

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5348137号
(P5348137)

(45) 発行日 平成25年11月20日(2013.11.20)

(24) 登録日 平成25年8月30日(2013.8.30)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 L 67/04 (2006.01)

C O 8 L 67/04 Z B P

C O 8 J 3/20 (2006.01)

C O 8 J 3/20 C F D Z

C O 8 L 101/16 (2006.01)

C O 8 L 101/16

請求項の数 11 (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2010-534313 (P2010-534313)
 (86) (22) 出願日 平成22年8月19日(2010.8.19)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2010/063964
 (87) 国際公開番号 W02011/024693
 (87) 国際公開日 平成23年3月3日(2011.3.3)
 審査請求日 平成25年3月18日(2013.3.18)
 (31) 優先権主張番号 特願2009-197883 (P2009-197883)
 (32) 優先日 平成21年8月28日(2009.8.28)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000003159
 東レ株式会社
 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
 (72) 発明者 落合 伸一郎
 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 高本 達也
 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 小林 定之
 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

審査官 佐藤 のぞみ

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ乳酸ステレオコンプレックス、その製造方法およびポリ乳酸樹脂用核剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) ポリ - L - 乳酸と (B) ポリ - D - 乳酸との合計を 100 重量部として、(A) ポリ - L - 乳酸 30 ~ 70 重量部および (B) ポリ - D - 乳酸 30 ~ 70 重量部をカオス混合するポリ乳酸ステレオコンプレックスの製造方法。

【請求項 2】

(A) ポリ - L - 乳酸と (B) ポリ - D - 乳酸との合計を 100 重量部としたとき、さらに、(C) 結晶核剤 0.01 ~ 10 重量部をカオス混合する請求項 1 に記載のポリ乳酸ステレオコンプレックスの製造方法。

【請求項 3】

(A) ポリ - L - 乳酸と (B) ポリ - D - 乳酸との合計を 100 重量部としたとき、さらに、(D) 可塑剤 0.01 ~ 10 重量部をカオス混合する請求項 1 または 2 に記載のポリ乳酸ステレオコンプレックスの製造方法。

【請求項 4】

(A) ポリ - L - 乳酸と (B) ポリ - D - 乳酸との合計を 100 重量部としたとき、(A) ポリ - L - 乳酸を 30 ~ 70 重量部、(B) ポリ - D - 乳酸 30 ~ 70 重量部含有するポリ乳酸ステレオコンプレックスであり、示差走査熱量計測定において、試料 10 mg、窒素雰囲気下中、30 から昇温速度 20 / 分で 250 まで昇温し、そのまま 250 で 1 分間等温後、降温速度 20 / 分で 30 まで降温する測定条件で、結晶融解ピーク温度が 215 以上であり、結晶融解ピークが単一ピークであって、且つピーク半値幅

10

20

が 12 以下であり、結晶融解エンタルピーが 60 J / g 以上であり、降温結晶化ピーク温度が 114 以上であり、且つ降温結晶化ピークが単一ピークであるポリ乳酸ステレオコンプレックス。

【請求項 5】

示差走査熱量計測定において、降温結晶化ピーク温度が 165 以上の単一ピークであり、降温結晶化エンタルピーが 60 J / g 以上である請求項 4 に記載のポリ乳酸ステレオコンプレックス。

【請求項 6】

(A) ポリ - L - 乳酸に、L - 乳酸が 80 モル % 以上含まれる請求項 4 または 5 に記載のポリ乳酸ステレオコンプレックス。

10

【請求項 7】

(B) ポリ - D - 乳酸に、D - 乳酸が 80 モル % 以上含まれる請求項 4 ~ 6 のいずれかに記載のポリ乳酸ステレオコンプレックス。

【請求項 8】

請求項 4 ~ 7 のいずれか記載のポリ乳酸ステレオコンプレックスを含有するポリ乳酸樹脂用結晶核剤。

【請求項 9】

平均粒子径が 500 μm 以下である請求項 8 記載のポリ乳酸樹脂用結晶核剤。

【請求項 10】

請求項 8 または 9 記載のポリ乳酸樹脂用結晶核剤をポリ乳酸樹脂に溶融混練するポリ乳酸樹脂組成物の製造方法。

20

【請求項 11】

請求項 4 ~ 7 のいずれか記載のポリ乳酸ステレオコンプレックスからなる成形品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリ乳酸ステレオコンプレックス、その製造方法およびポリ乳酸樹脂用核剤に関する。特に、本発明は、優れた耐熱性を有し、且つ機械特性、耐薬品性に優れたポリ乳酸ステレオコンプレックス、その効率的な製造方法および前記ポリ乳酸ステレオコンプレックスを含有する核剤、該核剤を用いたポリ乳酸樹脂組成物の製造方法に関するものである。

30

【背景技術】

【0002】

最近、地球環境保全の見地から、土中、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、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知られている。

【0003】

40

これらのなかでも特にポリ乳酸は、比較的成本が安く、融点もおよそ 170 とすぐれた耐熱性を有していることから、溶融成形可能な生分解性ポリマーとして期待されている。また、最近ではモノマーである乳酸が微生物を利用した発酵法により安価に製造されるようになり、より一層低コストでポリ乳酸を生産できるようになってきたため、生分解性ポリマーとしてだけでなく、汎用ポリマーとしての利用も検討されるようになってきた。

【0004】

しかし、ポリエチレンテレフタレート樹脂やポリブチレンテレフタレート樹脂に代表される石油化学系ポリエステルと比較を行うと、ポリ乳酸は、耐熱性が低く、織物にした場合アイロンがかけられないといった課題がある。

50

【 0 0 0 5 】

乳酸には光学異性体が存在し、それぞれ L - 乳酸と D - 乳酸の重合体であるポリ - L - 乳酸とポリ - D - 乳酸の混合物からなるステレオコンプレックス結晶を形成させると、ポリ - L - 乳酸あるいはポリ - D - 乳酸単独結晶よりも融点が上昇することが知られている。しかしながら、ポリ - L - 乳酸とポリ - D - 乳酸を単に熔融混練して得た組成物では、ステレオコンプレックス結晶と共に、一部、ポリ - L - 乳酸およびポリ - D - 乳酸単独結晶が残存し、完全な高融点を有するステレオコンプレックスを得るには至っておらず、耐熱性が低かった。

【 0 0 0 6 】

ステレオコンプレックス結晶の含有率を向上し耐熱性を改良する目的で、少なくとも一方向に 2 倍以上の延伸を行う方法（特許文献 1）、ポリ乳酸のホモ結晶に由来する融点以上、ステレオコンプレックス結晶に由来する融点未満の温度範囲で熱処理を行う方法（特許文献 2）、ポリ - L - 乳酸とポリ - D - 乳酸とのジブロックコポリマーを用いる方法（特許文献 3）が開示されている。

【 0 0 0 7 】

しかし、これらの手法では、ステレオコンプレックス結晶の含有率は向上するが、ステレオコンプレックス結晶に由来する融解ピークの半値幅が広く、完全なステレオコンプレックスを得ることができなかった。このため、これらの手法では、耐熱性および耐薬品性、機械特性を十分に向上させることはできなかった。

【 0 0 0 8 】

また、上述した従来技術では、延伸、熱処理、重合といった後処理工程が必要であり、生産コストが上がるという問題があった。

【 0 0 0 9 】

そこで、ポリ - L - 乳酸とポリ - D - 乳酸に結晶核剤を配合する検討が行われている。特許文献 4 では、リン酸エステル金属塩を添加することにより、ステレオコンプレックスを形成する手法が開示されている。本手法では、一部、ポリ - L - 乳酸またはポリ - D - 乳酸がそれぞれ単独結晶が残存し、完全な高融点を有するステレオコンプレックスを得ることができなかった。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 0 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 7 - 2 0 4 7 2 7 号公報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 8 - 6 3 3 5 6 号公報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 0 8 - 2 4 8 0 2 2 号公報

【 特許文献 4 】 特開 2 0 0 3 - 1 9 2 8 8 4 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 1 】

本発明の目的は、優れた耐熱性を有し、且つ機械特性、耐薬品性に優れたポリ乳酸ステレオコンプレックス、その効率的な製造方法および前記ポリ乳酸ステレオコンプレックスを含有するポリ乳酸樹脂用核剤、それを用いたポリ乳酸樹脂組成物の製造方法、および成形品を提供することにある。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 2 】

本発明は、（ A ）ポリ - L - 乳酸と（ B ）ポリ - D - 乳酸との合計を 1 0 0 重量部としたとき、（ A ）ポリ - L - 乳酸を 3 0 ～ 7 0 重量部、（ B ）ポリ - D - 乳酸 3 0 ～ 7 0 重量部含有するポリ乳酸ステレオコンプレックスであり、示差走査熱量計測定において、試料 1 0 m g、窒素雰囲気下中、3 0 から昇温速度 2 0 / 分で 2 5 0 まで昇温し、そのまま 2 5 0 で 1 分間等温後、降温速度 2 0 / 分で 3 0 まで降温する測定条件で、結晶融解ピーク温度が 2 1 5 以上であり、結晶融解ピークが単一ピークであって、且つビ

10

20

30

40

50

ーク半値幅が12以下であり、該結晶融解エンタルピーが60 J/g以上であり、降温結晶化ピーク温度が114以上であり、且つ降温結晶化ピークが単一ピークであるポリ乳酸ステレオコンプレックスである。

【0013】

さらに本発明は、(A)ポリ-L-乳酸と(B)ポリ-D-乳酸との合計を100重量部として、(A)ポリ-L-乳酸30~70重量部および(B)ポリ-D-乳酸30~70重量部をカオス混合するポリ乳酸ステレオコンプレックスの製造方法である。

【発明の効果】

【0015】

(A)ポリ-L-乳酸と(B)ポリ-D-乳酸との合計を100重量部としたとき、(A)ポリ-L-乳酸を30~70重量部、(B)ポリ-D-乳酸30~70重量部含有するポリ乳酸ステレオコンプレックスであり、示差走査熱量計測定において、試料10mg、窒素雰囲気下中、30から昇温速度20/分で250まで昇温し、そのまま250で1分間等温後、降温速度20/分で30まで降温する測定条件で、結晶融解ピーク温度が215以上であり、結晶融解ピークが単一ピークであって、且つ、ピーク半値幅が12以下であり、結晶融解エンタルピーが60 J/g以上であり、降温結晶化ピーク温度が114以上であり、且つ降温結晶化ピークが単一ピークであるポリ乳酸ステレオコンプレックスは、高融点であって、優れた耐熱性を有し、且つ、機械特性、耐薬品性に優れたポリ乳酸ステレオコンプレックスである。このポリ乳酸ステレオコンプレックスはカオス混合 (chaotic mixing) により効率的に製造することができる。

【0016】

本発明のポリ乳酸ステレオコンプレックスは、成形品として広く用いることができる。本発明のポリ乳酸ステレオコンプレックスは、農業用資材、園芸用資材、漁業用資材、土木・建築用資材、文具、医療用品またはその他の用途として有用である。

【0017】

さらに、本発明のポリ乳酸ステレオコンプレックスから、平均粒子径の細かい粉末状のポリ乳酸ステレオコンプレックスとして得ることが可能であり、結晶核剤としての効果が高い、ポリ乳酸樹脂用結晶核剤として提供することができる。そして、本発明のポリ乳酸ステレオコンプレックスを含有する核剤を用いることで、ポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸を通常の溶融混練することで、ステレオコンプレックスを形成したポリ乳酸樹脂組成物

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】示差走査熱量計を用いて、実施例2のポリ乳酸ステレオコンプレックスを測定して得られたDSCカーブである。

【図2】示差走査熱量計を用いて、比較例2のポリ乳酸ステレオコンプレックスを測定して得られたDSCカーブである。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0020】

本発明は、(A)ポリ-L-乳酸と(B)ポリ-D-乳酸との合計を100重量部としたとき、(A)ポリ-L-乳酸を30~70重量部、(B)ポリ-D-乳酸30~70重量部含有するポリ乳酸ステレオコンプレックスであり、示差走査熱量計測定において、試料10mg、窒素雰囲気下中、30から昇温速度20/分で250まで昇温し、そのまま250で1分間等温後、降温速度20/分で30まで降温する測定条件で、結晶融解ピーク温度が215以上であり、結晶融解ピークが単一ピークであって、且つピーク半値幅が12以下であり、該結晶融解エンタルピーが60 J/g以上であり、降温結晶化ピーク温度が114以上であり、且つ降温結晶化ピークが単一ピークであるポリ乳酸ステレオコンプレックスである。

【0021】

本発明のポリ乳酸ステレオコンプレックスは、好ましくは、結晶融解ピーク温度が217以上235以下の単一ピークを持ち、より好ましくは、結晶融解ピーク温度が220以上233以下の単一ピークを持つ。

【0022】

本発明のポリ乳酸ステレオコンプレックスは、好ましくは、ピーク半値幅が6以上11以下であり、より好ましくは、ピーク半値幅が6.5以上10.5以下である。

【0023】

本発明のポリ乳酸ステレオコンプレックスは、好ましくは、結晶融解エンタルピーが65 J/g以上95 J/g以下であり、より好ましくは、70 J/g以上90 J/g以下である。

10

【0024】

本発明における結晶融解ピーク温度が215以上であり、結晶融解ピークが単一ピークであるとは、示差走査熱量測定において得られたDSCカーブにおいて、215以上に結晶融解ピーク温度が存在し、結晶融解ピークが単一であることを意味する。本発明において、ピークが単一であるとは、示差走査熱量測定において得られたDSCカーブにおいて、結晶融解ピークの最大値のみが存在し、最大値に付属した極大値が存在しないことを意味する。結晶融解ピークが変曲点を有する場合も、最大値に付属した極大値が存在しない場合は、単一ピークと見なす。また、結晶融解エンタルピーが2 J/g以下の結晶融解ピークが存在する場合は、結晶融解ピークは、存在しないものと見なす。160 ~ 170 問での結晶融解ピークは、ポリ-L-乳酸、あるいはポリ-D-乳酸が各々単独で結晶化する際に生じるものである。

20

【0025】

図1に、示差走査熱量計を用いて、実施例2のポリ乳酸ステレオコンプレックスを測定して得られたDSCカーブを示した。223に単一ピークが観察された。ほかの温度領域には、結晶融解エンタルピーが2 J/gより大きい結晶融解ピークが存在しなかった。

【0026】

図2に、示差走査熱量計を用いて、比較例2のポリ乳酸ステレオコンプレックスを測定して得られたDSCカーブを示した。170と220に、複数のピークが観察された。

30

【0027】

本発明におけるピーク半値幅とは示差走査熱量測定において得られたDSCカーブの結晶融解ピークの頂点(点a)からグラフ縦軸に平行な直線を引き、該直線とDSCカーブのベースラインとの交点(点b)としたとき、(点a)と(点b)を結ぶ線分の中点(点c)におけるピークの幅である。なお、ここで言うピークの幅とは、ベースラインに平行で、かつ(点c)を通る直線上の幅のことである。

【0028】

結晶融解ピーク温度が215未満である場合、あるいは、結晶融解ピークが2つ以上のピークである場合は、耐熱性が不十分となり、織物にした場合、アイロンがかけられないといった問題がある。

40

【0029】

ピーク半値幅が12より大きい場合、あるいは、結晶融解エンタルピーが60 J/g未満である場合は、完全なステレオコンプレックスが形成されておらず、結晶化度が低いため、耐薬品性や機械特性が不十分となる。

【0030】

本発明のポリ乳酸ステレオコンプレックスは、示差走査熱量計測定において、降温結晶化ピーク温度が114以上であり、且つ降温結晶化ピークが単一ピークである。降温結晶化ピーク温度が165以上であり、降温結晶化ピークが単一ピークであることが好ましく、降温結晶化ピーク温度が167以上であり、降温結晶化ピークが単一ピークであることが、より好ましい。

50

【0031】

本発明のポリ乳酸ステレオコンプレックスは、示差走査熱量計測定において、降温結晶化エンタルピーが60 J/g以上であることが好ましく、降温結晶化エンタルピーが65 J/g以上であることが、より好ましい。

【0032】

本発明のポリ乳酸ステレオコンプレックスは、好ましくは、(A) L-乳酸と(B) ポリ-D-乳酸との合計を100重量部として、(A) ポリ-L-乳酸30~70重量部、(B) ポリ-D-乳酸30~70重量部含有する。(A) L-乳酸と(B) ポリ-D-乳酸の重量比(A)/(B)は、35/65~65/35であることがより好ましく、40/60~60/40であることが特に好ましい。(A) ポリ-L-乳酸と(B) ポリ-D-乳酸との重量比(A)/(B)が、30/70~70/30であると、得られるポリ乳酸ステレオコンプレックスの融点の上昇が大きく、ステレオコンプレックスを形成しやすい。

10

【0033】

本発明において、(A) ポリ-L-乳酸とは、L-乳酸を主たる構成成分とするポリマーであり、(B) ポリ-D-乳酸とは、D-乳酸を主たる構成成分とするポリマーである。高融点を有するポリ乳酸樹脂組成物を得るためには、(A) ポリ-L-乳酸に、L-乳酸が80モル%以上含まれることが好ましく、90モル%以上含まれることがより好ましく、95モル%以上含まれることが特に好ましい。高融点を有するポリ乳酸樹脂組成物を得るためには、(B) ポリ-D-乳酸に、D-乳酸が80モル%以上含まれることが好ましく、90モル%以上含まれることがより好ましく、95モル%以上含まれることが特に好ましい。

20

【0034】

本発明において、本発明の目的を損なわない範囲で、それぞれの主たる構成成分以外の共重合成分を含んでいてもよい。

【0035】

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およびラクトンなどが挙げられ、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、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-シクロヘキサジメタノール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、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、ヒドロキシ安息香酸などのヒドロキシカルボン酸類、およびグリコリド、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が挙げられ、それ以外にも、(A) ポリ-L-乳酸には、D-乳酸を含んでいてもよく、(B) ポリ-D-乳酸には、L-乳酸を含んでいてもよい。

30

40

【0036】

本発明において、(A) ポリ-L-乳酸または(B) ポリ-D-乳酸を製造する方法としては、特に限定されず、一般のポリ乳酸の製造方法を利用することができる。具体的には、L-乳酸またはD-乳酸を原料として、一旦、環状2量体であるL-ラクチドまたはD-ラクチドを生成せしめ、その後、開環重合を行う2段階のラクチド法と、当該原料を溶媒中で直接脱水縮合を行う一段階の直接重合法などが知られており、いずれの製法を利

50

用してもよい。

【0037】

また、重合反応に触媒を用いることにより、重合時間を短縮することができる。触媒としては、例えば、錫、亜鉛、鉛、チタン、ビスマス、ジルコニウム、ゲルマニウム、アンチモン、アルミニウムなどの金属およびその誘導体が挙げられる。

【0038】

誘導体としては、金属アルコキシド、カルボン酸塩、炭酸塩、酸化物、ハロゲン化物が好ましい。具体的には、塩化錫、オクチル酸錫、塩化亜鉛、酢酸亜鉛、酸化鉛、炭酸鉛、塩化チタン、アルコキシチタン、酸化ゲルマニウムおよび酸化ジルコニウムなどが挙げられる。これらの中でも、錫化合物が好ましく、特にオクチル酸錫がより好ましい。

10

【0039】

触媒の添加量は、使用する原料（L-乳酸、D-乳酸、L-ラクチドまたはD-ラクチド等）100重量部に対して0.001～2重量部が好ましく、とくに0.001～1重量部がより好ましい。触媒量が0.001重量部未満では重合時間の短縮効果が低下し、2重量部を越えると良好な機械物性を有するポリ乳酸ステレオコンプレックスを形成するのに十分な重量平均分子量を有するポリマーが得られにくい傾向となる。

【0040】

本発明において、ポリ乳酸樹脂組成物の重量平均分子量は、6万以上であることが好ましく、10万以上であることが良好な機械特性を有するポリ乳酸ステレオコンプレックスが得られるという点でより好ましく、特に、12万以上120万以下であることが成形性および機械特性の点でさらに好ましい。

20

【0041】

なお、本発明において、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）測定による標準ポリメチルメタクリレート換算の重量平均分子量の値である。

【0042】

本発明のポリ乳酸ステレオコンプレックスの製造方法では、（A）ポリ-L-乳酸と（B）ポリ-D-乳酸との合計を100重量部として、（A）ポリ-L-乳酸30～70重量部および（B）ポリ-D-乳酸30～70重量部をカオス混合（chaotic mixing）する。

30

【0043】

（A）ポリ-L-乳酸と（B）ポリ-D-乳酸との合計を100重量部としたとき、（A）ポリ-L-乳酸を30～70重量部、（B）ポリ-D-乳酸30～70重量部含有するポリ乳酸ステレオコンプレックスであり、示差走査熱量計測定において、試料10mg、窒素雰囲気下中、30 から昇温速度20 /分で250 まで昇温し、そのまま250
で1分間等温後、降温速度20 /分で30 まで降温する測定条件で、結晶融解ピーク温度が215 以上であり、結晶融解ピークが単一ピークであって、且つピーク半値幅が12 以下であり、該結晶融解エンタルピーが60 J / g 以上であり、降温結晶化ピーク温度が114 以上であり、且つ降温結晶化ピークが単一ピークであるポリ乳酸ステレオコンプレックスを形成させるためには、溶融混練を行う際に、（A）ポリ-L-乳酸と（B）ポリ-D-乳酸の引き伸ばし及び折り畳みを繰り返すカオス混合（chaotic mixing）を行うことが重要である。

40

【0044】

カオス混合は、（A）ポリ-L-乳酸と（B）ポリ-D-乳酸の引き伸ばし及び折り畳みを繰り返すことにより（A）ポリ-L-乳酸と（B）ポリ-D-乳酸間の界面の面積を指数関数的に増大させることが可能となる。

【0045】

カオス混合について説明する。2つの流体の混合を考えた場合、初期の2流体の境界面上のすべての点に対して、その位置を初期値として流体粒子の運動を支配する方程式を解くと、境界面の時間発展を求めることができる。2流体がすみやかに混合するためには、

50

この境界面は小さい間隔で折りたたまれていく必要があることから、境界面の面積は急激に増加しなければならず、最初に、ごく近くにいた境界面上の2点間の距離は、急激に増大する必要がある。この様に、流体の運動を支配する方程式の解で、2点間の距離が、時間と共に指数関数的に増大するカオス解をもつ混合のことをカオス混合と呼ぶ。カオス混合は、例えば、Chaos, Solitons & Fractals Vol.6 p425-438に記載されている。

【0046】

本発明では、カオス混合は、粒子追跡法 (particle tracking method) において、線長さ (L)、初期線長さ (L_0) とするとき、仮想的な線の伸びの対数 ($\ln L / L_0$) が、2以上となるカオス混合であることが好ましい。仮想的な線の伸びの対数 ($\ln L / L_0$) が大きい場合、流体の運動を支配する方程式の解で、2点間の距離が、時間と共に指数関数的に増大しやすいことを意味している。かかる粒子追跡法は、時間 $t=0$ で評価するスクリュウの上流面の断面内に1000個の粒子の初期位置をランダムに決め、解析によって求めた評価するスクリュウの速度場に伴う移動をシミュレーションにより追跡する方法であり、各粒子の座標の履歴の記録から、線長さ (L)、初期線長さ (L_0) とするときの仮想的な線の伸びの対数 ($\ln L / L_0$) を求めることができる。粒子追跡法は、例えば、Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics Vol.91, Issues 2-3, 1 July 2000, p273-295に記載されている。

10

【0047】

カオス混合しつつ熔融混練させる方法としては、押出機としてはニーダー、ロールミル、バンバリーミキサー、単軸または2軸押出機等の通常使用されている公知の混合機を用いることができるが、熔融混練時に、ポリマー熔融後に混練温度を下げ、熔融粘度を上げることや、後述のカオス混合状態に有効なスクリュウを用いることにより、始めて、(A) ポリ-L-乳酸と(B) ポリ-D-乳酸の引き伸ばし及び折り畳みを繰り返すカオス混合を生じさせることができる。かかるポリマー熔融後の混練温度は、60 ~ 195 に設定することが好ましく、60 ~ 190 に設定することがより好ましく、60 ~ 185 に設定することが最も好ましい。さらに2軸押出機を用いる際には、ポリマー熔融後の混練温度は、60 ~ 150 に設定することが好ましく、60 ~ 140 に設定することがより好ましく、60 ~ 130 に設定することが最も好ましい。

20

【0048】

混練温度を、60 未満に設定した場合、熔融粘度が高くなることで熔融混練することが難しくなり、また195 を超して高く設定した場合、(A) ポリ-L-乳酸と(B) ポリ-D-乳酸の引き伸ばしが十分にできずカオス混合状態とならないため好ましくない。

30

【0049】

本発明では、カオス混合状態に有効なスクリュウとは、粒子追跡法において、線長さ (L)、初期線長さ (L_0) とするとき、仮想的な線の伸びの対数 ($\ln L / L_0$) が、2以上となるスクリュウであることが好ましく、さらには3以上となるスクリュウであることが好ましく、最も好ましくは4以上となるスクリュウであることが好ましい。

【0050】

本発明では、カオス混合状態を発生させることに有効なスクリュウを用いることが好ましい。カオス混合状態を発生させることに有効な2軸押出機のスクリュウとしては、ニーディングディスクよりなり、かかるニーディングディスクのディスク先端側の頂部とその後面側の頂部との角度である螺旋角度 θ が、スクリュウの半回転方向に $0^\circ < \theta < 90^\circ$ の範囲内にあるツイストニーディングディスクが挙げられる。さらには、フライトスクリュウからなり、かかるフライトスクリュウのフライト部にスクリュウ先端側から後端側に向けて樹脂通路が形成されているバックミキシングスクリュウをツイストニーディングディスクと交互に組み合わせることでカオス混合をより効果的に生じさせることができる。

40

【0051】

本発明では、二軸スクリュウ押出機により、カオス混合による熔融混練を行うことが好ましい。押出機を用いて熔融混練を行う場合、押出機のスクリュウの全長に対する、カオ

50

ス混合しつつ溶融混練するゾーン（カオス混合ゾーン）の合計の長さの割合が、5～80%の範囲であることが好ましく、より好ましくは10～70%、さらに好ましくは、15～60%の範囲である。また、本発明において、二軸押出機のカオス混合しつつ溶融混練するゾーン（カオス混合ゾーン）は、スクリー内の特定の位置に偏在することなく、全域に渡って配置されることが好ましい。

【0052】

本発明のポリ乳酸ステレオコンプレックスの製造方法では、好ましくは、（Ａ）ポリ-L-乳酸と（Ｂ）ポリ-D-乳酸との合計100重量部に対し、さらに（Ｃ）結晶核剤0.01～10重量部を配合してカオス混合することによって、より完全なポリ乳酸ステレオコンプレックスを得ることができる。（Ｃ）結晶核剤の配合量は、より好ましくは0.01～5重量部、さらに好ましくは0.05～3重量部である。（Ｃ）結晶核剤の配合量を0.01～10重量部とすることは、降温結晶化ピーク温度が高く、且つ降温結晶化エンタピーが大きくなり、耐薬品性、機械特性に優れたポリ乳酸ステレオコンプレックスを得られる点で好ましい。

10

【0053】

（Ｃ）結晶核剤としては、一般にポリマーの結晶核剤として用いられるものを用いることができ、無機系結晶核剤及び有機系結晶核剤のいずれをも使用することができる。無機系結晶核剤の具体例としては、タルク、カオリナイト、モンモリロナイト、合成マイカ、クレー、ゼオライト、シリカ、グラファイト、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化チタン、硫化カルシウム、窒化ホウ素、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化アルミニウム、酸化ネオジウム及びフェニルホスホネートの金属塩などを挙げることができる。この中でもタルク、マイカ、シリカが好ましく、タルクがより好ましい。これらの無機系結晶核剤は、組成物中での分散性を高めるために、有機物で修飾されていることが好ましい。

20

【0054】

有機系結晶核剤の具体例としては、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、シュウ酸カルシウム、ラウリン酸ナトリウム、ラウリン酸カリウム、ミリスチン酸ナトリウム、ミリスチン酸カリウム、ミリスチン酸カルシウム、オクタコサン酸ナトリウム、オクタコサン酸カルシウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸バリウム、モンタン酸ナトリウム、モンタン酸カルシウム、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、アルミニウムジベンゾエート、カリウムジベンゾエート、リチウムジベンゾエート、ナトリウムβ-ナフタレート、ナトリウムシクロヘキサンカルボキシレートなどの有機カルボン酸金属塩、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の有機スルホン酸塩、ステアリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、パルチミン酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、トリメシン酸トリス（t-ブチルアミド）などのカルボン酸アミド、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソプロピレン、ポリブテン、ポリ-4-メチルペンテン、ポリ-3-メチルブテン-1、ポリビニルシクロアルカン、ポリビニルトリアルキシルラン、エチレン-アクリル酸またはメタクリル酸コポリマーのナトリウム塩、スチレン-無水マレイン酸コポリマー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（いわゆるアイオノマー）、ベンジリデンソルビトール及びその誘導体、（株）ADEKA製の商品名NA-11およびNA-71などのリン酸エステル金属塩、及び2,2-メチルビス（4,6-ジ-t-ブチルフェニル）ナトリウムなどを挙げることができる。この中でも、エチレンビスラウリン酸アミド、ベンジリデンソルビトール及びその誘導体、有機カルボン酸金属塩、カルボン酸アミド、ADEKA社製のNA-11およびNA-71などのリン酸エステル金属塩が好ましく、ADEKA社製のNA-11およびNA-71などのリン酸エステル金属塩がより好ましい。

30

40

50

【 0 0 5 5 】

本発明で使用する結晶核剤は、1種のみでもよくまた2種以上の併用を行ってもよいが、特に無機系結晶核剤と有機系結晶核剤を併用することが好ましい。

【 0 0 5 6 】

本発明のポリ乳酸ステレオコンプレックスの製造方法では、好ましくは、(A)ポリ-L-乳酸と(B)ポリ-D-乳酸との合計100重量部に対し、さらに(D)可塑剤0.01~10重量部を配合してカオス混合することによって、さらに完全なポリ乳酸ステレオコンプレックスを得ることができる。(D)可塑剤の配合量は、より好ましくは0.01~7重量部、さらに好ましくは0.05~5重量部である。(D)可塑剤の配合量を0.01~10重量部とすることは、降温結晶化ピーク温度が高く、且つ降温結晶化エンタピーが大きく、さらに結晶融解ピーク温度が高くなり、耐薬品性、機械特性、耐熱性に優れたポリ乳酸ステレオコンプレックスを得られる点で好ましい。

10

【 0 0 5 7 】

本発明のポリ乳酸ステレオコンプレックスの製造方法では、より好ましくは、(A)ポリ-L-乳酸と(B)ポリ-D-乳酸との合計100重量部に対し、(C)結晶核剤0.01~10重量部と、(D)可塑剤0.01~10重量部を配合してカオス混合することによって、さらにより完全なポリ乳酸ステレオコンプレックスを得ることができる。

【 0 0 5 8 】

(D)可塑剤としては、一般にポリマーの可塑剤として用いられるものを用いることができ、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及びエポキシ系可塑剤などを挙げることができる。

20

【 0 0 5 9 】

ポリエステル系可塑剤の具体例としては、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、ロジンなどの酸成分と、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。

30

【 0 0 6 0 】

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及びグリセリンモノアセトモノモンタネートなどを挙げることができる。

【 0 0 6 1 】

多価カルボン酸系可塑剤の具体例としては、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、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、トリメリット酸トリオクチル、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、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、アジピン酸メチルジグリコールブチルジグリコール、アジピン酸ベンジルメチルジグリコール、アジピン酸ベンジルブチルジグリコールなどのアジピン酸エステル、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などのクエン酸エステル、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、及びセバシン酸ジ-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。

40

【 0 0 6 2 】

ポリアルキレングリコール系可塑剤の具体例としては、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(エチレンオキサイド・プロピレンオキサイド)ブロック及

50

びノ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あるいはその末端エポキシ変性化合物、末端エステル変性化合物、及び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る。

【0063】

エポキシ系可塑剤とは、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。

【0064】

その他の可塑剤の具体例としては、重量平均分子量が1千～3万のポリ-D-乳酸、重量平均分子量が1千～3万のポリ-L-乳酸、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-エチルブチレートなどの脂肪族ポリオールの安息香酸エステル、ステアリン酸アミドなどの脂肪酸アミド、オレイン酸ブチルなどの脂肪族カルボン酸エステル、アセチルリシノール酸メチル、アセチルリシノール酸ブチルなどのオキシ酸エステル、ペンタエリスリトール、各種ソルビトール、ポリアクリル酸エステル、シリコンオイル、及びパラフィン類などを挙げることができる。

【0065】

本発明で使用する可塑剤としては、上記に例示したものの中でも、特にポリエステル系可塑剤、ポリアルキレングリコール系可塑剤、重量平均分子量が1千～3万のポリ-D-乳酸、および重量平均分子量が1千～3万のポリ-L-乳酸から選択した少なくとも1種が好ましい。重量平均分子量が1千～3万のポリ-D-乳酸、および、重量平均分子量が1千～3万のポリ-L-乳酸は、可塑剤として使用すると、特に優れた効果を示した。本発明に使用する可塑剤は、1種のみでもよく、また2種以上の併用を行ってもよい。

【0066】

本発明のポリ乳酸ステレオコンプレックスは、そのまま耐熱性に優れたポリ乳酸樹脂として用いることができ、本発明の目的を損なわない範囲で、通常の添加剤、例えば紫外線吸収剤、熱安定剤、滑剤、離形剤、染料および顔料を含む着色剤などの1種または2種以上を添加し、ポリ乳酸樹脂組成物として種々の用途に用いることができる。

【0067】

本発明のポリ乳酸ステレオコンプレックスは、成形品として広く用いることができる。成形品とは、フィルム、シート、繊維・布、不織布、射出成形品、押出し成形品、真空圧空成形品、ブロー成形品、および他の材料との複合体などであり、農業用資材、園芸用資材、漁業用資材、土木・建築用資材、文具、医療用品またはその他の用途として有用である。

【0068】

本発明では、ポリ乳酸ステレオコンプレックスを粉末状で得ることができ、ポリ乳酸樹脂などの核剤として有効である。

【0069】

(A) ポリ-L-乳酸と(B) ポリ-D-乳酸との合計を100重量部としたとき、(A) ポリ-L-乳酸を30～70重量部、(B) ポリ-D-乳酸30～70重量部含有するポリ乳酸ステレオコンプレックスであり、示差走査熱量計測定において、試料10mg、窒素雰囲気下中、30 から昇温速度20 /分で250 まで昇温し、そのまま250 で1分間等温後、降温速度20 /分で30 まで降温する測定条件で、結晶融解ピーク温度が215 以上であり、結晶融解ピークが単一ピークであって、且つピーク半値幅が12 以下であり、該結晶融解エンタルピーが60 J / g 以上であり、降温結晶化ピーク温度が114 以上であり、且つ降温結晶化ピークが単一ピークであるポリ乳酸ステレオコンプレックスを含有するポリ乳酸樹脂用核剤は、完全なステレオコンプレックスを形成しているため、通常の方法でポリ乳酸樹脂に配合することで、ポリ乳酸樹脂の結晶化を

10

20

30

40

50

促進する効果が大きい。特に、(A)ポリ-L-乳酸と(B)ポリ-D-乳酸の混合物に本発明のポリ乳酸ステレオコンプレックスを含有する核剤を配合することにより、熔融混練を行うだけでステレオコンプレックスを形成したポリ乳酸樹脂組成物を得ることができる。

【0070】

ポリ乳酸樹脂用結晶核剤の配合割合は、(A)ポリ-L-乳酸と(B)ポリ-D-乳酸との合計重量100重量部に対し、0.01重量部～30重量部の割合で配合することが好ましく、より好ましくは0.1重量部～20重量部、さらに好ましくは0.5重量部～15重量部である。配合割合が0.01重量部未満である場合、結晶核剤としての効果が低くなる可能性があり、一方、30重量部を越えるとポリ乳酸樹脂中の分散が悪くなる可能性がある。また、ステレオコンプレックスを形成した樹脂組成物を得るためには、(A)ポリ-L-乳酸と(B)ポリ-D-乳酸との配合割合は、両者の合計を100重量部として、30～70重量部/30～70重量部が好ましく、40～60重量部/40～60重量部がより好ましく、45～55重量部/45～55重量部が特に好ましい。

10

【0071】

本発明のポリ乳酸ステレオコンプレックスを含有するポリ乳酸樹脂用結晶核剤の平均粒子径は、500μm以下が好ましく、より好ましくは100μm以下、さらに好ましくは、10μm以下である。ポリ乳酸樹脂用結晶核剤の平均粒径は小さい方が比表面積が大きくなるため、結晶核剤としての効果が大きくなるため好ましい。一方、平均粒子径が500μmより大きくなると、結晶核剤としての効果が低くなる可能性がある。ここで平均粒径は、流動法BET一点法比表面積測定装置により得られた比表面積(m^2/g)から、密度(g/cm^3)を用いて次式により

20

$$\text{平均粒径} = 6 / (\text{密度} \times \text{比表面積})$$

算出した値である。

【0072】

粒径500μm以下のポリ乳酸樹脂用結晶核剤を得るためには、(A)ポリ-L-乳酸と(B)ポリ-D-乳酸の引き伸ばし及び折り畳みを繰り返すカオス混合を行うことが有効である。さらに、カオス混合しつつ熔融混練を行うことは、平均粒子径が500μm以下の粉末状のポリ乳酸樹脂用結晶核剤を効率的に得ることができるため好ましい。

【0073】

30

また、本発明のポリ乳酸樹脂用核剤を配合してなるポリ乳酸樹脂組成物は、容易にステレオコンプレックスを形成することができ、優れた特性を発現することができる。

【0074】

本発明のポリ乳酸ステレオコンプレックスを含有するポリ乳酸樹脂用結晶核剤を配合したポリ乳酸樹脂組成物は、(A)ポリ-L-乳酸と(B)ポリ-D-乳酸に(E)ポリ乳酸樹脂用結晶核剤を配合することで、ポリ乳酸ステレオコンプレックスの結晶化を促進し、耐薬品性、機械特性、耐熱性に優れ、さらには透明性に優れたポリ乳酸ステレオコンプレックスを得ることができ、これらの特性を活かした種々の用途に有用である。

【実施例】

【0075】

40

以下、実施例に基づいて本発明をより具体的に説明する。ここで、実施例中の部数は、重量部を示す。

【0076】

(ポリ乳酸の重量平均分子量の測定法)

重量平均分子量は、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ポリメチルメタクリレート換算の重量平均分子量の値である。GPCの測定は、検出器にWATERS社示差屈折計WATERS 410を用い、ポンプにWATERS社MODEL 510を用い、カラムにShodex GPC HFIP-806MとShodex GPC HFIP-LGを直列に接続したものをを用いて行った。測定条件は、流速0.5mL/minとし、溶媒にヘキサフルオロイソプロパノールを用い、試料濃度1m

50

g / m L の溶液を 0 . 1 m L 注入した。

【 0 0 7 7 】

(ポリ乳酸ステレオコンプレックスの平均粒子径の測定法)

吸着ガスに N_2 を、キャリアガスに $N_2 / He = 30 / 70$ を用いる流動法 B E T 一点法比表面積測定装置 (ユアサイオニクス (株) 製、MONOSORB) により得られた比表面積 (m^2 / g) から、密度 (g / cm^3) を用いて次式

平均粒径 = $6 / (\text{密度} \times \text{比表面積})$

により算出した。

【 0 0 7 8 】

(示差走査熱量計測定法)

ポリ乳酸ステレオコンプレックス、ポリ乳酸樹脂組成物などのサンプルについて、示差走査熱量計 (D S C Q 2 0 0 (T A I n s t r u m e n t s 社製)) を用い、測定を行った。測定により得られた D S C カーブから結晶融解ピーク温度、ピーク半値幅、結晶融解エンタルピー、降温結晶化ピーク温度、降温結晶化エンタルピーを求めた。測定条件は試料 10 m g、窒素雰囲気下中、30 から昇温速度 20 / 分で 250 まで昇温し、そのまま 250 で 1 分間等温後、降温速度 20 / 分で 30 まで降温した。

【 0 0 7 9 】

(カオス混合ゾーン)

カオス混合ゾーンとは、

(1) ニーディングディスクよりなり、かかるニーディングディスクのディスク先端側の頂部とその後面側の頂部との角度である螺旋角度 θ が、スクリーウの半回転方向に $0^\circ < \theta < 90^\circ$ の範囲内にあるツイストニーディングディスクと、

(2) フライトスクリーウからなり、かかるフライトスクリーウのフライト部にスクリーウ先端側から後端側に向けて樹脂通路が形成されているバックミキシングスクリーウとを交互に組み合わせたゾーンである。

【 0 0 8 0 】

(混合機)

実施例 1 ~ 7、比較例 1 ~ 2 では、ラボプラストミル 50 C 150 型 (東洋精機製作所製) に、左右共、バンバリ型スクリーウを装着したバンバリ型ミキサを使用した。

【 0 0 8 1 】

実施例 8 ~ 10、比較例 6 ~ 8 では、 $L / D = 45.5$ の二軸スクリーウ押出機 (J S W 社製 T E X 30 X S S S T) を使用した (L は原料供給口から吐出口までの長さである)。

【 0 0 8 2 】

[実施例 1]

L - ラクチド 50 部を攪拌装置のついた反応容器中で、窒素雰囲気下、120 で均一に溶解させた後、温度を 140 にし、オクチル酸錫 0.05 部を加えた後、1.1 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 10 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 12 万の (A) ポリ - L - 乳酸を得た。

【 0 0 8 3 】

D - ラクチド 50 部を攪拌装置のついた反応容器中で、窒素雰囲気下、120 で均一に溶解させた後、温度を 140 にし、オクチル酸錫 0.05 部を加えた後、1.1 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 10 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 11.1 万の (B) ポリ - D - 乳酸を得た。

【 0 0 8 4 】

この (A) ポリ - L - 乳酸と (B) ポリ - D - 乳酸とを、 $(A) / (B) = 50 / 50$ の重量割合で、予めドライブレンドした後、スクリーウ回転数 10 r p m としたバンバリ型ミキサに供給し、バレル設定温度 185 で混練を行った。実施例 1 では混練中に紛状

10

20

30

40

50

物が析出し、混練時間 30 秒程で全量紛状となり、平均粒子径 5 μm のポリ乳酸樹脂粉末を得た。バンバリ型ミキサでの混練時に、ミキサ上部窓からサンプルの混合状態を観察した結果、実施例 1 では、(A) ポリ - L - 乳酸と (B) ポリ - D - 乳酸の引き伸ばし及び折り畳みを繰り返すカオス混合状態が生じていた。

【0085】

上記サンプルについて示差走査熱量計を用い、測定を行った。測定により得られた DSC カーブから結晶融解ピーク温度、ピーク半値幅、結晶融解エンタルピー、降温結晶化ピーク温度、降温結晶化エンタルピーを求め、その結果を表 1 に記載した。結晶融解ピーク温度、降温結晶化ピーク温度とも単一のピークが得られ、ポリ乳酸ステレオコンプレックスが得られたことを確認した。

10

【0086】

[実施例 2]

実施例 1 と同様に (A) ポリ - L - 乳酸と (B) ポリ - D - 乳酸を準備した。(A) ポリ - L - 乳酸と (B) ポリ - D - 乳酸と (C - 1) 結晶核剤 (タルク: Micro Ace P - 6 (日本タルク社製)) とを、(A) / (B) / (C - 1) = 50 / 50 / 1 の重量割合で、予めドライブレンドした後、スクリー回転数 10 rpm としたバンバリ型ミキサに供給し、バレル設定温度 185 で混練を行った。実施例 2 では混練中に紛状物が析出し、混練時間 30 秒程で全量紛状となり、平均粒子径 5 μm のポリ乳酸樹脂組成物を得た。バンバリ型ミキサでの混練時に、ミキサ上部窓からサンプルの混合状態を観察した結果、実施例 2 では、(A) ポリ - L - 乳酸と (B) ポリ - D - 乳酸の引き伸ばし及び折り畳みを繰り返すカオス混合状態が生じていた。

20

【0087】

上記サンプルについて示差走査熱量計を用い、測定を行った。図 1 に、示差走査熱量計により測定された DSC カーブを示した。得られた DSC カーブから結晶融解ピーク温度、ピーク半値幅、結晶融解エンタルピー、降温結晶化ピーク温度、降温結晶化エンタルピーを求め、その結果を表 1 に記載した。結晶融解ピーク温度、降温結晶化ピーク温度とも単一のピークが得られ、ポリ乳酸ステレオコンプレックスが得られたことを確認した。

【0088】

[実施例 3]

実施例 1 と同様に (A) ポリ - L - 乳酸と (B) ポリ - D - 乳酸を準備した。(A) ポリ - L - 乳酸と (B) ポリ - D - 乳酸と (C - 1) 結晶核剤 (タルク: Micro Ace P - 6 (日本タルク社製)) と (C - 2) 結晶核剤 (リン酸エステル金属塩: NA - 71 (ADEKA 社製)) を、(A) / (B) / (C - 1) / (C - 2) = 50 / 50 / 1 / 1 の重量割合で、予めドライブレンドした後、スクリー回転数 10 rpm としたバンバリ型ミキサに供給し、バレル設定温度 185 で混練を行った。実施例 3 では混練中に紛状物が析出し、混練時間 30 秒程で全量紛状となり、平均粒子径 5 μm のポリ乳酸樹脂組成物を得た。バンバリ型ミキサでの混練時に、ミキサ上部窓からサンプルの混合状態を観察した結果、実施例 3 では、(A) ポリ - L - 乳酸と (B) ポリ - D - 乳酸の引き伸ばし及び折り畳みを繰り返すカオス混合状態が生じていた。

30

【0089】

上記サンプルについて示差走査熱量計を用い、測定を行った。測定により得られた DSC カーブから結晶融解ピーク温度、ピーク半値幅、結晶融解エンタルピー、降温結晶化ピーク温度、降温結晶化エンタルピーを求め、その結果を表 1 に記載した。結晶融解ピーク温度、降温結晶化ピーク温度とも単一のピークが得られ、ポリ乳酸ステレオコンプレックスが得られたことを確認した。

40

【0090】

[実施例 4]

実施例 1 で得た (A) ポリ - L - 乳酸を、湿熱試験用のプレッシャーコッカーテスター (Pressure Cooker Tester) (TABAI ESPEC 社製 HAST CHAMBER EHS - 221M) で、121、100% RH の加水分解処理を 2.6 時間し、重量平均

50

分子量 2.1 万のポリ-L-乳酸を得て、これを (D-1) 可塑剤として用いた。

【0091】

実施例 1 で得た (B) ポリ-D-乳酸を、湿熱試験用のプレッシャーコッカーテスター (Pressure Cooker Tester) (T A B A I E S P E C 社製 H A S T C H A M B E R E H S - 2 2 1 M) で 1 2 1 、1 0 0 % R H の加水分解処理を 2.6 時間し、重量平均分子量 2 万のポリ-D-乳酸を得て、これを (D-2) 可塑剤として用いた。

【0092】

実施例 1 と同様に (A) ポリ-L-乳酸と (B) ポリ-D-乳酸を準備し、この (A) ポリ-L-乳酸と (B) ポリ-D-乳酸と (C-1) 結晶核剤 (タルク: M i c r o A c e P - 6 (日本タルク社製)) と (D-1) 重量平均分子量 2.1 万のポリ-L-乳酸と (D-2) 重量平均分子量 2 万のポリ-D-乳酸を (A) / (B) / (C-1) / (D-1) / (D-2) = 5 0 / 5 0 / 1 / 1 / 1 の重量割合で、予めドライブレンドした後、スクリー回転数 1 0 r p m としたバンバリ型ミキサに供給し、バレル設定温度 1 8 5 で混練を行った。実施例 3 では混練中に紛状物が析出し、混練時間 3 0 秒程で全量紛状となり、平均粒子径 5 μ m のポリ乳酸樹脂組成物を得た。バンバリ型ミキサでの混練時に、ミキサ上部窓からサンプルの混合状態を観察した結果、実施例 2 では、(A) ポリ-L-乳酸と (B) ポリ-D-乳酸の引き伸ばし及び折り畳みを繰り返すカオス混合状態が生じていた。

【0093】

上記サンプルについて示差走査熱量計を用い、測定を行った。測定により得られた D S C カーブから結晶融解ピーク温度、ピーク半値幅、結晶融解エンタルピー、降温結晶化ピーク温度、降温結晶化エンタルピーを求め、その結果を表 1 に記載した。結晶融解ピーク温度、降温結晶化ピーク温度とも単一のピークが得られ、ポリ乳酸ステレオコンプレックスが得られたことを確認した。

【0094】

[実施例 5]

実施例 1 と同様に (A) ポリ-L-乳酸と (B) ポリ-D-乳酸を準備した。(A) ポリ-L-乳酸と (B) ポリ-D-乳酸と (C-1) 結晶核剤 (タルク: M i c r o A c e P - 6 (日本タルク社製)) と (D-3) 可塑剤 (ポリエステル系可塑剤: マキシモール F S K - 2 0 0 0 (川崎化成工業社製)) を、(A) / (B) / (C-1) / (D-3) = 5 0 / 5 0 / 1 / 1 の重量割合で、予めドライブレンドした後、スクリー回転数 1 0 r p m としたバンバリ型ミキサに供給し、バレル設定温度 1 8 5 で混練を行った。実施例 5 では混練中に紛状物が析出し、混練時間 3 0 秒程で全量紛状となり、平均粒子径 5 μ m のポリ乳酸樹脂組成物を得た。またバンバリ型ミキサでの混練時に、ミキサ上部窓からサンプルの混合状態を観察した結果、実施例 5 では、(A) ポリ-L-乳酸と (B) ポリ-D-乳酸の引き伸ばし及び折り畳みを繰り返すカオス混合状態が生じていた。

【0095】

上記サンプルについて示差走査熱量計を用い、測定を行った。測定により得られた D S C カーブから結晶融解ピーク温度、ピーク半値幅、結晶融解エンタルピー、降温結晶化ピーク温度、降温結晶化エンタルピーを求め、その結果を表 1 に記載した。結晶融解ピーク温度、降温結晶化ピーク温度とも単一のピークが得られ、ポリ乳酸ステレオコンプレックスが得られたことを確認した。

【0096】

[実施例 6]

実施例 1 と同様に (A) ポリ-L-乳酸と (B) ポリ-D-乳酸を準備した。また、実施例 4 と同様に (D-1) 重量平均分子量 2.1 万のポリ-L-乳酸と (D-2) 重量平均分子量 2 万のポリ-D-乳酸を準備し、この (A) ポリ-L-乳酸と (B) ポリ-D-乳酸と (C-1) 結晶核剤 (タルク: M i c r o A c e P - 6 (日本タルク社製)) と (C-2) 結晶核剤 (リン酸エステル金属塩: N A - 7 1 (A D E K A 社製)) と (D-1) 重量平均分子量 2.1 万のポリ-L-乳酸と (D-2) 重量平均分子量 2 万のポリ-D

- 乳酸を、(A)/(B)/(C-1)/(C-2)/(D-1)/(D-2)=50/50/1/1/1/1の重量割合で、予めドライブレンドした後、スクリー回転数10rpmとしたバンバリ型ミキサに供給し、バレル設定温度185で混練を行った。実施例5では混練中に紛状物が析出し、混練時間30秒程で全量紛状となり、平均粒子径5μmのポリ乳酸樹脂組成物を得た。またバンバリ型ミキサでの混練時に、ミキサ上部窓からサンプルの混合状態を観察した結果、実施例5では、(A)ポリ-L-乳酸と(B)ポリ-D-乳酸の引き伸ばし及び折り畳みを繰り返すカオス混合状態が生じていた。

【0097】

上記サンプルについて示差走査熱量計を用い、測定を行った。測定により得られたDSCカーブから結晶融解ピーク温度、ピーク半値幅、結晶融解エンタルピー、降温結晶化ピーク温度、降温結晶化エンタルピーを求め、その結果を表1に記載した。結晶融解ピーク温度、降温結晶化ピーク温度とも単一のピークが得られ、ポリ乳酸ステレオコンプレックスが得られたことを確認した。

10

【0098】

[実施例7]

実施例1と同様に(A)ポリ-L-乳酸と(B)ポリ-D-乳酸を準備した。(A)ポリ-L-乳酸と(B)ポリ-D-乳酸と(C-1)結晶核剤(タルク:Micro Ace P-6(日本タルク社製))と(C-2)結晶核剤(リン酸エステル金属塩:NA-71(ADEKA社製))と(D-3)可塑剤(ポリエステル系可塑剤:マキシモールFSK-2000(川崎化成工業社製))を、(A)/(B)/(C-1)/(C-2)/(D-3)=50/50/1/1/1の重量割合で、予めドライブレンドした後、スクリー回転数10rpmとしたバンバリ型ミキサに供給し、バレル設定温度185で混練を行った。実施例7では混練中に紛状物が析出し、混練時間30秒程で全量紛状となり、平均粒子径5μmのポリ乳酸樹脂組成物を得た。またバンバリ型ミキサでの混練時に、ミキサ上部窓からサンプルの混合状態を観察した結果、実施例7では、(A)ポリ-L-乳酸と(B)ポリ-D-乳酸の引き伸ばし及び折り畳みを繰り返すカオス混合状態が生じていた。

20

【0099】

上記サンプルについて示差走査熱量計を用い、測定を行った。測定により得られたDSCカーブから結晶融解ピーク温度、ピーク半値幅、結晶融解エンタルピー、降温結晶化ピーク温度、降温結晶化エンタルピーを求め、その結果を表1に記載した。結晶融解ピーク温度、降温結晶化ピーク温度とも単一のピークが得られ、ポリ乳酸ステレオコンプレックスが得られたことを確認した。

30

【0100】

【 表 1 】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
融解ピーク温度	224	223	223	226	226	227	227
融解エンタルピー	66	65	68	68	68	70	69
半値幅	10.4	9.8	9.6	9.4	9.5	9.2	9.3
降温結晶化ピーク温度	114	168	170	169	168	171	170
降温結晶化エンタルピー	8	68	70	70	68	70	69
平均粒子径	5	5	5	5	5	5	5
	°C						
	J/m						
	°C						
	°C						
	J/m						
	μm						

【 0 1 0 1 】

〔 比較例 1 〕

実施例 1 と同様に (A) ポリ - L - 乳酸と (B) ポリ - D - 乳酸を準備した。 (A) ポリ - L - 乳酸と (B) ポリ - D - 乳酸とを (A) / (B) = 5 0 / 5 0 の重量割合で、予

10

20

30

40

50

めドライブレンドした後、スクリー回転数 10 r p m としたバンバリ型ミキサに供給し、バレル設定温度 230 で混練を行った。比較例 1 では混練中に紛状物が析出することは無く、混練時間 2 分後に取り出し、塊状のポリ乳酸樹脂組成物を得た。またバンバリ型ミキサでの混練時に、ミキサ上部窓からサンプルの混合状態を観察した結果、比較例 1 では、(A) ポリ - L - 乳酸と (B) ポリ - D - 乳酸の引き伸ばしが十分出来ずに破断し、カオス混合状態とならないことを確認した。

【0102】

上記サンプルについて示差走査熱量計を用い、測定を行った。測定により得られた D S C カーブから結晶融解ピーク温度、ピーク半値幅、結晶融解エンタルピー、降温結晶化ピーク温度、降温結晶化エンタルピーを求め、その結果を表 2 に記載した。結晶融解ピーク温度が 2 つ観察された。

10

【0103】

[比較例 2]

実施例 1 と同様に (A) ポリ - L - 乳酸と (B) ポリ - D - 乳酸を準備した。(A) ポリ - L - 乳酸と (B) ポリ - D - 乳酸と (C - 1) 結晶核剤 (タルク : M i c r o A c e P - 6 (日本タルク社製)) とを、(A) / (B) / (C - 1) = 50 / 50 / 1 の重量割合で、予めドライブレンドした後、スクリー回転数 10 r p m としたバンバリ型ミキサに供給し、バレル設定温度 230 で混練を行った。比較例 2 では混練中に紛状物が析出することは無く、混練時間 2 分後に取り出し、塊状のポリ乳酸樹脂組成物を得た。またバンバリ型ミキサでの混練時に、ミキサ上部窓からサンプルの混合状態を観察した結果、比較例 2 では、(A) ポリ - L - 乳酸と (B) ポリ - D - 乳酸の引き伸ばしが十分出来ずに破断し、カオス混合状態とならないことを確認した。

20

【0104】

上記サンプルについて示差走査熱量計を用い、測定を行った。図 2 に、示差走査熱量計により測定された D S C カーブを示した。D S C カーブから結晶融解ピーク温度、ピーク半値幅、結晶融解エンタルピー、降温結晶化ピーク温度、降温結晶化エンタルピーを求め、その結果を表 2 に記載した。結晶融解ピーク温度、降温結晶化ピーク温度が 2 つ観察された。

【0105】

[比較例 3]

比較例 1 で得られたサンプルを窒素フローしているバッチ式の乾燥機に入れ、215 にて 1 . 5 時間熱処理を行った。

30

【0106】

上記サンプルについて示差走査熱量計を用い、測定を行った。測定により得られた D S C カーブから結晶融解ピーク温度、ピーク半値幅、結晶融解エンタルピー、降温結晶化ピーク温度、降温結晶化エンタルピーを求め、その結果を表 2 に記載した。結晶融解ピーク温度、降温結晶化ピーク温度とも単一のピークが得られたが、実施例のポリ乳酸ステレオコンプレックスに比べて融解ピーク温度の半値幅が大きかった。

【0107】

[比較例 4]

L ラクチド 100 部およびステアリルアルコール 0 . 15 部を冷却留出管のついた反応容器中で、窒素雰囲気下、190 で融解させた。L ラクチドが完全に融解した時点で、原料仕込み口からオクチル酸錫 0 . 05 重量部をトルエン 500 μ L と共に添加し、190 で 1 時間重合して (A) ポリ - L - 乳酸を得た。(A) ポリ - L - 乳酸の開環重合終了後、反応容器内を 133 k P a に減圧し、余剰の L ラクチドを除去した。続いて D ラクチド 100 重量部を仕込んだ。反応容器中を 190 に維持し、開環重合を 2 時間続けた。重合終了後、反応容器を 230 に昇温し、133 k P a に減圧しつつ余剰の D ラクチドを除去し、重量平均分子量 11 . 5 万のポリ乳酸ステレオコンプレックスを得た。

40

【0108】

上記サンプルについて示差走査熱量計を用い、測定を行った。測定により得られた D S

50

Cカーブから結晶融解ピーク温度、ピーク半値幅、結晶融解エンタルピー、降温結晶化ピーク温度、降温結晶化エンタルピーを求め、その結果を表2に記載した。結晶融解ピーク温度、降温結晶化ピーク温度とも単一のピークが得られたが、実施例のポリ乳酸ステレオコンプレックスに比べて融解ピーク温度の半値幅が大きかった。

【0109】

[比較例5]

比較例1で得られたサンプルを250℃で、1min、1.5MPaで加熱プレスを行い、シート（厚み0.2mm）を得た。得られたシートをフィルム自動二軸延伸装置（IMC-11A9型（井元製作所製））に供し、60℃ホットエアーで50秒余熱した後、3倍同時二軸延伸を実施し、フィルムを得た。

10

【0110】

上記フィルムについて示差走査熱量計を用い、測定を行った。測定により得られたDSCカーブから結晶融解ピーク温度、ピーク半値幅、結晶融解エンタルピー、降温結晶化ピーク温度、降温結晶化エンタルピーを求め、その結果を表2に記載した。結晶融解ピーク温度、降温結晶化ピーク温度とも単一のピークが得られたが、実施例のポリ乳酸ステレオコンプレックスに比べて融解ピーク温度の半値幅が大きかった。

【0111】

【表 2】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
融解ピーク温度	166、219 °C	170、220	225	220	211
融解エンタルピー	24、47 J/m	24、29	62	59	57
半値幅	14.4 °C	16	13	14.7	12.5
降温結晶化ピーク温度	114 °C	117、166	116	130	140
降温結晶化エンタルピー	16 J/m	14、38	12	50	59
平均粒子径	— μm	—	—	—	—

【0112】

比較例1～5では、結晶融解ピーク温度が215 以上であり、結晶融解ピークが単一ピークであって、且つ、ピーク半値幅が12 以下であり、該結晶融解エンタルピーが60 J/g 以上であるポリ乳酸ステレオコンプレックスは、得ることができなかった。

【0113】

〔実施例8〕

実施例1と同様に(A)ポリ-L-乳酸と(B)ポリ-D-乳酸を準備した。(A)ポリ-L-乳酸と(B)ポリ-D-乳酸を、(A)/(B)=50/50の重量割合で、予めドライブレンドした後、押出機のスクリュウの全長に対するカオス混合しつつ溶融混練するゾーン(カオス混合ゾーン)の合計の長さの割合が、50%となるように、全域に渡って配置したスクリュウ構成(タイプA)を用いて、スクリュウ回転数50rpmとした

二軸スクリー押出機に供給し、ポリマー溶融部以降ベントまでのバレル温度 120 で混練を行った。実施例 8 では吐出口から紛状物が吐出し、平均粒子径 3 μm のポリ乳酸樹脂組成物を得た。また、J S W 社製、押出機内 C A E 解析ソフト S C R E W F L O W - M U L T I を用いて、時間 $t=0$ でスクリーの上流面の断面内に 1000 個の粒子の初期位置をランダムに決め、解析によって求めた評価するスクリーの速度場に伴う移動をシミュレーションにより追跡し、線長さ (L)、初期線長さ (L_0) とするときの仮想的な線の伸びの対数 ($\ln L / L_0$) を求めた。その結果、A タイプの $\ln L / L_0$ は、4.2 であった。

【0114】

上記サンプルについて示差走査熱量計を用い、測定を行った。測定により得られた D S C カーブから結晶融解ピーク温度、ピーク半値幅、結晶融解エンタルピー、降温結晶化ピーク温度、降温結晶化エンタルピーを求め、その結果を表 3 に記載した。結晶融解ピーク温度、降温結晶化ピーク温度とも単一のピークが得られ、ポリ乳酸ステレオコンプレックスが得られたことを確認した。

【0115】

[実施例 9]

実施例 1 と同様に (A) ポリ - L - 乳酸と (B) ポリ - D - 乳酸を準備した。(A) ポリ - L - 乳酸と (B) ポリ - D - 乳酸と (C - 1) 結晶核剤 (タルク: M i c r o A c e P - 6 (日本タルク社製)) と (C - 2) 結晶核剤 (リン酸エステル金属塩: N A - 7 1 (A D E K A 社製)) を (A) / (B) / (C - 1) / (C - 2) = 50 / 50 / 1 / 1 の重量割合で、予めドライブレンドした後、押出機のスクリーの全長に対するカオス混合しつつ溶融混練するゾーン (カオス混合ゾーン) の合計の長さの割合が、50% となるように、全域に渡って配置したスクリー構成 (タイプ A) を用いて、スクリー回転数 50 r p m とした二軸スクリー押出機に供給し、ポリマー溶融部以降ベントまでのバレル温度 120 で混練を行った。実施例 9 では吐出口から紛状物が吐出し、平均粒子径 3 μm のポリ乳酸樹脂組成物を得た。また、J S W 社製、押出機内 C A E 解析ソフト S C R E W F L O W - M U L T I を用いて、時間 $t=0$ でスクリーの上流面の断面内に 1000 個の粒子の初期位置をランダムに決め、解析によって求めた評価するスクリーの速度場に伴う移動をシミュレーションにより追跡し、線長さ (L)、初期線長さ (L_0) とするときの仮想的な線の伸びの対数 ($\ln L / L_0$) を求めた結果、A タイプの $\ln L / L_0$ は、4.2 であった。

【0116】

上記サンプルについて示差走査熱量計を用い、測定を行った。測定により得られた D S C カーブから結晶融解ピーク温度、ピーク半値幅、結晶融解エンタルピー、降温結晶化ピーク温度、降温結晶化エンタルピーを求め、その結果を表 3 に記載した。結晶融解ピーク温度、降温結晶化ピーク温度とも単一のピークが得られ、ポリ乳酸ステレオコンプレックスが得られたことを確認した。

【0117】

[比較例 6]

実施例 1 と同様に (A) ポリ - L - 乳酸と (B) ポリ - D - 乳酸を準備した。(A) ポリ - L - 乳酸と (B) ポリ - D - 乳酸とを、(A) / (B) = 50 / 50 の重量割合で、予めドライブレンドした後、スクリー構成として、 $L / D = 22$ 、 28 の位置から、一般のニーディングディスク ($L / D = 3.8$) を設けたスクリー構成 (B タイプ) を用いて、スクリー回転数 150 r p m とした二軸スクリー押出機に供給し、ポリマー溶融部以降ベントまでのバレル温度 210 で混練を行った。比較例 6 では吐出口から紛状物が吐出混練中に紛状物が吐出することは無く、ダイから吐出後のガットを 10 に温調した水を満たした冷却パス中を 15 秒間かけて通過させることで急冷し構造を固定した後ストランドカッターでペレタイズし、白濁したペレットを得た。また、J S W 社製、押出機内 C A E 解析ソフト S C R E W F L O W - M U L T I を用いて、時間 $t=0$ でスクリーの上流面の断面内に 1000 個の粒子の初期位置をランダムに決め、解析によって求めた

評価するスクリュウの速度場に伴う移動をシミュレーションにより追跡し、線長さ (L)、初期線長さ (L_0) とするときの仮想的な線の伸びの対数 ($\ln L / L_0$) を求めた結果、Bタイプの $\ln L / L_0$ は、1.5 であった。

【0118】

上記サンプルについて示差走査熱量計を用い、測定を行った。測定により得られた DSCカーブから結晶融解ピーク温度、ピーク半値幅、結晶融解エンタルピー、降温結晶化ピーク温度、降温結晶化エンタルピーを求め、その結果を表3に記載した。一般的な溶融混練を行った場合は、結晶融解ピーク温度が2つ観察された。

【0119】

[比較例7]

実施例1と同様に(A)ポリ-L-乳酸と(B)ポリ-D-乳酸を準備した。(A)ポリ-L-乳酸と(B)ポリ-D-乳酸と(C-1)結晶核剤(タルク: Micro Ace P-6(日本タルク社製))とを(A)/(B)/(C-1)=50/50/1の重量割合で、予めドライブレンドした後、スクリュウ構成として、 $L/D=22$ 、28の位置から、一般のニーディングディスク($L/D=3.8$)を設けたスクリュウ構成(Bタイプ)を用いて、スクリュウ回転数150rpmとした二軸スクリュウ押出機に供給し、ポリマー溶融部以降ペントまでのバレル温度210℃で混練を行った。比較例7では吐出口から紛状物が吐出混練中に紛状物が吐出することは無く、ダイから吐出後のガットを10に温調した水を満たした冷却バス中を15秒間かけて通過させることで急冷し構造を固定した後ストランドカッターでペレタイズし、白濁したペレットを得た。また、JSW社製、押出機内CAE解析ソフトSCREWFLOW-MULTIを用いて、時間 $t=0$ でスクリュウの上流面の断面内に1000個の粒子の初期位置をランダムに決め、解析によって求めた評価するスクリュウの速度場に伴う移動をシミュレーションにより追跡し、線長さ(L)、初期線長さ(L_0) とするときの仮想的な線の伸びの対数($\ln L / L_0$) を求めた結果、Bタイプの $\ln L / L_0$ は、1.5 であった。

【0120】

上記サンプルについて示差走査熱量計を用い、測定を行った。測定により得られた DSCカーブから結晶融解ピーク温度、ピーク半値幅、結晶融解エンタルピー、降温結晶化ピーク温度、降温結晶化エンタルピーを求め、その結果を表2、3に記載した。一般的な溶融混練を行った場合は、結晶融解ピーク温度、降温結晶化ピーク温度が2つ観察された。

【0121】

10

20

30

【表 3】

	実施例8	実施例9	比較例6	比較例7
融解ピーク温度	230	231	165、218	169、220
融解エンタルピー	70	78	24、46	24、29
半値幅	9.4	9	14.3	15.8
降温結晶化ピーク温度	116	170	114	117、165
降温結晶化エンタルピー	9	68	14	15、44
平均粒子径	3	3	—	—

【0122】

比較例6～7では、結晶融解ピーク温度が215 以上であり、結晶融解ピークが単一ピークであって、且つ、ピーク半値幅が12 以下であり、該結晶融解エンタルピーが60 J / g 以上であるポリ乳酸ステレオコンプレックスは、得ることができなかった。

【0123】

〔実施例10〕

実施例1と同様に(A)ポリ-L-乳酸と(B)ポリ-D-乳酸を準備した。(E)実施例1で得られた平均粒子径5 μmのポリ乳酸ステレオコンプレックスを準備した。(A)ポリ-L-乳酸と(B)ポリ-D-乳酸と(E)実施例1で得られた平均粒子径5 μmのポリ乳酸ステレオコンプレックスとを(A) / (B) / (E) = 50 / 50 / 1の重量割合で、予めドライブレンドした。その後、スクリー構成として、L / D = 22、28の位置から、一般のニーディングディスク(L / D = 3.8)を設けたスクリー構成(Bタイプ)を用いて、スクリー回転数150 rpmとした二軸スクリー押出機に供給し、ポリマー溶融部以降バントまでのバレル温度210 で混練を行った。ダイから吐出

後のガットを10に温調した水を満たした冷却バス中を15秒間かけて通過させることで急冷し構造を固定した後ストランドカッターでペレタイズし、透明なペレットを得た。また、J S W社製、押出機内C A E解析ソフトS C R E W F L O W - M U L T Iを用いて、時間 $t=0$ でスクリュウの上流面の断面内に1000個の粒子の初期位置をランダムに決め、解析によって求めた評価するスクリュウの速度場に伴う移動をシミュレーションにより追跡し、線長さ(L)、初期線長さ(L_0)とするときの仮想的な線の伸びの対数($\ln L/L_0$)を求めた結果、Bタイプの $\ln L/L_0$ は、1.5であった。

【0124】

上記サンプルについて示差走査熱量計を用い、測定を行った。測定により得られたD S Cカーブから降温結晶化ピーク温度、降温結晶化エンタルピーを求めた。降温結晶化ピーク温度は、165、降温結晶化エンタルピーは、69 J/mであった。実施例1で得たポリ乳酸ステレオコンプレックスを核剤とすることで、一般的な熔融混練を行うだけで、単一の降温結晶化ピークが得られ、ポリ乳酸ステレオコンプレックスが得られることを確認した。得られた樹脂組成物は不純物が含まれず、透明性が良好であった。

【0125】

〔比較例8〕

実施例1と同様に(A)ポリ-L-乳酸と(B)ポリ-D-乳酸を準備した。(F)比較例1で得られた塊状のポリ乳酸樹脂組成物を準備した。(A)ポリ-L-乳酸と(B)ポリ-D-乳酸と(F)比較例1で得られた塊状のポリ乳酸樹脂組成物とを、(A)/(B)/(F)=50/50/1の重量割合で、予めドライブレンドした。その後、スクリュウ構成として、 $L/D=22$ 、28の位置から、一般のニーディングディスク($L/D=3.8$)を設けたスクリュウ構成(Bタイプ)を用いて、スクリュウ回転数150rpmとした二軸スクリュウ押出機に供給し、ポリマー熔融部以降ペントまでのバレル温度210で混練を行った。ダイから吐出後のガットを10に温調した水を満たした冷却バス中を15秒間かけて通過させることで急冷し構造を固定した後ストランドカッターでペレタイズし、透明なペレットを得た。また、J S W社製、押出機内C A E解析ソフトS C R E W F L O W - M U L T Iを用いて、時間 $t=0$ でスクリュウの上流面の断面内に1000個の粒子の初期位置をランダムに決め、解析によって求めた評価するスクリュウの速度場に伴う移動をシミュレーションにより追跡し、線長さ(L)、初期線長さ(L_0)とするときの仮想的な線の伸びの対数($\ln L/L_0$)を求めた結果、Bタイプの $\ln L/L_0$ は、1.5であった。

【0126】

上記サンプルについて示差走査熱量計を用い、測定を行った。測定により得られたD S Cカーブから降温結晶化ピーク温度、降温結晶化エンタルピーを求めた。降温結晶化ピーク温度は、120、降温結晶化エンタルピーは、21 J/mであった。比較例1で得られた塊状のポリ乳酸樹脂組成物を核剤とした場合は、ステレオコンプレックスの形成は認められなかった。

【産業上の利用可能性】

【0127】

本発明のポリ乳酸ステレオコンプレックスは、高融点であって、優れた耐熱性を有し、且つ、機械特性、耐薬品性に優れたポリ乳酸ステレオコンプレックスである。本発明のポリ乳酸ステレオコンプレックスは、これらの特性を活かして成形品として広く用いることができる。本発明のポリ乳酸ステレオコンプレックスは、農業用資材、園芸用資材、漁業用資材、土木・建築用資材、文具、医療用品またはその他の用途として有用である。

【0128】

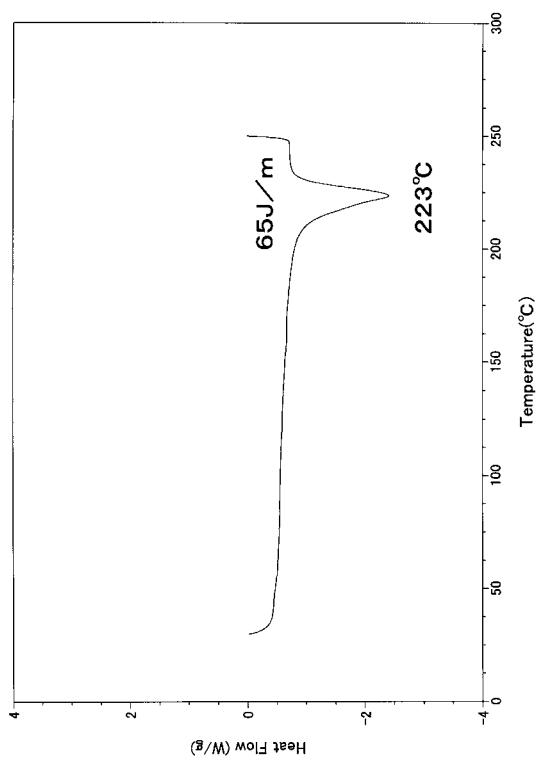
本発明のポリ乳酸ステレオコンプレックスの製造方法では、カオス混合(chaotic mixing)により、ポリ乳酸ステレオコンプレックスを、効率的に製造することができる。

【0129】

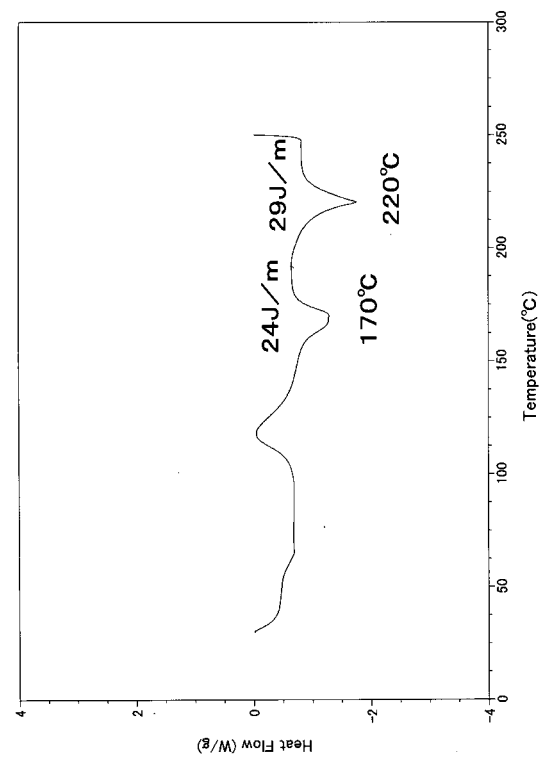
さらに、本発明のポリ乳酸ステレオコンプレックスから、平均粒子径の細かい粉末状のポリ乳酸ステレオコンプレックスとして得ることが可能であり、結晶核剤としての効果が

高い、ポリ乳酸樹脂用結晶核剤として提供することができる。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2005-290257(JP,A)
特開2007-204727(JP,A)
特開2009-191411(JP,A)
特開2009-001637(JP,A)
特開2000-017163(JP,A)
特開2009-249518(JP,A)
国際公開第2010/038860(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L 67/00 - 67/08
C08J 3/00 - 3/28
C08L 101/16
JSTPlus/JST7580(JDreamIII)