

(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2013-18995

(P2013-18995A)

(43) 公開日 平成25年1月31日(2013.1.31)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 L 67/04 (2006.01)	C O 8 L 67/04	4 F O 7 1
C O 8 K 5/20 (2006.01)	C O 8 K 5/20	4 J O O 2
C O 8 K 5/25 (2006.01)	C O 8 K 5/25	
C O 8 L 71/02 (2006.01)	C O 8 L 71/02	
C O 8 K 3/00 (2006.01)	C O 8 K 3/00	
審査請求 有 請求項の数 10 O L (全 44 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2012-232508 (P2012-232508)	(71) 出願人	000003159
(22) 出願日	平成24年10月22日 (2012.10.22)		東レ株式会社
(62) 分割の表示	特願2007-335695 (P2007-335695)		東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
原出願日	平成19年12月27日 (2007.12.27)	(72) 発明者	熊澤 貞紀
			愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
			レ株式会社名古屋事業場内
		(72) 発明者	尾上 陽介
			愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
			レ株式会社名古屋事業場内
		(72) 発明者	大目 裕千
			愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
			レ株式会社名古屋事業場内
		Fターム(参考)	4F071 AA43 AA51 AB03 AB18 AB21
			AB26 AB28 AC12 AE04 AE17
			AE22 AF11Y AF30Y BA01 BB05
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 成形品およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】

本発明は、透明性および耐熱性に優れた、ポリ乳酸樹脂を含む樹脂組成物からなる成形品およびその製造方法に関するものである。

【解決手段】

(A) ポリ乳酸樹脂100重量部に対し、結晶化促進剤0.5～50重量部を配合してなる樹脂組成物からなり、球晶が存在せず、相対結晶化度が50%以上であり、全光線透過率が70%以上である成形品であり、前記結晶化促進剤が、(B) 結晶核剤および／または(C) 可塑剤からなり、(B) 結晶核剤が、アミド化合物およびヒドラジド化合物から選択される少なくとも1種であり、前記(C) 可塑剤が、2種以上を含むものであることが好ましく、さらに(C) 可塑剤の少なくとも1種がポリアルキレングリコール系可塑剤であることがより好ましい。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) ポリ乳酸樹脂 100 重量部に対し、結晶化促進剤 0.5～50 重量部を配合してなる樹脂組成物からなり、球晶が存在せず、相対結晶化度が 50% 以上であり、全光線透過率が 70% 以上である成形品。

【請求項 2】

前記結晶化促進剤が、(B) 結晶核剤および／または (C) 可塑剤からなり、(B) 結晶核剤が、アミド化合物およびヒドラジド化合物から選択される少なくとも 1 種であり、(C) 可塑剤が、2 種以上を含むものである請求項 1 に記載の成形品。

【請求項 3】

前記 (C) 可塑剤の少なくとも 1 種がポリアルキレングリコール系可塑剤である請求項 2 に記載の成形品。

【請求項 4】

電子顕微鏡による観察において、長軸方向の数平均粒子径が 300 nm 以下の粒子状物を含有する請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の成形品。

【請求項 5】

成形品の厚みが 3 mm 未満である請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の成形品。

【請求項 6】

(A) ポリ乳酸樹脂 100 重量部に対し、結晶化促進剤 0.5～50 重量部を配合してなり、電子顕微鏡による観察において、長軸方向の数平均粒子径が 300 nm 以下の粒子状物を含有する樹脂組成物。

【請求項 7】

金型温度を樹脂組成物中のポリ乳酸樹脂由来のガラス転移温度以上および融点以下の温度範囲に設定し、成形サイクル 150 秒以下で射出成形してなることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の成形品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリ乳酸樹脂を含む成形品およびその製造方法に関するものであり、より詳しくは、透明性および耐熱性に優れた、ポリ乳酸樹脂を含む樹脂組成物からなる成形品およびその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年では、地球環境保全の見地から、土中や水中に存在する微生物の作用により自然環境下で分解される生分解性ポリマーが注目されており、様々な生分解性ポリマーが開発されている。これらのうち溶融成形が可能な生分解性ポリマーとして、例えば、ポリヒドロキシブチレートやポリカプロラクトン、コハク酸やアジピン酸などの脂肪族ジカルボン酸成分と、エチレングリコールやブタンジオールなどのグリコール成分とからなる脂肪族ポリエステルおよびポリ乳酸などがよく知られている。これらの中でも、ポリ乳酸樹脂は、モノマーである乳酸を、とうもろこしなどのバイオマスを原料として、微生物を利用した発酵法により安価に製造できるようになり、また、透明性を有し、融点もおよそ 170℃ と高く、溶融成形可能なバイオポリマーとして期待されており、そのような特性を活かして、食品容器などの各種成形品に使用されつつある。

【0003】

しかしながら、ポリ乳酸樹脂は、ガラス転移温度が 60℃ 付近にあり、この温度近傍での熱変形や剛性低下が大きいと、通常の使用条件においても熱変形しやすく使用することが困難になるという問題点があり、一方、耐熱性を向上させるために結晶化させると不透明になるという問題点があり、透明性および耐熱性に優れたポリ乳酸系樹脂材料が望まれていた。

特許文献 1～3 には、アミド化合物などの結晶核剤とエステル系可塑剤などの可塑剤を配

10

20

30

40

50

合し、場合によっては、特定の温度で熱処理することにより、透明性および耐熱性に優れる樹脂組成物およびその成形品が得られることが記載されているものの、その効果はまだ不十分であり、さらなる改良が強く求められていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開平11-5849号公報（第2-3頁、第9-10頁）

【特許文献2】国際公開第2003/042302号パンフレット（第2-5頁、第20-26頁）

【特許文献3】特開2006-176747号公報（第2-4頁、第15-29頁）

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、透明性および耐熱性に優れた、ポリ乳酸樹脂を含む樹脂組成物からなる成形品およびその製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、かかる課題を解決するために、次のような手段を採用するものである。

【0007】

すなわち、本発明は以下のとおりである。

20

（1）（A）ポリ乳酸樹脂100重量部に対し、結晶化促進剤0.5～50重量部を配合してなる樹脂組成物からなり、球晶が存在せず、相対結晶化度が50%以上であり、全光線透過率が70%以上である成形品、

（2）前記結晶化促進剤が、（B）結晶核剤および／または（C）可塑剤からなり、（B）結晶核剤が、アミド化合物およびヒドラジド化合物から選択される少なくとも1種であり、（C）可塑剤が、2種以上を含むものである（1）に記載の成形品、

（3）前記（C）可塑剤の少なくとも1種がポリアルキレングリコール系可塑剤である（2）に記載の成形品、

（4）電子顕微鏡による観察において、長軸方向の数平均粒子径が300nm以下の粒子状物を含有する（1）～（3）のいずれか1項に記載の成形品、

30

（5）成形品の厚みが3mm未満である（1）～（4）のいずれか1項に記載の成形品、

（6）（A）ポリ乳酸樹脂100重量部に対し、結晶化促進剤0.5～50重量部を配合してなり、電子顕微鏡による観察において、長軸方向の数平均粒子径が300nm以下の粒子状物を含有する樹脂組成物、

（7）金型温度を樹脂組成物中のポリ乳酸樹脂由来のガラス転移温度以上および融点以下の温度範囲に設定し、成形サイクル150秒以下で射出成形してなることを特徴とする（1）～（5）のいずれか1項に記載の成形品の製造方法。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、透明性および耐熱性に優れた、ポリ乳酸樹脂を含む樹脂組成物からなる成形品およびその製造方法を提供することができる。

40

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明で用いられる（A）ポリ乳酸樹脂とは、L-乳酸および／またはD-乳酸を主たる構成成分とするポリマーであるが、乳酸以外の他の共重合成分を含んでいてもよく、共重合成分としては、50モル%未満であり、耐熱性の点から、30モル%以下であることが好ましく、10モル%以下であることがより好ましい。かかる他の共重合成分単位としては、例えば、多価カルボン酸、多価アルコール、ヒドロキシカルボン酸、ラクトンなどを挙げることができ、具体的には、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、フマル酸、シクロヘキサジカル

50

ボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、アントラセンジカルボン酸、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スルホイソフタル酸などの多価カルボン酸類、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、ヘプタンジオール、ヘキサジオール、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、ビスフェノールにエチレンオキシドを付加反応させた芳香族多価アルコール、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、ポリテトラメチレングリコールなどの多価アルコール類、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸またはヒドロキシ安息香酸などのヒドロキシカルボン酸類、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 -バレロラクトンなどのラクトン類などを使用することができる。

10

【0010】

本発明においては、耐熱性の点で、乳酸成分の光学純度が高いポリ乳酸樹脂を用いることが好ましい。すなわち、ポリ乳酸樹脂の総乳酸成分の内、L体が80%以上含まれるかまたはD体が80%以上含まれることが好ましく、L体が90%以上含まれるかまたはD体が90%以上含まれることがより好ましく、L体が95%以上含まれるかまたはD体が95%以上含まれることがさらに好ましく、L体が98%以上含まれるかまたはD体が98%以上含まれることが特に好ましく、L体が99%以上含まれるかまたはD体が99%以上含まれることが最も好ましい。また、L体またはD体の含有量の上限は100%である。

20

【0011】

(A) ポリ乳酸樹脂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、特に限定されるものではないが、重量平均分子量としては、耐熱性の点で、好ましくは1万以上、より好ましくは4万以上、さらに好ましくは8万以上、特に好ましくは10万以上、最も好ましくは13万以上であるのがよい。上限は特に制限されないが、流動性の点で、好ましくは50万以下、より好ましくは30万以下、さらに好ましくは25万以下、特に好ましくは20万未満である。ここでいう重量平均分子量とは、溶媒としてヘキサフルオロイソプロパノールを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定したポリメチルメタクリレート(PMMA)換算の重量平均分子量である。

30

【0012】

(A) ポリ乳酸樹脂の融点については、特に限定されるものではないが、成形性および耐熱性の点で、120℃以上であることが好ましく、150℃以上であることがより好ましく、170℃以上であることがさらに好ましく、200℃以上であることが特に好ましい。ここでいう融点とは、示差走査型熱量計(DSC)で測定した吸熱ピークのピークトップの温度である。

【0013】

(A) ポリ乳酸樹脂の製造方法としては、公知の重合方法を用いることができ、乳酸からの直接重合法またはラクチドを介する開環重合法などを用いることができる。

40

【0014】

また、本発明で用いる(A)ポリ乳酸樹脂としては、耐熱性および結晶化特性の点で、ポリ乳酸ステレオコンプレックスを用いることが好ましい。ポリ乳酸ステレオコンプレックスを形成させる方法としては、例えば、L体が90モル%以上、好ましくは95モル%以上、より好ましくは98モル%以上のポリ-L-乳酸と、D体が90モル%以上、好ましくは95モル%以上、より好ましくは98モル%以上のポリ-D-乳酸を溶融混練、溶液混練または固相混練などにより混合する方法を挙げることができる。混合によりポリ乳酸ステレオコンプレックスを得る方法においては、ポリ-L-乳酸またはポリ-D-乳酸のいずれの重量平均分子量も10万以上であってもよいが、ポリ-L-乳酸またはポリ-

50

D-乳酸のいずれか一方の重量平均分子量が10万以下、好ましくは5万以下であることが好ましく、他方の重量平均分子量が10万超、好ましくは12万以上である組合せを適用することが好ましい。また、別の方法として、ポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸をブロック共重合体、すなわちステレオブロックポリ乳酸とする方法も挙げることができ、ポリ乳酸ステレオコンプレックスを容易に形成させることができるという点で、ポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸をブロック共重合体とする方法が好ましい。

【0015】

本発明で用いる(A)ポリ乳酸樹脂は、単独で用いてもよいが、例えば、L体またはD体含量の多いポリ-L-乳酸またはポリ-D-乳酸とポリ乳酸ステレオコンプレックスを形成するポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸のブロック共重合体を併用して用いることもできる。

10

【0016】

本発明は、(A)ポリ乳酸樹脂100重量部に対し、結晶化促進剤0.5～50重量部を配合してなることを特徴とする。本発明において、結晶化促進剤としては、(B)結晶核剤および/または(C)可塑剤からなることが好ましく、(A)ポリ乳酸樹脂に対し、(B)結晶核剤0.5～10重量部および(C)可塑剤1～50重量部を配合してなることが好ましい。

【0017】

本発明で用いる(B)結晶核剤は、透明性および耐熱性に優れる成形品を得ることができるものであればいずれでもよく、例えば、脂肪族カルボン酸アミド、脂環式カルボン酸アミド、芳香族カルボン酸アミドなどのアミド化合物、ヒドラジド化合物、有機カルボン酸金属塩、有機スルホン酸金属塩などの有機核剤を挙げることができる。

20

【0018】

本発明で用いるアミド化合物において、脂肪族カルボン酸アミドとしては、ラウリン酸アミド、パルミチン酸アミド、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、ベヘン酸アミド、リシノール酸アミドまたは12-ヒドロキシステアリン酸アミドなどのような脂肪族モノカルボン酸アミド、N-ラウリルラウリン酸アミド、N-パルミチルパルミチン酸アミド、N-オレイルパルミチン酸アミド、N-オレイルオレイン酸アミド、N-オレイルステアリン酸アミド、N-ステアリルステアリン酸アミド、N-ステアリルオレイン酸アミド、N-ステアリルエルカ酸アミド、N-ステアリル-12-ヒドロキシステアリン酸アミド、N-オレイル-12-ヒドロキシステアリン酸アミド、メチロールステアリン酸アミド、メチロールベヘン酸アミドまたは12-ヒドロキシステアリン酸モノエタノールアミドなどのようなN-置換脂肪族モノカルボン酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミド、メチレンビスラウリン酸アミド、メチレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスエルカ酸アミド、エチレンビスベヘン酸アミド、エチレンビスイソステアリン酸アミド、エチレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミド、ブチレンビスステアリン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミド、ヘキサメチレンビスベヘン酸アミド、ヘキサメチレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミド、N, N'-ジオレイルセバシン酸アミド、N, N'-ジオレイルアジピン酸アミド、N, N'-ジステアリルアジピン酸アミドまたはN, N'-ジステアリルセバシン酸アミドなどのような脂肪族カルボン酸ビスアミドを挙げることができ、脂環式カルボン酸アミドとしては、N, N'-ジシクロヘキサンカルボニル-1, 4-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-シクロヘキサンジカルボアミド、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸ジアミノシクロヘキサン、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸テトラシクロヘキシルアミド、N, N'-ビス(3-ヒドロキシプロピル)-1, 4-クバンジカルボアミド、N, N'-(1, 4-シクロヘキサンジイル)ビス(アセトアミド)などを挙げることができ、芳香族カルボン酸アミドとしては、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸ジアニリド、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸ジベンジルアミド、トリメシン酸トリス(4-tert-ブチルアミ

30

40

50

ド)、トリメシン酸トリシクロヘキシルアミド、トリメシン酸トリ(2-メチルシクロヘキシルアミド)、トリメシン酸トリ(4-シクロヘキシルアミド)、2,6-ナフタレン酸ジカルボン酸ジシクロヘキシルアミド、N,N'-ジベンジルシクロヘキサ-1,4-ジカルボアミド、N,N'-ジステアリルイソフタル酸アミド、N,N'-ジステアリルテレフタル酸アミド、m-キシリレンビスステアリン酸アミドまたはm-キシリレンビス-1,2-ヒドロキシステアリン酸アミドなどを挙げることができ、透明性および耐熱性の点で、脂肪族カルボン酸アミドが好ましく、脂肪族カルボン酸ビスアミドがより好ましく、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビス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がさらに好ましく、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビス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が特に好ましい。

10

【0019】

本発明で用いるヒドラジド化合物としては、酢酸ヒドラジド、プロピオン酸ヒドラジド、安息香酸ヒドラジド、カルボジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカンジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸ヒドラジド、1,3-シクロヘキサジカルボヒドラジド、1,6-ヘキサメチレンビス(N,N'-ジメチルセミカルバジド)、1,1,1',1'-テトラメチル-4,4'-(メチレンジ-*p*-フェニレン)ジセミカルバジド、N'- (2-ベンジルカルバモイルエチル)イソニコチン酸ヒドラジドまたはN,N'-ジベンゾイルセバシン酸ジヒドラジドなどのヒドラジド化合物を挙げることができ、透明性および耐熱性の点で、N,N'-ジベンゾイルセバシン酸ジヒドラジドが好ましい。

20

【0020】

本発明で用いる有機カルボン酸金属塩において、脂肪族カルボン酸金属塩としては、ラウリン酸ナトリウム、ラウリン酸カリウム、ラウリン酸マグネシウム、ラウリン酸カルシウム、ラウリン酸亜鉛、ミリスチン酸ナトリウム、ミリスチン酸カリウム、ミリスチン酸マグネシウム、ミリスチン酸カルシウム、ミリスチン酸亜鉛、パルミチン酸リチウム、パルミチン酸カリウム、パルミチン酸マグネシウム、パルミチン酸カルシウム、パルミチン酸亜鉛、パルミチン酸銅、パルミチン酸鉛、パルミチン酸タリウム、パルミチン酸コバルト、オレイン酸ナトリウム、オレイン酸カリウム、オレイン酸マグネシウム、オレイン酸カルシウム、オレイン酸亜鉛、オレイン酸鉛、オレイン酸タリウム、オレイン酸銅、オレイン酸ニッケル、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸タリウム、ステアリン酸鉛、ステアリン酸ニッケル、ステアリン酸ベリリウム、モンタン酸ナトリウム、モンタン酸カリウム、モンタン酸マグネシウム、モンタン酸カルシウム、モンタン酸バリウム、モンタン酸アルミニウム、モンタン酸亜鉛、モンタン酸ニッケル、シュウ酸カルシウム、コハク酸ナトリウムなどを挙げることができ、芳香族カルボン酸金属塩としては、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸リチウム、安息香酸カルシウム、安息香酸マグネシウム、安息香酸バリウム、テレフタル酸リチウム、テレフタル酸ナトリウム、テレフタル酸カリウム、トルイル酸ナトリウム、サリチル酸ナトリウム、サリチル酸カリウム、サリチル酸亜鉛などを挙げることができる。

30

40

【0021】

本発明で用いる有機カルボン酸金属塩としては、ベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、*p*-トルエンスルホン酸ナトリウム、スルホイソフタル酸ナトリウムなどを挙げることができる。

【0022】

また、その他の結晶核剤としては、グリシン、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン、フェニルアラニン、プロリン、セリン、トレオニン、メチオニン、システイン、トリプトファン、アスパラギン、グルタミン、アスパラギン酸、グルタミン酸、チロシン、

50

リシン、アルギニン、ヒスチジンなどのアミノ酸系化合物、エチレン／アクリル酸またはメタクリル酸共重合体のナトリウム塩、スチレン／無水マレイン酸共重合体のナトリウム塩などのカルボキシル基を有する重合体のナトリウム塩またはカリウム塩（いわゆるイオノマー）、ベンジリデンソルビトールおよびその誘導体、ナトリウム-2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスフェートなどのリン化合物金属塩または2, 2'-メチルビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)ナトリウムなども挙げることができ、透明性、耐熱性および成形性の点で、アミノ酸系化合物が好ましく、中でも、L-トリプトファン、D-トリプトファン、DL-トリプトファン、デヒドロトリプトファン、α-メチルトリプトファン、N-アセチル-DL-トリプトファンなどのトリプトファン類がより好ましい。

10

【0023】

本発明においては、透明性および耐熱性を向上させる効果が大きいという点で、(B)結晶核剤が、アミド化合物、ヒドラジド化合物およびアミノ酸系化合物から選択される少なくとも1種であることが好ましく、アミド化合物およびヒドラジド化合物から選択される少なくとも1種であることが好ましく、脂肪族カルボン酸アミドおよび／またはヒドラジド化合物であることがより好ましく、脂肪族カルボン酸アミドであることがさらに好ましい。なお、本発明において、(B)結晶核剤は、1種でもよく、2種以上を併用しても用いてもよいが、2種以上を併用して用いる場合に、特異的に透明性および耐熱性に優れた樹脂組成物からなる成形品を得られる場合がある。

【0024】

本発明において、(B)結晶核剤の配合量は、成形性、透明性、耐熱性、耐衝撃性および耐久性の点で、(A)ポリ乳酸樹脂100重量部に対し、0.6～8重量部の範囲が好ましく、0.8～5重量部の範囲がより好ましく、1～4重量部の範囲がさらに好ましく、1～2.9重量部の範囲が特に好ましい。

20

【0025】

本発明で用いる(C)可塑剤としては、透明性および耐熱性に優れた成形品を得ることができるものであればいずれでもよく、一般的な公知の可塑剤のいずれをも制限なく用いることができ、例えば、ポリエステル系可塑剤、グリセリン系可塑剤、多価カルボン酸エステル系可塑剤、ポリアルキレングリコール系可塑剤、エポキシ系可塑剤、ヒマシ油系可塑剤などを挙げることができる。

30

【0026】

本発明で用いるポリエステル系可塑剤としては、アジピン酸、セバチン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸などの酸成分と、プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコールなどのジオール成分からなるポリエステルやポリカプロラクトンなどのヒドロキシカルボン酸からなるポリエステルなどを挙げることができる。これらのポリエステルは単官能カルボン酸もしくは単官能アルコールで末端封鎖されていてもよく、またエポキシ化合物などで末端封鎖されていてもよい。

【0027】

グリセリン系可塑剤の具体例としては、グリセリンモノアセトモノラウレート、グリセリンジアセトモノラウレート、グリセリンモノアセトモノステアレート、グリセリンジアセトモノオレート、グリセリンモノアセトモノモンタネートまたはグリセリントリアセテートなどを挙げることができ、ポリオキシエチレングリセリントリアセテートなどのようにエチレンオキシドまたはプロピレンオキシドなどのアルキレンオキシド単位を付加されているものでもよい。

40

【0028】

本発明で用いる多価カルボン酸系可塑剤としては、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジベンジルまたはフタル酸ブチルベンジルなどのフタル酸エステル、トリメリット酸トリブチル、ト

50

リメリット酸トリオクチルまたはトリメリット酸トリヘキシルなどのトリメリット酸エステル、コハク酸イソデシル、コハク酸トリエチレングリコールモノメチルエーテルエステルまたはコハク酸ベンジルメチルジグリコールエステルなどのコハク酸エステル、アジピン酸ジイソデシル、アジピン酸n-オクチル-n-デシルエステル、アジピン酸ジエチレングリコールモノメチルエーテルエステル、アジピン酸メチルジグリコールブチルジグリコールエステル、アジピン酸ベンジルメチルジグリコールエステル、アジピン酸またはアジピン酸ベンジルブチルジグリコールエステルなどのアジピン酸エステル、アゼライン酸ジ-2-エチルヘキシルなどのアゼライン酸エステル、セバシン酸ジブチルまたはセバシン酸ジ-2-エチルヘキシルなどのセバシン酸エステルなどを挙げることができる。

【0029】

本発明で用いるポリアルキレングリコール系可塑剤としては、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（エチレンオキシド／プロピレンオキシド）ブロックおよび／またはランダム共重合体、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノール類のエチレンオキシド付加重合体、ビスフェノール類のプロピレンオキシド付加重合体、ビスフェノール類のテトラヒドロフラン付加重合体などのポリアルキレングリコールまたはそれらの末端エポキシ変性化合物または末端エーテル変性化合物などの末端封鎖化合物などを挙げることができ、耐熱性の点で、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（エチレンオキシド／プロピレンオキシド）ブロックおよび／またはランダム共重合体が好ましい。

【0030】

本発明で用いるエポキシ系可塑剤としては、一般にはエポキシステアリン酸アルキルと大豆油とからなるエポキシトリグリセリドなどを指すが、その他にも、主にビスフェノールAとエピクロロヒドリンを原料とするような、いわゆるエポキシ樹脂も使用することができる。

【0031】

本発明で用いるヒマシ油系可塑剤としては、ヒマシ油およびその誘導体であれば、いずれでもよく、例えば、ヒマシ油、脱水ヒマシ油、ヒマシ硬化油、ヒマシ油脂脂肪酸、脱水ヒマシ油脂脂肪酸、リシノール酸、リシノレイン酸、1,2-ヒドロキシステアリン酸、セバシン酸、ウンデシレン酸、ヘプチル酸、ヒマシ油脂脂肪酸縮合物、ヒマシ油脂脂肪酸エステル、メチルリシノレート、エチルリシノレート、イソプロピルリシノレート、ブチルリシノレート、エチレングリコールモノリシレート、プロピレングリコールモノリシレート、トリメチロールプロパンモノリシレート、ソルビタンモノリシレート、ヒマシ油脂脂肪酸ポリエチレングリコールエステル、ヒマシ油エチレンオキシド付加物、ヒマシ油系ポリオール、ヒマシ油系トルオールまたはヒマシ油系ジオールなどを挙げることができ、透明性の点で、ヒマシ油脂脂肪酸エステル、メチルリシノレート、エチルリシノレート、イソプロピルリシノレート、ブチルリシノレート、エチレングリコールモノリシレート、プロピレングリコールモノリシレート、トリメチロールプロパンモノリシレート、ソルビタンモノリシレート、ヒマシ油脂脂肪酸ポリエチレングリコールエステル、ヒマシ油エチレンオキシド付加物、ヒマシ油系ポリオール、ヒマシ油系トルオールまたはヒマシ油系ジオールが好ましい。

【0032】

また、その他の可塑剤としては、ネオペンチルグリコールジベンゾエート、ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジ-2-エチルブチレート、ポリオキシエチレンジアセテート、ポリオキシエチレンジ（2-エチルヘキサノエート）、ポリオキシプロピレンモノラウレート、ポリオキシプロピレンモノステアレート、ポリオキシエチレンジベンゾエート、ポリオキシプロピレンジベンゾエートなどのポリオールエステル、オレイン酸ブチルなどの脂肪族カルボン酸エステル、アセチルクエン酸トリエチル、アセチルクエン酸トリブチル、クエン酸エトキシカルボニルメチルジブチル、クエン酸ジ-2-エチルヘキシル、アセチルリシノール酸メチルまたはアセチルリシノール酸ブチルなどのオキシ酸エステル、大豆油、大豆油脂脂肪酸、大豆油脂脂肪酸エステル、エポキシ化大

豆油、菜種油、菜種油脂肪酸、菜種油脂肪酸エステル、エポキシ化菜種油、亜麻仁油、亜麻仁油脂肪酸、亜麻仁油脂肪酸エステル、エポキシ化亜麻仁油、ヤシ油またはヤシ油脂肪酸などの植物油系化合物、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ポリアクリル酸エステル、シリコンオイルまたはパラフィン類などを挙げることができる。

【0033】

本発明の（C）可塑剤は、1種でもよく、2種以上を併用してもよいが、成形性、透明性および耐熱性の点で、2種以上を含むものであることが好ましく、少なくとも1種がポリアルキレングリコール系可塑剤であることがより好ましい。なお、ポリアルキレングリコール系可塑剤を2種以上併用することもできる。また、ポリアルキレングリコール系可塑剤とひまし油系可塑剤の併用も好ましい。

10

【0034】

本発明において、（C）可塑剤の配合量は、成形性、透明性、耐熱性、耐衝撃性および耐久性の点で、（A）ポリ乳酸樹脂100重量部に対し、1～20重量部の範囲が好ましく、2～10重量部の範囲がより好ましく、2～7重量部の範囲がさらに好ましい。

【0035】

本発明においては、耐衝撃性に優れるという点で、耐衝撃性改良剤を添加することが好ましい。本発明で用いられる耐衝撃性改良剤とは、熱可塑性樹脂の耐衝撃性改良に用いることのできるものであれば特に制限されないが、室温でゴム弾性を示すゴム状物質のことであり、例えば、下記の各種耐衝撃性改良剤などから選ばれる少なくとも1種のものを用いることができる。

20

【0036】

すなわち、耐衝撃性改良剤の具体例としては、エチレンープロピレン共重合体、エチレンープロピレンー非共役ジエン共重合体、エチレンーブテンー1共重合体、各種アクリルゴム、エチレンーアクリル酸共重合体およびそのアルカリ金属塩（いわゆるアイオノマー）、エチレンーグリシジル（メタ）アクリレート共重合体、エチレンー（メタ）アクリル酸アルキルエステル共重合体（例えば、エチレンーアクリル酸メチル共重合体、エチレンーアクリル酸エチル共重合体、エチレンーアクリル酸ブチル共重合体、エチレンーメタクリル酸メチル共重合体）、エチレンー酢酸ビニル共重合体、酸変性エチレンープロピレン共重合体、ジエンゴム（例えば、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリクロロプレン）、ジエンとビニル単量体との共重合体およびその水素添加物（例えば、スチレンーブタジエンランダム共重合体、スチレンーブタジエンブロック共重合体、スチレンーブタジエンースチレンブロック共重合体、スチレンーイソプレンランダム共重合体、スチレンーイソプレンブロック共重合体、スチレンーイソプレンースチレンブロック共重合体、スチレンーエチレンープロピレンースチレンブロック共重合体、ポリブタジエンにスチレンをグラフト共重合せしめたもの、ブタジエンーアクリロニトリル共重合体）、ポリイソブチレン、イソブチレンとブタジエンまたはイソプレンとの共重合体、天然ゴム、チオコールゴム、多硫化ゴム、アクリルゴム、シリコンゴム、ポリウレタンゴム、ポリエーテルゴム、エピクロロヒドリンゴム、ポリエステル系エラストマーまたはポリアミド系エラストマーなどが挙げることができる。さらに、各種の架橋度を有するものや、各種のマイクロ構造、例えばシス構造、トランス構造などを有するもの、コア層とそれを覆う1以上のシェル層から構成される多層構造重合体なども使用することができる。また、本発明において、耐衝撃性改良剤としては、上記具体例に挙げた各種の（共）重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体またはグラフト共重合体などのいずれも用いることができる。さらに、これらの（共）重合体を製造するに際し、他のオレフィン類、ジエン類、芳香族ビニル化合物、アクリル酸、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルなどの単量体を共重合することも可能である。

30

40

【0037】

これらの耐衝撃性改良剤の中でも、アクリル単位を含む重合体や、酸無水物基および／またはグリシジル基を持つ単位を含む重合体が好ましい。ここでいうアクリル単位の好適例としては、メタクリル酸メチル単位、アクリル酸メチル単位、アクリル酸エチル単位ま

50

たはアクリル酸ブチル単位を挙げることができ、酸無水物基やグリシジル基を持つ単位の好適例としては、無水マレイン酸単位またはメタクリル酸グリシジル単位を挙げることができる。

【0038】

本発明において、耐衝撃性改良剤としては、特に耐衝撃性に優れるという点で、コア層とそれを覆う1以上のシェル層から構成される多層構造重合体がより好ましく、透明性の点で、シェル層がメタクリル酸メチル単位および／またはアクリル酸メチル単位を含む重合体から構成される多層構造重合体であることがさらに好ましい。なお、本発明において、多層構造重合体とは、コア層とそれを覆う1以上のシェル層から構成され、また、隣接する層が異種の重合体から構成される、いわゆるコアシェル型と呼ばれる構造を有する重合体である。また、多層構造重合体を構成する層の数は、特に限定されるものではなく、2層以上であればよく、3層以上または4層以上であってもよい。

【0039】

本発明で用いられる多層構造重合体としては、内部に少なくとも1層以上のゴム層を有する多層構造重合体であることが好ましい。ここで、ゴム層の種類は、特に限定されるものではなく、ゴム弾性を有する重合体成分から構成されるものであればよい。例えば、(メタ)アクリル成分、シリコーン成分、スチレン成分、ニトリル成分、共役ジエン成分、ウレタン成分またはエチレンプロピレン成分などを重合させたものから構成されるゴムを挙げることができる。好ましいゴムとしては、例えば、(メタ)アクリル酸エチル単位、(メタ)アクリル酸ブチル単位、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル単位または(メタ)アクリル酸ベンジル単位などの(メタ)アクリル成分、ジメチルシロキサン単位やフェニルメチルシロキサン単位などのシリコーン成分、スチレン単位や α -メチルスチレン単位などのスチレン成分、アクリロニトリル単位やメタクリロニトリル単位などのニトリル成分またはブタンジエン単位やイソプレン単位などの共役ジエン成分を重合させたものから構成されるゴムである。また、これらの成分の他に、ジビニルベンゼン単位、(メタ)アクリル酸アリル単位またはブチレングリコールジアクリレート単位などの架橋性成分を共重合し架橋させた架橋ゴムも好ましい。これらの中でも、透明性および耐衝撃性の点で、ゴム層としては、架橋ゴムが好ましく、ガラス転移温度が0℃以下の架橋ゴムであることがより好ましく、このようなゴム層の種類としては、アクリル酸エチル単位、アクリル酸-2-エチルヘキシル単位、アクリル酸ブチル単位、アクリル酸ベンジル単位、メタクリル酸アリル単位を適宜選択し併用して用いることがさらに好ましく、メタクリル酸アリル単位をゴム層構成単位の0.005~3重量%の範囲で用いるのが特に好ましい。

【0040】

本発明において、多層構造重合体において、ゴム層以外の層の種類は、熱可塑性を有する重合体成分から構成されるものであれば特に限定されるものではないが、透明性、耐熱性および耐衝撃性の点で、ゴム層よりもガラス転移温度が高い重合体成分であることが好ましい。熱可塑性を有する重合体としては、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単位、グリシジル基含有ビニル系単位、不飽和ジカルボン酸無水物系単位、脂肪族ビニル系単位、芳香族ビニル系単位、シアン化ビニル系単位、マレイミド系単位、不飽和ジカルボン酸系単位およびその他のビニル系単位などから選ばれる少なくとも1種以上の単位を含有する重合体を挙げることができ、中でも、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単位、不飽和グリシジル基含有単位および不飽和ジカルボン酸無水物系単位から選ばれる少なくとも1種以上の単位を含有する重合体が好ましく、さらに不飽和グリシジル基含有単位または不飽和ジカルボン酸無水物系単位から選ばれる少なくとも1種以上の単位を含有する重合体がより好ましい。

【0041】

不飽和カルボン酸アルキルエステル系単位としては、特に限定されるものではないが、(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましく使用される。具体的には、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシ

ル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ステアシル、(メタ)アクリル酸オクタデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸クロロメチル、(メタ)アクリル酸2-クロロエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2, 3, 4, 5, 6-ペンタヒドロキシヘキシル、(メタ)アクリル酸2, 3, 4, 5-テトラヒドロキシペンチル、アクリル酸アミノエチル、アクリル酸プロピルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸エチルアミノプロピル、メタクリル酸フェニルアミノエチルまたはメタクリル酸シクロヘキシルアミノエチルなどを挙げることができ、耐衝撃性を向上する効果が大きいという観点で、(メタ)アクリル酸メチルが好ましく使用される。これらの単位は単独ないし2種以上を用いることができる。

10

【0042】

グリシジル基含有ビニル系単位としては、特に限定されるものではなく、(メタ)アクリル酸グリシジル、イタコン酸グリシジル、イタコン酸ジグリシジル、アリルグリシジリエーテル、スチレン-4-グリシジリエーテルまたは4-グリシジルスチレンなどを挙げることができ、耐衝撃性を向上する効果が大きいという点で、(メタ)アクリル酸グリシジルが好ましく使用される。これらの単位は単独ないし2種以上を用いることができる。

【0043】

不飽和ジカルボン酸無水物系単位としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水グルタコン酸、無水シトラコン酸または無水アコニット酸などを挙げることができ、耐衝撃性を向上する効果が大きいという観点で、無水マレイン酸が好ましく使用される。これらの単位は単独ないし2種以上を用いることができる。

20

【0044】

また、脂肪族ビニル系単位としては、エチレン、プロピレンまたはブタジエンなど、芳香族ビニル系単位としては、スチレン、 α -メチルスチレン、1-ビニルナフタレン、4-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル)スチレンまたはハロゲン化スチレンなど、シアン化ビニル系単位としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルまたはエタクリロニトリルなど、マレイミド系単位としては、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-イソプロピルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-(p-ブロモフェニル)マレイミドまたはN-(クロロフェニル)マレイミドなど、不飽和ジカルボン酸系単位として、マレイン酸、マレイン酸モノエチルエステル、イタコン酸、フタル酸など、その他のビニル系単位としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、プトキシメチルアクリルアミド、N-プロピルメタクリルアミド、N-ビニルジエチルアミン、N-アセチルビニルアミン、アリルアミン、メタアリルアミン、N-メチルアリルアミン、p-アミノスチレン、2-イソプロペニル-オキサゾリン、2-ビニル-オキサゾリン、2-アクロイル-オキサゾリンまたは2-スチリル-オキサゾリンなどを挙げることができ、これらの単位は単独ないし2種以上を用いることができる。

30

40

【0045】

本発明で用いられる多層構造重合体としては、シェル層の種類は、特に限定されるものではなく、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単位、グリシジル基含有ビニル系単位、脂肪族ビニル系単位、芳香族ビニル系単位、シアン化ビニル系単位、マレイミド系単位、不飽和ジカルボン酸系単位、不飽和ジカルボン酸無水物系単位および/またはその他のビニル系単位などを含む重合体を挙げることができ、透明性および耐衝撃性の点で、メタクリル酸メチル単位および/またはアクリル酸メチル単位を含む重合体から構成される多層構造重合体であることが好ましい。

【0046】

本発明で用いられる多層構造重合体としては、上述した条件を満たすものとして、市販

50

品を用いてもよく、また、公知の方法により作製することもでき、市販品としては、例えば、三菱レイヨン製”メタブレン”、カネカ製”カネエース”、ロームアンドハース製”パラロイド”、ガンツ化成製”スタフィロイド”またはクラレ製”パラフェイス”などを挙げることができ、これらは、単独ないし2種以上を用いることができる。

【0047】

公知の方法としては、乳化重合法がより好ましい。製造方法としては、まず所望の単量体混合物を乳化重合させてコア粒子を作った後、他の単量体混合物をそのコア粒子の存在下において乳化重合させてコア粒子の周囲にシェル層を形成するコアシェル粒子を作る。さらに該粒子の存在下において他の単量体混合物を乳化重合させて別のシェル層を形成するコアシェル粒子を作る。このような反応を繰り返して所望のコア層とそれを覆う1以上のシェル層から構成される多層構造重合体を得る。各層の（共）重合体を形成させるための重合温度は、各層とも0～120℃が好ましく、5～90℃がより好ましい。

10

【0048】

乳化重合において用いられる乳化剤は、特に限定されないが、重合安定性および所望の平均一次粒子径などによって選択され、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤などの公知の乳化剤を単独もしくは2種以上で使用することが好ましく、アニオン界面活性剤がより好ましい。アニオン界面活性剤としては、例えばステアリン酸ナトリウム、ミリスチン酸ナトリウム、N-ラウロイルザルコシン酸ナトリウムなどのカルボン酸塩、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのスルホン酸塩、ラウリル硫酸ナトリウムなどの硫酸エステル塩、モノ-*n*-ブチルフェニルペンタオキシエチレンリン酸ナトリウムなどのリン酸エステル塩などを挙げることができる。上記乳化剤の添加量は、用いる単量体の合計100重量部に対し、0.01～15重量部が好ましい。

20

【0049】

また、乳化重合に用いられる重合開始剤は、特に限定されないが、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの無機過酸化物、過酸化水素-第一鉄塩系、過硫酸カリウム-酸性亜硫酸ナトリウム系、過硫酸アンモニウム-酸性亜硫酸ナトリウム系などの水溶性レドックス系開始剤、クメンハイドロパーオキシド-ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート系、tert-ブチルハイドロパーオキシド-ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート系などの水溶-油溶レドックス系の開始剤などを挙げることができ、この中でも、無機過酸化物系開始剤、水溶-油溶レドックス系の開始剤が好ましい。上記重合開始剤の添加量は、用いる単量体の合計100重量部に対し、0.001～5重量部が好ましい。

30

【0050】

本発明で用いられる多層構造重合体としては、透明性および耐衝撃性の点で、下記条件の少なくとも一つを満たすものであることが好ましい。

(c) 屈折率が1.44～1.49

(d) ガラス転移温度が30℃以下の構成成分を含む

【0051】

さらに、透明性に優れるという点で、多層構造重合体の屈折率は、1.45～1.48であることがより好ましい。なお、本発明において、上記屈折率は、アッペ屈折計を用い、23℃、589nmの波長で測定した値である。

40

【0052】

さらに、耐衝撃性に優れるという点で、ガラス転移温度が0℃以下の構成成分を含むものであることがより好ましく、-30℃以下の構成成分を含むものであることがさらに好ましく、-40℃以下の構成成分を含むものであることが特に好ましい。なお、本発明において、上記ガラス転移温度は、示差走査熱量計を用い、昇温速度20℃/分で測定した値である。

【0053】

本発明において、多層構造重合体の平均一次粒子径は、特に限定されるものではないが

50

、透明性および耐衝撃性の点で、10～10000nmであることが好ましく、さらに、20～1000nmであることがより好ましく、50～700nmであることが特に好ましく、100～500nmであることが最も好ましい。

【0054】

本発明において、耐衝撃性改良剤の配合量は、特に限定されるものではないが、耐衝撃性の点で、ポリ乳酸樹脂100重量部に対し、0.1～200重量部が好ましく、1～100重量部がより好ましく、5～50重量部がさらに好ましく、10～30重量部が特に好ましい。

【0055】

本発明においては、透明性、耐熱性および耐衝撃性を向上でき、耐加水分解性を向上できるといって、さらに反応性化合物を配合することが好ましい。本発明において、反応性化合物とは、水酸基および／またはカルボキシル基と反応性を有する官能基を有する化合物がより好ましく、グリシジル基、酸無水物基、カルボジイミド基およびオキサゾリン基から選択される少なくとも1種以上の官能基を含有する反応性化合物を配合することがさらに好ましい。また、本発明において、多層構造重合体を配合する場合には、多層構造重合体の分散性が向上し、耐衝撃性改良効果が大きくなるため、反応性化合物を配合することが好ましい。

【0056】

本発明において、グリシジル基を含有する反応性化合物としては、グリシジルエーテル化合物、グリシジルエステル化合物、グリシジルアミン化合物、グリシジルイミド化合物、脂環式エポキシ化合物を好ましく使用することができる。これらを配合することで、機械特性、成形性、耐熱性および耐久性に優れた成形品を得ることができる。

【0057】

グリシジルエーテル化合物の例としては、ブチルグリシジルエーテル、ステアリルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、*o*-フェニルフェニルグリシジルエーテル、エチレンオキシドラウリルアルコールグリシジルエーテル、エチレンオキシドフェノールグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、2, 2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホンなどのビスフェノール類とエピクロロヒドリンとの縮合反応から得られるビスフェノールAジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ビスフェノールFジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ビスフェノールSジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂などを挙げることができる。なかでも、ビスフェノールAジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂が好ましい。

【0058】

グリシジルエステル化合物の例としては、安息香酸グリシジルエステル、*p*-トルイル酸グリシジルエステル、シクロヘキサancarboxylic acidグリシジルエステル、ステアリン酸グリシジルエステル、ラウリン酸グリシジルエステル、パルミチン酸グリシジルエステル、パーサティック酸グリシジルエステル、オレイン酸グリシジルエステル、リノール酸グリシジルエステル、リノレン酸グリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル、フタル酸ジグリシジルエステル、ナフタレンジカルボン酸ジグリシジルエステル、ピ安息香酸ジグリシジルエステル、メチルテレフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、シクロヘキサancarboxylic acidジグリシジルエステル、アジピン酸ジグリシジルエステル、コハク酸ジグリシジルエステル、セバシン酸ジグリシジルエステル、ドデカンジオン酸ジグリシジルエステル、オクタデカンジカルボン酸ジグリシジル

エステル、トリメリット酸トリグリシジルエステル、ピロメリット酸テトラグリシジルエステルなどのを挙げることができる。なかでも、安息香酸グリシジルエステルやパーサティック酸グリシジルエステルが好ましい。

【0059】

グリシジルアミン化合物の例としては、テトラグリシジルアミノジフェニルメタン、トリグリシジル-パラアミノフェノール、トリグリシジル-メタアミノフェノール、ジグリシジルアニリン、ジグリシジルトルイジン、テトラグリシジルメタキシレンジアミン、ジグリシジルトリプロモアニリン、テトラグリシジルビスアミノメチルシクロヘキサン、トリグリシジルシアヌレート、トリグリシジルイソシアヌレートなどを挙げることができる。

10

【0060】

グリシジリミド化合物の例としては、N-グリシジルフタルイミド、N-グリシジル-4-メチルフタルイミド、N-グリシジル-4, 5-ジメチルフタルイミド、N-グリシジル-3-メチルフタルイミド、N-グリシジル-3, 6-ジメチルフタルイミド、N-グリシジル-4-エトキシフタルイミド、N-グリシジル-4-クロルフタルイミド、N-グリシジル-4, 5-ジクロルフタルイミド、N-グリシジル-3, 4, 5, 6-テトラブromフタルイミド、N-グリシジル-4-n-ブチル-5-ブromフタルイミド、N-グリシジルスクシンイミド、N-グリシジルヘキサヒドロフタルイミド、N-グリシジル-1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタルイミド、N-グリシジルマレインイミド、N-グリシジル- α , β -ジメチルスクシンイミド、N-グリシジル- α -エチルスクシンイミド、N-グリシジル- α -プロピルスクシンイミド、N-グリシジルベンズアミド、N-グリシジル-p-メチルベンズアミド、N-グリシジルナフトアミド、N-グリシジルステラミドなどを挙げることができる。なかでも、N-グリシジルフタルイミドが好ましい。

20

【0061】

脂環式エポキシ化合物の例としては、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビニルシクロヘキセンジエポキシド、N-メチル-4, 5-エポキシシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸イミド、N-エチル-4, 5-エポキシシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸イミド、N-フェニル-4, 5-エポキシシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸イミド、N-ナフチル-4, 5-エポキシシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸イミド、N-トリル-3-メチル-4, 5-エポキシシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸イミドなどを挙げることができる。また、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシ化鯨油などのエポキシ変性脂肪酸グリセリド、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂などを用いることができる。

30

【0062】

本発明において、酸無水物基を含有する反応性化合物の例としては、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸などを挙げることができる。さらには、上記した化合物をモノマー単位として含む重合体なども挙げることができる。

40

【0063】

本発明において、カルボジイミド基を含有する反応性化合物とは、分子内に少なくともひとつの(-N=C=N-)で表されるカルボジイミド基を有する化合物であり、例えば適当な触媒の存在下に、有機イソシアネートを加熱し、脱炭酸反応で製造できる。

【0064】

カルボジイミド化合物の例としては、ジフェニルカルボジイミド、ジ-シクロヘキシルカルボジイミド、ジ-2, 6-ジメチルフェニルカルボジイミド、ジイソプロピルカルボジイミド、ジオクチルデシルカルボジイミド、ジ-o-トリルカルボジイミド、ジ-p-トリルカルボジイミド、ジ-p-ニトロフェニルカルボジイミド、ジ-p-アミノフェニルカルボジイミド、ジ-p-ヒドロキシフェニルカルボジイミド、ジ-p-クロルフ

50

エニルカルボジイミド、ジ-*o*-クロルフェニルカルボジイミド、ジ-3, 4-ジクロル
 フェニルカルボジイミド、ジ-2, 5-ジクロルフェニルカルボジイミド、*p*-フェニレ
 ン-ビス-*o*-トリルカルボジイミド、*p*-フェニレン-ビス-ジシクロヘキシルカル
 ボジイミド、*p*-フェニレン-ビス-ジ-*p*-クロルフェニルカルボジイミド、2, 6,
 2', 6'-テトライソプロピルジフェニルカルボジイミド、ヘキサメチレン-ビス-シ
 クロヘキシルカルボジイミド、エチレン-ビス-ジフェニルカルボジイミド、エチレン-
 ビス-ジ-シクロヘキシルカルボジイミド、*N*, *N*'-ジ-*o*-トリルカルボジイミド
 、*N*, *N*'-ジフェニルカルボジイミド、*N*, *N*'-ジオクチルデシルカルボジイミド、
N, *N*'-ジ-2, 6-ジメチルフェニルカルボジイミド、*N*-トリル-*N*'-シクロ
 ヘキシルカルボジイミド、*N*, *N*'-ジ-2, 6-ジイソプロピルフェニルカルボジイミ
 ド、*N*, *N*'-ジ-2, 6-ジ-*tert*-ブチルフェニルカルボジイミド、*N*-トリル
 -*N*'-フェニルカルボジイミド、*N*, *N*'-ジ-*p*-ニトロフェニルカルボジイミド、
N, *N*'-ジ-*p*-アミノフェニルカルボジイミド、*N*, *N*'-ジ-*p*-ヒドロキシフェ
 ニルカルボジイミド、*N*, *N*'-ジ-シクロヘキシルカルボジイミド、*N*, *N*'-ジ-*p*-
 トリルカルボジイミド、*N*, *N*'-ベンジルカルボジイミド、*N*-オクタデシル-*N*
 '-フェニルカルボジイミド、*N*-ベンジル-*N*'-フェニルカルボジイミド、*N*-オク
 タデシル-*N*'-トリルカルボジイミド、*N*-シクロヘキシル-*N*'-トリルカルボジイ
 ミド、*N*-フェニル-*N*'-トリルカルボジイミド、*N*-ベンジル-*N*'-トリルカルボ
 ジイミド、*N*, *N*'-ジ-*o*-エチルフェニルカルボジイミド、*N*, *N*'-ジ-*p*-エチ
 ルフェニルカルボジイミド、*N*, *N*'-ジ-*o*-イソプロピルフェニルカルボジイミド、
N, *N*'-ジ-*p*-イソプロピルフェニルカルボジイミド、*N*, *N*'-ジ-*o*-イソブチ
 ルフェニルカルボジイミド、*N*, *N*'-ジ-*p*-イソブチルフェニルカルボジイミド、*N*
 , *N*'-ジ-2, 6-ジエチルフェニルカルボジイミド、*N*, *N*'-ジ-2-エチル-6-
 -イソプロピルフェニルカルボジイミド、*N*, *N*'-ジ-2-イソブチル-6-イソプロ
 ピルフェニルカルボジイミド、*N*, *N*'-ジ-2, 4, 6-トリメチルフェニルカルボジ
 イミド、*N*, *N*'-ジ-2, 4, 6-トリイソプロピルフェニルカルボジイミド、*N*, *N*
 '-ジ-2, 4, 6-トリイソブチルフェニルカルボジイミドなどのモノ又はジカルボジ
 イミド化合物、ポリ(1, 6-ヘキサメチレンカルボジイミド)、ポリ(4, 4'-メチ
 レンビスシクロヘキシルカルボジイミド)、ポリ(1, 3-シクロヘキシレンカルボジイ
 ミド)、ポリ(1, 4-シクロヘキシレンカルボジイミド)、ポリ(4, 4'-ジフェニ
 ルメタンカルボジイミド)、ポリ(3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジフェニルメタンカル
 ボジイミド)、ポリ(ナフチレンカルボジイミド)、ポリ(*p*-フェニレンカルボジイ
 ミド)、ポリ(*m*-フェニレンカルボジイミド)、ポリ(トリルカルボジイミド)、ポリ
 (ジイソプロピルカルボジイミド)、ポリ(メチル-ジイソプロピルフェニレンカルボジ
 イミド)、ポリ(トリエチルフェニレンカルボジイミド)、ポリ(トリイソプロピルフェ
 ニレンカルボジイミド)などのポリカルボジイミドなどを挙げることができる。なかでも
N, *N*'-ジ-2, 6-ジイソプロピルフェニルカルボジイミド、2, 6, 2', 6'-
 テトライソプロピルジフェニルカルボジイミドまたはポリカルボジイミドが好ましい。

10

20

30

【0065】

本発明において、オキサゾリン基を含有する反応性化合物の例としては、2-メトキシ
 -2-オキサゾリン、2-エトキシ-2-オキサゾリン、2-プロポキシ-2-オキサゾ
 リン、2-ブトキシ-2-オキサゾリン、2-ペンチルオキシ-2-オキサゾリン、2-
 ヘキシルオキシ-2-オキサゾリン、2-ヘプチルオキシ-2-オキサゾリン、2-オク
 チルオキシ-2-オキサゾリン、2-ノニルオキシ-2-オキサゾリン、2-デシルオキ
 シ-2-オキサゾリン、2-シクロペンチルオキシ-2-オキサゾリン、2-シクロヘキ
 シルオキシ-2-オキサゾリン、2-アリルオキシ-2-オキサゾリン、2-メタアリル
 オキシ-2-オキサゾリン、2-クロチルオキシ-2-オキサゾリン、2-フェノキシ-
 2-オキサゾリン、2-クレジル-2-オキサゾリン、2-*o*-エチルフェノキシ-2-
 オキサゾリン、2-*o*-プロピルフェノキシ-2-オキサゾリン、2-*o*-フェニルフェ
 ノキシ-2-オキサゾリン、2-*m*-エチルフェノキシ-2-オキサゾリン、2-*m*-ブ

40

50

ロピルフェノキシ-2-オキサゾリン、2-p-フェニルフェノキシ-2-オキサゾリン、2-メチル-2-オキサゾリン、2-エチル-2-オキサゾリン、2-プロピル-2-オキサゾリン、2-ブチル-2-オキサゾリン、2-ペンチル-2-オキサゾリン、2-ヘキシル-2-オキサゾリン、2-ヘプチル-2-オキサゾリン、2-オクチル-2-オキサゾリン、2-ノニル-2-オキサゾリン、2-デシル-2-オキサゾリン、2-シクロペンチル-2-オキサゾリン、2-シクロヘキシル-2-オキサゾリン、2-アリル-2-オキサゾリン、2-メタアリル-2-オキサゾリン、2-クロチル-2-オキサゾリン、2-フェニル-2-オキサゾリン、2-o-エチルフェニル-2-オキサゾリン、2-o-プロピルフェニル-2-オキサゾリン、2-o-フェニルフェニル-2-オキサゾリン、2-m-エチルフェニル-2-オキサゾリン、2-m-プロピルフェニル-2-オキサゾリン、2-p-フェニルフェニル-2-オキサゾリン、2, 2'-ビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4-メチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4, 4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4-エチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4, 4'-ジエチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4-プロピル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4-ブチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4-ヘキシル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4-フェニル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4-シクロヘキシル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4-ベンジル-2-オキサゾリン)、2, 2'-p-フェニレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-m-フェニレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-o-フェニレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-p-フェニレンビス(4-メチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-p-フェニレンビス(4, 4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-m-フェニレンビス(4-メチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-m-フェニレンビス(4, 4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-エチレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-テトラメチレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-ヘキサメチレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-オクタメチレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-デカメチレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-テトラメチレンビス(4, 4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-9, 9'-ジフェノキシエタンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-シクロヘキシレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-ジフェニレンビス(2-オキサゾリン)などを挙げることができる。さらには、上記した化合物をモノマー単位として含むポリオキサゾリン化合物なども挙げることができる。

10

20

30

【0066】

本発明において、反応性化合物としては、ブリードアウトを抑制できるという点で、重量平均分子量1000~300000の重合体であることが好ましく、重量平均分子量は5000~250000がより好ましい。ここで重量平均分子量は、溶媒としてヘキサフルオロイソプロパノールを用いたGPCで測定したPMA換算の重量平均分子量である。このような反応性化合物としては、分子内の主鎖中または側鎖にグリシジル基、酸無水物基、カルボジイミド基およびオキサゾリン基から選択される少なくとも1種類以上の官能基を導入した重合体であることが好ましく、重合体としては、単独重合体でも共重合体でもいずれでもよく、共重合体としては、ランダム共重合体、ブロック共重合体またはグラフト共重合体などのいずれも用いることができる。

40

【0067】

本発明において、透明性、耐熱性および耐衝撃性の点で、反応性化合物としては、グリシジル基含有ビニル系単位を含む重合体であることが好ましい。

【0068】

本発明において、グリシジル基含有ビニル系単位を形成する原料モノマーの具体例としては、(メタ)アクリル酸グリシジル、p-スチリルカルボン酸グリシジルなどの不飽和モノカルボン酸のグリシジルエステル、マレイン酸、イタコン酸などの不飽和ポリカルボン酸のモノグリシジルエステルあるいはポリグリシジルエステル、アリルグリシジリエーテル、2-メチルアリルグリシジリエーテル、スチレン-4-グリシジリエーテルなどの

50

不飽和グリシジルエーテルなどを挙げることができる。これらの中では、ラジカル重合性の点でアクリル酸グリシジルまたはメタアクリル酸グリシジルが好ましく用いられる。これらは、単独ないし2種以上を用いることができる。

【0069】

本発明において、グリシジル基含有ビニル系単位を含む重合体には、グリシジル基含有ビニル系単位以外のビニル系単位を共重合成分として含むことが好ましく、その選択により重合体の融点、ガラス転移温度などの特性を調節することができる。グリシジル基含有ビニル系単位以外のビニル系単位としては、アクリル系ビニル単位、カルボン酸ビニルエステル単位、芳香族系ビニル単位、不飽和ジカルボン酸無水物系単位、不飽和ジカルボン酸系単位、脂肪族系ビニル単位、マレイミド系単位またはその他のビニル系単位などを挙げることができる。

10

【0070】

アクリル系ビニル単位を形成する原料モノマーの具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、メタクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、メタクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸イソブチル、アクリル酸t-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸イソボルニル、メタクリル酸イソボルニル、アクリル酸ラウリル、メタクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、メタクリル酸ステアリル、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、ポリエチレングリコールやポリプロピレングリコールのアクリル酸エステルあるいはメタクリル酸エステル、アクリル酸トリメトキシシリルプロピル、メタクリル酸トリメトキシシリルプロピル、アクリル酸メチルジメトキシシリルプロピル、メタクリル酸メチルジメトキシシリルプロピル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、N, N-ジアルキルアクリルアミド、N, N-ジアルキルメタクリルアミド、 α -ヒドロキシメチルアクリル酸エステル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチルなどのアミノ基を有するアクリル系ビニル単位を形成する原料モノマーなどを挙げることができ、中でも、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、メタクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、メタクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸イソブチル、アクリル酸t-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、メタアクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸イソボルニル、メタクリル酸イソボルニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリルが好ましく、さらにアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、メタクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリロニトリル、メタクリロニトリルが使用される。これらは単独ないし2種以上を用いることができる。

20

30

【0071】

カルボン酸ビニルエステル系単位を形成する原料モノマーの具体例としては、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ミリスチン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、酢酸イソプロペニル、酢酸1-ブテニル、ピバル酸ビニル、2-エチルヘキサン酸ビニルまたはシクロヘキサカルボン酸ビニルなどの単官能脂肪族カルボン酸ビニル、安息香酸ビニルまたは桂皮酸ビニルなどの芳香族カルボン酸ビニル、モノクロル酢酸ビニル、アジピン酸ジビニル、メタクリル酸ビニル、クロトン酸ビニルまたはソルビン酸ビニルなどの多官能カルボン酸ビニルなどを挙げることができ、中でも、酢酸ビニルが好ましく使用される。これらは単独ないし2種以上を用いることができる。

40

【0072】

50

芳香族系ビニル単位を形成する原料モノマーの具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 α -メチル- p -メチルスチレン、 p -メトキシスチレン、 o -メトキシスチレン、2,4-ジメチルスチレン、1-ビニルナフタレン、クロロスチレン、プロモスチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエンなどを挙げることができ、中でも、スチレン、 α -メチルスチレンが好ましく使用される。これらは単独ないし2種以上を用いることができる。

【0073】

不飽和ジカルボン酸無水物系単位を形成する原料モノマーとしては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水グルタコン酸、無水シトラコン酸または無水アコニット酸などを挙げることができ、中でも、無水マレイン酸が好ましく使用される。これらは単独ないし2種以上を用いることができる。

10

【0074】

不飽和ジカルボン酸系単位を形成する原料モノマーとして、マレイン酸、マレイン酸モノエチルエステル、イタコン酸、フタル酸などを挙げることができ、中でも、マレイン酸、イタコン酸が好ましく使用される。これらは単独ないし2種以上を用いることができる。

【0075】

脂肪族ビニル系単位を形成する原料モノマーとしては、エチレン、プロピレンまたはブタジエンなど、マレイミド系単位を形成する原料モノマーとしては、マレイミド、 N -メチルマレイミド、 N -エチルマレイミド、 N -プロピルマレイミド、 N -イソプロピルマレイミド、 N -シクロヘキシルマレイミド、 N -フェニルマレイミド、 N -(p -プロモフェニル)マレイミドまたは N -(クロロフェニル)マレイミドなど、その他のビニル系単位を形成する原料モノマーとしては N -ビニルジエチルアミン、 N -アセチルビニルアミン、アリルアミン、メタアリルアミン、 N -メチルアリルアミン、 p -アミノスチレンなどを挙げることができ、これらは単独ないし2種以上を用いることができる。

20

【0076】

本発明において、グリシジル基含有ビニル系単位を含む重合体のガラス転移温度は、特に限定されるものではないが、ハンドリング性に優れるという点で、30~100℃の範囲であることが好ましく、40~70℃の範囲であることがより好ましく、50~65℃の範囲であることが最も好ましい。ここでいうガラス転移温度とはJIS K7121の方法により、20℃/分の昇温温度でDSCで測定した中間点ガラス転移温度である。なお、グリシジル基含有ビニル系単位を含む重合体のガラス転移温度は、共重合成分の組成を調節することにより制御することができる。ガラス転移温度は通常、スチレンなどの芳香族系ビニル単位を共重合することにより高くすることができ、アクリル酸ブチルなどのアクリル酸エステル単位を共重合することにより低くすることができる。

30

【0077】

本発明において、グリシジル基含有ビニル系単位を含む重合体は、未反応の原料モノマーや溶媒などが残存するために通常、揮発成分を含む。その残部となる不揮発成分量は、特に限定されるものではないが、ガスの発生を抑制するという観点で、不揮発成分が多い方が好ましい。具体的には、95重量%以上であることが好ましく、中でも97重量%以上であることが好ましく、さらに98重量%以上であることがより好ましく、特に98.5重量%以上であることが最も好ましい。なお、ここでいう不揮発成分とは、試料10gを窒素雰囲気下、110℃で1時間加熱した場合の残量割合を表す。

40

【0078】

本発明において、グリシジル基含有ビニル系単位を含む重合体は、低分子量体を得るために連鎖移動剤(分子量調整剤)として硫黄化合物を使用することがあるが、その場合には重合体は通常硫黄を含む。ここで、硫黄含有量は、特に限定されるものではないが、不快な臭いを抑制するという観点で、硫黄含有量が少ない方が好ましい。具体的には、硫黄原子として1000ppm以下が好ましく、中でも100ppm以下が好ましく、さらに10ppm以下が好ましく、特に1ppm以下であることが最も好ましい。

50

【0079】

本発明において、グリシジル基含有ビニル系単位を含む重合体の製造方法としては、本発明で規定する条件を満たす限り特に限定されるものではなく、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合などの公知の重合方法を用いることができる。これらの方法を用いる場合には、重合開始剤、連鎖移動剤または溶媒などを使用することがあるが、これらは最終的に得られるグリシジル基含有ビニル系単位を含む重合体の中に不純物として残存することがある。これら不純物量は特に限定されるものではないが、耐熱性や耐候性などの低下を抑制するという観点で、不純物量は少ない方が好ましい。具体的には、不純物量が最終的に得られる重合体に対し、10重量%以下が好ましく、中でも5重量%以下が好ましく、さらに3重量%以下が好ましく、特に1重量%以下であることが最も好ましい。

10

【0080】

以上のような、分子量、ガラス転移温度、不揮発成分量、硫黄含有量、不純物量などを満足させるグリシジル基含有ビニル系単位を含む重合体の製造方法としては、150℃以上の高温で、かつ加圧条件（好ましくは1MPa以上）で、短時間（好ましくは5分～30分）で連続塊状重合する方法が、重合率が高い点、不純物や硫黄含有の原因となる重合開始剤や連鎖移動剤または溶媒を使用しない点でより好ましい。

【0081】

本発明において、反応性化合物の配合量は、透明性、耐熱性、耐衝撃性、流動性、成形加工性、耐久性または耐ブリードアウト性に優れるという点で、ポリ乳酸樹脂100重量部に対し、0.01～30重量部が好ましく、0.05～20重量部がより好ましく、0.1～10重量部がさらに好ましく、0.5～3重量部が特に好ましい。

20

【0082】

本発明において、耐熱性の点で、さらに無機粒子を配合することが好ましく、樹脂組成物中における無機粒子の短軸の長さが1～300nmであり、長軸の長さが1～1000nmであることが好ましい。透明性の点で、無機粒子の短軸の長さは、5～200nmであることがより好ましく、10～100nmであることがさらに好ましく、長軸の長さは、10～900nmであることがより好ましく、50～800nmであることがさらに好ましい。本発明において、無機粒子の短軸の長さおよび長軸の長さとは、電子顕微鏡を用い、2万倍で樹脂組成物を観察し、任意の無機粒子20個、好ましくは100個について、その形状を観察測定し、最も短い長さを短軸方向とし、最も長い長さを長軸方向とし、それぞれを平均した値である。

30

【0083】

本発明において、無機粒子としては、粒状、球状、板状または繊維状のいずれでもよいが、耐熱性の点で、板状であることが好ましい。

【0084】

本発明において、粒状もしくは球状の無機粒子としては、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化鉄、酸化チタン、チタニア、ジルコニア、セリア、アルミナ、シリカ、炭酸カルシウム、タルク、マイカ、カオリン、グラファイト粉末、カーボンブラックなどを用いることができ、中でもシリカが好ましい。

【0085】

本発明において、板状の無機粒子としては、タルク、マイカ、ガラスフレーク、モンモリロナイト、スメクタイトなど珪酸塩などを用いることができ、中でも珪酸塩が好ましい。

40

【0086】

本発明において、繊維状の無機粒子としては、ガラス繊維、カーボン繊維、酸化亜鉛、アルミナ、チタン酸カルシウム、チタン酸カリウム、チタン酸バリウム、ホウ酸アルミニウム、ホウ酸マグネシウム、マグネシウムオキシサルフェート繊維などを用いることができる。

【0087】

本発明において、無機粒子としては、ケイ素を含むものであることがより好ましく、具

50

体的には、シリカまたは珪酸塩などを挙げることができ、中でも層状珪酸塩であることがより好ましく、有機変性層状珪酸塩であることがさらに好ましい。なお、本発明において、電子顕微鏡－X線微小分析装置（XMA）を用いて元素分析を行うことにより、無機粒子であることを判別することができ、また、ケイ素を検出することができる。

【0088】

本発明において、シリカとは、粉末であっても、水もしくは有機溶媒分散型ゾル（コロイダルシリカ）であってもよいが、透明性の点で、コロイダルシリカが好ましい。さらに、透明性の点で、水酸基、アミノ基、アミド基、カルボキシ基、グリシジル基、酸無水物基、カルボジイミド基、オキサゾリン基から選択される少なくとも1種以上の官能基で表面処理されていることが好ましい。表面処理されたシリカを用いることにより、マトリックス樹脂との親和性が向上し、無機粒子の凝集抑制および分散性向上に効果があり、樹脂組成物中に均一に分散させることができるようになり、透明性に優れる樹脂組成物を得ることができる。

10

【0089】

本発明において、有機変性層状珪酸塩とは、層間に存在する交換性陽イオンまたは陰イオンが有機オニウムイオンまたは有機アニオンで交換された層状珪酸塩であり、特に交換性陽イオンが有機オニウムイオンで交換された層状珪酸塩が好ましい。

【0090】

交換性のイオンを層間に有する層状珪酸塩は、幅0.05～0.5 μm 、厚さ6～15 $\text{\AA}$ の板状物が積層した構造を持ち、その板状物の層間に交換性のイオンを有している。そのイオン交換容量は0.2～3 meq/gのものを挙げることができ、好ましくはイオン交換容量が0.8～1.5 meq/gのものである。

20

【0091】

層状珪酸塩の具体例としては、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト、ソーコナイトなどのスメクタイト系粘土鉱物、パーミキュライト、ハロイサイト、カネマイト、ケニヤイト、燐酸ジルコニウム、燐酸チタニウムなどの各種粘土鉱物、Li型フッ素テニオライト、Na型フッ素テニオライト、Na型四珪素フッ素雲母、Li型四珪素フッ素雲母等の膨潤性雲母、ハイドロタルサイト等を挙げることができ、天然のものであっても合成されたものであっても良い。これらのなかでもモンモリロナイト、ヘクトライトなどのスメクタイト系粘土鉱物やNa型四珪素フッ素雲母、Li型フッ素テニオライトなどの膨潤性合成雲母が好ましい。

30

【0092】

有機オニウムイオンとしては、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオンまたはスルホニウムイオンなどを挙げることができる。これらのなかでは、アンモニウムイオンとホスホニウムイオンが好ましく、特にアンモニウムイオンが好んで用いられる。アンモニウムイオンとしては、1級アンモニウム、2級アンモニウム、3級アンモニウム、4級アンモニウムのいずれでもよく、1級アンモニウムイオンとしては、デシルアンモニウム、ドデシルアンモニウム、オクタデシルアンモニウム、オレイルアンモニウムまたはベンジルアンモニウムなどを挙げることができ、2級アンモニウムイオンとしては、メチルドデシルアンモニウムまたはメチルオクタデシルアンモニウムなどを挙げることができる、3級アンモニウムイオンとしては、ジメチルドデシルアンモニウムまたはジメチルオクタデシルアンモニウムなどを挙げることができ、4級アンモニウムイオンとしては、ベンジルトリメチルアンモニウム、ベンジルトリエチルアンモニウム、ベンジルトリブチルアンモニウム、ベンジルジメチルドデシルアンモニウム、ベンジルジメチルオクタデシルアンモニウムまたはベンザルコニウムなどのベンジルトリアルキルアンモニウムイオン、トリメチルオクチルアンモニウム、トリメチルドデシルアンモニウム、トリメチルオクタデシルアンモニウムなどのアルキルトリメチルアンモニウムイオン、ジメチルジオクチルアンモニウム、ジメチルジドデシルアンモニウムまたはジメチルジオクタデシルアンモニウムなどのジメチルジアルキルアンモニウムイオン、トリオクチルメチルアンモニウムまたはトリドデシルメチルアンモニウムなどのトリアルキルメチルアンモニウムイオン、ベンゼン環を

40

50

2個有するベンゼトニウムイオンなどを挙げることができる。また、これらの他にもアニリン、p-フェニレンジアミン、 α -ナフチルアミン、p-アミノジメチルアニリン、ベンジジン、ピリジン、ピペリジン、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、末端にアミノ基を有するポリアルキレングリコールなどから誘導されるアンモニウムイオンなども挙げることができる。これらのアンモニウムイオンの中でも、好ましい化合物としては、トリオクチルメチルアンモニウム、ベンジルジメチルドデシルアンモニウム、ベンジルジメチルオクタデシルアンモニウム、ベンザルコニウムなどを挙げることができる。これらのアンモニウムイオンは、一般的には、混合物として入手可能であり、前記の化合物名称は少量の類縁体を含む代表化合物の名称である。これらは、1種類で使用してもよく、2種類以上を混合して使用してもよい。また、反応性の官能基を持つものや親和性の高いものが好ましく、12-アミノドデカン酸、末端にアミノ基を有するポリアルキレングリコールなどから誘導されるアンモニウムイオンなども好ましい。

10

【0093】

有機アニオンとしては、長鎖のカルボン酸などがあり、ラウリン酸、デカン酸、ステアリン酸、ドデカジカルボン酸、ダイマー酸などをあげることができる。

【0094】

本発明において、有機変性層状珪酸塩としては、交換性の陽イオンまたは陰イオンを層間に有する層状珪酸塩と有機オニウムイオンまたは有機アニオンを公知の方法で反応させることにより製造することができる。具体的には、水、メタノール、エタノールなどの極性溶媒中でのイオン交換反応による方法か、層状珪酸塩に液状あるいは溶融させた有機塩を直接反応させることによる方法などを挙げることができる。

20

【0095】

本発明において、層状珪酸塩に対する有機イオンの量は、層状珪酸塩の分散性、溶融時の熱安定性、成形時のガス、臭気の発生抑制などの点で、層状珪酸塩の陽イオン交換容量に対し通常、0.4～2.0当量の範囲であるが、0.8～1.2当量であることが好ましい。

【0096】

また、有機変性層状珪酸塩を反応性官能基を有するカップリング剤で予備処理して使用することは、より優れた機械的強度を得るために好ましい。かかる反応性官能基を有するカップリング剤としては、イソシアネート系化合物、有機シラン系化合物、有機チタネート系化合物、有機ボラン系化合物、エポキシ化合物などを挙げることができる。

30

【0097】

本発明において、有機変性層状珪酸塩は、樹脂組成物中に均一に分散していることが好ましい。ここでいう均一な分散とは、層状珪酸塩が5層以下の積層状態で局所的な固まりを持たずに分散していることをいう。

【0098】

本発明において、無機粒子の配合量は、透明性、耐熱性、耐衝撃性、流動性、成形加工性、耐久性、表面硬度およびガス透過性の点で、ポリ乳酸樹脂100重量部に対し、0.1～50重量部が好ましく、0.5～20重量部がより好ましく、1～10重量部がさらに好ましい。

40

【0099】

本発明においては、成形性、耐熱性または透明性に優れた樹脂組成物からなる成形品が得られるという点から、滑剤または離型剤を配合することが好ましい。滑剤または離型剤としては、通常、熱可塑性樹脂の滑剤または離型剤に用いられるものが好ましく、具体的には、本発明で用いる結晶化促進剤に含まれない脂肪酸、オキシ脂肪酸、脂肪酸金属塩、脂肪酸エステル、脂肪酸部分鹼化エステル、脂肪酸アミド、アルキレンビス脂肪酸アミド、パラフィン、低分子量ポリオレフィン、脂肪酸ケトン、脂肪酸低級アルコールエステル、脂肪酸多価アルコールエステル、脂肪酸ポリグリコールエステルまたは変性シリコンなどを挙げることができる。滑剤または離型剤の配合量は、成形性、耐熱性および透明性

50

の点で、(A) ポリ乳酸樹脂 100 重量部に対し、0.01～3 重量部が好ましく、0.03～2 重量部がさらに好ましい。

【0100】

本発明においては、成形性、耐久性、透明性または耐熱性に優れた樹脂組成物からなる成形品が得られるという点から、安定剤を配合することが好ましい。安定剤としては、通常、熱可塑性樹脂の安定剤に用いられるものが好ましく、中でも、酸化防止剤、光安定剤または紫外線吸収剤から選ばれる少なくとも 1 種以上がより好ましく、具体的には、本発明で用いる結晶化促進剤に含まれないヒンダードフェノール系化合物、ホスファイト系化合物、ホスフェート系化合物、チオエーテル系化合物、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、シュウ酸アニリド系化合物、シアノアクリレート系化合物またはヒンダードアミン系化合物などを挙げることができる。安定剤の配合量は、成形性、耐久性、耐熱性および透明性の点で、(A) ポリ乳酸樹脂 100 重量部に対し、0.01～3 重量部が好ましく、0.03～2 重量部がさらに好ましい。

10

【0101】

本発明で用いられる樹脂組成物に対し、本発明の目的を損なわない範囲で、充填剤（ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、天然繊維、有機繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、セラミックファイバー、セラミックビーズ、アスベスト、ワラストナイト、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、ドロマイト、カオリナイト、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、ケイ酸ジルコニウム、酸化ケイ素、石膏、ノバキュライト、ドーソナイトまたは白土など）、流動性改良剤（分岐状ポリマー、液晶ポリマー、低分子量直鎖状ポリエステル、低分子量直鎖状ポリカーボネート、芳香族系低分子化合物、アクリル系化合物または 3 つ以上の水酸基またはアミノ基などの官能基を有する化合物など）、臭素系難燃剤、塩素系難燃剤、リン系難燃剤、窒素化合物系難燃剤、シリコン系難燃剤またはその他の無機系難燃剤などの難燃剤、染料または顔料を含む着色剤、核化剤、帯電防止剤などを添加することができる。

20

【0102】

また、本発明においては、本発明の目的を損なわない範囲で、他の熱可塑性樹脂（例えば、ポリメチルメタクリレートなどのアクリル系樹脂、ポリスチレン、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン（ABS）樹脂、アクリロニトリル・スチレン（AS）樹脂、アクリロニトリル・スチレン・アクリレート（ASA）樹脂、アクリロニトリル・エチレン・スチレン（AES）樹脂、メチルメタクリレート・スチレン（MS）樹脂、酢酸セルロースなどのセルロース系樹脂、ポリアリレート、環状オレフィン系樹脂、ナイロン 6、ナイロン 46、ナイロン 66、芳香族ナイロン、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、液晶ポリマー、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリビニルフェノール、フッ素樹脂、ポリエチレン、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンアジペートなど）または熱硬化性樹脂（例えば、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリエステル樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂など）または軟質熱可塑性樹脂（例えば、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／ブテンー 1 共重合体など）などの少なくとも 1 種以上を配合することができる。

30

40

【0103】

本発明で用いる樹脂組成物の製造方法は、特に限定されるものではないが、例えば、(A) ポリ乳酸樹脂、結晶化促進剤および必要に応じてその他の添加剤を予めブレンドした後、融点以上において、単軸、二軸または多軸押出機で均一に溶融混練する方法、溶液中で混合した後に溶媒を除く方法、固体状態で剪断をかけながら均一に混練する固相混練方法などが用いられるが、生産性の点で、単軸または二軸押出機で均一に溶融混練する方法

50

が好ましく、透明性の点で、二軸押出機で均一に溶融混練する方法がより好ましい。

【0104】

溶融混練する温度は、特に限定されないが、透明性の点で、150℃以上が好ましく、200℃以上がより好ましく、220℃以上がさらに好ましく、耐熱性の点で、350℃以下が好ましく、300℃以下がより好ましく、250℃以下がさらに好ましい。

【0105】

本発明で用いる樹脂組成物のメルトフローレート（MFR）は特に限定されないが、JIS K7210に従って、210℃、21.2N荷重において測定したMFRが、0.1～40g/10分であることが好ましく、1～20g/10分であることがより好ましく、1～5g/10分であることがさらに好ましい。MFRが0.1g/10分以下であると溶融混練装置への負荷が大きくなり安定した樹脂組成物が得られにくくなる傾向にあり、40g/10分を越えると耐熱性が低下する傾向にある。

10

【0106】

本発明で用いる樹脂組成物の荷重1.82MPaで測定した荷重たわみ温度は、特に限定されないが、65℃以上であることが好ましく、70℃以上であることがより好ましく、75℃以上であることがさらに好ましく、80℃以上であることが特に好ましい。ここで荷重たわみ温度は、ASTM D648規格に従い、測定した値である。

【0107】

本発明の成形品は、球晶が存在しないことを特徴とする。ここで、球晶の有無は、偏光顕微鏡または電子顕微鏡により観察することで判別することができ、樹脂組成物の状態においても観察できる。

20

【0108】

本発明の成形品は、相対結晶化度が50%以上であることを特徴とする。ここで、相対結晶化度とは、ポリ乳酸樹脂由来の結晶融解エンタルピー（ ΔH_m ）と昇温時の結晶化エンタルピー（ ΔH_c ）から求められる相対結晶化度 $\left[\left\{ \left(\Delta H_m - \Delta H_c \right) / \Delta H_m \right\} \times 100 \right]$ のことであり、70%以上であることが好ましく、80%以上であることがより好ましく、90%以上であることがさらに好ましく、93%以上であることが特に好ましい。ここで、 ΔH_c とは、示差走査熱量計（DSC）により昇温速度20℃/分で測定したポリ乳酸樹脂由来の結晶化エンタルピーであり、 ΔH_m とは、DSCにより昇温速度20℃/分で測定したポリ乳酸樹脂由来の結晶融解エンタルピーであるが、1回目の測定（1st RUN）で昇温速度20℃/分で30℃から200℃まで昇温した後、降温速度20℃/分で30℃まで冷却し、さらに2回目の測定（2nd RUN）で昇温速度20℃/分で30℃から200℃まで昇温した場合に、2nd RUNにおいて測定される結晶融解エンタルピーであることが好ましく、樹脂組成物の状態においても観察できる。

30

【0109】

本発明の成形品は、成形性および耐熱性に優れるという点で、成形品中のポリ乳酸樹脂由来の降温時結晶化温度（ T_c ）が観察できることが好ましい。ここで、ポリ乳酸樹脂由来の降温時結晶化温度（ T_c ）とは、示差走査熱量計（DSC）により降温速度20℃/分で測定したポリ乳酸樹脂由来の結晶化温度である。結晶化温度（ T_c ）は、特に限定されるものではないが、成形性の観点から、80℃以上が好ましく、90℃以上がより好ましく、100℃以上がさらに好ましく、樹脂組成物の状態においても観察できる。

40

【0110】

本発明の成形品は、全光線透過率が70%以上であることを特徴とする。ここで、全光線透過率とは、JIS K7105に従って、厚み3mm未満の成形品を測定した値であり、透明性の点で、全光線透過率が80%以上であることが好ましく、85%以上であることがより好ましく、90%以上であることがさらに好ましく、95%以上であることが特に好ましい。上限は100%である。

【0111】

本発明の成形品は、ヘイズが50%以下であることが好ましい。ここで、ヘイズとは、JIS K7105に従って、厚み3mm未満の成形品を測定した値であり、透明性の点

50

で、ヘイズが5%以下であることが好ましく、3%以下であることがより好ましい。下限は特に限定されないが、0.1%以上あれば、実用的に問題なく使用できる。

【0112】

本発明の成形品の表面硬度（鉛筆硬度）は特に限定されないが、耐傷性に優れるという点で、JIS K5600-5-4に従って測定した鉛筆硬度が、HB以上であることが好ましく、H以上であることがより好ましい。上限は特に限定されないが、落下などの衝撃に対して成形品が破壊されにくくなるという点で、3H以下であることが好ましく、2H以下であることがより好ましい。このような表面硬度（鉛筆硬度）を有する成形品は、例えば、前記好ましい結晶化促進剤、反応性化合物または熱可塑性樹脂を用いることにより得ることができる。

10

【0113】

本発明の成形品は、透明性の点で、厚み3mm未満であることが好ましく、2.5mm以下であることがより好ましく、2mm以下であることがさらに好ましく、1.5mm以下であることが特に好ましく、1mm以下であることが最も好ましい。耐熱性の点で、0.3mm以上であることが好ましく、0.4mm以上であることがより好ましく、0.5mm以上であることがさらに好ましく、0.7mm以上であることが特に好ましい。

【0114】

本発明においては、電子顕微鏡による観察において、長軸方向の数平均粒子径が300nm以下の粒子状物を含有することが好ましい。透明性および耐熱性の点で、長軸方向の数平均粒子径が、250nm以下であることが好ましく、200nm以下であることがより好ましく、150nm以下であることがさらに好ましく、100nm以下であることが特に好ましく、80nm以下であることが最も好ましい。また、透明性および耐熱性の点で、短軸方向の数平均粒子径が、200nm以下であることが好ましく、100nm以下であることがより好ましく、70nm以下であることがさらに好ましく、50nm以下であることが特に好ましく、30nm以下であることが最も好ましい。粒子状物の数平均粒子径は、1nm以上が好ましく、更に好ましくは5nm以上、特に好ましくは10nm以上である。また、透明性および耐熱性の点で、長軸方向の数平均粒子径と短軸方向の数平均粒子径の比であるアスペクト比が、1～10の範囲であることが好ましく、2～8の範囲であることがより好ましい。また、透明性および耐熱性の点で、粒子状物は、金属元素を含有しないものであることが好ましく、有機物で構成される成分であることがより好ましく、有機物の結晶であることがさらに好ましい。なお、本発明において、上記数平均一次粒子径を有する粒子状物は、電子顕微鏡を用い、1万倍で観察した時に検出できる任意の10個～50個、好ましくは10個～30個の粒子状物について、長軸方向または短軸方向の粒子径を測定し、平均した数平均粒子径であり、金属元素など含有元素の同定については、電子顕微鏡-X線微小分析装置（XMA）を用いて元素分析を行うことにより判別できる。

20

30

【0115】

本発明の成形品の製造方法としては、射出成形、押出成形、ブロー成形、真空成形またはプレス成形など公知の成形方法を挙げることができ、透明性および耐熱性の点で、射出成形、押出成形またはブロー成形が好ましく、射出成形の場合には、透明性および耐熱性の点で、金型温度を樹脂組成物中のポリ乳酸樹脂由来のガラス転移温度以上および融点以下の温度範囲、好ましくは60℃以上、150℃以下の温度範囲、より好ましくは、70℃以上、120℃以下の温度範囲、さらに好ましくは、80℃以上、100℃以下の温度範囲に設定し、成形サイクル150秒以下、好ましくは90秒以下、より好ましくは60秒以下、さらに好ましくは50秒以下で射出成形してなることが好ましい。

40

【0116】

本発明の成形品とは、フィルム、シート、繊維・布、不織布、射出成形品、押出成形品、真空圧空成形品、ブロー成形品、または他の材料との複合体などであるが、射出成形品、押出成形品、ブロー成形品が好ましい。

【0117】

50

本発明の成形品は、電気・電子部品、建築部材、自動車部品、各種容器、日用品、生活雑貨または衛生用品など各種用途に利用することができる。

【0118】

具体的には、リレーケース、コイルボビン、光ピックアップシャーシ、モーターケース、ノートパソコンハウジングまたは内部部品、CRTディスプレイハウジングまたは内部部品、プリンターハウジングまたは内部部品、携帯電話、モバイルパソコン、ハンドヘルド型モバイルなどの携帯端末ハウジングまたは内部部品、記録媒体（CD、DVD、PD、FDDなど）ドライブのハウジングまたは内部部品、コピー機のハウジングまたは内部部品、ファクシミリのハウジングまたは内部部品、パラボラアンテナなどに代表される電気・電子部品を挙げることができる。更に、VTR部品、テレビ部品、アイロン、ヘアー
10 ドライヤー、炊飯器部品、電子レンジ部品、音響部品、ビデオカメラ、プロジェクターなどの映像機器部品、レーザーディスク（登録商標）、コンパクトディスク（CD）、CD-ROM、CD-R、CD-RW、DVD-ROM、DVD-R、DVD-RW、DVD-RAM、ブルーレイディスクなどの光記録媒体の基板、照明部品、冷蔵庫部品、エアコン部品、タイプライター部品、ワードプロセッサ部品などに代表される家庭・事務電気製品部品を挙げることができる。また電子楽器、家庭用ゲーム機、携帯型ゲーム機などのハウジングや内部部品、各種ギヤー、各種ケース、センサー、LEPランプ、コネクター、ソケット、抵抗器、リレーケース、スイッチ、コイルボビン、コンデンサー、バリコン
20 ケース、光ピックアップ、発振子、各種端子板、変成器、プラグ、プリント配線板、チューナー、スピーカー、マイクロフォン、ヘッドホン、小型モーター、磁気ヘッドベース、パワーモジュール、半導体、液晶、FDDキャリッジ、FDDシャーシ、モーターブラッシュホルダー、トランス部材、コイルボビンなどの電気・電子部品、サッシ戸車、ブラインドカーテンパーツ、配管ジョイント、カーテンライナー、ブラインド部品、ガスメーター部品、水道メーター部品、湯沸かし器部品、ルーフパネル、断熱壁、アジャスター、ブラ束、天井釣り具、階段、ドア、床などの建築部材、釣り糸、漁網、海藻養殖網、釣り餌袋などの水産関連部材、植生ネット、植生マット、防草袋、防草ネット、養生シート、法面保護シート、飛灰押さえシート、ドレーンシート、保水シート、汚泥・ヘドロ脱水袋、コンクリート型枠などの土木関連部材、エアフロメーター、エアポンプ、サーモスタ
30 ットハウジング、エンジンマウント、イグニッションホビン、イグニッションケース、クラッチボビン、センサーハウジング、アイドルスピードコントロールバルブ、バキュームスイッチングバルブ、ECUハウジング、バキュームポンプケース、インヒビタースイッチ、回転センサー、加速度センサー、ディストリビューターキャップ、コイルベース、ABS用アクチュエーターケース、ラジエータタンクのトップ及びボトム、クーリングファン、ファンシュラウド、エンジンカバー、シリンダーヘッドカバー、オイルキャップ、オイルパン、オイルフィルター、フューエルキャップ、フューエルストレーナー、ディストリビューターキャップ、ベーパーキャニスターハウジング、エアクリーナーハウジング、タイミングベルトカバー、ブレーキブースター部品、各種ケース、各種チューブ、各種タンク、各種ホース、各種クリップ、各種バルブ、各種パイプなどの自動車用アンダーフ
40 ード部品、トルクコントロールレバー、安全ベルト部品、レジスターブレード、ウオッシャーレバー、ウインドレギュレーターハンドル、ウインドレギュレーターハンドルのノブ、パッシングライトレバー、サンバイザーブラケット、各種モーターハウジングなどの自動車用内装部品、ルーフレール、フェンダー、ガーニッシュ、バンパー、ドアミラーステー、スポイラー、フードルーバー、ホイールカバー、ホイールキャップ、グリルエプロンカバーフレーム、ランプリフレクター、ランプベゼル、ドアハンドルなどの自動車用外装部品、ワイヤーハーネスコネクター、SMJコネクター、PCBコネクター、ドアグロメットコネクターなど各種自動車用コネクター、歯車、ねじ、バネ、軸受、レバー、キーステム、カム、ラチェット、ローラー、給水部品、玩具部品、ファン、テグス、パイプ、洗浄用治具、モーター部品、顕微鏡、双眼鏡、カメラ、時計などの機械部品、マルチフィルム、トンネル用フィルム、防鳥シート、植生保護用不織布、育苗用ポット、植生杭、種紐テープ、発芽シート、ハウス内張シート、農ビの止め具、緩効性肥料、防根シート、園芸ネ

10

20

30

40

50

ット、防虫ネット、幼齡木ネット、プリントラミネート、肥料袋、試料袋、土嚢、獣害防止ネット、誘因紐、防風網などの農業部材、紙おむつ、生理用品包材、綿棒、おしぼり、便座ふきなどの衛生用品、医療用不織布（縫合部補強材、癒着防止膜、人工器官補修材）、創傷被服材、キズテープ包帯、貼付材基布、手術用縫合糸、骨折補強材、医療用フィルムなどの医療用品、カレンダー、文具、衣料、食品等の包装用フィルム、トレー、プリスター、ナイフ、フォーク、スプーン、チューブ、プラスチック缶、パウチ、コンテナ、タンク、カゴなどの容器・食器類、ホットフィル容器類、電子レンジ調理用容器類化粧品容器、ラップ、発泡緩衝剤、紙ラミ、シャンプーボトル、飲料用ボトル、カップ、キャンディ包装、シュリンクラベル、蓋材料、窓付き封筒、果物かご、手切れテープ、イージーピール包装、卵パック、HDD用包装、コンポスト袋、記録メディア包装、ショッピングバック、電気・電子部品等のラッピングフィルムなどの容器・包装、天然繊維複合、ポロシャツ、Tシャツ、インナー、ユニホーム、セーター、靴下、ネクタイなどの各種衣料、カーテン、イス貼り地、カーペット、テーブルクロス、布団地、壁紙、ふろしきなどのインテリア用品、キャリアーテープ、プリントラミ、感熱孔版印刷用フィルム、離型フィルム、多孔性フィルム、コンテナバッグ、クレジットカード、キャッシュカード、ICカード、ICカード、紙、皮革、不織布等のホットメルトバインダー、磁性体、硫化亜鉛、電極材料等粉体のバインダー、光学素子、導電性エンボステープ、ICトレー、ゴルフティー、ゴミ袋、レジ袋、各種ネット、歯ブラシ、文房具、水切りネット、ボディタオル、ハンドタオル、お茶パック、排水溝フィルター、クリアファイル、コート剤、接着剤、カバン、イス、テーブル、クーラーボックス、クマデ、ホースリール、プリンター、ホースノズル、食卓、机の表面、家具パネル、台所キャビネット、ペンキャップ、ガスライターなどとして有用である。

10

20

【実施例】

【0119】

以下、実施例により本発明の構成、効果をさらに詳細に説明する。ここで、実施例中の配合比は重量%を示す。また、使用した原料および表中の符号を以下に示す。

【0120】

（A）ポリ乳酸樹脂

（A-1）ポリL乳酸樹脂（D体1.2%、重量平均分子量16万、融点172℃）

（A-2）ポリL乳酸樹脂（D体0.5%、重量平均分子量15万、融点180℃）

（A-3）ポリL乳酸樹脂（D体1.2%、重量平均分子量20万、融点172℃）

（A-4）ポリ乳酸ステレオコンプレックス（重量平均分子量15万、融点210℃）[参考例1]。

30

【0121】

（B）結晶核剤

（B-1）エチレンビスステアリン酸アミド（日本化成製“スリパックス”E）

（B-2）エチレンビスラウリン酸アミド（日本化成製“スリパックス”L）

（B-3）エチレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミド（日本化成製“スリパックス”H）

（B-4）トリメシン酸トリシクロヘキシルアミド [参考例2]

（B-5）N, N'-ジベンゾイルセバシン酸ジヒドラジド [参考例3]

（B-6）タルク（日本タルク製“MICRO ACE”P-6）。

40

【0122】

（C）可塑剤

（C-1）ポリ（エチレンオキシド／プロピレンオキシド）ブロック共重合体（ADEKA製“プルロニック”F68）

（C-2）ヒマシ油脂脂肪酸エステル（伊藤製油製“リックサイザー”C401）。

【0123】

（D）耐衝撃性改良剤

（D-1）多層構造重合体（ローム&ハース製“パラロイド”BPM-500、コア：ア

50

クリル系重合体、シェル：メタクリル酸メチル系共重合体）。

【0124】

（E）反応性化合物

（E-1）グリシジル基含有アクリル／スチレン系共重合体（東亜合成製“ARUFON”UG4040、重量平均分子量1万）

（E-2）ポリカルボジイミド（日清紡製“カルボジライト”H MV-8CA、重量平均分子量2000）。

【0125】

（F）無機粒子

（F-1）有機変性層状珪酸塩：12-アミノドデカン酸塩酸塩で交換されたモンモリロナイト〔参考例4〕

10

（F-2）コロイダルシリカ（触媒化成工業製“OSCAL”）。

【0126】

〔参考例1〕（A-4）ポリ乳酸ステレオコンプレックス（ステレオブロックポリ乳酸）の製造例

L-ラクチド100重量部、エチレングリコール0.2重量部を攪拌装置のついた反応容器中で、窒素雰囲気下、170℃で均一に溶解させた後、オクチル酸錫0.01重量部を加えた後、2時間重合反応させた。重合反応終了後、反応物をクロロホルムに溶解させ、メタノール（クロロホルムの5倍量）中で攪拌しながら沈殿させ、モノマーを完全に除去して、重量平均分子量4万のポリ-L-乳酸（P11）を得た。P11の重量平均分子量は5万であった。

20

【0127】

次に、得られたP11の100重量部を攪拌装置のついた反応容器中で、窒素雰囲気下、200℃で溶解させた後、D-ラクチド120重量部を投入し、オクチル酸錫0.01重量部を加え、3時間重合反応させた。重合反応終了後、反応物をクロロホルムに溶解させ、メタノール（クロロホルムの5倍量）中で攪拌しながら沈殿させ、モノマーを完全に除去して、L-乳酸単位からなるP11にD-乳酸単位からなるセグメントが結合したセグメント数が3のステレオブロックポリ乳酸（P12）を得た。P12の重量平均分子量は15万であり、融点は210℃であった。

【0128】

30

〔参考例2〕（B-4）トリメシン酸トリシクロヘキシルアミドの製造例

トリメシン酸42g（0.2モル）、シクロヘキシルアミン70g（0.7モル）、亜りん酸トリフェニル217g（0.7モル）、ピリジン70g（0.9モル）およびN-メチルピロリドン350g（3.5モル）を反応容器に入れ、窒素気流下、100℃、5時間反応させ、室温まで冷却した後、メタノール2500mLに投入し、析出物をろ過し白色固体39g（収率43%、融点383℃）を得た。

【0129】

〔参考例3〕（B-5）N，N'-ジベンゾイルセバシン酸ジヒドラジドの製造例

安息香酸ヒドラジド27.2g（0.2モル）およびセバシン酸ジベンジル38.3g（0.1モル）とピリジン15.8g（0.2モル）およびジオキササン53g（0.6モル）を反応容器に入れ、窒素気流下、100℃、20時間反応させ、室温まで冷却した後、メタノール500mLに投入し、析出物をろ過し白色固体13g（収率30%、融点208℃）を得た。

40

【0130】

〔参考例4〕（F-1）有機変性層状珪酸塩の製造例

Na型モンモリロナイト（クニミネ工業：“クニピアF”、陽イオン交換容量120m当量／100g）100gを温水10リットルに攪拌分散し、ここに12-アミノドデカン酸塩酸塩30.2g（陽イオン交換容量と等量）を溶解させた温水2Lを添加して1時間攪拌し、生じた沈殿の濾別、温水洗浄を3回行い、得られた固体を80℃で真空乾燥することでF-1を得た。

50

【0131】

また、本発明で用いた測定方法および判定方法を以下に示す。

【0132】

(1) 成形性

成形品を金型から取り出す際に、変形のない固化した成形品が得られる最短の時間を成形サイクル時間として計測した。成形サイクル時間が短いほど成形性に優れるといえる。

【0133】

(2) 相対結晶化度

角板成形品中心部から一部を切り出し、ポリ乳酸樹脂由来の昇温結晶化温度 (T_{cc}) および昇温結晶化エンタルピー (ΔH_{cc})、融点 (T_m) および結晶融解エンタルピー (ΔH_m) を測定した。測定は、試料 10 mg、窒素雰囲気下中、パーキンエルマー製 DSC 7 を用いて、昇温速度 20 °C/分で行い、測定した ΔH_m および ΔH_{cc} を用い、相対結晶化度 $\left[\left\{ (\Delta H_m - \Delta H_{cc}) / \Delta H_m \right\} \times 100 \right]$ (%) を求めた。

10

【0134】

(3) 透明性

日本電色工業製ヘイズメーター NDH-300A を用いて、JIS-K7105 に準じ、角板成形品の全光線透過率およびヘイズを測定した。

【0135】

(4) 球晶観察

角板成形品中心部から一部を切り出し、ミクロトームを用いて超薄切片を作成し、偏光顕微鏡を用い、倍率 500 倍で観察し、球晶の有無を調べた。

20

【0136】

(5) 粒子状物

角板成形品中心部から一部を切り出し、ミクロトームを用いて超薄切片を作成し、日立製作所製透過型電子顕微鏡 (TEM) を用い、倍率 1 万倍で観察し、任意の 15 個の粒子状物について、一次粒子径を測定し、平均値を数平均粒子径とした。また、エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX) を用い、金属元素の有無を調べた。

【0137】

(6) 耐熱性：ヒートサグ試験

80 mm × 80 mm の角板成形品を片持ち支持した状態で、60 °C、30 分保持したときの変形量を測定した。変形量が小さいほど耐熱性に優れるといえる。

30

【0138】

(7) 耐熱性：荷重たわみ温度

ASTM D648 に従い、12.7 mm × 12.7 mm × 3 mm の成形品を用いて、荷重たわみ温度 (荷重 0.45 MPa) を測定した。

【0139】

(8) 引張強度

ASTM D638 に従い、3 mm 厚み ASTM 1 号ダンベル成形品を用いて、引張試験を行った。

【0140】

(9) 衝撃強度

ASTM D256 に従って、3 mm 厚みノッチ付き短冊状成形品を用いて、アイゾット衝撃強度を測定した。

40

【0141】

(10) 重量平均分子量 (M_w)

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定した標準 PMMA 換算の重量平均分子量の値である。溶媒にヘキサフルオロイソプロパノールを用い、流速 0.5 mL/min とし、試料濃度 1 mg/mL の溶液を 0.1 mL 注入して測定した。

【0142】

[実施例 1 ~ 14、比較例 1]

50

表1、表2に示す通り、原料を配合し、30mm径の二軸押出機（日本製鋼所製TEX-30α）を用い、シリンダー温度200℃、回転数200rpmの条件で熔融混練を行い、ペレット状の樹脂組成物を得た。

【0143】

得たペレット状の樹脂組成物を射出成形機（住友重機械工業製SG75H-MIV）にて、シリンダー温度200℃、金型温度90℃で射出成形を行い、各種評価用の成形品を得た。

【0144】

得た成形品を用いて、各種評価を行った結果を表1、表2に示す。

【0145】

【表1】

		実施例						
		1	2	3	4	5	6	7
(A)ポリ乳酸 結晶化促進剤	A-1 重量部	100	100	100	100	100	100	100
	(B)結晶核剤	1			1	1	1	3
	B-4 重量部		1					
	B-5 重量部			1				
	(C)可塑剤				5		2	2
	C-2 重量部					5	3	3
成形性	成形サイクル	150	150	150	100	60	60	60
球晶の有無	1mm角板	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
相対結晶化度		50	53	51	52	74	84	85
	%	87	82	91	87	78	80	75
透明性	全光線透過率	27	65	21	19	39	35	45
	ヘイズ	193	280	93	223	248	240	263
	数平均粒子径	52	258	34	56	60	60	67
	短軸方向	3.7	1.1	2.7	4.0	4.1	4.0	3.9
粒子状物	数平均アスペクト比	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	金属元素の有無	≥20	≥20	≥20	≥20	≥20	10	8
	ヒートサグ試験	68	68	68	60	40	50	50
	変形量	23	23	23	45	28	35	35
耐熱性	引張強度							
強度	アイゾット衝撃値							

(A)ポリ乳酸樹脂

(A-1)ポリ乳酸樹脂(D体1.2%、重量平均分子量16万、融点172℃)

(B)結晶核剤

(B-1)エチレンビスステアリン酸アミド(日本化成製"スリバックス"E)

(B-4)トリメチン酸トリシクロヘキシルアミド[参考例2]

(B-5)N,N'-ジベンゾイルセバシン酸ジヒドラジド[参考例3]

(C)可塑剤

(C-1)ポリ(エチレンオキシド)/プロピレンオキシド)ブロック共重合体(ADEKA製"プルロニック" F68)

(C-2)ヒマシ油脂肪酸エステル(伊藤製油製"リックサイザー" C401)

表1

10

20

30

40

50

【0146】

【表2】

表2	実施例														比較例		
	8910111213141																
(A)ポリ乳酸	A-1	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	A-2	重量部												100	50		
	A-3	重量部												50			
	A-4	重量部													30		
	B-1	重量部										1	1			1	
(B)結晶核剤	B-2	重量部	1														
	B-3	重量部		1													
	B-4	重量部			1												
	B-5	重量部				1											
	B-6	重量部														1	
	C-1	重量部	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	5	
(C)可塑剤	C-2	重量部	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3		
	成形サイクル	1mm角板	秒	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	55	120
成形性																	
球晶の有無																	
相対結晶化度																	
	全光線透過率	1mm厚み	%	75	77	69	80	79	80	80	80	80	80	80	80	80	50
透明性	ヘイズ	1mm厚み	%	41	43	70	23	38	35	30	90						90
	数平均粒子径	長軸方向	nm	280	245	295	99	246	242	233	2800						2800
粒子状物		短軸方向	nm	35	39	260	37	60	65	58	620						620
	数平均アスペクト比			8.0	6.3	1.1	2.7	4.1	3.7	4.0	4.5						4.5
耐熱性	金属元素の有無			なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	あり
	ヒートサグ試験	変形量	mm	8	8	7	8	6	10	8	6						6
強度	引張強度	MPa	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	63
	アイソット衝撃値	J/m	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	25

(A)ポリ乳酸樹脂

(A-1)ポリ乳酸樹脂(D体1.2%、重量平均分子量16万、融点172℃)

(A-2)ポリ乳酸樹脂(D体0.5%、重量平均分子量15万、融点180℃)

(A-3)ポリ乳酸樹脂(D体1.2%、重量平均分子量20万、融点172℃)

(A-4)ポリ乳酸ステレオコンプレックス(重量平均分子量15万、融点210℃)

(B)結晶核剤

(B-1)エチレンビスステアリン酸アミド(日本化成製"スリパックス"E)

(B-2)エチレンビスラウリン酸アミド(日本化成製"スリパックス"L)

(B-3)エチレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミド(日本化成製"スリパックス"H)

(B-4)トリメチン酸トリシクロヘキシルアミド[参考例2]

(B-5)N,N'-ジベンゾイルセバシン酸ジヒドラージ[参考例3]

(B-6)タルク(日本タルク製"MICRO ACE" P-6)

(C)可塑剤

(C-1)ポリ(エチレンオキシド/プロピレンオキシド)ブロック共重合体(ADEKA製"ブルロニグ" F68)

(C-2)ヒマシ油脂肪酸エステル(伊藤製油製"リックサイザー" C401)

【0147】

表1、表2の実施例、比較例より以下のことが明らかである。

【0148】

実施例1～14と比較例1との比較から、ポリ乳酸樹脂および結晶化促進剤を配合してなる樹脂組成物からなる成形品は、透明性および耐熱性に優れることがわかる。また、実施例6～14から、可塑剤が2種以上を含むものである場合に、特に透明性および耐熱性に優れることがわかる。

【0149】

[実施例15～19、比較例2]

表3に示す通り、原料を配合し、30mm径の二軸押出機(日本製鋼所製TEX-30α)を用い、シリンダー温度200℃、回転数200rpmの条件で溶融混練を行い、ペレット状の樹脂組成物を得た。

【0150】

得たペレット状の樹脂組成物を射出成形機(住友重機械工業製SG75H-MIV)にて、シリンダー温度200℃、金型温度40℃で射出成形を行った後、100℃、5分の条件で結晶化処理を行い、各種評価用の成形品を得た。

10

20

30

40

50

【0151】

得た成形品を用いて、各種評価を行った結果を表3に示す。

【0152】

【表3】

表3		実施例										比較例							
		15					16					17		18		19			
(A)ポリ乳酸 結晶化促進剤		(B)結晶核剤	A-1	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
			B-1	重量部	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
			B-2	重量部															
			B-5	重量部															
		(C)可塑剤	C-1	重量部															
C-2	重量部																		
成形性	成形サイクル	1mm角板	秒	60															
		2mm角板	秒																
		3mm角板	秒															60	
球晶の有無																			
相対結晶化度		%																	
透明性	全光線透過率	1mm角板	%	74	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	
		2mm角板	%																
		3mm角板	%															45	
		ヘイズ	%	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	
	粒子状物	数平均粒子径	2mm角板	%															
3mm角板			%															90	
長軸方向			nm	251	251	251	251	251	251	251	251	251	251	251	251	251	251	103	
短軸方向			nm	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	38	
耐熱性	数平均アスペクト比	4.0																	
		金属元素の有無	なし																
			変形量	mm	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	7

(A)ポリ乳酸樹脂

(A-1)ポリ乳酸樹脂(D体1.2%、重量平均分子量16万、融点172℃)

(B)結晶核剤

(B-1)エチレンビスステアリン酸アミド(日本化成製"スリパックス"E)

(B-2)エチレンビスラウリン酸アミド(日本化成製"スリパックス"L)

(B-3)エチレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミド(日本化成製"スリパックス"H)

(B-4)トリメチン酸トリシクロヘキシルアミド[参考例2]

(B-5)N,N'-ジベンジルセルバシン酸ジヒドログリド[参考例3]

(B-6)タルク(日本タルク製"MICRO ACE" P-6)

(C)可塑剤

(C-1)ポリ(エチレンオキシド)/プロピレンオキシド)ブロック共重合体(ADEKA製"プルロニック" F68)

(C-2)ヒマシ油脂肪酸エステル(伊藤製油製"リックサイザー" C401)

【0153】

表3の実施例、比較例より以下のことが明らかである。

【0154】

実施例15～19および比較例2から、ポリ乳酸および結晶化促進剤を配合してなる樹脂組成物からなる成形品は、透明性および耐熱性に優れることがわかる。また、実施例19から、可塑剤が2種以上を含むものである場合に、特に透明性および耐熱性に優れることがわかる。

【0155】

[実施例20～28、比較例3]

表4、表5に示す通り、原料を配合し、30mm径の二軸押出機(日本製鋼所製TEX-30α)を用い、シリンダー温度200℃、回転数200rpmの条件で熔融混練を行い、ペレット状の樹脂組成物を得た。

【0156】

得たペレット状の樹脂組成物を射出成形機(住友重機械工業製SG75H-MIV)に

10

20

30

40

50

て、シリンダー温度200℃、金型温度90℃で射出成形を行い、各種評価用の成形品を得た。

【0157】

得た成形品を用いて、各種評価を行った結果を表4、表5に示す。

【0158】

【表4】

表4

		実施例							
		20	21	22	23	24			
(A)ポリ乳酸		重量部	100	50	50	50			
結晶化促進剤	(B)結晶核剤	A-1	重量部						
		A-2	重量部						
		B-1	重量部	1					
		B-2	重量部		1				
		B-3	重量部			1			
(C)可塑剤		B-5	重量部						
		C-1	重量部	2	2	2			
		C-2	重量部	3	3	3			
(D)耐衝撃改良剤		D-1	重量部	15	15	15			
(E)反応性化合物		E-1	重量部		1	1			
成形性	成形サイクル	1mm角板	秒	60	50	50			
球晶の有無				なし	なし	なし			
相対結晶化度			%	90	95	95			
透明性	全光線透過率	1mm角板	%	80	78	79			
	ヘイズ	1mm角板	%	38	40	38			
耐熱性	荷重たわみ温度		℃	67	70	70			
強度	引張強度		MPa	45	43	43			
衝撃強度	アイゾット衝撃値		J/m	42	62	60			

(A)ポリ乳酸樹脂

(A-1)ポリ乳酸樹脂(D体1.2%、重量平均分子量16万、融点172℃)

(A-2)ポリ乳酸樹脂(D体0.5%、重量平均分子量15万、融点180℃)

(A-3)ポリ乳酸樹脂(D体1.2%、重量平均分子量20万、融点172℃)

(B)結晶核剤

(B-1)エチレンステアリン酸アミド(日本化成製"スリパックス"E)

(B-2)エチレンステアリン酸アミド(日本化成製"スリパックス"L)

(B-3)エチレンステアリン酸アミド(日本化成製"スリパックス"H)

(B-5)N,N'-ジベンゾイルセバシン酸ジヒドラジド[参考例3]

(C)可塑剤

(C-1)ポリ(エチレンオキシド)/プロピレンオキシド)ブロック共重合体(ADEKA製"ブルロニック" F68)

(C-2)ヒマシ油脂肪酸エステル(伊藤製油製"リックサイザー" C401)

(D)耐衝撃性改良剤

(D-1)ローム&ハース製"パラロイド" BPM-500(コア:アクリル系重合体、シェル:メタクリル酸メチル系共重合体)

(E)反応性化合物

(E-1)グリジジル基含有アクリル/スチレン系共重合体(東亜合成製"ARUFON"UG4040、重量平均分子量1万)

【0159】

【表 5】

表5

		実施例										比較例		
						25	26	27	28	3				
(A)ポリ乳酸	結晶化促進剤	(B)結晶核剤	A-1	重量部	50	100	100	100	100	100	100	100		
			A-4	重量部	50									
			B-1	重量部	1	1	1	1	1	1	1	1		
			B-6	重量部								1		
(C)可塑剤	(D)耐衝撃改良剤	(E)反応性化合物	C-1	重量部	2	2	2	2	2	2	2	2		
			C-2	重量部	3	3	3	3	3	3	3	3		
			D-1	重量部	15	15					15			
			E-1	重量部	1									
(F)無機粒子			E-2	重量部		1								
			F-1	重量部			1							
			F-2	重量部						1				
				秒	50	55	45	50	50	60				
球晶の有無	相対結晶化度	全光線透過率	1mm角板	%	95	91	95	90	95	95	95	95		
			1mm角板	%	82	77	77	75	75	75	75	75		
			ヘイズ	%	35	43	45	47	47	47	47	47		
			荷重たわみ温度	℃	68	68	74	74	72	72	69			
耐熱性	強度	引張強度	MPa	MPa	43	44	50	48	45	45	45			
			J/m	J/m	60	53	28	25	25	25	37			
			アイゾット衝撃値	アイゾット衝撃値	60	53	28	25	25	25	25	25		
			秒	秒	50	55	45	50	50	60				

(A)ポリ乳酸樹脂

(A-1)ポリ乳酸樹脂(D体1. 2%、重量平均分子量16万、融点172℃)

(A-3)ポリ乳酸樹脂(D体1. 2%、重量平均分子量20万、融点172℃)

(A-4)ポリ乳酸ステオコンプレックス(重量平均分子量15万、融点210℃)

(B)結晶核剤

(B-1)エチレンビスステアリン酸アミド(日本化成製"スリバックス"E)

(B-6)タルク(日本タルク製"MICRO ACE" P-6)

(C)可塑剤

(C-1)ポリ(エチレンオキシド)/プロピレンオキシド)ブロック共重合体(ADEKA製"プルロニック" F68)

(C-2)ヒマシ油脂脂肪酸エステル(伊藤製油製"リックサイザー" C401)

(D)耐衝撃性改良剤

(D-1)ローム&ハース製"バラロイト" BPM-500(コア: アクリル系重合体、シェル: メタクリル酸メチル系共重合体)

(E)反応性化合物

(E-1)グリンジル基含有アクリル/スチレン系共重合体(東亜合成製"ARUFON" UG4040、重量平均分子量1万)

(E-2)ポリカルボジイミド(日清紡製"カルボジライト" HMV-8CA、重量平均分子量2000)

(F)無機粒子

(F-1)有機変性層状珪酸塩: 12-アミバドデカン酸塩塩酸塩で交換されたモンモリロナイト[参考例3]

(F-2)コロイダルシリカ(触媒化成工業製"OSCAL")

(A)ポリ乳酸樹脂

(A-1)ポリ乳酸樹脂(D体1. 2%、重量平均分子量16万、融点172°C)

(A-3)ポリ乳酸樹脂(D体1. 2%、重量平均分子量20万、融点172°C)

(A-4)ポリ乳酸ステレオコンプレックス(重量平均分子量15万、融点210°C)

(B)結晶核剤

(B-1)エチレンビスステアリン酸アミド(日本化成製"スリパックス"E)

(B-6)タルク(日本タルク製"MICRO ACE" P-6)

(C)可塑剤

(C-1)ポリ(エチレンオキシド)プロピレンオキシド)ブロック共重合体(ADEKA製"ブルロニック" F68)

(C-2)ヒマシ油脂肪酸エステル(伊藤製油製"リックス" C401)

(D)耐衝撃性改良剤

(D-1)ローム&ハース製"パラロイ" BPM-500(コア:アクリル系重合体、シェル:メタクリル酸メチル系共重合体)

(E)反応性化合物

(E-1)グリジジル基含有アクリル/スチレン系共重合体(東亜合成製"ARUFON"UG4040、重量平均分子量1万)

(E-2)ポリカルボジイミド(日清紡製"カルボジイミド" HVM-8CA、重量平均分子量2000)

(F)無機粒子

(F-1)有機変性層状珪酸塩:12-アミノドデカン酸塩塩酸塩で交換されたモンモリロナイト[参考例3]

(F-2)コロイダルシリカ(触媒化成工業製"OSCAL")

【0160】

表4、表5の実施例、比較例より以下のことが明らかである。

【0161】

実施例20～28と比較例3との比較から、ポリ乳酸および結晶化促進剤を配合してなる樹脂組成物からなる成形品は、透明性および耐熱性に優れることがわかる。また、実施例20～26から、耐衝撃性改良剤を配合した場合に、耐衝撃性に優れ、実施例27～28から、無機粒子を配合した場合に、特に耐熱性に優れることがわかる。

【手続補正書】

【提出日】平成24年10月24日(2012.10.24)

【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】

(A)ポリ乳酸樹脂100重量部に対し、結晶化促進剤0.5～50重量部を配合してなる樹脂組成物からなり、前記(A)ポリ乳酸樹脂が(b)ポリ乳酸ステレオコンプレックスを含み、前記結晶化促進剤が、有機核剤を含み、成形品は球晶が存在せず、相対結晶化度が50%以上であり、全光線透過率が70%以上であり、電子顕微鏡による観察におい

て、長軸方向の数平均粒子径が300nm以下の粒子状物を含有する成形品。

【請求項2】

前記結晶化促進剤が、(B)結晶核剤からなり、(B)結晶核剤が、アミド化合物およびヒドラジド化合物から選択される少なくとも1種である請求項1に記載の成形品。

【請求項3】

前記結晶化促進剤が、(B)結晶核剤および(C)可塑剤からなり、(C)可塑剤が、2種以上の可塑剤を含むものである請求項1～2のいずれか1項に記載の成形品。

【請求項4】

前記(C)可塑剤の少なくとも1種がポリアルキレングリコール系可塑剤である請求項3に記載の成形品。

【請求項5】

成形品の厚みが3mm未満である請求項1～4のいずれか1項に記載の成形品。

【請求項6】

ポリ乳酸樹脂組成物が、(A)ポリ乳酸樹脂100重量部に対し、(D)耐衝撃改良剤0.1～200重量部、(E)反応性化合物0.01～30重量部、および(F)無機粒子0.1～50重量部から選ばれる少なくとも1種を配合してなる組成物である請求項1～5のいずれか1項に記載の成形品。

【請求項7】

(A)ポリ乳酸樹脂100重量部に対し、結晶化促進剤0.5～50重量部を配合してなり、前記(A)ポリ乳酸樹脂が(b)ポリ乳酸ステレオコンプレックスを含み、前記結晶化促進剤が、有機核剤を含み、樹脂組成物は電子顕微鏡による観察において、長軸方向の数平均粒子径が300nm以下の粒子状物を含有する樹脂組成物。

【請求項8】

前記結晶化促進剤が、(B)結晶核剤からなり、(B)結晶核剤がアミド化合物およびヒドラジド化合物から選択される少なくとも1種である請求項7に記載の樹脂組成物。

【請求項9】

前記結晶化促進剤が、(B)結晶核剤および(C)可塑剤からなり、(C)可塑剤が2種以上の可塑剤を含むものである請求項7または8に記載の樹脂組成物。

【請求項10】

金型温度を樹脂組成物中のポリ乳酸樹脂由来のガラス転移温度以上および融点以下の温度範囲に設定し、成形サイクル150秒以下で射出成形してなることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の成形品の製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

すなわち、本発明は以下のとおりである。

(1) (A)ポリ乳酸樹脂100重量部に対し、結晶化促進剤0.5～50重量部を配合してなる樹脂組成物からなり、前記(A)ポリ乳酸樹脂が(b)ポリ乳酸ステレオコンプレックスを含み、前記結晶化促進剤が、有機核剤を含み、成形品は球晶が存在せず、相対結晶化度が50%以上であり、全光線透過率が70%以上であり、電子顕微鏡による観察において、長軸方向の数平均粒子径が300nm以下の粒子状物を含有する成形品。

(2) 前記結晶化促進剤が、(B)結晶核剤からなり、(B)結晶核剤が、アミド化合物およびヒドラジド化合物から選択される少なくとも1種である(1)1に記載の成形品。

(3) 前記結晶化促進剤が、(B)結晶核剤および(C)可塑剤からなり、(C)可塑剤が、2種以上の可塑剤を含むものである(1)～(2)のいずれか1項に記載の成形品。

(4) 前記(C)可塑剤の少なくとも1種がポリアルキレングリコール系可塑剤である(3)に記載の成形品。

(5) 成形品の厚みが3 mm未満である(1)～(4)のいずれか1項に記載の成形品。

(6) ポリ乳酸樹脂組成物が、(A)ポリ乳酸樹脂100重量部に対し、(D)耐衝撃改良剤0.1～200重量部、(E)反応性化合物0.01～30重量部、および(F)無機粒子0.1～50重量部から選ばれる少なくとも1種を配合してなる組成物である(1)～(5)のいずれか1項に記載の成形品。

(7) (A)ポリ乳酸樹脂100重量部に対し、結晶化促進剤0.5～50重量部を配合してなり、前記(A)ポリ乳酸樹脂が(b)ポリ乳酸ステレオコンプレックスを含み、前記結晶化促進剤が、有機核剤を含み、樹脂組成物は電子顕微鏡による観察において、長軸方向の数平均粒子径が300 nm以下の粒子状物を含有する樹脂組成物。

(8) 前記結晶化促進剤が、(B)結晶核剤からなり、(B)結晶核剤がアミド化合物およびヒドラジド化合物から選択される少なくとも1種である(7)に記載の樹脂組成物。

(9) 前記結晶化促進剤が、(B)結晶核剤および(C)可塑剤からなり、(C)可塑剤が2種以上の可塑剤を含むものである(7)または(8)に記載の樹脂組成物。

(10) 金型温度を樹脂組成物中のポリ乳酸樹脂由来のガラス転移温度以上および融点以下の温度範囲に設定し、成形サイクル150秒以下で射出成形してなることを特徴とする(1)～(6)のいずれか1項に記載の成形品の製造方法。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0142

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0142】

〔参考比較例1～14、比較例1〕

表1、表2に示す通り、原料を配合し、30 mm径の二軸押出機（日本製鋼所製TEX-30α）を用い、シリンダー温度200℃、回転数200 rpmの条件で溶融混練を行い、ペレット状の樹脂組成物を得た。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0145

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0145】

【表 1】

表1

				参考比較例						
				1	2	3	4	5	6	7
(A)ポリ乳酸		A-1	重量部	100	100	100	100	100	100	100
結晶化促進剤	(B)結晶核剤	B-1	重量部	1			1	1	1	3
		B-4	重量部		1					
		B-5	重量部			1				
	(C)可塑剤	C-1	重量部				5		2	2
		C-2	重量部					5	3	3
成形性	成形サイクル	1mm角板	秒	150	150	150	100	60	60	60
球晶の有無				なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
相対結晶化度				%	50	53	51	52	74	84
透明性	全光線透過率	1mm厚み	%	90	82	91	87	78	80	75
	ヘイズ	1mm厚み	%	17	65	21	19	39	35	45
粒子状物	数平均粒子径	長軸方向	nm	193	280	93	223	248	240	263
		短軸方向	nm	52	258	34	56	60	60	67
	数平均アスペクト比			3.7	1.1	2.7	4.0	4.1	4.0	3.9
	金属元素の有無			なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
耐熱性	ヒートサグ試験	変形量	mm	≥20	≥20	≥20	≥20	≥20	10	8
強度	引張強度		MPa	68	68	68	60	40	50	50
衝撃強度	アイゾット衝撃値		J/m	23	23	23	45	28	35	35

(A)ポリ乳酸樹脂

(A-1)ポリL乳酸樹脂(D体1.2%、重量平均分子量16万、融点172℃)

(B)結晶核剤

(B-1)エチレンビスステアリン酸アミド(日本化成製“スリパックス”E)

(B-4)トリメシン酸トリシクロヘキシルアミド[参考例2]

(B-6)タルク(日本タルク製“MICRO ACE”P-6)

(C)可塑剤

(C-1)ポリ(エチレンオキシド/プロピレンオキシド)ブロック共重合体(ADEKA製“ブルロニック”F68)

(C-2)ヒマシ油脂脂肪酸エステル(伊藤製油製“リックサイザー”C401)

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0146

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0146】

【表 2】

表2

				参考比較例						実施例	比較例
				8	9	10	11	12	13	14	1
(A)ポリ乳酸	A-1	重量部		100	100	100	100			70	100
	A-2	重量部						100	50		
	A-3	重量部							50		
	A-4	重量部								30	
結晶化促進剤	(B)結晶核剤	B-1	重量部					1	1	1	
		B-2	重量部	1							
		B-3	重量部		1						
		B-4	重量部			1					
		B-5	重量部				1				
		B-6	重量部								1
	(C)可塑剤	C-1	重量部	2	2	2	2	2	2	2	5
		C-2	重量部	3	3	3	3	3	3	3	
成形性	成形サイクル	1mm角板	秒	60	60	60	60	50	60	55	120
球晶の有無				なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	あり
相対結晶化度				%	85	85	90	85	90	78	88
透明性	全光線透過率	1mm厚み	%	75	77	69	80	79	80	80	50
	ヘイズ	1mm厚み	%	41	43	70	23	38	35	30	90
粒子状物	数平均粒子径	長軸方向	nm	280	245	295	99	246	242	233	2800
		短軸方向	nm	35	39	260	37	60	65	58	620
	数平均アスペクト比			8.0	6.3	1.1	2.7	4.1	3.7	4.0	4.5
	金属元素の有無			なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	あり
耐熱性	ヒートサグ試験	変形量	mm	8	8	7	8	6	10	8	6
強度	引張強度		MPa	50	50	50	50	50	50	50	63
衝撃強度	アイゾット衝撃値		J/m	35	35	35	35	35	35	35	25

(A)ポリ乳酸樹脂

(A-1)ポリ乳酸樹脂(D体1.2%、重量平均分子量16万、融点172℃)

(A-2)ポリ乳酸樹脂(D体0.5%、重量平均分子量15万、融点180℃)

(A-3)ポリ乳酸樹脂(D体1.2%、重量平均分子量20万、融点172℃)

(A-4)ポリ乳酸ステレオコンプレックス(重量平均分子量15万、融点210℃)

(B)結晶核剤

(B-1)エチレンビスステアリン酸アミド(日本化成製“スリパックス”E)

(B-2)エチレンビスラウリン酸アミド(日本化成製“スリパックス”L)

(B-3)エチレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミド(日本化成製“スリパックス”H)

(B-4)トリメシン酸トリシクロヘキシルアミド[参考例2]

(B-5)N, N'-ジベンゾイルセバシン酸ジヒドラジド[参考例3]

(B-6)タルク(日本タルク製“MICRO ACE”P-6)

(C)可塑剤

(C-1)ポリ(エチレンオキシド/プロピレンオキシド)ブロック共重合体(ADEKA製“ブルロニック”F68)

(C-2)ヒマシ油脂肪酸エステル(伊藤製油製“リックサイザー”C401)

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0147

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0147】

表1、表2の参考比較例、比較例より以下のことが明らかである。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0148

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0148】

参考比較例1～13と実施例14と比較例1との比較から、ポリ乳酸樹脂および結晶化促進剤を配合してなる樹脂組成物からなる成形品は、透明性および耐熱性に優れることがわ

かる。また、参考比較例 6 ～ 13、実施例 14 から、可塑剤が 2 種以上を含むものである場合に、特に透明性および耐熱性に優れることがわかる。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0149

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0149】

[参考比較例 15 ～ 19、比較例 2]

表 3 に示す通り、原料を配合し、30mm 径の二軸押出機（日本製鋼所製 TEX-30α）を用い、シリンダー温度 200℃、回転数 200rpm の条件で溶融混練を行い、ペレット状の樹脂組成物を得た。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0152

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0152】

【表 3】

表3

				参考比較例					比較例
				15	16	17	18	19	
(A)ポリ乳酸		A-1	重量部	100	100	100	100	100	100
結晶化促進剤	(B)結晶核剤	B-1	重量部	2	2				2
		B-2	重量部			2			
		B-5	重量部				2	2	
	(C)可塑剤	C-1	重量部					1	
		C-2	重量部					1	
成形性	成形サイクル	1mm角板	秒	60		60	60	60	
		2mm角板	秒		60				
		3mm角板	秒						60
球晶の有無				なし	なし	なし	なし	なし	なし
相対結晶化度			%	90	90	90	90	95	90
透明性	全光線透過率	1mm角板	%	74		74	78	76	
		2mm角板	%		70				
		3mm角板	%						45
	ヘイズ	1mm角板	%	43		49	18	40	
		2mm角板	%		48				
		3mm角板	%						90
粒子状物	数平均粒子径	長軸方向	nm	251	295	283	95	103	335
		短軸方向	nm	63	72	32	35	38	75
	数平均アスペクト比			4.0	4.1	8.8	2.7	2.7	4.5
	金属元素の有無			なし	なし	なし	なし	なし	なし
耐熱性	ヒートサグ試験	変形量	mm	9	10	9	9	7	12

(A)ポリ乳酸樹脂

(A-1)ポリ乳酸樹脂(D体1. 2%、重量平均分子量16万、融点172℃)

(B)結晶核剤

(B-1)エチレンビスステアリン酸アミド(日本化成製“スリパックス”E)

(B-2)エチレンビスラウリン酸アミド(日本化成製“スリパックス”L)

(B-3)エチレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミド(日本化成製“スリパックス”H)

(B-4)トリメシン酸トリシクロヘキシルアミド[参考例2]

(B-5)N, N'-ジベンゾイルセバシン酸ジヒドラジド[参考例3]

(B-6)タルク(日本タルク製“MICRO ACE”P-6)

(C)可塑剤

(C-1)ポリ(エチレンオキシド/プロピレンオキシド)ブロック共重合体(ADEKA製“プルロニック”F68)

(C-2)ヒマシ油脂肪酸エステル(伊藤製油製“リックサイザー”C401)

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0153

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0153】

表3の参考比較例、比較例より以下のことが明らかである。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0154

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0154】

参考比較例15～19および比較例2から、ポリ乳酸および結晶化促進剤を配合してなる樹脂組成物からなる成形品は、透明性および耐熱性に優れることがわかる。また、参考比

較例 19 から、可塑剤が 2 種以上を含むものである場合に、特に透明性および耐熱性に優れることがわかる。

【手続補正 12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0155

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0155】

[参考比較例 20 ~ 24、26 ~ 28、実施例 25、比較例 3]

表 4、表 5 に示す通り、原料を配合し、30 mm 径の二軸押出機（日本製鋼所製 TEX-30α）を用い、シリンダー温度 200 °C、回転数 200 r p m の条件で熔融混練を行い、ペレット状の樹脂組成物を得た。

【手続補正 13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0158

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0158】

【表 4】

表4

				参考比較例				
				20	21	22	23	24
(A)ポリ乳酸		A-1	重量部	100	50	50	50	50
		A-2	重量部		50	50	50	50
結晶化促進剤	(B)結晶核剤	B-1	重量部	1	1			
		B-2	重量部			1		
		B-3	重量部				1	
		B-5	重量部					1
	(C)可塑剤	C-1	重量部	2	2	2	2	2
		C-2	重量部	3	3	3	3	3
(D)耐衝撃改良剤		D-1	重量部	15	15	15	15	15
(E)反応性化合物		E-1	重量部		1	1	1	1
成形性	成形サイクル	1mm角板	秒	60	50	50	50	50
球晶の有無				なし	なし	なし	なし	なし
相対結晶化度			%	90	95	95	95	95
透明性	全光線透過率	1mm角板	%	80	78	79	78	79
	ヘイズ	1mm角板	%	38	40	38	39	26
耐熱性	荷重たわみ温度		℃	67	70	70	70	70
強度	引張強度		MPa	45	43	43	43	43
衝撃強度	アイゾット衝撃値		J/m	42	62	60	60	60

(A)ポリ乳酸樹脂

(A-1)ポリL乳酸樹脂(D体1.2%、重量平均分子量16万、融点172℃)

(A-2)ポリL乳酸樹脂(D体0.5%、重量平均分子量15万、融点180℃)

(A-3)ポリL乳酸樹脂(D体1.2%、重量平均分子量20万、融点172℃)

(B)結晶核剤

(B-1)エチレンビスステアリン酸アミド(日本化成製"スリパックス"E)

(B-2)エチレンビスラウリン酸アミド(日本化成製"スリパックス"L)

(B-3)エチレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミド(日本化成製"スリパックス"H)

(B-5)N, N'-ジベンゾイルセバシン酸ジヒドラジド[参考例3]

(C)可塑剤

(C-1)ポリ(エチレンオキシド/プロピレンオキシド)ブロック共重合体(ADEKA製"プルロニック" F68)

(C-2)ヒマシ油脂肪酸エステル(伊藤製油製"リックサイザー" C401)

(D)耐衝撃性改良剤

(D-1)ローム&ハース製"パラロイド" BPM-500(コア:アクリル系重合体、シェル:メタクリル酸メチル系共重合体)

(E)反応性化合物

(E-1)グリシジル基含有アクリル/スチレン系共重合体(東亜合成製"ARUFON" UG4040、重量平均分子量1万)

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0159

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0159】

【表 5】

表5

表5

				実施例	参考比較例				比較例
				25	26	27	28	3	
(A)ポリ乳酸		A-1	重量部	50	100	100	100	100	
		A-4	重量部	50					
結晶化促進剤	(B)結晶核剤	B-1	重量部	1	1	1	1		
		B-6	重量部					1	
	(C)可塑剤	C-1	重量部	2	2	2	2	2	
		C-2	重量部	3	3	3	3	3	
(D)耐衝撃改良剤		D-1	重量部	15	15			15	
(E)反応性化合物		E-1	重量部	1					
		E-2	重量部		1				
(F)無機粒子		F-1	重量部			1			
		F-2	重量部				1		
成形性	成形サイクル	1mm角板	秒	50	55	45	50	60	
球晶の有無				なし	なし	なし	なし	あり	
相対結晶化度			%	95	91	95	90	95	
透明性	全光線透過率	1mm角板	%	82	77	77	75	50	
	ヘイズ	1mm角板	%	35	43	45	47	90	
耐熱性	荷重たわみ温度		℃	68	68	74	72	69	
強度	引張強度		MPa	43	44	50	48	45	
衝撃強度	アイゾット衝撃値		J/m	60	53	28	25	37	

(A)ポリ乳酸樹脂

(A-1)ポリ乳酸樹脂(D体1.2%、重量平均分子量16万、融点172°C)

(A-3)ポリ乳酸樹脂(D体1.2%、重量平均分子量20万、融点172°C)

(A-4)ポリ乳酸ステレオコンプレックス(重量平均分子量15万、融点210°C)

(B)結晶核剤

(B-1)エチレンビスステアリン酸アミド(日本化成製"スリパックス"E)

(B-6)タルク(日本タルク製"MICRO ACE"P-6)

(C)可塑剤

(C-1)ポリ(エチレンオキシド/プロピレンオキシド)ブロック共重合体(ADEKA製"プルロニック"F68)

(C-2)ヒマシ油脂肪酸エステル(伊藤製油製"リックサイザー"C401)

(D)耐衝撃性改良剤

(D-1)ローム&ハース製"パラロイド"BPM-500(コア:アクリル系重合体、シェル:メタクリル酸メチル系共重合体)

(E)反応性化合物

(E-1)グリシジル基含有アクリル/スチレン系共重合体(東亜合成製"ARUFON"UG4040、重量平均分子量1万)

(E-2)ポリカルボジミド(日清紡製"カルボジライト"HMV-8CA、重量平均分子量2000)

(F)無機粒子

(F-1)有機変性層状珪酸塩:12-アミノドデカン酸塩酸塩で交換されたモンモリロナイト[参考例3]

(F-2)コロイダルシリカ(触媒化成工業製"OSCAL")

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0160

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0160】

表4、表5の実施例、参考比較例、比較例より以下のことが明らかである。

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0161

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0161】

参考比較例20～24、26～28、実施例25と比較例3との比較から、ポリ乳酸および結晶化促進剤を配合してなる樹脂組成物からなる成形品は、透明性および耐熱性に優れ

ることがわかる。また、参考比較例 20～24、26、実施例 25から、耐衝撃性改良剤を配合した場合に、耐衝撃性に優れ、参考比較例 27～28から、無機粒子を配合した場合に、特に耐熱性に優れることがわかる。

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 J 5/00 (2006.01) C 0 8 J 5/00 C F D

F ターム (参考) 4J002 CF181 CH022 DA028 DA038 DE078 DE098 DE108 DE118 DE138 DE148
DE188 DE238 DJ008 DJ018 DJ038 DJ048 DJ058 DL008 EP016 EP026
EQ026 FA018 FA048 FA088 FA118 FB088 FD018 FD027 FD206