

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5188791号
(P5188791)

(45) 発行日 平成25年4月24日(2013.4.24)

(24) 登録日 平成25年2月1日(2013.2.1)

(51) Int.Cl.		F I		
CO8L 67/04	(2006.01)	CO8L 67/04	Z B P	
CO8L 77/00	(2006.01)	CO8L 77/00		
CO8J 5/04	(2006.01)	CO8J 5/04	C F D	
CO8K 5/20	(2006.01)	CO8K 5/20		
CO8K 5/10	(2006.01)	CO8K 5/10		

請求項の数 4 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-310459 (P2007-310459)
 (22) 出願日 平成19年11月30日(2007.11.30)
 (65) 公開番号 特開2009-132814 (P2009-132814A)
 (43) 公開日 平成21年6月18日(2009.6.18)
 審査請求日 平成22年9月28日(2010.9.28)

(73) 特許権者 000000918
 花王株式会社
 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1
 〇号
 (74) 代理人 100095832
 弁理士 細田 芳徳
 (72) 発明者 岸本 洋昭
 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会
 社研究所内
 (72) 発明者 武中 晃
 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会
 社研究所内
 審査官 岡▲崎▼ 忠

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ乳酸樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリ乳酸樹脂、可塑剤及び有機合成繊維を含有するポリ乳酸樹脂組成物であって、有機合成繊維が芳香族ポリアミド繊維であり、可塑剤がコハク酸、アジピン酸又は1,3,6-ヘキサントリカルボン酸とポリエチレングリコールモノメチルエーテルとのエステル、及び酢酸とグリセリン又はエチレングリコールのエチレンオキサイド付加物とのエステルからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、該可塑剤の含有量がポリ乳酸樹脂100重量部に対して5~30重量部であり、前記芳香族ポリアミド繊維の含有量がポリ乳酸樹脂100重量部に対して1~20重量部である、ポリ乳酸樹脂組成物。

【請求項2】

更に有機結晶核剤を含有する、請求項1記載のポリ乳酸樹脂組成物。

【請求項3】

有機結晶核剤が、分子中に水酸基とアミド基とを有する化合物及びヒドロキシ脂肪酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項2記載のポリ乳酸樹脂組成物。

【請求項4】

請求項1~3いずれかに記載のポリ乳酸樹脂組成物を成形してなるポリ乳酸樹脂成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1 】

本発明は、ポリ乳酸樹脂組成物及びポリ乳酸樹脂成形体に関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

生分解性樹脂の中でポリ乳酸樹脂は、トウモロコシ、芋などからとれる糖分から、発酵法によりL-乳酸が大量に製造され安価になってきたこと、原料が自然農作物なので二酸化炭素排出量を増加させにくい、また得られた樹脂の性能として剛性が強く透明性が良いという特徴があるので、現在その利用が期待されている。しかしポリ乳酸樹脂の場合、脆く、硬く、可撓性に欠ける特性のために包装材や日用品のような消費材としての実用化例は多数あるが、射出成形によって得られる家電部品や自動車部品のような耐久材として高度な要求特性が求められる分野には、使用実績はほとんどない。射出成形体などに成形した場合は、可撓性、耐衝撃性のような機械的強度が不足したり、折り曲げたとき白化やヒンジ特性が劣るなどの問題があり、使用されていないのが現状である。

10

【 0 0 0 3 】

また、ポリ乳酸樹脂は結晶化速度が遅く、延伸などの機械的工程を行わない限り成形後は非晶状態である。しかし、ポリ乳酸樹脂のガラス転移温度(T_g)は60と低く耐熱性に劣るため、温度が55以上となる環境下では使用できない問題があった。

【 0 0 0 4 】

更に家電部品や自動車部品のような耐久材としての利用には、耐熱性と機械的強度を備えた上で、ある程度の可撓性を有することが求められる。

20

【 0 0 0 5 】

そこでポリ乳酸樹脂を硬質分野に応用する技術として、強化材を添加する方法が種々提案されている(例えば特許文献1、特許文献2、特許文献3等)。しかし、その効果は不十分であり、更なる、耐熱性、機械的強度、可撓性が良好なポリ乳酸樹脂組成物の開発が求められている。

【特許文献1】特開2005-23250号公報

【特許文献2】特開2007-100068号公報

【特許文献3】国際公開第2007/015371号パンフレット

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

30

【 0 0 0 6 】

本発明の課題は、優れた耐熱性、機械的強度、更に可撓性を有するポリ乳酸樹脂組成物及びポリ乳酸樹脂成形体を提供することにある。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 7 】

本発明は、ポリ乳酸樹脂、可塑剤及び有機合成繊維を含有するポリ乳酸樹脂組成物であって、有機合成繊維が芳香族ポリアミド繊維であり、可塑剤が一般式(1)で表される化合物であるポリ乳酸樹脂組成物、更に有機結晶核剤を含有するポリ乳酸樹脂組成物、並びにこのポリ乳酸樹脂組成物を成形してなるポリ乳酸樹脂成形体を提供する。

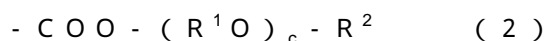
【 0 0 0 8 】

40

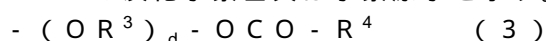


〔式中、Aは炭素数1~10の2~10価脂肪族炭化水素基を示し、エーテル基を含んでも良い。bは2~10の整数であり、(Aの炭素数 - b) 4である。Bは式(2)又は(3)で表される脂肪族有機基を示し、b個のBは同一でも異なっていても良い。〕

【 0 0 0 9 】



〔式中、R¹は炭素数2~4のアルキレン基を示し、cはアルキレンオキシ基の平均付加モル数を示す0.5~5の数であり、c個のR¹は同一でも異なっていても良い。R²は炭素数1~4の炭化水素基又は水素原子を示す。〕



50

(式中、 R^3 は炭素数2～4のアルキレン基を示し、 d はオキシアルキレン基の平均付加モル数を示す0.5～5の数であり、 d 個の R^3 は同一でも異なっても良い。 R^4 は炭素数1～4の炭化水素基又は水素原子を示す。)

【発明の効果】

【0010】

本発明のポリ乳酸樹脂組成物は、優れた耐熱性、機械的強度、更に可撓性を示す。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

[ポリ乳酸樹脂]

本発明に用いられるポリ乳酸樹脂は、ポリ乳酸、又は乳酸とヒドロキシカルボン酸とのコポリマーである。ヒドロキシカルボン酸としては、グリコール酸、ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシ吉草酸、ヒドロキシペンタン酸、ヒドロキシカプロン酸、ヒドロキシヘプタン酸等が挙げられ、グリコール酸、ヒドロキシカプロン酸が好ましい。好ましいポリ乳酸の分子構造は、例えばL-乳酸又はD-乳酸いずれかの単位20～100モル%とそれぞれの対掌体の乳酸単位0～80モル%からなるものである。

10

【0012】

また、本発明におけるポリ乳酸樹脂としては、L-乳酸単位90～100モル%と、D-乳酸等の単位0～10モル%とにより構成されるポリ乳酸単位(A)と、D-乳酸単位90～100モル%と、L-乳酸等の単位0～10モル%とにより構成されるポリ乳酸単位(B)との混合物からなり、(A)/(B)(重量比)が10/90～90/10である、ステレオコンプレックスポリ乳酸を用いることもできる。これらのステレオコンプレックスポリ乳酸を構成する各ポリ乳酸単位(A)及び(B)に使用される乳酸以外の共重合成成分単位は、2個以上のエステル結合を形成可能な官能基を持つジカルボン酸、多価アルコール、ヒドロキシカルボン酸、ラクトン等及びこれら種々の構成成分からなり、未反応の前記官能基を分子内に2つ以上有するポリエステル、ポリエーテル、ポリカーボネート等が挙げられる。

20

【0013】

また、乳酸とヒドロキシカルボン酸とのコポリマーは、例えばL-乳酸又はD-乳酸いずれかの単位85～100モル%とヒドロキシカルボン酸単位0～15モル%からなるものである。これらのポリ乳酸樹脂は、L-乳酸、D-乳酸及びヒドロキシカルボン酸の中から必要とする構造のものを選んで原料とし、脱水重縮合することにより得ることができる。好ましくは、乳酸の環状二量体であるラクチド、グリコール酸の環状二量体であるグリコリド及びカプロラクトン等から必要とする構造のものを選んで開環重合することにより得ることができる。ラクチドにはL-乳酸の環状二量体であるL-ラクチド、D-乳酸の環状二量体であるD-ラクチド、D-乳酸とL-乳酸とが環状二量化したメソ-ラクチド及びD-ラクチドとL-ラクチドとのラセミ混合物であるDL-ラクチドがある。本発明ではいずれのラクチドも用いることができる。但し、主原料は、D-ラクチド又はL-ラクチドが好ましい。

30

【0014】

ポリ乳酸樹脂の中で好ましいものとしては、耐熱性の観点から、光学純度90%以上の結晶性ポリ乳酸と光学純度90%未満のポリ乳酸の割合が重量比で、光学純度90%以上の結晶性ポリ乳酸/光学純度90%未満のポリ乳酸=100/0～10/90、好ましくは100/0～25/75、より好ましくは100/0～50/50、更に好ましくは100/0～90/10のポリ乳酸樹脂が挙げられる。

40

【0015】

市販されているポリ乳酸樹脂としては、例えば、三井化学(株)製、商品名レイシア；ネイチャーワークス社製、商品名Nature Works；トヨタ自動車(株)製、商品名エコプラスチックU'z等が挙げられる。

【0016】

これらの中では、三井化学(株)製、商品名レイシアH-100、H-280、H-4

50

00, H-440; ネイチャーワークス社製、商品名 Nature Works; トヨタ自動車(株)製、商品名エコプラスチックU'zが好ましい。

【0017】

耐熱性の観点では、L-乳酸純度が高い結晶性ポリ乳酸樹脂が好ましく、延伸により配向結晶化させることが好ましい。結晶性ポリ乳酸樹脂としては、三井化学(株)製、レイシアH-100、H-400、H-440、トヨタ自動車(株)製、エコプラスチックU'z S-09、S-12、S-17等が挙げられる。

【0018】

[可塑剤]

本発明に用いられる可塑剤は前記一般式(1)で表される化合物からなる。一般式(1)において、Aは、ポリ乳酸樹脂組成物の柔軟性の観点から、炭素数1~10の2~10価脂肪族炭化水素基を示し、エーテル基を含んでいても良い。bは、同様の観点から、2~10の整数であり、Aの炭素数とbは、同様の観点から、(Aの炭素数 - b) 4である。

10

【0019】

Aの具体例としては、メタン、エタン、プロパン、n-ブタン、イソブタン、n-ペンタン、ネオペンタン、n-ヘキサン、3-メチルペンタン、2-エチルヘキサン、n-オクタン、4-メチルオクタン、n-デカンなどの炭素数1~10の直鎖もしくは分岐の脂肪族炭化水素から2~10個の水素原子を除いた残基が挙げられる。Aの炭素数は、ポリ乳酸樹脂組成物の柔軟性の観点から、2~10が好ましく、2~8がより好ましく、2~6が更に好ましく、2~4が最も好ましい。また、bは同様の観点から、2~4が好ましく、2~3がより好ましい。

20

【0020】

一般式(1)において、Bは前記式(2)又は(3)で表される脂肪族有機基を示す。式(2)において、R¹は炭素数2~4のアルキレン基を示すが、ポリ乳酸樹脂と芳香族ポリアミド繊維との親和性と、揮発性の観点から、エチレン基及びプロピレン基から選ばれる少なくとも1種が好ましく、エチレン基がより好ましい。アルキレンオキシ基の平均付加モル数cは、同様の観点から、0.5~5の数であり、1~4の数が好ましく、2~3の数がより好ましい。R²は、耐ブリード性の観点から、炭素数1~4の炭化水素基又は水素原子であり、炭素数1~4のアルキル基が好ましく、炭素数1~2のアルキル基がより好ましい。

30

【0021】

式(3)において、R³は、炭素数2~4のアルキレン基を示すが、ポリ乳酸樹脂と芳香族ポリアミド繊維との親和性と、揮発性の観点から、エチレン基及びプロピレン基から選ばれる少なくとも1種が好ましく、エチレン基がより好ましい。オキシアルキレン基の平均付加モル数dは、同様の観点から、0.5~5の数であり、1~4の数が好ましく、2~3の数がより好ましい。R⁴は、耐ブリード性の観点から、炭素数1~4の炭化水素基又は水素原子であり、炭素数1~4のアルキル基が好ましく、炭素数1~2のアルキル基がより好ましい。

40

【0022】

本発明に用いられる可塑剤の平均分子量は、ポリ乳酸樹脂組成物の柔軟性、透明性と可塑剤の耐ブリード性、耐揮発性の観点から250以上が好ましく、250~700がより好ましく、300~600が更に好ましく、330~500が更に好ましい。尚、平均分子量は、JIS K0070に記載の方法で鹸化価を求め、次式より計算で求めることができる。

【0023】

平均分子量 = 56108 × (エステル基の数) / 鹸化価

本発明において、可塑剤として用いられる一般式(1)で表される化合物の好ましい具体例として、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、1,3,6-ヘキサントリカルボン酸等の多塩基酸と、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリ

50

コールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル等のポリエチレングリコールモノアルキルエーテルとのエステルや、グリセリン、エチレングリコール、ジグリセリン等の多価アルコールに、エチレンオキサイド及び/又はプロピレンオキサイドを付加させた付加物のアセチル化物を挙げることができる。これらの中では、柔軟性及び耐揮発性の観点から、コハク酸、アジピン酸又は1,3,6-ヘキサントリカルボン酸とポリエチレングリコールモノメチルエーテルとのエステル、及び酢酸とグリセリン又はエチレングリコールのエチレンオキサイド付加物とのエステルからなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましく、コハク酸、アジピン酸又は1,3,6-ヘキサントリカルボン酸とポリエチレングリコールモノメチルエーテルとのエステル、及び酢酸とグリセリンのエチレンオキサイド付加物とのエステルからなる群より選ばれる少なくとも1種がより好ましく、コハク酸とポリエチレングリコールモノメチルエーテルとのエステルが更に好ましい。

10

これらの化合物は単独で使用することもできるし、混合して使用することもできる。

【0024】

ポリ乳酸樹脂に可塑剤及びその他の添加剤を混練したり、その組成物を加工するためにはポリ乳酸樹脂の結晶の融点よりも高温が必要であり、可塑剤にも相応した耐揮発性が必要である。加工時の可塑剤の揮発は加工した製品の品質のバラツつきや、作業環境の悪化を招くので、良好な耐揮発性を得る観点から可塑剤としては、熱重量分析における10%減量温度が、220以上のものが好ましく、230以上のものがより好ましく、250以上のものが更に好ましい。

20

【0025】

本発明に用いられる可塑剤の製造方法は特に限定されず、例えば、一般式(1)におけるBが式(2)で表される脂肪族有機基である場合、パラトルエンスルホン酸一水和物、硫酸等の酸触媒や、ジブチル酸化スズ等の金属触媒の存在下、炭素数3~12の飽和多塩基酸又はその無水物と、ポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルとを直接反応させるか、炭素数3~12の飽和多塩基酸の低級アルキルエステルとポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルとをエステル交換することにより得られる。具体的には、例えば、ポリアルキレングリコールモノアルキルエーテル、飽和二塩基酸、及び触媒としてパラトルエンスルホン酸一水和物を、ポリアルキレングリコールモノアルキルエーテル/飽和二塩基酸/パラトルエンスルホン酸一水和物(モル比)=2~4/1/0.001~0.05になるように反応容器に仕込み、トルエンなどの溶媒の存在下又は非存在下に、常圧又は減圧下、温度100~130で脱水を行うことにより、一般式(1)におけるBが式(2)で表される脂肪族有機基である化合物を得ることができる。溶媒を用いないで、減圧で反応を行う方法が好ましい。

30

【0026】

また、一般式(1)におけるBが式(3)で表される脂肪族有機基である場合、例えばグリセリンに、アルカリ金属触媒存在下、オートクレーブを用い温度120~160で炭素数2~3のアルキレンオキサイドを、グリセリン1モルに対し3~9モル付加させる。そこで得られたグリセリンアルキレンオキサイド付加物1モルに対し、無水酢酸3モルを110で滴下し、滴下終了後から110、2時間熟成を行い、アセチル化を行う。その生成物を減圧下で水蒸気蒸留を行い、含有する酢酸および未反応無水酢酸を留去することにより、一般式(1)におけるBが式(3)で表される脂肪族有機基である化合物を得ることができる。

40

【0027】

本発明において、可塑剤は、上記以外に、製造における未反応分や、上記以外の可塑剤等を含有することができる。

【0028】

[芳香族ポリアミド繊維]

本発明に用いられる芳香族ポリアミド繊維はアラミド繊維とも呼ばれるものである。芳

50

香族ポリアミド繊維としては、ポリパラフェニレンテレフタラミド、コポリパラフェニレン-3,4'-オキシジフェニレン・テレフタラミド、ポリメタフェニレンイソフタルアミド等からなる繊維が挙げられる。これらの中では、ポリパラフェニレンテレフタラミドからなる繊維が好ましい。芳香族ポリアミド繊維の具体例としては、デュポン社製「ケブラー」、帝人テクノプロダクツ(株)製「テクノーラ」、「トワロン」等が挙げられる。これらは、通常、アラミド原料を硫酸やN-メチルピロリドンに溶解させ、湿式紡糸することにより繊維に成形される。

【0029】

芳香族ポリアミド繊維の直径は、高密度の上昇による作業性の向上や繊維の価格等の経済性の観点から、1 μ m以上が好ましく、5 μ m以上がより好ましい。また、ポリ乳酸樹脂の優れた強度改良効果を得る観点から、40 μ m以下が好ましく、20 μ m以下がより好ましい。かかる観点から、芳香族ポリアミド繊維の直径は1~40 μ mが好ましく、5~20 μ mがより好ましい。

10

【0030】

なお、芳香族ポリアミド繊維の直径は、当該繊維断面を顕微鏡にて拡大して顕微鏡写真を得、この顕微鏡写真に写っている各繊維の直径を50点測定し、これらの相加平均によって求めることができる。

【0031】

芳香族ポリアミド繊維の長さは、ポリ乳酸樹脂の優れた耐熱性や強度改良効果を得る観点から、0.5mm以上が好ましく、1mm以上がより好ましく、2mm以上が更に好ましい。また良好な作業性や溶融特性を得る観点から、10mm以下が好ましく、6mm以下がより好ましく、4mm以下が更に好ましい。かかる観点から、芳香族ポリアミド繊維の長さは0.5~10mmが好ましく、1~6mmがより好ましく、2~4mmが更に好ましい。

20

【0032】

なお、芳香族ポリアミド繊維の長さは、当該繊維を顕微鏡にて拡大して顕微鏡写真を得、この顕微鏡写真に写っている各繊維の長さを50点測定し、これらの相加平均によって求めることができる。

【0033】

芳香族ポリアミド繊維の形態は、ステーブル、カットフィラメント、チョップドストランド、チョップドストランドマット、パルプ等、任意の形態をとることができる。

30

【0034】

本発明においては、ポリ乳酸樹脂に対する分散性や接着性の改良を目的として、芳香族ポリアミド繊維に表面処理剤を塗布することもできる。表面処理剤としては、エポキシ基、カルボキシ基、カルボニル基、オキサゾニル基、水酸基、アミノ基等の基を2個以上有する化合物、例えば、酸無水物変性ポリスチレン、酸無水物変性ポリオレフィン、エチレングリシジルメタクリレート共重合体(EGMA)、エポキシ樹脂、酸無水物変性ポリエステル、フェノキシ樹脂、ジニトロアミン、酸無水物変性ポリエステル等が挙げられる。

【0035】

芳香族ポリアミド繊維をポリ乳酸樹脂へ混合する方法としては、特に限定されないが、以下の2つの方法が挙げられる。

40

【0036】

第1の方法は、あらかじめ所定の長さを有する芳香族ポリアミド繊維のカット繊維やステーブルを2軸押出機や溶融ミキサーを用いて、ポリ乳酸樹脂に練り込んでコンパウンドを作製する方法である。この時、芳香族ポリアミド繊維を押出機にフィードするにあたり、まずポリ乳酸樹脂のみを溶融させた後、サイドフィーダー等で2軸押出機の半ばから芳香族ポリアミド繊維をフィードしてもよい。

【0037】

また、第2の方法は、芳香族ポリアミド繊維の連続フィラメントや連続ステーブルヤー

50

ンを巻き出し、ポリ乳酸樹脂をクロスヘッドダイから押し出すと同時に芳香族ポリアミド繊維にポリ乳酸樹脂を、被覆・含浸させるといふ、いわゆる引き抜き成形法を利用したものである。引き抜き成形されたストランドは、ペレットカッター等により、適当なサイズにカットされ樹脂ペレットとされる。樹脂ペレットに含まれる芳香族ポリアミド繊維の長さは、樹脂ペレットの長さとはほぼ同等に制御される。

【0038】

[有機結晶核剤]

本発明のポリ乳酸樹脂組成物は更に有機結晶核剤を含有することが好ましい。

【0039】

有機結晶核剤としては、脂肪酸モノアミド、脂肪酸ビスアミド、芳香族カルボン酸アミド、ロジン酸アミド等のアミド類；ヒドロキシ脂肪酸エステル類；芳香族スルホン酸ジアルキルエステルの金属塩、フェニルホスホン酸金属塩、リン酸エステルの金属塩、ロジン酸類金属塩等の金属塩類；カルボヒドラジド類、N-置換尿素類、有機顔料類等が挙げられるが、成形性、耐熱性、耐衝撃性及び有機結晶核剤の耐ブルーム性の観点から、分子中に水酸基とアミド基とを有する化合物及びヒドロキシ脂肪酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく、更にこれらの少なくとも1種と、フェニルホスホン酸金属塩を併用することがより好ましく、分子中に水酸基とアミド基とを有する化合物とフェニルホスホン酸金属塩を併用することが更に好ましい。

10

【0040】

分子中に水酸基とアミド基とを有する化合物としては、ポリ乳酸樹脂との相溶性を向上させる観点から、水酸基を2つ以上有し、アミド基を2つ以上有する脂肪族アミドが好ましい。また、分子中に水酸基とアミド基とを有する化合物の融点は、混練時の有機結晶核剤の分散性を向上させ、またポリ乳酸樹脂組成物の結晶化速度を向上させる観点から、65以上が好ましく、70~220がより好ましく、80~190が更に好ましい。

20

【0041】

分子中に水酸基とアミド基とを有する化合物の具体例としては、1,2-ヒドロキシステアリン酸モノエタノールアミド等のヒドロキシ脂肪酸モノアミド、メチレンビス1,2-ヒドロキシステアリン酸アミド、エチレンビス1,2-ヒドロキシステアリン酸アミド、ヘキサメチレンビス1,2-ヒドロキシステアリン酸アミド等のヒドロキシ脂肪酸ビスアミド等が挙げられる。ポリ乳酸樹脂組成物の成形性、耐熱性、耐衝撃性及び耐ブルーム性の観点から、メチレンビス1,2-ヒドロキシステアリン酸アミド、エチレンビス1,2-ヒドロキシステアリン酸アミド、ヘキサメチレンビス1,2-ヒドロキシステアリン酸アミド等のアルキレンビスヒドロキシステアリン酸アミドが好ましく、エチレンビス1,2-ヒドロキシステアリン酸アミドがより好ましい。

30

【0042】

ヒドロキシ脂肪酸エステルの具体例としては、1,2-ヒドロキシステアリン酸トリグリセライド、1,2-ヒドロキシステアリン酸ジグリセライド、1,2-ヒドロキシステアリン酸モノグリセライド、ペンタエリスリトール-モノ-1,2-ヒドロキシステアレート、ペンタエリスリトール-ジ-1,2-ヒドロキシステアレート、ペンタエリスリトール-トリ-1,2-ヒドロキシステアレート等のヒドロキシ脂肪酸エステルが挙げられる。ポリ乳酸樹脂成形体の成形性、耐熱性、耐衝撃性及び有機結晶核剤の耐ブルーム性の観点から、1,2-ヒドロキシステアリン酸トリグリセライドが好ましい。

40

【0043】

本発明に用いられるフェニルホスホン酸金属塩は、置換基を有しても良いフェニル基とホスホン基(-PO(OH)₂)を有するフェニルホスホン酸の金属塩であり、フェニル基の置換基としては、炭素数1~10のアルキル基、アルコキシ基の炭素数が1~10のアルコキシカルボニル基等が挙げられる。フェニルホスホン酸の具体例としては、無置換のフェニルホスホン酸、メチルフェニルホスホン酸、エチルフェニルホスホン酸、プロピルフェニルホスホン酸、ブチルフェニルホスホン酸、ジメトキシカルボニルフェニルホスホン酸、ジエトキシカルボニルフェニルホスホン酸等が挙げられ、無置換のフェニルホス

50

ホン酸が好ましい。

【0044】

フェニルホスホン酸の金属塩としては、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、カリウム、カルシウム、バリウム、銅、亜鉛、鉄、コバルト、ニッケル等の塩が挙げられ、亜鉛塩が好ましい。

【0045】

本発明において有機結晶核剤として、分子中に水酸基とアミド基とを有する化合物及びヒドロキシ脂肪酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも1種と、フェニルホスホン酸金属塩とを併用する場合、これらの割合は、本発明の効果を発現する観点から、分子中に水酸基とアミド基とを有する化合物及びヒドロキシ脂肪酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも1種/フェニルホスホン酸金属塩(重量比) = 20/80 ~ 80/20が好ましく、30/70 ~ 70/30がより好ましく、40/60 ~ 60/40が更に好ましい。

10

【0046】

[ポリ乳酸樹脂組成物]

本発明のポリ乳酸樹脂組成物は、ポリ乳酸樹脂、芳香族ポリアミド繊維と、上記一般式(1)で表される可塑剤を含有するものであり、更に、有機結晶核剤を含有することが好ましい。

【0047】

本発明のポリ乳酸樹脂組成物中の、ポリ乳酸樹脂の含有量は、本発明の目的を達成する観点から、好ましくは50重量%以上であり、より好ましくは70重量%以上である。

20

【0048】

本発明のポリ乳酸樹脂組成物において、可塑剤として用いる一般式(1)で表される化合物の含有量は、十分な機械的強度、耐衝撃性及び可撓性を得る観点から、ポリ乳酸樹脂100重量部に対し、5~50重量部が好ましく、7~30重量部がより好ましく、8~30重量部が更に好ましい。

【0049】

本発明のポリ乳酸樹脂組成物において、芳香族ポリアミド繊維の含有量は、十分な機械的強度、耐衝撃性を得る観点から、ポリ乳酸樹脂100重量部に対し、1~50重量部が好ましく、1~20重量部が更に好ましい。

30

【0050】

本発明のポリ乳酸樹脂組成物において、有機結晶核剤の含有量は、十分な機械的強度、耐衝撃性、及び可撓性を得る観点から、ポリ乳酸樹脂100重量部に対し、0.05~5重量部が好ましく、0.1~3重量部がより好ましく、0.2~2重量部が更に好ましい。

【0051】

本発明の組成物は、更に無機充填剤を含有することができる。無機充填剤としては、タルク、スメクタイト、カオリン、マイカ、モンモリロナイト等のケイ酸塩、シリカ、酸化マグネシウム、酸化チタン、炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の無機化合物や、ガラス繊維、炭素繊維、グラファイト繊維、ワラスナイト、チタン酸カリウムウイスキー、珪素系ウイスキー等の繊維状無機充填剤等が挙げられる。無機充填剤の平均粒径は、良好な分散性を得る観点から、0.1~20 μ mが好ましく、0.1~10 μ mがより好ましい。また、繊維状の無機充填剤のアスペクト比は、剛性向上の観点から5以上が好ましく、10以上がより好ましく、20以上が更に好ましい。無機充填剤の中でも、ポリ乳酸樹脂成形体の成形性及び耐熱性の観点からケイ酸塩が好ましく、タルク又はマイカがより好ましく、タルクが特に好ましい。また、ポリ乳酸樹脂成形体の成形性及び透明性の観点からは、シリカが好ましい。

40

【0052】

尚、無機充填剤の平均粒径は、回折・散乱法によって体積基準のメジアン径を測定することにより求めることができる。例えば市販の装置としてはコールター社製レーザー回折

50

・光散乱法粒度測定装置LS230等が挙げられる。

【0053】

本発明のポリ乳酸樹脂組成物において、無機充填剤の含有量は、十分な耐熱性及び耐衝撃性を得る観点から、ポリ乳酸樹脂100重量部に対し、1～200重量部が好ましく、3～50重量部がより好ましく、5～40重量部が更に好ましい。

【0054】

本発明の組成物は、更に難燃剤を含有することができる。難燃剤としては、ノンハロゲン系の水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、カルシウムアルミネートシリケート、ホウ酸亜鉛、スズ酸亜鉛、ポリリン酸塩、メラミンシアヌレート、ジメラミンフォスフェート、メラミンボレート、スルファミン酸グアニジン、リン酸グアニジン、リン酸グアニール、赤リン、ビニルフォスフェートオリゴマー、トリフェニルフォスフェート、クレジルジフェニルフォスフェート、ポリリン酸アンモン、シリコーンオイル、シリコーンゴム、シリコーン樹脂、酸化鉄、フェロセン、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化銅、酸化モリブデン、酸化ビスマス、酸化珪素、酸化ニッケル、酸化ジルコニウム等を好適に用いることができる。

10

【0055】

本発明のポリ乳酸樹脂組成物において、難燃剤の含有量は、難燃剤の効果を見ながら決められるが、良好な難燃効果を得、また加工時の流動特性や、成形体の強度や耐衝撃性の低下を抑制する観点から、ポリ乳酸樹脂100重量部に対し、10～60重量部が好ましく、15～55重量部がより好ましい。

20

【0056】

本発明のポリ乳酸樹脂組成物は、更に、加水分解抑制剤を含有することができる。加水分解抑制剤としては、ポリカルボジイミド化合物やモノカルボジイミド化合物等のカルボジイミド化合物が挙げられ、ポリ乳酸樹脂成形体の成形性の観点からポリカルボジイミド化合物が好ましく、ポリ乳酸樹脂成形体の耐熱性、耐衝撃性及び有機結晶核剤の耐ブルーム性の観点から、モノカルボジイミド化合物が好ましい。

【0057】

ポリカルボジイミド化合物としては、ポリ(4,4'-ジフェニルメタンカルボジイミド)、ポリ(4,4'-ジシクロヘキシルメタンカルボジイミド)、ポリ(1,3,5-トリイソプロピルベンゼン)ポリカルボジイミド、ポリ(1,3,5-トリイソプロピルベンゼン及び1,5-ジイソプロピルベンゼン)ポリカルボジイミド等が挙げられ、モノカルボジイミド化合物としては、N,N'-ジ-2,6-ジイソプロピルフェニルカルボジイミド等が挙げられる。

30

【0058】

上記カルボジイミド化合物は、ポリ乳酸樹脂成形体の成形性、耐熱性、耐衝撃性及び有機結晶核剤の耐ブルーム性を満たすために、単独又は2種以上組み合わせて用いてもよい。また、ポリ(4,4'-ジシクロヘキシルメタンカルボジイミド)はカルボジライトLA-1(日清紡績(株)製)を、ポリ(1,3,5-トリイソプロピルベンゼン)ポリカルボジイミド及びポリ(1,3,5-トリイソプロピルベンゼン及び1,5-ジイソプロピルベンゼン)ポリカルボジイミドはスタバクゾールP及びスタバクゾールP-100(Rhein Chemie社製)を、N,N'-ジ-2,6-ジイソプロピルフェニルカルボジイミドはスタバクゾール1、スタバクゾール1-LF(Rhein Chemie社製)をそれぞれ購入して使用することができる。

40

【0059】

本発明のポリ乳酸樹脂組成物において、加水分解抑制剤の含有量は、ポリ乳酸樹脂成形体の成形性の観点から、ポリ乳酸樹脂100重量部に対し、0.05～3重量部が好ましく、0.1～2重量部が更に好ましい。

【0060】

本発明のポリ乳酸樹脂組成物は、上記以外に、更にヒンダードフェノール又はフォスファイト系の酸化防止剤、又は炭化水素系ワックス類やアニオン型界面活性剤である滑剤等

50

他の成分を含有することができる。酸化防止剤、滑剤のそれぞれの含有量は、ポリ乳酸樹脂 100 重量部に対し、0.05 ~ 3 重量部が好ましく、0.1 ~ 2 重量部が更に好ましい。

【0061】

本発明のポリ乳酸樹脂組成物は、上記以外の他の成分として、帯電防止剤、防曇剤、光安定剤、紫外線吸収剤、顔料、防カビ剤、抗菌剤、発泡剤等を、本発明の目的達成を妨げない範囲で含有することができる。

【0062】

本発明のポリ乳酸樹脂組成物は、加工性が良好で、例えば 200 以下の低温で加工することができるため、可塑剤の分解が起こり難い利点があり、フィルムやシートに成形して、各種用途に用いることができる。

10

【0063】

[ポリ乳酸樹脂成形体及びその製造法]

本発明のポリ乳酸樹脂成形体は、本発明のポリ乳酸樹脂組成物を成形することにより得られる。具体的には、例えば、押出し機等を用いてポリ乳酸樹脂及び芳香族ポリアミド繊維を溶融させながら、一般式(1)で表される可塑剤、必要により有機結晶核剤や無機充填剤等を混合し、次に得られた溶融物を射出成形機等により金型に充填して成形する。金型温度は、特に限定されないが、作業性を向上させる観点から、110 以下が好ましく、90 以下がより好ましく、80 以下が更に好ましい。またポリ乳酸樹脂組成物の結晶化速度を向上させる観点から、30 以上が好ましく、40 以上がより好ましく、60 以上が更に好ましい。かかる観点から、金型温度は 30 ~ 110 が好ましく、40 ~ 90 がより好ましく、60 ~ 80 が更に好ましい。

20

【0064】

本発明のポリ乳酸樹脂成形体の好ましい製造方法は、ポリ乳酸樹脂、芳香族ポリアミド繊維及び一般式(1)で表される可塑剤を含有するポリ乳酸樹脂組成物を溶融混練する工程(以下工程(1)という)と、工程(1)で得られた溶融物を 110 以下の金型内に充填して成形する工程(以下工程(2)という)を含む方法である。

【0065】

本発明においては、工程(1)を経た後、冷却して非晶状態(すなわち高角X線回折法で測定される結晶化度が1%以下となる条件)とした後、工程(2)を行う方法や、工程(1)を経た後、冷却して直ちに工程(2)を行う方法が好ましく、本発明の結晶化速度向上効果発現の観点から、工程(1)を経た後、冷却して直ちに工程(2)を行う方法がより好ましい。

30

【0066】

本発明の成形体の製造法における、工程(2)の具体例としては、例えば、射出成形機等によりポリ乳酸樹脂組成物を 110 以下の金型内に充填し、成形する方法等が挙げられる。工程(2)における金型温度は、結晶化速度向上及び作業性向上の観点から、110 以下であり、90 以下が好ましく、80 以下がより好ましい。また 30 以上が好ましく、40 以上がより好ましく、60 以上が更に好ましい。かかる観点から、金型温度は 30 ~ 110 が好ましく、40 ~ 90 がより好ましく、60 ~ 80 が更に好ましい。

40

【0067】

本発明の工程(2)における金型内での保持時間は、相対結晶化度 60% 以上を達成し、かつ生産性向上の観点から、5 ~ 60 秒が好ましく、8 ~ 50 秒がより好ましく、10 ~ 45 秒が更に好ましい。

【実施例】

【0068】

実施例 1 ~ 9、比較例 1 ~ 10

ポリ乳酸樹脂組成物として、表 1 に示す本発明品(A ~ I)及び表 2 に示す比較品(a ~ j)を、2軸押出機((株)池貝製 PCM-45)にて 190 で溶融混練し、ストランド

50

カットを行い、ポリ乳酸樹脂組成物のペレットを得た。

得られたペレットは、70 減圧下で1日乾燥し、水分量を500 ppm以下とした。

【0069】

【表1】

		ポリ乳酸樹脂組成物 [含有比率(重量比)]	
本 発 明 品	A	LACEA H400 ^{*1} / (MeEO3)2SA ^{*2} / アラミ ^{*3} 繊維 ^{*3} =100/10/6.5	10
	B	LACEA H400 ^{*1} / (MeEO3)2SA ^{*2} / アラミ ^{*3} 繊維 ^{*3} =100/10/13	
	C	LACEA H400 ^{*1} / (MeEO3)2AA ^{*4} / アラミ ^{*3} 繊維 ^{*3} =100/10/6.5	
	D	LACEA H400 ^{*1} / (MePO3)2SA ^{*5} / アラミ ^{*3} 繊維 ^{*3} =100/10/6.5	20
	E	LACEA H400 ^{*1} / (MeEO3)3TA ^{*6} / アラミ ^{*3} 繊維 ^{*3} =100/10/6.5	
	F	LACEA H400 ^{*1} / (AcEO2)3Gly ^{*7} / アラミ ^{*3} 繊維 ^{*3} =100/10/6.5	
	G	LACEA H400 ^{*1} / (MeEO3)2SA ^{*2} / アラミ ^{*3} 繊維 ^{*3} / OHEB ^{*11} / PPA-Zn ^{*12} =100/10/6.5/0.5/0.5	
	H	LACEA H400 ^{*1} / (MeEO3)2SA ^{*2} / アラミ ^{*3} 繊維 ^{*3} / OHEB ^{*11} / PPA-Zn ^{*12} =100/10/13/0.5/0.5	30
	I	LACEA H400 ^{*1} / (MeEO3)2AA ^{*4} / アラミ ^{*3} 繊維 ^{*3} / OHEB ^{*11} / PPA-Zn ^{*12} =100/10/6.5/0.5/0.5	

【0070】

【表 2】

		ポリ乳酸樹脂組成物〔含有比率(重量比)〕	
比較品	a	LACEA H400 ^{*1} / アラミド繊維 ^{*3} =100 / 6.5	10
	b	LACEA H400 ^{*1} / アラミド繊維 ^{*3} =100 / 13	
	c	LACEA H400 ^{*1} / DOS ^{*8} / アラミド繊維 ^{*3} =100 / 10 / 6.5	
	d	LACEA H400 ^{*1} / DOS ^{*8} / アラミド繊維 ^{*3} =100 / 10 / 13	
	e	LACEA H400 ^{*1} / DOA ^{*9} / アラミド繊維 ^{*3} =100 / 10 / 6.5	20
	f	LACEA H400 ^{*1} / PL-019 ^{*10} / アラミド繊維 ^{*3} =100 / 10 / 6.5	
	g	LACEA H400 ^{*1} / (MeEO3)2SA ^{*2} =100 / 10	
	h	LACEA H400 ^{*1} / DOS ^{*8} =100 / 10	30
	i	LACEA H400 ^{*1} / DOA ^{*9} =100 / 10	
	j	LACEA H400 ^{*1} / PL-019 ^{*10} =100 / 10	

【0071】

表1及び表2において、*1～*12は以下の意味を示す。

- *1：ポリ乳酸樹脂（三井化学（株）製、LACEA H-400）
- *2：コハク酸とトリエチレングリコールモノメチルエーテルとのジエステル
- *3：アラミド繊維（帝人テクノプロダクツ（株）製、テクノーラ ZCF 3-12 T322EH、繊維長さ3mm、繊維直径12μm）
- *4：アジピン酸とトリエチレングリコールモノメチルエーテルとのジエステル
- *5：コハク酸とトリプロピレングリコールモノメチルエーテルとのジエステル
- *6：1,3,6-ヘキサントリカルボン酸とトリエチレングリコールモノメチルエーテルとのトリエステル
- *7：グリセリンにエチレンオキシドを6モル付加させたトリアセテート
- *8：コハク酸ジオクチル
- *9：アジピン酸ジオクチル
- *10：アセチル化モノグリセリン（理研ビタミン（株）製、PL-019）
- *11：エチレンビス12-ヒドロキシステアリン酸アミド（日本化成（株）製、スリパ

ックス H)

* 1 2 : 無置換のフェニルホスホン酸亜鉛塩 (日産化学工業 (株) 製、P P A - Z n)。

【 0 0 7 2 】

次に、このようにして得られたペレットを、シリンダー温度を 2 0 0 として射出成形機 (日本製鋼所製 J75E-D) を用いて射出成形し、金型温度 8 0 、成形時間 1 0 分でテストピース (角柱状試験片 (1 2 5 mm × 1 2 mm × 6 mm)) を成形し、物性を下記の方法で評価した。これらの結果を表 3 に示す。

【 0 0 7 3 】

< 曲げ試験 >

角柱状試験片 (1 2 5 mm × 1 2 mm × 6 mm) について、J I S K 7 2 0 3 に基づいて、10
テンシロン (オリエンテック製テンシロン万能試験機 R T C - 1 2 1 0 A) を用いて曲げ試験を行い、曲げ破断歪みを求めた。クロスヘッド速度は 3 mm / m i n。

【 0 0 7 4 】

< 耐衝撃性 >

角柱状試験片 (1 2 5 mm × 1 2 mm × 6 mm) について、J I S - K 7 1 1 0 に基づいて、
衝撃試験機 (株式会社上島製作所製 863型) を使用して、Izod 衝撃強度を測定した。

【 0 0 7 5 】

< 熱変形温度 >

角柱状試験片 (1 2 5 mm × 1 2 mm × 6 mm) について、J I S - K 7 1 9 1 に基づいて、
熱変形温度測定機 (東洋精機製作所製 B-32) を使用して、荷重 1.81MPa において 0.25mm 20
たわむときの温度を測定した。この温度が高い方が耐熱性に優れていることを示す。

【 0 0 7 6 】

【表 3】

		樹脂組成物	曲げ破断歪み (%)	耐衝撃性 (J/m)	熱変形温度 (°C)
実 施 例	1	A	13	200	75
	2	B	破断せず	280	100
	3	C	12	195	70
	4	D	12	190	70
	5	E	11	185	70
	6	F	12	185	70
	7	G	破断せず	250	90
	8	H	破断せず	330	120
	9	I	14	240	85
比 較 例	1	a	4	80	50
	2	b	4	85	55
	3	c	7	120	50
	4	d	8	130	55
	5	e	6	110	50
	6	f	5	100	50
	7	g	8	120	55
	8	h	6	100	50
	9	i	5	90	45
	10	j	5	90	45

【0077】

表3の結果から明らかなように、芳香族ポリアミド繊維及び一般式(1)で表される可塑剤を含有した本発明のポリ乳酸樹脂組成物(実施例1~9)は、高い曲げ破断歪み、耐衝撃性及び熱変形温度を示している。また実施例1と2の結果から、芳香族ポリアミド繊維の添加量を増量すると、曲げ破断歪み、耐衝撃性及び熱変形温度を更に向上させることが可能であることがわかる。更にポリ乳酸樹脂、芳香族ポリアミド繊維、一般式(1)で表される可塑剤及び有機結晶核剤を含有したポリ乳酸樹脂組成物(実施例7~9)は、結晶核剤の併用により、更に曲げ破断歪み、耐衝撃性、及び熱変形温度を向上させることができた。

【0078】

一方、可塑剤を含有せず、芳香族ポリアミド繊維のみを含有したポリ乳酸樹脂組成物(比較例1~2)は、芳香族ポリアミド繊維の添加量を増量しても、曲げ破断歪み、耐衝撃性、及び熱変形温度を向上させることができなかった。また、本発明の可塑剤以外の可塑剤を含有したポリ乳酸樹脂組成物(比較例3~6)も、芳香族ポリアミド繊維の添加量を増量しても、曲げ破断歪み、耐衝撃性、及び熱変形温度を向上させることができなかった

。比較例 7 ~ 10 に関しては、芳香族ポリアミド繊維を含有していないため、耐衝撃性及び熱変形温度などの機械的強度が更に劣っている。

【 0 0 7 9 】

以上の結果から、ポリ乳酸樹脂と芳香族ポリアミド繊維だけの組成物では、芳香族ポリアミド繊維の効果を十分に発現できなかったが、一般式 (1) で表される可塑剤を用いることでポリ乳酸樹脂と芳香族ポリアミド繊維の親和性を向上させ、芳香族ポリアミド繊維の効果を発揮することができたと考えられる。

【 0 0 8 0 】

また、ポリ乳酸樹脂、芳香族ポリアミド繊維及び一般式 (1) で表される可塑剤を含有した本発明のポリ乳酸樹脂組成物に、有機結晶核剤を併用すると、ポリ乳酸樹脂の結晶が微細になり、更に芳香族ポリアミド繊維の効果を発揮させることができたと考えられる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 L 101/16 (2006.01) C 0 8 L 101/16

(56)参考文献 特開2007-100068(JP,A)
国際公開第2007/015371(WO,A1)
国際公開第2006/137397(WO,A1)
特開2002-105298(JP,A)
特開平11-035808(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 L 6 7 / 0 0 - 6 7 / 0 4
7 7 / 0 0 - 7 7 / 1 2
1 0 1 / 1 6
C 0 8 J 5 / 0 0 - 5 / 2 4
C 0 8 K 5 / 0 0 - 5 / 5 9