(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2008 年10 月9 日 (09.10.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/120821 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 67/04 (2006.01) *B29K 67/00* (2006.01)
B29C 45/00 (2006.01) *C08L 101/16* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/056824

(22) 国際出願日: 2008 年3 月31 日 (31.03.2008)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2007-089270 2007 年3 月29 日 (29.03.2007) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 帝人株式会社 (TEIJIN LIMITED) [JP/JP]; 〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町１丁目６番７号 Osaka (JP). 株式会社武蔵野化学研究所 (MUSASHINO CHEMICAL LABORATORY, LTD.) [JP/JP]; 〒1040031 東京都中央区京橋１丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 豊原 清綱 (TOYOHARA, Kiyotsuna) [JP/JP]; 〒7400014 山口県岩国市日の出町２番１号 帝人株式会社 岩国研究センター内 Yamaguchi (JP). 野々川 竜司 (NONOKAWA, Ryuji) [JP/JP]; 〒7400014 山口県岩国市日の出町２番１号 帝人株式会社 岩国研究センター内 Yamaguchi (JP). 遠藤 浩平 (ENDO, Kohei) [JP/JP]; 〒7400014 山口県岩国市日の出町２番１号 帝人株式会社 岩国研究センター内 Yamaguchi (JP). 唐 振 (TO, Shin) [JP/JP]; 〒1040031 東京都中央区京橋１丁目１番１号 株式会社武蔵野化学研究所内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 大島 正孝 (OHSHIMA, Masataka); 〒1600022 東京都新宿区新宿１丁目１７番１１号 ＢＮ御苑ビル 大島特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) **Title:** POLYLACTIC ACID COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポリ乳酸組成物

(57) **Abstract:** Disclosed are: a composition comprising a polylactic acid, which is improved in the injection-moldability; and an injection-molded article formed from the composition. Specifically disclosed is a specific polylactic acid composition satisfying all of the following requirements (a) to (g): (a) the weight average molecular weight is 70,000 to 700,000 (inclusive); (b) the total content of an Sn atom, a Ti atom, an Al atom and a Ca atom is 3 to 20 ppm (inclusive); (c) the content of a P atom is 3 to 3000 ppm (inclusive); (d) the ratio of the total number of gram-atoms of Sn, Ti, Al and Ca to the number of gram-atoms of P is 0.01 to 5 (inclusive); (e) the content of a compound having a molecular weight of 150 or less is 0.2% by weight or less; (f) the concentration of a COOH terminal group is 30 equivalents/ton or less; and (g) the melt viscosity (P) at a melting temperature of 230°C satisfies the following formula (1). 10 Pa s < P < 100 Pa s (1)

(57) 要約: 本発明の目的は、射出成形性の改善されたポリ乳酸を含有する組成物およびそれよりなる射出成形体を提供することにある。本発明の目的は、下記要件（ａ）～（ｇ）を同時に満足する特定のポリ乳酸組成物によって達成される。 （ａ）重量平均分子量が７万以上７０万以下であること。 （ｂ）Ｓｎ原子、Ｔｉ原子、Ａ１原子およびＣａ原子の合計含有量が３ｐｐｍ以上２０ｐｐｍ以下であること、 （ｃ）Ｐ原子を３ｐｐｍ以上３０００ｐｐｍ以下含有すること、 （ｄ）（Ｓｎ、Ｔｉ、Ａ１、Ｃａの合計ｇ原子数）/（Ｐのｇ原子数）が０．０１以上５以下であること、 （ｅ）分子量１５０以下の化合物の含有量が０．２重量％以下であること、 （ｆ）ＣＯＯＨ末端基濃度が３０当量／トン以下であること、 （ｇ）溶解温度２３０℃において、溶融粘度（Ｐ）が下記式（１）を満足すること。 １０Ｐａ・ｓ ＜ Ｐ ＜１００ Ｐａ・ｓ （１）

WO 2008/120821 A1

明 細 書

ポリ乳酸組成物

技術分野

本発明は、ポリ乳酸を含有する組成物に関する。さらに詳しくは射出成形性の改善されたポリ乳酸を含有する組成物およびそれよりなる射出成形体に関する。

背景技術

石油由来のプラスチックの多くは軽くて強靭であり耐久性に優れ、容易かつ任意に成形することが可能であり、量産されて我々の生活を多岐にわたって支えてきた。しかし、これらプラスチックは、環境中に廃棄された場合、容易に分解されずに蓄積する。また、焼却の際には大量の二酸化炭素を放出し、地球温暖化に拍車を掛けている。

かかる現状に鑑み、脱石油原料から成る樹脂、或いは微生物によって分解される生分解性プラスチックが盛んに研究されるようになってきた。現在検討されているほとんどの生分解プラスチックは、脂肪族カルボン酸エステル単位を有し微生物により分解され易い。その反面、熱安定性に乏しく、溶融紡糸、射出成形、溶融製膜などの高温に晒される工程における分子量低下、或いは色相悪化が深刻である。

その中でもポリ乳酸は耐熱性に優れ、色相、機械強度のバランスが取れたプラスチックであるが、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートに代表される石油化学系ポリエステルと比較すると、成形性、特に射出成形性に劣るという問題があった。このような現状を打開すべく、ポリ乳酸の成形性向上についてポリ乳酸にポリ乳酸と他の脂肪族ポリエステルとの共重合体を添加する方法（特許文献１）、ポリ乳酸とポリオレフィンとをブレンドする方法（特許文献２）等の各種検討がなされているがいまだ不十分なものである。

（特許文献１） 特開２００６－３４２３６１号公報

（特許文献２）　特開２００７－９００８号公報

発明の開示

本発明の目的は、射出成形性の改善されたポリ乳酸組成物およびこれよりなる射出成形体を提供することにある。

本発明者らは、ポリ乳酸中の特定の金属原子の量を制御することにより、ポリ乳酸組成物の射出成形性が改善されることを見出し、本発明に到達した。

即ち、本発明は、（Ａ）Ｌ－乳酸単位９０モル％以上とＤ－乳酸単位および／または乳酸以外の共重合成分単位１０モル％未満とにより構成されるポリ乳酸（Ａ）３０～７０重量部および

（Ｂ）Ｄ－乳酸単位９０モル％以上とＬ－乳酸単位および／または乳酸以外の共重合成分単位１０モル％未満とにより構成されるポリ乳酸（Ｂ）７０～３０重量部からなり、

下記要件（ａ）～（ｇ）を同時に満足する、ポリ乳酸組成物である。

（ａ）重量平均分子量が７万以上７０万以下であること、

（ｂ）Ｓｎ原子、Ｔｉ原子、Ａｌ原子およびＣａ原子の合計含有量が３ｐｐｍ以上３０００ｐｐｍ以下であること、

（ｃ）Ｐ原子を０．０１ｐｐｍ以上３０００ｐｐｍ以下含有すること、

（ｄ）（Ｓｎ、Ｔｉ、ＡｌおよびＣａの合計ｇ原子数）／（Ｐのｇ原子数）が０．０１以上５以下であること、

（ｅ）分子量１５０以下の化合物の含有量が０．２重量％以下であること、

（ｆ）ＣＯＯＨ末端基濃度が３０当量／トン以下であること、

（ｇ）溶融温度２３０℃において、溶融粘度（Ｐ）が下記式（１）を満足すること。

$$10\,Pa\cdot s < P < 100\,Pa\cdot s \quad (1)$$

また本発明は、（Ａ）Ｌ－乳酸単位９０モル％以上とＤ－乳酸単位および／または乳酸以外の共重合成分単位１０モル％未満とにより構成されるポリ乳酸（Ａ）３０～７０重量部および

（Ｂ）Ｄ－乳酸単位９０モル％以上とＬ－乳酸単位および／または乳酸以外の共重合成分単位１０モル％未満とにより構成されるポリ乳酸（Ｂ）７０～３０重量部からなり、

下記要件（ａ）～（ｇ）を同時に満足する、射出成形体である。

（ａ）重量平均分子量が１０万以上５０万以下であること、

（ｂ）Ｓｎ原子、Ｔｉ原子、Ａｌ原子およびＣａ原子の合計含有量が５ｐｐｍ以上３００ｐｐｍ以下であること、

（ｃ）Ｐ原子を２０ｐｐｍ以上５０００ｐｐｍ以下含有すること。

（ｄ）（Ｓｎ、Ｔｉ、ＡｌおよびＣａの合計ｇ原子数）／（Ｐのｇ原子数）が０．０１以上５以下であること。

（ｅ）分子量１５０以下の化合物の含有量が０．１重量％以下であること、

（ｆ）ＣＯＯＨ末端基濃度が３０当量／トン以下であること、

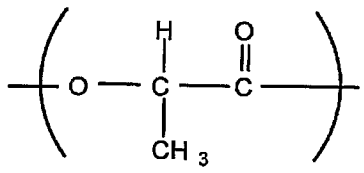
（ｇ）溶融温度２３０℃において、溶融粘度（Ｐ）が下記式（１）を満足すること。

$$10\,Pa\cdot s < P < 100\,Pa\cdot s \quad (1)$$

また、本発明には、ポリ乳酸単位Ａとポリ乳酸単位Ｂとが、該射出成形体内で、ステレオコンプレックス結晶を形成していることも包含される。

発明を実施するための最良の形態

本発明において、ポリ乳酸は、下記式で表されるＬ－乳酸単位、Ｄ－乳酸単位またはこれらの組み合わせを主として含む重合体である。ポリ乳酸は、ポリ乳酸（Ａ）およびポリ乳酸（Ｂ）を包含する。



ポリ乳酸（Ａ）は、Ｌ－乳酸単位を主として含む重合体である。ポリ－Ｌ－乳酸は、９０～１００モル％、より好ましくは９５～１００モル％、さらに好まし

くは９８～１００モル％のＬ－乳酸単位を含有する。他の単位としては、Ｄ－乳酸単位、乳酸以外の単位が挙げられる。Ｄ－乳酸単位、乳酸以外の単位は、好ましくは０～１０モル％、より好ましくは０～５モル％、さらに好ましくは０～２モル％である。

またポリ乳酸（Ｂ）は、Ｄ－乳酸単位を主として含む重合体である。ポリ－Ｄ－乳酸は９０～１００モル％、より好ましくは９５～１００モル％、さらに好ましくは９８～１００モル％のＤ－乳酸単位を含有する。他の単位としては、Ｌ－乳酸単位、乳酸以外の単位が挙げられる。Ｌ－乳酸単位、乳酸以外の単位は、０～１０モル％、好ましくは０～５モル％、さらに好ましくは０～２モル％である。

ポリ－Ｌ－乳酸またはポリ－Ｄ－乳酸中の乳酸以外の単位は、２個以上のエステル結合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、ラクトン等由来の単位およびこれら種々の構成成分からなる各種ポリエステル、各種ポリエーテル、各種ポリカーボネート等由来の単位が例示される。

ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸等が挙げられる。多価アルコール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、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、オクタンジオール、グリセリン、ソルビタン、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等の脂肪族多価アルコール等あるいはビスフェノールにエチレンオキシドを付加させたものなどの芳香族多価アルコール等が挙げられる。ヒドロキシカルボン酸として、グリコール酸、ヒドロキシ酪酸等が挙げられる。ラクトンとしては、グリコリド、ε－カプロラクトングリコリド、ε－カプロラクトン、β－プロピオラクトン、δ－ブチロラクトン、β－またはγ－ブチロラクトン、ピバロラクトン、δ－バレロラクトン等が挙げられる。

本発明のポリ乳酸組成物は、上記のポリ乳酸（Ａ）とポリ乳酸（Ｂ）とが、ポリ乳酸（Ａ）とポリ乳酸（Ｂ）との合計重量を基準として、３０：７０～７０：３０の範囲にある必要があり、好ましくは４５：５５～５５：４５の範囲である。この範囲内に無いと耐熱性が確保できない。

本発明のポリ乳酸組成物は、下記要件（ａ）～（ｇ）を満足することを特徴とする。以下に各要件について説明する。

（要件（ａ））

本発明のポリ乳酸組成物の重量平均分子量は、７万以上７０万以下、好ましくは１０万以上５０万以下、より好ましくは１５万以上３５万以下である。この範囲内にあるときには、実用に供するに十分な力学物性が得られる。なお、重量平均分子量は溶離液にクロロホルムを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）測定による標準ポリスチレン換算の重量平均分子量値である。重量平均分子量が上記範囲のポリ乳酸組成物は、重量平均分子量が７万以上７０万以下、好ましくは１０万以上５０万以下、より好ましくは１５万以上３５万以下のポリ乳酸（Ａ）およびポリ乳酸（Ｂ）を溶融混練することにより得られる。

（要件（ｂ））

本発明のポリ乳酸組成物のＳｎ原子、Ｔｉ原子、Ａｌ原子およびＣａ原子の合計含有量（金属含有量）は、ポリ乳酸組成物の全重量を基準として、３ｐｐｍ以上３０００ｐｐｍ以下、好ましくは１ｐｐｍ以上１５ｐｐｍ以下、より好ましくは１ｐｐｍ以上１０ｐｐｍ以下である。これらの原子は、ポリ乳酸（Ａ）およびポリ乳酸（Ｂ）の製造時の触媒由来のものであり、この範囲内に無いと溶融安定性が著しく損なわれるので好ましくない。

金属含有量が上記範囲のポリ乳酸組成物は、これらの金属を触媒として製造されたポリ乳酸（Ａ）およびポリ乳酸（Ｂ）を用いることにより得られる。即ち、ポリ乳酸（Ａ）および（Ｂ）は、ラクチド１Ｋｇに対し、３ｍｇ以上３０００ｍｇ以下好ましくは３ｐｐｍ以上２０ｐｐｍ以下、より好ましくは３ｐｐｍ以上１５ｐｐｍ以下の金属原子を触媒として製造されたものが好ましい。

（要件（ｃ））

本発明のポリ乳酸組成物のＰ原子の含有量は、ポリ乳酸組成物の全重量を基準として、０．０１ｐｐｍ以上３０００ｐｐｍ以下、好ましくは１０ｐｐｍ以上２０００ｐｐｍ以下、より好ましくは４５ｐｐｍ以上１０００ｐｐｍ以下である。Ｐ原子は、ポリ乳酸（Ａ）およびポリ乳酸（Ｂ）の製造時の触媒失活剤もしくは

安定剤に由来するものであるが、この範囲内に無いと、長期耐久性が損なわれる。

Ｐ原子の含有量が上記範囲のポリ乳酸組成物は、触媒失活剤もしくは安定剤としてＰ原子を含有する化合物を用いて製造されたポリ乳酸（Ａ）およびポリ乳酸（Ｂ）を用いることにより得られる。ポリ乳酸（Ａ）およびポリ乳酸（Ｂ）は、ラクチド１Ｋｇに対し、０．０１ｍｇ以上３０００ｍｇ以下、好ましくは５０ｍｇ以上２０００ｍｇ以下、より好ましくは５０ｍｇ以上１０００ｍｇ以下のＰ原子となるように触媒失活剤もしくは安定剤を用いて製造されたものが好ましい。用いるＰ原子を含む化合物としては、リン酸エステル、リン酸類、亜リン酸エステル類、亜リン酸類、次亜リン酸エステル類、次亜リン酸類、メタリン酸類、ポリリン酸類などのリン酸縮合物、ならびにそれらの塩類、さらに、亜リン酸アセチル類などを好適に用いることができる。

（要件（ｄ））

本発明のポリ乳酸組成物は、（Ｓｎ、Ｔｉ、ＡｌおよびＣａの合計ｇ原子数）／（Ｐのｇ原子数）が０．０１以上５以下であることが必要である。ここで、Ｓｎ、Ｔｉ、Ａｌ、Ｃａ、Ｐのｇ原子数とは、モル数を意味するものである。上記条件を満たすポリ乳酸組成物は、ポリ乳酸（Ａ）およびポリ乳酸（Ｂ）の製造時の触媒および触媒失活剤もしくは安定剤の量比を調節することにより得られる。

（要件（ｅ））

本発明のポリ乳酸組成物の分子量１５０以下の化合物の含有量は、ポリ乳酸組成物を基準として、０．２重量％以下、好ましくは０．０４重量％以下、より好ましくは０．０２重量％以下である。この範囲内に無いと長期耐久性が著しく低下する。なお、ここで分子量１５０以下の化合物としては、ラクチド、乳酸等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。上記条件を満たすポリ乳酸組成物は、製造時に反応系内を減圧にして、分子量１５０以下の化合物を除去したポリ乳酸（Ａ）およびポリ乳酸（Ｂ）を用いることにより得られる。また、ポリ乳酸（Ａ）およびポリ乳酸（Ｂ）を溶融混練する際に系内を減圧にすることも有効である。

（要件（ｆ））

本発明のポリ乳酸組成物は、カルボキシル末端基濃度が３０当量／トン以下、好ましくは１０当量／トン以下、より好ましくは８当量／トン以下である。この範囲内に無いと、耐加水分解性が低下する。上記条件を満たすポリ乳酸組成物は、原料中の混入カルボン酸量を４当量／トン未満、残留水分量を３０ｐｐｍ未満とすることで得られる。

（要件（ｇ））

本発明のポリ乳酸組成物は、溶融温度２３０℃において、溶融粘度（Ｐ）が下記式（１）を満足することが必要である。

$$10\,Pa\cdot s < P < 100\,Pa\cdot s \quad (1)$$

ここで、式（１）において、溶融粘度がこの範囲にある場合にはプリフォームの成形を用意に行うことが出来る。上記条件を満たすポリ乳酸組成物は、その重合平均分子量をスチレン換算のゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおいて１０万以上とし、かつ樹脂の融点が２００℃を超えるよう調整することで得られる。

＜ポリ乳酸組成物の製造方法＞

本発明の組成物は、ポリ乳酸（Ａ）、ポリ乳酸（Ｂ）を溶融混練することにより製造することができる。

ポリ乳酸（Ａ）、ポリ乳酸（Ｂ）は、例えば、Ｌ－またはＤ－ラクチドを金属触媒の存在下、加熱し開環重合させ製造することができる。また、金属触媒を含有する低分子量のポリ乳酸を結晶化させた後、減圧下または不活性ガス気流下で加熱し固相重合させ製造することができる。さらに、有機溶媒の存在／非存在下で、乳酸を脱水縮合させる直接重合法で製造することができる。

重合反応は、従来公知の反応容器で実施可能であり、例えばヘリカルリボン翼等、高粘度用攪拌翼を備えた縦型反応容器を単独、または並列して使用することができる。重合開始剤としてアルコールを用いてもよい。かかるアルコールとしては、ポリ乳酸の重合を阻害せず不揮発性であることが好ましく、例えばデカノール、ドデカノール、テトラデカノール、ヘキサデカノール、オクタデカノール、エチレングリコール、トリエチレングリコール、ベンジルアルコールなどを好適

に用いることができる。

固相重合法では、前述した開環重合法や乳酸の直接重合法によって得られた、比較的低分子量の乳酸ポリエステルをプレポリマーとして使用する。プレポリマーは、そのガラス転移温度（Ｔｇ）以上融点（Ｔｍ）未満の温度範囲にて予め結晶化させることが、融着防止の面から好ましい形態と言える。結晶化させたプレポリマーは固定された縦型反応容器、或いはタンブラーやキルンの様に容器自身が回転する反応容器中に充填され、プレポリマーのガラス転移温度（Ｔｇ）以上融点（Ｔｍ）未満の温度範囲に加熱される。重合温度は、重合の進行に伴い段階的に昇温させても何ら問題はない。また、固相重合中に生成する水を効率的に除去する目的で前記反応容器類の内部を減圧することや、加熱された不活性ガス気流を流通する方法も好適に併用される。

ポリ乳酸（Ａ）およびポリ乳酸（Ｂ）製造時に用いる金属触媒は、アルカリ土類金属、希土類金属、第三周期の遷移金属、アルミニウム、ゲルマニウム、スズおよびアンチモンからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属を含む化合物である。アルカリ土類金属として、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムなどが挙げられる。希土類金属として、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウムなどが挙げられる。第三周期の遷移金属として、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛が挙げられる。

金属触媒は、これらの金属のカルボン酸塩、アルコキシド、アリールオキシド、或いはβ－ジケトンのエノラート等として組成物に添加することができる。重合活性や色相を考慮した場合、オクチル酸スズ、チタンテトライソプロポキシド、アルミニウムトリイソプロポキシドが特に好ましい。

金属触媒は、ポリ乳酸１００重量部に対して、０．００１重量部以上１重量部未満含有し、好ましくは、０．００５重量部以上０．１重量部未満である。金属触媒の添加量が少なすぎると重合速度が著しく低化するため好ましくない。逆に多すぎると反応熱によるポリ乳酸の着色、或いはカルボジイミド系化合物の着色を促し、得られる組成物の色相と熱安定性が悪化する。

＜射出成形体＞

次に、本発明の射出成形体について説明する。

本発明の射出成形体は、上述のポリ乳酸（A）３０～７０重量部およびポリ乳酸（B）７０～３０重量部からなるが、下記要件（a）～（g）を同時に満足することを特徴とする。以下に各要件について説明する。

（要件（a））

本発明の射出成形体の重量平均分子量は、１０万以上５０万以下、好ましくは１５万以上３５万以下である。この範囲内にあるときには、良好な力学物性をもつ。なお、重量平均分子量は溶離液にクロロホルムを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）測定による標準ポリスチレン換算の重量平均分子量値である。重量平均分子量が上記範囲の射出成形体は、重量平均分子量が７万以上７０万以下の本発明のポリ乳酸組成物を射出成形することにより得られる。

（要件（b））

本発明の射出成形体のＳｎ原子、Ｔｉ原子、Ａｌ原子およびＣａ原子の合計含有量（金属含有量）は、射出成形体の全重量を基準として、５ｐｐｍ以上３００ｐｐｍ以下、好ましくは５ｐｐｍ以上１５０ｐｐｍ以下、より好ましくは５ｐｐｍ以上２０ｐｐｍ以下である。この範囲内に無いと溶融安定性が損なわれ解重合などが進むので好ましくない。金属含有量が上記範囲の射出成形体は、Ｓｎ原子、Ｔｉ原子、Ａｌ原子およびＣａ原子の合計含有量（金属含有量）が、３ｐｐｍ以上３０００ｐｐｍ以下の本発明のポリ乳酸組成物を射出成形することにより得られる。

（要件（c））

本発明の射出成形体のＰ原子の含有量は、射出成形体の全重量を基準として、２０ｐｐｍ以上５０００ｐｐｍ以下、好ましくは５０ｐｐｍ以上２０００ｐｐｍ以下、より好ましくは５０ｐｐｍ以上１０００ｐｐｍ以下である。この範囲内に無いと、長期耐久性が著しく低下する。Ｐ原子の含有量が上記範囲の射出成形体は、本発明のポリ乳酸組成物を射出成形することにより得られる。

（要件（d））

本発明のポリ乳酸組成物は、（Ｓｎ、Ｔｉ、ＡｌおよびＣａの合計ｇ原子数）

／（Pのｇ原子数）が０．０１以上５以下であることが必要である。ここで、Ｓｎ、Ｔｉ、Ａｌ、Ｃａ、Ｐのｇ原子数とは、モル数を意味するものである。上記条件を満たす射出成形体は、本発明のポリ乳酸組成物を射出成形することにより得られる。

（要件（ｅ））

本発明の射出成形体は、分子量１５０以下の化合物の含有量が、ポリ乳酸組成物を基準として、０．１重量％以下、好ましくは０．０５重量％以下、より好ましくは０．０２重量％以下である。この範囲内に無いと長期耐久性が著しく低下する。なお、ここで分子量１５０以下の化合物としては、ラクチド、乳酸等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。上記条件を満たす射出成形体は、本発明のポリ乳酸組成物を射出成形することにより得られる。

（要件（ｆ））

本発明の射出成形体は、カルボキシル末端基濃度が３０当量／トン以下、好ましくは１５当量／トン以下、より好ましくは１０当量／トン以下である。この範囲内に無いと、耐加水分解性が低下する。上記条件を満たす射出成形体は、本発明のポリ乳酸組成物を射出成形することにより得られる。

（要件（ｇ））

本発明の射出成形体は、溶融温度２３０℃において、溶融粘度（Ｐ）が下記式（１）を満足する。

$$10\,Pa\cdot s < P < 100\,Pa\cdot s \quad (1)$$

ここで、式（１）において、溶融粘度がこの範囲にある場合にはプリフォームの成形を容易に行うことが出来る。上記条件を満たす射出成形体は、本発明のポリ乳酸組成物を射出成形することにより得られる。

さらに、本発明においては、ポリ乳酸（Ａ）とポリ乳酸（Ｂ）とは、射出成形体内で、ステレオコンプレックス結晶を形成していることが好ましい。ステレオコンプレックス結晶の含有率は、好ましくは８０～１００％、よりこの好ましくは９５～１００％である。

本発明で言うステレオコンプレックス結晶とは、試料の示差走査熱量計（ＤＳ

C）測定において、昇温過程における融解ピークのうち、１９５℃以上の融解ピークの割合が好ましくは８０％以上、より好ましくは９０％以上、さらに好ましくは９５％以上であること。融点は、１９５～２５０℃の範囲、より好ましくは２００～２２０℃の範囲であること。融解エンタルピーは、２０Ｊ／ｇ以上、好ましくは３０Ｊ／ｇ以上であることを言い、具体的には、示差走査熱量計（ＤＳＣ）測定において、昇温過程における融解ピークのうち、１９５℃以上の融解ピークの割合が９０％以上であり、融点が１９５～２５０℃の範囲にあり、融解エンタルピーが２０Ｊ／ｇ以上であることが好ましい。ステレオコンプレックス結晶は、射出成形体を得た後、結晶化を行うことによって形成させることができる。

なお、本発明において、射出成形体を得るには、公知の射出成形方法をいずれも採用することができるが、例えば、通常のコールドランナー方式を採用することができる。またホットランナー方式の成形法も可能である。このような射出成形においては、射出圧縮成形、射出プレス成形、ガスアシスト射出成形、発泡成形（超臨界流体の注入によるものを含む）、インサート成形、インモールドコーティング成形、断熱金型成形、急速加熱冷却金型成形、二色成形、サンドイッチ成形、および超高速射出成形などを採用することができる。これら各種成形法の利点は既に広く知られるところである。

この場合の成形温度（具体的には成形機の金型温度）は、９０～１５０℃であり、好ましくは９０℃～１３０℃である。

実施例

以下、実施例によって本発明を更に具体的に説明する。ただし、本発明は、以下の実施例によって何ら限定されるものではない。実施例において組成物の物性は以下の方法で測定した。

（１）重量平均分子量（Ｍｗ）の測定

重量平均分子量（Ｍｗ）はショーデックス製ＧＰＣ－１１を使用し、組成物５０ｍｇを５ｍｌのクロロホルムに溶解させ、４０℃のクロロホルムにて展開した。重量平均分子量（Ｍｗ）、はポリスチレン換算値として算出した。

（2）Ｓｎ原子量、Ｔｉ原子量、Ａｌ原子量、Ｃａ原子量、Ｐ原子量の測定

ＩＰＣにより求めた。

（3）Ｓｎ、Ｔｉ、Ａｌ、Ｃａ、Ｐの各ｇ原子数の測定

添加時の量により求めた。

（4）分子量１５０以下の化合物の含有量の測定

ＧＰＣにより求めた。

（5）ＣＯＯＨ末端基濃度の測定

中和滴定法により求めた。

（6）溶融粘度の測定

Ｅゾールに溶解してキャピラリー法により求めた。

（7）ステレオコンプレックス結晶含有率Ｘの算出法

ステレオコンプレックス結晶含有率Ｘは、示差走査熱量計（ＤＳＣ）において１５０℃以上１９０℃未満に現れる結晶融点の融解エンタルピーΔＨＡと、１９０℃以上２５０℃未満に現れる結晶融点の融解エンタルピーΔＨＢから下記式にて算出した。

$$X = \{\Delta HB / (\Delta HA + \Delta HB)\} \times 100 \quad (\%)$$

実施例１

（ポリ乳酸（Ａ））

冷却留出管を備えた重合反応容器の原料仕込み口から、窒素気流下でＬ－ラクチド１００重量部およびステアリルアルコール０．１５重量部を仕込んだ。続いて反応容器内を５回窒素置換し、Ｌ－ラクチドを１９０℃にて融解させた。Ｌ－ラクチドが完全に融解した時点で、原料仕込み口から２－エチルヘキサン酸スズ０．０５重量部をトルエン５００μＬと共に添加し、１９０℃で１時間重合した。

重合終了後、ジエチルオキシオキシホスホノエチルアセテート（城北化学工業製）０．１重量部を加えて、余剰Ｌ－ラクチドを脱揮し、反応容器の吐出口からストランド状のポリ乳酸（Ａ）を得、冷却しながらペレット状に裁断した。

（ポリ乳酸（Ｄ））

次に、同様の操作にてポリ乳酸（Ｄ）の調製を行った。即ち、Ｄ－ラクチド１

００重量部およびステアリルアルコール０．１５重量部を仕込み、続いて反応容器内を５回窒素置換し、Ｄ－ラクチドを１９０℃にて融解させた。Ｄ－ラクチドが完全に融解した時点で、原料仕込み口から２－エチルヘキサン酸スズ０．０５重量部をトルエン５００μＬと共に添加し、１９０℃で１時間重合した。

重合終了後、ジエチルオキシオキシホスホノエチルアセテート（城北化学工業製）０．１重量部を加えて、最後に余剰Ｄ－ラクチドを脱揮し、反応容器の吐出口からストランド状の組成物を吐出し、冷却しながらペレット状に裁断した。

上記操作によって得られたポリ乳酸（Ａ）ペレット５０重量部とポリ乳酸（Ｂ）ペレット５０重量部とを良く混合させた後、東洋製機社製ニーダーラボプラストミル５０Ｃ１５０を使用し、窒素ガス気流下２３０℃で１０分間混練した。組成物の特性を表１に示す。

実施例２

実施例１で得られた組成物をペレット化したのち乾燥機で１２０℃、４時間乾燥させた後、射出成形機で、シリンダー温度２３０℃、スクリュー回転数６０ｒｐｍ、１次圧時間０．５秒、金型温度１２０℃、サイクル６０秒で射出成形を行った。

実施例３

（ポリ乳酸（Ａ））

冷却留出管を備えた重合反応容器の原料仕込み口から、窒素気流下でＬ－ラクチド１００重量部およびステアリルアルコール０．１５重量部を仕込んだ。続いて反応容器内を５回窒素置換し、Ｌ－ラクチドを１９０℃にて融解させた。Ｌ－ラクチドが完全に融解した時点で、原料仕込み口から２－エチルヘキサン酸スズ０．０５重量部をトルエン５００μＬと共に添加し、１９０℃で１時間重合した。

重合終了後、メタリン酸ナトリウム（中性）（和光純薬）０．０１重量部を加えて、余剰Ｌ－ラクチドを脱揮し、反応容器の吐出口からストランド状のポリ乳酸（Ａ）を得、冷却しながらペレット状に裁断した。

（ポリ乳酸（Ｄ））

次に、同様の操作にてポリ乳酸（D）の調製を行った。即ち、Ｄ－ラクチド１００重量部およびステアリルアルコール０．１５重量部を仕込み、続いて反応容器内を５回窒素置換し、Ｄ－ラクチドを１９０℃にて融解させた。Ｄ－ラクチドが完全に融解した時点で、原料仕込み口から２－エチルヘキサン酸スズ０．０５重量部をトルエン５００μＬと共に添加し、１９０℃で１時間重合した。

重合終了後、メタリン酸ナトリウム（中性）（和光純薬）０．０１重量部を加えて、最後に余剰Ｄ－ラクチドを脱揮し、反応容器の吐出口からストランド状の組成物を吐出し、冷却しながらペレット状に裁断した。

上記操作によって得られたポリ乳酸（Ａ）ペレット５０重量部とポリ乳酸（Ｂ）ペレット５０重量部とを良く混合させた後、東洋製機社製ニーダーラボプラストミル５０Ｃ１５０を使用し、窒素ガス気流下２３０℃で１０分間混練した。組成物の特性を表１に示す。

実施例４

実施例１で得られた組成物をペレット化したのち乾燥機で１２０℃、４時間乾燥させた後、射出成形機で、シリンダー温度２３０℃、スクリュー回転数６０ｒｐｍ、１次圧時間０．５秒、金型温度１２０℃、サイクル６０秒で射出成形を行った。

表１

	実施例１（組成物）	実施例２（射出成形体）
重量平均分子量（$\times 10^4$）	１３．５	１３
Ｓｎ原子、Ｔｉ原子、Ａｌ原子、Ｃａ原子合計含有量（ｐｐｍ）	１２（Sn）	１２（Sn）
Ｐ原子含有量（ｐｐｍ）	１３．８	１３．８
（Ｓｎ、Ｔｉ、Ａｌ、Ｃａのｇ原子数）／（Ｐのｇ原子数）	３．７	３．７
分子量１５０以下の化合物の含有量（ｐｐｍ）	３２０	４００
ＣＯＯＨ末端基濃度が３０当量／トン以下	９	１２
溶融粘度（せん断速度　1000^{-1}）（Ｐａ・ｓ）／２３０℃	２３	—

表２

	実施例１ （組成物）	実施例２ （射出成形体）
重量平均分子量（×１０^4）	１２．８	１２．５
Ｓｎ原子、Ｔｉ原子、Ａｌ原子、Ｃａ原子 合計含有量（ｐｐｍ）	１２（Sn）	１２（Sn）
Ｐ原子含有量（ｐｐｍ）	１０	１０
（Ｓｎ、Ｔｉ、Ａｌ、Ｃａのｇ原子数）／（Ｐのｇ原子数）	２．６	２．６
分子量１５０以下の化合物の含有量（ｐｐｍ）	２００	２００
ＣＯＯＨ末端基濃度が３０当量／トン以下	９	１５
溶融粘度（せん断速度　１０００$^{-1}$）（Ｐａ・ｓ）／２３０℃	２３	—

発明の効果

本発明のポリ乳酸組成物は、溶融安定性、長期耐久性、耐加水分解性および射出成形性に優れる。本発明の射出成形は、溶融安定性、長期耐久性、耐加水分解性に優れる。

請 求 の 範 囲

1． （A）Ｌ－乳酸単位９０モル％以上とＤ－乳酸単位および／または乳酸以外の共重合成分単位１０モル％未満とにより構成されるポリ乳酸（A）３０～７０重量部および

（B）Ｄ－乳酸単位９０モル％以上とＬ－乳酸単位および／または乳酸以外の共重合成分単位１０モル％未満とにより構成されるポリ乳酸（B）７０～３０重量部からなり、

下記要件（ａ）～（ｇ）を同時に満足する、ポリ乳酸組成物。

（ａ）重量平均分子量が７万以上７０万以下であること、

（ｂ）Ｓｎ原子、Ｔｉ原子、Ａｌ原子およびＣａ原子の合計含有量が３ｐｐｍ以上３０００ｐｐｍ以下であること、

（ｃ）Ｐ原子を０．０１ｐｐｍ以上３０００ｐｐｍ以下含有すること、

（ｄ）（Ｓｎ、Ｔｉ、ＡｌおよびＣａの合計ｇ原子数）／（Ｐのｇ原子数）が０．０１以上５以下であること、

（ｅ）分子量１５０以下の化合物の含有量が０．２重量％以下であること、

（ｆ）ＣＯＯＨ末端基濃度が３０当量／トン以下であること、

（ｇ）溶融温度２３０℃において、溶融粘度（Ｐ）が下記式（１）を満足すること。

$$10\,Pa\cdot s < P < 100\,Pa\cdot s \quad (1)$$

2． （A）Ｌ－乳酸単位９０モル％以上とＤ－乳酸単位および／または乳酸以外の共重合成分単位１０モル％未満とにより構成されるポリ乳酸（A）３０～７０重量部および

（B）Ｄ－乳酸単位９０モル％以上とＬ－乳酸単位および／または乳酸以外の共重合成分単位１０モル％未満とにより構成されるポリ乳酸（B）７０～３０重量部からなり、

下記要件（ａ）～（ｇ）を同時に満足する、射出成形体。

（ａ）重量平均分子量が１０万以上５０万以下であること、

（ｂ）Ｓｎ原子、Ｔｉ原子、Ａｌ原子およびＣａ原子の合計含有量が５ｐｐｍ以上３００ｐｐｍ以下であること、

（ｃ）Ｐ原子を２０ｐｐｍ以上５０００ｐｐｍ以下含有すること。

（ｄ）（Ｓｎ、Ｔｉ、ＡｌおよびＣａの合計ｇ原子数）／（Ｐのｇ原子数）が０．０１以上５以下であること。

（ｅ）分子量１５０以下の化合物の含有量が０．１重量％以下であること、

（ｆ）ＣＯＯＨ末端基濃度が３０当量／トン以下であること、

（ｇ）溶融温度２３０℃において、溶融粘度（Ｐ）が下記式（１）を満足すること。

$$10\,Pa\cdot s < P < 100\,Pa\cdot s \quad (1)$$

３．　ポリＬ－乳酸単位とポリＤ－乳酸単位とが、射出成形体内で、ステレオコンプレックス結晶を形成している、請求項２記載の成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/056824

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L67/04(2006.01)i, *B29C45/00*(2006.01)i, *B29K67/00*(2006.01)n, *C08L101/16*(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08L67/04, B29C45/00, B29K67/00, C08L101/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X P,A	WO 2008/29934 A1 (Teijin Ltd.), 13 March, 2008 (13.03.08), Full text (Family: none)	1 2,3
P,A	JP 2007-191549 A (Teijin Chemicals Ltd.), 02 August, 2007 (02.08.07), Full text (Family: none)	1-3
P,A	WO 2007/43547 A1 (Teijin Ltd.), 19 April, 2007 (19.04.07), Full text & JP 2007-99934 A & JP 2007-99939 A & JP 2007-146136 A & JP 2007-146137 A	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
22 May, 2008 (22.05.08)	03 June, 2008 (03.06.08)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/056824

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2007/07893 A1 (Teijin Ltd.), 18 January, 2007 (18.01.07), Claims; page 3, lines 20 to 27; page 18, lines 1 to 14; examples & JP 2007-23393 A & JP 2007-23083 A & JP 2007-70378 A & JP 2007-70736 A	1 2,3
X	WO 2007/07892 A1 (Teijin Ltd.), 18 January, 2007 (18.01.07), Claims; page 4, lines 24 to 27; page 5, line 10; page 5, line 27; page 13, line 1; examples & JP 2007-23081 A & JP 2007-70376 A	1-3
A	WO 2006/09285 A1 (Teijin Ltd.), 26 January, 2006 (26.01.06), Full text & CA 2575049 A1 & EP 1780234 A1 & CN 1989171 A & BR 2005013553 & KR 2007043796 & IN 2007 CN00252 A & US 20080039579 A1	1-3
A	JP 9-25400 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 28 January, 1997 (28.01.97), Full text (Family: none)	1-3
A	JP 61-36321 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 21 February, 1986 (21.02.86), Full text (Family: none)	1-3

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００８／０５６８２４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L67/04(2006.01)i, B29C45/00(2006.01)i, B29K67/00(2006.01)n, C08L101/16(2006.01)n

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L67/04, B29C45/00, B29K67/00, C08L101/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００８年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

WPI

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
ＰＸ ＰＡ	WO 2008/29934 A1 (帝人株式会社) 2008.03.13, 全文（ファミリーなし）	1 2,3
ＰＡ	JP 2007-191549 A (帝人化成株式会社) 2007.08.02, 全文（ファミリーなし）	1-3
ＰＡ	WO 2007/43547 A1 (帝人株式会社) 2007.04.19, 全文 & JP 2007-99934 A & JP 2007-99939 A & JP 2007-146136 A & JP 2007-146137 A	1-3

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ２２．０５．２００８	国際調査報告の発送日 ０３．０６．２００８
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　２９４１ 辰己　雅夫 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
X A	WO 2007/07893 A1（帝人株式会社）2007.01.18，請求の範囲、第３頁第２０－２７行目、第１８頁第１～１４行目、実施例 & JP 2007-23393 A & JP 2007-23083 A & JP 2007-70378 A & JP 2007-70736 A	1 2,3
X	WO 2007/07892 A1（帝人株式会社）2007.01.18，請求の範囲、第４頁第２４－２７行目、第５頁第１０行目、第５頁第２７行目、第１３頁第１行目、実施例 & JP 2007-23081 A & JP 2007-70376 A	1-3
A	WO 2006/09285 A1（帝人株式会社）2006.01.26，全文 & CA 2575049 A1 & EP 1780234 A1 & CN 1989171 A & BR 2005013553 & KR 2007043796 & IN 2007CN00252 A & US 20080039579 A1	1-3
A	JP 9-25400 A（三菱レイヨン株式会社）1997.01.28，全文（ファミリーなし）	1-3
A	JP 61-36321 A（ダイセル化学工業株式会社）1986.02.21，全文（ファミリーなし）	1-3