(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2017-145280
(P2017-145280A)
(43)公開日　平成29年8月24日(2017.8.24)

| (51)Int.Cl. | | F I | | | テーマコード（参考） |
|---|---|---|---|---|---|
| C08L 67/04 | (2006.01) | C08L | 67/04 | ZBP | 4J002 |
| C08L 51/04 | (2006.01) | C08L | 51/04 | | 4J200 |
| C08L 1/02 | (2006.01) | C08L | 1/02 | | |
| C08K 5/00 | (2006.01) | C08K | 5/00 | | |
| C08K 3/00 | (2006.01) | C08K | 3/00 | | |

審査請求 有　請求項の数 3　OL　（全 30 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2016-26016(P2016-26016)
(22)出願日　平成28年2月15日(2016.2.15)
(11)特許番号　特許第5954507号(P5954507)
(45)特許公報発行日　平成28年7月20日(2016.7.20)

(71)出願人　502163421
ユーエムジー・エービーエス株式会社
東京都中央区明石町８番１号
(74)代理人　100086911
弁理士　重野　剛
(74)代理人　100144967
弁理士　重野　隆之
(72)発明者　柿本　佑生
山口県宇部市大字沖宇部５２５－１４　ユーエムジー・エービーエス株式会社　宇部工場内
(72)発明者　川口　英一郎
山口県宇部市大字沖宇部５２５－１４　ユーエムジー・エービーエス株式会社　宇部工場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物およびその成形品

(57)【要約】
【課題】石油系プラスチックと同等の実用上十分な成形サイクルで成形することができ、曲げ強度、弾性率等の機械的特性、耐熱性、分散性などにも優れる成形品を得ることができるポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物を提供する。
【解決手段】ポリ乳酸樹脂（Ａ）６５～９０重量部と、ゴム質重合体に１種または２種以上のビニル系単量体をグラフト重合してなるゴム強化樹脂（Ｂ）３５～１０重量部との合計１００重量部に対して、核剤（Ｃ）０．１～３重量部と、セルロースを含む充填材（Ｄ）０．１～４０重量部と、分散剤（Ｅ）０．１～４．３重量部とを含有するポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
ポリ乳酸樹脂（Ａ）６５～９０重量部と、ゴム質重合体に１種または２種以上のビニル系単量体をグラフト重合してなるゴム強化樹脂（Ｂ）３５～１０重量部との合計１００重量部（ただし、ポリ乳酸樹脂（Ａ）とゴム強化樹脂（Ｂ）との合計で１００重量部）に対して、核剤（Ｃ）０．１～３重量部と、セルロースを含む充填材（Ｄ）０．１～４０重量部と、分散剤（Ｅ）０．１～４．３重量部とを含有するポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物。
【請求項２】
前記ゴム質重合体が、ポリブタジエン系ゴム、アクリル系ゴム、およびオレフィン系ゴムよりなる群から選ばれる１種または２種以上である請求項１に記載のポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物。
【請求項３】
前記セルロースを含む充填材（Ｄ）は、セルロースであるか、もしくはセルロースとセルロース以外の充填材として針状、板状、粉状のいずれかのフィラーの１種以上とを含む請求項１または２に記載のポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物。
【請求項４】
請求項１ないし３のいずれか１項に記載のポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物を成形してなる成形品。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、成形サイクルを短縮することができ、生産性に優れると共に、耐熱性、曲げ強度、弾性率等の機械的特性等の物性がバランスよく改善されたポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物に関するものである。本発明はまた、このポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物を成形してなる成形品に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
従来より地球温暖化の要因として、大気中における炭酸ガス濃度の上昇が指摘され、地球規模での炭酸ガス排出規制の必要性が唱えられている。炭酸ガス排出源としては、生物の呼吸、バクテリアによる腐敗・発酵等も有るが、人間による産業革命以後の石油資源を浪費した経済活動によってもたらされたものと言って過言ではない。
【０００３】
一方で、以前よりカーボンニュートラルとして、炭酸ガスを吸収、固定する植物資源の有効活用が注目されている。即ち、植生によって、炭酸ガスの吸収を図り、将来枯渇が予想される石油資源の代替を図るという動きがある。
【０００４】
プラスチックにおいても、植物を由来原料とするバイオマスプラスチックが開発された。
当初、これらは生分解性樹脂として親環境的な特性を有することで大いに注目され、石油系プラスチックと同等の物性と量産性の可能性を見出すべく、ポリ乳酸樹脂（ＰＬＡ）の実用化が期待されてきたが、ポリ乳酸樹脂は、既存の石油系プラスチックに比べると成形サイクルが非常に長く、その改良が望まれてきた。
【０００５】
そこで、ポリ乳酸樹脂の成形サイクルの短縮という課題に関して、さまざまな検討が行われている。
【０００６】
例えば、特許文献１には、充填材としてタルクや炭酸カルシウムを配合して、樹脂の結晶化を促す方法が示されている。結晶化した樹脂は耐熱性が上昇する結果として剛性が向上することから、樹脂温度が従来に比べて高温でも金型から離型しやすい。結果として冷却時間の短縮による成形サイクルの改善が見られるが、石油系プラスチックの量産性と比

較すると、未だ十分とは言えない。
【０００７】
特許文献２には、結晶核剤の添加が示されている。しかし、これらの結晶核剤の添加においても結晶化時間が長いという問題があり、実用的とは言えない。
【０００８】
特許文献３には、金型温度を高くし、成形後急激に低くするヒート＆クール法での成形が示されているが、特殊な温調装置が必要であることと成形時間の短縮に関しても近年の要求を満足し得ず、汎用的な生産手法としては不十分である。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００９】
【特許文献１】特開２０１５－８１２８２号公報
【特許文献２】特開２００５－１６２８６７号公報
【特許文献３】特開２００８－２４６９５４号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【００１０】
本発明は、上述した従来技術における課題を解決し、石油系プラスチックと同等の実用上十分な成形サイクルで成形することができ、曲げ強度、弾性率等の機械的特性、耐熱性、充填材の分散性などにも優れる成形品を得ることができるポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物と、このポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物を成形してなる成形品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】
【００１１】
本発明者らは、従来技術の検証・改良に鋭意努力した結果、ポリ乳酸樹脂を短時間で結晶化させて耐熱性を付与し、成形サイクルを短縮することができると共に、曲げ強度、弾性率等の機械的特性などにも優れる樹脂組成を発見し、本発明に至った。
【００１２】
即ち、本発明の要旨は、ポリ乳酸樹脂（Ａ）６５～９０重量部と、ゴム質重合体に１種または２種以上のビニル系単量体をグラフト重合してなるゴム強化樹脂（Ｂ）３５～１０重量部との合計１００重量部（ただし、ポリ乳酸樹脂（Ａ）とゴム強化樹脂（Ｂ）との合計で１００重量部）に対して、核剤（Ｃ）０．１～３重量部と、セルロースを含む充填材（Ｄ）０．１～４０重量部と、分散剤（Ｅ）０．１～４．３重量部とを含有するポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物、に存する。
【００１３】
本発明の別の要旨は、このような本発明のポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物を成形してなる成形品、に存する。
【発明の効果】
【００１４】
本発明のポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物は、曲げ強度、弾性率等の機械的特性、耐熱性、充填材の分散性などにバランス良く優れ、しかも、結晶化速度を向上させて成形サイクルを短縮することができ、高生産性が要求される各種筐体や構造部材としての用途に適した素材である。
【００１５】
本発明によれば、このように実用的なポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物を提供することにより、植物系樹脂であるポリ乳酸樹脂の用途を広げ、カーボンニュートラルの理念の実践を促進して、環境負荷の低減に貢献することができる。
【発明を実施するための形態】
【００１６】
以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【００１７】
なお、本明細書において、「（メタ）アクリル」は「アクリル」Ａと「メタクリル」Ｂもしくは「アクリル、メタクリル双方を含む共重合体」Ａ＋Ｂを意味する。
【００１８】
また、ポリ乳酸樹脂（Ａ）の重量平均分子量（Ｍｗ）や、ゴム強化樹脂（Ｂ）のアセトン可溶分の重量平均分子量（Ｍｗ）は、いずれも、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）にてテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）に溶解して測定したものをポリスチレン（ＰＳ）換算で示したものである。
【００１９】
［ポリ乳酸樹脂（Ａ）］
本発明の樹脂組成物に適用されるポリ乳酸樹脂（Ａ）は、乳酸を直接脱水縮重合する方法、或いはラクチドを開環重合する方法等といった、公知の手段で得る事ができる。
【００２０】
ポリ乳酸樹脂にはＬ体、Ｄ体、ＤＬ体の３種の光学異性体が存在し、市販されているポリ乳酸樹脂としては、Ｌ体の純度が１００％に近いものがあるが、本発明で用いるポリ乳酸樹脂（Ａ）は、結晶化という観点から、Ｌ体もしくはＤ体の光学純度が９８％以上のものである。また、本発明の効果を損なわない範囲で、他の共重合成分を含んだ共重合体でも構わない。
【００２１】
ポリ乳酸樹脂（Ａ）に含まれる他の共重合成分としては、エチレングリコール、ブロピレングリコール、ブタンジオール、ヘプタンジオール、ヘキサンジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、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、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、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジオン酸、マロン酸、グルタル酸、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；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などを挙げることができる。このような共重合成分の含有量は、ポリ乳酸樹脂（Ａ）中の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％以下であることがより好ましい。
【００２２】
ポリ乳酸樹脂（Ａ）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１万以上、好ましくは５万以上、さらに１０万以上であることが望ましい。ポリ乳酸樹脂（Ａ）の重量平均分子量の上限については特に制限はないが、通常４０万以下である。
【００２３】
なお、ポリ乳酸樹脂（Ａ）の分子量は、前述の如く、ＧＰＣ（溶媒ＴＨＦ）にて測定することができるが、ポリ乳酸がペレット状の場合、ＴＨＦに溶解し難い場合があり、その場合は、クロロホルムに溶解させた後、メタノールを用いてポリマー成分を析出させ、そのポリマー成分を乾燥させたものをＴＨＦに溶解させて可溶分の分子量を測定することができる。また、必要に応じて加温するなどして溶解させることもできる。
【００２４】
上記のポリ乳酸樹脂（Ａ）は１種を単独で用いても良く、２種以上を混合して用いても良い。
【００２５】

このようなポリ乳酸樹脂の具体例としては、例えば、Ｎａｔｕｒｅ　Ｗｏｒｋｓ社製「ＮＡＴＵＲＥＷＯＲＫＳ」、中国海生生物材料公司社製「レヴォダ」などが挙げられ、いずれも本発明に使用することができる。

【００２６】

本発明において、ポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物中のポリ乳酸樹脂（Ａ）の配合量は、ポリ乳酸樹脂（Ａ）と後述のゴム強化樹脂（Ｂ）との合計１００重量部に対して６５～９０重量部（ゴム強化樹脂（Ｂ）は１０～３５重量部）の範囲であり、好ましくは７０～９０重量部（ゴム強化樹脂（Ｂ）は１０～３０重量部）、より好ましくは７５～８５重量部（ゴム強化樹脂（Ｂ）は１５～２５重量部）であることが、カーボンニュートラルの観点や、コンパウンド性や耐熱性改善の点において好ましい。この範囲よりも、ポリ乳酸樹脂（Ａ）の配合量が少ないとポリ乳酸樹脂（Ａ）を有効利用する本発明の目的を達成し得ず、多いと成形中にバリ等が発生し易くなり、良好な成形性のもとにポリ乳酸系熱可塑性樹脂成形品を得ることができなくなる。

【００２７】

［ゴム強化樹脂（Ｂ）］

本発明で使用するゴム強化樹脂（Ｂ）は、ゴム質重合体にシアン化ビニル系単量体、芳香族ビニル系単量体、（メタ）アクリル酸エステル系単量体等のビニル系単量体の少なくとも１種をグラフト重合してなるものであり、一般にＡＢＳ、ＡＳＡ、ＡＥＳ、ＭＢＳ等で表現される。

【００２８】

ゴム強化樹脂（Ｂ）を形成するゴム質重合体としては、例えば、ポリブタジエン、スチレン／ブタジエン共重合体、アクリル酸エステル／ブタジエン共重合体等のブタジエン系ゴムや、スチレン／イソプレン共重合体等の共役ジエン系ゴム；ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系ゴム、エチレン／プロピレン共重合体等のオレフィン系ゴム等が挙げられ、これらのうち、耐衝撃性の観点でポリブタジエン系ゴム、アクリル系ゴム、オレフィン系ゴムが好ましく、中でもポリブタジエン系ゴムが好ましい。これらのゴム質重合体は１種を単独で、或いは２種以上を混合して使用することができる。

【００２９】

なお、これらゴム質重合体は、モノマーから使用することができ、ゴム質重合体の構造がコア／シェル構造をとっても良い。例えば、ポリブタジエンをコアにして、アクリル酸エステルをシェルにしたゴム質重合体とすることもできる。

【００３０】

上記のゴム質重合体のゲル含有量は、好ましくは５０～９９重量％、より好ましくは６０～９５重量％で、特に好ましくは７０～８５重量％である。ゲル含有量がこの範囲内であれば、得られるポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物の特性、特に、耐衝撃強度を向上させることができる。

【００３１】

なお、ゴム質重合体のゲル含有量を測定するには、具体的には、秤量したゴム質重合体を、適当な溶剤に室温（２３℃）で２０時間かけて溶解させ、次いで、１００メッシュ金網で分取して、金網上に残った不溶分を６０℃で２４時間乾燥した後秤量する。分取前のゴム質重合体に対する不溶分の割合（重量％）を求め、ゴム質重合体のゲル含有量とする。ゴム質重合体の溶解に用いる溶剤としては、例えば、ポリブタジエンではトルエンを、ポリブチルアクリレートではアセトンを用いると測定が行いやすい。

【００３２】

また、ゴム質重合体の粒子径は、特に限定されるものではないが、０．１～１μｍが好ましく、０．２～０．５μｍであることがより好ましい。なお、ゴム質重合体の平均粒子径は、グラフト重合前であれば、光学的な方法で測定することができる。また、グラフト重合した後は、染色剤によりゴム質重合体を染色した後に透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）を用いて平均粒子径を算出することができる。

【００３３】

ゴム強化樹脂（Ｂ）は、好ましくは上記のゴム質重合体４０～８０重量％の存在下、グラフト重合可能なビニル系単量体成分６０～２０重量％をグラフト重合させて得ることができる（ただし、ゴム質重合体と単量体混合物との合計で１００重量％とする。）。ここで、ゴム質重合体が上記下限値以上であると、得られるポリ乳酸系熱可塑性樹脂成形品の耐衝撃性が良好となり、また、上記上限値以下であると耐衝撃性や流動性などの低下を防止することができる。

【００３４】

ゴム質重合体にグラフト重合可能なビニル系単量体成分としては、シアン化ビニル系単量体、芳香族ビニル系単量体、メタクリル酸エステル系単量体、アクリル酸エステル系単量体、マレイミド化合物が挙げられ、上記単量体はそれぞれ、１種または２種以上を選択して使用することができる。

【００３５】

シアン化ビニル系単量体としては、アクリロニトリル、メタクリルニトリル等が挙げられ、特にアクリロニトリルが好ましい。また、芳香族ビニル系単量体としては、スチレン、α－メチルスチレン、ｐ－メチルスチレン、ブロムスチレン等が挙げられ、特にスチレン、α－メチルスチレンが好ましい。メタクリル酸エステル系単量体としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチルおよびこれらの誘導体等が挙げられ、この中でも特にメタクリル酸メチルが好ましい。アクリル酸エステル系単量体としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチルおよびこれらの誘導体等が挙げられ、この中でも特にアクリル酸メチルが好ましい。マレイミド化合物としては、Ｎ－フェニルマレイミド、Ｎ－シクロヘキシルマレイミド等が挙げられる。

【００３６】

また、これらの単量体成分には、場合により官能基により変性された単量体を含んでもよく、このような単量体としては例えば、不飽和カルボン酸として、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸等が挙げられる。これらは、それぞれ１種を単独で、或いは２種以上を混合して用いることができる。その使用割合は単量体成分の合計１００重量％に対して３０重量％以下、特に１０重量％以下であることが好ましい。

【００３７】

ゴム強化樹脂（Ｂ）のゴム質重合体にグラフトするビニル系単量体成分としては、上記例示単量体のうち、特にシアン化ビニル系単量体および芳香族ビニル系単量体の組み合わせ、メタクリル酸エステル系単量体およびアクリル酸エステル系単量体の組み合わせが好ましい。シアン化ビニル系単量体および芳香族ビニル系単量体の組み合わせとして、シアン化ビニル系単量体としてはアクリロニトリルが、芳香族ビニル系単量体としてはスチレンが、特に得られるポリ乳酸系熱可塑性樹脂成形品の耐衝撃性をさらに向上させる点から好ましい。この場合、シアン化ビニル系単量体と芳香族ビニル系単量体の重量組成比は、２０／８０～３５／６５の範囲が好ましく、より好ましくは２５／７５～３０／７０である。この範囲内であることにより、分散性や熱安定性が良好なものとなる。また、メタクリル酸エステル系単量体およびアクリル酸エステル系単量体の組み合わせとして、メタクリル酸エステル系単量体としてはメタクリル酸メチルが、アクリル酸エステル系単量体としてはアクリル酸メチルが、特に得られるポリ乳酸系熱可塑性樹脂成形品の耐衝撃性をさらに向上させると共に、ウエルド外観を向上させ、さらに冷却時間を短縮できる点から好ましい。この場合、メタクリル酸エステル系単量体とアクリル酸エステル系単量体の重量組成比は１００／０～５０／５０が好ましく、さらには９９／１～８０／２０の範囲である。この範囲内であることにより、ウエルド外観を保持したまま、冷却時間を短縮でき、成形性が良好なものとなる。

【００３８】

なお、ゴム強化樹脂（Ｂ）のアセトン可溶分の重量平均分子量は、５０，０００～６００，０００の範囲が好ましく、より好ましくは５０，０００～５５０，０００、さらに好ましくは１００，０００～４５０，０００の範囲である。ゴム強化樹脂（Ｂ）のアセトン

可溶分の重量平均分子量が上記下限値以上であることにより、得られるポリ乳酸系熱可塑性樹脂成形品の耐衝撃性が十分なものとなり、また、上記上限値以下であることにより、ポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物の成形加工性が良好となる。なお、アセトン可溶分とは、ゴム質重合体にビニル系単量体をグラフト重合した際に生じるゴム質重合体にグラフト重合していないビニル系単量体の重合体生成物に相当するものである。

【００３９】

また、ゴム強化樹脂（Ｂ）のグラフト率（（アセトン不溶分重量／ゴム質重合体重量－１）×１００）は、１５～１２０重量％であることが好ましく、さらに２０～８５重量％であることがより好ましい。ゴム強化樹脂（Ｂ）のグラフト率が上記下限値以上であることにより、ゴム強化樹脂（Ｂ）の分散性、得られるポリ乳酸系熱可塑性樹脂成形品の耐衝撃強度が良好となる。また、グラフト率が上記上限値以下であることにより、耐衝撃強度や成形性が良好となる。なお、ゴム質重合体にグラフトしている共重合体は、ゴム質重合体の外部のみならず内部にオクルードした構造であっても良い。

【００４０】

グラフト重合は、公知の乳化重合、懸濁重合、溶液重合、塊状重合により行うことができ、これらの重合方法を組み合わせた方法でもよい。

この際、ゴム強化樹脂（Ｂ）中のゴム含有量は、５～８０重量％、特に１０～７０重量％の範囲となるように調整することが好ましい。ゴム強化樹脂（Ｂ）中のゴム質重合体の含有量が上記下限値以上であることにより、十分な耐衝撃性が得られるようになる。ただし、ゴム含有グラフト共重合体（Ｂ）中のゴム質重合体は多くても衝撃強度は低下する傾向にあることから、上記上限値以下であることが好ましい。なお、ゴム強化樹脂（Ｂ）中のゴム質重合体の含有量は、赤外分光測定装置を使用することにより測定することができる。

【００４１】

ゴム強化樹脂（Ｂ）としては、重合方法や成分組成の異なるゴム強化樹脂（Ｂ）の２種以上を混合して用いても良い。

【００４２】

［核剤（Ｃ）］

本発明において、ポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物中の核剤（Ｃ）の配合量は、ポリ乳酸樹脂（Ａ）とゴム強化樹脂（Ｂ）との合計１００重量部に対して０．１～３重量部の範囲であるが、好ましくは０．５～２．５重量部、より好ましくは０．５～２重量部であることが、耐熱性改善の点において好ましい。この範囲よりも、核剤（Ｃ）の配合量が少ないとポリ乳酸樹脂（Ａ）を速やかに結晶化させることができず、本発明の目的を達成しない。また、この範囲よりも核剤（Ｃ）の配合量が多いとポリ乳酸樹脂（Ａ）を速やかに結晶化させる弊害となり成形サイクルに優れたポリ乳酸系熱可塑性樹脂成形品が得られなくなる。

【００４３】

本発明で使用可能な核剤（Ｃ）としては、特に限定するものではなく、例えば、安息香酸ナトリウムなどの有機カルボン酸金属塩、フェニルホスホン酸金属塩、ロジン酸金属塩、燐酸エステル金属塩、フェニルスルホン酸金属塩などのスルホン化化合物の金属塩、カルボン酸アミドなどの有機核剤などが挙げられる。なお、核剤（Ｃ）は１種を単独で用いても良く、２種以上を混合して用いても良い。

【００４４】

［セルロースを含む充填材（Ｄ）］

本発明において、ポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物中のセルロースを含む充填材（Ｄ）の配合量は、ポリ乳酸樹脂（Ａ）とゴム強化樹脂（Ｂ）との合計１００重量部に対して１～４０重量部の範囲であるが、好ましくは３～３５重量部、より好ましくは５～３０重量部であることが、耐熱性、成形サイクル性の改善、分散性の点において好ましい。この範囲よりも、充填材（Ｄ）の配合量が少ないと成形時の冷却時間が長くなり、本発明の目的を達成しない。また、この範囲よりも充填材（Ｄ）の配合量が多いと生産性や分散性に優れ

たポリ乳酸系熱可塑性樹脂成形品が得られなくなる。

【００４５】

本発明において、充填材（Ｄ）として、機械的裁断および化学的処理にて精製された植物由来繊維のセルロースを用いることが必須であり、必要に応じてセルロース以外の針状（ここで、「針状」とは「繊維状」、「棒状」を含む、いわゆる長尺状のものをさす。）、板状、粉状のいずれかのフィラーの１種または２種以上を混合して用いても良い。

なお、ここで「セルロース」とは、天然の植物質から、ヘミセルロースとリグニンを除去したものをさす。「セルロース」の要件として、ヘミセルロースとリグニンを除去することは必須であり、これらを除去していない場合、例えば、単なる木粉などでは、成形サイクルを改善することはできず、また、変色等発色に大きな支障をきたすため、本発明の目的を達成しない場合がある。

【００４６】

セルロースに、その他の充填材として針状、板状、粉状のいずれかのフィラーを混合使用する場合、その他の充填材は、無機フィラーであってもよく、有機フィラーであってもよい。具体的には、無機フィラーとしては、炭素繊維、ガラス繊維、タルク、ウォラストナイト、炭酸カルシウム、シリカなどが挙げられる。有機フィラーとしては、ケナフや竹繊維などの植物由来繊維（これらはヘミセルロースとリグニンを除去したものではなく、セルロースとは区別される。）などが挙げられる。これらの他の充填材は１種のみを用いてもよく、２種以上を併用してもよいが、これらの他の充填材の配合量が多過ぎると、相対的にセルロースの配合量が少なくなって、得られるポリ乳酸系熱可塑性樹脂成形品の曲げ強度や弾性率が低下したり、結晶化の速度が低下する可能性があり、本発明の目的を達成しない場合があるため、その他の充填材を用いる場合は、ポリ乳酸樹脂（Ａ）とゴム強化樹脂（Ｂ）との合計１００重量部に対して１～２０重量部の範囲で用い、セルロースが、セルロースを含む充填材（Ｄ）の全量に対して５０～１００重量％となるように用いることが好ましい。

【００４７】

セルロースを含む充填材（Ｄ）の大きさについては、平均粒子径が１０～７０μｍの範囲であることが好ましく、より好ましくは１３～６５μｍ、さらに好ましくは１５～６０μｍの範囲であることが、冷却時間短縮の点で好ましい。この平均粒子径範囲の外になると、冷却時間が長くなり、本発明の目的を達成し得ない場合がある。

【００４８】

なお、充填材（Ｄ）の平均粒子径とは、当該充填材（Ｄ）を２枚の平行な板で挟んだ場合に２枚の板の距離が最も大きくなる部分の長さをいい、セルロースについてはＤ５０のメディアン径の値をさす。また、粉状（粒状）フィラーの場合は粒子径をさし、針状のフィラーの場合、その長尺部分の長さをさす。更に板状のフィラーの場合、板面の最も長い部分の長さをさす。

【００４９】

また、２種以上の充填材を併用した場合は、各々の平均粒子径とその配合量とで全体の充填材（Ｄ）の平均粒子径を求めることができる。例えば、２種の充填材を混合使用した場合一方の充填材の配合量をｄ１、平均粒子径をｄ１’、他方の充填材の配合量をｄ２、平均粒子径をｄ２’とすると、全体の充填材（Ｄ）の平均粒子径は、下記式で算出される。

平均粒子径＝（ｄ１×ｄ１’＋ｄ２×ｄ２’）／（ｄ１＋ｄ２）

【００５０】

セルロース単体での大きさについては、平均粒子径が１０～７０μｍの範囲であることが好ましく、より好ましくは１５～６０μｍ、さらに好ましくは２５～４５μｍの範囲であることが、冷却時間短縮の点で好ましい。この平均粒子径の範囲外になると、冷却時間が長くなり、本発明の目的を達し得ない場合がある。

【００５１】

［分散剤（Ｅ）］

本発明において、ポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物中の分散剤（Ｅ）の配合量は、ポリ乳酸樹脂（Ａ）とゴム強化樹脂（Ｂ）との合計１００重量部に対して０．１～４．３重量部の範囲であるが、好ましくは０．１～３重量部、より好ましくは０．１～２.５重量部であることが、耐熱性改善、分散性の点において好ましい。この範囲よりも、分散剤（Ｅ）の配合量が少なくても多くても、分散効果が不十分であり、また、成形時の冷却時間が長くなる可能性があり、本発明の目的を達成しない。

【００５２】

本発明で使用可能な分散剤（Ｅ）としては、特に限定するものではなく、グリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン・ソルビタン脂肪酸エステル、エチレングリコール脂肪酸エステル、ポリエチレングリコールジベンゾエート、カプリル酸モノグリセライドジアセテート、モンタン酸エステルなどのエステル類、エチレン・ビス脂肪酸アミド、エチレン・ビスステアリン酸アミド、高級脂肪酸ポリアミドなどのアミド化合物、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸カルシウム、燐酸亜鉛、燐酸マグネシウム、燐酸リチウム、燐酸カルシウムなどの金属塩、硬化ヒマシ油などの植物由来油などが挙げられ、特に、グリセリン脂肪酸エステル、燐酸カルシウムが好ましい。

【００５３】

なお、分散剤（Ｅ）は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよいが、冷却時間の短縮の観点から、金属塩の１種以上とそれ以外の分散剤の１種以上を混合して用いることが好ましい。特に、グリセリン脂肪酸エステルと燐酸カルシウムとを併用することが冷却時間の短縮やウエルド外観が優れることから好ましい。

【００５４】

このように金属塩の１種以上とそれ以外の分散剤の１種以上を併用する場合、分散剤（Ｅ）の合計に占める金属塩の割合が５～５０重量％、特に７～３５重量％となるように用いることが耐加水分解性の点で好ましい。

【００５５】

［その他の成分］

本発明のポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物には、上記ポリ乳酸樹脂（Ａ）、ゴム強化樹脂（Ｂ）、核剤（Ｃ）、セルロースを含む充填材（Ｄ）、分散剤（Ｅ）の他、更に各種の添加剤やその他の樹脂を配合することができる。この場合、各種添加剤としては、公知の酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、可塑剤、安定剤、離型剤、帯電防止剤、着色剤（顔料、染料など）、難燃剤（ハロゲン系難燃剤、リン系難燃剤、アンチモン化合物など）、ドリップ防止剤、抗菌剤、防カビ剤、シリコーンオイル、カップリング剤、耐加水分解防止剤などの１種または２種以上が挙げられる。

【００５６】

また、その他の樹脂としては、ＨＩＰＳ樹脂などのゴム強化スチレン系樹脂、その他に、ＡＳ樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ナイロン樹脂、メタクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリプロピレンテレフタレート樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、シリコーン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂などが挙げられる。また、これらを２種類以上ブレンドしたものでも良く、さらに、相溶化剤や官能基などにより変性された上記樹脂を配合してもよい。

【００５７】

ただし、本発明のポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物において、上述のその他の樹脂は、ポリ乳酸樹脂（Ａ）とゴム強化樹脂（Ｂ）との合計１００重量部に対して５０重量部以下、特に３０重量部以下であることが、ポリ乳酸樹脂（Ａ）の有効利用の面で好ましい。

【００５８】

［ポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物の製造および成形］

本発明のポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物をペレット化する方法としては、特に制限はなく、例えば、二軸押出機、バンバリーミキサー、加熱ロール等を用いることができるが、中でも二軸押出機による溶融混練が好ましく、必要に応じて、サイドフィードなどにより樹脂やその他の添加剤を配合することもできる。

【００５９】

本発明のポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物は、射出成形、ブロー成形、シート成形、真空成形などの通常の成形方法によって、各種成形品に成形することができるが、その成形法としては特に射出成形が好適である。

【００６０】

得られる成形品の用途としては特に制限はないが、家電関連では、冷蔵庫や洗濯機といった白物家電のハウジング部材や携帯電話の筐体、充電台など、自動車関連では、トランク内の敷板、タイヤカバー、フロアボックスなどに好適に用いることができる。

【００６１】

なお、本発明のポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物の各成分を調製する際、或いはこれらの成分を混合、混練、成形する際などに発生する樹脂屑等は、そのままの状態もしくは、場合によって破砕して溶融再生処理に供することができる。この場合、成形中に回収することも可能であるが、別途回収しておいて、上述のペレットの製造工程において、原料として混合使用することも可能である。

【実施例】

【００６２】

以下に、合成例、実施例、参考例および比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に何ら制限されるものではない。

なお、以下において、「部」は「重量部」を意味するものとする。

【００６３】

重量平均分子量は、東ソー（株）製：ＧＰＣ（ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー、溶媒；ＴＨＦ）を用いた標準ＰＳ（ポリスチレン）換算法にて測定した。ゴム質重合体の平均粒子径は、日機装（株）製：Ｍｉｃｒｏｔｒａｃ　Ｍｏｄｅｌ：９２３０ＵＰＡを用いて動的光散乱法により求めた。

単量体の重量組成比率は、（株）堀場製作所製：ＦＴ－ＩＲを使用して求めた。

【００６４】

［ポリ乳酸樹脂（Ａ）］

ポリ乳酸樹脂（ａ－１）：ポリ乳酸樹脂（Ｌ体／Ｄ体＝９８／２（重量比）、
重量平均分子量＝１４０，０００、融点＝１７１℃）

【００６５】

［ゴム強化樹脂（Ｂ）］

＜合成例１：ゴム含有グラフト共重合体（ｂ－１）の製造＞

以下の配合にて、乳化重合法によりゴム含有グラフト共重合体を合成した。

【００６６】

〔配合〕

| | |
|---|---|
| スチレン（ＳＴ） | ２５部 |
| アクリロニトリル（ＡＮ） | １０部 |
| ポリブタジエンラテックス | ６５部（固形分として） |
| 不均化ロジン酸カリウム | １部 |
| 水酸化カリウム | ０．０３部 |
| ターシャリードデシルメルカプタン（ｔ－ＤＭ） | ０．０４部 |
| クメンハイドロパーオキサイド | ０．３部 |
| 硫酸第一鉄 | ０．００７部 |
| ピロリン酸ナトリウム | ０．１部 |
| 結晶ブドウ糖 | ０．３部 |
| 蒸留水 | １９０部 |

【００６７】
オートクレーブに蒸留水、不均化ロジン酸カリウム、水酸化カリウムおよびポリブタジエンラテックス（ゲル含有量８０重量％、平均粒子径０．３μｍ）を仕込み、６０℃に加熱後、硫酸第一鉄、ピロリン酸ナトリウム、結晶ブドウ糖を添加し、６０℃に保持したままＳＴ、ＡＮ、ｔ－ＤＭおよびクメンハイドロパーオキサイドを２時間かけて連続添加し、その後７０℃に昇温して１時間保って反応を完結した。かかる反応によって得たＡＢＳラテックスに酸化防止剤を添加し、その後硫酸により凝固させ、十分水洗後、乾燥してＡＢＳグラフト共重合体（ｂ－１）を得た。
【００６８】
＜合成例２：ゴム含有グラフト共重合体（ｂ－２）の製造＞
合成例１の原料配合において、ゴム質重合体としてゲル含有量９７重量％であるポリブタジエン（平均粒子径０．３μｍ）５０部（固形分として）を用い、単量体としてスチレン（ＳＴ）３７部とアクリロニトリル（ＡＮ）１３部を反応させたこと以外は、合成例１と同様にしてグラフト重合を行い、ＡＢＳグラフト共重合体（ｂ－２）を得た。
【００６９】
＜合成例３：ゴム含有グラフト共重合体（ｂ－１－３）の製造＞
合成例１の原料配合において、ゴム質重合体としてポリアクリル酸ブチル（ゲル含有量６５重量％、平均粒子径０．３４μｍ）６０部（固形分として）を用い、単量体としてメタクリル酸メチル（ＭＭＡ）３６部、アクリル酸メチル（ＭＡ）４部を反応させたこと以外は、合成例１と同様にグラフト重合を行いグラフト共重合体（ｂ－３）を得た。
【００７０】
合成例１，２，３で製造したゴム含有グラフト共重合体のゴム含有量、単量体の重量組成比率、グラフト率、およびアセトン可溶分の重量平均分子量を測定したところ、以下の通りであった。
ゴム含有グラフト共重合体（ｂ－１）：ゴム含有量＝６６．２重量％
ＡＮ／ＳＴ＝２８／７２
グラフト率＝４０重量％
重量平均分子量（Ｍｗ）＝１５４，０００
ゴム含有グラフト共重合体（ｂ－２）：ゴム含有量＝５２．４重量％
ＡＮ／ＳＴ＝２６／７４
グラフト率＝５７重量％
重量平均分子量（Ｍｗ）＝１４５，０００
ゴム含有グラフト共重合体（ｂ－３）：ゴム含有量＝６２．３重量％
ＭＭＡ／ＭＡ＝９０／１０
グラフト率＝３５重量％
重量平均分子量（Ｍｗ）＝７０，０００
【００７１】
［その他の添加剤］
核剤（Ｃ）、充填材（Ｄ）、分散剤（Ｅ）については、下記のものを使用した。
【００７２】
＜核剤（Ｃ）＞
核剤（ｃ－１）：日産化学（株）社製「エコプロモートＰＰＡ－ＺＮ」（フェニルスルホン酸亜鉛（II））
【００７３】
＜充填材（Ｄ）＞
フィラー（ｄ－１）：日本製紙（株）社製「Ｗ－１００ＧＫ」（セルロース　平均粒子径３７μｍ　機械的裁断）
フィラー（ｄ－２）：日本製紙（株）社製「Ｗ５０ＧＫ」（セルロース　平均粒子径４５μｍ　機械的裁断）
フィラー（ｄ－３）：日本製紙（株）社製「Ｗ４００Ｇ」（セルロース　平均粒子径２

５μｍ　化学的処理）
　フィラー（ｄ－４）：日本製紙（株）社製「Ｗ－１００Ｙ」（セルロース　平均粒子径３７μｍ　化学的処理）
　フィラー（ｄ－５）：富士タルク工業（株）社製「ＴＰ－Ａ２５」（タルク（板状）、平均粒子径５μｍ，板の縦横比２．０）
　フィラー（ｄ－６）：ＡＭＥＲＩＣＡＮＷＯＯＤ　ＦＩＢＥＲＳ社製「Ｗｏｏｄ　Ｆｌｏｕｒ１２０２０」（木粉、平均粒子径１１７μｍ）
【００７４】
＜分散剤（Ｅ）＞
　分散剤（ｅ－１）：太陽化学（株）社製「ＶＲ－０２」（グリセリン脂肪酸エステル系界面活性剤）
　分散剤（ｅ－２）：丸尾カルシウム（株）社製「ＨＡＰ－０８ＮＰ」（燐酸カルシウム）
【００７５】
［ポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物ペレットの製造および評価］
　上記の各成分を表１，２に示す配合割合で混合し、更に、安定剤として、日清紡（株）社製「カルボジライトＨＭＶ－８ＣＡ」０．３部と共に混合した後、２００～２４０℃で２軸押出機（日本製鋼所製「ＴＥＸ－３０α」）にて溶融混合し、ペレット化することにより、ポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物のペレットを作製した。
【００７６】
　これらの樹脂ペレットを２オンス射出成形機（東芝（株）製）で２００～２２０℃にて成形し、曲げ強度、曲げ弾性率、耐熱性（荷重たわみ温度）を下記方法で測定した。
　曲げ強度（ＭＰａ）：ＩＳＯ　１７８（常温）
　曲げ弾性率（ＭＰａ）：ＩＳＯ　１７８（常温）
　荷重たわみ温度（℃）：ＩＳＯ　７５（測定荷重０．４５ＭＰａ）
【００７７】
　また、以下の方法で冷却時間を調べると共に、生産性、分散性を評価した。
【００７８】
　冷却時間：樹脂ペレットを２オンス射出成形機（東芝（株）製）で２００～２２０℃にて成形した際に、保圧終了後、金型冷却が開始されてから成形品を金型から取り出すまでの時間を冷却時間とした。
【００７９】
　生産性：粉原料を２軸押出機（日本製鋼所製）で２００～２２０℃にてコンパウンドした際に、(1)ホッパー内にある原料の棚付き性、(2)ストランド引取り性、(3)ペレタイザーによるカッティング性を生産性とし、(1)～(3)の項目中悪い結果となった数を、下記基準で評価し、◎、○を実用性があると判断した。
　◎：上記(1)～(3)項目中該当数：０
　○：上記(1)～(3)項目中該当数：１
　△：上記(1)～(3)項目中該当数：２
　×：上記(1)～(3)項目中該当数：３
【００８０】
　分散性：射出成形機（日本製鋼所製）で成形して得た成形品の表面外観の状態（ムラ）を分散性として下記基準で評価し、◎、○を実用性があると判断した。
　◎：表面外観にムラ無し
　○：表面外観に若干ムラ有り
　×：表面外観全体にムラ有り
【００８１】
［実施例、参考例および比較例］
　表１，２に、実施例１～１１、参考例１，２、および比較例１～８の結果を示した。
【００８２】

【表１】

| | | | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 実施例 6 | 実施例 7 | 実施例 8 | 実施例 9 | 実施例 10 | 実施例 11 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物配合（部） | ポリ乳酸樹脂(A) | | 65 | 90 | 75 | 85 | 65 | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 | 90 |
| | ゴム強化樹脂(B) | a－1 | 35 | | | 15 | 35 | 25 | | | | | 10 |
| | | ゴム含有グラフト共重合体 b－2 | | 10 | | | | | 25 | 25 | 25 | 25 | |
| | | b－3 | | | 25 | | | | | | | | |
| | 核剤(C) | | 1 | 0.5 | 1.5 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 3 | 1 | 0.5 |
| | 充填剤(D) | セルロース d－1 | 10 | 30 | 15 | 25 | 15 | 10 | | | | 5 | 35 |
| | | d－2 | | | | | 5 | | 20 | | | | |
| | | d－3 | | | | | | | | 10 | | | |
| | | d－4 | | | | | | 10 | | | 10 | | |
| | | その他の充填材 d－5 | | | | | | | | | | 5 | |
| | 分散剤(E) | e－1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 4 | | 2 | 2 | 2 |
| | | e－2 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.3 | 0.1 | 0.1 | 0.3 | 0.1 | | | 0.1 |
| 評価結果 | 曲げ強度 | MPa | 60 | 67 | 63 | 65 | 62 | 62 | 62 | 60 | 60 | 60 | 68 |
| | 曲げ弾性率 | MPa | 3210 | 3480 | 3390 | 3450 | 3360 | 3360 | 3360 | 3210 | 3200 | 3200 | 3500 |
| | 荷重たわみ温度 | ℃ | 90 | 98 | 96 | 97 | 93 | 90 | 90 | 85 | 84 | 84 | 98 |
| | 冷却時間 | sec | 16 | 14 | 12 | 10 | 14 | 20 | 21 | 25 | 30 | 30 | 14 |
| | 生産性（コンパウンド） | | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| | 分散性 | | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ○ |

【００８３】

【表２】

| | | | | 参考例 | 参考例 | 比較例 | 比較例 | 比較例 | 比較例 | 比較例 | 比較例 | 比較例 | 比較例 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 1 | 2 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| ポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物配合（部） | ポリ乳酸樹脂(A) | | a－1 | 60 | 95 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 |
| | ゴム強化樹脂(B) | ゴム含有グラフト共重合体 | b－1 | 40 | 5 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| | 核剤(C) | | c－1 | 1 | 1 | | 4 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | 充填剤(D) | セルロース | d－1 | 20 | 20 | 20 | 20 | | 45 | 20 | 20 | | |
| | | その他の充填材 | d－5 | | | | | | | | | 10 | |
| | | | d－6 | | | | | | | | | | 10 |
| | 分散剤(E) | | e－1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | | 4.5 | 2 | 2 |
| | | | e－2 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| 評価結果 | 曲げ強度 | | MPa | 50 | 68 | 62 | 62 | 62 | 65 | 62 | 62 | 59 | 56 |
| | 曲げ弾性率 | | MPa | 3100 | 3500 | 3410 | 3410 | 3400 | 3500 | 3420 | 3420 | 2910 | 2843 |
| | 荷重たわみ温度 | | ℃ | 80 | 80 | 70 | 81 | 70 | 95 | 80 | 80 | 71 | 71 |
| | 冷却時間 | | sec | 60 | 65 | 70 | 65 | 70 | 10 | 65 | 65 | 50 | 55 |
| | 生産性(コンパウンド) | | | ○ | ○ | ◎ | ◎ | △ | × | × | × | △ | △ |
| | 分散性 | | | ◎ | ◎ | × | × | ◎ | × | × | × | ○ | ○ |

【００８４】

［考察］
表１，２から明らかなように、本発明の請求項の要件を満たす実施例１～１１のポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物は、成形サイクルが短く、機械的特性、耐熱性などにも優れる成形品を得ることができる。
【００８５】
これに対して、核剤（Ｃ）を含まない比較例１では、冷却時間が長く、耐熱性も著しく劣る。逆に核剤（Ｃ）を多く含んだ比較例２でも冷却時間に改善が見られず、耐熱性も著しく劣る。充填材（Ｄ）を含まない比較例３では、冷却時間が長く、耐熱性にも劣る。逆に、充填材（Ｄ）を多く含んだ比較例４では、冷却時間の改善は見られるが、生産性と分散性が低下することから実用的とは言えない。分散剤（Ｅ）を含まない比較例５では、分散効果が不十分となる。逆に分散剤（Ｅ）を多く含んだ比較例６でも分散効果が不十分となる。いずれの場合も冷却時間が長い。比較例７、８のように、充填材（Ｄ）を用いても、タルクや木粉単独添加でセルロースを用いていないと、冷却時間を短縮し得ず、耐熱性も低い。なお、参考例１ではポリ乳酸樹脂（Ａ）が少なく、ゴム強化樹脂（Ｂ）の比率が多く、ポリ乳酸樹脂（Ａ）の結晶化が阻害されているため、冷却時間が長い結果となっている。参考例２ではポリ乳酸樹脂（Ａ）が多いことにより結晶化に要する冷却時間が長くなる結果となっている。
【産業上の利用可能性】
【００８６】
本発明のポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物は、成形サイクルが短く、生産性に優れ、その成形品は、耐熱性、曲げ強度、弾性率等の機械的特性等のバランスにも優れている。本発明のポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物を成形してなる成形品は、例えば、各種筐体や構造部材としての用途に適した素材であり、市場のニーズに合わせて多彩な用途に使用することができ、その工業的有用性は非常に高い上に、環境負荷の低減にも有効である。
【手続補正書】
【提出日】平成28年4月15日(2016.4.15)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
ポリ乳酸樹脂（Ａ）６５～９０重量部と、ゴム質重合体に１種または２種以上のビニル系単量体をグラフト重合してなるゴム強化樹脂（Ｂ）３５～１０重量部との合計１００重量部（ただし、ポリ乳酸樹脂（Ａ）とゴム強化樹脂（Ｂ）との合計で１００重量部）に対して、核剤（Ｃ）０．１～３重量部と、セルロース（Ｄ）０．１～４０重量部と、分散剤（Ｅ）０．１～４．３重量部とを含有するポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物。
【請求項２】
前記ゴム質重合体が、ポリブタジエン系ゴム、アクリル系ゴム、およびオレフィン系ゴムよりなる群から選ばれる１種または２種以上である請求項１に記載のポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物。
【請求項３】
請求項１又は２に記載のポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物を成形してなる成形品。
【手続補正２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【発明の詳細な説明】

【技術分野】
【０００１】
本発明は、成形サイクルを短縮することができ、生産性に優れると共に、耐熱性、曲げ強度、弾性率等の機械的特性等の物性がバランスよく改善されたポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物に関するものである。本発明はまた、このポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物を成形してなる成形品に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
従来より地球温暖化の要因として、大気中における炭酸ガス濃度の上昇が指摘され、地球規模での炭酸ガス排出規制の必要性が唱えられている。炭酸ガス排出源としては、生物の呼吸、バクテリアによる腐敗・発酵等も有るが、人間による産業革命以後の石油資源を浪費した経済活動によってもたらされたものと言って過言ではない。
【０００３】
一方で、以前よりカーボンニュートラルとして、炭酸ガスを吸収、固定する植物資源の有効活用が注目されている。即ち、植生によって、炭酸ガスの吸収を図り、将来枯渇が予想される石油資源の代替を図るという動きがある。
【０００４】
プラスチックにおいても、植物を由来原料とするバイオマスプラスチックが開発された。
当初、これらは生分解性樹脂として親環境的な特性を有することで大いに注目され、石油系プラスチックと同等の物性と量産性の可能性を見出すべく、ポリ乳酸樹脂（ＰＬＡ）の実用化が期待されてきたが、ポリ乳酸樹脂は、既存の石油系プラスチックに比べると成形サイクルが非常に長く、その改良が望まれてきた。
【０００５】
そこで、ポリ乳酸樹脂の成形サイクルの短縮という課題に関して、さまざまな検討が行われている。
【０００６】
例えば、特許文献１には、充填材としてタルクや炭酸カルシウムを配合して、樹脂の結晶化を促す方法が示されている。結晶化した樹脂は耐熱性が上昇する結果として剛性が向上することから、樹脂温度が従来に比べて高温でも金型から離型しやすい。結果として冷却時間の短縮による成形サイクルの改善が見られるが、石油系プラスチックの量産性と比較すると、未だ十分とは言えない。
【０００７】
特許文献２には、結晶核剤の添加が示されている。しかし、これらの結晶核剤の添加においても結晶化時間が長いという問題があり、実用的とは言えない。
【０００８】
特許文献３には、金型温度を高くし、成形後急激に低くするヒート＆クール法での成形が示されているが、特殊な温調装置が必要であることと成形時間の短縮に関しても近年の要求を満足し得ず、汎用的な生産手法としては不十分である。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００９】
【特許文献１】特開２０１５－８１２８２号公報
【特許文献２】特開２００５－１６２８６７号公報
【特許文献３】特開２００８－２４６９５４号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【００１０】
本発明は、上述した従来技術における課題を解決し、石油系プラスチックと同等の実用上十分な成形サイクルで成形することができ、曲げ強度、弾性率等の機械的特性、耐熱性

、充填材の分散性などにも優れる成形品を得ることができるポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物と、このポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物を成形してなる成形品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】

【００１１】

本発明者らは、従来技術の検証・改良に鋭意努力した結果、ポリ乳酸樹脂を短時間で結晶化させて耐熱性を付与し、成形サイクルを短縮することができると共に、曲げ強度、弾性率等の機械的特性などにも優れる樹脂組成を発見し、本発明に至った。

【００１２】

即ち、本発明の要旨は、ポリ乳酸樹脂（Ａ）６５～９０重量部と、ゴム質重合体に１種または２種以上のビニル系単量体をグラフト重合してなるゴム強化樹脂（Ｂ）３５～１０重量部との合計１００重量部（ただし、ポリ乳酸樹脂（Ａ）とゴム強化樹脂（Ｂ）との合計で１００重量部）に対して、核剤（Ｃ）０．１～３重量部と、セルロース（Ｄ）０．１～４０重量部と、分散剤（Ｅ）０．１～４．３重量部とを含有するポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物、に存する。

【００１３】

本発明の別の要旨は、このような本発明のポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物を成形してなる成形品、に存する。

【発明の効果】

【００１４】

本発明のポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物は、曲げ強度、弾性率等の機械的特性、耐熱性、充填材の分散性などにバランス良く優れ、しかも、結晶化速度を向上させて成形サイクルを短縮することができ、高生産性が要求される各種筐体や構造部材としての用途に適した素材である。

【００１５】

本発明によれば、このように実用的なポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物を提供することにより、植物系樹脂であるポリ乳酸樹脂の用途を広げ、カーボンニュートラルの理念の実践を促進して、環境負荷の低減に貢献することができる。

【発明を実施するための形態】

【００１６】

以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【００１７】

なお、本明細書において、「（メタ）アクリル」は「アクリル」Ａと「メタクリル」Ｂもしくは「アクリル、メタクリル双方を含む共重合体」Ａ＋Ｂを意味する。

【００１８】

また、ポリ乳酸樹脂（Ａ）の重量平均分子量（Ｍｗ）や、ゴム強化樹脂（Ｂ）のアセトン可溶分の重量平均分子量（Ｍｗ）は、いずれも、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）にてテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）に溶解して測定したものをポリスチレン（ＰＳ）換算で示したものである。

【００１９】

［ポリ乳酸樹脂（Ａ）］

本発明の樹脂組成物に適用されるポリ乳酸樹脂（Ａ）は、乳酸を直接脱水縮重合する方法、或いはラクチドを開環重合する方法等といった、公知の手段で得る事ができる。

【００２０】

ポリ乳酸樹脂にはＬ体、Ｄ体、ＤＬ体の３種の光学異性体が存在し、市販されているポリ乳酸樹脂としては、Ｌ体の純度が１００％に近いものがあるが、本発明で用いるポリ乳酸樹脂（Ａ）は、結晶化という観点から、Ｌ体もしくはＤ体の光学純度が９８％以上のものである。また、本発明の効果を損なわない範囲で、他の共重合成分を含んだ共重合体でも構わない。

【００２１】

ポリ乳酸樹脂（Ａ）に含まれる他の共重合成分としては、エチレングリコール、ブロピレングリコール、ブタンジオール、ヘプタンジオール、ヘキサンジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、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、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、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジオン酸、マロン酸、グルタル酸、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；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などを挙げることができる。このような共重合成分の含有量は、ポリ乳酸樹脂（Ａ）中の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％以下であることがより好ましい。

【００２２】

ポリ乳酸樹脂（Ａ）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１万以上、好ましくは５万以上、さらに１０万以上であることが望ましい。ポリ乳酸樹脂（Ａ）の重量平均分子量の上限については特に制限はないが、通常４０万以下である。

【００２３】

なお、ポリ乳酸樹脂（Ａ）の分子量は、前述の如く、ＧＰＣ（溶媒ＴＨＦ）にて測定することができるが、ポリ乳酸がペレット状の場合、ＴＨＦに溶解し難い場合があり、その場合は、クロロホルムに溶解させた後、メタノールを用いてポリマー成分を析出させ、そのポリマー成分を乾燥させたものをＴＨＦに溶解させて可溶分の分子量を測定することができる。また、必要に応じて加温するなどして溶解させることもできる。

【００２４】

上記のポリ乳酸樹脂（Ａ）は１種を単独で用いても良く、２種以上を混合して用いても良い。

【００２５】

このようなポリ乳酸樹脂の具体例としては、例えば、Ｎａｔｕｒｅ　Ｗｏｒｋｓ社製「ＮＡＴＵＲＥＷＯＲＫＳ」、中国海生生物材料公司社製「レヴォダ」などが挙げられ、いずれも本発明に使用することができる。

【００２６】

本発明において、ポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物中のポリ乳酸樹脂（Ａ）の配合量は、ポリ乳酸樹脂（Ａ）と後述のゴム強化樹脂（Ｂ）との合計１００重量部に対して６５～９０重量部（ゴム強化樹脂（Ｂ）は１０～３５重量部）の範囲であり、好ましくは７０～９０重量部（ゴム強化樹脂（Ｂ）は１０～３０重量部）、より好ましくは７５～８５重量部（ゴム強化樹脂（Ｂ）は１５～２５重量部）であることが、カーボンニュートラルの観点や、コンパウンド性や耐熱性改善の点において好ましい。この範囲よりも、ポリ乳酸樹脂（Ａ）の配合量が少ないとポリ乳酸樹脂（Ａ）を有効利用する本発明の目的を達成し得ず、多いと成形中にバリ等が発生し易くなり、良好な成形性のもとにポリ乳酸系熱可塑性樹脂成形品を得ることができなくなる。

【００２７】

［ゴム強化樹脂（Ｂ）］

本発明で使用するゴム強化樹脂（Ｂ）は、ゴム質重合体にシアン化ビニル系単量体、芳香族ビニル系単量体、（メタ）アクリル酸エステル系単量体等のビニル系単量体の少なくとも１種をグラフト重合してなるものであり、一般にＡＢＳ、ＡＳＡ、ＡＥＳ、ＭＢＳ等で表現される。

【００２８】
ゴム強化樹脂（Ｂ）を形成するゴム質重合体としては、例えば、ポリブタジエン、スチレン／ブタジエン共重合体、アクリル酸エステル／ブタジエン共重合体等のブタジエン系ゴムや、スチレン／イソプレン共重合体等の共役ジエン系ゴム；ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系ゴム、エチレン／プロピレン共重合体等のオレフィン系ゴム等が挙げられ、これらのうち、耐衝撃性の観点でポリブタジエン系ゴム、アクリル系ゴム、オレフィン系ゴムが好ましく、中でもポリブタジエン系ゴムが好ましい。これらのゴム質重合体は１種を単独で、或いは２種以上を混合して使用することができる。
【００２９】
なお、これらゴム質重合体は、モノマーから使用することができ、ゴム質重合体の構造がコア／シェル構造をとっても良い。例えば、ポリブタジエンをコアにして、アクリル酸エステルをシェルにしたゴム質重合体とすることもできる。
【００３０】
上記のゴム質重合体のゲル含有量は、好ましくは５０～９９重量％、より好ましくは６０～９５重量％で、特に好ましくは７０～８５重量％である。ゲル含有量がこの範囲内であれば、得られるポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物の特性、特に、耐衝撃強度を向上させることができる。
【００３１】
なお、ゴム質重合体のゲル含有量を測定するには、具体的には、秤量したゴム質重合体を、適当な溶剤に室温（２３℃）で２０時間かけて溶解させ、次いで、１００メッシュ金網で分取して、金網上に残った不溶分を６０℃で２４時間乾燥した後秤量する。分取前のゴム質重合体に対する不溶分の割合（重量％）を求め、ゴム質重合体のゲル含有量とする。ゴム質重合体の溶解に用いる溶剤としては、例えば、ポリブタジエンではトルエンを、ポリブチルアクリレートではアセトンを用いると測定が行いやすい。
【００３２】
また、ゴム質重合体の粒子径は、特に限定されるものではないが、０．１～１μｍが好ましく、０．２～０．５μｍであることがより好ましい。なお、ゴム質重合体の平均粒子径は、グラフト重合前であれば、光学的な方法で測定することができる。また、グラフト重合した後は、染色剤によりゴム質重合体を染色した後に透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）を用いて平均粒子径を算出することができる。
【００３３】
ゴム強化樹脂（Ｂ）は、好ましくは上記のゴム質重合体４０～８０重量％の存在下、グラフト重合可能なビニル系単量体成分６０～２０重量％をグラフト重合させて得ることができる（ただし、ゴム質重合体と単量体混合物との合計で１００重量％とする。）。ここで、ゴム質重合体が上記下限値以上であると、得られるポリ乳酸系熱可塑性樹脂成形品の耐衝撃性が良好となり、また、上記上限値以下であると耐衝撃性や流動性などの低下を防止することができる。
【００３４】
ゴム質重合体にグラフト重合可能なビニル系単量体成分としては、シアン化ビニル系単量体、芳香族ビニル系単量体、メタクリル酸エステル系単量体、アクリル酸エステル系単量体、マレイミド化合物が挙げられ、上記単量体はそれぞれ、１種または２種以上を選択して使用することができる。
【００３５】
シアン化ビニル系単量体としては、アクリロニトリル、メタクリルニトリル等が挙げられ、特にアクリロニトリルが好ましい。また、芳香族ビニル系単量体としては、スチレン、α－メチルスチレン、ｐ－メチルスチレン、ブロムスチレン等が挙げられ、特にスチレン、α－メチルスチレンが好ましい。メタクリル酸エステル系単量体としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチルおよびこれらの誘導体等が挙げられ、この中でも特にメタクリル酸メチルが好ましい。アクリル酸エステル系単量体としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル

、アクリル酸ブチルおよびこれらの誘導体等が挙げられ、この中でも特にアクリル酸メチルが好ましい。マレイミド化合物としては、Ｎ－フェニルマレイミド、Ｎ－シクロヘキシルマレイミド等が挙げられる。

【００３６】

また、これらの単量体成分には、場合により官能基により変性された単量体を含んでもよく、このような単量体としては例えば、不飽和カルボン酸として、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸等が挙げられる。これらは、それぞれ１種を単独で、或いは２種以上を混合して用いることができる。その使用割合は単量体成分の合計１００重量％に対して３０重量％以下、特に１０重量％以下であることが好ましい。

【００３７】

ゴム強化樹脂（Ｂ）のゴム質重合体にグラフトするビニル系単量体成分としては、上記例示単量体のうち、特にシアン化ビニル系単量体および芳香族ビニル系単量体の組み合わせ、メタクリル酸エステル系単量体およびアクリル酸エステル系単量体の組み合わせが好ましい。シアン化ビニル系単量体および芳香族ビニル系単量体の組み合わせとして、シアン化ビニル系単量体としてはアクリロニトリルが、芳香族ビニル系単量体としてはスチレンが、特に得られるポリ乳酸系熱可塑性樹脂成形品の耐衝撃性をさらに向上させる点から好ましい。この場合、シアン化ビニル系単量体と芳香族ビニル系単量体の重量組成比は、２０／８０～３５／６５の範囲が好ましく、より好ましくは２５／７５～３０／７０である。この範囲内であることにより、分散性や熱安定性が良好なものとなる。また、メタクリル酸エステル系単量体およびアクリル酸エステル系単量体の組み合わせとして、メタクリル酸エステル系単量体としてはメタクリル酸メチルが、アクリル酸エステル系単量体としてはアクリル酸メチルが、特に得られるポリ乳酸系熱可塑性樹脂成形品の耐衝撃性をさらに向上させると共に、ウエルド外観を向上させ、さらに冷却時間を短縮できる点から好ましい。この場合、メタクリル酸エステル系単量体とアクリル酸エステル系単量体の重量組成比は１００／０～５０／５０が好ましく、さらには９９／１～８０／２０の範囲である。この範囲内であることにより、ウエルド外観を保持したまま、冷却時間を短縮でき、成形性が良好なものとなる。

【００３８】

なお、ゴム強化樹脂（Ｂ）のアセトン可溶分の重量平均分子量は、５０，０００～６００，０００の範囲が好ましく、より好ましくは５０，０００～５５０，０００、さらに好ましくは１００，０００～４５０，０００の範囲である。ゴム強化樹脂（Ｂ）のアセトン可溶分の重量平均分子量が上記下限値以上であることにより、得られるポリ乳酸系熱可塑性樹脂成形品の耐衝撃性が十分なものとなり、また、上記上限値以下であることにより、ポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物の成形加工性が良好となる。なお、アセトン可溶分とは、ゴム質重合体にビニル系単量体をグラフト重合した際に生じるゴム質重合体にグラフト重合していないビニル系単量体の重合体生成物に相当するものである。

【００３９】

また、ゴム強化樹脂（Ｂ）のグラフト率（（アセトン不溶分重量／ゴム質重合体重量－１）×１００）は、１５～１２０重量％であることが好ましく、さらに２０～８５重量％であることがより好ましい。ゴム強化樹脂（Ｂ）のグラフト率が上記下限値以上であることにより、ゴム強化樹脂（Ｂ）の分散性、得られるポリ乳酸系熱可塑性樹脂成形品の耐衝撃強度が良好となる。また、グラフト率が上記上限値以下であることにより、耐衝撃強度や成形性が良好となる。なお、ゴム質重合体にグラフトしている共重合体は、ゴム質重合体の外部のみならず内部にオクルードした構造であっても良い。

【００４０】

グラフト重合は、公知の乳化重合、懸濁重合、溶液重合、塊状重合により行うことができ、これらの重合方法を組み合わせた方法でもよい。

この際、ゴム強化樹脂（Ｂ）中のゴム含有量は、５～８０重量％、特に１０～７０重量％の範囲となるように調整することが好ましい。ゴム強化樹脂（Ｂ）中のゴム質重合体の含有量が上記下限値以上であることにより、十分な耐衝撃性が得られるようになる。ただ

し、ゴム含有グラフト共重合体（Ｂ）中のゴム質重合体は多くても衝撃強度は低下する傾向にあることから、上記上限値以下であることが好ましい。なお、ゴム強化樹脂（Ｂ）中のゴム質重合体の含有量は、赤外分光測定装置を使用することにより測定することができる。

【００４１】

ゴム強化樹脂（Ｂ）としては、重合方法や成分組成の異なるゴム強化樹脂（Ｂ）の２種以上を混合して用いても良い。

【００４２】

［核剤（Ｃ）］

本発明において、ポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物中の核剤（Ｃ）の配合量は、ポリ乳酸樹脂（Ａ）とゴム強化樹脂（Ｂ）との合計１００重量部に対して０．１～３重量部の範囲であるが、好ましくは０．５～２．５重量部、より好ましくは０．５～２重量部であることが、耐熱性改善の点において好ましい。この範囲よりも、核剤（Ｃ）の配合量が少ないとポリ乳酸樹脂（Ａ）を速やかに結晶化させることができず、本発明の目的を達成しない。また、この範囲よりも核剤（Ｃ）の配合量が多いとポリ乳酸樹脂（Ａ）を速やかに結晶化させる弊害となり成形サイクルに優れたポリ乳酸系熱可塑性樹脂成形品が得られなくなる。

【００４３】

本発明で使用可能な核剤（Ｃ）としては、特に限定するものではなく、例えば、安息香酸ナトリウムなどの有機カルボン酸金属塩、フェニルホスホン酸金属塩、ロジン酸金属塩、燐酸エステル金属塩、フェニルスルホン酸金属塩などのスルホン化化合物の金属塩、カルボン酸アミドなどの有機核剤などが挙げられる。なお、核剤（Ｃ）は１種を単独で用いても良く、２種以上を混合して用いても良い。

【００４４】

［充填材］

本発明において、ポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物中のセルロース（Ｄ）の配合量は、ポリ乳酸樹脂（Ａ）とゴム強化樹脂（Ｂ）との合計１００重量部に対して０．１～４０重量部、好ましくは１～４０重量部の範囲であるが、好ましくは３～３５重量部、より好ましくは５～３０重量部であることが、耐熱性、成形サイクル性の改善、分散性の点において好ましい。この範囲よりも、セルロース（Ｄ）の配合量が少ないと成形時の冷却時間が長くなり、本発明の目的を達成しない。また、この範囲よりもセルロース（Ｄ）の配合量が多いと生産性や分散性に優れたポリ乳酸系熱可塑性樹脂成形品が得られなくなる。

【００４５】

本発明において、充填材として、機械的裁断および化学的処理にて精製された植物由来繊維のセルロース（Ｄ）を用いることが必須であり、必要に応じてセルロース（Ｄ）以外の針状（ここで、「針状」とは「繊維状」、「棒状」を含む、いわゆる長尺状のものをさす。）、板状、粉状のいずれかのフィラーの１種または２種以上を混合して用いても良い。

なお、ここで「セルロース」とは、天然の植物質から、ヘミセルロースとリグニンを除去したものをさす。「セルロース」の要件として、ヘミセルロースとリグニンを除去することは必須であり、これらを除去していない場合、例えば、単なる木粉などでは、成形サイクルを改善することはできず、また、変色等発色に大きな支障をきたすため、本発明の目的を達成しない場合がある。

【００４６】

セルロース（Ｄ）に、その他の充填材として針状、板状、粉状のいずれかのフィラーを混合使用する場合、その他の充填材は、無機フィラーであってもよく、有機フィラーであってもよい。具体的には、無機フィラーとしては、炭素繊維、ガラス繊維、タルク、ウォラストナイト、炭酸カルシウム、シリカなどが挙げられる。有機フィラーとしては、ケナフや竹繊維などの植物由来繊維（これらはヘミセルロースとリグニンを除去したものではなく、セルロース（Ｄ）とは区別される。）などが挙げられる。これらの他の充填材は１

種のみを用いてもよく、２種以上を併用してもよいが、これらの他の充填材の配合量が多過ぎると、相対的にセルロースの配合量が少なくなって、得られるポリ乳酸系熱可塑性樹脂成形品の曲げ強度や弾性率が低下したり、結晶化の速度が低下する可能性があり、本発明の目的を達成しない場合があるため、その他の充填材を用いる場合は、ポリ乳酸樹脂（Ａ）とゴム強化樹脂（Ｂ）との合計１００重量部に対して１～２０重量部の範囲で用い、セルロース（Ｄ）が、セルロース（Ｄ）を含む充填材の全量に対して５０～１００重量％で、セルロース（Ｄ）と他の充填材との合計が０．１～４０重量部の範囲となるように用いることが好ましい。

【００４７】

セルロース（Ｄ）を含む充填材の大きさについては、平均粒子径が１０～７０μｍの範囲であることが好ましく、より好ましくは１３～６５μｍ、さらに好ましくは１５～６０μｍの範囲であることが、冷却時間短縮の点で好ましい。この平均粒子径範囲の外になると、冷却時間が長くなり、本発明の目的を達成し得ない場合がある。

【００４８】

なお、充填材の平均粒子径とは、当該充填材を２枚の平行な板で挟んだ場合に２枚の板の距離が最も大きくなる部分の長さをいい、セルロース（Ｄ）についてはＤ５０のメディアン径の値をさす。また、粉状（粒状）フィラーの場合は粒子径をさし、針状のフィラーの場合、その長尺部分の長さをさす。更に板状のフィラーの場合、板面の最も長い部分の長さをさす。

【００４９】

また、２種以上の充填材を併用した場合は、各々の平均粒子径とその配合量とで全体の充填材の平均粒子径を求めることができる。例えば、２種の充填材を混合使用した場合一方の充填材の配合量をｄ１、平均粒子径をｄ１’、他方の充填材の配合量をｄ２、平均粒子径をｄ２’とすると、全体の充填材の平均粒子径は、下記式で算出される。

平均粒子径＝（ｄ１×ｄ１’＋ｄ２×ｄ２’）／（ｄ１＋ｄ２）

【００５０】

セルロース（Ｄ）の大きさについては、平均粒子径が１０～７０μｍの範囲であることが好ましく、より好ましくは１５～６０μｍ、さらに好ましくは２５～４５μｍの範囲であることが、冷却時間短縮の点で好ましい。この平均粒子径の範囲外になると、冷却時間が長くなり、本発明の目的を達し得ない場合がある。

【００５１】

［分散剤（Ｅ）］

本発明において、ポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物中の分散剤（Ｅ）の配合量は、ポリ乳酸樹脂（Ａ）とゴム強化樹脂（Ｂ）との合計１００重量部に対して０．1～４．３重量部の範囲であるが、好ましくは０．１～３重量部、より好ましくは０．１～２.５重量部であることが、耐熱性改善、分散性の点において好ましい。この範囲よりも、分散剤（Ｅ）の配合量が少なくても多くても、分散効果が不十分であり、また、成形時の冷却時間が長くなる可能性があり、本発明の目的を達成しない。

【００５２】

本発明で使用可能な分散剤（Ｅ）としては、特に限定するものではなく、グリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン・ソルビタン脂肪酸エステル、エチレングリコール脂肪酸エステル、ポリエチレングリコールジベンゾエート、カプリル酸モノグリセライドジアセテート、モンタン酸エステルなどのエステル類、エチレン・ビス脂肪酸アミド、エチレン・ビスステアリン酸アミド、高級脂肪酸ポリアミドなどのアミド化合物、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸カルシウム、燐酸亜鉛、燐酸マグネシウム、燐酸リチウム、燐酸カルシウムなどの金属塩、硬化ヒマシ油などの植物由来油などが挙げられ、特に、グリセリン脂肪酸エステル、燐酸カルシウムが好ましい。

【００５３】

なお、分散剤（Ｅ）は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよい

が、冷却時間の短縮の観点から、金属塩の１種以上とそれ以外の分散剤の１種以上を混合して用いることが好ましい。特に、グリセリン脂肪酸エステルと燐酸カルシウムとを併用することが冷却時間の短縮やウエルド外観が優れることから好ましい。

【００５４】

このように金属塩の１種以上とそれ以外の分散剤の１種以上を併用する場合、分散剤（Ｅ）の合計に占める金属塩の割合が５～５０重量％、特に７～３５重量％となるように用いることが耐加水分解性の点で好ましい。

【００５５】

［その他の成分］

本発明のポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物には、上記ポリ乳酸樹脂（Ａ）、ゴム強化樹脂（Ｂ）、核剤（Ｃ）、セルロース（Ｄ）を含む充填材、分散剤（Ｅ）の他、更に各種の添加剤やその他の樹脂を配合することができる。この場合、各種添加剤としては、公知の酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、可塑剤、安定剤、離型剤、帯電防止剤、着色剤（顔料、染料など）、難燃剤（ハロゲン系難燃剤、リン系難燃剤、アンチモン化合物など）、ドリップ防止剤、抗菌剤、防カビ剤、シリコーンオイル、カップリング剤、耐加水分解防止剤などの１種または２種以上が挙げられる。

【００５６】

また、その他の樹脂としては、ＨＩＰＳ樹脂などのゴム強化スチレン系樹脂、その他に、ＡＳ樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ナイロン樹脂、メタクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリプロピレンテレフタレート樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、シリコーン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂などが挙げられる。また、これらを２種類以上ブレンドしたものでも良く、さらに、相溶化剤や官能基などにより変性された上記樹脂を配合してもよい。

【００５７】

ただし、本発明のポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物において、上述のその他の樹脂は、ポリ乳酸樹脂（Ａ）とゴム強化樹脂（Ｂ）との合計１００重量部に対して５０重量部以下、特に３０重量部以下であることが、ポリ乳酸樹脂（Ａ）の有効利用の面で好ましい。

【００５８】

［ポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物の製造および成形］

本発明のポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物をペレット化する方法としては、特に制限はなく、例えば、二軸押出機、バンバリーミキサー、加熱ロール等を用いることができるが、中でも二軸押出機による溶融混練が好ましく、必要に応じて、サイドフィードなどにより樹脂やその他の添加剤を配合することもできる。

【００５９】

本発明のポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物は、射出成形、ブロー成形、シート成形、真空成形などの通常の成形方法によって、各種成形品に成形することができるが、その成形法としては特に射出成形が好適である。

【００６０】

得られる成形品の用途としては特に制限はないが、家電関連では、冷蔵庫や洗濯機といった白物家電のハウジング部材や携帯電話の筐体、充電台など、自動車関連では、トランク内の敷板、タイヤカバー、フロアボックスなどに好適に用いることができる。

【００６１】

なお、本発明のポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物の各成分を調製する際、或いはこれらの成分を混合、混練、成形する際などに発生する樹脂屑等は、そのままの状態もしくは、場合によって破砕して溶融再生処理に供することができる。この場合、成形中に回収することも可能であるが、別途回収しておいて、上述のペレットの製造工程において、原料として混合使用することも可能である。

【実施例】
【００６２】
以下に、合成例、実施例、参考例および比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に何ら制限されるものではない。
なお、以下において、「部」は「重量部」を意味するものとする。
【００６３】
重量平均分子量は、東ソー（株）製：ＧＰＣ（ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー、溶媒；ＴＨＦ）を用いた標準ＰＳ（ポリスチレン）換算法にて測定した。ゴム質重合体の平均粒子径は、日機装（株）製：Ｍｉｃｒｏｔｒａｃ　Ｍｏｄｅｌ：９２３０ＵＰＡを用いて動的光散乱法により求めた。
単量体の重量組成比率は、（株）堀場製作所製：ＦＴ－ＩＲを使用して求めた。
【００６４】
［ポリ乳酸樹脂（Ａ）］
ポリ乳酸樹脂（ａ－１）：ポリ乳酸樹脂（Ｌ体／Ｄ体＝９８／２（重量比）、
重量平均分子量＝１４０，０００、融点＝１７１℃）
【００６５】
［ゴム強化樹脂（Ｂ）］
＜合成例１：ゴム含有グラフト共重合体（ｂ－１）の製造＞
以下の配合にて、乳化重合法によりゴム含有グラフト共重合体を合成した。
【００６６】
〔配合〕

| | |
|---|---|
| スチレン（ＳＴ） | ２５部 |
| アクリロニトリル（ＡＮ） | １０部 |
| ポリブタジエンラテックス | ６５部（固形分として） |
| 不均化ロジン酸カリウム | １部 |
| 水酸化カリウム | ０．０３部 |
| ターシャリードデシルメルカプタン（ｔ－ＤＭ） | ０．０４部 |
| クメンハイドロパーオキサイド | ０．３部 |
| 硫酸第一鉄 | ０．００７部 |
| ピロリン酸ナトリウム | ０．１部 |
| 結晶ブドウ糖 | ０．３部 |
| 蒸留水 | １９０部 |

【００６７】
オートクレーブに蒸留水、不均化ロジン酸カリウム、水酸化カリウムおよびポリブタジエンラテックス（ゲル含有量８０重量％、平均粒子径０．３μｍ）を仕込み、６０℃に加熱後、硫酸第一鉄、ピロリン酸ナトリウム、結晶ブドウ糖を添加し、６０℃に保持したままＳＴ、ＡＮ、ｔ－ＤＭおよびクメンハイドロパーオキサイドを２時間かけて連続添加し、その後７０℃に昇温して１時間保って反応を完結した。かかる反応によって得たＡＢＳラテックスに酸化防止剤を添加し、その後硫酸により凝固させ、十分水洗後、乾燥してＡＢＳグラフト共重合体（ｂ－１）を得た。
【００６８】
＜合成例２：ゴム含有グラフト共重合体（ｂ－２）の製造＞
合成例１の原料配合において、ゴム質重合体としてゲル含有量９７重量％であるポリブタジエン（平均粒子径０．３μｍ）５０部（固形分として）を用い、単量体としてスチレン（ＳＴ）３７部とアクリロニトリル（ＡＮ）１３部を反応させたこと以外は、合成例１と同様にしてグラフト重合を行い、ＡＢＳグラフト共重合体（ｂ－２）を得た。
【００６９】
＜合成例３：ゴム含有グラフト共重合体（ｂ－１－３）の製造＞
合成例１の原料配合において、ゴム質重合体としてポリアクリル酸ブチル（ゲル含有量６５重量％、平均粒子径０．３４μｍ）６０部（固形分として）を用い、単量体としてメ

タクリル酸メチル（ＭＭＡ）３６部、アクリル酸メチル（ＭＡ）４部を反応させたこと以外は、合成例１と同様にグラフト重合を行いグラフト共重合体（ｂ－３）を得た。

【００７０】

合成例１，２，３で製造したゴム含有グラフト共重合体のゴム含有量、単量体の重量組成比率、グラフト率、およびアセトン可溶分の重量平均分子量を測定したところ、以下の通りであった。

ゴム含有グラフト共重合体（ｂ－１）：ゴム含有量＝６６．２重量％
ＡＮ／ＳＴ＝２８／７２
グラフト率＝４０重量％
重量平均分子量（Ｍｗ）＝１５４，０００

ゴム含有グラフト共重合体（ｂ－２）：ゴム含有量＝５２．４重量％
ＡＮ／ＳＴ＝２６／７４
グラフト率＝５７重量％
重量平均分子量（Ｍｗ）＝１４５，０００

ゴム含有グラフト共重合体（ｂ－３）：ゴム含有量＝６２．３重量％
ＭＭＡ／ＭＡ＝９０／１０
グラフト率＝３５重量％
重量平均分子量（Ｍｗ）＝７０，０００

【００７１】

［その他の添加剤］

核剤（Ｃ）、充填材、分散剤（Ｅ）については、下記のものを使用した。

【００７２】

＜核剤（Ｃ）＞

核剤（ｃ－１）：日産化学（株）社製「エコプロモートＰＰＡ－ＺＮ」（フェニルスルホン酸亜鉛（II））

【００７３】

＜充填材＞

フィラー（ｄ－１）：日本製紙（株）社製「Ｗ－１００ＧＫ」（セルロース　平均粒子径３７μｍ　機械的裁断）

フィラー（ｄ－２）：日本製紙（株）社製「Ｗ５０ＧＫ」（セルロース　平均粒子径４５μｍ　機械的裁断）

フィラー（ｄ－３）：日本製紙（株）社製「Ｗ４００Ｇ」（セルロース　平均粒子径２５μｍ　化学的処理）

フィラー（ｄ－４）：日本製紙（株）社製「Ｗ－１００Ｙ」（セルロース　平均粒子径３７μｍ　化学的処理）

フィラー（ｄ－５）：富士タルク工業（株）社製「ＴＰ－Ａ２５」（タルク（板状）、平均粒子径５μｍ，板の縦横比２．０）

フィラー（ｄ－６）：ＡＭＥＲＩＣＡＮＷＯＯＤ　ＦＩＢＥＲＳ社製「Ｗｏｏｄ　Ｆｌｏｕｒ１２０２０」（木粉、平均粒子径１１７μｍ）

【００７４】

＜分散剤（Ｅ）＞

分散剤（ｅ－１）：太陽化学（株）社製「ＶＲ－０２」（グリセリン脂肪酸エステル系界面活性剤）

分散剤（ｅ－２）：丸尾カルシウム（株）社製「ＨＡＰ－０８ＮＰ」（燐酸カルシウム）

【００７５】

［ポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物ペレットの製造および評価］

上記の各成分を表１，２に示す配合割合で混合し、更に、安定剤として、日清紡（株）社製「カルボジライトＨＭＶ－８ＣＡ」０．３部と共に混合した後、２００～２４０℃で２軸押出機（日本製鋼所製「ＴＥＸ－３０α」）にて溶融混合し、ペレット化することに

より、ポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物のペレットを作製した。

【００７６】

これらの樹脂ペレットを２オンス射出成形機（東芝（株）製）で２００～２２０℃にて成形し、曲げ強度、曲げ弾性率、耐熱性（荷重たわみ温度）を下記方法で測定した。

曲げ強度（ＭＰａ）：ＩＳＯ　１７８（常温）

曲げ弾性率（ＭＰａ）：ＩＳＯ　１７８（常温）

荷重たわみ温度（℃）：ＩＳＯ　７５（測定荷重０．４５ＭＰａ）

【００７７】

また、以下の方法で冷却時間を調べると共に、生産性、分散性を評価した。

【００７８】

冷却時間：樹脂ペレットを２オンス射出成形機（東芝（株）製）で２００～２２０℃にて成形した際に、保圧終了後、金型冷却が開始されてから成形品を金型から取り出すまでの時間を冷却時間とした。

【００７９】

生産性：粉原料を２軸押出機（日本製鋼所製）で２００～２２０℃にてコンパウンドした際に、(1)ホッパー内にある原料の棚付き性、(2)ストランド引取り性、(3)ペレタイザーによるカッティング性を生産性とし、(1)～(3)の項目中悪い結果となった数を、下記基準で評価し、◎、○を実用性があると判断した。

◎：上記(1)～(3)項目中該当数：０

○：上記(1)～(3)項目中該当数：１

△：上記(1)～(3)項目中該当数：２

×：上記(1)～(3)項目中該当数：３

【００８０】

分散性：射出成形機（日本製鋼所製）で成形して得た成形品の表面外観の状態（ムラ）を分散性として下記基準で評価し、◎、○を実用性があると判断した。

◎：表面外観にムラ無し

○：表面外観に若干ムラ有り

×：表面外観全体にムラ有り

【００８１】

［実施例、参考例および比較例］

表１，２に、実施例１～１１、参考例１，２、および比較例１～８の結果を示した。

【００８２】

【表１】

| | | | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 実施例 6 | 実施例 7 | 実施例 8 | 実施例 9 | 実施例 10 | 実施例 11 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物配合（部） | ポリ乳酸樹脂(A) | | 65 | 90 | 75 | 85 | 65 | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 | 90 |
| | ゴム強化樹脂(B) | a－1 | 35 | | | 15 | 35 | 25 | | | | | 10 |
| | | b－2 | | 10 | | | | | 25 | 25 | 25 | 25 | |
| | | b－3 | | | 25 | | | | | | | | |
| | 核剤(C) | | 1 | 0.5 | 1.5 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 3 | 1 | 0.5 |
| | 充填剤 | c－1 | 10 | 30 | 15 | 25 | 15 | 10 | | | | 5 | 35 |
| | | d－1 | | | | | 5 | | 20 | | | | |
| | | d－2 | | | | | | | | 10 | | | |
| | | d－3 | | | | | | 10 | | | 10 | | |
| | | d－4 | | | | | | | | | | 5 | |
| | | d－5 | | | | | | | | | 2 | 2 | 2 |
| | 分散剤(E) | e－1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 4 | | | | |
| | | e－2 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.3 | 0.1 | 0.1 | 0.3 | 0.1 | | | 0.1 |
| 評価結果 | 曲げ強度 | MPa | 60 | 67 | 63 | 65 | 62 | 62 | 62 | 60 | 60 | 60 | 68 |
| | 曲げ弾性率 | MPa | 3210 | 3480 | 3390 | 3450 | 3360 | 3360 | 3360 | 3210 | 3200 | 3200 | 3500 |
| | 荷重たわみ温度 | ℃ | 90 | 98 | 96 | 97 | 93 | 90 | 90 | 85 | 84 | 84 | 98 |
| | 冷却時間 | sec | 16 | 14 | 12 | 10 | 14 | 20 | 21 | 25 | 30 | 30 | 14 |
| | 生産性（コンパウンド） | | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| | 分散性 | | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ○ |

【００８３】

【００８４】

【表２】

| | | | | 参考例 | 参考例 | 比較例 | 比較例 | 比較例 | 比較例 | 比較例 | 比較例 | 比較例 | 比較例 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 1 | 2 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| ポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物配合（部） | ポリ乳酸樹脂(A) | | a－1 | 60 | 95 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 |
| | ゴム強化樹脂(B) | ゴム含有グラフト共重合体 | b－1 | 40 | 5 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| | 核剤(C) | | c－1 | 1 | 1 | | 4 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | 充填剤 | セルロース(D) | d－1 | 20 | 20 | 20 | 20 | | 45 | 20 | 20 | | |
| | | その他の充填材 | d－5 | | | | | | | | | 10 | |
| | | | d－6 | | | | | | | | | | 10 |
| | 分散剤(E) | | e－1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | | 4.5 | 2 | 2 |
| | | | e－2 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| 評価結果 | 曲げ強度 | | MPa | 50 | 68 | 62 | 62 | 62 | 65 | 62 | 62 | 59 | 56 |
| | 曲げ弾性率 | | MPa | 3100 | 3500 | 3410 | 3410 | 3400 | 3500 | 3420 | 3420 | 2910 | 2843 |
| | 荷重たわみ温度 | | ℃ | 80 | 80 | 70 | 81 | 70 | 95 | 80 | 80 | 71 | 71 |
| | 冷却時間 | | sec | 60 | 65 | 70 | 65 | 70 | 10 | 65 | 65 | 50 | 55 |
| | 生産性(コンパウンド) | | | ○ | ○ | ◎ | ◎ | △ | × | × | × | △ | △ |
| | 分散性 | | | ◎ | ◎ | × | × | ◎ | × | × | × | ○ | ○ |

［考察］

表１，２から明らかなように、本発明の請求項の要件を満たす実施例１～１１のポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物は、成形サイクルが短く、機械的特性、耐熱性などにも優れる成形品を得ることができる。

【００８５】

これに対して、核剤（Ｃ）を含まない比較例１では、冷却時間が長く、耐熱性も著しく劣る。逆に核剤（Ｃ）を多く含んだ比較例２でも冷却時間に改善が見られず、耐熱性も著しく劣る。充填材を含まない比較例３では、冷却時間が長く、耐熱性にも劣る。逆に、充填材を多く含んだ比較例４では、冷却時間の改善は見られるが、生産性と分散性が低下することから実用的とは言えない。分散剤（Ｅ）を含まない比較例５では、分散効果が不十分となる。逆に分散剤（Ｅ）を多く含んだ比較例６でも分散効果が不十分となる。いずれの場合も冷却時間が長い。比較例７、８のように、充填材を用いても、タルクや木粉単独添加でセルロース（Ｄ）を用いていないと、冷却時間を短縮し得ず、耐熱性も低い。なお、参考例１ではポリ乳酸樹脂（Ａ）が少なく、ゴム強化樹脂（Ｂ）の比率が多く、ポリ乳酸樹脂（Ａ）の結晶化が阻害されているため、冷却時間が長い結果となっている。参考例２ではポリ乳酸樹脂（Ａ）が多いことにより結晶化に要する冷却時間が長くなる結果となっている。

【産業上の利用可能性】

【００８６】

本発明のポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物は、成形サイクルが短く、生産性に優れ、その成形品は、耐熱性、曲げ強度、弾性率等の機械的特性等のバランスにも優れている。本発明のポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物を成形してなる成形品は、例えば、各種筐体や構造部材としての用途に適した素材であり、市場のニーズに合わせて多彩な用途に使用することができ、その工業的有用性は非常に高い上に、環境負荷の低減にも有効である。

フロントページの続き

| (51)Int.Cl. | | F I | | テーマコード（参考） |
|---|---|---|---|---|
| *Ｃ０８Ｌ 101/16* | *(2006.01)* | Ｃ０８Ｌ 101/16 | | |

Ｆターム(参考) 4J002 AB013 AF024 AH005 BN032 BN122 BN142 BN152 CF181 CF191 DA017
DE237 DH048 DJ007 DJ017 DJ047 DL007 EG018 EG076 EH048 EP006
EP008 EP018 EV256 EW046 EW126 FD017 FD204 FD206 FD208 GC00
GN00 GQ00
4J200 AA04 BA14 DA24 DA28 EA21