(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2010-247510
(P2010-247510A)
(43)公開日　平成22年11月4日(2010.11.4)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
B29C 45/78	(2006.01)	B29C	45/78	ZBP	4F071
C08L 67/04	(2006.01)	C08L	67/04		4F202
C08J 5/18	(2006.01)	C08J	5/18	CFD	4F206
B29C 45/00	(2006.01)	B29C	45/00		4F208
B29C 45/26	(2006.01)	B29C	45/26		4J002

審査請求 未請求　請求項の数 7　ＯＬ　（全 18 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2009-146882 (P2009-146882)
(22)出願日　平成21年6月19日 (2009.6.19)
(31)優先権主張番号　特願2009-72941 (P2009-72941)
(32)優先日　平成21年3月24日 (2009.3.24)
(33)優先権主張国　日本国 (JP)

(71)出願人　000220099
東セロ株式会社
東京都中央区京橋一丁目３番３号
(72)発明者　成田　淳一
茨城県古河市北利根９番地　東セロ株式会社内
(72)発明者　神原　清
茨城県古河市北利根９番地　東セロ株式会社内

Ｆターム(参考)　4F071 AA43 AA81 AA84 AA87 AA88 AF30 BA01 BB03 BC12
4F202 AA24 AG07 AG19 AH55 AH71 AR06 CA11 CN01

最終頁に続く

(54)【発明の名称】透明耐熱ポリ乳酸系成形体の成形方法

(57)【要約】
【課題】
ポリ乳酸ステレオコンプレックス構造を有しており、結晶化していると同時に透明であり、熱処理をしても透明性が維持され、ヘイズ値が増加しないポリ乳酸系成形体。
【解決手段】
ＤＳＣ測定における１５０～２００℃の範囲にある吸熱ピークの最大吸熱ピーク（ピーク１）と２０５～２４０℃の範囲にある吸熱ピークの最大吸熱ピーク（ピーク２）とのピーク比（ピーク１／ピーク２）が０．２以下であるポリ－Ｌ－乳酸とポリ－Ｄ℃乳酸を含むポリ乳酸系組成物を融点＋２０℃以下のシリンダー温度でインジェクション成形する透明で耐熱性のある成形体の成形方法である。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
ＤＳＣ測定における１５０～２００℃の範囲にある吸熱ピークの最大吸熱ピーク（ピーク１）と２０５～２４０℃の範囲にある吸熱ピークの最大吸熱ピーク（ピーク２）とのピーク比（ピーク１／ピーク２）が０．２以下であるポリ－Ｌ－乳酸とポリ－Ｄ－乳酸を含むポリ乳酸系組成物を融点＋２０℃以下のシリンダー温度でインジェクション成形する透明で耐熱性のある成形体の成形方法。
【請求項２】
金型温度が１００～１４０℃であることを特徴とする請求項１記載の成形方法。
【請求項３】
金型温度が１００～１４０℃であることを特徴とする請求項１又は２に記載の成形方法。
【請求項４】
成形品のＤＳＣ測定における１５０～２００℃の範囲にある吸熱ピークの最大吸熱ピーク（ピーク１）と２０５～２４０℃の範囲にある吸熱ピークの最大吸熱ピーク（ピーク２）とのピーク比（ピーク１／ピーク２）が０．２以下であるポことを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載の成形方法。
【請求項５】
成形品の透明性が１ｍｍ厚でヘイズ１０％以下であることを特徴とする請求項１～４のいずれかに記載の成形方法。
【請求項６】
成形品が、アイロンの熱でも融解、変形しないことを特徴とするインジェクション成形の衣料用ボタンであることを特徴とする請求項１～５のいずれかに記載の成形方法。
【請求項７】
成形品が、インジェクション成形後にストレッチブローを行い成形される容器であることを特徴とするインジェクション成形の衣料用ボタンであることを特徴とする請求項１～６のいずれかに記載の成形方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、生分解性を有し、且つ耐熱性に優れる透明なポリ乳酸組成物からなる成形体に関する。
【背景技術】
【０００２】
プラスチック成形体の廃棄処理を容易にする目的で生分解性のあるプラスチック成形体が注目され、種々の製品が開発されている。その生分解性プラスチック成形体は、土壌中や水中で加水分解や生分解を受け、徐々に崩壊や分解が進み、最後には微生物の作用で無害な分解物へと変化するものである。そのような生分解性プラスチック成形体として、芳香族系ポリエステル樹脂やポリ乳酸、ポリブチレンサクシネート等の脂肪族系ポリエステル樹脂、ポリビニルアルコール、酢酸セルロース、デンプン等から成形した生分解性プラスチック成形体が知られている。
【０００３】
かかる生分解性プラスチックの一つであるポリ乳酸からなるプラスチック成形体は、透明性が優れることからインジェクション成形品をはじめ各種用途に使用されている。しかしながら、ポリ乳酸は、結晶化速度が遅いため、通常のインジェクション成形機で合理的に製造するには結晶核材を入れる必要がある（例えば、特許3350606号）。
またポリ乳酸の融点を上げる方法としてポリ－Ｌ－乳酸とポリ－Ｄ－乳酸を含むステレオコンプレックス構造のポリ乳酸系組成物とする方法が知られている（例えば、特許文献１　WO2006/095923）。
更にステレオコンプレックス構造のポリ乳酸系組成物からなる成形体の透明性を上げる

方法としてα晶の融解温度以上の熱を加えて、α晶部分を融解して非晶化する方法があげられている（特許文献２　特開2008-163111）。しかしかかる方法では成形品をさらに熱処理する必要があるため、工程が複雑で合理的でない。またかかる方法で得られる成形体はα晶部分を融解して非晶化しているため、再度α晶の融解温度未満の熱が加えられたさいにα晶が結晶化するために結局は白化してしまう。

【特許文献１】3350606号
【特許文献２】WO2006/095923
【特許文献３】特開2008-163111
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００４】
本発明は、生分解性を有し、透明性、耐熱性に優れるポリ乳酸組成物成形体を開発することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【０００５】
本発明は、ポリ－Ｌ－乳酸とポリ－Ｄ－乳酸を含み、且つ、ＤＳＣ測定における１５０～２００℃の範囲にある吸熱ピークの最大吸熱ピーク（ピーク１）と２０５～２４０℃の範囲にある吸熱ピークの最大吸熱ピーク（ピーク２）とのピーク比（ピーク１／ピーク２）が０．２以下であるポリ－Ｌ－乳酸とポリ－Ｄ－乳酸を含むポリ乳酸系組成物を融点＋２０℃以下のシリンダー温度でインジェクション成形することで透明で耐熱性のある成形体を得るというものである。
従来のプラスチックであれば融点＋５０℃が一般的な成形温度であるが、ポリ乳酸ステレオコンプレックス構造体は結晶径が０．１μｍ以下と非常に小さいため、微結晶を残したまま溶融して成形ができる。
またこの微結晶は金型に射出された後の降温結晶化において核として結晶化に寄与する。即ち、ステレオコンプレックス晶の融点である２２０～２１０℃から降温して１９０～１８０℃になった際に、未融解の微結晶を核として結晶化が進行して、１２０℃に下がるまでに結晶化が完了する。
更に、こうして出来た核となる微結晶が非常に多いため、結晶は１ｍｍ×１ｍｍ×１ｍｍ当たりで１００以上と、非常に多く成長を開始するため、球晶が隣り合う別の球晶に到達して成長がするまでの距離は短く、球晶の大きさは１μｍ以下となり、光の波長を干渉しないために成形体は透明になる。
【発明の効果】
【０００６】
本発明の成形体はポリ乳酸系組成物はステレオコンプレックス構造を有しており、かつ降温結晶化の過程で球晶径が１ｍμ以下となり成形体が透明性になる。
【発明を実施するための最良の形態】
【０００７】
＜ポリ－Ｌ－乳酸＞
本発明に係わるポリ乳酸系成形体の１成分であるポリ－Ｌ－乳酸（ＰＬＬＡ）は、Ｌ－乳酸を主たる構成成分を９５モル％以上を含む重合体である。Ｌ－乳酸の含有量が９５モル％未満の重合体は、後述のポリ－Ｄ－乳酸（ＰＤＬＡ）と溶融混練して得られるポリ乳酸系組成物からなる組成物（ステレオコンプレックス構造ポリ乳酸）の微結晶を作らず、融点＋２０℃以下の溶融時において未融解の結晶の数が減り、射出成型後に金型内で降温結晶化する結晶の核の数が不十分で、結晶化が進まないために金型内で固化しない、及び球晶の径が１μｍよりも大きいため、成形品が透明でないおそれがある。
ＰＬＬＡの分子量は後述のポリ－Ｄ－乳酸と混合したポリ乳酸系成形体として形成性を有する限り、特に限定はされないが、通常、重量平均分子量（Ｍｗ）は６千～３００万、好ましくは６千～２００万の範囲にあるポリ－Ｌ乳酸が好適である。重量平均分子量が６

千未満のものは得られる成形体の強度が劣る虞がある。一方、３００万を越えるものは溶融粘度が大きく成形性が劣る虞がある。

＜ポリ－Ｄ－乳酸＞

本発明に係わるポリ乳酸系成形体の１成分であるポリ－Ｄ－乳酸（ＰＤＬＡ）は、Ｄ－乳酸を主たる構成成分、好ましくは９５モル％以上を含む重合体である。Ｄ－乳酸の含有量が９５モル％未満の重合体は、前述のポリ－Ｌ－乳酸と溶融混練して得られるポリ乳酸系組成物からなる組成物（ステレオコンプレックス構造ポリ乳酸）の微結晶を作らず、融点＋１５℃以下の溶融時において未融解の結晶の数が減り、射出成型後に金型内で降温結晶化する結晶の核の数が不十分で、結晶化が進まないために金型内で固化しない、及び球晶の径が１μｍよりも大きいため、成形品が透明でないおそれがある。

ＰＤＬＡの分子量は前述のＰＬＬＡと混合したポリ乳酸系組成物がインジェクション、ブロー、押出成型などの形成性を有する限り、特に限定はされないが、通常、重量平均分子量（Ｍｗ）は６千～３００万、好ましくは６千～２００万の範囲にあるポリ－Ｄ乳酸が好適である。重量平均分子量が６千未満のものは得られる成形体の強度が劣る虞がある。一方、３００万を越えるものは溶融粘度が大きく成形性が劣る虞がある。

本発明においてＰＬＬＡ及びＰＤＬＡには、本発明の目的を損なわない範囲で、少量の他の共重合成分、例えば、多価カルボン酸若しくはそのエステル、多価アルコール、ヒドロキシカルボン酸、ラクトン類等を共重合させておいてもよい。

多価カルボン酸としては、具体的には、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、スベリン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、セバシン酸、ジグリコール酸、ケトピメリン酸、マロン酸及びメチルマロン酸等の脂肪族ジカルボン酸並びにテレフタル酸、イソフタル酸及び２，６－ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸等が挙げられる。

多価カルボン酸エステルとしては、具体的には、例えば、コハク酸ジメチル、コハク酸ジエチル、グルタル酸ジメチル、グルタル酸ジエチル、アジピン酸ジメチル、アジピン酸ジエチル、ピメリン酸ジメチル、アゼライン酸ジメチル、スベリン酸ジメチル、スベリン酸ジエチル、セバシン酸ジメチル、セバシン酸ジエチル、デカンジカルボン酸ジメチル、ドデカンジカルボン酸ジメチル、ジグリコール酸ジメチル、ケトピメリン酸ジメチル、マロン酸ジメチル及びメチルマロン酸ジメチル等の脂肪族ジカルボン酸ジエステル並びにテレフタル酸ジメチル及びイソフタル酸ジメチル等の芳香族ジカルボン酸ジエステルが挙げられる。

多価アルコールとしては、具体的には、例えば、エチレングリコール、１，３－プロパンジオール、１，２－プロパンジオール、１，３－ブタンジオール、２－メチル－プロパンジオール、１，４－ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、オクタメチレングリコール、デカメチレングリコール、ドデカメチレングリコール、１，４－シクロヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール及び分子量１０００以下のポリエチレングリコール等が挙げられる。

ヒドロキシカルボン酸としては、具体的には、例えば、グリコール酸、２－メチル乳酸、３－ヒドロキシ酪酸、４－ヒドロキシ酪酸、２－ヒドロキシ－ｎ－酪酸、２－ヒドロキシ－３，３－ジメチル酪酸、２－ヒドロキシ－２－メチル酪酸、２－ヒドロキシ－３－メチル酪酸、ヒドロキシピバリン酸、ヒドロキシイソカプロン酸及びヒドロキシカプロン酸等が挙げられる。

ラクトン類としては、具体的には、例えば、β－プロピオラクトン、β－ブチロラクトン、γ－ブチロラクトン、β又はγ－バレロラクトン、δ－バレロラクトン、δ－カプロラクトン、ε－カプロラクトン、４－メチルカプロラクトン、３，５，５－トリメチルカプロラクトン、３，３，５－トリメチルカプロラクトン等の各種メチル化カプロラクトン；β－メチル－δ－バレロラクトン、エナントラクトン、ラウロラクトン等のヒドロキシカルボン酸の環状１量体エステル；グリコリド、Ｌ－ラクチド、Ｄ－ラクチド等の上記ヒ

ドロキシカルボン酸の環状２量体エステル等が挙げられる。
　また、本発明に係わるＰＬＬＡ及びＰＤＬＡには、それぞれＤ－乳酸若しくはＬ－乳酸を前記範囲以下であれば少量含まれていてもよい。
＜成形体を構成するポリ乳酸系組成物＞
　本発明に係わる上記特性を有するポリ乳酸系成形体を得るには、ポリ－Ｌ－乳酸とポリ－Ｄ－乳酸を含むポリ乳酸系組成物として、以下の熱融解特性を有するポリ乳酸系組成物を用意して、成形することが好ましい。
　本発明に係わるポリ乳酸系組成物は、ＤＳＣ測定において、ポリ乳酸系組成物を２５０℃で１０分融解させた後に降温した際（第１回降温時）の発熱量が好ましくは３５Ｊ／ｇ以上である熱特性を有することが望ましい。
　さらに、本発明に係わるポリ乳酸系組成物は、そのＤＳＣの第２回昇温時の測定（２５０℃で１０分経た後に１０℃／分で降温を行い、０℃から再度１０℃／分で昇温）において得られたＤＳＣ曲線の１５０～２００℃の範囲にある吸熱ピークの最大吸熱ピーク（ピーク１０）と２０５～２４０℃の範囲にある吸熱ピークの最大ピーク（ピーク２０）のピーク比（ピーク１０／ピーク２０）が好ましくは０．２以下であるという熱特性を有することが望ましい。
　これは、この組成物が、融点＋１５℃以下の溶融時において未融解の結晶の数が多く、射出成型後に金型内で降温結晶化する結晶の核の数が十分で、結晶化が進み金型内で固化し、及び球晶の径が１μｍよりも小さいため、成形品が透明になる。
　ピーク比（ピーク１０／ピーク２０）が０．２より大きいと、融点＋１５℃以下の溶融時において未融解の結晶の数が減り、射出成型後に金型内で降温結晶化する結晶の核の数が不十分で、結晶化が進まないために金型内で固化しない、及び球晶の径が１μｍよりも大きいため、成形品が透明でないおそれがある。
　また、本発明の成形体を構成するポリ乳酸系組成物は、ＤＳＣの第２回昇温時における２０５～２４０℃の吸熱ピークの吸熱量が３５Ｊ／ｇ以上であることが好ましい。
　本発明の成形体を構成するポリ乳酸系組成物の熱融解特性は、ＤＳＣ（示差走査熱量計）として、ティー・エイ・インスツルメント社製　Ｑ１００を用い、試料約５ｍｇを精秤し、ＪＩＳ　Ｋ　７１２１及びＪＩＳ　Ｋ　７１２２に準拠して求めた。なお、ポリ乳酸系組成物の熱融解特性は、第１回昇温時、降温時と第２回昇温時における特性を求めた。
　本発明の成形体を構成するポリ乳酸系組成物は、好ましくは前記ＰＬＬＡを４０～６０重量部、より好ましくは４５～５５重量部、及びＰＤＬＡを好ましくは６０～４０重量部、より好ましくは５５～４５重量部（ＰＬＬＡ＋ＰＤＬＡ＝１００重量部）から構成されている、即ち調製されている。
　本発明の成形体を構成するポリ乳酸系組成物は、ポリ－Ｌ－乳酸及びポリ－Ｄ－乳酸の重量平均分子量が、いずれも６千～３００万の範囲内であり、かつ、ポリ－Ｌ－乳酸またはポリ－Ｄ－乳酸のいずれか一方の重量平均分子量が３万～２００万であるポリ－Ｌ－乳酸及びポリ－Ｄ－乳酸から混練により調製することが望ましい。
　また、本発明の成形体を構成するポリ乳酸系組成物は、例えば、これらＰＬＬＡとＰＤＬＡを、２３０～２６０℃で二軸押出機、二軸混練機、バンバリーミキサー、プラストミルなどで溶融混練することにより得ることができる。
　そのさいの温度は融点＋２０℃以下にする必要はない。なぜなら上記で得られた原料（ペレット）中に結晶部分がなくとも、原料（ペレット）を熱処理する過程で結晶化できるからである。
　本発明の成形法では、即ち上記組成物が、融点＋２０℃以下の溶融時において未融解の結晶の数が多く、射出成型後に金型内で降温結晶化する結晶の核の数が十分で、結晶化が進み金型内で固化し、及び球晶の径が１μｍよりも小さいため、成形品が透明になると考えられる。
　本発明の成形体を構成するポリ乳酸系組成物を得るために、ＰＬＬＡとＰＤＬＡを溶融混練するときの温度は、好ましくは２３０～２６０℃であり、より好ましくは２３５～２５５℃である。溶融混練する温度が２３０℃より低いとステレオコンプレックス構造物が

未溶融で存在する虞があり、２６０℃より高いとポリ乳酸が分解する虞がある。
その際の温度は融点＋２０℃以下にする必要はない。なぜなら上記で得られた原料（ペレット）中に結晶部分がなくとも、原料（ペレット）を熱処理する過程で結晶化できるからである。
また本発明の成形体は耐熱性を付与するために熱処理が行われることが好ましい。
インジェクション成形で溶融状態からの徐冷される工程（降温結晶化）では金型内で結晶化するが温度は１００～１４０℃が好ましい。
またシリンダー温度を融点＋２０℃以下として成形したシートを急冷して、更に真空成形のようにシートを変形した後に再度加熱していく過程（昇温結晶化）では、キャビティ温度としては１００～１４０℃がより好ましい。
また、本発明の成形体を構成するポリ乳酸系組成物を調製する際に、ＰＬＬＡとＰＤＬＡを非常に長く溶融混練することが望ましい。溶融混練時間は、用いる溶融混練機にもよるが、例えばラボプラストミル（東洋精機製）を用いた場合、１２０ｒｐｍで１５分以上必要である。
このようにして得られた組成物が融点＋２０℃以下の溶融時において未融解の結晶の数が多く、射出成型後に金型内で降温結晶化する結晶の核の数が十分で、結晶化が進み金型内で固化し、及び球晶の径が１μｍよりも小さいため、成形品が透明になると考えられる。
ＰＬＬＡとＰＤＬＡの溶融混練時間をより長くすることで、得られるポリ乳酸系組成物は、ＤＳＣの第２回昇温時における２０５～２４０℃の吸熱ピークの吸熱量（ΔＨｍ）が３５Ｊ／ｇ以上となり、１５０～２００℃の範囲にある吸熱ピークの吸熱量は５Ｊ／ｇ以下となる。
本発明の成形体を構成するポリ乳酸系組成物は、ステレオコンプレックスの結晶化が早く、かつステレオコンプレックス結晶化可能領域も大きいので、ＰＬＬＡあるいはＰＤＬＡの単独結晶（α晶）が生成し難いと考えられる。
本発明に係わるポリ乳酸系組成物の重量平均分子量は特に限定されるものではない。しかしながら、本発明に係わるポリ乳酸系組成物は、重量平均分子量が１万～１５０万の範囲にあることが好ましく、さらには重量平均分子量が５万～５０万の範囲にあることが望ましい。重量平均分子量が、上記範囲を高分子側に外れると混練時の微分散が十分でなく成形体熱処理時の透明性悪化が抑えられないレベルに球晶径が大きくなる虞があり、また低分子側に外れると得られるポリ乳酸系成形体の強度が十分でない虞がある。
＜ポリ乳酸系成形体の製造方法＞
本発明に係わるポリ乳酸系成形体は、前記ポリ－Ｌ－乳酸とポリ－Ｄ－乳酸を含むポリ乳酸系組成物を用いて、インジェクション、インジェクション、ブロー、押出成形、真空成形、種々の方法で成形できる。
また本発明の成形体は耐熱性を付与するために熱処理が行われることが好ましい。
インジェクション成形のように溶融状態からの徐冷される工程（降温結晶化）では金型内で結晶化するが温度は１００～１４０℃が好ましい。
また真空成形のように急冷して得た非晶状態のシートを変形した後に再度加熱していく過程（昇温結晶化）では、キャビティ温度としては１００～１４０℃が好ましい。
本発明のポリ乳酸系成形体は、前記ポリ－Ｌ－乳酸とポリ－Ｄ－乳酸を含むポリ乳酸系組成物からなり、ＤＳＣ測定における１５０～２００℃の範囲にある吸熱ピークの最大吸熱ピーク（ピーク１）と２０５～２４０℃の範囲にある吸熱ピークの最大吸熱ピーク（ピーク２）とのピーク比（ピーク１／ピーク２）が０．２以下であることを特徴とするポリ乳酸系成形体である。
本発明に係わるポリ乳酸系成形体は、前記特性に加え、２０５～２４０℃の範囲にある吸熱ピークの吸熱量が３５Ｊ／ｇ以上であり、ＤＳＣ測定における吸熱ピーク測定後に、降温した際の発熱量が３５Ｊ／ｇ以上の特性を有する。
本発明に係わるポリ乳酸系成形体は、前記特性に加え、広角Ｘ線測定における２θが１２度、２１度および２４度近辺のピーク面積の総和（S_{SC}）が全体の面積に対して５０

％以上であり、かつ２θが１７度および１９度近辺のピーク面積の総和（S_{PL}）が全体の面積に対して１％以下の特性を有する。

かかる広角Ｘ線測定における２θが１７度および１９度近辺のピークはＰＬＬＡ及びＰＤＬＡの結晶に基づくピーク（P_{PL}）であり、１２度、２１度および２４度近辺のピークはＰＬＬＡとＰＤＬＡとが共結晶した所謂ステレオコンプレックスの結晶に基づくピーク（P_{SC}）である。

本発明における広角Ｘ線による回折ピーク（２θ）はＸ線回折装置（株式会社リガク製自動Ｘ線回折装置ＲＩＮＴ－２２００またはＲＩＮＴ－２５００）を用いて測定して検出される回折ピークの角度（度）である。記録紙の基線（強度；０ｃｐｓ）とＸ線回折強度曲線で囲まれた回折角（２θ）が１０～３０度の総面積（全体の面積）を１００％とし、結晶に基づく各々の回折ピーク面積は、（S_{PL}）については１７度および１９度近辺の回折ピーク（２θ）、（S_{SC}）については１２度、２１度および２４度近辺の回折ピーク（２θ）各々の面積を記録紙から切り出し、その重量を測定することにより算出した。また非結晶部分に起因するブロードな部分は（非晶部分）とした。尚、（S_{PL}）、（S_{SC}）を測定する際には非晶部分に伴う回折曲線をベースラインとしてその上の部分を測定した。

本発明におけるポリ乳酸系成形体の熱融解特性は、ＤＳＣ（示差走査熱量計）として、ティー・エイ・インスツルメント社製　Ｑ１００を用い、試料約５ｍｇを精秤し、ＪＩＳ　Ｋ　７１２１及びＪＩＳ　Ｋ　７１２２に準拠し、窒素ガス流入量：５０ｍｌ／分の条件下で、０℃から加熱速度：１０℃／分で２５０℃まで昇温して昇温時のＤＳＣ曲線を得、得られたＤＳＣ曲線から、延伸フィルムの融点（Ｔｍ）、２０５～２４０℃の範囲にある吸熱ピークの吸熱量、１５０～２００℃の範囲にある吸熱ピークの最大吸熱ピーク（ピーク１）と２０５～２４０℃の範囲にある吸熱ピークの最大吸熱ピーク（ピーク２）とのピーク比（ピーク１／ピーク２）を求めるとともに、２５０℃に１０分間維持した後、冷却速度：１０℃／分で０℃まで降温して結晶化させて、降温時のＤＳＣ曲線を得、得られたＤＳＣ曲線から、延伸フィルムの結晶化の際の発熱量（ΔＨｃ）を求めた。

なお、ピーク高さは、６５℃～７５℃付近のベースラインと２４０℃～２５０℃付近のベースラインを結ぶことにより得られるベースラインからの高さで求めた。

【実施例】

【０００８】

次に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限りこれらの実施例に制約されるものではない。

実施例及び比較例における物性値等は、以下の評価方法により求めた。

実施例及び比較例等で使用したポリ乳酸は次の通りである。

（イ）ポリ－Ｌ－乳酸（ＰＬＬＡ－１）：

Ｄ体量：１．９％　Ｍｗ：２２万（ｇ／モル）、Ｔｍ：１６３℃。

（ロ）ポリ－Ｄ－乳酸（ＰＵＲＡＣ社製：ＰＤＬＡ－２）：

Ｄ体量：１００．０％　Ｍｗ：１３５万（ｇ／モル）、Ｔｍ：１８０℃。

インヘレント粘度（溶媒；クロロホルム、測定温度；２５℃、濃度；０．１ｇ／ｄｌ）：７．０４（ｄｌ／ｇ）

本発明における測定方法は以下のとおりである。

（１）重量平均分子量（Ｍｗ）

ポリ－Ｌ－乳酸およびポリ－Ｄ－乳酸を以下の方法で測定した。

【０００９】

試料２０ｍｇに、ＧＰＣ溶離液１０ｍｌを加え、一晩静置後、手で緩やかに攪拌した。この溶液を、両親媒性０．４５μｍ－ＰＴＦＥフィルター（ＡＤＶＡＮＴＥＣ　ＤＩＳＭＩＣ－２５ＨＰ０４５ＡＮ）でろ過し、ＧＰＣ試料溶液とした。

測定装置；Ｓｈｏｄｅｘ　ＧＰＣ　ＳＹＳＴＥＭ－２１

解析装置；データ解析プログラム：ＳＩＣ４８０データステーションＩＩ

検出器；示差屈折検出器（ＲＩ）

カラム；Ｓｈｏｄｅｘ　ＧＰＣ　Ｋ－Ｇ　＋　Ｋ－８０６Ｌ　＋　Ｋ－８０６Ｌ
カラム温度；４０℃
溶離液；クロロホルム
流速；１．０ｍｌ／分
注入量；２００μＬ
分子量校正；単分散ポリスチレン
（２）ＤＳＣ測定
前記記載の方法で測定した。

実施例１

ＰＬＬＡ－１：ＰＤＬＡ－２を５０：５０（重量部）の比で計量し、二軸混練押出機を用い、回転数：５３０ｒｐｍ、溶融温度；２５０℃、混練時間；６分で、溶融混練してポリ乳酸系組成物ペレットを得た後、８０℃×３時間の真空乾燥を行い、結晶化を行った。

上記ペレットをプレス成型機で２５０℃で５μｍ厚に成形した後に急冷して非結晶のシートとした。

ペレットのデータを表－１に示す。このように得られたペレットのピーク比は０．２以下であり、また融点は２２１℃であり、ステレオコンプレックス晶を作りやすい組成物であった。

本シートをＭＥＴＬＬＥＲ社製ＦＤ９０型ホットステージ及びセントラルプロセッサーを用いて、２０℃／分の速さで２３０℃まで昇温した。その後１分間恒温状態に保ち、５０℃／分の速さで１２０℃まで降温したが、１７０℃近辺で結晶化が始まり、その球晶径は０．５μｍ以下であり光学顕微鏡では観察できなかった。

またスライドガラス上の得られた成形体は透明であった。

比較例１

ホットステージの温度を２５０℃まで昇温した以外は実施例１と同様に行った。

そして５０℃／分の速さで１２０℃まで降温したが、１５０℃近辺で結晶化が始まり、その球晶径は約１００μｍであり光学顕微鏡では観察できた。

またスライドガラス上の得られた成形体は白く不透明であった。

（２）ＤＳＣ測定

前記記載の方法で測定した。

実施例１～５、比較例２、参考例１～１１

ＰＬＬＡ－１：ＰＤＬＡ－２を５０：５０（重量部）の比で計量し、二軸混練押出機を用い、回転数：５３０ｒｐｍ、溶融温度；２５０℃、混練時間；１０分で、溶融混練してポリ乳酸系組成物ペレットを得た後、８０℃×３時間の真空乾燥を行い、結晶化を行った。

本組成物を用いて、ＤＳＣで表記載の温度まで昇温して測定を行った。

上記の結果から明らかなように、融解温度を融点＋２０℃以下、即ち２３４～２４０℃とした実施例２～５はＤＳＣ測定における１ｓｔ　ｃｏｏｌｉｎｇ時の結晶化熱量ΔＨｃが６５～６０Ｊ／ｇと比較例２の５１Ｊ／ｇに比べて高く、実施例２～５は結晶化温度Ｔｃが１９５～１６９℃と比較例２の１３６℃に比べて高く、降温時の結晶化の進行が早いことが分かる。

ここで融解温度を１８０～２３２℃とした参考例１～１１は融解ができない、または十分でなかった。

【００１０】

表 1

特許番号	実施例 1
PLLA（%）	50
PDLA（%）	50
可塑剤（%）	0
混練時間（分）	60
1．ＤＳＣによる組成物の評価	
1st heating	図－1
ΔHm　１５０～２００℃	3．0
ΔHm　２０５～２４０℃	46．3
1st heatingのピーク高さ	
１５０～２００℃	0．05
２０５～２５０℃	0．73
ピーク高さ比	0．07
1st heatingのピーク温度	
１５０～２００℃	165
２０５～２５０℃	219
1st cooling	図－2
ΔＨｃ	27．2
Ｔｃ	126
2nd heating	図－3
ΔHm　１５０～２００℃	0
ΔHm　２０５～２４０℃	46．2
2nd heatingのピーク高さ	
１５０～２００℃	0
２０５～２５０℃	0．76
ピーク高さ比	0．00
1st heatingのピーク温度	
１５０～２００℃	－
２０５～２５０℃	216

表２（その１／３）

		実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
組成物					
PLLA	(%)	50	50	50	50
PDLA	(%)	50	50	50	50
DSC昇温温度	(℃)	234	236	238	240
DSCによる評価結果					
1st heating					
ΔHm1 150～200℃	(J／g)	9.1	10.0	10.2	8.8
ΔHm2 205～240℃	(J／g)	0.0	49.8	49.3	49.5
1st heatingのピーク温度					
Tm1 150～200℃	(℃)	162.2、171.2	163.0、171.3	162.1、171.2	163.2、171.3
Tm2 205～250℃	(℃)	219.1	219.1	219.2	219.9
1st cooling					
ΔHc1 80～130℃	(J／g)	0.0	0.0	0.0	0.0
ΔHc2 135～210℃	(J／g)	64.6	64.5	66.0	58.6
ΔHc1＋ΔHc2	(J／g)	64.6	64.5	66.0	58.6
1st coolingのピーク温度					
Tc1 80～150℃	(℃)	－	－	－	－
Tc2 155～210℃	(℃)	195.3	192.0	192.0	168.7
2nd heating					
ΔHm1 150～200℃	(J／g)	0.0	0.0	0.0	0.0
ΔHm2 205～240℃	(J／g)	69.5	70.5	69.7	60.1
2nd heatingのピーク温度					
Tm1 150～200℃	(℃)	－	－	－	－
Tm2 205～250℃	(℃)	222.9	221.7	221.3	217.0

表２（その２／３）

比較例2	参考例1	参考例2	参考例3	参考例4	参考例5
50 50	50 50	50 50	50 50	50 50	50 50
250	180	190	200	210	220
9.8 49.0	0.0 0.0	0.0 0.0	0.0 0.0	0.0 0.0	9.5 0.0
163.4、 171.3 219.5	163.1、 171.3 –	163.0、 171.1 –	163.6、 171.8 –	163.3、 171.4 –	162.6、 171.5 –
0.0 46.2 46.2	0.0 0.0 0.0	0.0 0.0 0.0	0.0 0.0 0.0	0.0 0.0 0.0	0.0 16.4 16.4
– 135.5	– –	– –	– –	– –	– 213.7
0.0 51.4	0.0 0.0	0.0 0.0	0.0 0.0	0.0 0.0	0.0 0.0
– 215.9	– –	– –	– –	– –	– –

表２（その３／３）

参考例6	参考例7	参考例8	参考例9	参考例10	参考例11
50 50	50 50	50 50	50 50	50 50	50 50
222	224	226	228	230	232
9.3 0.0	9.6 0.0	9.1 0.0	9.2 0.0	9.7 0.0	11.2 0.0
162.1、 171.2	162.5、 171.5	163.0、 171.7	163.0、 171.6	163.2、 171.2	162.9、 171.5
219.2	219.2	218.6	218.8	219.2	219.2
0.0 27.7 27.7	0.0 45.9 45.9	0.0 61.8 61.8	0.0 62.6 62.6	0.0 63.0 63.0	0.0 66.9 66.9
－ 215.0	－ 210.8	－ 209.0	－ 207.0	－ 203.2	－ 198.6
0.0 0.0	0.0 0.0	0.0 0.0	0.0 0.0	0.0 0.0	0.0 0.0
－ －	－ －	－ －	－ －	－ 225.8	－ 224.8

上記の結果から明らかなように、融解温度を融点＋２０℃以下とした実施例１は溶融状態において未融解の結晶の数が多くあり、ホットステージ上の降温結晶化において結晶の核の数が十分で、結晶化が進み固化し、及び球晶の径が０．１μｍよりも小さいため、透明となった。

一方、融解温度を融点＋２０℃よりも高くした比較例１は溶融状態において未融解の結

晶の数が少なく、ホットステージ上の降温結晶化において結晶の核の数が不十分で、結晶化が進みが遅く、及び球晶の径が１００μｍと大きい、不透明となった。

【産業上の利用可能性】

【００１１】

本発明の成形法で成形されるポリ乳酸系成形体は結晶化しているのに透明なため熱処理しても白化しない。そのため、アイロン可能な透明なボタン、ストレッチブロー成形容器、記録用ディスク、レンズ、眼鏡ケース、メーター等の車載部品透明部分等の透明性が要求されるあらゆる成形体に使用することができる。

従来このような分野はアクリル、PET等が使用されていたが近年ゴミ問題、ＣＯ２問題から植物由来の生分解性樹脂であるポリ乳酸の切り替えが強く求められていた。

【図面の簡単な説明】

【００１２】

【図１】図１は、実施例１の組成物の第１回昇温のＤＳＣ測定のチャートを示す図である。

【図２】図２は、実施例１の組成物の第１回降温のＤＳＣ測定のチャートを示す図である。

【図３】図３は、実施例１の組成物の第２回昇温のＤＳＣ測定のチャートを示す図である。

【図４】図４は、参考例１～５、１０、実施例５、比較例２の組成物の第１回昇温のＤＳＣ測定のチャートを示す図である。（組成：ＰＬＬＡ／ＰＤＬＡ＝５０／５０　融解温度：１８０～２５０℃、１０℃刻み）

【図５】図５は、参考例５～１１、実施例２～４の組成物の第１回昇温のＤＳＣ測定のチャートを示す図である。（組成：ＰＬＬＡ／ＰＤＬＡ＝５０／５０　融解温度：２２０～２３８℃、２℃刻み）

【図６】図６は、参考例１～５、１０、実施例５、比較例２の組成物の第１回降温のＤＳＣ測定のチャートを示す図である。（組成：ＰＬＬＡ／ＰＤＬＡ＝５０／５０　融解温度：１８０～２５０℃、１０℃刻み）

【図７】図７は参考例５～１１、実施例２～４の組成物の第１回降温のＤＳＣ測定のチャートを示す図である。（組成：ＰＬＬＡ／ＰＤＬＡ＝５０／５０　融解温度：２２０～２３８℃、２℃刻み）

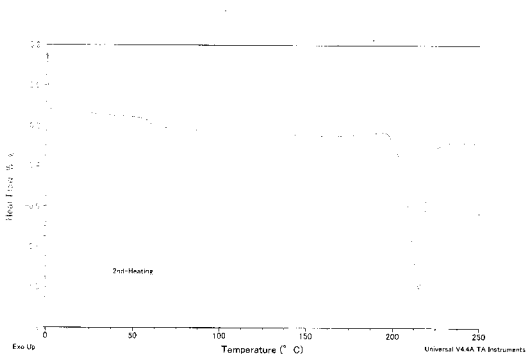
【図８】図８は、参考例１～５、１０、実施例５、比較例２の組成物の第２回昇温のＤＳＣ測定のチャートを示す図である。（組成：ＰＬＬＡ／ＰＤＬＡ＝５０／５０　融解温度：１８０～２５０℃、１０℃刻み）

【図９】図９は、参考例５～１１、実施例２～４の組成物の第２回昇温のＤＳＣ測定のチャートを示す図である。（組成：ＰＬＬＡ／ＰＤＬＡ＝５０／５０　融解温度：２２０～２３８℃、２℃刻み）

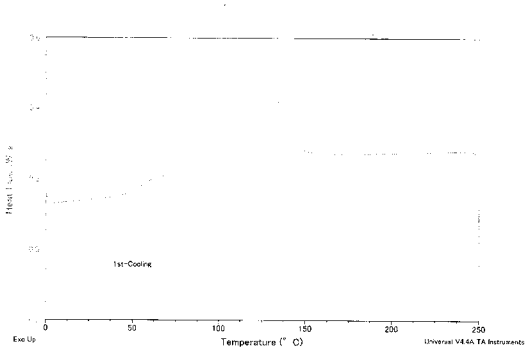
【図１０】図１０は、比較例１、実施例１の冷却終了後（１２０℃、１分後）の顕微鏡観察でコントラストを大きくしたものである。マスの横幅は４００μｍである。

【図１１】図１１は、比較例１、実施例１の１４０℃、１３０℃、１２０℃、１２０℃で１分後の顕微鏡観察である。マスの横幅は４００μｍである。

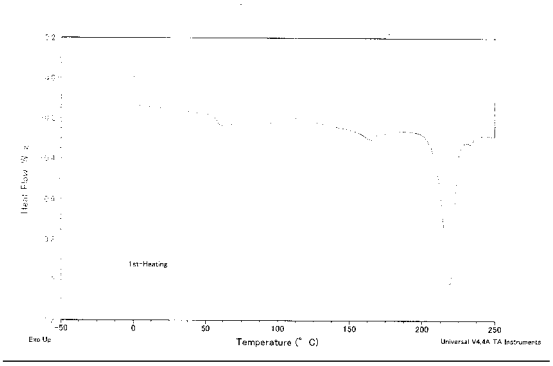
【図１】


2nd-Heating
Exo Up
Temperature (° C)
Universal V4.4A TA Instruments

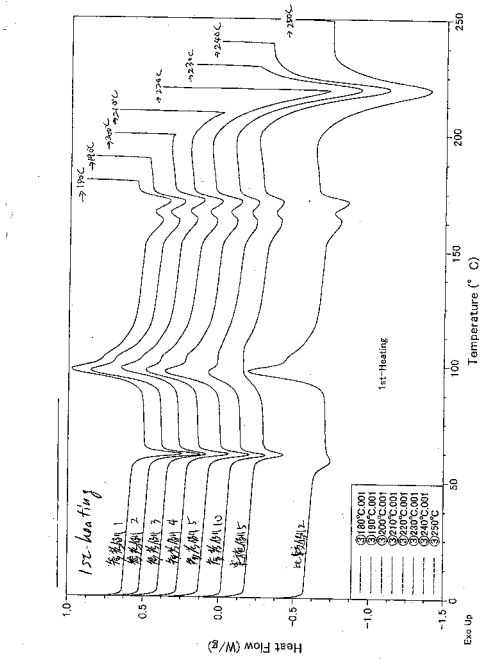
【図２】


1st-Cooling
Exo Up
Temperature (° C)
Universal V4.4A TA Instruments

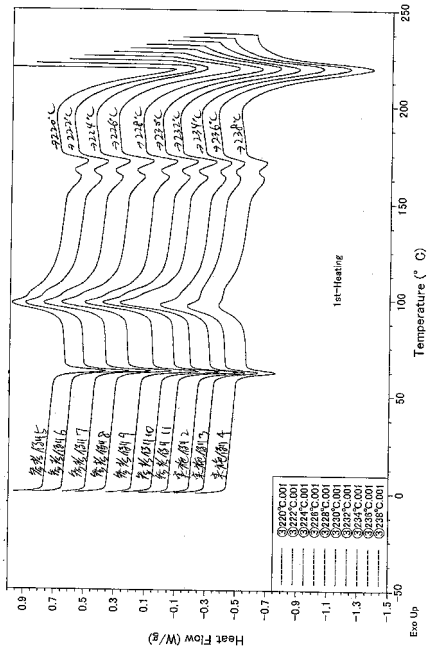
【図３】


1st-Heating
Exo Up
Temperature (° C)
Universal V4.4A TA Instruments

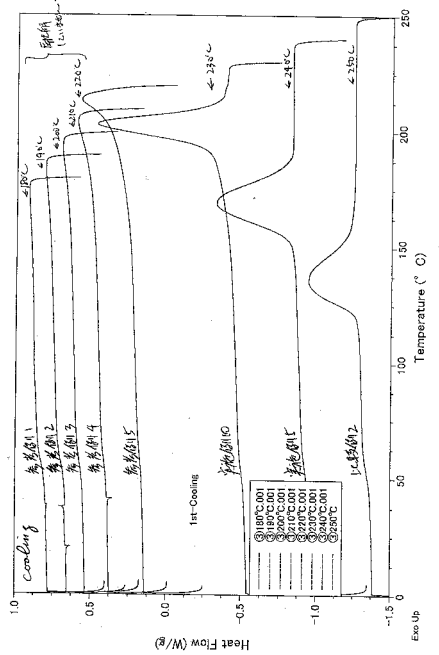
【図４】


1st-Heating
Heat Flow (W/g)
Exo Up
Temperature (° C)

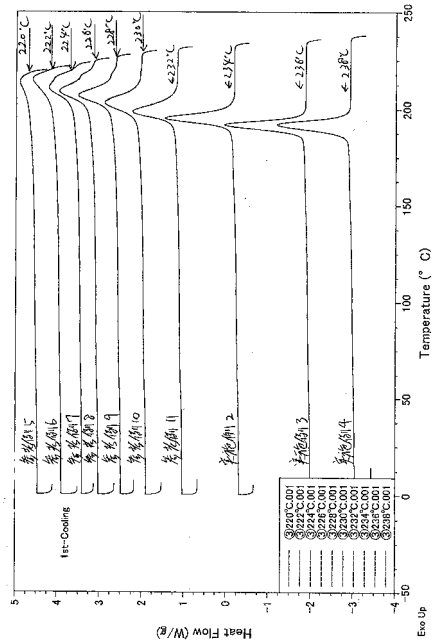
【図５】


1st-Heating
Heat Flow (W/g)
Exo Up
Temperature (° C)

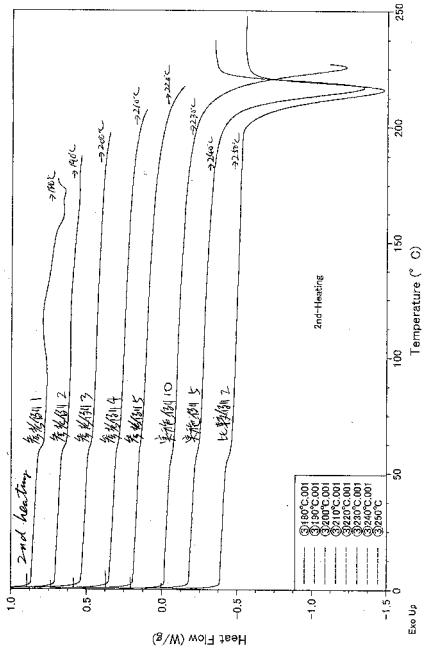
【図６】


1st-Cooling
Temperature (° C)
Heat Flow (W/g)
Exo Up

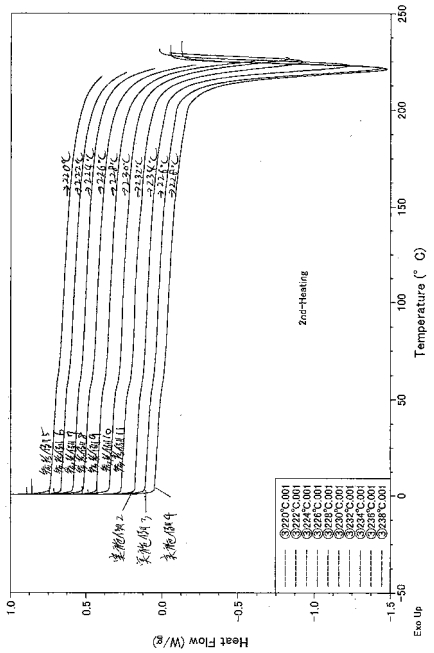
【図７】


1st-Cooling
Temperature (° C)
Heat Flow (W/g)
Exo Up

【図８】


2nd-Heating
Temperature (° C)
Heat Flow (W/g)
Exo Up

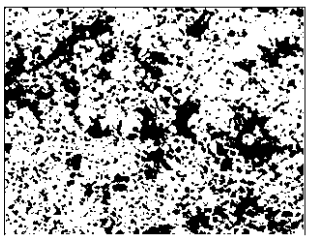
【図９】


2nd-Heating
Temperature (° C)
Heat Flow (W/g)
Exo Up

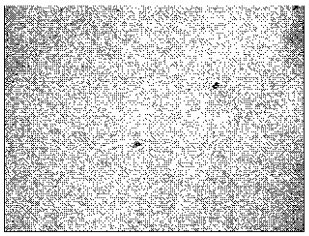
【図１０】

冷却後顕微鏡観察

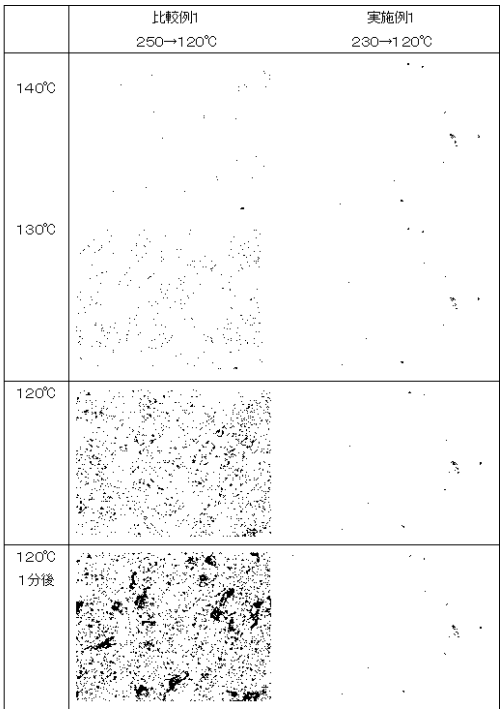
比較例1(250→120℃)



実施例1(230→120℃)



【図１１】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
Ｂ２９Ｃ　49/06	*(2006.01)*	Ｂ２９Ｃ	49/06	４Ｊ２００
Ｃ０８Ｌ 101/16	*(2006.01)*	Ｃ０８Ｌ	101/16	
Ｂ２９Ｋ　67/00	*(2006.01)*	Ｂ２９Ｋ	67:00	

Ｆターム(参考) 4F206 AA24 AG07 AG19 AH55 AH71 AR062 AR063 AR064 JA06 JA07
JN43 JQ46 JQ69 JW41
4F208 AA24 AG07 AH71 AR06 LA02 LA04 LA08 LB01 LG28
4J002 CF18W CF18X GC00
4J200 AA14 BA14 CA01 DA17 EA04 EA05 EA07