

(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2010-6040

(P2010-6040A)

(43) 公開日 平成22年1月14日 (2010.1.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B29C 45/00 (2006.01)	B29C 45/00	4F202
C08L 67/04 (2006.01)	C08L 67/04	4F206
C08K 5/25 (2006.01)	C08K 5/25	4J002
C08K 5/3492 (2006.01)	C08K 5/3492	
C08K 5/3462 (2006.01)	C08K 5/3462	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-235258 (P2008-235258)	(71) 出願人	000000918
(22) 出願日	平成20年9月12日 (2008. 9. 12)		花王株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2008-136722 (P2008-136722)		東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1
(32) 優先日	平成20年5月26日 (2008. 5. 26)		〇号
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100095832
			弁理士 細田 芳徳
		(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
		(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	森若 博文
			東京都墨田区文花2-1-3 花王株式会
			社研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ乳酸樹脂射出成形体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】可塑剤を用いなくても、優れた耐熱性を有するポリ乳酸樹脂射出成形体を、優れた成形性で効率的に得ることができる製造方法を提供すること。

【解決手段】以下の工程(1)及び工程(2)を有するポリ乳酸樹脂射出成形体の製造方法。工程(1):ポリ乳酸樹脂と、カルボヒドラジド類、メラミン化合物、ウラシル類及びN-置換尿素類からなる群から選ばれる少なくとも1種の有機結晶核剤とを含有するポリ乳酸樹脂組成物を、超臨界流体と接触させながら熔融混練する工程、工程(2):工程(1)で得られた熔融物を金型内に充填し、射出成形する工程

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記工程（１）及び工程（２）を有するポリ乳酸樹脂射出成形体の製造方法。

工程（１）：ポリ乳酸樹脂と、カルボヒドラジド類、メラミン化合物、ウラシル類及び N - 置換尿素類からなる群から選ばれる少なくとも１種の有機結晶核剤とを含有するポリ乳酸樹脂組成物を、超臨界流体と接触させながら溶融混練する工程

工程（２）：工程（１）で得られた溶融物を金型内に充填し、射出成形する工程

【請求項 2】

ポリ乳酸樹脂組成物が、ポリ乳酸樹脂 100 重量部に対し、有機結晶核剤を 0.01 ~ 5 重量部含有する請求項 1 記載のポリ乳酸樹脂射出成形体の製造方法。

10

【請求項 3】

超臨界流体を、ポリ乳酸樹脂組成物に対し 0.1 ~ 10 重量 % の割合で接触させる請求項 1 又は 2 記載のポリ乳酸樹脂射出成形体の製造方法。

【請求項 4】

工程（２）における金型温度が 10 ~ 90 である請求項 1 ~ 3 いずれか記載のポリ乳酸樹脂射出成形体の製造方法。

【請求項 5】

ポリ乳酸樹脂組成物がさらに可塑剤を含有してなり、有機結晶核剤と可塑剤のポリ乳酸樹脂組成物に対する含有量比（有機結晶核剤 / 可塑剤）が 1 / 10 ~ 5 / 1 である、請求項 1 ~ 4 いずれか記載のポリ乳酸樹脂射出成形体の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリ乳酸樹脂射出成形体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

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 - 乳酸が大量に作られ安価になってきたこと、原料が自然農作物なので総酸化炭素排出量が極めて少ない、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、ポリ乳酸樹脂は結晶化速度が非常に遅く、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り、かつポリ乳酸樹脂のガラス転移温度（T_g）は約 60 と低いために耐熱性に劣り、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。

30

【0003】

ポリ乳酸樹脂の耐熱性を向上させるためには、成形加工時に結晶化させることが重要であり、例えば、射出成形において超臨界流体を用いてポリ乳酸を結晶化させる製造方法が提案されている（例えば特許文献 1）。しかし、この方法でも、結晶化速度が低いために結晶化が進行しにくく、早く脱型すると発泡と変形が生じるという問題がある。これを防ぐためには金型保持時間を長くし、かつ樹脂のガラス転移温度以下まで冷却しなければならず、成形時間が長くなるという課題があった。また、結晶化速度が低いことによる金型内での発泡を防止するため、金型内に窒素ガス等で超臨界の圧力以上で加圧する工程が必ず必要となり、設備や装置の面で制約があった。一方、生分解性樹脂と、可塑剤と、水酸基及びアミド基から選ばれる少なくとも１種の基を 2 つ以上有する脂肪族化合物である結晶核剤とを用いて、結晶化速度が良好な生分解性樹脂組成物を製造する方法が提案されている（例えば特許文献 2）。しかし、この方法では可塑剤を用いることが必須要件となっている。

40

【特許文献 1】特開 2003 - 236944 号公報

【特許文献 2】特開 2006 - 176747 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 0 4 】

本発明の課題は、可塑剤を用いなくとも、優れた耐熱性を有するポリ乳酸樹脂射出成形体を、優れた成形性で効率的に得ることができる製造方法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 5 】

本発明は、下記工程（１）及び工程（２）を有するポリ乳酸樹脂射出成形体の製造方法を提供する。

工程（１）：ポリ乳酸樹脂と、カルボヒドラジド類、メラミン化合物、ウラシル類及びN - 置換尿素類からなる群から選ばれる少なくとも１種の有機結晶核剤とを含有するポリ乳酸樹脂組成物を、超臨界流体と接触させながら溶融混練する工程

10

工程（２）：工程（１）で得られた溶融物を金型内に充填し、射出成形する工程

【発明の効果】

【 0 0 0 6 】

本発明の製造方法は、可塑剤を用いなくとも、優れた耐熱性を有するポリ乳酸樹脂射出成形体を、短い成形時間で効率的に得ることができ、更に低い金型温度でも優れた成形性を示す。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 0 7 】

〔ポリ乳酸樹脂組成物〕

本発明の工程（１）で用いるポリ乳酸樹脂組成物は、ポリ乳酸樹脂と、カルボヒドラジド類、メラミン化合物、ウラシル類及びN - 置換尿素類からなる群から選ばれる少なくとも１種の有機結晶核剤とを含有する。

20

【 0 0 0 8 】

本発明においてポリ乳酸樹脂とは、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、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、L - 乳酸又はD - 乳酸いずれかの単位80 ~ 100モル%とそれぞれの対掌体の乳酸単位0 ~ 20モル%からなるものである。また、乳酸とヒドロキシカルボン酸とのコポリマーは、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、結晶化速度を向上させ、耐熱性に優れる成形体を効率よく得る観点から、D - ラクチド又はL - ラクチドが好ましい。

30

40

【 0 0 0 9 】

また、本発明におけるポリ乳酸樹脂としては、L - 乳酸単位80 ~ 100モル%と、D - 乳酸等の単位0 ~ 20モル%により構成されるポリ乳酸単位（A）と、D - 乳酸単位80 ~ 100モル%と、L - 乳酸等の単位0 ~ 20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。具体的には、2種類のポリ乳酸を予め溶融混練し、その溶融混練物をポリ乳酸樹脂として、本発明の工程（１）に供すれば良い。なお、ポリ乳酸のみを別途溶融混練して用いてもよいが、2種類のポリ乳酸、及び前記ポリ乳酸以外の原料を併せて同時に溶融混練してもよい。結晶化速度を向上させ、耐熱性に優れる成形体を効率よく得る観点から、ポリ乳酸単位（A）/ポリ乳酸単位（B）（重量比）が10/90 ~ 90/10であることが好ましい。

50

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。

【００１０】

市販されているポリ乳酸樹脂としては、トヨタ自動車（株）製、商品名エコプラスチックＵ'ｚＳ；三井化学（株）製、商品名レイシア（ＬＡＣＥＡ）；カーギル・ダウ・ポリマーズ社製、商品名Nature works等が挙げられる。具体的には、例えば、レイシアＨ－１００、Ｈ－２８０、Ｈ－４００、Ｈ－４４０等の「レイシアシリーズ」（三井化学社製）、３００１Ｄ、３０５１Ｄ、４０３２Ｄ、４０４２Ｄ、６２０１Ｄ、６２５１Ｄ、７０００Ｄ、７０３２Ｄ等の「Nature Works」（ネイチャーワークス社製）、エコプラスチックＵ'ｚＳ－０９、Ｓ－１２、Ｓ－１７等の「エコプラスチックＵ'ｚシリーズ」（トヨタ自動車社製）が挙げられる。これらのなかでも、ポリ乳酸樹脂組成物の耐熱性の観点から、レイシアＨ－１００、Ｈ－４００（三井化学社製）、３００１Ｄ、３０５１Ｄ、４０３２Ｄ、６２０１Ｄ、６２５１Ｄ、７０００Ｄ、７０３２Ｄ（ネイチャーワークス社製）、エコプラスチックＵ'ｚＳ－０９、Ｓ－１２、Ｓ－１７（トヨタ自動車社製）が好ましい。

10

【００１１】

本発明におけるポリ乳酸樹脂組成物は、剛性、柔軟性、耐熱性、耐久性等の物性向上の観点から、前記ポリ乳酸樹脂以外に、その他の樹脂を含んでもよい。その他の樹脂の具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ＡＢＳ樹脂、ＡＳ樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエステル、ポリアセタール、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、ポリエーテルイミドなど、あるいはエチレン／グリシジルメタクリレート共重合体、ポリエステルエラストマー、ポリアミドエラストマー、エチレン／プロピレンターポリマー、エチレン／ブテン－１共重合体などの軟質熱可塑性樹脂などの熱可塑性樹脂や、フェノール樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂などが挙げられるが、中でもポリ乳酸樹脂との相溶性の観点からアミド結合、エステル結合、カーボネート結合等のカルボニル基を含む結合を有する樹脂が、構造的にポリ乳酸樹脂と親和性が高い傾向があるため好ましい。好ましい樹脂の例としてはポリカーボネート、アクリル樹脂（ＰＭＭＡ）、ポリアミド、ポリエステル（ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンサクシネート等）が挙げられる。

20

30

【００１２】

また、本発明において、ポリ乳酸として、ポリ乳酸樹脂組成物の成形性、可撓性及び剛性の両立、耐熱性、耐摩耗性の観点から、ポリ乳酸と上記樹脂とのブレンドによるポリマーアロイを使用してもよい。具体的には、ポリ乳酸と上記樹脂を予め溶融混練し、その溶融混練物をポリ乳酸樹脂として、本発明の工程（１）に供すれば良い。なお、ポリ乳酸と上記樹脂を、別途溶融混練して調製したものを用いてもよいが、ポリ乳酸、上記樹脂、及びその他の原料を併せて同時に溶融混練してもよい。

40

【００１３】

ポリ乳酸と他の樹脂とのブレンド比（ポリ乳酸／他の樹脂）は、ポリ乳酸樹脂組成物の成形性、可撓性及び剛性の両立、耐熱性、耐摩耗性の観点から、９５／５～２０／８０が好ましく、９５／５～５０／５０がより好ましく、９０／１０～６０／４０がさらに好ましい。

【００１４】

ポリ乳酸樹脂、即ち、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の含有量は、ポリ乳酸樹脂組成物の強度と可撓性の両立、耐熱性、及び、生産性の観点から、樹脂組成物に含有される全樹脂中、５０重量％以上が好ましく、８０重量％以上がより好ましく、９０重量％以上がさらに好ましく、実質的に１００重量％であることがさらに好ましい。なお、ここでいうポリ乳酸樹脂には、ステレオコンプレックスポリ乳酸、及び、ポリ乳酸

50

とポリ乳酸樹脂以外の樹脂とのブレンドによるポリマーアロイも含まれる。

【 0 0 1 5 】

ポリ乳酸樹脂の含有量は、ポリ乳酸樹脂組成物中、50重量%以上が好ましく、60重量%以上がより好ましく、70重量%以上がさらに好ましい。

【 0 0 1 6 】

本発明において、カルボヒドラジド類、メラミン化合物、ウラシル類及びN - 置換尿素類からなる群から選ばれる少なくとも1種の有機結晶核剤（以下本発明の有機結晶核剤という）としては、エチレンジカルボニルジベンゾイルヒドラジド、テトラメチレンジカルボニルジベンゾイルヒドラジド、ヘキサメチレンジカルボニルジベンゾイルヒドラジド、
 オクタメチレンジカルボニルジベンゾイルヒドラジド、デカメチレンジカルボニルジベン
 ゾイルヒドラジド、ドデカメチレンジカルボニルジベンゾイルヒドラジド、シクロヘキシ
 レンジカルボニルジベンゾイルヒドラジド、オクタメチレンジカルボニルジ（4 - メチル
 ベンゾイル）ヒドラジド、オクタメチレンジカルボニルジ（4 - t - ブチルベンゾイル）
 ヒドラジド、オクタメチレンジカルボニルジ（2 - メチルベンゾイル）ヒドラジド、オク
 タメチレンジカルボニルジ（3 - メチルベンゾイル）ヒドラジド等のカルボヒドラジド類
 ；メラミン、メラミンのアミノ基の水素をアルキル基、アルケニル基、フェニル基で置換
 した置換メラミン化合物、メラミンのアミノ基の水素をヒドロキシアルキル基、ヒドロキ
 シアルキル（オキサアルキル）n基、アミノアルキル基で置換した置換メラミン化合物、
 メラム、メレム、メロン、メトンなどのメラミンの脱アンモニア縮合物、ベンゾグアナミ
 ン、アセトグアナミンなどのグアナミン類から選ばれる少なくとも1つのメラミン類と、
 イソシアヌル酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸、マロン酸、乳酸、クエン酸、安息香酸、イソフ
 タル酸、テレフタル酸などの有機酸、塩酸、硝酸、硫酸、ピロ硫酸、メタンスルホン酸、
 エタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、スルファミ
 ン酸塩、リン酸塩、ピロリン酸塩、ポリリン酸塩、ホスホン酸塩、フェニルホスホン酸塩
 、アルキルホスホン酸塩、亜リン酸塩、ホウ酸塩、タングステン酸塩などの無機酸から選
 ばれる少なくとも1つの酸との塩からなるメラミン化合物；ウラシル、6 - メチルウラシ
 ル、5 - メチルウラシル（チミン）、6 - アザチミン、6 - アザウラシル、5 - クロウラ
 シル、6 - ベンジル - 2 - チオウラシル、5 - シアノウラシル、エチル2 - チオウラシル
 - 5 - カルボキシレート、5 - エチルウラシル、5 , 6 - ジヒドロ - 6 - メチルウラシル
 、5 - （ヒドロキシメチル）ウラシル、5 - ヨードウラシル、5 - メチル - 2 - チオウラ
 シル、5 - ニトノウラシル、5 - （トリフルオロメチル）ウラシル、2 - チオウラシル、
 5 - フルオロウラシル等のウラシル類；キシレンビスラウリル尿素、キシレンビスミリス
 チル尿素、キシレンビスパルミチル尿素、キシレンビスステアリル尿素等のN - 置換尿素
 類が挙げられる。なお、本明細書において、カルボヒドラジド類は、カルボヒドラジド基
 が環の一部を構成するような化合物を含まず、ウラシル類は、1 , 4 - ジケト - 2 , 5 -
 ジヒドロ - 3 , 6 - ジフェニル - ピロロ[3 , 4 - c]ピロール、1 , 4 - ジケト - 2 , 5 -
 ジヒドロ - 3 , 6 - ジ - （p - クロロフェニル）ピロロ[3 , 4 - c]ピロール、1 , 4 -
 ジケト - 2 , 5 - ジヒドロ - 3 , 6 - ジ - （p - メチルフェニル）ピロロ[3 , 4 - c]
 ピロール、1 , 4 - ジケト - 2 , 5 - ジヒドロ - 3 , 6 - ジ - （m - メチルフェニル）ピ
 ロロ[3 , 4 - c]ピロール、1 , 4 - ジケト - 2 , 5 - ジヒドロ - 3 - （p - メチルフェ
 ニル） - 6 - （m - メチルフェニル）ピロロ[3 , 4 - c]ピロール、1 , 4 - ジケト - 2
 , 5 - ジヒドロ - 3 , 6 - ジ - （p - t e r t ブチルフェニル）ピロロ[3 , 4 - c]ピロ
 ール、1 , 4 - ジケト - 2 , 5 - ジヒドロ - 3 , 6 - ジ - （p - ピフェニル）ピロロ[3
 , 4 - c]ピロール、1 , 4 - ジケト - 2 , 5 - ジヒドロ - 3 , 6 - ジ - （m - シアノフ
 ェニル）ピロロ[3 , 4 - c]ピロール及び1 , 4 - ジケト - 2 , 5 - ジヒドロ - 3 , 6 -
 ジ - （m - クロロフェニル）ピロロ[3 , 4 - c]ピロールからなる群より選ばれる環状化
 合物である有機顔料を含まず、N - 置換尿素類は、尿素が環の一部を構成するような化
 合物を含まないものとする。

【 0 0 1 7 】

これらの有機結晶核剤の中では、結晶化速度を向上させ、耐熱性に優れる成形体を効率

よく得る観点から、ヘキサメチレンジカルボニルジベンゾイルヒドラジド、オクタメチレンジカルボニルジベンゾイルヒドラジド、デカメチレンジカルボニルジベンゾイルヒドラジド、メラミンシアヌレート、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸メラミン・メラム・メレム複塩、パラトルエンスルホン酸塩、ウラシル、6-メチルウラシル、キシレンビスステアрил尿素が好ましく、デカメチレンジカルボニルジベンゾイルヒドラジド、メラミンシアヌレート、6-メチルウラシル、キシレンビスステアрил尿素がより好ましく、デカメチレンジカルボニルジベンゾイルヒドラジドが更に好ましい。

【0018】

本発明で使用する有機結晶核剤は、1種のみでもよくまた2種以上の併用を行ってもよい。

10

【0019】

また、本発明においては、本発明の効果を損なわない範囲で、上記有機結晶核剤以外の公知の有機結晶核剤を用いてもよいが、上記有機結晶核剤の含有量は、有機結晶核剤中、好ましくは80重量%以上、より好ましくは90重量%以上、実質的に100重量%であることが望ましい。

【0020】

本発明におけるポリ乳酸樹脂組成物中の有機結晶核剤の総含有量は、結晶化速度を向上させ、耐熱性に優れる成形体を効率よく得る観点から、ポリ乳酸樹脂100重量部に対して、0.01~5重量部が好ましく、0.05~4重量部がより好ましく、0.10~3重量部がさらに好ましく、0.2~3重量部がさらにより好ましく、0.3~2重量部がさらにより好ましい。

20

【0021】

本発明におけるポリ乳酸樹脂組成物は、可塑剤を含有しなくても良好な成形性を得ることができるが、可塑剤を含有することにより更に良好な結晶化速度を得ることができ、効率的に成形することができる。

【0022】

本発明に用いられる可塑剤としては特に限定されないが、ヒドロキシ安息香酸2-エチルヘキシル等のヒドロキシ安息香酸エステル、グリセリンのエチレンオキサイド付加物の酢酸エステル等の多価アルコールエステル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル等のフタル酸エステル、アジピン酸ジオクチル等のアジピン酸エステル、マレイン酸ジ-n-ブチル等のマレイン酸エステル、アセチルクエン酸トリブチル等のクエン酸エステル、リン酸トリクレジル等のアルキルリン酸エステル、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エステル、アジピン酸とジエチレングリコールモノメチルエーテルとのエステル、トリメリット酸トリオクチル等のトリカルボン酸エステル、1,3,6-ヘキサトリカルボン酸とブチルジグリコールとのエステル等の多価カルボン酸のアルキルエーテルエステル、アセチル化ポリオキシエチレンヘキシルエーテル等のアセチル化ポリオキシエチレンアルキル(アルキル基の炭素数2~15)エーテル、エチレンオキサイドの付加モル数が3~20のポリエチレングリコールジアセテート、ポリオキシエチレン1,4-ブタンジオールエーテルジアセテート等が挙げられる。ポリ乳酸樹脂の柔軟性、透明性及び結晶化速度に優れる観点から、グリセリンのエチレンオキサイド付加物の酢酸エステル等の多価アルコールエステル、エチレンオキサイドの付加モル数が3~10のポリエチレングリコールジアセテート、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エステル、アジピン酸とジエチレングリコールモノメチルエーテルとのエステル、1,3,6-ヘキサトリカルボン酸とブチルジグリコールとのエステル等の多価カルボン酸のアルキルエーテルエステルがより好ましい。柔軟性、透明性、結晶化速度及び耐ブリード性に優れる観点から、グリセリンのエチレンオキサイド3から6モル付加物の酢酸エステル、エチレンオキサイドの付加モル数が5~10のポリエチレングリコールジアセテート、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エステル、アジピン酸とジ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さらに好ましい。

30

40

【0023】

50

本発明におけるポリ乳酸樹脂組成物中の可塑剤の含有量は、柔軟性、透明性、結晶化速度及び耐ブリード性の観点から、ポリ乳酸樹脂 100 重量部に対し、1 ~ 50 重量部が好ましく、5 ~ 20 重量部がより好ましい。

【0024】

すなわち、結晶化速度を向上させ、耐熱性に優れる成形体を効率よく得る観点から、有機結晶核剤と可塑剤のポリ乳酸樹脂組成物に対する含有量比（有機結晶核剤 / 可塑剤）が 1 / 10 ~ 5 / 1 であることが好ましく、1 / 2 ~ 2 / 1 であることがより好ましい。

【0025】

本発明におけるポリ乳酸樹脂組成物は、耐久性、耐湿熱性の観点から、加水分解抑制剤、すなわちカルボキシル基反応性末端封鎖剤を含有することが好ましい。本発明で使用するカルボキシル基反応性末端封鎖剤としては、ポリマーのカルボキシル末端基を封鎖することのできる化合物であれば特に制限はなく、ポリマーのカルボキシル末端の封鎖剤として用いられているものを用いることができる。本発明においてかかるカルボキシル基反応性末端封鎖剤は、ポリ乳酸樹脂の末端を封鎖するのみではなく、ポリ乳酸樹脂や天然由来の有機充填剤の熱分解や加水分解などで生成する酸性低分子化合物のカルボキシル基も封鎖することができる。また、上記末端封鎖剤は、熱分解により酸性低分子化合物が生成する水酸基末端も封鎖できる化合物であることがさらに好ましい。

10

【0026】

このようなカルボキシル基反応性末端封鎖剤としては、耐久性、耐湿熱性の観点から、エポキシ化合物、オキサゾリン化合物、オキサジン化合物、カルボジイミド化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物を使用することが好ましく、なかでもエポキシ化合物及び / 又はカルボジイミド化合物が好ましい。

20

【0027】

カルボジイミド化合物としては、芳香族及び又は脂肪族の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、ポリ乳酸樹脂成形品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い。

【0028】

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

【0029】

上記カルボジイミド化合物は、ポリ乳酸樹脂組成物の成形性、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 L A - 1 (日清紡績社製)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

【0030】

本発明におけるポリ乳酸樹脂組成物中の加水分解抑制剤の含有量は、耐久性、耐湿熱性の観点から、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 重量部がより好ましい。

【0031】

本発明におけるポリ乳酸樹脂組成物は、更に剛性等の物性向上の観点から、無機充填剤を含有することが好ましい。本発明で使用する無機充填剤としては、通常熱可塑性樹脂の

50

強化に用いられる繊維状、板状、粒状、粉末状のものを用いることができる。具体的には、ガラス繊維、アスベスト繊維、炭素繊維、グラファイト繊維、金属繊維、チタン酸カリウムウイスキー、ホウ酸アルミニウムウイスキー、マグネシウム系ウイスキー、珪素系ウイスキー、ワラストナイト、セピオライト、アスベスト、スラグ繊維、ゾノライト、エラストダイト、石膏繊維、シリカ繊維、シリカ・アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化硼素繊維、窒化珪素繊維及び硼素繊維などの繊維状無機充填剤、ガラスフレーク、非膨潤性雲母、膨潤性雲母、グラファイト、金属箔、セラミックビーズ、タルク、クレー、マイカ、セリサイト、ゼオライト、ベントナイト、有機変性ベントナイト、有機変性モンモリロナイト、ドロマイト、カオリン、微粉ケイ酸、長石粉、チタン酸カリウム、シラスバルーン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、酸化カルシウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、ケイ酸アルミニウム、酸化ケイ素、石膏、ノバキュライト、ドーソナイト及び白土などの板状や粒状の無機充填剤が挙げられる。これらの無機充填剤の中では、特に炭素繊維、ガラス繊維、ワラストナイト、マイカ、タルク及びカオリンが好ましい。また、繊維状充填剤のアスペクト比は5以上であることが好ましく、10以上であることがより好ましく、20以上であることがさらに好ましい。

10

20

30

40

50

【0032】

上記の無機充填剤は、エチレン/酢酸ビニル共重合体などの熱可塑性樹脂や、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂で被覆又は集束処理されていてもよく、アミノシランやエポキシシランなどのカップリング剤などで処理されていても良い。また、無機充填剤の配合量は、ポリ乳酸樹脂100重量部に対して、1~100重量部が好ましく、5~50重量部がより好ましい。

【0033】

本発明におけるポリ乳酸樹脂組成物は、更に強度、耐熱性、耐衝撃性等の物性向上の観点から、高強度有機合成繊維を含有することができる。高強度有機合成繊維の具体例としては、アラミド繊維、ポリアリレート繊維、PBO繊維等が挙げられ、耐熱性の観点からアラミド繊維が好ましい。

【0034】

本発明におけるポリ乳酸樹脂組成物は、更に難燃化剤を含有することができる。難燃化剤の具体例としては、臭素又は塩素を含有するハロゲン系化合物、三酸化アンチモンなどのアンチモン化合物、無機水和物（水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物）及びリン化合物などが挙げられる。安全性の観点から、無機水和物が好ましい。難燃化剤は表面をシランカップリング剤等で表面処理されたものであってもよい。難燃化剤の含有量は、難燃剤の効果を確認し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、組成物の可撓性、及び耐熱性の低下を抑制する観点から、ポリ乳酸樹脂100重量部に対して、30~150重量部が好ましく、50~140重量部がより好ましく、60~130重量部がさらに好ましい。

【0035】

本発明におけるポリ乳酸樹脂組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、通常の添加剤、例えば紫外線吸収剤（ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、芳香族ベンゾエート系化合物、蔞酸アニリド系化合物、シアノアクリレート系化合物及びヒンダードアミン系化合物）、熱安定剤（ヒンダードフェノール系化合物、ホスファイト系化合物、チオエーテル系化合物）、帯電防止剤、滑剤、発泡剤、離形剤、染料及び顔料を含む着色剤などの1種又は2種以上をさらに含有することができる。

【0036】

[工程(1)]

本発明の工程(1)は、ポリ乳酸樹脂、本発明の有機結晶核剤、更に必要によりその他成分を含有するポリ乳酸樹脂組成物を、超臨界流体と接触させながら溶融混練する工程である。

【0037】

超臨界流体とは、超臨界状態の気体を圧縮し液体化したものであり、具体的には二酸化

炭素、水、炭化水素等が挙げられ、二酸化炭素が好ましい。二酸化炭素の臨界温度は31.2であり、これ以上の温度では圧力による相変化を生じない超臨界状態を呈する。超臨界状態の気体を圧縮し密度が液体に近づくと溶解力が高まり、ポリ乳酸樹脂組成物への溶解度が急激に上昇する。そのため、実用的には7MPa以上の圧力で圧縮した二酸化炭素がより好ましい。

【0038】

工程(1)において、ポリ乳酸樹脂組成物を超臨界流体と接触させながら溶融混練する方法としては、例えば、超臨界流体の導入口を有する押出し機や射出成形機等を用い、二酸化炭素等の超臨界流体を圧入しながらポリ乳酸樹脂組成物を溶融混練する方法が挙げられる。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、超臨界流体は、ポリ乳酸樹脂組成物に対し0.1～10重量%の割合で圧入させることが好ましく、0.5～8重量%の割合で圧入させることがより好ましい。

10

【0039】

工程(1)における溶融混練温度は、本発明の有機結晶核剤等の分散性及び結晶化速度を高める観点から、好ましくは170～240であり、より好ましくは170～220である。圧入された二酸化炭素等の超臨界流体は溶融状態のポリ乳酸樹脂組成物と機械的に混練されることが好ましく、これにより溶融状態のポリ乳酸樹脂組成物に均一に高濃度の超臨界流体が溶解する。

【0040】

[工程(2)]

本発明の工程(2)は、工程(1)で得られた溶融物を金型内に充填し、成形する工程である。本発明のポリ乳酸樹脂射出成形体は、物性を維持する観点から無発泡であることが好ましい。従って、本発明のポリ乳酸樹脂射出成形体の発泡倍率は、1.5倍以下が好ましく、1.2倍以下がより好ましく、1.1倍以下がさらに好ましく、1.05倍以下がさらに好ましい。本発明のポリ乳酸樹脂射出成形体の発泡倍率を低く抑える方法としては、得られる射出成形体の形状を薄肉に設計したり、射出速度を上げたり、或いは、金型内を超臨界流体の超臨界状態を保つために予め窒素ガスなどの気体で加圧しておくことが好ましく、金型内の圧力は超臨界流体の臨界圧力以上が好ましい。

20

【0041】

工程(2)における金型温度は、ポリ乳酸樹脂組成物の結晶化速度を向上させ、耐熱性に優れた成形体を効率よく得る観点から、10～90が好ましく、20～85がより好ましく、50～85が更に好ましい。

30

【0042】

本発明は、特定のポリ乳酸樹脂組成物に超臨界流体を接触させることにより、可塑剤を用いなくても、優れた耐熱性を有するポリ乳酸樹脂射出成形体を、短い成形時間で効率的に得ることができ、更に低い金型温度でも優れた成形性を示すという格別優れた効果を有する。本発明の格別優れた効果が発現できる理由は定かではないが、特定のポリ乳酸樹脂組成物に含有される有機結晶核剤と超臨界流体との相乗的な作用によるものと考えられる。

【実施例】

40

【0043】

ポリ乳酸樹脂組成物の合成例1

ポリ乳酸樹脂組成物として、表1に示す本発明品(A～G)及び比較品(a)の原料を、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500ppm以下とした。

【0044】

【表 1】

表1

			本 発 明 品							比較品
			A	B	C	D	E	F	G	a
ポリ乳酸樹脂組成物 (重量部)	ポリ乳酸樹脂	U' z S-12 ^{*1}	100	100	100	100	100	---	---	100
		U' z S-17 ^{*2}	---	---	---	---	---	100	---	---
		LACEA H-400 ^{*3}	---	---	---	---	---	---	100	---
	有機結晶核剤	T-1287 ^{*4}	1	---	---	---	1	1	1	---
		XyStUre ^{*5}	---	1	---	---	---	---	---	---
		6-MeUra ^{*6}	---	---	1	---	---	---	---	---
		MC-6000 ^{*7}	---	---	---	1	---	---	---	---
	可塑剤	(MeEO ₃) 2SA ^{*8}	---	---	---	---	10	12.5	5	---
	加水分解抑制剤	MCI ^{*9}	1	1	1	1	1	---	1	1
		PCI ^{*10}	---	---	---	---	---	1	---	---
	無機充填剤	タルク ^{*11}	---	---	---	---	---	20	---	---
		ガラス繊維 ^{*12}	---	---	---	---	---	---	12	---
	難燃化剤	Al(OH) ₃ ^{*13}	---	---	---	---	---	---	120	---

【0045】

なお、表1における原料は以下のものを示す。

< ポリ乳酸樹脂 >

*1：ポリ乳酸樹脂（トヨタ自動車（株）製、エコプラスチックU' z S - 12）
（光学純度99.6%、重量平均分子量112000、残存モノマー173ppm）

*2：ポリ乳酸樹脂（トヨタ自動車（株）製、エコプラスチックU' z S - 17）
（光学純度99.7%、重量平均分子量110000、残存モノマー327ppm）

*3：ポリ乳酸樹脂（三井化学（株）製、LACEA H - 400）
（光学純度98.5%、重量平均分子量142000、残存モノマー1200ppm）

< 有機結晶核剤 >

*4：デカメチレンジカルボニルジベンゾイルヒドラジド（（株）アデカ製T - 1287）

*5：キシリレンビスステアリル尿素（日本化成（株）製、ハクリンSX）

*6：6 - メチルウラシル（和工純薬工業（株）製、試薬）

*7：メラミンシアヌレート（日産化学工業（株）製 MC - 6000）

< 可塑剤 >

*8：下記可塑剤の合成例1で得られた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

10

20

30

40

50

<加水分解抑制剤>

* 9 : ジイソプロピルフェニルカルボジイミド (ラインケミー ジャパン (株) 製 スタバクゾール 1 - L F)

* 10 : ポリ (4 , 4 ' - ジシクロヘキシルメタンカルボジイミド) (日清紡績 (株) 製 カルボジライト L A - 1)

<無機充填剤>

* 11 : タルク (日本タルク (株) 製、 M i c r o A c e P - 6)

* 12 : ガラス繊維 (日本電気硝子 (株) 製、 E C S 0 3 T - 1 8 7)

<難燃化剤>

* 13 : 水酸化アルミニウム (日本軽金属 (株)、 B T 7 0 3 S T)

10

【 0 0 4 6 】

可塑剤の合成例 1

攪拌機、温度計、脱水管を備えた 3 L フラスコに無水コハク酸 5 0 0 g、トリエチレングリコールモノメチルエーテル 2 4 6 3 g、パラトルエンスルホン酸一水和物 9 . 5 g を仕込み、空間部に窒素 (5 0 0 m L / 分) を吹き込みながら、減圧下 4 ~ 1 0 . 7 k P a、1 1 0 で 1 5 時間反応させた。反応液の酸価は 1 . 6 (K O H m g / g) であった。反応液に吸着剤キョワード 5 0 0 S H (協和化学工業 (株) 製) 2 7 g を添加して 8 0、2 . 7 k P a で 4 5 分間攪拌してろ過した後、液温 1 1 5 ~ 2 0 0、圧力 0 . 0 3 k P a でトリエチレングリコールモノメチルエーテルを留去し、8 0 に冷却後、残液を減圧ろ過して、ろ液として、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を得た。得られたジエステルは、酸価 0 . 2 (K O H m g / g)、鹼化価 2 7 6 (K O H m g / g)、水酸基価 1 以下 (K O H m g / g)、色相 A P H A 2 0 0 であった。

20

【 0 0 4 7 】

実施例 1 ~ 7、及び比較例 1

合成例 1 で得られたポリ乳酸樹脂組成物 (本発明品 A ~ G 及び比較品 a) のペレットを、シリンダー温度を 2 0 0 とした射出成形機 ((株) 日本製鋼所製 Mucell 85 トン) に供給して溶融するとともに、射出成形機のシリンダー部に設けられたガス導入口から、8 M P a の圧力の超臨界流体 (超臨界状態の二酸化炭素) を、表 2 に示す濃度で圧入し、スクリュウで混練して溶融状態のポリ乳酸樹脂組成物と接触させた。射出成形機の先端に取り付けられた金型内の温度を表 2 に示す温度に保ち、この金型内に、超臨界状態の二酸化炭素と接触させた溶融ポリ乳酸樹脂組成物を、表 2 に示すような成形に必要な射出圧で射出成形し、結晶化が終了するまで保持してテストピース (1 5 0 m m × 3 0 m m × 厚み 1 m m) を得た。得られたテストピースの離型に必要な金型保持時間を下記の基準で評価した。これらの結果を表 2 に示す。

30

【 0 0 4 8 】

<離型に必要な金型保持時間の評価基準>

表 2 に示す成形条件において、各テストピースの変形がなく、取り出しが容易と判断されるまでに有する時間を、離型に必要な金型保持時間とした。尚、金型内部及びランナー部分でテストピースの溶融結晶化速度が速いほど、離型に必要な金型保持時間は短くなる。

40

【 0 0 4 9 】

比較例 2 ~ 5

合成例 1 で得られたポリ乳酸樹脂組成物 (本発明品 A ~ D) のペレットを用い、超臨界状態の二酸化炭素を圧入せず、表 2 に示す金型温度で、表 2 に示すような成形に必要な射出圧で射出成形すること以外は、実施例 1 と同様にしてテストピースを得、同様に離型に必要な金型保持時間を評価した。これらの結果を表 2 に示す。

【 0 0 5 0 】

【表 2】

表2

		樹脂組成物	金型温度 (°C)	超臨界 CO ₂ 濃度* ¹ (%)	射出圧 (MPa)	離型に必要な 金型保持時間* ² (秒)
実 施 例	1	A	80	2	55	50
			70		58	60
	2	B	80	2	57	55
	3	C	80	2	58	60
	4	D	80	2	56	60
	5	E	80	2	38	20
			70		39	25
	6	F	70	5	32	20
比 較 例	1	a	80	2	58	180
			70		60	300
	2	A	80	0	78	180
			70		92	280
	3	B	80	0	80	200
	4	C	80	0	79	200
	5	D	80	0	78	210

*1:ポリ乳酸樹脂組成物に対する濃度

*2:射出保圧時間+冷却時間(秒)

【0051】

表2の結果から、本発明の有機結晶核剤を含有しない比較例1、又はポリ乳酸樹脂組成物の溶融混練時に超臨界流体と接触させなかった比較例2～5に対し、本発明の製造方法は、本発明の有機結晶核剤と超臨界流体の相乗効果によって著しく金型保持時間を短縮することができ、成形性が飛躍的に向上することがわかった。その効果は金型温度が低くなるほど顕著であった。また、ポリ乳酸樹脂組成物の溶融混練時に超臨界流体と接触させることによって成形時の射出圧も低減することがわかった。

【0052】

実施例8～10、比較例6

合成例1で得られたポリ乳酸樹脂組成物(本発明品A、E、F、比較品a)のペレットを用い、表3に示す金型温度、超臨界二酸化炭素濃度及び金型保持時間とすること以外は実施例1と同様にして射出成形した。得られたテストピース〔平板(70mm×40mm×3mm)及び角柱状試験片(12.5mm×12mm×6mm)〕について、角柱状試験片(12.5mm×12mm×6mm)は曲げ試験及び熱変形温度を、平板(70mm×40mm×3mm)は相対結晶化度、耐ブリード性及び発泡倍率を、それぞれ下記の方法で評価した。これらの結果を

表 3 に示す。

【 0 0 5 3 】

< 金型離型性の評価基準 >

A : テストピースの変形がなく、取り出しが容易。

B : テストピースの変形が若干あり、取り出しが困難。

C : テストピースの変形が大きく、ランナー部から離れない。

尚、金型離型性は、金型内部及びランナー部分でテストピースの溶融結晶化速度が速いほど成形性が良好となる。

【 0 0 5 4 】

< 曲げ試験 (剛性) >

角柱状試験片 (1 2 5 mm × 1 2 mm × 6 mm) について、J I S K 7 2 0 3 に基づいて、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、曲げ弾性率を求めた。クロスヘッド速度は 3 mm/min。曲げ弾性率が高いほど剛性に優れていることを示す。

10

【 0 0 5 5 】

< 熱変形温度 (耐熱性) >

角柱状試験片 (1 2 5 mm × 1 2 mm × 6 mm) について、J I S - K 7 2 0 7 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 0.45MPa において 0.025mm 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。

20

【 0 0 5 6 】

< 耐衝撃性 >

角柱状試験片 (6 3 mm × 1 2 mm × 5 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。この強度が高い方が耐衝撃性に優れていることを示す。

【 0 0 5 7 】

< 相対結晶化度 >

射出成形後の平板 (7 0 mm × 4 0 mm × 3 mm) のテストピースを粉碎し、7 . 0 ~ 8 . 0 m g 精秤し、アルミパンに封入後、D S C 装置 (パーキンエルマー社製ダイヤモンド D S C) を用い、1 s t R U N として、昇温速度 2 0 / 分で 2 0 から 2 0 0 まで昇温し、2 0 0 で 5 分間保持した後、降温速度 - 2 0 / 分で 2 0 0 から 2 0 まで降温し、2 0 で 1 分間保持した後、さらに 2 n d R U N として、昇温速度 2 0 / 分で 2 0 から 2 0 0 まで昇温した。1 s t R U N に観測されるポリ乳酸樹脂の冷結晶化エンタルピーの絶対値 ΔH_{cc} 、2 n d R U N に観測される結晶融解エンタルピー ΔH_m を求め、得られた値から、下記式により相対結晶化度 (%) を求めた。

30

$$\text{相対結晶化度 (\%)} = \{ (\Delta H_m - \Delta H_{cc}) / \Delta H_m \} \times 1 0 0$$

【 0 0 5 8 】

< 耐ブリード性 >

射出成形後の平板 (7 0 mm × 4 0 mm × 3 mm) について、8 0 のオープンの中に 1 ヶ月間放置し、その表面における有機結晶核剤及び/又は可塑剤のブリードの有無を肉眼で観察した。

40

【 0 0 5 9 】

< 発泡倍率 >

発泡倍率は下記式により求めた。

【 0 0 6 0 】

【数 1】

数 1

$$\text{発泡倍率} = \frac{\text{(超臨界流体を使用しないで射出成形を行った成形体の密度)}}{\text{(超臨界流体を使用して射出成形を行った成形体の密度)}}$$

【0061】

なお、成形体の密度は、JIS K - 7112 (B法：ピクノメーター法) に基づいて測定した。

【0062】

【表 3】

表3

	樹脂組成物	金型温度 (°C)	超臨界 CO ₂ 濃度 ^{*1} (%)	金型 保持時間 (秒)	金型 離型性	曲げ弾性率 (GPa)	熱変形温度 0.45MPa (°C)	耐衝撃性 (J/m)	相対 結晶化度 (%)	耐ブリード性 80°C, 1ヶ月	発泡倍率
実施例	8	80	2	50	A	4.6	83	51	100	ブリード無し	1.01
	9	80	2	20	A	1.2	72	129	100	ブリード無し	1.01
	10	70	5	20	A	2.4	115	47	100	ブリード無し	1.00
比較例	a	30	0	60	B	3.3	52	22	5	ブリード無し	—

* 1: ポリ乳酸樹脂組成物に対する濃度

【0068】

なお、表4における原料は、表1における原料と同じものを示し、それ以外のものは以下に示す。

<ポリ乳酸樹脂>

*14：下記ポリ乳酸樹脂の合成例1で得られたポリ乳酸樹脂（ポリ-L-乳酸樹脂）

*15：下記ポリ乳酸樹脂の合成例2で得られたポリ乳酸樹脂（ポリ-D-乳酸樹脂）

【0069】

ポリ乳酸樹脂の合成例1（ポリ-L-乳酸樹脂の製造）

L-ラクチド（株式会社武蔵野化学研究所製、光学純度100%）100重量部に対し、オクチル酸すずを0.005重量部加え、窒素雰囲気下攪拌翼のついた反応機中にて、180で2時間反応し、その後、減圧して残存するラクチドを除去し、チップ化し、ポリ-L-乳酸を得た。得られたポリ-L-乳酸の重量平均分子量は11万、ガラス転移点（Tg）60、融点は166であった。

10

【0070】

ポリ乳酸樹脂の合成例2（ポリ-D-乳酸樹脂の製造）

D-ラクチド（株式会社武蔵野化学研究所製、光学純度100%）100重量部に対し、オクチル酸すずを0.005重量部加え、窒素雰囲気下攪拌翼のついた反応機中にて、180で2時間反応し、その後、減圧して残存するラクチドを除去し、チップ化し、ポリ-D-乳酸を得た。得られたポリ-D-乳酸の重量平均分子量は11万、ガラス転移点（Tg）60、融点は167であった。

20

【0071】

実施例11～17、及び比較例7

合成例2で得られたポリ乳酸樹脂組成物（本発明品H～N及び比較品b）のペレットを、シリンダー温度を230とした射出成形機（（株）日本製鋼所製 Mucell 85トン）に供給して溶融するとともに、射出成形機のシリンダー部に設けられたガス導入口から、8MPaの圧力の超臨界流体（超臨界状態の二酸化炭素）を、表5に示す濃度で圧入し、スクリュウで混練して溶融状態のポリ乳酸樹脂組成物と接触させた。射出成形機の先端に取り付けられた金型内の温度を表5に示す温度に保ち、この金型内に、超臨界状態の二酸化炭素と接触させた溶融ポリ乳酸樹脂組成物を、表5に示すような成形に必要な射出圧で射出成形し、結晶化が終了するまで保持してテストピース（150mm×30mm×厚み1mm）を得た。得られたテストピースの離型に必要な金型保持時間を実施例1と同様にして評価した。これらの結果を表5に示す。

30

【0072】

比較例8～11

合成例2で得られたポリ乳酸樹脂組成物（本発明品H～K）のペレットを用い、超臨界状態の二酸化炭素を圧入せず、表5に示す金型温度で、表5に示すような成形に必要な射出圧で射出成形すること以外は、実施例11と同様にしてテストピースを得、同様に離型に必要な金型保持時間を評価した。これらの結果を表5に示す。

【0073】

【表 5】

表5

		樹脂組成物	金型温度 (°C)	超臨界 CO ₂ 濃度* ¹ (%)	射出圧 (MPa)	離型に必要な 金型保持時間* ² (秒)
実 施 例	11	H	80	2	57	40
			70		59	55
	12	I	80	2	58	45
	13	J	80	2	57	50
	14	K	80	2	56	50
	15	L	80	2	42	17
			70		41	20
	16	M	70	5	35	15
比 較 例	7	b	80	2	61	150
			70		62	270
	8	H	80	0	78	150
			70		92	250
	9	I	80	0	80	180
	10	J	80	0	79	180
	11	K	80	0	78	190

* 1: ポリ乳酸樹脂組成物に対する濃度

* 2: 射出保圧時間+冷却時間(秒)

【 0 0 7 4 】

表 5 の結果から、ステレオコンプレックスポリ乳酸樹脂においても、本発明の有機結晶核剤を含有しない比較例 7、又はポリ乳酸樹脂組成物の溶融混練時に超臨界流体と接触させなかった比較例 8 ~ 11 に対し、本発明の製造方法は、本発明の有機結晶核剤と超臨界流体の相乗効果によって著しく金型保持時間を短縮することができ、成形性が飛躍的に向上することがわかった。その効果は金型温度が低くなるほど顕著であった。また、ポリ乳酸樹脂組成物の溶融混練時に超臨界流体と接触させることによって成形時の射出圧も低減することがわかった。

【 0 0 7 5 】

実施例 18 ~ 20、比較例 12

合成例 2 で得られたポリ乳酸樹脂組成物（本発明品 H、L、M、比較品 b）のペレットを用い、表 6 に示す金型温度、超臨界二酸化炭素濃度及び金型保持時間とすること以外は実施例 11 と同様にして射出成形した。得られたテストピース〔平板（70 mm × 40 mm × 3 mm）及び角柱状試験片（12.5 mm × 12 mm × 6 mm）〕について、角柱状試験片（12.5 mm × 12 mm × 6 mm）は曲げ試験及び熱変形温度を、平板（70 mm × 40 mm × 3 mm）は相対

結晶化度、耐ブリード性及び発泡倍率を、それぞれ実施例 8 と同様にして評価した。これらの結果を表 6 に示す。

【 0 0 7 6 】

【表 6】

表6		樹脂組成物	金型温度 (°C)	超臨界 CO ₂ 濃度*1 (%)	金型 保持時間 (秒)	金型 離型性	曲げ弾性率 (GPa)	熱変形温度 0.45MPa (°C)	相対 結晶化度 (%)	耐ブリード性 80°C, 1ヶ月	発泡倍率
	18	H	80	2	40	A	4.7	84	100	ブリード無し	1.02
	19	L	80	2	17	A	1.3	71	100	ブリード無し	1.00
	20	M	70	5	15	A	2.4	113	100	ブリード無し	1.00
	12	b	30	0	60	B	3.3	52	5	ブリード無し	1.00

*1:ポリ乳酸樹脂組成物に対する濃度

【0077】

表6の結果から、本発明の製造方法は、本発明の有機結晶核剤と超臨界流体の相乗効果

10

20

30

40

50

によって、高い結晶化度を達成することができ、優れた耐熱性を有するポリ乳酸樹脂射出成形体を得られることがわかった。

【 0 0 7 8 】

また、本発明の製造方法は、ステレオコンプレックスポリ乳酸樹脂においても、可塑剤を含有しなくても良好な成形性を得ることができる。これは、本発明の製造方法は、可塑剤を含有すると剛性が低下するところ、可塑剤を含有しなくても良好な成形性を得ることができるので、剛性（曲げ弾性率）の高いステレオコンプレックスポリ乳酸樹脂成形体を得ることができる（実施例 1 8 と実施例 1 9、2 0 との対比で、剛性の高いポリ乳酸樹脂成形体を得られていることからわかる。）。

【 0 0 7 9 】

従って、本発明の製造方法は、剛性の高いステレオコンプレックスポリ乳酸樹脂成形体を要求される分野においては、可塑剤を含有して良好な成形性を得る技術に比べて、有利な技術であることがわかる。

【 0 0 8 0 】

ポリ乳酸樹脂組成物の合成例 3

ポリ乳酸樹脂組成物として、表 7 に示す本発明品（O～R）及び比較品（c）を、2 軸押出機（（株）池貝製 PCM-45）にて 2 4 0 で溶融混練し、ストランドカットを行い、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、8 0 、除湿乾燥機で 5 時間乾燥し、水分量を 5 0 0 ppm 以下とした。

【 0 0 8 1 】

【表 7】

表7

			本 発 明 品				比較品
			O	P	Q	R	c
原料配合組成(重量部)	樹脂	ポリ-L-乳酸樹脂 ^{*15}	50	70	80	70	70
		ポリカーボネート樹脂 ^{*16}	50	30	20	30	30
	有機結晶核剤	T-1287 ^{*4}	0.5	0.7	0.8	0.7	---
	可塑剤	(MeEO ₃) ₂ SA ^{*7}	---	---	---	7	---
	加水分解抑制剤	MCI ^{*8}	1	1	1	1	1
		PCI ^{*9}	---	---	---	---	---
	無機充填剤	タルク ^{*10}	---	---	---	---	---
		ガラス繊維 ^{*11}	---	---	---	---	---
	難燃化剤	Al(OH) ₃ ^{*12}	---	---	---	---	---

【 0 0 8 2 】

なお、表 7 における原料は、表 1 における原料と同じものを示し、それ以外のものは以下に示す。

< 樹脂 >

* 15 : ポリ乳酸樹脂 (ネイチャーワークス社製、Nature Works 4032D)
(光学純度 98.5%、重量平均分子量 141000、残存モノマー 1200ppm)

* 16 : ポリカーボネート樹脂 (帝人化成 (株) 製、パンライト L-1250Y)
(結晶化度 0%、ガラス転移点 120)

【 0083 】

実施例 21 ~ 24、及び比較例 13

合成例 3 で得られたポリ乳酸樹脂組成物 (本発明品 O ~ R 及び比較品 c) のペレットを、シリンダー温度を 220 とした射出成形機 ((株) 日本製鋼所製 Mucell 85トン) に供給して溶融するとともに、射出成形機のシリンダー部に設けられたガス導入口から、8MPa の圧力の超臨界流体 (超臨界状態の二酸化炭素) を、表 8 に示す濃度で圧入し、スクリュウで混練して溶融状態のポリ乳酸樹脂組成物と接触させた。射出成形機の先端に取り付けられた金型内の温度を表 8 に示す温度に保ち、この金型内に、超臨界状態の二酸化炭素と接触させた溶融ポリ乳酸樹脂組成物を、表 8 に示すような成形に必要な射出圧で射出成形し、結晶化が終了するまで保持してテストピース (150mm × 30mm × 厚み 1mm) を得た。得られたテストピースの離型に必要な金型保持時間を実施例 1 と同様に評価した。これらの結果を表 8 に示す。

【 0084 】

比較例 14 ~ 17

合成例 3 で得られたポリ乳酸樹脂組成物 (本発明品 O ~ R) のペレットを用い、超臨界状態の二酸化炭素を圧入せず、表 8 に示す金型温度で、表 8 に示すような成形に必要な射出圧で射出成形すること以外は、実施例 21 と同様にテストピースを得、同様に離型に必要な金型保持時間を評価した。これらの結果を表 8 に示す。

【 0085 】

【 表 8 】

表 8

		樹脂組成物	金型温度 (°C)	超臨界 CO ₂ 濃度 *1 (%)	射出圧 (MPa)	離型に必要な 金型保持時間 *2 (秒)
実施例	21	O	80	2	100	50
	22	P	80	2	80	52
	23	Q	80	2	72	55
	24	R	80	2	60	20
比較例	13	c	80	2	72	150
	14	O	80	0	121	150
	15	P	80	0	110	150
	16	Q	80	0	97	155
	17	R	80	0	80	70

* 1 : ポリ乳酸樹脂組成物に対する濃度

* 2 : 射出保圧時間 + 冷却時間 (秒)

【 0086 】

表 8 の結果から、ポリ乳酸樹脂と他の熱可塑性樹脂との混合系においても、本発明の有機結晶核剤を含有しない比較例 13、又はポリ乳酸樹脂組成物の溶融混練時に超臨界流体

と接触させなかった比較例 14 ~ 17 に対し、本発明の製造方法は、本発明の有機結晶核剤と超臨界流体の相乗効果によって著しく金型保持時間を短縮することができ、成形性が飛躍的に向上することがわかった。その効果は金型温度が低くなるほど顕著であった。また、ポリ乳酸樹脂組成物の溶融混練時に超臨界流体と接触させることによって成形時の射出圧も低減することがわかった。

【 0 0 8 7 】

実施例 25 ~ 28、比較例 18

合成例 3 で得られたポリ乳酸樹脂組成物（本発明品 O ~ R、比較品 c）のペレットを用い、表 9 に示す金型温度、超臨界二酸化炭素濃度及び金型保持時間とすること以外は実施例 21 と同様にして射出成形した。得られたテストピース〔平板（70 mm × 40 mm × 3 mm）及び角柱状試験片（12.5 mm × 12 mm × 6 mm）〕について、角柱状試験片（12.5 mm × 12 mm × 6 mm）は曲げ試験及び熱変形温度を、平板（70 mm × 40 mm × 3 mm）は相対結晶化度、耐ブリード性及び発泡倍率を、それぞれ実施例 8 と同様にして評価した。これらの結果を表 9 に示す。

【 0 0 8 8 】

【表 9】

表9		樹脂組成物	金型温度 (°C)	超臨界 ^{*1} CO ₂ 濃度 (%)	金型 保持時間 (秒)	金型 離型性	曲げ弾性率 (GPa)	熱変形温度 0.45MPa (°C)	相対 結晶化度 (%)	耐ブリード [*] 性 80°C、1ヶ月	発泡倍率
		25	80	2	50	A	3.7	110	100	ブリード [*] 無し	1.00
		26	80	2	52	A	3.9	121	100	ブリード [*] 無し	1.02
		27	80	2	55	A	4.1	123	100	ブリード [*] 無し	1.00
		28	80	2	20	A	1.9	90	100	ブリード [*] 無し	1.01
		18	30	0	60	B	2.7	65	7	ブリード [*] 無し	1.00
	実施例										
	比較例										

* 1: ポリ乳酸樹脂組成物に対する濃度

【0089】

表 9 の結果から、本発明の製造方法は、本発明の有機結晶核剤と超臨界流体の相乗効果

10

20

30

40

50

によって、高い結晶化度を達成することができ、優れた耐熱性を有するポリ乳酸樹脂射出成形体を得られることがわかった。

【 0 0 9 0 】

また、本発明の製造方法は、ポリ乳酸樹脂と他の熱可塑性樹脂との混合系においても、可塑剤を含有しなくても良好な成形性を得ることができ、かつ結晶化度の高いポリ乳酸と T g の高い他の熱可塑性樹脂とブレンドによって、高い耐熱性が得られる。これは、本発明の製造方法は、可塑剤を含有すると剛性が低下するところ、可塑剤を含有しなくても、ポリ乳酸の結晶化を行いつつ良好な成形性を得ることができるので、剛性（曲げ弾性率）の高いポリ乳酸樹脂成形体を得ることができる（実施例 2 5 ～ 2 7 と実施例 2 8 との対比で、剛性の高いポリ乳酸樹脂成形体を得られていることからわかる。）。 10

【 0 0 9 1 】

従って、本発明の製造方法は、他の高剛性、高 T g の熱可塑性樹脂を含有するポリ乳酸樹脂成形体で、より高い耐熱性、剛性が要求される分野においては、可塑剤を含有してポリ乳酸を結晶化しつつ良好な成形性を得る技術に比べて、有利な技術であることがわかる。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 9 2 】

本発明におけるポリ乳酸樹脂組成物は、日用雑貨品、家電部品、自動車部品等の様々な工業用途に好適に使用することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 K 5/21 (2006.01)	C 0 8 K 5/21	
B 2 9 C 45/73 (2006.01)	B 2 9 C 45/73	
B 2 9 K 67/00 (2006.01)	B 2 9 K 67:00	

(72)発明者 榎本 晴臣

東京都墨田区文花 2 - 1 - 3 花王株式会社研究所内

F ターム(参考) 4F202 AA24 AB07 AB08A AB11 AB17 AB19A AR06 AR15 CA11 CB01
4F206 AA24 AB07 AB08A AB11 AB19A AR064 AR15 JA07 JE16 JM01
JN43
4J002 CF181 EQ026 ET016 EU036 EU186 FD027 FD206