(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4987312号
(P4987312)

(45)発行日　平成24年7月25日(2012.7.25)　(24)登録日　平成24年5月11日(2012.5.11)

(51)Int.Cl.		F I		
C08L 67/04	(2006.01)	C08L	67/04	ZBP
C08L 23/10	(2006.01)	C08L	23/10	
C08L 23/26	(2006.01)	C08L	23/26	
C08J 5/18	(2006.01)	C08J	5/18	CES
C08L 101/16	(2006.01)	C08J	5/18	CFD

請求項の数 6　(全 23 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2006-24429(P2006-24429)
(22)出願日　平成18年2月1日(2006.2.1)
(65)公開番号　特開2006-241445(P2006-241445A)
(43)公開日　平成18年9月14日(2006.9.14)
審査請求日　平成20年7月8日(2008.7.8)
(31)優先権主張番号　特願2005-29115(P2005-29115)
(32)優先日　平成17年2月4日(2005.2.4)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000005887
三井化学株式会社
東京都港区東新橋一丁目５番２号
(74)代理人　110001070
特許業務法人ＳＳＩＮＰＡＴ
(72)発明者　荒井　隆
千葉県市原市千種海岸３　三井化学株式会社内
(72)発明者　中西　利秀
千葉県市原市千種海岸３　三井化学株式会社内
(72)発明者　渡辺　孝行
千葉県市原市千種海岸３　三井化学株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】熱可塑性樹脂組成物とその成形体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

乳酸系樹脂（Ａ）１０～９０重量部、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）９０～１０重量部（ただし、（Ａ）と（Ｂ）の合計を１００重量部とする）及び塩基である極性官能基で変性された芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体（Ｃ）を（Ａ）と（Ｂ）の合計１００重量に対して１～３０重量部含んでなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項２】

塩基である極性官能基で変性された芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体（Ｃ）がイミン変性ＳＢＳ（Ｃ１）、イミン変性ＳＢＢＳ（Ｃ２）、イミン変性ＳＥＢＳ（Ｃ３）からなる群より選ばれた１種または２種以上の共重合体であることを特徴とする請求項１記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項３】

乳酸系樹脂（Ａ）およびポリプロピレン系樹脂（Ｂ）の２００℃におけるせん断速度１２１６ｓｅｃ$^{-1}$下での溶融粘度が、下記式（1）の範囲を満たす樹脂であり、乳酸系樹脂（Ａ）１０～９０重量部、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）９０～１０重量部（ただし、（Ａ）と（Ｂ）の合計を１００重量部とする）及び塩基である極性官能基で変性された芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体（Ｃ）を１～３０重量部含み、乳酸系樹脂（Ａ）の平均分散粒子径が１μｍ以下であることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【数１】

$$3 < Z(A)/Z(B) < 6 \quad (1)$$

ここで、

Ｚ（Ａ）：乳酸系樹脂（Ａ）の２００℃におけるせん断速度１２１６ｓｅｃ$^{-1}$下での溶融粘度

Ｚ（Ｂ）：ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）の２００℃におけるせん断速度１２１６ｓｅｃ$^{-1}$下での溶融粘度

【請求項４】

請求項１～３のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物よりなる成形体。

【請求項５】

成形体がシートである請求項４記載の成形体。

【請求項６】

動的粘弾性の温度依存性に関する試験法（ＪＩＳ－Ｋ－７１９８、Ａ法）１００℃での貯蔵弾性率（Ｅ'）が２０ＭＰａ以上で３０００ＭＰａ以下であることを特徴とする請求項５記載のシート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、乳酸系樹脂及びポリプロピレン系樹脂とそれらに相容する極性官能基で変性された芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体を構成成分とする熱可塑性樹脂組成物、それからなる成形品に関する。更に詳しくは、成形性良好で、かつ外観に優れ耐剥離性に優れた熱可塑性樹脂組成物よりなる成形体に関する。

【背景技術】

【０００２】

地球環境問題への意識が高まる中、化石原料、石油資源の枯渇、二酸化炭素の増大が問題視されている。優れた成形性を有するポリ乳酸は、とうもろこし等の穀物資源から発酵により得られる乳酸を原料とする、植物由来の樹脂として注目されている。しかしながら、ポリ乳酸は、結晶性樹脂ながらその結晶化速度が著しく遅く、結晶性ポリ乳酸の融点は１６０～１８０℃と高いものの、ガラス転移点が５８℃なため非晶性ポリ乳酸の耐熱性は耐熱変形温度で６０℃未満と低い、かつアイゾット衝撃強度が３０Ｊ／ｍと劣り脆いという欠点があり、用途展開に限界があった。日常の環境下で使用すべく、これら乳酸系樹脂の改良が望まれている。

【０００３】

ポリ乳酸に強度を改良すべくポリオレフィンを混合する系として、特開２０００-３２７８４７号公報で、機械強度を改善している例が示されているが、ポリ乳酸系樹脂とポリオレフィン系樹脂の相容性は極端に低く、単に両者をブレンド、混練しただけでは、相分離、非相容となり、ポリ乳酸の分散粒子径は１０μｍ以上と大きく、外観が悪くかつ成形品表面で層状剥離を起こし実使用は困難である（特許文献１）。

【特許文献１】特開２０００-３２７８４７号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００４】

本発明が解決しようとする課題は、乳酸系樹脂及びポリプロピレン系樹脂とそれらと相容性の高い極性官能基で変性された芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体を構成成分とし、成形性を損なわずに、外観が良好でかつ耐剥離性に優れた熱可塑性樹脂組成物、およびその成形物を得ることである。

【課題を解決するための手段】

【０００５】

本発明は、乳酸系樹脂（Ａ）１０～９０重量部、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）９０～１

０重量部（ただし、（Ａ）と（Ｂ）の合計を１００重量部とする）及び極性官能基で変性された芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体（Ｃ）を１～３０重量部含んでなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【０００６】

極性官能基で変性された芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体（Ｃ）の極性官能基が塩基であることを特徴とする前記に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【０００７】

また、極性官能基で変性された芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体（Ｃ）がイミン変性ＳＢＳ（Ｃ１）、イミン変性ＳＢＢＳ（Ｃ２）、イミン変性ＳＥＢＳ（Ｃ３）からなる群より選ばれた１種または２種以上の共重合体を含み、該共重合体の合計量が乳酸系樹脂（Ａ）とポリプロピレン系樹脂（Ｂ）の合計量１００重量部に対して１～３０重量部含んでなることを特徴とする前記の熱可塑性樹脂組成物が本発明の好ましい形態である。

【０００８】

また、乳酸系樹脂（Ａ）およびポリプリピレン系樹脂（Ｂ）の２００℃におけるせん断速度１２１６ｓｅｃ$^{-1}$下での溶融粘度が、下記式（1）の範囲を満たす樹脂であり、乳酸系樹脂（Ａ）１０～９０重量部、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）９０～１０重量部（ただし、（Ａ）と（Ｂ）の合計を１００重量部とする）及び極性官能基で変性された芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体（Ｃ）を１～３０重量部含み、乳酸系樹脂（Ａ）の平均分散粒子径が１μｍ以下であることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物が本発明の好ましい形態である。

【０００９】

【数１】

$$3 < Z(A)/Z(B) < 6 \quad (1)$$

【００１０】

ここで、Ｚ（Ａ）は乳酸系樹脂（Ａ）の２００℃、せん断速度１２１６ｓｅｃ$^{-1}$下での溶融粘度であり、Ｚ（Ｂ）：ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）の２００℃、せん断速度１２１６ｓｅｃ$^{-1}$下での溶融粘度である。

【００１１】

前記の熱可塑性樹脂組成物よりなる成形体も本発明の好ましい形態である。

前記の熱可塑性樹脂組成物よりなるシートも本発明の好ましい形態である。

【００１２】

動的粘弾性の温度依存性に関する試験法（ＪＩＳ－Ｋ－７１９８、Ａ法）１００℃での貯蔵弾性率（Ｅ’）が２０ＭＰａ以上で３０００ＭＰａ以下であることを特徴とする前記シートは本発明の好ましい形態である。

【発明の効果】

【００１３】

本発明により、成形性を損なわずに、外観が良好でかつ製品表面での耐剥離性に優れた熱可塑性樹脂組成物、およびその成形物を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１４】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明においてシートとは、厚みが１０μｍ～１３ｍｍ程度のシートまたはフィルムを両方含んだものをいうこととする。

【００１５】

［乳酸系樹脂］

本発明において、乳酸系樹脂（Ａ）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重合体およびそれを主成分とする重合体組成物を意味するものであり、乳酸単位を少なくとも５０モル％以上、好ましくは７５モル％以上含有する重合体を主成分とする重合体組成物をいう。乳酸の重縮合や乳酸の環状二量体であるラクチドの開環重合によ

って合成され、該重合体の性質を著しく損なわない範囲で乳酸と共重合可能な他のモノマーが共重合されたもの、他の樹脂、添加剤等が混合された組成物でもよい。乳酸系樹脂（Ａ）のなかではポリ乳酸が好ましい。ポリ乳酸としてＬ体或いはＤ体の構成成分が高くなると耐熱性等が向上するため、そのＬ体の量が９０モル％以上、より好ましくは９５モル％以上、最も好ましくは９８モル％以上である。或いはＤ体の量が９０モル％以上、より好ましくは９５モル％以上、最も好ましくは９８モル％以上である。

【００１６】

乳酸と共重合可能なモノマーとしては、ヒドロキシカルボン酸（例えば、グリコール酸、カプロン酸等）、脂肪族多価アルコール（例えば、ブタンジオール、エチレングリコール等）や脂肪族多価カルボン酸（例えば、コハク酸、アジピン酸等）、があげられる。乳酸系樹脂（Ａ）がコポリマーの場合、コポリマーの配列の様式は、ランダム共重合体、交替共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体等のいずれの様式でもよい。さらに、これらは少なくとも一部が、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、エチレングリコール／プロピレングリコール共重合体、１，３-ブタンジオール、１，４-ブタンジオール、３-メチル-１，５-ペンタンジオール、１，６-ヘキサンジオール、１，９-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ポリテトラメチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン等の二官能以上等の多価アルコール、キシレンジイソシアネート、２、４-トリレンジイソシアネート等のような多価イソシアネートやセルロース、アセチルセルロースやエチルセルロース等のような多糖類等が共重合されたものでもよく、少なくとも一部が、線状、環状、分岐状、星形、三次元網目構造、等のいずれの構造をとってもよく、何ら制限はない。

【００１７】

乳酸系樹脂（Ａ）は、上記原料を直接脱水重縮合する方法、または上記乳酸類やヒドロキシカルボン酸類の環状二量体、例えばラクタイドやグリコライド、あるいはε-カプロラクトンのような環状エステル中間体を開環重合させる方法により得られる。

【００１８】

直接脱水重縮合して製造する場合、原料である乳酸類または乳酸類とヒドロキシカルボン酸類を、脂肪族ジカルボン酸類および脂肪族ジオール類を好ましくは有機溶媒、特にフェニルエーテル系溶媒の存在下で共沸脱水縮合し、特に好ましくは共沸により留出した溶媒から水を除き実質的に無水の状態にした溶媒を反応系に戻す方法によって重合する。乳酸系樹脂（Ａ）の重量平均分子量は、５万以上１００万以下であり、好ましくは８万以上５０万以下であり、更に好ましくは１０万以上３０万以下である。この分子量範囲で、耐熱性、耐衝撃強度、強度、成形性、加工性が良好である。

【００１９】

［ポリプロピレン系樹脂］

本発明で使用するポリプロピレン系樹脂（Ｂ）は、公知の方法で製造されたものを用いることができ、例えば高立体規則性触媒を用いてスラリー重合、気相重合あるいは液相塊状重合により製造されるもので重合方法としてはバッチ重合、連続重合のどちらの方法も採用することができる。

【００２０】

また、本発明に係るポリプロピレン系樹脂（Ｂ）としては、プロピレンを構成単位として少なくとも１％以上、好ましくは１０％以上、さらに好ましくは５０％以上、特に好ましくは７５％以上含むものであり、他の構成成分としてはα-オレフィンとしては、エチレンまたは炭素数４～２０のα-オレフィン、具体的には１-ブテン、１-ペンテン、１-ヘキセン、１-オクテン、１-デセン、１-ドデセン、１-テトラデセン、１-ヘキサデセン、１-オクタデセン、１-エイコセン、３-メチル-１-ブテン、３-メチル-１-ペンテン、３-エチル-１-ペンテン、４-メチル-１-ペンテン、４-メチル-１-ヘキセン、４，４-ジメチル-１-ヘキセン、４，４-ジメチル-１-ペンテン、４-エチル-１-ヘキセン、３-エチル-１-ヘキセンなどがあげられる。これらは１種単独で使用することもできるし、２種以上を

組み合わせて使用することもできる。

【００２１】

また、本発明ではメルトフローレート（ＭＦＲ：ＡＳＴＭ　Ｄ１２３８；２３０℃、２．１６ｋｇ荷重下で測定）が１ｇ／１０分を超え１５０ｇ／１０分以下であるポリプロピレン系樹脂（Ｂ）が用いられる。このＭＦＲは好ましくは２～１００ｇ／１０分、さらに好ましくは４～８０ｇ／１０分である。

【００２２】

本発明では、上記のようなＭＦＲ値を有するポリプロピレン系樹脂（Ｂ）は、ホモポリプロピレンおよび／またはプロピレンブロック共重合体が好ましく用いられ、ｎ-デカン可溶成分を０．１～４０重量％、好ましくは０．１～３５重量％、特に好ましくは０．１～３０重量％の量で含有しても良い。

【００２３】

ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）の２３℃デカン可溶成分量は、下記のように測定される。１リットルのフラスコに、３ｇの試料（ポリプロピレン系樹脂）、２０ｍｇの２，６-ジ-ｔｅｒｔ-ブチル-４-メチルフェノール、５００ｍｌのｎ-デカンを入れ、１４５℃で加熱して溶解させる。溶解後８時間をかけて２３℃まで冷却し、２３℃で８時間維持する。析出した固体と、溶解した重合体を含むｎ-デカン溶液とをグラスフィルターで濾過分離する。液相を減圧下１５０℃で恒量になるまで乾燥し、その重量を測定する。得られた重合体溶解量を、試料の重量に対する百分率として算出し、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）の２３℃デカン可溶分量とする。

【００２４】

このポリプロピレン系樹脂（Ｂ）の結晶性は、その２３℃デカン不溶成分のアイソタクチック-ペンタッド分率［I_5］は、０．９５～０．９９好ましくは０．９６～０．９９であることが望ましい。このペンタッドアイソタクティシティは、２３℃デカン不溶成分の^{13}Ｃ-ＮＭＲスペクトルから常法により求めることができる。

ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）が、プロピレンブロック共重合体である場合には、２３℃デカン可溶成分を、４～４０重量％、好ましくは４～３５重量％、より好ましくは４～３０重量％の量で含有していることが望ましい。

【００２５】

さらに、本発明に用いるポリプロピレン系樹脂（Ｂ）は、分岐状オレフィン類たとえば３-メチル-１-ブテン、３，３-ジメチル-１-ブテン、３-メチル-１-ペンテン、３-エチル-１-ペンテン、４-メチル-１-ペンテン、３-メチル-１-ヘキセン、４-メチル-１-ヘキセン、４，４-ジメチル-１-ヘキセン、４，４-ジメチル-１-ペンテン、４-エチル-１-ヘキセン、３-エチル-１-ヘキセン、３，５，５-トリメチル-１-ヘキセン、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロヘプタン、ビニルノルボルナン、アリルノルボルナン、スチレン、ジメチルスチレン、アリルベンゼン、アリルトルエン、アリルナフタレン、ビニルナフタレンなどの単独重合体または共重合体を、予備重合体として０．１重量％以下、好ましくは０．０５重量％以下含有していてもよい。これらの中では、特に３-メチル-１-ブテンなどが好ましい。このような分岐状オレフィン類から導かれる予備重合体は、ポリプリピレンの核剤として作用するので、アイソタクチックペンタッド分率（ｍｍｍｍ分率）を高くすることができるほか、成形性を向上させることができる。

【００２６】

前記予備重合体以外の核剤としては、従来知られている種々の核剤、たとえばフォスフェート系核剤、ソルビトール系核剤、芳香族カルボン酸の金属塩、脂肪族カルボン酸の金属塩、ロジン系化合物等の有機系の核剤および／または無機化合物等の無機系の核剤などが特に制限なく用いることができる。具体的には、有機リン酸金属塩であるＮＡ-１１ＵＹ（旭電化工業（株）製、商標）、ロジン系核剤であるパインクリスタルＫＭ１６０（荒川化学（株）製、商標）などがあげられる。核剤は１種単独で使用することもできるし、２種以上を組み合わせて使用することもできる。核剤の配合量は、本発明のポリプロピレン系樹脂（Ｂ）中の配合量として、通常０～１重量％、好ましくは０．１～０．５重量％

であるのが望ましい。

【００２７】

本発明で用いるポリプロピレン系樹脂（Ｂ）は、ガラス曇りを抑制し、耐熱劣化を防ぎ、加工安定性・耐久性の向上のために下記の酸化防止剤および／または脂肪酸の非アルカリ金属塩成分を含有させてもよい。含有方法は特に制限されないが、通常重合パウダーに混合後、押出機にて溶融混練して含有させることができる。

【００２８】

本発明で用いるポリプロピレン系樹脂（Ｂ）に含有させることのできる酸化防止剤としては公知のものを用いることができる。好ましくは、ヒンダードフェノール系酸化防止剤であり、さらに好ましくは１０５℃以上の融点を有するヒンダードフェノール系酸化防止剤である。１０５℃以上の融点を有するヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、ペンタエリスリチル-テトラキス-［３-（３，５-ジ-ｔ-ブチル-４-ヒドロキシフェニル）プロピオネート］、Ｎ，Ｎ’-ヘキサメチレンビス（３，５-ジ-ｔ-ブチル-４-ヒドロキシ-ヒドロシンナマミド）、１，３，５-トリメチル-２，４，６-トリス（３，５-ジ-ｔ-ブチル-４-ヒドロキシベンジル）ベンゼン、トリス（３，５-ジ-ｔ-ブチル-４-ヒドロキシベンジル）-イソシアヌレート、１，３，５-トリス（４-ｔ-ブチル-３-ヒドロキシ-２，６-ジメチルベンジル）イソシアヌレート、（２，２’-メチレンビス［４-メチル-６-ｔ-ブチルフェノール］）、３，９-ビス［２-［３-（３-ｔ-ブチル-４-ヒドロキシ-５-メチルフェニル）-プロピオニルオキシ］-１，１-ジメチルエチル］-２，４，８，１０-テトラオキサスピロ［５，５］ウンデカン等をあげることができる。ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）１００重量部当たり０．０１～０．５重量部、とりわけ０．０３～０．２重量部用いるのが好ましい。

【００２９】

本発明で用いるポリプロピレン系樹脂（Ｂ）に含有させることのできる脂肪酸の非アルカリ金属塩は、６００以上の分子量、１１０℃以上の融点を有する脂肪酸の非アルカリ金属塩が好ましい。６００以上の分子量、１１０℃以上の融点を有する脂肪酸の非アルカリ金属塩としては、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、オレイン酸アルミニウム、ベヘン酸カルシウム、ベヘン酸マグネシウム、ベヘン酸亜鉛、１，２-ヒドロキシステアリン酸カルシウム、１，２-ヒドロキシステアリン酸マグネシウム、１，２-ヒドロキシステアリン酸亜鉛等をあげることができる。ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）１００重量部当たり０．０１～１重量部、とりわけ０．０４～０．５重量部用いるのが好ましい。

【００３０】

［極性官能基で変性された芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体］

本発明で用いられる極性官能基で変性された芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体（Ｃ）は、すなわち、芳香族ビニルから導かれるブロック共重合体（Ｘ）と共役ジエンから導かれるブロック共重合体（Ｙ）からなる芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体であって極性反応基を有しているものである。

【００３１】

上記の芳香族ビニルから導かれるブロック共重合体（Ｘ）を形成する芳香族ビニルとしては、スチレン、α-メチルスチレン、３-メチルスチレン、ｐ-メチルスチレン、４-プロピルスチレン、４-ドデシルスチレン、４-シクロヘキシルスチレン、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、１-ビニルナフタレン、２-ビニルナフタレンなどがあげられる。これらのうち、スチレンが好ましい。

【００３２】

上記の共役ジエンから導かれるブロック重合単位（Ｙ）を形成する共役ジエンとしては、ブタジエン、イソプレン、ペンタジエン、２，３-ジメチルブタジエンがあげられる。これらを１種または２種以上組み合わせても良い。これらのうちブタジエンまたはイソプレンまたはブタジエンとイソプレンとの組合せが好ましい。

【００３３】

また、ブタジエン・イソプレン共重合単位からなる共役ジエンブロック重合単位（Ｙ）は、ブタジエンとイソプレンとのランダム共重合単位、ブロック共重合単位またはテーパード共重合単位のいずれであってもよい。

【００３４】

前記の本発明に用いる芳香族ビニルから導かれるブロック共重合体（Ｘ）と共役ジエンから導かれるブロック共重合体（Ｙ）からなる芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体は、例えば、芳香族ビニルブロック共重合体（Ｘ）が、共役ジエンゴムブロック共重合体（Ｙ）の橋かけ点として存在して物理架橋を形成しており、この芳香族ビニルブロック単位（Ｘ）間に存在する共役ジエンブロック単位（Ｙ）は、ソフトセグメントであってゴム弾性を有する。具体的にはポリスチレン-ポリブタジエンまたはポリイソプレンまたはポリイソプレン・ブタジエン-ポリスチレンブロック共重合体が好ましい。

【００３５】

前記芳香族ビニルから導かれるブロック共重合体（Ｘ）と共役ジエンから導かれるブロック共重合体（Ｙ）からなる芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体は、Ｘ（ＹＸ）$_n$または、（ＸＹ）$_n$〔ｎは１以上の整数〕で示される。このうちＸ（ＹＸ）$_n$特にＸ-Ｙ-Ｘの形態のものが好ましい。

【００３６】

本発明で用いる極性官能基で変性された芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体（Ｃ）は、極性官能基を有する芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体であり、公知効用の方法により得ることができる。

【００３７】

前記極性官能基としては、塩基であることが好ましい。更に塩基性官能基の中でも、特にアミノ基、イミノ基が好ましく。1種または２種以上の塩基性官能基を有していても良い。具体的には官能基としてイミノ基を有するイミン変性したＳＢＳ（Ｃ１）、イミン変性したＳＢＢＳ（Ｃ２）、イミン変性したＳＥＢＳ（Ｃ３）が好ましい。

【００３８】

本発明で用いられる極性官能基で変成された芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体（Ｃ）は、そのまま用いても良く、また残存した脂肪族二重結合に水素を付加させた、水添ブロック共重合体でも良い。水添する方法は公知の方法を用いても良い、水添率は特に制限されない。

【００３９】

本発明で用いられる極性官能基で変性された芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体（Ｃ）は、前記の芳香族ビニルブロック重合単位（Ｘ）含有量が１５重量％以上、好ましくは１５～５０重量％の量で含有し、ＭＦＲ（２３０℃、２．１６ｋｇ荷重下）が１～５０ｇ／１０分、好ましくは２～３０ｇ／１０分である。

【００４０】

本発明で用いられる極性官能基で変性された芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体（Ｃ）は公知公用の方法で製造したものを用いることができる。例えば特開２００３-３１３２５５号公報に記載されている方法を用いてもよい。一般的に市販されているものとして、旭化成（株）から市販されているＮ５０３、Ｎ５０１があげられる。

【００４１】

本発明にかかる熱可塑性樹脂組成物は、乳酸系樹脂（Ａ）を１０～９０重量部、好ましくは３０～７０重量部、ポリプロピレン系樹脂を（Ｂ）９０～１０重量部、好ましくは７０～３０重量部（ただし、（Ａ）と（Ｂ）の合計を１００重量部とする）及び極性官能基で変性された芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体（Ｃ）を（Ａ）と（Ｂ）の合計１００重量部に対して１～３０重量部、好ましくは４～２０重量部含んでなる組成物である。

【００４２】

本発明で用いる乳酸系樹脂（Ａ）とポリプロピレン系樹脂（Ｂ）の溶融粘度を、式（1）の範囲下で組み合わせると、本発明にかかる熱可塑性樹脂組成物の島相の平均分散粒子

径が１μｍになる。

【００４３】

【数２】

$$3 < Z(A)/Z(B) < 6 \quad (1)$$

【００４４】

ここで、Ｚ（Ａ）は乳酸系樹脂（Ａ）の２００℃、せん断速度１２１６ｓｅｃ$^{-1}$下での溶融粘度であり、Ｚ（Ｂ）はポリプロピレン系樹脂（Ｂ）の２００℃、せん断速度１２１６ｓｅｃ$^{-1}$下での溶融粘度である。式（1）の値が３以上６以下の場合には、本発明にかかる熱可塑性樹脂組成物の島相の分散粒子径が小さく、外観が良好で、耐剥離性に優れた成形品が得られる。

【００４５】

上記溶融粘度の測定は、東洋精機（株）製キャピログラフ：型式１Ｃを使用し常法に従い以下の条件で実施した。該樹脂を２００℃のシリンダー内で６分間溶融し、長さが３０ｍｍかつ径が１ｍｍのキャピラリーを用い、１００ｍｍ／分の速度で押出した際にせん断速度が１２１６ｓｅｃ$^{-1}$下となり、同せん断速度下で溶融粘度を測定した。

【００４６】

本発明にかかる熱可塑性樹脂組成物は、用途に応じ目的の物性低下を起こさない範囲で公知公用の無機フィラー、ラバー、相容化剤を添加してもよい。

【００４７】

［無機フィラー］

無機フィラー（Ｄ）としては一般的に公知公用のものが添加できる。具体的なものとしては、タルク、シリカ、マイカ、炭酸カルシウム、ガラス繊維、ガラスビーズ、硫酸バリウム、水酸化マグネシウム、ワラストナイト、ケイ酸カルシウム繊維、炭素繊維、マグネシウムオキシサルフェート繊維、チタン酸カリウム繊維、酸化チタン、亜硫酸カルシウム、ホワイトカーボン、クレー、モンモリロナイト、硫酸カルシウムなどがあげられる。無機フィラー（Ｄ）は１種または２種以上を組み合わせて添加することもできる。無機フィラー（Ｄ）の中ではガラス繊維、炭素繊維、マイカ、タルク、炭酸カルシウム、酸化チタンが好ましいが、特にタルク、酸化チタンが好ましい。タルクを用いると、得られる成形品の耐熱性および耐衝撃強度が高くなるので、タルクが好ましく用いられる。また、酸化チタンを用いた場合に得られるシートでは紙のような外観を示すので、好ましく用いられる。特に平均粒子径が０．１～５μｍ、好ましくは０．５～４μｍのタルクおよび酸化チタンを用いた場合は、外観に優れた成形品を得ることができるので望ましい。本発明にかかる熱可塑性樹脂組成物の乳酸系樹脂（Ａ）１０～９０重量部、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）１０～９０重量部（ただし、（Ａ）と（Ｂ）の合計を１００重量部とする）に対し、無機フィラー（Ｄ）の添加量は、０．１～３０重量部であることが好ましく、より好ましくは１～２０重量部である。

【００４８】

［ラバー］

衝撃強度を向上させるために、本発明にかかる熱可塑性樹脂組成物に公知公用のラバーを添加することができる。具体的なものとしては、エチレン・α-オレフィン共重合ゴム、共役ジエン系ゴム、スチレン系ゴムまたは生分解性のエステル系ゴム等のラバー成分を適宜量配合することもできる。このようなラバー（Ｅ）の具体的なものとしては、エチレン・１-ブテン共重合体ゴム、エチレン・１-オクテン共重合体ゴム、プロピレン・エチレン共重合体ゴム等のジエンを含まない非晶性または低結晶性のα-オレフィン共重合体；エチレン・プロピレン・ジシクロペンタジエン共重合ゴム、エチレン・プロピレン・１、４-ヘキサジエン共重合ゴム、エチレン・プロピレン・シクロオクタジエン共重合ゴム、エチレン・プロピレン・メチレンノルボルネン共重合ゴム、エチレン・プロピレン・エチリデンノルボルネン共重合ゴム等のエチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴム；エチレン・ブタジエン共重合体ゴム、またスチレン系ゴムとして具体的には、スチレン・ブタジエン・スチレン系のＳＢＳラバー、スチレン・ブタジエン・ブチレン・スチレン系

のＳＢＢＳラバー、スチレン・エチレン・ブチレン・スチレン系のＳＥＢＳラバー、さらにそれらを酸等で変性した、マレイン化変性ＳＢＳ、マレイン化変性ＳＢＢＳ、マレイン化変性ＳＥＢＳ、生分解性のエステル系ゴムとして具体的には、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンテレフタレートアジペート等およびそれらのイソシアネート架橋体が使用できる。ラバーは１種または２種以上を組み合わせて使用することもできる。本発明にかかる熱可塑性樹脂組成物の耐熱性と耐衝撃強度の物性バランスが優れるものとしては、スチレン・エチレン・ブチレン・スチレン系のＳＥＢＳおよびスチレン・ブタジエン・ブチレン・スチレン系のＳＢＢＳが望ましい。本発明にかかる熱可塑性樹脂組成物の乳酸系樹脂（Ａ）１０～９０重量部、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）１０～９０重量部（ただし、（Ａ）と（Ｂ）の合計を１００重量部とする）に対し、ラバーの添加量は、０．１～３０重量部であることが好ましく、より好ましくは１～２０重量部である。

【００４９】

［相容化剤］

本発明で示す相容化剤とは、本発明に用いる乳酸系樹脂（Ａ）とポリプロピレン系樹脂（Ｂ）の相容性を向上させ、本発明にかかる熱可塑性樹脂組成物の島相分散径を小さくするものである。本発明に用いる極性官能基で変性された芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体（Ｃ）以外に、公知公用のものを用いることができる。例えば、本発明に用いる乳酸系樹脂（Ａ）とポリプロピレン系樹脂（Ｂ）の両者に相容する基を有するブロック共重合体であり、一般に市販されているものとして、エポキシ基を有する住友化学（株）から市販されているボンドファーストＥや、グリシジル基を有する日本油脂（株）から市販されているモディパーＡ４２００およびカルボキシル基を有する三井化学（株）から市販されているタフマーＭＨ７０１０などがあげられる。さらに、以下に示す相容化剤（Ｆ１）～（Ｆ３）も用いることができる。

【００５０】

本発明で示す相容化剤（Ｆ１）とは、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）にカルボジイミド基と反応する基を導入したポリプロピレン系樹脂（ｂ１）とカルボジイミド基含有化合物とを反応させたものであり、公知公用の方法を用いて得ることができる。

【００５１】

カルボジイミド基と反応する基を有する化合物としては、カルボジイミド基と反応性を有する活性水素を持つ基を有する化合物があげられ、具体的には、カルボン酸、アミン、アルコール、チオール等から由来する基を持つ化合物である。これらの中では、カルボン酸から由来する基を持つ化合物が好適に用いられ、中でも特に不飽和カルボン酸および／またはその誘導体が好ましい。また、活性水素を持つ基を有する化合物以外でも、水などにより容易に活性水素を有する基に変換される基を有する化合物も好ましく使用することができ、具体的にはエポキシ基、グリシジル基を有する化合物があげられる。本発明において、カルボジイミド基と反応する基を有する化合物は、１種または２種以上を使用してもよい。

【００５２】

本発明において、カルボジイミド基と反応する基を有する化合物として不飽和カルボン酸および／またはその誘導体を用いる場合、カルボン酸基を１以上有する不飽和化合物、無水カルボン酸基を１以上有する不飽和化合物およびその誘導体を挙げることができ、不飽和基としては、ビニル基、ビニレン基、不飽和環状炭化水素基などをあげることができる。具体的な化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ノルボルネンジカルボン酸、ビシクロ［２，２，１］ヘプト-２-エン-５，６-ジカルボン酸などの不飽和カルボン酸、またはこれらの酸無水物あるいはこれらの誘導体（例えば酸ハライド、アミド、イミド、エステルなど）があげられる。具体的な化合物の例としては、塩化マレニル、マレニルイミド、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ビシクロ［２，２，１］ヘプト-２-エン-５，６-ジカルボン酸無水物、マレイン酸ジメチル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチ

ル、イタコン酸ジメチル、シトラコン酸ジエチル、テトラヒドロフタル酸ジメチル、ビシクロ［２，２，１］ヘプト-２-エン-５，６-ジカルボン酸ジメチル、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、メタクリル酸アミノエチルおよびメタクリル酸アミノプロピルなどをあげることができる。

【００５３】

前記カルボン酸誘導体の中でも無水マレイン酸、（メタ）アクリル酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ビシクロ［２，２，１］ヘプト-２-エン-５，６-ジカルボン酸無水物、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、グリシジルメタクリレート、メタクリル酸アミノプロピルが好ましい。更には、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ビシクロ［２，２，１］ヘプト-２-エン-５，６-ジカルボン酸無水物などのジカルボン酸無水物であることが特に好ましい。これらを１種または２種以上を組み合せて使用することもできる。

【００５４】

カルボジイミド基と反応する基を有する化合物をポリプロピレン系樹脂（Ｂ）に導入する方法としては、公知公用を用いることができる、例えば、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）にカルボジイミド基と反応する基を有する化合物をグラフト共重合する方法や、オレフィンとカルボジイミド基と反応する基を有する化合物をラジカル共重合する方法等を用いることができる。

本発明で使用されるカルボジイミド基と反応する基を導入したポリプロピレン系樹脂（ｂ１）中におけるカルボジイミド基と反応する基を有する化合物の含有量は、０．１～１０重量％、好ましくは０．１～３．０重量％、さらに好ましくは０．１～１．０重量％である。

【００５５】

本発明に用いられるカルボジイミド基含有化合物は、下記一般式（２）に示される繰り返し単位を有するポリカルボジイミドを含むものである。

【００５６】

【化１】

$$-N=C=N-R1- \qquad (2)$$

〔式中、Ｒ１は２価の有機基を示す〕

【００５７】

本発明に用いられるカルボジイミド基含有化合物は、ポリカルボジイミド中にモノカルボジイミドを含んでもよく、単独又は複数の化合物を混合して使用することも可能である。ポリカルボジイミドの合成法は公知公用の方法で合成することができる。例えば有機ポリイソシアネートを、イソシアネート基のカルボジイミド化反応を促進する触媒の存在下で反応させることにより、ポリカルボジイミドを合成することができる。

【００５８】

本発明で用いられるカルボジイミド基含有化合物のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により求めたポリスチレン換算数平均分子量（Ｍｎ）は、通常４００～５００，０００、好ましくは１，０００～１０，０００、更に好ましくは２，０００～４，０００である。

【００５９】

なお、市販のカルボジイミド基含有化合物をそのまま使用することも可能である。市販のカルボジイミド基含有化合物（ｂ）としては、例えば日清紡績株式会社製　カルボジライトＨＭＶ-８ＣＡやＬＡ１などが挙げられる。

【００６０】

本発明の相容化剤（Ｆ１）は、カルボジイミド基と反応する基を有するプロピレン系樹脂（ｂ１）とカルボジイミド基含有化合物とを反応させ得られる。具体的には、溶融変性などのように溶融混練することにより得ることが可能であるが、この方法に限定されるものではない。

【００６１】
本発明に用いる相容化剤（Ｆ１）中のカルボジイミド基と反応する基とカルボジイミド基との反応の進行度合いは、以下の方法により調査することが可能である。
【００６２】
本発明に用いるカルボジイミド基と反応する基を有するプロピレン系樹脂（ｂ1）と相容化剤（Ｆ１）の熱プレスシートを作成した後に、赤外吸収分析装置を用いて赤外線吸収チャートを測定する。得られたチャートから、カルボジイミド基と反応する基を有するプロピレン系樹脂（ｂ1）および本発明に用いる相容化剤（Ｆ１）中のカルボジイミド基と反応する基を有する化合物のピーク強度に起因する吸収帯（無水マレイン酸を用いた場合は、１７９０ｃｍ$^{-1}$）の吸光度を測定し、カルボジイミド基含有化合物との反応前後の吸光度を比較して、下記式用いて反応率を計算できる。
【００６３】
【数３】

$$\text{反応率}(\%)=\frac{\text{カルボジイミド基と反応する基の強度の差（反応前(b1)－反応後(F1)）}}{\text{反応前(b1)のカルボジイミド基と反応する基の強度}}\times 100$$

【００６４】
本発明の相容化剤（Ｆ１）について上記方法で求めた反応率は４０～１００％、好ましくは５０～１００％、更に好ましくは９０～１００％である。
【００６５】
本発明の相容化剤（Ｆ１）を製造するにあたり、カルボジイミド基含有化合物の配合量は、カルボジイミド基と反応する基を有するプロピレン系樹脂（ｂ１）とカルボジイミド基含有化合物（ｂ）を反応させた樹脂組成物１００グラムに対し、カルボジイミド基の含量が通常１～２００ｍｍｏｌ、好ましくは１０～１５０ｍｍｏｌ、更に好ましくは３０～１００ｍｍｏｌである。
【００６６】
本発明にかかる相容化剤（Ｆ２）は、乳酸系樹脂（Ａ）とプロピレン系樹脂（Ｂ）が共有結合を介してブロック状およびまたはグラフト状に結合している構造を有する共重合体である。
【００６７】
また、本発明にかかる相容化剤（Ｆ２）の分子量は、公知の方法で測定することができる。例えば、１，２-ジクロロベンゼンを溶媒に用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定できる。また、相容化剤（Ｆ２）中の乳酸系樹脂（Ａ）と、プロピレン系樹脂（Ｂ）との共重合体組成比は、公知の方法で知ることができる。例えば、共重合体を重水素化１，２-ジクロロベンゼンに溶解し、１２０℃でプロトンＮＭＲスペクトルを測定することにより知ることができる。相容化剤（Ｆ２）の分子量と各セグメントの組成比とから、各セグメントの分子量を知ることができる。例えば、共重合体の数平均分子量が４万であり、乳酸系樹脂（Ａ）と、プロピレン系樹脂（Ｂ）との組成比が１：１である場合、乳酸系樹脂（Ａ）の分子量は２万、プロピレン系樹脂（Ｂ）の分子量は２万である。
【００６８】
本発明で示す相容化剤（Ｆ２）の製造方法においては公知公用の方法を用いることができる。例えば、水酸基を含有したプロピレン系樹脂（ｂ２）の存在下にラクチドまたは乳酸を主成分とするモノマーを重合させる。
【００６９】
本発明に用いられる水酸基を含有したプロピレン系樹脂（ｂ２）はプロピレン系樹脂（Ｂ）にヒドロキシル基を有するビニルモノマーがグラフト重合したグラフト変性ポリオレフィン樹脂である。ヒドロキシル基を有するビニルモノマーのグラフト量はプロピレン系樹脂およびビニルモノマーの合計に対して０．１～１０重量％、好ましくは０．５～１０重量％、さらに好ましくは１～１０重量％である。

【００７０】
前記プロピレン系樹脂（Ｂ）にグラフトさせるヒドロキシル基を有するビニルモノマーとしては、例えば２-ヒドロキシエチルメタクリレート（ＨＥＭＡ）、２-ヒドロキシエチルアクリレート、２-ヒドロキシプロピルメタクリレート、２-ヒドロキシプロピルアクリレート等をあげることができる。これらの中では２-ヒドロキシエチルメタクリレート（ＨＥＭＡ）が最も好ましい。ヒドロキシル基を有するビニルモノマーは１種、または２種以上を組み合せて使用することもできる。
【００７１】
本発明に用いられる水酸基を含有したポリプロピレン系樹脂（ｂ2）を製造するには公知の方法が採用できるが、前記プロピレン系樹脂（Ｂ）、ヒドロキシル基を有するビニルモノマーおよびラジカル重合開始剤を混合後、例えば押出機で溶融混練することができる。
【００７２】
前記プロピレン系樹脂（Ｂ）にヒドロキシル基を有するビニルモノマーをグラフト重合する際に用いられるラジカル重合開始剤としては、具体的には３，５，５-トリメチルヘキサノイルペルオキシド（１）、オクタノイルペルオキシド（２）、デカノイルペルオキシド（３）、ラウロイルペルオキシド（４）、コハク酸ペルオキシド（５）、アセチルペルオキシド（６）、ｔ-ブチルペルオキシ（２-エチルヘキサノエート）（７）、ｍ-トルオイルペルオキシド（８）、ベンゾイルペルオキシド（９）、ｔ-ブチルペルオキシイソブチレート（１０）、１，１-ビス（ｔ-ブチルペルオキシ）３，５，５-トリメチルシクロヘキサン（１１）、１，１-ビス（ｔ-ブチルペルオキシ）シクロヘキサン（１２）、ｔ-ブチルペルオキシマレイン酸（１３）、ｔ-ブチルペルオキシラウレート（１４）、ｔ-ブチルペルオキシ-３，５，５-トリメチルシクロヘキサノエート（１５）、シクロヘキサノンペルオキシド（１６）、ｔ-ブチルペルオキシイソプロピルカルボネート（１７）、２，５-ジメチル-２，５-ジ（ベンゾイルペルオキシ）ヘキサン（１８）、ｔ-ブチルペルオキシアセテート（１９）、２，２-ビス（ｔ-ブチルペルオキシ）ブタン（２０）、ｔ-ブチルペルオキシベンゾエート（２１）、ｎ-ブチル-４，４-ビス（ｔ-ブチルペルオキシ）バレレート（２２）、ジ-ｔ-ブチルペルオキシイソフタレート（２３）、メチルエチルケトンペルオキシド（２４）、α，α’-ビス（ｔ-ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン（２５）、ジクミルペルオキシド（２６）、２，５-ジメチル-２，５-ジ（ｔ-ブチルペルオキシ）ヘキサン（２７）、ｔ-ブチルクミルペルオキシド（２８）、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド（２９）、ジ-ｔ-ブチルペルオキシド（３０）、ｐ-メンタンヒドロペルオキシド（３１）、２，５-ジメチル-２，５-ジ（ｔ-ブチルペルオキシ）ヘキシン-３（３２）、１，１，３，３-テトラメチルブチルヒドロペルオキシド（３３）、２，５-ジメチルヘキサン-２，５-ジヒドロペルオキシド（３４）、クメンヒドロペルオキシド（３５）、ｔ-ブチルヒドロペルオキシド（３６）などがあげられる。これらの中では特に（１２）～（３６）の化合物が好ましい。
【００７３】
前記ラジカル重合開始剤（ｇ）の配合量は、前記ヒドロキシル基を有するビニルモノマー（ｆ）１００重量部に対して０．０１～１０重量部、好ましくは１～１０重量部、さらに好ましくは１～５重量部であるのが好ましい。
【００７４】
上記ラクチド及び乳酸以外のその他のモノマーとしては、カプロラクトン、プロピオラクトン、ブチロラクトン等の環状エステル（ラクトン）類、ヒドロキシブタン酸、ヒドロキシプロパン酸等のヒドロキシアルカン酸類を用いることができる。
【００７５】
本発明に示す相容化剤（Ｆ２）の製造方法において、上記水酸基を含有したポリプロピレン系樹脂（ｂ2）の存在下にラクチドまたは乳酸を重合させる場合、用いる触媒および製造法には公知のものが使用できる。前記触媒として、好ましくはスズ系触媒、アルミニウム系触媒である。更に、好ましくは、オクタン酸スズを使用し、その量はラクチドに対

して０．０１～５重量％である。
【００７６】
重合温度は、６０℃から２３０℃の範囲から適宜選択される。好ましくは、１００℃～２００℃である。たとえば、溶媒にキシレンを用い、触媒としてオクタン酸スズを用いて変性ポリオレフィン樹脂にラクチドを反応させる場合、反応温度は１１０～１５０℃程度が好ましい。
【００７７】
本発明において相容化剤（Ｆ３）とは、アクリル単位を構成成分として含む樹脂とプロピレン系樹脂（Ｂ）が共有結合を介してブロック状およびまたはグラフト状およびまたはランダム状に結合している構造を有する共重合体である。
アクリル単位を構成成分として含む樹脂においては、アクリル単位を少なくとも５０ｍｏｌ％以上含むことが必要であり、７５ｍｏｌ％以上含有することが好ましい。アクリル単位としては、アクリル酸単位が好ましく、好適例として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およびアクリル酸ブチル単位をあげることができる。これらの構成成分が複数含まれていてもよい。
【００７８】
また、相容化剤（Ｆ３）中のアクリル単位を構成成分として含む樹脂とプロピレン系樹脂（Ｂ）との共重合体組成比は、公知の方法で知ることができる。例えば、相容化剤（Ｆ３）を重水素化１，２-ジクロロベンゼンに溶解し、１２０℃でプロトンＮＭＲスペクトルを測定することにより知ることができる。相容化剤（Ｆ３）の組成は目的に応じて適切に変更することができる。組成はアクリル単位を構成成分として含むセグメント（ｅ）とプロピレン系ポリオレフィンセグメント（ａ）との重量比が好ましくは１０／９０～９０／１０、より好ましくは２０／８０～８０／２０である。
【００７９】
また、相容化剤（Ｆ３）の分子量は、公知の方法で測定することができる。例えば、１，２-ジクロロベンゼンを溶媒に用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定できる。
【００８０】
相容化剤（Ｆ３）の分子量と各セグメントの組成比とから、各セグメントの分子量を知ることができる。例えば、相容化剤（Ｆ３）の重量平均分子量が４万であり、アクリル単位を構成成分として含む樹脂）とプロピレン系樹脂（Ｂ）との組成比が重量比で１：１である場合、アクリル単位を構成成分として含む樹脂の重量平均分子量は２万とプロピレン系樹脂（Ｂ）の重量平均分子量は２万である。相容化剤（Ｆ３）の重量平均分子量に特に制限はないが、好ましくは２０００以上２０万以下、より好ましくは１万以上１０万以下である。
【００８１】
（末端位に水酸基を有するポリプロピレンの製造）
三井化学社製ポリプロピレン（［η］＝７．６）を、プラストミルを用いて窒素雰囲気下、３６０℃で熱分解処理した。処理して得られた重合体の数平均分子量（Ｍｎ）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）による分子量測定から、２６５００ｇ／ｍｏｌであった。ＩＲ分析の結果から、１重合体鎖当たり０．７４個のビニリデン基が存在した。
【００８２】
この末端ビニリデン基含有ポリプロピレン２５．０ｇを充分窒素置換した１０００ｍｌのガラス製反応器に入れ、デカン８００ｍｌおよびジイソブチルアルミニウムヒドリド６ｍｍｏｌを加えて１４０℃で６時間加熱攪拌を行った。デカン溶液を１４０℃に保ちながら、乾燥空気を２００リットル／ｈの流量で６時間供給しつづけた後、１００℃の溶液温度で１０ｍｌのイソブチルアルコールを加えた。反応溶液を、１Ｎ塩酸水５０ｍｌを含んだメタノール（１．５Ｌ）／アセトン（１．５Ｌ）混合溶液中に加えてポリマーを析出させ、濾過により回収したポリマーを８０℃、減圧下、１０時間乾燥して２４．８ｇのポリ

マーを得た。ＮＭＲ分析の結果、ポリマー末端に水酸基が存在しており、ポリマー片末端の４０％が水酸基であった。

【００８３】

（ラジカル重合開始末端を有す末端エステル化ポリプロピレンの製造）

上記により得られた末端水酸基含有ポリポリプロピレン５７．４ｇを、脱気窒素置換された１Ｌ２口ナスフラスコに入れ、乾燥トルエン５００ｍｌ、トリエチルアミン４．１ｍｌ、２-ブロモイソブチリルブロミド３．１ｍｌをそれぞれ添加し、８０℃に昇温し、３時間加熱撹拌した。

【００８４】

スラリー状反応混合液にメタノール２０ｍｌを加え、室温まで冷却した後、ポリマーをグラスフィルターで濾過した。このとき、グラスフィルター上のポリマーをメタノール１００ｍｌで２回、１Ｎ塩酸１００ｍｌで２回、純水１００ｍｌで２回、メタノール１００ｍｌで２回順次洗浄した。ポリマーを５０℃、１０Ｔｏｒｒの減圧条件下で１０時間乾燥させた。１Ｈ-ＮＭＲの結果、末端水酸基がエステル化されたポリマーを得た。

【００８５】

相容化剤（Ｆ３）の製造法として、ジムロートと攪拌棒を取り付けた５００ｍＬガラス製反応器を十分に窒素ガスで置換し、上記末端エステル化ポリプロピレン２８．８ｇ、メタクリル酸メチル（ＭＭＡ）３０．３ｍｌ、ｏ-キシレン ９８．２ｍｌを入れ、ゆっくり攪拌しながら１２０℃まで昇温させた。 別の窒素置換されたシュレンク瓶に臭化銅（Ｉ）１００ｍｇ、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ”，Ｎ”-ペンタメチルジエチルトリアミンの２Ｍ ｏ-キシレン溶液０．６３ｍｌ、ｏ-キシレン５．０ｍｌを混合させた均一溶液を重号器に導入し１２０℃まで昇温し、３５０ｒｐｍで攪拌させながらＭＭＡの重合を開始した。

【００８６】

７．０時間後、トルエン１５０ｍｌを加え希釈し、イソブチルアルコール２０ｍｌを加え、室温まで冷却した。 重合混合液をメタノール１．５Ｌに注ぎポリマーを析出させた。析出したポリマーをグラスフィルターで濾別し、メタノール２０ｍｌで２回洗浄した後、８０℃、１５Ｔｏｒｒの減圧条件下で１０時間乾燥させた。

核磁気共鳴（ＮＭＲ）分析の結果より、約３３ｗｔ％の未反応のホモポリプロピレンを含む、３６．３ｗｔ％のメタクリル酸メチルセグメントを有すポリプロピレン-ポリメタクリル酸メチルブロック共重合体（Ｆ３）を得た。

【００８７】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、本発明の目的を損なわない範囲内で用途に応じて、その他添加剤を添加することが可能であり、例えば、安定剤（酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤など）、難燃剤（臭素系難燃剤、燐系難燃剤、メラミン化合物など）、滑剤、離形剤、帯電防止剤、表面ぬれ改善剤、染料や顔料を含む着色剤、結晶核剤（有機結晶核剤・有機カルボン酸金属塩など）結晶化促進剤、可塑剤、アンチブロッキング剤、静電防止剤、防曇剤、末端封鎖剤（エポキシ化合物、オキサゾリン化合物、カルボジイミド化合物）、その他樹脂などを添加できる。これらの添加剤は１種または２種以上を含有させて使用することができる。

【００８８】

本発明に用いる結晶核剤としては公知効用のものを用いることができる。好ましくは有機結晶核剤、有機カルボン酸金属塩がこのましい。有機結晶核剤としてはアミド結合を持つ脂肪族カルボン酸アミドを含んでなる有機化合物が好ましい。具体的には、カプリン酸アミド、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、ベヘミン酸アミドなどの炭素数８から３０の脂肪族カルボン酸モノアイミドやメチレンビスステアリン酸アイミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスエルカ酸アミド、エチレンビスベヘミン酸アミド、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、ヘキサメチレエ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゛、ヘキサメチエレンビスス

テアリン酸アミド、ヘキサメチレンビスベヘミン酸アミド、ヘキサメチレンビスヒドロキシステアリン酸アミドのような脂肪族カルボン酸ビスアミドなど分子内にアミド結合を有する脂肪族アミド類を挙げることができる。

【００８９】

特にエチレンビスステアリン酸アミド、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、ヘキサメチレンビスベヒミン酸アミドなどが好ましく用いることができる。　本発明における有機結晶核剤の総添加量は、本発明にかかる熱可塑性樹脂１００重量部に対して、０．１～３重量部であり、さらに好ましくは０．１～１．５重量部さらに好ましくは、０．２～１．０重量部である。

【００９０】

本発明においては上記有機結晶化核剤のうち、特にエチレンビスステアリン酸アミド、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、ヘキサメチレンビスベヘミン酸アミドの中から選ばれた少なくとも１種または２種以上を組み合わせてもよい。

【００９１】

本発明における結晶化促進剤はその添加により、有機結晶化核剤を含む本発明にかかる熱可塑性樹脂をいずれかの方法、例えば、熱処理により結晶化させる方法で結晶化させたときに結晶化速度を促進する作用を有するものである。

【００９２】

ジ-N-オクチルテフタレート、ジー２－エチルヘキシルテレフタレート、ジベンジルテレフタレート、ジイソデシルテレフタレート、ジトリデシルテレフタレート、ジウンデシルテレフタレートなどのフタール酸誘導体、ジオクチルイソフタレートなどのイソフタレート酸誘導体、ジーｎ－ブチルアジペート、ジオクチルアイジペートなどのアジピン酸誘導体、ジーｎ-ブチルマレエートなどのマレイン酸誘導体、トリ-Ｎ-ブチルシトレート等のクエン酸誘導体、モノブチルイタコネートなどのイタコン酸誘導体、ブチルオレートなどのオレイン酸誘導体、グレセリンモノシノレートなどのリシノール誘導体、トリクレジルフォスフェート、トリキシレニルフォスフェートなどのリン酸エステルなどの低分子化合物、ポリエチレンアジペート、ポリアクリレートアレチルクエン酸トリブチルなどのヒドロキシ多価カルボン酸エステル類、グレセリントリアセテートやグレセリントリプロピオネートなどの多価アルコールエステル類、ポリチレングリコール、
ポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコール誘導体、ベンジル－２－（２－メトキシエトキシ）エチルアジペートなどが挙げられる。

【００９３】

特に小量で結晶化速度を促進する効果を示し、安価かつ容易に入手できるクエン酸誘導体、ポリアルキレングリコール誘導体、ヒドロキシ多価カルボン酸エステル類、多価アルコールエステル類などが好ましく用い
られる。

【００９４】

ポリエチレングリコール、ＡＴＢＣ（商品名；ジェイ・プラス（株）製）、ダイファッティ１０１（商品名；大八化学（株）製）、リケマールＰＬ－７１０（商品名；理研ビタミン（株）製）、ラクトサイザーＧＰ４００１（商品名；荒川化学（株）製）などは、比較的安価かつ容易に入手でき結晶化促進効果も高く好ましく用いることができる。

【００９５】

結晶化促進剤の添加量は本発明にかかる熱可塑性樹脂１００重量部に対して０．５～７重量部であり、さらに好ましくは１～５重量部、さらに好ましくは１～３重量部である。

【００９６】

本発明に用いる滑剤としては、公知公用のものを用いることができる。例えば、流動パラフィン、マイクロクリスタンワックス、天然パラフィン、合成パラフィン、ポリエチレン等の脂肪族炭化水素系滑剤、ステアリン酸、ラウリン酸、ヒドロキシステアリン酸、硬化ひまし油等の脂肪族系滑剤、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、オレイン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、ラウリン酸アミド、パルミチン酸アミド、メチ

レンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスベヘミン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド等の脂肪族アミド系滑剤、ステアリン酸鉛、ステアリン酸カルシウム、ヒドロキシステアリン酸カルシウムなどの炭素数１２～３０の脂肪族金属塩である金属石鹸系滑剤、モンタンサンワックスなどの長鎖エステルワックスなど、またはこれらを複合した複合滑剤が挙げられる。

【００９７】

滑剤の使用量は、本発明にかかる熱可塑性樹脂物１００重量部に対して０．１～２重量部、好ましくは０．２～１．５重量部、より好ましくは０．３～１重量部である。

【００９８】

本発明の熱可塑性樹脂組成物の製造方法については一般的に公知な方法を用いることができる。たとえば、乳酸系樹脂（Ａ）、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）および極性官能基で変性した芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体（Ｃ）と必要に応じて無機フィラー（Ｄ）、ラバー（Ｅ）、相容化剤（Ｆ）および添加剤等を予めブレンドした後、樹脂の融点以上において充分な混練能力のある一軸または多軸押出機を用いて、均一に溶融混練する方法をあげることができる。分散をよくする意味で二軸押出機を用いることが好ましい。さらに、溶融時に混合混練する方法や、溶液中で混合した後に溶媒を除く方法などを採用することもできる。

【００９９】

本発明にかかる熱可塑性樹脂組成物の成形品は、公知公用の押出成形、射出成形、カレンダー成形、ブロー成形等の成形加工技術で製造することができる。さらに、得られた成形品を熱処理することにより、成形品の耐熱性をさらに向上させることもできる。

【０１００】

押出成形により得られたシートを延伸加工することにより延伸シートを製造することもできる。

【０１０１】

また、必要に応じてシート表面に帯電防止性、防曇性、粘着性、ガスバリア性、密着性および接着性および易接着性などの機能を有する層をコーティングにより形成することができる。例えばシート片面あるいは両面に、帯電防止剤を含む水性塗工液を塗布・乾燥することにより帯電防止層を形成することができる。また、必要に応じて、他樹脂および他シートをラミネートすることにより、帯電防止性、防曇性、粘着性、ガスバリア性、密着性および接着性および易接着性などの機能を形成することができる。その際、押出しラミ、ドライラミなどの公知の方法を用いることができる。

【０１０２】

また、本発明の熱可塑性樹脂組成物からなる成形品は、自動車部品（内装・外装部品など）、各種筐体等の電化製品用樹脂部品、建材、土木資材、家具部材、農業資材、遊技機用資材、食器、スポーツ資材、楽器および日用品など各種用途に利用することができる。たとえば、自動車部品としての各種レバー、各種ハンドル、ホイールキャップ、コピー機、パソコン、プリンター、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、カーテン部品、ブラインド部品、ルーフパネル、皿、コップ、スプーン、食品容器、コンテナー、栽培容器、ゴルフティー、ゴルフクラブ、シャンプーボトル、キャンディ包装、シュリンクラベル、蓋材料、包装用フィルム、ショッピングバック、ゴミ袋、楽器、キャリアーテープ、印刷用シート、離型シート、多孔性シート、コンテナバッグ、クレジットカード、キャッシュカード、ＩＤカード、ＩＣカード、水切りネット、排水溝フィルター、カバン、歯ブラシ、文具、クーラーボックス、ホースノズル、ペンキャップなどとして有用である。

【０１０３】

本発明の熱可塑性樹脂組成物の耐熱変形温度は６０℃以上であり、さらに好ましくは７０℃以上１４０℃以下である。この耐熱変形温度は、ＡＳＴＭ　Ｄ６４８に準じて３．２ｍｍ厚の試験片を用いて荷重０．４５ＭＰａの条件下で測定した値をいう。また、高速面衝撃試験値は、試験片１２０ｍｍ×１３０ｍｍ×２ｍｍ厚の角板の場合には、１．０J以

上であり、さらに好ましくは１．０以上１０Ｊ以下である。この高速面衝撃試験値はＩＳＯ　６６０３-２に準じて先端径１／２インチのストライカ、３．０インチの受けを用いて、温度２３℃、速度３ｍ／ｓｅｃの条件で測定した値をいう。また、試験片が１２０ｍｍ×１３０ｍｍ×２００μｍ厚のシート場合の高速面衝撃試験値は、４８０ｍＪ以上であり、さらに好ましくは５００ｍＪ以上１０００ｍＪ以下である。この高速面衝撃試験値は先端径１／２インチのストライカ、１．０インチの受けを用いて、温度２３℃、速度０．０６ｍ／ｓｅｃの条件にて測定した値をいう。アイゾット衝撃強度は３８ｊ／ｍ以上であり、さらに好ましくは４０以上、１２０以下である。アイゾット衝撃強度はＡＳＴＭ　Ｄ２５６に準じて３．２ｍｍ厚で切削ノッチ付きの試験片を用いて、温度２３℃で測定した値をいう。曲げ弾性率は１０００ＭＰａ以上であり、さらには１０００ＭＰａ以上３０００ＭＰａ以下である。ここでの曲げ弾性率はＡＳＴＭ　Ｄ７９０に準じて３．２ｍｍ厚の試験片、スパン５０ｍｍ、曲げ速度１．５ｍｍ／ｍｉｎ、測定温度２３℃の条件にて測定した値をいう。

【０１０４】

また本発明の熱可塑性樹脂組成物の島相の平均分散粒子径は１μｍ以下であり、さらに好ましくは０．８μｍ以下である。平均分散粒子径は成形品断面を電子顕微鏡で観察し、写真をデジタル化し、常法に従い画像処理により測定した。

【０１０５】

耐剥離試験値（碁盤目剥離）は６以上であり、好ましくは８以上である。この耐剥離試験値は、ＪＩＳ　Ｋ５４００の付着性（碁盤目法）に準拠し、２３℃雰囲気下、得られた成形品表面に１０×１０ｍｍ角の範囲を２ｍｍ間隔でカッターで切込みを入れ、ニチバン製粘着テープを充分に貼り付け、９０°の角度で一気に引き剥がした。ＪＩＳ　Ｋ５４００の碁盤目試験の評価点数に則り測定した。また本発明の熱可塑性樹脂からなるシートの１００℃における貯蔵弾性率は２０ＭＰａ以上、３０００ＭＰａ以下であり、さらに５０ＭＰａ以上、２０００ＭＰａ以下が好ましい。この貯蔵弾性率はＪＩＳ－Ｋ－７１９８のＡに準じて２００μｍシート試験片を、周波数１Ｈｚ、測定温度０～２００℃の条件で測定した値をいう。

【実施例】

【０１０６】

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は、これらの例によって何ら限定されるものではない。

なお、本発明において各種物性は下記の方法で測定し評価した。

【０１０７】

（１）外観

得られた熱可塑性樹脂組成物を用いて射出成形を行い、得られた射出成形品の外観状態を目視で観察した。

【０１０８】

（２）溶融粘度

東洋精機（株）製キャピログラフ：型式１Ｃを使用し、該樹脂を２００℃のシリンダー内で６分間溶融し、長さが３０ｍｍかつ径が１ｍｍのキャピラリーを用い、１００ｍｍ／分の速度で押出した際のせん断速度が１２１６ｓｅｃ$^{-1}$のときの溶融粘度を測定した。

【０１０９】

（２）耐剥離試験

得られた成形品について、ＪＩＳ　Ｋ５４００の付着性（碁盤目法）に準拠し、２３℃雰囲気下、表面に１０×１０ｍｍ角の範囲を２ｍｍ間隔で、カッターで切込みを入れ、ニチバン製粘着テープを充分に貼り付け、９０°の角度で一気に引き剥がした。ＪＩＳ　Ｋ５４００の碁盤目試験の評価点数に則り、１０点満点で８点以上を合格とした。

【０１１０】

（３）熱可塑性樹脂組成物の島相の平均分散粒子径　成形品断面を電子顕微鏡で観察し、写真をデジタル化し、常法に従い画像処理により測定した。

【０１１１】
（４）引張強度および引張伸び
ＡＳＴＭ　Ｄ６３８に準じて３．２mm厚のＡＳＴＭ 試験片の場合は、温度２３℃、引張速度１０mm／ｍｉｎの条件にて測定した。また、シートの場合は１０mm幅の短冊型シート試験片を用い、温度２３℃、チャック間距離５０mm、引張速度２０mm／ｍｉｎの条件にて測定した。
【０１１２】
（５）曲げ弾性率
ＡＳＴＭ　Ｄ７９０に準じて３．２mm厚のＡＳＴＭ試験片を用い、温度２３℃、スパン５０mm、曲げ速度１．５mm／ｍｉｎの条件にて測定した。
【０１１３】
（６）アイゾット衝撃強度
ＡＳＴＭ　Ｄ２５６に準じて３．２mm厚のＡＳＴＭ試験片（切削ノッチ）を用いて、温度２３℃で測定した。
【０１１４】
（７）耐熱変形温度
ＡＳＴＭ　Ｄ６４８に準じて３．２mm厚のＡＳＴＭ試験片を用いて、温度２３℃、荷重０．４５ＭＰａの条件で測定した。
【０１１５】
（８）高速面衝撃試験
ＩＳＯ　６６０３-２に準じて１２０mm×１３０mm×２mmの角板を用いて、測定温度２３℃、先端径１／２インチ、受け３．０インチ、速度３m／ｓｅｃの条件で測定した。
また、１２０mm×１３０mm×０．２５mmのシートを用いて、測定温度２３℃、先端径１／２インチ、受け１インチ、速度０．０６m／ｓｅｃの条件で測定した。
【０１１６】
（９）貯蔵弾性率（Ｅ‘）
厚み２００μmのシート試験片で、ＪＩＳ－Ｋ－７１９８のＡ法に基づき周波数１Ｈｚで０～２００℃の温度で測定した。
【０１１７】
［相容化剤（Ｆ１－１）の製造方法］
カルボジイミド基と反応する基を有するポリプロピレン系樹脂（ｂ１-1）としてマレイン酸変性ポリプロピレン（数平均分子量３万、固有粘度η０．８ｇ／ｍｌ、マレイン酸量１．１ｗｔ％）１００重量部に対して、カルボジイミド基含有化合物（日清紡績株式会社製ポリカルボジイミド、商品名：カルボジライトＨＭＶ－８ＣＡ）８．８重量部をシリンダー温度２５０℃に設定した３０mmφニ軸押出機にて溶融混練し、相容化剤（Ｆ１－１）を得た。
【０１１８】
上記マレイン酸変性ポリプロピレンの数平均分子量（Ｍｎ）は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。また、上記マレイン酸変性ポリプロピレンの固有粘度ηは１３５℃デカリン中で測定した値である。上記マレイン酸変性ポリプロピレンのマレイン酸量はマレイン酸変性ポリプロピレンを熱キシレンに溶解した後、アセトン中で再沈殿させて精製し、この精製したものを再度熱キシレンに溶解し、次にＮ／２０濃度のＫＯＨ溶液（２－プロパノール）を過剰量加えてグラフトしたモノマーをケン化した後、指示薬としてチモルブルーを用いて過剰ＫＯＨをＮ／２０濃度のＨＣｌ溶液（２－プロパノール）で逆滴定して求められる値である。
【０１１９】
［実施例１］
乳酸系樹脂（Ａ）としてポリ乳酸（Ａ-１）（三井化学（株）販売：商品名Ｈ１００重量平均分子量：１６万、比重：１．２５、Ｌ体／Ｄ体＝９８．７／１．３、２００℃・１

２１６ｓｅｃ$^{-1}$下での溶融粘度：２０８Ｐａ・ｓ）５０重量部、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）としてポリプロピレン（Ｂ-１）（２３０℃測定ＭＦＲ：６０ｇ／１０分、比重：０．９１、２００℃・１２１６ｓｅｃ$^{-1}$下での溶融粘度：４９Ｐａ・ｓ）を５０重量部、（Ａ-１）／（Ｂ-１）の溶融粘度比＝４．２、塩基性極性官能基としてイミノ基で変性した芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体（Ｃ-１）（旭化成製：Ｎ５０３、２３０℃測定ＭＦＲ：２０ｇ／１０分、比重：０．９１、スチレン含量：３０ｗｔ％）を（Ａ－１）と（Ｂ－１）の合計１００重量部に対して１０重量部、無機フィラー（Ｄ）としてタルク（Ｄ-１）（富士タルク工業株式会社製；平均粒子径：４．２μｍ、見掛け密度：０．１３ｇ／ｍｌ、白色度：９８．５％）を（Ａ－１）と（Ｂ－１）の合計１００重量部に対して１０重量部、相容化剤（F1-1）を（Ａ－１）と（Ｂ－１）の合計１００重量部に対して５部、ステアリン酸（日本油脂（株）製：商品名ステアリン酸桜）を（Ａ－１）と（Ｂ－１）の合計１００重量部に対して０．１部をミキサーで均一にブレンドし、ＴＥＭ３５ＢＳ二軸押出機（東芝機械株式会社製）を用いてシリンダー温度１８０℃で溶融混練の後ペレット化し、熱可塑性樹脂組成物を得た。次にＴｉ-８０Ｇ２射出成形機（東洋機械金属株式会社製）で、シリンダー設定温度１７０～２００℃、金型温度８０℃、射出＋保圧時間１０秒、冷却時間３０秒の条件にて射出成形し、３．２ｍｍ厚のＡＳＴＭ試験片を得た。得られた試験片中心部の島相はポリ乳酸であり、ポリ乳酸（Ａ-1）の平均分散粒子系は０．５７μｍで、表層の粘着テープ碁盤目剥離試験は１０点で剥離は見られなかった。

【０１２０】

［実施例２］

ポリ乳酸（Ａ-１）５０重量部、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ-２）（２３０℃測定ＭＦＲ：５０ｇ／１０分、比重：０．９１、ノルマルデカンに可溶な成分量：８％、２００℃・１２１６ｓｅｃ$^{-1}$下での溶融粘度：６５Ｐａ・ｓ）５０重量部、（Ａ-１）／（Ｂ-２）の溶融粘度比＝３．２、塩基性極性官能基で変性した芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体（Ｃ-１）を（Ａ－１）と（Ｂ－２）の合計１００重量部に対して１０重量部、タルク（Ｄ-１）を（Ａ－１）と（Ｂ－２）の合計１００重量部に対して１０重量部、相容化剤（Ｆ-１）を（Ａ－１）と（Ｂ－２）の合計１００重量部に対して５部、ステアリン酸を（Ａ－１）と（Ｂ－２）の合計１００重量部に対して０．１部を［実施例１］と同様の方法で成形し、物性を測定した。得られた試験片中心部の島相はポリ乳酸であり、ポリ乳酸（Ａ－１）の平均分散粒子系は０．６７μｍで、表層の粘着テープ碁盤目剥離試験は１０点で剥離は見られなかった。

【０１２１】

［比較例１］

ポリ乳酸（Ａ-１）５０重量部、ポリプロピレン（Ｂ-３）（２３０℃測定ＭＦＲ：１０ｇ／１０分、比重：０．９１、２００℃・１２１６ｓｅｃ$^{-1}$下での溶融粘度：９６Ｐａ・ｓ）５０重量部、（Ａ-１）／（Ｂ-３）の溶融粘度比＝２．２、（Ａ－１）と（Ｂ－３）の合計１００重量部に対してタルク（Ｄ-１）１０重量部、ラバー（Ｅ）としてスチレン・エチレン・ブチレン・スチレン系のＳＥＢＳラバー（Ｅ-１）（旭化成製：Ｈ１０６２、２３０℃測定ＭＦＲ：４．５ｇ／１０分、比重：０．８９、スチレン含量：１８ｗｔ％）（Ａ－１）と（Ｂ－３）の合計１００重量部に対して１０重量部、ステアリン酸（Ａ－１）と（Ｂ－３）の合計１００重量部に対して０．１部を［実施例１］と同様の方法でブレンド後、成形し、物性を測定した。得られた試験片中心部の島相はポリ乳酸であり、ポリ乳酸（Ａ-1）の平均分散粒子系は１．３μｍで、表層の粘着テープ碁盤目剥離は０点で全面が剥離した。

【０１２２】

［比較例２］

ポリ乳酸（Ａ-１）１００重量部を実施例１と同様の方法で成形し、物性を測定した。

【０１２３】

［実施例３］

乳酸系樹脂（Ａ）としてポリ乳酸（Ａ-２）（三井化学（株）販売Ｈ４００重量平均分子量：２０万、比重：１．２５、Ｌ体／Ｄ体＝９８．７／１．３、２００℃・１２１６ｓｅｃ$^{-1}$下での溶融粘度：３３０Ｐａ・ｓ）５０重量部、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）としてポリプロピレン（Ｂ-２）（２３０℃測定ＭＦＲ：５０ｇ／１０分、比重：０．９１、ノルマルデカンに可溶な成分量：８％、２００℃・１２１６ｓｅｃ$^{-1}$下での溶融粘度：６５Ｐａ・ｓ）５０重量部、（Ａ-２）／（Ｂ-２）の溶融粘度比＝５．０、塩基性極性官能基で変性した芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体（Ｃ-１）（旭化成製：Ｎ５０３、２３０℃測定ＭＦＲ：２０ｇ／１０分、比重：０．９１、スチレン含量：３０ｗｔ％）（Ａ－１）と（Ｂ－２）の合計１００重量部に対して５重量部をミキサーで均一にブレンドし、ＴＥＭ３５ＢＳ二軸押出機（東芝機械株式会社製）を用いてシリンダー温度１８０℃で溶融混練の後ペレット化し、熱可塑性樹脂組成物を得た。次いで、前記の方法で得たペレットをシリンダー温度が２２０℃に設定されたスクリュー径が５０ｍｍ、ダイス幅５００ｍｍのＴ－ダイ製膜機へ供給した。温度を３０℃に調整したキャストロール上に溶融樹脂を押出し、厚み２００μｍのシートを得た。上記方法により、引張強度・引張り伸び・高速面衝撃試験・耐剥離試験・平均分散粒子径・１００℃での貯蔵弾性率・島相の分散粒子径を測定した。この場合の島相はポリ乳酸（Ａ－２）であり、平均分散粒子径は０．６７μｍであった。

【０１２４】

［実施例４］

乳酸系樹脂（Ａ）としてポリ乳酸（Ａ-２）５０重量部、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）としてポリプロピレン（Ｂ-２）５０重量部、塩基性極性官能基で変性した芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体（Ｃ-１）（Ａ－１）と（Ｂ－２）の合計１００重量部に対して５重量部にさらに無機フィラー（Ｄ）として酸化チタン（Ｄ－２）（石原産業株式会社製、商品名タイペークＣＲ-６０-２、平均粒子径０．２１μｍ）（Ａ－１）と（Ｂ－２）の合計１００重量部に対して１０重量部をブレンド後、実施例３と同様な方法で成形し、物性を測定した。この場合の島相はポリ乳酸（Ａ－２）であり、平均分散粒子径は０．６７μｍであった。

【０１２５】

［実施例５］

無機フィラー（Ｄ）として酸価チタンのかわりに炭酸カルシウム（Ｄ－３）（備北紛化工業株式会社製、商品名ソフトン１８００、平均粒子径１．２５μｍ）（Ａ－１）と（Ｂ－２）の合計１００重量部に対して１０重量部を用いる以外は実施例４と同様な方法でブレンドし、成形し、物性を測定した。この場合の島相はポリ乳酸（Ａ－２）であり、平均分散粒子径は０．６７μｍであった。

【０１２６】

［実施例６］

共重合体（Ｃ）の量（Ａ－１）と（Ｂ－２）の合計１００重量部に対して５重量部を１０重量部にする以外は実施例３と同様な方法でブレンドし、成形し、物性を測定した。この場合の島相はポリ乳酸（Ａ－２）であり、平均分散粒子径は０．６７μｍであった。

［比較例３］

ポリ乳酸（Ａ-２）５０重量部とポリプロピレン系樹脂（Ｂ-２）５０重量部を実施例３と同様の方法でブレンドし成形し、物性を測定した。島相は連続相となり分散粒子径は測定不可であった。

【０１２７】

［比較例４］

ポリ乳酸（Ａ-２）１００重量部を実施例３と同様の方法で成形し、物性を測定した。

【０１２８】

【表１】

		単位	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例3	比較例4
組成	乳酸系樹脂(A)	重量部	A-1 50	A-1 50	A-1 50	A-1 100	A-2 50	A-2 50	A-2 50	A-2 50	A-2 50	A-2 100
	ポリプロピレン系樹脂(B)	重量部	B-1 50	B-2 50	B-3 50		B-2 50	B-2 50	B-2 50	B-2 50	B-2 50	
	極性官能基で変性された共重合体(C)	重量部	C-1 10	C-1 10			C-1 5	C-1 5	C-1 5	C-1 10		
	無機フィラー(D)	重量部	D-1 10	D-1 10	D-1 10			D-2 10	D-3 10			
	ラーバー(E)	重量部			E-1 10							
	相容化剤(F)	重量部	F1-1 5	F1-1 5	F1-1 5							
	溶融粘度比(A/B)	-	4.2	3.2	2.2	-	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	-
射出成形品物性	MFR	g/10min	8.0	6.1	3.7	11						
	引張強度	MPa	34	29	41	73						
	引張伸び	%	30	75	30	5						
	曲げ弾性率	MPa	2300	1800	2700	3300						
	アイゾット衝撃強度	J/m	55	72	33	29						
	高速面衝撃試験	J	1.5	4.7	0.6	0.4						
	耐熱変形温度	℃	90	75	95	54						
	平均分散粒子径	μm	0.57	0.67	1.3	-						
	基盤目剥離	点数	10	10	0	10						
シート物性	引張強度	MPa					38/20	37/23	32/22	40/20	45/24	59/60
	引張伸び	%					580/20	500/6	180/5	660/120	51/4	3/3
	引張弾性率	GPa					1.4/1.0	1.5/1.4	1.6/1.4	1.2/0.8	1.6/1.2	2.7/2.5
	高速面衝撃試験	mJ					520	520	520	840	200	100
	貯蔵弾性率(E')	MPa					88	150	200	78	97	5.4
	平均分散粒子径	μm					0.67	0.67	0.67	0.67	測定不可	-
	基盤目剥離	点数					10	10	10	10	0	10

【産業上の利用可能性】

【０１２９】

本発明にかかる、乳酸系樹脂（Ａ）とポリプロピレン系樹脂（Ｂ）および極性官能基で変性した芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体（Ｃ）を含んでなる熱可塑性樹脂組成物から得られる熱可塑性樹脂成形物は、ＰＬＡが１μｍ以下に微分散し外観が良好でかつ耐剥離性にも優れ、また成形性も良好なため、射出成形、中空成形、押し出し成形、カレンダー成形などで種々の成形体に加工でき。これらの成形体は電気・電子部品、自動車内外装品、容器、医療材料やその他各種産業資材として利用できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. FI
C08L 101/16

(72)発明者 小野木 隆行
千葉県袖ヶ浦市長浦５８０－３２ 三井化学株式会社内
(72)発明者 飯島 正章
千葉県市原市千種海岸３ 三井化学株式会社内
(72)発明者 北原 泰広
千葉県市原市千種海岸３ 三井化学株式会社内

審査官 中島 芳人

(56)参考文献 特開２００４－３０７５４２（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－３２７７０５（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－２９８７９７（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－２００５９３（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２００５／０３５６５６（WO，Ａ１）
国際公開第２００５／０７８０１７（WO，Ａ１）
特開２００６－３２１９８８（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－１３１７１６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｌ１／００～１０１／１４