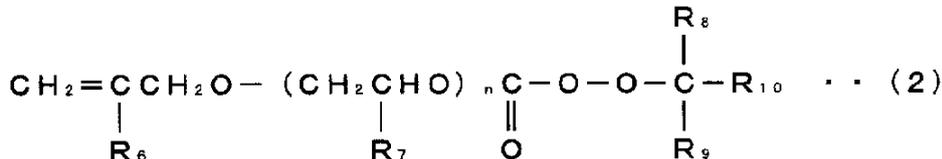
50

【化 1】



(式中、 R_1 は水素原子又はメチル基又はエチル基、 R_2 は水素原子又はメチル基、 R_3 及び R_4 はそれぞれ炭素数1～4のアルキル基、 R_5 は炭素数1～12のアルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基又は炭素数3～12のシクロアルキル基を示す。 m は1又は2である。)

【化 2】



(式中、 R_6 は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基、 R_7 は水素原子又はメチル基、 R_8 及び R_9 はそれぞれ炭素数1～4のアルキル基、 R_{10} は炭素数1～12のアルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基又は炭素数3～12のシクロアルキル基を示す。 n は0、1又は2である。)

【0035】

前記一般式(1)又は一般式(2)で表されるラジカル重合性有機過酸化物としては、
具体的には、例えば *t*-ブチルペルオキシアクリロイロキシエチルカーボネート、*t*-ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート、*t*-ブチルペルオキシアリルカーボネート、*t*-ブチルペルオキシメタクリルカーボネートが好ましい。

【0036】

本発明の第1の発明のポリ乳酸樹脂組成物は、前記ポリ乳酸樹脂(A)と前記構成のグラフト共重合体(B)とを120～300、より好ましくは140～280で溶融、混合することによって製造される。この温度が120未満の場合、溶融が不完全になったり、溶融粘度が高いので、混合が不十分になり、相分離や層状剥離が現れる傾向にあるため好ましくない。一方、300を超える場合、ポリ乳酸樹脂(A)やグラフト共重合体(B)が分解するため好ましくない。溶融、混合する方法としては、一軸押出機、二軸押出機、バンパー、ニーダー、ロール等による混練法など公知の方法が採用される。

【0037】

また、グラフト共重合体(B)は、必ずしもグラフト共重合体として調製した後に混合しなくても良く、グラフト化前駆体の状態でポリ乳酸樹脂(A)と混合しても良い。これはグラフト化前駆体が溶融、混合することにより、グラフト共重合体(B)に変換されるからである。尚、グラフト化前駆体で溶融、混合した場合、一部がポリ乳酸樹脂(A)と共重合してグラフト共重合体となる可能性があるが、差し支えない。

【0038】

本発明におけるポリ乳酸樹脂(A)とグラフト共重合体(B)の割合は、ポリ乳酸樹脂(A)が50～99.9質量%が好ましく、60～99質量%がさらに好ましい。従って、グラフト共重合体(B)の割合は0.1～50質量%が好ましく、1～40質量%がさらに好ましい。グラフト共重合体(B)の割合が0.1質量%未満であると、得られる成形体の耐衝撃性の発現が不十分であり、50質量%を超えると得られる成形体の生分解性が低下するため、好ましくない。

【0039】

また、本発明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樹脂やゴム、或いは無機充填剤を配合してもよい。このような樹脂やゴムとしては、例えばポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル等の汎用プラスチック類、エチレン・アクリル酸メチル・メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン・メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン・酢酸ビニル・メタクリル酸グリシジル共重合体等のエポ

10

20

30

40

50

キシ基含有オレフィン系樹脂類、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアミド等のエンジニアリングプラスチック類、ブチルゴム、ポリイソブチレンゴム、ニトリルゴム（NBR）、天然ゴム、アクリルゴム、シリコンゴム、ポリアミド系エラストマー、ポリエステル系エラストマー等のエラストマー類などが挙げられる。また、無機充填剤としては、例えば炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、クレー、カオリン、タルク、シリカ、ケイソウ土、雲母粉、アスベスト、アルミナ、硫酸バリウム、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、二硫化モリブデン、グラファイト、ガラス繊維、ガラス球、シラスバルーン、塩基性硫酸マグネシウムウイスキー、チタン酸カルシウムウイスキー、ほう酸アルミニウムウイスキーなどが挙げられる。

10

【0040】

さらに本発明のポリ乳酸樹脂組成物に、本発明の目的を損なわない範囲で公知の耐熱安定剤、老化防止剤、耐候安定剤、帯電防止剤、分散剤、発泡剤、紫外線防止剤、着色剤、可塑剤、鉱物油系軟化剤等を配合することができる。

【0041】

本発明の成形体は、前述のポリ乳酸樹脂組成物を成形することにより得られる。本発明の成形体の形状は、特に制限されず、射出成型品、圧縮成型品、ブロー成型品、シート、フィルム、糸、ファブリック等のいずれでも良い。より具体的には、自動車部品、家電部品、製品包装用フィルム、防水シート、各種容器、ボトル等が挙げられる。また、本発明の成形体をシートとして使用する場合、紙又は樹脂等とのシートと積層し、多層構造の積層体として使用しても良い。

20

【0042】

また、本発明の成形体の製造方法としては、その成形方法は特に制限されず、射出成形、押出成形、ブロー成形、インフレーション成形、異形押出成形、射出ブロー成形、真空圧空成形、紡糸などのいずれにも好適に使用することができる。

【0043】

本発明のポリ乳酸樹脂組成物を成形してなる成形体は、通常の熱可塑性樹脂の成形機で成形加工が可能であり、例えば医療用材料や汎用樹脂の代替物、自動車部品、家電部品、雑貨等をはじめとする幅広い分野に利用することができる。

【実施例】

30

【0044】

以下に、参考例、実施例及び比較例を挙げて前記実施形態を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。各例中の部、%は特に断らない限り質量部及び質量%を示す。尚、これらの参考例、実施例及び比較例における物性測定に用いた試験方法は以下の通りである。

(1) アイゾット衝撃試験：造粒した樹脂を用い、射出成形機（田端機械工業（株）製）によって試験片を作成した。試験片の大きさは次のとおりである。

アイゾット衝撃試験片 64mm×12.7mm×3.2mm（ノッチ付き）
試験は、JIS7110に準拠して行った。

(2) 成形体外観：アイゾット衝撃試験で用いた試験片の成形体外観を、下記評価基準で評価した。

40

○：界面剥離が全く観察されない状態。 ×：界面剥離が観察される状態。

【0045】

以下の参考例及び表中の略記号は次の物質を表す。

ポリ乳酸樹脂1：テラマックTE-4000、ユニチカ（株）製

ポリ乳酸樹脂2：テラマックTE-7000、ユニチカ（株）製

EPR：エチレン・プロピレン共重合体ゴム（商品名：EP07P、JSR（株）製）

EOR：エチレン・オクテン共重合体ゴム（商品名：エンゲージ8100、（株）デュボン・ダウ・エラストマー製）

E EA：エチレン・アクリル酸エチル共重合体（商品名：NUCコポリマ-NUC657

50

0、日本ユニカー（株）製）

MMA：メタクリル酸メチル

EA：アルキル酸エチル

BA：アクリル酸ブチル

St：スチレン

MMA：メタクリル酸

HPMA：メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル

GMA：メタクリル酸グリシジル

AN：アクリロニトリル

【0046】

10

〔参考例1、グラフト共重合体の製造〕

容積5リットルのステンレス製オートクレーブに、純水2500gを入れ、さらに懸濁剤としてポリビニルアルコール2.5gを溶解させた。この中にEPRを500g入れ、攪拌、分散した。別にラジカル重合開始剤としてジ-3,5,5-トリメチルヘキサノイルペルオキシド1.5g、ラジカル重合性有機過酸化物としてt-ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート9gを、ビニル系単量体としてのMMA200g、BA250g及びGMA50gの混合溶液に溶解させた。この混合溶液を前記オートクレーブ中に投入して攪拌した。

【0047】

次いで、オートクレーブを60～65に昇温し、3時間攪拌することによりラジカル重合開始剤、ラジカル重合性有機過酸化物及びビニル系単量体をEPR中に含浸させた。続いて、含浸されたビニル系単量体、ラジカル重合性有機過酸化物及びラジカル重合開始剤の合計量が添加量の30重量%以上になっていることを確認した。その後、温度を70～75に上げ、その温度で6時間維持して重合を完結させ、水洗及び乾燥してグラフト化前駆体を得た。

20

【0048】

このグラフト化前駆体からテトラヒドロフラン（THF）でMMA/BA/GMA共重合体を抽出し、GPCで重量平均分子量（THF中、スチレン換算による）を測定したところ、800,000であった。

【0049】

30

次に、このグラフト化前駆体をラボプラストミル軸押出機（（株）東洋精機製作所製）で180にて押し出し、グラフト化反応させることによりグラフト共重合体（B）を得た。

【0050】

このグラフト共重合体（B）を走査型電子顕微鏡（（株）日立製作所製）により観察したところ、粒子径0.3～0.4μmの真球状樹脂が均一に分散した多相構造型の熱可塑性樹脂であり、ビニル系重合体セグメント（b）であるMMA/BA/GMA共重合体が熱可塑性樹脂セグメント（a）であるEPRに微細粒子として分散相を形成している態様であった。尚、MMA/BA/GMA共重合体のグラフト効率は70%であった。

【0051】

40

〔参考例2～3〕

表1に示した成分及び配合割合に変更して、前記参考例1と同様の操作でグラフト共重合体（B）を得た。

【0052】

【表 1】

| 参考例 番号 | オレフィン系重合体 セグメント(a) | ビニル共重合体 セグメント(b) | ビニルセグメント(b) の重量平均分子量 | ガラフト効率 (%) | 分散粒径 (μm) |
|-----------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|---------------|---------------------------|
| 1 | EPR 50% | MMA/BA/GMA 20/25/5% | 800000 | 70 | 0.2 ~ 0.4 |
| 2 | EOR 60% | EA/BA/MMA 25/10/5% | 900000 | 65 | 0.2 ~ 0.3 |
| 3 | EER 70% | St/BA/HPMA 10/10/10% | 600000 | 80 | 0.2 ~ 0.3 |

10

20

30

40

【0053】

〔実施例 1 ~ 3、比較例 1 ~ 4、ポリ乳酸樹脂組成物の製造〕

表 2 に示す成分及び配合割合でドライブレンドした後、シリンダー温度 190 に設定されたスクリー径 30 mm の同軸方向二軸押出機で溶融、混合して、ポリ乳酸樹脂組成物のペレットを得た。

【0054】

50

【表 2】

| 番号 | ポリ乳酸樹脂と質量% | 参考例、又はポリマー種と質量% | アイソット衝撃値 kgf·cm/cm ² | 成形体外観 |
|-------|------------------|------------------------------------|------------------------------------|-------|
| 実施例 1 | ポリ乳酸樹脂 1 90% | 参考例 1 10% | 5.5 | ○ |
| 実施例 2 | ポリ乳酸樹脂 2 95% | 参考例 2 5% | 4.1 | ○ |
| 実施例 3 | ポリ乳酸樹脂 1 80% | 参考例 3 20% | 6.3 | ○ |
| 比較例 1 | ポリ乳酸樹脂 1 100% | | 2.6 | ○ |
| 比較例 2 | ポリ乳酸樹脂 2 100% | | 2.7 | ○ |
| 比較例 3 | ポリ乳酸樹脂 1 90% | EPR 10% | 2.5 | × |
| 比較例 4 | ポリ乳酸樹脂 1 80% | EER 20% | 2.6 | × |
| 比較例 5 | ポリ乳酸樹脂 1 90% | MMA/BA/GMA (40/50/10wt%) 10% | 3.4 | ○ |

【0055】

〔実施例及び比較例のまとめ〕

表 1 に示したように、本発明のポリ乳酸樹脂組成物、成形体は、実施例 1 ~ 3 の結果に見られるように良好な耐衝撃性と成形体外観を有していることが確認された。

それに対し、比較例 1, 2 は、ポリ乳酸樹脂単体であるため、耐衝撃性で劣る結果となった。比較例 3, 4 は、ポリ乳酸樹脂に熱可塑性樹脂単体を添加しただけであるため、耐衝撃性と成形体外観で劣るものであった。また、比較例 5 は、ポリ乳酸樹脂にビニル系セグメントのポリマー単体を添加しただけであるため、耐衝撃性で劣るものであった。

【産業上の利用可能性】

【0056】

生分解性又は自然環境下で分解する生分解性ポリマー、具体的には各種の医療用材料や汎用樹脂の代替物、自動車部品、家電部品、雑貨等をはじめとする幅広い分野への利用が見込まれる。

フロントページの続き

(72)発明者 高 清水 敦
愛知県知多郡武豊町字西門82番地 日本油脂株式会社内

審査官 岡 崎 忠

(56)参考文献 特開平06-306253(JP,A)
特開2003-286396(JP,A)
特開平06-256440(JP,A)
特開平07-316238(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L 67/00 - 67/04
23/00 - 23/36
101/16